

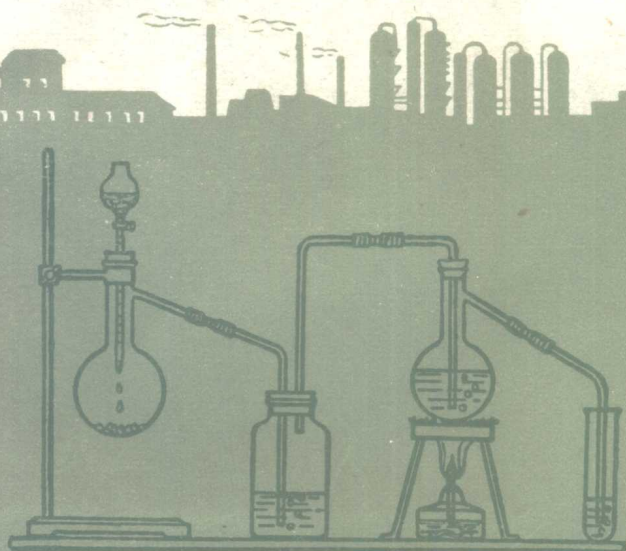
高級中學課本

化 學

HUAXUE

第 三 冊

(第二分冊)



高級中学課本

化 学

第三册

(第二分册)

北京市书刊出版业营业许可证出字第2号

人民教育出版社編輯出版(北京景山东街)

北 京 出 版 社 重 印

(北京东单麻线胡同3号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第095号

新 华 书 店 发 行

北京新华印刷厂印刷

統一书号: K7012·734-2 字数: 68千

开本: 787×1092毫米 1/32 印張: $3\frac{1}{8}$

1958年第一版 1960年第三版

第三版1964年6月第六次印刷

北京: 63,601—79,100册

定价: 0.22元

目 录

第十八章 烃的衍生物	1
第一节 烃的卤代物	3
第二节 乙醇	8
第三节 乙醇的制法	12
第四节 发酵	15
第五节 醇类	17
第六节 甘油	19
第七节 醚	20
第八节 酚	22
第九节 甲醛	26
第十节 酮	31
第十一节 乙酸	32
第十二节 乙酸的工业制法	34
第十三节 羧酸	38
第十四节 酯	41
第十五节 油脂	43
第十六节 油脂的加工	45
第十九章 碳水化合物	51
第一节 葡萄糖和果糖	52
第二节 蔗糖和麦芽糖	55
第三节 淀粉	58
第四节 纤维素	61
第二十章 含氮的有机物	66
第一节 硝基化合物	66

第二节 胺.....	68
第三节 酰胺.....	71
第四节 蛋白质.....	73
学生实验.....	78
实验 12 烃的卤代物的实验.....	78
实验 13 醇和醚的实验.....	79
实验 14 酚类和醛类的实验.....	82
实验 15 实验习题.....	84
实验 16 羧酸类的实验.....	85
实验 17 酯类的实验.....	88
实验 18 实验习题.....	92
实验 19 碳水化合物实验.....	93
实验 20 实验习题.....	96
实验 21 含氮有机物的实验.....	96
实验 22 实验习题.....	98

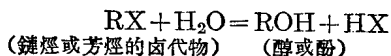
第十八章 烴的衍生物

在前一章里,我們已經学习了一类最简单的有机化合物——烴,在烴里,只含有碳和氫两种元素。烴分子里的氫原子可以被其它元素的原子或原子团所替代,形成一系列的有机化合物。这一系列的物质都是以烴为基础逐步衍变而产生的,所以它們总称为烴的衍生物。

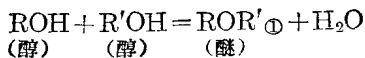
烴的衍生物种类很多,在本章里只学习最重要的几种衍生物:烴的卤代物、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸和酯。

在学习烴的化学性质时,我們已經知道,烴里的氫可以被卤素取代(或不饱和烴进行卤素的加成反应)而生成烴的卤代物。用R代表烴基(鏈烴基或芳烴基),用X代表卤素,烴的卤代物可以用RX来表示。

鏈烴分子里的氫原子被羟基($-OH$)所取代,生成物叫做醇;芳香烴分子里的氫原子(苯环上的)被羟基所取代,生成物叫做酚。醇和酚可以用 $R-OH$ 来表示(R分别代表鏈烴基和芳烴基)。醇类和酚类都各自具有它們共同的性质,这是由于它們都含有跟烴基相连接的羟基的缘故。这种决定着化合物的化学特性的原子团,叫做官能团。醇和酚可用烴的卤代物水解制得:



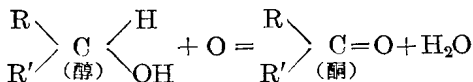
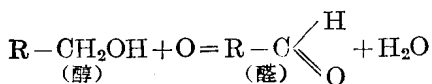
醇类的分子经过縮水可以制得醚,醚是烴基的氧化物:



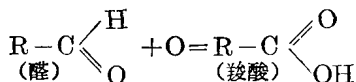
醇类氧化可以生成醛 $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 或酮 $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R'} \end{smallmatrix}$ 。具有

$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的醇氧化时生成醛，具有 $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 结构的

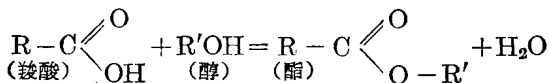
醇氧化时生成酮。醛和酮都含有羰基 ($\text{C}=\text{O}$)。



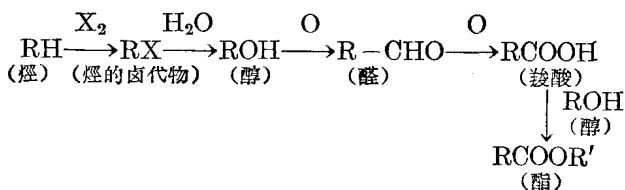
醛类继续氧化生成羧酸，羧酸中含羟基和羰基 ($-\text{COOH}$)。



羧酸跟醇类发生酯化反应，生成酯类：



现在把主要的烃的衍生物的衍生过程列表表示如下：



以上的反应都是在一定的条件下进行的。

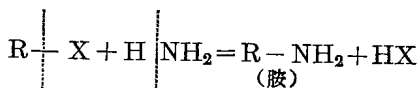
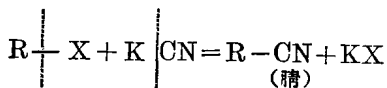
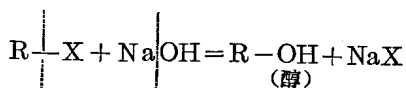
① 这两个式子里的 R 和 R' 可以相同，也可以不同。

第一节 烴的卤代物

烴分子里的氢原子被卤素原子取代后所生成的化合物，叫做烴的卤素取代物，简称烴的卤代物。

烴的卤代物的种类很多，根据分子里所含卤素原子的多少，有一卤取代物、二卤取代物、三卤取代物，等等。根据烴的种类，有鏈烴的卤代物和芳香烴的卤代物，等等。此外，根据卤素所連碳原子的种类（有的碳原子跟一个碳原子相連接，有的碳原子跟二或三个碳原子相連接）或卤素在碳鏈里的位置——在两端或在中間，还有种种不同的卤代物。

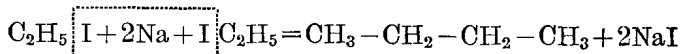
烴的卤代物的物理性質随着卤代物的种类不同而也不同。但是，它們却有許多共同的化学性質。烴的卤代物分子里的卤原子能被許多原子或原子团所取代。这种取代反应常按照一定的規律进行，就是卤原子多半跟反应物的氢原子或金属原子相結合，而烴基則跟反应物里去掉氢原子或金属原子后所剩余的原子团相結合。例如：



在上述反应里生成的醇、腈、胺都是烴的衍生物。醇类和胺类以后将分別研究。腈类是烴基和氰基的化合物，它也是根据

碳原子的多少来命名的，例如 CH_3-CN 就叫乙腈， $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 就叫丙腈。

此外，这种卤代物还能跟金属钠、银、锌或镁反应，反应时，金属原子跟卤原子结合而生成金属卤化物，使剩余的烃基相结合而生成含碳原子较多的烃。例如：



在烷属烃的卤代物里，以碘烷最活泼，溴烷次之，氯烷更次之。

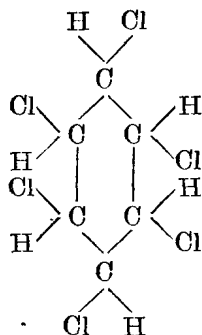
上面列举的都是卤代物的重要性质，这些性质在有机合成上都很重要。烃的卤代物是有机合成的重要原料。

现在让我们来学习几种重要的卤代物。

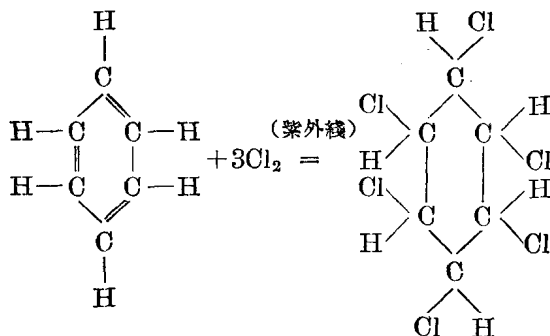
氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$)，这是无色而带有芳香气味的气体，稍加压力，就能变成沸点约为 12°C 的液体。液态的氯乙烷能很快地蒸发，同时吸收大量的热。工业上常用它作致冷剂。在施行小型的外科手术时，可以用它作局部麻醉剂，因为它能使喷洒处肌肉的温度急速下降，暂时失去感觉。在有机合成上，氯乙烷是引入乙基的试剂。

氯仿(CHCl_3)，学名三氯甲烷，是无色带有甜味的液体，很容易挥发，不溶于水。氯仿有很强的麻醉作用，吸入它的蒸气，就会使人失去一切感觉，所以施行外科手术时，常用它作全身麻醉剂。在光照下，氯仿会缓慢地发生氧化，所以氯仿要很好地保存在严密封闭的有色玻璃瓶里。

六六六($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)，又可写作 666，学名六氯环己烷，它的结构式如下：



六六六是在富有紫外綫的光綫照射下，把氯气通入苯里起反应而制成的：



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。由于遇到硷性物质要起变化，所以在储存和应用六六六时，应该注意不要使它跟硷性物质接触。

我們都知道，六六六是一种重要的农药。六六六的杀虫效率很高，只要有昆虫体重百万分之5—30的药量进入虫体，就能使昆虫死去。

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各种剂型，然后用喷撒药剂的机械象喷粉

器、噴霧器把制成的葯劑撒布出去(烟熏劑除外)。

滴滴涕($\begin{smallmatrix} \text{ClC}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{ClC}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{CHCl}_3$), 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°C — 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)和棉子油(1:20)以及其他的有机溶剂里。滴滴涕很稳定,虽加热到 120°C 也不分解,在日光曝晒下,也很少分解或挥发,所以喷射滴滴涕后,它的效率可以持久。滴滴涕跟强硷性物质混和,能够逐渐分解。

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,也能促进滴滴涕的分解。这点在实际使用上很重要,因为这些物质存在,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,所以也注意不要让它们混和在一起。

滴滴涕的杀虫效率也很高,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,也可以加工制成各种剂型供给应用。

滴滴涕能杀灭多种为害农作物和果树的害虫,所以它在防治农作物和果树的虫害方面用途很大。同时,它也可以用来杀灭其他为害人畜的害虫,所以它的制剂也很普遍地用在家庭和环境卫生方面。工业生产的滴滴涕也含有多种同分异构体,其中有效成分约占70%。

习 题 56

1. 烃的卤代物也能跟水起反应,反应的结果应生成什么物质? 写出它的化学方程式。

2. 现有甲烷、氯气和金属钠三种物质,你怎样利用它们来制取乙烷、丙烷和丁烷?

3. 通常制取氯乙烷时,都不用氯气跟乙烷直接反应,而用氯化氢跟乙烷反应制得。为什么?

4. 使用六六六和滴滴涕时,应该注意哪些事项?

5. 已知用六六六防治某地稻螟虫害每公顷需用0.5%粉剂75公斤,或

6%可湿剂 12 公斤。又知 1 吨六六六原粉可以加工成 0.5% 的粉剂 25 吨或 6% 可湿剂 2 吨。求 100 吨六六六原粉加工成上述制剂,可以防治农田面积各若干亩?

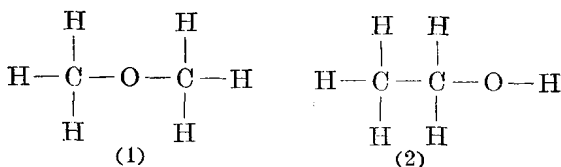
第二节 乙醇

我們已經知道, 鏈烴的鹵代物跟苛性碱的水溶液共同加热时, 就能得到一种叫做醇的有机物质。乙醇就是醇类里最普通的一种。

1. 乙醇的物理性质和它的分子结构 乙醇俗称酒精是一种无色透明而具有特殊气味的液体, 比水轻(比重0.8), 沸点是 78.3°C , 能够溶解多种无机物和有机物, 能跟水以任意的比相溶混。普通的酒精里约含有乙醇 96% 和水 4%。

乙醇的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

从元素的化合价出发, 乙醇的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 可能有下列两种结构:



为了决定上面的两个结构式究竟哪一个符合于乙醇的实际情况, 我们要来研究一下乙醇的一种性质: 金属钠能跟乙醇起反应而放出氢气。在这个反应里, 每一个乙醇分子失去了几个氢原子是可以用实验求出来的。

这个实验可以这样进行。在烧瓶里放入几小块钠(图 68), 从漏斗缓缓地滴入一定量的乙醇①, 例如 0.1 克分子的乙醇(4.6 克)。从乙醇放出

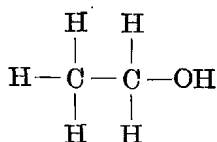
① 最好用无水乙醇, 这样实验的结果就能比较准确。

的氫氣把中間瓶子里的水壓入有刻度的量筒。被氫氣壓入量筒的水的體積，就等於放出的氫氣的體積。

如果實驗時用了 0.1 克分子的乙醇，那麼，就能制得大約 1.12 升（換算成標準狀態下的體積）的氫氣。這就是說，從 1 克分子的乙醇里，鈉可以置換出 11.2 升氫氣，這相當於 0.5 克分子的氫氣，也就是 1 克原子氫氣。可見鈉從一個乙醇分子里，只能置換出一個氫原子。

顯然，乙醇分子里一定有一個氫原子跟其他五個氫原子不同，它一定處在特殊的位置

上。這個事實不能從 (1) 式得到解釋，因為按照 (1) 式，所有的氫原子都同樣地跟碳原子結合着，就我們已知的關於烴的性質說來，這些氫原子是都不能被金屬鈉置換的（鈉通常都保存在煤油里）。而 (2) 式卻表示出有一個氫原子處在特殊的位置上，這個氫原子跟其他五個氫原子不同，它是通過氧原子來跟碳原子結合的。可以肯定地說，被鈉置換的正是這個氫原子。這個氫原子受到氧原子的影響，它跟整個分子的聯繫不象其他氫原子那樣穩固，比較容易移動。所以，乙醇的結構式應該是：



儘管氫氧原子團里的氫原子比其他的氫原子具有比較大的

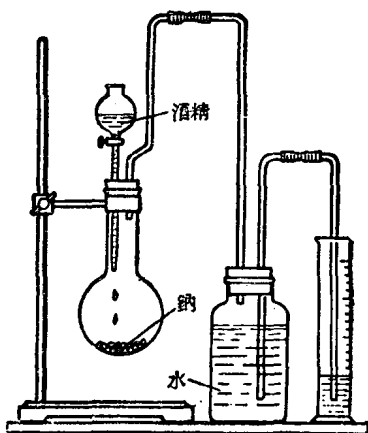
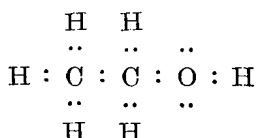


圖 68 測定乙醇跟鈉起反應時放出的氫氣的體積

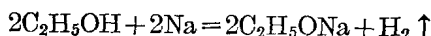
活动性,可是乙醇在水溶液里并不电离成为离子,所以它的溶液并不能导电。

乙醇分子里各个原子之间都由共价键结合,可用电子式表示如下:



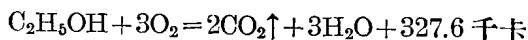
为了着重指出乙醇分子里有一个氢氧原子团跟烃基结合着,乙醇的分子式常写作 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

2. 乙醇的化学性质 前面已经讲过,乙醇能跟钠起反应。知道了乙醇的结构,我们就可以用下列化学方程式表示这个反应:

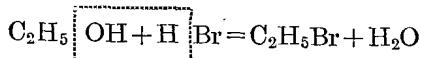


乙醇里的一个氢原子被钠置换以后的生成物叫做乙醇钠。反应进行完毕以后,可以把过多的乙醇蒸发掉,使固态的乙醇钠析出。

乙醇能燃烧。乙醇燃烧时发出看不清楚的浅蓝色的火焰,同时放出大量的热:



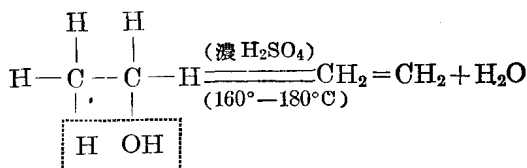
乙醇也能跟氢卤酸起反应。例如,在带有冷凝器的烧瓶里把乙醇跟氢溴酸(或用 NaBr 和浓硫酸的混和物)混和加热,就能得到一种油状的液体——溴乙烷($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$):



这个反应也证明了乙醇分子里存在着氢氧原子团。

乙醇在跟浓硫酸共同加热时,很容易起脱水作用。如果加热

到 160°C 以上, 就有乙烯生成:

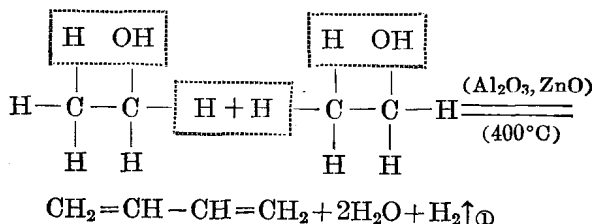


实验室里就利用这个反应来制取乙烯。

3. 乙醇的用途 乙醇有很多用途。乙醇燃烧时发生的热量很大, 可以作内燃机燃料, 例如, 它可用作拖拉机、汽车、排灌机械和农产品加工厂的发动机燃料。乙醇也是实验室里通常用的燃料。

乙醇可以作溶剂。把树脂溶解在乙醇里, 可以制造各种假漆。在油脂工业里, 可以用乙醇作浸出剂。

最近, 乙醇在合成橡胶工业上的用途也在日益增长, 因为制造合成橡胶所需要的丁二烯就可以由乙醇的蒸气在 400°C 时通过氧化铝和氧化锌的混和物制成的催化剂制得:



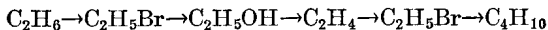
乙醇还可以作其他化学工业原料, 象塑料、染料、农药、洗涤剂、人造纤维、化妆品以及卫生医药等等。

① 这个反应非常复杂, 实际历程中产生了一系列的中间产物, 这个化学方程式只表示了它的最終产物。

习 题 57

1. 简述乙醇的物理性质和化学性质。

2. 用化学方程式表示下列各反应, 并说明反应时需要的条件:

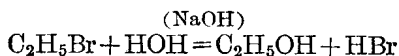


3. 乙醇的下列各种用途, 各利用它的什么性质: (1) 燃料, (2) 假漆, (2) 制合成橡胶。

4. 在 20°C 和 1 大气压下, 需要多大体积的空气才能使 23 克乙醇完全燃烧? 燃烧的结果能生成水和二氧化碳各多少克分子?

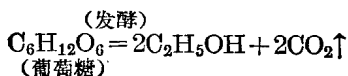
第三节 乙醇的制法

乙醇可以由卤乙烷跟苛性碱的水溶液混和加热制得, 例如:



生成的溴化氢跟碱中和, 这样就能防止溴化氢跟乙醇起逆反应(参阅第 10 页)。乙醇的这种制法, 说明了不同类的化合物之间的相互联系: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。但是, 这仅仅是一种实验室制法, 并没有实用价值。

工业上普遍采用使糖类物质发酵的方法来制取乙醇。用这种方法制取乙醇所用的原料是谷类、马铃薯、玉蜀黍等含有淀粉的物质。淀粉受到一种微生物的作用, 先变成葡萄糖, 然后使糖发酵, 生成乙醇。我国土法所制的饮料用酒, 就是根据这个原理制得的。在发酵的过程里, 除生成乙醇外, 还放出碳酸气。这个反应可用下面的化学方程式表示:



(关于发酵的原理将在下一节里再作比較詳細的介紹。)

可以用蒸餾法把乙醇从混和液体里蒸餾出来。經過反复多次蒸餾以后,可以得到約含 96% 的乙醇,也就是約含有 4—5% 体积的水的乙醇。

在酿造工厂里采用特殊的蒸餾塔来蒸餾这种混和液体。蒸餾塔的构造原理是这样的: 用横断的擋板(塔盘)把高塔分为許多間隔,在每一个塔盘上都有貫通上下的通道(图69),上升的蒸气就通过它而到达上层。通道上連有一个不大的支管,管上盖有具有齿形边缘的泡盖。蒸气可以自由地从泡盖跟塔盘接触的地方所形成的隙縫間通过。在塔盘上冷凝的液体通过溢流管流到以下各层塔盘上。

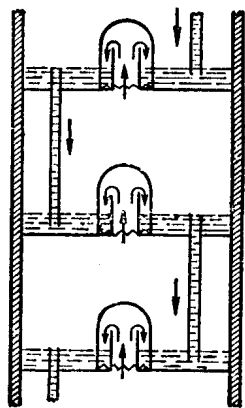


图 69 蒸餾塔

上升的蒸气通过塔盘的薄层液体时,使液体加热,并使其中最易揮发的部分蒸发,随着上升的蒸气到以上各层塔盘上去。同时,上升的蒸气里所含的最不易揮发的部分被塔盘上的液体所冷却,就在塔盘上凝成液体从蒸气里析出。所以这样的构造使得在每一层塔盘上能同时进行冷凝和蒸发两种过程。在一系列的塔盘上多次重复进行这种操作,能使混和液体一次就完成了精餾的过程。蒸餾塔好象是一个接一个装置着的多个蒸餾器。

由于乙醇的沸点比較低,所以从蒸餾塔頂出来的蒸气主要是乙醇蒸气,它进入冷却器后立即凝成液体。这样制得的乙醇叫做粗乙醇,其中含有糖类发酵时所生成的多种副产品。把粗