

百 科 小 叢 書

有機化學概要

鄭 貞 文 著

王 雲 五 主 編

商務印書館發行

中華民國二十一年十一月初版

(二〇〇七九)

叢書 百科小 有機化學概要一冊

每冊定價大洋肆角

外埠酌加運費匯費

著 者 鄭 貞 文

編 輯 主 幹 王 雲 五

發 行 人 王 雲 五
上海河南路

印 刷 者 商 務 印 書 館
上海河南路

發 行 所 商 務 印 書 館
上海及各埠

版 權 所 有
翻 印 必 究

有機化學概要

目次

第一章	緒論	一
第二章	碳之氫化物	九
第一節	飽和碳氫化物	一〇
第二節	不飽和碳氫化物	一五
第三節	環狀碳氫化物	二一
第三章	造鹽元素之置換體	三一
第四章	醇	三七
第一節	鏈醇屬	三八

第二節 煨醇屬.....	四五
--------------	----

第五章 醚.....	五〇
------------	----

第六章 硫之化合物.....	五二
----------------	----

第一節 硫醇.....	五二
-------------	----

第二節 硫醚.....	五三
-------------	----

第三節 磺酸.....	五四
-------------	----

第七章 氮之化合物.....	五六
----------------	----

第一節 烴硃.....	五六
-------------	----

第二節 硝基化合物.....	五九
----------------	----

第三節 重氮化合物.....	六〇
----------------	----

第四節 蜻 蜻酸.....	六一
---------------	----

第八章 磷砷之化合物.....	六四
-----------------	----

第九章	金屬之化合物·····	六六
第十章	有機酸·····	六九
第一節	一鹽基性酸·····	七一
第二節	多鹽基性酸·····	七三
第三節	烱酸·····	七五
第十一章	醛及酮·····	七七
第一節	醛·····	七八
第二節	酮·····	八一
第十二章	醇酸·····	八三
第一節	鏈醇酸·····	八三
第二節	烱醇酸·····	八六
第十三章	醑·····	八九

第一節	氯化醯	八九
第二節	醯鹵	九一
第十四章	酐	九三
第十五章	鹽	九四
第十六章	異性體	九九
第十七章	碳水化合物	一〇八
第一節	單糖類	一〇九
第二節	複糖類	一一〇
第三節	多糖類	一一二
第十八章	蛋白質	一一九
第十九章	尿素及尿酸	一二四
第二十章	營養化學	一二六

第二十一章	精油類及樟腦類	一三五
第一節	精油類	一三五
第二節	樟腦類	一三七
第二十二章	異環化合物	一三九
第二十三章	色染化學	一四二
第二十四章	植物鹼類	一四九

有機化學概要

第一章 緒論

(一) 有機化學之新定義。化學者，研究物質之組成及其變化，以考求其法則之科學也。動物植物所含成分不外數種，碳氫爲主，氧氮次之，間及於磷硫等，皆有可燃性，與無生物迥不相同。且動植物有生命，而無生物則否。古來以構成生物體及由生物體所分泌或排泄之物質，爲由靈妙之生活力所造成。故稱此等物質爲有機化合物 (organic compounds)，以與毫無關係於生活力之無機化合物 (inorganic compounds) 區別。然自公元千八百一十八年德國化學者味勒 (Wöhler) 氏將無機化合物之腈酸鉀 KOCN 與硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之水溶液共熱而製成尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，始知有機化合物亦可由人力合成，遂開化學史上一新紀元。其後由人工合成之有機化合物日益

增多，無須假借所謂生活力，於是無機化合物與有機化合物之區別，始全失其意義。然含有碳素之物質，爲數達數十萬種，而碳素互相結合之間，復井然有序，大異於他元素。故學術上從研究之便宜，仍分無機化學 (inorganic chemistry) 與有機化學 (organic chemistry) 兩科；而下新定義曰：『有機化學者，研究含碳化合物之化學也。』據此定義，則一氧化碳 CO 、二氧化碳 CO_2 等，亦屬有機化學之範圍內，唯習慣上於無機化學中述之。

(二) 有機化合物之定性分析。生物體中所含之主要元素雖不過數種，然合人工所製之有機化合物而論，除氬族 (argon group) 本無化合能力外，其他元素幾皆可使與有機化合物化合。故欲知有機化合物之組成，當先行定性分析。法先精製供試品，除去不純物質，通常測定融點或沸點以驗純否，而後將精製品分析以決定含有之元素。

(1) 碳與氫。將供試品與一氧化銅 CuO 共熱，視其發生二氧化碳 CO_2 及水 H_2O 與否以定之。

(2) 氮。將供試品與金屬鈉共熔，使變爲腈化鈉 NaCN ，而後加硫酸亞鐵溶液於其水

溶液而熱之，以鹽酸使成酸性後，加三氯化鐵 FeCl_3 ，如生普魯士藍 (Prussian blue) 則爲有氮存在之證。

(3) 硫。將供試品與碳酸鈉 Na_2CO_3 及硝石之混合物共熔，以稀鹽酸提出融塊，加二氯化鉍 BiCl_3 以檢硫酸存在與否。

(4) 造鹽素。將供試品與二氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共同灼熱之後，以稀硫酸溶解其熔塊，加硝酸銀 AgNO_3 以檢之。

(5) 其他元素。將供試品強熱而分解之使之灰化，或以硝酸氧化之，取其殘滓，用通常之定性分析法檢之。

(三) 有機化合物之定量分析。通常有機化合物之定量分析，稱爲元素分析 (elementary analysis)。

(1) 碳與氫。置供試品於養氣氣流中，與一氧化銅共熱，則氫被氧化成水，使吸收於二氯化鈣管中；碳被氧化成二氧化碳，使吸收於苛性鉀球中而定量之。

(2) 氮。置供試品於碳酸氣中熱之，使之分解，導所生之淡氣於盛有氫氧化鉀濃液之測氣管，測其體積而定量之。

(3) 造鹽素。將供試品與濃硝酸及硝酸銀共置於閉管中熱之，使之分解，成爲造鹽素化銀，而定量之。

(4) 硫。與造鹽素相同，將供試品氧化成硫酸後，使變爲硫酸鉍而定量之。

(5) 磷。亦用前法使變爲磷酸而定量之。

(6) 氧。氧不能直接由元素分析而定量，通常由一百減去他元素之百分比，以其差表氧之百分比。

(例) 今有含碳氫氮氧四元素之固體化合物，由元素分析之結果，知 (a) 由供試品 0.2102 克得 1 氧化碳 0.3135 克及水 0.1602 克。又 (b) 由供試品 0.2005 克於攝氏 27 度氣壓 755 耗之下，發生淡氣 42.09 立方糎，試求各元素之組成如何？

(解) 碳之量爲二氧化碳之 $\frac{12}{44}$ ，氫之量爲水之 $\frac{2}{18}$ ，又淡氣一立方糎之重量，

在標準狀況之下，爲 0.0012506 克，故得式如下：

$$\text{C 之}\% \quad 0.3135 \times \frac{12}{44} \times \frac{100}{0.2102} = 40.68$$

$$\text{H 之}\% \quad 0.1602 \times \frac{2}{18} \times \frac{100}{0.2102} = 8.47$$

$$\text{N 之}\% \quad 42.09 \times \frac{273}{273+27} \times \frac{755}{760} \times \frac{100}{0.2005} \times 0.0012506 = 23.73$$

$$(\text{C} + \text{H} + \text{N}) \text{ 之}\% \quad 40.68 + 8.47 + 23.73 = 72.88$$

$$\therefore \text{O 之}\% \quad 100 - 72.88 = 27.12$$

(四) 有機化合物化學式之決定。由上述含有諸元素之百分比，可以算出供試品之實驗式如下：

$$\begin{aligned} \text{C, H, N, O 之原子數之比} & \quad \frac{40.68}{12} : \frac{8.47}{1} : \frac{23.73}{14} : \frac{27.12}{16} \\ & = 3.39 : 8.47 : 1.70 : 1.70 \\ & = 2 : 5 : 1 : 1 \end{aligned}$$

故實驗式爲 C_2H_5NO 。分子式爲實驗式之若干 (n) 倍，決定 n 倍之值，通常用微克忒邁爾 (Victor Meyer) 法、冰點法、或沸點法等。

(例) 將上述供試品 0.1600 克溶於 18 克之安息油 C_6H_6 中，得冰點降下 0.74°。試求其分子量。

(解) 溶媒百克中之溶質之量，爲 $0.16 \times \frac{100}{18}$ 克。今以 ΔT 表對於溶質一克之冰點降下，以 M 表分子量時，

$$\Delta T = 0.74 \div \left(0.16 \times \frac{100}{18} \right) = \frac{0.74 \times 18}{0.16 \times 100}$$

$$\therefore M = \frac{50}{\Delta T} = 50 \times \frac{0.16 \times 100}{0.74 \times 18} = 59$$

然由實驗式知 $C_2H_5NO = 12 \times 2 + 5 + 14 + 16 = 59$

即分子量之測定值，與實驗式之計算值一致，故知其分子式即爲 C_2H_5NO 。

由上述之分子式，知其可能之構造式有如下四種：



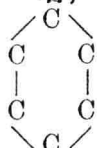
如欲決定供試品之構造式適於何種，須就此化合物之種種化學的性質及物理的性質而檢查之。或將此化合物分解而檢查其生成物，或由其他構造既知之化合物合成與供試品同一之物質，而決定其構造式。

(五) 有機化合物之命名法。有機化合物種類雖多，然研究其構造之後，知其間有井然之系統，故可從其構造式而命以有系統之名。凡碳與氫之化合物，均以火旁表之。其含有氧者，均以酉旁表之。含有硫者，以硫或礪字表之。含有氮者，以氮或硃字表之。母體及表示官能之基中所含碳原子之數，以「若干碳」表之。但在十以內者，以天干之名代之。母體或基之數，以普通數字表之。其位次以亞刺伯數碼表之，附於其肩，或書於其後。其詳於以下各節見之。

(六) 有機化合物之分類。有機化合物由分子中碳素之結合狀態，大別之爲二類：

(1) 碳原子互結如鏈而開其兩端者， —C—C—C—C— 稱爲鏈狀化合物 (chain)

compounds) 又稱爲脂肪族化合物 (aliphatic compounds)。

(2) 碳原子互結如環而閉其兩端者，稱爲環狀化合物 (cyclic compounds)。

簡稱爲環。又稱爲芳香族化合物 (aromatic compounds)。環狀化合物之混有碳以外之原子者，稱爲異環化合物 (heterocyclic compounds)。

第二章 碳之氫化物

碳與氫之化合物稱爲碳氫化物(hydrocarbons)，簡稱爲烴。烴之數甚多，然規則的可以分爲數系如下：

通式	總名	最簡之化合物名
C_nH_{2n+2}	烷屬	甲烷 CH_4
C_nH_{2n}	烯屬	乙烯 C_2H_4
C_nH_{2n-2}	炔屬	乙炔 C_2H_2
C_nH_{2n-6}	烰屬	烰 C_6H_6
C_nH_{2n-12}	駢烰屬	駢烰 $C_{10}H_8$
C_nH_{2n-18}	參烰屬	參烰 $C_{14}H_{10}$

此外尚有石油系及松系之烴類。

第一節 飽和碳氫化物

(一) 甲烷 CH_4 甲烷 (methane) 爲無色無臭之氣體，著火則燃。天然燃氣之中約含 90 % 之甲烷，煤氣中平均約含 35 % 左右。

植物質受細菌作用，常分解而生甲烷。攪拌池沼之泥，常有泡噴出，其中多爲甲烷，故亦稱沼氣 (marsh gas)。又常由煤層裂口噴出，以致煤坑爆發，故又稱坑氣 (fire-damp)。腸中食物受細菌分解所生之氣體，常含過半之甲烷。

實驗室中用無水之醋酸鈉與蘇打石灰之混合物共熱，則得甲烷。



或以三碳化四鋁與水共同煮沸，亦即發生甲烷。

