

841056

中国大百科全书

化学

II

中国大百科全书出版社

北京·上海

1989. 3

Handwritten signature or mark

第 100 卷

中国大百科全书

数学

■

中国大百科全书出版社

北京·北京

100000

100000

本卷主要编辑、出版人员

总 编 辑 梅 益
顾 问 姜椿芳
副 总 编 辑 周志成
主 任 编 辑 吴希增
责 任 编 辑 施萃善 龚定金
特 约 编 辑 (按姓氏笔画顺序)
万惠霖 田荷珍 孙懋怡 李庆水 吴瑾光
张蕴珍 陈祖福 周公度 周家骝 徐鸿桂
韩国光 谢高阳 裴伟伟 廖 玉
编 辑 应礼文 过西燕 杜绵擎 王渝丽 夏维真
焦安朝
图 片 编 辑 朱星娴 顾文荃 来启斌
资料核对统一编辑 王渝丽
索 引 编 辑 蒋仲英 王 煜
装 帧 版 面 设计 张慈中 陆善良
责 任 校 对 周国信 姚秀丽

中国大百科全书

· 化 学 ·

Ⅱ

中国大百科全书总编辑委员会《化学》编辑委员会

中国大百科全书出版社编辑部编

中国大百科全书出版社出版发行

(总社:北京阜成门北大街17号 分社:上海古北路650号)

新华书店经销 上海海峰印刷厂印装 上海人民印刷制版厂彩图分色

开本 787×1092 1/16 印张 50.25 插页 20 字数 1,875,000

1989年3月第一版 1989年3月第一次印刷

ISBN 7—5000—0226—9/O·19

精装(乙)国内定价: 28.05元

L

Lamuqi

拉姆齐, W. (William Ramsay 1852~1916)

英国化学家。1852年10月2日生于格拉斯哥,1916年7月23日卒于白金汉郡海威科姆。1866年入格拉斯哥大学,1869年始攻读化学,1870年毕业后留学德国。1872年在蒂宾根大学因研究硝基苯甲酸获哲学博士学位。1880~1887年,任布里斯托尔大学化学教授,1887~1913年,任伦敦大学化学教授。1888年当选为英国皇家学会会员。



拉姆齐最初研究有机化学,后来研究物理化学。1874~1880年,主要从事吡啶及其衍生物的研究,并于1877年合成了吡啶。

1880~1894年,主要研究液体的蒸气压、临界状态及表面张力与温度的关系。1894年他和瑞利合作,发现氩。1895年他将钷铀矿置于硫酸中加热,得到一种新惰性气体,并和 W. 克鲁克斯一起用光谱确定为元素氦,从而第一次在地球上找到所谓“太阳元素”。拉姆齐研究了氮和氩的性质,指出它们在周期系中属于新的一族,并预言这一族中存在着其他元素。1898年他分馏液态空气时发现了三种新的稀有气体元素,命名为氦、氖、氙。1903年他和 F. 索迪证明镭能产生氦。1910年他和 W. 格雷测定了氦的原子量,并确定了氦在周期系中的位置。拉姆齐因发现空气中的稀有气体元素并确定其在周期系中的位置而获得1904年诺贝尔化学奖。拉姆齐的主要著作有《无机化学体系》、《大气中的气体》、《现代化学》、《元素和电子》等。

(陈祖福)

Lapulasi fangcheng

拉普拉斯方程 (Laplace equation)

表示液面曲率与液体压力之间的关系的公式。一个弯曲的表面称为曲面,通常用相应的两个曲率半径来描述曲面,即在曲面上某点作垂直于表面的直线,再通过此线作一平面,此平面与曲面的截线为曲线,在该点与曲线相重合的圆半径称为该曲线的曲率半径 R_1 。通过表面垂线并垂直于第一个平面再作第二个平面并与曲面相交,可得到第二条截线和它的曲率半径 R_2 ,用 R_1 与 R_2 可表示出液体表面的弯曲情况。若液面是弯曲的,液体内部的压力 p_1 与液体外的压力 p_2 就会不同,在液面两边就会产生压力差 $\Delta p = p_1 - p_2$,其数值与液面曲率大小有关,可表示为:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

式中 γ 为液体的表面张力。该公式称为拉普拉斯方程。对于球形的液面, $R_1 = R_2 = R$, 则上式可表示为:

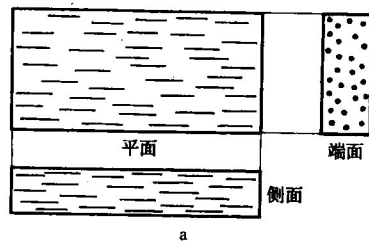
$$\Delta p = 2\gamma/R$$

若液面为凸形,则 R_1 与 R_2 为正值, $\Delta p > 0$, 此时液体内的压力大于其外部压力。若液面为凹形, R_1 与 R_2 为负值, $\Delta p < 0$, 此时液体内部的压力小于外部压力。

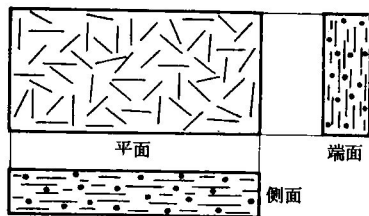
(戴乐蓉)

lashen

拉伸 (drawing) 使高聚物中的高分子链沿外作用力方向进行取向排列,从而达到改善高聚物结构和力学性能的一种方法。拉伸可分为单轴拉伸和双轴拉伸两种,前者使链沿一个方向进行取向排列(图 a),后者使链沿平面进行取向排列(图 b)。



a



b

单轴拉伸取向(a)和双轴拉伸取向(b)示意图

拉伸过程 拉伸通常是在高于玻璃化温度的条件下进行的。单轴取向和双轴取向都能使高聚物产生各向异性(力学、光学、热学、电学等),双轴取向使平面内分子链的方向是无规的。

结晶高聚物拉伸时其球晶能变形直至破坏,部分折叠链片晶被拉成伸直链,在一定条件下可沿拉伸方向排列成规整而完全的伸直链晶体。高聚物在拉伸过程中形成的这种新结构通常称为微丝晶结构。在其形成过程中伸直链段数目增加,折叠链段数目减少,同时增加了片晶间的连接链,从而提高了高聚物的力学强度和韧性。

应用 单轴拉伸是提高化学纤维强度的一种重要手段。通常用纤维拉伸前后长度之比来定义纤维的拉伸比。随着拉伸比的增加,纤维的模量和强度也都增加。在纺丝过程中希望尽可能多地生成伸直链结构来制得高强度、高模量的合成纤维(如聚芳酰胺类纤维)。薄膜单轴拉伸时与拉伸方向平行的强度随着拉伸比的增加而增加。但垂直于拉伸方向的强度则随之下降,高度的单轴拉伸薄膜甚至可导致高聚物微纤化。因此,它也是制造纤维的一种方法。双轴拉伸是改进高聚物薄膜或薄片性能的一种重要方法。双轴拉伸可用来防止单轴拉伸时在薄膜平

面内垂直于拉伸方向上强度变差的缺点,双轴拉伸的制品比未拉伸者具有较大的抗拉强度和抗冲击韧性。因此,双轴拉伸的薄膜可用于性能要求很高的电影片基和录音磁带、录像磁带等的带基。
(曾汉民)

Lawaxi

拉瓦锡, A.-L. (Antoine-Laurent Lavoisier 1743~1794) 法国化学家。1743年8月26日生于巴黎,1794年5月8日卒于巴黎。1763年获法学学士学位,并取得律师开业证书,后转向研究自然科学。21岁时从事



地质学研究,后又转为学习化学。他最早的化学论文是对石膏的研究,发表在1768年《巴黎科学院院报》上。他指出,石膏是硫酸和石灰形成的化合物,加热时会放出水蒸气。1765年他当选为巴黎科学院候补院士。1768年被任命为征税官。同年,他研究成功浮沉计,可用于分析矿泉水。1772年,拉瓦

锡任皇家科学院副教授,1778年提升为正教授。1775年任皇家火药局局长,火药局里有一座相当好的实验室,拉瓦锡的大量研究工作都是在这个实验室里完成的。

拉瓦锡是近代化学奠基人之一。1774年10月, J. 普里斯特利向拉瓦锡介绍了自己的实验:氧化汞加热时,可得到“脱燃素气”,这种气体使蜡烛燃烧得更明亮,还能帮助呼吸。拉瓦锡重复了普里斯特利的实验,得到了相同的结果。拉瓦锡并不相信燃素说,所以他认为这种气体是一种元素,1777年正式把这种气体命名为 oxygene (中译名氧),含义是酸的元素。

拉瓦锡通过金属煅烧实验,于1777年向巴黎科学院提出了一篇报告《燃烧概论》,阐明了燃烧作用的氧化学说,要点为:①燃烧时放出光和热;②只有在氧存在时,物质才会燃烧;③空气是由两种成分组成的,物质在空气中燃烧时,吸收了空气中的氧,因此重量增加,物质所增加的重量恰恰就是它所吸收氧的重量;④一般的可燃物质(非金属)燃烧后通常变为酸,氧是酸的本原,一切酸中都含有氧。金属煅烧后变为煅灰,它们是金属的氧化物。他还通过精确的定量实验,证明物质虽然在一系列化学反应中改变了状态,但参与反应的物质的总量在反应前后都是相同的。于是拉瓦锡用实验证明了化学反应中的质量守恒定律。拉瓦锡的氧化学说彻底地推翻了燃素说,使化学开始蓬勃地发展起来。

1783年拉瓦锡将水滴在加热的炮筒上,产生了氢气,他和 H. 卡文迪什的工作确证了水不是一种元素,而是氢和氧的化合物。

拉瓦锡还和其他三位化学家组成了一个化学命名法委员会,整理了当时许多化学名词。但他也有一点错误:他认为凡是含有氧的化合物都是酸性化合物,例如硫酸、

硝酸都含有氧,由此推断盐酸也含有氧,只是结合得牢固,因此不能从盐酸中分出氧。这一认识当然是错误的。

1789年拉瓦锡写了《化学概要》一书,书中为元素下了一个定义:“凡是简单的不能分离的物质,才可以称为元素。”他还认为少量存在的物质不是元素,例如他认为黄金就不是元素,这也是错误的。

(袁翰青 应礼文)

Lawu'er dinglu

拉乌尔定律 (Raoult's law) 物理化学的基本定律之一,是法国物理学家 F.-M. 拉乌尔在1887年研究含有非挥发性溶质的稀溶液的行为时发现的,可表述为:“在某一温度下,稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的摩尔分数”。其数学表达式是:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (1)$$

式中 p_A 为溶液中溶剂的蒸气压; p_A^0 为纯溶剂的蒸气压; x_A 为溶剂的摩尔分数;这里所指的溶剂是溶液中较多的组分。

如果溶液只有两种组分,则 $x_A = 1 - x_B$, x_B 为溶质的摩尔分数,代入式(1),溶剂的蒸气压降低值 Δp_A 为:

$$\Delta p_A = p_A^0 - p_A = p_A^0 x_B \quad (2)$$

所以拉乌尔定律又可表述为“在某一温度下,稀溶液的蒸气压降低值与溶质的摩尔分数成正比”。

对于挥发性溶质来说,只要溶液的浓度很低,拉乌尔定律也适用。该定律曾被 J. H. 范托夫誉为奠定溶液热力学的基石,对相平衡和溶液热力学函数的研究起了指导作用。
(卢锦梭)

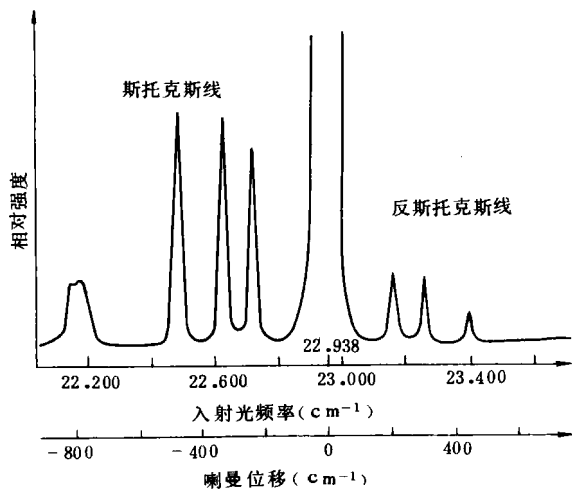
Laman guangpuxue

喇曼光谱学 (Raman spectroscopy) 借助于观察被测样品喇曼散射的频率、强度、偏振等性质来研究分子结构和性质的学科。喇曼光谱仪(参见彩图插页第49页)通常包括激光光源、样品室、色散系统和探测记录装置。

简史 1928年印度科学家 C. V. 喇曼和合作者首次在液体中观察到此散射现象。此后不久,它就成为研究分子结构的重要手段之一。70年代以来,激光器等技术的应用,促进了喇曼光谱学的迅速发展。目前,它的主要用途是与红外光谱相互配合和补充,研究分子的振动、转动和高聚物的构象、构型,也可用于化学、生物、环境等科学和生产领域,作为定性、定量分析的重要工具。

瑞利散射和喇曼散射 在喇曼光谱实验中,用一束单色光照射到被测样品时,大部分散射光的频率等于入射光的频率,通常把这部分散射叫做瑞利散射。严格地说,其中包括由比入射波长长得多的散射中心(例如灰尘粒子)所引起的廷德尔散射。由多普勒效应产生的散射频率与入射频率相差很小的布里渊散射,有时也归入瑞利散射。其他频率不等于入射频率的散射叫做喇曼散射,它的强度一般不到瑞利散射的千分之一。喇曼散射的频率与入射光频率的差叫喇曼位移,通常也称喇曼光谱频率,它

等于分子系统的转动能级、振动能级和电子能级之间的跃迁频率。频率低于入射光频率的喇曼散射称为斯托克斯散射；频率高于入射光频率的喇曼散射称为反斯托克斯散射(见图),后者的强度更弱。



汞弧灯激发四氯化碳喇曼光谱中的斯托克斯和反斯托克斯线

喇曼选择定则 在喇曼光谱中能观测到的与振动和转动相对应的谱带称为具有喇曼活性的。总结喇曼活性产生规律的一些规则,称为喇曼选择定则。振动喇曼选择定则的主要内容是:①只有分子瞬时极化率在振动过程中变化的振动,才具有喇曼活性;②利用量子理论可知,只有一个振动量子数改变1的振动,才具有喇曼活性;③由群论可知,散射波函数至少能和 $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ 之一同属于一个对称类的振动,才具有喇曼活性。喇曼选择定则与红外选择定则不同,因此这两种光谱可以相互配合和补充。

喇曼光谱的偏振性质 气体和液体的喇曼谱带不仅有频率、强度、带型等特征,还有红外光谱所没有的退偏振比特征。常用的退偏振比有 ρ_{\perp} 和 ρ_{\parallel} 两种。入射光与散射光(通常与入射光垂直)确定的平面称为散射平面。电矢量平行于散射平面的散射强度与电矢量垂直于散射平面的散射强度之比为 ρ_{\perp} 。电矢量平行于散射平面的入射光产生的总散射强度与电矢量垂直于散射平面的入射光产生的总散射强度之比为 ρ_{\parallel} 。正常喇曼散射中 $0 \leq \rho_{\perp} \leq 3/4$, $0 \leq \rho_{\parallel} \leq 6/7$,退偏振比可用于研究谱带所对应的分子振动性质。只有全对称类的振动所对应的 ρ_{\perp} 小于 $3/4$ (ρ_{\parallel} 小于 $6/7$),而其他类振动的 ρ_{\perp} 等于 $3/4$ (ρ_{\parallel} 等于 $6/7$)。但实际上这种关系是近似的。一般说来,振动对称性越高,退偏振比越小。

做单晶样品的喇曼光谱时,改变入射电矢量方向、散射电矢量的观测方向及单晶的取向,便可得到六张晶体光谱。由此可直接测出喇曼谱带所对应的对称类型。

共振喇曼光谱 一般喇曼光谱使用的激光频率要远离样品的吸收频率。当光源频率等于样品某个吸收频率

时,产生的喇曼光谱叫共振喇曼光谱。它有一些独特的性质,能有选择地增强某些喇曼谱带,甚至能观察到这些频率的高次倍频。共振喇曼光谱把分子振动和电子运动联系起来,对于这两者的研究都提供了重要信息。共振喇曼光谱中某些非全对称振动的退偏振比 ρ_{\perp} 大于 $3/4$,甚至为无限大。目前共振喇曼光谱常用于生物化学和配位化学中,也可用于某些物质的微量测定。

非线性喇曼光谱 在普通喇曼光谱中,喇曼散射的强度与入射光强度成正比,称为线性喇曼光谱。决定喇曼散射强度的感生偶极矩 \mathbf{P} 和入射光电场强度 \mathbf{E} 的数值关系是:

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} + \frac{1}{2}\beta\mathbf{E}^2 + \frac{1}{6}\gamma\mathbf{E}^3 + \dots$$

对于线性喇曼光谱,式中的一次项起作用。当入射光强度很大,例如使用巨脉冲激光器时,高次项的作用不能忽略,所对应的喇曼散射强度不再与入射光强度成正比,得到的光谱叫非线性喇曼光谱,包括的种类有受激喇曼光谱、超喇曼光谱、相干反斯托克斯喇曼光谱、逆喇曼光谱等等,可以研究一些普通喇曼光谱难以解决的问题。

参考书目

D. A.朗著,顾本源等译:《喇曼光谱学》,科学出版社,北京,1983。(D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1977.)

(梁映秋 赵文远 沈德言)

Re

铼 (rhenium) 一种化学元素,化学符号 Re,原子序数 75,原子量 186.207,属周期系 VII B 族。1925 年由德国化学家 W. 诺达克、I. 诺达克-塔克和 O. C. 贝格发现。英文名来源于拉丁文 Rhenus,原意是“莱茵河”。

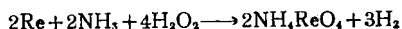
存在 铼在地壳中的含量为 $0.001 \times 10^{-4}\%$ 。在自然界中,铼分布在辉钼矿、稀土矿和铌钽矿中,含量都很低。在辉钼矿中可能以二硫化铼 ReS_2 或七硫化二铼 Re_2S_7 形式存在,含量略高些。铼有两种天然同位素:铼 185 稳定,铼 187 有放射性。

物理性质 铼为银白色金属或灰到黑色粉末;熔点 3180°C ,沸点 5627°C ,相对密度 20.53。金属铼非常硬,耐磨、耐腐蚀。

化学性质 铼的电子构型为 $(\text{Xe})4f^{14}5d^6s^2$,氧化态有 0、 ± 1 、 $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$ 、 $+5$ 、 $+6$ 、 $+7$,主要氧化态为 $+3$ 、 $+4$ 、 $+5$ 、 $+7$ 。铼的化学活泼性取决于它的聚集态,粉末状金属铼较活泼。铼不溶于盐酸,溶于硝酸,生成高铼酸:



它也溶于含氨的过氧化氢溶液中,生成高铼酸铵:

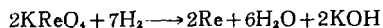


铼的氧化物有七氧化二铼 Re_2O_7 、二氧化铼 ReO_2 、三氧化铼 ReO_3 、三氧化二铼 Re_2O_3 和氧化二铼 Re_2O 等。七氧化二铼为黄色固体,溶于水,形成高铼酸 HReO_4 。三氧化铼为红色,不溶于水。二氧化铼为黑色。

铼与硫蒸气在高温下化合生成二硫化铼。铼与卤素

中的氟、氯和溴反应生成卤化物,如四氟化铼 ReF_4 、五氟化铼 ReF_5 、六氟化铼 ReF_6 、七氟化铼 ReF_7 、五氯化铼 ReCl_5 、六氯化铼 ReCl_6 、三氯化铼 ReCl_3 等。铼的卤化物和卤氧化物均易水解。 ReCl_3 是三聚红色固体,为共价化合物,在溶液中是非电解质。四价铼能形成多种配位化合物。铼还能形成羰基化合物 $\text{Re}(\text{CO})_5$ 和高铼酸盐 M_3ReO_5 (M^I 为一价金属),铼和铈都没有类似的盐生成。

制法 焙烧辉钼矿的烟道灰和精炼铜的阳极泥中都含有七氧化二铼,用水浸取,过滤,加入氯化钾使高铼酸钾 KReO_4 析出,重结晶后在 800°C 用氢气还原,可制得金属铼:



高纯铼也可由三氯化铼热分解制得。

应用 金属铼及其合金可制自来水笔尖和高温热电偶,在醇类脱氢、合成氨和由二氧化硫制三氧化硫中做催化剂。含铈 90%、钒 1%、铼 9% 的合金可耐高温。由于铼的存在分散,价格昂贵,实际应用尚有待开发。

参考书目

J. C. Bailar, ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1973.

(谢高阳)

lanli xiaoying

蓝移效应 (blue shift) 使用不同的溶剂或引入取代基所引起的化合物吸收光谱的吸收峰向短波方向

的移动。例如, $\text{C}=\text{O}$ 基中氧的孤对电子 n 所引起的

$n \rightarrow \pi^*$ (反键轨道) 跃迁,在极性溶剂中就发生蓝移效应,这是由于激发态氧原子形成氢键的程度比基态时低所致。

(李师鹤)

lan

镧 (lanthanum) 一种化学元素,化学符号 La,原子序数 57,原子量 138.905 5,属周期系 III B 族,为镧系元素中第一个元素。1839 年瑞典的 C. G. 莫桑德尔从粗硝酸铈中发现镧,确认是一种新元素,定名为 lanthanum。该词来源于希腊文 lanthanein,原意为“隐蔽”,意即隐蔽于铈中。

存在 镧在地壳中的含量为 $1.83 \times 10^{-3}\%$,是稀土元素中含量较丰富的一个;主要存在于独居石和氟碳铈矿中,含量分别为 25% 和 38%。自然界中的镧由两种同位素组成:稳定同位素镧 139 和放射性同位素镧 138。

物理性质 镧为可锻压、可延展的银白色金属,质软可用刀切开;熔点 921°C ,沸点 3457°C ,相对密度 6.174;有三种晶形:六方密堆积 (25°C)、面心立方 (310°C)、体心立方 (868°C)。

化学性质 镧的电子构型为 $(\text{Xe})5d^16s^2$,氧化态为 +3。镧的化学性质活泼,在干燥空气中迅速变暗,在

440°C 的空气中燃烧;在冷水中缓慢腐蚀,热水中加快。镧可直接与碳、氮、硼、硒、硅、磷、硫、卤素等元素反应。镧的化合物呈反磁性。

制法 工业上用硝酸复盐重结晶法富集镧。金属镧可由无水卤化物电解或用碱金属或碱土金属还原卤化镧制备,例如用钙还原氟化镧。

应用 高纯氧化镧用于制造精密透镜,镧镍合金 LaNi_5 可作贮氢材料,六硼化镧广泛用作大功率电子发射阴极,含镧 20~30% 的钨铁合金可做打火石。

(黄竹坡)

lanxi shousuo

镧系收缩 (lanthanide contraction) 镧系元素的原子半径和离子半径随原子序数增大而减小 (表 1) 的现象。

表 1 镧系元素的原子半径和离子半径

镧系元素	电子构型			原子半径 (pm)	离子半径 (pm)		
	4f	5d	6s		Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
镧 La	1	2		187.7	106.1		
铈 Ce	2	2		182.4	103.4	92	
镨 Pr	3	2		182.8	101.3	90	
钕 Nd	4	2		182.1		99.5	
钷 Pm	5	2	(181.0)		97.9		
钐 Sm	6	2		180.2	111	96.4	
铕 Eu	7	2		204.2	109	95.0	
钆 Gd	7	1	2	180.2		93.8	
铽 Tb	9	2		178.2		92.3	84
镝 Dy	10	2		177.3		90.8	
钬 Ho	11	2		176.6		89.4	
铒 Er	12	2		175.7		88.1	
铥 Tm	13	2		174.6	94	86.9	
镱 Yb	14	2		194.0	93	85.8	
镥 Lu	14	1	2	173.4		84.8	

注: Ln 为镧系元素。

从镧到镥,原子半径收缩了 15 皮米,平均每增加一个核电荷,半径收缩 1 皮米。其中铕、镱半径明显大,而铈略小于镨。这是由于在镧系元素的离子中铕、镱是 +2 价离子,铈是 +4 价离子,其余是 +3 价离子。从 La^{3+} 到 Lu^{3+} ,离子半径从 106.1 皮米均匀地降为 84.8 皮米,这是由于 Ln^{3+} 离子结构的变化是由 f^0 到 f^{14} ,电子数是均匀改变的。 Ln^{2+} 、 Ln^{4+} 的离子半径也是随原子序数增大而收缩。

镧系收缩使镧系元素的性质从镧到镥呈现有规律的变化:如金属标准电极电势值 E° 增大, Ln^{3+} 水解倾向增强, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 的碱性减弱、溶解度减小,对于给定配位体其稳定常数 K 增大,盐的水解温度降低……等(表 2)。所有这些均与镧系元素的离子势 $\phi = Z/r$ (Z 为化合价, r 为离子半径)逐渐增大有关。价数相同的全部镧系元素,其化合物的晶形往往也相同。

表2 镧系元素的性质变化

镧系元素	$E_{Ln^{3+}/Ln}^{\circ}$ (V, 298K)	$Ln(OH)_3$ 的溶解度 (mol/l)	$Ln \cdot EDTA$ $lgK(293K)$	$LnCl_3$ 开始 水解温度 (K)
La	-2.522	7.8×10^{-6}	15.50	670
Ce	-2.483	4.8×10^{-6}	15.98	657
Pr	-2.462	5.4×10^{-6}	16.40	643
Nd	-2.431	2.7×10^{-6}	16.61	623
Pm	-2.423	—	—	—
Sm	-2.414	2.0×10^{-6}	17.14	613
Eu	-2.407	1.4×10^{-6}	17.35	608
Gd	-2.397	1.4×10^{-6}	17.37	600
Tb	-2.391	—	17.93	593
Dy	-2.353	—	18.30	585
Ho	-2.319	—	—	573
Er	-2.296	0.8×10^{-6}	18.85	553
Tm	-2.278	0.6×10^{-6}	19.32	533
Yb	-2.267	0.5×10^{-6}	19.51	517
Lu	-2.255	0.5×10^{-6}	19.83	490

注: EDTA 为乙二胺四乙酸, lgK 为稳定常数对数值。

相邻的两个镧系元素的性质极为相似。在自然界中镧系元素往往是全部或部分共生, 镧系元素相互间分离要比镧系元素和非镧系元素分离要困难得多。

镧系收缩使钷分族中钷的离子 Y^{3+} 的最外层电子结构与 La^{3+} 等相同, 为 s^2p^6 , 半径为 88.1 皮米, 与 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 相近。钷化合物的性质与钷、铈、铈的相应化合物性质相近。

镧系收缩影响镧以后元素的性质, 使第 6 周期铈、钷……的原子半径分别与第 5 周期铈、铈……等相同。铈、钷……等化合物的性质分别与铈、铈……等化合物极为相似。在自然界中铈与铈、铈与钷、钷系六种金属共生, 分离相当困难。

(严宝中)

Langde yinzi

朗德因子 (Landé factor) 对于多电子的自由原子, 而且是非重原子, 其电子的总自旋角动量 $S = \sum s_i$, 总轨道角动量 $L = \sum l_i$, 通过“L-S 耦合”形成总角动量 $J = L + S$, 对应于总角动量的量子数 J 可表示为:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

式中 L 和 S 分别是电子的总轨道角动量量子数和总自旋角动量量子数。伴随总角动量 J 有对应的总磁矩 μ_J , 二者的关系为:

$$\mu_J = -g_J \beta J$$

式中 g_J 为朗德因子, β 为玻尔磁子。对于 $2s+1L_J$ 的谱项, 朗德因子为:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (J \neq 0)$$

$$g_J = L + 2 \quad (J = 0)$$

(徐广智)

Langmuier

朗缪尔, I. (Irving Langmuir 1881~1957)

美国物理化学家。1881年1月31日生于纽约市布鲁克林, 1957年8月16日卒于法尔茅思。1903年毕业于哥伦比亚大学矿业学院, 后到德国格丁根大学留学, 于1906年获哲学博士学位。1909~1950年在纽约州斯克内克塔迪通用电气公司研究实验室工作, 1932~1950年任该室副主任。

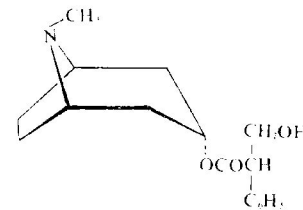


朗缪尔在 20 年代便研究了不同物质之间的表面化学力(见胶体和表面化学), 发展了许多实验技术。1916 年提出了单分子层吸附理论和“朗缪尔吸附等温方程”, 解释了许多表面动力学现象。朗缪尔还对高温低压的化学反应、气体的热效应、原子结构、真空热离子发射、气体放电、大气科学等进行了广泛的实验研究。1913 年解决了钨丝灯泡的寿命问题, 为研究充氮和充氩白炽灯奠定了基础。1918~1927 年, 相继发明了原子氢焊接吹管、高真空管和高真空水银灯, 对光源和无线电技术的发展作出了贡献。1947 年还与人合作, 发明了人工降雨的干冰布云法。朗缪尔因在表面化学方面的贡献而获 1932 年诺贝尔化学奖。他的代表著作有《现象、原子和分子》(1950) 等。

(王太和)

langdangjian

莨菪碱 (hyoscyamine) 又称天仙子碱。为一种莨菪烷型生物碱, 分子式 $C_{17}H_{23}NO_3$ 。存在于许多重要中草药中, 如颠茄、北洋金花和曼陀罗。1833 年 L. W. 盖格尔等首先从植物天仙子中分离出来。



莨菪碱的熔点 $108^{\circ}C$,

比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -21^{\circ}$ (乙醇), 难溶于水, 可溶于沸水和有机溶剂。将丁二醛、甲胺和丙酮共混于碱性溶液, 经长时间放置可合成莨菪酮。莨菪碱为左旋体, 在溶液中易渐渐失去旋光变为消旋体, 即颠茄碱。在提取过程中, 植物中的大半莨菪碱也能消旋化成颠茄碱。

莨菪碱是副交感神经抑制剂, 药理作用似阿托品, 但毒性较大, 临床应用较少。莨菪碱有止痛解痉功能, 对坐骨神经痛有较好疗效, 有时也用于治疗癫痫、晕船等。

(朱元龙)

Laolunsi-Bokeli Shiyanshi

劳伦斯-伯克利实验室 (Lawrence Berkeley Laboratory) 美国的一个大型多学科研究中心, 能源部的多功能实验室之一, 由加利福尼亚大学进行具体管理。位于美国加利福尼亚州的伯克利, 与加利福尼亚大学伯克利分校紧邻。以它的奠基人物理学家 E. O. 劳伦斯

的姓和该室的所在地命名。其前身为劳伦斯 1931 年创建的辐射实验室的伯克利部分。目前约有 3 600 多人, 研究人员中有许多是加利福尼亚大学伯克利分校的教授。科研与教学紧密结合, 是该实验室的一个特点。

实验室的研究领域主要是核物理、高能物理、核化学、生物和医学、分子科学和材料科学的基础研究等。近年来在环境问题的分析和新能源技术, 特别是地热能、矿物燃料、太阳能及核聚变的发展方面也进行了大量的研究。

50 多年来, 实验室一直在许多学科的科学 research 上处于领先的地位, 在国际上赢得了很高的声誉。该室的研究人员曾 9 次获得诺贝尔奖金。例如, G. T. 西博格和 E. M. 麦克米伦由于发现超铀元素和美籍华人李远哲由于研究交叉分子束方法而分别获得 1951 和 1986 年诺贝尔化学奖。镱、钷、钆、铈、镨、钕、铕和铽都是在该室发现的。对于镱和铕的发现, 该室也起了重要作用。该室的许多重要设备, 包括世界上第一台回旋加速器和后来的超重离子直线加速器和高能重离子加速器(Bevalac)等, 都是本室自己设计和建造的。出版物有《劳伦斯-伯克利实验室报告》等。(参见彩图插页第 72 页) (柴文刚)

lao

铳 (lawrencium) 一种人工放射性元素, 化学符号 Lr, 原子序数 103, 锕系元素的最后一个成员。半衰期最长的同位素是铳 260。因纪念回旋加速器的创始人——美国物理学家 E. O. 劳伦斯(Lawrence)——而命名。

1961 年美国科学家 A. 吉奥索等用加速的硼离子(^{11}B 和 ^{10}B)轰击钷靶时, 观察到一种半衰期约 8 秒, α 粒子能量为 8.6 兆电子伏的新核素。当时认为这是铳 257, 后来的数据表明, 它是铳 258, 半衰期约 4 秒。此后, 苏联杜布纳联合核子研究所的 Г. H. 弗廖罗夫等用加速的氧离子轰击钷靶, 通过下述核反应生成了另外两个同位素铳 256 和铳 257: $^{243}\text{Am}(^{18}\text{O}, 5n)^{256}\text{Lr}$; $^{243}\text{Am}(^{18}\text{O}, 4n)^{257}\text{Lr}$, 并用测量铳 256 的衰变链子体铳 252 的方法鉴定了铳 256。

半衰期最长的同位素铳 260 通过两种途径制成, 即 $^{248}\text{Cm}(^{15}\text{N}, 3n)^{260}\text{Lr}$ 和 $^{247}\text{Bk}(^{18}\text{O}, \alpha 3n)^{260}\text{Lr}$ 。

已发现质量数 253~260 的全部铳同位素, 其主要核性质见表。

铳同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
253	~2.6s	α	257	0.65s	α
254	16s	α	258	4.35s	α
255	21.5s	α	259	5.4s	α
256	25.9s	α	260	3min	α

铳原子的电子构型可能为 $(\text{Rn})5f^{14}6d^17s^2$ 。美国橡树岭国家实验室在水溶液中利用噻吩甲酰三氟丙酮-甲基异丁基酮萃取铳的结果表明, 铳在水溶液中最稳定的氧化态是 +3。苏联杜布纳联合核子研究所将反冲的铳原子

在气相中氯化, 观察其氯化物的挥发性和在固体表面吸附的行为, 结果表明, 氯化铳的行为与三价的锕系元素(如钷、铈、铕)氯化物的行为相似。

参考书目

C. 克勒尔著,《超铀元素化学》编译组译:《超铀元素化学》, 原子能出版社, 北京, 1977。(C. Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.)

(徐鸿桂)

lao

铑 (rhodium) 一种化学元素, 化学符号 Rh, 原子序数 45, 原子量 102.905 5, 属周期系Ⅷ族, 为铂系元素(钌、铑、钯、铱、铂)之一。

1803 年英国化学家和物理学家 W. H. 渥拉斯顿从粗铂中分离出两种新元素铑和钯。由于铑的许多化合物都呈鲜艳的玫瑰红色, 故将它命名为 rhodium。它来自希腊文 rhodon, 原意是“玫瑰”。

存在 铑在地壳中的含量为 $1 \times 10^{-7}\%$, 常与其他铂系元素一起分散于冲积矿床和砂积矿床的各种矿石中, 例如原铂矿、镍黄铁矿、硫化镍铜矿、磁铁矿等; 也存在于铂系元素的自然合金中, 如铑钌合金、铂铑合金和自然铂。还以钉硫铑矿等形式存在于自然界中。铑只有一种稳定同位素铑 103。

物理性质 铑为银白色金属; 熔点 $1966 \pm 3^\circ\text{C}$, 沸点 $3727 \pm 100^\circ\text{C}$, 相对密度 12.4; 表面光亮, 质极硬, 耐磨, 延展性远不如铂或钯, 但比其他铂系元素好得多, 特别在热的状态下十分柔韧, 可加工成细丝或薄片。铑与铂相似, 有稳定的电阻和良好的导电、导热性能。

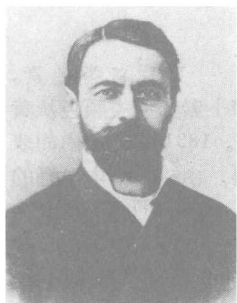
化学性质 铑的电子构型为 $(\text{Kr})4d^85s^1$, 氧化态有 0, ± 1 , +2, +3, +4, 主要氧化态为 +3, +4; 很不活泼, 在空气和潮湿环境中极稳定。铑在空气中加热, 表面会形成一层二氧化铑薄膜, 在较高温度下由于二氧化铑的缓慢挥发而使铑失重。铑与许多熔融金属如钠、钾、金、银和汞不起作用, 但能溶于熔融的铅和铋。铑(海绵铑、铑粉除外)能耐酸和王水的侵蚀; 在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 时与热浓硫酸、热氯溴酸、次氯酸钠发生反应; 在氯气流中加热至 300°C , 得不溶于水也不溶于酸的红色三氯化铑, 同样条件下与溴作用生成三溴化铑。铑与熔融的酸式硫酸盐、氰化物、碱金属硝酸盐和碱金属过氧化物起作用; 与焦硫酸钾共熔得硫酸铑 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 。硫酸铑能与碱金属或铵的硫酸盐生成铑矾 $\text{M}^{\text{I}}\text{Rh}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M^{I} 为一价阳离子)。所有铑化合物易被还原或加热分解为海绵铑或铑粉。铑有形成配位化合物的强烈倾向, 还有良好的催化性能。

制法 用王水溶解经处理后的铂精矿或电解金属的阳极泥等, 所得不溶渣用硫酸氢钠熔融, 然后用水浸出, 在含有铑的滤液中加入氢氧化钠溶液, 得氢氧化铑沉淀, 再加入盐酸使之溶解成六氯合铑(Ⅲ)酸, 再用亚硝酸钠和氯化铵处理, 得六硝基合铑(Ⅲ)酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$, 最后用盐酸浸煮, 得六氯合铑(Ⅲ)酸铵, 沉淀物经灼烧, 在氯气流中加热至 1000°C , 还原成海绵铑。

应用 纯铍用于制电触头、印刷电路、低接触电阻的电接触器或部件、高强度弹簧、高温电热丝、空气动力火花塞、坩埚、电极、装饰品等。铂铍合金可用作电热丝、高温发热材料、热电偶。含铍 10% 的铂铍合金在硝酸盐肥料生产、氢氰酸合成中做催化剂。铂铍合金还可在玻璃纤维工业中制喷嘴和模具。铍钛合金可用于制造热电偶和高温仪表。金属铍铍，可形成坚硬、耐磨、永久光亮的表面，用于电接触部件、珠宝首饰、镜面、反光镜等。铍还是氢化反应、烃类重整的良好催化剂。 (黄祖思)

Lebel'er

勒贝尔, J.-A. (Joseph-Achille Le Bel 1847~1930) 法国化学家。1847年1月24日生于法国阿尔塞斯城, 1930年8月6日卒于巴黎。最初他在巴黎综合工科大学学习, 后来在巴黎大学专攻化学。毕业后留校担任

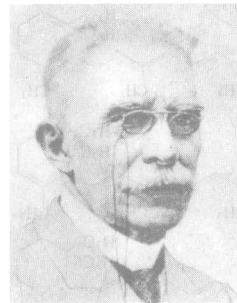


C.-A. 孚兹等人的研究助手。他的主要贡献是: 1874年与 J. H. 范托夫两人几乎同时分别发现有机化合物分子结构与光学活性(见旋光异构)的关系, 并提出碳的四面体结构学说, 有助于立体化学的建立。他在《空间化学》一书中提出, 有机分子的旋光性是由于存在着不对称碳原子(即一个原子与四个不同的基团联结)。这类化合物可能有两种不同的构型(见分子的构型), 它们互为实物与镜像的关系。他还正确地预测到, 其他元素的化合物中也会出现光学活性物质。

(董领娇)

Lexiatelie

勒夏忒列, H.-L. (Henry-Louis Le Chatelier 1850~1936) 法国物理化学家。1850年10月8日生于巴黎, 1936年9月17日卒于伊泽尔省米里贝勒。他先



在巴黎洛林学院学习, 后转到巴黎综合工科大学学习科学和工程。1875年毕业后任矿业工程师。1887年任矿业学校的矿物化学教授。1898年任法兰西学院矿物化学教授。1907年任法国矿业总监。1908年任巴黎大学教授。第一次世界大战期间曾任法国武装部长。1919年退休。

勒夏忒列的主要贡献有: 1888年提出平衡移动原理, 后称勒夏忒列原理(见化学平衡)。1887年发明热电偶和光学高温计。1888年研究爆炸反应中的质量作用。1895年提出用氧-炔焰焊炬来焊接和切割金属。他曾独立于美国 J. W. 吉布斯而发现了相律, 并力图将相律应用于实际。1899年他将吉布斯的重要文章《关于多相物质的平衡》的

一部分译为法文, 以《化学体系的平衡》为题在巴黎出版, 在传播吉布斯的相律方面起了重要作用。

(郭保章)

Leidaokesi liucheng

雷道克斯流程 (Redox process) 见核燃料水法后处理。

leigong

雷汞 (mercuric fulminate) 又称雷酸汞。化学式 $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ 。深棕色晶体; 溶于热水、乙醇和氨水。雷汞干燥时受轻微摩擦、撞击或加热, 即可引爆, 故贮存时必须保持较低的温度。用浓硝酸、乙醇与汞作用即可制得雷汞。雷汞在工业和军事上可作雷管药帽。

(谢高阳)

leisuan

雷酸 (fulminic acid) 化学式 HONC , 结构为 $\text{H}-\text{O}-\text{N} \equiv \text{C}$ 。雷酸与氰酸 $\text{H}-\text{O}-\text{C} \equiv \text{N}$ 和异氰酸 $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 互为同分异构体。其性质很不稳定。

(臧致石)

leisuanyan

雷酸盐 (fulminate) 雷酸的盐类, 含有一 ONC 根, 与氰酸盐是异构体。其中以雷酸汞(即雷汞)最为常见。

(臧致石)

lei

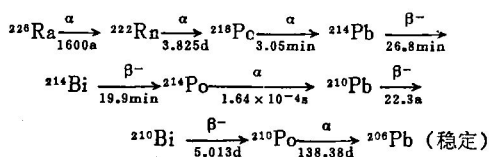
镭 (radium) 一种天然放射性元素, 化学符号 Ra, 原子序数 88, 原子量 226.0254, 属周期系 II A 族, 为银白色金属。镭的放射性很强, 其英文名来源于拉丁文 radius, 原意为“射线”。

发现 1898年 M. 居里和 P. 居里等从沥青铀矿矿渣中发现了镭, 1902年分离出 90 毫克氯化镭, 初步测定了镭的原子量。

存在 已发现质量数 206~230 的全部镭同位素, 除镭 223、镭 224、镭 226 和镭 228 是天然放射性同位素外, 其余都是通过人工核反应合成的。镭 226 半衰期最长, 天然丰度最大, 是镭的最重要的同位素。它是铀镭放射性衰变系的成员, 存在于所有铀矿石中, 在达到放射性平衡的矿石中, 镭与铀的重量比为 $3.4 \times 10^{-7}:1$ 。

镭在自然界分布很广, 但含量极微。地壳中镭的平均丰度为 $1 \times 10^{-9}\%$, 总量为 1.8×10^7 吨。海水中镭的浓度约 10^{-13} 克/升, 全世界海洋中约有 2 万吨镭。

性质 镭同位素的主要核性质见表。镭 226 主要按下述衰变链衰变:



放射性随时间逐渐增强, 第 30 天达到极大值, α 放射性

为原来的4倍。达到放射性平衡后,1克镭的放射性活度为 3.7×10^{10} 贝可。镭或其化合物吸收衰变过程中发射 α 粒子和 β^- 粒子,在密封状态及短期平衡下1克镭平均每小时能产生130卡的热。

镭同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
206	0.4s	α	219	1.0×10^{-2} s	α
207	1.3s	α	220	2.3×10^{-2} s	α
208	1.4s	α	221	28s	α
209	4.6s	α	222	38s	α
210	3.7s	α	223	11.43d	α
211	13s	α	224	3.66d	α
212	13s	α	225	14.8d	β^-
213	2.74min	$\alpha; \beta^+ + EC$	226	16.00a	α
214	2.46s	$\alpha; EC$	227	42.2min	β^-
215	1.6×10^{-3} s	α	228	5.75a	β^-
216	1.8×10^{-7} s	α	229	4.0min	β^-
217	1.6×10^{-8} s	α	230	93min	β^-
218	1.4×10^{-5} s	α			

镭有银白色金属光泽,熔点 700°C ,沸点低于 1140°C ,密度约5克/厘米³,体心立方晶格。镭原子的电子构型为 $(\text{Rn})7s^2$,氧化态为+2,化学性质活泼。金属镭暴露在空气中迅速反应,生成氧化物和氯化物;与水反应生成氢氧化镭。新制备的镭呈白色,放置后因受辐照而变色。在镭的水溶液中,水分子辐解,每克镭每天放出13厘米³气体。

所有镭盐都与相应的钡盐同晶。硫酸镭、碳酸镭、铬酸镭和碘酸镭微溶于水;而氯化镭、溴化镭、硝酸镭和氢氧化镭易溶于水。除碳酸镭外,镭盐在水中的溶解度均较相应的钡盐小。钡与镭的性质十分相似,因此常用钡作微量镭的载体。

制取 镭是铀工业的副产物。用硫酸从铀矿石浸出铀时,镭以硫酸盐形式存在于矿渣中。用热的碳酸钠溶液将硫酸镭转化为碳酸镭,然后用稀盐酸溶解,经分级结晶或离子交换色谱法分离,得到纯度较高的镭盐。中国研究出用硝酸将铀和镭一起浸出的提镭流程,在浸出液中加入铅载体和硫酸,使硫酸铅(钡、镭)沉淀;沉淀用乙二胺四乙酸碱性溶液溶解,选择沉淀除铅,通过阳离子交换树脂柱进行分离,得到纯度95%以上的镭盐。金属镭由氯化镭溶液电解还原制得。

应用 在现代核工业兴起以前,镭是最重要的放射性物质,广泛应用于医疗、工业和科研等领域。镭和它的衰变产物发出的 γ 射线,能破坏恶性组织,故可用镭针或镭管来治疗癌症。把镭盐和硫化锌荧光粉混匀,可制成永久性发光粉;各种仪表和钟表涂了发光粉后,可在暗处发光,便于人们观测。工业上用镭作 γ 射线照相,对金属材料或其他固体的内部裂缝和缺陷进行无损检验。50年代以后,镭在这些方面的应用,已在很大

程度上被某些人工放射性核素取代。但镭仍然是重要的放射性标准物质,如在科研和生产中,广泛使用的镭 γ 标准源和镭-铍中子标准源。此外,镭226还是由 (n, γ) 核反应制取钋227的原料。到1975年为止,全世界总共生产了约4千克镭,其中85%用于医疗,10%用来制造发光粉。

毒性 镭是剧毒物质,它能取代钙而在骨骼内浓集。急性中毒时,会造成骨髓的损伤以及造血组织的严重破坏等;慢性中毒时,可引起骨瘤和白血病。镭226在人体内的最大容许积存量为 3.7×10^3 贝可,在放射性工作场所空气中的最大容许浓度为 1.1×10^{-3} 贝可/升,在露天水源中的限制浓度为1.1贝可/升。

参考书目

K. M. Bagnall, *Chemistry of the Rare Radioelements: Polonium-Actinium*, Academic Press, New York, 1957.

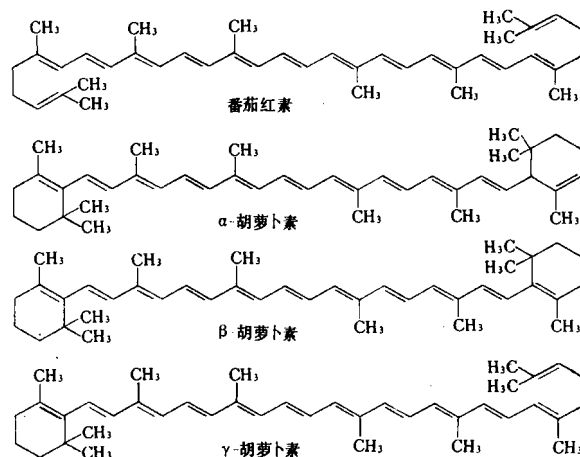
(岑运驹)

lei huluobosu

类胡萝卜素 (carotenoids) 又称萜类色素。

为一种四萜,分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ 。类胡萝卜素为一类颜色从黄到红的色素,广泛分布于动植物界。1831年首次由胡萝卜内分离出来,后又从绿叶内取得。由胡萝卜中取得的胡萝卜素含有15%的 α 异构体,85%的 β 异构体和0.1%的 γ 异构体。类胡萝卜素的一般结构为开链形或长链上连有脂环的类型,其发色系统含有许多共轭碳-碳双键,因此又称为多烯色素。

几乎所有的胡萝卜素都溶于脂肪和类脂中,极少数水溶的胡萝卜素,如藏花素含有羧基,并可生成水溶性盐或成酯。有些类胡萝卜素具有生理活性,有些色素为维生素A原,对动物和人类起重要作用。已知的类胡萝卜素都可归于以开链的番茄红素为母体,经过简单化学变化,如环化、双键移动、部分氢化而引入羟基、羰基、甲氧基或氧桥等,转变为衍生物。三种胡萝卜素和番茄红素的结式如下:



从上面四个式子中可以看出,分子中所有双键上的大取代基都处于反式,故又称为全反式结构。极少数的多烯

色素含有一个或几个顺式结构。在光、热或催化作用下，一部分的反式双键可以转变为顺式双键。类胡萝卜素遇浓硫酸常可产生深蓝或蓝紫色，偶尔也有先产生蓝绿色，加水后颜色消失；遇浓盐酸产生蓝色。在氯仿中遇三氯化铋产生蓝色，可用于定量分析。

已知类胡萝卜素达 400 多种，有些用于食品着色，有些作为维生素 A 原。
(刘铸晋 陆仁荣)

lijie

离解 (dissociation) 分子分离或热分解成两个或两个以上部分(原子、分子、离子、基团)的过程，例如某些离子型化合物受热熔融时，原先的晶格被破坏，形成自由移动的阴、阳离子，如氯化钠、硝酸钾；离子型化合物溶于水时，阴、阳离子各自水合，减弱了原先阴、阳离子间的引力，形成水合阴和阳离子，如硫酸铜水溶液；某些共价型化合物在水中离解为水合阴和阳离子，如氯化氢溶于水形成 $H^+(aq)$ 和 $Cl^-(aq)$ 等，都是离解作用。

根据酸碱质子理论(见酸碱理论)，物质离解度的大小取决于它和溶剂间质子传递反应倾向的强弱。如乙酸在液氨(溶剂)中离解的倾向强于水中，因为液氨接受质子的倾向强于水。

此外，可逆的分解反应也叫离解，如五氯化磷分解成三氯化磷和氯气的反应。
(严宝中)

lixin fenli

离心分离 (centrifugal separation) 借助于离心力，使比重不同的物质进行分离的方法。由于离心机等设备可产生相当高的角速度，使离心力远大于重力，于是溶液中的悬浮物便易于沉淀析出；又由于比重不同的物质所受到的离心力不同，从而沉降速度不同，能使比重不同的物质达到分离。

分类 固-固分离 使固体之间相互分离的离心分离法称离心分级，设备为离心分离机。用控制离心时间的办法，使得溶液中只沉淀大颗粒，而不是所有颗粒，这样就可逐次将颗粒按大小分开。

液-液分离 不互溶的液体在离心机中因密度不同而很快分离。这种方法比重力分离时间要短得多。常用一种称为离心萃取机的装置来分离液体溶液组分。该装置由放置在圆筒转鼓中的一系列多孔同心环组成，转鼓环绕着一个筒形轴以每分钟 2 000~5 000 转的速度旋转，液体通过筒形轴进出，以径向顺流方式在转筒中流动而达到液体溶液组分的分离。

气-气分离 同位素研究中常用的手段。在高速旋转下，气体状态的同位素混合物得以相互分离。用离心分离浓缩 ^{235}U 是有前景的方法之一。

固-液分离 常量分析中常用过滤法，半微量分析中则用离心分离法。常用的旋转装置有手摇离心机和电动离心机(通常转速为 1~4 千周/分)，分离速度远比过滤为快。

应用 胶体化学 1924年瑞典的T.斯韦德贝里设计了超速离心机，这是一种以极高的角速度运转的离心机，1940年获得的离心加速度30万倍于重力加速度，它和30年代多层吸附理论的建立，以及40年代疏液胶体稳定理论的建立，可说是近半世纪中胶体化学(见胶体和表面化学)领域内的三大成就。超速离心机的分离原理是，当一个含有聚合物或巨分子的溶液，在离心力是重力的25万倍时，分子相互分离，纯溶剂留在界面以上，这个界面以一定速度向容器低部移动。若溶质的分子量不均匀，这个界面上的浓度梯度也不均匀，则那些分子量低的会落在大分子之后。用光学仪器可观察到这个界面，从而精确测定沉降速率，而每种成分的沉降速率又与其分子量有关，因而可以计算出各成分的分子量。超速离心机不仅能分离胶粒，更重要的是它能测定胶粒的沉降速率、平均分子量及混合体系的重量分布，因而在胶体化学研究(尤其是亲液胶体)中起了重大的作用。

高分子化学 超速离心机的出现为对高分子溶液的深入了解提供了一种有力的研究手段。1940年斯韦德贝里使用超速离心法测定了分子量及其分布，可直接测定几万至几百万的分子量。高分子化合物分子量测定方法的出现，极大地推动了高分子化学的发展，许多天然高分子属于单分散体系(所有分子都持同一分子量)，对这种系统，超速离心法是最好的分子量测定法，比渗透压、光散射和粘度等测定法更好。

生物化学 超速离心法同样为生物化学提供了一种强有力的研究手段。斯韦德贝里应用超速离心法测量了蛋白质分子在水中的沉降速率，从而能计算蛋白质的分子量。他的一些测定结果如下：牛胰岛素：46 000；人血红球：63 000；人血清球：153 000；章血清：2 800 000；烟草花叶病毒：31 400 000。超速离心法还经常用于蛋白质的降解、分离、精制以及分子量分布测定。细胞研究中常用一种分带或区域离心机，用一个大容量旋转室，根据密度梯度离心分离原理来分离细胞。

环境保护 离心分离法常用于：①离心过滤，借助离心作用从浆料中排除液体，浆料被引入一快速旋转的网篮中，固体留在多孔的网上，液体则受离心作用从滤饼中挤出；或利用旋转器中的离心力使轻重物质分开，重物质以稠泥浆的形式通过喷嘴流走。常用设备为离心过滤器。②离心沉降，悬浮固体在离心力作用下移向或离开旋转中心，这样就可聚集在一个区域内而被移出，可以使颗粒的沉淀时间从几小时减至几分钟。常用设备为离心沉降器。③离心捕集，用于从煤烟、空气流中分离出0.1~1 000微米的小颗粒物，是治理空气污染的有效手段之一。常用设备为离心捕集器，也称微粒收集器、旋风除尘器。

其他应用 工业中常用离心除渣器来净化纸浆浆料，使浆料高速回转或产生回转旋涡作用，把尘粒分离出来。还常用离心干燥机，或称离心脱水机，依靠离心力将水分脱去。

展望 离心分离法与其他方法相结合,可以产生新的更为有效的分离方法,这是离心分离法的现代发展方向。在这方面,离心分离法与色谱法结合而产生的场流分级法(或称外力场流动分馏法)就是一个典型例子。1966年J.C.吉丁斯提出一类新的无固定相的色谱分离法,即场流分级法,或称单相色谱。这种方法的最初构思,是以离心力压迫分子于柱壁而代替固定相的保留作用,这样产生的分离方法称离心色谱,也叫沉积场流分级法。后来依据这一基本思想,以电场、磁场、热梯度等代替离心力场,得到不同的场流分级法,从而建立了一类分离方法体系。场流分级法不但对大分子和胶体有很强的分离能力,而且它也能分离分子量小于 10^3 的物质和大于30微米的远远超出胶体范围的固体颗粒,其可分离的分子量有效范围约为 $10^3\sim 10^{17}$,这样宽的连续分离范围是空前未有的。

近年来出现的离心制备薄层色谱法是离心分离法渗透于色谱领域而产生的又一种高效分离法。层析薄板为圆形,样品注射于圆心四周,从垂直于圆心的方向连续地加入展开剂,薄板旋转,各不同组分即沿径向迅速展开。在紫外灯照射下可观察到谱带的移动,由于板面设置是倾斜的,可沿斜向直接接收各分开的组分。该法已用于天然产物、合成产物及异构体等的快速分离提纯,分离效果优于制备薄层色谱和柱层色谱法,在一定程度上与制备型高压液相色谱法相似,但在节省时间和溶剂等方面优于后者。

参考书目

J. C. Giddings, *Analytical Chemistry*, 53, 1170A, 1981.

(胡之德)

liyulan

离域键 (nonlocalized bond) 在多个原子之间形成的共价键。离域键有缺电子多中心键、富电子多中心键、 π 配键、夹心键和共轭 π 键等几种类型。当分子中总的价电子对数目少于键的数目时,就会形成缺电子多中心键。例如,在乙硼烷中有两个B—H—B桥式两电子三中心键。缺电子多中心键常导致形成环状或笼形分子结构。当电子对的数目超过可能形成的定域键数时,会出现富电子多中心键。例如,在 XeF_2 中存在四电子三中心键。 π 配键是配体的 π 电子向受体配位形成的(见配位化合物)。例如在 $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2]^-$ 中,乙烯的 π 电子向铂原子配位,形成C—Pt—C三中心键。夹心键是指夹心络合物中存在的共轭 π 键向中心离子的配位键。最早发现的夹心络合物是二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,其中铁和两个茂环之间存在夹心键。共轭 π 键是在三个以上原子中心之间形成的大 π 键。苯是典型的包含共轭 π 键的分子,其中有遍及六个碳原子的大 π 键。

具有离域键的分子不可能用唯一的只含定域键的结构式表示。从定域键形成离域键,能使体系的能量降低,降低的这部分能量称为共轭能或离域能。

(黎乐氏)

lizi

离子 (ion) 带电荷的原子或原子团。带电荷的原子叫某离子,如氯离子 Cl^- 、铁离子 Fe^{3+} 、亚铁离子 Fe^{2+} 。带正电荷的离子称为阳离子;带负电荷的离子称为阴离子。带负电荷的原子团叫某根,如硫酸氢根 HSO_4^- 和硫酸根 SO_4^{2-} 。电中性原子和带电荷(包括电荷数不同)原子的性质互不相同,如 Fe 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的性质不同。

阳离子的价数、半径和外层电子构型对其化合物的性质和水解倾向都有显著的影响。例如8电子构型的阳离子,若其半径小或价数高,则其氢氧化物较难溶解,较易形成含结晶水的化合物,较易水解等性质。若阳离子的价数相同,半径相近,则外层电子构型对氢氧化物的溶解度和阳离子水解等都有明显的影响。例如 Ca^{2+} (8e, 99pm)和 Cd^{2+} (18e, 97pm),只是外层电子构型不同, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的碱性比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 弱,溶解度也小,而 Cd^{2+} 的水解倾向强于 Ca^{2+} 。(严宣中)

lizi banjing

离子半径 (ionic radius) 反映离子大小的一个物理量。对于含单原子核的简单离子,基于其核外电子分布或具有严格的球对称性(如具有完满电子层的离子)或具有近似的球对称性,可将其理解为球状的实体。离子半径的导出方法有多种。其中最基本的一类方法以正、负离子的半径之和等于离子键键长这一原理为基础,从大量X射线晶体结构分析实测键长值中推引出离子半径。著名的戈尔德施米特离子半径数据的导出,即这种方法的典型代表。

离子半径的大小主要取决于离子所带电荷和离子本身的电子分布,但它还要受离子化合物结构型式(如配位数等)的影响。书刊中的离子半径一般以配位数为6的氯化钠型晶体为基准,如离子实际配位数为8,则半径值应增加约3%;若配位数为4,则半径值应下降约5%。在同一周期中离子半径一般随元素所属族数的递增而减小;在同一族中离子半径一般随原子序数的递增而增大。负离子的半径一般较大,约为1.3~2.5埃;正离子半径较小,约为0.1~1.7埃。

根据正、负离子半径值可导出正、负离子的半径和及半径比。这是阐明离子化合物性能和结构型式的两项重要因素。(邵美成)

lizi dihe

离子缔合 (ionic association) 两个异号电荷的离子彼此接近到某一临界距离,以致它们之间的库仑吸引能大于热运动能,因而形成新单元的过程。这种新单元称离子对,它有足够的稳定性,持续的时间足够长,在溶液中是一个运动实体。离子缔合概念是1926年由N. J. 布耶鲁姆提出的,他认为一个电解质可以百分之百地电离,但不一定百分之百地离解。缔合作用力是纯粹库仑力,设临界距离 q 为:

$$q = \frac{|Z_i Z_j| \epsilon^2}{2DkT}$$

式中 Z_i 为 i 离子的电价; Z_j 为 j 离子的电价; ϵ 为质子电荷; D 为溶剂的介电常数; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度。对 298K 的水溶液:

$$q = 3.57 |Z_i Z_j| (\text{\AA})$$

当两个异号离子间的距离 r 等于 q 时, 它们的静电作用势能 U 为:

$$U = \frac{|Z_i Z_j| \epsilon^2}{Dq} = 2kT$$

这表明把离子对分解为自由离子所需要的能量为一个自由度平均动能的四倍。

对一定体积的电解质溶液, 选定一个中心离子 j , 按照离子间的静电作用能, 应用玻耳兹曼分布定律, 计算异号离子 i 在离中心离子的距离为 a 至 q 的壳层中出现的总几率, 它就是离子 j 和 i 的缔合度。应用质量作用定律, 可求得离子对的离解常数 K :

$$\frac{1}{K} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left(\frac{|Z_i Z_j| \epsilon^2}{DkT} \right)^3 Q(b)$$

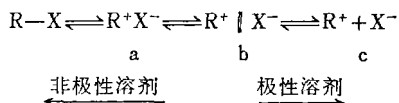
式中 $b = \frac{|Z_i Z_j| \epsilon^2}{DkT a}$; $Q(b)$ 为 b 的函数; N_A 为阿伏伽德罗数。

R. M. 弗斯假设正离子是具有半径 a (即离子最近距离) 的圆球导体, 负离子是带电的质点, 能够穿入正离子圆球。离子对的定义是含有负离子在内的正离子圆球。考虑溶液和正离子的体积, 应用玻耳兹曼分布定律, 计算形成离子对和负离子形成自由离子的几率, 得出离子对离解常数 K 为:

$$-\ln K = \ln \frac{4\pi N_A a^3}{3000} + \frac{|Z_i Z_j| \epsilon^2}{akTD} \quad (\text{李芝芬})$$

lizidui

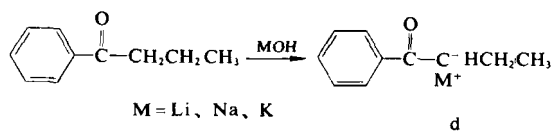
离子对 (ion pair) 正碳离子和相应的负离子联结而成。离子对在取代、消除、重排、溶剂分解等反应中都能存在, 也普遍存在于溶剂化反应和双分子亲核反应等过程中。离子对的概念首先是由 S. 温斯坦在深入研究单分子亲核取代反应机理时提出的。他认为在卤代烷 ($R-X$) 异裂反应形成正碳离子的过程中, R^+ 和 X^- 由化合到分离中间可以有紧密离子对 (见式 a)、松散离子对 (b) 和游离离子 (c) 三种形式。根据溶剂的极性和 $R-X$ 结构不同, 亲核试剂可以与其中一种形式发生反应:



在强极性溶剂中, 正碳离子受溶剂分子的溶剂化作用, 与相应的负离子 (X^-) 分隔开来, 有利于 R^+ 的游离存在 (c); 在非极性溶剂中, 正碳离子 R^+ 容易与相应的负离子 (X^-) 联结在一起, 二者相距只有几埃, 如式 a 或 b 所示。

与正碳离子一样, 负碳离子通常也是以离子对的形

式存在。例如, 苯丁酮与强碱 (MOH) 作用形成负碳离子的盐 (d):



实验证明, 锂、钠、钾三种盐中正负离子结合形式并不相同。例如, 在室温下上述负碳离子的钠盐在极性中等的四氢呋喃溶剂中以紧密离子对形式存在, 但在 80°C 下该盐却是被溶剂分子分隔开的松散离子对。它们都不是游离离子, 不能导电。 (刘有成 江致勤)

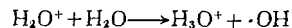
lizi-fenzi fanying

离子-分子反应 (ion-molecule reaction)

离子与中性分子的反应, 可用下式表示:

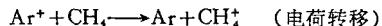
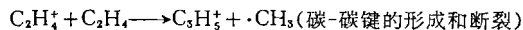
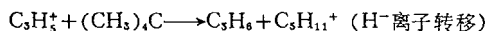
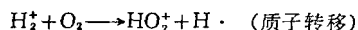
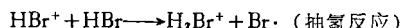


气相离子-分子反应的速率常数 k 常可以用质谱仪 (见质谱学) 直接测定, 如:



H_3O^+ 的显现电位为 12.67 伏, 其离子流强度与水蒸气压的平方成正比, 故此反应为二级反应, 测得 $k = 9 \times 10^{11}$ 升/(摩·秒)。根据此 k 值, 可估计在液态水径迹和射迹中, 上式反应约在 10^{-14} 秒完成。

离子分子反应的类型有抽氢反应、电荷转移、质子转移或 H^- 离子转移, 以及碳-碳键的形成和断裂等, 例如:



参考书目

A. J. Swallow, *Radiation Chemistry, an Introduction*, Longman, London, 1973.

(吴季兰)

lizi huahewu

离子化合物 (ionic compounds) 由离子组成的化合物。它一般由电负性较小的金属元素与电负性较大的非金属元素所组成。基于电负性的差别, 在化合过程中, 金属元素的外层价电子将转移给非金属元素, 从而在离子化合物中形成具有较稳定电子构型的正、负离子。例如金属元素钠和非金属元素氯的电负性分别为 0.9 与 3.0, 在氯化钠中每个钠原子将转移一个电子给氯原子, 因此, 氯化钠是由带正电荷的钠离子 (Na^+) 与带负电荷的氯离子 (Cl^-) 所组成的离子化合物。

在离子化合物中, 离子间的结合力以库仑静电引力为主, 正、负离子在空间排列上具有交替相间的结构特征。多数离子化合物在固态或晶态下是透明的不良导体, 但离子化合物的溶液和离子化合物的熔融态均能导电。

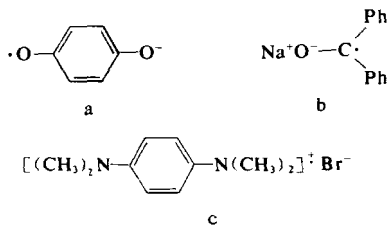
这正是有离子存在其中的证明。离子化合物整体上的电中性,决定了化合物中各类正离子带电量的总和应与诸负离子带电量(绝对值)的总和相当。这一关系将对离子化合物正、负离子的组成比和电价比等结构因素有所制约。
(邵美成)

li:li:]

离子基 (radical ion) 带有电荷的正、负离子自由基。是有机反应中的一种活性中间体,兼有离子和自由基的特性,它可以发生一般的自由基型反应和离子型反应,或者发生进一步的电子转移反应。

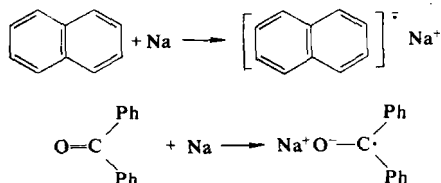
在一些有机反应中,一个电中性的有机分子(电子受体)可以从一个电子给体得到一个电子而变成负离子基 R^- ; 或者给出一个电子给另一电子受体,自己成为正离子基 R^+ ,这种反应称为电子转移反应。

离子基中的电荷与另一不成对电子可以分别位于分子中的不同原子上,如半醌负离子基(见结构式 a)、二苯酮负离子基(b)。个别情况下,可以位于同一原子上。一



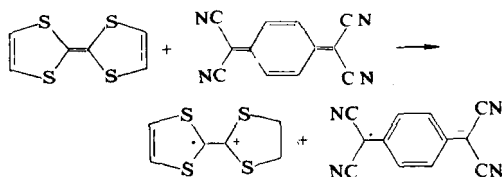
般由于离子基与延展的 π 键发生共轭离域作用(见离域键)而使电子云分散,很难说电荷或不成对电子固定在哪个原子上,因而一般以 c 式来表示对-双(二甲胺基)苯正离子基。

有机负离子基比正离子基更为普遍。一般具有延展 π 共轭体系的有机分子,比较容易接受电子而成为负离子基,它们是电子受体;而相应的另一分子比较容易给出电子,是电子给体,结果成为正离子或正离子基。所以正、负离子基难以单独存在,往往以离子对的形式存在。最典型的例子是芳香族化合物(如芳烃、芳酮等)与活泼金属(如锂、钠、钾等)的反应:



其中钠转移一电子给萘或二苯酮,形成了负离子基的钠盐。这类反应实质上也是氧化还原反应。

具有某些结构特征的有机分子之间也可以发生电子转移反应,例如四硫杂富瓦烯(TTF)与 7,7,8,8-四氰基代对二甲苯基苯醌(TCNQ)之间的电子转移:



形成的正离子基和负离子基复合物具有很高的导电。

参考书目

高振衡编:《物理有机化学》,人民教育出版社,北京,1982。
J. K. Kochi, ed., *Free Radicals*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1973.

(刘有成 江致勤)

li:li jihu

离子极化 (ionic polarization) 在正、负电场的作下,离子的电子分布的中心偏离原子核而发生电子云变形的现象。离子极化使正、负离子之间在原静电相互作用基础上又附加以新的作用,它是离子在极化时产生的诱导偶极矩 μ 所引起的。 μ 与电场强度 E 成正比,离子在单位电场强度下产生的偶极矩称为极化率(极化率 $= \mu/E$)。极化率可作为离子可极化性大小的量度。正、负离子虽可互相极化,但一般说,由于正离子半径小,电子云不易变形,不易被极化,主要是作为极化者;负离子在一般场合是被极化者。离子极化使离子键增加共价成分而向共价键过渡,从而产生一定的结构效应,影响化合物的物理、化学性质。离子极化一般可从键力的加强、键长的缩短、键的极性降低等现象中觉察,并可导致结构型式的变异。例如由于极化的增强,使结构逐步偏离离子晶体高对称的特征而向层型结构过渡等。

(邵美成)

li:zhan

离子键 (ionic bond) 指通过异性电荷之间的吸引产生的化学结合作用,又称电价键。电离能小的金属原子(如碱金属)和电子亲和能大的非金属原子(如卤素)接近时,前者将失去电子形成正离子,后者将获得电子形成负离子,正负离子通过库仑作用相互吸引,当这种吸引力与离子的电子云之间的排斥力达到平衡时,形成稳定的以离子键结合的体系。

离子键的特征是作用力强,而且随距离的增大减弱较慢;作用不受方向性和饱和性的限制,一个离子周围能容纳多少个异性离子及其配置方式,由各离子间的库仑作用决定。以离子键结合的体系倾向于形成晶体,以便在一个离子周围形成尽可能多的离子键,例如,NaCl 分子倾向于聚集为 NaCl 晶体,使每个钠(或氯)离子周围的离子键从一个变为六个。
(黎乐民)

li:li jiaohuan

离子交换 (ion exchange) 以离子交换树脂上的可交换离子与液相中离子间发生交换为基础的分方法。早在 19 世纪末就有人发现离子交换现象,并利用天

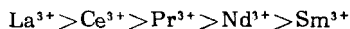
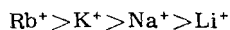
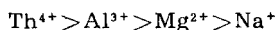
然硅酸盐来分离甜菜糖汁中的钠和钾。20世纪初合成了硅铝酸盐无机离子交换剂,并用于水的软化和糖的处理;为了克服无机离子交换剂的缺点,于40年代合成磺化煤、阴离子和阳离子交换树脂及磺化聚苯乙烯树脂等,从而开始了离子交换分离的新阶段。目前广为应用的是合成离子交换树脂。

合成离子交换树脂 它是具有网状结构和可电离的活性基团的难溶性高分子电解质。树脂骨架上的活性基团可电离的离子为阳离子时,能与溶液中的阳离子发生交换,称为阳离子交换树脂;活性基团可电离的离子为阴离子时,可与溶液中阴离子发生交换,称为阴离子交换树脂。若树脂骨架上同时含有可电离的阳离子基团(又称酸性基团)和阴离子基团(又称碱性基团)时,称为两性离子交换树脂,可用来分离非电解质溶液中的电解质。例如,可从甘油水溶液中除去电解质。骨架上具有能形成螯合物的基团者,称为螯合树脂,这种树脂对高价金属离子具有很高的亲和力;骨架上具有氧化性或还原性基团者,称为氧化还原树脂。其中常用的阳离子交换树脂,又可分为强酸、中强酸和弱酸性阳离子交换树脂,它们适用的酸度范围各不相同。阴离子交换树脂又可分为强碱和弱碱性两种,其适用酸度条件也各异。用于离子交换分离的树脂,要求具有不溶性、一定的交联度、溶胀作用,交换容量和稳定性高。

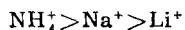
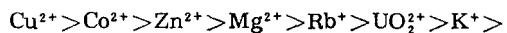
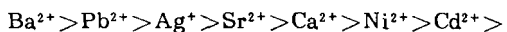
离子交换反应 反应是可逆的,而且等当量地进行。因此,可用质量作用定律来描述。但由于树脂相内的活度系数难以测定,只好用平衡时浓度乘积的比值来表示反应进行的程度。这个比值的大小表示某离子在树脂上被选择吸附的能力,叫做选择系数(常用 K_s 表示)。 K_s 值随离子的电荷增高、半径增大而增加;同价离子交换时,其浓度改变对 K_s 无显著影响;不等价离子发生交换反应时,浓度的变化对 K_s 值有显著影响;同一离子与不同树脂发生交换反应时, K_s 值也不同; K_s 值还随交联度的增大而增加。

不同离子发生交换反应的趋势和程度各不相同,人们把容易发生交换反应的离子称为交换势大的离子,而 K_s 正好反映离子和树脂发生交换反应的趋势和程度。因此,将离子按照选择系数大小顺序排列,就得到离子的交换势顺序。由于交换势受多种因素影响,至今尚难提出准确的理论来,但根据实验事实,可得出如下规律:

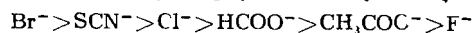
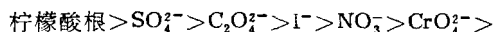
① 常温下稀溶液中阳离子交换势随离子电荷的增高、半径的增大而增大,例如:



交换势的顺序还和交联度有关,但对一般交联度(4~12%)的树脂,其交换势顺序大致为:



② 常温下稀溶液中阴离子在常用阴离子交换树脂上的交换顺序为:



③ 弱酸性树脂与 H^{+} 结合后活性基团为弱酸型,不易电离,不易为别种离子置换;强酸树脂与 H^{+} 结合后,活性基团属强电解质型,易电离,所以 H^{+} 交换势很低。

④ OH^{-} 与弱碱性树脂交换时, OH^{-} 的交换势大于所有阴离子;与强碱性树脂交换时, OH^{-} 交换势很低。

所有上述规律只适于常温稀溶液中的交换反应。若温度增高,浓度增大或为非水溶液时,离子交换势不遵守上述规律。

⑤ 高分子量的有机离子及金属络合阴离子具有很高的交换势;高极化度的离子如 Ag^{+} 、 Tl^{+} 等也具有高的交换势。

离子交换速率随树脂交联度的增大而降低,随颗粒减小而增大;离子电荷越低,半径越大,反应速率越快;温度增高,浓度增大,其交换反应速率也越快。

离子交换树脂可以再生。将交换耗尽的离子交换树脂转化为所需要的型式叫做再生。再生时所用电解质溶液与耗尽的树脂发生交换,使电解质溶液中的一种离子交换到树脂上去。该电解质溶液称为再生剂,常用的再生剂为酸、碱和盐类。

应用 离子交换分离广泛用于:①实验室去离子水的制备和工业上水的软化及高纯水的制备。②试剂的制备,例如,硫酸、过氧化氢、次磷酸、三磷酸等。它有耗试剂少、纯度高等优点。③溶液和物质的纯化,例如,从中性盐、有机物和溶剂中除去酸或碱,从酸、碱和盐电解质中除去金属离子,从有机物和非水溶剂中除去离子。④干扰离子的除去,例如,测定阴离子时,用阳离子交换树脂除去干扰的金属离子;测定阳离子时,用阴离子交换树脂除去阴离子。⑤金属离子的分离和核能材料的提取,例如,从碱金属中分离过渡金属离子,或从有 V^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子共存下测定 Na^{+} 或 K^{+} 。将溶液流经柠檬酸盐型式的强碱性树脂柱,则过渡金属离子被络合而保留在树脂上,而碱金属离子在流出液中测定。此外,还可进行铀的分离和纯化。⑥痕量离子的浓缩,例如,可从1升到数升的湖水或河水中浓集微克级金属离子。⑦总盐浓度的测定。⑧链霉素和四环素的提取和纯化。⑨在环境保护方面,可用于废水中金属离子的除去和回收、有机废水的净化等。

展望 50年代后发展起来的离子交换膜,已在冶金、化工、医药、食品和造纸等方面获得应用。60年代末和70年代初,在经典离子交换色谱分离的基础上,提出了高效离子交换色谱,由于采用小颗粒树脂(一般为5~10微米)、高压系统、自动进样和监测,配以专用微机系统,使离子交换分离达到高效、高速和连续测定的目的和新的水平。例如,经典法分离稀土元素需要几十到一百小时,而采用高效离子交换分离,只要30~60分钟。

现在,用高效离子交换法分离重希土,已接近小型工业化的实用程度。70年代中期又发展了离子色谱法,并有成套装置在市场出售。目前主要用于空气、水质污染、土壤、食品、海水、电镀液及有机酸碱等的分析。由于离子交换分离的效能高,比较经济,加上新离子交换树脂的合成,结合红外光谱和核磁共振谱的研究,离子交换分离的理论和应用必将得到更快的发展。

参考书目

F. C. Nachod and J. Schubert, *Ion Exchange Technology*, Academic Press, New York, 1956.

(胡之德)

lizi jiaohuanmo

离子交换膜 (ion exchange membranes)

一种含离子基团的、对溶液里的离子具有选择透过能力的高分子膜。因为一般在应用时主要是利用它的离子选择透过性,所以也称为离子选择透过性膜。1950年W. 朱达首先合成了离子交换膜。1956年首次成功地用于电渗析脱盐工艺上。

类型 离子交换膜按功能及结构的不同,可分为阳离子交换膜、阴离子交换膜、两性交换膜、镶嵌离子交换膜、聚电解质复合物膜五种类型。离子交换膜的构造和离子交换树脂相同,但为膜的形式。

制备方法 离子交换膜分均相膜和非均相膜两类,它们可以采用高分子的加工成型方法制造。

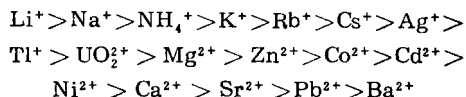
① 均相膜 先用高分子材料如丁苯橡胶、纤维素衍生物、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈等制成膜,然后引入单体如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等,在膜内聚合成高分子,再通过化学反应,引入所需的功能基团。均相膜也可以通过单体如甲醛、苯酚、苯酚磺酸等直接聚合得到。

② 非均相膜 用粒度为200~400目的离子交换树脂和寻常成膜性高分子材料,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、氟橡胶等充分混合后加工成膜。

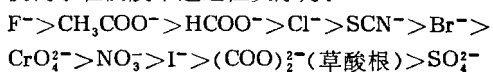
无论是均相膜还是非均相膜,在空气中都会失水干燥而变脆或破裂,故必须保存在水中。

性质 均相膜的电化学性能较为优良,但力学性能较差,常需其他纤维来增强。非均相膜的电化学性能比均相膜差,而力学性能较优,由于疏水性的高分子成膜材料和亲水性的离子交换树脂之间粘结力弱,常存在缝隙而影响离子选择透过性。

离子交换膜的膜电阻和选择透过性是膜的电化学性能的重要指标。阳离子在阳膜中透过性次序为:



阴离子在阴膜中透过性次序为:

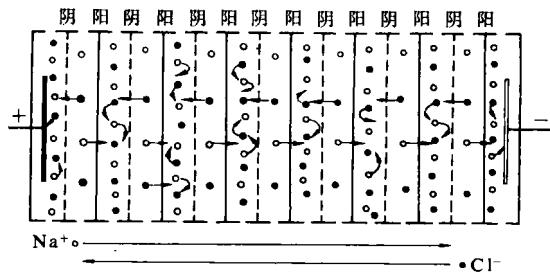


膜电阻是与离子在膜中的淌度有关的一个数值,根

据不同测定和计算方法可分成体积电阻和表面电阻。

水在膜中的渗透率就是离子在透过膜时带过去的水量。实用上水渗透率是膜的一个性能,其值愈大,在电渗析时水损失愈大,通常疏水性高分子材料膜中水渗透率远低于亲水性高分子材料膜。

应用 离子交换膜可装配成电渗析器而用于苦咸水的淡化和盐溶液的浓缩。下图表示电渗析装置示意图:



离子交换膜电渗析器示意图

淡化程度可达一次蒸馏水纯度。也可应用于甘油、聚乙二醇的除盐,分离各种离子与放射性元素、同位素,分级分离氨基酸等。此外,在有机和无机化合物的纯化、原子能工业中放射性废液的处理与核燃料的制备,以及燃料电池隔膜与离子选择性电极中,也都采用离子交换膜。离子交换膜在膜技术领域占有重要的地位,它对仿生膜研究也将起重要作用。

参考书目

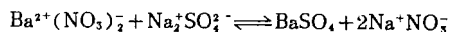
R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York, 1971.

(朱秀昌)

lizi jiaohuan shuzhi

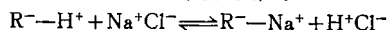
离子交换树脂 (ion exchange resins)

一类带有功能基的网状结构的高分子化合物,加热不熔,也不溶解于任何介质,能同溶液里的离子起交换反应。离子交换反应与无机化学的置换或复分解反应类似,如硫酸钠与硝酸钡的化学反应:

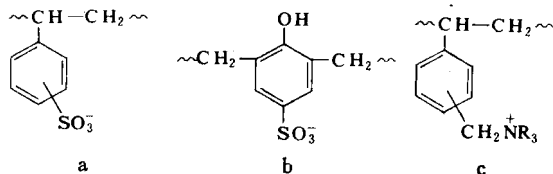


所差异的只是,无机化学的复分解反应一般是均相反应,而在离子交换树脂上进行的反应是非均相反应。最主要的离子交换反应有:

① 阳离子交换树脂的交换反应:



R为高分子强酸基,如结构式a、b。



② 阴离子交换树脂的交换反应:

