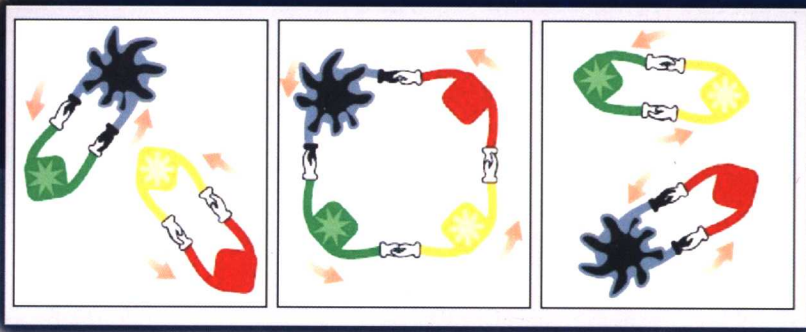


王存宽 编著

浙江省高等教育重点建设教材
全国大学生复合型人才培养规划教材



大学科学素养读本（化学卷）

——引领现代化学进展的诺贝尔奖



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大學出版社

浙江省高等教育重点建设教材
全国大学生复合型人才培养规划教材

王存宽 编著

大学科学素养读本（化学卷）

——引领现代化学进展的诺贝尔奖



浙江大學出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

引领现代化学进展的诺贝尔奖:化学卷 / 王存宽编著.
—杭州:浙江大学出版社, 2006.12
(大学科学素养读本)
ISBN 7-308-04558-7

I. 引... II. 王... III. 化学—研究—进展—世界—青年读物 IV. 06-1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 136311 号

策划组稿 阮海潮(ruanhc@163.com)
责任编辑 阮海潮
封面设计 宋纪浔
出版发行 浙江大学出版社
(杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028)
(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排 版 浙江大学出版社电脑排版中心
印 刷 杭州杭新印务有限公司
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 19.25
彩 页 2
字 数 381 千字
版 次 2006 年 12 月第 1 版 2006 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-308-04558-7/O·338
定 价 28.00 元

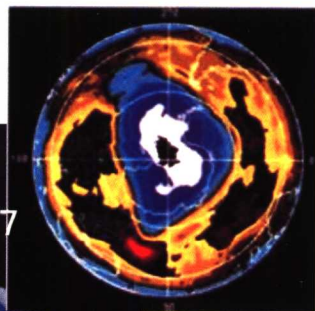
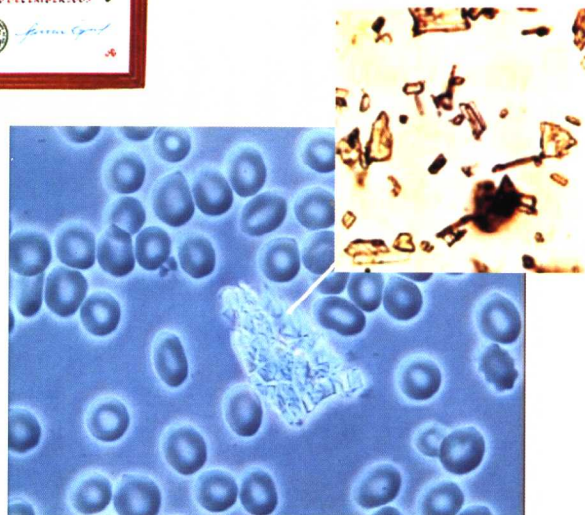
版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88072522

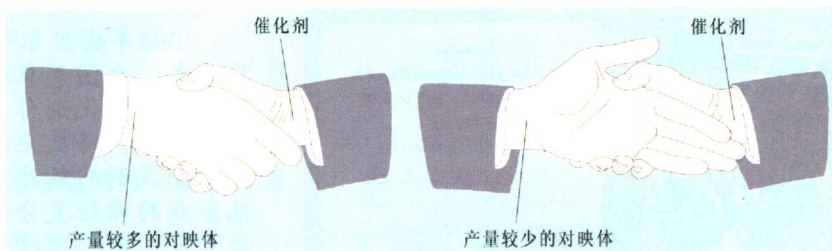


2005年诺贝尔化学奖获奖证书。左图形象地表示烯烃分子在催化剂作用下“交换舞伴”，将反应物分子重新组合成新的物质，简称有机合成的烯烃复分解反应。该成果广泛应用于生产药物和先进塑料等，使得生产效率更高，产品更稳定，而且产生的有害物较少。

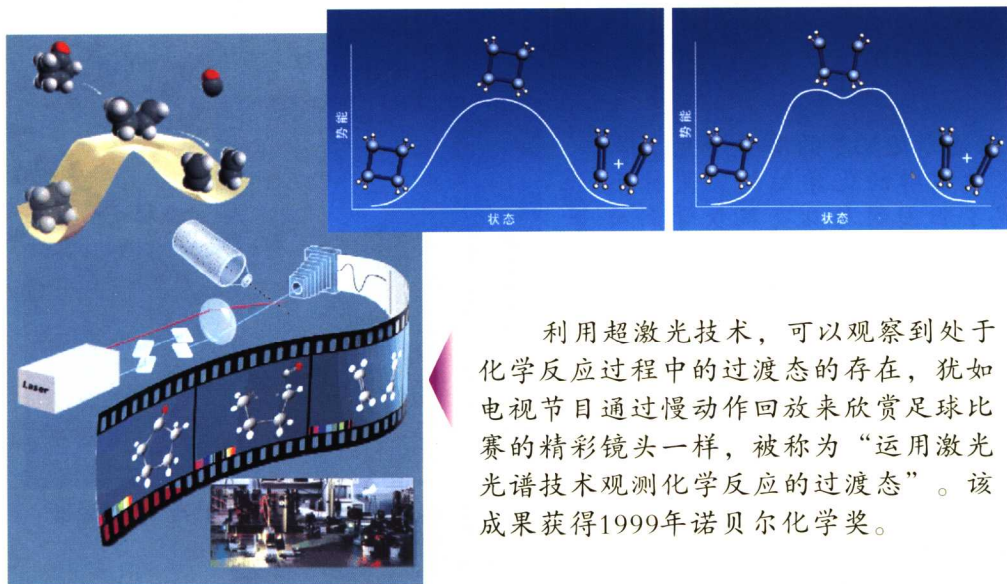
温道斯近30年的潜心研究，提出了胆固醇的化学结构，同时还发现了胆固醇与具有抗软骨病功能的维生素的关系，发现并分离出维生素D₁和D₃，维生素D₃能诱导骨的生成，于1928年获奖。在获奖后的4年里他继续研究，确定甾族化合物和维生素D类的正确化学结构。图为光学显微镜下的胆固醇晶体。



气象卫星拍摄到的南极臭氧层空洞照片。三位科学家因阐明南极上空臭氧层空洞的发生机理，为解决可能引起全球性、灾难性后果的环境问题作出贡献而获1995年诺贝尔化学奖。

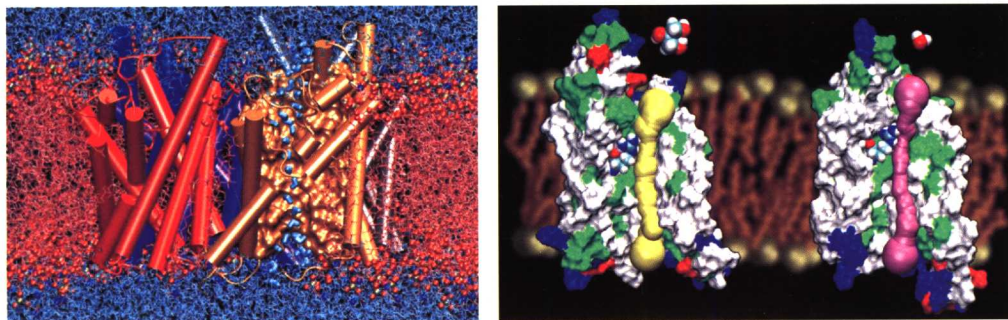


该图形象地说明了不对称催化合成的机理。假如两种对映体是人的左右手，催化剂是另外一只手，则右手握右手比较容易，握左手就比较别扭。这样，右手性的分子产量就比左手性的要高。该成果获得2001年诺贝尔化学奖。



利用超激光技术，可以观察到处于化学反应过程中的过渡态的存在，犹如电视节目通过慢动作回放来欣赏足球比赛的精彩镜头一样，被称为“运用激光光谱技术观测化学反应的过渡态”。该成果获得1999年诺贝尔化学奖。

细胞能够控制离子通道的开与关，这种功能是通过离子通道的阀门来实现的，这一研究成果有助于阐明人体疾病的发生机制，说明了解生命的基本过程已经深入到了原子水平。该成果获得2003年诺贝尔化学奖。



序

人类的历史就是求生存求发展的历史,就是不断探索与创新的历史,历史进程随着社会进步在不同层面展开,如意识形态、生产过程、科学活动等等。自然的奥妙与生产的需求吸引与激励着人们在科学活动层面上去发现新现象、阐明新机理、提出新理念、开发新技术,推动着生产力的发展,创造了社会文明,促进人们世界观与价值观的提升。这是一种潮流,也是一种时尚。在这种潮流中涌现出无数个代表人物,出现了无数个可歌可泣的故事。阿尔弗雷德·伯哈德·诺贝尔就是其中的代表人物,我们要感谢他设置这个科学的最高奖,正是这个奖,引领了现代科学发展的潮流。

从1900年至2005年的105年间共颁发了97次诺贝尔奖,就化学奖而言,共有23个国家的149位化学家获此殊荣。诺贝尔奖的权威性已经受住了一个世纪的考验,如每一项成果都经过长时间的评估与广泛群众性的提名,通过严格的程序筛选出来。诺贝尔奖对个人来说是一份很高的荣誉,而一个国家获奖数目的多少代表了该国家的科学水平与创新能力,也在一定程度上代表着综合实力。这就是国际社会之所以重视诺贝尔奖的理由。最近中央提出建设创新型国家,中国需要有诺贝尔奖,这是创新能力的标志,也是可持续发展的需求。我们要关注与研究诺贝尔奖的人与事。期待着在祖国的大地上早日出现诺贝尔奖获得者。

宁波大学王存宽老师花了很多心血,收集了大量资料,开设了诺贝尔化学奖史话等课程,经过对资料反复凝练写就这本《大学科学素养读本(化学卷)——引领现代化学进展的诺贝尔奖》著作。在书中,作者详尽描述了诺贝尔化学奖获得者的人与事,对每一个获奖者从成长过程、获奖事迹与相关评述三个方面给读者以生动鲜活的介绍,可看出成功者有三个要素,其一是抓住机遇,选好突破口。科学发展不是直线的,而是沿着“累积—突破—累积”的曲线发展的,累积与突破两者是相辅相成的,没有累积就不可能有突破,在一个领域没有十几年乃至几十年的耕耘很难做出有意义的工作来。科学成果的累积会形成科学体系,这个体系有利于传授知识,科学体系不是一成不变的,而是与日俱进的,如无机化学与有机化学的界线正在淡化,化学与生物的深度交叉产生了生物化学与化学生物学,化学与材



科学的融合发展为材料化学与化学材料学，超分子化学已为化学界普遍共识。其二是基础与素养。青少年时期一定要学好基础理论与专业知识，踏踏实实地打好基础，同时要提高科学素养，深入观察世界，敢于追求真理，做事讲究诚信、认真等，只有这样才能抓住机遇，做出成绩来。其三是认真努力拼搏，要有很大毅力，日以继夜不达目的决不罢休的劲头。要有一种精神贯彻始终，这种精神就是对科学研究的高度激情与极大的兴趣，有了这种精神，才能抵抗浮躁，耐得寂寞，克服困难，经得住失败与挫折，一丝不苟，不顾个人的安危，几十年如一日，为科学事业贡献一生；这些成功者几乎都是从困难环境中奋斗出来，困境激励了斗志。反过来说，有必要的时间与条件支撑的宽松环境有利于创新成果脱颖而出。社会上需要一种创新文化，以创新为目标，以追求创新为荣，教育过程中提倡以素质教育为主反对应试教育，研究过程中强调以解决科学问题为主反对以出论文为导向，在成果孕育过程要允许失败与挫折，给予宽容的期待与热情支持，这种文化能抵制浮躁、抄袭、造假等丑恶现象，这种文化就能催生高水平的成果出现。就是这种文化使中华民族持续五千年的历史同时创造了辉煌的文明，我们要提倡与恢复这种文化。我们寄希望于青年人，从书中得到启迪，从中得到鼓舞，献身于伟大美好的科学事业，正如玛丽·居里夫人在1911年获诺贝尔奖演说时指出的：“我认为科学本身就具有伟大的美。一位从事研究工作的科学家，不仅是一个技术人员，而且像是一个小孩，在大自然的景色中，好像沉醉于神话故事一般。这种魅力，就是我终生能够在实验里埋头工作的主要因素了。”

我郑重推荐此书作为中学生、大学生及研究生提高科学修养的重要读物，推荐给各级学校老师作为教书育人的重要参考书。

沈家骢
2006年5月10日
于杭州

——沈家骢，中国科学院院士

目 录

序 (001)

第一章 无机化学

引 言 (001)

1.1 稀有气体的发现 (002)

1.2 制备最活泼的非金属单质——氟 (008)

1.3 α 、 β 、 γ 射线与蜕变理论 (014)

1.4 放射化学的鼻祖 (019)

1.5 氘和重水的发现 (025)

1.6 发现人工放射性元素 (029)

1.7 元素发现史上的奇才 (035)

1.8 无机氧化还原反应机理 (040)

1.9 足球分子——富勒烯 (045)

第二章 有机化学

引 言 (053)

2.1 格氏试剂 (054)

2.2 高分子化学的创始人 (059)

2.3 现代有机合成之父 (065)

2.4 金属有机化学 (071)

2.5 有机立体化学的创立 (077)

2.6 维蒂希试剂与硼氢化反应 (083)

2.7 冠醚化学 (089)

2.8 开发导电塑料 (095)

2.9 药物手性分子研制 (102)

第三章 分析化学

引 言 (110)



3.1 超速离心机的发明	(111)
3.2 极谱分析的创始人	(116)
3.3 高分辨核磁共振分光法	(121)
3.4 飞秒化学	(127)
3.5 识别和分析生物大分子	(133)

第四章 物理化学

引 言	(140)
4.1 首届诺贝尔奖获得者	(141)
4.2 创立电离学说	(146)
4.3 催化剂与反应速率的研究	(152)
4.4 能斯特定律	(156)
4.5 创立表面化学	(161)
4.6 创立耗散结构理论	(166)
4.7 微观反应动力学研究	(171)

第五章 生物化学

引 言	(178)
5.1 对糖类和嘌呤的合成	(180)
5.2 确定胆酸的化学结构	(185)
5.3 性激素的析离和合成	(190)
5.4 测定胰岛素的分子结构	(196)
5.5 测定青霉素和维生素 B ₁₂ 的结构	(202)
5.6 基因扩增与定点诱变技术	(208)
5.7 驱动生命之轮	(215)
5.8 揭开生命通道的奥秘	(222)

第六章 理论化学

引 言	(229)
6.1 配位化学的奠基人	(230)
6.2 阐明化学键的本质	(234)
6.3 创立前线轨道理论和提出分子轨道对称守恒原理	(240)

6.4 电子转移过程理论..... (246)

第七章 化学技术

引 言 (252)

7.1 靛蓝的合成技术..... (253)

7.2 人工固氮..... (258)

7.3 化学高压技术..... (264)

7.4 发明放射性碳素测年法..... (270)

7.5 拯救臭氧层..... (275)

附录一 诺贝尔与诺贝尔化学奖 (281)

附录二 历届诺贝尔化学奖获奖者简介 (291)

后 记 (299)

参考文献 (301)

第一章 无机化学

引 言

化学是研究化学元素及其化合物的组成、性质、结构、反应的科学。我们周围发生的和利用的化学过程许多是无机化学过程。我们周围的物质也有很多是无机物。无机物种类繁多,包括部分由碳元素与其他元素组成的化合物,以及除碳元素以外的所有元素组成的各种不同类型的化合物,因此无机化学的研究范围极其广泛。无机化学对于利用和开发自然矿产资源、供应工农业生产所用物资以及满足人民生活需要等有着重要作用,对推动材料科学、能源科学的发展,特别是核能的开发应用,都作出过重要贡献。

现在,无机化学这门古老的科学生命力依然旺盛,不仅为新技术发展提供新的化合物,而且还会在解决粮食、环境、资源利用和能源开发等方面作出自己新的贡献。21世纪无机化学的研究领域有几个方向:现代无机合成、配位化学、原子簇化学、超导材料、无机晶体材料、稀土化学、生物无机化学、无机金属与药物、核化学和放射化学。

放射化学主要是研究放射性元素和核素的制备、纯化、分析及其应用的科学。

诺贝尔化学奖曾 12 次授予无机化学与放射化学这两个传统的化学研究领域:

- 1904 年——发现了气态惰性元素,并确定了它们在元素周期表中的位置;
- 1906 年——发明氟元素分析法和高温电炉;
- 1908 年——揭示了元素嬗变和放射性物质的化学研究;
- 1911 年——放射性元素钋和镭的发现;
- 1921 年——对放射性化学物质的研究及同位素起源和性质的研究;
- 1934 年——发现了重水和重氢同位素;
- 1935 年——新人工放射性元素的合成;
- 1943 年——利用同位素示踪研究化学反应;
- 1944 年——发现了重核裂变反应;



- 1951年——发现了超铀元素,为元素周期表增添了9种新元素;
1983年——阐明了金属配位化合物电子转移反应机理;
1996年——发现球状碳分子,即富勒烯 C_{60} 。

1.1 稀有气体的发现



William Ramsay(威廉·拉姆塞)

英国化学家。1852年10月2日生于苏格兰格拉斯哥市,1916年7月23日卒于伦敦。因发现氦、氖、氩、氙、氡等气态惰性元素,并确定了它们在元素周期表中的位置,而获得1904年诺贝尔化学奖。

【成长经历】

拉姆塞是在父母亲快到40岁时才出生的,所以对这个唯一的儿子宠爱有加,使拉姆塞从小就受到良好的教育。

拉姆塞的父亲曾开过一家祖传的洗染店,拉姆塞从那里知道了许多关于化学的知识,后来他从事化学研究,很可能就是在幼年时播下的种子。

拉姆塞从小喜欢大自然,喜欢音乐,爱读书也爱藏书,而且很喜欢学习外语。

拉姆塞经常坐在格拉斯哥自由圣马太教堂里安静地听牧师讲道,但他手中捧的圣经,不仅有英文版,还有法文版、德文版。拉姆塞到教堂来还有一个目的,教堂的窗子上镶嵌着许多几何图形,他是要看一看,以便验证一下在学校里学到的几何定理。

喜欢学习外语一直伴随着拉姆塞一生,1909年在伦敦召开国际应用化学会议,在会上,他以科学学会会长的身份,接连分别用英、德、法、意四种语言致开幕词,令到会的科学家们惊异和佩服。大家都称赞他的才华出众,认为他不仅是一位杰出的科学家,而且也是一位出色的语言学家。

拉姆塞虽然迷恋化学实验,但对其他功课也没有放松,因为他的兴趣爱好广泛。拉姆塞仅用了8年的时间就学完了别人要12年才能学完的中小学课程,而且成绩非常好,在14岁那年,拉姆塞被格拉斯哥大学破格录取。

升入大学后,拉姆塞继续刻苦钻研。他这时已对化学产生了浓厚的兴趣,虽然学院里还没有开这门课,但这并不妨碍他进行各种各样有趣的化学试验。拉姆塞还是制造玻璃仪器的专家,除了烧瓶和回颈瓶以外,许多仪器他都能自制。

1870年,拉姆塞到德国海德堡大学学习,在著名的实验化学家罗伯特·本生教授那里学习分析化学。拉姆塞在本生那里学到了很多化学分析的方法,本生很赏识这个青年人的才华和刻苦精神,一年后,介绍给蒂宾根大学有机化学教授鲁道夫·费迪克。在费迪克教授的指导下,拉姆塞对化学的理论和实验都有了深刻的认识。1872年他以《甲苯和硝基苯甲酸》的论文获得博士学位,那一年他只有20岁,是当时最年轻的化学博士。拉姆塞获得博士学位,回国后先后在安德逊学院、格拉斯哥大学任教,1880年任布里斯尼耳学院化学教授,是当时英国最年轻的化学教授。1887年他任伦敦大学化学教授(一直到退休),1888年当选为英国皇家学会会员,后被推选为该会主席。1912年,拉姆塞年满60岁,他辞去了伦敦大学化学学院的职务。人虽然退休了,但他仍然在自建的小型化学实验室内继续从事化学研究工作,直到1916年去世为止。化学是这位伟大科学家的终生伴侣。拉姆塞也曾告诫他的学生,做学问应当“多看、多学、多试验,如果取得成果,绝不炫耀。在学习和研究中要顽强努力,一个人如果做不到这‘三多’,而是‘两怕’——怕费时,怕费事,则将一事无成”。这就是他做学问的基本原则。

【稀有气体的发现】

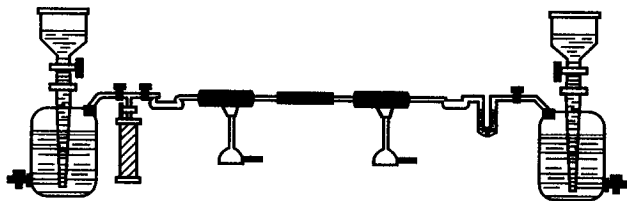
1868年8月18日,英国天文学家罗克耶尔和法国天文学家詹森用光镜分析太阳日冕时,根据光谱线确定了一种人们从未发现的物质,他们认为这可能是一种特殊的天体物质,地球上没有这种物质,只在距我们1.5亿公里的太阳上才有,于是罗克耶尔决定把这种新物质叫做氦。“氦”在希腊文里就是太阳的意思。地球上真的没有氦吗?

1892年,英国物理学家瑞利在测量不同来源的氮气的重量时,碰到了一件怪事:从空气中得到的氮气每升重量1.2572克,而从氨气分解得到的氮气每升重量为1.2508克,比空气中的氮气轻了0.0064克,也就是6.4毫克,相当于一个跳蚤的重量。瑞利想不出为什么会有这样的结果,他找来了自己的朋友拉姆塞一起研究。

拉姆塞猜想,问题可能出在从空气中弄来的氮不是纯氮,里面混入了比氮重的杂质气体。怎样才能把这种杂质气体找出来呢?拉姆塞在上课的时候做过一个演示实验,让镁在空气中燃烧,结果镁不仅能与空气中的氧化合,还能和氮化合生成氮化镁。现在用这个方法可以除去空气中的氮了。他用干燥剂除水,碱石灰除二氧化碳,热铜屑除氧气。然后,再让剩余的气体一次又一次地通过装有赤热镁屑的瓷管,这样反复多次后,管子里



还留下的就是那种杂质气体了。经过测定，它比氮重，几乎是氮的一倍半。这样，空气中得到的氮和氮分解得到的氮之间在重量上的差异就解决了。将这种气体装入电极发光玻璃管内，通过光谱仪发现光谱中有橙色和绿色的谱线，表明这是一种新元素。



拉姆塞分离氩气的实验装置图

1894年8月13日，瑞利和拉姆塞在英国的科学城牛津向正在那里开会的自然科学家们宣布了他们的新发现：一个前所未有的新元素就在我们周围，和氧气、氮气一样是空气的组成成分；每立方米空气中大约有15克这种气体，在开会的大厅中就有几十公斤这种气体。与会的科学家们听了之后，都目瞪口呆，“难道空气中还有没有被发现的新气体？”

因为这种新气体几乎不与任何元素起化学反应，即使加温、加压或用电火花、铂等作催化剂，也不跟任何物质反应，所以瑞利和拉姆塞给它起了个名字，叫“氩（Argon）”，是希腊文“懒惰”的意思。

拉姆塞正在继续研究氩气的各种性质的时候，接到了化学家亨利·梅尔斯的一封信，信中告诉他：美国地质学家希莱布兰德曾经把钇铀矿放在硫酸中加热，结果冒出的气体既不能自燃，也不能助燃。当时认为这种气体是氮气，现在看来也有可能是氩气，说不定钇铀矿中含有铀和氩的化合物。

根据梅尔斯的提示，拉姆塞重复做了希莱布兰德的实验，收集到几立方厘米的气体。对气体进行光谱分析的时候，却出现了意想不到的事情：这种气体的光谱既不是氮，也不是氩。那它到底是一种什么物质呢？拉姆塞把他所知道的各种物质的光谱都重新回忆了一下，没有一种跟它相似。经过反复思索之后，他突然想起了詹森和罗克耶尔27年前发现的太阳上的氦，他核对一下光谱线大致一样，但是拉姆塞没有仪器来精密地确定谱线在光谱里的位置。再说，太阳元素就这么容易找到？他决定请英国当时最好的光谱专家克鲁克斯帮忙，并建议把它叫做“氦”。克鲁克斯的电报证实了拉姆塞的发现：“氦——就是氦，请来看。克鲁克斯”。这样，27年前在太阳上发现的氦也在地球上找到了。

拉姆塞是世界上第一个拿到太阳元素的化学家，他拿了许多物质与氦发生反应，结果证明，氦和氩一样不会跟任何物质化合，也是惰性气体。

能不能在空气中找到氦呢？拉姆塞采取了把空气冷却成液体再逐渐蒸发的办法。他认为氧和氮会先蒸发，而氦则会蒸发得慢一些，于是他把放在杜瓦瓶内的液态空气敞开口让它蒸发，等到液态空气只剩下很少一些时，将这一液态空气蒸发的气体收集起来，再除去氧气和氮气。通过光谱分析，拉姆塞满以为可以找到氦，但是没有氦的特定光谱线，这一次拉姆塞估计错了。实际上，氦比氧和氮蒸发得快，它早就逃走了。但是拉姆塞还是有收获的，他意外地发现了另一种新元素“氦”。1898年，拉姆塞和他的学生切弗斯蒸发液态空气又发现并分离了氦、氩、氙。1903年他和F.索迪证明镭能产生氦。拉姆塞因发现氦、氩、氙、氡、氦惰性元素并确定其在周期表中的位置而独获1904年诺贝尔化学奖。1910年拉姆塞退休前夕和W.格雷一起，受到如火如荼的物理学革命的启发和鼓舞，把研究方向转向放射化学新领域，对卢瑟福等人发现的“镭射气”和“钍射气”进行了详细研究，最后确定了这种放射性气体是一种新的惰性气体氡。这样一来，惰性气体家庭氦、氩、氙、氡、氦，除了氦是詹森和罗克耶尔通过分光镜从太阳上首先发现之外，其余都是拉姆塞发现的。

拉姆塞和合作者发现所有的惰性气体，并确定在元素周期表中为零族元素，为元素周期表这一族填补了空白。

【相关应用】

拉姆塞发现的这一群气体，由于性质极不活泼，不与任何物质发生化学反应，原子结构最外层都有8个电子（氦为2个）的稳定结构，所以人们称它们为“惰性气体(Inert Gases)”。甚至有化学家下结论说：惰性气体元素不可能形成化合物。其族编号为“0”也暗示了这种含义（即只有零价的氧化态）。

这样的化学理论，导致了发现氙之后的68年里，该族元素一直处在“没有化学”的局面。直到1962年3月23日，英国的年轻化学家（当时是助理教授）巴特利特(N. Bartlett)第一个制得惰性气体化合物——橙黄色固体六氟铂酸氙($\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$)，才改变了这一局面。巴特利特尝试着制备稀有气体元素化合物的思路既巧妙又平常。在此之前他已制得一个新化合物 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ ，说明已经达到8个电子稳定结构的氧分子居然能失去一个电子，形成阳离子，而氧分子的第一电离能(1175.7kJ/mol)比氙的第一电离能(1171.5kJ/mol)还略大些。电离能是指元素气态原子失去电子成为阳离子所需要的能量，失去第一个电子所需要的能量称为第一电离能，依此类推。电离能的大小不仅可以衡量元素气态原子失去电子能力的强弱，也可表明元素通常易呈现的价态。既然 $[\text{PtF}_6]^-$ 这个强氧化剂能将 O_2 氧化为 O_2^+ ，类似条件下氙也应该能被氧化。设计如此平常的实验，震惊了世界，打破了惰性元素的禁区。之后，氙的氟化物、氯化物、氧化物也相

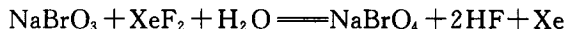


继问世。现在,氟化氩、二氟化氩、氙的金属化合物、氩、氙的富勒烯化合物等惰性气体化合物已有数百种之多。惰性气体的名称已名不副实了,当今国际化学界接受“Noble Gases”,意指这些气体元素具有较低的(但不是不具有)反应活性。由于这些气体在地壳中的丰度毕竟比较低,在我国使用的正式译名为“稀有气体”。

稀有气体的研究在化学学科内已逐步形成了一门新的分支——稀有气体化学。除了稀有气体单质用于保护气、“人造小太阳”、导航灯、闪光灯等外,稀有气体的化学性质决定了新用途:氙的化学性质应用于检测并除去矿气中的氡,甚至用于除去居民住房中由建筑材料产生的氡,从而使人们免受超剂量放射线的危害。

汞在超低温显示超导性的发现是氙的液化技术(4K)的直接成果,如果没有氙的发现,超导的历史无疑会重写。液氙用作核磁共振光谱仪和核磁共振显影仪中使用的超导磁体的冷冻剂。

稀有气体氟化物是氟化学发展的驱动力。利用稀有气体氟化物作为新氟化剂使化学家得以制备某些新型化合物和原先不曾制得的高氧化态物质:



稀有气体化合物的合成,又一次给了科学家启示:科学是无止境的,今天的真理,明天很可能变成谬误。只有勇于探索,才能永远站在真理一边。

相关阅读材料

“从真理走向谬误”

稀有气体的发现曾一度给化学家带来了许多的惊奇和困惑,其一,百余年来,人们普遍认为对空气的研究早已详尽无遗,但却万万没有想到在大家自以为最熟悉的空气中竟隐藏着一整族的未知元素。是自然界有意捉弄我们,还是人们在认识上出了问题?对此,我国已故著名化学家傅鹰先生曾有妙语评述:“自这一段历史我们可以吸收种种教训:①有时大家认为已经完全解决了的问题,实际上并未完全解决。在19世纪末,科学家认为空气的组成已经被弄明白了,谁知其中还隐藏有一整族的元素。倘若瑞利人云亦云地接受了当时的结论,惰性气体的发现至少要推迟若干年。②有时一种实验手段似乎没有多大前途,但却可以产生惊人的后果。精确测量气体密度不能算是什么了不起的研究,瑞利若是看不起这个平凡的工作(那时他已是知名人士),或不亲自动手,就不会有重大发现。”其二,氙的发现曾给元素周期系带来严重威胁,它的相对原子质量、单原子分子、零价及化学惰性都给确定其在周期表中的位置带来很大困难。拉姆塞经过一番缜密细致的考察,才确定了零族元素在周期表中的位置。这不仅需要高超的实验技术,更需要创新的勇气。其三,稀有气体的化学惰性更是令化学

家感到惊讶和迷惑。拉姆塞和瑞利自发现氩以后,曾做了一系列实验,研究它的化学性质。他们利用多种方法试图使它与各种金属、氟、氯、氧、硫、碳、磷、碲以及多种氧化剂反应,或将氩分别通过赤热的氢氧化钠、熔融硝酸钾、过氧化钠,或将氩与四氯化碳、氢气、氯气混合,再用电火花引发,但结果发现,无论是加热、加压或使用催化剂,都不能使其发生任何变化,于是才取名“氩”。“惰性气体”也由此而闻名于世。

此后,又陆续对发现的氦、氖、氦、氡等元素,也逐一使它们与各种化学试剂作用,但均未发现有任何化学反应发生。于是稀有气体的化学惰性就逐渐成为人们的共识,“惰性气体”和“零族元素”的名称也似乎更加名副其实。但有些化学家仍不死心,当放射性元素氡被发现以后,尽管它的半衰期很短(^{222}Rn 的半衰期只有3.82天),给实验研究造成了很大困难,但英国著名原子物理学家卢瑟福(D. Rutheford)和索迪(F. Soddy)等仍以不足 1厘米^3 的氡,用硫酸、盐酸、硝酸处理,并使之通过赤热的铬酸铅、铬酸镁等强氧化剂,但未发现有任何化学反应发生。还有人用豌豆粉、老鼠尸体和马血等动植物进行分析,仍未找到任何稀有气体的化合物。这就从实验上进一步巩固了稀有气体在化学性质上完全惰性的结论。

20世纪初,随着人们对原子结构认识的深入,化学家们也逐渐意识到元素的化学性质与外层电子数目有着直接联系。联想到稀有气体的化学惰性和外层8电子结构,人们逐渐领悟到稀有气体高度化学稳定性的内在原因。1916年,德国化学家柯塞尔(W. Kosse'l)和美国化学家路易斯(G. N. Lewis)、朗格缪尔(I. Langmuir)分别根据稀有气体的原子结构模型和化学稳定性,提出了经典的电价理论和共价键理论。他们都认为在化学反应中,各种元素的原子外层都有达到惰性气体原子8电子稳定结构的倾向,它们通过电子得失或共用,使其外层达到8电子结构,从而形成稳定的电价或共价单质、化合物。由于这些理论模型简明直观,又能比较满意地解释许多实验事实,因而很快得到化学界的承认。以后,化学键理论虽然有了进一步发展,但仍然沿袭了经典化学键理论的基本思想。这样,化学家不仅从实验研究方面充分肯定了稀有气体的化学惰性,而且进一步从理论上肯定了其不活泼的内在原因。理论和实践相互印证,似乎更加天衣无缝,化学家们对稀有气体的绝对惰性也就更加深信无疑了,从而导致该族元素68年的“没有化学”现象。

网络资源

<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/index.html>

<http://chem.nju.edu.cn/nobel/index2.htm>

<http://www.lcyz.net/xstd/student/page3/kxj/lms.htm>