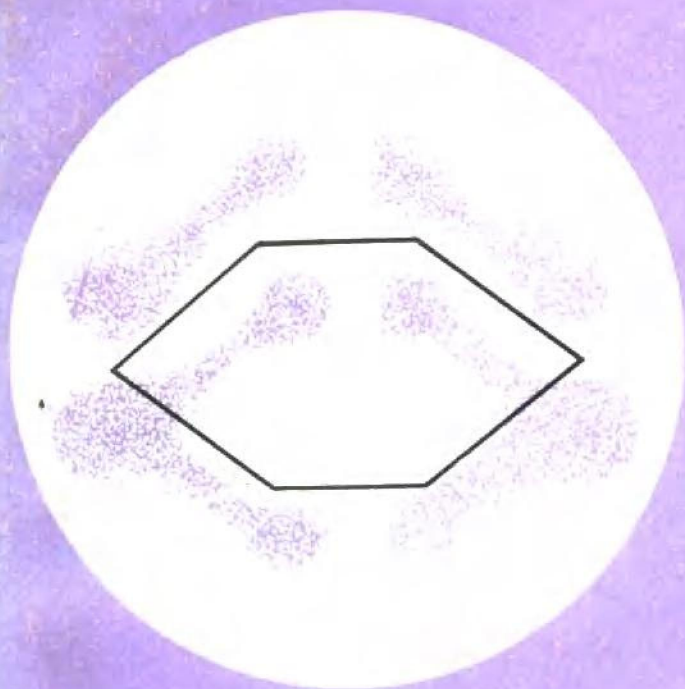




化 学

第三分册 有机部分

[联邦德国] 阿尔弗雷德·凯姆帕 刘第格·伏拉特 著
王佩君 吴士豪 张景皓 译

文化教育出版社

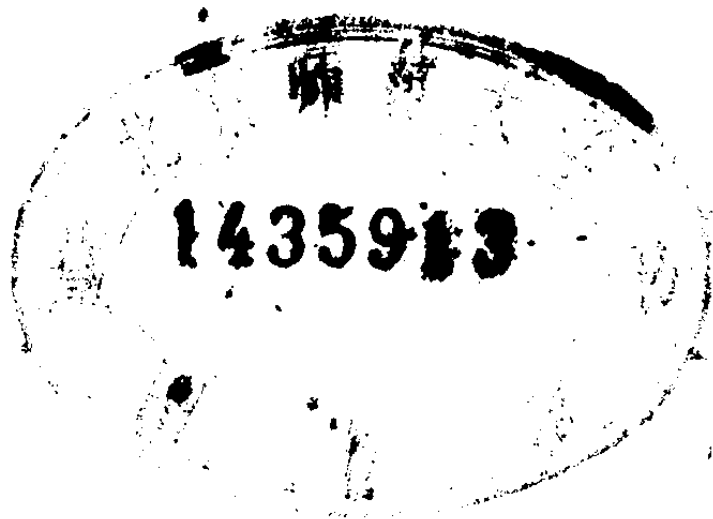
化 学

第三分册 有机部分

[联邦德国] 阿尔弗雷德·凯姆帕 著
刘第格·伏拉特

王佩君 吴士豪 张景皓 译

丁11243128



文化教育出版社

Kemper-Fladt
Chemie
Von Alfred Kemper und Rüdiger Fladt

化 学

第三分册

有机部分

[联邦德国] 阿尔弗雷德·凯姆帕 著
刘第格·伏拉特
王佩君 吴士豪 张景皓 译

*

文化教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 8.25 插页 2 字数 166,000

1985年10月第1版 1987年3月第1次印刷

印数 1—2,000

书号 7057·088 定价 1.10 元

内 容 简 介

本书是一本联邦德国的中学化学课本,内容比较新颖,重视实验,理论与实际结合较好。基本概念起点较高,基础理论着重结构知识,同时也重视能量的变化。全书有 375 个实验,取材范围较广,有的仪器设备比较精密巧妙,有的操作比较复杂。理论知识和元素化合物知识的叙述,一般能作到以实验为根据,并着力推导。理论与元素化合物知识和结合生产的知识穿插讲授,逐步加深。

全书共 64 章,概念理论 27 章、元素化合物以及结合生产、生活的内容 37 章,其中有机部分 19 章。译本分三册出版,第一分册从第一章到第二十五章,第二分册从第二十六章到第四十五章,第三分册从第四十六章到第六十四章。第一、二分册都属无机部分,第三分册属有机部分。

本书可供中学学生和自学青年阅读,供中学化学教师 and 有关人员参考。

1111111111

译者的话

本书译自德意志联邦共和国 Ernst Klett 出版的 Kemper-Fladt Chemie (1980 年扩大修订第二版)。原书编著者为阿尔弗雷德·凯姆帕(Alfred Kemper)和刘第格·伏拉特(Rüdiger Fladt)。

编著者以近代物质结构理论为核心,运用原子结构、化学键、化学热力学等等理论,讲解化学元素和化合物的基本性质、化学反应及其重要应用。书中还介绍了元素和化合物以及结合生产和科研讲述工业生产过程。基本理论和基本概念在书中第一次出现时用黑体及斜体(译文加黑点表示斜体)标出,再作明确释义或在以后章节详细讲解,便于查找。用化学实验结果帮助读者建立起化学的基本理论和概念,是本书的又一个特点。每章之前都编有实验供师生演示或操作。本书习题能引导读者深入思考或归纳所学内容,富有启发性。习题有助于提高读者的分析问题和解决问题的能力。

全书共六十四章,前四十五章为无机化学,后十九章为有机化学。中译本分三册出版,第一、二分册为无机部分,第三分册为有机部分。表格分附在有关分册之后。

原书编有大量彩色插图,译本中保留一部分外,其余都改为黑白图。

本书内容丰富,图文并茂;有理论,有实验;形象直观,易于理解。本书除可供中学化学教师和中学生阅读外,对其他有志自学了解化学基础知识的同志,也不失是一本有价值的参考书。

参加本书翻译的有王佩君、吴士豪、张景皓。由于译者水平有限,译文中难免有不当之处,热诚欢迎批评和指正。

目 录

第四十六章	烷烃,同分异构现象,卤代烷·····	6
第四十七章	烯烃,炔烃,二烯烃和多烯烃·····	25
第四十八章	石油、天然气和石油化学·····	39
第四十九章	醇和胺·····	52
第五十章	醛和酮·····	69
第五十一章	一元羧酸:链烷酸,链烯酸·····	76
第五十二章	官能团之间的反应,羧酸衍生物·····	90
第五十三章	二元羧酸,羟基酸,对映异构 现象,氨基酸·····	105
第五十四章	羧酸盐;肥皂,洗涤剂·····	121
第五十五章	芳环系。苯环上的取代反应·····	137
第五十六章	甲苯的衍生物,苯环对甲苯 的甲基的影响·····	154
第五十七章	酚和酚的衍生物·····	160
第五十八章	苯胺和重氮离子·····	169
第五十九章	染料·····	175
第六十章	合成材料(塑料),合成纤维·····	189
第六十一章	油脂·····	210
第六十二章	糖类·····	217
第六十三章	色层分析·····	235
第六十四章	蛋白质·····	239
附 录	科学家小传·····	251

有机化学

把化学分成有机化学和无机化学是历史上形成的。早在18世纪人们就知道,组成矿物、矿石和岩石的物质同组成植物和动物的物质在成分上有本质的区别。19世纪初人们还坚信,生物界的化合物只产生于生命体中,从没有在化学实验室的仪器中获得过。从这种观点得出的有关有机化学和无机化学的表达方式,在1806年被化学家贝采里乌斯使用过。过了十八年(1824年),化学家维勒合成了第一种有机化合物草酸,四年之后,由无机物质合成了尿素。由此得出,生物界的物质和无生物界的物质一样地受相同的规律所制约。

现代化学所包括范围如此之广,有必要把它再分成各种分科。保留已经存在的无机化学和有机化学的分类,是容易被人们了解的。此外,现今发展了重要的分支领域,如物理化学、理论化学、生物化学等。很长时间以来,有机化学的概念不再局限于生物界的化合物了。现行的定义是:**所有含碳的化合物都属于有机化学**。尽管碳酸及其盐类按照定义属于有机化合物,但由于它们在矿物学中的重要地位以及和其它无机化合物的亲缘关系,通常把它们列入无机化学里讨论。有机化学中最突出的一点是,相对少量的元素—最重要的有碳、氢、氧和氮,生成了数量庞大的化合物。在其余的一百来种元素中,人们所了解的化合物要少得多(约占全部已知化合物的

百分之十)。有机化学中除了最重要的四种元素以外,硫、磷、卤素和一些金属(铁、镁、铜)在不少有机化合物中也占一定的地位。

第四十六章实验

烷烃、同分异构现象、卤代烷

实验 46.1 天然气和石油的燃烧产物 在一个漏斗下,使甲烷或汽油燃烧,燃烧产生的气体通过一个被冷却的 U 形管,和盛有石灰水的洗瓶。水聚集在 U 形管中;石灰水变浑浊(图 46.1)。

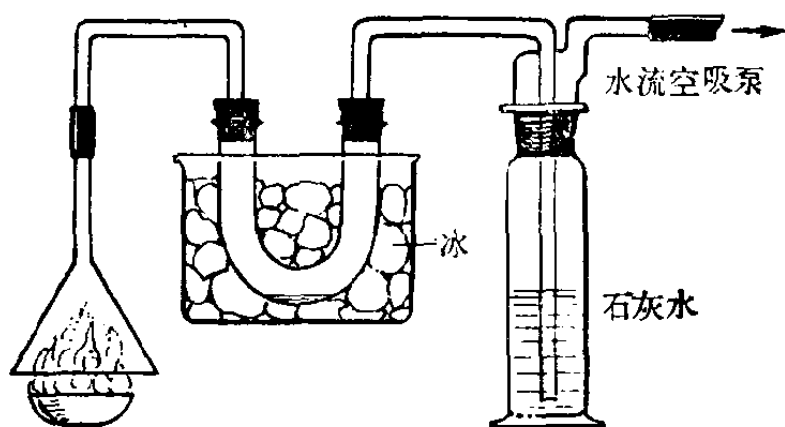


图 46.1 烷烃的定性分析

实验 46.2 碳氢化合物的结构式测定(元素分析)

甲烷的化学式已在实验 28.10 中测定过(见第二分册第 31 页)。在那个实验中所应用的方法对于较大分子的碳氢化合物来讲是不怎么适用的。为了得到丙烷、丁烷和其它烃类的化学式,需要知道组成分子的每种原子。为得到分子的组成,

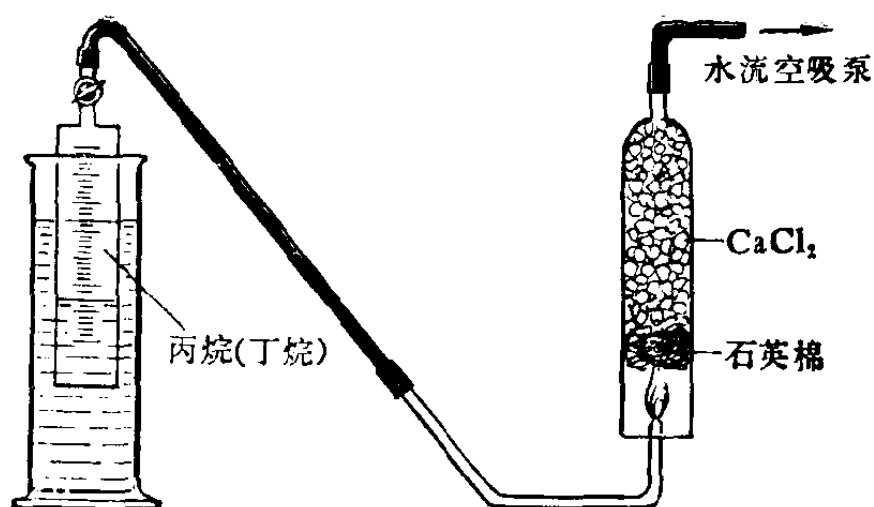


图 46.2 烷烃的定量分析

我们利用图 46.2 中的实验装置。事先称量一下氯化钙管(干燥管内装氯化钙)。在称量时和实验结束后,把氯化钙管的两端堵住。在柱塞式检验器的套管中加入约 100 毫升的丁烷或丙烷,开启阀门,点燃流出的气体,调整火焰,使它大约保持 5 毫米高。利用水流空吸泵让均匀的、细小的气流吸入氯化钙管,并把火焰移动到氯化钙管下面,同时记下柱塞式检验器的气体体积。燃烧约 70 毫升气体以后,停止供气并关掉水流空吸泵,记下这时柱塞式检验器的气体体积,计算出消耗的气体体积,并换算成标准状况时的数值。称量氯化钙管,增加的质量即是生成的水的量。

x 毫克水含有 $x/9$ 毫摩尔氢原子。如果燃烧 a 毫升气体,那么这就是 $a/22.4$ 毫摩尔的气体分子。由此可以算出,一毫摩尔的气体分子中含有多少毫摩尔的氢原子或者一个分子中含有几个氢原子。

例如:燃烧 58.7 毫升丁烷 $\cong 58.7/22.4$ 毫摩尔 = 2.6 毫摩尔气体分子,生成 234 毫克水,其中含有 $234/9$ 毫摩尔氢原子 =

26 毫摩尔氢原子。

在 2.6 毫摩尔气体分子里含有 26 毫摩尔氢原子，那么一个丁烷分子含有 10 个氢原子。

碳含量的测定

在两个柱塞式检验器之间(其中一个带有活塞)连接一个石英管(直径 8 毫米，长约 250 毫米)。石英管的三分之二填充丝状氧化铜(II)。通过两个石英棉小塞子使氧化铜聚在一起，在石英管的一端空出 5—6 厘米的位置，在这一端连接带活塞的柱塞式检验器，其中注入 15—20 毫升丁烷(或 20—25 毫升丙烷)。再用二、三个煤气灯对氧化铜剧烈加热。上面慢慢地逸出气体。反应产物是二氧化碳和水，同时氧化铜被还原成铜。使柱塞式检验器里的气体在热的氧化铜上方来回移动，直到气体体积保持恒定为止。因为二氧化碳是烷烃燃烧时唯一的气体产物，可以按照体积数测出它的量。由烷烃分子的每一个碳原子生成一个分子的二氧化碳。由于一个具有 x 个碳原子的烷烃分子生成 x 个分子的二氧化碳。反应前后气体体积的比是 $1:x$ 。

如果 20 毫升的丁烷生成了 80 毫升的二氧化碳，那么每个丁烷分子含有 4 个碳原子。丁烷的两个实验直接地证实了它的分子式是 C_4H_{10} 。这种方法适用于气态烃类。对于液体或固体的化合物，实验中所使用的反应物不是按照体积而是按质量的数值进行计算。一定数量的反应物完全氧化时生成一定数量的水和二氧化碳。为了能够用实验结果来测定分子式，需要知道化合物的分子量，气态烃类(如丙烷和丁烷)分子量的测定和甲烷一样。对于液态烃类可以利用第一分册

第 80 页图 11.1 的实验装置。称取少量的液体(120—200 毫克)放入毛细管式小烧瓶中,使它在实验装置中进行蒸发,测量出温度和蒸发量。换算成标准状况时的数值后计算出摩尔质量或分子量(分子式计算见本章 46.1)。

实验 46.3 烷烃类之间以及烷烃类在水中的溶解性 (a)

在一个试管里加入 1 毫升石蜡油和约 5 毫升的汽油。轻轻摇动,得到一种均匀的液体,投入一粒豌豆大的石蜡,经过摇动石蜡也慢慢溶解了。

(b) 把数量相同的水和汽油放在一起,两种液体明显地分成两层。经强烈摇动,它们虽然互相溶解一些,可是当试管静置时,它们又很快分层(参阅第一分册第 3 页图 1.3)。

实验 46.4 乳油液的制备 (a) 在一个试管里,把 0.5—1 毫升的石蜡油加入到约 5 毫升的水里,剧烈振荡至少三分钟,生成了一种牛奶状的浑浊液体,又很快分离出石蜡油滴。

(b) 把大约 5 毫升肥皂水溶液和 0.5—1 毫升的石蜡油一起剧烈振荡。不久除生成泡沫外还生成一种比较稳定的乳油液。

实验 46.5 烷烃的化学稳定性 把轻汽油分别跟浓硫酸、高锰酸钾溶液和氢氧化钠溶液一起剧烈振荡。可以肯定,这些物质没有发生变化。加热时也不发生反应。如果把含浓硫酸的高锰酸钾溶液跟几滴石蜡油一起振荡,那么通过溶液逐渐变为褐色,证明石蜡油的可氧化性。

★实验 46.6 烷烃跟溴的反应 在一个试管里通入溴蒸气并注入 2 到 3 毫升汽油；溴溶解在汽油里。如果把试管放在阳光下或发射紫外线的灯下，那么溶液慢慢脱色，同时逸出溴化氢。当把几滴溴和 3 到 4 毫升汽油溶液轻微加热时（用水浴），可以更好地证实溴化氢的存在。

实验 46.7 有机卤化物的拜耳施太因试验 把一条铜片在沙沙作响的煤气灯火焰上煅烧，直到它不再使火焰带颜色为止。在铜片上加一滴卤代烷再放入火焰。火焰呈浓蓝绿色，这种拜耳施太因试验适用于所有含卤素的有机化合物。

第四十六章 烷烃、同分异构 现象、卤代烷

46.1 烷烃、分子式、元素分析

如果用氧气燃烧天然气或石油，那么生成的只有水和二氧化碳（实验 46.1）。当做定量实验时，即可在燃烧产物中得到燃烧所消耗的氧气准确的量。不论天然气还是汽油都是由一些只含有碳原子和氢原子的分子组成的化合物所形成的。人们把这样的化合物叫做**烃**。进一步的实验表明，天然气主要由甲烷（ CH_4 ）组成（参见第二分册第 36 页）。除甲烷以外，天然气还含有少量别的烃类，这种烃含有一个以上的碳原子。同样，汽油经过精心地蒸馏被分成分子中含有多个碳原子的化合物。怎样得到这些化合物的分子式呢？

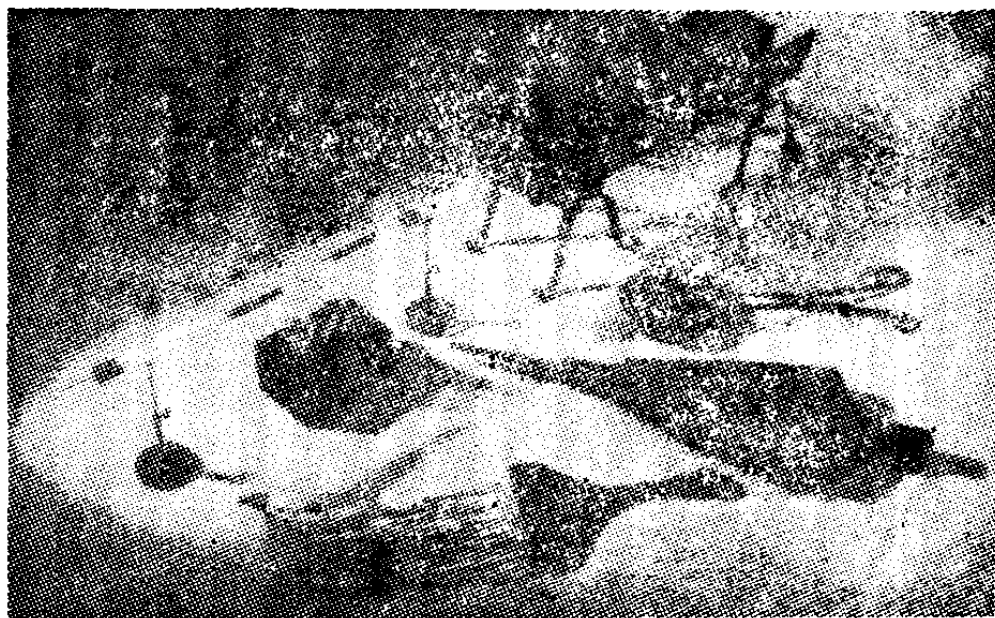


图 46.3 李比希的元素分析装置

在用木炭加热的炉子中，分析物料被氧化铜和导入的氧气所氧化。生成的水被氯化钙吸收，二氧化碳在装有碱溶液的五球管中被吸收，用称量法进行测定。图的前面是羽毛刷子、鼓风机和坩埚钳。

通过定量分析，得到了生成化合物的元素的百分比含量，人们把这种方法叫做**元素分析**。它是由李比希设计出来的(图 46.3; 参见实验 46.2 的说明)，以后又作了很大的改进。李比希用来分析的物质至少需要 1 克，而现在需要的量不到 1 毫克。为了氧化物料，一般不象实验 46.2 那样燃烧，而是采用实验 28.10 用氧化铜氧化甲烷的方法，生成的水和二氧化碳。通过称量或其它方法，比如滴定进行测定。

举例说明，如何通过元素分析和进一步测定分子量来确定分子式。

8.7 毫克的物质被氧化后，生成了 26.4 毫克二氧化碳和 13.5 毫克水。

26.4 毫克二氧化碳含有 7.2 毫克碳

13.5 毫克水含有 1.5 毫克氢

因此, 8.7 毫克的物质是由 7.2 毫克碳和 1.5 毫克水组成的。分子量为 58 原子质量单位(u)的分子所含有的碳和氢必须具有相同的质量比。通常这种质量比是以百分比来表示。

7.2 毫克是 8.7 毫克的 82.8 %

1.5 毫克是 8.7 毫克的 17.2 %

那么, 这种物质是由 82.8 % 的碳和 17.2 % 的氢组成的。分子量测定为 58 原子质量单位(u)。

58u 的 82.8 % 是 48u, 即 4 个碳原子的质量

58u 的 17.2 % 是 10u, 即 10 个氢原子的质量

这种化合物的一个分子由 4 个碳原子和 10 个氢原子组成, 分子式为 C_4H_{10} 。

对于表 46.1 中所列举的烃类, 用一个通式表示: C_nH_{2n+2} 。具有这种组成的烃类通称为**烷属烃**(石蜡系)。它们的名称在德语中具有 *-an* 结尾。在烷属烃系列中, 前后相差一个 CH_2 - 基团, 人们把这样的物质叫做**同系列**, 一个同系列中, 相互邻近的成员在相当大的程度上性质是一致的, 彼此之间区别很小。

46.2 烷烃的结构、同分异构现象、命名法

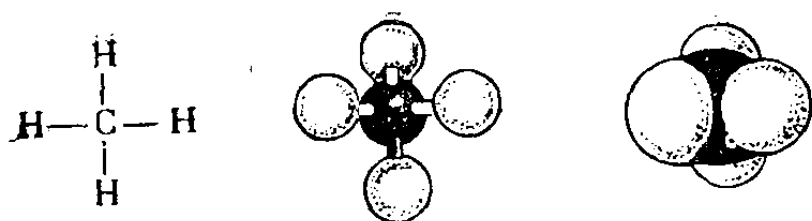
表 46.1 所列举的烷烃分子式没有说明它们的分子结构情况。可是由于种种原因, 这种分子结构却在有机化学中具有重要的作用。当我们设法把表中的分子式发展为**结构式**时, 将会了解其中一个原因。我们以甲烷作为出发点, 采用所

表 46.1: 前10种烷烃的分子式、名称和一些数据

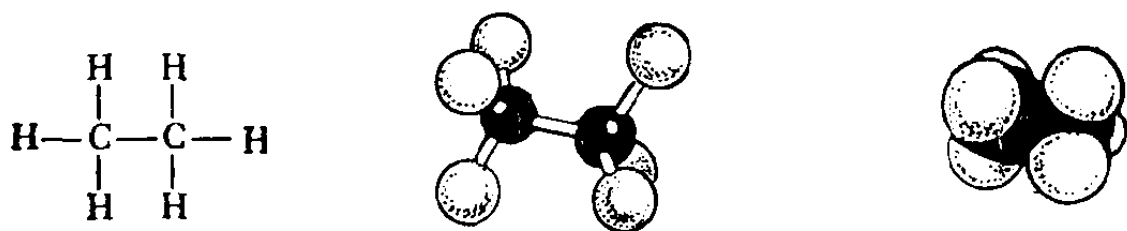
分子式	名 称	凝固点°C	沸点°C	密 度	
				液体 克/毫升	气体 克/升
CH ₄	甲烷	—182.6	—161.7	0.424	0.717
C ₂ H ₆	乙烷	—172.0	—88.6	0.546	1.356
C ₃ H ₈	丙烷	—190	—44.5	0.582	2.010
C ₄ H ₁₀	丁烷	—135	—0.6	0.579	2.703
C ₅ H ₁₂	戊烷	—130.8	36.2	0.633	—
C ₆ H ₁₄	己烷	—94	68.6	0.660	—
C ₇ H ₁₆	庚烷	—90	98.4	0.684	—
C ₈ H ₁₈	辛烷	—56.5	125.8	0.704	—
C ₉ H ₂₀	壬烷	—53.9	150.6	0.717	—
C ₁₀ H ₂₂	癸烷	—30	173	0.730	—

同分异构体 + 直链数	氢 %	燃 烧 热	
		千焦/摩尔	千焦/千克
1	25.1	880	55000
1	20.1	1540	51900
1	18.3	2200	50000
2	17.3	2860	49300
3	16.8	3510	48700
5	16.4	4140	48200
9	16.1	4780	47800
18	15.8	5300	47500
35	15.6	6070	47400
75	15.5	6730	47300

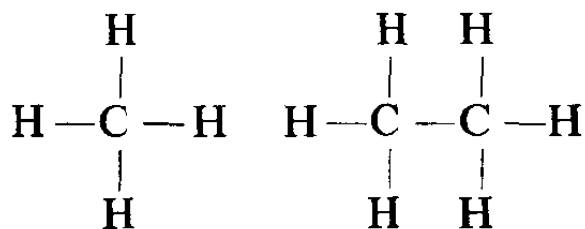
谓电子式或投影式。这就是图左表示的分子模型的垂直投影，这里用的是甲烷模型。



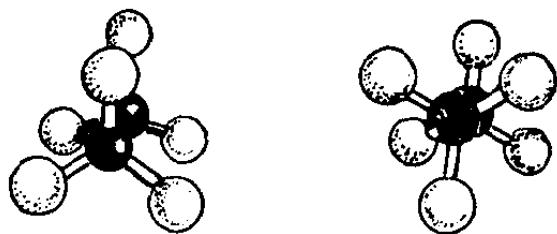
因为氢原子仅仅是一价的，所以当一分子含有二个或多个碳原子时，碳原子间必须相互结合起来。烷烃中所有的碳原子都表现为 sp^3 杂化，即它们是四价的。因此乙烷具有下面的式子：



可以设想，乙烷分子的结构式是甲烷分子中一个氢原子被 CH_3 -基(甲基)取代产生的



因为乙烷分子中两个碳原子间的 σ 键是对称旋转的，所以两个甲基可以围绕键轴旋转。氢原子相互之间能够形成两个特有的位置(极端位置)：



它们的排列或如上图左所示恰恰是相对排列，或如上图右那样相间排列。一个分子中的原子由于围绕键轴旋转而形