

✓  
高等學校教材

# 有机化学

(修訂本)

上 册

南京大学化学系有机化学教研室編

高等教育出版社

高等学校教材



有 机 化 学

(修訂本)

上 册

南京大学化学系有机化学教研室编

本书是按照官能团分类原则，以脂肪族与芳香族合并的体系编写的。分上下两册出版。上册包括烃类、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮和羧酸的一部分。下册包括其他各类化合物及天然产物、高分子等专章。可作为综合大学、高等师范学校化学专业用教学参考书。

先后参加本书第一版编写工作的为：高济宇、李景晟、陶桐、胡宏纹、彭世珂、朱永、曾成、王德粉、余学海等同志。参加本书修订工作的为：高济宇、李景晟、胡宏纹、彭世珂、陈律兴、段康宁等，由胡宏纹执笔，高济宇、李景晟审校。

本书原由人民教育出版社出版。现经上级决定，自1965年1月1日起，另行成立“高等教育出版社”，本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

## 有机化学

(修订本)

上册

---

南京大学化学系有机化学教研室编

北京市书刊出版业营业许可出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

商务印书馆上海厂印装  
新华书店上海发行所发行  
各地新华书店经售

---

统一书号 K13010·1000 开本 860×1168 1/32 印张 10 13/16

字数 306,000 印数 32,501—36,500 定价(5) 1.00

1961年7月第1版 1965年1月第2版

1965年1月上海第6次印刷

## 修訂版序

本书出版以后收到讀者提出的許多宝贵意見。根据这些意見和我們近几年来在实际工作中所发现的一些問題，进行了彻底的修改。在修訂中特別注意精減內容、調整順序、充实习題和統一筆調等方面。

一、专章部分尽量合并刪減，各类化合物的性质及制法方面也有所减少。一部分材料用小字印出，以便根据需要選擇使用。全书字数控制在 50 万字以內。

二、在材料安排的次序方面，尽量从教学方便考虑，把太集中的分散(例如將立体化学一章中的一部分材料提前，分散在烯烴、醛、酮、羧酸等章中討論)，把太分散的适当集中(例如增加了脂环族化合物一章，把原来分散在各章中的材料集中討論)。理論問題分別在有关各章中討論，使难点适当分散，而每章又各有重点，以便于学习。

三、每一个习题都曾試作和复核，总数也略有增加，以便有选择的余地。此外还适当增加了一些复习性质的題目和例題。

四、很多章节都重写过，尽量做到筆調一致。理論問題的解釋，尽量做到簡單明白。

五、化合物的命名及人名的音譯尽可能与“英汉化学化工辞汇”一致。

本书修改稿虽然曾在南京大学化学系試用过两次，但还是有一些問題沒有很好解决，例如反应历程的分量和深度是否恰当，处理方法是否正确，专章的比重是否仍嫌太大，各章重点是否明确等等。希望讀者繼續提出批評和修改意見。

在本书編写及修訂过程中参考过的有关书刊，不能一一列出。仅將一些按混合体系編排的有机化学教科书开列于下，以便讀者参考。

1. R. T. Morrison, R. N. Boyd, "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1959.
2. C. A. McKenzie, "Unified Organic Chemistry", Harper and Brothers, Pub., New York, 1962.
3. T. A. Geissman, "Principles of Organic Chemistry", 2nd Ed. W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1962.
4. F. Klages, "Lehrbuch der organischen Chemie", 2. Auflage, Walter de Gruyter and Co., Berlin, 1959.
5. К. Д. Неницеску, "Органическая Химия", Издательство Иностранной Литературы, Москва, 1962.

最后讓我們对南京大学化学系参加有机化学教学工作的全体同志和历届同学以及本书第一版出版以来向我們提供宝贵意見的同志們致以深切的謝意。陆西騁、陈子濤、丁漪、陆婉芳、吳寿甫等同志协助抄写及繪图,也在此向他們致謝。

編 者

一九六四年二月于南京

# 上册目录

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>第一章 緒論</b> .....      | 1   |
| § 1.1 有机化合物和有机化学 .....   | 1   |
| § 1.2 研究有机化合物的一般方法 ..... | 5   |
| § 1.3 化学结构学說 .....       | 13  |
| § 1.4 共价键的量子力学观念 .....   | 21  |
| § 1.5 共价键的特性 .....       | 27  |
| § 1.6 有机化合物的分类 .....     | 30  |
| <b>第二章 烷烴</b> .....      | 34  |
| § 2.1 烷烴的同系列及同分异构 .....  | 34  |
| § 2.2 烷烴的命名 .....        | 38  |
| § 2.3 烷烴的物理性质 .....      | 41  |
| § 2.4 烷烴的化学性质 .....      | 44  |
| § 2.5 烷烴氯化反应的历程 .....    | 46  |
| § 2.6 烷烴的来源和制法 .....     | 50  |
| § 2.7 个别化合物 .....        | 52  |
| <b>第三章 烯烴和脂环烴</b> .....  | 56  |
| § 3.1 烯烴的同分异构 .....      | 56  |
| § 3.2 烯烴的命名 .....        | 60  |
| § 3.3 烯烴的物理性质 .....      | 62  |
| § 3.4 烯烴的化学性质 .....      | 63  |
| § 3.5 烯烴加成反应的历程 .....    | 68  |
| § 3.6 烯烴的来源和制法 .....     | 73  |
| § 3.7 个别化合物 .....        | 74  |
| § 3.8 环烷烴和环烯烴 .....      | 75  |
| <b>第四章 炔烴和二烯烴</b> .....  | 80  |
| § 4.1 炔烴 .....           | 80  |
| § 4.2 二烯烴 .....          | 89  |
| <b>第五章 石油</b> .....      | 101 |
| § 5.1 石油的加工 .....        | 101 |

|            |                    |            |
|------------|--------------------|------------|
| § 5.2      | 合成液体燃料             | 107        |
| § 5.3      | 天然气和油母页岩           | 108        |
| <b>第六章</b> | <b>苯及其同系物</b>      | <b>110</b> |
| § 6.1      | 单环芳烃的同分异构及命名       | 111        |
| § 6.2      | 苯的结构               | 112        |
| § 6.3      | 苯及其同系物的物理性质        | 120        |
| § 6.4      | 苯及其同系物的化学性质        | 121        |
| § 6.5      | 苯环上取代反应的定位规律       | 128        |
| § 6.6      | 芳环上亲电反应的历程和定位规律的解释 | 131        |
| § 6.7      | 苯及其同系物的工业来源        | 135        |
| § 6.8      | 苯同系物的制法            | 137        |
| § 6.9      | 个别化合物              | 139        |
| <b>第七章</b> | <b>联苯及多苯代脂烃</b>    | <b>143</b> |
| § 7.1      | 联苯                 | 143        |
| § 7.2      | 多苯代脂烃              | 145        |
| § 7.3      | 含三价碳的化合物           | 147        |
| <b>第八章</b> | <b>卤代烃</b>         | <b>154</b> |
| § 8.1      | 一卤代烃的同分异构和命名       | 154        |
| § 8.2      | 一卤代烃的物理性质          | 156        |
| § 8.3      | 一卤代烃的化学性质          | 159        |
| § 8.4      | 取代反应的历程            | 162        |
| § 8.5      | 一卤代烃的制法            | 168        |
| § 8.6      | 多卤代烃               | 171        |
| § 8.7      | 氟代烃                | 174        |
| § 8.8      | 高价碘化物              | 176        |
| § 8.9      | 个别化合物              | 177        |
| <b>第九章</b> | <b>醇</b>           | <b>184</b> |
| § 9.1      | 一元醇的同分异构和命名        | 184        |
| § 9.2      | 一元醇的物理性质           | 186        |
| § 9.3      | 一元醇的化学性质           | 189        |
| § 9.4      | 消去反应的历程            | 194        |
| § 9.5      | 一元醇的制法             | 197        |
| § 9.6      | 二元醇                | 202        |
| § 9.7      | 个别化合物              | 205        |
| § 9.8      | 醇的无机酸酯             | 210        |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| <b>第十章 酚</b> .....                   | 216 |
| § 10.1 酚的物理性质 .....                  | 216 |
| § 10.2 酚的化学性质 .....                  | 217 |
| § 10.3 酚羟基和卤原子的定位效应 .....            | 225 |
| § 10.4 酚的制法 .....                    | 227 |
| § 10.5 个别化合物 .....                   | 228 |
| <b>第十一章 醚</b> .....                  | 233 |
| § 11.1 醚的分类和命名 .....                 | 233 |
| § 11.2 醚的物理性质 .....                  | 234 |
| § 11.3 醚的化学性质 .....                  | 235 |
| § 11.4 醚的制法 .....                    | 238 |
| § 11.5 个别化合物 .....                   | 240 |
| § 11.6 烷基过氧氢及二烷基过氧 .....             | 243 |
| <b>第十二章 饱和醛、酮</b> .....              | 246 |
| § 12.1 醛、酮的分类和命名 .....               | 246 |
| § 12.2 饱和一元醛、酮的物理性质 .....            | 247 |
| § 12.3 饱和一元醛、酮的化学性质 .....            | 249 |
| § 12.4 羰基反应的历程 .....                 | 261 |
| § 12.5 饱和一元醛、酮的制法 .....              | 264 |
| § 12.6 饱和二元醛、酮 .....                 | 268 |
| § 12.7 个别化合物 .....                   | 272 |
| § 12.8 脞 .....                       | 275 |
| <b>第十三章 不饱和醛、酮及醌</b> .....           | 282 |
| § 13.1 $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮 ..... | 282 |
| § 13.2 烯酮 .....                      | 288 |
| § 13.3 醌 .....                       | 291 |
| <b>第十四章 取代醛酮</b> .....               | 300 |
| § 14.1 卤代醛、酮 .....                   | 300 |
| § 14.2 醇醛及醇酮 .....                   | 302 |
| § 14.3 酚醛及酚酮 .....                   | 305 |
| <b>第十五章 羧酸</b> .....                 | 313 |
| § 15.1 羧酸的分类和命名 .....                | 313 |
| § 15.2 饱和一元羧酸的物理性质 .....             | 314 |
| § 15.3 饱和一元羧酸的化学性质 .....             | 316 |



---

|        |           |     |
|--------|-----------|-----|
| § 15.4 | 饱和一元羧酸的制法 | 319 |
| § 15.5 | 饱和二元羧酸    | 321 |
| § 15.6 | 不饱和羧酸     | 326 |
| § 15.7 | 个别化合物     | 332 |

# 第一章 緒 論

## § 1.1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物的定义及其特性 有机化合物就是碳化合物，有机化学就是碳化合物的化学。有些简单的碳化合物，如二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐等和典型的无机化合物非常相似，通常在无机化学中讨论。但这种化合物的数目不多。

绝大多数有机化合物中都含有氢，并且有机化合物的特性看来是由碳和氢两种原子同时存在所引起的。因此，有机化学也可以看作是碳氢化合物及其衍生物（即碳氢化合物中的氢被其他原子或原子团取代而生成的化合物）的化学。这个定义更能反映有机化学的特点。但对于含大量硅、氧等的复杂化合物来说，这个定义却嫌太狭。

把碳化合物和其他元素的化合物分开，作为一门独立的科学来研究，其主要原因如下：

1. 碳化合物的数目众多，现在已知的碳化合物在一百万以上，而其他元素的化合物总共只有五万左右。

碳化合物数目特别多的原因，首先是由于碳原子互相结合的能力特别强，一个分子中可以含有碳原子的数目，几乎没有限制。例如在聚乙烯分子中可以含有几十万个碳原子。其次是由于碳化合物中同分异构现象非常普遍。分子式相同而性质不同的化合物叫同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。同分异构现象产生的原因是由于分子中原子可以按不同次序相联结。

2. 碳化合物有广泛而巨大的实际用途，并在生物的生命活动中起着重要的作用。

3. 典型的有机化合物和典型的无机化合物在性质和反应能力上

都有显著的差异,研究有机化合物时需要使用一些特殊的研究方法。

一般的有机化合物都可以燃燒,而絕大多数的无机化合物却不能燃燒。有机化合物的揮发性較大,通常是以气体、液体或低熔点固体的形式存在的,大多数固体有机化合物的熔点在室溫和  $400^{\circ}$  之間。无机化合物通常不能熔化或难以熔化。有机化合物通常不易溶解于水,而无机化合物則較易溶解。有机化合物的反应一般进行得比較慢,通常需要加热使反应加快,并且常有副反应发生,产量很少能达到100%,能达到85—90%已經是很好的了。而无机化合物的反应則可以在瞬息間完成。

这些特性并不是有机化合物的絕對标志。有的有机化合物不能燃燒或熔点很高,有的有机反应可以爆炸式地进行。但是这些相对性的标志可以反映大多数有机化合物的特性。

有机化合物和无机化合物性质上的差异,主要是由于分子中化学鍵的本性不同。一般有机化合物是以共价鍵結合起来的,而典型的无机化合物則是用离子鍵結合起来的。

**二、有机化学的发生和发展** 有机化学是在人类生产活动的基础上发生和发展起来的,而有机化学的发展又对生产起推动作用。

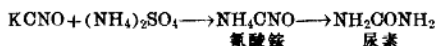
在远古时代,人类就在生活中利用天然的有机物,后来慢慢发展到从天然原料提取某些品质更好、更合实用的物质来滿足生产和生活中日益增长的需要。例如人类最初直接飲用发酵的葡萄汁,后来才从发酵液中蒸酒;最初直接利用某些动植物,后来才从其中提取染料、药物、香料等。不过提取出来的还只是由有机物所組成的混合物,而目的也只限于滿足实际生活的需要。在长期的生产实践中,人类对物质的認識逐步深入,生产技术也不断改进,逐渐掌握了提純有机物的方法,得到一些比較純粹的化合物。例如阿拉伯的炼丹家改进了蒸餾的技术,在公元900年左右制得了近于純粹的酒精。随着生产的发展,不但要求系統和深入地認識各种物质的特性,还要求揭露它們之間的联系,以便更好地利用它們。同时在长期的生产实践中又积累了較多的事实資料,可以进行归納和綜合。这样,在十六世紀中叶以后,才把化学作为一門科学来研究。在十七世紀中物质是按照它們的来源分成矿物物质、植物物质和动物物质三类。例如当时把石油当作矿物物质,

把从草木灰中得到的苛性钾当作植物物质，从动物骨骼中得到的磷酸盐当作动物物质。这种分类方法显然缺乏牢固的科学基础。

在十八世纪中，从动植物中新发现的化合物愈来愈多。要鉴定它们是否不同于已知的化合物，必须有更科学的根据。在这种情况下出现了分析有机化合物的方法。1784年拉瓦锡(Lavoisier, Antoine 1743—1794)分析了一些来源于植物和动物的物质，发现植物物质通常是由碳、氢和氧所组成的，动物物质除了碳、氢、氧以外还含有氮。随着分析技术的改进，分析过的化合物的数目愈来愈多，逐渐发现有許多化合物既可从植物中得到，又可从动物中得到（例如油脂既存在于植物中，又存在于动物体内），并且有些从动物来源得到的化合物不含有氮，而一些从植物来源得到的化合物却含有氮（例如蒸馏蚂蚁而得到的蚁酸并不含氮，而从植物中得到的植物碱如咖啡等却含有氮）。这些事实说明植物物质和动物物质之间并没有本质上的区别。因此化学家遂把植物物质和动物物质合并为一类，即有机物质，而研究有机物质的这一化学分支则被称为有机化学，以别于研究无机物（即矿物物质）的无机化学。

有机化学这个名称是1806年贝尔策利乌斯(Berzelius, Jöns Jacob 1779—1848)首先采用的，它与生命力学说有密切联系。在十九世纪初期已知的有机化合物是从动植物中得到的，或者是它们的转变产物。当时还不知道由无机物合成（即用人工的方法制备）有机物的方法，却已注意到有机物在生物体中生成的条件与实验室制备无机物的条件完全不同。在生物体中化学过程在室温或略高的温度下进行，并且完全用不到强酸、强碱等试剂。许多极其复杂的化合物，如糖、脂肪和蛋白质等，在生物体中却能够从二氧化碳、水、氨、无机盐等简单的原料生成。生命现象的特点是生长和繁殖，这在无机界中又是完全没有的。当时在生物学中正流行着生命力学说，根据这一学说，生命现象是由一种未知的生命力所引起的。这种观点对化学工作者也发生了影响，他们认为有机物是在生物体中生命力的影响下生成的，不能用人工的方法从无机物合成。贝尔策利乌斯是生命力学说的代表，他认为有机化学研究的对象是在生命力影响下生成的物质。这样，把化合物分成有机和无机两类的原因就归结于一种不可知的生命力的存在。这种观点否定了由无机物合成有机物的可能性，在一定的时期内阻碍了有机化学的进一步发展。

研究各种有机化合物的反应和它们之间的互相转变的结果，使有机化学研究工作逐渐由分析发展到合成。1828年佛拉尔(Wöhler, Friedrich 1800—1882)加热氰酸铵而得到了尿素，即从无机物合成了有机物：



合成氰酸銨的原料是氨气和氰酸，这在当时还是从动物的皮、角、血等制得的。并且尿素又是动物的排泄物。因此佛拉爾的发现并没有动摇化学工作者对生命力的信仰。1845年科耳貝(Kolbe, Hermann 1818—1884)用木炭、硫磺、氯气和水作原料合成了醋酸。他所用的原料都是简单的无机物，而产物则是典型的有机物，这样就肯定地证明了有机物的生成不需要生命力的帮助。后来脂肪、糖这些复杂的有机物也在实验室中合成了。生命力学說遂逐渐被抛弃了。

生命力学說虽然被推翻了，而有机物和无机物的区分却仍旧保留下来。同时化学工作者注意到所有的有机物中都含有碳，因此从十九世纪中叶起就开始把有机化学看作是碳化合物的化学。

有机合成的发展与生产有密切关系。生产的发展，推动了合成新有机化合物的研究工作，而有机合成的进步又解决了生产上的问题，促进了它的进一步发展。例如十九世纪初期，在城市中就已经使用煤气，发生煤气时有煤焦油生成，最初是将煤焦油用作燃料或弃掉。在冶金工业中需要大量的焦炭，生产焦炭时也有煤焦油产生。随着城市和工业的发展，煤焦油的产量愈来愈多，必须研究合理的利用方法。在这种情况下化学工作者对煤焦油进行了深入的研究，从其中提取出苯、甲苯、苯酚等化合物。为有机合成提供了充足和便宜的原料。由于有机合成的进步，制出了人造染料，逐渐用它代替了天然染料，并且形成了一个新的工业部门，合成染料工业。

为了有效地进行合成工作，必须进一步探索各种有机化合物间的内在联系，同时在实际工作中积累起来的大量事实资料也需要一个统一的理论来进行归纳整理。在这种情况下，在十九世纪中叶出现了化学结构学說。对有机化合物结构的研究，促进了有机化学知识的系统化，并为有机合成提供了理论指导，使它以更快的速度向前发展。二十世纪中石油工业的发展为有机化学工业提供了新的原料来源。同时随着理论研究工作的进展，逐步建立了合成橡胶、塑料、合成纖維、基本有机合成等新的工业部门。农业的发展，要求提供效力更好的杀虫剂除莠剂等。这样又建立了农药工业。

在有机化学的发展过程中，分离、提纯和分析有机化合物的技术也在不断改进。利用新的技术分离出来了許多新的、结构复杂而含量很少的天然产物，如維生素、抗生素等。在结构测定方面，由于光谱、X射线、电子衍射等物理方法的利用，可以更快和更可靠地测定有机化合物的结构，包括許多复杂的天然产物的结

构。在有机化学反应的研究中，由于应用了化学动力学、标记原子等研究方法，阐明了许多反应的反应历程。根据反应历程的研究，可以更有效地进行合成。近年来完成了许多复杂的天然产物如生物碱、维生素、抗生素、叶绿素等的合成，现在正在向蛋白质(生命的基础)的合成前进。量子化学的发展为有机化学提供了强有力的理论工具，应用量子化学的原理可以更深入地了解有机化合物的结构和反应性能。有机化学基础理论的研究是有机化学进一步发展的一个重要方向。

我国在解放以前，由于半殖民地半封建制度的束缚，生产和科学都得不到应有的发展。在一些研究机关和学校中，虽然进行了少量的工作，但是由于社会条件的限制，对工农业生产所起的作用极其微小，进步也很慢。解放后，生产力得到了彻底的解放，工农业建设的飞跃发展，为科学的发展创造了极有利的条件。在短短的十多年中，建立了基本有机合成、合成橡胶、合成纤维、塑料等新工业。发展了原有的合成染料、制药等工业。培养和壮大了技术干部队伍。现代文化生活的各个方面都利用到有机化学的研究成果。因此有机化学的发展对社会主义建设有重大的意义。

人民群众的生产斗争是科学发展的基础，人民群众的革命斗争和科学的发展也有密切的关系。随着我国社会主义建设的发展和社会主义革命的深入，全国有机化学工作者在党的领导下，在社会主义建设总路线的指引下，鼓足干劲，解放思想，发奋图强，自力更生，一定会取得更大成就。

## § 1.2 研究有机化合物的一般方法

研究一个新的有机化合物，一般要通过下列步骤。

一、提纯 天然产物或实验室中的反应产物在绝大多数情况下都是混合物。在研究有机化合物时，首先必需把它分离出来，并使其达到一定的纯度。常用提纯有机化合物的方法有下列几种：

1. 结晶 固体有机化合物通常用结晶法提纯。这就是利用化合物和杂质溶解度的不同来把杂质除去。

结晶时必需选择适当的溶剂，常用的溶剂是水、乙醇、乙醚、丙酮、苯、氯仿、醋酸、乙酸乙酯等。找不到一种适当溶剂时，可以把两种能够混溶的溶剂混合使用，如乙醇、丙醇或醋酸与水的混合物；丙酮、乙醚、氯仿或苯与石油醚的混合物等。

被提纯的化合物必须重结晶到熔点恒定，并且熔点恒定（化合物开始熔化和

完全熔化的溫度間隔)很小為止。當化合物能與雜質生成混合晶體時，還必須從不同的溶劑中重結晶。

2. **升華** 固體物質不經過液態直接變為蒸氣，冷凝時又由蒸氣直接變為固體，這種過程叫做升華。

升華法一般用來提純難於溶解的化合物，或經多次結晶後仍不能提純的化合物。有時從混合物中分離難於結晶的化合物也用升華法。用升華法提純，一般可以得到高純度的產品，不過產品的損失可能很大。升華最好在減壓下進行。

3. **蒸餾** 液體有機化合物通常用蒸餾法提純。每一個化合物在一定的壓力下具有一定的沸點。若混合物中各個組分的沸點相距很遠，用簡單的蒸餾法就可以得到純粹的化合物。若沸點相距較近，必須用分餾柱進行分餾。利用高效分餾柱可以把沸點相距只有 $1-2^{\circ}$ 的化合物分离开来。若兩個或幾個化合物能生成恒沸混合物，僅用分餾的方法不能得到純粹的化合物。

蒸餾除提純液體有機化合物以外，有時也可以用來提純低熔點的固體有機化合物。

用蒸餾法提純時，化合物在沸點下必須相當安定，受熱不致分解。高沸點或受熱容易分解的化合物可以在減壓下進行蒸餾。壓力由常壓降低至 $10-15$ 毫米汞柱時，沸點通常降低 $100^{\circ}$ 左右。若壓力降低至 $0.1$ 或 $0.01$ 毫米汞柱時，沸點通常降低 $200^{\circ}$ 左右。

4. **水蒸汽蒸餾** 若化合物在水中的溶解度較小，並且在 $100^{\circ}$ 下具有相當大的蒸氣壓，則可以用水蒸汽蒸餾法提純，這就是用水蒸汽把液體或固體有機物的蒸氣帶出。

用水蒸汽蒸餾法得到的產物，一般具有較高的純度。蒸氣壓很小的化合物，有時可以用過熱的水蒸汽進行水蒸汽蒸餾。

5. **層析法** 結構相似的化合物，物理性質也很相似，但它們在固體吸附劑上的吸附能力卻不一樣，因此有機化合物用一般方法難於分開時，常用層析法分離或提純。

进行层析时可以将吸附剂填充在玻璃管中(柱层析)或用一张滤纸作吸附剂(纸层析),也可以将吸附剂的薄层铺在玻璃板上(薄层层析)。使有机物所组成的混合物吸附在吸附剂上以后,再使溶剂朝一个方向移动,有机物随着溶剂移动时,反复进行解吸及吸附过程。吸附能力不同的化合物就可以分离开来。

利用层析法可以使少量的复杂混合物分离开来。在天然产物的研究中层析法起着极大的作用。

**二、纯度的检验** 纯粹的有机化合物大都具有一定的物理常数。因此,测定有机化合物的物理常数就可以检验它的纯度;若化合物是已知的,更可以由物理常数证明它确为某一化合物。最普通的物理常数为熔点、沸点、比重、折光率等。

1. **熔点** 检验固体有机物所用的最简单的方法是测定熔点。纯粹化合物的熔点间度很小(1—2°)。杂质的存在一般使熔点降低,熔点间度增大(至少大于5°)。鉴定两种熔点相同的物质是否为同一物质时,通常是把它们均匀混合后测定熔点,若熔点不降低,则两个化合物为同一物质,若熔点降低,熔点间度增大,则为不同物质,这叫做**混合熔点法**。

有些有机化合物在熔化时分解,因此它们没有明显的熔点,只有分解点。加热速度对分解点有显著的影响,加热速度慢时,测定出来的分解点低,加热速度快时,测定出来的分解点高。

2. **沸点** 沸点是液体化合物纯度的最简单标志。纯粹化合物的沸点间度在1—2°以内。有杂质存在时沸点必然升高或降低。沸点随压力而改变,因此,记录沸点时必须同时记录压力。

3. **比重和折光率** 检验液体化合物的纯度时除了测定沸点以外,还可以在一定温度下测定比重和折光率。比重和折光率都是液体纯度的可靠标志,可以用于有机化合物的鉴定(即确认它为某一化合物)。

折光率与温度及所用光波的波长都有关系,因此,记录折光率时必须注明温度和波长。如  $n_D^{20} = 1.4357$ 。根据折光率和比重可以算出化合物的**分子折射(MR)**:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d} \quad (M = \text{分子量}; d = \text{比重})$$



分子折射可以用来推测化合物的结构。

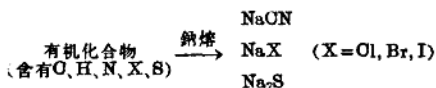
此外有机化合物的纯度还可以用吸收光谱、层析等方法来检验。

**三、元素分析** 有机化合物提纯以后,首先要进行定性分析,确定它是由哪些元素组成的,然后再进行定量分析,确定各元素的百分含量。

1. **元素定性分析** 有机化合物中常见的元素除碳以外,有氢、氧、氮、卤素、硫、磷和某些金属。检验这些元素的方法是先使有机物分解变成简单的无机物,然后再用无机分析中常用的方法进行分析。

(一) **碳和氢** 将化合物与干燥氧化铜混合均匀,然后放在硬试管中加热,这时有机化合物中的碳氧化成二氧化碳,可用石灰水或氢氧化钡溶液检验出来。有机化合物中的氢则氧化成水,凝结在试管上端冷的地方。

(二) **氮、卤素和硫** 这几种元素通常用钠熔法检验,即将有机物与金属钠一起熔化,使其分解。这时有机物中所含的氮、卤素和硫分别变为氰化钠、卤化钠和硫化钠:



用水分解后得到含有氰离子、卤离子和硫离子的水溶液,然后再用无机分析的方法检验这些离子。卤素的存在也可以用拜尔司坦(Beilstein)法检验。将一根铜丝放在煤气灯无色火焰中烧红,粘上少许样品,再在火焰上灼烧,若有卤素存在,则生成卤化铜而使火焰呈绿色或蓝绿色。

(三) **磷** 将化合物与硝酸钾共熔,使化合物中所含的磷变成磷酸盐,然后用钼酸铵检验。

(四) **金属** 含金属的有机化合物在强热时分解而剩下灰分,此灰分通常是金属的氧化物,有时可能是游离的金属(如银)或碳酸盐(如碳酸钠),然后可以用无机分析的方法检验。