



混凝土外加剂基础

HUNNINGTU WAIJIAJI JICHU

刘冬梅 主 编
于长江 孙玉红 副主编



化学工业出版社

混凝土外加剂基础

HUNNINGTU WAIJIAJI JICHU

刘冬梅 主 编
于长江 孙玉红 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以混凝土外加剂生产实际为出发点,主要介绍混凝土外加剂的生产与应用所需的化学方面的知识,将有机化合物、高分子化合物、表面活性剂、外加剂在混凝土中的作用四部分融合在一起。有机化合物主要介绍有机化合物的结构、性质与应用;高分子化合物主要介绍高分子化合物的组成、结构和性能;表面活性剂主要介绍表面活性剂的结构、性能与应用;混凝土外加剂部分主要介绍部分外加剂的命名、合成方法、性能及其应用。

本书可作为高职高专材料工程技术专业的教材,也可作为相关专业技术人员的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

混凝土外加剂基础/刘冬梅主编. —北京:化学工业出版社, 2013.7
ISBN 978-7-122-17340-9

I. ①混… II. ①刘… III. ①混凝土-助剂-基本知识 IV. ①TU528.042

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 097876 号

责任编辑:吕佳丽 王文峡
责任校对:吴 静

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张23½ 字数592千字 2013年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.80元

版权所有 违者必究

前言

《混凝土外加剂基础》是按照教育部对职业技术教育教材“要逐步建立以能力培养为基础的、特色鲜明的专业课教材和实训指导教材”的教材建设思想，以职业技术教育能力本位教育理念为立足点，围绕高等职业教育的特点、培养方向及目标定位而编写的。本教材的目标是：“以学生为主体，以职业能力培养为中心，以任务为导向”，通过本课程的实施，帮助学生学会学习、学会实践、学会协作，使学生的知识、技能得到全面发展，为其将来从事专业活动和未来的职业生涯打下基础。本教材在确定了目标任务后，开设相应的理论知识和实践内容，在讲述有机化学、高分子化学、表面活性剂化学及混凝土外加剂相关理论的同时，以企业实际生产的外加剂合成为实践技能训练项目，增加了外加剂合成原理及生产工艺，突出了教材的先进性与实用性。本书力求缩短课堂和企业相关岗位之间的距离，实现“零适应期”的人才培养目标。

本教材由黑龙江建筑职业技术学院教师编写，刘冬梅任主编，编写课程引导、第6、10、11章；刘云龙编写第2、9章；孙玉红编写第1章；张正淑编写第3章；纪明香编写第4、7章；于长江编写第5、8章。

本教材在编写过程中参考并引用了化学、化工、混凝土外加剂领域多位专家、学者的观点和资料，在此表示诚挚的谢意。

本教材尽管力求完美，但由于编者水平有限，时间仓促，难免存在疏漏之处，敬请读者批评指正。

编者

2013年7月

目录

0

课程引导

1

0.1	混凝土外加剂的概述	1
0.1.1	混凝土外加剂的作用	1
0.1.2	我国混凝土外加剂行业的发展历程和现状	1
0.2	混凝土外加剂基础	2
0.2.1	有机化学	2
0.2.2	高分子化合物和高分子化学	7
0.2.3	表面活性剂化学	9

第1篇 有机化学

1

脂肪烃的来源与制备

12

1.1	甲烷的来源与制备	12
1.1.1	烷烃的通式和构造异构	12
1.1.2	烷烃的命名法	13
1.1.3	甲烷分子的正四面体构造	16
1.1.4	烷烃的构象	17
1.1.5	烷烃的物理性质	19
1.1.6	烷烃的化学性质	20
1.1.7	烷烃卤代反应历程	22
1.1.8	重要的烷烃	23
1.2	乙烯的来源与制备	24
1.2.1	烯烃的定义和命名	24
1.2.2	烯烃的结构	27
1.2.3	烯烃的物理性质	27
1.2.4	烯烃的化学性质	28
1.2.5	烯烃的亲电加成反应历程和马氏规则	32
1.2.6	烯烃的制备	35

1.2.7	重要的烯烃	36
1.2.8	环烷烃	36
1.3	乙炔的制备	38
1.3.1	炔烃的结构和命名	39
1.3.2	炔烃的物理性质	39
1.3.3	炔烃的化学性质	40
1.3.4	乙炔及其他炔烃的制法	43
1.3.5	二烯烃	44
1.4	基本技能	49
1.4.1	蒸馏	49
1.4.2	水蒸气蒸馏	51
1.4.3	减压蒸馏	52
1.4.4	分馏	53
1.5	技能训练	55
1.5.1	甲烷的实验室制法与性质	55
1.5.2	乙烯的实验室制法	57
1.5.3	炔烃的实验制备	58
	思考题	58
	理论难点自测	59

2

萘系高效减水剂的制备

62

2.1	苯	63
2.1.1	苯的结构	63
2.1.2	单环芳烃的同分异构和命名	64
2.1.3	单环芳烃的物理性质	65
2.1.4	单环芳烃的化学性质	66
2.1.5	苯环上的亲电取代反应的定位规律	73
2.2	稠环芳烃	77
2.2.1	萘	77
2.2.2	其他稠环芳烃	81
2.3	芳烃的来源	83
2.3.1	由石油加工得到芳烃	83
2.3.2	从煤焦油中提取芳烃	83
2.4	重要的芳烃	83
2.4.1	苯	83
2.4.2	甲苯	84
2.4.3	二甲苯	84
2.4.4	苯乙烯	84
2.4.5	联苯	84
2.4.6	萘	85
2.5	技能训练——萘系减水剂的制备	85

2.5.1 反应原理	85
2.5.2 合成工艺流程	86
2.5.3 合成方法	86
理论知识自测	86

溴乙烷的制备

88

3.1 卤代烃的分类、命名和同分异构	88
3.1.1 卤代烃的分类	88
3.1.2 卤代烃的命名	89
3.2 卤代烃的物理性质	90
3.3 卤代烃的化学性质	91
3.3.1 亲核取代反应	91
3.3.2 消除反应	92
3.3.3 与金属镁反应——格利雅试剂的生成	93
3.3.4 卤代烯烃和卤代芳烃的化学性质	95
3.4 亲核取代和消除的反应机理	96
3.4.1 亲核取代反应机理	96
3.4.2 消除反应机理	99
3.4.3 取代反应和消除反应的竞争	100
3.5 卤代烃的制法	101
3.5.1 取代反应	101
3.5.2 不饱和烃与卤素或卤化氢加成	101
3.5.3 芳环上的氯甲基化反应	101
3.5.4 从醇制备	102
3.6 重要的卤代烃	102
3.6.1 三氯甲烷	102
3.6.2 四氯化碳	102
3.6.3 氯乙烯和聚氯乙烯	102
3.6.4 二氟二氯甲烷	103
3.6.5 四氟乙烯	103
3.6.6 苄基氯 (苄氯)	104
3.6.7 氯苯	104
3.7 技能训练——溴乙烷的制备	104
3.7.1 实验目的	104
3.7.2 反应原理	104
3.7.3 实验仪器与药品	104
3.7.4 实验装置	104
3.7.5 实验步骤	104
技能思考	105
理论知识自测	106

4

 β -萘乙醚的制备

108

4.1	醇	108
4.1.1	醇的分类	108
4.1.2	醇的命名	109
4.1.3	醇的物理性质	110
4.1.4	醇的化学性质	111
4.1.5	醇的制法	117
4.1.6	重要的醇	118
4.2	酚	119
4.2.1	酚的分类、命名	119
4.2.2	酚的物理性质	120
4.2.3	酚的化学性质	121
4.2.4	酚的制法	127
4.2.5	重要的酚	127
4.3	醚	129
4.3.1	醚的分类、结构、命名	130
4.3.2	醚的物理性质	131
4.3.3	醚的化学性质	131
4.3.4	醚的制法	132
4.3.5	重要的醚	132
4.4	技能训练—— β -萘乙醚的制备	132
4.4.1	实验目的	132
4.4.2	反应原理	133
4.4.3	实验仪器与药品	133
4.4.4	实验装置图	133
4.4.5	实验步骤	133
	技能思考	134
	理论知识自测	134

5

脂肪族减水剂的制备

137

5.1	醛、酮	138
5.1.1	醛、酮的分类和命名	138
5.1.2	多官能团有机化合物的命名法	139
5.2	醛、酮的物理性质	139
5.3	醛、酮的化学性质	140
5.3.1	羰基的亲核加成反应	141
5.3.2	与氨的衍生物的加成-消除反应	144
5.3.3	α -H的反应	145
5.3.4	氧化-还原反应	147
5.4	醛和酮的制法	149

5.4.1	醇脱氢或氧化	149
5.4.2	炔烃水合	149
5.4.3	羰基合成	149
5.4.4	傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应	150
5.5	重要的醛酮	150
5.5.1	甲醛	150
5.5.2	乙醛	151
5.5.3	丙酮	152
5.5.4	苯甲醛	152
5.5.5	环己酮	153
5.6	技能训练——脂肪族羟基磺酸盐系减水剂的制备	153
5.6.1	合成原理	153
5.6.2	生产工艺流程	153
5.6.3	操作要领	154
5.6.4	原材料消耗	154
	理论知识自测	154

6

高级脂肪酸钠盐的制备

156

6.1	羧酸	156
6.1.1	羧酸的分类和命名	156
6.1.2	羧酸的物理性质	157
6.1.3	羧酸的化学性质	158
6.1.4	羧酸的制备	166
6.1.5	重要的羧酸	167
6.2	羧酸衍生物	170
6.2.1	羧酸衍生物的命名	170
6.2.2	羧酸衍生物的物理性质	171
6.2.3	羧酸衍生物的化学性质	172
6.2.4	重要的羧酸衍生物	176
6.3	技能训练——高级脂肪酸钠盐(肥皂)的制备	178
6.3.1	肥皂水溶液的性质和制皂用的油脂	178
6.3.2	透明皂的制备	182
	理论知识自测	183

7

氨基磺酸盐的减水剂制备

185

7.1	胺	185
7.1.1	胺的分类和命名	185
7.1.2	胺的物理性质	187
7.1.3	胺的化学性质	188
7.1.4	重氮化合物和偶氮化合物	194

7.1.5	胺的制法	196
7.1.6	重要的胺	197
7.2	酰胺	198
7.2.1	酰胺的结构和命名	198
7.2.2	酰胺的物理性质	199
7.2.3	酰胺的化学性质	199
7.3	硝基化合物	201
7.3.1	硝基化合物的结构和命名	201
7.3.2	硝基化合物的性质	201
7.4	技能训练——氨基磺酸盐减水剂的制备	206
7.4.1	合成反应原理	206
7.4.2	合成工艺流程	207
	理论知识自测	207

8

糖钙减水剂的制备

209

8.1	单糖	210
8.1.1	单糖的构型	210
8.1.2	单糖的物理性质	213
8.1.3	单糖的化学性质	213
8.1.4	重要的单糖	218
8.2	二糖	218
8.2.1	还原性二糖	218
8.2.2	非还原性二糖	219
8.3	多糖	220
8.3.1	淀粉	220
8.3.2	纤维素	222
8.3.3	木质素	223
8.4	技能训练——糖钙减水剂的制备	224

第2篇 高分子化学

9

聚羧酸系减水剂的制备

225

9.1	高分子化合物的概述	226
9.1.1	高分子化合物的发展	226
9.1.2	高分子化合物的分类与命名	227
9.1.3	高分子化合物的组成、结构和特点	230
9.2	高分子化合物的结构与性能	231

9.2.1	高分子链的结构	232
9.2.2	高分子间的作用力	234
9.2.3	高分子链的内旋转与柔性	235
9.2.4	高聚物的聚集态结构	236
9.3	自由基聚合	236
9.3.1	自由基聚合的单体	237
9.3.2	自由基聚合机理	239
9.3.3	自由基聚合反应的特征	241
9.3.4	引发剂	241
9.3.5	自由基共聚合反应	243
9.4	缩聚反应	246
9.4.1	缩合反应	247
9.4.2	缩聚反应	247
9.4.3	线形缩聚反应机理	248
9.4.4	缩聚和逐步聚合的实施方案	249
9.5	聚合方法	250
9.5.1	本体聚合	251
9.5.2	溶液聚合	252
9.5.3	悬浮聚合	253
9.5.4	乳液聚合	254
9.6	技能训练——聚羧酸系减水剂的制备	255
9.6.1	聚羧酸醚类减水剂制备的原料及生产工艺	255
9.6.2	聚羧酸酯类减水剂的制备	256

第3篇 表面活性剂化学

10

十二烷基苯磺酸钠的制备

261

10.1	表面活性剂的基本概念	262
10.1.1	表面活性剂的定义	262
10.1.2	表面活性剂结构特点和表示方法	262
10.1.3	表面活性剂的分类	262
10.1.4	表面活性剂结构	263
10.1.5	表面活性剂的一般性质	268
10.2	表面张力和表面吸附	270
10.2.1	表面张力	270
10.2.2	表面活性剂的吸附	272
10.3	表面活性剂在溶液中的状态	272
10.3.1	表面活性剂溶液的性质	272

10.3.2	表面活性剂胶团与临界胶团浓度	273
10.3.3	表面活性剂的化学结构对临界胶团浓度的影响	274
10.3.4	胶团的结构、大小和形状	275
10.4	润湿	277
10.4.1	润湿过程	277
10.4.2	接触角与润湿方程	278
10.4.3	影响润湿的因素	278
10.4.4	润湿剂	279
10.5	泡沫	279
10.5.1	泡沫的形成	279
10.5.2	泡沫的稳定性	280
10.5.3	界面膜的性质	281
10.5.4	气体的透过性	281
10.5.5	表面电荷	282
10.5.6	消泡作用	282
10.6	乳化	282
10.6.1	乳状液	282
10.6.2	乳状液的稳定性	283
10.6.3	乳状液的 HLB、PIT 理论及其应用	284
10.6.4	乳状液的制备	285
10.7	分散作用	286
10.7.1	分散体系的分类	286
10.7.2	表面活性剂的分散作用	287
10.7.3	分散体系的絮凝	287
10.7.4	分散剂与絮凝剂	288
10.8	技能训练——十二烷基苯磺酸钠的制备	289
10.8.1	实验原理	289
10.8.2	仪器和药品	289
10.8.3	操作步骤	290

第 4 篇 混凝土外加剂化学

11

外加剂在混凝土中的作用

291

11.1	分类	291
11.2	命名	292
11.3	术语	293
11.3.1	基本术语	293

11.3.2	性能术语	293
11.4	混凝土外加剂品种的选用	295
11.4.1	混凝土外加剂的主要功能	295
11.4.2	混凝土外加剂按其使用目的选用	296
11.5	减水剂	296
11.5.1	减水剂的主要作用	296
11.5.2	普通减水剂	296
11.5.3	高效减水剂	298
11.5.4	高性能减水剂——聚羧酸盐高性能减水剂 ...	305
11.6	缓凝剂	307
11.7	早强剂	311
11.7.1	早强剂的作用	311
11.7.2	主要品种及技术指标	311
11.8	引气剂	316
11.8.1	概述	316
11.8.2	引气剂的种类与化学结构	316
11.9	防冻剂	318
11.9.1	防冻剂的组成及分类	318
11.9.2	常用防冻组分及性能	319

附录

323

附录 1	混凝土外加剂 (GB 8076—2008)	323
附录 2	混凝土防冻剂 (JC 475—2004)	338
附录 3	混凝土外加剂匀质性试验方法 (GB/T 8077—2000)	344

参考文献

361



课程引导

0.1 混凝土外加剂的概述

0.1.1 混凝土外加剂的作用

混凝土外加剂是一种在混凝土搅拌之前或拌制过程中加入的、用以改善新拌和硬化混凝土性能的材料。其特点是掺量少（不大于水泥质量的 5%）、效果明显，所以有人将其比作食品中的调味素，也有人称其能起“四两拨千斤”的作用。各种混凝土外加剂的应用改善了新拌和硬化混凝土的许多性能，促进了混凝土新技术的发展，促进了工业副产品在胶凝材料系统中的应用，还有助于节约资源和环境保护，已经逐步成为优质混凝土必不可少的第五组分。混凝土外加剂能够大幅度降低混凝土的用水量、改善新拌混凝土的工作性、提高混凝土强度、减少水泥用量、延长混凝土的使用寿命，是显示一个国家混凝土技术水平的标志性产品。

国家标准将混凝土外加剂按照外加剂的功能分为：减水剂、引气剂、泵送剂、缓凝剂、速凝剂、早强剂等。目前，我国混凝土外加剂品种齐全，产品性能不断提高，产量位居世界之首，以年均 10% 的速度增长，满足了近年来我国铁路、公路、机场、煤矿、市政工程、核电站、大坝等基础建设高速增长的需要。在三峡大坝工程、青藏铁路、杭州湾跨海大桥等重点工程中因对混凝土性能有较高要求，都使用了优质的混凝土外加剂。

0.1.2 我国混凝土外加剂行业的发展历程和现状

我国混凝土外加剂的起步较国外稍晚，20 世纪 50 年代开始研究和应用木质素磺酸盐和引气剂，但是由于当时条件的限制，在随后相当长的时期内，发展缓慢。直到 1970 年以后，外加剂的研究和生产才得到发展。特别是 20 世纪 80 年代，中国混凝土外加剂学会和分会相继成立，加之改革开放后良好的建设市场，促进了混凝土外加剂的科研、生产和应用的快速发展，使用外加剂的混凝土量占混凝土总量的比率从 5% 增长到近 40%。

全国现有外加剂生产企业超过 1000 家，目前年产 2 万吨以上高效减水剂有 20 多家。一批新建外加剂企业的起点提高，改变了以前作坊式生产的旧貌，许多新建企业都有一定规模的化学合成生产线，并有较完善的试验检验设备和管理制度，这些都推动了外加剂产品质量的全面提高。

改革开放的 30 年，是中国经济快速增长的 30 年，也是我国混凝土外加剂行业快速发展的 30 年。近年来，我国外加剂行业的科研队伍不断发展壮大，生产企业不断增多，新产品不断研制开发，应用领域不断拓展、扩大，混凝土外加剂行业成为经济建设中一支不可替代的新生力量。从最初的为节约水泥使用木质素磺酸盐到今天为改善混凝土性能使用高效减水

剂及具有各种性能的复合型的减水剂，其品种由当初的几种发展到今天的几十种，产量由几千吨发展到百万吨以上，我国混凝土外加剂发展非常迅猛。会员单位已由分会成立之初的几十家发展到今天的 500 余家。外加剂品种也由原来较单一到比较齐全，现在国外有的外加剂品种国内几乎都有。我国外加剂产量比分会成立前增长约 40 倍，增长速度惊人，已跃居世界外加剂产量的首位。

据统计，2007 年全国混凝土外加剂总产量达 424.79 万吨，其中各种合成减水剂产量约 284.54 万吨（高效减水剂 225.6 万吨，占 79.3%；高性能减水剂占 14.6%；木质素磺酸盐占 5.1%）、引气剂 0.34 万吨、膨胀剂 100 万吨、速凝剂 35.41 万吨、葡萄糖酸盐 4.5 万吨，这些外加剂销售产值达到 178.6 亿元。在各种高效减水剂中，萘系高效减水剂产量为 197.42 万吨，脂肪族高效减水剂为 11.56 万吨、氨基磺酸盐高效减水剂为 9.94 万吨。萘系高效减水剂产量仍然位居各种减水剂之首。新品种合成聚羧酸盐高性能减水剂是环保型的外加剂，我国混凝土工程界从 2000 年前后开始逐渐认识聚羧酸系减水剂，2002 年产量还只有 4000 吨，2005 年为 5 万吨，2007 年年产量已达 41.43 万吨，连续 3 年产量翻番。

混凝土外加剂行业是一个朝阳行业，是大有发展前途的行业，我国仍处于大规模建设时期，大量的重点工程正在进行和规划中，如大中城市的地铁、民航机场、高速铁路网、西南水电建设等。作为混凝土中重要的原材料，混凝土外加剂还有很大的发展空间。目前，我国正在全面建设和谐社会，保持宏观经济政策的连续性和稳定性，大力推广绿色、节能建筑，这些都为外加剂行业快速发展提供了有利的外部环境和大好时机，外加剂行业会有更广阔的市场前景。

0.2 混凝土外加剂基础

混凝土外加剂基础由有机化学、表面活性剂化学、高分子化学和外加剂在混凝土中的作用四部分组成。

0.2.1 有机化学

目前市场上所使用的外加剂以有机类的聚合物为主，如普通减水剂的木质素减水剂、糖钙减水剂属于纤维素类化合物；萘系、萘系减水剂属于芳香化合物；聚羧酸盐、酰胺共聚物减水剂属于羧酸及其衍生物类化合物；三聚氰胺系高效减水剂属于胺类化合物。为了更好地掌握外加剂的性能和应用，必须掌握一定的有机化学知识。

0.2.1.1 有机化合物和有机化学

在化学上通常把化合物分为两类：一类是不含碳的化合物，例如水（ H_2O ）、氨（ NH_3 ）、硫酸（ H_2SO_4 ）等，称为无机化合物；另一类是含碳化合物，例如甲烷（ CH_4 ）、乙烯（ C_2H_4 ）、苯（ C_6H_6 ）等，称为有机化合物。有机化合物就是含碳的化合物。研究有机化合物的化学叫做有机化学。有机化合物与典型的无机化合物的性质有着本质的不同，其特性是：

（1）有机化合物一般可以燃烧，而大多数无机化合物则不易燃烧。

（2）有机化合物的熔点较低，一般不超过 400°C ，而无机化合物一般熔点较高，难于熔化。

（3）有机化合物大多数难溶于水，易溶于非极性或极性小的有机溶剂中，也有一些有机化合物在水中有较大的溶解度。

(4) 有机化合物的反应速率较慢, 通常要加热或加催化剂, 副反应较多, 而很多无机化合物溶液反应瞬间即可完成。随着新的合成方法的出现, 改善反应条件, 加快有机化合物的反应速率也是可以实现的。例如, 游离基反应就是以爆炸方式进行的。

上述有机化合物的特性是针对大多数有机化合物而言, 不是绝对的, 也有一些“例外”。例如四氯化碳不但不燃烧, 反而能灭火, 是一种灭火剂。

从本质上讲, 有机化合物的最大特点是: (1) 数目巨大; (2) 异构现象普遍存在。有机化合物具有这两大特点的根本原因是来自碳原子的一种独有性质——碳原子间可以以强的共价键连接起来形成碳链(开链)和碳环(闭链)。正是由于碳原子的这种独有的性质, 才使有机化合物数目巨大, 异构现象普遍存在, 才使这一种元素的化合物构成了一门化学——有机化学。

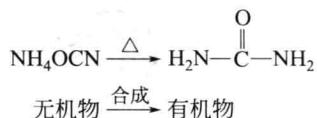
0.2.1.2 有机化学的产生和发展

有机化学作为一门科学是在 19 世纪产生的, 但是有机化合物在生产和生活中的应用由来已久。我国在夏、商时代人们就会从植物中提取染料、香料、药物等, 以及酿酒、制醋、制糖等以满足生活的需要, 积累了比较丰富的实践经验, 但由于生产力的落后, 人类对有机物的认识仍然停留在初级阶段, 还没有发展成为一门学科。

18 世纪末, 分离和提纯技术进展很快, 人们开始从动植物体中提取一些较纯的有机物。杰出代表瑞典科学家舍勒, 他先后分离和提纯了大量有机物: 酒石酸(1769 年)、草酸(1776 年)、乳酸(1780 年)等。这些化合物有许多共同的性质, 但与人们从矿物中得到的化合物相比有明显的区别。

在 19 世纪初, 曾认为这些化合物有别于从无生命的矿物中得到的化合物, 是有生命力的。因此将从动植物体内得到的物质称为有机物, 从无生命的矿物中得到的化合物称为无机物。限于当时的科学水平, 便错误地认为有机物只能从动植物有机体中得到, 无形中在无机物和有机物之间划了一条不可逾越的鸿沟。这个唯心的“生命力”论曾阻碍过有机化学的发展, 有机物需要靠神秘的“生命力”在活体内才能制造, 不能在实验室中用化学方法从无机物制备。这种思想曾一度牢固地统治着有机化学界, 使人们放弃了用人工合成有机物的想法。

1828 年, 德国化学家维勒, 在实验室将无机物氰酸铵溶液蒸发得到有机物尿素。



维勒的这一成果并没有立即得到同行们的承认, 但人工合成尿素的成功, 直接冲击了“生命力”论, 打破了有机物和无机物之间的绝对界限。继维勒工作之后, 更多的有机物被人工成功合成, 开创了有机合成的道路。

1845 年, 德国的柯尔柏(H. Kolnbe)合成了醋酸。

1854 年, 法国的柏塞罗(M. Bevthlot)合成了油脂。

事实证明了人工合成有机物是完全可能的, 从而流行一时的“生命力”论终于被击溃了。恩格斯在《自然辩证法》导言中写道: “由于用无机的方法制造出过去一直只能在活的机体中产生的化合物, 它就证明了化学定律对有机物和无机物同样适用, 而且把康德还认为的无机界和有机界之间的永远不可逾越的鸿沟大部分填起来了。”

这样, 有机化学进入了合成的时代。随着有机合成的迅速发展, 积累了大量的实验资

料,人们愈来愈清楚地知道,在有机物与无机物之间并没有一个绝对的界限,它们遵循着共同的变化规律,但在组成上和性质上这两类物质的确存在着某些不同之处。有机化学进入了合成时代后,发展速度很快,为了深入研究有机化合物,就需要进行分子结构的研究。

1858年,德国化学家凯库勒和英国化学家库帕提出有机化合物分子中碳原子是四价及碳原子之间相互连接成碳链的概念,成为有机化合物分子结构的、最原始和最基础的理论。

1861年,布特列洛夫运用了碳四价的概念,首次提出了化学结构的概念。认为结构是原子在分子中结合的序列,绝大多数有机物具有固定的结构,而结构规定了化合物的物理特征和反应行为。

1874年,范特霍夫和勒贝尔建立分子的立体概念,说明了对映异构和顺反异构现象,开创了从立体观点研究有机化学的立体化学。

这时经典的有机化学结构理论基本建立。

0.2.1.3 共价键的形成

有机化合物中的原则都是用共价键结合而成的,对共价键本质的解释,常用的方法有两种——价键理论和分子轨道理论,其中应用较多的是价键理论。

(1) 价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。成键的电子只处于以此化学键相连的原子区域内。两个原子如果都有未成键电子,并且自旋相反,就能配对,也就是原子轨道可以重叠形成共价键。重叠的部分越大,所形成的共价键越牢固。所以,形成共价键时,在两个原子核间距(键长)一定的条件下,轨道总是尽可能达到最大程度的重叠,这就是轨道最大重叠原理。

(2) 共价键的饱和性。一个未成对电子一经配对成键,则不能再与其他未成对电子配对,这就是共价键的饱和性。

(3) 共价键的方向性。由于成键原子轨道不都是球形对称的,例如p轨道,具有方向性,为使原子轨道具有最大程度的重叠,因此共价键具有方向性,如下图所示。

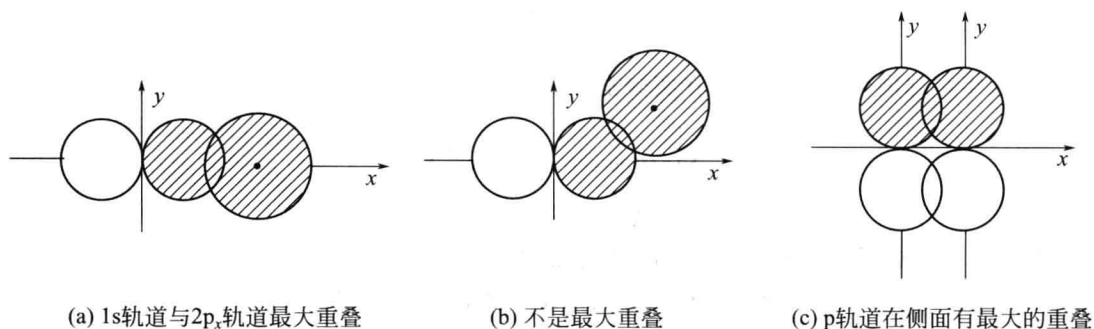


图 共价键的重叠方式

0.2.1.4 共价键的性质

共价键的重要性质表现为键长、键角、键能和键的极性。

(1) 键长 由共价键连接起来的两个原子核间距离,叫作该共价键的键长。键长的单位为nm。例如,实验测得氢分子中的两个氢原子核间距离是0.074nm,H—H键的键长就是0.074nm。X射线衍射法、电子衍射法、光谱法等物理方法,能够相当精确地测定共价键的键长。表0-1给出了一些共价键的键长。