

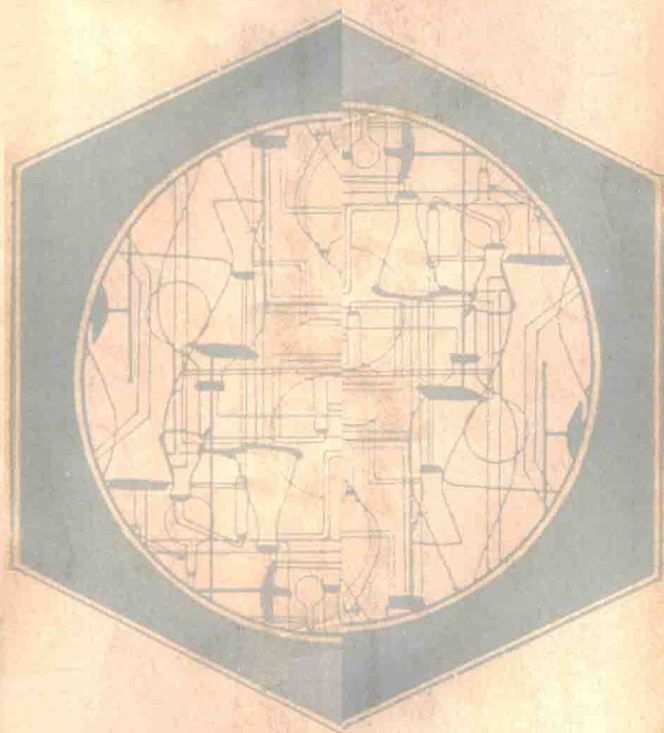
大专院校教材

5

现代化学技术

[美] Hajian & Jackson 著

官宜文 译



北京大学出版社

大专院校教材

现代化学技术

(第5卷)

〔美〕Hajian & Fecsok 著

官宜文 译

北京大学出版社

MODERN CHEMICAL TECHNOLOGY

SECOND EDITION VOLUME 5

by

Harry G. Hajian, Sr. Robert L. Pecsok

Edited by Renata Jones

American Chemical Society

大专院校教材

现代化学技术

(第5卷)

〔美〕Hajian & Pecsok 著

官宜文 译

•

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

固安县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

•

787×1092毫米 32开本 9.25印张 182千字

1988年12月第一版 1988年12月第一次印刷

印数: 1—4,000册

ISBN7-301-00185-1/O·016

定价: 1.90元

目 录

33 碳水化合物	1
葡萄糖.....	1
旋光率.....	2
折射率.....	6
实验33-1 商品糖浆中糖分含量的测定.....	10
旋光性的分子根据.....	11
镜象形式.....	12
对映体.....	13
非对映立体异构体.....	14
变旋作用.....	17
实验33-2 葡萄糖的变旋作用.....	17
半缩醛-单糖.....	20
蔗糖.....	22
糖原.....	24
实验33-3 单糖、双糖和多糖的性质.....	25
纤维素和纤维二糖.....	29
纤维素的衍生物.....	31
实验33-4 醋酸纤维素的制备.....	32
习题.....	33
34 氨基酸和蛋白质	36
蛋白质的特性.....	39
实验34-1 Kjeldahl法测定蛋白质含量.....	40

α -氨基酸的特有性质	43
氨基酸的分离	46
实验34-2 纸电泳法分离氨基酸	46
蛋白质的结构	48
蛋白质结构的层次	51
变性	54
实验34-3 蛋白质的性质	55
实验34-4 蛋白质水解后氨基酸的分离	57
蛋白质的用途	59
习题	59
35 其它天然产物	62
油脂	62
油脂的反应和用途	65
实验35-1 测定油的碘数	66
皂化作用	68
实验35-2 皂化作用	69
酯交换反应	71
油的干燥; 油漆	71
实验35-3 醇酸树脂的制备	72
蜡	73
甾族化合物	74
生物碱	77
萜类	79
习题	81
36 合成聚合物	83
分子量分布	83
分子量的测定	84

聚合物的物理性质	86
结构对 T_g 的影响	87
加聚物	88
链分支和交联	91
共聚作用	93
实验36-1 聚苯乙烯与对-二乙烯苯的交联	94
阳离子聚合和阴离子聚合	95
二烯的聚合——橡胶	99
重要加聚物产品的类型	101
增塑剂和其它添加剂	102
缩聚物	104
聚酰胺	105
实验36-2 尼龙610的生成	107
实验36-3 尼龙66的水解	109
聚酯	112
酚-醛聚合物	116
聚硅氧烷	117
其它类型	119
习题	120
37 溶解度、溶剂和萃取	122
相分离	122
溶解度	123
离子化合物的溶解度规则	124
溶解度和溶度积之间的关系	125
为何使用 K_{sp} ?	126
增加盐的溶解度	127
影响溶解速度的因素	128

极性溶剂和非极性溶剂.....	129
实验37-1 液-液互溶性.....	131
实验37-2 强电解质对液体互溶性的影响.....	134
溶剂的酸-碱性质.....	134
实验37-3 非水酸-碱滴定.....	138
溶剂萃取.....	138
萃取百分率.....	139
多次萃取.....	142
连续萃取.....	143
实验37-4 从坚果核中提取油.....	144
连续萃取——溶剂比水重.....	145
习题.....	146
38 色谱法分离	151
淋洗色谱法.....	152
保留时间.....	155
保留体积.....	156
相对保留值.....	157
带加宽.....	157
Van Deemter方程式.....	158
柱效的测定.....	159
分离度.....	160
习题.....	162
39 液体柱色谱法	165
LSC.....	165
装柱.....	168
实验39-1 用吸附柱色谱法分离二茂铁.....	172
梯度淋洗.....	176

LLC	177
相的选择	177
键合相色谱法 (RPC)	178
HPLC	179
高效色谱柱的填充	184
离子交换	185
离子交换树脂标签的写法	188
离子交换柱的制作	189
实验39-2 水硬度的测定	190
离子交换量	194
络合树脂和螯合树脂	195
离子阻滞树脂	196
溶胶色谱法	197
实验技术	198
溶胶色谱的材料	199
溶胶渗透色谱法	203
习题	204
40 气相色谱法	206
固体担体	212
固体吸附剂	214
液相	215
涂布填料的专门技术	225
制备填料的专门技术	226
装柱的专门技术	227
涂布毛细管柱的专门技术	228
柱老化	228
检测器	229

从色谱图所能得到的数据.....	234
相对保留时间.....	236
峰积分.....	238
实验40-1 通过与标准混合物比较进行气相色谱 定量测定.....	242
实验40-2 用内标法进行气相色谱定量测定1-丙醇 中的2-丙醇.....	245
程序升温.....	249
气相色谱法的应用.....	251
空间探测.....	252
习题.....	253
41 纸色谱法和薄层色谱法.....	255
纸色谱技术.....	259
薄层色谱法.....	263
制作薄层色谱板的专门技术.....	265
吸附剂和溶剂.....	270
化学组成和吸附色谱法.....	271
定量分析.....	272
实验41-1 硝化产物的薄层色谱法鉴定.....	273
其它分离方法.....	275
电泳法.....	276
迁移率.....	278
一般技术.....	278
连续电泳.....	279
渗析法.....	280

碳 水 化 合 物

生物化学是化学家所从事研究的最活跃领域之一。研究的课题从原生损害在动植物中的影响，直至为地球上人类提供食物这一始终存在的问题，范围极广。但不管研究的是哪一方面，我们现在要讨论的是组成生命体的无生命分子。若从生命体中提取出这些分子，并加以研究，我们就会发现，它们的化学性质和物理性质与已经学习过的那些性质是完全符合的。

我们以前讨论的有机化合物是醇、醛和酮这类只含一个官能团的化合物。本章我们将讨论另一类化合物，碳水化合物。

碳水化合物是一类天然存在的高分子，由多羟基醛和多羟基酮作为单元重复组成，这些单元称为单糖*。最重要的单糖是葡萄糖，即2,3,4,5,6-五羟基己醛。

葡 萄 糖

葡萄糖广泛存在于自然界中：以游离状态存在于蜂蜜和多种水果汁中，以化合状态存在于淀粉、各种糖和植物纤维中。葡萄糖在血液中占0.08至0.15%，是正常血液的必要组成，若含量偏离此数值，过高或过低，都会患病。

*简单的碳水化合物也称为糖。

碳水化合物在溶液中显现旋光性，即当一束偏振光透过溶液时便发生了旋转。

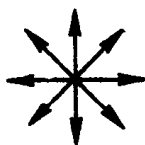
旋 光 率

物理常数表中有时列出一些化合物的**旋光率**。旋光率是物质的一种称为**旋光性**的重要性质的度量，自然界中的许多有机分子都具有旋光性。

为了搞清楚物质的旋光性，必须先讨论一下**偏振光**。我们在第8章中已经学过，光有波的性质。光波从侧面看如图33-1a所示，从顶面看如图33-1b所示。光是由在与其行进



a. 从侧面看的光波



b. 从顶面看的光波



c. 从顶面看的平面偏振光波

图 33-1 光波的性质

方向相垂直的各个平面上振动的各部份光组成的。图 33-1b

中的各个箭头，都可以看做是顶面看去的图33-1a 所示的一个光波。仅在一个平面上振动的光称为**平面偏振光**，如图33-1c所示。

一种称为**偏光仪**的仪器能只允许某一平面的光通过，而将其它平面的光统统吸收掉。这种作用可从Polaroid（一种常用于太阳镜的偏光片）的实例中清楚地看到。当未偏振的普通光束通过此种偏光片时，其光强就会减弱，因为通过的只是一种偏振光，如图33-2a和图33-2b所示。此时，如在光路中再加上一片偏光片，光还是会沿着一个方向前进。若将此二偏光片排列成同一方向，光就会一直通过，如图33-2c所示。若将二者排成互为直角，光就不能通过，此种情况称为偏振光的正交，如图33-2e。若二偏光片彼此排列成各种角度，则光便只能通过某一部份，如图33-2d。具有

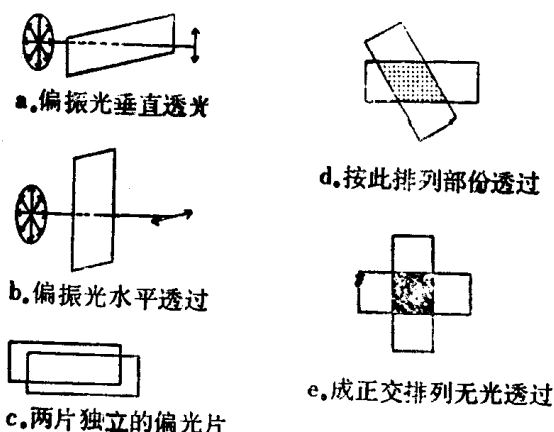


图 33-2 通过偏光片的光路

旋光性的物质有着一种能将平面偏振光的偏振平面旋转的有趣性质。测量这种性质的仪器称为偏光仪，其使用如图。

33-3所示。

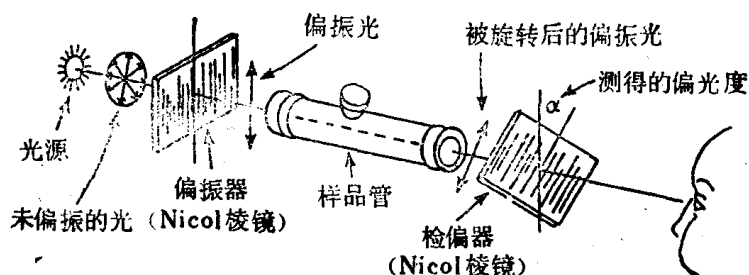


图 33-3 偏光仪的使用步骤

左边是窄波长的光源，通常采用发射浅黄色钠 D 线的钠蒸气灯。未偏振的光通过偏振器，一般科学仪器都采用Nicol（尼科尔）棱镜，而不用Polaroid。光被Nicol棱镜平面偏振后进入了样品管，样品管是一个两端有平展玻璃窗的圆筒。如果样品管中空无一物，或装入不具旋光性的物质，则当光通过时，其偏振平面不会发生什么变化。但若样品管中装入旋光性物质，光的偏振平面就会被旋转，因而出来的光就会沿着与入射光不同的平面行进。

光被旋转了多少，可以用一片称为检偏器的另一个Nicol棱镜测得。测量时样品管中先不装入待测的旋光性物质，旋转检偏器至通过的光亮最小，也即样品管前后的二个棱镜成正交。之所以调至光亮最小，是因为只有在理想的条件下光才能绝对不通过。当旋光性物质放入样品管后，检偏器必须转动至另一位置，才能再次使光亮达到最小。检偏器位置的这种改变就是旋光大小和方向的直接量度。使用简便的旋光仪，测量光强达到最小是通过眼睛观测；使用复杂的旋光

仪，则用复杂的光学仪器或灵敏的光电池观测。

旋光角度常以希腊字母 α 表示，它依赖于下列诸因素：1) 旋光物质的本性，2) 处于光路中物质的量，3) 光的波长，4) 温度，5) 溶剂（若旋光物质为溶液）。旋光性物质的这种特性以旋光率描述。

旋光率以带方括号的符号 $[\alpha]$ 表示，其定义为：

$$[\alpha] = \alpha / cl$$

α 是测得的旋光角度； c 是样品的浓度，其单位为每毫升溶剂中溶质的克数； l 是样品管的长度，其单位为厘米。《化学和物理手册》中的物理常数表上列出的旋光率，其温度和光的波长分别示于右上角和右下角*。旋光率随不同溶剂而略有变化，因此有些物理常数表在 $[\alpha]$ 值之后，在括号中指出所用的溶剂。旋光的方向则以+号（或 D ）表示检偏器转至观测者的右边，以-号（或 L ）表示检偏器转至观测者的左边。表33-1列出一些糖在水溶液中的旋光率。

表 33-1 一些糖在水溶液中的旋光率

糖	$[\alpha]_{D}^{25}$
半乳糖	+83.9°
葡萄糖	+52.7°
甘露糖	+14.1°
乳糖	+52.4°
麦芽糖	+138.0°
蔗糖	+66.5°

* 苯基苯甲醇的旋光率为： $[\alpha]_{D}^{25} + 53^{\circ}$ 。

折 射 率

注意表33-2 (有机化合物的物理常数表*) 中的 n_D 纵行, 此纵行列出的值即为该化合物在液态时的**折射率**。物质的折射率常以 n 表示, 它是光在真空中的速度 $c = 3 \times 10^{10}$ cm/s (厘米/秒), 与光在物质中的速度 (v) 之比, 即 $n = c/v$ 。光在60℃的液体二苯基乙烷中的速度为:

$$\frac{3 \times 10^{10}}{1.5476} \text{ cm/s}$$

故液体二苯基乙烷在60℃时的折光率就是1.5476。

表面看来折射率似乎很难于测定, 其实不然, 因为我们常常可以观察到由于折射率的不同而出现的许多自然现象。举例来说, 由于玻璃和空气的折射率不同, 光通过透镜就出现弯曲; 钻石的折射率很大, 故比其玻璃的仿制品更能闪烁光芒; 由于水与空气的折射率也不相同, 故从水面上观看, 水中的物体是歪扭变形的。

分光光度计中棱镜的作用是折射率所起的效果的另一实例。棱镜能将光线分开, 是因为光在物质中的速度略受其本身波长的影响。换句话说, 折射率是随波长改变的。因此, 欲给出折射率的准确值, 必须指明测量时的波长。折射率符号右下角的 D 表示, 该值是在所谓“钠 D 线”, 即波长 5893 Å 下测定的。

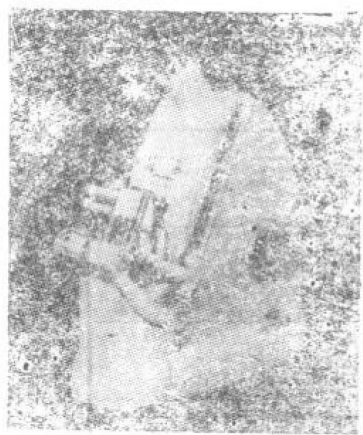
测量折射率是在一种称为**折射仪**的仪器上进行的。折射仪有多种型号, 化学实验室中最常用者为**Abbe(阿贝)折射**

* 若欲得更完整的项目, 可参阅《化学和物理手册》中的有机化合物物理常数表。

表 33-2 有机化合物的物理常数

名称	俗名和分子式	分子量	旋光率	熔点, °C	沸点, °C	密度	n_D	溶解度		
								水	醇	乙醚
1,2-二氨基乙烷	乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$	60.11	—	8.5	116.5	0.8995 ²⁰	1.4568 ²⁰	易	∞	不
1,2-二苯基乙烷	乙二苯 $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	182.27	—	52.2	285	0.9583 ²⁰	1.5476 ²⁰	不	溶	溶
1,2-二苯基乙醇	苯基苯甲醇 $C_6H_5CH_2CH(OH)C_6H_5$	190.27	$[\alpha]_D^{25} + 53$	67—68	167—170	1.0358 ⁷⁰	—	不	易	易

仪，其操作原理示意图如图33-4所示。



将液体样品放入容器，使其与玻璃表面相接触。光通过液体，以与垂直于玻璃表面的方向所成的角 θ （希腊字母）照射在玻璃上，如图33-4a所示。玻璃与液体的折射率不同，结果光束便呈现出折射。也即当光进入玻璃时，其方向发生了改变。角 ϕ （希腊字母）即表示光束在玻璃中的方向。若

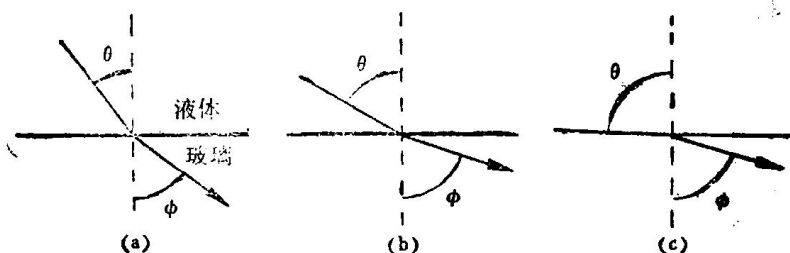


图 33-4 光在液体-玻璃界面间的折射

θ 增大（图33-4b），则 ϕ 也会增大，但二者的增大强度却不