

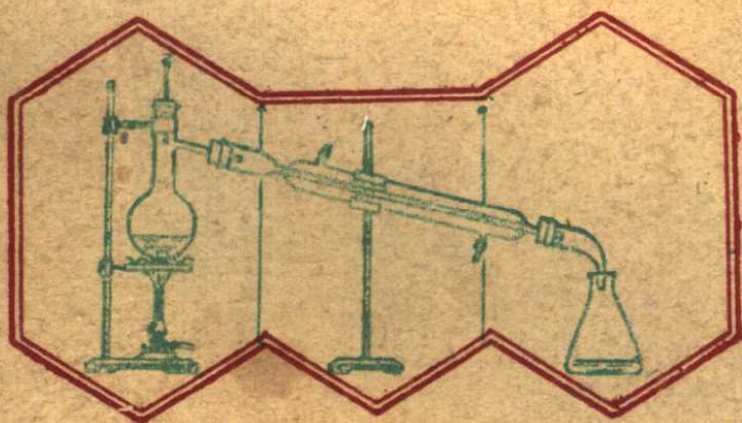
九年一貫制試用課本

(全日制)

化学

HUAXUE

第四册



3.2
0/4



九年一貫制試用課本

(全日制)

化 学

第 四 册

北京师范大学化学系

普通教育改革小組編

北京市书刊出版业营业许可证出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

新华书店发行

北京新华印刷厂印刷

統一书号: K 7012 · 922 字数: 99 千

开本: 787 × 1092 毫米 1/32 印張: 4 张

1960 年第一版

第一版 1960 年 5 月第一次印刷

北京: 1—10,000 册

定价 0.25 元

說 明

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，在“教育为无产階級政治服务，教育与生产劳动相結合”的方針指导下，为了在中小学进行多快好省的教学改革，我系师生在校党委的领导下，大搞群众运动，編出了“化学課教学改革草案及教学大綱草案（初稿）”和“九年一貫制化学試用課本”。

我們在編写試用課本时所遵循的总的原則是，以毛澤东思想为統帥，破除旧的学科体系，立无产階級的新体系。

在編写过程中，我们广泛地收集了国内外教材的精华，革除了其中陈腐落后、片面的东西。新教材的具体要求是：以辯証唯物主义为指导，使学生揭露物质的本质属性及其变化的規律性，打好基础，以在實踐中去运用和发展这些理論；在教材安排上，以現代物质結構理論和重要的生产知識为中心，扩大并加深基础理論，增加最新成就和尖端学科的基础知識，加强有机化学、实验和化学計算等。

在使用本书时，应注意以正确的观点統率材料。在教学中要掌握以下原則：打好理論基础，讲深讲透；增加生产知識，提高水平；反映最新成就，概括讲授；培养技能技巧，严格要求等。要注意采取革命的方法，抓知識的規律性，抓典型，突破重点难点。

本书分为两編（分四册出版）。第一編是无机化学部分；第二編是有机化学部分。无机化学是以現代物质結構理論为中心，元素周期表为工具安排的；有机化学的中心理論是現代电子理論，教材的主要骨干是脂肪烴、芳香烴及其重要衍生物（第二

編 1—7 章)。

本书承北京市有关工厂、机关和学校大力协助；尤其是参加教育部新教材研究会的中国科学院化学研究所、北京大学化学系、北京市东城区教育局教研室、天津师范大学化学系、上海紅星中学、辽宁省沈阳第二中学、山西省太原第五中学等单位的同志們，提出了許多宝贵的意見，对本书的編写工作給了很大帮助，在此深致謝意。

由于時間仓促，又受水平所限，教材中一定有許多缺点甚至錯誤，衷心地希望同志們多予批評指正。

北京师范大学化学系普通教育改革小組

1960年4月

目 录

第五章 醛和酮	1
第一节 甲醛	1
第二节 醛类 酮类	5
第三节 丙酮	11
习 题	13
第六章 羧酸及其衍生物	15
第一节 乙酸	15
第二节 羧酸	21
第三节 草酸	22
第四节 羧酸的衍生物	24
第五节 油脂	27
习 题	31
第七章 含氮化合物	32
第一节 尿素	32
第二节 硝基化合物	33
第三节 胺	36
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	40
习 题	44
总练习	45
第八章 杂环化合物	47
第一节 概述	47
第二节 杂环化合物的电子结构及其芳香性	49
第三节 糠醛	50
第四节 吡啶	52

习 题	55
第九章 糖	55
第一节 糖的定义和分类	55
第二节 单糖	56
第三节 二糖	61
第四节 多糖 (淀粉和纖維素)	63
习 题	67
第十章 氨基酸和蛋白质	68
第一节 氨基酸	69
第二节 蛋白质	73
习 题	77
第十一章 有机药物	78
第一节 概述	78
第二节 医药	79
习 题	83
第十二章 高分子化合物	84
第一节 高分子化合物的涵义	84
第二节 橡胶	88
第三节 塑料	90
第四节 合成纖維	93
第五节 离子交换树脂	95
第六节 有机半导体	99
习 题	101
第十三章 有机染料	101
第一节 概論	101
第二节 活性染料	109
习 题	113
第十四章 元素有机化合物	114
第一节 元素有机化合物的概念	114

第二节	有机氟化物	116
第三节	有机硅化物	119
第四节	有机硼化物和高能燃料	123
习 题		126
实 驗		126
实验八	醛和酮的性质	126
实验九	羧酸和油脂	128
实验十	苯胺的制备、重氮化和偶合	130
实验十一	糖类的性质	137
实验十二	蛋白质的性质	138
实验十三	酚甲醛树脂的制备	140

第五章 醛和酮

第一节 甲 醛

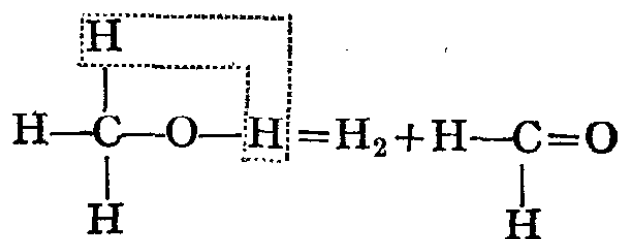
甲醛也是一种含氧的有机化合物。

甲醛的物理性质和分子结构 甲醛也叫蚁醛，是无色气体，具有强烈的刺激性。35—40%的甲醛水溶液叫做福马林。

根据由甲醇制取甲醛的反应，可以作出关于甲醛的组成和结构的结论。

如果使甲醇的蒸气通过受热到一定温度的管子，并且用铜作催化剂，甲醇就分解成为氢气和甲醛。从这个反应的定量的研究证明，一个甲醇分子能分出两个氢原子，同时生成一个甲醛分子。

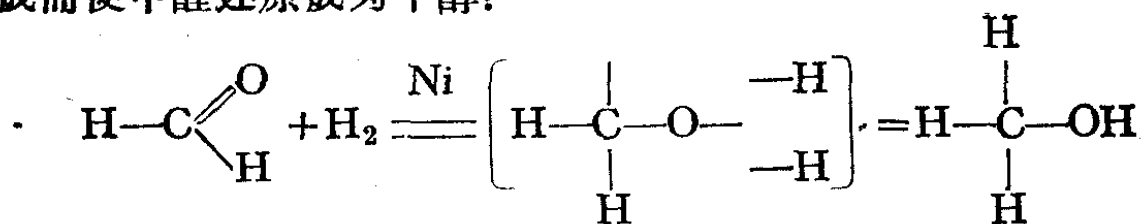
根据化学结构学说，可以知道，碳是4价的，所以很容易作出这样的结论：一个氢原子是从羟基里分出来的，另一个氢原子是本来和碳原子结合着的。



因此，甲醛的分子式是 CH_2O ，结构式是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 。

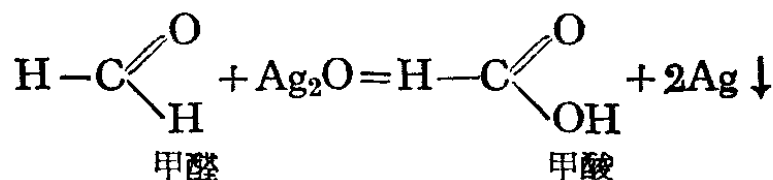
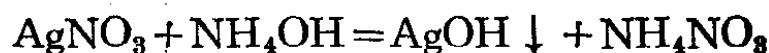
甲醛的化学性质 使甲醛蒸气和氢气的混和物在热的催化剂（镍粉）的上方通过，氢就在 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 双键裂开的地方进行加

成而使甲醛还原成为甲醇：



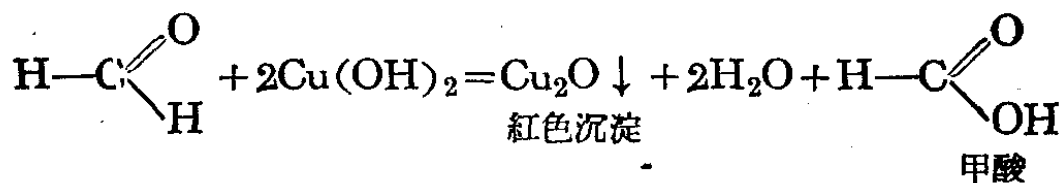
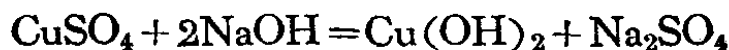
甲醛极易氧化，能与极弱的氧化剂—多倫試剂①、斐林試剂②起作用。

甲醛与多倫試剂作用：



如果試管的內壁非常洁淨，析出的銀就会附着在試管的內壁上而生成光亮的銀鏡，因此这个反应叫做“銀鏡反应”。

甲醛与斐林試剂作用：



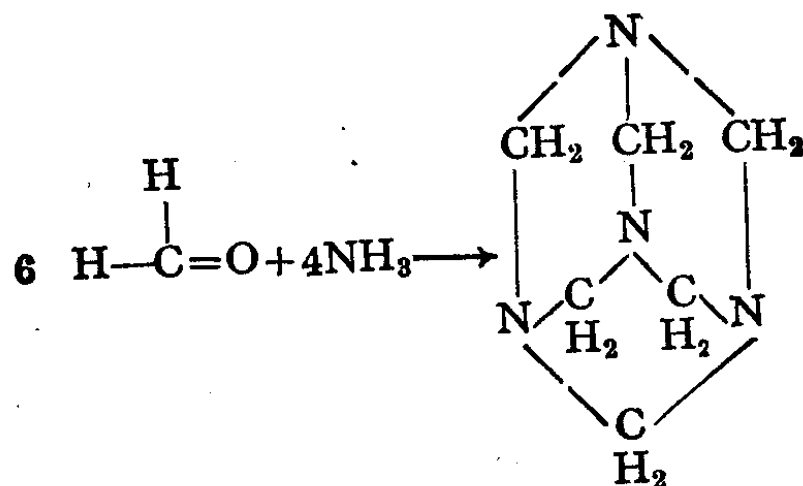
甲醛氧化就变成甲酸。甲酸又叫蟻酸，因为螞蟻体内含有这种酸，蟻醛这个名称就是由此得来的。

上面这些性质也是一般醛的化学性质。但由于甲醛的特殊

① 多倫試剂：硝酸銀溶在过量氨溶液中配成的。

② 斐林試剂：用甲乙两种溶液配成的。甲液是硫酸銅的水溶液，乙液是酒石酸鉀鈉和氫氧化鈉的水溶液。使用时取等量的甲液和乙液混和即可。

结构，因此甲醛还具有一些一般醛所没有的性质。如甲醛与氨作用，得到一种无色的晶体，叫作环六次甲基四胺，俗名优洛托品：

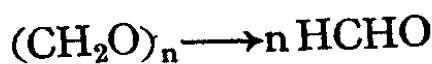


优洛托品是一种环状的复杂的有机化合物，在医学上用作尿道消毒剂。它硝化以后的产物为一种猛烈的炸药。

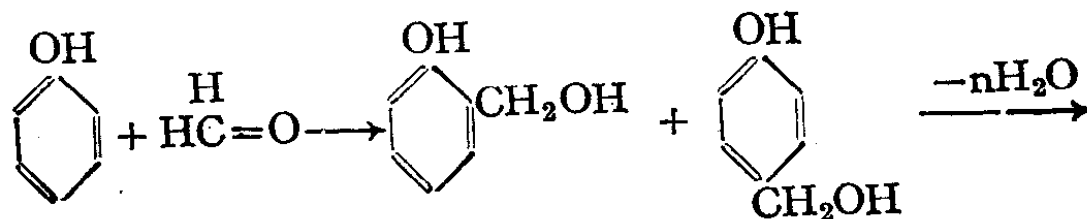
甲醛很容易发生聚合作用，生成固态的三聚甲醛或多聚甲醛：

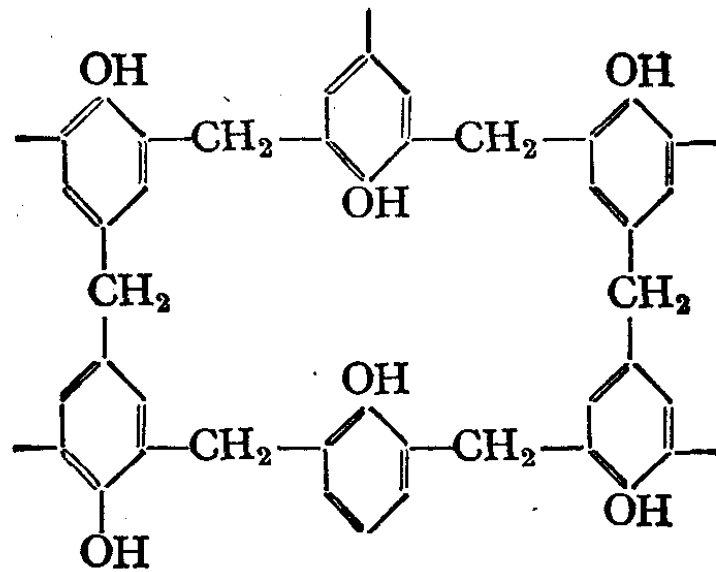


聚合物在酸的催化下加热，又会分解(解聚)：



甲醛还可与酚类发生缩合反应。苯酚和甲醛缩合能制成一种树脂状的酚醛塑料，通常叫做电木。反应如下：





由上述例子可以看出，縮合反应是小分子間相互結合成一个复杂的高分子，同时放出小分子如水、二氧化碳和氨的反应。而聚合反应則沒有这些小分子放出。

甲醛的用途

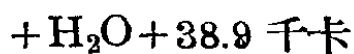
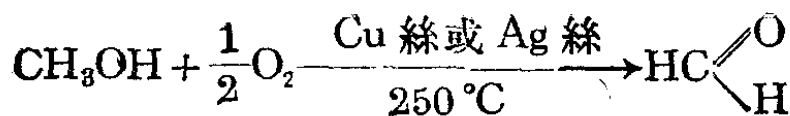
甲醛有强烈的消毒、防腐作用，所以福馬林在医学上用作消毒剂。同时可用来鞣革，使蛋白质变硬，即防止蛋白质腐烂。甲醛也用于解剖学上，常将标本浸在福馬林里。

农业上用福馬林浸麦种，以防止黑穗病。

工业上甲醛是制造塑料的原料。如电木，脲甲醛塑料都是用甲醛制成的。最近試驗成功了一种甲醛聚合物，它是坚韧而耐久、机械性能良好的纖維，这就为合成纖維找到了新的原料。将甲醛与由低温煤焦油中提出的酚类进行縮合，可制成质量较高的木材粘合剂。

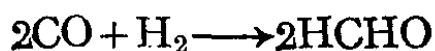
甲醛的制备

目前工业上多用甲醇与空气混和后通过赤热的卷状的銅絲或銀絲制得：



由于是放热反应，所以仅在起初加热，当反应开始后，反应放出的热量即可维持反应继续进行所需的温度，故可停止加热。得到的甲醛通入水中即得甲醛的水溶液。将其蒸气冷却至液化，即可得到纯的甲醛。

另外，甲醛还可由水煤气来制备：



现在正在研究一种很有发展前途的制法。即用甲烷与空气混和进行氧化，即成甲醛。我国天然气很丰富，充分利用甲烷是很有经济意义的。

第二节 醛类 酮类

除了甲醛，还有一些在结构上和化学性质上都与甲醛极相似的物质，这些物质统称为醛类。下面表里所列的是几种普通的醛。

名称	结构式	沸点(°C)
甲醛(蚁醛)	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	-21
乙醛(醋醛)	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	+20
丙醛	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	+50
丁醛	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	+76.
.....

上表所列各种醛的化学性质都很相似。从分子组成来看，它们都依次相差一个 CH_2 原子团，从而构成一个同系列。它们都是甲醛的同系物。从上表还可以看到，一切醛都含有 $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ ，这个原子团叫做醛基；正是这个原子团决定着一切醛所共有的化学特性。例如，它们都能被还原为醇，都能被氧化成酸，都能与多伦试剂、斐林试剂起反应，并且都能起加成反应、聚合反应、缩合反应等等。因此，我们可以给醛下这样一个定义：凡是分子里含有和羟基结合着的醛基 ($-\text{G} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$) 这种官能团的有机化合物，叫做醛。只是在甲醛分子里，醛基和氢原子结合着。一切醛类都可以用通式 $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ 表示。

一切醛类都可以用相应的醇氧化而制得。

原子团 >C=O 叫做羰基。在醛类分子里，羰基和一个羟基与一个氢原子相连接。如果羰基和两个羟基相连接，这种化合物就叫做酮。酮的通式是 $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \text{>C=O}$ ，其中 R 和 R' 可以相同，也可以不同。

醛与酮结构上的共同性与特殊性决定了其化学性质上的共同性与特殊性。

醛、酮的性质

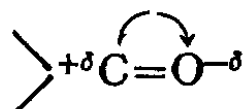
醛中最简单的甲醛是气体，其他的低级醛为液体，有时具有强烈的窒息气味。十一个碳原子以上的高级醛是不溶于水的固体。

最简单的酮为能与水相混和的液体，具有特殊的不十分强烈的气味。中级酮或多或少具有像薄荷那样的愉快气味。十三个碳原子以上的高级酮为固体。

醛和酮都是无色物质，且都易溶于醇和醚。

醛和酮都含有活泼的碳氧双键，因而它们都是很活泼的化合物，可以发生各种加成反应。

>C=O 是一个不饱和基，由于氧吸引电子的能力较强，使氧略带负电性，而碳略带正电性：

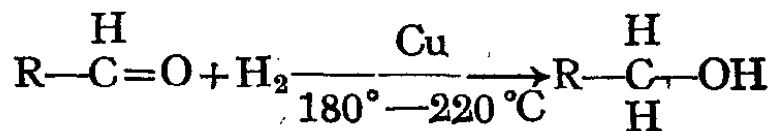


当发生加成反应时，试剂的负性部分加在碳原子上，正性部分加在氧原子上。

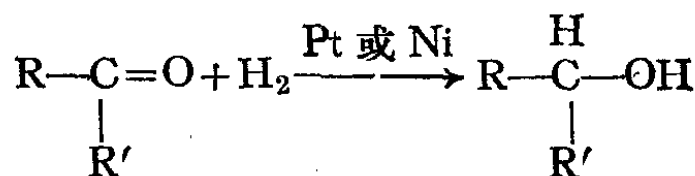
一般地讲，醛和酮具有许多类似的反应。但由于这两类化合物结构有不同的地方，所以即使在最简单的反应中，也常表现有不同之处。醛分子中的羰基比酮分子中的羰基较为活泼，而甲醛的羰基又是醛中最活泼的。这是因为与羰基相结合的烃基的数目及大小对于羰基的加成反应影响很大的缘故。烃基越大，数目越多，则羰基越难和试剂接近，加成反应也就越难发生。烃基的这种影响称为“空间障碍”，还应当注意尚有其他因素影响羰基的活泼性，这里不作阐述。

(1) 醛酮的还原

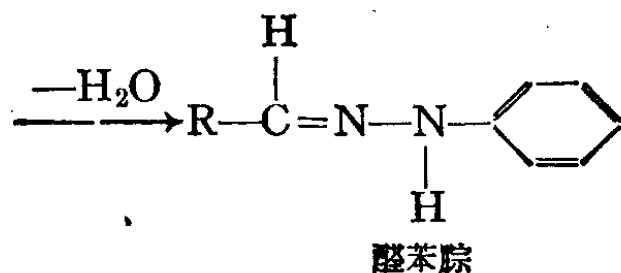
醛还原生成伯醇：



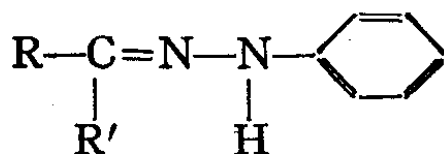
酮还原生成仲醇：



(2) 加成反应



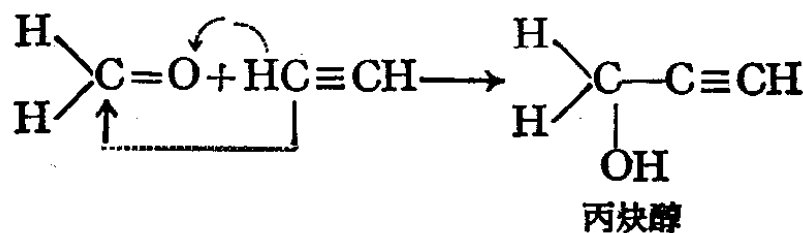
酮与苯肼的加成物为酮苯腙:



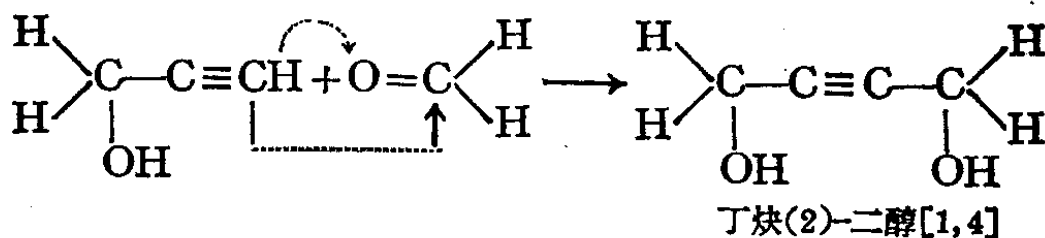
醛苯腙与酮苯腙皆为有一定熔点的固体,利用熔点的测定,可以鉴别各种醛和酮。醛苯腙与酮苯腙遇稀酸即分解为原来的醛和酮,故可用来分离或精制醛和酮。

(3) 和乙炔作用

在乙炔铜催化剂存在下,醛与酮可与乙炔作用。在这类反应中,以甲醛和乙炔的反应为最重要:



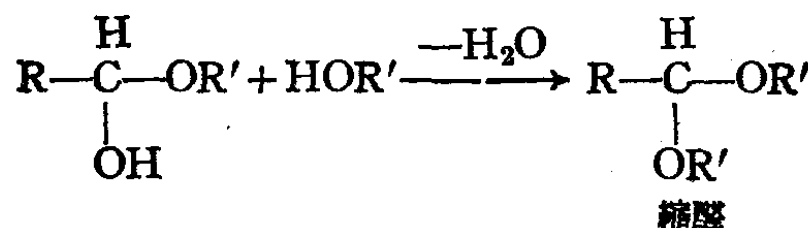
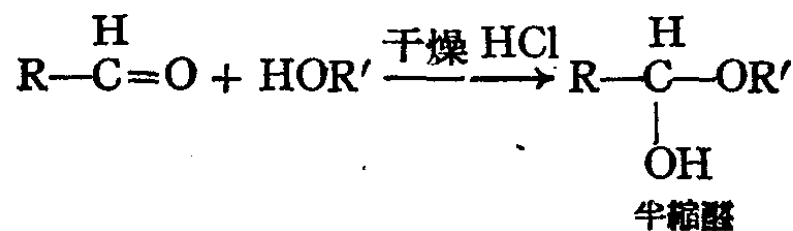
丙炔醇还可以进一步与醛作用:



得到的丙炔醇和丁炔(2)-二醇[1,4]都是合成橡胶,合成纤维和合成塑料的原料。因而甲醛和乙炔的作用是有有机合成工业上重要的发展方向之一。

(4) 縮醛的生成

在干燥氯化氢作用下，一分子醛能与两分子醇起反应，生成縮醛。在反应时，首先一分子醛和醇作用生成一个不太稳定的半縮醛，再与另一分子醇作用，失去一分子水生成縮醛：反应如下：

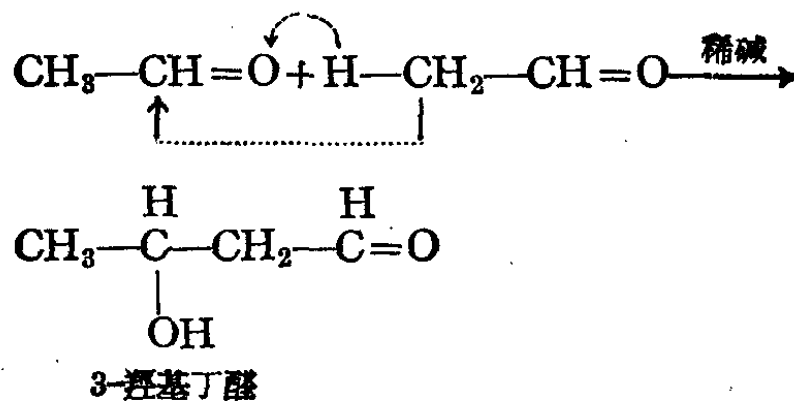


半縮醛与縮醛在碱性溶液中很安定，在酸性溶液中加热则水解成醛和醇。因而这个反应常用来保护醛基。

酮在同样条件下不发生縮酮作用，但用特殊试剂也可生成縮酮。

(5) 羟醛缩合作用

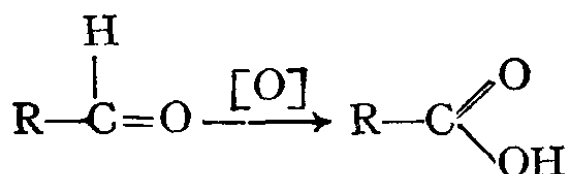
酮和醛分子中的 α -碳(和羰基相邻的碳原子)上含有氢时，遇碱后可发生缩合作用。例如：



产物中同时含有羟基和醛基，所以称为羟醛缩合作用。它在有机化学中是一个很重要的反应，合成上能够用来增长碳链。

(6) 醛酮的氧化及鉴别

因为醛中含有一个与羰基相连的氢原子，所以醛非常容易氧化。氧化产物为酸：



酮由于没有醛那样的活泼氢原子，所以不如醛易被氧化。多伦试剂和斐林试剂是种极弱的氧化试剂，它们能氧化醛，但不能氧化酮。因而常用来鉴别醛和酮。

酮虽然不能被缓和氧化剂氧化，但遇到强烈氧化剂可使酮氧化成小分子酸。

简便而灵敏地鉴别醛酮的方法是用品红试剂的作用。在品红溶液中通入 SO_2 使其褪色。将少量醛加到试剂中，溶液即逐渐恢复原来的红色，而酮不发生这种反应。

第三节 丙酮

丙酮是酮中最简单最重要的一个化合物。它是具有香味的无色液体，沸点 56°C ；与水及有机溶剂都能以任意比例混和，所以它是一种有特殊优点的有机溶剂。在实验室和工业上都常用它。丙酮具有一般酮的化学性质。

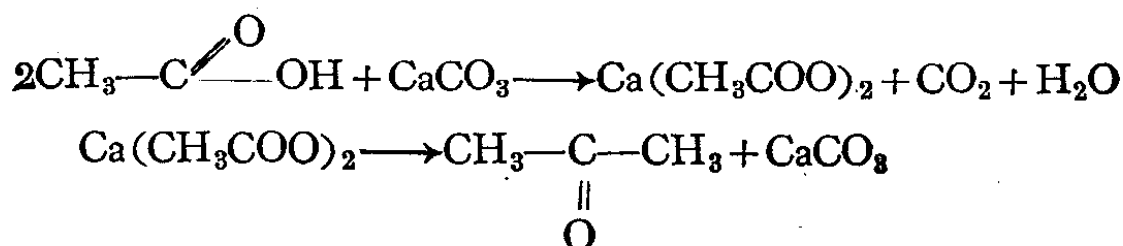
在工业上丙酮是一种重要的有机溶剂。在火药工业中火药棉的溶解，塑料工业里醋酸纤维的溶解，以及制造人造丝，树脂和喷漆等都要用大量的丙酮。

除用作溶剂外，丙酮还是制造许多贵重有机化合物如：氯仿、碘仿、合成橡胶及有机玻璃的原料。

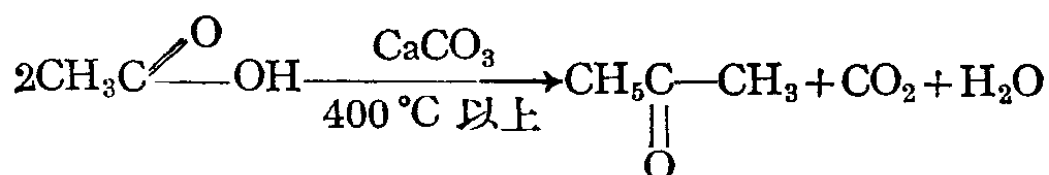
工业制备

以前木材干馏是丙酮的唯一来源。自从1958年工农业大跃进以来，需要更多的丙酮来满足工农业的需求，工人同志们破除迷信，敢想敢干，利用不同的原料改进了很多的制备方法，现在选意义最大的几种介绍如下：

稀醋酸催化制丙酮法 稀醋酸是工业生产中的一种大量的副产品，通过碳酸钙的催化作用，可制得丙酮。反应如下：



总的反应：



制得的丙酮的产率，按实际参加反应的醋酸计算为90%左右，催化冷凝仅经一次蒸馏，即可得含量为99.5%的纯丙酮。

此法制得丙酮纯度高，可利用工业上稀醋酸制取纯试剂丙酮，也可以醋石（含醋酸钙为30%左右）为原料制取工业用丙酮，便于在农村人民公社中推广。

发酵法 以甘薯粉为原料，利用细菌的作用，经过发酵即可制得丙酮。

细菌的培养是以孢子为菌种，以玉米粉或甘薯粉为原料，加

上氮素輔料(豆餅或米糠)。主要过程是:

孢子——→細菌培养——→发酵——→分餾

在发酵过程中,温度保持 36° — 42°C 之間。水浴保温优点很多,但不太經濟。在农村中可利用火坑保温,設備也很簡單。发酵开始后,放出大量气体(主要是氫气及二氧化碳),粉糊也漸变稀,約四十小时后,反应即停止。

在发酵后发酵液中含有丙酮、丁醇及乙醇等,采用分餾法,即可將它們分开。在分餾中,首先分出丙酮,继而將丁醇与乙醇分开,然后分別精餾,即可制得純品。

此法操作簡單,費用低,产率高。

最近我国化学工作者学习了苏联及其他社会主义国家的先进經驗,以稀酒液制造丙酮。此法产率也較高(75%左右),生产周轉期快,且不需要耐腐蝕設備,在我国当前社会主义建設中是有較大意义的。

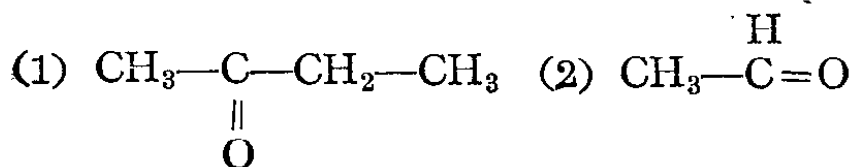
現代工业上生产丙酮的主要方法是用石油热裂气中的丙烯作原料。制成異丙醇后,再氧化成丙酮。

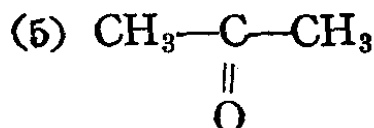
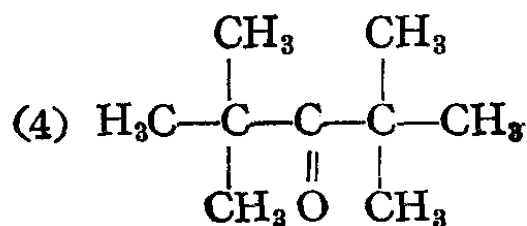
习 題

1. 举例說明下列各名詞的含义:

- | | |
|----------|------------|
| (1) 銀鏡反应 | (2) 縮醛与半縮醛 |
| (3) 羧醛縮合 | (4) 縮合反应 |

2. 把下列化合物按其羰基活潑性大小排列順序:



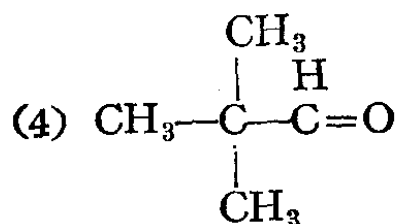
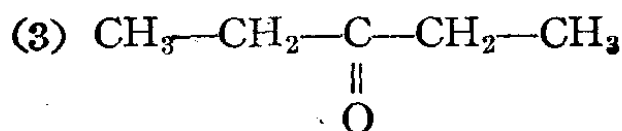
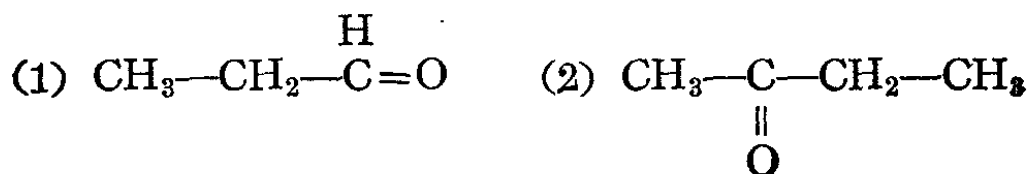


3. 鉴别苯酚、乙醛、丙酮及乙醚。

4. 写出具有 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 分子式的化合物的结构式, 由此对醛和酮的结构关系可得出什么样的结论?

5. 甲醛有什么特性? 制备方法如何?

6. 在下列化合物中, 哪些能和 NaHSO_3 加成:

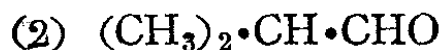
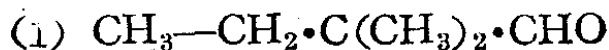


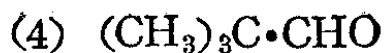
7. 甲醛和丙酮在工业上的用途如何?

8. 用反应方程式表示下列反应, 并写明条件。



9. 下列各醛中, 哪些会起羟醛缩合:



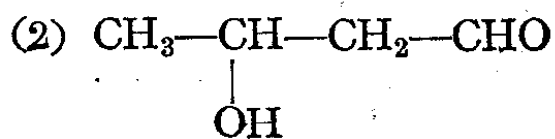
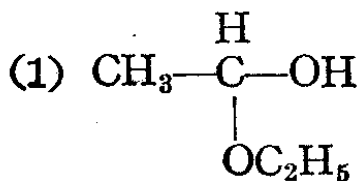


10. 某化合物分子量=72。它含碳 66.67%，含氢 11.11%，含氧 22.22%，能与 NaHSO_3 加成，但与斐林试剂无作用。写出此化合物的结构式，并说明它为何具有以上化学反应。

11. 某化合物的分子量=86。它含 C69.77%，含 H11.63%。它有甲基，也能与 NaHSO_3 加成，但与斐林试剂无作用。写出这化合物的结构式，并说明它为何有以上的化学反应。

12. 今有一化合物，分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 。它与金属钠作用放出氢气，与氧化剂作用，得一中性产物，该产物不与斐林溶液起作用，但与苯肼作用，生成苯腙，试写出该化合物的分子结构式。

13. 试设计一制备步骤，自乙醇制得下列产物：

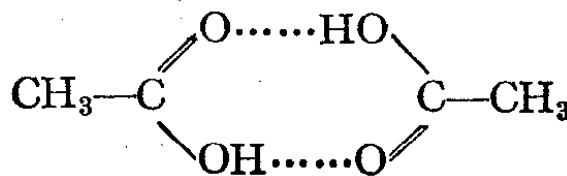


第六章 羧酸及其衍生物

第一节 乙 酸

1. 乙酸的物理性质和用途

乙酸是调味用食醋的主要成份，所以又名醋酸。它具有强烈刺激性气味，沸点 118°C ，比相应的乙醇、乙醛沸点高（乙醇沸点 78.3°C ，乙醛沸点 20.8°C ）。根据 X 射线的分析确定，这是由于乙酸分子间通过氢键发生双分子缔合的缘故。

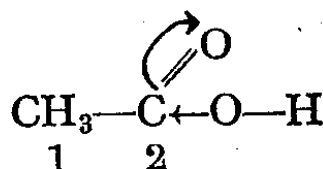


2. 乙酸的化学性质

①酸性 乙酸在水溶液里能电离成为离子：

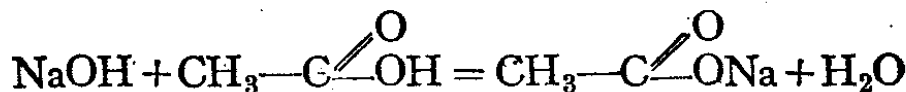
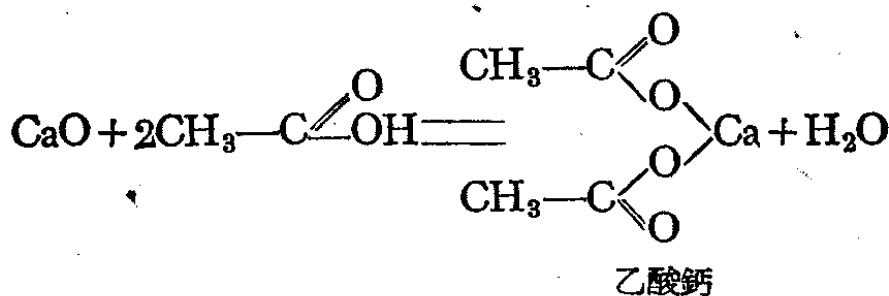
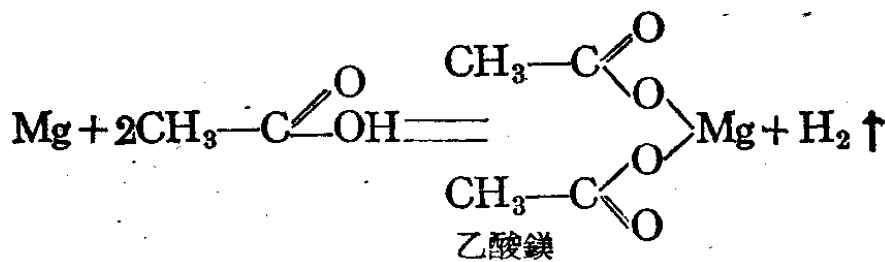


这是因为乙酸分子中含有羰基和羟基



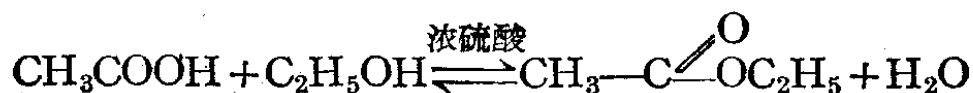
在羰基中由于氧电负性大，电子云密度移向氧，使 C₂ 略带正性，它进而影响羟基中的氧使其电子云密度移向 C₂，这样相对使羟基中 O—H 间的键减弱，而使氢有成为氢离子的倾向。所以乙酸比相应的醇，酸性要强。但是乙酸的电离度不大，它是一种弱酸。

乙酸具有一切无机酸类所有的通性。有酸味，能使石蕊显红色；能与活泼金属起反应而放出氢气同时生成盐；也能与碱性氧化物、碱、盐类等起反应。例如：



通常就利用乙酸与碱性氧化物、碱、或盐等的反应来制取各种乙酸盐。

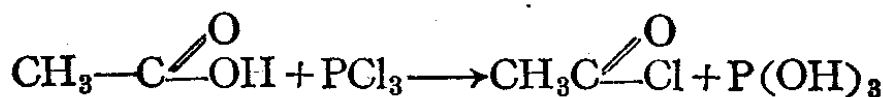
②酯化反应 酸与醇作用生成酯和水的反应称为酯化反应。例如，在浓硫酸存在下，将乙酸与乙醇混和加热，就生成具有愉快香味的乙酸乙酯：



乙酸的酯化反应在常温下自动进行的速度是很慢的。另外，此反应是可逆反应，故反应到一定程度时达到平衡。加入浓 H_2SO_4 不仅作为催化剂以加快反应进行的速度，且浓硫酸有脱水作用使反应更有利于向右方进行。

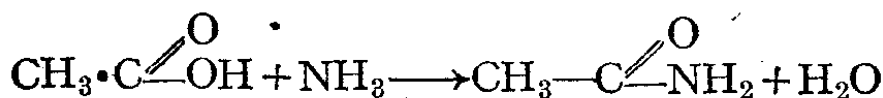
为了使平衡尽可能的向右移动，提高酯的产量，可采取增加反应物之一浓度或移走产物的办法。

③乙酰卤的生成 乙酸中的羟基被卤原子取代后产物称为乙酰卤

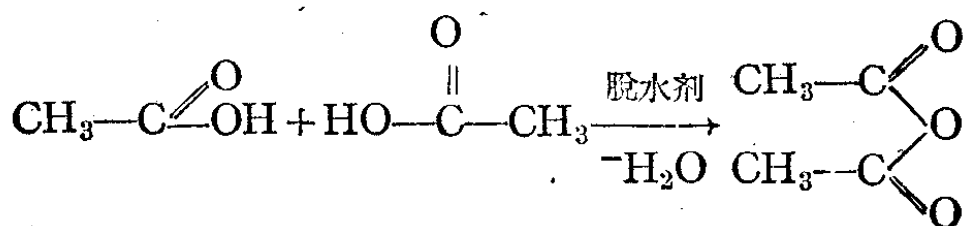


也可以用五氯化磷 (PCl_5) 或亚硫酸酰氯 (SOCl_2) 来代替三氯化磷 (PCl_3)。

④乙酰胺的生成 它是乙酸中的羟基被氨基取代后的产物：



⑤乙酸酐的生成 二分子乙酸失去一分子水后即成乙酸酐：

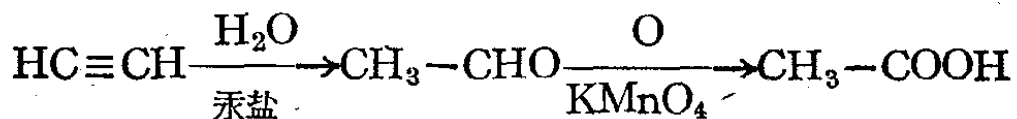


从乙酰卤、乙酰胺和乙酸酐的分子结构中看出,在它们的分子中都含有 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 基团,我们称它为乙酰基,因此这些化合物称为乙酸的酰基衍生物。我们常常利用乙酰氯或乙酸酐把乙酰基引到具有活泼氢 ($-\text{OH}, \text{NH}_2$) 的化合物分子中,因此它们是很好的乙酰化试剂。

3. 乙酸的工业制法

由于乙酸具有重要的用途,因此需要大量的生产。工业上制乙酸,最新的最有发展前途的方法是以乙炔为原料来制造。这种方法叫做合成法。

乙炔在汞盐存在下,水化生成乙醛。乙醛用高锰酸钾 (KMnO_4) 氧化得到乙酸,



工业上由乙炔制取醋酸的生产过程是:将乙炔压入盛有汞

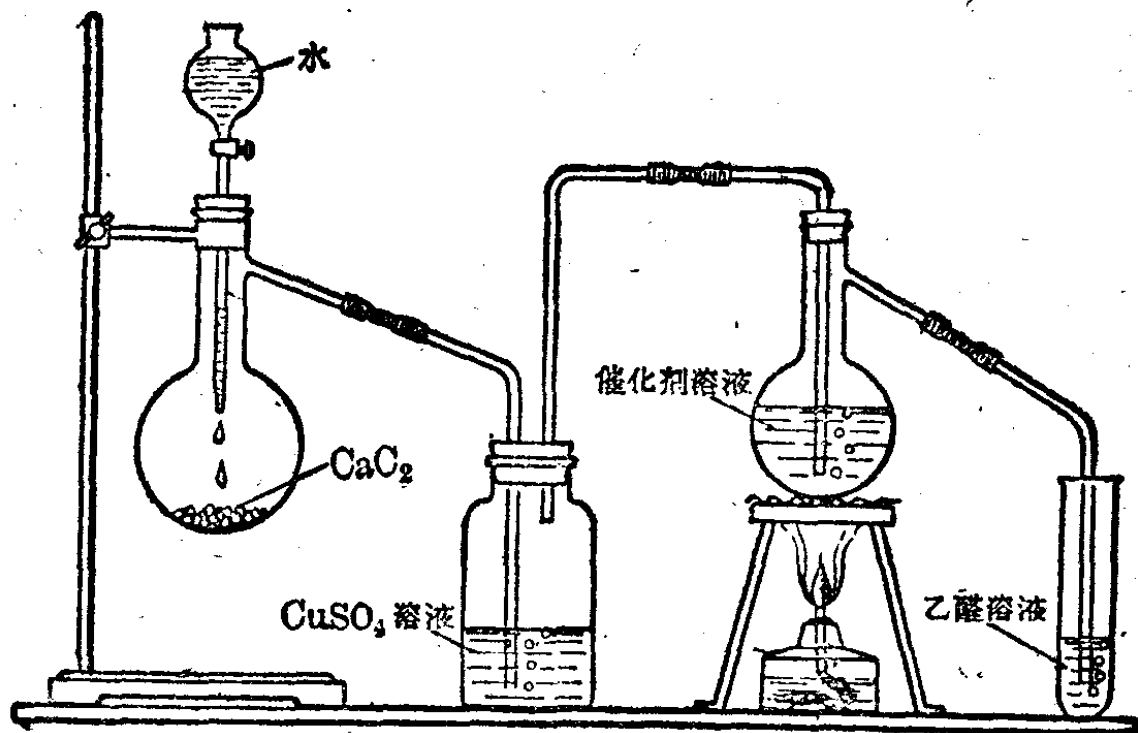


图 6-2 利用乙炔的水化反应制取乙醛(实验室)

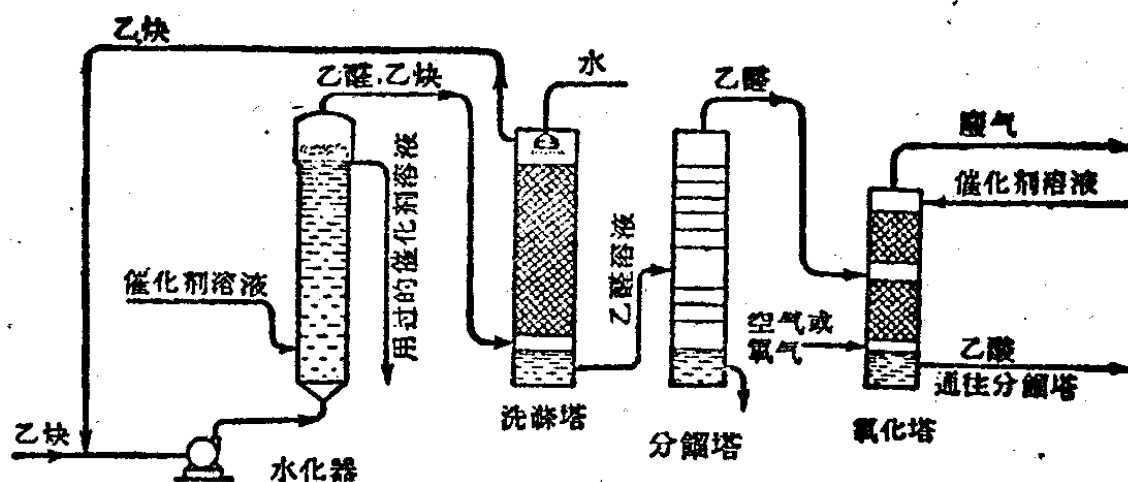


图 6—3 工业上用乙炔制取醋酸的生产流程图

盐水溶液的水化塔中，这时就有一部分乙炔水化成乙醛，乙醛的蒸气随着没有起反应的乙炔从水塔的顶部出来，经过冷却压入洗涤塔。水由洗涤塔顶部喷下，没有起反应的乙炔从洗涤塔的顶部导出，回收使用。乙醛溶于水，而聚集在塔底，然后再把乙醛溶液压入分馏塔中进行分馏。将分馏制得的纯乙醛压入氧化塔中部，从稍高于氧化塔底部的地方鼓入空气，从氧化塔上部喷下锰盐溶液，乙醛就在氧化塔中氧化成乙酸，从塔底流出。再经精馏，就制得纯度为 96—99% 的乙酸。

还在上古时候，人们就已经知道，酒酸败后会变成醋。所以使醇液天然氧化的方法是人类用来制备醋酸的最早的方法。我国自从 1958 年大跃进以来，全国各地大办农副产品加工工厂，以各种粮食、薯类、木屑、稻壳，玉米芯等农村产品以及许多野生植物的果子为原料，用发酵的方法制取酒精，因而就为用发酵法制取醋酸提供了丰富的资源。

由乙醇变醋酸的过程，是在醋酸菌的作用下发生的。这种菌能产生一种特殊的酶，这种酶能促使乙醇与空气中的氧气起氧化作用，而制成醋酸。



这种由酒精变为醋酸的过程，叫做醋酸发酵。

因为醋酸菌需要含氮和磷的食料，所以成醋发酵，需要在葡萄汁或葡萄酒、煮酒、啤酒等酒类中进行，而不能在纯酒精中进行。

第二节 羧 酸

分子里含有与烃基结合着的一个或多个 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (羧基) 官能团的有机化合物，叫做羧酸。乙酸就是羧酸里最重要的一种。除了乙酸，羧酸还可以根据羧基所连烃基的不同而分为脂肪酸和芳香酸。脂肪酸的烃基可以是饱和的，也可以是不饱和的。此外，羧酸还可以根据分子里所含有的羧基的数目而分为一元羧酸，二元羧酸，三元羧酸，等等。二元羧酸以上的都属于多元羧酸。

下列所列是羧酸里最重要的饱和一元脂肪酸同系列的一部分：

表 6—1

名 称	结 构 式	沸 点 $^{\circ}\text{C}$
甲酸(蚁酸)	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	101
乙酸(醋酸)	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	118
丙酸	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	141
丁酸(酪酸)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	163
.....	

所有这些酸都可以看作是相应的醛氧化以后的生成物。因为它们分子里都有羧基，所以都具有与乙酸相似的化学性质。

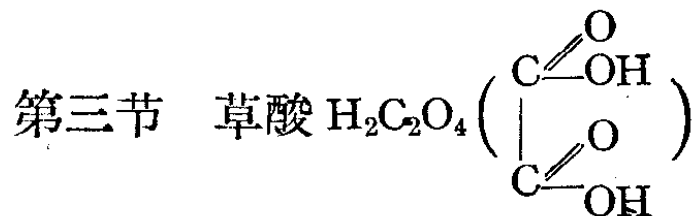
一元羧酸的分子可以用通式 $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 表示。

小分子的羧酸，在常温下是无色而有刺激味的液体。从丁酸起为无色有特殊臭味的油状液体，高级羧酸是无色的固体。在水中的溶解度，随分子量的增加而逐渐减小，而在有机溶剂中溶解度是随着分子量的增加而逐渐增大。其沸点也随着分子量的加大而升高。

烃基里含碳原子比较多的脂肪酸叫做高级脂肪酸。例如硬脂酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$) 和软脂酸 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) 就是重要的饱和高级脂肪酸，油酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) 就是重要的不饱和高级脂肪酸。硬脂酸和软脂酸都是固态，油酸呈液态。

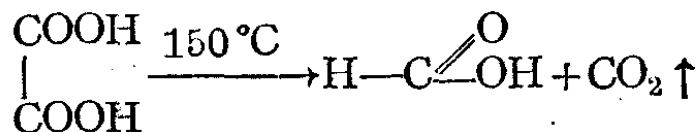
到此为止，我们已知，从烃可以变成它们的卤代衍生物，从卤代衍生物可以水解成醇，从醇可氧化成醛，再进一步氧化成酸，可见这几类有机化合物之间都有联系，因而用一类物质很易制取其他各类物质。

醛很容易氧化成羧酸，但再要使羧酸氧化就比较困难。其最终氧化生成物是二氧化碳和水。

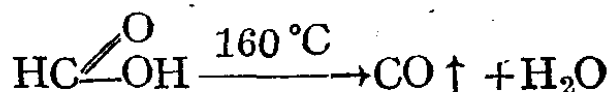


草酸是一种二元羧酸。它是白色的晶体，通常在自然界中，以钙盐或钾盐的形式存在于植物体内。含有两个结晶水的草酸当加热到 100°C 时，脱水生成无水草酸。当加热到 150°C 时，

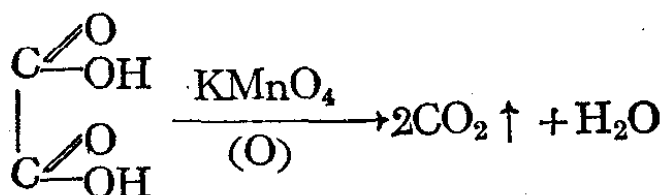
一部分升华，一部分就发生分解，生成甲酸和二氧化碳：



如果继续加热到 160 °C，甲酸也发生分解：



草酸很容易被氧化：



由于草酸能被高锰酸钾氧化，而使高锰酸钾溶液褪色，因此在分析化学上，利用草酸进行高锰酸钾溶液的标定。

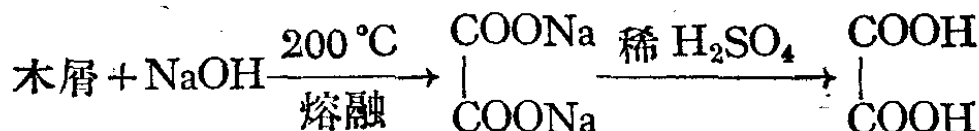
草酸的还原性还被利用在除去棉织物上被铁锈或蓝墨水所沾染的污迹，因为它能把高价铁盐还原成易溶于水的低价铁盐。

草酸广泛的应用在稀土元素的分离和提纯以及染料、制革、医药等各工业部门。

工业上生产草酸，一般采用两种方法：

1. 碱熔法

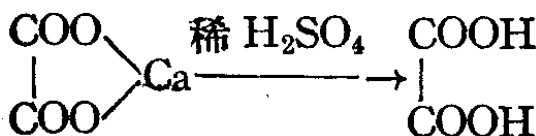
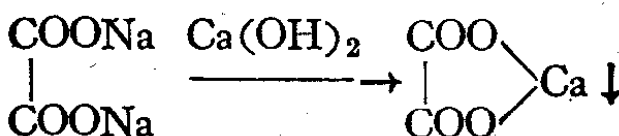
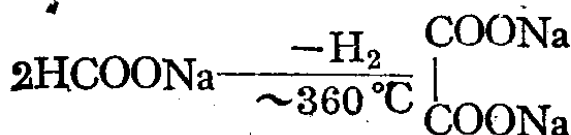
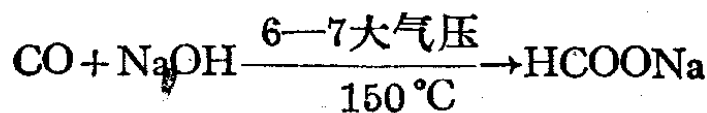
将木屑与氢氧化钠在 200 °C 时熔融，生成草酸钠，然后再用稀硫酸处理，就制得草酸：



2. 合成法

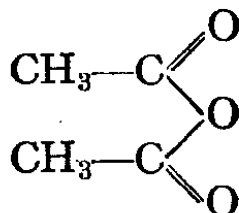
一氧化碳与氢氧化钠，在 6—7 大气压、150 °C 的温度下，合成甲酸钠。将它加热到 360 °C，2 分子甲酸钠脱去一分子氢生成

草酸钠。再将草酸钠和石灰水作用，得到草酸钙沉淀。用稀硫酸处理，得到草酸。



第四节 羧酸的衍生物

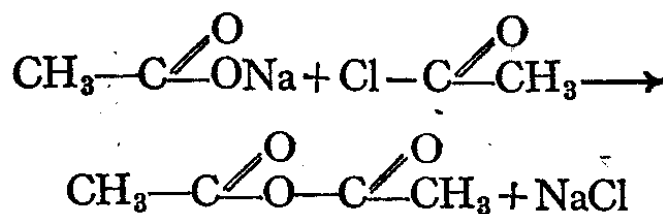
1. 乙酸酐:



乙酸酐是有强烈刺激性的液体。沸点 137°C ，它是一种乙酰化试剂。工业上用来制造人造丝(醋酸纤维)和不易燃烧的电影胶卷。

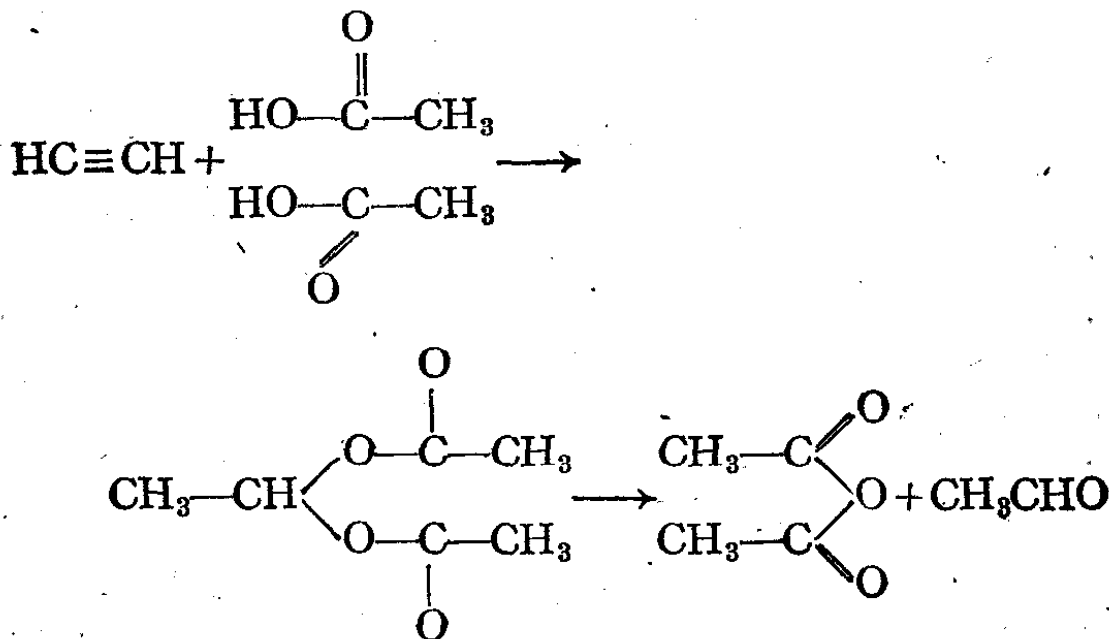
制备乙酸酐的方法很多，目前常用的有以下几种：

(1) 醋酸盐和酰卤的作用：

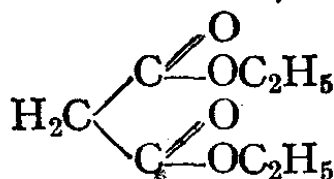


(2) 醋酸与乙炔的作用：在 70°C 以上，将乙炔通入含汞盐

催化剂的乙酸里,然后将产物加热,即得乙酸酐:

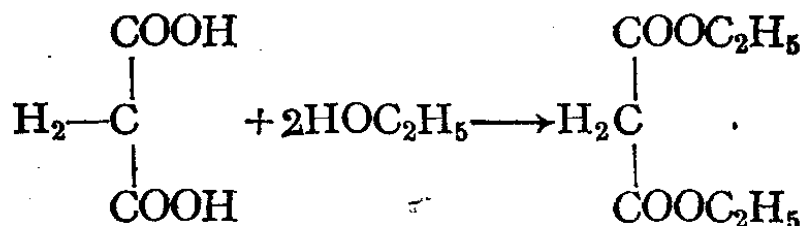


2. 丙二酸乙酯:

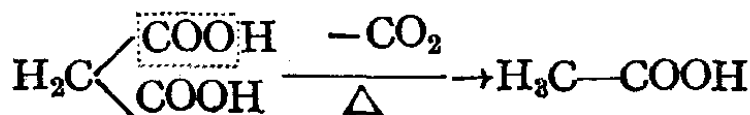


丙二酸乙酯是具有香味的液体,沸点 189°C

丙二酸乙酯可以由丙二酸制备:

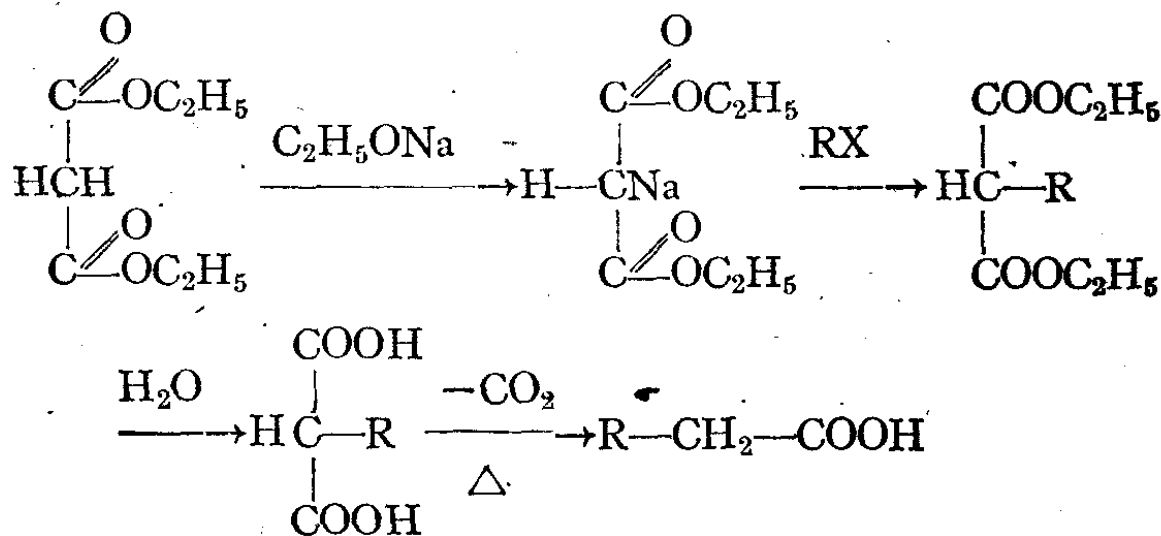


丙二酸是一个不很稳定的化合物,由于在分子中,两个羧基连在同一个碳原子上,当加热到它的熔点以上时,脱去一分子二氧化碳,生成乙酸:

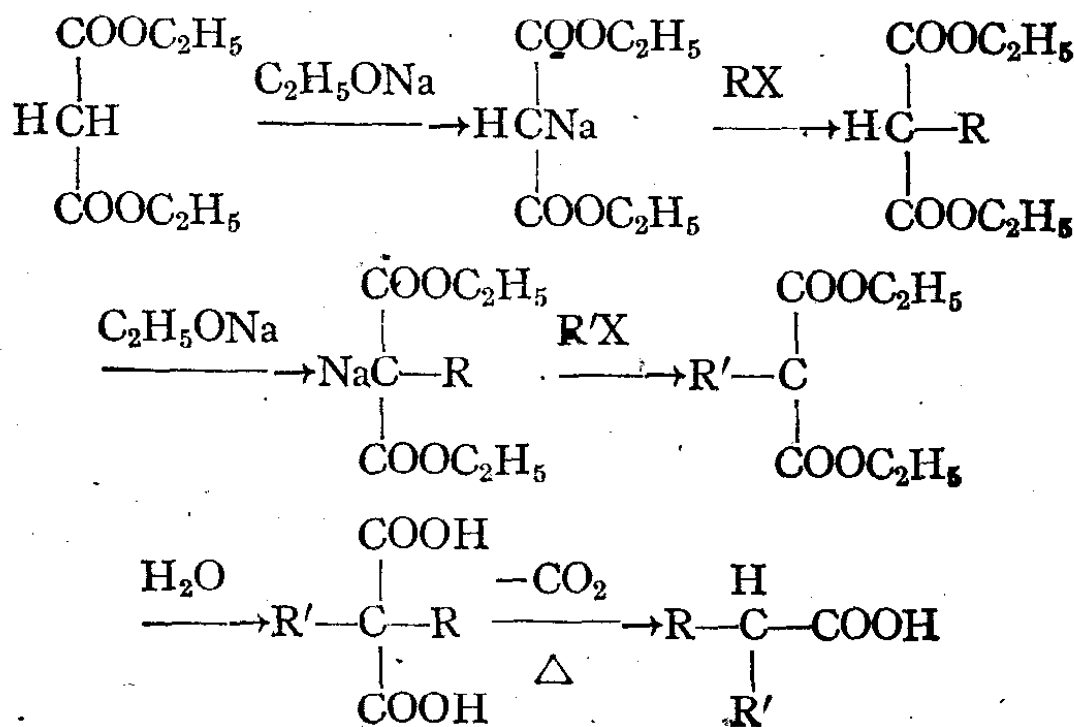


而丙二酸乙酯却是一个相当稳定,而又重要的化合物。

丙二酸乙酯分子中的次甲基(-CH₂-)上的两个氢原子因受相邻两个羰基的影响,变得非常活泼,可以与醇钠(或钠)作用生成类似盐的化合物。这个化合物,能和卤代烷作用,生成取代的丙二酸乙酯。经过水解可以得到酸:



若丙二酸乙酯次甲基上的两个氢原子,都被羟基(相同或不)取代,则可以得到各种带支链的羧酸:

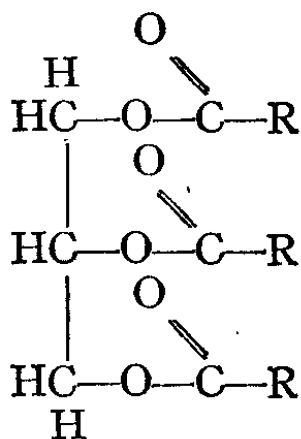


由此可知,丙二酸乙酯在有机合成上有重要的意义。

第五节 油 脂

油脂是甘油和多种高级脂肪酸相互作用而生成酯。油脂是我们人类的主要食品之一。通常把液体油脂称作油,把固体油脂称作脂。从化学结构来讲,油和脂的区别在于所含不饱和脂肪酸程度大小的不同。含不饱和脂肪酸程度大的是油。

油脂的结构式:



其中三个R,可以是相同的,也可以是不同的。一般油脂的主要成份是三个R不同的混合酯。

天然的油脂,主要是由硬脂酸($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)软脂酸($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)和油酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)与甘油所成的甘油酯。

油脂的性质:所有油脂都比水轻(比重0.9—0.95),而且不溶于水。这就是为什么沾有油污的手用水洗不干净的原因。油脂能溶解在各种有机溶剂中,如汽油、醚等。有时就利用这个性质来提取油脂。

1. 油脂的“干性”及“干性油”

所谓油脂的“干性”并不是油脂蒸发致干的意思,而是某些不饱和的油脂在空气中吸收氧,表面形成一层坚硬、光亮而

又有彈性的薄膜，这种性质称为“干性”。有这种性质的油称为“干性油”。桐油和亚麻油都是干性油。桐油是最好的干性油，它是我国特产，占世界第一位，它的主要成份是由桐酸 $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ 构成的酯。它的分子里含有三个双键，容易和氧结合。干性油之所以在空气中表面会结成一层坚硬的薄膜，可能就是以氧原子作为桥梁，在双键处把若干脂肪酸的分子联结起来变成固体。

在工业上，常在干性油中加入金属氧化物，如黄丹(氧化铅)及二氧化锰等，使它部分氧化成熟油，然后在熟油里，适当的加入各种颜色的颜料(银朱、铬黄、铅白等)，充分加以搅拌和混和。这样就制得油漆。

桐油是油漆工业中的主要原料。我国油漆工业上常用的桐油和油漆都是我国的特产，产量之多和质量之高在国际上都是非常有名的。

桐油制成的油漆，具有强的干燥性和防水性，可以广泛地应用在工业上和国防上。船舶、军舰、潜水艇以及飞机上都用这种油漆作涂料。还可以作油布、油纸、建筑用的填充料，并且可以直接涂在木材上或家具上，以防水和防朽等。

2. 油类的氢化

油类的氢化也叫硬化，就是把不饱和的油类通过氢化，使之完全变成饱和的脂类。这样作有很大的经济价值。如：用我国东北特产的大豆制出的硬化油，是一种具有高熔点的块状物，性质稳定，不易变质，而且成本比较低廉，因此，它除供应工业上制肥皂、脂肪酸和甘油等原料外，还可以作人造奶油、人造牛脂来供食用，这样就可以把来源较广，价格低廉的植物油通过氢化变

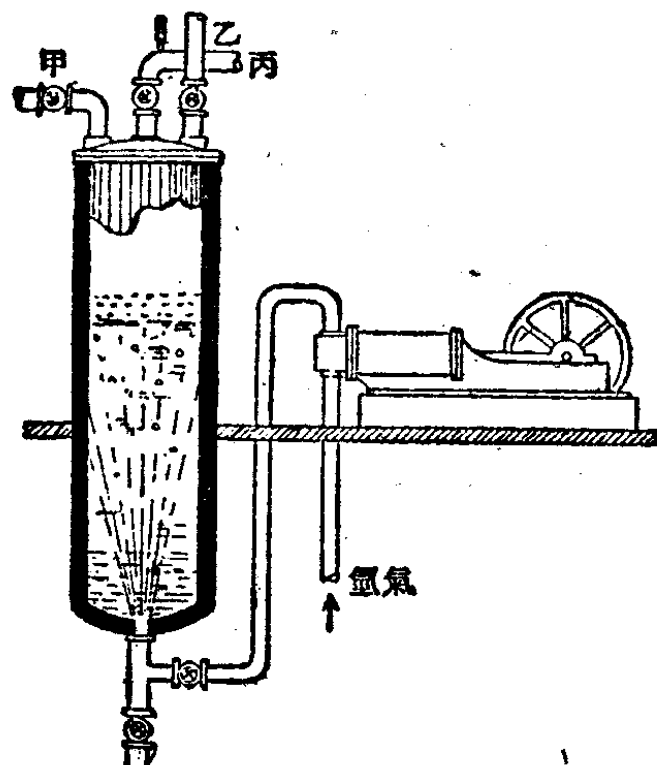


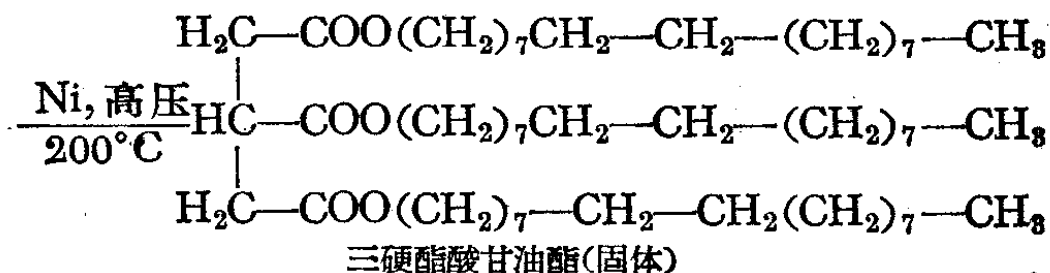
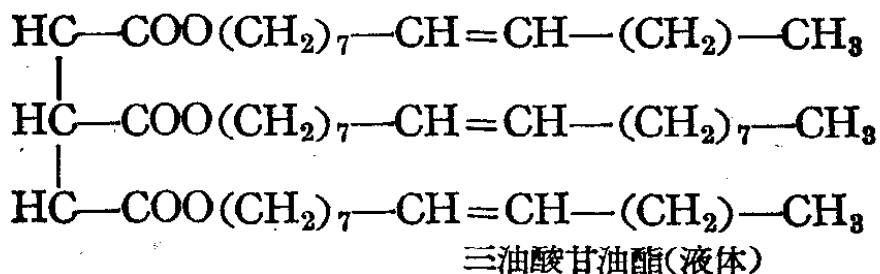
图 6-4 油类氢化的热压器

从甲管注入油，从乙管放入催化剂，从下方压入氢气，从丙管放出剩余氢气。

成工业上有用的固体油脂。另外，流动的油变成脂以后，储存和运输都很方便。

油类的氢化是在一定的压力和温度下，把氢气通入均匀的混合了镍粉（催化剂）的油里，搅拌，使氢与油充分接触而发生的。

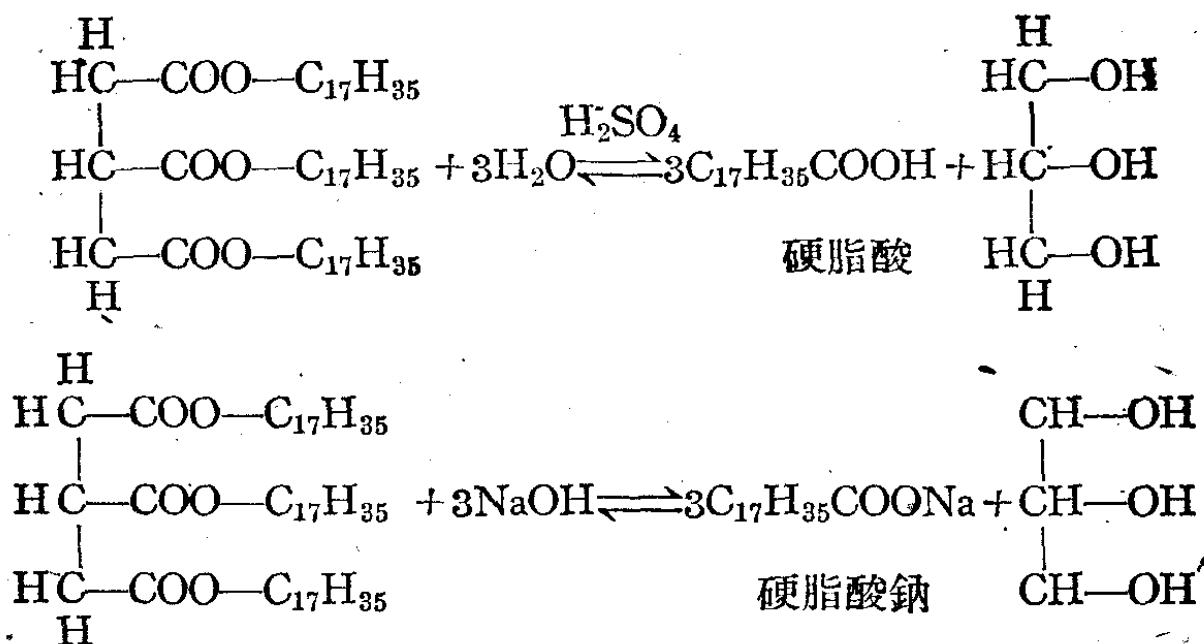
如：



3. 油脂的水解和肥皂

油脂在酸或碱的水溶液中，发生水解而生成甘油和高级脂肪酸或高脂肪酸的盐。

如：



在 NaOH 水溶液中水解所成的高级脂肪酸的钠盐，即为肥皂，所以此反应又称皂化反应。因此工业上常利用这个反应来制肥皂。在反应后的溶液中加入食盐，由于盐析作用，使肥皂浮于水面，甘油的食盐水溶液留在水中，这样很容易把它们分离。把上层肥皂取出，经过加工，就制成成品肥皂。

脂肪酸的钠盐，就是普通的硬肥皂。它的钾盐是一种胶状的物质，称为软肥皂或钾皂。

肥皂去污的原理 主要是一种胶体现象。按结构讲，肥皂分子可以分为两部分：一部分是羧基，它和水的结构相似，叫亲水基。另一部分是烃基，它和水的结构相差很大，所以叫憎水基。在水面上，肥皂分子具有一定的排列方式：羧基部分插入水中，烃基部分伸出水面。如果遇到一滴油，烃基部分就浸入油中，羧基部分就伸出油外面浸入水中，这样油滴就被肥皂分子包围起来，再经机械力的振动和摩擦，大的油珠分散成细小的油珠，因而使它完全脱离附着物，而分散到水中，使肥皂水变成了

乳浊液，产生大量泡沫，结果洗涤物上的污垢都跑到泡沫里，不再与洗涤物相接触。污垢、油等被泡沫吸附而随水冲去。所以洗涤时，生成泡沫越多，越容易洗去污垢。

不仅肥皂有去污作用，凡是分子的两端分别含有亲水基与憎水基，都有去污的性能。

脂肪酸的碱金属盐都溶于水，其他的金属盐不溶于水。普通的硬水中含有大量的钙盐和镁盐，它们遇到肥皂以后，就生成了不溶于水的脂肪酸钙、镁盐沉淀，这样不仅消耗了大量的肥皂，而且所生成的不溶性的钙、镁盐沉淀。附着在衣服的纤维上，极难除掉。所以用硬水洗衣服时，应先加以软化。

习 题

1. 什么叫羧酸？试说明羧酸的酸性比醇强的原因？
2. 乙酸有哪些主要化学特性。以方程式表示。
3. 写出乙酸和(i) 钠(ii) 苛性钠(iii) 纯碱的反应方程式。这些反应能否进行各根据什么特征来断定？
4. 说明氯代乙酸为何比乙酸的酸性强？草酸比乙酸酸性强？
5. 简述乙酸的用途，用方程式表示乙酸的工业制备。
6. 用乙醇、金属钠和丙二酸乙酯及盐酸气为原料，合成丁酸和2-乙基丁酸。
7. 什么叫酯？什么叫油脂？自然界中油脂主要含有什么成分？
8. 什么叫油脂的干性？干性油？干性油在工业上的意义如何？
9. 什么叫油类的氢化？在国民经济中的意义如何？
10. 肥皂如何制得？肥皂为什么能去污？

第七章 含氮化合物

含氮的有机化合物是指氮元素直接和碳相連結的化合物。其种类很多。如：許多染料、蛋白质，磺胺药以及尿素等都是含氮的有机化合物。因此，含氮的有机化合物对于人类生命和日常生活有着密切的关系。本章只討論几类主要的含氮有机物：尿素、硝基化合物、胺、重氮化合物和偶氮化合物。

第一节 尿 素

尿素 $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ 是白色稜形結晶，熔点 132°C ，能溶于水、

酒精和苯，不溶于醚。

人尿里約含有尿素 2%，成人每天可排泄 25—30 克尿素。早在 1828 年武勒就由无机物氰酸铵的水溶液加热蒸发而制得了尿素。

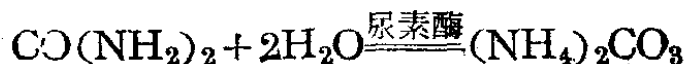
工业上是把液态氨和二氧化碳的混和物在加压下共热而制取



尿素与碱共热时，很快水解放出氨：



尿素在尿素酶的催化作用下，能轉变成碳酸铵



这个反应在土壤里发生。铵离子和由它转变成的硝酸根离子都能被植物吸收。所以，尿素是很好的氮肥。

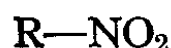
尿素是目前含氮量很高的氮肥。含氮量达64%。按含氮量计算，1斤尿素可以抵2.25斤硫酸铵的肥效。尿素容易吸湿结块，所以通常都制成粒状以减少吸湿性。

尿素是一种中性肥料，施入土壤后约过3—4天，就能被植物吸收。吸收后没有任何残余物遗留在土里。因此，对各种土壤和农作物都很合适。但如果用量过多或分布不均，就会使植物受到灼伤。此外，它还有抑制种子发芽的特性，所以不能用来拌种。

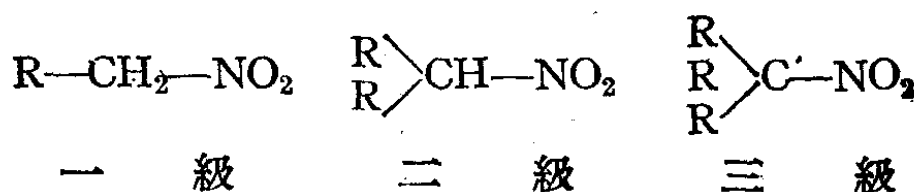
尿素除用作肥料外，在工业上也有它的用途。它是一种很有用的塑料—氨基塑料的原料。

第二节 硝基化合物

烃分子中的氢原子被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）取代所生成的化合物，称为硝基化合物。

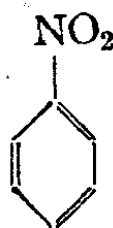


按照硝基所连结的烃基的不同，可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物两类。在脂肪族硝基化合物中，由于硝基和一级，二级，三级碳原子相连而分为一级，二级和三级硝基化合物。

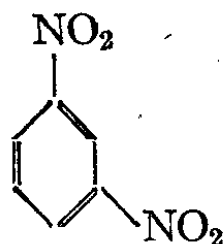


在芳香族硝基化合物中，按苯核上硝基的数目不同，而分为

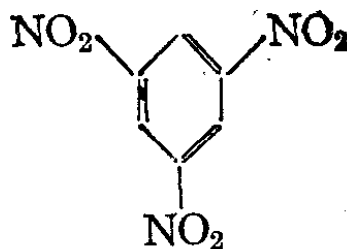
一元,二元或三元芳香硝基化合物。



硝基苯



間-二硝基苯

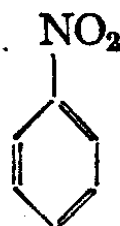


1.3.5 三硝基苯

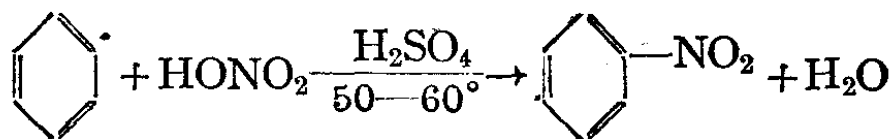
分別称为硝基苯,二硝基苯,三硝基苯。

在硝基化合物中以芳香族硝基化合物为最重要。芳香族硝基化合物一般都有毒。具有芳香气味。由于硝基的引入使得这类化合物的熔点较高,所以大多数为固体物质。液态的芳香族硝基化合物的比重比水大,多硝基芳香族化合物不稳定,受热易分解爆炸。

1. 硝基苯



在前面讲硝化反应时已经知道,苯在濃硝酸和濃硫酸的混和酸作用下就可以制得硝基苯。

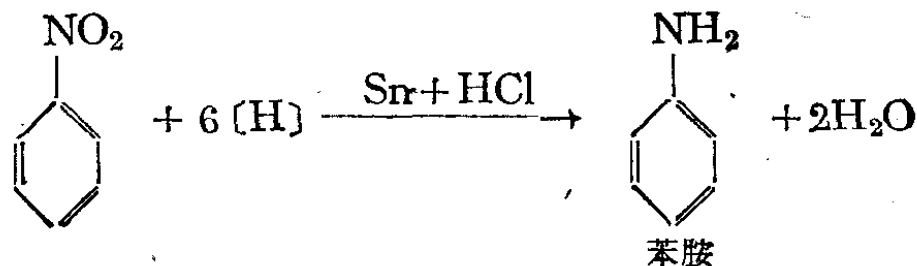


純的硝基苯为无色油状液体(粗的为淡黄色),沸点 210°C 有苦杏仁味,有毒,易溶于乙醇和乙醚中。它本身可做为溶剂,同时亦是工业上制苯胺的重要原料。

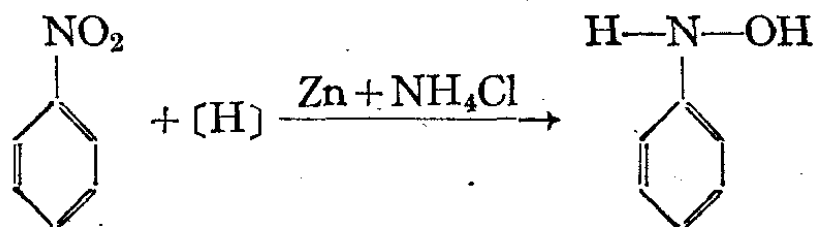
硝基苯可以在酸性,中性和碱性介质中还原。这是硝基苯的最重要化学性质。

酸性还原的还原剂有 $\text{Sn} + \text{HCl}$, $\text{Fe} + \text{HCl}$, 以及 $\text{Zn} + \text{HCl}$

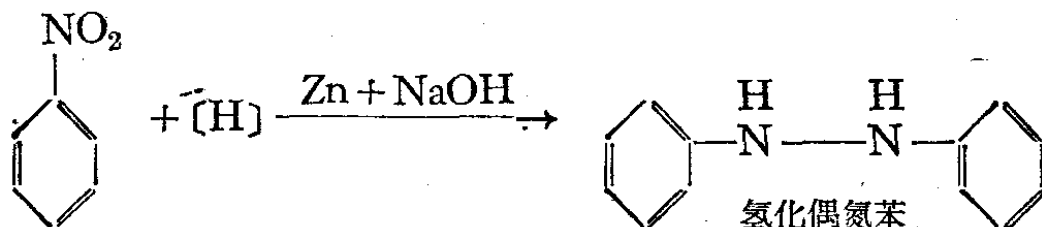
等。还原产物为苯胺。



中性还原的还原剂有 $\text{Zn} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ 。还原最终产物为羟基苯胺。



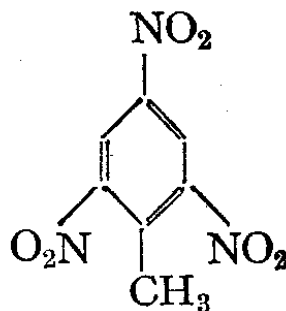
碱性还原的还原剂有 $\text{Zn} + \text{NaOH}$, $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$ 等。还原最终产物为氢化偶氮苯。



中性和碱性还原产物都可以在酸性介质中还原成苯胺。

在硝基苯中，由于硝基的引入，使苯核中电子云密度降低，所以硝基苯再硝化就比较困难。

2. 三硝基甲苯 (T.N.T.)



三硝基甲苯可以由甲苯硝化来制得。它是一个淡黄色固体，熔点 80°C 左右。是一种猛烈的炸药。因为它较稳定受热和碰

撞时,不易发生爆炸,因此,它是一种比较安全的炸药,爆炸时需要加入引爆剂。在工业上具有非常重要的意义。

第三节 胺

氨分子中的氢原子被烃基取代所生成的化合物统称为胺。氨分子中的氢原子被苯基或其他的芳香基所取代的化合物叫做芳香族胺。被脂肪烃基取代的化合物叫做脂肪族胺。

根据氨分子中氢原子被烃基取代的数目不同,胺可分为伯胺,仲胺,叔胺三种。



伯 胺



仲 胺



叔 胺

胺的性质

脂肪族的低级胺是气体,具有氨的气味。高级胺是液体或固体。胺具有可燃性。

芳香族胺都是液体或固体的物质。

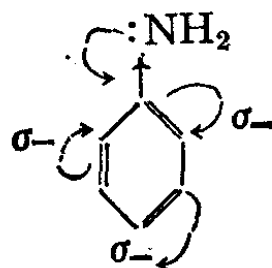
(1) 胺的碱性;

胺本身是一个碱性物质。这和它本身结构有很大关系。在胺分子中的氮原子上具有一对未共用电子对,具有接受质子的能力,因此具有碱性。 $R_3N + H_2O \rightleftharpoons [R_3NH]^+ + OH^-$

和氨相比,脂肪族胺的碱性较强,其中以仲胺最强。这主要是因为脂肪族胺上的烃基排斥电子,使氮原子上的电子云密度加大,因而增强了氮原子对质子的接受能力。而两个烃基的斥电子能力比一个烃基更大,因而仲胺的碱性又比伯胺强。叔胺的氮原子上连接三个烃基,空间阻碍较大,因而碱性一般不如仲

胺与伯胺强。

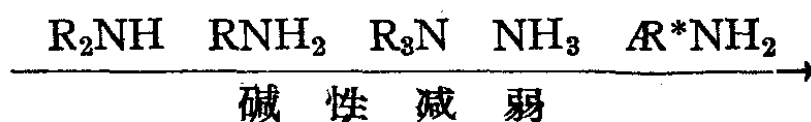
芳香族胺，由于氮原子上的自由电子对加入苯环的大 π 键中，因而使氮原子上的电子云密度减小，其电子移动情况如下：



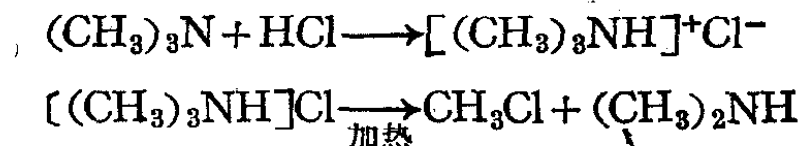
苯胺

使氮原子接受质子能力减低，因而碱性较弱。

总之，各类胺的碱性可以作如下比较



因为胺类具有碱性，因而它可以和酸作用生成盐。铵盐受热即行分解，其反应：

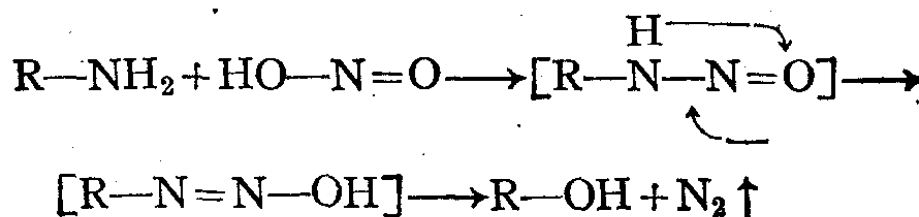


(2) 和亚硝酸作用

三类胺虽然都与亚硝酸反应，但因胺的结构不同，反应的结果也不相同。

① 伯胺

脂肪族伯胺和亚硝酸作用，放出氮而生成醇。

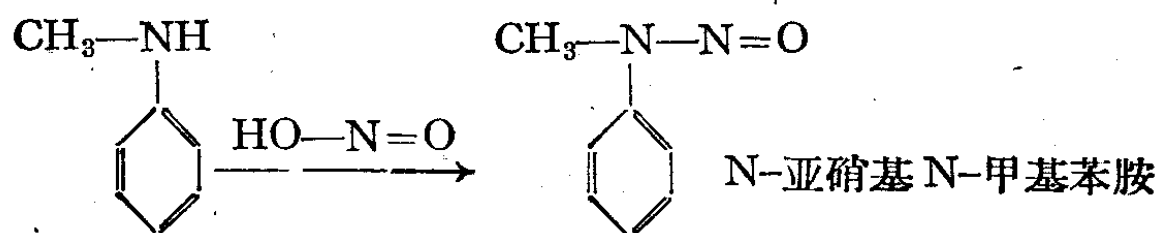
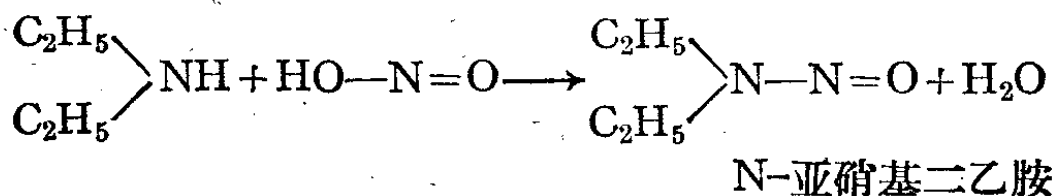


• R代表芳香核基团。

芳香族伯胺和亚硝酸作用与上述不同，得到重氮盐。这将在下一节详细讲解。

② 仲胺

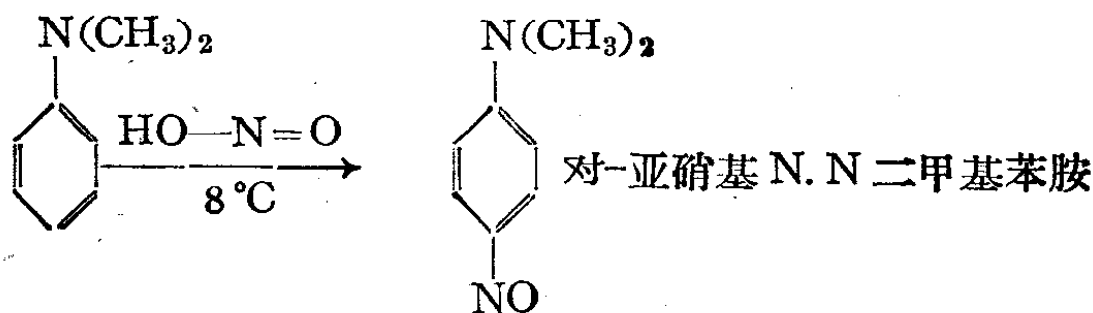
仲胺和亚硝酸作用生成亚硝基胺。



③ 叔胺

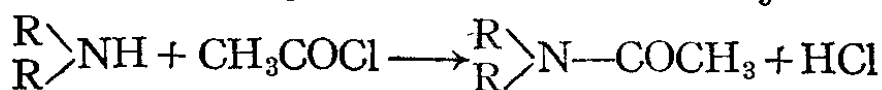
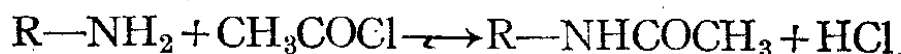
脂肪族叔胺不和亚硝酸发生反应。

芳香族叔胺能和亚硝酸反应：



(3) 和酰卤作用

伯胺和仲胺都能和酰卤作用生成取代胺。而叔胺则不能作用。因为它不具有活泼氢。其反应：



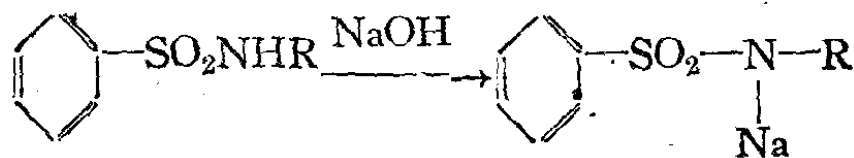
伯胺和仲胺都能和苯磺酰氯作用，生成相应的磺酰胺，而叔胺则不发生反应。

伯胺:

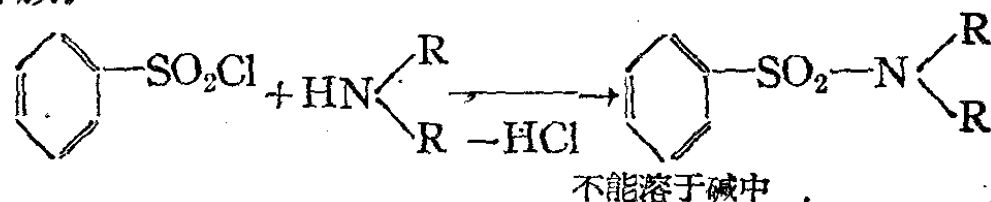


生成的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHR}$ 由于它分子中还有一个活泼氢, 因此, 它

在碱中生成盐而溶解。反应:



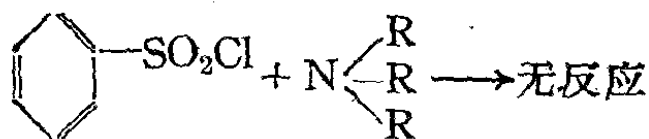
仲胺:



生成的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$ 由于分子中不含活泼氢, 因此, 不能

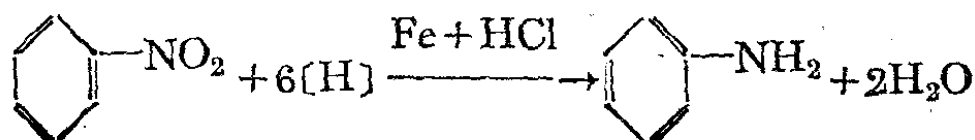
和碱作用生成盐, 所以它不溶于碱中。

叔胺:



我們可以利用上述反应来鉴别和分离三种类型的胺。这种方法也同样适用于芳香族胺。

苯胺是无色油状液体, 有毒。在空气中易被氧化而成黑色。工业上一般用铁和盐酸还原硝基苯而制取。其反应:

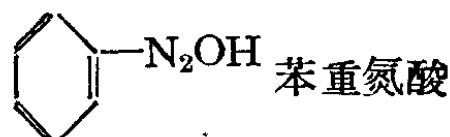


用重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 来氧化苯胺, 就生成一种黑色物质, 叫做苯胺黑, 它是棉織品和皮革的良好染料。

苯胺也是炸药, 药剂等的重要原料。

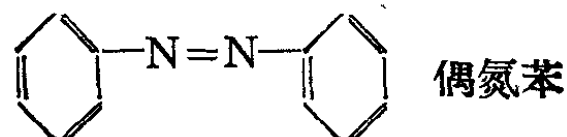
第四节 重氮化合物和偶氮化合物

分子中含有两个氮原子构成的两价原子团 ($-N=N-$) 它的一个价键与烃基相連, 另一个价键与碳以外的其他原子或原子团如 Cl, Br, OH, NO_2 , HSO_4 等相連。此类化合物我們称为重氮化合物。如



分子中所含的由两个氮原子构成的两价原子团, 若分别与两个烃基相連, $R-N=N-R'$

此类化合物称为偶氮化合物。如



絕大部分重氮化合物极不稳定, 受到碰击时易于爆炸。偶氮化合物却很稳定, 而且具有不同的顏色, 可以作为染料。

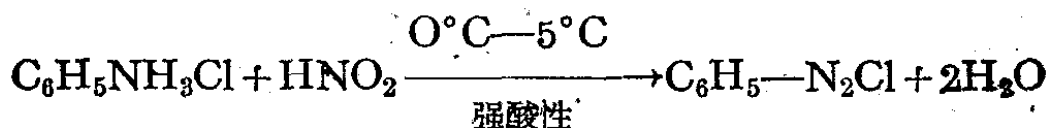
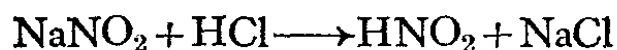
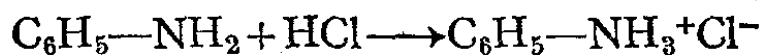
1. 重氮化和重氮盐

重氮化合物里面最重要的是重氮盐。重氮盐是在低温与适当酸度下, 由芳香族伯胺与亚硝酸作用生成。 $R-\overset{+}{N}-X^-$ 。
||| 重氮盐
N

此反应称作重氮化反应。

重氮盐在弱酸性或中性溶液中不稳定。重氮盐溶液受热时

也易分解,所以重氮化必須在低温下进行(一般在 0°C — 5°C 之間)并且使介质保持足够的酸度。例如,苯胺在盐酸介质中的重氮化按下列反应进行:



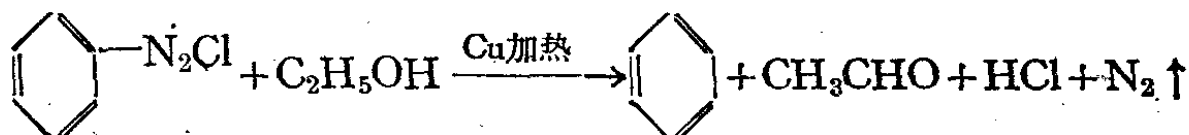
2. 重氮盐的性质

(1) 取代反应

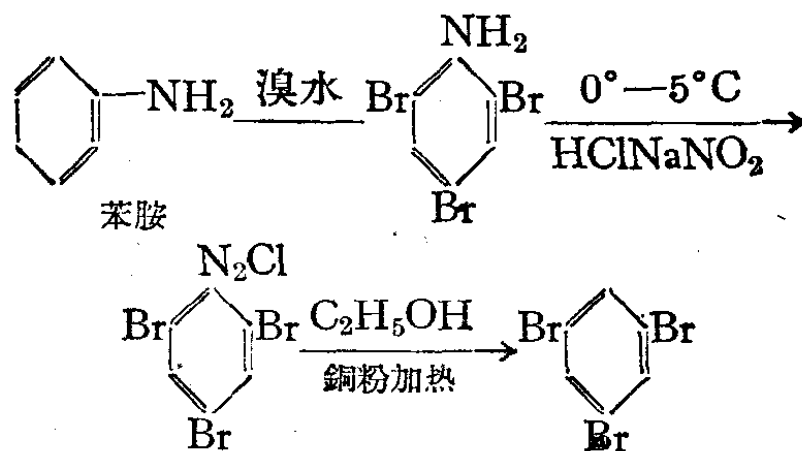
重氮盐分子中的重氮基,可以被 —OH , —H , —X , —CN , —NO_2 等基团取代。

① 被氢取代

重氮盐与无水乙醇共同加热(有时加入铜粉做催化剂)乙醇被氧化成乙醛,重氮基团被氢取代。



这个反应很有用,常用来除去苯核上的氨基

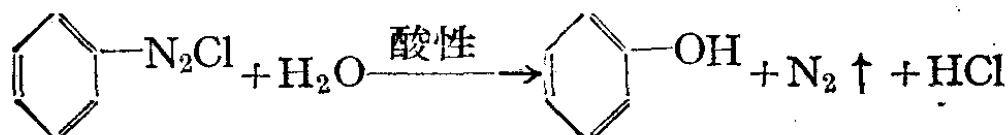


1.3.5.—三溴苯

用苯直接溴化得不到对称三溴苯,利用此方法則很容易得

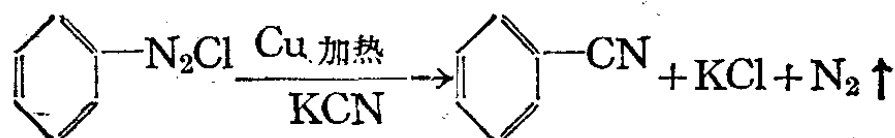
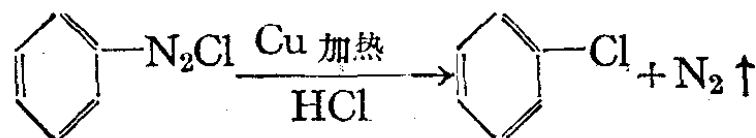
到。

② 被羟基取代



③ 被卤素或氰基取代

在铜粉存在下,将重氮盐与氢卤酸(HX)或氰化钾(KCN)共同加热,即得到卤素或氰基的取代物。如:



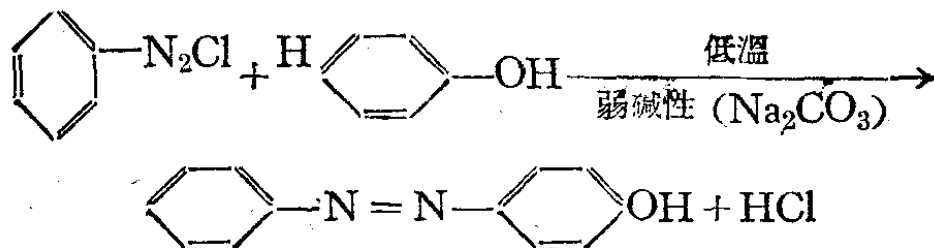
苯腈

生成的苯腈经水解,可得苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

(2) 保留两个氮原子的反应。

① 重氮盐与酚类的偶合反应

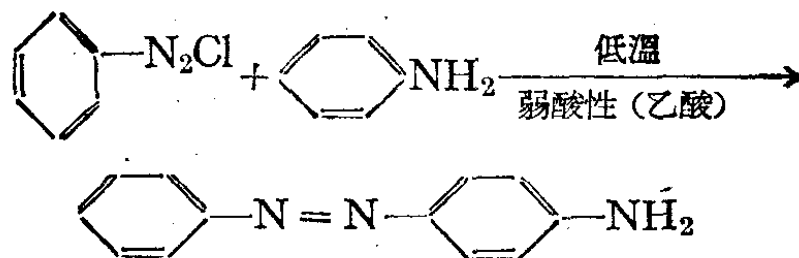
重氮盐中的酸根与酚中羟基对位的活泼氢失酸,两个芳香核便用偶氮基—N=N—连接起来,形成偶氮化合物。由于酚具有弱酸性,在酸性溶液中溶解度很小,而易溶于碱中,同时重氮盐在升高温度时易分解。所以,反应须在弱碱性介质和低温下进行。如氯化重氮苯与苯酚的偶合反应:



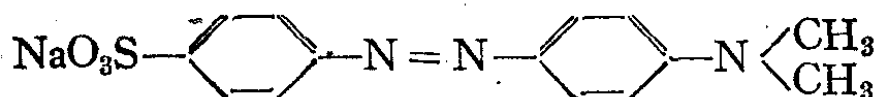
② 重氮盐与胺类的偶合反应:

胺类是弱碱性化合物, 在碱性溶液中很多芳香胺溶解度很小。但在强酸中, 芳香胺主要以胺盐的形式存在, 不能进行偶合反应。只有在弱酸性溶液中且低温下才有利于偶合反应的进行。

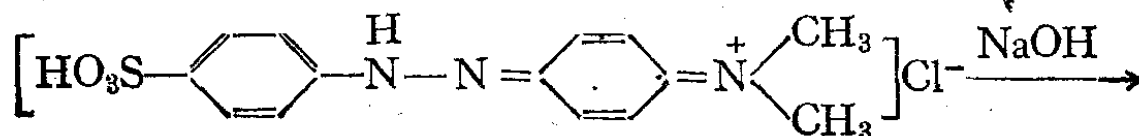
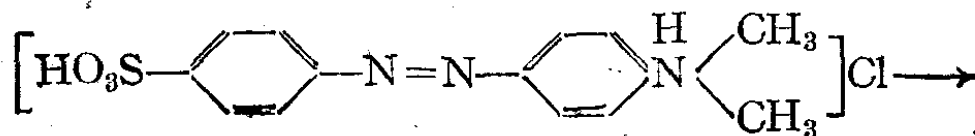
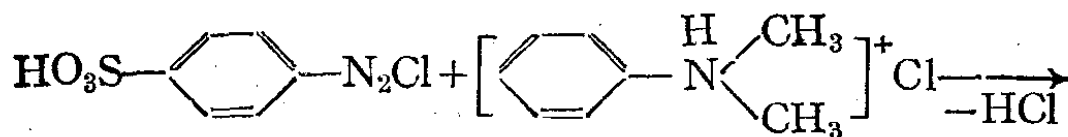
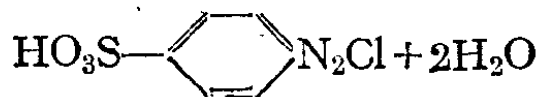
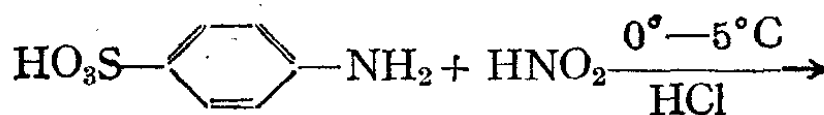
如:



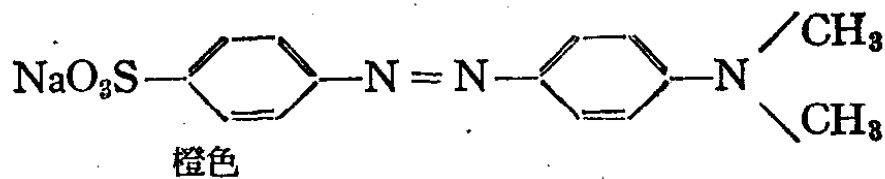
含有偶氮基的染料叫偶氮染料。偶氮染料种类很多。以黄色, 橙色和红色为最重要。如甲基橙:



它是由对氨基苯磺酸经过重氮化后, 与NN-二甲苯胺偶合而制得的橙色(或金黄色)晶体。其反应:



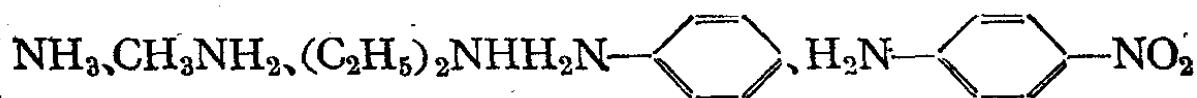
红色



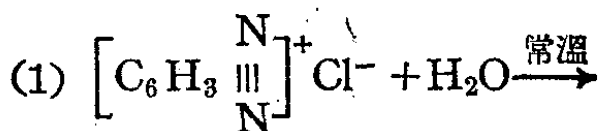
甲基橙在酸中与在碱中颜色不同，故常用来作为指示剂。

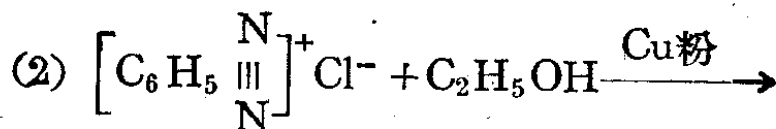
习 题

1. 硝基化合物和硝酸酯有什么区别？举例说明。
2. 简述尿素的性质及制备方法。为什么尿素是一种很好肥料？
3. 说出硝基苯的制法及用途。
4. 硝基苯和下列试剂发生什么反应。
(1) $\text{Zn}-\text{NH}_4\text{Cl}$ (2) $\text{Zn} + \text{NaOH}$ (3) $\text{Sn} + \text{HCl}$
5. 什么叫胺？试述苯胺的化学性质及用途。
6. 将下列化合物按照它们的酸碱性的次序排列起来。



7. 用适当的化学试剂将以下各个混和物中的主要成份以纯净状态分离出来。
(1) 乙胺中混有二乙胺及三乙胺。
(2) 二乙胺中混有乙胺及三乙胺。
(3) 三乙胺中混有乙胺及二乙胺。
8. 什么叫重氮化合物？它有何特性？
9. 试述重氮化的必要条件及其原因？重氮盐有哪些重要化学特性？
10. 试写出下列各反应式的主要产物：

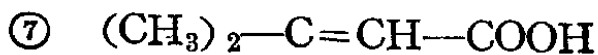
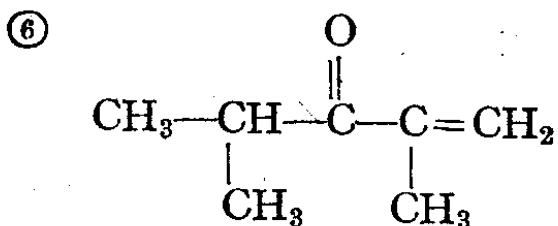
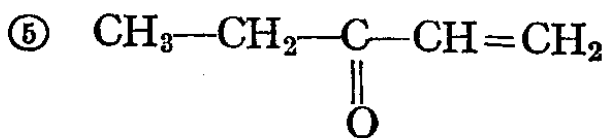
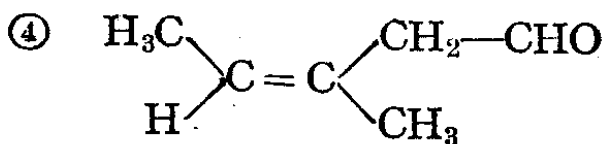
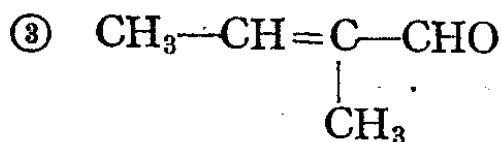
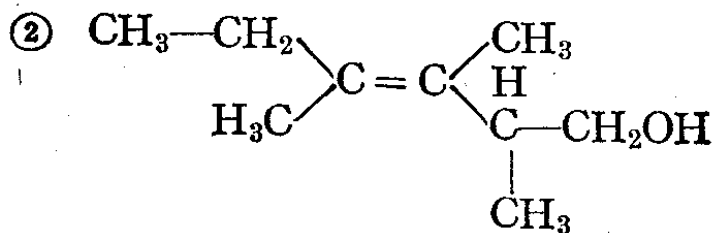
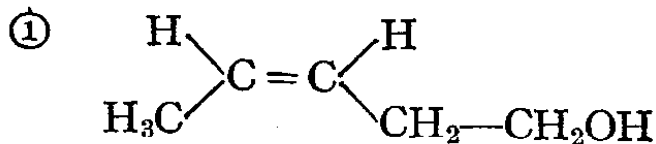


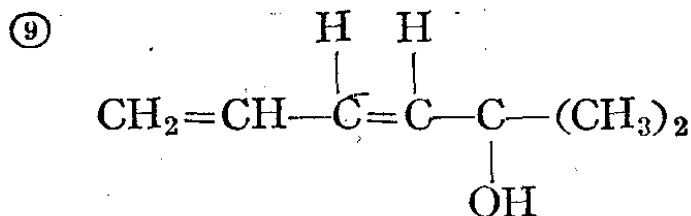
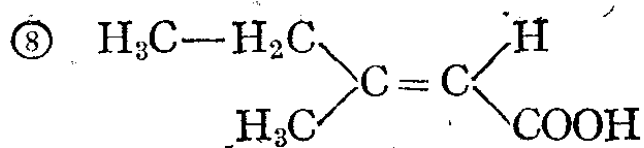


11. 什么叫偶氮化合物? 有何特性及工业用途?

总 练 习

1. 命名下列各化合物:

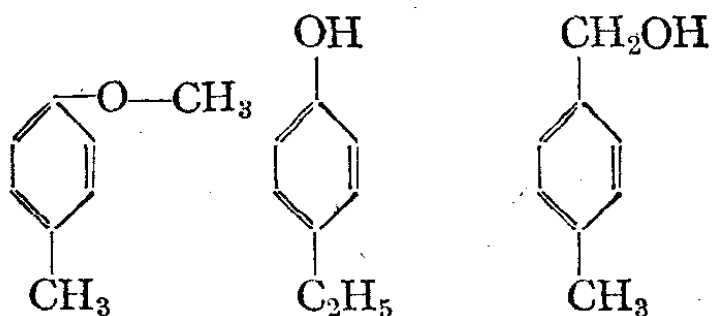




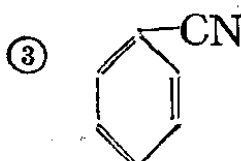
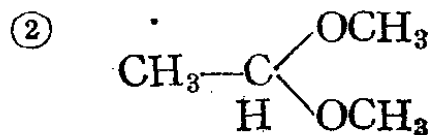
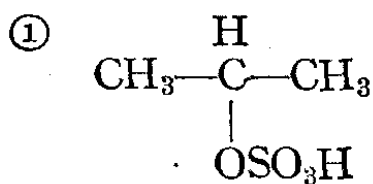
2. 用焦炭(来自煤)和石灰, 如何制得:

- ① 乙酸乙酯
- ② 乙烯基乙炔($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$)

3. 鑑別下列化合物:

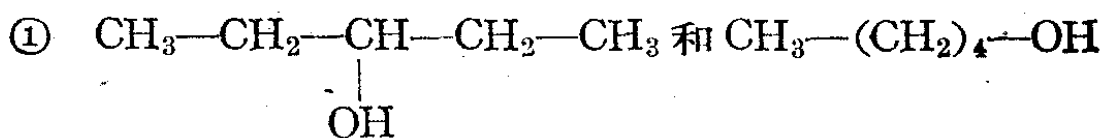


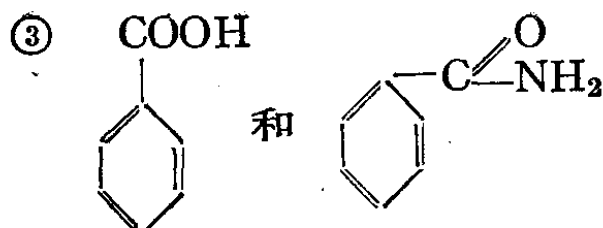
4. 試写出下列各化合物在热稀酸溶液中的水解产物。



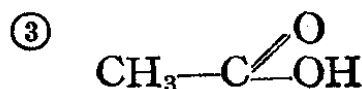
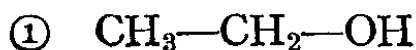
④ 蔗糖

5. 試設計比較簡單而灵敏的化学方法区别以下各組化合物:





6. 試比較下列各化合物中的羥基，指出它們各表現出何種化學性質？



7. 試計算燃燒 0.2 克硝基苯所產生的 CO_2 和 H_2O 的重量，並計算在標準狀況下所放出氮的體積？

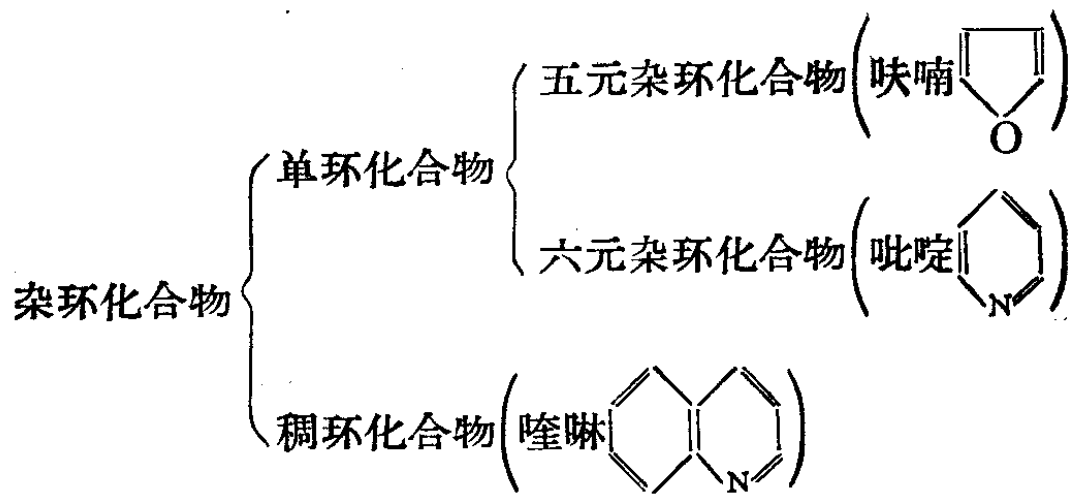
8. 一個芳香烴具有分子式 C_8H_{10} ，氧化後轉變為 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ；又有一個烴具有同樣的分子式，但氧化後卻轉變為 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 。問這二個烴是什麼？它們的氧化產物又是什麼？

第八章 雜環化合物

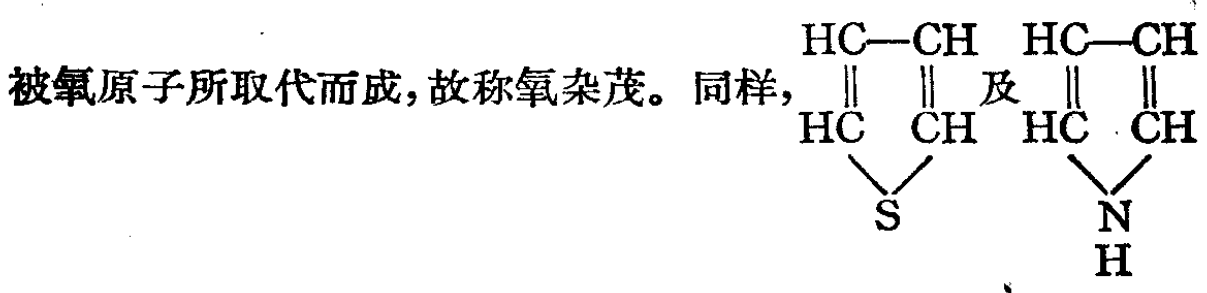
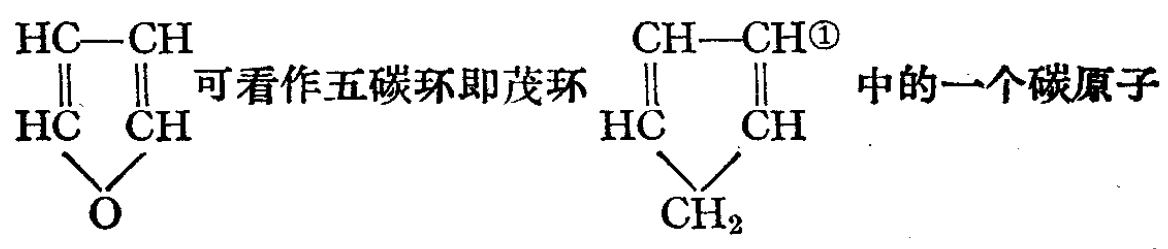
第一節 概 述

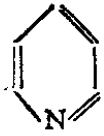
構成環系的原子除碳原子外，還有其他原子時，稱為雜環，常見的有含氧、硫、氮等雜環化合物。雜環化合物一般比較穩定，具有某些芳香族化合物的性質。

雜環化合物及其衍生物廣泛的存在於天然產物中。它們無論在理論上或在實用上都很重要。最常見最穩定的是五元環，六元環。環中可以含一個雜原子或幾個雜原子，可以以單環存在也可以稠環存在。雜環化合物依其結構的不同，可分類如下：



杂环化合物的系统命名原则，是把杂环看成为相应的碳环中碳原子被杂原子所取代，命名时就在相应的碳环母体化合物的名称前加一“某杂”两字，作为该杂环母体化合物的名称。如




分别为硫杂茂及氮杂茂。 可看作苯分子中一个碳原子被

① $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ 是五元环即戊环，因它具有芳香性故在戊上加一草

字头，成为茂，

氮原子取代,故称氮杂苯。但在习惯上往往称氧杂茂为呋喃,称氮杂苯为吡啶。

第二节 杂环化合物的电子结构及其芳香性

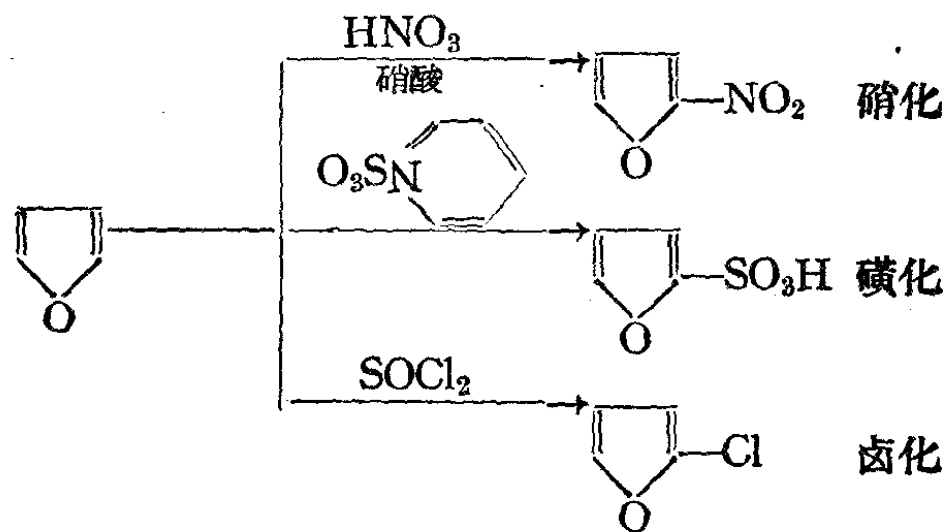
在讲苯的结构时,已经讲过苯分子有由六个P电子所组成的大 π 键。同样,在杂环化合物中,环内一般也具有大 π 键的结构。如氧杂茂就是环中每个碳原子供出一个P电子,而氧原子供出两个P电子共同组成一个大 π 键,可表示为 。吡啶

分子中每个原子均供出一个P电子,组成一个大 π 键,表示为



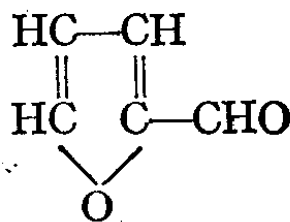
所以它们与苯相似,都具有芳香性,易发生取代反应如

硝化,磺化与卤化。而不易发生加成反应。下面以氧杂茂为例说明(氮杂茂,硫杂茂也能发生取代反应,但其活泼性各有所不同。)



由上可知;凡具有由P电子所组成的大 π 键的环状结构化合物均具有芳香性。

第三节 糠醛

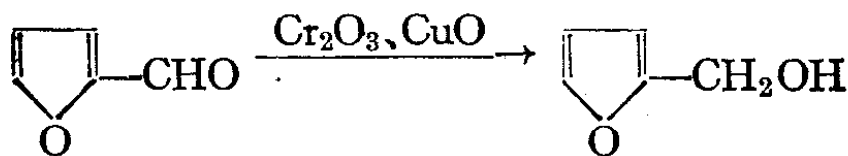


糠醛又叫 α -呋喃甲醛。最初是由米糠中制得，故称糠醛。它是五元杂环中最重要的一个。

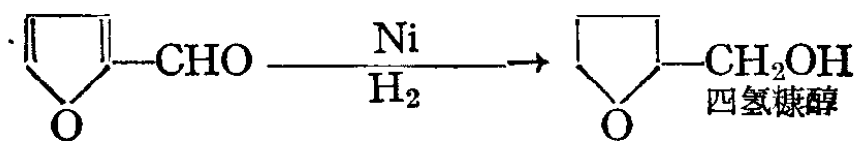
1. 糠醛的性质

纯糠醛是无色液体，在空气中易被氧化成暗橙色。沸点 161.7°C 熔点 -36.5°C 。可与乙醇或乙醚混溶。糠醛分子内具有醛基，故具有醛的一般性质。

(1) 还原：糠醛在 Cr_2O_3 、 CuO 的催化作用下，被还原为糠醇：



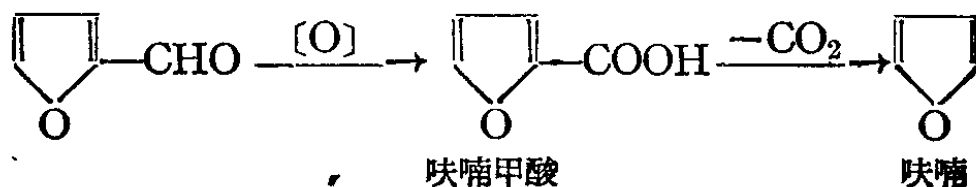
而在镍的催化作用下，则被还原为四氢糠醇：



糠醛及四氢糠醇均为极重要的化工原料。

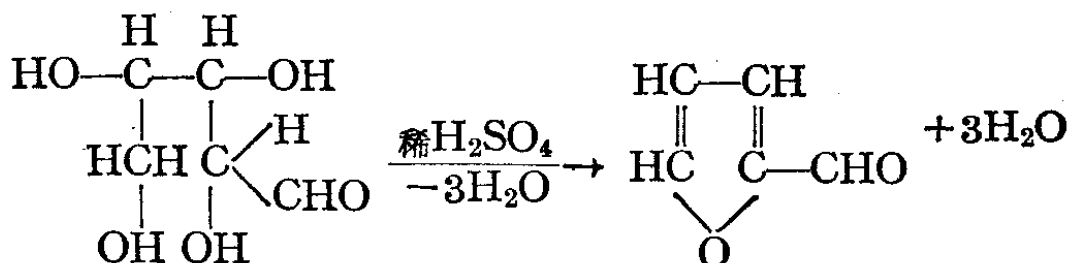
(2) 去醛基反应：

糠醛易被氧化成呋喃甲酸，呋喃甲酸脱羧即得呋喃。

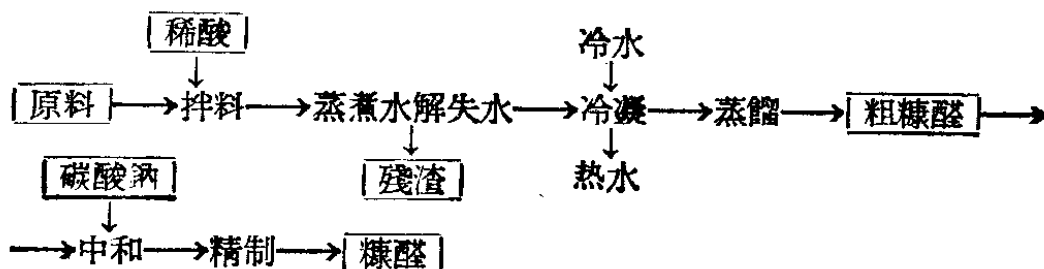


2. 糠醛的制备

在工业上一般是将农村产品如米糠、麦秆、玉蜀黍芯等和稀酸一同加热蒸煮来制取。因为这些物质都含有多缩戊糖，在稀酸作用下，多缩戊糖水解成戊糖，戊糖再进一步失水而得糠醛



由此得的糠醛再用水蒸汽蒸馏，便同水蒸汽一起蒸出，得粗糠醛。再用碳酸钠中和，即得糠醛。生产流程如下：



3. 糠醛的用途

糠醛来源很广，价格低廉，被广泛应用于工业上。常用作溶剂，更主要的是作有机合成工业的原料。用它作原料可合成以下物质：

(1) 合成树脂

糠醛在 CuO 、 Cr_2O_3 的催化作用下，还原为糠醇，糠醇在酸作用下缩聚成糠醇树脂，同时颜色由黄褐色变为黑色。糠醇树脂具有耐强酸、强碱、耐高温、耐有机溶剂侵蚀等优越性能。它的硬度很高，在机械制造工业上可用于壳型铸造。还可用做性能较好的其它塑料。这种塑料可用于汽车和飞机制造业上。另外，也可以做为建筑材料，电机材料，高级绝缘漆等。糠醇树脂在其它方面应用也很广。

糠醛丙酮树脂: 糠醛和丙酮在酸或碱性介质中, 可以经过缩聚反应生成树脂。它的粘結性强, 收缩性小, 具有优越的耐腐蝕性能, 它可和合成橡胶相溶, 增加橡胶的耐油性及化学抵抗性。

(2) 合成纖維

糠醛经过一系列的化学加工。可以制得己二酸和己二胺然后将己二酸与己二胺经缩聚反应即制得尼龙 66。还可利用糠醛制造一种新型的聚酰胺纖維——恩南特(聚庚酰胺)它的各种性能都优于尼龙 66, 由糠醛合成的纖維强度很好, 胜于天然棉花, 可以广泛应用于紡織工业上。

(3) 合成药物

糠醛的水溶液本身就是良好的杀菌剂, 可以防治小麦的黑穗病, 也可作为除莠剂和防腐剂, 糠醛还可以合成許多药物中间体, 由它可合成治高血压的药物。

糠醛还可以作合成橡胶及塑料的原料。由此可见, 糠醛在有机合成工业上占有极重要的地位。但在旧中国, 糠醛的生产却很少。解放后, 在党的领导下, 糠醛的生产得到迅速发展, 特别是 1958 年大跃进以来, 更是突飞猛进。由于生产糠醛的原料是极其低廉的农副产品, 随着我国农业大丰收糠醛工业的发展将有着广阔的前途。同时, 随着我国科学技术水平的日益提高, 糠醛也将会有更广泛的用途。

第四节 吡啶

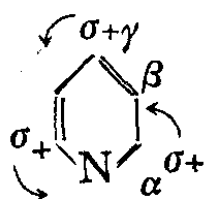


吡啶又称做氮杂苯, 是六元杂环中最重要的一个化合物, 常

存在煤焦油和骨焦油中。

1. 吡啶的性质

吡啶是无色有特殊臭味的液体，溶于水，沸点 115°C 。吡啶环中，由于具有大 π 键的环状结构，所以它具有芳香性。易取代而不易加成。又因为氮原子的电负性较碳原子为强，它吸引环上的电子，使整个环的电子云密度降低并按下式重新排布

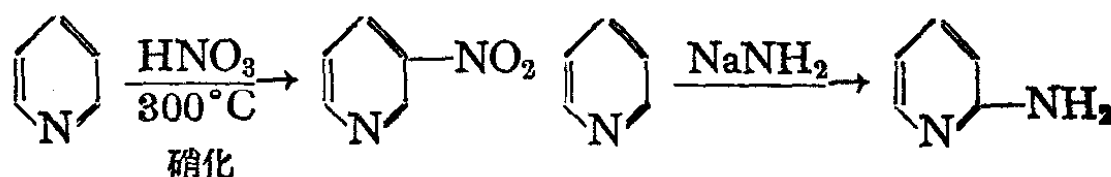


所以取代反应如硝化，磺化，卤化，都不如苯那么容易。

易。

(1) 取代

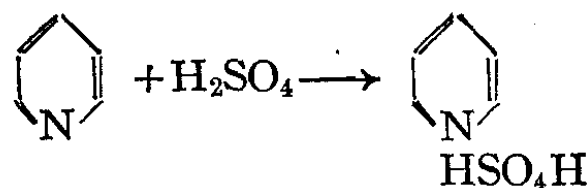
由于氮原子吸引环上的电子，使整个环的电子云密度降低并重新按上图排布。结果 α , γ 位的电子云密度降低，显正性 β 位的电子云密度相对增加而显负性，所以当吡啶与正电性试剂作用如硝化，磺化，卤化时，则发生在 β 位置。相反，若与负电性试剂作用，如与氨基钠 (NaNH_2) 反应，则氨基 $-\text{NH}_2$ 便进入 α 或 γ 位置。如：



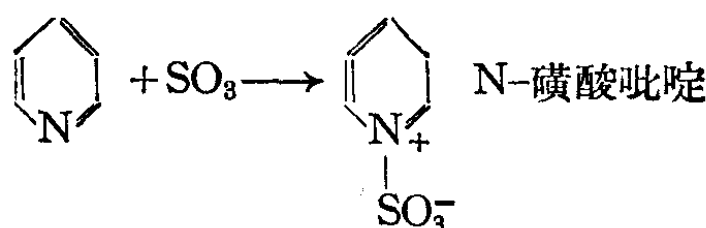
(2) 碱性

吡啶分子中的氮原子除了供出一个 P 电子与其他五个碳原子上的五个 P 电子构成大 π 键外，还剩余一对未供用的自由电子对。与氨的结构相似，这对自由电子能接受质子，故它具有碱性，与酸可以成盐。但碱性很弱，在有机合成上常用来作为有

机碱。



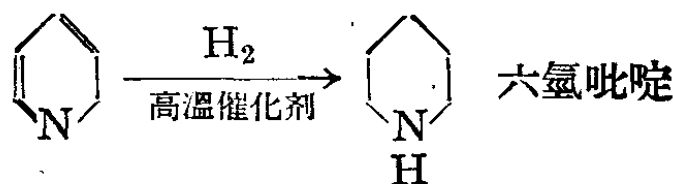
这个性质常用来从煤焦油中提取吡啶，使与苯分离。吡啶也很容易与 SO_3 作用生成无水 N-磺酸吡啶，其反应：



无水 N-磺酸吡啶很容易给出磺酸基，是一个很好的磺化试剂，有许多在硫酸内不稳定的化合物，就可以用这个方法磺化。

(3) 加成

吡啶易发生取代反应，而不易发生加成反应，但在特殊条件下，如在高温催化下，也可和氢发生加成反应，生成六氢吡啶。其反应：



2. 吡啶的用途

吡啶是构成许多天然产物（如菸碱的基础组分）。在工业上常用作有机反应中的优良溶剂。吡啶在合成药物工业上也占有极重要的地位。许多药物都是以它为原料来合成的，如常见的磺胺吡啶等。

习 题

1. 糠醛和吡啶为什么具有一定的芳香性?
2. 糠醛有哪些主要的性质及用途?
3. 工业上怎样制取糠醛?
4. 吡啶有哪些重要化学性质? 说明吡啶的硝化、磺化、卤化为什么没有苯那么容易发生?

第九章 糖

前面所讨论的章节, 每类化合物只含有一个官能团, 比较单纯; 但在自然界中很多物质含多个官能团(又称复合官能团), 如我们日常生活所必需的糖类、蛋白质等等, 都是具有复合官能团的物质。

第一节 糖的定义和分类

糖即指多羟基的醛或多羟基的酮及其多缩聚体而言。广泛存在于动植物体内。无论从化学观点或生理的价值上看, 都是极重要的化合物。

糖一般分为三类:

单糖——糖类中最简单的。不能水解成更简单的糖, 能溶于水而且有甜味。根据结构, 单糖可以分为醛糖和酮糖, 例如葡萄糖和果糖。

低聚糖——水解后产生几分子的单糖。根据单糖数目分双

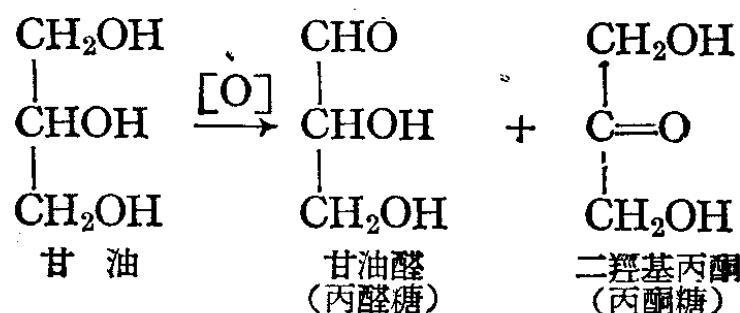
糖, 例如, 蔗糖、麦芽糖; 三糖(棉子糖)等。

多糖——可以看成是单糖的縮合高聚物。多糖是构成植物和某些动物骨干的主体, 如纖維素、甲壳素等; 另一种是动植物儲藏的食物, 如肝糖、淀粉等。

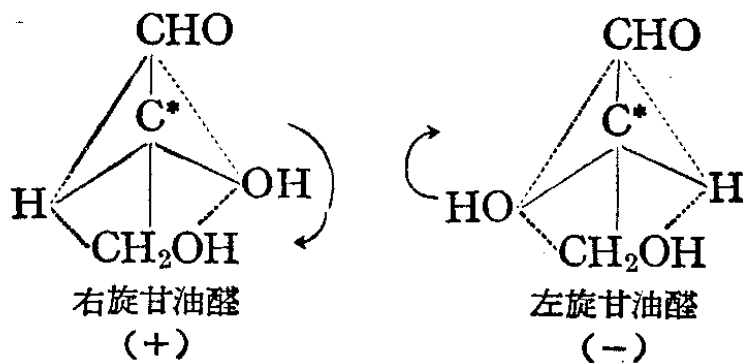
第二节 单 糖

1. 单糖的結構及化学性质

单糖分为醛糖和酮糖。按照糖的定义, 甘油氧化产物甘油醛和二羟基丙酮可以看成是单糖中最简单的醛糖和酮糖, 所以甘油醛又称作丙醛糖, 二羟基丙酮称为丙酮糖。



丙醛糖分子里, 中間碳原子所連結的四个基团不同: 一个醛基、一个氢原子、一个羟基和一个羟甲基 (CH₂OH), 此碳原子称为不对称碳原子, 一般用星号标出。此不对称碳原子所連結的四个不同基团, 在空間有两种排列方式: 这两种异构体正如实物与鏡影的关系, 或人的左右手的关系, 因此称为对映体或对掌



体。这两种异构体具有相同的化学性质，其物理性质除了对旋光的方向不同（左旋和右旋）外，其余的性质都相同。这种只是对旋光方向不同的异构体称为旋光异构体，这种现象称为旋光异构现象。因此甘油醛有左旋甘油醛和右旋甘油醛两种，一般用(+)表示右旋，(-)表示左旋。

在自然界有很多物质具有旋光性。我们常见的糖类物质多数具有旋光性，如天然存在的葡萄糖为右旋体，而天然存在的果糖为左旋体。

单糖的结构可以从其表现的化学性质来确定。

(1) 醛糖

我们以葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 为例来研究：

①氧化 单糖很容易被氧化，用不同氧化剂得到不同的氧化产物。

在碱性介质中，葡萄糖与醛相似，它可以还原银氨离子，发生银镜反应；也与斐林试剂作用，使 Cu^{++} 还原成红色 Cu_2O 而沉淀，此反应可作为单糖的定量测定。

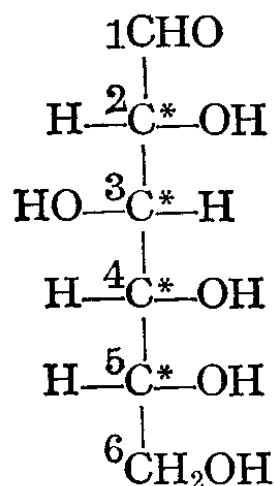
在酸性介质中，葡萄糖遇温和氧化剂（如溴）氧化成一元糖酸，此一元糖酸用氢碘酸还原时得正己酸。遇强氧化剂（如浓硝酸）则氧化成葡萄糖二酸。所生成的一元糖酸或糖二酸中的碳原子数与原来糖分子的碳原子数相同。

②还原 把葡萄糖用钠汞齐小心地还原，得到己六醇（六个羟基分别位于六个碳原子上）。

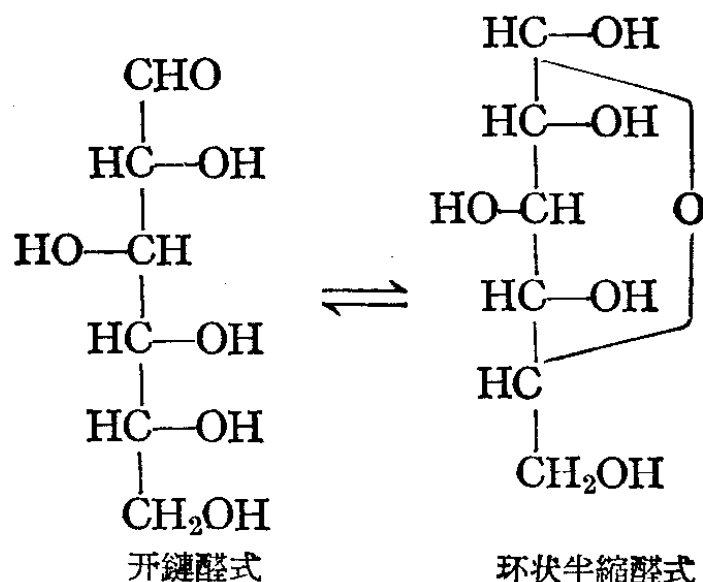
综合上述反应，说明葡萄糖的结构是直链结构，具有一个醛基和五个羟基：



由于分子内含有四个不对称的碳原子，应有 16 种旋光异构体。自然界存在的葡萄糖是这 16 种旋光异构体之一，其结构为：

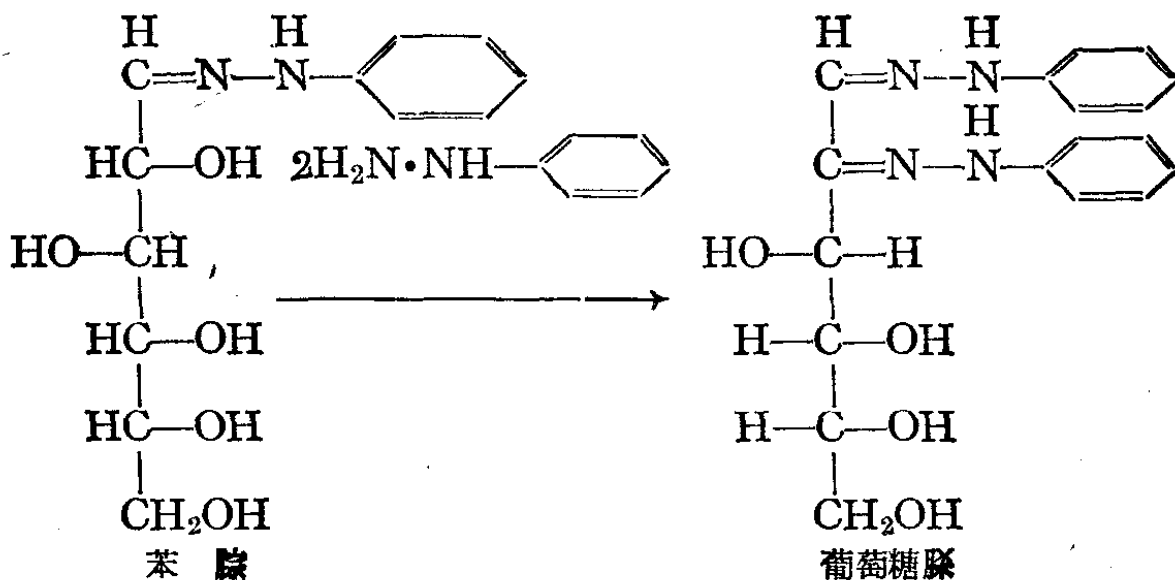
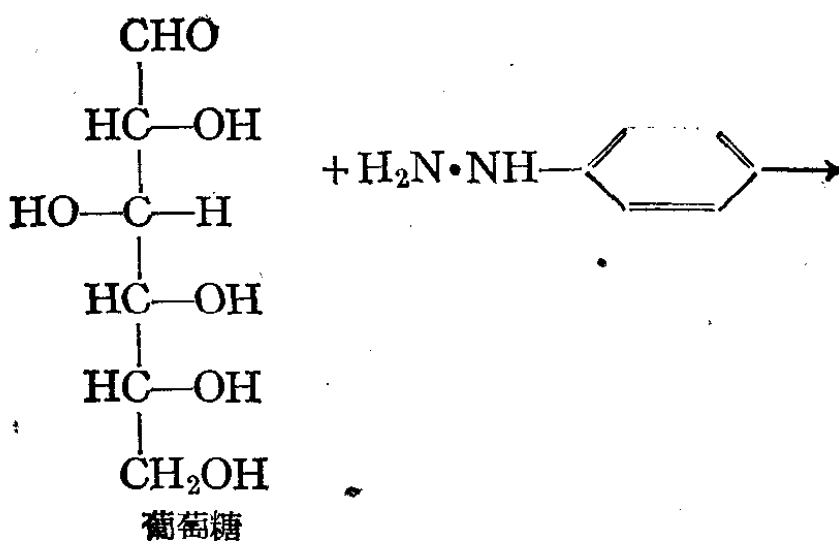


葡萄糖虽然具有醛基，但它不与品红试剂作用，不和亚硫酸氢钠起加成反应，说明葡萄糖的开链结构不能完全反映葡萄糖的全部性质。根据研究，葡萄糖在水溶液中存在着链状和环状半缩醛式两种互变异构体的平衡状态：



在达到平衡状态时，链状结构的浓度不足以使它和亚硫酸氢钠作用，以及使品红试剂显色，但它可以与苯肼作用。

③成脎作用 葡萄糖或其它单糖与苯肼作用，首先生成苯腙，再进一步作用生成的产物叫脎。

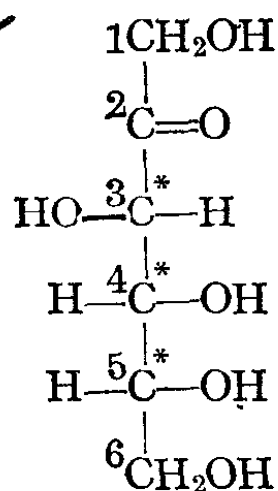


脎为黄色固体，有一定的晶形和熔点。不同的单糖生成不同的糖脎，因此可以由所形成的糖脎鉴别原来的糖。由于脎在水中溶解度小，有利于对糖的提纯分离，许多不易结晶的糖，可以先形成糖脎后再得到，因此成脎作用是单糖的一个极重要的反应。

(2) 酮糖 以果糖为例。

酮糖中最重要的是果糖。果糖和葡萄糖共同存在于有甜味的水果里，蜂蜜里含量较多。它比葡萄糖甜得多。

果糖的分子式是 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，和葡萄糖是同分异构体。自然界存在的果糖是左旋体。果糖的结构：



果糖分子內沒有醛基。溴水不能氧化果糖，較強的氧化剂使果糖碳鏈断裂。这些特性不同于葡萄糖。果糖虽沒有醛基，但能起銀鏡反应，与斐林試剂作用生成 Cu_2O 沉淀。这是由于糖里的酮基受相邻碳原子上的羟基影响，所以它比普通的酮基活潑。

果糖与苯肼作用也能生成脎。此脎与葡萄糖脎相同。說明果糖与葡萄糖的結構仅区别在 C_1 和 C_2 上。

2. 葡萄糖、果糖的用途

葡萄糖是很有价值的营养品，它在人体組織內进行氧化，放出能量：



人体能的来源主要是依靠葡萄糖的氧化而得到的，它供应了肌肉活动和工作需要的能。

葡萄糖在医疗上广泛地用作衰弱病人的营养药剂，一定数量的葡萄糖溶液注入体质虚弱的人的血液里，可以增进病人的健康。

葡萄糖在有机催化剂（酒化酶）的作用下进行发酵作用，生成酒精，是工业上用发酵法制备酒精的必經过程。用化学方程

式表示：



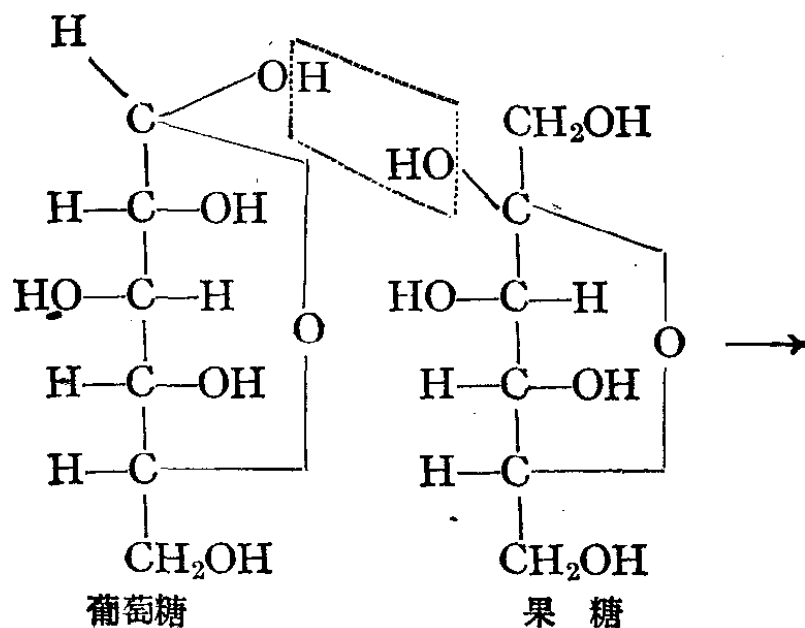
葡萄糖也广泛地用在糖果制造业上和纺织工业上，纺织工业里在印染时用它作浆料。它也是合成维生素丙的原料。

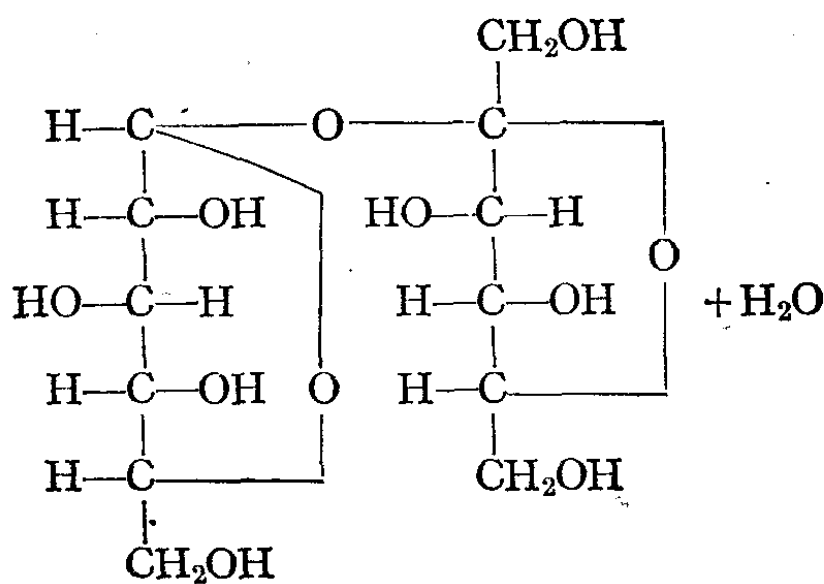
果糖主要供食用和医药用。

含在果实里的葡萄糖和果糖的混和物，很容易用化学方法使它们分离，可以在果糖和葡萄糖的混和溶液里加入消石灰或石灰水，果糖就会生成果糖化钙的沉淀而与葡萄糖分离。在果糖化钙里通入二氧化碳，使生成碳酸钙沉淀，就得果糖。

第三节 二糖

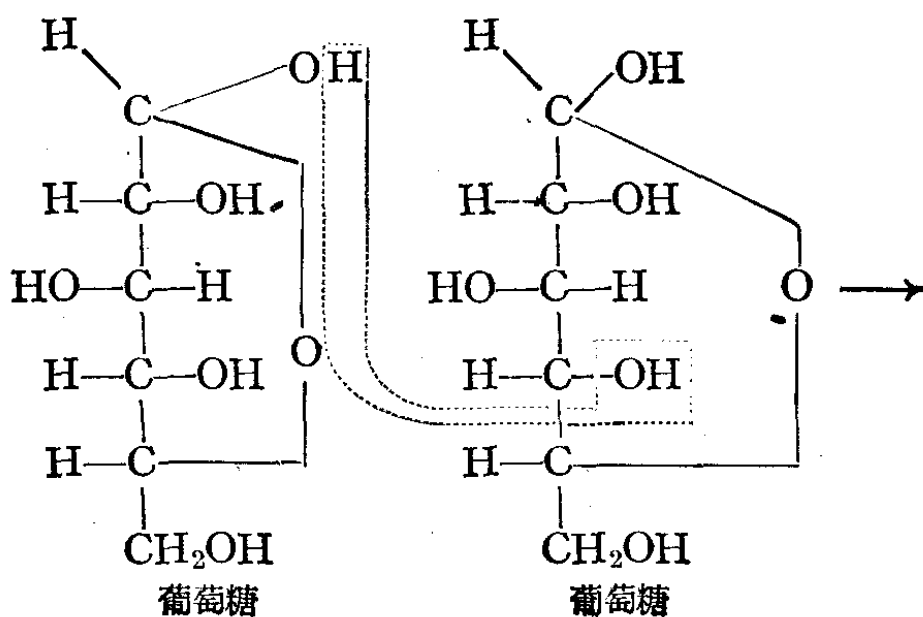
二糖中最常见的是蔗糖、麦芽糖和乳糖等。二糖可以看作是两分子单糖脱水缩合而成。脱水的方法有两种：一种是一个单糖分子中半缩醛的羟基与另一单糖分子中半缩醛羟基脱水。蔗糖的结构即由一分子葡萄糖和一分子果糖通过半缩醛的羟基脱水而成：



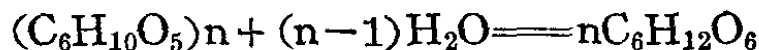


这样的脱水方式两个半缩醛的羟基都被占据，在溶液中不能放出自由的醛基或自由的酮基，所以不能发生醛基的反应，最重要的不使斐林试剂还原，不起银镜反应，这类双糖称为非还原性糖。

另一种脱水方式是分子单糖的半缩醛的羟基和另一分子单糖的醇羟基脱水而成。麦芽糖的结构，即由一分子葡萄糖半缩醛的羟基和另一分子葡萄糖第四位的醇羟基脱水缩合：



葡萄糖是淀粉的組成單位。淀粉是由几千个 $C_6H_{10}O_5$ 單位形成的。因此淀粉的分子式可以用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 來表示。所以以上水解可用下式表示：



淀粉的種類很多。淀粉顆粒是由鏈狀淀粉和膠狀淀粉組成。鏈狀淀粉溶于熱水，遇碘呈藍色；而膠狀淀粉從結構上看含有支鏈，分子量大于鏈狀淀粉，不溶于水而在水中膨脹，遇碘呈紫紅色。淀粉顆粒中 80%—90% 為膠狀淀粉。

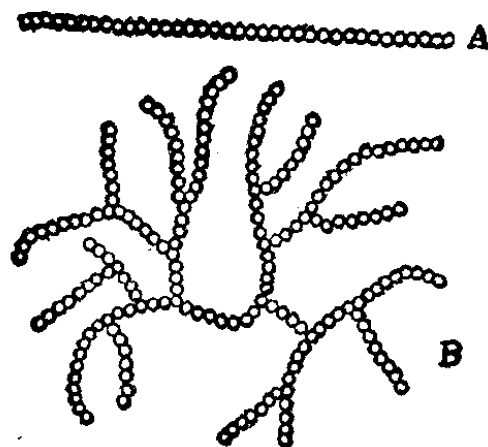


圖 9—1 淀粉分子的結構

A: 直鏈淀粉分子

B: 支鏈淀粉分子

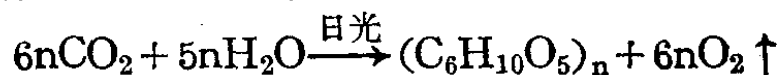
淀粉在人體內也進行水解。人在咀嚼食物的時候，淀粉受到唾液所含酶的催化作用，就開始水解。所以我們在吃飯時多加咀嚼就會感到有甜味。淀粉在肝臟內受酶的作用進一步水解生成的葡萄糖，經過腸壁被吸收進入血液，供人體組織的營養需要；多餘的葡萄糖在肝臟里變成動物性淀粉（肝糖）被貯藏起來，需要時再重新變成葡萄糖，供給組織需要。

淀粉不僅可以用作食物，由它水解得到的糊精可作漿糊，或用在印染工業上作為漿料。淀粉還用來制取葡萄糖和糖蜜，更

重要的是由淀粉水解后生成的葡萄糖，经过发酵得到酒精、丙酮、丁醇、甘油、柠檬酸及抗菌素等。除此以外，还可以作建筑上的胶粘剂，经某些药品处理后的淀粉可做树脂和塑料等。随着我国农业的大发展，淀粉的工业用途将会更大地发挥出来。

淀粉通常用马铃薯来制取。把马铃薯洗净磨碎后，放在筛子上用水冲洗，从细胞里出来的细小淀粉颗粒就通过筛子沉积在桶底，最后从水里分离出淀粉，并把它晾干。

在自然界里淀粉是植物经过光合作用而生成的。植物的叶绿素能吸收日光——主要是红光，这种光能使植物从根部吸收来的水分和从叶及根吸收来的二氧化碳发生反应而生成淀粉。这种光合作用可以用总的化学方程式来表示：



这个反应过程是极其复杂的，其主要环节是水受光作用而分解和二氧化碳还原变成淀粉。淀粉在植物体内经过复杂变化，还能生成其他有机物质，供植物生长。

2. 纤维素

纤维素是构成植物细胞壁的基础物质。棉花、麻、木材和竹子等几乎全部由纤维素组成，其中以棉花较为纯净。

纤维素的组成单位也是葡萄糖。在分子里有几百到几万个葡萄糖单位。因此可以用 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 表示。它的分子量要比淀粉大得多，在结构上不同于淀粉。它的分子不含支链结构，而是链状结构。纤维素不具还原性；稀酸不使它水解，浓酸在长时间内使它水解，最后产物为葡萄糖。因此我们可以利用废木料（如锯末、刨花等）制造葡萄糖或作酿酒原料。

纤维素中每一个葡萄糖单元的三个羟基可以发生酯化。纤

維素硝酸酯可做无烟火药、賽璐珞、珂罗酊等，醋酸纖維素除用以制电影胶片外，还是人造絲、塑料的原料。

纖維素的另一个主要用途就是造紙。我国造紙工业在第一个五年計劃期間取得了很大的成就，例如在新产品方面有电容器紙、电纜紙、鋼紙、絕緣紙、录音紙等。这些工业用紙都已經能够大量生产。在利用新原料方面也扩大了范围，如利用树皮制造宣紙，用稻草制造草板紙，用甘蔗渣制造胶板紙和凸板紙，用高粱杆和玉米杆配合生产有光紙、打字紙等。质量方面也有显著提高，如生产的新聞紙，印刷性能良好、字迹清晰、吸墨性强，在国际市場上获得很好的声誉。目前我国正处在文化革命高潮的时代。为了适应需要，我們的造紙工业一定将有更新的成就和更大的跃进。

随着我国社会主义建設事业的飞跃发展，紡織纖維在工业和人民生活等方面的需要也日益增加。除了繼續发展天然纖維如棉花、毛、絲、麻外，还需要用人工制造的办法来大力发展化学纖維工业。化学纖維原料的来源很丰富，不受耕地面积和自然条件的限制，不但劳动生产率高，同时美丽耐用。因此它在世界各国都受到广泛的注意。根据 1958 年統計报导，在 1958 年世界总产量达 270 万吨，占全部紡織纖維的 22% 左右。这一数字充分說明化学纖維工业的重要性。但在解放前，我国所需要的粘胶纖維（人造絲），几乎全部由国外进口；解放后，在党的领导下，我国在利用天然纖維制造粘胶纖維方面有了很大的成就。

粘胶纖維的成份是纖維素，它的制造原理是把含纖維素的木浆和棉浆（木材經化学处理除去木质素等杂质叫木浆；由棉子

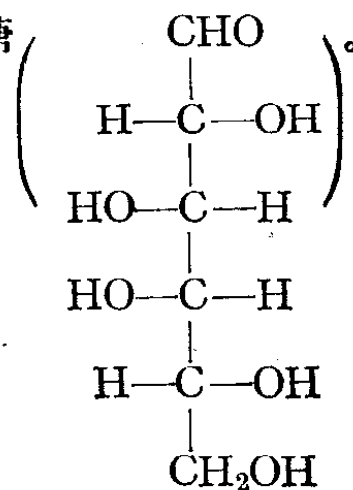
剝下的絨毛經加工精制后的棉絨叫棉漿), 制成能溶于水的紡絲液, 紡織時進行凝固, 恢復纖維原來的結構。

粘膠人造絲的發展, 不但能滿足人民衣着的需要, 而且還能為運輸工業(製造輪胎帘子綫)、國防工業、化學工業生產更多具有特殊性能的品種。我們國家具有極為豐富的農副產品及野生植物可以利用。我們現在已用蔗渣、芦葦、小麥杆、大豆杆、蒲草、龍須草及稻草等十餘種草類纖維為原料, 做成粘膠絲漿, 以節約更多更有用的木材, 支援祖國的社會主義建設。

習 題

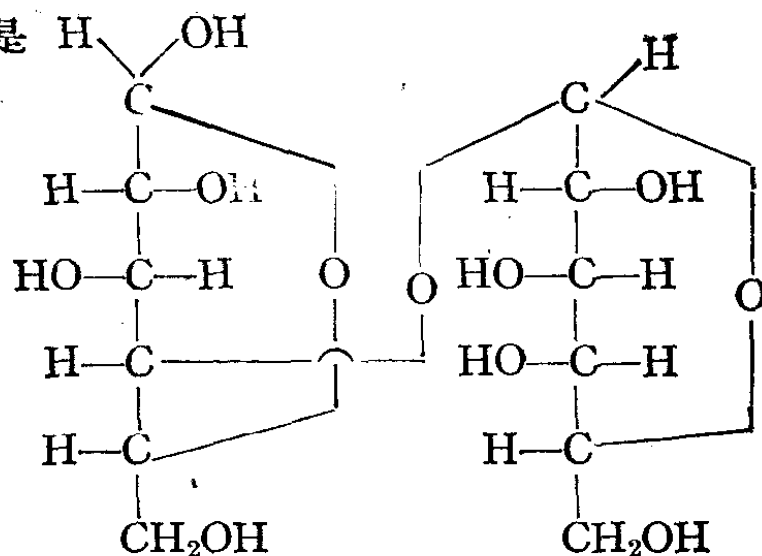
1. 如何證明葡萄糖的結構?
2. 葡萄糖與果糖的結構有何差別? 表現那些不同的化學反應。

3. 用什麼方法可以鑒別葡萄糖和半乳糖



4. 怎樣鑒別蔗糖與葡萄糖, 蔗糖與麥芽糖。
5. 生的綠色蘋果對碘有反應, 熟的蘋果汁液能還原銀氨離子, 怎樣解釋這種現象。
6. 什麼叫還原性糖? 為什麼麥芽糖具有還原性而蔗糖屬於非還原性糖? 試從結構上詳細說明之。

7. 乳糖的结构是



它是属于还原糖呢？还是属于非还原糖，为什么？

8. 糖分为那几类？各举例说明。
9. 试述葡萄糖、纤维素的性质和用途。
10. 石灰加入果糖溶液后生成 $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ 沉淀，再通入 CO_2 时结果怎样？写出化学方程式。
11. 简述淀粉的消化过程和它对生理的关系。
12. 怎样用化学方法来鉴别天然丝和人造丝；植物纤维和动物纤维。
13. 合成纤维有什么优良性能？
14. 植物进行光合作用时，摄取了 67.2 升的 CO_2 ，能生成多少淀粉？

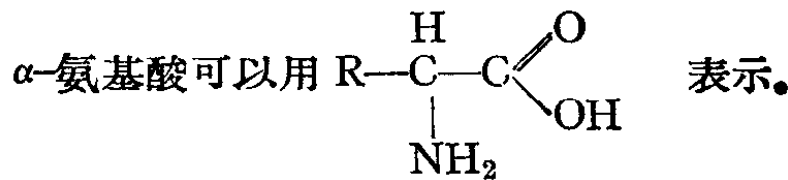
第十章 氨基酸和蛋白质

蛋白质是生命的基本物质。动物、植物及所有生物的原生质，都是由蛋白质组成的，而氨基酸是组成蛋白质的基石。

第一节 氨基酸

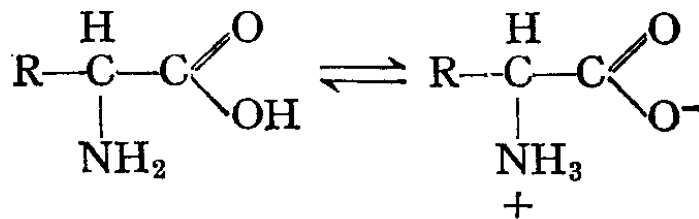
含有羧基和氨基的化合物叫做氨基酸。按照羧基与氨基的距离分 α 、 β 、 γ -等多种氨基酸；按照羧基与氨基数目的不同又分成酸性、中性和碱性氨基酸等。蛋白质水解后生成 α -氨基酸，它对人类生命的维持和延长有密切关系。

1. α -氨基酸的结构及其性质



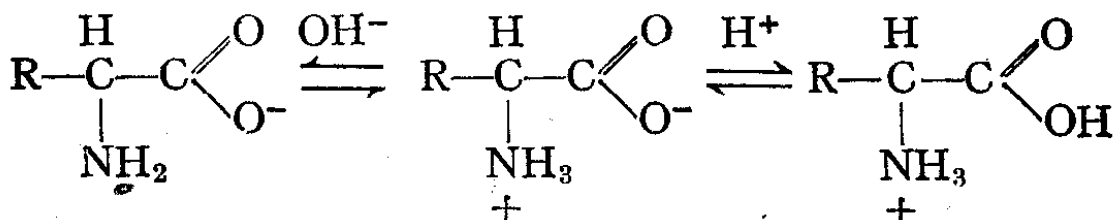
(1) 物理性质

氨基酸是无色的晶体，分子内含有羧基（酸性基团）和氨基（碱性基团），所以普通呈两性，氨基酸本身成内盐结构



这种分子因同时有正负两种离子的性质，称为两性离子，由于本身成内盐结构，因此熔点高，易溶于水而难溶于有机溶剂。

氨基酸遇强酸强碱都生成盐

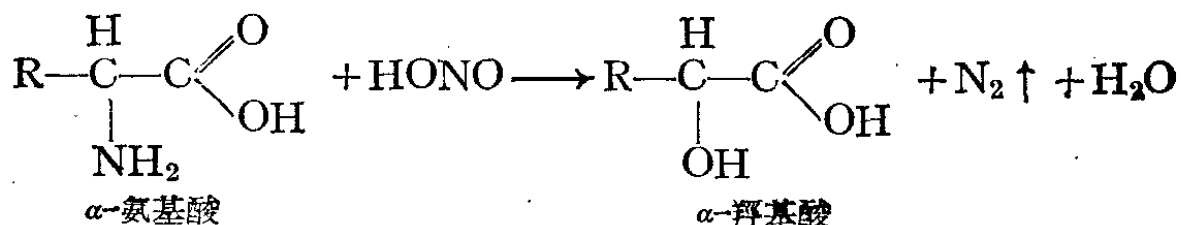


在酸性介质中， NH_3^+ 不改变，酸供给 H^+ ，限制其解离，整个分子是以阳离子状态存在，在电场影响下，向阴极移动；在碱性介质

中, COO^- 不改变, NH_3^+ 变为 NH_2 , 整个分子是以阴离子状态存在, 在电场中向阳极移动, 调节溶液中的 pH 值, 到达某一 pH 值时, 氨基酸以酸的形式离解等于以碱的形式离解, 在这种状态下, 氨基酸在电场里既不移向阳极又不移向阴极, 呈电中性, 这时的 pH 值称为等电点。不同的氨基酸等电点不同。

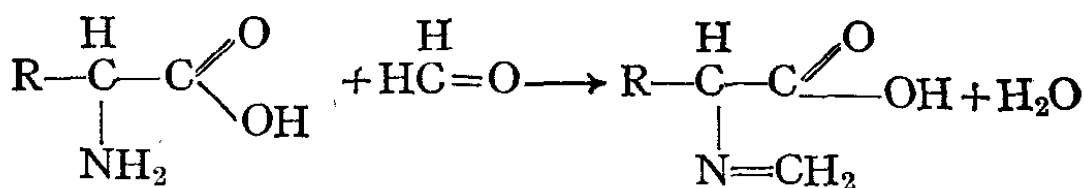
(2) 化学反应 氨基酸具有 $-\text{NH}_2$ 基性质也具 $-\text{COOH}$ 基性质。

① 与亚硝酸的反应



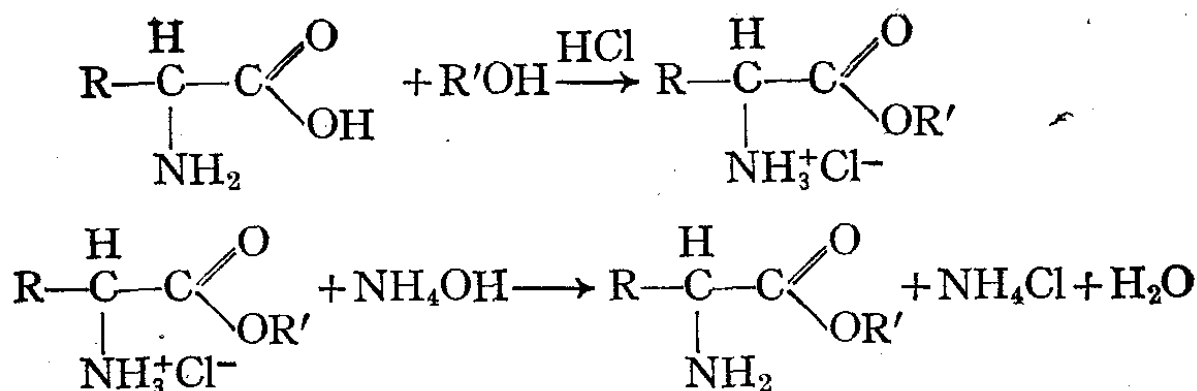
氨基酸中的氨基遇 HONO 时, 氨基中的氮变成氮气逸出, 将所放出的氮气收集起来, 准确的加以测量, 由氮量可以测定氨基酸的含量。

② 与甲醛反应



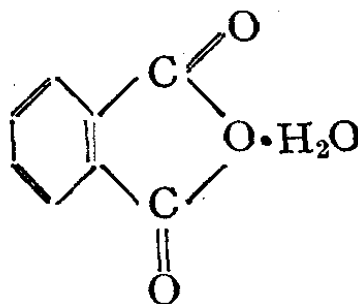
氨基酸由于分子内的氨基与羧基同时存在, 并相互影响, 因此既不能用酸滴定其氨基, 又不能用碱滴定其羧基, 而利用甲醛与氨基的结合, 就可将氨基遮盖起来, 不显碱性, 而使羧基充分地表现其酸性, 可用碱来滴定, 此法可以测定蛋白质水解的程度。

③ 酯的生成 氨基酸与醇在干燥的氯化氢中化合成酯。



利用此反应,在减压蒸馏下将氨基酸酯蒸出,为分离蛋白质水解产物的重要方法之一。

④与茚三酮水合物的反应 氨基酸与水合茚三酮



一起加热时,呈显蓝色,因此茚三酮为鉴定氨基酸的特殊试剂。

2. 氨基酸的鉴别与分离

色层分析

色层分析是物化分析法之一,近年来用做分离微量复杂的混和物,它广泛地用于较难分离的物质,如希土元素,糖、蛋白质的水解产物。

各种色层分析的原理不外乎是根据吸附分配作用的多次重复,此处着重介绍分配原理。

分配原理是利用有机物在两种互不相溶的溶剂中的溶解度的不同,也就是分配系数的不同,而将少量混和物进行分离。由于通过吸附剂,相当于进行多次分配,因此,色层分离法效力较高。

①柱层析法分离氨基酸

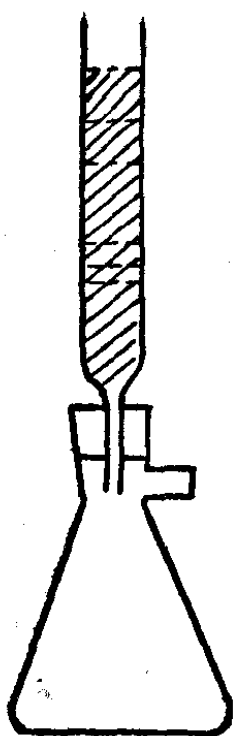


图 10—1 最简单的柱层析仪器

用淀粉或硅胶作为吸附剂，由于硅胶中含有 50% 水分，装满在分析柱中（硅胶柱中放入指示剂），作为不动的水相。从吸附柱的上端加入少量欲分离的氨基酸混和物溶液，然后用与水不溶的有机溶剂如氯仿，作为动相，从柱的上部慢慢流下。当动相经过氨基酸处，进行多次分配，由于各种氨基酸在二种溶剂中的分配系数不同，易溶于水的氨基酸，出现在吸附柱的上端，而易溶于有机溶剂的集在下端成带状呈现出来。然后用冲洗剂全部冲下来，分别收集，进行分析，此法已用于工业生产上，分离效力较高。

② 纸层析法鉴别氨基酸

纸层析法就是用纸来代替吸附柱的色层分析法。纸是纤维素，含有羟基，吸附水份作为静相，有机溶剂作为动相，进行分析。其最大优点即被分析混和物用量只需 1/10 毫克即可进行分析，但此法不适于分离。

操作方法 取一定规格的纸先在水蒸气中饱和，将欲鉴定的氨基酸稀溶液滴一滴在纸的一端，在密闭器内将此端浸在有机溶剂中，有机溶剂经过氨基酸处，即进行多次分配，易溶于水的氨基酸即在纸的上端，而易溶于有机溶剂的氨基酸，随着动相向下移动，当纸湿到一定程度，取出晾干，然后喷射茚三酮溶液，每个氨基酸在不同地区出现一个蓝紫点，根据氨基酸移动的距离与溶剂移动距离之比，可以知道是那一个氨基酸；如果某些复杂氨基酸一次分不开，可进行二向分析法。

二向分析法 即用一張方形紙，按照上述方法，進行一次分離，然後將紙轉 90° 角，用另一種有機溶劑再處理一次，第一次未分開的氨基酸可被第二種溶劑分開。晾乾後，用茚三酮溶液噴射，不同氨基酸出現在不同地區，從出現的位置可確定為哪一種氨基酸。

紙上色層分析法是近十年來運用最廣、研究得最多的一門科學，它對胰島素結構的確定起着重要的作用。我們相信，隨着科學的發展，色層分析法將發揮更大的作用。

第二節 蛋 白 質

1. 蛋白質的結構理論及其發展

(1) 蛋白質與生命

蛋白質是構成每個生活有機體的主要成分。在人和動物體內，無論是肌肉、皮膚、毛髮、指甲等或在植物體內的花、葉、根、果實等都含有蛋白質。它不僅是動植物組織的主要材料，而且在所有生命現象和過程中，起決定性的作用。無論何種物質和生命的關係都沒有象蛋白質和生命間的關係那樣密切；無論是低級或高級生物，在它們的機體內，一定有蛋白質存在。偉大的革命導師恩格斯第一個對蛋白質的重要性作了精辟的闡述：

“生命是蛋白體的存在方式”，“無論在什麼地方，要是我們遇到生命，我們總看到生命是與某種蛋白體相聯系的，並且無論什麼地方，要是我們遇到任何不處於分解過程中的蛋白體，我們毫無例外地總是遇到生命的現象。”^①

① 恩格斯：“反杜林論”，人民出版社1956年新1版，第82、83頁。

血压素等，現在知道都是多肽物质，随着我国科学事业的发展，現在我們不仅对它們有了認識，而且在1958年大跃进中，我們也已把它們人工合成出来。多肽学說对蛋白质結構的研究提供了許多綫索，但天然蛋白质并不完全象多肽分子，多肽分子越大，鏈越长越不活潑，蛋白质显然要比多肽分子大得多，但蛋白质却是很活潑的物质；此外多肽受酸或受热作用并不变性，而蛋白质极易变性。这些事实說明多肽学說不能完全正确地說明蛋白质內部的真实結構，蛋白质的結構尚待进一步探討。

2. 蛋白质的分类

蛋白质一般分成两大类：单纯蛋白质和結合蛋白质。

(1) 单纯蛋白质：只含 α -氨基酸的蛋白质，如鸡蛋清、血清、乳中的清蛋白及球蛋白等。

(2) 結合蛋白质：单纯蛋白质与非蛋白质相結合的，如核蛋白、色蛋白、糖蛋白、脂蛋白等，最常見的血紅蛋白即由血球蛋白与血紅素結合的結合蛋白。

3. 蛋白质的性质

物理性质 蛋白质大部为无定形，少数是結晶态存在，不溶于酒精和乙醚等有机溶剂中，蛋白质是高分子化合物，在水中成胶体溶液，不能透过半透膜，因此可以与低分子化合物或无机物分开。

蛋白质和氨基酸一样，也是两性物质，也有等电点，在等电点时，蛋白质的溶解度最小，可以从溶液中析出。

化学性质

(1) 蛋白质的水解：蛋白质的分子很大，在酸或碱的水溶液中加热时不稳定，易分解为分子量較小的化合物，繼續水解，最

后可得氨基酸。

蛋白质的水解作用,在维持人的生命过程中起决定性作用,因为人体并非直接摄取蛋白质,需经过酸的水解成小分子的氨基酸,经肠壁吸收到体内,然后又组成蛋白质,以维持人的生命。

(2) 蛋白质的变性:蛋白质很不稳定,极易受热、紫外线和化学试剂等影响而凝固,这种现象叫作蛋白质的变性。变性作用是很复杂的过程。蛋白质经过变性后,丧失了它原来的可溶性,也失去了它们在生理上的作用,大多数情况下这种变性作用是不可逆的,例如大多数可溶性蛋白质在加热后就凝固,冷却后不再溶解,鸡蛋清当加热后成固体,冷却后,并不溶于水,这就是由于鸡蛋清的变性作用,利用变性作用,可以从某些药物中除去蛋白质以提取有效成分。

蛋白质遇重金属盐亦发生变性作用,当人误食重金属物中毒后,应立即吃鸡蛋清即可解毒。

另外,蛋白质遇饱和无机盐溶液,如 NaCl 、 MgCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,也发生沉淀,所以制豆腐时,在豆浆中必须加入少量盐卤。

在制革工业中,除去生皮中的蛋白质是利用鞣酸使蛋白质凝固。

4. 蛋白质的检验 蛋白质被灼热时就分解,生成具有烧焦羽毛气味的挥发性物质(用这种方法可以区别毛织物与棉织物)。蛋白质因含有不同的氨基酸,遇不同试剂可发生各种颜色反应,因而我们可以利用这些反应来检验溶液中蛋白质是否存在。

(1) 缩二脲反应

在蛋白质溶液中加入少量 10% NaOH ,然后加一滴 0.5%

CuSO_4 溶液, 則显现紫紅色。

凡含有两个或两个以上的肽键化合物都有此反应, 肽键越多, 顏色越紅。

(2) 蛋白黄色反应

这是具有苯核的蛋白质所有的反应。

蛋白质溶液中加数滴濃 HNO_3 , 呈现黄色, 皮肤遇濃硝酸变黄即此反应, 这主要是含有苯核的蛋白质在苯核上进行硝化作用。

(3) 与硝酸汞、亚硝酸汞反应(米倫反应)

蛋白质溶液內加入硝酸汞、亚硝酸汞的亚硝酸溶液, 加热, 則生成桔紅色沉淀, 这是酪氨酸(氨基酸中的一种)存在的特有反应。

(4) 与水合茚三酮反应

与氨基酸一样, 蛋白质遇茚三酮显美丽的紫藍色。

5. 蛋白质的工业用途

蛋白质不仅用在食品加工上, 还在工业上有很大用途, 乳酪蛋白和大豆蛋白可以作鈕扣、粘接剂、紡織工业的胶料, 油漆塗料的乳化剂、油墨中的扩散剂、灭火器中的泡沫稳定剂等等, 更重要的是可以制备塑料、乳酪塑料和大豆塑料。乳酪塑料可制备人造羊毛, 与真羊毛混合紡織; 大豆蛋白与酚醛塑料混和使用。

习 題

1. 什么是氨基酸? 它有什么特性?
2. 蛋白质与生命的关系如何?
3. 簡述蛋白质的化学特性及用途。

4. 你用什么方法証明某溶液中含有蛋白质?
5. 有三个試管, 分別盛有甘油、蛋白质和淀粉溶液, 如何鉴别那个試管中盛有哪种溶液。
6. 有一块肉經長時間水解, 你用什么方法証明它已完全水解?
7. 何謂等电点? 为什么不同蛋白质的等电点不同?
8. 喝下盐鹵为什么会有生命危險?
9. 某蛋白质水解后, 生成很多氨基酸, 你用什么方法鉴别它們都是什么氨基酸?

第十一章 有机藥物

第一节 概 述

药物的最初来源是自然界中的动植物和矿物, 而以植物为最多。古代人們在生产劳动寻找食物的同时, 发现了許多野生植物, 有些可以治病, 有些則会使人損害健康。前者是治疗疾病的药物, 后者則是毒物。以后随着农业、畜牧业及冶金业的发展, 無論植物性, 动物性或矿物性的药物都逐漸增多起来。这些經驗从原始社会就开始积累起来, 世世相傳。

在药物化学的发展中, 我国科学家不論在药理作用方面, 还是有机药物的发现和合成方面, 都有很大的貢獻。

我国医药有几千年的历史, 它是我国六亿人民长期同各种疾病进行斗争的經驗总结, 是我国人民的一份宝贵的文化遗产。

在公元前 2700 年左右就出现了我国第一部本草书——“神农百草經”。明代学者李时珍(1518—1593)的“本草綱目”, 是我

国本草史上最偉大的經典著作。书上記載了 1882 种药物，此书在外国已被翻譯成七国文字。

解放以前，这些前人的經驗和药學理論，不能充分發揮它的作用；我国丰富的药物資源也不被重視。新中国成立以后，祖国的医学遺產受到党和政府的极大重視，無論在西药还是中药方面都得到了突飞猛进的发展。目前中医的研究已全面开展，并已經研究出不少种中药应用于临床治疗，如大蒜、黃連以及宝貴的药物人参等。更值得提出的是，中药还能治疗西药所难以治疗的疾病。由此可見，认为中医中药不科学，是完全沒有根据的。今后，在党的中西医相結合的方針指导下，在我国广大医药工作者的努力下，我們国家医学及医药工作将会获得更輝煌的成就。

在西医西药方面，我国也取得了显著成就。許多重要药物如磺胺药、抗菌素等都能大量生产，而且产品数量增长的速度也很快。

在祖国各項事业都在大跃进的今天，医药科学事业也在大跃进。医药工作者提出了“苦战三年，改变我国医药工业的落后面貌”的豪言壯語，相信不久的将来，我国医药很快就会跃居世界最先进的地位。

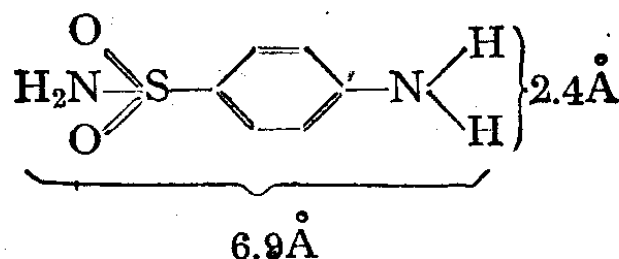
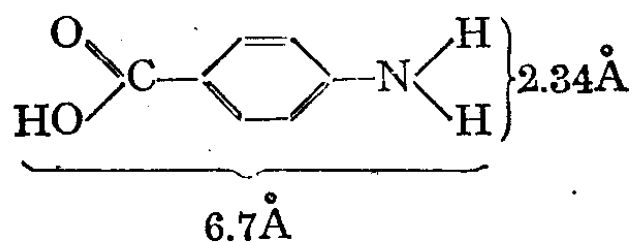
第二节 医 药

1. 磺胺药

对氨基苯磺酰胺和它的衍生物及类似物（包括苯酚类），总称为磺胺药类。它們能够抑制某些細菌的生长，也有杀菌的作用。

磺胺药究竟为什么能有杀菌的功效，至今尚待研究。近来

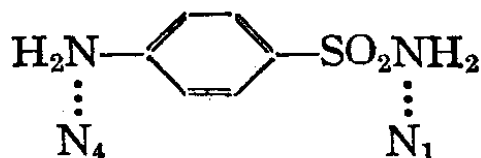
用对氨基苯甲酸与磺胺类药物具有对抗抑制作用的事实来解释，已引起人们很大注意。对氨基苯甲酸是细菌为了生存所需要的酶复合体的必要成份，而磺胺类药物与它结构相似，因而能从酶复合体中将对氨基苯甲酸取代出来，使细菌不能再进行正常的新陈代谢，从而阻止了细菌的生长，使它慢慢死亡。



磺胺药的化学结构和杀菌作用的关系：

① 必须有对氨基苯磺酰基 $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$ 才能显抗菌作用。

② N_4 -氨基可以被取代或被另一种含氮的基元所置换。所产生的化合物，如在动物体内经生理反应能转变成游离的氨基时，这种化合物仍有抗菌作用。



③ 如将氨基移到邻位或间位，则就失去抗菌作用。

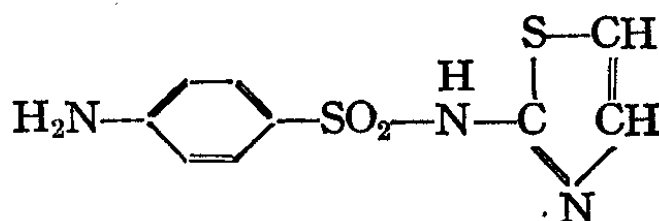
磺胺药的种类很多，已经合成的有 3000 多种，但有的是效力不大，有的是毒性太大，所以实际应用的并不多，常用的主要有以下几种：

对氨基苯磺酰胺(简称 S.N.)



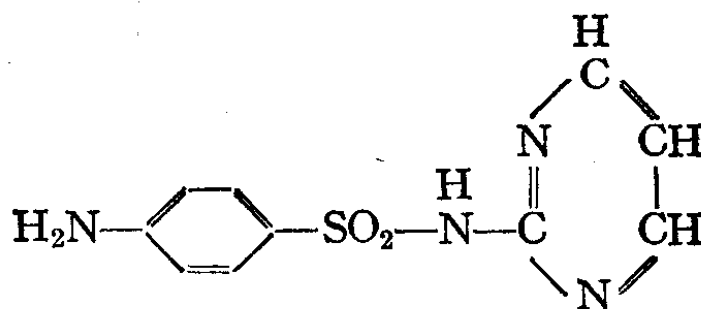
它是磺胺药的母体,为白色无嗅的结晶,略有苦味。有强大的抑制病菌微生物的作用,如对脑膜炎球菌、肺炎球菌、霍乱杆菌、流行性感胃杆菌等。但是它的毒性很大,故一般不用它,而用它的衍生物。

2-对氨基苯磺酰胺基噻唑(简称磺胺噻唑或 S.T.)



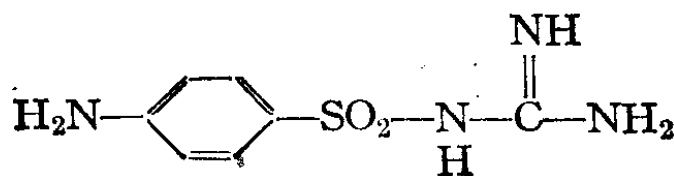
它是一种白色无嗅无味的结晶体。它的用法和适应的病症与 S. N. 相同,但效力更大,毒性较小。

2-对氨基苯磺酰胺基咪唑(简称磺胺咪唑或 S. D.)



它是一种白色无嗅无味的结晶形粉末。它的用法和适应的病症与 S. T. 相同,制菌效力的强度与 S. T. 相等,毒性较 S. T. 小。

对氨基苯磺酰胺(简称磺胺胍或 S.G.)



它是一种白色无嗅的结晶形粉末，广泛应用于肠内传染病的治
疗，对痢疾治疗效果很好。

2. 抗菌素

抗菌素是青霉素、链霉素等一类化合物的总称。它是由各
种微生物——细菌、酵母菌、真菌、放线菌中所分泌出来的有机
物质中得到的。也可以由动物组织和高等植物中得到。这种物
质能阻止他种微生物的生长或杀死他种微生物，因此叫做抗菌
素。这是利用了自然界中微生物之间的对抗从而达到抑制各种
病菌的目的。

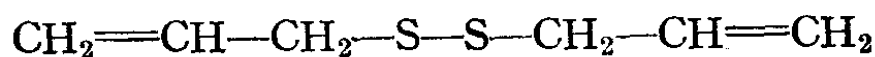
现在发现的抗菌素有一千种以上，常用的只有20多种。如
青霉素、链霉素、氯霉素、金霉素和土霉素等。

抗菌素的用途极广，对传染病的预防和治疗已收到卓越效
果。如青霉素可以治疗肺炎、腹膜炎、脑膜炎、猩红热等病，链霉
素是目前治疗鼠疫的最有效的药品。金霉素是治疗斑疹伤寒、
砂眼、百日咳的特效药。

在农业、畜牧业以及工业上，抗菌素也有重大意义。到目前
为止，已经证明土霉素、金霉素、青霉素和链霉素是畜用效果较
好的抗菌素。若用少量金霉素作猪的辅助饲料，可以促进猪的
发育，并减少疾病。此外，抗菌素在防治农作物病虫害和刺激植
物生长以及食品工业方面都有重大经济意义。

中药的抗菌作用

大蒜：是我国民间常用的一种药物，抗菌力很大。大蒜主
要成分为大蒜素，是丙烯醇的硫化物



大蒜对于多种细菌、真菌与原虫均有抗杀作用，如痢疾杆

菌、伤寒杆菌、肺炎杆菌、霍乱杆菌等。

黄连：主要成份为小檗碱。黄连对于某种异型痢疾杆菌、葡萄球菌与霍乱杆菌均有作用。

3. 抗癌药物

癌病是人类健康的大敌。过去医治只是靠手术和射线治疗，收效有限。近几年来增加了药物治疗法。这些药，虽然不能根治癌病，但是有暂时的抑制作用。目前已经知道氮芥、癌得平和放线菌素 K 是抑制能力较好的药品。在 1958 年内，我国在攻克“癌肿”这一工作中，已取得了显著成绩。如大连医院在党的领导下采用了秘方“神农丸”，对患各种癌症的 180 多个病例的治疗获得了很好的成绩，大部分病人已被治愈。

近年来还发现一种治疗风湿热和风湿性关节炎的特效药“可的松”。医疗效果很好，我国在这方面的研究发展很快，并取得了很大的成绩，我们国家合成“可的松”已由 14 步提高到 7 步合成成功。目前世界上有些国家合成“可的松”还要经 14 个步骤。

习 题

1. 什么叫磺胺药物？它为什么具有杀菌作用？
2. 一般用的磺胺药物主要有哪几种？它们对人类有什么积极作用？
3. 试举出几种常用的抗菌素，并说明它们的用途。

第十二章 高分子化合物

第一节 高分子化合物的涵义

有机化合物中很大一部分的分子是由几个、几十个原子组成的，比较复杂的也不过含有几百个原子。这些化合物的分子量最大也不超过一千；但还有很多有机化合物，它们的分子是有几千个甚至几万个原子组成的，分子量很大，可达数万甚至数百万。这些化合物无论是在物理性质或化学性质上，都和一般有机化合物不同，我们称这些化合物为高分子化合物。

自然界存在很多高分子化合物，如淀粉、纤维、蛋白质等都是。本世纪以来人们掌握了高分子化合物的合成方法。利用来源极广的煤、水、盐、石油、空气等原料，合成了千种以上的高分子化合物。这些高分子化合物具有许多特性。在电气工业、飞机制造业、汽车拖拉机工业及其他工业上都有极重要的用途。最近苏联合成了有机半导体，为高分子化合物的应用开辟了新的途径。随着科学技术的发展，它将在国民经济中起着越来越重要的作用。目前全世界高分子化合物制成品的年产量达一千万吨，为有色金属产量的两倍，这些都反映了高分子化合物的重要性。

我国由于社会主义建设对橡胶、纤维、树脂等高分子材料的需求，使高分子研究工作在党的领导和关怀下很快发展起来，并已迅速获得很大成就。

1. 高分子化合物的结构

高分子化合物中的原子是按一定方式有秩序地结合起来

的，具有一定形状。分子结构如果是由许多小分子连接成一个长链的，叫做线型结构。许多线型分子，线与线之间互相连接起来成为网状结构。线与线之间的连接叫做交联。如果交联向各方面发展，则产生立体型的巨大分子。这样的化合物很牢固。

2. 高分子化合物的基本性质

由于高分子化合物的特殊结构，而决定它有許多优异的性质。

(1) 弹性：线型分子在普通情况下是蜷曲的，加上外力可以把这些线型分子拉直一些，当拉力除去后，分子又恢复原来蜷曲形状，这种性质叫做弹性。许多线型分子都有不同程度的弹性。弹性大的就属于橡胶类。但是只有产生交联的分子才可以当橡胶用，因为没有交联，则物品受热变软。但交联过多，就形成僵硬的物质而没有弹性了。

(2) 可塑性：线型高分子化合物，当加热到某一温度时就软化，可作成一定形状，冷却后它们仍保持原来的形状，这种性质叫可塑性。具有这种可塑性的高分子化合物属于塑料类。

(3) 结晶性：物质的分子按照一定的形式很整齐地排列起来时就形成了晶体。而高分子化合物因为分子很大，难得排列整齐，所以很难得到晶体。但许多线型高分子化合物，当把它们拉长的时候，分子中的一部分可排列得很整齐而成结晶状态，而另一部分仍是无定形的。这种情况叫部分结晶。各个长链的部分结晶如果固定下来，分子链就不再恢复原来形状。具有这种性质的高分子化合物属于纤维类。

(4) 绝缘性：高分子化合物都不能导电，而具有耐高温不吸水等性质，因此是很好的绝缘材料。

(5) 机械强度: 立体型的高分子化合物很坚固, 有些比鋼还要强。

3. 合成高分子化合物的基本原理

合成高分子化合物, 就是把简单的小分子化合物经过化学方法加工处理, 使它们聚合(或缩聚)成为复杂的高分子化合物。这些可以起聚合(或缩聚)的小分子化合物叫“单体”, 高分子化合物叫“聚合物”。所用的化学方法基本上有两种即聚合反应和缩聚反应。

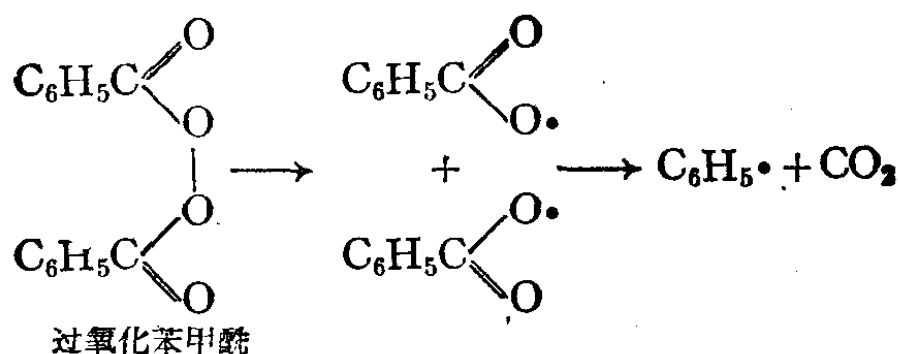
无论是聚合反应或是缩聚反应都有三个阶段, 即键的开始, 键的增长和键的终止。

(1) 聚合反应: 许多相同或不相同的小分子物质化合成高分子化合物的过程, 叫聚合反应。聚合反应中所生成的大分子的成分与单体的成分一致。例如聚乙烯(C_2H_4) $_n$ 的成分与单体乙烯一样。所不同的是聚乙烯分子量远比乙烯分子量大。能够聚合的物质大多数具有双键。在聚合过程中这些双键打开而互相结合起来。所以聚合反应又称加成聚合。

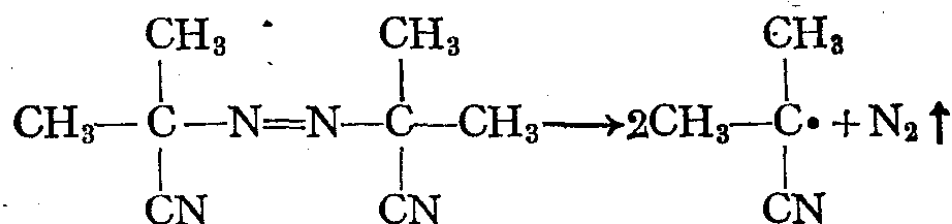
两种单体参加的聚合反应称做共聚合。这一反应具有很重要的意义。利用共聚合反应就可能在很大范围内改变所得聚合物的性质。

聚合反应大多数是按连锁反应机理进行的。反应开始于少数单体分子变成活化状态。引起单体分子活化的作用有多种, 但在生产中最常用的是引发剂的作用。

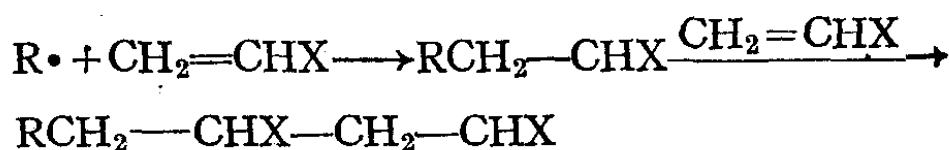
引发剂的作用在于使单体分子变为游离基。引发剂本身都是容易分解成游离基的化合物。如常用的引发剂过氧化苯甲酰和偶氮异丁腈, 它们都可以分解而形成游离基。



不論 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 都可以引发聚合。



这些游离基与单体反应,使单体反应变为游离基,此游离基又与另一单体作用生成新的游离基,如此不断进行就形成长链。



这类聚合反应叫游离基型聚合反应。

在游离基型聚合反应中,两个活性基互相作用而使彼此的活性都消失了,链的增长就终止。

(2) 缩聚反应:许多相同或不相同的小分子物质互相化合而成高分子物质,同时产生某些新的小分子物质(水、醇、氨、卤化氢等等)的反应叫缩聚反应。但是有没有小分子物质放出并不是鉴别这两种反应的最确切的方法。因为聚合反应和缩聚反应最主要的区别是在以下两方面:

(1) 单体转化率:在缩聚反应中,只要分子互相碰撞就可以发生缩聚。因此反应一开始,极大部分单体很快就消失,转化率很快达到最大,不再随时间的增加而增加。但是聚合反应中只

有被活化了的单体才能与另一单体聚合，其轉化率随時間的延長而增加。

(2) 高分子的分子量：在縮聚反应中，几乎所有的单体首先都縮聚成分子量不太大的产物，这些产物随着時間的增长再互相縮合成高分子。在聚合反应中，活化了的单体一形成就很快一个接着一个地与其他单体分子聚合成高分子，其分子量与時間沒有多大关系。所以在縮聚反应中，增加時間可增加分子量，而在聚合反应中，增加時間只能提高轉化率，不能增加分子量。

第二节 橡 胶

橡胶在国民經济中有着极其重大的意义和作用。在現代的工业中几乎沒有一个部門不使用橡胶制成品和橡胶零件。随着科学技术的迅速发展，发展橡胶工业，特别是发展合成橡胶工业就更为重要了。

目前我国橡胶工业的生产水平仍然低于需要水平，若比之世界上工业发达的国家还很落后。但是我国具有发展橡胶工业的自然条件和工业条件，在党的领导下，我国正在大力发展橡胶工业，坚信很快就将彻底改变这种落后面貌。

1. 天然橡胶

天然橡胶存在于橡胶树、杜仲树等植物中。天然橡胶的化学成分是聚異戊二烯

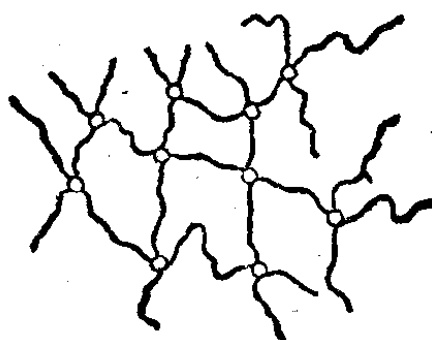
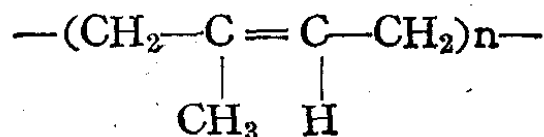
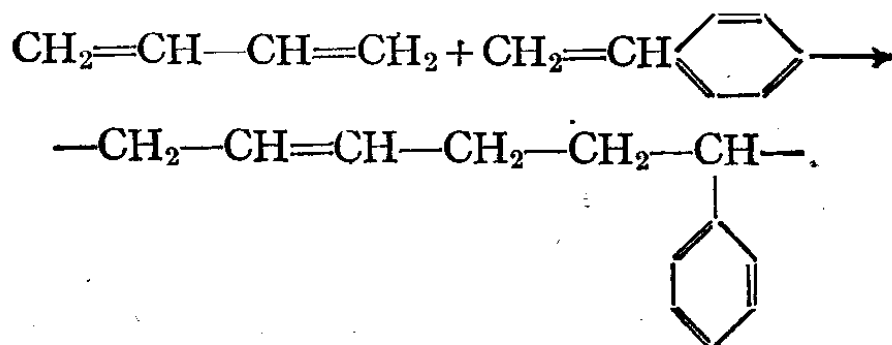


图 12—1 在硫化橡胶中，橡胶分子被硫原子所联結 (°表示硫原子)。

合成橡胶的种类很多，但通用的合成橡胶一般皆以丁苯橡胶为主。在我国也将大量生产丁苯橡胶。

(1) 丁苯橡胶的合成 合成丁苯橡胶的单体是丁二烯和苯乙烯。此二者都是容易制得的单体，而且合成橡胶性能良好。



在聚合过程中改变两种单体的比例并加入少量其他的单体，可制得各种性能的丁苯橡胶。合成普通丁苯橡胶中，丁二烯和苯乙烯的含量(按重量计)相应为70%与30%。

改变聚合温度也能改变丁苯橡胶的性质。如聚合温度从50°C降到5°C可制得性能很良好的橡胶。所以低温聚合是现代合成橡胶生产技术发展中的重要方向之一。

(2) 丁苯橡胶的性质和用途

丁苯橡胶在粘着性及其硫化胶在耐寒性方面，虽次于天然橡胶，但丁苯橡胶的耐热、耐臭氧、耐自然老化及耐磨强度等都比天然橡胶强。在介电性能、不透气和不透水性方面也较天然橡胶强。因此丁苯橡胶被广泛的用来做飞机、拖拉机、汽车的轮胎，做电气工业上的绝缘材料、输送机上的输送带以及胶管胶辊衬垫、胶鞋、胶布等。

第三节 塑 料

利用高分子化合物的可塑性，制成各式各样的物件，是最近

几十年来的一项新兴工业。塑料制品不仅为日常生活中不可缺少的,而且在工业上也具有极重要的意义。在日常生活中,如电影、照像的软片、收音机的零件等都是塑料制成的。电气工业上的绝缘材料及飞机上的零件等也都是塑料制成的。尤其是有些塑料如有机玻璃等是飞机上不可缺少的材料。

我国在解放前塑料工业是很薄弱的,只限于一些简单的压制。解放后由于党和政府的重视,逐年有所发展,不仅逐渐建立起了基础,而且新品种的研究和试制也取得了成绩。但现在还不能满足飞跃发展的工业的要求。我们必须迅速赶上去。

1. 塑料的分类

塑料可分两大类,一类是热固性塑料,链型分子内含有某些功能团,加热时起化学变化,链与链之间互相交联起来而成立体构型,不能再进行重塑,如电木等。另一类是热塑性塑料,受热时变形或者熔融,冷却后才固定形状,再热又变软而能重塑。这类塑料在受热时不发生化学变化,而只发生暂时的物理变化。如硝酸纤维塑料、聚四氟乙烯塑料等。

2. 几种重要塑料

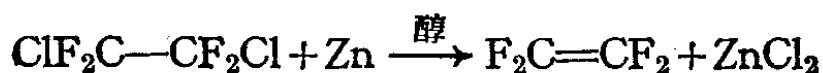
(1) 聚四氟乙烯塑料 聚四氟乙烯塑料是一种新型合成材料。由于它具有许多优良性能,因此很快就被各个工业部门所重视和采用。

合成聚四氟乙烯的过程包括单体的制备和单体的聚合。

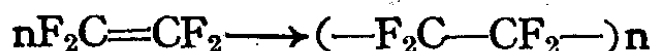
单体的制备:工业上制备四氟乙烯是把 CHClF_2 通过热达 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 的金属(铂、银、炭素钢)管子,使其分解而制得的。其反应为:



也可由四氟二氯乙烷在高温下与鋅作用而制得四氟乙炔。
其反应为：



单体聚合：



聚合反应在銀衬里聚合釜中进行。引发剂采用过氧化苯甲酰、过氧化氢或过硫酸盐等。聚合温度在 $70^\circ-80^\circ\text{C}$ ，压力为40个大气压以上。聚合过程压力愈低，pH 值愈小聚合反应愈慢，所以通常多加碱以加速聚合。

四氟乙炔热稳定性差，且聚合反应为放热反应，因而反应过程中单体可能分解，故必須及时冷却。

反应结束后，冷却反应物，将气体分离、过滤、洗滌、干燥，得白色纖維状聚合物。

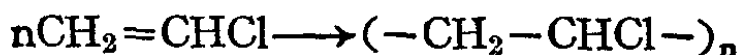
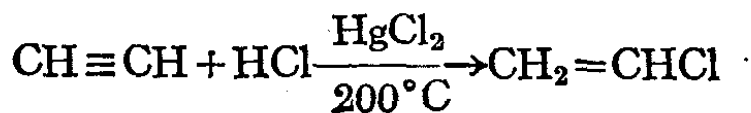
聚四氟乙炔塑料的性质和用途 聚四氟乙炔是具有綫型非极性的晶型聚合物。氟原子与碳原子結合的非常牢固。分子构型决定了它的机械性能、化学稳定性和介电性能等。尤其最显著的特点是介电性能不随温度和湿度的改变而改变，不受頻率的限制，耐腐蝕、絕緣性高。所以在电工和无綫电方面聚四氟乙炔成为不可少的材料。

聚四氟乙炔的化学稳定性超过金、鉑、特种合金鋼和其他任何耐腐蝕的材料。对任何强酸、强碱、强氧化剂，無論在常温或高温下都不起作用，甚至沸騰的王水也不能使它发生作用。因此聚四氟乙炔可用来制作耐化学药品腐蝕的管道、閥門、活門、容器等。

聚四氟乙烯的热稳定性很高,其使用温度范围为 -269.3°C $-+250^{\circ}\text{C}$ 。并有很好的机械强度和柔韧性,特别在低温下显得更为优越。

总之聚四氟乙烯塑料的性能超过其他任何品种的塑料,所以称为“塑料之王”。

(2) 聚氯乙烯塑料 在热塑性塑料中,聚氯乙烯历史最久,应用也最广,所用原料是乙炔和氯化氢。



制造过程也不太复杂,所以在世界各国发展很快。

聚氯乙烯质地比较坚硬,又可以制成薄膜、片、板、管、棒、零件及蓄电池隔板等。耐酸耐碱及耐油性很强。最大优点是它可以在空气中焊接,因而可以制造复杂的大型设备。

在聚氯乙烯中加入约 10% 的增塑剂,可以制成透明或不透明的各色制品,耐水、绝缘、抗化学药品腐蚀性能都很好,可做电线电缆包皮、制雨衣、人造革等日常用品及纺织机上的辊,也可拉成纤维进行纺织。

聚氯乙烯的缺点:不耐寒、冷天发硬容易破裂。又会慢慢分解,不能耐久。

第四节 合成纤维

纤维可以分为两大类,即天然纤维和化学纤维。天然纤维可分为动物的和植物的纤维。而化学纤维又可分人造纤维和合成纤维。

人造纖維是將一些本身含有纖維素的天然高分子化合物，如木材或野生植物等，經過化學處理和一系列機械加工制成的。而合成纖維則是用本身不含纖維的煤、石灰石、水、天然氣等低分子化合物經聚合或縮聚反應而制得的高分子化合物。再由此制成纖維。

化學纖維不僅在形態上與天然纖維有所不同。而且其性質也遠優於天然纖維。它可以隨人們的需要加以改變。例如，同樣原料的化學纖維可以有光的、無光的、有彈性的、易燃的、不易燃、耐酸、耐鹼等許許多種纖維。這些性質都是天然纖維所不及的。因此化學纖維特別是合成纖維，近年來迅速地發展起來。生產不斷擴大，新品種不斷出現。

我國合成纖維，近年來也在迅速發展，雖然目前還不能滿足日益提高的人民生活的需要，但是在我國生產合成纖維的主要原料如煤、石灰石、食鹽、農副產品等都有着豐富的資源，特別是煤和農副產品可以大量供應，因此可以想見合成纖維在我國有最廣闊的發展前途。

1. 合成纖維

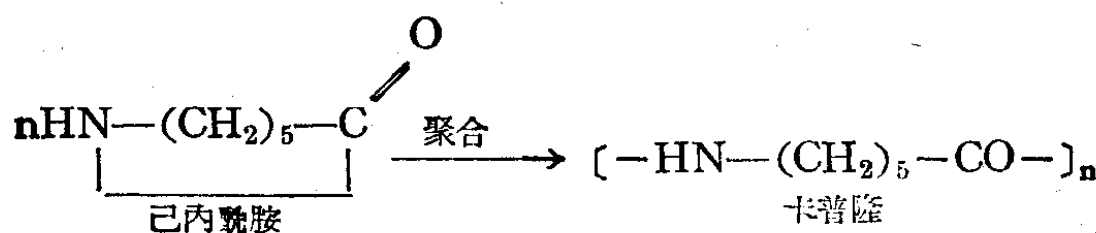
合成纖維由於化學組成的不同可分成許許多類，各類又包含不同的品種，如聚酰胺類、聚酯類、聚氯乙烯類、聚丙烯腈類和聚乙烯類等，在各類纖維中以聚酰胺類的產量為最大。在聚酰胺纖維中又包括尼龍 6、尼龍 66、尼龍 610 等品種。

2. 尼龍 6——卡普隆

合成纖維工業是一門非常年青的工業，在德意志民主共和國的幫助下，我國已建成了現代化的合成纖維廠。

尼龍 6 又名卡普隆。它是以前苯酚或糠醛等為原料制成己內

酰胺再經過縮聚、紡絲、延伸及其它处理等工艺过程而制得的。



尼龙6纖維有很多优点,如比重小,是纖維中最輕者;彈性大,超过其他天然纖維。耐磨强度大,为棉花的十倍,并且具有耐霉性及耐虫蛀性等。但是其缺点是耐光性差、纖維表面光滑,給紡織工艺增加困难,并且保型性低,易于变性。

尼龙6的用途很广,在民用方面:可以作衣料、袜子、台布、地毯、絨綫等。在工业方面:可制飞机和汽車輪胎的帘子布。各种坚牢的傳动带及結实的縫紉綫、降落伞网及网索、航海爬山用的繩索以及不怕海水侵蝕不易霉烂的漁网等。

3. 聚丙烯腈纖維

聚丙烯腈纖維又叫人造羊毛。是由于它的性能与羊毛相近而得名。聚丙烯腈的单体是丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)。

聚丙烯腈的耐气候性特別强,彈回性較高,且能耐酸,耐化学溶剂和弱碱等,其保暖性比天然羊毛还好,且质量輕,但耐磨性差,性脆易裂,不易着色。

聚丙烯腈在工业上用作天幕、帳篷、耐酸衣服、防水外套、繩索等。在民用方面与羊毛混紡作衣料、袜子、毛毯等。

第五节 离子交换树脂

1. 离子交换树脂的涵义

离子交换树脂又叫离子交换剂。它是由单体經聚合或縮聚

而得的高分子化合物。其分子中具有酸性或碱性基团(又叫化学活性基团)。此基团上的离子能与溶液中的同性离子发生交换。

合成的离子交换树脂,由于具有化学活性基团,与工业上应用的不具化学活性基团的塑料不同。它具有不同直径的毛细管和微孔形成的巨大内表面,具有高度的化学稳定性和机械坚固性,不溶于水、酸、盐和碱溶液中,也不溶于有机溶剂(醇、醚)中。我们可以根据需要,选择不同的合成条件和原料合成不同物理性质和化学性质的树脂。

所以,离子交换树脂具有很多特有的优点(1)交换能力大,并能控制它的交换能力(控制合成时的条件)。(2)有 H^+ 的交换。天然的交换剂,常以一个金属离子取代另一个金属离子,因此,虽经交换后,溶液中盐的浓度并不降低,只不过换了另一种盐而已。但是 H^+ 交换剂,却能相对地减少溶液中的盐的浓度,这是它的独特之点。(3)离子交换树脂由人工合成,因此纯度较天然者为高。

做为离子交换树脂,必须具有下列三个条件:

(1) 不溶于任何有机和无机溶剂内。为满足这个条件,树脂结构必须有足够大的交联,使成一立体的网状结构。

(2) 树脂应具有适宜的交换容量。所谓交换容量即单位体积所交换的离子毫克当量数,或单位重量内所交换的离子毫克当量数。

(3) 树脂颗粒在应用时必须坚固、不发生破碎。

2. 离子交换树脂的分类

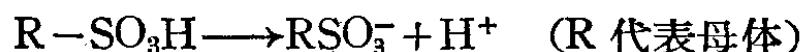
离子交换树脂按照其基团的性质大体上可分为:

(1) 阳离子交换树脂，即带有酸性基团，如： $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 的树脂，其中有 H^+ 可供交换。根据这些基团的电离度不同所表现的酸性不同，又可分为强酸性、中等酸性和弱酸性三种。

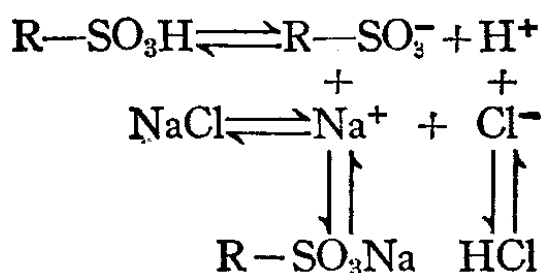
(2) 阴离子交换树脂，即带有碱性基团如 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $=\text{NH}$ 的树脂，其中以 OH^- 为可交换的离子。在阴离子交换树脂中按其碱性的强弱不同又可分为强碱性的和弱碱性的两种。

3. 离子交换树脂的性能

离子交换树脂中的活性基团，在水溶液中是离子化的，例如磺酸类树脂（带有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的树脂为磺酸类）：



树脂中放出的氢离子遇到金属离子或其他阳离子团就发生互相交换：



这种离子交换的能力是与阳离子或阴离子团的质量、被交换的离子的价数和浓度有密切的关系。可以概述如下：

(1) 在常温下低浓度水溶液中交换能力随离子价数增加而增加，即价数愈高的阳离子交换能力愈大。



(2) 在常温下低浓度水溶液中如果离子价数相同，交换能力随离子的水合离子半径增大而减小，即水合离子半径愈大交

換能力愈小。

如： $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

(3) 离子濃度对交換能力也有很大影响，当 H^+ 的濃度很大时， $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ 中的 Na^+ 可与 H^+ 进行交換。当 Na^+ 濃度相当大时， $(\text{R}-\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ 中的 Ca^{++} 可与 Na^+ 进行交換。

总之离子交換过程是可逆的，因而用过的离子交換树脂可以再生，以便反复使用。

4. 离子交換树脂的用途

离子交換树脂广泛地应用于工业、农业、医药上、元素分离及原子能等方面。其应用的方式为：

(1) 离子的置換：即通过离子交換树脂将溶液中某种离子置換为另一种离子。例如水的軟化就是通过阳离子交換树脂将硬水中的 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等离子置換出来。海水脫盐也是利用此法。

(2) 离子的分离：利用此法可分离希土元素、同位素等。

(3) 物质的濃縮和回收：在工业上許多廢液中含有各种金屬离子，利用离子交換法可回收。甚至放射性的元素也可以利用离子交換而回收。

(4) 提純物质：在生产中如制糖厂用离子交換法除去杂质。另外还可用来淨化水、提取鈾、分离天然产物等。

5. 磺化煤

磺化煤是一种新的离子交換剂，是将煤加以磺化而制得的。

磺化煤具有磺酸基，它能在强酸介质中进行阳离子交換。磺化煤主要应用来軟化水和淨化水。

磺化煤的工业生产簡單，原料便宜，离子交換能力也較令人

滿意。但是它的機械強度及化學穩定性較差，這在很多方面又限制了它的用途。因而為了提高磺化煤的機械程度和化學穩定性，今後還必須作進一步的研究。

第六節 有機半導體

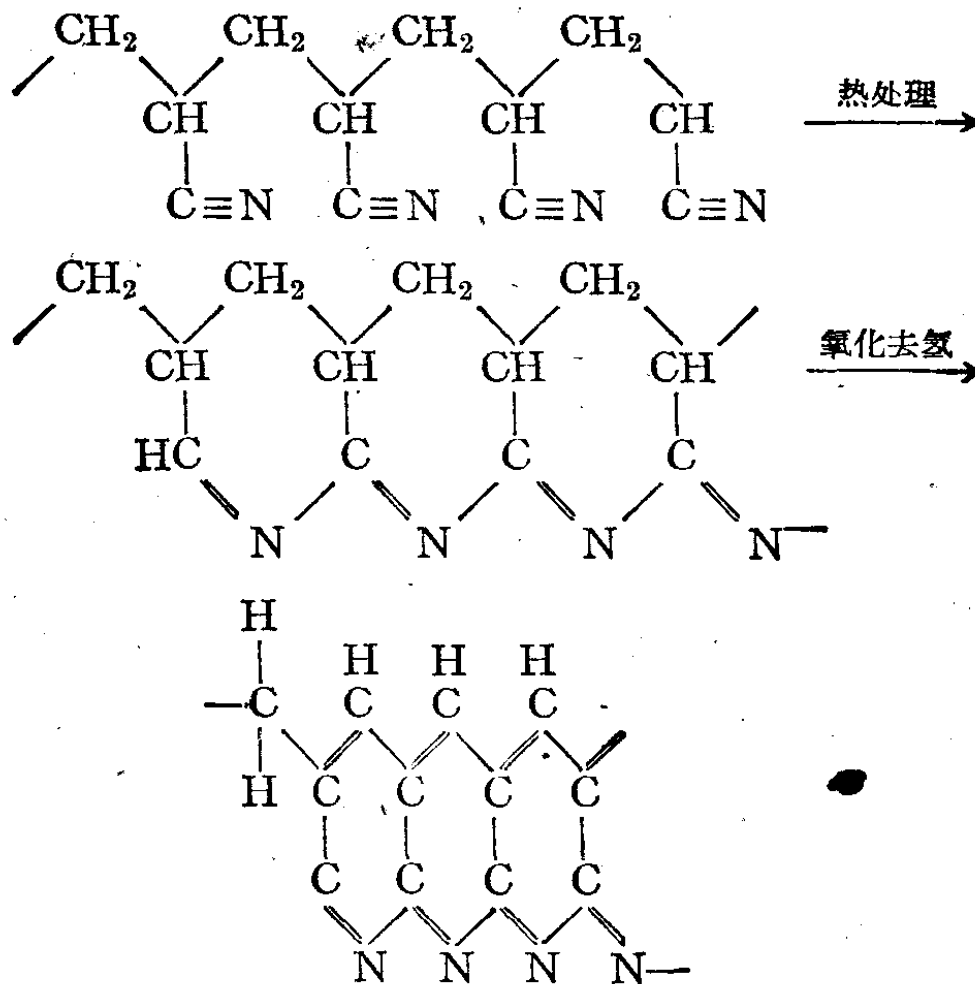
半導體近來在生產自動化、化學工業、無線電技術上起着非常重要的作用。

目前最常用的半導體是硅和鍺，其中尤以鍺應用最廣。但是，我們知道，鍺的價格很昂貴，而且從目前的情況看，它的來源還不能滿足需要。同時其工作溫度區間約在 -40°C — $+100^{\circ}\text{C}$ ，這顯然不能滿足技術領域的要求。而硅雖然它的性能是很好的，但要獲得高純度的硅是很困難的。因此無論從經濟上和科學技術上來看，都要求尋找更多品種的半導體。在這方面，目前廣泛研究着的具有半導體性能的化合物有：氧化物、硫化物、硒化物、碲化物、金屬間化合物和有機化合物等。其中以金屬間化合物和有機化合物更為重要。特別是對有機化合物的研究，不僅使半導體科學從元素半導體的研究中解放出來，而且也從無機物的領域中解放出來。因而更擴大了半導體的來源。

同時許多高分子有機材料具有高度的穩定性和良好的機械性能。這表明在這些化合物里分子間的聯系緊密堅強。從結構上看，它們是由巨大的長鏈構成的，這給電子的移動造成有利的條件。如果在長鏈內含有不飽和鍵，特別是共軛雙鍵和原子核外具有未參加共軛雙鍵的電子對，則更有利於做半導體。就現代高分子科學技術的水平來看，合成上述結構特點的聚合物並不困難。因此有機半導體將是半導體材料中最有前途的源泉之

苏联科学家托波切也夫等人用不同的方法(氧化、还原、引发聚合和离子交换聚合等)合成了聚丙烯腈(其分子量约在10,000—100,000之间)。然后将聚丙烯腈经过热处理和氧化去氢,最后在室温下研究了这些产物具有半导体的性质。

一般认为聚丙烯腈经过热处理和氧化去氢便发生如下反应:



有机半导体具有比无机半导体更显著的优点, 不像锗那样昂贵, 制作上也不像制纯硅那样困难, 并且有些有机半导体可以在锗半导体所不能工作的温度区间工作而保持半导体的功能。同时有些有机半导体还可以根据需要在很大范围内改变其性

质。

由于有机半导体具有这些优异的性能，目前国际上在半导体方面已掀起了一个向有机化合物进攻的局面。

习 题

1. 什么叫高分子化合物？为什么高分子化合物的物理性质和化学性质不同于一般的有机化合物？
2. 试说明橡胶、塑料、纤维等高分子化合物的特征。
3. 试说明聚合反应和缩聚反应有哪些最基本的区别？
4. 为什么不能把溴保存在塞着橡皮塞的瓶中？为什么不能使溴蒸气通过橡皮管？
5. “塑料王”是指哪种塑料？它有什么特殊性能？
6. 聚氯乙烯塑料的特性及用途是什么？
7. 合成纤维有哪些种类？合成尼龙6的单体是什么？尼龙6的用途有哪些？
8. 离子交换树脂有哪几种？各类的特性是什么？
9. 离子交换树脂有哪些用途和特殊优点？
10. 某工厂的废液中，含有 Mo^{+++} 及 Cu^{++} 两种离子，你是否能用一种最简便和最有效的方法将它们回收和分离？

第十三章 有机染料

第一节 概 论

1. 染料的涵义、应用和发展

人们把有色的，并能使其他物质染上颜色的有机化合物统

称为染料。一般染料都溶于水，能与棉、毛等各种纖維結合，出現各种美丽的色澤，并且能耐水洗，耐日晒等。但并不是每一种有色物质都可以做为染料。

染料和顏料不同，顏料不溶于水，只是作塗料的原料如油漆、油墨、牆粉等，它是借助于粘合剂胶着在物体的表面上。

染料的应用非常广泛，除紡織工业外，造紙工业、毛皮工业、橡胶工业、文具用品、食品工业、化妆品等都大量的需要。所以染料工业在国民經济中占有非常重要的地位。

作为染料用的有色物质絕大多数是有机化合物，它們的来源可分为天然的和人造的两种。从十九世紀末叶以来，天然染料就逐漸被人造染料所代替。我国在染料应用方面有着悠久的历史，但是因为过去反动政府的腐敗，染料生产少得可怜；解放后，我国的染料工业在党的领导下，突飞猛进，全国已有上海、吉林、天津等染料工业基地，并有大量高級染料的生产。例如 58 年在党的号召下，由上海潤华染料厂奚翔云等几位同志，鼓足了革命干劲，在短短二个月的苦战中，终于揭开了英国普施安染料生产上的秘密，制成了我国的活性染料^①。活性染料是目前世界染料工业的最新技术成就，仅有几年的历史。由于它在很多性能上超过了以往任何类型的染料，不但色澤鮮艳，坚牢度高，而且染色簡便，应用范围极广，所以活性染料是合成染料发展的新方向。

据初步統計，已制成活性染料 500 多种，有条件生产的約有 30 多种，而且最主要的活性基也試制成功，因此活性染料在我

^① 1956 年英国下內門公司以普施安染料的名称，开始推銷一种新型的染料——活性染料。

国的发展前途将是无可限量的。

2. 染料分类

染料有天然染料和人造染料两大类。人造染料的色泽鲜艳，使用方法简便，人们很爱用。因此天然染料渐渐的被淘汰了，染料的分类也就是人造染料的分类，根据染料的染色性质和应用的不同，可分为硫化染料、盐基染料、酸性染料、直接染料、冰染染料、还原染料、食品染料和活性染料八类。

硫化染料是目前我国大量生产也是应用最广的一种染料。这种染料染法容易，价格便宜，而且耐洗、耐晒，因而为我国广大劳动人民所喜爱。

硫化染料由于分子内含有硫元素(不是以磺酸基形式存在)而得此名。它是由有机物质(主要是芳香族羟基、氨基和硝基衍生物)和硫或多硫化钠在加碱的情况下共熔而制得。硫化染料中一般都含有无机盐、硫及残存的原料或中间体等杂质。因而对于硫化染料，无法用某种化学组成或化学结构式表示出来，也不能测定它的分子量。

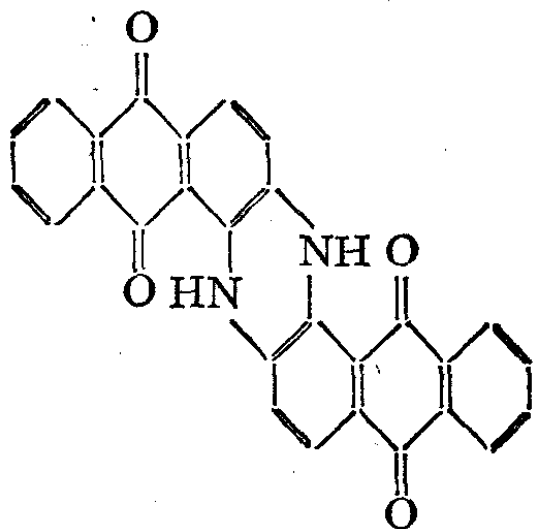
硫化染料的染色方法在任何场合下几乎完全相同。在染槽内除染料外，还要加入硫化钠、碱性盐和中性盐等。因而，硫化染料只适用于染各种植物纤维和人造纤维，而不宜于染动物纤维。因为溶液的碱性对动物纤维具有破坏作用。加入硫化钠和碱性盐，一方面它们是染料不可少的溶剂，另一方面，它们又是还原性的介质，把染料还原为隐色化合物，隐色化合物最后经过氧化，又重新析出染料。而加入中性盐是为了帮助纤维来吸收染料。

硫化染料的品种很多，但常用的一种是硫化黑。在硫化染

料的生产方面,目前我国已做到原料完全自給,在滿足国内市場需要的同时,还能出口,根本結束了依賴外国进口的局面。

在这里,应该提出还原染料当中的一种——标准还原藍(阴丹士林藍),这种染料是带有金屬光澤的深藍色結晶性粉末,具有极高的堅牢度。在水中和大多数有机溶剂中都不溶解,在空气中加热到 400°C 或与氫氧化鉀在 300°C 时一起共热都不会分解。

标准还原藍的結構式为:



3. 染料染色的方法

一般染料对纖維进行染色的方法,按其不同的原理,可分为三类:(1)化学吸附方法;(2)通过机械的方法,使染料保存在纖維中間;(3)染料和纖維的化学結合。

在这里只对前两种进行闡述,后一种在活性染料中讲。

化学吸附法 当纖維經過水煮后,放在染料溶液中,就会使部份染料分子从溶液中轉移到纖維上去,这时一部份染料分子就渗入到了纖維的内部和纖維分子发生了氫鍵結合而染色。这种方法就叫做化学吸附方法,但是这种方法着色很不牢固,因为

染料分子和纖維分子發生的氫鍵作用，只相當於范德華引力，鍵能很小。這裡兩種分子都沒有發生任何變化而親和力也不大，所以當染色的纖維再浸到清水中洗時，部分染料分子又會從纖維上轉移到水中去，形成褪色現象。

在染色時常常加入一些電解質——助染劑，一般常用食鹽 (NaCl) 和元明粉 Na_2SO_4 ，以使纖維着色均勻。

用直接性染料染棉纖維，用酸性染料染羊毛、絲綢等動物纖維時，都屬於這個方法。用這個方法不可能得到高度的洗滌牢度。

機械吸附方法 染料經過染色以後，生成一種既不溶於水，又不溶於皂液的色沉顆粒，機械地保存在纖維的基质中，纖維和染料並無發生任何結合，仍然是兩種物質。如果在有機溶劑如：氯仿、吡啶、氯苯中，染料又可以從纖維上提出來。但是因為顆粒能夠滲入到纖維的內部，且不易溶解，所以仍有較高的洗滌牢度。牢度的大小是和染料結構及顆粒大小有關。平面結構愈大，顆粒愈小，則牢度愈高。

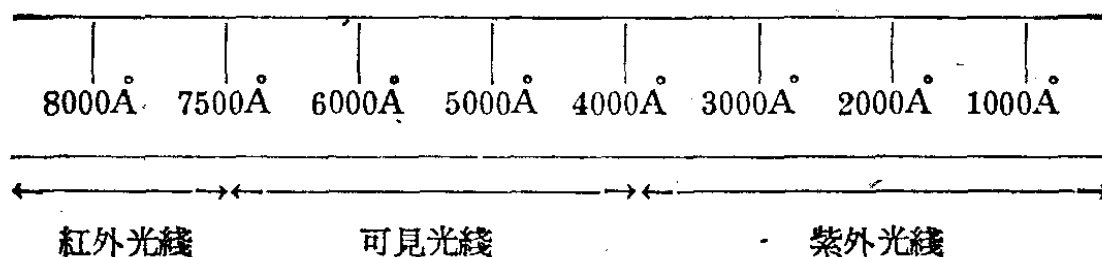
4. 顏色與物質結構的關係

在可見光的範圍內，由於波長的不同，表現着不同的顏色。下表為光的波長及其顏色的關係：

大多數有機化合物都是無色的，它們溶在溶劑中都成無色的溶液，這種溶液在我們看來似乎是完全透光的，事實上它們是吸收與反射光波的，不過它們所吸收的光的波長位於可見光範圍外，使我們不能察覺出來罷了。很多有顏色的有機化合物特別是芳香族化合物中含有較多不飽和基團的物質，它們能吸收波長較長的光波。這些光波是我們肉眼所看到的部分，結果由於

表 10—1

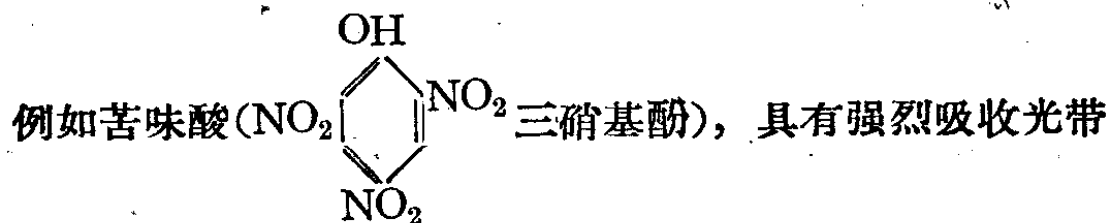
波长范围(Å)	光的颜色
4000—4350	紫
4350—4800	藍
4800—4900	綠藍
4900—5000	藍綠
5000—5600	綠
5600—5800	黃綠
5800—5950	黃
5950—6050	橙
6050—7500	紅



它們从白光中吸收了某些波长的可見光，就使我們看出某些有机物质是有顏色的，由于我們发现了这个自然規律，就能預測含有某种化学結構的物质必定会有顏色，从而合成人造染料。

各种物质的顏色是依它們对光的选择性吸收而言，如果一种物质均匀地吸收日光中的一切光綫，它便是黑色，如果它对光的吸收有选择性，且它所吸收的光波的波长位于可見光区，它便是有顏色的物质。例如，某一物质可以吸收“可見”光譜中除紅光外的各种波长的光，因此只反射紅光，那么我們看来，这个物质就是紅色的；也有一些有机物质，只吸收“可見光”中某一种波长的光，这些物质，我們看来也是有色的，但这些物质所显現的

顏色,是它們所吸收光顏色的互補色。(白光可由混合兩種互補色產生,例如靛藍色和黃色。)

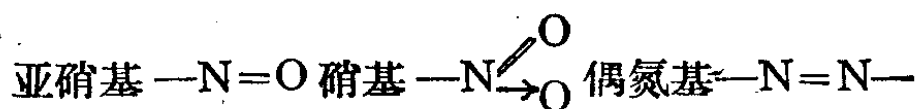


在可見光譜中的靛藍部分,因此在白光中看來,它就具有黃色。

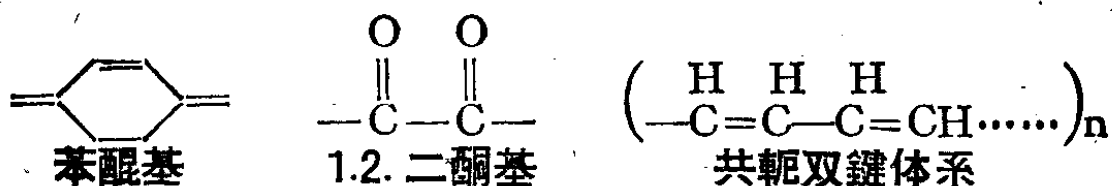
前已講過,我們眼睛感覺到的只是太陽光譜中極小的一部分,而選擇性吸收也可以在光譜的其他範圍中發生。例如,若選擇吸收在紫外綫(或紅外綫)範圍里發生,我們的眼睛便感覺不出來,於是物質似乎是无色的。但是,對紫外綫感光的照像底片能把光譜紫外綫部份的吸收光帶也顯現出來。例如苯就屬於這類化合物。

但如果把各種取代基引入苯分子中,則苯環分子內的電子對稱分布就起了變化,使吸收光帶逐漸移動,當它移到光譜的可見部份時,也就是說當開始吸收紫色光綫和光波更長的光綫時,物質便有了可以看見的顏色。

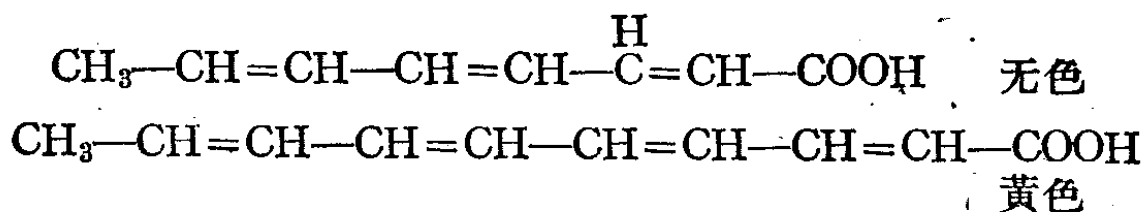
因此我們把這種能使整個分子的電子對稱分布發生變化,並引起吸收光帶到光譜可見部份的取代基稱為生色團。一般生色團為不飽和基團。例如



更進一步研究發現含有下列各種不飽和基團的化合物大都是有色的:



光的吸收和分子内部电子运动的能级有关。电子在分子中联结得越牢固，则要引起它们跳到较高能级(叫做“激发”)需要消耗的能量也越大。这和事实相符合，例如，在稳定的饱和化合物中，碳和碳之间互以 σ 键结合很牢固，换言之 σ 键电子的激化能很高，仅能吸收光谱中紫外线部份的光线，因此一般不能呈现我们眼睛所能感觉的颜色。在不饱和化合物中， π 电子的联结比较不牢固，活动性也就大些易受干扰，特别是在共轭双键的物质里， π 电子的电子云分布在这个共轭双键所有的碳原子之间，这样活动的电子体系，电子的激发能低，容易受光波的影响，而进入激发状态。当这个共轭双键的键逐渐增长，那么这个分子对于光谱的吸收和反射就进入到可见光波的范围內，而这个物质就具有颜色了。例如：



必须指出，具有生色团的有机化合物，还不一定能作为染料，一个有色的有机化合物要使它成为染料，还应当引入所谓助色团的基团。以增加它和纤维的亲合力，或供给它成盐的性质，并且可以增色。通常助色团是两性的 —OH (指联接于苯核上的) $\text{—SO}_3\text{H}$ ， —COOH 和碱性的 —NH_2 ， —NHR ， —NR_2 。这些基团因为是极性基团，所以和纤维有较大亲合力而且这些基团中的氧原子和氮原子都含有未公用电子对，这些电子加强了共

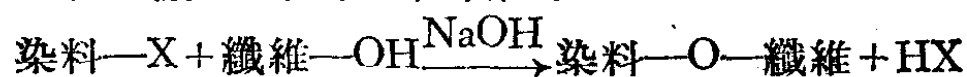
軛体系中电子的移动, 由于共軛体系中 π 电子的平均化, 而引起 π 键的重排, 因而使这个分子吸收的光谱移向长波的方向, 而逐渐移入可见的范围内。

第二节 活性染料

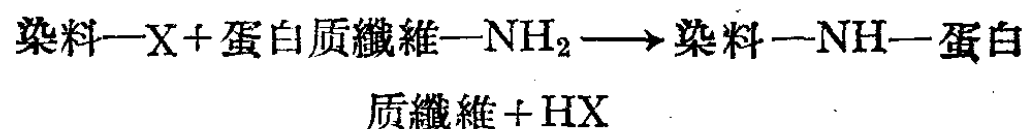
1. 活性染料的涵义

理想的染色应当是染料分子和纤维纤维起化学变化, 成化学键的结合, 被染物不褪色, 所以只有用化学性的结合方法才能达到此目的。这类染料的染色作用, 主要是依靠染料中的一个官能团, 在染色过程中和棉纤维的羟基发生化学作用, 生成纤维素醚, 或和蛋白质纤维中的氨基产生化合作用, 生成染料亚氨基化合物, 并真正的化合而成为纤维的一部份。其机理如下:

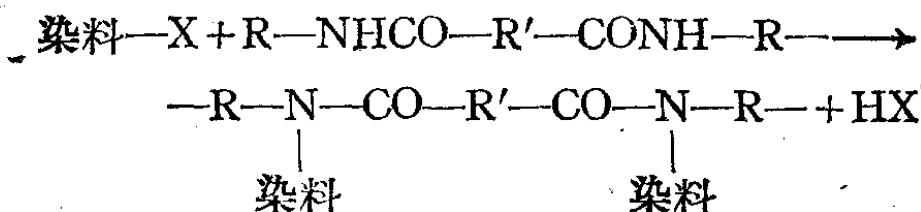
(1) 和植物纤维(棉、麻等)的作用



(2) 和动物纤维(羊毛、蚕丝等)的作用



(3) 和人造纤维(多酰胺纤维等)的作用



以上各式中 $\text{X}=\text{Cl}$

所以这类染料的染色, 并非象普通的染料那样只发生不牢固的氢键结合, 或氨基结合, 或依靠机械吸附作用而染色。它是染料和纤维间的永久性的化学结合——共价键结合, 键能达

61.44 仟卡/克分子。故而洗滌的牢度特別強。摩擦時除了連纖維一起磨損外，基本上是很難以移除的。所以一般堅牢度甚高。

綜上所述，我們可以總結為：

染料結構中含有一個或一個以上的作用很活潑的官能團——活性基，在一定條件下，能和纖維起化學作用，這類染料稱為“活性染料”。由於這類染料具有化學反應性，所以嚴格的說應稱為“反應性染料”。

2. 活性染料的製備

為了要製備活性染料，必須先知道其結構和怎樣選擇活性基及作為母體染料所必備的條件，否則在製備中就會遇到很多困難。

活性染料的結構可以用通式： $S-R-X$ 來表示，其中 S 為水溶性的磺酸基， R 為母體染料， X 為活性基的鹵原子。

(1) 活性基的選擇

據近來的研究，化學上有許多活性基團，可以在不同的情況下和棉纖維中的羥基反應，但並非都適用。在目前條件下可能得到的最理想的活性基就是三聚氯氰，其他的都不十分完美。因為三聚氯氰較易製造，當製成活性染料後，其活性的氯原子，對溫度變化不敏感，在 40°C 以下較穩定，適於長期貯存，常溫時在水溶液中對水的反應作用很小，而對纖維的反應作用較大，因此都採用它。

(2) 母體染料的必備條件

具有優良的水溶性：母體染料分子結構中，必須有一個或一個以上（最好有二個以上）的磺酸基，這樣可以增加母體染料的水溶性，便於在水溶液中進行染色，同時若有未作用或分解的

染料也可以除去，不致于在被染物上形成斑点，再有，活性染料一般是在低温进行染色，若水溶性差的，在低温时易使染料集結于一起，造成染色困难。

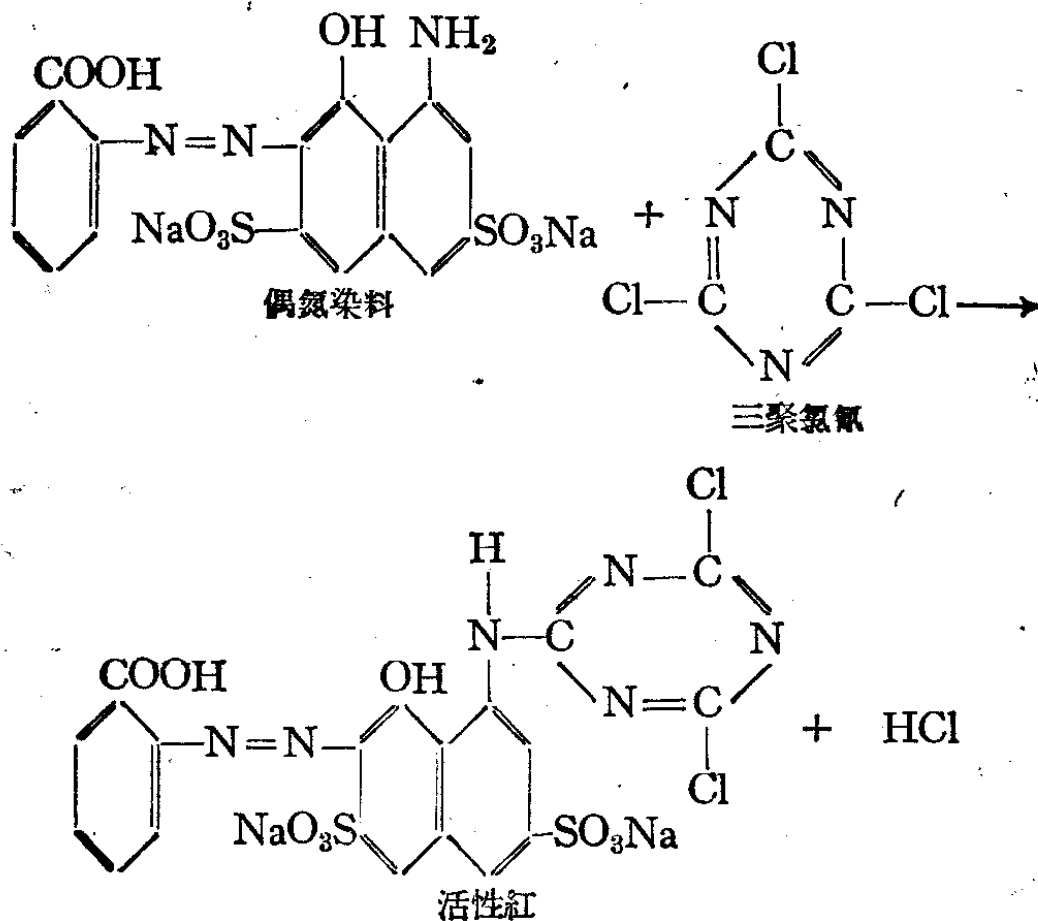
染料分子量和对纖維的亲合力要小 活性染料在纖維上染色的速度决定于染料在纖維中扩散的速度，如果母体染料分子量和对纖維的亲合力愈小，則扩散速度就愈大(亲和力大的扩散系数小)染色愈均匀，反应效率愈高。

母体染料的结构中，必須具有一个能和活性基起縮合作用的氨基，但負性基强的氨基才能很好地縮合。

(3) 活性染料的制备

制法是在母体染料上再縮合一个活性基即成活性染料。

例如，酸性偶氮染料——活性紅的制备。



此种偶氮染料对棉纖維是沒有亲和力的，但是，經三聚氰氨縮合上去后即有很大的亲和力，可以久洗不褪色。由此可知，只要母体染料具有一个氨基，就能制成活性染料。若沒有氨基而具有硝基則可把硝基用硫化鈉还原成氨基，然后再和活性基縮合，亦可制成活性染料。

(4) 活性染料的优缺点及其展望

活性染料最主要的优点，在于坚牢度高，尤其是洗滌坚牢度，任何染料，包括士林染料在內，都不能和它相比拟。其次是应用的对象多。例如棉、毛、絲、麻、柞蚕絲、人造絲，以及尼龙等等都可以用它来染色。由于活性染料的制造成功，使得我国产量极丰富而以往只能本色供应的麻纖維及柞蚕絲，能印染成很美观的織物。

此外，活性染料的色澤和其他染料来比，則是屬於最鮮艳的一种，而且在应用方面亦很方便，一般染厂的設備即可以利用。且染色的温度为室温，可以节约很多的煤电。

活性染料还有可以拼色的优点，所以有許多其他染料所不易得到的色彩，可以用活性染料拼出来。

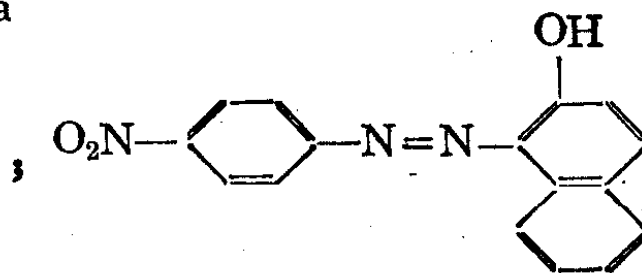
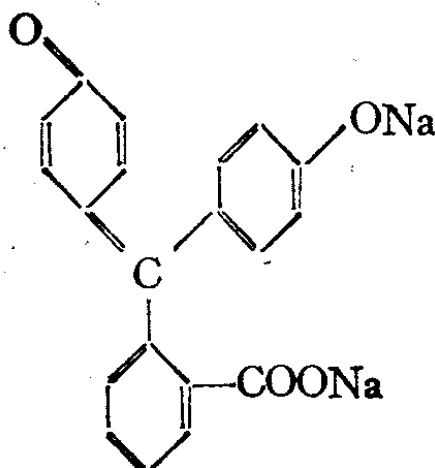
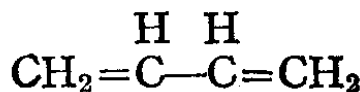
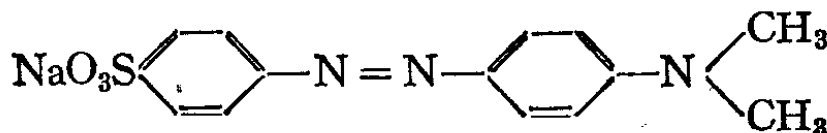
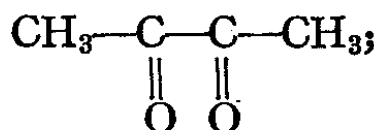
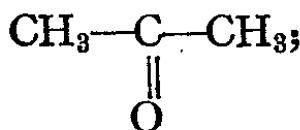
活性染料虽然具有以上优点，但无可否认的，也存在着一些缺点。最主要的缺点就是染料应用率較低，一般最好的亦不过上染70%左右，其他都分解而損失了。次之，就是耐漂坚牢度太差。

今后，由于活性染料的发展，有許多的普通染料将被取而代之。为了要发展活性染料，除了要解决以上的缺点外，还要改进日晒牢度及耐漂牢度，做到真正的永不褪色；研究出最合适的应用条件，提高利用率，降低成本，以滿足日益增长的人民生活和

建設的需要。

习 題

1. 什么叫做染料？作为染料的物质应具备哪些条件？
2. 說明染料和顏料的區別以及染料在国民經济中的重要意义。
3. 染料一般可分为哪几类？
4. 活性染料为什么优于普通染料？
5. 平常在染衣服时，为什么要加些食盐？
6. 应怎样辯証地認識物质的有色和无色？
7. 什么是生色团和助色团？
8. 为什么作为染料的物质一定要有生色团和助色团？具有什么样结构的物质有顏色？为什么？
9. 指出下列哪些物质具有顏色，哪些沒有？并解釋理由。



10. 什么叫活性染料？其染色原理是什么？
11. 如何制备活性染料？最理想的活性基是什么？
12. 阴丹士林藍属于哪一类染料？有什么优点？

第十四章 元素有机化合物

第一节 元素有机化合物的概念

自从1928年利用氰酸铵制得尿素以后，有机化学就从无机化学里分支出来，之后随着有机化合物的日益增多，有机化学也就逐渐形成独立的一支而自成系统。在有机化合物里主要是由碳、氢、氧、氮以及比较少的氯、硫组成的，绝大多数的天然有机物质都含有上述几种元素。但是在现代化学的发展过程中，百年前慢慢分为两支的化学是不是逐渐形成一个很清楚的界限呢？事实的回答是否定的。很多不属于上述几种元素的其他元素的化合物，对有机体的生活也起着重要的作用。例如在植物叶绿素里，镁是必要的成分。同样铁又是我们血液中血红蛋白的必要成份。铜和无脊椎动物血液中的某种有机化合物形成了络合物，而钴又是维生素B₁₂的中心原子。这样的例子举不胜举。从这里我们可以看到一个趋势，就是我们不能机械地将这两支化学截然分开，它们之间有着密切的关系。为了有别于仅含上述元素的有机化合物，我们特称它为元素有机化合物。当然这里所谓的元素，是包含周期表内的金属和非金属，而且碳原子是和它们用不同形式直接相连的。一般碳原子和金属直接相连的有机化合物，我们又称它为金属有机化合物。

元素有机化合物,在19世纪中叶,就已被人们注意了,例如在研究制备游离基的过程中,制备了乙基锌 $(C_2H_5)_2Zn$,后来,布特列洛夫用有机锌化合物合成叔醇来证明他的化学结构理论。镁有机化合物在有机合成中,也有着特别广泛的用途。砷有机化合物奠定了化学治疗学的基础。此外,用碱金属有机化合物进行的有机合成也获得重大的意义。

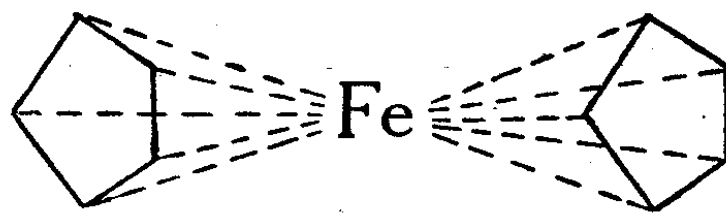
石油工业中,作为抗震剂的四乙基铅在热解时分出烷烃游离基。它为烃类的氧化反应和热裂反应打下连锁反应的理论基础。

三乙基铝可作为乙烯低压聚合的催化剂,为乙烯聚合开辟了一个新途径。

引起元素有机化合物迅速发展的还有磷有机化合物。由于它们的生理作用——对昆虫很毒,而对人和牲畜的毒性却相当小,故用在农业害虫的杀虫剂上。例如E-605是一个最有效的杀虫剂,目前世界各国已年产几千吨。此外,有些磷有机化合物又可用作“内吸杀虫剂”。

金属羰基化合物在冶金学上有很重要的用途,它们分解时,可以生成一氧化碳和高度纯净的粉末状金属。

环戊二烯能和铁形成二茂铁络是夹心型结构化合物,异常稳定其性质近于芳香族化合物,包含一个最简单的有机金属芳香族。



许多金属能和某些有机化合物形成螯形化合物,这种性质在分析化学中已获得应用。

由于我們社会主义国家生产力的高速度发展,推动了有机硼化合物、有机氟化合物和有机硅化合物等方面的迅速发展,如现代化的国防需要高速度的飞机、火箭和导彈。制造这些新装备就需要高能燃料,而有机硼化合物就是一个相当理想的高能燃料。有机硅化合物在电气工业、国防工业上也很重要,可制造各种耐高温、防潮的无綫电絕緣树脂及近代航空用的高温塗料制品。有机氟化物是极好的无毒冷冻剂,还可作耐高温耐腐蝕的材料。

所以近年来,許多国家尤其是社会主义国家对元素有机化合物的研究非常重視,我国对元素有机化合物的研究、生产与应用也将随着工业大跃进的新形势,突飞猛进地迅速发展。

第二节 有机氟化物

有机氟化物是一門相当新的科学。十二年前人們只知道相当少的有机氟化物,目前已是数以百計并有多种制法。有机氟化物与普通的碳氢化合物有密切关系。

但是,碳氢化合物的特点是易燃,而碳氟化合物的特点不易燃和化学稳定性高。有机氟化物耐强酸、碱、氧化和还原剂的作用,这就为有机氟化合物开辟了寬广的前途。

1. 有机氟化物的主要制备方法

(1) 电解氟化法

电解氟化法,也是最新的方法。它是将某一有机化合物,特别是含氧、含氮和含硫的有机化合物溶解在液态无水氢氟酸中,在低电压(4—6 伏特)下通电流于这种混和物,混和液中的F⁻跑到阳极放电,生出氟原子,立刻与烃基上的氢原子发生取代

作用,生成氟代有机化合物。

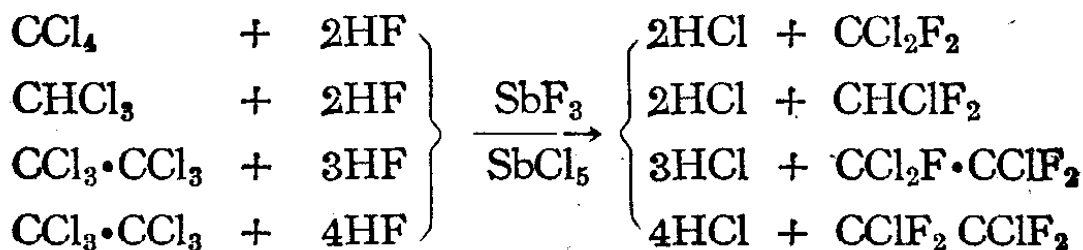
电解氟化法有下述的优点:氟化作用不必预先制取元素氟;反应能继续进行直到完成,即一步合成法;最后产物与电解质互不溶解致使产物能自动地分离。

在现代制备许多有机氟化物的方法中,电解氟化法是最有实用意义的。对于生产含有4至20个碳原子的有机氟化物它是最有成效的。尤其容易制得含有典型官能团的有机氟化物,例如氟代羧酸、磺酸、酯等。电解作用后的产品最后处理可用通常的操作装置进行。不过此方法不是没有缺点的,电流效率和产率较低,尚需改进。

(2) 氟利昂生产新方法

氟利昂是氟氯代甲烷和乙烷的总称

约在20年前,制备氟利昂作为冷冻剂的生产是有机氟化物工业应用的开始。它是由三氟化锑作催化剂和无水HF以及与多氯化物的混和物的反应而制得。原料一般是 CCl_4 、 CHCl_3 、 C_2Cl_6 等,其反应如下:



加入微量 SbCl_5 以促进 SbF_3 的氟化效能,因为在这种情况下生成 SbF_3Cl_2 是氟的传递体。

2. 有机氟化物的特性

有机氟化物按其本性分成二类:惰性化合物和活性化合物。惰性有机氟化物包括氟利昂及高氟聚合物等。因为它们分

子間的吸引力小，所以這些高氟化合物具有極低的沸點，以及在很多有機溶劑中具有低的溶解度。

惰性有機氟化物的另一重要特性是 C—F 鍵有較大的穩定性。因此，它們表現出對熱及化學試劑有顯著的惰性。它們對沸騰的濃酸、鹼和強氧化劑都十分安定。

活性有機氟化物有很多種類，其中以全氟烷基羧酸和含多氟的烯類化合物為最重要。由於氟的存在，對分子中其他官能團的性質有很大影響，例如它能使得全氟烷基羧酸在酸的強度方面相當於無機酸。

3. 有機氟化物的用途

在廿世紀三十年代，由於氟利昂被採用做冷凍劑以後，有機氟化物的應用才大為擴大。它在製造及管理一系列現代化發動機和儀器等方面的用途已經不能被忽視。人們可以用它作為無毒的和不可燃性的冷凍劑、滅火劑以及不可燃性的液壓機內的液體、潤滑劑、塗料、耐熱和耐化學作用的電子工學材料。在航空工業中有機氟化物製成的油和脂可用作封密和填塞的材料。新近在工業中常使用有機氟化物為優良的化學惰性溶劑。

在塑料方面的用途，如四氟乙烯和三氟氯乙烯的聚合物它們的特殊優良性能，在現在科學技術上已起着很大的作用，目前新的含氟高聚物塑料（如四氟乙烯與全氟丙烯的聚合物）和彈性體的出現，解決了現代航空工業迫切需要的耐高溫、耐油耐凍以及耐宇宙綫的彈性體，從而進一步增加飛機的速度和載重量。

此外利用含氟塗料，保護金屬，使金屬具有耐氧化和耐熱分解的高度穩定性。還可製造耐高溫的尼龍 66 纖維，織成耐高溫的紡織品而製成不燃衣服。

第三节 有机硅化物

1. 概論

1937年苏联化学家 K. A. 安得列諾夫首先指出有机硅化合物可用以制造許多硅聚合物，这些硅聚合物有許多宝贵的物理性能。

近十年来，有机硅高聚物在工业上的应用日益广泛。特别是在电机制造工业和国防工业，已經取得了卓越的效果。

有机硅高聚物具有极宝贵的耐高温、防潮、电絕緣的独特性能。如利用有机硅高聚物作为新型的电絕緣材料，不仅使用寿命可增长至十倍以上，而且还可以使电机的体积和重量縮減 40% 左右。这样不但可以大量节约有色和黑色金属，更重要的是以硅树脂絕緣的电机可适应于极其恶劣的环境而安全运转。有机硅树脂不仅在电机工业中起了技术革命的作用，而且在其他很多工业上亦有其突出的用途。而一般有机树脂制得之高温塗料，耐热最高不超过 300°C 。用于建筑防水剂，可以防风化、拒水，延长建筑物的寿命。

2. 有机硅化物的结构特性

硅与碳都为周期表中的第四族元素，因此能生成类似碳化

合物结构的化合物。例如 SiH_4 、 SiH_3OH 、 CH_3SiCl_3 等，这种化合物叫做有机硅化合物。

有机硅化合物，与二氧化硅，硅酸盐等性质不同，与碳化合物的性质，也有许多不同的地方。例如：

硅原子具有大的聚合能力，生成所谓氧硅键—O—Si—O—Si—O—，碳硅键—C—Si—C—Si……等等，而碳不易生成碳的碳氧键。硅与硅原子间或与其他原子间，不能用双键叁键连接，而在同一硅原子上，可以同时存在两个，甚至三个羟基。

这种基本规律性的不同，在于硅原子半径较碳原子半径为大（硅为 1.07\AA ，碳为 0.77\AA ）。硅的电负性也较碳为弱（硅为 1.8 伏特，碳为 2.5），使得硅与电负性强的元素形成化学键的倾向也较碳为大。因此半径小而电负性较强的元素（F, O）容易与硅原子形成坚固的化学键。

3. 重要的有机硅化物

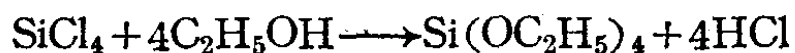
(1) 硅烃类——硅氢化合物。通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 例如： SiH_4 、 Si_2H_6 。硅原子间的连接能力不强，Si—Si 键很易断裂，因此到目前为止，最长的硅键只有六个硅原子。

(2) 卤代烃基硅——硅的卤代物

例如： SiHCl_3 三氯甲硅烷

(C₂H₅)₃SiCl 氯三乙基硅

硅的氯代物很易和具有活泼氢的有机化合物、有机金属化合物作用，因此是制造有机硅化合物的原料。



(3) 硅醇类——硅的羟基化合物。

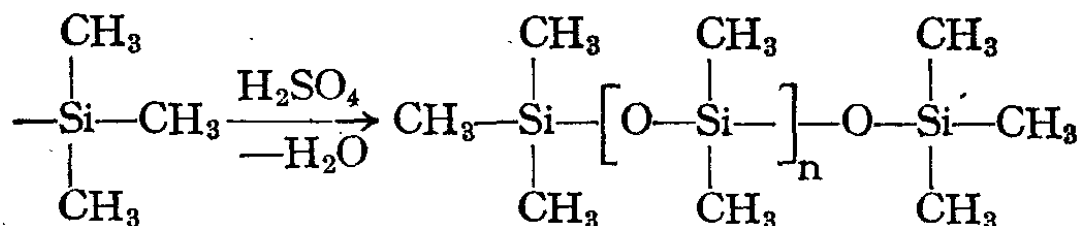
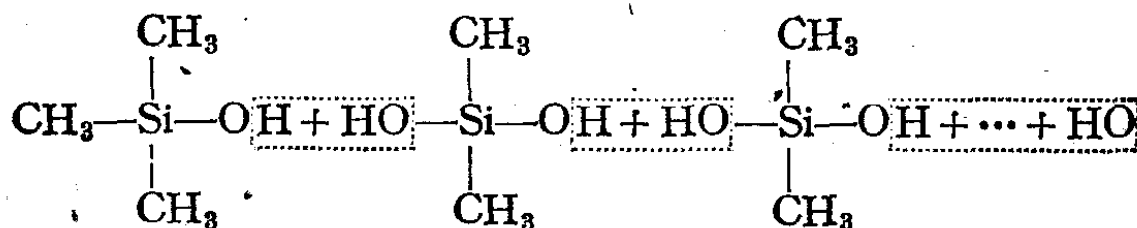
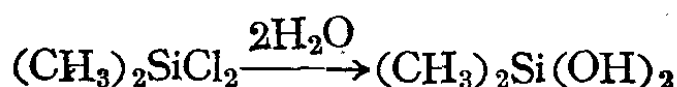
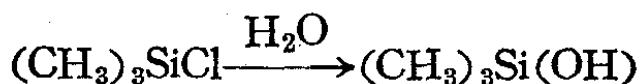
例如：SiH₃OH 甲硅醇；(CH₃)₂Si(OH)₂ 二甲基二羟基硅。硅醇的化学性与醇有相似的地方，如：醇失水成醚，二分子(CH₃)₃Si(OH) 也很易失水成硅醚。不同点是碳原子至多只能和一个羟基相连，而硅原子能让二个或二个以上的羟基同时存在。

4. 重要的有机硅高聚物

近代工业特别有价值的可分为三类：硅油，硅橡胶，硅树脂。

(1) 硅油

如将 (CH₃)₃SiCl 和 (CH₃)₂SiCl₂ 的混和物水解后，再用硫酸处理就缩合失水成油状物。



在上述分子式中 n 等于 2—9，换言之，硅原子数由 4—11 都是油状液体。

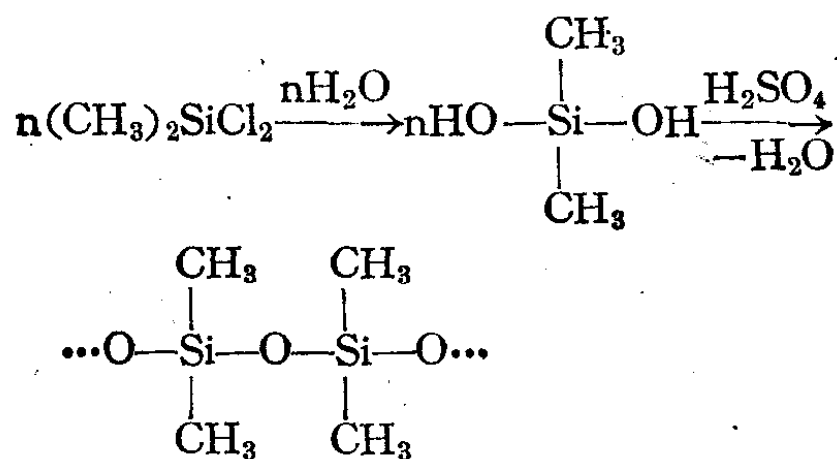
硅油中性、稳定，是透明、无腐蚀性的液体，耐高温，着火点高，对酸和氧化剂稳定，其粘度在很大的温度范围里（ -70° — $+250^{\circ}\text{C}$ ）变化很小，适于作喷气发动机的润滑油。同时还有高度的绝缘性，非常适用于作变压器油。

硅油还有一种非常优越的性质，就是对水的稳定度很大，不被水潮湿，玻璃、纸张、陶瓷、布疋、皮革、木材、金属以及其他物质经硅油处理后，它们的表面即不被水潮湿。

无线电、雷达、以及各种电器设备中灵敏度很高的仪器零件，都可以涂上硅油，以免潮湿而影响灵敏度，所以硅油，在电器工业中，占有重要地位。

(2) 硅橡胶

如将纯粹的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 水解，再缩合失水可得高分子硅聚合物。



此类高分子硅聚合物，分子量在150000以上（即约2000个 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ）经加工可制成各种型式的硅橡胶。

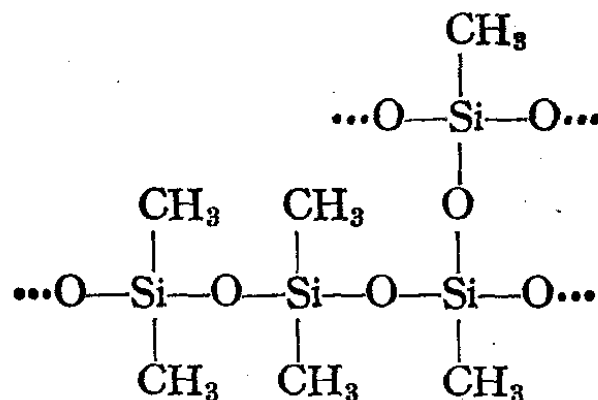
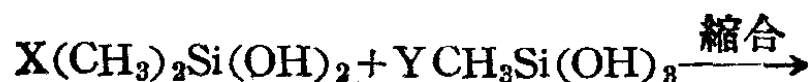
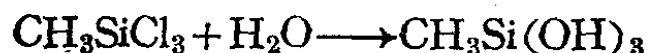
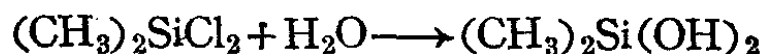
硅橡胶最有应用价值的性质是具有高度的耐热性和耐冻性，在 -60° 到 $+250^{\circ}\text{C}$ 间仍保持着弹性，在潮湿的空气中也有很大的绝缘性。

硅橡胶可作玻璃粘合剂，也可用作工作温度达 260°C 的机

械衬垫。因其质量轻,可作航空设备,还用于金属、陶瓷、玻璃等的表面涂层。

(3) 硅树脂

如将 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 及 CH_3SiCl_3 共同水解,再行缩合失水,即得具有网状结构的高分子树脂状的化合物,叫硅树脂。



硅树脂对水和很多化学试剂都很稳定,不易氧化,且具有高度绝缘性能,能耐高温,在 200°C 以下一年内无变化,在 300°C 左右不会碳化,在更高的温度下生成二氧化硅,后者仍是不导电的,因此不会降低树脂的电绝缘性,也不怕潮湿,所以硅树脂是非常好的电绝缘材料。也可用它制喷漆,防止金属制品腐蚀。

第四节 有机硼化合物和高能燃料

硼位于周期表的第三族,因此,硼原子可以和烷烃基形成共价化合物,称为烷烃基硼,硼原子也可以和氢原子相结合,形成一系列化合物,称为硼烷。烷烃基硼和硼烷都是有机硼化合物。在最近十多年中,由于科学技术的迅速发展,使有机硼化合物有

了更广泛的新的用途,其中以合成高能燃料最为重要。

1. 硼烷

已经发现的硼烷有 B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , $B_{10}H_{14}$ 和 B_4H_{10} , B_5H_{11} 前四者的通式是 B_nH_{n+4} , 后者的通式是 B_nH_{n+6} 。

(1) 制法: 现今制备硼烷最方便的方法是在粒状铝或其他能与氯或溴结合的金属参与下, 以氢直接还原氯化硼、溴化硼和氟化硼。

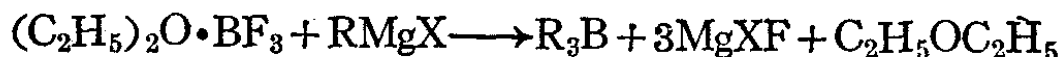


高级硼烷几乎全由硼乙烷热裂制得。

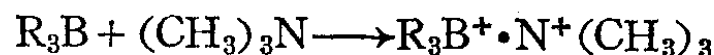
(2) 性质: 在室温下, 硼烷可以是气体, 液体和固体, 一般都溶于醚、苯、二硫化碳等惰性有机溶剂中, 它们的蒸气毒性非常大, 因此, 应用和研究硼烷时, 应该十分小心。所有的硼烷都能水解, 且在空气中不稳定, 特别是当有杂质存在时, 更容易引起它们的自燃或爆炸。硼烷燃烧时放出大量的热 (高于 15000 千卡/千克) 可作为高发热量物质, 但由于受到其他条件的限制, 例如, 纯硼烷的毒性太大, 所以造成使用困难, 不适于单独作为高能燃料, 需要在其分子上联上烷基, 使成烷烷基硼化合物。

2. 烷烷基硼

(1) 制法: 烷烷基硼多采用氟化硼的醚溶液与格氏试剂反应而制得。



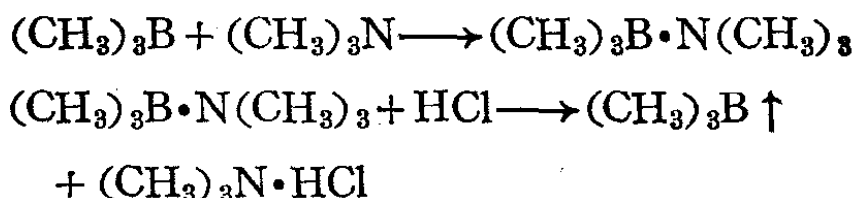
(2) 性质: 烷烷基硼为无色液体, 具有似红萝卜的特殊气味, 对水和酸都不易起反应, 但和胺类能生成配位键化合物。



对氧非常敏感, 低级烷烷基硼在空气中易自燃或爆炸, 高级

的烷烃基硼也能自燃,并剧烈放热,因此在制备和保存时应注意不要和空气接触。

如:制备三甲基硼时,要先将氮气预先通入反应器中,排出空气,再将溶于醚中的氟化硼慢慢地加入预先制好的 CH_3MgCl 中,生成物即三甲基硼,因为三甲基硼为气体,在空气中又易自燃,保存不方便,故常使生成的三甲基硼和三甲基胺生成固体化合物,且因该固体化合物有升华的性质,可利用来提纯三甲基硼,若使用时可加入盐酸,则又放出三甲基硼。



3. 有机硼化合物的应用

有机硼化合物化学虽然已有四十多年的历史,可是作为高能燃料大量生产还是最近一两年内的事,目前苏联在导弹和火箭方面的成就已远远超过英美,所以苏联在高能燃料方面已经达到极高的水平。

烷烃基硼除了用做高能燃料外,目前还利用三烃基硼加到喷气机燃料中以防止火焰熄灭,也用做乙烯聚合时的催化剂。近十几年来,硼烷已成为高聚体、有机试剂、金属表面的防腐层、橡胶的硫化剂等主要原料,而硼氢化铷用于原子能研究中,作为挥发性铷化合物。

由于新技术的发展,引起了元素有机化合物实际应用范围

的扩大。上面只是举了几个比较主要的例子。但是从这些例子里已经能清晰的看出有机化学和无机化学是息息相关的，不能机械地将它们截然分开。我们知道，目前周期表中除碳外的 101 种元素几乎都能和碳形成元素有机化合物。当然它们的类型和性质是不一致的。我们可以预言，在元素有机化学中，将不断发现新型化合物及其应用的新领域，以满足我国国民经济各部门的需要。

习 题

1. 什么叫元素有机化合物？
2. 试述有机氟化物的主要用途。
3. 主要的有机硅高聚物有几种？它们各有什么用途？
4. 有机硅化物结构特性如何？
5. 试述有机硼化物的主要用途。

实 验

实验八 醛和酮的性质

目的：掌握醛和酮的性质。

仪器：试管(10 毫升)、酒精灯、烧杯、滴管。

药品：甲醛，2,4-二硝基苯肼。

乙醛，硝酸银氨溶液。

丙酮，斐林试剂(甲、乙)。

饱和亚硫酸氢钠溶液。

10% 氢氧化钠溶液。

品紅試劑。

2% 氫氧化銨溶液。

實驗步驟：

一、与品紅試劑反应

取三支試管各加 1 毫升甲醛、乙醛、丙酮，加入 2—3 滴品紅試劑，观察其顏色反应。

二、与弱氧化剂的反应

1. 銀鏡反应

取 4 毫升 5% 硝酸銀溶液放入两支清洁的試管中，各加一滴 10% 的氫氧化鈉溶液，再滴入 2% 的氫氧化銨溶液，直到氧化銀沉淀恰好溶解时为止。然后分別加入数滴甲醛和丙酮溶液于两支試管中。振蕩后，置于热水浴中加热，数分钟后观察銀鏡的生成。写出反应方程式。

2. 与斐林試劑反应：取 2 支試管分別加入 2 毫升斐林試劑甲液和斐林試劑乙液，混和后分別加乙醛、丙酮各一毫升，于两支試管中，煮沸，观察結果，写出反应方程式。

三、加成反应

1. 与亚硫酸氫鈉的加成

在一支試管里加 1 毫升飽和亚硫酸氫鈉溶液，再加数滴乙醛或丙酮，用力振蕩，在冰水中靜置数分钟，有何变化？写出反应方程式。

2. 与 2,4-二硝基苯肼作用

于两試管中分別加入 3 毫升 2,4-二硝基苯肼。在一試管中加入 1 滴甲醛，于另一支試管中加入 1 滴丙酮，搖勻，观察苯肼沉淀生成，写出反应式。

附注：①斐林試剂

斐林試剂甲液是硫酸銅溶液、斐林試剂乙液是氫氧化鈉及酒石酸鉀鈉組成混合溶液。

思考題：

1. 是否任何一种酮都能和亚硫酸氫鈉加成？这个反应有什么实际意义？

2. 通过实验对比总结醛和酮的性质。

实验九 羧酸和油脂

目的：1. 巩固掌握羧酸的重要性质；

2. 通过油脂的皂化反应，了解工业制造肥皂的主要化学原理。

仪器：試管；

150 毫升燒瓶；

100 毫升燒杯；

100 毫升分液漏斗；

玻璃棒；

石棉网；

滴管；

酒精灯；

长玻璃管。

药品：冰醋酸、剛果紅試紙、乙醇、濃硫酸、盐酸、猪油、苛性鈉(固)、飽和食盐水、氫氧化鈉溶液、醋酸。

实验步骤：

一、乙酸的性质

1. 酸性: 用干净玻璃棒蘸取 4N 的醋酸溶液于刚果红试纸上, 观察其颜色变化。(红色的刚果红试纸与弱酸作用显蓝黑色; 与强酸作用显稳定的蓝色。) 同样蘸取 4N 的盐酸于另一块试纸上比较它们的颜色和变化的情况。

2. 酯化: 在一小烧瓶里注入乙酸、乙醇和浓硫酸各 5 毫升。用插有长玻璃管的塞子塞住烧瓶口(如图 1), 加热(温度不宜过高) 3~5 分钟, 停止加热冷却, 然后用碱中和其中的酸, 再把溶液注入盛有食盐饱和溶液的小烧杯里。乙酸乙酯不溶于食盐溶液, 因而聚集在食盐溶液的液面上, 用分液漏斗把乙酸乙酯分离出来(回忆分液漏斗的用法); 嗅乙酸乙酯有何气味? 写出反应方程式。

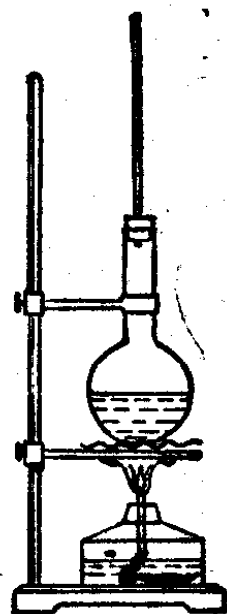


图 1

二、油脂的皂化——肥皂的制取

1. 在烧瓶里放 4~5 克熟猪油加入 10 毫升酒精。5 毫升水和 2~3 克苛性钠混和溶液。烧瓶用带有长玻璃管的塞子塞紧。在石棉网上加热, 并不断摇动, 煮沸 10 分钟后皂化就完成。

2. 检验油脂是否完全皂化, 可取出几滴试样于试管中, 加入 5~6 毫升蒸馏水。加热煮沸后, 如果试样完全溶解, 没有油滴分出, 表示皂化完全; 反之, 须继续加热烧瓶, 几分钟后, 再取出试样检验, 直到皂化完全。

3. 皂化完全以后, 把溶液倒在 30 毫升的饱和食盐水溶液里, 肥皂就会浮到溶液的表面(盐析), 把它收集起来, 放在干净的布上擰干, 就变成一块肥皂, 试验它的去污性能。写出皂化作

用的反应方程式。

附注：油脂不溶于碱，所以用碱来使油脂皂化，作用很慢。酒精不但能溶解碱，还能溶解油脂，因此使反应液成为均匀的液体，这就大大地增加了反应的速度。但是在工业上制肥皂是不加酒精的。

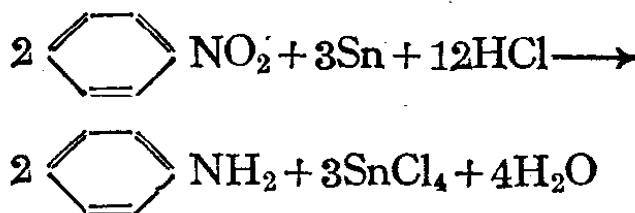
思考题：

1. 脂化反应中为什么要加浓硫酸？烧瓶塞上的长玻璃管有什么作用？
2. 试述肥皂的去污原理。

实验十 苯胺的制备、重氮化和偶合

- 目的：
1. 掌握用还原法制取苯胺的原理和操作方法；
 2. 了解重氮化和偶合反应的操作条件；
 3. 练习水蒸汽蒸馏操作。

说明：还原硝基苯是制备苯胺的一种很好的方法。常用的还原剂是锌、铁、锡和盐酸。用铁和盐酸作还原剂时，反应进行较慢，但反应过程中所用酸、碱的量很少，价格又便宜，所以在工业上一般常采用铁和盐酸为还原剂，锡比较贵，所用酸、碱的量也多，但反应比较快而完全，所以在实验室里常采用锡和盐酸作还原剂。



硝基苯被 [H] 还原成苯胺，苯胺呈碱性，不溶于水，在酸

性环境中形成苯胺的盐酸盐，溶于水。加入碱时，苯胺又可游离出来。

仪器：空气冷凝管、水冷凝管；
水蒸汽蒸馏设备、锥形瓶；
分液漏斗、烧杯(100毫升)；
500毫升(长颈)圆底烧瓶；
水浴锅、石棉网；
蒸馏烧瓶(50毫升)；
酒精灯、玻璃棒；
温度计(100°C)。

药品：硝基苯；
固体氢氧化钠、饱和氢氧化钠溶液；
苯酚的碱溶液、氢氧化钠溶液(5—10%)；
淀粉碘化钾试纸、一小块白色棉布；
锡粒。

一、苯胺的制备

在500毫升的圆底烧瓶中加入125毫升的硝基苯和35克的锡粒，同时量取10毫升盐酸加入瓶中，瓶口上装一空气冷凝管(图2)将混合物振荡数分钟，如反应发生则混合物的温度很快上升，如没起反应(温度没有变化)，可将烧瓶在水浴上温热，以促使反应发生，若反应太剧烈，则可将烧瓶浸入冷水中冷却，以使反应缓和，但不能过冷，以致妨碍反应的正常进行。

当反应缓和后，即可自冷凝管上口加入第二批盐酸(约10毫升)，其后操作同上，至加入50毫升盐酸后，每次加入量可增至15毫升，加到总量为100毫升为止。

加盐酸的操作关系着整个实验的成败，在整个操作过程中必须保持液体不断沸腾，但沸腾不可过猛。

酸加完后在水浴上加热约半小时，放冷，取出几滴反应物加入水中，如没有油珠出现，则表示反应完成①。

反应物放冷后，将氢氧化钠浓溶液慢慢加入，初有氢氧化锡沉淀生成，其后有一部分溶去，但没有必要增加氢氧化钠的用量将沉淀完全溶解，只要混合物呈强碱性即可。如在加碱过程中溶液沸腾，则必须充分冷却后才能继续加入碱液，以免苯胺挥发损失。此时大部分苯胺呈油状浮于液面，混合物

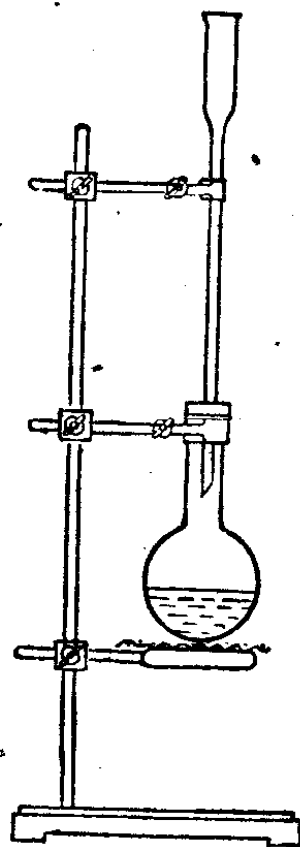


图 2

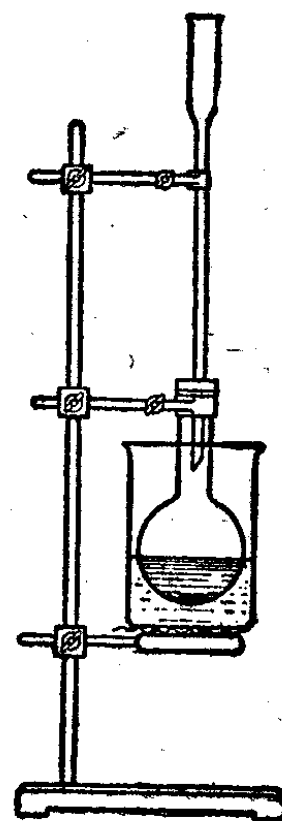


图 3

用水蒸汽蒸馏②法使苯胺与无机物分开，当蒸馏液不再有油珠时即可停止蒸馏。

馏出液分为两层，用分液漏斗将苯胺分入小锥形瓶中③（下层），加入数粒固体氢氧化钠干燥④，最后在石棉网上蒸馏（用空气冷凝管），收集 180—185 °C 的蒸馏液，即为苯胺。

二、苯胺的重氮化

取 3 克苯胺、25 毫升水和 7 毫升盐酸放入 100 毫升小烧杯中加以混合。将此混和液（苯胺盐酸盐溶液）放在冰水混合液中冷却到 0°—5 °C。

在另一試管中將2—3克亞硝酸鈉溶在4—5毫升水中，把亞硝酸鈉一滴加到冷的苯胺鹽酸鹽的溶液中，同時用玻璃棒攪拌並繼續冷卻，保持混和液溫度為 0° — 5°C ，如此可加入干淨的小冰塊，至亞硝酸鈉加入一半時，用溫度計蘸取一滴混和液放在淀粉碘化鉀試紙上，如試紙不變藍，則繼續加亞硝酸鈉，至淀粉碘化鉀試紙變藍表示重氮化反應完成了。將重氮鹽溶液留在冰水混和液中以備使用。

三、重氮鹽與苯酚的偶合

取少量苯酚的鹼溶液，用3—5倍的水稀釋後，取一條白色棉布放在溶液里浸幾分鐘。

此時，取5—10毫升冷的重氮鹽溶液放在另一小燒杯（50毫升）中，加入少量碎冰，然後再加1—2毫升硝酸鈉溶液。

把用酚的鹼溶液浸透的布條取出，稍微擠一下後浸在制得的重氮鹽的溶液里，布條立刻染成鮮橙色。過5—6分鐘後，把染得的布條取出，用水充分漂洗後涼干，則白色布被染成了橙色。

附注：①在反應過程中，苯胺與氯錫酸生成復鹽，所以有白色或黃色晶體析出的現象。

②水蒸汽蒸餾

許多有機物質，在常溫下具有很高的沸點或是在蒸餾時還未達到它們的沸點以前，就已經分解了，對於這些物質的分离和提純，當它們不溶或難溶于水時，最常用的方法是水蒸汽蒸餾。

採用水蒸汽蒸餾的物質必須具備以下的條件：

1. 不溶或難溶于水。
2. 不與水發生化學變化。

3. 具有一定蒸汽压,并能随水蒸汽挥发。

水蒸汽蒸馏的仪器装置,如下图4。它是由一个水蒸汽发生器、圆底烧瓶、水冷凝管和接受器所组成。

水蒸汽发生器盛水是不能超过其容积 $\frac{2}{3}$ 以上,导水蒸汽于圆底烧瓶的玻璃管,应该几乎达到烧瓶底。为避免蒸馏瓶中的

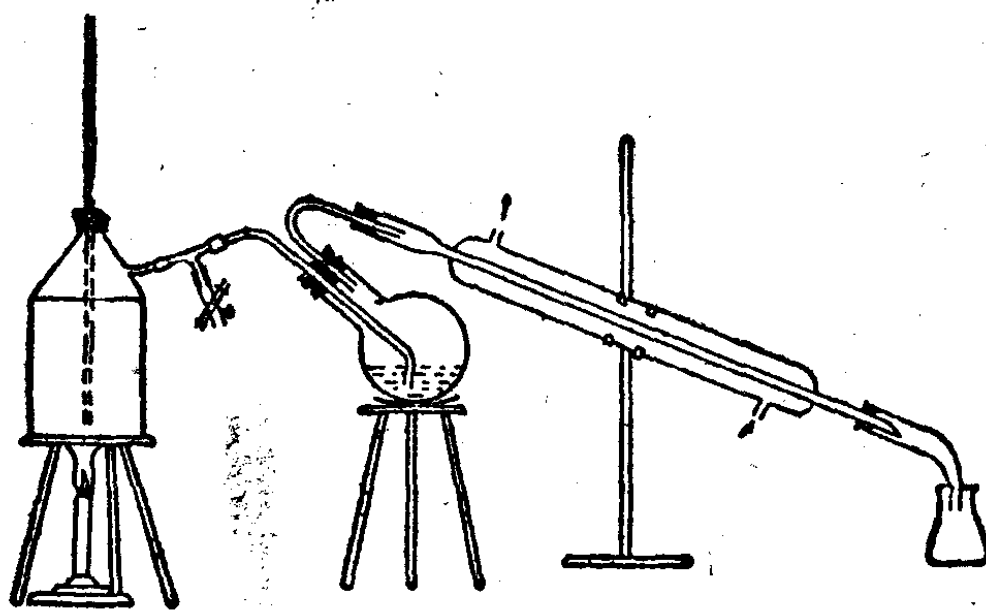


图 4

液体冲到接受器中,应该使用长颈的圆底烧瓶,并将其装得倾斜一些。(大约倾斜 45°),以免飞溅起来的泡沫进入导管内。烧瓶中所放液体不能超过烧瓶容积的 $\frac{1}{3}$ 。

开始操作时首先打开三通管处的螺旋夹,将水蒸汽发生器和烧瓶分别加热,以避免由于水蒸汽冷凝的结果而使烧瓶内的液体大大地增加。

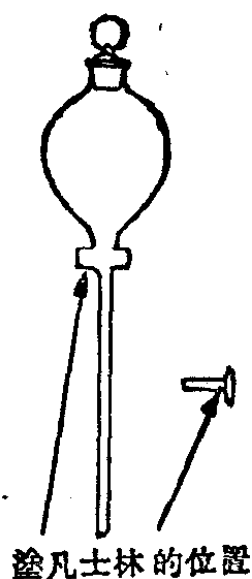
当蒸汽锅中的水沸腾以后,拧紧螺旋夹开始蒸馏。蒸馏完毕时,先打开螺旋夹,然后才可撤火,以避免液体由烧瓶倒吸入蒸汽发生器中。

③分液漏斗的使用

在有机化学实验中分液漏斗主要应用于：(1)分离两种不互溶液体(2)从溶液中提取某种成分(3)用水、硷或酸洗涤某种产品(4)在反应进行过程中添加液体原料。

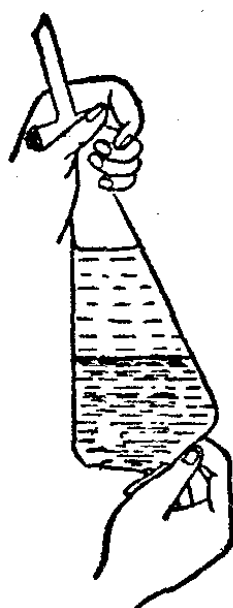
在使用时必须检查：(1)上面的玻璃塞和下面的活塞有没有用线系住。(2)拔下活塞用纸片或干布擦净活塞及活塞孔内壁，然后用火柴梗沾取少量凡士林油先在活塞柄的一端抹上一层，再在内壁的另一端抹上一层（方向和活塞的相反）插上活塞、旋转至透明。检查是否漏水。

在洗涤时为使两层液体充分接触可先将右手掌顶住漏斗上口的玻塞。然后将漏斗倒转来、用左手把住下口活塞（见下图6）用力振荡若内装低沸点物，左手必须及时开放活塞、最后将其置于铁支架上，令其放置分层，将上口玻塞打开或将玻塞和上口上的气孔对准后，再打开下口活塞，放出下层液体后，关闭活塞，上层液体如需要者，可以从漏斗口倒出。

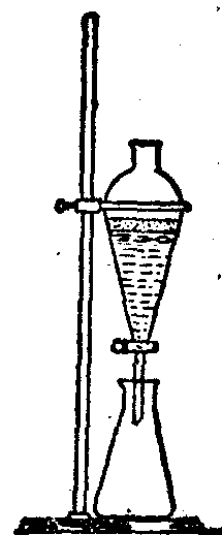


分液漏斗抹油示意图

图 5



振荡提取或洗涤



放置分层

图 6

④干燥剂及液体有机物质的干燥

液体有机物质均可加入干燥剂以除去其中所含的水分，常用的干燥剂有氯化钙、氧化钙、固体氢氧化钠和硫酸镁等。

选用干燥剂的条件：

- (1) 与被干燥的有机物不发生任何反应。
- (2) 干燥速度快，吸水能力强。
- (3) 价格低廉。
- (4) 对于被干燥的有机物质无催化作用，以免产生缩合，聚合或自动氧化等作用。
- (5) 不溶于被干燥的液体中。

适用各种有机物的常用干燥剂

干燥剂	适用于	不适用于	干燥能力	效率
NaOH	饱和烃 胺、肼、	酸、酯、醛	高	优
CaO	碱性化合物 中性化合物	酸、酯、醛	高	优
MgSO ₄	大多数化合物	无	低	良
CaCl ₂	烃、卤化物 酯、醚	羟基化合物 氨基化合物	高	中

根据上述条件，选用适当的干燥剂并投入被干燥的液体中。密塞振荡片刻，静置使所有水分完全被吸去。在漏斗中借助少量棉花将干燥剂滤去，然后再进行蒸馏精制。

思考题：

1. 在还原硝基苯时，为什么盐酸要分次经过空气冷凝管加

入燒瓶中？

2. 为什么要用水蒸汽蒸餾？操作时应注意什么？
3. 重氮化反应的条件是什么？你在实验中取得那些經驗？

实验十一 糖类的性质

目的： 1. 了解单糖的性质，验证麦芽糖与蔗糖的性质的不同和淀粉水解生成葡萄糖；

2. 通过单、双糖的性质，了解其结构。

仪器： 試管、燒杯、試管夹、胶头滴管、铁架台、石棉网、酒精灯。

药品： 5%的蔗糖溶液、硫酸銅溶液、氧化銀的氨溶液、5%的麦芽糖溶液、1%的淀粉溶液、稀碘溶液、1%氫氧化鈉、濃硫酸、稀硫酸、斐林試剂、苯肼。

实验步骤：

一、单糖的性质

1. 还原反应

在干净的試管中，加入 3 毫升的氧化銀的氨溶液，再加約 2 毫升的葡萄糖溶液，混合后，放在 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热几分钟后观察有何现象？

在另一試管中，取 2 毫升的葡萄糖溶液，加入斐林試剂甲、乙各 1 毫升，加热，观察有何现象？

2. 成脎作用

在一試管中，取葡萄糖溶液 1 毫升，然后加入苯肼試剂 3 毫升搖匀，將試管放在沸水浴中加热，观察糖脎晶体的生成。

二、多糖的性质

1. 低聚糖(双糖)的还原性

取二試管分別放入蔗糖和麦芽糖溶液各 2 毫升，試管中加入斐林試劑甲、乙各 1 毫升，加热、观察試管产生的現象，做解釋。

2. 淀粉的水解：

在一个大試管中，放入 4~5 毫升 2% 淀粉溶液，然后再加入(1:5)稀硫酸 3 滴，取此淀粉溶液滴入放有 2 毫升碘溶液試管中，观察碘溶液顏色的变化。然后加热淀粉溶液 20 分钟，再取几滴在另一个碘溶液的試管中，观察顏色变化。若淀粉沒有水解，需繼續加热直到淀粉全部水解为止。放冷却后用 1% 氫氧化鈉溶液中和加 2 毫升斐林試劑，观察有何現象？

思考題：

1. 根据实验現象說明葡萄糖含有什么官能团？
2. 你怎样鑑定蔗糖和麦芽糖？并做解釋。

实验十二 蛋白质的性质

目的：了解蛋白质的性质

仪器：試管

药品：1N 的氫氧化鈉

0.1N 的醋酸溶液

1N 的醋酸溶液

3% 的硝酸銀溶液

10% 的氫氧化鈉

1% 的硫酸銅

濃硝酸

2% 氫氧化鈉溶液

酪蛋白

米倫試劑(硝酸汞、亞硝酸汞的硝酸溶液)

蛋白質溶液

飽和食鹽水

實驗步驟:

一、等電點試驗

- ①取 50 毫升的量瓶, 裝入 0.25 克酪蛋白。
 - ②加入約 20 毫升水及 5 毫升 2% 氫氧化鈉以溶解酪蛋白。
 - ③準確的加入 5 毫升 1N 醋酸然後稀釋此溶液到 50 毫升并混勻即得 0.1N 酪蛋白的醋酸鈉溶液。
 - ④配制如下表中所定的不同 pH 值的醋酸溶液分別裝入九支試管中。
- 注: 以上几部均由教師給准备好。
- ⑤在每一試管中各加入 1 毫升酪蛋白的醋酸鈉溶液, 并立刻振盪試管, 注意在混勻后 10~30 分钟內所产生的渾濁程度, 結果与下表比較:

試管号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	5.9	5.6	5.3	5.0	4.7	4.4	4.1	3.8	3.5
渾濁(立即)	○	○	+	++	+++	++	+	+	○
渾濁数分钟后	○	○	+	+++	×××	××	++	+	○

○ = 表示沒有渾濁

+ = 表示渾濁程度

× = 表示沉淀的多少

二、蛋白质的沉淀反应

在試管里盛 1~2 毫升蛋白质溶液,再加入食盐的饱和溶液到半試管的地方,溶液变得怎样?把少量这种液体注入另一試管里的蒸餾水中,振盪后溶液变得怎样?

(2) 重金屬盐沉淀蛋白质

在試管里盛蛋白质溶液 1 毫升,滴加硝酸銀溶液則沉淀生成。

三、蛋白质的顏色反应

(1) 縮二脲反应: 試管中盛 1~2 毫升蛋白质溶液,再加入等体积的碱溶液 (20—30% 氢氧化鈉) 然后加 3~5 滴 (勿过量) 硫酸銅溶液,液体即成鮮紫色。証明有肽鍵存在。

(2) 黃色反应: 向試管里的蛋白质溶液加入几滴硝酸,并加微热,观察析出的黃色沉淀。

(3) 与米倫試剂作用: 在試管里盛 0.5 毫升蛋白质溶液,加入同体积的米倫試剂,小心加热而不煮沸,起初为白色絮状沉淀,在加热时聚成一块,并呈特殊的磚紅色。

思考題:

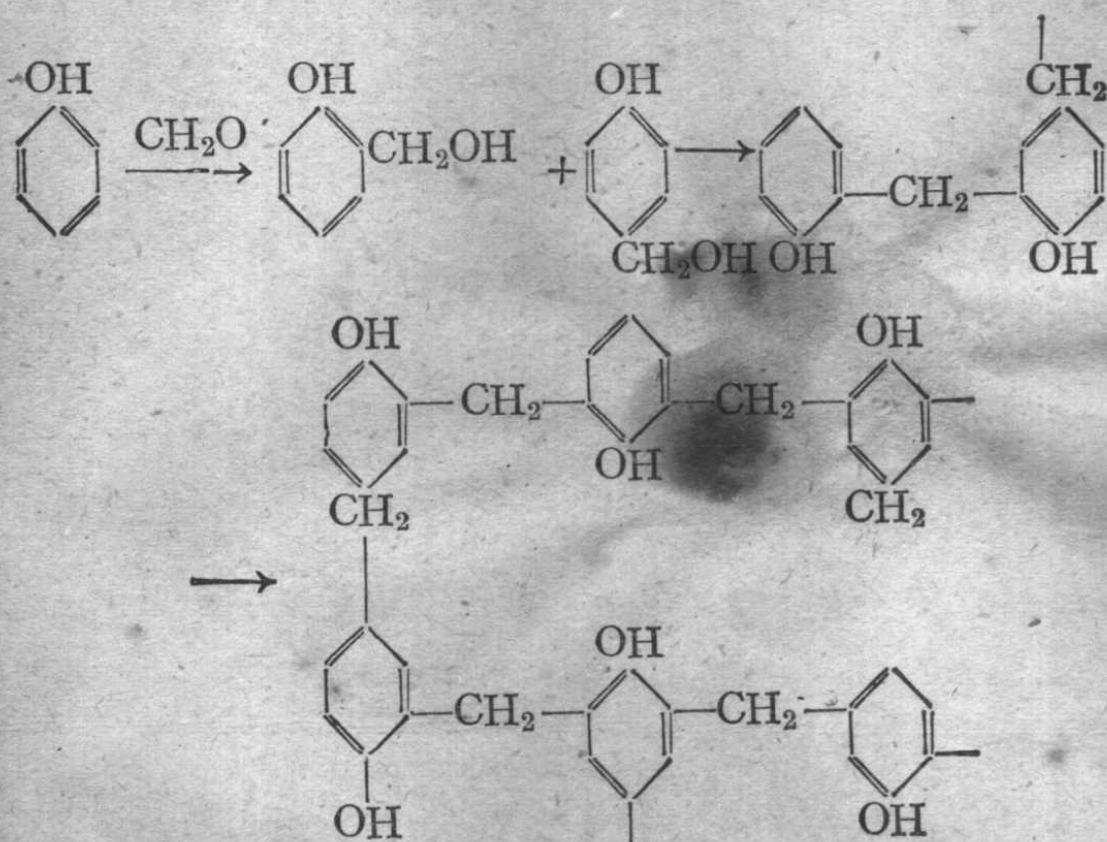
1. 在蛋白质的等电点实验过程里,你观察了什么现象?并解释这种现象?
2. 可以从那些实验来檢驗蛋白质的存在?

实验十三 酚甲醛树脂的制备

目的: 掌握制备酚甲醛塑料的原理。

說明: 在催化剂存在时,苯酚和甲醛縮合成邻位和对位羟基苯甲醇,然后羟基苯甲醇的分子彼此互相縮合,脫去水分子

逐渐缩合成长链的分子，并通过次甲基进一步連結成网状结构，即成为透明的树脂状物质。



仪器：大試管 水浴鍋 酒精灯 小試管。

药品：苯酚 甲醛 40% 濃氨水 醋酸

实验步骤：

試管中置 5 克苯酚，15 毫升 40% 甲醛溶液，和 3 毫升濃氨水，用微火加热数分钟使溶液呈不透明状。將試管冷却傾去粘度較差的上层溶液后加 10~12 滴醋酸于試管中，放在水浴中，在 60°C 的温度下加热約 30 分钟，將液体少許傾入一干淨的小試管中，在酒精灯上均匀加热，即得清彻透明的酚醛树脂。