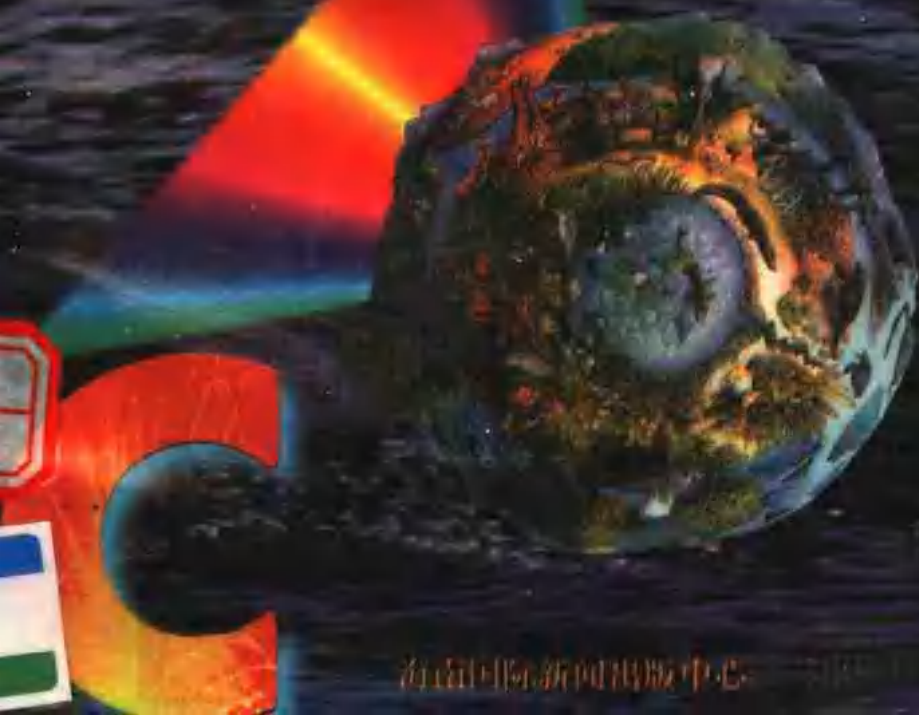


课外小博士

世界化学通(二)

马健华 著



海盐国际新闻出版中心

G34/77.2

2228/147:14.1

96.9.1

世界化学通(二)

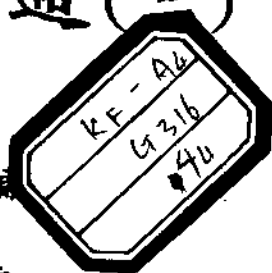
刘以林

冯晓林

程学武

主编

撰文



海南国际新闻出版中心图书出版社

目 录

一、零族元素的发现出人意料.....	(1)
二、稀土元素纷纷被揭示.....	(3)
三、有机化学奠基.....	(5)
四、杜马从“蜡烛冒烟”得到启示	(12)
五、原子价学说定型	(17)
六、凯库勒梦见苯结构	(19)
七、有机合成令人眼花缭乱	(21)
八、物理和化学联姻	(30)
九、实验开道物理化学飞跃	(37)
十、胶体化学和电化学的发展	(49)
十一、三大发现振奋人心	(55)

一、零族元素的发现出人意料

却说门捷列夫所预言的尚未发现的元素(镓、铟、锗)性质得到了证实,使化学家对寻找新元素发生了广泛的兴趣。但是惰性气体一族元素的发现,完全是出人意料的。

门捷列夫曾预见:在氢和锂之间有一个元素存在,但他没能预估到是惰性元素。

1862年,英国剑桥大学的科学家瑞利着手研究大气中各成分的密度,经过10年的努力,他确定了氢和氧密度之比不是1:16,而是1:15.882(现代值是1:15.874)。

当研究氮气时,他感到迷惑不解。瑞利先是把空气反复通过红热的装满铜粉的管子,清除掉氧气部分,测得氮气的密度。其后他又把氧氮的混合气通过赤热的氧化铜,使氮氧化分解,生成氮气和水,再测定氮气的密度。

结果发现,两种来源的氮气密度,竟相差5/1000。于是他提出了好几种假说,解释造成两种密度不一致的原因,但没有引起广泛的注意。

只有苏格兰的著名化学家拉姆赛,注意到了瑞利的实验,并要求共同研究这一问题。

当拉姆赛对大气氮进行光谱分析时,他发现,在光谱中除了已知的氮谱线外,还清楚地观察到一种未知的红色与绿色的光谱线,毫无疑问,在大气氮中含有某种未知元素。

这时他们想起了卡文迪什过去做过的一种试验:卡文迪什让含有充足氧气的空气通过放电,以便“固定”(氧化)全部氮气,但是结果剩下的1/20的氮气不能被氧化。

两位科学家在研究这种剩余气体时发现，它的密度比氮气的密度大得多。

这年8月，在英国牛津召开的自然科学家代表大会上，瑞利、拉姆赛宣布了他们的重要发现。大会主席提议给这个新气体元素命名为氩(Argon)，其意思是“懒惰”、“迟钝”的意思。

在氩在1894年被发现后不久，又发现了一个惰性气体元素——氦。它的发现过程是这样的：1868年，法国天文学家让森在印度观察日蚀时，摄下了太阳色球层的光谱，发现了一种与钠的黄色谱线不相吻合的谱线。

两个月后，英国天文学家洛克耶和费兰克兰一起研究日蚀时，又重新发现了不属于任何已知元素的黄色谱线，他们推测这是太阳大气中特有的元素谱线。

新元素被命名为氦(英文为Helium)，希腊文原意是太阳。

在太阳大气中发现氦以后的25年中，有关氦的发现，仍充满了趣闻。例如1881年意大利人帕尔米报道，他自维苏威火山岩放出的气体中发现了氦。

到了1895年，拉姆赛和他的助手读到美国一位化学家有关氦的报告，他声称，在研究沥青铀矿时，发现了一种惰性气体，于是拉姆赛重复了他的实验，并把收集到的气体，进行光谱检验。

拉姆赛看到了明亮的黄色谱线，差不多与钠的色谱线相吻合。他便把气体标本寄给英国化学家克鲁克斯，请予判断。

很快就收到克鲁克斯的结果，这种气体就是氦，至此，第二个惰性气体被完全承认。

另外几个惰性气体元素的搜寻是由特拉费斯完成的。

最初他到各种稀有矿物中去寻找惰性气体，都宣告失败了，于是设想它们隐藏在空气中，就用液态空气作原料，采用分馏法来离析。终于，1898年5月他用光谱法发现了一种新气体，取名

为(氩),含有“隐藏”的意思。

之后,经过不懈的努力,又分别发现了另二种惰性气体,就命名为“氦”,含有新奇的意思。“氙”,含有“陌生”的、“异国人”的意思。

且说在周期表中,按照原子量的大小,氩应排在氢锂之间,但在当时没有这么一族。拉姆赛认为:一般来说,周期表中相邻各元素随着原子量的增加,性质也是逐渐变化的,然而从氢到锂,尤其是从氩到钠,从氩到钾性质变化异常剧烈,令人感到反常。因此他相信,一定有一个以氩为首的惰性气体元素新族存在。

拉姆赛开始了极其艰难的研究工作。首先他把氦、氩、氪、氙四种惰性气体从空气中离析出来。然后采用液态氢作为致冷剂,其他气体在低温下都凝固了,唯有氩仍为气体,于是氩也被分离出来。

至此大气中分离各种惰性气体的壮举宣告圆满成功。这样,五个惰性气体便形成了周期表中的一个完整新族——零族。

零族元素的发现,进一步丰富了周期律的内容,使周期律又经受住了一次考验。

二、稀土元素纷纷被揭示

且说在周期表第三族中,包括钪、钇和全部镧系元素,共17个成员,被称为稀土元素,是周期表中最大的一族。

稀土元素的化学性质极为相似,在矿物中总是共生,所以稀土元素的相互离析一直是化学中的重大难题之一。稀土元素的逐个辨明,经历了漫长的岁月,在这条极其曲折的道路上,留下了几十位化学家的足迹。

稀土元素先是以氧化物的形式发现的,因为分布不广而极难分离,故被称为稀土,又因为它们类似于稀土金属氧化物,所以又称之为“土素”。

该族中第一个被发现的是钇。1788年,瑞典的一位军官在斯德哥尔摩的一个小镇上,发现了一块黑色石头。这块石头辗转到了芬兰著名化学家多加林手里。1794年多加林从中分离出一种白色土质,其化学性质不同于任何已知的氧化物,于是给它取名叫多加林矿石,以纪念稀土研究的开创人多加林。

第二个问世的稀土族成员是铈。首先接触到它的是瑞典一位矿物学家。1781年他把家乡矿山中产的一种矿石寄给舍勒,请他分析,舍勒没有找到其他特殊成分。1803年,贝采里乌斯也在分析这种矿物,分析出一种白色氧化物,他称之为铈土。

贝采里乌斯称其中的新元素叫铈,为的是纪念刚发现不久的小行星——谷神星。

1839年,瑞典的另一位化学家莫桑德尔,在研究铈硅石时,将其溶于稀硝酸时,有一部分不能溶解。莫桑德尔把可溶的部分叫镧土(希腊语含有隐藏的意思),把不溶的部分仍旧叫做铈土。

两年以后,瑞典另一名化学家埃尔得曼用稀硝酸浸取出镧土以后,再从中逐步沉淀出镧土时,发现先析出一种粉红色的氧化物,他认为这是隐藏在其中的一种新元素土质,于是就给它取名叫铈。他声称“铈和镧是难舍难分的孪生兄弟”。

莫桑德尔剖析了原来的“铈土”以后,1843年他发现分离掉了铈土、镧土和铈土之后的钇土,居然至少是三种土质的混合物。白色的,他仍把它称做钇土;另一种是暗褐色的,他称之为铈土;再一种是淡玫瑰红色的,他称之为铈土。

到了1878年,搜索稀土元素的奋斗又取得了新成果。

这年,瑞士日内瓦化学教授马利纳克,从铈土中又发现了一

种新土质，他把它命名为“镧土”，称其中的新元素叫镧。

1879年，瑞典化学家尼尔松又从镧土中分离出了铈土，其中所含新元素即铈。它就是门捷列夫当初所预言过的“类硼”元素。

1878年，瑞典化学家索雷特开始借助分光镜寻找稀土元素，他看到有一组未知的时隐时显的光谱，于是猜想其中一定有一种新元素。几经努力，最后还是被瑞典化学家克利夫识破。

克利夫把一种元素命名为铈，以纪念他的故乡斯德哥尔摩；另一种白色略带淡绿色调的，他命名为铈，意思指他的祖国瑞典，在斯堪的那维亚半岛。

接着又发现了钐、铈、铈、镨等。至此，化学家们历经千辛万苦，终于取得了15种稀土元素。从此以后的很多年，再也没有人从自然界提取到新的稀土元素。

三、有机化学奠基基

话说自古以来，人类在饮食、医药等活动中都接触过大量有机物质，这些有机物质大部分是直接采自动、植物机体，人们有时也进行一些化学加工，并且提取出了一些相对较纯的有机物质。

有机化学作为一门科学产生于19世纪初，从当时的一些科学书籍看，那时的有机化学正处于萌芽阶段。

由于基础化学的应用和分析方法的改进，人们开始对无机化学进行系统地论述。然而，有机化学常被忽视，充其量不过是在“动物化学”或“植物化学”的有关章节中轻描淡写地提及一下。所以那时的有机化学仅是医药学的从属部分。当时的以有机物为原料的商品生产，大都是在小作坊内或家庭中进行的，规

模较大的只有如制肥皂、制染料、制糖等少量几种。

到了18世纪后期,有机化合物的分离和提纯工作得到了较快的发展。其中舍勒的成果最为杰出。在舍勒辉煌的研究以前,人们只知道四种有机酸:由醋和蚂蚁分别蒸馏而得的醋酸和蚁酸,由安息香树胶和琥珀分别升华得到的安息香酸和琥珀酸。

舍勒发现安息香酸的钙盐明显地溶解于水而其游离酸却难溶,因此他用石灰水与安息香树胶共煮,于是浸出其钙盐,再用盐酸酸化,使游离出安息香酸。此后,舍勒采取了类似的方法,又分别提取了纯净的草酸、苹果酸、尿酸、乳酸等。大约与此同时,法国化学家卢埃尔从人尿中离析出了尿素,从牛和骆驼的尿中提取出了马尿酸。

拉瓦锡对有机化学也很感兴趣,他把所有的酸都归结为某种基的氧化物,只是无机酸中的基很简单,而动、植物领域中的那些“基”较复杂,而且总含有酸和氢,有时还含有氮和磷,他称之为“复合基”。

综观19世纪,由于医学、染料生产、以及石油加工业的需要,对有机化学的发展产生了重大影响。

且说说19世纪新有机化合物的研究成果:

从舍勒去世到1800年,在研究新有机化合物方面没有多大进展。值得一提的是俄罗斯的宫廷药剂师罗维茨。

他在1779年,制出水醋酸,四年后又制得了三氯醋酸。他还发现了活性碳能脱去有机溶液中有色杂质,并应用于酸、酒类饮料等的脱色净化。他还成功地从蜂蜜中分离出了葡萄糖和果糖,并指明它们不同于蔗糖。

关于碳氢化合物。虽然在干馏煤制造焦炭的过程中经常会接触到,但纯的碳氢化合物很少且不为人知。1776年,伏特使沼氧(甲烷 CH_4) 在检氧管内燃烧,证明了燃烧的产物是固定空气

(CO_2)。10年后,另一位化学家贝托雷证明了甲烷是碳氢化合物,1794年,荷兰化学家戴曼通过浓硫酸与乙醇的作用得到了成油气(乙烯 C_2H_4),并通过乙烯的氯化作用得到了油状的液体二氯乙烷,又称为“荷兰油”。

到了1820年,人们对生物碱有了明确认识,德国药剂师塞尔杜纳从鸦片中提取了吗啡,指出它是一种植物碱,另外他又从鸦片中离析出了罂粟酸。他的这一发现引起了化学家们的极大兴趣,促使许多人去寻找新的植物碱。到了1835年,化学家们大约已经离析和研究了如奎宁、马钱子碱等30种生物碱。

19世纪初期,有机化学中最有意义的工作大概就是法国化学家舍弗勒尔对于脂肪的研究了。

舍弗勒尔,生于1786年,是一位长寿的化学家,活了103岁。1816年,他以舍勒的研究为出发点开始研究皂化。

他明确证明,在皂化的过程中,碱可以把油脂转化成肥皂和甘油;肥皂在用矿物酸处理时,实际是生成一种不溶于水的酸性物质。所以脂肪实际上是酸性物质与甘油形成的化合物。

此外,他还同另一位化学家布拉孔诺合作把硬脂酸和软脂酸区别开来,并且最早提出了以熔点来鉴定有机物质的纯度等等。

再说化学革命的杰出人物拉瓦锡曾明确表示:有机化学是化学整体中的一部分,而不因为有机化合物是从有机体中得到的,就断言它仅与有生命的有机体有关。

德国化学家格伦在他的《化学基础》一书中,就把所有的有机化合物单独的归为一章。他以为有机物都是以相似的本原成长出来,这种本原只存在于动、植物体内,是不能人工制造的。

这种不确切的说法,流行了几十年,有些化学家就把无机物与有机物截然分开了。

整个 19 世纪初期,在生物学和有机化学领域中,广泛流行起一种“生命力论”学说。《生命力论》认为:动、植物有机体具有一种生命力(又称活),只有依赖这种生命力,才能制造出有机物质。在实验室里,在酿造啤酒或葡萄酒的作坊里,这种有机化合物能够变成其他化合物,但不能用组成它的元素人工合成。

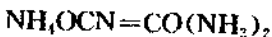
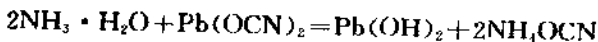
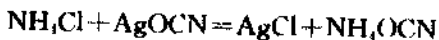
“生命力论”在一定程度上把有机物质神秘化,使有机与无机化合物之间,人为地造成了一条不可逾越的界线,这对有机化合物的发展显然是不利的。

到了 1828 年,“生命力论”受到法国化学家武勒严重的一击。

武勒的父亲是一所中学的校长,自幼受到良好的教育。他曾学过医,后来对化学发生了兴趣并选定作为自己的事业。

武勒在有机化学领域里最大的成就之一,是尿素的合成。1828 年,他试图以氰作用于氨水以合成氰酸氨,但意外地却生成了草酸及一种肯定不是氰酸铵的白色结晶物。他做了一系列实验,最后证明这种白色结晶为尿素。

反应式可表达如下:



武勒的尿素合成,在当时虽然没有产生戏剧性的影响,但得到了同代人的承认,其中贝采里乌斯、李比希和杜马都给予了很高的评价,并把它作为武勒的成就之一。《生命力论》也因此受到巨大的冲击。

1884 年,德国化学家柯贝尔,利用二硫化碳、氯水及水做原料,合成了醋酸。醋酸的合成,真正地证明了有机物可以完全用无机物来合成。

随后,法国化学家在高温下合成了甲烷和乙炔,俄国化学家用多聚甲醛与石灰水作用,成功地合成了属于糖类的物质。

在这一时期内,人工合成有机物的成果日益丰硕,《生命力论》在有机化学中越来越站不住脚了。从此,《生命力论》逐步被人们摒弃。

且说新化合物的迅速发展,给科学界带来了新的课题。在此以前,人们仅认识到物质化学性质决定于其化学元素组成,并受到温度的影响。因此,一旦测定了某物质的组成,借此便可确切地表达这一化合物。但到了19世纪20年代科学家们发现,有些物质虽然组成相同但性质却各异。

1824年,武勒发现合成的尿素与氰酸铵的化学组成完全相同,性质却截然不同。他又仔细地分析了氰酸银,并记下这样的结果:氧化银77.23%,氰酸22.77%。与此同时,另一位著名化学家李比希分析了雷酸银,结果是:氧化银77.53%,氰酸22.47%。二者的分析结果大致一样,但两种化合物的性质明显不同。

这里先介绍一下李比希的生平:

李比希1803年生于德国,他在童年时代就学会了一些最简单的化学操作,并热心于制造炸药。一次,由于他将炸药放在书包里,突然爆炸,他被中学开除。17岁他进入柏林大学,在学生时代,他就第一次发表了雷酸银的科学论文。

1824年,李比希被任命为一所大学的化学教授,他积极支持青年科学家建立化学实验室。他一生完成了许多有机化学实验与理论。他的科学著述成果显著,出版了《化学与药学纪事》、《化学在农业和生理学方面的应用》、《有机化学纲要》等书。李比希在化学史上占有极其重要的地位。

再说新化合物的发现。1826年,著名物理学家法拉第从石

油气中分离出两种碳氢化合物，一种叫苯(C_6H_6)，另一种叫丁烯(C_4H_8)，丁烯与成油气(即乙烯 C_2H_4)组成一致，但比重是成油气的两倍。这年，他还从石油中分离出了萘。他观察到当萘用硫酸处理后可得到两种组成相同的磺化衍生物。

到了1827年，贝采里乌斯也承认这种现象相当普遍地存在。于是他提出了同分异构的概念，并试图把不同的情况分门别类。

他把那些有着相同元素、相同比例、分子量成倍数关系的化合物叫聚合物，例如乙烯和法拉第发现的丁烯；把那些组成相同、而结构不同的化合物叫变位异构体，例如氰酸和雷酸。

关于“同素异形体”的概念，是贝采里乌斯于1841年，针对一种元素具有几种不同结构类型提出来的。如石墨与金刚石都是由纯粹的碳元素构成，两者互为同素异形体。

总之，到了19世纪30年代，化学家们已经意识到，有机化合物只指出其组成，并不能清楚完整地表达它是哪种物质，更不足以探讨它的生成机理。这就激起了化学界对有机化学结构理论的兴趣……当拉瓦锡研究各种酸的性质时，他提出了这样一种观点：酸是含氧的化合物。在无机酸中，基团只是由单一元素构成，如硫、磷、碳、“盐酸素”或“氧酸素”等。而有机酸的酸基是复合基，是由碳和氢组成的原子基团，是氧使它具有了酸性，由于苹果酸和酒石酸等也是由同样的元素组成，因此基团中碳氢的比例可能不同。

其后经贝采里乌斯的努力，又进一步发展，从1811年起，贝采里乌斯着手有机物组成的实验研究。他从分析有机酸及其盐类开始。1814年他发表了研究结果并指出：酸的组成可用原子学说的观点来加以解释，有机物则是由带复合基的氧化物组成，在植物物质中，复合基一般是由碳和氢组成的，在动物物质中则

是由碳氢和氮组成。

他认为有机酸中的复合基团带正电荷,整个有机酸分子则为负电荷,他试图用自己的分析结果,推导出一些有机化合物的化学式,见下表。

某些有机物的化学式

化合物	贝采里乌斯 斯化学式	现代化学式	酸酐
柠檬酸	CHO	$C_6H_8O_7$	$C_6H_6O_6$
酒石酸	$C_4H_5O_5$	$C_4H_6O_6$	$C_4H_4O_5$
草酸	$C_{12}HO_{18}$	$C_2H_2O_4$	C_2O_3
琥珀酸	$C_4H_4O_5$	$C_4H_6O_3$	$C_4H_4O_3$
醋酸	$C_4H_6O_3$	$C_2H_4O_2$	$C_4H_6O_3$
苯甲酸	C_5H_3O	$C_7H_6O_2$	
糖	$C_{12}H_{11}O_{10}$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	
丹宁	$C_6H_6O_4$		

前面提到贝采里乌斯的二元论写无机物的化学式非常成功,但应用到有机物的分子式,则很混乱。因此,不能说是成功之举。

1832年,武勒和李比希在一篇文章中,对“基团论”提出了新的见解,他们指出:有机化合物是由一系列的基组成的。这类稳定的基,是有机化合物的基础,他们又对“基”下了如下的定义:“基”是一系列化合物中共同的,稳定的组成部分;“基”可以与其他简单物结合;“基”与简单物结合后,此简单物可被当量的

其他简单物代替。

及至1837年,被提出的有机基团已经很多。这时很多著名的化学家,都认为基团学说是解释有机化学各种奥秘的合理答案。基团理论,为有机化学积累了丰富的材料,对有机化学的发展起了一定的促进作用。

却说基团论引起了不同争论,但有一点是共同的,即基团是稳定的和不变的;在反应中始终作为一个整体而不发生变化。然而由于取代反应的发现,基团学说彻底动摇了。

四、杜马从“蜡烛冒烟”得到启示

先从1833年,杜马从“蜡烛冒烟”中得到启示的事件开始。

在巴黎杜伊勒利宫的一次盛大舞会上,蜡烛中冒出了一股股刺鼻的烟气,呛走了宾客。皇帝路易·菲利浦非常生气,责成科学顾问布隆尼尔调查此事。布隆尼尔便将此事交给了他的女婿,巴黎大学教授杜马。

杜马经过仔细分析,很快查明了所冒的烟是氯化氢气体,原来所用的蜡烛是用经过氯气漂白的蜂蜡制成的,在漂白过程中,氯取代了蜡中的氢,每排出一个体积的氢(生成氯化氢),则吸收一个体积的氯。

1834年,杜马系统地、定量地研究了卤代反应,他指出:“氯与松节油相互作用时,松节油中的氢被同体积的氯所取代,醋酸及乙醇等中的氢也可以被氯所取代,生成氯乙醇、氯乙醛和氯仿,在这些过程中都同时产生氯化氢。

他又补充说:“盖吕萨克在处理蜡时,也发现过同样的现象。这些事实以及武勒、李比希、法拉第等人观察到的其他事实,说明氯具有一种从某种物质中排除氢并将氢原子逐个取代的能

力。这个取代的自然定律或理论。应该有一个专门名称”。

于是他在前人工作和自己实验的基础上提出了取代学说，具体如下：

①当一种含氢有机物遇到氯、溴、碘、氧等的脱氢作用时，它每失去一个氢原子，就获得一个氢原子或碘原子或半个氧原子。

②即使化合物中含有氧，上述规则仍然成立。

③如果含氢化合物中含有水，则卤化时，水先失掉其氢，而其他含氢部分中的氢暂不被置换；其后，如果进一步卤化去氢，那么氢便会被置换。

杜马的取代学说产生了深远的影响。他的学生，法国青年化学家罗朗，继续研究杜马的学说。

罗朗，1807年出生，1831年成为杜马的助手，罗朗热爱化学，毕生精力都献给了科学。他的大半生在穷困中度过，因为没有收入，迫使他到造币厂当化验员。

在罗朗辉煌的一生中，完成了萘及其衍生物的研究；发现了蒽氧化成蒽醌；他还发现了邻苯二甲酸失水后成酞。

罗朗在研究取代反应时，注意到除取代产物之一为卤化氢外，被取代物质的性质同取代后产物的性质并没有多大差别。可见当氯取代氢时氯在化合物中的作用，同被取代的氢在原化合物中的作用一样。

罗朗的研究结果，补充了杜马的取代规律但又较杜马略胜一筹，所以也有罗朗取代说之称。

罗朗的取代说遭到贝采里乌斯、李比希和杜马的激烈反对。贝采里乌斯之所以不满，是因为他清楚地了解到，取代理论将给他的电化学带来危险，而杜马之所以批评罗朗，是因为罗朗把创立取代理论的功绩归属于自己。

后来，大量实验事实证明，在有机取代反应中，氯是可以取

代氢的。电化二元论虽然能解释大量无机化学事实,但却不适用于有机化合物。这时罗朗的取代学说才逐步得到普遍的承认。

却说在杜马研究代反应的同时,罗朗着重注意于取代前后化合物性质的比较。罗朗发现萘与氯气反应所得的产物约可分为二类:一种是取代物,另一种是加成物。

如果将加成物蒸馏或用酸处理,则变成取代物,放出氯化氢气。罗朗认为,两类物质所以性质迥异,必在于分子中原子排列结构,第一种产物必与原来物质有相似的结构,而第二种物质则发生结构改变。

罗朗通过对萘、乙烯等的研究,于1837年提出了“核团学说”。

他认为:有机化合物中各元素的原子也遵循简单整数比规律,在碳氢化合物中,碳原子与氢原子之比可能是各式各样的,如 $1:2$, $1:3$, $2:3$, $2:5$ 等,但都是简单整数比。

罗朗的基本规则是:“一切有机化合物都是由基本碳氢基团构成的,这些基团常常不是以原来状态,而是以衍生基团形式存在于化合物中,衍生基团的当量值与原基团一样。”这里的“核团”一词与“基团”学说者所理解的“基团”,含义完全不同。

罗朗用“核团”一名词代替基团。核已经不是有机原子,基本核是可变的,例如氯原子可以取代氢原子变成新核。

除了取代作用外,罗朗还认为,各种不同的原子还可以添加到基本核团中去。例如氯和溴,甚至还有氧都能加到乙烯核中去。

罗朗的“核团”学说,奠定了有机化合物按照其核结构进行分类的基础,从此,有机化学又向前迈进了一步。

却说19世纪40年代,化学界有两位成绩突出的青年科学家。一位是罗朗,另一位则是日拉尔。