

中小学

课外小博士

世界化学通(三)



海南国际新闻出版中心

G634/
7713.

2228/147:15.1

96.9.19

世界化学通(三)

刘以林 主编
冯晓林
程学武 撰文



海南国际新闻出版中心图书出版社

目 录

一、放射性研究发现同位素	(1)
二、人造元素梦想成真	(4)
三、精益求精不断攀登新高峰	(10)
四、无机化学理论创新说	(15)
五、惰性气体不再“惰”	(20)
六、有机化学反应机理有突破	(22)
七、物理化学研究成果卓著	(27)
八、生物化学发展令人瞩目	(36)
九、科研结合生产硕果累累	(40)
十、理论联系实际成绩斐然	(50)

一、放射性研究发现同位素

却说由于对放射性的研究,新元素不断被发现,这么多的新元素远远超过了周期表的容纳范围。于是化学家们对已发现的“新元素”进行对比研究,发现有些放射性不同的“元素”,其化学性质却完全一样。

例如,科学家玻特伍德就发现钍(^{232}Th)与其蜕变的射钍(RdTh , ^{228}Th)在 α 衰变半衰期上显然不同,钍为 1.65×10^{10} 年,射钍为1.9年,但把两者混在一起,用化学方法怎么辨别也分离不开。

类似的事实,积累得越来越多。到了1910年,著名的放射化学家索迪终于提出了同位素假说:

存在有原子量和放射性不同,但化学性质完全一样的化学元素变种,这些变种在周期表中应该处于同一个位置上,因而可命名为“同位素”。

索迪因在同位素研究上贡献巨大,而荣获诺贝尔化学奖。

同位素的发现,丰富了“化学元素”这一概念,同时也使它复杂化了。同位素的含义究竟是什么?为什么同位素的原子量不同,放射性不同,而化学性质却完全相同?

科学家们确信,这类原子的深处发生着变化,放射性就是这种变化的表现。

汤姆逊在发现电子后,曾提出过一种原子模型:原子是带正电荷的粒子,电子均匀地分布其中,中和了正电荷,所以整个原子是电中性的。为此,他精心设计出所谓的“西瓜模型”。

1904年左右,英国科学家布拉格发现 α 粒子有确定的射

程,他得到一张 α 粒子飞行图片。他还观察到:

“不管每个 α 粒子遇到什么,它总是沿着直线路径前进,可以穿透所遇到的任何原子,不管这些原子构成气体还是固体。

即使把一块薄金属板放在 α 粒子流的路途上,也只能夺 α 粒子的一些能量,但 α 粒子流中的粒子数仍然不变。”

布拉格初步揭示了原子的一些秘密,但这个结论并不确切。

其后,卢瑟福也进行了各种实验,进一步发现:当一束 α 粒子去轰击一片金属箔时,大部分粒子可以穿透过,其飞行方向也不发生变化。由此他得出:原子并不是一种实球体,彼此间有一定间隔,且有很大的空隙。

根据各种研究结果,卢瑟福正式提出原子的核模型:原子由带正电的核,和周围围绕核运动的电子组成。原子核与电子层比较起来,是非常微小的。电子围绕核作圆周运行,就象行星绕太阳运转一样,因此在原子中是极为空旷的。

卢瑟福继续发展他的原子结构观点,并且得出结论:原子外面电子数目大约等于元素原子量值的一半。

却说对原子结构的进一步研究与原子序数的发现密切相关。

1913年,卢瑟福的学生、曼彻斯特大学物理学讲师莫斯莱,在研究X—射线时,他把自Al至Au各元素的K系X射线的波长 λ (λ 是光谱中特征谱线波长),按由大至小的顺序排列起来,发现排列出的次序与它们在周期表中的座位编号是一致的。他把这个次序称之为原子序数,以英文字母Z表示。

原子序数的发现使周期律内容更为丰富,解决了周期表中按原子量排列氩与钾、碲与碘、镓与锗等位置颠倒的问题。

同时,原子序数的发现使人们能够更精确地预测一些尚未发现的元素。如稀土元素有多少个?空缺了哪几个?铀以前共

有多少个元素？等等。

莫斯莱的重大发现和卓越见解，鼓励人们进一步去探索新元素，就像 50 年前，门捷列夫发现元素周期表一样。

且说原子序数的发现，导致了确定原子核的电荷数的研究。

说明原子的电子层结构的主要贡献是由丹麦物理学家玻尔提出的，起因是这样的：

卢瑟福的核原子模型提出后，虽然得到科学界的承认，但却引起了一个严重的问题。以氢原子为例：

氢原子是由一个质子和一个电子所组成的，由于正负相吸，如果电子不动这个体系就不能存在；倘若电子绕着质子飞行，根据经典电动力学，势必辐射能量。体系能量愈来愈小，就意味着电子愈飞离核愈近，最后堕入核上，氢原子也就没有了。

这个结论和原子的长期稳定性相矛盾，因此多少让人感到怀疑。

当时玻尔年仅 28 岁，正游学于英国，却敢于对老师卢瑟福的核模型大胆提出了修正。

玻尔假定氢原子的中心是一个质子，在质子周围有一个电子沿圆形轨道运动，与地球绕太阳运动极其相似。

他又将质子对电子的吸引力，同电子沿圆周运动所产生的离心力联系起来，从而能用电子的轨道半径，来表示原子的能量。

接着玻尔又推导出各原子中电子排布情况，电子围绕原子核不是沿着任意的轨道，而是按照一定的轨道旋转。

这些轨道由主量子数(1, 2, 3……等等)决定，而主量子数又决定电子层数。每一层所容纳的电子数最大数目，等于主量子数平方的 2 倍，即 $2 \times 1^2, 2 \times 2^2, 2 \times 3^2 \dots$ 等等。

这样每一层上的电子数目，从最里层开始，分别等于周期表

中每一周期中元素数目,即 2,8,8,18,32。同时最外层电子的最大数目为 8,其结果与后来发现的不相容原理完全一致。

玻尔的原子核模型,给人们提供了一个形象思考的基础,他提出的原子结构,为今后化学的发展奠定了基础。玻尔的伟大功绩不可磨灭。

随着原子核模型的建立,人们利用分子光谱又进一步发现了 ^{13}C 、 ^{14}N 、 ^{17}O 、 ^{18}O 等同位素。其他元素的同位素也都陆续通过不同方法发现了。

最引人注目的则是氢有无同位素问题。为了寻找氢的同位素,科学家们花了十几年时间,最后通过两条途径证明了它的存在。

其一,用重同位素蒸馏浓缩,如将液氢在 4K(三相点)下缓慢蒸发,最后对几立方毫米的残余物进行光谱分析,发现了重氢 ^2H ,后来给它取名叫氘,符号为 D。

其二,电解水使氘浓缩。电解氢氧化钠水溶液,慢水的体积减小到原来的十万分之一,获得了极纯的重水。氢氘氚同位素也有一个共同的特点,它们都是中性的,不带电荷。

二、人造元素梦想成真

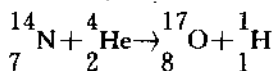
随着化学的不断发展,科学家们开始认识到原子核及核内运动的复杂性,并逐步掌握了它的某些规律。

随着化学的不断发展,科学家们开始认识到原子核及核内运动的复杂性,并逐步掌握了它的某些规律。

卢瑟福最初提出原子核含有一定量的电子,但同时他又指出原子核是由质子组成的,原子中的电子总数应当等于构成核的质子数目。后来事实证明,他这样的观点是错误的。

又过了几年,卢瑟福利用 α 粒子散射实验来研究各种元素的原子核。当他轰击氮时,发现产生出一种新的,射程很长,质量

更小的粒子。这种粒子的质量与氢原子相等，带一个正电荷，于是卢瑟福正式给它取名叫质子。这是历史第一个人工核反应的实现。



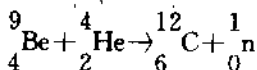
其后他又发现铝、磷、钠等也会发生类似的核反应。这些就证明了各种原子核中普遍存在着质子。

1920年，卢瑟福又提出核中存在中子的假说，但由于未能分解出中子，也未找到中子源，所以只是一种臆测。

这一问题最终由卢瑟福的学生、英国剑桥的核物理学家查德威克给解决了。

他通过云室试验，证实铍射线是由质量等于质子质量，但不带电荷的粒子组成的，这种粒子叫做中子。之后，法国居里研究所的两位科学家，居里夫人的女婿和长女，也同样证实了中子的存在。

产生中子的核反应是：



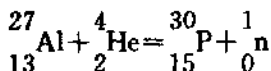
n 代表中子。

中子的发现引起了科学家们的重视，人们开始提出了这样的问题：中子在原子结构中起什么样的作用？苏联科学家提出，中子和质子一起存在于原子核中。其他科学家也发表了同样的见解，不久科学界普遍承认了它。

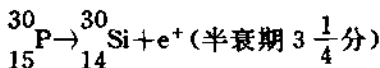
却说 1934 年，约里奥·居里夫妇用外放射的 α 粒子轰击硼、铝和镁，观察到除产生了中子外，也发射正 β 射线。

他们认为，在轰击铝原子时应发生下列核反应：

（此处原文模糊，推测为： ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_{2}^{4}\text{He} \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Si} + {}_{0}^{1}\text{n}$ ）



生成的同位素 ${}_{15}^{30}\text{P}$ 具有放射性,进一步发生衰变放射出正电子:



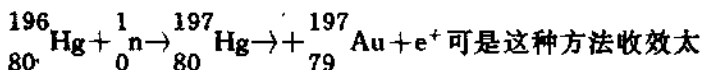
他们指出,由于 ${}_{15}^{30}\text{P}$ 的半衰期($3\frac{1}{4}$ 分)很短,所以自然界中是不存在的。

以上核反应的实现,其意义巨大;这是第一次利用外部的影响,引起某种原子核产生放射性。它首次实现了人工放射性,而且还是第一次制造出了自然界中不存在的核素,所以又是人造元素的先声。难怪有人感叹:天然的放射性,只是天然的炼金术,而人工放射性则是人工的炼金术。

却说在古代,人们梦想着把廉价的金属转变为黄金,近代化学家也判定这是不太可能的事,但到了现代,这种梦想终于变成了现实。

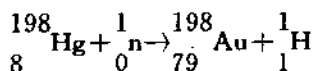
1941年,美国加州理工学院的科学家安德逊等,在实验室中实现了汞向黄金的转变。

汞有七个同位素,他们用中子轰击 ${}^{196}\text{Hg}$,就使它转变成了放射性的 ${}^{197}\text{Hg}$,当 ${}^{197}\text{Hg}$ 蜕变时,会发生正 β 放射,于是便生成了一个稳定的金核。



低,因为在天然汞中, ${}^{196}\text{Hg}$ 只占1%。

后来又发现用中子轰击 ${}^{198}\text{Hg}$,也同样可以得到金核:



也很遗憾， ${}^{198}\text{Au}$ 是不稳定的，半衰期只有 27 天，所以这项转变只有科学价值，并没有经济意义。

科学家们真正感兴趣的倒不是人造黄金，而是想把地球上已经绝种的那几种元素，在实验室中再造出来。这个理想很快就实现了。

1939 年，又是美国加州的科学家塞格瑞和佩里厄，以中子和氘去轰击钼时，得到了第一个用人工方法造出来的元素，被命名为镨。意思是“技术”，即含有人造的意思。

之后，科学家们又用 α 粒子轰击铋时，得到了第 85 号元素，命名为砹，含有不稳定的意思。

到了 1945 年，美国科学家从人工铀裂变的碎核中，用中子轰击铍时的产物中检验到所谓的第 61 号元素，命名为钷。在所获的钷同位素中， ${}^{145}\text{Pm}$ 的半衰期最长，为 17.7 年。

科学家们成功地实现了某些元素的人工再造，但他们没有停止科学研究，又向核科学的高峰，为搜寻和人工制造超铀元素而奋斗了。

首先研究“超铀元素”的，应该算是意大利的著名核物理学家、罗马大学教授费米。1934 年，费米的研究小组用一种刚在 1931 年由查德威克发现的、被称为中子的中性粒子来轰击钍，中子毫不费力地就钻进了钍核，使它的原子量增加了 1，就得到了质量数为 239 的钍。他们认为所获得的元素是 93 号元素，将它称之为“钍 X”。

后来证实，费米的实验，并不是制造了一种新元素，而是把钍核分成了两半。这一发现的重要性所产生的巨大后果，是人们以后才逐渐明白的。

到了1940年,美国学者麦克米伦在研究费米的发现过程时,第93号元素才被偶然发现;当他用中子轰击铀时,在产生的新元素中,有一种起初无法辨认的元素。

麦克米伦就推想,铀裂变中释放出中子很可能使铀原子转变成原子序数更高的元素。他根据它所具有的放射性特点,辨认出它就是93号元素,命名为镎,这是第一个人工合成的“超铀元素”。

从此,超铀元素的全面研究开始了,人们利用中子去轰击不同元素的核。从1940年到1970年的30年间,就合成了12个“超铀元素”。

科学家西伯格、沃尔和肯尼迪根据麦克米伦的实验推测,和93号元素混在一起的,很可能还有另一种元素。他们于1940年证实了这一点,这个元素就是94号镅。

1944年,西伯格和美国加利福尼亚大学的四个研究小组合成了95和96号元素,前者命名为镎,为纪念居里夫妇,后者命名为钚。1949年和1950年,他们又先后获得了97号元素锔和98号元素锎。

1952年11月,当第一颗氢弹在太平洋上空爆炸时,在爆炸碎片中检测到了99和100号元素的存在,但是,直到1956年加利福尼亚大学汤姆逊等人在实验中获得了少量的这两种元素后才真正确认。为了纪念爱因斯坦和费米,分别将它们命名为镱和镥。不久他们又获得了101号元素,为纪念门捷列夫而命名为钿。

1955年到1961年进展较慢,仅发现了两个超铀元素——102号钅(为纪念诺贝尔)和103号铹(为纪念劳伦斯)。

从1964年至1968年,在奥普林的指导下,在布赖核研究所著名科学家弗列洛夫领导的研究小组,经过艰苦的工作,得到钿

质量数为 260 的 104 号元素,把它命名为镭,以纪念前苏联核物理学家库恰诺夫。

1969 年,美国加州大学的贝克莱核实验室,由科学家吉奥索领导的研究小组也合成了 104 号元素,科学家们则给 104 号元素命名为镭,以纪念卢瑟福。

1968 年至 1970 年,美国和苏联科学家都声称合成了 105 号元素,美国人将其命名为钿,以纪念美籍科学家哈恩,前苏联科学家则反对。两家为争夺发现的优先权而争吵不休,因国际纯粹与应用化学联合会未能解决这一争执,最后名称尚未定下来。

科学家们还在穷追猛赶,企图合成更多的超铀元素。同时也未放松在自然界中的探寻,因为已有迹象显示,铀并不是自然界中存在的最重元素。人们曾在铀矿中发现过微量的镎和钚。

却说科学家在攀登超铀元素这个阶梯时,每登上一级都比前一级更加困难,因为原子序数越大,元素就越不稳定,收集也越困难。

当达到 101 号钆这一级时,对它的确认只能靠 17 个原子来进行。因此,即使发现了它们,要检测出来也需要十分高超的技术。

科学家们还通过计算机算出,在超铀元素的海洋中,有一个所谓的“稳定岛”,其中象 114 和 116 号元素应是相当稳定的,衰变一半所需的时间以亿万年计。因此,科学家们还在探索寻找它们的新途径。

新的元素日益增多,现在得到公认的已有 107 种了,比门捷列夫发现周期律时增多了将近一倍。周期律的形式更加完美了。

三、精益求精不断攀登新高峰

再说说原子量基准的改革。

原子量基准自 1803 年,道尔顿以 $H=1$ 为基准写下第一张原子量表,到目前为止,大致经历了三次的改革,见下表:

基准	建议人	采用年代
$H=1$	道尔顿	1803
$O=100$	贝采里乌斯	1818
$O=16$	斯达	1860
$C^{12}=12$	马托赫	1961

原子量是各种元素的原子质量(严格讲是各种同位素按其天然丰度)之间的相对比值,并且是以某一特定元素作为这种比值的基准。

早在 1803 年,道尔顿就以 $H=1$ 为基准,列出了 6 种元素的原子量,以后他又断断续续地修订扩充到 20 种元素。由于当时条件所限,各种化合物的原子组成无法准确确定,所以他列出的原子量很多是错误的。如水分子的组成,他误认为是 HO ,因而氧原子量被确定为 7。

之后,贝采里乌斯对元素的原子量进行了认真而较为准确的测定。他规定 $O=100$ 为基准,这是由于氧化物是测定原子量的最主要化合物的缘故。

他修订的原子量表中共列有 33 种元素,例如 $Cl=221.23$, $Ba=865.88$,如果用现在 $O=16$ 来换算,则得 $Cl=35.41$ (现在值为 35.457), $Ba=137.1$ (现在值为 137.36),已经是相当精确

了。但当时他对原子价概念不清，所以对有些元素的原子量偏差较大。

建议用 $O=16$ 为标准的，是比利时化学家斯达。

他在 1857 至 1882 年间，对原子量进行了精密测定，有些元素的原子量准确到第四位有效数字，几乎接近现代的测定值。例如 $I=126.85$ (现值为 126.91)， $Ag=107.93$ (现值为 107.868)。

以 $O=16.0000$ 的原子量基准，在化学领域沿用了近一个世纪。但是当科学家深入到原子的微观结构，特别是发现了同位素，制成了可以“称量”单个原子的仪器——质谱仪以后，旧的原子量标准就不再适应新的科学发展了。

1927 年，化学家阿斯顿正式提出 $^{16}O=16$ 做为核素原子量的基准。

他用质谱仪测定 1H 与 ^{16}O 的质量比，得到 $^1H/^{16}O = 1.00778/16.0000$ 。

到了 1929 年，美国化学家吉奥克和江斯登，在天然的氧中发现 O^{17} 和 O^{18} 两种同位素，并且测得了在天然氧气中，其存在比 $^{16}O: ^{17}O: ^{18}O = 3150: 1: 5$ ，天然氧气的平均原子量为：16.0035，它是 16.0000 的 1.00022 倍。

所以便出现了化学的原子量单位与物理的原子量单位的不一致，化学单位比物理单位大， $O_{\text{化学}} = 1.000275 O_{\text{物理}}$ ，也就是说，各元素的化学原子量数值要比物理的原子量数值要略小一些。

然而化学工作和物理工作是互相联系的，标准不同，必然会引起某种麻烦和混乱。因此科学家们在两种标准并用了一段时间后，越来越感到统一标准的必要。

科学家们为统一标准，曾提出过不少方案：

前苏联科学家噶莫夫和美籍德国科学家贝提曾提出 $He=$

作为统一标准,因用化学方法测定氮的原子量很不方便,因而无人采纳。

还有科学家提出以 $^{19}\text{F}=19$ 作为标准,由于在用质谱法测定原子量时,既需作为基准也很不方便,最终也被否定。

在1959年国际化学协会(IUPAC)在慕尼黑开会,根据德国科学家马托赫的建议,决定改用 $\text{C}^{12}=12$ 作为基准,并提交国际物理协会(IUPAC)考虑。

国际物理协会于次年接受了这项倡议,于是在1961年加拿大蒙特利尔召开的国际化学会议上,决定正式采用 $\text{C}^{12}=12$ 的原子量新基准(请看下页原子量新旧标准换算表)。新基准采用后,对化学原子量来说,只需将旧值减去百万分之四十三,对大多数元素来说,变动不大,实际上除了氧以外,只有6种元素(Ag, Cl, Br, K, Ar)的原子量需要改动。

原子量新旧标准换算表

物理旧标准	化学旧标准	统一新标准
C^{12} 12.003816	—	12.00000 基准
O^{16} 16.00000 (基准)		15.994915
	16 (基准)	15.9994
Ag (例)	107.873	107.865

舍弃了 $\text{O}^{16}=16$ 的基准,而采用 $\text{C}^{12}=12$ 的基准,其主要原因是由测定原子量方法的改进而引起的。现在用质谱仪所测定原子量的值要比化学方法准确得多。

现代质谱仪测定原子量时,太多使用双线法,用碳氢化合物作为双线中的参考线,是很方便的,但是实际上,测定的元素原子量并非固定不变,因此国际化学协会每两年修订一次原子量

表。

最后说说原子能化学与原子能工业。

从发现放射性到利用原子能，只经历了半个多世纪。原子能工业在其形成后，推动了与它有关的其他科学的飞速发展，并由此形成了一些新的学科，如放射化学、辐射化学、同位素的分离与生产等。

最早的放射化学工作方法，可以说是居里夫妇建立的。他们通过放射性的测量，发现了铀的放射性强度和铀的含量成正比；同时发现了钋、镭等新的放射性元素。以镭为例：

“镭”的拉丁文含有“光线”的意思，在镭的 7200000 个原子核里，每秒钟有一个核要爆炸，向四面八方投射出速度约为每秒 20000 公里的碎片来。

这种碎片尽管很渺小，速度却快的惊人，大炮炮弹的速度也不过是它初速度的万分之一。在每克镭元素中，含有 267000 万万万个原子，因而每克元素的“射击率”达到每秒 370 亿个！向四面八方射出的核碎片就象光线一般。

科学家们在研究天然放射性元素的过程中，不仅发现了蜕变规律，还总结出了放射性物质的各种分离方法和规律。如 1934 年，科学家们根据生成的放射性核的反冲效应而引起的化学变化，建立了“热原子化学”这一新的学科。

却说铀核裂变和链反应的发现也同放射化学的发展密切相关，尤其原子堆的建立，把放射化学推向一个新的发展阶段。大量核反应堆裂变产物的分离、处理和应用核燃料的回收等，都使放射化学的应用迈向更广泛的领域。

却说要建立原子反应堆，就需要大量具有特殊核性能的同位素，如重水、 B^{10} 等，这就提出了同位素分离和生产的任务。以

生产原子弹为例：

1939年，第二次世界大战正处于白炽阶段，美国为了制造出原子弹，建立了三座UF。气体扩散工厂生产 U^{235} ，扩散级数有几千级，耗电量达180万千瓦。

与此同时，纳粹德国也加紧建立原子反应堆，并积极研制核裂变武器。他们侵占挪威后，利用挪威的廉价水力发电，建造了大型重水厂，但工厂很快被同盟国联军炸毁。

美国科学家费米、威格纳等意识到，一旦希特勒政府领导下的科学家们利用核链式反应原理制造出原子弹，那对人类命运将是一种严重的威胁。

于是科学家们联合起草了一封信，递交给当时的美国总统罗斯福，请他注意。

美国科学家们也立即行动起来了。终于在1942年，在新墨西哥州山中，以科学家奥本海默为首的研究小组开始了执行制造原子弹的曼哈顿计划。

他们在实验室中建成了第一座铀核反应堆。并成功地完成了第一次链式核反应。他们也曾采用水蒸馏法和氢—水同位素交换法，为生产钚的反应堆提供重水。

1945年7月，他们成功地制造出了原子弹，并在新墨西哥州靠近阿拉莫戈的沙漠地区进行了核爆炸实验。随后，又将另外两颗原子弹在这年8月投在了日本的广岛和长崎。

随着科学的不断发展，科学家们研究出了很多分离与生产同位素的好方法，这些方法更加经济、简便，实用价值也更高。

却说辐射化学：

X线和放射线的发现就是辐射化学的开始——辐射使底片感光。

早在1899年，居里夫人在研究镭时，就发现在射线作用下