

高級中學課本

化 學

HUAXUE

第三冊(下)

(試用本)

浙江省中小學教材編輯委員會編

浙江人民出版社

目 录

第二十一章	环烃及其衍生物	1
第一节	环烷烃	1
第二节	苯	2
第三节	六六六与滴滴涕	7
第四节	苯的同系物	12
第五节	多环芳香烃 α -萘乙酸	14
第六节	酚 2,4-D	16
第二十二章	煤	22
第一节	煤的成分与简单分类	22
第二节	煤的综合利用	25
	I 煤的干馏	26
	1. 高温干馏	26
	2. 低温干馏	30
	II 煤的气化	32
第二十三章	含氮有机物	36
第一节	硝基化合物	36
第二节	苯胺	39
第三节	酰胺	42
第四节	蛋白质	45
第五节	染料与染色	51
第二十四章	高分子化合物	57

第一节	高分子化合物的一般概念	57
第二节	制备高分子化合物的一般方法	60
第三节	塑料	64
第四节	合成纤维	69
第五节	我国的高分子有机物合成工业	73
学生实验		75
9.	环烃及其衍生物的实验	75
10.	煤的干馏	76
11.	含氮有机物的实验	77
12.	制备酚醛树脂及酚醛塑料制品	80

第二十一章 环烃及其衍生物

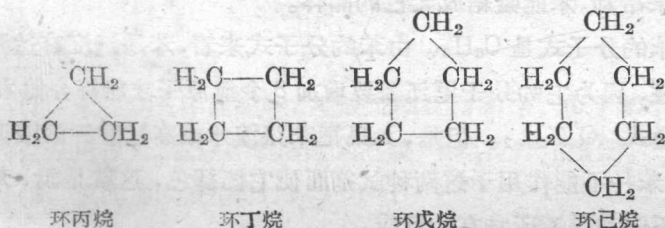
烃类的分子结构除去链状的以外,还有一类烃,它们分子中的碳原子是排成环状的。

凡是分子内的碳原子排成环状的烃叫做环烃。

环烃及其衍生物是制造药物、农药、染料、炸药、塑料、合成纤维等的重要原料,在国民经济中起着很重要的作用。

第一节 环烷烃

分子里碳原子间彼此都以单键相结合的环烃,叫做环烷烃。例如:



环烷烃与碳原子数和它相同的烷烃比较少二个氢原子,具有 C_nH_{2n} 的通式,和烯烃互为同分异构体,它的分子结构与烷烃有些相似——碳原子间都是单键,所以环烷烃的性质与烯烃不同而与烷烃却有些相似。例如,在常温下,环烷烃不跟氧气起反应而能跟卤素起取代反应,等等。

环丙烷和环丁烷可由合成方法制得。环戊烷、环己烷和它们的

同系物存在于某些石油矿里,如苏联高加索出产的石油含 C_5-C_6 环烷烃多至 90%。

习 题

1. 环烷烃与烷烃在化学性质上为什么会相似?
2. 写出环己烷分子里的氢原子全部被氯原子取代后的产物的结构式。
3. 写出环庚烷的结构式。

第二节 苯

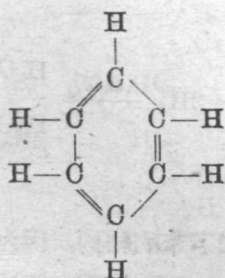
有一大类环烃,其中有許多物质带有芳香气味,因此叫做芳香族环烃(简称芳香烃)。苯是芳香族环烃里最简单、最基本的化合物,所以我们先从苯来开始研究。

1. 苯的物理性质和分子结构 苯是无色、带有特别气味的液体,比水轻,不溶于水。苯的沸点是 $80.4^{\circ}C$, 熔点是 $5.4^{\circ}C$ 。如果用冰来冷却,苯能凝结成无色的晶体。

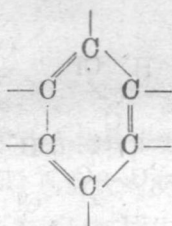
苯的分子式是 C_6H_6 。由苯的分子式来看,苯是远没有达到饱和的烃,因为它的分子里还需要增加 8 个氢原子才能符合饱和链烃的通式 C_nH_{2n+2} 。但是,如果把苯跟溴水或高锰酸钾溶液混和振荡,苯并不能作用于这两种试剂而使它们褪色,这就是说,苯并不起不饱和链烃所特有的反应。

这种表面上看来仿佛是矛盾现象的产生,是由于苯具有特殊的分子结构的缘故。

在学习乙炔的化学性质的时候,我们知道,当乙炔通过赤热的装着活性炭的管子,就会聚合成苯。从乙炔聚合成苯的反应中可以推知苯分子里的六个碳原子是联结成环状的,六个氢原子则分别联在六个碳原子上。



下面講到的苯的化学性質,可以进一步証实苯的結構式。
凡是在分子里含有一个或若干个苯环:



的有机物,叫做芳香族化合物^①。

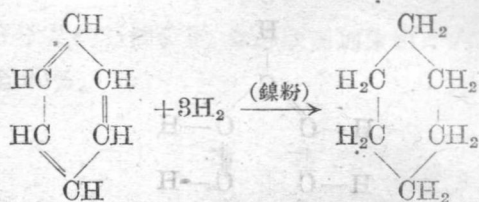
2. 苯的化学性质

(1) 苯在空气中能燃燒,生成二氧化碳和水。由于苯中所含碳的百分比很大,所以在燃燒时象乙炔一样,能产生濃烟。

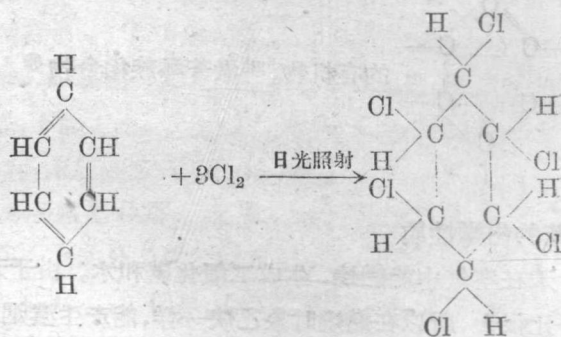
(2) 苯的加成反应:

苯能跟氫气起加成反应。把苯的蒸气跟氫气混和后,通过盛着鎳粉作为催化剂的热的管子,苯跟氫气会起加成反应,生成环己烷:

^① 这一类化合物所以被称为芳香族化合物,是因为最初知道的属于这一类的一些化合物都具有芳香的气味。但是目前已知的芳香族化合物中的大多数是没有香气的,因此现在芳香族化合物这个名称已与实际不相符,只因大家习用这个名称,所以到现在还没有改变。



这个反应有力地证明了苯的结构。因为如果苯的结构是链状的,那么,苯分子必须跟4个氢气分子加成,才能得到饱和链烃一己烷(C_6H_{14})。现在,实验结果表明,苯分子只能跟三个氢气分子加成,生成环己烷,这充分证明苯的结构是环状的,而且有三个双键。苯亦能跟卤素起加成反应。例如苯在日光的作用下能跟氯气发生加成反应:

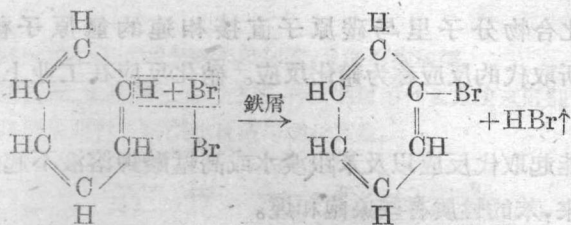


反应的生成物六氯环己烷 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ 就是“六六六”,是我们常用的杀虫药剂。

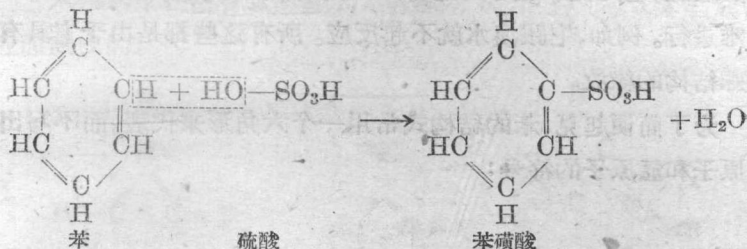
由苯能起加成反应这一点来看,苯的性质有些象不饱和烃。

(3) 苯的取代反应:

苯不仅能跟卤素起加成反应,在另一种条件下,它也能跟卤素起取代反应。例如用铁屑作催化剂,苯和溴会起取代反应,生成溴苯:

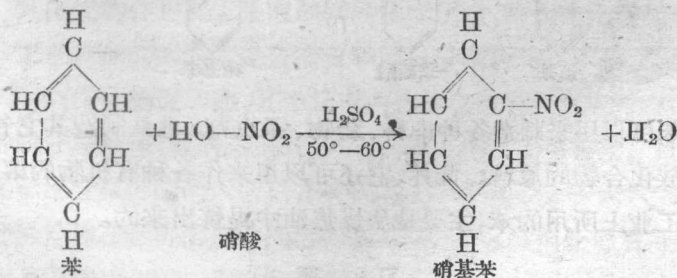


苯和过量的濃硫酸共热，苯分子里的氢原子便被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）所取代而生成苯磺酸^①：



有机化合物分子里与碳原子直接相連的氢原子被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）所取代的反应称为磺化反应。磺化反应在工业上应用很广，因为反应时所生成的产物，是进一步合成葯物、染料等的重要原料。

在濃硫酸存在的条件下，苯与濃硝酸也能起反应。反应結果，苯分子中的氢原子被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）所取代而生成硝基苯：



① 烃分子中的氢原子被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代后的产物称为磺酸。磺酸基是硫酸分子除去一个羟基（ $-\text{OH}$ ）后所留下的原子团。

有机化合物分子里与碳原子直接相连的氢原子被硝基($-\text{NO}_2$)所取代的反应称为硝化反应。硝化反应在工业上应用亦很广。

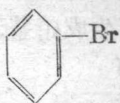
从苯能起取代反应以及苯跟溴水或高锰酸钾溶液不起反应这些方面看来,苯的性质有些象饱和烃。

苯不仅具有饱和烃的性质,又具有不饱和烃的性质,而且就取代反应说,它比饱和烃容易进行;而就加成反应说,它又比不饱和烃难进行。例如,它跟溴水就不起反应。所有这些都是由于它具有特殊结构的缘故。

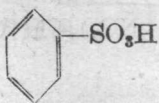
为了简便起见,苯的结构式常用一个六角形来代表,而不写出碳原子和氢原子的符号:



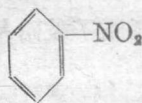
写苯的衍生物的结构式时,也可用六角形来代表,但须把取代氢原子的元素或原子团,写在被取代的那个氢原子的位置上。如溴苯、苯磺酸、硝基苯的结构式可以写成下面的样子:



溴苯



苯磺酸



硝基苯

苯可以用来制造各种染料、药物、杀虫剂,也是制造其它各种芳香族化合物的原料。此外,它还可以用来作各种有机物的溶剂。

工业上所用的苯,主要是从煤焦油中提炼出来的。

习 题

1. 简述苯的物理性质与化学性质,写出有关苯的化学性质的反应方程

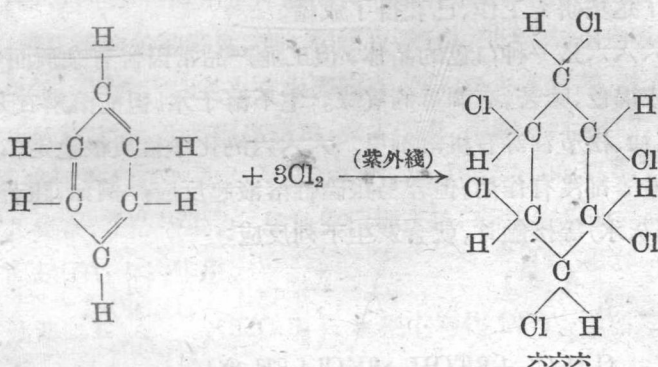
式。

2. 举例说明苯的性质既象饱和烃,又象不饱和烃。
3. 比较苯、己烷和己烯的性质,并说明可用什么方法来区别它们。
4. 举例说明什么叫磺化反应与硝化反应。

第三节 六六六与滴滴涕

六六六($C_6H_6Cl_6$),又可写成 666,学名叫做六氯环己烷。

六六六是在富有紫外线的光线照射下,把氯气通入苯里起反应而制成的:



还有一些化学反应在光的作用下,能加速进行。

凡由光的作用而发生或加速的化学反应,称为光化学反应。

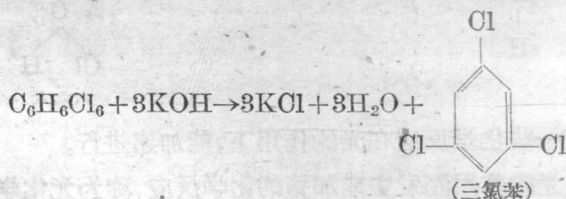
工业产品的六六六是含有五种同分异构体——甲体、乙体、丙体、丁体、戊体的混和物,其中只有丙体具有强大的杀虫效力;其它各种同分异构体,有的杀虫效力很低,有的则根本无药效。目前由光化学反应制得的六六六只含有丙体 12—14%。由于六六六各种同分异构体在有机溶剂中的溶解度不同,经过溶剂处理后可以提纯为含丙体达 99.5—100% 的产品。

近来在制造六六六时,采用放射性同位素 Co^{60} 所放出来的 γ

射綫来照射，这样可在較低的温度下进行反应而不致于有爆炸的危險，同时可提高六六六有效成分丙体的产量（从 12—14% 可以提高到 15—17.5%）。这是和平利用原子能中的許多重大成就之一。

六六六原粉中占 80% 以上杀虫效力很低的成分，若能将它进行綜合利用，以制成另外一些优良的杀虫剂或有机合成原料，这样就可以节约大量的化工原料，增加新的产品，而达到物尽其用的目的。这是一項很有意义的工作，我省温州化工厂在厂党委领导下从事了这项研究工作，已获得了成績。

六六六是一种白色的晶体，但工业产品常因含有杂质而带有黄色或褐色，味苦，有刺鼻的气味。它不溶于水，但能溶解在苯、汽油、煤油、松节油等有机溶剂里。六六六的化学性质很稳定，对光、热和酸等都没有作用，但容易跟硷性溶液起反应。例如，跟苛性碱（或石灰水）等接触时，就会发生下列反应：



这样就失去了它原有的性质。所以在儲存和应用六六六时，应该注意不要使它跟硷性物质接触。

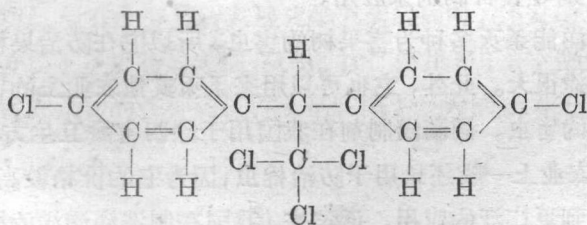
六六六是一种极重要的农药。六六六的杀虫效率很高（指丙体），只要有昆虫体重百万分之 5—30 的藥量进入虫体，就能使昆虫死去。它并且兼具有触杀（通过昆虫表皮进入虫体）、胃毒（由昆虫口部进入虫体）、熏蒸（通过昆虫的气孔或表皮进入虫体）等三种作用，所以能防治多种害虫。六六六能毒害昆虫的神经系统。当

六六六进入昆虫体内后,昆虫先是暂时兴奋,随后就麻痹而死亡。

使用六六六防治害虫的时候,为了能应用较少的药量,达到较高的防治效果,可以把六六六加工制成粉剂(掺入滑石粉或高岭土等)、可湿剂(使六六六粉末跟填充料以及皂莢浸出液或茶子餅等混和)、油剂(使六六六溶解在煤油、苯或松节油里)、乳剂(使六六六的油剂分散在水里形成乳浊液)或熏蒸剂(把六六六跟可燃物质和氧化剂混和而成),等等。然后,用喷撒药剂的机械象喷粉器、喷雾器把制成的药剂撒布出去(熏蒸剂除外)。

六六六是一种应用很广的优良的杀虫剂,可以用来防治水稻、杂粮、棉花等的多种害虫,如:稻螟虫、蝗虫、玉米螟、小麦吸浆虫、棉蚜虫等。用六六六杀虫有很多优点,例如杀虫效率高、对人畜和农作物的药害小、生产程序简单、成本低廉、保管方便,等等。解放以后,我国开始建设起六六六的工厂,从1952年起,已经大量生产。几年来,在防治虫害、增加农作物产量、除四害以改善环境卫生方面起了巨大的作用。

滴滴涕 $\left(\begin{smallmatrix} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ \text{ClC}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right) \text{CHCl}_2$, 也把它写作 DDT, 学名二氯二苯基①三氯乙烷, 所以俗名也叫二二三。它的结构式如下:



滴滴涕是用苯、酒精、氯气等为原料经过复杂的化学反应而生成的。

① 芳香族的烃基 C_6H_5 叫做苯基。

滴滴涕是消灭虫害的另一种药剂。纯净的滴滴涕是无色针状的晶体，熔点是 108° — 109°C ，商品的滴滴涕是含有填充料的块状或粒状的混和物。滴滴涕不溶于水，能溶于酒精(1:50)、煤油(1:10)、棉子油(1:20)以及其他的有机溶剂里。滴滴涕对热和光的作用很稳定，虽加热到 120°C 也不分解，在日光曝晒下，也极少分解或挥发。所以喷射滴滴涕后，它的效率可以维持很久。滴滴涕跟六六六不同，在氢氧化钠的水溶液里也很稳定。但是，在氢氧化钠的酒精溶液里，虽在常温下也分解得很快。

若干种金属的盐类，象脱水的氯化铝、氯化铬、三氯化铁和其他铁的化合物，象氧化铁等，都能促进上述的分解反应。这点在实际使用上很重要，因为有这些物质存在，常使滴滴涕加速分解而变成完全无效。硫黄和波尔多液等也有促进滴滴涕分解的作用，所以也要注意不要让它们混合在一起。

滴滴涕的杀虫效率也很高，它兼具触杀和胃毒两种作用，而且能维持较长的时间。滴滴涕的另一个优点是对人畜的毒害作用较小，使用时比较安全。

滴滴涕跟六六六一样，也可以加工制成粉剂、可湿剂、油剂、乳剂和熏蒸剂等各种制剂来应用。

滴滴涕能杀灭多种为害果树的害虫，所以它在防治果树虫害方面的用途很大。此外，它也可以用来杀灭其他农业上的害虫和为害人畜的害虫。滴滴涕制剂在我国用于除四害讲卫生方面比较普遍，在农业上一般还只用于防治棉虫，因为它的价格较高，所以还没有得到更广泛的应用。近年来，我国在制造滴滴涕的技术上有比较重大的改进，因而使滴滴涕的生产成本降低了。预期滴滴涕的生产必将迅速向前发展。

农作物的敌人很多，有各种各样的细菌、害虫；病害的传染，虫

害的出現,会使农作物大量減产。为了使农产品年年丰收,保証提前实现我国农业发展綱要,就必须加速发展我国的化学农药工业。

解放前,在长期的封建統治与国民党反动統治下,植物保护工作一向是被忽視的,例如螟虫虫害严重的年份曾使稻谷減产約达100 亿斤以上。解放后由于党和政府的重視,向农作物病虫害作了坚决的斗争,采用了药剂防治,第一个五年計划期間,就农业生产方面估計,就挽回粮食 157 亿斤,皮棉 420 万担。

解放前,我国的农药工业很落后,品种很少,只有魚藤精、硫酸銅、砷酸盐等 10 种产品,而且数量很少。解放后,我国的农药工业有了飞速的发展,到 1958 年止初步統計,已經生产或試制成功的农药品种达 102 种之多,如解放前一向依靠进口的二种重要农药六六六与滴滴涕,解放后不久我們就能自己制造。农药的产量也在高速度的增长着,如在第一个五年計划期間,六六六产量从 1952 年的 732 吨增加到 1957 年的 54149 吨,1958 年的产量又比 1957 年增长了 42.2%。生产技术的水平也在不断提高中,如六六六丙体含量已超过 14%,达到了国际先进水平;采用放射性同位素 Co^{60} 所放射出来的 γ -射线来制造六六六的新的生产方法已經研究成功。党在十分重視发展化学农药的同时,还发动了广大群众积极开展了土农药的发掘、試驗、推广使用等工作,使土农药在消灭危害农作物的各种病虫害上也发挥了巨大的威力。

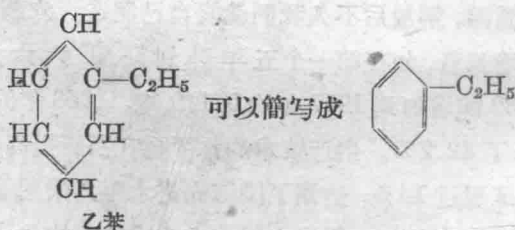
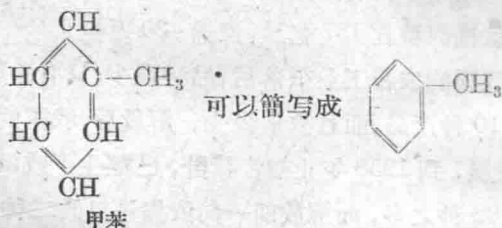
习 題

1. 使用六六六与滴滴涕,应该注意哪些事項?
2. 某种农药含碳 24.74%, 氢 2.06%, 氯 73.2%, 它的分子量为 291, 求这种农药的分子式。

第四节 苯的同系物

苯的同系物可以看作是苯分子里一个或几个氢原子被烃基取代后的产物。

苯分子中的一个氢原子，如果被甲基 ($-\text{CH}_3$) 所取代即得到甲苯；被乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$) 所取代即得到乙苯，等等。



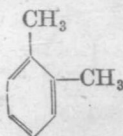
凡是苯分子中只有一个氢原子被一个基所取代，其生成物称为一元取代物。

由于苯的结构是完全对称的，其中六个碳原子的位置是完全相同的，所以它的一元取代物没有同分异构体。在写一元取代物的结构式时，可将取代基写在苯环中的任意一个碳原子上。

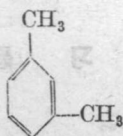
苯分子中如果有二个或二个以上的氢原子被二个或二个以上的基所取代时，所生成的物质就叫做二元取代物、三元取代物，等等。

苯的二元取代物，由于二个取代基连在互不相同的位置上，可有三种同

分异构体产生,例如二甲苯有下列三种:



邻-二甲苯



间-二甲苯



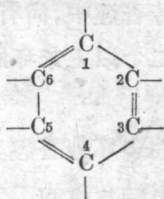
对-二甲苯

(1) 二个取代基分别连在相邻的碳原子上; 这种同分异构体叫做邻位异构体。

(2) 二个取代基分别连在被一个碳原子隔开的二个碳原子上; 这种同分异构体叫做间位异构体。

(3) 二个取代基分别连在被二个碳原子隔开的二个碳原子上; 这种同分异构体叫做对位异构体。

为了要指明取代基在苯环上的位置, 可把苯环里的碳原子加以编号。如



这样, 邻-二甲苯就可以叫做1,2-二甲苯; 间-二甲苯就叫做1,3-二甲苯; 对-二甲苯叫做1,4-二甲苯。

苯的同系物的性质在许多方面都很象苯。它们都不溶于水, 气味也跟苯相似, 也能跟卤素起取代反应, 跟氢气起加成反应等等。

在苯的同系物里含有苯环和侧链(烷基)。苯环对氧化剂不起作用, 侧链就容易被氧化。这可以用含有硫酸的高锰酸钾溶液来试验。苯即使加热也不会使高锰酸钾溶液褪色, 而苯的同系物就很容易使这种溶液褪色。

苯的同系物是制造多种染料、药物、炸药等的原料, 它们主要

是从煤焦油中提炼出来的。

习 题

1. 导出苯的同系物的通式。
2. 写出丙苯和丁苯的结构式。
3. 写出 1,2,4-三甲苯和 1,3,5-三甲苯的结构式。
4. 有一种烃的分子式是 C_8H_{10} ，它不能使溴水褪色，但能使高锰酸钾溶液褪色。它跟氢气起加成反应生成乙基环己烷，写出这种烃的结构式。

第五节 多环芳香烃 α -萘乙酸

前面学过的苯及其同系物，它们的分子里仅含有一个苯环。

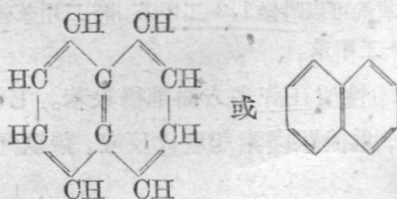
凡分子里含有一个苯环的芳香烃叫做单环芳香烃。

在天然或人工合成的芳香烃中，尚有含多个苯环的物质。

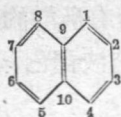
凡分子里含有二个或二个以上苯环的芳香烃叫做多环芳香烃。

下面来研究几种重要的多环芳香烃。

(1) 萘 萘的分子是由结合着的二个苯环构成的：



萘分子里的十个碳原子所处的位置是不相同的，它们的区别如下：



1,4,5,8 称 α -位

2,3,6,7 称 β -位

9,10 称 γ -位

萘的一元取代物有二种同分异构体。如：