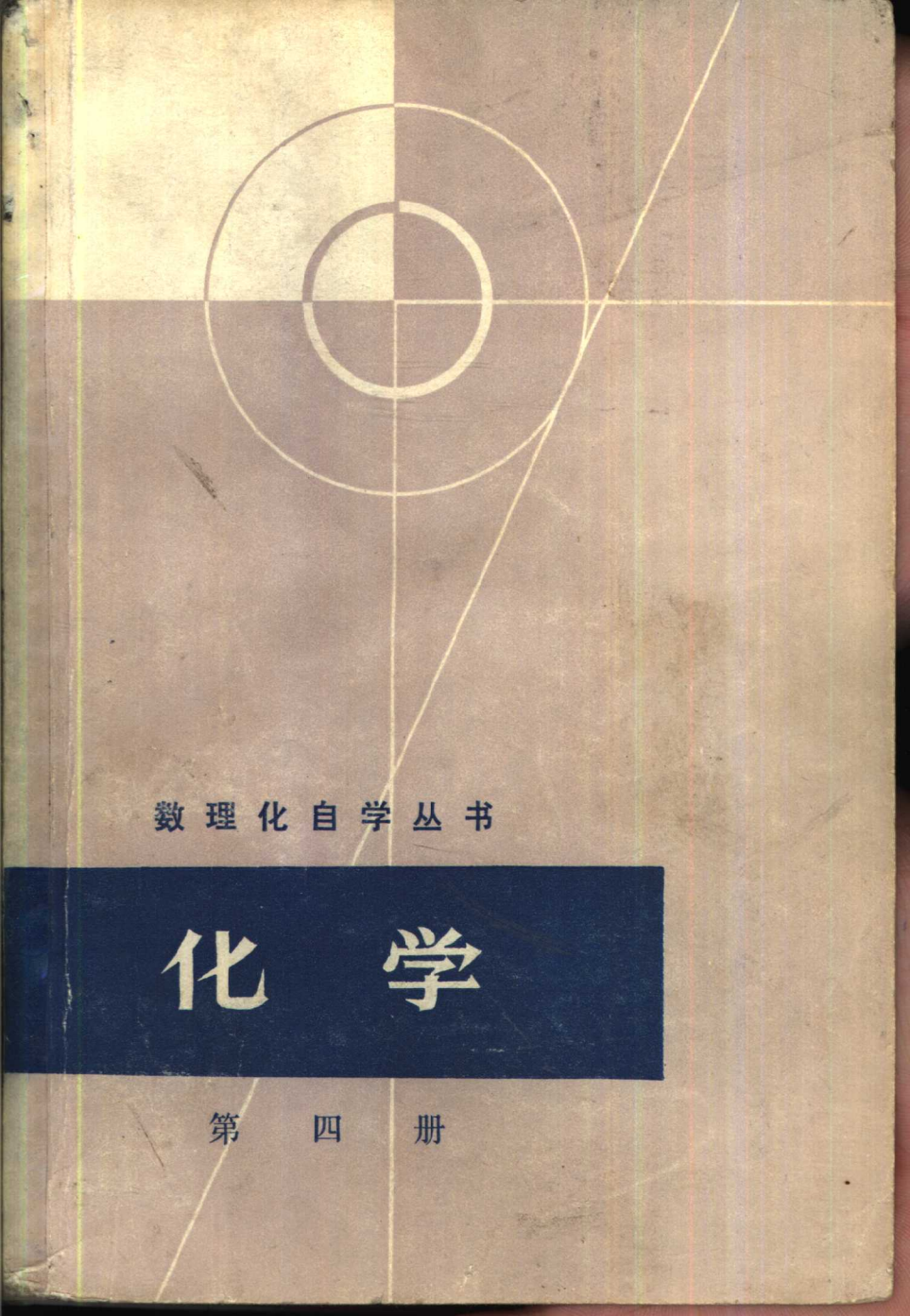




数理化自学丛书

化 学

第 四 册

数理化自学丛书

化 学

第 四 册

数理化自学丛书编委会
化学编写小组编

上海人民出版社

内 容 提 要

本书是数理化自学丛书化学的第四册，内容介绍有机化学知识。

本书一般是从各类有机化合物的代表性物质谈起，归结各类的通性，同时阐述类与类之间的关系和有机化学的基本概念。对各类有机化合物的分类系统以及结构等，讲解得比较详细明了。凡已学习过本丛书化学前三册，或已掌握了无机化学知识的读者，都可用以自学。

数理化自学丛书

化 学 (第四册)

数理化自学丛书编委会
化学编写小组编

(原上海科技版)

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7.5 字数 164,000

1965年8月第1版 1977年11月第1版 1977年11月第1次印刷

统一书号: 13171·225 定价: 0.47元

重 印 说 明

“数理化自学丛书”是一九六六年前出版的。计有《代数》四册，《平面几何》二册，《三角》一册，《平面解析几何》一册，《物理》四册，《化学》四册。这套书的特点是：比较明白易懂，从讲清基本概念出发，循序渐进，使读者易于接受和理解，并附有不少习题供练习用。这套书可以作为青年工人、知识青年和在职干部自学之用，也可供中等学校青年教师教学参考。

党的第十一次全国代表大会号召全党、全军、全国各族人民高举毛主席的伟大旗帜，在英明领袖华主席和党中央领导下，为完成党的十一大提出的各项战斗任务，在本世纪内把我国建设成为伟大的社会主义的现代化强国，争取对人类作出较大的贡献，努力奋斗。许多工农群众和干部，在党的十一大精神鼓舞下，决心紧跟英明领袖华主席和党中央，大干快上，向科学技术现代化进军，为实现四个现代化作出贡献，来信要求重印“数理化自学丛书”。根据读者的要求，我们现在在原书基础上作一些必要的修改后，重印出版这套书，以应需要。

十多年来，科学技术的发展是很快的。本丛书介绍的虽仅是数理化方面的基础知识，但对于应予反映的科技新成就方面内容，是显得不够的。同时，由于本书是按读者自学的要求编写的，篇幅上就不免有些庞大。这些，要请读者在阅读时加以注意。

对本书的缺点，希望广大读者批评指出。

一九七七年九月

111 52/09

目 录

重印说明

引 言 1

第一章 烃 4

I. 饱和链烃 4

§1.1 甲烷 4

§1.2 乙烷, 烷属烃 12

§1.3 烃基 16

§1.4 有机化合物的结构

理论 18

§1.5 同分异构现象 24

II. 不饱和链烃 31

§1.6 乙烯 31

§1.7 烯属烃 37

§1.8 乙炔 39

§1.9 炔属烃, 不饱和链

烃的通性 43

III. 环烃 46

§1.10 环烷烃 46

§1.11 苯 48

§1.12 苯的同系物 53

IV. 煤的干馏和石油工业 56

§1.13 煤的干馏 56

§1.14 石油和石油工业 60

本章提要 68

复习题一 71

第二章 烃的衍生物 74

§2.1 烃的卤代物 75

§2.2 乙醇 80

§2.3 乙醇的用途和制法 88

§2.4 醇类 91

§2.5 甘油 96

§2.6 酚: 苯酚 99

§2.7 甲醛 106

§2.8 醛类 118

§2.9 酮 116

§2.10 乙酸 117

§2.11 羧酸类 124

§2.12 酯 128

§2.13 油脂 131

§2.14 油脂加工 134

本章提要 139

复习题二 142

第三章 碳水化合物 145

§3.1 单糖: 葡萄糖和果

糖 146

§3.2 二糖: 蔗糖和麦芽

糖 154

§3.3 多糖: 淀粉和纤维

素 157

本章提要 166

复习题三.....	167
第四章 含氮的有机化合物	
.....	169
§4.1 硝基化合物	169
§4.2 胺: 苯胺.....	174
§4.3 酰胺: 尿素.....	177
§4.4 有机肥料	181
§4.5 蛋白质	185
本章提要.....	192
复习题四.....	193
第五章 合成有机高分子化	
合物.....	196
§5.1 高分子化合物的结	
构和特性	197

§5.2 重要的高分子材	
料	201
本章提要.....	212
复习题五.....	213
总复习题.....	215
附 录.....	218
几个简单易做的化学实验...	218
实验一 饱和链烃和不饱	
和链烃.....	218
实验二 醇、醛、羧酸.....	222
实验三 酯.....	224
实验四 碳水化合物.....	226
实验五 蛋白质.....	228
习题答案.....	231

引 言

在前三册里,我们研究过很多无机化合物.现在,我们要研究另外一大类化合物——有机化合物.

我们平常吃的、穿的、用的直接来自动植物方面的东西,象粮食、肉类、蛋、油脂、蔬菜、棉布、木材等等,它们有个共同的特点,就是当受热到一定程度时会变焦成炭,这种现象叫做碳化.这说明它们的成分里都含有碳元素.我们把含碳的化合物,叫做有机化合物(简称有机物),研究有机化合物的化学,叫做有机化学;并且,把不含碳的化合物,叫做无机化合物,研究无机化合物的化学,叫做无机化学.一般有机物的组成元素,除碳之外,还有氢、氧和氮;在某些有机物里还含有硫、磷、卤素或金属元素等.

我们在前面已经学过碳的两种氧化物(一氧化碳和二氧化碳)、金属的碳化物、碳酸和碳酸盐等,它们都含有碳元素,但由于它们的结构和性质都和一般的无机物相似,所以还是把它们归属在无机物里.

有机化合物大量地存在于自然界里,而又长时期被人们加工和应用,象酿酒、染色、医药、造纸等都积累了几千年的经验,因此人们对有机物已有了一定的认识,不过以往对有机物的研究,还缺少完整的理论.真正把有机化学发展成为一门独立的科学,还是近百年来事.

早在十七世纪后半期,人们把自然界的物质分为三大类,即动物的、植物的和矿物的物质.这就是后来为了便于研究,

把来自动植物的物质称为“有机物”的根据。当时人们之所以如此划分,主要是由于错误地认为动植物的物质是“有生机的物质”。所以在十八世纪末期,瑞典化学家柏齐利乌斯提出了“生命力学说”,认为动植物体内有一种超物质的“生命力”存在,有机物只有在这种“生命力”的作用下,才能制造出来,不能人造。这种把有机物和无机物的界限绝对化的看法,显然对有机化学的研究工作,带来了严重的阻碍。后来由于科学的不断发展,经过许多实验,证明了所谓“生命力”是不存在的。其中最早的一个实验是在1828年,德国化学家武勒在制造氰酸铵(NH_4OCN)的某一次实验中,得到了一种叫做尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 的有机物。尿素是人类和哺乳动物体内生成的物质,本来要从他们的排泄物——尿液中提取的,现在可以通过无机物制造出来。这个发现,开始给“生命力”学说以有力的打击。后来又有其他科学家,陆续制出许多有机物来,象醋酸、脂肪、糖类等。1861年,俄国化学家布特列洛夫发表了有机化合物的结构理论,对有机化合物分子内原子的互相结合、排列和互相影响,作了很广泛的论述(关于化学结构学说将在本书§1.4讨论)。这一连串的发现,终于打垮了“生命力”学说,为有机化学开辟了正确发展的道路,证明了有机物的形成和变化,同样服从于一般的化学规律。有机物和无机物之间,根本不存在绝对的界限。目前沿用“有机化合物”这个名称,只是由于习惯,而并不包含有“生机”的意义。

有机物可以从加工天然产物而获得,或者通过人工方法来合成。到现在为止,人类利用的有机物已达百万种以上,而且还在不断制造出新的品种来。制造这些有机物的原料,主要是动植物体和矿物界的天然气、石油和煤。这些物质的资源很丰富,可以生产炸药、染料、人造纤维、合成纤维、塑料和

药剂等各式各样的产品，应用的范围非常广泛。所以发展有机化学工业，对发展国民经济、加速社会主义建设、巩固国防和提高人民生活水平，具有极其重要的意义。

在下面的各个章节里，我们要按照分类，由简单到复杂逐步研究各种有机物。

第一章 烃

根据有机物的组成来看,有一大类物质,它们的分子是由碳和氢两种元素所组成的。我们把这类物质叫做烃^①,也叫碳氢化合物。这一类有机物的来源主要是天然气、石油和煤的加工产物。本章要研究各种重要的烃。

I. 饱和链烃

§ 1.1 甲 烷

甲烷是最简单的烃,在理论上可以说它是一切有机物的母体。在自然界里甲烷有多种来源,其中比较集中的是蕴藏在地层里的天然气。天然气是一种可燃性气体,又称为“天然气”,它的主要成分就是甲烷(以体积计约占85~95%)。天然气通过地层裂口,或由人工凿井而冒出地面,成为人类利用的重要资源。我国早在汉末晋初时,四川自贡市一带就有人开始钻井使用天然气了,到了宋朝,已经大规模用来煎制井盐。所以我国四川是世界上著名的天然气产地之一。天然气的形成,据科学家的研究,认为是和石油的形成相一致的。由于甲烷等是分子量比较小的烃,在常温下成气态,所以天然气

^① 烃(音听,碳氢切 tīng)用“火”表示有可燃性,用“气”表示它是碳和氢的化合物。碳为一切有机物所共有,虽未在字形上有所表示,但在读音中可以显示出来。

往往和石油矿共存,或蕴藏在石油产区的附近。

甲烷除来自天然气外,还存在于自然界的其他地方,例如不常流动的静水池沼底下,当沉积的有机物受着菌类的发酵作用时,会产生气体冒出水面来。因为它源出于池沼,所以称为沼_气。另外,在煤的形成过程中,植物残体在隔绝空气下进行分解,也有同样的气体产生,由于在煤井的坑道中发现,所以就称为坑_气。沼_气、坑_气和天然煤_气一样,它们的主要成分都是甲烷。

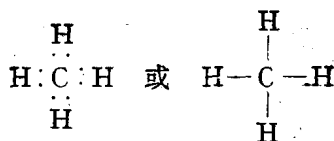
甲烷的物理性质 甲烷是无色、无嗅、无味的气体。它的比重是 0.717 克/升,约比空气轻一半,和相同状况(相同的温度和压力)下同体积空气的重量比是 0.5517。甲烷很难溶解于水,在 20°C 时,每 1 升的水约能溶解 33 毫升。

甲烷的分子式和分子结构 甲烷是可以燃烧的,从它的燃烧产物二氧化碳和水蒸气的定量测定,知道甲烷分子里仅仅含有碳和氢两种元素。

从甲烷的比重,可以算出它的 1 克分子重 16.061 克 (0.717×22.4),可见它的分子量约等于 16。根据分子量和重量组成,可以确定甲烷的分子式是 CH_4 (具体计算方法,可参阅第三册第六章)。

甲烷分子里的一个碳原子和四个氢原子是怎样结合成分子的呢? 我们知道,碳原子的最外层有四个电子(可以用简单的图式 $\cdot \text{C} \cdot$ 表示),而氢原子外层只有一个电子。因此,每一个碳原子可以和四个氢原子分别形成共价键。甲烷分子就是通过碳原子和氢原子之间的共用电子对而形成的。这样使得有关原子都具有稳定的电子外层(碳原子 8 个,氢原子 2 个)。

甲烷的分子结构可以用下式表示:



前者称为电子式,后者称为结构式。元素符号间的“:”表示共用电子对,也就是相当于结构式中的“—”,这种短划是写有机物结构式时用来表示价键的符号。

甲烷的分子结构,是不是象上面所写的那样,碳原子和四个氢原子都在同一个平面上呢?根据碳原子正四面体学说,认为碳原子是处在一个正四面体的中心,它的四个价键,由中心指向四面体的四个顶点,和四个氢原子以相同的价键结合,如图1·1(a)。我们也可以用不同颜色的小球代表不同的原子,以短棒代表价键,做成如图1·1(b)的甲烷分子模型。一般为了方便起见,写的结构式是模型在平面上的投影(如图1·1(c))。所以甲烷分子的实际结构是碳原子和四个氢原子并不在一个平面上的。

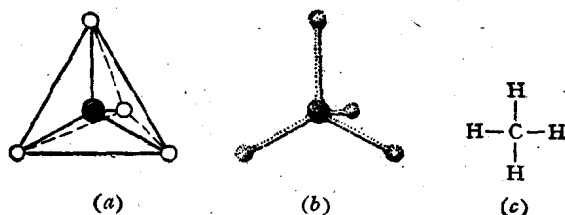
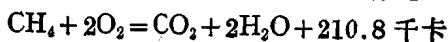


图 1·1 甲烷的分子结构

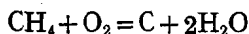
甲烷的化学性质

1. 可燃性 甲烷可以燃烧,在氧气充足的情况下,全部变为 CO_2 和 H_2O ,发出淡蓝色火焰,并放出大量的热:

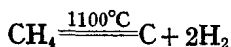


由上式可知, 1 克分子体积的甲烷(22.4 升) 和 2 克分子体积的氧气(2×22.4 升) 可以完全反应。也就是甲烷和氧气完全反应时的体积之比是 1:2; 如果换了空气, 那末体积之比就是 1:10, 因为空气里约含有 $1/5$ 体积的氧气。当甲烷和氧气在极短时间里完全反应时, 由于放出大量的热使温度突然升高, 而且反应生成物又都是气体, 体积骤然膨胀, 结果就能发生猛烈的爆炸。甲烷的这种性质, 使煤井里有可能发生爆炸。但是由于人类掌握了它的爆炸规律, 就设法改进矿井的通风和照明设备, 从而防止事故的发生, 使生产得以安全地在地下进行。

如果氧气供给不充分, 甲烷的燃烧便不完全, 燃烧时有黑烟产生:



2. 受热分解 甲烷在隔绝空气强热时, 随着温度的高低而有不同的两种分解反应。把甲烷加热到 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$, 甲烷分解为它的组成元素——碳和氢。



如果在 1500°C 电弧的高温下, 甲烷分解为氢气和乙炔(读做缺 quē):



3. 稳定性 在通常情况下, 甲烷的化学性质很不活泼。我们用试管装几毫升淡紫色的高锰酸钾溶液(加稀硫酸几滴), 并通进甲烷, 溶液的紫红色不会消失, 证明甲烷不能被强氧化剂如高锰酸钾溶液所氧化。同时甲烷也不跟强酸(H_2SO_4 , HNO_3)或强碱(NaOH , KOH)起反应。

4. 跟卤素的取代反应 甲烷在常温下能跟氯气或溴起

反应。我们可以通过下面的实验来说明：

用一个大玻璃筒，把筒的容积划成五等分，在筒壁上做好标记。筒内装满饱和食盐水①，倒插在盛有食盐水的玻璃缸里。在光线较暗的地方②，从筒口通入甲烷，使筒内盐水排出到标记1的地方。接着改通氯气，使筒内的盐水排尽。这样甲烷和氯气体积的比是1:4(如图1·2(a))。

收集在筒内的氯气，本来是黄绿色，隔了一段时间后，看到颜色逐渐变淡，筒壁上有油状液滴出现，同时食盐水的液面，也向筒内上升(如图1·2(b))。

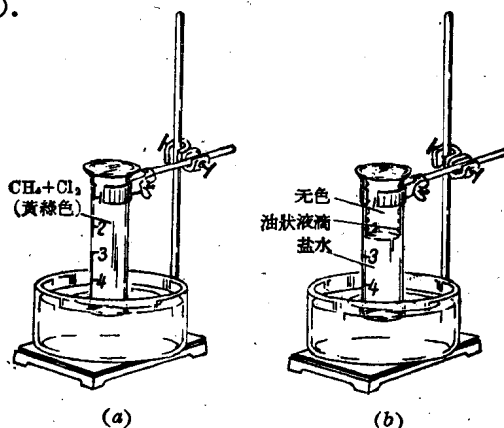
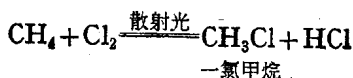
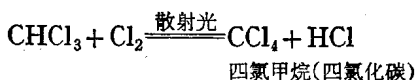
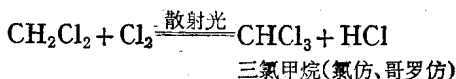
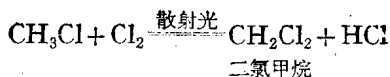


图 1·2 甲烷和卤素的取代反应实验

根据实验中液面上升的现象，我们知道筒内的气体压强减小了；油状液滴的出现和黄绿色的消失，说明甲烷跟氯气在光照下直接反应生成了新物质。经过研究知道，生成物是一系列的甲烷氯代物的混和物以及易溶的氯化氢气体。反应是分步进行的：



- ① 氯气不溶于饱和食盐水。
- ② 在阳光直射下，甲烷和氯气会引起爆炸。



氯原子进入甲烷分子里，把氢原子逐个代替了出来。这一类反应在有机化学中称为取代反应。也就是在有机化合物分子中的氢原子，被其他原子或原子团所代替的反应，叫做取代反应。

甲烷分子里的氢原子被卤素的原子取代，这种取代称为卤代。由于卤代反应而生成的新的有机物，称为甲烷的卤代物，象一氯甲烷、二氯甲烷、……等，都是甲烷的卤(氯)代物。

这里还要说明一个新概念，就是把甲烷作为母体，经过卤代反应，生成了一氯甲烷等四种卤代物。这些新物质，显然是由甲烷衍变而产生的，所以它们也叫做甲烷的衍生物。(关于衍生物在第二章里还要讨论。)

甲烷的用途 根据上面所述的性质，甲烷具有下列各种用途：

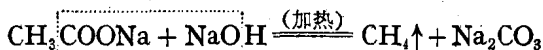
1. 燃料 甲烷在燃烧时能放出大量的热，因此在家庭或工业上可用作气体燃料。

2. 化工原料 由甲烷可以制得它的氯代物，其中的氯仿和四氯化碳都是重要的有机溶剂。甲烷在不完全燃烧或高温下分解可得炭黑、氢气和乙炔。炭黑是制造印刷用的油墨和橡胶工业的原料之一；氢气用于氨和汽油的合成；乙炔可以用来合成橡胶、纤维和塑料等等。

甲烷的制取 实验室制取甲烷，用无水醋酸钠 (CH_3COONa)

COONa) 和碱石灰(氢氧化钠跟石灰的混和物)的两种粉末,按 1:3 (体积)混和均匀后,装在硬质试管里,使粉末斜铺在试管底部,管口配单孔塞和导管,把试管水平地(管口略向下倾斜)固定在铁台上。

加热试管,由于碱石灰是氢氧化钠跟石灰的混和物,氢氧化钠跟醋酸钠进行反应而产生甲烷:



甲烷从导管逸出,可以用排水法集取(装置如图 1·3(a))。

制得甲烷后,我们可以检验它的性质。先观察它的物理性质,它是无色而又不溶于水的气体。在排尽空气后在导管口上点火,观察它的可燃性,并注意火焰颜色(火焰应该呈淡蓝色,但在玻璃导管上或加热过强时均带黄色)。用一只干燥的烧杯罩在火焰的上方,就能看到杯子边上产生水雾(图 1·3(b));取下烧杯,倒入一些澄清的石灰水,石灰水变为浑浊,这就证明了甲烷的燃烧产物是二氧化碳和水。把甲烷的导管插入储有淡紫色的高锰酸钾酸性稀溶液(加稀 H_2SO_4 几滴)的试管中,使甲烷通过溶液(图 1·3(c)),结果紫色不变,证明甲烷的稳定性,它不能

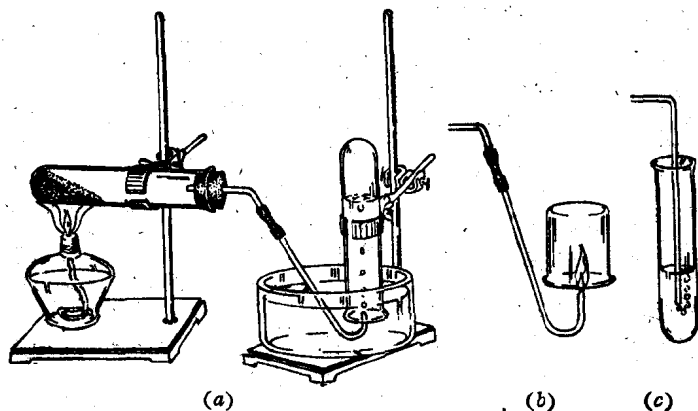


图 1·3 甲烷的实验室制取及其性质试验

为高锰酸钾所氧化。这些实验都能验证我们上面所讲的甲烷的性质。

工业上需用的甲烷,主要来自天然气,有时也可以从炼焦煤气里提取(见§1·13 煤的干馏部分)。

在农村里,甲烷还可以通过发酵来制取。把含水 90% 左右的粪便、垃圾、杂草等放在密闭的发酵池里,让一种不需要空气能生存的甲烷菌(称为嫌气性甲烷菌),在 $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行发酵,经过 3~5 天就有甲烷和二氧化碳产生,甲烷含量约达 65% 左右。发酵过的粪便和垃圾,由于其中的蛋白质已被分解成氨,氨气在密闭的发酵池里受压溶解于水,因此肥效反而会增加好多倍。一个发酵池,只要控制好温度、湿度和发酵原料,每天按比例取出旧料,加入新料,就可以连续使用。所产生的沼气,可作为燃料和动力,用以发电、点灯、烧饭、开动汽车和拖拉机等。这样就节约了石油和煤炭的消耗,那是非常节约的办法。

习 题 1·1

1. 天然气、沼气和坑气的主要成分都是甲烷,那末它们究竟是一种气体呢,还是三种不同的气体? 为什么要这样分别命名?

2. 甲烷的物理性质和化学性质在哪些方面跟氢气和一氧化碳很相似? 它们燃烧之后的生成物有什么不同? 能否以此来鉴别这三种气体?

3. 什么叫做取代反应? 这种反应和无机化学里的置换反应有什么区别?

[提示: 从生成物和电子得失两个方面考虑.]

4. 溴跟甲烷也能发生取代反应,反应过程和氯气跟甲烷的反应相似。写出溴跟甲烷取代反应的各步化学反应方程式。

5. 1.12 升(标准状况下)甲烷燃烧后生成多少克分子二氧化碳? 多少克水? 要空气多少升(假定空气中含氧 $1/5$ 体积)?

6. 甲烷有哪些重要用途? 这和甲烷的哪些性质有关?

7. 实验室利用什么物质制取甲烷? 写出反应方程式。用什么方法集取甲烷? 这种集取法和它的什么性质有关?