

# 第 1 章 化学元素的原子量

化学元素的原子量是自然科学中的重要常数。它在科学技术领域中有广泛的应用，尤其在化学领域中是不可缺少的基本数据。如果没有原子量，物质的质量将不可能与摩尔质量联系起来。在化学发展的进程中，原子分子学说与元素周期律的建立均以原子量为基础。

早在 1894 年，美国化学会就发表了 F.W. Clarke 的极具准确性的原子量标准表，几年后德国化学会也开始发表原子量表。鉴于原子量的重要性，原子量应有国际一致的公认值，并应有一个国际性的机构统一负责定期公布原子量表，因此成立了由三人（美 F.W. Clarke，英 T.E. Thorpe，德 R. Seubert）组成的国际原子量委员会，自 1903 年至第一次世界大战，每年公布原子量表。1913 年，国际原子量委员会隶属于国际化学会联合会（International Association of Chemical Societies）。1919 年，国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry，简称 IUPAC）成立，国际原子量委员会即转入 IUPAC。1979 年更名为现今的“原子量与同位素丰度委员会”（Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances 简称 CAWIA）。委员会每两年开会 1 次，对相关工作进行评估，选择最好的论文数据作为国际标准原子量。

目前地壳中共存在 94 种元素，其中 84 种元素有原子量，包括 3 种寿命很长的放射性元素 Th、Pa、U。而 10 种寿命不很长的放射性元素以及 20 种经人工核反应生成的放射性元素均无原子量可言，一般录用该元素最长寿命同位素的质量。

## 1.1 原子量标度的变迁

原子量并非一个原子的真实质量。原子的真实质量很小，例如一个  $^{12}\text{C}$  原子的真实质量只有  $1.99 \times 10^{-23} \text{g}$ ，即使最重的元素铀，它的一个原子也只有  $3.95 \times 10^{-22} \text{g}$ 。这样的数值实际上无法测量，也不便使用。一般是先确定一个元素或同位素作为基准，其他元素的原子量则是相对于基准的比值。

1803 年，John Dalton 发表第一张原子量表时是以  $A_r(\text{H}) = 1$  为基准的，因为氢是最轻的元素 [ $A_r(\text{E})$  表示元素 E 的原子量]。这张表中仅列出 6 种元素。1808 年他正式发表原子学说时，给出了 14 种元素的原子量表，当然

他的原子量值今天已难以认同。例如当时把水的分子式写作  $\text{HO}$ ，结果把氧的原子量定为 7。

随后，瑞典 J.J. Berzelius 对多种元素的原子量作了准确的测定，由于很多元素与氧生成氧化物可直接与氧比较，因此 1826 年他发表包括 49 种元素的原子量表时改用  $A_r(\text{O}) = 100$  为基准。当时的测值已相当准确，如  $A_r(\text{Cl}) = 221.33$ ，如换算为  $A_r(\text{O}) = 16$  基准，则  $A_r(\text{Cl}) = 35.41$ ，而现在的值为 35.4527。但是由于当时对一部分元素的原子价认识不清，以致一些元素的原子量以当量值出现。

比利时 J.S. Stas 花了 25 年时间（1857~1882）用化学法测定了许多元素的原子量，并提高了测定精度，若干元素的原子量现在看来仍相当准确。如测得  $A_r(\text{I}) = 126.85$ ， $A_r(\text{Ag}) = 107.93$ ，而现今值分别为 126.90447 和 107.8682。Stas 于 1860 年建议采用  $A_r(\text{O}) = 16$  为基准，这样可以使数值小一些，同时保持所有元素的原子量都大于 1。这就是原子量的化学标度，此后这个标度在化学领域内沿用了一个世纪。

同位素发现后，Aston 开始用质谱仪测定同位素质量。1929 年 Gianque 与 Johnston 从地球大气的吸收光谱中发现了两个天然丰度较小的氧同位素  $^{17}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$ ，此后物理学领域放弃使用化学标度，而改用  $A_r(^{16}\text{O}) = 16$  的物理标度。当时化学界经考虑后决定仍然使用原有的化学标度不变，因为如采用物理标度，原来的化学原子量改变太大（ $275 \times 10^{-6}$ ），于是形成两种标度并存的局面。如应用物理标度，则  $\text{O}$  的原子量为 16.0044，因此两种标度的换算系数为  $16.0044/16 = 1.000275$ 。化学的原子量值略小于物理的原子量值，即

$$\text{物理原子量} = 1.000275 \times \text{化学原子量}$$

由于化学与物理是密切联系的，基准不同必将造成混乱，为了统一标度，质谱学家 Mattauch 和 Wichers 提议以  $A_r(^{12}\text{C}) = 12$  为基准。1960 年国际纯粹与应用物理联合会（IUPAC）正式批准了这个建议。次年化学界也在有关原子量会议上通过采用新的原子量基准，至此，化学和物理有了统一的原子量标度，并一直沿用至今。由于基准变了，原有的原子量需重做换算，1961 年 IUPAC 将所有元素的原子量作了新旧标度之间的换算，即将原有的化学原子量减小  $42.9 \times 10^{-6}$ 。当然任务并非如此简单，要对不同测定方法所得结果进行权衡和评估，特别是作为“副标准”的  $\text{Ag}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  原子量的改变将引起化学测定值的全面改变。在计算过程中，根据相关的文献资料，对各元素的原子量逐一进行了评估，因此 1962 年发表的“1961 年原子量表”是全面审定和评估的结果。此项工作由 Cameron 和 Wichers 两人完成。第二次元素原子量的逐一评审工作是在 1983 年，1984 年 IUPAC 发表

了“元素原子量的逐一评论”。

旧的物理标度与新标度之间的换算系数为 0.999682184。这样新旧原子量的换算可表示如下：

$$\begin{aligned}\text{新标度原子量} &= 0.999682184 \times \text{物理原子量} \\ &= 0.999682184 \times 1.000275 \times \text{化学原子量} \\ &= 0.999957096 \times \text{化学原子量}\end{aligned}$$

可见，将旧的化学原子量变成新标度原子量只需变动  $42.9 \times 10^{-6}$ ，变动幅度很小，这正是化学界所希望的。

新基准的另一优点是可直接从  $^{12}\text{C} = 12$  出发，在质谱上利用质量双线，测出  $^1\text{H}$ 、 $^2\text{D}$  和  $^{16}\text{O}$  的质量。如同时从  $^2\text{D}_3^+ - ^{12}\text{C}^{2+}$ 、 $^{12}\text{C}_1^1\text{H}_4^+ - ^{16}\text{O}^+$ 、 $^1\text{H}_2^+ - \text{D}^+$  三组双线可测得：

$$M(^1\text{H}) = 1.007825033 \quad (12)$$

$$M(^2\text{D}) = 2.014101775 \quad (24)$$

$$M(^{16}\text{O}) = 15.994914622 \quad (51)$$

这些数据直接与  $^{12}\text{C}$  相比而得，称为“副标准”。

在质谱上利用质量双线法测定同位素质量，以照相板记录的谱线为例。如图 1.1 所示，在离子电荷相同的情况下，如  $M_1$ 、 $M_2$  为两个质量差很小的已知质量， $M_x$  为待测质量， $l$  为  $M_1$  与  $M_2$  谱线间距离， $x$  为  $M_x$  与  $M_1$  谱线间距离， $M_x$  与  $M_1$  组成待测的质量双线，在  $M_1$  与  $M_2$  之间一段很小的质量范围内，可以认为有均匀的质量色散，即谱线间距离与质量有线性关系。

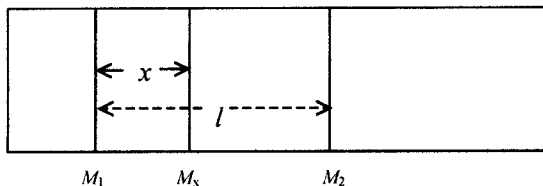


图 1.1 谱线间距离与质量的线性关系

$$M_x = M_1 + (M_2 - M_1) \frac{x}{l}$$

测定出  $l$  和  $x$ ，就可以计算出  $M_x$ ， $M_1$  和  $M_2$  则利用标准、副标准，或其他已知质量。测量的准确性取决于仪器的分辨本领和谱线间距离测量的准确性，而后者主要取决于谱线中心位置定位的准确性。在照相板记录的情况下，谱线中心位置定位的误差较大，如采用电性测量的方法就可以更好地解决谱线中心位置的定位问题，例如采用峰匹配或数字化峰匹配技术可将谱线间距离的测量转化为加速电压、静电分析器电压或电阻的测量，从而大大提

高测量的准确性。

新基准的优点还在于  $^{12}\text{C}^{2+}$ 、 $^{12}\text{C}^{3+}$ 、 $^{12}\text{C}^{4+}$  能直接与质量数为 6、4、3 的同位素原子形成双线，如  $^{12}\text{C}^{2+}$ 、 $^{-2}\text{D}_3^{+}$ ，从而测定同位素质量。

更重要的是，碳能生成各种  $\text{C}_m\text{H}_n^{+}$ ，在质谱上能作为双线之一，利用“副标准”，用质量双线法测定同位素的原子质量，在  $M < 120$  的范围内，几乎每一个质量数都能与  $\text{C}_m\text{H}_n^{+}$  形成双线，如利用同位素的双电荷离子，则质量范围可扩大至 240。因此许多重的同位素原子也可以测定了。如  $^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{11}^{+}$ 、 $^{-107}\text{Ag}^{+}$ 、 $^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{13}^{+}$ 、 $^{-109}\text{Ag}^{+}$ 、 $^{12}\text{C}_{12}^1\text{H}_{16}^{+}$ 、 $^{-160}\text{Dy}^{+}$ 、 $^{12}\text{C}_7^1\text{H}_7^{19}\text{F}_4^{+}$ 、 $^{-167}\text{Er}^{+}$  等。在小质量区有  $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_8^{+}$ 、 $^{-68}\text{Zn}^{+}$ 、 $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2\text{D}_4^{+}$ 、 $^{-12}\text{C}^1\text{H}_3^{19}\text{F}^{+}$  等。双线法的主要依据是，当离子束在质谱计的磁场中偏转时，如果所考虑的质荷比 ( $M/e$ ) 的范围很小，可得到均匀的质量色散，即谱线间的距离与质荷比之差成正比。

根据现行的标度，某元素的原子量定义为该元素的一个原子的平均质量与一个处于基态的  $^{12}\text{C}$  原子质量的  $1/12$  之比，无单位，在数值上等于元素的摩尔质量。所谓“平均质量”是对一个元素的不同同位素而言，原子量可根据这些同位素的质量以及天然丰度进行计算。需要说明的是， $^{12}\text{C}$  的  $1/12$  与  $^{16}\text{O}$  的  $1/16$  并不相等，前者是后者的 1.000317917 倍。这是因为原子核虽由质子和中子组成，但它的质量并不是质子和中子质量的简单加和。因有结合能而引起质量亏损，在  $^{12}\text{C}$  和  $^{16}\text{O}$  的情况，两者质量亏损不同。

## 1.2 原子量的测定方法

### 1.2.1 化学法测定原子量

有关原子量测定的研究工作从 19 世纪初即已开始，最早使用化学法，化学法测定原子量是把元素的原子作为一个整体来对待，因当时同位素尚未发现。瑞典 J.J. Berzelius，比利时 J.S. Stas，美国 T.W. Richards 和 G.P. Baxter，德国 O. Hönigschmid 等均使用化学法测定原子量。最活跃的时期是在 20 世纪初，哈佛大学的 Richards 及其两位杰出的合作者 Baxter 和 Hönigschmid 做出了卓越的贡献，创建了原子量测定的“哈佛法”，并用此法测定了许多元素的原子量，Richards 因此而获得诺贝尔化学奖。

化学法即利用化学反应测出元素的当量，乘以原子价即得原子量。例如纯氢与纯氧化合为水，由于氧的原子量是基准，就可测出氢的原子量，再如氧化铁还原为铁，可由质量比  $2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  测出 Fe 的原子量。其中以 Ag、Cl、Br 等作为副标准分析氯化物或溴化物的方法最为准确，这就是“哈佛法”，先制备出待测元素的高纯的氯（溴）化物，并测定等当量的氯（溴）化物与银或氯（溴）化银的质量比。副标准 Ag 的原子量由  $\text{AgNO}_3/\text{Ag}$  而得，Cl 的原子量由  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  而得，Br 的原子量由  $\text{AgBr}/\text{Ag}$  而得，而 N 的

原子量则由  $2\text{NO}/\text{O}_2$  得到。

化学法测定原子量现举一例说明如下：例如由  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  的质量比测定  $\text{Cl}$  的原子量，方法是：将准确称量的纯银溶于硝酸，准确称量的纯氯在溶液用亚砷酸盐还原为氯离子，制备成已知浓度的氯离子溶液，用此溶液滴定上述  $\text{Ag}^+$  溶液至等当点，也可以反过来用  $\text{Ag}^+$  溶液滴定  $\text{Cl}^-$  溶液，等当点用浊度计测定浊度来跟踪，至浊度不变。将生成的  $\text{AgCl}$  收集，熔融，称量，即可得到等当点时的  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  质量比，如  $\text{Ag}$  的原子量已知，即可据此算出  $\text{Cl}$  的原子量，反之亦然。例如某次测定  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  质量比为 1.32867。如  $\text{Ag}$  的原子量为 107.880，则算出  $\text{Cl}$  的原子量为 35.457。并可验证所用  $\text{Ag}$  和  $\text{Cl}$  的质量和 ( $\text{Ag} + \text{Cl}$ ) 是否等于  $\text{AgCl}$  的质量。 $\text{AgCl}$  的重量中还需加上由于  $\text{AgCl}$  在溶液中的溶解所损失的部分，即根据  $\text{AgCl}$  的溶解度作出校正，特别要注意所用试剂和水是否纯净，以免杂质在  $\text{AgCl}$  沉淀上的吸留，也要避免  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在  $\text{AgCl}$  上的吸留，通过真空熔融来消除气体和易分解挥发的杂质在  $\text{AgCl}$  上的吸留，但需对熔融所造成的质量损失作出校正。要注意避免光照对  $\text{AgCl}$  的影响。

当元素的原子量与当量在数值上不同，例如用“哈佛法”测定  $\text{Sb}$  的原子量时，向准确称量的高纯  $\text{SbCl}_3$  的酒石酸溶液中定量加入  $\text{AgNO}_3$  溶液，使生成  $\text{AgCl}$  沉淀，测定等当点时的  $\text{SbCl}_3$  与  $\text{Ag}$  的质量比，例如为 0.704867。由于  $\text{SbCl}_3$  中  $\text{Sb}$  与  $\text{Cl}$  的原子比为 1:3，因此上述质量比在计算  $\text{Sb}$  的原子量时应表示为  $\text{SbCl}_3/3\text{Ag}$ ，假定  $\text{Ag}$  原子量为 107.880， $\text{Cl}$  原子量为 35.457 根据  $\text{SbCl}_3/3\text{Ag} = 0.704867$ ，可算得  $\text{Sb}$  原子量为 121.752。

我国著名化学家、中科院院士梁树权教授和他的导师 O. Hönigschmid 曾于 1939 年用“哈佛法”精确测定了  $\text{Fe}$  的原子量，得到下列数据：

$\text{FeBr}_2/2\text{Ag}$ :      0.999645       $\text{Fe}$  原子量:      55.845

$\text{FeBr}_2/2\text{AgBr}$ :    0.574244       $\text{Fe}$  原子量:      55.844

根据他们的数据，国际原子量委员会于 1940 年将  $\text{Fe}$  的原子量从 55.84 变更为 55.85，而现今值（校准质谱法）为 55.845（2）。

据文献报道，从 1893~1947 年间，共有 194 项独立的测定是用“哈佛法”完成的，其中 142 次测定由 Richards 等三位科学家完成。这些测定经常能达到极高的精确度，某些元素能达到十万分之几。但方法的准确度当时无从知道。直至后来物理学家用质谱法准确测定了单同位素元素（即元素只有一种同位素）的同位素质量，将它与化学法测定的原子量进行比较，化学法的准确度才得以确定，因为对单同位素元素来说，同位素质量就是它的原子量。表 1.1 和表 1.2 分别列出了质谱法与化学法测定的单同位素元素原子量的比较和校准质谱法与化学法测定的多同位素元素的原子量比较。

表 1.1 质谱法与化学法测定的单同位素元素原子量的比较

| 元素 | 质谱值      | 化学值     | 相对误差 %  |
|----|----------|---------|---------|
| Be | 9.01218  | 9.0144  | + 0.025 |
| Na | 22.98917 | 22.9944 | + 0.020 |
| Al | 26.98154 | 26.972  | - 0.035 |
| P  | 30.97376 | 30.976  | + 0.007 |
| Sc | 44.95591 | 45.096  | + 0.31  |
| Mn | 54.9380  | 54.928  | - 0.018 |
| Co | 58.9332  | 58.936  | + 0.005 |
| As | 74.9216  | 74.905  | - 0.022 |
| Y  | 88.9059  | 88.916  | + 0.011 |
| Nb | 92.9064  | 92.902  | - 0.005 |
| I  | 126.9045 | 126.902 | - 0.002 |
| Cs | 132.9054 | 132.897 | - 0.006 |
| Pr | 140.9077 | 140.917 | + 0.007 |
| Ho | 164.9304 | 164.925 | - 0.003 |
| Bi | 208.9804 | 208.972 | - 0.004 |
| Th | 232.0381 | 232.134 | + 0.041 |

注：除 Sc 的误差较大外，平均误差为 0.014 %。

表 1.2 校准质谱法与化学法测定的多同位素元素的原子量 比较

| 元素 | 校准质谱值    | 化学值     | 相对误差 %  |
|----|----------|---------|---------|
| Li | 6.941    | 6.939   | - 0.029 |
| Mg | 24.305   | 24.314  | + 0.037 |
| Si | 28.0855  | 28.103  | + 0.062 |
| K  | 39.0983  | 39.093  | - 0.014 |
| Cl | 45.453   | 45.453  | 0       |
| Cr | 51.9961  | 52.001  | + 0.010 |
| Cu | 63.546   | 63.536  | - 0.016 |
| Br | 79.907   | 79.904  | - 0.004 |
| Rb | 85.4678  | 85.471  | + 0.004 |
| Ag | 107.8682 | 107.870 | + 0.002 |
| Re | 186.207  | 186.282 | + 0.04  |
| Tl | 204.383  | 204.371 | - 0.006 |

注：平均误差为 0.019 %。

质谱法与化学法是两种截然不同的方法，但它们所测定的原子量如此惊人的一致，误差只有万分之一点几，可见原子量的数值何等准确！

### 1.2.2 质谱法测定原子量

进入 20 世纪后，随着质谱技术的兴起和质谱仪器的不断改进，从 40 年代开始用质谱法测定原子量，该法是以同位素为基础的。通常一个元素有若干种同位素，有的元素只有一种同位素，有的元素有许多种同位素，如 Sn

有 10 种稳定同位素，是同位素最多的元素。用作基准的 C 只有两种稳定同位素即  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$ 。在定义元素的原子量时所提到的“一个原子的平均质量”取决于该元素的每一种同位素的质量和它们在自然界存在的丰度：

$$A_r(\text{E}) = \sum f_i M_i$$

式中  $A_r(\text{E})$ ——元素 E 的原子量；

$f_i$ ——所含同位素  $i$  的丰度；

$M_i$ ——相应的同位素  $i$  的质量。

例如，元素 O 有三种稳定同位素： $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ ，它们在自然界的丰度为： $^{16}\text{O}$ ：99.762%， $^{17}\text{O}$ ：0.038%， $^{18}\text{O}$ ：0.200%。因此 O 的原子量

$$\begin{aligned} A_r(\text{O}) &= f_{16}M_{16} + f_{17}M_{17} + f_{18}M_{18} \\ &= 0.99762M_{16} + 0.00038M_{17} + 0.002M_{18} \end{aligned}$$

由于  $M_i$  可测准至 9 位有效数，故对多同位素的某元素而言，主要是要精确测定  $f_i$ 。用质谱法可精确测定同位素比  $R$ ，对于一个有  $i$  种同位素的元素来说，可测得  $(i-1)$  个同位素比，由此可计算出  $f_i$ ，仍以 O 为例，如测得同位素比

$$R_{17} = \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}}, \quad R_{18} = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$$

则

$$f_{16} = \frac{1}{1 + R_{17} + R_{18}}$$

$$f_{17} = \frac{R_{17}}{1 + R_{17} + R_{18}}$$

$$f_{18} = \frac{R_{18}}{1 + R_{17} + R_{18}}$$

当然

$$\sum_i f_i \equiv 1$$

由于有些元素的同位素丰度在自然界有涨落，因此应对不同来源的天然样品的同位素丰度作出调查。被测定的样品可以是天然存在的样品（如矿物、空气、水等），也可以是化学工业的未经同位素分离的产品以及化学实验室的样品等。

在质谱计中，待测元素被离解成离子，并在磁场中将具有不同质量（严格说是质荷比）的同位素离子分离，同时测定离子流强度，用不同质量的离子流强度比表示同位素浓度比  $R$ 。为了保证测定的精确度，首先要有足够大的离子流强度，特别是对于一些难电离的元素往往要采取一些特殊的措施，如加入电离增强剂，或在接收测量系统中使用 Daly 倍增器，也可采用复合离子如  $\text{SbO}^+$ 。采用多接收器，可同时接收并测定多种不同质量的离子

流，从而消除了离子流强度不稳定所造成的影响，也将提高测定精度。多接收器首创于 1941 年，H.A.Straus 在测定  $Ni$  的同位素组成时，首次使用双接收器。

从 20 世纪 40 年代开始，国际上许多国家的实验室进行了大量的质谱法测定原子量的工作，发表有关论文 300 余篇。

### 1.2.3 校准质谱法测定原子量

质谱法测定的精度虽比化学法高，但它仍存在不完善之处，主要是它所测定的是不同质量的同位素的离子流强度比，而为原子量所需要的同位素比  $R$  应是原始样品中不同质量的同位素的原子比。原子在质谱计中蒸发、电离、扩散乃至接收测量系统电子倍增器的倍增系数均与质量有关，对于不同质量的同位素并不一样，即所谓“质量歧视”效应，特别是对于较轻的元素，这种影响更大。为了得到真实的同位素比  $R$ ，需在实验测定的同位素比  $R'$  上乘以质量歧视的校正因子  $K$ ：

$$R = KR'$$

这就是校准 (calibration) 质谱法。 $K$  值不仅与仪器有关，也与质量有关。做了这样的校准就保证了测定的准确度。现在校准质谱法已成为原子量测定的最佳方法，并完全取代了早期的化学法。

在校准质谱法测定原子量方面，美国国家标准局 (NBS) 做了大量高水平的工作，另外欧共体核测量中央局 (CBNM)、澳大利亚、加拿大、日本等也有很好的工作。我国中科院院士、北京大学化学系张青莲教授于 1983~1989 年担任国际原子量与同位素丰度委员会委员，随后主持的研究组在质谱法和校准质谱法测定原子量方面做了不少工作，取得了一些享誉国际的成绩。他们测定的 Sb、Eu、Ce、Er、Ge、In、Ir、Zn、Dy 的原子量被该会采纳为国际原子量的新标准，其中前 7 种元素均采用校准质谱法。所测 Sb、Eu、Ce 的原子量数据相对准确度优于十万分之一，代表了国际当代最佳水平。根据他们所测的 Ge 原子量，将原有的 Ge 原子量作了较大的变更，变更量达 0.03，为测定史上所罕见，并解决了几十年来悬而未决的化学值与质谱值分歧较大的难题。

综上所述，原子量的测定按所用方法可划分为三个时期，即化学法 (1810~)；质谱法 (1940~)；校准质谱法 (1950~)。

此外尚有气体密度法、晶体密度法、电化学法等，应用较少。G.P.Baxter 曾用气体密度法对气体元素的原子量作出高精确度的测定。他所测定的 Ne 原子量 1961 年曾被国际原子量委员会推荐为标准原子量。方法原理是利用理想气体密度与分子量的关系。



### 1.3 原子量的不确定度

周期表中原子量数值后括弧内的数字表示原子量末位上的不确定度。它一方面来源于测定的实验误差，另一方面则来源于天然样品的同位素丰度差异。前者包括同位素质量的测定误差和同位素天然丰度的测定误差。由于同位素质量的测定准确度很高，因此主要误差来源于同位素丰度的测定。对于单同位素的元素，原子量即同位素质量，因此准确度很高。例如 F 只有一种同位素  $^{19}\text{F}$ ，它的质量为

$$M(^{19}\text{F}) = 18.99840322 (15)$$

原子量委员会考虑到今后同位素质量测定值可能的改变，为了不使原子量经常随之变更，取前 9 位数字作为 F 的原子量，同时将不确定度扩大至  $\pm 5 \times 10^{-7}$ ，即

$$A_r(\text{F}) = 18.9984032 (5)$$

这是原子量表内惟一有 9 位有效数的原子量。另有 21 种单同位素元素的原子量有效数字有 7~8 位，不确定度均很小。对于双同位素元素，如其中一种同位素丰度特别大，例如它的原子分数大于 0.98，另一种同位素丰度特别小，如原子分数小于 0.02，这种同位素对原子量的贡献以及测定影响都比较小，测定的误差也将较小。例如 He，有两种同位素： $^4\text{He}$  和  $^3\text{He}$ ，其中  $^3\text{He}$  仅有  $1.38 \times 10^{-4}\%$ ，即使同位素比测错 1%，同位素丰度和原子量测定的误差仅为  $1.3 \times 10^{-8}$ 。而同样是双同位素的元素 Sb， $^{121}\text{Sb}$  和  $^{123}\text{Sb}$ ，由于  $^{121}\text{Sb}$  占到 57.213%，如同位素比同样测错 1%，则引起同位素丰度的误差将达  $\pm 0.0024$ ，Sb 的两个同位素质量差 2，故引起的原子量误差将达  $\pm 0.0048$ ，这已经远远超出目前 Sb 原子量的不确定度了。类似于 He 的双同位素元素还有 H、C、N、V、La、Ta，它们的原子量测定误差都是比较小的。对于多同位素的元素，当用质谱法测定原子量时，如果测定水平大致相同，那么一个元素的同位素数目愈多，测定误差就愈大。以我国所测的 Sb 和 Er 原子量作比较，Sb 只有两种同位素  $^{121}\text{Sb}$  和  $^{123}\text{Sb}$ ，原子量误差只有  $\pm 0.0007$ ，而 Er 有 6 种同位素  $^{162}\text{Er}$ 、 $^{164}\text{Er}$ 、 $^{166}\text{Er}$ 、 $^{167}\text{Er}$ 、 $^{168}\text{Er}$ 、 $^{170}\text{Er}$ ，原子量误差达  $\pm 0.003$ ，而两者测定水平大体相同。因为后者需测 5 种同位素比，每一种均有误差。另外，对于多同位素元素，丰度和质量差越小的同位素对于原子量总误差的影响越小。

除了实验误差外，天然同位素丰度的差异也影响原子量的不确定度。例如元素 O， $^{18}\text{O}$  在空气氧中的丰度要比水中氧略高，而南极冰中的  $^{18}\text{O}$  丰度比普通水更低，文献发表的氧同位素丰度范围是很宽的：

|                 |                 |       |
|-----------------|-----------------|-------|
| $^{16}\text{O}$ | 99.7771~99.7539 | 原子百分数 |
| $^{17}\text{O}$ | 0.0407~0.035    | 原子百分数 |
| $^{18}\text{O}$ | 0.2084~0.1879   | 原子百分数 |

1961 年, 原子量委员会给定氧原子量的不确定度为  $\pm 0.0001$ , 因不能覆盖天然丰度的差异, 于 1967 年将不确定度增至  $\pm 0.0003$ 。

又如 H, 有两种同位素  $^1\text{H}$  和  $^2\text{H}$ , 校准质谱法测定了国际原子能机构 (IAEA) 的 Vienna SMOW (标准平均洋水) 的  $^2\text{H}$  含量为 0.015574 (5) 原子%。相应原子量为  $A_r(\text{H}_{\text{SMOW}}) = 1.00798175$  (5)。同时还要考虑淡水以及气体源的氢, 例如大气中的氢以及钢瓶氢, 后者  $^2\text{H}$  含量只有 0.0044 原子百分比, 因为由电解制得, 已有同位素分离。但钢瓶氢无论在工业上或在实验室都是一种极普通的氢气来源, 不能将其排除在外, 因此国际原子量委员会确定 H 原子量为:

$$A_r(\text{H}) = 1.00794(7)$$

又如元素 Sr, 由于  $^{87}\text{Sr}$  是  $^{87}\text{Rb}$  蜕变的子元素, 因此在 Rb、Sr 共生矿样中,  $\text{Sr}$  的同位素组成和原子量依赖于样品的地质年代及 Rb/Sr 比。 $\text{Sr}$  的同位素天然丰度有很大的差异, 因此原子量委员会在确定  $\text{Sr}$  的标准原子量时给出相当大的不确定度 ( $\pm 0.01$ ), 而实验误差要远远小得多。尽管如此, 仍有一些样品的原子量超出上述不确定度所限定的范围, 对于这些特殊的样品, 必须作出个别的测定。

铅有 4 种稳定同位素, 其中 3 种是铀和钍放射性蜕变系列的终端产物, 因此在自然界铅的同位素组成差异很大, 也因此给出相当大的不确定度 ( $\pm 0.1$ ), 铅是原子量表表中不确定度最大的一个元素。

在非洲加蓬 (Gabon) 的 Oklo 地区的样品中, 许多元素的天然同位素组成存在异常, 因为在该地区有高品位的铀矿, 在 20 亿年前就自发存在铀的裂变反应, 裂变反应系列的稳定的终端产物同位素有偏离正常值很大的组成, 尽管它们也是“天然”的, 仍不被原子量表所包括, 而应该实测这些样品的原子量。例如 Eu 的原子量, 我国在 1994 年的测值是 151.9644 (9),  $^{151}\text{Eu}$  为 47.810 原子百分比, 原子量委员会推荐 Eu 的原子量为 151.964 (1)。而在一个 Oklo 样品中, Eu 的原子量为 152.66,  $^{151}\text{Eu}$  仅为 12.8 原子百分比, 可见差别之大。其实根据原子量委员会的定义, 每一个具体样品中的元素都有自己的原子量。

## 1.4 校准质谱法测定原子量

我们在上一节中已经讲过, 校准质谱法就是要对质谱计存在的质量歧视效应作出校正, 即测出质量歧视校正因子  $K$  值。此法由 Nier 于 1950 年首

创，其时他用两种富集同位素  $^{36}\text{Ar}$  和  $^{40}\text{Ar}$  定量配制合成混合物来校准两台质谱计的质量歧视。通用的方法是采用两种高纯同位素物质 A、B，事先要除去其中的杂质并准确测定其纯度，通过精密的化学计量配制一系列标准样品，然后在质谱计上测定同位素比，如  $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_{AB}$  分别表示测定的 A、B 和混合物的同位素比， $C_A$ 、 $C_B$  表示 A、B 的化学浓度 ( $\mu\text{mol/g}$  溶液)， $m_A$ 、 $m_B$  表示用以配制混合物的高纯同位素物质 A、B 的质量， $K$  表示质量歧视校正因子，则有：

$$KR_{AB} = \frac{m_A C_A \frac{KR_A}{1 + KR_A} + m_B C_B \frac{KR_B}{1 + KR_B}}{m_A C_A \left(1 - \frac{KR_A}{1 + KR_A}\right) + m_B C_B \left(1 - \frac{KR_B}{1 + KR_B}\right)}$$

式中右侧的分子代表混合溶液中同位素 A 的总量 ( $\mu\text{mol}$ )，而分母则代表同位素 B 的总量。公式化简后可得到：

$$K = \frac{m_A C_A R_A (R_A - R_{AB}) - m_B C_B (R_{AB} - R_B)}{m_B C_B R_A (R_{AB} - R_B) - m_A C_A R_B (R_A - R_{AB})}$$

质谱计上测得的同位素比  $R'$  必须乘以  $K$  才是真实的同位素比  $R$ 。对于较轻的元素，质量歧视的影响比较大，即  $K$  对于 1 的偏离较大， $K$  值也与所用的质谱计有关。例如，我们在测定 Ge 的原子量时曾用两台质谱计作对照测定，在 VG-354 上测得  $K_{72/74} = 0.98355$ ，而在 MAT-262 上则测得  $K_{72/74} = 0.99158$ ， $K$  值虽然不同，所得原子量值却完全相同。

在测定  $C_A$ 、 $C_B$  时，我们需要知道两个高纯同位素物质的同位素丰度，但此时尚未测出  $K$  值，仅以  $R'$  代替  $R$  进行计算，因此所得 A、B 样品的同位素丰度、原子量和  $C_A$ 、 $C_B$  都是近似的，所得  $K$  值也是近似值。用近似的  $K$  值去校正高纯同位素样品的同位素比，从而得到更接近准确的原子量和  $C_A$ 、 $C_B$ ，进一步得到更准确的  $K$  值；如此反复叠代数次，最后达到收敛，就可以获得准确的  $C_A$ 、 $C_B$  和  $K$  值。

在用高纯同位素配制标准样品时，要求非常精细的化学计量，例如需注意消除天平的不等臂性、静电的干扰、砝码的校正，还需对空气浮力作出校正，也可采用平衡瓶法来消除器壁吸湿的影响。

所用的高纯同位素物质，不仅要有高的同位素纯度而且要有高的化学纯度，即需将其中所含杂质除尽到允许的程度。同时，必须确知其同位素组成和化学纯度。例如美国 NBS 在用校准质谱法测定  $K$  原子量时，为了纯化同位素物质  $^{39}\text{KCl}$  和  $^{41}\text{KCl}$ ，采用  $\text{KClO}_4$  重结晶和离子交换法。又如 Re 的测定中所用金属  $^{187}\text{Re}$  和  $^{185}\text{Re}$  的纯化方法是先通过氯化物沉淀以除去不溶的氯化物杂质，再用阳离子交换除去阳离子杂质，用阴离子交换除去阴离子杂质，

最后用电解将金属 Re 沉积出来。在 Mg 的测定中， $^{24}\text{MgO}$  和  $^{26}\text{MgO}$  的纯化是使之生成 Mg-EDTA 沉淀，再在  $800^\circ\text{C}$  灼烧以回收  $\text{MgO}$ 。 $^{63}\text{CuO}$  和  $^{65}\text{CuO}$  是用电解来纯化。 $^{86}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $^{88}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  的纯化是利用  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  在浓硝酸中的不可溶性与其他可溶的硝酸盐杂质分离，但杂质 Pb 在浓硝酸中同样不溶，因此又通过电解使之以  $\text{PbO}_2$  形式在正极上淀积而除之。1924 年 Baxter 和 Cooper 用化学法测定 Ge 原子量时为纯化  $\text{GeCl}_4$  采用多级精馏，在柱顶所取样品中轻的同位素被富集，致使所测原子量值偏低。我国所测 Sb 原子量，由于所用 Sb 的同位素物质是  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  的混合物，两者比率不定，没有确定的化学组成，因此无法进行化学计量，且其中含有 0.3% 的 Cu，需除去。我们采用  $\text{Cr}^{2+}$  在  $\text{N}_2$  气氛中将  $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Sb}^{5+}$  还原为 Sb，酸溶后，在  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的促进下水解得到有确定组成的  $^{121}\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $^{123}\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，而 Cu 的除去则在硫化锑沉淀前的锑离子酸性溶液中加入硫脲 ( $\text{NH}_2\text{CS}$ ) 与铜离子生成配合物，保留在溶液中，与硫化锑分离。经  $\text{KBrO}_3$  氧化还原滴定，所得  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  纯度达  $(100.03 \pm 0.05)\%$ ，说明杂质 Cu 已除尽到误差范围以内，并已得到单一组成的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，可以进行准确的化学计量了。又如我们在测定 Ce 的原子量时，在 Ce 的同位素物质中含有 0.13% 的 Nd，而  $^{142}\text{Ce}$  和  $^{142}\text{Nd}$  是同量素，并且  $^{142}\text{Nd}$  是 Nd 元素中含量最丰的一个同位素， $^{142}\text{Nd}$  将干扰  $^{142}\text{Ce}$  的测定，在纯化过程中使用一种稳定剂，使 4 价 Ce 沉淀时，3 价 Nd 保持在溶液中，重复处理三次，可将 Nd 含量降至 0.004%。总之，用来配制校准质谱计的标准样品的同位素物质要有高的同位素纯度，高的化学纯度，（特别要注意同量素的除去），还要有确定的化学组成，易溶解等。

综观有原子量的 84 种元素（见表 1.3），其中 22 种单同位素元素，6 种双同位素元素且其中之一特丰者，均有极准确的原子量。另有 11 种元素的天然同位素组成差异较大，导致不能得到更精确的原子量（其中包括上述 6 种元素中的 2 种），其余的 47 种元素绝大部分已作了精确的校准质谱法测定，有了准确的原子量。尚有几种元素的原子量相对不确定度较大，有待于作出新的测定，如 Se、Te、Nd、Gd、Yb 等。从人们认识自然的观点来看，人们对原子量的认识也是不断深化，不断地接近自然真实的。

表 1.3 原子量表 (2001)

| 原子序数 | 元素名称        | 元素符号 | 原子量          |
|------|-------------|------|--------------|
| 1    | 氢 Hydrogen  | H    | 1.00794 (7)  |
| 2    | 氦 Helium    | He   | 4.002602 (2) |
| 3    | 锂 Lithium   | Li   | 6.941 (2)    |
| 4    | 铍 Beryllium | Be   | 9.012182 (3) |
| 5    | 硼 Boron     | B    | 10.811 (7)   |
| 6    | 碳 Carbon    | C    | 12.0107 (8)  |

续表

| 原子序数 | 元素名称         | 元素符号 | 原子量           |
|------|--------------|------|---------------|
| 7    | 氮 Nitrogen   | N    | 14.0067 (2)   |
| 8    | 氧 Oxygen     | O    | 15.9994(3)    |
| 9    | 氟 Fluorine   | F    | 18.9984032(5) |
| 10   | 氖 Neon       | Ne   | 20.1797(6)    |
| 11   | 钠 Sodium     | Na   | 22.989770(2)  |
| 12   | 镁 Magnesium  | Mg   | 24.3050(6)    |
| 13   | 铝 Aluminium, | Al   | 26.981538(2)  |
| 14   | 硅 Silicon    | Si   | 28.0855(3)    |
| 15   | 磷 Phosphorus | P    | 30.973761(2)  |
| 16   | 硫 Sulfur     | S    | 32.065(5)     |
| 17   | 氯 Chlorine   | Cl   | 35.453(2)     |
| 18   | 氩 Argon      | Ar   | 39.948(1)     |
| 19   | 钾 Potassium  | K    | 39.0983(1)    |
| 20   | 钙 Calcium    | Ca   | 40.078(4)     |
| 21   | 钪 Scandium   | Sc   | 44.955910(8)  |
| 22   | 钛 Titanium   | Ti   | 47.867(1)     |
| 23   | 钒 Vanadium   | V    | 50.9415(1)    |
| 24   | 铬 Chromium   | Cr   | 51.9961(6)    |
| 25   | 锰 Manganese  | Mn   | 54.938049(9)  |
| 26   | 铁 Iron       | Fe   | 55.845(2)     |
| 27   | 钴 Cobalt     | Co   | 58.933200(9)  |
| 28   | 镍 Nickel     | Ni   | 58.6934(2)    |
| 29   | 铜 Copper     | Cu   | 63.546(3)     |
| 30   | 锌 Zinc       | Zn   | 65.409(4)     |
| 31   | 镓 Gallium    | Ga   | 69.723(1)     |
| 32   | 锗 Germanium  | Ge   | 72.64(1)      |
| 33   | 砷 Arsenic    | As   | 74.92160(2)   |
| 34   | 硒 Selenium   | Se   | 78.96(3)      |
| 35   | 溴 Bromine    | Br   | 79.904(1)     |
| 36   | 氪 Krypton    | Kr   | 83.798(2)     |
| 37   | 铷 Rubidium   | Rb   | 85.4678(3)    |
| 38   | 锶 Strontium  | Sr   | 87.62(1)      |
| 39   | 钇 Yttrium    | Y    | 88.90585(2)   |
| 40   | 锆 Zirconium  | Zr   | 91.224(2)     |
| 41   | 铌 Niobium    | Nb   | 92.90638(2)   |
| 42   | 钼 Molybdenum | Mo   | 95.94(2)      |
| 43   | 锝 Technetium | Tc   |               |
| 44   | 钌 Ruthenium  | Ru   | 101.07(2)     |
| 45   | 铑 Rhodium    | Rh   | 102.90550(2)  |
| 46   | 钯 Palladium  | Pd   | 106.42(1)     |
| 47   | 银 Silver     | Ag   | 107.8682(2)   |
| 48   | 镉 Cadmium    | Cd   | 112.411(8)    |
| 49   | 铟 Indium     | In   | 114.818(3)    |

续表

| 原子序数 | 元素名称           | 元素符号 | 原子量          |
|------|----------------|------|--------------|
| 50   | 锡 Tin          | Sn   | 118.710(7)   |
| 51   | 锑 Antimony     | Sb   | 121.760(1)   |
| 52   | 碲 Tellurium    | Te   | 127.60(3)    |
| 53   | 碘 Iodine       | I    | 126.90447(3) |
| 54   | 氙 Xenon        | Xe   | 131.293(6)   |
| 55   | 铯 Caesium      | Cs   | 132.90545(2) |
| 56   | 钡 Barium       | Ba   | 137.327(7)   |
| 57   | 镧 Lanthanum    | La   | 138.9055(2)  |
| 58   | 铈 Cerium       | Ce   | 140.116(1)   |
| 59   | 镨 Praseodymium | Pr   | 140.90765(2) |
| 60   | 钕 Neodymium    | Nd   | 144.24(3)    |
| 61   | 钷 Promethium   | Pm   |              |
| 62   | 钐 Samarium     | Sm   | 150.36(3)    |
| 63   | 铕 Europium     | Eu   | 151.964(1)   |
| 64   | 钆 Gadolinium   | Gd   | 157.25(3)    |
| 65   | 铽 Terbium      | Tb   | 158.92534(2) |
| 66   | 镝 Dysprosium   | Dy   | 162.500(1)   |
| 67   | 钬 Holmium      | Ho   | 164.93032(2) |
| 68   | 铒 Erbium       | Er   | 167.259(3)   |
| 69   | 铥 Thulium      | Tm   | 168.93421(2) |
| 70   | 镱 Ytterbium    | Yb   | 173.04(3)    |
| 71   | 镥 Lutetium     | Lu   | 174.967(1)   |
| 72   | 铪 Hafnium      | Hf   | 178.49(2)    |
| 73   | 钽 Tantalum     | Ta   | 180.9479(1)  |
| 74   | 钨 Tungsten     | W    | 183.84(1)    |
| 75   | 铼 Rhenium      | Re   | 186.207(1)   |
| 76   | 锇 Osmium       | Os   | 190.23(3)    |
| 77   | 铱 Iridium      | Ir   | 192.217(3)   |
| 78   | 铂 Platinum     | Pt   | 195.078(2)   |
| 79   | 金 Gold         | Au   | 196.96655(2) |
| 80   | 汞 Mercury      | Hg   | 200.59(2)    |
| 81   | 铊 Thallium     | Tl   | 204.3833(2)  |
| 82   | 铅 Lead         | Pb   | 207.2(1)     |
| 83   | 铋 Bismuth      | Bi   | 208.98038(2) |
| 84   | 钋 Polonium     | Po   |              |
| 85   | 砹 Astatine     | At   |              |
| 86   | 氡 Radon        | Rn   |              |
| 87   | 钫 Francium     | Fr   |              |
| 88   | 镭 Radium       | Ra   |              |
| 89   | 锕 Actinium     | Ac   |              |
| 90   | 钍 Thorium      | Th   | 232.0381(1)  |
| 91   | 镤 Protactinium | Pa   | 231.03588(2) |
| 92   | 铀 Uranium      | U    | 238.02891(3) |

## 1.5 张青莲院士与当代中国无机化学

张青莲是我国无机化学学科的重要奠基人之一。1908年出生于江苏省常熟县，1936年获德国柏林大学博士学位，次年回国。历任西南联合大学、清华大学和北京大学教授。1955年中国科学院成立学部，张青莲被选聘为第一批学部委员（院士），现为资深院士。张青莲关注中国化学教育和科技事业的发展，建国初期通过中国科学院和“中华全国自然科学专门学会联合会”（“科联”，即后来的“科协”）两个方面的学术职务，不遗余力地为推进无机化学学科的建设，作出了多方面的贡献。他是我国有关同位素化学和重水研究及产业化的奠基人，发表学术论文150篇，约半数转载于《北京大学院士文库张青莲文集》（2001年）中。张青莲的原子量测定工作，为我国赢得了国际荣誉（本章1.2.3节）。

1952年教育部设立全国高等学校院系调整课程改革委员会，张青莲任化学组副组长，参加化学教育的组建与协调工作，有机会为推动各校重点发展无机化学各分支学科竭尽筹谋。同年北京大学化学系试点设立无机化学教研室，他任室主任，聘请前苏联专家协助培养各院校的无机化学师资队伍。在教材建设方面，他组织北京大学、南开大学和北京工业学院合力翻译前苏联教材《普通化学教程》（涅克拉索夫著），边印边讲，以一年的时间成书发行。稍后又协助教育部组织编著《无机化学教程》，由戴安邦（主编）、尹敬执、严志弦、张青莲于一个暑假完成初稿，试用一年后修改成书。这两部通用教材占领高校教坛十余年，影响深远。

改革开放后，中国化学会建立“无机化学丛书编辑委员会”，公推张青莲为主编，主持18卷册工具性巨著《无机化学丛书》的编纂工作。张青莲坚持不懈，组织全国有关高校力量，历时18载，终于克尽全功，完成了我国惟一的一部大型化学丛书的编撰出版工作。本项工作的影响所及，不仅是提供了一部无机化学文献库，同时也动员了全国高校无机化学教师共襄盛举，得到了锻炼和提高。

张青莲为人正直敦厚，大度开朗，严于律己，宽以待人，热心于培养新人，提携后进。60多年来他培养了大批研究生和中青年教师，其中已有多人成为中国科学院院士。

### 参 考 文 献

- 1 H.S.Peiser et al., Pure and Appl.Chem., Vol 56, No.6, p.p.695~768, 1984
- 2 A.E.Cameron and E.Wichers, J.Am.Chem.Soc., Vol.84, No.22, p.p.4175~4197, 1962
- 3 张青莲. 化学通报 (2).40~43, 1978

- 4 张青莲, 化学通报 (10) .57~60, 1986
- 5 T.L.Chang and Y.K.Xiao, Chin.Chem.Letters, 2, 407~410, 1991
- 6 T.L.Chang and Y.K.Xiao, ibid, 3, 731~734, 1992
- 7 T.L.Chang, Q.Y.Qian, M.T.Zhao and J.Wang, Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Proc., 123, 77~82, 1993
- 8 T.L.Chang, Q.Y.Qian, M.T.Zhao and J.Wang, ibid, 139, 95~102, 1994
- 9 T.L.Chang, Q.Y.Qian, M.T.Zhao, J.Wang and Q.Y.Lang, ibid, 142, 125~131, 1995
- 10 T.L.Chang, M.T.Zhao, W.J.Li, J.Wang and Q.Y.Qian, ibid, 177, 131~136, 1998
- 11 T.L.Ching, W.J.Li, G.S.Qiao, Q.Y.Qian, Z.Y.Chu, Int.J.Mass Spectrom., 189, 205~211, 1999
- 12 刘炳寰, 质谱学方法与同位素分析北京: 科学出版社, 1983
- 13 W.F.Giauque, H.L.Johnston, Nature, 123, 318, 831, 1929
- 14 G.P.Baxter, J.Am.Chem.Soc., 28, 1322, 1906
- 15 P.F.Weatherill, J.Am.Chem.Soc., 46, 2437, 1924
- 16 H.H.Willard and R.K.McAlpine, J.Am.Chem.Soc., 43, 797, 1921
- 17 N.E.Holden, Pure and Appl.Chem., 52, 2349, 1980
- 18 T.P.Kohman, J.H.E.Mattauch and A.H.Wapstra, Phys.Today 12 (1), 30, 1959
- 19 N.E.Holden, Chem.Internat, 1, 5~2, 1984
- 20 F.W.Aston, Nature, 135, 541, 1935
- 21 P.De Bièvre and H.S.Peiser, Pure and Appl.Chem., Vol 64, No.10, 1535~1543, 1992
- 22 L.J.Moore, T.J.Murphy, I.L.Barnes, P.J.Paulsen, J.Res.Natl.Bur.Stand., Vol 87, No.1, 1~8, 1982
- 23 L.J.Powell, T.J.Murphy, Chemtech 14, 726, 1984
- 24 R.Hagemann, G.Nief and E.Roth, Tellus, 22, 712, 1970
- 25 P.Baertschi, Earth and Planet.Sci.Lett., 31, 341, 1976
- 26 John R.De Laeter, Paul De Bièvre, H.S.Peiser, Mass Spectrometry Reviews, 11, 193~245, 1992
- 27 E.J.Catanzaro, T.J.Murphy, W.R.Shields and E.L.Garner, J.Res.Natl.Bur.Stand., Vol.72A, No.3, 261~267, 1968
- 28 J.W.Gramlich, T.J.Murphy, E.L.Garner and W.R.Shields, ibid, Vol 77A, No.6, 691~698, 1973
- 29 E.L.Garner, T.J.Murphy, J.W.Gramlich, P.J.Paulsen and T.L.Barnes, ibid, Vol 79A, No.6, 713~735, 1975
- 30 W.R.Shields, T.J.Murphy and E.L.Garner, ibid, Vol 68A, No.6, 589~592, 1964
- 31 E.J.Catanzaro, T.J.Murphy, E.L.Garner and W.R.Shields, ibid, Vol 70A, No.6, 453~458, 1966
- 32 Masako Shima and Noriko Torigoye, Int.J.Mass.Spectrom.Ion Proc., 123, 29~39, 1993
- 33 P.D.P.Taylor, R.Maeck and P.De Bièvre, ibid, 121, 111~125, 1992
- 34 K.S.Quisenberry, C.F.Giese and J.L.Benson, Phys.Rev., Vol 107, No.6, 1664~1667, 1957
- 35 V.B.Bhanot, W.H.Johnson, JR., and A.O.Nier, Physical Review, Vol 120, No.1, pp 235~251, 1960



## 第 2 章 无机化合物的结构和对称性

### 2.1 导 论

20 世纪后半叶, 过渡元素化学和配位化学的迅猛发展, 使无机化学改变了面貌。分子轨道理论和配位场理论使无机化学的新发展具有理论和实际紧密结合的鲜明特色, 使分子结构的理论研究和实验研究都推进到了一个新阶段。链状、环状、笼状、原子簇和各种立体结构的化合物层出不穷, 极大地丰富了结构化学。现代物理技术和仪器设备的不断进步, 极大地推动了对分子和晶体结构的研究。对称性研究在化学中确立了牢固的地位。越来越多的无机化合物显示出卓异的实用功能。含有金属原子的有机化合物和生物分子展示出许多巧夺天工的特殊性质, 推动了固体化学、材料化学和生物无机化学的创立, 同时也向结构化学提出了越来越复杂和特殊的问题。

化学的基本原则是结构决定性质。无论是为研究合成化学问题, 分析、表征、检测问题, 还是实际应用问题, 通晓和熟知结构化学以及结构研究技术都是极端重要的。本章对无机化合物的结构问题作一个基础性介绍, 本节对若干一般问题作一个导读性说明。

#### 2.1.1 固态的重要性

大多数元素 (大约 90%) 单质以及大多数无机化合物在常温下是固体。化学反应虽然通常在溶液中或蒸气态完成, 反应物或产物 (有时是两者) 却常常是固体。

(1) 有机物和无机物 有机化合物 (不包括聚合物) 在所有聚集态都以有限分子存在。结构的问题就是有限分子的结构问题, 原则上可以在固态、液态、蒸气态研究。除了环绕单键的转动以及由于温度不同带来的小尺度变化外, 分子的基本结构可以在任何聚集状态研究。若干无机化合物也以有限分子存在于固态、液态或气态, 例如许多由非金属形成的简单分子 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}_2$  等) 以及某些金属化合物 [ $\text{SnI}_4$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  等]。简单分子的结构信息可由光谱及蒸气的电子衍射研究取得, 但这类方法不适用于极复杂的分子。由于晶态固体的周期结构, 它们对于  $x$  射线和中子起衍射光栅的作用, 任何分子不论如何复杂, 原则上都可以对它们的固体进行衍射研究来测定其结构。

明显不同的是, 大多数固态无机化合物是由原子以一维、二维或三维方