



A212644

康能有機化學

國立政治大學圖書館典藏
由國家圖書館數位化

教育部圖書室

書碼

登錄號碼

548
433

康能有機化學

ORGANIC CHEMISTRY

REVISED EDITION

BY

JAMES B. CONANT

鄺恂立譯

中華書局印行

212644

原著者再版序

本書之再版，乃於一九三三年出版有機化合物之化學 (Chemistry of Organic Compounds) 一書時所設計，後書爲一全年之課本，內含若干新的材料，及討論之方法，頗擬於再版初級之本書時加入，惟作者爲職務所羈，迄少暇晷，預擬之工作，遂遷延至今，去夏幸獲鐵許勒博士 (Dr. Max Tishler) 之助，修改之工作，遂適如預期，而獲完成。

於此修訂本中，凡初版之特點，如從醇類入手一法，仍所保留，吾人雖知不少作者，以從碳氫化合物入手爲較正當，然本書之次序，贊助之者，亦殊不尠，故茲版中仍以保留原意爲合，更有多人雖以碳氫化合物爲討論之起點，而仍以採用本書爲較利便者。

比較較巨之教本，凡機械作用，及理論上之探討，如電子學說等，本書中皆從闕略，若干生物學上重要之材料，則新經增入，其闕略與增入各點，皆作者所認爲適當者，因讀本書者，大部皆不擬繼續研究化學者也，較老式之“退級法”，業經刪去，蓋一伯胺類與亞硝酸作用時，所引起之分子重列反應，常數遇不鮮，循至此法可以完全失效，故此習慣上之敘述，可加廢除也。

一九三六年一月康能

原著者初版序

教授任一學科，而欲獲有良果，常以引起興趣爲第一要義。然於初級有機化學，則殊不易。蓋其複雜之事實，及奇形之程式，皆能使初學者望而却步。而欲瞭解此一學問，固必先能應用構造程式，及收羅衆多事實於腦中而後可。故欲刺激學者對於有機化學之初步興趣，常爲教師之難事。設大部學生，而爲不願繼續研究化學者，則其事尤難。本書之作，即欲供給碳化合物化學中較有趣味而適當之教材也。

化合物之合理分類，誠爲專門學者所貴。然於初學者，則或不適。故作者每遇有利於敘述，有利於教學之處，輒不惜違背習慣上排列之次序。如一般書中，首章常爲化合物之提純，分析之方法，及程式之計算等，本書則從闕略。此種煩悶之材料，殊非引起有機化學初步興趣之道。且一般書中，此章之材料，常僅爲普通化學中若干資料之複習，或爲實驗手續之敘述，後者似以於實驗教本中述及爲善，故皆不取焉。

就作者教授各種不同級次之經驗，認爲從醇類入手，似較佳於碳氫化合物。於是構造式之需要，即可於討論乙醇與甲醚之異構現象時適度提出。且學者之注意，可集中於少數通常化合物，及其特殊之反應。又從若干方面觀之，醇及醚與水之關係，似遠較此二物與乙烷之關係爲重要。主張理論上分類者，對於碳氫化合物之重視，竊以爲於教授法上，失之過度也。

爲減少強記之工作起見，每一同系物類，僅述少數之例，而多數分類，皆從簡略。凡所述及者，皆限於理論上或工業上。

最爲重要之數物，如工業酒精、石油、橡皮、硝酸纖維質、染料、煤焦藥品，及從乙炔乙炔綜合之化合物等，皆加以適度之敘述，藉示此一科學，對於實際上有趣味之數種應用。又鑒於醫學預科生，選習有機化學者之日見增加，故數種物質，於藥學及生理學方面，較爲重要者，亦均加以討論。

簡單化合物之綜合，及構造上各問題，常爲引起初學者之興趣，及自動研究之良法。故關於此方面之討論，亦屬不少（第八章中特多）。又最近油族化學，於工業上之應用，尤足爲說明數種簡單反應之佳例。

本書之選材，以一年讀畢爲度。惟如節去第十三章及二十二、二十三章中之一部分，亦可於一學期中畢之。讀畢本書後，倘爲專修化學者，自當另習第二級之有機化學一年。惟醫學預科生及普通科之學生，則本書中所述者，已足備一般之知識矣。

本書稿本曾由多數友人校讀，並賜批評及訂正（名不備譯），敬於此深表謝忱。

一九二八年五月 康能

譯者自序

晚近吾國之科學書籍，出版數量，年有增益，而比較其他各科，已遠不逮，方諸歐美各國，更有霄壤之別。語其理由，科學之未盡普及，固為最大原因，而譯名尚未統一，讀者無所適從，實亦一大阻力。譯者對於化學名詞之有機部分，夙感興趣。年來濫竽化學名詞審查會之役，深覺逐字討論譯名之當否，每未能充分體驗實際行文與口頭講述之困難。由是發心，欲編有機化學一冊，蓋欲作譯名之實際應用也。而人事蹉跎，歷久無成。去秋承吾友韓君組康之約，囑為中華書局逕譯康能氏有機化學一書，遂自策勵，每於公餘暇刻，兢業從事，卒以半載之光陰畢之。至所以選用此書者，蓋有下列數點：

(一)此書篇幅簡短，層次合宜，均極便於初學。

(二)材料完全以理論及化學性質為主，旁及工業製造之大要。實驗手續，概不闖入。蓋實驗指導，另有實驗教本可據，自宜節略，以省篇幅。較他書中夾敘詳而未盡之實驗程序，乃至用料數量者，似以少許勝多許也。

(三)每一類中，僅就其一、二重要物質，詳加論敘。其次要者，至多列成一表，藉以比較數種物理性質而止。與他書中對於次要物質，亦多一一作簡略之介紹，徒費篇幅，而無裨實際者有別。

(四)篇幅雖短，而較新之材料，如天然及人造醫品、荷爾蒙、維他命等等，亦無不應有盡有，皆有擇要之敘述。

(五)作為初級有機教本，一學期可畢。加以輔助材料，亦可敷二學期之需。

至譯文方面，自慚才疏學淺，恐多辭不達意，惟名辭方面則力求一貫，讀者諸君，倘蒙進而教之，俾匡不逮，譯者幸甚。

中華民國二十六年三月 鄒恂立

康能有機化學

目次

原著者再版序	
原著者初版序	
譯者自序	
引言	1
第一章 醇類	4
第二章 鹵化烷基類、酯類、醚類	23
第三章 飽和碳氫化合物、石油	38
第四章 未飽和碳氫化合物、橡皮	54
第五章 有機酸類、醯胺類、胺類	71
第六章 酯類、脂肪、油及肥皂	84
第七章 醛類及酮類	99
第八章 多鹵化合物、簡單化合物構造之決定及綜合法	118
第九章 氨之衍生物、醯胺類、胺類	133
第十章 二鹽基酸類及氫氧基酸類	143
第十一章 立體異構現象	157
第十二章 碳水化合物——醣類	167
第十三章 未飽和醇類及酸類	184
第十四章 從煤焦而來之碳氫化合物	194
第十五章 鹵化芳烴基類及酚類	207

第十六章	芳族硝基化合物類、胺類及重氮鹽類	218
第十七章	氨基代酚及多氫氧基化合物	233
第十八章	芳族醛類、酮類及酸類	244
第十九章	芳族基代甲醇類及油族烴之芳族基 衍生物	257
第二十章	多環化合物、異環化合物	263
第二十一章	從煤焦油綜合之染料	271
第二十二章	與生物學有關之數種化合物	287
第二十三章	氨基酸類、蛋白質及酵素	296
附錄	有機名詞命名法凡例大要	313
索引		

康能有機化學

引 言

有機化學爲碳化合物之化學，碳僅爲元素之一，何以須加以特殊之注意，初聞之每以爲怪，更有甚者，此一元素之化學，其地位之重要，竟可列爲化學中二大分類之一，其他元素，無一足與相埒；且集全數其他部分之化學，僅乃列成另一分類——無機化學，斯則尤爲怪事。

有機化學具此重要性之理由，從其名稱之本義，亦可以見其一斑，此一科學之研究，初本限於動植物之各種產物，此類產物，昔日久以爲與無生之礦石，即無機化學所涉及者，具有神祕之差別，迨後有機物質亦能從無機物中製造而得，二類之差別，遂公認爲不足置信；二類化學之界限，即趨於消滅；而二類內基本之定律及原則，亦經認爲毫無二致，惟動植物性之重要產物，幾無不含碳，於是有機化學之名稱，遂移轉爲研究碳化合物之化學矣。

從最早之初期，迄於今日，有機化學每與生命之研究具有密切之關係，於若干方面，有機化學常不能與生物化學以及生理學脫離關係，故有機化學在生物學中之若干部分，殊爲不可缺少之學識，其與醫藥學之聯繫，計有二部：一爲生理學及生理化學，一爲藥物學，有機化學家對於生藥學之研究，例如高根之類，每能因而製成更簡單之人造物質，而具有同

等或更佳之功用。故今日在多數醫學校、醫院及研究院之中，醫士、生理學家及有機化學家等，皆在合作研究，以求解決醫藥學中困難之問題焉。

在工業界中動植物產品之化學，亦至為重要。製車胎之橡皮，為一複雜之植物產品，亦即一偉巨之化學工業也。若干普通用品之製造，如醋、皂、糖漿、人造脂肪等，皆為應用之有機工業。其他如由棉而製人造絲，凡立水(varnish)、照相用軟片、無煙火藥等，皆其例也。

生理學與煤焦染料工業，似無聯繫之可言，而實則不然。煤焦為若干碳化合物之混合物。化學家由此着手，已能製成無數科學方面與實用方面極占重要之產物。其一成績，即為煤焦染料工業之勃興。今日全數染料，幾悉可由此供給。又其他物質，如藥材、香精、香料、攝影用藥及強烈炸藥等等，亦可由煤焦製造。此種煤焦產物之研究，與動植物質之研究，常相輔而行。從甲方所得之成績，常可應用於乙方之研究，且常為同一研究者所利用。上世紀中最著名之有機化學家愛彌兒費雪 (Emil Fischer) 氏*，於糖類之研究，有迅速之進步。其成功之一因，即得力於若干煤焦產物之研究。費氏於多種天然產物之探索，及其開闢煤焦產物研究之園地，其功殊不可沒也。

於列舉有機化學之重要各方面時，石油亦為不容忽視之一事。此物為許多有機化合物之複雜混合物。初僅供燃燈所需。今則為內燃機及燃油之蒸汽機所應用。又此一原料之有機化學方面，發展本極紆緩，而今則已漸見進步；從石油及天然煤氣中，已有多數新穎而有用之化合物製成矣。

愛彌兒費雪氏(1852—1919)，參閱第170頁附註。

常人對於有機化學一科，稍有聞知者，每因其對於醫藥及工業方面之應用，而獲有深刻之印象。此種應用之成效及其重要，已深入公衆之耳目，此誠有機化學家所引爲自傲者。然此一學科，苟非於十九世紀之末葉獲有顯著驚人之發展；又或從此奠定之基礎，不克作繼續之發揚光大，則今日之所謂各種應用，當均屬不可能之事。故此一學科所包含者，多人以爲屬於人類腦力之成就者，實較勝於工業應用方面之成就。然此二者本不可分，故即在初級研究如本書者，亦將於二方面同予以充分之發揮，俾讀者對於此一學科之各種門類，皆能獲一真確之印象焉。

第一章 醇類

乙醇之成分 乙醇(俗稱酒精)於實用上至極重要,故吾人引為研究有機化學之起點,惟此物在工業上之要點及商業上製造之方法,當於後頁述之,茲則先當側重於化學方面關於其成分之探討,此探討之方法,第一步為謹慎之提煉,使極純粹;第二步則為定性及定量之分析,此諸手續之討論,當備載於有機實驗之課本,故吾人僅取實驗之結果,逕作討論之入手,純粹之乙醇為一液體,沸於 78° ,定量分析之結果,知其含碳、氫、氧三元素,其比例為二碳原子,六氫原子,一氧原子。

乙醇實驗程式之測定(定量分析之結果)

元 素	百 分 比	原 子 量	原 子 比	原 子 數 之 比
碳	52.18	÷ 12	= 4.35	$4.35 \div 2.17 = 2$
氫	13.04	÷ 1	= 13.04	$13.04 \div 2.17 = 6$
氧	34.78	÷ 16	= 2.17	$2.17 \div 2.17 = 1$

故乙醇之實驗程式 (empirical formula) 為 C_2H_6O 此一程式僅示一分子中各原子之比數,而欲成立一分子式(molecular formula), 則必須明瞭分子量為若干,分子量(探討之第三步)可從蒸氣密度測定之,* 經若干測驗之結果,知乙醇之分子量為46,故乙醇之分子式,即為 $C_2H_6O(2 \times 12 + 6 + 16 = 46)$,

*計量分子量之法,亦可取一定量之物質,溶解於一適當之溶劑中,而測此溶液之冰點之降低度(或沸點之提高度)。凡此原理,一般化學通論之課本中,皆詳論之。

異構現象 在無機化學中，上一結果，已極滿意，因於一分子中能斷定原子之種類及數量，已足顯示其所需之程式，如 NH_3 、 HCl 、 H_2O_2 等是也。在有機化學中，則大不然。此種程式殊不足以充分表現碳之各化合物。試舉例以明之，甲醚 (methyl ether) 爲一氣體，其百分成分及分子量，與乙醇完全相同，故其分子式必亦爲 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。然二者性質上之不同，又極顯然者，一爲液體，沸點爲 78° ，能溶解於水，而一則在室溫時爲氣體，而不能溶解於水。又二者之化學性質，亦截然不同。此類物質，即凡二不同化合物，有同一之分子式者，名曰異構體 (isomer)。此種現象，名曰異構現象 (isomerism)。

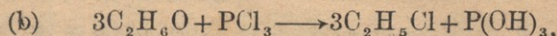
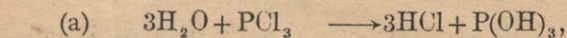
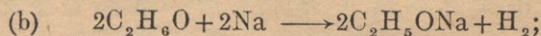
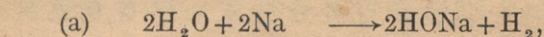
構造式之必要 有機化學中異構現象，至爲常見。如有 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 之分子式者，共有異構體二十六個，均經一一製成。又各個之性質，亦經一一記錄。故有機化學家倘不能建立適當之程式，足以區別各個之異構體，則其工作之艱難，將至絕無希望之境界。此種困難，直至上世紀之中葉，始獲一滿意之解決。在此之前，碳化合物之化學，可謂紊亂異常。及構造式發明後，有機化學之進步，始有一日千里之概。吾人緬懷往哲，足與此一發明並垂不朽者，厥爲凱古來* (Friedrich August Kekulé) 氏。

連線學說 欲解釋各異構體間之區別，所用之學說，可稱爲原子連線學說 (theory of atomic linkages)。其所持之論點，即異構現象之發生，係因各相同之原子間，以不同之方法，互相連結之故。故有機化學家所列之構造式，不獨能表示一分子中原子之種類及數目，并須詳列其連結之方式。換言之，即

*凱古來氏 (1829—1896)，爲蓬 (Bonn) 大學化學教授。

其程式，須能代表一化合物之構造是也。茲取乙醇爲例，而加以推論於次：

醇類中之氫氧基 乙醇與水之化學性質，殊相類似。觀下列與金屬鈉及三氯化磷之各反應，可以概見：

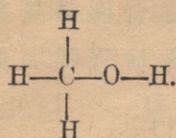


首列二反應中，氫氧化鈉與另一化合物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (乙醇鈉)，皆由分子中一氫原子被化代後而生成。於後列二反應中，磷皆與氫氧基相連結。前者係由水中取得，則後者必從醇中取得無疑。於無機化學中，水中之原子必列成 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ，故水中必有氫氧基 (OH) 之存在。今等式 2b 中，既亦有亞磷酸生成，則乙醇之亦含氫氧基，似無置疑之餘地。

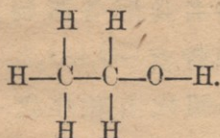
上列二種反應，亦爲另一著名物質——甲醇 (methyl alcohol, 俗稱木精) 所特具。此物之分子式爲 CH_3O ，亦爲分析及蒸氣密度各實驗所測定。與鈉起反應時，亦生氫氣，而與三氯化磷亦生亞磷酸 $\text{P}(\text{OH})_3$ 。故吾人即斷定亦必含有氫氧基。於是甲醇之程式，可書作 CH_3OH ，而乙醇則作 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。然此種程式，猶未表示明白。因吾人尙欲知 CH_3 及 C_2H_5 二基中，各原子果若何連結也。

甲醇及乙醇之構造 始創構造學說者，認爲有機化合物中碳之原子價，須固定爲四，氧爲二，而氫爲一。由此根據，則甲醇之構造，最易於解決。 CH_3OH 中各原子之排列方法，祇有

一種，即三氫原子必與唯一之碳原子相連，而此碳原子必與氫氧基相連，故完備之構造式 (structural or graphical formula)，當如下列：



上式中之短劃或價標，不論為平行，或為垂直，均指一價或一連線，所以連結二原子者，碳原子有四線，氧有二線，氫則僅有一線，以同理推之，乙醇之完備構造式，當如次列：

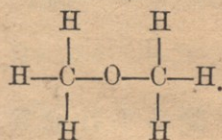


吾人如另寫乙醇之各種構造式，同時須固定氫價為一，氧價為二，碳價為四，結果知凡書成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 者，祇有一式，惟書寫之形式，或自左而右，或自右而左，或連結之角度微有不同，自不能發生任何差異，因所謂構造式者，僅等於言乙醇中之二碳原子互相連結，其一與三氫原子相連，其一與二氫原子及一氫氧基相連而已。

構造式之書寫 始創上一學說者，假定碳、氫、氧三種原子價為固定而不變，此種假定經研究無數其他有機化合物後，而益見確定，碳之原子價始終為四，僅在若干非尋常之物質中，稍有例外 (第十九章)。故於書寫構造式時，吾人必須排列各原子，務使碳有四連線，氧有二線，而氫有一線，及既寫成





一式後,更當重行計算各原子之連線,以覆查其誤否。

甲醚之構造 甲醚為乙醇之異構體,前已述及,此物不能與鈉或三氯化磷發生反應,故知其必不含氫氧基,其構造式有如下列,與乙醇較之,當極易見其為完全不同之分子,故異構現象,得構造學說之助,可得完美之解釋。



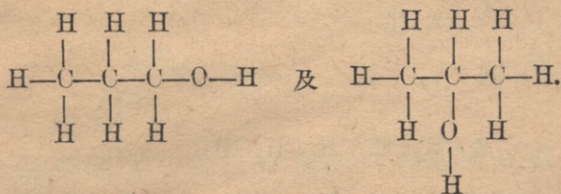
甲 醚

醇為化合物中之一類 除普通習知之甲醇與乙醇而外,尚有多數化合物,亦名為醇,各諸物質,均呈氫氧基之特殊反應,故知其構造式中,皆有 $-\text{O}-\text{H}$ 之一線,各諸物質,因碳原子數之逐漸增加,可以組成有秩序之一類,如是一類,名曰同系物類(homologous series)。

名 稱	公 共 程 式	差	異 構 體 數
甲 醇	CH_3OH		一 種
乙 醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		一 種
丙 醇	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$		二 種
丁 醇	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$		四 種
戊 醇	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$		八 種

同系物類之定義,為若干相近似之化合物所組成之一系,其中任何一物,與其上下二物之相差,均為 CH_2 。如上述之一系,可以一公式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 表之,即氫之原子數,除 OH 基中之一原子外,適等於碳原子數之二倍加一。

異構丙醇及丁醇 在上列醇之同系物類中， C_3H_7OH 一醇，可有一種以上之物質，此為異構體中之尤為微妙者。欲知其理由所在，祇須一察其構造式，即可明瞭。列式之時，須注意各原子價之數字，及內容須含一氫氧基之各規則。結果知 C_3H_7OH 之一式，可列成二種，而僅為二種之構造式：



正 丙 醇

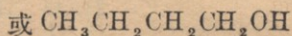
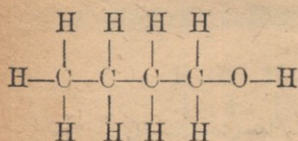
異 丙 醇

此二程式，常寫為 $CH_3CH_2CH_2OH$ 及 $CH_3CHOHCH_3$ 。在實際上，亦僅有二個 C_3H_7OH ，一為正丙醇，沸點為 98° ；又一為異丙醇，沸點為 82° 。

C_3H_7OH 分子中原子排列之法，初視之，每以為能列成多種之程式，均可與原子價之規則相合。其實則不然。最佳之證明，可取一筆一紙，實地加以繪寫。惟應記及者，二碳原子不得以氧原子連結之，因此化合物，為一醇類，必須有一氫氧基也。氫僅有一價，故不能用以連結其他二原子。於是三碳原子，勢必連成一鍊狀之綫。其惟一可以變動者，惟氫氧基一物。此基可連於左方、右方或中間之一碳原子。氫氧基之地位決定後， C_3H_7OH 中之七氫原子，即可占據碳原子之其餘各連綫。其次須考慮者，即三碳原子所成之鍊，至為對稱，二端之二碳原子實毫無區別可言。故氫氧基之連於左端者，與連於右端者，並無異致。即二種之排列，實為同一之連結。若取一式而旋轉 180° 後，即可與另一式完全相疊合。惟連結氫氧基於中間之碳原子，則完全不同。因此

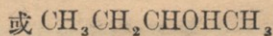
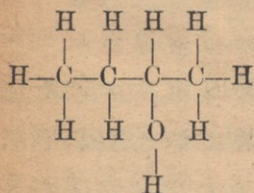
式不能與其他二式,互相疊合,此中間之碳原子,僅與一氫原子相連結,而二端之碳,則有二氫,故於一程式中,含氫氧之一基爲 $>\text{CHOH}$, 而另一程式中,則爲 $-\text{CH}_2\text{OH}$

丁醇 (butyl alcohol) 之異構現象,可以下列各構造式表之:

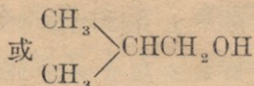
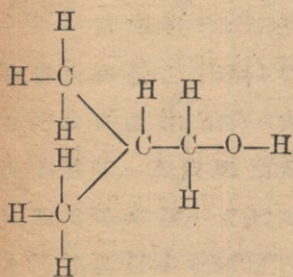


(簡名) (規則名*)

正伯丁醇 丁醇



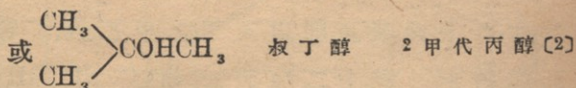
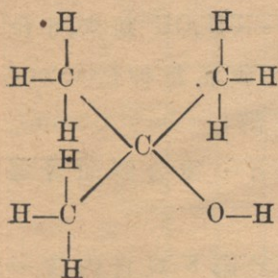
正仲丁醇 丁醇(2)



首異丁醇

2甲代丙醇

*此表右方爲規則名稱,現暫不加解釋,俟於適當機會時,再加說明。



藉構造學說之助，吾人可預測如丙醇或丁醇之異構體之數目，而以實驗證實之。經多數實驗室中之試驗，此種預測，皆經證實為不誤。凡此學說所能預測之異構體數，經長期刻苦之工作後，常可完全製成。惟欲製成較預測多出一個之數，則從未成就。在同系物類內，位置愈高者，異構體之數目愈大。故較高各同系物之異構體，實際上有多數未經製成者。然構造學說，在較低各同系物內所獲之證明，既若是其確切，故吾人當然置信於各較高同系物之異構體，均有製就之可能。

書寫程式之簡例 有機化學家，為便利起見，均同意於書寫構造式為較簡之式。學者自亦當習其運用之法。上頁及本頁左方較複雜之丁醇各程式（或稱為蛛網式），殊便利初學，裨得明白連線之學說。然學者於日常應用，當求避免。在右方之較簡各式，乃書寫程式之慣例，即取碳氫各基，直接連成一鍊，其有支鍊之各化合物，始以短線連之。每一原子團，皆緊隨於氫符號之後。

醇之定名 丙醇僅有二異構體，可以正與異二字分別之。正係指直形之鍊，而異則指有枝形之鍊。此二字亦可用於

丁醇之定名中，惟丁醇中尙有三類，其有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基者，可命名爲伯醇(primary alcohol)，有 $>\text{CHOH}$ 者，可命名爲仲醇(secondary alcohol)，其有 $\equiv\text{COH}$ 者，則可命名爲叔醇(tertiary alcohol)，此種定名，殊不足供較高醇類之用，將來有一種公認而普遍之命名法，當於後章詳述之。

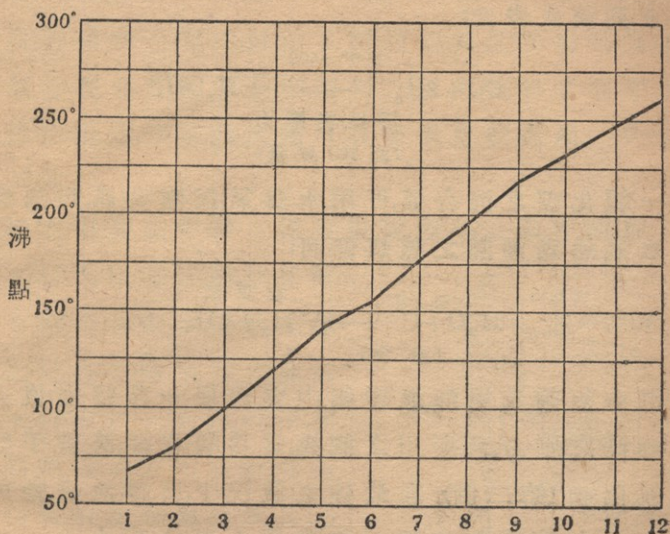
最初五種直鍊形之正醇名稱，已見於第8頁，自內含一個碳起，至十個碳止，即以天干之甲、乙、丙、丁等名之，十一碳以上，則逕稱十一醇，十二醇云云，如 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ 之正異構體，即可稱爲正癸醇，欲求此類各醇之成分，祇須記憶前述之公式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 即足矣。

醇類之物理性質 試列上述同系各正醇之沸點爲一表，當見有一種漸進而有秩序的關係，下表即爲數種物理性質之例：

正伯醇之物理性質

名稱	程 式	沸 點	密度 (在25°)	溶度 (每100克水中於20°時之克數)
甲 醇	CH_3OH	65°	0.792	} ∞
乙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78°	0.785	
丙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98°	0.799	
丁 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118°	0.805	8.3
戊 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	138°	0.816	2.6
己 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	156°	0.820	小於1

第一圖所列之曲線，即示各正伯醇類之沸點，依碳原子數之增加而逐漸提高，其較高各醇，在室溫時則爲固體，如正癸醇 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ 之融點爲7°，正卅二醇 $\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{OH}$ 之融點則爲89°。



分子中碳原子數

第一圖 自 CH_3OH 至 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 之各正伯醇之沸點

各異構醇間沸點之差別,約如下表:

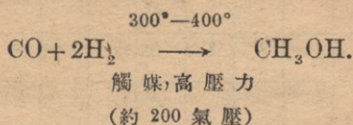
異丁醇之物理性質

名稱		沸點	密度(在25°)	溶度(在100克水中於20°時之克數)
正丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118°	0.805	8.3
異丁醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	108°	0.804 (在16°)	23
仲丁醇	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{CHOH} \\ \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	100°	0.807	13
叔丁醇	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	83°	0.780	完全溶解

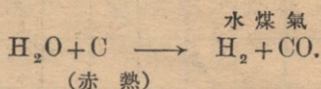
就一般言,一組異構醇中碳鍊之分支,能使沸點降低,而使溶度提高。

甲醇 甲醇可用一氧化碳,經加氫作用而製成,其作用

可以下列簡式表之：



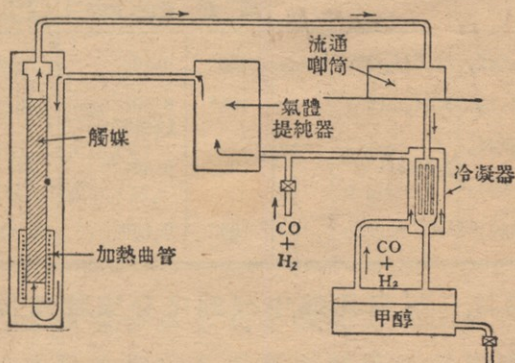
氫與一氧化碳之混合氣,可用水煤氣反應製成,此法費用極省,以水氣通過加熱之焦煤即可:



此種混合氣,變成甲醇之詳細內容,尚屬一種祕密;惟大要當為用極高之壓力,又所用之觸媒,當為氧化鋅,及若干他種之金屬氧化物(第二圖).在最佳之狀況下,所得之產物,可至百分之九十九純度,其他雜入之物質,大部分為水.

從甲醇之綜合中,可以見狀況之明瞭,實為發生一反應必需之條件,通常之狀況,為溫度壓力及觸媒性之他物質之存在等皆是,溫度每提高 10° ,約能使大多數之反應增速一倍.

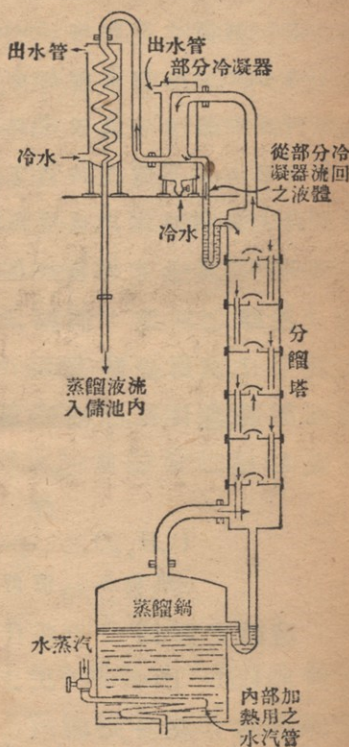
頗多反應,僅於極準確之狀況下,方可進行至令人覺察



第二圖 自一氧化碳及氫綜合而成甲醇之儀器之簡圖

之程度，若僅列一等式，以示反應所產及所需各物質之程式，實毫無意義可言。在本書中特別之狀況，皆書於箭形之上下。倘不指出溫度，即言此反應可在室溫或較高如 20° — 80° 之溫度下進行。

從木中製造甲醇 僅在最近數年之前，甲醇唯一之來源，為木材之破壞蒸餾，故甲醇俗名木精。今日則大部為上述較廉之綜合方法所替代。此法係用木材置於一大鐵甕中，與空氣隔絕後，加熱至全數可蒸發之物質，均被驅出為止。其殘渣即為木炭。蒸發物先經過一冷凝器，使在室溫時可化液體之一部分，受凝結而分出。氣體則通入一容氣器內，可以作為燃料。冷凝液為柏油及一種水溶液，內含約百分之一甲醇，約百分之五至八之醋酸（第76頁），及約千分之一之醋酮（第116頁）。柏油之大部，可用機械方法除去；其剩餘之液體，則可重加蒸餾，以除去最後留存之柏油，所餘之粗製淡醋酸又名曰焦木酸（pyroligneous acid）。處理之法，可加入石灰以中和之，然後再



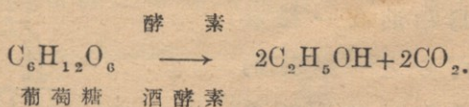
第三圖 工業用之蒸餾鍋及分餾塔之剖面圖

蒸氣之一部分，於部分蒸餾塔中凝結，而流回分餾塔中，以與上升之蒸氣密切接觸。

加蒸餾。因內含之醋酸鈣不能蒸發，故僅水氣及甲醇，皆被蒸餾而分離，復被凝結於他器之內。最後之凝液中，大部為水，甲醇僅約百分之八至十而已。

二種沸點相近之液體(如 65° 及 100°)，欲設法使之分離，常為有機化學家難於解決之問題。分離之法，名為分餾法。蒸氣自沸騰液上導出，通過一適當之分餾塔 (fractionating column) (第三圖)，其中較難蒸發之成分(如水)仍還蒸餾鍋中，而較易蒸發之成分(如甲醇)則通入冷凝器內凝結。此方法之效率，視所用儀器之構造為斷。學者於實驗室內所實驗者，效率常不甚高；工業中所用大規模之儀器，則效率極大，所蒸發者即為自木之破壞蒸餾中所獲之粗液，而所得之甲醇，則內含僅少許之水，及其他易於化氣之雜物而已。

乙醇之製造 酒精之製造，幾可溯及上古。所用之方法，迄於今日，盡為發酵 (fermentation) 之一法。如取一葡萄糖之稀溶液，靜置多日後，即漸變為酒與二氧化碳。其作用可以下等式表之：



發酵之原因 葡萄汁釀酒為發酵最早之一例。大部經巴斯德 (Louis Pasteur)* 氏之努力，始知此種發酵，必須有一種生物細胞存在於此糖液中，或與之接觸，而後可以進行。此種生物細胞，大抵為酵母菌之數種分類。繼巴氏而後，復經多年之研究，一般皆信此種酵母菌，或他種細胞之實地生長，實為

* 巴斯德 (1822—1895)，巴黎師範學校教授 (1857—1888)，巴斯德學院主任 (1885—1895)。

工業用酒精 美國工業用酒精(乙醇),大抵用蔗糖提煉後所餘之渣滓,即名糖漿者發酵而製成,每次經酵母菌之發酵作用,至生成約百分之七之酒溶液後,即用分餾法以製成百分之九十五之酒精。工業酒精之其他來源,爲番薯、穀類及其他含澱粉之物質,製法均先令受麥精之作用,變澱粉爲糖,其次復使發酵,而最後則加以蒸餾。一旦工業用酒精果有異常廣大之需要時(倘汽油之供給不敷時,則此種需要,即可實現),則從價廉之澱粉物質製造酒精,即將一變而爲最重要之大實業矣。

甲醇與乙醇之用途 目前甲醇與乙醇,爲製造多數其他有機物質之起點,因價格比較便宜之故。二者又大量用作溶劑之需,因皆能溶解多種不溶於水之物質,例如油漆及凡立水工業,即需要此二醇類甚多。香水、香料及製藥各工業中,亦需要乙醇,爲製造香水、香料及藥料之溶液之需。餘如香草精(vanilla extract),爲凡納拉豆(vanilla bean)內香料成分之乙醇溶液,碘酒爲碘之乙醇溶液,皆例也。凡稱爲某酒某精者,幾無不爲乙醇之溶液。惟甲醇對於人身組織,具有劇毒性,故不能用作後數種製劑之需。

乙醇在世界各國,皆徵極重之捐稅。在美國購售乙醇,且須受極嚴之限制。惟倘經變性,如加入甲醇或他物後,使不適於飲用,則在多數國家,如美國等,即可享免稅之待遇。此種酒精,又名變性酒精,所用之變性劑,主要者爲甲醇。倘有用一種有強烈臭味之物質,使用者極易辨別爲有毒之液體。於化粧品及他數種工業中,在政府之管理下,常需用特種之變性酒精,內僅含微毒之成分。

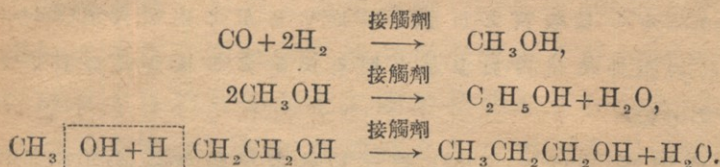
將來此種變性酒精,或可用作內燃機內之燃料。惟目前則較貴

於汽油。另有一種較狹之用途，即家庭中所用之固體火酒(solid alcohol)，此為變性酒精內，加少量之肥皂或硝化纖維質後而變成之一種膠質固體。

絕對醇(absolute alcohol) 特殊提純之甲醇及乙醇，不含任何水或其他種雜物者，名曰絕對甲醇及絕對乙醇。甲醇經謹慎之分餾後，可以製成實際上無水之純液。惟乙醇則不然。其最後之百分之五之水，不能用此法移去。除去之法，可以95度之乙醇，和氧化鈣後煮沸之。氧化鈣與水化合而成氫氧化鈣。所餘之乙醇，則不受變化，而可用蒸餾法以分離之。此法為實驗室中所常用。工業方面則利用苯(C_6H_6)、水及乙醇三者混合液之一種特殊性質。18.4% 醇、74.1% 苯及7.4% 水之混合液之沸點，較任何三者之單純液為低。加苯於95%之乙醇內後，而謹慎加以蒸餾。首先收集之凝液(沸點 65°)，內含為苯、醇及水三物。及內容之水悉數蒸去後，沸點即提高至 68° ，而液內即僅含醇與苯二物。最後絕對乙醇，即於 78.3° 蒸發，而被收集。絕對乙醇，能自空氣中吸收水氣，故必須謹慎封密，俾可永無水跡混入。

高級醇類之工業用途 於最近十年內，若干種高級醇類，在工業上之製造，漸見發展，成為重要之物質。其主要之用途為溶劑。或直接應用，或先製成酯類(極易從醇類製成之物質，見第六章)，而後應用。其他用途為製造他種重要有機化合物之起點。此種高級醇類之最主要者，為正丁醇(butanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$) 係從玉蜀黍澱粉或從乙炔經若干連貫之反應後而製成(第131頁)。正丙醇(normal propyl alcohol, $CH_3CH_2CH_2OH$) 近能從一氧化碳及氫製成。此反應與製造甲醇所需者(第14頁)相同，惟稍變更其觸媒而已。他種高級醇，亦可用同理製造，反應之進行約如下式：





從石油及天然煤氣中，可製成二種仲醇、仲丙醇(isopropyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$)及仲丁醇(secondary butyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$)、一種叔醇、叔丁醇[tertiary butyl alcohol, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$]及多種異構性之戊醇($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)。所用之方法，將於後章詳述之(第四章)。惟此諸醇之用途，皆不及丁醇之廣。

製造高級醇類，始於歐戰之後。在此之前，工業上高級醇類之來源，惟恃一種若干戊醇之混合物，名曰雜醇油(fusel oil)。此油為從穀類發酵以製造乙醇後之副產物。產量極狹，殊不重要。於歐戰中，有自玉蜀黍澱粉中製造醋酮(第116頁)者，所用之觸媒，為一種特殊之微菌，所生成者，為二氧化碳、氫氣、醋酮($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)及正丁醇。後二物即為代替通常發酵作用中所生之乙醇，初時以為正丁醇，乃一無用之產品。因所需者，乃醋酮一物，係製造英國所用無煙火藥之一溶劑。迨戰事既畢，正丁醇堆存極多，乃羣思所以利用之。不久即有人發現從正丁醇製出之酯類，為一極佳之溶劑，特殊適用於汽車工業所需透光漆(lacquers)之製造。透光漆工業，既有迅速之發展，丁醇之需要，亦日見其急切。於是戰時所用之製法，重被應用。惟產物之重要性，則適得其反。丁醇為正產物，而醋酮反為副產物。於最近數年內，即於發酵時所生之二氧化碳及氫氣，亦經利用為製造甲醇之需。二氧化碳首被還原為一氧化碳，繼即與氫化合而生甲醇，其詳已見前節。自正丁醇之製造於商業上獲有絕大成功後，其他高級醇類遂亦多用各種方法以從事於製造者。

醇類之化學性質 醇類構造內主要一組，為氫氧組。於述乙醇時，曾言及此組能起二種不同之反應。金屬鉀與醇類之作用，與鈉相同。所生之物質，為無色結晶之固體，可以煮沸逐去多餘之醇類後而獲得，名曰醇鹽類 (alcoholates)。從此反應中，讀者可見此中醇之性質，頗類於無機酸類，內含之氫，同有能被金屬化代之現象。然普通金屬如鋅鐵等與酸類能起變化者，與醇類並無作用。又醇類於水溶液中，並不能為鹽基類所中和；反之，乙醇鈉 (sodium ethylate, C_2H_5ONa) 一化合物，於水中能起完全加水分解，而生醇及氫氧化鈉：



因此數端，吾人不能視醇類為酸類。

三氯化磷與乙醇之作用，為醇類反應之另一格。其中全數氫氧組，皆被取代。於後章內尚須續述醇之其他重要反應，為製造若干重要物質所需要。各諸反應，皆可分屬二類之一：一為氫氧組中之氫發生變化，一為全數氫氧組，悉為一原子或另一組所取代。此種取代之反應，凡 $C_nH_{2n+1}OH$ 式之化合物，不論伯、仲或叔類之醇，皆可依同式而進行。

問 題

1. 試述下列各名詞之定義，並說明之：同系物類，異構現象，破壞蒸餾。
2. 述工業上從澱粉製乙醇之大要。
3. 糖之發酵，係由酵母菌細胞中所含之酵素所致，試證明之。
4. 試寫工業上從焦煤製造甲醇之等式。
5. 下列為數物質化驗後所得元素之百分比，試計算其實驗程

式: (a)C,65.0; H,13.5; (b)C,53.3; H,15.5; N,31.1. (注:氧之百分比,即為除去上列各元素後之差數,並假定別無其他元素存在.)

6. 上題 5.(a) 中物質之蒸氣一公升,在 100° , 760 毫米時重 2.42 克,則分子式為若何?

7. 寫下列各物之構造式:(a)全數丁醇,(b)全數戊醇,(c)全數直鍊形之己醇.各化合物須按照伯醇、仲醇或叔醇,而分為三組.

8. 醇與水之相同點若何?就正癸醇與甲醇二者比較之,何者與水相近似.試解釋之.

9. 寫乙醇鉀之構造式,其製法若何,醇鹽類與無機鹽類之不同點何在?

第二章 鹵化烷基類、酯類、醚類

在本章內吾人當繼續詳細研究醇類之若干公共反應，及從此諸反應中，所能製造之物質，在上章中已述及一物 C_2H_5Cl ，係從三氯化磷及乙醇起作用而生成，此為有機化合物中最重要一類之代表——鹵（指氯族各元素）化烷基類 (alkyl halides)*，因此種物質，極易從醇中製造，而自身復能起變化而生多數其他物質，故用途極為廣大。

鹵化烷基類

此類為醇中之氫氧基，為一鹵族原子所取代後之新化合物。例如氯化甲烷基 (methyl chloride, CH_3Cl) 可從甲醇 (CH_3OH) 中製造，又氯化乙烷基 (ethyl chloride, C_2H_5Cl) 可從乙醇 (C_2H_5OH) 中製造是也。烷基 (alkyl groups) 係指醇中連於氫氧基之餘數碳及氫之總名，獨立之烷基，從未製得，故此名詞不過為有機化合物命名方面便利而設之簡名而已。下列各式，為普通之烷基：

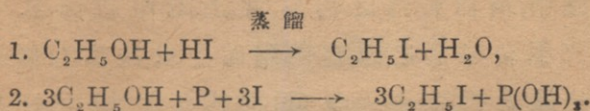
CH_3-	甲烷基或簡稱甲基
CH_3CH_2- 或 C_2H_5-	乙烷基或乙基
$CH_3CH_2CH_2-$	正丙烷基或正丙基
$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} -$	異丙烷基或異丙基

吾人書寫醇類及鹵化烷基類之公式時，可以 R 代表任

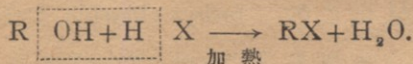
* 烷基之意義，在此處可視為醇中除氫氧基後餘部一價之基，不能獨立存在，故名基。至烷字之意，當於後章述之。

何一烷基，於是ROH爲一醇類，RCl爲一氯化烷基類。

鹵化烷基類之製造 烷基之氯、溴及碘之化合物，可用二法中任一法製之，下列爲製造碘化乙基之例：



任一簡單之醇，均可應用於上述之二法。第二法爲製造碘化物所常用，碘與磷先起作用而生三碘化磷，後者即與醇起反應。同式如用三溴化磷或三氯化磷以代磷與碘，即可生相當之溴化物或氯化物。此法首爲吾人所採用，以證明乙醇內含有氫氧基。一醇類及一酸類之作用，可以用下列之公式表之。ROH爲任一醇類，HX爲HCl, HBr或HI：



本書內將常用此種簡式，並書寫同樣之公共等式。凡已知一同系物類之各物，具有同式之反應時，此種簡式，殊爲足以包含一切之便法。

氫鹵酸與醇之作用 上列公共等式，雖似與酸與鹽基之中和作用格式相同，然此二類間實無相似之處。無機之一反應爲瞬息間事，乃發生於離子間者，產物爲一鹽類，能於水溶液中起電離。有機之鹵化物，則製造時極緩，大抵僅能於較高於室溫，或有一觸媒如氯化鋅存在時進行稍速，其產物非一鹽類，乃一鹵化烷基類；係一氣體，或液體，不能溶解於水，更不能起電離。

一公共反應速度之差異 從實驗之結果，大多較高醇類與

氫鹵酸反應之速度，遠高於甲乙諸醇，而尤以叔醇類為最速。如叔丁醇與濃鹽酸混合後，能於瞬息間生氯化叔丁基。伯醇類反應速度之比較，係漸次減低如下： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。此種公共反應速度之差異，在有機化學中，大抵皆按此次序。於本書中此種差異苟非特殊之重大，至須成一特出之例時，吾人將不再加以注意。

物理性質 若干鹵化烷基類之物理性質，見下列一表，及第四圖內：

鹵化烷基類之代表

名稱	程 式	沸 點	在 20° 時之密度
鹵 化 物			
氯化甲基	CH_3Cl	-24°	0.991(在-24°)
氯化乙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	+12°	0.910
氯化正丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	47°	0.890
氯化異丙基	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$	37°	0.860
溴 化 物			
溴化甲基	CH_3Br	+5°	1.732(在0°)
溴化乙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	38°	1.430
溴化正丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	71°	1.353
溴化異丙基	$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	60°	1.310
碘 化 物			
碘化甲基	CH_3I	+43°	2.279
碘化乙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	72°	1.933
碘化正丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	102°	1.747
碘化異丙基	$\text{CH}_3\text{CHICH}_3$	90°	1.703

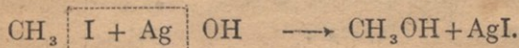
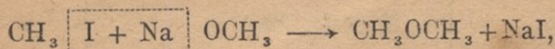
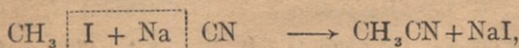
在室溫及普通狀況下，最簡單之液體氯化物，為丙基化物；最簡單之液體溴化物為乙基化物；碘化物則為甲基化物。

此殊便於記憶，分子量之增加，能提高沸點之一般關係，可於上表中見之，所有上類之化合物，皆不溶於水。

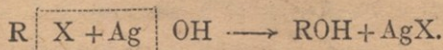
工業用途 氯化甲基及氯化乙基，為最常遇之鹵化合物，因其沸點較低，冷藏機械中常用及之，乙基化物係用於製造四乙基化鉛(第52頁)。

氯化乙基可用作局部麻醉劑，其用法殊為奇特，此物係在高壓力下成為液體，裝於金屬筒中而出售，應用時將此液噴射於皮膚之表面，着體時即因體溫而起沸騰，同時皮膚上之熱即被奪去，直至皮面發生凝凍，於是舉行手術時，皮膚上之神經，即可不感痛苦。

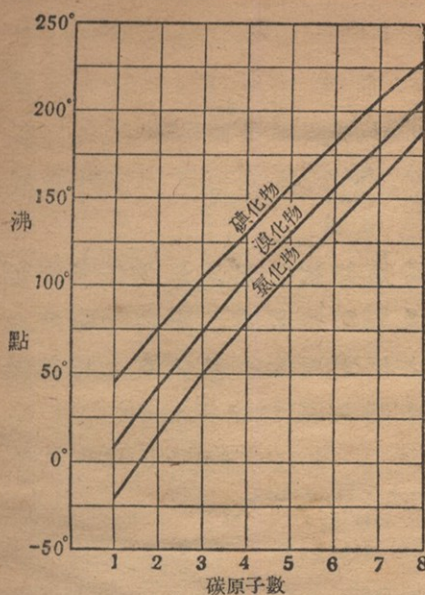
鹵化烷基之反應 此類物質之一重要而特殊之反應，為內含之鹵族元素與另一金屬原子化合，而與另一原子或基互相交換，下列為此類反應之數例：



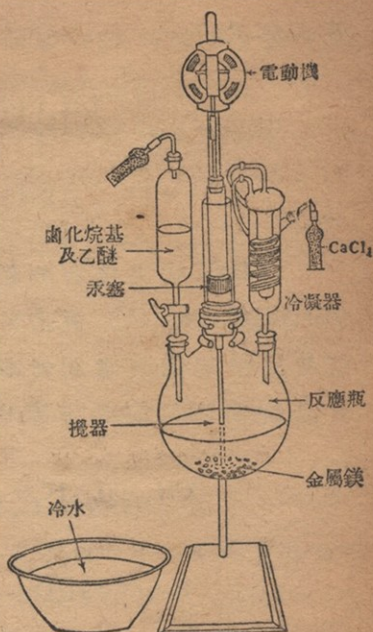
吾人可寫一公共之等式，以表示此類之任何一反應，例如上列最後一反應之公共等式當如次；RX係指一鹵化烷基：



此一反應，即言任何一鹵化烷基，可以同法變成一相當之醇。至於在適當之時間內，欲完成如是一反應，所需要之狀況，則殊不一律，須視其烷基化物之性質而定，於上述各交換反應中，碘化物作用最速，氯化物最緩，溴化物則介於二者之間。



第四圖 鹵化烷基之沸點
自 CH_3X 至 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{X}$ 。



第五圖 實驗室用製造
碘甲基化鎂或其他葛列亞反
應劑之簡單儀器

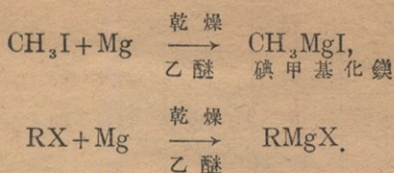
鎂片及乾乙醚先置於瓶內，然後於猛烈攪動時，加鹵入烷基。如屬必需，瓶下可以冷水圍繞以冷卻之。

綜合之重要 鹵化烷基，能起之反應殊多，故化學家目為最重要之物質，以供其綜合製造他種有機化合物之需。將來述及他化合物之製造時，尤多述及。

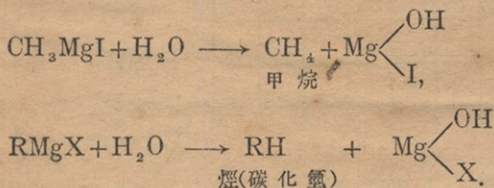
葛列亞氏反應 鹵化烷基類尚有一重要之反應，於綜合製造中極占重要，是為與金屬鎂之反應。此為法化學家葛列亞 (Victor Grignard)* 所發明。為獎勵此一發明起見，葛氏曾於一九一二年，獲諾貝爾獎金之半數。製造之方法，見第五圖。

* 葛列亞(1871—)，法國里昂化學院教授。

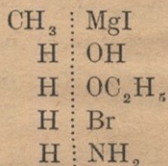
等式如次：



RMgX 式之化合物類，普通即稱之為葛列亞氏反應劑 (Grignard reagents)。製造時及應用時，皆為乙醚內之溶液。此劑於室溫時能與水起猛烈之反應，而生一種物質，名曰碳氫化合物，或簡稱煙，於下章中即將述及其等式如次：



同樣，碘甲基化鎂能與酸類、醇類、氨及多數其他物質之一“活動氫”者起作用而生甲烷。茲列表以明之：

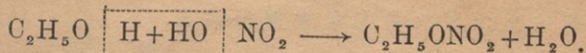


葛列亞氏劑之其他反應，更可用以製造其他多種之有機化合物，皆將於次章述之。

無機酸之酯類

成酯作用 一醇類及一酸類混合一處後，酸中之氫氧

基，與醇中之氫基連合而成水，餘部即另組一新化合物，名曰酯類。此反應名曰成酯作用(esterification)，在室溫時，硝酸或硫酸之作用殊速，倘不加以控制，於用前一酸時，且將發生爆炸。硝酸與乙醇製成硝酸乙基之等式如次：



硝酸烷基 硝酸乙基(ethyl nitrate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$)為一液體，臭味殊佳，較水為重，沸點為 89° ，與水共沸時，即起加水分解而生乙醇及硝酸。此加水分解作用(hydrolysis reaction)，為酯類公有之性質，反應如次：

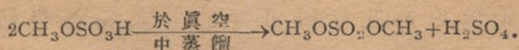
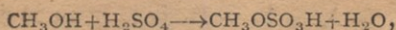


亞硝酸烷基 不固定亞硝酸之酯，名曰亞硝酸酯。製法可取醇、亞硝酸鈉(NaNO_2)及硫酸混和，而共蒸餾。亞硝酸乙基($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ ，沸點 17°)係在酒精溶液內而出售。亞硝酸正丁基為一淡黃色液，沸點為 75° 。亞硝酸正戊基之沸點為 99° 。此二種亞硝酸酯，為實驗室中供給亞硝酸之來源。亞硝酸戊基與乙基酯同為醫藥中所用。

硫酸酯 硫酸有二氫原子，故可生二種酯類，與能生二種鹽類同。硫酸氫乙基(ethyl sulfuric acid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$)為一酯類，亦為一酸類。硫酸二乙基(diethyl sulfate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)及硫酸二甲基(dimethyl sulfate, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$)為硫酸中和式酯之例。

硫酸氫乙基為一油狀液體，須於需要時混和硫酸及醇而製之。因此物同時為一酸及酯，故二類之特點，皆所備具。與鹽基起作用，而以謹慎出之，可生一鹽類。與水共熱時，可起分解而生醇及硫酸。

硫酸二甲基可於減低壓力下加熱於硫酸氫甲基而成。製造時各步驟之等式如次：

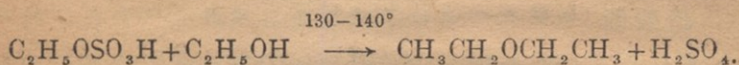
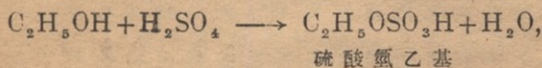


硫酸二甲基爲一重液體，沸點 186° ，有劇毒，而幾無臭味，於若干反應中，須將甲基插入一有機分子中時，可用此物以替代碘化甲基，因較碘化物遠爲價廉，故於工業中需用尤廣。

醚 類

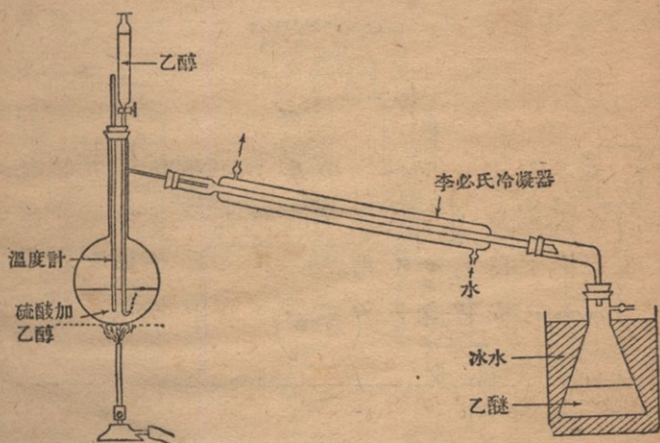
從醇中尙可直接製出一類重要之物質，名爲醚類。此類化合物之性質，可取一最普通之代表物質乙醚（俗稱以脫，ether）而研究之，即可明瞭。此物之爲一重要物質，著稱已約百年之久。苟無此麻醉劑，近代之外科醫術，決不至有今日之發達。

乙醚之製造 乙醚可以乙醇和硫酸共熱後而極易製得。發生之反應如下列：



用此法從醇中製醚，爲最早有機反應之一。即在今日，此法仍爲工業中所用。惟此反應爲製醚所應用，實早在明瞭其反應內容之前。醇與硫酸先混合於一器，而加熱至 $130-140^\circ$ ；繼續以醇流入，結果即有醚及醇與水汽逸出，而被冷凝。實驗室中所用以製醚之儀器，見第六圖。上列二等式，即謂此作用實分二步進行。先爲一醇與硫酸起作用，而生硫酸氫乙基。其次爲後者續與更多之乙醇起作用，而生醚，而硫酸則復行生

出此復原之硫酸，更與乙醇起作用而生硫酸氫乙基(第一等式)。初視之似一定量之硫酸，可變無限之醇為醚，然實驗室中，並不如是。因硫酸逐漸稀釋，而水汽與醇愈與醚同被蒸餾，結果作用之效率，將過於減低也。惟雖在一簡單之設備如第六



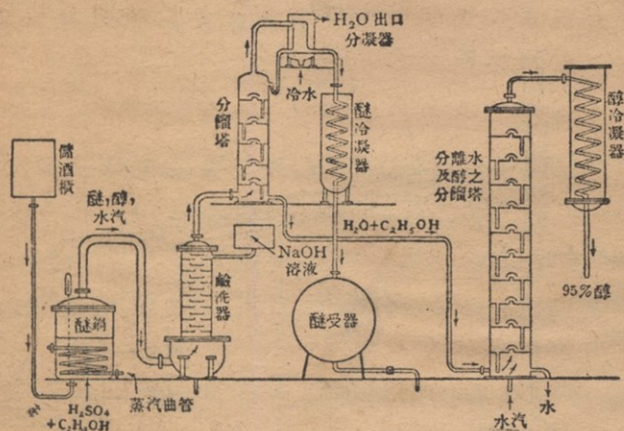
第六圖 實驗製乙醚之儀器

圖者，一定量之硫酸，常能使十六倍重之醇變為醚後，效率方至過度之低降也。

此作用中起反應之混合物之溫度，必須十分注意控制。在 130° 以下，第二反應將進行過緩，致有未變更之醇同被蒸餾。在較高之溫度 ($150-200^{\circ}$)，則硫酸氫乙基將起化分(第56頁)此事殊足以說明上節所述一原則——即狀況為決定一有機反應進行程度之重要因素。如於本例中，溫度之稍予變更，即能大為增減本作用之效率是也。

工業方面製造乙醚之裝置 工業上製醚之裝置，見第七圖。此為現代工業設備之簡圖，可從一次加入之酸，製出無限止之醚。

其手續如次：醚鍋中先納純粹之濃硫酸，次加乙醇而任令靜置若干時，此時即有硫酸氫乙基(第30頁第一等式)生出，復次通水汽入鍋中之曲管，此管係盤旋於鍋內液面之下，液之溫度常保存為 130° 。同時醇即緩緩自儲酒櫃流入鍋內，自鍋中發出之蒸氣，內含醇、水、醚及少



第七圖 工業上製醚機械之簡圖

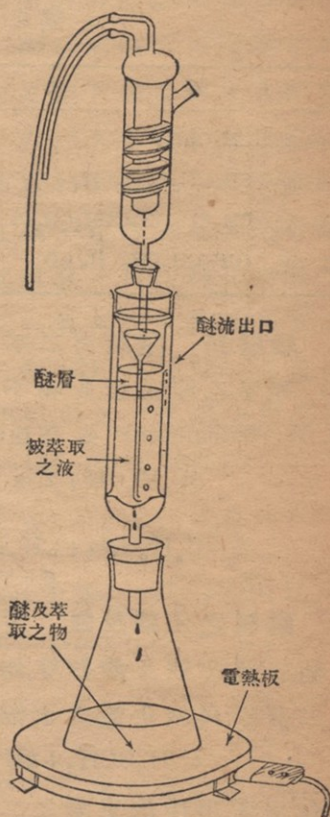
量之酸霧(三氧化硫)。此混合氣首先通入一苛性洗滌塔，於是內含之酸霧，即為氫氧化鈉所取去，更進為一羣複雜之分餾塔(第15頁)，及部分冷凝器，使醚與醇及水互相分開，分出之醇與水，復在另一分餾塔內分離，而製成百分之九十五酒精。醚鍋及各分餾塔中之溫度，均須謹慎調節，如是繼續不斷，可進行至數星期之久，因內部得各分餾塔之助，可以分離醚、醇及水，故此手續之高度效率，能繼續保持而不減，此與實驗室之裝置不同，並不至因有多量水之生成，而至須續加硫酸也。

乙醚之用途 乙醚為一無色之液體，沸點為 35° ，嗅味殊不惡，除大量用作麻醉劑外，亦為一有價值之溶劑。醚幾不

能溶解於水，與酒精不同，故多用作自水溶液中萃取溶質之需。萃取之法，可以醚和入水溶液內而搖動之。如以溴之水溶液和醚而搖動後，上層之醚，即為提出之溴溶入而染紅色。而下層之水，則變為無色。此二層極易為機械方法所分離。醚之沸點殊低，故蒸餾後即可遺留所需之萃取物質於後。鹽類、礦物酸類及鹽基類，均不能用此法為醚所萃取。惟全數有機物質，除鹽類及多氫氧基化合物外，幾悉可多少為醚所萃取。第八圖為一實驗室儀器，能自動的完成自一水溶液中連續萃取之作用，故曰連續萃取 (continuous extraction) 儀器。用醚萃取之手續，常為實驗室及工業中所應用，以分離無機及有機之物質。

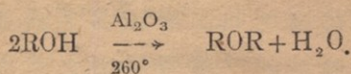
乙醚常用作二物質之溶劑，俾此二物在內發生作用。惟醚內須不含水及醇。此種絕對乙醚 (absolute ether) 之製法，係取通常之乙醚，先與無水氯化鈣混和，次和金屬鈉而蒸餾之。

醚類之同系物類 醚之同系物類 (homologous series)，自甲醚始。此係一氣體，為乙醇之



第八圖 連續用醚自水溶液中萃取之儀器

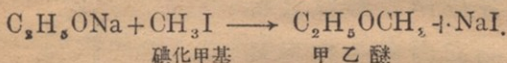
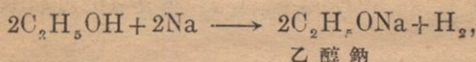
異構體。其餘首四名，排列於下。較後各醚，係取硫酸與相當之醇在高溫度時起作用而成。又法為使一伯醇類之蒸氣，通過一管，熱至 260°，內含氧化鋁(Al₂O₃):



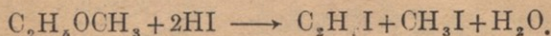
醚之同系物類

名稱	程 式	沸 點	20° 時密度	溶度在 100 克 水中之克數
甲 醚	CH ₃ OCH ₃	- 25°	—	一溶積水溶解 36 容積氣體
乙 醚	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	+ 35°	0.714	7.0
丙 醚	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	+ 91°	0.746(在19°)	6.0
丁 醚	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ O	+143°	0.768	

雜醚類 醚類有二不同之烴基者，名曰雜醚(mixed ethers)。如甲乙醚是也。此物不易用常法製造，而且須用威廉生(A. W. Williamson)* 綜合法：



醚類之化學反應 醚之化學性質，殊富不活動性。與金屬鈉、三氯化磷及鹼類等，均不起反應。與硫酸共熱時，始分裂為二分子。與碘化氫之水溶液，則作用較速：

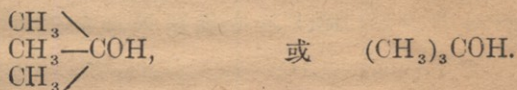


此作用常用作決定醚之二基之試驗。

* 首為威廉生(1824—1904)所用，氏為倫敦大學教授。

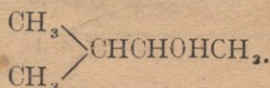
有機化合物命名法初說

有機名辭之用字，可大別爲二類：一爲各化合物、各基或各單位之專名，及各專名之附屬字，如記位次、記數目之數字，及其他形容字等；一爲連接二基或二基以上，以成一完全化合物時所用之媒介字。第一類之名詞，當於論及時各別說明，如前述之醇類、醚類等是也。第二類之名詞，吾人所最常遇者，爲一“化”字，如無機物中之氧氧化鈉，有機鹵族化合物中之碘化乙基是也。有機物中尚有一常用之連結字，是爲“代”字。凡二化合物互減數原子，而以餘數相連結，或一原子或一基，向另一化合物中換出其一部之原子，而自與其大部分連結者，此二化合物間，或此原子或基與另一化合物間，皆以應連一代字爲原則。如醇類之命名，有一法係取甲醇爲基本，而餘醇皆視爲甲醇之取代物。例如乙醇 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ 可名曰甲代甲醇(carbinol)即言 HCH_2OH 甲醇中之一H，爲一甲基 CH_3 所取代也。同理三甲代甲醇(trimethyl-carbinol)爲：



二甲乙代甲醇(methyl-ethyl-carbinol)爲： $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ 。

二甲異丙代甲醇(methyl-isopropyl-carbinol)爲：



此中甲乙等不稱甲基乙基者，因各基原亦爲甲烷 CH_4 乙烷 C_2H_6 (見下章)二化合物，減去一氫原子後之基，可視爲與甲醇互相取代也。同理前頁述及之碘化甲基、氯化乙基等，吾人

又可稱為碘代甲烷、氯代乙烷。

又上列末一醇類內，二甲之“二”為數目字，言有二個甲基之意。此數目字祇指緊隨之基而言，甲後之異丙基，則仍為一數，並不同時二倍，如遇二種基均須有二數時，應稱二甲二丙基云云，學者須加以注意焉。

以上所述之命名法，僅為有機命名規則之一部分，後章中當更予詳述，茲僅於述及醇類之一種命名法時，稍加說明而已。

茲將本書至此為止，已經論及之各化合物，列表於次：

名 稱	公 式	舉 例
醇	ROH	CH ₃ OH 甲醇
醚	ROR	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ 乙醚
雜醚	ROR'	C ₂ H ₅ OCH ₃ 甲乙醚
碘化烷基	RI	CH ₃ I 碘化甲基
溴化烷基	RBr	C ₂ H ₅ Br 溴化乙基
氯化烷基	RCl	C ₂ H ₅ Cl 氯化乙基
鹵化烷基	RX	見上
酯		
硝酸烷基	RONO ₂	C ₂ H ₅ ONO ₂ 硝酸乙基
硫酸氫烷基	ROSO ₃ H	C ₂ H ₅ OSO ₃ H 硫酸氫乙基
硫酸烷基	ROSO ₂ OR	C ₂ H ₅ OSO ₂ OC ₂ H ₅ 硫酸乙基

問 題

- 試書下列各物之構造式：(a)正丁醚；(b)甲異丙醚；(c)三乙代甲醚；(d)二甲異丙代甲醇；(e)二乙丙代甲醚。

2. 下列各式之名稱爲何：

- (a) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$; (b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}(\text{CH}_3)_2$;
 (d) $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; (e) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$; (f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$;
 (g) $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$; (h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$.

3. 試書下列各作用之平衡等式：(a)商業上製乙醚之法；(b)製造碘化乙基之二種方法；(c)製造甲乙醚之法；(d)分別 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 及 CH_3OC
 H_3 之法。

4. 試作下列各物之構造式：(a)碘化異丙基；(b)溴化正丁基；(c)氯化叔丁基；(d)氯化正丙基；(e)硫酸氫正丁基。

5. 從碘化正戊基製正戊醇之法若何？從硝酸正丁基製正丁醇？試書其等式。

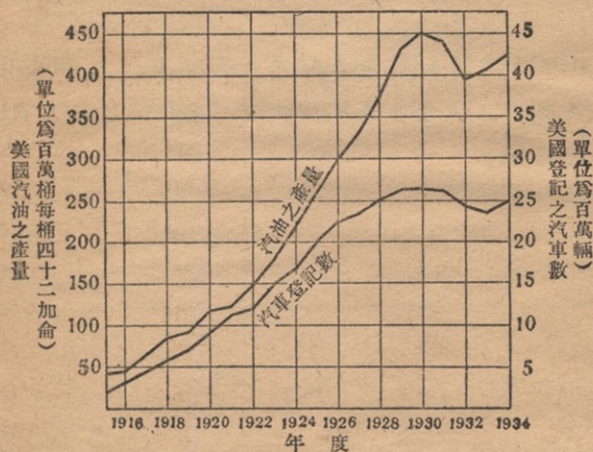
6. 葛列亞氏反應爲何？舉例以說明之。

7. 試書下列各反應之平衡等式：(a)丙乙代甲醇與三溴化磷；(b)溴乙基化鎂與乙醇；(c)溴化異丁基與溼氧化銀；(d)碘化正戊基與甲醇鎂。

8. 試申論實驗室製造乙醚之法，應注意者何點？試舉一理由，何以此法不能用以製造高級醚類，如正丁醚？(提示：可比較正丁醇與正丁醚之沸點。)

第三章 飽和碳氫化合物 石油

石油之重要,可以毋庸詳述,盡人皆知此為汽油之來源,無後者,則汽車將為不可能事,地球之各處,皆佈滿巨數之油井,以尋求此寶貴之液體,惟此油雖已成常識之一,而僅少數之人,始知製造汽油之中,尚有關於化學上之問題,而此一問題,尙僅一部分已獲解決而已,近年來用化學之方法,使粗油(大部為火油)中沸點較高之部分,亦可變為汽油,故汽油之產量,得大增加,因有此種製造之法,故汽油量之產額,得與汽車工業之發展,並駕而齊驅(第九圖),倘此後汽油之生產效率,得更事增高,則粗油之告竭,即可延期實現矣,欲明瞭製造此種燃料之各種問題,吾人首當研究碳氫化合物類之各物,此諸物者,蓋占粗油百分之九十以上云。



第九圖 美國逐年汽油產量及登記汽車數之增加

石油為多數碳氫化合物之混合物 石油及汽油,皆為複雜之混合物,不能以化學名詞下一確切之定義.從石油中所能分離而出之純粹物質,殊為少數.此諸物質,皆為碳氫二元素之化合物,簡稱烴類化合物.分類之法,可按照其內含之碳與氫之原子數而定.如內有一類,氫原子適為碳原子數之二倍加二,如 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 等皆是;其公共程式為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. 此類名曰石蠟系 (paraffin series) 或沼氣系 (marsh gas series). 其規則名稱則曰烷烴類.烷字之用意,當於後章述之.惟當聲明者,前數章述及之烷基化合物云云者,即指此類碳氫化合物,除去一氫原子後所成之一價之基,其公式即為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

正石蠟系碳氫化合物或正烷烴

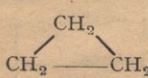
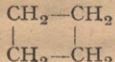
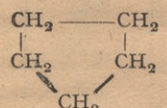
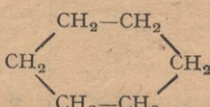
分子式	名稱	沸點	冰點	20°時之密度
CH_4	甲烷	-161°	-184°	—
C_2H_6	乙烷	- 88°	—	—
C_3H_8	丙烷	- 45°	—	—
C_4H_{10}	丁烷	+ 0.6°	—	0.601在0°
C_5H_{12}	戊烷	36°	-148°	0.631
C_6H_{14}	己烷	69°	- 94°	0.658
C_7H_{16}	庚烷	98°	—	0.683
C_8H_{18}	辛烷	126°	- 98°	0.702
C_9H_{20}	壬烷	150°	- 51°	0.719
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	癸烷	174°	- 32°	0.747
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	十一烷	194.5°	- 26.5°	0.758
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	十二烷	214-216°	- 12°	0.768

本薛文尼亞 (Pennsylvania)* 石油,似大部皆含此系之物質,所謂石蠟者,即指此油經蒸餾後所餘之蠟狀固體.天然氣 (natural gas) 中所含者,爲此類中較易氣化之物質.

石油中既爲各式複雜烴類之混合物,故初級如本書者,殊不能加以詳細之討論.抑從石油或汽油中分離純粹之物質,正多實驗上之困難,故有若干化學上基本之問題,仍多在未定之天也.惟欲明瞭石油產品之大概,自當首先習知各式碳氫化合物之化學.所幸者現於實驗室中,已有多法,可以製造純粹之各式碳氫化合物代表.故各單物之研究,得以易於達到云.

若干較新之油井中,內含之成分,氫原子數較少於上述之石蠟系中各物,是爲苯類或環烴類之碳氫化合物.其公共程式爲 C_nH_{2n} .

數種環烷系碳氫化合物

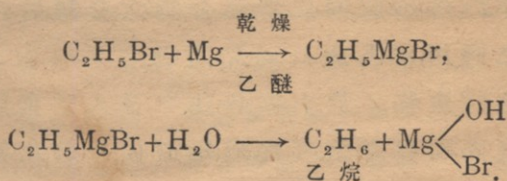
分子式	名 稱	構 造	沸 點	密度在 20°
C_3H_6	環丙烷 (並未有天然出產)		-34°	
C_4H_8	環丁烷 (並未有天然出產)		+13°	0.703(在0°)
C_5H_{10}	環戊烷		50°	0.754
C_6H_{12}	環己烷		81°	0.779

*美國州名.

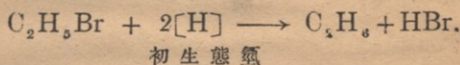
更有一式亦具 C_nH_{2n} 之程式，名為乙烯系，其規則名為烯烴類；亦常存在於粗石油中，而於粗油經化學之變化時，尤常發現，詳見第四章。

石蠟、沼氣或烷烴系

製法 純粹石蠟系物質之最便製法，為用葛列亞氏反應劑與水之作用，此反應已於上章中述及，茲另舉一例於次：



此法中製造乙烷，乃以一氫原子取代一溴原子而得，亦可視為一種間接之還原經二步手續而成就者。鹵化烷烴基，亦可用直接還原法變成相當之烴類，還原劑為“初生態之氫”(nascent hydrogen)，從鋅與酸類，或鈉與醇類，或水與鈉汞合金之作用而生出者：

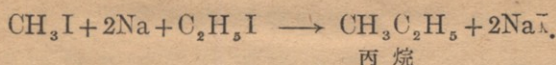
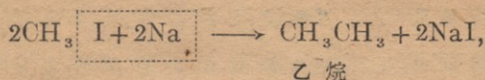


較高之碘化烷烴基，可與碘化氫共熱後，即受還原為碳氫化合物：



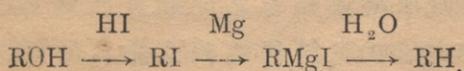
此系中較高各物，可用胡次(Adolph Wurtz)*反應連結二烷烴基而成。其法使金屬鈉，與一鹵化烷烴基，或二者之混合物起反應：

*胡次(1817—1884)，巴黎醫科學校教授。



如用二不同之烷烴基化物，則所生者，除所希望之一碘鹵化物外，尚有二種產物同時生成。如於上列第二反應中，除丙烷 C_3H_8 外，尚有乙烷 CH_3CH_3 及丁烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ 生出。苟此三物之沸點距離不遠，則三者混合物之分離，將至為煩難。故胡次反應之應用，常為此一弱點所限。

烴類之衍生物 於上述各法中，吾人已見烴類可從鹵化烷烴基製成，而後者復可從醇類製成。今若比較甲醇與甲烷之程式，當見後者實為前者中之氫氧基，為一氫原子所取代而生成。雖此關係不能直接發生，然可經過一鹵化烷烴基及葛列亞氏反應，而間接成就。茲列式如次：^{*}



醇類之已經述及者，與其相當之烷烴類之關係，可從下表中見之。

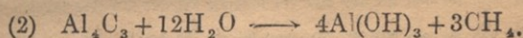
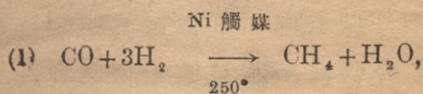
醇類與鹵化烷烴基類，常可視為烷烴類之衍生物(derivative)。所謂烷烴類之衍生物者，即指一種化合物，可視為一烷烴物，其中一氫原子，已為另一基或原子所取代。此為純粹一種形式上之關係，所以便於分類者，非謂此衍生物，果可用

* 於書寫連貫之數化學反應，以說明從一化合物製造另一化合物時，其他重要之反應劑，常書於箭形之下。此種反應式，並非等式，故無須前後平衡。

醇	碘化烷基	烴	烴之名稱
$C_nH_{2n+1}OH$ ROH	$C_nH_{2n+1}I$ RI	C_nH_{2n+2} RH	
CH_3OH	CH_3I	CH_4	甲 烷
CH_3CH_2OH	CH_3CH_2I	CH_3CH_3	乙 烷
$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2I$	} $CH_3CH_2CH_3$	丙 烷
$CH_3CHOHCH_3$	CH_3CHICH_3		

此取代作用而生成也。實際上此一取代作用，常為不可能者。

製造甲烷之特法 烷烴類之第一物甲烷，殊有略加敘述之必要。此物既僅合一碳，故可視為最簡單之有機化合物（碳與氧之各化合物，平常皆視為不屬於有機化學者）。倘氫之原子價不能更大於一，即甲烷之構造已毫無問題可言。由其成分言之，碳之原子價當為四無疑。甲烷有二種特別製法，為其他高級烷烴所不能應用者。茲列式以說明之：



烷烴類之異構現象 與丙醇及異丙醇相當者，僅一種丙烷，故此類化合物之異構現象，直至丁烷（butanes, C_4H_{10} ）始有發現。丁烷有二，一為正丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ，一為異丁烷 $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CHCH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ ；沸點為 $+0.6^\circ$ 及 -10° 。由構造學說推之，戊烷（pentanes, C_5H_{12} ）可有三種，而事實上亦有三種，且僅有三種：

異性戊烷(C₅H₁₂)

名 稱	程 式	沸 點
正 戊 烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	36°
二 甲 乙 代 甲 烷	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	28°
四 甲 代 甲 烷	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \quad \diagdown \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_3 \quad \diagup \quad \text{CH}_3 \end{array}$	10°

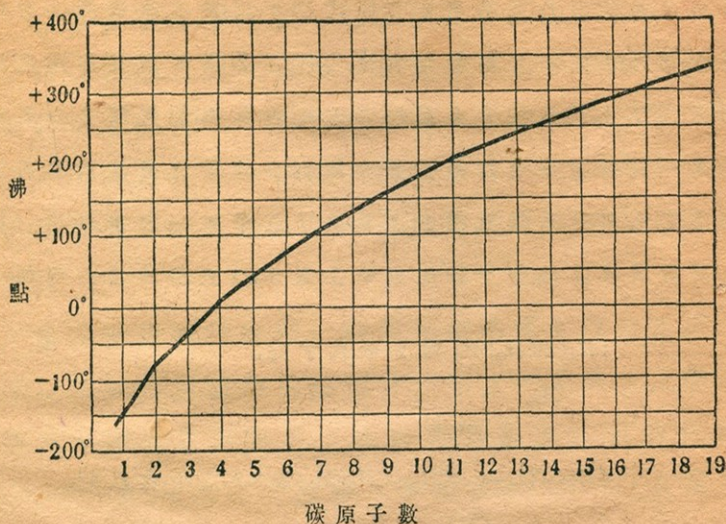
學者當知除上列各式外,並無其他排列之可能。

近已有一甚為複雜之公式,可以計算烷烴類之可能異構體數。由此推計,結果殊可驚人,因異構體數隨碳原子數而增加極速。例如庚烷僅有九異構體(九物皆已製成),而具有C₂₀H₄₂程式之異構體,竟有 366,319 個之多。惟自庚烷以上,總數可能之異構體中,亦僅有極少數,業經製成耳。

物理性質 烷烴類之較低各化合物,皆為氣體。C₄H₁₀以上,始為液體。C₁₆H₃₄以上,則在室溫時為固體。各物皆不溶於水。成直鍊形各化合物之沸點,見第十圖之曲線。分子量愈大者,沸點亦愈高,此與醇類相同。其增高度在較低各物中,較為顯著。在較高各物,則曲線漸成平行線,即增高度較減之故。最高之直鍊形烷烴,迄已製成者,為七十烷(C₇₀H₁₄₂),沸點為 105°,為一固體。

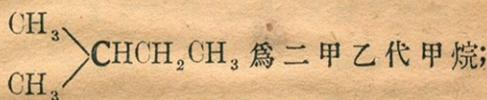
烷烴類之命名法 較簡單各化合物之名稱,已詳醇類。如相當於乙醇者,為乙烷是也。含十碳者為癸烷(C₁₀H₂₂),十一碳以上則為十一烷(C₁₁H₂₄)、十二烷(C₁₂H₂₆)等等。

較複雜各烷烴之名稱,亦可照醇類之方法。醇類之一種



第十圖 正烷烴自 CH₄ 至 C₁₉H₄₀ 之沸點

命名法，為以甲醇為單位，而其餘醇類，皆視為甲醇之衍生物。茲烷烴亦可以甲烷為母體，並有一簡便之規則，即取全分子中被化代最多之碳原子，可視為此分子之中心，而連接於此原子之各基，即可以次命名。今舉例如下：

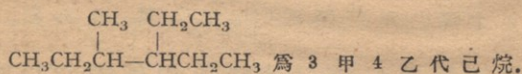
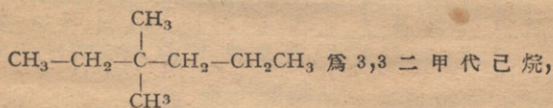
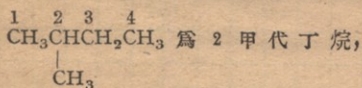


上式中中心之碳原子，特印粗重體 C，以資分別。惟平常書寫時，殊不作此，學者練習時，可多寫各種之程式，而予以命名，以諳習此命名之原則。

日內瓦命名法

複雜化合物之命名，常有若干之困難。上述簡單之各命名法，可以備初級如本書者之需。惟倘遇複雜之化合物，即若不敷用，1892年化學家舉行會議於日內瓦(Geneva)，採用一規則

的命名法，是爲日內瓦命名法。吾國文字不同，雖不能盡師其意，然亦經各方審慮，決定一規則之命名法。其原則悉以日內瓦法爲根據，所不同者，文字上萬難相合之數點耳。茲略述如次：烷烴類之命名，係取最長之一直鍊之烷名爲基礎；其次即視各連接之支鍊或基，而補充於基礎之名稱。此基礎直鍊中之碳原子，皆予以一數字，而某一碳原子上所被取代之基，即予以此原子之數字，以表明其位次。例如：



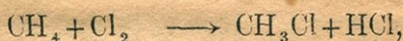
此中指位次之數字，概須書成阿刺伯字，以別於二甲、三甲等。後者用國文係指二個或三個（即二倍三倍）之甲基，而前者則指位置，口讀須讀爲 2 位 3 位云云，以免纏誤。

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 系之醇類，係視爲 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 烷烴類之衍生物，名稱亦以後者爲根據。稱某醇者，須以最長直鍊之名爲基礎，而以取代各基之名爲補充。如 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ 爲丁醇 [2]。此 2 字係指氫氧基之位置。 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 爲 3 甲代戊醇 [2] 是也。又鹵化烷烴基類，可視爲烷

烴類之氯、溴、碘之取代物，命名之法，即以一位次數字，標明於此鹵族元素之前即可。如溴化異丙基 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ 爲 2 溴代丙烷（讀如二位溴代丙烷）。此一命名法，可以包含全數各種已知之化合物（例如烯烴類、醚類、酮類、酸類、環族化合物等），而皆不外取一碳氫化合物爲母體，而另予以一類名，以明其特殊反應之基耳。

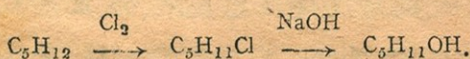
烷烴類之化學性質 烷烴類之特點，爲其化學的不活動性。與金屬鈉、三氯化磷、溴水、濃硫酸或濃硝酸，概不發生反應。如於空氣或氧氣中以火燃之，則起焚燒。如其蒸氣及氧氣之混合比例，適在某一範圍之內，此混合氣可以發生爆炸。較低各烷烴燃燒時，火燄幾爲無色。烷烴類最重要之工業用途爲燃料。

鹵族元素取代作用 烷烴類能與氯或溴在光線下起反應，此鹵族元素，能取代烷烴分子中之一或更多之氫原子。此種反應總名爲鹵族元素或鹵素或氯族元素取代作用 (halogenation)，其內即含氯取代作用 (chlorination)，及溴取代作用 (bromination)。此種作用皆總屬於取代作用 (substitution reaction)。茲舉氯與甲烷之反應爲例。此一反應，殊難控制，所得之產物，常爲一混合物，內含 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 ：



如是繼續進行，而生出 CHCl_3 及 CCl_4 。

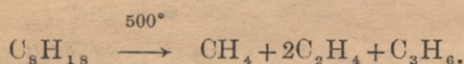
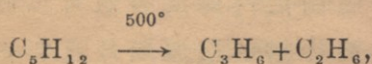
烷烴類之鹵素取代作用，從未在實驗室中用爲製造之方法，因其產物不一，而至難控制之故。在工業中亦然。惟近有一例外，即從天然煤氣中戊烷之各異性體，製造各種戊醇之混合物。各種戊烷可用冷凝及分餾各方法，與他種烷烴相分離。而氯之取代作用，復可加以控制。至僅有一氫原子爲氯所取代，所生之氯代戊烷，即在特殊狀況下，與氫氧化鈉起加水分解作用而成爲醇類。變化之步驟，約如下述：



此混合之戊醇，名曰“本太沙爾”(pentasol)，係用以製造酯類，爲透光漆

(lacquer paints) 之 溶 劑 之 需 (見 第 十 二 章)。

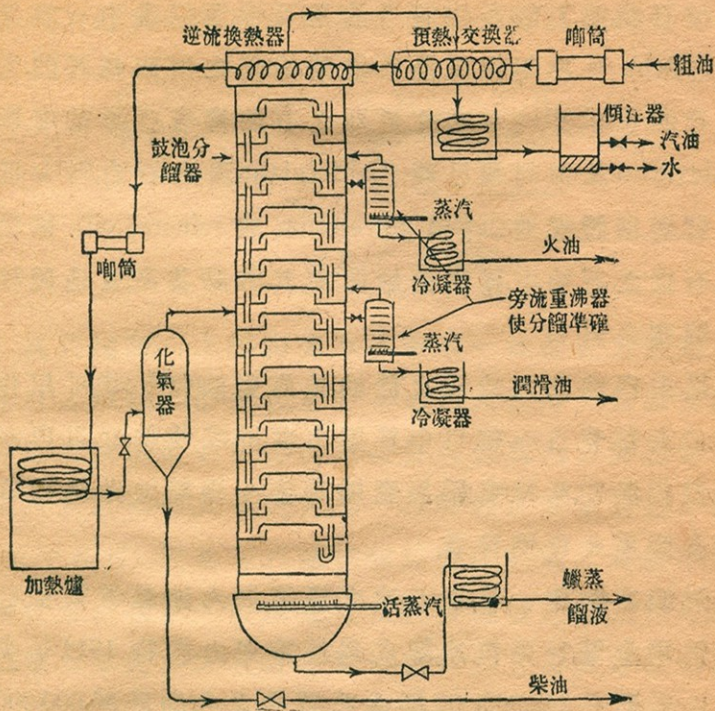
熱化分作用 烷烴類各物加熱至高溫度時(300—600°), 皆能起化分而成較小之分子,茲舉下列數等式爲例:



惟每次所起之反應,至不一律,常有多種之反應同時發生;而產物亦有種種之不同,有時亦有氫生成。凡烷烴類之構造、溫度、壓力及觸媒之存在等,皆足以影響熱化分之速度,及產物之性質。

石油之提煉 從地中採出之石油,爲稠性而具濃色之液體。提煉之主要作用爲蒸餾,使較易化氣之成分與較難化氣之成分,得以分離(第11圖)。其次即經化學的處理,使除去蒸餾液中具有惡臭之物質,及靜置後能變爲柏油之各成分。蒸餾液中之汽油及火油二種,乃二類不活動碳氫化合物之混合物,即烷烴類及環烷烴類是也。如油內含有硫化合物,則尙須一度經特殊之提煉,方可除去。此種硫化合物,大抵有惡臭,又燃燒時能生二氧化硫。

石油產物 於蒸餾石油時在不同溫度時蒸發之部分,須分別收集。最低沸點之部(在70°下),常用作實驗室中之溶劑,名曰輕石油(ligroin,或petroleum ether)。其從本薛文尼亞油中取得者,內含大抵爲戊烷及己烷。在85°及200°間沸騰之部分,即常用之汽油(gasoline)。再其次爲火油(kerosene),沸點爲200—300°,不易直接着火,惟置於一適宜之油燈中,使溼潤



第十一圖 新式提煉粗石油之略圖

注意粗油自右上方進內，而產物則自右下方取出。

一紗製之燈芯，則燃燒時有一合宜有光之火燄。火油與汽油皆須再度與硫酸互攪後，以提純之。其煙類一層，浮於上面，置於一合宜之油櫃中，極易與下層之酸液分離。欲取去剩留之酸液，須再與氫氧化鈉溶液互攪後而再分離之。

多種石油經蒸餾後，能生高沸點之油類，可用作潤滑油 (lubricating oil) 之需。又生一種蠟狀之固體，名曰石蠟 (paraffin)，為製造蠟燭之需。此種石油，名曰有石蠟基 (paraffin base) 者。從此種油中，尚可提煉多種較軟之脂狀體，例如凡士林 (vaseline，又名礦脂)。此實即石蠟中混有未經提去之液體烷烴物而

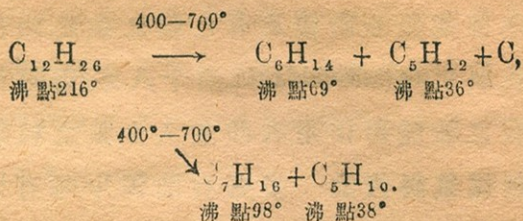
已。他種石油，並不能產生潤滑油及石蠟，而能產生一濃黑之瀝青 (pitch)，可以用作屋頂及道路建築之用。此種石油，名曰瀝青石油 (asphaltic)。本薛文尼亞之石油，皆有石蠟基者。墨西哥 (Mexican) 及加利福尼亞 (Californian) 產之石油，則大抵為瀝青質者。液體蠟油 (liquid petrolatum 或 mineral oil)，係從不能產石蠟之石油中，謹慎提煉而來。其沸點甚高，質地純粹，可用作瀉劑之需。

提去汽油及火油後之餘油，是為柴油 (fuel oil)，可用作燃料。用法大部皆自一細口中經壓力噴出，成細霧狀，以與空氣或水汽相混和。此種噴霧，於燃燒時，能生極熱之火燄。火車輪舟頗多應用此種燃料者。

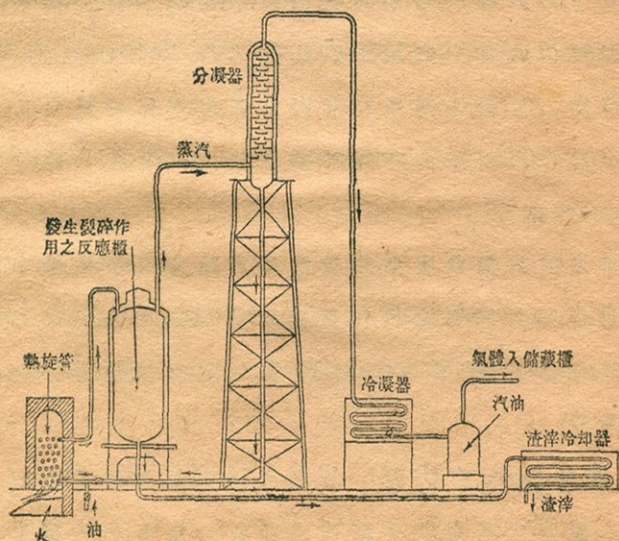
汽油之製造 早期石油之提煉，以火油為最需要。後汽車之供求愈繁，於是汽油即成為最重要之產物。1914年美國石油之產額為 248,000,000 桶，由此製成之火油計 30,000,000 桶，汽油 5,000,000 桶。於 1932 年時，石油之產額增至 781,000,000 桶，內汽油之產量為 393,000,000 桶，而火油則僅 22,000,000 桶。從以上數字，不獨可以見汽油之需要逐漸超過火油之趨勢，並可以見從一定量之石油中製造汽油之方法，已大見改良。吾人當知假令無“裂碎”方法 (cracking process) 得從重質之石油中製造輕質之汽油，則即在承平時代，汽油之供給，已嫌不敷矣。

裂碎方法 用裂碎方法以製造汽油之程序，種類不一。其原理皆為石油中較難氣化之重質分子，經熱化分 (第 48 頁) 而變成低沸點之較簡分子。惟石油本身，為一極複雜之混合物，故不能寫一等式以代表此一反應之概況。下列一理想上

之等式,不過為可能發生諸變化中之一代表程式而已:



抗氧化劑 上述裂碎方法中,有一極嚴重之難題,由裂碎而來之汽油,經靜置後,能生不適宜之色澤及脂膠狀體。凡此皆足以減低發動機燃料之品質。又此種汽油,於燃燒時亦能生大量之脂膠,此種變化,為一種特殊之空氣氧化作用所致(第十八章),因此種汽油倘儲於充滿氮氣之油櫃中,即無此變化也。欲祛除此諸困難,可使經濃硫酸之猛烈作用,即能免去。惟此舉費用太巨,且不免損害汽油之品質。最近始經發



第十二圖 特勃(Dubbs)氏裂碎石油裝置之簡圖

現，倘於裂碎所生之汽油中，加入微量之氨基代酚及他物後（第十七章），即能阻止脂膠及有色體之生成。此種加入之物質，即名為抗氧化劑（antioxidants，第十八章）。最近汽油之處理，皆先與和緩之硫酸相作用，次即加入少量之抗氧化劑。

從天然煤氣製汽油 多處石油田中，每有天然煤氣發現。此中亦可獲得多量之汽油。天然煤氣大部為烷烴類中氣體各物之混合物，惟內亦含有在常溫時為液體諸物之蒸氣（ C_6H_{14} — C_8H_{18} ）。經壓縮，或被木炭或經重油類之吸收後，即可提出較不易化氣之成分，由此製成之汽油，名曰“管口”汽油（casinghead gasoline）。沸點較低，常與從石油中提出沸點較高之汽油相混和而應用，是為“高試”汽油（high test gasoline）。

抗擊汽油 內燃機之壓力較高者，效率較高於低壓力之內燃機。而高壓力之機，於燃用某數種之汽油時，常發生重大之震擊現象。嗣經多量之試驗後，始知此種汽油中，倘加少量之易於化氣之鉛化合物，即可阻止震擊之發生。四乙基化鉛 [lead tetraethyl, $Pb(C_2H_5)_4$] 為一高沸點之液體，即為今日所應用者。製法係取氯代乙烷，與一鉛鈉之合金起作用而成。含有四乙基化鉛之汽油，出售時，常稱為“以失爾汽油”（ethyl gas）。

引擎之發生震擊現象，並隨汽油之性質而不同。含有支鍊之烷烴類及烯烴類（第54頁）之汽油似較正烷烴類為佳。而某地所產之汽油，能具較佳之抗擊（anti-knock）性，常甚確定。惟關於擊之解釋，則迄無完美之學說。

自煤中製汽車燃料 最近從煤中製造液體烴類之發展，殊引起世人重大之興趣。其手續為混和粉狀煤屑，及一鐵質觸媒於油類或瀝青或柏油中，熱至 400° ，而後在100—200氣壓下，通入氫氣。煤中

所含不僅爲元素之碳，並有不少複雜而具高分子量之有機化合物。因觸媒之影響，此諸化合物，皆與氫起化合，同時並有碎裂作用發生，於是即有各種碳氫化合物生成。經分餾後，即可集得適宜之部分，俾分作汽油並潤滑油等之用。據云每噸軟煤，可提鍊 90—140 美加侖之低沸點液體，足與汽油相埒。

問 題

1. 略述石油提純之手續，並討論裂碎作用。
2. 試作下列各物之構造式：二乙正丙代甲烷，四甲代甲烷，正辛烷，二甲二乙代甲烷，異丁烷，2,3-二甲代戊烷。
3. 試述下各物之名稱：(a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ；(b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ；(c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ；(d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ 。
4. 試書後各各等式：(a) 實驗室中從溴化正丙基製造戊烷；(b) 從碘化甲基製造乙烷。
5. 試作 C_6H_{14} 式之全數異構體之構造式，並就能力所及，各舉其名稱。
6. 試作等式，以述從下列二物中，製造正丁醇：(a) 丁烷，(b) 正辛烷。
7. 下列數物中何者能與正戊烷起反應：(a) 濃硫酸，(b) 強氫氧化鉀，(c) 氧化劑，(d) 氯，(e) 碘？
8. 氯代丁烷，可有幾種？試用構造式以說明之。
9. 實驗室中需用烷烴類，以製造他種化合物否？解釋之。

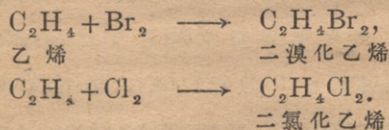
第四章 未飽和碳氫化合物 橡皮

於裂碎石油時，多數不屬於烷烴類之碳氫化合物，亦同時生成。此種化合物，能與溴、氯等起化合，故稱曰未飽和烴類 (unsaturated hydrocarbons)。烷烴類則不然，故稱為飽和烴類 (saturated hydrocarbons)。未飽和烴類較飽和烴類之含有同數碳元素者，所含之氫原子為少，故飽和烴類之簡名為烷烴類，取其完備無缺之意。未飽和烴類則稱為烯烴類、炔烴類，取其較希或較缺之意，茲先述烯類：

烯烴類

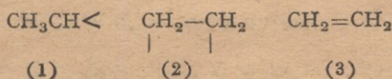
最簡單之未飽和烴類，為烯類，其公式為 C_nH_{2n} 。最初之一物為乙烯 (ethylene, C_2H_4 ，氣體，沸點 -104°)，其次為丙烯 (propylene, C_3H_6 ，沸點 -47°)。此二物適較烷烴類中相當二物 (乙烷 C_2H_6 ，丙烷 C_3H_8) 各少二氫原子。

乙烯之構造 烯烴類與溴或氯能起化合，當即加入二原子而生二氯或二溴化合物。如與乙烯之等式即如次：



此為一加入反應 (addition reaction)，經化學的研究後，知二產物之構造式必為 CH_2BrCH_2Br 及 CH_2ClCH_2Cl 。

吾人倘欲書乙烯之構造式，常有三種書法之難於解決：



第一式及第二式可書成 CH_3CH 及 CH_2CH_2 。此中所書游離之價，不過言碳可有四價，猶 PCl_3 可書作 $>\text{PCl}_3$ ，言磷可於 PCl_5 中化合五氯原子也。

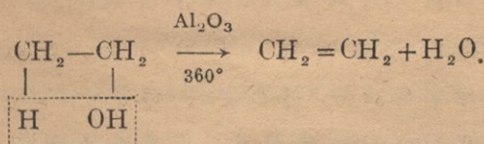
因二溴化乙烯之構造為 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ ，故第一式即屬不合，因此式與溴化合時，將生 CH_3CHBr_2 也。如第二式為不誤，則吾人當可希望在其他化合物中，亦有此種三價碳之可能，例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ （或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ）。又第二式中加入溴原子時，可先加入一原子成 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2-$ （或 CH_2BrCH_2 ），然後再加入一原子，惟此種逐步進行之加入作用，從未經人發現。又除第十九章所述若干特殊情形外，其他並無三價碳之化合物。至游離甲基（ CH_3 ）或游離乙基（ C_2H_5 ），除僅在氣體狀態中可有極短時期之存在外，從未經人隔別製成。總之每在一化合物中，或疑為須寫成三價之碳原子時，此一碳原子，必與另一同樣之三價碳原子互相密接，故從各方面觀察，此二失蹤之價標，敢信其必互相連接，因此吾人遂決定書成一雙價之標。

依照上述各理由，乙烯之構造為 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。此雙線標，即言有二碳原子互相連結，每一原子中均可加入一單價之原子或基。有雙線之處，常視作未飽和處。有雙線之化合物，能起多種之反應，而變成單線之化合物。

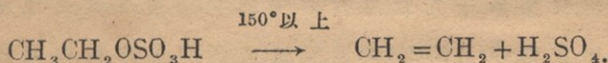
烯烴類之製法 製造烯烴類之法，起點可為普通之醇類，或從醇類製出之物質。此等反應，皆稱為除去反應（elimination reaction），內有二原子或基，自一分子中分裂而出，而於彼處留一雙價之標。下列之第一法，為歐戰時大規模製造乙烯之法，係用於製造——軍用毒氣——芥子氣（mustard gas）之需。

醇類之除水作用（dehydration） 製造乙烯，可取酒精蒸氣通過一內含氧化鋁之熱管，或導經一塔，內含曾浸漬於濃

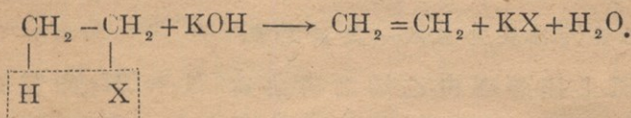
磷酸後之焦煤。此諸觸媒，皆能使酒精分子減去一水分子。



另有一醇類間接除水之法，即先與硫酸起作用，而生一酯類（第30頁）。次加熱後，酯類即化分而生一烯烴及硫酸。此法較為陳舊，已大部為新觸媒法所替代，茲舉例如下：

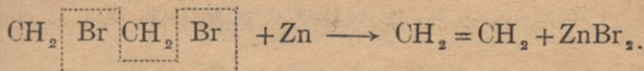


從鹵化烷基類之製法 氫氧化鈉或鉀之酒精溶液，能與鹵代乙烷起反應如次：



此一反應即減去一鹵化氫，為各種鹵化烷基類中一氫原子與此鹵原子相鄰接時所同具。惟應注意者，一鹵化氫自一烷基化合物中減去，或一水分子自一醇類中減去，皆僅能從二鄰接之二碳原子處發生，故此諸分出之原子或基，均須連接於鄰近之二碳原子方可。此種反應之難易，隨醇類及鹵化物之構造而定。叔醇及叔鹵化物，最易製成未飽和之烴類。仲類則介於伯叔二類之間。

從二鹵化合物之製法 化合物中有二鹵原子分配於二鄰接之碳原子時，與鋅起作用後，殊易變為烯烴類：



異構烯烴類之物理性質 烯烴類中之異構體，較烷烴類為尤多。如丁烷有二種，丁烯則有三種 (C_4H_8)；戊烷有三種，而戊烯則有五種 (C_5H_{10})。

較簡單烯烴類之沸點

分子式	名稱	構造式	沸點
C_2H_4	乙烯	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	-104°
C_3H_6	丙烯	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	-47°
C_4H_8	異構丁烯		
	對稱二甲代乙烯	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	$+1^\circ$
	不對稱二甲代乙烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	-1°
	乙代乙烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	-18°

取上表而與第39頁之表比較之，當見烯類之沸點，與相當烷類之沸點相近。所差之二氫原子，與此物理性質，似無多大關係。烯類均不溶於水，與其他烴類同。

名稱 烯類之名稱，亦與烷類同，依其所含碳原子數而予以天干之名，惟後隨一烯字。各異構體可均視作乙烯之烷

基取代物。 $\text{RCH} = \text{CHR}'$ 式之化合物，名為對稱物； $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$

則名為不對稱，或偏物。

照日內瓦之規則，烯類亦按照其最長而含有雙價標之直鍊，而稱為某烯。鍊內之各碳原子，均予以一指位次之字，與前述同。而指雙價標位置之數字，則位於烯字之後。雙價標連結之二碳原子，位次不同，法以最小數字為指雙價標位置之數字。例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ，名

曰丁烯 [1]; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, 名曰 2 甲代丙烯 [1], 讀曰二位甲代丙烯一位。

乙 烯 乙 烯 爲 烯 烴 類 之 首 名, 爲 一 無 色 而 有 特 殊 甘 香 嗅 味 之 氣 體。燃 燒 時 有 一 光 亮 而 有 煙 之 火 燄。與 空 氣 或 氧 混 和 後, 爲 一 危 險 之 爆 炸 氣, 於 煤 氣 中 亦 間 有 少 數 之 存 在。

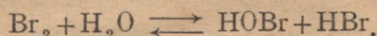
乙 烯 近 有 二 種 用 途, 一 爲 麻 醉 劑, 於 數 方 面 較 乙 醚 爲 佳; 又 橘 類 種 植 家, 發 見 倘 以 乙 烯 氣 籠 罩 青 色 之 葉, 能 使 變 成 最 佳 之 黃 或 橘 色。用 於 此 二 種 用 途 時, 乙 烯 均 壓 縮 於 鋼 筒 而 出 售。歐 戰 以 後, 利 用 乙 烯 爲 出 發 點, 以 製 造 各 種 有 價 值 物 質 之 工 業, 尤 見 發 達 於 美 國。此 中 乙 烯 之 來 源, 均 出 自 天 然 煤 氣。煤 氣 中 本 含 各 種 氣 體 烷 烴 之 混 合 物, 經 在 高 溫 度 下 碎 裂 後, 主 要 之 產 物 卽 爲 乙 烯。

化 學 性 質 烯 烴 類 與 烷 烴 相 反, 極 爲 活 動, 與 多 數 物 質 能 起 化 合, 而 生 烷 烴 類 之 衍 生 物。茲 述 四 反 應 如 次:

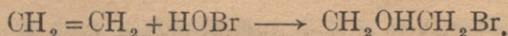
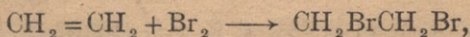
鹵 素 及 次 鹵 素 酸 之 加 入 作 用 氯 及 溴 (惟 非 碘) 能 與 烯 烴 類 各 物 化 合:



此 反 應 能 於 不 起 變 化 之 溶 劑 中 進 行, 如 四 氯 化 碳, 或 二 硫 化 碳, 或 水。於 水 中 另 一 反 應, 亦 同 時 進 行。氯 與 溴 之 水 溶 液, 常 含 若 干 次 溴 酸 及 次 氯 酸:



此 種 次 酸 類, 亦 能 加 入 於 雙 價 標 處, 如 以 乙 烯 通 入 溴 水 中, 有 二 反 應 發 生 如 次:



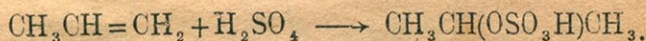
如 將 溴 及 酸 之 濃 度 加 以 控 制, 可 使 後 一 反 應 較 爲 顯 著。氯 氫

氧化乙烯($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$)之製造,現在商業上已有實行。

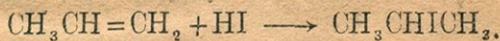
酸類之加入 乙烯能為濃硫酸所吸收,其他烯類,即在室溫時亦起作用,產物為硫酸氫乙基,此物已於前此述及(第30,56頁)。



如用丙烯,則產物大部為異丙烷基與硫酸之酯,大概一酸類與一不對稱之烯烴起化合,則酸根常連結於含氫最少之碳原子。

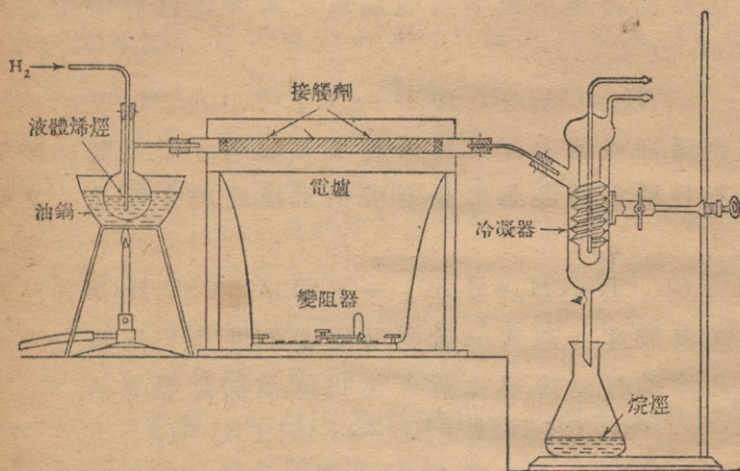
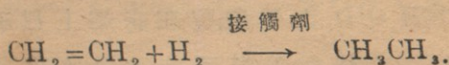


氫鹵酸亦可加入一烯烴,而生鹵化烷基,凡烯類中分子量愈高,則進行愈速,碘化氫與溴化氫,較氯化氫為速。



馬可尼可夫氏規則 一不對稱之反應劑如鹵酸,加入於一不對稱之烯烴類時,常發生一關於加入作用之問題,如於上例中,所生為碘化異丙基,而非碘化正丙基,此中預測產物之性質,有一著名之規則,名曰馬可尼可夫氏規則(Markownikoff's rule):即言鹵素或酸根,皆連接於含氫最少之碳原子,惟從小心之實驗,可以證明於許多情形中,另有小量另一異構體,用另一方法加入者,亦可生成,又此一規則,並不適用於若干未飽和酸類,酯類及酮類(第十三章)。

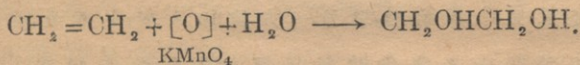
加氫作用 雙價標處可加入氫以飽和之,此作用名曰接觸加氫作用(catalytic hydrogenation),烯烴類之蒸氣,與氫混合後,通過一燒熱之管,內含分碎極細之金屬鎳(第十三圖),此接觸劑,即能使氫與未飽和烴化合,鉑與鈀亦有同樣之效用,此二金屬於粉末狀態或於膠質狀態中,能使雙價標處之加氫作用,在室溫時進行:



第十三圖 實驗室中烯烴類接觸加氫作用之裝置(在200—400°)

此種烯烴類之加氫作用，為製造純粹烷烴類之又一法。

氧化作用 烯烴類在低溫度時，能為高錳酸鉀所氧化，而生內含二氫氧基之化合物。乙烯之反應等式* 如次：



此產物為乙二醇。如用溫而濃之溶液，則此物能續起氧化，而生二氧化碳及水。如為經他基取代後之乙烯，則最後氧化產物，常為一或二分子之有機酸類，其公式為 RCOOH (第五章)。異構烯烴類起氧化時，能生不同之酸類。化學家用此反應，可

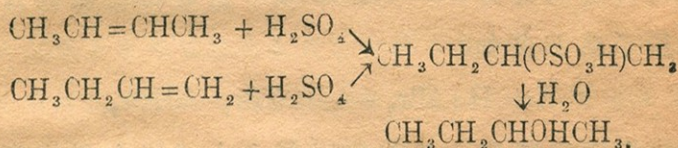
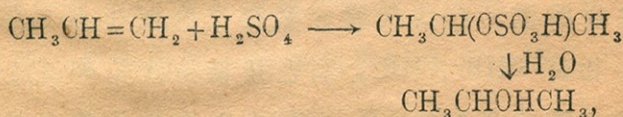
*[O]之記號，將於本書中採用，係指一氧化劑中之氧，其化合物之名稱則書於下方。

以測定雙價標之位置。如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 當氧化時，能生 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ；而 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ，則生二分子之 CH_3COOH

從石油及天然煤氣爲起點之綜合作用

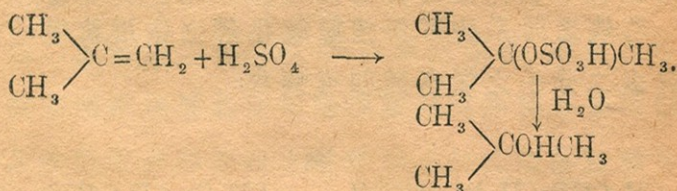
石油碎裂時之氣體副產物，富含未飽和之烴類，如乙烯、丙烯及各種異構丁烯等。經最近數年廣博之研究，此諸物質已可設法變化爲極有價值之物質。

從烯烴類製醇類 吾人已知烯烴類與硫酸起反應，能生硫酸氫烷基。後類物質經加水分解後，即生醇類。異丙醇即可由丙烯製成，仲丁醇可從二正丁烯製成：



從前此數醇，皆爲稀有之製品，今則從裂碎石油(第50頁)後之氣體副產品中，已可製成以整車計算之巨量。

叔醇類可以從支鍊烯烴類製成，又叔丁醇可從異丁烯製成：



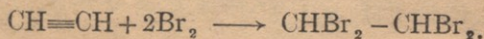
於各上列反應中，其中間產品硫酸氫烷基，並不加以隔離製出。

烯烴爲酸所吸收，與加水作用二反應，係於一步手續中完成。最後之醇類，可由蒸餾反應液而分出。烯烴類之混合物，可用液化法，或小心調節與硫酸起反應之狀況而分離之。因與硫酸起反應時，不同之烯烴，常有不同之速度也。又石油之種類，及所用裂碎之方法，亦與氣體之成分有關係。倘對於以上各點，均加以充分之調節，則所產醇類之種別，即可得有限制，而最後提純之手續，即可較爲簡單矣。

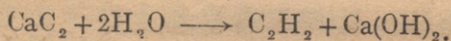
炔烴類

此類未飽和碳氫化合物之公式爲 C_nH_{2n-2} 。其首名爲乙炔 (C_2H_2)，爲本類中最重要之一物。

乙炔之構造 乙炔與溴或氯起反應，而生 $C_2H_2X_4$ 。如爲溴，則產物爲 $CHBr_2CHBr_2$ 。用乙烯構造式(第55頁)之同式理論，乙炔之構造爲 $CH\equiv CH$ 。本類中之各物，均能加入四個單價原子或基，例如：

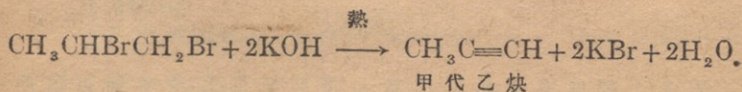


炔烴類之製法 乙炔於工業上大規模之製法，至易而至廉。碳化鈣與水起反應後，即生乙炔：



碳化鈣之來源，爲從焦煤及石灰經電爐之加熱而製成。故乙炔爲工業化學界一價廉之有機化合物。

乙炔之同系物，可用強氫氧化鉀之作用，使從一二鹵化物，減去二分子之氫鹵酸，即可製得：



炔烴類之命名可視作乙炔之衍生物而名之，如 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ，爲二甲代乙炔是也。

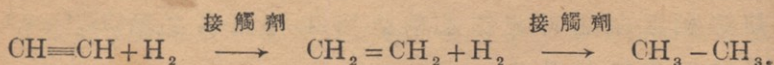
乙炔 乙炔爲一無色氣體，不溶於水，有特種之臭，可凝結爲液體，沸點爲 -84° 。此液倘經驟然之震擊，可發生爆炸，運輸時必先於壓力下溶解於醋酮，在此溶液內，即完全安全。乙炔燃燒時，能生極明亮之火燄，惟須在特製之燈中，使空氣得充分流入而後可。

乙炔在工業上之用途殊多變更，於上世紀末，首用作發光燈之氣體，以與煤氣競爭。乙炔在一時期中，係用作腳踏車及汽車上燃燈之需，即在今日，仍有在家庭中用之者。

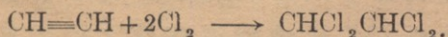
最近工業上之用途，爲用作製造其他化合物之來源(第八章)。從乙炔中製造人造橡皮，將於本章末述及之。

氧乙炔氣銲接法 氧與乙炔燃燒於一適度之燈中，能生極熱之火燄，現多用作截鋼及銲鋼之需。銲之溫度約爲 2700° 。截斷鋼鐵時，先爲使鐵融化，繼乃燃去之。火燄之尖端移過鋼面時，受接觸處之鋼，即被融化，銲中多餘之氧，復使已融之鋼，起氧化爲氧化物，隨即成爲火星狀而被吹去。

乙炔之加入作用 乙炔中之三價標線處，能加入四個一價之原子或基。此與乙烯中能加入二原子或基者同。在數種反應中，僅加入二原子或基，則產物當爲乙烯之衍生物。如乙炔通過二氯化銻之水溶液(爲一強還原劑)，即生乙烯。他種還原劑亦能使炔烴類變爲烯烴類。然烯烴類亦甚活動，故此種加入作用，未必即進行至烯烴爲止。如乙炔經接觸加氫作用，而同時有足量之氫，則可生出乙烷：

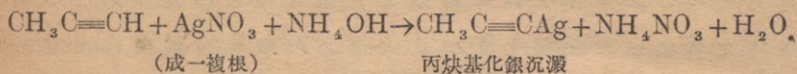
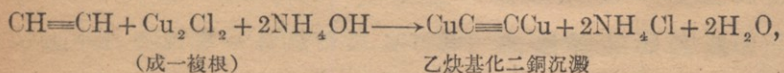


倘與氯起作用，則最後產物為四氯代乙烷：



乙炔與稀硫酸起作用，能生一有價值之化合物乙醛，此物將於第七章述之。

乙炔基化物 乙炔及其同系物中具 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 之一基者，能起二種特殊之反應，如與亞銅或銀化物之氨溶液同摺後，能生金屬化乙炔基(metallic acetylides)之沉澱，此種物質，於乾燥時，常為高度爆炸物，此種乙炔基化合物與乙炔之關係，猶鹽類之與酸類，此中之金屬，皆化代一氫原子，茲以下列各等式為例：



與稀酸液作用後，此種乙炔基化物，復生乙炔：



橡 皮

最近十五年來，汽車數量之驚人增加，不但使石油工業起一革命，抑且引起另一重要之工業，是為從橡皮製造車胎。純橡皮或橡膠 (caoutchouc)，存在於橡膠樹之樹汁中，成為小粒狀，此種樹產於巴西之森林中，多年來世界之橡皮，多由巴西土人所供給，採取橡皮之竊法，為加熱樹汁於有煙之木柴

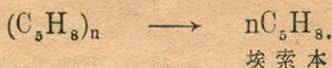
火上,使水質蒸發,而橡膠凝結。

橡皮爲一膠質體 試取一極純粹之生橡皮,而檢察之,由化驗之結果,知其成分與 C_5H_8 相當。生橡皮能溶於少數有機溶劑之內,而成一膠質溶液(colloidal solution)。此物之分子量,殊難測定,因不能使其蒸發爲氣體而不起化分。又沸點及冰點二法,不能適用於膠質溶液,故其程式常僅書作 $(C_5H_8)_n$ 。橡膠之溶液,極爲黏膩,與他種膠質體相似,又在數種狀況時,能凝結爲膠狀固體。

硫化作用 欲變生橡皮爲商業用品,須與百分之四或五之硫,及數種有機化合物共熱。後數物爲增速硫與橡皮間反應之需。此一作用,名曰硫化作用(vulcanization)。最後之物,始爲吾人所習見之橡皮管、橡皮手套及汽車胎等之橡皮。硫化時尙可加各種有色之物,及若干種不起變化之物質,名曰填料(filler)。作用時溫度約較水之沸點稍高。在此溫度時,橡皮較爲柔順,故可塑成各種之形式。若干種橡皮製品之製法,爲溶解橡皮於一溶劑內,而使在一適宜之表面上蒸發之。所得者爲一薄層之橡皮。經數次手續後,可使增加至合用之厚度。

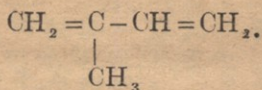
埃索本 取橡皮而加以破壞蒸餾,可以因而探索橡皮分子之構造。蒸餾之結果,可以得到一種低沸點之碳氫化合物,名曰埃索本(isoprene)。

破壞蒸餾

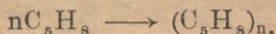


埃索本爲二烯烴類之一物。此類之各物,公式爲 C_nH_{2n-2} ,內有二個雙價之標。其構造如次式,故學名當爲 2 甲代丁二

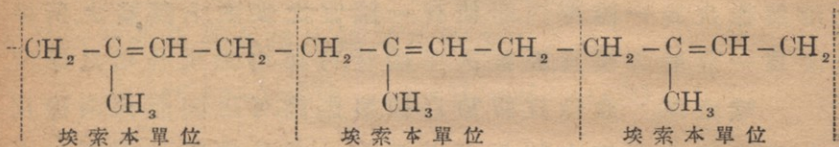
烯[1,4]:



二烯烴類之聚合作用 約在本世紀之初葉,因埃索本經觸媒例如金屬鈉之作用,可變成類於橡皮之固體,遂以為後者即等於天然之橡皮.惟此說已認為非是.但二者確屬極相近似之物質.他種二烯烴類如 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 亦可變成類於橡皮之物質.各產物之實驗式與簡單之碳化氫相等.如埃索本所起變化之等式如次:



此種變化,即若干相同分子連合於一起之作用,名曰聚合作用(polymerization).其產物為單物之聚合物(polymer).橡皮之破壞蒸餾,乃其反對之作用,故為反聚合作用(depolymerization)之一例.迄今吾人仍未能確定橡皮中之埃索本係用何式連結.惟可能之連結法,似為成一長鍊如次式:

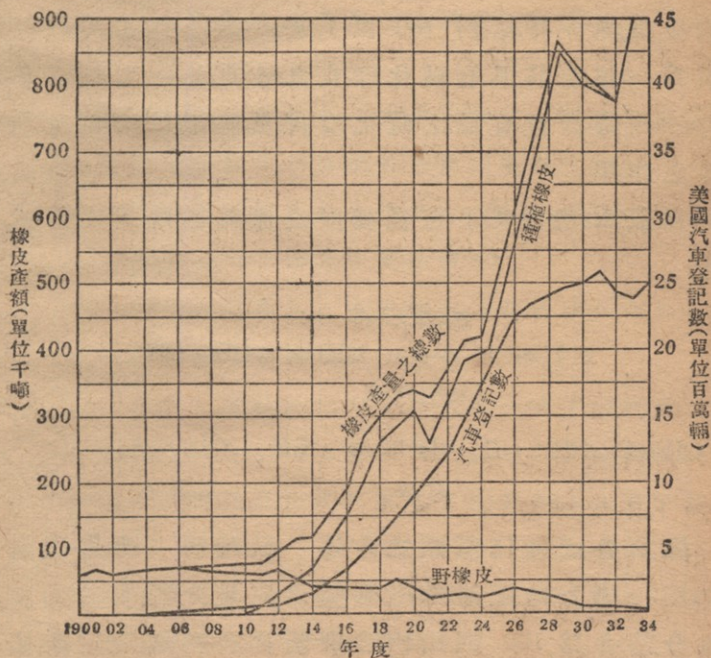


此一長鍊,當揣想為尚須延長至分子量至少達十萬以上,而在鍊之兩端,當係連於額外之氫原子,而並非為上式所示之未用原子價.

人造橡皮與種植橡皮 自有汽車以來,橡皮之需要驟增,故價格亦極高.於 1902—1913 年間,化學家頗希望能於工業上,用聚合二烯烴類之法,以製造橡皮.此種聚合物,確曾造成.經硫化作用後,數種

橡皮用品，如汽車胎等，亦經製造。此種碳化氫物，可從許多天然原料中廉價製得。原料如戊醇及醋酮等，皆可從澱粉用發酵作用而製取。苟其時橡皮之價格，仍能保持其高度，則人造橡皮或可成爲工業上之事實。

此一競爭之結果，勝利乃歸於另一方面。約於 1890 年時，有若干目光遠大之人士，開始在錫蘭及新加坡種植橡皮。其最初之樹種，係從巴西竊取而來。第十四圖即示種植工業發展之狀況。就中可見橡皮之生產，與汽車之數量，同時並進之趨勢。當汽車工業開始發展之時(1908)，製造車胎之所需，皆爲天然野生之橡皮。至於今日，則野生之橡皮，僅占全數供給量百分之一而已。



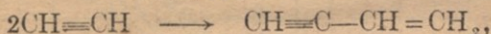
第十四圖 世界橡皮產額及汽車登記數增加統計

約 1913 年時，種植橡皮之額占市場，已甚顯著。價格遂即下降，而化學家亦即中止其人造橡皮之計劃。僅在歐戰時，德國稍有製造而已。

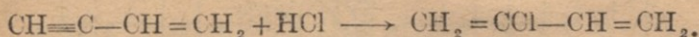
克氯本之聚合物 最近有從乙炔以製造人造橡皮者，其產物為 $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 之聚合物，通俗名為克氯本 (chloroprene)，學名當為 2 氯代丁二烯 [1,4]。此物與埃索本相同，惟後者中之甲基，換為氯原子而已。聚合為橡皮狀物時，較埃索本為更速，即在室溫時，亦可於短時間內成就。此聚合作用進行至某一時期，所獲之產物，具有天然橡皮之性質時，可即中止。此際產物，即可與填料及色料混合，法與天然橡皮相同。次復加熱少時，至約 100° 以上，於是聚合作用繼續進行，直至成爲一種產品，具有硫化橡皮之性質。此一產物，名為度本 (duprene)。據云較普通之硫化橡皮，更能抵抗溶劑及他種化學品之作用。

克氯本 (沸點 60°) 可從極廉之原料乙炔製成，如次列各反應：

銅鹽類之水溶



液為接觸劑



氣體

克氯本

區別各式碳化氫類之方法 欲證明一物為碳氫化合物之唯一滿意的證據，為碳與氫之定量分析。倘二元素之百分成分，適合為 100，則此物必碳氫化合物無疑。烷烴類與多數環烴類 (第 40 頁)，性極不活動，故察其不與溴水、濃硫酸或

稀高錳酸鉀溶液等起反應，即可與未飽和各烴類相區別。最後一物，能氧化烯烴、二烯烴及炔烴類，惟與烷烴及環烴則無作用。高錳酸鉀失去氧原子後，其深紫之色，即褪去而有棕色二氧化錳之沉澱發現，故未飽和與飽和烴類區別之法，即可與此溶液互攪後，而察其紫色之褪去與否。同樣倘一烴類與溴水共攪後，而紅色褪去，則此烴必為未飽和者。炔烴類(acylene hydrocarbons)之含 $-C\equiv CH$ 基者，可察其與硝酸銀之氨溶液作用後，發生炔基化銀之沉澱，因而辨別之。

問 題

1. 試概述橡皮及製品之化學上各重要事實，並討論人造橡皮之大概。
2. 試舉具有 C_nH_{2n-2} 公式之二類烴化物之名稱，並各舉二例。
3. 用等式以說明從異丙醇製造丙烯之數種方法。
4. 某一氣體知其必為下列各物之一：(a)純乙烷，(b)純乙炔，(c)純乙烯，(d)純氮。問用何法，可以迅速決定為何物？
5. 有己烷若干，內已混入一種未飽和烴類，倘混入者為己烯，問何法方可獲到最多量之己烷？倘為丁烯則如何？
6. 試擬一簡略之定量分析方法，以決定：(a)與丁烷及異丁烷混合中之丁烯之百分成分；(b)與乙烯及甲烷混合中之乙炔之成分。
7. (a)從正丙醇製造溴代異丙烷之方法若何？(b)從異丁烯最易製成之醇為何？
8. 某一化合物之分子式為 C_4H_8 。試書成各式可能之構造式，並擬列數種反應，以決定其為某一異構體。
9. 試書下列各反應之平均等式：(a)對稱二甲代乙烯及溴化氫；

(b) 丙烯及濃硫酸;(c) 乙代乙炔及過量之溴化氫;(d) 溴代正丁烷及氫
氧化鉀;(e) 不對稱二乙代乙烯及氯化氫。

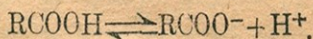
第 五 章 有 機 酸 類

蟻酸 (formic acid, HCOOH) 及 醋酸 (acetic acid, CH₃COOH) 爲一同系物類名曰脂酸類 (fatty acid series) 之首二名。此名詞之由來，因此系之二高級酸類，棕櫚酸及脂蠟酸，皆從動物之脂肪中製得。後者二酸，將於下章述及脂肪及油時論及之。本類中各酸除第一物外，皆可以 RCOOH 公式表之。惟蟻酸中則

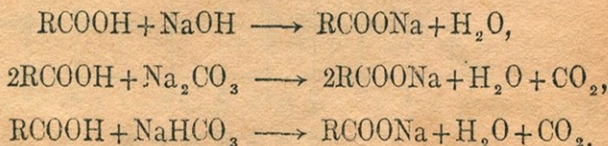
爲一氫原子而非烷基。羧(讀若梭)基 (carboxyl group, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)

爲有機酸類所特具。此基構造之證明，將俟對於酸類之通性，稍加研習後，方予討論。

鹽類之製成 酸基中之氫原子具酸性。有機酸之稀水溶液，能使藍石蕊試紙變紅；能受金屬之化代，而放出氫氣；又能爲金屬氫氧化物所中和，而生鹽類。用電離學說表之，則液內之離子平衡，當如下式：

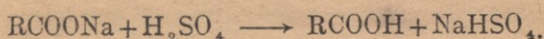


多數有機酸類，皆比較甚弱，即電離度雖在稀溶液中，亦甚低。下例如醋酸十分之一規定溶液中，僅百分之三、四起電離而已。惟有機酸常較極弱之碳酸爲強，故能從後者之鹽類中化代之。其鈉鹽類可從氫氧化鈉、碳酸鈉及重碳酸鈉中製得。

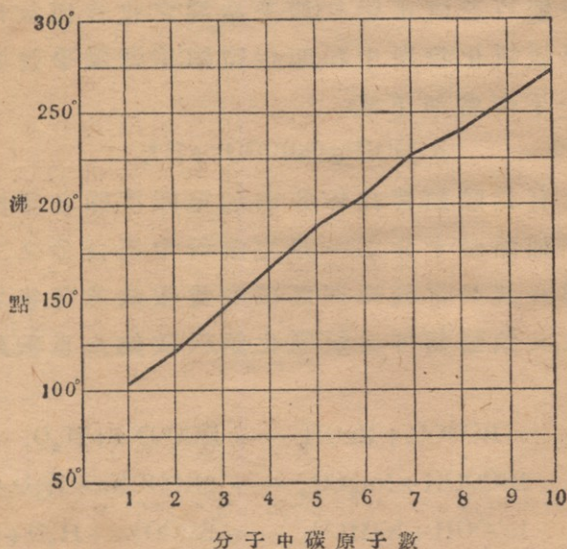


從鹽類製酸類 脂酸之鹽類，皆爲不能化氣之結晶固

體，常能溶解於水，與硫酸起作用，可生酸類。倘所生之酸為易於化氣者，即可用蒸餾法以隔離之。而所用者應為乾燥之鹽及濃硫酸。較高之酸，僅在高溫度時蒸發者，可用礦物酸加入鹽之水溶液內，而以乙醚萃取之。此時溶解於醚層中者，為有機酸而非鹽類。用不能混和之液體，以隔離一有機物(酸)與一無機物($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$)之水溶液，此乃一適例。醚溶液經蒸發後，醚即蒸去。



物理性質 一同系酸類之沸點，與水中之溶解度，從最低級起，每有逐漸變更之現象。第十五圖內之曲線，即表示此種傾向。內示酸類之沸點，依每增加一個 CH_2 ，而亦有相當之提高。在丁酸以上之各酸，稍能溶解於水。分子中之碳氫部分



第十五圖 直鍊脂酸 HCOOH 至 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ 之沸點

愈加，則溶度愈減。各種酸類皆易溶解於乙醇、乙醚、苯及三氯代甲烷(哥羅芳)內。即較低各酸，亦能為後三種溶劑自水溶液中萃取。

較低各酸及二高酸類之若干物理性質，具見下表：

名 稱	程 式	沸 點	融 點	在 20° 之 密 度	在 20° 時 100 克 水 中 之 溶 解 克 數
蟻酸	HCOOH	101°	8°	1.220	能以任何比量 溶解
醋酸	CH ₃ COOH	118°	17°	1.049	
丙酸	CH ₃ CH ₂ COOH	141°	-22°	0.992	
正丁酸	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	164°	-8°	0.959	
異丁酸	(CH ₃) ₂ CHCOOH	154°	-47°	0.949	20
正戊酸	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	187°	-59°	0.942	4
正己酸	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	202°	-10°	0.929	少於 1
棕櫚酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH		+64°		不溶解
脂蠟酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH		69.3°		不溶解

從上表中，可見融點之變更，殊不規則，其高低至不一致。有九碳原子之直鍊酸，係在 12° 時融解。此酸以上，則在室溫時為固體。在丙酸以上之酸類，臭味殊令人不快。倘為不易化氣者，始為無臭。牛油之腐臭，即因丁酸之惡臭所致。

電離常數 學者曾習電離學說之定量之一部分者，當憶及酸類之強度，可以電離常數 K_A 表之。其定義如次：

$$K_A = \text{氫游子之濃度} \times \left(\frac{\text{酸基游子之濃度}}{\text{未起電離之酸之濃度}} \right)$$

倘括弧內之分數等於一，則 K_A 即等於氫游子之濃度。此種情形，例如製一溶液，內含一克分子量之酸，及一克分子量原酸之易溶鹽類；因有機酸極少電離，故未起電離之酸之濃度，當與全數之濃度，事實上

幾屬相等；惟鹽類幾完全電離，故酸基游子之濃度，即等於鹽類之全數濃度，結果吾人可視一弱酸之電離常數，乃等於酸及其易溶鹽類之等分子混合溶液之酸濃度（即氫游子 H^+ 之濃度）。若干脂酸之電離常數如次：

蟻酸, $K_A=2.14 \times 10^{-4}$

醋酸, $K_A=1.86 \times 10^{-5}$

正丁酸, $K_A=1.6 \times 10^{-5}$

水之氫游子濃度為 1×10^{-7} 。第十六圖為若干普通酸類之比較酸濃度。內有數酸（石炭酸第十五章，氯代醋酸第146頁）當於後章述之。

命名法 普通直鍊酸之名稱，已見上列一表，其有支鍊者，可視為醋酸或乙酸之衍生物。例如 $(CH_3)_3CCOOH$ 為三甲代乙酸。

日內瓦制，係取最長一鍊，自羧基中之一碳原子起算，作為命名之原則。其他支鍊之插

入，即與烴類同，如 $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ 為戊酸（pentanoic acid）， $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2COOH$ 為 3 甲 5 乙 代 庚 酸（讀若三位甲五位乙代庚酸）。

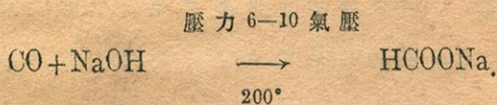
酸 名	K_A
鹽 酸 } 硫 酸 }	太強，不能量
二氯代醋酸	5×10^{-2}
氯代醋酸	1.5×10^{-3}
蟻 酸	2.1×10^{-4}
醋 酸	1.8×10^{-5}
碳酸(第一氫)	1×10^{-7}
石 炭 酸 碳酸(第二氫)	1.7×10^{-10} 5×10^{-11}

第十六圖 若干普通酸類之比較強度

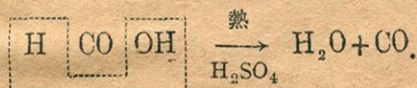
最強者在頂部，綫上之分度，係取酸之電離常數之十之乘方數為單位。

蟻 酸

此為同系物中之第一名，為天然所產。蕁麻及蟻類中為尤著。蟻類之刺激性，一部分即因此酸。早年之化學家，曾取紅蟻而蒸餾之，以得此酸。今日工業上則取蟻酸鈉與計算適量之硫酸共熱而得。前者可從一氧化碳與氫氧化鈉中製得：

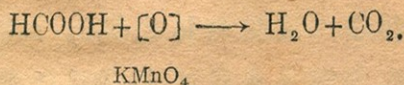


蟻酸之特殊反應 蟻酸鈉倘與過量之硫酸共熱，則蟻酸即起化分如次：

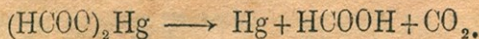


此一反應，為蟻酸所特具。由此作用，可見蟻酸中連於羧基者，為一氫原子，而非一烷基。

蟻酸與其他酸類，尚有不同之一點，即蟻酸較易受氧化。如與高錳酸鉀，即作用如次：



蟻酸汞受溫熱時，即還原為汞：

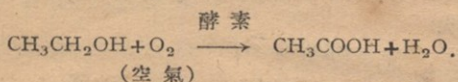


蟻酸之用途 蟻酸可用作實驗室及工業上製造他種特殊化合物之需。染料及紡織業整理布疋諸工業，亦與有關。又倘需一酸性之還原劑時，亦常用及之。

醋 酸

簡單酸類中最要者為醋酸，學名為乙酸。通常可見者有二種，一為濃酸（常稱冰醋酸，glacial acetic acid），一為稀酸，即食用之醋（vinegar）。製造極稀溶液（醋）與百分之五十以上溶液之醋酸，須用二種完全不同之方法。

醋之製造 醋之製造法，仍多用果汁之類，先經酒之發酵作用，然後再經醋酸發酵作用。酒精之稀溶液遇一種細菌名醋母（bacterium aceti 或 mother of vinegar），能受空氣中之氧所氧化而成醋酸。此種變化，自屬細菌中一種酵素之作用。



最早應用之法，極為遲緩。作用之進行，須恃液體表面外氧之溶解速度為斷。另有一種所謂速成醋法，則所用之稀酒液，大抵係從澱粉中（第 17 頁）製得者。此液滴點於高桶中一堆柶木屑上。此屑預先於醋中浸過，故表面已充滿醋母。此中因面積極大，而空氣復流通其間，故進行較速。祇須將全液滴過數次後，氧化即已完全。所產之液內，約含百分之四至六之醋酸。

冰醋酸之製法 濃醋酸為化學上所需用。此酸並非從醋中提濃而製成，因蒸去多量之水，將極耗費也。近日大多數之醋酸，均從乙炔製成。此綜合法之程序，將於第八章中述之。在此法之前，大部商業用之醋酸，皆從木之破壞蒸餾中製得。前述從木中製甲醇時（第 15 頁），曾言粗木醋酸，係用石灰中和後，而將內容之醋酸變成醋酸鈣。此溶液蒸發後，即生灰色醋酸鈣。此粗質之醋酸鈣，與硫酸或鹽酸共熱後，醋酸即被蒸

餾而析出，再用分餾法，即可逐漸提純。

醋酸之用途 醋酸之發現極早，價值尚廉，故用途頗多，可以用作製造多數其他有機化合物之起點。內有數物，工業上極為重要，如與簡單醇類所生之醋酸酯，即為顯例。稀醋酸與紡織品並無損害；復無礙於皮膚，故於工業中用礦物酸（鹽或硫酸）而嫌其過強，以致損壞時，即可用醋酸為代。冰醋酸為一佳良之溶劑。

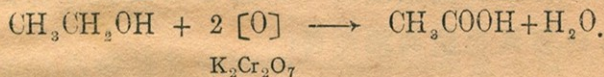
製造酸類之一般方法

吾人已見二種重要低級之脂酸類，於工業方面，皆從特殊原料，用特殊方法製成。倘欲製其他之酸類，則普通皆從醇類入手。

伯醇類之氧化 倘有一內含同數碳原子之伯醇，則製法即較簡易。氧化時即可生一內含同數碳原子之酸：



此法之一例，即乙醇於空氣中受醋母之作用，而受氧化。於實驗室中，可用重鉻酸鉀與硫酸之混合液，作為氧化劑：



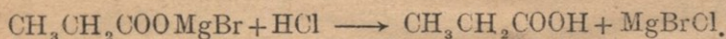
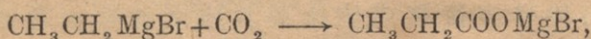
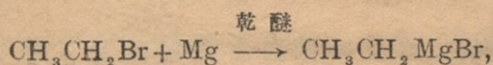
於某種狀況時，可先製成一中間產品，為一醛類。倘後者繼續與一氧化劑接觸，即仍進行至成一酸類為止。簡單之有機酸類，殊不易氧化，故此法不虞氧化之進行過度。

讀者須注意 RCH_2OH 為任一伯醇類之公式，而 $RCOOH$ 則為其相當之酸。相當於 $HCOOH$ 之醇，即為 CH_3OH 。

從低級醇類製酸 倘欲從內含較少一個碳原子之醇，而製造一酸，則簡單之氧化，殊不適用。此綜合之法計有二種，

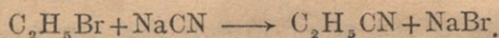
皆以鹵化烷基RX始，而生同一酸RCOOH，茲以從溴代乙烷製丙酸爲例：

(1)用葛列亞氏綜合法製酸 此法係用乾二氧化碳，通入葛列亞氏反應劑之醚溶液中，逾數小時後，使此混合物與稀鹽酸或硫酸起作用，結果此無機酸之鎂鹽，仍留於液中(此種鹽類於下式中，書作MgBrCl此即等於MgBr₂及MgCl₂之混合物)。



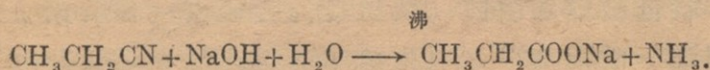
有機酸須以乙醚萃取之。蒸發後，即可使溶劑分出。此法爲實驗室中良法，爲製造多種酸類所常用。

(2)酸之腈綜合法 製酸之較老一法，爲先製造一腈類(nitrile, RCN)。此物有一氰基之碳原子，直接連於烷基，爲一有機氰化物，可視爲氫氰酸之一酯。腈類之製法，可取鹵化烷基之醇溶液，與氰化鈉共沸而得：



命名之法，可隨所能製成之酸之名稱，如氰代甲烷 (methyl cyanide, CH₃CN)又可稱爲醋腈，或乙腈 (acetonitrile)。氰代乙烷 (ethyl cyanide, C₂H₅CN)可稱爲丙腈(propionitrile)。

腈類與稀鹼液共沸後，即起加水分解：



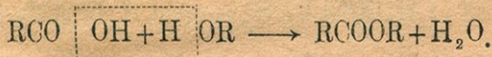
若干酸類之公有反應

羧基之具酸性，為有機酸中最特殊之點。有二種反應，至為重要，茲分述如次：

成酯作用 酸與醇類互熱，並有少許金屬酸為接觸劑時，即可變為酯類：

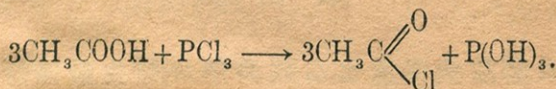


酯之生成，大抵為酸中之 OH 與醇中之 OR 相互交換而成：



此變化有若干限度，當於後章中述及。

酰基氯化物之製成 酸類與三氯化磷起作用時，羧基中之氫氧基，即為氯所化代。此反應與醇之反應相同(第 21 頁)：

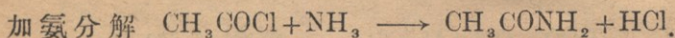
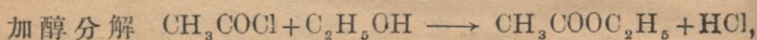
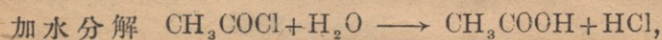


此產物名**酰基氯化物**(acid chloride)，或**氯化酰**(acyl chloride)，其公式為 RCOCl。酸中除去 OH 後之基 RCO—，名曰**酰基**，其命名與酸類同。如上物為**氯化乙酰**是也。**氯化甲酰** HCOCl 為一未知物。偶加試製，輒生氯化氫及一氧化碳二物。酰基溴及碘之化合物，亦經製就，惟並不重要。下表為較低各氯化物之沸點。

此諸物質皆具極度刺激鼻膜之性質，能在濕空氣中發煙。

名 稱	程 式	沸 點
氯 化 乙 醯	CH_3COCl	52°
氯 化 丙 醯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	80°
氯 化 丁 醯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	102°

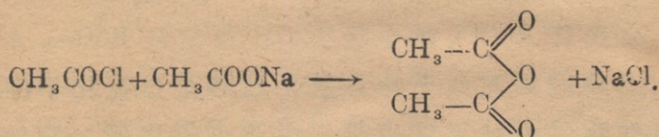
醯基氯化物之反應 醯基氯化物遠較烷基氯化物為活動，在室溫時能與水、乙醇及氨起猛烈之反應：



第二反應之產物，為一酯類 (ester)。第三反應之產物，為一醯胺類 (amide)。從此諸反應，可見醯氯化物可用作製造他物之需。

酸 酐 類

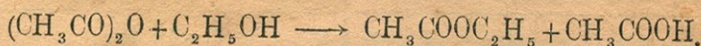
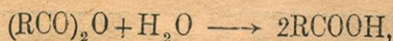
無水醋酸鈉與氯化乙醯共熱時，即生醋酸酐 [acetic anhydride, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$]:



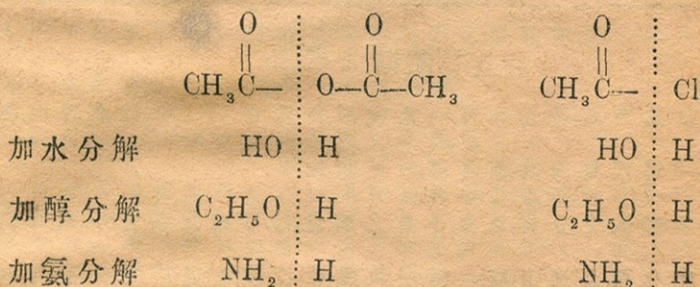
工業上製法，係用氯化硫 (S_2Cl_2) 與醋酸或醋酸鈉互起作用而成，產物為一液體，沸於 140°。具有刺激性之臭。醋酸酐需要大量之製造，為製造醋酸纖維用。後者為製造人造絲之某法所需 (第十二章)。

醋酸酐為酸酐類之一代表物 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$ 或 $(RCO)_2O$ 。

蟻酸之酐為未知物，試加製造，所生者乃為一氧化碳，酐為無水物，故能與水起反應而復生酸類，亦能與醇類起反應而生酯類。



醋醯化劑 氯化乙醯及醋酸酐，常稱為醋醯化劑 (acetylating agent)，因能與多物之內含活動氫者，起反應而生醋醯衍生物，茲舉與水、乙醇及氨之諸反應於次：

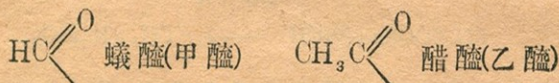


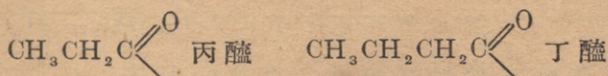
醯基及烷基

醯基 $RCO-$ 可視為一基，等於一酸類中除去氫氧基後

之餘部，惟此基不可與酸基 $RCOO^-$ 相混雜，如醋醯 $CH_3C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \overset{O}{\parallel}$

與醋酸游子 CH_3COO^- 係完全不同，簡單各醯之名稱如次：





下列一表,可作為已習各類化物之總複習。醯基與烷基間之差別,尤當注意。此二物形式上似屬相似,實則物理化學諸性質,極不相同。

具有烷基之化合物		具有醯基之化合物	
類	名 公 式	類	名 公 式
醇 類	ROH	酸 類	RCOOH
氯化烷基類	RCl	氯化醯類	RCOCl
醚 類	ROR	酸 酐 類	RC $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ -O-C $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ -R

醋酸之構造

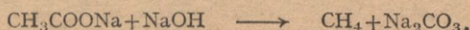
敘述至此,吾人今可一述醋酸程式為 CH_3COOH 之理由。此酸之製造,一經確定,即其他各酸,均可類推矣。

從醋酸之分析,及分子量之測量,已可確定其分子式為 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。與三氯化磷之反應,能生磷酸及氯化乙醚,故醋酸之分子內必有一氫氧基(第6頁)。於是醋酸之程式,可以暫行書成 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})(\text{OH})$ 。其次醋酸內有一甲烷基,連接於一碳原子一事,可以下列數事證明之:

(1) 醋酸可由 CH_3CN 乙腈加水分解而製成,又可氧化 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 而製成。二者內均含 CH_3-C 之一團。

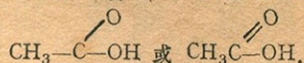
(2) 醋酸鈉與氫氧化鈉共熱時,能生甲烷。此亦可證明醋酸分子內有一 CH_3 基。

200—300°



從上述各事,可見醋酸之分子內,必含 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$ 之一團。最後

尚餘一氧原子，位置未定，此氧原子之連結法，祇有二種：



此二者中，吾人選定後者，其理由與前論及乙炔時相同(第 54 頁)。

問 題

1. 略述工業上製造下列各物之要點：(1)醋酸；(2)醋；(3)蟻酸。
2. 試述下列各詞之定義，並舉例以明之：醴基、羧基、電離常數、醴酐、氯化醴。
3. 試作下列各物之構造式：(a)氯化丙醴；(b)丁酸酐；(c)氯化異丁醴；(d)丙酸鉀。
4. 書下列各等式：(a)從醋酸製醋酸酐之實驗室法；(b)從焦煤中製蟻酸；(c)蟻酸之二種反應，為醋酸所無者。
5. 試作 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ 之各種異構酸之構造式。
6. 己酸僅以微量溶於水中，其強度約等於醋酸。試言此酸之鈉鹽之濃水溶液，與下列各物起作用之結果將若何：(a)二氧化碳；(b)鹽酸；(c)氨？又試言上一純酸於下列數液中，能溶解於何液：(a)稀硫酸；(b)乙醚；(c)稀醋酸鈉液；(d)稀碳酸鈉液？
7. 試作等式以述下列各製造：(a)從正丁醇製丁酸；(b)從乙醇製丙酸；(c)從丙烯製異丁酸。
8. 問用何法可以決定一物為一酸類，一氯化醴類，或一酸酐類？
9. 從製法、物理性質及化學反應上，比較氯代丙烷及氯化丙醴二物。

第六章 酯類 脂肪 油及肥皂

脂肪及油，產於動植物體內者，皆屬酯類，由內含三氫氧基之醇，與高分子量之酸類所成者。此類極為重要，不獨為食物之一類，又為製造肥皂、蠟燭及甘油之原料。茲於研究此種複雜酯類之前，先取較簡單之同類化合物而討論之。

有機酸類之酯

物理性質 有機酸類之酯具一公式 $RC \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OR' \end{matrix} (RCOOR')$

R 及 R' 可為相同或不同之烷基。故每一酸均有一同系類之酯。其內之烷基，係逐漸增大者。如蟻酸甲(基)* ($HCOOCH_3$)，蟻酸乙(基) ($HCOOC_2H_5$)，蟻酸丙(基) ($HCOOC_3H_7$) (有二異構體)等是也。同樣吾人可書成醋酸之一系，丙酸之一系，以及任何其他脂肪酸之各系。

下列一表，為比較普通各酯。其所從出之醇及酸類，皆為吾人所習知。各酯均為液體，能浮於水面。

普通酯類表

名 稱	程 式	沸 點
蟻酸甲	$HCOOCH_3$	32°
蟻酸乙	$HCOOCH_2CH_3$	54°
醋酸甲	CH_3COOCH_3	57°
醋酸乙	$CH_3COOCH_2CH_3$	77°
醋酸正丁	$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$	127°
醋酸正戊	$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	148°
醋酸異戊	$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	143°
丙酸甲	$CH_3CH_2COOCH_3$	80°
丙酸乙	$CH_3CH_2COOCH_2CH_3$	99°

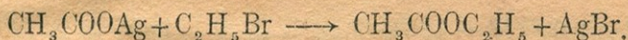
*此處“基”字可省略。

上列酯類皆極香甜,而具有水果味之嗅感,其味各各不同,最奇者丁酸及戊酸,雖皆具極不快適之嗅感,而其酯類則皆極甜美,多種果類之特殊香味,皆因內含各種酯類之故,多種簡單之酯類,現經製造以供配合人造香料及香精之用,近年來酯類之製造,益見增加,大部係用作製造快乾汽車用漆之溶劑之需(第十二章).

香精及香料中應用之數酯類

名稱	式	臭味	工業用途
醋酸戊	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	梨	香料
十一酸戊	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	玫瑰	香精
丁酸乙	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	玫瑰式	香精
丁酸甲	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$	波羅蜜	香料

酯類之製造 酯類可用四種不同之方法製造:(1)直接成酯作用;(2)氯化醯與一醇類之作用(第80頁);(3)酸酐與醇之液作用(第81頁);(4)鹵化烷基與一酸之銀鹽之作用:



第一法尤最重要,即一醇類與一有機酸及少許礦物酸(鹽酸及硫酸)互熱即可生成之,酯類可用蒸餾法以與反應物質相隔離,其中未變之酸或醇,可先用碳酸鈉,次用氯化鈣溶液洗去之。

成酯作用及加水分解 醇與酸之作用,並不進行至完全之程度,與大多有機反應同,倘於作用之始,用一克分子量之醋酸(60克),及一克分子量之乙醇(46克),無論如何,吾人不能獲得一反應混合物,內含之醋酸乙多於百分之六十六克分

子量。反之如吾人取各一克分子量之醋酸乙及水，而加熱久之，結果至液內尚存百分之六十六之酯未起變化，此加水分解即不再進行。換言之，不論取醇與酸為起點，或取酯與水為起點，結果反應液中之成分，常為相等。此種情形，為可逆反應之特點，而最後固定成分之反應液（如於上例中為66%之酯）即名曰平衡混合物（equilibrium mixture）。

可逆反應 一可逆反應（reversible reaction）常書作二箭形，如次：



從可逆反應研究之結果，當知在平衡時此二反應（等式中自左而右及自右而左之二式），乃以相等之速度進行。因此，最後反應液中之成分，常為固定。

反應之速度 可逆之有機反應，與無機化學中述及者（游子反應）不同之點，在於有機反應於達到平衡點之前，需時甚久。如混合乙醇與醋酸後，常須候數日後，方有最高量之醋酸乙生成。欲使反應增速，計有三法：(1)增高溫度；(2)增高反應劑之濃度；(3)利用一接觸劑。此不獨適用於可逆各反應，並可適用於可進行完成之各反應。例如欲使醋酸乙製成加速，可加數滴硫酸為接觸劑，而煮沸之，即立可生成矣。酸類與鹽基類均能為多種有機反應之接觸劑，具見前述。

接觸劑能使一反應加速，以達到一平衡點，惟平衡混合物中各物之成分，仍並無變更。例如成酯作用雖可用接觸劑以促進其速度，然並不能使之達於完成。溫度之提高，常能使速度增加，同時亦能影響平衡混合物中之成分，使傾向於二方向之一。於成酯作用中則溫度對於平衡點之影響殊極微。

於 66° 或 200° 時酯類之成分，均約達百分之六十六(在封固之管中)。

平衡時之成分 一平衡混合物之近似成分，可以質量定律 (mass law) 表之，此律可以下等式述之。式內 [酯]、[H₂O] 等係指各物之濃度，單位為每公升之克分子量數：

$$\frac{[\text{酯}]}{[\text{醇}] \times [\text{酸}]} \times [\text{H}_2\text{O}] = K (\text{平衡常數}).$$

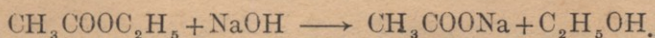
每一種酸類與一種醇類，不論每種所用之量為幾何，從各種之試驗，當見由平衡混合物之成分計算而得之 K，始終幾為一常數

質量定律之實地應用 在一平衡混合物中，祇須已知 K 之數值，及開始時所用之酸及醇之比較量後，其成分即可極易計算而得。吾人不必以實際計算為例，祇須察視上列之等式，即可知倘用過量之醇，則每一克分子量之酸，必能生較多之酯。故於製造某一酯類時，倘酸之價值較高，即可用多量之醇，以補救之。

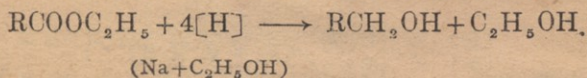
又如產物之一(水或酯)，能被取去一部，則此混合液中必能續有產物生成，使混合物之成分，能與質量定律相合。此事於實用時，常所應用。此種方法，有時稱為平衡之顛覆。例如混合液中醇、酸、酯之沸點皆遠高於水，則可將水蒸發取去，於是酯之產量，即可大量增加矣。惟此種方法之應用，祇限於在適宜之狀況下速度較高之各反應。又當一部分產物被取去後，更多之產物，必能迅速生成，方可適用。

酯類之鹼化作用 一酯類與水共熱時，其分解作用殊緩。惟有一酸類或鹽基類存在時，作用即可加速。如用酸類，則其反應即可達於平衡，約僅三分之一之酯，可起分解。倘用等量之鹽基類，則所生之酸即被中和，而自平衡中除去，故分解之作用可達於完成。此為加水分解之一特例，名曰鹼化作用

(saponification).



酯類之還原作用 酯類之另一重要反應，為經金屬鈉與醇(新生氫)之還原，而生伯醇類。此為變一酸類為一相當醇類之最佳之法。先將酸製為乙酯，然後使起還原。



脂肪與油類

簡單酯類之化學，已於上節述及，茲當進而研究較為複雜之脂肪及油類。惟應先注意者，油之一字，昔時常用作各種黏厚液體之總稱，如濃硫酸，亦經稱為礬油(oil of vitriol)。此殊與有機化學之用意不合。有機物質之稱為油類者，計有三類：(1)礦物油(mineral oil)，乃石油產物，而為碳氫化合物之混合物；(2)精油(essential oil)，此為植物及植物產品中之芳香成分(如冬青油、丁香油等)；(3)植物油(vegetable oil)，此為甘油——三氫氧基之化合物——之酯類。植物油與動物脂肪，合組一特殊之分類，即當於本節述及。就一般言，此類中之物質，在室溫時為液體狀者，皆稱為油；固體者，則稱為脂肪。

用加水分解法以測定牛羊脂之成分 倘取一動物脂例如牛之脂肪，而與氫氧化鈉共沸後，即成一厚質塊狀。加足量之水後，即成為清明之溶液。此液中復加硫酸，即有一沉澱生出，內含脂酸類中二種酸類之混合物，是為棕櫚酸(C₁₅H₃₁COOH)及脂蠟酸(C₁₇H₃₅COOH)。此二酸類均不溶於水，故其鈉鹽溶液中加酸後，二者即沈澱而出。復取濾餘之水溶液而

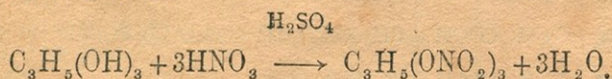
蒸發之，俟水汽悉數逸去後，所存為 Na_2SO_4 ，及一濃稠之液體，沸點甚高，是為丙三醇，或俗稱甘油 (glycerol)，在低氣壓下而蒸餾之，可提煉純潔。

丙三醇 丙三醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 之構造為
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$$
 此式

之推定，殊與乙醇之研究相類。此醇中計含伯醇基二個，又仲醇基一個。於頗多情形中，此數基皆互相獨立，故丙三醇之性質，可就乙醇之性質而類推之。惟所須憶及者，即丙三醇中有三個可起反應之基是已。

硝化甘油及猛炸藥 丙三醇之三硝酸鹽，名曰硝化甘油 (nitroglycerine)，其程式為 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ 。此物為一油質液體，在 12° 時凝為固體。此為一強有力之爆炸品，極易受震動而炸裂。運輸時極為危險。諾貝爾 (A.B. Nobel) * 氏於 1867 年發現倘令硝化甘油，吸入於不活動而有孔之物料中，如矽藻土 (kieselguhr，氧化矽)，雖仍為一猛烈之爆炸品，惟可較安全。今日之猛炸藥 (dynamite)，即以硝化甘油吸入於木漿或木屑中，另加固體之硝酸銨而成。

硝化甘油可以濃硝酸與硫酸，與甘油起作用而製成。溫度之調節，須極小心。



* 諾貝爾 (1833—1896) 為一瑞典之化學家，乃炸藥研究之先進。其遺產全部捐作獎金，每年贈與有大貢獻於物理、化學、醫藥、文學及和平之五種工作之人。

多元醇類 甘油爲一大類化合物名多元醇類之一例。此類中各物之分子中，均含一個以上之氫氧基。最簡之一物爲乙二醇(ethylene glycol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$)，可從乙烯中廉價製成，乃許多工業製品之初步原料。此醇與丙三醇同可用於汽車中，爲水箱內之抗凝劑(加入水中，能使水之冰點降低，在冬日不致凝固)。

醇類中有四、五、六個氫氧基者，頗多爲天然所產。丁四醇 [erythritol, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$] 常成爲酯類，而存在於多種地衣及菌類中。就一般言，高級之多元醇類，皆爲味甘之結晶體，極易溶解於水。

從脂肪及油類所獲之酸類 從鹼化牛羊脂而得棕櫚酸及脂蠟酸，則所謂牛羊之脂肪，當爲此二酸與甘油所成酯類之混合物，或爲二酸與甘油中同一分子所成之化合物。經研究後始知牛羊脂實爲二種脂類之混合物，是爲甘油之三棕櫚酯，與甘油之三脂蠟酯。

更取其他動物之脂肪，或油類而檢查之，內含之成分經鹼化後，常爲甘油及數種酸類之混合物。其較重要諸酸，及其物理性質，具見下表：

油脂中常遇之酸類

名稱	程 式	構	造	融 點
棕 櫚 酸	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$		63°
脂 蠟 酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$		69°
油 酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		14°
麻 油 酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	有二雙價標		在 0° 爲液體
麻 油 烯 酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	有三雙價標		在 0° 爲液體

最後三酸爲未飽和酸類，與已飽和之脂蠟酸相當，內含同數之碳原子。每酸均屬於不同之一類，各有一不同之公式。棕櫚

酸及脂蠟酸,均屬於脂酸類,其公式爲 $C_nH_{2n+1}COOH$; 油酸之公式爲 $C_nH_{2n-1}COOH$; 麻油酸之公式爲 $C_nH_{2n-3}COOH$; 麻油烯酸之公式爲 $C_nH_{2n-5}COOH$.

甘油酯 一酸類與甘油之酯,名曰甘油酯(glycerides),其公共程式爲:



若干普通甘油酯之融點,如次列:

三棕櫚酸甘油酯.....	60°
三脂蠟酸甘油酯.....	71°
三油酸甘油酯.....	17°
三麻油酸甘油酯.....	在 0° 下爲油

飽和酸類之甘油酯,較未飽和酸之酯,融點爲高,與酸類自身相同.植物油之融點,較低於動物脂,即因植物油中含未飽和甘油酯之故.棉花子油與牛羊脂之主要區別,實僅爲少含若干氫原子而已.數種普通油脂之成分,具見下表:

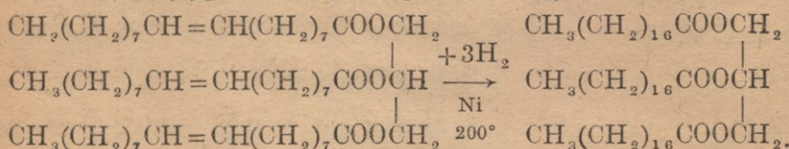
數種油脂之大概成分

名 稱	三棕櫚酯及三脂蠟酯%	三油酯%	三麻油酯%	他種甘油酯%
牛羊脂	75	25	0	0
奶油(內有頗多之三丁酸甘油酯)	53	39	0	8
橄欖油	25	70	5	0
棉子油	25	25	47	3
亞麻油*	8	18	30	44

* 內含約百分之三十之麻油烯酸之甘油酯。

植物油之氫化 近年有一大工業之興起，是為變植物油為固體之脂肪。此手續之化學，極為簡單，其反應即名為接觸氫化作用，前此於述及變乙烯為乙烷時，曾加論及(第59頁)。

下列反應，即為變三油酸甘油酯為三脂蠟酸甘油酯一例：



油內混以分成極細用特法製成之鎳粒，加熱至 200° ，而以氫氣吹經油內。如產物為人造豬油，供烹飪之需者，則氫化作用可進行至一部分完全之時，即行停止。倘全部完全，則可得一種牛羊脂之固體。植物油之氫化作用，有時又稱為硬化作用(hardening)。

奶油(白塔油) 奶油中尚含少量之三丁酸甘油酯，此為與其他酯類不同之點。奶油經久置後，漸變臭腐，即因此酯受加水分解，而有丁酸解放而出之故。雖所化分者為極少量之酯，然因丁酸之惡臭，故已不適於食用。欲除去丁酸，可置奶油於碳酸氫鈉溶液內洗之，或取水汽通過之，使丁酸蒸發而逸去。經此手續後之奶油，名曰復原奶油(renovated butter)。倘更欲恢復其原有之香味及稠度，可與除油後之牛奶共攪，使最後分出之產物，內含適量之水。

人造奶油(oleomargarine)、植物性奶油及他種奶油之替代品，皆為植物油與動物脂之混合物，或為植物油經一部分氫化後之產物。其稠度適與奶油相類，為保持奶油之體質及香味起見，此諸產物，大抵均先與牛奶共攪後，然後裝盒出售。有時更須加以人造之色料，以求像真。有若干國家為預防作偽起見，特定法律以管理人造奶油及特種奶油之出售云。

燭料 棕櫚酸及脂蠟酸之混合物，於市上出售之名稱，為司替林(stearin)。此為蠟狀之固體，用作製造蠟燭之需。製造此物之原料，為動物脂肪，或為氫化油類。因僅從飽和甘油酯內所得之高沸點酸類，始合於製造蠟燭云。

脂肪之加水分解 脂肪之加水分解，所以生游離酸類之法，可取脂肪和水另加一種接觸劑而共熱之。所用之接觸劑，為少量之石灰，或為一種複雜之有機酸，名曰杜威謙氏反應劑 (Twitchell's reagent)。此一反應可達於完全，大約因所生之酸類，不能溶解而自液中分出之故。分去不溶解之酸類後，所餘之液體，可加以蒸餾而獲得甘油。

肥皂之製造 皂之製造法，為取動物脂及植物油，與氫氧化鈉共沸，候反應完全後，即加入食鹽，使酸類之鈉鹽完全分離而出。此種鹽類較水為輕，即浮於水面，而可分去。餘液中之甘油，可用蒸餾法提取之。



市上之肥皂，為脂酸之鈉鹽，另和他種之物料，藉以獲得香味、顏色及清洗等之性質。氫化油類於肥皂工業中用途極廣。油類如棉子油等，不能製出一合宜之皂類，惟經氫化後，即與牛羊脂相等矣。

松香 (rosin) 亦為製皂所必需。此為黃色之無結晶體，係從松類植物之樹脂中提取松節油 (turpentine) 後之餘渣。其構造迄未明瞭，大抵為高分子量之複雜有機酸 (或為酸酐)。與鹽基類作用後，能生鹽類。松香酸鈉之溶液，有清洗之功用，又能生皂狀之泡沫。多種賤值之

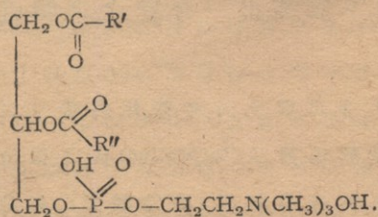
皂內，皆含多量之松香。

整容皂內常含若干松香，便易生泡沫，內又含甘油及樹脂使不易乾燥。浮皂係先以空氣攪入皂內，然後壓成塊狀。透明皂係取普通皂溶解於酒精內，而蒸去其溶劑。擦洗皂內含磨擦劑，如砂石、浮石或火山石之細粉，另加碳酸鈉或磷酸三鈉。

皂之清洗作用 何以脂蠟酸鈉(皂)為一清洗劑，而乙酸鈉則否？此一解釋，與棕櫚酸及脂蠟酸之高分子量有關。於水溶液中，此有機質之大游子，組成一種複雜狀態而具有膠質體之性質。故與乙酸鈉之區別，即在於高酸鹽類之溶液，乃為膠質性 (colloidal) 者。膠質溶液具有使他物組成膠質溶液，或乳狀體之能力。故肥皂溶液，能使油質灰塵等成為乳狀體，而自衣服或其他物上洗去。

磷脂類 磷脂類(phosphatides)為一種天然產物，內亦含甘油酯，與脂肪及油類相似。惟內有一鹽基，則易為一複雜之磷酸。於天然產物中，亦為數種化合物之混合物，各化合物中所含之鹽基，均甚近似(例如棕櫚酸鹽與脂蠟酸鹽)，與脂肪及油類相似，故磷脂類中，殊無內含一純粹之化合物者。

蛋黃磷脂(lecithin) 為最普通之一磷脂，通常可從蛋黃中製出，構造式大抵可以下式表之。其中 $R'\text{CO}$ 及 $R''\text{CO}$ 即代表高級油酸之鹽基。



起加水分解後，蛋黃磷脂能生甘油，數種油酸之混合物，磷酸及一鹽

基,名曰膽汁鹼 [choline, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$] (第 141 頁).

蠟 (wax) 爲一種動物及植物之產物,其物理性質及溶度,皆與脂肪相近.惟化學構造及反應,則完全不同.蠟爲若干高級醇類及此諸醇與脂酸所成之酯類之混合物.另有數種蠟內尚含若干高級之烴類.蜂蠟醇 (myricyl alcohol, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$) 及蟲蠟醇 (ceryl alcohol, $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$) 二者常於蠟中發見.蜂蠟 (beeswax) 於製造透光漆及裝飾用品時,需用極多.內含大部分爲棕櫚酸蜂蠟醇酯 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$).

乾 燥 油

油漆之乾燥爲氧化作用 亞麻子油及數種其他之植物油,具有一種特性,能自空氣中吸收氧氣,而變成一硬而透明之固體.倘取此油質,敷一薄層於木材或其他種之表面,而令暴露於空氣中,此變化之性質,尤爲顯著.亞麻子油之氧化,常人皆僅以爲猶水之乾燥,此殊大誤.此一作用爲油漆變乾之主要化學變化.

亞麻子油初從亞麻子中製出時(稱曰粗亞麻子油, raw linseed oil) 吸收氧氣極緩,從此製成之漆,乾燥殊嫌過緩.倘將亞麻子油與若干無機物質共熱至 200° 後,即能發生某種化學的變化,而結果即能在室溫時迅速吸入氧氣.經此處理後之油,名曰沸過亞麻子油 (boiled linseed oil),幾爲全數油漆之製造所需用.

吾人對於亞麻子油乾燥之化學,殊欠明瞭.其吸收氧氣之能力,大抵因油中含有高度不飽和酸類之甘油酯;如亞麻油酸之故.凡有乾燥性之油類中,常有此種甘油酯發見.空氣中之氧,當係先與未飽和價標處相連,其次即發生一種聚合作用,與埃索本之聚合相類.設此說爲不誤,則乾燥之漆,當係一種聚合及氧化後之亞麻油酸之甘

油酯。

油漆 油漆 (oil paint) 爲亞麻子油中，混入分成極細之顏料後之屬混物。顏料大抵爲無機化合物，如鹽基式碳酸鉛(白鉛粉)、氧化鉛(紅鉛)等皆是。倘所需油漆須乾燥特速，則油中可加入松節油以稀釋之。後者確能因蒸發而變乾燥，使餘物成一薄膜而留於器上。此膜復向空氣中吸收氧氣如前。漆中又有加入一種物質，名乾燥劑者，此類之功用，爲接觸作用，使氧化可以增速。

於研究油漆時，讀者須將油漆與他種漆類，或似漆之物質，辨別清楚。如蟲膠片、凡立水及假漆等皆是——後數物皆爲有機物質，於可以氣化之溶劑中之溶液。其乾燥之原因，即在溶劑之起蒸發，而有機物質則遺留成一薄膜。目今假漆已於多種應用中，替代油漆。例如汽車及其他金屬表面上所施之假漆，皆係從纖維質製成，此物於十二章中當加詳述。

脂肪及油之化驗

研究脂肪及油時，有數種便利之化驗方法，常所應用。取一定之油樣，經氫氧化鈉之鹼化，復加入濃硫酸而蒸餾之，所有可以化氣之酸類，皆被蒸出，而不化氣之酸，則留於液內。脂肪之能生若干化氣之酸類者，以奶油爲最重要。此中約含百分之八之三丁酸甘油酯。此項化氣酸類之測驗，可以區別天然及人造奶油。又倘用定量之測驗法，則雖爲二種奶油之混合物，亦可斷定其成分。又復原奶油中，當然亦含較少量之化氣酸類。

碘指數爲不飽和度之測驗 一種脂肪或油類之不飽和度，可取定量之樣品，與溴或碘置於氯化汞之酒精溶液，而使起作用。此中鹵素與各種不飽和甘油酯中之雙價標起化合之量，極易測定。實

用時用碘較用溴爲易，惟一事須加注意者，即碘與雙價標直接化合之例極少，而於此項化驗中之化合作用，乃完全利用作用中之各種特別狀況，故得完善進行，所得之結果，名曰碘指數 (iodine number)，其數字爲每一百克之脂肪所化合之碘之克數，未飽和甘油酯愈多，則此碘指數必愈大，下表內爲數種之例，第二表更須與油脂成分之一表 (第 91 頁)，互相比較。

數種酯酸及其甘油酯之碘指數

		游 離 酸	甘 油 酯
油	酸	90.0	86.2
麻 油	酸	181.4	173.5
麻 油	烯 酸	274.1	262.1

數種脂肪及油類之碘指數

牛 羊 脂	35—40	橄 欖 油	77—91
豬 油	48—64	棉 子 油	104—116
		亞 麻 子 油	175—201

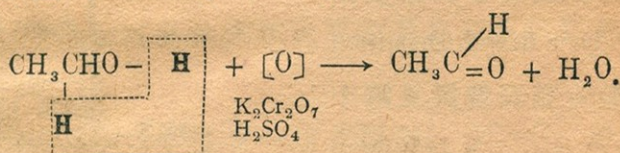
問 題

1. 下列各物化學上之區別爲何：潤滑油、冬青油、棉子油、亞麻子油、牛脂？後三者之工業上用途爲何？
2. 用何簡單之方法，可以測定一物爲一植物油，或爲一石油產物？
3. 試書下列各作用之平衡等式：(a)製造一有機酸之酯之二法，惟不能直接利用此酸；(b)三脂蠟酸甘油酯之鹼化；(c)三棕櫚酸甘油酯之氫化。

4. 試述現時從棉子油製造司替林及肥皂之方法，何物為重要之副產品？用途為何？
5. 試書下述各物之構造式：三棕櫚酸甘油酯、丁酸甲、油酸、蟻酸異丙、硝化甘油、丙酸丙。
6. 可逆反應之意義為何？接觸劑與增高溫度，對於可逆反應之影響如何？試取酯化作用為例，而說明之。
7. 欲辨別一液體為醚或酯，問以何法為最簡捷？
8. 試作具有程式 $C_4H_8O_2$ 各酯類之構造式，區別甲醇與乙醇之方法，共有幾種？問如何可以利用此諸方法，以斷定現有一物，為具有 $C_4H_8O_2$ 式之某一異構體酯？
9. 丁酸丁之沸點為 165° 。試擬一製造方法，使從丁酸及丁醇，可以獲得可能最高之產量。

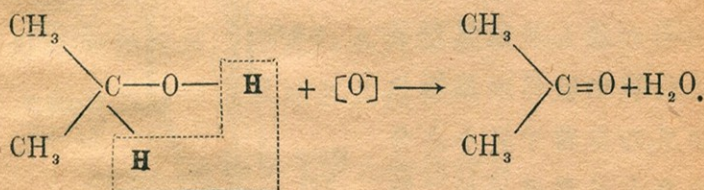
第七章 醛類及酮類

伯醇類之氧化 一種伯醇經謹慎氧化時，能製成一介於醇及相當酸間之產物，此一化合物，名曰醛 (aldehyde)。例如於乙醇中緩緩加入重鉻酸鉀與硫酸之混合液，復加蒸餾，使產物中之氯化物質逸出，而受冷凝。從此蒸液中，可以獲到若干量之乙醛 (acetaldehyde, CH_3CHO):



反之，倘此儀器上安置一逆流冷凝器，使化氣之醛，復返入器內，與氧化劑接觸，則產物為醋酸，因醛能更受氧化而變成酸也。

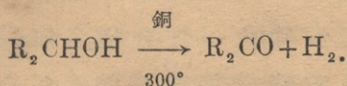
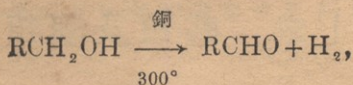
仲醇類之氧化 一仲醇受氧化時，即有酮生成：



此處較無氧化過度之危險，因酮類較難氧化。又即起氧化後，亦不能生一同碳原子數之產物。

上列二式中皆移去二氫原子，即重體之兩H，故此法實為一種除氫作用 (dehydrogenation)。吾人可視所用之氧化劑，乃在於供氧質，使與二氫原子化合成水。

於 300° 時，倘有銅金屬在內，則伯仲二醇，均能自行放出氫氣，而生醛或酮。

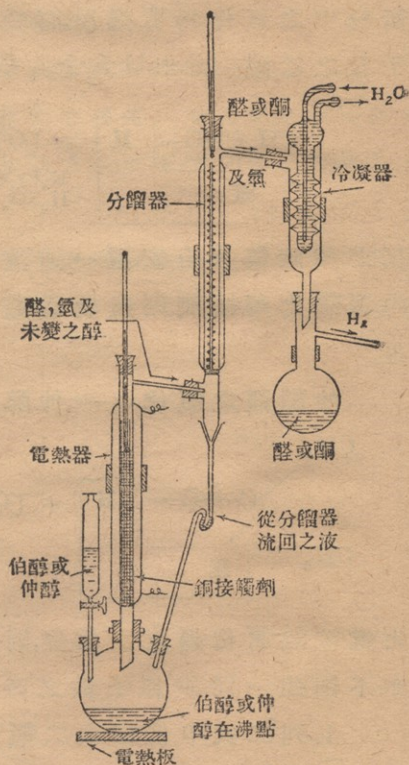


此為從相當之醇，製造醛或酮之便法。此種接觸除氫作用 (catalytic dehydrogenation) 之實驗室儀器裝置，見第十七圖。

叔醇類與氧化劑之作用 從叔醇類之構造觀之，可見欲發生與伯仲二醇同式之氧化作用，殊不可能。C—OH 一基上，並無氫原子連接，故氧化較為困難。氧化之結果，乃為若干較小之分子，故吾人可言，僅伯仲二醇能受氧化而生同數碳原子之化合物；又醛能續起氧化，而酮則不然，故僅伯醇類能起氧化而生同數碳原子之酸。

伯仲叔醇類之區別

伯仲叔三種醇類，對於氧化作用之態度，可用作區別三者之



第十七圖 用接觸法在 200—300° 從伯及仲醇除氫以製造醛或酮之儀器

需。因此吾人可以從第一章所述之各種異構丁醇中，決定何者為伯醇，何者為仲醇，而何者為叔醇。學者於此當試書各異構體之構造式，並各氧化作用之等式。因是可知凡此現象，皆構造學說之天然結果也。

醛 及 酮

羰基 醛及酮皆含 $>C=O$ 一基，名曰羰(讀若湯)基(carbonyl group)。因此同點，故多種化學性質，亦相雷同。醛與酮之

區別，在於醛($\overset{\text{H}}{\text{RC}}=O$)中，僅有一烷基，而酮($\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix} = O$)中則有二烷基。

醛之構造式為 $\text{RC} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ ，而普通皆書作 RCHO ，惟不能作 RCOH ，因後式中 H 原子係連於氧原子上也。

醛之物理性質 醛之同系物類中，首五名之物理性質，具見下表。各物均有一種觸鼻之臭味。

較簡單各醛之物理性質

名 稱	程 式	沸 點	溶度在100 克水中溶解之克數
甲醛(蟻醛)	HCHO	-21°	無 限 度 溶 解
乙醛(醋醛)	CH_3CHO	$+20^\circ$	無 限 度 溶 解
丙醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$+49^\circ$	20
正丁醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$+76^\circ$	3.6
異丁醛	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHO}$	$+61$	11

較高各醛,具有合意之臭,有存在於水果及植物中者,例如一壬醛($C_9H_{17}CHO$),可於天竺葵油中見之。

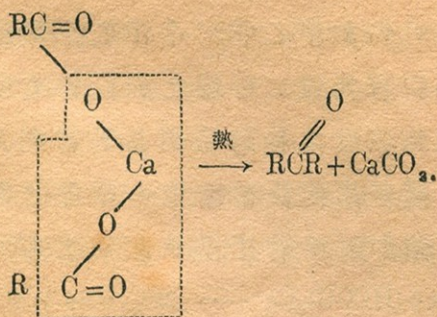
醛及酮之命名法 醛類之命名,係從其氧化所生之酸之名稱,例見上列之一表。酮類分爲單酮及複酮二種,前者內含相同之二烷基($RCOR$),後者中則含不同之二基($RCOR'$)。酮類之命名法,就羰基二側之烷基而命名之法,是爲簡法,依日內瓦命名法,則與醇醛類等同一規則,照一直鍊中所含之碳數,於酮字前加一個指碳數之名辭,於酮後附一數字,所以指鍊內羰基之位置者。茲舉例如下:

酮 類

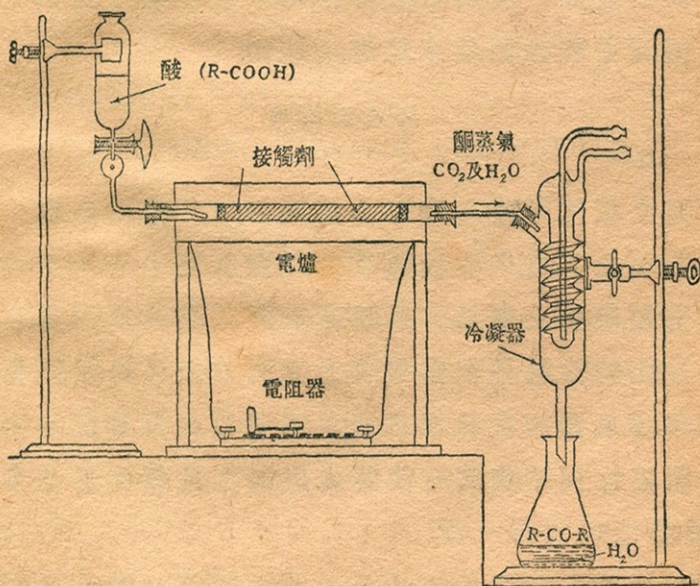
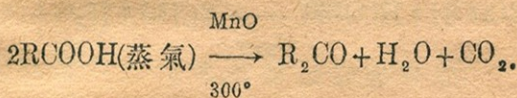
學 名	簡 名	程 式	沸點	溶度在100克水中溶解克數
丙酮	醋酮	CH_3COCH_3	56°	無限度溶解
丁酮	甲乙酮	$CH_3COCH_2CH_3$	80°	25
戊酮[3]	二乙酮	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	102°	約 20
戊酮[2]	甲正丙酮	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	102°	4
1甲代丁酮[3]	甲異丙酮	$CH_3COCH(CH_3)_2$	93°	—
己酮[3]	乙正丙酮	$CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$	124°	極少溶解
1甲代戊酮[3]	乙異丙酮	$CH_3CH_2COCH(CH_3)_2$	115°	
己酮[2]	甲正丁酮	$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$	127°	
1甲代戊酮[4]	甲異丁酮	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	119°	
1,1二甲代丁酮[3]	甲叔丁酮	$CH_3COC(CH_3)_3$	118°	

酮之製法 醛及酮常從其相當之醇,經氧化或除氫作用而製成,其解釋已見本章之首列數節(第100頁及第17圖)。

從酸製酮 二者又可從其相當之酸中製成,加熱於一酸類之鈣鹽,至高溫度時,即起化分,而蒸餾液中即含酮:



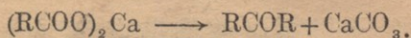
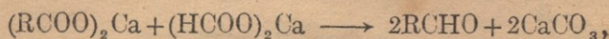
近年新經創見更有一相類而較佳之方法,可得同樣之效果,即令酸之蒸氣通通一加熱之管,內含氧化錳 (MnO) 為接觸劑(第十八圖)。在此接觸劑之表面,即有作用發生而生酮,產量較舊法為佳:



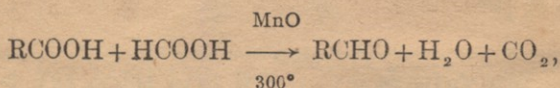
第十八圖 利用接觸劑在 200—300° 時從酸中製造酮之儀器

雜酮 (mixed ketones), 例如甲乙酮, 可令甲乙二酸通過上述之接觸劑, 除雜酮外, 尚有其他二可能之酮類, 亦有生成。故製雜酮之法, 最佳為氧化相當之仲醇, 但須易於得到耳。

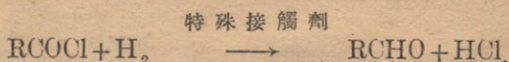
醛之製法 醛可用同法製造。取一酸類之鈣鹽, 及蟻酸鈣而同起破壞蒸餾, 即可得若干醛及相同之酮:



同法倘通過一酸類及蟻酸之蒸氣, 於一適宜之接觸劑之上, 即可有醛生成:



直接還原一酸類為醛之法, 迄未成功。氯化醯類可被還原為醛, 惟手續殊難, 故未經普遍應用。

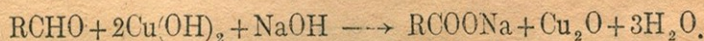


醛之氧化 醛與酮之主要區別, 在於醛極易氧化為酸, 而酮則氧化甚難。又酮被氧化時, 碳鍊即被中斷, 而生碳數較少之酸類。氧化之難易一點, 已為數種試驗法所應用, 以區別此二類之物質。醛類與硝酸銀之氨溶液 (大部為氫氧化銀之溶液, 銀係成爲一複雜之正基) 共溫時, 能使銀質沉澱而出, 附着於儲器之內壁, 成爲一美麗之鏡。醛則被氧化為相當之酸 (於鹼溶液中成爲一鹽)。



同樣如氫氧化銅之鹼溶液內含酒石酸鈉 (第 154 頁) (大部

為溶解之氫氧化銅)——弗林氏溶液 (Fehling's solution)——與一醛共熱時,即有紅色一氧化銅沉澱而出:

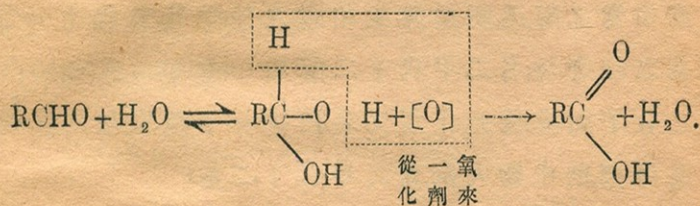


此種試驗極易舉行,故常所應用.硝酸銀之氨溶液及弗林氏溶液,常稱為和緩氧化劑,因多種物質如醇類等,即不受其影響.

氧化之機械作用 醛之氧化,大抵又為一除氫作用之例.醛在水溶液中,乃成為水化合物,已有相當證明.此種水化

合物,如伯仲二醇之例,亦有 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 一基.下列之等式,即代表

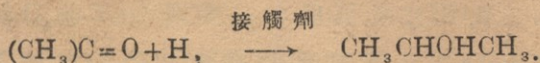
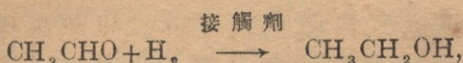
醛於氧化時所取之途徑,依照上說而書就:



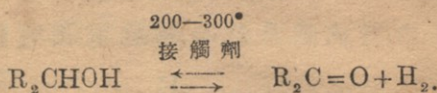
羰基之加入反應

羰基(C=O)於醛及酮中,極為活動,能加入多種反應劑.此種加入作用,為具有雙價標之化合物所特具(第58頁).惟醛及酮中之雙價標,係介於碳與氧之間,此與烯類之介於二碳原子間者不同,故加入於羰基中之反應劑,亦與加入於烯烴中者迥異.

氫化作用 醛及酮皆易氫化為相當之伯及仲醇,反應劑為氫及一接觸劑:

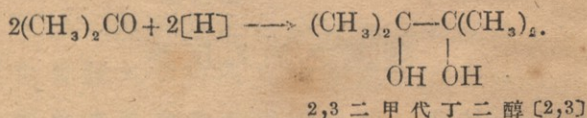


此為製醛及酮之方法之逆作用。在約 200° 時，於銅或鎳存在時，即有一動的平衡成立。溫度上升，則平衡之趨勢利於向右。

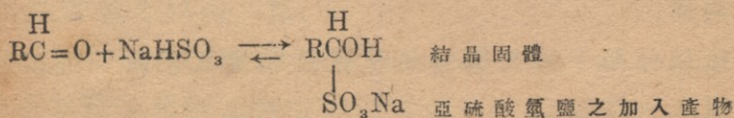


在室溫時，氫及一適當之接觸劑，能完全氫化醛及酮。

還原 醛及酮又能為鋅與酸或鈉與醇還原為醇類。此諸反應劑，已於前節(第41頁)述及，能發生新生氫。遇醛時，能完全變成相當之醇。遇酮則除生相當之仲醇外，又能生一含二氫氧基之化合物，名二甲代丁二醇類 (pinacones, 或 pinacols); 此為連二分子而成，故此作用又名曰雙分子還原。如用鎂汞合金為還原劑，則產物大部為二甲代丁二醇：

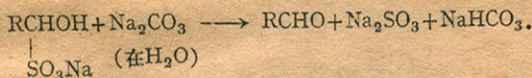


亞硫酸氫鹽反應 全數醛類，及一部酮類，其中至少有一個甲基與醯基相連者，皆能與亞硫酸氫鈉化合而生結晶體之化合物。能溶於水，惟不溶於亞硫酸氫鹽之濃溶液中。



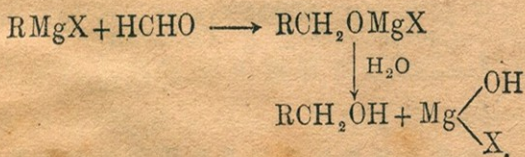
上式中之亞硫酸基，究以硫與碳相連，或以氧與碳相連，迄今尚未有定議。

醛類及甲酮類之提純 利用上述一反應，凡醛類及含甲基之酮類，皆可與亞硫酸氫鈉之冷濃溶液共振盪後，而提純之。結晶之沉澱，可用重結晶法，以繼續提純之。欲從結晶中提出醛或酮，可與碳酸鈉共溫和於水溶液中。碳酸鈉即與在平衡中之亞硫酸氫鹽起反應，與之中和，而生出亞硫酸鈉化分之作用，即趨於完成。

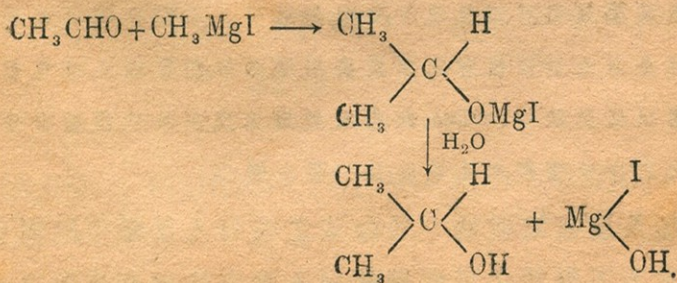


與葛列亞氏反應劑之反應 醛與酮皆能與葛列亞氏劑起化合。此反應之初步產物，為一鎂化合物，經加水分解後，即極易生一醇類。甲醛能生一伯醇，其他醛類生仲醇，酮類則生叔醇。下列為各反應之例：

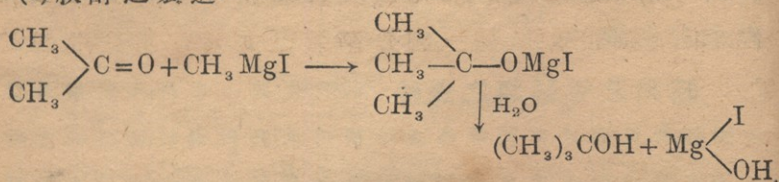
(1) 伯醇之製造：



(2) 仲醇之製造：

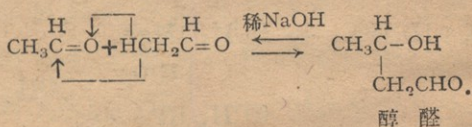


(3) 叔醇之製造:



此種反應極為有用，因祇須變更葛列亞氏劑之性質，及醛類酮類之選擇，即可製大批伯、仲及叔醇也。於各反應中，鎂原子及鹵原子，與氧原子相連，而烷烴基則與碳相連。各製法均先依照第二章所述，製造葛列亞氏劑，然後緩緩加入醛及酮，最後與冰冷之氯化銨溶液或酸起作用，即起加水分解作用，而鹽基性鎂鹽 (MgXOH) 仍留於溶液內。

醇醛縮合作用 醛類中凡連於羰基之碳原子上，連有氫原子者，與稀鹼液起作用後，能生一二分子所成之一種氫氧基醛，名曰醇醛 (aldol):



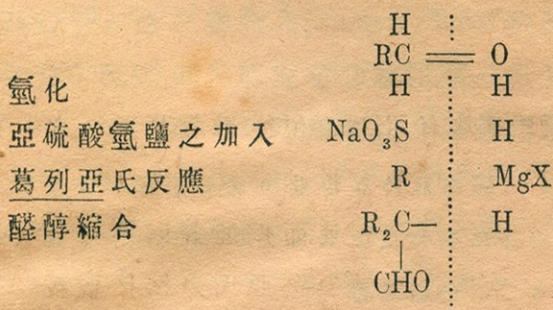
(折綫狀之矢形綫，所以示此反應與其他羰基加入作用之相同點)

此一反應，名曰醇醛縮合作用 (condensation)。

數種酮類在特別狀況下，亦能起此變化。又醛與酮之混合物，亦能起縮合而生極為複雜之物質。倘用濃鹼液，醛類能生棕色黏狀物質，常稱曰樹脂狀物 (resins)。此物大抵為連續多次醇醛縮合作用，而生極大之分子。酮類在此狀況，並不發生變化。

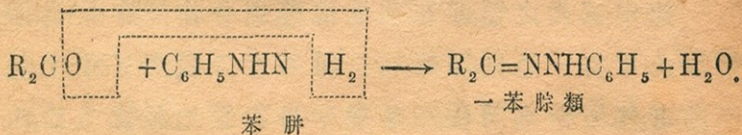
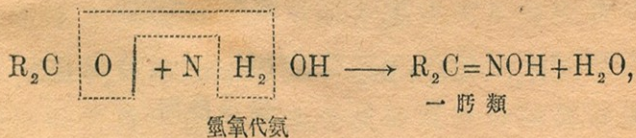
加入反應之概述 於醴基之各加入反應中，除氫化外，皆為加入不對稱之反應劑。故加入之方法，殊有牢記之必要。

茲有一極簡單之規則，即凡氫或金屬原子，皆加入於氧原子；餘部則與碳相連。下列一圖為醛類之加入作用(在各種甲酮類中亦然)：



醛與酮之識別 少量液體之識別，殊為實驗室中之一難事。倘為少量固體而其融點在室溫與 200° 之間，則識別較易。簡單之醛與酮皆為液體，故識別之法，首當設法使變為結晶之固體，而具有準確之融點者。醛與酮皆以少量發現於天然產物中(例如香精等)，故此一問題，殊為切要。

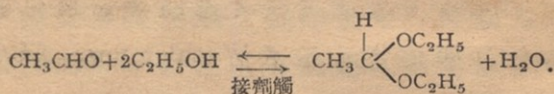
醛與酮皆與氨之衍生物，能起反應而生不飽和之化合物，大部皆為結晶固體。倘用氫氧代氨(hydroxylamine, NH₂OH)，則化合物稱為脞類(oximes)。倘用苯肼(phenylhydrazine, C₆H₅NHNH₂)，則所生者為苯脞類(phenylhydrazones)：



同樣之等式，可施用於醛類之反應。

醛之試驗 區別醛與酮之試驗，常用洋紅試驗(fuchsine test)，及與硝酸銀之氨溶液所起之反應二種。洋紅試驗，即先取洋紅溶液加入二氧化硫，使恰將褪色之時為止。此液名曰薛夫氏反應劑(Schiff's reagent)。次於液中加入受試物質之溶液，倘所試者為一醛，則鮮紅色立即呈現。酮類不能生此影響，且不能還原硝酸銀之氨溶液(第 104 頁)。

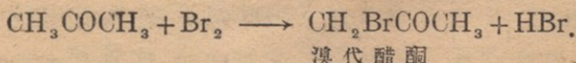
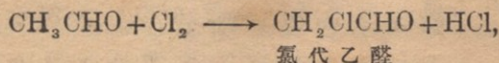
縮醛類 醛與醇於有少量酸或若干種無機鹽類存在時，能起反應而生縮醛。此類物質之公式為 $RCH(OR)_2$ ，下例為乙醛與乙醇之反應，產物名二乙醇縮乙醛：



此作用為可逆者，與水及酸共沸時，縮醛類皆能分解而後生醛。

與鹵族有關之反應

氫為鹵所取代 氯或溴與一醛或酮起作用時，連結於羰基旁碳原子上之氫，能為鹵所取代：



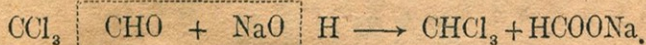
此中被代之氫，即在前述醇醛縮合作用中較為活動之氫，因此可得一通則：即連結於羰基近旁碳原子上之氫，皆為活動者。依照命名另法，用希臘字母指點地位之方法，此一碳原子可稱為 α 碳原子。故正丁醛溴化時，可得一種溴化合物

γ β α

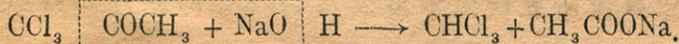
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCHO}$ 名曰 α 溴代丁醛 (α bromobutyraldehyde).

三氯代乙醛 三氯代乙醛 (chloral), 可以乙醛與氯水或氯與無水乙醇起作用而製成。於後一法中, 乙醇首為氯所氧化為乙醛, 然後再令醛受氯化。此物為一油狀液體, 沸點 97° , 有一特點, 即能與一分子之水起化合, 而生結晶固體, 三氯代乙醛水化物 (chloral hydrate, $\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$)。此物之程式已有相當證據, 當書成 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 。然就一般言, 化合物內有一碳原子上連二氫氧基者, 皆不固定, 而能失去一水。此水化合物可作催眠劑, 於醫學上稍有用途。

鹵仿 (haloform) 反應 三氯代乙醛與氫氧化鈉之水溶液起作用時, 能迅即化分而生氯仿 (chloroform, CHCl_3) 及蟻酸鈉:

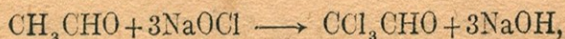


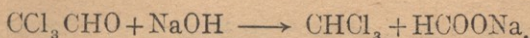
三氯代乙酮, 亦能起同式之反應。所生之一物, 為醋酸鈉:



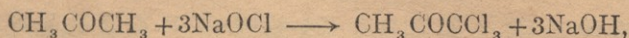
此反應為製造氯仿之良法 (第 119 頁)。次氯酸鈉與乙醛或其他種含甲基之酮, 皆能起作用而生氯仿。又凡易受氧化而生乙醛或甲基酮類之物質, 亦能同起此反應, 因次氯酸鈉為一氧化劑, 同時又為一氯化劑也。各反應進行皆極速, 並無中間產物可以游離。

從醇製氯仿:





從酮製氯仿:



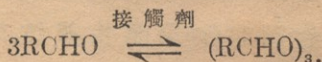
倘用次溴酸鈉(NaOBr)或次碘酸鈉(NaOI)以代次氯酸鈉,則產物爲溴仿(bromoform, CHBr_3)或碘仿(iodoform, CHI_3).

鈉鹽與一甲基酮類之作用,又爲從甲基酮類(RCOCH_3)製造酸 RCOOH 之便法.

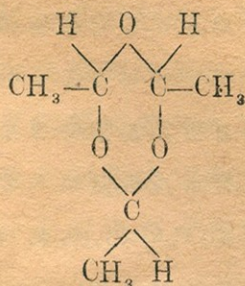
碘仿試驗 乙醛、甲基酮類及可以氧化成此二物之物質,如乙醇、異丙醇等,皆能與碘於氫氧化鈉之溶液內起反應,而生碘仿之沉澱。後者極易識別,故此反應爲識別上述各物質之試驗。

醛之聚合作用

一醛類與少量礦物酸起作用後,幾完全起聚合作用(第66頁)。聚合物之分子量,爲醛之三倍。此作用爲醛所獨具,酮卽不然。此作用於酸存在時,爲可逆的:



對聚乙醛 乙醛之聚合物,名曰對聚乙醛(paraldehyde),爲一液體,沸點遠高於乙醛;不能溶解於水,亦與乙醛不同;又完全不具醛之特殊反應,例如遇弗林氏溶液,並不能使起還原。於此聚合物中,三個醛分子連成一環,碳與氧原子交互相連。



可逆反應之又一例 醛之可逆聚合作用，殊有討論之價值。

大多醛類之平衡，皆利於聚合物之生成。例如純乙醛與數滴硫酸相遇，即迅速聚合，直至百分之九十五，變成對聚乙醛後，始達到平衡之點。反之倘於純對聚乙醛中，滴入酸類，僅有少數化分為乙醛，而平衡即已達到。此為一動的平衡之例。與成酯作用及加水分解作用之例相同。

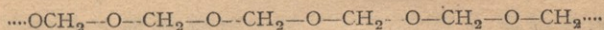
接觸劑之重要 必須憶及者，上一作用所以為可逆者，必須

有一適宜之接觸劑，如一礦物酸存在時方可。純粹之乙醛或對聚乙醛，能保藏多時，並不變化。即加蒸餾，亦可無分解之虞。迨有一接觸劑存在，雙方反應之速度，方進行至覺察之程度。速度因接觸劑之存在而比較增進，此時即有所謂動的平衡成立。在適當之情形，從任一物製成其他一物，均甚簡易。如欲製造對聚乙醛，可加酸數滴於冷乙醛內。逾數分鐘後，平衡業已成立，於是用水或稀鹼液洗去未變之乙醛及接觸劑。餘剩之對聚乙醛，可加以乾燥及蒸餾，即可與其他有機物同式保藏矣。

欲變對聚乙醛(沸點 124°) 為乙醛，亦可加數滴礦物酸於內，而緩緩蒸餾之。乙醛之沸點為 20°，故瞬起蒸發，而自平衡混合液中分離。於是對聚乙醛，即續起化分，直至完全分散而蒸餾為乙醛而止。此為移去一產物，而使一可逆反應完全進行之適例。

間聚乙醛 在低溫度時，乙醛能為稀硫酸聚合而成一結晶固體，名曰間聚乙醛 (metaldehyde)，此物並不呈乙醛之性質，與對聚乙醛同，與稀酸同蒸餾時，能復變為乙醛。於空氣中燃燒時，能生無光之火燄，於市上作為固體燃料而出售，足以代替固體火酒。其商業名稱即曰“美他” (meta)，其程式為 $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ ，其與對聚乙醛不同之點，當為各基在空間以不同連結法排列之故。

蟻醛之聚合物 三氧化甲烯基 [trioxymethylene, $(\text{HCHO})_3$] 為一結晶固體，並無醛之性質。加熱時能化分為氣體蟻醛。其構造亦具環形，與對及間聚乙醛相似。除聚合物外，蟻醛尚有一種固體聚合物，其分子式尙未測定 $(\text{HCHO})_x$ ，名曰對聚甲醛 (paraformaldehyde)，或多氧化甲烯基 (polyoxymethylene)。此物為無結晶體，不能溶解於各種溶劑，無醛類之反應，加熱時能生甲醛。製法為蒸發甲醛之水溶液，及以酸與醛之酒精溶液相作用。近已查明此聚合物之分子，當為四十至一百醛分子連合而成，其鍊之一部分，當如次列：



從其製造之方法，此長鍊之末端當或為 $-\text{OH}$ 或為 $-\text{OCH}_3$ (後者係從甲醇而來，於製法中曾用及者)。乙醛及其他高級醛類，在通常狀況時，並不發生同式之長鍊。

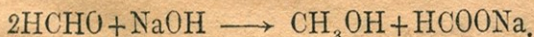
工業上重要之醛及酮類

工業上重要之醛及酮，為數殊少，即甲醛 (formaldehyde)、乙醛 (acetaldehyde) 及醋酮 (acetone) 是也。三者素從甲醇、乙醇及醋酸中製造而成。最近始有較新而更廉之製法發見。乙醛之重要性，在於能從此製成多數其他之化合物。此種較新之發展，擬留待後章中述之。

甲醛 此醛之製法，為甲醇在金屬銅存在及約 300° 時，為空氣所氧化而成。大規模製造時，可以甲醇之蒸氣與空氣混合後，通過一管，內含銅絲網，並保存於適當之溫度。逸出之氣體，內含甲醛、水汽及未變化之甲醇。此混合物可通過水，於是此有機物即被溶於內。甲醛之百分之四十水溶液，在市上出售，即名曰福買林(formalin)。

大量甲醛於工業上製成，以供消毒之用，並為製造其他有機化合物之起點，及製造人造樹脂之需(第十五章)。甲醛於生物學上，為保存標本及使之發硬之用。氣體甲醛，能殺死下級生物，故為傳染病室消毒之需。實用時常取對聚甲醛，置於小燈內焚之，使放出甲醛氣體。

甲醛之特殊性質 甲醛為醛類之首名，具有數種特殊之性質。與氫氧化鈉共熱時，並不發生樹脂狀物，此與其他醛類不同。惟發生一種特殊之變化，一甲醛分子，能為另一分子所氧化：



此反應名曰凱納柴洛* 反應(Cannizzaro reaction)。此為凡醛類之 α 位中並無氫原子者之特點。

四氮化六甲烯基[hexamethylene tetramine, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$]，為一複雜物質，於蒸發甲醛之水溶液及氨時製成：



此化合物為一結晶固體，用於醫藥中，名曰尤洛屈洛賓(urotropine)。

*凱納柴洛 (Stanislao Cannizzaro, 1826--1910)，羅馬化學教授，除有機化學方面之工作外，氏對於原子分子量方面，並有重大之貢獻。

醋酮 醋酮學名丙酮，為常遇之酮類。從前皆由醋酸鈣之破壞蒸餾而來，而醋酸鈣乃木材破壞蒸餾中之一產物(第15頁)。現在大抵從一種特殊之發酵作用而製出，為丁醇工業之一副產品(第19頁)。工業上醋酮之主要用途，為溶劑，因此物能溶解多數有機物質。有數種不易溶解於酒精中者，亦能溶於醋酮。醋酮用作乙炔之溶劑，已見前述(第63頁)。

醛與酮之比較

下列一表，為醛與酮之各重要反應。甲醛另列一項，因此為同系物類之首名，其中並無烷基，與羰基相連，故有若干特殊之性質也。

	弗林氏溶液	洋紅試驗	NaHSO ₃	RMgX	
蟻 醛	氧 化	正	加入產物	伯醇	高分子量之聚合物
醌醛及其他醌類	氧 化	正	加入產物	仲醇	三分子量之聚合物
醌酮及其他醌類	無作用	負	CH ₃ COR 有加入產物	叔醇	無聚合物

問 題

- 試書下列各物之構造式：二正丙酮，異丙乙酮，丙醛，異丁醛之亞硫酸氫鈉之加入產物，丁醇醛，甲醛之二甲縮醛。
- 試書下列各反應之平均等式，並指明其需要狀況：(a)從乙酸製乙醛；(b)商業上製甲醛之方法；(c)從酸製酮之一般方法。
- 試作下列各物與溴乙基化鎂作用之等式：(a)甲醛；(b)乙酸；(c)二異丙酮；(d)丙醛。

4. 試擬從乙酸、丙酮及二乙酮(即戊酮[3])混合物中,用化學方法分出二成分之進行步驟.
5. 試擬製造下列各物之方法,所用材料,限於無機物質及內含不逾二碳原子之有機物質:(a)丙醛;(b)二乙酮.
6. 試作下列各變化之等式:(a)從 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 至 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$; (b)從 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 至 CHI_3 ; (c)從 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 至 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$.
7. 下列各物中,何物能與碘之鹽基溶液作用而生碘仿 (CHI_3) 之沉澱:(a)乙醛;(b)二乙代甲醇;(c)二甲代甲醇;(d)丙醛?
8. 試述下列各辭之定義:(a)凱納柴洛反應;(b)鹵仿反應;(c)聚合作用;(d)弗林氏溶液.
9. 如何能迅速決定一液體爲一醇、一醛、一酮或爲一酸?何種固體能從醛及酮中迅速製成,以供識別之需?試作關於此製法之各等式.

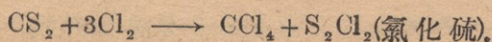
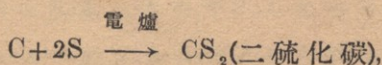
第八章 多鹵化合物 簡單化合物構造 之決定及綜合法

甲烷之多鹵衍生物,及其物理性質,具見下表.各物均重於水,不能溶解於水,其中最重要者為氯仿、碘仿及四氯化碳(carbon tetrachloride).茲詳加研究於次:

甲烷之多鹵衍生物

名 稱	程 式	融 點	沸 點
二氯代甲烷	CH_2Cl_2	-97°	40°
氯仿(三氯代甲烷)	CHCl_3	-63°	61°
四氯化碳	CCl_4	-23°	77°
二溴代甲烷	CH_2Br_2	-53°	99°
溴仿(三溴代甲烷)	CHBr_3	8°	151°
四溴化碳	CBr_4	91°	190°
二碘代甲烷	CH_2I_2	6°	181°
碘仿(三碘代甲烷)	CHI_3	119°	
四碘化碳	CI_4	在真空中90°至100°間起昇華現象	

四氯化碳 四氯化碳(四氯代甲烷),於商業上係從氯與二硫化碳(carbon disulfide)起作用而大量製造.二硫化碳,係從焦煤及硫,於電爐中製造:



上列二產物,可用分餾法分離之.

四氯化碳之用途 四氯化碳，爲一能化氣之液體，爲極佳之溶劑，又不能燃燒，故用途極廣。此爲少數有機化合物不能起燃燒者之一。較水爲重，又不溶解於水，故可用以從水溶液中萃取有機物質之需。此液係於現日大量用作衣服乾洗之需。用時常與汽油適量混合，使混合液不能着火。此種洗液採用後，汽油已不復單獨應用，因汽油極易着火也。於數種滅火器中，即採用四氯化碳液。此液於化學實驗室火患，或油類失火時，尤爲合用。倘灌水於燃燒之油類，能使油層愈益擴散。四氯化碳則先化氣，因體質甚重，故成爲霧狀而籠罩於液面，火即熄滅矣。四氯化碳，又可醫治動物所患內部寄生蟲病。服法係納於膠質囊內，而從口中服食。

氯仿之製造 氯仿（三氯代甲烷），可以四氯化碳爲鐵與水所還原而製成：



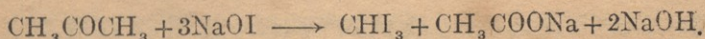
較舊之方法，爲以乙醇或醋酮，與次氯酸鈉溶液或漂白粉液，共起蒸餾。此法中所起之反應，已於上章述及（第 111 頁）。

氯仿之用途 氯仿亦不能燃燒，與四氯化碳同，亦爲一極佳之溶劑，雖價值甚貴，實驗室及工業上殊多用之。此物又於適當限度下用作麻醉劑。應用之品，須極純粹，而密閉於充滿之棕色瓶中。因遇光及空氣，能稍起化分，而生有毒之光氣（ COCl_2 ，第 149 頁）及鹽酸也。

碘仿 碘仿之製法，完全與氯仿相同。較難之點，即次碘酸鈉，雖在溶液中亦極不固定。故於應用時，隨時須從碘化鈉及次氯酸鈉起作用而製得：

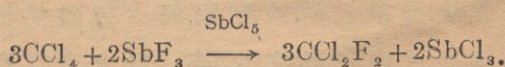


製碘仿時，即以次氯酸鈉溶液，加入碘化鈉及醋酮之水溶液中，所生之次碘酸鈉，即與醋酮起作用如次：



碘仿有消毒及殺菌之功用。早年外科消毒手術中，即用作敷塗創傷之需；即在今日，亦有一部用之者。碘仿有一特殊之臭味。

甲烷之氟衍生物 烷烴類之氟衍生物，於實驗室及工業上，俱不重要。惟甲烷之數種氟化物於近日漸臻重要之地位；最著者，為二氟二氯代甲烷(dichlorodifluoromethane, CCl_2F_2)，商業名稱為“弗里汪”(freon)。此為一氣體，沸點為 -29.8° 。在工業上此物為一理想的冷凝劑。於冰箱或空氣調節器中，此氣遠勝於氨、二氧化硫及氯代乙烷等，因此氣幾無臭味，並不含毒，不能燃燒，又無腐蝕性。其製法係從四氯化碳用特殊方法製造：

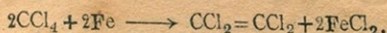


乙烷及其他碳化氫之鹵衍生物

異構二氯代乙烷 二氯代乙烷(dichloroethane)，有二種異構體：二氯化乙烯(ethylene dichloride, 1,2 二氯代乙烷； $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$)及1,1 二氯代乙烷(ethylidene chloride, CH_3CHCl_2)。前者係從乙烯及氯(第54頁)製造，工業上製此以供溶劑之需。此為一液體，不溶於水，沸點為 84° 。另一異構體(沸點 59°)係從五氯化磷，與乙醛起作用而成：



四氯代乙烯 四氯代乙烯(tetrachloroethylene)爲從四氯化碳製造氯仿時之副產品:



爲一液體,沸點 121° . 可用以代替四氯化碳,供作治療動物身內寄生蟲病之藥劑.

四氯化乙炔 (acetylene tetrachloride, 對稱四氯代乙烷)

此物可以氯與乙炔起作用而成:



上二氣體混合後,同時倘混雜無關係之其他固體,上一反應,幾具爆炸性.四氯化乙炔,爲一液體,沸點 147° . 此爲醋酸纖維(第十二章)及其他有機化合物之極佳溶劑.

多鹵化合物之名稱 烷烴類之鹵衍生物,殊有一般命名法

之必要,因高級各化合物,俱有多數異構體也,如三氯代甲烷,雖祇有一種 CHCl_3 (氯仿),而三氯代丙烷,則計有五種之多.有一普通之法,爲視此鹵化物爲相當烴類之衍生物,而以希臘字母指定各原子代入處之位置,先爲鹵原子之地位、數目及名稱,其次爲碳化氫母體之名稱,觀下列各例,即可明瞭:

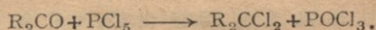
$\overset{\gamma}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\alpha}{\text{C}}\text{HCl}_2$	α, α 二氯代丙烷
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	α, β 二氯代丙烷
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	α, γ 二氯代丙烷
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$	α 氯 β 溴代丙烷

多鹵化合物之製法 多鹵化合物種類極多,其有多數碳原

子者,於有機物之綜合上,極爲有用,因可起頗多之反應也.茲不問碳

之長短，而綜述二氯及二溴各化合物之製法如次：

(a) 二鹵原子連於同一原子 此類化合物，可用五氯化磷或五溴化磷，與醛或酮起作用而製成。上述1,1二氯代乙烷，即為一例



(b) 二鹵原子與毗連二碳原子相連 可用氯或溴，與烯烴類起作用而成。

(c) 二鹵原子連於為一個或一個以上碳原子所隔離之碳原子 此類化合物，須從相當之氫氧化合物製成。所起反應，與從醇類製鹵代烷烴類之法相同。

簡單化合物構造之決定及綜合法

於以上數章中，已述及多種有機化合物，並討論其製法及主要之反應。此諸事實，乃每一有機化學家工作上所必需之智識。由此智識，可以決定新發現化合物之構造，並可條列其綜合之方法。惟實際上化學家關於此類之工作，殊甚繁複，乃非初級如本書者所能詳述。所可言者，解決此種複雜問題之途徑，乃與解決簡單化合物構造之方法相等。即在今日，亦常有新發現之簡單化合物，經人製成也。

就一般言之，測定一未知化合物之構造，計有二法：一為研究其各種反應，並試用種種之方法，而加以分析；一為從已知各反應中，而試加綜合。普通皆二法並用，因可互相輔助也。茲取數類化合物為例，而加以研究，不獨可作上述之說明，又可藉以溫習前七章之資料。

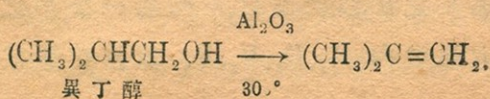
首當取醇類為例。如有一物經化驗及分子量測定後，知

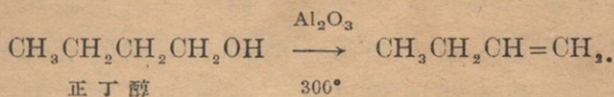
爲具有 $C_nH_{2n+1}OH$ 之公式，又能與三氯化磷起反應，與酸類成酯。於是吾人知其必爲一醇，其次所欲知者，此物究爲醇類中之何物，如此物而爲已知之一醇，則可測定其各種物理性質，而與已知之各物相比較，即可推定其構造爲何醇。設此物從未經人發現，則問題即遠爲複雜。

爲伯醇、仲醇或叔醇乎 設此醇爲 C_4H_9OH ，而此式之各種異構體，又假定爲從未經人發現，於是第一手續，即爲決定應屬伯、仲、叔醇中之何類。決定之法，可用氧化法。氧化之產物，須加以提純，而後化驗之。如產物爲一酸 C_3H_7COOH 則此醇必爲一伯醇。如爲 CH_3COOH 或 C_2H_5COOH (含碳原子較少之酸)，則應設法分離其氧化之中間產物。如中間產物爲一酮 C_4H_8O ，則前物必爲一仲醇。如並無此種化合物生出，則必爲叔醇無疑。

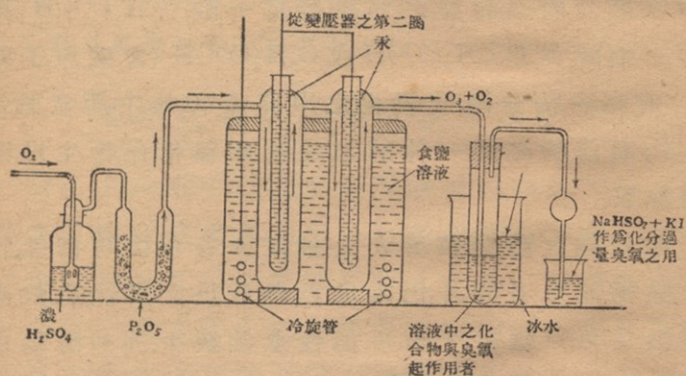
此種分類反應，能使吾人大量減少各種之可能性。惟僅此諸法，除極簡單各物外，仍未足以得最後之解決也。故必須更事變換爲更簡之分子，使可能性愈益減少。例如醇類或鹵代烷烴，可使變成相當之烯烴 (第 54 頁)。從此烯烴之構造，即醇類之構造，亦可瞭然矣。

丁醇及異丁醇之構造 設上述之丁醇，爲一伯醇，則其構造，必爲二種構造之一 (C_4H_9OH 無第三種伯醇)。經接觸除水之作用後，必可生下列二種乙烯之一。於是現須解決者，乃爲決定烯烴之構造：



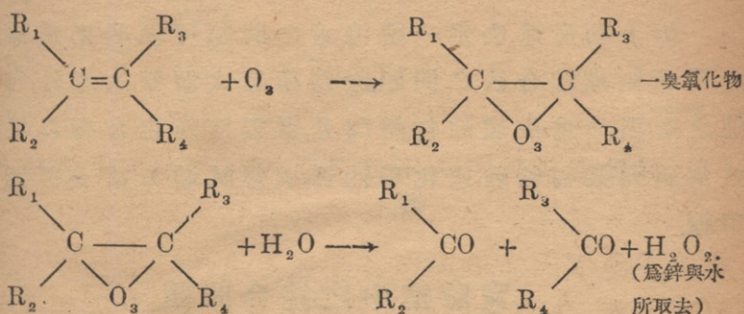


烯烴之構造 決定烯烴類構造之一般方法，為利用氧化作用。最佳之氧化劑為臭氧，較前曾用過(第60頁)之高錳酸鉀為佳。使氧氣之氣流內含百分之三至六之臭氧(使靜電於氧中放電)，於烯烴中鼓泡通過(第十九圖)。臭氧即與烯烴化

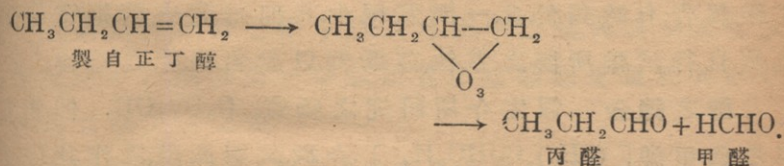
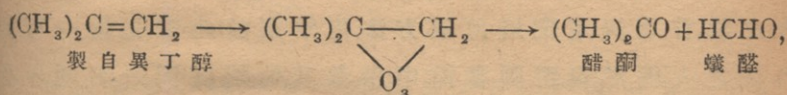


第十九圖 實驗室中臭氧與烯烴起反應之裝置

合而生一種臭氧化物 (ozonide)。此物加水分解後，能生一混合物，內含醛或酮，與過氧化氫。後者必須用一和緩還原劑(如鋅與水)毀滅之，以免氧化醛而成酸。所生之醛或酮，可直接識別，或用前此述及之法，以決定之。下列為一公用之等式，可以包含上述各方法。式內 R₁、R₂、R₃、R₄ 係指烷烴基，或為氫原子：



如爲本節中之丁烯即可書成次式：



經臭氧之作用，而加以考察後，即可決定烯類之構造，於是醇類之構造亦可斷定矣。

用綜合法證明一構造式 一構造式之正確與否，可從已知之方法，而綜合此物質，俾可得最後之證明。取綜合之物質，而與被研究之物質，詳細比較其物理及化學之性質，即可決定二物之是否完全相等。倘經各種反應及變化後，而已可推定此未知之物質爲二、三種可能性之一，常即可進行綜合之方法，以完成此問題之解答。即依次製成此二種或三種可能性之物質，而一一與未知之物質相比較。於數種例中，此種步驟，常爲惟一之方法。例如烷烴類等性質，不易變成他物，而又無特殊之反應可以利用，則上述尤爲不二法門。

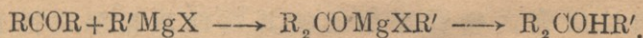
依上節所述，決定一構造式之問題，可以演化為綜合法之問題。此種綜合法之問題，除為構造式而發生者外，尚有其他之起因。如為生理的作用起見，需製造新化合物以供研究，或為研究某種物理或化學性質，或為試驗工業上可能之一用途。

實驗室中之綜合問題

如何製造某一物質，為化學家於實驗中常遇之問題。解決之法，首為決定應用何種方法。化學家於此常先擬一可能方法之大綱，然後至圖書館中參考其他研究同一範圍者之工作報告，有時對於此一問題絕少其他研究成績，則實驗者必須自行試驗所擬之方法。茲舉例以說明研究之途徑。

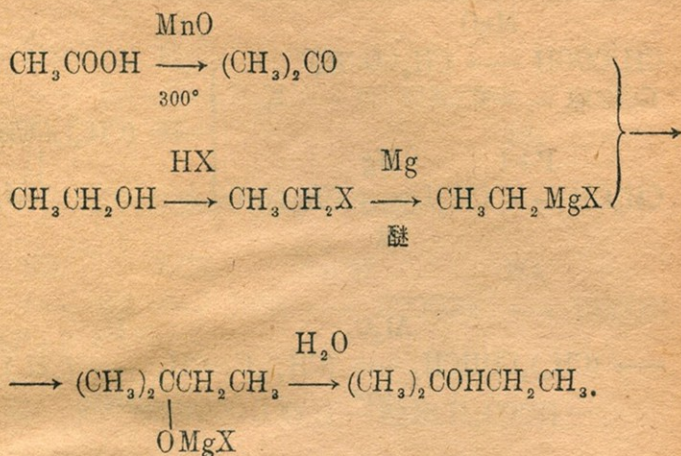
醇之綜合 假定今所研究之物質 $C_5H_{11}OH$ ，似為二甲乙代甲醇 $[(CH_3)_2COHC_2H_5]$ ，今欲試製此醇，以作比較之需。

綜合問題解決之次序 首為書寫一構造式，次為回念各種製造叔醇類之可能方法。設憶及者，為葛列亞氏劑與酮之反應：



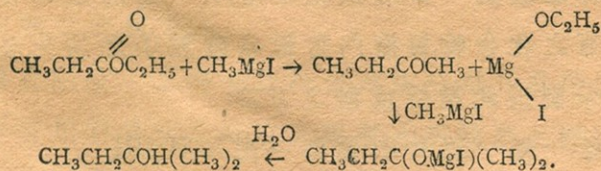
用何一酮，與何一葛列亞氏劑乎？與構造式比較後，即可知所用者當為溴乙基化鎂 (C_2H_5MgBr) 及醋酮 (CH_3COCH_3) 。

至此而即初學者亦已可措置裕如。溴乙基化鎂，可從溴代乙烷，而後者復可從乙醇中製造。醋酮而必須自製，即可用接觸法從醋酸製出。設一切進行之初步，均須從乙醇、醋酸及無機化物着手，則綜合之步驟，當如下述：



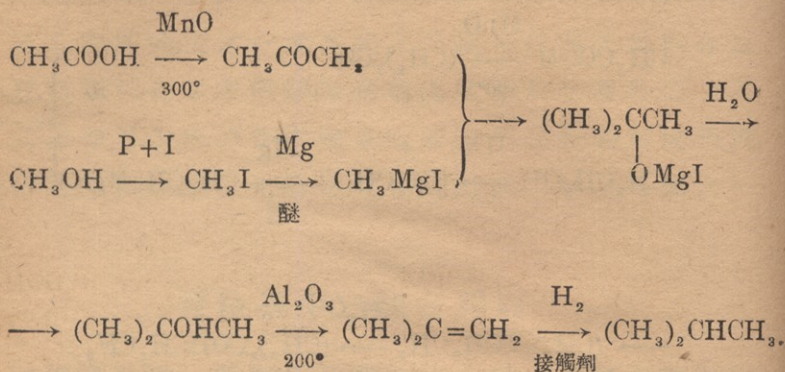
有時欲製一物，可有二種以上之方法，而某一方法常較另一法為迅捷。如於上例中，吾人可用甲乙酮，與碘甲基化鎂為起點。然甲乙酮既為一雜酮類，當然較醋酮為難於製備，是以吾人應取上述之法。

從酯類製叔醇 除上述方法外，尚有一製造叔醇之方法，即酯類與葛列亞氏劑之反應（中間產物為一酮類，惟常不予以分離）。如二甲乙基甲醇，可從丙酸乙與二分子之碘甲基化鎂製造：



烷烴之綜合 茲取異丁烷之綜合為例，以說明別一類製造之方法，下列為最後之結果：

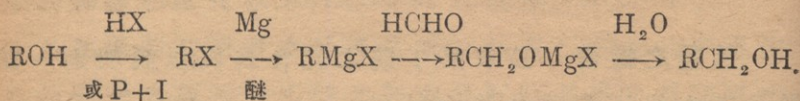
題目：製造 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 。



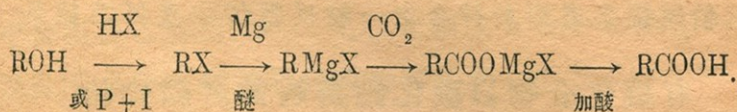
上列綜合法之成就，在思考上之過程，學者須注意乃為上式從後逆向而進行者。茲略述如次：異丁烷為一飽和烴，而飽和烴可從(1)還原不飽和烴，及(2)葛列亞氏劑及水之反應而製成。依第一法所經之途徑，將與第二法不同，而上式中則採用第一法。不飽和烴最佳為從相當之醇類失水而製成，而此醇類將為叔醇 $[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]$ 或伯醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}]$ 。叔醇又可從葛列亞氏劑及酮類而製成。於是上述一問題，幾經推演，即一變而為製造醋酮及碘甲基化鎂之問題矣。

碳鍊之加長 習有機化學者，有一常遇之綜合問題，為從一原有之化合物，製造內含較多碳原子之新化合物。下列數式，即示製造此種醇或酸之方法：

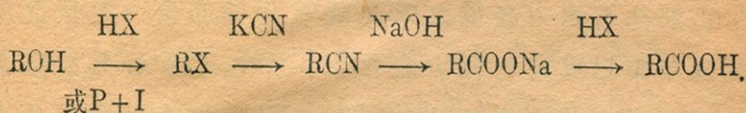
問題：從一醇 ROH 製造一醇 RCH_2OH 。



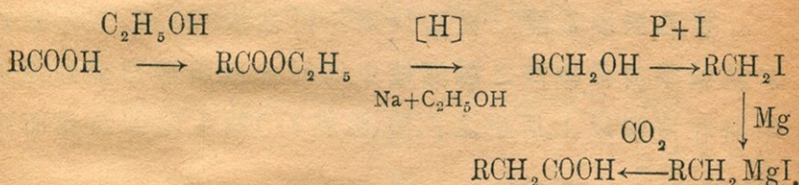
問題：從一醇 ROH 製造一酸 RCOOH 。



另一方法(於多種例中,較不完滿):



問題: 從一酸 RCOOH 製造一酸 RCH_2COOH .



後二步驟之另一法,係先製造 RCH_2CN , 然後使起加水分解。

此種綜合法,即利用以前數章中之各種反應,以上所列,可供參考。學者不必一一加以強記,但須明瞭每一綜合,逐步從後逆行之原則及方法即可矣。學者至此,須已習知製造每一類化合物之數種方法。

反應之限度 上述各種綜合方法中,用 R 爲烷烴基之代表,惟於實用時,常須受極嚴之限制。此種限制之研究,將涉及高級有機化學之範圍。茲當略舉數例。某數種分鍊較多之酮類,如 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$, 並不與葛列亞氏劑起反應,或僅起不規則之反應。就一般言,凡近於起反應之基處,而有分鍊或連有活動之基(如鹵、OH、 NH_2 等)時,則所起反應,必極受影響,而起變更。鍊之增長,例無影響於反應;故凡起反應之基處,而

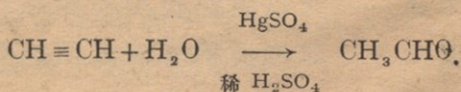
連有伯烷烴基者，對於綜合之一般反應，皆生良好之結果。

有機化合物以碳化鈣爲起點之綜合法

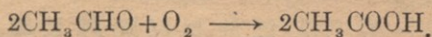
碳化鈣係以石灰及煤，於電爐中加熱而成，與水起作用，能生乙炔。凡有水力發電之處，此碳氫化物，乃爲一廉價之原料。故近年來已成爲一偉大之化學工業。乙炔首變爲醋醛，再從此可製出大量之產物。此種變化，足以代表多種簡單化合物之綜合，故本章內特予論及。

從乙炔製乙醛 從乙炔製乙醛之法，可以乙炔氣通過於硫酸汞，於稀硫酸之羶混液中。同時此液須猛烈攪動，溫度須略在室溫以上。所生之乙醛（沸點 20° ），隨生隨即蒸餾而收集。

從乙炔及乙醛之程式中，當見前者中加入一水分子，即成後者。於實際反應中，可分爲若干步驟，硫酸汞與酸皆爲接觸劑：

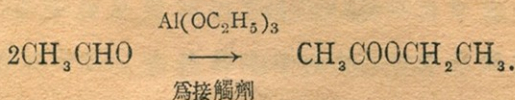


從乙炔製醋酸、醋酮及醋酸酐 乙醛經空氣之氧化，可變爲醋酸；故後一重要原料，可間接從碳化鈣製造。氧化之一法，爲混合乙醛與乙酸於一處，而以某種金屬氧化物混於液中。次以空氣吹經此混合物，乙醛即變爲乙酸矣：



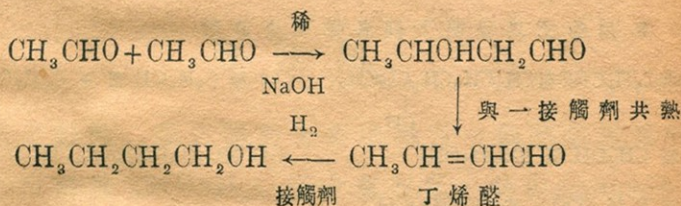
再用前此述及之各法，醋酮（第 103 頁）及醋酸酐（第 80 頁），即可從醋酸製出。

乙酸乙之製造 尙有他種產物,亦可從極活動之乙醛中製出。於乙醇鋁 $[Al(OC_2H_5)_3]$,從鋁汞合金與乙醇之作用而製成]存在時,乙醛能起特殊之變化,而生乙酸乙:



乙酸乙可作溶劑,價值甚高,一部分係用此法製造。

綜合丁醇 用醇醛縮合作用,及除水作用,從乙醛中可製成一不飽和醛,名曰丁烯醛(crotonaldehyde),經還原作用後,此醛即生綜合的正丁醇,所起各反應如下:



據云用此法以製丁醇,可與用發酵法有同等之廉值。

從碳化鈣以次經乙炔、乙醛,而生乙醇,據聞在歐洲方面已能於工業上大量製造,從乙醛經接觸氫化法而製乙醇,誠非難事;惟此綜合法,竟能奪取發酵法之地位,則殊難信也。

問 題

1. 從正丙醇起,問用何種反應,可以製造下列各物: α, β 二溴代丙烷; α, α 二溴代丙烷?
2. 用何種或數種反應,可以決定一未知物爲下列三物之一:
 $CH_3CHOHCH_2CH_3$; $(CH_3)_2CHCH_2OH$ 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$?
3. 試作等式以示從碳化鈣製異丙醇之各反應。

4. 試述下列各綜合之次序:(a)從正丁醇製正戊醇;(b)從乙醇製三乙代甲醇;(c)從乙醇製二乙酮。

5. 倘用醋酸、甲及乙醇、乙醚及無機物為起點,問如何方能製造下列各物:(a)三甲代甲醇;(b)丙酸乙;(c)二溴化丙烯(d)二甲乙代甲醇?

6. 從實驗室中備具之材料,試述製造下列各物之次序:

(a) $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{Br}$; (b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CICH}_3$; (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
(d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}(\text{CH}_3)_2$; (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$.

7. 下列各物,工業中需用殊多:醋酮、氯化乙烯、乙酸乙、乙酸酐、氯代乙烷、醋酸丁,設在一處備具水力發電之設備,而欲廉價製造上列各物,問製造之計劃,應若何?

8. 用等式以說明下列各變化之步驟:

(a)從 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ 至 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (b)從 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 至正 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$;

(c)從 CH_3OH 至正 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; (d)從 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 至 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$;

(e)從 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 至 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

9. 一化合物“A”,有實驗程式為 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$,氧化後失去二氫原子,而生一化合物,從此生一酮類,此氧化後之產物,與碘之鹼溶液起作用後,能生碘仿及異丁酸,問“A”之構造若何?

10. 一碳氫化物(C_5H_{10})受氫化時,能生2甲代丁烷,先與濃硫酸,更與水起作用後,能生一醇,此醇類起氧化後,能生一酮,問原來碳氫化合物之構造為何?

第九章 氨之衍生物 醯胺類 胺類

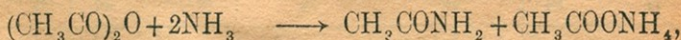
上列各章所述者,大部分皆為與水有關係之化合物,如醇類(ROH)可視為水之烷基衍生物;醚類(ROR)可視為二烷基衍生物;酸類(RCOOH)為醯基衍生物;又酸酐類為二醯基衍生物 $[(RCO)_2O]$ 。今當述氮之化合物,而與氨有關係者。例如胺類 (RNH_2, R_2NH, R_3N) 及醯胺類 $(RCONH_2)$ 。於此諸類中,氮中之一個或較多之氫原子,為烷基或醯基所取代。又水與氨之區別,亦將於此諸衍生物中充分表現,即水之衍生物,較具酸性,而氨之衍生物,則較具鹼性是也。

醯 胺 類

醯胺之製造 氨之醯衍生物中,祇含一個醯基者,為最重要,即名曰醯胺 $(RCONH_2)$, 其尤著者為乙醯胺(acetamide,

O

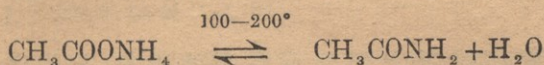
$CH_3C(=O)NH_2$)。醯胺可使氨與氯化醯類、酸酐類或酯類,起作用而生成,其首二作用,大抵皆進行甚速,與酯之作用,則殊緩。下列各等式,為乙醯胺之製法:



氨之反應(加氨分解)與水之反應(加水分解)間之關聯,殊堪注意。水之醯衍生物為酸類,若於上列各式中,以水代氨即有乙酸生出。

醯胺從銨鹽之製法 另一製醯胺之便法,可以相當酸

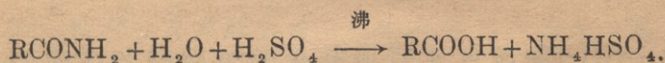
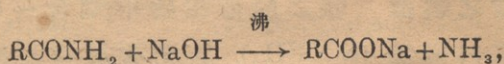
類之銨鹽加熱而生成：



此一反應，爲可逆的，僅於 100° 或更高溫度時，始微有進行。倘產生物中之水，能於生出時隨時取去，則雖於不利之平衡下，上列之化分，亦可達於完全。醯胺之沸點甚高，而銨鹽則不能化氣，故上一反應，可於適當之儀器中極易完成。

醯胺之加水分解 醯胺之水溶液，與一酸或鹼共沸時，能起接觸性加水分解。倘加以當量之氫氧化鈉，分解亦即達於完全，與酯之鹼化作用相同（第87頁）。倘加酸類，作用亦可完成，因所出之氨，能被化合而生銨鹽也。

上述反應之等式如次：



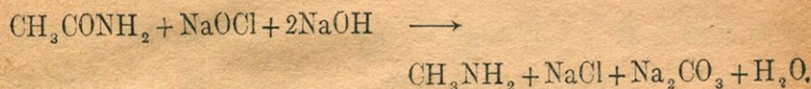
物理及化學性質 簡單之醯胺，極易溶解於水，其融點及沸點皆極高，具見下列表內：

名 稱	程 式	沸 點	融 點
甲 醯 胺	HCONH_2	193°	$+2^\circ$
乙 醯 胺	CH_3CONH_2	222°	81°
丙 醯 胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$	213°	79°
丁 醯 胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	216°	116°

醯胺類可視爲中和性物質，其酸性或鹼性皆極微弱，故

水溶液中無從呈現，此與其母體即氨，大為不同，蓋後者乃鹽基類也。一氫原子為一醯基所取代後， -NH_2 基(名曰氨基)之鹽基性，大為減少。

霍夫門反應 醯胺最重要一反應，名曰霍夫門* 反應(Hofmann reaction)，即將醯胺改變為氨之烷基衍生物，一胺類(RNH_2)。此一特殊反應之機械性質，極為複雜而不明白，茲列式於次，而以乙醯胺為例：



從上式中，可見霍夫門反應之功用，為從一碳鍊之末端，取去一碳原子，故欲從一複雜化合物，製造較簡單之化合物，或欲測定一長碳鍊化合物之構造時，此反應極為重要。

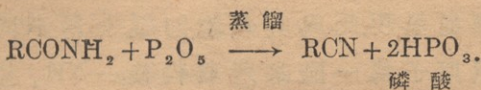
遇脂酸系之較高各物時，此反應每致進行過度，具有 $\text{RCH}_2\text{CONH}_2$ 式之醯胺，並不生一胺類(RCH_2NH_2)，而生一腈類(RCN)。惟從此腈類，仍可經加水分解而生酸(第78頁)，或經還原作用而生胺類(第139頁)。

醯胺之其他反應 於此簡短之敘述中，另有二種醯胺之反應，亦有考慮之價值。醯胺與亞硝酸起作用，能生氮及相當之酸。此一反應，與加水分解(第134頁)，同可藉以從醯胺內製相當之酸：

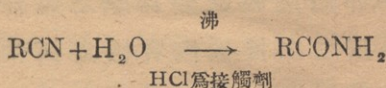


醯胺與五氧化磷共熱後，可變為腈類(第78頁)。腈類較易氣化，故可用蒸餾法收集之：

* 霍夫門 (August Wilhelm von Hofmann, 1818-1892)，曾任倫敦皇家化學院教授二十年，自1865至臨終，為柏林大學教授。



此反應為脛之加水分解(第78頁)之逆作用.前者係先經醯胺,而後變成酸類:



胺 類

胺類為氮之烷基衍生物,可分為下列各級:

- (1) 伯胺(RNH_2), 例如 CH_3NH_2 甲胺;
- (2) 仲胺(R_2NH), 例如 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 二甲胺;
- (3) 叔胺 (R_3N) 例如 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 三甲胺.

胺類之命名法,具見上例.

胺類之一般性質 簡單之胺類,與氮相似,能溶於水,溶液具鹽基性.溶液沸騰時,胺即化氣而逸出.數種胺之沸點,見下表內:

數種簡單胺類之沸點

名 稱	程 式	沸 點	級 別
甲 胺	CH_3NH_2	-7°	伯 胺
二 甲 胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$+7^\circ$	仲 胺
三 甲 胺	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$+4^\circ$	叔 胺
乙 胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$+17^\circ$	伯 胺
正 丙 胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$+49^\circ$	伯 胺

胺之中和作用 三級胺類，皆為鹽基類，與氨同。水溶液能變紅石蕊試紙為藍，又可為酸類所中和。所生之鹽類，經蒸去水液後，為白色結晶固體。此種鹽類，不能化氣，與無機鹽相同，極易溶解於水，而不能溶解於有機溶劑內。其水溶液起電離作用，以上各事，可以下列游子等式表之，而以三甲胺為例：

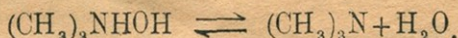
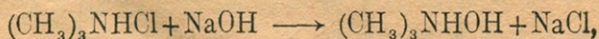


伯級及仲級胺類，亦可書入同樣之等式。上一氯化物，可使酸與鹽基起作用於一非水之溶劑中，即可生成：



胺之鹽類，為銨鹽之烷基衍生物，其名稱亦即以此為根據。例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 可稱氯化甲代銨， $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$ 為溴化二甲代銨。又一命名法，為區別原來之胺類起見，可稱為某胺之氯化氫。例如 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$ 為甲胺氯化氫。

從鹽類製胺 一胺類鹽之溶液，與氫氧化鈉起作用後，溶液中即有游離胺生成。煮沸後，可以化氣之胺即能逸出，如以醚萃取之，則胺即溶入於醚層中。



蒸餾或萃取

胺鹽類之此種性質，適與銨鹽之性質相並行。例如欲從弱鹽基之鹽類製此鹽基，可使鹽類與強鹽基起作用，然後煮沸或萃取之。倘弱鹽基不能溶解（例如高級胺類），即起沈澱。此種一般之製法，應與從弱酸之鹽類，經不能化氣之強酸之作用，而製造弱酸諸反應互相比較（第72頁）。

鹽基性電離常數 弱鹽基之比較強度,可以鹽基電離常數 K_B 表之,此與前經述及之酸類電離常數相似(第73頁)。全數有機弱鹽基,皆屬於非氫氧鹽基(anhydro bases)之一類,此種鹽基之水溶液內,含此非氫氧鹽基(例如 RNH_2), 少數未解離之含水鹽基(RNH_3OH), 及已解離之鹽基 ($RNH_3^+ + OH^-$)。欲量一非氫氧鹽基之強度,須合併未含水鹽基 (RNH_2) 及未解離鹽基 (RNH_3OH) 而總計為游離鹽基,故此一鹽基之強度,實為已解離鹽基 ($RNH_3^+ + OH^-$) 與游離鹽基 ($RNH_3OH + RNH_2$) 總數之比較,茲列式如次:

$$K_B = OH^- \text{ 濃度} \times \frac{(RNH_3^+ \text{ 游離鹽基濃度})}{(\text{游離鹽基濃度})}$$

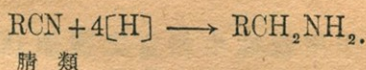
倘一溶液中,內含等分子量之非氫氧弱鹽基,及其鹽類,則液中之氫氧游子之濃度,等於其鹽基電離常數。如氨之常數 K_B 為 2×10^{-5} 而氫氧化銨與氯化銨之混合液之氫氧游子濃度,約為 10^{-6} ; 因 H^+ 濃度 $\times OH^-$ 濃度 = 10^{-14} , 故此溶液中之氫游子濃度約 10^{-9} 。從第二十圖中,可見氨之甲基衍生物,較氨為稍強之鹽基。

伯胺之製造 各種不同之胺類,皆有特殊之製法,茲則祇述二種一般製造伯胺之方法,第一法為霍夫門反應,已於前節述及(第135頁)。

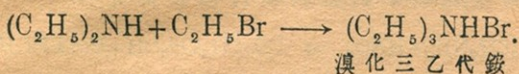
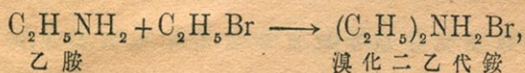
鹽基之名稱	K_B
氫氧化鈉 R_4NOH	過強不能計量
甲胺	5×10^{-4}
二甲胺	
三甲胺	
氨	2×10^{-5}
苯胺	3.5×10^{-10}
尿素	1.5×10^{-14}

第二十圖 數種鹽基之比較強度,最強之鹽基在頂,表中每一單位刻度,為鹽基電離常數之十倍乘數。

第二法爲脒類之還原，所用之還原劑，爲初生氫或接觸氫化法：



與鹵化烷基之反應 胺類與鹵化烷基起反應，而生胺之鹽類，內多含一個烷基，茲列二特例於次，以資說明：



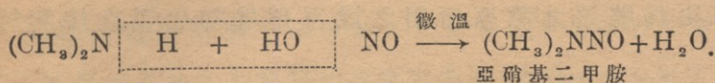
叔胺類之產物，名曰季胺鹽類 (quarternary ammonium salts, R_4NX)。此鹽與胺之其他鹽類之區別，在於與氫氧化鈉共沸時，不起化分。其相當之鹽基 R_4NOH 不能失去水分子，故爲與氫氧化鈉同等強度之鹽基。此種物質，即名曰季胺鹽基類 (quarternary ammonium bases)。

氮與一鹵化烷基共熱時，先生一伯胺之鹽類。惟此一反應，並不即此爲止，同時常有仲胺、叔胺之鹽類，及季胺鹽類生出。欲分隔此諸混合物，雖已有若干擬議，並有若干胺類係從此法製出，惟苦不甚滿意耳。

胺與亞硝酸之反應 伯胺與亞硝酸之水溶液，起反應極速，解放氮，並生出相當之醇。此一反應，可以甲胺與亞硝酸間之反應爲例：

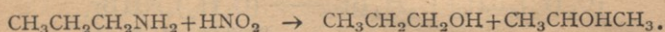


仲胺與亞硝酸作用極緩，而生成亞硝基化合物 (nitroso compounds)。此物常成爲油狀，而自溶液中游離而出：



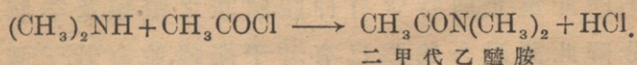
叔胺與亞硝酸起作用後，能生相當之鹽類（亞硝酸叔胺鹽）。惟即此為止，不再續起反應。從此鹽類，可依常法加鹼類後，即復生出胺類。

伯胺與亞硝酸之反應，為以氫氧基取代氨基之一方法。惟倘分子中有兩個以上之碳原子，此反應常有不規則發生。例如正丙胺與亞硝酸起作用後，能生正丙醇與異丙醇之混合物：



異丙醇之生出，殊出意外。其生成之方法，乃純為一種分子重列作用（molecular rearrangement），有時作用之結果，完全為分子重列之產物。

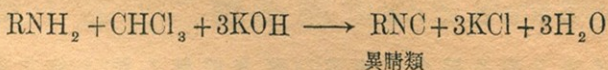
胺類之醯基化作用 伯仲二胺（叔胺除外），與一醯基氯化物，或酸酐起作用，能有醯基加入。產物為烷基醯胺類。經加水分解，即復生原來之胺。茲列二等式於次，以資證明：



胺及醯胺類之試驗 醯胺與胺之區別，在於前者不能與酸成鹽類（在水溶液中），而於鹼性加水分解時，能生氨。胺類不能與酸或鹽基起加水分解。醯胺與伯胺，皆能與亞硝酸作用而生氮，惟產物則不同，前者生酸，而後者生醇。

欲區別伯胺、仲胺及叔胺，可有數種不同之試驗法。其一常用之法，為與亞硝酸之作用。倘有氮放出，即為伯胺之證（首當證明，並無醯胺存在）。伯胺另有一特殊之反應，與氯仿及

氫氧化鉀共溫後，能生特種之惡臭，此因有異腓類生成之故：



仲胺及叔胺區別之法，一為與亞硝酸之作用，已見前述（第139頁）；二為仲胺可以代入一醃基，而叔胺則否。

胺及季鹽基類與生物化學有關 少量之甲胺、二甲胺及三甲胺，為天然所產。當蛋白質及他種複雜氮化合物受微菌作用而起化分時，即有以上各物發見。三甲胺發現於醃鱈(herring brine)，及製造甜菜糖後之殘渣中。

二種二胺類(diamines即化合物中有二氨基)，發現於腐敗之蛋白質中。一為丁二胺[1,4](putrescine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，沸點 158°)，一為戊二胺[1,5](cadaverine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，沸點 178°)。二者皆具不快之臭味，有毒。一種四胺類名斯保命(spermine)，係於人類精液中提出，其構造為 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 。此物又可認為上述丁二胺之二端氮原子處各代入 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —基。

一種季銨鹽基名膽汁鹼[choline, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$]，於天然中產量甚廣，化合於前述(第95頁)之卵黃素內。此物游離之產量殊少，惟卵黃素起加水分解後，即可製得。

問 題

1. 試作下列各構造式：丙醃胺、二丙胺、二甲乙胺、氯化四乙代銨、碘化三甲乙代銨、異丁醃胺、異丙胺。
2. 試比較氨、甲胺及乙醃胺之物理及化學性質。
3. 試擬一簡便之方法，自一混合物中分出氯化三甲代銨，其他成分為氯化鈉及氯化四甲代銨。

4. 伯胺自下列各物之製法若何:(a)酸;(b)醇?試列式以示從正丁酸及正丙醇中,製造正丁胺。
5. 試述下列各綜合之步驟:(a)從甲醇製乙胺;(b)從丁酸製丙胺。
6. 試作等式,以示醚胺之數種製法。
7. 三甲胺與碘代甲烷於醇溶液中加熱,問產物爲何?倘用二甲胺,則所生之化合物爲何?
8. 加熱於下列各物,問產物爲何:氫氧化三甲代銨、氫氧化二甲丙代銨、五氧化磷與丙醚胺之混合物、氯化三乙代銨於氫氧化鈉之溶液?
9. 用何種方法可以區別下列各水溶液:乙醚胺、甲胺氯化氫、三甲胺氯化氫、氯化四甲代銨?

第十章 二鹽基酸類及氫氧基酸類

植物及果類中，有多種天然之酸類發見，大部皆具有二羧基（二鹽基酸），或除羧基外，另有一氫氧基（氫氧基酸）。內有數種比較不甚貴重，因極易自天然或人工中製得，凡此皆於實驗室及工業中，為用殊廣。

二鹽基酸

酸類之有二個可以化代之氫原子者，名曰二鹽基酸(dibasic acids)，此一同系物類，自草酸[oxalic acid, $(\text{COOH})_2$]始，其一般公式為 $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ 。首五名之大要，列表如次：

二鹽基酸類

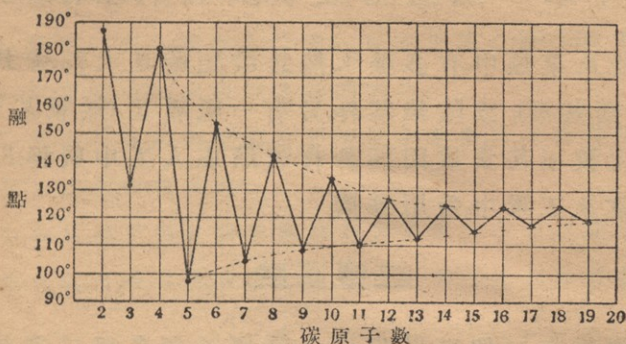
名稱	學名	式	融點	在100克水20°時 水解之克數
草酸	乙二酸	$(\text{COOH})_2$	189°*	8.7
胡蘿蔔酸	丙二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	136°	74
琥珀酸	丁二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	181°	6
—	戊二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	98°	64
—	己二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	153°	2

* 無水酸；此酸之水化合物，約於 100° 時，失去水分。

普通性質 此種酸類有二式之鹽類，中和式鹽及酸式鹽，例如草酸鉀 $(\text{COOK})_2$ ，酸式草酸鉀或草酸氫鉀 HOCCOOK 是也。此諸物質皆為固體，與前述較簡單之物質不同。又從其構造中羧基之顯要而推測之，已可知低級各酸，皆能溶解於水。

分子量愈大，則沸點及水中溶解度漸起變更，沸點之變

遷見第二十一圖。具有雙數碳原子之酸，融點較高，溶度較低。

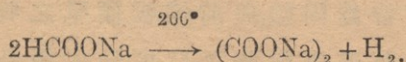


第二十一圖 直鍊二羧基酸 $[(CH_2)_n(COOH)_2]$ 之沸點

分子量增高，融點即低降。具有奇數碳原子之酸，則先下降，繼復上昇。此二系最後似趨向於相同之一點。此種複雜之關係，殊與前此述及各類之有規則而漸次之變遷不同。惟就一般言之，有機化合物同系物類之融點及沸點，並不呈同式有規則的變遷云。

草 酸

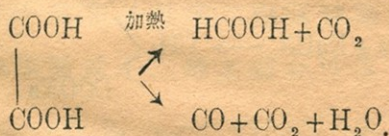
草酸鈉 (sodium oxalate) 之製造 草酸發見於多種植物內，如大黃 (rhubarb) 及酸模 (sorrel) 等，普通為酸式鉀鹽。此酸夙已為商品之一。製法可以蟻酸鈉加熱至 200° (第75頁)，同時有氫放出：



從前係取木屑，與氫氧化鈉及鉀之混合物，共熔化而成半焦狀體。復用水浸漬之，即有草酸鹽提出。

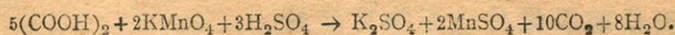
從鹽類製不能化氣而能溶之酸 欲從鈉鹽中製造游離之酸，須用特種方法，為前此所未經述及者。草酸蒸餾時，分解殊為難免；又能溶於水，而不溶於醚及氯仿等之溶劑中，因此數點，故一般從鹽類製酸之方法，不能應用（第71頁）。唯一方法，為於草酸鈉之水溶液中，先加入石灰，因草酸鈣不能溶解，故即起沉澱。濾出後與計算適量之稀硫酸相和，此中即有硫酸鈣及草酸生出，前者不能溶解，故可從液中濾去。餘液蒸發後，草酸即結晶而出。凡酸類能溶於水，而不能蒸餾或萃取者，皆可用相類之法，俾從鹽類中製出。

草酸之化學性質 草酸結晶時，內含二分子之水，加熱至 100° ，水即失去，無水酸於 150° 以上，能起昇華，並有一部份分解。倘迅速加熱，則分解可以完全，所生者為蟻酸、二氧化碳、一氧化碳及水：



於硫酸存在時，雖稍加熱，化分亦甚速，所生者為二氧化碳、一氧化碳及水。

草酸極易氧化為二氧化碳及水，與蟻酸同。過錳酸鉀於酸溶液中，能被草酸還原為亞錳化物：

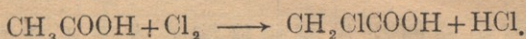


此反應為定量分析中所常用。

大量之草酸及其鹽類，為洗衣業所需用，因其能除去鐵污及墨水漬。草酸為鐵化物所氧化，而鐵則被還原為較易溶解之亞鐵化物。

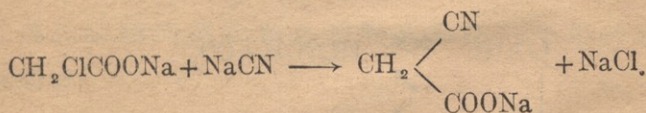
丙 二 酸

從氯代醋酸之製法 丙二酸(malonic acid),可從醋酸經數步反應而製成,此諸反應,可藉以說明複雜酸類綜合法中之若干原則,第一步為製造氯代醋酸(chloroacetic acid),此酸(CH_2ClCOOH ,一固體,融點 63° ,沸點 190°)可用氯與沸醋酸,於日光下起反應而成:

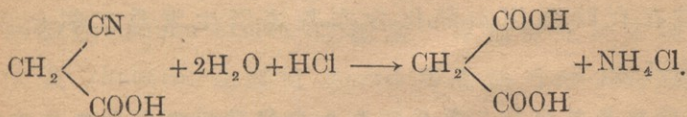


酸類之氯化,與醛酮類同(第 110 頁),氯自鄰近羧基之碳原子上(α 位),取代氫原子,倘此碳原子上並無氫原子,則反應至為複雜,與碳氫化物同(第 47 頁.)

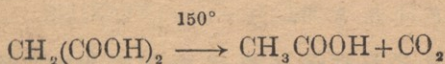
氯代醋酸之鈉鹽,與氰化鈉之反應,與鹵化烷基同,產物為丙二酸之半腈類 [氰代乙酸(cyanoacetic acid)]之鈉鹽:



此腈類起加水分解,即生丙二酸:



加熱時二氧化碳之失去 丙二酸加熱時,即失去二氧化碳,與草酸同,惟另一產物為醋酸:



簡單脂肪酸及二鹽基酸類之高級各酸,均不依此式化分就

一般言,羧基爲固定之原子集團,雖在 200° 亦不起變化.惟連接羧基之碳原子上,倘有他種原子相連,羧基之固定性即受影響.三個鹵原子之影響,與另加一羧基之影響同.三氯化醋酸(CCl_3COOH)於水溶液中加熱時,能迅速失去二氧化碳:



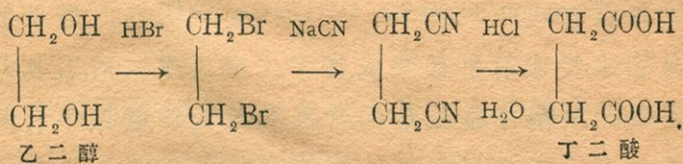
高級二鹽基酸類

草酸及丙二酸,與其他二鹽基酸類,於數種反應及製法上,殊有不同.各高級酸類之化學性質,較相近似,亦可以數種相同之法製造.

一般之製法 二鹽基酸可以二元醇類(第90頁)氧化而成:



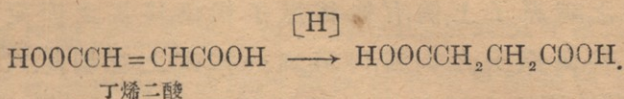
用升級法(第128頁)中各反應,二鹽基酸類亦可從較少二碳原子之二元醇類製成.丁二酸之綜合,可依下列各步驟:



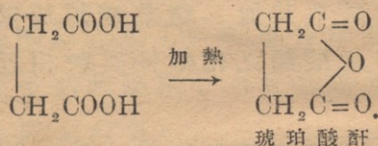
葛列亞氏法,於此不能適用.因二鹵化物不能與鎂起反應,而生葛列亞氏劑式之化合物.

丁二酸 丁二酸(succinic acid)爲唯一較爲普通之高級二鹽基酸.天然產於琥珀(一種樹膠化石).從前即蒸餾此原料而製成.此酸對於動植物之生活上,殊占重要之地位.在工業上可用丁烯二酸(fumaric acid,第十三章)經電解還原而製

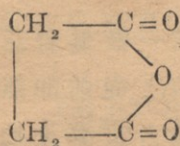
成:



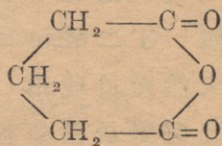
二鹽基酸類除水作用 丁二酸及戊二酸,與其他同級酸類不同之點,在於前二者能生環狀酐類,此反應可加熱於單獨酸類,或於加熱時用適宜之除水劑,例如醋酸酐:



此一酐類,與醋酸酐不同之點,在於其二個醯基,乃屬於同一分子中者,此一物質可名曰環狀酸酐(cyclic anhydride),此種酸酐當然祇能從多鹽基酸製成,低級各酸中,如草酸經除水後,即化分為二氧化碳及一氧化碳;丙二酸則生一種氣體,名曰次氧化碳(carbon suboxide, $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$),己二酸及較高者,不易除水,從未有酐類製成,惟丁二酸及戊二酸,則具此特點,此當與二酸酐中之環形內,含五個及六個碳原子有關,就一般言之,具有五碳原子或六碳原子之環形化合物,較碳數更多或更少者,製造常為簡易。



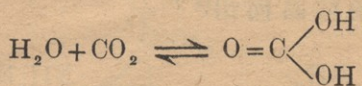
五原子環,琥珀酸酐



六原子環,戊二酸酐

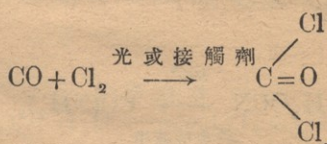
碳酸之衍生物

碳酸(carbonic acid, H_2CO_3)爲二鹽基酸,惟其所占地位,應屬例外,因其內並無二羧基也。此酸從未製成純粹之游離狀態。二氧化碳之水溶液,常含若干碳酸,與氣體成平衡:



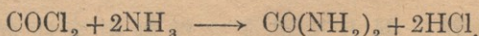
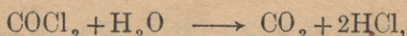
碳酸之衍生物與有機化學有關者,並不從此酸或其鹽類製出。碳酸之氯化醯($COCl_2$),俗名曰光氣,爲最常用之起點。

光氣 光氣(phosgene)之學名,爲氯化羰(carbonyl chloride),係一氧化碳於日光內,或在接觸劑存在時,與氯氣起作用而生成:



光氣又可由氯仿或四氯化碳起氧化而成。氯仿用空氣緩緩氧化之方法,已於前頁述及(第 119 頁)。

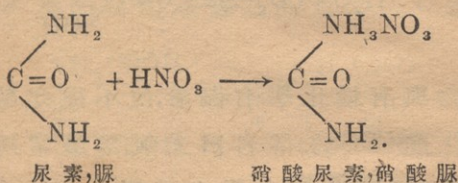
光氣中二氯原子,係直接連結於羰基內之碳原子,故此物之諸反應,皆卽爲氯化醯之反應。茲舉例於下:



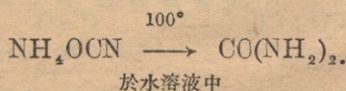
尿素 尿素(urea)又稱碳醯胺(carbamide),爲氮之一重要衍生物。此物於生理化學中,至爲重要。人體內氮質食物,經生

理作用後，此為最後之產物，而於尿中排泄而出。

尿素為碳酸之二醯胺，惟具有鹽基性而能成鹽類，故與其他醯胺類不同。尿素及其鹽類，為白色結晶體，能溶於水。尿素之融點為 132° 度。倘繼續加熱，即起化分，欲從便溺中提出尿素，可以提濃之液，與硝酸起作用，冷卻後，即有硝酸尿素(urea nitrate)自混合物結晶而出。



阜婁氏之尿素綜合 尿素第一次綜合之製法，首為阜婁(Friedrich Wöhler)氏*於1828年成就。其法為取氰酸銨之水溶液，緩緩蒸發而成：

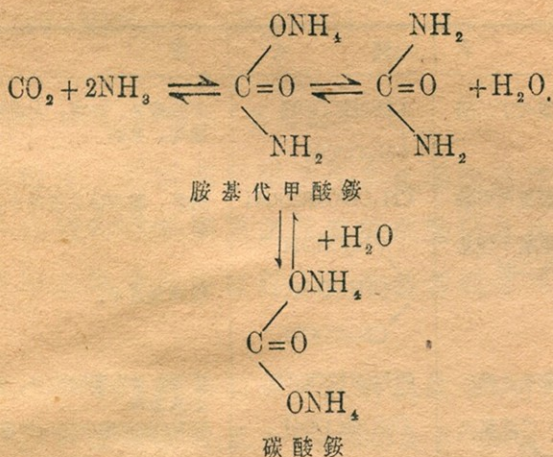


阜婁氏之發見，曾引起極大之興趣。此為天然產物之第一次綜合。生物化學初視為有神祕之界限者，因得以漸趨破除矣。

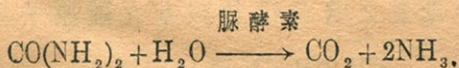
尿素之工業上製法 尿素現於工業方面，有大規模之製造，係用作特種(價值殊高)之肥料。所用之反應，與製造醯胺之普通方法相似，即加熱銨鹽之一法。二氧化碳與氨於壓力下加熱，惟同時對於壓力及溫度之控制，須至注意。因所起之作用，乃為連續數種可逆的反應。故欲獲良好之產量，必需在

*阜婁氏(1800—1882)，德國格丁頓大學教授。

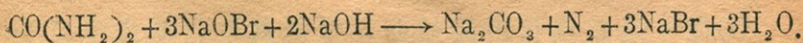
特種之狀況下方可。



尿素之反應 尿素於水溶液中之加水分解，可於一種酵素名脲酵素 (urease) 存在時發生。此種酵素可從大豆中析出。此一方法，為醫學中測定尿素之根據。從一定量之液體中所釋出之氨，極易用色素分析法測定，或用一標準酸液滴定之：



與次溴酸鈉之反應 (可視為霍夫門反應之一種)，亦經用作測定尿中尿素之根據。從此反應中放出之氮氣，可用特種儀器量得之。



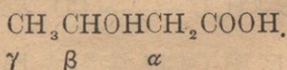
氫氧基酸類

天然產生之重要氫氧基酸 (hydroxy acids)，可列表如下：

數種重要氫氧基酸

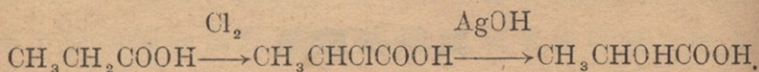
名稱	學名	程 式	產 地
蘋果酸	氫氧代丁二酸	$\begin{array}{c} \text{CHOHCOOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	未熟蘋果，醋栗，大黃梗，未熟葡萄，番茄。
乳 酸	α 氫氧代丙酸	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	酸乳，運動後之肌肉中，甜菜糖漿，血及便溺中。
檸檬酸	3 氫氧 3 羧基 代戊二酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{OH}(\text{COOH}) \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	橘類果實中。
酒石酸	氫氧代乙酸	CH_2OHCOOH	甘蔗中之主要酸成分，甜菜汁中，未熟葡萄。
	2,3 二氫氧代 丁二酸	$\begin{array}{c} \text{CHOHCOOH} \\ \\ \text{CHOHCOOH} \end{array}$	酒石(在酒桶中)(一鉀鹽)
	β 氫氧代丁酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	患糖尿病者之尿中。

命名法 上列各酸，除一酸外，氫氧基皆連於近羧基之碳原子上。此類皆名曰 α 氫氧基酸。凡酸類中取代各基之位置，皆以希臘字母表之，自最近於羧基之碳原子為始：



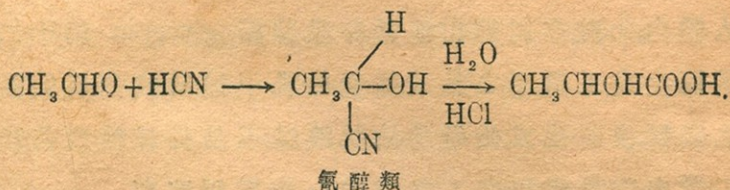
綜合法 α 氫氧基酸之綜合法，於實驗室中，計有二法。茲以乳酸為例：

(1) 從 α 氯或溴代丙酸始，而以氫氧基取代氯或溴原子



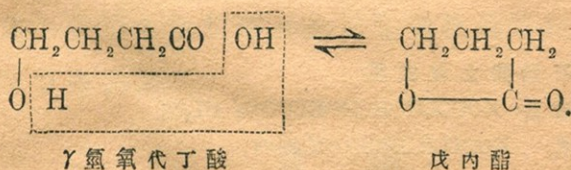
(2) 從一醛類始，加入氰氫酸，而得一氰醇類(cyanohydrin)。

復令起加水分解：



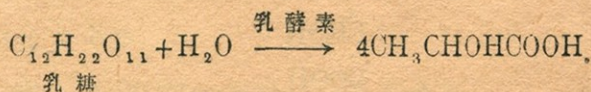
公共性質 氫氧基酸類之公共化學性質，可謂兼具酸及醇之各性質，與酸類相同之點，為能成鹽類，及與醇類生酯，與醇類相同之點，為能與酸類生酯，及易起氧化，與伯或仲醇類同。

因同一分子內兼具羧基及氫氧基，故有成內部酯類之可能，惟在適當之狀況時，祇 γ (gamma) 及 δ (delta) 氫氧基酸，能成環狀之內部酯類，其名即曰內酯 (lactones)。經鹼類之加水分解後，能復成原來氫氧基酸之鹽，倘有酸類存在，為加水分解之接觸劑時，則所起反應，成爲一平衡，與醇及酸之成酯作用相類 (第 85 頁)：



此一事實又可引以說明前於討論酸酐時述及之公共規則，即環狀化合物以五個或六個原子組成之環，為最易製成。

乳酸 乳酸 (lactic acid, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) 於乳類酸化時生成，其等式如次：

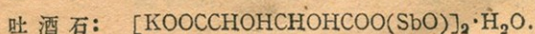
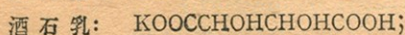
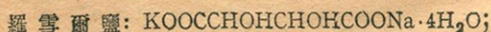


於人體內，此酸亦因筋肉運動時獸臟粉 (glycogen, 第十二章) 分解而生成。工業用之乳酸，係從酸乳中提出，或葡萄糖經微菌之發酵後而生成。此酸為油狀液體，不易得純粹製品。於染色工業中頗為需用，其乙基酯為一商業用溶劑。

酒石酸 酒石酸 [tartaric acid, $(\text{CHOHCOOH})_2$] 係從粗酒石酸氫鉀，即結晶於酒桶內之酒石製成。此鹽當係存在於酒內，逐漸沉澱而出者。倘從水內用結晶法提純後，即名曰酒石乳 (cream of tartar)，為製造醅粉所需用。

商業上之酒石酸，為白色結晶固體，融於 $168-170^\circ$ ，能溶於水，惟不易從溶液中提出。從酒石中提出之法，係先用鈣鹽使不溶解之酒石酸鈣起沉澱，次復用硫酸化分之 (比較第 145 頁)。游離之酸及其鹽類，為染色、醫藥及化驗室中所需用。弗林氏溶液 (第 105 頁) 之製法，即以氫氧化鈉，及一酒石酸鹽，加入稀硫酸銅溶液中。結果深藍色之液內，為易溶解之複雜酒石酸銅。

普通酒石酸鹽之程式為：



羅雪爾鹽 (Rochelle salt) 及吐酒石 (tartar emetic)，為醫藥中所用。

酒石酸之異構現象 酒石酸經多數反應之證明，知為二氫氧代琥珀酸 (dihydroxy succinic acid):



惟另有三化合物，經各種反應之證明，亦皆具此同一之構造。其名曰左旋酒石酸(laevo tartaric acid, 融點 $168-170^{\circ}$)，外消旋酒石酸(racemic tartaric acid, 融點 $205-206^{\circ}$)，及內消旋酒石酸(meso tartaric acid, 融點 140°) [通常之酒石酸，融點為 $168-170^{\circ}$ ，名曰右旋酒石酸(dextro tartaric acid)]。

此種奇特之異構現象，果曷故乎？迄今可以應用滿意之分子構造學說，對於此點，竟不克加以說明。按照前此應用之規則，吾人曾藉以作各種之推測者，上列一式，祇能有一種物質，然事實上乃有四種。

同樣之此種例外事實，於十九世紀之後半，隨有機化學之發展而日見增多。此一謎點，直至1874年范霍夫* (Jacobus Henricus van't Hoff) 及勒伯耳† (Joseph Achille Le Bel) 二氏經獨立之發見，始獲得一種解釋。此二學者，將構造學說擴展至三度量之範圍，因此而獲得上述各異構現象之說明，為凱古來氏學說所不能解釋者。此為完備構造學說之最後一步，當於下章中述之。

問 題

1. 作下列各物之構造式： β 氫氧代丙酸、 α 氫氧代丁酸、 α, β 二溴代丁酸、酒石乳、琥珀酸酐。
2. 下列各物之工業上重要點為何：(a) 酒石；(b) α 氫氧代丙酸？

*范霍夫氏(1852—1911)，阿姆斯特丹大學教授(1877—1896)，柏林大學教授(1896—1911)。氏之著名工作，為共同創立立體化學，及對於溶解學說上之貢獻。

†勒伯耳氏(1847—1930)，一法國化學家。

3. 試作等式以示從一氧化碳及氫氧化鈉,製造結晶草酸之各種步驟。

4. 某酸加熱時,能起化分,易溶於水,惟不溶於有機溶劑,又假定其鉛鹽不溶於水,試擬一方法,從其鈉鹽中製造此酸。

5. 試作從正丙醇用二種綜合法,製造 α 氫氧代丁酸之大綱。

6. 倘將下列各固體加熱至融點之上,當有何種反應發生?試作等式以明之: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

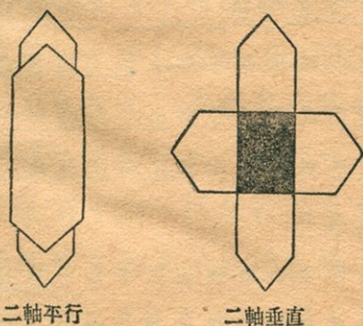
7. 試比較除水劑對於下列各酸之作用:丁二酸、草酸、琥珀酸。

8. 乳酸在生物學上之要點為何?

第十一章 立體異構現象

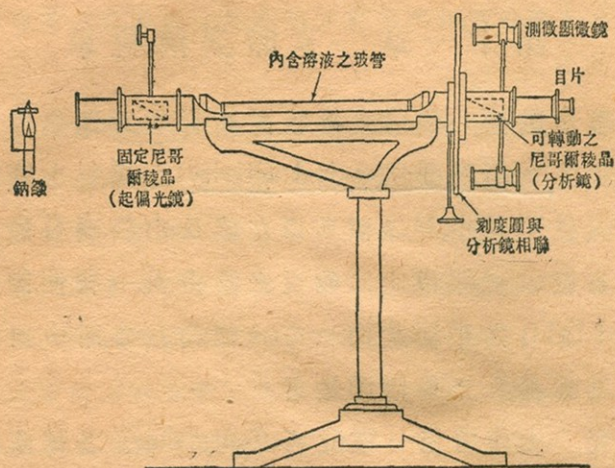
光學活動性 於述說范霍夫及勒伯耳氏學說之前，吾人先當略述光學活動性(optical activity)之現象。上述四種異構二氫氧代丁酸中，有二種名曰左旋及右旋酒石酸。此所謂左旋及右旋云者，即指此二物質之溶液，具一特性，能使偏光(polarized light)之平面，旋向一方：一使向左方，而一向右方。故二物即稱為具有光學活動性者。

偏光 光線通過一電氣石(tourmaline)之結晶，或一尼哥爾稜晶(Nicol prism, 從冰島方解石特製之稜晶)後，即稱為偏光。此光倘遇第二個電氣石結晶或尼哥爾稜晶，必前後二晶互相平行時，方可通過。欲證明此事，僅須持二晶體於光源及二目之間，而變更二晶之位置，倘二晶之軸互相平行，則二晶為透明的。倘旋轉一晶使二軸互相垂直，則二晶之重疊處，即不透明(第二十二圖)。如置一結晶於一儀器中，使為固定，



第二十二圖 二電氣石結晶成垂直時為不透明

如第二十三圖所示；而置另一結晶於相當距離外可以旋轉之軸上，此一儀器即名曰旋偏光鏡(polariscope)。如二晶體間



第二十三圖 旋偏光鏡用以測定有機化合物之光學活動性者，此化合物之溶液，係置於長玻璃管中，管之二端，為平行之玻片。

並無阻隔，則僅二晶為絕對平行時，方有最大量之光，通過儀器而射入目中，今試以具有光學活動性之物質，置於二晶之間，則吾人常須略旋向左或右，方可得獲最大之光亮，此種旋轉之方向與距離，隨物質之不同與所用之數量而變更，若干有機之液體，與固體之溶液，亦具光學的活動性。

光學活動性之物理的解釋如次：當光綫通過第一晶體時，即變為僅在一平面上震動，故第二晶體必須置於同一之平面，方可使此光通過，而其有光學活動性之物質，則有旋轉此一偏光平面之能力，使之或稍向左，或稍向右。

固體之光學活動性，或因結晶體中分子排列之特性而起，惟此一現象，與有機化學殊無關係，有機物質之光學活動性，乃起於分子自身之性質，因能在溶液中呈現此性，而溶液中之分子，乃與氣體無異也。

巴斯德氏之分隔外消旋酒石酸鹽 光學活動性之初

步探討，係巴斯德氏於1848年所成就。^{*}此時外消旋酒石酸及右旋酒石酸，皆已發見。巴氏所研究者，為外消旋酸之鹽類之結晶角度。從鈉鉍鹽之大結晶體中，巴氏發見內有數種晶體，與其他晶體上結晶面之位置，微有差別。倘以結晶軸為標準，則此種晶面，或排列為左手之形式，或排列為右手之形式。換言之，即一種形式可視為另一形式之鏡中影象，如吾人之左手，為右手之鏡影然。

巴氏不避極大之煩勞，進而將左手右手二式之晶體，逐一檢出，分列二堆，分別溶解於水，而置於旋偏光鏡中察之。則其一能使偏光轉而向右，另一則能以同一之程度，使轉而向左，而原來之鹽類，固不活動者。此一著名之試驗，證明不活動之化合物，能分隔為二種活動之形體，而所謂不活動物者，乃不過一已知之右旋酸與新發見之左旋酸之混合物而已。此二異構體之性質，無一不同，所異者，惟對於偏光之影響一事。

光學活動性異構體之問題 巴斯德氏發現凡光學不活動之化合物，可為等量二異構體之混合物，一為右旋，而一為左旋。此種外消旋化合物 (racemic mixture)，可以分隔為二，已見上述。惟尚有大多數之不活動有機物，既非為消旋之化合物，且不能分隔為活動性之成分。然則何以某數種之化合物，獨具此光學的性質乎？此一問題，殊非巴斯德時所能置答。直至構造學說完全成立後，光學的活動性，乃與化合物之構

^{*} 巴斯德分隔外消旋酒石酸之工作，係於其開始科學工作時所成就，時僅二十六歲，其後為研究發酵之工作，進而為細菌之研究。從此即逐漸脫離化學，而入醫藥學之領域，卒因是而享大名云（閱第16頁）。

造，得一關聯之點，此即范霍夫及勒伯耳二氏，關於分子中原子，在空間排列之學說是也。

碳原子四面體 勒伯耳及范霍夫二氏，假定碳原子之各原子價，乃趨向於一正四面體之四角，為說明此點，二氏乃製成固體之模型若干，此諸模型，初非碳原子之實在形態，不過用以代表分子中原子排列之概況而已。四面體有一特點，倘其四角上而連綴四個不同之物，則可有二種排列之法，二種之不同，與左右手之不同相等，其一為其他之鏡中之影，倘四角上而有二個或三四個相同之物，則僅有一種排法，以上為幾何學上之一事實，本與化學無關，而勒伯耳則認為此足以解釋光學的活動性，並解釋酒石酸之特種異構之現象。

光學活動異構體即為立體異構體 四面體之四角上，有四個不同之物，能有二種形體，則一碳原子而連有四種不同之原子或基，當亦可有二種不同之構造，此二構造之異點，當亦同於左右手之差別，光學異構體即屬此類，故左旋與右旋二體之其他性質，無不相同，所異者惟對於偏光之作用，根據此說，吾人遂可言光學異構體者，即立體異構體(stereoisomer)也，其異構之點，在於分子中各原子於空間排列不同之故。

此學說之引申，即言此種異構現象，僅發現於某種分子，以能有二種構造，互相為鏡中之影為限，此種分子名曰非對稱的，所謂光學活動性者，乃一種不對稱分子之一性質，凡不對稱之分子，幾無不有一原子，上連四個不同之基或原子，此一原子，名曰不對稱原子(asymmetric atom)。

乳酸之立體異構體 最簡單之例，為內含一個不對稱之碳原子，乳酸即其一也。後式中附一星形之碳為不對稱的，