

高等学校教学用书

有机化学

(选矿冶金专业用)

中南矿冶学院化学教研组编



中国工业出版社

高等学校教学用书



有机化学

(选矿冶金专业用)

中南矿冶学院化学教研组编

中国工业出版社

本书是在中南矿冶学院的“有机化学讲义”的基础上修改、补充编写而成。可作为冶金及选矿专业有机化学课程的教科书，讲授时数约为 40 学时（包括实验共 64 学时）。

有 机 化 学

（选矿冶金专业用）

中南矿冶学院化学教研组编

· *

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第一印刷厂印刷

● 新华书店科技发行所发行 · 各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $8 \frac{1}{2}$ · 字数 165,000

1961年9月北京第一版 · 1961年9月北京第一次印刷

印数 0001—2,337 · 定价（10—6）0.99元

统一书号：15165 · 407（冶金—123）

目 录

第一章 緒論 1

§ 1-1 有机化学 1

§ 1-2 有机化学在国民經济中的重要性
及其与选矿、冶金的关系 3

§ 1-3 布特列洛夫的有机化学结构理論 4

第二章 脂肪烴 7

(I) 饱和烴 7

§ 2-1 烷烴的结构和命名 7

§ 2-2 烷烴的制法和性质 9

§ 2-3 烷烴的应用 11

(II) 烯烴 11

§ 2-4 烯烴的结构和命名 12

§ 2-5 烯烴的一般制法和性质 12

(III) 石油 15

§ 2-6 石油的加工 15

(IV) 炔烴 16

§ 2-7 炔烴的结构和命名 16

§ 2-8 炔烴的制法和性质 17

(V) 二烯烴 18

§ 2-9 共轭二烯烴的特性 18

§ 2-10 橡胶 20

(VI) 卤代烷 21

§ 2-11 卤代烷的制备 21

§ 2-12 卤代烷的性质及用途 22

第三章 醇和醚 24

(I) 饱和一元醇 24

§ 3-1 饱和一元醇的结构和命名 24

§ 3-2 饱和一元醇的制备 24

§ 3-3 饱和一元醇的性质和用途 26

§ 3-4 个别醇 28

(II) 饱和多元醇 29

§ 3-5 多元醇 29

(III) 醚 32

§ 3-6 一般制法和性质 32

§ 3-7 个别醚 33

第四章 醛和酮 35

§ 4-1 醛和酮的结构与命名 35

§ 4-2 醛和酮的一般制法 36

§ 4-3 醛和酮的性质 36

§ 4-4 个别醛酮 40

第五章 羧酸及其衍生物 43

(I) 一元羧酸 43

§ 5-1 一元羧酸的来源和制备 43

§ 5-2 一元羧酸的性质 44

§ 5-3 个别酸 46

(II) 羧酸衍生物——酰氯、醇酐、酯 47

§ 5-4 酰氯 48

§ 5-5 醇酐 48

§ 5-6 酯 48

(III) 生成锌盐的萃取 49

§ 5-7 生锌锌盐的萃取机理和应用 49

(IV) 油脂 49

§ 5-8 油脂的结构及性质 50

§ 5-9 油脂的分析 50

§ 5-10 从油脂中提取浮选药剂 51

§ 5-11 脂肪酸类捕集剂代用品——

氧化煤油 52

(V) 二元酸 53

§ 5-12 常見的几种二元酸的结构

和性质 53

第六章 脂肪族含硫化合物 55

(I) 硫醇 55

§ 6-1 硫醇的制法、性质和用途 55

(II) 磺酸 57

§ 6-2 磺酸的制法、性质和用途 57

(III) 黄药 58

§ 6-3 黄药的制法 58

§ 6-4 黄药的性质和用途 60

(IV) 黑药 61

§ 6-5 黑药的制法、性质及用途 61

第七章 脂肪族含氮化合物 63

(I) 硝基化合物 63

§ 7-1 脂肪族硝基化合物的制法和性质 63

(II) 脂肪族胺 64

§ 7-2 脂肪胺的制法	65
§ 7-3 脂肪胺的性质	66
§ 7-4 二元胺的一般制法和性质	68
§ 7-5 胺基三乙酸和乙二胺四乙酸的制法和性质	69
§ 7-6 脂肪族胺在冶金和浮游选矿上的应用	70
(III) 脒	71
§ 7-7 脒的制法和性质	71
第八章 取代羧酸	73
(I) 卤代羧酸	73
§ 8-1 卤代酸的制法和性质	73
(II) 羧酸	75
§ 8-2 羧酸的制法和性质	75
§ 8-3 个别的羧酸	76
(III) 氨基酸和蛋白质	77
§ 8-4 氨基酸的制法和性质	77
§ 8-5 蛋白质的用途	80
第九章 碳水化合物	81
概論	81
§ 9-1 葡萄糖和果糖	81
§ 9-2 蔗糖和麦芽糖	82
§ 9-3 多糖	83
§ 9-4 纖維工业	84
第十章 脂环族化合物	86
§ 10-1 脂环烃及其衍生物	86
§ 10-2 含有脂环的天然产物	88
§ 10-3 松脂在浮游选矿上的应用	90
第十一章 芳香族化合物	96
(I) 芳香烃	96

§ 11-1 苯的结构	96
§ 11-2 苯的同系物	98
§ 11-3 芳香烃的化学性质	99
§ 11-4 单环芳香烃上取代基的定位效应	100
§ 11-5 多核芳烃	102
§ 11-6 芳烃的来源和用途	102
(II) 重要的芳香烃衍生物	103
§ 11-7 酚	103
§ 11-8 芳香烃硝基化合物	107
§ 11-9 芳胺	109

第十二章 杂环化合物	112
§ 12-1 杂环化合物的分类和命名	112
§ 12-2 五节及六节杂环化合物	113
§ 12-3 苯与杂环縮合的化合物	116
§ 12-4 天气杂环化合物	117
§ 12-5 杂环化合物在浮游选矿上的应用	117
§ 12-6 丧失亲水基团的萃取	118

第十三章 高分子化合物	121
(I) 高分子化合物的一般介紹	121
§ 13-1 高分子化合物概述	121
(II) 离子交换树脂	122
§ 13-2 离子交换树脂的一般介紹	122
§ 13-3 介紹几种树脂的合成方法	124
§ 13-4 离子交换树脂的性能与行为	126
§ 13-5 离子交换反应的規律及影响反应速度的因素	128
§ 13-6 离子交换树脂的应用	130

第一章 緒 論

§1-1 有机化学

(1) 有机化学的发展:

人类为了生活, 必須向自然作斗争, 以取得生活資料。在斗争过程中人类逐步地認識自然, 同时也不断地改造自然, 并且积累了許多經驗。如我国祖先很早便发明了医药、造酒、制醬、染色、造紙、火药等这些都是古代人类对自然斗争的一些認識的結果。

中世紀时代, 由于受着封建制度的束縛, 生产力极端落后, 化学发展很慢, 当时盛行的是炼丹术。中世紀后, 随着生产力的逐渐提高, 对自然的認識也逐渐加深了, 化学的发展也进入了新的阶段。在十七世紀后半期, 化学家便把物质分为矿物、植物和动物; 后来又把植物和动物統称为有机物; 接着更把研究有机物质部分的科学分出来, 称为有机化学。

把有机化学分出来作为独特的研究部門, 是有好处的, 可以促进这方面的研究和发展。但由于当时的科学水平的限制, 无法用人工的方法合成有机物, 当时的化学家由于受着唯心主义和形而上学的世界观的支配, 提出了“生命力”学說, 认为生物体内有一种生命力, 在这种生命力的作用之下, 才能合成有机物质, 实验室内无生命力, 故不能合成有机物。“生命力”学說这种主张, 否认了人工能合成有机化合物。这种唯心主义的学說妨碍了有机化学的发展, 到十八世紀末期和十九世紀初期, 欧洲資本主义兴起, 生产力逐渐发展, 于是有机物的人工合成不断出現, 浮勒在 1828 年由氰酸鉍合成了脲素, 1854 年法国化学家貝塞罗合成了油脂, 1861 年布特列洛夫合成了糖类。这样“生命力”学說便逐步被彻底推翻了。俄国化学家布特列洛夫在当时的科学基础上, 提出了布特列洛夫結構学說, 从而有机化学便有了正确的理論指导, 逐渐向着正确的道路发展。

科学是随着生产力的发展而发展起来的, 有机化学的发展也是如此。但是当資本主义发展到一定阶段, 生产关系束縛了生产力的发展, 因而有机化学也就发展緩慢或停滞不前了。

不同的社会制度对科学事业的发展有着不同的影响。在社会主义制度下, 由于社会制度无限优越于資本主义制度, 所以科学事业就一定会获得一日千里的发展。苏联和我国以及其他社会主义国家的科学发展情况, 无可置疑地証明了这一事实。

(2) 有机化学的定义:

有机化学是化学的一个分科, 它的研究对象, 是自然界中以及人工合成的有机物质。在这全部有机物质中所含有的共有組分是碳元素, 因此, 有人认为有机化学就是碳化合物的化学。事实上, 并非所有含碳的化合物都是有机化合物。同时, 照現有的資料看来, 在几乎全部的有机化合物中都含有碳和氢两元素, 因此, 更确切地說: 有机化学是碳氢化合物及其衍生物的化学。

(3) 有机化合物的特征:

有机化合物的性质主要决定于有机物的组成和结构，其大多数为价键化合物，与以离子键相结合而成的无机物不同。

(一)种类繁多：含碳化合物数目已达一百万种以上，而且还在不断增加；不含碳的化合物则少得多，不到五万种。

(二)有同分异构现象：有相同的分子式而有不同结构式，这种现象叫同分异构现象。如酒精和甲醚都有相同的分子式(C_2H_6O)，而甲醚的结构为 CH_3OCH_3 ，酒精的结构式为 CH_3CH_2OH ，有同分异构现象的物质叫同分异构物，同分异构现象在有机化学中是非常普遍的。

(三)可成许多同系物：如甲烷 CH_4 、乙烷 CH_3CH_3 、丙烷 $CH_3CH_2CH_3$ 、丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 等等，都是同系物，把这些同系物按所含碳原子多少依次排列，其间任意两个相邻分子都相差 CH_2 。 CH_2 称为同系差。

(四)一般有机化合物的溶液都不导电，因为多为共价键化合物，在溶液中不能电离出离子。

(五)有机化合物的反应慢、副反应多：由于有机化合物是以共价结合的，反应不是离子反应，故反应很慢，分子中的各个键既是共价键，故键能差不多，在反应时各个地方都有起反应的可能，故副反应多。

(六)熔点沸点低，一般在 $400^\circ C$ 以下：因为有机化合物是共价键结合，故分子间只有分子引力，而且引力很小，当其为液体者，很易汽化故沸点低，当其为固体者，由于分子间引力小，结成晶格的晶格能也小，故稍受热则晶格破坏，这与无机物的离子晶格由静电引力而结合者不同。

(七)一般说来有机物比较不稳定，遇光及热都易分解。

(八)有机物和无机物常有不同的溶解度：有机物易溶于乙醚、酒精等有机溶剂中，无机物易溶于水。

有机化合物上述的特点不是绝对的，我们在无机化学中也可以找到类似的性质，只是不大普遍罢了。例如同分异构现象在络合物中是比较常见的，如 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 具有绿色的变体， $Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot Cl_3^{3-}$ 和 $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ Cl^- \cdot 2H_2O$ 为紫色变体；至于不稳定性也是相对的，如蔗糖放在空气中很安定，但硫化氢、二价铁离子等在空气中便易氧化。由此可知，无机化学和有机化学性质的区别是相对的，并且用在无机化学中的许多原理也适用于有机化学中。

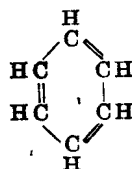
(4) 有机化合物的分类：

有机化合物能分为无环化合物和环状化合物两类。

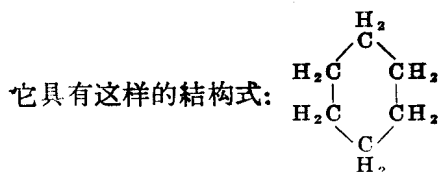
(一)无环化合物：就是链状化合物，也叫脂肪族化合物，可用脂肪酸作这类化合物的代表。例如丁酸有这样的结构式： $CH_3CH_2CH_2COOH$

(二)环状化合物：这类化合物又可分为三种：

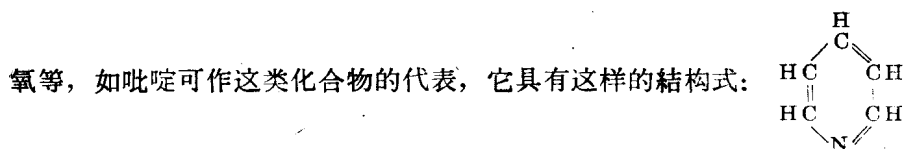
甲、芳香族化合物：因为最初得到的几种这类化合物都具有香味故得此名，现在知道这类化合物并非都具有香味，且不少这类化合物具有难闻的气味。苯是芳香族化合物的代表，它具有这样的结构式



乙、脂环族化合物：这类化合物的性质极为相似，环己烷可作这类化合物的代表，



丙、杂环族化合物：在它们的环中除碳原子外，还杂有别的原子，通常是硫、氮、



§ 1-2 有机化学在国民经济中的重要性及其与选矿、冶金的关系

有机化学在国民经济中占有很重要的地位，不论是在农业、工业、国防、医药卫生及人民的物质与文化生活都少不了它，而与冶金及选矿也有着密切的关系。

我们要大办农业，要使农作物良好地生长，肥料是农作物必不可少的“粮食”，要使农作物健康地生长，那就更离不开农药和刺激素，因此农药、肥料和刺激素三者是大办农业过程中必不可缺少的，可见农业与有机化学有着密切的关系。

工业上所用的汽油，作轮胎用的橡胶、作绝缘用的高聚物材料、机器的润滑油……等。此外，为了保证人民身体的健康，需要各种各样的药物，其中有抗菌素，有机化合物……等，都是和有机化学分不开的。

在提高人民的物质和文化生活方面，有机化学也起着重要的作用，如染料、人造纤维、纸张、电影胶片的生产等。

有机化学与选矿及冶金也有密切的关系：

有机化学与浮游选矿关系密切，在浮选方面，不少浮选药剂为有机化合物，这些有机药剂与矿石的作用是属于有机物官能团的特性，所以有机化学实为浮游选矿的基础之一。现在常用作硫化矿捕集剂的黄药是醇类的衍生物，白药是苯胺的衍生物，黑药是酚或醇的衍生物；作为氧化矿捕集剂的油酸、亚油酸、松脂酸、大豆油脂肪酸、氧化煤油、纸浆废液、胺类等均为有机化合物。目前氧化矿的药剂还存在着问题。如何找到一种效能既好又便宜又易得到的氧化矿捕集剂和一种代替黄药的硫化矿捕集剂，是目前迫切要解决的问题。

起泡剂方面：如松油、加工松油、甲酚酸、高级醇、加工蓖麻油、重吡啶、脂肪酸等均为有机化合物。

抑制剂方面：在浮选时，多用水玻璃、碳酸钠、氰化钾等，但有机化合物方面也有，如单宁酸、没食子酸、焦性没食子酸、草酸等。

调整剂方面：当用油酸作捕集剂时，加入煤油可以使油酸易于弥散，由此可以减少油酸用量，并增加回收率。

从以上这些常用的有机浮选药剂可以看出，作为一个浮选工作者是很须要有有机化学知识的。

在冶金方面，特别是稀有元素的分离提取，也需要有机化学的知识。

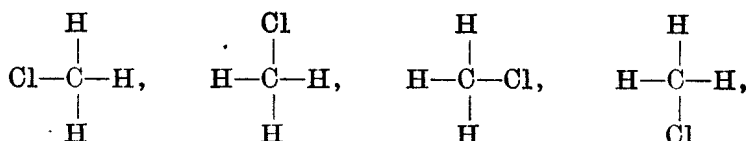
例如在溶剂萃取方面，与有机化学关系密切的有两种：一种是生成盐萃取，另一种是丧失亲水基萃取，在前一萃取法中所用的萃取剂是脂肪烃的含氧衍生物——醇、醚、醛、酮、羧酸和酯等，这些化合物占了脂肪族有机化学的整个内容；而后一萃取法所用的药剂，除了作为溶剂的有机化合物，如 CHCl_3 、 CCl_4 、乙醚、苯等外，还有作为形成难溶于水的络合物的有机络合剂，如脂肪族和芳香族含硫、氮、氧的化合物及杂环化合物等。

离子交换树脂也是提取稀有元素的工具，而离子交换树脂是高分子化合物，必须对基本有机化学知识有了初步的掌握，才能学习有关离子交换树脂方面的知识，作为一个冶金工作者，想在稀有元素冶炼过程中能应用离子交换和溶剂萃取这两种新技术，必须具备有机化学的知识。

§ 1—3 布特列洛夫的有机化学结构理论

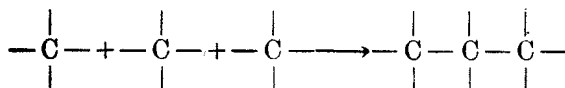
十九世纪中叶，不论是合成的或天然发现的有机物都逐渐增多，但当时的化学理论无法解释有机化学中的现象和指导有机化学的发展。例如 1922 年，浮勒得到了异氰酸银，1923 年李比息得到了雷酸银，二者分子式相同，但性质完全不同，当时的定比定律无法解释这种同分异构现象，当时的有机化学处在迷失方向的状态，虽有一些化学家具有局部的正确见解，但对指导当时有机化学的发展是无能为力的，这些局部的正确的见解主要是下述两点：

(1) 碳原子是四价的：这个概念是克库勒和古柏尔在 1857 年提出的，他们认为，不论在简单的或比较复杂的化合物中，碳原子都具有四价。如在甲烷中，一个碳原子和四个氢原子化合，故碳原子是四价的；在二氧化碳中，碳原子和两个氧原子化合，故碳原子也是四价的。并且还认为碳原子的四价是相等的。如在一氯甲烷中，如四个价不等，则会有四个不同的化合物出现：



事实上，一氯甲烷只有一种，可见碳的四个价是相等的。

(2) 碳原子之间可化合成链状：这个概念也是克库勒和古柏尔提出的。例如 C_3H_8 的丙烷，初看起来好似碳原子的价数是 $\frac{8}{3}$ 价，而不是四价，这与碳原子为四价这个概念相矛盾的，而实际上并不矛盾，因为三个碳原子可以互相连合起来成为一个碳链：



剩下的 8 个键与氢化合而成丙烷，故碳的原子价仍为四价。克库勒和古柏尔二人，虽有上述两点正确见解，但他们却认为有机化合物的分子结构是无法测定的，并且认为一个有机化合物可以用不同的式子表示，因为当分子发生反应时，便整个都发生变化，故无法测定分子的结构，他们这些见解，无法解决当时有机化学上的结构理论问题。

布特列洛夫是俄国伟大的化学家，在当时的有机化学基础上，吸收了上述二人及其他一些有机化学家的正确概念，自己加以提高，提出对近百年来指导着有机化学发展的

正确的有机化学结构学说，其主要内容有如下几点：

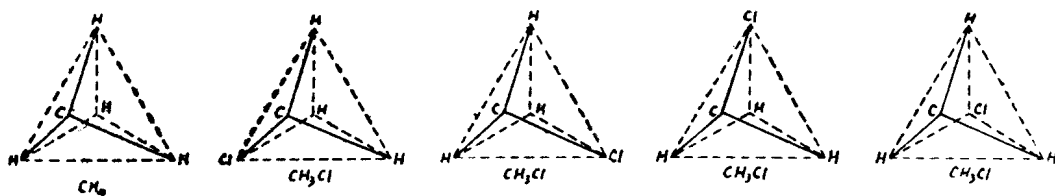
(1) 化学结构的观念：他认为分子内的各个原子是互相密切的连系着，互相制约着，这种分子内原子的互相连系称为化学结构，因为分子中原子有一定的结构，故其性质不等于原子性质的总和。

(2) 化学结构与化学性质的依赖关系：布氏认为分子的化学性质决定于组成分子的原子和其结构，故此可根据它的化学性质去决定它的化学结构，也由于有不同的化学结构而出现不同的化学性质。这个见解解决了当时无法解释的同分异构现象，并指导了当时的有机化学家如何去研究有机化合物的性质，而定有机物的结构和进一步合成新的有机化合物。

(3) 分子中原子间的互相影响：布氏认为分子中原子不是互相孤立的，而是互相有影响的，不但直接相连的原子互相有影响，就是距离较远的也互相有影响。例如水中羟基的氢和酒精中羟基的氢活泼性是不同的，这就是由于在分子中受到不同基的影响的缘故。

布氏学说的论点是辩证唯物论的，它认为有机物的分子有一定的结构，是可以测定的，这就与当时认为有机物的分子结构不可测定的不可知论截然不同。也与现在资本主义国家中流行着的共振论认为物质分子无一定结构的唯心观点不同。他认为从有机物的性质可推出其结构，有一定的结构会反映出一定的性质。布氏在他的结构理论中自发地应用了辩证唯物主义观点。因此布氏学说提出后，使得当时的有机化学家有了正确的理论指导，使有机化学得到了很大的发展，直到今天，布氏学说还是正确地指导着有机化学发展。

布氏的学生马可夫尼可夫提出了马可夫尼可夫定则，对布氏学说中“分子中原子互相影响”这个概念有了更进一步的发展；后来范霍夫和勒柏尔对碳原子具有四价的见解有了进一步的补充，他们认为碳原子和其他四个原子或原子团化合时，可看作为一个正四面体，碳原子便在这正四面体的中间，而与它化合的四个原子或原子团，则分别在这正四面体的四个顶点上，这四个顶点有三个在一个平面上，其他一个顶点在另一平面上，故用立体图表示一氯甲烷时便应有下面的图案表示：



上面四个一氯甲烷的正四面体的图案都是相同的，初看好像不同，只要把方向转动，它们都能完全迭合，故一氯甲烷只有一种。

后来，用物理方法测定立体碳原子两键之间所成的角度为 $109^{\circ}28'$ ，也就是正四面体的中心（即碳原子）到四个顶角连线所成之夹角为 $109^{\circ}28'$ ，这个概念在有机化学上对某些现象的解释起着很大的作用。

近代电子理论对碳原子有相同的四个价作如下的解释：碳原子是第二周期第四族元素，故有两层电子，第一层是 $1s^2$ ，第二层是 $2s^2, 2p^2$ ，第二层的两个 s 电子和两个 p 电子应为不同，但由于第二层有一个 s 电子轨道，和三个 p 轨道，且 $2s^2, 2p^2$ 的能

級相差不多。故在起化学反应时，只要受到很少的能量的影响，这四个电子便在四个轨道中杂化，杂化的结果，生成四个能量相同的 sp^3 电子轨道，轨道上有一个 sp^3 杂化电子，故碳原子有相同的四个键。由于电子理论的提出，有机化学的结构理论发展到较为完善的阶段。

第二章 脂肪烃

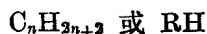
烃是碳和氢的化合物，简称碳氢化合物，在脂肪族烃中，分为饱和烃和不饱和烃两大类，不饱和烃中，本章只讨论烯烃、炔烃和二烯烃。

(I) 饱和烃

饱和烃就是碳原子的四个键均以单键与其他碳原子和氢原子相连接，分子中不含双键和三键，碳原子的四价均与其他原子结合，所以饱和烃也称烷烃，在饱和烃中，以甲烷为最简单，碳原子越多，分子就越大。

§ 2-1 烷烃的结构和命名

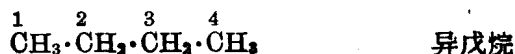
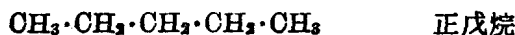
CH_4	甲烷
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$	乙烷
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	丙烷
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	正丁烷
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	正戊烷



从上列所举烷烃中可以看出，甲烷与乙烷，乙烷与丙烷等任意二个相邻分子都是相差 CH_2 ，这类化合物可以用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 这个通式代表；凡是相邻两个分子在组成上只相差一个 CH_2 基的一系列化合物，叫同系列，同系列里的化合物称同系物。烷烃系列中，三个碳以内的烃，只有一种结构，而丁烷除了上面举出的正丁烷外，尚有一个具有 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ 结构的丁烷，称异丁烷。

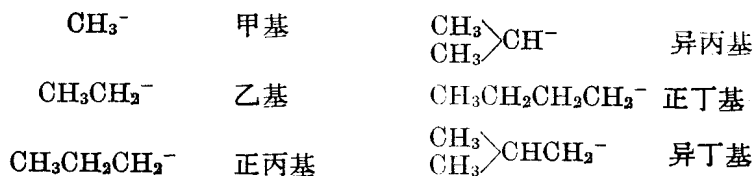


凡是组成相同而结构不同的化合物称异构物，戊烷有三个异构物：



戊烷以上则异构物更多。在烷烃系列里，只有甲烷中的碳原子和四个氢原子相连，其他化合物中的碳原子有和三个氢原子相连的，如异戊烷中的 1, 4 碳原子，称第一碳原子或伯碳原子，和两个氢原子相连的，如异戊烷中的碳原子 3 就是，称第二碳原子或仲碳原子，和一个氢原子相连的，如异戊烷中的碳原子 2，称第三碳原子或叔碳原子，完全没有直接与氢原子连接的碳原子如新戊烷中的碳原子 2，称第四碳原子或季碳原子。

从烃分子中去掉一个或 n 个氢原子后所剩下的部分称为烃基，从烷烃中去掉一个氢原子则称烷基，烷基是一价基，通常用“R”表示，例如：

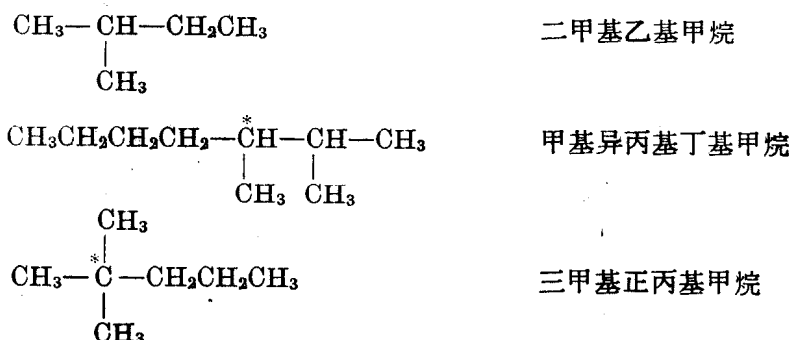


烷烃的命名有习惯命名法，甲烷系统命名法，系统命名法三种。

(1) 习惯命名法：通常适用于较简单的烷烃，为了将直链和支链区别，则直链的称正某烷，支链的称异某烷，但如戊烷带有支链的不仅一个化合物，为了将两者区别，则一个称异戊烷，另一个称新戊烷，例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 称正戊烷， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 称

异戊烷， $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 称新戊烷。碳原子数较多的因异构体数目更多，则无法用习惯命名法加以命名。

(2) 甲烷系统命名法：以甲烷作为母体，其他的烷烃当作是甲烷的烷基衍生物，命名时，选取连有烷基最多的碳原子作为中心原子，例如：



在高级烷烃里，因为烷基复杂，不能用这种命名法加以命名。

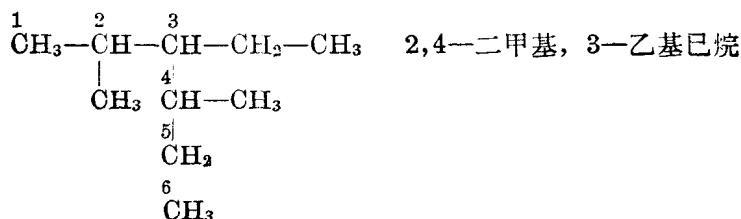
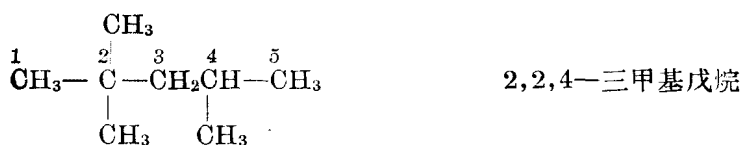
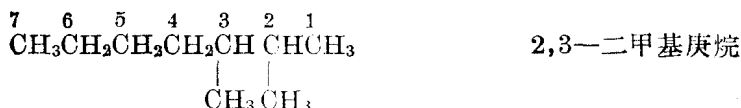
(3) 系统命名法：烷烃的系统命名法有几个规定，熟悉了这几条规定，则一切烷烃均可命名：

(一) 选择一个含碳原子最多的直链作为主链，根据主链的碳原子数目而称某烷，把支链当作主链的取代基。

(二) 主链上的碳原子从靠近支链的一端开始，依次标以阿拉伯号码 1、2、3、4、……。取代基的位置，由它所连接的主链碳原子的号码表示，同一分子中含有一个以上相同的取代基时，则这些相同取代基的数目，用中文数字一、二、三、四表示之。

(三) 将取代基的名称写在烷烃名称前面，在取代基的前面标明它所在位置及相同取代基的数目，例如：



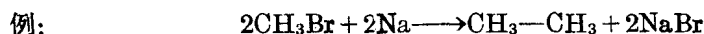


§ 2-2 烷烃的制法和性质

烷烃的制法：烷烃的制法很多，这里只谈三种：

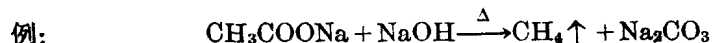
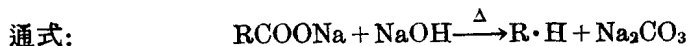
(1) 从天然石油或天然气中分离：天然石油中含有各种烷烃，天然气中则含有低级烷烃。利用各种烃类的物理和化学性质不同，将烃类分离，然后再将个别烃分离，但有时两种烃的性质非常相近时，则较难分离。

(2) 武尔兹合成法：将卤代烷与金属钠作用，生成烷烃及卤化钠：



这种方法，在制造烷烃时，可以得到很纯的产物。

(3) 羧酸钠盐的失羧作用：将有机酸钠盐与固体 NaOH 或碱石灰混合加热，有机酸即失羧生成烷烃：



烷烃的物理性质：1—4 个碳原子者在常温下是气体，5—16 个碳原子为液体，17 个碳原子以上者为固体，都不溶于水，能溶于有机溶剂，如汽油可以略溶于酒精中，下表是一些烷烃的物理常数：

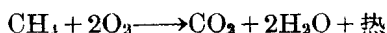
表一 直链烷烃的物理常数

名 称	分 子 式	熔点°C	沸点°C	比 重(液态时)
甲 烷	CH_4	-182.5	-161.4	0.4240
乙 烷	C_2H_6	-182.7	-88.4	0.5467
丙 烷	C_3H_8	-187.1	-42.2	0.5824
丁 烷	C_4H_{10}	-138.3	-0.5	0.5783
戊 烷	C_5H_{12}	-129.7	36.1	0.6263
己 烷	C_6H_{14}	-95.3	68.7	0.6594
十 八 烷	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28.0	317	0.7768
十 九 烷	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	32.6	300	0.7776

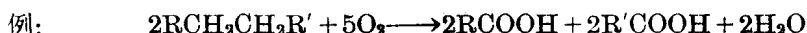
在烷烃的物理性质中，可以看出，随着碳原子数目的增加，其性质呈规律性的变化，例如碳原子增加到一定量之后，将由气体转变为液体，由液体转变为固体，这是完全符合量变到质变规律的。

烷烃的化学性质很不活泼，在常温下与强酸强碱均无作用，但在特殊的条件下，烷烃可发生某些反应：

(1) 氧化作用：遇火能燃烧，以甲烷为例，当甲烷占空气体积 4.5—14.5% 时遇火则会爆炸，因为在这种情况下，燃烧最完全放出大量的热，且反应迅速，气体膨胀故产生爆炸现象，如少于或多于这个范围时都不容易爆炸，甲烷是煤矿矿坑中的一种气体，称为坑气，故在矿坑中甲烷的成分当达到空气成分的 3% 时便应设法驱散，不然会引起爆炸的危险。燃烧时之反应方程式是这样的：

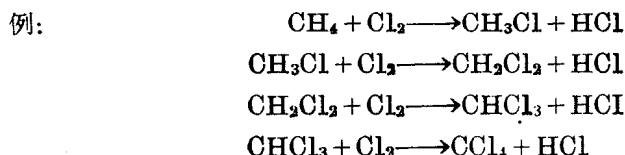


高级的烷烃除可燃外，在较高的温度下 (100—200°C) 可被空气氧化，产品是生成羧酸：



被氧化的烃类分子可能在不同的地方裂开，同时形成各种酸的混合物，用分馏法可以分开，10个碳到20个碳的羧酸用来制成肥皂这个性质是制造氧化煤油的基础。氧化煤油是一种浮选药剂以后将谈到。

(2) 卤代作用：烷烃在日光的照射下或在铁粉等为催化剂时都能与卤素起取代作用：



这个反应不是单一的反应，是四种反应同时并进的，所以要想用直接卤化法得到纯粹的一定程度卤代的烷烃是不可能的，但可将得到的混合卤代物用分馏的方法将它们分开而得纯粹的各种卤代烷。

在卤代过程中所用卤素氟是不成的，因为氟太活泼，他与烷烃作用会发生爆炸，通常氯和溴能在日光下顺利的进行卤代，碘是不能直接进行卤代的，因为碘代后产生的碘化氢是强还原剂，可还原碘代烷烃，故反应式向左进行，事实上当反应达到平衡时所产生的碘代烷极少，故说碘不能直接进行卤代。但如果我们设法将碘进行卤代时产生的碘化氢移去，则平衡向右进行便可直接进行卤代，通常除去碘化氢的方法是加进硝酸将碘化氢氧化或加进氧化铅使生成碘化铅而除去碘化氢。

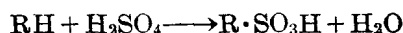
从制造浮选药剂的角度来看，将高级的烷烃直接卤化是很重要的，因为将高级烷烃卤化后，与氨在高温高压进行反应便可得到胺类，是阳离子捕集剂，将高级卤代烷与碱作用可以得到高级醇，是良好的起泡剂和高级黄药的原料，故此在这里谈一下高级一卤代烷的制法：

通常将煤油放在玻璃瓶中，放在水浴锅内，温度保持在 70—80°C 之间，然后用玻管通入氯气，为了使氯气与煤油有较多的接触机会，导入氯气的玻管应插入到煤油的底部，为了使反应能迅速进行，可在强烈的日光下进行氯化，或用 1000 瓦以上的电灯代

替太阳光亦可，上面说过卤代产物是各种卤代烷的混合物，在这里为了得到一卤代产品占最多的成分，甚至只得到一卤代产品，可采用煤油增加重量的多少来控制加进氯的量，当重量增加达到要求后，可停止通入氯气并宜升高温度到 100°C ，使溶解在煤油中的氯气充分与煤油作用，然后放冷，再鼓进空气赶去由于氯化而产生的氯化氢和残存的氯，至此氯化便算完毕，这样得到的一氯高级烷烃，可用来作阳离子捕集剂和高級醇。

(3) 硝化作用——康諾瓦諾夫反应：直接将高級烷烃硝化，得到硝基烷烃，然后将它还原成胺，这也是制造阳离子捕集剂的一种办法，上面说过，高級烷烃是很不活泼的，在常温下与硝酸无作用，但康諾瓦諾夫发现烷烃(壬烷)与12%的稀硝酸在 135°C 时能直接作用生成硝基壬烷($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2$)，这个反应便称为康諾瓦諾夫反应。后来经过许多有机化学家的研究，发现烷烃在 $400-450^{\circ}\text{C}$ 时在气态下与气体的硝酸最易硝化，现在工业上已在应用。

(4) 磺化作用：烷烃的磺化对浮选药剂的制造也是一个重要的反应，因为磺化煤油本身就是一种比较有价值的浮选药剂，故在这里特别谈一谈煤油是怎样进行磺化的，低级烷烃与硫酸不起作用，只略微溶解于浓硫酸中，中级和高级烷烃与发烟硫酸作用，烃分子中的氢原子被磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代生成磺酸：

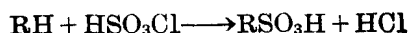


将煤油进行磺化时并不这样简单，如果在常温下将煤油与浓硫酸混合是不能进行磺化的，就是升高温度到 100°C 数小时，磺化产品也很少很少。下面谈一些较好的磺化煤油的方法：

通常可用发烟硫酸与煤油作用，反应温度应低于 20°C ，反应完毕后，应在低于 60°C 的温度下，用 NaOH 将混合物中和由于作用而产生的硫酸和磺化煤油。

还可以用液体二氧化硫为溶剂，将20%的三氧化硫溶解到液体二氧化硫中去，这便是磺化剂，将煤油与这种磺化剂作用一般只要15分钟左右便可磺化完毕，当磺化完毕后，也应用碱将混合液中和，就可以应用了。

也有用磺酰氯(HSO_3Cl)与煤油作用制得磺化煤油的。



这个反应也很易进行，通常在常温下煤油与磺酰氯便能起反应。

§ 2-3 烷烃的应用

低级烷烃，如甲烷等为重要的气体燃料，石油醚是重要的溶剂，分析化学或分离稀有元素方面常用作萃取剂。烷烃的低沸点部分可以经过卤化而水解制取醇类，是二种良好的起泡剂。中级烷烃可用作破泡剂，如用重油将铝酸钠溶液碳酸化分解时的泡沫破坏。煤油氧化可制高级脂肪酸，是氧化矿的捕集剂。煤油经卤代后可以制备胺类，是阳离子捕集剂。氧化石蜡也是氧化矿的捕集剂，解放后，我国发现一种含蜡很高的天然地沥青，可以提取地蜡，这将给氧化石蜡提供大量的原料。

(II) 烯 烃

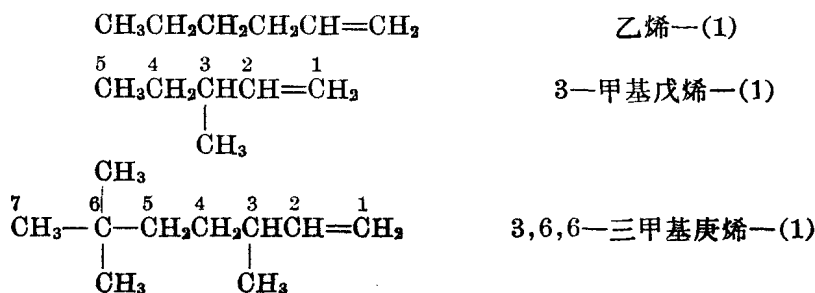
烯烃分子中有一双键，较烷烃少两个氢原子，故称烯烃，烯烃化合物也成一系列，这系列化合物可以 C_nH_{2n} 通式表示。

§ 2-4 烯烃的结构和命名

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	乙烯	} 丁烯的三种异构体
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	丙烯	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	乙基乙烯	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	对称二甲基乙烯	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	不对称二甲基乙烯	
.....		
.....		
.....		
C_nH_{2n}		

从上列烯烃化合物中可以看出，因分子内的双键在不同的位置可以产生异构体，故烯烃异构体数目应较相应的烷烃的异构体多，如丁烷只有二个异构体，而丁烯则有三种异构体。

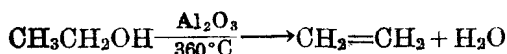
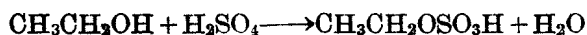
烯烃可以当作乙烯的衍生物来命名，如上列所示三种丁烯的名称就是。但这种命名法只限于简单的化合物。若碳链较长，则需用系统命名法。烯烃的系统命名法是取含双键的最长碳链为主链，由接近双键的一端数起，将主链用阿拉伯字编号，以主链所含碳原子数目而称为某烯，双键所在碳原子号次放在某烯之后，支链所在位置及名称放在某烯前面，这样就得到烯的全名，例如：



§ 2-5 烯烃的一般制法和性质

烯烃的主要制法是醇失水、卤代烷失去卤化氢和石油热裂等方法。

(1) 醇失水制造：酒精与浓硫酸作用，在 160°C 以上则生成乙烯；或将乙醇滴在 360°C 的 Al_2O_3 上也可以脱水而生成乙烯。以方程式表示如下：



从硫酸与酒精作用的方程式中可以看出，硫酸先与酒精作用生成硫酸氢乙酯，然后脱去硫酸而生成乙烯，故此硫酸在这里是一个催化剂，生成中间产物后又析出来，照理论说一定量的硫酸可以使无穷的酒精变成乙烯，事实却不是这样，因为在作用过程中生成水把硫酸冲稀了，且在作用过程中在 160°C 以上硫酸是氧化剂，由于氧化酒精而有部