

◎ 课·外·天·地·丛·书·◎

之六

化·学·系·列



奇特的家族

王秀琦

山西教育出版社

◎ 课外天地丛书 ◎ 化学系列之六 ◎

奇特的家族

◀w▶

王秀琦

【山西教育出版社】

社 长 任兆文
总 编 辑 左执中
责任编辑 彭琼梅
装帧设计 易 一
版式设计 荷 屏

中学课外天地丛书化学系列之六

奇特的家族

王秀琦

*

山西教育出版社出版(太原并州北路69号)

新华书店经销 山西新华印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/32 印张:4.125 字数:87千字

1997年1月第1版山西第2次印刷

印数:2001—6000册

*

ISBN 7—5440—0587—9

G·588 定价:5.20元

中学生课外天地丛书

化学系列编委会

主 编	张嘉同
成 员	王德胜
	鲍 鸥
	曾国屏

前 言

也许有人会问：化学中也像人类社会中一样存在家族吗？大家知道，家族本是对同一血统的几辈人的称呼，例如，孔子及其后代子孙，可以称为孔氏家族。这样说来，作为中学“课外天地丛书化学系列”中的一本书，名为《奇特的家族》，不是令人费解吗？其实，化学中也存在“家族”，不过，这是在借喻的意义上所说的家族，也就是借用“家族”一词表示性质相似的元素或化合物。在元素周期表中就把性质相似的元素归为一族。

那么，奇特的家族指的又是什么呢？人们从经验中知道，构成我们周围世界的化合物多种多样，可是，就它们的组成和性质来看，大体上可分为无机化合物和有机化合物两大类。经过长期研究，已知的无机化合物大约有几十万种，组成它们的元素几乎包括了所有的天然存在的元素。有机化合物，包括天然存在的和人工合成的，已达数百万种乃至上千万种，而且其数目还在迅速增加；可是，组成有机化合物的主要元素，是碳和氢，此外还有氧、氮、硫等。化学家们把含碳的化合物叫做有机化合物，除此之外的化合物称为无机化合物，像一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等一些化合物，虽然也是含碳化合物，但由于它们的性质与无机化合物的性质相似，被归入无机化合物一类。与无机化合物比较，有机化合物的结构大都比较复杂，它们的性质也有些特殊，如有机化合物

容易燃烧,大多数难溶于水,熔点和沸点比较低,化学反应速度比较慢或反应机理比较复杂等。总之,相对于无机化合物,有机化合物有其特殊性,或者说有些奇特吧。

在有机化合物中,由碳和氢组成的化合物形成一个庞大的家族,可以称为碳氢家族;碳氢化合物中的氢原子被其他原子或原子团所取代,可以衍生出许多有机化合物家族;此外,还有些化合物,虽然也是由碳和氢组成的,或者是由碳、氢及其他原子组成的,可是它们不同于一般有机化合物,它们的分子量特别大,性质也特殊,这类化合物被称为高分子化合物,或称高聚物。

本书从碳氢家族讲起,介绍一些有机化合物的组成、结构、性质和用途,最后简略地说说有关高分子的故事,以帮助青年朋友们增长知识,扩大眼界,开阔思路。我相信,青年朋友们读了这本书将会发现,在当今世界上,化学无处不在,有机化学和高分子化学连同其他化学知识一起,已经渗透到人类生产和生活的各个方面。学好化学,对于未来是非常重要的。

• 目 录 • ~~~~~

一、碳氢家族的崛起	(1)
茫茫丛林	(1)
走出迷宫	(6)
碳氢家族的主角——烃	(11)
家族里的怪现象	(18)
二、碳氢家族群芳谱	(25)
沼气的兄弟	(25)
魔术师及其伙伴	(33)
电石工程师	(40)
神秘的芳香女郎	(45)
三、移花接木,异彩纷呈	(52)
和卤氏家族联姻	(52)
氧带来的苦辣酸甜	(56)
氮的威力	(64)
四、伟大的合成时代	(70)
艰难的起步	(70)

• 目 录 • ~~~~~

多彩的梦	(75)
病魔的克星	(81)
新的征程	(86)
五、有趣的高分子世界	(91)
从聚合物谈起	(91)
生命与高分子	(97)
材料与高分子	(107)
具有特殊本领的高分子	(124)

碳氢家族的崛起

茫 茫 丛 林

我们知道,人类还在远古时代就开始使用有机物了。经过漫长的过程,人们虽然已经知道有机物不仅可以从动植物机体分泌而来,而且,随着实践的发展,也不断发现了许多新的有机化合物,但是,人们对这些物质的结构问题却众说纷纭,莫衷一是,以至于19世纪初,各种各样的理论在化学界出现,一直相持不下,造成化学处境的一度混乱。

当时,瑞典有一个大化学家叫贝采里乌斯。他在化学上有许多辉煌的成就,如他首创了用化学元素的拉丁文名称的第一个字母代表元素的方法,如果两个元素的第一个字母相同,就用第二个字母的小写附在第一个字母的旁边以示区别,这就是我们一直沿用至今的化学元素符号。他以氧为标准,准确地测定了40多种化学元素的原子量,而且发现了硅、钽、铈、铈等多种化学元素;他系统地发展了古代的原于论,并详细研究了化学反应的当量关系,提出了著名的电化二元论。所以,在当时,他是化学界的权威之一,被誉为“科学家共和国里的最高法官”。“有机化学”这一概念也是他最先引入

的。

1811年,贝采里乌斯开始着手有机物组成的实验研究。他把他的“电化二元论”(即成对性)用来作为说明有机物结构的基础,认为有机物是由带相反电荷的两部分组成,就像无机盐由酸和碱组成一样,并确定,有一种复合基在有机物里起着组成无机物中的原子一样的作用。这种复合基像原子一样,是可以以游离状态存在的。

事实上,贝采里乌斯的二元论在解释无机物的结构时是非常成功的,但应用到有机物中则造成了极大的混乱,并由此引出了五花八门的“基团说”。

那时候的“基团”是一个理想的不确定的东西。贝采里乌斯认为,有机基团带有正电荷,在分子中总与带负电的微粒结合在一起,特别是与带负电的氧结合在一起。他把有机物看成是复合基团的氧化物。

在贝采里乌斯的“二元论”指导下,许多化学家总是试着把有机物分成两部分,以寻找“基团”的组成。1828年,法国的一位化学家杜马发展了一种叫做“以太林”的学说。以太林学说认为,如果把与乙醇和乙醚有关的化合物看成是乙烯的加成物,如同把铵的化合物看成是氨的加成物一样,在这里,“以太林”起到强碱的作用,如果把它溶解在水里,就会像氨那样发生碱性反应,这就是“以太林基”(音译)。随后,德国的化学家李比希又提出了一种乙基学说,指出乙醇等是一种叫做乙基的衍生物。再接着,他又提出了一种醋酸基。而事实上,化学家所提出的每一种基,都只不过是概括更多的化合物而已。

19世纪30年代,在确定恰当的化学基团方面确实有些

混乱,但化学基团论仍然得到了一定的支持。新的化合物系列的发现提出了新的化学基团,如甲基、氰基、乙酰基、二甲肼基等等。这些基有的可以分离出来,有的不能分离出来,但都必须假定其存在,以解释各种化合物。但是,当时真正游离出来的并不是基而是基的化合物。事实上,基团学说的拥护者并没有真正确立有机物中的基团与无机物中的原子之间的对应关系。

不过,这确实是一个百家争鸣众说纷纭的时代。化学家们都根据贝采里乌斯的电化二元论在寻找有机基团,而且又总是互相争吵。比如,李比希攻击杜马的以太林学说,而杜马又反对李比希的乙基学说,他们中间有很长时间的唇枪舌剑。但是争论归争论,对所有的基团论来说,有一点却都是共同的,就是认为基团是稳定的和不变的。

随着新事实的积累,基团说不断受到人们的怀疑,甚至连基团说的主要支柱——贝采里乌斯的电化二元论也站不住脚了。

1833年,杜马发现了取代现象,并提出了取代学说。1839年,他用干燥的氯气与冰醋酸在日光作用下制出了三氯醋酸,并研究了它的反应及其衍生物,注意到它和乙酸极其相似。这对电化二元论是一次极大的冲击,以至贝采里乌斯认为,这种三氯醋酸是破坏现存的整个化学大厦的非常危险的化合物。他千方百计力图挽救他的电化二元论。但新的实验事实越来越使贝采里乌斯挽救电化二元论的企图遭到失败,人们对他为电化二元论辩护的言论也越来越不理睬。

1840年,在取代学说的基础上,杜马发展了类型论,认为可以把化合物分为两种类型:化学的和机械的。属于化学类

型的是具有相同原子数目化合在一起并且有相同化学性质的化合物,如醋酸和氯醋酸属于同一种类型,而机械类型的化合物是具有同样数目的原子但属于不同化学类型的化合物,如他把甲烷、甲醚、甲酸等列为同一机械类型。这样,旧的基团学说一败涂地了,取而代之的是以取代作用为事实依据的类型论。但是,杜马的类型论走得太远了,认为有机物中的一切元素都能被其他元素所取代。于是,类型说也招致了一些人的怀疑和嘲弄。

当时,在法国,还有一位化学家叫日拉尔。他相信取代说,并且赞同类型论。但他经过独立思考认为,将基团学说完全抛弃也是不恰当的,于是,他把它加以改造,自成一新学说,叫做余渣学说。因为他注意到这样的事实:某些无机化合物是非常稳定的以至于可由有机化合物合成出来,这样留下的有机物“余渣”就化合成新的有机化合物。例如,从某一化合物容易分离出氢原子,从另一化合物易分离出氧原子,氢原子和氧原子碰在一起就形成水——一个非常稳定的分子;而余下的残基不能独立存在,所以化合成新的稳定的分子。显然,余渣学说保留了基团论的合理部分而发展了取代学说。但是,因为日拉尔的“余渣”与二元论中的基团往往有相同的化学式,故有人又称它为“第二基团论”。

事实上,日拉尔并不是一个二元论的追随者。他的基本思想是承认一元论,认为有机化合物是一个整体,反对“带有正负两种不同电荷的部分相化合而生成有机化合物”这样一种解释。

早在 1841~1842 年间,日拉尔就把有机化合物排成他所谓的“燃烧阶梯”。梯子最上面的一蹬是最复杂的化合物,而

较低阶上的化合物则是由最复杂的化合物燃烧后生成的。每一阶梯相当于含不同碳原子的化合物。这样，他就提出了有机化学中一个重要的概念，即同系列概念，并认识到，“在同系列中，各化合物的化学性质相似，这些化合物按照同一化学方程式进行化学变化，只需知道某一化合物的反应，就可以推断其他化合物的反应”。而且，在同系列中，各化合物的物理性质也呈现有规律的变化。

这样把化合物归类为相关系列，就必然会引起新类型的产生。当日拉尔朝着新类型理论迈进的时候，许多化学家都在探讨新的化合物类型，如有人从实验中得出一个氮型，又有人归纳出一个水型，等等。但最后对新类型论作出总结性工作并把新类型论发展到一个很高水平的还是日拉尔。

日拉尔在他生命的最后几年，通过他自己的实验工作，并对其他人的工作进行了具有远见卓识的概括总结，得出了

有机化合物的四种类型，即水型： $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ ；氢型： $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ & \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ ；氮型： $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ ；氯化氢型： $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ & \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ 。他的这一体系把类型理论和基团

学说在一定程度上结合起来了。

但是，日拉尔没有把类型化学式设想为结构。尽管他把当时杂乱无章的有机化合物归纳到了一定的体系之内，使一团繁杂的乱麻稍稍有了点头绪，但却仍然没有从根本上改变化学的混乱处境。而且，他的这些观点是在 30 年之后才得到人们的普遍承认。所以，当时的有机化学领域是二元论与一

元论纷争天下，各种各样的理论、学说也都各据一方，以至于当时许多化学家都拿不定主意该赞成哪种理论。再加上当时分子式的写法、原子量的使用等等方面都存在着这样的混乱，因此，德国著名化学家维勒把当时的有机化学比作是里面充满了最奇特的东西的，进去后就出不来的，一个荆棘丛生、古怪无边的原始热带丛林。许多化学家就在这迷宫般的丛林中迂回，千回百转却好长时间都没能找到一条走出这个迷宫的路。

1857年，德国另一位著名化学家凯库勒提出了关于碳的结构两个理论原则，人们才开始从这个可怕的热带丛林的迷宫中走出来，从而使碳氢家族得以崛起。

走出迷宫

19世纪50年代，面对化学界的混乱，化学家们意识到，结构问题是当时的首要问题。在当时的情况下，对于某一物质的分子，如果只是列举其中所含各种原子的数目，仅仅作会计员来叙述显然已不再令人满意了。它要求人们要像建筑师那样，按照其头脑中的图样，用“结构式”表明那些原子是如何安排的。譬如说，把分子看作是一个由各种原子结合起来的一个“建筑物”，原子就好像是木架和砖石等，不仅它们彼此间的联结有一定的次序，而且由它们建立起来的建筑物具有一定的式样和形象。这样一个统一的总体就代表着它的结构。以这种要求来理解一个分子的结构，是一种建筑观点的分子结构，也正是凯库勒等化学家对结构的要求和看法。正是由于当时的这种情况，凯库勒提出了关于碳的结构

理论。

凯库勒是德国著名的化学家，1829 年出生于德国的达姆斯塔德市。上中学时，他就充分显示了自己的才华。一次上作文课，老师出了一道作文题，其他学生都在认真地写着，但凯库勒却一个字也没写，而只是望着窗外出神。快下课了，老师把他叫到黑板前，请他读读他自己的作文。凯库勒不慌不忙，拿着一张白纸，“读”起作文来。这是一篇文词秀美而又充满感情的作文，老师和同学从此对他刮目相看。后来，有人称凯库勒是具有丰富想象力的独立思考家。

1847 年，凯库勒进入吉森大学学习建筑，客观上好像注定了他要成为一座精巧的建筑物的设计者或者主人。但是，他受当时德国伟大的化学家李比希的影响，对化学产生了浓厚的兴趣，于是改学化学。1852 年，凯库勒获得了博士学位，从此，他对化学做出了许许多多的贡献，是他首先确定了碳原子 4 价和碳链学说。

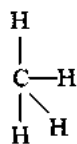
在凯库勒提出碳原子 4 价和碳链学说以前，英国有一个叫弗兰克兰的科学家经研究发现，一种元素的原子和其他元素的原子结合的能力是不相同的，有的元素的原子结合得多些，有些则少些。于是，他提出了一个“化合力”的概念。这种“化合力”也就是化合价。弗兰克兰由此提出了关于元素原子价的思想。不过，他的这一思想在当时并没有引起重视。一直到凯库勒提出碳原子 4 价时，人们才开始接受了化合价的概念。从此，化合物都开始被赋予了一定的“结构”。所以，在化学史上，人们都认为，真正赋予化合物结构并揭示了碳元素之所以能组织一个庞大家族奥秘的是天才的化学家凯库勒。

凯库勒还在做一位教授的助手时就懂得了关于原子价的

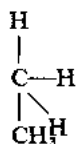
重要意义,并进一步发展了原子价学说,把它作为自己构造碳原子结构理论的主导思想。凯库勒认为,各种原子的特性,就在于他们能和其他原子所成键的数目上。每一种原子都有一定的“化合力”,他把这种力叫做“价”。氢有一个这样的价,氧有两个,等等。这些数目就是各原子的原子价。

因此,凯库勒在研究了许多碳的化合物后,得出结论:碳原子是4价的。无论在简单的或复杂的化合物里,一个碳原子总是和4个1价元素的原子或和2个2价元素的原子相化合。例如,在甲烷(CH_4)、四氯化碳(CCl_4)、氯仿(CHCl_3)中都是一个碳原子与4个其他的原子结合。在二氧化碳(CO_2)中,虽然碳原子只和两个氧原子结合,但每一个氧原子可与两个氢原子结合,即氧是2价元素,所以一个碳原子仍然相当于与4个氢原子结合,碳原子仍然是4价的。同时,凯库勒还指出,碳的4个价是相等的。

凯库勒在提出碳原子具有相等的4价以后,在日拉尔类型说的基础上更发展了一步,提出了一个新的类型,称为沼气型。他把其他的碳氢化合物也放在这一类型之内,如乙烷就是甲基甲烷:



甲烷



甲基甲烷

这一类型的发现也是一件十分重要的事情,说明碳不仅可以与化合物中其他元素的原子相结合,而且各个碳原子彼此也可以结合成为一个链条,即碳与碳之间可以用1价自相

结合成键。这种碳的自相成键可以一直重复下去，形成很长的碳链。

如含有三个碳原子的化合物，在最简单的情况下，3个碳原子互相结合成键后，还剩下8个没用去的价键，如果剩下的每一个价键都和氢结合，就得到 C_3H_8 （丙烷）。同样，两个碳原子互相结合，剩余的6个价键和6个氢结合，就得到 C_2H_6 （乙烷）。这样，就不仅说明了每一个分子中所含的各元素原子的数目，而且还说明了各原子结合的方式，也就是说，我们已经能给出分子中原子的种类、数目和排列次序。这就是凯库勒为分子设计建造的“建筑”。

但是，凯库勒并没有用我们现在的结构式表示化合物。当时，凯库勒把原子在化合物分子中的相互位置描绘成是一层层互相挨着的。他用图式来描述结构，原子价用圆圈表示，互相连接在一起，就像一小节一小节连接起来的香肠，很不利于书写和印刷。当时有人曾经幽默地把凯库勒的这种结构称为“凯库勒香肠”。后来，一个叫库帕的化学家建议用一根短线来表示一个原子价，用字母表示元素符号，这样才有了

我们今天所写的结构式，如乙烷可写成：
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
；丙

烷写成：
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
。凯库勒本人最后也放弃了他原

来的那种繁琐的写法，而赞成用后一种书写方法。

到这里，我们已经有了关于分子的建筑，而且关于碳元