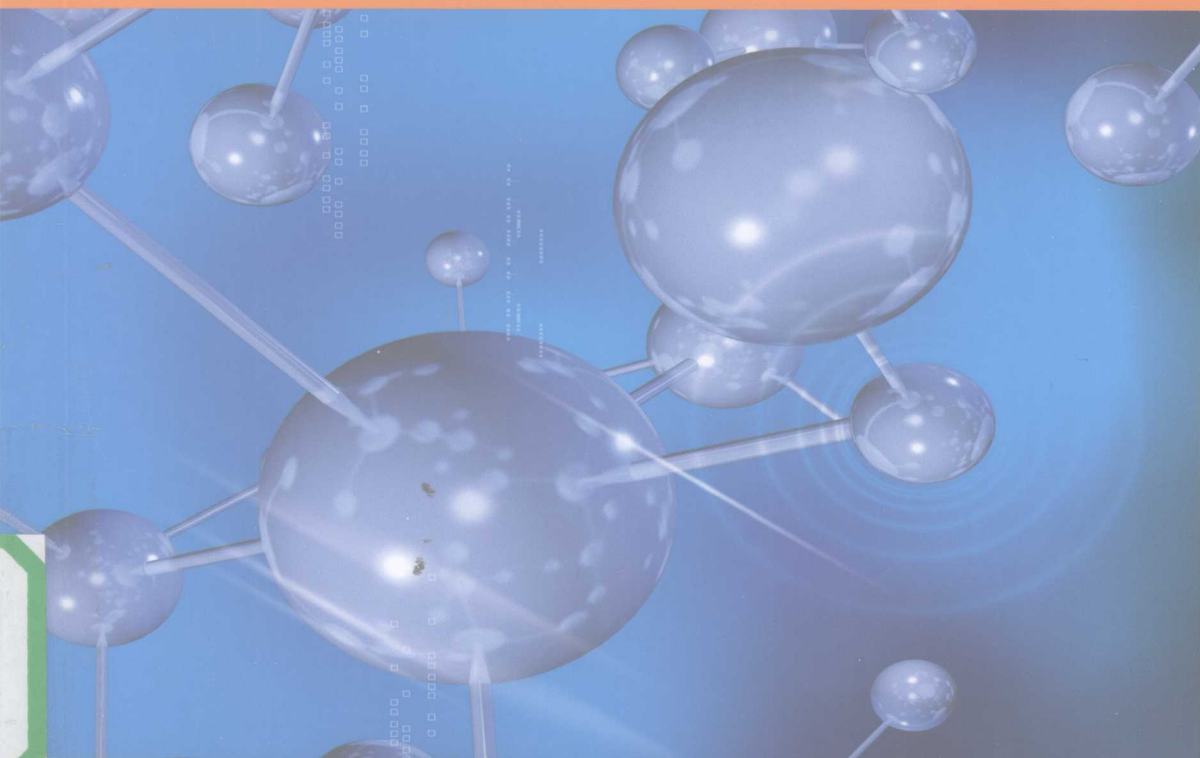


化学元素的发现

(修订第3版)

凌永乐 编著



HUA XUE YUAN SU DE FA XIAN



商务印书馆
The Commercial Press

化学元素的发现

(修订第3版)

凌永乐 编著

商务印书馆

2009年·北京

图书在版编目(CIP)数据

化学元素的发现(修订第3版)/凌永乐编著. —北京:商务印书馆,2009

ISBN 978-7-100-06422-4

I. 化… II. 凌… III. 化学元素—普及读物 IV. 0611-49

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第203120号

HUÀXUÉ YUÁNSÙ DE FÀXIÀN

化学元素的发现

(修订第3版)

凌永乐 编著

商务印书馆出版

(北京王府井大街36号 邮政编码100710)

商务印书馆发行

北京市白帆印务有限公司印刷

ISBN 978-7-100-06422-4

2009年7月第1版

开本 787×960 1/16

2009年7月北京第1次印刷

印张 17 1/2

定价: 30.00 元

内 容 简 介

本书按化学这一学科的发展,以化学元素在地壳中存在的丰度以及它们的单质和化合物的性质,列述 111 种化学元素的发现并获得国际间承认的过程,扼要讲述了各元素的应用,也讲述了国际间已报导发现而尚未证实的 112 号—118 号元素,并对一些有争议的元素发现提出个人意见。书中含有丰富的化学知识和事物发现的许多哲理,可供广大中学校师生参考阅读。

序

(袁翰青 1978 年为本书第一版所作)

化学元素的发现是全世界人民长期共同劳动的成果。我国人民,特别是我们的祖先,曾经在这一方面也留下了辉煌的几页,可是,它们在国外出版的有关化学元素发现书籍中,却被忽视,甚至抹杀了。新中国成立前后,国内也曾出版过有关的书,但尽属译本,也没有能使我国的成就发扬光大。在全国解放后,我国的考古和科学史的研究工作和其他工作一样,在党和政府的领导下,得到了很大的发展,使我们祖先在这一方面留下的记录更加灿烂发光。如何把它们收集整理,编进化学元素发现史里,这是迫切需要的工作之一。

显然,一种化学元素的发现与它在自然界中存在的数量、状态和分布状况以及它存在的单质或化合物的性质,有着密切的关系。人类社会的发展、化学自身以及和它相关的物理学的发展对化学元素的发现起着很大的作用。可是国外学者们对化学元素的发现却强调偶然性,夸大发现化学元素的化学家们的天才,过多叙述化学家们的生活细节,谈论化学元素发现优先权的归属。我国自然科学工作者如何摘其可贵史料,去粗存精,去伪存真,学习运用历史唯物主义、辩证唯物主义,讲述化学元素的发现,就很有必要了。

此书如我所望编著出版,引为欣慰。

编者和我相识多年,对于化学发展史深感兴趣,并费过相当的精力,进行研究。我知他早在十多年前,即已写成元素史初稿,后来数改原稿。他又结合教学,把古人发现化学元素的一些实验操作,用现代化学反应加以解释说明,更为可取。

袁翰青

1978 年冬

前 言

化学元素的发现与化学科学本身以及物理学等科学的发展密切相关,正是分析化学的发展、电池的发明和光谱分析的创建,才使大量化学元素被发现;随着被发现的化学元素逐渐增多,才使化学元素周期系得以建立和不断补充修正;正是放射性元素的发现,才使人们逐渐认清原子结构、分子组成和物质结构。

关于化学元素发现的著述,国内外出版的版本很多。我编著的这本《化学元素的发现》早在1981年由科学出版社出版,1984年第二次印刷,2001年修订出版第二版。该书出版迄今三十多年中,已发现并获得国际间承认的化学元素由107号元素增加到111号元素,近期又报导已发现而尚未证实的已达至118号元素,甚至有报导说发现了126号元素。我国科学家在这些新发现的人造元素中也作出了一些贡献。我国科学技术名词审定委员会随着这些新元素的发现公布了它们的命名。还有,关于一些有争议的化学元素的发现,如中国人是否早在8世纪已可制得氧气,是否是我国古代人民最早发现砷和锌,是否我国古代的人们早已能利用镍制成白铜,何时何人最早使用铂等,这些争议仍需依靠史实不断澄清。因此修订再版此书实有必要,经与科学出版社协商,现交付商务印书馆出版。

此书第一版承蒙我的前辈中国科学院院士、化学家、化学史学家袁翰青先生写序,指出本书编著经过和此书与国外版本不同之处。袁翰青先生已于1994年去世,再版仍保留他的序,以作纪念。

凌 永 乐

2008 年于北京化工大学

目 录

1. 古代人在生活和生产实践中的发现	1
1-1 人类最早认识的碳	4
1-2 灿烂、明亮的金和银	9
1-3 青铜的组成成分铜和锡	14
1-4 地下喷出的硫	20
1-5 天上落下的铁	24
1-6 使古罗马人遭受毒害的铅	31
1-7 形成江河大海的汞	34
1-8 与锡和铅分不清的铋和铊	38
1-9 我国古代最早获得砷和铋	40
1-10 中国古老白铜中的镍	47
1-11 古埃及人和中国人最早制得氧	50
1-12 古南美洲印第安人早已利用的铂	63
1-13 得自人尿的磷	66
2. 近代化学科学实验兴起中的发现	71
2-1 实验研究空气和水的组成中发现的氮和氢	75
2-2 “出生”三十多年后才被承认的氯	83
2-3 典型科学实验发现的锰、钼、钨和钴	85
3. 分析化学发展过程中的发现	92
3-1 地球元素碲和月亮元素硒	94
3-2 “后生可畏”的铀和钍	97
3-3 神仙神女下凡成钛、钽、铌和钒	101
3-4 分析宝石得到的锆、铬和铍	106

2 化学元素的发现

3-5	打开稀土元素大门见到钇和铈	112
3-6	从铂渣中找到钯、铑、铱、钌和钉	115
3-7	从海藻灰和食盐结晶母液中得到的碘和溴	119
3-8	从矿石中发现的锂	124
3-9	分析化学查出镉	125
3-10	打开稀土二道门看到镧、铈、铈	127
3-11	首先证实门捷列夫预言的镨	130
4.	电池发明后的发现	133
4-1	首先用电解法获得的钾和钠	135
4-2	随后获得钙、镁、钡和锶	138
4-3	由电解产物得到的硼和硅	141
4-4	两位大学生研究成功电解铝	145
4-5	伤害多人后才被分离出的氟	151
5.	光谱分析创建后的发现	155
5-1	找到两族稀散成员铯、铷和铊、铟	158
5-2	果真利用光谱分析发现镓	162
5-3	推开稀土三道门一扇寻到钐、钐、钐、钐	165
5-4	推开稀土三道门另一扇找到铈、铈、铈、铈	168
5-5	撞开稀土四道门找到铕和镱	170
5-6	太阳元素氦	173
5-7	千分之一的差值引出氩	176
5-8	增补新家族成员的氮、氮、氮	179
6.	物质放射性发现中的发现	183
6-1	为科学献身获得钋和镭	186
6-2	错综复杂中认清铀	191
6-3	捉摸不定中发现钋	193
6-4	眼花缭乱中得到镭	195
7.	原子结构探索中的发现	198
7-1	众多争议发现的钋	201
7-2	按图索骥找到镭	204

8. 人造元素的实现	206
8-1 第一个人工制得的元素镅	208
8-2 找到卤素和碱金属丢失成员砹和钫	212
8-3 核裂变带来镎、钚和铀	214
8-4 一个接一个出现的镅、锔、锿、钫	221
8-5 核聚变带来镱和镥	224
8-6 完成锕系元素的钷、锆、铪	226
8-7 结束争端命名的钷、铈、镨、铈、镧、铪	230
8-8 近期审定并命名的铈和钷	239
8-9 报导已发现但尚未确认的 112 号—118 号元素	240
8-10 能不能再发现新元素	243
参考文献	247
附录 I 化学元素命名和符号的来源	249
附录 II 元素在地壳中的丰度/p. p. m. (= 克/吨)	258
附录 III 单质的熔点/K	259
附录 IV 单质的沸点/K	260
附录 V 人名索引	261
附录 VI 部分重要名词索引	270

1. 古代人在生活和生产实践中的发现

科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。当社会生产发展到一定水平,社会发展到一定的历史阶段,社会生活和生产实践提出了问题,产生了需要,于是便向科学提出了任务,促进了科学的发展。

原始社会初期,人类使用的劳动工具主要是石器,是简单而粗大的石块。当时人们就借助这样的工具猎取野兽,挖掘可食植物的根茎。历史上把这个时期称为旧石器时代。

在漫长的旧石器时代里,人们慢慢学会制造磨光的、比较细致的石头工具,于是人类社会逐渐进入新石器时代。

根据历史学家和考古学家们的研究和考证,在旧石器时代人类已经开始使用火。

1965 年我国考古工作者在云南元谋发现原始人类生活遗址,考证了距今 170 万年前人类已经开始使用火。

我国北京西南郊周口店是北京猿人距今大约 50 万年前生活过的地方,考古工作者在这里发现有很厚的灰烬和一些经火燃烧过的动物骨骼。灰烬不是散漫地存在于整个地层,而是在一定部位一堆一堆地分布着。这说明不是野火留下的迹象,而是猿人有意识地用火的结果。

火的利用是人类在化学中的第一个发现。人类由于使用了火,不仅有了防御野兽侵害的武器,而且使人类从生食改变为熟食,缩短了消化过程,从而促进了人类机体的生理变化和发展,还使烧制陶器成为可能。这是最早出现的硅酸盐化学工艺。

制陶技术的逐渐成熟,为金属的冶炼和铸造提供了必要的条件。这包括冶炼和铸造所需要的高温技术、耐火材料和造型材料等。

2 化学元素的发现

这样,在公元前 4000 年到公元前 2000 年前,人类开始从使用石制的劳动工具过渡到使用金属的劳动工具,从石器时代跨入金属时代,原始的狩猎经济也开始让位给农业和畜牧业,紧接着手工业出现了。

金属劳动工具的制造是建立在金属冶炼和锻铸的基础上;农业和畜牧业的兴起带来了酿造、鞣革及漂染等行业的兴起和发展。当时的陶瓷烧制、金属冶炼、饮食酿造等是最早的化学生产实践。

正是古代人们在社会生活和生产实践中观察到在篝火中水受热化为汽,遇水结成冰,木材烧尽成为炭,黏土可以制成不漏水的陶器,谷类变成醇香的酒……使人们认识到物质是可以变化的,而且可以是不停地变化着。

随着人类社会由奴隶制进入封建制,帝王将相和封建地主们妄想长生富贵,炼金术和炼丹术应运而生;广大人民需要医药,于是出现了医药化学。

炼丹术,一般是指炼制长生不老丹药;炼金术,通常是指将贱金属转变成贵金属。这样的说法是不够全面的。西方的炼金术在英文中称为 alchemy, 法文是 alchimie, 德文是 alchemie。“chemy”“chimie”“chemie”源出希腊文“keme”,来自古埃及,意思是“黑色的土壤”,指埃及尼罗河每年泛滥留下的黑色泥浆。“al”是阿拉伯文中的定冠词,是“这个”的意思,添加在“chemy”等前就是“这个黑色的土壤”,是丰收和创造财富的源泉,暗指“埃及的技艺”,可以说是古代包罗万象的物理和化学加工工艺。这样,我国的炼丹术在西方也被归入 alchemy,也就是说,也被认为是一种炼金术。各个古代文明国家在生产实践的基础上,在物质可以变化的思想指导下,各自创建起自己的炼金术。我国炼丹术中也有试图将贱金属转变成贵金属的成分,而西方的炼金术中也包括配制药剂的内容。

我国炼丹术的渊源可以追溯到战国至秦汉之际,一直延续到明朝;西方的炼金术在埃及大约从 2 世纪或 3 世纪开始,后来传到欧洲逐渐演变,一直延续到 13 世纪左右。

西方炼金术士们自称是哲学家(philosopher),寻找把贱金属转变成贵金属的催化剂哲人石(philosopher stone)。我国的炼丹术士们企图炼制长生不老的仙丹,这些都是荒诞的,其中也有真正的骗子,造出假黄金,炼成毒死帝王

的丹药。不过,他们在宫廷大院里,在深山老林中,建起修炼炉、罐,进行物质的蒸馏、提纯、熔化、煅烧……并观察记录下物质间的变化,有所发现和创造,对化学的发展、化学元素的发现也是有贡献的。

古医药化学主要是对自然界存在的物质进行识别,分辨哪些是有益健康或可食的,哪些是可以治病强身的,这是古医药化学家们长期实践探索的成果。他们在实践探索过程中也发现了一些物质的物理、化学性能,对认识和发现化学元素也起了促进作用。

中国医药学是一个伟大的宝库,曾经对世界的医药学发展作出巨大贡献。我国历代有关本草的著作很多。“本草”的字面含义是论述植物药品的,但是实际上包括动物、植物、矿物三类物质。动物和植物的化学组成成分很复杂。除一般碳水化合物、蛋白质、脂肪外,还有生物碱、配糖体、维生素、激素等。它们都是组成和结构很复杂的有机化合物。矿物质虽多是简单的无机化合物,但多是混合物,而非纯净物质。古医药学家们凭借经验,认识到其中主要成分的一些性能。

正是古代人们在生活、生产实践中,古炼金术士们和炼丹术士们在转变物质的实际操作中,古医药学家们在对自然界存在物质的探索中,获得并认识了一些物质,其中一些是金属和非金属单质,被后人确定为化学元素。

元素和单质的概念在今天是有区别的,例如水中含有氢和氧两种元素,但并不含有氢气和氧气两种单质。一种化学元素的发现,并不是以发现了它的单质状态为依据,而古人获得的那些物质中,确定哪些是元素,却恰恰是以单质为依据的。

这种确定,一方面是根据古代文献资料加以考证,得出结论;另一方面是根据考古发掘出来的文物加以物理和化学的分析研究,作出判断。

古代的埃及、巴比伦、罗马、希腊、印度和我国都是人类最早定居的地方,因而也是古代文化的发源地,因此所确定的古代人们发现的化学元素,绝大部分是这几个国家古代人民的创造和发现。

我国自新中国建立后,考古发掘工作得到很大发展,使大量多年埋没地下的文物出土,我国考古和化学史学者们获得大量宝贵材料,使我国古代人民在

4 化学元素的发现

化学元素发现过程中的劳动成果和智慧结晶得到发扬和传播。

1-1 人类最早认识的碳

碳是自然界中分布相当广泛的元素之一。自然界中以游离状态存在的有金刚石、石墨和煤,各种形态的煤在自然界中分布很广。煤中含碳达 99%。碳的化合物更是多种多样,从空气中的二氧化碳和土壤、岩石里的各种碳酸盐,到动植物组织中成千上万种的有机化合物。人们还可以轻易地取得碳的一些游离状态的产物,如木炭、炭黑等。这就决定了碳在人类有史以前很早很早就被发现并利用了。

随着火的发现,人们就发现了木炭。1929 年在北京城西南周口店山洞里发现北京猿人化石,考证了周口店是北京猿人在距今 70 万—23 万年间生活的地方。就在这些山洞里,还发现了木炭,经过化验证实,其中有单质碳存在。

由石器时代进入青铜时代的时期中,木炭不仅被人们用做燃料,而且还被用做还原剂。我国许多古代冶炼金属场地的发掘中都证实了这一点。例如 1933 年在河南省安阳县发掘到周代(前 1046—前 256)冶炼铜的地方,就有大块の木炭,直径在 1 寸(我国旧长度单位,1 尺 = 10 寸 = 1/3 米)或 2 寸左右。

随着冶金工业的发展,人们寻找比木炭更廉价的燃料和还原剂,最终找到了煤。

根据古代文献记载,我国至迟在汉朝已经知道煤可燃烧。《汉书·地理志》记述着:“豫章郡出石,可燃为薪。”豫章郡在现今江西省南昌市附近。这种可燃的石头显然指的是煤。我国考古工作者在山东省平陵县汉初冶铁遗址中发现煤块,说明我国西汉初期,即公元前 200 年左右,已用煤炼铁。

元朝初期来我国的意大利人马可·波罗(Marco Polo,约 1254—1324)在归国后写成的游记中^①,曾把“用石做燃料”列为专章介绍。他写到:“契丹全境之中,有种黑石,采自山中,如同脉络,燃烧与薪无异;其火候且较薪为优,盖

① 马可·波罗著,冯承钧译,马可·波罗行记,中华书局,1954 年。

若夜间燃火,次晨不息。其质优良,致使全境不燃他物,所产木材固多,然不燃烧,盖石之火力足而其价亦贱于木也。”看来当时这位欧洲人看到我国人民用煤作燃料十分惊奇,就当作奇闻大写特写,他哪知我们祖先已经使用将近一千年了。英国到13世纪才建矿采煤。

到17世纪初,我国明朝末年学者方以智(1611—1671)在他编著的《物理小识》中也讲到煤:“……煤则各处产之,臭者烧熔而闭之成石,再凿而入炉曰礁,可五日不灭火,煎矿煮石,殊为省力。”这里的“臭者”是指含挥发性物质较多的煤;“礁”就是“焦炭”。这说明我国早在明朝末年以前已经知道把煤放置密闭的环境中(“烧熔而闭之”)加热煤生成焦炭,用在“煎矿煮石”(冶炼金属)中。欧洲在18世纪初才知炼焦,比我国晚约一个世纪。

煤在我国古代的名称很多,有涅石、乌金、黑丹、石炭等。石墨在我国古代文献中也是煤的别名。它在16世纪间被欧洲人发现,曾误认为是含铅的物质,被称为“绘画的铅”,也曾被欧洲的矿物学家们归入滑石、云母一类。到1779年,瑞典化学家舍勒(Karl Wilhelm Scheele, 1742—1786)将石墨与硝酸钾共熔后产生二氧化碳气体,确定它是一种矿物木炭。到18世纪中叶,在欧洲开始出现利用石墨粉制造“铅”笔,最初是用胶、蜡等混合制成笔芯,用纸卷起来放置在铁管中使用,只是到1789年才开始用黏土混合制成笔芯,放置在刻成条槽的木棍中,再用线捆绑而成。^①

炭黑是燃料油在空气不足的条件下不完全燃烧的产物,又称油烟。我国是最早生产炭黑的国家。早在3世纪的晋朝,炭黑生产已十分兴盛,是制造中国墨的原料。今天它是橡胶制品中的填充料。

金刚石是自然界中最坚硬的物质,又称钻石,外观光彩夺目,灿烂无比,再加上产量稀少,因此价格昂贵,称量不以克计,而以200毫克为1克拉(Carat)计。据统计,世界上至今发现超过1000克拉的金刚石仅有两颗,超过500克拉的有20颗左右,100克拉以上的约有1900颗。目前世界上已知最大的一颗是1905年在南非发现的,重3016克拉,约有鸡蛋大,叫做“非洲

^① [日]山田真一编著,王国文等译,世界发明发现史话,专利文献出版社,1989年。

6 化学元素的发现

之星”。英国女皇将它装饰在权杖上,以显示富有和至高无上的权力。我国最著名的两大钻石是“金鸡钻石”和“常林钻石”。“金鸡钻石”是1937年秋山东郯城县老农罗振邦在金鸡岭下捡拾到的,重218.25克拉,在第二次世界大战中被侵华日军抢走,至今下落不明。“常林钻石”是1977年12月21日山东临沂市岌山公社常林大队女社员魏振芳在田间深翻整地时发现的,重158.7860克拉,现藏在国库中。现今金刚石不仅用于装饰,也用于工业生产中做切割、钻探材料。

1955年美国通用电气公司宣布人造金刚石成功,是将石墨置于熔融的硫化铁中,并施以高温和高压而获得的。

早在1772年,法国化学家拉瓦锡(Antoine Laurent Lavoisier,1743—1794)等人进行了燃烧金刚石的实验(图1-1-1):把金刚石放置在玻璃钟罩内,利用取火镜将日光聚焦在金刚石上,使金刚石燃烧,得到无色的气体,将该气体通入澄清的石灰水中,得到白色碳酸钙的沉淀,正如燃烧木炭所得到的结果一样。拉瓦锡得出结论,在金刚石和木炭中含有相同的“基础”,命名为carbone(法文,英文在1789年间采用,去掉词尾e,成为carbon)。这一词来自拉丁文

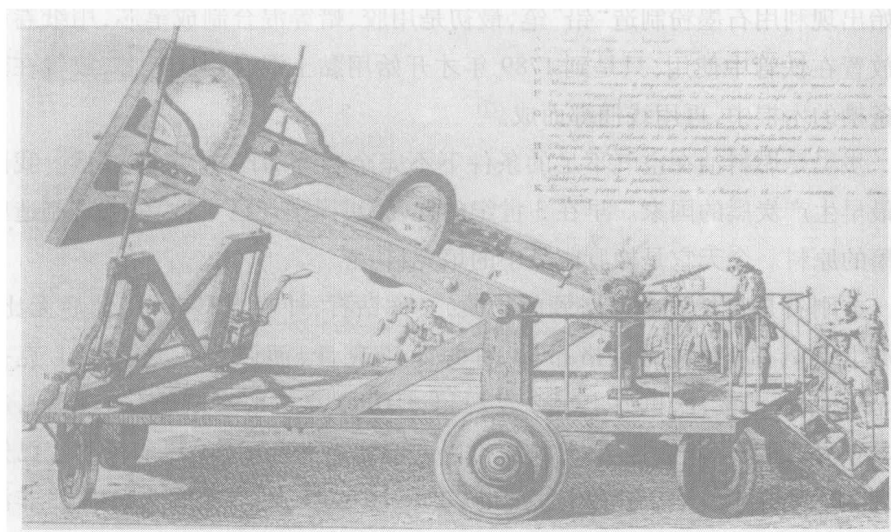


图1-1-1 拉瓦锡等人燃烧金刚石试验

carbo(煤、木炭),我们称为碳。碳的拉丁名称 carbonium 也由此而来,它的元素符号 C 就是采用它的拉丁名称一词的第一个字母。

正是拉瓦锡,首先把碳列入他在 1789 年发表的化学元素表中。

到 1797 年,英国化学家坦南特(Smithson Tennant,1761—1815)将红热的金刚石投入熔化了了的硝酸钾中,发生猛烈的燃烧,经过定量研究,证实金刚石与石墨的成分完全相同。

到 20 世纪后半叶,1985 年美国的斯莫利(Richard Erreu Smalley,1943—2005)、柯尔(小)(Robert F. Curl, Jr.,1933—)和英国的克罗托(Harold W. Kroto,1939—)几位科研人员应用激光辐射石墨,在产生的碳蒸气中发现由 60 个碳原子组成的分子 C_{60} ,成为碳元素中木炭、焦炭、炭黑等无定形碳和石墨及金刚石两种结晶碳外第四种碳的同素异形体。

同素异形体是指同一化学元素因结构不同而形成不同的单质。木炭等是无定形体;石墨和金刚石是(结)晶体。晶体不同于无定形体,晶体的外表具有整齐的、有规则的几何外形,有固定的熔点。石墨和金刚石虽同是晶体,但结构也不同。石墨是层状结构,如图 1-1-2,同层碳原子间的距离是 14.2 纳米(nm , $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$),层与层间的距离是 35.5 纳米,每一层平面上有电子自由移动,因而石墨具有导电性和导热性,在今天工业生产中被用作电池和电解池的电极。由于层与层之间距离较大,引力较弱,所以容易滑动,工业生产中用作润滑剂。金刚石晶体中每个碳原子与其他三个碳原子相连接,形成正四面体,每个碳原子间的距离都是 15.5 纳米(图 1-1-3),比较短,结合力比较强,因此熔点较高,硬度很大。金刚石晶体中没有自由电子,所以不导电。石墨和金刚石的结构都是无限扩展的,是一个巨大的分子。

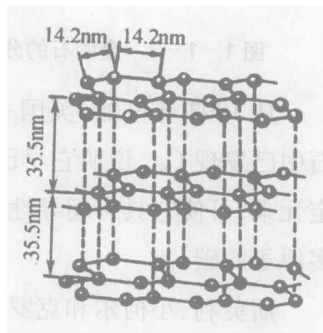


图 1-1-2 石墨的分子结构

由 60 个碳原子形成的分子 C_{60} 与它们又不同,是一个新型建筑网络球形结构,是一个有轴对称和中心对称的三维空间高度对称的结构,酷似一个足球

8 化学元素的发现

(图 1-1-4), 因此它又引用网格球顶结构设计者美国建筑学家富勒 (Buckminster Fuller) 的姓氏称为富勒球。

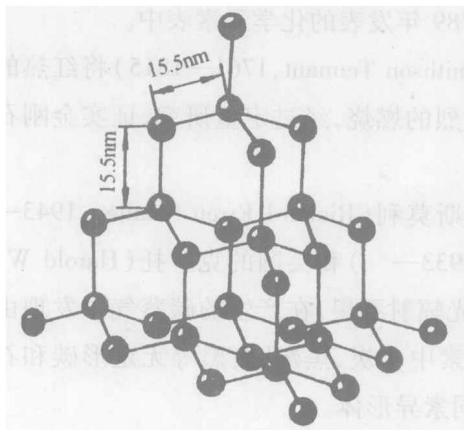


图 1-1-3 金刚石的分子结构

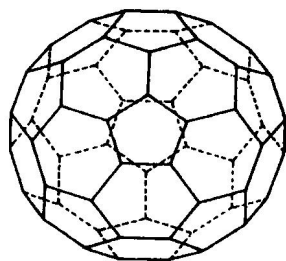


图 1-1-4 C_{60} 分子结构

从 1992 年开始, 美国一些科学杂志上先后报导, 坠落在地球上的一些陨石中已发现 C_{60} , 说明它早已存在于自然界中了。还有报导说在 C_{60} 中掺入特定元素, 可使它具有超导性能; 后又发现它具有优良的润滑性能。现已发现更多原子的碳。

斯莫利、小柯尔和克罗托三人因发现 C_{60} 共获 1996 年诺贝尔化学奖。

在碳元素的发现中, 还要谈一谈碳 - 14。这是一种碳的同位素。同位素是指同一种元素的原子, 化学性质完全相同, 只是原子量不同。这是由于同一元素的原子中含有的质子数和电子数完全相同, 而中子数不同所致。它们都位于化学元素周期表的同一位置上。碳在自然界中有三种同位素: 碳 - 12、碳 - 13 和碳 - 14。这里联结在元素符号后面的数字表示原子的质量数, 也就是质子数和中子数之和, 也可以写成 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 。

碳 - 14 是一种放射性同位素, 是美国化学家在 1940 年发现的。它存在于大气中的量很少很少, 只是碳总量的亿万分之一。如果把一座几十米高的沙丘当做碳的总量, 那么碳 - 14 在其中也就只有两三粒, 其余主要是非放射性的碳 - 12 和少量碳 - 13。碳 - 13 是英国物理学家伯奇 (R. T. Birge) 在