

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

中国大百科全书·化学·II



中国大百科全书(化学)
II

L

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年他将钇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”。拉姆齐研究了氦和氩的性质, 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、氩、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)

拉普拉斯方程

(Laplace equation) 表示液面曲率与液体压力之间的关系公式。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 $P = P_1 - P_2$ ，其数值与液面曲率大小有关，可表示为：

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

式中 σ 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：

$$p = \frac{2\sigma}{R}$$

若液面为凸形，则 R_1 与 R_2 为正值， $p > 0$ ，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， $p < 0$ ，此时液体内部的压力小于外部压力。

(戴乐蓉)

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)。

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)

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，可用来分析矿泉水。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：燃烧时放出光和热；只有在氧存在时，物质才会燃烧；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；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)

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 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 p_A 为：

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

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)

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大的多的散射中心(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。

喇曼选择定则在喇曼光谱上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: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;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;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 和 ρ_{\perp}

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 。

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_{\perp} 。正常喇曼散射中 $\rho = 0$

$\rho_{\perp} = 3/4$, $0 \leq \rho_{\perp} \leq 6/7$, 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 $3/4$ ($\rho_{\perp} < 3/4$ / 小于 $6/7$), 而其他类振动的 ρ_{\perp}

等于 $3/4$ ($\rho_{\perp} = 3/4$ / 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 P 和入射光电场强度 E 的数值关系是：

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

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)

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 B 族。1925 年由德国化学家 W. 诺达克、. 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”。

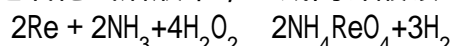
存在 铼在地壳中的含量为 $0.001 \times 10^{-4}\%$ 。在自然界中,铼分布在辉钼矿、稀土矿和铌钽矿中,含量都很低。在辉钼矿中可能以二硫化铼 ReS_2 或七硫化二铼 Re_2S_7 形式存在,含量略高些。铼有两种天然同位素:铼 185 稳定,铼 187 有放射性。

物理性质 铼为银白色金属或灰到黑色粉末;熔点 3180,沸点 5627,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 $(\text{Xe}) 4f^{14}5d^56s^2$,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:



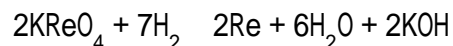
它也溶于含氨的过氧化氢溶液中,生成高铼酸铵:



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^1_3ReO_5 (M^1 为一价金属),锰和钨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 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。含钨 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)

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, >C=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)

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 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 $1.83 \times 10^{-3}\%$ ，是希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，沸点 3 457，相对密度 6.174；有三种晶形：六方密堆积 (25)、面心立方 (310)、体心立方 (868)。

化学性质 镧的电子构型为 $(\text{Xe}) 5d^1 6s^2$ ，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 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% 的铈铁合金可做打火石。

(黄竹坡)

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	
镱 Lu	14	1	2	173.4		84.8	

注：Ln 为镧系元素。

从镧到镱，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 La³⁺到 Lu³⁺，离子半径从 106.1 皮米均匀地降为 84.8 皮米，这是由于 Ln³⁺离子结构的变化是由 f⁰到 f¹⁴，电子数是均匀改变的。Ln²⁺、Ln⁴⁺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镱呈现有规律的变化：如金属标准电极电势值 E° 增大，Ln³⁺水解倾向增强，Ln(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 =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	$E^\circ_{Ln^{3+}/Ln}$ (V , 298K)	$Ln(OH)_3$ 的溶解 度 (mol/l)	$Ln \cdot EDTA$ lgK (293K)	$LnCl_2$ 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	-2.225	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、铽的相应化合物性质相近。

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

(严宣申)

朗德因子

(Lande 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 $S = \sum_i s_i$, 总轨道角动量 $L = \sum_i l_i$, 通过 “L - S

耦合” 形成总角动量 $J=L+S$, 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:

$$\mu_J = -g_J \mu_B J$$

式中 g_J 为朗德因子; μ_B 为玻尔磁子。对于 $^{2S+1}L_J$ 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)

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)

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 ，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)

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，特别是地热能源、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研究的科学研究上处于领先的地位，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。镎、钚、镅、镞、锎、钐、铈和钷都是在该室发现的。对于镅和钷的发现，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)

铈

(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铈 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) 轰击铀靶时，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。当时认为这是铈 257，后来的数据表明，它是铈 258，半衰期约 4 秒。此后，苏联杜布纳联合核子研究所的 H. 弗廖罗夫等用加速的氧离子轰击铀靶，通过下述核反应生成了另外两个同位素铈 256 和铈 257： $^{243}\text{Am} (^{18}\text{O}, 5\text{n}) ^{256}\text{Lr}$ 、 $^{243}\text{Am} (^{18}\text{O}, 4\text{n}) ^{257}\text{Lr}$ ，并用测量铈 256 的衰变链子体铈 252 的方法鉴定了铈 256。

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

已发现质量数 253 ~ 260 的全部铈同位素，其主要核性质见表。

铈同位素的核性质

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

铈原子的电子构型可能为 $(\text{Rn}) 5f^{14}6d^{17}7s^2$ 。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-甲基异丁基酮萃取铈的结果表明，铈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铈原子在气相中氯化，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，氯化铈的行为与三价的锕系元素（如镅、镎、钷）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)

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 族,为铂系元素(钌、铑、钯、铱、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,如钌铑合金、铂铑合金和自然铂。还以钌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 ± 3 ,沸点 3727 ± 100 ,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 $(\text{Kr}) 4d^8 5s^1$,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 200~600 时与热浓硫酸、热氢溴酸、次氯酸钠发生反应;在氯气流中加热至 300,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 $\text{M}^I \text{Rh}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (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()酸,再用亚硝酸钠和氯化铵处理,得六硝基合铑()酸铵 $(\text{NH}_4)_3 \text{Rh}(\text{NO}_2)_6$,最后用盐酸浸煮,得六氯合铑()酸铵,沉淀物经灼烧,在氢气流中加热至 1000,还原成海绵铑。

应用 纯铑用于制电触头、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。铂铑合金可用作电热丝、高温发热材料、热电偶。含铑 10% 的铂铑合金在硝酸盐肥料生产、氢氰酸合成中做催化剂。铂铑合金还可在玻璃纤维工业中制喷嘴和模具。铑铱合金可用于制造热电偶和高温仪表。金属镀铑,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。铑还是氢化反应、烃类重整的良好催化剂。

(黄祖恩)

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)

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学学校学习科学和工程。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)

雷道克斯流程

(Redox process) 见核燃料水法后处理。

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)

雷酸

(fulminic acid) 化学式 HONC ，结构为 $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$ 。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。
(臧弢石)

雷酸盐

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

(碱矽石)

镭

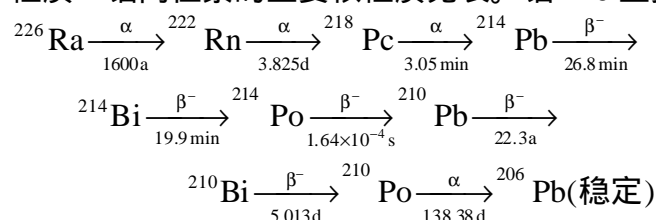
(radium)一种天然放射性元素,化学符号 Ra,原子序数 88,原子量 226.0254,属周期系 A 族,为银白色金属。镭的放射性很强,其英文名来源于拉丁文 radius,原意为“射线”。

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,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		219	1.0×10^{-2} s	
207	1.3s		220	2.3×10^{-2} s	
208	1.4s		221	28s	
209	4.6s		222	38s	
210	3.7s		223	11.43d	
211	13s		224	3.66d	
212	13s		225	14.8d	-
213	2.74min	; $\alpha + \text{EC}$	226	16.00a	
214	2.46s	; EC	227	42.2min	-
215	1.6×10^{-3} s		228	5.75a	-
216	1.8×10^{-7} s		229	4.0min	-
217	1.6×10^{-6} s		230	93min	-
218	1.4×10^{-5} s				

镭有银白色金属光泽,熔点 700,沸点低于 1140,密度约 5 克/厘米³,体心立方晶格。镭原子的电子构型为 (Rn) 7s²,氧化态为+2,化学性

质活泼。金属镭暴露在空气中迅速反应，生成氧化物和氮化物；与水反应生成氢氧化镭。新制备的镭盐呈白色，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 α 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 α 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 标准源和镭-铍中子标准源。此外，镭 226 还是由 (n, α) 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 Radioelements: Polonium-Actinium, Academic Press, New York, 1957.

(岑运骅)

类胡萝卜素

(carotenoids) 又称萜类色素。为一种四萜，分子式 $C_{40}H_{56}$ 。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% 的异构体，85% 的 异构体和 0.1% 的 异构体。类胡萝卜素的一般结构为开链形成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构式如下：

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。在氯仿中遇三氯化锑产生蓝色，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)

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 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 和 $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ 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。

(严宣申)

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底部移动。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;章血血清: 2800 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：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，重物以稠泥浆的形式通过喷嘴流走。常用设备为离心过滤机。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。

离心捕集，用于从煤烟、空气中分离出 0.1 ~ 1000 微米的小颗粒物质，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)

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、配键、夹心键和共轭键等几种类型。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。配键是配体的

电子向受体配位形成的(见配位化合物)。例如在 $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]^-$ 中，乙烯的电子向铂原子配位，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。共轭键是在三个以上原子中心之间形成的大键。苯是典型的包含共轭键的分子，其中有遍及六个碳原子的大键。

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。

(黎乐民)

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+} 。

(严宣申)

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）

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; e 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:

$$q = 3.57 |Z_i Z_j| \text{ (Å)}$$

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 :

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

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

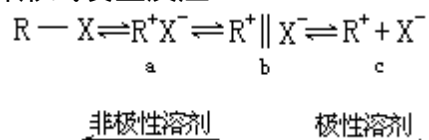
R.M. 弗斯假设正离子是具有半径 a (即离子最近距离) 的圆球导体, 负离子是带电的质点, 能够穿入正离子圆球。离子对的定义是含有负离子在内的正离子圆球。考虑溶液和正离子的体积, 应用玻耳兹曼分布定律, 计算形成离子对和负离子形成自由离子的几率, 得出离子对离解常数 K 为:

$$-\ln K = \ln \frac{4\pi N_A a^3}{3000} + \frac{|Z_i Z_j| \epsilon^3}{akTD}$$

(李芝芬)

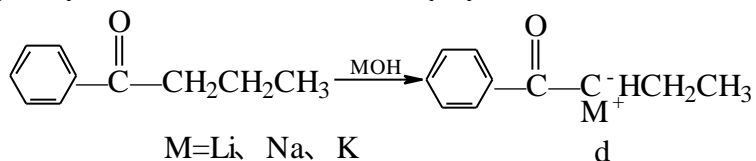
离子对

(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)：

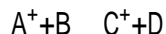


实验证明，锂、钠、钾三种盐中正负离子结合形式并不相同。例如，在室温下上述负碳离子的钠盐在极性中等的四氢呋喃溶剂中以紧密离子对形式存在，但在 80 °C 下该盐却是被溶剂分子分隔开的松散离子对。它们都不是游离离子，不能导电。

(刘有成 江致勤)

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:

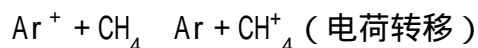
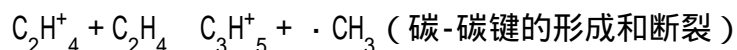
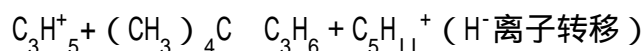
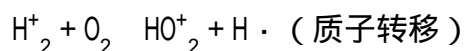
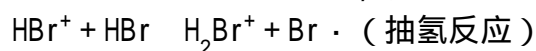


气相离子-分子反应的速率常数 k 常可以用质谱仪 (见质谱学) 直接测定, 如:



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刺迹中, 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)

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)

离子极化

(ionic polarization) 在正、负电场的作用下，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 = μ / 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)

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)和电子亲合能大的非金属原子(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)

离子交换

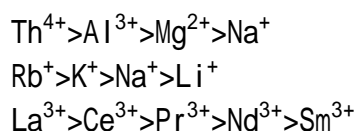
(ion exchange) 以离子交换树脂上的可交换离子与液相中离子间发生交换为基础的分选方法。早在 19 世纪末就有人发现离子交换现象，并利用天然硅酸盐来分离甜菜糖汁中的钠和钾。20 世纪初合成了硅铝酸盐无机离子交换剂，并用于水的软化和糖的处理；为了克服无机离子交换剂的缺点，于 40 年代合成磺化煤、阴离子和阳离子交换树脂及磺化聚苯乙烯树脂等，从而开始了离子交换分离的新阶段。目前广为应用的是合成离子交换树脂。

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，可用于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。

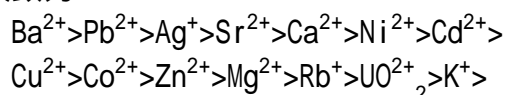
离子交换反应 反应是可逆的，而且等当量地进行。因此，可用质量作用定律来描述。但由于树脂相内的活度系数难以测定，只好用平衡时浓度乘积的比值来表示反应进行的程度。这个比值的大小表示某离子在树脂上被选择吸附的能力，叫做选择系数（常用 K_s 表示）。 K_s 值随离子的电荷增高、半径增大而增加；同价离子交换时，其浓度改变对 K_s 无显著影响；不等价离子发生交换反应时，浓度的变化对 K_s 值有显著影响；同一离子与不同树脂发生交换反应时， K_s 值也不同； K_s 值还随交联度的增大而增加。

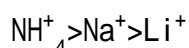
不同离子发生交换反应的趋势和程度各不相同，人们把容易发生交换反应的离子称为交换势大的离子，而 K_s 正好反映离子和树脂发生交换反应的趋势和程度。因此，将离子按照选择系数大小顺序排列，就得到离子的交换势顺序。由于交换势受多种因素影响，至今尚难提出准确的理论来，但根据实验事实，可得出如下规律：

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：

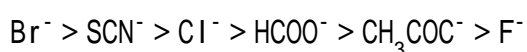
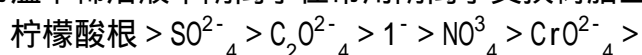


交换势的顺序还和交联度有关，但对一般交联度（4 ~ 12 %）的树脂，其交换势顺序大致为：





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：



弱酸性树脂与 H^+ 结合后活性基因为弱酸型，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。

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。

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，其交换反应速率也增快。

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：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。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。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。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。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。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。总盐浓度的测定。链霉素和四环素的提取和纯化。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稀土，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)

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。

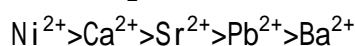
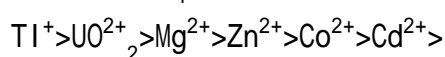
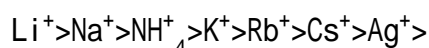
均相膜 先用高分子材料如丁苯橡胶、纤维素衍生物、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈等制成膜，然后引入单体如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等，在膜内聚合成高分子，再通过化学反应，引入所需的功能基团。均相膜也可以通过单体如甲醛、苯酚、苯酚磺酸等直接聚合得到。

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。

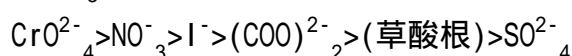
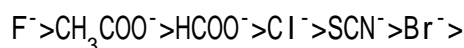
无论是均相膜还是非均相膜，在空气中都会失水干燥而变脆或破裂，故必须保存在水中。

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：

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。

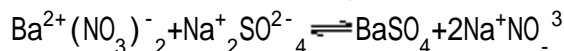
参考书目

R.E.Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, Mc- Graw-Hill, New York, 1971.

(朱秀昌)

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：

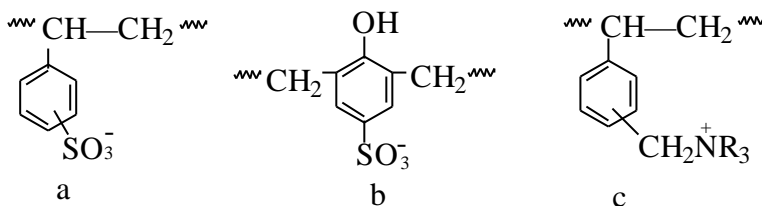


所差异的只是，无机化学的复分解反应一般是均相反应，而在离子交换树脂上进行的反应是非均相反应。最主要的离子交换反应有：

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。



阴离子交换树脂的交换反应：



R 为高分子强碱基，如结构式 c。

简史 离子交换树脂开始出现于 1935 年，当时，英国人 B.A. 亚当斯和 E.L. 霍姆斯发现，苯酚磺酸-甲醛逐步聚合物能够交换阳离子，其后，又发现间苯二胺与甲醛的聚合物具有交换阴离子的性能。1939 年德国法本公司和 1941 年美国的树脂产品和化学品公司先后开始工业生产，并分别以 Wofatit 和 Amberlite 作为商品名。1944 年美国 G.F. 达莱利奥合成了苯乙烯系离子交换树脂。第二次世界大战期间，在德国，Wofatit 除用于水的精制外，还从人造丝工厂废液中回收铜氨，从照像废液中回收银。在这期间，美国将离子交换树脂用于从贫铀矿中提取铀及用于核裂变生成物、超铀元素、稀土元素的分离。战后，离子交换树脂的合成和应用进一步得到发展，在水纯化领域中，采用混合床脱盐法，制得了电阻率为 1800 万欧·厘米的高纯水。50 年代以后，开展了膜状离子交换树脂的研究，开辟了电化学的新领域。60 年代初期，为适应尖端科学的发展，又研制出耐压、耐磨、高交换速度、能交换或吸着高分子量化合物（如水里的腐植酸）的大孔离子交换树脂。在选择分离稀有金属、贵金属，环境保护，医药，仿生高分子，选择性膜，金属络合催化等方面都有了广泛的应用。70 年代以后，又出现了各种大孔吸附树脂及特种树脂。

分类 离子交换树脂根据外观形状及物理性质（孔度、孔度分布、比表面、孔径等）分为凝胶、大孔和离子交换膜等。根据用途有选择交换用、脱色用、吸着用、电子交换（氧化还原）用等。根据母体的化学结构可分为苯乙烯系列、丙烯酸系列、酚醛类系列等。根据离子交换树脂中活性基团的性质可分为：强酸性的、中等酸性的、弱酸性的；强碱性的、中等碱性的、弱碱性的；氧化还原性的。含有酸性基团的离子交换树脂，能同溶液里的阳离子起交换反应，称为阳离子交换树脂；含有碱性基团的离子交换树脂，能交换溶液里的阴离子，称为阴离子交换树脂；含氧化还原基团的离子交换树脂，

能与溶液里的还原剂或氧化剂起反应，称为电子交换树脂；同时含酸性和碱性基团的称为两性树脂，因为它在溶液里能与碱或酸作用。若树脂与溶液里的高价阳离子作用后，能形成钳环形的络合物，则称为螯合树脂。

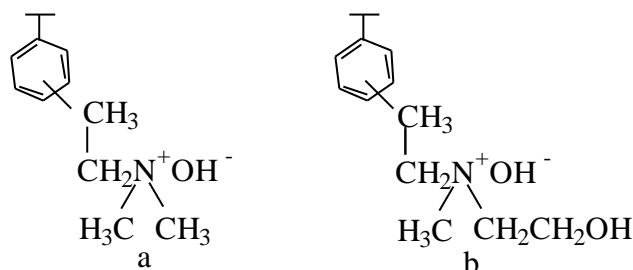
合成 离子交换树脂的合成过程见图。

性质 离子交换树脂商品一般是制成直径为 0.4~0.6 毫米的球状颗粒；在水中能溶胀，但不溶于任何溶剂，加热不熔。

强酸性树脂它的酸性接近硫酸，能与盐发生复分解作用，在任何 pH 的溶液里都能使用。

中等酸性树脂这类树脂的酸性接近磷酸，能与高价金属盐发生不同程度的交换作用。

弱酸性树脂这类树脂的化学性质与乙酸相似，酸性比较弱，不易与盐类起交换作用；但在碱性溶液里，能与多价金属离子发生复分解作用，对二价金属离子如铜、钴、镍、锌、汞等有较高的结合力。在使用时，要考虑它的盐型能起水解作用。最高使用温度在 120 左右，容易为强酸再生。



强碱性树脂（含季铵碱基）这类树脂的碱性相当于苛性碱，能除去水溶液里很弱的酸如硼酸、硅酸、碳酸、低分子量的有机酸等。这类树脂的羟基与氮原子结合能力很弱，故易与金属盐起复分解作用，形成碱性很强的溶液。羟型树脂对热不稳定，若为强碱型树脂（见结构式 a），使用温度不能超过 60 ；若为羟型树脂（b），不能超过 40 。因此，这类树脂不使用时，一般以氯型保存，不能以羟型保存。强碱性树脂可以在任何 pH 溶液里进行交换。

弱碱性树脂弱碱性树脂的化学性质与铵相似，呈弱碱性，能吸着水溶液里的酸而形成盐，其盐型在水溶液中发生水解。树脂与强酸和高价酸结合力强，对氧和热的稳定性差。

影响离子交换反应的因素离子交换反应主要发生在树脂内部。在离子交换反应前，溶液里的反应物必须能扩散进树脂内部。扩散速率与树脂体上毛细孔大小有关，而毛细孔的大小，与合成时加入的交联剂的量有关。交联剂用量少的，树脂的交联度小，毛细孔孔径就大，反应物就容易扩散进去；交联剂用量多的，树脂的交联度大，毛细孔孔径就小，反应物就不容易进去。因此，往往利用交联度不同的树脂，将分子量不同的化合物分开。

另外，溶液里的离子浓度与树脂的交换量也是影响反应物扩散进树脂内部的因素之一。若溶液里的离子浓度比较高，而树脂的交换量又比较小时，则离子很易扩散进树脂内部进行交换；反之，若溶液里的离子浓度较小，树脂的交换量又高，溶液里的离子不易扩散进去，故交换反应不能进行，因而去除溶液里少量离子是困难的。

应用 用于水处理的量很大，占离子交换树脂的产量的 90% 以上（参见彩图插页第 61 页）。工业用水里存在钙、镁、两价和三价的铁离子，易使

管道和锅炉结垢。除去这些金属离子的过程，称为水的软化。早期水的软化是使用沸石及磺化煤，现多用聚苯乙烯磺酸型离子交换树脂。用于原子能、半导体、电子工业、高温高压锅炉的水，要求高质量的无离子水。采用离子交换树脂混合床法可使水去离子化，即将氢型强酸树脂与羟型强碱树脂混合均匀后放入一交换柱内，通过交换柱出来的水，仅含 0.006ppm 的离子性溶质（水的电阻率为 1.8×10^7 欧·厘米），此纯度相当于用石英容器重蒸馏 28 次所获得的水。

从贫铀矿里将铀分离、浓缩、提纯和回收，分离和

提纯稀土元素和贵金属，回收电镀溶液中的铬及人造丝废液中的铜等。

用于医学和医药上的回收、分离和提纯，如抗生素、氨基酸及生物碱的分离提纯，用量相当大。

在有机合成中常用酸和碱作催化剂进行酯化、水解、酯交换、醇醛缩合、水合等反应。用离子交换树脂代替无机酸、碱，同样可进行上述反应，且优点更多。如树脂可反复使用，产品容易分离，反应器不会被腐蚀，不污染环境，反应容易控制等。

用于分析化学，例如水中离子浓度的分析、稀土分析、生化分离，以及月球上痕量物质的分析等。

用于糖、生物制品、甘油、酒等的脱色。

去除电镀废液里的金属离子，回收电影制片废液里的有用物质，如苯酚及其衍生物等。

用于外消旋物的拆分、固相合成，以及作为化学试剂等。

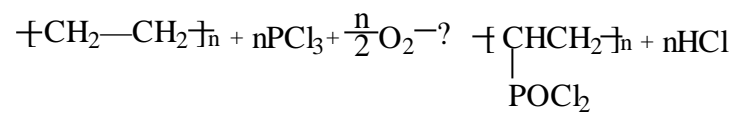
参考书目

R.Kunin, Ion - Exchange Resins, 2nd ed., R.E.Krieger, New York, 1973.

F.Hellferich, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962.

（何炳林 孙君坦）

另一途径则是借助于高分子化学反应，例如：



应用 离子交联高分子的用途很广。Surlyn 可以用于制造透明薄膜、汽车零件、家用器皿、装饰品、玩具、瓶子、面罩、太阳眼镜和木板、纸板的表皮等。Nafion 由于导电性高，又能抗化学腐蚀和耐高温，可以用做电解槽中的隔膜。

(林思聪)

离子密堆积

(ionic close - packing) 描述离子化合物晶体结构的专门术语。基于离子化合物中离子键所起的主导作用和降低能量的原则，在生成离子晶体时，正、负离子按一定的比例作相间排列，并以密堆积的方式形成晶体结构。一般，因为负离子的核正电荷小于核外电子数，具有较大的离子半径，所以它在占据空间上起主要作用。最重要和常见的负离子堆积方式是立方最密堆积、六方最密堆积和简单立方堆积（见点阵）。正离子则因其核正电荷大于核外电子数而具有较小的半径。在离子晶体中，正离子一般根据正、负离子的相对大小（半径比）填充在负离子密堆积所形成的某种空隙内。因此，对离子晶体的结构可用负离子的堆积方式和正离子所填充空隙的情况来描述。例如，氯化钠晶体的结构（见图）可描述为：负离子 Cl^- 作立方最密堆积，正离子 Na^+ 全部填充在 Cl^- 所形成的八面体（见离子配位多面体）空隙内。

（邵美成）

离子配位多面体

(ionic coordination polyhedron) 晶态的离子化合物内，由正或负离子周围邻接的负或正离子中心互相联结所构成的规则多面体 (以负离子为中心的配位多面体是不重要的)。离子配位多面体的顶点数 (即中央正离子的配位数) 取决于正、负离子的相对大小或半径比 (r^+/r^-)，其大小则取决于正、负离子的半径和。由于离子键以库仑引力为基础，占主导地位的离子配位多面体是能内接于球的具有高对称性的正多面体，其中最常见者是配位数 (即顶点数) 分别为 4、6、8 的正四面体、正八面体和立方体。一般可将离子化合物描述为以一定方式联结诸配位多面体所形成的结构，因此，离子配位多面体是描述离子化合物的重要结构单元。

(邵美成)

离子迁移数

(transference number of ions) 各种离子在导电过程中各自的导电份额 (以百分数表示)。例如, 对于 0.1N 盐酸来说, 总电流的 83.1% 是由 H⁺ 承担的, 16.9% 是由 Cl⁻ 承担的, 因此 H⁺ 的迁移数 $t_{H^+} = 0.831$; Cl⁻ 的迁移数 $t_{Cl^-} = 0.169$ 。显然, 电解质溶液中所有离子迁移数的和应该是 1。

迁移数可以通过实验测量, 有了迁移数以后, 便能求得离子的当量电导 λ_i 。对于某一电解质, 它的正、负离子的当量电导可分别写成:

$$\lambda_+ = t_+ \lambda$$

$$\lambda_- = t_- \lambda$$

在无限稀释条件下, 迁移数可以用外推法求得。此时, 离子淌度 U 与离子迁移数的关系为:

$$U_{+,0} = t_{+,0} \frac{\Lambda_0}{F} \quad U_{-,0} = t_{-,0} \frac{\Lambda_0}{F}$$

式中 F 为法拉第常数。

表中列出了某些离子在无限稀释条件下的淌度 $U_{i,0}$ 也称极限离子淌度。 $U_{i,0}$ 不受电解质中对应离子的影响, 即它们是独立的, 符合离子独立移动定律。

有了极限离子淌度就能根据下式:

$$\Lambda_{+,0} = U_{+,0} F, \quad \Lambda_{-,0} = U_{-,0} F$$

$$\Lambda_0 = (U_+ + U_-) F$$

计算无限稀释条件下离子的当量电导和任何电解质的当量电导。例如可以根据表中的 $U_{H^+,0}$ 和 $U_{CH_3COO^-,0}$ 求得 25℃ 时水溶液中乙酸的 $\lambda_0 = 0.00402 \times 96500 = 390.7$

25℃ 水介质中某些离子的极限淌度

正离子	$U_{+,0}$	负离子	$U_{-,0}$
H ⁺	0.00362	OH ⁻	0.00206
Li ⁺	0.00040	Cl ⁻	0.00079
Na ⁺	0.00052	Br ⁻	0.00081
K ⁺	0.00076	I ⁻	0.00080
NH ₄ ⁺	0.00075	CH ₃ COO ⁻	0.00042
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	0.00059	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	0.00083

厘米² / (欧·当量)。

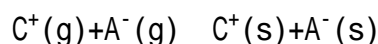
表中还提供了不少关于离子在溶液中状态的信息。例如碱金属离子的晶体半径大小顺序为 Li⁺ < Na⁺ < K⁺, 但它们的淌度大小顺序恰好相反, 说明了它们在水介质中不是单独移动, 而是带着溶剂水分子一起移动。Li⁺ 半径很小, 离子周围静电作用力很强, 移动时带引的水分子最多, 所以在电场作用下, Li⁺ 移动得最慢。卤素离子的半径较大, 水化数小, 它们的离子极限淌度

都很接近。H⁺和 OH⁻的 $U_{i,0}$ 比一般离子大得多，说明它们在溶液中的导电机理与一般离子大不相同。

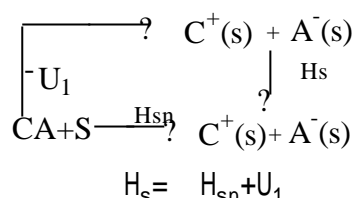
(杨文治)

离子溶剂化

(ionic solvation) 描述在无限稀释下离子-溶剂间相互作用的术语，这种作用是决定电解质溶液、溶质和溶剂性质的首要因素。表征离子溶剂化的热力学过程是成对的气态离子进入溶剂中：



式中 C^+ 、 A^- 为一对离子；g 表示气态；s 表示溶剂化。由玻恩-哈伯循环可得到上述过程的热力学性质的变化：



式中 S 为溶剂。根据测量的溶解热 H_{sn} 和晶格能 U_1 ，可以求出溶剂化热 H_s 。

邻近离子的水的结构在离子电场的作用下，邻近离子的溶剂结构发生了变化，迄今还没有实验手段能得出确切的微观图象。另外，由于中心离子的特性、价型和半径的不同，将导致与溶剂间相互作用和结构现象的差别，不同溶剂的性质差异更使问题复杂化，因此有着多种近似地描述离子近区溶剂结构的模型。图 1 描述水溶液中一个半径不大的简单离子的模型。它把邻近离子的水的结构看成三个区域：结构形成区，该区紧靠离子，该区中的水分子沿着离子电场取向，它们是随同中心离子运动的。结构破坏区，它邻接结构形成区，在这个区域内，溶剂本体的正常结构有一定程度的改变，但这些水分子不参与离子的平移运动。本体区，为距离离子足够远的区域，在这个区域内，离子电场不足以对溶剂结构产生影响，水依然体现如同本体一样的四面体向键接网络的结构特征和动态性质。

溶剂化数在溶液中与离子缔合的溶剂分子数 n 称溶剂化数。以水溶液为例，离子淌度实验表明，在离子运动过程中，表现有一个水壳层随同，根据这壳层体积就可得出该离子的水化数 n ；由离子水化熵的实验值，可得到与离子结合而失去平动自由度的水分子数；由溶液的压缩系数实验，可得出由于离子电场的强烈电缩效应，在一定范围的外压影响下不再发生体积变化的水分子数。另外，介电性质、偏摩尔体积测量等方法所得的 n 值也不完全一致，但反映的都是那些与离子牢固缔合的水分子数，称为一级（原）水化数 n_1 。

与图 1 中结构形成区对应的壳层称原水化层，在它的外面，有更多的水分子不同程度地受离子电场的影响，发生二级水化。有的性质（如水的活度系数）所导出的水化数远大于离子的配位水分子数（4，6），这是由于这项性质反映了二级水化部分。

在理论上，把离子相互作用能大于某一界限的水分子定义为水化水，从而得出水化数的计算值。

一些离子的一级(原)水化数

离子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
一级(原)水化数实验值*	5 ± 1	5 ± 1	4 ± 2	3 ± 1	4 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1
实验方法数	5	5	4	4	3	3	3	2
一级(原)水化数计算值	6	5	3	2	5	3	2	0

*该实验值是几种实验方法测得的平均值。

离子水化能的计算根据一定的模型可对离子水化吉布斯函数、焓和熵的变量 G_{i-s} 、 H_{i-s} 、 S_{i-s} 进行理论计算。 $i-s$ 表示离子-溶剂相互作用。计算可达到两个目的,一是将计算结果与实验结果进行比较,以便深入认识离子-溶剂相互作用的机理;二是求得单一离子的某些热力学函数值。所用模型有连续介质模型和分立的分子模型。

连续介质模型 1920 年 M. 玻恩把溶剂看作连续介质,其性质完全由溶剂本体的介电常数 D 体现,把离子看作半径为 r_1 和带有电荷 $Z_i e_0$ 的圆球。溶剂化吉布斯函数的定义是,把 1 摩尔自由离子从真空转移到溶剂中的吉布斯函数变化,它所对应的就是离子-溶剂相互作用。玻恩假设把求取溶剂化吉布斯函数归结为带电圆球自真空至介质的转移功的计算,这个计算可由图 2 示意的循环实现。

根据能量守恒定律,图 2 中四项功的代数和为零,从而得出:

G_{i-s} = 真空中离子的失电功 + 溶剂中离子的充电功

$$= -\frac{N_A(Z_i e_0)^2}{2r_1} \left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

式中 N_A 为阿伏伽德罗数。根据热力学关系可得出溶剂化焓和熵的计算式:

$$S_{i-s} = -\left(\frac{\partial G_{i-s}}{\partial T}\right)_p = \frac{N_A(Z_i e_0)^2}{2r_1 D^2} \cdot \frac{\partial D}{\partial T}$$

$$H_{i-s} = G_{i-s} + T S_{i-s} \\ = -\frac{N_A Z_i^2 e_0^2}{2r_1} \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \cdot \frac{\partial D}{\partial T}\right)$$

式中 T 为热力学温度; p 为压力。

分立的分子模型 1933 年 J.D. 伯纳尔和 R.H. 否勒奠定了这类模型和计算步骤的基础,图 3 是他们提出的离子和邻接水分子间相互作用的模型。图中表明,与离子邻接配位水分子数为 4,水分子所处位置是正四面体的顶角,水分子偶极矩沿离子电场完全取向,两个氢键方向朝着中心离子;另外两个氢键方向朝着结构破坏区(图 1)。上述处理中,以这些成氢键位置与结构破坏区水分子形成氢键代表结构形成区和结构破坏区溶剂间的相互作用。

J.O. 博克里斯建议用下式表达正离子溶剂化热:

$$H_{i-H_2O} = 20 - \frac{4N_A Z_i \epsilon \mu_w}{(r_i + r_w)} + \frac{4N_A Z_i \epsilon P_w}{2(r_i + r_w)} - \frac{N_A (Z_i \epsilon)^2}{2(r_i + r_w)} \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \cdot \frac{\partial D}{\partial T} \right) - \frac{4N_A \alpha_w (Z_i \epsilon)^2}{2(r_i + r_w)^4}$$

负离子水化热的表达式为：

$$H_{i-H_2O} = 30 - \frac{4N_A Z_i \epsilon \mu_w}{(r_i + r_w)} + \frac{4N_A Z_i \epsilon P_w}{2(r_i + r_w)} - \frac{N_A (Z_i \epsilon)^2}{2(r_i + r_w)} \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \cdot \frac{\partial D}{\partial T} \right) - \frac{4N_A \alpha_w (Z_i \epsilon)^2}{2(r_i + r_w)^4}$$

式中 μ_w 为水分子的偶极矩； ϵ 为介电常数； P_w 为水分子四极矩； α_w 为水分子的极化率； r_w 为水分子的半径。上面两个公式是按 1 摩尔离子和 4 摩尔水分子计量的，第一项为经验项；第二项为离子-水分子偶极矩相互作用；第三项为离子-水分子四极矩相互作用；第四项为博恩过程静电功；第五项为离子-水分子诱导偶极矩相互作用。

参考书目

B.E.Conway, Ionic Hydration in Chemistry and Bio-physics Elsevier Scient,Am sterdam , 1981.

(刘瑞林)

离子溶液的粘度

(viscosity of ionic solution) 由于液体的流动，每个分子必定偏离平衡位置，所以粘度与分子的相对位置（即结构）有密切关系，因此研究溶剂和溶液的粘度就能提供溶液结构的信息。

液体的粘滞系数常称为粘度，用 η 表示。设在流动的液体中，平行于流动方向将流体分成不同流动速度的各层，则在任何相邻两层的接触面上就有与平面平行而与流动方向相反的阻力，它称为粘滞力。如果相距为 1 厘米的两层，其速度差为 1 厘米/秒，则作用于 1 厘米² 面积上的粘滞力为流体的粘滞系数。

在相同条件下，溶液的粘度 η 与纯溶剂的粘度 η_0 之比 η/η_0 称相对粘度 r 。溶液和溶剂粘度的差与纯溶剂粘度之比 $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = r - 1 = \eta_{sp}$ 称为增比粘度。粘度的倒数称为流度 L 。

电解质溶液的粘度 由于存在对溶剂结构有重要影响的电解质，溶剂的粘度会发生较大的变化。溶液的粘度与电解质的体积摩尔浓度 c 的关系可用琼斯-多尔方程表示：

$$\eta = \eta_0(1 + Ac^{1/2} + Bc)$$

式中系数 A 由离子-离子相互作用的静电场决定：

$$A = \frac{e(Nv_1Z_1)^{1/2}}{30\eta_0[4000\pi D_0kT](Z_1 + Z_2)^{1/2}} \left\{ \frac{U_1Z_1 + U_2Z_2}{4U_1U_2} - \frac{Z_1Z_2(U_1 - U_2)^2}{U_1U_2[(U_1Z_1 + U_2Z_2)^{1/2} + (U_1 + U_2)^{1/2}(Z_1 + Z_2)^{1/2}]^2} \right\}$$

式中 U_1 、 U_2 为具有离子价 Z_1 、 Z_2 ($Z_1 > Z_2$) 的离子绝对淌度（见离子淌度）； v_1 为由 1 摩尔电解质形成第一类离子的数目； D_0 为溶剂的介电常数； k 为玻耳兹曼常数； N 为阿伏伽德罗数， e 为电子的电荷。系数 B 与离子和溶剂相互作用有关，每个离子的贡献是独立的，并具有加和性。

当溶剂中离子发生缔合时，琼斯-多尔方程变为：

$$\eta = \eta_0[1 + A(ca)^{1/2} + Bca + B'c(1-a)]$$

式中 B 和 B' 分别为自由离子和离子对的琼斯-多尔系数， a 为施加电场影响下离子自由移动（离解）的部分。

离子对溶剂粘度的影响 主要表现在离子-离子和离子-溶剂的相互作用上，后者通过在离子溶剂化壳层中束缚一些溶剂和离子对溶剂结构性质的更长距离的效应来影响粘度。琼斯-多尔方程中的系数 B 归因于离子-溶剂的相互作用，在较高浓度下比较突出，可用图中氯化钾水溶液浓度对粘度的依赖关系来说明。

氯化钾水溶液的浓度 c 对相对粘度的依赖关系

具有二价离子的盐类，如硫酸镁等，可使水溶液的粘度显著增加。影响水的结构的离子（如 Mg^{2+} ）称为结构形成的离子，其 B 值是正的；而结构破坏的离子（如 Cs^+ ）的 B 值是负的。

在获得盐的 B 值后，将它们分成单个离子的 B' 值，例如在碘酸锂水溶液

中，把 Li^+ 看作比 IO_3^- 的淌度略大一些（约 3%）。假设水化 Li^+ 和 IO_3^- 有相似的体积，用斯托克斯定律可知 Li^+ 的 B 应比 IO_3^- 的大 10%（约 3²%），便可给出 $B_{\text{Li}^+}=0.147$ 和 $B_{\text{IO}_3^-}=0.136$ 的估计值。又如氯化钾的 B 值为 -0.014 ，这是由于 K^+ 和 Cl^- 的细小相等效应， $B_{\text{K}^+}=B_{\text{Cl}^-}$ 。

表 1 说明，在相同的溶剂中， B 值随离子半径的增大而减小，这是由于离子半径增加时，正离子和水分子间的取向力减弱，水分子在离子附近定向区减少，水的结构被破坏。同种离子在不同溶剂中的 B 值不同（表 2）。

为了进行比较，通常保持相同的负离子，找出不同正离子系数 B 的差值 B ，例如在 25 水溶液中正离子对单离子 B 值之间的 $B_{\text{Na}^+-\text{K}^+}$ 为 0.093 ；在甲醇溶液中为 0.003 ；在甲替甲酰胺中为 -0.016 。

表 1 25 水溶液中离子的 B 值 (dm^3/mol)

正离子	B 值	负离子	B 值
Li^+	+0.147	F^-	+0.096
Na^+	+0.086	Cl^-	-0.007
K^+	0.007	Br^-	-0.032
Rb^+	-0.029	I^-	-0.068 5
Cs^+	-0.045	IO_3^-	+0.136
Mg^{2+}	+0.385 2	SO_4^{2-}	+ 0.208 5

表 2 25 非水溶剂中正离子的单离子 B 值 (dm^3/mol)

正离子	溶剂		
	甲醇	N-甲基甲酰胺	甲酰胺
K^+	0.23	0.11	0.18
Na^+	0.27	0.09	0.36

对单离子 B 值和 B 值的讨论主要根据正离子对溶剂结构的影响。在水中结构破坏者的 B 值是负的，对结构的形成者的 B 值是正的。在甲醇中所有的 B 值都是正的，因为结构破坏很少，所以溶剂的粘度是难以减小的。综上所述，由 B 值主要可以判断定性的溶剂化趋势和离子对溶剂结构性质的影响。

浓溶液的粘度 研究从 1M 到饱和溶液的粘度与温度的依赖关系的工作有苏瑞安纳雷扬纳-文卡特森经验方程：

$$\eta = \eta_0 \exp(bc_p)$$

式中 b 是与溶质特性有关的常数； c_p 为同温下任何给定浓度时溶质的摩尔分数对饱和浓度时溶质的摩尔分数的比率。作者还提出了溶液的粘度等输运性质由它的内压决定。

参考书目

R.H.Stokes,R.Mills , Viscosity of Electrolytes and Related Properties,Pergamon,London , 1965.

(陆礼光)

离子色谱法

(ion chromatography) 将改进后的电导检测器安装在离子交换树脂柱的后面，以连续检测色谱分离的离子的方法。1975 年 H. 斯莫尔等人将经典的离子交换色谱与高效液相色谱技术相结合，创造了使用连续电导检测器的现代离子色谱法，它与经典的离子交换色谱的区别（见表）在于分离柱的高效能，即现代离子色谱使用小粒度和低交换容量的树脂及小柱径的分离柱，以及进样阀进样，泵输送洗脱液，连续检测，故具有迅速、连续、高效、灵敏等优点。

类型 斯莫尔等人首先介绍双柱法（图 1）。该法使用一根离子交换柱作为分离样品用。另一根是抑制柱，用于除去大部分洗脱液中的离子，以便在检测时能消除移动相离子的干扰。

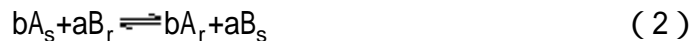
1979 年 D. T. 耶尔德、J. S. 弗里茨和 G. 施穆克尔

经典离子交换色谱与现离子色谱的比较

特征	经典离子交换色谱	现代离子色谱
树脂粒度 (μ m)	74 ~ 140	5 ~ 50
树脂交换容量 (mg-eq/g)	大 (2 ~ 4)	小 (0.01 ~ 1)
分离柱的内径 × 长度 (mm)	(10 ~ 20) × (100 ~ 500)	(2 ~ 5) × (250 ~ 100)
洗脱液流动方式	重力流动 (流速不稳)	泵输送 (流速稳定)
进样量及进样方式	进样量大 (间歇进样)	进样量小 (自动进样)
分析时间	短	长
检测方式	间断式	连续自动式

斯介绍了不用抑制柱的单柱法，从分离柱流出的液体直接进入检测器，由于不需要特殊的抑制柱，并且可以使用常规的液相色谱仪器，所以单柱法发展最快。然而，新的抑制法的出现，例如填充中空纤维的抑制柱，使柱效得到改善，所以仍然得到广泛的使用。

原理 在离子交换树脂上分离离子，实质上取决于样品离子、移动相、离子交换官能团三者之间的关系。离子 A 和 B 进行交换，对一价离子用反应式 (1) 表示，对有不同价数电荷的离子用反应式 (2) 描述离子交换平衡：



下标 s 代表溶液相， r 代表树脂相。 b 和 a 代表电荷数。平衡常数（也叫选择性系数）表示如下：

$$K_B^A = \frac{[A]_r [B]_s}{[B]_r [A]_s}; \quad K_B^A = \frac{[A]_r^b [B]_s^a}{[B]_r^a [A]_s^b}$$

式中方括弧代表离子浓度。

对已交换的离子 A，重量分配系数 D_g 为：

$$D_g = \frac{[A]_r}{[A]_s}$$

体积分配系数 D_v 为：

$$D_v = D_g \times P \quad (3)$$

式中 D_g 是树脂床层的密度，单位为克(干树脂)/毫升(树脂床层体积)。

色谱中常用的容量因子 k' 与分配系数有关，离子 A 的容量因子是柱中树脂相中的量(不是浓度)被溶液相中的量除。根据上述定义，再结合式(3)

$$\text{得到： } k' = D_v \frac{\text{毫升(树脂)}}{\text{毫升(溶液)}} \quad (4) \text{ 式(4)表明，容量因子可}$$

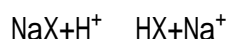
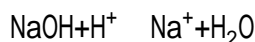
根据分配系数来计算。在现代色谱中，根据被洗脱的离子保留体积(v)或保留时间(t)来测定容量因子：

$$k' = \frac{v - v_0}{v_0}, \quad k' = \frac{t - t_0}{t_0}$$

式中 v_0 和 t_0 分别是该柱的死体积和死时间。

仪器装置 分离柱装有离子交换树脂，如阳离子交换树脂、阴离子交换树脂或螯合离子交换树脂。为了减小扩散阻力，提高色谱分离效率，要使用均匀粒度的小球形树脂。最常用的阳离子交换树脂是在有机聚合物分子(如苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)上连接磺酸基官能团($-\text{SO}_3-$)。最常用的阴离子交换剂是在有机聚合物分子上连接季铵官能团($-\text{NH}_4$)。这些都是常规高交换容量的离子交换树脂，由于它们的传质速度低，使柱效和分离速度都低。C.霍瓦特描述了一种薄膜阴离子交换树脂，它是在苯乙烯-二乙烯基苯共聚物核心上沉淀一薄层阴离子交换树脂，就象鸡蛋有一薄层外皮那样，离子交换反应只在外皮上进行，因此缩短了扩散的路径，所以离子交换速度快，传质快，提高了柱效。同样，在小颗粒多孔硅胶上涂一薄层离子交换材料也可得到相同类型的树脂。螯合离子交换树脂具有络合某些金属离子而同时排斥另一些金属离子的能力，因此这种树脂具有很高的选择性。除了离子交换柱外，其他高效液相色谱柱也可用于分离离子。

抑制柱和柱后衍生作用 常用的检测器不仅能检测样品离子，而且也对移动相中的离子有响应，所以必须消除移动相离子的干扰。在离子色谱中，消除(抑制)移动相离子干扰的常用方法有两种。抑制反应，用抑制反应来改变移动相，使移动相离子不被检测器测出。离子色谱通常使用电导检测器。在抑制反应中(例如对阳离子而言)，把高电导率移动相的氢氧化物转变成水，而样品离子则转变成它们相应的酸：



在装有强酸性阳离子交换树脂的柱中进行抑制反应，使用一段时间后，这种树脂就需要再生，很不方便。改用连接有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的离子交换膜(阳离子交换膜)或用连接有铵基($-\text{NH}_4$)的离子交换膜(阴离子交换膜)，就可以连续进行抑制反应。例如，阳离子交换膜可使阳离子通过它扩散过去，而阴离子则不能扩散过去。

1981年，T.S.史蒂文斯和斯莫尔等报道了中空纤维抑制法。这种纤维是由阳离子交换膜材料拉制而成。用这种方法不仅不需要再生抑制柱而且减小了峰的加宽，提高了柱效。一种比较新的膜技术是加一电场以加速离子的传递，该法与中空纤维法比较，其优点是反应时间短、交换能力高，并且可以

用于阳离子和阴离子两者。

柱后衍生作用，将从柱子流出的洗出液与对被测物有特效作用的试剂相混合，在一反应器中生成带色的络合物（见配位化合物）。对衍生试剂最重要的要求是它们与被测物能生成络合物，但不与移动相生成络合物。柱后衍生法能用于测定重金属离子，所用的衍生试剂有茜素红 S 等。

检测器 分为通用型和专用型。通用型检测器对存在于检测池中的所有离子都有响应。离子色谱中最常用的电导检测器就是通用型的一种。紫外-可见分光光度计是专用型的检测器，对离子具有选择性响应。可变波长紫外检测器与电导检测器联用，能帮助鉴定未知峰，分辨重叠峰和提供电导检测器不能测定的阴离子，如硫化物及亚砷酸中的阴离子的检测。

在离子色谱中，电导检测法总是和抑制反应配合使用。这种检测器对分子不响应，如水、乙醇或者不离解的弱酸分子等。对于电导检测器，一个重要的条件是温度要稳定，所以检测池要放在恒温箱中，1982 年 H. 萨托设计一种双差电导检测器，消除了温度变化对检测的影响，可测定 10^{-9} 摩尔的阴离子。

应用 离子色谱主要用于测定各种离子的含量，特别适于测定水溶液中低浓度的阴离子，例如饮用水水质分析，高纯水的离子分析，矿泉水、雨水、各种废水和电厂水的分析，纸浆和漂白液的分析，食品分析，生物体液（尿和血等）中的离子测定，以及钢铁工业、环境保护等方面的应用。离子色谱能测定下列类型的离子：有机阴离子、碱金属、碱土金属、重金属、稀土离子和有机酸，以及胺和铵盐等。典型离子色谱法应用实例见图 2。

展望 离子色谱作为高效液相色谱的一个新的发展，只有十几年的历史，今后在选择新的洗脱液，合成新的低交换容量离子交换树脂和高灵敏度的检测器方面有很广阔的发展前景，以便实现在尽可能短的分析时间内能分离含有多种阴离子（或阳离子）的混合物，并能高度灵敏地检测被分离的离子。

参考书目

J.S.Fritz ,D.T.Gjerde and C.Pohlandt ,Ion Chroma-tography , Alfred Huthing Verlag , Heidelberg , 1982.

（李玉珊）

离子探针质量显微分析仪

(ion microprobe mass analyzer)以聚焦很细(1~2微米)的高能(10~20千电子伏)一次离子束作为激发源照射样品表面,使其溅射出二次离子并引入质量分析器,按照质量与电荷之比进行质谱分析的高灵敏度微区成分分析仪器,简称离子探针。

简史 应用离子照射样品产生二次离子的基础研究工作最初是 R.H. 斯隆(1938)和 R.F.K. 赫佐格(1949)等人进行的。1962年 R. 卡斯塔因和 G. 斯洛赞在质谱法和离子显微技术基础上研制成了直接成像式离子质量分析器。1967年 H. 利布尔在电子探针概念的基础上,用离子束代替电子束,以质谱仪(见质谱法)代替 X 射线分光计研制成扫描式离子探针质量显微分析仪。

仪器 主要包括四部分: 能够产生加速和聚焦一次离子束的离子源; 样品室和二次离子引出装置; 能把二次离子按质荷比分离的质量分析器; 二次离子检测和显示系统及计算机数据处理系统等(见图)。

应用 元素检测 能检测包括氢在内的、元素周期表上的全部元素,对不同的元素,检测灵敏度是不同的。它的绝对灵敏度为 $10^{-15} \sim 10^{-19}$ 克,能检测相对含量为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 原子浓度的痕量杂质。因此,离子探针可以作金属的高纯分析、半导体痕量杂质测量和岩石矿物痕量成分鉴定等。

表面和薄膜分析 离子探针作静态分析时,离子溅射是发生在样品表面少数原子层或吸附层上(5~20埃)的,它是研究样品氧化,腐蚀、扩散和催化等表面物理化学过程,检测沉积薄膜、表面污染元素分布和晶体界面结构缺陷的理想工具。

深度分析 作动态分析时,在一次离子束剥蚀作用下,样品成分及其浓度将随剥蚀时间而变化,因而得到了样品深度-浓度分布曲线。离子探针在半导体材料中对控制杂质元素注入量和注入深度及浓度分布上起着重要作用。还以其横向分辨率为1~2微米、深度分辨率为50~100埃的本领,可提供包括轻元素在内的三维空间分析图象。

同位素分析 同位素比值测定精度为0.1~1%,不仅应用于生物、医药、有机化学和近代核物理,而且在地球和空间科学领域里,在测定月岩、陨石和地球样品微量元素同位素组成及地质年代学研究上,都能发挥微区痕量分析的特长。

绝缘体样品分析 事先在样品表面镀一层碳膜(或金属膜),或者采用低能电子喷射样品表面;也可用负离子轰击样品的方法,以避免绝缘体样品分析测试中在其表面积累电荷以及由此产生的电位变化现象。

展望 离子探针作为一个具有分析微量元素的高灵敏度的微区分析方法正在迅速发展。但是,由于二次离子溅射机理较为复杂,定量分析仍存在许多问题。今后发展和改进的主要方向是:提高质谱分辨率,以减少和排除二次离子质谱干扰;实现多种质谱粒子探测,以获得样品和多种粒子的信息和资料;定量分析和离子溅射机理的研究;新型液态金属离子源的应用;离子探针与多种仪器(如 X 射线光电子能谱、紫外光电子能谱、俄歇电子能谱)联用等。

(周士涛)

离子淌度

(ionic mobility) 在单位电场强度下, 某种离子 i 在一定温度和一定介质中移动的速率, 以 U_i 表示。不同溶液的电导率很不相同 (见电解质溶液的电导)。电解质溶液的电导是由离子引起的, 所以不同溶液的导电能力直接决定于单位体积中离子的数目、每个离子所带的电荷以及离子移动的快慢, 因此溶液的电导率与溶液中各种离子的浓度 c_i (摩尔/升)、离子的价数 Z_i 、离子淌度有关。对于离子 i 来说, 可以证明它对总电导率 κ_i 的贡献为:

$$\kappa_i = c_i |Z_i| U_i F / 1000$$

式中 F 为法拉第常数。

如果溶液中存在正、负两种离子, 分别用下标 +、- 表示, 则溶液的总电导率 κ 应是正、负离子各自电导率 κ_+ 和 κ_- 的和:

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_- = (c_+ |Z_+| U_+ + c_- |Z_-| U_-) F / 1000$$

(杨文治)

离子相互作用和强电解质活度系数理论

(the-ory of ionic interaction and activity coefficient of strong electrolyte) 用离子间静相互作用模型和玻耳兹曼分布定律定量地说明稀溶液热力学性质活度系数、凝固点降低、渗透压、稀释热的理论。

德拜-休克尔理论 理论的基本假设是： 在稀溶液中电解质完全离解； 离子是不会被极化的带电圆球，其电场具有圆球对称性； 离子之间只有库仑力起作用，其他分子间力可忽略不计； 离子相互作用产生的吸引能小于热运动能； 溶液与溶剂的介电常数相等。

溶液中的离子是不断运动的，设想有一个中心离子 j ，根据假设，这个中心离子外围的离子分布为一个球形对称的电荷分布，称为离子氛，它的净电量与中心离子的电量大小相等，符号相反。应用静电理论的泊松方程，将空间某一点的电位与电荷密度联系起来，采用玻耳兹曼分布定律的级数展开式，并根据上述假设作适当近似处理，计算出某点的电荷密度，然后得出与中心离子 j 相距 r 处的电位 ψ 为：

$$\psi = \frac{Z_j \varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{-k\alpha}}{1+k\alpha} \cdot \frac{e^{-k\alpha}}{r} \quad (1)$$

式中 Z_j 为 j 离子的电价； D 为溶剂的介电常数； e 为质子电荷； a 为正负离子有效半径之和； 见下式：

$$k^2 = \frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{NI}{1000} \quad (2)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度； N 为阿伏伽德罗数； I 为离子强度：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (3)$$

式中 c_i 为离子体积摩尔浓度。 ψ 是中心离子在该点的电位 $Z_j / (Dr)$ 与离子氛电位 $\phi(r)$ 之和，所以离子氛电位为：

$$\phi(r) = \psi - \frac{Z_j \varepsilon}{Dr} = \frac{Z_j \varepsilon}{Dr} \left(\frac{e^{-k\alpha}}{1+k\alpha} - 1 \right) \quad (4)$$

当 $r=a$ 时， $\phi(a)$ 为离子氛在中心离子 j 处的电位：

$$\phi(a) = - \frac{Z_j \varepsilon}{D} \cdot \frac{k}{1+k\alpha} \quad (5)$$

离子氛电位 $\phi(a)$ 与中心离子 j 相互作用所引起的电能变化，即离子相互吸引在一个 j 离子上所引起的电能变化为：

$$\frac{1}{2} Z_j \varepsilon \phi(a) = - \frac{Z_j^2 \varepsilon^2}{2D} \cdot \frac{k}{1+k\alpha} \quad (6)$$

因子 $1/2$ 是由于每个离子既作中心离子，又作离子氛中的离子，而使计算进行了两次，所以应除以 2 。假设离子溶液之所以不能成为理想溶液完全由于离子相互作用，因此 1 摩尔 j 离子的吉布斯函数，即 j 离子的化学势 μ 可以写成：

$$\mu_j = \mu(\text{理想}) + \mu(\text{电}) \quad (7)$$

$$\mu_j(\text{理想}) = \mu_j^0 + RT \ln X_j \quad (8)$$

式中 μ_j^0 为 j 离子的标准化学势； X_j 为 j 离子的摩尔分数，R 为气体常数。对非理想溶液，则有：

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln X_j + TR \ln f_j \quad (9)$$

式中 f_j 为 j 离子的摩尔分数标度的活度系数，可得：

$$RT \ln f_j = \mu(\text{电}) = -\frac{Z_j^2 \epsilon^2 N}{2D} \cdot \frac{k}{1+k\alpha} \quad (10)$$

因此，电解质的平均活度系数为：

$$\ln f_{\pm} = -\frac{|Z_1 Z_2| \epsilon^2}{2DkT} \cdot \frac{k}{1+k\alpha} \quad (11)$$

将式 (2) 代入式 (11)，并令 $a = a^0 \times 10^{-8}$ ，则式 (11) 可简化为：

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|Z_1 Z_2| \sqrt{I}}{1+B\alpha^0 \sqrt{I}} \quad (12)$$

式 (12) 就是德拜-休克尔电解质活度系数公式，式中

$$A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(DT)^{3/2}}; B = \frac{50.29}{(DT)^{1/2}}。对 298K 的水溶液，A = 0.5115；$$

$B = 0.3291$ 。用式 (12) 可以准确计算 $I = 0.1$ 以下的溶液活度系数。对高度稀释的溶液， $B\alpha^0 \sqrt{I} \ll 1$ ，可以忽略不计，就可得出德拜-休克尔极限公式：

$$\lg f_{\pm} = -A|Z_1 Z_2| \sqrt{I} \quad (13)$$

离子活度系数的水化理论 这一理论把德拜-休克尔理论的应用范围推广到较高浓度的水溶液，认为离子由于与水分子的相互作用而水化，水化离子与无水离子不是完全相同的物质，两者的化学势应有差别。水的化学势是 1 摩尔水加入无限量一定浓度的溶液所引起的吉布斯函数的改变量，与水化无关，但自由水分子数因水化而减少，一定量溶液的吉布斯函数为固定值。德拜-休克尔电解质活度系数公式也适用于水化离子。应用上述原则导出一个包含离子水化数 h 和适合于较浓的水溶液的电解质活度系数公式。如果 1 摩尔电解质溶于 s 摩尔水中，成为 v_1 和 v_2 摩尔的正负离子，则有：

$$\ln f_{\pm} = -\frac{0.5115|Z_1 Z_2| \sqrt{I}}{1+0.3291\alpha^0 \sqrt{I}} - \frac{h}{v} \ln \alpha_w - \ln \frac{s+v-h}{s+v} \quad (14)$$

式中 a_w 为水的活度； $v = v_1 + v_2$ 。如果以质量摩尔浓度 m 为溶液浓度的标度，以渗透系数 ϕ 表示水的活度，则有：

$$\ln a_w = -0.018vm\phi \quad (15)$$

用质量摩尔浓度为标度的活度系数 γ_{\pm} 为：

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0.5115|Z_1 Z_2| \sqrt{I}}{1+0.3291\alpha^0 \sqrt{I}} + \frac{0.018}{2.303} hm\phi - \lg[1+0.018(v-h)m] \quad (16)$$

(李芝芬)

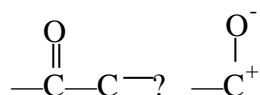
离子型聚合

(ionic polymerization) 用离子型引发剂(也称催化剂)引发的、其增长链端基带有正或负电荷的加成聚合或开环聚合反应。与自由基聚合相比,离子型聚合对反应条件和杂质等更为敏感,并且较难控制,在很多情况下不易得到重复性的实验结果,因此它在工业上的应用不如自由基聚合广泛。目前已工业化的正离子聚合的品种有聚异丁烯、丁基橡胶、聚甲醛等。用负离子聚合生产的有低顺丁橡胶(顺式-1,4结构的含量约为35%)、高顺聚异戊二烯橡胶(顺式-1,4结构占90~94%)、SBS热塑性橡胶和聚醚等。用配位聚合生产的有线型(高密度)聚乙烯、全同立构聚丙烯、乙丙橡胶等。

聚合过程 在离子型聚合中,增长链离子常是带反离子(又称抗衡离子,见正离子聚合、负离子聚合)的离子对,例如异丁烯用少量的引发剂如 BF_3 (含有微量水)引发进行正离子聚合反应时, BF_3 先和 H_2O 形成离子对 $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$,然后再与单体分子反应生成 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$ 离子对,这是引发过程;离子对继续与单体分子反应,使端基带正电荷,这是链增长过程;增长链正离子可以发生自发终止、转移终止和结合(与反离子)终止。在进行负离子聚合时,增长链末端带有负电荷,它的反离子是正离子。在没有其他因素影响下,烯烃类单体的负离子聚合没有链终止反应。用配位聚合催化剂 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 进行丙烯聚合,得到全同立构(等规)聚丙烯。聚合时,丙烯首先在钛(Ti)的空位上配位,然后插入钛-碳键中,且增长链端带负电荷,为此常称为配位负离子聚合。

引发剂 正离子聚合的引发剂有路易斯酸,如 AlCl_3 、 BF_3 、 TiCl_4 和 SnCl_4 等亲电试剂,通常需要加 H_2O 或 HCl 等才能引发聚合。负离子聚合的引发剂有碱金属及其烷基化物、氨基化物、烷氧基化物、氢氧化物等亲核试剂。配位聚合催化剂一般由两种组分组成:一种是过渡金属如Ti、Zr、V等的化合物;另一种是金属烷基化合物,如 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等。

聚合类型 大多数烯类单体都可进行自由基聚合,但离子型聚合有很强的选择性,某些具有给电子基(如烷氧基、1,1-二烷基等)的单体只能进行正离子聚合;而某些具有吸电子基(如 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 等)的单体则可进行负离子聚合。双键碳原子上带有苯基、乙烯基的单体(如苯乙烯和1,3-二烯等)则能进行正离子、负离子和配位负离子聚合。由于羰基的极化:



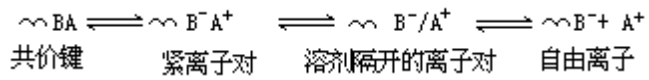
含羰基的单体(如醛、酮)也能进行这三种方式的聚合。

某些含氧、氮、硅的环状结构单体如环醚类(环氧乙烷等)、环酰胺(如己内酰胺)和环硅氧烷(如八甲基环四硅氧烷)既可以用 AlCl_3 、 BF_3 、 SnCl_4 、含氢酸等引发正离子聚合,也能用碱金属氢氧化物、烷氧基化物、烷基化物及其他碱性引发剂引发负离子开环聚合形成线型聚合物。

聚合条件 自由基聚合通常在较高温度(50~100)下进行,而离子型聚合则以低温(低于0)为佳。反应介质的极性和溶剂化能力对离子型聚

合影响较大，而对自由基聚合则无多大影响。在离子型聚合中，反离子的本性对聚合也有影响。

在离子型聚合中，增长链末端常存在下列离子对平衡，以负离子聚合为例：



一般说，共价键无增长能力，自由离子的活性最大，各种离子对的活性介于二者之间。介电常数和溶剂化能力大的溶剂有利于形成自由离子，反之则形成紧离子对，由此影响聚合反应的速率。

（杨士林）

离子选择性电极

(ion-selective electrode) 一类利用膜电势测定溶液中离子的活度或浓度的电化学传感器, 当它和含待测离子的溶液接触时, 在它的敏感膜和溶液的相界面上产生与该离子活度直接有关的膜电势。离子选择性电极不同于经典的电极, 后者的电极电势是氧化还原电势; 而前者的膜电势是由电极膜表面的离子交换平衡产生的。

简史 1906年由R.克里默最早研究的, 随后由德国的F.哈伯等人制成的测量pH值的玻璃电极是第一种离子选择性电极。1934年B.伦吉尔等观察到含氧化铝或三氧化二硼的玻璃电极对钠也有响应。50年代末, G.艾森曼等制成了对氢离子以外的其他阳离子有能斯特响应的玻璃电极。1936年H.J.C.坦德罗观察了萤石膜对 Ca^{2+} 的响应, 1937年I.M.科尔托夫用卤化银薄片试制了卤素离子电极。1961年匈牙利的E.蓬戈系统研制了以硅橡胶等为惰性基体的, 对包括 Ag^+ 、 S^{2-} 和卤素离子在内的多种离子有响应的沉淀膜电极。1966年美国的M.S.弗兰特和J.W.罗斯用氟化镧单晶制成高选择性的氟离子电极, 这是离子选择性电极发展史上的重要贡献; 次年罗斯又制成第一种液体离子交换型的钙离子电极。与此同时, 瑞士的西蒙学派通过从抗菌素制备钾电极, 开始了另一类重要的电极, 即中性载体膜电极的研究。到60年代末, 离子选择性电极的商品已有20种左右, 这一分析技术也开始成为电化学分析法中的一个独立的分支学科。

基本理论 主要是TMS[T.特奥雷尔(Teorell)、K.H.迈尔(Meyer)、J.F.西弗斯(Sievers)]理论及美国艾森曼学派和苏联尼科尔斯基学派对它的发展。

当一片电化学膜将两种电解质溶液隔开时, 如果膜对任何离子的通过均无阻碍, 而只起防止两种溶液迅速混合的作用时, 则在膜两侧的溶液间就产生一个来自溶液中各离子的浓度和淌度差别的扩散电势, 称为液体接界电势。另外一种情况是, 如果膜至少完全阻止其中的一种离子通过, 则产生所谓唐南电势。离子选择电极的敏感膜是一种选择性穿透膜, 它对不同离子的穿透只有相对选择性而无专一性, 因此, 膜电势介于上述两种极端情况之间。

TMS理论的基本假设是: 膜的总电势由三部分组成, 它等于膜两侧面与溶液界面上的两个相界面电势与膜内的扩散电势之和。在此基础上, 导出了包含唐南项与汉德森项的膜电势方程式。艾森曼等通过求解能斯特-普朗克流量方程, 分别推导出不同类型电极的膜电势方程式。

在电极膜只允许带同样电荷的离子通过而不允许带相反电荷的离子和溶剂分子通过, 穿过膜的离子均有理想行为和膜电流为零的前提下, 可用统一的公式来表示膜电势 E_m :

$$E_m = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\alpha'_i + \sum_{j=1}^N K_{ij} \alpha'_j{}^{z_i/z_j}}{\alpha''_i + \sum_{j=1}^N K_{ij} \alpha''_j{}^{z_i/z_j}} \quad (1)$$

式中 a'_i 和 a''_i 为*i*离子在溶液1和2中的活度; a'_j 和 a''_j 为总数为*N*种的*j*离子在溶液1和2中的活度; z_i 和 z_j 为离子*i*与*j*的电荷数; *T*为绝对温度; *R*为气体常数; *F*为法拉第常数; K_{ij} 为电极对主要离子*i*相对于其

他离子 j 的选择性系数。当溶液 2 中的组成不变时, a''_i 和 a''_j 均为恒定值, 则得:

$$E_m = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln(\alpha_i + \sum_{j=1}^N \alpha_j^{z_i/z_j})$$

上式就是尼科尔斯基-艾森曼方程式, 是离子选择性电极分析中的基本方程式。

如果电极对 i 离子有高度的选择性, 即所有的 K_{ij} 均接近于零, 则上式变成:

$$E_m = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \alpha_i$$

其形式与能斯特公式完全一致。这就是人们习惯于用能斯特关系来描述离子选择性电极的响应特性的原因。

电极结构与电势测量 离子选择性电极(参见彩图插页第 39 页)的基本结构见图。电极的敏感膜固定在电极管的顶端, 管内装有内充溶液, 其中插入内参比电极(通常为 $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 电极), 内充溶液的作用在于保持膜内表面和内参比电极电势的稳定。离子选择性电极是一个半电池(气敏电极例外), 它的电势不能单独测量, 而必须和合适的外参比电极组成完整的电化学电池, 然后测量电池的电动势, 它包括以下几项:

$$E = E_m + E_n + E_1 - E_w$$

式中 E_n 为内参比电极的电势, E_w 与 E_1 为外参电极的电势及其液接部分的液接电势。在一般测量中, 上述三项都要求保持不变, 因此电动势 E 与 E_m 之间只差一个常数项, 它的变化完全能反映 E_m 的变化。电极性能离子选择性电极的基本特性是衡量电极优劣的指标。

选择性 电极在对一种主要离子产生响应时, 会受到其他离子, 包括带有相同和相反电荷的离子的干扰。公式(1)反映了相同电荷离子对膜电势的影响, 它用选择性系数 K_{ij} 来表示, 此值愈小, 电极对 i 离子的选择性愈高, 一般要求 K_{ij} 值在 10^{-3} 以下。 K_{ij} 不是一个严格的常数, 它随测定的方法和条件而异, 因此只能用来估量电极对不同离子响应的相对大小, 而不能用来定量校正干扰离子所引起的电势变化。电极的选择性主要决定于电极活性材料的物理、化学性质和膜的组成。

测量范围 电极有很宽的测量范围, 一般有几个数量级。根据膜电势的公式, 以电势对离子活度的对数作图, 可得一直线, 其斜率为 $RT/Z_i F$ 。这就是校正曲线。实际上, 当活度 a_i 很低时, 由于膜物质本身的溶解以及干扰离子的影响等, 校正曲线明显弯曲。电极的线性响应范围是指校正曲线的直线部分, 它是定量分析的基础, 大多数电极的响应范围为 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{M}$, 个别电极达 10^{-7}M , 所以测定的灵敏度往往满足不了痕量分析的要求。在采用离子缓冲液时, 电极的线性响应范围可大大扩展(如银电极可达 10^{-20}M), 使电极可用于理论研究。

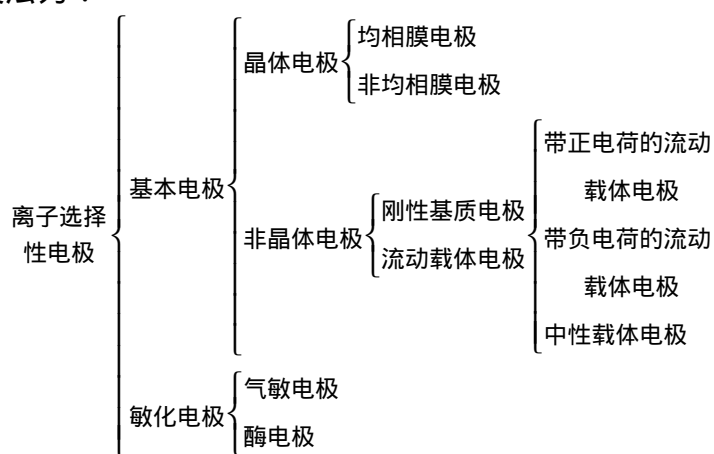
响应速度 电极的响应时间有不同的表示方法, 浸入法测定的响应时间是指从电极接触溶液开始至达到稳定电势值 (± 1 毫伏) 的时间; 注射法则通过迅速改变测量溶液浓度, 测量达到电势最终变化值 E 的固定百分数的

时间，如 t_{90} ， t_{95} 等。电极的响应时间随电极种类、溶液的浓度、温度、电极处理方法而异。一般，固态电极响应较快，有的只有几毫秒（如硫化银电极）；液膜电极响应较慢，通常从几秒到几分钟。电极的响应速度是判断电极能否用于连续自动分析的重要参数。

准确度 通过测量电势直接计算离子的活度或浓度，其准确度不高，且受到离子价态的限制。理论计算表明，对于一价离子，1 毫伏的测量误差会导致产生 $\pm 4\%$ 的浓度相对误差。离子价态增加，误差也成倍增加。此外，电极在不同浓度范围有相同的准确度，因此它较适用于低浓度组分的测定。

其他性能 电极的内阻较高，一般在几百千欧到几兆欧之间，玻璃电极和微电极则更高，所以要求使用高输入阻抗的测量仪器。一般，电极寿命在数月甚至数年间。

电极的分类 目前尚不统一。1975 年国际纯粹与应用化学联合会推荐的分类法为：



在一般书刊上，仍习惯按电活性物质的性质和电极

常用离子选择性电极

敏感离子	电极类型	电活性物质	线性范围 (M)	主要干扰离子
Na ⁺	玻璃	NAS-11-18 玻璃	1 ~ 10 ⁻⁶	H ⁺ 、Ag ⁺
Na ⁺	中性载体	ETH-157	0.1 ~ 10 ⁻⁵	Li ⁺ 、Ca ²⁺ 、H ⁺
K ⁺	中性载体	缬氨霉素	0.1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	NH ₄ ⁺
K ⁺	中性载体	二叔丁基二苯并 30-王冠-10	0.1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	NH ₄ ⁺ 、Na ⁺
Ca ²⁺	中性载体	ETH-1001	0.1 ~ 10 ⁻⁵	
Ca ²⁺	液体离子交换	二辛苯基磷酸钙	0.1 ~ 10 ⁻⁵	Zn ²⁺ 、Mn ²⁺
Ag ⁺ 、S ²⁻	沉淀压片	Ag ₂ S	1 ~ 10 ⁻⁷	Hg ²⁺
Pb ²⁺	沉淀压片	PbS+Ag ₂ S	1 ~ 5 × 10 ⁻⁷	Ag ⁺ 、Hg ²⁺ 、Cu ²⁺
Cu ²⁺	沉淀压片	CuS+Ag ₂ S	1 ~ 10 ⁻⁷	Ag ⁺ 、Hg ²⁺
F ⁻	单晶	LaF ₃ +EuF ₂	1 ~ 10 ⁻⁶	OH ⁻
Cl ⁻	沉淀压片	AgCl+Ag ₂ S	1 ~ 5 × 10 ⁻⁵	S ²⁻ 、CN ⁻ 、I ⁻ 、 SCN ⁻ 、Br ⁻
Cl ⁻	沉淀压片	Hg ₂ Cl ₂ +HgS	0.1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	S ²⁻ 、CN ⁻ 、I ⁻ 、 SCN ⁻ 、Br ⁻
Br ⁻	沉淀压片	AgBr+Ag ₂ S	1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	S ²⁻ 、CN ⁻ 、I ⁻ 、SCN ⁻
I ⁻	沉淀压片	AgI+Ag ₂ S	1 ~ 5 × 10 ⁻⁷	S ²⁻ 、CN ⁻ 、SCN ⁻
CN ⁻	沉淀压片	AgI+Ag ₂ S	10 ² ~ 10 ⁻⁶	S ²⁻ 、I ⁻
NO ₃ ⁻	液体离子交换	甲基三辛基铵盐	0.1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	ClO ₄ ⁻ 、I ⁻ 、NO ₂ ⁻
BF ₄ ⁻	液体离子交换	三庚基十二烷基 铵盐	0.1 ~ 10 ⁻⁶	ClO ₄ ⁻ 、SCN ⁻
NH ₃ 分子	气敏		1 ~ 10 ⁻⁶	挥发性胺
CO ₂ 分子	气敏		10 ² ~ 10 ⁻⁴	

构造分类，如玻璃电极、单晶电极等。一些最重要的电极及其主要性能见上表。

分析技术 主要有两类方法：直接电势法，通过测量电势，由校正曲线或计算法求得待测物的浓度。为使样品和标准溶液中的离子的活度系数一致，要加入含高浓度惰性电解质的离子强度调节缓冲液。电位滴定法，利用离子选择性电极作为电位滴定的指示电极，它能达到与一般容量法相同的高准确度。由于可用电极指示待测离子和滴定剂离子甚至指示剂离子的浓度变化，所以该法扩大了电极的应用范围。

应用 离子选择性电极是一种简单、迅速、能用于有色和混浊溶液的非破坏性分析工具，它不要求复杂的仪器，可以分辨不同离子的存在形式，能测量少到几微升的样品，所以十分适用于野外分析和现场自动连续监测。与其他分析方法相比，它在阴离子分析方面特别具有竞争能力。电极对活度产生响应这一点也有特殊意义，使它不但可用作络合物化学和动力学的研究工具，而且通过电极的微型化已被用于直接观察体液甚至细胞内某些重要离子的活度变化。离子选择性电极的分析对象十分广泛，它已成功地应用于环境监测、水质和土壤分析、临床化验、海洋考察、工业流程控制以及地质、冶金、农业、食品和药物分析等领域。

参考书目

R.A. 德斯特主编，殷晋尧等译：《离子选择性电极》，科学出版社，北京，1976。（R.A.Durst, et al., ed., Ion-selective Electrodes, NBS Spec. Pub., Washington, 1969.）

（殷晋尧）

李比希, J. von

(Justus von Liebig 1803 ~ 1873) 德意志有机化学家。1803年5月12日生于达姆施塔特(现属联邦德国), 1873年4月18日卒于慕尼黑。他父亲是医药、染料、颜料和化学药品商人, 有些货物在家里制造, 因此李比希自幼就接触到化学实验。1818年曾当药剂师的学徒。1820年在波恩大学学习, 一年后转学到埃朗根大学, 1822年获哲学博士学位。同年到巴黎, 常听J.-L. 盖-吕萨克和P.-L. 杜隆等著名化学家的讲演。不久就在盖-吕萨克的实验室中工作。1824年回到德国, 任吉森大学化学教授, 创立了著名的吉森实验室。这是世界上第一个系统地进行化学训练的教学实验室。1852年李比希任慕尼黑大学教授。1840年当选为英国皇家学会会员。1842年当选为法国科学院院士。

李比希在有机化学领域内的贡献多得惊人。他作过大量的有机化合物的准确分析, 改进了有机分析的若干方法, 定出大批化合物的化学式, 发现了同分异构现象。他在化学上的重要贡献还有: 发现并分析马尿酸(1829); 发现并制得氯仿和氯醛(1831); 与F. 维勒共同发现安息香基并提出基团理论(1832), 为有机结构理论的发展作出贡献; 提出多元酸理论(1839)。1840年以后的30年里, 他转而研究生物化学和农业化学。他用实验方法证明: 植物生长需要碳酸、氨、氧化镁、磷酸、硝酸以及钾、钠和铁的化合物等无机物; 人和动物的排泄物只有转变为碳酸、氨和硝酸等才能被植物吸收。这些观点是近代农业化学的基础。他大力提倡用无机肥料来提高收成。他还认为动物的食物不但需要一定的数量, 还需要各种不同的种类, 或有机物或无机物, 而且须有相当的比例。他又证明糖类可生成脂肪。还提出发酵作用的原理。李比希一生共发表了318篇化学和其他科学的论文。著有: 《有机物分析》(1837)、《生物化学》(1842)、《化学通信》(1844)、《化学研究》(1847)、《农业化学基础》(1855)、《关于近世农业之科学信件》(1859)等。他还和维勒合编了《纯粹与应用化学词典》。1831年创办《药物杂志》并任编辑, 1840年后此杂志改名为《化学和药物杂志》, 他和维勒同任编辑。

(郑同)

李方训

(1902 ~ 1962)中国物理化学家。1902年12月25日生于江苏省仪征县，1962年8月2日卒于南京。1925年毕业于南京金陵大学。1928年赴美留学，1930年获美国西北大学化学博士学位。回国后任金陵大学教授、理学院院长。1952年任南京大学副校长。1947年代表中国化学会出席国际纯粹与应用化学会议并提出论文，还出席英国化学会成立一百周年庆祝大会。会后应邀到英国和美国讲学；讲学期间，于1948年获美国西北大学“荣誉科学博士”称号。1955年当选为中国科学院数学物理学化学部学部委员。

李方训1928年开创了格利雅试剂(曾译葛林亚试剂)非水溶液中一系列性质的研究，并首先在世界著名期刊上发表了多篇这方面的论文，如《葛林亚试剂在乙醚溶液中的电导》等。抗战期间，对溶液中离子的性质进行了广泛的研究，取得了优异的成果。1952年后，他在南京大学建立了电化学实验室和研究室，对混合电解质的活度系数进行了系统的研究，对格利雅试剂的研究有了新的发展。1959年发表的《葛林亚试剂的电池电动势测定》论文，在国际上得到重视。他的论文还有《溶液离子与晶态离子抗磁化率间的关系》和《离子的极化和半径》等。著名科学史学家J.李约瑟称赞李方训是杰出的科学家。

(王治浩)

李远哲

(Yuan-Tseh Lee 1936 ~) 美国物理化学家，1936年11月29日生于中国台湾省新竹县。1959年毕业于台湾大学化学系。1961年获台湾清华大学理学硕士学位。1962年赴美深造，1965年获加利福尼亚大学伯克利分校化学博士学位。曾任芝加哥大学化学系助理教授(1968~1971)、副教授(1971~1972)、化学教授(1972~1974)。1974年至今，任加利福尼亚大学伯克利分校化学教授和劳伦斯-伯克利实验室研究员。1974年加入美国籍。他是美国科学院院士。

李远哲主要从事微观反应动力学的研究，在气态化学动力学、分子束及辐射化学方面贡献卓著。分子束方法是一门新技术，1960年以来才试验成功。交叉分子束方法起初只适用于碱金属元素的反应，后来李远哲在1967年攻读博士时和指导教授D.R.赫施巴赫共同研究而把它发展为研究化学反应的、通用的有力工具。此后，李远哲又不断将这项新技术加以改进，用于研究较大分子的重要反应。他设计的“分子束碰撞器”和“离子束交叉仪器”已能分析各种化学反应每一阶段的过程，使人们在分子水平上研究化学反应所出现的各种状态，为化学动力学的研究开辟了新的领域，为控制化学反应的方向和过程提供了前景。

李远哲近十多年来一直与中国科学界和学术界保持密切联系。他除了屡次访问中国的高等院校，从事学术交流，帮助中国科学技术大学化学系开展化学动力学研究工作外，还曾指导过中国科学院化学研究所和大连化学物理研究所建立了分子束实验装置(参见彩图插页第71页)。在化学研究所建立的这套大型转动式分子束激光裂解产物谱仪，是目前世界上仅有的数套同类装置之一，为中国微观反应动力学的研究提供了重要手段。中国科技大学、中国科学院化学研究所和复旦大学、南京大学都授予他荣誉教授学衔。

他由于研究交叉分子束方法方面的重大贡献而同赫施巴赫和J.C.波拉尼共获1986年诺贝尔化学奖。他还获得美国化学会1986年德拜物理化学奖和1986年美国国家科学奖。

(郭保章)

里希特，J.B.

(Jeremias Benjamin Richter 1762 ~ 1807) 德意志化学家。1762年3月10日生于希尔施贝格，1807年5月4日卒于柏林。1778年中学毕业后参加军队，空余时间研究化学。1785年离开军队到柯尼斯堡(加里宁格勒)大学学习数学和哲学，1789年毕业后在布雷斯劳当化验师。1798年任柏林磁器厂副化学师。1800年起，在柏林皇家磁器厂担任采掘部评估技师和化学师，对化合物中有关元素的含量进行了测定，归纳出诸元素之间必有某一固定的质量比的结论；利用化合和分解反应，测定了几种化合物的化合比和分解比；对酸、碱作用也进行了详细研究。1791年发现了中和定律。他认为化学是应用数学的分支，对当量概念、化学计量关系或定比定律的建立做出了重要贡献。但是，他过分追求数学形式对化学事实的说明，有时不遵从化学规律而主观拼凑数据。著有《化学计量学初步》(1792 ~ 1794)和《论化学中的新事物》(1792 ~ 1802)。

(吕维纯)

理查兹，T.W.

(TheodoreWilliamRichards1868~1928)美国物理化学家。1868年1月31日生于宾夕法尼亚州日耳曼敦,1928年4月2日卒于马萨诸塞州剑桥。1882年入哈佛福德大学,先学天文学,后改学化学。1885年毕业后入哈佛大学深造,1888年获博士学位。后获哈佛大学的旅行奖学金,到过欧洲一些大学访问,接触到V.迈尔和瑞利等著名化学家。1889年回国,任哈佛大学助教,同时进行原子量的测定工作。1894年升为讲师,1901年任化学教授,两年后任化学系主任。1907年任柏林大学教授。1912年任吉布斯实验室主任。他是美国科学院和法国科学院院士。曾两次当选为美国化学会会长。

理查兹从1883年开始研究原子量的测定。他大大改进了重量法测定原子量的技术,发明了浊度计,引用了石英仪器等。他的试验极为精细,首先测定了氧的原子量,然后重新测定了铜、钡、锶、钙、锌、镁、镍、钴、铁、银及碳和氮的原子量。他还最先发现同一个元素的原子量随来源不同而可能出现差异。他仔细测定了不同来源的放射性矿物中铅的原子量,测得由铀衰变生成的铅的原子量是206.08,从钍衰变而来的铅的原子量是208,普通的铅的原子量是207.2。由此于1913年证实了同位素的存在,并进一步证实了放射性衰变理论。除原子量之外,理查兹还研究了很多低温下的反应,发现温度逐渐降低时,自由能(即吉布斯函数)变化 G 和焓变 H 趋于相等。理查兹因精确测定大量化学元素的原子量而获1914年诺贝尔化学奖。1910年获戴维奖章,1911年获法拉第奖章,1912年获吉布斯奖章,1916年获富兰克林奖章。

(郑同)

理化学研究所

(The Institute of Physical and Chemical Research) 日本的一个综合性科学技术研究机构。1917年3月成立于东京。是由当时日本的皇室、政府和产业界集资创建的最早的民间研究所。原称为“财团法人理化学研究所”，1948年改称为“株式会社科学研究所”，1958年3月改为现名。1963年迁到埼玉县和光市。1985年该所的正式工作人员约600人，研究人员占67%，获学位者占研究人员的52%。该所的研究重点为新技术的开拓，重视交叉学科的发展，努力推进各学科的独创性研究。

该所的研究工作性质可分为：一般性研究、推进研究、工业化研究和外单位委托的课题研究。研究领域包括原子能、物性物理、应用物理、基础工艺学、无机化学、有机化学、生物化学、农业和生命科学等。共有46个研究室和两个研究组：激光科学研究组和太阳能科学研究组，还有为研究工作服务的电子计算机室、波谱解析室、无机分析室、有机微量分析室、动物试验室等。重大的研究成果有“短寿命激发态分子及反应中间体的电子构型和活性的研究”和“天然有机化合物的合成研究”等。

该所出版的刊物有《理化学研究所报告》(日文)和Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research(英文)等7种。每年接受400余名大学生、硕士生和博士生。该所已同美、法、联邦德国、中国、澳大利亚、印尼等多所大学和研究机构进行共同研究。从1982年开始，与中国科学院进行长期的研究交流。(参见彩图插页第72页)

(后晓淮)

理论有机化学

(theoretical organic chemistry) 又称量子有机化学。是运用量子化学的计算方法研究有机分子静态和动态性质的学科。现代有机化学理论主要包括物理有机化学和理论有机化学两大分支，它们是在有机化学的发展过程中逐步分化形成的，前者以现代实验方法为主，后者则以理论计算方法为主。但二者的划分目前还是众说不一。

简史 早在 19 世纪末，J.H. 范托夫和 J.-A. 勒贝尔的四价碳学说、F.A. 凯库勒关于苯的结构和 A.M. 布特列洛夫的经典有机化学结构理论等构成了早期有机化学理论的基本内容。20 世纪 30 年代，R. 罗宾森和 C.K. 英戈尔德在总结大量有机化学事实的基础上提出了有机化学电子理论，确立了现代有机化学理论的初步基础。然而，随着有机化学的迅速发展，有机化合物及其反应的多样性和复杂性表现得越来越明显，应用经典的电子理论解释这些现象，就显得过分宏观和简单。30~40 年代，L.C. 鲍林提出的共振论、E. 休克尔的分子轨道理论及杂化轨道理论等，推动了有机化学的发展，这是理论有机化学的开始阶段。人们为了逐步运用量子化学计算有机化学课题，相继提出了各种半经验的近似计算方法，主要是自洽场分子轨道法和 60 年代开始发展的从头算法。这些纯理论计算的方法，对于半定量甚至定量地预示有机分子静态的电子结构及其性能方面有了重大进展。70 年代出现的分子前线轨道理论在解释许多有机化学反应，特别是在协同反应方面有广泛的应用。所有上述理论及其进展构成了理论有机化学的主要内容。

研究内容 从实质上看，理论有机化学可以看作是量子有机化学。它主要是运用量子化学和化学统计力学的基本理论预示和阐明有机化学中的某些规律，例如分子的电子结构和立体构型、与结构相关的性能等。量子有机化学在方法论上至今以近似方法为主，这是由于有机分子是多原子物质，多数有机分子的原子数在 10 个以上，每个原子又由多层电子构成。如果严格考虑分子中各原子及其电子之间的相互作用力，则求解分子波函数在理论上尚有困难，这就是所谓的“多体问题”。所以量子化学家从实际出发，发展出许多程度不同的近似计算方法。近似程度越高，计算方法相应地也越复杂，但计算结果与实验结果也越相近。

量子有机化学近似方法 主要包括杂化轨道理论、分子轨道的线性组合和从头算法。

杂化轨道理论和分子轨道的线性组合方法为现今大多数有机化学家所接受，其中分子轨道的线性组合方法更易接受。由已知的基本分子轨道，通过线性代数方法组合成各种特有的新的分子轨道，比较容易模拟出其他分子所具有的性质。例如，最早出现的休克尔分子轨道法，由于计算方法简便，在有机化学中被普遍应用来定性描述有机分子的结构和反应性能。60 年代起，一些半定量的自洽场近似方法，例如由 J.A. 波普尔引入的全略微分重叠法、间略微分重叠法和 M.J.S. 杜瓦的改进间略微分重叠法等，应用也日益增长。70 年代起，所谓从头算法，即考虑到所有参与作用的原子和电子的相互作用力的算法，计算精确度大为提高。不过这种计算只能借助于大型快速计算机和专门的计算程序来实现。该法计算结果准确，可与现代实验方法所得结果相当，是有希望的量子有机化学方法。

量子有机化学的研究对象 分子中的电子构型和分布，化学键的类型及

其有关参数：这是有机化学理论的核心问题。量子化学计算可为我们提供这些参数。例如，电子密度分布（定域或离域程度）告诉我们分子中的反应活性中心所在；由化学键类型（ σ 、 π 、配合键等）可推知有关反应性能和分子的微观立体化学特征。

分子和价键的性质：包括键能、电离势、亲合能、离解能、极性参数、取代基常数以及各种电、磁和力学常数等的计算。这些基本参数可为人们预示有机化学理论的依据。

电子运动能级和分子光谱特性：可在理论上估计电子各种运动（转动、振动、电子能级、磁能级等）的基态和激发态的能级，以及与各种分子光谱峰相应的电子运动规律，从而作出合理的预测和解释。

反应活化能：应用量子化学方法沿反应坐标（反应物相互接近的途径）计算反应物参与反应的各个原子的能量变化，确定反应物分子处于过渡态的活化势能面和势垒，由此也可估计活化配合物的立体构型。这是近来量子有机方法的新的发展方向，不过这也是很费时的复杂计算过程，目前只能处理简单的分子体系。鉴于反应活化能在评价有机物分子活性和应用方面均有重要意义，这方面的研究肯定会有发展前途。

反应动态学的理论：近来人们已了解到许多有机分子在参与反应时，往往先发生一系列极其迅速的初级变化过程，即所谓纳秒（ 10^{-9} 秒）或皮秒（ 10^{-12} 秒）级的反应动力学过程。了解这些微观的迅速电子运动所涉及的分子结构和性能上的变化规律，对认识以往人们所观察到的有机反应宏观规律起因是很重要的。例如，在光的作用下，有机分子跃迁至单线态或三线态的激发状态，这时它们通过一系列迅速的变化过程而形成活性中间体，继而发生一系列的有机化学反应。70 年代末已能通过一些现代物理有机化学研究方法测定这类过程的速率常数和寿命。与此同时，也开始探索应用量子化学方法来估计这些活化分子的构型、能量及其快速反应。这种由研究分子结构和性能的宏观静态方法向微观动态方法的演变，是今后理论有机化学重要的发展方向。

量子有机化学是研究有机化学理论的重要方法，它与物理有机化学相互配合，将使有机化学理论朝着预示有机物分子结构和性能，掌握有机化学合成和反应规律的方向发展。

（刘有成 江致勤）

理想溶液

(ideal solution) 溶液中的任一组分在整个浓度范围内都遵守拉乌尔定律的溶液。与理想气体不同，理想溶液具有真实性，一些光学上的同分异构体和分子结构比较相似的化合物所构成的溶液，如四氯化碳与四氯化硅；苯与甲苯构成的溶液都具有理想溶液的特征。

理想溶液中某一组分的化学势 $\mu_i^{(1)}$ 可表示为：

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

$$\mu_i^0(T, p) = \mu_i^{0(g)}(T) + RT \ln f_i^0 \quad (2)$$

式中 R 为气体常数； T 为热力学温度； x_i 为 i 组分的摩尔分数； $\mu_i^0(T, P)$ 为在温度 T 和压力 P 下纯 i 组分的化学势，即标准状态下的化学势； f_i^0 为纯 i 组分在温度 T 时的逸度； $\mu_i^{0(g)}(T)$ 为 i 组分在一大气压下，温度为 T 时的纯气体的化学势。理想溶液具有以下特性：

溶液混合前后无体积变化。由式 (1) 对压力微分，可得：

$$\bar{V}_{i,\text{mol}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \left[\frac{\partial \mu_i^0(T, p)}{\partial p} \right]_{T, n_i, n_j} = V_{i,\text{mol}}^0 \quad (3)$$

式中 $\bar{V}_{i,\text{mol}}$ 为偏摩尔体积； $V_{i,\text{mol}}^0$ 为摩尔体积。式 (3) 说明在溶液中 i 组分的偏摩尔体积和摩尔体积相等，根据体积的容量性质可得体积改变 $V_m=0$ 。

溶液混合前后无热效应。式 (1) 除以 T 后的偏微商为：

$$\bar{H}_{i,\text{mol}} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_i, n_j} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^0(T, p)}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_i, n_j} = H_{i,\text{mol}}^0 \quad (4)$$

式中 $\bar{H}_{i,\text{mol}}$ 为偏摩尔焓； $H_{i,\text{mol}}^0$ 为摩尔焓，式 (4) 说明在混合过程中物质的摩尔焓没有发生变化，所以无热效应产生，即焓变 $H_m=0$ 。

溶液具有理想的混合熵和混合吉布斯函数。由式 (1) 对温度微分，得：

$$-\bar{S}_{i,\text{mol}} = -S_{i,\text{mol}} + R \ln x_i \quad (5)$$

式中 $\bar{S}_{i,\text{mol}}$ 为偏摩尔熵， $S_{i,\text{mol}}$ 为摩尔熵。式 (5) 说明混合前后的熵变为：

$$S_m = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (6)$$

式中 n_i 为物质的量。

混合前后的吉布斯函数的变化 G_m 为：

$$G_m = H_m - T S_m = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (7)$$

由于 $x_i < 1$ ，混合后熵总是增大的，而吉布斯函数总是减小的。在固定压力下将式 (4) 对 T 微分，可得：

$$\bar{C}_{p,i,\text{mol}} = C_{p,i,\text{mol}}$$

式中 $\bar{C}_{p,i,\text{mol}}$ 为偏摩尔定压热容， $C_{p,i,\text{mol}}$ 为摩尔定压热容。

(卢锦梭)

锂

(lithium) 一种化学元素，化学符号 Li，原子序数 3，原子量 6.941，属周期系 A 族。为最轻的碱金属元素。元素名 lithium 来源于希腊文 lithos，原意是“石头”。1817 年由瑞典 J.A. 阿弗韦聪在分析透锂长石矿时发现。自然界重要的锂矿物有锂辉石、锂云母、透锂长石和磷铝石等。锂在地壳中的含量为 $6.5 \times 10^{-3}\%$ ，在海水中约含 0.1ppm，在人和动物机体、土壤和矿质水、可可粉、烟叶、海藻中都能找到锂。天然锂有两种同位素：锂 6 和锂 7。

物理性质 金属锂为一种银白色的轻金属；熔点 180.54℃，沸点 1342℃，密度 0.534 克/厘米³ (20℃)，硬度 0.6 (金刚石=10)。金属锂可溶于液氨，微溶于低级脂肪族胺（例如乙胺），不溶于烃类。

化学性质 锂的电子构型为 (He) 2s¹。与其他碱金属不同，金属锂在室温下与水反应较慢，但能与氮气反应生成黑色的一氮化三锂 Li₃N 晶体。锂的氧化态为+1。在碱金属离子中，锂离子半径特别小 (0.60 埃)，水合倾向非常大，水合能高达 -519 千焦/摩尔，水合离子半径最大 (3.40 埃)。锂盐在水中的溶解度与镁盐相似，与其他碱金属盐不同，锂的弱酸盐如氟化锂 LiF、碳酸锂 Li₂CO₃ 和磷酸锂 Li₂PO₃ 都难溶于水。在碱金属氯化物中，只有氯化锂易溶于有机溶剂中。利用这种性质，可从其他碱金属氯化物中分离氯化锂，再转变为硫酸盐，以定量测定锂。锂的挥发性盐的火焰呈深红色，可以此定性检定锂。

制法 锂可从锂辉石提取。首先将锂辉石在 1100℃ 下加热，使天然的锂辉石转变为粉末状的易被酸浸蚀的 β-锂辉石，然后用过量的浓硫酸在 250℃ 下焙烧，用冷水浸取焙烧混合物，得到硫酸锂溶液，再加入碳酸钠，沉淀出碳酸锂。金属锂常用电解熔融的氯化锂和氯化钾混合物法来制备。

应用 锂很容易与氧、氮、硫等化合，在冶金工业中可用作脱氧剂或脱泡剂。锂也可作铅基合金和铍、镁、铝等轻质合金的成分。锂在原子能工业中有重要用途。

(刘翊纶)

锂 6

(lithium-6) 元素锂的一种稳定同位素，符号 ${}^6_3\text{Li}$ ，简写为 ${}^6\text{Li}$ 。天然锂由锂 6 和锂 7 两种稳定同位素组成，锂 6 的含量为 7.5%。

1921 年 F. W. 阿斯顿和 J. J. 汤姆孙用质谱法证明了锂有两个同位素，紧接着 A. J. 登普斯特证明了锂 6 的存在。锂同位素的分离方法很多，工业上应用的是锂汞齐与锂盐溶液之间的化学交换法，这个体系的单级分离系数可达 1.05；此法最大的缺点是汞对人体的潜在危害，此外，回流需要变换锂的价态，耗能较大。一个值得注意的方法是基于锂化合物在有机相和水相之间的不变价态的化学交换反应，现已找到冠醚和穴醚类的大环化合物体系，其单级分离系数最高可达 1.04 左右。锂 6 受到热中子照射时发生 ${}^6\text{Li}(n, \quad){}^3\text{H}$ 反应，其核反应截面高达 942 靶恩，由于这是个产氚的反应，高浓缩度的锂 6 可以用于核武器的装料，也可做核聚变动力堆的核燃料。

(汪德熙)

力场方法

(force-field method) 在分子水平上用非量子力学计算方法确定物质分子的几何结构与能量关系的方法, 又称分子力学方法。它依靠从大量实验数据中推导出来的能量函数集来推测一系列分子的性质, 如热力学参数、谱学参数和有关的晶体结构参数。此法能给出被研究分子的结构及其空间能, 计算结果接近实验观测值。因此, 它可在分子水平上模拟许多物理化学过程, 促进实验观测向深度和广度发展。

力场方法将分子看作一组靠弹簧力或谐振力维持在一起的原子集。如果这些原子在空间上过于靠近, 就会相互排斥, 但它们之间由弹簧拉在一起, 又不远离, 于是出现了键拉伸、键角变形和扭曲等情况, 引起分子内部的应力增大。力场方法用表征键长、键角、扭角(二面角)和非键相互作用等势能函数描述分子对假设无应力分子的几何改变所引起的分子内部应力或能量变化:

$$E_s = E_r + E_\theta + E_\phi + E_{nb}$$

式中 E_r 为键伸缩形变能; E_θ 为键角形变能; E_ϕ 为扭角形变能; E_{nb} 为非键相互作用能。这些势能函数描述了各种形式的相互作用对分子势能的影响。习惯上, 将这些势能函数及其有关参数和常数称为力常

力场方法的主要缺点是, 在对某种类型的分子进行计算之前, 必须要有一定量的这类化合物的实验结果作为依据。因此它还不能计算新类型的分子, 也不能研究与电子效应有关的性质, 如轨道相互作用、键断裂等。

(傅亨)

立方烷

(cubane) 一种笼状结构环烷烃(见脂环烃), 分子式 C_8H_8 。它的 8 个碳原子位于立方体的顶点上, 互相以单键相连。立方烷为无色晶体, 在 130~131 熔化, 分子的张力很大, 在催化剂存在下容易异构化(见同分异构体)。
(胡宏纹)

立体化学

(stereochemistry)从立体的角度出发研究分子的结构和反应行为的学科。立体化学的研究对象是有机分子和无机分子。由于有机化合物分子中主要的价键——共价键——具有方向性特征，立体化学在有机化学中占有更重要的地位。

简史 立体化学创立于19世纪初期。法国人J.-B.毕奥最早观察到有机物的旋光现象(见旋光异构)，后来L.巴斯德关于酒石酸旋光性的研究和对旋光异构体的拆分、F.A.凯库勒关于碳原子的四价学说、J.H.范托夫和J.-A.勒贝尔关于碳原子的正四面体学说、E.费歇尔关于糖类化合物构型(见分子的构型)的研究、O.哈塞尔和D.H.R.巴顿关于分子的构象和构象分析的理论、C.K.英戈尔德关于亲核取代反应中的立体化学的研究，均对本学科的发展作出了重要贡献。此外，A.维尔纳关于配位化学的研究，使立体化学在无机化学的领域中得到了扩展。近年来出现的关于周环反应方向的伍德沃德-霍夫曼规则，使立体化学得到了新的重要进展。

分类 立体化学主要分为静态立体化学和动态立体化学两部分。静态立体化学研究分子中各原子或原子团在空间位置的相互关系，也就是研究分子结构的立体形象——构型和构象，以及由于构型异构(包括几何异构和旋光异构)和构象异构导致的分子之间的性质不同等问题。例如，立体异构的分类问题、构型和构象式的命名问题、外消旋体的拆分，以及构型的测定、构型间的联系和转换问题等。动态立体化学的研究内容主要分为构型异构体的制备及其在化学反应中的行为两部分。前者主要以不对称合成获得某一旋光异构体为目的；后者除包括构象分析外，还对各个经典反应类型，如加成反应、取代反应中的立体化学现象进行深入的研究。

应用 立体化学的观点和方法适用于研究有机化合物的分子结构和反应性能，还在天然产物化学、生物化学、药物化学、高分子化学中发挥重要的作用。在探索生命奥秘方面，特别是在对生物大分子，包括蛋白质、酶和核酸分子的认识和人工制造方面，立体化学尤为重要。

参考书目

V. M. Potapov, Stereochemistry, MIR Pub., Moscow, 1979.

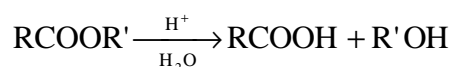
(曹居东 陈光旭)

立体效应

(stericeffect) 又称空间效应, 主要是指分子中某些原子或基团彼此接近而引起的空间阻碍和偏离正常键角而引起的分子内的张力。

在有机化学中, 取代基或分子结构的立体效应对反应活性有影响。立体效应普遍存在于有机化学反应中, 在许多情况下, 空间阻碍降低反应速率, 例如, 在溴代烷烃 RBr 的双分子亲核取代醇解反应中, 由于烷基 R 体积的增大, 引起空间阻碍, 使反应速率变小。然而在有些反应中, 立体效应有可能增加反应速率, 例如, 在单分子亲核取代反应 (见正碳离子) 中, 三烷基取代卤代烷的烷基增大时, 由于取代基之间的空间斥力 (称为 B 张力), 引起 C—X 键的异裂反应, 导致正碳离子的形成, 从而提高了反应速率。

R. W. 塔夫脱等从一系列取代酯的酸催化水解反应中确定了相对反应速率 (k_i/k_0) 与取代基团的立体效应指数 (E_s) 呈比例的关系:



$$\lg \frac{k_i}{k_0} = E_s$$

式中 k_0 和 k_i 分别为基准取代基 (甲基) 和 i 取代基时的水解速度常数。附表列出了一些取代基的 E_s 值。 E_s 的负值越大, 该基团的立体效应越明显。

一些基团的 E_s 值

取代基团 (R)	E_s	取代基团 (R)	E_s
H	1.24	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	-1.13
CH_3	0	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-1.54
CH_3CH_2	-0.07	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	-1.85
ClCH_2	-0.24	Cl_3C	-2.06
BrCH_2	-0.27	Br_3C	-2.43
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	-0.36	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{C}$	-3.80
ICH_2	-0.37		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	-0.47		

参考书目

M. S. 纽曼主编, 黄耀曾等译: 《有机化学中的空间效应》, 科学出版社, 北京, 1964。 (M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1956.) 高振衡编: 《物理有机化学》, 人民教育出版社, 北京, 1982。

(刘有成 江致勤)

利比, W. F.

(Willard Frank Libby 1908~1980) 美国放射化学家。1908年12月17日生于科罗拉多州格兰德瓦利, 1980年9月8日卒于加利福尼亚州洛杉矶。1931年毕业于加利福尼亚大学伯克利分校化学系, 1933年在该校获博士学位, 留校任教直到1941年。1941~1945年, 在哥伦比亚大学战争研究部工作, 从事气体扩散法分离铀同位素。1945~1954年, 在芝加哥大学任化学教授。1954~1959年, 任美国原子能委员会主席, 1960年到加利福尼亚大学洛杉矶分校任地球物理研究所所长。1950年当选为美国科学院院士。

利比和他的学生发现, 宇宙线与地球大气中的元素通过核反应产生的中子再和氮-14作用, 能生成碳-14(半衰期为5730年)。碳-14产生的速率是恒定的, 它以二氧化碳的形式参与生物界一切生命过程中含碳物质的变化使这些含碳物质均匀地和碳-14混合, 即在漫长的历史时期中, 积极参加交换的含碳物质中碳-14同位素丰度不变。如果生命结束后的物体处在良好隔离的状况, 则其中的碳-14含量会随时间减少。因此, 通过稳定碳和碳-14相对含量的测定, 就可以准确算出这一样品死亡至今的时间, 可以在考古学中更准确地测定年代。利比为此获得1960年诺贝尔化学奖。他还在1947年提出了热原子反应的刚性球弹性碰撞模型, 又称利比模型(见热原子反应机理)。利比的主要著作有《放射性碳测年法》。

(吕维纯)

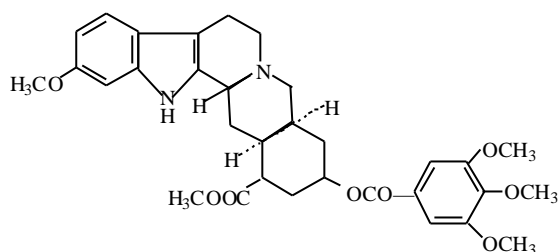
利普斯科姆, W.N.Jr.

(William Nunn Lip-scomb, Jr. 1919 ~) 美国物理化学家。1919 年 12 月 9 日生于俄亥俄州克利夫兰。1941 年毕业于肯塔基州立大学。1946 年获加州理工学院博士学位。第二次世界大战期间在美国科研与开发计划署工作, 1946 ~ 1959 年, 在明尼苏达大学任教, 1954 年升为教授。1959 年起, 任哈佛大学化学系教授, 不久任系主任。1960 年当选为美国科学艺术研究院院士。1961 年成为美国科学院院士。

利普斯科姆 1949 年后开始对硼烷、碳硼烷及其一系列衍生物的系统研究。关于硼烷的结构, 早在半个世纪前曾有人做过研究, 但都未能真正解释明白硼烷及其衍生物组分的多样化结构的复杂性。利普斯科姆利用低温 X 射线衍射方法等测定了多种硼烷结构。根据他测定的结果, 硼烷分子具有代表性的结构是一种笼状的空间三维结构, 并经核磁共振试验验证。他的研究结果表明: 硼烷是一种“缺电子化合物”, 属于三中心两电子键结构。由此可解释 B—H—B 和 B—B—B 键, 圆满地阐明了硼烷分子的复杂结构。他还通过数学方法推算出硼烷及其离子可能存在的数目, 预示了它们的结构。他还深入研究了络合物的价键理论、定域的分子轨道、群论、分子内转动势垒、分子的电性和磁性, 以及核磁共振谱中的化学位移等问题, 进一步从理论上阐明这类化合物的结构原理, 以及它们的反应特性和规律。利普斯科姆由于在研究硼烷结构方面的突出贡献而获 1976 年诺贝尔化学奖。著有《硼氢化物》(1963) 和《硼氢化物及其有关化合物的核磁共振研究》(1969) 等。

(郭保章)

利血平



(reserpine) 一种吲哚生物碱，分子式 $C_{33}H_{40}N_2O_9$ 。它存在于萝芙木属多种植物，例如中国萝芙木和催吐萝芙木中，在催吐萝芙木中，含量最高可达 1%。1952 年 E. 施利特勒尔等从印度萝芙木中首先分离出来。

利血平熔点 264 ~ 265 (分解)，比旋光度 $[\alpha]_D^{23} - 117.7^\circ$ (氯仿)， $[\alpha]_D^{26} - 164^\circ$ (吡啶) 或 -168° (二甲基甲酰胺)。它是一个弱碱；易溶于氯仿、二氯甲烷、冰醋酸，能溶于苯、乙酸乙酯，稍溶于丙酮、甲醇、乙醇、乙醚、乙酸和柠檬酸的稀水溶液，难溶于水；它的溶液放置一定时间后变黄，并有显著的荧光，加酸和曝光后荧光增强。

利血平能降低血压和减慢心率，作用缓慢、温和而持久，中国生产的降压灵中也含有利血平。利血平对中枢神经系统有持久的安定作用，也是一个很好的镇静药。

(周韵丽)

沥青铀矿

(pitchblende) 块状、褐到黑色、非晶质或微晶质铀矿物，主要含有 UO_2 和少量 UO_3 ，化学式为 $mUO_2 \cdot nUO_3$ 或 $UO_2 \cdot 16-27 \cdot 70$ 。沥青铀矿具有重要的工业意义，是提取铀的主要矿物原料。

组成和性质沥青铀矿呈黑色、葡萄状或肾状，有沥青光泽，硬度 3~5，比重 6.5~8.5，具有电磁性，属等轴晶系，晶体结构属萤石型。化学组成(%) 为： UO_2 27.55~59.30、 UO_3 52.78~22.23、Pb01.61~17.07、Ca00.69~9.77、 Fe_2O_3 0~11.8、 ThO_2 0~0.004、 TR_2O_3 (总稀土氧化物) 0~0.90、 H_2O 0~5.250。此外，还含有硅、铁、铝、锰、镁、铜、锌、铋、镭、氡等，不含钍或微含钍。(参见彩图插页第 25 页)

成因和产状主要有以下三种：

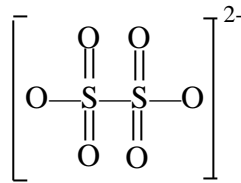
沥青铀矿主要产于中、低温热液矿床中；常和铀石，铜、铅、锌、钼的硫化物，钴、镍的砷化物，赤铁矿，针铁矿，自然铋，玉髓，方解石，萤石等共生。在中国分布很广，主要产于花岗岩型铀矿床中，也产于酸性火山岩型铀矿床中。

沥青铀矿产于沉积矿床中，其矿床类型主要是含铀砂岩型、含铀碳硅板岩型、含铀石灰岩型。沥青铀矿析出体通常很细小，并富集在有机物或粘土矿物中或附近，与晶质铀矿、铀石、黄铁矿、白铁矿、黑针钒矿、自然生硒等共。在美国科罗拉多高原等地区分布很广，储量巨大。

沥青铀矿产于下元古界沉积变质岩中，含矿岩石主要是绿泥石片岩、绿泥石云母片岩、绿泥石石墨片岩。和绿泥石共生，和黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、辉铜矿、铜蓝等伴生。在澳大利亚的北部这种类型的铀矿床规模巨大。

(董灵英)

连二硫酸



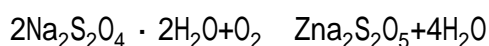
(dithionic acid) 化学式 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 。为一种很不稳定的强酸，只存在于稀溶液中，加热或在浓溶液中都很快地分解为硫酸和二氧化硫。其盐比酸要稳定得多。所有金属的连二硫酸盐都溶于水，不存在酸式盐。

连二硫酸根的结构如左。将二氧化硫或亚硫酸盐氧化，可以制得连二硫酸或它的盐，例如二氧化硫和二氧化锰反应生成连二硫酸锰。

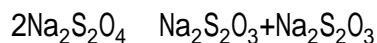
(樊春梅)

连二亚硫酸钠

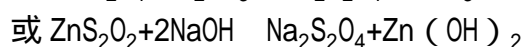
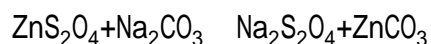
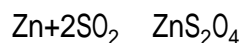
(sodium hydrosulfite) 化学式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。商品名保险粉。连二亚硫酸钠的二水合盐 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不稳定，极易与氧反应生成焦亚硫酸钠：



无水 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 虽比二水合盐稳定，但仍易发生歧化反应，生成焦亚硫酸钠和硫代硫酸钠：



将二氧化硫通入锌粉悬浮液生成连二亚硫酸锌，再用碳酸钠或氢氧化钠进行复分解反应，可生成连二亚硫酸钠：

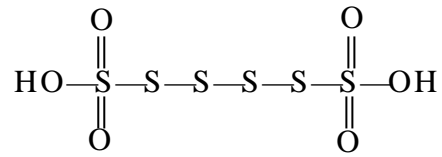


滤去碳酸锌或氢氧化锌沉淀，用氨饱和滤液或用氯化钠盐析，可沉淀出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。再用无水乙醇洗涤并在真空下干燥或加热脱水，可生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。

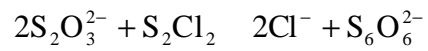
保险粉在染料工业中用作还原剂。实验室里常用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作吸氧剂。

(刘翊纶)

连六硫酸



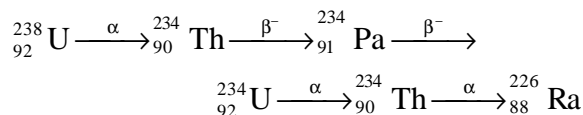
(hexathionic acid) 化学式 $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ 。在它的分子中，硫链不在一条直线上。它是一种不稳定的强酸。连六硫酸可以用硫代硫酸盐与二氯化二硫的反应制备：



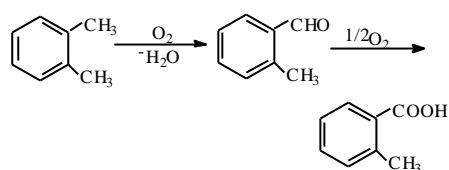
(樊春梅)

连续反应

(consecutive reaction) 也称连串反应或串行反应。若有一组元，一方面作为某些元反应的产物，另一方面又作为另一些元反应的反应物，它被消耗而不再生，这种体系的反应集合就构成连续反应。极重要的一类连续反应就是放射性衰变，例如：



这是一连串的放射性衰变过程，这类反应是核反应而不是一般的化学反应。一般化学反应中的连续反应也很多，在火焰氧化过程中就存在某些连续反应。邻二甲苯的液相氧化也可以作为连续反应的例子：

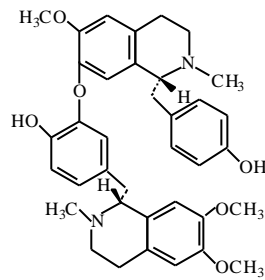


在反应初期和后期，连续反应的中间产物的浓度都很低，在反应过程中，其浓度随时间的变化会出现极大值，而产物必须通过中间产物产生，因此它的生成速率也将由低变高，再变低，从而使其浓度随时间变化的曲线呈自加速的S型。它与自催化反应和链反应有些相似，但在这些反应中，作为某些元反应产物所生成的组元，在另一些元反应中消耗后可以再生，这些组元可以是产物（自催化反应），也可以是中间产物（链反应）。

连续反应中决定速率的步骤是那些最难进行的反应。反应的表观活化能曲线具有向下凹的形式。高温时，总包反应速率由活化能较小的反应决定；低温时由活化能较大的反应决定。如果连续反应的中间产物不稳定，则在其动力学数据分析中常采用稳态近似处理。

(赵学庄)

莲心碱



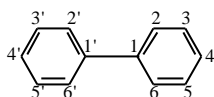
(Liensinine) 一种双吲哚基四氢异喹啉生物碱。其分子式为 $C_{37}H_{42}N_2O_6$ 。它存在于睡莲科植物莲子的胚芽（称为莲心）中，莲心是一种常用的中草药。

莲心碱为白色无定形粉末；熔点 $95 \sim 99$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{30.6} +15.85$ °（丙酮）；易溶于氯仿、甲醇和乙醇，不溶于乙醚和水。它与无机酸或有机酸不易生成结晶盐。只有高氯酸盐可以得到结晶，其熔点 $212 \sim 214$ ， $[\alpha]_D^{30.6} -45.13$ °（丙酮）；易溶于丙酮、热的甲醇和乙醇，不溶于水和乙醚。

1962 ~ 1966 年中国化学家高怡生等确定了莲心碱的化学结构式。莲心碱有短暂的降压作用，由它制备的甲基季铵盐的降压作用强而持久。中医用莲心解热。

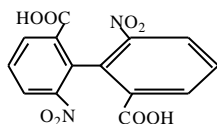
（谢毓元）

联苯

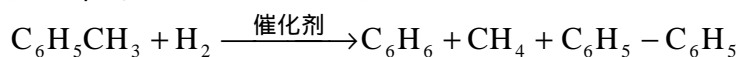


(biphenyl) 一种芳烃，分子式 $C_{12}H_{10}$ 。它存在于煤焦油中。联苯为无色片状晶体；熔点 71°C ，沸点 255.9°C ，相对密度 $0.8660 (20/4^\circ\text{C})$ ；不溶于水，能溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂；热稳定性高，其蒸气不易分解，可用作传热液体。26.5%联苯和 73.5%二苯醚组成的低共熔混合物，在 9.5 大气压下可加热到 400°C 。其化学性质与苯相似，容易起取代反应。如果一个苯环上已有卤素、硝基或磺酸基，第二个取代基则进入未取代的苯环。

联苯 2, 2' 和 6, 6' 两个位置上如有足够大的基团，则阻碍两个苯环之间的单键旋转。如果 2, 6 两位是不对称取代的，则两个苯环的平面彼此垂直，可拆分为旋光异构体（见旋光异构），如左式。

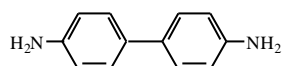


工业上联苯由苯在高温（ $750 \sim 850^\circ\text{C}$ ）下去氢制得；有些国家由甲苯加氢去甲基生产苯，每 100 千克苯约副产 1 千克联苯：



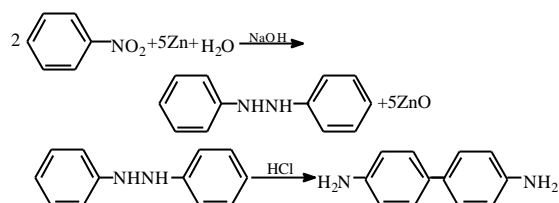
（胡宏纹）

联苯胺



(benzidine) 又称 4,4'-二氨基联苯。分子式 $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-})_2$ 。联苯胺为白色针状晶体或淡红色粉末晶体，在空气中颜色逐渐加深；熔点 128 ，沸点 400 （740 毫米汞柱）；微溶于水，稍溶于乙醇和乙醚。应避光密封保存。联苯胺的化学性质与苯胺类似，它与亚硝酸反应，生成重氮盐，此盐与酚类或芳香胺类化合物偶联，可得到多种偶氮染料。

联苯胺在工业上是由硝基苯还原，生成氢化偶氮苯，再经重排反应制得：



联苯胺曾是染料工业的重要中间体，由于它的毒性很强，现已改用其他无毒或低毒的中间体。联苯胺固体和蒸气都能通过皮肤迅速进入体内，吸入后可引起恶心、呕吐，损害肝和肾脏。联苯胺和它的盐都是致癌物质。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

炼丹术

(alchemy)中国古代的一种特殊方术，内容非常复杂，其中心目标为用人工方法制作既可使入“长生”、又能用以“点金”的万应灵丹——“神丹”，故又有金丹术、炼金术、点金术、黄白术等名称。这种古老的方术之所以最先在中国产生，是由于中国古时有“成仙”的说法，人们认为人的肉体可借助于某种神奇的药物而获得永生。所谓“丹”原指丹砂，即硫化汞，后来则泛指被认为是“长生药”或“点金药”的各种药物。中国炼丹活动自公元前3世纪时已经开始，到公元前1、2世纪时已经大盛，而炼丹活动从一开始便包括“炼金”，因为炼丹家认为以黄金等“不败朽”之物为药饵，可以使人长生不老，而人造的“黄金”更具有神效。到东汉时，方士们的神仙思想发展成为道教，炼丹更成为道士们“修仙”的重要手段之一，随着道教的发展，炼丹的风气更深入民间。东汉魏伯阳的《周易参同契》是世界上现存最早的炼丹术理论性著作。书中提到当时炼丹家有《火记》六百篇，可见当时火法炼丹（主要是带有冶金性质的无水加热反应）已经积累了大量经验性知识。晋代大炼丹家葛洪著《抱朴子内篇》，对汉晋以来的炼丹术作了详细的记载和总结。他把炼丹术分为3个互相关联的部分：

炼制万应灵丹 炼丹家认为“还丹”和“金液丹”为“仙道之极”，前者是反复加热硫化汞的产物，后者指以某种化学方法制成的液体“黄金”（或某种类似金色的液体）。

采集并加工制作长生药 炼丹家分天然药物（包括矿物和动物性、植物性药物）为三等：上药“令人身安命延”，中药“养性”，下药“除病”。他们认为能“令人身安命延”的药物，有丹砂、黄金、白银、五玉、雄黄、石流黄，以及诸芝、茯苓等，种类甚多。

点化金银 即先炼制万应灵丹如“神丹”之类，然后用它“点化”铜、铁等为黄金、白银，实际上是使用化学方法制成各种类似金、银的合金。

炼丹术在隋代分化为外丹（服药）、内丹（练功）两种，外丹术在唐宋时代继续得到发展，虽然从它的本来目的来说是全然失败的，但是炼丹实践使人们得以接触到种种自然现象，因而提高了对自然界的认识，取得了不少有价值的经验性知识，例如唐末出现的火药就是炼丹实践的产物。

8世纪，在阿拉伯的首都报达（即巴格达）出现了炼丹术，阿拉伯人称之为al-kimiya（al为冠词，kimiya据考证可能是由汉语“金液”两字的古音kim-ya变来），内容不仅包括炼金、制药，而且也追求一种叫作阿尔伊克西尔（al-iksir）的万应灵丹，指望用它来使人长寿，并用以点金。穆斯林世界本来没有肉体永生的说法，不会产生制作长生药的方术，他们的炼丹术从思想基础和具体内容来看显然与中国有关。但是，阿拉伯炼丹术吸收了中国和欧洲的有关知识，在理论与实践上都有所发展。约在12世纪，阿拉伯炼丹术随着伊斯兰教的势力传播到欧洲。al-kimiya演变为alchimia或alchemia。欧洲炼丹术既由阿拉伯接受了东方的有关思想和知识，同时又进一步加入古希腊的哲学思想和制造假金、银之类的原始化学工艺知识，因而面貌为之一新；不过在内容上还是相似的，除炼金、制药之外，也追求万应灵丹如“耶黎克色（elixir）”或“哲人石”之类，正和中国的“神丹”、阿拉伯的“阿尔伊克西尔”一样。经过数百年的传播和发展后，由于社会生产发展的缘故，炼丹术在欧洲成为近代化学产生和发展的基础，从而由上述

alchemia 和 alchimia 演变出化学的德文字 Chemie 和法文字 chimie ,以及英文字 chemistry。在中国习惯上称阿拉伯和欧洲的炼丹术为炼金术，其实这两种炼丹术的内容大致与中国的相似，并不仅限于炼金。（参见彩图插页第 3~5 页）

（赵匡华）

炼金术

(alchemy) 炼丹术的又称。古代炼丹术除研制兼有“长生”和“点金”效用的万应灵丹以及各种长生药之外，还试图用化学方法将铜、铁等普通金属“点化”为黄金、白银。因此，炼金只是炼丹术的一个组成部分，用“炼金”二字概括炼丹术的全部内容是不全面的。中国化学史学家习惯上称后起的阿拉伯和欧洲炼丹术为炼金术，可能由于他们在炼金方面的成就在历史上较为受人注意之故。

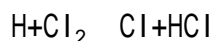
(赵匡华)

链反应

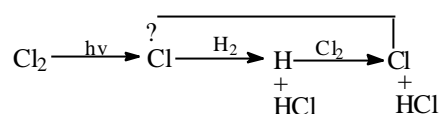
(chain reaction) 反应物分子依靠在反应过程中交替和重复产生的活性中间体(自由基或自由原子)而转变为产物分子的一类重要化学反应。例如反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, 开始用光引发, 产生氯原子:



随之发生以下反应:

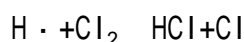


后续反应所需的氯原子主要依靠反应自身产生, 即使作为外因的光撤除后, 反应仍能持续进行, 直至作为活性组分的 Cl 和 H 消亡为止。上述反应可图解如下:

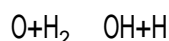
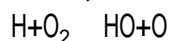


反应本身除生成产物 HCl 外, 还再生 Cl, 如此循环, 犹如一个个链节, 持续不断, 链反应即由此得名。反应中的活性组分——自由基或自由原子——称为链载体。

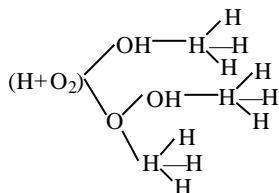
分类直链反应 在链反应中, 活性组分自由基不断再生, 自由价保持不变, 例如以下反应:



反应中单自由价的氯原子(或氢原子)产生单自由价的氢原子(或氯原子)。**支链反应** 在链反应中, 当一个单自由价的链载体和分子反应时, 能产生多于一个新的自由基, 为支链反应, 例如下列反应:



再加上其他链传递过程: $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$, 就可将 H-O₂ 反应图解如右。不难看出, 上述反应中, 与核反应中一个中子能产生三个新中子一样, 一个 H 产生三个新的 H, 依次类推。因此, 在某些条件下, 该反应的速率可变为无限大, 因而可以发生爆炸。

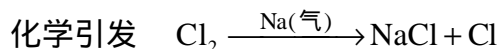
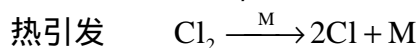


退化支链反应 在链的文化过程中生成了比链载体更为稳定的活泼分子(如有机过氧化物), 而这种活泼性分子又能分解出多于一个的支链载体, 使文化过程得以进行。但这种分子分解产生链载体的过程, 比链载体所进行的反应要缓慢得多。这就是退化支链反应。某些有机物的液相氧化反应属于此类反应。

机理直链反应机理 可分为:

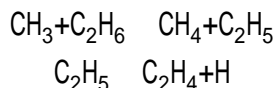
链引发, 是依靠热、光或电的作用, 在反应体系中产生第一个作为链

载体的自由基的反应，一般为稳定分子分解为自由基的反应：



M 为第三体。引发是链反应的开始，是最困难的步骤。

链的持续反应，是链载体自由基的再生反应，即旧链载体的消失和新链载体的产生同时进行的反应，一般是自由基与饱和分子间的反应，例如：

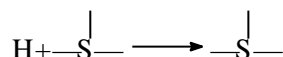


由于在直链反应的持续反应中自由价守恒，导致链反应的持续进行。

链的终止反应，是链载体的消亡过程，例如：



对生成的简单分子来说，反应所释放的能量须传给第三种物体 M，产物分子才能稳定。终止反应既可在体相发生，也可在表面上发生，后者往往在体系压力较低、分子运动的平均自由程与容器的线度相当时占优势，例如以下反应：



链引发反应中生成链载体后，直到终止反应发生前，链持续反应发生的循环次数称为链长。由于在直链反应中，根据稳态近似原则，链的引发反应速率等于链终止反应速率，故就单个起始链载体而言，链长越长，在相同时间里消耗的反应物或生成的产物就越多，反应也就越快。因此，链长与反应速率具有等价的意义。显然，就单个起始链载体而言，链

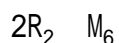
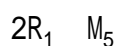
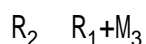
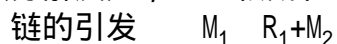
长是极不相同的。因此，只有平均链长才有实际意义。平均链长 \bar{L} 的定义为产物生成速率与引发反应速率 r_0 之比：

$$\bar{L} = r / r_0$$

对于光化学引发的直链反应来说，平均链长即量子产率。

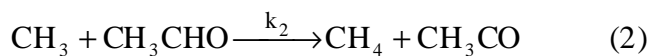
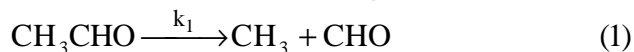
在链反应体系中加入某一组分（阻化剂）后，引起反应的减慢，称为阻化作用。一般，在链反应中痕量的阻化剂就能引起反应速率的显著降低，阻化作用是揭示链反应机理的一种常用手段。一般用作阻化剂的是一氧化氮、丙烯和甲苯等。

有机物链式裂解反应机理 对于气态有机物（如烃、酮、醛、醇、醚等）的热分解反应，F.O. 赖斯和 K.F. 赫茨菲尔德提出以下的普遍的链式机理：



式中 R 代表自由基， M_1 、 M_2 、... M_6 代表不同的稳定组分。终止反应在不同条件下总是以其中一个为主，并可推导出不同的速率方程。将实验所得的

速率方程与它对照，即可判断出何种机理更为可能。以乙醛热分解为例，按赖斯和赫茨菲尔德提出的机理，可列出以下反应：



根据反应（1）、（2）、（3）、（4）可得出速率方程：

$$r = k_2(k_1/k_4)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

根据反应（1）、（2）、（3）、（5）可得出速率方程：

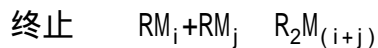
$$r = k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

式中 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 为反应速率常数。若实验测得不同条件下反应速率与乙醛浓度、反应级数的关系，则不难判断在该条件下乙醛热分解的反应机理。

链式加成聚合反应机理 高分子化合物是由多个单体连接而成的，其加成聚合反应中有一类是自由基无支化的链式反应，例如乙烯类单体 M 的加成聚合，通过加入能产生自由基 R 的引发剂 I，引发以下链式聚合反应：



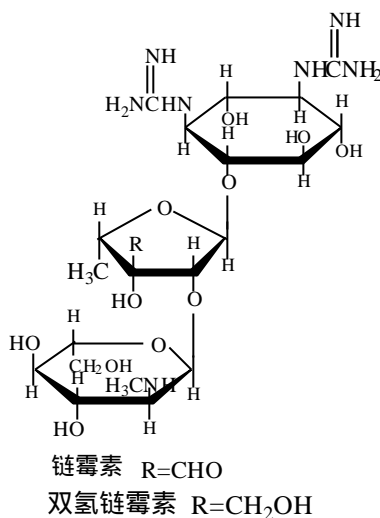
.....



这类反应的研究对开创高分子时代曾产生过巨大的影响。

（高盘良）

链霉素

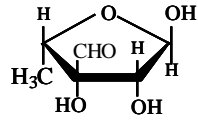


(streptomycin) 一种氨基葡萄糖型抗生素，分子式 $C_{21}H_{39}N_7O_{12}$ 。1943 年美国 S.A. 瓦克斯曼从链霉菌中析离得到，是继青霉素后第二个生产并用于临床的抗生素。链霉素对革兰氏阳性和阴性菌皆有效，并对结核杆菌有特效。与同类的卡那霉素、庆大霉素等相同，是碱性的水溶性化合物，以盐的形式用作注射药剂。结构式如右。链霉素低浓度时有抑菌作用，高浓度时有杀菌作用，其作用机理可能是与细菌的核糖体相结合而抑制蛋白质合成。对于肾和内耳系有慢性毒性，严重的可发生过过敏性休克。

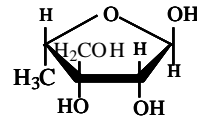
链霉素由灰色链霉菌发酵生产。双氢链霉素可由湿链霉菌产生，但通常以半合成方法生产。

(邢其毅 戴乾圜)

链霉糖



L-链霉糖



L-双氢链霉糖

(streptose) 系统名为 3-C-乙酰基-L-5-脱氧来苏呋喃糖。它是微生物代谢中发现的第一个支链糖，是链霉素的一个组成成分。由于它对酸碱不稳定，至今尚未离析出来。链霉素经催化氢化反应制得双氢链霉素，水解后得到 L-双氢链霉糖，其熔点 135 ~ 140 ，比旋光度[] -70° 。

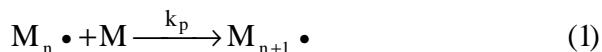
(陆德培 张滂)

链式聚合

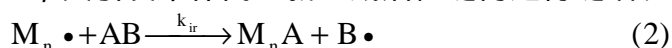
(chain polymerization) 见聚合反应。

链转移

(chain transfer) 链式聚合反应的活性中心(自由基、正离子或负离子)从增长链转移到一些化合物上的反应。例如自由基聚合反应增长的高分子链末端是自由基 $M_n \cdot$ ，简称增长链自由基或链自由基，它既可以按式(1)与单体 M 发生加成反应而进行链增长：



也可以按式(2)与化合物 AB 进行链转移，也就是增长链自由基从 AB 分子中提取 A (氢或卤原子)，一方面生成高分子，另一方面产生的新自由基 $B \cdot$ ，又引发单体而重新生成活性链再进行链增长：



式中 k_p 为链增长反应速率常数； k_{tr} 为链转移反应速率常数。

上述可以发生链转移的化合物 AB 称为链转移剂。如果 AB 是溶剂 S ，链转移是向溶剂分子的转移，这样的过程称为溶剂的链转移，其速率常数为 k_{trS} ；如果 AB 是引发剂 I ，称为引发剂的链转移，其速率常数为 k_{trI} ；如果 AB 是单体 M ，则是单体的链转移，其速率常数为 k_{trM} 。无论发生那一种链转移，都使形成的高分子数目增加，而聚合物的分子量或聚合度则下降；由于链转移后反应体系中自由基的数目不变，经链转移形成的自由基又可引发单体聚合，所以对聚合速率的影响较小甚至无影响。如果经链转移形成不能重新引发单体聚合的稳定自由基，将起阻聚或缓聚作用，这就不是链转移剂而是阻聚剂或缓聚剂。具有烯丙基结构的单体经链转移反应生成稳定的烯丙基自由基而起阻聚作用，称为退化链转移。

通常用链转移常数来度量链转移反应，其数值等于链转移反应速率常数和单体增长反应速率常数的比值，以 C_S 、 C_I 、 C_M 分别表示溶剂、引发剂、单体的链转移常数：

$$C_S = \frac{k_{trS}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{trI}}{k_p}, \quad C_M = \frac{k_{trM}}{k_p}$$

自由基聚合反应可以加入少量易发生链转移的化合物(如 C_S 值较大的硫醇)来调节和降低聚合物的分子量。

如果增长链自由基向高分子链转移，可得分子量更大的支化高聚物。如果有另一种单体存在，还可以利用高分子的链转移来合成接枝共聚物。

(丘坤元)

梁树权

(1912~) 中国分析化学家。广东省香山县(今中山市)人。1912年9月17日生。1933年毕业于燕京大学化学系, 获理学士学位。1934年赴德国留学。1937年获慕尼黑大学自然哲学科博士学位, 继在奥地利维也纳大学分析化学系从事无机微量化学研究。1938年回国, 历任成都华西大学化学系副教授、重庆大学化学系教授兼系主任。1947~1949年, 在中央研究院化学研究所任研究员。中华人民共和国成立后历任中国科学院物理化学研究所、长春综合研究所、沈阳金属研究所、上海有机化学研究所和化学研究所研究员。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。曾任《化学学报》主编、英国出版的国际性分析化学杂志《塔兰塔》顾问编辑, 现任中国化学会理事、《分析化学》等刊编委。

梁树权1939年发表的有关《铁原子量修订》的博士论文中的数值, 于次年为国际原子量委员会所采用并沿用至今。曾从事硫酸根、氟离子、钨、钼、稀土元素等分析方法的研究, 殷商古青铜的分析, 以及微量和痕量分析方法的研究。以包头白云矿稀土及稀有元素分析方法研究项目, 与共同工作者同获1978年全国科学大会奖。发表论文90余篇, 著译书籍有《铁矿分析法》、《容量分析法》、《无机微量分析》等。

(王治浩)

梁晓天

(1923~) 中国有机化学家、药物化学家。1923年7月28日生于河南省舞阳县。1946年毕业于中央大学化学工程系。1948年赴美留学,1951年获美国华盛顿大学有机化学博士学位。1952~1954年在哈佛大学化学系做博士后研究生。1955年回国后,历任中国医学科学院药物研究所研究员、合成室主任,北京大学、兰州大学化学系兼职教授,中医研究院中药研究所兼职研究员,中国化学会常务理事,中国质谱学会理事长,《中国科学》、《化学学报》编委,《药学学报》副主编,以及联邦德国《药用植物》杂志和在英国出版的国际性《四面体》杂志编委。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。

梁晓天专长药物化学及天然产物化学。在药物化学方面,对降压药和神经系统药物,进行有机合成的研究;在天然产物方面,善于应用新的谱学技术进行天然有机化合物的结构测定,在核磁氢谱方面,对几种系统的解析法进行了简化。已发表论文80多篇。与人合著《生物化学实验法》(1957)、《仪器分析》(1965);著有《核磁共振》(1976),还编译了《核磁共振光谱简论》(1964)。

(王治浩)

两相滴定

(biphasic titration) 一种测定有机碱(叔胺和季铵类化合物)和离子型表面活性剂的半微量和微量的容量分析方法。因为滴定介质是由两相(即水相和与水不相混溶的有机相)所组成,故称两相滴定。被滴定的物质多溶于水相中,用滴定剂的水溶液滴定,并不断振荡,使滴定产物全部由水相转移至有机相中。滴定剂过量时即与预先加入的指示剂作用,使水或有机相的颜色发生变化,即为终点。

分类 根据所用滴定剂的性质,可分为三类:

置换滴定 适用于有机碱的盐类的滴定,滴定剂为碱溶液。在滴定过程中,滴定剂与盐中的酸根部分反应,释放出游离有机碱,溶入有机相内,滴定至全部有机碱均被释出后,过量的标准碱溶液使指示剂变色。此法适用于在水中不溶而溶于有机相的碱类。常用的有机相为氯仿、乙醚等,可用酚酞为指示剂。

酸性染料滴定 在一定的 pH 值下,有机碱与氢离子结合成阳离子,而某些酸性染料则以阴离子形式存在,这两种离子能结合成有色的离子对复合物,并定量地被有机溶剂提取出来,故可用酸性染料为滴定剂进行滴定。未达终点前,水相无色,到达终点时,水相显出酸性染料的颜色。常用磺酞类酸性染料如溴酚蓝、溴麝香草酚蓝等为滴定剂,可配制成 0.001M 的溶液进行微量测定。氯仿为常用的固定相。此法要控制在一定的 pH 值,反应才能顺利进行,所以多用缓冲溶液,使水相保持在事先求得的最佳的反应 pH 值。

离子型表面活性剂滴定法 也是以有机碱离子与阳离子结合成离子对的反应为基础,但此阳离子来自表面活性剂,如月桂基硫酸钠、丁二酸二辛酯磺酸钠等。生成的离子对溶于有机相,过量的表面活性剂使指示剂发生颜色变化,此法也适用于阴、阳离子型表面活性剂的测定,即以阴离子表面活性剂滴定阳离子表面活性剂,而以阳离子表面活性剂(多为季铵盐)滴定阴离子表面活性剂。所用的指示剂有甲基黄(对二甲氨基偶氮苯)、亚甲蓝、甲基绿等。使用甲基黄时,颜色由黄变橙,指示剂不发生相之间的转移,只是单纯的变色。使用亚甲蓝等碱性染料时,由于指示剂先与阴离子表面活性剂结合成离子对,随后用阳离子表面活性剂滴定时,在到达终点后,阳离子将置换指示剂离子,使之进入水相,使水相显出颜色。但也可滴定至有机相无色或至两相的颜色相同。只要标定滴定剂浓度时与滴定样品时保持相同条件即可。一般说来,如染料与滴定剂荷电相同,则滴定至终点时,染料进入水相显色;如染料与滴定剂荷电相反,则滴定至终点时,染料与滴定剂形成离子对,进入有机相而使之显色。

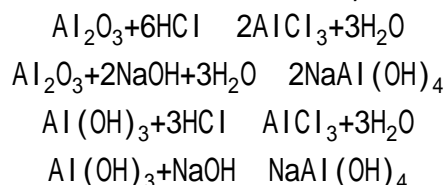
应用范围 此法要求在滴定过程中能定量地生成离子对复合物,此离子对应能全溶于有机相,因此含有较多亲水基团的有机碱类不能用此法测定。用表面活性剂滴定时,多配成 0.01M 的溶液;用于半微量测定,需 0.01~0.05M 样品。指示终点的方法,除指示剂外,也可用其他方法,如电导、安培滴定和表面张力测量等。如果滴定剂与样品的反应不是化学计量的,但结果却能重复时,本法仍可应用,即用滴定剂与纯品反应,求出经验比值,按此计算。

有机碱类的离子对比色测定法是本法的一个发展和补充,在加入足够量的酸性染料并与有机碱反应后,分出有机相进行比色测定,也已成为常用的方法。

(周同惠)

两性化合物

(amphoteric compound) 既能表现出酸性, 又能表现出碱性的化合物。两性化合物既能与酸又能与碱作用生成盐, 如:

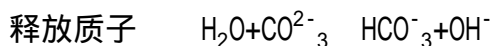
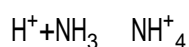


锌、铜()、铬()、镓的氧化物、氢氧化物等也是两性化合物。

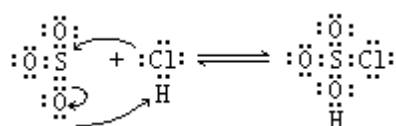
一些元素能生成两性氧化物和氢氧化物, 其特点是: 元素氧化数适中, 一般为+2~+4, 个别是+5; 最外层电子数为8~18个, 如 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的最外层电子为18个; 少数是8电子结构, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 个别是2电子结构, 如 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。两性的非金属氢氧化物有亚砷酸 H_3AsO_3 、亚碲酸 H_2TeO_3 及次碘酸 HOI 。

根据两性氢氧化物以酸性或碱性为主, 而命名为某酸或氢氧化物。如亚砷酸、氢氧化铝。金属的两性氧化物和氢氧化物都难溶于水。

因酸、碱定义的不同, 两性化合物所指的化合物范围不尽相同。按酸碱质子理论(见酸碱理论), 水、氨等也是两性化合物, 它们既能释放质子(酸), 又能接受质子(碱)。



按照这个理论, 氨基酸也是两性化合物, 如甘氨酸 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 的羧基能释放质子(酸), 氨基能接受质子(碱)。按路易斯酸碱理论, 氯化氢和三氧化硫也是两性化合物:



HCl 中的 H 是电子对接受体(酸), Cl 是电子对给予体(碱); SO_3 中的 S 是电子对接受体(酸), O 是电子对给予体(碱)。

(严宣申)

量子化学

(quantum chemistry) 理论化学的一个分支学科, 是应用量子力学的基本原理和方法研究化学问题的一门基础科学。

简史 1927年 W.H. 海特勒和 F.W. 伦敦用量子力学基本原理讨论氢分子结构问题, 说明了两个氢原子能够结合成一个稳定的氢分子的原因, 并且利用相当近似的计算方法, 算出其结合能约为实验值的 $2/3$ 。由此, 使人们认识到可以用量子力学原理讨论分子结构问题, 从而逐渐形成了量子化学这一分支学科。

量子化学的发展历史可分两个阶段: 1927年到50年代末为创建时期。其主要标志是三种化学键理论的建立和发展、分子间相互作用(包括分子间作用力和氢键)的量子化学研究。在三种化学键理论中, 价键理论是由 L.C. 鲍林在海特勒和伦敦的氢分子结构工作的基础上发展而成, 其图象与经典原子价理论接近, 已为化学家所接受。分子轨道理论是在1928年由 R.S. 马利肯等首先提出, 1931年 E. 休克尔提出的简单分子轨道理论, 对早期处理共轭分子体系起重要作用。分子轨道理论计算较简便, 又得到光电子能谱实验的支持, 使它在化学键理论中占主导地位。配位场理论由 H.A. 贝特等在1929年提出, 最先用于讨论过渡金属离子在晶体场中的能级分裂, 后来又与分子轨道理论结合, 发展成为现代的配位场理论。60~70年代为发展阶段。主要标志是量子化学计算方法的研究, 其中严格计算的从头算方法、半经验计算的全略微分重叠和间略微分重叠等方法的出现, 扩大了量子化学的应用范围, 提高了计算精度。1928~1930年, E.A. 许莱拉斯计算氢原子, 1933年 H.M. 詹姆斯和 A.S. 库利奇计算氢分子, 得到了接近实验值的结果。70年代又对它们进行更精确的计算, 得到了与实验值几乎完全相同的结果。70年代, B. 刘曾用从头算方法计算了直线和非直线构型 H_3 体系的势能面, 达到了化学精度。计算量子化学的发展, 使定量的计算扩大到原子数较多的分子, 并加速了量子化学向其他学科的渗透。

研究范围和内容 研究范围包括稳定和不稳定分子的结构、性能及其结构与性能之间的关系; 分子与分子之间的相互作用; 分子与分子之间的相互碰撞和相互反应等问题。量子化学可分基础研究和应用研究两大类, 基础研究主要是寻求量子化学中的自身规律, 建立量子化学的多体方法和计算方法等, 多体方法包括化学键理论、密度矩阵理论和传播子理论, 以及多级微扰理论、群论和图论在量子化学中的应用等。应用研究是利用量子化学方法处理化学问题, 用量子化学的结果解释化学现象。

与其他学科的关系 量子化学的研究结果在其他化学分支学科的直接应用, 导致了量子化学对这些学科的渗透, 并建立了一些边缘学科, 主要有量子有机化学、量子无机化学、量子生物和药物化学、表面吸附和催化中的量子理论、分子间相互作用的量子化学理论和分子反应动力学的量子理论等。

三种化学键理论建立较早, 至今仍在不断发展、丰富和提高, 它与结构化学和合成化学的发展紧密相联、互相促进。合成化学的研究提供了新型化合物的类型, 丰富了化学键理论的内容; 同时, 化学键理论也指导和预言一些可能的化合物的合成; 结构化学的测定则是理论和实验联系的桥梁。

其他化学分支学科也已使用量子化学的概念、方法和结论。例如分子轨道的概念已得到普遍应用。绝对反应速率理论(见分子反应动力学)和分子

轨道对称守恒原理，都是量子化学应用到化学反应动力学所取得的成就。

今后，量子化学在其他化学分支学科的研究方面将发挥更大的作用，如催化与表面化学、原子簇化学、分子动态学、生物与药物大分子化学等方面。

（唐敖庆 李前树）

量子化学计算方法

(computational methods of quantum chemistry) 主要分为：分子轨道法(简称 MO 法, 见分子轨道理论)；价键法(简称 VB 法, 见价键理论)。以下只介绍分子轨道法, 它是原子轨道对分子的推广, 即在物理模型中, 假定分子中的每个电子在所有原子核和电子所产生的平均势场中运动, 即每个电子可由一个单电子函数(电子的坐标的函数)来表示它的运动状态, 并称这个单电子函数为分子轨道, 而整个分子的运动状态则由分子所有的电子的分子轨道组成(乘积的线性组合), 这就是分子轨道法名称的由来。

简史 分子轨道法的核心是哈特里-福克-罗特汉方程, 简称 HFR 方程, 它是以三个在分子轨道法发展过程中做出卓越贡献的人的姓命名的方程。1928 年 D.R. 哈特里提出了一个将 N 个电子体系中的每一个电子都看成是在由其余的 $N-1$ 个电子所提供的平均势场中运动的假设。这样对于体系中的每一个电子都得到了一个单电子方程(表示这个电子运动状态的量子力学方程), 称为哈特里方程。使用自洽场迭代方式求解这个方程(见自洽场分子轨道法), 就可得到体系的电子结构和性质。

哈特里方程未考虑由于电子自旋而需要遵守的泡利原理。1930 年, B.A. 福克和 J.C. 斯莱特分别提出了考虑泡利原理的自洽场迭代方程, 称为哈特里-福克方程。它将单电子波函数(即分子轨道)取为自旋波函数(即电子的空间函数与自旋函数的乘积)。泡利原理要求, 体系的总电子波函数要满足反对称化要求, 即对于体系的任何两个粒子的坐标的交换都使总电子波函数改变正负号, 而斯莱特行列式波函数正是满足反对称化要求的波函数。

将哈特里-福克方程用于计算多原子分子, 会遇到计算上的困难。C.C.J. 罗特汉提出将分子轨道向组成分子的原子轨道(简称 AO)展开, 这样的分子轨道称为原子轨道的线性组合(简称 LCAO)。使用 LCAO-MO, 原来积分微分形式的哈特里-福克方程就变为易于求解的代数方程 称为哈特里-福克-罗特汉方程, 简称 HFR 方程。

RHF 方程 闭壳层体系是指体系中所有的电子均按自旋相反的方式配对充满某些壳层(壳层指一个分子能级或能量相同的即简并的两个分子能级)。这种体系的特点, 是可用单斯莱特行列式表示多电子波函数(分子的状态), 描述这种体系的 HFR 方程称为限制性的 HFR 方程, 所谓限制性, 是要求每一对自旋相反的电子具有相同的空间函数。限制性的 HFR 方程简称 RHF 方程。

UHF 方程 开壳层体系是指体系中有未成对的电子(即有的壳层未充满)。描述开壳层体系的波函数一般应取斯莱特行列式的线性组合, 这样, 计算方案就将很复杂。然而对于开壳层体系的对应极大多重度(所谓多重度, 指一个分子因总自旋角动量的不同而具有几个能量相重的状态)的状态(即自旋角动量最大的状态)来说, 可以保持波函数的单斯莱特行列式形式(近似方法)。描述这类体系的最常用的方法是假设自旋向上的电子(自旋)和自旋向下的电子(自旋)所处的分子轨道不同, 即不限制自旋相反的同对电子填入相同的分子轨道。这样得到的 HFR 方程称为非限制性的 HFR 方程, 简称 UHF 方程。

从头计算法 原则上讲, 有了 HFR 方程(不论是 RHF 方程或是 UHF 方程), 就可以计算任何多原子体系的电子结构和性质。真正严格的计算称之为从头计算法。RHF 方程的极限能量与非相对论薛定谔方程的严格解之差称为相关

能。对于某些目的，还需要考虑体系的相关能。UHF 方程考虑了相关能的一小部分，更精密的作法则须取多斯莱特行列式的线性组合形式的波函数，由变分法求得这些斯莱特行列式的组合系数。这些由一个斯莱特行列式或数个斯莱特行列式按某种方式组合所描述的分子的电子结构称为组态，所以这种取多斯莱特行列式波函数的方法称为组态相互作用法（简称 CI）。

甚至是对于单行列式的 RHF 方程和 UHF 方程的从头算法，计算工作量也是惊人的，主要的困难是 RHF 方程和 UHF 方程中的电子间排斥积分的计算，这些排斥积分数目多而且计算繁。这样就有了一些针对简化排斥积分计算的方案，称为近似计算方法。近似的 RHF 方程和 UHF 方程一般得到的结果较差。取一些经验参量代替近似 RHF 方程和 UHF 方程中的一些积分，同时忽略某些积分，则能得到令人满意的结果。这种方法称为半经验近似计算方法。

在从头算法里，分子轨道由组成体系的原子的全部原子轨道线性组合而成。对于原子轨道（也称基组），有不同的选法。斯莱特型轨道适于描写电子云的分布，但在计算一些积分时包含对无穷级数的积分，十分麻烦，所以在从头算法里，常取高斯型函数做为基函数，取一个高斯型函数或数个高斯型函数的线性组合模拟一个原子轨道。已经有了不少进行多原子体系的从头算法的标准的计算机程序，如 J.A. 波普尔的研究集体推出的计算机程序系列：高斯系列（因其将原子轨道的斯莱特型轨道展开为高斯型轨道，故名）。该系列第一个公开的版本为高斯 70（70 指 1970 年），以后差不多每两年更新一次，现已出到高斯 82，功能逐次增多，算法也日趋完善。

赝势价轨道从头算法 从直观的化学观念出发，可以想见，在原子形成分子时，仅仅原子的价层电子发生了较大的变形，而内层电子分布则改变较小。为了节省计算时间，而又不失去计算精度，从 20 世纪 70 年代以来，开始出现只考虑原子的价电子，而把内层电子和原子核看成一个凝固的原子实，用一个模型势来代替内层电子与价电子的相互作用的从头算法，称为赝势价轨道从头算法。不同的方案对于赝势的取法不尽相同，且大都能得到与全电子从头算法相近的结果，因而大大节省了计算时间，特别是对于含有重原子的体系，恰好是全电子从头算难以处理的。赝势价轨道从头算法将会在过渡金属络合催化的量子化学研究方面发挥重要作用。

组态相互作用法 比从头算法精确度更高的组态相互作用法有两个显著的优点：一是不依赖于试探波函数的形式，就能在原则上提供非相对论薛定谔方程的精确解；二是原则上可用于原子或分子体系的任何稳定态。组态相互作用的概念是相当简单的，只是将线性变分原理直接用于写成多行列式线性组合的试探函数，而这些行列式又是单电子轨道的反对称化乘积，就可以进行 CI 计算。从原理上讲，这种做法对于开壳层几乎就象对于基态那么容易；对于激发态几乎就象对于基态那么容易；对于远离平衡的几何构型几乎就象在平衡点附近那么容易。但实际上，除了迭代收敛上的困难外，CI 计算还不象从头算法那么容易掌握。CI 计算需要考虑原子基组、分子轨道和组态函数（简称 CF，即满足自旋匹配，有时还要满足对称性匹配的斯莱特行列式或斯莱特行列式的线性组合）的选择。由于对分子轨道和组态函数 CF 有不同的选择，所以有不同的组态相互作用等级。同时优化分子轨道和组态函数的组合系数（分子轨道向原子轨道展开，体系总波函数向组态函数展开）的方法称为多组态自洽场法（简称 MCSCF 法）。组态相互作用法和多组态自洽场法在原子光谱、电子-原子散射和其他原子体系以及范德瓦耳斯力的研究上

是非常重要的。

近似计算法 在量子化学半经验计算方法里，一般基组都只取价原子轨道，引入一些近似方法，忽略掉全部三中心积分、四中心积分和部分双中心积分。由于没有多中心（三中心、四中心）积分的计算困难，所以半经验近似自洽场方法的原子轨道基组一般都取斯莱特型的原子轨道。目前最常用的近似是零微分重叠（简称 ZDO）近似，即假定某些原子基之间的重叠为零：

$$\phi_{\mu}(i)\phi_{\nu}(i) = \delta_{\mu\nu}$$

式中 ϕ_{μ} 和 ϕ_{ν} 为原子轨道基； $\delta_{\mu\nu}$ 为克罗内克符号，当 μ 等于 ν 时， $\delta_{\mu\nu}$ 等于1； μ 不等于 ν 时， $\delta_{\mu\nu}$ 为零。

有不同等级的零微分重叠近似。近似程度最高的是全略微分重叠（简称 CNDO）近似，是 J.A. 波普尔等在 1965 年提出的。在 CNDO 近似里，取所有不同原子轨道之间的重叠都为零。这样，双电子排斥积分为：

$$\iint \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2)\phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

式中 r_{12} 为电子 1 和电子 2 之间的距离。只有在 $\mu=\nu$ 、 $\lambda=\sigma$ 时上式才不为零。波普尔等还通过与从头算的计算结果的拟合来得到一些参量（这些参量的选取要考虑旋转不变性），以代替某些积分值，提出了两个对 CNDO 进行参量比的方案，分别称为 CNDO/1 和 CNDO/2。CNDO/2 可计算含有从氢到第三周期元素的原子的分子，并且能得到与实验对应较好的几何构型，所以被广泛用于有机分子的计算。以后又有人优化出过渡金属的 CNDO 参数，称为 CNDO/M 法。还有人通过拟合光谱数据得到 CNDO 参数，这种参量化的 CNDO 方法称为 CNDO/S 法，可以较好地重复光谱实验的结果，被用于分子的光谱性质的研究。

在 CNDO 法里，忽略了不同原子轨道上电子的交换相关，因而对两个具有平行或反平行自旋的电子间实际存在的不同相互作用未予适当考虑，尤其当两个电子同属一个原子时。为了弥补这个缺陷，波普尔等进一步提出了不仅保留单中心库仑积分，也保留单中心交换积分的方法，称为间略微分重叠（简称 INDO）近似法。对于分子的平衡几何构型，INDO 能得到与 CNDO 相近的结果，而对于分子的波谱（核磁共振和电子自旋共振谱）的研究，由于考虑了单中心的交换作用，却能得到 CNDO 不能得到的结果。

波普尔参量化的 CNDO 和 INDO 所得到的能量值都较差。为了使分子的全性质都能得到好的结果，M.J.S. 杜瓦等用一些有代表性的有机分子的实验生成热和平衡几何构型参数做标准，用最小二乘法优化出 INDO 的参量，并用一些函数来代替某些参量，对大部分有机分子，都能同时得到较好的几何参数和生成热数值。杜瓦的这种方法称为改进的 INDO 法，简称 MINDO。杜瓦等前后推出三个 MINDO 版本，分别为 MINDO/1、MINDO/2 和 MINDO/3，其中最成功的并且至今还在较广泛应用的是 MINDO/3。MINDO/3 对有些有机分子的生成热计算甚至能达到化学精度（ $4 \sim 8 \times 10^3$ 焦/摩尔）。MINDO/3 对一些有机反应的研究也能得到好的结果。

在 ZDO 近似中，与从头算最接近的为忽略双原子微分重叠近似法，简称 NDDO。它只对属于不同原子的原子轨道 ϕ_{μ} 和 ϕ_{ν} 才使用零微分重叠近似，而保留了全部双中心排斥积分。由于剩下的单中心和双中心积分的数目还是相当多的，所以计算依然很繁，而得到的结果却较差，因此很少有人用 NDDO 进行

计算。1977年杜瓦等提出了一个改进的NDDO近似法，称为MNDO，它采用半经验模型处理双中心排斥积分，即把双原子的电荷分布间的相互作用看成是两堆电荷分布的多极矩相互作用之和，然后也用实验数据优化参量。这样，计算时间只比MINDO/3增加百分之二十，而计算结果（与实验数据相比）却比MINDO/3好。

在近似计算方法中，还有休克尔分子轨道法和推广的休克尔分子轨道法。

X_α 方法 在量子化学计算方法中，除了MO法和VB法外，还有一种半经验方法，叫做 X_α 方法，是斯莱特在1951年首先提出来的。他是将电子交换作用能用一统计平均来近似（用总电子电荷密度乘以某个系数来代替交换能），代入哈特里-福克方程，就得到 X_α 方程。 X_α 这个名词是在推导 X_α 方程时用的， X 指交换能用某种方法近似，同时这个表示式中有一个参数。

原子和晶体的 X_α 方程易于求解，由于分子没有空间周期性，在相当长一段时间内， X_α 方程不能用于分子的计算。从1965年以来，发展了多重散射波 X_α 方法（简称SCF- X_α -SW）。用它可求解自洽场方程，首先是用松饼罐头近似，将分子分为三个区：原子内区、原子间区和原子外区。根据 X_α 方程，分别对三个区域求解，利用边界条件得到久期方程，从而求得分子轨道和能级。多重散射波 X_α 方法对原子簇计算结果较好，也比从头计算法节省计算时间，但计算精度比从头计算法差。对于三个区域的划分，需要计算者的经验和摸索，所以掌握起来比从头算困难，且应用对象有一定限制（即对于某些分子不大适用）。

（于建国 刘若庄）

量子数

(quantum number) 表示原子内电子运动的能量、角动量、……等的一组整数或半整数。按量子力学原理,原子中核外电子运动、状态、角动量都不是连续变化的,而是跳跃式变化的,即量子化的。量子数有主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数。

主量子数 确定核外电子运动能量的主要量子数,用 n 表示,它们的取值是: $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 。电子能层为第 1(K)、第 2(L)、第 3(M)、第 4(N)、……。氢原子内电子在各能层的能量为:

$$E_n = -13.6/n^2 \text{ (eV)}$$

$n=1$, 氢原子内电子在第一能层的能量为-13.6 电子伏; $n=2$, 氢原子内电子在第二能层的能量为-3.4 电子伏; ……; n 愈大, 能量愈高。

角量子数 表示轨道角动量的量子数。角动量用 M_l 表示:

$$M_l = \sqrt{l(l+1)}h/2\pi$$

角量子数用 l 表示, 取值为 $0, 1, \dots, n-1$, h 为普朗克常数。 l 值表示原子轨道或电子云的形状。 $l=0$, 原子轨道或电子云是球形对称的; $n=2, l=1$, 电子云是无把哑铃形; $n=3, l=2$, 电子云为花瓣形; $l=3$ 的电子云形状更为复杂。光谱学上以 s, p, d, f, \dots 分别表示 $l=0, 1, 2, 3, \dots$, 如 $n=4, l=0, 1, 2, 3$, 分别以 $4s, 4p, 4d, 4f$ 表示。或者说, l 表示同一电子能量中的分层。各分层能量高低的关系如下: l 值相同而 n 值不同, 则 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$; n 值相同而 l 值不同, 则 $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。从能量角度看, 一个分层代表一个能级。

磁量子数 表示轨道角动量方向量子数沿磁场的分量:

$$M_z = mh/2$$

m 为磁量子数, 取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共有 $2l+1$ 个取值。 $n=2, l=0, m=0$, 表明只有一个轨道, 即 $2s$; $n=2, l=1, m=0, \pm 1$, 表示有三个空间取向不同的轨道, 即 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 。无外加磁场时, 三个轨道的能量相同; 有外加磁场时, 因三个轨道在磁场中的取向不同, 表现出较小的能量差别, 所以某些线状光谱分裂成几条。

自旋量子数 决定电子自旋运动的角动量沿着磁场的分量:

$$M_z = m_3h/2$$

m_z 为自旋量子数, 取值为 $\pm 1/2$, 表明一个轨道上最多只能容纳自旋反向的两个电子。

(严宣申)

钌

(ruthenium)一种化学元素,化学符号 Ru,原子序数 44,原子量 101.07,属周期系 族,为铂系元素(钌、铑、钯、铱、铱、铂)之一。

发现 1827 年俄国化学家 .B.奥赞在铂矿中发现钌,并建议命名为 ruthenium。1844 年俄国化学家 K.K.克劳斯肯定了它是一种新元素,但仍采用前名。元素英文名来自拉丁文 Ruthenia,原意是“俄罗斯”。

存在 钌在地壳中的含量约为 $1 \times 10^{-7}\%$,是铂系元素中含量最少的一个。钌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、铬铁矿等;也存在于铱和铱的自然合金中;还以硫钌矿、硫铱钌矿、钌硫铱矿等形式存在于自然界中。钌有七种稳定同位素:钌 96、钌 98、钌 99、钌 100、钌 101、钌 102、钌 104。

物理性质 钌为银白色金属;熔点 2310,沸点 3900,相对密度 12.30;质硬而脆,不易加工,但耐磨性强。

化学性质 钌的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^7 5s^1$,氧化态有+1、+2、+3、+4、+5、+6、+7、+8。钌的化学性质不活泼,与铱较相似,在空气和潮湿环境中稳定;不溶于酸和王水,溶于熔融的强碱、过氧化钠、碳酸盐、氰化物等。在空气中加热至 900 时,金属钌表面产生一层蓝黑色的二氧化钌薄膜;至 1000 左右同时生成挥发性的四氧化钌和三氧化钌。钌与熔融的铅、铋、钾、铜、银、金不发生反应,而与氟、氯、溴在加热时发生反应。钌粉与氢氧化钾和氯酸钾(或硝酸钾)混匀后共热,得深绿色熔体,溶入水中变成深红色溶液,浓缩后析出亮绿色晶体钌酸钾 $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。钌有形成配位化合物的强烈倾向,还有良好的催化性能。

制法 钌是提取铂过程中的副产品。铂精矿经王水等处理后留下的残渣,先用硫酸氢钠熔融,用水浸取熔体所留的余渣再用过氧化钠(或氢氧化钾和硝酸钾)熔融,又用水浸取,得钌酸钠 Na_2RuO_4 (或钌酸钾)溶液,在溶液中通入足量的氯气,得挥发性黄色四氧化钌,继续与盐酸、氯化铵作用,析出氯合钌()酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 配合物,所得沉淀经灼烧在氢气流中加热还原成钌粉。

应用 钌是铂和钯的有效硬化剂,加钌后不会降低铂和钯的耐腐蚀性。例如钯钌合金可用作振动电压调压器中的触头、厚膜电子线路上的电容和电阻,铂钌合金可用作汽油油量表和航空仪表的触头。金属钛中加入 0.1%钌,可大大提高钛的耐腐蚀性。在钛电极表面涂以氧化钌,可用于电解食盐以生产氯气、金属钠或氢氧化钠。钌钼合金是一种超导体(低于 10.6K)。铱钌合金可制笔尖和仪表枢轴。钌金合金可作电气触点。含钌的催化剂可用于石油化工的氢化、氧化、异构化和重整等反应中。

毒性 四氧化钌是剧毒的挥发性氧化物,对人的眼结膜和上呼吸道有强烈的刺激作用。四氧化钌严禁与还原性有机物接触,以防爆炸。

(黄祖恩)

钌的放射化学

(radiochemistry of ruthenium) 放射化学的一个组成部分, 研究与钌的放射性同位素有关的化学问题。在核燃料后处理工艺中, 钌的化学行为复杂、价态多变, 是难除去的裂变产物之一。

放射性同位素 已发现钌有 15 个放射性同位素。钌的主要放射性同位素及其核性质和产生方式见表。其中钌 103 和钌 106 是裂变产物核素, 钌 106 有一个半衰期 30 秒的子体铑 106。这两个核素的裂变产额较高, 寿命较长, 具有强的 γ 、 β^- 放射性, 是裂变产物中的重要核素。

钌的主要放射性同位素

质量数	半衰期	衰变类型	主要产生方式
95	1.65h	EC ; β^-	$^{92}\text{Mo} (n, \alpha)$
97	2.9d	EC	$^{96}\text{Ru} (n, \alpha)$
103	39.35d	-	$^{102}\text{Ru} (n, \alpha)$; 裂变
106	368d	-	裂变

放射性钌化合物 放射化学中重要的放射性钌的化合物有以下几种。

亚硝酸钌络合物 钌可以和多种配位体形成络合物, 在这些络合物中钌和亚硝酸基形成的亚硝酸钌络合物最为重要。由于形成了这种络合物, 使得放射性钌在核燃料后处理过程中难以去除。

在硝酸溶液中, 钌和亚硝酸基结合成稳定 $\text{Ru}(\text{NO})$ 配位个体, 要破坏 $\text{Ru}-\text{NO}$ 键非常困难。 $\text{Ru}(\text{NO})$ 可以和多种配位体形成络合物, 这些配位体有 $-\text{NO}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OH}_2$ 等。亚硝酸钌的络合物具有空间八面体的结构, 钌在八面体的中心 (见图)。 $\text{Ru}(\text{NO})$ 和 $-\text{NO}_3$ 可同时形成一、二、三、四硝酸根络合物, 这些络合物可相互转化, 其平衡时的相对组成和硝酸浓度有关。三硝酸根络合物 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, 容易被磷酸三丁酯萃取, 这是造成普雷克斯流程中钌去污不佳的主要原因。

磷酸三丁酯对 $\text{Ru}(\text{NO})$ 与 $-\text{NO}_2$ 形成的各种亚硝酸根络合物的萃取能力较低, 将溶液中存在的 $\text{Ru}(\text{NO})$ 硝酸根络合物转化为亚硝酸根络合物, 是提高钌的净化程度的一个途径。

四氧化钌 在放射化学中比较重要的钌的氧化物是四氧化物。四氧化钌约在 26 熔化, 45 开始挥发, 在 110 挥发接近完全。利用四氧化钌的挥发性, 将钌从裂变产物中蒸馏出来, 是放射分析中钌 103、钌 106 的经典分离方法。四氧化钌很容易被还原, 它只在酸溶液中是稳定的。四氧化钌在四氯化碳中的溶解度很大, 这种性质已用于从裂变产物中分离钌 103、钌 106。

分离 放射性钌可以和硫化钴、硫化镍、硫化锑等多种金属硫化物共沉淀, 利用这种性质可以将钌从大体积的环境样品中定量浓集。从裂变产物中分离钌的经典方法是蒸馏法, 该法的基础是利用四氧化钌的挥发性。在硫酸溶液中用强氧化剂, 如铋酸钠、高锰酸钾、溴酸钾、高氯酸等, 将钌氧化成四氧化钌, 然后加热蒸馏, 实现和其他裂变产物的分离。另外, 在碱性溶液中将钌氧化成四氧化钌后, 用四氯化碳萃取也可以将钌从裂变产物中分离出来。

参考书目

E.L.Wyatt and R.R.Richard , The Radiochemistry of Ruthenium ,
NAS-NS-3029 , 1961.

(郭景儒)

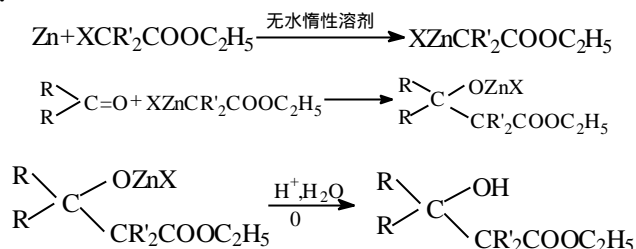
列别捷夫，C.B.

(1874~1934) 苏联化学家。1874年7月25日生于波兰卢布林，1934年5月2日卒于列宁格勒。1900年毕业于圣彼得堡大学，1902年在该校工作。1915年在女子师范学院任化学教授。1917年在军事医学院任化学教授。1928年成为苏联科学院通讯院士，1932年为院士。他对双烯烃聚合作用进行过广泛的研究。第一次世界大战期间，他在研究石油化学中，发现了热裂化石油产生各种双烯烃的方法。1910年他用金属钠作催化剂，由丁二烯制成合成橡胶(丁钠橡胶)。后来他感到苏联缺乏橡胶的严重性，随致力于合成橡胶研究，从而著名于世。1931年丁钠橡胶开始小型生产，他同年获列宁勋章。1932年丁钠橡胶开始大量生产，当时是一种很好的天然橡胶代用品。

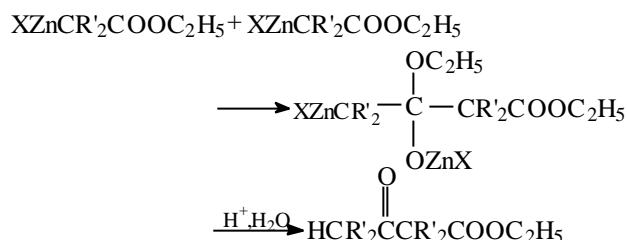
(贺溥)

列福尔马茨基反应

(Reformatsky reaction) 醛或酮在金属锌存在下与 α -卤代酸酯作用生成 β -羟基酸酯的反应。1887 年由俄国化学家 C.H. 列福尔马茨基首先发现。其反应过程是 α -卤代酸酯先与锌作用，形成有机锌化合物，后者与醛或酮的羰基发生加成反应，加成物经稀酸(如盐酸或硫酸)水解便得到 β -羟基酸酯。反应过程如下：



有机锌化合物的活性比格利雅试剂低，不易与酯基反应生成 β -酮酸酯。对空间阻碍大的酮，这种反应可以成为主要的：



使用 α -溴代酸叔丁酯，可抑制 β -酮酸酯的生成。式中 R 常为烷基或氢；X 为氯、溴、碘，其活性为碘 > 溴 > 氯。碘代酸酯较难制备，价格昂贵，故一般使用 α -溴代酸酯，特别是其乙酯。 α -溴代酸酯也可用 α -溴代巴豆酸酯代替。R₂CO 代表饱和或不饱和的脂肪族、芳香族及杂环的醛或酮。无水惰性溶剂常为乙醚、苯、甲苯等。有时加入少量碘或氯化汞以促使反应的发生。反应温度一般为其溶剂的沸点。用硼酸三甲酯并以四氢呋喃为溶剂可使反应在室温进行，并可提高产率。

β -羟基酸酯可水解成酸，或失水成 α,β -不饱和酯。后者可氢化和水解。因此，列福尔马茨基反应可制备 β -羟基酸及其酯，以及与它们相应的饱和或不饱和的酯和酸。

(陈良珑)

裂变产额

(fission yield) 原子核裂变中产生某一给定种类裂变产物的份额，常用符号 Y 表示，其表达式为：

$$Y = \frac{\text{产生某一种裂片核素的数目}}{\text{裂变事件发生的总数}} \times 100\%$$

分类 核裂变发生后，新生成的裂片带有很大的动能并且核中的中子数和质子数之比比较高，因而不稳定，要经历一连串的衰变而生成具有同一质量数的几个核素，形成衰变链。因此，裂变后体系中某一种核素的产额分为三种：独立产额，即在裂变产物发生任何衰变以前，核裂变中直接产生某种特定核素的份额；累积产额，即在规定时间内，裂变中直接或间接产生的某种特定核素的份额；链产额，即裂变中产生某个特定质量数的各种裂片核素的份额之和。测定某一种裂片核素的产额必须获得两个实验值，即确定体系中裂变事件发生的总数和在该体系中产生某一种裂片核素的数目。

测定 测定裂变事件发生总数的早期方法是通过一些有精确截面数据的核反应，先确定热中子的注量率，再通过它来计算裂变事件数。后来出现的裂变室测量法能真实而准确地记录裂变事件发生的次数。裂变事件数除了与可裂变核的数量直接有关外，还与可裂变核所处的条件（所在位置的中子注量率、照射时间等）有密切关系。测定方法通常有两种：一种是先将要用于产额测定的可裂变核做成一系列的标准靶，在固定的照射条件下，测出其中发生的裂变事件数，从而求得可裂变物质含量与裂变事件数的关系；另一方法是用金的 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 核反应作为标准，来测定单位重量的可裂变物质中发生的裂变事件数。

测定裂片核素数目要求从已经发生了裂变的可裂变物质和裂变产物的混合体系中逐个地分离裂片核素，并准确测出各核素的原子数目。分离效率、测量效率、放射性衰变和子体干扰等，对放射性核素绝对含量的测定结果的准确度有一定的影响，必须进行一系列的校正。质谱仪（见质谱法）在裂变产额测定中有很重要的作用。

（李虎侯）

裂变产物的电荷分布

(charge distribution of fission products) 原子核裂变产生的具有同一质量的各裂变产物核素的核电荷与其在裂变中生成几率的关系。从电荷分布图上可以看出围绕着一个最可几电荷呈现出一条高斯分布曲线。图中的纵坐标是产额分数 $P(Z)$ ，即独立产额与链产额之比（见裂变产额），横坐标是 $Z-Z_p$ ，即被测定核素电荷数 Z 与该质量链的最可几电荷数 Z_p 的差值。描述这个图象的数学式是：

$$P(Z) = \frac{1}{\sqrt{C\pi}} \exp\left[-\frac{(Z-Z_p)^2}{C}\right]$$

式中 C 是经验常数；曲线的半高宽接近于两个电荷单位， $Z-Z_p$ 约等于 2。要求用实验方法逐个地测定出同一质量链中各裂片核素在裂变中的独立产额。先后采用过以下几种方法：选择受屏蔽核或半受屏蔽核，并测出它们的独立产额，因为它们是不同的化学元素，可以用化学方法分离，逐个测定，也可以用质谱法测定；采用快速的化学分离技术，测定一条质量链的最初二、三个核素中之一的累积产额，作为近似的独立产额；按裂片的化学特性采用特殊的分离技术，如利用惰性气体在脂肪酸盐中的发射特点，将同一衰变链中的母子体分开；利用电磁分离器同时测定几个裂片；测定特征 X 射线。积累的实验资料都证明了，电荷分布的规律不仅在低能热中子裂变中如此，在中能中子、高能中子、质子及其他重离子引起的裂变反应和自发裂变中也是这样。

(李虎侯)

裂变产物的质量分布

(mass distribution of fission products) 原子核裂变产生的裂变产物核素的质量数与其在裂变中生成几率的关系，又称裂变产物按质量分布的产额。通常用链产额 (Y) 与质量数 (A) 的关系来绘制质量分布曲线 (见裂变产额)。附图是热中子引起铀 235 裂变的质量分布曲线，具有双峰的结构。

裂变产物的质量分布与裂变核的种类、激发能和入射粒子的能量有关。原子序数 $Z \leq 80$ 的核素的产物质量呈对称分布，称对称裂变； $Z > 100$ 的核素也主要发生对称裂变；对于 $90 > Z > 98$ 核素的自发裂变或低激发能的诱发裂变，产物质量呈非对称性分布，称非对称裂变。随着入射粒子的能量或裂变核素激发能的增高，对称裂变的几率增大，在质量分布上表现为两峰间的谷深变浅，甚至有三峰结构出现。

参考书目

H.O.Denschlag, et al., Physics and Chemistry of Fission 1979, Vol.2, p.155, IAEA, Vienna, 1980.

(李虎侯)

裂变产物化学

(fission product chemistry) 以裂变产物 (又称裂片元素) 为对象, 研究其在核能利用中的化学行为的放射化学分支学科。

20 世纪 40 年代以来, 核能利用得到迅速的发展, 人们遇到了越来越多的有关裂变产物的化学问题, 特别是在核燃料后处理过程中最多。

对核燃料循环来说, 核燃料后处理是不可缺少的环节, 它的任务是除去裂变产物和回收核燃料物质。目前世界上普遍采用的后处理流程是普雷克斯流程, 它是在硝酸介质中以磷酸三丁酯为萃取剂的萃取流程。流程要求对裂变产物有非常高的去除能力, 因此研究裂变产物在普雷克斯流程中的化学行为就构成了裂变产物化学的主要内容。

裂变产物的组成 裂变产物是易裂变物质裂变时产生的裂变碎片的混合物, 其中包含有稳定核素, 大部分是放射性核素。现在已知裂变产物核素约有 600 多种, 质量数从 72 到 166; 它们分属 37 种元素, 原子序数从 30 (锌) 到 66 (镉)。各裂变产物核素的裂变产额不同, 它们的半衰期也很悬殊, 从小于一秒钟到几百万年直至稳定核素 (见表)。

重要裂变产物核素

族	核素	半衰期	衰变类型	铀 235 热中子 裂变产额 (%)
O	氦 85	10.76a	-	1.33
	氙 133	5.25d	-	6.76
A	铯 137	30.17a	-	6.26
A	锶 89	50.5d	-	4.81
	锶 90	28.5a	-	5.90
B	钇 90*	64.1h	-	—
	钇 91	58.5d	-	5.91
	锆 141	32.50d	-	5.86
	锆 144	284.8d	-	5.44
	镉 144	17.3min	-	—
	钽 147	10.98d	-	2.25
	钽 147	2.62a	-	2.25
B	铈 95	64.0d	-	6.50
B	铈 95*	34.97d	-	—
B	钨 99	66.0h	-	6.13
B	钨 99	2.1×10^5 a	-	6.13
A	碘 131	8.02d	-	2.82
	钨 103	39.35d	-	3.10
	钨 106	368d	-	0.391
	铊 106*	30s	-	—

*长寿命裂变产物核素的衰变子体。

裂变产物的组成与反应堆的堆型, 燃耗深度及照射、冷却时间有关。在后处理前对乏燃料进行一定时间的冷却很必要, 适当冷却的核燃料处理起来

比较容易。例如冷却 6 个月后，裂变产物的放射性将大为下降，其放射性主要由以下核素贡献：铯 90、钇 91、锆 95-铌 95、钽 103、钽 106-铯 106、铪 141 和铪 144-镨 144。

研究特点 裂变产物大多数具有放射性，由于辐射分解常常带来许多辐射化学问题，使得元素的化学行为更为复杂。例如水经辐射分解生成许多活性自由基，它们可使元素发生反常的氧化还原行为；萃取剂、稀释剂或离子交换树脂的辐射分解产物，有可能与某些元素发生有害的反应。裂变产物在溶液中的浓度通常是非常低的，例如在核燃料溶解液中浓度仅为 10^{-4} 摩/升左右。对这样低浓度的元素进行化学研究，许多常规方法已不适用；并且由于浓度低，容器的吸附问题变得严重，形成胶体的倾向更加明显。总之，在强辐射场中以低浓度存在的裂变产物的化学行为常常是非常复杂的，有时甚至对它们存在的化学状态都难以确定。

研究状况 裂变产物覆盖了元素周期表三分之一的元素，分布在周期表各个族中。其中相当多的元素由于含量小或者寿命短而很少引起人们注意，只有 10 余种研究得较多。

氙和氙 裂变产物中氙和氙的同位素，除氙 85 外寿命都较短。氙 85 在后处理开始的元件溶解阶段就释放出来，用活性炭低温吸附法可从溶解废气中回收。氙 85 常用作 辐射源和自发光源。

氙和氙可溶解于一些有机溶剂中，如苯胺、甲苯、二甲苯、煤油等，其溶解度随溶剂的极性增加而降低。它们还能被一些具有较大吸附表面的物质吸附，这些物质包括活性炭、分子筛、沸石、硅胶等；不同的惰性气体在活性炭上的吸附亲和力差别比较大，因而能用于彼此分离。

铯 裂变产物中铯的长寿命同位素是半衰期 30.17 年的铯 137，它的裂变产额高、寿命长，是一个重要核素。在核燃料后处理过程中，铯 137 很易去除，它几乎全部包含于高放射性废液中。从废液中提取制备的铯 137 辐射源，有着广泛的用途。（见铯的放射化学）

锶 裂变产物中长寿命的锶同位素是半衰期 50.5 天的锶 89 和 28.5 年的锶 90，它们是纯 β 辐射体。锶 90 的子体钇 90 的半衰期为 64.1 小时，也是纯 β 辐射体。与铯 137 相似，锶在核燃料后处理过程中易从铀、钚中去除。从高放射性废液中提取的锶 90，可用作 辐射源。锶 90 是亲骨核素，生物毒性很高，所以锶 90 的分析测定是环境监测的重要项目。（见锶的放射化学）

铪和钷 在裂变产物中铪的重要的放射性同位素是半衰期 32.5 天的铪 141 和 284.8 天的铪 144，后者还有个半衰期 17.30 分的子体镨 144。钷的重要的放射性同位素是半衰期 2.62 年的钷 147。钷 147 为纯 β 辐射体，射线能量较低，只有 0.2245 兆电子伏，易于屏蔽；因此从裂变产物中提取的钷 147 被广泛用于制造发光涂料、心脏起搏器的能源、测厚仪的辐射源等。

铪和钷属于稀土元素，通常显示正三价，其氟化物、草酸盐、氢氧化物、碳酸盐难溶于水。三价铪在强氧化剂作用下，可氧化到四价。四价铪能形成碘酸铪沉淀，而一般三价稀土元素的碘酸盐均易溶于水，利用这一特性可将铪与其他稀土元素分离。

稀土元素和柠檬酸、乳酸、 α -羟基异丁酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸等有机酸形成络合物。利用稀土元素络合物稳定性的差别，可将铪和钷与其他稀土元素分离。

锆和铌 在裂变产物中锆的长寿命同位素锆 95 的半衰期为 64.0 天，它有

一个半衰期 34.97 天的子体铈 95。铈 95-铈 95 的放射性在乏燃料中占有较大份额，因此是核燃料后处理流程中重点去污核素。（见铈和铈的放射化学）

钒 在裂变产物中钒有两个长寿命同位素，半衰期 39.35 天的钒 103 和 368 天的钒 106，后者有一个半衰期 30 秒的子体铪 106。在核燃料的后处理流程中，钒不易去除，因此对它开展了许多研究工作，了解其在过程中的化学行为，以提高后处理流程除钒的效率。（见钒的放射化学）

参考书目

F.S.Martin and G.L.Miles, Chemical Processing of Nuclear Fuels, Butterworths, London, 1958.

（郭景儒）

裂变化学

(fission chemistry) 核化学中以化学的方法为主, 结合现代实验核物理技术, 研究重原子核的分裂规律和裂变产物的分支学科。1938 年 O. 哈恩等发现铀核分裂现象时, 就是用严密的化学逻辑进行分析, 从而得出原子核能够分裂这一重大科学结论的。

核裂变 核裂变是一个重原子核分裂成两个质量相近的新原子核 (称为轻、重两个裂片), 同时放出大量能量和几个中子的过程; 也有分裂成更多裂片的情形, 但几率很小。一个重原子核既可以和核衰变一样自发地分裂, 并有自发裂变的半衰期; 又可以和核反应一样受中子、光子及其他粒子的轰击而引起核分裂。当前, 除了继续寻找可自发分裂的新的重核素外, 还使用各种能量的粒子 (轻离子、重离子、 μ 子等) 轰击各种较重的原子核, 广泛研究裂变反应。已经找到 60 多个具有自发裂变特征的核素; 能够接受入射粒子轰击而产生裂变的核素就更多了, 而且随着入射粒子所带能量的提高, 可以进行分裂的核素还在不断增加。然而, 真正具有实用价值并且研究得比较详细的, 仅有镅 252 的自发裂变, 铀 235、钚 239 和铀 233 的热中子裂变。

研究范围 裂变化学的研究范围主要有:

在自然界寻找可裂变核素, 研究可裂变核素存在的条件, 确定它们的性质、生产方法和应用价值。

研究裂变产物的产额同其质量和电荷的关系, 运用归纳的方法总结实验事实, 分析、探索各种核素发生分裂的内在规律, 最后得出对裂变现象的合理解释 (见裂变产额、裂变产物的质量分布、裂变产物的电荷分布)。例如, 关于重核自发裂变的研究证明, 随着原子序数的增大, 重核自发裂变的不稳定性也增加; 在同位素核中自发裂变半衰期的最大值出现在中子数和质子数之比为 1.55 的核素。奇质量数核的自发裂变半衰期又都比相邻的偶偶核 (核电荷数 Z 和质量数 A 均为偶数的核) 为大。将实验测得的偶偶核自发裂变半衰期对各核素的 Z^2/A 作图, 可以得出图中所示的关系。图中的直线外推到自发裂变半衰期值的极小区时, Z^2/A 的值约为 47, 这和理论预言的临界值 50.12 比较接近。重核的 Z^2/A 小于它的临界值时, 核体系是稳定的; 大于 50.12 时, 核体系是不稳定的。

研究裂变产物的分离和分析的方法以及重核发生裂变后产生新的核素, 放出中子、 γ 射线和中微子等现象。(见裂变产物化学)

核裂变放出的能量是最早引起人们注意的。热中子引起铀 235 核裂变时放出的能量见表。

一个铀 235 核经热中子裂变所放出的能量 (MeV)

裂片所带走的动能	168 \pm 5
裂片中放出的 γ 粒子的能量	5 \pm 1
裂片中放出的 β 射线的能量	5 \pm 0.5
瞬发 γ 射线的能量	7 \pm 1
裂变中子的动能	6 \pm 1
中微子的能量	10
总的能量	201 \pm 6

由重核裂变所生成的轻、重两个裂片的动能是遵循统计规律的。典型的最可几值是：轻裂片为 70 兆电子伏，重裂片为 100 兆电子伏。裂变所生成的两个裂片，每一个裂片所取的电荷数和质量数，在一定的范围内也是随机的。现有的实验技术还无法对同一种核素的单个原子核的裂变现象逐个地观察，得到的只是该种核素的大量核裂变事件的统计结果。发生裂变反应后的体系是一个复杂的体系，如铀 235 的热中子裂变产生的裂片包含有 36 种元素的 90 多种核素。初裂片经一系列衰变后，生成更多的产物核。

观察初裂片的形成过程、存在的条件和生成后的衰变，是认识核裂变现象的重要途径。

裂变过程中发射的中子有两种：一种是重核分裂时和初裂片形成后的 10^{-14} 秒内发射的中子，称为瞬发中子；另一种是缓发中子，它是具有一定能量的裂片 (Z、N) 经过衰变后的子体产物 (Z+1、N-1) (所具有的能量仍然高于中子的结合能) 在去激时发射出来的中子。缓发中子发射的寿命在 0.1 秒到 1 分钟之间，产额约占裂变中所产生中子总量的 1%。

应用 裂变化学的研究成果已用于解决生产实际和科学研究等领域里的课题。核能的利用、核爆炸和核能发电等用途都给裂变化学研究提出了课题，核燃料后处理和核裂片的利用更是与裂变化学密切相关，例如：

反应堆中燃料燃耗的测定 反应堆常用铀 235 作为燃料。燃耗指随着反应堆的运行，燃料中铀 235 消耗的量。可以选取一种较长寿命的裂片核素如铯 137 作比较，利用已经准确测定的裂变产额，从堆芯中取样分析铯 137 的含量，就可换算出铀 235 的消耗量。

原子弹装料性质的分析 从核爆炸后生成的烟云及落下灰中取样，分析其中某些裂片核素的含量，可以推断炸弹中的原始装料情况。

利用裂变现象计时 天然存在的铀 238 核自发裂变的半衰期很长，约为 9.8×10^{15} 年，产生的裂片带有巨大动能和很高的电荷。带电的高能裂片在结晶固体中运动，能造成晶格的损伤，从而留下一一种永久的裂变径迹。根据裂变径迹的密度，测定出铀 238 在固体中的含量后，可算出每年由于铀 238 在固体中自裂变所造成的裂变径迹数，从而推断出结晶固体存在的年龄。这种测定年代的方法，已用于矿物、地质和天体的研究中。

参考书目

R. Vandenbosch and J. R. Huizenga, Nuclear Fission, Academic Press, New York, 1973.

M. 班乃迪等著，汪德熙等译：《核化学工程》，原子能出版社，北京，1987。(M. Benedict, et al., Nuclear Chemical Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.)

(李虎侯)

裂变机理

(fission mechanism) 原子核裂变的过程比较复杂，对它的机理还不很清楚，研究得较多的是原子核裂变的液滴模型理论。它把由核子集聚在一起形成的原子核比拟成集聚了许多分子而形成的一个液滴，而且认为它是通体均匀和不可压缩的（见核模型）。从能量的观点来看，一个稳定的核应该是表面能 E_s 大于库仑能 E_0 ；随着质子数的增加，库仑能增大而且超过了表面能的增加，因而造成重原子核的变形。如将表面能和库仑能的总和作为原子核的总能量，则变形核与介稳核总能量之差，就是变形的势能：

$$V = \frac{(2E_s - E_0)\alpha^2}{5}$$

是最小变形系数。有利于裂变变形的临界条件是：

$$2E_s = E_0$$

定义裂变参数：

$$x = \frac{E_0}{2E_s} = 0.020 \frac{Z^2}{A}$$

式中 A 为质量数， Z 为质子数。当 $x=1$ 时， x 是重核中电荷与核子数关系的临界值； $x > 1$ 的核是不稳定的； $x < 1$ 则是介稳的。

核裂变的过程，可以分成几个阶段，下表是对裂变过程各阶段的说明。

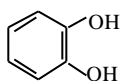
从形变、伸长到断裂，变形核的势能起着决定的作用。对变形核势能的深入研究，取得如图所示的结果，即裂变势垒具有双峰结构。两个势谷的存在，表明变形核的两种激发态。同质异能裂变态发生在第二个势谷。含奇数中子的复合核的第二势谷，又比偶数中子复合核的第二势谷深。

参考书目

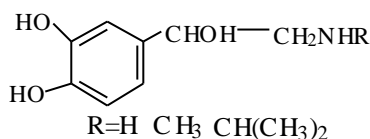
A. Michavdon, et al., Nuclear Fission and Neutron Induced Fission Cross-sections, Pergamon, Oxford, 1981. H.G. Clerc, et al., Physics and Chemistry of Fission 1979, Vol. 2, p. 65, IAEA, Vienna, 1980.

(李虎侯)

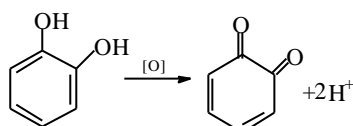
邻苯二酚



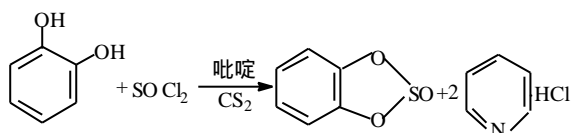
(catechol) 又称儿茶酚。分子式为 $1, 2-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ 。邻苯二酚多数以衍生物的形式存在于自然界中。例如，邻甲氧基酚和 2-甲氧基-4-甲基苯酚，是山毛榉杂酚油的重要成分。哺乳动物体内的拟交感胺，如肾上腺素、去甲肾上腺素等是儿茶酚的苯环上带有一个 β -羟基乙胺侧链的化合物(结构式如左)。邻苯二酚为无色结晶；熔点 105°C ，沸点 245°C (750 毫米汞柱)，密度 1.1493 克/厘米^3 (21)；溶于水、醇、醚、氯仿、吡啶、碱水溶液，不溶于冷苯中；可水汽蒸馏，能升华。



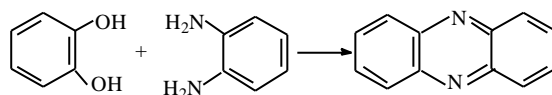
邻苯二酚是一种强还原剂，易被氧化成邻苯醌，反应式如下：



邻苯二酚在室温下可还原费林溶液和氧化银溶液。与氯化亚砷反应，生成亚硫酸邻苯二酚酯：

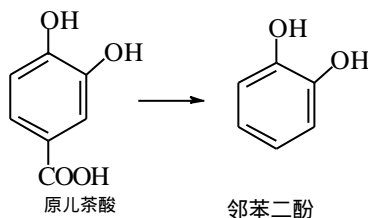


与邻苯二胺反应，生成吩嗪：



与氢氧化钡作用生成钡盐。

邻苯二酚最早是由干馏原儿茶酸或蒸馏儿茶提取液得到的(反应式见右栏)。后来发现，干馏某些植物和碱熔融某些树脂等也能得到邻苯二酚。

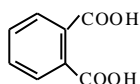


工业上是通过重氮化(见重氮化反应)邻氨基苯酚后水解，或者在高压釜中水解邻氯苯酚制得。

邻苯二酚常用作显影剂，但不如对苯二酚的作用强；也可作试剂、消毒剂等。

(周政)

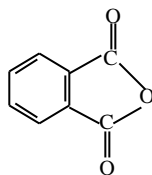
邻苯二甲酸



(phthalic acid) 两个羧基分别与苯环中相邻的两个碳原子相连而成的二元芳香羧酸，分子式 $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 。邻苯二甲酸为无色单斜晶体；密度 1.593 克/厘米^3 ；加热至 200°C 以上即生成邻苯二甲酸酐；溶于醇，微溶于水和醚。邻苯二甲酸具有二元羧酸的通性，例如可形成邻苯二甲酸单酯和双酯。邻苯二甲酸的苯环上也可发生取代反应。邻苯二甲酸可由邻苯二甲酸酐水解制得。由于邻苯二甲酸与邻苯二甲酸酐具有相似的化学性质，工业上往往直接生产邻苯二甲酸酐。在应用中，可用邻苯二甲酸酐代替邻苯二甲酸。邻苯二甲酸是合成树脂、纤维、药物等的原料。

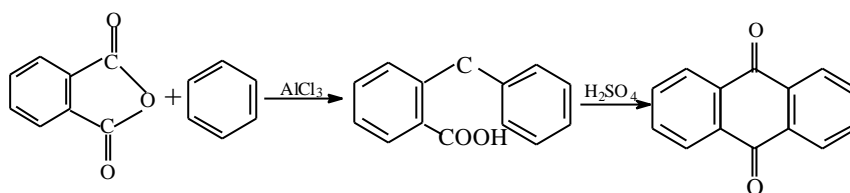
(黄宪)

邻苯二甲酸酐



(phthalic anhydride) 邻苯二甲酸分子内失去一分子水而形成的环酸酐，分子式 $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ 。邻苯二甲酸酐为无色结晶；熔点 131.6°C ，沸点 295°C （升华）；微溶于冷水、乙醚，易溶于热苯、乙醇、乙酸中。

邻苯二甲酸酐可发生水解、醇解和氨解反应。它与芳烃进行弗里德-克雷夫茨反应，可以合成蒽醌衍生物：



邻苯二甲酸酐的工业制法是在五氧化二钒催化下，由萘与空气在 $350\sim 360^\circ\text{C}$ 进行气相氧化制得。也可用空气氧化邻二甲苯制备。

邻苯二甲酸酐可代替邻苯二甲酸使用。其主要用途是与一元醇反应形成酯，例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯，它们都是重要的增塑剂。邻苯二甲酸酐与多元醇如甘油、季戊四醇缩聚（见缩合聚合），生成聚芳酯树脂，用于油漆工业；若与乙二醇和不饱和酸缩聚，则生成不饱和聚酯树脂，可制造绝缘漆和玻璃纤维增强塑料。邻苯二甲酸酐也是合成苯甲酸、对苯二甲酸的重要原料；也可用于药物合成。

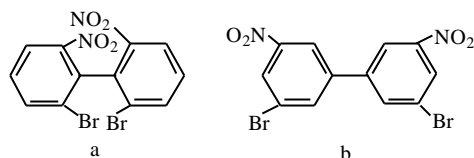
（黄宪）

邻位效应

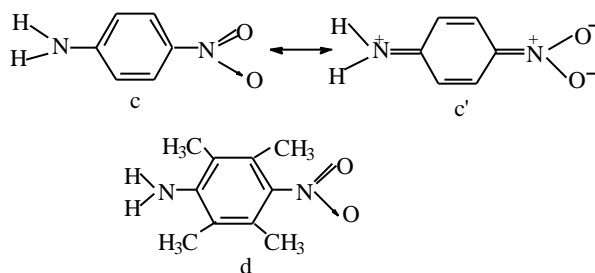
(ortho-effect) 指苯环内相邻取代基之间的相互作用, 使基团的活性和分子的物理化学性能发生显著变化的一种效应。这种效应在间位和对位化合物中不存在。

邻位效应包括取代基之间的空间阻碍、诱导效应、场效应和成键能力。

邻位基团的空间阻碍可以影响分子的对称性, 例如化合物 a 是手征性分子, 而 b 却是非手征性分子:

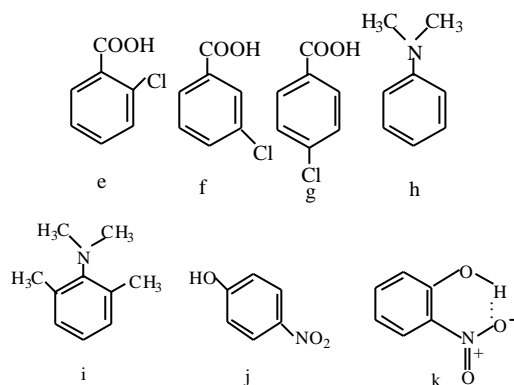


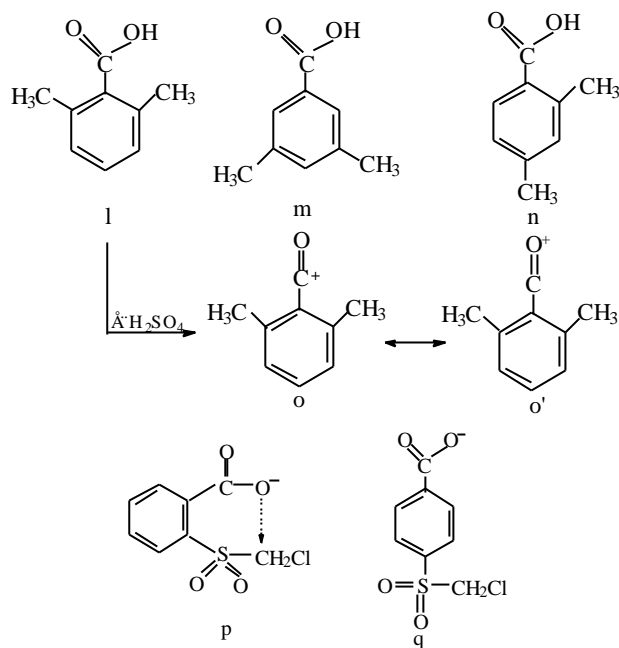
邻位基团的空间阻碍可以把—NH₂、—NO₂ 等共轭基团排斥于苯环的共轭体系之外, 从而使该化合物的键长、极性、酸碱性等分子的静态物理化学性能发生极大的变化。例如化合物 c 中, 由于硝基与对位氨基共轭, 氨基上的孤电子对可转移到硝基上去 (c'), 它的偶极矩是 6.18D。但化合物 d 中, 由于邻位甲基的空间阻碍, —NH₂ 和—NO₂ 基团平面偏离苯环平面, 氨基上的电子对就不能转移到硝基上去, 它的偶极矩只有 4.89D:



又如, 由于氯原子的诱导效应, 化合物 e 的酸性比化合物 f、g 为大。在化合物 h、i 中, 由于化合物 h 是以分子间氢键为主, 它的沸点可达 295 °C, 而化合物 i 是以分子内氢键为主, 它的沸点只有 214 °C。

邻位效应对反应速率和反应机理也有影响。例如, 化合物 j 能与碘甲烷反应生成四级铵盐, 但化合物 k 中由于邻位上的两个甲基的空间阻碍, —N(CH₃)₂ 基团平面偏离苯环平面, 使化合物 k 极难形成四级铵盐。





化合物 l 在通常条件下的酯化速率要比化合物 m、n 慢得多。但在浓硫酸中，由于正碳离子的生成，进攻基团可以从与苯环垂直的方向进攻反应中心，所以化合物的酯化反应能顺利地进行了。这时的酯化机理已发生变化。

在某种反应过程中，相邻基团部分地或完全与反应中心相键合，使反应速率明显增大，这种邻位效应属于邻近基团的参与。例如，由于邻近基团的参与，化合物 p 中的氯在沸水中易水解，但化合物 q 在同样条件下却是稳定的。

由于邻位基团的这种特殊的效应，邻位基团对分子性能的影响并不遵循哈密特方程。

参考书目

E.S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, New York, 1960.

(虞忠衡)

临界表面张力

(critical surface tension) 表征固体表面润湿性质的特征量或经验参数。固体表面可分低能固体表面与高能固体表面。区别高能固体表面与低能固体表面的主要依据是表面能的大小，一般以表面能为 100 尔格/厘米^2 为界，表面能高于此值的为高能表面，低于此值的为低能表面。在对低能表面的润湿研究中，W.A. 齐斯曼等人发现，同系物的液体在固体表面上的接触角随液体表面张力的降低而单调下降。以接触角 θ 的余弦 $\cos \theta$ 对液体的表面张力 σ_L 作图，可得一直线。将此直线延长到 $\cos \theta = 1$ 处，其对应的液体表面张力值即为此固体的临界表面张力，也称临界润湿张力，以 σ_0 来表示。凡是液体的表面张力大于 σ_0 者，该液体不能在此固体表面自行铺展；只有表面张力小于 σ_0 的液体才能在表面上铺展。因此 σ_0 值愈高，能够在其表面上展开的液体就多， σ_0 愈低，则能够在其表面上展开的液体就愈少。

(羌笛)

磷

(phosphorus)一种化学元素,化学符号P,原子序数15,原子量30.973762,属周期系VA族。1669年德意志H.布兰德从尿中制得。元素英文名来自希腊文phosphores,原义是“发光物”。

存在 磷在地壳中的含量为0.118%(重量)。自然界中含磷的矿物有磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 等,磷还存在于细胞、蛋白质和骨骼中。在自然界中只有一种稳定的同位素磷31。

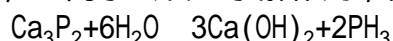
物理性质 磷有白磷、红磷、黑磷三种同素异形体。

白磷的熔点44.1,沸点280,20时的密度为1.82克/厘米³。白磷为白色至黄色固体(决定于纯度),故又叫黄磷。它质软似蜡状,反应活性很高,在空气中能自燃形成 P_4O_{10} ,必须储存在水中。白磷不溶于水,毒性很大,人体吸入0.1克白磷,就会中毒死亡,空气中白磷的容许浓度是0.1毫克/米³。白磷能中等程度地溶解在二甲醚和苯中;低于800时,无论固态、液态或气态都是以 P_4 的形式出现,它是四面体结构。

白磷在没有空气的条件下,加热到250或者在光照下,就转变为红磷。红磷与白磷不同,它不溶于水也不溶于二硫化碳。红磷无毒,加热到400以上才着火。在高温下红磷与一些元素的反应与白磷相同,但反应能力差一些。红磷呈链状结构。

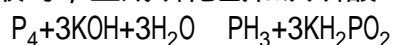
在高压下,白磷可转变为黑磷。它是具有层状的网络结构,能导电,是磷同素异形体中最稳定的。

化学性质 磷的电子构型为 $(\text{Ne})3s^23p^3$,氧化态为+5、+4、+3、-3、+1。磷可与电负性低的原子结合而形成 P^{3-} 离子的离子型化合物, P^{3-} 离子仅存在于固体中,在水溶液中, P^{3-} 离子会发生水解作用,例如:

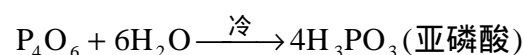
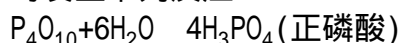


在磷的共价型化合物中,磷的氧化态可从+5变化到-3。 $\text{P}(\quad)$ 原子上有一孤对电子,它可以向一些过渡金属离子进行配位,生成磷类的配位化合物。

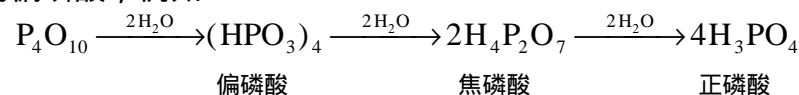
如果氧气不足,在潮湿的情况下,白磷氧化很慢,并伴随有磷光现象。当白磷溶于热的浓碱溶液时,生成磷化氢和次磷酸二氢盐,例如:



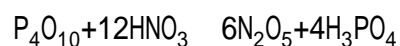
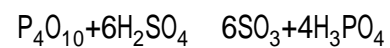
干燥的氯气与过量的磷反应生成三氯化磷,当磷与过量的干燥氯气反应则生成五氯化磷。磷在充足的空气中燃烧可生成五氧化二磷 P_4O_{10} (过去沿用 P_2O_5),如果空气不足则生成三氧化二磷 P_4O_6 (过去沿用 P_2O_3)。将它们溶于水时发生下列反应:



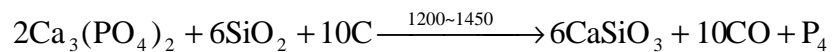
P_4O_{10} 溶于水时,用水量多时可生成正磷酸;用水量少时则生成各种聚合度的偏磷酸,例如:



P_4O_{10} 对水有很强的亲和力，甚至能从其他物质中夺取化合态的水，故常被用作干燥剂，例如：



制法 将磷酸钙、石英砂和炭粉混合物放在电弧炉中熔制，反应生成的磷蒸气通入水中就得到凝固的白磷：



应用 约有三分之二的磷用于磷肥。磷还用于制造磷酸、烟火、燃烧弹、火柴、杀虫剂等。三聚磷酸盐用于合成洗涤剂。

(阎杰)

磷光

(phosphorescence) 分子两种状态间的禁戒跃迁中产生的一种长寿命发射。其寿命约在 10^{-4} 秒以上至几天不等。在发射磷光的过程中,电子需作自旋反转。为了观察激发分子的磷光,物质必须溶于适当的溶剂中,冷至低温,使溶剂被冻成玻璃状物质。冻结成刚性的介质是为了防止分子在发射磷光之前,由于碰撞的结果耗散掉分子的激发能。一种用途很广的溶剂 EPA 是由乙醚、异戊烷和乙醇混合而成的。现在已发展了室温磷光技术。根据激发态分子所发射的磷光光谱、寿命和强度,可作化学分析。

磷光体依产生磷光的反应机理分为两类: 矿物或晶体磷光体,各个分子并不产生磷光,它放出磷光的原因是由于晶体中的光生电子遇到晶体杂质时产生磷光。 由特定分子放出的磷光,在化学分析上很有价值。

(李铁津)

磷光分析

(phosphorescence analysis) 利用某些物质受光照射后所发生的磷光的特性和强度进行物质的定性或定量分析的方法。

原理 某些物质的分子在被光激发至较高的单线电子激发态的能级，并通过无辐射跃迁降落至单线第一电子激发态的最低振动能级后，激发态电子发生自旋翻转，转入亚稳的三重线电子激发态。这些激发分子在三重线态稍事逗留后又降落至单线电子基态。在这一过程中又发生电子自旋翻转，并以光的形式释放出能量，此时发出的光称为磷光。这些激发分子在三重线态停留的时间一般在 10^{-3} 秒至几秒，磷光产生过程时间较荧光长几个数量级。如以肉眼观察，一旦激发光被截断，荧光立即消失，而磷光还会延续一段时间。激发分子在三重线态停留期间，易与溶剂分子碰撞而去活化，或被顺磁类物质猝灭，导致室温下流体质中的磷光减弱或消灭，所以磷光通常在液氮温度下，在透明的刚性玻璃体中测量。

仪器 测量磷光强度的仪器称为磷光计，它的构造大体上与荧光分光光度计类似（见荧光分析），除光源、激发单色器或第一滤光片、样品池、第二单色器或第三滤光片、检测器和读数装置等部件外，还配有使激发光、荧光与磷光分离的装置和低温测定磷光的装置。如采用脉冲氙灯为灯源，可直接靠脉冲的间隔来切断对样品的激发，也可采用转动罐式或盘式斩波器将激发光、荧光和磷光分开。现代荧光分光光度计多附有磷光附件，具有荧光和磷光两用的性能。

应用 磷光分析广泛用于药物分析，生物液中痕量药品的分析和吲哚衍生物、多环芳烃的分析；结合气相色谱法，还可用于石油馏分中含氮和含硫的芳香族化合物的分析。采用时间分辨磷光法，可在多环芳烃存在下检测杂环化合物。70年代以来，陆续提出一些室温磷光技术，如吸附在滤纸、纤维素或硅胶上以及利用胶束溶液等，进一步扩大磷光分析的应用范围。

(陈国珍)

磷化氢

(phosphorus hydride) 化学式 PH_3 。无色、易燃、极毒气体，有像蒜和芥子的气味；熔点 -133 ，沸点 -87.7 。分子结构呈棱锥型，四面体一角有孤对电子。磷化氢溶于乙醇和乙醚， 20 时在水中的溶解度约为 0.20% (体积)。水溶液的碱性比氨弱。磷化氢可由强碱或热水与白磷作用生成，也可由磷化钙水解产生。磷化氢可做某些有机磷化合物的原料。

(臧弢石)

磷化物

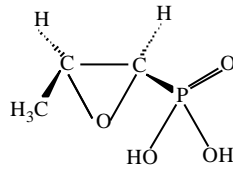
(phosphides) 磷与电负性低的元素所形成的二元无机化合物。可分两类：离子型磷化物，包括碱金属、碱土金属和锌、铝等的磷化物。这类化合物可以看为磷化氢的衍生物，其中氢原子等当量地被金属原子所取代。离子型磷化物大都容易水解，更易被酸分解。例如，磷化钙 Ca_3P_2 容易与水反应，生成磷化氢和氢氧化物；磷化锌 Zn_3P_2 与水反应缓慢，但容易与酸反应。

金属型磷化物，包括多数重金属的磷化物。它们在组成和外貌上都与金属互化物相似，大都不易被水或酸分解。

磷化钙为红棕色晶体或灰色粒状物质，熔点约 1600 ，相对密度 2.51；溶于酸，不溶于乙醇和乙醚；由磷酸钙用铝或碳加热还原而制得；用于制磷化氢和信号弹、烟火等。磷化锌为深灰色粉末，有恶臭，熔点在 420 以上，遇火不燃，密度 4.55 克/厘米³ (18)；微溶于碱液和油类；在空气中能吸水分解。由锌粉与红磷在 550 作用而成含量为 2~3% 的磷化锌毒饵，用于毒杀家鼠、田鼠等。磷化铝为灰黄色晶体或粉末，不熔融，不升华，加热到 1000 也不分解，着火温度约 100 ，相对密度 2.85；由铝粉与红磷用电流或火焰在 650 作用而成；磷化铝须干燥存放，遇潮湿或酸时放出剧毒的磷化氢气体；在谷仓用作杀灭害虫的熏蒸剂。

(臧弢石)

磷霉素



(phosphomycin) 一种 抗 生 素 ， 分 子 式 $C_3H_7O_4P$ 。 它 最 初 从 *Streptomycesfradicle* 中 分 离 ； 对 革 兰 氏 阳 性 和 阴 性 菌 有 效 。 其 作 用 机 理 是 抑 制 细 菌 细 胞 壁 的 合 成 ， 是 一 种 有 希 望 作 为 药 用 的 抗 生 素 。 磷 霉 素 的 分 子 中 含 有 磷 ， 并 且 碳 - 磷 键 直 接 相 连 ， 是 天 然 存 在 的 一 种 有 机 磷 化 合 物 。 磷 霉 素 可 用 合 成 方 法 制 备 。

(邢 其 毅 戴 乾 圜)

磷 32

(phosphorus-32) 元素磷的一种放射性同位素。符号 $^{32}_{15}\text{P}$ ，简称为 ^{32}P 。(见放射性、同位素)

磷 32 是 1935 年用镭铍中子源照射二硫化碳首次制得的。磷 32 是纯 β^- 衰变核素， β^- 射线的最大能量为 1.711 兆电子伏。半衰期为 14.3 天。 3.7×10^{-6} 贝可的磷 32 重 3.49×10^7 毫克。1 厘米厚的有机玻璃(吸收 β^- 射线)外加 1 厘米厚的铅(吸收韧致辐射)的复合防护屏可以屏蔽 3.7×10^{10} 贝可的磷 32 的外照射;仅用 1 厘米的有机玻璃作防护屏时,操作 1.85×10^9 贝可的磷 32 也是安全的。磷 32 属中毒性核素,主要亲和骨骼,对人体的有效半减期为 14 天,在人体中的最大容许积存量为 1.1×10^6 贝可。磷 32 在放射性工作场所空气中和露天水源中的最大容许浓度分别为 2.59 和 185 贝可/升。磷 32 的化学性质与元素磷相同。

产生磷 32 的主要核反应有 $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 、 $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 等。前一种核反应是以含磷靶材料于反应堆中辐照来实现的,反应产生的磷 32 混于大量的稳定的磷 31 中,为有载体的磷 32。有载体磷 32 的制备工艺比较简单,例如用五氧化二磷(P_2O_5)制成靶子放入反应堆中辐照之后,取出来用热水溶解便能制成有载体的磷(正磷酸)。后一种核反应则是以硫黄制成靶子于反应堆中辐照来实现的,反应生成的磷 32 是无载体的。辐照后,通常采用溶剂萃取、色谱法等从辐照过的靶材料中将无载体的磷 32 分离出来。

磷 32 广泛地用于医学、生物学和工、农业中。无载体磷 32 是最早用于临床的放射性核素之一。它的化合物磷酸钠注射液可用于治疗真性红细胞增多症;胶体磷酸铬注射液可用于控制癌性腹水和作某些恶性肿瘤的辅助治疗。用有载体磷 32 制成的敷贴器可用于治疗某些皮肤病如神经性皮炎、毛细血管瘤、慢性湿疹等。在农业上,磷 32 可用作示踪原子,研究植物的营养吸收、分布和代谢机理,研究农药的吸收、转运、积累、降解、残留、排除等的规律,为合理施肥、农药选择和安全使用提供科学依据。在生物学遗传工程研究中,高比活度的(β^- - ^{32}P)腺苷三磷酸和(β^- - ^{32}P)丙二胺四乙酸则是测定核酸分子序列和缺口翻译非常重要的制剂。

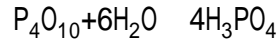
参考书目

M.Haissinsky and J.P.Adloff, Radiochemical Survey of the Elements, Elsevier, Amsterdam, 1965.

(孙素元)

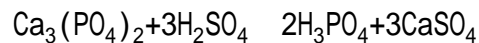
磷酸

(phosphoric acid) 五价磷的含氧酸，包括正磷酸 H_3PO_4 、焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、偏磷酸 $(\text{HPO}_3)_n$ 等，通常指正磷酸。五氧化二磷在水中完全水解时可得正磷酸：

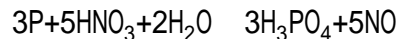


如与较少量的水反应，可得一系列通式为 $\text{H}(\text{HPO}_3)_n\text{OH}$ 的多磷酸，其中 $n=2, 3, 4, \dots$ ，当 $n=2$ 时为 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，称为焦磷酸。当用水量更少时生成通式为 $(\text{HPO}_3)_n$ 的偏磷酸。实际上全是混合物，都含有不同量的正磷酸。

正磷酸 为无色斜方晶体；熔点 42.35°C ，相对密度 $1.834 (18^\circ\text{C})$ ；能吸收水分潮解，可与水任意混溶。它的半水合物为无色六方晶体，熔点 29.32°C 。一般商品含 $83 \sim 98\%$ 正磷酸，为粘稠状液体。正磷酸是中强的三元酸，工业上由硫酸分解磷灰石 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 制取：



较纯的正磷酸用硝酸氧化白磷制取：



正磷酸可用于制备磷酸盐和做肥料、去垢剂等，也用于食品、制糖、纺织等工业。

焦磷酸 为无色针状晶体；熔点 61°C ，溶于水，在酸性溶液中会水解成正磷酸。焦磷酸由硫化氢处理焦磷酸铜在水中的悬浮液制取；可做催化剂和制备磷酸酯等。

偏磷酸 为硬而透明的玻璃状体；相对密度 $2.2 \sim 2.5$ ；在空气中易潮解。它的钠、钾、镁盐易溶于水；可做催化剂、脱水剂等。

正磷酸经强热脱水生成焦磷酸和偏磷酸；偏磷酸与水作用，逐步变为焦磷酸和正磷酸。以上反应在冷水中慢，在热水中快，特别当硝酸存在时更快。

(臧弢石)

磷酸钙

(calcium phosphate) 又称磷酸三钙。化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。白色晶体或无定形粉末；相对密度 3.14，熔点 1670 ；溶于酸，不溶于水和乙醇。它可由氯化钙与磷酸钠反应制得。磷酸钙是制造磷的原料；并用于陶瓷、玻璃、制药、肥料、饲料等方面；还用作易潮解盐颗粒的外衣，防止它们在潮湿天气下潮解。

(陈敬堂 宋德瑛)

磷酸酐

(phosphoric anhydride) 见五氧化二磷。

磷酸盐

(phosphates) 五价磷含氧酸的盐类，包括正磷酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐，通常指正磷酸盐。

正磷酸是三元酸，有三种正磷酸盐：磷酸二氢盐 $M^I H_2 PO_4$ ，又称一代磷酸盐，都溶于水；磷酸氢盐 $M^I HPO_4$ ，又称二代磷酸盐；正磷酸盐 $M^I_3 PO_4$ ，又称三代磷酸盐。后二者除钠、钾、铵盐外一般不溶于水。M 除为一价金属外，也可以是其他价态的金属，铵、钙的磷酸二氢盐和氢盐都是重要的肥料成分。磷酸二氢钠 $NaH_2 PO_4$ 用于控制溶液的氢离子浓度；磷酸氢二钠 $Na_2 HPO_4$ 用于水处理，作为多价金属的沉淀剂；磷酸三钠用于制造肥皂和洗涤剂。

焦磷酸是四元酸，有四种焦磷酸盐：常见的是 $M_2 H_2 P_2 O_7$ 和 $M_4 P_2 O_7$ 型， $M_3 HP_2 O_7$ 型较少， $MH_3 P_2 O_7$ 型很少。

偏磷酸盐通常是聚成环状的化合物，通式是 $(MPO_3)_n$ ，常见的有二聚偏磷酸盐（六元环）和四聚偏磷酸盐（八元环），多聚偏磷酸盐不具备确定的晶体结构，又称磷酸盐玻璃体。六偏磷酸钠是最常见的磷酸盐玻璃体，它没有固定的熔点，在水中的溶解度不定，水溶液的 pH 在 5.5~6.4 之间，实际是一个具有 20~100 个 PO_3^- 单元的长链化合物。链型磷酸盐可做锅炉用水的处理剂、颜料分散剂、泥浆分散剂和金属防腐剂。

磷酸根离子可生成特征的磷钼酸铵黄色沉淀，可用于分析检定（见磷酸）。

（臧弢石）

磷酸酯

(phosphates) 磷酸 $(\text{HO})_3\text{PO}$ 分子中部分或全部羟基氢原子为烷基置换 (酯化) 的产物。

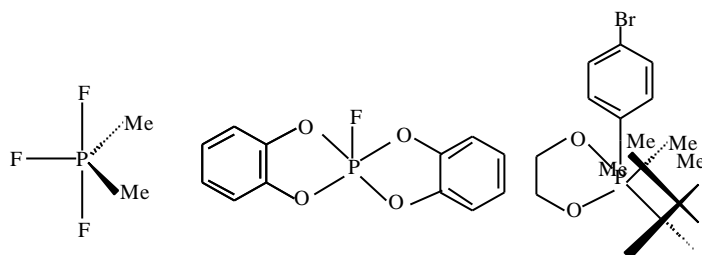
磷酸酯为四配位磷化合物, 按酯化程度可分为磷酸单烷基酯 $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、磷酸二烷基酯 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 和磷酸三烷基酯 $(\text{RO})_3\text{PO}$ 。磷酸酯是一类有生理活性的、广泛存在于自然界的化合物, 核酸和辅酶中均有磷酸酯结构。植物生长和动物饲料中需要磷酸盐。

由五氧化二磷或氧氯化磷的醇解反应可制得磷酸单烷基酯和二烷基酯的混合物; 纯度较高的磷酸二烷基酯可由醇的氧化磷酸化反应合成; 焦磷酸经高碳醇的醇解, 往往可得磷酸单烷基酯。磷酸三烷基酯则由氧氯化磷与醇在有机碱存在下反应而得。磷酸酯的碱性水解可视为氢氧离子向磷原子的亲核进攻, 故形成磷酸酯钠盐后, 碱性水解即被抑制。

(袁承业)

磷烷

(phosphorane) 具有五配位磷的有机化合物，稳定的磷烷多为氟原子的衍生物或环状磷酸酯：



五配位磷化合物属 sp^3d 杂化（见杂化轨道），多数具有三角双锥结构，有些则具有四方锥结构。

三角双锥结构里，有三个等同平伏键和两个垂直于此键的直立键（见直立键和平伏键）。平伏键由 $3s$ 、 $3p_x$ 、 $3p_y$ 杂化形成，而直立键则由 $3p_x$ 、 $3d_z^2$ 杂化而成。这两种键相互交错制约，形成 sp^3d 杂化。直立键与平伏键之间呈 90° 角，直立键比平伏键长，能量也高，电负性大的基团优先占领直立键，称为亲顶性。在四方锥结构里，有一个轴键和四个底键，由于各价键之间键角较小，价键间排斥力较大，故四方锥结构的稳定性稍差。

磷烷具有假旋转特性，X 射线光电子能谱研究证明，在 PF_5 分子中有两种 P—F 键，其比为 3 : 2，说明具有三角双锥构型。但在低温 ^{19}F 核磁共振谱中，只观察到一种状态的氟。为解释这种实验事实，S. 贝里提出假旋转机理，他认为磷烷中的直立键和平伏键处在可逆平衡状态中， PF_5 中 5 个氟原子迅速地更换位置，达到平衡，使 ^{19}F 核磁共振谱中显示为 5 个 P - F 键的平均值。这类假旋转现象在环状磷烷中也普遍存在。

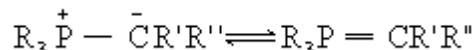
（袁承业）

磷叶立德

(phosphorus ylide) 通式为 $R_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}R'R''$ 的一类化合物。

早在 1919 年 H. 施陶丁格等就发现这类特殊结构的化合物, 1954 年 E.G. 维蒂希等提出维蒂希反应, 参与此反应的磷叶立德通常称为维蒂希试剂。

叶立德结构具有一个半极性键, 碳原子上带有负电荷, 是一个很强的亲核试剂。它与一般负碳离子不同, 能稳定地存在。磷叶立德中的磷原子具有低能量的 3d 空轨道, 碳上有孤对电子的 p 轨道, 通过 d-p 共轭分散了碳上的负电荷, 使分子趋于稳定, 即:



磷叶立德具有很强的亲核性, 可与羰基化合物反应, 生成烯烃; 与环氧化合物反应, 生成环氧丙烷衍生物; 与亚硝基苯反应, 生成 N-苯基亚胺, 后者易水解, 生成羰基化合物。磷叶立德还可进行烷基化反应、酰化反应、重排反应、消除反应和分解反应。

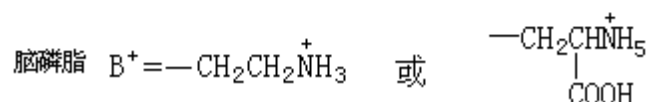
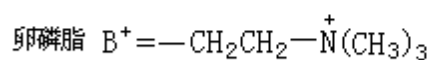
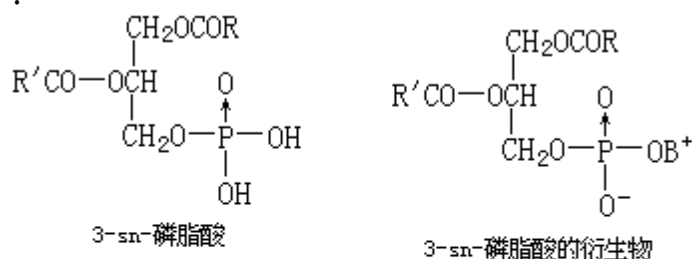
磷叶立德可由磷盐与适当的碱反应而得, 碱性试剂的选择与磷盐 氢的酸性有关。维蒂希用烷基取代的磷盐与烷基锂作用, 制得了一系列烷基、芳基取代的磷叶立德。

(袁承业)

磷脂

(phosphatides) 存在于动植物体中的一大类含磷的油脂，是细胞膜的一个基本构成部分，也是脂蛋白的一个组分，并在脂肪代谢等生物化学过程中有重要作用。

大多数磷脂是含磷酸根和含氮有机碱基的甘油酯，是 3-sn-磷脂酸的衍生物：

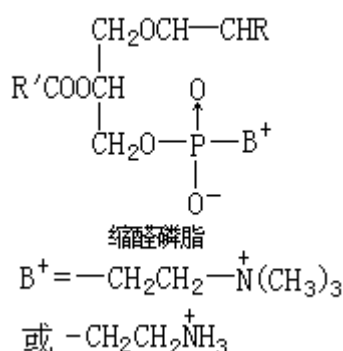


式中的 R 和 R' 是长链的脂肪酸，通常其中一分子是饱和的，而另一分子是不饱和的。其中的磷酸根与含羟基的有机胺类以酯键形式结合，构成各种二甘油磷脂。

卵磷脂的碱基组分是胆碱 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ ，因此又可称为磷脂酰胆碱。卵磷脂在蛋黄中含量可达 8~10%，也可从大豆榨油后的副产物中提取。卵磷脂可用作乳化剂、润湿剂和抗氧化剂等；医疗上作为神经系统疾患和贫血的辅助药物。

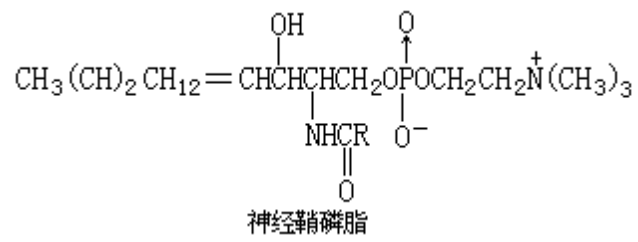
脑磷脂主要从脑组织中分离，其主要成分为以乙醇胺 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和丝氨酸

$\text{HOCH}_2\overset{\text{COOH}}{\text{CH}}\text{NH}_2$ 代替胆碱位置而生成的磷脂酰乙醇胺和磷脂酰丝氨酸，此外还含有磷脂酰肌醇和其他复杂成分，肌醇就是六羟基环己醇。



缩醛磷脂是一种单甘油磷脂，其碱基为胆碱或乙醇胺；主要存在于动物体组织和某些细菌中。

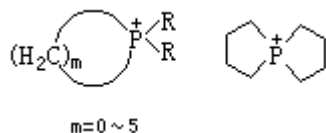
神经鞘磷脂是一种不含甘油的磷脂，在神经组织中含量最大。其结构是以神经鞘氨醇通过磷酸桥与胆碱结合而成。



(戴乾園 李廷书)

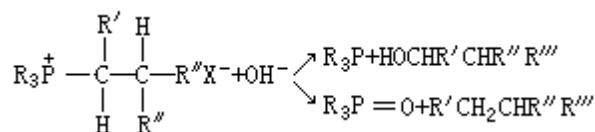
磷化合物

(phosphonium compounds) 含磷离子 H_4P^+ 或 R_4P^+ (R 为烷基) 的化合物。磷离子中的氢原子被碳取代后, 可能生成单环或双环的脂环:

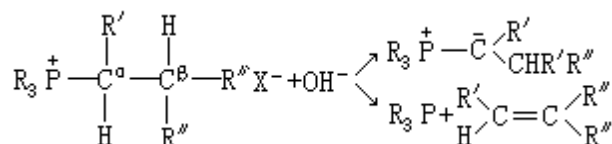


与铵离子相似, 磷离子具有四面体几何构型。磷盐分子中与磷相联的四个取代基各不相同, 则具有手征性, 并有两个对映体, 可用光学活性的阴离子分部结晶来拆分。磷盐一般为稳定的高熔点结晶固体, 由于它们具有离子结构, 难溶于非极性溶剂, 稍溶于中极性溶剂, 易溶于极性溶剂。

磷盐与亲核试剂可进行以下反应:



磷盐与碱可进行以下反应:



多数磷盐可由磷与烷基卤反应生成。

(袁承业)

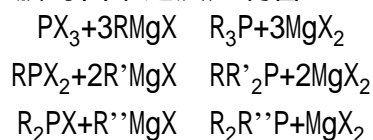
膦

(phosphine) 磷化氢分子中部分或全部氢原子为烃基取代的三价有机磷化合物。可分为一级膦 RPH_2 、二级膦 R_2PH 和三级膦 R_3P 三类。膦有恶臭并有毒性。其化学特性与磷原子的孤对电子密切相关，不少性质与胺相似，具有亲核试剂和碱的性能。由于磷原子具有较大的离子半径和较低的电负性，过渡态的空间阻碍对它影响较小，膦的亲核性大于相应的氮化合物。一级膦和二级膦的碱性低于相应的氮化合物，这是由于磷原子孤对电子的轨道有较大的 s 特性，而氮原子的孤对电子为 sp^3 轨道，易与质子结合。此外，膦质子化过程中溶剂化效应较弱。由于磷原子的价电子层能增至 10 个电子，使这类三价磷化合物具有亲电、双亲和双烯亲和性等特性。

膦的很多反应是以形成很强的磷酰键 ($\text{P}=\text{O}$) 为推动力的。三级膦易被空气氧化为氧化三烷基膦，一级膦如甲基膦 MePH_2 在空气中能自燃；三苯基膦在空气中稳定，但能被氧化剂氧化。

对称的三烷基膦特别是三苯基膦是很好的配位体，易与过渡金属形成磷金属键，这类络合物溶于有机溶剂，可作为均相催化剂，膦与金属络合的性质决定于 键、 键及空间阻碍。

对称和不对称的烷基膦可由下述反应制备：



(袁承业)

磷酸

(phosphonic acid) 磷酸 $(\text{HO})_3\text{PO}$ 分子中一个或两个羟基为烷基或芳基置换的化合物。根据置换的烷基数目，可分为烷基磷酸 $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和二烷基磷酸 $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 。

烷基磷酸和二烷基磷酸分别具有二元酸和一元酸的特性，一般均为结晶固体，热稳定性较高，剧烈加热能形成酸酐。分子中的碳-磷键只有在很高温下才能断裂。苯基磷酸能进行一般芳香族取代反应，取代基团进入磷酰基的间位。磷酸酯常为透明、粘稠液体，能蒸馏纯化，它们的化学反应同磷酸酯。

(袁承业)

灵敏度

(sensitivity) 在分析化学中，灵敏度指某一分析方法或反应能鉴定或测定的物质最低浓度或最低极限重量。随着科学技术的迅速发展，要求分析方法的灵敏度愈高愈好，也就是被分析物质能测定的浓度或含量愈低愈好。而经典的化学分析方法（如重量分析、容量分析）已不可能完成这个任务。因此，如何提高分析方法的灵敏度已成为目前分析化学的重要研究方向。

提高分析方法或反应的灵敏度的途径主要有两种：降低取样量，使通常的常量分析转变为微量分析或超微量分析，并在仪器上借助显微技术对微量试样进行分析；研究各种高灵敏的分析方法，以检出或测定低含量物质。在这方面，仪器分析发挥了显著的作用。但是各种仪器分析方法的灵敏度也存在着较大的差异，即使在同一种方法中，不同元素或物质的检出限也不会完全一致。因此，各种仪器分析方法在使用中是互相补充，相辅相成的。根据有关资料分析，当前各种分析方法（包括化学分析和仪器分析）的灵敏度极限大致如下表所列：

分析方法	极限灵敏度(克)
微量化学分析法	10^{-9}
极谱法和伏安法	10^{-9}
X射线荧光光谱分析法	10^{-9}
紫外—可见分光光度法	10^{-10}
原子发射光谱	10^{-10}
俄歇能谱	10^{-11}
原子吸收光谱法	10^{-11}
离子散射光谱法	10^{-11}
火焰分光光度法	10^{-12}
离子感应X光光谱法	10^{-12}
质谱法	10^{-13}
中子活化分析	10^{-13}
荧光光谱分析法	10^{-14}
电子探针X射线微区分析	10^{-15}
放射性痕量分析法	10^{-18}
二次离子质谱分析法	10^{-18}

(沈含熙)

零价镍催化剂

(zerovalent nickel catalyst) 又称裸镍或配体自由镍。为镍的 烯络合物。1960 年由 G. 维尔克合成。这些络合物很活泼, 其配位体容易被其他烃类配位体所置换, 特别是双烯和三烯烃可以彼此互换。例如烯丙基的镍络合物 $\text{Ni}(\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ 、1,5-环辛二烯的镍络合物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD 为环辛二烯)、反-1,5,9-环十二碳三烯的镍络合物 $\text{Ni}(\text{CDT})$ (CDT 为环十二碳三烯) 都很活泼, 可以作为合成这类烯的催化剂 (见催化), 因而获得“零价镍”的名称。从形式上看, 零价镍意味着镍的氧化态为零, 在 $\text{Ni}(\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CDT})$ 分子中, 镍没有被烯配位体氧化或还原, 但两个 COD 有八个电子进入镍的 sp^3 杂化轨道, 使镍的有效原子序数达到稳定的电子构型。一个 CDT 提供了六个电子进入镍的 sp^3 杂化轨道, 使镍的有效原子序数达到 16。

这类催化剂是有色晶体, 对空气和水很敏感, 但是可以分离得到。零价镍的催化作用可能是由于镍原子从环烯络合物消除时保持了它的“裸镍”特性, 继续能与烯烃或膦络合。在应用过程中, 可以在系统中就近合成 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CDT})$, 方法是由乙酰基丙酮镍加还原剂和三苯基膦, 与 1,3-丁二烯进行反应, 首先可能生成辛二烯二基镍 () (端头为两个烯丙基的八碳烯 C_8H_{14}), 后者与膦配位, 消除膦镍络合物, 关环得 1,5-环辛二烯。如果不加膦配位体, 则辛二烯二基镍与过量 1,3-丁二烯络合, 消去镍后即得反-1,5,9-环十二碳三烯。

用零价镍作催化剂, 1,3-丁二烯还能环化, 三聚得反-1,反-5,顺-9-环十二碳三烯。在 1,3-丁二烯环化三聚的同时, 还获得 1,2-二乙烯基环丁烷、4-乙烯基环己烯、3-乙烯基-1-亚甲基环戊烷、反-1,顺-5,顺-9-环十二碳三烯。使乙烯与 1,3-丁二烯共环聚, 还获得顺-1,反-5-环癸二烯。有效地控制有机镍、膦和丁二烯的比例, 可以得到不同环聚物中某一个最佳的产率。

参考书目

P.W.Jolly and G.Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, 1974.

(王积涛)

零族元素

(the group 0 elements) 见稀有气体。

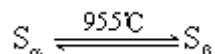
硫

(sulfur) 一种化学元素,化学符号 S,原子序数 16,原子量 32.066,属周期系 A 族。俗称硫黄。

发现 在史前时期,硫就为人们知晓和使用,是古代炼丹家常用的元素之一。公元 2 世纪初中国魏伯阳所著的《周易参同契》里很生动地描写了硫容易与汞化合的特性。18 世纪法国化学家 A.-L.拉瓦锡确定了硫的不可分割性,认为它是一种化学元素。硫的拉丁文名称 sulfur 传说来自印度的梵文 sulvere,含义是鲜黄色。中文名称硫由公元前 6 世纪所用名称“石流黄”演变而来。

存在 硫在地壳中的含量为 0.048%。单质硫主要存在于火山附近。最重要的硫化物矿是黄铁矿(FeS_2 , 参见彩图插页第 23 页),其次是黄铜矿(CuFeS_2)、方铅矿(PbS)和闪锌矿(ZnS)。硫酸盐矿以石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为最丰富。有机硫化物除了存在于煤和石油等沉积物中外,还广泛地存在于生物体的蛋白质、氨基酸中。

物理性质 硫为黄色晶状固体(参见彩图插页第 23 页);熔点 112.8 (S)和 119 (S),沸点 444.674,密度 2.07 克/厘米³(20) (S)和 1.96 克/厘米³(S)。由于固体硫存在着分子内异构(由硫原子的键合所形成的不同分子)和分子间异构(由晶体中分子的不同排布形成),固体硫具有多种晶型,有文献记载的多达 30 余种,其中八元环硫(S_8)、六元环硫(S_6)、七元环硫(S_7)、十元环硫(S_{10})、十二元环硫(S_{12})和多聚链状硫(S_x)等均已为实验所确证。最重要的硫的变体是正交硫(S)和单斜硫(S),其转变点是 95.5 :



正交硫是室温下唯一稳定的硫的存在形式,所有其他形式的硫在放置时都转变成正交硫。正交硫和单斜硫的分子式均为 S_8 。正交硫的结构为八角冠状皱环, S—S 的键长为 2.037 埃,键角为 $107^\circ 48'$,两个面之间的夹角为 $99^\circ 16'$ (图 1)。单斜硫的结构在不久前才被确认,除了存在紊乱的位置外,它类似于正交硫。

硫在熔化时环状分子破裂并发生聚合作用,形成很长的硫链,温度高于 190 时,长链分子又断裂成短链分子。温度升高到 444.674 时,硫开始沸腾,蒸气中 S_8 、 S_6 、 S_4 、 S_2 等不同分子处于平衡状态。在正常沸点下,硫蒸气大部分是 S_8 , 750 时大部分是 S_2 , 2000 以上,硫分子大部分分解为硫原子。把熔化的硫迅速冷却(如倒在冷水中)可以得到弹性硫,它由硫原子的长而折皱的链组成。放置时弹性硫会逐渐转变成晶状硫。

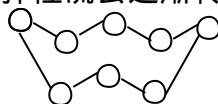


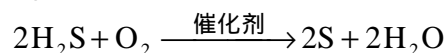
图1 正交硫分子的结构

化学性质 硫的电子构型为 $(\text{Ne}) 3s^2 3p^4$, 硫容易得到或与其他元素共用两个电子,形成氧化态为 -2、+6、+4、+2、+1 的化合物。-2 价的硫具有较强的还原性;硫的最高氧化态为 +6,其化学键表现出共价特性,+6 价硫只有氧

化性；+4 价的硫既有氧化性，也有还原性。硫是一个很活泼的元素，在适宜的条件下能与除惰性气体、碘、分子氮以外的元素直接反应。

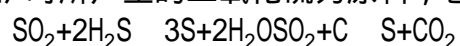
制法 弗拉施法，用过热水蒸气加热含硫的矿石，使硫熔化，再利用热空气（20~25 大气压）将液态硫压到地表（图 2）。硫的纯度可达 99.5%。

改良的克劳斯法，将硫化氢催化氧化也是制备单质硫的重要途径：



原料来源于天然气和各种工业气体中所含的硫化氢；催化剂是多孔的氧化铝、三氧化二铁或活性炭。随着天然气和石油生产的发展，由硫化氢生产单质硫的方法将更为突出。1967 年世界硫产量的三分之一来源于硫化氢。

以冶炼硫化物矿时所产生的二氧化硫为原料，也可制得单质硫：



将粗硫蒸馏，可以得到更纯净的硫，硫蒸气冷却后形成细微结晶的粉状硫，叫做硫华。

应用 世界上每年消耗大量的硫，其中一部分用于制造硫酸，另一部分用于橡胶制品、纸张、火柴、焰火、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物等的生产，还有一部分硫用于农业（消灭害虫）和漂染、医药工业。

参考书目

M.Schmidt and W.Siebert, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.2, Pergamon, Oxford, 1973.

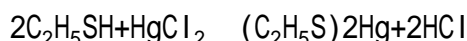
（樊春梅）

硫醇和硫酚

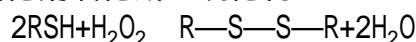
(mercaptans and thiophenols) 官能团为巯基(—SH)的有机化合物。

粗石油中含有多种有机硫化物,通常为以乙硫醇为主的各种硫醇。在石油的精馏或裂解时,由于某些硫化物的分解和烯烃与硫化氢的加成,硫醇的含量还有所提高。此外,烯丙硫醇存在于芥子油中,含有巯基的氨基酸、半胱氨酸存在于蛋白质中。

硫醇、硫酚在性质上与醇、酚相似。硫醇和硫酚都有强烈的臭味。乙硫醇在空气中的浓度达到 500 亿分之一时,即可闻到臭味。硫醇、硫酚是弱酸,其酸性比相应的羟基化合物强,比乙酸弱。它们能与氯化汞生成不溶性的汞盐:

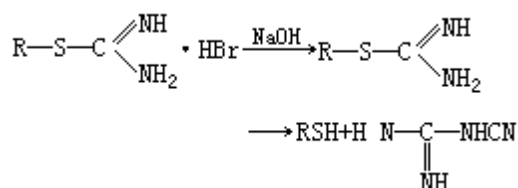
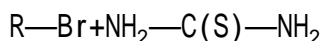


也很容易被各种氧化剂氧化成二硫化物:

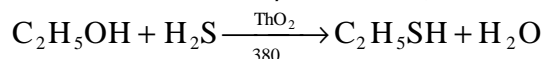


式中 R 为烷基。巯基中硫-氢键的键能为 339 千焦/摩尔,比羟基中氧、氢之间的键能 462 千焦/摩尔为低,这是硫醇或硫酚能被氧化成二硫化物的原因。

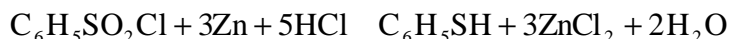
硫醇可由卤代烷与硫氢化钠起取代反应制得,或将卤代烷与硫脲反应,然后将产物用碱液处理制得:



醇与硫化氢进行高温的催化反应,能大量生产廉价的乙硫醇和丁硫醇:



硫酚一般由芳香磺酰氯还原制得:



有些硫醇和硫酚可做药物、解毒剂和橡胶硫化促进剂等,以及用作合成杀菌剂的原料。例如,硫代水杨酸可用于合成杀菌剂水杨乙汞;2-巯基苯并噻唑可做橡胶的硫化促进剂;2,3-二巯基丙醇可做砷中毒的解毒剂;6-巯基嘌呤可治癌。

参考书目

E.E.Reid, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol.1, Chemical Pub.Co., New York, 1958.

(胡秉方)

硫代硫酸钠

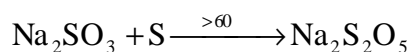
(sodium thiosulfate) 化学式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。无色单斜晶体；密度 1.667 克/厘米³，生成热-267 千卡/摩尔。硫代硫酸钠的五水盐 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称海波或大苏打，为无色单斜晶体；熔点为 48.5 ，密度 1.729 克/厘米³；易溶于水，在 100 克水中 0 时溶解 79.4 克，45 时溶解 291.1 克。

硫代硫酸钠在碱性溶液中稳定，在酸性溶液中迅速分解：

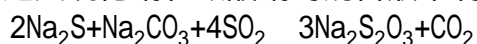


硫代硫酸钠加热至 310 分解，生成硫和亚硫酸钠，当温度高于 400 时分解生成硫酸钠和硫化钠。

硫代硫酸钠可由亚硫酸钠浓溶液和硫粉的混合物经加热反应生成，过量的硫可加速反应：



也可将二氧化硫通入硫化钠和碳酸钠的混合液来制备：



将溶液蒸浓后冷却至 20 ~ 30 ，即析出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

硫代硫酸钠是中强还原剂，在漂染中用作脱氯剂，在照相中用作定影剂，在化学分析中用做碘量法的化学试剂。

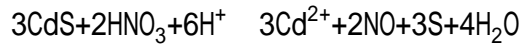
(刘翊纶 樊春梅)

硫华

(sulfur flowers) 见硫。

硫化镉

(cadmium sulfide) 俗称镉黄。化学式 CdS。橘黄色六方晶体；熔点 1750 (100 大气压)，相对密度 4.82。自然界存在的是硫镉矿。硫化镉不溶于稀盐酸，只溶于浓盐酸或硫酸；与稀硝酸共热时，硫化镉溶解并析出硫：

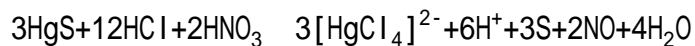


在实验室中，硫化镉可由酸性镉盐溶液与硫化氢反应制得。硫化镉可做黄色或带绿色的颜料，用于肥皂、橡胶、陶瓷的着色。搪瓷颜料镉红是含硫化镉 80 ~ 90% 和硒 20 ~ 10% 的混合物，其组成约为 Cd_3SeS_2 。硫化镉也用于烟火和荧光体的制造。

(谢高阳)

硫化汞

(mercuricsulfide) 化学式 HgS 。有黑色和红色两种晶体。自然界存在的辰砂是红色硫化汞，又称朱砂或丹砂；密度 8.10 克/厘米^3 ， 583.5 升华。黑色硫化汞的密度 7.73 克/厘米^3 ，受热至 386 即转变为红色氧化汞。硫化汞不溶于盐酸或硝酸，但溶于王水：



硫化汞在空气中灼烧时分解为汞和硫，硫再燃烧成二氧化硫。硫化氢通入酸性汞()盐溶液中，可生成黑色硫化汞，它是金属硫化物中溶解度最小的。硫化汞可用于塑料、火漆的着色，也可做颜料。辰砂可配制印泥。

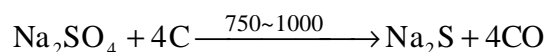
(谢高阳)

硫化碱

(alkalisulfide) 硫化钠的俗名。

硫化钠

(sodium sulfide) 化学式 Na_2S 。无色立方晶体 ;熔点 1180 ,密度 1.856 克/厘米³ ;生成热为 -89.2 千卡/摩尔。温度低于 45 时,从水溶液中析出九水合物 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 它的密度为 1.427 克/厘米³, 920 分解,生成热为 -737.4 千卡/摩尔。在室温下以九水合物最稳定。硫化钠有还原性。其水溶液显强碱性,溶解硫粉可生成多硫化钠。工业上用碳、一氧化碳、氢气或天然气等还原硫酸钠,以制备硫化钠:



也可用硫与钠的液氨溶液反应制备少量的高纯硫化钠。但硫不能过量,否则会生成多硫化物。硫化钠常用于涂料、食品、漂染、制革和荧光材料等工业。

(刘翊纶)

硫化铅

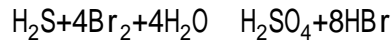
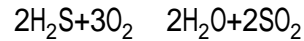
(lead sulfide) 化学式 PbS 。为方铅矿的主要成分。硫化铅为黑色立方晶体；熔点 1114 ，密度 7.5 克/厘米³；难溶于水和稀酸，溶于浓硝酸。与碱和硫化钠（或硫化铵）都不起作用；在空气中煅烧可转化成一氧化铅；在过氧化氢作用下会变成硫酸铅。

将金属铅与单质硫在加热下作用，或者用硫化氢或硫化钠（或硫化铵）与含 Pb^{2+} 的溶液作用，都可得硫化铅。方铅矿是工业上最重要的铅矿，是制铅的原料。高纯度的硫化铅可用作半导体。

（龚毅生）

硫化氢

(hydrogen sulfide) 化学式 H_2S 。为有恶臭的无色气体；熔点 -85.5 ，沸点 -60.7 ，密度 1.539 克/升 (0)。空气中如含 0.1% 的硫化氢，就会使人头痛、眩晕，吸入大量硫化氢会造成昏迷或死亡。工业区空气中硫化氢的含量不得超过 0.01 毫克/升。硫化氢具有强还原性，依照氧化剂强弱的不同，可被氧化成硫、二氧化硫和硫酸：



硫化氢在水中的溶解度不大，饱和溶液的浓度为 0.1M 。硫化氢的水溶液称为氢硫酸，它的两步电离作用都很弱，电离常数（见酸） $K_1=9.1 \times 10^{-8}$ ， $K_2=1 \times 10^{-15}$ ，是一种很弱的酸。

许多金属离子能在溶液中与硫化氢作用，生成溶解度各不相同的硫化物沉淀，因而硫化氢常用于分离和鉴定金属离子，精制盐酸和硫酸。

（樊春梅）

硫化染料

(sulfur dyes) 一类不溶于水的含硫染料，由多聚物质组成。这类染料制备工艺简单，成本低廉，耐洗、耐晒性能一般，但色泽不够鲜艳，有些在久藏后能导致纤维脆损，故已逐步被其他染料替代。硫化染料常呈胶态，不能结晶，不易提纯，它们的分子结构至今还不很清楚，已知含有 C—S—C 或 C—S—S—C 发色团。

早在 1872 年，有人用纤维素、木屑或皮革等与多硫化钠在 350 加热，制得硫化染料。1893 年又有人用熔融的氨基酚与硫黄和固体氢氧化钠加热至 200 ，得到一种有用的黑色硫化染料。后来有人用 2,4-二硝基-4'-羟基-二苯胺经硫化后制成另一种颜色纯黑、牢度优良的硫化黑染料。中国从 1918 年左右开始制造硫化黑（见染料）。

硫化染料的生产方法主要有两种： 烘焙法，将芳胺及其衍生物与硫、多硫化钠在高温下烘焙硫化而成，如硫化黄棕 5G 和 6G 等。 溶剂法，将硝基酚或蓝苯胺（也称吡啶苯胺）在多硫化钠的水溶液或丁醇中加热煮沸而硫化，例如常用的硫化黑、硫化蓝、海昌蓝等。

硫化染料不溶于水，染色时必须先溶解于硫化钠溶液中，变为可溶性的，染上纤维后在空气中氧化显色，恢复原来不溶性状态，而固着于纤维上。

近年来又发展了可溶性的硫化染料（也称缩聚染料），分子中含有硫代硫酸基，有良好的水溶性；染色时染料分子首先被吸附上色，经硫化钠或硫脲的作用，在纤维上生成大分子缩聚物（二硫化物）而被固着，从而获得一定的坚牢度。硫化染料广泛应用于染棉花，也可染维纶、麻、粘胶等纤维。

（程铸生）

硫化锑

(antimony sulfides) 有三硫化二锑 Sb_2S_3 和五硫化二锑 Sb_2S_5 两种。天然三硫化二锑矿称辉锑矿，一般为灰色、具有金属光泽的斜方晶体；晶格由 (Sb_2S_3) 链组成，链间以弱的结合形成层；相对密度 4.64，熔点 550，沸点约为 1150。三硫化二锑在隔绝空气下强烈加热，可被蒸馏而不分解。三硫化二锑不溶于水，可溶于浓盐酸、氢氧化钠和硫化铵溶液。将硫化氢通入三价锑盐的微酸性溶液，得到的三硫化二锑沉淀为橙红色无定形粉末，在 250 以上隔绝空气加热可转化为结晶型。三硫化二锑可用于制造颜料、焰火和火柴等。

五硫化二锑为橙红色粉末；相对密度 4.12；不溶于水，可溶于浓盐酸、氢氧化钠和硫化铵溶液；在 75 时分解为三硫化二锑。将稀盐酸或稀硫酸与硫代锑酸盐（如 Na_3SbS_4 ）作用，可制得五硫化二锑，可用作兽药，也用于树脂的加硫。

（樊春梅）

硫化铁

(iron sulfides) 铁和硫的化合物的通称，主要有二硫化铁、硫化亚铁和三硫化二铁。

二硫化铁 FeS_2 为黄色晶体，是黄铁矿的主要成分，有反磁性。黄铁矿的熔点为 1171°C ，密度 5.0 克/厘米^3 ，具有立方晶格；室温时为非活性物质，温度升高后变活泼，在空气中加热，氧化成三氧化二铁（见氧化铁）和二氧化硫；在真空中加热到 600°C 以上得到硫。二硫化铁可用于硫酸工业。

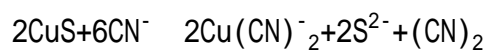
硫化亚铁 FeS 为棕黑色块状物；熔点 $1193\sim 1199^\circ\text{C}$ ，密度 4.74 克/厘米^3 ；不溶于水，溶于酸的水溶液，同时产生硫化氢；在空气中加热容易氧化，在真空中加热到 1100°C 以上得到硫。硫化亚铁可由两个元素直接反应制得，也可由亚铁盐水溶液与碱金属硫化物作用而得。在实验室中它可用来发生硫化氢气体；还可用于陶瓷和油漆颜料工业。

三硫化二铁 Fe_2S_3 为黄绿色固体；相对密度 4.3 ；强热则分解；不溶于水，在热水中分解成硫化亚铁和硫；遇酸分解，放出硫化氢气体。

(张华麟)

硫化铜

(copper sulfide) 化学式 CuS。黑色粉末或团块；密度 4.6 克/厘米³；不溶于水和稀酸，能溶于热的稀硝酸或浓的氰化钠溶液： $3\text{CuS} + 2\text{NH}_3 + 8\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$



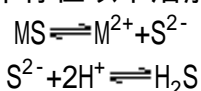
加热会变成硫化亚铜 Cu₂S。将硫化氢气体通入 Cu²⁺离子的酸性溶液，可得黑色硫化铜沉淀。它可用作船底的涂料。

(蒋安仁)

硫化物

(sulfides) 负 2 价硫的化合物，金属硫化物可以看成氢硫酸的盐。金属与硫直接反应或者将硫化氢气体通入金属盐溶液，或者往盐溶液中加入硫化钠，都可制得金属硫化物。

碱金属硫化物和硫化铵易溶于水，由于水解其溶液显碱性。碱土金属、钪、钇和镧系元素的硫化物较为难溶。当阳离子的外层电子构型为 18 电子和 18 + 2 电子时，往往由于较强的极化作用而形成难溶的、有颜色的硫化物。大多数不溶于水的硫化物可溶于酸并释放出硫化氢，极难溶的少数金属硫化物（如 CuS、HgS）可用氧化性酸将其溶解，此时 S²⁻ 被氧化成硫而从溶液中析出。难溶金属硫化物在溶液中存在以下溶解-沉淀平衡：

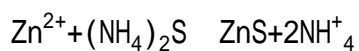


式中 M 为金属。控制溶液的酸度，可以改变溶液中 S²⁻ 离子的浓度，从而将溶解度各不相同的难溶金属硫化物分别沉淀出来。这是定性分析中用硫化氢分离、鉴定金属离子的基础。

（樊春梅）

硫化锌

(zinc sulfide) 化学式 ZnS。自然界存在的闪锌矿是硫化锌矿。硫化锌为仅有的普通白色金属硫化物；熔点 1700 ± 20 ，密度 4.102 克/厘米^3 (25)；在水中溶解度很小，溶于盐酸，不溶于乙酸。硫化锌在硫化氢气流中灼烧后转化为晶体，其结构单元中，硫居于锌原子构成的四面体中，锌也在硫的四面体中，配位数都为 4。在锌盐溶液中加入硫化铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，可得白色硫化锌沉淀：

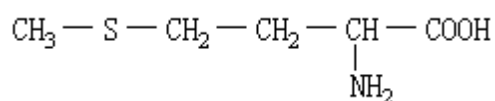


含有微量铜或银化合物的硫化锌晶体，能发射出不同的荧光颜色，可用于电视机、示波器和 X 射线器件。

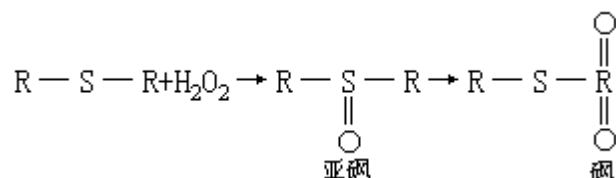
(谢高阳)

硫醚

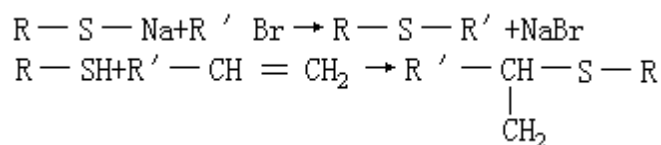
(thioethers) 与醚结构相当的硫化合物。二烯丙基硫醚 ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$)₂S 存在于大蒜头中。蛋氨酸 (结构式如下) 中含有硫醚结构：



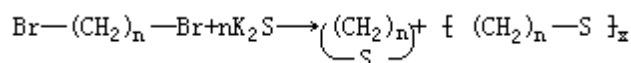
分子量较低的硫醚具有臭味，这是二价硫化合物的通性。硫醚可被理论量的过氧化氢氧化成亚砷，被过量的过氧化氢氧化为砷 (R 为烷基)：



硫醚可由硫醇或硫酚的钠盐与卤代烃反应或与烯烃加成制得：



二卤代烷与硫化钾反应产生环状硫化物或链状高分子硫醚或两者的混合物：



硫醚用途较广，例如用作农药、燃料油添加剂和润滑油添加剂等。

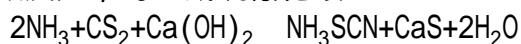
(胡秉方)

硫氰化物

(sulfo cyanides) 又称硫氰酸盐。为含有结构为直线型—SCN 根离子的化合物。硫氰化物无毒性；与氰化物一样，易与金属离子形成配位化合物，SCN⁻离子同 Fe³⁺离子能形成血红色的配合物，随溶液中 SCN⁻离子浓度和溶液酸度的不同，配合的 SCN⁻离子数可由 1 变到 6。这个反应常被用来检测 SCN⁻根和 Fe³⁺离子。银、铅、汞和铜的硫氰化物均难溶于水，与卤化物相似，被称为类卤化物。

硫氰化氢 HSCN 又称硫氰酸，结构为 H—S—C N，与结构为 H—N=C=S 的异构体异硫氰酸之间存在着互变的平衡。蒸气状态的硫氰化氢是单分子的，经液态空气冷却即生成白色晶体，晶体在 -110 融化，于 -90 开始聚合成固体，聚合物约于 3 融化并部分分解。

常用的硫氰化物为硫氰化钾 KSCN 和硫氰化铵 NH₄SCN。氰化钾在水溶液或融化时能与硫作用生成硫氰化钾。在 110 和加压下及存在熟石灰时，浓氨溶液与二硫化碳反应，可生成硫氰化铵：



硫氰化铵主要用于染色工业。

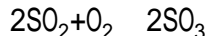
(臧弢石)

硫酸

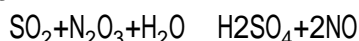
(sulfuric acid) 三氧化硫和水的化合物，无水硫酸的化学式为 H_2SO_4 。依照三氧化硫含量的不同，可分为含水硫酸、无水硫酸和发烟硫酸。 SO_3 与 H_2O 的分子比小于 1 时叫含水硫酸，浓度小于 100%；分子比等于 1 时叫做无水硫酸，硫酸浓度为 100%；分子比大于 1 时叫发烟硫酸，浓度大于 100%。无水硫酸为一种无色透明、有强腐蚀性的油状液体，密度 1.826 9 克/厘米³ (25)，凝固点 10.36 ，330 时沸腾。98.3%的硫酸为硫酸和水的共沸物，其相对密度为 1.834 (18)，338 时沸腾；到 444 时硫酸蒸气基本上完全分解为 SO_3 和 H_2O 。

化学性质 有强烈的水合作用，硫酸可以与水结合，形成水合晶体 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$)。浓硫酸溶于水时产生大量的热，若不慎将水倾入浓硫酸中，可能引起暴沸，使酸溅出。因此，稀释硫酸的方法只能是将浓硫酸慢慢倾入搅拌下的水中。强烈的水合作用使浓硫酸成为一种很好的干燥剂和脱水剂，它可使许多有机物质碳化。硫酸是强酸，在中等浓度的水溶液中能完全电离成 H^+ 和 HSO_4^- ；在稀溶液中 HSO_4^- 进一步电离为 H^+ 和 SO_4^{2-} 。浓硫酸是强氧化剂，它可被还原为二氧化硫、硫，甚至硫化氢。与浓硫酸不同，稀硫酸是很弱的氧化剂，不与非金属反应，与活泼金属反应时放出氢气。

工业制法 先将硫黄或黄铁矿在空气中燃烧或焙烧，以得到二氧化硫气体。将二氧化硫氧化为三氧化硫是生产硫酸的关键，其反应为：



这个反应在室温和没有催化剂存在时，实际上不能进行。根据二氧化硫转化成三氧化硫途径的不同，制造硫酸的方法可分为接触法和硝化法。接触法是用负载在硅藻土上的含氧化钾或硫酸钾（助催化剂）的五氧化二钒 V_2O_5 作催化剂，将二氧化硫转化成三氧化硫。硝化法是用氮的氧化物作递氧剂，把二氧化硫氧化成三氧化硫：



根据所采用设备的不同，硝化法又分为铅室法和塔式法。现在铅室法已被淘汰；塔式法生产的硫酸浓度只有 76%；而接触法可以生产浓度 98% 以上的硫酸，采用最多。

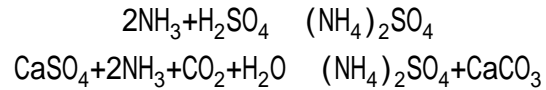
应用 硫酸是最重要的化工产品之一，它的产量是衡量一个国家化学工业生产能力的标志之一。硫酸大量（占硫酸总产量的 50% 以上）用于化学肥料工业，还用于农药、医药、染料、合成纤维、冶金、石油炼制、炸药、无机盐及其他许多化工产品的生产。

(樊春梅)

硫酸铵

(ammonium sulfate) 俗称硫铵。化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。纯净物为无色斜方晶体；相对密度 1.769 (50)，在封闭容器中熔点为 513 ± 2 ，在敞口容器中加热至 100 即开始分解成硫酸氢铵 NH_4HSO_4 ，它的熔点则为 146.9。硫酸铵易溶于水，由于水解，溶液呈酸性。

氨和硫酸直接作用，或将氨和二氧化碳通入石膏粉的悬浮液中，都可制得硫酸铵：



它也是炼焦炉和煤气厂的副产品。

硫酸铵主要用作化肥，含氮 20 ~ 21%，是一种速效氮肥，用于一般农作物；用于酸性土壤时须与石灰配合（非混合）使用；还用作化学试剂、焊药和织物防火剂。

（樊春梅）

硫酸钡

(barium sulfate) 化学式 BaSO_4 。白色斜方晶体；密度 4.50 克/厘米^3 (15)，熔点 1580 ；难溶于水和酸。在自然界，它以重晶石矿物形式存在。重晶石呈白色或灰色，有时还带其他颜色。硫酸钡不透 X 射线，可用作透视肠胃时的吞服剂（称为钡餐）；也可做优级白色颜料（钡白）。经过粉碎加工的重晶石用于造纸、颜料、石油、陶瓷、玻璃等工业。

(陈敬堂 宋德瑛)

硫酸钙

(calcium sulfate) 化学式 CaSO_4 。熔点 1450 ，相对密度 2.96，难溶于水。它的二水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 俗称石膏（或生石膏）。半水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 称熟石膏（或烧石膏）。石膏是一种矿物，为单斜晶体，呈板状或纤维状，也有细粒块状的，呈淡灰、微红、浅黄或浅蓝色。石膏加热至 128 ，失去大部分结晶水，变成熟石膏；163 以上，结晶水全部失去。熟石膏粉末与水混合后有可塑性，但不久就硬化重新变成石膏。此过程放出大量热并膨胀，因此可用于铸造模型和雕塑。硫酸钙和石膏可用作联合制造硫酸和水泥的原料，还可做油漆的白颜料、纸张的填料和豆腐的凝结剂。

（陈敬堂 宋德瑛）

硫酸酐

(sulfuric anhydride) 见三氧化硫。

硫酸镉

(cadmium sulfate) 化学式 CdSO_4 。白色斜方晶体；熔点 1000 ，密度 4.691 克/厘米³ (20)；能溶于水，在 25 时每 100 克水能溶 77.2 克硫酸镉，温度变化对溶解度影响不大，故可用于制备标准电池。硫酸镉可由碳酸镉与稀硫酸反应制得。最常见的水合物为 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种。

(谢高阳)

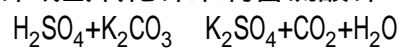
硫酸钾

(potassium sulfate) 化学式 K_2SO_4 。无色斜方晶体；熔点 1069 ，密度 2.662 克/厘米³。硫酸钾易溶于水，在水中的溶解度见表。

硫酸钾在水中的溶解度

温度 ()	0	10	20	30	40	50	100
溶解度 (g\100g 水)	7.55	9.22	11.11	12.97	14.76	16.50	24.1

可用硫酸中和碳酸钾或氢氧化钾来制备硫酸钾：

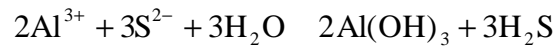
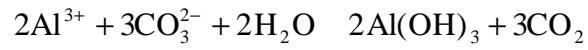


硫酸钾可用于制造玻璃和钾矾。

(刘翊纶)

硫酸铝

(aluminium sulfate) 化学式 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 16, 18, 27$)。
溶于水时，发生水解使溶液呈酸性，加热可促进水解并产生氢氧化铝沉淀，
加入碳酸盐或硫化物可使水解完全：



硫酸铝可作造纸填料、媒染剂、净水剂和灭火剂。

(桂明德)

硫酸镁

(magnesium sulfate) 化学式 MgSO_4 。无色结晶；相对密度 2.66，加热到 1124 分解。在自然界，硫酸镁以苦盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和硫镁矾矿 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。即使在加热时，硫镁矾矿在水中的溶解速度也极为缓慢，只有在转化为含水多的水合晶体后才能迅速溶解。市售的泻盐是人工合成的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸镁还用于制造水泥、肥料和纸张。

(陈敬堂 宋德瑛)

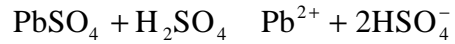
硫酸钠

(sodium sulfate) 化学式 Na_2SO_4 。无色斜方晶体；熔点 884 ，密度 2.68 克/厘米³，生成热为 -330.9 千卡/摩尔。硫酸钠的十水盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为无色单斜晶体，密度 1.464 克/厘米³，生成热 -1033.48 千卡/摩尔。天然的十水硫酸钠矿石称芒硝，七水盐是一种介稳化合物。十水盐和无水盐的转变温度是 32.384 ，低于此温度时从水溶液中析出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，高于此温度则析出 Na_2SO_4 。硫酸钠易溶于水并易形成过饱和溶液。硫酸钠用于制牛皮纸、纸板和玻璃等。

(刘翊纶)

硫酸铅

(lead sulfate) 化学式 PbSO_4 。为铅矾或硫酸铅矿的主要成分。白色单斜或正交晶体；熔点 1170 ，密度 6.2 克/厘米³；微溶于水，溶解度为 0.0041 克/100 克水 (20)。硫酸铅几乎不溶于稀的强酸溶液，能溶于较浓的硫酸溶液、乙酸铵溶液和强碱溶液，生成易溶物质：



硫酸铅可用以下方法制备： 在硝酸铅溶液中加入稀硫酸或可溶性硫酸盐溶液； 使一氧化铅与硫酸作用； 使金属铅溶于较浓的硫酸后用水稀释； 用过氧化氢氧化硫化铅。硫酸铅可用于来制蓄电池和油漆颜料。

(龚毅生)

硫酸铁

(iron sulfates) 铁的硫酸盐的统称。

硫酸亚铁

FeSO_4 为无色粉末；相对密度 3.4；加热分解；与水作用，生成七水合物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，俗称绿矾。绿矾为蓝绿色晶体；熔点 64°C ，密度 1.898 克/厘米³；加热到 90°C 时，失去 6 分子结晶水；小心加热到 300°C 时，失去全部结晶水。绿矾在空气中缓慢风化，表面层被氧化呈黄褐色；溶于水、甘油、无水甲醇，微溶于乙醇；有还原性，能与碱金属的硫酸盐（包括硫酸铵）形成稳定、不易氧化的硫酸复盐 $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （ M^{I} 为 +1 价金属）。

硫酸亚铁是工业上用硫酸处理含铁矿物的副产品，也可由铁与稀硫酸作用而得；可做还原剂、净水剂、煤气净化剂、媒染剂、杀虫剂、肥料、补血剂，也用来制墨水和颜料。

硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为黄色粉末，极易潮解而成棕色液体；密度 3.097 克/厘米³（ 18°C ），加热到 480°C 时分解。它的水合物很多，常见的是九水合物 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，为棕黄色晶体，密度 2.1 克/厘米³； 175°C 时失去 7 分子水。硫酸铁溶于水、无水乙醇；不溶于浓硫酸。其水溶液因三价铁离子的水解呈棕红色，容易与碱金属硫酸盐（包括硫酸铵）形成硫酸复盐 $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸铁可用硝酸、过氧化氢等氧化剂氧化含硫酸的硫酸亚铁热溶液而制得，也可用氢氧化铁与硫酸作用而得；可做净水剂、媒染剂、颜料和药物。

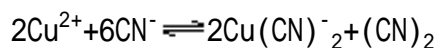
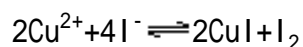
（张华麟）

硫酸铜

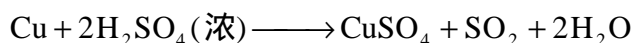
(copper sulfate) 化学式 CuSO_4 。一般为五水合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，俗名胆矾；蓝色斜方晶体；密度 2.284 克/厘米³。五水硫酸铜在不同温度下可以逐步失水，110 时失去 4 分子水，150 时失去 5 分子水。无水硫酸铜为白色粉末；密度为 3.603 克/厘米³；25 时在水中的溶解度为 23.05 克/100 克水，不溶于乙醇和乙醚；吸水性很强，吸水后呈蓝色。硫酸铜加热到 650 时分解成 CuO ：



硫酸铜与氨作用，形成深蓝色的铜氨配合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ；与强碱作用，形成淡蓝色的氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 絮状沉淀；与还原性阴离子如 I^- 、 CN^- 等作用，形成碘化亚铜 CuI 白色沉淀和 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 配合物：



硫酸铜可由铜或氧化铜与硫酸作用制得：

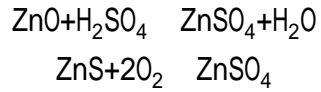


硫酸铜是制备其他铜化合物的重要原料。同石灰乳混合可得“波尔多”溶液，用作杀虫剂。硫酸铜也是电解精炼铜时的电解液。

(蒋安仁)

硫酸锌

(zinc sulfate) 化学式 $ZnSO_4$ 。天然产的皓矾是七水合硫酸锌。硫酸锌为无色斜方晶体或白色熔块；密度 3.54 克/厘米³ (25)；易溶于水，25 时每 100 克水溶解 57.5 克硫酸锌。无水硫酸锌在 600 分解为三氧化硫和氧化锌。将氧化锌溶解于稀硫酸中，或在 700 焙烧硫化锌，都可得到硫酸锌：

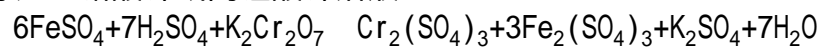


自硫酸锌溶液中可析出它的水合物 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 。硫酸锌可做媒染剂、纸张漂白剂、镀锌电解质、试剂等，还可作锌钡白颜料中的配料；在农业上用于含砷喷雾；在医药上用作收敛剂和催吐剂。

(谢高阳)

硫酸亚铁铵

(ferrous ammonium sulfate) 又称莫尔盐。为硫酸亚铁和硫酸铵的水合复盐，化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。淡蓝绿色晶体；与硫酸亚铁一样可作还原剂，在空气中比 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 稳定得多。硫酸亚铁铵在定量分析中常用来标定重铬酸钾或高锰酸钾溶液：



还用于医药和电镀等方面。

(陈汉文)

硫酸盐

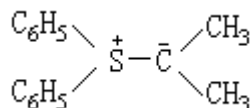
(sulfates) 可分正盐 M_2SO_4 和酸式盐 $MHSO_4$ (M 为+1 价金属或其他价态金属)。硫酸盐矿有芒硝、石膏、重晶石、天青石等。大多数硫酸盐是无色的。酸式硫酸盐都易溶于水。除了铅、钙、锶、钡的正硫酸盐难溶及 $Hg()$ 、 $Ag()$ 的正硫酸盐微溶外，多数正盐也都易溶于水。用生成难溶的硫酸钡沉淀的方法，可以定性和定量地鉴定硫酸根离子。硫酸盐的制法有：将金属溶在硫酸中；用金属氧化物或氢氧化物中和硫酸；硫酸与挥发性酸的盐在较高温度(500 以上)下反应；氧化硫化物或亚硫酸盐。硫酸与硫酸钠或氯化钠作用可制得酸式硫酸盐。

(樊春梅)

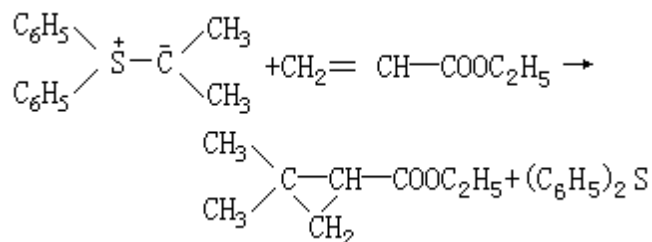
硫叶立德

(sulfur ylide) 通式为 $R_2\overset{+}{S}-\bar{C}R$ 的一类化合物。

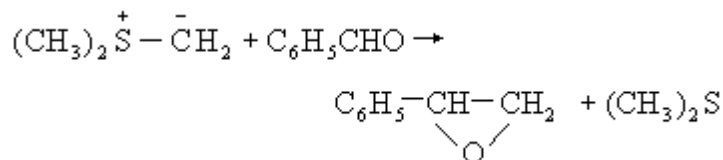
硫叶立德具有被一个相邻的正硫离子所稳定的负碳离子结构：



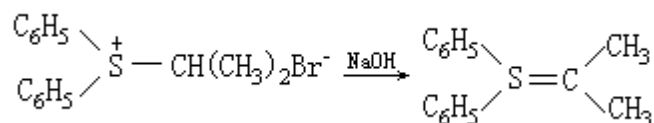
负碳离子是一个强亲核体，它具有活泼亲核试剂的条件。利用这种硫叶立德，可以制备环丙烷化合物：



也可用来制备环氧乙烷类化合物：



硫叶立德可由铈盐制得：



参考书目

B.M.Trost and L.S.Melvin, Jr., Sulfur Ylides, Academic Press, New York, London, 1975.

(胡秉方)

柳大纲

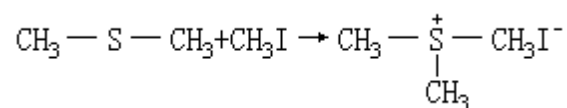
(1904~) 中国无机化学家和物理化学家。1904年2月8日生于江苏省仪征县。1925年毕业于东南大学化学系(前身为南京高等师范学校数理化学部)。1949年在美国罗彻斯特大学研究院获哲学博士学位。曾任中央研究院化学研究所研究员、中国科学社《科学》杂志编译员。中华人民共和国成立后,历任中国科学院物理化学研究所、长春应用化学研究所研究员,中国科学院化学研究所和青海盐湖研究所研究员、所长、名誉所长,中国科学院综合考察委员会盐湖科学调查队队长,中国化学会副理事长和《化学通报》主编。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。

柳大纲早年从事中国陶土分析、无机制备和分子光谱学等方面的研究。中华人民共和国成立后,从事卤磷酸钙新型荧光灯材料的试制和推广工作。50年代初,对青海柴达木盆地盐湖资源进行调查研究,并对有关化学基础作了较深入的研究。他是中国盐湖化学的开拓者,长期以来,致力于科研组织和学术领导工作。1957年首次在大柴旦盐湖底发现了大量柱硼镁石,在察尔汗盐滩发现了大面积光卤石接近饱和的晶间卤水,为柴达木地区开展盐湖资源的地质勘察和综合利用研究奠定了基础。

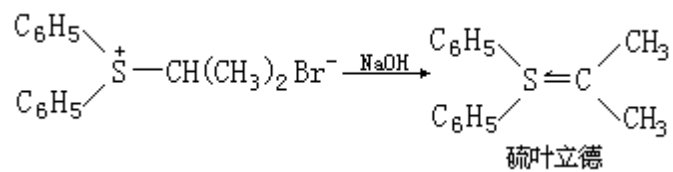
(王治浩)

铈盐

(sulfonium salts) 含四价硫的铈离子 R_3S^+ 和卤素的化合物。铈盐可由硫醚与活泼卤代烃反应制得：



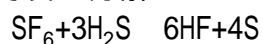
自从维蒂希反应中成功地利用磷叶立德合成烯烃以后，人们发现由铈盐可以制得硫叶立德：



(胡秉方)

六氟化硫

(sulfur hexafluoride) 化学式 SF₆。无色、无味、无毒和不可燃的气体；气体密度 6.602 克/升，熔点 -50.5℃，但在 -63.8℃ 就能升华；介电强度高。六氟化硫不溶于水，可溶于乙醇，分子呈正八面体形，硫原子居中。六氟化硫的化学性质非常不活泼，其惰性与氮气相似，不与水、盐酸、氢氧化钠溶液作用；对热稳定，甚至在加热情况下也不与氢、氧或熔融的氢氧化钾作用，只在与硫化氢共热时发生分解：



高温下，六氟化硫也会被金属钠分解。

氟与燃烧的硫直接作用，可制得六氟化硫。六氟化硫在高电压装置中用作优良的绝缘气体；掺在变压器油中可增强其绝缘性。

(姚凤仪)

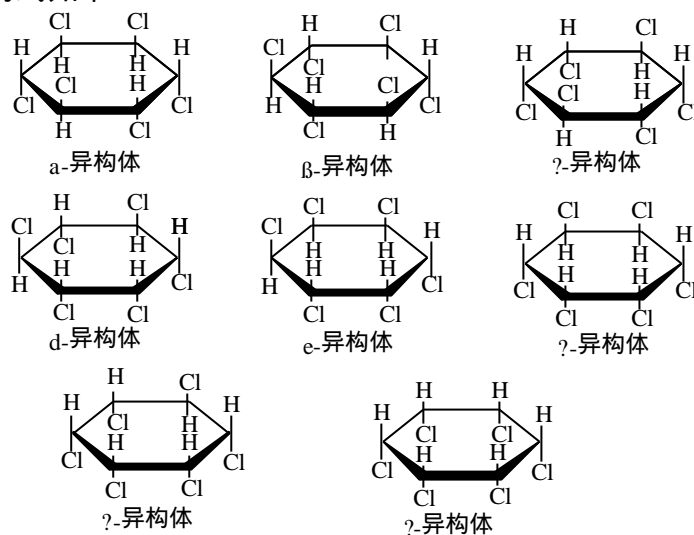
六氟化氙

(xenon hexafluoride) 化学式 XeF_6 。为氙的一种氟化物。无色体心立方晶体；蒸气为黄色；熔点 49.5 ，密度 3.411 克/厘米³ (25)，蒸气压 28.9 毫米汞柱 (298K)。分子构型为畸变的八面体。在三种氟化氙 (二氟化氙、四氟化氙、六氟化氙) 中， XeF_6 的化学性质最活泼，是强氧化剂和氟化剂。在 $300 \sim 400$ 和一定的压力下，氙与大大过量的氟反应，即得 XeF_6 。

(车云霞)

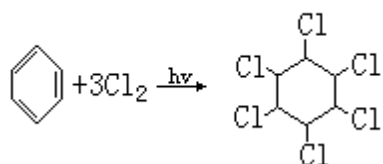
六氯化苯

(benzene hexachloride) 又称 1, 2, 3, 4, 5, 6-六氯环己烷。分子式 $C_6H_6Cl_6$ 。因分子中含有碳、氢、氯原子各 6 个，故其商品名为六六六。六氯化苯为白色晶体；有八种同分异构体，分别称为 、 、 、 、 、 、 和 ，结构式如下：



α 异构体为单斜棱晶；熔点 159 ~ 160 °C，沸点 288 °C；不溶于水，易溶于氯仿、苯等；随水蒸气挥发；具有持久的辛辣气味；蒸气压 0.06 毫米汞柱 (40 °C)；沸腾时分解为 1, 2, 4-三氯苯。 β 异构体为晶体；熔点 314 ~ 315 °C，密度 1.89 克/厘米³ (19 °C)，熔融后升华；微溶于氯仿和苯；不随水蒸气挥发；蒸气压 0.17 毫米汞柱 (40 °C)；与 KOH 醇溶液作用生成 1, 3, 5-三氯苯。 γ 异构体为针状晶体；具有微弱的霉烂气味和挥发性；熔点 112 ~ 113 °C，沸点 323.4 °C；不溶于水，溶于丙酮、苯和乙醚，易溶于氯仿和乙醇。六氯化苯对昆虫有触杀、熏杀和胃毒作用，其中 γ 异构体杀虫效力最高， β 异构体次之， δ 异构体又次之， ϵ 异构体效率极低。六氯化苯对酸稳定，在碱性溶液中或锌、铁、锡等存在下易分解，长期受潮或日晒会失效。

六氯化苯在工业上是由苯与氯气在紫外线照射下合成的：



常加工成粉剂、乳剂和烟剂。早期工业产品中约含 18% 的 β 异构体、12% 的 γ 异构体及大量的 α 异构体。药用的产品目前已可制得纯度达 99% 的 γ 异构体。

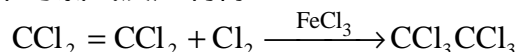
六氯化苯过去主要用于防治蝗虫、稻螟虫、小麦吸浆虫和蚊、蝇、臭虫等害虫。由于它对人、畜都有一定的毒性，在体内沉积不易降解排出，对神经系统和肝脏损害较大，目前已不再使用。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

六氯乙烷

(hexachloroethane) 又称全氯乙烷。为乙烷分子中全部氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 CCl_3CCl_3 。有三种不同的晶形。从乙醇-乙醚中得到的为菱形晶体；具有樟脑香气；可不经熔融而直接升华；熔点 $186 \sim 187$ (封管中)，沸点 186 (777 毫米汞柱)，相对密度 2.091 (20/4)；不溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿等有机溶剂。

六氯乙烷可由四氯化碳在氯化铝存在下制得，或由四氯乙烯于 $100 \sim 120$ 和氯化铁的催化下与氯气反应制得：



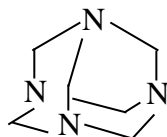
在高温 ($300 \sim 350$) 下使氯与乙烯直接反应也可制得。

六氯乙烷与锌粉、氯化锌、氯化铵、过氯酸铵等按一定比例混合后，可用作烟雾生成剂。六氯乙烷也是制造三氟氯乙烯的原料；还可作为樟脑代用品和橡胶硫化促进剂等。六氯乙烷对皮肤和粘膜有刺激，使用时应注意。

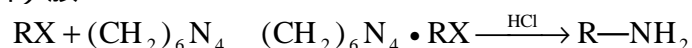
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

六亚甲基四胺

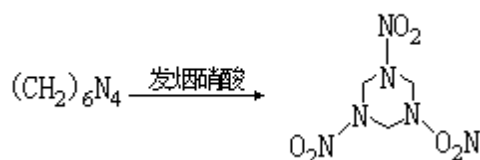
(hexamethylenetetramine) 商品名乌洛托品。分子式 $C_6H_{12}N_4$ 。为一类似金刚烷骨架的笼状化合物。六亚甲基四胺为白色结晶粉末或无色、有光泽的晶体；熔点 $285 \sim 295$ (升华)，密度 1.331 克/厘米^3 (-5)；易溶于水，溶于乙醇、氯仿，微溶于乙醚；燃烧时无烟；有一定的挥发性。



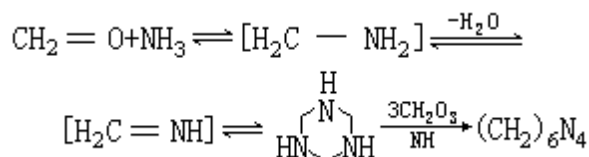
六亚甲基四胺与一级(伯)卤代烷(常采用溴代烷或碘代烷)反应,可制备一级(伯)胺:



与发烟硝酸作用,可制得爆炸性极强的旋风炸药,简称 RDX:



工业上将甲醛水溶液与氨水混合蒸发,制得六亚甲基四胺。反应的步骤如下:



六亚甲基四胺可用作橡胶硫化促进剂、树脂的交联剂、纺织品防缩剂等;医药上可用作泌尿系统的消毒剂。六亚甲基四胺本身无抗菌作用,遇酸性尿时,则分解出甲醛,产生抗菌作用,对革兰氏阴性细菌有效。其 20% 的溶液可用于治疗体癣和脚癣等。它与氢氧化钠和苯酚钠混合,可做防毒面具中的光气吸收剂。大鼠皮下注射六亚甲基四胺后,曾发现有致癌作用,使用时应注意。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

笼效应

(cage effect) 又称笼蔽效应。为用圆球模拟溶液中的分子偶遇而提出的，表达液相中分子运动物理图象的一种模型。采用一个中间有槽的容器，槽中盛有可滚动的球，稀少的球代表“气相”，密堆积的球代表“液相”。将球搅动，使它们运动，测定一对带标记球的碰撞次数。结果发现，在“液相”情况下标记球发生碰撞后，周围形成一个溶剂笼，在彼此分开以前，在笼中要反复碰撞很多次。因此得出液相中存在笼的结论。

根据 X 射线衍射实验，整体的无规则紧密堆积和局部的规整排列构成了液相结构的特征。考虑到上述模拟实验，把液相中的分子运动描绘为：溶质分子存在于溶剂分子笼中，由于液相中两个分子的中心间距比分子的碰撞直径小，一个分子必须具有足够的能量才能从两个分子中间挤出去，加之液体中分子热运动的平均自由程很短（约与分子直径同数量级），很少有分子能进行穿过液体的平动，所以分子的运动似乎要经历一系列的反射运动。可以把它看成是在周围分子组成的分子笼里的一种振动，它不属于分子中原子振动的范畴，此振动将持续到分子有可能作扩散性跳动，而从相邻两分子中挤出为止。计算表明，正常的液体[即粘度为 10^{-3} 千克/(米·秒)]中，分子的振动周期为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 秒；分子在一个溶剂笼里停留时间可长达 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ 秒。如果液相分子的运动速度为 $10^2 \sim 10^4$ 厘米/秒，则笼中分子每秒可振动 $10^2 \sim 10^4$ 次，换言之，要反复经历 100 ~ 10000 次碰撞，最后随机地从笼中逸出，并掉进另一个笼中，在那里它又要停留同样长的时间，进行千百次的碰撞。

考察液相中分子 A 和 B 反应生成产物 P 的情况发现，A 和 B 必须由原来的笼中经过扩散性跳动来到同一笼中形成偶遇对，分子在一次偶遇的停留时间内频繁碰撞并进行能量交换，使发生反应的机会增加，从而弥补了由扩散跳动的困难性所引起的分子直接碰撞机会的减少，使某些反应在液相和气相中的反应速率相差无几。如果在停留时间内没有完成一个化学反应，则偶遇对重新分开，并跳到另一笼里去。因此，对于溶液中发生的反应，分子 A 和 B 必须是在此溶液的同个结构单元里方可，该结构单元是一种具有分子尺寸的微观反应器，称为笼，其大小通常为几个埃。

笼效应也叫弗兰克-拉比诺维奇效应，在溶液的光化学反应中，它具有更深的含义。最初产生的一对自由基被溶剂笼所包围，出笼前彼此分开后的重新复合叫初级复合，而彼此分离出笼后的复合叫次级复合。初级复合会降低光致解离的量子效率，如分子碘在气相中用波长 $\lambda = 499$ 纳米光照射时，解离的量子效率为 1。在己烷中波长为 435.8 纳米时，由于笼效应，量子效率减小为 0.66。当波长减小到 404.7 纳米时，光子能提供给分子更多的能量，增加了从笼中逃逸的机会，量子效率增到 0.83。在溶剂粘度较大的六氯丁二烯中，由于它严重地阻碍自由基从笼中逃逸，量子效率减小到 0.075。

溶液中的解离反应降低初级过程产率的现象，反映了溶剂笼对反应进程的影响，均可称为笼效应，显然它对后继过程也是有影响的。

(林智信)

笼形硼化合物

(clathrate boron compounds) 含硼的、以多中心键紧密结合的笼形化合物。其结构特征是三维多面体原子簇，也包括一些有缺陷的、不完整的多面体原子簇。

笼形硼化合物可分为仅由硼原子组成的和由硼原子及其他杂原子（如碳、硫、磷、金属等原子）一起组成的两种结构。笼形硼化合物按分子构型分为几个类型： 闭合型结构（图 1），所有 n 个硼、杂原子占据了相应基础多面体的全部 n 个顶点，每个硼原子各带一个外向 B—H 键； 巢型结构（图 2），所有 n 个硼、杂原子占据了具有 $(n+1)$ 个顶点的基础多面体上 n 个顶点，有一个顶点空着； 蛛网型结构（图 4），多面体顶点有两个空着； 张网型结构（图 3），多面体顶点有三个空着。

在笼形结构的氢硼酸根双阴离子 $B_nH_n^{2-}$ 系列中，最重要的乃是 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 。 $(Et_4N)_2B_{10}H_{10}$ 可由 Et_4NBH_4 在 185 °C 裂解得到（Et 为乙基）。若将 Et_4NBH_4 在更高温或在 $Et_3N \cdot BH_3$ 溶剂中裂解，则可得到 $(Et_4N)_2B_{12}H_{12}$ 。 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 的结构是一种规则的十六面体， $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的结构则是规则的二十面体。它们对强酸、强碱和氧化剂都很稳定，能形成稳定的强酸： $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$ 、 $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ 。它们还能与一些试剂特别是亲电试剂起取代反应，与烯烃起加成反应。含有杂原子的笼形硼化物最重要的代表是 1,2-二碳代十二硼烷。其他可嵌入笼的杂原子主要是 A、A 族元素及过渡金属。

$B_{10}H_{10}^{2-}$ 是合成碳硼烷的重要中间体， $B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的衍生物可用于中子俘获治疗肿瘤，铂和铑的碳硼烷络合物可用作催化剂。

参考书目

E.L.Muetterties, Boron Hydride Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1975.

（吕一辛）

卢嘉锡

(1915~) 中国物理化学家。原籍台湾省台南县。1915年10月26日出生于福建省思明县(今厦门市)。1934年毕业于厦门大学化学系。1937年赴英国留学,在伦敦大学化学系进行人工放射性卤素同位素的化学浓集以及同位素交换反应化学动力学的核化学和放射化学研究。1939年获该校哲学博士学位后,去美国加州理工学院继续深造,在著名化学家L.C.鲍林指导下,从事结构化学的研究。在参加美国国防研究过程中,曾在燃烧与爆炸研究方面取得可喜成果。1945年回国后,历任厦门大学教授、化学系主任、理学院院长、副教务长、研究部副部长、部长和校长助理等职。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。1958年参加了福州大学的创办工作,并于1960年任该校化学系教授、副校长。1958年他筹建了中国科学院华东(后改为福建)物质结构研究所的前身福建化学研究所一所和技术物理研究所一所,后任福建物质结构研究所所长。1981年任中国科学院院长。1978年任中国化学会副理事长,1982年当选为理事长。他还是国际纯粹与应用化学联合会物理化学专业委员会增设委员及分子结构和光谱工作委员会国家代表。

卢嘉锡专长物理化学,特别是结构化学。他的主要成就有:通过晶体和分子结构测定,证实了W.G.宾尼和G.B.B.M.萨瑟兰根据量子化学理论分析提出的过氧化氢的分子构型;定出了氮化硫(S_4N_4)及其同类物雄黄和雌黄等非过渡元素原子簇化合物的结构;根据对双氮分子充分活化作为主要矛盾进行的理论分析,提出了固氮酶中钼铁蛋白非肼辅基固氮活性中心的 $MoFe_3S_3$ 网兜状原子簇结构“福州模型”,进一步发展成李合重烷型双立方烷的“福州模型”,得到了中外学者的重视;对Mo-S、Fe-S、Mo-Fe-S过渡金属元素簇化合物的合成和反应,组织和开展了系统研究,得到了一系列有意义的成果,并在此基础上提出“元件组装设想”,以四元环型过渡金属M、M原子“簇元”作为基本“元件”,阐明了单烷型、重烷型过渡金属元素簇化合物的“自兜”合成反应的原理。已发表学术论文60余篇。他提倡科技人员学习和运用自然辩证法,所著《结构化学研究中若干辩证法问题》的论文,得到哲学界和科学界的好评。

(王治浩)

卢佩章

(1925~) 中国分析化学家。原籍福建省永定县。1925年10月7日出生于浙江省杭县(今杭州市),1948年毕业于上海同济大学理学院化学系。1949年到中国科学院大连化学物理研究所工作,1958年在张大煜指导下获副博士学位。历任中国科学院大连化学物理研究所研究员、室主任、副所长,中国大连色谱技术研究开发中心主任,中国化学会常务理事,中国仪器仪表学会常务理事,《中国科学》编委和《色谱》杂志主编,并任国际性《色谱杂志》、《高效色谱及色谱通讯》和《实验室中计算机的应用》编委。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。

卢佩章曾从事水煤气合成催化剂和人造石油方面的研究。自1954年以来,主要从事气相色谱及液相色谱理论、新技术发展及其应用等方面的研究,是中国色谱分析的先驱者之一。关于“熔铁催化剂水煤气合成液体燃料及化工产品”的研究,获1956年中国科学院科学奖三等奖。50年代末,研究色谱选择性和柱效随不同物质变化的规律,并提出了相应的指标。60年代,在超纯气体净化与测试方面,为原子能工业和半导体工业提供了先进的测试方法,并发展了一系列腐蚀气体色谱分析仪和金属中气体分析仪。70年代,参加了火箭药柱、航空煤油、柬埔寨梯克油及农药残毒等分析工作。80年代以来,领导中国大连色谱技术研究开发中心的科技人员,开展了细内径高效液相色谱仪、人工智能化气相色谱和高效液相色谱的研究,达到了较高的水平。发表论文100余篇。主编了《气相色谱法》一书(1972),并和联邦德国专家共同主编了《中德色谱报告会文集》(1983)。

(王治浩)

卢瑟福, E.

(Ernest Rutherford 1871 ~ 1937) 英国物理学家。1871年8月30日出生于新西兰纳尔逊, 1937年10月19日卒于英国剑桥。1892年毕业于新西兰坎特伯雷学院数学系, 1893年在该校获数学和数学物理学硕士学位。1895年获得奖学金到英国剑桥大学深造, 是 J.J. 汤姆孙的研究生。1898年到加拿大蒙特利尔的麦吉尔大学任物理学教授。1910年任英国曼彻斯特大学教授。1919 ~ 1937年任卡文迪什实验室教授, 并主持实验室工作。1903年当选为英国皇家学会会员, 1925年当选为会长。

卢瑟福 1896年完成的磁性检波器研究, 在无线电通信方面有重要意义。1899年和 R.B. 欧文斯一起发现钷射气 (^{220}Rn)。1902年卢瑟福和 F. 索迪在研究钷盐的放射性时发现, 钷盐的水溶液中加入碱进行氢氧化钷沉淀后, 新分离出的沉淀失去了原来钷盐的大部分放射性, 而滤液蒸干后的残渣则显示出很强的放射性。但经过一段时间测量表明, 氢氧化钷中放射性逐渐恢复, 而残渣的放射性逐渐消失。经过多次重复和比较残渣与氢氧化钷的性质, 他们认为钷的原子在放射性变化时变成了新的原子钷 X (^{224}Ra)。这就是放射性衰变理论。他对道尔顿原子学说做了重大的修正, 对各种放射性物质赋予特征半衰期的概念以表示它们的稳定性。后来他和同事又证明 射线是氦原子核, 镭盐中不断产生氦, 确证了放射性原子的衰变本性。他对天然放射系中氦经过一系列衰变生成的产物(放射性定质)进行了详细研究, 对放射性衰变系的建立起了主要作用。卢瑟福因研究元素衰变和放射化学方面的重要贡献, 获得了 1908年诺贝尔化学奖。1907年他提出可以根据矿石中放射性核素的现存量 and 转变掉的量来测定矿石的年龄。1911年根据 粒子通过金箔的散射实验发现了原子核, 提出了原子的行星模型。1919年发现了第一个人工核反应 $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow ^{17}\text{O} + ^1\text{H}$ 。卢瑟福 1904年获朗福德奖章, 1922年获科普利奖章。主要著作有《放射性》(1904)和《放射性物质的辐射》(1930年和 J. 查德威克、C.D. 埃利斯合著)等。

(吕维纯)

卤代反应

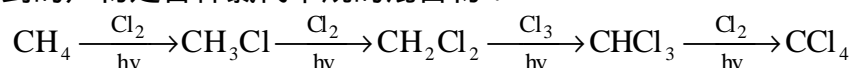
(halogenation) 卤素取代烃基上的氢原子或羟基等官能团的反应。较常用的卤代反应可分为三类。

卤素取代有机化合物中的氢原子 烷烃卤代反应 烷烃 RH 的氢原子被卤素 X_2 取代，生成卤代烷：

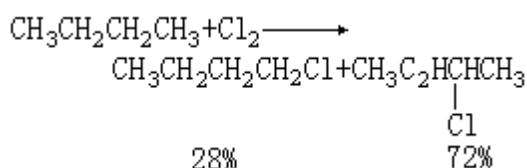


烷烃卤代反应的难易与卤素的种类和氢原子在烃基上的位置有关，一般遵循下列规律：氟 > 氯 > 溴 > 碘；三级氢 > 二级氢 > 一级氢。烷烃卤代反应通常是指氯代和溴代反应。氟代反应太剧烈，放出的热量足以破坏烷烃的所有价键，难以控制，反应的最终产物是碳和氟化氢。与此相反，碘代反应则太难进行。

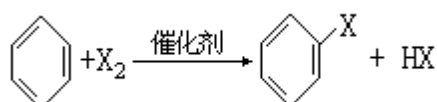
烷烃的卤代反应是自由基反应，光、热或自由基引发剂（如过氧化物等）是促进反应进行的必要条件。反应不易停止在一元取代阶段。例如，甲烷氯代时得到的产物是各种氯代甲烷的混合物：



如果严格控制反应条件和原料比，例如 $CH_4 : Cl_2 : N_2 = 8 : 1 : 80$ （体积比），400 ~ 450 °C，氯化铜作催化剂，则主要得一氯甲烷。碳链较长的烷烃氯化时，取代反应可在分子中不同的碳原子上进行，得到各种卤代烃，例如：



苯环卤代反应：卤素对苯环上的取代反应属亲电取代反应。常用的催化剂有铁、铝、磷及其卤化物等：

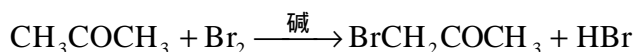


苯环上如已有取代基，则按取代基的亲电取代定位规则进行反应（见亲电反应）。

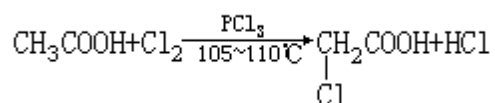
芳杂环卤代反应：芳杂环上也可发生卤代反应，但反应难易差别甚大。含有多余电子的芳杂环，例如噻吩、呋喃和吡咯等类化合物，比苯环更易进行反应；缺电子的芳杂环，如吡啶等，则反应比苯环困难得多，需要在较强烈的反应条件下才能发生：



羰基 α-氢原子的卤代反应：醛和酮在碱的催化下，α-碳上的氢原子甚易被卤素取代，生成一元或多元的卤代物。控制卤素用量，则可使卤代反应停止在一元或二元取代阶段：



羧酸的 氢原子的活泼性不如醛和酮，通常须用三卤化磷催化卤代反应：



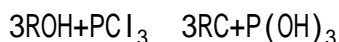
酯、酰氯和酸酐等的 氢原子也可被卤素取代，生成相应的卤代物。

卤素对羟基的取代 醇与卤代氢反应时，醇的羟基可被卤素取代而生成相应的卤代物：

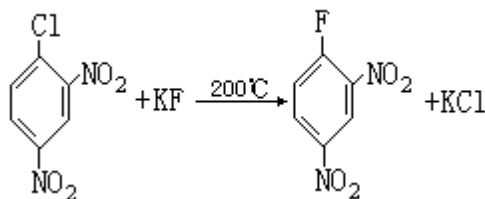
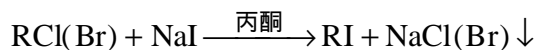


反应的难易一般遵循下列规律：三级羟基 > 二级羟基 > 一级羟基；HI > HBr > HCl > HF。

三卤化磷 PX_3 (X=Cl、Br、I)、五卤化磷 PX_5 (X=Cl、Br) 和氯化亚砷等都是很强的卤化试剂，醇与这些试剂作用可转变为相应的卤代物。这是实验室中制备有关卤代物的重要方法：



卤素的相互取代 这类反应主要用于制备难以用直接卤代反应制备的氟化物和碘化物：



(曾陇梅)

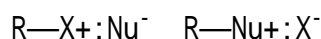
卤代烃

(halohydrocarbon) 烃分子中的氢原子被卤素(氟、氯、溴、碘)取代后生成的化合物。

命名根据取代卤素的不同,分别称为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃,也可根据分子中卤素原子的多少分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃;也可根据烃基的不同,分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香卤代烃等。此外,还可根据与卤原子直接相连碳原子的不同,分为一级卤代烃 RCH_2X 、二级卤代烃 R_2CHX 和三级卤代烃 R_2CX 。

物理性质基本上与烃相似。低级的是气体或液体,高级的是固体。它们的沸点随分子中碳原子和卤素原子数目的增加(氟代烃除外)和卤素原子序数的增大而升高。一氟代烃和一氯代烃一般比水轻,溴代烃、碘代烃及多卤代烃比水重。一些卤代烃的沸点和相对密度见表。绝大多数卤代烃不溶于水或在水中溶解度很小,但它们能溶于很多有机溶剂,有些可以直接作为溶剂使用。卤代烃大都具有一种特殊气味,多卤代烃一般都难燃或不燃。

化学性质卤代烃是一类重要的有机合成中间体,是许多有机合成的起始原料,它能发生许多化学反应,如取代反应、消除反应等。卤代烷中的卤素容易被许多亲核试剂(Nu)如 —OH 、 —OR 、 —CN 、 NH_3 或 H_2NR 取代,生成相应的醇、醚、腈、胺等化合物,一般反应式可写为:

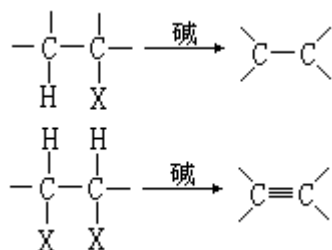


一些卤代烃的沸点和相对密度

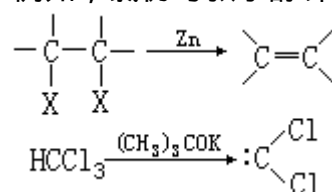
卤代烃	F		Cl		Br		I	
	沸点 ()	相对密度 (20\4)	沸点()	相对密度 (20\4)	沸点 ()	相对密度 (20\4)	沸点()	相对密度 (20\4)
CH_3X	-78.4	0.8428 ⁻⁶⁰	-24.2	0.9159	3.6	1.6755	42.4	2.279
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	-37.7	0.7182	12.3	0.8978	38.4	1.4604	72.3	1.9358
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	2.5	0.7956	46.6	0.8909	71	1.3537	102.4	1.7489
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X}$	100.2	0.9279	143	1.000	166.2	1.3359	180(分解)	1.6244
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	85.1	1.0225	132	1.1058	156	1.4950	188.3	1.8308
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$	139.8	1.0228 ₄ ²⁵	179.3	1.1002 ₂₀ ²⁰	201	1.4380 ²⁵	93	1.7335 ²⁵
	(753mmHg)						(10mmHg)	
CH_2X_2	-51.6	0.909 ²⁰	40	1.3266	97	2.4970	182	3.3254
CHX_3	-82.2	1.52 ⁻¹⁰⁰	61.7	1.4832	149.5	2.8899	约 218	4.008
CX_4	-129	3.034 ⁰	76.5	1.5940	189~190	2.9609 ₄ ¹⁰⁰	130~140	4.23 ²⁰
	(754mmHg)		(1~2mmHg)					
$\text{CH}_2=\text{CHX}$	-72.2	—	-13.4	0.9106	15.80	1.4933	56	2.037
$\text{CX}_2=\text{CX}_2$	-76.3	1.519 ^{-76.5}	121	1.6227	225~227	—	升华	2.983 ²⁰
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$	-3	—	45	0.9376	70	1.398	102	1.8494
					(752mmHg)			

碘代烷最容易发生取代反应，溴代烷次之，氯代烷又次之，芳基和乙烯基卤代物由于碳-卤键连接较为牢固，很难发生类似反应。

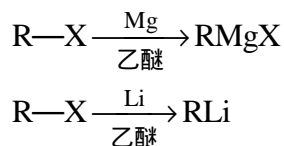
卤代烃可以发生消除反应，在碱的作用下脱去卤化氢生成碳-碳双键或碳-碳叁键：



邻二卤化合物除可以进行脱卤化氢的反应外，在锌粉（或镍粉）作用下还可发生脱卤反应生成烯烃。此外，某些卤代烃在强碱的作用下，能够发生 β -消除，从而产生卡宾。例如，氯仿与叔丁醇钾反应，产生二氯卡宾等：



卤代烃能与某些金属作用，生成金属有机化合物，例如与锂、镁等反应，生成有机锂、有机镁化合物，它们都是有机合成中极重要的试剂，其中镁试剂称为格利雅试剂：



制法 简单的卤代烃，如氯（代）甲烷、二氯甲烷等，多是在高温或光照条件下由烷烃直接卤化制得。结构复杂的卤代烃则多由相应的醇或不饱和烃制得。

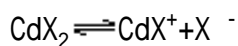
应用 许多卤代烃可用作灭火剂（如四氯化碳）、冷冻剂（如氟利昂）、麻醉剂（如氯仿，现已不使用）、杀虫剂（如六六六，现已禁用），以及高分子工业的原料（如氯乙烯、四氟乙烯）。

毒性 卤素是强毒性基，卤代烃一般比母体烃类的毒性大。卤代烃经皮肤吸收后，侵犯神经中枢或作用于内脏器官，引起中毒。一般来说，碘代烃毒性最大，溴代烃、氯代烃、氟代烃毒性依次降低。低级卤代烃比高级卤代烃毒性强；饱和卤代烃比不饱和卤代烃毒性强；多卤代烃比含卤素少的卤代烃毒性强。使用卤代烃的工作场所应保持有良好的通风。

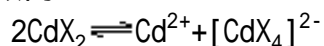
（吴世晖 许临晓 陶凤岗）

卤化镉

(cadmium halides) 化学式 CdX_2 (X 为卤族元素)。有氟化镉、氯化镉、溴化镉和碘化镉。氟化镉和氯化镉为白色，溴化镉为黄色，而碘化镉为棕色。除氟化镉微溶于水外，其他卤化镉都易溶于水，溶解度随 Cl I 的顺序降低。氟化镉和碘化镉是无水化合物，氯化镉和溴化镉在不同的结晶条件下形成各种水合物，最常见的是 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 和 $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ 。卤化镉在水溶液中不完全电离：



在浓溶液中有自配合倾向：



卤化镉与碱金属卤化物在溶液中形成配位化合物，主要是 $M[CdX_3]$ 型 (M 代表碱金属)，还有 $M_2[CdX_4]$ 和 $M_4[CdX_6]$ 型。氟化镉可由镉盐溶液与氟化铵反应制得，其他卤化镉均由氢氧化镉与氢卤酸作用制得。碘化镉能溶于乙醇，可用于照相工业。

(谢高阳)

卤化氰

(cyanogen halides) 化学式 XCN (X 为卤族元素)。为无色、易挥发、化学性质活泼、毒性很高的一类化合物。其蒸气即使浓度很小时也有强烈的催泪性。卤化氰由卤素与氢氰酸或其盐类的水溶液反应制取：



其中碘的反应明显地呈可逆性。

氟化氰 FCN 在常温下为气体，-46℃ 液化；可由氟化氰尿酸加热制备。氯化氰 ClCN 在常温下为气体，于 12.7℃ 沸腾，-6℃ 凝固。溴化氰 BrCN 为针状结晶，熔点 52℃，于 61.4℃ 沸腾，用于研究蛋白质结构及用作杀灭昆虫和鼠类的熏蒸剂。碘化氰 ICN 为针状晶体，在大气压下约 45℃ 时升华，在密封容器中于 146℃ 熔化，曾用作剥制动物标本时的防腐剂。干燥的氟化银与碘化氰一起加热也可制得氟化氰。卤化氰在存放时能发生聚合而形成以 N 原子和 CX 原子团相间排列的六元环，这个聚合物称为聚卤氰，也是挥发性的结晶物质。

(臧弢石)

卤化亚铜

(cuprous halides) 化学式 CuX (X 为卤族元素)。氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜三者都是白色固体；不溶或几乎不溶于水，溶解度依氯、溴、碘顺序降低。氟化亚铜易歧化，不易制得。氯化亚铜和溴化亚铜可由相应的二价铜盐的酸性溶液与金属铜反应制得。碘化亚铜可由 Cu^{2+} 加入碘化钾溶液来制备。氯化亚铜盐酸溶液能定量吸收一氧化碳，形成氯化羰基铜 () $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ ，用此反应可以测定气相混合物中一氧化碳的含量。

(蒋安仁)

卤族元素

(halogen elements) 包括氟、氯、溴、碘、砹,属周期系 A 族(参见彩图插页第 12、13 页)。它们都以典型的盐类形式存在于自然界,所以称为卤族元素,含义是成盐元素,简称卤素。

物理性质 卤素单质都是双原子分子,随着分子量的增大,卤素单质分子间的色散力逐渐增强,颜色变深。它们的密度、原子体积、熔点、沸点等都依次递增。

化学性质 卤素原子最外电子层上有 7 个电子,有取得一个电子形成八隅体结构的卤离子的倾向,因此卤素都有氧化性,原子半径越小,氧化性越强,氟是已知的最强的氧化剂之一。卤素与氢结合成卤化氢,卤素与金属结合成金属卤化物;也能生成非金属卤化物(如 S_2Cl_2)和卤素互化物(如 ClF_3 、 ICl)。卤素原子有很高的电离势,因此在化学变化中不能失去电子形成自由的阳离子,但氯、溴、碘与电负性比它们高的元素化合时,可以显正氧化态。例如,它们的含氧化合物可显+1、+3、+5、+7 氧化态,如 $HClO$ 、 $HClO_2$ 、 $HClO_3$ 、 $HClO_4$ 。

(姚凤仪)

镧

(Lutetium)一种化学元素,化学符号 Lu,原子序数 71,原子量 174.967,属周期系 B 族,为镧系元素之一。1907~1908 年,奥地利 C.A.von 韦耳斯拔和法国 G.于尔班分别从镜土中发现镧。元素英文名来自 Lutetia,是于尔班的出生地巴黎的古代名称。

存在 镧在地壳中的含量为 $7.5 \times 10^{-5}\%$;主要存在于磷钇矿和黑稀金矿中,在独居石中的含量为 0.003%。镧也存在于核裂变产物中。自然界存在两种镧的同位素:镧 175、镧 176。

物理性质 镧为银白色金属,为希土元素中最硬和最致密的一种金属;熔点 1663,沸点 3395,相对密度 9.8404。室温下镧为六方密堆积结构。

化学性质 镧的电子构型为 $(Xe) 4f^{14}5d^16s^2$,氧化态为+3。镧在空气中比较稳定。氧化镧 Lu_2O_3 为无色晶体,溶于酸,生成相应的无色盐,如氯化镧和硫酸镧等。

制法 工业上用溶剂萃取法和离子交换法从独居石中分离和提纯镧。金属镧可用碱金属或碱土金属还原无水氟化镧或氯化镧制得。

应用 镧主要用于研究工作,其他用途很少。放射性同位素镧 176 为发射体,半衰期为 3×10^{10} 年,可用于测定陨石的年龄。

(黄竹坡)

路易斯， G.N.

(Gilbert Newton Lewis 1875~1946) 美国物理化学家。1875年10月25日生于马萨诸塞州韦茅斯，1946年3月23日卒于加利福尼亚州伯克利。幼年随家迁居内布拉斯加州首府林肯。13岁入内布拉斯加大学预备学校，2年后转入哈佛大学学习，1896年获学士学位，1898和1899年先后获得硕士和博士学位。1900年他到德国莱比锡和格丁根等大学进修，在W.奥斯特瓦尔德和W.H.能斯特指导下从事研究工作一年。回国后在哈佛大学任教。1905年到麻省理工学院任教，1911年升任教授。1912年起，任加利福尼亚大学伯克利分校化学学院院长兼化学系主任，直到1940年退休。

路易斯于1901和1907年，先后提出了逸度和活度的概念，对于真实体系用逸度代替压力，用活度代替浓度。这样，原来根据理想条件推导的热力学关系式便可推广用于真实体系。1921年他又把离子强度的概念引入热力学，发现了稀溶液中盐的活度系数取决于离子强度的经验定律。1923年他与M.兰德尔合著《化学物质的热力学和自由能》一书，对化学平衡进行深入讨论，并提出了自由能和活度概念的新解释。该书曾被译成多种文本。他提出了共价键的电子理论，并在他的《原子和分子》(1916)一文和《价键与原子和分子结构》(1923)一书中作了充分的阐述，对了解化学键的本质起了重大作用。1923年他从电子对的给予和接受角度提出了新的广义酸碱概念，即所谓路易斯酸碱理论。他曾获英国皇家学会戴维奖章、瑞典科学院阿伦尼乌斯奖章、美国吉布斯奖章等。他还是苏联科学院的外国院士。

(郭保章)

路易斯气

(Lewisite)又名 1-氯-2-氯乙烯二氯砷。化学式 $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ 。无色液体，有天竺葵气味；熔点 -13 ，沸点 190 ；微溶于水，易溶于有机溶剂。路易斯气是一种化学战争毒剂，其挥发性和穿透力均强于芥子气，能引起皮肤红肿、起泡以至溃烂，能伤害身体各部器官，特别是肺部。漂白粉、碱等可破坏其毒性。

(黄耀曾)

路易斯酸碱理论

(Lewis theory of acids and bases) 见酸碱理论。

吕布兰， N.

(Nicolas Leblanc 1742 ~ 1806) 法国化学家。1742年12月6日生于伊瓦勒普雷，1806年1月16日卒于圣丹尼斯。曾在巴黎外科学学校学习并取得医生资格。1780年曾做家庭外科医生。18世纪生产玻璃、陶瓷、肥皂和造纸需要大量价廉的较纯的碱。吕布兰1788年发明了第一个工业制纯碱(即碳酸钠)法——吕布兰制碱法，1791年取得专利。此法包括：用海盐与硫酸反应，生成硫酸钠、再与石灰石和煤一起煅烧而成纯碱。1791~1793年，建成了第一座工厂。这一发明很快得到了广泛应用。此法沿用了一个世纪左右，直到19世纪末才由索尔维法所取代。他的主要著作有《结晶技术》等。

(袁国政)

铝

(aluminium)一种化学元素,化学符号Al,原子序数13,原子量26.981539,属周期系A族。

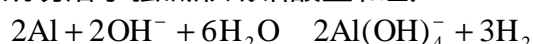
发现 1825 年丹麦 H.C. 奥斯特用无水三氯化铝与钾汞齐作用,并蒸掉汞后得到金属铝。1854 年 H.S.C. 德维尔用金属钠还原氯化钠和氯化铝的熔盐,制得金属铝,并在 1855 年的巴黎博览会上展示。1886 年 C.M. 霍尔和 P.L.T. 埃鲁分别发明了电解氧化铝和冰晶石的熔盐制铝法,使铝的价格大降,成为可供实用的金属。

存在 铝在地壳中的含量为 8%,仅次于氧和硅。它广泛分布于岩石。泥土和动、植物体内。岩石中的铝主要以硅酸铝形式存在。岩石风化时,硅酸铝沉积为粘土矿或脱水成铝土矿。刚玉是纯的结晶氧化铝,含铝矿石还有明矾、冰晶石等。

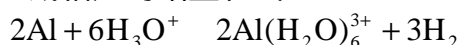
物理性质 铝为银白色的轻金属;熔点 660.37,沸点 2467,相对密度 2.702。铝为面心立方结构。纯铝较软,其强度依赖于它的纯度。铝具有良好的延展性。硅、铜、铁、锌、锡、镁、锰等金属易溶于熔融铝中形成相应的合金;氢是能溶于铝中的唯一气体,其溶解度随温度升高而增大,但在金属凝结时接近于零。铝具有良好的导电性和导热性。纯铝的电导率是退火铜的 64%。温度在 50K 以下时电阻率小于极纯的铜和银,在 1.2K 以下可变为超导体。

化学性质 铝的电子构型为 $(\text{Ne})3s^23p^1$,在化合物中通常表现为+3 氧化态,在高温时有+1 氧化态。铝是活泼金属,常温下,在干燥空气中铝的表面立即形成厚度约为 50 埃的致密氧化膜,使铝不会进一步氧化并能耐水的腐蚀,这层氧化膜可吸着染料而使铝着色,还可在硼酸、磷酸中借阳极氧化而加厚,以提高其耐腐蚀性。但细粉状的铝与空气混合则极易燃烧。铝与氧化合时的生成热很高;在高温下能将许多金属氧化物还原为相应的金属。铝还能与卤素、硫、氮、磷和碳等作用。熔融的铝能与水猛烈反应,生成氢氧化铝和氢。

铝是两性的,既易溶于强碱形成铝酸盐和氢:



也能溶于稀酸,生成相应的铝盐和氢:



但铝的纯度越高,与酸的反应越慢,99.95%以上的纯铝只溶于王水,在冷的浓硫酸和浓硝酸中铝表面被钝化。

制法 现代电解铝的方法是将氧化铝溶解于冰晶石(作为电解质)中,以钢制电解槽的石墨衬里为阴极,石墨棒为阳极,在约 1000 进行电解,在阴极得到液态的金属铝,纯度可达 99.8%。

应用 在建筑业中,铝及其合金可作门窗、板壁和房屋的檐槽;在运输业中铝合金可用以制造飞机的机身、起落架和其他内部构件(参见彩图插页第 20 页)及某些车船的车身、甲板舱、内部装饰;发动机部件也常用铝合金制造以减轻重量;在电气工业中,铝制电缆和导线已逐渐代替了铜;还可制铝箔、铝罐、炊具、餐具等。

(桂明德)

铝矾

(aluminium alums) 硫酸铝与+1价金属的硫酸盐形成的水合复盐，通式为 $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 或 $M_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ，其中 M 可以是锂、钠、钾、铷、铯、银、铊(I)、铵等。硫酸铝钾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 俗称明矾。

铝矾在水中的溶解度一般随+1价金属离子半径的增加而减小。例如，15℃时 100 克水中可溶解铝铯矾 0.35 克，铝钾矾 9.59 克，铝钠矾 51 克(16℃)。由于水解作用，它们的水溶液呈酸性。铝矾可作净水剂、收敛剂、止吐剂、纸张的填充剂、媒染剂。明矾和碳酸氢钠的混合物可作发酵粉及灭火剂。

(桂明德)

铝酸盐

(aluminates) 含铝酸根的盐类，铝酸根的通式为 AlO_2^- 。铝酸盐可由氢氧化铝与强碱溶液作用制得。碱金属的铝酸盐都可溶于水；由于铝酸是弱酸，碱金属铝酸盐的水溶液呈强碱性。天然的二价金属无水铝酸盐称尖晶石 $\text{M}(\text{AlO}_2)_2$ ，铍的尖晶石 $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ 称金绿宝石，钙的铝酸盐是水泥的主要成分。

(桂明德)

氯

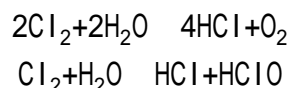
(chlorine) 一种化学元素，化学符号 Cl，原子序数 17，原子量 35.4527，属周期系 A 族。

发现 1774 年 C.W. 舍勒通过盐酸与二氧化锰的反应制得氯，当时错误地把它当作氯化氢的含氧酸而定名“氧盐酸”。1810 年 H. 戴维证明“氧盐酸”不能再被分解，其中并不含氧，而是一种化学元素，并定名为 chlorine。元素英文名来源于希腊文 chl ros，原意为“黄绿色”。

存在 氯在地壳中的含量为 0.031%，除了火山气体中含有微量氯气外，自然界几乎不存在游离状态的氯，它大多以氯离子的形式存在于化合物中。由于无机氯化物大多溶于水，氯的最大来源是海水，每千克海水中约含 18.97 克氯离子（相当于 3% 氯化钠）。有些地方海水枯竭，就形成丰富的岩盐。中国青海盐湖和四川井盐中都含有大量的氯化物。氯离子 Cl⁻ 也存在于高级动物体内的血液和胃液内。天然存在的氯是由两种稳定同位素组成的，即氯 35 和氯 37。

物理性质 氯单质为黄绿色气体（参见彩图插页第 24 页），有窒息性臭味；熔点 -100.98℃，沸点 -34.6℃，气体密度 3.214 克/升（0℃）。20℃ 时 1 体积水可溶解 2.15 体积氯气，所得溶液称为氯水。将氯气通入 0℃ 的水中，析出固态水合物 Cl₂·6H₂O 和 Cl₂·8H₂O。

化学性质 氯的电子构型为 (Ne) 3s²3p⁵，氧化态为 -1、+1、+4、+3、+5、+6、+7。氯相当活泼，湿的氯气比干的氯气还活泼。氯获得 1 个电子变成 -1 氧化态的氯离子，是它最典型的化学性质，即氯有强氧化性。主要表现在：除氟、氧、氮、碳和稀有气体外，氯能与所有元素直接化合生成氯化物。其中，大多数金属氯化物是离子型晶体。氯能与许多化合物反应，例如与许多有机化合物进行取代反应或加成反应；与某些金属氧化物反应（往往有碳参与）生成无水氯化物；与溴化物和碘化物反应，分别置换出溴和碘；与水发生以下两种反应：



在通常条件下，后一种反应是主要的，因此，氯水中除含有氯以外，还有次氯酸、盐酸（见氯化氢）和氧。

在次氯酸 HClO 中，氯呈 +1 氧化态。这说明氯也有显示正电性的倾向，而这种倾向只在氯与氧或氟所形成的化合物中才能显示出来，这是因为氧或氟的电负性比氯大。氯的正氧化态主要有 +1、+3、+5 和 +7，相当于 ClO⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻、ClO₄⁻ 离子。

制法 在工业上，大量的氯是由电解食盐水制得的；一部分氯是电解熔融的氯化镁、氯化钠、氯化锂制取金属镁、钠、锂的副产物；少量的氯可由有机合成工业的副产物氯化氢通过氧化方法得到。在实验室里，常用浓盐酸与氧化剂二氧化锰作用制取氯；其他氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾、氯酸钾、次氯酸钠、二氧化铅和铋酸钠。

应用 氯的产量是工业发展的一个重要标志。目前，大量的氯消耗在化学工业尤其是有机合成工业上，以生产塑料、合成橡胶、染料、溶剂及其他化学制品或中间体，并用作造纸、纺织工业上的漂白剂。氯还用于饮用水的消

毒，从海水或盐水中提取溴，制杀虫剂，合成药物等。

毒性 氯气具有窒息性臭味，对眼和呼吸系统都有刺激作用，每升大气中含有 2.5 毫克的氯气时，即可在几分钟内使人死亡。长期吸入少量氯气可导致面部呈淡绿色，引起支气管发炎；吸入大量的氯气，可发生严重的咳嗽，呼吸道发炎，甚至窒息。在空气中，通常可允许的游离氯最高浓度为 0.001 毫克/升。

参考书目

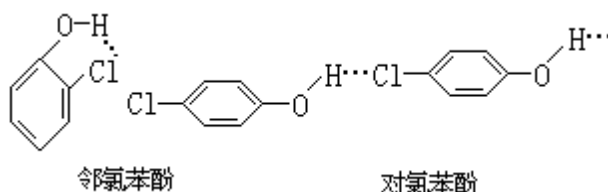
戴安邦等编：《无机化学教程》，上册，人民教育出版社，北京，1964。

（姚凤仪）

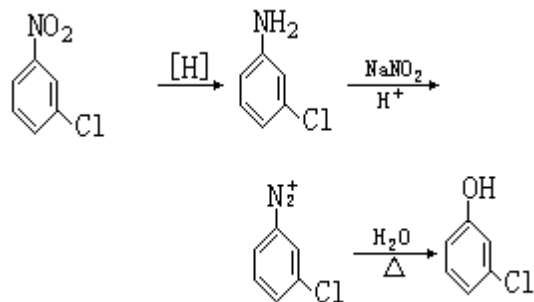
氯苯酚

(chlorophenol) 苯酚的一元氯代衍生物，分子式 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ 。有邻、间、对氯苯酚三种同分异构体。邻氯苯酚为无色液体；熔点 9.0°C ，沸点 174.9°C ，相对密度 $1.2634 (20/4)$ ；溶于醇、醚、苯、碱水溶液，微溶于水。间氯苯酚为无色固体；熔点 33°C ，沸点 214°C ，密度 $1.268 \text{ 克/厘米}^3 (25)$ ；溶于醇、醚、苯、碱水溶液。对氯苯酚为无色固体；熔点 $43 \sim 44^\circ\text{C}$ ，沸点 219.7°C ；溶于醇、醚、苯。

邻和对氯苯酚由苯酚直接氯化而得。前者发生分子内缔合作用，其沸点比分子间发生缔合的对氯苯酚为低，可用蒸馏的方法把两种异构体分开。

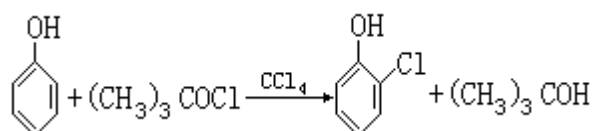


间氯苯酚用其他的方法制取，例如：



间氯苯酚 上述各种制法在工业和实验室中都可使用。

苯酚直接氯化时，如果氯量足够大，则可生成 2,4,6-三氯苯酚。如用次氯酸与苯酚反应，只生成邻氯苯酚。在四氯化碳中，用次氯酸三级丁基酯与苯酚反应，也只得邻氯苯酚：



用苯酚与硫酰氯 SO_2Cl_2 反应，生成邻氯苯酚和对氯苯酚，经减压分馏，可得 62% 的对氯苯酚。

氯苯酚是比苯酚强的杀菌剂和防腐剂，是重要的工业原料；还可用作局部消毒剂。

氯苯酚通过皮肤接触吸收，对肝、肾、肺有损伤，溶入溶剂中毒性更大；吸入后能引起呼吸加快、血压升高、发热、肠蠕动增加、运动神经衰弱、虚脱、痉挛，以致死亡。

(周政)

氯铂酸

(chloroplatinicacid)六氯合铂()酸的简称。化学式 H_2PtCl_6 。六水合氯铂酸为棕红色晶体，熔点 60°C ，相对密度 2.431；易潮解，溶于水、乙醇、乙醚和丙酮。氯铂酸在 115°C 以上分解，灼烧则成海绵铂。在氯铂酸溶液中通入二氧化硫气体，即还原为四氯合铂()酸。氯铂酸可由铂溶于含有过量盐酸的王水或过量氯气的盐酸后浓缩而得。氯铂酸可用于电镀，还可制铂催化剂、铂镜、彩虹玻璃、瓷器和不灭墨水等。含有氯铂酸根 PtCl_6^{2-} 的盐类统称氯铂酸盐。

(黄祖恩)

氯铂酸盐

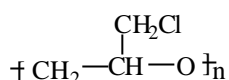
(chloroplatinates) 一种配位化合物，化学通式 $M_2^I [PtCl_6]$ (M^I 代表一价阳离子)。氯铂酸盐一般呈黄色。氯铂酸钠 $Na_2 [PtCl_6] \cdot 6H_2O$ 易溶于水或乙醇。在其水溶液中通入硫化氢，即析出黑色的二硫化铂 PtS_2 沉淀；若通入二氧化硫，则六氯合铂()酸根 $[PtCl_6]^{2-}$ 被还原为四氯合铂()酸根 $[PtCl_4]^{2-}$ 。氯铂酸的铵、钾、铷、铯盐仅微溶于水，氯铂酸银不溶于水。因此可利用沉淀的生成来检验 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 或测定铂。将 $M^I Cl$ 加到氯铂酸的水溶液中，即得氯铂酸盐，而将铂溶于含有过量盐酸的王水中，便可制得氯铂酸。

氯铂酸钠和氯铂酸钾是合成其他铂化合物的重要原料。氯铂酸铵加热即分解为金属铂的黑色粉末，称为铂黑；在较低温度下分解即产生灰黑色的海绵铂。二者对气体特别是对氧、氢和一氧化碳的吸附能力很高，在许多气体反应中可用作催化剂。

(陈汉文)

氯醇橡胶

(chlorohydrinrubber) 一种耐油、耐溶剂、耐老化、耐臭氧、不透气的特种橡胶，由环氧氯丙烷开环聚合而成的高分子量弹性体。它实际上是带氯甲基侧基的聚醚。由于最早认为其结构类似于由 3-氯-1,2-丙二醇缩聚而成，命名为氯醇橡胶，沿用至今。环氧氯丙烷还可与环氧乙烷共聚制成共聚橡胶，可提高弹性和耐寒性，或与烯丙基失水甘油醚共聚制成共聚氯醇橡胶，可用硫黄交联。



氯醇橡胶最早由 E. J. 范登堡在 1960 年用烷基铝-水催化剂合成得到。1965 年由美国古德里奇和赫格里斯公司工业化生产，商品名分别为 Hydrin 和 Herclor。

性质 均聚氯醇橡胶的分子链中不存在双键，因此耐热老化和耐臭氧的性能很好。又因分子链中存在易旋转的醚键，所以弹性好、耐油并能耐曲挠。侧基中氯原子的存在提供了耐油、耐溶剂、耐燃烧、耐透气及粘合性。它的综合性能较丁腈橡胶或氯丁橡胶（见聚氯乙烯二烯）好，成本较氟橡胶或硅橡胶（见有机硅高分子）低得多。环氧氯丙烷与环氧乙烷的共聚橡胶的分子链节中，由于存在不带极性侧基的氧乙烯链节，增加了弹性和低温曲挠性，脆点可降低到 -45℃，但耐油性和耐透气性不如均聚氯醇橡胶。

氯醇橡胶硫化时不能用通用橡胶使用的硫黄，需要用硫脲或二胺作硫化剂，并用四氧化三铅来吸收交联时放出的氯化氢。与烯丙基失水甘油醚共聚得到的氯醇橡胶，由于含有双键侧基，可用硫黄硫化。防老剂可用二丁基二硫代氨基甲酸镍。

聚合 氯醇橡胶一般用溶液聚合法合成。单体环氧氯丙烷必须经过分馏提纯，使水分达到 50ppm 以下。溶剂使用精制并脱水的苯或甲苯。聚合所用催化剂中，比较最有效的有下列两种：由烷基铝的水解产物与乙醚或乙酰基丙酮组成的催化剂；由烷基铝-磷酸-含氮或磷给电子试剂组成的催化剂，也可加入水作为组分。前一种烷基铝用量为单体的 3%（摩尔）左右，后一种约 0.5%（摩尔）。聚合温度为 50~90℃，聚合时间相应为 10 和 4 小时，转化率可达 90% 以上。共聚较均聚时催化剂用量多些，产物分子量随聚合温度增加而减少。催化剂用量过多或过少，都会使产物分子量下降。

应用 均聚氯醇橡胶的硫化胶可用作汽车零件、耐热耐油胶管、耐氟利昂冷冻剂胶管及胶垫、飞机用密封圈等。共聚氯醇橡胶可用于耐寒、耐油的密封垫圈、轴封、胶管等。

（谢洪泉）

氯丁橡胶

(chloroprene rubber) 见聚氯丁二烯。

氯化铵

(ammonium chloride) 化学式为 NH_4Cl 。天然产物称为硃砂。无色晶状固体；密度 1.527 克/厘米³；加热至 340 ，在未熔化之前，就分解成氨和氯化氢。氯化铵易溶于水，并发生水解，使溶液显微酸性。氯化铵是联合制碱法制造碳酸钠的副产品。氯化铵用于焊接、镀锡、镀锌，以清除表面的氧化物薄膜，还可做肥料和干电池中的电解质。

(姚凤仪)

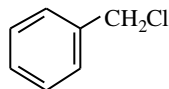
氯化钡

(barium chloride) 化学式 BaCl_2 。白色晶体；熔点 962 ，沸点 1560 ；有毒。在水溶液中析出的结晶为 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，密度为 3.097 克/厘米³ (24)，加热到 121 以上时失去全部结晶水。氯化钡中的钡离子能与硫酸根发生沉淀反应，因此常用它分离和鉴定硫酸根。氯化钡可用于热处理浴、硬水软化剂、毒鼠药，还可用于制造绿色信号灯和信号弹。

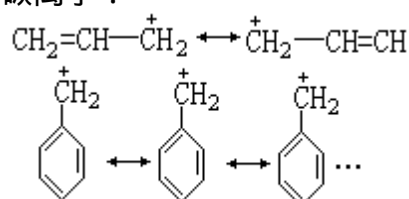
(陈敬堂 宋德瑛)

氯化苄

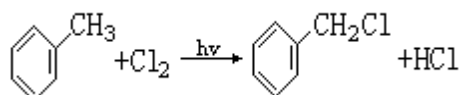
(benzyl chloride) 又称氯苄、苄基氯、-氯甲苯。分子式 $C_6H_5CH_2Cl$ 。氯化苄为具有刺激性气味的无色液体；熔点 -39 ，沸点 179.3 ，相对密度 1.1002 ($20/20$)；不溶于水，溶于乙醇和乙醚等有机溶剂。



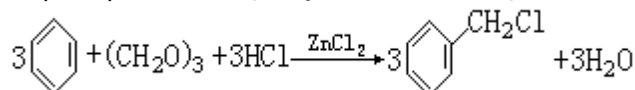
氯化苄分子中的氯较为活泼，易被亲核试剂取代，生成相应的衍生物。在氯化苄的芳环上也能发生亲电取代反应，因氯甲基为邻、对位定位基（见定位效应），主要生成邻、对位取代产物。氯化苄分子中氯原子的活性与氯丙烯中的氯相似，容易发生 S_N1 （见单分子反应）取代反应。这是由于它们的结构都有利于形成正碳离子：



在光照下将氯气通入沸腾的甲苯，可制得氯化苄：



反应中须控制氯气用量，过量的氯气会导致氯化苄进一步氯化，生成邻、对-二氯甲苯或邻、对-三氯甲苯。它也可用氯甲基化法制取：



氯化苄是有机合成工业中的重要中间体，可用于合成药物、农药、香料等。氯化苄蒸气能刺激眼粘膜而引起流泪，曾用作催泪剂；高浓度时有麻痹作用，并损害呼吸道和肺部。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

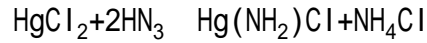
氯化钙

(calciumchloride) 化学式 CaCl_2 。白色晶体或块状物；熔点 782°C ，沸点 1600°C ，密度 2.15 克/厘米^3 (25°C)；极易溶于水。能形成含 1、2、4、6 个水分子的水合物，它们存在的温度范围为： $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，低于 29°C ； $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $29 \sim 45^\circ\text{C}$ ； $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $45 \sim 175^\circ\text{C}$ ； $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， 200°C 以上。无水氯化钙是工业生产和实验室常用的干燥剂之一（但不能干燥氨气）。由于氯化钙吸水潮解，保持长时间潮湿，可用氯化钙水溶液浇洒道路消尘。以 1.44 : 1 的重量比使 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和冰混合，温度可降至 -54.9°C ，故可用作制冷剂。工业上常用氯化钙溶液作制冷的传热介质。无水氯化钙是电解法制金属钙的原料。

(陈敬堂 宋德瑛)

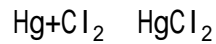
氯化汞

(mercuric chloride) 俗称升汞。化学式 HgCl_2 。白色晶体、颗粒或粉末；熔点 276 ，沸点 302 ，密度 5.44 克/厘米³ (25)；有剧毒；溶于水、醇、醚和乙酸。氯化汞与氢氧化钠作用生成黄色沉淀。氯化汞溶液中加入过量的氨水，得白色氯化氨基汞 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 沉淀：



$\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 加热不熔，而分解为 Hg_2Cl_2 、 NH_3 和 N_2 ，被称为不溶性白色沉淀。若氯化汞溶液中含大量的氯化铵，加入氨水，则得氯化二氨合汞 $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 白色结晶沉淀，这种沉淀受热熔化而不分解，故被称为可溶性白色沉淀。

以过量的氯气与汞反应，可制得氯化汞：



氯化汞可用于木材和解剖标本的保存、皮革鞣制和钢铁锈蚀，是分析化学的重要试剂，还可做消毒剂和防腐剂。

(谢高阳)

氯化钾

(potassium chloride) 化学式 KCl。无色立方晶体；熔点 770 ，1500 时升华，密度 1.984 克/厘米³。氯化钾的主要矿物是钾石盐和光卤石。一般先经浮选或分解，将氯化钾与原矿石中其他成分分离，再用结晶法提纯。氯化钾易溶于水，溶解度随温度升高而迅速增加（见表）。氯化钾是制备钾化合物的基本原料，

氯化钾在水中的溶解度

温度 ()	0	20	40	60	80	100
溶解度 (g/100g 水)	27.1	34.0	40.0	45.5	51.1	56.7

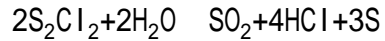
还可用作钾肥、利尿剂和用于防治缺钾症。

(刘翊纶)

氯化硫

(sulfur chlorides) 包括二氯化二硫 S_2Cl_2 、二氯化硫 SCl_2 和四氯化硫 SCl_4 。

二氯化二硫为无色有强烈臭味的液体；熔点 -80 ，沸点 135.6 ，密度 1.678 克/厘米³；加热至 300 以上时分解为硫和氯。它易水解：



将干燥的氯气通入熔化的硫，主要生成二氯化二硫。二氯化二硫可做硫、碘和某些有机化合物及金属化合物的溶剂，也可做橡胶硫化剂。

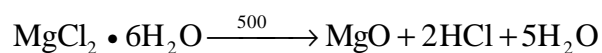
二氯化硫为鲜红色液体；熔点 -78 ，密度 1.621 克/厘米³ (15)； 59 时分解为二氯化二硫和氯气；也易水解。向二氯化二硫中通入氯气可制得；用于橡胶硫化。

四氯化硫常温下为液体，但易分解和水解。将液态氯与二氯化二硫作用可制得。

(姚凤仪)

氯化镁

(magnesium chloride) 化学式 MgCl_2 。熔点 714 ，沸点 1412 。通常为无色而易潮解的六水合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶，加热时可脱水：



这一反应被用于从盐卤制造盐酸。无水氯化镁只能在干燥的氯化氢气流中加热脱水后得到。

氯化镁主要用作电解生产金属镁的原料，也用于制造氯氧水泥、制冷盐水、絮凝剂、有机反应的催化剂、镁的助熔剂和焊接剂等。

(陈敬堂 宋德瑛)

氯化钠

(sodium chloride) 化学式 NaCl。无色透明的立方晶体 (参见彩图插页第 18 页) ; 熔点 801 , 沸点 1413 , 密度 2.165 克/厘米³ (25)。氯化钠是食盐和石盐的主要成分。氯化钠溶解于水, 但不水解, 溶液显中性, 它在水中的溶解度见表。随着温度的升高, 溶解度略有增大。当温度低于 0.15 时可获得二水合物 NaCl · 2H₂O。

氯化钠在水中的溶解度

温度 ()	0	20	40	60	80	100
溶解度 (g/100g 水)	35.7	36.0	36.6	37.3	38.4	39.8

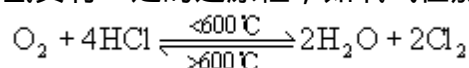
(刘翊纶)

氯化氢

(hydrogen chloride) 化学式 HCl。无色有刺激性气味的气体；熔点-114.8 ，沸点-84.9 ，气体密度 1.00045 克/升，临界温度 51 ，临界压力 82 大气压，易溶于水，在 25 和 1 大气压下，1 体积水可溶解 503 体积的氯化氢气体。干燥氯化氢的化学性质很不活泼。碱金属和碱土金属在氯化氢中可燃烧，钠燃烧时发出亮黄色的火焰：

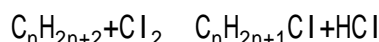


但锌、镁、铁等较活泼的金属以及大多数金属氧化物都不能与干燥的氯化氢作用。干燥氯化氢具有一定的还原性，如氧气在加热时可把它氧化：

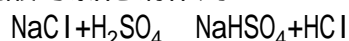


湿的氯化氢气体的化学性质却相当活泼，能与上述金属及氧化物发生反应。

工业上是用氢与氯在 250 直接化合以制取氯化氢；它也是烃类氯化的副产品：



实验室制法是用浓硫酸与氯化钠作用：



氯化氢气体对呼吸系统有刺激作用，并能使牙齿患病。空气中可允许的氯化氢最高浓度为 0.01 毫克/升。

氯化氢的水溶液称盐酸，最高浓度可达 43.4%；实验室常用浓盐酸的浓度为 38%，相对密度 1.19。含氯化氢 20.24% 的水溶液在 110 沸腾时组成不变，是共沸混合物。盐酸是强酸，具有酸的通性，还具有还原性：

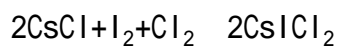


盐酸在工业上是除硫酸以外的最重要的酸，用于制造金属氯化物、染料和多种化学药品；并用于镀锌、镀锡和搪瓷工业中；盐酸还是一种重要的化学试剂。

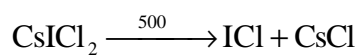
(姚凤仪)

氯化铯

(cesium chloride) 化学式 CsCl。无色立方晶体；熔点 645 ，沸点 1290 ，相对密度 3.988；易溶于水，在 0 时每 100 克水能溶解 161.4 克。氯化铯易生成多卤化物：



这种多卤化物是橙黄色晶体，多次重结晶后经热分解，可制得含量为 99.99% 的高纯氯化铯：



氯化铯可用来制备其他铯化合物。

(刘翊纶)

氯化铁

(iron chlorides) 二氯化铁和三氯化铁的通称。

二氯化铁又称氯化亚铁,化学式 FeCl_2 ;黄绿色吸湿行跃 澹蝗鄣*670~674,相对密度 3.16(25);溶于总 状肌 掖己捅 # 蝗苡谝颐 眩唤 稍谔然 馄 逋 ü 烱鹊奶 频谩H绡 鸮糝 苾谔喻嶂校 虻盟 乃 銜颀 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,为蓝绿色透明晶体,相对密度 1.93,加热分解,易潮解,溶于水和醇,微溶于丙酮。二氯化铁可做媒染剂和还原剂,也用于医药和冶金等。

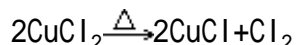
三氯化铁又称氯化铁,化学式 FeCl_3 ,棕黑色晶体;熔点 306,密度 2.898克/厘米³(25);加热至 100 左右显著挥发,315 分解;易潮解,易溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、甘油,难溶于苯;由金属铁与氯气直接反应制得。六水合物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为棕黄色晶体;熔点 37,沸点 280~285,易潮解,水溶液因水解而呈黄褐色;可用氯气或硝酸氧化氯化亚铁而制得,也可用盐酸溶解氧化铁而得。三氯化铁可做水处理剂、铜板浸蚀剂和止血剂,也可做银、铜和某些有机化合物的氯化剂和有机合成中的氧化剂。

(张华麟)

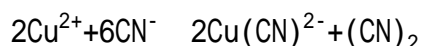
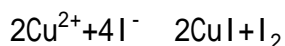
氯化铜

(copper chloride) 化学式 CuCl_2 。棕黄色固体 ;熔点 620 密度 3.386 克/厘米³ (25) ;易溶于水, 0 时的溶解度为 70.6 克/100 克水, 还易溶于乙醇和丙酮。常温下, 从水溶液中得到的晶体为二水合氯化铜, 在氯化氢气流中升温至 140 ~ 150 进行干燥, 可得无水氯化铜。

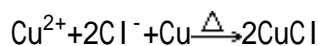
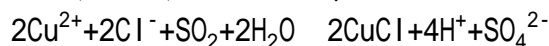
浓氯化铜溶液呈黄绿色, 表明其中有部分 Cu^{2+} 形成黄色 CuCl_4^{2-} 配离子; 稀溶液呈蓝色, 由于 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 离子所致。氯化铜加热到 993 , 便分解成白色的氯化亚铜 CuCl :



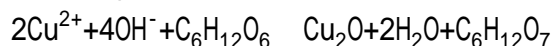
氯化铜与氨作用, 形成深蓝色的铜氨配合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; 与强碱作用, 形成淡蓝色的氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 絮状沉淀; 与还原性阴离子如 I^- 、 CN^- 等作用, 形成碘化亚铜 CuI 白色沉淀和 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 配合物:



氯化铜与二氧化硫、 Sn^{2+} 、铜等作用, 还原成氯化亚铜沉淀:



氯化铜在碱性溶液中, 能被葡萄糖等还原剂还原成红色的氧化亚铜:



利用此反应可检验糖尿病。

氯化铜可用盐酸作用于氧化铜 CuO 或碳酸铜[实际是碱式碳酸铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$] 而制得。氯化铜是化学工业和石油工业常用的催化剂。

(蒋安仁)

氯化锌

(zinc chloride) 化学式 $ZnCl_2$ 。无色晶体；易潮解；熔点 283 ，沸点 732 ，密度 2.91 克/厘米³ (25)；溶于水、醇和醚，在水中的溶解度很大，10 时每 100 克水可溶解 330 克无水盐。在氯化锌的浓水溶液中形成络合酸 $H[ZnCl_2(OH)]$ ，它能溶解金属氧化物，如氧化铁()：



焊接金属时，用氯化锌溶液清除金属表面的氧化物，就是利用此反应。

将氧化锌或碳酸锌溶解于盐酸中，可制得氯化锌。自溶液中析出的是氯化锌水合物。水合氯化锌加热时不易完全脱水，而是形成碱式盐：

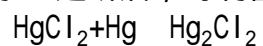


氯化锌大量用于印染和制造染料。用氯化锌溶液浸过的木材不易腐蚀，浓的氯化锌溶液能溶解纤维素，制牛皮纸。氯化锌和氧化锌的混合水溶液能迅速硬化，生成 $Zn(OH)Cl$ ，是牙科常用的粘合剂。

(谢高阳)

氯化亚汞

(mercurous chloride) 俗称甘汞。化学式 Hg_2Cl_2 。白色晶体；相对密度 7.15 克/厘米³，400 时升华；不溶于水或有机溶剂。氯化氢或碱金属氯化物能增大其在水中的溶解度。氯化亚汞在氯化钾饱和溶液中对汞电极有恒定的电动势，在电化学测量中用来制作参比电极。氯化亚汞与氢氧化钠作用，生成黑色沉淀。将汞与氯化汞一起研磨，可制备氯化亚汞：



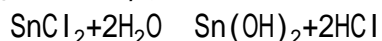
氯化亚汞可制暗绿色烟火、轻泻剂、利尿剂、防腐剂，与金混合可做瓷器涂料。

(谢高阳)

氯化亚锡

(stannous chloride) 化学式 SnCl_2 。无色正交晶体；密度 3.95 克/厘米³，熔点 246 ，沸点 652 ；易溶于水，也溶于乙醇、乙醚和丙酮等有机溶剂。商品常为二水合物 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，为无色单斜晶体，熔点 37.7 ，密度 2.71 克/厘米³。

氯化亚锡在水溶液中会水解，产生白色的氢氧化亚锡沉淀：



如果溶液中存在盐酸，可抑制沉淀析出；如果盐酸浓度稍大，则形成 SnCl_4^{2-} 。 SnCl_2 有较强的还原性，在溶液中易被空气中的氧逐渐氧化，在光照下氧化作用加快。 SnCl_2 还能使 $\text{Hg}(\text{II})$ 盐还原为 Hg ，使 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐，使 I_2 还原为 I^- 。

在加热下，将金属锡溶于浓度为 30% 的盐酸中，然后将溶液放在充有二氧化碳气体和装有浓硫酸的干燥器中结晶，或将溶液在 35 ~ 37 和二氧化碳气氛下进行蒸发并冷却结晶，可得二水合氯化亚锡。将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放在干燥的氯化氢气流中进行脱水，可得无水 SnCl_2 。氯化亚锡主要做还原剂。

(龚毅生)

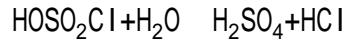
氯化银

(silver chloride) 化学式 AgCl 。白色粉末；熔点 455 ，沸点 1550 ，密度 5.56 克/厘米³；见光易分解，开始变灰，最后变黑；不溶于水，溶于氨水、硫代硫酸钠或氰化钾溶液，分别形成稳定的配离子（见配位化合物）： $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。将稀盐酸加入到热的硝酸银溶液中，可得氯化银沉淀。所有操作应在暗室中进行，产品应储存在棕色玻璃瓶中。氯化银可用于制造电池，以及光学和药学等方面。

（蒋安仁）

氯磺酸

(chlorosulfonic acid) 化学式 HOSO_2Cl ，可以看作硫酸中的一个 OH 基被 Cl 所取代的产物。无色油状液体；熔点 -80 ，沸点 158 ，相对密度 1.766 (18)；具有强腐蚀性；在空气中强烈发烟；按下式与水剧烈反应：



它的酸性与发烟硫酸相似。氯化氢与三氧化硫作用即可制得氯磺酸：



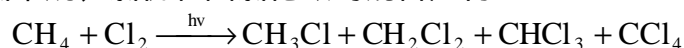
氯磺酸主要用于有机合成，特别是糖精、染料和药物的生产；也用作烟雾剂。

(樊春梅)

氯甲烷

(chloromethane) 又称甲基氯。为甲烷分子中一个氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 CH_3Cl 。无色易液化的气体；熔点 -97.1 ，沸点 -24.2 ，相对密度 0.9159 ($20/4$)；微溶于水，易溶于乙醚、苯等；有可燃性，与空气能形成爆炸性混合物，爆炸极限 $8.1 \sim 17.2\%$ (体积)。氯甲烷在 60 以上水解时生成甲醇。

工业上，氯甲烷是在光照或高温条件下，由天然气与氯气反应制得。由于氯化反应是按自由基机理进行的，反应不能停止在一氯化阶段，而是生成氯甲烷、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳的混合产物：



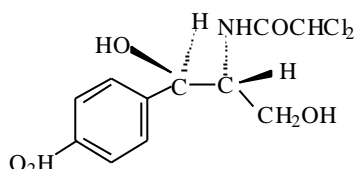
适当控制条件和氯气用量，可使其中某一组分为主要产物，再通过精馏得到纯净产品。由于氯甲烷的沸点很低，与其他产物沸点差距较大，较易分离精制。

氯甲烷曾用作麻醉剂和制冷剂，但由于具有毒性和可燃性，已不再使用。主要用作生产各种有机硅树脂的原料。氯甲烷具有甜的醚香味和迟效性，中毒者初期感觉不到，因此慢性中毒很多。

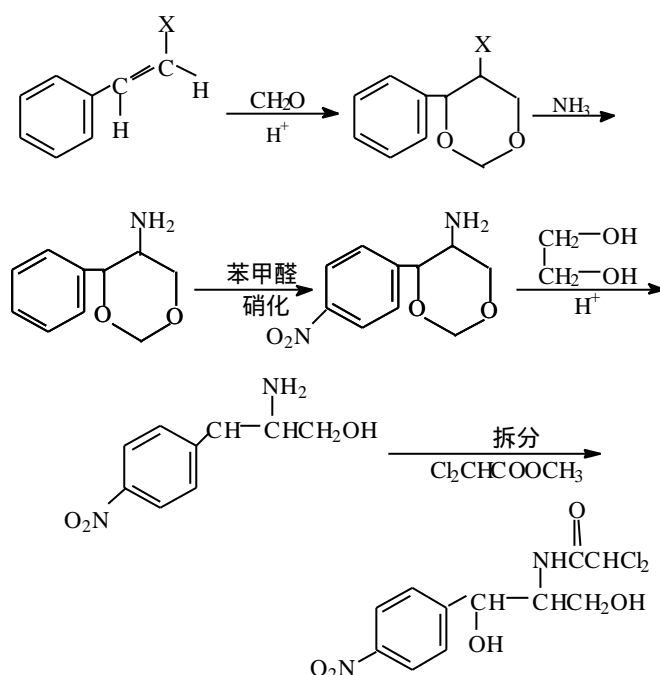
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

氯霉素

(chloramphenicol) 一种广谱抗生素，分子式 $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$ 。为目前用全合成方法大规模生产的唯一的抗生素，世界的总生产量约达 500 吨。其抗生机理是抑制细菌和无细胞系的蛋白质合成，如抑制肽转移酶催化肽链形成的作用。氯霉素对革兰氏阴性菌如伤寒杆菌、痢疾杆菌等有卓效。由于原子在空间排列的方式不同，理论上四种空间异构体。天然存在并具有生理活性的是 [R R]-构型，其空间排列如左。



早期人工合成的产物是 [R R]-体和与之呈对映关系（见对映现象）的 [S S]-体的对等混合物，称为合霉素。[S S]-体不具抗菌活性，因此合霉素的生理活性只有氯霉素的一半。后来发现，合成氯霉素的关键性中间体 2-氨基-1-(4-硝苯基)-1,3-丙二醇，能因加入少量旋光性晶种而实现自发拆分，从而使 [R R]-氯霉素的合成方便易行，因此现在只生产 [R R]-氯霉素而不生产合霉素。1957 年中国化学家邢其毅、戴乾圜实现了一种合成氯霉素的新工业方法。1968 年见到国外采用与此完全相同的方法，建成了年产 400 吨氯霉素的车间。这个方法的理论路线如下：

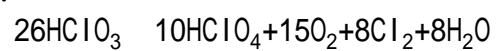


氯霉素对有皮疹等过敏史并长期间断服用的 15 岁以下儿童，有引起再生障碍性贫血的危险，由于这种副作用，目前中国和某些国家已经限制使用。

(邢其毅 戴乾圜)

氯酸

(chloric acid) 化学式 HClO_3 。只存在于溶液中，稀溶液稳定，浓度在 40% 以上时分解：

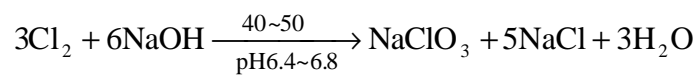


浓氯酸有强氧化性，与有机物接触会爆炸。

(姚凤仪)

氯酸钠

(sodium chlorate) 化学式 NaClO_3 。无色立方晶体；熔点 $248 \sim 261$ ，
密度 2.49 克/厘米^3 ；易溶于水，有强氧化性。将食盐水溶液电解，可得氯
酸钠：



氯酸钠可用于制备二氧化氯和其他氯的含氧酸盐。

(刘翊纶)

氯酸盐

(chlorates) 氯酸的盐类。它们和硫或有机物的混合物在撞击后会爆炸。氯与热的碱液作用，即得相应的氯酸盐，也可电解热的氯化物溶液，制氯酸钾和氯酸钠。氯酸钾是氧化剂，用于制火柴、烟火和炸药。

(姚凤仪)

氯乙醇

(chloroethanol) 即 2-氯乙醇, 分子式 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。无色有毒液体; 熔点 -67.5 , 沸点 128 , 相对密度 $1.2003(20/4)$; 溶于水和乙醇; 可与水形成共沸混合物, 含水量为 60% 。

氯乙醇含有氯和羟基两个官能团, 两者可彼此反应, 也可单独反应。例如, 氯乙醇在无水乙醚中与粉状氢氧化钾反应, 分子中失去氯化氢, 生成环氧乙烷; 若在水溶液中与氢氧化钠反应, 则主要生成乙二醇; 与硫化钠(或钾)、硫化钠(或钾)、乙醇胺、脂肪胺、芳胺等反应, 都生成氯原子被取代的相应产物; 与格利雅试剂反应, 生成氯乙醇镁盐 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OMgX}$ (X 为卤素)。

盐酸与环氧乙烷反应, 可定量生成氯乙醇; 向乙二醇中直接通入干燥的氯化氢气或次氯酸与乙烯起加成反应, 也可生成氯乙醇。

氯乙醇是制杀虫剂的原料, 也可用作溶剂。氯乙醇毒性较大, 人体吸入蒸气可致死; 吸入含量为 18ppm 的空气即可引起中毒, 发生恶心、呕吐、头痛、胸痛、昏迷等。皮肤接触比口服毒性更大; 对粘膜有刺激性, 可引起肾和肝脏的损伤; 并有累积性。

(周政)

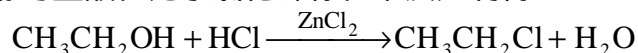
氯乙烷

(chloroethane) 又称乙基氯。为乙烷分子中一个氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 C_2H_5Cl 。无色易液化气体；熔点 -136.4 ，沸点 12.3 ，相对密度 0.8978 ($20/4$)；微溶于水，溶于乙醇、乙醚等；极易挥发；与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限 $3.6 \sim 14.8\%$ (体积)。

氯乙烷可由乙烯与干燥氯化氢反应制得：



也可由乙醇与盐酸在无水氯化锌存在下反应制得：



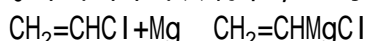
氯乙烷在外科小手术中常用作局部麻醉剂，也可用作全身麻醉剂；在实验室中常用作芳香胺的烷基化试剂；工业上用作制造四乙铅和乙基纤维素等产品的原料。也曾用作工业制冷剂，因其蒸气的可燃性，现已很少使用。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

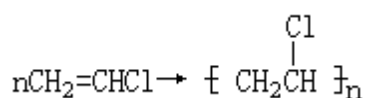
氯乙烯

(vinyl chloride) 乙烯分子中一个氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 。无色易液化的气体；具有醚类气味；熔点 -153.8 ，沸点 -13.4 ，相对密度 0.9106 ($20/4$)；难溶于水，可溶于乙醇、乙醚、丙酮等；与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限 $3.6 \sim 26.4\%$ (体积)。

氯乙烯中氯原子的孤电子对与双键的电子形成 p -共轭，氯原子很不活泼，难以发生取代反应。但在四氢呋喃中，它可以与镁形成格利雅试剂：

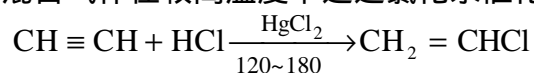


氯乙烯可与许多亲电试剂发生加成反应。在引发剂的存在下，可进行自由基聚合反应，生成聚氯乙烯：

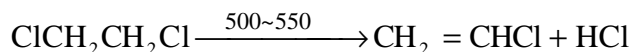
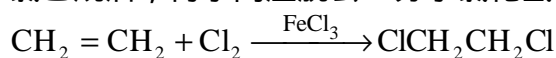


也可与丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等烯烃共聚合。

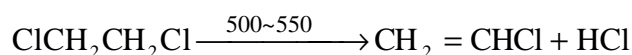
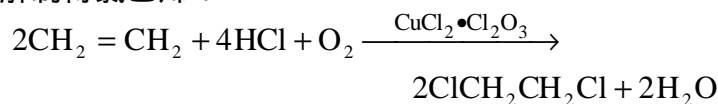
工业上生产氯乙烯的方法很多，大致分为乙炔法和乙烯法两种。乙炔法是将乙炔和氯化氢混合气体在较高温度下通过氯化汞催化而制得：



此法流程简单，转化率较高。乙炔若由电石(碳化钙)制得时，耗电量较大，不够经济，并产生大量废渣，有汞化合物的污染。乙烯法是由乙烯加氯制得 1,2-二氯乙烷后，再于高温脱去一分子氯化氢，产生氯乙烯：



上述两种方法可结合使用，以充分利用乙烯法的副产物氯化氢。还有一种氧氯化法，即将氯化氢和氧在催化下与乙烯作用，制得 1,2-二氯乙烷，再经高温裂解制得氯乙烯：



氯乙烯是高分子工业的重要基本原料之一，也用作制冷剂等。氯乙烯是一种致癌物质，生产和使用氯乙烯时，应在良好的通风条件下进行。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

罗宾森, R.

(Robert Robinson 1886 ~ 1975) 英国化学家。1886年9月13日生于切斯特菲尔德, 1975年2月8日卒于大米森登。早年入曼彻斯特大学学习, 1910年获科学博士学位。1912 ~ 1915年, 先后在悉尼大学和新南威尔士大学任有机化学教授。1915 ~ 1921年, 在利物浦大学任化学教授。1922 ~ 1930年, 在安德鲁斯大学、曼彻斯特的维多利亚大学及伦敦大学执教。1930年起, 在牛津大学任化学教授, 直至1955年退休。

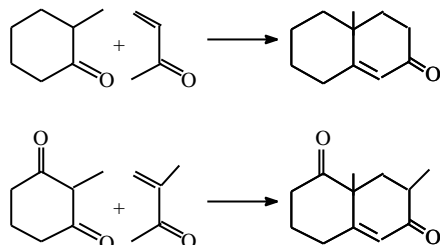
罗宾森长期从事教育工作, 但他的研究工作涉及范围很广。早期研究植物生态学, 他对多种天然有机化合物的结构及合成, 进行了深入的研究, 其中最主要的有: 花色素、生物碱、青霉素、甾醇等。1917年他详尽地阐明了有机分子结构的电子理论。1955年他在所著《天然产物的结构关系》一书中, 提出了著名的生源学说。该学说对天然产物的结构的阐明和化学合成都有很大的促进作用。他对生物碱分子结构的详尽研究, 导致多种抗疟药物的问世。他因研究生物碱和其他重要植物产物的贡献而获得1947年诺贝尔化学奖。

(董领娇)

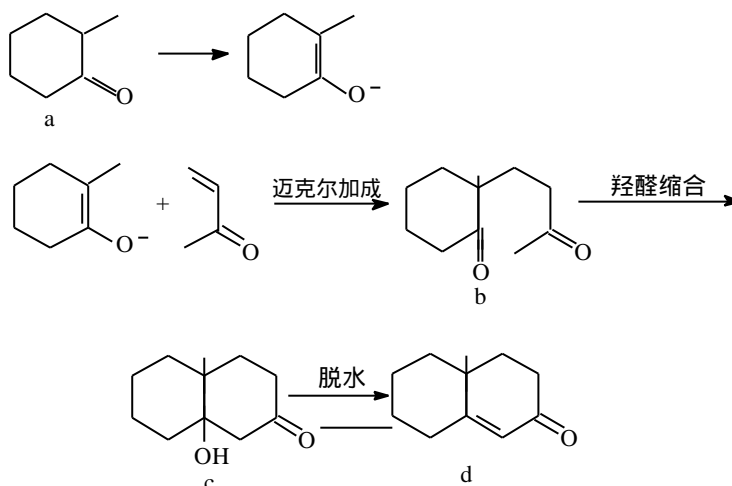
罗宾森增环反应

(Robinson cycloaddition reaction) 在碱的催化作用下，环酮与甲基乙烯酮或其等价化合物作用，生成双环， α -不饱和酮的反应。

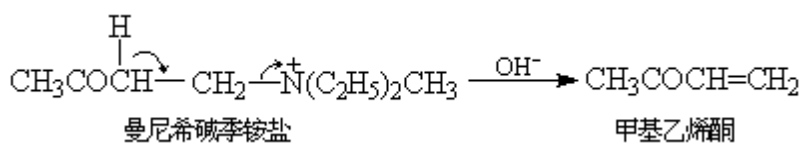
该反应于 1935 年由英国 R. 罗宾森首先发现。反应通式为：



这一反应实际上是环酮（见结构式 a）在碱的催化下先与甲基乙烯酮发生迈克尔加成反应，生成中间体酮（b），后者再经分子内羟醛缩合而得羟基酮（c），最后脱水得 α -不饱和酮（d）。所以，罗宾森反应实际上是特殊形式下的迈克尔加成反应和羟醛缩合反应的综合应用。



罗宾森增环反应常用的碱性试剂有氨基钠、乙醇钠和叔丁醇钾等。由于甲基乙烯酮容易发生聚合反应，实际应用时常以其前身曼尼希碱季铵盐代替。后者在碱性条件下容易分解而转变为甲基乙烯酮：



新生的甲基乙烯酮无需分离出来，立即可参加反应。罗宾森增环反应是常用的增环方法，在萜类和甾族化合物的合成中经常应用。

(曾陇梅)

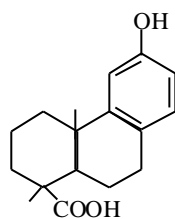
罗伯森, J.M.

(JohnMonteathRobertson1900 ~) 英国化学家。1900年7月24日生于苏格兰珀斯郡。先在珀斯学院学习,后到格拉斯哥大学学习化学和进行研究。1926年获格拉斯哥大学有机化学博士学位。1928~1930年,在美国密歇根大学和安阿伯大学学习化学和理论物理。1930~1939年,任职于伦敦皇家学院戴维-法拉第实验室。1939~1940年,在设菲尔德大学讲授物理化学。1942年起,任格拉斯哥大学化学教授,1970年起,为荣誉教授。1965年当选为英国皇家学会会员。

罗伯森主要从事测定有机化合物结构的研究。他在用X射线晶体学分析有机分子的结构时,发明了“重原子和同晶取代测定相角法”。用这种方法可以测定许多重要天然产物如萜类、生物碱、抗生素和维生素等的详细结构,那是用经典有机化学方法难以测定的。1935~1936年他用此法测定了酞菁分子的相角。1939年他提出,在分子中安置一个如汞那样的重原子,甚至可以测定蛋白质的分子结构。他因发明了重原子和同晶取代测定相角法而获得戴维奖章(1960)。著有《有机晶体和分子》(1953)。

(郭保章)

罗汉松酸



(podocarpic acid) 一种萜，分子式 $C_{17}H_{22}O_3$ 。1873 年从 *Podocarpus cupressium* 树脂中分离得到。它用稀酒精结晶得片状晶体，熔点 193.5 ，比旋光度 $[\alpha]_{546}^{20} +165^\circ$ (4 克/100 毫升绝对酒精)。溶于甲醇、乙醇、乙醚、乙酸，不溶于水、氯仿、苯、二硫化碳。

(刘铸晋 陆仁荣)

罗蒙诺索夫，M.B.

(1711~1765) 俄国自然科学家和哲学家。1711年11月19日生于阿尔汉格尔斯卡亚省杰尼索夫卡村，1765年4月15日卒于彼得堡。1730年到莫斯科考入斯拉夫-希腊-拉丁学院。1735年他转入彼得堡科学院附属大学学习。1736年被彼得堡科学院派往德意志学习矿业，先入马尔堡大学学习物理学和化学等，后到弗赖堡学习矿业和冶金学。1741年回彼得堡科学院，任物理学副教授。1745年8月成为彼得堡科学院院士和化学教授。1748年秋他按照自己的计划创建了俄国第一个化学实验室。1755年创办了莫斯科大学。1760年他当选为瑞典科学院院士，1764年当选为意大利波伦亚科学院院士。

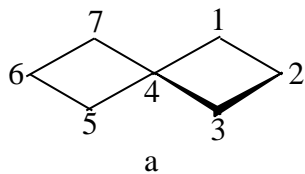
罗蒙诺索夫是一位知识渊博的科学家，是俄国唯物主义哲学和自然科学的奠基者。他的科学宇宙观的基础是微粒哲学。他认为“微粒”（分子）是由极小的粒子“元素”（原子）组成的。他坚决反对当时占统治地位的燃素说和热素说。他用微粒概念解释热的现象，提出了热是物质本身微粒的运动理论。1748年他提出过物质和运动守恒的概念。1756年他通过在密闭容器中加热金属的实验，证明了质量守恒定律适用于化学反应。他还提出了气体分子运动理论，认为空气微粒对器壁的撞击，是空气产生压力的原因。这些理论为俄国理论化学的发展奠定了基础，他首先将这些理论称为物理化学。由于当时的俄国远离世界科学中心，他的这些重要成果未受到国际上的重视。

他1748年创建的化学实验室，装备有精密天平等仪器，他最先将定量方法引入化学分析。1751年后，做了多种试剂与各种溶剂进行的化学反应及其他化学反应的实验，并研究了其相互作用的机理。他还研究了许多化工问题，研究出制造各种彩色玻璃的配方，并于1753年创建了一座玻璃工厂。他在地质学、天文学、矿物学、冶金学、航海学，以及语言学和历史学等方面都有所贡献。在哲学上，他反对把分析和综合、感性认识和理性认识分割开来，在一定程度上看到了实践在认识中的作用。他还是俄国一位著名的诗人，也是一位具有多种专长的学者。他的主要著作有《论固体和流体》、《论热和冷的原因》、《试论空气的弹力》、《论化学的效用》、《真实物理化学概念》等。

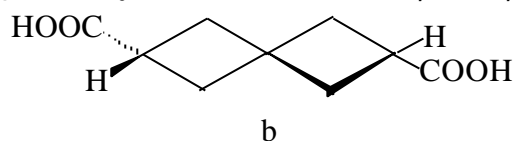
(陈祖福)

螺环化合物

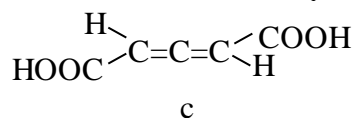
(spiro-compound) 一类多环化合物，分子中至少有两个环共享一个碳原子（在少数化合物中也可能是其他原子，如硅、磷、砷等）。这两个环位于互相垂直的两个平面上（见结构式 a）。



适当取代的螺环化合物有手征性，如 b，可以拆分成旋光异构体。就形式而言，丙二烯是最简单的螺环。适当取代的丙二烯，如 1,3-丙二烯二酸 (c)



具有光学活性，能拆分为左右两个旋光异构体（见旋光异构）。



(胡宏纹)

洛朗，A.

(Auguste Laurent 1807 ~ 1853) 法国化学家。1807年11月14日生于拉福利，1853年4月23日卒于巴黎。洛朗1830年毕业于巴黎矿业学校并获工程师学位。1830~1831年，做J.-B.-A.杜马的助手，研究有机分析。1832~1834年，在塞弗勒皇家陶瓷工厂工作。1837年获索邦大学理学院科学博士学位。1838~1846年，任波尔多学院化学教授。洛朗1845年当选为法国科学院通讯院士；1850年当选为英国化学会外国会员。

洛朗1832年与杜马共同发现并分离出蒽，1836年发现蒽氧化制蒽醌法和萘氧化制邻苯二甲酸酐法。他支持并发展了杜马的取代理论。1841年从煤焦油中分离出苯酚，并制成其衍生物苦味酸，并在研究靛蓝的基础上制成了靛红及其衍生物。1845年在巴黎建立一个研究室，与著名化学家C.-F.热拉尔一起研究并发展了有机化合物的系统分类法。他的名著《化学方法》一书在他死后于1854年出版，1855年出了英文版。

(安家驹)

络合催化聚合

(complex-catalyzed polymerization) 见配位聚合。

络合滴定法

(complexometric titration) 又称螯合滴定法。是以络合反应(见配位化学)为基础的容量分析方法,它主要以氨羧络合剂为滴定剂,较常用氨羧络合剂有氨三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、环己烷二胺四乙酸(DCTA)、三乙四胺五乙酸(DTPA)、乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)。这些氨羧络合剂对许多金属有很强的络合能力,在碱性介质中能与钙和镁化合成为易溶而又难于离解的络合物。瑞士的 G.K.施瓦岑巴赫及其合作者详细研究了它们的化学性质,并于 1945 年首先提出用 EDTA 二钠盐滴定钙和镁以及测定水的硬度(参见彩图插页第 35 页),奠定了络合滴定法的基础。在络合滴定中大约 95% 以上的滴定是用 EDTA 二钠盐进行的。

EDTA 络合物及其稳定性 EDTA 的阴离子 Y^{4-} 与金属离子 M^{n+} 按 1 : 1 络合,其反应为:



其稳定常数为:

$$K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (2)$$

式中 $[MY^{n-4}]$ 为金属络合物的浓度; $[M^{n+}]$ 和 $[Y^{4-}]$ 为平衡时未络合的金属离子和 EDTA 阴离子 Y^{4-} 的浓度。大多数络合物的稳定常数已测定(表 1)。K 值愈大,稳定性愈高。

式(1)指出,EDTA 离解为四价阴离子 Y^{4-} 后才与

表 1 20 时 EDTA 络合物的稳定常数的对数值
(离子强度 $\mu=0.1$)

阳离子	lgK (MY^{n-4})	阳离子	lgK (MY^{n-4})
Al^{3+}	16.1	Mg^{2+}	8.7
Ba^{2+}	7.8	Mn^{2+}	14.0
Bi^{3+}	27.9	Ni^{2+}	18.6
Ca^{2+}	10.7	Pb^{2+}	18.0
Ce^{3+}	15.95	Sc^{3+}	23.1
Cd^{2+}	16.5	Th^{4+}	23.2
Co^{2+}	16.3	Tl^{+}	5.3
Cu^{2+}	18.8	Tl^{3+}	21.5
Fe^{2+}	14.3	U^{4+}	25.5
Fe^{3+}	5.1	VO^{2+}	18.8
Ga^{3+}	20.3	Y^{3+}	18.1
La^{3+}	15.5	Zn^{2+}	16.5

金属络合,只有在 pH = 12 时才完全以 Y^{4-} 存在。在较低的 pH 下,未络合的 EDTA 的总浓度 $[Y']$ 应等于 $[Y^{4-}]$ 、 $[HY^{4-}]$ 、 $[H_2Y^{3-}]$ 、 $[H_3Y^{3-}]$ 、 $[H_4Y]$ 之和。因此,在一定 pH 下未络合的 EDTA 的总浓度 $[Y']$ 与四价阴离子的浓度 $[Y^{4-}]$ 有一定的比值关系,此比值称为酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$:

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]} \quad (3)$$

$\alpha_{Y(H)}$ 可以根据下式求得：

$$\alpha_{Y(H)} = [H^+]K_1 + [H^+]^2 K_1 K_2 + [H^+]^3 K_1 K_2 K_3 + [H^+]^4 K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (4)$$

式中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别为 EDTA 质子络合物的各级酸度常数，即 EDTA 的各级离解常数的倒数。EDTA 的酸效应系数见表 2。EDTA 络合物的稳定性受酸度的影响，

表 2 EDTA 的酸效应系数的对数值

pH	0	1	2	3	4	5	6
lg $\alpha_{Y(H)}$	21.4	17.4	13.7	10.8	8.6	6.6	4.8
pH	7	8	9	10	11	12	
lg $\alpha_{Y(H)}$	3.4	2.3	1.4	0.5	0.1	0	

在一定 pH 下，其平衡常数应为：

$$K' = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]\alpha_{Y(H)}} = \frac{K}{\alpha_{Y(H)}} \quad (5)$$

$$\lg K' = \lg K - \lg \alpha_{Y(H)} \quad (6)$$

式中 K 为取决于酸效应的表现稳定常数。例如，在 pH=2 时，Fe()-EDTA 络合物的 $\lg K' = 11.4$ ，而 Cu-EDTA 的 $\lg K'$ 为 5.1。酸度愈高，络合物的稳定性愈低。以金属的浓度为 0.01M 和滴定误差为 0.1% 时为例，要求 $\lg K' \geq 8$ ，才能为 EDTA 准确滴定。上例说明，在 pH=2 时，EDTA 可以准确滴定铁()而不能滴定铜。据此也可以确定滴定每一金属的 pH 范围：

第一组：pH=1~3 ($\lg K' > 20$) 者，有 Zr、Th、Bi、Fe()、Ga、In、Hg 等。

第二组：pH=4~6 ($\lg K'=15 \sim 18$) 者，有铝、稀土元素、二价过渡金属等。

第三组：pH=10~12 ($\lg K'=8 \sim 11$) 者，有镁、碱土金属。

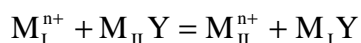
滴定第一组金属时，第二和第三组的金属原则上不干扰；滴定第二组金属时，第三组不会干扰；同组之间的金属相互干扰。故利用酸效应以提高滴定的选择性是有限度的，必须采取有效办法，如使用隐蔽剂或分离手段以消除干扰。

当两种金属 M_I 和 M_{II} 共存时，如果 $K_{M_I-EDTA} > 10^8$ ，而且 $[M_{II}] = 0.01M$ 和 $(K_{M_I-EDTA} = K_{M_{II}-EDTA}) > 10^6$ ，则可先滴定 M_I 而不受 M_{II} 干扰，继之可滴定 M_{II} 。例如，在 pH2.5 下滴定钍后，继续调节至 pH=5~6，可滴定锌或铅。

滴定方法直接滴定用标准 EDTA 溶液直接滴定金属，以一适当指示剂确定终点。由于反应过程释放出氢离子，须使用缓冲溶液以维持 pH 恒定。有些金属在控制的 pH 下会水解，须加入一辅助络合剂以抑制之。例如，在 pH=10 时滴定铜、镍或锌等，可加入氨水防止水解，再用铬黑 T 为指示剂进行滴定。

回滴法某些金属容易水解或与 EDTA 络合缓慢，或者直接滴定没有适当的指示剂，可加入过量 EDTA，然后用一适当金属回滴。例如，铝离子容易聚合而又与 EDTA 络合缓慢，经常用回滴法测定。

置换滴定在缺乏适当指示剂或在滴定条件下金属会水解而不能直接滴定时，除采用回滴法外，也可用置换滴定。置换反应为：



式中 M_I 为欲测定的金属，要求 $K_{M_IY} > K_{M_{II}Y} > 10^8$ ，使 M_I 能定量置换 M_{II} ，而为 EDTA 滴定，从而间接求出 M_I 。例如，在有酒石酸的铅溶液中调至 pH=10，加入过量的 Mg-EDTA 络合物，置换出与铅相当的镁，可用 EDTA 滴定而间接测得铅。另一种置换滴定法是用一种比 EDTA 更强的络合剂 H_nZ 置换 M_I -EDTA 络合物中的 EDTA，用 M_{II} 滴定：



最常用的方法是以氟化铵置换 Al-EDTA 中的 EDTA，用铅或锌滴定而间接测定铝。

间接滴定主要用于滴定那些与 EDTA 弱络合的阳离子或不与 EDTA 络合的阴离子。例如，在含铍的碱性碳酸铵溶液中加入氯化六氨合钴（ $Co(NH_3)_6^{2+}$ ），生成橙色沉淀 $[Co(NH_3)_6][Be(CO_3)(OH)_3 \cdot 3H_2O]$ ，将沉淀滤出，溶解后用 EDTA 滴定钴而测得铍。磷酸根可以沉淀成磷酸铍，加入过量的铍后用 EDTA 滴定而间接测得磷。

金属指示剂容量分析以目视法确定终点必须借助指示剂来完成，络合滴定法不能例外。本法所用的指示剂要能与金属络合后呈相当深的颜色，络合物的 $\lg K > 5$ 才有足够的灵敏度。指示剂络合物的稳定性要比 EDTA 络合物的稳定性约低 3 个 $\lg K$ 单位，终点才敏锐。此外，在同一 pH 下游离指示剂与指示剂络合物有显著不同的颜色，以使终点突变明显。此类指示剂称为金属（显色）指示剂。如果它能产生荧光，则称为金属荧光指示剂。铬黑 T 是滴定镁的良好指示剂，在 pH=10 时呈纯蓝色，与镁络合呈红色，其 $\lg K$ 为 5.4，故相当灵敏。在此 pH 下 Mg-EDTA 络合物的 $\lg K = 8.2$ ，大于 Mg-铬黑 T 的 $\lg K$ (2.8)，故易为 EDTA 夺取与指示剂结合的镁，终点敏锐，从红变为蓝色。铬黑 T 与铜、镍、铁、铝等形成比 EDTA 更稳定的络合物，不能用作那些金属离子的指示剂。如滴定镁时有痕量的上述金属存在，则产生所谓封闭作用，阻塞了终点，可加入少量氰化钾以消除。金属指示剂除少数是无机化合物外，大都是有机化合物。已提出的指示剂为数不少，但用于实际工作中只有二、三十种（表 3）。

表 3 常用的金属指示剂

名称	配制方法	用途
铬黑 T	0.5%乙醇加少量羟胺	pH=10 时测定镁, 由红变蓝
钙试鲈	加 0.5% 乙醇 或与 100 倍氯化钠混合	pH=2.5 时测定钙, 由粉红变纯蓝
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	加 0.1%乙醇溶液	pH=4~6 时加热或有丙醇存在下滴定铜, 由紫红变黄
二甲酚橙	加 0.1%水溶液	pH=1~2 时测定铋; pH=2~3.5 时测定钍; pH=5~6 时测定铅、锌、汞、镉、稀土等, 由红或紫变黄
甲基百里酚蓝	加 0.1%水溶液	酸性下测定铋、钍、铅、锌、汞等, 由蓝变黄; pH=10~12.5 时测定钙、镁、锌等, 由蓝变无色
邻苯二酚紫	加 0.1%水溶液	pH=2~3 时测定铋、钍, 由红变黄
铬天青 S	加 0.1%水溶液	pH=2~3 时测铁 (蓝变橙)、钍 (红紫变橙); pH=6~6.5 时测铜, 由蓝紫变黄绿
磺基水杨酸	加 1~2%水溶液	pH=1.5~3 时测定铁(III), 由红紫变无色
钙黄绿素	与 100 倍硝酸钾和属钛混合	pH=13 时测钙, 由黄荧光至荧光消失; pH=4~7 时测定铜, 由无荧光至黄绿荧光

除用金属指示剂确定终点外, 也可使用仪器确定终点, 如电位分析法、库仑滴定法、安培滴定法、紫外-可见分光光度法等, 既可提高灵敏度和准确度, 也可用于测定微量元素。

隐蔽剂当 M_1 和 M_{11} 的 $\lg K$ 值相差不大 (小于 6) 时, 要使用隐蔽剂 (见隐蔽和解蔽) 隐蔽 M_1 或 M_{11} , 才能滴定 M_1 或 M_{11} 。作为隐蔽剂必须具备下列性质: 隐蔽剂与干扰离子的络合物必须比 EDTA 更稳定; 与干扰离子生成无色或浅色的可溶性络合物, 加入后溶液清晰, 不影响终点判断, 也不太变动溶液的 pH; 不降低 EDTA 络合物的稳定性。络合滴定法中常用的隐蔽剂列于表 4。

表 4 络合滴定法中常用的隐蔽剂

隐蔽剂	pH	可隐蔽的金属	滴定的金属
氟化钾	10 ~ 13	Zn、Hg、Cd、Cu、Ni、 Co、Fe ()	Mg、Ca
三乙醇胺	10 ~ 13	Fe、Al、Mn、Ti	Mg、Ca、Ni
等巯基乙酸	10 ~ 13	Cu、Cd、Pb、Zn、In	Ni、Ca
氨基乙酸铵	5 ~ 6	Pb、Cd	Zn、Mn、La、稀土
硫脲	5 ~ 6	Cu、Hg	Pb、Zn
酒石酸	6 ~ 7.5	Bi、Fe、Cr、Sn、Ti、 Zi、U、Mo、W	Cu、Cd、Hg、Pb、Zn
邻二氮菲	5 ~ 6	Cd、Zn、Co、Zi、Mn	Pb、稀土、Al、Ga
乳酸、苦杏仁酸	3 ~ 6	Ti、Sn	Fe、Al、Pb、Ga
氟化铵	3 ~ 6	Al、Ti	Fe、Th、Pb、Zn

应用实例 自络合滴定法提出后，许多原材料的分析大为简化，例如测定硅酸盐、石灰石、炉渣中的钙和镁。方法是在含钙、镁的溶液中加入三乙醇胺以隐蔽铁、铝、钛和锰后，在 pH=12 时，以钙试剂为指示剂，用 EDTA 滴定钙；另取一份溶液，以三乙醇胺隐蔽铁等后在 pH=10 时以铬黑 T 为指示剂，滴定钙镁含量，两者之差为镁量。利用 EGTA 与镁络合很弱（lgK 只有 5.2）的特点，在 pH=13 时以钙黄绿素为指示剂，用 EGTA 滴定钙至荧光消失，镁不干扰。取另一份溶液，加入 EGTA 隐蔽钙，调至 pH=10，以甲基百里酚蓝为指示剂，用 DCTA 滴定镁。钪的浓度不超过 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 时，可在 pH=2.8 时以邻苯二酚紫为指示剂，用 EDTA 滴定至黄色终点，稀土元素不干扰。滴定钪后，不能继续调至 pH=5.5 再用 EDTA 滴定稀土（用二甲酚橙也是如此），因此时微量钪会水解，与指示剂络合呈微红色，阻塞终点。如改用 DTPA 为滴定剂，则滴定钪后可继续滴定稀土，因 DTPA 络合钪较稳定，调至 pH=5.5 时，Th-DTPA 络合物中的钪不会水解。氟化钾能隐蔽钛和铝，而苦杏仁酸只隐蔽钛。在 pH=5.5 下以氟化铵置换滴定铝时，如先加入苦杏仁酸隐蔽钛，则可迅速测定铝矾土、硅酸盐中的铝。硫脲在 pH=5 ~ 6 时能隐蔽汞，如用以置换络合汞的 EDTA 而作汞的间接滴定，则铜、银、锰、镉、铁、铋、铝、锌、钴、镍等不干扰，选择性极高。

参考书目

G.K.施瓦岑巴赫和 H.弗拉施卡著，阎大任译：《络合滴定法》，冶金工业出版社，北京，1981。（G.K.Schwarzenbach and H.Flaschka, Complexometric Titration, Methuen, London, 1969.）

（陈永兆）

络合物

(complexes) 配位化合物的旧称。按英文名称，络合物有两种含义：一种是指分子中含有配位键的化合物；另一种是不含配位键，而由特有的相互反应形成的聚集体，例如淀粉与碘形成的蓝色物质，抗原与抗体分子的结合物等。前一种化合物按照 1980 年中国化学会《无机化学命名原则》应称“配位化合物”。后一种宜称复杂化合物，简称复合物。

(戴安邦)

络合物效应

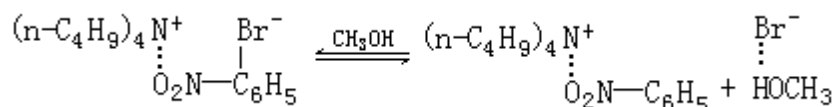
(complex effect) 反应粒子和溶剂分子形成的络合物对化学反应速率的影响。从结构特点来看,这种络合物可以是电子授受型或氢键型。

电子授受型络合物的形成是由于一个电子或一个电子对从电子给体部分地转移到电子受体。给体分为 给体和 n 给体。给体通过其 电子与受体络合,如烷烃、烯烃和芳香烃化合物等。n 给体则是通过孤独电子对离域到受体的原子轨道而络合,如含氧、氮和硫的有机化合物等。电子授受型络合物形成速率远远大于一般的液相反应速率,而且只能用弛豫法或流动法进行测定。如果电子授受型络合物由反应粒子和溶剂分子组成,则它将影响反应粒子的反应活性,即它们的溶剂化将直接影响反应的进程。这与溶剂的性质(如介电常数、偶极矩等)有关。如果由两种反应粒子组成了络合物,而且它就是复杂反应的中间物,则这种络合物可以是弱电子授受型的非键结构,也可以是强电子授受型的电荷转移络合物。确定为后者时,必须知道介质是如何影响络合平衡常数 K 的,因为此时反应速率常数 $k=k_2K$,即它不仅与络合物的分解速率常数 k_2 有关,而且与 K 成正比。显然,随着 K 值的增大,反应速率也增大。

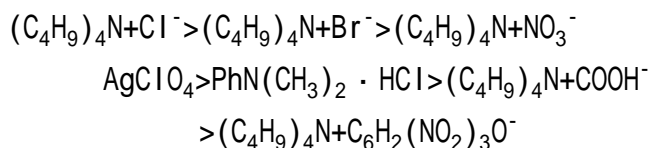
氢键型络合物为数众多,只要含氢的分子以共价键方式耦合到分子中一个电负性原子上去,即构成氢键,有分子间氢键和分子内氢键之分。氢键型络合物的氢键是一种分子间氢键,它的形成改变了原子间的距离,如

$$R-O-H \cdots \overset{R}{\underset{|}{O}}-R \quad (R \text{ 为烃基})$$

根据范德瓦耳斯半径,估计出 $O \cdots H$ 间为 3.6 埃,而实际上是 2.5~2.8 埃,显然是会影响反应速率的。另外,溶剂分子也可能和反应粒子形成氢键络合物。例如,由 $(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$ 在不同溶剂体系(二氧杂环己烷-水、乙醇-四氯化碳、甲醇-硝基苯)中的离解常数 K_a 与介电常数的关系可以看出,按静电效应考虑, $\lg K_a$ 对 $1/\epsilon$ 作图应为直线,实验结果表明,在二氧杂环己烷-水溶剂中为直线,而其余溶剂体系均无线性关系。由核磁共振谱可知,离子对和硝基苯形成了络合物;在甲醇存在下,甲醇和溴离子形成氢键型络合物,促进了季铵盐的离解:



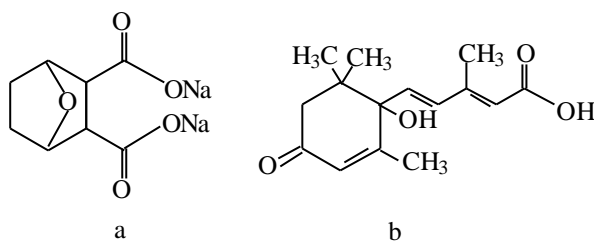
由红外光谱发现,不同电解质的离子对通过氢键和醇形成络合物的能力具有以下顺序:



式中 Ph 为苯基。显然,形成络合物的能力强,有利于离解。目前要找到严格的定量关系还有困难。可用来说明反应物和溶剂分子形成氢键而影响了反应速率的一个很好的例子,是醚对苯酚烷基化反应的阻化作用。例如,在溶液中加入二氧杂环己烷或四氢呋喃,都会降低烷基化反应速率。前者与苯酚形成 1:2 氢键型络合物,后者形成 1:1 型氢键化合物。

(林智信)

落叶剂



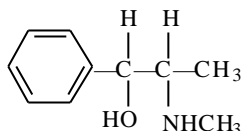
(defoliant) 一种植物生长调节物质，它能够促使植物的叶子提早脱落，有利于农业的机械化。例如，氰氨化钙的粉尘可使棉花的叶子提早脱落。

落叶剂可分为两大类：无机落叶剂，包括氰氨化钙、氯酸镁、硫氰酸铵、硼酸盐、砷酸，以及它们的混合物。有机落叶剂，是一些含有磷、硫和氮的化合物。S, S, S-三丁基三硫代磷酸酯 $\text{PO}(\text{SC}_4\text{H}_9)_3$ 是有机落叶剂的一个代表性产品，商品名为脱叶磷。脱叶磷是油状液体，配制成乳液使用。每平方米棉田用 0.3~0.6 克原药，施药 6~12 天，青叶就可以脱落干净。也可以用在苹果树上，但要在一个月前用药。S, S, S-三丁基三硫代亚磷酸酯 $\text{P}(\text{SC}_4\text{H}_9)_3$ 也是一种很好的落叶剂，商品名为脱叶亚磷。7-氧杂二环[2, 2, 1]庚烷-2, 3-二羧酸二钠盐（见结构式 a）是棉花等作物的落叶剂。常用的有机落叶剂还有：0, 0-二丁基二硫代磷酸钠盐 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SNa}$ 、二(乙氧黄原酰化)连三硫 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{S})\text{SSS}(\text{S})\text{COC}_2\text{H}_5$ 、二甲胂酸及其钠盐 $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{ONa}$ 、落叶酸 (b)、六氯丙酮 $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{CCl}_3$ 和氨基三唑等。这些落叶剂除用于棉花和果树的采摘，还可用于土豆、啤酒花、亚麻、豆科作物和结籽作物等的收获。

(张民生)

麻黄碱

(ephedrine) 一种生物碱，分子式 $C_{10}H_{15}NO$ 。它存在于多种麻黄属植物中（参见彩图插页第 65 页），是中草药麻黄的主要成分。1877 年由长井长义提纯。



麻黄碱为一种无色挥发性液体，可以水蒸气蒸馏；熔点 40（DL 型的熔点 79），沸点 225，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -6.3^\circ$ （乙醇）；溶于水和多种有机溶剂，有吸湿性，在水中得水合物结晶。可与各种无机酸（如盐酸、硫酸）和有机酸（如草酸）成盐，其盐酸盐的熔点 220~221， $[\alpha]_D^{20} -34^\circ$ （水）。麻黄碱与钼离子反应呈黄色，可作为钼的检测试剂。

麻黄碱的作用与肾上腺素相似而较弱，但持续时间较长，口服有效，可用于支气管哮喘、百日咳、枯草热及其他过敏性疾病。它还能对抗脊椎麻醉引起的血压降低、扩大瞳孔，也用于重症肌无力、痛经等疾患；还可作为中枢神经系统兴奋剂。现在市场销售的麻黄碱主要是合成产品。

中国化学家赵承嘏从中国产麻黄中还分离出一种新生物碱麻黄副素，有降低血压的作用。

（谢毓元）

马德伦常数

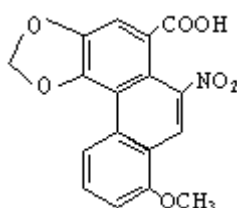
(Madelung constant) 见点阵能。

马丁, A. J. P.

(Archer John Porter Martin 1910~) 英国分析化学家。1910年3月1日生于伦敦。1932年获剑桥大学学士学位, 1936年获博士学位。1933年在剑桥营养学研究所工作时, 专门从事食物营养成分的分析, 并于1934年在《自然》杂志上发表《维生素E的吸收光谱》一文。1936年任利兹羊毛工业研究所化学师, 从事毛织物的染色研究。1946年在诺丁汉制靴研究所研究生物化学, 发表了论文《复杂混合物中的小分子多肽的鉴定》, 介绍了利用电泳和纸色谱鉴别小分子多肽(见肽)。1957年在国家医学研究所任职, 1973年任舒塞克斯大学教授。马丁和R.L.M.辛格共同发明分配色谱法, 用于分离氨基酸混合物中的各种组分, 还用于分离类胡萝卜素。此法操作简便、试样用量少, 可用于分离性质相似的物质以及蛋白质结构的研究, 是生物化学和分子生物学的基本研究方法。由于这一贡献, 马丁和辛格共获1952年诺贝尔化学奖。1953年马丁和A.T.詹姆斯发明气相色谱法, 利用不同的吸附物质来分离气体, 广泛用于各种有机化合物的分离和分析。

(应礼文)

马兜铃酸

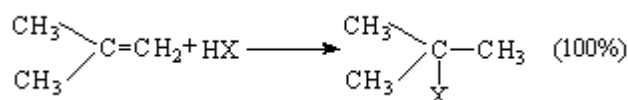


(aristolochic acid) 一般指马兜铃酸 A, 学名 3,4-亚甲二氧基-8-甲氧基-10-硝基-1-菲羧酸。分子式 $C_{17}H_{11}O_7N$ 。马兜铃酸广泛存在于马兜铃属植物中。1953 年由 H. 根舍特从欧洲的马兜铃属植物中分离得到。马兜铃酸 A 为黄色针状结晶; 熔点 281 ~ 286 (分解); 味苦; 不溶于石油醚、苯、水, 稍溶于丙酮、乙醇、氯仿、乙酸乙酯, 易溶于碳酸氢钠、碳酸钠、吡啶、二甲基甲酰胺等碱性溶液。马兜铃酸 B 即 3,4-亚甲二氧基-10-硝基-1-菲羧酸, 分子式 $C_{16}H_9O_6N$; 熔点 275 ~ 276 (分解)。马兜铃酸 C 即 3,4-亚甲二氧基-6-羟基-10-硝基-1-菲羧酸, 分子式 $C_{16}H_9O_7N$; 熔点 280 (分解)。马兜铃酸具有增强吞噬细胞吞噬功能和增强机体免疫作用。联邦德国马道斯药厂曾生产以马兜铃酸 A 为主要成分的成药, 商品名 Tardolyt。中国曾由青木香中提取总酸, 称增噬力酸, 与抗菌素合用, 用于治疗急性严重感染及配合化疗、放疗, 治疗癌症病人, 具有作用快、疗效高、剂量小的特点。由于近年发现马兜铃酸类有致癌作用, 现已少用或禁用。

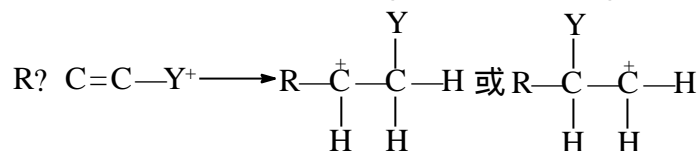
(陈仲良)

马尔科夫尼科夫规则

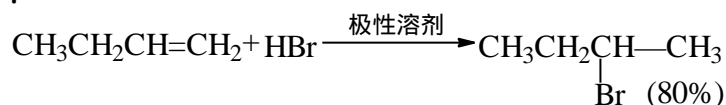
(Markovnikov rule) 简称马氏规则，是有机反应中的一条重要规律，由俄国 B.B. 马尔科夫尼科夫发现。马氏规则确定：在烯烃的亲电加成反应中，加成试剂的正性基团将加到烯烃双键（或叁键）带取代基较少（或含氢较多）的碳原子上。它阐明了在加成试剂与烯烃发生加成反应中，如可能产生两个异构体时，为何往往只产生其中的一种。例如，在卤化氢对异丁烯的加成反应中，HX 的正离子 H^+ 连接到双键末端的碳原子上，形成叔卤代物：



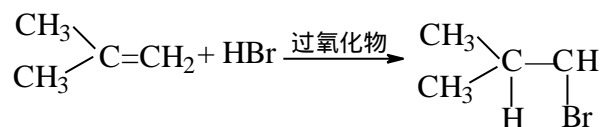
马氏规则的这种具有选择性的加成称为区位选择，可以用电子效应来阐明。带正电部分的 Y^+ 首先进攻双键，它倾向于加成到双键中电子密度较高的一端，同时所生成的正碳离子一端带有取代基：



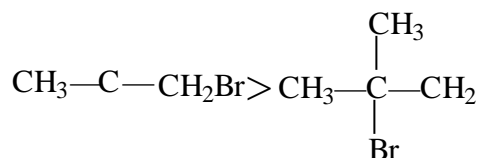
由于烷基 R 的超共轭稳定作用，有利于正电荷的分散，结构式 a 比 b 稳定，是加成反应的主要方向。因此，马氏规则可以用来预示亲电加成反应的方向，例如：



在自由基加成反应中，加成试剂对烯烃的加成位置往往与马氏规则不一致。例如，在溴化氢对异丁烯的加成反应中，若在过氧化物的作用下，则溴原子连接到末端碳原子上，而不是按马氏规则所预示那样，连在第二碳原子上，结果得到 2-甲基溴丙烷：



这一现象称为过氧化物效应。造成这种反马氏规则的原因是：在上述自由基加成反应中，首先进攻双键的试剂是 $Br \cdot$ 。由于生成自由基的稳定性不同，二级碳自由基受两个甲基的超共轭稳定作用，要比一级碳原子自由基的稳定性大，故前者成为加成反应的主要方向：



参考书目

J. 马奇著，陶慎熹、赵景旻译：《高等有机化学》，人民教育出版社，北京，1980。(J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.)

(刘有成 江致勤)

马格拉夫，A.S.

(Andreas Sigismund Marg-graf 1709 ~ 1782) 德意志化学家。1709年3月3日生于柏林, 1782年8月7日卒于柏林。1734年在弗赖贝格学习冶金学, 后在普鲁士皇家药房工作。1754 ~ 1760年, 任柏林科学院化学实验室主任, 1760 ~ 1761年, 任物理化学部主任, 1767年任科学院院长。曾为巴黎科学院的通讯院士。他是分析化学的先行者, 最早利用显微镜进行化学研究, 改进了一些分析工具和天平, 用火焰法区分钾和钠, 对氧化钙、氧化镁和氧化铝进行了识别, 建立了铁的试验法。在无机化学方面, 他最先制成黄血盐和氰化钾; 支持燃素说。在有机化学方面, 他1747年发现甜菜根中含有甜菜糖; 还发现并提纯了樟脑。他是一个在多方面取得成就的化学家。著有《制糖的化学实验》(1747) 和《化学论文集》(1761 ~ 1767)。

(吕维纯)

马克，H.F.

(Herman Francis Mark 1895~) 美国高分子化学家。1895年5月3日出生于奥地利维也纳。1921年在维也纳大学获博士学位。此后曾多次获荣誉博士学位。1921年在柏林大学任讲师。1927~1931年在德国法本公司任研究组长和主任助理。1932~1938年,在维也纳大学任化学教授和研究所主任。1940年至退休,在布鲁克林理工学院(现名纽约理工学院)任教授,兼任教研室主任到院长,1970年退休。1946年在学院内创建了高分子研究所,任所长。1963年当选为美国科学院院士。马克早年用X衍射研究金属形变和石墨、斜方晶硫的结构。对橡胶、甲壳素、蚕丝、纤维素、淀粉等天然高分子的结构进行了开拓性研究。30年代,他改进了测定分子量的粘度方程,后称马克-豪温克方程。马克和合作者在发展共聚理论,开拓光散射技术,研究聚电解质,合成和表征嵌段和接枝共聚物等方面都有重大贡献。50多年来,马克发表了400多篇论文和综述;编著了14本专著;创办了《聚合物科学杂志》和《应用聚合物科学杂志》;主编了《高分子》专著丛书、《树脂、橡胶、塑料、天然与合成纤维文摘》、《高分子科学与技术百科全书》。1981年美国化学会为他出版了《高分子科学概观》专著。马克还经常在国际上为高分子科学的交流进行活动,被誉为“高分子特使”。1972年曾到中国访问和讲学。

(钱保功)

马克斯·普朗克学会化学研究机构

(the chemical institutes of the Max-Planck Society) 联邦德国马克斯·普朗克学会设 8 个化学研究所。煤炭研究所前身为威廉皇家煤炭研究所, 1912 年建立于鲁尔区的米尔海姆。现有职工约 250 人, 其中科学家近 50 名; 另有客座研究人员和奖学金获得者约 50 名。早期的重大研究成果是 F. 费歇尔于 30 年代提出的由煤的裂解产物一氧化碳和氢合成烃类的费-托合成法, 采用钴或铁催化剂(见金属催化作用)。该法在 1934 年工业化。1943 年 K. 齐格勒开辟了金属有机化学的研究领域, 建立了齐格勒金属有机催化体系(见齐格勒-纳塔催化剂), 使以烯烃为原料的塑料工业发生一场革命。此后, 该所一直将金属有机化合物的研究作为主要领域。其突出成就为将高活性的金属有机催化剂发展成含硼、铝、钛、钴、镍等过渡金属的有机均相催化体系, 对于高分子合成具有重大意义。该所的其他研究领域有: 金属有机化合物的电化学、有机硼化合物在有机合成中的应用、煤化学和超临界萃取技术等。

生物化学研究所 新的生物化学研究所于 1973 年 3 月建于慕尼黑附近。它是由原生物化学研究所(1912 年建于柏林达累姆)、蛋白质和皮革研究所(1918 年建于德累斯顿)和细胞化学研究所(1954 年建于慕尼黑)3 个研究所合并而成。它是该学会的生物科学研究中心。共有 11 个独立的研究室和 4 个研究组。现有职工 400 多人, 其中科学家 90 余名; 另有客座研究人员和奖学金获得者 150 余名。该所的主要研究对象是蛋白质和核酸, 研究其结构和性能, 以及在生物体中的形成过程。

化学研究所 又称奥托·哈恩研究所。1911 年建于柏林, 1947 年迁至美因茨。以其第一任所长的姓名命名。该所现有 3 个研究室和一个研究组。共有职工 150 余人, 其中科学家约 40 名; 另有客座研究人员和奖学金获得者 40 余名。该所的研究工作主要针对大气、地球和宇宙化学中的问题(研究对象包括空气、陨石和月球岩石中的痕量物质), 以及原子核间交换作用和核辐射的吸收、控制问题。主要研究方法是对微量物质进行物理化学分析和使用计算机程序计算它们的同位素丰度等。

弗里茨·哈伯研究所 1911 年建于柏林。以其第一任所长的姓名命名。前身为威廉皇家物理化学与电化学研究所。该所至今还保留着这两个研究领域。为了扩大研究领域, 又增加了表面物理和电子显微镜两个学科。该所现有 5 个研究室。职工 250 余人, 其中科学家 60 余名; 另有客座研究人员和奖学金获得者 80 余名。所长由所长委员会成员轮流担任。

生物物理化学研究所 又称卡尔·弗里德里希·邦赫费尔研究所。1971 年建于格丁根。其前身是物理化学研究所和光谱研究所。它是一个综合性的研究所。该所现有职工 360 余人, 其中科学家 90 余名; 另有客座研究人员和奖学金获得者 150 余名。所长由 12 名教授(组成所长委员会)轮流担任。该所一直保持将物理方法应用于生物研究的特色。它的研究工作已远超出传统的学科领域。新开辟的领域有: 生物化学、神经生物学、神经化学、膜的生物物理学等。其研究工作的中心是生物和化学过程的动态研究, 其中包括神经系统和酶系统的研究, 对于生命过程具有重要意义。

格麦林无机化学与边缘学科研究所 原属德国化学会, 1949 年改属马克斯·普朗克学会。现所址在法兰克福。该所的主要任务就是编辑出版《格麦

林无机化学手册》，至今已出版 470 多册，1982 年开始改用英文出版。该所现有职工 210 余人，其中科学家（编辑）70 余名；另聘请外国科学家（编辑）约 140 名。

高分子研究所 1983 年成立于美因茨。该所计划到 1988 年职工约达 100 人，其中科学家占 1/3。该所的主要研究领域为：高分子化学、高分子物理、高分子近代物理、高分子体系理论等 4 个方面。主要进行基础研究，并通过和工业部门共同研究，提出其实际用途。

辐射化学研究所 该所是煤炭研究所的一部分，1958 年成立于米尔海姆。现有职工 170 人，其中科学家 33 名；另有客座研究人员约 50 名。该所的主要研究领域为有机物和无机物的辐射效应，例如生物活性物质的紫外线和射线等效应。研究重点是 DNA 的辐射化学。重要研究成果有：确定了许多的辐射化学和光化学合成反应；通过对受激分子和短寿命中间产物的研究，提出可阐明化学反应的量子理论模型等。（参见彩图插页第 72 页）

（刘津琨）

马利肯, R.S.

(Robert Sanderson Mulliken 1896 ~ 1986) 美国化学家和物理学家。1896年6月7日生于马萨诸塞州纽伯里波特, 1986年10月3日卒于阿灵顿。1917年获麻省理工学院学士学位。1921年获芝加哥大学物理化学博士学位。1921~1925年, 在全国研究理事会任职。1926~1928年执教于纽约大学, 后回芝加哥大学, 历任物理学教授(1928~1961)、物理学和化学教授(1961)。1956~1961年为特级教授。1961年退休。1936年当选为美国科学院院士。

马利肯主要从事结构化学和同位素方面的研究。他在1928年提出了分子轨道理论: 将分子看成一个整体, 分子轨道由原子轨道组成。1952年又用量子力学理论来阐明原子结合成分子时的电子轨道, 发展了他的分子轨道理论。分子轨道理论对于处理多原子键体系(见化学键), 解释离域效应和诱导效应等方面的问题, 都能更好地反映客观实际, 可解决价键理论所不能解决的问题。1922年他还分离了汞的同位素, 并研究了同位素的分离方法。马利肯因研究化学键和分子中的电子轨道方面的贡献而获得1966年的诺贝尔化学奖。他还曾获得路易斯奖章(1963)、吉布斯奖章(1964) 等奖。

(郭保章)

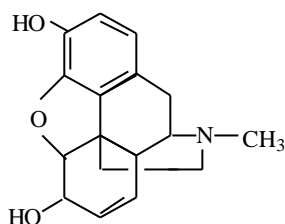
马维尔, C.S.

(Carl Shipp Marvel 1894 ~)美国有机化学家和高分子化学家。1894年9月11日生于伊利诺伊州韦恩斯维尔城。1920年在伊利诺伊大学化学系获博士学位,后在化学系任教并进行研究工作,直到1961年退休。其中,1926~1953年任化学系主任。1961年后在亚利桑那大学任教并领导高分子合成研究组,直到80年代。马维尔长期任杜邦公司研究部顾问,并任《聚合物科学杂志》编委,主编多种专著。1938年当选为科学院院士。

马维尔早期研究有机化学,发表了近70篇论文。从1933年开始研究高分子合成,合成了一系列-烯烃与二氧化硫的共聚物,并研究了共聚物的结构。还研究了光引发聚合物和光学活性单体的聚合(见聚合反应)机理,并合成了多种新型单体。第二次世界大战期间,研究了各种丁二烯衍生物的合成及其聚合,特别是丁二烯与苯乙烯乳液共聚的氧化还原引发体系和丁二烯共聚物结构与性能的关系,以及聚硫橡胶。此后的十年内合成了大量的新单体。50年代后期,开始研究耐高温杂环高分子,特别是环化聚合反应。在此基础上合成了多种含杂环及芳环的刚性链高分子。马维尔曾获尼科尔斯奖(1944)、吉布斯奖(1950)、普里斯特利奖(1956)等。

(胡亚东)

吗啡



(morphine) 一种异喹啉生物碱，分子式 $C_{17}H_{19}NO_3$ 。它存在于鸦片中，含量约 10%。1804 年法国 M.A. 塞甘首先提纯。吗啡为无色棱柱状晶体；熔点 254 ~ 256，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -132^\circ$ (甲醇)；味苦；在多数溶剂中均难溶解，在碱性水溶液中较易溶解。它可与多种无机酸 (如盐酸、硫酸等) 和多种有机酸 (如酒石酸等) 生成易溶于水的盐。吗啡盐的 pH 平均为 4.68。医药上常使用它的硫酸盐或盐酸盐。吗啡是历史最久的一个镇痛剂。在医药上作为麻醉性镇痛剂，用于解除胆结石、肾结石、转移性癌等疼痛。在创伤性休克、内出血等情况下用于保护机体避免衰竭。对人的致死量为 0.2 ~ 0.3 克。吗啡有成瘾性，其二乙酰衍生物——海洛因——的成瘾性更大。

迈尔的元素周期表 (1869)

B11	A127.3	—	—	?In113.4	T1202.7
C11.97	Si28		—	Sn117.8	Pb206.4
		Ti48		Zr89.7	—
N14.01	P30.9		As74.9	Sb122.1	Bi207.5
		V51.2		Nb93.7	Ta182.2
O15.96	S31.98		Se78.0	Te128?	
		Cr52.4		Mo95.6	W183.5
F19.1	Cl35.38		Br79.75	I126.5	
		Mn54.8		Ru103.5	Os198.6?
		Fe55.9		Rh104.1	Ir196.7
		Co & Ni58.6		Pd106.2	Pt196.7
Li7.01	Na22.99	K39.04	Rb85.2	Cs132.7	
			Cu63.3	Ag107.66	Au196.2
?Be9.3	Mg23.9	Ca39.9	Sr87.0	Ba136.8	
			Zn64.9	Cd111.6	Hg199.8

注：?表示未确定。

(谢毓元)

迈尔, J.L.

(Julius Lothar Meyer 1830 ~ 1895) 德国化学家。1830年8月19日出生于奥尔登堡法勒, 1895年4月11日卒于蒂宾根。1851年开始在苏黎世学医。后在海德堡随 R.W. 本生学习化学; 在柯尼斯堡学习物理; 在维尔茨堡学习病理学, 1854年在此获得医生资格。1859年在布雷斯劳大学获博士学位, 后任该校讲师。1868年任卡尔斯鲁厄工业学院教授。1876 ~ 1895年, 任蒂宾根大学的首任化学教授。

迈尔 1864年在他的《现代化学理论》一书中按照原子量的递增次序, 详细讨论了各元素的物理性质, 并在书中刊出了一个元素周期表。表中各元素按原子量排列成序, 此表对元素的分族已经做得很好, 有了周期表的雏形, 并且也留出了尚未发现的元素的空位, 但它包括的元素尚未及当时已知元素的一半。1868年他根据原子体积的变化是各元素原子量的函数的原理, 画成一张曲线图, 直观地表示出各元素原子体积变化的周期性。1869年, 他又制作了一个化学元素周期表, 明确指出元素的性质是它们的原子量的函数。不过他的周期表偏重于原子量与物理性质之间的关系。与 . . . 门捷列夫 1869年发表的第 1 个周期表相比, 迈尔的表中对相似元素的族属划分做得更加完善, 而且在表中明显地形成了我们今天所谓的“过渡元素”, 也给未发现的元素留下空位, 但未加解释。他的表中也有一些错误, 主要是因为原子量测定不够准确和某些元素尚未发现。因此, 迈尔也是元素周期律的发现人之一。1882年他和门捷列夫同时获得英国皇家学会的戴维奖章。迈尔著有《近代化学理论》(1864) 等书。

(郭保章)

迈尔, V.

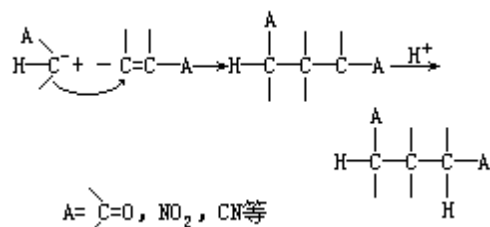
(Viktor Meyer 1848 ~ 1897) 德国有机化学家和物理化学家。1848年9月8日生于柏林, 1897年8月8日卒于海德堡。1867年在海德堡大学获博士学位, 留校一年, 做 R.W. 本生的助手。后在柏林大学做 A.von 拜耳的助手。1871 ~ 1872年, 任斯图加特工业大学副教授。1872 ~ 1885年, 在瑞士苏黎世工业学院任教授。回国后又在格丁根大学(1885 ~ 1889)、海德堡大学(1889 ~ 1897)任教授。

迈尔 1871年发明用取代法测定蒸气密度的方法: 以一定重量物质的蒸气取代等体积的空气, 被取代的空气进入充水的滴定管测量体积, 由此可算出蒸气密度和确定物质的分子量。1878年发现肟类并论证其立体异构现象。1882年发现了脂肪族硝基化合物。1883年发现噻吩。1888年首先提出“立体化学”的名词, 1894年发现化学反应中的空间阻碍现象。迈尔 1891年获戴维奖章。著有《定性分析用表》(1884年与 F.P. 特雷德维尔合著)、《有机化学教科书》(1893 ~ 1896年与 P. 雅各布森合著)。

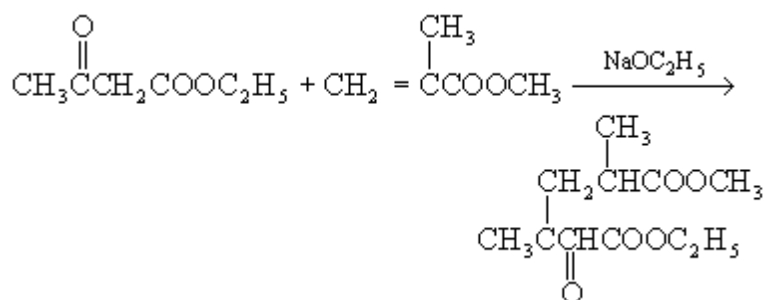
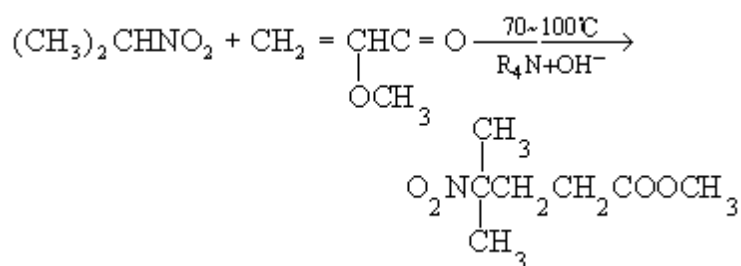
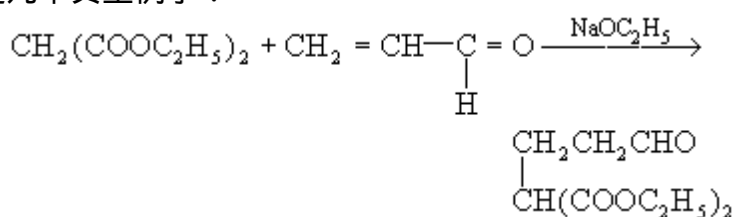
(吕维纯)

迈克尔加成反应

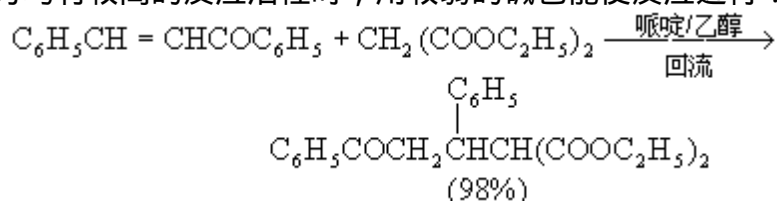
(Michael addition reaction) 亲电的共轭体系 (电子受体) 与亲核的负碳离子 (电子给体) 进行的共轭加成反应。该反应于 1887 年由 A. 迈克尔首先发现, 是有机合成中增长碳链的常用方法之一。迈克尔加成反应可用下列通式表示:



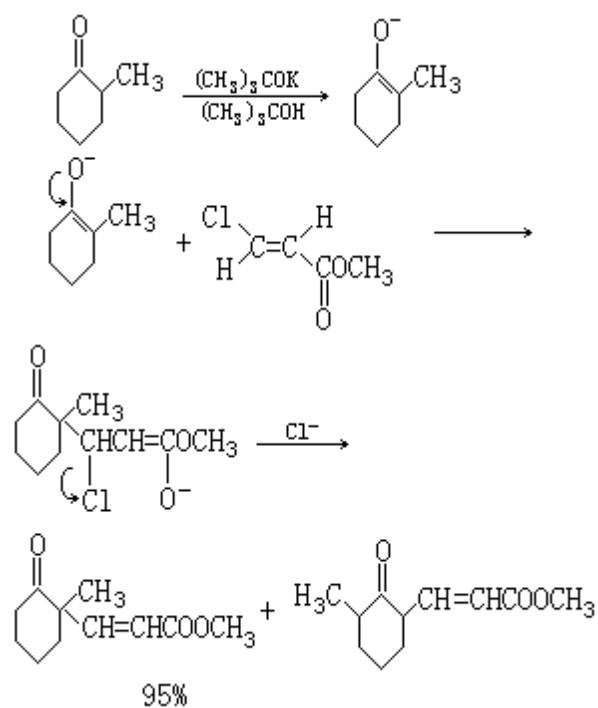
下面是几个典型例子:



迈克尔加成反应必须在碱的催化下进行, 常用的碱有: 金属钠、乙醇钠、氢化钠、氨基钠和有机碱等。根据反应物的反应活性来选择合适的碱, 如果反应物双方均有较高的反应活性时, 用较弱的碱也能使反应进行:



迈克尔加成反应有一定的区域选择性。加成时, 烃基化的位置总是在取代较多的碳原子上:



(曾陇梅)

迈特纳，L.

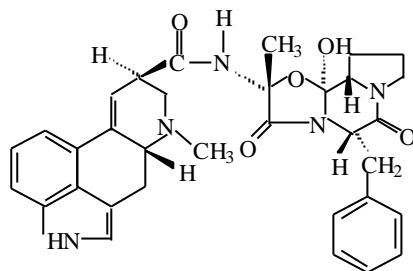
(Lise Meitner 1878 ~ 1968) 瑞典核物理学家和放射化学家。1878 年 11 月 7 日生于奥地利维也纳，1968 年 10 月 27 日卒于英国剑桥。1904 年毕业于维也纳大学，1906 年在该校获博士学位。1907 年到德国随 M. 普朗克学习理论物理，并和 O. 哈恩一起进行实验研究，直到 1938 年受纳粹迫害移居瑞典。1926 年被柏林大学聘为特邀教授，1955 年当选为英国皇家学会外国会员。1960 年成为美国科学院院士。

迈特纳在德国期间，对 α -放射性物质射线的能谱进行了广泛的研究，与哈恩一起发现了元素镤，提出用反冲法分离放射性物质；1935 ~ 1938 年在研究铀经中子轰击后产生的放射性物质方面做了大量工作，最终导致核裂变现象的发现。虽然她被迫于 1938 年离开德国，没有参加最后阶段的实验工作(由哈恩和 F. 斯特拉斯曼完成)，但当她获悉铀的中子核反应产物中有放射性钡时，很快就和 O.R. 弗里施提出了核裂变的说明。为此她和哈恩、斯特拉斯曼共同获得 1966 年费密奖。她曾获普朗克奖章和哈恩奖。

(吕维纯)

麦角胺

(ergotamine)一种肽型生物碱,分子式 $C_{33}H_{35}N_5O_5$ 。它存在于麦角菌中。1922年A.斯托尔首先提纯。麦角胺很不稳定,对光和空气都敏感,遇酸甚易异构化;熔点 213~214 (分解),比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -160^\circ$ (氯仿), $[\alpha]_D -12.7^\circ$ (吡啶);易溶于氯仿、吡啶、冰醋酸,可溶于乙酸乙酯,稍溶于苯,难溶于水和石油醚。

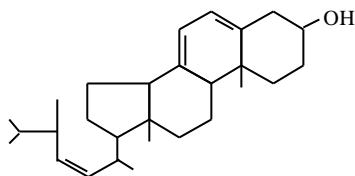


麦角胺的盐酸盐的熔点 212 (分解);硫酸盐熔点 207 (分解);磷酸盐熔点 200 (分解)。麦角胺是血管收缩剂,能够抑制人体子宫产后出血。

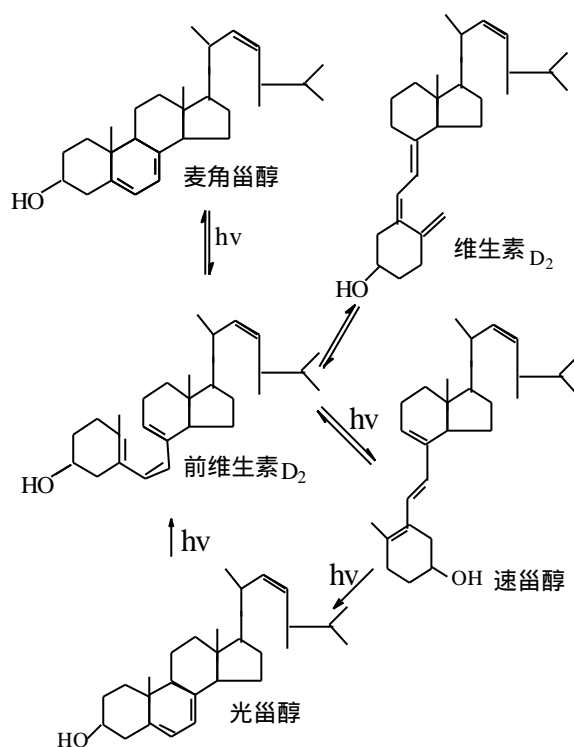
(周韵丽)

麦角甾醇

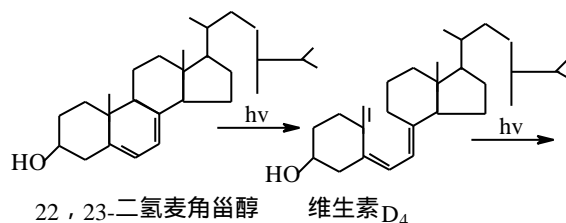
(ergosterol) 一种重要的植物甾醇，分子式 $C_{28}H_{44}O$ 。它存在于酵母和麦角中。20 世纪 30 年代，中国庄长恭在麦角甾醇的合成和确定结构等方面曾进行过一些卓有成效的工作。



麦角甾醇的熔点 168 (含 1.5 摩尔水的结晶)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -135^\circ$ (氯仿)。麦角甾醇经紫外线照射，发生一系列变化，生成维生素 D_2 。



麦角甾醇的衍生物 22, 23-二氢麦角甾醇，经紫外线照射后转变为维生素 D_4 ：



(赵华明 谢如刚)

麦克米伦，E.M.

(Edwin Mattison McMillan 1907 ~) 美国核物理学家。1907年9月18日生于加利福尼亚州。1928年在加利福尼亚工学院获学士学位，1929年获硕士学位。1932年在普林斯顿大学获博士学位。1932~1934年，在加利福尼亚大学伯克利辐射实验室工作，随 E.O. 劳伦斯从事加速器的实验研究；1935年起，在该校物理系任教。1946年被聘为加利福尼亚大学伯克利分校物理系的荣誉教授，1947年当选为美国科学院院士。1954年任劳伦斯-伯克利实验室副主任，1958年任主任，直到1973年退休。1938年 O. 哈恩等发现核裂变现象后，麦克米伦用加速器加速的粒子通过核反应研究铀的裂变产物。这些产物初始具有很大能量，因此从靶子中逸出而进入贴近靶子的纸叠层中。但在分析靶子残留的放射性时，除了原来铀的一些同位素外，出现了半衰期分别为 23 分和 2.3 天的两种 β 放射性核素。前一种证明是铀的一种同位素，后一种由前者生成，因此应该是超铀元素。1940年夏，他和 P.H. 艾贝尔森分离、鉴定了这一新元素，命名为镎；1940年底，他又和 G.T. 西博格等人发现了钚。由于发现并研究超铀元素，他和西博格共同获得 1951 年诺贝尔化学奖。他在第二次世界大战期间还曾进行雷达、声纳和核武器的研究。

(吕维纯)

麦克斯韦-玻耳兹曼分布律

(Maxwell-Boltzmann distribution law) 全同粒子在平衡态的统计分布律。独立的定域子体系和经典极限的离域子体系中，在平衡态下 N 个全同粒子分布在其单粒子任一可及能级 ϵ_i ($i=1, 2, 3, \dots$, 为单粒子能级的标号) 上最可几粒子数 n_i 由下式确定：

$$n_i = N \frac{\omega_i \exp(-\epsilon_i / kT)}{\sum_i \omega_i \exp(-\epsilon_i / kT)} = \frac{N}{q} \omega_i \exp(-\epsilon_i / kT)$$

这就是著名的麦克斯韦-玻耳兹曼分布律，式中 ω_i 为能级 ϵ_i 的简并度； k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度； q 为单粒子配分函数：

$$q = \sum_i \omega_i \exp(-\epsilon_i / kT)$$

$\exp(-\epsilon_i / kT)$ 称为玻耳兹曼因子，它的大小取决于有关运动形态的能级 ϵ_i 与 kT 的比值。麦克斯韦-玻耳兹曼分布律可以有各种表达形式。例如，粒子在能级 ϵ_i 上的最可几分布率为：

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\omega_i \exp(-\epsilon_i / kT)}{q}$$

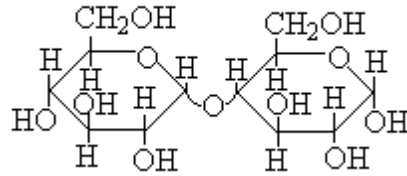
还可以表达成下列连等式：

$$\begin{aligned} \frac{\omega_1 \exp(-\epsilon_1 / kT)}{n_1} &= \frac{\omega_2 \exp(-\epsilon_2 / kT)}{n_2} = \Lambda \\ &= \frac{\omega_i \exp(-\epsilon_i / kT)}{n_i} = \Lambda = \frac{q}{N} \end{aligned}$$

它表明：根据麦克斯韦-玻耳兹曼分布，各能级上每个粒子平均具有的有效量子态数彼此相等，而且都等于体系中每个粒子平均具有的单粒子有效量子态数 q/N 。这一表述可称为粒子在能级间的统计平衡条件，它给出了平衡态的一种统计描述。

(高执棣)

麦芽糖



(maltose) 学名 4-0- α -D-葡萄吡喃苷基-D-葡萄吡喃糖，分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。为淀粉或肝糖被淀粉酶水解的主要产物。自然界中游离状态的麦芽糖不多见，主要存在于发芽的谷粒，特别是麦芽中。一分子水的结晶麦芽糖的熔点 $102 \sim 103$ 。麦芽糖由两分子 α -D-葡萄吡喃糖以 1-4 连接形成。麦芽糖分子有一个半缩醛羟基，能还原费林试剂，在水溶液中有变旋光现象，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +111.7^\circ \rightarrow +130.4^\circ$ (4 克/100 毫升)。它很易水解为两分子葡萄糖，可作为甜味剂，其甜度约为蔗糖的 $1/3$ 。它是廉价的营养食品，易消化，并能为动物所代谢，也可做糖尿病人的糖补充剂。

(陆德培 张滂)

脉冲辐解

(pulse radiolysis) 利用脉冲辐射使受照样品的分子激发和电离而产生短暂化学产物的实验技术, 用于研究辐射化学初级过程。它是在 R.G.W. 诺里什和 G. 波特发明的闪光光解技术的基础上, 由 M.S. 马西森、J.P. 基恩和 J.W. 博格等人于 1960 年几乎同时在美国和英国建立起来。

原理它的基本原理可以用附图所示最典型的一种脉冲辐解装置来说明, 装置由脉冲辐射源(一般为电子加速器)、高纯石英玻璃制样品照射池、光学探测系统、信号记录系统、数据处理和控制系统和一个执行控制指令的触发器组成。辐射源给出一个高强度(单个脉冲的剂量约达 $1 \sim 10^{-2}$ 戈瑞)、短脉宽($< 10^{-6}$ 秒)的脉冲辐射, 在受照样品中引起分子的激发和电离, 并产生足够高浓度的各种短暂存在的化学产物(如激发态、离子、自由基), 这些瞬态产物往往在某些特征的波段上对光强烈吸收; 将分析光源(常用高压氙灯)发出的监测光通过受照样品, 经光学系统聚光和单色仪分光后由光探测器接收, 后者把透射光的强度转换为输出电流, 脉冲辐照后电流随时间的变化反映了瞬态产物浓度的变化, 从而给出样品中由辐射引起的瞬态产物衰变或积累的反应动力学信息。在不同的波长上观察脉冲辐照后样品透射率(或吸利用光吸收探测瞬态辐解产物的脉冲辐解装置原理图收率)随时间的变化, 能得出瞬态产物在不同时刻的吸收光谱。若以 I_0 和 $I(t)$ 表示脉冲辐照前后光探测器的输出电流, 则受照样品的光吸收率由脉冲辐射引起的改变与时间 t 的函数关系 $A(t)$ 服从下式:

$$A(t) = \lg \frac{I_0}{I(t)} = \epsilon_{\lambda} \cdot c(t) \cdot l$$

式中 ϵ_{λ} 是辐照产生的瞬态产物在波长 λ 处的消光系数; $c(t)$ 是瞬态产物的浓度(摩/升)与时间的关系, l 为样品照射池的光程。

装置为了研究辐射引起的快速物理和化学过程, 首先必须在很短的时间内使反应过程启动。因此, 起“点火”作用的辐射脉冲的宽度应比所观察的反应过程短得多, 所观察过程的时间分辨率主要取决于辐射脉冲的宽度。常用的脉冲辐射源主要是能产生强流短脉冲的电子直线加速器、静电加速器和场致发射型脉冲电子发生器, 脉宽最短的电子直线加速器已能给出宽度仅 10^{-11} 秒的单个电子脉冲。按时间分辨本领分类, 脉冲辐解装置可分微秒、纳秒和皮秒三级。基于瞬态产物不同的物理特性, 除光吸收特性外, 还可利用离子型瞬态产物的带电性质、激发态的光发射性质、自由基的顺磁性、大分子的光散射特征和某些瞬态产物在电极表面发生的电化学氧化还原的特性来探测辐解产生的各种短寿命产物。

应用脉冲辐解技术的问世, 极大地推动了辐射化学以及一般化学的发展, 它的第一个重大贡献就是直接证实了水化电子(见陷落电子)的存在。从 1960 年至 1976 年的 17 年间, 全世界平均每年有 300 篇左右脉冲辐解的科学论文发表, 仅就水化电子而言, 它参与的 1000 种以上的化学反应的动力学数据都是用脉冲辐解方法得到的。水的辐解机理是水溶液辐射化学的基础, 它在 70 年代被彻底阐明也主要归功于脉冲辐解技术。脉冲辐解技术的应用大致分为如下几个方面: 无机化学反应, 由于它能产生单一的氧化型自由基(如羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 、双卤素阴离子自由基 $\cdot\text{X}_2^-$) 或还原型自由基(如水化电

子 e_{aq} 、甲酸根离子自由基 COO^{\cdot}) 体系, 可用于研究金属离子、金属离子的络合物和非金属阴离子的氧化还原反应。 溶液中电子的研究, 如电子的溶剂化过程、溶液中电子的光谱特征、电子与各种有机化合物的加成和加成后的分解反应。 离子自由基的溶液化学, 例如有机溶液中阴离子自由基与各种受体之间的电子传递反应、正负离子的重合反应、溶剂阳离子与各种溶质分子 (特别是芳香烃) 之间的电荷传递反应, 以及各种生物学感兴趣的化合物 (如辐射增敏药物, 呼吸链中涉及的黄素蛋白、细胞色素和辅酶 NAD) 的单电子还原电位。 激发态分子的化学, 例如研究高激发能级的激发单重态、激发单重态分子与基态分子形成的复合体以及激发三重态。脉冲辐解特别适于测量三重态的消光系数。 表面活性剂和胶束系统的研究, 例如测量原初水辐解自由基 (e_{aq} 、 $\cdot OH$ 和 $H\cdot$) 与表面活性剂分子和溶于胶束的物质的反应活性、过渡金属离子与胶束结合的平衡常数。这方面的研究将有助于了解胶束的结构和胶束吸附物质的位置, 从而有助于了解生物膜的结构与功能。 生物大分子的构象变化和某些酶的催化机理。脉冲辐解不仅是辐射化学领域的研究工具, 而且正在成为一般自然科学研究中的工具。

参考书目

R.V.Bensasson, et al., Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, Pergamon, Oxford, 1983.

(沈恂)

脉冲极谱法

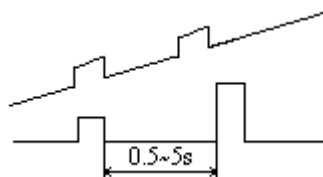


图1 脉冲极谱加电压的方式

a. 示差脉冲极谱

b. 常规脉冲极谱

(pulse polarography) 在直流电压上面叠加一个脉冲方波电压并在方波后期测量电流的极谱法和伏安法，分为示差脉冲极谱和常规脉冲极谱。前者加电压和记录电流的方式与方波极谱法相似，即在缓慢增长的直流电压上面，叠加上方波电压。

示差脉冲极谱在一个汞滴的一定时间只加上一个方波电压， E 为 2~100 毫伏，方波电压持续的时间也比较长，有的长达 40~80 毫秒（图 1a）。由于在方波后期测量电流，使充电电流和毛细管噪声电流（见方波极谱法）都得到充分衰减，在一个汞滴上只测一次还原电流；而方波极谱则在一个汞滴上加很多方波，每一方波持续的时间短，毛细管噪声电流得不到充分衰减，并在一个周期中两次测量电流，既有氧化电流，又有还原电流。示差脉冲极谱波的波形与方波极谱波相似。

常规脉冲极谱加脉冲的时间间隔和测量电流的方式都与示差脉冲极谱相同，只是所加脉冲电压是阶梯式的，其振幅不断增长（图 1b），得到的极谱波（图 2）与直流极谱波（见直流极谱法）相似。

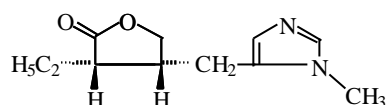
脉冲极谱法是方波极谱法的发展，它比方波极谱法灵敏好几倍，使用的支持电解质的浓度也比较低（小至 0.02M），是目前灵敏度最高的极谱法和伏安法。

示差脉冲极谱法的优点是灵敏度高（可检出 10^{-9} 克/毫升的 Cd^{2+} ），分辨力好（可以分辨相差 25 毫伏的两个峰），前极化电流的影响小（前放电物质的允许存在量达 50 000 1）。

（高鸿）

毛果芸香碱

(pilocarpine) 一种生物碱，分子式 $C_{11}H_{16}N_2O_2$ 。1879 年 A. 佩蒂特等从拉丁美洲产的毛果芸香叶中分离得到。



毛果芸香碱为油状物或结晶；熔点 34° ，沸点 260° （5 毫米汞柱）（部分转为异毛果芸香碱），比旋光度 $[\alpha]_D^{18} +106^\circ$ （2 克/100 毫升水）；能溶于水、乙醇和氯仿，难溶于乙醚、苯，几乎不溶于石油醚。其硝酸盐的熔点 178° （分解）， $[\alpha]_D^{18} +77^\circ \sim +83^\circ$ （10 克/100 毫升水）；每克能溶于 4 毫升水、75 毫升乙醇，不溶于氯仿、乙醚；盐酸盐熔点 $204 \sim 205^\circ$ 。

毛果芸香碱具有强烈的发汗作用。能缩小瞳孔，可用于治疗青光眼。

异毛果芸香碱为毛果芸香碱的立体异构体，物理化学性质和生理作用大致与毛果芸香碱相似。

（陈仲良）

毛细凝结现象

(capillary condensation) 吸附剂所吸附的蒸气在其微孔中凝结的现象。对于多孔性吸附剂,若吸附质在孔壁上润湿的(接触角为 θ),就会形成凹月面,因而当气相中的压力低于实验温度下平面液体的饱和蒸气压 p_0 时,就会在毛细孔中凝结。在一定温度下弯曲液面和平液面的蒸气压不同,它们之间的关系可用开尔文方程描述:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V \cdot \cos\theta}{rRT}$$

式中 p 和 p_0 为温度为 T 、曲率半径为 r 的弯月面上的蒸气压和平面液体上的饱和蒸气压; γ 为吸附质液体的表面张力; V 为吸附质的摩尔体积; R 为气体常数。根据上式可知,凹月面液体上的蒸气压比平面液体蒸气压低。

严格地说,物理吸附是可逆的,故吸附时和脱附时的等温线应当重合,但在某些多孔性吸附剂上吸附线与脱附线在一定区域内发生分离,这种现象称为吸附的滞后现象。在分离部分,吸附线与脱附线构成所谓滞后环(圈),发生吸附滞后现象的原因是由于毛细凝结现象的存在。

(赵振国)

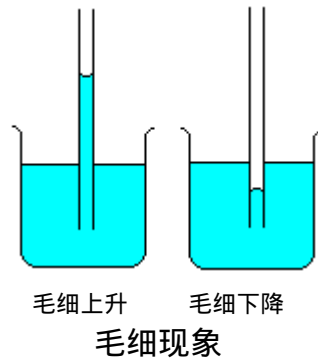
毛细现象

(capillarity) 直径很细的开口管内的液面高于或低于管外液面的现象。在表面张力的作用下，液体在容器与重力场中力图使其表面具有最小的面积，通常一个液滴在空气中是球形的，是因为包含相同体积液体时，以球形表面积为最小。如果表面张力为 σ 的液滴半径为 R ，液滴内部与外部的压力分别为 p_1 与 p_2 ，则由于液体形成球形而产生一附加压力：

$$p = p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{R}$$

(见拉普拉斯方程)。

若用一毛细管插入一液体中(见图)，当液体润湿毛细管时，管内包含的液体表面呈凹弯月面， $\theta < 90^\circ$ ，此时凹面液体的压力小于毛细管外平液面的压力，毛细管内的液体将上升，直到液柱的重量等于该压力差为止，这就是毛细上升现象。若液体不润湿毛细管，则管内的液体呈凸弯月面， $\theta > 90^\circ$ ，此时凸面液体的压力大于毛细管外平液面的压力，管内液体将下降，直到下降的液柱重量抵消此压力差为止。这就是毛细下降现象。含有许多毛细管的“上水石”，可作为盆景中的假山，正是靠毛细上升现象，使假山上的植物得到水分。



(戴乐蓉)

梅奥, J.

(John Mayow 1640 ~ 1679) 英国化学家和生理学家。1640年5月24日生于伦敦,1679年10月10日卒于伦敦。1658年入牛津大学沃德姆学院学习,1665年得博士学位。1670年成为一名内科医生。曾对英国巴斯的温泉水作过化学分析;对空气的组成和动物的呼吸进行过详细的研究,证明空气中除了有能支持动物呼吸的气体(当时称为硝石精)外,还有不支持动物呼吸的气体。如果把老鼠关在用水封闭的玻璃罩内,空气消耗了一部分(水面上升)以后,老鼠即无法生活。他认为通过呼吸能使静脉血变成动脉血,并使血液加热,空气中的硝石精是通过肺的途径进入血液的。他提出,呼吸与燃烧过程类似。

(吕维纯)

梅里菲尔德，R.B.

(Robert Bruce Merrifield 1921~) 美国生物化学家。1921年7月15日生于得克萨斯州沃思堡。1943年获加利福尼亚大学文学士学位。1944年入加利福尼亚大学研究生院攻读博士学位，1949年获哲学博士学位，后在该校任教。1966年至今，任洛克菲勒大学生物化学教授。

梅里菲尔德自1953年起，多年从事蛋白质化学的研究，主要研究多肽(见肽)和蛋白质的合成，以及合成的生物活性多肽和蛋白质的结构与功能的关系。从1959年5月开始研究多肽固相合成法，1962年成功地用固相合成法合成一个二肽。同年他又合成一个四肽。1963年又合成了含有9个氨基酸残基的缓舒激肽，只花了8天时间。梅里菲尔德的多肽固相合成法比经典的合成方法省时间，简便，效率又高。随后，在实践中不断完善，到了70年代，已成为许多多肽合成实验室使用的一种基本方法。1965年梅里菲尔德制成了第一台自动化合成仪。1969年他用这台仪器高速地合成由124个氨基酸残基组成的核糖核酸酶A。核糖核酸酶A是世界上首次人工合成的酶。他的工作对整个有机合成化学起了极大的推动作用。他因发明多肽固相合成法，对发展新药物和遗传工程的重大贡献而获1984年诺贝尔化学奖。70年代起，曾先后到欧洲和日本讲学。1977年访问过中国，1983年6月第2次访问中国。

(郭保章)

煤气

(coal gas) 用煤为原料生产出来的一类可燃性气体。煤气可分：发生炉煤气、水煤气、混合煤气、炼焦煤气和干馏煤气等。

发生炉煤气煤与空气在发生炉内进行不完全燃烧所产生的混合气体，其组成为： $\text{CO}25\%$ 、 $\text{N}_270\%$ 、 $\text{CO}_24\%$ 、 H_2 和 CH_4 等其他气体 1% 。其热值为 $800 \sim 1100$ 千卡/标米³。如果用氧气代替空气，则煤气中的一氧化碳含量增高，热值也相应提高。

水煤气将水蒸气吹过灼热的煤或焦炭，在约 1000°C 时反应所产生的混合气体：



为了维持煤层的灼热状态，需要间歇通入空气。水煤气的组成为： $\text{CO}44\%$ 、 $\text{H}_245\%$ 、 $\text{CO}_25\%$ 、 N_2 和 CH_4 等 6% 。其热值为 2800 千卡/标米³。

混合煤气将空气和水蒸气同时吹过灼热的煤层所产生的混合气体，其平均组成为： $\text{CO}30\%$ 、 $\text{H}_215\%$ 、 $\text{CO}_25\%$ 和 $\text{N}_250\%$ 。其热值为 1300 千卡/标米³。

炼焦煤气烟煤炼焦时的副产品，其组成为： $\text{H}_260\%$ 、 $\text{CH}_425\%$ 、 $\text{CO}5\%$ 、 $\text{N}_25 \sim 6\%$ 、 $\text{CO}_22\%$ 和其他碳氢化合物 2% 。其热值为 $4100 \sim 5000$ 千卡/标米³。

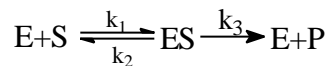
干馏煤气烟煤在隔绝空气下干馏时产生的混合气体，其组成为： $\text{H}_250\%$ 、 $\text{CH}_430\%$ 、 $\text{CO}9\%$ 、 $\text{CO}_22\%$ 、 $\text{N}_24 \sim 5\%$ 和其他碳氢化合物 4% 。其热值为 5000 千卡/标米³。

(龚毅生)

酶催化

(enzyme catalysis) 酶加速化学反应的作用。在一个活细胞中同时进行的几百种不同的反应都是借助于细胞内含有的相当数目的酶完成的。它们在催化反应专一性, 催化效率以及对温度、pH 值的敏感等方面表现出一般工业催化剂所没有的特性。在许多情况下, 底物分子中微小的结构变化会丧失一个化合物作为底物的能力。例如尿素酶只能催化尿素, 使之水解为氨和二氧化碳, 而对结构非常相似的甲基尿素却毫无作用。有些酶表现的专一性程度低一些, 能作用于具有某种特殊化学基团的多种化合物。酶的催化效率显然比其他类型催化剂高, 在一定条件下, 每个过氧化氢酶在一分钟内能转化 5000000 个过氧化氢分子, 比其他催化剂效率要高几个数量级。在化学实验室中需几天或几个月才能完成的复杂反应序列, 酶能在数秒钟之内催化完成。

酶催化反应还表现出一种在非酶促反应中不常见到的特征, 即可与底物饱和。当底物浓度增加时, 酶反应速率达到平衡并接近一个最大值 V_m (见图)。1913 年 L. 迈克利斯和 L.M. 门顿发展了关于酶的作用和动力学的一般理论, 假定酶 E 首先与底物 S 结合形成酶-底物复合物 ES; 然后此复合物在第二步反应中分解形成游离的酶和产物 P:



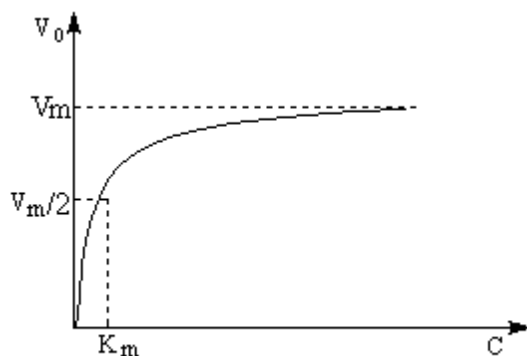
在动力学研究中通常使用的条件下, 酶的浓度与底物相比是非常低的。当酶和底物混合后, ES 的浓度迅速增加直至到达恒态, 这种恒态通常在很短时间内就能达到, 并可维持一段时间, 在这段时间内, 整个反应的速率基本上是恒定的。该速率被称为反应的初速率 V_0 , 它可用产物的生成速率来测量:

$$V_0 = \frac{k_3[E_t]}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 c}}$$

式中 $[E_t]$ 为总的酶浓度; c 为底物的浓度; k_1 、 k_2 、 k_3 为反应速率常数。当底物浓度无穷大时, 初速度接近最大值 V_m , $V_m = k_3[E_t]$ 。定义 $K_m = (k_2 + k_3) / k_1$, 则得:

$$V_0 = V_m / (1 + K_m / c)$$

式中 K_m 称为迈克利斯常数, 代表在给定的酶浓度下, 反应速率达到最大值的一半时所需的底物浓度。当 k_3 与 k_2 相比很小时, K_m 就接近于酶-底物络合物的离解常底物浓度 c 对酶催化反应速率的影响数, 可作为酶与其底物亲和力的量度。



底物浓度 c 对酶催化反应速率的影响

已知有将近 2000 种不同的酶，其中至少已有 200 种已制出结晶物质，并已证明酶都是蛋白质，其分子量范围约从 10000 到 1000000 以上。通常按照酶所催化的反应来分类和定名。如氧化还原酶可催化电子传递反应，在细胞呼吸和能量产生中起着重要的作用；转移酶可催化一种化学基团，从一个底物转移到另一底物；水解酶可催化蛋白质、核酸、淀粉、脂肪、磷酸酯及其他物质的水解；裂合酶可催化底物发生非水解性裂解并生成双键；异构酶可催化异构物相互转化等。

有些酶类的活性仅由它们的蛋白质结构所决定，而另一些酶类还需要一种或多种的非蛋白质组分，称为辅助因子。辅助因子可以是金属离子或金属络合物，也可以是被称为辅酶的有机分子；有些酶类两者都需要。

在自然界中，大约有三分之一的酶需要金属离子作为辅助因子或活化剂。有些含金属的酶，其所含的金属离子，特别是铁、钼、铜、锌等过渡金属离子与蛋白质部分牢固地结合，形成酶的活性部位。这种酶称为金属酶，例如使大气中游离的氮分子固定为氨的、含钼和铁的固氮酶；使底物氧化同时将氧分子还原为水的铜氧化酶；使 H_2 （或 H^+ ）转化为 H^+ （或 H_2 ）的含铁、硫的氢酶；一类含钼的氧化还原酶（如硝酸盐还原酶、嘌呤脱氢酶、黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶和甲酸脱氢酶）等。在这些酶的大分子内部含有由若干金属原子组成的原子簇，作为活性中心，以络合活化底物分子。它们使底物络合活化的方式和通过配位体实现电子与能量偶联传递的原理，与相应的均相络合催化和多相络合催化过程有相似的地方。

弄清自然界在亿万年进化过程中巧妙设计的各种酶作用机理，不仅能揭开生物催化过程的奥秘，也能为人类利用其中某些原理来研究开发新型高效催化剂奠定科学基础，并带动催化的边缘学科——光助催化、电催化和光电催化——的发展。

参考书目

M.C. Scrutton, *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1973.

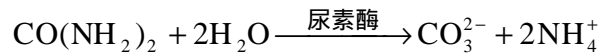
(林国栋)

酶电极

(enzyme electrode) 一种电化学传感器, 属于敏化的离子选择性电极, 是在离子选择性电极 (包括气敏电极) 的敏感膜表面覆盖一层很薄的含酶凝胶或悬浮液而制成的, 有的电极外面还有一种渗析膜。

1962 年 L. 克拉克提出酶电极的原理, 1969 年 G.G. 吉尔伯特制成酶电极。80 年代初, 已用于测定尿素、葡萄糖、氨基酸、扁桃苷、青霉素、核苷酸、肌酸酐、胆甾醇、乙酰胆碱、谷酰胺、鸟嘌呤以及磷酸根、硫酸根、硝酸根等无机离子。

测量时, 样品中待测的底物向膜层表面扩散, 在酶的催化作用下发生反应, 生成物为离子选择性电极所响应, 通过测定相应的电势即可求得样品中底物的浓度。以尿素电极为例, 在尿素酶的催化作用下, 尿素发生下列水解反应:



生成的 NH_4^+ 用 NH_4^+ - 电极或氨气敏电极检出。

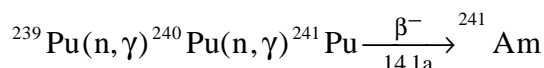
酶电极的优点是选择性好, 测量速度快, 使用方便, 不破坏样品, 特别是能用于生物溶液和活体组织中某组分的连续监控; 将在生化研究和临床检测等方面发挥重要作用。

(殷晋尧)

镅

(americium) 一种人工放射性元素，化学符号 Am，原子序数 95，属锕系元素，半衰期最长的同位素是镅 243。镅在锕系元素中的位置对应于镧系元素中的铕。仿照以发现铕的所在洲欧洲命名铕，也以发现镅的所在洲美洲 (America) 而命名镅。

发现所有的镅同位素都是通过人工核反应发现的。1944 年 G.T.西博格、R.A.詹姆斯、L.O.摩根和 A.吉奥索在经过中子长期辐照的钚中首次发现镅 241。其形成过程为：



性质已知的镅的同位素及其主要核性质见表。

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
232	55s	SF*	242	16h	-; EC
234	2.6min	SF*	243	7370a	
237	73.0min	EC;	244	10.1h	-
238	1.63h	EC;	245	2.05h	-
239	11.9h	EC;	246	25min	-
240	50.8h	EC;	247	22min	-
241	432.6a				

* SF 表示跟随 β^- 后的自发裂变。

镅为银白色金属；熔点为 1176 K，沸点 2607 K。有两种同质异形体，低于 1079 K 时为 α 体，密度为 13.671 克/厘米³；高于 1079 K 时为 β 体，密度为 13.65 克/厘米³。金属镅易溶于稀的无机酸。镅原子的电子构型为 (Rn) 5f⁷6d⁰7s²，在水溶液中有 +3 ~ +6 四种氧化态；+3 氧化态是镅在溶液中最稳定的氧化态，三价态的镅离子呈粉红色。镅在锕系元素中的位置对应于镧系元素中的铕，但由于锕系元素的半径稍大于镧系元素，镅 (III) 的离子特性更接近于铕 (III)。镅 (III) 的氟化物、草酸盐不溶，磷酸盐、碘酸盐微溶，硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐可溶。镅 (III) 仅在浓氟化物溶液或浓磷酸中稳定，在其他溶液中容易歧化为镅 (II) 和镅 (IV)。在浓氟化铵溶液中 Am(III) 呈粉红色。在碳酸钠溶液中用强氧化剂可把镅氧化到五价 (AmO₂⁺)，呈黄色，在强酸溶液中容易发生歧化。在酸性溶液中用强氧化剂可把镅氧化到六价 (AmO₂²⁺)，呈红棕色。和 UO₂²⁺ 类似，AmO₂²⁺ 可与乙酸钠生成 NaAmO₂(CH₃COO)₃ 结晶沉淀。

制取镅 241 是钚 241 的 β^- 衰变产物。含有钚 241 并经过长期存放的纯钚，是生产镅 241 的重要原料，将镅 241 与钚分离即可得到纯镅 241。从轻水堆乏燃料的后处理高放射性废液中也可以提取到镅 241 和镅 243 的混合物，例如燃耗为 25000 兆瓦·日/吨的轻水堆乏燃料中每吨可提取 100 克左右的这种混合物。

应用镅同位素中用途最大的是镅 241，其次是镅 243。镅 241 用于制造镅-铍中子源，镅 241 的软 γ 射线特别适合于低密度材料的探伤照相。此外还可以用于密度测定仪和用作 X 射线荧光分析仪的激发源，镅 241 还是通过中

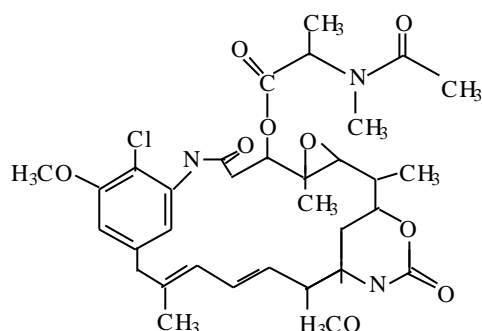
子辐照以制取钨 242 的原料。钨 243 则是在高通量反应堆中生产超铀元素镭、铷、钷、钷的原料。

参考书目

J.J.Katz and G.T.Seaborg , The Chemistry of the Actinide Elements , Methuen , London , 1957.

(林漳基)

美登素



(maytansine) 又称美登新。为一种生物碱，分子式 $C_{34}H_{46}ClN_3O_{10}$ 。它存在于卫茅科美登木属及其亲缘植物中。1972 年 S.M. 库普钱等从非洲收集的卵叶美登木 (或称齿叶美登木) 中首先分离得到，含量为千万分之二。

美登素的熔点 $171 \sim 172$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{26} -145^\circ$ (氯仿)；能溶于氯仿、二氯甲烷、甲醇和丙酮，不溶于乙醚和正己烷。美登素对各种肿瘤，如 L-1210、P-388 白血病、S-180、W-256、路易斯肺癌和体外鼻咽癌均有显著疗效。

(周韵丽)

镁

(magnesium)一种化学元素,化学符号 Mg,原子序数 12,原子量 24.305,属周期系 A 族,为碱土金属中最轻的结构金属。

发现 1808 年 H.戴维通过电解氧化镁和氧化汞的混合物制得镁汞齐,蒸出其中的汞后,析出金属镁。1828 年法国科学家 A.-A.-B.比西用金属钾还原熔融无水氯化镁得到了纯镁。

存在镁在地壳中的含量约 2.5%,是第 8 种最丰富的化学元素。镁的矿物主要有白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、菱镁矿 MgCO_3 、橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 、蛇纹石 $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 和光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。海水中含镁约 0.13%,每立方海里的海水的含 660 万吨镁。镁也存在于植物中,是叶绿素的主要组分,镁还存在于人体细胞中。在糖类代谢过程中,镁是酶反应的催化剂。

性质镁为银白色金属;熔点 648.8,沸点 1107,相对密度 1.74;电子构型为 $(\text{Ne}) 3s^2$,氧化态+2。镁具有优良的切削加工性能;也可铸造、锻造,加工成板、带、棒、条、管和各种形状的型材。按照电位序,镁应该很容易与水反应,但由于表面有氧化膜,镁不受水的侵蚀;但受水蒸气的侵蚀。金属镁能与大多数非金属和几乎所有的酸(只有铬酸和氢氟酸例外)反应。镁在压力下与氢直接合成氢化镁 MgH_2 ,具有金红石型结构。在醚溶液中,镁能与卤化烃或卤代芳烃作用生成有名的格利雅试剂 R-MgX (R 为烃基,X 为卤素),广泛应用于有机合成。

镁具有生成配位化合物的明显倾向。与铍不同,镁的水合离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是六配位的。镁在水溶液中的配合物绝大多数是由含氧配位体构成,最重要的是乙二胺四乙酸型的 $[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$,它常用于分析化学。自然存在的叶绿素是镁的最重要的含氮配合物,它是四吡咯系镁配合物,在植物的光合作用中极为重要。

制法金属镁的制法有: 电解熔融的氯化镁,适用于从海水中提取镁;将白云石分解为氧化镁,再用硅铁还原。

应用镁是航空工业的重要材料。由于纯镁的机械强度低,主要与铝、锌、锰等形成合金。镁合金用于制造飞机机身、发动机零件和前轮。镁还可制造装卸设备、照相和光学仪器、割草机、轻便工具等。

镁及其合金的非结构应用也很广,包括照相、焰火制造、阴极防腐等。镁作为一种强还原剂,用于钛、锆、铍、铀和钍的生产中。

(陈敬堂 宋德瑛)

门捷列夫， . . .

(1834 ~ 1907) 俄国化学家。1834 年 2 月 7 日生于西伯利亚托博尔斯科，1907 年 2 月 2 日卒于彼得堡(今列宁格勒)。1850 年入彼得堡师范学院学习化学，1855 年毕业后任敖德萨中学教师。1857 年任彼得堡大学副教授。1859 年他到德国海德堡大学深造。1860 年参加了在卡尔斯鲁厄召开的国际化学家代表大会。1861 年回彼得堡从事科学著述工作。1863 年任工艺学院教授，1865 年获化学博士学位。1866 年任彼得堡大学普通化学教授，1867 年任化学教研室主任。1893 年起，任度量衡局局长。1890 年当选为英国皇家学会外国会员。

门捷列夫的最大贡献是发现了化学元素周期律。今称门捷列夫周期律。1869 年 2 月，门捷列夫编制了一份包括当时已知的全部 63 种元素的周期表(表 1)。同年 3 月，

表 1 门捷列夫的第 1 张元素周期表(1869)

			Ti 50		Zr 90		? 100
			V 51		Nb 94		Tn 182
			Cr 52		Mo 96		W 186
			Mn 55		Rh 104.4		Pt 197.4
			Fe 55		Ru 104.4		Ir 198
			Ni=Co 59		Pd 106.6		Os 199
H 1			Cu 63.4		Ag 108		Hg 200
	Be 9.4	Mg 24	Zn 65.2		Cd 112		
	B 11	Al 27.4	? 68		U 116		Au 197?
	C 12	Si 28	? 70		Sn 118		
	N 14	P 31	As 75		Sb 122		Bi 210?
	O 16	S 32	Se 79.4		Te 128?		
	F 19	Cl 35.5	Br 80		I 127		
Li 7	Na 23	K 39	Rb 85.4		Cs 133		Tl 204
		Ca 40	Sr 87.6		Ba 137		Pb 207
		? 45	Ce 92				
		Er? 56	La 94				
		Yt? 60	Di 95				
		In 75.6?	Th 118?				

注：? 表示未知或未确定。

他委托 H.A. 缅舒特金在俄国化学会上宣读了题为《元素的属性与原子量的关系》的论文，阐述了元素周期律的要点：按照原子量的大小排列起来的元素，在性质上呈现明显的周期性；原子量的大小决定元素的特征；应该预料到许多未知单质的发现，例如，预料应有类似铝和硅的，原子量位于 65 ~ 75 之间的元素；已知某些元素的同类元素后，有时可以修正该元素的原子量。

1871 年门捷列夫又发表了《化学元素周期性的依赖关系》论文，对化学元素周期律作了进一步阐述。他还重新修订了化学元素周期表(表 2)，把 1869 年竖排的表格改为横列，突出了元素族和周期的规律性；划分了主族和

副族，使之基本上具备了现代元素周期表的形式。（参见彩图插页第 12、13 页）

表 2 门捷列夫的元素周期表（1871）

列	I — R ₂ O	II — RO	III — R ₂ O ₃	IV RH ₄ RO ₂	V RH ₃ R ₂ O ₅	VI RH ₂ RO ₃	VII RH R ₂ O ₇	VIII — RO ₄
1	H1							
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	Na 23	Mg 24	Al 27.3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
4	K 39	Ca 40	— 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59
5	(Cu 63)	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	Ni 59 Cu 63
6	Rb 85	Sr 87	?Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104 Rh 104
7	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127	Pd 106 Ag 108
8	Cs 133	Ba 137	?Di 138	?Ce 140	—	—	—	— —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er 178	??La 180	Ta 182	W 184	—	Os 195 Ir 197
11	(Au 199)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	Pt 198 Au 199
12	—	—	—	Th 231	—	U 240	—	—

注：?表示未知或未确定。

门捷列夫在发现周期律及制作周期表的过程中，除了不顾当时公认的原子量而改排了某些元素（Os、Ir、Pt、Au；Te、I；Ni、Co）的位置外，并且考虑到周期表中合理的位置，修订了其他一些元素（In、La、Y、Er、Ce、Th、U）的原子量，而且预言了一些元素的存在。在 1869 年的元素周期表中，门捷列夫为 4 种尚未被发现的元素留下空位。1871 年他又发表论文《元素的自然体系和运用它指明某些元素的性质》，对一些元素，例如，“类铝”、“类硼”和“类硅”的存在和性质以及它们的原子量做了详尽的预言。这样的空位共留下 6 个。门捷列夫的这些推断为后来的化学实验所证实。

元素周期律的发现激起了人们发现新元素和研究无机化学理论的热潮。元素周期律的发现在化学发展史上是一个重要的里程碑，它把几百年来关于各种元素的大量知识系统化起来，形成一个有内在联系的统一体系，进而使之上升为理论。

门捷列夫还曾研究气体和液体的体积与温度和压力的关系，于 1860 年发现气体的临界温度并提出了液体热膨胀的经验式。1865 年研究了溶液的性质，提出了溶液的水合物学说，为近代溶液学说奠定了基础。1872~1882 年，他和他的学生准确地测定了数种气体的压缩系数。

门捷列夫因发现周期律而获得英国皇家学会戴维奖章（1882）。他还曾获英国科普利奖章（1905）。1955 年科学家们为了纪念元素周期律的发现者门捷列夫，将 101 号元素命名为钷。门捷列夫运用元素性质周期性的观点写成《化学原理》一书（1869），曾被译成英、法等多种文字。

（郭保章）

钔

(mendelevium) 一种人工放射性元素，化学符号 Md，原子序数 101，属锕系元素。半衰期最长的同位素是钔 258。因纪念元素周期表的创始者，著名的俄国科学家 . 门捷列夫而命名。

现今原子序数大于 100 的超铀元素全部是由加速的重离子轰击重元素靶制成的。1955 年美国 A. 吉奥索等用 α 粒子轰击镱 253，首次发现钔 256，其核反应为： $^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md}$ 。钔的生成截面极小，长达 3 小时的轰击实验中只生成一个钔 256 原子。吉奥索等利用 α 粒子轰击镱 253 而生成的钔 256 原子的反冲能量，把钔 256 原子从镱 253 靶分出并捕集在另外的金箔上。将捕集了钔 256 的金箔溶解，再用以 羟基异丁酸作淋洗剂的阳离子交换法分离出钔 256，通过钔 256 自发裂变的子体来鉴定钔 256。后来在苏联杜布纳联合核子研究所的 3.1 米重离子加速器上，用氦 22 离子轰击铀 238 靶，通过核反应 $^{238}\text{U}(\text{He}, p3n)$ 也曾获得数百个钔 256 原子。半衰期最长的同位素钔 258，是通过核反应 $^{255}\text{Es}(\alpha, n)^{258}\text{Md}$ 制取的。

已发现的钔的同位素及其主要核性质见表。

钔同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
247	2.9s		254*	28min	EC
248	7s	EC;	255	27min	EC;
249	24s	EC;	256	1.3h	EC;
250	52s	EC;	257	5.0h	EC;
251	4.0min	EC;	258*	43min	EC
252	2.3min	EC	258*	56d	
254*	10min	EC	259	95min	SF

*何者为基态不确定。

目前只在痕量水平上研究了钔的化学性质。使用适当的络合剂，可将钔以不同于其他锕系元素的速度从阳离子交换柱上解吸下来，而与其他锕系元素分离。钔原子的电子构型可能为 $(\text{Rn})5f^{13}6d^07s^2$ ，钔的离子交换和溶剂萃取行为表明，在水溶液中钔具有典型的+3 氧化态，除此还有+2 和+1 氧化态。

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)

锰

(manganese) 一种化学元素，化学符号 Mn，原子序数 25，原子量 54.93805，属周期系 B 族。

发现 1774 年瑞典化学家 C.W. 舍勒首先确定锰是一种元素，同年他的合作者瑞典 J.G. 甘恩从软锰矿中获得金属锰。1856 年英国 R. 穆舍特把锰用在炼钢过程中，得到锰钢。锰的英文名来源于意大利文 manganese，是希腊文 magnesia 的误称，原意是“镁氧矿”。

存在锰在地壳中的含量为 0.085%，其丰度仅次于铁。锰的矿石主要有软锰矿 (MnO_2)、黑锰矿 (Mn_3O_4)、褐锰矿 ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$) 和碳酸锰矿 $MnCO_3$ 等。生物体细胞中含有极微量的锰，是与生命有关的重要微量元素。茶叶、咖啡、谷物、种子和坚果都含有锰。海洋底的锰结核含锰 15~30%。天然存在的唯一稳定同位素是锰 55，放射性同位素除锰 53 外，都是短寿命的。

物理性质锰为钢灰色有光泽的硬脆性金属；熔点 1244，沸点 1962，密度 7.20 克/厘米³。有 α 、 β 、 γ 三种同素异形体，室温的稳定形式是 Mn，转变温度为：

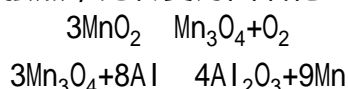


α 型和 β 型都是体心立方晶体， γ 型在室温下是面心四方晶体，高温下转变为面心立方晶体。X 射线还证实了第四种同素异形体 δ 型的存在，它是体心立方晶体。

化学性质锰的电子构型为 (Ar) $3d^5 4s^2$ ，氧化态有 0、 ± 1 、+2、 ± 3 、+4、+5、+6、+7。锰在第 4 周期中位于铬和铁之间，化学性质与铁相似，氧化态比铁多。+2 价锰盐和 +7 价高锰酸盐在溶液中比其他价态稳定。+2 价的氧化锰是碱性的，不溶于水，能溶于酸，形成 +2 价锰盐。+4 价的盐不稳定，能迅速水解。二氧化锰与浓盐酸在低温和不见光的条件下可生成 +4 价锰盐，稀释或受热即转变为氯和氯化锰。+6 价锰酸盐存在于碱性溶液中，酸化后即歧化（见歧化反应），生成高锰酸盐和 +2 价锰盐。+2 价锰盐与高锰酸盐在中性或碱性溶液中反应，可定量生成 $Mn(OH)_4$ ，这是容量分析测定锰的基础。

金属锰在空气中易被氧化，加热燃烧生成 Mn_3O_4 。氟、氯和溴在加热时与锰作用。在 1200 以上，氮与锰反应，生成锰的氮化物 Mn_5N_2 ；与氨共热，生成 Mn_3N_2 。锰与硫共热，生成硫化锰 MnS。熔融的金属锰能溶解碳，生成锰的碳化物 Mn_3C 。在 330 以上，锰与一氧化碳反应，生成金黄色双核羰基配合物 $Mn_2(CO)_{10}$ 。锰很容易溶于稀酸；溶于盐酸放出氢，溶于浓硫酸放出二氧化硫，溶于硝酸放出一氧化氮。

制法金属锰可用铝还原锰的氧化物得到，但还原二氧化锰的反应强烈，一般把二氧化锰在空气中强热，先转变为四氧化三锰，再用铝还原：



上法炼出的锰的纯度为 95~98%，经减压蒸馏可得纯锰。

应用锰与铁形成的合金有广泛的用途。含锰 80%、铁 20% 的锰铁可制作铁锰合金；含锰 25%、铁 70%、碳 5% 的锰铁在炼钢中做去氧剂和去硫剂，可改进钢的机械性能。锰还可做非铁合金，如含铜 84%、锰 12%、镍 4% 的

合金可用于电子仪器。

锰还参与植物光合作用的释氧过程。在酶催化过程中，它可以活化精氨酸酶、磷酸丙酮酸水合酶和过氧化氢酶。锰也是核酸结构中的成分，能促进胆固醇的合成。顺磁性的 Mn^{2+} 离子在生物体中可用于核磁共振弛豫探查。虽然锰在生物体中很需要，但浓度过高有毒性。

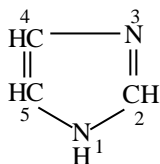
参考书目

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

(谢高阳)

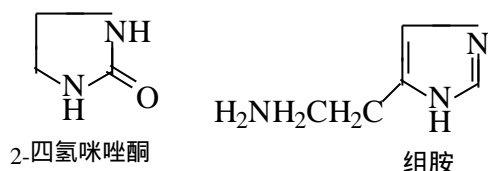
咪唑

(imidazole) 1, 3 二位上含有两个氮杂原子的五元杂环化合物, 分子式 $C_3H_4N_2$ 。咪唑是吡唑的异构体, 不存在于自然界。



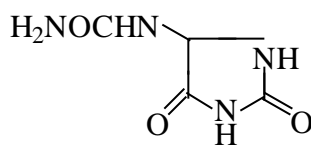
咪唑为棱柱状结晶;熔点 $90 \sim 91$, 沸点 257 , 相对密度 $1.0303(101/4)$; 溶于水和其他有机溶剂。其碱性比吡唑稍强, 可生成稳定的盐, 如苦味酸盐、硝酸盐。咪唑对氧化剂和还原剂均稳定。

咪唑可用合成方法制取。例如, 用甲酰胺和乙二胺在气相和脱氢催化作用下制备。



2-四氢咪唑酮

组胺



尿囊素

咪唑和四氢咪唑的衍生物存在于自然界, 是具有重要生理活性的物质, 如维生素 H 是 2-四氢咪唑酮的衍生物。组氨酸是维持生命必需的氨基酸, 失羧后, 成为组胺, 是一个很强的血管扩张剂, 广泛地存在于自然界, 是由蛋白质降解(腐烂)而来的。尿囊素是四氢咪唑二酮的衍生物, 用作抗溃疡剂。

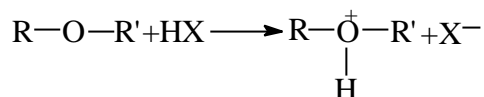
(邢其毅)

醚

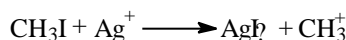
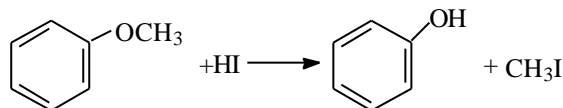
(ethers) 通式为 $R-O-R$ 的一类化合物。在醚的结构中, 氧原子与两个烃基相连, 烃基可以相同, 也可不相同, 相同的称为简单醚, 不相同的称为混合醚。烃基可为芳烃基或脂肪烃基。两个烃基可以彼此相连, 形成环醚, 如环氧乙烷。多个氧原子分别与碳原子相连而形成的环状醚称为大环醚或冠醚。链型分子中如果含有多个碳-氧-碳 ($C-O-C$) 结构单元, 则称为缩二醇醚, 如缩二乙二醇二甲醚。

命名一般醚以与氧相连的烃基加醚字命名, 例如, $C_2H_5-O-C_2H_5$ 称二乙基醚, 简称乙醚, $CH_3-O-C_2H_5$ 称甲基乙基醚, 简称甲乙醚。环醚一般用俗名。

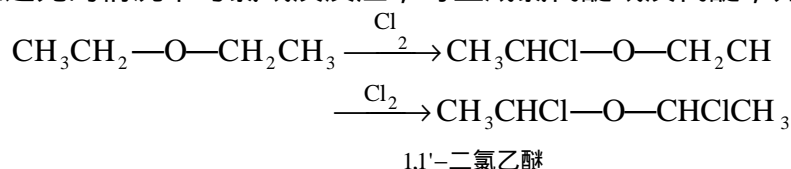
性质醚与烃类很相似, 是较稳定的化合物, 在常温下与强碱和碱金属不发生反应, 与强酸可形成盐, 如:



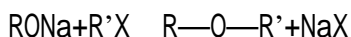
此反应产物再进一步与氢卤酸作用, 则生成卤代烃和醇, 醇还可与氢卤酸反应, 生成卤代烃。如果 R 为甲基, R' 为芳基, 则该反应是测定芳环上甲氧基数目的一种重要方法, 称为蔡泽尔法, 如:



醚在避光的情况下与氯或溴反应, 可生成氯代醚或溴代醚, 如:



醚在光助催化下与空气中的氧作用, 生成过氧化物。制法醚在工业上通常是在酸或氧化铝作用下, 由醇间脱水制取。实验室中常用醇钠与卤代烷反应制备:



应用多数醚是很好的溶剂, 可溶解多种化合物, 高沸点的醚可用作反应介质。

(周政)

μ 子 X 射线分析

(muon X - ray analysis) 用一定能量的 μ^- 子束射入被研究的物质, 根据释放的特征 μ X 射线来进行物质的化学组成和状态分析的方法。 μ^- 子被原子捕获形成 μ 子原子时, 最初处在主量子数 $n = 14$ 的高激发能级上, 随后向基态跃迁, 释放一系列特征的 X 射线, 称为 μ X 射线。它们的能量比相应的电子跃迁释放的 X 射线约高 200 倍。1949 年中国物理学家张文裕用云室观测铅箔和铁箔对宇宙线中 μ 子的吸收, 根据记录到的电子, 首先发现了 μ X 射线, 证实了 μ 子原子的形成。

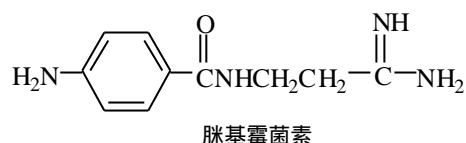
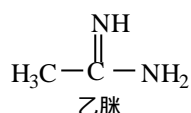
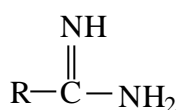
μ^- 子被原子捕获的几率, 除了与原子序数有关外, 还与化学键的类型有关, 根据不同原子放出的特征 μ X 射线的强度, 可以测定化合物的组成。在有了高分辨率的锗 (锂) 探测器后, 发现了化学状态对 K 系和 L 系中某些条 μ X 射线的相对强度有影响, 因此可以根据测定 μ X 射线谱的结构来研究物质的化学结构。不同的同位素捕获 μ^- 子后, 放出的 μ X 射线的能量有差别。愈重的元素差别愈明显。铌 148 和铌 150 的 $K_{\alpha 1}$ 线相差达 3.7×10^4 电子伏。根据放出的 μ X 射线有可能分析重元素的同位素成分。 μ 子 X 射线分析的主要优点是: μ^- 子能量可以调节, μ^- 子束经聚焦可将照射范围控制得很小, 从而可做局部分析; μ X 射线能量高, 穿透力比电子 X 射线强得多, 可以从样品的深部穿出而被探测。因此, 可以分区、分层地分析样品的深部。

参考书目

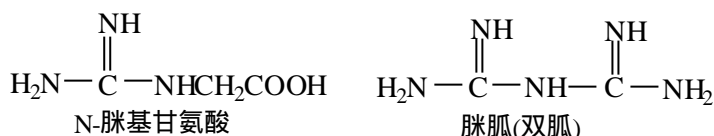
V.W.Hughes and C.S.Wu, ed., Muon Physics, Vol.3, p.141, Academic Press, New York, 1975.

(王蕴玉)

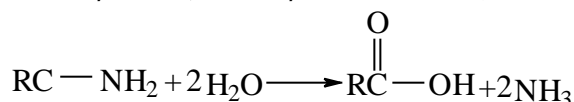
脒



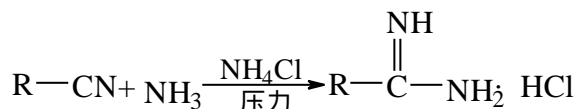
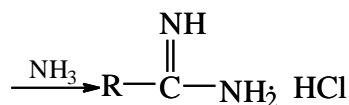
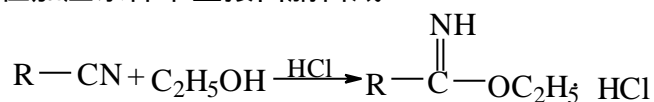
(amidines) 分子中含有脒基的一类化合物，通式如左。其中 R 可以是烃基，也可是其他基团，例如 R 是甲基的叫乙脒，R 是苯基的叫苯甲脒，R 是霉菌素的叫脒基霉菌素。胍也可叫做氨基甲脒或氨基脒，有些含胍基的化合物也可以脒基命名，如：



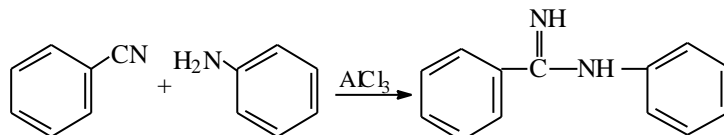
脒的碱性略次于胍，遇酸易成盐，水解时生成羧酸：



脒主要由腈与氨反应制得，可将腈溶于无水乙醇中通入氯化氢，然后与氨反应，也可在加压条件下直接由腈合成：



一级胺和二级胺可代替氨用于上述反应，制得相应的取代脒，例如：

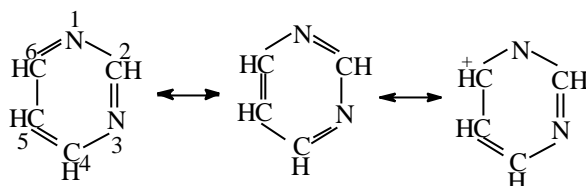


脒可作为合成中间体用于含氮杂环化合物的合成。许多脒化合物可作为药物使用。低级的脒常具有刺激性，脒的毒性一般大于胍和脲。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

嘧啶

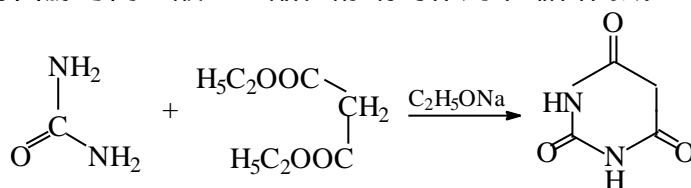
(pyrimidine) 1, 3 位含两个氮杂原子的六元杂环化合物, 分子式 $C_4H_4N_2$ 。与吡嗪和吡嗪互为同分异构体。嘧啶是许多极限式的杂化体:



嘧啶没有什么用途, 它的衍生物广泛地存在于有机体的核酸内, 许多重要的药物也含有这个环系。

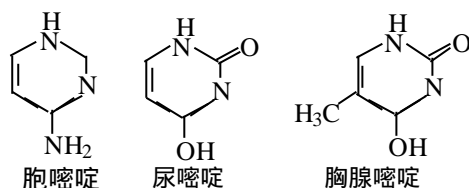
嘧啶为低熔点的晶体或液体; 熔点 22°C ; 沸点 $123\sim 124^\circ\text{C}$; 具有臭味; 溶于水 and 醇, 呈弱碱性 ($\text{pK}_a 1.3$); 与苦味酸和草酸等形成黄色结晶形物质。嘧啶及其同系物和硝基、卤代衍生物, 具有芳香性。1, 3 两位上的氮原子使 2, 4, 6 位上的电子密度降低, 使氧化和亲电取代反应均不活泼。亲核反应也不显著, 仅 4-甲基嘧啶可与氨基钠反应, 形成 2-或 4-取代的氨基嘧啶。

嘧啶和各种取代的嘧啶有多种方法合成。例如, 巴比妥酸 (2, 4, 6-三羟基嘧啶) 可由脲与丙二酸二乙酯在醇钠的作用下缩合而成:



上式可以发生互变异构, 羰基即变为羟基。巴比妥酸与磷酰氯一起加热, 得 2, 4, 6-三氯嘧啶, 它与甲醇钠反应, 又可得到三甲氧基嘧啶。氯代嘧啶与氨或一级、二级胺反应, 变为相应的氨基嘧啶。此外, 还可以用烷基化的丙二酸酯和氮上取代的脲进行同样的缩合反应, 可以合成多种氨基、羟基和卤素取代的嘧啶。

有三种嘧啶即胞嘧啶、尿嘧啶和胸腺嘧啶, 是核酸和脱氧核酸的组成部分, 其结构式分别为:



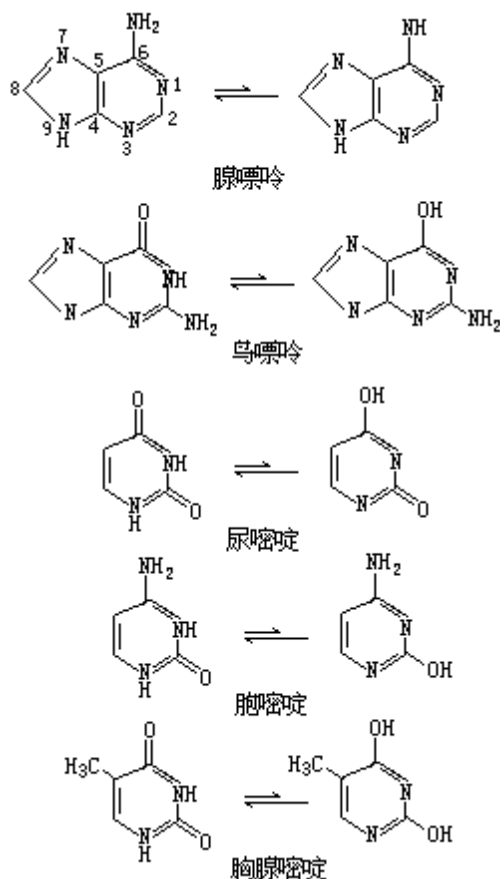
维生素 B_1 分子中的嘧啶部分是 4-氨基-2-甲基-5-嘧啶甲基的基团。许多口服的长效磺胺药是嘧啶及其异构体吡嗪、吡嗪的衍生物。

(邢其毅)

嘧啶和嘌呤碱基

(pyrimidine and purinebases) 嘧啶和嘌呤的一类衍生物，为核苷酸的组分。嘧啶和嘌呤都是含氮杂环化合物，若这些环与羟基、氨基或甲基连接，便形成核酸的碱基。

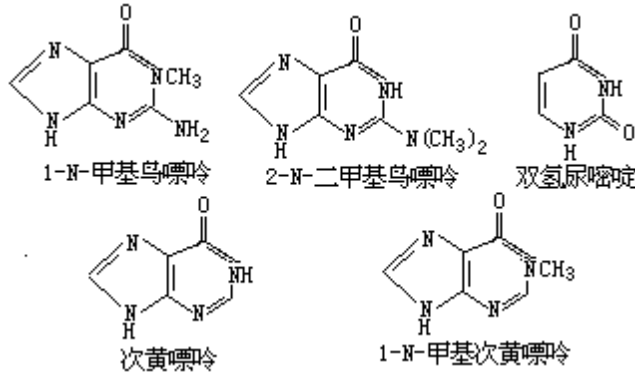
核酸中常见的碱基有腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)、尿嘧啶(U)、胸腺嘧啶(T)五种。A, G, C的碱基存在于RNA和DNA中，U只存在于RNA中，T则存在于DNA中。在溶液中这些碱基均可发生互变异构，其互变异构式为：



何种异构体占优势，取决于溶液的 pH，在生理系统的 pH (7±2) 下，左边的异构体占优势。

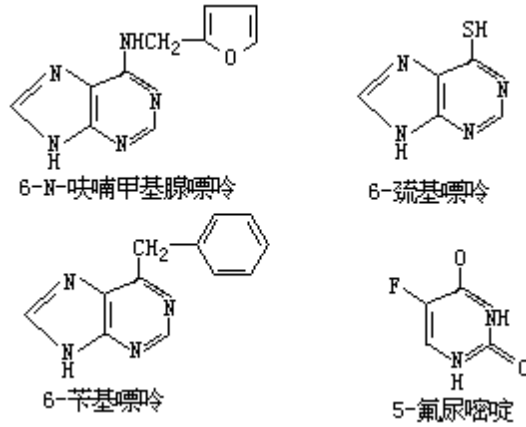
这五种碱基的熔点均较高。鸟嘌呤不溶于水，可溶于酸或碱；其余碱基稍溶于水，均难溶于醇，胸腺嘧啶可溶于热水。

核酸中的稀有(修饰)碱基 有以下几种：



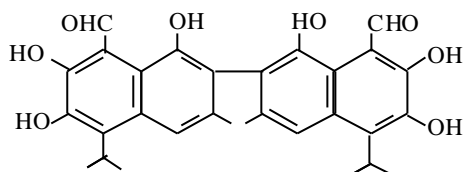
这些碱基与核糖或脱氧核糖结合，分别组成核糖核苷和脱氧核糖核苷。

生理作用 以上这些碱基主要是作为核酸的组分，有些碱基的衍生物自身还有特殊的生理作用。例如，6-N-咪喃甲基腺嘌呤（激动素）和 6-苄基嘌呤对农作物的生长发育有显著的促进作用。6-巯基嘌呤是治疗病毒性角膜炎的特效药，5-氟尿嘧啶是抗癌药，腺嘌呤即维生素 B₄。



(杨再完 陈海宝)

棉酚



(gossypol) 棉籽中的一种芳香酚，分子式 $C_{30}H_{30}O_8$ 。联萘所构成的不对称因素使分子可以具有光学活性。从棉籽中提取的棉酚没有光学活性，为外消旋体。

根据药理和临床结果，棉酚具有男性避孕作用。中国医药工作者首次发现这个特殊作用，引起全世界的注意，但能否作为药用，尚有争议。

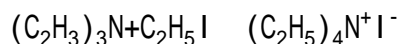
(梁晓天)

缅舒特金，H.A.

(
1842~1907) 俄国化学家。1842年10月24日生于彼得堡，1907年2月5日卒于同地。1862年毕业于彼得堡大学，1865年任该校副教授，1868年获博士学位，1869年任工业化学教授，1876年任分析化学教授，1885年讲授有机化学，后任有机化学教授。1902~1907年，任彼得堡工业大学教授。缅舒特金主要从事有机化学方面的研究。1882年研究乙酸叔戊酯的热分解时发现，反应产物之一(乙酸)使反应加速。这是一次经典性的自催化(见催化)事例。1887~1890年，他对液相中有机化合物酯化反应和取代反应的动力学进行了研究，揭示了溶剂对反应速率的影响，以及稀释作用和化学结构对化学反应的影响。著有《分析化学》(1871)和《有机化学讲义》(1884)等。
(郭保章)

缅舒特金反应

(Menschutkin reaction) 三乙基胺与乙基碘生成季铵盐的反应。1890年，俄国化学家 H.A. 缅舒特金对溶剂效应 (溶剂对反应速率的影响) 进行了系统研究，他选择了一个典型反应，即三乙基胺与乙基碘生成季铵盐的反应：



系统地测定了此反应在 22 种溶剂中的动力学参数，包括了从非极性溶剂到极性溶剂的一系列过渡，获得了一些有意义的结果，以致一直吸引人们对溶剂效应进行广泛的研究。这类反应被称为缅舒特金反应，其中有代表性的结果见下表：

溶剂	$k \times 10^5$ (100)	lgA	E
	$[\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	A : $[\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	(kJ/mol)
己烷	0.5	4.0	66.9
甲苯	25.3	4.0	54.4
苯	39.8	3.3	47.7
溴代苯	166.0	4.6	52.3
丙酮	265.0	4.4	49.8
苯基氟	1125.0	5.0	49.8
硝基苯	1383.0	4.9	49.8

由表中数据可以看出：这个在气相中几乎不能进行的反应在溶剂存在下具有一定的反应速率；不同偶极矩的溶剂对反应速率的影响可以有很大的差别。例如，该反应在硝基苯中的反应速率常数 k 比在己烷中约大 2700 倍。在不同实验中，频率因子 A 相差不多，主要是活化能 E 的影响差别大。总之，一般来说，溶剂效应是存在的。

对缅舒特金反应所进行的研究大致包括两个方面：在实验上总结出溶剂性质 (如内压力、介电常数、偶极矩等) 对反应速率常数的影响，如吡啶-对硝基氟苯等各种典型体系在不同溶剂中 $\lg k$ 与 $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ 间的线性关系

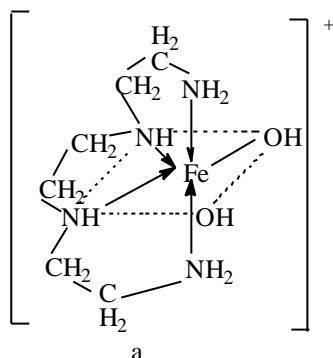
(ϵ 为介电常数)；在理论上用各种模型解释溶剂效应，如静电理论模型等。令人注目的是，此类反应具有典型性和对溶剂效应的敏感性，反应的结果是溶剂能促使中性粒子变为荷电离子，使过渡态络合物的极性增大，并接近于产物的结构，从而可推测过渡态的偶极矩。

(林智信)

模拟酶

(model enzyme) 用合成高分子来模拟酶的结构、特性、作用原理以及酶在生物体内的化学反应过程。酶是一类有催化活性的蛋白质，它具有催化效率高、专一性强、反应条件温和等特点。酶容易受到多种物理、化学因素的影响而失活，所以不能用酶广泛取代工业催化剂。研究模拟酶主要是为了解决酶的以上缺点。

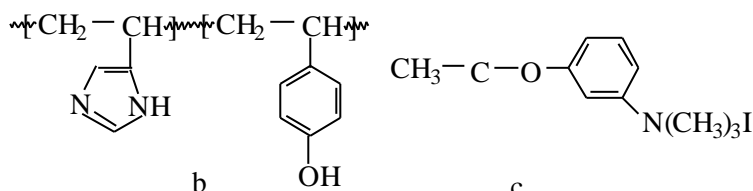
模拟酶是 20 世纪 60 年代发展起来的一个新的研究领域，是仿生高分子的一个重要的内容。目前模拟酶的研究主要有以下几方面：



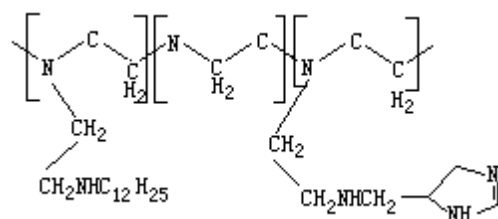
模拟酶的金属辅基有一类复合酶，除蛋白质外，还有含金属的有机小分子物质或简单的金属，叫做辅酶或辅基。辅基在催化反应中起着重要的作用。有一些研究工作就是模拟酶分子中的金属辅基。例如，模拟过氧化氢酶分子中的铁卟啉辅基，合成了分解过氧化氢的酶模型——三亚乙基四胺与三价铁离子的络合物（见结构式 a）。这个模型在 pH9.5 和 25 的条件下，其催化速率是血红蛋白或正铁血红素在同样条件下的一万倍。化学模拟生物固氮同样是模拟固氮酶的金属辅基。

模拟酶的活性功能基 酶分子中直接与酶催化反应有关的部分称活性中心，通常是由几个活性功能基组成。例如牛胰核糖核酸酶的催化中心是肽链序列中第 12 位和第 119 位的两个组氨酸。

C.G. 奥弗贝格等根据胰凝乳蛋白酶的催化中心与丝氨酸的羟基、组氨酸的咪唑基和天冬氨酸的羧基有关的事实，用乙烯基苯酚与乙烯基咪唑进行共聚合，制得带有羟基和咪唑基的 -胰凝乳蛋白酶模型 (b)。用这个模型聚合物作为 3-乙酰氧基-N-三甲基碘化苯胺 (c) 水解的催化剂，当 pH 为 9.1 时，其活性比单一的乙烯基咪唑高 63 倍。



模拟酶的高分子作用方式 酶是一类由氨基酸组成，以多肽链为骨架的生物大分子。人们利用高分子化合物作为模型化合物的骨架，引入活性功能基来模拟酶的高分子作用方式。例如，用分子量为 40 000 ~ 60 000 的聚亚乙基亚胺作为模型化合物的骨架，引入 10% 摩尔的十二烷基和 15% 摩尔的咪唑基，合成一个硫酸酯酶模型：



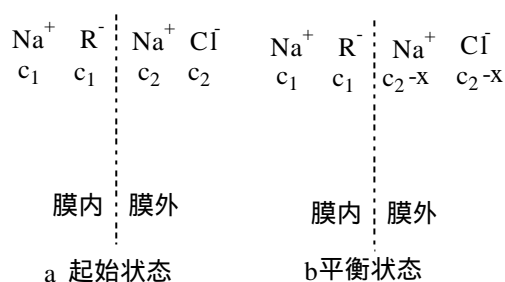
用这个模型聚合物催化苯酚硫酸酯类化合物的水解，其活性比天然型的芳基硫酸酯酶高 100 倍。

模拟酶与底物的作用 酶分子具有一定的空间构型，它与被催化的底物的作用在构型上有较严格的匹配关系，体现了酶的专一性。为了模拟酶的结合功能，近年来人们合成了许多冠醚化合物来模拟酶。随着冠醚空穴尺寸的不同，其对底物的选择性也不一样。

模拟酶的性状 在水溶液中，酶形成巨大的分子缔合体（胶束），构成同一分子内的疏水和亲水微环境。模拟酶的这种微环境中的化学反应的特殊性质，也是模拟酶的一个重要方面。有人利用组氨酸的衍生物十四酰组氨酸与十六酰烷基-三甲基溴化铵组成两种分子的混合微胶束，来催化乙酸对硝基苯酯的水解，其速率比组氨酸增加了 100 倍。

（卓仁禧）

膜平衡



膜平衡示意图

(membrane equilibrium) 如果小离子和溶剂分子都能通过半透膜，在平衡时电解质在膜两边的浓度应相同。如果有大分子电解质存在，则它的大离子不能透过半透膜，当这一体系达到渗透平衡后，小离子在膜两边的浓度就不相等了，这种现象称为膜平衡。由于这一现象是 F.G. 唐南发现的，又称唐南平衡。例如，将浓度为 c_1 的蛋白质钠盐 (Na^+R^-) 溶液与浓度为 c_2 的氯化钠 (Na^+Cl^-) 溶液用半透膜隔开 (见图)。在起始状态，因为蛋白质大离子 R^- 不能扩散到膜外，而 Na^+ 与 Cl^- 等小离子可以通过膜，为了保持膜两边溶液为电中性，扩散时须满足膜内外 Na^+ 交换的数目相等和等量的 Na^+ 与 Cl^- 同时由膜外扩散到膜内的条件。设有浓度为 x 的小离子由膜外进入膜内，最后的平衡状态如图中 b 所示。由热力学的平衡条件可知，小离子在膜内浓度的乘积等于其膜外浓度的乘积：

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2$$

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$$

此式表明，进入膜内的氯化钠浓度 x 的大小与起始时膜内蛋白质钠盐的浓度 c_1 和膜外氯化钠的浓度 c_2 有关。当 $c_2 \gg c_1$ 时， $x \approx c_2^2/2$ ，表明氯化钠约有一半进入膜内，即平衡时膜内外氯化钠浓度大致相等。若 $c_1 \gg c_2$ ， $x \approx c_2^2/c_1$ ，即氯化钠几乎不进入膜内。

在生物体内细胞膜是一种半透膜，细胞里的蛋白质和细胞外的体液即存在膜平衡。膜平衡原理可说明细胞膜的透过性问题。当细胞内蛋白质浓度很小或细胞外电解质浓度很大时 ($c_2 \gg c_1$)，细胞膜对于小离子就显得完全能通过；当细胞内蛋白质很浓时 ($c_1 \gg c_2$)，小离子几乎完全通不过细胞膜。此外，膜平衡原理还可以说明渗透细胞膜的同一种离子为何在细胞的内外浓度不相同。例如，若起始时 NaR 与 NaCl 的浓度都等于 c ，则达到膜平衡时膜外的 $[\text{Na}^+]$ 为 $0.67c$ ， $[\text{Cl}^-]$ 为 $0.67c$ ；膜内的 $[\text{Na}^+]$ 为 $1.33c$ ， $[\text{Cl}^-]$ 为 $0.33c$ 。

由于小分子电解质的存在对蛋白质溶液的渗透压有很大的影响，测定渗透压时必须消除其影响，方能得出正确的结果。膜平衡原理解决了蛋白质渗透压测定的问题。由于膜平衡的作用，膜内蛋白质溶液对膜的渗透压为：

$$\Pi = 2c_1 \left(\frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2} \right) RT$$

式中 R 为气体常数； T 为热力学温度。这时蛋白质溶液的渗透压不仅与蛋白质浓度 c_1 有关，而且受膜外电解质浓度 c_2 的影响。若在测定时，使

$c_2 \gg c_1$, 则可得 :

$$= c_1 RT$$

因而蛋白质溶液的渗透压只由其浓度决定。

(戴乐蓉)

摩尔

(mole) 物质的量的单位，符号为 mol，是国际单位制 7 种基本单位之一。摩尔是一系统物质的量，该系统中所包含的基本微粒数与 12 克 ^{12}C 的原子数目相等。使用摩尔时基本微粒应予指明，可以是原子、分子、离子及其他粒子，或这些粒子的特定组合体。

$^{12}\text{C}=12$ ，是国际原子量的基准。现知 12 克 ^{12}C 中含 $6.022\ 1367 \times 10^{23}$ 个碳原子。这个数叫阿伏伽德罗数，所以也可以说，包含阿伏伽德罗数个基本微粒的物质的量就是 1 摩尔。例如 1 摩尔氧分子 O_2 中含 6.0221367×10^{23} 个氧分子。其质量为 31.9988 克。1 摩尔氢离子 H^+ 中含 6.0221367×10^{23} 个氢离子，其质量为 1.00794 克。

1971 年以前，曾经采用克分子作为物质的量的单位，1971 年第 14 届国际计量会议决定以摩尔为物质的量的单位，不再使用克分子。

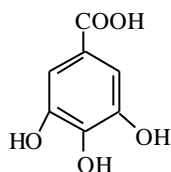
(华彤文)

摩尔体积

(molar volume) 1 摩尔物质的体积。各种固态或液态物质的摩尔体积是不同的，因为固态或液态物质微粒间的距离是很小的，摩尔体积决定于微粒的大小，不同物质的原子、分子、离子大小不同，它们的摩尔体积当然不同。但气态物质在相同的温度和压力下的摩尔体积却几乎相等。因为气态物质微粒间的距离要比微粒本身大得多，所以气体的摩尔体积决定于微粒间的平均距离，它决定于气体的温度和压力而与气体的其他性质无关。在标准状况下（0℃、1 大气压）气体的摩尔体积约为 22.4 升，理想气体的摩尔体积的精确值为 22.41383 升。

（华彤文）

没食子酸



(gallic acid) 学名 3,4,5-三羟基苯甲酸, 分子式 $C_7H_6O_5$ 。它通常以游离酸或各种酯的形式存在于各种植物中。没食子酸为针状晶体; 在空气中易变色; 易溶于丙酮, 可溶于乙醇, 难溶于水和乙醚, 不溶于苯和氯仿; 加热至 235 ~ 240 时分解为焦性没食子酸和二氧化碳。

由五倍子中提取的鞣质, 就是葡萄糖的没食子酸酯, 鞣质用酸或碱水解, 可得没食子酸。

没食子酸与三价铁离子生成蓝黑色沉淀, 是蓝黑墨水的原料; 工业上也用于制革; 还可做照相显影剂。没食子酸丙酯为抗氧化剂, 可用于食用油脂以防止腐臭变质。在医药上没食子酸是止血收敛剂, 也是温和的局部刺激剂; 次没食子酸铋常用作温和的皮肤消毒剂。没食子酸对人体毒性极小, 大鼠皮下注射致死剂量为 4 克/千克。

(谢毓元)

莫塞莱, H.G.J.

(Henry Gwyn Jeffreys Moseley 1887 ~ 1915) 英国物理学家。1887 年 11 月 23 日生于英格兰韦茅斯, 1915 年 8 月 10 日卒于土耳其加利波利。曾入牛津大学三一学院学习。1910 年毕业后在曼彻斯特大学物理系任职, 在卢瑟福实验室工作。

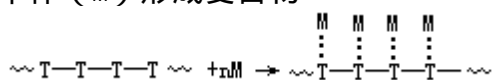
1913 年莫塞莱研究 X 射线光谱时发现, 以不同元素作为产生 X 射线的靶时, 所产生的特征 X 射线的波长不同。他将各种元素按所产生的特征 X 射线的波长排列后, 发现其次序与元素周期表(参见彩图插页第 12、13 页)中的次序一致, 他称这个次序为原子序数。原子序数的发现, 使元素周期律有了新的含义: “元素性质是其原子序数的周期函数”, 并解决了门捷列夫周期律中按原子量递增顺序排列有三处位置颠倒的问题。原子序数的发现使人们能更精确地预测尚未发现的新元素, 激起人们发现新元素的热情。莫塞莱发表过论文《X 射线的反射》(1913), 与 C.G. 达尔文合写论文《元素的高频波谱》(1914)。

(郭保章)

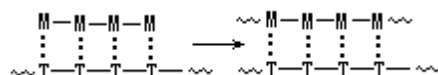
模板聚合

(template polymerization) 指单体在具有特定结构的聚合物存在下进行的聚合反应，这些特定结构的聚合物对单体的聚合起着模板作用，例如，它们能加速聚合反应；新生成的聚合物的结构和性能等方面都能受模板的影响，甚至生成物可以成为模板的模制品或复制品。模板聚合反应可用以下三步表示：

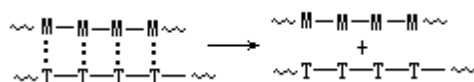
模板 (T) 与单体 (M) 形成复合物



模板聚合

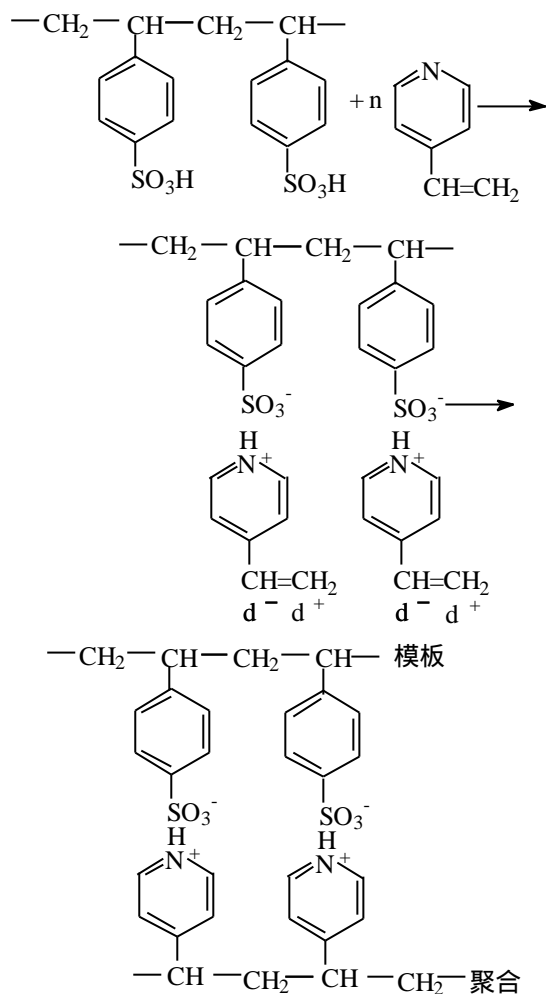


模板与“复制”高分子的分离

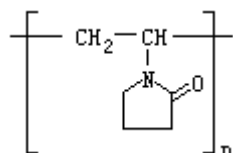


可见模板作用是一个高分子对合成另一个高分子所起的模具或样板作用。在聚合过程中，模板指导新高分子的合成，并决定产物的组成、结构、构象和分子量。模板聚合的原理是基于模板高分子的组成单元与单体小分子之间的相互作用，如氢键、离子吸引、电子给体和受体的相互作用或形成共价键等，这种作用为单体的聚合创造有利的条件，提供可以仿效的样板。实现模板聚合的方式主要有以下几类。

利用酸碱基团之间的相互作用 通过含有酸性基团(或碱性基团)的高分子与含有碱性基团(或酸性基团)的单体之间的相互作用，可以实现模板聚合。例如以聚苯乙烯磺酸 PSSA 为模板使 4-乙烯吡啶 VP，进行聚合，PSSA 在水溶液中高度解离，呈伸展状态，被水合氢离子包围，一旦 4-乙烯吡啶进入溶液之中，就中和酸离子，沿高分子链呈化学计量的吸附，吡啶基团被季铵化，形成吡啶基朝着高分子模板和乙烯基向着外侧的有规则的排列。聚合时，增长链与高分子模板结合。VP 聚合速率随 PSSA 浓度增加而加快，当 PSSA 单元与 VP 的摩尔比为 1 : 1 时，聚合速率最快，只有与 PSSA 形成盐的 VP 发生聚合。聚乙烯吡啶季铵盐高分子链通过生成盐与 PSSA 高分子链以下列方式相结合：



当聚甲基丙烯酸作为模板时，2-乙烯吡啶很容易自发聚合，得到间同立构聚 2-乙烯吡啶。聚 N-乙炔吡咯烷酮（结构式如左）可作为甲基丙烯酸聚合的模板，以提高其聚合速率。聚亚乙基亚胺 $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}]_n$

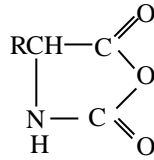


可作为模板进行丙烯酸的聚合，当模板单元与单体的摩尔比为 1 : 1 时，丙烯酸的聚合速率最快。若在此体系中加入无聚合性的有机酸，就会引起有机酸与单体之间的吸附竞争，使模板效应显著降低。

利用电子给受体 (A-D) 电荷转移的作用 高分子电子给体 (或受体) 与单体电子受体 (或给体) 之间通过电荷转移可以实现模板聚合。例如，马来酸酐为强电子受体，在一般条件下不发生自聚，但在聚 4-乙炔吡啶等给电子体存在下，由于两者之间有着 A - D 电荷转移相互作用，就可以进行自聚得到马来酸酐聚合物。但在 4-乙炔吡啶和苯乙烯共聚物存在下，只能得到含马来酸酐很少的黑色树脂，由此证明聚 4-乙炔吡啶的模板作用。所得的聚马来酸酐反过来又可作为给电子单体 4-乙炔吡啶聚合的模板。由于模板的存在，反应速率加快，产物聚 4-乙炔吡啶的聚合度与所用的模板聚马来酸酐的聚合度是相对应的。

通过氢键的作用 在多肽合成中，N-羧基-α-氨基酸内酯 NCA (结构式如

左) 在聚肌氨酰二乙胺存在下进行开环聚合, 由于 NCA 分子通过形成氢键被吸附在聚肌氨酸链上, 因此聚合速率增大, 可认为是一种模板效应。在生物遗传过程中, 核酸是一种遗传物质, 通过核酸碱基之间的氢键作用, 以脱氧核糖核酸 DNA 为模板产生核糖核酸 RNA, 从模板上转录信息, 从而达到把亲代的某些特征传给子代的目的。



与单体的共价键结合的模板聚合 用经特殊方法合成的具有一定分子量的甲酚甲醛低聚物作模板, 使它们的酚基与丙烯酰氯单体反应生成丙烯酸酯, 在苯中极度稀释后, 用偶氮二异丁腈引发聚合, 然后水解, 得到了具有相应分子量的聚丙烯酸产物。它虽然属于低聚物的范畴, 但从得到的原定分子量的“复制物”来说, 确实为模板聚合。

参考书目

C.H. Bamford, Template Polymerization, R.N.Haward, ed.,
Developments in Polymerization-2, Applied SciencePub., London, 1979.

(李执芬)

木聚糖

(xylan) 俗称半纤维素。木聚糖与纤维素结合，普遍存在于植物细胞壁中，在玉米芯、甘蔗渣中含量丰富。木聚糖是半纤维素中主要的结构形式，由 β -D-木吡喃糖以 1-4 键连接。它们的性质和组成迄今尚未确定。

一些木聚糖常含有少量其他的糖，如 L-阿拉伯糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸和 D-半乳糖醛酸等，它们常以接枝的方式形成支链。木聚糖溶于稀碱中，可与纤维素分开。木聚糖与强酸共热水解，是工业上制备糖醛的方法。在稀酸中水解，得木糖，是制备木糖醇的主要原料。

(陆德培 张滂)

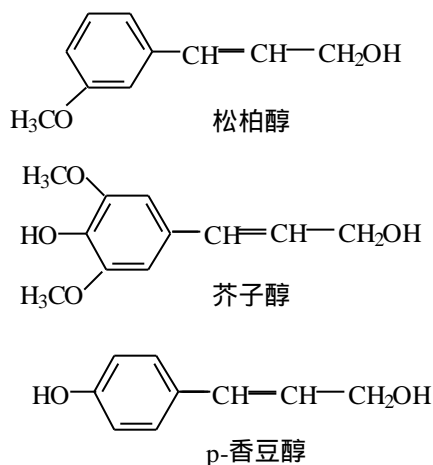
木素

(lignin) 一种芳香族高分子化合物，存在于木化植物中，其化学结构十分复杂，它在植物组织中起增强作用。

简史 1838 年法国化学家 A. 帕扬用硝酸处理木材时得到一种纤维状的不溶解组分，称为纤维素；被硝酸溶解的组分的含碳量比纤维素高，称为结壳物质。1865 年 F. 舒尔策将溶解的组分称为 lignin (中译名为木素)，该词来源于拉丁文 lignum，原义是“木材”。

虽然木素已被发现一百多年，但其化学结构还没有完全弄清。现在公认木素是由三种初级前驱物 (松柏醇、芥子醇、p-香豆醇) 经酶脱氢聚合形成的一种天然植物高分子。

1897 年 P. 克拉森提出木素的形成与松柏醇有关。20 世纪 30~50 年代，K. J. 弗罗伊登贝格根据氧化反应并利用示踪原子进一步证实了木素是由松柏醇及其有关的化合物脱氢而形成的。



分离木素的方法较好的有两种：1956 年 A. 布约尔克曼利用振动球磨法用中性溶剂处理木材制成磨木木素 MWL，其中还含百分之几的碳水化合物。1975 年 K. 伦德奎斯特对此法作了改进，利用云杉制成的磨木木素只含 0.05% 碳水化合物。1975 年张厚民等用能高效溶解纤维素和半纤维素的酶处理已在振动球磨中磨过的木粉，分离出纤维素酶解木素 CEL，得率比磨木木素高得多，但碳水化合物的含量也较高。

类别 木素可分为两类：

愈创木基木素类 存在于针叶材和一些隐花植物中，含量分别为 24~34% 和 15~30%，此类木素含 80~96% 愈创木基丙烷单元 (针叶应压材中的木素除外，只含 70% 左右)，其他还有对羟基苯基丙烷单元和很少的紫丁香基丙烷单元。在针叶材木素中只含痕量的香草酸和阿魏酸酯基。

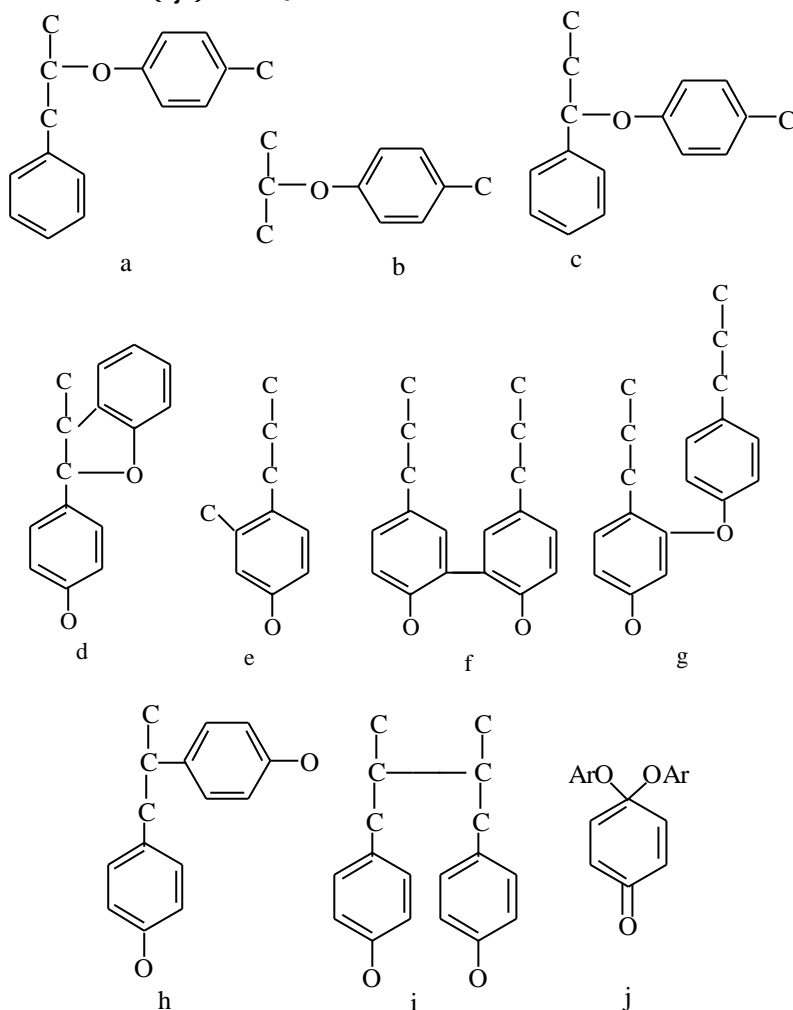
愈创木基 (V) - 紫丁香基 (S) 木素类 存在于阔叶材中，一般含量为 16~24%，S/V=1~5；热带阔叶材含量为 25~33%，S/V 较一般的低；某些特殊针叶材含量为 23~32%，S/V=1~3；草类 (如谷草及竹等) 含量为 17~23%，S/V=0.5~1.0，其中还有 7~12% 的酯类，主要是对香豆酸和阿魏酸的酯。由于这些酯键并不是真正结合到脱氢聚合物上去的，因此这种草木素应归愈创木基-紫丁香基木素类中。

在针叶材中木素是均匀的，但在阔叶材中却是非均匀的，其纤维的细胞次生壁中有高含量的紫丁香基木素，细胞角隅和细胞间层中是愈创木基型木

素，导管壁中主要也是愈创木基木素。

结构 在针叶材和阔叶材中，木素中各结构单元之间的连接方式和各种键型的百分数不完全相同，但均以芳基甘油- -芳基醚结构为主。

现以云杉的磨木木素为例说明各种键型的百分数：芳基甘油- -芳基醚结构（见结构式 a）48%；甘油醛-2-芳基醚结构（b）2%；非环的苯基芳基醚结构（c）6~8%；苯基香豆满结构（d）9~12%；2或6位的缩合结构（e）2.5~3%；二苯基结构（f）9.5~11%；二苯基醚结构（g）3.5~4%；1,2-二芳基丙烷结构（h）7%；- 联接结构（i）2%；醌缩酮结构（j）痕量。各键型的结构式为：



在阔叶材、桦木的磨木木素中，芳基甘油- -芳基醚结构在愈创木基型中占 22~28%，在紫丁香基型中占 34~39%，总数约为 60%。

木素与半纤维素之间存在着共价键。木素主要通过阿拉伯糖基、木糖基以及半乳糖基与半纤维素联接。

应用 木素是一种极其丰富的天然资源，还有待于开发利用。现在，制浆工业废液中的木素主要作为燃料。亚硫酸盐法制浆废液中的木素磺酸盐可用作胶粘剂、螯合剂、工业洗净剂、水的软化剂、乳化剂和乳液稳定剂、单宁补充剂、水泥添加剂、石油钻井分散剂和土壤稳定剂等。

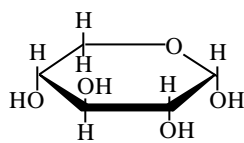
此外，也可用木素磺酸制备香草素、香草酸等。硫酸盐法制浆废液中的木素可以制备含硫的脂肪族化合物，如二甲基亚砷、二甲基砷和二甲基硫化物等。

参考书目

E.Adler , Wood Science and Technology , Vol.11 , Springer - Verlag ,
Heidelberg , 1977.

(郑延龄)

木糖



α -D-木糖

(xylose) 一种单糖，分子式 $C_4H_9O_4CHO$ 。木糖是木聚糖的一个组分，木聚糖广泛存在于植物中。木糖也存在于动物肝素、软骨素和糖蛋白中，它是某些糖蛋白中糖链与丝氨酸（或苏氨酸）的连接单位。在自然界迄今还未发现游离状态的木糖。

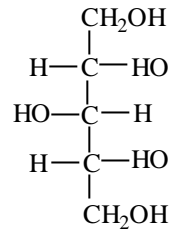
α -D-木糖味甜，呈细针状结晶；熔点 $153 \sim 154$ ，有变旋现象：比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +92$ ， $[\alpha]_D^{20} +18.6$ （16 小时，10 克/100 毫升水）。 β -L-木糖的熔点 $141 \sim 143$ ， $[\alpha]_D^{20} -79$ ， $[\alpha]_D^{20} -19$ ；它一般由六碳糖经化学降解，或者由 L-阿拉伯糖经差向异构化反应制得。

玉米芯、花生壳等农产品废料，用 8% 硫酸煮沸，很容易析离 α -D-木糖。木糖是生产木糖醇的原料，一般不能被通常的酵母发酵，而多种细菌能食用木糖，生成许多重要产物，如乳酸和乙酸。

（陆德培 张滂）

木糖醇

(xylitol) 木糖衍生出的糖醇，分子式 $C_5H_{12}O_5$ 。木糖醇是 D-葡萄糖代谢的重要中间体。



木糖醇在自然界存在于木莓、草莓、菜花、菠菜等植物中，其含量甚低。亚稳态结晶木糖醇的熔点 $61 \sim 61.5$ ；稳定态结晶木糖醇的熔点 $93 \sim 94.5$ 。木糖醇是内消旋体，是已知最甜的糖醇。工业生产木糖醇大都从含有木聚糖一类农副产品，如玉米芯、甘蔗渣、棉籽皮、桦木片等，以化学或微生物酶的方法水解制取 D-木糖，再由 D-木糖在压力下催化加氢制备。

木糖醇的代谢通过葡萄糖醛酸途径，不需要胰岛素参与，因此适做糖尿病人的食品。食用木糖醇可减肥，还具有抗龋和防龋的特性。木糖醇结晶溶解时吸收热量，在嘴里有清凉感觉，能增加薄荷、柠檬、留兰香食品的风味，口香糖中常添加木糖醇 $10 \sim 15\%$ 。

(陆德培 张滂)

钼

(molybdenum)一种化学元素,化学符号 Mo,原子序数 42,原子量 95.94,属周期系 B 族。

发现 1778 年瑞典化学家 C.W.舍勒发现辉钼矿不是铅矿或石墨,而是一种酸性物质,可能是一种未知金属元素与硫结合在一起。1782 年瑞典化学家 P.J.耶尔姆从辉钼矿中分离出钼。元素英文名来自希腊文 molybdos,原意是“铅”。

存在 钼在地壳中的含量为 $1.5 \times 10^{-1}\%$,居第 53 位。它分布在各种不同的矿物中,最重要的是辉钼矿(MoS_2),含钼 60%。其他一些钼矿为钼铅矿、钼华和钼钨钙矿等。钼在自然界存在七种稳定同位素,质量数为 92、94、95、96、97、98 和 100。

物理性质 块状的钼为银白色,粉末状钼为黑色;熔点 2610,沸点 5560,密度 10.2 克/厘米³。金属钼具有高强度和高硬度,室温时弹性模量为 3.24×10^6 千克力/厘米³。高温时,钼仍能保留高强度和硬度,机械性能优异。加有少量钛、锆和铌的钼基合金具有高的热强度和更高的再结晶温度。其中使用最广的是 TZM 合金,含钛 0.5%、锆 0.1%和碳 0.015%。

化学性质 钼的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^5 5s^1$,氧化态有 0、+1、±2、+3、+4、+5、+6,其中+6 是最稳定的价态。室温下,金属钼对水、氧和空气是惰性的;当温度升高到 600 时,反应迅速,生成挥发性的三氧化钼 MoO_3 。二氧化硫、氧化二氮、一氧化氮和二氧化氮在高温下也能将钼氧化成 MoO_3 。1100 时,钼对二氧化碳、氨和氮气是惰性的;温度更高时,钼与氨和氮反应,表面生成氮化物薄膜。超过 1100 时,碳氢化合物和一氧化碳能使钼渗碳化。在还原气氛中升高温度时,钼对于硫化氢相当稳定,只形成一层硫化物薄膜;在氧化性的气氛中,钼很快被含硫的气体腐蚀。钼与氟在室温下即反应,与氯、溴和碘的反应温度分别高于 200、450 和 800。高温时,钼与碳、磷、硫、硒、碲和硅反应,生成相应的二元化合物,其中 MoSi_2 在高于 1650 时具有极好的抗氧化作用。

钼与碱性溶液不发生明显的反应,除非溶液中含有像 KClO_3 这类的氧化剂。钼不溶于盐酸、氢氟酸和硫酸;与硝酸仅在开始接触时发生反应,但很快钝化;在王水或 $\text{HF} - \text{HNO}_3$ 混合酸中,缓慢地溶解。钼很容易被熔融的过氧化钠、氯酸钾和硝酸钾等氧化剂腐蚀。钼对液态铋、镓、铅、锂、镁、汞、钾、钠、硫、铜、金和银具有很好的耐腐蚀性。熔融的锡(1000)、铝、镍、铁和钴会严重腐蚀钼。钼对熔融的锌有一定的耐腐蚀性,但含钨 30%的钼钨合金则完全不受熔融锌的腐蚀。钼对许多类型的熔融玻璃和大多数的炉渣也是惰性的。

制法 将辉钼矿的精矿焙烧除硫,可得工业级三氧化钼;再进行升华可得高纯三氧化钼,或用氨水浸出得钼酸铵。将钼酸铵或三氧化钼在 500~1150 用氢气还原,可转化成金属钼。辉钼矿中常含有少量元素铼,在提取钼的过程中,可采用湿法冶金技术,将铼作为副产物回收。

应用 掺入钼后的合金钢,具有高强度、高韧性、突出的耐热强度和抗腐蚀性。用钼含量相当低的合金钢制成的动力设备,可在高温时运转。含钼 2~3%的奥氏体钢,广泛用于化学和制药工业,还能做合成尿素用的高压釜

内衬材料。含钼 15~30%的镍基合金对非氧化性盐酸介质具有抗腐蚀性能。含钼 18%、铬 18%的镍基合金对氧化性和非氧化性介质都具有高的抗腐蚀性能。镍基超合金中含钼 3~10%，能提高合金的抗热强度。钼可用于电器和电子工业，如白炽灯的灯丝、电子管的加热器、具有真空或氯气氛电炉的加热部件和半导体支架等。金属钼还可用作热电偶（与钨相结合）、消声器、导弹喷嘴和砂轮轴等。钼是一种优良的抗腐蚀材料，广泛用作熔融玻璃中的电极和其他熔炉设备。TZM 钼合金可用作航天飞船的外壳部件、铸模、挤压模、永久模，以及其他热加工工具。

钼的配位化合物可做氧化还原反应的催化剂，也可做其他催化剂的活化剂和助催化剂。钼及其化合物（如 MoS_3 ， MoO_3 等）在有机合成方法，如氢化裂解、烷基化反应、石油馏分的重整，以及费-托合成法中得到应用；还在许多加氢反应，如氮与氢反应合成氨，丙酮裂解成乙烯酮等中得到应用。大量的钼用于制备有色的化合物，如黄色的钼橙可用于油漆、油墨和塑料等工业。钼磷酸、钼硒酸等可从溶液中沉淀碱性染料和一些酸性染料。钼酸盐溶液能与一些有机化合物反应，可用于毛皮、羽毛、头发和皮革等动物纤维的染色，例如对于胺基与羟基取代的芳香族化合物可染成永久的红棕色。将相当少量的钼化合物加到陶瓷、玻璃和搪瓷中，能降低二氧化硅熔体的表面张力，增加流动性，使搪瓷容易粘附在金属上。无水二氧化钼、钼酸、钼酸铵、钼磷酸、钼酸钠是一些实验室广泛应用的化学试剂。钼的三价化合物还用于电镀和鞣革，二硫化钼是良好的高温润滑剂。钼 99 可做一般的示踪剂。

钼在动、植物的生物过程中具有重要的作用。近来已在四种酶中发现钼。钼直接参与固氮以及氮的同化作用，是一种重要的微量肥料。在缺钼的土壤中加入钼肥可提高收成。

（宋沅）

钼酸盐

(normal molybdates) 化学通式 $M_1^{20}MoO_4$ 或 $M^{II}MoO_4$ (M^I 为一价金属, M^{II} 为二价金属)。为一系列稳定的正钼酸盐, 这些盐大都以水合物的形式存在。在钼酸盐中, 铵、碱金属、镁和铊盐溶于水, 其他都不溶于水。在水溶液中, 钼酸盐可被还原。在这类钼酸盐的晶体中含有分立的 MoO_4^{2-} 四面体结构的离子; 碱金属盐中是规则的四面体, 其他一些盐是畸变的四面体。钼酸盐在溶液中也是以四面体离子存在。在微酸性溶液中, 钼酸盐可聚合成多种同多酸盐。在硝酸溶液中也能渐渐形成所谓的钼酸 $MoO_3 \cdot 2H_2O$, 加热溶液得到 $MoO_3 \cdot H_2O$ 。这些化合物都是氧化物的水合物。

将金属氧化物与氧化钼熔融, 或者将三氧化钼与水调成浆状物, 使它与金属盐反应, 都能得到这类正钼酸盐。钼酸盐除了可作催化剂外, 钼酸铅 $PbMoO_4$ 可作橙色颜料, 用于油漆、油墨和塑料工业; 钼酸锌和钼酸钙可用作抗腐蚀颜料和防火剂; 水溶性钼酸钠可用作抗腐蚀剂和植物生长的微量肥料。

(宋沅)

穆斯堡尔谱学

通过 射线的无反冲共振吸收研究固体微观结构的谱学技术，以 1958 年发现该效应的 R.L. 穆斯堡尔的姓名命名。

简史 1960 年 R.V. 庞德和 G.A. 里布卡用穆斯堡尔效应验证了广义相对论预言的重力场谱线红移；同年 H.J. 哈伊等验证了狭义相对论预言的横向多普勒效应。这些实验都表明了穆斯堡尔效应有极高的精度。穆斯堡尔谱线宽度很窄，理想线宽仅为能级自然宽度的二倍，通常这比由原子核-核外环境间超精细相互作用引起的核能级的移动和分裂小得多。由于能量分辨率高、设备简单、可原位测定等一系列优点，从发现穆斯堡尔效应至今虽只有 20 多年，但这个源于核物理的方法已在与固体物理和化学有关的许多学科中得到重要应用。

穆斯堡尔效应 自由原子核发射或吸收 光子时，由于核的反冲使发射谱与吸收谱相距甚远，因此不易观察到共振吸收效应。但如果把发射核与吸收核分别牢固地束缚在放射源与吸收体的所在固体点阵中，就可能消除原子核的反冲，如用含有同类原子核的固体样品为吸收体，则能有一定的几率实现射线无反冲的发射和共振吸收，通常用无反冲因子 f 表示实现这种过程的几率。为观察到穆斯堡尔效应，必须使 $f > 0.01$ 。由于吸收体和源中相同的穆斯堡尔原子核所处环境通常不同，因而其能量也不同，测谱时必须使源相对于吸收体以一定速度 v 往返运动，通过多普勒效应来调制所发生的 射线的能量，同时测定 射线的相对透射率，即可得到穆斯堡尔谱（图 1）。

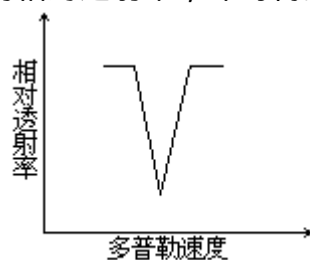


图1 穆斯堡尔谱

以 ^{57}Fe 的能量 $E=14.4$ 千电子伏的 跃迁为例，所测线宽 为 0.93×10^{-8} 电子伏，其 $\Delta E=6 \times 10^{-13}$ 。这表示可用该效应探测 10^{-13} 数量级的能量变化。穆斯堡尔效应由于具有极高的能量分辨率，已成为研究穆斯堡尔原子与其周围环境超精细相互作用的有力手段。

穆斯堡尔谱参量 原子核周围环境所产生的电磁场对于能级的影响称为超精细相互作用，它们可以用相应的谱参量衡量，这些相互作用和相应的谱图如图 2 所示。它包括同质异能移、四极裂距和磁分裂。

同质异能移 也称化学能移，以 δ 表示，它产生于原子核电荷与进入核内的原子电子电荷密度的静电相互作用，这种电子电荷密度主要直接来自 s 电子和 p 电子的贡献，间接来自 d 、 f 等壳层电子的屏蔽效应。这种静电相互作用对于能级的影响使谱线发生位移。从 δ 的数值可以得到穆斯堡尔原子氧化态和化学键性质等信息。

四极裂距以 E_Q 表示，对于自旋量子数 $I > 1/2$ 的原子核，可用电四极矩 Q 表示核电荷分布偏离球对称的程度，核外环境在核处产生的电场梯度与核

四极矩的相互作用，使核能级分裂从而得到分裂的谱线。以 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 为例，激发态时 $I_e=3/2$ ，在非立方对称环境的静电作用下可分裂为两个亚能级，得到一组双线谱，双线的间距即为四极裂距。从 E_0 可以得到关于核周围电子云分布或近邻环境（配体或离子）电荷分布的不对称性和化学键性质的信息。

磁分裂自旋量子数为 I 的原子核的磁矩与核外环境所产生的磁场相互作用会使核能级分裂为 $2I + 1$ 个亚能级，以 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 为例，由此可得到特征的六线谱，从这种磁超精细分裂可以求出原子核处的有效磁场。

上述超精细作用可单独存在，也常见两种或三种同时共存。已观察到穆斯堡尔同位素有 90 余种，使用最广泛的为 ^{57}Fe （现约占全部穆斯堡尔研究工作的 70%）和 ^{119}Sn （现约占 15%）。穆斯堡尔元素的数目有限。有的半衰期太短；有的使用时必须低温，这些因素是这个谱学方法的主要限制。

应用穆斯堡尔效应为当代一个重要科学发现。在很短时间内，它几乎渗入到所有自然科学研究领域。至今，所研究的范围仍在不断扩大。原子核的基本性质、点阵动力学、弛豫效应、生物大分子体系、催化体系、微晶颗粒、表面、界面、金属和合金中的电子结构、化学结构、化学键、共价效应、非晶态、辐射损伤以及地质、矿物、考古、环境等方面的应用都是目前重要的研究内容。

参考书目 U. 贡泽尔著，徐英庭、李哲等译：《穆斯堡尔谱学》，科学出版社，北京，1979。（U. Gonser, Mössbauer Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, 1975.）

（陈懿 计桂泉）

穆瓦桑, H.

(Henri Moissan 1852 ~ 1907) 法国无机化学家。1852年12月28日生于巴黎, 1907年2月20日卒于巴黎。1872年入弗雷米实验室当助手, 并旁听化学家 H.S.C. 德维尔和 H.J. 德布雷讲课。1874年毕业于高级职业学校。1877年获自然科学学士学位。1879年通过药剂师考试后被任命为药学院实验室主任, 同时任农艺学院物理助教。1880年获博士学位。1880~1883年任巴黎药学院助教和高级演示员, 1886年任无机化学教授。1891年当选为法国科学院院士。1900年任巴黎大学无机化学教授。

穆瓦桑 1886年6月26日制出了单质氟, 在科学界引起了轰动。制取单质氟是 19世纪无机化学重大课题之一。为了制备这个当时被称为“不驯服的元素”的氟, 许多化学家为之奋斗了 70 多年。穆瓦桑吸取了前人的经验教训, 用低温电解氟氢化钾 (KHF_2) 的无水氢氟酸溶液的方法, 取得成功。他还详细地研究了氟的化学性质并制得了一些化合物 (SiF_4 、 IF_5 、 CF_4 、有机氟化合物等)。穆瓦桑还设计出了一种用电弧加热的特殊电炉 (穆瓦桑电炉), 这种电炉被广泛用于加热难熔的氧化物, 还原出大量的金属 (钼、钽、铌等); 制取出不少的金属氮化物、硼化物和碳化物。他因制出单质氟和发明穆瓦桑电炉而获 1906 年诺贝尔化学奖。著有《氟及其化合物》(1900) 和《电炉》(1897)。

(郭保章)

N

N, N-二甲基甲酰胺



(N, N - dimethyl form-amide) 简称 DMF。为甲酸的羟基被二甲胺基取代(见取代反应)而生成的化合物,分子式 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 。N, N-二甲基甲酰胺为无色的高沸点液体;熔点 -60.5 , 沸点 $149 \sim 156$, 相对密度 0.9487 ($20/4$); 在空气中和加热至沸时均很稳定,当温度高于 350 时即失水,生成一氧化碳和二甲胺。N, N-二甲基甲酰胺是很好的非质子极性溶剂,能溶解多数有机物和无机物,与水、醇、醚、醛、酮、酯、卤代烃和芳烃等均能混溶。

N, N-二甲基甲酰胺分子中带正电荷的一端被甲基包围,形成空间阻碍,使负离子不能接近,而只缔合正离子。裸露的负离子的活性比溶剂化的负离子活性大得多。许多离子型反应在 N, N-二甲基甲酰胺中要比在一般的质子溶剂中更易进行,例如,在室温下羧酸盐与卤代烃在 N, N-二甲基甲酰胺中反应,能生成高产率的酯,特别适合于立体位阻酯的合成。

N, N-二甲基甲酰胺可由甲酰胺与二甲胺反应制得,也可在醇钠的存在下,由二甲胺的甲醇溶液与一氧化碳反应制得。

N, N-二甲基甲酰胺对多种高聚物如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺等均有良好的溶剂性能,广泛用于塑料制膜、油漆、纤维等工业;也可做除去油漆的脱漆剂。它能溶解某些低溶解度的颜料,使颜料带有染料的特点。N, N-二甲基甲酰胺还可用作从石蜡中分离非烃成分的有效试剂。它对对苯二甲酸和间苯二甲酸的溶解性有良好的选择性:间苯二甲酸在 N, N-二甲基甲酰胺中的溶解度大于对苯二甲酸。在 N, N-二甲基甲酰胺中进行溶剂萃取或部分结晶,可将它们分离。N, N-二甲基甲酰胺也是有机合成的重要溶剂和试剂。

(黄宪)

N 元反应速率理论

(N - elementary reaction rate theory) 在一定的模型假定下应用统计热力学、经典力学和量子力学等来研究元反应速率的理论，它包括简单碰撞理论、量子力学的碰撞理论和过渡态理论。知道了一个复杂反应中各个元反应的速率，就能知道该复杂反应的速率，从而把研究化学反应速率的问题归结为研究各元反应速率的问题。

简单碰撞理论 两个分子必须碰到一起（称为两个分子发生了碰撞），然后才能起化学反应。一个分子在一秒钟内同其他分子碰撞的次数称为碰撞频率。简单碰撞理论认为，相碰分子的总动能必须大于某个值才会发生化学反应。分子碰撞而能发生化学反应的最小动能称为临界能 E_0 ， E_0 随碰撞分子而异。一立方厘米体积中，两个分子在一秒钟内相碰撞的次数称为碰撞速率。能够发生化学反应的碰撞称为有效碰撞。分子碰撞理论认为，化学反应的速率等于有效碰撞速率。

假设分子为刚球，分子 A 的半径为 r_A ，分子 B 的半径为 r_B ，每立方厘米内有 n_A 个 A 分子和 n_B 个 B 分子，分子 A 对分子 B 的平均相对速度为 \bar{c} ，则 A 分子同 B 分子的碰撞速率 Z_{AB} 为：

$$Z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 \bar{c} n_A n_B$$

此式是出于如下考虑得到的，即以 $r_A + r_B$ 为半径的圆面在一秒钟内运动所扫过的体积为 $(r_A + r_B)^2 \bar{c}$ ，在此体积内分子 A 的数目为

$(r_A + r_B)^2 \bar{c} n_A$ ，它们都能分别与该体积中的一个分子 B 碰撞。

$(r_A + r_B)^2 \bar{c} n_A$ 为分子 B 的碰撞频率，将它乘以分子 B 的密度 n_B 就得到碰撞速率 Z_{AB0} 。相碰撞分子的总动能有大有小，总动能 E 超过 E_0 的碰撞，才能起化学反应，这相当于以下假定：

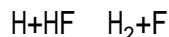
$$\text{有效碰撞速率} = \begin{cases} 0, & E < E_0 \\ Z_{AB} (1 - E_0 / E), & E \geq E_0 \end{cases}$$

根据玻耳兹曼分布率，可得平均有效碰撞速率为：

$$(\bar{Z}_{AB})_{\text{eff}} = Z_{AB} \exp(-E_0 / RT)$$

如果分子 A 和分子 B 是同种分子，则如上算得的碰撞速率应除以 2，因为对于同种分子，上述计数实际重复了两次。

分子不是球型的，更不是刚球，所以两个分子碰撞是否有效，还须看碰撞的方位如何。例如，氢原子同氟化氢分子的碰撞，可分为两种方位：



对于生成氢分子来说，只有前一种碰撞有效，所以真正的平均有效碰撞速率是上述平均有效碰撞速率乘以一个小于 1 的因子 P：

$$(\bar{Z}_{AB})_{\text{eff}} = P Z_{AB} \exp(-E_0 / RT)$$

式中 P 为方位因子。

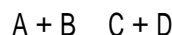
反应速率常数 k 等于分子浓度为 1 单位时的有效碰撞速率：

$$k = P \pi (r_A + r_B)^2 \bar{c} \exp(-E_0 / RT)$$

因为 $\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi A} \right)^{1/2}$ ，它与绝对温度 T 有关，而 S.A. 阿伦尼乌斯提出

的指数定律（见活化能）的指前因子 A 与温度无关，所以 E_0 不等于活化能。

量子力学的碰撞理论 分子起化学反应，是分子中的电子和原子核相互作用和运动的结果，例如以下双分子元反应：



分子 A 和分子 B 由彼此相距很远，运动至相距很近，以至碰撞，从而分子 A 中的电子同分子 B 中的电子和原子核相互作用，分子相距越近，相互作用越强。这种相互作用改变电子和原子核的结合对象，使原来的分子分解，生成新分子。

电子的质量比原子核的质量小很多，运动比原子核快得多。电子运动一周，原子核基本未动。因此，原子核是在电子的平均力作用下运动的，该力决定着原子核运动所受的势能，它是原子核间距的函数，称为势能函数。如果势能函数只是两个独立核间距的函数，则以两个核间距为纵横坐标对势能函数作图，得到一个真正的曲面，称为势能面。如果势能函数是三个以上独立核间距的函数，将势能函数对独立核间距作图，则得到广义的曲面，称为超势能面。

当原子与双原子分子起反应，且三个原子在一条直线上运动时，势能函数只是两个独立变量的函数，例如共线反应（图 1）：



势能函数是两个独立变量核间距 R_{ab} 和 R_{bc} 的函数。

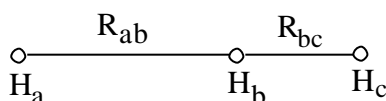


图1 $H + H_2$ 共线反应示意图

图 2 是 H_3 的共线势能面，当 R_{ab} 趋于 0 时， H_3 成为反应物分子，等于 $H_a + H_b - H_0$ ；当 R_{bc} 趋于 0 时，则 H_3 成为产物分子，等于 $H_a - H_b + H_c$ 。图中的曲线是势能等值线，即在此曲线上，势能值是相等的。此图很像一幅山区地图，在两边陡峭的山间有一条小路，称为最小能途径，因为它是能量最低点的连线。在反应物区和产物区的最小能途径之间有一小的凸起区，称为势垒，势垒的顶点称为鞍点，此处的势能图呈马鞍形。沿最小能途径走向反应物区和产物区，势能均急剧下降；沿着最小能途径的垂直方向，则势能急剧上升。反应开始时，基态反应分子越过势垒所需的最小动能（ E_0 称为阈值能）。反应分子的总能量（以反应开始时的基态内能为标准）必须高于 E_0 ，反应才能发生。按照反应势垒出现的位置，势能面可分为三种：势垒在最小能途径的对称位置上。这类反应的势能面对反应区和产物区是对称的，即反应物和产物的性质相同。例如 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ，属于这类反应。势垒在反应区， $F + H_2 \rightarrow HF + H$ 反应属于此类（图 3）。这类势垒称为早期势垒。势垒在产物区，上述反应的逆反应属于此类，其势垒称为晚期势垒。

按照势垒的不同结构，势能面又可分为两类：势垒顶没有浅洼，这种

反应称为直接反应，其产物的角度分布在前后方向上是不同的（图 4）；势垒顶上有浅洼，此种反应称为间接反应，其产物在前后方向上的分布基本相同（图 5）。反应坐标可用来表示反应进行的程度。图 6 示出反应物和产物分子的势能随反应坐标的变化。反应坐标是化学键生成和分解程度的度量，在势垒顶及其附近，反应坐标同势能面和超势能面的最小能途径一致。

如果势能是三个以上独立坐标的函数，则不能用一张图表示出势能随坐标的变化，须用一系列的图才能表达。每张图都是选定两个独立坐标而固定其他坐标画出的势能等值图。图 7 是固定夹角的势能面图。另一种是固定双原子分子的键长，对夹角和一个核间距画出的势能面图，但这种势能面图不常应用。

上面的势能面是在二维平面上用等直线标明势能值大小而画出的，这是最常用的势能面图。有时用三维坐标直接画出势能的大小。但因为核间距是自 0 起，所以为了便于了解，只截出核间距为某一定值的图（图 8）。

过渡态理论 在势能面的反应途径上存在势垒，这是大多数元反应的共同性质。只有极快速的元反应才不存在势垒。对于直接反应，势垒顶峰没有浅洼，在其顶峰处的反应分子称为过渡态。对于间接反应，反应物与络合物以及络合物与产物之间均会存在势垒。势垒顶峰处的反应分子或产物分子都可以称为过渡态，例如原子 A 同分子 BC 的直接反应：



式中 (ABC) 表示过渡态（凡与过渡态有关的物理量都标有“^{*}”）。

过渡态的特征是：有一定的几何构型，AB 和 BC 的核间距均较小，但大于这两个双原子分子的键长；能量不小于阈值能 E_0 ；构型不稳定，寿命短于一皮秒。过渡态理论假设：元反应均经过过渡态；过渡态是不返回态，即过渡态只朝向产物分解，不回到反应物中去；过渡态处于热平衡中，在这些假设下，过渡态就像通常分子一样，可用统计热力学讨论。

根据过渡态的假设，并假定过渡态与反应物达到化学平衡，可推导出元反应的速率公式，也称艾林公式：

$$k = \frac{RT}{Nh} K_v \frac{Q^{\ddagger}_{3s-1}}{Q_A Q_{BC}} \exp(-E_0 / RT)$$

式中 k 为反应速率常数； R 为气体常数； T 为热力学温度； h 为普朗克常数； K_v 为透过系数； Q 为配分函数； N 为阿伏伽德罗数。

放弃过渡态同反应物达到化学平衡的假设，由量子力学（或经典力学）和统计力学可以更严格地推导出反应速率的表达式，它的形式与艾林公式相同。由配分函数可以写出过渡态和反应物的平衡常数 K ：

$$K = \frac{Q^{\ddagger}_{3s-1}}{Q_A Q_{BC}} \exp(-E_0 / RT)$$

因此，反应速率常数 k 为：

$$k = \frac{RT}{Nh} K_v K$$

根据统计热力学，活化吉布斯函数 G^\ddagger 是过渡态吉布斯函数 G^\ddagger 与反应物吉布斯函数 G_r 之差：

$$\begin{aligned} G^\ddagger &= -RT \ln K^\ddagger = G^\ddagger - G_r \\ &= (H^\ddagger - H_r) - T(S^\ddagger - S_r) = H^\ddagger - T S^\ddagger \end{aligned}$$

式中 H^\ddagger 为过渡态焓； H_r 为反应物焓； S^\ddagger 为过渡态熵； S_r 为反应物熵； H^\ddagger 为活化热焓； S^\ddagger 为活化熵。反应速率常数 k 可表示为：

$$k = \frac{RT}{Nh} \bar{k} \exp(S^\ddagger / R) \exp(-H^\ddagger / RT)$$

由活化吉布斯函数 G^\ddagger 可得到活化体积 V^\ddagger ：

$$\left(\frac{\partial G^\ddagger}{\partial P} \right)_T = V^\ddagger = V^\ddagger - V_x$$

活化体积是过渡态摩尔体积 V^\ddagger 与反应物摩尔体积 V_r 之差。由活化吉布斯函数与 K^\ddagger 的关系以及 K^\ddagger 与反应速率常数的关系可得：

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial P} \right)_T = - \frac{V^\ddagger}{RT}$$

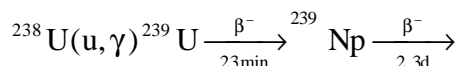
利用活化热力学函数，反应速率常数公式可以推广应用于液相化学反应。

(居冠之 邓从豪)

镎

(neptunium) 一种人工放射性元素，化学符号 Np，原子序数 93，原子量 237.0482，属锕系元素。仿照以天王星 (Uranus) 命名铀 (uranium) 的方法，以天王星外面的海王星 (Neptune) 命名镎。

发现 1940 年美国 E.M. 麦克米伦和 P.H. 艾贝尔森利用中子轰击薄铀片研究裂变产物的射程时，发现了半衰期为 2.3 天和 23 分钟的两种放射体。23 分钟的放射体是铀 239，并证明半衰期为 2.3 天的放射体是铀 239 的 β^- 衰变产物，从而发现了镎 239。其合成反应为：



镎的同位素中只有微量的镎 239 和镎 237 在铀矿中发现，其他都是通过人工核反应合成的。

性质镎为银白色金属。已知的镎的同位素及其主要核性质见表。

金属镎有延展性，熔点为 637℃，根据液态镎的蒸气压测定值外推求得沸点为 3902℃。金属镎有三种同质异形体 (α、β 和 γ)，其相变温度为 280℃ 和 577℃。α、β、γ 同质异形体的密度分别为 20.48、19.40 和 18.04 克/厘米³。

镎同位素的核性质

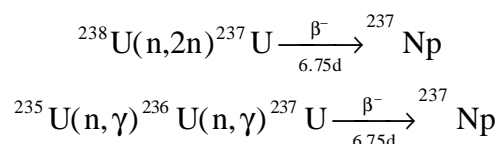
质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
228	52s ?		236	1.15 × 10 ⁵ a	EC ; β^-
229	4.0min	β^- ; EC	237	2.14 × 10 ⁶ a	
230	4.6min	β^- ; α^+ EC	238	2.117d	β^-
231	48.8min	EC ; β^-	239	2.355d	β^-
232	14.7min	EC	240	65min	β^-
233	36.2min	EC ; β^-	241	16.0min	β^-
234	4.4d	EC ; β^-	242*	5.5min	β^-
235	396.2d	EC ; β^-	242*	2.2min	β^-

*何者为基态不确定。

金属镎在空气中被氧化，表面形成氧化膜。在 50℃ 下与氢化合，生成氢化物，与卤素生成镎的卤化物。浓硝酸与浓硫酸可以使金属镎钝化；用盐酸溶解镎时有黑色沉淀产生，为使溶解完全，需要加入氧化剂如硝酸等。

镎原子的电子构型为 (Rn)5f⁴6d¹7s²，在水溶液中有 +3 ~ +7 五种氧化态。镎 (III) 很不稳定，可被氧氧化到镎 (IV)。镎 (IV) 比铀 (IV) 稳定，不如钚 (IV) 稳定。镎 (IV) 是镎在水溶液中最稳定的价态，以 NpO₂⁺ 形式存在，溶液酸度的增加使得镎 (IV) 表现出明显的歧化倾向。由于镎 (IV) 和镎 (V) 比镎 (III) 更易形成络合物，加入络合剂会加强镎 (IV) 的歧化反应。镎 (V) 以 NpO₂⁺ 形式存在，它不如钚 (IV) 稳定，容易被还原为镎 (IV)，这与超铀元素的高价稳定性随原子序数的增加而降低的一般规律稍有不同。镎 (VI) 只有在碱性溶液中是稳定的，在酸性溶液中很快被还原为镎 (IV)。

制取 镎可用钙或钡还原镎的氟化物制得。可称量的镎 237 是在反应堆中由铀燃料通过下列反应获得的：



在天然铀反应堆中，大部分镎 237 是通过铀 238 (n, 2n) 反应产生的；而在铀 235 丰度较高的反应堆中，特别是在高燃耗时，镎 237 主要经过铀 235 两次俘获中子生成。根据硝酸溶液中四价和六价镎可被磷酸三丁酯萃取，五价镎不被萃取的性质，对普雷克斯流程作某些改变，就可控制镎在流程中的走向，从而与铀、钚和裂变产物相分离。

应用 镎 237 主要用来制备钚 238；后者具有 辐射少、使用周期长等优点，可用作航天、航海及医学等特殊需要的同位素能源。

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.）

（邱孝熹）

纳塔, G.

(Giulio Natta 1903 ~ 1979) 意大利高分子化学家。1903 年生于因佩里亚的毛里齐奥港, 1979 年 5 月 1 日逝世。1924 年毕业于米兰工学院并获得工程博士学位。曾在米兰、都灵、帕多瓦和罗马等地的大学担任教授。1938 年回母校任教授兼工业研究所所长, 1978 年改为退職荣誉教授。

纳塔长期从事合成化学的研究, 是最早应用 X 射线和电子衍射技术研究无机物、有机物、催化剂及聚合物结构者之一。1938 年他由 1-丁烯脱氢制得丁二烯, 进一步发展了最早的合成橡胶方法。他的更重要的成就是在研究催化分解过程中非均相催化剂的吸附现象和动力学方面。他于 1954 年从事规化聚合(见定向聚合)的研究, 成功地从廉价的丙烯获得性能良好的, 可用于塑料、纤维的等规聚丙烯。后来这一方法被成功地用到一般烯烃和双烯烃。他首先在乙烯-丙烯共聚合上使用的催化体系, 被称做齐格勒-纳塔催化剂, 用它可以制成种种立体规整结构的聚合物和共聚物(见齐格勒-纳塔聚合)。规化聚合是高分子科学发展过程中的一个里程碑, 它标志着人类第一次可以在实验室内从烯烃、二烯烃及其他单体合成过去只有生物体内才能合成的高分子。纳塔和他的助手共发表了 1200 篇科学论文, 其中, 以他个人名义发表的有 540 篇。取得约 500 项专利。他因对塑料领域内的高分子的结构和合成方面的研究而与 K. 齐格勒共获 1963 年诺贝尔化学奖。还在国内外获得许多金质奖章和多种荣誉称号。

(方柏容)

钠

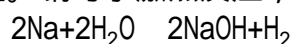
(sodium) 一种化学元素，化学符号 Na，原子序数 11，原子量 22.989 768，属周期系 A 族。为最常见的碱金属元素。元素英文名 sodium 来源于拉丁文 soda，原意是“天然碱”。

发现 1807 年英国化学家 H. 戴维首先用电解氢氧化钠熔体的方法制得钠，并定名。

存在 在地壳中钠的含量为 2.83%，居第 6 位。重要的钠矿物有岩盐、芒硝、钠硝石、苏打和硼砂等，在海水、盐湖水和矿泉中也有钠盐。

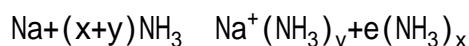
物理性质 钠为一种有银白色光泽的软金属（参见彩图插页第 18 页）；熔点 97.81℃，沸点 882.9℃，密度 0.97 克/厘米³（20℃）。

化学性质 钠的电子构型为 (Ne) 3s¹，氧化态为 +1、-1。金属钠能与汞生成钠汞齐，这种合金是一种活泼的还原剂，在许多用途中比纯钠更适用，因为汞不活泼，可缓和钠作用的激烈程度。钠还能与钾、锡、铈等金属生成合金，但不能与铁生成合金。钠与水激烈反应，生成氢氧化钠和氢：

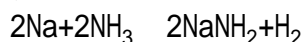


反应放出的热量能使钠熔化并使氢着火。

新切开的金属钠暴露在空气中，由于生成钠的氧化物覆盖层而变灰暗。钠在限量空气中加热，可得到白色粉末状氧化钠 Na₂O，如果空气过量则会生成淡黄色粉末状过氧化钠 Na₂O₂；溶解在液氨中的钠与氧气反应可得超氧化钠 NaO₂，如果与臭氧作用则生成臭氧化钠 NaO₃。钠容易溶解在液氨中形成蓝色溶液，蓝色是由氨合电子 e(NH₃)_x 引起的：



在液氨中金属钠还能与氨缓慢作用：



在硝酸铁催化作用下，反应将加速进行。

钠离子能使火焰呈黄色，这种性能可用来灵敏地检测钠的存在。

制法 常用电解熔融氯化钠法制备金属钠。常用的电解槽见图，电解液约含 40%NaCl 和 60%CaCl₂，槽温 600℃，槽压 7 伏。阴极产物是钙的液钠溶液，浮在电解质液面上，经垂直管上升流入收集器。在液钠溶液上升过程中，温度下降到能使金属钙结晶并回到电解槽，收集器中得到的几乎是纯钠。

应用 以往百分之八十的金属钠用于合成四乙铅 Pb(C₂H₅)₄，四乙铅是车用汽油的抗爆剂，但由于它会污染环境，金属钠的这种用途日趋减少。金属钠还可用来还原四氯化钛，以制取钛及生产氢化钠、氨基钠和氰化钠等。熔融金属钠在增殖反应堆中可作热交换剂。

(刘翊纶)

氖

(neon) 一种化学元素，化学符号 Ne，原子序数 10，原子量 20.1797，属周期系零族，为一种稀有气体。

1898 年由英国 W.拉姆齐和 M.W.特拉弗斯发现。氖在地球大气中的含量为 $18.18 \times 10^{-4}\%$ (体积)，有三种同位素：氖 20、氖 21、氖 22。氖 20 占体积的 90.92%。

氖在通常条件下为无色、无臭、无味气体；熔点-248.67℃，沸点-245.9℃，气体密度 0.9002 克/升(0℃, 1 大气压)；水中溶解度 10.5 微升/1 000 克水。电子构型 (He) $2s^2 2p^6$ 。在一般情况下，氖不生成化合物。在放电时氖放出橘红色辉光，用作霓虹灯。氖大量用于高能物理研究。

(车云霞)

耐纶 6

(Nylon 6) 见聚己内酰胺。

耐纶 66

(Nylon 66) 见聚己二酰己二胺。

耐热高分子

(heat-resistant polymers) 能在 150 ~ 300 温度范围内长期使用的高分子材料。

耐热高分子的选用条件：在热或热、氧同时作用下，不发生化学变化，一般选用元素高分子（如含氟高分子、有机硅高分子）和杂环高分子；除用作烧蚀材料外，要求在使用温度下仍能保持一定的物理、力学性能，一般选用分子链刚性大的、玻璃化温度较高的材料或适度交联的材料。

在不同温度范围内长期使用的常见耐热高分子有：耐 150 ~ 200 的，有聚砒、聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、耐热酚醛树脂、耐热环氧树脂；耐 200 ~ 250 的，有聚芳砒、聚苯硫醚、聚二烯丙基邻苯二甲酸酯、可溶性聚酰亚胺（聚醚酰亚胺）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（氟 46）；耐 250 ~ 300 的，有聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚苯基喹噁啉等。

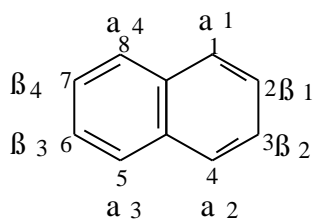
在绝缘材料方面，沿用以下耐温等级：

级别	Y	A	E	B	F	H	C
耐温（长期）	90	105	120	130	155	180	> 180

耐热高分子的发展方向是：合成新的成本较低、易于加工、耐 200 ~ 250 级的材料；通过中温固化得到能在高温（> 300）使用的材料；合成具有无机骨架、耐温 500 以上的高分子。

（徐纪平）

萘



(naphthalene) 一种稠环芳烃，分子式 $C_{10}H_8$ 。它存在于煤焦油和石油中。萘分子中的两个苯环共用两个相邻的碳原子。

萘为无色有光泽的片状晶体；熔点 80.5°C ，沸点 218°C ，相对密度 $0.9625 (100/4)$ ；易升华，能随水蒸气蒸馏；几乎不溶于水，易溶于苯、乙醚和热的乙醇。萘的挥发性大，又有特殊的气味，衣物防蛀用的“卫生球”就是用粗萘制造的。

萘比苯易起取代反应，生成 α -取代产物的速率比 β -取代产物快，但 β -取代产物的热力学稳定性大于 α -取代产物，因此在萘的取代反应中一般生成 α -和 β -取代产物的混合物，两者的比例决定于试剂的性质、催化剂、溶剂、温度和反应时间等因素。萘的许多取代产物是合成各种染料的中间体。

萘可在较低温度 (60°C) 下磺化，主要生成 α -萘磺酸，在较高温度 (160°C) 下磺化，产物为 β -萘磺酸。因为磺化反应是可逆的，温度升高使最初生成的 α -萘磺酸通过可逆反应转变为更稳定的 β -萘磺酸。萘用硝酸和硫酸的混合酸硝化，生成 α -硝基萘和少量 β -硝基萘。由于硝化反应是不可逆的， α -硝基萘不能转变为 β -硝基萘，后者要用间接的方法合成。萘在三氯化铁催化下，在氯苯溶液中氯化，生成 α -氯萘；在四氯化碳溶液中生成 1,4-和 1,5-氯萘；熔化的萘氯化，生成多氯萘。萘在无水三氯化铝存在下与乙酰氯起弗里德-克雷夫茨酰化反应，生成 α -乙酰基萘和 β -乙酰基萘的混合物；如用二氯甲烷作溶剂，主要生成 α -乙酰基萘。萘在不同条件下催化加氢（见催化氢化反应），生成四氢化萘或十氢化萘；在不同条件下氧化，生成 1,4-萘醌或邻苯二甲酸酐。

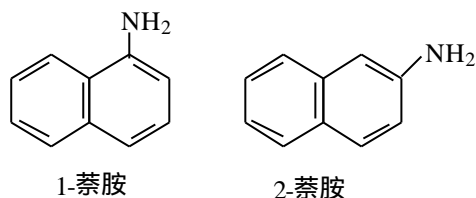
萘在工业上由蒸馏煤焦油所得的中油馏分或石油产品裂化所得的高沸点馏分用结晶法分离获得。萘主要用于生产邻苯二甲酸酐。

(胡宏纹)

萘胺

(naphthyl amine) 分子式 $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_7$ 。

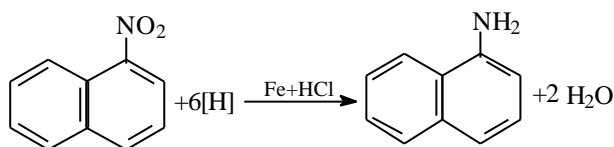
有 1-萘胺 (β-萘胺) 和 2-萘胺 (α-萘胺) 两种同分异构体：



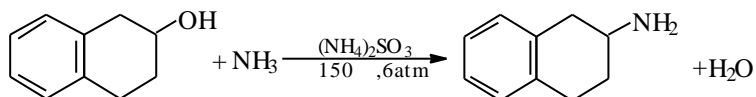
1-萘胺为无色针状晶体；熔点 50°C ，沸点 300.8°C ，相对密度 1.122 9 (25/25)；微溶于水，溶于乙醇、乙醚；具有不愉快的气味；在空气中逐渐氧化成红色。应避光密封保存。

2-萘胺为白色至淡红色的叶片状晶体；熔点 113°C ，沸点 306.1°C ，相对密度 1.0614 (98/4)；溶于热水、乙醇和乙醚；随蒸气挥发，应避光密封保存。萘胺的萘环上能发生亲电取代反应，萘胺的氨基与亚硝酸作用形成重氮盐，此盐可转变成多种萘的衍生物。

1-萘胺由 1-硝基萘还原制得：



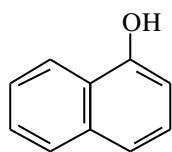
由于萘硝化不能得到 2-硝基萘，因此 2-萘胺由 2-萘酚制备，这是萘环上羟基不同于苯环上羟基的一个反应：



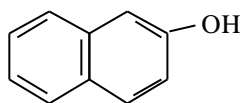
萘胺主要用作合成染料中间体，本身也曾用作色基。萘胺可经皮肤吸收，生成高铁血红蛋白，造成血液中毒。两种萘胺均已证明为致癌物质，其中 2-萘胺是烈性致癌剂，主要导致膀胱癌。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

萘酚



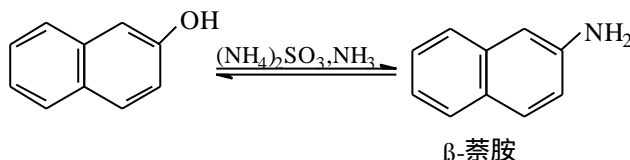
1-萘酚



2-萘酚

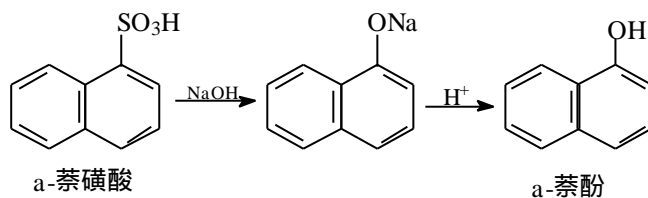
(naphthol) 萘环上的一个氢原子被羟基取代而生成的化合物，分子式 $C_{10}H_7OH$ 。萘分子中有两种不同的氢，能产生两种同分异构体，即 1-和 2-萘酚或称 α -和 β -萘酚。 α -萘酚为无色晶体；熔点 $96^\circ C$ ， $288^\circ C$ 升华，相对密度 1.0989 (99/4)；有类似苯酚的气味；在光照下变成深棕色；溶于醇、醚、氯仿、苯和碱水溶液，在水中微溶；可水汽蒸馏。 β -萘酚为无色晶体；熔点 $123 \sim 124^\circ C$ ，沸点 $295^\circ C$ ，密度 1.28 克/厘米^3 (20)。

萘酚的化学性质与苯酚相似，也可发生芳环的亲电取代（见取代反应）和酚羟基的反应。萘酚与苯酚不同，其羟基可被氨基取代，生成萘胺，例如：



萘酚能与重氮盐发生偶联反应，这是制偶氮染料的基础。 β -萘酚因在 2 位发生偶联，生成物因分子内的氢键，在氢氧化钠溶液中不溶。

最常用的工业制法是用不同的萘磺酸与氢氧化钠熔融，得到相应的萘酚，例如：

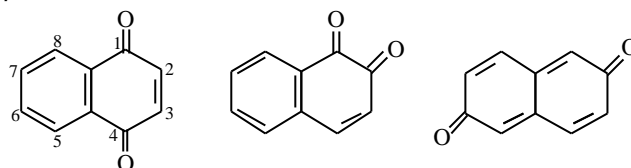


萘酚是制取医药、染料、香料、合成橡胶抗氧化剂等的原料。它也可用作驱虫和杀菌剂。萘酚与局部皮肤接触可引起脱皮，甚至产生永久性的色素沉着。

(周政)

萘醌

(naphthoquinone) 分子式 $C_{10}H_6O_2$ 。理论上可写出 6 种萘醌，但只有 1, 4-、1, 2-和 2, 6-三种可以稳定制得：



1,4-萘醌

1,2-萘醌

2,6-萘醌

萘醌通常指 1, 4-萘醌。1, 4-萘醌为亮黄色针状晶体；熔点 128.5°C ，在 100°C 以下即可升华并能随水汽蒸馏；溶于醇、苯、醚中，而不溶于水。萘醌对皮肤、粘膜有刺激作用，并能引起过敏性皮炎。由 α -萘酚、 β -萘胺甚至萘氧化皆可得到萘醌，工业上是用萘在五氧化二钒存在下催化氧化生产。萘醌是邻苯二甲酸酐的生产过程中的副产品。萘醌与氯作用生成的 2, 3-二氯萘醌，是一种重要的农用杀菌剂，用于防治小麦腥黑穗病、稻瘟病、马铃薯晚疫病和蔬菜幼苗的立枯病等。

(戴乾圜 黄炜孟)

内能

(internal energy) 一种热力学函数。在化学热力学中, 研究宏观静止无整体运动的系统并且一般没有外场(如电磁场、离心力场等)存在时, 内能通常指整个系统内部各种运动形式能量的总和, 它包括分子的平动能、转动能、振动能、电子结合能、核能以及由于物质的聚集态变化或分子构型重排所引起的势能变化, 以及分子与分子之间相互作用的势能等。因此, 内能是一个广延量, 它通常是系统内部的能量的总和, 不包括整个系统的动能和系统在各种力场中的势能。如果在某种情况下, 整个系统在运动着, 并需要考虑电磁场、重力场等外场的影响, 也可把这种整个系统的动能和势能也包括在内能中。内能的符号为 U , 它的单位为焦[耳], 即 J。化学热力学中经常使用摩尔内能, 用 U_m 表示, 单位为焦[耳]每摩[尔]。

内能是系统本身的性质, 它决定于系统所处的状态, 是系统状态的单值函数, 系统在一定的状态下有一确定的数值。它的变化也只决定于系统的起始状态和终止状态, 与变化的途径无关。由于部分电子结合能和核能在热力学过程中保持不变, 因此一般不考虑内能的绝对值, 只测定系统状态变化时内能的变量 U 。有时, 假设某状态为起始状态, 例如, 有的采用热力学温度 0 开和 1 标准大气压 (101.325 千帕) 为起始状态, 那么, 系统的某一状态的内能是从起始状态到这种状态内能的变化值。

一个系统发生变化时, 系统与环境之间可以有质量传递、热量传递和功的交流。若在一个封闭系统(系统与环境之间无物质交换)进行绝热过程(系统与环境之间无热量交换)时, 根据热力学第一定律, 环境对系统所做的功等于系统内能的变化:

$$U_{21} = W_{21} \quad (1)$$

式中 U_{21} 为封闭系统进行绝热过程时, 从起始状态 1 变化到状态 2 时内能的变化值; W_{21} 为封闭系统进行绝热过程时, 系统对环境所做的功。系统对环境做功时, W_{21} 为正值; 相反, 环境对系统做功时, W_{21} 为负值。

J. P. 焦耳从 1843 年到 1848 年期间, 详细地进行了实验测定, 采用不同的绝热方法使环境对系统做功, 如桨(片)轮的转动、摩擦、活塞压缩气体等。他发现, 不管用什么方式对系统做功, 只要做给定量的功, 总是使系统产生相同的状态变化(即相同的温度变化)。因此得出结论, 环境对系统所做的功, 增加了系统的内能, 而内能的增加只由系统的始终状态决定, 与所用的方式无关。

封闭系统与环境之间有热交换且只做体积功时, 根据热力学第一定律得出:

$$U = Q - \int_1^2 p dV \quad (2)$$

即系统所吸收的热量 Q 和系统对环境所做的体积功 $\int_1^2 p dV$ 之差等于系统内能变化 U 。若为等容过程, 则系统与环境之间只有热交换, 根据热力学第一定律得出:

$$U = Q_V \quad (3)$$

式中 Q_V 代表等容过程热效应。上式表示封闭系统不做其他非体积功的条件下, 等容过程的热效应等于系统内能的变化。

内能是系统的状态函数，当温度 T 、压力 p 、体积 V 或物质的量 n 变化时，内能也会变化。例如在只有一种物质的单相系统中，内能是温度、压力、体积和物质的量的函数：

$$U = f(T, p, n) \text{ 或 } U = f(T, V, n) \quad (4)$$

当封闭系统体积恒定和不做非体积功时，得出：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{\partial Q_V}{\partial T} = C_V \quad (5)$$

式 (5) 表示，等容过程内能随温度的变化等于定容热容。

对于某一单相物质的封闭系统，当温度恒定时，根据热力学函数基本关系式，可以推导出：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (6)$$

式 (6) 表示，在等温条件下 Q 内能随体积的变化。1843 年焦耳曾做过下面实验（见图）。用一个活塞将一个盛有低压气体（其状态变化接近理想气体）的容器与一个抽成真空的容器相连接，将它们放在水中，打开活塞，气体膨胀，发现水的温度没有变化。根据热力学第一定律：

$$dU = \delta Q - p_0 dV$$

因为没有做体积功 $p_e dV = 0$ (P_e 为外压)，水的温度没有发生变化，所以气体自由膨胀过程没有热效应。如果取温度 T 和体积 V 为独立变量，则得：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

因为 $dT=0$ ， $dU=0$ ，所以 $(\partial U/\partial V)_T dV=0$ 。又因为 $dV \neq 0$ ，所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (7)$$

式 (7) 表示，恒温时气体的内能不随体积的变化而变化。

同样可以得出：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (8)$$

由式 (7) 和 (8) 可以得出重要的结论：一定量、一定组成的理想气体的内能只是温度的函数，与体积、压力无关，即：

$$U = f(T) \quad (9)$$

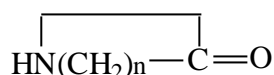
应当指出，焦耳的实验是不精确的，由于水的热容很大，即使气体膨胀过程有一定数量的热交换，水的温度变化也难以测出。只有使用理想气体时，焦耳的实验才是正确的。

参考书目

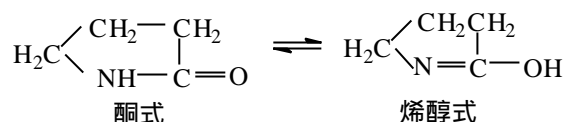
傅鹰著：《化学热力学导论》，科学出版社，北京，1963。

(刘芸)

内酰胺



(lactam) 氨基酸分子内的氨基和羧基间失去一分子水而生成的环状化合物。或 α -氨基酸易失水形成 α -内酰胺，例如 α -氨基丁酸易失水形成 α -丁内酰胺。 α -丁内酰胺存在着酮式和烯醇式的互变异构：



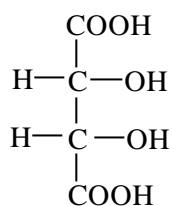
α -丁内酰胺又称四氢吡咯酮，它既具有微弱的碱性，能与盐酸形成盐酸盐；又具有微弱的酸性，能与氢氧化钠形成钠盐。 α -丁内酰胺进行烃化，可生成 N-烃基四氢吡咯酮；与乙炔反应，生成 N-乙炔基四氢吡咯酮，进一步聚合，生成聚乙烯基四氢吡咯酮。

工业上制造四氢吡咯酮的方法可用 α -丁内酯与氨在高温高压下反应制得；也可由丁二酰亚胺部分还原制得。 α -戊内酰胺又称六氢吡啶酮，可由 α -戊内酯与氨反应制得。小环内酰胺和大环内酰胺必须由间接方法制备。例如利用乙烯酮与亚胺加成可生成 α -内酰胺，利用环酮肟的贝克曼重排反应可合成 β -及更高级的内酰胺。

聚乙烯基四氢吡咯酮是血浆的代用品，是接受输血前的一种必要药物，也可作为抗生素、局部麻醉药和激素等药物的延效赋形剂。在青霉素、头孢素等的结构中都含有 β -内酰胺环，它是这类抗生素抗菌活性必需的结构成分。 ϵ -己内酰胺是制造耐纶 6 (见聚己内酰胺) 纤维的重要原料。

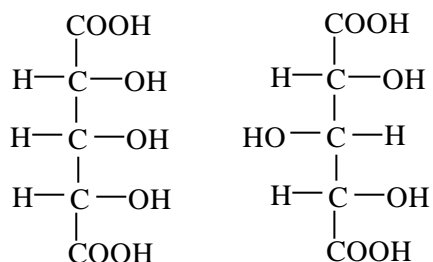
(黄宪)

内消旋体



内消旋酒
石酸

(mesomer) 一种虽然具有手性原子(见手征性)但由于内部的作用而失去旋光性(见旋光异构)的分子。当分子中存在两个结构相同而构型相反的手性原子时,由于各手性原子所能引起的旋光效应相互抵消,使该分子成为不旋光的物质。内消旋体的英文简称为 meso,它是旋光异构体的一种。酒石酸分子的三个旋光异构体中,有一个为内消旋体(结构式如左)。该分子中手性碳 C_2 和 C_3 的结构相同,但前者为 R-构型,后者为 S-构型。有一个对称面可把分子从 C_2-C_3 间分为实物与镜像。因此整个分子不是手性的。内消旋体的物理性质如熔点、溶解度和酸碱性等均与其非对映异构体有一定差异。在 2,3,4-三羟基戊二酸分子中,也有这种内消旋现象。除一对对映体外有以下两个内消旋体:



这两个内消旋体中, C_3 是手性的,但通过它有一个对称面,使整个分子不具旋光性。像 C_3 这样的手性原子称为伪手性原子或伪不对称原子。

(曹居东)

能级相关图

(correlation diagram of energy levels) 对于一个分子(或原子)体系, 有一系列分子(或原子)轨道, 当原子核的位置发生变动或发生化学反应时, 则轨道相应地跟着变化, 在变化过程中轨道间如何相关, 便构成所谓相关图。这类相关图有联合原子-分离原子的双原子相关图、分子几何构型发生变化的沃尔什图和协同化学反应的分子轨道能级相关图等。1930年前后 F.洪德和 R.S.马利肯提出了联合原子-分离原子的双原子相关图。他们设想两个原子从无穷远出发相互接近的过程, 把分离原子的能级按能量增加的次序放在图的一边, 所得到的两个核结合在一起的联合原子的能级也是已知的, 把它们放在图的另一边。然后, 依据整个假想反应中保持的对称性将初始分离原子和最终联合原子的轨道进行分类, 按照量子力学的不相交规则(即只允许不相同对称性的能级相交), 将相同对称性的能级依次关联起来, 就是联合原子-分离原子的双原子能级相关图。由图可获得有关分子过渡区能级结构的重要资料。正是这种图提供了氧分子三重态存在的合理性。

1953年, J.L.沃尔什发表一系列论文, 用相关图讨论许多类型分子的几何构型, 如 AH_2 、 AB_2 、 HA_B 、 AB_3 、 $HAAH$ 等类型。例如 AH_2 型分子的键角 $H-A-H$ 可以从 90° 变到 180° , 保持 c_{2v} 对称性(见群论在化学中的应用), 其分子轨道能级相关图见图 1。从这个相关图预言, BeH_2 有四个价电子, 将为直线构型, 而有 8 个价电子的 H_2O , $\Theta=90^\circ$ 时能量低, 所以为弯曲构型, 这些结论与实验结果(BeH_2 为直线型分子, H_2O 的键角为 104°) 基本符合。

协同反应的分子轨道能级相关图是阐明分子轨道对称守恒原理的理论方法。把反应物的分子轨道能级按次序放在图的一边, 产物的分子轨道放在另一边, 按反应过程所遵循的对称性把反应物和产物的轨道分类, 并加以关联就得到相关图。例如两个乙烯合成环丁烷的反应, 设两个分子保持两个镜面(m 为 xz 平面, m' 为 yz 平面)接近, 轨道的分类见图 2。按照上面的分类, 画出乙烯同面环加成反应的能级相关图(图 3)。显然, 这是一个基态对称性禁阻的反应, 而在光照的条件下却可以发生。

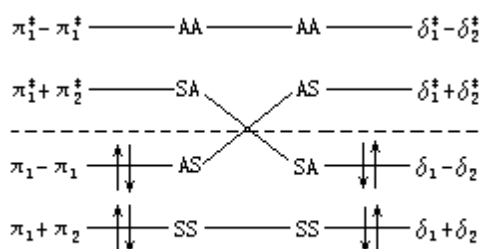


图3 乙烯同面环加成反应的能级相关图

能级相关图简单直观, 给人以明确的分子在变动过程中的电子机理, 有重大的理论指导意义。

(唐敖庆 扬忠志)

能斯脱， W.H.

(Walther Hermann Nernst 1864 ~ 1941) 德国化学家和物理学家。1864年6月25日生于东普鲁士布里森(今波兰翁布热伊诺)，1941年11月18日卒于巴特穆斯考(今属民主德国)。曾在瑞士苏黎世、奥地利格拉茨和维尔茨堡(今属联邦德国)等大学学习，1886年获维尔茨堡大学博士学位。1887年在莱比锡大学做W.奥斯特瓦尔德的助手。1891年任格丁根大学物理学副教授，1894年任该校第一任物理化学教授。1905~1922年，任柏林大学物理化学教授兼第二化学研究所所长。后来该所由能斯脱改名为物理化学研究所。1924年任柏林大学物理学教授和实验物理研究所所长，直到1934年退休。1932年当选为英国皇家学会会员。

能斯脱主要从事电化学、热力学和光化学方面的研究。1888~1889年，研究了溶度积关系，引入了溶度积这一重要概念，用以解释沉淀平衡。同时研究了溶液中的扩散，包括液体间的接触电势。1889年他提出了伽伐尼电池理论，证明伽伐尼电池电动势可用电极的“溶解压力”来解释。他推导出电极电势与溶液浓度的关系式，从此热力学数据便可用电化学的方法来测量。1906年提出了所谓“热定理”(即热力学第三定律)，断言绝对零度不可能达到。证明热定理可以用于从热化学数据直接计算范托夫方程中的平衡常数K。1911年他还从量子理论的观点研究了低温下固体的比热，用实验证明，在绝对零度下一个理想固体的比热也是零。1918年他提出了光化学的链反应理论，用以解释氯化氢的光化学合成反应。能斯脱因研究热化学，提出热力学第三定律的贡献而获1920年诺贝尔化学奖。他共发表157篇论文。著有14本书，最著名的为《理论化学》(1895)。

(郭保章)

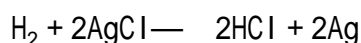
能斯脱公式

(Nernst equation) 表示电池电动势和参与电池反应的各种物质的性质、浓度以及外界条件(温度、压力等)的关系式。对任一自发可逆电池, 可从热力学导出该电池的电动势 E 为:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{\nu_i}}{a_j^{\nu_j}}$$

此式由 W.H. 能斯脱在 1889 年从热力学导出。式中 E° 为电池的标准电动势, 即参与电池反应物质的活度均为 1 时电池的平衡电势或电动势; ν 为连乘符号; a_i 和 a_j 分别为电池反应式中反应物一边和生成物一边的各种物质的活度, 当参与反应的物质是气态时, 则以逸度 f 代替活度, 在气体压力较低时, 可用气体的压力代替逸度; ν_i 和 ν_j 为电池反应式中各种物质前的计算系数。 n 为电池反应中电子转移数; F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为热力学温度。

例如电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{气}, p) | \text{HCl}(a) | \text{AgCl} | \text{Ag}(\text{固})$ (p 为压力; a 为活度) 的反应式为:



由于 Ag 和 AgCl 为纯固相, 它们的活度应为 1, 因此,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{\text{H}_2}}{a_{\text{HCl}}^2}$$

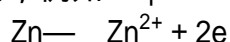
当 H_2 压力较低时,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{HCl}}^2}$$

由于电池的电动势是它的两个电极电势之差, 得出:

$$E_\theta = E_\theta^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_i^{\nu_i}(\text{氧化态})}{a_j^{\nu_j}(\text{还原态})}$$

式中 E°_e 为标准平衡电极电势(或标准电极电势), 即参与电极反应物质的活度均为 1 时的电极电势, 例如 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(a)$ 电极的电极反应式为:



其电极平衡电势为:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} &= E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \\ &= E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^\circ + \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

(吴浩青)

能斯脱热定理

(Nernst's heat theorem) 表述为在接近绝对零度时, 所有固体的熵值都是相等的。1902 年 T.W. 理查兹在研究电池的电动势随温度变化的关系时发现, 温度越低, 电池反应的摩尔焓变 H_m 与摩尔吉布斯函数变 G_m 越接近。德国物理化学家 W.H. 能斯脱在理查兹工作的基础上进一步研究了低温下凝聚物系的反应, 根据实验结果他于 1906 年提出: 当 $T \rightarrow 0K$ 时, 凝聚物系反应的 G_m 和 H_m 随温度的变化率均等于 0, 即:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\partial G_m / \partial T)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} (\partial H_m / \partial T)_p = 0 \quad (1)$$

因为 $(\partial G_m / \partial T)_p = -S_m$, 所以式 (1) 又可写作:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_m = 0 \quad (2)$$

或

$$\sum_B \nu_B S_B(S, T \rightarrow 0K) = 0 \quad (3)$$

式中 ν_B 为物质 B 的化学计量数; S_B 为物质 B 的摩尔熵; S_m 为反应的摩尔熵变。式 (2) 表明, 在 $T \rightarrow 0K$ 时, 所有固体的熵值都是相等的。这就是能斯脱热定理。

能斯脱热定理是根据低温下凝聚物系反应的实验结果提出的一个假设。后来 M. 普朗克、G.N. 路易斯和 M. 兰德尔又进一步指出, 能斯脱热定理只有对纯物质的完美晶体才能成立, 并在此基础上提出了热力学第三定律。也有人将能斯脱热定理就看作是热力学第三定律的表达形式之一。由于 $(\partial H_m / \partial T) = C_{p,m}$, 由式 (1) 还可得到:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} C_{p,m} = 0$$

或

$$\sum_B \nu_B C_{p,B}(S, T \rightarrow 0K) = 0$$

式中 $C_{p,B}$ 为物质 B 的定压摩尔热容。从能斯脱热定理还可以得到其他一些推论, 从这些推论又可以进一步检验定理的正确性。例如, 对于纯物质来说, 由于 $\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0$, 可以得出:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\partial S / \partial P)_T = \lim_{T \rightarrow 0K} [-(\partial V / \partial T)] = 0$$

附图是氫(固体)的摩尔体积 V_m 随温度 T 的变化关系曲线。当 $T \rightarrow 0K$ 时, $(\partial V_m / \partial T)_p = 0$ 。

此外, 也可以利用测定低温下同素异形体 (用 β 、 α 表示) 的相变过程的熵变 S_m 来检验能斯脱热定理的正确性。附表的实验数据表明, 在实验误差范围内, $\beta S_m(T \rightarrow 0K) = S_m^\beta(0K) - S_m^\alpha(0K) = 0$ 是正确的。

几种同素异形体的			$S_m (0K)$	
系统			转变温度 (K)	$S_{u_m} (0K)$ [J/(mol · K)]
硫	菱形	单斜	386.6	-0.08
锡	灰锡	白锡	286.4	0.29
磷化氢			49.4	-0.04
环己醇			263.5	1.25

近年来的研究表明，能斯脱热定理不仅对于固相，而且对于液相也适用。例如，在研究氦的液固相平衡时发现， $T \rightarrow 0K$ 时，熔化熵 $fusS_m \rightarrow 0$ 。
(薛芳渝)

尼科尔森，W.

(William Nicholson 1753 ~ 1815) 英国化学家。1753 年生于伦敦，1815 年 5 月 21 日卒于伦敦。曾任朴茨茅斯自来水厂工程师。尼科尔森 1790 年发明了自来水表（尼科尔森水表）和印刷亚麻布的机器。其最重要的贡献为最早进行电化学反应。1800 年他得知发明了伏打电池后，同年 5 月 2 日同解剖学家 A. 卡莱尔用银币和锌片各 36 枚重叠起来制成电池。他们发现，当将两根分别连接银币和锌片的导线放在水中时，与锌（负极）连接的金属丝上发生氢气泡，而与银（正极）连接的金属丝上产生氧气。这样，他们成为电解水的先驱者。1797 年他创办了《自然哲学、化学和技术》杂志。著有《自然哲学导论》（1781）和《理论与应用化学字典》（1808）。

（郭保章）

铌

(niobium) 一种化学元素，化学符号 Nb，原子序数 41，原子量 92.906 38，属周期系 VB 族。

发现 1801 年英国化学家 C.哈切特从当时陈列在大英博物馆的一块黑色矿石（铌铁矿）中分离出一种新元素的氧化物，称为 columbium（钶）。一年后，瑞典化学家 A.G.厄克贝里从瑞典的钽铁矿中发现元素钽。由于钶和钽在性质上非常相似，不少研究者认为两者是同一元素。1844 年德意志化学家 H.罗泽对各种不同的铌铁矿和钽铁矿进行了透彻的研究，分离出两种不同的元素，才澄清事实真相，并仿照厄克贝里用希腊神话中宙斯之子 Tantalus 之名命名钽，用 Tantalus 的女儿 Niobe 的名字来命名这个与钽伴生的元素。罗泽证实哈切特发现的“columbium”，实际上是铌和钽的混合氧化物。

存在 铌在地壳中的含量为 0.002%。铌常以铌酸盐的形式存在，主要矿石是铌铁矿。由于铌、钽的共生，在铌铁矿中常含有钽，在钽铁矿中也含有铌，两种矿石统一表示为 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ ，按两者相对含量之多少来判定何者是铌铁矿，何者是钽铁矿。通常，在铌铁矿中铌的含量为 47~78%。铌有时常与稀土元素共存，有时也与铀矿物共存，例如黑稀金矿 $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ 、复稀金矿（组成与黑稀金矿类同）、褐钇铌矿 $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ 、铌钇矿 $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{UO}_2)_3(\text{Y}, \text{Ce})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_6\text{O}_{21}$ 等矿石中都含有铌。天然存在一种铌的稳定同位素铌 90。

物理性质 铌为灰白色金属，磨光的表面呈白色光泽；熔点 2 468 ，沸点 4 742 ，密度 8.57 克/厘米³。纯金属铌具有立方体心结构，在真空中加热时强烈喷溅。

化学性质 铌的电子构型为 $(\text{Kr})4d^45s^1$ ，氧化态有+2、+3、+4、+5、-1。金属铌具有良好的抗蚀性。常温下，不被水和无机酸碱侵蚀，也不与王水反应，但能缓慢溶于氢氟酸。加热时，铌与氢氟酸反应迅速，也能溶于热浓硫酸和浓碱。铌在空气中稳定，加热时表面失去光泽。在氧气中加热到红热也不会完全氧化。在氯气流中，红热的铌剧烈地燃烧，成为五氯化铌。高温下，铌能与硫、氮、碳等元素直接化合，形成硫化物、氮化物和碳化物。

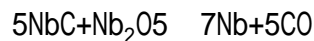
化合物 常见的五价铌的化合物有五氧化二铌和五氯化铌，它们的性质与非金属化合物相似。其卤化物和卤氧化物有挥发性且易发生水解。五氯化铌水解时生成水合五氧化二铌，也称铌酸。铌酸具有两性，能溶于盐酸和浓硫酸，也能溶于浓的碱溶液。在碱性溶液中，铌酸根离子形成多阴离子 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ；当溶液的酸度增加到 pH=7 时，会有水合氧化铌沉淀。

铌也能形成一些低价的氧化物 NbO_2 、 NbO 和卤化物 NbX_4 、 NbX_3 、 NbX_2 （X 为卤素）。有些铌低价卤化物的组成还相当复杂，如 Nb_6F_{15} 、 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ 、 Nb_6I_{11} 。这些低价化合物都有金属原子簇和非整比的特征。例如在低价卤化物中存在以卤素原子为桥的，具有 Nb-Nb 金属键的，组成为 $[\text{Nb}_3\text{X}_8]$ 、 $[\text{Nb}_6\text{X}_8]^{3+}$ 、 $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{n-}$ （n=2、3）的金属原子簇（见原子簇金属化合物）。

制法 处理铌矿有酸法和碱法两种： 酸法，用硫酸氢钾与矿粉熔融，用水洗涤熔体，再用盐酸沥取以除去其中的铁，然后将熔体用稀的氢氟酸处理，最后用含氟络合钾盐分级结晶的方法对铌、钽进行分离。 碱法，用苛

性碱与矿粉熔融，熔体用水沥取以除去二氧化硅。母液用盐酸处理，使铌、钽以铌酸和钽酸的形式沉淀，最后将沉淀溶入氢氟酸，并引入钾离子，使铌以七氟铌酸钾的形式结晶析出，铌以五氟氧合铌酸钾 K_2NbOF_5 的形式留在溶液中。溶液中残留的铌，可通过将溶液煮沸后加入碳酸钾的办法，使它成为氟氧铌酸钾 $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$ 而沉淀。溶液中的铌，可加过量氢氧化钠使它沉淀为铌酸钠 $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$ ，然后用盐酸处理，将它转化为铌酸，最后制成铌酸钾 $4K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 16H_2O$ ，再进行重结晶提纯。

目前分级结晶分离铌、钽的方法已被液-液萃取法所代替。萃取时水相可用氢氟酸、氢氟酸-盐酸或氢氟酸-硫酸体系；有机相用甲基异丁基酮。在氢氟酸浓度较低时，钽首先被甲基异丁基酮萃取，然后加盐酸或硫酸以增加水溶液的酸度，再用新鲜的甲基异丁基酮萃取其中的铌。金属铌可先用五氧化二铌制成铌的碳化物 NbC ，再将 NbC 和五氧化二铌按化学计量配比，在 1600 ~ 2500 加热制取，其反应为：



此法制得的粉末状铌，可先经烧结，再在真空或惰性气氛下的电弧炉内熔化，制成金属块；也可用碘化法进一步精炼。

金属铌还可用电解熔融的七氟铌酸钾或用金属钠还原七氟铌酸钾的方法制取；也可用金属铝、碳或碳化物还原纯五氧化二铌的方法制取。

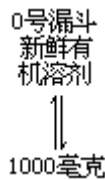
应用 纯金属铌在电子管中用来去除残留气体。铌铁合金加在不锈钢中可起固定碳的作用；铌在合金钢中能提高钢在高温时的抗氧化性，改善钢的焊接性能和增强钢的抗蠕变能力。铌还用于制造高温金属陶瓷，含铌金属陶瓷可以用来制造高空火箭和喷气发动机。

(金若水)

逆流分布

(counter distribution) 指分离柱中两相反向流动并相互接触，以提高分离和纯化效率的方法。例如，在分级蒸馏中回流液在柱中连续下降，并不断与上升蒸气相接触，该技术广泛用于石油化工和萃取化学中。

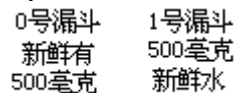
设溶质在两相中的状态不变，其分配不受电离、聚合等因素的影响，在分液漏斗中含有该溶质 1000 毫克的水溶液，其分配系数为 1，加入等体积的与水不相混溶的有机溶剂于分液漏斗中，振荡使两相间达到萃取平衡，则溶质在两相各占 500 毫克。接着，将第一分液漏斗中较轻的有机相移至第二分液漏斗中。然后，在第二分液漏斗的有机相中加入新鲜的水相，在第一分液漏斗的水相中加入新鲜有机相，振荡使两相达到萃取平衡，则每只分液漏斗中的各相均含溶质 250 毫克。再将第二分液漏斗中的有机相移至第三分液漏斗，并加入新鲜水相，转移第一分液漏斗至第二分液漏斗以代替原有的有机相，并如上所述，加入新的相反的相，进行萃取以达到平衡。经过两次或三次转移后，可用下列示意图表示萃取过程， \rightleftharpoons 代表两相平衡。毫克数为存在的溶质重量。于是，第一步为：



在 0 号漏斗中两相平衡时，得：



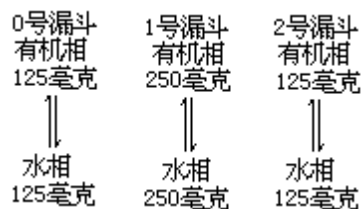
上述已完成一次转移 ($n=1$) 的情况表示为：



达到平衡后，得：



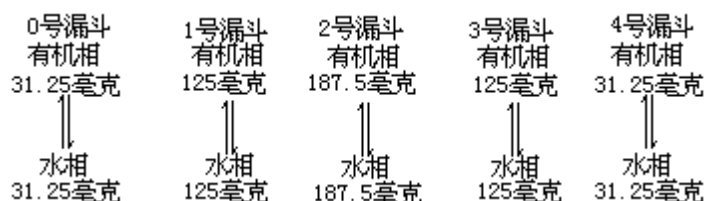
由上图可见，每次转移使右方增加一个分液漏斗。完成第二次转移 ($n=2$) 并达到平衡后的分配为：



完成第三次转移 (n=3) 并达成平衡后的分配 (因第一支分液漏斗标号为 0, 所以漏斗数等于转移数加 1) 为:



当 n=4 时, 为:



由上可见, 当转移次数增加时, 溶质在更多的漏斗中分布, 因分配系数为 1, 所以中间漏斗溶质多, 两边漏斗溶质递减。当分配系数不等于 1, 且溶质较易溶于水时, 则最高浓度在图中偏左; 若溶质易溶于有机溶剂, 则最高浓度在图中偏右。当分配系数为 1, 且两相体积相等时, 转移次数为 n 的溶质分配曲线均成高斯分布。上述过程可用二项式展开后的任一简单项表示:

$$f_{n,r} = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \left(\frac{1}{1+K_D} \right)^n K_D^r$$

式中 $f_{n,r}$ 是经过 n 次转移后在第 r 个容器中溶质的分数 K_D 为分配系数。

在逆流分布中, 转移次数一定时, 不同分配系数的物质的分布各不相同。对不同 K_D 值的溶质, 经一定转移次数后开始分离, 但在任何情况下分离并不完全。因此, 若要定量地得到纯组分, 必须将这些溶质进行更多级数的分离才能达到目的。目前逆流分布在化工、湿法冶金、溶剂萃取中的串级萃取和色谱法中获得广泛应用, 今后在分离提纯中还将发挥重要作用。

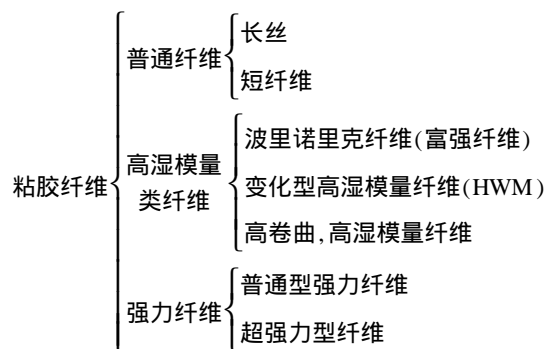
参考书目

R.A.Day, Jr. and A.L.Underwood, Quantitative Analysis, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.

(胡之德)

粘胶纤维

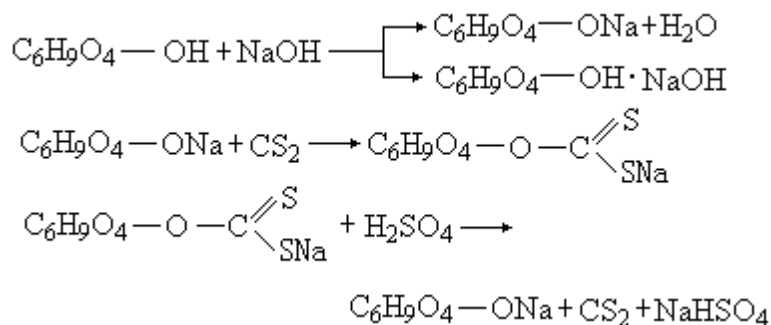
(viscose fibre) 将植物杆茎经黄酸化反应制得的纤维素黄酸酯溶于稀碱溶液，然后经过凝固再生纺制的一种再生纤维素纤维。其纺丝方法有筒管式和离心式，喷丝头最早用铂金合金，现在用不锈钢制成。1892年英国 C.F. 克罗斯和 E.J. 比万首先发明粘胶纤维，它是人造纤维中历史悠久、技术成熟、产量很高、品种繁多、用途广泛的一种。根据纤维的结构和性能的不同，粘胶纤维分为以下各品种：



粘胶纤维的产量在人造纤维中居首位。

制造粘胶纤维的原料是由各种植物纤维制成的高纤维素浆粕，主要原料为木材，在中国则以棉短绒占较大比例，其他还有竹、甘蔗渣、麦秆和芦苇等。

生产过程一般是先将纤维素与碱液反应，生成碱纤维素，再将碱纤维素与二硫化碳反应，生成黄酸纤维素钠，把它溶解于稀碱液即成为粘胶。粘胶经喷丝头纺丝，在酸性溶液内固化和拉伸，便纺成粘胶纤维。反应如下：

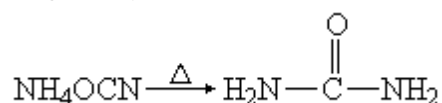


性质和应用 普通粘胶纤维的性能与棉纤维相比，除吸湿性高，耐磨性好以外，其他如强度、延伸、耐光、耐化学药剂等都较差。用作帘子线的强力粘胶纤维的强度和延伸度高于棉纤维。服装用的富强纤维的性能与棉相似。改性高湿模量纤维有与富强纤维相似的强度，其耐磨性高于富强纤维，延伸度与合成纤维相近，适合与合成纤维混纺织成混纺织物。在显微镜下，粘胶纤维的纵向剖面一般呈圆柱状，也有特别制成竹节状和麦秆状的，它的截面则有各种形状，如普通粘胶纤维为锯齿形，强力粘胶纤维、富强纤维、改性高湿模量纤维为圆形、接近圆形或腰子形。

(孙君立)

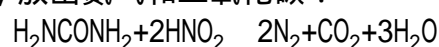
脲

(urea) 又称尿素。分子式 H_2NCONH_2 。1773 年由尿中提取而得名。1828 年德国化学家 F. 维勒由氰酸铵加热得到脲：

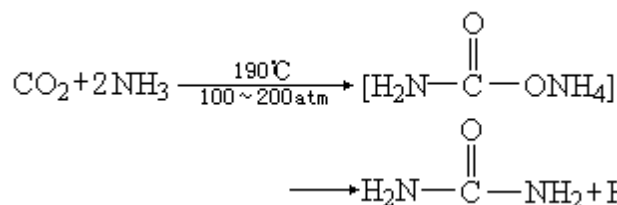


这是第一个从无生命的无机物合成的有机化合物。脲的人工合成在人类认识自然的历史上起着重大的作用，推翻了当时流行的“生命力学说”，促进了有机化合物合成方法的发展。脲为白色结晶，熔点 135℃，相对密度 1.323 (20/4)；易溶于水和乙醇；强热时分解成氨和二氧化碳。它是哺乳动物体内蛋白质代谢的最终产物，一个成年人每天的尿中可排出脲约 30 克。

脲和亚硝酸反应，放出氮气和二氧化碳：



在许多有机反应中，如重氮化反应，常加脲以除去过量的亚硝酸，因此它是一个亚硝酸的捕捉剂。现代工业中，脲是由氨与二氧化碳直接合成的：



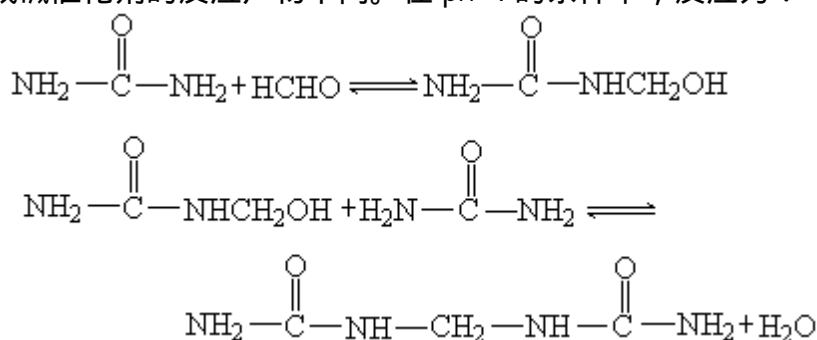
脲是一种优良的化学肥料，在施入土壤后受脲酶的作用，缓慢水解放出氨和二氧化碳，被植物吸收。它也是制造药物和塑料的重要化工原料。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

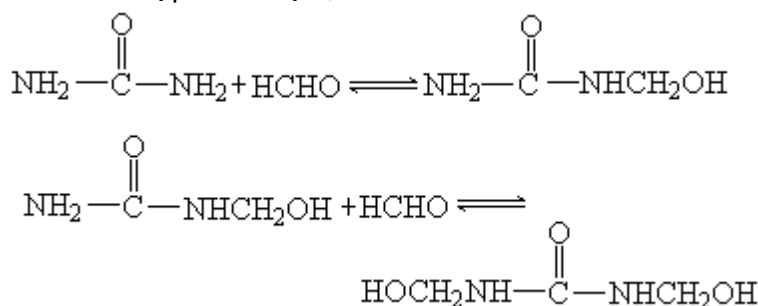
脲醛树脂

(urea-formaldehyde resins) 又称脲甲醛树脂, 是尿素与甲醛反应得到的热固性树脂。英文缩写为 UF。在加工成型时发生交联(见高分子交联), 得到不溶、不熔的制品。脲醛树脂的绝缘性能良好, 价格便宜, 是一类重要的缩聚高分子产品, 主要用于制造模压塑料。脲醛树脂的 1980 年世界产量超过 150 万吨。1884 年开始研究尿素与甲醛的反应; 1918 年得到可作为胶粘剂用的粘液; 1926 年制得模塑粉并加工成型; 1929 年工业生产, 商品名为 Beetle。

聚合 原料为尿素和 37% 甲醛水溶液, 合成的树脂是线型结构。为保证树脂能固化, 甲醛与尿素的摩尔比必须大于 1。一般采用甲醛/尿素为 1.5 ~ 2.0。如作胶粘剂, 可选择较高的摩尔比; 如作模压塑料, 则选择较低的摩尔比。酸或碱催化剂的反应产物不同。在 pH=4 的条件下, 反应为:



这两步反应均为可逆反应, 第一步为尿素与甲醛加成反应, 得到羟甲基脲; 第二步为羟甲基与氨基的缩合反应, 形成亚甲基键(—CH₂—), 同时放出水, 经多次缩合可得低聚物。也可通过羟甲基之间的缩合反应形成亚甲基醚键(—CH₂—O—CH₂—), 它进一步受热时可分解, 放出甲醛而转变为亚甲基键。因此在酸性条件下, 如反应不加控制, 则将形成网状结构, 导致凝胶。在中性和碱性条件下 (pH=7 ~ 8), 反应产物为一和二羟甲基脲:



而它们的缩合反应速率要慢得多。所以在工业上是采用碱作催化剂, 在 95 左右反应, 以制造可溶性脲醛树脂, 然后在酸性条件下或加热条件下进行固化。脲醛树脂必须在中性 (pH=7) 条件下贮存。固体树脂较溶液稳定, 溶液的贮存期一般为六个月。

固化 脲醛树脂在酸性或加热条件下固化较快。室温固化时常用的固化剂为氯化铵。模塑粉应加热固化。当温度为 130 ~ 160 时, 较薄制品的模压周期是 10 ~ 15 分钟; 较厚制品则须长达 1 小时以上。提高温度可加速固化但表面易分解, 树脂中加入固化加速剂, 如硫酸锌、磷酸三甲酯、草酸二乙酯等可缩短固化时间。性质和应用 固化后的脲醛树脂颜色比酚醛树脂浅, 呈半透

明状，耐弱酸、弱碱，绝缘性能良好，耐磨性极佳，但遇强酸或碱易分解，耐候性较差。主要用于制造模压塑料，制作日用品和电器零件；还可用于板材的胶粘剂、纸和织物的浆料、贴面板及建筑工业上的装饰板等。由于其着色范围极广，可制成色彩瑰丽的制品。

（李世璠）

涅斯米扬诺夫反应

(Nesmeyanov reaction) 由芳香重氮盐和卤化汞的复盐制备卤化芳基汞或二芳基汞的反应。反应在适当溶剂中进行，通过加铜粉还原，放出氮气，即得产物。这个反应是由 A.H. 涅斯米扬诺夫于 1929 年发表的。后来这个反应发展成为：通过芳香重氮盐与汞细粒反应也可制得卤化芳基汞。在这种情况下汞是还原剂，代替了铜。碱性试剂可把卤化芳基汞的汞离子转变为金属汞或稳定的汞络离子，同时生成二芳基汞。涅斯米扬诺夫反应适用于合成有取代基的芳基汞化合物，它开辟了有机汞化学的研究。

(王积涛)

镍

(nickel) 一种化学元素，化学符号 Ni，原子序数 28，原子量 58.69，属周期系 族，是铁系（铁、钴、镍）元素之一。

发现 人们很早就知道一些镍矿和镍合金。中国在公元前 200 年就开始使用一种铜、镍、锌的合金，叫白铜。1751 年由瑞典化学家和矿物学家 A.F. 克罗斯泰德发现并分离出来金属镍。英文名来自德文 kupfernickel，原意是“假铜”。

存在 镍是一种相当丰富的元素，在地壳中的含量约为 0.018%，占第 23 位，其含量大于铜、锌、铅三者的总和。重要的镍矿有镍黄铁矿 $[(Ni, Fe)_xS_y]$ 、硅镁镍矿 $[(Ni, Mg)SiO_3 \cdot nH_2O]$ 、针镍矿或黄镍矿 (NiS)、红镍矿 (NiAs)、褐铁矿 $[(Ni, Fe)O(OH) \cdot nH_2O]$ 等。工业上有用的镍矿为硫化物矿和氧化物矿。动植物中只含少量镍，海水中仅有微量镍。镍有五种天然同位素：镍 58、镍 60、镍 61、镍 62、镍 64。其中镍 58 含量最高。

物理性质 镍为银白色金属；熔点 1455，沸点 2730，密度 8.90 克/厘米³。镍比铁硬和坚韧，有铁磁性和延展性，能导电和导热。金属镍有两种晶态：镍为紧密的六方晶体；镍为面心立方晶体。

化学性质 镍的电子构型为 $(Ar)3d^84s^2$ ，氧化态为 0、±1、±2、+3、+4。镍的化学性质与铁、钴相似，在常温下与水和空气不起作用，能抗碱性腐蚀。块状镍不燃，细镍丝可燃，特制细小多孔镍粒在空气中会自燃。镍能缓慢地溶于稀盐酸、硫酸和硝酸中，放出氢气。在氧化性溶液如发烟硝酸中，镍表面覆盖一层氧化膜而变成钝态。细粉末状的金属镍在加热时可吸收相当量的氢气。加热时镍与氧、硫、氯、溴等发生剧烈作用。镍也能与一氧化碳形成羰基化合物。

镍的主要氧化态为+2，在强氧化剂作用下能产生 Ni() 和 Ni() 的价态，如氟的配阴离子 NiF_6^{3-} 和 NiF_6^{2-} ，但它们在水溶液中不稳定而产生 Ni() 离子和氧气。Ni() 通常以配位状态存在，是反磁性的双核配合物，如 $K_4[Ni_2(CN)_6]$ 。-1 氧化态的化合物如 $H_2Ni_2(CO)_6$ ，其中氢没有酸的作用。零价状态除金属镍外，最常见的是四羰基镍 $Ni(CO)_4$ ，还有 $Ni(PF_3)_4$ 和 $[Ni(CN)_4]_4^-$ 等。Ni() 除形成各种化合物外，还可与无机、有机配体形成稳定的配合物，镍在配合物中的配位数为 4 或 6。

化合物 氧化镍 有三种：一氧化镍 NiO 为绿色粉末，热时为黄色；熔点 1984，密度 6.67 克/厘米³；不溶于水，溶于硫酸、硝酸和盐酸，不溶于强碱而溶于氨水。另一种一氧化镍为黑色，不溶于水也不溶于酸。将一氧化镍在空气中加热到 400，即氧化成三氧化二镍；加热到 600，又还原为一氧化镍。一氧化镍在氢气中加热可还原成金属镍。在非氧化气氛中灼烧碳酸镍、氢氧化镍或硝酸镍即得一氧化镍；它可用于制造合金、颜料、陶瓷等。三氧化二镍 Ni_2O_3 为黑色有光泽粉末；相对密度 4.84；不溶于水，溶于硫酸和硝酸并放出氧气，溶于盐酸并放出氯气，也溶于氨水。在空气中温和地加热分解碳酸镍、氢氧化镍、硝酸镍或 400 时加热一氧化镍，皆可制得三氧化二镍。它可用作玻璃、陶瓷、搪瓷的颜料，也用于蓄电池和制镍粉。二氧化镍 NiO_2 为绿灰色粉末，得不到纯的化合物。溶于硫酸得到硫酸镍并产生氧

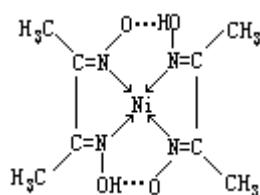
气；与盐酸反应产生氯气；在 190 以上可被氢气还原。由悬浮于碱性溶液中的一氧化镍或氢氧化镍用过硫酸盐氧化而得。

氢氧化镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (或 $\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 为苹果绿色粉末；密度 4.15 克/厘米³；为相当强的碱；微溶于水，溶于酸，不溶于过量碱溶液，溶于氨水形成蓝色镍氨配离子。氢氧化镍加热到 230 即分解成一氧化镍；遇氧化剂可氧化成黑色的氢氧化高镍。将氢氧化钠溶液加入可溶性镍盐溶液，即沉淀出氢氧化镍。它可用于碱性蓄电池和镀镍等。

碳酸镍 NiCO_3 为淡绿色晶体；不溶于水，溶于酸。碳酸镍加热至 300 以上，分解成一氧化镍和二氧化碳；300 以上可被氢气还原成金属镍。这种镍分散度高，有良好的催化活性。将碳酸钠溶液加入可溶性镍盐中，即得碳酸镍。

卤化镍 无水卤化镍的颜色随氟、氯、溴、碘的顺序而加深：氟化镍 NiF_2 为淡黄色，氯化镍 NiCl_2 为黄褐色，溴化镍 NiBr_2 为暗褐色，碘化镍 NiI_2 为黑色。它们由金属镍与相应的卤素作用而得。在通常条件下，卤化镍皆带 6 分子结晶水，为绿色。卤化镍由氧化镍、氢氧化镍或碳酸镍与相应的氢卤酸作用可得。水合氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为绿色片状结晶，灼烧则失水而成无水物。无水氯化镍的熔点为 1001 ，973 时升华；在空气中易潮解，易溶于水、氨水和乙醇等有机溶剂。氯化镍在有机溶剂中的溶解度通常比氯化钴小，这个差异常被用来分离镍和钴的氯化物。氯化镍可制镍催化剂，镀镍，用于气体面具中吸收氨气，也可做试剂。

硫酸镍 NiSO_4 为黄绿色晶体；848 时分解；密度 3.68 克/厘米³；溶于水，不溶于乙醇、乙醚。容易与碱金属的硫酸盐形成硫酸复盐 $\text{MI}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MI 为一价碱金属)。七水合硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为绿色晶体，溶于水和乙醇，由氧化镍或碳酸镍溶于硫酸中经浓缩而得。七水合物加热到 99 或在浓溶液中加热到约 50 ，皆失一分子水而成六水合物。六水合物为翠绿色晶体，溶于水、乙醇和氨水；在 103 失去全部结晶水。水合硫酸镍可用于镀镍，制作镍催化剂和油漆催干剂。



二(二甲基乙二胺)合镍 $\text{Ni}(\text{HC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 为猩红色晶状粉末；250 时升华；不溶于水、乙酸、氨水，溶于稀酸和无水乙醇。结构式如左。由氨性的镍盐溶液与二甲基乙二胺的酒精溶液反应而得。可做颜料，也用于分析化学中。

乙酸镍 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为绿色晶体，有乙酸气味；受热分解；溶于水、乙醇和氨水。乙酸镍由氢氧化镍或碳酸镍与乙酸作用而得。可用作纺织品染色的媒染剂、染料制剂、镍催化剂和用于镀镍。

二茂镍 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 又称二环戊二烯合镍。为深绿色晶体；熔点 171 ~ 173 ；不溶于水，溶于大多数有机溶剂；有反磁性。二茂镍与二茂铁一样具有夹心型结构，其中镍的氧化数为+2。二茂镍十分活泼，在空气中迅速分解，

在丙酮、乙醚、乙醇中分解。二茂镍由溴化镍与环戊二烯钠 NaC_5H_5 反应而得；可做燃料的抗震剂和催化剂；有毒，吸入或皮肤接触都有害。制法 由矿石中回收和提纯镍的方法主要有电解冶金、化学还原和羰基化三种。电解冶金法是将富集的硫化物矿石焙烧成氧化物，经火法还原，并铸成镍阳极，经电解在阴极得到高纯度镍。羰基化法是将镍的硫化物矿与一氧化碳反应生成挥发性的羰基镍，羰基镍经加热又分解成镍和一氧化碳，所得产物纯度高，不含钴。化学还原法是将镍的氧化物矿经矿石的化学浸出、共存元素的分离，然后用氢气在一定的压力和温度下还原镍的氧化物，得到金属镍。

应用 工业上大部分镍用来制不锈钢和其他抗腐蚀合金。镍与铜、铁、铬、钴、金等金属都能形成合金。不同组成的镍铜合金能做抗海水腐蚀材料、电阻合金、热交换器和冷凝器管道等。加镍、锌的铜基合金可做弹簧材料。不同组成的镍铁合金可做磁性材料和电灯、电子管的封接材料。不同组成的镍、铬、铁合金在高温下有抗氧化作用，可用于制造喷气飞机、蒸汽涡轮机和电热丝。镍还用于镀镍、陶瓷制品、镍镉电池、聚丙烯着色和玻璃着绿色；在化学中主要用作加氢催化剂（见催化氢化反应）。

毒性 金属镍毒性不大，水、土和食物中的痕量镍基本上对人体无害。镍化合物对人畜有毒，应尽量避免摄入。挥发性四羰基镍的毒性比一氧化碳还大。

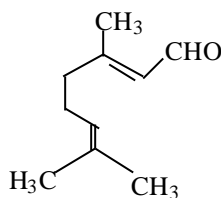
参考书目

J.C.Bailar, ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, Pergamon, Oxford, 1973.

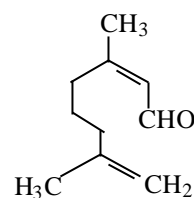
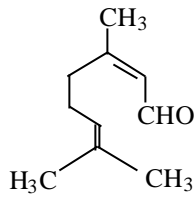
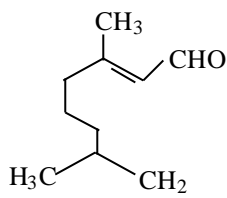
(张华麟)

柠檬醛

(citral) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{16}O$ 。它存在于枫茅油和山苍子油中，为下列四种化合物的混合物，其中主要为柠檬醛 a：



柠檬醛_a



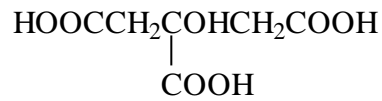
柠檬醛_b

柠檬醛 a (又称香叶醛) 为带柠檬香气的无色油状液体，在空气中易氧化变黄；密度 0.8888 克/厘米³ (20)，沸点 229 ；可经结晶性亚硫酸氢钠加成物分离或从香叶醇氧化得到。柠檬醛 b (又称橙花醛) 的沸点 120 (20 毫米汞柱)，密度 0.8869 克/厘米³ (20)；可从橙花醇氧化得到。柠檬醛 a 用氨性氧化银氧化得香叶酸。工业上制取柠檬醛有三种方法：

从精油中分出；从工业香叶醇 (及橙花醇) 用铜催化剂减压气相脱氢得到；从脱氢芳樟醇在钒催化剂作用下合成，脱氢芳樟醇可从甲基庚烯酮与乙炔合成制得。柠檬醛可用于制造柑橘香味食品香料，因易氧化并聚合变色，只用于中性介质中；还用于合成异胡薄荷醇、羟基香茅醛及维生素 A 的原料紫罗兰酮。

(刘铸晋 陆仁荣)

柠檬酸



(citric acid) 又称 2-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸、枸橼酸。分子式 $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ 。柠檬酸以游离状态存在于多种植物果实, 如柠檬、菠萝、葡萄、醋栗、覆盆子中。其中以柠檬汁内含量最多, 约占 6~10%。

柠檬酸也存在于动物组织里, 它是生物体内糖、脂肪和蛋白质代谢过程中的产物之一。

柠檬酸为无色结晶。含一分子结晶水的柠檬酸加热至 100 熔化; 不含结晶水的柠檬酸的熔点为 153, 相对密度 1.665(20/4)。柠檬酸易溶于水和乙醇, 不溶于醚、苯和氯仿。柠檬酸具有多元羧酸的性质, 可生成盐、酯和酰胺, 还可与许多金属离子形成络合物。

工业上柠檬酸可由葡萄糖或蔗糖发酵制得, 也可从低质量的柠檬中提取。柠檬酸无毒, 易溶于水, 并具有柠檬的酸味, 广泛用于人造饮料和食品工业; 也可作金属表面的清洗剂。柠檬酸盐还可用于医药, 钙盐是钙质补剂, 钠盐是血液抗凝剂, 柠檬酸铁铵是补血剂。柠檬酸酯适于作食品包装薄膜的增塑剂。

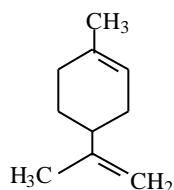
(黄宪)

柠檬酸铁铵

(ammonium iron citrate) 又称枸橼酸铁铵，是柠檬酸铁 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和柠檬酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的复盐，其组成因合成条件不同而异，没有确切的化学式。棕色鳞片状的含铁量较高，达 18.5%，可用作补血药，以治疗缺铁性贫血。绿色鳞片状的含铁量较低，为 14.5~16%。二者均为光化学敏感物质，绿色较棕色更易感光。涂有绿色柠檬酸铁铵和赤血盐（铁氰化钾）的纸称为蓝色晒图纸。在曝光时，柠檬酸盐内的三价铁被还原为二价，遇水即产生滕氏蓝，故受光部分即变为蓝色，不受光部分仍为白色、可得蓝底白线图样。

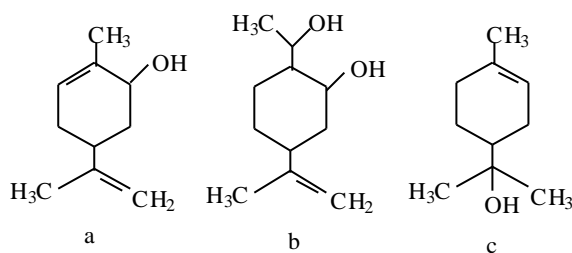
(陈汉文)

柠檬烯



(Limonene) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{16}$ 。天然植物精油中含有右旋柠檬烯、左旋柠檬烯和消旋柠檬烯三种光学异构体。右旋柠檬烯存在于橙皮油、柠檬油、佛手油、茛苳油、黄蒿子油等中；熔点 -74.3 ，沸点 178 ，相对密度 0.8411 ($20/4$)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +125.6^\circ$ 。左旋柠檬烯存在于苏联松节油和白千层油等中；沸点 $177 \sim 178$ (755 毫米汞柱)，相对密度 0.8422 ($20/4$)， $[\alpha]_D^{20} -122.1^\circ$ 。消旋柠檬烯存在于西伯利亚松针油、柠檬草油、香草油等中；熔点 -95.5 ，沸点 178 ，相对密度 0.8402 ($21/4$)。三者都是具有橘皮愉快香气的无色液体。

柠檬烯能在常压下蒸馏而不起变化，但暴露在空气中则很快氧化，生成两种化合物（见结构式 a 和 b）。柠檬烯与稀酸作用生成 α -松油醇 (c)，后者用于香料工业中。



(刘铸晋 陆仁荣)

凝胶

(gel) 一种特殊的分散体系，其中胶体颗粒或高聚物分子相互连接，搭成架子，形成空间网状结构，液体或气体充满在结构空隙中。其性质介于固体和液体之间，从外表看，它成固体状或半固体状，有弹性；但又和真正的固体不完全一样，其内部结构的强度往往有限，易于破坏。

分类 凝胶是个总的名称，根据分散相质点的性质(刚性还是柔性)和形成结构时质点间连接的性质(结构的强度)，可分为刚性凝胶与弹性凝胶两大类。多数的无机凝胶，如二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、五氧化二钒等属于前者；而柔性的线型高聚物分子形成的凝胶，如橡胶、明胶、琼脂等属于后者。也可将凝胶分为可逆凝胶与不可逆凝胶两大类。

制备 溶液或固体(干凝胶)都能形成凝胶。从固体制备凝胶比较简单，干胶吸收液体膨胀即成，通常为弹性凝胶。从溶液制备凝胶须满足两个基本条件：降低溶解度，使固体物质从溶液中成“胶体分散态”析出；析出的固体质点既不沉降，也不能自由移动，而是搭成骨架形成连续的网状结构。具体的制备方法可以有：冷却胶体溶液，产生过饱和溶液。如0.5%琼脂溶液冷到35℃就形成固体状胶冻；加入非溶剂，例如果胶水溶液加入酒精后就形成凝胶；加入盐类，适量的电解质加入到胶粒的亲水性较强尤其是形状不对称的疏液溶胶中，即可形成凝胶，如五氧化二钒、氢氧化铁等；化学反应，利用化学反应产生不溶物，并控制反应条件可得凝胶，如硅胶的制备。

性质 凝胶的膨胀作用 弹性凝胶由线型高分子构成，因分子链有柔性，故吸收或释出液体时很易改变自身的体积，其吸收液体使自身体积增大的现象称为膨胀作用。这种作用具有选择性，只能吸收对它来讲是亲合性很强的液体。其膨胀可以是有限的，也可以是无限的，与其内部结构连接的强度有关，改变条件也可使有限膨胀变成无限膨胀，即膨胀的结果是完全溶解和形成均相溶液。

根据膨胀机理的研究，可以认为膨胀过程分为两个阶段，第一阶段是溶剂分子钻入凝胶中与大分子相互作用形成溶剂化层，此过程时间很短，速度快；第二阶段是液体的渗透作用，此过程中凝胶吸收大量液体，体积大大增加。在膨胀过程中由于溶剂分子进入凝胶结构中的速度远大于大分子扩散到液体中的速度，使凝胶内外溶液浓度有很大差值，即溶剂的活度有很大差异，产生膨胀压。此值很可观，例如明胶浓度为50%时，膨胀压为13千克力/厘米³，66%时为45千克力/厘米³。古代埃及人曾利用木头吸水时产生很大的膨胀压来开采建造金字塔的石料，即所谓湿木裂石。

凝胶的脱水收缩作用 凝胶在老化过程中会发生特殊的分层现象 称为脱水收缩作用或离浆作用，但析出的一层仍为凝胶，只是浓度比原先的大，而另一层也不是纯溶剂，是稀溶胶或高分子稀溶液。一般来说，弹性凝胶的离浆作用是个可逆过程，它是膨胀作用的逆过程；刚性凝胶的离浆作用是不可逆的。

脱水收缩现象的实际例子很多，如人体衰老时皮肤的变皱、面制食品的变硬、淀粉浆糊的“干落”等。

凝胶中的扩散与化学反应 凝胶和液体一样，作为一种介质，各种物理过程和化学过程都可在其中进行。物理过程主要是电导和扩散作用，当凝胶浓

度低时，电导值与扩散速度和纯液体几乎没有区别，随着凝胶浓度的增加，两者的值都降低。利用凝胶骨架空隙的类似分子筛的作用，可以达到分离不同大小分子的目的，这就是近年来发展很快的凝胶电泳与凝胶色谱法。凝胶中的化学反应进行时因没有对流存在，生成的不溶物在凝胶内具有周期性分布的特点。自然界中有许多类似的现象，如玛瑙和玉石的周期性结构；植物体与动物体中也常遇到，如胆结石。

应用 凝胶在国民经济与人们日常生活中占有重要地位。工业上，橡胶软化剂的应用，皮革的鞣制，纸浆的生产，吸附剂、催化剂和离子交换剂的使用；生物学和生理学中有重要意义的细胞膜，红血球膜和肌肉组织的纤维都是凝胶状物体。不少生理过程，如血液的凝结、人体的衰老等都与凝胶作用有关。

（吴佩强）

凝胶色谱法

(gel permeation chromatography) 又称尺寸排除色谱法。为一种用溶剂作流动相, 多孔填料(如多孔硅胶、多孔玻璃)或多孔交联高分子(见高分子化合物)凝胶作分离介质的液相色谱法。英文简称 GPC。

简史 1959 年这种方法在生物化学领域得到发展和应用。由于当时使用了一些水溶性高分子凝胶作为分离介质, 曾被称为凝胶过滤, 主要用于水溶性高分子的分离和分析。1964 年适用于有机溶剂的多孔凝胶研制成功, 凝胶色谱法在分子领域得到广泛的应用, 成为高聚物的分子量和高聚物的分子量分布的一种重要测定方法。70 年代, 由于多孔填料的制备技术进一步发展和提高, 直径为 10 微米或 5 微米而粒度均匀的圆球形多孔填料研制成功, 使色谱柱的柱效大幅度提高。例如, 交联聚苯乙烯凝胶的商品色谱柱从原来每米 4 000 理论塔片左右提高到每米 40 000 理论塔片, 提高了十倍左右。在使用这些高效柱后, 方法也被改称为高效凝胶色谱或高效尺寸排除色谱。

分离方法 凝胶色谱法的分离机理有平衡排除、有限扩散以及流动分离等。在一般情况下, 平衡排除机理起主要作用。根据这一机理, 凝胶渗透色谱的分离作用为: 当化学结构相同而聚合度不同的高分子混合物溶液注入色谱柱以后, 溶液流经多孔凝胶时, 试样中分子体积最大者, 由于它们的体积比多孔凝胶中所有的孔都大而不能进入孔内, 只能在填料颗粒间隙中流动, 因而最先被淋出柱外。试样中分子体积稍小一点的, 因为能扩散进入多孔凝胶中那些较大的孔, 并重新扩散出来, 所以要推迟一些时间才被淋出柱外。试样中分子体积最小的可以出入所有的孔, 被最后淋出。因此, 不同分子量的组分将以不同淋出体积被淋出柱外。淋出体积 (V_e) 和分子量 (M) 间有 $\lg M = A - BV_e$ 关系。式中 A 和 B 是与实验条件有关的参数, 在同一高分子-溶剂体系和色谱柱的情况下, 可以用已知分子量的标准样品来标定色谱柱, 得到 A 和 B 的数值, 然后在测定分子量为未知的样品时, 可以按上式从淋出体积计算分子量。在凝胶色谱仪中配有两个检测器: 一个是浓度检测器, 通常采用示差折光计或单波长紫外光度计; 另一个是分子量检测器, 可以是激光小角度散射光度计、自动粘度计或淋出体积标记器。从后者的实验得到的是试样的淋出体积和浓度的色谱图。可以从标定曲线将它转换成试样的分子量微分分布曲线, 并由此计算出试样的各种平均分子量。如在凝胶色谱仪上配备多重浓度检测器(紫外或红外分光光度计作为官能团浓度检测器)时, 还可以对共聚物或共混物的组成和组成分布作出分析。

优缺点 凝胶色谱法的优点: 一次实验所需时间可以预先知道, 因为不会超过整个色谱柱中全部溶剂流出色谱柱所需时间; 整个淋洗均用单一淋洗剂, 不使用梯度淋洗; 试样在柱中稀释少, 因而容易检测; 只要试样能溶解就能测定, 减少了用于试验实验条件的的时间; 组分的保留时间提供它们的分子尺寸信息。

此法的缺点是: 要得到分离效果, 试样间必须有分子尺寸的差别。分子尺寸相同的混合物(如异构体的混合物)不易分开; 色谱柱的分离度比其他类型的低; 峰容量小, 一组具有 20 000 理论塔片的凝胶色谱柱, 按峰容量 $= 1 + 0.2(\text{理论塔片数})^{1/2}$ 来估计, 在扩散系数相同时, 理论峰容量为 30, 而其他类型液相色谱法中, 这个值要大得多; 可能有其他保留机理起作用,

引起干扰，例如，填料表面残留活性基团引起对溶质的吸附。

应用 作为一个分离手段，凝胶色谱可以作为未知物液相色谱检测的第一步，因为它不需要进行实验条件的选择，只要试样能溶解，20 分钟就能得到色谱图，图上可以提供试样的分子量估计值，以及试样复杂程度的信息。从凝胶色谱保留值来推算分子尺寸参数，还要做不少工作。例如求分子体积：应用已知分子体积的正烷烃作为标准物，测定其保留时间，作成标定曲线，然后将未知物的保留时间与之对比，即求得分子体积和分子量。凝胶色谱法除用于未知物的分离和分析外，也能用于工业产品的质量控制和产品的常规检测。

参考书目

施良和编：《凝胶色谱法》，科学出版社，北京，1980。

（施良和）

凝聚态化学

(condensed state chemistry) 研究化学体系在凝聚态中的物理化学行径及其反应的分支学科。凝聚态也称凝聚相,包括固态(相)、液态(相)、液晶中间态和介于液气之间转折的临界态。凝聚态化学为固体化学、材料科学、生物化学、地球化学提供重要信息。

固态物质在高压下,由于增强了邻接原子间轨道的重叠,而使轨道能级、电子状态以及各种光、电、磁等性质产生变异。例如,多种元素和几十种化合物在加压下能由绝缘体转化为导体。有机超导体在 6~18 千巴压力下呈现超导性;铁在加压下产生铁磁性与抗磁性之间的转变;螺吡喃和联萘酮化合物在加压下有光致变色和热致变色的转变;以乙二胺为配体的配位化合物因加压产生电子转移,从而具有新的化学活性;压力对希土化合物的激光效率也能施加影响。上述效应的发现推动了配位场理论、配位化学的发展。

从液氢到熔融的硅酸盐,都属于液态。对液态物质结构的研究的难度很高。所用的实验技术有 X 射线衍射、中子衍射、核磁共振、激光喇曼光谱、弛豫方法等。非线性激光光谱可在皮秒级时标水平上,提供溶质在溶剂中运动情况的信息,可用于研究液体中碘原子结合成碘分子,1,2-苯乙烯构象转化,氮、苯等溶剂与溶质分子间的能量传递。利用现代计算技术,已实现了热力学数据的预测;建立了电极表面离子溶液结构模型和水与蛋白质水溶液分子动态学的理论模拟研究。引入时间相关函数,对液态的动态理论研究有重要作用,可据以进行分子在溶液中的运输速度、能量弛豫和化学反应速率的计算。

地球化学现象往往涉及复杂的多相凝聚体系。现代高温、高压技术的发展已有可能进行接近地球核心的模拟研究,探索元素(如碳)的“地球化学循环”。对化石有机分子稳定性、构象和分解反应的研究,可更多地了解煤、石油等有机沉积物的起源和组分,对如何利用已有的矿藏和勘探新的化石燃料也有重要意义。研究陨石可提供有关太阳系和银河的起源、演化与组成的信息,许多元素的同位素产生异常现象,显示了陨石母体的形成、演化和毁灭等阶段的变化。在某些陨石中发现有机化合物,则提供了存在生命前身化合物、星际分子和彗星物质的线索。

(邵美成)

扭摆分析

(torsional pendulum analysis) 研究高聚物低频 (0.1 ~ 10 赫) 动态力学性能的常用方法, 可测量材料在交变应力作用下的切变模量和力学阻尼, 简称 TPA。适用于高聚物的模量范围 ($10^4 \sim 10^{10}$ 牛/米²) 和宽广的阻尼范围 (对数减量从小于 0.01 到 5 以上)。

将被测试样 (条状或棒状) 同惯性体组成一个扭摆 (图 1)。试样一端被夹具固定, 另一端与一能自由摆动的惯性体刚性连接。加一扭力使它作自由扭转衰减振动, 测量振动的频率和衰减速度就可算出试样的切变模量和力学损耗。在切变的情况下, 复数切变模量 G^* 的定义为:

$$G^* = G' + iG''$$

其实数部分 G' 称为储能模量 (弹性模量); 虚数部分 G'' 称为耗能模量 (损耗模量)。 G''/G' 称为内耗 (力学损耗角正切, 见高聚物粘弹性), 表示材料在发生形变时所损耗的能量和所储存的位能之比, 即粘弹材料抑止机械振动能力的大小, G' 和 G'' 是粘弹材料的两个基本参数。

在扭摆法中, G' 可从振动周期 P 算出 (图 2), 对长条形试样, $G' = \frac{6.4\pi^2 LI}{CD^3 \mu P^2}$, 式中 L 为试样的有效长度; I 为惯性体的转动惯量; C 和 D 分别为试样的宽度和厚度; μ 为形状因子, 与 $\frac{D}{C}$ 有关, 当 $\frac{C}{D} > 2$ 时, $\mu = 5.33 \left(1 - 0.63 \frac{D}{C} \right)$ 。一般用下式计算:

$$G'' = \left(\frac{\Delta}{\pi} \right) G'$$
$$= \ln \frac{A_1}{A_2} = \ln \frac{A_2}{A_3} = \Delta = \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}$$

式中 Δ 称为对数减量, A_1, A_2, \dots, A_i 为第 1, 2, ..., i 个振幅的值。

测量可以在相当宽的温度范围内连续进行, 如果将 G' 和 G'' (或 Δ) 对温度作图, 就得到动态力学谱, G' 和 G'' (或 Δ) 发生急剧变化的温度 (区) 被称为转变温度 (区)。一般说来, 在转变温度 (区), G' 随温度升高而降低, G'' (或 Δ) 出现极大值。

高聚物的转变来源于分子运动, 因此, 扭摆分析在研究高聚物分子运动以及考察结构和性能的关系上是很有用的一种手段。它还能对材料的实用价值作出判断。

(彭新生)

扭辫分析

(torsional braid analysis) 简称 TBA, 是扭摆式动态力学测量的新方法, 是扭摆分析的扩展。两者的原理和方法大体相同, 只是试样的制备方法有别。扭辫分析是将被测样品制成 5 ~ 100% 的溶液或将它熔化, 然后浸渍在一条由几千根单丝 (通常用玻璃纤维) 编成的惰性辫子上, 将溶剂除去或使熔体凝固后, 即得到由被测材料和惰性辫子组成的复合试样, 然后用这种试样代替扭摆法中的条状或棒状试样进行试验。

扭辫分析法的特点是: 测试温度范围扩大到 -180 ~ 650 。因为用了持载物, 测试不再受到试样本身的尺寸稳定性的限制, 可以在所有力学状态 (玻璃态、橡胶态或粘流态) 下对材料进行试验。这就提供了一个研究聚合物高温性能的方便手段。更重要的是它不仅能研究高聚物物理转变, 还能观察其化学变化, 包括跟踪聚合物的反应过程, 例如树脂的固化和热塑性聚合物的高温反应, 这两个反应常常都是从液态开始的, 然后进行到凝胶、橡胶和玻璃态。扭辫分析在研究聚合物的化学反应过程如环化、交联、老化、链增长等方面都有应用。

扭辫分析法的试样制备简单, 用量少 (每次用样不到 100 毫克)。因此, 它特别适用于对新型聚合物的研究。在选择最佳配方时, 可以节省大量繁复的样品测试, 迅速得到结果, 有利于缩短研究周期。

在数据计算方面, 扭辫法和扭摆法也是不同的, 它采用 $1/P^2$ (P 为振动周期) 代替扭摆法中的 G' 。因为试样的负荷涡巫床还嬖颖 扑鉍'有困难。但在 $G'=K(1/P^2)$ 式中, 对于同一个试样来说, 在扭辫分析实验过程中可把 K 看作常数, 相对刚度 $1/P^2$ 和 G' 成正比。若配以专用的夹具和惯性体, 可以用条状、棒状或薄膜试样代替试样辫, 从而将扭辫分析变换为扭摆分析。

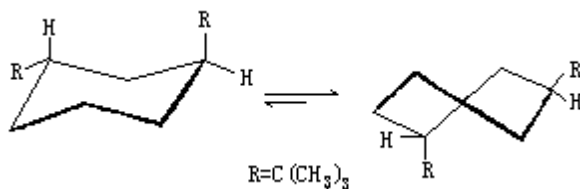
自 1962 年 J.K. 吉勒姆第一次报道了扭辫仪以来, 扭辫分析仪器及其应用发展很快。1974 年报道了和计算机联用的扭辫仪, 可以使测试和数据处理全部自动化。

(彭新生)

扭船式

(twist-boat form) 通常是指环己烷可能的分子构象 (见分子的构象) 中的一种, 其他环烷烃也可有扭船式构象。扭船式构象的能量低于船式, 较高于椅式。它是同一分子的两稳定椅式构象之间翻转时必经的非稳定构象。在环己烷中, 扭船式的 1、2、4、5 碳原子不再是共平面的 (见图), 避免了 1、2 和 4、5 碳原子之间的全重叠式构象, 而近于邻位交叉构象, 使原来作为船头、船尾的 3、6 两碳原子上的两个内侧碳-氢键所结合的两个 H 原子的距离增大, 从而大大减低相互的排斥力。这两种因素使扭船式构象在能量上比船式低 1.6 千卡/摩尔左右。

扭船式不是环烷的稳定构象, 只有在某些特定情况下才能以较高的百分比作为优势构象存在。例如反式 1, 3-二叔丁基环己烷, 由于处于椅式时直立键上的叔丁基与环呈强烈的排斥作用, 故其最优构象应为扭船式:



个别环烷烃分子由于结构上的限制, 也以扭船式构象存在, 例如扭烷。
(曹居东)

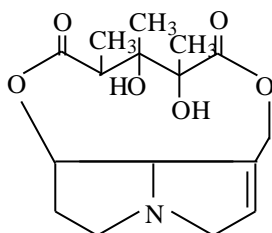
纽兰兹，J.A.R.

(John Alexander ReinaNewlands 1837 ~ 1898) 英国分析化学家和工业化学家。1837 年 11 月 26 日生于伦敦，1898 年 7 月 29 日卒于伦敦。1856 年入英国皇家化学学院，随 A.W.von 霍夫曼学习一年，后任皇家农业学会助理化学师。1864 ~ 1868 年，作为分析化学师独立开业。1868 ~ 1886 年，任一个制糖厂的主任化学师。

纽兰兹在 . . . 门捷列夫之前发现并研究了化学元素性质的周期性。1865 年他把当时已知的 61 种元素按原子量的递增顺序排列，发现每隔 7 种元素便出现性质相似的元素，如同音乐中的音阶一样，因此称为元素八音律。他这个想法当时未被人们接受，到了元素周期系确立后，人们才承认他的重要发现。因此，他 1887 年获得英国皇家学会颁发的戴维奖章。他将自己的论文收集在《论周期律的发现》(1884) 一书中。

(吕维纯)

农吉利碱



(monocrotaline) 又称野百合碱。为一种双稠吡咯啉型生物碱，分子式 $C_{16}H_{23}NO_6$ 。它存在于野百合属植物中，在假他兰、响铃豆、大叶猪屎豆及农吉利中均含有它，在农吉利种子中含量可达 0.4%，是提取农吉利碱的重要资源。1935 年 W.M. 尼尔和 L.L. 鲁索夫首先从美丽野百合中分离出来。

农吉利碱为白色棱柱状结晶；熔点 197 ~ 198 (分解)，比旋光度 $[\alpha]_D^{26} -54.7^\circ$ (氯仿)；可溶于乙醇，易溶于氯仿，微溶于苯或水。

中国科学工作者发现，农吉利碱对小鼠肉瘤-180、白血病 L-615、大鼠瓦克癌-256 均有一定抑制作用。经临床试用证明，农吉利碱对治疗皮肤癌有较好的疗效，但农吉利碱毒性较大，剂量过大可引起肝昏迷而造成死亡。

(朱元龙)

农用高聚物

(polymers in agricultural applications) 高聚物在农业生产的育苗、栽培、包装、灌溉、排水、蓄水、植物保护、土壤改良等方面用途很广。其中，塑料薄膜的用量最大。在经济发达国家，农用塑料薄膜的用量占有所有农用高聚物制品总量的 50% 以上。常用的农用高聚物主要有聚氯乙烯和聚乙烯。聚丙烯、不饱和聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 EVA 等也有应用。

农用塑料薄膜常用的主要有聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、EVA 薄膜等。其中以聚氯乙烯和聚乙烯薄膜的用量最大，二者的性能比较见表。EVA 薄膜使用也较广泛，其保温性能介于前两种薄膜之间。

塑料薄膜大量用于水稻育秧、蔬菜栽培、甘薯和棉

聚氯乙烯薄膜和聚乙烯薄膜性能比较

性能	聚氯乙烯薄膜	聚乙烯薄膜
密度 (g/cm ³)	1.2271	0.9352
强度(相对)	高	低*
红外线透过率(%)	15	80
保温性能(相对)	好	差

*此处指低密度聚乙烯薄膜。

花育苗以及地膜覆盖等方面，都取得良好的效果：用于水稻育秧，能防止烂秧，节省稻种，培育壮秧，早插早收，避过水稻生长后期的自然灾害（例如季节性的台风等）。用于搭建塑料薄膜大棚式温室（见图，参见彩图插页第 57 页），代替玻璃温室栽培蔬菜。用塑料大棚种植黄瓜、西红柿、扁豆、茄子等蔬菜，可以提前一个月采摘并延长采收期。用于甘薯育苗，可比露天育苗提前半个月，出苗率提高 30%，增产 20~30%。用于棉花育苗移栽，能多产伏前桃，提高棉花质量。使用地膜（一种带小孔的极薄塑料薄膜）覆盖地表，既可保证作物从洞孔长出，又能保持地温及土壤水分，防止肥料流失，保持土壤的团粒结构，抑止杂草滋生，促进作物的生长，达到早熟及增产目的。用聚乙烯和聚氯乙烯薄膜覆盖贮存青饲料，可减少青饲料的发酵损失。防止灌溉用水的渗流损失，一般灌溉中渗流损失的水量高达 50% 以上，将聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜或异丁橡胶薄膜铺在水渠、蓄水池、水库的底部可防止这种损失。这类薄膜一般为黑色或加有其他助剂，以防止光照老化。

为更好地适应农业生产的需要，近年来又发展了多种新型农用塑料薄膜，主要的有：

防滴薄膜 塑料薄膜在使用中会因地面及作物水分蒸发而在膜内表面上形成一层雾滴，影响薄膜透光率。为保持其透光性，近年发展了聚氯乙烯无滴薄膜，即在配方中添加适当的表面活性剂，使水蒸气凝成极薄的连续液膜，便可改善薄膜的透明度，适用于蔬菜大棚及隧道式棚。

紫外线屏蔽薄膜 紫外线能促进菌核菌的繁殖，在塑料薄膜中加入适量的紫外线吸收剂吸收紫外线，可抑制菌核菌的生长，防止棚内植物致病（如黄瓜、西红柿的菌核病、灰霉病等）。由于紫外线还有诱使昆虫活动的作用，当射向塑料棚内的紫外线减少时，昆虫即明显减少。因此，紫外线屏蔽薄膜还能起到防除虫害的作用。

红外线吸收薄膜 聚乙烯薄膜对红外线的透过率较高，保温效果不佳。近年来采取了在聚乙烯薄膜中加入红外线吸收剂的方法，以降低红外线透过率，提高聚乙烯薄膜的保温性能。

着色薄膜 将颜料或染料分散或混溶在塑料中，制成着色透明薄膜，通过薄膜带色来改变光质，以调节作物的生长。

农用增强塑料板 玻璃纤维增强的不饱和聚酯板具有抗风寒、耐雪雹等优点，适用于建造大型温室。使用时多制成厚度为 0.6 毫米的波形板，使用寿命约十年，但紫外线透过少，不适于种茄子。

农田排灌用塑料器材 塑料管材重量轻，耐腐蚀，并且容易施工，适用于农田灌溉及排水。聚氯乙烯塑料硬质管是灌溉及排水中常用的管材；软质弹簧形管也用于灌溉中。淋灌用喷水嘴一般用聚甲醛制造。

农用塑料包装材料 这类材料的用量也很大，主要是用聚乙烯制造的重包装袋包装化肥；用聚丙烯膜裂纤维编织的包装袋包装大米或小麦等谷物；用聚丙烯制造的筐式塑料箱装运果品、蔬菜等。这些制品的通气性好，有利于保鲜。

塑料纱网 在栽培蔬菜、果树中，为了防止阳光曝晒以及狂风、虫鸟等的侵害，常用聚氯乙烯或聚乙烯等纤维编织的或挤出成型的纱网进行罩护。

土壤改良剂 聚丙烯酸钠可以用作土壤改良剂。适量的聚丙烯酸钠混入土壤中，可使作物根部附近的空气流通，有助于养分的吸收；也能增强土壤的保水能力，雨天能疏水，晴日干燥慢，有利于作物的生长；还能使土壤容易崩解，便于耕作。

（孙一焘）

钕

(neodymium) 一种化学元素，化学符号 Nd，原子序数 60，原子量 144.24，属周期系 B 族，为镧系元素之一。1885 年奥地利 C.A.von 韦耳斯拔用重结晶法从镨钕混合物 didymia 中分离出玫瑰红色的钕盐和绿色的镨盐，从而发现钕元素。元素英文名来源于希腊文 neos 和 didymos，原意是“新”和“孪生”。

存在 钕在地壳中的含量为 $2.39 \times 10^{-3}\%$ 。在希土元素中其丰度仅次于铈和钇，接近于钴的含量。主要存在于独居石和氟碳铈矿中；在核裂变产物(见裂变化学)中也含有钕。自然界存在 7 种钕的同位素：钕 142、钕 143、钕 144、钕 145、钕 146、钕 148 和钕 150，其中钕 142 含量最高，为 27.11%。钕 144 有弱放射性。

物理性质 钕为银白色金属；熔点 1024，沸点 3027，相对密度 7.004。钕有六方(室温 ~ 868)和体心立方(> 868)两种晶体结构。化学性质 钕的电子构型为 (Xe) $4f^4 5d^0 6s^2$ ，氧化态有 +2、+3、+4。钕是最活泼的希土金属之一，在空气中能迅速变暗，生成氧化物；在冷水中缓慢反应，与热水迅速反应放出氢气。钕主要以 +3 氧化态存在。三氧化二钕 Nd_2O_3 为浅蓝色粉末，溶于无机酸，生成相应的盐，如 $NdCl_3$ 等。已制出 +2 氧化态的化合物，有 $NdCl_2$ 和 NdI_2 。 Nd^{2+} 离子在水溶液中不稳定。

制法 工业上用离子交换法和溶剂萃取法分离和提纯钕。金属钕可由电解熔融的卤化钕或用钙热还原无水卤化钕来制取。

应用 掺钕的钇铝石榴石和钕玻璃可代替红宝石做激光材料。含钕和镨的玻璃能吸收火焰中钠的黄光和大部分紫外线，可用于制造焊接工和玻璃吹制工用的护目镜。含三氧化二钕 70% 的镨钕刚玉可作高级磨料。钕还可作镁铝合金的添加剂和石油化工用的催化剂。

(黄竹坡)

诺贝尔，A.B.

(Alfred Bernhard Nobel 1833 ~ 1896) 瑞典化学家和工程师。1833年10月21日生于斯德哥尔摩，1896年12月10日卒于意大利圣雷莫。诺贝尔1842年随家去俄国彼得堡居住。1850年去巴黎学习化学一年，后又在美国J.埃里克森手下工作过4年。回彼得堡后，在他父亲的工厂里工作。1859年诺贝尔开始研究硝化甘油，1862年他完成了第一次爆炸实验，1863年获得了瑞典炸药专利。诺贝尔在斯德哥尔摩附近建立了小型工厂来生产硝化甘油，但在1864年工厂爆炸。为了防止以后再发生意外，诺贝尔将硝化甘油吸收在惰性物质中，使用比较安全。诺贝尔称它为达纳炸药，并于1867年获得专利。1875年诺贝尔将火棉（纤维素六硝酸酯）与硝化甘油混合起来，得到胶状物质，称为炸胶，比达纳炸药有更强的爆炸力，于1876年获得专利。1887年诺贝尔发展了无烟炸药。他还有许多其他的发明，在橡胶合成、皮革及人造丝的制造上都获有专利。

诺贝尔经营油田和炸药生产，积累了巨大财富。他逝世时将其主要部分约800多万美元，作为每年对世界上在物理学、化学、生理学、医学、文学及和平方面对人类作出巨大贡献的人士的奖金，即诺贝尔奖金，于1901年第一次颁发。1969年起，增设诺贝尔经济学奖金，由瑞典国家银行提供资金。

(董领娇)

诺贝尔化学奖获得者

(Nobel prize winners in chemistry) 诺贝尔化学奖为根据 A.B. 诺贝尔的遗嘱所设基金提供的 5 项奖金之一。从 1901 年起，每年在诺贝尔逝世纪念日（12 月 10 日）由瑞典皇家科学院颁发，授给在化学领域中做出卓越贡献的各国化学家。每年获奖人数为 1~3 不等，奖金额约为 3.1~7.2 万美元，另有金质奖章和荣誉奖状。获奖的成果一般要经过数年，甚至更长时间的实践验证，选定十分严格，它对现代化学的发展起到了积极促进的作用。历届诺贝尔化学奖获得者名单见表。

诺贝尔化学奖获得者

年份	获奖者	国籍	获奖原因	年份	获奖者	国籍	获奖原因
1901	J.H.范托夫	荷兰	发现化学动力学和渗透压定律	1910	O.瓦拉赫	德国	脂环化合物方面的开创性研究
1902	E.费歇尔	德国	合成糖类和嘌呤衍生物	1911	M.居里	法国	发现镭和钋，分离出镭并研究镭及其化合物的性质，促进了化学的发展
1903	S.A.阿伦尼乌斯	瑞典	创立电离理论				
1904	W.拉姆齐	英国	发现空气中的希气体元素并确定其在周期系中位置	1912	F.-A.V.格利雅	法国	发现格利雅试剂，促进了有机化学的发展
1905	A.von 拜耳	德国	研究有机染料和氢化芳香族化合物		P.萨巴蒂埃	法国	发明有机化合物催化氢化方法
1906	H.穆瓦森	法国	人离出氟并发明穆瓦桑电炉	1913	A. 韦尔纳	瑞士	研究分子中原子的键合，创立配位化学，开辟了化学特别是无机化学研究的新领域
1907	E.布赫纳	德国	研究生物化学，发现非细胞发酵	1914	T.W.理查兹	美国	精确测定多种元素的原子量
1908	E.卢瑟福	英国	研究元素衰变和放射化学	1915	R.威尔施泰特	德国	植物色素特别是叶绿素研究
1909	W.奥斯特瓦尔德	德国	研究催化、化学平衡条件和化学反应速率	1916	未颁奖		

年份	获奖者	国籍	获奖原因
1917	未颁奖		
1918	F. 哈伯	德国	由氮和氢合成氨
1919	未颁奖	1920	
	W. H. 能斯特	德国	研究热化学
1921	F. 索迪	英国	研究放射化学 ;同位素的存在和性质
1922	F. W. 阿斯顿	英国	发明质谱仪 ,并用它发现多种非放射性元素的同位素 ;发现整数定则
1923	F. 普雷格尔	奥地利	发明有机物的微量分析法
1924	未颁奖		
1925	R. A. 席格蒙迪	奥地利	阐明胶体溶液的多相性并创立现代胶体化学的基本研究方法
1926	T. 斯维德贝里	瑞典	研究分散体系
1927	H. O. 维兰德	德国	研究胆汁酸及其类似物质
1928	A. O. R. 温道斯	德国	研究甾醇的结构及其与维生素的关系
1929	A. 哈登	英国	研究糖的发酵和发酵酶作用
	H. von 奥伊勒-凯尔平	瑞典	
1930	H. 费歇尔	德国	研究血红素和叶绿素 特别是合成了血红素
1931	K. 博施	德国	发明和发展化学上的高压法
	F · 伯吉尤斯	德国	
1932	I. 朗缪尔	美国	表面化学的发现和研究的
1933	未颁奖		
1934	H. C. 尤里	美国	发现重氢
1935	F. 约里奥-居里	法国	合成新的放射性元素
	I. 约里奥-居里	法国	
年份	获奖者	国籍	获奖原因
1953	H. 施陶丁格	联邦德国	高分子化学方面的发现
1954	L. C. 鲍林	美国	研究化学键的本质并用以阐明复杂物质的结构
1955	V. 迪维尼奥	美国	首次合成多肽激素
1956	C. N. 欣谢尔伍德	英国	研究化学反应动力学
	H. H. 谢苗诺夫	苏联	
1957	A. R. 托德	英国	研究核苷酸及其辅酶
1958	F. 桑格	英国	测定胰岛素分子结构
1959	J. 海洛夫斯基	捷克斯洛伐克	发明和发展了极谱法
1960	W. F. 利比	美国	创立放射性碳测年法
1961	M. 卡尔文	美国	研究光合作用中的化学过程
1962	J. C. 肯德鲁	英国	测定血红蛋白的分子结构
	M. F. 佩鲁兹	奥地利	

年份	获奖者	国籍	获奖原因
1963	G.纳塔	意大利	合成塑料的高分子并研究其结构
	K.齐格勒	联邦德国	
1964	T.霍奇金	英国	测定抗恶性贫血的生化化合物的基本结构
1965	R.B.伍德沃德	美国	合成甾醇和叶绿素及过去认为只有生物才能产生的其他物质
1966	R.S.马利肯	美国	研究化学键和分子中的电子轨道
1967	M.艾根	联邦德国	研究极快化学反应
	R.G.W.诺里什	英国	
	G.波特	英国	
1968	L.昂萨格	美国	研究不可逆过程热力学理论
1969	D.H.R.巴顿	英国	测定一些有机物的三维构象
	O.哈塞尔	挪威	
1970	L.F.莱洛伊尔	阿根廷	发现糖核苷酸及其在碳水化合物的生物合成中的作用
1971	G.赫茨贝格	加拿大	研究分子结构
1972	C.B.安芬森	美国	奠定酶化学的基础
	S.穆尔	美国	
	W.H.斯坦	美国	
1973	E.O.费歇尔	联邦德国	研究有机金属化学
	G.威尔金森	英国	
1974	P.J.弗洛里	美国	研究长链分子
1975	J.W.康福思	英国	研究立体化学
	V.普雷洛格	瑞士	
1976	W.H.Jr.利普斯科姆	美国	研究硼烷的结构

年份	获奖者	国籍	获奖原因
1977	I.普里戈金	比利时	创立热力学的耗散结构理论
1978	P.D.米切尔	英国	研究生物体系中的能量传递过程
1979	E.G.维蒂希	联邦德国	发现维蒂希试剂
	H.C.布朗	美国	在有机物合成中引入硼和磷
1980	P.伯格	美国	首次制得混合 DNA , 创立了
	W.吉尔伯特	美国	DNA 结构的化学和生物分析法
	F.桑格	英国	
1981	福井谦一	日本	创立前线轨道理论
	R.霍夫曼	美国	对分子轨道对称守恒原理的开创性研究
1982	A.克卢格	英国	测定生物物质的结构
1983	H.陶布	加拿大	研究金属配位化合物的电子转移机理
1984	R.B.梅里菲尔德	美国	对发展新药物和遗传工程的重大贡献
1985	H.A.豪普特曼	美国	发展直接测定晶体结构方法
	J.卡尔勒	美国	
1986	D.R.赫施巴赫	美国	开拓了化学反应动力学的交叉分子束方法
	李远哲	美国	对交叉分子束方法作出重大改进, 扩大其应用范围
	J.C.波拉尼	加拿大	研究化学反应动力学, 首先将红外化学发光法用于研究元反应
1987	C.J.佩德森	美国	合成能够模拟重要生物过程的分子, 为
	D.J.克拉姆	美国	
	J.-M.莱恩	法国	

锗

(nobelium) 一种人工放射性元素，化学符号 No，原子序数 102，属锕系元素。半衰期最长的同位素是锗 259。因纪念著名的瑞典科学家 A.B. 诺贝尔 (No-bel) 而命名。苏联学者曾建议命名为 Joliotium (Jo)，以纪念著名的法国核物理学家约里奥-居里 (Joliot-Curie) 夫妇。

锗由谁最早发现至今仍无定论。1957 年在瑞典的国际科学家小组声称发现 102 号元素。他们宣布，曾得到一种半衰期约 10 分钟， α 粒子能量为 8.5 兆电子伏的 辐射体。1958 年美国 and 苏联的科学家分别进行合成 102 号元素的实验，一致证明瑞典国际科学家小组的实验结果是错误的。加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室的科学家用加速的碳离子轰击铀靶，得到了半衰期为 3 秒的 放射性核素。由于半衰期短，他们测量其子体锗而判定母体为锗 252。苏联杜布纳联合核子研究所的科学家曾用加速的氧离子轰击铀靶，得到了半衰期近 1 分钟， α 粒子能量为 8.1 兆电子伏的锗 254。半衰期最长的同位素锗 259 (半衰期约 1 小时)，是 1971 年美国橡树岭国家实验室的 R.J. 席尔瓦等通过下述核反应合成的： $^{248}\text{Cm}(\text{}^{18}\text{O}, 3\text{n})^{259}\text{No}$ 。已发现质量数为 250 ~ 259 的全部锗同位素，其主要核性质见表。

锗同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
250	$2.5 \times 10^{-4}\text{s}$	SF	255	3.1min	; EC
251	0.8s		256	3.1s	; SF
252	2.3s	; SF	257	26s	
253	1.7min		258	$1.2 \times 10^{-3}\text{s}$	SF
254	55s	; SF	259	58min	; EC

锗原子的电子构型可能为 $(\text{Rn}) 5f^{14}6d^07s^2$ ，由于 $5f^{14}$ 结构的特殊稳定性，在水溶液中锗最稳定的氧化态为+2。从电沉积、阳离子交换、溶剂萃取等实验结果证实，锗的行为与碱土金属相似，即在水溶液中锗表现为典型的 +2 氧化态。在氧化剂 [如铈 ()] 存在下，锗才表现为 +3 氧化态。

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)

欧洲炼金术

(European alchemy) 11~13世纪,西欧学者(主要是西班牙人和意大利人)惊奇地发现,阿拉伯世界的书籍是一个蕴藏着大量哲学、自然科学和医学知识的宝库。原来阿拉伯人在7世纪建成伊斯兰教大帝国之后,便依照《古兰经》关于努力求知的指示(经文中说:“知识即使远在中国,也要去寻求。”),不断吸收外来先进文化,加以融合和发展,终于在短时间内使他们的国家成为世界文明中心之一。当时阿拉伯学者的著作包含着东西方各国的新知识,而许多希腊化时期的西方名著更被完整地译成阿拉伯文。因此,从迦太基翻译家C.阿弗里柯(约1020~1087)开始,西方世界出现了一批以毕生精力将阿拉伯文书籍译为拉丁文的翻译家。他们从阿拉伯书籍中译出了一些在西方业已散失的希腊古籍,同时也译出了阿拉伯学者阿尔-拉齐、阿维森纳等人关于炼金术和医药的著作。在这些译著中,以《论矾和盐》一书为最有名,作者大概是11或12世纪的一位炼金术士,内容既有阿尔-拉齐和查比尔·伊本·赫扬的说法,也有炼金术士的神秘主义观点,此外还包括作者本人的观察记录。总之,这些译著大大开阔了当时西方学者的眼界。

炼金术是在12世纪从阿拉伯传入欧洲的。阿拉伯人称炼金术为 al-kimiya (al 是阿拉伯语冠词, Kimiya 据考证是汉语“金液”二字的古音),在拉丁文中转写为 alchimia,后来西方称化学为 chimia,即由于此。1140年罗伯特(柴斯特的)将阿拉伯文《炼金术的内容》一书译为英文,这是炼金术著作最早的拉丁文译本。德意志人M.斯科特在1217年也曾从事这种翻译工作,所著《论炼金术》一书中有一些关于使金属嬗变的秘方,自此以后,炼金术在欧洲便逐步为封建帝王和教会所利用,他们在宫廷和教堂中升起炉火,工匠日夜守候炉旁为他们炼制人造的“黄金”。靠“哲人石”将贱金属点化成金银,就成为当时西欧炼金术士的主要目的。他们同中国炼丹术士一样,也曾寻求过令人长生不死的“金丹药(elixir)”。当时英王亨利六世雇用炼金术士3000多人,制出的类似黄金的铜就送往铸币厂铸成“金币”,运往法国;而法国国王的铸币厂也铸造了类似的“金币”,运到英国。

中世纪欧洲的炼金术没有超出阿拉伯人的水平。欧洲炼金术士也认为,水银是一切金属的本源,硫为一切可燃物所共有。但他们所谓的水银和硫,是一种性质要素,而不是实体。他们认为,金和银含有最纯粹的水银和硫,贱金属与金银之所以不同,仅在于所含水银、硫的比例和纯度有所不同;而借助于“哲人石”就可使贱金属的本质趋于完善并转化为黄金,所以炼金的关键在于制出“哲人石”。同中国炼丹术士一样,欧洲炼金术士对他们的方术也严格保密,所以秘方中充满符号(见图)和隐喻,令人很难弄清他们活动的具体内容。

欧洲炼金家中的主要人物是一些僧侣,教会控制着炼金术活动,教堂是炼金术的集中活动场所,上层僧侣掌握着炼金术的技术秘密。

A.马格努斯(1193~1280)德意志人。他是腊梯斯本地方的主教,除研究炼金术外,还从事占星术和幻术,著有《论炼金术》一书,其中记载了明矾、铅丹、砒石、苛性碱、酒石等物质的变化;描述了蒸馏甌等设备。他的

著作最后一版多达 38 卷，以讨论神学、物理学和自然史为主。但他晚年对炼金术的虚妄性有所醒悟，接受了阿维森纳“物质不能嬗变”的观点，在所著《论矿物》一书中对炼金术的骗人勾当有所揭发。

R. 培根 他毕业于牛津大学，1236 年到巴黎研究神学，受到经院哲学的深厚影响。他酷爱读书，崇尚科学实验。他认为，水银和硫是原始物质，水银是金属之父，硫黄为金属之母，炼金术应是制备某些灵药的科学，当这些灵药注入金属和不完善的物体中时，即可使之立即变为完善物。他把炼金术分为两类：思辨性的，即论述如何从要素生成各种物体，包括亚里士多德和拉丁著作家所不知的各种金属、矿物、盐等，也就是说探讨宇宙万物的起源、构成和变化；实践性的，即研究如何用人工方法制造比天然产物更为完善之物（当然包括黄金），以及如何用蒸馏、升华等方法提纯物质，制造有效药剂和各种颜料。他强调炼金术应为医学服务，提供有效药物。1267 年他写成《大著作》一书，详述了他的全部见解。所以可以说，他是使欧洲炼金术向医药化学过渡的先驱者。

托名“格伯”的人为一位西班牙职业炼金家。大约在 1310 年左右用拉丁文撰写了一些著作，在此时期影响极大，传抄极广。但他未署真实姓名，却假托为查比尔·伊本·赫扬的拉丁文名字“格伯”。通常认为，这位假“格伯”的著作有四种：《金属完善术研究》、《金属完善术概要》、《真谛索隐》和《炉火论》。这些著作对炼金术的要义叙述极详，阐述了当时公认的关于金属构成的理论：硫（此处也指硫化砷）和水银就是亚里士多德所说的烟气和蒸气；除黄金以外，其他金属都是不完善的或病态的，但可用哲人石使之变成黄金。这几本书中最有价值的部分是在实用方面。书内清楚地表明，作者熟谙各种实验仪器和实验操作。他详细地描述过炼金炉和其他装置，说明了各种制剂的提纯或制备方法，例如食盐提纯法、用塞浦路斯矾（即胆矾）和硝石一起蒸馏来制造硝酸（当时称作“溶解水”）的方法，以及烤钵金法（见火试金法）等，文字清晰明白，毫无神秘主义的色彩，不仅是中世纪欧洲炼金术的精华所在，而且是为炼金术走向近代化学开辟道路的重要著作。

（参见彩图插页第 6 页）

中世纪欧洲的炼金术，由于缺乏科学基础，既不能制成万应灵药“哲人石”，又不能制成真正的人造金银，在无数次失败和人们对它失去信心后，逐渐消亡。到 15 和 16 世纪，由炼金术中获得的知识开始在其他许多领域中得到实际应用，尤其是在医药和冶金方面最为显著，化学方法得到充分的发挥。此时期内，医药化学方面的代表人物有 P. A. 帕拉采尔苏斯和 J. B. van 海尔蒙特等人；冶金化学方面有 G. 阿格里科拉等人。这些成就为近代化学开辟了前进的道路。

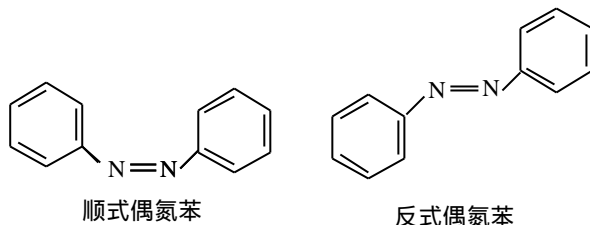
参考书目

J. R. 柏廷顿著，胡作玄译：《化学简史》，商务印书馆，北京，1979。
（J. R. Partington, A Short History of Chemistry, Macmillan, London, 1957.）

（赵匡华）

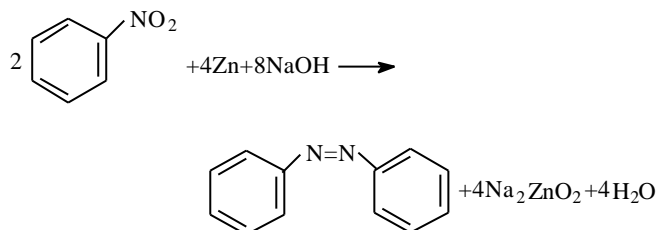
偶氮苯

(azobenzene)偶氮基-N=N-的两个单键各与一个苯环相连接而生成的化合物，分子式 $C_6H_5N=NC_6H_5$ 。偶氮苯有顺、反两种异构体（见几何异构），结构式如下：



反式异构体比顺式的稳定，是主要存在形式。顺式变为反式的活化能很低（96 ~ 105 千焦/摩尔）。在室温下，顺式只能存在数小时。两种异构体均为橘红色晶体。顺式异构体的熔点 71 ；反式异构体的熔点 68.5 ，沸点 293 ，相对密度 1.203（20/4 ），微溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯等。

偶氮苯主要由硝基苯在锌粉或铁粉和氢氧化钠的作用下还原制得：



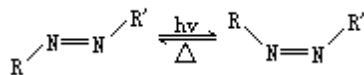
以氢化铝锂作还原剂，也可将硝基苯还原为偶氮苯。

偶氮苯有毒，动物实验证明，对肝、肾有损害。将它溶于橄榄油，对大白鼠皮下注射后，发现引起癌症，因此被认为是一种致癌物质。

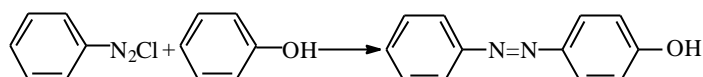
（吴世晖 许临晓 陶凤岗）

偶氮化合物

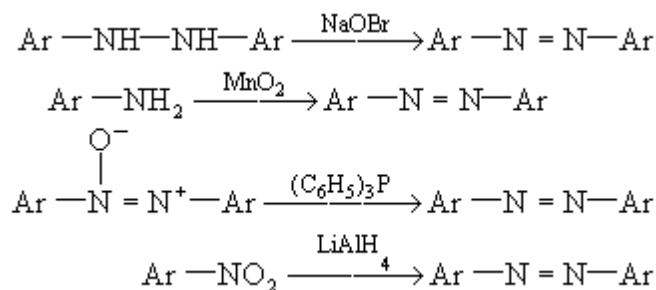
(azo-compounds) 偶氮基-N=N-与两个烃基相连接而生成的化合物，通式 R-N=N-R。偶氮化合物具有顺、反几何异构体（见几何异构）。反式比顺式稳定。两种异构体在光照或加热条件下可相互转换：



偶氮化合物主要通过重氮盐的偶联反应制得，例如：

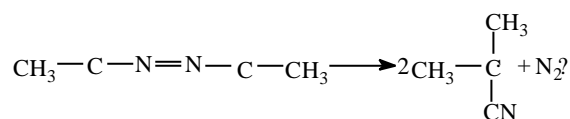


氢化偶氮化合物和芳香胺在氧化剂[如 NaOBr、CuCl₂、MnO₂ 和 Pb(OAc)₄ 等]存在下，可被氧化为相应的偶氮化合物；氧化偶氮化合物和硝基化合物在还原剂[如 (C₆H₅)₃P、LiAlH₄ 等]存在下，也可被还原为偶氮化合物，例如：



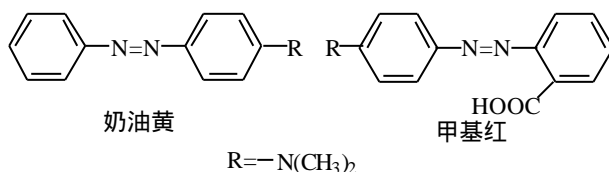
式中 Ar 为烃基。

偶氮基能吸收一定波长的可见光，是一个发色团。偶氮染料是品种最多、应用最广的一类合成染料，可用于纤维、纸张、墨水、皮革、塑料、彩色照相材料和食品着色。有些偶氮化合物可用作分析化学中的酸碱指示剂和金属指示剂。有些偶氮化合物加热时容易分解，释放出氮气，并产生自由基，如偶氮二异丁腈 AIBN 等：



故可用作聚合反应的引发剂。

很多偶氮化合物有致癌作用，如曾用于人造奶油着色的“奶油黄”能诱发肝癌，现已禁用。作为指示剂使用的甲基红可引起膀胱和乳腺肿瘤。



有些偶氮化合物虽不致癌，但毒性与硝基化合物和芳香胺相近，用时应注意。

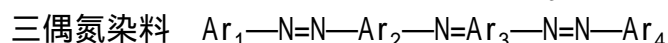
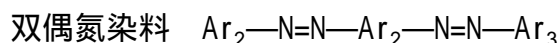
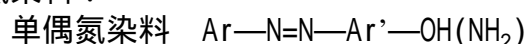
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

偶氮染料

(azo dyes) 偶氮基两端连接芳基的一类有机化合物。偶氮染料是合成染料中品种最多的一类，广泛用于多种天然和合成纤维的染色和印花，也用于油漆、塑料、橡胶等的着色。

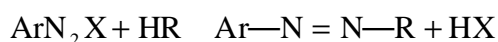
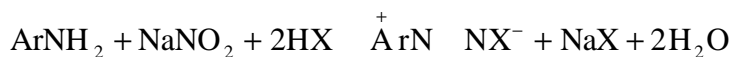
1859年 J.P. 格里斯发现了第一个重氮化合物并制备了第一个偶氮染料——苯胺黄。

偶氮染料包括酸性、碱性、直接、媒染、冰染、分散、活性染料，以及有机颜料等。按分子中所含偶氮基数目可分为单偶氮、双偶氮、三偶氮和多偶氮染料：



式中 Ar 为芳基。随着偶氮基数目的增加，染料的颜色加深。

偶氮染料的制备一般用芳伯胺经重氮化，再与芳胺或酚类偶合而成：



其他还有醌类与胍类缩合、硝基化合物在碱性介质中还原等方法。

用单偶氮染料染色时水溶性染料可在染浴中对纤维染色，不溶性染料则通过重氮化偶合而使染料在纤维上形成。通用方法是将纤维先用偶联组分碱性溶液如 2-萘酚氢氧化钠溶液浸泡，然后用重氮盐的弱酸性溶液如重氮化的对硝基苯胺进行偶合而显色。由于重氮化偶合过程一般在低温加冰冷却情况下进行，生成的染料称为冰染染料。

(程铸生)

偶极矩

(dipole moment) 距离为 l ，电量为 $\pm q$ 的两个点电荷构成一个电偶极子，用电偶极矩（简称偶极矩） $\mu = ql$ 来表征。偶极矩是一个向量，方向规定从负电荷指向正电荷。一组点电荷 $\{q_i\}$ 的偶极矩由下式计算：

$$\mu = \sum_i q_i r_i, \text{ 式中 } r_i \text{ 是从坐标原点到电荷 } q_i \text{ 的径矢。正负电荷中心不}$$

重合的分子称为极性分子，可以抽象地看成一个偶极子，用它的偶极矩来度量其极性的。分子偶极矩中原子核电荷的贡献为 $\mu_N = \sum_a q_a R_a$ ， q_a

和 R_a 分别为核 a 的电荷及其径向量；电子的贡献为 $\mu_e = \int p(r) dr$ ，其中 $p(r)$ 是空间 r 点的电子电荷密度。总偶极矩 $\mu = \mu_N + \mu_e$ 。偶极矩用库·米作单位。

在外电场存在时分子的电子电荷密度和核几何构型偏离其平衡位置，称为变形极化，由此产生的偶极矩称诱导偶极矩 μ_i ，其大小与外加有效电场强度 E 成正比： $\mu_i = \epsilon_0 \alpha E$ ，式中比例系数 α 称为分子的极化率； ϵ_0 为真空介电常数。

在外电场存在下，一个偶极子的势能为： $V = -\mu \cdot E = -\mu E \cos \theta$ ，式中 θ 是 E 和 μ 之间的夹角。极性分子虽然有永久偶极矩，但由于热运动，偶极矩的取向是紊乱的，在没有外加电场存在时宏观物体中分子的平均偶极矩为零。当加上外电场后，偶极子沿电场强度方向择优取向，根据玻耳兹曼定律

$$\text{可以求得分子由于转向产生的平均偶极矩 } \mu_t \text{ 为： } \mu_t = \frac{\mu^2}{3kT} E,$$

式中 k 为玻耳兹曼常数， T 为热力学温度。于是在外电场存在时分子的总平均偶极矩 μ_a 为： $\mu_a = \mu_i + \mu_t = \left(\epsilon_0 \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E$ ，式中 μ_i 为

诱导偶极矩。若单位体积内有 N 个分子，则在电场存在下它的表观偶极矩为 $P = N \mu_a = \epsilon_0 N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 kT} \right) E$ 。 P 又称为介质的极化强度向量。通常

$$\text{定义摩尔极化率为： } P_M = \frac{N_A}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 kT} \right), \text{ 式中 } N_A \text{ 为阿伏伽德罗数。 } P_M$$

与介质的介电常数 ϵ 有直接的关系， $P_M = \frac{M}{d} \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)}$ ，式中 M 、 d 分别

为介质的分子量和密度。上式称为克劳修斯-莫索提-德拜方程式，它给出一种测定分子的极化率和永久偶极矩的方法：在不同温度下测定介质的介电常数和密度，求出 P_M 与温度的关系，就可以由 P_M 对 $1/T$ 作图得到的直线的截距和斜率求出 α 和 μ 的数值。

实验资料证明：如果给分子的每个化学键和基团指定适当的偶极矩，则分子的偶极矩近似等于它的各个键偶极矩和基团偶极矩的矢量和。例如 CH_3Cl 的偶极矩近似等于三个 C-H 键偶极矩和一个 C-Cl 键偶极矩的矢量和 或者一个 CH_3 基团偶极矩和一个 C-Cl 键偶极矩的矢量和。利用这种方法可以近似计算几何结构已知的分子的偶极矩。反过来，根据测定的偶极矩可以区别

分子异构体或推断分子的几何构型。例如二氯乙烯有两个异构体，沸点分别为 60.3 和 47.5 。前者的偶极矩不等于零，而后者等于零，由此可以判断前者为顺式异构体，而后者为反式异构体。

$$\text{一个偶极子在远离其中心}R\text{处产生的电势为}\varphi = \frac{\mu \cdot R}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{\mu \cos\gamma}{4\pi\epsilon_0 R^2},$$

式中 γ 为 μ 和 R 之间的夹角。因此极性分子与其周围分子之间存在偶极相互作用。这种作用影响物质的许多性质，例如使沸点升高。高极性分子组成的液体的介电常数大，是离子型化合物的良好溶剂，因为它一方面通过离子-偶极作用产生溶剂化离子，一方面减弱正负离子间的库仑引力，两者都有助于组成化合物的离子分散到溶剂中去。

(黎乐民)

帕拉采尔苏斯

(Paracelsus 1493~1541) 真名为 Philippus Aureolus Theophrastus Bombastvon Hohenheim。瑞士化学家、医学家、自然哲学家。1493年11月10/14日生于艾恩西德伦。1541年9月24日卒于奥地利苏尔茨贝格。帕拉采尔苏斯是他约在1529年自取的绰号。

他自幼得到其父(医生)的教育,学习了矿业学、矿物学、植物学和自然哲学。后又受教于一些著名主教。1514年后,在奥地利和中非的矿山中担任外科医生。1527~1528年间,一度担任巴塞尔大学医学教授。

他对医学和炼金术都相当熟悉。他认为可以把炼金术表述为将天然的原料加工成为适合某种新要求的、对人类有益的任何过程。这是一个包括所有化学工艺和生物化学工艺的定义。例如,工人将矿石炼成金属,厨师用肉类、麦粉做成食物,药剂师从天然矿物和植物中提取出药物都是炼金术,甚至人的消化过程也可视为一个炼金过程。

他在化学理论方面,认为构成各种物质的是三种要素,即“水银”、“硫”和“盐”。但他并不认为它们是构成万物的三种物质元素,而强调它们是比较实物抽象得多的物性要素,决定着物质的性质和形态。“硫”是易燃性的要素或灵魂;“水银”是液体性和金属性的特征;而盐决定物质的固体状态,表现出固定性的、聚集性的和沉积性的状态。按照他的这种见解,木柴燃烧时,冒出的火焰是硫的体现,挥发掉的是水银要素所衍生,留下的灰烬则是盐的体现。

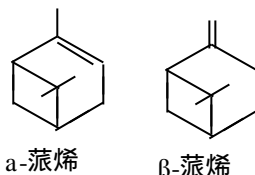
帕拉采尔苏斯认为一切物质都是活体,并且都在自然过程中趋于完善,而人们为了实现自己的某种目的,可以加速或改造这种过程。例如,人们能够调整贱金属体内失调的硫与水银的比例,使之“健康”、完美而变为贵金属。关于人体,他认为小宇宙(人体)与大宇宙是极相似的,其本质与万物一样,都是一个化学体系,由三要素所控制,医生的任务就是使失调的人恢复人体内三要素的平衡,他力主采用矿物药。

帕拉采尔苏斯和他的弟子们通过对矿物药剂的制备和性质、疗效的研究,探讨了许多无机物的分离、提纯手段,进行了一些无机合成的实验,总结了它们的性质,做了分类。他们在这些研究中逐步清除了很多炼金术的神秘色彩,丰富了人们的化学知识,带动了很多医生研究化学。他本人就区分过白矾和胆矾,研究过二氧化硫的漂白作用,描述过铁和硫酸作用而产生某种气体,通过冷冻法浓缩过葡萄酒。帕拉采尔苏斯从根本上改变了医学和化学的发展道路。

(赵匡华)

蒎烯

(pinene) 萜中最重要的代表，分子式 $C_{10}H_{16}$ 。有 α -和 β -蒎烯两种异构体，二者均存在于多种天然精油中。松节油中含有 58 ~ 65% 的 α -蒎烯和 30% 的 β -蒎烯。



α -蒎烯的右旋体存在于带蜡松节油和中国海南岛产松节油中，左旋体则存在于西班牙、奥地利松节油和中国广大产区的松节油中。 β -蒎烯均为无色液体，右旋体的沸点 156 °C，相对密度 0.8591 (20/4 °C)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 51.14^\circ$ 。

α -蒎烯在空气中能自动氧化聚合变稠，故常用抗氧化剂，例如二叔丁基对甲酚加以防止。 α -蒎烯氢化，生成蒎烷；也可异构成含 3 ~ 6% β -蒎烯的混合物。 α -蒎烯在硫酸作用下水合开环，生成松油醇。 α -蒎烯用酸处理，发生瓦格纳-米尔魏因重排反应，这是一个正碳离子型的重排，能生成 2-氯蒎和蒎烯。由蒎烯或 2-氯蒎都可制成樟脑，因此它是一个重要工业原料。

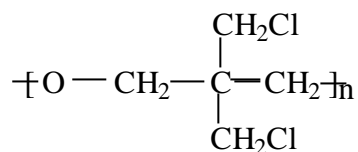
α -蒎烯可用于矫正一些工业产品的香味，并可做涂料溶剂、杀虫剂和增塑剂等。

β -蒎烯在松节油中含量较 α -蒎烯低得多，在美国大量从松节油中分馏得到，中国思茅松节油含 β -蒎烯约 30%。右旋体的沸点 164 ~ 166 °C，相对密度 0.8654 (20/4 °C)， $[\alpha]_D^{20} + 28.6^\circ$ 。 β -蒎烯类似 α -蒎烯，遇热极易异构化成 α -蒎烯；也可水合和异构化成蒎烯。

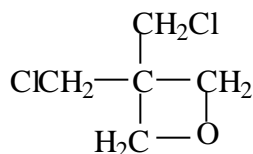
β -蒎烯的主要工业用途为热裂解成月桂烯，作为合成开链萜的原料；与甲醛加成生成诺卜醇，其乙酸酯用作香料。以 β -蒎烯为原料，已生产出多种香料和维生素 A、维生素 E 等。

(刘铸晋 陆仁荣)

盼通



(Penton) 又名聚氯醚或聚 3,3-二(氯甲基)丁氧环。为一种由单体 3,3-二(氯甲基)丁氧环经开环聚合而成的热塑性氯化聚醚。1954 年 A.C.法辛等首先用三氟化硼作催化剂,使上述单体进行正离子聚合,得到高分子量的具有氯甲基侧链的线型聚醚。1959 年在美国工业化,商品名盼通,1972 年末已停止生产。性质盼通为浅黄色半透明固体。由于主链上的规整结构和氯甲基极性基团,盼通具有较高的熔融温度(181)、结晶度和良好的物理力学性能。它有两种结晶构型:聚合物熔融后缓慢冷却,可得到坚硬的 型晶体;非晶态聚合物缓慢加热,可得到柔韧而半透明的 型晶体,但加热到 115 以上时仍会逐渐转变为 型。相对密度为 1.4 ;高温蠕变小 ;吸水率仅为 0.01 % ;尺寸稳定性高;在冷热交替和潮湿环境中仍能保持一定的力学性能,但在低温下性能较差。由于其含氯量很高,盼通不易燃烧。具有优异的耐腐蚀性能,能在较高温度下耐多种酸、强碱和常用有机溶剂。其耐磨性优于聚酰胺、聚碳酸酯等。制得薄膜的透气性,比聚烯烃薄膜低得多。



制备 单体 3,3-二(氯甲基)丁氧环(结构式如左)是由季戊四醇经氯化处理生成三氯化物后,再与氢氧化钾醇溶液反应,脱去部分氯化氢而制得的。单体必须经精馏提纯后才能供聚合用。聚合时除三氟化硼体系外,工业上常用各种烷基铝化合物作催化剂,用水作助催化剂。添加少量环氧丙烷或环氧氯丙烷,可以促进聚合。由于单体含有的 4 元张力环开环,它的聚合热高,为 20.2 千卡/摩尔。可用本体聚合和溶液聚合方法聚合。

应用 盼通主要用于在较高温度(达 120)的腐蚀介质中使用的零部件、衬里和涂层,如化工管道、反应器和储槽等设备的涂料、衬里和密封件。还可挤出成型,制成棒、管和薄片;注射成型,制成活塞、泵和精密机械的耐磨零部件;制成纤维,用于编织耐腐蚀的绳索和滤布。

(谢洪泉)

泡利原理

(Pauli principle) 在一个原子中, 最多只能有两个电子处于由 n 、 l 、 m 规定的同一状态 (习惯上叫轨道), 但这两个电子的自旋方向必然相反; 或者说在一个原子中不可能有两个或更多个电子具有完全相同的四个量子数。一组 n 、 l 、 m 、 m_s 为一个量子态, 每个量子态只能容纳一个电子。

在给定 n 、 l 时, 因 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共有 $(2l+1)$ 个状态, 在每一种状态中的 $m_s=+1/2$ 或 $-1/2$, 因此在给定 n 、 l 时, 共有 $2(2l+1)$ 个 m 和 m_s 不全同的量子态, 即只能容纳 $2(2l+1)$ 个电子。 $l=0$ 的状态即 s 状态, 只能容纳 2 个电子; $l=1$ 的状态, 即 p 状态可容纳 6 个电子; $l=2$ 时是 d 状态, 可容纳 10 个电子; $l=3$ 的 f 状态, 可容纳 14 个电子。总之, 从泡利原理可以知道: 原子中具有相同主量子数 n 的电子数目为 $2n^2$:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = \frac{2+2(2n-1)}{2} \times n = 2n^2$$

$n=1$ 的第一能级最多只能容纳 2 个电子; $n=2$ 的第二能级最多能容纳 8 个电子;。在不违背泡利原理前提下, 电子按能量最低原理逐个填入轨道。

碳原子有 6 个电子, 前 4 个电子的构型和铍原子 (见图) 相同, 最后两个电子排在 p 轨道上, 而 $2p$ 有三个轨道, 按照洪德规则 (见电子构型) 两个电子排在两个轨道上。

(严宣申)

泡沫

(foams) 彼此被液膜隔开的气泡的聚集物，是气体在液体中的分散体系，内相(气体)的体积分数一般大于 90%。泡沫在生产实际中有很多应用，如泡沫浮选、泡沫分离、泡沫灭火等。

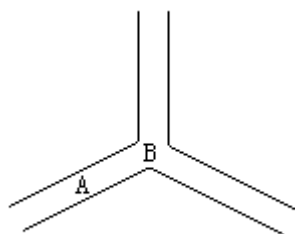


图1 普拉托交界

泡沫的形成和稳定性 泡沫的形成非常简单，只要向起泡剂(表面活性剂或高分子化合物)溶液中通入气体，在溶液表面即有泡沫生成。泡沫形成后，气泡壁间夹带上的液体在重力作用下向下流失，液膜逐渐变薄，气泡互相接近而变形。图 1 是三个气泡互相接近时的变形情况，三个气泡的交界处称为普拉托交界。根据拉普拉斯方程，A 处的压力大于 B 处，膜中液体向普拉托交界处流动，液膜进一步变薄。在此过程中，如果液膜强度不够，则液膜破裂，泡沫逐渐消失。如果起泡剂能在气-液界面吸附形成较紧密的单分子层，则液膜变薄到一定厚度后，两个单分子层在液相相遇而发生空间阻碍作用或两个扩散双电层重叠而发生电性排斥作用，此两种作用均可阻止液膜进一步变薄。液膜在某一厚度达到平衡，泡沫可处于暂时稳定状态。因此，吸附单分子层在接近时造成的空间阻碍作用和双电层的排斥作用愈大，泡沫愈稳定。

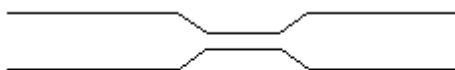


图2 液膜弹性示意图

泡沫中液膜受外界搅动时会发生局部变薄(图 2)。变薄的区域中，由于表面面积的扩大，表面上吸附的起泡剂的浓度下降，表面张力上升，因而吸附在液膜表面未受搅动处的起泡剂分子向薄膜处的表面迁移，使薄膜处的表面张力和吸附量恢复原值。起泡剂迁移时，带着液面下的一层水分子移动，因而薄处的液膜厚度也增加。此种作用称液膜的弹性效应，此效应的大小可用液膜弹性系数 E 来表示：

$$E = \frac{2dy}{d\ln A}$$

式中 γ 为表面张力；A 为液膜面积。E 越大，液膜抵抗外界干扰的能力越大，泡沫越稳定。E 的大小与起泡剂在表面的吸附量和体相的浓度有关。表面吸附量大，扩大表面时表面张力的变化就大，因而 E 大。当液膜受干扰处的表面浓度下降时，体相中起泡剂分子也必然向表面扩散和在表面吸附。体相浓度愈大，这一过程进行愈快，因而 E 愈小。因此，起泡剂在体相中浓度应有一最适宜值，此值在胶团临界形成浓度附近。浓度愈小，则吸附量愈小，膜的强度和弹性效应愈小。浓度超过胶团临界形成浓度后，吸附量不变，但膜的弹性效应却会下降。

除了膜的强度和膜的弹性外，影响泡沫稳定性因素还有体相粘度和表面粘度。体相粘度和表面粘度大，则排液速度慢，泡沫稳定。另外，泡沫总是由大小不均的气泡组成，根据拉普拉斯方程，小泡中气体压力比大泡中的大，于是气体从小泡穿过液膜扩散到大泡中，小泡消失，大泡变大，最终泡沫破坏。如果起泡剂分子吸附膜排列紧密，表面粘度大，则气体分子不易透过，泡沫稳定。

为了增加泡沫稳定性，常加入极少量稳泡剂（碳链较长的极性有机物，如月桂醇），稳泡剂和起泡剂不仅可在表面形成紧密的混合膜，而且还可降低起泡剂的胶团临界形成浓度和降低起泡剂的吸附速度，因而可增加膜的弹性，使泡沫稳定性增加。

消泡 即在较短时间内破坏一个泡沫体系。常用的消泡方法是加入可溶或不溶的极性有机物，这些物质可在表面上吸附或展开，置换原起泡剂，本身又形不成稳定的液膜，因而有消泡作用。常用消泡剂有短链或支链的醇类（如异戊醇）、磷酸酯类（如磷酸三丁酯）、硅油、含氟极性有机物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物等。

参考书目

M.J.Roson, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1978.

（李外郎）

锫

(berkelium) 一种人工放射性元素，化学符号 BK，原子序数 97，属锕系元素。半衰期最长的同位素是锫 247。锫以发现地美国的伯克利 (Berkeley) 命名。

发现 1949 年 S.G.汤普森、A.吉奥索和 G.T.西博格用加速到 35 兆电子伏的 粒子轰击镅 241 时，发现锫 243。其核反应为： $^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{Bk}$ 。

性质 锫为银白色金属。已发现质量数为 240 和 242~251 的锫同位素，其主要核性质见表。

锫同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
240	5min	α +EC ; SF*	247	1380a	
242	7min	EC	248	> ga	?
243	4.5h	EC ;	249	320d	α ;
244	4.35h	EC ;	250	3.217h	-
245	4.90d	SF	251	56min	-
246	1.80d	EC			

* SF 表示跟随 α +EC 后的自发裂变

金属锫有两种同素异形体 (体和 体)，熔点为 986 ± 22 。锫原子的电子构型为 $(\text{Rn}) 5f^8 6d^1 7s^2$ 或 $(\text{Rn}) 5f^9 6d^0 7s^2$ 。在水溶液中有 +3、+4 两种氧化态，离子形式为 Bk^{3+} 和 Bk^{4+} 。用强氧化剂可把锫()氧化至锫()。锫()是一种强氧化剂，在水溶液中不稳定。锫的化合物的溶解性质与相同氧化态的其他锕系元素相似。锫()的氟化物、草酸盐不溶于酸。锫()的碘酸盐、磷酸盐不溶于酸。锫()和锫()的硝酸盐、氯化物、溴化物、碘化物、高氯酸盐、硫酸盐可溶于水。

制法 在锫的同位素中，锫 247 的半衰期最长，但它只能以加速的 粒子或质子轰击镅而制得，因此不能以可称量规模生产。能以可称量规模制得的是锫 249，它是在高通量反应堆中辐照铀、镅、镎靶而制得的。同时生成的还有镎、镱、镱等超铀元素。从辐照靶中分离锫 249，通常与分离其他共存的超铀元素同时进行。由于铈与锫的电化学性质相似，铈()|铈()与锫()|锫()的标准电极电位相差不大于 60 毫伏，因此，锫与铈的分离常成为纯化锫中的一个困难问题。

参考书目

J.J.Katz and G.T.Seaborg, The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen, London, 1957.

(林漳基)

配分函数

(partition function) 统计力学的基本概念之一，所有的热力学量都可由它求算。

单粒子配分函数 设单粒子的能级用 ϵ_i ($i=1, 2, 3, \dots$) 表示，各个能级 ϵ_i 分别对应 ω_i 个量子态 (即 ϵ_i 的简并度为 ω_i)。 $\omega_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ 称为能级 ϵ_i 的有效量子态数，式中 k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度。另外，也可以对单粒子的量子态用 $1, 2, 3, \dots, r$ 编号，第 r 个量子态的能量用 ϵ_r 表示， $\exp(-\epsilon_r/kT)$ 称为这一个量子态的有效量子态数。单粒子所有可及有效量子态数的总和称为单粒子配分函数 q ：

$$q = \sum_i \omega_i \exp(-\epsilon_i / kT) = \sum_r \exp(-\epsilon_r / kT)$$

式中 \sum_i 是对可及能级求和； \sum_r 是对可及量子态求和。

一个粒子包括有平动、转动、振动等运动形态，如果这些运动形态彼此独立 (或近似独立)，则粒子配分函数可分解成各运动形态配分函数的乘积，称为配分函数分解定理。在化学反应中，一个体系变化前后核保持不变，除某些特殊情况外，核配分函数不予考虑， q 便可表示成：

$$q = q_t q_r q_v q_e$$

式中 q_t 、 q_r 、 q_v 、 q_e 分别为平动、转动、振动、电子配分函数。

平动配分函数 一个质量为 m 的粒子，在体积 V 内自由运动时，粒子不受力，所以势能是常数。为简便起见，通常将势能作为零，实际上是将粒子的静止态作为平动能量的零点。根据量子力学，自由粒子的平动能级 ϵ_i 为：

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (p^2 + q^2 + r^2)$$

式中 h 为普朗克常数，平动量子数 p 、 q 、 r 的取值为 $1, 2, 3, \dots$ 。对应于上述能量零点的平动配分函数 q_i 为：

$$q_i = \sum_{p,q,r=1}^{\infty} \exp(-\epsilon_i / kT) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

平动配分函数是宏观参量温度、体积的函数，而且与体积成正比，因此，单位体积的平动配分函数只是温度的函数。

转动配分函数 对于刚性异核双原子分子，设两原子绕通过质心且垂直于两核连线的轴的转动惯量为 I ，则分子绕质心转动的转动能级公式为：

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

式中 J 为转动量子数，取值为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 。能级的简并度为：

$$\omega_r = 2J + 1$$

转动配分函数为：

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{J=0}^{\infty} \omega_r \exp(-\epsilon_r / kT) \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp[-\theta_r J(J + 1) / T] \end{aligned}$$

式中 θ_r 为分子的转动特征温度。当 $T \gg \theta_r$ 时，上式求和可用积分代替，结果为：

$$q_r = \frac{T}{\theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

实际上，所有直线分子的转动配分函数在 $T \gg \theta_r$ 时都可表示为：

$$q_r = \frac{T}{\sigma \theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

非对称分子的 $\sigma = 1$ ，对称分子的 $\sigma = 2$ 。称为分子的对称数，它来源于分子的一定对称性。对非直线性分子，一个分子在物理上所有相同取向的数目称为分子的对称数，等于分子绕各个独立的对称旋转轴转动时，容许分子取向相同的数目之和。

设分子具有 n_i 个独立的 i 重旋转轴，则求算分子对称数的公式为：

$$\sigma = \sum_i n_i (i - 1) + 1$$

振动配分函数一维谐振子以自然平衡位置为能量零点的能级公式为：

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

式中 ν 为频率。振动量子数 v 的取值为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 。各能级都是非简并的，因而一维谐振子的配分函数为：

$$q_v = \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\varepsilon_v / kT) = \frac{\exp(-\theta_v / 2T)}{1 - \exp(-\theta_v / T)}$$

式中 θ_v 为振动特征温度。

电子配分函数原子或分子中的电子也有它的能级和量子态。设电子能级与其简并度分别用 ε_{θ_i} 、 ω_{θ_i} ($i=0, 1, 2, \dots$) 表示，如果选电子最低能级为能量零点，即取 $\varepsilon_{\theta_0} = 0$ ，则电子配分函数为：

$$q_{\theta} = \sum_{i=0}^{\infty} \omega_{\theta_i} \exp(-\varepsilon_{\theta_i} / kT)$$

(高执棣)

配合物的不稳定性

(instabilities of coordination compounds) 见配合物的稳定性。

配合物的稳定性

(stabilities of coordination compounds) 配离子在溶液中离解为金属离子和配体并达到平衡时离解程度的大小。这是配合物(见配位化合物)最基本性质之一。通常用稳定常数作为衡量稳定性的尺度。

配合物在溶液中的稳定性与氧化还原稳定性和热稳定性有区别。氧化还原稳定性决定于中心原子氧化还原的难易,受中心原子电离势、水合热等因素的影响;热稳定性是配合物受热分解为其组分的难易,与配位原子和中心原子之间的键能有关。配合物在溶液中的稳定性不仅决定于键能,还决定于水合作用。

配合物在溶液中的稳定性与中心原子的半径、电荷及其在周期表中的位置有关,例如过渡金属的核电荷高,半径小,有空的d轨道和自由的d电子,它们容易接受配体的电子对,又容易反馈d电子给配体,均易形成稳定的配合物;与此相反,碱金属、碱土金属的极化性低,具有惰性气体结构,形成配合物的能力较差。在广义酸碱理论中,把这类极化性低的、外电子层难于变形的中心原子称为硬酸;把前一类极化性高并有易于激发d电子的中心原子称为软酸,例如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Hg^{2+} 是典型的软酸。介于两类之间的称为交界酸,例如 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 等。

硬酸与配位原子形成配合物的稳定性的顺序如a所示,软酸的顺序如b所示:

$\text{N} \gg \text{P} > \text{As} \gg \text{Sb} > \text{Bi}$

$\text{N} \ll \text{P} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$

$\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} \gg \text{Te}$

$\text{O} \ll \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$

$\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

$\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

a

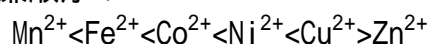
b

N、O、F都是电负性高、体积小难变形的原子,具有这类配位原子的配体称为硬碱;反之,含有配位原子P、S、I的配体称为软碱;性质介于二者之间的配体称为交界碱,如 Br^- 、 Cl^- 。

硬酸与硬碱、软酸与软碱形成的配合物较为稳定。例如 Fe^{2+} 为硬酸, Hg^{2+} 为软酸,它们与F⁻形成配合物的稳定常数的对数 $\lg K_1$;分别为6.04和1.03, Fe^{3+} 与 I^- 不形成配合物,而 HgI^+ 的 $\lg K_1$ 则高达12.87。

中心原子的d电子数目也影响配合物的稳定性,第一过渡系金属离子的高自旋配合物的稳定性,从 Mn^{2+} 至 Cu^{2+} 随d电子数目的增加而递增,至 Cu^{2+} 达到最大

值,称为欧文-威廉顺序:



含有一个以上配位原子的配体称为多齿配体,它与金属离子生成的环状螯合物(见螯合作用)有较大的稳定性(称螯合效应)。环的多少、大小对稳定性有影响。一般,环数越多,螯合物越稳定,如乙二胺四乙酸根能与大多数金属离子形成五个五元环的稳定配合物(图1)。通常以五元环和六元环形成的配合物最为稳定。若环上有双键,则六元环形成的配合物最稳定。

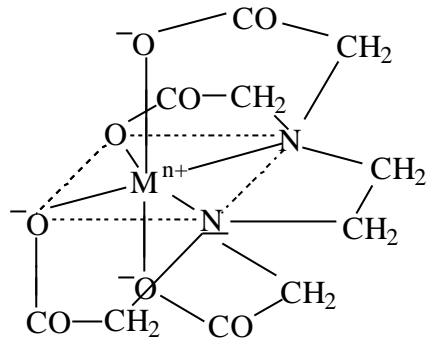
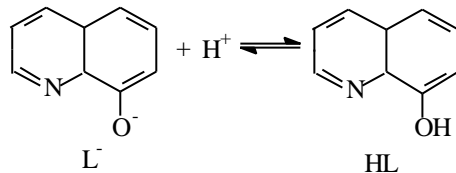


图1 五个五元环的配合物

配体上取代基的亲电性可增加配体的碱性，使配合物的稳定性增加；但也可产生空间阻碍，使稳定性下降。在分析化学中常利用改变取代基来提高对某一金属离子的选择性，如 8-羟基喹啉能与 Al^{3+} 和 Be^{2+} 生成难溶配合物。如果在 2 位上引入甲基，则由于产生空间位阻，不能与 Al^{3+} 形成八面体配合物，而能与 Be^{2+} 形成四面体构型的稳定配合物，所以 2-甲基-8-羟基喹啉可用于 Al^{3+} 和 Be^{2+} 共存下的 Be^{2+} 定量分析。

许多配体 L^- 可以接受质子生成弱酸 HL ，如：



$$pK_a = \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+][\text{L}^-]}$$

配体的碱性表示其亲质子的能力，即配体的亲核能力。配体的碱性越强，其亲核能力越大，与金属离子生成的配合物也越稳定。用 pK_a 表示碱性的强弱，在没有空间位阻时， pK_a 和 $\lg K$ 之间呈线性关系，称为直线自由能关系。

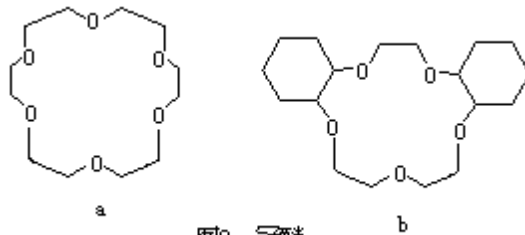


图2 冠醚

冠醚是一类特殊的多齿配体，环上的氧原子与金属离子以离子偶极键相连。这类配合物的稳定性与金属离子的大小和冠醚的空腔半径的匹配程度有关。如 18-冠-6 (图 2a) 的腔径为 2.6 ~ 3.2 埃，与 K^+ (离子半径 2.66 埃) 和 Ba^{2+} (2.7 埃) 相匹配，所以 18-冠-6 的 K^+ 和 Ba^{2+} 的配合物，比其他碱金属、碱土金属配合物的稳定性更高。含氧冠醚与配位能力最弱的碱金属、碱土金属可生成稳定的配合物，如二环己基-15-冠-5 (图 2b) 与钠的配位能力很强，能把玻璃容器上的 Na^+ 剥离下来。这类冠醚已用于碱金属的分离。

参考书目

日本分析化学会编：《错形成反应》，丸善，东京，1974。
R.G.Pearson, Journal of Chemical Education, 45, pp. 581, 643, American Chemical Society, U.S.A., 1968.

(罗勤慧)

配合物的异构现象

(isomerism of coordination compounds) 指化学组成完全相同的一些配合物 (见配位化合物) 由于配体原子围绕中心原子的排列不同而引起结构和性能不同的一些现象。其中最重要的是几何异构和旋光异构现象。

几何异构现象主要发生在配位数为 4 的平面正方形结构和配位数为 6 的八面体结构的配合物中。在这类配合物中, 配体围绕中心体可以占据不同形式的位置。通常分顺式和反式两种异构体。顺式是指相同配体彼此处于邻位, 反式是指相同配体彼此处于对位。这类几何异构现象在直线构型 (配位数为 2)、三角构型 (配位数为 3)、四面体构型 (配位数为 4) 的配合物中是不存在的。因为上述构型中所有配位位置都是彼此相邻的。

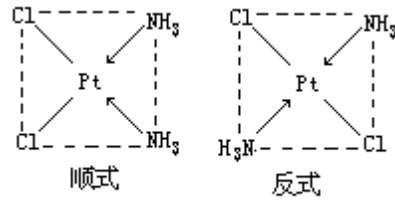


图1 二氯二氨合铂(II)的几何异构体

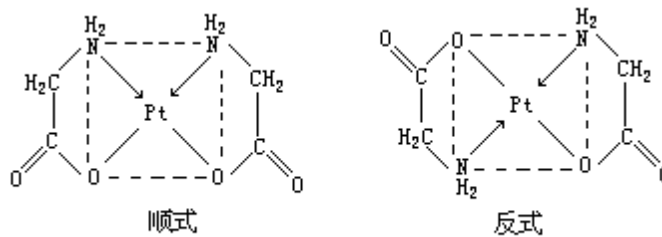


图2 $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ 的几何异构体

平面 4 配位配合物中几何异构现象研究得最多的是 Pt () 和 Pd () 的配合物, 最著名的是顺式和反式的二氯二氨合铂 () $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (图 1)。具有不对称二齿配体的平面正方形配合物, 例如 $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$, 也有顺式和反式异构体 (图 2)。在八面体配合物中, 6 个单齿配体 A 配位的八面体配合物 $[MA_6]$ 中 (M 为金属中心原子) 的 A 为别的单齿配体 B 顺序取代时, 生成配合物异构体的种类见图 3。由

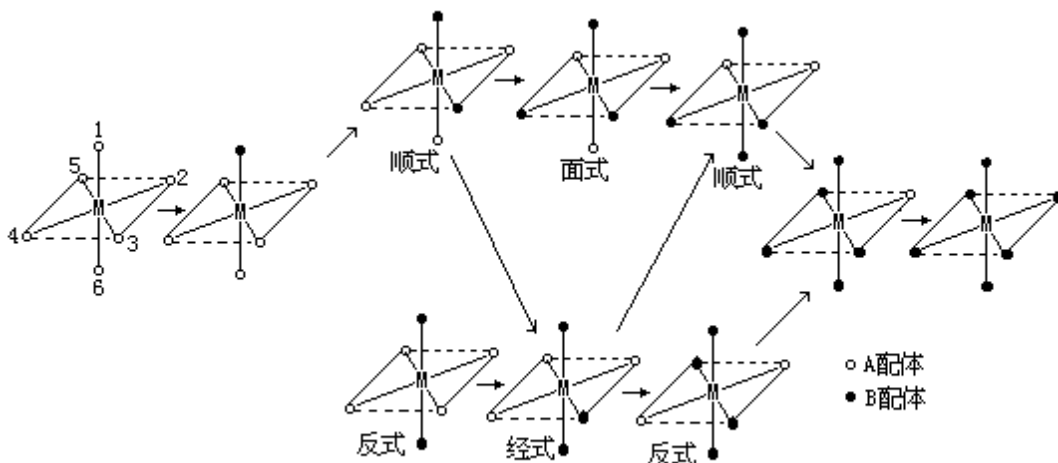


图3 $[MA_{6-x}B_x]$ 的几何异构体

图3可知,在 $[MA_4B_2]$ 、 $[MA_3B_3]$ 和 $[MA_2B_4]$ 中各生成两种几何异构体。 $[MA_4B_2]$ 和 $[MA_2B_4]$ 的异构现象相同。根据配位位置,顺式是1,2-异构体,反式是1,6-异构体。 $[MA_3B_3]$ 的两种异构体,若3个A和3个B各占八面体的一个三角面的顶点,则称为1,2,3-式、面式或顺-顺式;3个A和3个B各占八面体外接球的一条子午线则称为经式、顺-反式或1,2,4-式(或1,2,6-式)。 $[MA_4X_2]$ 型配合物,如 $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ 生成顺式(紫色)和反式(绿色)两种几何异构体(图4)。

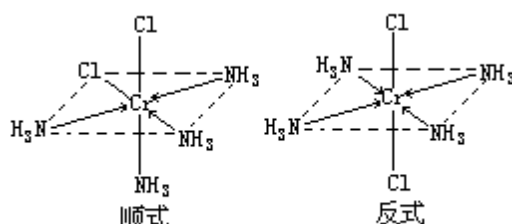


图4 $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ 的几何异构体

$[MA_3X_3]$ 型配合物,如 $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ 和 $[Pt(NH_3)_3Br_3]^+$ 等只生成面式和经式两种几何异构体(图5)。

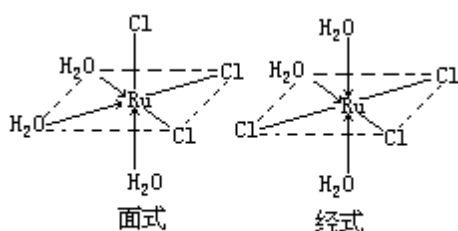


图5 $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ 的几何异构体

含链状ABA型3齿配体的配合物,如 $[Cr(dien)Cl_3]$ (dien代表二乙烯三胺配体)有三种几何异构体(图6)。

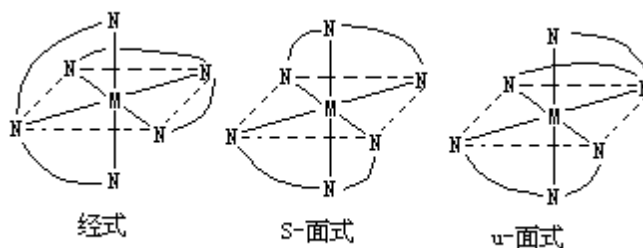


图6 $[Cr(dien)Cl_3]$ 的几何异构体

对于配位数为5、7和8的配合物,原则上也会出现几何异构现象,但实际观察到的极少,并都是新近发现的。5配位化合物 $(Ph_3P)_2[(CF_3)_2C_2S_2]Ru(CO)$ 有橙色和紫色两种异构体,均属四方锥构型(图7),Ph为苯基。

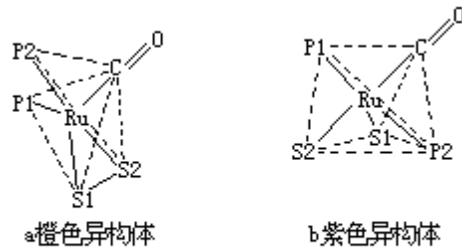


图7 $(\text{Ph}_3\text{P})_2[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]\text{Ru}(\text{CO})$ 的几何异构体

几何异构体可用多种方法鉴别，例如偶极矩、X 射线晶体衍射（见晶体的衍射效应）、可见-紫外吸收光谱和拆分方法等。其中 X 射线晶体衍射方法是最直接的。

旋光异构现象 当一种分子具有与它的镜像不能重叠的结构时就产生旋光异构现象，形成具有光学活性的两种旋光异构体（或称对映体）。例如 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 类型（en 为乙二胺）的配合物有顺式和反式两种几何异构体，其中只有顺式具有光学活性，可以分离出两种旋光异构体（图 8）。这两种旋光异构体的一般物理化学性质相同，但对偏振光的旋转方向不同。

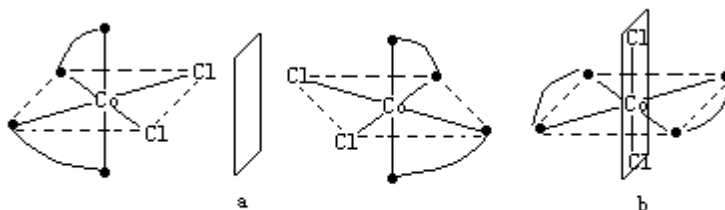


图8 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 的几何异构体

a 顺式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 的旋光异构体
b 反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 有对称平面

对偏振光平面向右旋的称右旋异构体，用符号 D 表示；对偏振光向左旋的称左旋异构体，用符号 L 表示。由于一对旋光异构体的能量相同，合成中往往形成等量的产物，即得到不显光学活性的外消旋混合物。

具有三个双齿配体的八面体配合物如 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 没有对称平面和对称中心，因此存在两种旋光异构体（图 9，a、b 中都只列出一种异构体）。

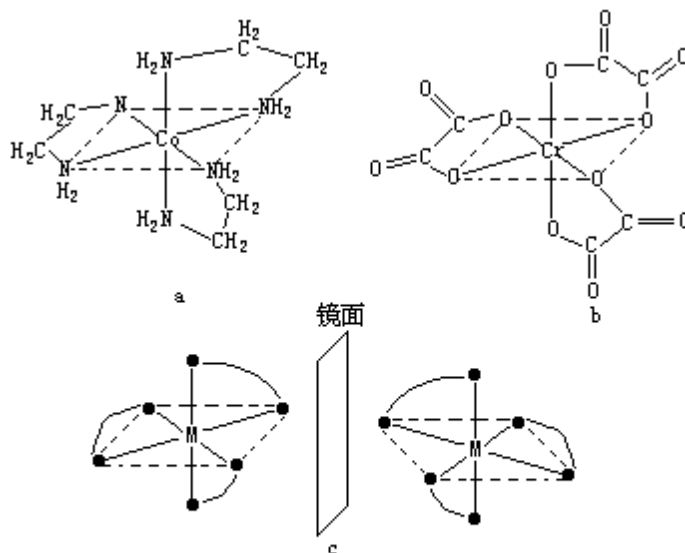


图9 光学活性配合物
 a $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ b $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
 c 任何一种三螯合物的两种旋光异构体

四面体配合物一般非常活动，很难分离出异构体形式。虽然如此，还是有含两个不对称双齿配体的这类配合物被拆分成光学活性形式（见外消旋体的拆分），例如 $\text{Be}[\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ （图 10）。

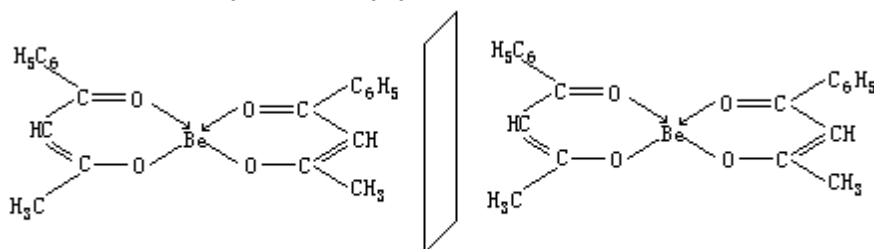
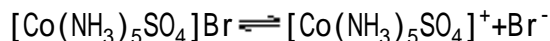
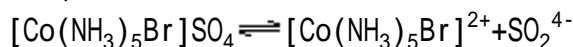


图10 $\text{Be}[\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ 的旋光异构体

平面正方形配合物除配体本身具有光学活性外，还未见有旋光异构体，因为一般情形下平面正方形配合物的分子平面就是分子的对称面。

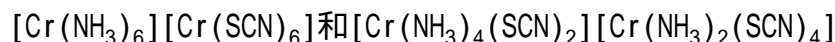
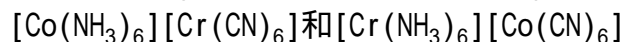
其他异构现象 属于构造异构现象的有以下几种：

离子异构 具有相同分子式的配合物，由于配位阴离子不同，在水溶液中产生不同的离子，例如：

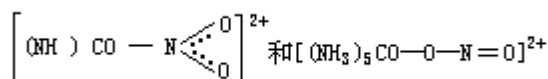


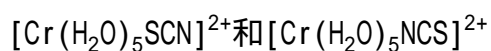
如果处于不同配位位置的是水分子，则称为水合异构，如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ （紫色）和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （绿色）。

配位异构 指化合物中阳离子和阴离子两者都是配离子。但其中配体的分配可以改变，因而产生不同的异构体，例如：

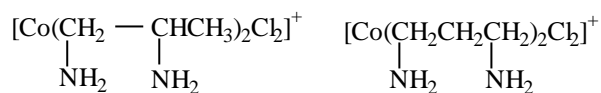


键合异构 有一些配体能够以两种形式或多种不同方式与金属键合，例如：





配体异构 如果配合物中两个配体是异构体，则相应的配合物也是异构体。例如 1,2-二氨基丙烷和 1,3-二氨基丙烷是异构体，它们生成的配合物：



也是异构体。

参考书目

戴安邦主编：《配位化学》（无机化学丛书），科学出版社，北京，1987。
J.E.Huheey, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, 3rd ed., Harper & International Science, Cambridge, 1983.

（庄瑞舫）

配位场理论

(ligand field theory) 说明和解释配位化合物的结构和性能的理论。在有些配合物中，中心离子（通常也称中心原子）周围被按照一定对称性分布的配位体所包围而形成一个结构单元。配位场就是配位体对中心离子（这里大多是指过渡金属络合物）作用的静电势场。由于配位体有各种对称性排布，遂有各种类型的配位场，如四面体配位化合物形成的四面体场，八面体配位化合物形成的八面体场等。

有三种理论用于说明和解释配合物的结构和性能：价键理论、晶体场理论和分子轨道理论。由 L.C. 鲍林提出的价键理论，在说明配合物（或配离子）的几何构型和磁学性质是很有效的（表 1），但对含有较多的 d 电子的过渡金属配合物的稳定存在和配合物的电子光谱却不能给予满意的解释。因此，目前价键理论已基本不用了。而处理离子型配合物的晶体场理论和处理共价型配合物的分子轨道理论的结合成为配位场理论，在 20 世纪 50 年代以来得到迅速发展，用于讨论过渡金属配合物的物理化学性质。晶体场理论和分子轨道理论则是配位场理论的两种极限情况。

表 1 未成对电子数与性质的关系

未成对电子数	4 (高自旋)	0 (低自旋)
磁性	顺磁性	抗磁性
实例	CoF_6^{3-} , $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

晶体场理论由 H.A. 贝特和 J.H. 范扶累克提出的一种点电荷模型，认为配位体与中心离子的作用类似于离子晶体中正、负离子的静电吸引力，而不考虑中心离子的轨道与配位体轨道的重叠。

在无配位场存在下的中心离子是自由的，其电子云分布是球形对称的，五个 d 原子轨道处于同一个能级，这叫简并态。当配合物形成，即存在配位场的作用下，这些 d 轨道能级就要发生分裂（即部分消除简并），一部分能级处于比原能级高的位置，另一部分能级则处于比原能级低的位置，这称为能级分裂。例如 CoF_6^{3-} 配离子，在 6 个氟离子形成的八面体场作用下，过渡金属离子的 d 轨道能级分裂为两组（图 1），能级较高的一组有两个 d 轨道（ $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} ），这组双重简并的 d 轨道用符号 e_g 表示；另一组能级较低，有三个 d 轨道（ d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} ），用 t_{2g} 标记。这两组轨道的能级差用 Δ_o 表示，称为场分裂值。图 1 表明八面体场和四面体场的 d 轨道能级分裂情况。不同对称性的场分裂值 Δ 是不同的，它的大小与中心离子和配位体的性质有关，按照理论计算和总结过渡金属络合物的电子光谱数据，可得出以下经验规律：

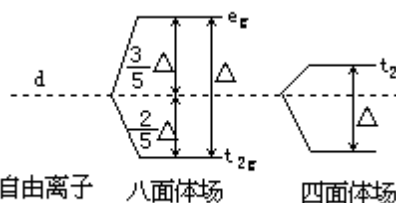


图1 八面体场和四面体场的d轨道能级分裂

当中心离子固定时， 随下列配位体依次增加：

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < \text{乙二胺} < \text{邻联吡啶} < CN^-$

当配位体固定时，随下列中心离子依次增加：

$Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Ru^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$

值还随电子给予体的原子半径减小而增大：

$I < Br < Cl < S < F < O < N < C$

值可用两部分贡献的乘积来表示：

$= f(\text{配位体的贡献}) \times g(\text{中心离子的贡献})$

值大的称为强场，值小的称为弱场，这是对同一种对称性的配位场而言的。对于不同对称性的配位场的情况，按照晶体场理论计算得出以下典型的关系式：

$$(\text{四面体}) = \frac{4}{9} \quad (\text{八面体}) ;$$

$$(\text{立方体}) = -\frac{8}{9} \quad (\text{八面体})$$

负号表明它们的两组轨道（或能级）的次序刚好颠倒。

依据构成原子和分子的电子层结构的基本原理，讨论弱场和强场下中心离子 d 电子的排布情况。例如，八面体配合物 CoF_6^{3-} 、 $Fe(NH_3)_6^{2+}$ 和 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的中心离子均为 d_5 组态，在不同场强度的排布见图 2。

稳定化能 由图 2 可以看出，由于配位场的存在，使得中心离子的 d 轨道能级分裂，大多数的 d 电子都趋向于处于较低的能级，体系较为稳定。这表明由于配位体的存在，中心离子的电荷分布不再是球形对称的，而是产生电偶极矩，这种电偶极矩与配位体的相互作用产生一种附加能量，称为配位场稳定化能，使得配合物稳定。由图 1 和图 2 看出，一个电子处在 t_{2g} 轨道对

体系稳定化能的贡献是 $-\frac{2}{5}$ ，而处在 e_g 轨道则贡献 $\frac{3}{5}$ （5 个 d 轨道权重平均值为零）。因此，对于八面体场 $t_{2g}^m e_g^{n-m}$ 组态和四面体场的 $e^m t^{n-m}_2$ 组态的配位场稳定化能（表 2）用以下两个公式计算：

$$\text{稳定化能（八面体）} = -\frac{[2m - 3(n - m)]}{5}$$

$$\text{稳定化能（四面体）} = -\frac{[3m - 2(n - m)]}{5}$$

因此，在强场情况下电子趋向于在较低的能级，于是，中

表 2dⁿ 组态的八面体场稳定化能

中心离子 d ⁿ 电子组态	弱场情况		强场情况	
	配位场电	晶体场稳	配位场电	晶体场稳
n	子组态	定化能	子组态	定化能
1	t _{2g} ¹ e _g ⁰	-2 \ 5		
2	t _{2g} ² e _g ⁰	-4 \ 5		
3	t _{2g} ³ e _g ⁰	-6 \ 5		
4	t _{2g} ³ e _g ¹	-3 \ 5	t _{2g} ⁴ e _g ⁰	-8 \ 5
5	t _{2g} ³ e _g ²	0	t _{2g} ⁵ e _g ⁰	-2
6	t _{2g} ⁴ e _g ²	-2 \ 5	t _{2g} ⁶ e _g ⁰	-12 \ 5
7	t _{2g} ⁵ e _g ²	-4 \ 5	t _{2g} ⁶ e _g ¹	-9 \ 5
8	t _{2g} ⁶ e _g ²	-6 \ 5		
9	t _{2g} ⁶ e _g ³	-3 \ 5		

心离子为 d⁴、d⁵、d⁶、d⁷ 者能形成较稳定的低自旋配合物，不过，自旋相反的孤对电子还有相斥作用，所以实际的稳定化能的计算值还应扣除这个称为成对能的数值。稳定化能一般由光谱测定或用点电荷模型作近似估计，利用稳定化能可进一步探讨络合物的热力学和反应动力学性质。

杨-特勒畸变如果一个非线性分子处于轨道简并态，则该分子要发生变形，使简并消除。这表明杨-特勒畸变引起附加的稳定化能使配合物稳定。有些配合物原来就不是严格的正多面体配位或者由于配位原子在平衡位置振动而偏离正多面体配位，产生静态扭歪。扭歪的八面体有两种构型，即沿四次轴拉长或缩短。例如，Cu²⁺ (d⁹) 的八面体配合物 ML₆，其中心离子的电子组态为 t_{2g}⁶e_g³，三个 e_g 电子有 (d_{x²-y²)² (d_{z²})¹ 和 (d_{z²})¹ (d_{x²-y²)² 两种分布方式，前者表明 z 轴方向的电子密度比 xy 平面的 x, y 方向高，更有效地屏蔽核电荷与配位体的作用，因此 z 轴方向配位体与中心离子的静电作用能较小，就产生向 z 轴方向拉长的畸变。同样对 (d_{x²-y²)¹ (d_{z²})² 组态分析，则出现沿 z 轴方向缩短的畸变。多面体产生各种畸变现象称为杨-特勒效应。}}}

分子轨道理论如果是中心离子和配位场之间有显著重叠的共价配合物，要更真实地反映其化学键性质，必须采用分子轨道理论。

对于 ML₆ 的八面体配合物，中心离子的一个 s、三个 p 和两个 d 原子轨道与 6 个配位体的轨道结合，组成 6 个成键轨道和 6 个*反键轨道。过渡金属的 d 电子则处于 t_{2g} 非键轨道或部分在弱反键 e_g^{*} 轨道上。另外，当配位体可能进一步提供 p 轨道，与中心离子 t_{2g} 轨道形成成键和*反键轨道(图 3) 时，中心离子的 s、p、d 轨道和配位体的轨道都按八面体对称性分类为单重、双重和三重简并轨道 a_{1g}、e_g、t_{1u}。相同对称性的中心离子的原子轨道和配位体轨道组合为分子轨道，其分子轨道组合形式和能级次序如图 3 所示。如果把配合物分子的价电子按以上能级图依序填入，可得配合物的电子组态。金属离子原子轨道和配位体轨道对其分子轨道组成的贡献不一定是等同的。如果配位体轨道贡献大，则占据该分子轨道的电子主要体现配位体的性质；反之，则体现金属离子的性质。

电荷迁移光谱 如果上述分子轨道的电子产生跃迁，则出现电子光谱；

电子由主要为配位体特性的分子轨道跃迁到主要为金属离子特性的分子轨道或相反情况，相当于电荷由配位体迁移到金属离子或相反情况，则出现电荷迁移光谱。例如， ML_6 配合物可能有三种电荷迁移光谱带的电子跃迁：

配位体与金属离子只形成 σ 键，可能有 t_{2g} 和 e_g^* 跃迁，可与金属还原带联系起来。

配位体与金属离子形成 π 和 σ 键，可能有 t_{2g} 和 e_g^* 以及 t_{2g} 和 e_g^* 两类跃迁，也是相当于金属还原带。

配位体有未占据的反键轨道 π^* ，金属离子反馈电子到配位体，除了可能有 t_{2g} 和 e_g^* 跃迁外，还有 $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ 或 $e_g^* \rightarrow \pi^*$ 跃迁，这相当于金属氧化带。

显然，分子轨道理论解释电荷迁移光谱是十分成功的。分子轨道理论在处理配合物结构和说明它的物理性质、化学性质上，比晶体场理论略高一筹。20 世纪 50 年代以后，对配合物进行了大量的分子轨道理论计算，采用了非经验的自洽场从头算和 x_a 方法以及半经验的全略微分重叠、间略微分重叠等量子化学计算方法。

随着无机和有机配合物合成的日益增多和各种结构与性能的研究，配位场理论不断发展，成为近代重要的化学键理论之一，是理论物理和理论化学的一个重要分支。它在解释配位化合物的结构与性能关系、催化反应机理，激光物质的工作原理以及晶体的物理性质等方面都得到广泛的应用。

(张乾二)

配位催化作用

(coordination catalysis) 反应在催化剂活性中心的配位界内进行的催化作用，或在总反应的每一个基元步骤中，至少有一个反应物是配位的催化作用。习惯上只限于使用可溶性催化剂的均相体系，及与其机理相似而使用不溶性的或负载型催化剂的相应多相体系（参见彩图插页第 53 页）。

简史 配位催化作用一词首先由 G. 纳塔于 1957 年提出，先后发展了-烯烃定向聚合用的齐格勒-纳塔催化剂和乙烯控制氧化用的钨-铜盐等催化剂。60 年代，通过应用高分子载体或无机载体，使均相催化作用“多相化”。配位场理论和分子轨道能级图，使配位催化作用在理论上也有了发展。

原理 配位催化作用的催化剂绝大多数是过渡金属的配合物或盐类，其原因是：催化剂活性中心的前沿分子轨道都含有 d 轨道的成分，而且 nd 与 (n+1) s 和 (n+1) p 的轨道能级相当靠近，容易组成含 d、s 和 p 的杂化轨道，因而共有 9 个可以使用的价轨道。对于催化作用尤为重要，活性中心的某些 d 轨道具有与反应分子（或其他反应基团）的反键轨道或反键轨道进行匹配的合适对称性，从而对反应分子中待破坏的键或重键起有效的活化作用（图 1、2）。同时也由于 d 轨道的参与，使得催化反应中许多基元步骤（如邻位插入、含金属的环状中间态的形成等）构成对称性允许的、低位垒的反应途径成为可能。

过渡金属元素价态变化的能量比较小，有利于作为氧化还原的电子传递中心（图 3）。

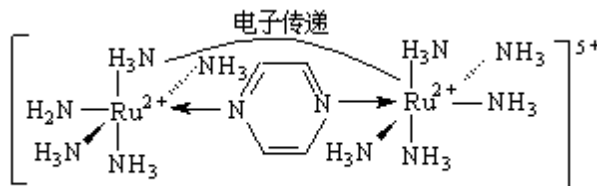


图3 通过桥式配位体的电子传递效应

由于配位催化反应是在催化剂活性中心的配位界内进行的，催化剂能通过电子因素和（或）空间因素，例如通过定向络合、在过渡金属原子簇配合物情况下的多核络合、围绕活性中心的配位体微环境的位阻效应（图 4）或不参加催化反应的配位体对于对映体选择性的诱导效应等，对催化反应的中间体结构和产物结构起控制作用。

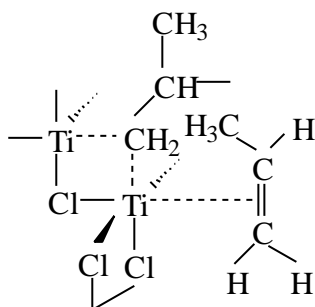
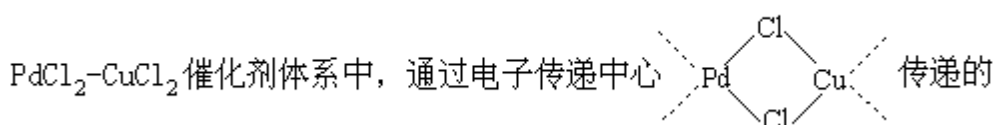


图4 活性中心配位微环境的定向作用

蔡启瑞在乙炔和石油烯烃催化化学研究的基础上，结合化学模拟生物固氮的研究，全面总结了配位催化作用可能产生的四种效应：对反应分子或

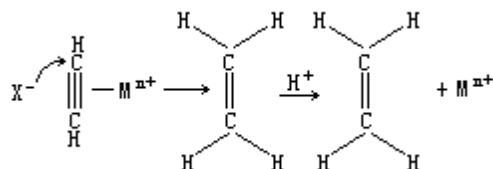
其中有关基团的活化效应(图 1、2)；对反应方向和产物结构的选择性效应(图 4)；通过与价态可变的中心金属离子相连的桥式配位体或大环配位体，提供电子传递途径的效应(图 3)；提供电子和能量偶联传递途径的效应。

活化效应是配位催化反应中最基本、最普遍的效应。由于配位方式的不同、多核络合、模板效应、配位体微环境的位阻效应和对产物的对映体选择性进行诱导而体现出第 一种效应的例子是：使用不同催化剂体系的共轭二烯烃的各种类型定向聚合、用烯丙基钴络合物催化剂的芳烃定向加氢、固氮酶作用下 -炔烃的还原加氢等。第 种效应主要包括按内配位界和外配位界机理进行的远程电子传递。属于前者的例子有：在用于炔烃氧化取代反应的

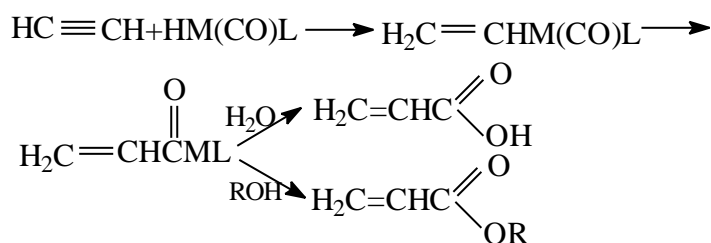


途径；属于后者的例子是，在细胞色素型电子载体和氧化催化剂，如细胞色素 C 氧化酶中，传递到卟啉型等大环配位体周围的电子，能很快传递到中心离子 (Fe³⁺和 Cu²⁺) 上。第 种效应的例子有：已经证实，在固氮酶催化的 N₂ 和其他底物的还原加氢过程中，每传递一个电子到被还原的底物分子上，约有两个腺嘌呤核苷三磷酸酯 ATP 分子水解，说明热力学自发的 ATP 水解与固氮酶底物还原这两个过程的偶联。这种偶联为传递 e 和 H⁺到配位的 N₂ 上提供了附加的推动力。

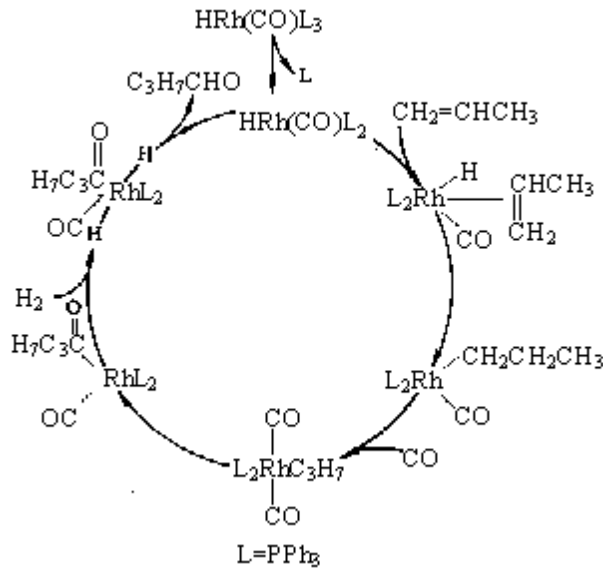
应用炔键加 H—X 催化剂为 B、B 族离子如 Hg ()、Cu ()、Zn ()、Cd () 的盐类或氧化物。在 X 为 Cl、OAc、CN 和 OH 的情况下，以侧基 方式络合在 Mn⁺上的炔分子由于其 给予性占优势而使炔碳上带有部分正电荷，从而有利于 X 负离子的亲核进攻：



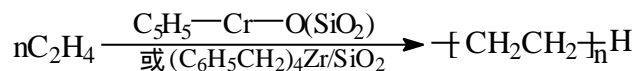
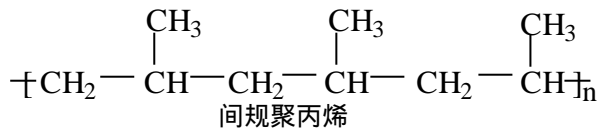
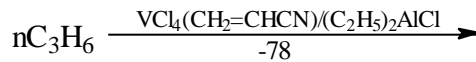
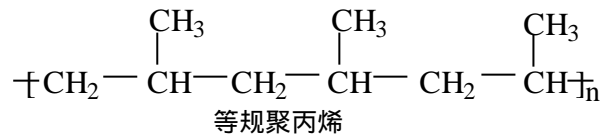
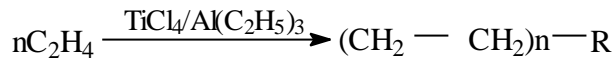
炔烃与一氧化碳和水 (或 ROH) 的羧基化催化剂为 Ni (CO)₄，机理可能与烯烃羧基化相似：



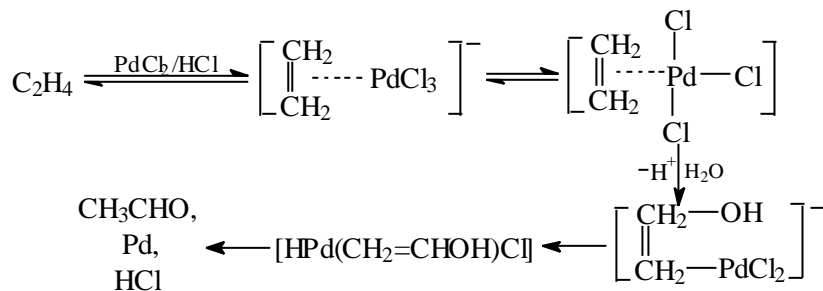
烯烃氢甲酰化反应催化剂为钴或铑含膦配位体的羰基络合物。用膦改性的铑催化剂催化的丙烯氢甲酰化机理为：



-烯烃配位聚合乙烯、丙烯的聚合机理如下：



烯烃氧化取代乙烯氧化和催化剂再生机理如下：



脉冲辐解

(pulse radiolysis) 利用脉冲辐射使受照样品的分子激发和电离而产生短暂化学产物的实验技术, 用于研究辐射化学初级过程。它是在 R.G.W. 诺里什和 G. 波特发明的闪光光解技术的基础上, 由 M.S. 马西森、J.P. 基恩和 J.W. 博格等人于 1960 年几乎同时在美国和英国建立起来。

原理它的基本原理可以用附图所示最典型的一种脉冲辐解装置来说明, 装置由脉冲辐射源(一般为电子加速器)、高纯石英玻璃制样品照射池、光学探测系统、信号记录系统、数据处理和控制系统和一个执行控制指令的触发器组成。辐射源给出一个高强度(单个脉冲的剂量约达 $1 \sim 10^{-2}$ 戈瑞)、短脉宽($< 10^{-6}$ 秒)的脉冲辐射, 在受照样品中引起分子的激发和电离, 并产生足够高浓度的各种短暂存在的化学产物(如激发态、离子、自由基), 这些瞬态产物往往在某些特征的波段上对光强烈吸收; 将分析光源(常用高压氙灯)发出的监测光通过受照样品, 经光学系统聚光和单色仪分光后由光探测器接收, 后者把透射光的强度转换为输出电流, 脉冲辐照后电流随时间的变化反映了瞬态产物浓度的变化, 从而给出样品中由辐射引起的瞬态产物衰变或积累的反应动力学信息。在不同的波长上观察脉冲辐照后样品透射率(或吸利用光吸收探测瞬态辐解产物的脉冲辐解装置原理图收率)随时间的变化, 能得出瞬态产物在不同时刻的吸收光谱。若以 I_0 和 $I(t)$ 表示脉冲辐照前后光探测器的输出电流, 则受照样品的光吸收率由脉冲辐射引起的改变与时间 t 的函数关系 $A(t)$ 服从下式:

$$A(t) = \lg \frac{I_0}{I(t)} = \epsilon_{\lambda} \cdot c(t) \cdot l$$

式中 ϵ_{λ} 是辐照产生的瞬态产物在波长 λ 处的消光系数; $c(t)$ 是瞬态产物的浓度(摩/升)与时间的关系, l 为样品照射池的光程。

装置为了研究辐射引起的快速物理和化学过程, 首先必须在很短的时间内使反应过程启动。因此, 起“点火”作用的辐射脉冲的宽度应比所观察的反应过程短得多, 所观察过程的时间分辨率主要取决于辐射脉冲的宽度。常用的脉冲辐射源主要是能产生强流短脉冲的电子直线加速器、静电加速器和场致发射型脉冲电子发生器, 脉宽最短的电子直线加速器已能给出宽度仅 10^{-11} 秒的单个电子脉冲。按时间分辨本领分类, 脉冲辐解装置可分微秒、纳秒和皮秒三级。基于瞬态产物不同的物理特性, 除光吸收特性外, 还可利用离子型瞬态产物的带电性质、激发态的光发射性质、自由基的顺磁性、大分子的光散射特征和某些瞬态产物在电极表面发生的电化学氧化还原的特性来探测辐解产生的各种短寿命产物。

应用脉冲辐解技术的问世, 极大地推动了辐射化学以及一般化学的发展, 它的第一个重大贡献就是直接证实了水化电子(见陷落电子)的存在。从 1960 年至 1976 年的 17 年间, 全世界平均每年有 300 篇左右脉冲辐解的科学论文发表, 仅就水化电子而言, 它参与的 1000 种以上的化学反应的动力学数据都是用脉冲辐解方法得到的。水的辐解机理是水溶液辐射化学的基础, 它在 70 年代被彻底阐明也主要归功于脉冲辐解技术。脉冲辐解技术的应用大致分为如下几个方面: 无机化学反应, 由于它能产生单一的氧化型自由基(如羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 、双卤素阴离子自由基 $\cdot\text{X}_2^-$) 或还原型自由基(如水化电

子 e_{aq} 、甲酸根离子自由基 $COO^{\cdot -}$) 体系, 可用于研究金属离子、金属离子的络合物和非金属阴离子的氧化还原反应。 溶液中电子的研究, 如电子的溶剂化过程、溶液中电子的光谱特征、电子与各种有机化合物的加成和加成后的分解反应。 离子自由基的溶液化学, 例如有机溶液中阴离子自由基与各种受体之间的电子传递反应、正负离子的重合反应、溶剂阳离子与各种溶质分子 (特别是芳香烃) 之间的电荷传递反应, 以及各种生物学感兴趣的化合物 (如辐射增敏药物, 呼吸链中涉及的黄素蛋白、细胞色素和辅酶 NAD) 的单电子还原电位。 激发态分子的化学, 例如研究高激发能级的激发单重态、激发单重态分子与基态分子形成的复合体以及激发三重态。脉冲辐解特别适于测量三重态的消光系数。 表面活性剂和胶束系统的研究, 例如测量原初水辐解自由基 (e_{aq} 、 $\cdot OH$ 和 $H\cdot$) 与表面活性剂分子和溶于胶束的物质的反应活性、过渡金属离子与胶束结合的平衡常数。这方面的研究将有助于了解胶束的结构和胶束吸附物质的位置, 从而有助于了解生物膜的结构与功能。 生物大分子的构象变化和某些酶的催化机理。脉冲辐解不仅是辐射化学领域的研究工具, 而且正在成为一般自然科学研究中的工具。

参考书目

R.V.Bensasson, et al., Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, Pergamon, Oxford, 1983.

(沈恂)

脉冲极谱法

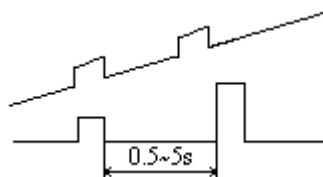


图1 脉冲极谱加电压的方式

a. 示差脉冲极谱

b. 常规脉冲极谱

(pulse polarography) 在直流电压上面叠加一个脉冲方波电压并在方波后期测量电流的极谱法和伏安法，分为示差脉冲极谱和常规脉冲极谱。前者加电压和记录电流的方式与方波极谱法相似，即在缓慢增长的直流电压上面，叠加上方波电压。

示差脉冲极谱在一个汞滴的一定时间只加上一个方波电压， E 为 2~100 毫伏，方波电压持续的时间也比较长，有的长达 40~80 毫秒（图 1a）。由于在方波后期测量电流，使充电电流和毛细管噪声电流（见方波极谱法）都得到充分衰减，在一个汞滴上只测一次还原电流；而方波极谱则在一个汞滴上加很多方波，每一方波持续的时间短，毛细管噪声电流得不到充分衰减，并在一个周期中两次测量电流，既有氧化电流，又有还原电流。示差脉冲极谱波的波形与方波极谱波相似。

常规脉冲极谱加脉冲的时间间隔和测量电流的方式都与示差脉冲极谱相同，只是所加脉冲电压是阶梯式的，其振幅不断增长（图 1b），得到的极谱波（图 2）与直流极谱波（见直流极谱法）相似。

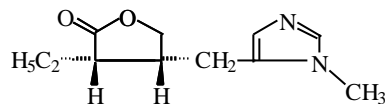
脉冲极谱法是方波极谱法的发展，它比方波极谱法灵敏好几倍，使用的支持电解质的浓度也比较低（小至 0.02M），是目前灵敏度最高的极谱法和伏安法。

示差脉冲极谱法的优点是灵敏度高（可检出 10^{-9} 克/毫升的 Cd^{2+} ），分辨力好（可以分辨相差 25 毫伏的两个峰），前极化电流的影响小（前放电物质的允许存在量达 50 000 1）。

（高鸿）

毛果芸香碱

(pilocarpine) 一种生物碱，分子式 $C_{11}H_{16}N_2O_2$ 。1879 年 A. 佩蒂特等从拉丁美洲产的毛果芸香叶中分离得到。



毛果芸香碱为油状物或结晶；熔点 34 ，沸点 260 (5 毫米汞柱) (部分转为异毛果芸香碱)，比旋光度 $[\alpha]_D^{18} +106^\circ$ (2 克/100 毫升水)；能溶于水、乙醇和氯仿，难溶于乙醚、苯，几乎不溶于石油醚。其硝酸盐的熔点 178 (分解)， $[\alpha]_D^{77} +77^\circ \sim +83^\circ$ (10 克/100 毫升水)；每克能溶于 4 毫升水、75 毫升乙醇，不溶于氯仿、乙醚；盐酸盐熔点 204 ~ 205 。

毛果芸香碱具有强烈的发汗作用。能缩小瞳孔，可用于治疗青光眼。

异毛果芸香碱为毛果芸香碱的立体异构体，物理化学性质和生理作用大致与毛果芸香碱相似。

(陈仲良)

毛细凝结现象

(capillary condensation) 吸附剂所吸附的蒸气在其微孔中凝结的现象。对于多孔性吸附剂,若吸附质在孔壁上润湿的(接触角为 θ),就会形成凹月面,因而当气相中的压力低于实验温度下平面液体的饱和蒸气压 p_0 时,就会在毛细孔中凝结。在一定温度下弯曲液面和平液面的蒸气压不同,它们之间的关系可用开尔文方程描述:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V \cdot \cos\theta}{rRT}$$

式中 p 和 p_0 为温度为 T 、曲率半径为 r 的弯月面上的蒸气压和平面液体上的饱和蒸气压; γ 为吸附质液体的表面张力; V 为吸附质的摩尔体积; R 为气体常数。根据上式可知,凹月面液体上的蒸气压比平面液体蒸气压低。

严格地说,物理吸附是可逆的,故吸附时和脱附时的等温线应当重合,但在某些多孔性吸附剂上吸附线与脱附线在一定区域内发生分离,这种现象称为吸附的滞后现象。在分离部分,吸附线与脱附线构成所谓滞后环(圈),发生吸附滞后现象的原因是由于毛细凝结现象的存在。

(赵振国)

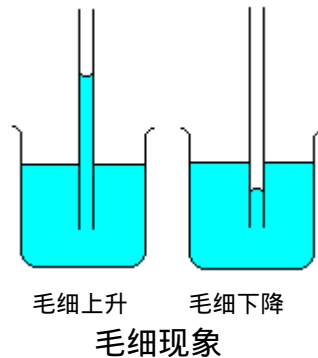
毛细现象

(capillarity) 直径很细的开口管内的液面高于或低于管外液面的现象。在表面张力的作用下，液体在容器与重力场中力图使其表面具有最小的面积，通常一个液滴在空气中是球形的，是因为包含相同体积液体时，以球形表面积为最小。如果表面张力为 σ 的液滴半径为 R ，液滴内部与外部的压力分别为 p_1 与 p_2 ，则由于液体形成球形而产生一附加压力：

$$p = p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{R}$$

(见拉普拉斯方程)。

若用一毛细管插入一液体中(见图)，当液体润湿毛细管时，管内包含的液体表面呈凹弯月面， $\theta < 90^\circ$ ，此时凹面液体的压力小于毛细管外平液面的压力，毛细管内的液体将上升，直到液柱的重量等于该压力差为止，这就是毛细上升现象。若液体不润湿毛细管，则管内的液体呈凸弯月面， $\theta > 90^\circ$ ，此时凸面液体的压力大于毛细管外平液面的压力，管内液体将下降，直到下降的液柱重量抵消此压力差为止。这就是毛细下降现象。含有许多毛细管的“上水石”，可作为盆景中的假山，正是靠毛细上升现象，使假山上的植物得到水分。



(戴乐蓉)

梅奥, J.

(John Mayow 1640 ~ 1679) 英国化学家和生理学家。1640年5月24日生于伦敦,1679年10月10日卒于伦敦。1658年入牛津大学沃德姆学院学习,1665年得博士学位。1670年成为一名内科医生。曾对英国巴斯的温泉水作过化学分析;对空气的组成和动物的呼吸进行过详细的研究,证明空气中除了有能支持动物呼吸的气体(当时称为硝石精)外,还有不支持动物呼吸的气体。如果把老鼠关在用水封闭的玻璃罩内,空气消耗了一部分(水面上升)以后,老鼠即无法生活。他认为通过呼吸能使静脉血变成动脉血,并使血液加热,空气中的硝石精是通过肺的途径进入血液的。他提出,呼吸与燃烧过程类似。

(吕维纯)

梅里菲尔德，R.B.

(Robert Bruce Merrifield 1921~) 美国生物化学家。1921年7月15日生于得克萨斯州沃思堡。1943年获加利福尼亚大学文学士学位。1944年入加利福尼亚大学研究生院攻读博士学位，1949年获哲学博士学位，后在该校任教。1966年至今，任洛克菲勒大学生物化学教授。

梅里菲尔德自1953年起，多年从事蛋白质化学的研究，主要研究多肽(见肽)和蛋白质的合成，以及合成的生物活性多肽和蛋白质的结构与功能的关系。从1959年5月开始研究多肽固相合成法，1962年成功地用固相合成法合成一个二肽。同年他又合成一个四肽。1963年又合成了含有9个氨基酸残基的缓舒激肽，只花了8天时间。梅里菲尔德的多肽固相合成法比经典的合成方法省时间，简便，效率又高。随后，在实践中不断完善，到了70年代，已成为许多多肽合成实验室使用的一种基本方法。1965年梅里菲尔德制成了第一台自动化合成仪。1969年他用这台仪器高速地合成由124个氨基酸残基组成的核糖核酸酶A。核糖核酸酶A是世界上首次人工合成的酶。他的工作对整个有机合成化学起了极大的推动作用。他因发明多肽固相合成法，对发展新药物和遗传工程的重大贡献而获1984年诺贝尔化学奖。70年代起，曾先后到欧洲和日本讲学。1977年访问过中国，1983年6月第2次访问中国。

(郭保章)

煤气

(coal gas) 用煤为原料生产出来的一类可燃性气体。煤气可分：发生炉煤气、水煤气、混合煤气、炼焦煤气和干馏煤气等。

发生炉煤气煤与空气在发生炉内进行不完全燃烧所产生的混合气体，其组成为： $\text{CO}25\%$ 、 $\text{N}_270\%$ 、 $\text{CO}_24\%$ 、 H_2 和 CH_4 等其他气体 1% 。其热值为 $800 \sim 1100$ 千卡/标米³。如果用氧气代替空气，则煤气中的一氧化碳含量增高，热值也相应提高。

水煤气将水蒸气吹过灼热的煤或焦炭，在约 1000°C 时反应所产生的混合气体：



为了维持煤层的灼热状态，需要间歇通入空气。水煤气的组成为： $\text{CO}44\%$ 、 $\text{H}_245\%$ 、 $\text{CO}_25\%$ 、 N_2 和 CH_4 等 6% 。其热值为 2800 千卡/标米³。

混合煤气将空气和水蒸气同时吹过灼热的煤层所产生的混合气体，其平均组成为： $\text{CO}30\%$ 、 $\text{H}_215\%$ 、 $\text{CO}_25\%$ 和 $\text{N}_250\%$ 。其热值为 1300 千卡/标米³。

炼焦煤气烟煤炼焦时的副产品，其组成为： $\text{H}_260\%$ 、 $\text{CH}_425\%$ 、 $\text{CO}5\%$ 、 $\text{N}_25 \sim 6\%$ 、 $\text{CO}_22\%$ 和其他碳氢化合物 2% 。其热值为 $4100 \sim 5000$ 千卡/标米³。

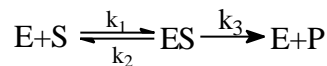
干馏煤气烟煤在隔绝空气下干馏时产生的混合气体，其组成为： $\text{H}_250\%$ 、 $\text{CH}_430\%$ 、 $\text{CO}9\%$ 、 $\text{CO}_22\%$ 、 $\text{N}_24 \sim 5\%$ 和其他碳氢化合物 4% 。其热值为 5000 千卡/标米³。

(龚毅生)

酶催化

(enzyme catalysis) 酶加速化学反应的作用。在一个活细胞中同时进行的几百种不同的反应都是借助于细胞内含有的相当数目的酶完成的。它们在催化反应专一性, 催化效率以及对温度、pH 值的敏感等方面表现出一般工业催化剂所没有的特性。在许多情况下, 底物分子中微小的结构变化会丧失一个化合物作为底物的能力。例如尿素酶只能催化尿素, 使之水解为氨和二氧化碳, 而对结构非常相似的甲基尿素却毫无作用。有些酶表现的专一性程度低一些, 能作用于具有某种特殊化学基团的多种化合物。酶的催化效率显然比其他类型催化剂高, 在一定条件下, 每个过氧化氢酶在一分钟内能转化 5000000 个过氧化氢分子, 比其他催化剂效率要高几个数量级。在化学实验室中需几天或几个月才能完成的复杂反应序列, 酶能在数秒钟之内催化完成。

酶催化反应还表现出一种在非酶促反应中不常见到的特征, 即可与底物饱和。当底物浓度增加时, 酶反应速率达到平衡并接近一个最大值 V_m (见图)。1913 年 L. 迈克利斯和 L.M. 门顿发展了关于酶的作用和动力学的一般理论, 假定酶 E 首先与底物 S 结合形成酶-底物复合物 ES; 然后此复合物在第二步反应中分解形成游离的酶和产物 P:



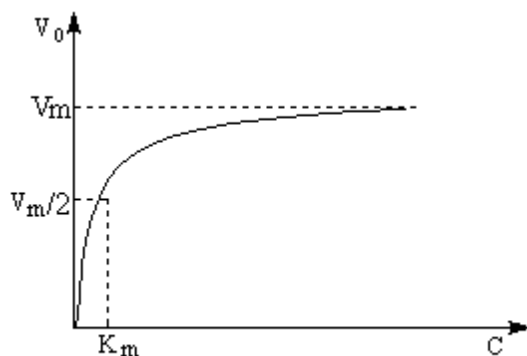
在动力学研究中通常使用的条件下, 酶的浓度与底物相比是非常低的。当酶和底物混合后, ES 的浓度迅速增加直至到达恒态, 这种恒态通常在很短时间内就能达到, 并可维持一段时间, 在这段时间内, 整个反应的速率基本上是恒定的。该速率被称为反应的初速率 V_0 , 它可用产物的生成速率来测量:

$$V_0 = \frac{k_3[E_t]}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 c}}$$

式中 $[E_t]$ 为总的酶浓度; c 为底物的浓度; k_1 、 k_2 、 k_3 为反应速率常数。当底物浓度无穷大时, 初速度接近最大值 V_m , $V_m = k_3[E_t]$ 。定义 $K_m = (k_2 + k_3) / k_1$, 则得:

$$V_0 = V_m / (1 + K_m / c)$$

式中 K_m 称为迈克利斯常数, 代表在给定的酶浓度下, 反应速率达到最大值的一半时所需的底物浓度。当 k_3 与 k_2 相比很小时, K_m 就接近于酶-底物络合物的离解常底物浓度 c 对酶催化反应速率的影响数, 可作为酶与其底物亲和力的量度。



底物浓度 c 对酶催化反应速率的影响

已知有将近 2000 种不同的酶，其中至少已有 200 种已制出结晶物质，并已证明酶都是蛋白质，其分子量范围约从 10000 到 1000000 以上。通常按照酶所催化的反应来分类和定名。如氧化还原酶可催化电子传递反应，在细胞呼吸和能量产生中起着重要的作用；转移酶可催化一种化学基团，从一个底物转移到另一底物；水解酶可催化蛋白质、核酸、淀粉、脂肪、磷酸酯及其他物质的水解；裂合酶可催化底物发生非水解性裂解并生成双键；异构酶可催化异构物相互转化等。

有些酶类的活性仅由它们的蛋白质结构所决定，而另一些酶类还需要一种或多种的非蛋白质组分，称为辅助因子。辅助因子可以是金属离子或金属络合物，也可以是被称为辅酶的有机分子；有些酶类两者都需要。

在自然界中，大约有三分之一的酶需要金属离子作为辅助因子或活化剂。有些含金属的酶，其所含的金属离子，特别是铁、钼、铜、锌等过渡金属离子与蛋白质部分牢固地结合，形成酶的活性部位。这种酶称为金属酶，例如使大气中游离的氮分子固定为氨的、含钼和铁的固氮酶；使底物氧化同时将氧分子还原为水的铜氧化酶；使 H_2 （或 H^+ ）转化为 H^+ （或 H_2 ）的含铁、硫的氢酶；一类含钼的氧化还原酶（如硝酸盐还原酶、嘌呤脱氢酶、黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶和甲酸脱氢酶）等。在这些酶的大分子内部含有由若干金属原子组成的原子簇，作为活性中心，以络合活化底物分子。它们使底物络合活化的方式和通过配位体实现电子与能量偶联传递的原理，与相应的均相络合催化和多相络合催化过程有相似的地方。

弄清自然界在亿万年进化过程中巧妙设计的各种酶作用机理，不仅能揭开生物催化过程的奥秘，也能为人类利用其中某些原理来研究开发新型高效催化剂奠定科学基础，并带动催化的边缘学科——光助催化、电催化和光电催化——的发展。

参考书目

M.C. Scrutton, *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1973.

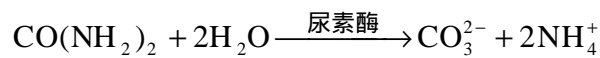
(林国栋)

酶电极

(enzyme electrode) 一种电化学传感器, 属于敏化的离子选择性电极, 是在离子选择性电极 (包括气敏电极) 的敏感膜表面覆盖一层很薄的含酶凝胶或悬浮液而制成的, 有的电极外面还有一种渗析膜。

1962 年 L. 克拉克提出酶电极的原理, 1969 年 G.G. 吉尔伯特制成酶电极。80 年代初, 已用于测定尿素、葡萄糖、氨基酸、扁桃苷、青霉素、核苷酸、肌酸酐、胆甾醇、乙酰胆碱、谷酰胺、鸟嘌呤以及磷酸根、硫酸根、硝酸根等无机离子。

测量时, 样品中待测的底物向膜层表面扩散, 在酶的催化作用下发生反应, 生成物为离子选择性电极所响应, 通过测定相应的电势即可求得样品中底物的浓度。以尿素电极为例, 在尿素酶的催化作用下, 尿素发生下列水解反应:



生成的 NH_4^+ 用 NH_4^+ - 电极或氨气敏电极检出。

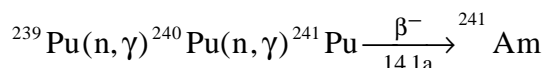
酶电极的优点是选择性好, 测量速度快, 使用方便, 不破坏样品, 特别是能用于生物溶液和活体组织中某组分的连续监控, 将在生化研究和临床检测等方面发挥重要作用。

(殷晋尧)

镅

(americium) 一种人工放射性元素，化学符号 Am，原子序数 95，属锕系元素，半衰期最长的同位素是镅 243。镅在锕系元素中的位置对应于镧系元素中的铕。仿照以发现铕的所在洲欧洲命名铕，也以发现镅的所在洲美洲 (America) 而命名镅。

发现所有的镅同位素都是通过人工核反应发现的。1944 年 G.T.西博格、R.A.詹姆斯、L.O.摩根和 A.吉奥索在经过中子长期辐照的钚中首次发现镅 241。其形成过程为：



性质已知的镅的同位素及其主要核性质见表。

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
232	55s	SF*	242	16h	-; EC
234	2.6min	SF*	243	7370a	
237	73.0min	EC;	244	10.1h	-
238	1.63h	EC;	245	2.05h	-
239	11.9h	EC;	246	25min	-
240	50.8h	EC;	247	22min	-
241	432.6a				

* SF 表示跟随 β^- 后的自发裂变。

镅为银白色金属；熔点为 1176 K，沸点 2607 K。有两种同质异形体，低于 1079 K 时为 α 体，密度为 13.671 克/厘米³；高于 1079 K 时为 β 体，密度为 13.65 克/厘米³。金属镅易溶于稀的无机酸。镅原子的电子构型为 (Rn) 5f⁷6d⁰7s²，在水溶液中有 +3 ~ +6 四种氧化态；+3 氧化态是镅在溶液中最稳定的氧化态，三价态的镅离子呈粉红色。镅在锕系元素中的位置对应于镧系元素中的铕，但由于锕系元素的半径稍大于镧系元素，镅 (III) 的离子特性更接近于铕 (III)。镅 (III) 的氟化物、草酸盐不溶，磷酸盐、碘酸盐微溶，硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐可溶。镅 (III) 仅在浓氟化物溶液或浓磷酸中稳定，在其他溶液中容易歧化为镅 (II) 和镅 (IV)。在浓氟化铵溶液中 Am(III) 呈粉红色。在碳酸钠溶液中用强氧化剂可把镅氧化到五价 (AmO₂⁺)，呈黄色，在强酸溶液中容易发生歧化。在酸性溶液中用强氧化剂可把镅氧化到六价 (AmO₂²⁺)，呈红棕色。和 UO₂²⁺ 类似，AmO₂²⁺ 可与乙酸钠生成 NaAmO₂(CH₃COO)₃ 结晶沉淀。

制取镅 241 是钚 241 的 β^- 衰变产物。含有钚 241 并经过长期存放的纯钚，是生产镅 241 的重要原料，将镅 241 与钚分离即可得到纯镅 241。从轻水堆乏燃料的后处理高放射性废液中也可以提取到镅 241 和镅 243 的混合物，例如燃耗为 25000 兆瓦·日/吨的轻水堆乏燃料中每吨可提取 100 克左右的这种混合物。

应用镅同位素中用途最大的是镅 241，其次是镅 243。镅 241 用于制造镅-铍中子源，镅 241 的软 γ 射线特别适合于低密度材料的探伤照相。此外还可以用于密度测定仪和用作 X 射线荧光分析仪的激发源，镅 241 还是通过中

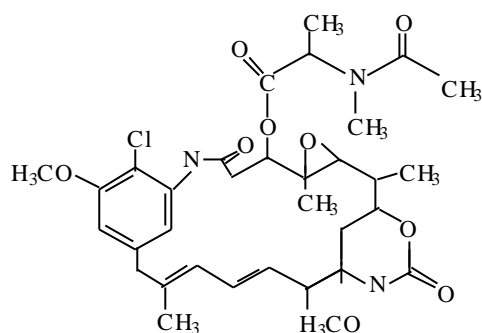
子辐照以制取镅 242 的原料。镅 243 则是在高通量反应堆中生产超铀元素镭、铷、钷、铈的原料。

参考书目

J.J.Katz and G.T.Seaborg , The Chemistry of the Actinide Elements , Methuen , London , 1957.

(林漳基)

美登素



(maytansine) 又称美登新。为一种生物碱，分子式 $C_{34}H_{46}ClN_3O_{10}$ 。它存在于卫茅科美登木属及其亲缘植物中。1972 年 S.M. 库普钱等从非洲收集的卵叶美登木 (或称齿叶美登木) 中首先分离得到，含量为千万分之二。

美登素的熔点 171 ~ 172 °C，比旋光度 $[\alpha]_D^{26} -145^\circ$ (氯仿)；能溶于氯仿、二氯甲烷、甲醇和丙酮，不溶于乙醚和正己烷。美登素对各种肿瘤，如 L-1210、P-388 白血病、S-180、W-256、路易斯肺癌和体外鼻咽癌均有显著疗效。

(周韵丽)

镁

(magnesium)一种化学元素,化学符号 Mg,原子序数 12,原子量 24.305,属周期系 A 族,为碱土金属中最轻的结构金属。

发现 1808 年 H.戴维通过电解氧化镁和氧化汞的混合物制得镁汞齐,蒸出其中的汞后,析出金属镁。1828 年法国科学家 A.-A.-B.比西用金属钾还原熔融无水氯化镁得到了纯镁。

存在镁在地壳中的含量约 2.5%,是第 8 种最丰富的化学元素。镁的矿物主要有白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、菱镁矿 MgCO_3 、橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 、蛇纹石 $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 和光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。海水中含镁约 0.13%,每立方海里的海水的含 660 万吨镁。镁也存在于植物中,是叶绿素的主要组分,镁还存在于人体细胞中。在糖类代谢过程中,镁是酶反应的催化剂。

性质镁为银白色金属;熔点 648.8,沸点 1107,相对密度 1.74;电子构型为 $(\text{Ne}) 3s^2$,氧化态+2。镁具有优良的切削加工性能;也可铸造、锻造,加工成板、带、棒、条、管和各种形状的型材。按照电位序,镁应该很容易与水反应,但由于表面有氧化膜,镁不受水的侵蚀;但受水蒸气的侵蚀。金属镁能与大多数非金属和几乎所有的酸(只有铬酸和氢氟酸例外)反应。镁在压力下与氢直接合成氢化镁 MgH_2 ,具有金红石型结构。在醚溶液中,镁能与卤化烃或卤代芳烃作用生成有名的格利雅试剂 R-MgX (R 为烃基,X 为卤素),广泛应用于有机合成。

镁具有生成配位化合物的明显倾向。与铍不同,镁的水合离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是六配位的。镁在水溶液中的配合物绝大多数是由含氧配位体构成,最重要的是乙二胺四乙酸型的 $[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$,它常用于分析化学。自然存在的叶绿素是镁的最重要的含氮配合物,它是四吡咯系镁配合物,在植物的光合作用中极为重要。

制法金属镁的制法有: 电解熔融的氯化镁,适用于从海水中提取镁;将白云石分解为氧化镁,再用硅铁还原。

应用镁是航空工业的重要材料。由于纯镁的机械强度低,主要与铝、锌、锰等形成合金。镁合金用于制造飞机机身、发动机零件和前轮。镁还可制造装卸设备、照相和光学仪器、割草机、轻便工具等。

镁及其合金的非结构应用也很广,包括照相、焰火制造、阴极防腐等。镁作为一种强还原剂,用于钛、锆、铍、铀和钍的生产中。

(陈敬堂 宋德瑛)

门捷列夫， . . .

(1834 ~ 1907) 俄国化学家。1834 年 2 月 7 日生于西伯利亚托博尔斯克，1907 年 2 月 2 日卒于彼得堡(今列宁格勒)。1850 年入彼得堡师范学院学习化学，1855 年毕业后任敖德萨中学教师。1857 年任彼得堡大学副教授。1859 年他到德国海德堡大学深造。1860 年参加了在卡尔斯鲁厄召开的国际化学家代表大会。1861 年回彼得堡从事科学著述工作。1863 年任工艺学院教授，1865 年获化学博士学位。1866 年任彼得堡大学普通化学教授，1867 年任化学教研室主任。1893 年起，任度量衡局局长。1890 年当选为英国皇家学会外国会员。

门捷列夫的最大贡献是发现了化学元素周期律。今称门捷列夫周期律。1869 年 2 月，门捷列夫编制了一份包括当时已知的全部 63 种元素的周期表(表 1)。同年 3 月，

表 1 门捷列夫的第 1 张元素周期表(1869)

			Ti 50	Zr 90	? 100
			V 51	Nb 94	Tn 182
			Cr 52	Mo 96	W 186
			Mn 55	Rh 104.4	Pt 197.4
			Fe 55	Ru 104.4	Ir 198
			Ni=Co 59	Pd 106.6	Os 199
H 1			Cu 63.4	Ag 108	Hg 200
	Be 9.4	Mg 24	Zn 65.2	Cd 112	
	B 11	Al 27.4	? 68	U 116	Au 197?
	C 12	Si 28	? 70	Sn 118	
	N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210?
	O 16	S 32	Se 79.4	Te 128?	
	F 19	Cl 35.5	Br 80	I 127	
Li 7	Na 23	K 39	Rb 85.4	Cs 133	Tl 204
		Ca 40	Sr 87.6	Ba 137	Pb 207
		? 45	Ce 92		
		Er? 56	La 94		
		Yt? 60	Di 95		
		In 75.6?	Th 118?		

注：? 表示未知或未确定。

他委托 H.A. 缅舒特金在俄国化学会上宣读了题为《元素的属性与原子量的关系》的论文，阐述了元素周期律的要点：按照原子量的大小排列起来的元素，在性质上呈现明显的周期性；原子量的大小决定元素的特征；应该预料到许多未知单质的发现，例如，预料应有类似铝和硅的，原子量位于 65 ~ 75 之间的元素；已知某些元素的同类元素后，有时可以修正该元素的原子量。

1871 年门捷列夫又发表了《化学元素周期性的依赖关系》论文，对化学元素周期律作了进一步阐述。他还重新修订了化学元素周期表(表 2)，把 1869 年竖排的表格改为横列，突出了元素族和周期的规律性；划分了主族和

副族，使之基本上具备了现代元素周期表的形式。（参见彩图插页第 12、13 页）

表 2 门捷列夫的元素周期表（1871）

列	I — R ₂ O	II — RO	III — R ₂ O ₃	IV RH ₄ RO ₂	V RH ₃ R ₂ O ₅	VI RH ₂ RO ₃	VII RH R ₂ O ₇	VIII — RO ₄
1	H1							
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	Na 23	Mg 24	Al 27.3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
4	K 39	Ca 40	— 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59
5	(Cu 63)	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	Ni 59 Cu 63
6	Rb 85	Sr 87	?Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104 Rh 104
7	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127	Pd 106 Ag 108
8	Cs 133	Ba 137	?Di 138	?Ce 140	—	—	—	— —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er 178	??La 180	Ta 182	W 184	—	Os 195 Ir 197
11	(Au 199)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	Pt 198 Au 199
12	—	—	—	Th 231	—	U 240	—	—

注：?表示未知或未确定。

门捷列夫在发现周期律及制作周期表的过程中，除了不顾当时公认的原子量而改排了某些元素（Os、Ir、Pt、Au；Te、I；Ni、Co）的位置外，并且考虑到周期表中合理的位置，修订了其他一些元素（In、La、Y、Er、Ce、Th、U）的原子量，而且预言了一些元素的存在。在 1869 年的元素周期表中，门捷列夫为 4 种尚未被发现元素留下空位。1871 年他又发表论文《元素的自然体系和运用它指明某些元素的性质》，对一些元素，例如，“类铝”、“类硼”和“类硅”的存在和性质以及它们的原子量做了详尽的预言。这样的空位共留下 6 个。门捷列夫的这些推断为后来的化学实验所证实。

元素周期律的发现激起了人们发现新元素和研究无机化学理论的热潮。元素周期律的发现在化学发展史上是一个重要的里程碑，它把几百年来关于各种元素的大量知识系统化起来，形成一个有内在联系的统一体系，进而使之上升为理论。

门捷列夫还曾研究气体和液体的体积与温度和压力的关系，于 1860 年发现气体的临界温度并提出了液体热膨胀的经验式。1865 年研究了溶液的性质，提出了溶液的水合物学说，为近代溶液学说奠定了基础。1872~1882 年，他和他的学生准确地测定了数种气体的压缩系数。

门捷列夫因发现周期律而获得英国皇家学会戴维奖章（1882）。他还曾获英国科普利奖章（1905）。1955 年科学家们为了纪念元素周期律的发现者门捷列夫，将 101 号元素命名为钷。门捷列夫运用元素性质周期性的观点写成《化学原理》一书（1869），曾被译成英、法等多种文字。

（郭保章）

钔

(mendelevium) 一种人工放射性元素，化学符号 Md，原子序数 101，属锕系元素。半衰期最长的同位素是钔 258。因纪念元素周期表的创始者，著名的俄国科学家 . . 门捷列夫而命名。

现今原子序数大于 100 的超铀元素全部是由加速的重离子轰击重元素靶制成的。1955 年美国 A. 吉奥索等用 α 粒子轰击镱 253，首次发现钔 256，其核反应为： $^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md}$ 。钔的生成截面极小，长达 3 小时的轰击实验中只生成一个钔 256 原子。吉奥索等利用 α 粒子轰击镱 253 而生成的钔 256 原子的反冲能量，把钔 256 原子从镱 253 靶分出并捕集在另外的金箔上。将捕集了钔 256 的金箔溶解，再用以 羟基异丁酸作淋洗剂的阳离子交换法分离出钔 256，通过钔 256 自发裂变的子体来鉴定钔 256。后来在苏联杜布纳联合核子研究所的 3.1 米重离子加速器上，用氦 22 离子轰击铀 238 靶，通过核反应 $^{238}\text{U}(\text{}^{22}\text{He}, p3n)$ 也曾获得数百个钔 256 原子。半衰期最长的同位素钔 258，是通过核反应 $^{255}\text{Es}(\alpha, n)^{258}\text{Md}$ 制取的。

已发现的钔的同位素及其主要核性质见表。

钔同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
247	2.9s		254*	28min	EC
248	7s	EC;	255	27min	EC;
249	24s	EC;	256	1.3h	EC;
250	52s	EC;	257	5.0h	EC;
251	4.0min	EC;	258*	43min	EC
252	2.3min	EC	258*	56d	
254*	10min	EC	259	95min	SF

*何者为基态不确定。

目前只在痕量水平上研究了钔的化学性质。使用适当的络合剂，可将钔以不同于其他锕系元素的速度从阳离子交换柱上解吸下来，而与其他锕系元素分离。钔原子的电子构型可能为 $(\text{Rn})5f^{13}6d^07s^2$ ，钔的离子交换和溶剂萃取行为表明，在水溶液中钔具有典型的+3 氧化态，除此还有+2 和+1 氧化态。

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)

锰

(manganese) 一种化学元素，化学符号 Mn，原子序数 25，原子量 54.93805，属周期系 B 族。

发现 1774 年瑞典化学家 C.W. 舍勒首先确定锰是一种元素，同年他的合作者瑞典 J.G. 甘恩从软锰矿中获得金属锰。1856 年英国 R. 穆舍特把锰用在炼钢过程中，得到锰钢。锰的英文名来源于意大利文 manganese，是希腊文 magnesia 的误称，原意是“镁氧矿”。

存在锰在地壳中的含量为 0.085%，其丰度仅次于铁。锰的矿石主要有软锰矿 (MnO_2)、黑锰矿 (Mn_3O_4)、褐锰矿 ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$) 和碳酸锰矿 $MnCO_3$ 等。生物体细胞中含有极微量的锰，是与生命有关的重要微量元素。茶叶、咖啡、谷物、种子和坚果都含有锰。海洋底的锰结核含锰 15~30%。天然存在的唯一稳定同位素是锰 55，放射性同位素除锰 53 外，都是短寿命的。

物理性质锰为钢灰色有光泽的硬脆性金属；熔点 1244，沸点 1962，密度 7.20 克/厘米³。有 α 、 β 、 γ 三种同素异形体，室温的稳定形式是 Mn，转变温度为：

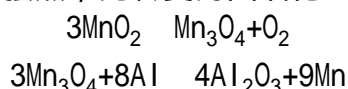


α 型和 β 型都是体心立方晶体， γ 型在室温下是面心四方晶体，高温下转变为面心立方晶体。X 射线还证实了第四种同素异形体 δ 型的存在，它是体心立方晶体。

化学性质锰的电子构型为 $(Ar) 3d^5 4s^2$ ，氧化态有 0、 ± 1 、+2、 ± 3 、+4、+5、+6、+7。锰在第 4 周期中位于铬和铁之间，化学性质与铁相似，氧化态比铁多。+2 价锰盐和 +7 价高锰酸盐在溶液中比其他价态稳定。+2 价的氧化锰是碱性的，不溶于水，能溶于酸，形成 +2 价锰盐。+4 价的盐不稳定，能迅速水解。二氧化锰与浓盐酸在低温和不见光的条件下可生成 +4 价锰盐，稀释或受热即转变为氯和氯化锰。+6 价锰酸盐存在于碱性溶液中，酸化后即歧化（见歧化反应），生成高锰酸盐和 +2 价锰盐。+2 价锰盐与高锰酸盐在中性或碱性溶液中反应，可定量生成 $Mn(OH)_4$ ，这是容量分析测定锰的基础。

金属锰在空气中易被氧化，加热燃烧生成 Mn_3O_4 。氟、氯和溴在加热时与锰作用。在 1200 以上，氮与锰反应，生成锰的氮化物 Mn_5N_2 ；与氨共热，生成 Mn_3N_2 。锰与硫共热，生成硫化锰 MnS 。熔融的金属锰能溶解碳，生成锰的碳化物 Mn_3C 。在 330 以上，锰与一氧化碳反应，生成金黄色双核羰基配合物 $Mn_2(CO)_{10}$ 。锰很容易溶于稀酸；溶于盐酸放出氢，溶于浓硫酸放出二氧化硫，溶于硝酸放出一氧化氮。

制法金属锰可用铝还原锰的氧化物得到，但还原二氧化锰的反应强烈，一般把二氧化锰在空气中强热，先转变为四氧化三锰，再用铝还原：



上法炼出的锰的纯度为 95~98%，经减压蒸馏可得纯锰。

应用锰与铁形成的合金有广泛的用途。含锰 80%、铁 20% 的锰铁可制作铁锰合金；含锰 25%、铁 70%、碳 5% 的锰铁在炼钢中做去氧剂和去硫剂，可改进钢的机械性能。锰还可做非铁合金，如含铜 84%、锰 12%、镍 4% 的

合金可用于电子仪器。

锰还参与植物光合作用的释氧过程。在酶催化过程中，它可以活化精氨酸酶、磷酸丙酮酸水合酶和过氧化氢酶。锰也是核酸结构中的成分，能促进胆固醇的合成。顺磁性的 Mn^{2+} 离子在生物体中可用于核磁共振弛豫探查。虽然锰在生物体中很需要，但浓度过高有毒性。

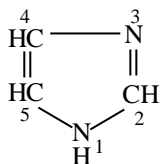
参考书目

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

(谢高阳)

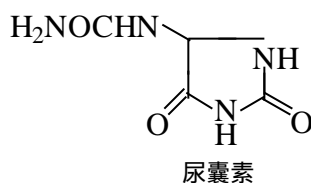
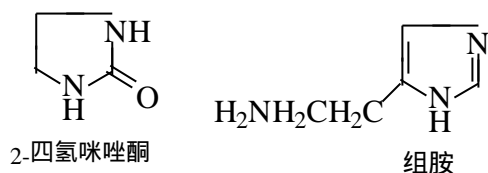
咪唑

(imidazole) 1, 3 二位上含有两个氮杂原子的五元杂环化合物, 分子式 $C_3H_4N_2$ 。咪唑是吡唑的异构体, 不存在于自然界。



咪唑为棱柱状结晶;熔点 $90 \sim 91$, 沸点 257 , 相对密度 $1.0303(101/4)$; 溶于水和其他有机溶剂。其碱性比吡唑稍强, 可生成稳定的盐, 如苦味酸盐、硝酸盐。咪唑对氧化剂和还原剂均稳定。

咪唑可用合成方法制取。例如, 用甲酰胺和乙二胺在气相和脱氢催化作用下制备。



咪唑和四氢咪唑的衍生物存在于自然界, 是具有重要生理活性的物质, 如维生素 H 是 2-四氢咪唑酮的衍生物。组氨酸是维持生命必需的氨基酸, 失羧后, 成为组胺, 是一个很强的血管扩张剂, 广泛地存在于自然界, 是由蛋白质降解(腐烂)而来的。尿囊素是四氢咪唑二酮的衍生物, 用作抗溃疡剂。

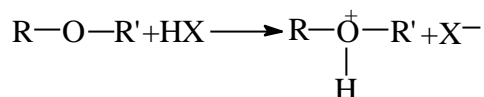
(邢其毅)

醚

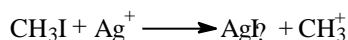
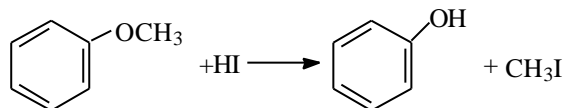
(ethers) 通式为 $R-O-R$ 的一类化合物。在醚的结构中，氧原子与两个烃基相连，烃基可以相同，也可不相同，相同的称为简单醚，不相同的称为混合醚。烃基可为芳烃基或脂肪烃基。两个烃基可以彼此相连，形成环醚，如环氧乙烷。多个氧原子分别与碳原子相连而形成的环状醚称为大环醚或冠醚。链型分子中如果含有多个碳-氧-碳 ($C-O-C$) 结构单元，则称为缩二醇醚，如缩二乙二醇二甲醚。

命名一般醚以与氧相连的烃基加醚字命名，例如， $C_2H_5-O-C_2H_5$ 称二乙基醚，简称乙醚， $CH_3-O-C_2H_5$ 称甲基乙基醚，简称甲乙醚。环醚一般用俗名。

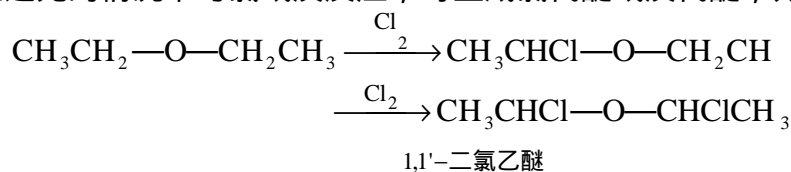
性质醚与烃类很相似，是较稳定的化合物，在常温下与强碱和碱金属不发生反应，与强酸可形成盐，如：



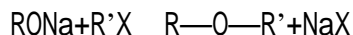
此反应产物再进一步与氢卤酸作用，则生成卤代烃和醇，醇还可与氢卤酸反应，生成卤代烃。如果 R 为甲基，R' 为芳基，则该反应是测定芳环上甲氧基数目的一种重要方法，称为蔡泽尔法，如：



醚在避光的情况下与氯或溴反应，可生成氯代醚或溴代醚，如：



醚在光助催化下与空气中的氧作用，生成过氧化物。制法醚在工业上通常是在酸或氧化铝作用下，由醇间脱水制取。实验室中常用醇钠与卤代烷反应制备：



应用多数醚是很好的溶剂，可溶解多种化合物，高沸点的醚可用作反应介质。

(周政)

μ 子 X 射线分析

(muon X - ray analysis) 用一定能量的 μ^- 子束射入被研究的物质, 根据释放的特征 μ X 射线来进行物质的化学组成和状态分析的方法。 μ^- 子被原子捕获形成 μ 子原子时, 最初处在主量子数 $n = 14$ 的高激发能级上, 随后向基态跃迁, 释放一系列特征的 X 射线, 称为 μ X 射线。它们的能量比相应的电子跃迁释放的 X 射线约高 200 倍。1949 年中国物理学家张文裕用云室观测铅箔和铁箔对宇宙线中 μ 子的吸收, 根据记录到的电子, 首先发现了 μ X 射线, 证实了 μ 子原子的形成。

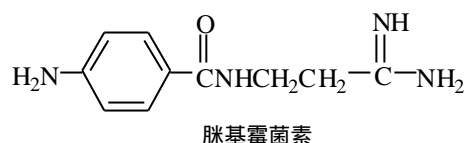
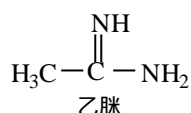
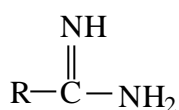
μ^- 子被原子捕获的几率, 除了与原子序数有关外, 还与化学键的类型有关, 根据不同原子放出的特征 μ X 射线的强度, 可以测定化合物的组成。在有了高分辨率的锗 (锂) 探测器后, 发现了化学状态对 K 系和 L 系中某些条 μ X 射线的相对强度有影响, 因此可以根据测定 μ X 射线谱的结构来研究物质的化学结构。不同的同位素捕获 μ^- 子后, 放出的 μ X 射线的能量有差别。愈重的元素差别愈明显。铌 148 和铌 150 的 $K_{\alpha 1}$ 线相差达 3.7×10^4 电子伏。根据放出的 μ X 射线有可能分析重元素的同位素成分。 μ 子 X 射线分析的主要优点是: μ^- 子能量可以调节, μ^- 子束经聚焦可将照射范围控制得很小, 从而可做局部分析; μ X 射线能量高, 穿透力比电子 X 射线强得多, 可以从样品的深部穿出而被探测。因此, 可以分区、分层地分析样品的深部。

参考书目

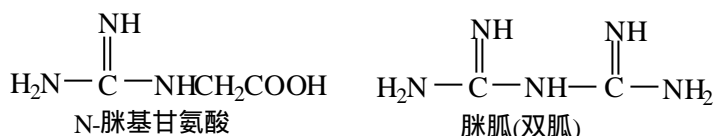
V.W.Hughes and C.S.Wu, ed., Muon Physics, Vol.3, p.141, Academic Press, New York, 1975.

(王蕴玉)

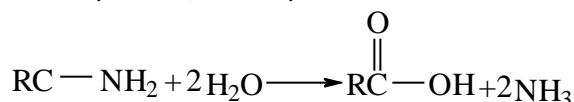
脒



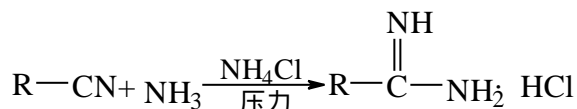
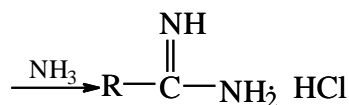
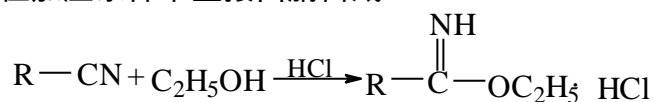
(amidines) 分子中含有脒基的一类化合物，通式如左。其中 R 可以是烃基，也可能是其他基团，例如 R 是甲基的叫乙脒，R 是苯基的叫苯甲脒，R 是霉菌素的叫脒基霉菌素。胍也可叫做氨基甲脒或氨基脒，有些含胍基的化合物也可以脒基命名，如：



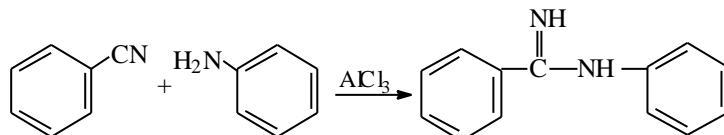
脒的碱性略次于胍，遇酸易成盐，水解时生成羧酸：



脒主要由腈与氨反应制得，可将腈溶于无水乙醇中通入氯化氢，然后与氨反应，也可在加压条件下直接由腈合成：



一级胺和二级胺可代替氨用于上述反应，制得相应的取代脒，例如：

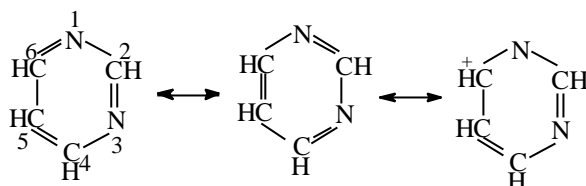


脒可作为合成中间体用于含氮杂环化合物的合成。许多脒化合物可作为药物使用。低级的脒常具有刺激性，脒的毒性一般大于胍和脲。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

嘧啶

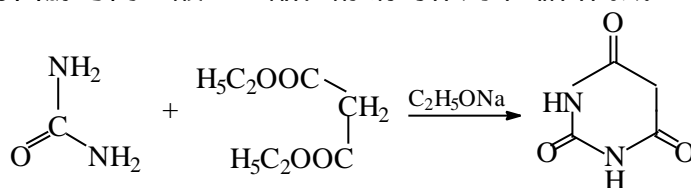
(pyrimidine) 1, 3 位含两个氮杂原子的六元杂环化合物, 分子式 $C_4H_4N_2$ 。与吡嗪和吡嗪互为同分异构体。嘧啶是许多极限式的杂化体:



嘧啶没有什么用途, 它的衍生物广泛地存在于有机体的核酸内, 许多重要的药物也含有这个环系。

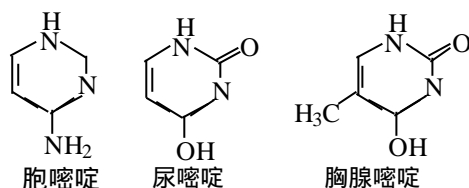
嘧啶为低熔点的晶体或液体; 熔点 22°C ; 沸点 $123\sim 124^\circ\text{C}$; 具有臭味; 溶于水 and 醇, 呈弱碱性 ($\text{pK}_a 1.3$); 与苦味酸和草酸等形成黄色结晶形物质。嘧啶及其同系物和硝基、卤代衍生物, 具有芳香性。1, 3 两位上的氮原子使 2, 4, 6 位上的电子密度降低, 使氧化和亲电取代反应均不活泼。亲核反应也不显著, 仅 4-甲基嘧啶可与氨基钠反应, 形成 2-或 4-取代的氨基嘧啶。

嘧啶和各种取代的嘧啶有多种方法合成。例如, 巴比妥酸 (2, 4, 6-三羟基嘧啶) 可由脲与丙二酸二乙酯在醇钠的作用下缩合而成:



上式可以发生互变异构, 羰基即变为羟基。巴比妥酸与磷酰氯一起加热, 得 2, 4, 6-三氯嘧啶, 它与甲醇钠反应, 又可得到三甲氧基嘧啶。氯代嘧啶与氨或一级、二级胺反应, 变为相应的氨基嘧啶。此外, 还可以用烷基化的丙二酸酯和氮上取代的脲进行同样的缩合反应, 可以合成多种氨基、羟基和卤素取代的嘧啶。

有三种嘧啶即胞嘧啶、尿嘧啶和胸腺嘧啶, 是核酸和脱氧核酸的组成部分, 其结构式分别为:



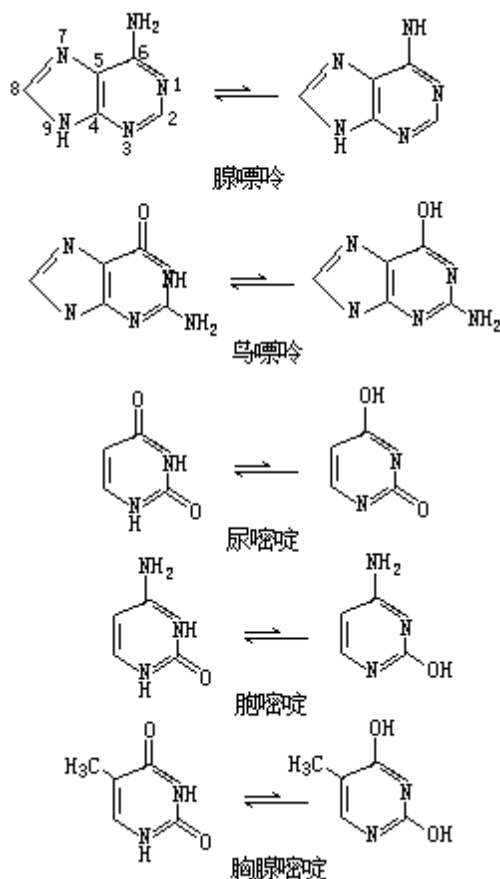
维生素 B_1 分子中的嘧啶部分是 4-氨基-2-甲基-5-嘧啶甲基的基团。许多口服的长效磺胺药是嘧啶及其异构体吡嗪、吡嗪的衍生物。

(邢其毅)

嘧啶和嘌呤碱基

(pyrimidine and purinebases) 嘧啶和嘌呤的一类衍生物，为核苷酸的组分。嘧啶和嘌呤都是含氮杂环化合物，若这些环与羟基、氨基或甲基连接，便形成核酸的碱基。

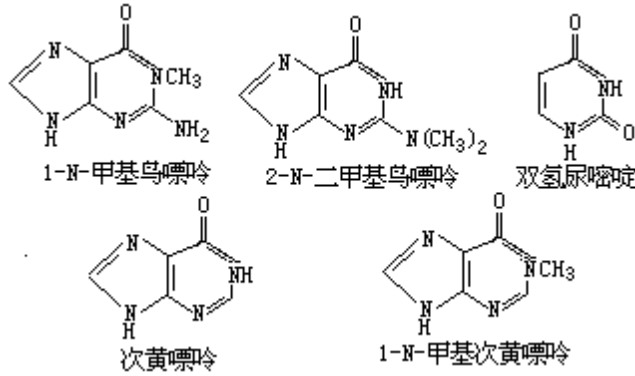
核酸中常见的碱基有腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)、尿嘧啶(U)、胸腺嘧啶(T)五种。A, G, C的碱基存在于RNA和DNA中，U只存在于RNA中，T则存在于DNA中。在溶液中这些碱基均可发生互变异构，其互变异构式为：



何种异构体占优势，取决于溶液的 pH，在生理系统的 pH (7 ± 2) 下，左边的异构体占优势。

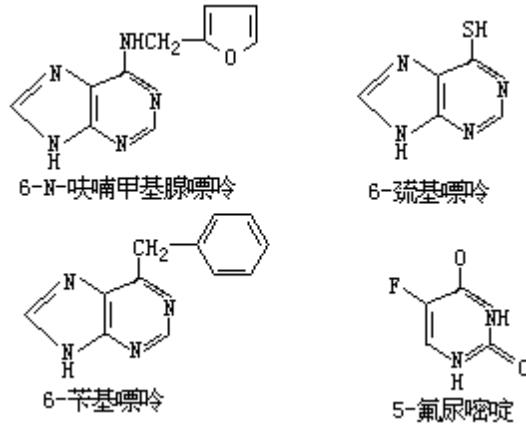
这五种碱基的熔点均较高。鸟嘌呤不溶于水，可溶于酸或碱；其余碱基稍溶于水，均难溶于醇，胸腺嘧啶可溶于热水。

核酸中的稀有(修饰)碱基 有以下几种：



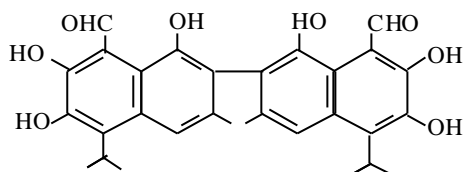
这些碱基与核糖或脱氧核糖结合，分别组成核糖核苷和脱氧核糖核苷。

生理作用 以上这些碱基主要是作为核酸的组分，有些碱基的衍生物自身还有特殊的生理作用。例如，6-N-咪喃甲基腺嘌呤（激动素）和 6-苄基嘌呤对农作物的生长发育有显著的促进作用。6-巯基嘌呤是治疗病毒性角膜炎的特效药，5-氟尿嘧啶是抗癌药，腺嘌呤即维生素 B₄。



(杨再完 陈海宝)

棉酚



(gossypol) 棉籽中的一种芳香酚，分子式 $C_{30}H_{30}O_8$ 。联萘所构成的不对称因素使分子可以具有光学活性。从棉籽中提取的棉酚没有光学活性，为外消旋体。

根据药理和临床结果，棉酚具有男性避孕作用。中国医药工作者首次发现这个特殊作用，引起全世界的注意，但能否作为药用，尚有争议。

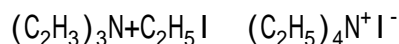
(梁晓天)

缅舒特金，H.A.

(
1842~1907) 俄国化学家。1842年10月24日生于彼得堡，1907年2月5日卒于同地。1862年毕业于彼得堡大学，1865年任该校副教授，1868年获博士学位，1869年任工业化学教授，1876年任分析化学教授，1885年讲授有机化学，后任有机化学教授。1902~1907年，任彼得堡工业大学教授。缅舒特金主要从事有机化学方面的研究。1882年研究乙酸叔戊酯的热分解时发现，反应产物之一(乙酸)使反应加速。这是一次经典性的自催化(见催化)事例。1887~1890年，他对液相中有机化合物酯化反应和取代反应的动力学进行了研究，揭示了溶剂对反应速率的影响，以及稀释作用和化学结构对化学反应的影响。著有《分析化学》(1871)和《有机化学讲义》(1884)等。
(郭保章)

缅舒特金反应

(Menschutkin reaction) 三乙基胺与乙基碘生成季铵盐的反应。1890年，俄国化学家 H.A. 缅舒特金对溶剂效应（溶剂对反应速率的影响）进行了系统研究，他选择了一个典型反应，即三乙基胺与乙基碘生成季铵盐的反应：



系统地测定了此反应在 22 种溶剂中的动力学参数，包括了从非极性溶剂到极性溶剂的一系列过渡，获得了一些有意义的结果，以致一直吸引人们对溶剂效应进行广泛的研究。这类反应被称为缅舒特金反应，其中有代表性的结果见下表：

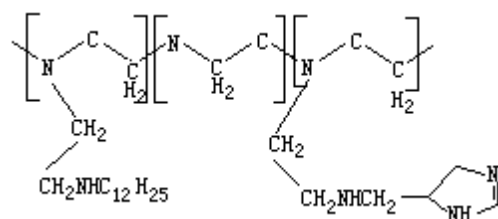
溶剂	$k \times 10^5$ (100)	lgA	E
	$[\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	A : $[\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	(kJ/mol)
己烷	0.5	4.0	66.9
甲苯	25.3	4.0	54.4
苯	39.8	3.3	47.7
溴代苯	166.0	4.6	52.3
丙酮	265.0	4.4	49.8
苯基氟	1125.0	5.0	49.8
硝基苯	1383.0	4.9	49.8

由表中数据可以看出：这个在气相中几乎不能进行的反应在溶剂存在下具有一定的反应速率；不同偶极矩的溶剂对反应速率的影响可以有很大的差别。例如，该反应在硝基苯中的反应速率常数 k 比在己烷中约大 2700 倍。在不同实验中，频率因子 A 相差不多，主要是活化能 E 的影响差别大。总之，一般来说，溶剂效应是存在的。

对缅舒特金反应所进行的研究大致包括两个方面：在实验上总结出溶剂性质（如内压力、介电常数、偶极矩等）对反应速率常数的影响，如吡啶-对硝基氟苯等各种典型体系在不同溶剂中 $\lg k$ 与 $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ 间的线性关系

（ ϵ 为介电常数）；在理论上用各种模型解释溶剂效应，如静电理论模型等。令人注目的是，此类反应具有典型性和对溶剂效应的敏感性，反应的结果是溶剂能促使中性粒子变为荷电离子，使过渡态络合物的极性增大，并接近于产物的结构，从而可推测过渡态的偶极矩。

（林智信）



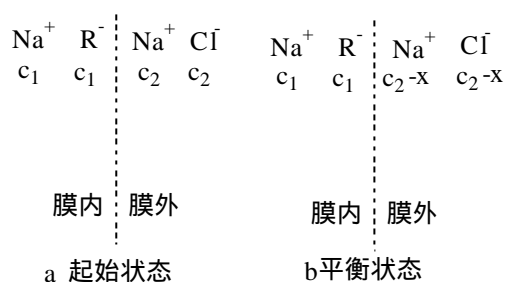
用这个模型聚合物催化苯酚硫酸酯类化合物的水解，其活性比天然型的芳基硫酸酯酶高 100 倍。

模拟酶与底物的作用 酶分子具有一定的空间构型，它与被催化的底物的作用在构型上有较严格的匹配关系，体现了酶的专一性。为了模拟酶的结合功能，近年来人们合成了许多冠醚化合物来模拟酶。随着冠醚空穴尺寸的不同，其对底物的选择性也不一样。

模拟酶的性状 在水溶液中，酶形成巨大的分子缔合体（胶束），构成同一分子内的疏水和亲水微环境。模拟酶的这种微环境中的化学反应的特殊性质，也是模拟酶的一个重要方面。有人利用组氨酸的衍生物十四酰组氨酸与十六酰烷基-三甲基溴化铵组成两种分子的混合微胶束，来催化乙酸对硝基苯酯的水解，其速率比组氨酸增加了 100 倍。

（卓仁禧）

膜平衡



膜平衡示意图

(membrane equilibrium) 如果小离子和溶剂分子都能通过半透膜，在平衡时电解质在膜两边的浓度应相同。如果有大分子电解质存在，则它的大离子不能透过半透膜，当这一体系达到渗透平衡后，小离子在膜两边的浓度就不相等了，这种现象称为膜平衡。由于这一现象是 F.G. 唐南发现的，又称唐南平衡。例如，将浓度为 c_1 的蛋白质钠盐 (Na^+R^-) 溶液与浓度为 c_2 的氯化钠 (Na^+Cl^-) 溶液用半透膜隔开 (见图)。在起始状态，因为蛋白质大离子 R^- 不能扩散到膜外，而 Na^+ 与 Cl^- 等小离子可以通过膜，为了保持膜两边溶液为电中性，扩散时须满足膜内外 Na^+ 交换的数目相等和等量的 Na^+ 与 Cl^- 同时由膜外扩散到膜内的条件。设有浓度为 x 的小离子由膜外进入膜内，最后的平衡状态如图中 b 所示。由热力学的平衡条件可知，小离子在膜内浓度的乘积等于其膜外浓度的乘积：

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2$$

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$$

此式表明，进入膜内的氯化钠浓度 x 的大小与起始时膜内蛋白质钠盐的浓度 c_1 和膜外氯化钠的浓度 c_2 有关。当 $c_2 \gg c_1$ 时， $x \approx c_2^2/2$ ，表明氯化钠约有一半进入膜内，即平衡时膜内外氯化钠浓度大致相等。若 $c_1 \gg c_2$ ， $x \approx c_2^2/c_1$

0，即氯化钠几乎不进入膜内。在生物体内细胞膜是一种半透膜，细胞里的蛋白质和细胞外的体液即存在膜平衡。膜平衡原理可说明细胞膜的透过性问题。当细胞内蛋白质浓度很小或细胞外电解质浓度很大时 ($c_2 \gg c_1$)，细胞膜对于小离子就显得完全能通过；当细胞内蛋白质很浓时 ($c_1 \gg c_2$)，小离子几乎完全通不过细胞膜。此外，膜平衡原理还可以说明渗透细胞膜的同一种离子为何在细胞的内外浓度不相同。例如，若起始时 NaR 与 NaCl 的浓度都等于 c ，则达到膜平衡时膜外的 $[\text{Na}^+]$ 为 $0.67c$ ， $[\text{Cl}^-]$ 为 $0.67c$ ；膜内的 $[\text{Na}^+]$ 为 $1.33c$ ， $[\text{Cl}^-]$ 为 $0.33c$ 。

由于小分子电解质的存在对蛋白质溶液的渗透压有很大的影响，测定渗透压时必须消除其影响，方能得出正确的结果。膜平衡原理解决了蛋白质渗透压测定的问题。由于膜平衡的作用，膜内蛋白质溶液对膜的渗透压为：

$$\Pi = 2c_1 \left(\frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2} \right) RT$$

式中 R 为气体常数； T 为热力学温度。这时蛋白质溶液的渗透压不仅与蛋白质浓度 c_1 有关，而且受膜外电解质浓度 c_2 的影响。若在测定时，使

$c_2 \gg c_1$, 则可得 :

$$= c_1 RT$$

因而蛋白质溶液的渗透压只由其浓度决定。

(戴乐蓉)

摩尔

(mole) 物质的量的单位, 符号为 mol, 是国际单位制 7 种基本单位之一。摩尔是一系统物质的量, 该系统中所包含的基本微粒数与 12 克 ^{12}C 的原子数目相等。使用摩尔时基本微粒应予指明, 可以是原子、分子、离子及其他粒子, 或这些粒子的特定组合体。

$^{12}\text{C}=12$, 是国际原子量的基准。现知 12 克 ^{12}C 中含 $6.022\ 1367 \times 10^{23}$ 个碳原子。这个数叫阿伏伽德罗数, 所以也可以说, 包含阿伏伽德罗数个基本微粒的物质的量就是 1 摩尔。例如 1 摩尔氧分子 O_2 中含 6.0221367×10^{23} 个氧分子。其质量为 31.9988 克。1 摩尔氢离子 H^+ 中含 6.0221367×10^{23} 个氢离子, 其质量为 1.00794 克。

1971 年以前, 曾经采用克分子作为物质的量的单位, 1971 年第 14 届国际计量会议决定以摩尔为物质的量的单位, 不再使用克分子。

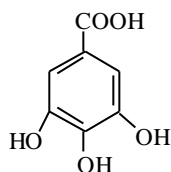
(华彤文)

摩尔体积

(molar volume) 1 摩尔物质的体积。各种固态或液态物质的摩尔体积是不同的，因为固态或液态物质微粒间的距离是很小的，摩尔体积决定于微粒的大小，不同物质的原子、分子、离子大小不同，它们的摩尔体积当然不同。但气态物质在相同的温度和压力下的摩尔体积却几乎相等。因为气态物质微粒间的距离要比微粒本身大得多，所以气体的摩尔体积决定于微粒间的平均距离，它决定于气体的温度和压力而与气体的其他性质无关。在标准状况下(0℃、1大气压)气体的摩尔体积约为 22.4 升，理想气体的摩尔体积的精确值为 22.41383 升。

(华彤文)

没食子酸



(gallic acid) 学名 3,4,5-三羟基苯甲酸, 分子式 $C_7H_6O_5$ 。它通常以游离酸或各种酯的形式存在于各种植物中。没食子酸为针状晶体; 在空气中易变色; 易溶于丙酮, 可溶于乙醇, 难溶于水和乙醚, 不溶于苯和氯仿; 加热至 235 ~ 240 时分解为焦性没食子酸和二氧化碳。

由五倍子中提取的鞣质, 就是葡萄糖的没食子酸酯, 鞣质用酸或碱水解, 可得没食子酸。

没食子酸与三价铁离子生成蓝黑色沉淀, 是蓝黑墨水的原料; 工业上也用于制革; 还可做照相显影剂。没食子酸丙酯为抗氧化剂, 可用于食用油脂以防止腐臭变质。在医药上没食子酸是止血收敛剂, 也是温和的局部刺激剂; 次没食子酸铋常用作温和的皮肤消毒剂。没食子酸对人体毒性极小, 大鼠皮下注射致死剂量为 4 克/千克。

(谢毓元)

莫塞莱, H.G.J.

(Henry Gwyn Jeffreys Moseley 1887 ~ 1915) 英国物理学家。1887 年 11 月 23 日生于英格兰韦茅斯, 1915 年 8 月 10 日卒于土耳其加利波利。曾入牛津大学三一学院学习。1910 年毕业后在曼彻斯特大学物理系任职, 在卢瑟福实验室工作。

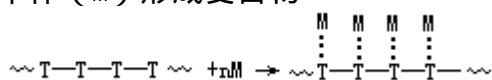
1913 年莫塞莱研究 X 射线光谱时发现, 以不同元素作为产生 X 射线的靶时, 所产生的特征 X 射线的波长不同。他将各种元素按所产生的特征 X 射线的波长排列后, 发现其次序与元素周期表(参见彩图插页第 12、13 页)中的次序一致, 他称这个次序为原子序数。原子序数的发现, 使元素周期律有了新的含义: “元素性质是其原子序数的周期函数”, 并解决了门捷列夫周期律中按原子量递增顺序排列有三处位置颠倒的问题。原子序数的发现使人们能更精确地预测尚未发现的新元素, 激起人们发现新元素的热情。莫塞莱发表过论文《X 射线的反射》(1913), 与 C.G. 达尔文合写论文《元素的高频波谱》(1914)。

(郭保章)

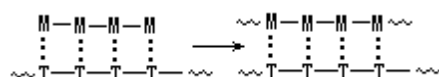
模板聚合

(templatepolymerization) 指单体在具有特定结构的聚合物存在下进行的聚合反应，这些特定结构的聚合物对单体的聚合起着模板作用，例如，它们能加速聚合反应；新生成的聚合物的结构和性能等方面都能受模板的影响，甚至生成物可以成为模板的模制品或复制品。模板聚合反应可用以下三步表示：

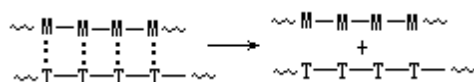
模板 (T) 与单体 (M) 形成复合物



模板聚合

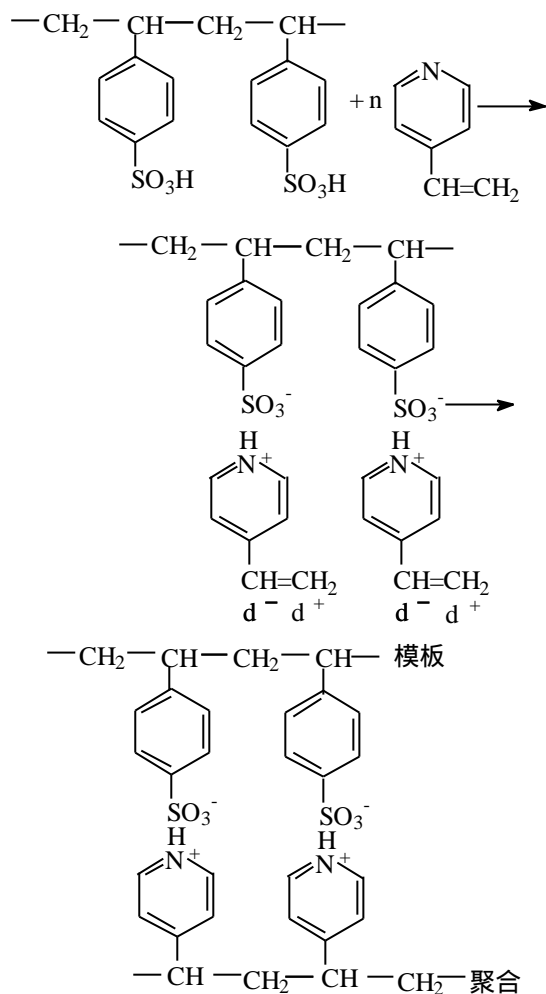


模板与“复制”高分子的分离

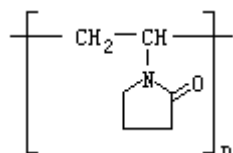


可见模板作用是一个高分子对合成另一个高分子所起的模具或样板作用。在聚合过程中，模板指导新高分子的合成，并决定产物的组成、结构、构象和分子量。模板聚合的原理是基于模板高分子的组成单元与单体小分子之间的相互作用，如氢键、离子吸引、电子给体和受体的相互作用或形成共价键等，这种作用为单体的聚合创造有利的条件，提供可以仿效的样板。实现模板聚合的方式主要有以下几类。

利用酸碱基团之间的相互作用 通过含有酸性基团(或碱性基团)的高分子与含有碱性基团(或酸性基团)的单体之间的相互作用，可以实现模板聚合。例如以聚苯乙烯磺酸 PSSA 为模板使 4-乙烯吡啶 VP，进行聚合，PSSA 在水溶液中高度解离，呈伸展状态，被水合氢离子包围，一旦 4-乙烯吡啶进入溶液之中，就中和酸离子，沿高分子链呈化学计量的吸附，吡啶基团被季铵化，形成吡啶基朝着高分子模板和乙烯基向着外侧的有规则的排列。聚合时，增长链与高分子模板结合。VP 聚合速率随 PSSA 浓度增加而加快，当 PSSA 单元与 VP 的摩尔比为 1 : 1 时，聚合速率最快，只有与 PSSA 形成盐的 VP 发生聚合。聚乙烯吡啶季铵盐高分子链通过生成盐与 PSSA 高分子链以下列方式相结合：



当聚甲基丙烯酸作为模板时，2-乙烯吡啶很容易自发聚合，得到间同立构聚2-乙烯吡啶。聚N-乙烯吡咯烷酮（结构式如左）可作为甲基丙烯酸聚合的模板，以提高其聚合速率。聚亚乙基亚胺 $[\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}]_n$

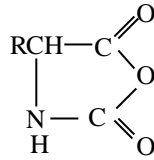


可作为模板进行丙烯酸的聚合，当模板单元与单体的摩尔比为1:1时，丙烯酸的聚合速率最快。若在此体系中加入无聚合性的有机酸，就会引起有机酸与单体之间的吸附竞争，使模板效应显著降低。

利用电子给受体（A-D）电荷转移的作用 高分子电子给体（或受体）与单体电子受体（或给体）之间通过电荷转移可以实现模板聚合。例如，马来酸酐为强电子受体，在一般条件下不发生自聚，但在聚4-乙烯吡啶等给电子体存在下，由于两者之间有着A-D电荷转移相互作用，就可以进行自聚得到马来酸酐聚合物。但在4-乙烯吡啶和苯乙烯共聚物存在下，只能得到含马来酸酐很少的黑色树脂，由此证明聚4-乙烯吡啶的模板作用。所得的聚马来酸酐反过来又可作为给电子单体4-乙烯吡啶聚合的模板。由于模板的存在，反应速率加快，产物聚4-乙烯吡啶的聚合度与所用的模板聚马来酸酐的聚合度是相对应的。

通过氢键的作用 在多肽合成中，N-羧基-α-氨基酸内酯NCA（结构式如

左) 在聚肌氨酰二乙胺存在下进行开环聚合, 由于 NCA 分子通过形成氢键被吸附在聚肌氨酸链上, 因此聚合速率增大, 可认为是一种模板效应。在生物遗传过程中, 核酸是一种遗传物质, 通过核酸碱基之间的氢键作用, 以脱氧核糖核酸 DNA 为模板产生核糖核酸 RNA, 从模板上转录信息, 从而达到把亲代的某些特征传给子代的目的。



与单体的共价键结合的模板聚合 用经特殊方法合成的具有一定分子量的甲酚甲醛低聚物作模板, 使它们的酚基与丙烯酰氯单体反应生成丙烯酸酯, 在苯中极度稀释后, 用偶氮二异丁腈引发聚合, 然后水解, 得到了具有相应分子量的聚丙烯酸产物。它虽然属于低聚物的范畴, 但从得到的原定分子量的“复制物”来说, 确实为模板聚合。

参考书目

C.H. Bamford, Template Polymerization, R.N.Haward, ed.,
Developments in Polymerization-2, Applied SciencePub., London, 1979.

(李执芬)

木聚糖

(xylan) 俗称半纤维素。木聚糖与纤维素结合，普遍存在于植物细胞壁中，在玉米芯、甘蔗渣中含量丰富。木聚糖是半纤维素中主要的结构形式，由 β -D-木吡喃糖以 1-4 键连接。它们的性质和组成迄今尚未确定。

一些木聚糖常含有少量其他的糖，如 L-阿拉伯糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸和 D-半乳糖醛酸等，它们常以接枝的方式形成支链。木聚糖溶于稀碱中，可与纤维素分开。木聚糖与强酸共热水解，是工业上制备糖醛的方法。在稀酸中水解，得木糖，是制备木糖醇的主要原料。

(陆德培 张滂)

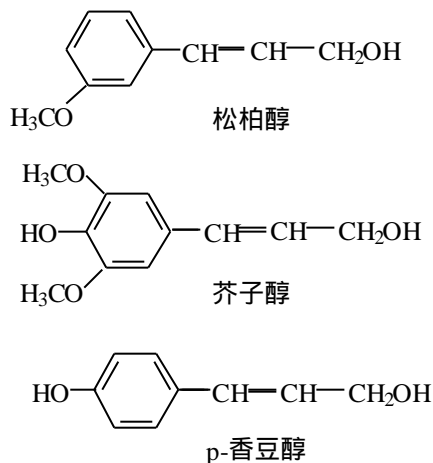
木素

(lignin) 一种芳香族高分子化合物，存在于木化植物中，其化学结构十分复杂，它在植物组织中起增强作用。

简史 1838 年法国化学家 A. 帕扬用硝酸处理木材时得到一种纤维状的不溶解组分，称为纤维素；被硝酸溶解的组分的含碳量比纤维素高，称为结壳物质。1865 年 F. 舒尔策将溶解的组分称为 lignin (中译名为木素)，该词来源于拉丁文 lignum，原义是“木材”。

虽然木素已被发现一百多年，但其化学结构还没有完全弄清。现在公认木素是由三种初级前驱物(松柏醇、芥子醇、p-香豆醇)经酶脱氢聚合形成的一种天然植物高分子。

1897 年 P. 克拉森提出木素的形成与松柏醇有关。20 世纪 30~50 年代，K. J. 弗罗伊登贝格根据氧化反应并利用示踪原子进一步证实了木素是由松柏醇及其有关的化合物脱氢而形成的。



分离木素的方法较好的有两种：1956 年 A. 布约尔克曼利用振动球磨法用中性溶剂处理木材制成磨木木素 MWL，其中还含百分之几的碳水化合物。1975 年 K. 伦德奎斯特对此法作了改进，利用云杉制成的磨木木素只含 0.05% 碳水化合物。1975 年张厚民等用能高效溶解纤维素和半纤维素的酶处理已在振动球磨中磨过的木粉，分离出纤维素酶解木素 CEL，得率比磨木木素高得多，但碳水化合物的含量也较高。

类别 木素可分为两类：

愈创木基木素类 存在于针叶材和一些隐花植物中，含量分别为 24~34% 和 15~30%，此类木素含 80~96% 愈创木基丙烷单元(针叶应压材中的木素除外，只含 70% 左右)，其他还有对羟基苯基丙烷单元和很少的紫丁香基丙烷单元。在针叶材木素中只含痕量的香草酸和阿魏酸酯基。

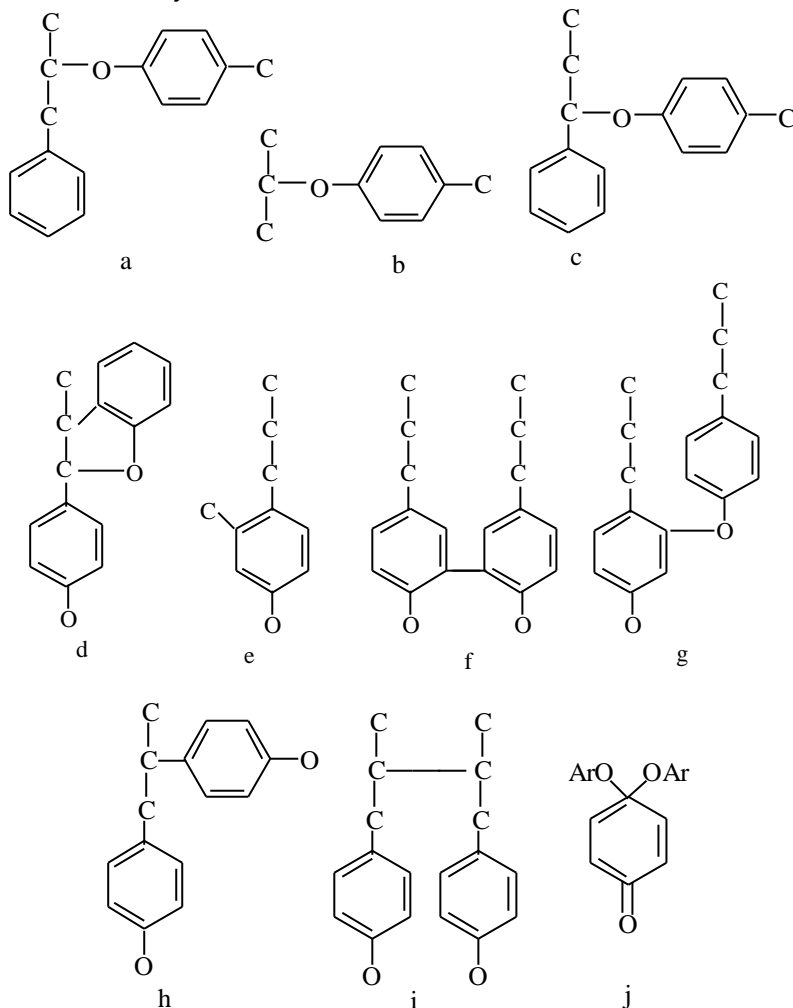
愈创木基(V)-紫丁香基(S)木素类 存在于阔叶材中，一般含量为 16~24%，S/V=1~5；热带阔叶材含量为 25~33%，S/V 较一般的低；某些特殊针叶材含量为 23~32%，S/V=1~3；草类(如谷草及竹等)含量为 17~23%，S/V=0.5~1.0，其中还有 7~12% 的酯类，主要是对香豆酸和阿魏酸的酯。由于这些酯键并不是真正结合到脱氢聚合物上去的，因此这种草木素应归愈创木基-紫丁香基木素类中。

在针叶材中木素是均匀的，但在阔叶材中却是非均匀的，其纤维的细胞次生壁中有高含量的紫丁香基木素，细胞角隅和细胞间层中是愈创木基型木

素，导管壁中主要也是愈创木基木素。

结构 在针叶材和阔叶材中，木素中各结构单元之间的连接方式和各种键型的百分数不完全相同，但均以芳基甘油- -芳基醚结构为主。

现以云杉的磨木木素为例说明各种键型的百分数：芳基甘油- -芳基醚结构（见结构式 a）48%；甘油醛-2-芳基醚结构（b）2%；非环的苯基芳基醚结构（c）6~8%；苯基香豆满结构（d）9~12%；2或6位的缩合结构（e）2.5~3%；二苯基结构（f）9.5~11%；二苯基醚结构（g）3.5~4%；1,2-二芳基丙烷结构（h）7%；- 联接结构（i）2%；醌缩酮结构（j）痕量。各键型的结构式为：



在阔叶材、桦木的磨木木素中，芳基甘油- -芳基醚结构在愈创木基型中占 22~28%，在紫丁香基型中占 34~39%，总数约为 60%。

木素与半纤维素之间存在着共价键。木素主要通过阿拉伯糖基、木糖基以及半乳糖基与半纤维素联接。

应用 木素是一种极其丰富的天然资源，还有待于开发利用。现在，制浆工业废液中的木素主要作为燃料。亚硫酸盐法制浆废液中的木素磺酸盐可用作胶粘剂、螯合剂、工业洗净剂、水的软化剂、乳化剂和乳液稳定剂、单宁补充剂、水泥添加剂、石油钻井分散剂和土壤稳定剂等。

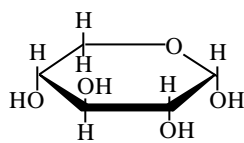
此外，也可用木素磺酸制备香草素、香草酸等。硫酸盐法制浆废液中的木素可以制备含硫的脂肪族化合物，如二甲基亚砷、二甲基砷和二甲基硫化物等。

参考书目

E.Adler , Wood Science and Technology , Vol.11 , Springer - Verlag ,
Heidelberg , 1977.

(郑延龄)

木糖



α -D-木糖

(xylose) 一种单糖，分子式 $C_4H_9O_4CHO$ 。木糖是木聚糖的一个组分，木聚糖广泛存在于植物中。木糖也存在于动物肝素、软骨素和糖蛋白中，它是某些糖蛋白中糖链与丝氨酸（或苏氨酸）的连接单位。在自然界迄今还未发现游离状态的木糖。

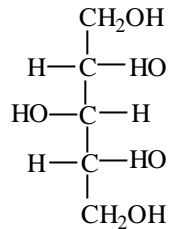
α -D-木糖味甜，呈细针状结晶；熔点 $153 \sim 154$ ，有变旋现象：比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +92$ ， $[\alpha]_D^{20} +18.6$ （16 小时，10 克/100 毫升水）。 β -L-木糖的熔点 $141 \sim 143$ ， $[\alpha]_D -79$ ， $[\alpha]_D -19$ ；它一般由六碳糖经化学降解，或者由 L-阿拉伯糖经差向异构化反应制得。

玉米芯、花生壳等农产品废料，用 8% 硫酸煮沸，很容易析离 α -D-木糖。木糖是生产木糖醇的原料，一般不能被通常的酵母发酵，而多种细菌能食用木糖，生成许多重要产物，如乳酸和乙酸。

（陆德培 张滂）

木糖醇

(xylitol) 木糖衍生出的糖醇，分子式 $C_5H_{12}O_5$ 。木糖醇是 D-葡萄糖代谢的重要中间体。



木糖醇在自然界存在于木莓、草莓、菜花、菠菜等植物中，其含量甚低。亚稳态结晶木糖醇的熔点 $61 \sim 61.5$ ；稳定态结晶木糖醇的熔点 $93 \sim 94.5$ 。木糖醇是内消旋体，是已知最甜的糖醇。工业生产木糖醇大都从含有木聚糖一类农副产品，如玉米芯、甘蔗渣、棉籽皮、桦木片等，以化学或微生物酶的方法水解制取 D-木糖，再由 D-木糖在压力下催化加氢制备。

木糖醇的代谢通过葡萄糖醛酸途径，不需要胰岛素参与，因此适做糖尿病人的食品。食用木糖醇可减肥，还具有抗龋和防龋的特性。木糖醇结晶溶解时吸收热量，在嘴里有清凉感觉，能增加薄荷、柠檬、留兰香食品的风味，口香糖中常添加木糖醇 $10 \sim 15\%$ 。

(陆德培 张滂)

钼

(molybdenum)一种化学元素,化学符号 Mo,原子序数 42,原子量 95.94,属周期系 B 族。

发现 1778 年瑞典化学家 C.W.舍勒发现辉钼矿不是铅矿或石墨,而是一种酸性物质,可能是一种未知金属元素与硫结合在一起。1782 年瑞典化学家 P.J.耶尔姆从辉钼矿中分离出钼。元素英文名来自希腊文 molybdos,原意是“铅”。

存在 钼在地壳中的含量为 $1.5 \times 10^{-1}\%$,居第 53 位。它分布在各种不同的矿物中,最重要的是辉钼矿(MoS_2),含钼 60%。其他一些钼矿为钼铅矿、钼华和钼钨钙矿等。钼在自然界存在七种稳定同位素,质量数为 92、94、95、96、97、98 和 100。

物理性质 块状的钼为银白色,粉末状钼为黑色;熔点 2610,沸点 5560,密度 10.2 克/厘米³。金属钼具有高强度和高硬度,室温时弹性模量为 3.24×10^6 千克力/厘米³。高温时,钼仍能保留高强度和硬度,机械性能优异。加有少量钛、锆和铌的钼基合金具有高的热强度和更高的再结晶温度。其中使用最广的是 TZM 合金,含钛 0.5%、锆 0.1%和碳 0.015%。

化学性质 钼的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^5 5s^1$,氧化态有 0、+1、±2、+3、+4、+5、+6,其中+6 是最稳定的价态。室温下,金属钼对水、氧和空气是惰性的;当温度升高到 600 时,反应迅速,生成挥发性的三氧化钼 MoO_3 。二氧化硫、氧化二氮、一氧化氮和二氧化氮在高温下也能将钼氧化成 MoO_3 。1100 时,钼对二氧化碳、氨和氮气是惰性的;温度更高时,钼与氨和氮反应,表面生成氮化物薄膜。超过 1100 时,碳氢化合物和一氧化碳能使钼渗碳化。在还原气氛中升高温度时,钼对于硫化氢相当稳定,只形成一层硫化物薄膜;在氧化性的气氛中,钼很快被含硫的气体腐蚀。钼与氟在室温下即反应,与氯、溴和碘的反应温度分别高于 200、450 和 800。高温时,钼与碳、磷、硫、硒、碲和硅反应,生成相应的二元化合物,其中 MoSi_2 在高于 1650 时具有极好的抗氧化作用。

钼与碱性溶液不发生明显的反应,除非溶液中含有像 KClO_3 这类的氧化剂。钼不溶于盐酸、氢氟酸和硫酸;与硝酸仅在开始接触时发生反应,但很快钝化;在王水或 $\text{HF} - \text{HNO}_3$ 混合酸中,缓慢地溶解。钼很容易被熔融的过氧化钠、氯酸钾和硝酸钾等氧化剂腐蚀。钼对液态铋、镓、铅、锂、镁、汞、钾、钠、硫、铜、金和银具有很好的耐腐蚀性。熔融的锡(1000)、铝、镍、铁和钴会严重腐蚀钼。钼对熔融的锌有一定的耐腐蚀性,但含钨 30%的钼钨合金则完全不受熔融锌的腐蚀。钼对许多类型的熔融玻璃和大多数的炉渣也是惰性的。

制法 将辉钼矿的精矿焙烧除硫,可得工业级三氧化钼;再进行升华可得高纯三氧化钼,或用氨水浸出得钼酸铵。将钼酸铵或三氧化钼在 500~1150 用氢气还原,可转化成金属钼。辉钼矿中常含有少量元素铼,在提取钼的过程中,可采用湿法冶金技术,将铼作为副产物回收。

应用 掺入钼后的合金钢,具有高强度、高韧性、突出的耐热强度和抗腐蚀性。用钼含量相当低的合金钢制成的动力设备,可在高温时运转。含钼 2~3%的奥氏体钢,广泛用于化学和制药工业,还能做合成尿素用的高压釜

内衬材料。含钼 15~30%的镍基合金对非氧化性盐酸介质具有抗腐蚀性能。含钼 18%、铬 18%的镍基合金对氧化性和非氧化性介质都具有高的抗腐蚀性能。镍基超合金中含钼 3~10%，能提高合金的抗热强度。钼可用于电器和电子工业，如白炽灯的灯丝、电子管的加热器、具有真空或氯气氛电炉的加热部件和半导体支架等。金属钼还可用作热电偶（与钨相结合）、消声器、导弹喷嘴和砂轮轴等。钼是一种优良的抗腐蚀材料，广泛用作熔融玻璃中的电极和其他熔炉设备。TZM 钼合金可用作航天飞船的外壳部件、铸模、挤压模、永久模，以及其他热加工工具。

钼的配位化合物可做氧化还原反应的催化剂，也可做其他催化剂的活化剂和助催化剂。钼及其化合物（如 MoS_3 ， MoO_3 等）在有机合成方法，如氢化裂解、烷基化反应、石油馏分的重整，以及费-托合成法中得到应用；还在许多加氢反应，如氮与氢反应合成氨，丙酮裂解成乙烯酮等中得到应用。大量的钼用于制备有色的化合物，如黄色的钼橙可用于油漆、油墨和塑料等工业。钼磷酸、钼硒酸等可从溶液中沉淀碱性染料和一些酸性染料。钼酸盐溶液能与一些有机化合物反应，可用于毛皮、羽毛、头发和皮革等动物纤维的染色，例如对于胺基与羟基取代的芳香族化合物可染成永久的红棕色。将相当少量的钼化合物加到陶瓷、玻璃和搪瓷中，能降低二氧化硅熔体的表面张力，增加流动性，使搪瓷容易粘附在金属上。无水二氧化钼、钼酸、钼酸铵、钼磷酸、钼酸钠是一些实验室广泛应用的化学试剂。钼的三价化合物还用于电镀和鞣革，二硫化钼是良好的高温润滑剂。钼 99 可做一般的示踪剂。

钼在动、植物的生物过程中具有重要的作用。近来已在四种酶中发现钼。钼直接参与固氮以及氮的同化作用，是一种重要的微量肥料。在缺钼的土壤中加入钼肥可提高收成。

（宋沅）

钼酸盐

(normal molybdates) 化学通式 $M_1^{20}MoO_4$ 或 $M^{II}MoO_4$ (M^I 为一价金属, M^{II} 为二价金属)。为一系列稳定的正钼酸盐, 这些盐大都以水合物的形式存在。在钼酸盐中, 铵、碱金属、镁和铊盐溶于水, 其他都不溶于水。在水溶液中, 钼酸盐可被还原。在这类钼酸盐的晶体中含有分立的 MoO_4^{2-} 四面体结构的离子; 碱金属盐中是规则的四面体, 其他一些盐是畸变的四面体。钼酸盐在溶液中也是以四面体离子存在。在微酸性溶液中, 钼酸盐可聚合成多种同多酸盐。在硝酸溶液中也能渐渐形成所谓的钼酸 $MoO_3 \cdot 2H_2O$, 加热溶液得到 $MoO_3 \cdot H_2O$ 。这些化合物都是氧化物的水合物。

将金属氧化物与氧化钼熔融, 或者将三氧化钼与水调成浆状物, 使它与金属盐反应, 都能得到这类正钼酸盐。钼酸盐除了可作催化剂外, 钼酸铅 $PbMoO_4$ 可作橙色颜料, 用于油漆、油墨和塑料工业; 钼酸锌和钼酸钙可用作抗腐蚀颜料和防火剂; 水溶性钼酸钠可用作抗腐蚀剂和植物生长的微量肥料。

(宋沅)

穆斯堡尔谱学

通过 射线的无反冲共振吸收研究固体微观结构的谱学技术，以 1958 年发现该效应的 R.L. 穆斯堡尔的姓名命名。

简史 1960 年 R.V. 庞德和 G.A. 里布卡用穆斯堡尔效应验证了广义相对论预言的重力场谱线红移；同年 H.J. 哈伊等验证了狭义相对论预言的横向多普勒效应。这些实验都表明了穆斯堡尔效应有极高的精度。穆斯堡尔谱线宽度很窄，理想线宽仅为能级自然宽度的二倍，通常这比由原子核-核外环境间超精细相互作用引起的核能级的移动和分裂小得多。由于能量分辨率高、设备简单、可原位测定等一系列优点，从发现穆斯堡尔效应至今虽只有 20 多年，但这个源于核物理的方法已在与固体物理和化学有关的许多学科中得到重要应用。

穆斯堡尔效应 自由原子核发射或吸收 光子时，由于核的反冲使发射谱与吸收谱相距甚远，因此不易观察到共振吸收效应。但如果把发射核与吸收核分别牢固地束缚在放射源与吸收体的所在固体点阵中，就可能消除原子核的反冲，如用含有同类原子核的固体样品为吸收体，则能有一定的几率实现

射线无反冲的发射和共振吸收，通常用无反冲因子 f 表示实现这种过程的几率。为观察到穆斯堡尔效应，必须使 $f > 0.01$ 。由于吸收体和源中相同的穆斯堡尔原子核所处环境通常不同，因而其能量也不同，测谱时必须使源相对于吸收体以一定速度 v 往返运动，通过多普勒效应来调制所发生的 射线的能量，同时测定 射线的相对透射率，即可得到穆斯堡尔谱（图 1）。

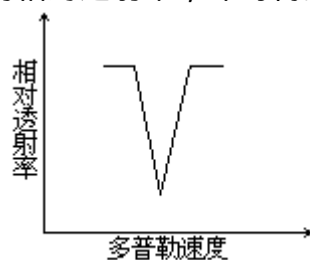


图1 穆斯堡尔谱

以 ^{57}Fe 的能量 $E=14.4$ 千电子伏的 跃迁为例，所测线宽 为 0.93×10^{-8} 电子伏，其 $\Delta E/E=6 \times 10^{-13}$ 。这表示可用该效应探测 10^{-13} 数量级的能量变化。穆斯堡尔效应由于具有极高的能量分辨率，已成为研究穆斯堡尔原子与其周围环境超精细相互作用的有力手段。

穆斯堡尔谱参量 原子核周围环境所产生的电磁场对于能级的影响称为超精细相互作用，它们可以用相应的谱参量衡量，这些相互作用和相应的谱图如图 2 所示。它包括同质异能移、四极裂距和磁分裂。

同质异能移 也称化学能移，以 δ 表示，它产生于原子核电荷与进入核内的原子电子电荷密度的静电相互作用，这种电子电荷密度主要直接来自 s 电子和 p 电子的贡献，间接来自 d、f 等壳层电子的屏蔽效应。这种静电相互作用对于能级的影响使谱线发生位移。从 δ 的数值可以得到穆斯堡尔原子氧化态和化学键性质等信息。

四极裂距以 E_Q 表示，对于自旋量子数 $I > 1/2$ 的原子核，可用电四极矩 Q 表示核电荷分布偏离球对称的程度，核外环境在核处产生的电场梯度与核

四极矩的相互作用，使核能级分裂从而得到分裂的谱线。以 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 为例，激发态时 $I_e=3/2$ ，在非立方对称环境的静电作用下可分裂为两个亚能级，得到一组双线谱，双线的间距即为四极裂距。从 E_0 可以得到关于核周围电子云分布或近邻环境（配体或离子）电荷分布的不对称性和化学键性质的信息。

磁分裂自旋量子数为 I 的原子核的磁矩与核外环境所产生的磁场相互作用会使核能级分裂为 $2I + 1$ 个亚能级，以 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 为例，由此可得到特征的六线谱，从这种磁超精细分裂可以求出原子核处的有效磁场。

上述超精细作用可单独存在，也常见两种或三种同时共存。已观察到穆斯堡尔同位素有 90 余种，使用最广泛的为 ^{57}Fe （现约占全部穆斯堡尔研究工作的 70%）和 ^{119}Sn （现约占 15%）。穆斯堡尔元素的数目有限。有的半衰期太短；有的使用时必须低温，这些因素是这个谱学方法的主要限制。

应用穆斯堡尔效应为当代一个重要科学发现。在很短时间内，它几乎渗入到所有自然科学研究领域。至今，所研究的范围仍在不断扩大。原子核的基本性质、点阵动力学、弛豫效应、生物大分子体系、催化体系、微晶颗粒、表面、界面、金属和合金中的电子结构、化学结构、化学键、共价效应、非晶态、辐射损伤以及地质、矿物、考古、环境等方面的应用都是目前重要的研究内容。

参考书目 U. 贡泽尔著，徐英庭、李哲等译：《穆斯堡尔谱学》，科学出版社，北京，1979。（U. Gonser, Mössbauer Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, 1975.）

（陈懿 计桂泉）

穆瓦桑, H.

(Henri Moissan 1852 ~ 1907) 法国无机化学家。1852年12月28日生于巴黎, 1907年2月20日卒于巴黎。1872年入弗雷米实验室当助手, 并旁听化学家 H.S.C. 德维尔和 H.J. 德布雷讲课。1874年毕业于高级职业学校。1877年获自然科学学士学位。1879年通过药剂师考试后被任命为药学院实验室主任, 同时任农艺学院物理助教。1880年获博士学位。1880~1883年任巴黎药学院助教和高级演示员, 1886年任无机化学教授。1891年当选为法国科学院院士。1900年任巴黎大学无机化学教授。

穆瓦桑 1886年6月26日制出了单质氟, 在科学界引起了轰动。制取单质氟是 19世纪无机化学重大课题之一。为了制备这个当时被称为“不驯服的元素”的氟, 许多化学家为之奋斗了 70 多年。穆瓦桑吸取了前人的经验教训, 用低温电解氟氢化钾 (KHF_2) 的无水氢氟酸溶液的方法, 取得成功。他还详细地研究了氟的化学性质并制得了一些化合物 (SiF_4 、 IF_5 、 CF_4 、有机氟化合物等)。穆瓦桑还设计出了一种用电弧加热的特殊电炉 (穆瓦桑电炉), 这种电炉被广泛用于加热难熔的氧化物, 还原出大量的金属 (钼、钽、铌等); 制取出不少的金属氮化物、硼化物和碳化物。他因制出单质氟和发明穆瓦桑电炉而获 1906 年诺贝尔化学奖。著有《氟及其化合物》(1900) 和《电炉》(1897)。

(郭保章)

N

N, N-二甲基甲酰胺



(N, N - dimethyl form-amide) 简称 DMF。为甲酸的羟基被二甲胺基取代(见取代反应)而生成的化合物,分子式 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 。N, N-二甲基甲酰胺为无色的高沸点液体;熔点 -60.5 , 沸点 $149 \sim 156$, 相对密度 0.9487 ($20/4$); 在空气中和加热至沸时均很稳定,当温度高于 350 时即失水,生成一氧化碳和二甲胺。N, N-二甲基甲酰胺是很好的非质子极性溶剂,能溶解多数有机物和无机物,与水、醇、醚、醛、酮、酯、卤代烃和芳烃等均能混溶。

N, N-二甲基甲酰胺分子中带正电荷的一端被甲基包围,形成空间阻碍,使负离子不能接近,而只缔合正离子。裸露的负离子的活性比溶剂化的负离子活性大得多。许多离子型反应在 N, N-二甲基甲酰胺中要比在一般的质子溶剂中更易进行,例如,在室温下羧酸盐与卤代烃在 N, N-二甲基甲酰胺中反应,能生成高产率的酯,特别适合于立体位阻酯的合成。

N, N-二甲基甲酰胺可由甲酰胺与二甲胺反应制得,也可在醇钠的存在下,由二甲胺的甲醇溶液与一氧化碳反应制得。

N, N-二甲基甲酰胺对多种高聚物如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺等均有良好的溶剂性能,广泛用于塑料制膜、油漆、纤维等工业;也可做除去油漆的脱漆剂。它能溶解某些低溶解度的颜料,使颜料带有染料的特点。N, N-二甲基甲酰胺还可用作从石蜡中分离非烃成分的有效试剂。它对对苯二甲酸和间苯二甲酸的溶解性有良好的选择性:间苯二甲酸在 N, N-二甲基甲酰胺中的溶解度大于对苯二甲酸。在 N, N-二甲基甲酰胺中进行溶剂萃取或部分结晶,可将它们分离。N, N-二甲基甲酰胺也是有机合成的重要溶剂和试剂。

(黄宪)

N 元反应速率理论

(N - elementary reaction rate theory) 在一定的模型假定下应用统计热力学、经典力学和量子力学等来研究元反应速率的理论，它包括简单碰撞理论、量子力学的碰撞理论和过渡态理论。知道了一个复杂反应中各个元反应的速率，就能知道该复杂反应的速率，从而把研究化学反应速率的问题归结为研究各元反应速率的问题。

简单碰撞理论 两个分子必须碰到一起（称为两个分子发生了碰撞），然后才能起化学反应。一个分子在一秒钟内同其他分子碰撞的次数称为碰撞频率。简单碰撞理论认为，相碰分子的总动能必须大于某个值才会发生化学反应。分子碰撞而能发生化学反应的最小动能称为临界能 E_0 ， E_0 随碰撞分子而异。一立方厘米体积中，两个分子在一秒钟内相碰撞的次数称为碰撞速率。能够发生化学反应的碰撞称为有效碰撞。分子碰撞理论认为，化学反应的速率等于有效碰撞速率。

假设分子为刚球，分子 A 的半径为 r_A ，分子 B 的半径为 r_B ，每立方厘米内有 n_A 个 A 分子和 n_B 个 B 分子，分子 A 对分子 B 的平均相对速度为 \bar{c} ，则 A 分子同 B 分子的碰撞速率 Z_{AB} 为：

$$Z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 \bar{c} n_A n_B$$

此式是出于如下考虑得到的，即以 $r_A + r_B$ 为半径的圆面在一秒钟内运动所扫过的体积为 $(r_A + r_B)^2 \bar{c}$ ，在此体积内分子 A 的数目为

$(r_A + r_B)^2 \bar{c} n_A$ ，它们都能分别与该体积中的一个分子 B 碰撞。

$(r_A + r_B)^2 \bar{c} n_A$ 为分子 B 的碰撞频率，将它乘以分子 B 的密度 n_B 就得到碰撞速率 Z_{AB0} 。相碰撞分子的总动能有大有小，总动能 E 超过 E_0 的碰撞，才能起化学反应，这相当于以下假定：

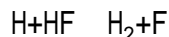
$$\text{有效碰撞速率} = \begin{cases} 0, & E < E_0 \\ Z_{AB} (1 - E_0 / E), & E \geq E_0 \end{cases}$$

根据玻耳兹曼分布率，可得平均有效碰撞速率为：

$$(\bar{Z}_{AB})_{\text{eff}} = Z_{AB} \exp(-E_0 / RT)$$

如果分子 A 和分子 B 是同种分子，则如上算得的碰撞速率应除以 2，因为对于同种分子，上述计数实际重复了两次。

分子不是球型的，更不是刚球，所以两个分子碰撞是否有效，还须看碰撞的方位如何。例如，氢原子同氟化氢分子的碰撞，可分为两种方位：



对于生成氢分子来说，只有前一种碰撞有效，所以真正的平均有效碰撞速率是上述平均有效碰撞速率乘以一个小于 1 的因子 P：

$$(\bar{Z}_{AB})_{\text{eff}} = P Z_{AB} \exp(-E_0 / RT)$$

式中 P 为方位因子。

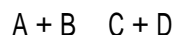
反应速率常数 k 等于分子浓度为 1 单位时的有效碰撞速率：

$$k = P \pi (r_A + r_B)^2 \bar{c} \exp(-E_0 / RT)$$

因为 $\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi A} \right)^{1/2}$ ，它与绝对温度 T 有关，而 S.A. 阿伦尼乌斯提出

的指数定律（见活化能）的指前因子 A 与温度无关，所以 E_0 不等于活化能。

量子力学的碰撞理论 分子起化学反应，是分子中的电子和原子核相互作用和运动的结果，例如以下双分子元反应：



分子 A 和分子 B 由彼此相距很远，运动至相距很近，以至碰撞，从而分子 A 中的电子同分子 B 中的电子和原子核相互作用，分子相距越近，相互作用越强。这种相互作用改变电子和原子核的结合对象，使原来的分子分解，生成新分子。

电子的质量比原子核的质量小很多，运动比原子核快得多。电子运动一周，原子核基本未动。因此，原子核是在电子的平均力作用下运动的，该力决定着原子核运动所受的势能，它是原子核间距的函数，称为势能函数。如果势能函数只是两个独立核间距的函数，则以两个核间距为纵横坐标对势能函数作图，得到一个真正的曲面，称为势能面。如果势能函数是三个以上独立核间距的函数，将势能函数对独立核间距作图，则得到广义的曲面，称为超势能面。

当原子与双原子分子起反应，且三个原子在一条直线上运动时，势能函数只是两个独立变量的函数，例如共线反应（图 1）：



势能函数是两个独立变量核间距 R_{ab} 和 R_{bc} 的函数。

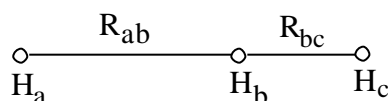


图1 $H + H_2$ 共线反应示意图

图 2 是 H_3 的共线势能面，当 R_{ab} 趋于 0 时， H_3 成为反应物分子，等于 $H_a + H_b - H_0$ ；当 R_{bc} 趋于 0 时，则 H_3 成为产物分子，等于 $H_a - H_b + H_c$ 。图中的曲线是势能等值线，即在此曲线上，势能值是相等的。此图很像一幅山区地图，在两边陡峭的山间有一条小路，称为最小能途径，因为它是能量最低点的连线。在反应物区和产物区的最小能途径之间有一小的凸起区，称为势垒，势垒的顶点称为鞍点，此处的势能图呈马鞍形。沿最小能途径走向反应物区和产物区，势能均急剧下降；沿着最小能途径的垂直方向，则势能急剧上升。反应开始时，基态反应分子越过势垒所需的最小动能（ E_0 称为阈值能）。反应分子的总能量（以反应开始时的基态内能为标准）必须高于 E_0 ，反应才能发生。按照反应势垒出现的位置，势能面可分为三种：势垒在最小能途径的对称位置上。这类反应的势能面对反应区和产物区是对称的，即反应物和产物的性质相同。例如 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ，属于这类反应。势垒在反应区， $F + H_2 \rightarrow HF + H$ 反应属于此类（图 3）。这类势垒称为早期势垒。势垒在产物区，上述反应的逆反应属于此类，其势垒称为晚期势垒。

按照势垒的不同结构，势能面又可分为两类：势垒顶没有浅洼，这种

反应称为直接反应，其产物的角度分布在前后方向上是不同的（图 4）；势垒顶上有浅洼，此种反应称为间接反应，其产物在前后方向上的分布基本相同（图 5）。反应坐标可用来表示反应进行的程度。图 6 示出反应物和产物分子的势能随反应坐标的变化。反应坐标是化学键生成和分解程度的度量，在势垒顶及其附近，反应坐标同势能面和超势能面的最小能途径一致。

如果势能是三个以上独立坐标的函数，则不能用一张图表示出势能随坐标的变化，须用一系列的图才能表达。每张图都是选定两个独立坐标而固定其他坐标画出的势能等值图。图 7 是固定夹角的势能面图。另一种是固定双原子分子的键长，对夹角和一个核间距画出的势能面图，但这种势能面图不常应用。

上面的势能面是在二维平面上用等直线标明势能值大小而画出的，这是最常用的势能面图。有时用三维坐标直接画出势能的大小。但因为核间距是自 0 起，所以为了便于了解，只截出核间距为某一定值的图（图 8）。

过渡态理论 在势能面的反应途径上存在势垒，这是大多数元反应的共同性质。只有极快速的元反应才不存在势垒。对于直接反应，势垒顶峰没有浅洼，在其顶峰处的反应分子称为过渡态。对于间接反应，反应物与络合物以及络合物与产物之间均会存在势垒。势垒顶峰处的反应分子或产物分子都可以称为过渡态，例如原子 A 同分子 BC 的直接反应：



式中 (ABC) 表示过渡态（凡与过渡态有关的物理量都标有“^{*}”）。

过渡态的特征是：有一定的几何构型，AB 和 BC 的核间距均较小，但大于这两个双原子分子的键长；能量不小于阈值能 E_0 ；构型不稳定，寿命短于一皮秒。过渡态理论假设：元反应均经过过渡态；过渡态是不返回态，即过渡态只朝向产物分解，不回到反应物中去；过渡态处于热平衡中，在这些假设下，过渡态就像通常分子一样，可用统计热力学讨论。

根据过渡态的假设，并假定过渡态与反应物达到化学平衡，可推导出元反应的速率公式，也称艾林公式：

$$k = \frac{RT}{Nh} K_v \frac{Q^{\ddagger}_{3s-1}}{Q_A Q_{BC}} \exp(-E_0 / RT)$$

式中 k 为反应速率常数；R 为气体常数；T 为热力学温度；h 为普朗克常数； K_v 为透过系数；Q 为配分函数；N 为阿伏伽德罗数。

放弃过渡态同反应物达到化学平衡的假设，由量子力学（或经典力学）和统计力学可以更严格地推导出反应速率的表达式，它的形式与艾林公式相同。由配分函数可以写出过渡态和反应物的平衡常数 K：

$$K = \frac{Q^{\ddagger}_{3s-1}}{Q_A Q_{BC}} \exp(-E_0 / RT)$$

因此，反应速率常数 k 为：

$$k = \frac{RT}{Nh} K_v K$$

根据统计热力学，活化吉布斯函数 G^\ddagger 是过渡态吉布斯函数 G^\ddagger 与反应物吉布斯函数 G_r 之差：

$$\begin{aligned} G^\ddagger &= -RT \ln K^\ddagger = G^\ddagger - G_r \\ &= (H^\ddagger - H_r) - T(S^\ddagger - S_r) = H^\ddagger - T S^\ddagger \end{aligned}$$

式中 H^\ddagger 为过渡态焓； H_r 为反应物焓； S^\ddagger 为过渡态熵； S_r 为反应物熵； H^\ddagger 为活化热焓； S^\ddagger 为活化熵。反应速率常数 k 可表示为：

$$k = \frac{RT}{Nh} \bar{k} \exp(S^\ddagger / R) \exp(-H^\ddagger / RT)$$

由活化吉布斯函数 G^\ddagger 可得到活化体积 V^\ddagger ：

$$\left(\frac{\partial G^\ddagger}{\partial P} \right)_T = V^\ddagger = V^\ddagger - V_x$$

活化体积是过渡态摩尔体积 V^\ddagger 与反应物摩尔体积 V_r 之差。由活化吉布斯函数与 K^\ddagger 的关系以及 K^\ddagger 与反应速率常数的关系可得：

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial P} \right)_T = - \frac{V^\ddagger}{RT}$$

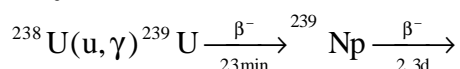
利用活化热力学函数，反应速率常数公式可以推广应用于液相化学反应。

(居冠之 邓从豪)

镎

(neptunium) 一种人工放射性元素，化学符号 Np，原子序数 93，原子量 237.0482，属锕系元素。仿照以天王星 (Uranus) 命名铀 (uranium) 的方法，以天王星外面的海王星 (Neptune) 命名镎。

发现 1940 年美国 E.M. 麦克米伦和 P.H. 艾贝尔森利用中子轰击薄铀片研究裂变产物的射程时，发现了半衰期为 2.3 天和 23 分钟的两种放射体。23 分钟的放射体是铀 239，并证明半衰期为 2.3 天的放射体是铀 239 的 β^- 衰变产物，从而发现了镎 239。其合成反应为：



镎的同位素中只有微量的镎 239 和镎 237 在铀矿中发现，其他都是通过人工核反应合成的。

性质镎为银白色金属。已知的镎的同位素及其主要核性质见表。

金属镎有延展性，熔点为 637℃，根据液态镎的蒸气压测定值外推求得沸点为 3902℃。金属镎有三种同质异形体 (α、β 和 γ)，其相变温度为 280℃ 和 577℃。α、β、γ 同质异形体的密度分别为 20.48、19.40 和 18.04 克/厘米³。

镎同位素的核性质

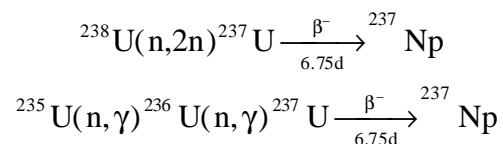
质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
228	52s ?		236	1.15 × 10 ⁵ a	EC ; β^-
229	4.0min	β^- ; EC	237	2.14 × 10 ⁶ a	
230	4.6min	β^- ; α^+ EC	238	2.117d	β^-
231	48.8min	EC ; β^-	239	2.355d	β^-
232	14.7min	EC	240	65min	β^-
233	36.2min	EC ; β^-	241	16.0min	β^-
234	4.4d	EC ; β^-	242*	5.5min	β^-
235	396.2d	EC ; β^-	242*	2.2min	β^-

*何者为基态不确定。

金属镎在空气中被氧化，表面形成氧化膜。在 50℃ 下与氢化合，生成氢化物，与卤素生成镎的卤化物。浓硝酸与浓硫酸可以使金属镎钝化；用盐酸溶解镎时有黑色沉淀产生，为使溶解完全，需要加入氧化剂如硝酸等。

镎原子的电子构型为 (Rn)5f⁴6d¹7s²，在水溶液中有 +3 ~ +7 五种氧化态。镎 (III) 很不稳定，可被氧氧化到镎 (IV)。镎 (IV) 比铀 (IV) 稳定，不如钚 (IV) 稳定。镎 (IV) 是镎在水溶液中最稳定的价态，以 NpO₂⁺ 形式存在，溶液酸度的增加使得镎 (IV) 表现出明显的歧化倾向。由于镎 (IV) 和镎 (V) 比镎 (III) 更易形成络合物，加入络合剂会加强镎 (IV) 的歧化反应。镎 (V) 以 NpO₂⁺ 形式存在，它不如钚 (IV) 稳定，容易被还原为镎 (IV)，这与超铀元素的高价稳定性随原子序数的增加而降低的一般规律稍有不同。镎 (VI) 只有在碱性溶液中是稳定的，在酸性溶液中很快被还原为镎 (IV)。

制取 镎可用钙或钡还原镎的氟化物制得。可称量的镎 237 是在反应堆中由铀燃料通过下列反应获得的：



在天然铀反应堆中，大部分镎 237 是通过铀 238 (n, 2n) 反应产生的；而在铀 235 丰度较高的反应堆中，特别是在高燃耗时，镎 237 主要经过铀 235 两次俘获中子生成。根据硝酸溶液中四价和六价镎可被磷酸三丁酯萃取，五价镎不被萃取的性质，对普雷克斯流程作某些改变，就可控制镎在流程中的走向，从而与铀、钚和裂变产物相分离。

应用 镎 237 主要用来制备钚 238；后者具有 辐射少、使用周期长等优点，可用作航天、航海及医学等特殊需要的同位素能源。

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.)

(邱孝熹)

纳塔, G.

(Giulio Natta 1903 ~ 1979) 意大利高分子化学家。1903 年生于因佩里亚的毛里齐奥港, 1979 年 5 月 1 日逝世。1924 年毕业于米兰工学院并获得工程博士学位。曾在米兰、都灵、帕多瓦和罗马等地的大学担任教授。1938 年回母校任教授兼工业研究所所长, 1978 年改为退職荣誉教授。

纳塔长期从事合成化学的研究, 是最早应用 X 射线和电子衍射技术研究无机物、有机物、催化剂及聚合物结构者之一。1938 年他由 1-丁烯脱氢制得丁二烯, 进一步发展了最早的合成橡胶方法。他的更重要的成就是在研究催化分解过程中非均相催化剂的吸附现象和动力学方面。他于 1954 年从事规化聚合(见定向聚合)的研究, 成功地从廉价的丙烯获得性能良好的, 可用于塑料、纤维的等规聚丙烯。后来这一方法被成功地用到一般烯烃和双烯烃。他首先在乙烯-丙烯共聚合上使用的催化体系, 被称做齐格勒-纳塔催化剂, 用它可以制成种种立体规整结构的聚合物和共聚物(见齐格勒-纳塔聚合)。规化聚合是高分子科学发展过程中的一个里程碑, 它标志着人类第一次可以在实验室内从烯烃、二烯烃及其他单体合成过去只有生物体内才能合成的高分子。纳塔和他的助手共发表了 1200 篇科学论文, 其中, 以他个人名义发表的有 540 篇。取得约 500 项专利。他因对塑料领域内的高分子的结构和合成方面的研究而与 K. 齐格勒共获 1963 年诺贝尔化学奖。还在国内外获得许多金质奖章和多种荣誉称号。

(方柏容)

钠

(sodium) 一种化学元素，化学符号 Na，原子序数 11，原子量 22.989 768，属周期系 A 族。为最常见的碱金属元素。元素英文名 sodium 来源于拉丁文 soda，原意是“天然碱”。

发现 1807 年英国化学家 H. 戴维首先用电解氢氧化钠熔体的方法制得钠，并定名。

存在 在地壳中钠的含量为 2.83%，居第 6 位。重要的钠矿物有岩盐、芒硝、钠硝石、苏打和硼砂等，在海水、盐湖水和矿泉中也有钠盐。

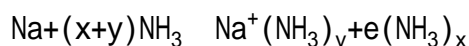
物理性质 钠为一种有银白色光泽的软金属（参见彩图插页第 18 页）；熔点 97.81℃，沸点 882.9℃，密度 0.97 克/厘米³（20℃）。

化学性质 钠的电子构型为 (Ne) 3s¹，氧化态为 +1、-1。金属钠能与汞生成钠汞齐，这种合金是一种活泼的还原剂，在许多用途中比纯钠更适用，因为汞不活泼，可缓和钠作用的激烈程度。钠还能与钾、锡、锑等金属生成合金，但不能与铁生成合金。钠与水激烈反应，生成氢氧化钠和氢：

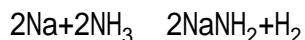


反应放出的热量能使钠熔化并使氢着火。

新切开的金属钠暴露在空气中，由于生成钠的氧化物覆盖层而变灰暗。钠在限量空气中加热，可得到白色粉末状氧化钠 Na₂O，如果空气过量则会生成淡黄色粉末状过氧化钠 Na₂O₂；溶解在液氨中的钠与氧气反应可得超氧化钠 NaO₂，如果与臭氧作用则生成臭氧化钠 NaO₃。钠容易溶解在液氨中形成蓝色溶液，蓝色是由氨合电子 e(NH₃)_x 引起的：



在液氨中金属钠还能与氨缓慢作用：



在硝酸铁催化作用下，反应将加速进行。

钠离子能使火焰呈黄色，这种性能可用来灵敏地检测钠的存在。

制法 常用电解熔融氯化钠法制备金属钠。常用的电解槽见图，电解液约含 40%NaCl 和 60%CaCl₂，槽温 600℃，槽压 7 伏。阴极产物是钙的液钠溶液，浮在电解质液面上，经垂直管上升流入收集器。在液钠溶液上升过程中，温度下降到能使金属钙结晶并回到电解槽，收集器中得到的几乎是纯钠。

应用 以往百分之八十的金属钠用于合成四乙铅 Pb(C₂H₅)₄，四乙铅是车用汽油的抗爆剂，但由于它会污染环境，金属钠的这种用途日趋减少。金属钠还可用来还原四氯化钛，以制取钛及生产氢化钠、氨基钠和氰化钠等。熔融金属钠在增殖反应堆中可作热交换剂。

(刘翊纶)

氖

(neon) 一种化学元素，化学符号 Ne，原子序数 10，原子量 20.1797，属周期系零族，为一种稀有气体。

1898 年由英国 W.拉姆齐和 M.W.特拉弗斯发现。氖在地球大气中的含量为 $18.18 \times 10^{-4}\%$ (体积)，有三种同位素：氖 20、氖 21、氖 22。氖 20 占体积的 90.92%。

氖在通常条件下为无色、无臭、无味气体；熔点-248.67℃，沸点-245.9℃，气体密度 0.9002 克/升(0℃, 1 大气压)；水中溶解度 10.5 微升/1 000 克水。电子构型 (He) $2s^2 2p^6$ 。在一般情况下，氖不生成化合物。在放电时氖放出橘红色辉光，用作霓虹灯。氖大量用于高能物理研究。

(车云霞)

耐纶 6

(Nylon 6) 见聚己内酰胺。

耐纶 66

(Nylon 66) 见聚己二酰己二胺。

耐热高分子

(heat-resistant polymers) 能在 150 ~ 300 温度范围内长期使用的高分子材料。

耐热高分子的选用条件：在热或热、氧同时作用下，不发生化学变化，一般选用元素高分子（如含氟高分子、有机硅高分子）和杂环高分子；除用作烧蚀材料外，要求在使用温度下仍能保持一定的物理、力学性能，一般选用分子链刚性大的、玻璃化温度较高的材料或适度交联的材料。

在不同温度范围内长期使用的常见耐热高分子有：耐 150 ~ 200 的，有聚砒、聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、耐热酚醛树脂、耐热环氧树脂；耐 200 ~ 250 的，有聚芳砒、聚苯硫醚、聚二烯丙基邻苯二甲酸酯、可溶性聚酰亚胺（聚醚酰亚胺）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（氟 46）；耐 250 ~ 300 的，有聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚苯基喹噁啉等。

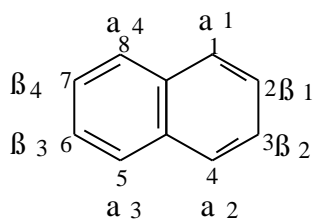
在绝缘材料方面，沿用以下耐温等级：

级别	Y	A	E	B	F	H	C
耐温（长期）	90	105	120	130	155	180	> 180

耐热高分子的发展方向是：合成新的成本较低、易于加工、耐 200 ~ 250 级的材料；通过中温固化得到能在高温（> 300）使用的材料；合成具有无机骨架、耐温 500 以上的高分子。

（徐纪平）

萘



(naphthalene) 一种稠环芳烃，分子式 $C_{10}H_8$ 。它存在于煤焦油和石油中。萘分子中的两个苯环共用两个相邻的碳原子。

萘为无色有光泽的片状晶体；熔点 80.5 ，沸点 218 ，相对密度 0.9625 ($100/4$)；易升华，能随水蒸气蒸馏；几乎不溶于水，易溶于苯、乙醚和热的乙醇。萘的挥发性大，又有特殊的气味，衣物防蛀用的“卫生球”就是用粗萘制造的。

萘比苯易起取代反应，生成 α -取代产物的速率比 β -取代产物快，但 β -取代产物的热力学稳定性大于 α -取代产物 因此在萘的取代反应中一般生成 α -和 β -取代产物的混合物，两者的比例决定于试剂的性质、催化剂、溶剂、温度和反应时间等因素。萘的许多取代产物是合成各种染料的中间体。

萘可在较低温度 (60) 下磺化，主要生成 α -萘磺酸，在较高温度 (160) 下磺化，产物为 β -萘磺酸。因为磺化反应是可逆的，温度升高使最初生成的 α -萘磺酸通过可逆反应转变为更稳定的 β -萘磺酸。萘用硝酸和硫酸的混合酸硝化，生成 α -硝基萘和少量 β -硝基萘。由于硝化反应是不可逆的， α -硝基萘不能转变为 β -硝基萘，后者要用间接的方法合成。萘在三氯化铁催化下，在氯苯溶液中氯化，生成 α -氯萘；在四氯化碳溶液中生成 $1,4$ -和 $1,5$ -氯萘；熔化的萘氯化，生成多氯萘。萘在无水三氯化铝存在下与乙酰氯起弗里德-克雷夫茨酰化反应，生成 α -乙酰基萘和 β -乙酰基萘的混合物；如用二氯甲烷作溶剂，主要生成 α -乙酰基萘。萘在不同条件下催化加氢 (见催化氢化反应)，生成四氢化萘或十氢化萘；在不同条件下氧化，生成 $1,4$ -萘醌或邻苯二甲酸酐。

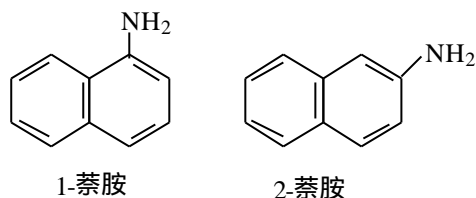
萘在工业上由蒸馏煤焦油所得的中油馏分或石油产品裂化所得的高沸点馏分用结晶法分离获得。萘主要用于生产邻苯二甲酸酐。

(胡宏纹)

萘胺

(naphthyl amine) 分子式 $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_7$ 。

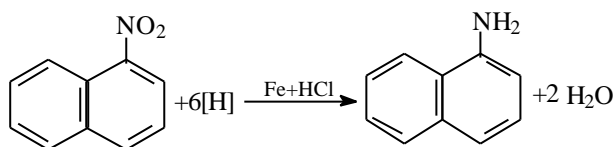
有 1-萘胺 (1-萘胺) 和 2-萘胺 (2-萘胺) 两种同分异构体：



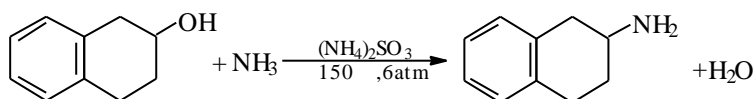
1-萘胺为无色针状晶体；熔点 50°C ，沸点 300.8°C ，相对密度 1.122 9 (25/25)；微溶于水，溶于乙醇、乙醚；具有不愉快的气味；在空气中逐渐氧化成红色。应避光密封保存。

2-萘胺为白色至淡红色的叶片状晶体；熔点 113°C ，沸点 306.1°C ，相对密度 1.0614 (98/4)；溶于热水、乙醇和乙醚；随蒸气挥发，应避光密封保存。萘胺的萘环上能发生亲电取代反应，萘胺的氨基与亚硝酸作用形成重氮盐，此盐可转变成多种萘的衍生物。

1-萘胺由 1-硝基萘还原制得：



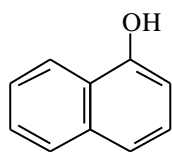
由于萘硝化不能得到 2-硝基萘，因此 2-萘胺由 2-萘酚制备，这是萘环上羟基不同于苯环上羟基的一个反应：



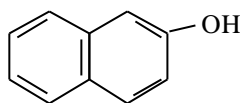
萘胺主要用作合成染料中间体，本身也曾用作色基。萘胺可经皮肤吸收，生成高铁血红蛋白，造成血液中毒。两种萘胺均已证明为致癌物质，其中 2-萘胺是烈性致癌剂，主要导致膀胱癌。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

萘酚



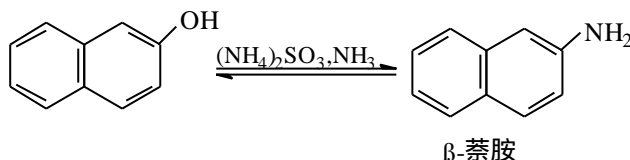
1-萘酚



2-萘酚

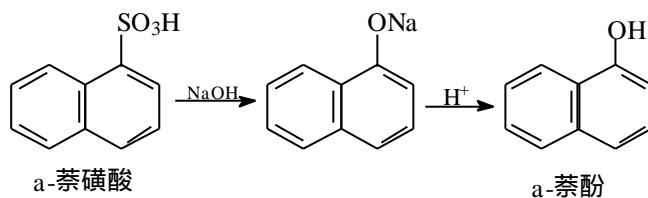
(naphthol) 萘环上的一个氢原子被羟基取代而生成的化合物，分子式 $C_{10}H_7OH$ 。萘分子中有两种不同的氢，能产生两种同分异构体，即 1-和 2-萘酚或称 α -和 β -萘酚。 α -萘酚为无色晶体；熔点 $96^\circ C$ ， $288^\circ C$ 升华，相对密度 1.0989 (99/4)；有类似苯酚的气味；在光照下变成深棕色；溶于醇、醚、氯仿、苯和碱水溶液，在水中微溶；可水汽蒸馏。 β -萘酚为无色晶体；熔点 $123 \sim 124^\circ C$ ，沸点 $295^\circ C$ ，密度 1.28 克/厘米^3 (20)。

萘酚的化学性质与苯酚相似，也可发生芳环的亲电取代（见取代反应）和酚羟基的反应。萘酚与苯酚不同，其羟基可被氨基取代，生成萘胺，例如：



萘酚能与重氮盐发生偶联反应，这是制偶氮染料的基础。 β -萘酚因在 1-位发生偶联，生成物因分子内的氢键，在氢氧化钠溶液中不溶。

最常用的工业制法是用不同的萘磺酸与氢氧化钠熔融，得到相应的萘酚，例如：

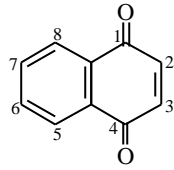


萘酚是制取医药、染料、香料、合成橡胶抗氧化剂等的原料。它也可用作驱虫和杀菌剂。萘酚与局部皮肤接触可引起脱皮，甚至产生永久性的色素沉着。

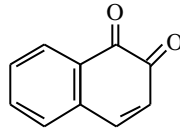
(周政)

萘醌

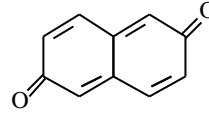
(naphthoquinone) 分子式 $C_{10}H_6O_2$ 。理论上可写出 6 种萘醌，但只有 1, 4-、1, 2-和 2, 6-三种可以稳定制得：



1,4-萘醌



1,2-萘醌



2,6-萘醌

萘醌通常指 1, 4-萘醌。1, 4-萘醌为亮黄色针状晶体；熔点 $128.5^{\circ}C$ ，在 $100^{\circ}C$ 以下即可升华并能随水汽蒸馏；溶于醇、苯、醚中，而不溶于水。萘醌对皮肤、粘膜有刺激作用，并能引起过敏性皮炎。由 α -萘酚、 β -萘胺甚至萘氧化皆可得到萘醌，工业上是用萘在五氧化二钒存在下催化氧化生产。萘醌是邻苯二甲酸酐的生产过程中的副产品。萘醌与氯作用生成的 2, 3-二氯萘醌，是一种重要的农用杀菌剂，用于防治小麦腥黑穗病、稻瘟病、马铃薯晚疫病和蔬菜幼苗的立枯病等。

(戴乾圜 黄炜孟)

内能

(internal energy) 一种热力学函数。在化学热力学中, 研究宏观静止无整体运动的系统并且一般没有外场(如电磁场、离心力场等)存在时, 内能通常指整个系统内部各种运动形式能量的总和, 它包括分子的平动能、转动能、振动能、电子结合能、核能以及由于物质的聚集态变化或分子构型重排所引起的势能变化, 以及分子与分子之间相互作用的势能等。因此, 内能是一个广延量, 它通常是系统内部的能量的总和, 不包括整个系统的动能和系统在各种力场中的势能。如果在某种情况下, 整个系统在运动着, 并需要考虑电磁场、重力场等外场的影响, 也可把这种整个系统的动能和势能也包括在内能中。内能的符号为 U , 它的单位为焦[耳], 即 J。化学热力学中经常使用摩尔内能, 用 U_m 表示, 单位为焦[耳]每摩[尔]。

内能是系统本身的性质, 它决定于系统所处的状态, 是系统状态的单值函数, 系统在一定的状态下有一确定的数值。它的变化也只决定于系统的起始状态和终止状态, 与变化的途径无关。由于部分电子结合能和核能在热力学过程中保持不变, 因此一般不考虑内能的绝对值, 只测定系统状态变化时内能的变量 U 。有时, 假设某状态为起始状态, 例如, 有的采用热力学温度 0 开和 1 标准大气压 (101.325 千帕) 为起始状态, 那么, 系统的某一状态的内能是从起始状态到这种状态内能的变化值。

一个系统发生变化时, 系统与环境之间可以有质量传递、热量传递和功的交流。若在一个封闭系统(系统与环境之间无物质交换)进行绝热过程(系统与环境之间无热量交换)时, 根据热力学第一定律, 环境对系统所做的功等于系统内能的变化:

$$U_{21} = W_{21} \quad (1)$$

式中 U_{21} 为封闭系统进行绝热过程时, 从起始状态 1 变化到状态 2 时内能的变化值; W_{21} 为封闭系统进行绝热过程时, 系统对环境所做的功。系统对环境做功时, W_{21} 为正值; 相反, 环境对系统做功时, W_{21} 为负值。

J. P. 焦耳从 1843 年到 1848 年期间, 详细地进行了实验测定, 采用不同的绝热方法使环境对系统做功, 如桨(片)轮的转动、摩擦、活塞压缩气体等。他发现, 不管用什么方式对系统做功, 只要做给定量的功, 总是使系统产生相同的状态变化(即相同的温度变化)。因此得出结论, 环境对系统所做的功, 增加了系统的内能, 而内能的增加只由系统的始终状态决定, 与所用的方式无关。

封闭系统与环境之间有热交换且只做体积功时, 根据热力学第一定律得出:

$$U = Q - \int_1^2 p dV \quad (2)$$

即系统所吸收的热量 Q 和系统对环境所做的体积功 $\int_1^2 p dV$ 之差等于系统内能变化 U 。若为等容过程, 则系统与环境之间只有热交换, 根据热力学第一定律得出:

$$U = Q_V \quad (3)$$

式中 Q_V 代表等容过程热效应。上式表示封闭系统不做其他非体积功的条件下, 等容过程的热效应等于系统内能的变化。

内能是系统的状态函数,当温度 T 、压力 p 、体积 V 或物质的量 n 变化时,内能也会变化。例如在只有一种物质的单相系统中,内能是温度、压力、体积和物质的量的函数:

$$U = f(T, p, n) \text{ 或 } U = f(T, V, n) \quad (4)$$

当封闭系统体积恒定和不做非体积功时,得出:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v,n} = \frac{\partial Q_v}{\partial T} = C_v \quad (5)$$

式(5)表示,等容过程内能随温度的变化等于定容热容。

对于某一单相物质的封闭系统,当温度恒定时,根据热力学函数基本关系式,可以推导出:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (6)$$

式(6)表示,在等温条件下 Q 内能随体积的变化。1843年焦耳曾做过下面实验(见图)。用一个活塞将一个盛有低压气体(其状态变化接近理想气体)的容器与一个抽成真空的容器相连接,将它们放在水中,打开活塞,气体膨胀,发现水的温度没有变化。根据热力学第一定律:

$$dU = \delta Q - p_0 dV$$

因为没有做体积功 $p_e dV = 0$ (P_e 为外压),水的温度没有发生变化,所以气体自由膨胀过程没有热效应。如果取温度 T 和体积 V 为独立变量,则得:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

因为 $dT=0$, $dU=0$, 所以 $(\partial U/\partial V)_T dV=0$ 。又因为 $dV \neq 0$, 所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (7)$$

式(7)表示,恒温时气体的内能不随体积的变化而变化。

同样可以得出:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (8)$$

由式(7)和(8)可以得出重要的结论:一定量、一定组成的理想气体的内能只是温度的函数,与体积、压力无关,即:

$$U = f(T) \quad (9)$$

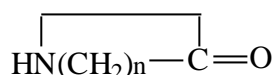
应当指出,焦耳的实验是不精确的,由于水的热容很大,即使气体膨胀过程有一定数量的热交换,水的温度变化也难以测出。只有使用理想气体时,焦耳的实验才是正确的。

参考书目

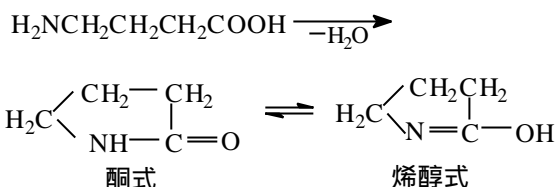
傅鹰著:《化学热力学导论》,科学出版社,北京,1963。

(刘芸)

内酰胺



(lactam) 氨基酸分子内的氨基和羧基间失去一分子水而生成的环状化合物。或 α -氨基酸易失水形成 α -内酰胺，例如 α -氨基丁酸易失水形成 α -丁内酰胺。 α -丁内酰胺存在着酮式和烯醇式的互变异构：



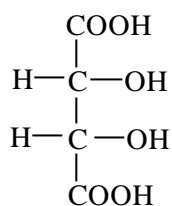
α -丁内酰胺又称四氢吡咯酮，它既具有微弱的碱性，能与盐酸形成盐酸盐；又具有微弱的酸性，能与氢氧化钠形成钠盐。 α -丁内酰胺进行烃化，可生成 N-烃基四氢吡咯酮；与乙炔反应，生成 N-乙炔基四氢吡咯酮，进一步聚合，生成聚乙烯基四氢吡咯酮。

工业上制造四氢吡咯酮的方法可用 α -丁内酯与氨在高温高压下反应制得；也可由丁二酰亚胺部分还原制得。 α -戊内酰胺又称六氢吡啶酮，可由 α -戊内酯与氨反应制得。小环内酰胺和大环内酰胺必须由间接方法制备。例如利用乙烯酮与亚胺加成可生成 α -内酰胺，利用环酮肟的贝克曼重排反应可合成 β -及更高级的内酰胺。

聚乙烯基四氢吡咯酮是血浆的代用品，是接受输血前的一种必要药物，也可作为抗生素、局部麻醉药和激素等药物的延效赋形剂。在青霉素、头孢素等的结构中都含有 β -内酰胺环，它是这类抗生素抗菌活性必需的结构成分。 ϵ -己内酰胺是制造耐纶 6 (见聚己内酰胺) 纤维的重要原料。

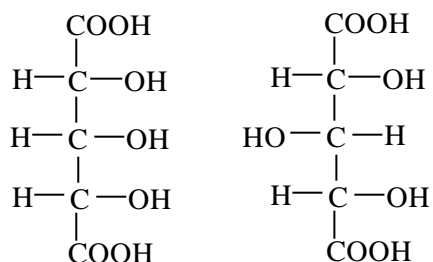
(黄宪)

内消旋体



内消旋酒
石酸

(mesomer) 一种虽然具有手性原子(见手征性)但由于内部的作用而失去旋光性(见旋光异构)的分子。当分子中存在两个结构相同而构型相反的手性原子时,由于各手性原子所能引起的旋光效应相互抵消,使该分子成为不旋光的物质。内消旋体的英文简称为 meso,它是旋光异构体的一种。酒石酸分子的三个旋光异构体中,有一个为内消旋体(结构式如左)。该分子中手性碳 C_2 和 C_3 的结构相同,但前者为 R-构型,后者为 S-构型。有一个对称面可把分子从 C_2-C_3 间分为实物与镜像。因此整个分子不是手性的。内消旋体的物理性质如熔点、溶解度和酸碱性等均与其非对映异构体有一定差异。在 2,3,4-三羟基戊二酸分子中,也有这种内消旋现象。除一对对映体外有以下两个内消旋体:



这两个内消旋体中, C_3 是手性的,但通过它有一个对称面,使整个分子不具旋光性。像 C_3 这样的手性原子称为伪手性原子或伪不对称原子。

(曹居东)

能级相关图

(correlation diagram of energy levels) 对于一个分子(或原子)体系, 有一系列分子(或原子)轨道, 当原子核的位置发生变动或发生化学反应时, 则轨道相应地跟着变化, 在变化过程中轨道间如何相关, 便构成所谓相关图。这类相关图有联合原子-分离原子的双原子相关图、分子几何构型发生变化的沃尔什图和协同化学反应的分子轨道能级相关图等。1930年前后 F.洪德和 R.S.马利肯提出了联合原子-分离原子的双原子相关图。他们设想两个原子从无穷远出发相互接近的过程, 把分离原子的能级按能量增加的次序放在图的一边, 所得到的两个核结合在一起的联合原子的能级也是已知的, 把它们放在图的另一边。然后, 依据整个假想反应中保持的对称性将初始分离原子和最终联合原子的轨道进行分类, 按照量子力学的不相交规则(即只允许不相同对称性的能级相交), 将相同对称性的能级依次关联起来, 就是联合原子-分离原子的双原子能级相关图。由图可获得有关分子过渡区能级结构的重要资料。正是这种图提供了氧分子三重态存在的合理性。

1953年, J.L.沃尔什发表一系列论文, 用相关图讨论许多类型分子的几何构型, 如 AH_2 、 AB_2 、 HA_B 、 AB_3 、 $HAAH$ 等类型。例如 AH_2 型分子的键角 $H-A-H$ 可以从 90° 变到 180° , 保持 c_{2v} 对称性(见群论在化学中的应用), 其分子轨道能级相关图见图 1。从这个相关图预言, BeH_2 有四个价电子, 将为直线构型, 而有 8 个价电子的 H_2O , $\Theta=90^\circ$ 时能量低, 所以为弯曲构型, 这些结论与实验结果(BeH_2 为直线型分子, H_2O 的键角为 104°) 基本符合。

协同反应的分子轨道能级相关图是阐明分子轨道对称守恒原理的理论方法。把反应物的分子轨道能级按次序放在图的一边, 产物的分子轨道放在另一边, 按反应过程所遵循的对称性把反应物和产物的轨道分类, 并加以关联就得到相关图。例如两个乙烯合成环丁烷的反应, 设两个分子保持两个镜面(m 为 xz 平面, m' 为 yz 平面)接近, 轨道的分类见图 2。按照上面的分类, 画出乙烯同面环加成反应的能级相关图(图 3)。显然, 这是一个基态对称性禁阻的反应, 而在光照的条件下却可以发生。

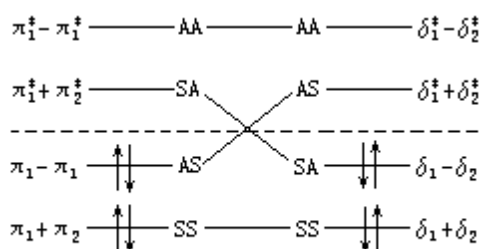


图3 乙烯同面环加成反应的能级相关图

能级相关图简单直观, 给人以明确的分子在变动过程中的电子机理, 有重大的理论指导意义。

(唐敖庆 扬忠志)

能斯脱， W.H.

(Walther Hermann Nernst 1864 ~ 1941) 德国化学家和物理学家。1864年6月25日生于东普鲁士布里森(今波兰翁布热伊诺)，1941年11月18日卒于巴特穆斯考(今属民主德国)。曾在瑞士苏黎世、奥地利格拉茨和维尔茨堡(今属联邦德国)等大学学习，1886年获维尔茨堡大学博士学位。1887年在莱比锡大学做W.奥斯特瓦尔德的助手。1891年任格丁根大学物理学副教授，1894年任该校第一任物理化学教授。1905~1922年，任柏林大学物理化学教授兼第二化学研究所所长。后来该所由能斯脱改名为物理化学研究所。1924年任柏林大学物理学教授和实验物理研究所所长，直到1934年退休。1932年当选为英国皇家学会会员。

能斯脱主要从事电化学、热力学和光化学方面的研究。1888~1889年，研究了溶度积关系，引入了溶度积这一重要概念，用以解释沉淀平衡。同时研究了溶液中的扩散，包括液体间的接触电势。1889年他提出了伽伐尼电池理论，证明伽伐尼电池电动势可用电极的“溶解压力”来解释。他推导出电极电势与溶液浓度的关系式，从此热力学数据便可用电化学的方法来测量。1906年提出了所谓“热定理”(即热力学第三定律)，断言绝对零度不可能达到。证明热定理可以用于从热化学数据直接计算范托夫方程中的平衡常数K。1911年他还从量子理论的观点研究了低温下固体的比热，用实验证明，在绝对零度下一个理想固体的比热也是零。1918年他提出了光化学的链反应理论，用以解释氯化氢的光化学合成反应。能斯脱因研究热化学，提出热力学第三定律的贡献而获1920年诺贝尔化学奖。他共发表157篇论文。著有14本书，最著名的为《理论化学》(1895)。

(郭保章)

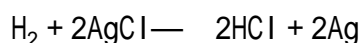
能斯脱公式

(Nernst equation) 表示电池电动势和参与电池反应的各种物质的性质、浓度以及外界条件(温度、压力等)的关系式。对任一自发可逆电池, 可从热力学导出该电池的电动势 E 为:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{\nu_i}}{a_j^{\nu_j}}$$

此式由 W.H. 能斯脱在 1889 年从热力学导出。式中 E° 为电池的标准电动势, 即参与电池反应物质的活度均为 1 时电池的平衡电势或电动势; ν 为连乘符号; a_i 和 a_j 分别为电池反应式中反应物一边和生成物一边的各种物质的活度, 当参与反应的物质是气态时, 则以逸度 f 代替活度, 在气体压力较低时, 可用气体的压力代替逸度; ν_i 和 ν_j 为电池反应式中各种物质前的计算系数。 n 为电池反应中电子转移数; F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为热力学温度。

例如电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{气}, p) | \text{HCl}(a) | \text{AgCl} | \text{Ag}(\text{固})$ (p 为压力; a 为活度) 的反应式为:



由于 Ag 和 AgCl 为纯固相, 它们的活度应为 1, 因此,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{\text{H}_2}}{a_{\text{HCl}}^2}$$

当 H_2 压力较低时,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{HCl}}^2}$$

由于电池的电动势是它的两个电极电势之差, 得出:

$$E_\theta = E_\theta^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_i^{\nu_i}(\text{氧化态})}{a_j^{\nu_j}(\text{还原态})}$$

式中 E°_e 为标准平衡电极电势(或标准电极电势), 即参与电极反应物质的活度均为 1 时的电极电势, 例如 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(a)$ 电极的电极反应式为:



其电极平衡电势为:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} &= E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \\ &= E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^\circ + \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

(吴浩青)

能斯脱热定理

(Nernst's heat theorem) 表述为在接近绝对零度时, 所有固体的熵值都是相等的。1902 年 T.W. 理查兹在研究电池的电动势随温度变化的关系时发现, 温度越低, 电池反应的摩尔焓变 H_m 与摩尔吉布斯函数变 G_m 越接近。德国物理化学家 W.H. 能斯脱在理查兹工作的基础上进一步研究了低温下凝聚物系的反应, 根据实验结果他于 1906 年提出: 当 $T \rightarrow 0K$ 时, 凝聚物系反应的 G_m 和 H_m 随温度的变化率均等于 0, 即:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\partial G_m / \partial T)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} (\partial H_m / \partial T)_p = 0 \quad (1)$$

因为 $(\partial G_m / \partial T)_p = -S_m$, 所以式 (1) 又可写作:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_m = 0 \quad (2)$$

或

$$\sum_B \nu_B S_B(S, T \rightarrow 0K) = 0 \quad (3)$$

式中 ν_B 为物质 B 的化学计量数; S_B 为物质 B 的摩尔熵; S_m 为反应的摩尔熵变。式 (2) 表明, 在 $T \rightarrow 0K$ 时, 所有固体的熵值都是相等的。这就是能斯脱热定理。

能斯脱热定理是根据低温下凝聚物系反应的实验结果提出的一个假设。后来 M. 普朗克、G.N. 路易斯和 M. 兰德尔又进一步指出, 能斯脱热定理只有对纯物质的完美晶体才能成立, 并在此基础上提出了热力学第三定律。也有人将能斯脱热定理就看作是热力学第三定律的表达形式之一。由于 $(\partial H_m / \partial T) = C_{p,m}$, 由式 (1) 还可得到:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} C_{p,m} = 0$$

或

$$\sum_B \nu_B C_{p,B}(S, T \rightarrow 0K) = 0$$

式中 $C_{p,B}$ 为物质 B 的定压摩尔热容。从能斯脱热定理还可以得到其他一些推论, 从这些推论又可以进一步检验定理的正确性。例如, 对于纯物质来说, 由于 $\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0$, 可以得出:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\partial S / \partial P)_T = \lim_{T \rightarrow 0K} [-(\partial V / \partial T)] = 0$$

附图是氫(固体)的摩尔体积 V_m 随温度 T 的变化关系曲线。当 $T \rightarrow 0K$ 时, $(\partial V_m / \partial T)_p \rightarrow 0$ 。

此外, 也可以利用测定低温下同素异形体 (用 β 、 α 表示) 的相变过程的熵变 S_m 来检验能斯脱热定理的正确性。附表的实验数据表明, 在实验误差范围内, $\beta S_m(T \rightarrow 0K) = S_m^\beta(0K) - S_m^\alpha(0K) = 0$ 是正确的。

几种同素异形体的			$S_m (0K)$	
系统			转变温度 (K)	$S_{u_m} (0K)$ [J/(mol · K)]
硫	菱形	单斜	386.6	-0.08
锡	灰锡	白锡	286.4	0.29
磷化氢			49.4	-0.04
环己醇			263.5	1.25

近年来的研究表明，能斯脱热定理不仅对于固相，而且对于液相也适用。例如，在研究氦的液固相平衡时发现，T = 0K 时，熔化熵 $fusS_m = 0$ 。

(薛芳渝)

尼科尔森，W.

(William Nicholson 1753 ~ 1815) 英国化学家。1753 年生于伦敦，1815 年 5 月 21 日卒于伦敦。曾任朴茨茅斯自来水厂工程师。尼科尔森 1790 年发明了自来水表（尼科尔森水表）和印刷亚麻布的机器。其最重要的贡献为最早进行电化学反应。1800 年他得知发明了伏打电池后，同年 5 月 2 日同解剖学家 A. 卡莱尔用银币和锌片各 36 枚重叠起来制成电池。他们发现，当将两根分别连接银币和锌片的导线放在水中时，与锌（负极）连接的金属丝上发生氢气泡，而与银（正极）连接的金属丝上产生氧气。这样，他们成为电解水的先驱者。1797 年他创办了《自然哲学、化学和技术》杂志。著有《自然哲学导论》（1781）和《理论与应用化学字典》（1808）。

（郭保章）

铌

(niobium) 一种化学元素，化学符号 Nb，原子序数 41，原子量 92.906 38，属周期系 VB 族。

发现 1801 年英国化学家 C.哈切特从当时陈列在大英博物馆的一块黑色矿石（铌铁矿）中分离出一种新元素的氧化物，称为 columbium（钶）。一年后，瑞典化学家 A.G.厄克贝里从瑞典的钽铁矿中发现元素钽。由于钶和钽在性质上非常相似，不少研究者认为两者是同一元素。1844 年德意志化学家 H.罗泽对各种不同的铌铁矿和钽铁矿进行了透彻的研究，分离出两种不同的元素，才澄清事实真相，并仿照厄克贝里用希腊神话中宙斯之子 Tantalus 之名命名钽，用 Tantalus 的女儿 Niobe 的名字来命名这个与钽伴生的元素。罗泽证实哈切特发现的“columbium”，实际上是铌和钽的混合氧化物。

存在 铌在地壳中的含量为 0.002%。铌常以铌酸盐的形式存在，主要矿石是铌铁矿。由于铌、钽的共生，在铌铁矿中常含有钽，在钽铁矿中也含有铌，两种矿石统一表示为 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ ，按两者相对含量之多少来判定何者是铌铁矿，何者是钽铁矿。通常，在铌铁矿中铌的含量为 47~78%。铌有时常与稀土元素共存，有时也与铀矿物共存，例如黑稀金矿 $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ 、复稀金矿（组成与黑稀金矿类同）、褐钇铌矿 $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ 、铌钇矿 $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{UO}_2)_3(\text{Y}, \text{Ce})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_6\text{O}_{21}$ 等矿石中都含有铌。天然存在一种铌的稳定同位素铌 90。

物理性质 铌为灰白色金属，磨光的表面呈白色光泽；熔点 2 468 ，沸点 4 742 ，密度 8.57 克/厘米³。纯金属铌具有立方体心结构，在真空中加热时强烈喷溅。

化学性质 铌的电子构型为 $(\text{Kr})4d^45s^1$ ，氧化态有+2、+3、+4、+5、-1。金属铌具有良好的抗蚀性。常温下，不被水和无机酸碱侵蚀，也不与王水反应，但能缓慢溶于氢氟酸。加热时，铌与氢氟酸反应迅速，也能溶于热浓硫酸和浓碱。铌在空气中稳定，加热时表面失去光泽。在氧气中加热到红热也不会完全氧化。在氯气流中，红热的铌剧烈地燃烧，成为五氯化铌。高温下，铌能与硫、氮、碳等元素直接化合，形成硫化物、氮化物和碳化物。

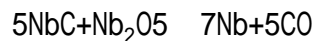
化合物 常见的五价铌的化合物有五氧化二铌和五氯化铌，它们的性质与非金属化合物相似。其卤化物和卤氧化物有挥发性且易发生水解。五氯化铌水解时生成水合五氧化二铌，也称铌酸。铌酸具有两性，能溶于盐酸和浓硫酸，也能溶于浓的碱溶液。在碱性溶液中，铌酸根离子形成多阴离子 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ；当溶液的酸度增加到 pH=7 时，会有水合氧化铌沉淀。

铌也能形成一些低价的氧化物 NbO_2 、 NbO 和卤化物 NbX_4 、 NbX_3 、 NbX_2 （X 为卤素）。有些铌低价卤化物的组成还相当复杂，如 Nb_6F_{15} 、 $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ 、 Nb_6I_{11} 。这些低价化合物都有金属原子簇和非整比的特征。例如在低价卤化物中存在以卤素原子为桥的，具有 Nb-Nb 金属键的，组成为 $[\text{Nb}_3\text{X}_8]$ 、 $[\text{Nb}_6\text{X}_8]^{3+}$ 、 $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{n-}$ （n=2、3）的金属原子簇（见原子簇金属化合物）。

制法 处理铌矿有酸法和碱法两种：酸法，用硫酸氢钾与矿粉熔融，用水洗涤熔体，再用盐酸沥取以除去其中的铁，然后将熔体用稀的氢氟酸处理，最后用含氟络合钾盐分级结晶的方法对铌、钽进行分离。碱法，用苛

性碱与矿粉熔融，熔体用水沥取以除去二氧化硅。母液用盐酸处理，使铌、钽以铌酸和钽酸的形式沉淀，最后将沉淀溶入氢氟酸，并引入钾离子，使铌以七氟铌酸钾的形式结晶析出，铌以五氟氧合铌酸钾 K_2NbOF_5 的形式留在溶液中。溶液中残留的铌，可通过将溶液煮沸后加入碳酸钾的办法，使它成为氟氧铌酸钾 $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$ 而沉淀。溶液中的铌，可加过量氢氧化钠使它沉淀为铌酸钠 $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$ ，然后用盐酸处理，将它转化为铌酸，最后制成铌酸钾 $4K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 16H_2O$ ，再进行重结晶提纯。

目前分级结晶分离铌、钽的方法已被液-液萃取法所代替。萃取时水相可用氢氟酸、氢氟酸-盐酸或氢氟酸-硫酸体系；有机相用甲基异丁基酮。在氢氟酸浓度较低时，钽首先被甲基异丁基酮萃取，然后加盐酸或硫酸以增加水溶液的酸度，再用新鲜的甲基异丁基酮萃取其中的铌。金属铌可先用五氧化二铌制成铌的碳化物 NbC ，再将 NbC 和五氧化二铌按化学计量配比，在 1600 ~ 2500 加热制取，其反应为：



此法制得的粉末状铌，可先经烧结，再在真空或惰性气氛下的电弧炉内熔化，制成金属块；也可用碘化法进一步精炼。

金属铌还可用电解熔融的七氟铌酸钾或用金属钠还原七氟铌酸钾的方法制取；也可用金属铝、碳或碳化物还原纯五氧化二铌的方法制取。

应用 纯金属铌在电子管中用来去除残留气体。铌铁合金加在不锈钢中可起固定碳的作用；铌在合金钢中能提高钢在高温时的抗氧化性，改善钢的焊接性能和增强钢的抗蠕变能力。铌还用于制造高温金属陶瓷，含铌金属陶瓷可以用来制造高空火箭和喷气发动机。

(金若水)

逆流分布

(counter distribution) 指分离柱中两相反向流动并相互接触，以提高分离和纯化效率的方法。例如，在分级蒸馏中回流液在柱中连续下降，并不断与上升蒸气相接触，该技术广泛用于石油化工和萃取化学中。

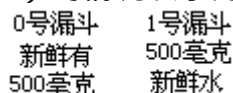
设溶质在两相中的状态不变，其分配不受电离、聚合等因素的影响，在分液漏斗中含有该溶质 1000 毫克的水溶液，其分配系数为 1，加入等体积的与水不相混溶的有机溶剂于分液漏斗中，振荡使两相间达到萃取平衡，则溶质在两相各占 500 毫克。接着，将第一分液漏斗中较轻的有机相移至第二分液漏斗中。然后，在第二分液漏斗的有机相中加入新鲜的水相，在第一分液漏斗的水相中加入新鲜有机相，振荡使两相达到萃取平衡，则每只分液漏斗中的各相均含溶质 250 毫克。再将第二分液漏斗中的有机相移至第三分液漏斗，并加入新鲜水相，转移第一分液漏斗至第二分液漏斗以代替原有的有机相，并如上所述，加入新的相反的相，进行萃取以达到平衡。经过两次或三次转移后，可用下列示意图表示萃取过程， \rightleftharpoons 代表两相平衡。毫克数为存在的溶质重量。于是，第一步为：



在 0 号漏斗中两相平衡时，得：



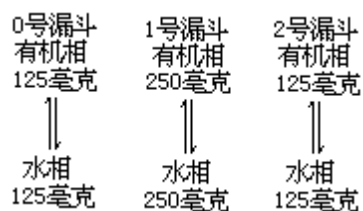
上述已完成一次转移 (n=1) 的情况表示为：



达到平衡后，得：



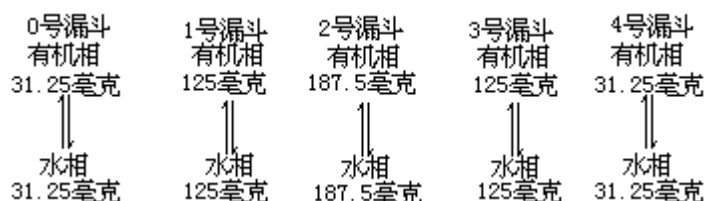
由上图可见，每次转移使右方增加一个分液漏斗。完成第二次转移 (n=2) 并达到平衡后的分配为：



完成第三次转移 (n=3) 并达成平衡后的分配 (因第一支分液漏斗标号为 0, 所以漏斗数等于转移数加 1) 为:



当 n=4 时, 为:



由上可见, 当转移次数增加时, 溶质在更多的漏斗中分布, 因分配系数为 1, 所以中间漏斗溶质多, 两边漏斗溶质递减。当分配系数不等于 1, 且溶质较易溶于水时, 则最高浓度在图中偏左; 若溶质易溶于有机溶剂, 则最高浓度在图中偏右。当分配系数为 1, 且两相体积相等时, 转移次数为 n 的溶质分配曲线均成高斯分布。上述过程可用二项式展开后的任一简单项表示:

$$f_{n,r} = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \left(\frac{1}{1+K_D} \right)^n K_D^r$$

式中 $f_{n,r}$ 是经过 n 次转移后在第 r 个容器中溶质的分数 K_D 为分配系数。

在逆流分布中, 转移次数一定时, 不同分配系数的物质的分布各不相同。对不同 K_D 值的溶质, 经一定转移次数后开始分离, 但在任何情况下分离并不完全。因此, 若要定量地得到纯组分, 必须将这些溶质进行更多级数的分离才能达到目的。目前逆流分布在化工、湿法冶金、溶剂萃取中的串级萃取和色谱法中获得广泛应用, 今后在分离提纯中还将发挥重要作用。

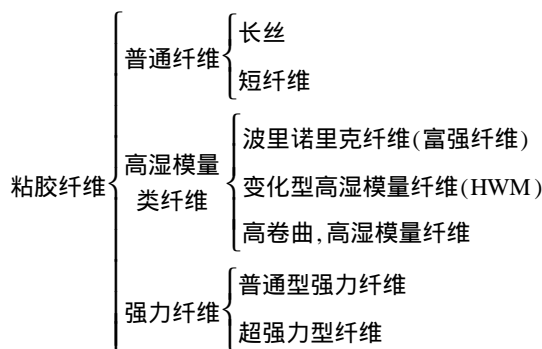
参考书目

R.A.Day, Jr. and A.L.Underwood, Quantitative Analysis, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.

(胡之德)

粘胶纤维

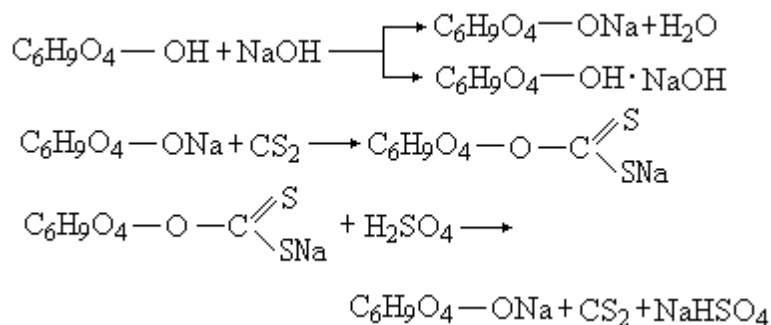
(viscose fibre) 将植物杆茎经黄酸化反应制得的纤维素黄酸酯溶于稀碱溶液，然后经过凝固再生纺制的一种再生纤维素纤维。其纺丝方法有筒管式和离心式，喷丝头最早用铂金合金，现在用不锈钢制成。1892年英国 C.F. 克罗斯和 E.J. 比万首先发明粘胶纤维，它是人造纤维中历史悠久、技术成熟、产量很高、品种繁多、用途广泛的一种。根据纤维的结构和性能的不同，粘胶纤维分为以下各品种：



粘胶纤维的产量在人造纤维中居首位。

制造粘胶纤维的原料是由各种植物纤维制成的高 纤维素浆粕，主要原料为木材，在中国则以棉短绒占较大比例，其他还有竹、甘蔗渣、麦秆和芦苇等。

生产过程 一般是先将纤维素与碱液反应，生成碱纤维素，再将碱纤维素与二硫化碳反应，生成黄酸纤维素钠，把它溶解于稀碱液即成为粘胶。粘胶经喷丝头纺丝，在酸性溶液内固化和拉伸，便纺成粘胶纤维。反应如下：

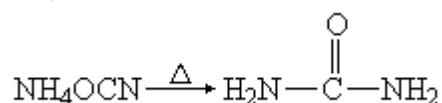


性质和应用 普通粘胶纤维的性能与棉纤维相比，除吸湿性高，耐磨性好以外，其他如强度、延伸、耐光、耐化学药剂等都较差。用作帘子线的强力粘胶纤维的强度和延伸度高于棉纤维。服装用的富强纤维的性能与棉相似。改性高湿模量纤维有与富强纤维相似的强度，其耐磨性高于富强纤维，延伸度与合成纤维相近，适合与合成纤维混纺织成混纺织物。在显微镜下，粘胶纤维的纵向剖面一般呈圆柱状，也有特别制成竹节状和麦秆状的，它的截面则有各种形状，如普通粘胶纤维为锯齿形，强力粘胶纤维、富强纤维、改性高湿模量纤维为圆形、接近圆形或腰子形。

(孙君立)

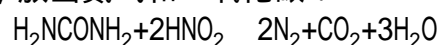
脲

(urea) 又称尿素。分子式 H_2NCONH_2 。1773 年由尿中提取而得名。1828 年德国化学家 F. 维勒由氰酸铵加热得到脲：

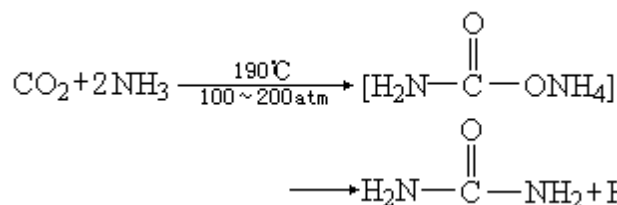


这是第一个从无生命的无机物合成的有机化合物。脲的人工合成在人类认识自然的历史上起着重大的作用，推翻了当时流行的“生命力学说”，促进了有机化合物合成方法的发展。脲为白色结晶，熔点 135℃，相对密度 1.323 (20/4)；易溶于水和乙醇；强热时分解成氨和二氧化碳。它是哺乳动物体内蛋白质代谢的最终产物，一个成年人每天的尿中可排出脲约 30 克。

脲和亚硝酸反应，放出氮气和二氧化碳：



在许多有机反应中，如重氮化反应，常加脲以除去过量的亚硝酸，因此它是一个亚硝酸的捕捉剂。现代工业中，脲是由氨与二氧化碳直接合成的：



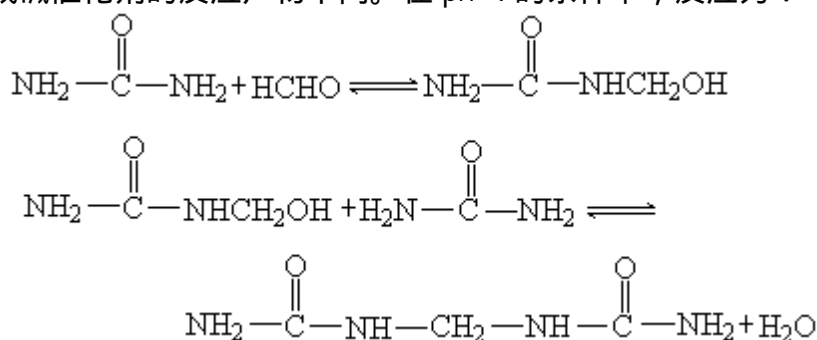
脲是一种优良的化学肥料，在施入土壤后受脲酶的作用，缓慢水解放出氨和二氧化碳，被植物吸收。它也是制造药物和塑料的重要化工原料。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

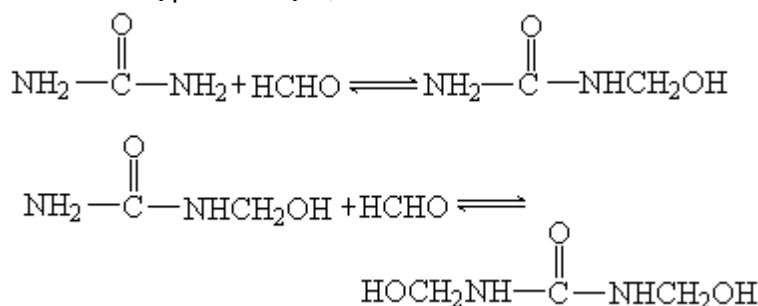
脲醛树脂

(urea-formaldehyde resins) 又称脲甲醛树脂, 是尿素与甲醛反应得到的热固性树脂。英文缩写为 UF。在加工成型时发生交联(见高分子交联), 得到不溶、不熔的制品。脲醛树脂的绝缘性能良好, 价格便宜, 是一类重要的缩聚高分子产品, 主要用于制造模压塑料。脲醛树脂的 1980 年世界产量超过 150 万吨。1884 年开始研究尿素与甲醛的反应; 1918 年得到可作为胶粘剂用的粘液; 1926 年制得模塑粉并加工成型; 1929 年工业生产, 商品名为 Beetle。

聚合 原料为尿素和 37% 甲醛水溶液, 合成的树脂是线型结构。为保证树脂能固化, 甲醛与尿素的摩尔比必须大于 1。一般采用甲醛/尿素为 1.5 ~ 2.0。如作胶粘剂, 可选择较高的摩尔比; 如作模压塑料, 则选择较低的摩尔比。酸或碱催化剂的反应产物不同。在 pH=4 的条件下, 反应为:



这两步反应均为可逆反应, 第一步为尿素与甲醛加成反应, 得到羟甲基脲; 第二步为羟甲基与氨基的缩合反应, 形成亚甲基键(—CH₂—), 同时放出水, 经多次缩合可得低聚物。也可通过羟甲基之间的缩合反应形成亚甲基醚键(—CH₂—O—CH₂—), 它进一步受热时可分解, 放出甲醛而转变为亚甲基键。因此在酸性条件下, 如反应不加控制, 则将形成网状结构, 导致凝胶。在中性和碱性条件下 (pH=7 ~ 8), 反应产物为一和二羟甲基脲:



而它们的缩合反应速率要慢得多。所以在工业上是采用碱作催化剂, 在 95 左右反应, 以制造可溶性脲醛树脂, 然后在酸性条件下或加热条件下进行固化。脲醛树脂必须在中性 (pH=7) 条件下贮存。固体树脂较溶液稳定, 溶液的贮存期一般为六个月。

固化 脲醛树脂在酸性或加热条件下固化较快。室温固化时常用的固化剂为氯化铵。模塑粉应加热固化。当温度为 130 ~ 160 时, 较薄制品的模压周期是 10 ~ 15 分钟; 较厚制品则须长达 1 小时以上。提高温度可加速固化但表面易分解, 树脂中加入固化加速剂, 如硫酸锌、磷酸三甲酯、草酸二乙酯等可缩短固化时间。性质和应用 固化后的脲醛树脂颜色比酚醛树脂浅, 呈半透

明状，耐弱酸、弱碱，绝缘性能良好，耐磨性极佳，但遇强酸或碱易分解，耐候性较差。主要用于制造模压塑料，制作日用品和电器零件；还可用于板材的胶粘剂、纸和织物的浆料、贴面板及建筑工业上的装饰板等。由于其着色范围极广，可制成色彩瑰丽的制品。

（李世璿）

涅斯米扬诺夫反应

(Nesmeyanov reaction) 由芳香重氮盐和卤化汞的复盐制备卤化芳基汞或二芳基汞的反应。反应在适当溶剂中进行，通过加铜粉还原，放出氮气，即得产物。这个反应是由 A.H. 涅斯米扬诺夫于 1929 年发表的。后来这个反应发展成为：通过芳香重氮盐与汞细粒反应也可制得卤化芳基汞。在这种情况下汞是还原剂，代替了铜。碱性试剂可把卤化芳基汞的汞离子转变为金属汞或稳定的汞络离子，同时生成二芳基汞。涅斯米扬诺夫反应适用于合成有取代基的芳基汞化合物，它开辟了有机汞化学的研究。

(王积涛)

镍

(nickel) 一种化学元素，化学符号 Ni，原子序数 28，原子量 58.69，属周期系 族，是铁系（铁、钴、镍）元素之一。

发现 人们很早就知道一些镍矿和镍合金。中国在公元前 200 年就开始使用一种铜、镍、锌的合金，叫白铜。1751 年由瑞典化学家和矿物学家 A.F. 克罗斯泰德发现并分离出来金属镍。英文名来自德文 kupfernickel，原意是“假铜”。

存在 镍是一种相当丰富的元素，在地壳中的含量约为 0.018%，占第 23 位，其含量大于铜、锌、铅三者的总和。重要的镍矿有镍黄铁矿 $[(Ni, Fe)_xS_y]$ 、硅镁镍矿 $[(Ni, Mg)SiO_3 \cdot nH_2O]$ 、针镍矿或黄镍矿 (NiS)、红镍矿 (NiAs)、褐铁矿 $[(Ni, Fe)O(OH) \cdot nH_2O]$ 等。工业上有用的镍矿为硫化物矿和氧化物矿。动植物中只含少量镍，海水中仅有微量镍。镍有五种天然同位素：镍 58、镍 60、镍 61、镍 62、镍 64。其中镍 58 含量最高。

物理性质 镍为银白色金属；熔点 1455，沸点 2730，密度 8.90 克/厘米³。镍比铁硬和坚韧，有铁磁性和延展性，能导电和导热。金属镍有两种晶态：镍为紧密的六方晶体；镍为面心立方晶体。

化学性质 镍的电子构型为 $(Ar) 3d^8 4s^2$ ，氧化态为 0、±1、±2、+3、+4。镍的化学性质与铁、钴相似，在常温下与水和空气不起作用，能抗碱性腐蚀。块状镍不燃，细镍丝可燃，特制细小多孔镍粒在空气中会自燃。镍能缓慢地溶于稀盐酸、硫酸和硝酸中，放出氢气。在氧化性溶液如发烟硝酸中，镍表面覆盖一层氧化膜而变成钝态。细粉末状的金属镍在加热时可吸收相当量的氢气。加热时镍与氧、硫、氯、溴等发生剧烈作用。镍也能与一氧化碳形成羰基化合物。

镍的主要氧化态为+2，在强氧化剂作用下能产生 Ni() 和 Ni() 的价态，如氟的配阴离子 NiF_6^{3-} 和 NiF_6^{2-} ，但它们在水溶液中不稳定而产生 Ni() 离子和氧气。Ni() 通常以配位状态存在，是反磁性的双核配合物，如 $K_4[Ni_2(CN)_6]$ 。-1 氧化态的化合物如 $H_2Ni_2(CO)_6$ ，其中氢没有酸的作用。零价状态除金属镍外，最常见的是四羰基镍 $Ni(CO)_4$ ，还有 $Ni(PF_3)_4$ 和 $[Ni(CN)_4]_4^-$ 等。Ni() 除形成各种化合物外，还可与无机、有机配体形成稳定的配合物，镍在配合物中的配位数为 4 或 6。

化合物 氧化镍 有三种：一氧化镍 NiO 为绿色粉末，热时为黄色；熔点 1984，密度 6.67 克/厘米³；不溶于水，溶于硫酸、硝酸和盐酸，不溶于强碱而溶于氨水。另一种一氧化镍为黑色，不溶于水也不溶于酸。将一氧化镍在空气中加热到 400，即氧化成三氧化二镍；加热到 600，又还原为一氧化镍。一氧化镍在氢气中加热可还原成金属镍。在非氧化气氛中灼烧碳酸镍、氢氧化镍或硝酸镍即得一氧化镍；它可用于制造合金、颜料、陶瓷等。三氧化二镍 Ni_2O_3 为黑色有光泽粉末；相对密度 4.84；不溶于水，溶于硫酸和硝酸并放出氧气，溶于盐酸并放出氯气，也溶于氨水。在空气中温和地加热分解碳酸镍、氢氧化镍、硝酸镍或 400 时加热一氧化镍，皆可制得三氧化二镍。它可用作玻璃、陶瓷、搪瓷的颜料，也用于蓄电池和制镍粉。二氧化镍 NiO_2 为绿灰色粉末，得不到纯的化合物。溶于硫酸得到硫酸镍并产生氧

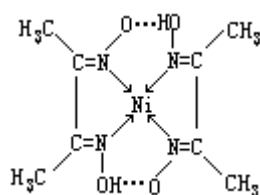
气；与盐酸反应产生氯气；在 190 以上可被氢气还原。由悬浮于碱性溶液中的一氧化镍或氢氧化镍用过硫酸盐氧化而得。

氢氧化镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (或 $\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 为苹果绿色粉末；密度 4.15 克/厘米³；为相当强的碱；微溶于水，溶于酸，不溶于过量碱溶液，溶于氨水形成蓝色镍氨配离子。氢氧化镍加热到 230 即分解成一氧化镍；遇氧化剂可氧化成黑色的氢氧化高镍。将氢氧化钠溶液加入可溶性镍盐溶液，即沉淀出氢氧化镍。它可用于碱性蓄电池和镀镍等。

碳酸镍 NiCO_3 为淡绿色晶体；不溶于水，溶于酸。碳酸镍加热至 300 以上，分解成一氧化镍和二氧化碳；300 以上可被氢气还原成金属镍。这种镍分散度高，有良好的催化活性。将碳酸钠溶液加入可溶性镍盐中，即得碳酸镍。

卤化镍 无水卤化镍的颜色随氟、氯、溴、碘的顺序而加深：氟化镍 NiF_2 为淡黄色，氯化镍 NiCl_2 为黄褐色，溴化镍 NiBr_2 为暗褐色，碘化镍 NiI_2 为黑色。它们由金属镍与相应的卤素作用而得。在通常条件下，卤化镍皆带 6 分子结晶水，为绿色。卤化镍由氧化镍、氢氧化镍或碳酸镍与相应的氢卤酸作用可得。水合氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为绿色片状结晶，灼烧则失水而成无水物。无水氯化镍的熔点为 1001 ，973 时升华；在空气中易潮解，易溶于水、氨水和乙醇等有机溶剂。氯化镍在有机溶剂中的溶解度通常比氯化钴小，这个差异常被用来分离镍和钴的氯化物。氯化镍可制镍催化剂，镀镍，用于气体面具中吸收氨气，也可做试剂。

硫酸镍 NiSO_4 为黄绿色晶体；848 时分解；密度 3.68 克/厘米³；溶于水，不溶于乙醇、乙醚。容易与碱金属的硫酸盐形成硫酸复盐 $\text{MI}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MI 为一价碱金属)。七水合硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为绿色晶体，溶于水和乙醇，由氧化镍或碳酸镍溶于硫酸中经浓缩而得。七水合物加热到 99 或在浓溶液中加热到约 50 ，皆失一分子水而成六水合物。六水合物为翠绿色晶体，溶于水、乙醇和氨水；在 103 失去全部结晶水。水合硫酸镍可用于镀镍，制作镍催化剂和油漆催干剂。



二(二甲基乙二脞)合镍 $\text{Ni}(\text{HC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 为猩红色晶状粉末；250 时升华；不溶于水、乙酸、氨水，溶于稀酸和无水乙醇。结构式如左。由氨性的镍盐溶液与二甲基乙二脞的酒精溶液反应而得。可做颜料，也用于分析化学中。

乙酸镍 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为绿色晶体，有乙酸气味；受热分解；溶于水、乙醇和氨水。乙酸镍由氢氧化镍或碳酸镍与乙酸作用而得。可用作纺织品染色的媒染剂、染料制剂、镍催化剂和用于镀镍。

二茂镍 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 又称二环戊二烯合镍。为深绿色晶体；熔点 171 ~ 173 ；不溶于水，溶于大多数有机溶剂；有反磁性。二茂镍与二茂铁一样具有夹心型结构，其中镍的氧化数为+2。二茂镍十分活泼，在空气中迅速分解，

在丙酮、乙醚、乙醇中分解。二茂镍由溴化镍与环戊二烯钠 NaC_5H_5 反应而得；可做燃料的抗震剂和催化剂；有毒，吸入或皮肤接触都有害。制法 由矿石中回收和提纯镍的方法主要有电解冶金、化学还原和羰基化三种。电解冶金法是将富集的硫化物矿石焙烧成氧化物，经火法还原，并铸成镍阳极，经电解在阴极得到高纯度镍。羰基化法是将镍的硫化物矿与一氧化碳反应生成挥发性的羰基镍，羰基镍经加热又分解成镍和一氧化碳，所得产物纯度高，不含钴。化学还原法是将镍的氧化物矿经矿石的化学浸出、共存元素的分离，然后用氢气在一定的压力和温度下还原镍的氧化物，得到金属镍。

应用 工业上大部分镍用来制不锈钢和其他抗腐蚀合金。镍与铜、铁、铬、钴、金等金属都能形成合金。不同组成的镍铜合金能做抗海水腐蚀材料、电阻合金、热交换器和冷凝器管道等。加镍、锌的铜基合金可做弹簧材料。不同组成的镍铁合金可做磁性材料和电灯、电子管的封接材料。不同组成的镍、铬、铁合金在高温下有抗氧化作用，可用于制造喷气飞机、蒸汽涡轮机和电热丝。镍还用于镀镍、陶瓷制品、镍镉电池、聚丙烯着色和玻璃着绿色；在化学中主要用作加氢催化剂（见催化氢化反应）。

毒性 金属镍毒性不大，水、土和食物中的痕量镍基本上对人体无害。镍化合物对人畜有毒，应尽量避免摄入。挥发性四羰基镍的毒性比一氧化碳还大。

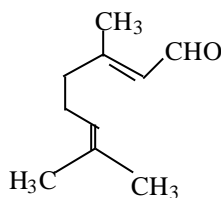
参考书目

J.C.Bailar, ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.3, Pergamon, Oxford, 1973.

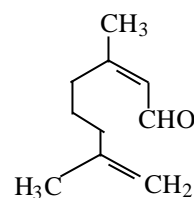
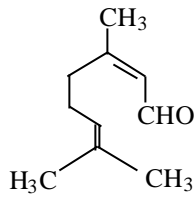
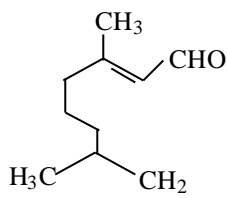
(张华麟)

柠檬醛

(citral) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{16}O$ 。它存在于枫茅油和山苍子油中，为下列四种化合物的混合物，其中主要为柠檬醛 a：



柠檬醛_a



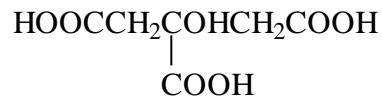
柠檬醛_b

柠檬醛 a (又称香叶醛) 为带柠檬香气的无色油状液体，在空气中易氧化变黄；密度 0.8888 克/厘米³ (20)，沸点 229 ；可经结晶性亚硫酸氢钠加成物分离或从香叶醇氧化得到。柠檬醛 b (又称橙花醛) 的沸点 120 (20 毫米汞柱)，密度 0.8869 克/厘米³ (20)；可从橙花醇氧化得到。柠檬醛 a 用氨性氧化银氧化得香叶酸。工业上制取柠檬醛有三种方法：

从精油中分出；从工业香叶醇 (及橙花醇) 用铜催化剂减压气相脱氢得到；从脱氢芳樟醇在钒催化剂作用下合成，脱氢芳樟醇可从甲基庚烯酮与乙炔合成制得。柠檬醛可用于制造柑橘香味食品香料，因易氧化并聚合变色，只用于中性介质中；还用于合成异胡薄荷醇、羟基香茅醛及维生素 A 的原料紫罗兰酮。

(刘铸晋 陆仁荣)

柠檬酸



(citric acid) 又称 2-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸、枸橼酸。分子式 $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ 。柠檬酸以游离状态存在于多种植物果实, 如柠檬、菠萝、葡萄、醋栗、覆盆子中。其中以柠檬汁内含量最多, 约占 6~10%。

柠檬酸也存在于动物组织里, 它是生物体内糖、脂肪和蛋白质代谢过程中的产物之一。

柠檬酸为无色结晶。含一分子结晶水的柠檬酸加热至 100 融化; 不含结晶水的柠檬酸的熔点为 153, 相对密度 1.665(20/4)。柠檬酸易溶于水和乙醇, 不溶于醚、苯和氯仿。柠檬酸具有多元羧酸的性质, 可生成盐、酯和酰胺, 还可与许多金属离子形成络合物。

工业上柠檬酸可由葡萄糖或蔗糖发酵制得, 也可从低质量的柠檬中提取。柠檬酸无毒, 易溶于水, 并具有柠檬的酸味, 广泛用于人造饮料和食品工业; 也可作金属表面的清洗剂。柠檬酸盐还可用于医药, 钙盐是钙质补剂, 钠盐是血液抗凝剂, 柠檬酸铁铵是补血剂。柠檬酸酯适于作食品包装薄膜的增塑剂。

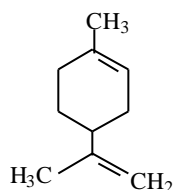
(黄宪)

柠檬酸铁铵

(ammonium iron citrate) 又称枸橼酸铁铵，是柠檬酸铁 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和柠檬酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的复盐，其组成因合成条件不同而异，没有确切的化学式。棕色鳞片状的含铁量较高，达 18.5%，可用作补血药，以治疗缺铁性贫血。绿色鳞片状的含铁量较低，为 14.5~16%。二者均为光化学敏感物质，绿色较棕色更易感光。涂有绿色柠檬酸铁铵和赤血盐（铁氰化钾）的纸称为蓝色晒图纸。在曝光时，柠檬酸盐内的三价铁被还原为二价，遇水即产生滕氏蓝，故受光部分即变为蓝色，不受光部分仍为白色、可得蓝底白线图样。

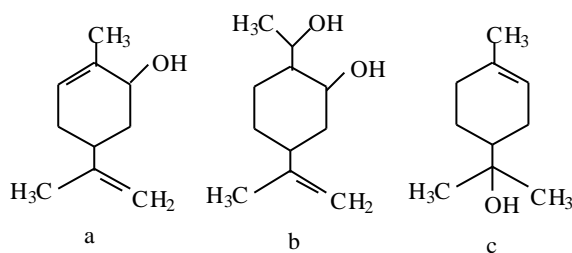
(陈汉文)

柠檬烯



(Limonene) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{16}$ 。天然植物精油中含有右旋柠檬烯、左旋柠檬烯和消旋柠檬烯三种光学异构体。右旋柠檬烯存在于橙皮油、柠檬油、佛手油、茛苳油、黄蒿子油等中；熔点 -74.3 ，沸点 178 ，相对密度 0.8411 ($20/4$)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +125.6^\circ$ 。左旋柠檬烯存在于苏联松节油和白千层油等中；沸点 $177 \sim 178$ (755 毫米汞柱)，相对密度 0.8422 ($20/4$)， $[\alpha]_D^{20} -122.1^\circ$ 。消旋柠檬烯存在于西伯利亚松针油、柠檬草油、香草油等中；熔点 -95.5 ，沸点 178 ，相对密度 0.8402 ($21/4$)。三者都是具有橘皮愉快香气的无色液体。

柠檬烯能在常压下蒸馏而不起变化，但暴露在空气中则很快氧化，生成两种化合物（见结构式 a 和 b）。柠檬烯与稀酸作用生成 α -松油醇 (c)，后者用于香料工业中。



(刘铸晋 陆仁荣)

凝胶

(gel) 一种特殊的分散体系，其中胶体颗粒或高聚物分子相互连接，搭成架子，形成空间网状结构，液体或气体充满在结构空隙中。其性质介于固体和液体之间，从外表看，它成固体状或半固体状，有弹性；但又和真正的固体不完全一样，其内部结构的强度往往有限，易于破坏。

分类 凝胶是个总的名称，根据分散相质点的性质(刚性还是柔性)和形成结构时质点间连接的性质(结构的强度)，可分为刚性凝胶与弹性凝胶两大类。多数的无机凝胶，如二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、五氧化二钒等属于前者；而柔性的线型高聚物分子形成的凝胶，如橡胶、明胶、琼脂等属于后者。也可将凝胶分为可逆凝胶与不可逆凝胶两大类。

制备 溶液或固体(干凝胶)都能形成凝胶。从固体制备凝胶比较简单，干胶吸收液体膨胀即成，通常为弹性凝胶。从溶液制备凝胶须满足两个基本条件：降低溶解度，使固体物质从溶液中成“胶体分散态”析出；析出的固体质点既不沉降，也不能自由移动，而是搭成骨架形成连续的网状结构。具体的制备方法可以有：冷却胶体溶液，产生过饱和溶液。如0.5%琼脂溶液冷到35℃就形成固体状胶冻；加入非溶剂，例如果胶水溶液加入酒精后就形成凝胶；加入盐类，适量的电解质加入到胶粒的亲水性较强尤其是形状不对称的疏液溶胶中，即可形成凝胶，如五氧化二钒、氢氧化铁等；化学反应，利用化学反应产生不溶物，并控制反应条件可得凝胶，如硅胶的制备。

性质 凝胶的膨胀作用 弹性凝胶由线型高分子构成，因分子链有柔性，故吸收或释出液体时很易改变自身的体积，其吸收液体使自身体积增大的现象称为膨胀作用。这种作用具有选择性，只能吸收对它来讲是亲合性很强的液体。其膨胀可以是有限的，也可以是无限的，与其内部结构连接的强度有关，改变条件也可使有限膨胀变成无限膨胀，即膨胀的结果是完全溶解和形成均相溶液。

根据膨胀机理的研究，可以认为膨胀过程分为两个阶段，第一阶段是溶剂分子钻入凝胶中与大分子相互作用形成溶剂化层，此过程时间很短，速度快；第二阶段是液体的渗透作用，此过程中凝胶吸收大量液体，体积大大增加。在膨胀过程中由于溶剂分子进入凝胶结构中的速度远大于大分子扩散到液体中的速度，使凝胶内外溶液浓度有很大差值，即溶剂的活度有很大差异，产生膨胀压。此值很可观，例如明胶浓度为50%时，膨胀压为13千克力/厘米³，66%时为45千克力/厘米³。古代埃及人曾利用木头吸水时产生很大的膨胀压来开采建造金字塔的石料，即所谓湿木裂石。

凝胶的脱水收缩作用 凝胶在老化过程中会发生特殊的分层现象 称为脱水收缩作用或离浆作用，但析出的一层仍为凝胶，只是浓度比原先的大，而另一层也不是纯溶剂，是稀溶胶或高分子稀溶液。一般来说，弹性凝胶的离浆作用是个可逆过程，它是膨胀作用的逆过程；刚性凝胶的离浆作用是不可逆的。

脱水收缩现象的实际例子很多，如人体衰老时皮肤的变皱、面制食品的变硬、淀粉浆糊的“干落”等。

凝胶中的扩散与化学反应 凝胶和液体一样，作为一种介质，各种物理过程和化学过程都可在其中进行。物理过程主要是电导和扩散作用，当凝胶浓

度低时，电导值与扩散速度和纯液体几乎没有区别，随着凝胶浓度的增加，两者的值都降低。利用凝胶骨架空隙的类似分子筛的作用，可以达到分离不同大小分子的目的，这就是近年来发展很快的凝胶电泳与凝胶色谱法。凝胶中的化学反应进行时因没有对流存在，生成的不溶物在凝胶内具有周期性分布的特点。自然界中有许多类似的现象，如玛瑙和玉石的周期性结构；植物体与动物体中也常遇到，如胆结石。

应用 凝胶在国民经济与人们日常生活中占有重要地位。工业上，橡胶软化剂的应用，皮革的鞣制，纸浆的生产，吸附剂、催化剂和离子交换剂的使用；生物学和生理学中有重要意义的细胞膜，红血球膜和肌肉组织的纤维都是凝胶状物体。不少生理过程，如血液的凝结、人体的衰老等都与凝胶作用有关。

（吴佩强）

凝胶色谱法

(gel permeation chromatography) 又称尺寸排除色谱法。为一种用溶剂作流动相, 多孔填料(如多孔硅胶、多孔玻璃)或多孔交联高分子(见高分子化合物)凝胶作分离介质的液相色谱法。英文简称 GPC。

简史 1959 年这种方法在生物化学领域得到发展和应用。由于当时使用了一些水溶性高分子凝胶作为分离介质, 曾被称为凝胶过滤, 主要用于水溶性高分子的分离和分析。1964 年适用于有机溶剂的多孔凝胶研制成功, 凝胶色谱法在分子领域得到广泛的应用, 成为高聚物的分子量和高聚物的分子量分布的一种重要测定方法。70 年代, 由于多孔填料的制备技术进一步发展和提高, 直径为 10 微米或 5 微米而粒度均匀的圆球形多孔填料研制成功, 使色谱柱的柱效大幅度提高。例如, 交联聚苯乙烯凝胶的商品色谱柱从原来每米 4 000 理论塔片左右提高到每米 40 000 理论塔片, 提高了十倍左右。在使用这些高效柱后, 方法也被改称为高效凝胶色谱或高效尺寸排除色谱。

分离方法 凝胶色谱法的分离机理有平衡排除、有限扩散以及流动分离等。在一般情况下, 平衡排除机理起主要作用。根据这一机理, 凝胶渗透色谱的分离作用为: 当化学结构相同而聚合度不同的高分子混合物溶液注入色谱柱以后, 溶液流经多孔凝胶时, 试样中分子体积最大者, 由于它们的体积比多孔凝胶中所有的孔都大而不能进入孔内, 只能在填料颗粒间隙中流动, 因而最先被淋出柱外。试样中分子体积稍小一点的, 因为能扩散进入多孔凝胶中那些较大的孔, 并重新扩散出来, 所以要推迟一些时间才被淋出柱外。试样中分子体积最小的可以出入所有的孔, 被最后淋出。因此, 不同分子量的组分将以不同淋出体积被淋出柱外。淋出体积 (V_e) 和分子量 (M) 间有 $\lg M = A - BV_e$ 关系。式中 A 和 B 是与实验条件有关的参数, 在同一高分子-溶剂体系和色谱柱的情况下, 可以用已知分子量的标准样品来标定色谱柱, 得到 A 和 B 的数值, 然后在测定分子量为未知的样品时, 可以按上式从淋出体积计算分子量。在凝胶色谱仪中配有两个检测器: 一个是浓度检测器, 通常采用示差折光计或单波长紫外光度计; 另一个是分子量检测器, 可以是激光小角度散射光度计、自动粘度计或淋出体积标记器。从后者的实验得到的是试样的淋出体积和浓度的色谱图。可以从标定曲线将它转换成试样的分子量微分分布曲线, 并由此计算出试样的各种平均分子量。如在凝胶色谱仪上配备多重浓度检测器(紫外或红外分光光度计作为官能团浓度检测器)时, 还可以对共聚物或共混物的组成和组成分布作出分析。

优缺点 凝胶色谱法的优点: 一次实验所需时间可以预先知道, 因为不会超过整个色谱柱中全部溶剂流出色谱柱所需时间; 整个淋洗均用单一淋洗剂, 不使用梯度淋洗; 试样在柱中稀释少, 因而容易检测; 只要试样能溶解就能测定, 减少了用于试验实验条件的的时间; 组分的保留时间提供它们的分子尺寸信息。

此法的缺点是: 要得到分离效果, 试样间必须有分子尺寸的差别。分子尺寸相同的混合物(如异构体的混合物)不易分开; 色谱柱的分离度比其他类型的低; 峰容量小, 一组具有 20 000 理论塔片的凝胶色谱柱, 按峰容量 $= 1 + 0.2(\text{理论塔片数})^{1/2}$ 来估计, 在扩散系数相同时, 理论峰容量为 30, 而其他类型液相色谱法中, 这个值要大得多; 可能有其他保留机理起作用,

引起干扰，例如，填料表面残留活性基团引起对溶质的吸附。

应用 作为一个分离手段，凝胶色谱可以作为未知物液相色谱检测的第一步，因为它不需要进行实验条件的选择，只要试样能溶解，20 分钟就能得到色谱图，图上可以提供试样的分子量估计值，以及试样复杂程度的信息。从凝胶色谱保留值来推算分子尺寸参数，还要做不少工作。例如求分子体积：应用已知分子体积的正烷烃作为标准物，测定其保留时间，作成标定曲线，然后将未知物的保留时间与之对比，即求得分子体积和分子量。凝胶色谱法除用于未知物的分离和分析外，也能用于工业产品的质量控制和产品的常规检测。

参考书目

施良和编：《凝胶色谱法》，科学出版社，北京，1980。

（施良和）

凝聚态化学

(condensed state chemistry) 研究化学体系在凝聚态中的物理化学行径及其反应的分支学科。凝聚态也称凝聚相,包括固态(相)、液态(相)、液晶中间态和介于液气之间转折的临界态。凝聚态化学为固体化学、材料科学、生物化学、地球化学提供重要信息。

固态物质在高压下,由于增强了邻接原子间轨道的重叠,而使轨道能级、电子状态以及各种光、电、磁等性质产生变异。例如,多种元素和几十种化合物在加压下能由绝缘体转化为导体。有机超导体在 6~18 千巴压力下呈现超导性;铁在加压下产生铁磁性与抗磁性之间的转变;螺吡喃和联萘酮化合物在加压下有光致变色和热致变色的转变;以乙二胺为配体的配位化合物因加压产生电子转移,从而具有新的化学活性;压力对希土化合物的激光效率也能施加影响。上述效应的发现推动了配位场理论、配位化学的发展。

从液氢到熔融的硅酸盐,都属于液态。对液态物质结构的研究的难度很高。所用的实验技术有 X 射线衍射、中子衍射、核磁共振、激光喇曼光谱、弛豫方法等。非线性激光光谱可在皮秒级时标水平上,提供溶质在溶剂中运动情况的信息,可用于研究液体中碘原子结合成碘分子,1,2-苯乙烯构象转化,氮、苯等溶剂与溶质分子间的能量传递。利用现代计算技术,已实现了热力学数据的预测;建立了电极表面离子溶液结构模型和水与蛋白质水溶液分子动态学的理论模拟研究。引入时间相关函数,对液态的动态理论研究有重要作用,可据以进行分子在溶液中的运输速度、能量弛豫和化学反应速率的计算。

地球化学现象往往涉及复杂的多相凝聚体系。现代高温、高压技术的发展已有可能进行接近地球核心的模拟研究,探索元素(如碳)的“地球化学循环”。对化石有机分子稳定性、构象和分解反应的研究,可更多地了解煤、石油等有机沉积物的起源和组分,对如何利用已有的矿藏和勘探新的化石燃料也有重要意义。研究陨石可提供有关太阳系和银河的起源、演化与组成的信息,许多元素的同位素产生异常现象,显示了陨石母体的形成、演化和毁灭等阶段的变化。在某些陨石中发现有机化合物,则提供了存在生命前身化合物、星际分子和彗星物质的线索。

(邵美成)

扭摆分析

(torsional pendulum analysis) 研究高聚物低频 (0.1 ~ 10 赫) 动态力学性能的常用方法, 可测量材料在交变应力作用下的切变模量和力学阻尼, 简称 TPA。适用于高聚物的模量范围 ($10^4 \sim 10^{10}$ 牛/米²) 和宽广的阻尼范围 (对数减量从小于 0.01 到 5 以上)。

将被测试样 (条状或棒状) 同惯性体组成一个扭摆 (图 1)。试样一端被夹具固定, 另一端与一能自由摆动的惯性体刚性连接。加一扭力使它作自由扭转衰减振动, 测量振动的频率和衰减速度就可算出试样的切变模量和力学损耗。在切变的情况下, 复数切变模量 G^* 的定义为:

$$G^* = G' + iG''$$

其实数部分 G' 称为储能模量 (弹性模量); 虚数部分 G'' 称为耗能模量 (损耗模量)。 G''/G' 称为内耗 (力学损耗角正切, 见高聚物粘弹性), 表示材料在发生形变时所损耗的能量和所储存的位能之比, 即粘弹材料抑止机械振动能力的大小, G' 和 G'' 是粘弹材料的两个基本参数。

在扭摆法中, G' 可从振动周期 P 算出 (图 2), 对长条形试样, $G' = \frac{6.4\pi^2 LI}{CD^3 \mu P^2}$, 式中 L 为试样的有效长度; I 为惯性体的转动惯量; C 和 D 分别为试样的宽度和厚度; μ 为形状因子, 与 $\frac{D}{C}$ 有关, 当 $\frac{C}{D} > 2$ 时, $\mu = 5.33 \left(1 - 0.63 \frac{D}{C} \right)$ 。一般用下式计算:

$$G'' = \left(\frac{\Delta}{\pi} \right) G'$$
$$= \ln \frac{A_1}{A_2} = \ln \frac{A_2}{A_3} = \Delta = \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}$$

式中 Δ 称为对数减量, A_1, A_2, \dots, A_i 为第 1, 2, ..., i 个振幅的值。

测量可以在相当宽的温度范围内连续进行, 如果将 G' 和 G'' (或 Δ) 对温度作图, 就得到动态力学谱, G' 和 G'' (或 Δ) 发生急剧变化的温度 (区) 被称为转变温度 (区)。一般说来, 在转变温度 (区), G' 随温度升高而降低, G'' (或 Δ) 出现极大值。

高聚物的转变来源于分子运动, 因此, 扭摆分析在研究高聚物分子运动以及考察结构和性能的关系上是很有用的一种手段。它还能对材料的实用价值作出判断。

(彭新生)

扭辫分析

(torsional braid analysis) 简称 TBA, 是扭摆式动态力学测量的新方法, 是扭摆分析的扩展。两者的原理和方法大体相同, 只是试样的制备方法有别。扭辫分析是将被测样品制成 5 ~ 100% 的溶液或将它熔化, 然后浸渍在一条由几千根单丝 (通常用玻璃纤维) 编成的惰性辫子上, 将溶剂除去或使熔体凝固后, 即得到由被测材料和惰性辫子组成的复合试样, 然后用这种试样代替扭摆法中的条状或棒状试样进行试验。

扭辫分析法的特点是: 测试温度范围扩大到 -180 ~ 650 。因为用了持载物, 测试不再受到试样本身的尺寸稳定性的限制, 可以在所有力学状态 (玻璃态、橡胶态或粘流态) 下对材料进行试验。这就提供了一个研究聚合物高温性能的方便手段。更重要的是它不仅能研究高聚物物理转变, 还能观察其化学变化, 包括跟踪聚合物的反应过程, 例如树脂的固化和热塑性聚合物的高温反应, 这两个反应常常都是从液态开始的, 然后进行到凝胶、橡胶和玻璃态。扭辫分析在研究聚合物的化学反应过程如环化、交联、老化、链增长等方面都有应用。

扭辫分析法的试样制备简单, 用量少 (每次用样不到 100 毫克)。因此, 它特别适用于对新型聚合物的研究。在选择最佳配方时, 可以节省大量繁复的样品测试, 迅速得到结果, 有利于缩短研究周期。

在数据计算方面, 扭辫法和扭摆法也是不同的, 它采用 $1/P^2$ (P 为振动周期) 代替扭摆法中的 G' 。因为试样的负荷频率还受频率计的困难。但在 $G' = K(1/P^2)$ 式中, 对于同一个试样来说, 在扭辫分析实验过程中可把 K 看作常数, 相对刚度 $1/P^2$ 和 G' 成正比。若配以专用的夹具和惯性体, 可以用条状、棒状或薄膜试样代替试样辫, 从而将扭辫分析变换为扭摆分析。

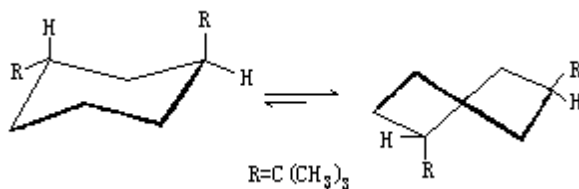
自 1962 年 J.K. 吉勒姆第一次报道了扭辫仪以来, 扭辫分析仪器及其应用发展很快。1974 年报道了和计算机联用的扭辫仪, 可以使测试和数据处理全部自动化。

(彭新生)

扭船式

(twist-boat form) 通常是指环己烷可能的分子构象 (见分子的构象) 中的一种, 其他环烷烃也可有扭船式构象。扭船式构象的能量低于船式, 较高于椅式。它是同一分子的两稳定椅式构象之间翻转时必经的非稳定构象。在环己烷中, 扭船式的 1、2、4、5 碳原子不再是共平面的 (见图), 避免了 1、2 和 4、5 碳原子之间的全重叠式构象, 而近于邻位交叉构象, 使原来作为船头、船尾的 3、6 两碳原子上的两个内侧碳-氢键所结合的两个 H 原子的距离增大, 从而大大减低相互的排斥力。这两种因素使扭船式构象在能量上比船式低 1.6 千卡/摩尔左右。

扭船式不是环烷的稳定构象, 只有在某些特定情况下才能以较高的百分比作为优势构象存在。例如反式 1, 3-二叔丁基环己烷, 由于处于椅式时直立键上的叔丁基与环呈强烈的排斥作用, 故其最优构象应为扭船式:



个别环烷烃分子由于结构上的限制, 也以扭船式构象存在, 例如扭烷。
(曹居东)

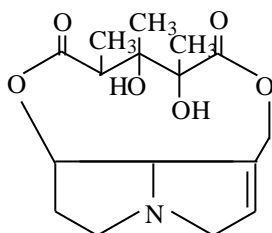
纽兰兹，J.A.R.

(John Alexander ReinaNewlands 1837 ~ 1898) 英国分析化学家和工业化学家。1837 年 11 月 26 日生于伦敦，1898 年 7 月 29 日卒于伦敦。1856 年入英国皇家化学学院，随 A.W.von 霍夫曼学习一年，后任皇家农业学会助理化学师。1864 ~ 1868 年，作为分析化学师独立开业。1868 ~ 1886 年，任一个制糖厂的主任化学师。

纽兰兹在 . . . 门捷列夫之前发现并研究了化学元素性质的周期性。1865 年他把当时已知的 61 种元素按原子量的递增顺序排列，发现每隔 7 种元素便出现性质相似的元素，如同音乐中的音阶一样，因此称为元素八音律。他这个想法当时未被人们接受，到了元素周期系确立后，人们才承认他的重要发现。因此，他 1887 年获得英国皇家学会颁发的戴维奖章。他将自己的论文收集在《论周期律的发现》(1884) 一书中。

(吕维纯)

农吉利碱



(monocrotaline) 又称野百合碱。为一种双稠吡咯啉型生物碱，分子式 $C_{16}H_{23}NO_6$ 。它存在于野百合属植物中，在假他兰、响铃豆、大叶猪屎豆及农吉利中均含有它，在农吉利种子中含量可达 0.4%，是提取农吉利碱的重要资源。1935 年 W.M. 尼尔和 L.L. 鲁索夫首先从美丽野百合中分离出来。

农吉利碱为白色棱柱状结晶；熔点 197 ~ 198 (分解)，比旋光度 $[\alpha]_D^{26} -54.7^\circ$ (氯仿)；可溶于乙醇，易溶于氯仿，微溶于苯或水。

中国科学工作者发现，农吉利碱对小鼠肉瘤-180、白血病 L-615、大鼠瓦克癌-256 均有一定抑制作用。经临床试用证明，农吉利碱对治疗皮肤癌有较好的疗效，但农吉利碱毒性较大，剂量过大可引起肝昏迷而造成死亡。

(朱元龙)

农用高聚物

(polymers in agricultural applications) 高聚物在农业生产的育苗、栽培、包装、灌溉、排水、蓄水、植物保护、土壤改良等方面用途很广。其中，塑料薄膜的用量最大。在经济发达国家，农用塑料薄膜的用量占有所有农用高聚物制品总量的 50% 以上。常用的农用高聚物主要有聚氯乙烯和聚乙烯。聚丙烯、不饱和聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 EVA 等也有应用。

农用塑料薄膜常用的主要有聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、EVA 薄膜等。其中以聚氯乙烯和聚乙烯薄膜的用量最大，二者的性能比较见表。EVA 薄膜使用也较广泛，其保温性能介于前两种薄膜之间。

塑料薄膜大量用于水稻育秧、蔬菜栽培、甘薯和棉

聚氯乙烯薄膜和聚乙烯薄膜性能比较

性能	聚氯乙烯薄膜	聚乙烯薄膜
密度 (g/cm ³)	1.2271	0.9352
强度 (相对)	高	低*
红外线透过率 (%)	15	80
保温性能 (相对)	好	差

*此处指低密度聚乙烯薄膜。

花育苗以及地膜覆盖等方面，都取得良好的效果：用于水稻育秧，能防止烂秧，节省稻种，培育壮秧，早插早收，避过水稻生长后期的自然灾害（例如季节性的台风等）。用于搭建塑料薄膜大棚式温室（见图，参见彩图插页第 57 页），代替玻璃温室栽培蔬菜。用塑料大棚种植黄瓜、西红柿、扁豆、茄子等蔬菜，可以提前一个月采摘并延长采收期。用于甘薯育苗，可比露天育苗提前半个月，出苗率提高 30%，增产 20~30%。用于棉花育苗移栽，能多产伏前桃，提高棉花质量。使用地膜（一种带小孔的极薄塑料薄膜）覆盖地表，既可保证作物从洞孔长出，又能保持地温及土壤水分，防止肥料流失，保持土壤的团粒结构，抑止杂草滋生，促进作物的生长，达到早熟及增产目的。用聚乙烯和聚氯乙烯薄膜覆盖贮存青饲料，可减少青饲料的发酵损失。防止灌溉用水的渗流损失，一般灌溉中渗流损失的水量高达 50% 以上，将聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜或异丁橡胶薄膜铺在水渠、蓄水池、水库的底部可防止这种损失。这类薄膜一般为黑色或加有其他助剂，以防止光照老化。

为更好地适应农业生产的需要，近年来又发展了多种新型农用塑料薄膜，主要的有：

防滴薄膜 塑料薄膜在使用中会因地面及作物水分蒸发而在膜内表面上形成一层雾滴，影响薄膜透光率。为保持其透光性，近年发展了聚氯乙烯无滴薄膜，即在配方中添加适当的表面活性剂，使水蒸气凝成极薄的连续液膜，便可改善薄膜的透明度，适用于蔬菜大棚及隧道式棚。

紫外线屏蔽薄膜 紫外线能促进菌核菌的繁殖，在塑料薄膜中加入适量的紫外线吸收剂吸收紫外线，可抑制菌核菌的生长，防止棚内植物致病（如黄瓜、西红柿的菌核病、灰霉病等）。由于紫外线还有诱使昆虫活动的作用，当射向塑料棚内的紫外线减少时，昆虫即明显减少。因此，紫外线屏蔽薄膜还能起到防除虫害的作用。

红外线吸收薄膜 聚乙烯薄膜对红外线的透过率较高，保温效果不佳。近年来采取了在聚乙烯薄膜中加入红外线吸收剂的方法，以降低红外线透过率，提高聚乙烯薄膜的保温性能。

着色薄膜 将颜料或染料分散或混溶在塑料中，制成着色透明薄膜，通过薄膜带色来改变光质，以调节作物的生长。

农用增强塑料板 玻璃纤维增强的不饱和聚酯板具有抗风寒、耐雪雹等优点，适用于建造大型温室。使用时多制成厚度为 0.6 毫米的波形板，使用寿命约十年，但紫外线透过少，不适于种茄子。

农田排灌用塑料器材 塑料管材重量轻，耐腐蚀，并且容易施工，适用于农田灌溉及排水。聚氯乙烯塑料硬质管是灌溉及排水中常用的管材；软质弹簧形管也用于灌溉中。淋灌用喷水嘴一般用聚甲醛制造。

农用塑料包装材料 这类材料的用量也很大，主要是用聚乙烯制造的重包装袋包装化肥；用聚丙烯膜裂纤维编织的包装袋包装大米或小麦等谷物；用聚丙烯制造的筐式塑料箱装运果品、蔬菜等。这些制品的通气性好，有利于保鲜。

塑料纱网 在栽培蔬菜、果树中，为了防止阳光曝晒以及狂风、虫鸟等的侵害，常用聚氯乙烯或聚乙烯等纤维编织的或挤出成型的纱网进行罩护。

土壤改良剂 聚丙烯酸钠可以用作土壤改良剂。适量的聚丙烯酸钠混入土壤中，可使作物根部附近的空气流通，有助于养分的吸收；也能增强土壤的保水能力，雨天能疏水，晴日干燥慢，有利于作物的生长；还能使土壤容易崩解，便于耕作。

（孙一焘）

钕

(neodymium) 一种化学元素，化学符号 Nd，原子序数 60，原子量 144.24，属周期系 B 族，为镧系元素之一。1885 年奥地利 C.A.von 韦耳斯拔用重结晶法从镨钕混合物 didymia 中分离出玫瑰红色的钕盐和绿色的镨盐，从而发现钕元素。元素英文名来源于希腊文 neos 和 didymos，原意是“新”和“孪生”。

存在 钕在地壳中的含量为 $2.39 \times 10^{-3}\%$ 。在希土元素中其丰度仅次于铈和钇，接近于钴的含量。主要存在于独居石和氟碳铈矿中；在核裂变产物(见裂变化学)中也含有钕。自然界存在 7 种钕的同位素：钕 142、钕 143、钕 144、钕 145、钕 146、钕 148 和钕 150，其中钕 142 含量最高，为 27.11%。钕 144 有弱放射性。

物理性质 钕为银白色金属；熔点 1024，沸点 3027，相对密度 7.004。钕有六方(室温 ~ 868)和体心立方(> 868)两种晶体结构。化学性质 钕的电子构型为 (Xe) $4f^4 5d^0 6s^2$ ，氧化态有+2、+3、+4。钕是最活泼的希土金属之一，在空气中能迅速变暗，生成氧化物；在冷水中缓慢反应，与热水迅速反应放出氢气。钕主要以+3 氧化态存在。三氧化二钕 Nd_2O_3 为浅蓝色粉末，溶于无机酸，生成相应的盐，如 $NdCl_3$ 等。已制出+2 氧化态的化合物，有 $NdCl_2$ 和 NdI_2 。 Nd^{2+} 离子在水溶液中不稳定。

制法 工业上用离子交换法和溶剂萃取法分离和提纯钕。金属钕可由电解熔融的卤化钕或用钙热还原无水卤化钕来制取。

应用 掺钕的钇铝石榴石和钕玻璃可代替红宝石做激光材料。含钕和镨的玻璃能吸收火焰中钠的黄光和大部分紫外线，可用于制造焊接工和玻璃吹制工用的护目镜。含三氧化二钕 70%的镨钕刚玉可作高级磨料。钕还可作镁铝合金的添加剂和石油化工用的催化剂。

(黄竹坡)

诺贝尔，A.B.

(Alfred Bernhard Nobel 1833 ~ 1896) 瑞典化学家和工程师。1833年10月21日生于斯德哥尔摩，1896年12月10日卒于意大利圣雷莫。诺贝尔1842年随家去俄国彼得堡居住。1850年去巴黎学习化学一年，后又在美国J.埃里克森手下工作过4年。回彼得堡后，在他父亲的工厂里工作。1859年诺贝尔开始研究硝化甘油，1862年他完成了第一次爆炸实验，1863年获得了瑞典炸药专利。诺贝尔在斯德哥尔摩附近建立了小型工厂来生产硝化甘油，但在1864年工厂爆炸。为了防止以后再发生意外，诺贝尔将硝化甘油吸收在惰性物质中，使用比较安全。诺贝尔称它为达纳炸药，并于1867年获得专利。1875年诺贝尔将火棉（纤维素六硝酸酯）与硝化甘油混合起来，得到胶状物质，称为炸胶，比达纳炸药有更强的爆炸力，于1876年获得专利。1887年诺贝尔发展了无烟炸药。他还有许多其他的发明，在橡胶合成、皮革及人造丝的制造上都获有专利。

诺贝尔经营油田和炸药生产，积累了巨大财富。他逝世时将其主要部分约800多万美元，作为每年对世界上在物理学、化学、生理学、医学、文学及和平方面对人类作出巨大贡献的人士的奖金，即诺贝尔奖金，于1901年第一次颁发。1969年起，增设诺贝尔经济学奖金，由瑞典国家银行提供资金。

(董领娇)

诺贝尔化学奖获得者

(Nobel prize winners in chemistry) 诺贝尔化学奖为根据 A.B. 诺贝尔的遗嘱所设基金提供的 5 项奖金之一。从 1901 年起，每年在诺贝尔逝世纪念日（12 月 10 日）由瑞典皇家科学院颁发，授给在化学领域中做出卓越贡献的各国化学家。每年获奖人数为 1~3 不等，奖金额约为 3.1~7.2 万美元，另有金质奖章和荣誉奖状。获奖的成果一般要经过数年，甚至更长时间的实践验证，选定十分严格，它对现代化学的发展起到了积极促进的作用。历届诺贝尔化学奖获得者名单见表。

诺贝尔化学奖获得者

年份	获奖者	国籍	获奖原因	年份	获奖者	国籍	获奖原因
1901	J.H.范托夫	荷兰	发现化学动力学和渗透压定律	1910	O.瓦拉赫	德国	脂环化合物方面的开创性研究
1902	E.费歇尔	德国	合成糖类和嘌呤衍生物	1911	M.居里	法国	发现镭和钋，分离出镭并研究镭及其化合物的性质，促进了化学的发展
1903	S.A.阿伦尼乌斯	瑞典	创立电离理论				
1904	W.拉姆齐	英国	发现空气中的希气体元素并确定其在周期系中位置	1912	F.-A.V.格利雅	法国	发现格利雅试剂，促进了有机化学的发展
1905	A.von 拜耳	德国	研究有机染料和氢化芳香族化合物		P.萨巴蒂埃	法国	发明有机化合物催化氢化方法
1906	H.穆瓦森	法国	人离出氟并发明穆瓦桑电炉	1913	A.韦尔纳	瑞士	研究分子中原子的键合，创立配位化学，开辟了化学特别是无机化学研究的新领域
1907	E.布赫纳	德国	研究生物化学，发现非细胞发酵	1914	T.W.理查兹	美国	精确测定多种元素的原子量
1908	E.卢瑟福	英国	研究元素衰变和放射化学	1915	R.威尔施泰特	德国	植物色素特别是叶绿素研究
1909	W.奥斯特瓦尔德	德国	研究催化、化学平衡条件和化学反应速率	1916	未颁奖		

年份	获奖者	国籍	获奖原因
1917	未颁奖		
1918	F. 哈伯	德国	由氮和氢合成氨
1919	未颁奖	1920	
	W. H. 能斯特	德国	研究热化学
1921	F. 索迪	英国	研究放射化学 ;同位素的存在和性质
1922	F. W. 阿斯顿	英国	发明质谱仪 ,并用它发现多种非放射性元素的同位素 ;发现整数定则
1923	F. 普雷格尔	奥地利	发明有机物的微量分析法
1924	未颁奖		
1925	R. A. 席格蒙迪	奥地利	阐明胶体溶液的多相性并创立现代胶体化学的基本研究方法
1926	T. 斯维德贝里	瑞典	研究分散体系
1927	H. O. 维兰德	德国	研究胆汁酸及其类似物质
1928	A. O. R. 温道斯	德国	研究甾醇的结构及其与维生素的关系
1929	A. 哈登	英国	研究糖的发酵和发酵酶作用
	H. von 奥伊勒-凯尔平	瑞典	
1930	H. 费歇尔	德国	研究血红素和叶绿素 特别是合成了血红素
1931	K. 博施	德国	发明和发展化学上的高压法
	F · 伯吉尤斯	德国	
1932	I. 朗缪尔	美国	表面化学的发现和研究的
1933	未颁奖		
1934	H. C. 尤里	美国	发现重氢
1935	F. 约里奥-居里	法国	合成新的放射性元素
	I. 约里奥-居里	法国	
年份	获奖者	国籍	获奖原因
1953	H. 施陶丁格	联邦德国	高分子化学方面的发现
1954	L. C. 鲍林	美国	研究化学键的本质并用以阐明复杂物质的结构
1955	V. 迪维尼奥	美国	首次合成多肽激素
1956	C. N. 欣谢尔伍德	英国	研究化学反应动力学
	H. H. 谢苗诺夫	苏联	
1957	A. R. 托德	英国	研究核苷酸及其辅酶
1958	F. 桑格	英国	测定胰岛素分子结构
1959	J. 海洛夫斯基	捷克斯洛伐克	发明和发展了极谱法
1960	W. F. 利比	美国	创立放射性碳测年法
1961	M. 卡尔文	美国	研究光合作用中的化学过程
1962	J. C. 肯德鲁	英国	测定血红蛋白的分子结构
	M. F. 佩鲁兹	奥地利	

年份	获奖者	国籍	获奖原因
1963	G.纳塔	意大利	合成塑料的高分子并研究其结构
	K.齐格勒	联邦德国	
1964	T.霍奇金	英国	测定抗恶性贫血的生化化合物的基本结构
1965	R.B.伍德沃德	美国	合成甾醇和叶绿素及过去认为只有生物才能产生的其他物质
1966	R.S.马利肯	美国	研究化学键和分子中的电子轨道
1967	M.艾根	联邦德国	研究极快化学反应
	R.G.W.诺里什	英国	
	G.波特	英国	
1968	L.昂萨格	美国	研究不可逆过程热力学理论
1969	D.H.R.巴顿	英国	测定一些有机物的三维构象
	O.哈塞尔	挪威	
1970	L.F.莱洛伊尔	阿根廷	发现糖核苷酸及其在碳水化合物的生物合成中的作用
1971	G.赫茨贝格	加拿大	研究分子结构
1972	C.B.安芬森	美国	奠定酶化学的基础
	S.穆尔	美国	
	W.H.斯坦	美国	
1973	E.O.费歇尔	联邦德国	研究有机金属化学
	G.威尔金森	英国	
1974	P.J.弗洛里	美国	研究长链分子
1975	J.W.康福思	英国	研究立体化学
	V.普雷洛格	瑞士	
1976	W.H.Jr.利普斯科姆	美国	研究硼烷的结构

年份	获奖者	国籍	获奖原因
1977	I.普里戈金	比利时	创立热力学的耗散结构理论
1978	P.D.米切尔	英国	研究生物体系中的能量传递过程
1979	E.G.维蒂希	联邦德国	发现维蒂希试剂
	H.C.布朗	美国	在有机物合成中引入硼和磷
1980	P.伯格	美国	首次制得混合 DNA , 创立了
	W.吉尔伯特	美国	DNA 结构的化学和生物分析法
	F.桑格	英国	
1981	福井谦一	日本	创立前线轨道理论
	R.霍夫曼	美国	对分子轨道对称守恒原理的开创性研究
1982	A.克卢格	英国	测定生物物质的结构
1983	H.陶布	加拿大	研究金属配位化合物的电子转移机理
1984	R.B.梅里菲尔德	美国	对发展新药物和遗传工程的重大贡献
1985	H.A.豪普特曼	美国	发展直接测定晶体结构方法
	J.卡尔勒	美国	
1986	D.R.赫施巴赫	美国	开拓了化学反应动力学的交叉分子束方法
	李远哲	美国	对交叉分子束方法作出重大改进, 扩大其应用范围
	J.C.波拉尼	加拿大	研究化学反应动力学, 首先将红外化学发光法用于研究元反应
1987	C.J.佩德森	美国	合成能够模拟重要生物过程的分子, 为
	D.J.克拉姆	美国	
	J.-M.莱恩	法国	

锗

(nobelium) 一种人工放射性元素，化学符号 No，原子序数 102，属锕系元素。半衰期最长的同位素是锗 259。因纪念著名的瑞典科学家 A.B. 诺贝尔 (No-bel) 而命名。苏联学者曾建议命名为 Joliotium (Jo)，以纪念著名的法国核物理学家约里奥-居里 (Joliot-Curie) 夫妇。

锗由谁最早发现至今仍无定论。1957 年在瑞典的国际科学家小组声称发现 102 号元素。他们宣布，曾得到一种半衰期约 10 分钟， α 粒子能量为 8.5 兆电子伏的 辐射体。1958 年美国 and 苏联的科学家分别进行合成 102 号元素的实验，一致证明瑞典国际科学家小组的实验结果是错误的。加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室的科学家用加速的碳离子轰击铀靶，得到了半衰期为 3 秒的 放射性核素。由于半衰期短，他们测量其子体锗而判定母体为锗 252。苏联杜布纳联合核子研究所的科学家曾用加速的氧离子轰击铀靶，得到了半衰期近 1 分钟， α 粒子能量为 8.1 兆电子伏的锗 254。半衰期最长的同位素锗 259 (半衰期约 1 小时)，是 1971 年美国橡树岭国家实验室的 R.J. 席尔瓦等通过下述核反应合成的： $^{248}\text{Cm}(\text{}^{18}\text{O}, 3\text{n})^{259}\text{No}$ 。已发现质量数为 250 ~ 259 的全部锗同位素，其主要核性质见表。

锗同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
250	$2.5 \times 10^{-4}\text{s}$	SF	255	3.1min	; EC
251	0.8s		256	3.1s	; SF
252	2.3s	; SF	257	26s	
253	1.7min		258	$1.2 \times 10^{-3}\text{s}$	SF
254	55s	; SF	259	58min	; EC

锗原子的电子构型可能为 $(\text{Rn}) 5f^{14}6d^07s^2$ ，由于 $5f^{14}$ 结构的特殊稳定性，在水溶液中锗最稳定的氧化态为+2。从电沉积、阳离子交换、溶剂萃取等实验结果证实，锗的行为与碱土金属相似，即在水溶液中锗表现为典型的 +2 氧化态。在氧化剂 [如铈 ()] 存在下，锗才表现为 +3 氧化态。

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)

欧洲炼金术

(European alchemy) 11~13世纪,西欧学者(主要是西班牙人和意大利人)惊奇地发现,阿拉伯世界的书籍是一个蕴藏着大量哲学、自然科学和医学知识的宝库。原来阿拉伯人在7世纪建成伊斯兰教大帝国之后,便依照《古兰经》关于努力求知的指示(经文中说:“知识即使远在中国,也要去寻求。”),不断吸收外来先进文化,加以融合和发展,终于在短时间内使他们的国家成为世界文明中心之一。当时阿拉伯学者的著作包含着东西方各国的新知识,而许多希腊化时期的西方名著更被完整地译成阿拉伯文。因此,从迦太基翻译家C.阿弗里柯(约1020~1087)开始,西方世界出现了一批以毕生精力将阿拉伯文书籍译为拉丁文的翻译家。他们从阿拉伯书籍中译出了一些在西方业已散失的希腊古籍,同时也译出了阿拉伯学者阿尔-拉齐、阿维森纳等人关于炼金术和医药的著作。在这些译著中,以《论矾和盐》一书为最有名,作者大概是11或12世纪的一位炼金术士,内容既有阿尔-拉齐和查比尔·伊本·赫扬的说法,也有炼金术士的神秘主义观点,此外还包括作者本人的观察记录。总之,这些译著大大开阔了当时西方学者的眼界。

炼金术是在12世纪从阿拉伯传入欧洲的。阿拉伯人称炼金术为 al-kimiya(al是阿拉伯语冠词,Kimiya据考证是汉语“金液”二字的古音),在拉丁文中转写为 alchimia,后来西方称化学为 chimia,即由于此。1140年罗伯特(柴斯特的)将阿拉伯文《炼金术的内容》一书译为英文,这是炼金术著作最早的拉丁文译本。德意志人M.斯科特在1217年也曾从事这种翻译工作,所著《论炼金术》一书中有一些关于使金属嬗变的秘方,自此以后,炼金术在欧洲便逐步为封建帝王和教会所利用,他们在宫廷和教堂中升起炉火,工匠日夜守候炉旁为他们炼制人造的“黄金”。靠“哲人石”将贱金属点化成金银,就成为当时西欧炼金术士的主要目的。他们同中国炼丹术士一样,也曾寻求过令人长生不死的“金丹药(elixir)”。当时英王亨利六世雇用炼金术士3000多人,制出的类似黄金的铜就送往铸币厂铸成“金币”,运往法国;而法国国王的铸币厂也铸造了类似的“金币”,运到英国。

中世纪欧洲的炼金术没有超出阿拉伯人的水平。欧洲炼金术士也认为,水银是一切金属的本源,硫为一切可燃物所共有。但他们所谓的水银和硫,是一种性质要素,而不是实体。他们认为,金和银含有最纯粹的水银和硫,贱金属与金银之所以不同,仅在于所含水银、硫的比例和纯度有所不同;而借助于“哲人石”就可使贱金属的本质趋于完善并转化为黄金,所以炼金的关键在于制出“哲人石”。同中国炼丹术士一样,欧洲炼金术士对他们的方术也严格保密,所以秘方中充满符号(见图)和隐喻,令人很难弄清他们活动的具体内容。

欧洲炼金家中的主要人物是一些僧侣,教会控制着炼金术活动,教堂是炼金术的集中活动场所,上层僧侣掌握着炼金术的技术秘密。

A.马格努斯(1193~1280)德意志人。他是腊梯斯本地方的主教,除研究炼金术外,还从事占星术和幻术,著有《论炼金术》一书,其中记载了明矾、铅丹、砒石、苛性碱、酒石等物质的变化;描述了蒸馏甌等设备。他的

著作最后一版多达 38 卷，以讨论神学、物理学和自然史为主。但他晚年对炼金术的虚妄性有所醒悟，接受了阿维森纳“物质不能嬗变”的观点，在所著《论矿物》一书中对炼金术的骗人勾当有所揭发。

R. 培根 他毕业于牛津大学，1236 年到巴黎研究神学，受到经院哲学的深厚影响。他酷爱读书，崇尚科学实验。他认为，水银和硫是原始物质，水银是金属之父，硫黄为金属之母，炼金术应是制备某些灵药的科学，当这些灵药注入金属和不完善的物体中时，即可使之立即变为完善物。他把炼金术分为两类：思辨性的，即论述如何从要素生成各种物体，包括亚里士多德和拉丁著作家所不知的各种金属、矿物、盐等，也就是说探讨宇宙万物的起源、构成和变化；实践性的，即研究如何用人工方法制造比天然产物更为完善之物（当然包括黄金），以及如何用蒸馏、升华等方法提纯物质，制造有效药剂和各种颜料。他强调炼金术应为医学服务，提供有效药物。1267 年他写成《大著作》一书，详述了他的全部见解。所以可以说，他是使欧洲炼金术向医药化学过渡的先驱者。

托名“格伯”的人为一位西班牙职业炼金家。大约在 1310 年左右用拉丁文撰写了一些著作，在此时期影响极大，传抄极广。但他未署真实姓名，却假托为查比尔·伊本·赫扬的拉丁文名字“格伯”。通常认为，这位假“格伯”的著作有四种：《金属完善术研究》、《金属完善术概要》、《真谛索隐》和《炉火论》。这些著作对炼金术的要义叙述极详，阐述了当时公认的关于金属构成的理论：硫（此处也指硫化砷）和水银就是亚里士多德所说的烟气和蒸气；除黄金以外，其他金属都是不完善的或病态的，但可用哲人石使之变成黄金。这几本书中最有价值的部分是在实用方面。书内清楚地表明，作者熟谙各种实验仪器和实验操作。他详细地描述过炼金炉和其他装置，说明了各种制剂的提纯或制备方法，例如食盐提纯法、用塞浦路斯矾（即胆矾）和硝石一起蒸馏来制造硝酸（当时称作“溶解水”）的方法，以及烤钵金法（见火试金法）等，文字清晰明白，毫无神秘主义的色彩，不仅是中世纪欧洲炼金术的精华所在，而且是使炼金术走向近代化学开辟道路的重要著作。

（参见彩图插页第 6 页）

中世纪欧洲的炼金术，由于缺乏科学基础，既不能制成万应灵药“哲人石”，又不能制成真正的人造金银，在无数次失败和人们对它失去信心后，逐渐消亡。到 15 和 16 世纪，由炼金术中获得的知识开始在其他许多领域中得到实际应用，尤其是在医药和冶金方面最为显著，化学方法得到充分的发挥。此时期内，医药化学方面的代表人物有 P. A. 帕拉采尔苏斯和 J. B. van 海尔蒙特等人；冶金化学方面有 G. 阿格里科拉等人。这些成就为近代化学开辟了前进的道路。

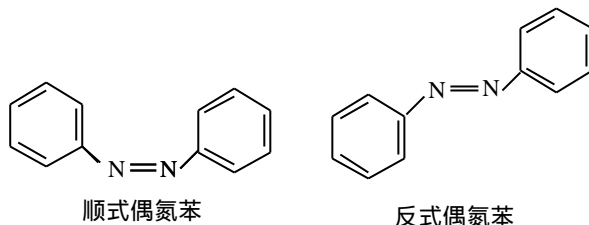
参考书目

J. R. 柏廷顿著，胡作玄译：《化学简史》，商务印书馆，北京，1979。
（J. R. Partington, A Short History of Chemistry, Macmillan, London, 1957.）

（赵匡华）

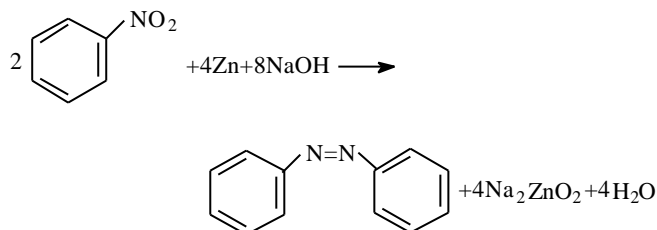
偶氮苯

(azobenzene)偶氮基-N=N-的两个单键各与一个苯环相连接而生成的化合物，分子式 $C_6H_5N=NC_6H_5$ 。偶氮苯有顺、反两种异构体（见几何异构），结构式如下：



反式异构体比顺式的稳定，是主要存在形式。顺式变为反式的活化能很低（96 ~ 105 千焦/摩尔）。在室温下，顺式只能存在数小时。两种异构体均为橘红色晶体。顺式异构体的熔点 71 ；反式异构体的熔点 68.5 ，沸点 293 ，相对密度 1.203（20/4 ），微溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯等。

偶氮苯主要由硝基苯在锌粉或铁粉和氢氧化钠的作用下还原制得：



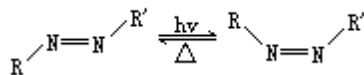
以氢化铝锂作还原剂，也可将硝基苯还原为偶氮苯。

偶氮苯有毒，动物实验证明，对肝、肾有损害。将它溶于橄榄油，对大白鼠皮下注射后，发现引起癌症，因此被认为是一种致癌物质。

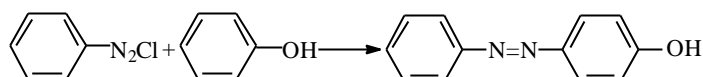
（吴世晖 许临晓 陶凤岗）

偶氮化合物

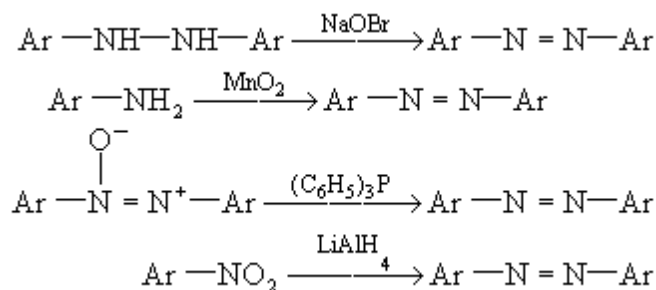
(azo-compounds) 偶氮基-N=N-与两个烃基相连接而生成的化合物，通式 R-N=N-R。偶氮化合物具有顺、反几何异构体（见几何异构）。反式比顺式稳定。两种异构体在光照或加热条件下可相互转换：



偶氮化合物主要通过重氮盐的偶联反应制得，例如：

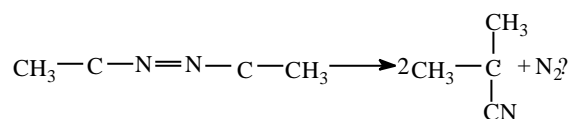


氢化偶氮化合物和芳香胺在氧化剂[如 NaOBr、CuCl₂、MnO₂ 和 Pb(OAc)₄ 等]存在下，可被氧化为相应的偶氮化合物；氧化偶氮化合物和硝基化合物在还原剂[如 (C₆H₅)₃P、LiAlH₄ 等]存在下，也可被还原为偶氮化合物，例如：



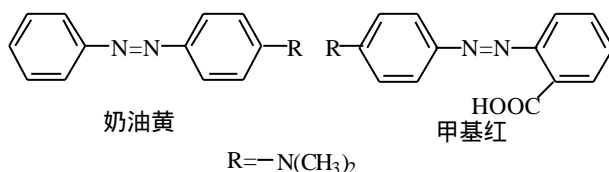
式中 Ar 为烃基。

偶氮基能吸收一定波长的可见光，是一个发色团。偶氮染料是品种最多、应用最广的一类合成染料，可用于纤维、纸张、墨水、皮革、塑料、彩色照相材料和食品着色。有些偶氮化合物可用作分析化学中的酸碱指示剂和金属指示剂。有些偶氮化合物加热时容易分解，释放出氮气，并产生自由基，如偶氮二异丁腈 AIBN 等：



故可用作聚合反应的引发剂。

很多偶氮化合物有致癌作用，如曾用于人造奶油着色的“奶油黄”能诱发肝癌，现已禁用。作为指示剂使用的甲基红可引起膀胱和乳腺肿瘤。



有些偶氮化合物虽不致癌，但毒性与硝基化合物和芳香胺相近，用时应注意。

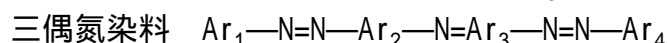
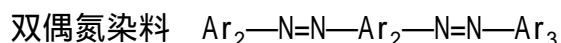
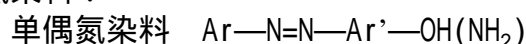
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

偶氮染料

(azo dyes) 偶氮基两端连接芳基的一类有机化合物。偶氮染料是合成染料中品种最多的一类，广泛用于多种天然和合成纤维的染色和印花，也用于油漆、塑料、橡胶等的着色。

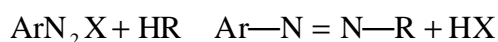
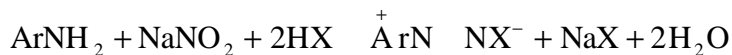
1859年 J.P. 格里斯发现了第一个重氮化合物并制备了第一个偶氮染料——苯胺黄。

偶氮染料包括酸性、碱性、直接、媒染、冰染、分散、活性染料，以及有机颜料等。按分子中所含偶氮基数目可分为单偶氮、双偶氮、三偶氮和多偶氮染料：



式中 Ar 为芳基。随着偶氮基数目的增加，染料的颜色加深。

偶氮染料的制备一般用芳伯胺经重氮化，再与芳胺或酚类偶合而成：



其他还有醌类与胍类缩合、硝基化合物在碱性介质中还原等方法。

用单偶氮染料染色时水溶性染料可在染浴中对纤维染色，不溶性染料则通过重氮化偶合而使染料在纤维上形成。通用方法是将纤维先用偶联组分碱性溶液如 2-萘酚氢氧化钠溶液浸泡，然后用重氮盐的弱酸性溶液如重氮化的对硝基苯胺进行偶合而显色。由于重氮化偶合过程一般在低温加冰冷却情况下进行，生成的染料称为冰染染料。

(程铸生)

偶极矩

(dipole moment) 距离为 l ，电量为 $\pm q$ 的两个点电荷构成一个电偶极子，用电偶极矩（简称偶极矩） $\mu = ql$ 来表征。偶极矩是一个向量，方向规定从负电荷指向正电荷。一组点电荷 $\{q_i\}$ 的偶极矩由下式计算：

$$\mu = \sum_i q_i r_i, \text{ 式中 } r_i \text{ 是从坐标原点到电荷 } q_i \text{ 的径矢。正负电荷中心不}$$

重合的分子称为极性分子，可以抽象地看成一个偶极子，用它的偶极矩来度量其极性的大小。分子偶极矩中原子核电荷的贡献为 $\mu_N = \sum_a q_a R_a$ ， q_a

和 R_a 分别为核 a 的电荷及其径向量；电子的贡献为 $\mu_e = \int p(r) dr$ ，其中 $p(r)$ 是空间 r 点的电子电荷密度。总偶极矩 $\mu = \mu_N + \mu_e$ 。偶极矩用库·米作单位。

在外电场存在时分子的电子电荷密度和核几何构型偏离其平衡位置，称为变形极化，由此产生的偶极矩称诱导偶极矩 μ_i ，其大小与外加有效电场强度 E 成正比： $\mu_i = \alpha_0 E$ ，式中比例系数 α_0 称为分子的极化率； ϵ_0 为真空介电常数。

在外电场存在下，一个偶极子的势能为： $V = -\mu \cdot E = -\mu E \cos \theta$ ，式中 θ 是 E 和 μ 之间的夹角。极性分子虽然有永久偶极矩，但由于热运动，偶极矩的取向是紊乱的，在没有外加电场存在时宏观物体中分子的平均偶极矩为零。当加上外电场后，偶极子沿电场强度方向择优取向，根据玻耳兹曼定律

$$\text{可以求得分子由于转向产生的平均偶极矩 } \mu_t \text{ 为： } \mu_t = \frac{\mu^2}{3kT} E,$$

式中 k 为玻耳兹曼常数， T 为热力学温度。于是在外电场存在时分子的总平均偶极矩 μ_a 为： $\mu_a = \mu_i + \mu_t = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E$ ，式中 μ_i 为

诱导偶极矩。若单位体积内有 N 个分子，则在电场存在下它的表观偶极矩为 $P = N \mu_a = \epsilon_0 N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 kT} \right) E$ 。 P 又称为介质的极化强度向量。通常

$$\text{定义摩尔极化率为： } P_M = \frac{N_A}{3} \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 kT} \right), \text{ 式中 } N_A \text{ 为阿伏伽德罗数。 } P_M$$

与介质的介电常数 ϵ 有直接的关系， $P_M = \frac{M}{d} \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)}$ ，式中 M 、 d 分别

为介质的分子量和密度。上式称为克劳修斯-莫索提-德拜方程式，它给出一种测定分子的极化率和永久偶极矩的方法：在不同温度下测定介质的介电常数和密度，求出 P_M 与温度的关系，就可以由 P_M 对 $1/T$ 作图得到的直线的截距和斜率求出 α_0 和 μ 的数值。

实验资料证明：如果给分子的每个化学键和基团指定适当的偶极矩，则分子的偶极矩近似等于它的各个键偶极矩和基团偶极矩的矢量和。例如 CH_3Cl 的偶极矩近似等于三个 C—H 键偶极矩和一个 C—Cl 键偶极矩的矢量和 或者一个 CH_3 基团偶极矩和一个 C—Cl 键偶极矩的矢量和。利用这种方法可以近似计算几何结构已知的分子的偶极矩。反过来，根据测定的偶极矩可以区别

分子异构体或推断分子的几何构型。例如二氯乙烯有两个异构体，沸点分别为 60.3 和 47.5 。前者的偶极矩不等于零，而后者等于零，由此可以判断前者为顺式异构体，而后者为反式异构体。

$$\text{一个偶极子在远离其中心}R\text{处产生的电势为}\varphi = \frac{\mu \cdot R}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{\mu \cos\gamma}{4\pi\epsilon_0 R^2},$$

式中 γ 为 μ 和 R 之间的夹角。因此极性分子与其周围分子之间存在偶极相互作用。这种作用影响物质的许多性质，例如使沸点升高。高极性分子组成的液体的介电常数大，是离子型化合物的良好溶剂，因为它一方面通过离子-偶极作用产生溶剂化离子，一方面减弱正负离子间的库仑引力，两者都有助于组成化合物的离子分散到溶剂中去。

(黎乐民)

帕拉采尔苏斯

(Paracelsus 1493~1541) 真名为 Philippus Aureolus Theophrastus Bombastvon Hohenheim。瑞士化学家、医学家、自然哲学家。1493年11月10/14日生于艾恩西德伦。1541年9月24日卒于奥地利苏尔茨贝格。帕拉采尔苏斯是他约在1529年自取的绰号。

他自幼得到其父(医生)的教育,学习了矿业学、矿物学、植物学和自然哲学。后又受教于一些著名主教。1514年后,在奥地利和中非的矿山中担任外科医生。1527~1528年间,一度担任巴塞尔大学医学教授。

他对医学和炼金术都相当熟悉。他认为可以把炼金术表述为将天然的原料加工成为适合某种新要求的、对人类有益的任何过程。这是一个包括所有化学工艺和生物化学工艺的定义。例如,工人将矿石炼成金属,厨师用肉类、麦粉做成食物,药剂师从天然矿物和植物中提取出药物都是炼金术,甚至人的消化过程也可视为一个炼金过程。

他在化学理论方面,认为构成各种物质的是三种要素,即“水银”、“硫”和“盐”。但他并不认为它们是构成万物的三种物质元素,而强调它们是比较实物抽象得多的物性要素,决定着物质的性质和形态。“硫”是易燃性的要素或灵魂;“水银”是液体性和金属性的特征;而盐决定物质的固体状态,表现出固定性的、聚集性的和沉积性的状态。按照他的这种见解,木柴燃烧时,冒出的火焰是硫的体现,挥发掉的是水银要素所衍生,留下的灰烬则是盐的体现。

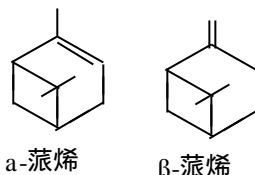
帕拉采尔苏斯认为一切物质都是活体,并且都在自然过程中趋于完善,而人们为了实现自己的某种目的,可以加速或改造这种过程。例如,人们能够调整贱金属体内失调的硫与水银的比例,使之“健康”、完美而变为贵金属。关于人体,他认为小宇宙(人体)与大宇宙是极相似的,其本质与万物一样,都是一个化学体系,由三要素所控制,医生的任务就是使失调的人恢复人体内三要素的平衡,他力主采用矿物药。

帕拉采尔苏斯和他的弟子们通过对矿物药剂的制备和性质、疗效的研究,探讨了许多无机物的分离、提纯手段,进行了一些无机合成的实验,总结了它们的性质,做了分类。他们在这些研究中逐步清除了很多炼金术的神秘色彩,丰富了人们的化学知识,带动了很多医生研究化学。他本人就区分过白矾和胆矾,研究过二氧化硫的漂白作用,描述过铁和硫酸作用而产生某种气体,通过冷冻法浓缩过葡萄酒。帕拉采尔苏斯从根本上改变了医学和化学的发展道路。

(赵匡华)

蒎烯

(pinene) 萜中最重要的代表，分子式 $C_{10}H_{16}$ 。有 α -和 β -蒎烯两种异构体，二者均存在于多种天然精油中。松节油中含有 58 ~ 65% 的 α -蒎烯和 30% 的 β -蒎烯。



α -蒎烯的右旋体存在于带蜡松节油和中国海南岛产松节油中，左旋体则存在于西班牙、奥地利松节油和中国广大产区的松节油中。 β -蒎烯均为无色液体，右旋体的沸点 156 °C，相对密度 0.8591 (20/4 °C)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 51.14^\circ$ 。

α -蒎烯在空气中能自动氧化聚合变稠，故常用抗氧化剂，例如二叔丁基对甲酚加以防止。 α -蒎烯氢化，生成蒎烷；也可异构成含 3 ~ 6% β -蒎烯的混合物。 α -蒎烯在硫酸作用下水合开环，生成松油醇。 α -蒎烯用酸处理，发生瓦格纳-米尔魏因重排反应，这是一个正碳离子型的重排，能生成 2-氯蒎和蒎烯。由蒎烯或 2-氯蒎都可制成樟脑，因此它是一个重要工业原料。

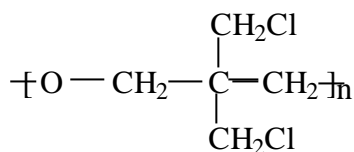
α -蒎烯可用于矫正一些工业产品的香味，并可做涂料溶剂、杀虫剂和增塑剂等。

β -蒎烯在松节油中含量较 α -蒎烯低得多，在美国大量从松节油中分馏得到，中国思茅松节油含 β -蒎烯约 30%。右旋体的沸点 164 ~ 166 °C，相对密度 0.8654 (20/4 °C)， $[\alpha]_D^{20} + 28.6^\circ$ 。 β -蒎烯类似 α -蒎烯，遇热极易异构化成 α -蒎烯；也可水合和异构化成蒎烯。

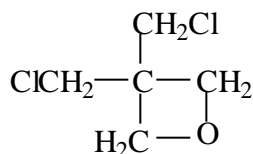
β -蒎烯的主要工业用途为热裂解成月桂烯，作为合成开链萜的原料；与甲醛加成生成诺卜醇，其乙酸酯用作香料。以 β -蒎烯为原料，已生产出多种香料和维生素 A、维生素 E 等。

(刘铸晋 陆仁荣)

盼通



(Penton) 又名聚氯醚或聚 3,3-二(氯甲基)丁氧环。为一种由单体 3,3-二(氯甲基)丁氧环经开环聚合而成的热塑性氯化聚醚。1954 年 A.C.法辛等首先用三氟化硼作催化剂,使上述单体进行正离子聚合,得到高分子量的具有氯甲基侧链的线型聚醚。1959 年在美国工业化,商品名盼通,1972 年末已停止生产。性质盼通为浅黄色半透明固体。由于主链上的规整结构和氯甲基极性基团,盼通具有较高的熔融温度(181)、结晶度和良好的物理力学性能。它有两种结晶构型:聚合物熔融后缓慢冷却,可得到坚硬的 型晶体;非晶态聚合物缓慢加热,可得到柔韧而半透明的 型晶体,但加热到 115 以上时仍会逐渐转变为 型。相对密度为 1.4 ;高温蠕变小 ;吸水率仅为 0.01 % ;尺寸稳定性高;在冷热交替和潮湿环境中仍能保持一定的力学性能,但在低温下性能较差。由于其含氯量很高,盼通不易燃烧。具有优异的耐腐蚀性能,能在较高温度下耐多种酸、强碱和常用有机溶剂。其耐磨性优于聚酰胺、聚碳酸酯等。制得薄膜的透气性,比聚烯烃薄膜低得多。



制备 单体 3,3-二(氯甲基)丁氧环(结构式如左)是由季戊四醇经氯化处理生成三氯化物后,再与氢氧化钾醇溶液反应,脱去部分氯化氢而制得的。单体必须经精馏提纯后才能供聚合用。聚合时除三氟化硼体系外,工业上常用各种烷基铝化合物作催化剂,用水作助催化剂。添加少量环氧丙烷或环氧氯丙烷,可以促进聚合。由于单体含有的 4 元张力环开环,它的聚合热高,为 20.2 千卡/摩尔。可用本体聚合和溶液聚合方法聚合。

应用 盼通主要用于在较高温度(达 120)的腐蚀介质中使用的零部件、衬里和涂层,如化工管道、反应器和储槽等设备的涂料、衬里和密封件。还可挤出成型,制成棒、管和薄片;注射成型,制成活塞、泵和精密机械的耐磨零部件;制成纤维,用于编织耐腐蚀的绳索和滤布。

(谢洪泉)

泡利原理

(Pauli principle) 在一个原子中, 最多只能有两个电子处于由 n 、 l 、 m 规定的同一状态 (习惯上叫轨道), 但这两个电子的自旋方向必然相反; 或者说在一个原子中不可能有两个或更多个电子具有完全相同的四个量子数。一组 n 、 l 、 m 、 m_s 为一个量子态, 每个量子态只能容纳一个电子。

在给定 n 、 l 时, 因 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共有 $(2l+1)$ 个状态, 在每一种状态中的 $m_s=+1/2$ 或 $-1/2$, 因此在给定 n 、 l 时, 共有 $2(2l+1)$ 个 m 和 m_s 不全同的量子态, 即只能容纳 $2(2l+1)$ 个电子。 $l=0$ 的状态即 s 状态, 只能容纳 2 个电子; $l=1$ 的状态, 即 p 状态可容纳 6 个电子; $l=2$ 时是 d 状态, 可容纳 10 个电子; $l=3$ 的 f 状态, 可容纳 14 个电子。总之, 从泡利原理可以知道: 原子中具有相同主量子数 n 的电子数目为 $2n^2$:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = \frac{2+2(2n-1)}{2} \times n = 2n^2$$

$n=1$ 的第一能级最多只能容纳 2 个电子; $n=2$ 的第二能级最多能容纳 8 个电子;。在不违背泡利原理前提下, 电子按能量最低原理逐个填入轨道。

碳原子有 6 个电子, 前 4 个电子的构型和铍原子 (见图) 相同, 最后两个电子排在 p 轨道上, 而 $2p$ 有三个轨道, 按照洪德规则 (见电子构型) 两个电子排在两个轨道上。

(严宣申)

泡沫

(foams) 彼此被液膜隔开的气泡的聚集物，是气体在液体中的分散体系，内相(气体)的体积分数一般大于90%。泡沫在生产实际中有很多应用，如泡沫浮选、泡沫分离、泡沫灭火等。

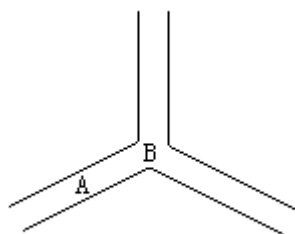


图1 普拉托交界

泡沫的形成和稳定性 泡沫的形成非常简单，只要向起泡剂(表面活性剂或高分子化合物)溶液中通入气体，在溶液表面即有泡沫生成。泡沫形成后，气泡壁间夹带上的液体在重力作用下向下流失，液膜逐渐变薄，气泡互相接近而变形。图1是三个气泡互相接近时的变形情况，三个气泡的交界处称为普拉托交界。根据拉普拉斯方程，A处的压力大于B处，膜中液体向普拉托交界处流动，液膜进一步变薄。在此过程中，如果液膜强度不够，则液膜破裂，泡沫逐渐消失。如果起泡剂能在气-液界面吸附形成较紧密的单分子层，则液膜变薄到一定厚度后，两个单分子层在液相相遇而发生空间阻碍作用或两个扩散双电层重叠而发生电性排斥作用，此两种作用均可阻止液膜进一步变薄。液膜在某一厚度达到平衡，泡沫可处于暂时稳定状态。因此，吸附单分子层在接近时造成的空间阻碍作用和双电层的排斥作用愈大，泡沫愈稳定。

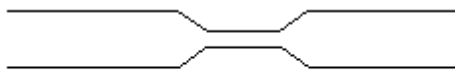


图2 液膜弹性示意图

泡沫中液膜受外界搅动时会发生局部变薄(图2)。变薄的区域中，由于表面面积的扩大，表面上吸附的起泡剂的浓度下降，表面张力上升，因而吸附在液膜表面未受搅动处的起泡剂分子向薄膜处的表面迁移，使薄膜处的表面张力和吸附量恢复原值。起泡剂迁移时，带着液面下的一层水分子移动，因而薄处的液膜厚度也增加。此种作用称液膜的弹性效应，此效应的大小可用液膜弹性系数E来表示：

$$E = \frac{2dy}{d\ln A}$$

式中 γ 为表面张力；A为液膜面积。E越大，液膜抵抗外界干扰的能力越大，泡沫越稳定。E的大小与起泡剂在表面的吸附量和体相的浓度有关。表面吸附量大，扩大表面时表面张力的变化就大，因而E大。当液膜受干扰处的表面浓度下降时，体相中起泡剂分子也必然向表面扩散和在表面吸附。体相浓度愈大，这一过程进行愈快，因而E愈小。因此，起泡剂在体相中浓度应有一最适宜值，此值在胶团临界形成浓度附近。浓度愈小，则吸附量愈小，膜的强度和弹性效应愈小。浓度超过胶团临界形成浓度后，吸附量不变，但膜的弹性效应却会下降。

除了膜的强度和膜的弹性外，影响泡沫稳定性因素还有体相粘度和表面粘度。体相粘度和表面粘度大，则排液速度慢，泡沫稳定。另外，泡沫总是由大小不均的气泡组成，根据拉普拉斯方程，小泡中气体压力比大泡中的大，于是气体从小泡穿过液膜扩散到大泡中，小泡消失，大泡变大，最终泡沫破坏。如果起泡剂分子吸附膜排列紧密，表面粘度大，则气体分子不易透过，泡沫稳定。

为了增加泡沫稳定性，常加入极少量稳泡剂（碳链较长的极性有机物，如月桂醇），稳泡剂和起泡剂不仅可在表面形成紧密的混合膜，而且还可降低起泡剂的胶团临界形成浓度和降低起泡剂的吸附速度，因而可增加膜的弹性，使泡沫稳定性增加。

消泡 即在较短时间内破坏一个泡沫体系。常用的消泡方法是加入可溶或不溶的极性有机物，这些物质可在表面上吸附或展开，置换原起泡剂，本身又形不成稳定的液膜，因而有消泡作用。常用消泡剂有短链或支链的醇类（如异戊醇）、磷酸酯类（如磷酸三丁酯）、硅油、含氟极性有机物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物等。

参考书目

M.J.Roson, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1978.

（李外郎）

锫

(berkelium) 一种人工放射性元素，化学符号 BK，原子序数 97，属锕系元素。半衰期最长的同位素是锫 247。锫以发现地美国的伯克利 (Berkeley) 命名。

发现 1949 年 S.G.汤普森、A.吉奥索和 G.T.西博格用加速到 35 兆电子伏的 α 粒子轰击镅 241 时，发现锫 243。其核反应为： $^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{Bk}$ 。

性质 锫为银白色金属。已发现质量数为 240 和 242~251 的锫同位素，其主要核性质见表。

锫同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
240	5min	α +EC ; SF*	247	1380a	
242	7min	EC	248	> ga	?
243	4.5h	EC ;	249	320d	α ;
244	4.35h	EC ;	250	3.217h	-
245	4.90d	SF	251	56min	-
246	1.80d	EC			

* SF 表示跟随 α +EC 后的自发裂变

金属锫有两种同素异形体 (α 体和 β 体)，熔点为 986 ± 22 。锫原子的电子构型为 $(\text{Rn}) 5f^8 6d^1 7s^2$ 或 $(\text{Rn}) 5f^9 6d^0 7s^2$ 。在水溶液中有 +3、+4 两种氧化态，离子形式为 Bk^{3+} 和 Bk^{4+} 。用强氧化剂可把锫 (α) 氧化至锫 (β)。锫 (β) 是一种强氧化剂，在水溶液中不稳定。锫的化合物的溶解性质与相同氧化态的其他锕系元素相似。锫 (α) 的氟化物、草酸盐不溶于酸。锫 (α) 的碘酸盐、磷酸盐不溶于酸。锫 (α) 和锫 (β) 的硝酸盐、氯化物、溴化物、碘化物、高氯酸盐、硫酸盐可溶于水。

制法 在锫的同位素中，锫 247 的半衰期最长，但它只能以加速的 α 粒子或质子轰击镅而制得，因此不能以可称量规模生产。能以可称量规模制得的是锫 249，它是在高通量反应堆中辐照铀、镅、钷靶而制得的。同时生成的还有钷、镱、镱等超铀元素。从辐照靶中分离锫 249，通常与分离其他共存的超铀元素同时进行。由于铀与锫的电化学性质相似，铀 (α) | 铀 (β) 与锫 (α) | 锫 (β) 的标准电极电位相差不大于 60 毫伏，因此，锫与铀的分离常成为纯化锫中的一个困难问题。

参考书目

J.J.Katz and G.T.Seaborg, The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen, London, 1957.

(林漳基)

配分函数

(partition function) 统计力学的基本概念之一，所有的热力学量都可由它求算。

单粒子配分函数 设单粒子的能级用 ϵ_i ($i=1, 2, 3, \dots$) 表示，各个能级 ϵ_i 分别对应 ω_i 个量子态 (即 ϵ_i 的简并度为 ω_i)。 $\omega_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ 称为能级 ϵ_i 的有效量子态数，式中 k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度。另外，也可以对单粒子的量子态用 $1, 2, 3, \dots, r$ 编号，第 r 个量子态的能量用 ϵ_r 表示， $\exp(-\epsilon_r/kT)$ 称为这一个量子态的有效量子态数。单粒子所有可及有效量子态数的总和称为单粒子配分函数 q ：

$$q = \sum_i \omega_i \exp(-\epsilon_i / kT) = \sum_r \exp(-\epsilon_r / kT)$$

式中 \sum_i 是对可及能级求和； \sum_r 是对可及量子态求和。

一个粒子包括有平动、转动、振动等运动形态，如果这些运动形态彼此独立 (或近似独立)，则粒子配分函数可分解成各运动形态配分函数的乘积，称为配分函数分解定理。在化学反应中，一个体系变化前后核保持不变，除某些特殊情况外，核配分函数不予考虑， q 便可表示成：

$$q = q_t q_r q_v q_e$$

式中 q_t 、 q_r 、 q_v 、 q_e 分别为平动、转动、振动、电子配分函数。

平动配分函数 一个质量为 m 的粒子，在体积 V 内自由运动时，粒子不受力，所以势能是常数。为简便起见，通常将势能作为零，实际上是将粒子的静止态作为平动能量的零点。根据量子力学，自由粒子的平动能级 ϵ_i 为：

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (p^2 + q^2 + r^2)$$

式中 h 为普朗克常数，平动量子数 p 、 q 、 r 的取值为 $1, 2, 3, \dots$ 。对应于上述能量零点的平动配分函数 q_i 为：

$$q_i = \sum_{p,q,r=1}^{\infty} \exp(-\epsilon_i / kT) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

平动配分函数是宏观参量温度、体积的函数，而且与体积成正比，因此，单位体积的平动配分函数只是温度的函数。

转动配分函数 对于刚性异核双原子分子，设两原子绕通过质心且垂直于两核连线的轴的转动惯量为 I ，则分子绕质心转动的转动能级公式为：

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

式中 J 为转动量子数，取值为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 。能级的简并度为：

$$\omega_r = 2J + 1$$

转动配分函数为：

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{J=0}^{\infty} \omega_r \exp(-\epsilon_r / kT) \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp[-\theta_r J(J + 1) / T] \end{aligned}$$

式中 θ_r 为分子的转动特征温度。当 $T \gg \theta_r$ 时，上式求和可用积分代替，结果为：

$$q_r = \frac{T}{\theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

实际上，所有直线分子的转动配分函数在 $T \gg \theta_r$ 时都可表示为：

$$q_r = \frac{T}{\sigma \theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

非对称分子的 $\sigma = 1$ ，对称分子的 $\sigma = 2$ 。 σ 称为分子的对称数，它来源于分子的一定对称性。对非直线性分子，一个分子在物理上所有相同取向的数目称为分子的对称数， σ 等于分子绕各个独立的对称旋转轴转动时，容许分子取向相同的数目之和。

设分子具有 n_i 个独立的 i 重旋转轴，则求算分子对称数的公式为：

$$\sigma = \sum_i n_i (i - 1) + 1$$

振动配分函数一维谐振子以自然平衡位置为能量零点的能级公式为：

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

式中 ν 为频率。振动量子数 v 的取值为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 。各能级都是非简并的，因而一维谐振子的配分函数为：

$$q_v = \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\varepsilon_v / kT) = \frac{\exp(-\theta_v / 2T)}{1 - \exp(-\theta_v / T)}$$

式中 θ_v 为振动特征温度。

电子配分函数原子或分子中的电子也有它的能级和量子态。设电子能级与其简并度分别用 ε_{θ_i} 、 ω_{θ_i} ($i=0, 1, 2, \dots$) 表示，如果选电子最低能级为能量零点，即取 $\varepsilon_{\theta_0} = 0$ ，则电子配分函数为：

$$q_{\theta} = \sum_{i=0}^{\infty} \omega_{\theta_i} \exp(-\varepsilon_{\theta_i} / kT)$$

(高执棣)

配合物的不稳定性

(instabilities of coordination compounds) 见配合物的稳定性。

配合物的稳定性

(stabilities of coordination compounds) 配离子在溶液中离解为金属离子和配体并达到平衡时离解程度的大小。这是配合物(见配位化合物)最基本性质之一。通常用稳定常数作为衡量稳定性的尺度。

配合物在溶液中的稳定性与氧化还原稳定性和热稳定性有区别。氧化还原稳定性决定于中心原子氧化还原的难易,受中心原子电离势、水合热等因素的影响;热稳定性是配合物受热分解为其组分的难易,与配位原子和中心原子之间的键能有关。配合物在溶液中的稳定性不仅决定于键能,还决定于水合作用。

配合物在溶液中的稳定性与中心原子的半径、电荷及其在周期表中的位置有关,例如过渡金属的核电荷高,半径小,有空的d轨道和自由的d电子,它们容易接受配体的电子对,又容易反馈d电子给配体,均易形成稳定的配合物;与此相反,碱金属、碱土金属的极化性低,具有惰性气体结构,形成配合物的能力较差。在广义酸碱理论中,把这类极化性低的、外电子层难于变形的中心原子称为硬酸;把前一类极化性高并有易于激发d电子的中心原子称为软酸,例如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Hg^{2+} 是典型的软酸。介于两类之间的称为交界酸,例如 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 等。

硬酸与配位原子形成配合物的稳定性的顺序如a所示,软酸的顺序如b所示:

$\text{N} \gg \text{P} > \text{As} \gg \text{Sb} > \text{Bi}$

$\text{N} \ll \text{P} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$

$\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} \gg \text{Te}$

$\text{O} \ll \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$

$\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

$\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

a

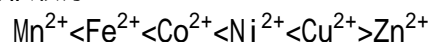
b

N、O、F都是电负性高、体积小难变形的原子,具有这类配位原子的配体称为硬碱;反之,含有配位原子P、S、I的配体称为软碱;性质介于二者之间的配体称为交界碱,如 Br^- 、 Cl^- 。

硬酸与硬碱、软酸与软碱形成的配合物较为稳定。例如 Fe^{2+} 为硬酸, Hg^{2+} 为软酸,它们与F⁻形成配合物的稳定常数的对数 $\lg K_1$;分别为6.04和1.03, Fe^{3+} 与 I^- 不形成配合物,而 HgI^+ 的 $\lg K_1$ 则高达12.87。

中心原子的d电子数目也影响配合物的稳定性,第一过渡系金属离子的高自旋配合物的稳定性,从 Mn^{2+} 至 Cu^{2+} 随d电子数目的增加而递增,至 Cu^{2+} 达到最大

值,称为欧文-威廉顺序:



含有一个以上配位原子的配体称为多齿配体,它与金属离子生成的环状螯合物(见螯合作用)有较大的稳定性(称螯合效应)。环的多少、大小对稳定性有影响。一般,环数越多,螯合物越稳定,如乙二胺四乙酸根能与大多数金属离子形成五个五元环的稳定配合物(图1)。通常以五元环和六元环形成的配合物最为稳定。若环上有双键,则六元环形成的配合物最稳定。

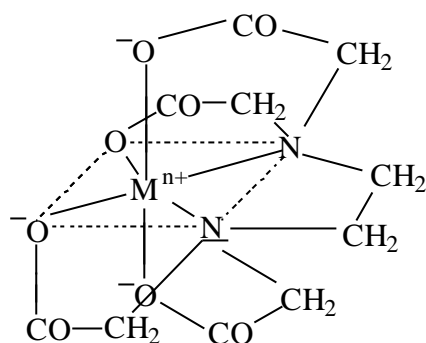
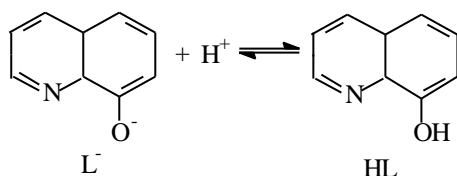


图1 五个五元环的配合物

配体上取代基的亲电性可增加配体的碱性，使配合物的稳定性增加；但也可产生空间阻碍，使稳定性下降。在分析化学中常利用改变取代基来提高对某一金属离子的选择性，如 8-羟基喹啉能与 Al^{3+} 和 Be^{2+} 生成难溶配合物。如果在 2 位上引入甲基，则由于产生空间位阻，不能与 Al^{3+} 形成八面体配合物，而能与 Be^{2+} 形成四面体构型的稳定配合物，所以 2-甲基-8-羟基喹啉可用于 Al^{3+} 和 Be^{2+} 共存下的 Be^{2+} 定量分析。

许多配体 L^- 可以接受质子生成弱酸 HL ，如：



$$pK_a = \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+][\text{L}^-]}$$

配体的碱性表示其亲质子的能力，即配体的亲核能力。配体的碱性越强，其亲核能力越大，与金属离子生成的配合物也越稳定。用 pK_a 表示碱性的强弱，在没有空间位阻时， pK_a 和 $\lg K$ 之间呈线性关系，称为直线自由能关系。

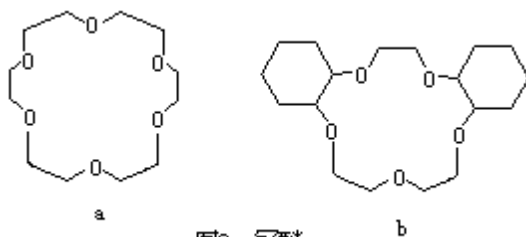


图2 冠醚

冠醚是一类特殊的多齿配体，环上的氧原子与金属离子以离子偶极键相连。这类配合物的稳定性与金属离子的大小和冠醚的空腔半径的匹配程度有关。如 18-冠-6 (图 2a) 的腔径为 2.6 ~ 3.2 埃，与 K^+ (离子半径 2.66 埃) 和 Ba^{2+} (2.7 埃) 相匹配，所以 18-冠-6 的 K^+ 和 Ba^{2+} 的配合物，比其他碱金属、碱土金属配合物的稳定性更高。含氧冠醚与配位能力最弱的碱金属、碱土金属可生成稳定的配合物，如二环己基-15-冠-5 (图 2b) 与钠的配位能力很强，能把玻璃容器上的 Na^+ 剥离下来。这类冠醚已用于碱金属的分离。

参考书目

日本分析化学会编：《错形成反应》，丸善，东京，1974。
R.G.Pearson, Journal of Chemical Education, 45, pp. 581, 643, American Chemical Society, U.S.A., 1968.

(罗勤慧)

配合物的异构现象

(isomerism of coordination compounds) 指化学组成完全相同的一些配合物 (见配位化合物) 由于配体原子围绕中心原子的排列不同而引起结构和性能不同的一些现象。其中最重要的是几何异构和旋光异构现象。

几何异构现象主要发生在配位数为 4 的平面正方形结构和配位数为 6 的八面体结构的配合物中。在这类配合物中, 配体围绕中心体可以占据不同形式的位置。通常分顺式和反式两种异构体。顺式是指相同配体彼此处于邻位, 反式是指相同配体彼此处于对位。这类几何异构现象在直线构型 (配位数为 2)、三角构型 (配位数为 3)、四面体构型 (配位数为 4) 的配合物中是不存在的。因为上述构型中所有配位位置都是彼此相邻的。

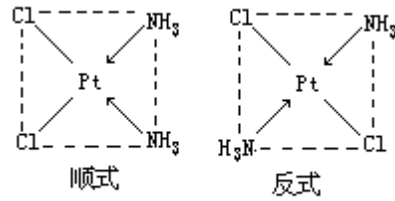


图1 二氯二氨合铂(II)的几何异构体

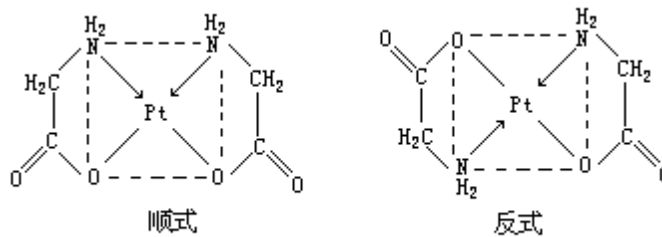


图2 $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ 的几何异构体

平面 4 配位配合物中几何异构现象研究得最多的是 Pt () 和 Pd () 的配合物, 最著名的是顺式和反式的二氯二氨合铂 () $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (图 1)。具有不对称二齿配体的平面正方形配合物, 例如 $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$, 也有顺式和反式异构体 (图 2)。在八面体配合物中, 6 个单齿配体 A 配位的八面体配合物 $[MA_6]$ 中 (M 为金属中心原子) 的 A 为别的单齿配体 B 顺序取代时, 生成配合物异构体的种类见图 3。由

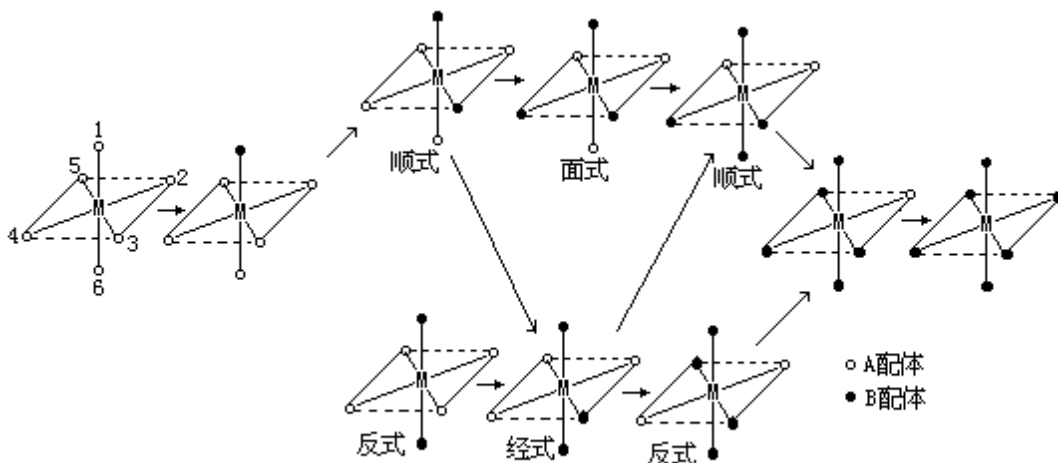


图3 $[MA_{6-x}B_x]$ 的几何异构体

图3可知,在 $[MA_4B_2]$ 、 $[MA_3B_3]$ 和 $[MA_2B_4]$ 中各生成两种几何异构体。 $[MA_4B_2]$ 和 $[MA_2B_4]$ 的异构现象相同。根据配位位置,顺式是1,2-异构体,反式是1,6-异构体。 $[MA_3B_3]$ 的两种异构体,若3个A和3个B各占八面体的一个三角面的顶点,则称为1,2,3-式、面式或顺-顺式;3个A和3个B各占八面体外接球的一条子午线则称为经式、顺-反式或1,2,4-式(或1,2,6-式)。 $[MA_4X_2]$ 型配合物,如 $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ 生成顺式(紫色)和反式(绿色)两种几何异构体(图4)。

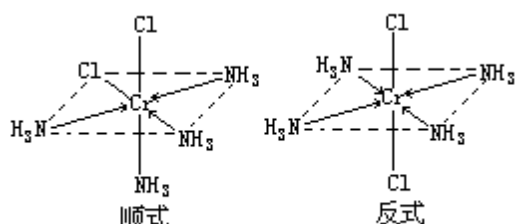


图4 $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ 的几何异构体

$[MA_3X_3]$ 型配合物,如 $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ 和 $[Pt(NH_3)_3Br_3]^+$ 等只生成面式和经式两种几何异构体(图5)。

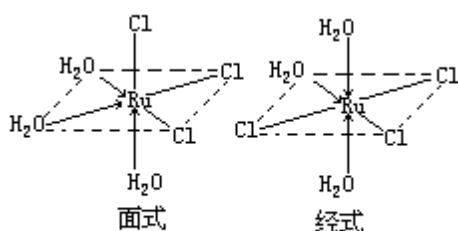


图5 $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ 的几何异构体

含链状ABA型3齿配体的配合物,如 $[Cr(dien)Cl_3]$ (dien代表二乙烯三胺配体)有三种几何异构体(图6)。

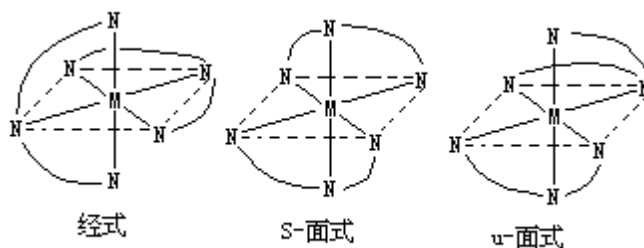


图6 $[Cr(dien)Cl_3]$ 的几何异构体

对于配位数为5、7和8的配合物,原则上也会出现几何异构现象,但实际观察到的极少,并都是新近发现的。5配位化合物 $(Ph_3P)_2[(CF_3)_2C_2S_2]Ru(CO)$ 有橙色和紫色两种异构体,均属四方锥构型(图7),Ph为苯基。

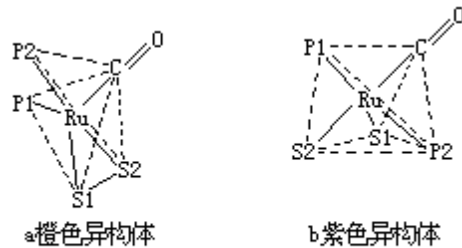


图7 $(\text{Ph}_3\text{P})_2[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]\text{Ru}(\text{CO})$ 的几何异构体

几何异构体可用多种方法鉴别，例如偶极矩、X 射线晶体衍射（见晶体的衍射效应）、可见-紫外吸收光谱和拆分方法等。其中 X 射线晶体衍射方法是最直接的。

旋光异构现象 当一种分子具有与它的镜像不能重叠的结构时就产生旋光异构现象，形成具有光学活性的两种旋光异构体（或称对映体）。例如 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 类型（en 为乙二胺）的配合物有顺式和反式两种几何异构体，其中只有顺式具有光学活性，可以分离出两种旋光异构体（图 8）。这两种旋光异构体的一般物理化学性质相同，但对偏振光的旋转方向不同。

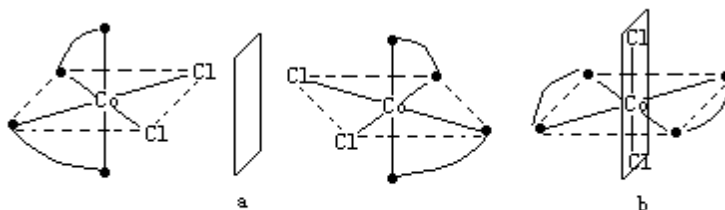


图8 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 的几何异构体

a 顺式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 的旋光异构体
b 反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 有对称平面

对偏振光平面向右旋的称右旋异构体，用符号 D 表示；对偏振光向左旋的称左旋异构体，用符号 L 表示。由于一对旋光异构体的能量相同，合成中往往形成等量的产物，即得到不显光学活性的外消旋混合物。

具有三个双齿配体的八面体配合物如 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 没有对称平面和对称中心，因此存在两种旋光异构体（图 9，a、b 中都只列出一种异构体）。

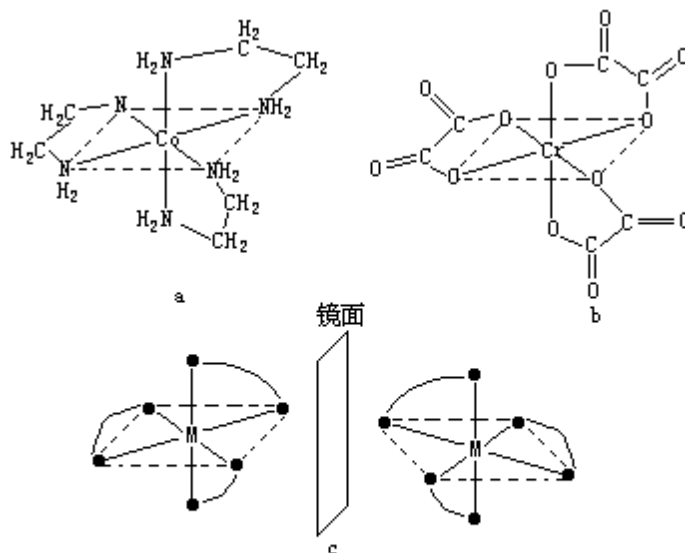


图9 光学活性配合物
 a $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ b $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
 c 任何一种三螯合物的两种旋光异构体

四面体配合物一般非常活动，很难分离出异构体形式。虽然如此，还是有含两个不对称双齿配体的这类配合物被拆分成光学活性形式（见外消旋体的拆分），例如 $\text{Be}[\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ （图 10）。

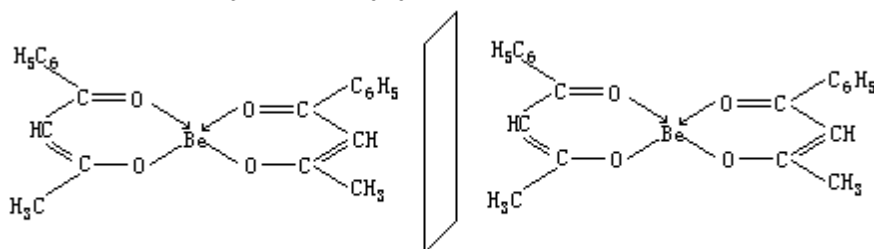
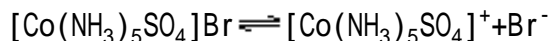
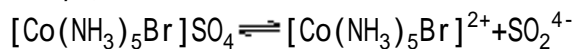


图10 $\text{Be}[\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ 的旋光异构体

平面正方形配合物除配体本身具有光学活性外，还未见有旋光异构体，因为一般情形下平面正方形配合物的分子平面就是分子的对称面。

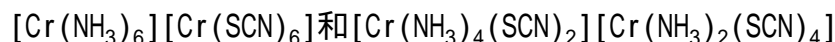
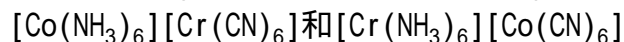
其他异构现象 属于构造异构现象的有以下几种：

离子异构 具有相同分子式的配合物，由于配位阴离子不同，在水溶液中产生不同的离子，例如：

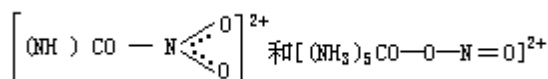


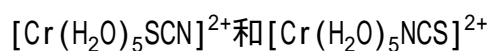
如果处于不同配位位置的是水分子，则称为水合异构，如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ （紫色）和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （绿色）。

配位异构 指化合物中阳离子和阴离子两者都是配离子。但其中配体的分配可以改变，因而产生不同的异构体，例如：

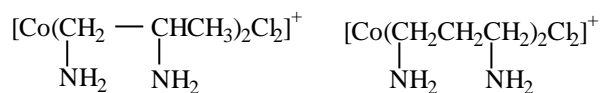


键合异构 有一些配体能够以两种形式或多种不同方式与金属键合，例如：





配体异构 如果配合物中两个配体是异构体，则相应的配合物也是异构体。例如 1,2-二氨基丙烷和 1,3-二氨基丙烷是异构体，它们生成的配合物：



也是异构体。

参考书目

戴安邦主编：《配位化学》（无机化学丛书），科学出版社，北京，1987。
J.E.Huheey, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, 3rd ed., Harper & International Science, Cambridge, 1983.

（庄瑞舫）

配位场理论

(ligandfieldtheory) 说明和解释配位化合物的结构和性能的理论。在有些配合物中, 中心离子(通常也称中心原子)周围被按照一定对称性分布的配位体所包围而形成一个结构单元。配位场就是配位体对中心离子(这里大多是指过渡金属络合物)作用的静电势场。由于配位体有各种对称性排布, 遂有各种类型的配位场, 如四面体配位化合物形成的四面体场, 八面体配位化合物形成的八面体场等。

有三种理论用于说明和解释配合物的结构和性能: 价键理论、晶体场理论和分子轨道理论。由 L.C. 鲍林提出的价键理论, 在说明配合物(或配离子)的几何构型和磁学性质是很有效的(表 1), 但对含有较多的 d 电子的过渡金属配合物的稳定存在和配合物的电子光谱却不能给予满意的解释。因此, 目前价键理论已基本不用了。而处理离子型配合物的晶体场理论和处理共价型配合物的分子轨道理论的结合成为配位场理论, 在 20 世纪 50 年代以来得到迅速发展, 用于讨论过渡金属配合物的物理化学性质。晶体场理论和分子轨道理论则是配位场理论的两种极限情况。

表 1 未成对电子数与性质的关系

未成对电子数	4 (高自旋)	0 (低自旋)
磁性	顺磁性	抗磁性
实例	CoF_6^{3-} , $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

晶体场理论由 H.A. 贝特和 J.H. 范扶累克提出的一种点电荷模型, 认为配位体与中心离子的作用类似于离子晶体中正、负离子的静电吸引力, 而不考虑中心离子的轨道与配位体轨道的重叠。

在无配位场存在下的中心离子是自由的, 其电子云分布是球形对称的, 五个 d 原子轨道处于同一个能级, 这叫简并态。当配合物形成, 即存在配位场的作用下, 这些 d 轨道能级就要发生分裂(即部分消除简并), 一部分能级处于比原能级高的位置, 另一部分能级则处于比原能级低的位置, 这称为能级分裂。例如 CoF_6^{3-} 配离子, 在 6 个氟离子形成的八面体场作用下, 过渡金属离子的 d 轨道能级分裂为两组(图 1), 能级较高的一组有两个 d 轨道($d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2}), 这组双重简并的 d 轨道用符号 e_g 表示; 另一组能级较低, 有三个 d 轨道(d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz}), 用 t_{2g} 标记。这两组轨道的能级差用 Δ_o 表示, 称为场分裂值。图 1 表明八面体场和四面体场的 d 轨道能级分裂情况。不同对称性的场分裂值 Δ 是不同的, 它的大小与中心离子和配位体的性质有关, 按照理论计算和总结过渡金属络合物的电子光谱数据, 可得出以下经验规律:

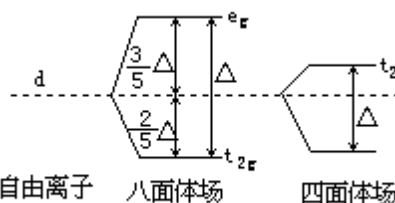


图1 八面体场和四面体场的d轨道能级分裂

当中心离子固定时, 随下列配位体依次增加:

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < \text{乙二胺} < \text{邻联吡啶} < CN^-$

当配位体固定时，随下列中心离子依次增加：

$Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Ru^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$

值还随电子给予体的原子半径减小而增大：

$I < Br < Cl < S < F < O < N < C$

值可用两部分贡献的乘积来表示：

$= f(\text{配位体的贡献}) \times g(\text{中心离子的贡献})$

值大的称为强场，值小的称为弱场，这是对同一种对称性的配位场而言的。对于不同对称性的配位场的情况，按照晶体场理论计算得出以下典型的关系式：

$$(\text{四面体}) = \frac{4}{9} \quad (\text{八面体}) ;$$

$$(\text{立方体}) = -\frac{8}{9} \quad (\text{八面体})$$

负号表明它们的两组轨道（或能级）的次序刚好颠倒。

依据构成原子和分子的电子层结构的基本原理，讨论弱场和强场下中心离子 d 电子的排布情况。例如，八面体配合物 CoF_6^{3-} 、 $Fe(NH_3)_6^{2+}$ 和 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的中心离子均为 d_5 组态，在不同场强度的排布见图 2。

稳定化能 由图 2 可以看出，由于配位场的存在，使得中心离子的 d 轨道能级分裂，大多数的 d 电子都趋向于处于较低的能级，体系较为稳定。这表明由于配位体的存在，中心离子的电荷分布不再是球形对称的，而是产生电偶极矩，这种电偶极矩与配位体的相互作用产生一种附加能量，称为配位场稳定化能，使得配合物稳定。由图 1 和图 2 看出，一个电子处在 t_{2g} 轨道对

体系稳定化能的贡献是 $-\frac{2}{5}$ ，而处在 e_g 轨道则贡献 $\frac{3}{5}$ （5 个 d 轨道权重平均值为零）。因此，对于八面体场 $t_{2g}^m e_g^{n-m}$ 组态和四面体场的 $e^m t^{n-m}_2$ 组态的配位场稳定化能（表 2）用以下两个公式计算：

$$\text{稳定化能（八面体）} = -\frac{[2m - 3(n - m)]}{5}$$

$$\text{稳定化能（四面体）} = -\frac{[3m - 2(n - m)]}{5}$$

因此，在强场情况下电子趋向于在较低的能级，于是，中

表 2dⁿ 组态的八面体场稳定化能

中心离子 d ⁿ 电子组态	弱场情况		强场情况	
	配位场电	晶体场稳	配位场电	晶体场稳
n	子组态	定化能	子组态	定化能
1	t _{2g} ¹ e _g ⁰	-2 \ 5		
2	t _{2g} ² e _g ⁰	-4 \ 5		
3	t _{2g} ³ e _g ⁰	-6 \ 5		
4	t _{2g} ³ e _g ¹	-3 \ 5	t _{2g} ⁴ e _g ⁰	-8 \ 5
5	t _{2g} ³ e _g ²	0	t _{2g} ⁵ e _g ⁰	-2
6	t _{2g} ⁴ e _g ²	-2 \ 5	t _{2g} ⁶ e _g ⁰	-12 \ 5
7	t _{2g} ⁵ e _g ²	-4 \ 5	t _{2g} ⁶ e _g ¹	-9 \ 5
8	t _{2g} ⁶ e _g ²	-6 \ 5		
9	t _{2g} ⁶ e _g ³	-3 \ 5		

心离子为 d⁴、d⁵、d⁶、d⁷ 者能形成较稳定的低自旋配合物，不过，自旋相反的孤对电子还有相斥作用，所以实际的稳定化能的计算值还应扣除这个称为成对能的数值。稳定化能一般由光谱测定或用点电荷模型作近似估计，利用稳定化能可进一步探讨络合物的热力学和反应动力学性质。

杨-特勒畸变如果一个非线性分子处于轨道简并态，则该分子要发生变形，使简并消除。这表明杨-特勒畸变引起附加的稳定化能使配合物稳定。有些配合物原来就不是严格的正多面体配位或者由于配位原子在平衡位置振动而偏离正多面体配位，产生静态扭歪。扭歪的八面体有两种构型，即沿四次轴拉长或缩短。例如，Cu²⁺ (d⁹) 的八面体配合物 ML₆，其中心离子的电子组态为 t_{2g}⁶e_g³，三个 e_g 电子有 (d_{x²-y²)² (d_{z²})¹ 和 (d_{z²})¹ (d_{x²-y²)² 两种分布方式，前者表明 z 轴方向的电子密度比 xy 平面的 x, y 方向高，更有效地屏蔽核电荷与配位体的作用，因此 z 轴方向配位体与中心离子的静电作用能较小，就产生向 z 轴方向拉长的畸变。同样对 (d_{x²-y²)¹ (d_{z²})² 组态分析，则出现沿 z 轴方向缩短的畸变。多面体产生各种畸变现象称为杨-特勒效应。}}}

分子轨道理论如果是中心离子和配位场之间有显著重叠的共价配合物，要更真实地反映其化学键性质，必须采用分子轨道理论。

对于 ML₆ 的八面体配合物，中心离子的一个 s、三个 p 和两个 d 原子轨道与 6 个配位体的轨道结合，组成 6 个成键轨道和 6 个*反键轨道。过渡金属的 d 电子则处于 t_{2g} 非键轨道或部分在弱反键 e_g^{*} 轨道上。另外，当配位体可能进一步提供 p 轨道，与中心离子 t_{2g} 轨道形成成键和*反键轨道(图 3) 时，中心离子的 s、p、d 轨道和配位体的轨道都按八面体对称性分类为单重、双重和三重简并轨道 a_{1g}、e_g、t_{1u}。相同对称性的中心离子的原子轨道和配位体轨道组合为分子轨道，其分子轨道组合形式和能级次序如图 3 所示。如果把配合物分子的价电子按以上能级图依序填入，可得配合物的电子组态。金属离子原子轨道和配位体轨道对其分子轨道组成的贡献不一定是等同的。如果配位体轨道贡献大，则占据该分子轨道的电子主要体现配位体的性质；反之，则体现金属离子的性质。

电荷迁移光谱 如果上述分子轨道的电子产生跃迁，则出现电子光谱；

电子由主要为配位体特性的分子轨道跃迁到主要为金属离子特性的分子轨道或相反情况，相当于电荷由配位体迁移到金属离子或相反情况，则出现电荷迁移光谱。例如， ML_6 配合物可能有三种电荷迁移光谱带的电子跃迁：

配位体与金属离子只形成 σ 键，可能有 t_{2g} 和 e_g^* 跃迁，可与金属还原带联系起来。

配位体与金属离子形成 π 和 σ 键，可能有 t_{2g} 和 e_g^* 以及 t_{2g} 和 e_g^* 两类跃迁，也是相当于金属还原带。

配位体有未占据的反键轨道 π^* ，金属离子反馈电子到配位体，除了可能有 t_{2g} 和 e_g^* 跃迁外，还有 $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ 或 $e_g^* \rightarrow \pi^*$ 跃迁，这相当于金属氧化带。

显然，分子轨道理论解释电荷迁移光谱是十分成功的。分子轨道理论在处理配合物结构和说明它的物理性质、化学性质上，比晶体场理论略高一筹。20 世纪 50 年代以后，对配合物进行了大量的分子轨道理论计算，采用了非经验的自洽场从头算和 x_a 方法以及半经验的全略微分重叠、间略微分重叠等量子化学计算方法。

随着无机和有机配合物合成的日益增多和各种结构与性能的研究，配位场理论不断发展，成为近代重要的化学键理论之一，是理论物理和理论化学的一个重要分支。它在解释配位化合物的结构与性能关系、催化反应机理，激光物质的工作原理以及晶体的物理性质等方面都得到广泛的应用。

(张乾二)

配位催化作用

(coordination catalysis) 反应在催化剂活性中心的配位界内进行的催化作用，或在总反应的每一个基元步骤中，至少有一个反应物是配位的催化作用。习惯上只限于使用可溶性催化剂的均相体系，及与其机理相似而使用不溶性的或负载型催化剂的相应多相体系（参见彩图插页第 53 页）。

简史 配位催化作用一词首先由 G. 纳塔于 1957 年提出，先后发展了-烯烃定向聚合用的齐格勒-纳塔催化剂和乙烯控制氧化用的钨-铜盐等催化剂。60 年代，通过应用高分子载体或无机载体，使均相催化作用“多相化”。配位场理论和分子轨道能级图，使配位催化作用在理论上也有了发展。

原理 配位催化作用的催化剂绝大多数是过渡金属的配合物或盐类，其原因是：催化剂活性中心的前沿分子轨道都含有 d 轨道的成分，而且 nd 与 (n+1) s 和 (n+1) p 的轨道能级相当靠近，容易组成含 d、s 和 p 的杂化轨道，因而共有 9 个可以使用的价轨道。对于催化作用尤为重要，活性中心的某些 d 轨道具有与反应分子（或其他反应基团）的反键轨道或反键轨道进行匹配的合适对称性，从而对反应分子中待破坏的键或重键起有效的活化作用（图 1、2）。同时也由于 d 轨道的参与，使得催化反应中许多基元步骤（如邻位插入、含金属的环状中间态的形成等）构成对称性允许的、低位垒的反应途径成为可能。

过渡金属元素价态变化的能量比较小，有利于作为氧化还原的电子传递中心（图 3）。

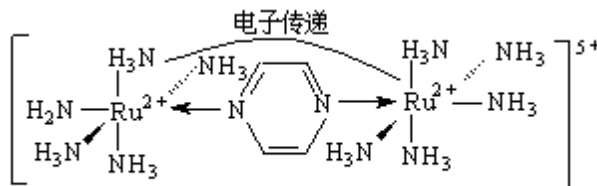


图3 通过桥式配位体的电子传递效应

由于配位催化反应是在催化剂活性中心的配位界内进行的，催化剂能通过电子因素和（或）空间因素，例如通过定向络合、在过渡金属原子簇配合物情况下的多核络合、围绕活性中心的配位体微环境的位阻效应（图 4）或不参加催化反应的配位体对于对映体选择性的诱导效应等，对催化反应的中间体结构和产物结构起控制作用。

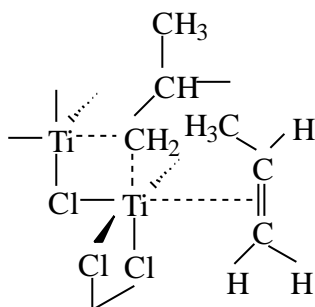
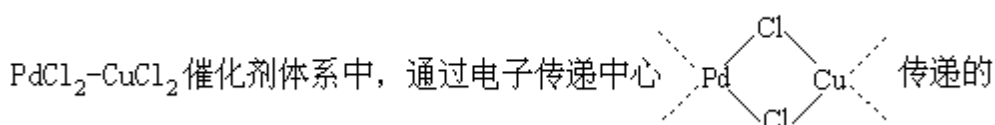


图4 活性中心配位微环境的定向作用

蔡启瑞在乙炔和石油烯烃催化化学研究的基础上，结合化学模拟生物固氮的研究，全面总结了配位催化作用可能产生的四种效应：对反应分子或

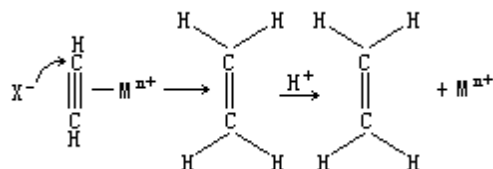
其中有关基团的活化效应(图 1、2)；对反应方向和产物结构的选择性效应(图 4)；通过与价态可变的中心金属离子相连的桥式配位体或大环配位体，提供电子传递途径的效应(图 3)；提供电子和能量偶联传递途径的效应。

活化效应是配位催化反应中最基本、最普遍的效应。由于配位方式的不同、多核络合、模板效应、配位体微环境的位阻效应和对产物的对映体选择性进行诱导而体现出第 一种效应的例子是：使用不同催化剂体系的共轭二烯烃的各种类型定向聚合、用烯丙基钴络合物催化剂的芳烃定向加氢、固氮酶作用下 -炔烃的还原加氢等。第 种效应主要包括按内配位界和外配位界机理进行的远程电子传递。属于前者的例子有：在用于炔烃氧化取代反应的

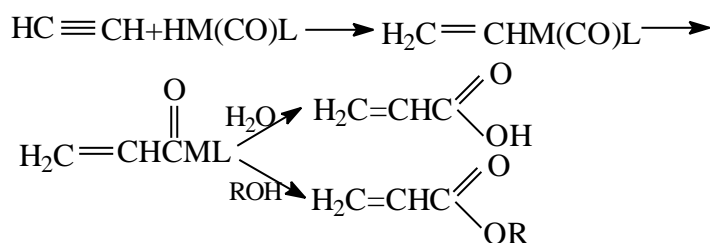


途径；属于后者的例子是，在细胞色素型电子载体和氧化催化剂，如细胞色素 C 氧化酶中，传递到卟啉型等大环配位体周围的电子，能很快传递到中心离子 (Fe³⁺和 Cu²⁺) 上。第 种效应的例子有：已经证实，在固氮酶催化的 N₂ 和其他底物的还原加氢过程中，每传递一个电子到被还原的底物分子上，约有两个腺嘌呤核苷三磷酸酯 ATP 分子水解，说明热力学自发的 ATP 水解与固氮酶底物还原这两个过程的偶联。这种偶联为传递 e 和 H⁺到配位的 N₂ 上提供了附加的推动力。

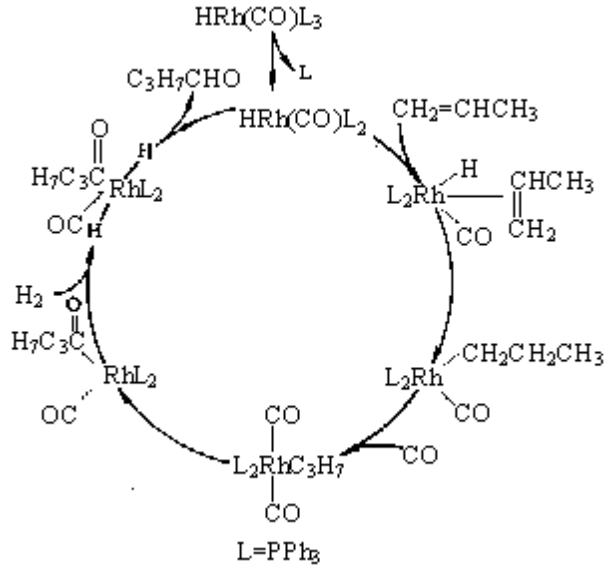
应用炔键加 H—X 催化剂为 B、B 族离子如 Hg ()、Cu ()、Zn ()、Cd () 的盐类或氧化物。在 X 为 Cl、OAc、CN 和 OH 的情况下，以侧基 方式络合在 Mn⁺上的炔分子由于其 给予性占优势而使炔碳上带有部分正电荷，从而有利于 X 负离子的亲核进攻：



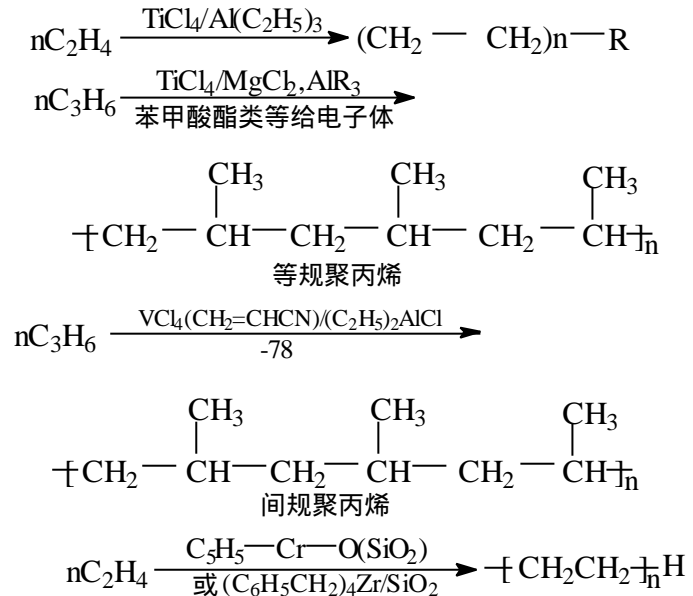
炔烃与一氧化碳和水 (或 ROH) 的羧基化催化剂为 Ni (CO)₄，机理可能与烯烃羧基化相似：



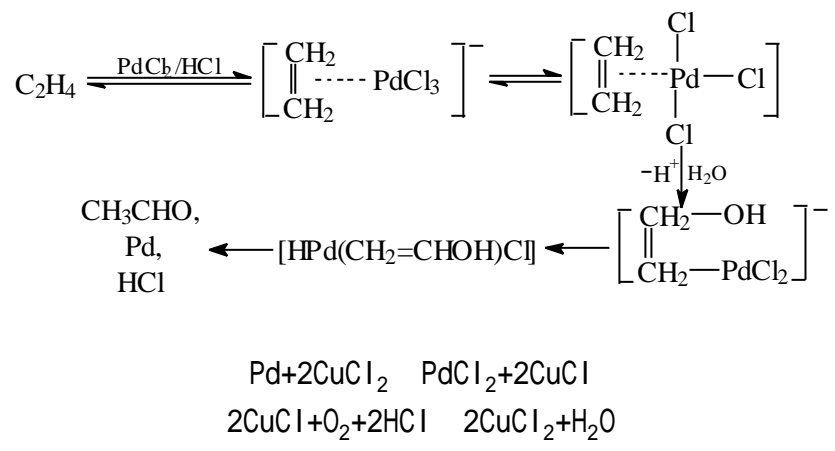
烯烃氢甲酰化反应催化剂为钴或铑含膦配位体的羰基络合物。用膦改性的铑催化剂催化的丙烯氢甲酰化机理为：



-烯烃配位聚合乙烯、丙烯的聚合机理如下：

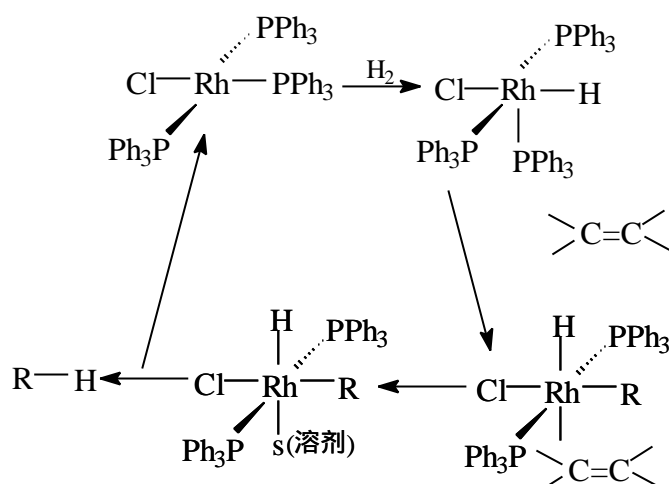


烯烃氧化取代乙烯氧化和催化剂再生机理如下：



均相加氢 均相加氢催化剂包括 Ag⁺、Cu⁺、Ru⁺和 Co(CN)₅³⁻，但活性均不高。RhCl(PPh₃)₃具有很高的催化活性(Ph为C₆H₅)，使用该催化剂

进行烯烃加氢的机理如下：

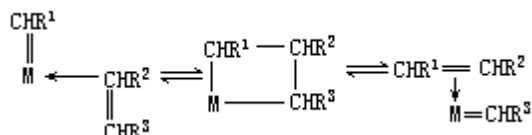


烯烃歧化 典型例子是所谓“三烯化过程”：



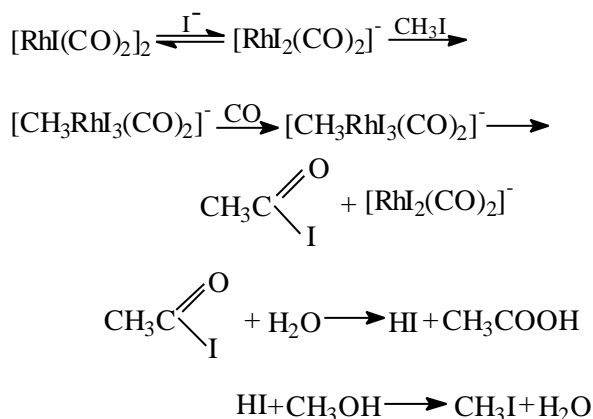
用于烯烃歧化的均相催化剂一般是齐格勒-纳塔型的，如 $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 等，多相催化剂是负载于氧化硅或氧化铝载体上的钼、钨氧化物，或负载于氧化铝载体上的羰基络合物。

卡宾机理是烯烃歧化机理中最有说服力的、因而也是普遍接受的机理：

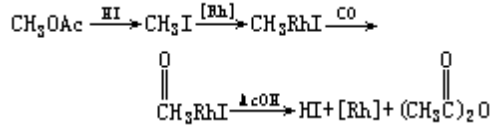


式中 M 表示金属，金属环丁烷的生成是对称性允许的。

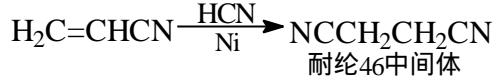
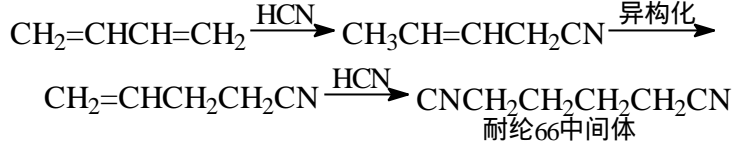
甲醇羰基化和甲酯羰基化 二者所用催化剂都是铑的络合物，助催化剂是 HI，甲醇羰基化的机理是：



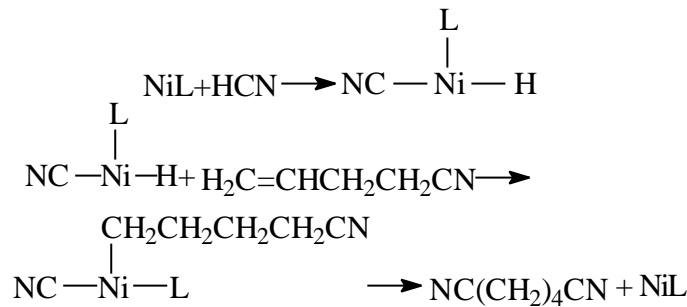
乙酸甲酯羰基化机理与此类似，即：



烯烃（键）和二烯烃的氰氢化 丁二烯和丙烯腈烯键的氰氢化过程为：



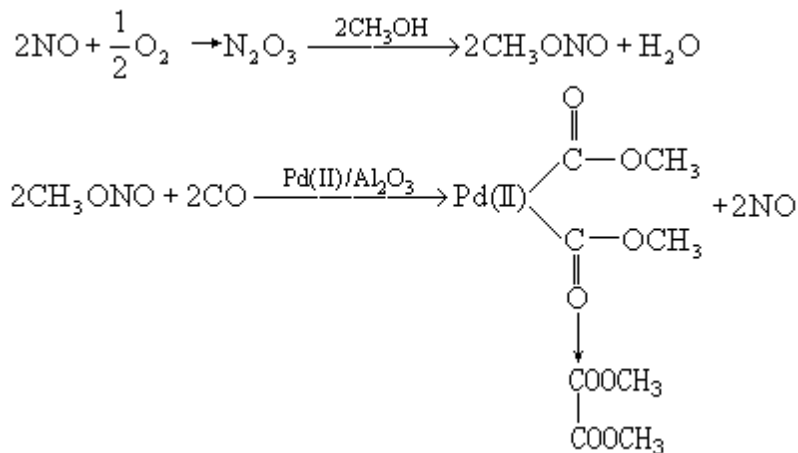
催化剂中大体积的三芳基亚膦酸酯配位体对于使氰基加到末端，提高方位选择性可能起着重要的作用。



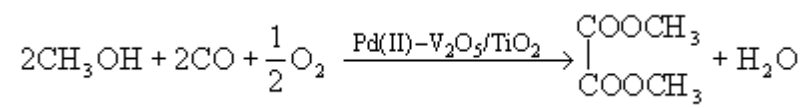
甲醛氢甲酰化 主要得到羟甲基乙醛和少量的甲醇，前者进一步加氢可得乙二醇。这是一种生产乙二醇的很有应用前景的方法。催化剂为 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 。可能的反应机理是： $\text{H}_2 \overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ 以侧基方式与Rh中心进行络

合，继之邻位插入H—Rh键。如M为零价，且带有电子给予性强的配位体，则主要的插入产物为HO—CH₂—M；若中心金属是亲电性的Mⁿ⁺（如Cu⁺、Zn²⁺），则主要得到CH₃O—Mⁿ⁺中间态。

醇（甲醇、丁醇）氧化羰化偶联制草酸酯 分二步法和一步法两种，二步法为：



一步法为：



参考书目

黄开辉、万惠霖著：《催化原理》，科学出版社，北京，1983。

(万惠霖)

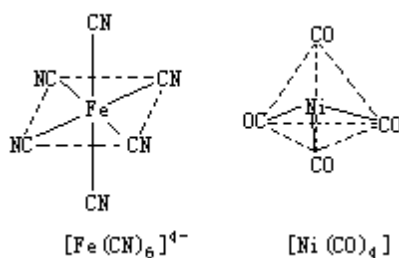
配位化合物

(coordination compound) 简称配合物, 为一类具有特征化学结构的化合物, 由中心原子或离子(统称中心原子)和围绕它的称为配位体(简称配体)的分子或离子, 完全或部分由配位键结合形成。

组成 配体给出孤对电子或多个不定域电子, 中心原子接受孤对电子或多个不定域电子, 组成使二者结合的配位键。例如, $K_4[Fe(CN)_6]$ 、 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 、 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 和 $[Ni(CO)_4]$ 都是配合物。其中

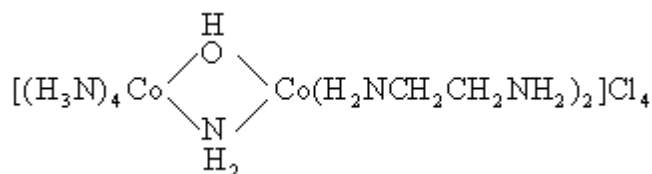
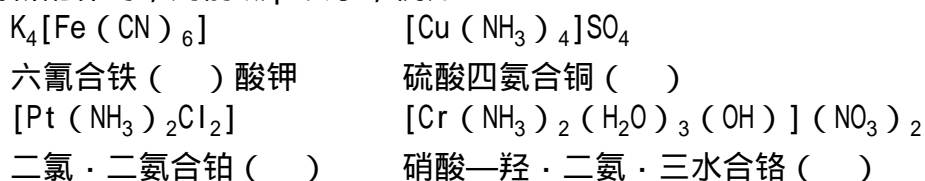
$:CN^-$ 、 $:NH_3$ 、 $:\ddot{Cl}:^-$ 和 $:CO:$ 是配体, 皆有孤对电子($:$), Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pt^{2+} 和Ni是中心原子, 皆可接受孤对电子。配体和中心原子组成配位本体, 列入方括弧中。配合物在溶液中发生部分离解, 但仍趋向保持其本体。周期表中所有金属均可作为中心原子, 其中过渡金属(见过渡元素)比较容易形成配合物。非金属也可作为中心原子。配体分为单齿配体和多齿配体两种。单齿只有一个配位原子, 例如 CN^- 、 CO 、 NH_3 和 Cl^- 均是单齿配体, 配位原子分别是C、N和Cl, 它们直接与中心原子键合。多齿有两个或两个以上配位原子: 乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 是双齿配体, 配位原子是两个N原子; 乙二胺四乙酸根(简称 $EDTA^{4-}$) ($^-OOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COO^-)_2$ 是六齿配体, 配位原子是两个N和四个羧基上的O。配体为负离子或中性分子, 偶尔也有正离子(如 $NH_3NH_3^+$)。带电荷的配位本体称为配离子, 带正电荷的配离子称配阳离子, 带负电荷的称配阴离子。配离子的电荷为金属离子和配体所带电荷之和, 例如 Fe^{2+} 和 $6CN^-$ 配位产生 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 配阴离子, Cu^{2+} 和 $4NH_3$ 产生 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配阳离子, 它们各与带相反电荷的阳离子或阴离子组成配合物。中性配位本体就是配合物, 例如 Pt^{2+} 和 $2NH_3$ 及 $2Cl^-$ 产生 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; Ni和 $4CO$ 产生 $[Ni(CO)_4]$ 。配合物可为单核或多核, 单核只有一个中心原子; 多核有两个或两个以上中心原子。上述配合物均为单核配合物; 多核配合物如 $[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$ 。

结构 有多种, 最常见的为八面体和四面体。前者如 $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 后者如 $[Ni(CO)_4]$:



命名 系统名称是按照《无机化学命名原则》(1980)命名的。命名时, 阴离子在前, 阳离子在后。对于中性和阳离子配合物, 首先命名配体, 词尾缀以“合”字与金属名称相连, 在金属名称之后附加括号的罗马数字, 标明氧化态。有不同配体时, 在配体名称之间以中圆点(\cdot)分开。配体的次序是负离子在前, 中性分子在后; 无机配体在前, 有机配体在后。相同配体多于一个时, 前缀倍数词头二、三等标明简单基团如氯、硝酸根、水等的数目; 对于较复杂的配体如氨基乙酸根 $H_2NCH_2COO^-$ 、三苯基膦 $P(C_6H_5)_3$ 等的名称,

倍数词头所标的配体加以括号，以免混淆。阴离子配合物的命名规则相同，但在金属名称后面缀以“酸”字。配合物中含有连接两个或两个以上金属原子的桥配体时，用前缀 μ 表示，例如：



四氯化四氨·二(乙二胺)- μ -羟基- μ -氨基合二钴() [$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$] 三(μ -羰基)·二(三羰基合铁)

除系统命名外，配合物也有用俗名命名的，例如 $K_4[Fe(CN)_6]$ 称为亚铁氰化钾。许多普通离子，如 CrO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等皆是配离子，因为它们既有中心原子的构型，也有一部分配位键，但它们一向是以普通化合物命名，故不采用系统命名。又如， PF_5 和 SiF_4 中没有配位键，为普通化合物，当 P 和 Si 与 F 以配位键结合形成配离子 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 时，则应命名为六氟合磷酸根离子和六氟合硅酸根离子。

参考书目

戴安邦主编：《配位化学》（无机化学丛书），科学出版社，北京，1987。

中国化学会：《无机化学命名原则》（1980），科学出版社，北京，1982。

（戴寰）

配位化学

(coordination chemistry) 研究金属的原子或离子与无机、有机的离子或分子相互反应形成配位化合物(简称配合物)的特点以及它们的成键、结构、反应、分类和制备的学科。例如, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 这三种配合物,分别由起中心作用的原子 Fe 或离子 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} (统称中心原子)与围绕它们的称为配体的分子 CO 、 NH_3 或离子 CN^- 所组成。配合物在溶液中会发生离解,但仍保持其本体。配合物的电荷可以是正、零或负,由中心原子和配体所带电荷决定。在中心原子周围的配体总数称为配位数。

简史 最早有记载的配合物是 18 世纪初用作颜料的普鲁士蓝,化学式为 $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Fe}$ 。1798 年发现 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。 CoCl_3 和 NH_3 都是稳定的化合物,在它们结合成新的化合物后,其性质与组分化合物不同。这一发现开创了配位化学的研究。

19 世纪发现了更多的钴氨配合物和其他配合物。1893 年瑞士化学家 A. 维尔纳首先提出这类化合物的正确化学式及配位理论。他在配合物中引进副价的概念,提出元素在主价以外还有副价。例如,在一系列铂()的配合物中铂的主价为+4,副价为+6,由此可解释这些铂配合物的存在和离解(表 1)。生成的离子数目由溶液电导和游离氯离子的分析确定。由于维尔纳的出色工作,他于 1913 年获得诺贝尔化学奖。

表 1 维尔纳提出的铂配合物的化学式

经验式	维尔纳化学式	在溶液中的离解
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} + 4\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+} + 3\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} + 2\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{+} + \text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	—
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	$\text{K}^{+} + [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^{-}$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	$2\text{K}^{+} + [\text{PtCl}_6]^{2-}$

配位键 解释配位键的理论有三种,即价键理论、晶体场理论和分子轨道理论。

价键理论 主要是由 L.C. 鲍林发展起来的。该理论认为配合物是在路易斯碱(配体)和路易斯酸(金属或金属离子)之间反应生成(见酸碱理论),在配体和金属之间有配位键生成(不必全是配位键)。配体上的电子对转到金属的杂化原子轨道上。

晶体场理论 认为金属-配体键是由点电荷之间的反应生成,把配体看作点电荷或偶极子,因而影响金属离子的部分已占的 d 轨道能量,并用来说明其成键结构。

分子轨道理论 认为电子围绕整个配合物体系的分子轨道运动,它综合了价键和晶体场理论,是当前用得最广泛的理论。

配合物的稳定性 与金属离子和配体有关。由于配合物的生成主要是在荷正电的金属离子和配体阴离子或偶极分子之间进行的,金属离子的离子势

(阳离子电荷与其半径之比)愈大,相同配体的配合物愈稳定。配合物的稳定性还与配体阴离子的可极化性有关。在一定限度内,阴离子的可极化性愈大,配体也愈易成为电子给体。例如,对于第四周期从 Mn^{2+} 到 Zn^{2+} 的二价金属离子,其配合物稳定性按 $F < O < N > S > P$ 次序变化。对于 d^8 或 d^{10} 结构的贵金属,其配合物的稳定性,按 $P > S \gg N > O > F \ll Cl < Br < I$ 的次序变化。

影响配合物稳定性的还有螯合作用,即双齿以上的配体在多于一个的位置上与金属离子连接成环。通常,螯合程度增加时,配合物的稳定性也就增加,例如乙二胺配合物的稳定性要比氨配合物大。

配合物的类型 按中心原子分类有单核配合物和多核配合物;按配体分类,常见的有水合配合物、卤合配合物、氨配合物、氰配合物、金属羰基合物等;按成键类型分类有经典配合物(配键)、簇状配合物(金属-金属键)、烯烃等不饱和配体的配合物(π -键和 π -*反馈键)、铁茂等夹心、穴状、笼状配合物(离域共轭配键)等;按学科类型分类有无机配合物、有机金属化合物、生物无机化合物等。各种分类之间又有交叉。

水合配合物 简称水合物。为金属离子与水分子形成的配合物。几乎所有金属离子在水溶液中均可形成水合配合物,例如 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 和 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, 常见的配位数是 4 和 6。当其他配体加到金属离子水溶液中时,发生对水的置换作用,生成其他配合物。在这些置换反应中,金属的配位数一般保持不变。但并不总是如此,例如,将 CN^- 离子加到含有 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 的水溶液中,最后生成 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 和 $[Ni(CN)_5]^{3-}$; 将 Cl^- 离子加到 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 中可产生 $[FeCl_4]^-$ 等。

卤合配合物 金属离子与卤素(氟、氯、溴、碘)离子形成的配合物。绝大多数金属离子均可生成卤合配合物,例如 $K_2[PtCl_4]$ 和 $Na_3[AlF_6]$ 。卤合配合物的稳定性变化范围很大,可按软硬酸碱理论的概念把金属离子和配体分类。金属离子分成硬酸和软酸。硬酸是指那些体积小、电荷高和没有容易变形或移动的价壳层电子的金属离子,例如 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 和 Fe^{3+} 等;软酸是指那些体积大、电荷低和具有容易变形或移动的价壳层电子的金属离子,例如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pd^{2+} 和 Pt^{2+} 等。配体也可分为不易被极化的硬碱和易被极化的软碱,卤素中的 F^- 和 Cl^- 为硬碱, I^- 为软碱, Br^- 则介于二者之间。硬酸容易与硬碱结合,软酸容易与软碱结合。

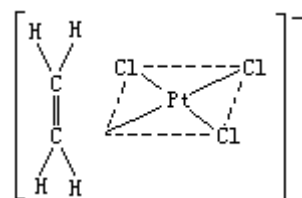
硬酸类金属的卤合配合物在水溶液中的稳定性按 $I < Br < Cl \ll F$ 的次序递增,软酸类金属卤合配合物的稳定性则按 $F \ll Cl < Br < I$ 的次序递增。

金属羰基合物 为金属与一氧化碳结合的产物。在金属羰基合物中金属的氧化态都很低,有的羰基合物中金属氧化态为零,如 $Ni(CO)_4$; 有的呈负氧化态的,如 $Na[Co(CO)_4]$; 有的呈正氧化态,如 $[Mn(CO)_5Br]$ 。这些都是单核羰基合物。还有多核金属羰基合物,如 $Fe_2(CO)_9$ 和 $Fe_3(CO)_{12}$ (见羰基金属)。

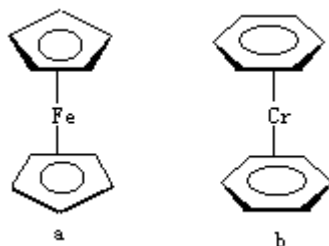
簇状配合物 即簇状化合物。含有至少两个金属,并含金属-金属键的配合物,例如 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Co_4(C_5H_5)_4H_4$ 、 $(W_6Cl_{12})Cl_6$ 等。能够生成簇状化合物的金属主要是过渡金属(见过渡元素),它们的生成趋势与该金属在周期表中的位置、氧化态以及配体性质等条件有关。一般地说,第一过渡系

的元素形成簇状配合物的能力比相应的第二、第三过渡系元素差。在同种元素中，低氧化态的容易形成簇状配合物（见原子簇金属化合物）。

有机金属化合物 或称金属有机化合物，为有机基团与金属之间生成碳-金属键的化合物。许多有机金属化合物往往以配合物的形式存在，这种配合物有两种类型：金属与碳直接键合的键（见共价键）有机金属化合物，包括烷基金属[如 $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$]、芳基金属（如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ）、乙炔基金属（如 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ag}$ ）等类化合物。大多数这类化合物，除有机配体外还可含有其他配体，例如 CO 、 CN^- 、 PR_3 （R为烷基）等；键有机金属化合物，包括烯烃、炔烃、芳烃、环戊二烯基等配合物，例如蔡斯盐 $\text{K}[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ，其结构如左。在Pt和 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 之间是-及-键合。后又陆续制得银、铜、钯、钌等其他金属离子的烯烃配合物。又如二茂铁 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ （见结构式a），金属原子被夹在两个平行的碳环体系之间，称为夹心化合物。除环戊二烯基外，还有其他不饱和环状配体的夹心化合物，如二苯铬 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ （b）。生成夹心化合物的元素，主要是过渡元素中的第到第副族元素和除铂以外的第族元素，以及镧系元素和锕系元素（见金属有机物的键型）。



生物无机化合物 生物配体与金属的配合物。它们在生物体中含量虽然不多，但在一系列有机体的生命活动中具有很重要的作用。多种金属蛋白质是金属酶，常能催化某种反应，例如含锌的碳酸酐酶可催化二氧化碳水合反应或其逆反应；含铁蛋白质（肌红蛋白、血红蛋白和蚯蚓血红蛋白）、含铜蛋白质（血青肌）和含钒蛋白质（血钒蛋白）能贮存和输送氧。其他重要的生物无机配合物还有叶绿素、维生素 B_{12} 等（见生物无机化学）。



配合物的制法 许多配合物可由其组成化合物直接加成制得，例如由气相的 BF_3 和 NH_3 反应制备 $[\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3]$ 。

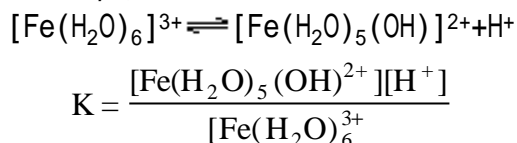
由一种配体取代另一种配体，也是常用的一种制备配合物的方法。例如用乙二胺置换 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 中的硝基，得到顺式- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ （en为乙二胺）。

当金属离子具有不同氧化态时，可用氧化还原反应制备不同价态金属的配合物。高氧化态金属离子配合物，有时可在氧化剂存在下，由配体与低氧化态金属离子作用制得。例如在空气或氧存在下，氨与钴（）盐水溶液作用，生成钴（）氨配合物。低氧化态金属离子配合物，有时可在还原剂存在下，由配体与高氧化态金属盐作用制得。例如由 CoCO_3 和 H_2 及 CO 反应制备

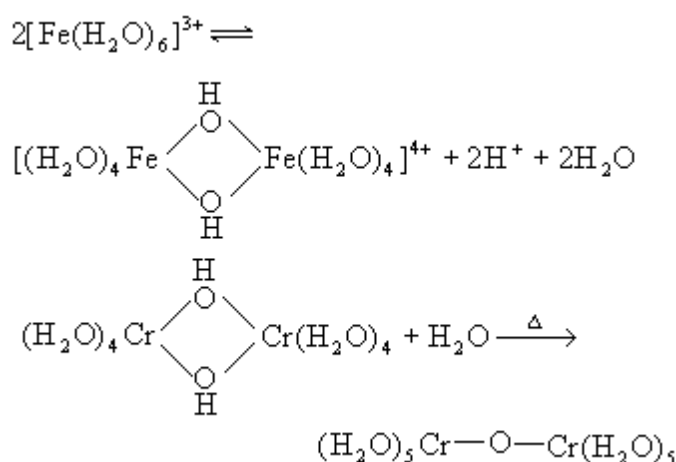
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, H_2 是还原剂, CO 是配体兼还原剂。

利用热分解方法, 通过有控制地加热一些配合物可制得另一些配合物, 例如加热 $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 可以制得顺式- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。

配合物主要反应 酸碱反应由于水合金属离子离解, 生成质子, 金属离子在水溶液中通常显酸性, 例如:

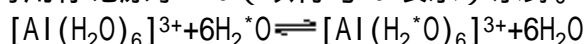


K 是酸离解常数, 可用来衡量水合金属离子的酸性大小, 它与金属离子电荷、半径和电子构型有关。一般地说, 金属离子电荷高、半径小、电子构型有利于极化作用时, 酸性就大; 反之就小。这种离解反应还可继续进行, 并伴随着聚合, 生成羟联或氧联的双核、多核配合物, 例如:



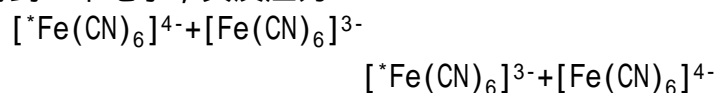
其他含有能离解出质子的配体, 还有 NH_3 、乙二胺和有机酸等。

取代反应 指配体取代配合物中另一种配体的反应。根据取代反应的快慢, 常把配合物分为活性配合物和惰性配合物。金属水合配合物中水被取代的反应速率常作为活性或惰性的衡量标准。取代基可以是水分子或其他配体, 如为前者, 可用标记原子 ^{18}O (以符号 $^*\text{O}$ 表示) 示踪。例如:



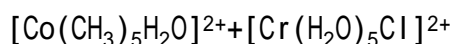
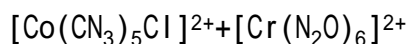
各种水合金属离子的配位水分子与溶液本体中水分子取代速率相差很大。例如碱金属水合离子的取代反应速率常数为 $10^8 \sim 10^{10} \text{秒}^{-1}$, 而铝和镓的水合离子则为 $1 \sim 10^3 \text{秒}^{-1}$ 。离子的大小和所带电荷的多少对反应速率有明显的影响。电荷和结构相同的离子, 半径愈大, 交换得愈快; 离子大小相同者, 电荷愈高, 交换得愈慢。其他配体取代水合金属离子中的配位水分子的反应速率很少取决于配体的性质, 而常与水分子的交换速率一致, 即取决于水合金属离子的性质。

电子转移反应 指两配合物之间发生电子转移的反应。例如将 $[^*\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($^*\text{Fe}$ 为标记原子) 溶液与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 混合, 则前者失去一个电子, 后者得到一个电子, 其反应为:



交换作用在 1 分钟内完成。这是相同金属和相同配体的配合物的电子转移反

应。不同金属和不同配体的电子转移如下：

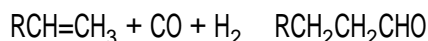


应用 配位化学与无机、分析、有机以及物理化学关系密切，与生物化学、药物化学、农业化学等也有关。在化学和化工方面应用很广。

金属的提取和分离 一些重要的湿法冶金过程要利用金属配合物的形成，例如镍、铜和钴可用氨水溶液萃取。在核反应中产生的铍，可用噻吩甲酰三氟丙酮的苯溶液萃取。氰化钠的水溶液通常用于从矿石中分离金。一氧化碳可用于镍的纯化。

化学分析 配位反应在元素的重量分析、容量分析和光度分析中有广泛的应用，主要用作显色剂、指示剂、沉淀剂、滴定剂、萃取剂、掩蔽剂等。例如，以氟离子作为掩蔽剂，可与铁()生成无色而稳定的 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，在用碘量法测铜时避免了铁()离子的干扰；以二乙酰二肟作为沉淀剂，可使镍和钯同时生成螯合物沉淀，镍的沉淀溶于酸，钯的沉淀不溶，即可分离、鉴定镍和钯；以硫氰酸盐作为显色剂，可与 Fe^{3+} 离子形成血红色的配合物，即可鉴别 Fe^{3+} 的存在。EDTA(乙二胺四乙酸)能与大多数的金属离子生成稳定性不一的配合物，是滴定分析中的一种优良的滴定剂，通过控制溶液的 pH 值和加入掩蔽剂、解蔽剂，用 EDTA 可从各种金属离子的混合溶液中分别定量地滴定出它们的含量，省去分离干扰元素的步骤。

催化作用 过渡金属化合物能与烯烃、炔烃和一氧化碳等各种不饱和分子配位形成配合物，使这些分子活化，生成新的化合物。例如烯烃的氢甲酰化反应中，烯烃与氢和一氧化碳按照与钴催化剂形成配合物的机理，最终生成醛(R为烷基)：



有些金属催化剂可把烯烃转变为多聚体。例如，将氯化钛()和烷基铝配位后，作为催化剂，可使烯烃定向聚合成高分子化合物。

参考书目

戴安邦主编：《配位化学》(无机化学丛书)，科学出版社，北京，1987。

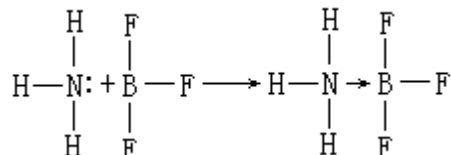
J.C.Bailar, Jr., ed., The Chemistry of the Coordination Compounds, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956.

F. Basolo and R.C.Johnson, Coordination Chemistry, The Study of Metal Complexes, Benjamin, New York, 1964.

(戴寰)

配位键

(coordination bond) 一种共价键，成键的两原子间共享的两个电子不是由两原子各提供一个，而是来自一个原子。例如，氨和三氟化硼可以形成配位化合物：



式中 \rightarrow 表示配位键。在 N 和 B 之间的一对电子来自 N 原子上的孤对电子。

配位键是极性键，电子总是偏向一方，根据极性的强弱，或接近离子键，或接近极性共价键。在一些配合物中，

除配体向受体提供电子形成普通配位键外，受体的电子也向配体转移形成反馈配键，例如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中 CO 中碳上的孤对电子向镍原子配位形成配位键，镍原子的 d 电子则反过来流向 CO 的空 π^* 反键轨道，形成四电子三中心 d-p π 键，就是反馈配键，非金属配位化合物中也可能存在这种键。配位键可用以下三种理论来解释：

价键理论 是由 L.C. 鲍林发展起来的。价键理论认为配体上的电子进入中心原子的杂化轨道。例如，钴(III)的配合物可用图 1 表示。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 中 F⁻ 的孤对电子进入 Co^{3+} 的 sp^3d^2 杂化轨道，这种配合物称为外轨配合物或高自旋配合物。它与自由 Co^{3+} 离子一样，有四个未成对电子，因而是顺磁性的。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 NH_3 的孤对电子进入 Co^{3+} 的 d^2sp^3 杂化轨道，这种配合物称为内轨配合物或低自旋配合物，由于所有电子都已成对，因而没有顺磁性而为抗磁性。

这个理论解释了配合物的立体化学和磁性质，但没有考虑激发态，也不能说明配合物的光谱等性质（见外轨配合物和内轨配合物）。

晶体场理论 将配体看作点电荷或偶极子，来考虑配体产生的静电场对中心原子的原子轨道能级的影响。例如，把中心原子引入位于正八面体六个顶角上的六个配体中，原来五重简并的 d 轨道就分裂成一组二重简并的 e_g ($d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2}) 轨道和一组三重简并的 t_{2g} (d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz}) 轨道。 e_g 轨道直接指向位于顶角上的配体，由于排斥作用，比不指向配体的 t_{2g} 轨道有较高的能量（图 2）。上述钴(III)配合物可用图 3 表示。 e_g 和 t_{2g} 轨道的能量差，称为分离能 Δ_0 ， $\Delta_0 = 10D_q$ ， D_q 称为场强参量。6 个 F⁻ 产生的场不强， Δ_0 较小，d 电子按照洪德规则排布如图 3a，有四个未成对电子，因而 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 为弱场配合物或高自旋配合物。6 个 NH_3 产生的场较强， Δ_0 较大，d 电子按照能量最低原则和泡利原理排布如图 3b，没有未成对电子，因而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为强场配合物或低自旋配合物。理论上场强参量可用公式 $D_q = \frac{q \langle r^4 \rangle}{6R^5}$ 或 $\frac{5\mu \langle r^4 \rangle}{6R^6}$ 来计算，式中 q 和 μ 为配体的电荷和偶极矩；R 为中心原子和配体

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为强场配合物或低自旋配合物。理论上场强参量可用公式 $D_q = \frac{q \langle r^4 \rangle}{6R^5}$ 或 $\frac{5\mu \langle r^4 \rangle}{6R^6}$ 来计算，式中 q 和 μ 为配体的电荷和偶极矩；R 为中心原子和配体

的电荷和偶极矩； R 为中心原子和配体的距离； r^4 为中心原子 d 轨道中的电子和原子核之间的距离的四次方的期望值。实际上， D_q 常作为一种经验参量，由拟合光谱数据得出。

晶体场理论较合理地解释了配合物的磁性质和电子光谱，是研究配位化学最重要的理论。由于只考虑中心原子的电子结构，没有考虑配体的结构，不适用于烯烃配合物和零价金属配合物。

分子轨道理论 假定电子是在分子轨道中运动，应用群论或根据成键的基本原则（对称性原则，能量相近原则和最大重叠原则）就可得出分子轨道能级图。再把电子从能量最低的分子轨道开始按照泡利原理逐一填入，即得分子的电子组态。分子轨道可以近似地用原子轨道线性组合而成。分子轨道可以分为成键轨道和反键轨道。分子的键合程度取决于分子中成键电子数与反键电子数之差。分子轨道理论更全面地讨论了配合物的结构，但计算工作量很大，常不得不引进各种不同程度的近似。

参考书目

戴安邦主编：《配位化学》（无机化学丛书），科学出版社，北京，1987。

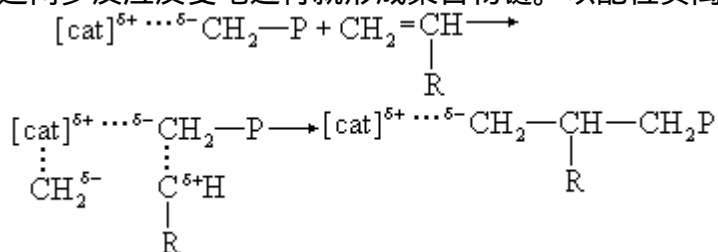
（曾成 黎乐民）

配位聚合

(coordination polymerization) 又称络合催化聚合。是不饱和乙烯基单体首先在具有空位的活性催化剂上配位，形成某种形式的配位化合物，然后再聚合的反应。配位聚合反应的特点是可以选择不同的催化剂和聚合条件以制备特定立构规整的聚合物。高分子工业中的许多重要产品（如高密度聚乙烯、等规聚丙烯、顺丁橡胶和异戊橡胶等）都是用配位负离子聚合反应制备的。

配位聚合是一个离子型聚合过程，按照其增长链端基的性质可以分为配位负离子和配位正离子聚合。活性链按负离子机理增长的称为配位负离子聚合；反之，则称为配位正离子聚合。

配位聚合的增长反应包括两步：第一步，单体在催化剂上配位并活化；第二步，被活化的单体在过渡金属烷基键 M—R 中间插入而聚合，因而常称为插入聚合。这两步反应反复地进行就形成聚合物链。以配位负离子聚合为例：



式中 [cat] 为催化剂，P 为增长链。

最常用的配位聚合催化剂是由过渡金属化合物和有机金属化合物组成的齐格勒-纳塔催化剂。

（沈之荃）

配位数

(coordination number) 在配位化合物(简称配合物)中直接与中心原子连接的配体的原子数目。通常,配位数可以从 2 到 9。如在配合物 $[\text{Nb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ 和 $[\text{ReH}_9]^{2-}$ 中配位数为 9;在 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 和 $[\text{TaF}_8]^{3-}$ 中为 8;在 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 和 $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 中为 7;在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中为 6;在 $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中为 5;在 $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中为 4;在 $[\text{HgI}_3]^-$ 中为 3;在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 中为 2。配位数为 10 或更高(11 或 12)的只在镧系和铜系配合物中偶尔发现,是极少见的。影响配位数的因素如下:

中心原子的大小 中心原子的最高配位数决定于它在周期表中的周次。在周期表内,第 1 周期元素的最高配位数为 2,第 2 周期元素的最高配位数为 4,第 3 周期为 6,以下为 8、10。最高配位数是指在配合物中,中心原子周围的最高配位原子数,实际上一般可低于最高数(表 1)。由表可见,在实际中第 1 周期元素原子的配位数为 2,第 2 周期不超过 4。除个别例外,第 3、4 周期不超过 6,第 5、6 周期为 8。最常见的配位数为 4 和 6,其次为 2、5、8。配位数为奇数的通常不如偶数的普遍。

中心原子的电荷 中心原子的电荷高,配位数就大。例如,等电子系列的中心原子 Ag^+ 、 Cd^{2+} 和 In^{3+} 与 Cl^- 分别生成配位数为 2、4 和 6 的 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{InCl}_6]^{3-}$ 配离子。同一元素不同氧化态的离子常具有不同的配位数,例如,二价铂离子 Pt^{2+} 的配位数为 4,而 4 价铂离子 Pt^{4+} 为 6。这是因为中心离子的电荷愈高,就需要愈多的配体负电荷来中和。

中心原子的成键轨道性质和电子构型 从价键理论的观点来说,中心原子成键轨道的性质决定配位数,而中心原子的电子构型对参与成键的杂化轨道的形成很重要,例如, Zn^{2+} 和 Cu^+ 离子的 5 个 3d 轨道是全满的,适合成键的是一个 4s 和 3 个 4p 轨道,经 sp^3 杂化形成 4 个成键轨道,指向正四面体的四个角。因此, Zn^{2+} 和 Cu^+ 与 CN^- 生成配位数为 4 的配离子 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$,并且是正四面体构型(表 2)。

表 2 配位数与成键杂化轨道和配合物构型的关系

配位数	成键杂化轨道	配合物构型
2	sp、dp	直线形
3	sp ² 、dp ² 、d ² s	正三角形
	sp ³ 、d ³ s	正四面体
4	dsp ² 、d ² p ²	平面正方形
	dsp ³	三角双锥
5	d ² sp ²	四方锥
	d ³ p ²	正五角形
6	d ² sp ³	正八面体
	d ⁴ sp	三角棱柱
7	d ³ sp ³	五角双锥
8	d ⁴ sp ³	十二面体
	d ⁵ p ³	反四方棱柱

配体的性质 同一氧化态的金属离子的配位数不是固定不变的，还取决于配体的性质。例如，Fe³⁺与Cl⁻生成配位数为4的[FeCl₄]⁻，而与F⁻则生成配位数为6的[FeF₆]³⁻。这是因为Fe³⁺从每个体积较大而较易极化的Cl⁻接受的电荷要大于体积较小而较难极化的F⁻。

配合物的中心原子与配体间键合的性质，对决定配位数也很重要。在含F⁻的配合物中，中心原子与电负性很高的F⁻间的键合主要是离子键。如在B³⁺、Fe³⁺和Zr⁴⁺与F⁻的配合物中，随着中心原子半径的增加，配位数分别为4、6和7，主要受中心原子与配体的半径比的限制（表3）。很多配合物的中心

原子与配体（例如CN⁻、NO₂⁻、SCN⁻、Br⁻、I⁻、NH₃和CO等）间主要形成共价键，它们的配位数决定于中心原子成键轨道的性质。

配位场理论认为中心原子的内层轨道受周围配体的

表3 中心原子与配体的半径比（ r_m/r_L ）同配位数的关系

中心原子配位数	r_m/r_L	构型
2	0.16 以下	直线形
3	0.16 ~ 0.22	三角形
4	0.22 ~ 0.41	正四面体
4	0.41 ~ 0.73	平面正方形
6	0.41 ~ 0.73	八面体
8	0.73 ~ 1.0	正立方体

影响，也即关系到配位数。例如，Ni²⁺离子与H₂O和NH₃等具有小的相互排斥力的弱场配体，生成配位数为6的[Ni(H₂O)₆]²⁺和[Ni(NH₃)₆]²⁺等八面体配离子；与Br⁻和I⁻等具有大的相互排斥力的弱场配体则趋向于生成配位数为4的[NiBr₄]²⁻和[NiI₄]²⁻等正四面体配离子；与CN⁻等强场配体则生成配位数为4的[Ni(CN)₄]²⁻平面正方形配离子。

参考书目

戴安邦主编：《配位化学》（无机化学丛书），科学出版社，北京，1987。

(庄瑞舫)

配位体

(ligand) 简称配体，在配位化合物中，通过配位键配位于中心原子(多为金属离子)的负离子或中性分子，例如在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的氨分子。

(龚定金)

配位作用

(coordination) 见配位化学。

硼

(boron) 一种化学元素，化学符号 B，原子序数 5，原子量 10.811，属周期系 A 族。

发现 约公元前 2000 年，古埃及、罗马、巴比伦曾用硼砂制造玻璃和焊接黄金。1808 年 J.-L. 盖-吕萨克和 L.-J. 泰纳尔分别用金属钾还原硼酸制得单质硼。1892 年 H. 穆瓦桑用镁还原硼酸，制得纯度为 98% 的硼。1909 年 E. 温特劳布用氢和三氯化硼混合气流在水冷铜电极的电弧上还原，制得高纯硼。

存在 硼在地壳中的含量为 0.001%，除了泥土中含痕量硼，海水中含百万分之几的硼以外，硼的矿物有硼酸、硼砂、硼酸盐和硅硼酸盐等。碱性干盐湖往往沉积有硼酸盐。中国青海、西藏、东北地区有丰富的硼资源。硼有 11 种同位素，其中以稳定同位素硼 10 最重要。

物理性质 硼为黑色或银灰色固体。纯无定形硼和晶形硼都是黑色的，晶形硼有四方形硼、菱形硼和菱形硼等八种变体，它们具有由多个硼原子组成的各种多面体的基本结构单元(见图)。晶形硼的熔点约 2300，沸点 2550，相对密度 2.34，硬度仅次于金刚石，较脆，有低的蒸气压和很高的电阻率，其电阻率随温度升高而迅速降低。

化学性质 硼的氧化态为+3，电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^1$ 。纯的晶形硼在室温下几乎是化定形硼在空气中可缓慢地氧化并在高温下燃烧成氧化硼。硼在盐酸或氢氟酸中长期煮沸也不起作用，它可分别被浓过氧化氢、热的 1:1 硝酸、热的浓硝酸、浓硝酸和 30% 过氧化氢的混合物、王水、2:1 的浓硫酸和硝酸的混合物缓慢氧化为硼酸。硼与碳酸钠或碳酸钠和硝酸钠的混合物共熔，可氧化为硼酸盐。过二硫酸铵和高碘酸钾溶液也可以将硼缓慢溶解。硼能与卤素直接化合，形成卤化硼 BX_3 (氟在室温下，氯、溴、碘分别在 400、600 和 700 与硼发生作用)。硼在 600~1000 可与硫、硒、磷、砷反应；在 1000~1400 与氮、碳、硅作用，形成氮化硼 BN、碳化硼 $B_{12}C_3$ 及硅化硼 B_4Si 和 B_6Si ，它们具有很高的熔点和硬度。高温下硼还与许多金属和金属氧化物反应，形成金属硼化物。

化合物 硼与金属或某些准金属及非金属 (Si、N、P、As、C 等) 的二元硼化物的组成是非化学计量的，例如 Be_5B 、 Ni_4B_3 、 $B_{13}AS_2$ 、 YB_{66} 等。硼的化合物通常是坚硬、耐熔、高电导率和化学惰性的物质，常具有特殊的性质。例如， ZrB_2 和 TiB_2 的热导率和电导率比金属本身大 10 倍，熔点高出 1000 多度。其他化合物有三卤化硼、氧化硼、硼酸、硼砂、硼烷等。

制法 用酸、碱分解硼矿物或用多元醇萃取，经蒸发、结晶可以提取硼酸或硼砂。单质硼的制法可用：卤化物的氢还原法，用氢和三氯化硼的混合气流在热的钼丝或钨丝上沉积出晶形硼，纯度可达 99.999%；金属热还原法，即用镁还原硼酸；氟硼酸钾熔融盐电解；溴化硼、碘化硼、乙硼烷的热分解。

应用 硼在高温时特别活泼，容易与氧、氮作用，可作冶金除气剂。硼与塑料或铝合金结合，可成为有效的中子屏蔽材料，硼钢在反应堆中用作控制棒。硼纤维用于制造复合材料，用途日益增多。

(桂明德)

硼化物

(borides) 硼与金属、某些非金属或准金属形成的二元化合物，通常是间充型化合物，它们不遵循化合价规则，化学式由其结构来确定，例如 MgB_2 、 Ru_{11}B_8 、 B_{12}Si 等。硼化物可由元素直接化合，或由氧化硼与金属氧化物在高温和惰性气氛下用活泼金属还原制得。硼化物通常是化学惰性的，极硬，难熔，并有较高的电导率，可做高温耐火材料、研磨材料和超导材料。

(桂明德)

硼氢化合物

(boron hydride) 见硼烷。

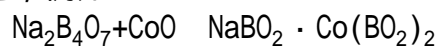
硼氢化钠

(sodium borohydride) 化学式 NaBH_4 。白色晶状固体；在碱性介质中稳定，在酸性介质中水解放出氢，显还原性。硼氢化钠可由氢化钠与硼酸三甲酯在 250 反应生成。在工业上用途极多，如可做有效的有机官能团还原剂。

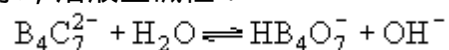
(曾爱冬)

硼砂

(borax)化学式 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。无色晶体 ;在空气中风化 ,加热至 400 ~ 500 可脱水成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,在 878 熔化为玻璃状物。由于分子中有过量的氧化硼 ,熔融的硼砂能溶解许多金属氧化物和盐 ,并依金属的不同而显特征的颜色 ,例如 :



反应生成的 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$ 为蓝色。在分析化学上可用硼砂珠试验来鉴定金属离子。玻璃和搪瓷工业都采用硼砂作为原料。在焊接工程中 ,用硼砂作助焊剂。硼砂可溶于水 ,溶液呈碱性 :



因此 ,硼砂可作肥皂和洗涤剂的添加剂。

(桂明德)

硼 10

(boron-10) 元素硼的一种稳定同位素，符号 ${}^1_5\text{B}$ ，简写为 ${}^{10}\text{B}$ 。天然硼由硼 10 和硼 11 两种稳定同位素组成，硼 10 的含量为 20.0%。

1920 年 F.W. 阿斯顿将硼和二氧化碳充入放电管，用磁分析器证实了硼有硼 10 和硼 11 两种同位素。

硼 10 的生产是半工业规模的。低温精馏氟化硼或氯化硼是最常用的方法， ${}^{10}\text{BF}_3$ 富集在精馏柱底部。现代大规模生产硼 10 常用交换精馏法，使氟化硼与氟化硼和苯甲醚（或乙醚）的液体配合物进行对流交换而富集硼 10，操作在常温进行。世界上硼 10 的年产量可达吨量级。

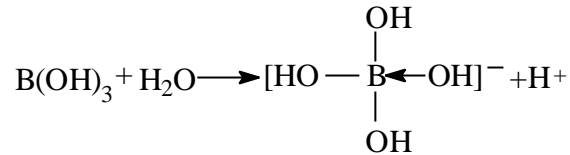
硼 10 是核工业的重要材料。由于 ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ 反应的热中子俘获截面大，硼 10 主要用来作反应堆的中子吸收剂或屏蔽材料， ${}^{10}\text{BF}_3$ 则用来制做中子计数器。

(张志尧 郭正谊)

硼酸

(boric acid) 化学式 H_3BO_3 。白色晶体；在 0 水中的溶解度为 2.6 克/100 克水，在 107 水中的溶解度为 37 克/100 克水，故可用重结晶法提纯。硼酸加热至 169 ，即脱水成偏硼酸 HBO_2 ，继续加热，可完全脱水为玻璃状的三氧化二硼。

硼酸是一元弱酸，25 时的离解常数为 5.8×10^{-10} ，它所显示的酸性是由于加合了氢氧根离子而不是离解出氢离子：



硼酸与甲醇反应生成挥发性的硼酸甲酯（沸点 68 ），燃烧时火焰呈美丽的绿色，可借以鉴定硼的化合物。硼酸大量地用于玻璃和搪瓷工业。由于它能抑制霉菌的生长，也用作医药消毒剂来处理患处，特别是洗涤眼睛。

（桂明德）

硼烷

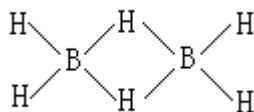
(borane) 又称硼氢化合物。为硼和氢的一类化合物(见表)。硼烷的蒸气有明显的气味, 剧毒。这

各类硼烷

名称	分子式	熔点()	沸点()
乙硼烷(6)	B_2H_6	-165.5	-92.5
丁硼烷(10)	B_4H_{10}	-120.8	16
戊硼烷(9)	B_5H_9	-46.82	58.4
戊硼烷(11)	B_5H_{11}	-123	63
己硼烷(10)	B_6H_{10}	-65.1	82.2
癸硼烷(14)	$B_{10}H_{14}$	99.5	213

一类化合物对空气极敏感, 在空气中会自燃, 甚至爆炸。硼烷的热稳定性按下列顺序递减: $B_{10}H_{14} > B_5H_9 > B_2H_6 > B_6H_{10} > B_4H_{10} > B_5H_{11}$; 硼烷的水解稳定性按下列顺序递减: $B_{10}H_{14} > B_5H_9 > B_6H_{10} > B_4H_{10} > B_2H_6$ 。

在典型硼烷的分子中, 组成某些化学键的一对电子并非定域在二个原子之间, 而是共享于三个原子之间, 即形成了三中心键(B—B—B键和B—H—B键)。随着硼原子数目的增加, 在这种三中心键基础上组成了一系列硼烷的三维结构多面体的骨架。带有B—H—B三中心键的乙硼烷可以右式表示。



硼烷发热量高、燃烧快, 在 高能燃料方面有一定实用潜力。

(桂明德 黄绣云)

硼纤维增强塑料

(boron fibre reinforced plastics) 硼纤维与各种树脂复合而成的高级复合材料。硼纤维是在 1100 和氢气中用三氯化硼在钨丝或碳丝上化学气相沉积而成的(强度 2.80 千克力/毫米², 模量 4.2×10^4 千克力/毫米², 密度约 2.6 克/厘米³)。硼纤维的抗压性能很好,但是密度太大,直径也大(0.1 毫米),使工艺性受到限制,价格比碳纤维贵,而且在 500 以上强度明显降低(见高聚物复合材料)。

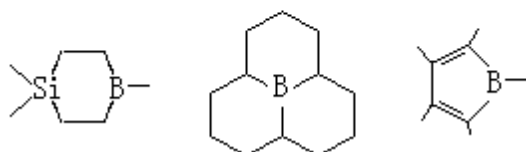
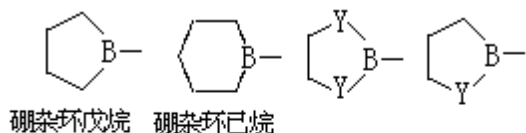
硼纤维增强塑料主要用于航空、航天工业。

(吴人洁)

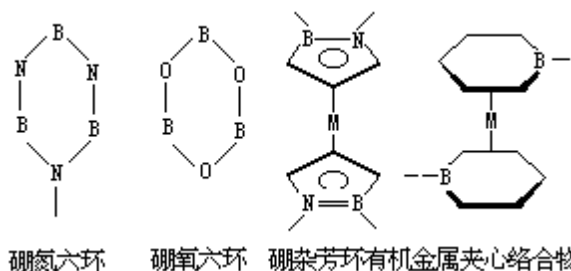
硼杂环化合物

(heterocyclic boron compounds) 一类在环上含有一个或多个硼原子的杂环化合物。其中环内含硼—碳键的属有机硼杂环化合物。硼杂环中除硼、碳外，尚可含氧、硫、氮、磷、硅等杂原子。

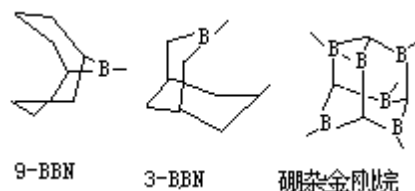
硼杂脂环 包括含饱和环的，例如硼杂环戊烷、硼杂环己烷等，以及含不饱和环或环上含有其他杂原子者：



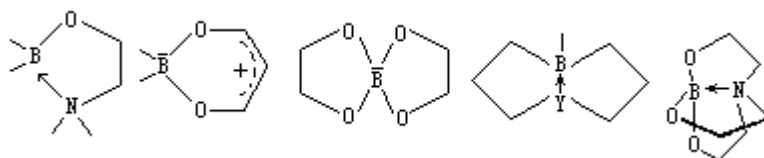
硼杂芳环 与芳烃环等电子结构，具有芳香性，如硼氮六环、硼氧六环、硼杂芳烃等。其中硼杂茂环、硼杂苯等常作为有机金属夹心络合物的配位体。



网络状硼杂环 如硼杂二环[3.3.1]壬烷(9-BBN、3-BBN)、硼杂金刚烷类等桥头硼杂环化合物。



螯合型硼杂环 包括硼酸和羟基硼酸的醇胺或氨基酸衍生物，含 N、O、S 多官能团有机物的硼络合物等：



硼霉素也是其中之一。(见配位化合物)

这些化合物通常用各种硼试剂与双官能团或多官能团化合物的缩合、加成等反应制备，例如脱氢、脱水或脱卤化氢等缩合环化反应、硼-金属转移反应、硼氢化反应、格利雅反应、改良的弗里德-克雷夫茨反应等。

硼杂环化合物可做抗癌药物、生理活性物质、还原剂、硼氢化试剂等。

(周伟克)

皮秒光化学

(picosecond photochemistry) 用超短脉冲 (皮秒即 10^{-12} 秒级) 激光脉冲探测极快过程反应动力学的光化学分支。随着第一台锁模激光器和超快光电子学以及非线性光学测量时间技术的发展, 1966 年产生了皮秒激光脉冲, 它是通过激光的被动锁模和压窄技术得到的。

皮秒脉冲具有两个主要特点: 超短激光脉冲宽度 (10^{-12} 秒) 和超高激光功率。后者使人们对许多极微弱的高阶非线性现象的观察成为现实; 前者则使人们能直接研究绝大部分瞬态元反应, 例如气体和固体中的等离子体的形成和衰变、分子内电荷的传递、生命过程中基元光合作用以及化学反应中极快的中间过程。

最初, 皮秒脉冲在化学上应用是研究溶液中染料分子的激发态的寿命和弛豫过程。它是利用双皮秒脉冲的前进双光子激发, 检测其荧光, 以实时地观察激发态的行为。近年来, 皮秒脉冲与射流技术相结合, 研究单分子反应速率常数以及与衰变过程有关的量子力学相干现象, 它包括量子拍频、光解离、同构化、分子内氢键以及分子内能量分布等。例如用皮秒激光研究顺反二苯基乙烯的光同构化, 得到了顺反同构化的速率和分子内能量传递的信息。用皮秒脉冲研究分子内能量分配和极快转移过程, 对于分子模型选择的激光化学研究, 具有很大意义。

最近, 美国贝尔实验室报道了脉宽只有 8×10^{-15} 秒, 中心波长为 620 纳米的激光脉冲。当然, 脉宽是不可能无限制压窄的, 因为按海森堡的测不准原理, 在紫外和可见光的范围内, 时间分辨的极限是 10^{-15} 秒左右。在 X 射线区, 极限为 10^{-18} 秒左右。

(朱绯 李志明)

铍

(beryllium) 一种化学元素，化学符号为 Be，原子序数 4，原子量 9.012182，属周期系 A 族，是碱土金属中最轻的一员。

发现 1798 年法国化学家 N.-L. 沃克兰对绿柱石和祖母绿进行化学分析后发现铍。1828 年德意志 F. 维勒和法国 A.-A.-B. 比西分别用金属钾还原熔融的氯化铍得到纯铍。铍最早称为 glucinum；beryllium 是维勒命名的，它来源于铍的主要矿石绿柱石的英文名 beryl。

存在 铍在地壳中的含量为 0.001%。主要矿物有绿柱石 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 、硅铍石 $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ 和金绿

性质 铍是钢灰色的金属；熔点 1283，沸点 2970，相对密度 1.85 (20)。它的电子构型为 $1s^2 2s^2$ ，容易失去电子呈 +2 价，铍的离子半径为 0.31 埃，比其他金属小得多。铍的化学性质活泼，与铝的性质相似，能形成保护性氧化层，即使在红热时，铍在空气中也很稳定。它既能与稀酸反应，也能溶于强碱，表现出两性。铍的氧化态为 +2、+1。铍的氧化物、卤化物都具有明显的共价性，铍的化合物在水中易分解，在强酸性溶液中生成水合离子 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。铍还能形成聚合物以及具有明显热稳定性的共价化合物，如碱式乙酸铍 $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 可制成非常纯的结晶，是制备纯铍化合物的原料。

应用 金属铍主要用作反应堆的中子减速剂，比氢、氘、氦、碳和氧都好，也可以用作中子反射体和反应堆底座等。铍还被大量用来制造铍铜合金，用它可制造不发生火花的工具，航空发动机的关键运动部件，精密仪器、机械计算机、继电器的关键部分和照相机快门等。

铍很早就用作 X 射线管的窗口，与同样厚度的铝相比，铍透过的 X 射线的量要多 17 倍，还由于铍的熔点高，有可能应用于透过强度更高的 X 射线束。铍由于重量轻、弹性模数高和热稳定性好，已成为引人注目的飞机和导弹结构材料。

半衰期为 53 天的 ^7Be 和半衰期为 2.5×10^6 年的 ^{10}Be 这两种放射性同位素可用于地质年代的测定，特别是半衰期在 ^{14}C 和长寿命核素之间 (从 5.73×10^3 到 10^7 年以上) 的 ^{10}Be ，更是填补了年代测定方面的空白。

毒性 铍化合物吸入人体后，能引起急性的呼吸道损害和慢性病；皮肤接触可溶性铍盐能引起皮炎。铍中毒是严重的工业公害之一。

(陈敬堂 宋德瑛)

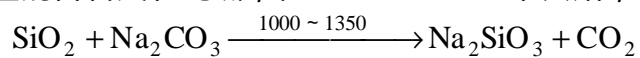
偏硅酸钠

(sodium metasilicate) 化学式为 Na_2SiO_3 。熔点 1088 ，密度 2.4 克 / 厘米³。偏硅酸钠易溶于水，有几种水合物，其性质见表。

偏硅酸钠水合物的性质

偏硅酸钠水合物	熔点 ()	密度 (gc/m3)
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	72.2	1.749
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70	1.807
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48.35	1.672
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47.85	1.646

按化学计量混合石英和纯碱，在 1000 ~ 1350 下共熔，生成偏硅酸钠：



偏硅酸钠的粘稠水溶液叫水玻璃，又叫泡花碱，可用作防腐剂、洗涤剂、粘合剂、防火剂和防水剂等。

(刘翊纶)

偏磷酸盐

(metaphosphate) 见磷酸盐。

偏摩尔热力学函数

(partial molar thermodynamic function) 对于一个多组分均相系统, 偏摩尔热力学函数 X_B 定义为:

$$X_B = (\partial X / \partial n_B)_{T,p,n_{C,K}} \quad (1)$$

X_B 称为在该系统中物质 B 的偏摩尔热力学函数。式中 X 为系统中的某一广延量 (如体积、焓、熵等), n_B 为系统中物质 B 的物质的量, 偏微分 $(\partial X / \partial n_B)_{T,p,n_{C,K}}$ 表示在系统的温度 T 、压力 P 及除物质 B 外其他组分的物质的量 n_C 都不

改变的条件下, 系统的某一广延量 X 随物质 B 的物质的量变化的变化率。

多组分均相系统的任一广延量均有其相应的偏摩尔热力学函数, 例如 $V_B = (\partial V / \partial n_B)_{T,p,n_{C,K}}$ 称为物质 B 的偏摩尔体积; $H_B = (\partial H / \partial n_B)_{T,p,n_{C,K}}$ 称为物质 B 的偏摩尔焓; $S_B = (\partial S / \partial n_B)_{T,p,n_{C,K}}$ 称为物质 B 的偏摩尔熵。

系统的偏摩尔热力学函数是强度量, 其数值取决于系统的温度、压力和组成, 而与系统内物质的总量无关。

在多组分均相系统中, 系统内任一广延量的数值取决于系统的温度、压力及系统中各组分的物质的量, 因此广延量 X 的全微分表达式可写为:

$$dX = (\partial X / \partial T)_{p,n_B,n_C} dT + (\partial X / \partial p)_{T,n_B,n_C} dp + \sum_B X_B dn_B \quad (2)$$

在系统的温度、压力及组成不变的条件下对式 (2) 积分, 可得:

$$X = \sum_B X_B n_B \quad (3)$$

式 (3) 称为偏摩尔热力学函数的集合公式。此式表明, 系统的某一广延量的数值等于系统中各物质的物质的量与其相应的偏摩尔热力学函数的乘积之和。

将式 (3) 取全微分并与式 (2) 相比较, 可得:

$$(\partial X / \partial T)_{p,n_B,n_C} dT + (\partial X / \partial p)_{T,n_B,n_C} dp + \sum_B n_B dX_B = 0 \quad (4)$$

在等温等压条件下, 式 (4) 变为:

$$\sum_B n_B dX_B = 0 \quad (5)$$

式 (4) 和 (5) 都称为吉布斯-杜亥姆方程, 它是由 J.W. 吉布斯和 P. 杜亥姆分别于 1875 年和 1876 年提出的。

在偏摩尔热力学函数中, 偏摩尔吉布斯函数是最有用的, 它又称为化学势, 用符号 μ_B 表示, 其定义为:

$$\mu_B = (\partial G / \partial n_B)_{T,p,n_C} \quad (6)$$

式中 G 为系统的吉布斯函数。将式 (2) 中 X 换成 G , 可得:

$$dG = (\partial G / \partial T)_{p,n_B,n_C} dT + (\partial G / \partial p)_{T,n_B,n_C} dp + \sum_B \mu_B dn_B = 0 \quad (7)$$

将式 (7) 与封闭系统的热力学函数基本关系式: $dG = -SdT + Vdp$ 相比较, 可得:

$$dG = SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (8)$$

此式即为组成可变系统的热力学函数基本关系式。式中 $\sum_B \mu_B dn_B$ 项代表当系统中的某些物质的物质的量发生变化时所引起系统吉布斯函数的变化。

如果系统经历一个等温等压变化，则式(8)成为：

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \quad (9)$$

若该系统为封闭系统，且在上述变化中没有非体积功，则根据吉布斯函数判断过程方向的依据，当 $dG = \sum_B \mu_B dn_B < 0$ 时，该变化过程为自发过程，

当 $dG = \sum_B \mu_B dn_B = 0$ 时，该变化过程为可逆过程，即系统处于平衡状态。

将上述结论用于相变过程和化学反应过程，可以得到以下推论：

在一个多相系统中，物质总要从化学势高的相自动地向化学势低的相转移。当系统中的每一种物质在各相中的化学势相等时（即 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \dots$ ， $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \dots$ ， $\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \dots$ ，式中角标A、B、C、...为不同的物质； α 、 β 、...为不同的相），系统达到相平衡。

若一个多组分系统中的化学反应符合下述条件：

$$\sum_B \nu_B B = 0 \quad (10)$$

式中B为参加反应的化学物质； ν_B 为物质B的化学计量数，反应物取负值，产物取正值，则当 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ 时，反应能自动地正向进行。系统达到化学平衡时，则符合：

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (11)$$

化学势随温度及压力变化的关系，可用下列关系式表示：

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P}\right)_{T, n_B, n_C} = V_B \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{P, n_B, n_C} = S_B \quad (13)$$

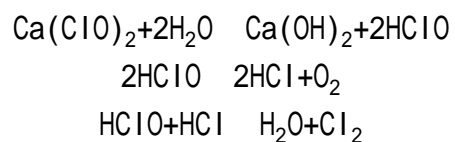
$$\left[\frac{\partial(\partial \mu_B / T)}{\partial T}\right]_{P, n_B, n_C} = -\frac{H_B}{T^2} \quad (14)$$

式(12) ~ (14)中的 V_B 、 S_B 、 H_B 分别为系统中物质B的偏摩尔体积、偏摩尔熵和偏摩尔焓。

(薛芳渝)

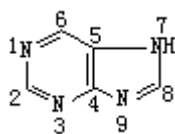
漂白粉

(bleaching powder)主要成分是次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和碱式氯化钙 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。漂白粉的有效成分是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，它水解后产生次氯酸，因此有漂白作用：

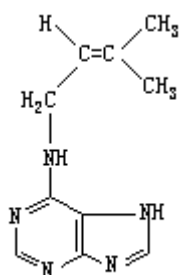


漂白粉可被二氧化碳分解；在潮湿空气中，会逐渐分解，不易保存。漂白粉的有效氯含量为 35% 左右。氯气作用于消石灰即得漂白粉。它除作漂白剂外，还可作水的杀菌剂和野外作业中用于制备氯气。商品名称为漂粉精的高级漂白粉的有效氯含量可达 70%，由氯气通入氢氧化钙溶液制得，主要成分是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，它比普通漂白粉易溶于水，其漂白能力接近纯氯。（姚凤仪）

嘌呤



(purine) 嘧啶和咪唑并联而成的二杂环化合物，分子式 $C_5H_4N_4$ 。嘌呤的衍生物是生命必需的物质。嘌呤是一种无色结晶的弱碱，熔点 $216 \sim 217$ ；可与苦味酸、硝酸等生成盐。嘌呤可以用合成的方法制备，也可以从尿酸（2, 6, 8-三羟基嘌呤）制得。用尿酸与磷酰氯在强烈的条件下反应，先得 2, 6, 8-三氯嘌呤，然后还原，即得嘌呤。这个方法也是制备嘌呤衍生物常用的方法。



6-异戊烯胺基腺嘌呤

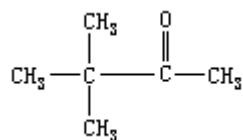
嘌呤的衍生物存在于自然界，它的核糖苷存在于某些蘑菇内。最重要的嘌呤衍生物腺嘌呤和鸟嘌呤存在于核酸和脱氧核酸内，腺嘌呤是 6-氨基嘌呤，鸟嘌呤是 2-氨基-6-羟基嘌呤。在有些核酸内，有时也发现所谓的稀少嘌呤碱，如 6-异戊烯胺基腺嘌呤等（结构式如左）。尿酸是最早取得的嘌呤衍生物，它是鸟类和人类的代谢产物。咖啡碱和可可碱也是重要的嘌呤衍生物。嘌呤类化合物也是组成遗传物质的基础。

（邢其毅）

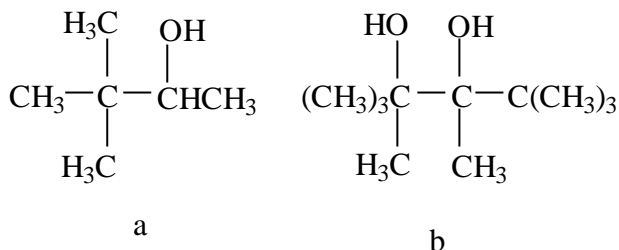
气

(protium) 元素氢的一种稳定同位素, 符号 ${}^1_1\text{H}$, 简写为 ${}^1\text{H}$ 。天然氢中有 99.985% 是气。一般化学中 H 表示天然氢, 在同位素化学中 H 代表气。
(郭正谊)

频哪酮



(pinacolone) 又称 3, 3-二甲基-2-丁酮或甲基三级丁基酮。分子式 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$ 。频哪酮为无色液体，具有类似薄荷的气味；熔点 -49.8 ，沸点 106 ，相对密度 0.8012 ($25/4$)。



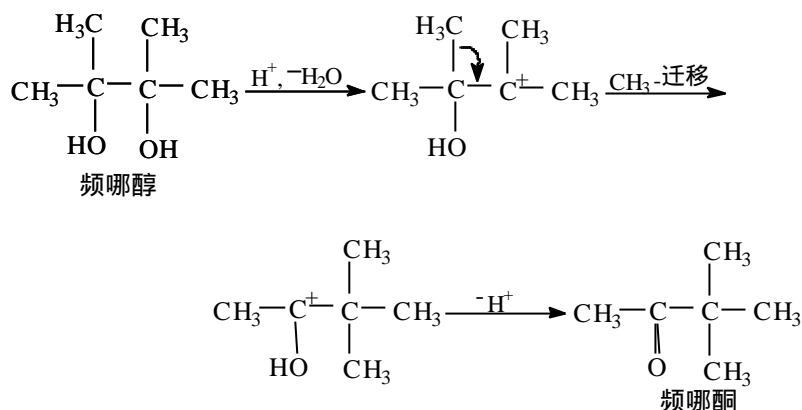
频哪酮的化学性质与一般的酮相似。用金属钠和水使它还原，生成相应的一元醇（见结构式 a）和二元醇（b）：频哪酮与次氯酸反应，生成三甲基乙酸；与碱性高锰酸钾水溶液反应，被氧化成三甲基丙酮酸；与醛、酮、乙酸酐都容易发生缩合反应。

频哪酮可由频哪醇在酸作用下发生重排反应制成。

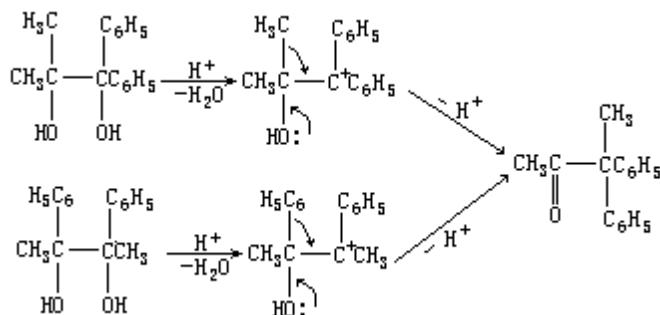
(戴乾園 黄炜孟)

频哪酮重排反应

(pinacolone rearrangement) 又称邻二三级醇重排。指频哪醇被硫酸转化为频哪酮的重排反应。1859年由德意志化学家 R. 菲蒂希发现。频哪醇是最简单的邻二三级醇。频哪酮重排是一类常见的缺电子重排。当反应物分子在反应过程中生成一个正碳离子时，其邻位碳上的烃基或氢带着键合电子对迁移到这个正碳上，新生成的正碳离子受到所连羟基上未共电子对的共轭效应而趋于稳定：

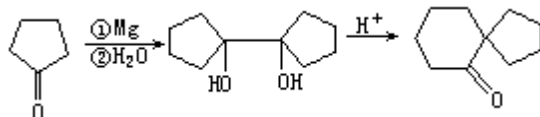


在这类重排中，烃基或氢发生迁移的动力在于羰基的形成。当结构不对称的邻二三级醇发生重排时，优先失去的羟基是从能够形成较稳定正碳离子的位置断裂下来。接着发生烃基迁移，其迁移趋势一般是芳香基比烷基容易。例如 1, 1-二苯基-2-甲基-1, 2-丙二醇和 2, 3-二苯基-2, 3-丁二醇经重排后主要得到相同产物：



除邻二三级醇外，许多 -卤代醇、 -氨基醇或 1, 2-环氧化物都有可能一定条件下生成 -羟基正碳离子这种活性中间体，而发生重排并得到相应的羰基化合物。

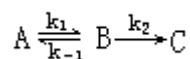
在合成中利用这类重排可以制取一些很难制得的化合物，例如螺[4.5]-6-癸酮的合成：



(谢颂凯)

平衡近似

(equilibrium approximation) 一种对不稳定中间产物的化学反应动力学近似处理方法。此法假定生成不稳定中间产物的对峙反应的正向和逆向反应速率近似相等，但不是严格相等（如果严格相等，生成中间产物的反应物浓度不再变化，反应即不再进行）。以下一类反应为例：



虽然在常见的情况下，A、B、C 可分别代表不止一种组元，但为简化讨论，假定它们分别代表一种组元，并对所有元反应是一级的， k_1 、 k_{-1} 、 k_2 为反应速率常数。按平衡近似处理，假定 $k_1[A]$ 和 $k_{-1}[B]$ 接近相等，于是，中间产物的浓度为：

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$$

而 C 的生成速率可取：

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$$

对上述反应按稳态近似处理，可得：

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

与按平衡近似处理所得表达式比较，分母上多一个 k_2 因子。当 $k_2 \ll k_{-1}$ 时，稳态近似的结果可约化为平衡近似的结果。也就是说，平衡近似实际上是稳态近似的进一步近似。一般来说，引用平衡近似处理的体系都可以用稳态近似处理，但反之则不可。

由于在平衡近似条件下，中间产物的浓度并未达到真正的平衡浓度，这种近似方法也可称为似平衡浓度法。

(赵学庄)

平均寿命

(average life) 见放射性寿命。

平均位能理论

(average potential theory) 建立在对对应态原理基础上的一种溶液理论, 可分为单液理论和双液理论。根据对应态原理, 保形液体的位形配分函数为:

$$J = r^{*3} q(\tilde{T}, \tilde{v})^N$$

$q(\tilde{T}, \tilde{v})$ 是对该组保形液体都适用的函数, 与该液体的对比温度 \tilde{T} 和对比体积 \tilde{v} 有关。

$$\tilde{T} = \frac{kT}{\epsilon^*}$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{r^{*3}} = \frac{V}{Nr^{*3}}$$

式中 k 为玻耳兹曼常数; V 为体积; T 为热力学温度; N 为分子数。

单液理论把混合物等价于一种假想液体, 此液体每一分子具有混乱地为其他分子所包围的平均位能, 平均一对分子的相互作用特征参数为 $\langle \epsilon^* \rangle$ 和 $\langle r^* \rangle$, 它们与混合物的组成有关。I. 普里戈金提出, 在一对分子的势能函数

为伦纳德 - 琼斯型, 即 $\epsilon(r) = \epsilon^* \left[2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 - \left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} \right]$ 的情形下:

$$\langle \epsilon^* \rangle = \frac{(x_A^2 \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + 2x_A x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} + x_B^2 \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6})^2}{x_A^2 \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + 2x_A x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12} + x_B^2 \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*12}}$$

$$\langle r^* \rangle = \left(\frac{x_A^2 \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + 2x_A x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12} + x_B^2 \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*12}}{x_A^2 \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + 2x_A x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} + x_B^2 \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6}} \right)^{1/6}$$

式中 x_A 和 x_B 为组分的摩尔分数。位形配分函数为:

$$J = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} [\langle r^* \rangle^3 q(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{v} \rangle)]^N$$

式中 N_A 和 N_B 为分子数。由此得出用一套参数 $\langle \tilde{T} \rangle$ 、 $\langle \tilde{v} \rangle$ 来描述溶液的性质的表示式, 称单液理论。

双液理论把混合物等价于两种假想液体混合而成的理想溶液。一种假想液体以 A 分子为中心, 具有混乱地为其他分子所包围的平均位能, 平均一对分子的相互作用特征参数为 $\langle \epsilon_A^* \rangle$ 和 $\langle r_A^* \rangle$ 。另一种以 B 分子为中心, 具有

混乱地为其他分子所包围的平均位能, 平均一对分子的相互作用特征参数为 $\langle \epsilon_B^* \rangle$ 和 $\langle r_B^* \rangle$; 普里戈金提出:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_A^* \rangle &= \frac{(X_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + X_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6})^2}{X_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + X_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}} \\ \langle r_A^* \rangle &= \left(\frac{X_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + X_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}}{X_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + X_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}} \right)^{1/6} \\ \langle \epsilon_B^* \rangle &= \frac{(X_B \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6} + X_A \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6})^2}{X_B \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*12} + X_A \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}} \\ \langle r_B^* \rangle &= \left(\frac{X_B \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*12} + X_A \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}}{X_B \epsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6} + X_A \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}} \right)^{1/6} \end{aligned}$$

溶液的位形配分函数为：

$$J = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A N_B!} [\langle r_A^* \rangle^3 q(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{v}_A \rangle)]^{N_A} \times [\langle r_B^* \rangle^3 q(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{v}_B \rangle)]^{N_B}$$

双液理论用两套参数 $\langle \tilde{T}_A \rangle$ 、 $\langle \tilde{v}_A \rangle$ 和 $\langle \tilde{T}_B \rangle$ 、 $\langle \tilde{v}_B \rangle$ 来描述溶液的性质。单液理论和双液理论的 $q(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{v} \rangle)$ 可以从液体的统计力学模型或纯 A 和纯 B 的物理性质得到。

平均位能理论的适用范围比保形溶液理论要宽一些，不局限于两种分子大小和形状相近的溶液，能够对吉布斯函数 G^E 和体积 V^E 符号相反的现象给予与实验结果较为符合的解释。20 世纪 60 年代后期，出现了平均位能的范德瓦耳斯型理论，与实验结果比较，符合程度有所改进。

(郑国康 陈铭之)

平行反应

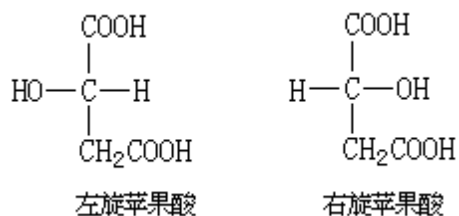
(parallel reaction) 也称竞争反应。若一组元作为反应物同时参加两个或两个以上的元反应，则这种体系的反应集合称为平行反应。平行反应在催化反应中是常见的。例如，乙醇可以平行地进行脱水和脱氢两种反应。选择不同的催化剂可使这两种反应之一占优势。这也就是所谓选择性。有时平行反应的产物是相同的。例如，一氧化氮可以通过均相和多相两种不同方式平行地进行分解而得到氧和氮。对平行反应来说，其反应物消耗的速率大致由最容易进行的反应来确定，从而使其表观活化能曲线具有向上凸的形状。高温时，总包反应速率由活化能较大的反应决定；低温时由活化能较小的反应决定。均相和多相的平行反应，高温有利于均相反应；低温则有利于多相反应。

(赵学庄)

苹果酸

(malic acid) 又称羟基丁二酸。分子式 $\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$ 。它广泛存在于未成熟的水果如苹果、葡萄、樱桃、菠萝、番茄中。

苹果酸分子中含有一个手性碳原子(见不对称原子)，有两种对映异构体(见对映现象)，即左旋苹果酸和右旋苹果酸，其结构式分别为：



天然存在的为左旋苹果酸，为无色结晶；熔点 100°C ，加热至 140°C 左右即分解成丁烯二酸；溶于水、乙醇、丙酮中。苹果酸含有羧基和羟基，具有这两种官能团的性质，例如与醇作用形成单酯或双酯。苹果酸不能形成酸酐，而易形成环状交酯。

由反丁烯二酸钙经延胡索酶发酵水合，首先生成左旋苹果酸钙，酸化后得左旋苹果酸。若将反丁烯二酸或顺丁烯二酸经高温高压催化加水，可生成外消旋苹果酸。右旋苹果酸可由外消旋体拆分制得。

苹果酸无毒，广泛用于食品工业，如制造饮料。苹果酸钠是无盐饮食的调味品。苹果酸酯可作人造奶油和其他食用油脂的添加剂。苹果酸也是制造醇酸树脂的重要单体。

(黄宪)

屏蔽效应

(shielding effect) 多电子原子中核电荷 (见原子核) 对某一电子的吸引作用, 部分地被其他电子对该电子的排斥作用相抵消的效应。氢原子的核电荷和核外电子数都是 1, 不存在其他电子的作用, 这个电子的能量为:

$$E_n = -2.17 \times 10^{-21} / n^2 \quad (\text{kJ})$$

式中 n 为主量子数。

在多电子原子中, 对于某电子而言, 由于其他电子对它的斥力, 核对它的引力减弱了。如锂原子的核电荷为 3, 核外第 1 层有 2 个电子, 第 2 层有 1 个电子, 后一个电子因受前 2 个电子的斥力, 所受“净引力”减弱了。

屏蔽效应可表示为:

$$Z_* = Z - \sigma$$

式中 Z_* 为有效核电荷数; Z 为核电荷; σ 为屏蔽常数, 它表示因电子间斥力被屏蔽掉的部分核电荷, 因此原子内某电子的能量为:

$$E_n = -2.17 \times 10^{-21} (Z - \sigma)^2 / n^2 \quad (\text{kJ})$$

20 世纪 30 年代, 美国科学家 J. C. 斯莱特根据实验结果提出计算屏蔽常数的规则:

把原子中的电子写成以下几组: (1s)、(2s2p)、(3s3p)、(3d)、(4s4p)、(4d)、(4f)、...等。

处于右边的电子对左边各组电子不起屏蔽作用, 即 $\sigma = 0$

(nsnp) 相互间的屏蔽常数 $\sigma = 0.35$, 对于 1s, $\sigma = 0.30$ 。

($n-1$) 层电子对 ns、np 层电子屏蔽的 $\sigma = 0.85$ 。

($n-2$) 层及更里层电子对 n 层电子的屏蔽是完全的, 即 $\sigma = 1.00$ 。

处于左边各组电子对 nd、nf 的屏蔽常数 $\sigma = 1.00$ 。

根据这些规则就能求得有效核电荷。如氮的核外有 7 个电子 (1s)² (2s2p)⁵, 则得:

$$\sigma = (2 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 3.10$$

$$Z_* = 7 - 3.10 = 3.9$$

即氮原子中对 (2s2p) 上某电子的有效核电荷为 3.9。又如钒的核外电子为: (1s)² (2s2p)⁸ (3s3p)⁸ (3d)³ (4s)²。对 4s 的屏蔽:

$$\sigma = (10 \times 1.00) + (11 \times 0.85) + 0.35 = 19.7$$

$$Z_* = 23 - 19.7 = 3.3$$

即

$$E_{4s} = -\frac{2.17 \times 10^{-21} \times 3.3^2}{4^2} \quad (\text{kJ})$$

s、p 对核电荷屏蔽强于 d、f, 与 s、p 电子云径向分布离核较近有关; 从另一方面看, nsnp 电子受 ($n-1$) 层电子屏蔽不完全。

按斯莱特规则计算得到的 Z_* , 虽不够精确, 却有助于对原子体积和电负性等的理解。

(严宣申)

钋

(polonium) 一种天然放射性元素，化学符号 Po，原子序数 84，属周期系 A 族。半衰期最长的同位素是钋 209。因纪念 M. 居里的祖国波兰(Poland) 而命名。

发现 1898 年 M. 居里和 P. 居里在处理沥青铀矿时发现钋。M. 居里在寻找矿物的放射性载体时，从沥青铀矿内与硫化铋共沉淀的馏分中提取了钋。

存在 已发现质量数 192~218 的全部钋同位素，除钋 210、钋 211、钋 212、钋 214、钋 215、钋 216、钋 218 是天然放射性同位素外，其余都是通过人工核反应合成的。天然存在的钋是三个天然放射性衰变系的成员，存在于所有铀矿石、钍矿石中；在达到放射性平衡的矿石中，钋与铀的重量比为 $7.6 \times 10^{-11} : 1$ 。地壳中钋的平均丰度为 $3 \times 10^{-14} \%$ ，每吨铀矿石约含 100 微克钋。

性质 钋为银白色金属。钋同位素的主要核性质见表，钋 210 是钋的最重要的同位素。

钋在黑暗中发光，熔点为 254℃，沸点 962℃；低温时具有简单立方晶格(α 型)，大约 36℃ 时转变为简单菱形晶格(β 型)；α 型钋的密度为 9.4 克/厘米³。钋原子的电子构型为 (Xe) 4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁴，氧化态为 -2、+2、+4、+6，以 +4 氧化态最稳定，化学性质与碲和铋相似。250℃ 时氧可将钋氧化成二氧化钋，钋比碲更容易与酸进行反应，钋与氢或碱金属形成钋化物(如 H₂Po 和 Na₂Po)；

钋同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
192	3.5×10^{-2} s		206	8.8d	EC；
193	0.45s		207	5.84h	EC； +；
194	0.7s		208	2.898	； EC
195	4.5s		209	102	； EC
196	5.5s		210	138.38d	
197	56s		211	25.2s	
198	1.76min	； +EC	212	45.1s	
199	5.2min	++EC；	213	4.2×10^{-5} s	
200	11.5min	++EC；	214	1.64×10^{-4} s	
201	15.3min	++EC；	215	1.78×10^{-3} s	； -
202	44.7min	++EC；	216	0.15s	
203	36min	++EC；	217	< 10s	
204	3.53h	EC；	218	3.05min	； -
205	1.80h	++EC；			

+6 价钋很少，但存在稳定的 +2 价化合物(如 PoCl₂)，钋也能从 +4 价还原到 +3 价。

制取 痕量的钋可以从铀矿石、镭盐溶液或氡的衰变产物中得到；从铀矿中提取钋是用盐酸处理提铀后的铀矿残余物，然后用硫化氢处理，铋和钋

的硫化物同时沉淀下来，再进行多次分级沉淀，钋富集在溶液中，用银置换得到金属钋。提纯方法有：化学分离、电化学沉积、真空升华。毫克量的钋可用中子照射铋得到。

应用 钋的放射性较镭强，可作为 放射源；也可将钋沉积在铍上，用作中子源，由 $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$ 、 $^9\text{Be}(\alpha, n)^3\text{He}$ 核反应产生中子。钋也可用来消除静电，还用作航天设备的热源。

参考书目

M.Schmidt and W.Siebert, The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium, Pergamon, Oxford, 1973.

(张若桦)

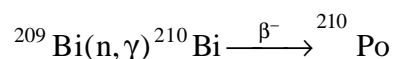
钋

210 (polonium - 210) 放射性元素钋的一种同位素。符号 ${}_{84}^{210}\text{Po}$ ，简写为 ${}^{210}\text{Po}$ 。钋 210 还称为镭 F (RaF)。

1898 年 M. 居里用酸处理提取过铀的沥青铀矿矿渣 ,再用硫化氢处理此酸溶液后 ,于沉淀中发现了第一个放射性核素——钋 210。

钋 210 是 衰变核素 ,发射 α 和 γ 射线。主要 α 射线的能量是 5.304 51 兆电子伏 ; γ 射线的能量为 0.804 兆电子伏 ,发射几率很小 (约 0.0012%)。半衰期为 138.38 天。 3.7×10^7 贝可的钋 210 重 2.23×10^{-4} 毫克。钋 210 属极毒性核素 ,对人体的有效半减期为 25 天 ,在人体中的最大容许积存量为 1.48×10^4 贝可。钋 210 在放射性工作场所空气中和露天水源中的最大容许浓度分别为 7.4×10^{-3} 和 7.4 贝可 / 升。由于钋 210 极易扩散到空气中 ,操作时需要在密闭的工作箱中进行。

大量生产钋 210 的途径是人工制取。方法是用氧化铋作靶材料在核反应堆中经中子照射制得 :



此法可获得克级钋 210。照射产生的钋 210 分散在大量氧化铋中并混有由于靶材料不纯而产生的银 110 同质异能素、铯 124 等放射性杂质。将氧化铋靶溶解后 ,加入铋、银或铜等金属 ,使钋 210 自沉积在这些金属上从而实现初次分离 ,然后再用酸溶解沉积物并用电解法将钋 210 沉积在阴极上而得到纯化。此外 ,离子交换法、萃取法、蒸馏法也可用于分离纯化钋 210。

钋 210 的 α 射线电离能力很强 ,可用于制作静电消除器和负氧离子发生器。利用钋 210 比活度高、 α 射线与轻元素作用能产生中子的特点 ,还可以制成不同能量的、体积小而中子强度高的中子源 ,如反应堆启动用中子源、模拟铀 235 裂变谱中子源等等 ;此外也可用作核电池的燃料。

参考书目

K.W.Bagnall , Chemistry of the Rare Radioelements , Butterworths , London , 1957.

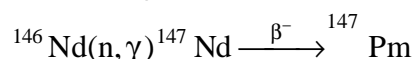
(蒲以同)

钷

(promethium) 一种人工放射性元素，化学符号 Pm，原子序数 61，属镧系元素。半衰期最长的同位素是钷 145。钷由希腊文 prometheus (火) 命名。

发现 1945 年 J.A. 马林斯基和 L.E. 格伦丁宁从铀的裂变产物中首先分离得到钷的两个同位素钷 147 和钷 139。尽管在此以前许多人从光谱线条的观察中，已发现了这种元素，但没有人能从自然界的矿石中分离出钷。

钷 147 可从裂变产物中提取，也可用中子照射钆 146 制得：



性质 已发现质量数 132 ~ 154 的全部钷同位素，其主要核性质见表。其中最重要的是钷 147。

钷同位素的主要核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
132	4s	++EC	144	1.0a	EC
133	12s	++EC	145	17.7a	EC ;
134	24s	++EC	146	5.53a	EC ; -
135	0.8min	++EC	147	2.62a	-
136	1.8min	++EC	148	5.37d	-
137	2.4min	++EC	149	53.1h	-
138	3.5min	++EC	150	2.7h	-
139	4.15min	++EC	151	28h	-
140	9.2s	++EC	152	15min	-
141	20.9min	+ ; EC	153	5.3min	-
142	40.5s	+ ; EC	154	2.7min	-
143	265d	EC			

钷为六方晶格晶体；熔点 1168 ，沸点 2460 ，密度 7.22 克/厘米³(25)。原子的电子构型为 (Xe) 4f⁵5d⁰6s²，氧化态为+3。在碱性介质中 Pm³⁺ 形成氢氧化物 Pm(OH)₃ 沉淀，加热时转变为 Pm₂O₃。钷的氯化物、硝酸盐是可溶性盐，草酸盐、氟化物难溶。

钷可与噻吩甲酰三氟丙酮、铜铁灵、8-羟基喹啉等萃取剂形成螯合物而被萃取。钷也能与乳酸、-羟基异丁酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸等有机酸形成络合物，可利用这些络合物与其他希土元素的络合物稳定常数的差别来进行彼此的分离。

应用 钷 147 是纯 -发射体，半衰期适中，可以作软 放射源，用于纤维和造纸生产过程中，消除聚集的静电，也可用作厚度计、密度计的 源。钷 147 的 -射线能使荧光体发光，可制作易于防护的发光粉和用于航标灯；也可用作核电池的燃料。

参考书目

M.Haissinsky and J.P.Adloff , Radiochemical Survey of the Elements , Elsevier , Amsterdam , 1965.

(刘伯里 金昱泰)

珀金

W.H.Jr. (William Henry Perkin, Jr. 1838 ~ 1907) 英国有机化学家。1838年3月12日生于伦敦，1907年7月14日卒于萨德伯里。1853年在皇家化学学院就学于德国有机化学家A.W.von 霍夫曼。珀金先后获得皇家化学学院、霍普金斯大学、牛津大学等许多大学的学位。1855~1857年，做霍夫曼的实验助手，同时在家里建立了自己的实验室。1866年珀金当选为英国皇家学会会员。1883年任英国化学会会长。

珀金在1856年用络酸氧化含杂质的苯胺盐，制成了苯胺紫染料，当年取得了专利。它是最早的合成染料。他于1857年在哈罗建苯胺紫工厂，为苯胺染料工业的开端。1858年珀金和合作者合成了甘氨酸；1861年合成了酒石酸。1867年他由芳醛类和脂肪酸酐，在碱的存在下合成了不饱和酸，此反应即“珀金反应”，或称“珀金合成法”。他对香料也进行过深入的研究，1868年首次由水杨醛和乙酸酐合成香豆素，这是最早的人工合成香料。1869年珀金取得独家工业生产合成茜素的专利。1889年获英国皇家学会戴维奖章。其主要著作有《实用化学教程》、《有机化学》、《无机化学》等。

(袁国政)

破乳

(demulsification) 破坏一个乳状液，使它分成油水两层的过程，例如原油乳状液的破坏。破乳的方法很多，有吸附和过滤，或者往乳状液中加入某种对内相有亲和能力的吸附剂，或使乳状液通过装有此类吸附剂的过滤器，如白土可破坏 w/o 型乳状液，但更多更普遍的手段是加入某种化学试剂，破坏或置换在油-水界面上已被吸附的成膜物质，降低油-水界面膜的强度，以达到破乳效果。用脂肪酸皂作乳化剂形成的 o/w 型乳状液，只要加入强酸即可破坏。原因是酸加入后，使脂肪酸皂变成无乳化作用的脂肪酸。一价脂肪酸皂形成的 o/w 型乳状液，加入高价金属离子，轻微搅动，也可使乳状液破坏。如果剧烈搅拌，则可形成 w/o 型乳状液。环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物是破坏 w/o 型乳状液最常用的破乳剂，特别是对原油乳状液的破坏。此类破乳剂在浓度极低时就有较高的界面活性，可以从油-水界面上部分或下部分置换原油中成膜物质，降低原油-水界面膜的强度，因而有较好的破乳效果。

(李外郎)

破乳剂

(demulsifying agent) 一类能破坏乳状液的稳定性，使分散相聚集起来并从乳状液中析出的化合物。在化工生产中，用破乳剂可回收乳状液里没有参加反应的原料或产品等。

破乳剂有：水、溶剂、无机盐类电解质、对抗型表面活性剂和非离子型表面活性剂等。乳液中加入溶剂或无机盐类电解质，可以改变水相或油相的比重，促使乳状液破坏。例如硫酸钠、硫酸镁和明矾等多价的金属盐都可以破坏分散相微滴表面的双电层，使微滴聚集而析出。

正离子型乳化剂不能与负离子型表面活性剂并用，利用这个特性，可以破坏一些乳液。例如，在分子合成工业中常用十二烷基硫酸酯的钠盐或者十二烷基苯磺酸钙作乳化剂进行乳液聚合。要回收未反应的单体原料时，可以用烷基溴化吡啶等正离子型表面活性剂与硫酸或磺酸离子结合生成难离解的吡啶盐，使油相和水相分开。

有少数的乳状液是靠乳液的粘度大而保持它的稳定性，加水或溶剂可改变它的粘度，或者使乳化剂的浓度下降到所要求的水平以下，以破坏乳状液。

非离子型表面活性剂的破乳效果很好。例如，十八碳醇聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段型醚是一种很有效的原油破乳剂，只要加入少量这种破乳剂，就可以破坏体系的亲水和亲油平衡，促使原油析出水相。

(张民生)

铺展

(spreading) 以固-液界面取代固-气界面的过程, 同时液体表面也进行扩展(图1)。通常定义单位

图1 液体在固体上的铺展

铺展面积体系吉布斯自由能(即吉布斯函数)的下降为铺展系数, 以 S 表示: $S = -G/A = \sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LG})$ 式中 $-G$ 表示体系吉布斯自由能的下降; A 为展开面积; σ_{SG} 为固-气界面自由能; σ_{SL} 为固-液界面自由能; σ_{LG} 为液体的表面自由能。

根据上式, 在恒温恒压下, 若 $S > 0$, 则液体能自动在固体表面上展开。通过杨氏润湿方程得到铺展系数与接触角 θ 之间的关系:

$$S = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG} = \sigma_{LG} (\cos \theta - 1)$$

当接触角 $\theta = 0^\circ$ 时, 液体在固体表面完全展开。铺展系数除通过接触角方法

测定外, 还可用滴高法进行测定。其基本公式为 $S = -\frac{\rho g h_m^2}{2}$ 。式中 ρ 为液体密度; g 为重力加速度; h_m 为液滴最大高度。

如果将一滴液体放到另一种与它不相混溶的液体表面上, 可能发生一种液体在另一种液体表面上的展开, 有以下几种情况:

一种液体(例如油)在另一种液体(例如水)表面上不铺展, 形成漂浮的油滴似“透镜”, 达到平衡时可得:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_2$$

式中 σ_2 为液体 2 的表面张力; σ_1 为液体 1 的表面张力; σ_{12} 为液体 1 与液体 2 之间的界面张力; θ_1 为 σ_1 与水平方向间的夹角; θ_2 为 σ_{12} 与水平方向间的夹角。此式为三种界面张力之间的平衡结果(图2)。

一种液体在另一种液体表面上展开形成双重膜, 此膜有相当的厚度, 有液₁-液₂, 液₁-空气两个界面。

一种液体在另一种液体上展开, 形成一单分子膜。一种液体能否在另一液体上展开, 可用铺展系数来判断。若以 S_{ab} 表示液体 a 在液体 b 上的铺展系数, 则得:

$$S_{ab} = \sigma_b - \sigma_a - \sigma_{ab}$$

式中 σ_b 为液体 b 的表面张力, σ_a 为液体 a 的表面张力, σ_{ab} 为液体 a、b 之间的界面张力。若 $S_{ab} > 0$, 则液体 a 能在液体 b 表面自动展开。

(羌笛)

葡聚糖

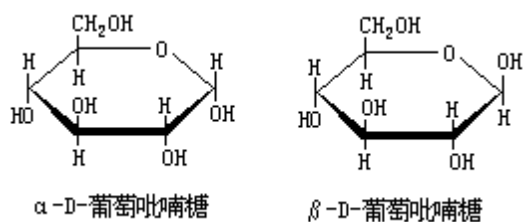
(dextran) 又称右旋糖酐。为一种多糖。存在于某些微生物在生长过程中分泌的粘液中。葡聚糖具有较高的分子量，主要由 D-葡萄糖吡喃糖以 α 1,6 键连接，支链点有 α 1,2、 α 1,3、 α 1,4 连接的。随着微生物种类和生长条件的不同，其结构也有差别。它具有高的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +199^\circ$ (水)

；部分水解主要得到异麦芽糖。葡聚糖在输血过程中可代替一部分全血，作为血浆体积的扩充剂(称为代血浆)。商品血浆代用品是部分解聚的葡聚糖，溶于生理盐水。

用蔗糖发酵，得到一种化学改性的葡聚糖，商品名为交联葡聚糖。这种葡聚糖的分子中有交联网状结构，可作分子筛使用，使低分子量的化合物与高分子量的化合物分开。

(陈德培 张滂)

葡萄糖



(glucose) 又称右旋糖或“血糖”。为一种单糖，分子式 $C_6H_{12}O_6$ 。是光合作用的产物，也是自然界中存在量最大的化合物之一。葡萄糖最初是从葡萄汁中分离结晶的，因此得名。它以游离的形式存在于植物的浆汁中，尤其是水果、蜂蜜、血浆、淋巴液中。正常人的血液中含量为 0.08 ~ 0.1%。更大量的存在形式是结合组成蔗糖、淀粉、肝糖、纤维素和苷等。

性质 葡萄糖是生命不可缺少的物质，在有机体内氧化成二氧化碳和水，是能量的来源，此外，它又是工业原料。市售葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ，为无色粒状晶体，全称 α -D-葡萄糖吡喃糖一水合物。

葡萄糖含有多个羟基。 α -葡萄糖的熔点 146℃，其一水合物熔点 83℃； β -葡萄糖熔点 148 ~ 155℃。葡萄糖易溶于水，在室温下，饱和水溶液含有 51.3% (重量) 的葡萄糖；在有机溶剂中，甚至在乙醇中的溶解度很小。当 α -葡萄糖溶解在水中时，能部分转化为它的异构体 β -葡萄糖，达成平衡，平衡混合物的组成为 α : β = 37 : 63。两者的差别只在于 C₁ 上羟基的空间位置相反，从而出现变旋光现象，比旋光度从开始的 +112.2° 下降到平衡值 +52.7°。当 β -葡萄糖溶解在水中时，比旋光度由 +18.7° 逐渐上升到同一的平衡值。

制法 葡萄糖过去用 0.25 ~ 0.5% 稀盐酸在 100℃ 水解玉蜀黍或马铃薯淀粉制备，现在几乎完全由酶水解代替。在淀粉糖化酶的作用下，水解的水溶液中葡萄糖含量可达 90%。在低于 50℃ 时结晶生成 α -葡萄糖一水合物；在 50℃ 以上的温度下结晶生成无水的 β -葡萄糖；当温度超过 115℃ 时结晶生成无水的 α -葡萄糖。

测定方法 葡萄糖是一种还原糖，它能还原费林试剂和次碘酸盐，这两个反应可以用来测定葡萄糖的含量。其他测定葡萄糖的方法还有旋光度测定、纸层析分析和酶法。葡萄糖在酸中比较稳定，而容易被碱降解。在稀水溶液中鉴定葡萄糖的一个简便方法是在弱酸条件下与苯肼加热，形成难溶的葡萄糖苯腓，后者有一定的熔点和晶形，但甘露糖和果糖也形成相同的腓。

应用 葡萄糖在人体内直接进入代谢过程。在消化道中，葡萄糖比任何其他单糖容易被吸收，并能直接为组织利用。人和动物需要的能量的 50% 来自葡萄糖，每克葡萄糖代谢为二氧化碳和水并释出 4.1 千卡热能，是自然界中把生物能转化为热能的重要过程之一。

葡萄糖的甜味约为蔗糖的四分之三，主要用于食品工业，如糖果、面包、酿酒等。用于病人输液的葡萄糖也占很大的比重。葡萄糖可还原为葡萄糖醇（也称山梨糖醇），用于维生素 C 的合成和氧化为葡萄糖酸，后者的钙盐在医药上提供钙离子；葡萄糖酸进一步氧化生成阿拉伯糖酸，用于维生素 B₂ 的合成。

(陆德培张滂)

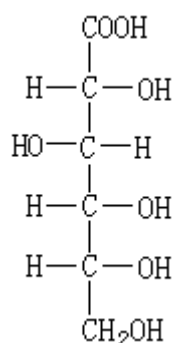
葡萄糖醛酸

(glucuronic acid) 葡萄糖衍生的糖醛酸，分子式 $\text{COH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ 。葡萄糖醛酸很少以游离形式存在于自然界，大都存在于糖苷或多糖中，尤其是粘多糖中。在血液和尿中能检出痕量的葡萄糖醛酸。它是透明质酸、肝素（抗凝血剂）、硫酸软骨素的成分。某些半纤维素、多聚糖醛酸、植物胶及多种微生物代谢产生的多糖中，均含有 D-葡萄糖醛酸。由于非离子化的羧基能使糖苷键大大趋于稳定， β -D-葡萄糖吡喃糖醛酸 β -萘酚酯甲基苷的水解速率，为相应的 β -D-葡萄糖吡喃糖甲基苷的 1/45

D-葡萄糖苷用选择催化氧化可得到 D-葡萄糖醛酸，收率很高。D-葡萄糖醛酸是糖生物代谢的中间体，在动物代谢中起着重要作用。在动物体内，它能与酚类、甾醇和芳香羧酸结合，以葡萄糖醛酸酯的形式排泄出体外，起解毒作用。葡萄糖醛酸内酯可用作保肝药物和食物中毒的解毒剂。

(陆德培张滂)

葡萄糖酸



(gluconic acid) 葡萄糖衍生的糖酸，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ 。为结晶状化合物；熔点 131°C ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} - 6.7$ ；呈弱酸性；溶于水，微溶于乙醇。在水

溶液中，转化为 α -葡萄糖酸内酯和 β -葡萄糖酸内酯的平衡混合物。在温和条件下，D-葡萄糖经次溴酸氧化或在碱性介质中电极氧化，可以得到 D-葡萄糖酸内酯，然后缓慢水解，可以得到游离 D-葡萄糖酸。工业上，葡萄糖酸大都从玉米得到的葡萄糖经细菌氧化的方法制备。因为制备固体结晶产物困难，商品葡萄糖酸大都是 50% 水溶液。其铵盐较为稳定，是针状结晶，通水蒸气即可分解为葡萄糖酸。D-葡萄糖酸的钙盐、亚铁盐、铋盐及其他盐类已广泛用于化学治疗。葡萄糖酸的金属络合物在碱性体系中广泛用作金属离子的掩蔽剂。

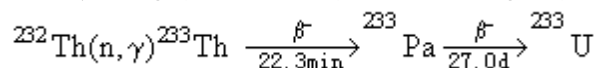
(陆德培张滂)

镤

(protactinium) 一种天然放射性元素，化学符号 Pa，原子序数 91，原子量 231.035 88，属锕系元素。以希腊文 protos (前) 加上 actinium (锕) 而命名。

发现 1913 年 K. 法扬斯等发现短半衰期的镤同位素镤 234，它是铀镭放射性衰变系的成员。1917 年 F. 索迪和 J. 格兰斯通、O. 哈恩和 L. 迈特纳各自独立发现长半衰期的镤同位素镤 231，它是锕铀系的成员。

存在 已发现质量数在 215 和 238 之间的 21 个镤同位素 (见表)，除镤 231、镤 234 是天然放射性同位素外，其余都是通过人工核反应合成的。镤同位素中镤 231 的半衰期最长、丰度最大，存在于所有含铀矿石中，放射性平衡时，镤、铀的重量比为 $2.7 \times 10^{-7} : 1$ 。镤 234 尚有同质异能素 ^{234m}Pa (半衰期 11.7 分)，也是铀镭系的成员，99.6% 的铀 238 通过 ^{234m}Pa 而衰变成铀 234。镤 233 是钍增殖堆中从钍 232 生产铀 233 的中间产物：



在能源技术中具有重要意义。

性质 镤为灰色金属。镤同位素的主要核性质见表。

镤同位素的核性质

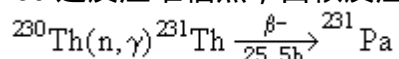
质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
215	$1.4 \times 10^{-2}\text{s}$		229	1.4d	EC ;
216	0.20s		230	17.4d	EC ; - ;
217	$4.9 \times 10^{-3}\text{s}$		231	$3.276 \times 10^4\text{a}$	
218	$1.2 \times 10^{-4}\text{s}$		232	1.31d	-
222	$4.3 \times 10^{-3}\text{s}$		233	27.0	-
223	$6.5 \times 10^{-3}\text{s}$		234	6.70h	-
224	0.95s		235	24.2min	-
225	1.8s		236	9.1min	-
226	1.8min	; EC	237	8.7min	-
227	38.3min	; EC	238	2.3min	-
228	22h	EC ;			

金属镤属四方晶格。在空气中稳定；熔点低于 1600，密度 15.37 克/厘米³。镤原子的电子构型 (Rn) 5f²6d¹7s²，有 +5、+3 和 +4 三种氧化态。五价镤的化学性质与铀、钍相似，例如卤化物 PaF₅、PaCl₅、PaBr₅、PaI₅、与相应的铀、钍卤化物性质相近；但氧化物 Pa₂O₅ 的酸性比 Ta₂O₅ 弱。五价镤的化合物极易水解，只有几种络合阴离子如 Pa₂F₇²⁻ 等对水解是稳定的。Pa₂O₅ 不溶于硫酸、盐酸和硝酸，易溶于浓氢氟酸中，生成络合阴离子 Pa₂F₇²⁻。

。多数五价镤的化合物和溶液无色，但与丹宁酸形成黄色络合物，与铜铁试剂和焦性没食子酸生成牢固的有色络合物。用铬 () 或锌汞齐可将溶液中的镤 () 还原为镤 ()。溶液中的镤 () 与空气接触，易被氧化为镤 ()。镤 () 的化合物有颜色，例如四氯化镤为黄绿色。

镤 231 是极毒的放射性核素，在人体中的最大容许积存量为 0.5 微克。

制取 镤 231 的制备有两条途径：一是从铀工业的废渣直接提取；二是将天然放射性同位素钍 230 进反应堆辐照，由核反应：



制得。从矿渣中分离镤的化学过程复杂，一般须经多次溶剂萃取和离子交换分离操作。中国研究了从提镭后的矿渣中提取镤的流程：沥青铀矿经硝酸浸出铀、镭后，用氢氟酸处理，将渣中的镤浸出，再经过用苯基磷酸-2-乙基己基酯、三烷基氧磷-二甲苯、三脂肪胺-混合醇-磺化煤油三次萃取，以及通过 201 × 7 大孔阴离子交换树脂柱进行离子交换色谱分离，可以浓集和纯化镤。英国曾从铀精炼厂的“醚渣”中回收了 125 克纯度为 99.9% 的镤 231。

参考书目

J.J.Katz and G.T.Seaborg, The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen, London, 1957.

K.W.Bagnall, The Actinide Elements, Elsevier, Am-

(金绮珍)

普雷格尔

F. (Fritz Pregl 1869 ~ 1930) 奥地利分析化学家。1869年9月3日生于莱巴赫(今南斯拉夫卢布尔雅那)。1930年12月13日卒于奥地利格拉茨。1893年毕业于格拉茨大学医学院,1899年任该校生理化学和医药化学助教。1910年任因斯布鲁克大学化学系主任兼药物化学教授。1913年任格拉茨大学药物化学系主任。他所领导的实验室成为世界闻名的有机微量分析中心。

1904年普雷格尔在研究胆酸时,由于从胆汁中只能获得少量胆酸,促使他研究有机物的微量分析技术。利用他和W.H.库尔曼共同设计的可以称量到微克级的微量天平和其他微量分析技术,只用1~3毫克试样就可以进行比较迅速和准确的定量分析。1912年他又建立了一整套有机物中碳、氢、氮、卤素、硫、羰基等的微量分析方法,对于发展有机化学非常重要。普雷格尔因发明有机物的微量分析法而获得1923年诺贝尔化学奖。主要著作有《有机微量定量分析》(1917)。

(应礼文)

普雷克斯流程

(Purex Process) 核燃料水法后处理流程之一, 是用磷酸三丁酯萃取法从辐照核燃料中回收铀、钚的一种化工过程。Purex 一词为 Plutonium uranium recovery by extraction (另一说为 plutonium uranium reduction extraction) 的缩写。20 世纪 50 年代中期, 该流程首先被用来处理生产堆辐照核燃料, 从中提取核武器用的钚并回收铀。后被用来处理电站用轻水堆的辐照核燃料, 从中回收、纯化铀和钚。普雷克斯流程是现今最有效、最成功的核燃料后处理流程。研究试验还证明, 它还是发展中的新型电站用堆——快中子增殖堆——的辐照核燃料适用的后处理流程。

化学原理 磷酸三丁酯 (TBP) 对铀、钚和裂变产物的萃取能力的差别是普雷克斯流程的化学分离基础。由于 TBP 对铀 (在过程中以 UO_2^{2+} 形式存在)

和钚 (Pu^{4+}) 具有比对裂变产物 (重要的有十余种) 更大的萃取能力 (图 1), 通过多级萃取可使铀、钚和裂变产物相分离。又由于 TBP 对三价钚 (Pu^{3+}) 萃取能力很小, 利用这一性质可以分离铀、钚。在普雷克斯流程中, 含有还原剂 (如氨基磺酸亚铁) 的水溶液与萃取有铀、钚的 TBP 接触, 钚还原成三价转入水溶液, 与留在 TBP 中的铀分离。

TBP 具有良好的化学稳定性, 闪点高, 挥发性小, 与水仅稍微混溶, 在很强的辐照场下发生部分分解, 分解产物磷酸二丁酯和磷酸一丁酯可用碱溶液洗除, 因此它容易再生使用, 适用于核燃料后处理。但 TBP 的密度与水相近, 粘度较大, 需要加入稀释剂以降低密度和粘度。含有 12~14 个碳的饱和烃可以用作稀释剂, 最佳的稀释剂是正十二烷, 实用的是含烯烃和芳烃少的高级煤油。

流程概述 在普雷克斯流程处理之前辐照核燃料预先溶解于硝酸, 然后将溶解液调节到所需的酸浓度、铀浓度并使钚处于四价状态。分离过程在多级逆流萃取设备 (如混合澄清槽、萃取柱) 中进行。首先是含铀、钚、裂变产物的料液在第一个萃取设备中与 TBP 接触 (图 2), 铀和钚被 TBP 萃取, 而大部分裂变产物则留于水溶液中, 从而实现铀、钚与裂变产物的初级分离; 在下一个萃取设备中用稀硝酸反萃取铀、钚。这样经过一次萃取和反萃取的操作过程, 称为一个萃取循环。经过第一萃取循环得到的铀、钚溶液经过适当的处理 (如蒸浓, 调节硝酸和铀的浓度, 并使钚重新处于四价状态) 后进行第二次铀、钚萃取, 以进一步与残留的裂变产物分离, 再用还原剂溶液反萃取钚以实现铀、钚分离, 然后用稀硝酸反萃取铀。这时所得到的铀、钚产品纯度往往还达不到要求, 因此需要进行第三个萃取循环以提高纯度。

以上所述仅是普雷克斯流程的一种类型, 还有其他类型。例如在第一萃取循环中就进行铀、钚分离; 用其他方法代替第三萃取循环 (如用硅胶吸附法纯化铀, 用阴离子交换法纯化钚); 或经两个萃取循环后铀、钚产品纯度已满足要求, 就不需第三个萃取循环了。

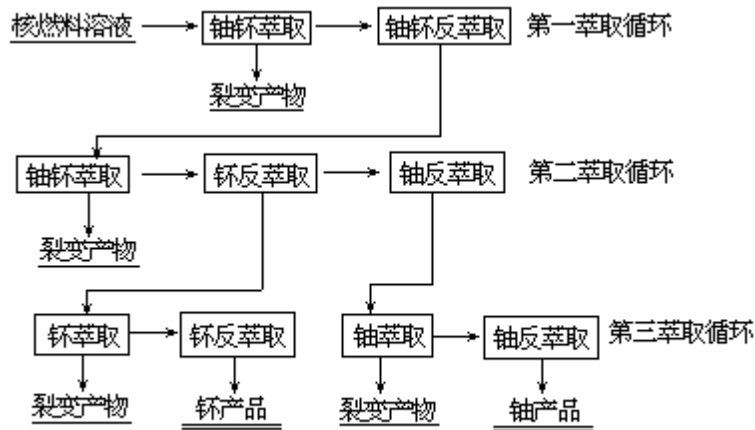


图2 普雷克斯流程

分离净化效果普雷克斯流程可以达到很好的分离净化效果（见表）。
普雷克斯流程的分离净化效果

铀中除钚的分离系数	10 ⁶
钚中除铀的分离系数	> 10 ⁷
钚中除裂变产物的净化系数	> 10 ⁸
第一萃取循环	2 × 10 ⁴
第二萃取循环	2 × 10 ³
阴离子交换	> 3
铀中除裂变产物的净化系数	10 ⁷
第一萃取循环	2 × 10 ⁴
第二萃取循环	5 × 10 ²
铀、钚回收率	99.9 %

参考书目

J.M.克利夫兰著，《钚化学》翻译组译：《钚化学》，科学出版社，北京，1974。（J.M.Cleveland, The Chemistry of Plutonium, Gordon & Breach, New York, 1970.）

（林漳基）

普里戈金

i. (Ilya Prigogine 1917 ~) 比利时物理化学家和理论物理学家。1917年1月25日生于莫斯科。1921年随家旅居德国。1929年定居比利时，1949年加入比利时国籍。他于1934年进入布鲁塞尔自由大学，攻读化学和物理，1939年获理科硕士学位，1941年获博士学位。1947年任该校理学院教授。1959年任索尔维国际理化研究所所长。1967年兼任美国奥斯汀得克萨斯大学的统计力学和热力学研究中心主任。1953年当选为比利时皇家科学院院士。1967年当选为美国科学院院士。

普里戈金长期从事关于不可逆过程热力学（也称非平衡态热力学）的研究。1945年他提出了最小熵产生定理，该定理是线性不可逆过程热力学理论的主要基石之一。他和同事们于60年代提出了适用于不可逆过程整个范围内的一般发展判据，并发展了非线性不可逆过程热力学的稳定性理论，提出了耗散结构理论，为认识自然界中（特别是生命体系中）发生的各种自组织现象开辟了一条新路。耗散结构理论在自然科学及社会科学的许多领域有重要的用途。因创立热力学中的耗散结构理论，普里戈金获1977年诺贝尔化学奖。普里戈金在物理化学和理论物理学的其他方面，如化学热力学、溶液理论、非平衡统计力学等，都有重大的贡献。他的主要著作有《化学热力学》、《不可逆过程热力学导论》、《非平衡统计力学》和《非平衡系统中的自组织》等。

（李如生）

普里斯特利

J. (Joseph Priestley 1733~1804) 英国化学家。1733年3月13日生于利兹城附近的菲尔德黑德,1804年2月6日卒于美国宾夕法尼亚州诺森伯兰。1765年获爱丁堡大学法学博士学位。他的职业是牧师,化学只是他的业余爱好。1766年当选为英国皇家学会会员。1782年当选为巴黎皇家科学院的外国院士。

普里斯特利的重大贡献是发现氧和其他气体。1772年发现了二氧化氮;1773年发现氨;1774年发现二氧化硫。1774年他利用一个大凸透镜,把阳光聚焦起来,加热氧化汞,用排水集气法收集产生的气体,并研究了这种气体的性质。他发现蜡烛在这种气体中以极强的火焰燃烧;老鼠在瓶中存活时间为相同容积的普通空气的两倍。他并用玻璃吸管从放满这种气体的大瓶里吸取它,感到十分轻松舒畅。普里斯特利是第一位详细叙述了氧气的各种性质的科学家。由于他是燃素说的信徒,遂推断出新气体必然含有极少的燃素或不含燃素,称它为“脱燃素空气”。同年,普里斯特利将氧气的制法和性质告诉 A.-L.拉瓦锡。后者重复了这些实验,指出普里斯特利制出的气体不是“脱燃素空气”,而是能够助燃的氧气。拉瓦锡还提出了燃烧反应的氧化学说。但是普里斯特利却一直不接受拉瓦锡的理论,坚持错误的燃素说。他的著作有《电学史》(1766)、《光学史》(1772)和《各种空气的实验和观察》(1774~1777)等。

(袁翰青应礼文)

普鲁斯特

J.L. (Joseph-Louis Proust 1754 ~ 1826) 法国分析化学家。1754 年 9 月 26 日生于昂热，1826 年 7 月 5 日卒于昂热。1774 年在巴黎学习化学。后迁居西班牙，先后在塞哥维亚、萨拉曼卡等地的一些学校中任教；1789 年在马德里任教授。在马德里期间，西班牙国王查理四世为他装备了非常豪华的皇家实验室，任命他为实验室主任。因此，他的实验室极适合于做定量分析工作。1806 年普鲁斯特离开西班牙访问巴黎。1808 年法军攻占马德里时，皇家实验室被毁。1816 年被选入巴黎科学院。

普鲁斯特的主要贡献是确立了定比定律。从 A.-L 拉瓦锡和 18 世纪后期的著名化学家出版的著作中可以明显看出，化合物有固定组成的概念已被普遍接受。然而，当时法国的化学权威 C.-L. 贝托莱关于化合物的组成可变的观点仍很流行。普鲁斯特的更广泛、更系统和更精密的研究，使定比定律得以在严谨的科学实验的基础上确立。1799 年他明确地阐述了这一定律。从 1802 年至 1808 年间，普鲁斯特分析了上千种样品，在《物理杂志》上发表许多文章，以确凿的实验数据击败了贝托莱的论点，确立了定比定律，并指出贝托莱所用的化合物样品是不纯的，因而普鲁斯特也是第一位正确区分纯净物和混合物的化学家。他还分离出葡萄糖，发现某些植物中有糖存在，区分出氧化物和氢氧化物之间的差别，用硫化氢从金属盐溶液中沉淀出重金属。

(郭保章)

镨

(praseodymium) 一种化学元素，化学符号 Pr，原子序数 59，原子量 140.907 65，属周期系 B 族，为镧系元素之一。1841 年瑞典的 C.G.莫桑德尔从铈土中得到镨、钕混合物，命名为 didymia。1885 年奥地利的 C.A.von 韦耳斯拔从 didymia 中分离出绿色的镨盐和玫瑰色的钕盐，确定镨和钕是两种新元素。元素英文名来源于希腊文 prasios 和 didymos，原意是“绿色”和“孪生”。

存在 镨在地壳中的含量约为 $5.53 \times 10^{-4}\%$ ，为铅的三分之一。镨和其他稀土元素共生于许多矿物中，主要存在于独居石和氟碳铈矿中，在核裂变产物（见裂变化学）中也含有镨。自然界存在的镨稳定同位素是镨 141。

物理性质 镨为淡黄色金属，质较软，有延展性；熔点 931 ，沸点 3512 ，相对密度 6.773。镨有两种晶体结构： 镨为六方（室温 ~ 795 ），镨为体心立方（ > 795 ）。

化学性质 镨的电子构型为 $(Xe) 4f^3 5d^0 6s^2$ ，氧化态有+3、+4。镨比镧、铈耐腐蚀，在空气中缓慢形成绿色易碎氧化物层。镨通常以+3 氧化态存在，如绿色的三氧化二镨 Pr_2O_3 易溶于酸，生成绿色三价镨盐，如 $PrCl_3$ 、 $Pr_2(SO_4)_3$ 等。镨有时以+4 氧化态存在，已知的有黑紫色的二氧化镨。

制法 工业上用溶剂萃取法和离子交换法分离和提纯镨。金属镨用钙还原镨的氟化物或氯化物来制取。

应用 三氧化二镨可用于制造优良的高温陶瓷材料——镨黄，也用于制造绿色的镨玻璃。 $PrCo_5$ 永磁材料具有高剩磁、高矫顽力和最大磁能积等性能，可用于行波管、各种微波设备和航空、航天用仪表等方面。镨在石油化工方面可用作催化剂。

(黄竹坡)

Q

七氟化碘

(iodine heptafluoride) 化学式 IF_7 。无色有霉烂臭味的气体，冷冻后成无色晶体；液态密度 2.8 克/厘米^3 (6°C)，熔点 5.5°C ， 4.5°C 时升华。七氟化碘的化学性质很活泼，可与除铂系元素以外的所有金属和大多数非金属反应。七氟化碘可用过量的氟和碘一起加热或由五氟化碘氧化制得。

(姚凤仪)

齐格勒

K. (Karl Ziegler 1898 ~ 1973) 联邦德国有机化学家。1898年11月26日生于黑尔萨，1973年8月12日卒于米尔海姆。1920年获马尔堡大学化学博士学位。1927年在海德堡大学任教授。1936年任哈雷-萨勒大学化学学院院长。1943年任威廉皇家学会(后称马克斯·普朗克学会)煤炭研究所所长，直至逝世。齐格勒在金属有机化学方面的研究工作一直占世界领先地位。1953年他利用铝有机化合物成功地在常温常压下催化乙烯聚合，得到聚合物，从而提出定向聚合的概念(见齐格勒-纳塔聚合)。因合成塑料用高分子并研究其结构，与G.纳塔共获1963年诺贝尔化学奖。

齐格勒早期主要研究碱金属有机化合物、自由基化学、多元环化合物等。1928年开始研究用金属钠催化的丁二烯聚合及其反应机理。此后又出色地研究烷基铝的合成和用以代替格利雅试剂的工作。齐格勒发现金属氢化物可与碳-碳双键加成，如由氢化铝锂合成四烷基铝锂。这在发展金属有机化学方面起了很大的作用。齐格勒最大的成就是发现金属铝和氢、烯烃一起反应生成三烷基铝。在此研究成果上，齐格勒成功地进行了下列研究：
- 烯烃的催化二聚作用，合成高级 - 烯烃；
- 乙烯经烷基铝催化合成高级伯醇；
- 由烯烃合成萜醇；
- 由烷基铝经电化学或其他方法合成其他金属的烷基化合物；
- 利用氢化烷基铝和三烷基铝做有机物官能团的还原剂；
- 以三烷基铝与四氯化钛为催化剂(称为齐格勒-纳塔催化剂)使乙烯在常温常压下聚合成线型聚乙烯，这项研究为高分子化学和配位催化作用开辟了广阔的研究领域。

(胡亚东)

齐格勒-纳塔催化剂

(Ziegler-Natta catalysts) 由四氯化钛-三乙基铝 $[\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 组成的催化剂(见催化)。适用于常压催化乙烯聚合,所得聚乙烯具有立体规整性好、密度高、结晶度高等特点。这类催化剂是1953年前后由K.齐格勒和G.纳塔发明的,他们因此获1963年诺贝尔化学奖。

四氯化钛与有机铝首先作用,被还原至三氯化钛,然后被烷基化而得氯化烷基钛,烯烃络合在钛原子的空位,而逐步聚合成长链。因该聚合反应是非均相配位过程,所以又称为配位聚合。聚合过程的机理有不同的说法:烯烃通过络合迁移到另一空位而改变为络合,空出的位置让第二个烯烃进行络合。第二个烯烃分子与前一个烷基处在邻近的位置,它们彼此成键,同时又空出一个配位,让第三个烯烃来络合,这样配位让位相继,烯烃分子一个一个地接长成链,这种说法为较多数人所接受;在钛原子上的-络合烷烃经过消除而涉及钛-卡宾的过程(见单核金属),另一分子烯烃与卡宾发生插入反应而接长碳链。

齐格勒-纳塔催化剂的成就,带动了研究与不同金属配合的配位聚合催化剂。这类催化剂中必须有一种金属是过渡金属(见过渡元素),提供络合空位,而另一种金属起还原性烷基化作用。后来人们把起这两种作用的金属配成的催化剂成功地用于合成规整性的高聚物,如聚异戊二烯等方面(见齐格勒-纳塔聚合)。

参考书目

J.Boor, Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization, Academic Press, New York, 1979.

(王积涛)

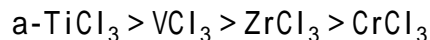
齐格勒-纳塔聚合

(Ziegler-Natta polymerization) 采用齐格勒-纳塔催化剂进行的聚合反应。这种聚合的特点是能够形成立构规整性聚合物。它已用于高密度聚乙烯、全同立构的聚-烯烃以及高顺式-1,4-聚双烯烃(顺丁橡胶、异戊橡胶)等的生产。

1953年德国化学家K.齐格勒研究有机金属化合物与乙烯的反应时发现,在常压下用 $TiCl_4$ 和 $Al(C_2H_5)_3$ 二元体系的催化剂可以使乙烯聚合成高分子量的线型聚合物。1954年意大利化学家G.纳塔用 $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ 催化剂使丙烯聚合成全同立构的结晶聚丙烯,从此开创了定向聚合的新领域,它就是齐格勒-纳塔催化剂。1963年两人共获诺贝尔化学奖。

齐格勒-纳塔催化剂是指由元素周期表中B到B族的过渡金属盐和A到A族的金属烷基化合物、卤化烷基化合物或氢化烷基化合物组成的催化体系,其典型代表是 $TiCl_4$ 或 $TiCl_3$ 与 $Al(C_2H_5)_3$ 组成的体系。最重要的过渡金属盐是钛、钒、锆、铬、钴、镍的卤化物、低价卤化物和卤氧化物,也可用羧酸基、烷氧基、乙酰丙酮基和环戊二烯基等的过渡金属化合物。这种催化剂出现后不久,又发展了三元体系、多元体系,还加入各种类型添加剂来提高催化活性和定向效应。

影响催化性能的因素 过渡金属的性质对活性和定向效应起决定性作用。在乙烯或-烯烃的聚合或共聚合中,最有用的催化剂是钛和钒的体系。随着过渡金属化合物的不同,聚丙烯立构规整度的变化有以下顺序:



一般共轭双烯烃用周期表中B和B族过渡金属卤化物为催化剂,以烷基铝为助催化剂时,大多得到顺式-1,4结构聚合物。用B族金属卤化物时,主要得到反式-1,4结构聚合物。用B族金属化合物时,则有利于生成1,2结构聚合物。过渡金属的价态可影响活性中心的结构,从而影响催化活性。过渡金属化合物的晶型对聚合活性和定向效应也都有影响,例如, $TiCl_3$ 有四种结晶变体,其中、型是层状结构;型是链状结构,前三种使丙烯聚合得全同立构聚丙烯,使双烯烃聚合成反式-1,4结构聚双烯烃,型则利于形成顺式-1,4结构聚双烯烃。

负离子的影响 与过渡金属结合的负离子配位体的类型对催化剂呈均相或非均相起决定性作用,而且对生成聚合物的结构也起决定性作用,例如在丁二烯聚合中,卤化物导致形成1,4-聚丁二烯,醇化物、酰胺或乙酰丙酮基则导致形成1,2-聚丁二烯。

第三组分的影响 齐格勒-纳塔催化剂中添加第三组分能改变聚合速率和聚合物的立构规整性。常用的添加剂是含有氧、氮、硫原子的给电子性化合物,例如二卤化烷基铝与 $TiCl_3$ 组合的催化剂不能使-烯烃聚合,如果加入给电子试剂,就可使之聚合,并得到高立构规整性的聚合物。

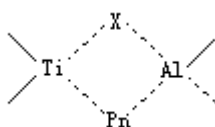
烷基金属的性质 对聚合反应有明显的影响,这在双烯烃聚合时比-烯烃更为显著,例如在丁二烯聚合中,用IA族金属烷基物(钠或钾烷基物)有利于1,2聚合,而A族和A族金属烷基物一般形成1,4结构聚合物。常用的烷基铝化合物有 R_3Al 、 R_2AlX 和 AlR_2H (R为烷基,X为卤素)。

催化剂组分的摩尔比 烷基金属和过渡金属盐的摩尔比对聚合物的结

构、分子量、分子量分布和催化体系的活性常有很大影响，但体系不同，影响也不一样。例如异戊二烯用 $\text{TiCl}_4\text{-R}_3\text{Al}$ 催化聚合，当 $(\text{Al}/\text{Ti}) > 1$ 时得顺式-1, 4-聚异戊二烯；当 $(\text{Al}/\text{Ti}) < 1$ 时得反式-1, 4 结构的聚合物。用希土体系催化剂时， Al/Ln (Ln 代表希土元素) 的摩尔比对聚双烯烃结构的影响则很小。

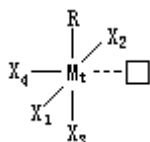
另外，由于齐格勒-纳塔催化剂对杂质特别敏感，在操作过程中必须注意隔绝空气和湿气。

催化聚合机理 一般认为，过渡金属盐首先被烷基金属烷基化而形成过渡金属-碳键而成为活性中心。纳塔最早提出双金属机理，他认为单体先在钛上配位，然后在铝上增长，并提出双金属活性中心（如左式），式中 X 代表卤素或烷基， P_n 代表聚合物增长链。

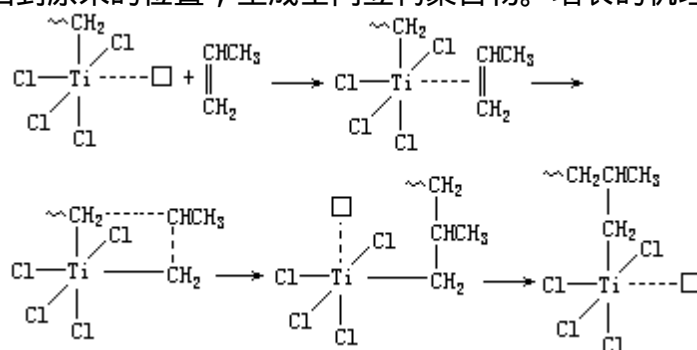


由于纳塔分离出了多种稳定的桥式双金属络合物，当时许多人接受了双金属机理。但是后来的许多实验表明，增长是在过渡金属原子上而不是在铝原子上进行的，所以人们逐渐倾向于单金属机理。

20 世纪 60 年代初，P. 科塞和 E. J. 阿尔曼在量子化学和过渡金属卤化物结晶学的基础上提出单金属机理，认为增长过程是在单一的过渡金属原子上发生的。活性中心由过渡金属烷基化合物组成，呈八面体构型（如左），式中 M_t 代表过渡金属；R 代表烷基或聚合物增长链； $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ 一般为 Cl^- ；□ 是空位。



按照科塞的假设，单体在空位处配位，然后插入增长链中，腾出空位，增长链又移回到原来的位置，生成全同立构聚合物。增长的机理如下式所示：



发展情况 自从齐格勒-纳塔催化剂发现以来，在研制新型的催化剂，革新聚合方法，提高催化效率和改进聚合物性能等方面做了大量工作，并取得了很大进展。值得提出的有两点：第一是发展了乙烯或丙烯聚合的高效催化剂，即所谓第二代齐格勒-纳塔催化剂，使催化效率提高了几百倍。第二是中国首先发现的希土催化体系，对共轭双烯烃的聚合具有很高的立构规整性和催化活性，能制得顺式-1, 4 结构含量很高的和性能优良的聚双烯烃橡胶，使齐格勒-纳塔催化剂中的过渡金属元素扩展到周期表 B 族。

参考书目

黄葆同等著：《络合催化聚合合成橡胶》，科学出版社，北京，1981。
(沈之荃)

齐拉特-查尔默斯效应

(Szilard-Chalmerseffect) 在中子核反应中观察到的、由生成核的反冲所引起的靶物质的化学变化。

1932年 J. 查德威克发现中子后, E. 费密等人接着用中子源照射许多元素, 进行 (n, γ) 核反应的研究, 结果得到了一系列原子序数与靶核素一样而质量数增加1的放射性同位素。1934年 L. 齐拉特和 T. A. 查尔默斯用中子照射液态碘乙烷 C_2H_5I 时, 发现经 $^{127}I(n, \gamma)^{128}I$ 核反应得到的放射性同位素碘 128, 大部分并不以原来的有机靶化合物碘乙烷形式存在, 而是以无机的元素态或离子态形式存在。后人称这一重要的实验现象为齐拉特-查尔默斯效应。在这一实验中, 照射前在碘乙烷中加入了极少量的元素碘, 目的是防止新生成的碘 128 与乙基复合。碘乙烷经照射后, 用含有还原剂的水溶液将无机态的碘萃取入水相, 然后再以碘化银形式将碘沉淀下来。放射性测量的结果表明, 沉淀中的碘 128 比留在靶化合物碘乙烷中的碘 128 要多十倍。这个实验成功地实现了生成核碘 128 与靶核碘 127 的同位素分离。

生成核碘 128 离开靶化合物分子碘乙烷的原因是碘 127 俘获中子后放出光子, 使生成核碘 128 得到了巨大的反冲能量。这种高能的反冲原子, 即热原子, 能破坏碘乙烷分子中的碳-碘化学键, 使碘 128 原子离开了有机分子, 而以无机的碘元素或碘离子形式存在。

最初对齐拉特-查尔默斯效应只着眼于利用这一效应分离同位素, 后来才认识到, 对这种伴随核转变过程的特殊的化学效应本身进行深入研究是必要的, 也是有意义的。经过多年来的大量工作, 核化学的一个分支——热原子化学, 在齐拉特-查尔默斯效应的基础上, 逐步地形成和发展起来了。

(刘元方)

奇特原子化学

(exotic atom chemistry) 基本粒子物理与核化学相交的边缘学科。主要研究物质的化学特性影响奇特原子形成和衰变的规律, 以及利用可以形成奇特原子的基本粒子, 如正电子、正介子、负介子等与物质的相互作用来研究物质结构和反应动力学等化学问题。该学科提供了一种研究分子的电子结构和材料化学性质的新途径。

奇特原子普通原子中的一个电子被其他带负电的粒子, 如 μ^- 、 π^- 等代替; 或是原子核中的一个质子被其他带正电的粒子, 如 e^+ 、 μ^+ 等代替而组成的原子。1970 年 E.H.S. 伯霍普统称它们为奇特原子或奇异原子。能够形成奇特原子的基本粒子除了 e^+ 、 μ^\pm 、 π^\pm 外, 还有 K 介子、反质子和负超子 $\bar{\Lambda}$ 、 $\bar{\Sigma}$ 等。

由一个正粒子代替质子与电子组成的类氢原子的英文命名是在该粒子名后加后缀 -ium。如 (e^+e^-) 称为 positronium, (μ^+e^-) 称为 muonium, 它们的化学符号分别是 Ps 和 Mu, 被译为正电子素 (或正子素、电子偶素) 和 μ 子素。

由 μ^- 或 π^- 、K 替换原子中的一个电子组成的奇特原子就称为 μ 子原子、 π 介子原子、K 介子原子等。

所有奇特原子都是不稳定的。它们的寿命最长不超过形成奇特原子的基本粒子在真空中的固有寿命 (μ^- 2.2×10^{-6} 秒, π^- 2.6×10^{-8} 秒)。正电子本身是稳定的, 但遇到电子会发生正电子湮没; 正电子素的寿命约为 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ 秒。

简史 最早被证实的奇特原子是 1940 年发现的 μ 子原子, 1951 年发现了正电子素, 1952 年证实了 π 介子原子发出的 X 射线, 1960 年测到了 μ 子素。60 年代初期发现物质的化学性质对奇特原子释放的介子 X 射线谱的结构有影响, 还发现一系列金属氧化物捕获 μ^- 的几率比 (等于 $Z/8$) 随金属原子序数 Z 呈周期性的变化, 最小值出现在元素周期表的开始处, 从而推断化学键类型对奇特原子的形成和衰变有影响。至 60 年代中期, 从实验上肯定了奇特原子的形成几率和随后的衰变方式与化学环境有密切联系, 由此发展出奇特原子化学这一新的研究领域。1970 年发现了由反质子、 $\bar{\Lambda}$ 、 $\bar{\Sigma}$ 组成的超子原子。

研究内容 该领域的研究可分两个阶段。第一阶段是找出化学结构影响奇特原子的形成和衰变的规律。第二阶段是根据观测奇特原子的形成和衰变来获取有关化学结构和化学反应动力学的新数据。在上述的奇特原子中, 正电子素的研究已步入第二阶段。

除了正电子来源于 β^+ 衰变的核素外, 其他几种粒子需要用中、高能加速器产生。正电子或用加速器产生的粒子束射入物质, 经过慢化, 正粒子与一个电子结合或负粒子被原子捕获即形成奇特原子。

由 μ^- 、 π^- 等负粒子组成的奇特原子有两个重要的特征: 由于量子数相同时轨道半径与轨道上粒子的质量成反比, 它们的半径比普通原子的小得多; 由于轨道能级与轨道上粒子的质量成正比, 做同样跃迁时辐射能比电子跃迁能高几百至几千倍。形成奇特原子时, 负粒子被捕获在高激发态轨道上, 随后的跃迁过程放出一系列 X 射线, μ 子原子释放的 X 射线称为 μ X 射线。研究这类奇特原子化学主要靠测量这些 X 射线。

被氢原子捕获后与氢核发生特征的电荷交换反应 $\pi^- + p \rightarrow n + \pi^0$ ，接着又放出 2 个光子。以此鉴定材料中的氢，其他元素干扰极小。氢的化学状态强烈地影响其 π^- 介子原子的形成。利用 π^- 介子研究含氢材料的化学性质和氢键特征是奇特原子化学中一个颇有实用价值的课题。

正电子素和 μ 子素都是类氢原子。 μ^+ 质量是 e^+ 的 207 倍，所以 μ 子素更像氢原子（见表）。它们都具有特征的短寿命，可以作为氢的示踪剂。

正电子素、 μ 子素与氢原子的比较

名称	化学符号	折合质量 (相对于电子)	电荷之间的 距离 (cm)	电离势 (eV)
氢	H	1	0.529×10^{-8}	13.595
μ 子素	Mu	0.995	0.532×10^{-8}	13.539
正电子素	Ps	0.5	1.06×10^{-8}	6.80

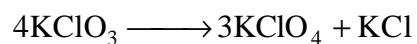
参考书目

E. Fluch and V.I.Goldanskii, et al., ed., Modern Physics in Chemistry, Vol.1, Academic Press, London, 1976.

(王蕴玉)

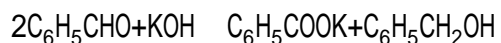
歧化反应

(dismutation reaction) 也称自身氧化还原反应。是氧化还原反应的一种类型。在歧化反应中，同一种元素的一部分原子(或离子)被氧化；另一部分原子(或离子)被还原，例如：



在 KClO_3 中，一部分氯()被氧化为氯()(ClO_4^-)；另一部分被还原为氯(I)(Cl^-)。发生歧化反应的原因是由于该元素具有高低不同的氧化态，可以在适宜的条件下同时向较高和较低的氧化态转化。

苯甲醛在氢氧化钾溶液中部分氧化为苯甲酸钾；部分还原为苯甲醇，也是歧化反应：



(应礼文)

启普发生器

(Kipp's generator) 一种实验室常用的制备气体的装置。以荷兰人 P.J. 启普的姓命名。适用于制备氢气、二氧化碳和硫化氢等气体。此发生器不能加热，不适用于氯化氢、氯气和二氧化硫等气体的制备。启普发生器(见图)由葫芦状球形容器和漏斗组成，它可以随时控制气体的发生和气流速度，使用方便。如果球中部放置硫化亚铁固体，将盐酸从球形漏斗流入下球，使用时只需打开活塞，使内压降低，盐酸液体从下球升到中间与硫化亚铁作用，产生硫化氢气体排出。活塞关闭时，气体把盐酸从中间球内压回下球和球形漏斗，反应停止，气体不再发生。若以碳酸钙代替硫化亚铁可得二氧化碳气体，若以金属锌代替，可得氢气。

(姚克敏)

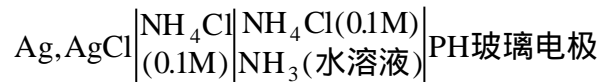
气敏电极

(gas-sensing electrode) 一类敏化的离子选择性电极，能对溶液中气体的分压产生响应，故常用于测定样品中容易转化成气体的离子组分。实质上，这种电极是一个完整的电化学电池，由离子选择性电极和参比电极组成，所以又称气敏探头。

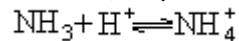
1957年 R.W. 斯托等研制了第一支气敏电极——二氧化碳电极，十多年后，又相继出现了氨电极和其他电极。现在，常见的商品气敏电极能测定二氧化碳、氨、二氧化硫、氮氧化物、氟化氢、硫化氢、氰化氢。

按构型不同，气敏电极可分为两种：隔膜式气敏电极，采用平板式离子选择性电极为指示电极，它和参比电极一起置于顶端有透气膜的外套管内，管中充有内电解液，离子选择性电极的敏感膜紧贴透气膜，两者之间只有极薄的液层，当电极插入试液或置于气体样品中时，待测的气体扩散通过透气膜进入薄层溶液，引起其中某一离子活度的变化，它可以通过由离子选择性电极和参比电极所组成的电池来进行测量。气隙电极，无透气膜，整个电极系统在密闭的容器内直接悬于样品上方，待测气体通过空气层扩散进入附着于离子选择性电极敏感表面的内电解液薄层中。

现以氨电极为例说明气敏电极的工作原理，其电化学电池为：



当氨气通过透气膜进入内电解液薄层时，使下列平衡发生移动：



由于内电解液中 NH_4^+ 离子浓度保持恒定，根据质量作用定律，氨的分压（正

比于试样中的氨浓度）与氢离子活度成反比。因此，由玻璃电极测得的薄层溶液 pH 值的变化即可计算试样中氨或铵离子（经预处理后）的浓度。

气敏电极有较高的选择性，它不受试样中离子的直接干扰，但电极的响应速度较慢，对温度的变化也十分敏感。气敏电极的主要应用领域有水质分析、环境监测、生化检验、土壤和食物分析，还用于自动连续监测。

（殷晋尧）

气溶胶

(aerosol)由固体或液体小质点分散并悬浮在气体介质中形成的胶体分散体系,又称气体分散体系。其分散相为固体或液体小质点,其大小为 10^{-3} ~ 10^{-7} 厘米,分散介质为气体。天空中的云、雾、尘埃,工业上和运输业上用的锅炉和各种发动机里未燃尽的燃料所形成的烟,采矿、采石场磨材和粮食加工时所形成的固体粉尘,人造的掩蔽烟幕和毒烟等都是气溶胶的具体实例。

分类 至今尚未统一。比较合理的原则是照顾到分散相的特点和制备条件,目前常将气溶胶分成三大类: 雾,指液体粒子的凝聚性气溶胶和分散性气溶胶; 尘,指固态粒子的分散性气溶胶; 烟,指固态粒子的凝聚性气溶胶。

制备方法 可分为分散法和凝聚法两大类。分散法是借助外力将固体或液体分裂成较小的部分,又分为固体的机械磨碎法和液体喷雾法,所得气溶胶的分散程度往往不高。凝聚法是将分散相物质先分裂成单个分子的物质(即成气体或蒸气状的物质),然后再凝结成胶体大小的质点,因此包含过饱和蒸气的形成和过饱和蒸气的凝聚两个阶段。其关键是得到过饱和蒸气,这可以由蒸气冷却凝聚和化学反应来达到。对每一种物质来说,在一定的温度下,饱和蒸气的最大浓度及其相应的饱和蒸气压,都是一定的,且随温度的降低而减小,因此当蒸气冷却时,过饱和蒸气在凝结中心(或称核心)产生凝聚,形成气溶胶质点。凝结中心可以是尘粒,其他的大气核心、离子和极性分子等,但过饱和度相当高时,蒸气分子本身可凝结而无需核心,利用化学反应可产生蒸气压小的物质,达到过饱和就凝聚。通常所制得的气溶胶质点一般都是多分散的,用气溶胶发生器并控制反应条件可得到单分散的气溶胶。

特性 由于气溶胶的分散介质是气体,气体的粘度小,分散相与分散介质的密度差很大,质点相碰时极易粘结以及液体质点的挥发,使气溶胶有其独特的规律性。气溶胶质点有相当大的比表面和表面能(见表面张力),可以使一些在普通情况下相当缓慢的化学反应进行得非常迅速,甚至可以引起爆炸,如磨细的糖、淀粉和煤等。气溶胶质点能发生光的散射,这是使天空成为蓝色,太阳落山时成为红色的原因。在动力性质方面,其布朗运动非常剧烈,当质点小时具有扩散性质;当质点大时,由于与介质的密度差大,沉降显著。因介质是气体,这些动力性质与气体分子自由路程有关。在电学性质方面,气溶胶粒子没有扩散双电层存在,但可以带电,其电荷来源于与大气中气体离子的碰撞或与介质的摩擦,所带电荷量不等,且随时间变化;质点既可带正电也可带负电,说明其电性决定于外界条件。在稳定性方面,气溶胶粒子没有溶胶粒子那样的溶剂化层和扩散双电层,相碰时即发生聚结,生成大液滴(雾)或聚集体(烟),此过程进展极其迅速,所以气溶胶是极不稳定的胶体分散体系,但由于布朗运动的存在,也具有一定的相对稳定性。

应用 气溶胶在工业、农业、国防和其他方面都已得到广泛的应用,如加快燃烧速率和充分利用燃料。喷雾干燥可提高产品质量,已广泛用于医药工业与洗衣粉的生产。农业上,农药的喷洒可提高药效、降低药品的消耗;利用气溶胶进行人工降雨,可大大改善旱情。国防上,用来制造信号弹和遮蔽烟幕。

目前工业城市上空的烟雾和工厂、矿井中的烟尘对人体健康危害极大(如

硅肺)；还有破坏大自然的酸雨以及易引起爆炸的粉尘，都和气溶胶有关。
(吴佩强)

气体放射性废物处理

(gas radioactive wastetreatment) 气体放射性废物在受到监督的条件下排入大气之前所进行的去除放射性成分或化学污染物的加工过程。气体放射性废物简称放射性废气，它包括放射性气体和放射性气溶胶。放射性气体主要指气态放射性元素和化合物，放射性气溶胶包括固态分散相气溶胶和液态分散相气溶胶。这些废气若直接排放则会造成环境污染，因此必须经过净化处理。净化处理的方法主要有过滤法、吸附法、吸收法、蒸馏法、贮存衰变法等。为了提高净化效果，往往采用多种方法的综合处理流程。

从核工业体系来看，铀矿山开采产生的粉尘、氧及其子体，一般采用通风稀释或吸附过滤法处理。消除铀冶炼厂排气中的大量放射性粉尘，有机械除尘、过滤除尘、洗涤除尘、静电除尘等方法。对铀精制厂氟化工序产生的废气，处理方法是经两次冷凝后再用氢氧化钾洗涤。气体扩散厂产生的废气，一般先经旋风分离器、金属丝网过滤器、玻璃丝填充过滤器或静电除尘器等除去废气中的铀微尘，然后对废气中铀的氟化物采用固体吸附剂吸附法或液体淋洗剂洗涤法除去。反应堆的废气，先经滞留衰变使碘、氪、氙短寿命的同位素衰变掉，再在室温或低温下经活性炭吸附后由高烟囱排入大气。

除去核燃料后处理厂排气中碘的净化方法有：滞留衰变法，滞留设备有贮罐、延迟管或滞留床等。液体洗涤法，用液体吸收剂淋洗废气，使碘转入液相而除去，吸收剂有氢氧化钠、硫代硫酸钠和硝酸汞-硝酸的水溶液等；较好的洗涤法是埃奥多克斯(Iodox)流程，采用20~22摩/升的浓硝酸为淋洗剂，可将碘氧化成非挥发性的碘酸盐。固体吸附法，用吸附剂吸附碘，常用的吸附剂有：用三亚乙基二胺或碘化钾浸渍过的活性炭、附银沸石、附银硅胶等。对于氪85，已采用的及在研究中的处理方法有：高空稀释法；

低温蒸馏法，利用废气中各组分的沸点不同，将废气中的氪与氙在低温下分离出来；液化碳氟化合物(氟利昂)吸收法，利用溶剂对惰性气体的选择性吸收特性来进行分离浓集；低温或常温活性炭及分子筛吸附法等。对氙的处理视来源而定：轻水堆中产生的氙一般要转变成氙水再稀释排放；后处理厂产生的氙，采用大气扩散稀释排放；研究中的处理方法有低温蒸馏法、催化氧化法等。对于以二氧化碳状态存在于废气中的碳14，处理方法有碱洗法、氟利昂吸收法、分子筛吸附法，以及用二氧化碳-氢氧化钡的气-固反应使碳14固定在碳酸钡中的固定法等。对于废物焚烧或固化处理过程中产生的含钷废气，可用除钷过滤器或硅胶吸附塔等除去。

参考书目

《核工业污染及其防治》编译组编：《核工业污染及其防治》，原子能出版社，北京，1978。

(李恒勤)

气体辐射化学

(radiation chemistry of gas) 辐射化学的一个分支, 研究电离辐射作用于气体所引起的化学变化, 气体辐射化学主要以无机气体为研究对象, 这是辐射化学中研究得最早和较深入的领域。

研究概况 气体的密度低, 传能线密度小, 扩散快, 径迹效应小。在气体体系中由辐射产生的活性粒子可认为是均匀分布的, 可采用电离测量、质谱等实验方法进行研究。无机气体分子结构简单, 辐解产物也较简单, 对它们了解得较多, 所以便于在实验上和理论上用它们进行研究。气体辐射化学的研究, 对促进辐射化学基本反应机理的研究起了重要的作用, 如自由基反应、激发分子反应、离子群团反应、离子-分子反应等。早期气体辐射化学研究中常用离子对产额 $\frac{M}{N}$ (N为变化了的分子数, M为辐解生成的离子对数) 来表达反应产额。对于任何气体, 辐射化学产额(G值)与 $\frac{M}{N}$ 的关系可表示

为:

$$G = \frac{100}{E} \times \frac{M}{N}$$

式中 E 为生成一离子对所需要的平均能量。

无机气体的辐射分解产物虽然比较简单, 但辐射分解反应机理却很复杂。

例如 O_2 辐射分解的最终产物只有 O_3 ($3O_2 \xrightarrow{\text{辐射}} 2O_3$), 而实际上生成 O_3 的反应, 除激发分子反应外, 仅离子反应已查明有 17 个(初级产物的反应就有 7 个)。

反应机理 随对象和反应条件的不同, 大致可分为离子型反应和激发分子型反应。

以离子型反应起主导作用的气体辐射化学体系很多, 如高剂量率下 O_2 的辐射化学反应、高剂量率下 CO_2 的辐射分解反应、 N_2O 和 N_2+O_2 等的辐射化学反应均属此类。可用质谱仪(见质谱法)研究气体辐射化学。离子型反应的起始电位必大于体系中任一组分的电离电位, 才能形成这一组分的正离子。此外, 一个原子或分子有时也可吸收一个电子, 形成负离子, 负离子质谱的出现电位可有一个共振吸收峰。

以激发分子型反应为主的气体辐射化学反应的特点是反应的起始电位(用不同能量的电子轰击)远小于体系中任一组分的电离电位, 而相当于其中某一组分的激发电位。此类反应有低剂量率下 O_2 的辐射分解反应、 NO 的辐射分解反应和 NO_2 的辐射分解反应等。判断一个反应是否为激发分子型反应, 除观察反应的起始电位外, 还可与光化学反应对照。

在气体辐射化学反应过程中, 有些反应既有离子参加, 也有激发分子参加, 而且它们对分解反应所作的贡献大体上相等, 如 NH_3 、 CO 的辐射分解反应和低剂量率下 CO_2 的辐射分解反应等。

激发分子分解或离子-分子反应生成的自由基, 往往可以引起气相体系的链反应。例如在辐射场中, 正、仲氘的自旋转换, 氘-氘的同位素交换, O_3

的分解，HCl 的合成，H₂ 的氧化，CO 的氧化都是链反应。

在辐射场中，惰性气体也能参与化学反应。例如，它们对辐射合成 NH₃ 的反应有加速作用，这种影响的大小次序为氙 > 氪 > 氙 > 氩，即原子量越大，加速作用越大。有时惰性气体的存在，可明显改变辐射分解产物的分布，这是因为分子间的能量转移使某一中间产物增多。

应用 研究气体辐射化学也有很现实的意义。例如在强辐射场中，由于空气被辐照，会生成大量的 NO_a、O₃，污染空气。如何减少强辐射源附近的空气污染，需要研究大气的辐射化学。CO₂ 可作为气冷反应堆的冷却剂，研究 CO₂ 的辐射化学分解反应，对这类反应堆的设计、建造和安全运转关系极大。利用辐射对空气的作用进行氮的固定以生产硝酸，是辐射化学工作者多年来为之努力而尚未解决的课题。80 年代中，利用辐射清除烟道气、炼矿尾气等废气中的 NO_x 和 SO_x 的成功，则是气体辐射化学在实际中得到应用的典型事例，对消除大气污染、保持大自然的生态平衡作出了有益的贡献。

参考书目

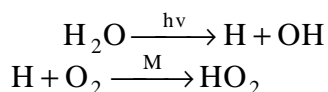
J.W.T.Spinks and R.J. Woods , An Introduction to Radiation Chemistry , 2nd ed. , John Wiley & Sons , New York , 1976.

(张曼维)

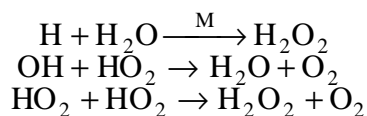
气体光化学

(photochemistry of gas) 研究处于气体状态的原子和分子的光物理与光化学过程的光化学分支学科。随着闪光光解化学动力学、激光光谱学和超高真空分子束等新技术的发展,这一领域内的研究逐渐改观。例如,目前已有条件研究气体光化学初级产物和光解离动态学。在化学反应产物的分析方面,可测定低到几万个甚至几个分子的浓度,也可分析产物分子的构型、内能和取向,而且测量的时间分辨率可达纳秒甚至皮秒。已经发现,电子激发态的原子(如碳、氧、硫)和自由基(如 C_2O 、 CH_2) 的反应活性与相应的基态原子和自由基大不相同。这些研究成果,配合传统的最终产物分析和量子产率测量,极大地帮助了对光化学过程,特别是对气体光化学过程的理解。这些研究对于了解同位素富集与分离、大气污染、气相光化学合成等实用课题研究均有重要意义。

定量测定初级光产物(原子或自由基)的产率是气体光化学的难题。除光学光谱学方法外,更为实用的方法是加入少量原子或自由基捕获剂,它与活性品类的光产物的相互作用,比与反应物分子的相互作用要快得多。这里要求捕获剂不与反应物和反应产物等分子发生热化学反应,这样就能够从反应产物的定量变化来求得初级产物原子或自由基的生成量。有些捕获剂(如氧气和一氧化氮)与初级光产物形成不稳定产物,从而可进一步分解或反应。如用 1470 埃的光来光解 H_2O+O_2 体系:

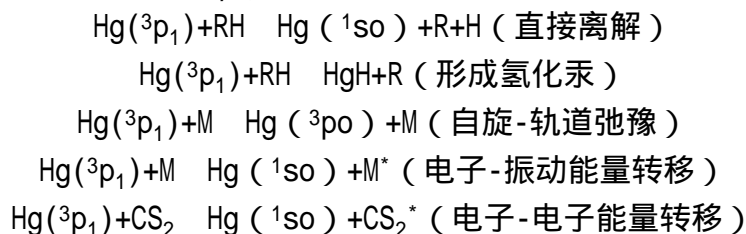


式中 M 为空气。 HO_2 自由基将通过几种途径而消失:



有些捕获剂如碘化氢和硫化氢,与 H 和 CH_3 反应,分别生成稳定产物氢气和甲烷。

亚稳态的原子或分子,因处于长寿命的激发态,故有重要应用。如 Hg (3p_1) 原子在基态以上 4.886 电子伏,寿命是 0.114 微秒。Hg (3p_1) 可作为能量载体完成汞敏化反应,例如有以下几种类型反应:



式中 M^* 表示振动激发的分子; CS_2^* 表示二硫化碳的电子激发态; s、p 表示电子状态。用 2537 埃的光照射处于 Hg (3p_0) 的汞蒸气,即可由基态跃迁到 Hg (3p_1) 激发态。 $0(^1d)$ 激发态比 $0(^3p)$ 基态能量高 1.967 电子伏。 $0(^1d)$ 态的寿命达 150 秒。由 $0(^1d)$ $0(^3p)$ 将发射 6300 埃的光。 $0(^1s)$ 态比 $0(^3p)$ 态的能量高 4.189 电子伏。 $0(^1s)$ 态的寿命约为 0.7 秒。 $0(^1s)$ $0(^1d)$ 将发射 5577 埃的光。 $0(^1d)$ 和 $0(^1s)$ 均可用光化学方法产生。由大

气辉光和极光的发射光谱研究证实, $O(1d)$ 和 $O(1s)$ 均与高空大气层中的化学反应有关。目前对 $S(1d)$ 、 $S(1s)$ 、 $C(1d)$ 、 $C(1s)$ 、 $C(3p)$ 、 $N(2d)$ 、 $N(2p)$ 、 $Br(2p_{1/2})$ 、 $(2p_{1/2})$ 、 $As(2d_{3/2, 5/2})$ 、 $As(2p_{1/2, 3/2})$ 、 $Sn(1d)$ 、 $Sn(1s)$ 、 $Pb(1d)$ 和 $Pb(1s)$ 等几种亚稳态原子的光化学反应已有较多研究。

(李铁津)

气体化合体积定律

(law of gas combining volumes) 在同一温度、同一压力下, 参加同一反应的各种气体的体积互成简单整数比。例如, 氢气和氯气化合生成氯化氢气体时, 三者的体积比为 1:1:2。像其他气体定律一样, 气体化合体积定律只对理想气体才是完全正确的, 但在室温和大气压下, 大多数气体仍遵守此定律; 只在高压条件下, 它才不适用。该定律是 19 世纪初法国科学家 J. -L. 盖-吕萨克提出的。

现在我们对气体的性质、原子、分子、分子式等都已有了确切的认识, 所以对这个定律是很容易理解的。但在 19 世纪初道尔顿原子论问世不久, 它对定比定律、倍比定律的解释是相当圆满的, 但原子论却不能很好解释气体化合体积定律, 这就显露出原子论的不足。按 J. 道尔顿的观点, 化学反应中各种物质的原子是互成简单整数比的, 若气体体积也成简单整数比, 则同体积气体中所含原子的数目必然相同, 按此将有以下推论:

1 体积氢气+1 体积氯气=2 体积氯化氢气

1 原子氢气+1 原子氯气=2 原子氯化氢气

0.5 原子氢气+0.5 原子氯气=1 原子氯化氢气

上述推论的结果是, 生成 1 个原子氯化氢需要半个原子的氢和半个原子的氯, 这是与道尔顿认为原子是化学反应中不可分割的最小微粒的说法相抵触的。产生这一矛盾的原因是道尔顿只有明确的原子概念, 但没有明确的分子概念, 他片面地把物质都看作由原子直接组成。解决这个矛盾的是 A. 阿伏伽德罗, 他明确提出气体分子可由几个原子组成, 如氢气、氯气都是双原子分子, 还提出了“在同一温度、同一压力下, 体积相同的气体所含的分子数都相同”的假说。按阿伏伽德罗的观点, 上述推论即被修改如下:

1 体积氢气+1 体积氯气=2 体积氯化氢气

1 分子氢气+1 分子氯气=2 分子氯化氢气

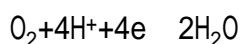
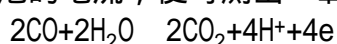
0.5 分子氢气+0.5 分子氯气=1 分子氯化氢气

当然半个分子的氢气(其中含 1 个氢原子)和半个分子氯气(其中含一个氯原子)化合生成 1 个分子氯化氢。阿伏伽德罗的补充, 使气体化合体积定律, 得到圆满的解释。

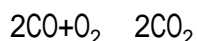
(华彤文)

气体扩散电极

(gas diffusion electrode) 一种特制的多孔膜电极，大量气体可以到达电极内部，且与电极外面的整体溶液（电解质）相连通，组成了一种三相（固、液、气）膜电极。它既有足够的“气孔”，使反应气体容易传递到电极上，又有大量覆盖在催化剂（见催化）表面的薄液层。催化剂（如铂黑）的粉粒分散在多孔膜中，并通过薄液层的“液孔”与电极外面的电解质溶液连通，以利于液相反应物和产物的迁移。气体进入扩散电极发生催化反应，并产生电流，由此可测出气体的含量，常用于监测气体中某些微量组分。用气体扩散电极制成的小型监测器用于监测环境、工厂、矿场空气中某些微量的有害气体。例如携带式的一氧化碳监测仪，其中的电解质用稀硫酸，含有一氧化碳的气流通过装有催化剂的气体扩散电极被氧化为二氧化碳，氧气则被还原为水。测量这一电池的电流，便可测出一氧化碳含量。电极反应为：



总的反应为：



监测仪的电路见图 1。为了使上述反应顺利进行，需要控制电位（30 伏），因此要用三个相同的气体扩散电极，一个做工作电极 W；一个做对电极 C；一个做参比电极 R。控制 W 与 R 间的电位，则 W 上发生一氧化碳被氧化的反应；对电极上发生氧气被还原的反应。测量放大后的电流，一氧化碳可测的含量范围为 0.5 ~ 50ppm；0 ~ 100ppm；500 ~ 1000ppm，最低可检测出 0.5ppm。这种监测仪可用于现场连续监测，其灵敏度、重现性、响应时间和使用寿命都决定于膜电极的性能。

气体扩散电极主要有三种：双层电极，电极用金属粉末和适当的多孔性填料分层压制，并烧结而成，电极中的细孔层面向电解质，粗孔层面向气室。如果金属粉末本身不具备催化剂的性能，还要通过浸渍等方法在孔内沉积催化剂。防水电极，通常用催化剂粉末（有时还加入导电性粉末）和疏水性微粒混合后辗压或喷涂，再经适当的热处理后制成。常用的疏水性材料为聚乙烯、聚四氟乙烯等。催化剂（如铂黑）粉末的表面是亲水的，在它的外表面上都形成了可用于进行气体电极反应的薄液层。微孔隔膜电极，电池由两片用催化剂微粒制成的电极和微孔隔膜层（如石棉纸膜）结合而成（图 2）。所用隔膜内部微孔的孔径比电极内微孔的孔径更小，所以加入的电解液首先被隔膜吸收，然后才用于浸湿电极。如果电解液的量适当，可使电极处在“半干半湿”状态，其中既有大面积的薄液膜层，又有一定的气孔。这种电极容易制备，催化剂利用效率较高，而且不会漏气或漏液。

以上三种电极并无原则区别，都是由气孔、液孔和固相三种网络交织组成，分别担任气相传质、液相传质和电子传递的作用。

（高小霞）

气相色谱法

(gas chromatography) 用气体作为移动相的色谱法。根据所用固定相的不同可分为两类：固定相是固体的，称为气固色谱法；固定相是液体的则称为气液色谱法。

简史 20世纪30年代，P.舒夫坦和A.尤肯发展了气固色谱法。P.C.特纳、S.克拉桑、E.克里默接踵于后。气液色谱法则是A.T.詹姆斯和A.J.P.马丁提出的。气固色谱法由于采用了各种特殊性能的吸附剂，现在日益广泛地用于各种气体的分析，但仍受组分的吸附等温线非线性和吸附剂制备重复性差的局限。气液色谱法由于可采用不同性质的固定液，得到更为广泛的应用。由于新的固定液及其制备方法有了新发展，而使固定液流失问题得到较好的克服，现在气相色谱法有时主要指气液色谱法。

表 1 吸附剂实例

名称	结构特点	极性	比表面积 (m ² /g)	最高使用 温度()	活化方法	分离对象
活性炭	无定形碳	非	300~500	<300	用苯浸泡后，通过热水蒸气至冷却水不浑浊。	永久性气体和低沸点气体烃
石墨化炭黑	石墨状细晶	非	~100	>500	在 150 干燥	H ₂ 、CO ₂ 、C ₁ ~C ₂ 烃
硅胶	SiO ₂ · nH ₂ O 凝胶	有	500~700	低于活化	在 200~ 900 烘烤	低沸点烃、CO ₂ 、COS、H ₂ S、CS ₂ 、SO ₂
氧化铝 5A 分子筛	-Al ₂ O ₃ 钠钙泡沸石， 5A	弱 有	100~300 750~800	温度 400	在 450 烘烤 3 小时	低沸点烃 永久性气体
高分子多孔小 球 GDX-101	苯乙烯、二乙 烯苯	非	330	270		低沸点气体烃、含氧 化合物
高分子多孔小 球 GDX-103	等共聚物		670		在稍高于使用 温度下用氮气 吹 3 小时	C ₉ ~C ₂₀ 烃、正丙醇、 叔丁醇
高分子多孔小 球 GDX-501	二乙烯苯、丙 烯腈 共聚物	较强	80			分离 C ₁ ~C ₄ 气体烃

原理 气相色谱系统由盛在管柱内的吸附剂（表 1）或惰性固体上涂着液体的固定相和不断通过管柱的气体的流动相组成。将欲分离、分析的样品从管柱一端加入后，由于固定相对样品中各组分吸附或溶解能力不同，即各组分在固定相和流动相之间的分配系数有差别，当组分在两相中反复多次进

行分配并随移动相向前移动时，各组分沿管柱运动的速度就不同，分配系数小的组分被固定相滞留的时间短，能较快地从色谱柱末端流出。以各组分从柱末端流出的浓度 c 对进样后的时间 t 作图，得到的图称为色谱图。当色谱过程为冲洗法方式时，色谱图如图 1 所示。从色谱图可知，组分在进样后至其最大浓度流出色谱柱时所需的保留时间 t_R ，与组分通过色谱柱空间的时间 t_M ，及组分在柱中被滞留的调整保留时间 t_R 的关系是：

$$t_R = t_R - t_M$$

式中 t_R 与 t_M 的比值表示组分在固定相比在移动相中滞留时间长多少倍，称为容量因子 k ：

$$k = t_R / t_M$$

表 2 载体实例

名称	类别	颜色	催化吸附性能	用途
红光 6201、上试 201	硅藻土载体	红	有	非极性物质分析
红光 405	加碱性物灼烧的硅藻土载体	白	弱	极性物质分析
上试 101 硅烷化	加碱性物灼烧的硅藻土载体 又经六甲基二硅氮烷处理	白	小	高沸点物质分析
上试玻璃微球	粒状玻璃球	白	弱	高沸点物质分析
上试硅烷化玻璃微球	粒状玻璃球经硅烷试剂处理	—	—	腐蚀性物质分析

从色谱图还可以看到，从柱后流出的色谱峰不是矩形，而是一条近似高斯分布的曲线，这是由于组分在色谱柱中移动时，存在着涡流扩散、纵向扩散和传质阻力等因素，因而造成区域扩张。在色谱柱内固定相有两种存放方式，一种是柱内盛放颗粒状吸附剂，或盛放涂敷有固定液的惰性固体颗粒[载体或称担体(表 2)]；另一种是把固定液涂敷或化学交联于毛细管柱的内壁。用前一种方法制备的色谱柱称为填充色谱柱，后一种方法制备的色谱柱称为毛细管色谱柱(或称开管柱)。

通常借用蒸馏法的塔片概念来表示色谱柱的效能，例如使用“相当于一个理论塔片的高度” H 或“塔片数” n 来表示柱效。对于填充柱：

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{D_g} \cdot u + \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_1} \cdot u$$

对于开管柱：

$$H = \frac{2D_g}{u} + \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \frac{d_c^2}{D_g} \cdot u + \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_1} \cdot u$$

式中 λ 是与填充均匀性有关的因素，称为填充不规则因子； d_c 是柱内填充物

使得气体扩散路径弯曲的因素,称为弯曲因子; d_p 是填充物平均颗粒直径(即粒度); u 是载气在柱温、柱压下的线速; D_g 是组分在气相中的分子扩散系数; D_l 是组分在液相的扩散系数; d_f 是固定液的液膜厚度; d_c 是开管柱的内径。所以色谱柱的塔片数 $n=L/H$, 式中 L 为色谱柱长; n 的数值可用给定的物质作实验, 由实验所得到的色谱图(图1)计算得到:

$$n = 5.54 \left(\frac{5_R}{\omega_{1/2}} \right)^2$$

式中 $\omega_{1/2}$ 为色谱峰的半高宽, 由于气相色谱的组分在固定液中的分配等温线多为线性, 如果进样量很小, 得到的色谱峰流出曲线最初是用高斯正态分布来描述的, 其数学表示式为:

$$f(t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{(t-t_G)^2}{2\sigma^2} \right]$$

现在实验和理论上都证明了物质的色谱峰形状是不对称的和曳尾的, 若用指数衰减修正的高斯分布作为描述色谱峰形状的分布函数, 则更为确切:

$$f(t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma\tau}} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{(t-t_G-t')^2}{2\sigma^2} \right] \times \exp \left[-\frac{t'}{\tau} \right] dt'$$

式中 A 表示峰面积; t_G 表示高斯峰的中心位置; σ 表示高斯峰的标准方差; τ 表示指数衰减函数的时间常数; t' 为积分变量。

上面曾经指出, 两组分的分配系数必须有差异, 其色谱峰才能被分开。有了差异, 分离时所需的柱效 n 也就不相同, 所以要判别两色谱峰分离的情况(图2), 还需要采用色谱柱总分离效能指标 R :

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{[\omega_{1/2(1)} + \omega_{1/2(2)}] / 2}$$

n 与 R 的关系为:

$$n = 16R^2 \left(\frac{a}{a-1} \right)^2 \left(\frac{1+k}{k} \right)^2 = (2.36R)^2 \left(\frac{1}{a-1} \right)$$

$$a = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}}, a = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}}$$

式中 a 是组分相对保留值; k 是组分校正相对保留值。从上式可知, 选择适宜固定液和具有给定塔片数的色谱柱后, 应该通过改变色谱柱温来调节 a 值, 从而满足将两组分分离至给定 R 值的分离程度。

仪器装置和操作 气相色谱仪流程图见图3。

气流系统 指载气及其他气体(燃烧气、助燃气)流动的管路和控制、测量元件。所用的气体从高压气瓶或气体发生器逸出后, 通过减压和气体净化干燥管, 用稳压阀、稳流阀控制到所需的流量。

分离系统 由进样室与色谱柱组成。进样室有气体进样阀、液体进样室、热裂解进样室等多种型式。色谱柱通常为内径2~3毫米、长1~3米、内盛

固定相的填充柱，或内径 0.25 毫米、长 20 米以上、内涂固定液的开管柱。样品从进样室被载气携带通过色谱柱，样品中的组分在色谱柱内被分离而先后流出，进入检测器。

检测系统 包括检测器、微电流放大器、记录器。检测器（表 3）将色谱柱流出的组分，依浓度的变化转化为电信号，经微电流放大器后，把放大后的电信号分别送到记录器和数据处理装置，由记录器绘出色谱流出曲线。

数据处理系统 简单的数据处理部件是积分仪。新型的气相色谱仪都有微处理机作数据处理。

温度控制系统及其他辅助部件 温度控制器用于控制进样室、色谱柱、检测器的温度。如果色谱柱放置在有鼓风的色谱炉内，则要求色谱炉能在恒定温度或程序升温下操作。重要的辅助部件有顶空取样器、流程切换装置等。

流动相 即载气，可用氦气、二氧化碳、氢气、氮气等。载气的选择与纯化的要求取决于所用的色谱柱、检测器和分析项目的要求，如对有些固定相不能与微量氧气接触，又如对热传导池检测器宜用氢气作载气；对电子捕获

表 3 气相色谱法常用检测器

指标	热导池检测器		氢火焰	氮磷检测器		电子俘获	火焰光度检测器	
	低温	高温	检测器	氮型	磷型	检测器	硫型	磷型
噪声 (μV)	7	6	2	10	10	3	10	10
飘移 ($\mu V/h$)	15	20	10	15	15	10	20	20
灵敏度 ($mV \cdot ml/mg$)	3000	1000						
敏感度(g/s)			5×10^{-12}	2×10^{-11}	2×10^{-12}	5×10^{-14}	1×10^{-10}	1×10^{-11}
线性范围	10^4	10^4	10^5	10^4	10^4	$10^{3.5}$	10^2	10^4
测试样品	苯	正十六烷	正十六烷	偶氮苯	马拉硫磷	-666	甲基对硫磷	甲基对硫磷
选择性				$N/C > 10^5$	$P/C > 10^5$		$S/C > 10^4$	$P/S > 10^4$
检测对象	无机气体和有机化合物	含碳可电离的化合物	含氮化合物	含磷化合物	卤素和其他对电子亲和性强的化合物		含硫化物	含磷化合物

检测器须除去载气中负电性较强的杂质，以利于提高检测器的灵敏度。用分子量小的气体作载气时可用较高的线速，这时柱效下降不大，却可以缩短分析时间，因为分子量小的气体粘度小，柱压增加不大，并且在高线速时可减小气相传质阻力。用氢气作载气时，在填充柱和开管柱中的流速可分别选用 35 和 2 毫升/分左右。

固定相 一般来说，宜按“相似性”原则选择固定液；分析非极性样品时用非极性固定液；分析强极性样品时用极性强的固定液（表 4）。把固定液涂敷于开管柱的内壁，或涂渍在载体上制成填充柱的固定相，均勿太厚。开管柱的 d_f ，宜为 0.2 ~ 0.4 微米，填充柱的固定液含量宜为 3 ~ 10%。载体

颗粒约为柱径的 0.1，即 80~100 目较好。这样，组分在液相中传质快，载体粒度较小而又未增大填充不均匀性，有利于在较低的温度下分析高沸点组分及缩短分析时间。

操作温度 进样室的温度应根据进样方法和样品而定。气化方式进样时，气化温度既要使组分能充分气化，又不会分解（裂解进样除外）。检测室的温度以稍高于柱温为好，可避免组分冷凝或产生其他问题。色谱柱温的确定要作综合考虑，即要照顾到固定相的使用温度范围、分析时间长短、便于定性和定量测定等因素。最好能在恒温下操作，沸程很宽的样品才采用程序升温操作。满意的操作温度须由实验求得。

样品预处理 欲分析的化合物常用化学反应的方法转变成另一种化合物，这称为衍生物的制备。然后再对衍生物进行色谱分析。预处理的好处是：许多化合物挥发性过低或过高，极性很小或热稳定性差，不能或不适于

表 4 常用固定液

名称	成分	极性	使用温度()	溶剂	用途
鲨鱼烷	异三十烷	非	0 ~ 120	甲苯	分离 C ₅ ~ C ₉ 烃
OV-101	100 % 甲基硅氧烷	非	0 ~ 350	三氯甲烷	分离非极性化合物
SE-54	乙烯基、苯基、甲基硅氧烷 (1 5 94)	非	50 ~ 320	甲苯	分离非极性化合物
OV-17	甲基、苯基硅氧烷 (50 50)	中等	0 ~ 350	三氯甲烷、甲苯	分离弱极性化合物
FFAP	Carbowax20M 与 2-硝基对酞酸的反应物	极性	60 ~ 220	三氯甲烷	分离酯类
Carbowax 20M	聚乙二醇 (分子量 2 万)	极性	60 ~ 220	三氯甲烷	分离含氧化合物
OV-225	氧基丙基、苯基、甲基硅氧烷 (25 25 50)	极性	0 ~ 275	三氯甲烷、丙酮	分离极性化合物
OV-275	氰乙基-氰丙基硅氧烷	强极性	100 ~ 275	三氯甲烷	分离强极性化合物

直接取样注入色谱分析仪进行分析，其衍生物则可以很方便地进入色谱仪；一些难于分离的组分，转化成衍生物就便于分离和进行定性分析；用选择性检测器检测可获得高灵敏度的衍生物；样品中有些杂质因不能成为衍生物而被除去。

气相色谱法最常用的化学衍生物法有硅烷化反应法、酰化反应法和酯化反应法（有重氮甲烷法、三氟化硼催化法和季硼盐分解法等）。在制备化学衍生物时要特别仔细，否则会带来严重的错误。

定性和定量分析 从色谱图可以看到，色谱峰是组分在色谱柱运行的结果，它是判断组分是什么物质及其含量的依据，色谱法就是依据色谱峰的移动速度和大小来取得组分的定性和定量分析结果的。

定性分析 在给定的条件下，表示组分在色谱柱内移动速度的调整保留

时间是判断组分是什么物质的指标，即某组分在给定条件下的 t_R 值必定是某一数值（图1）。为了尽量免除载气流速、柱长、固定液用量等操作条件的改变对使用 t_R 值作定性分析指标时产生的不方便，可进一步用组分相对保留值或组分的保留指数来进行定性分析。计算组分*i*在给定的柱温和固定相时的保留指数 I_i 的公式为：

$$I_i = 100n + 100 \frac{\lg t_{R(i)} - \lg t_{R(n)}}{\lg t_{R(n+1)} - \lg t_{R(n)}}$$

式中*n*与*n+1*是紧靠在组分*i*前后流出的正构烷烃的碳原子数， $t_{R(n)}$ 和 $t_{R(n+1)}$ 是这两个正构烷烃的调整保留时间。

将样品进行色谱分析后，按同样的实验条件用纯物质作实验，或者查阅文献，把两者所得的定性指标（值、 t_R 值或*I*值）相比较，如果样品和纯物质都有定性指标数值一致的色谱峰，则此样品中有此物质。

由于只能说相同物质具有相同保留值的色谱峰，而不能说相同保留值的色谱峰都是一种物质，所以为了更好地对色谱峰进行定性分析，还常采用其他手段来直接定性，例如采用气相色谱和质谱或光谱联用，使用选择性的色谱检测器，用化学试剂检测和利用化学反应等。

定量分析 色谱峰的大小由峰的高度或峰的面积确定。可用手工的方法测量峰高，和以峰高*h*与峰高一半处的峰宽 $w_{1/2}$ 的乘积表示峰面积。 $A = h w_{1/2}$ 。新型的色谱仪都有积分仪或微处理机给出更精确的色谱峰高或面积。应该注意，组分进入检测器产生的相应的色谱信号大小（峰高或峰面积）随所用检测器类别和载气的不同而异，有时甚至受到物质浓度和仪器结构的影响。所以须将所得的色谱信号予以校正，才能与组分的量一致，即需要用下式校正组分的重量：

$$W = f A$$

式中*f*为该组分的定量校正因子。依上式从色谱峰面积（或峰高）可得到相应组分的重量，进一步用下述方法之一计算出组分*i*在样品中的含量 W_i ：

归一化法，将组分的色谱峰面积乘以各自的定量校正因子，然后按下式计算：

$$W_i(\%) = \frac{A_i f_i}{\sum A_i f_i} \times 100$$

此法的优点是方法简便，进样量与载气流速的影响不大；缺点是样品中的组分必须在色谱图中都能给出各自的峰面积，还必须知道各组分的校正因子。

内标法，向样品中加入被称为内标物的某物质后，进行色谱分析，然后用它对组分进行定量分析。例如称取样品 W_m 克，将内标物 W 克加入其中，进行色谱分析后，得到欲测定的组分与内标物的色谱峰面积分别为 A_i 和 A_f ，则可导出：

$$W_i(\%) = \frac{W}{W_m} \frac{A_i f_i}{A_f} \times 100$$

此方法没有归一化法的缺点，不足之处是要求准确称取样品和内标物的重量，选择合适的内标物。

外标法，在进样量、色谱仪器和操作等分析条件严格固定不变的情况下，先用组分含量不同的纯样等量进样，进行色谱分析，求得含量与色谱峰面积的关系，用下式进行计算：

$$W_i(\%) = A_i k_i \times 100$$

式中 k_i 是组分 i 单位峰面积百分含量校正值。此法适用于工厂控制分析，特别是气体分析；缺点是难以做到进样量固定和操作条件稳定。

优缺点 优点为：分离效率高，分析速度快，例如可将汽油样品在两小时内分离出 200 多个色谱峰，一般的样品分析可在 20 分钟内完成。样品用量少和检测灵敏度高，例如气体样品用量为 1 毫升，液体样品用量为 0.1 微升，固体样品用量为几微克。用适当的检测器能检测出含量在百万分之十几至十亿分之几的杂质。选择性好，可分离、分析恒沸混合物，沸点相近的物质，某些同位素，顺式与反式异构体，邻、间、对位异构体，旋光异构体等。应用范围广，虽然主要用于分析各种气体和易挥发的有机物质，但在一定的条件下，也可以分析高沸点物质和固体样品。应用的主要领域有石油工业、环境保护、临床化学、药物学、食品工业等。

气相色谱法的缺点为在对组分直接进行定性分析时，必须用已知物或已知数据与相应的色谱峰进行对比，或与其他方法（如质谱、光谱）联用，才能获得直接肯定的结果。在定量分析时，常需要用已知物纯样品对检测后输出的信号进行校正。

展望 今后气相色谱法还将有很大的发展，耐高温的极性高效开管柱和选择性好、灵敏度高的检测器的研制，色谱定性和定量分析规律的研究，微处理机进一步的应用，生物学、医学、环境保护等方面新的分析方法都是很活跃的研究课题。智能气相色谱法的研究也是今后发展的方向。

（李浩春）

迁越超电势

(charge transfer overpotential) 电荷物质迁越金属溶液相界面所需的超电势 (见极化和超电势)。迁越步骤 (或称活化步骤、电荷传递步骤) 是电极反应的基本步骤, 电与化学反应的相互作用是通过它来实现的。

迁越超电势 η_{CT} (或称活化过电位、电化学极化) 对电极电流 作图, 所得极化曲线, 它们之间的关系可用巴特勒-福尔默尔公式表示:

$$I = I_0 \exp\left[\frac{\beta n F \eta_{CT}}{RT}\right] - I_0 \exp\left[\frac{(1-\beta) n F \eta_{CT}}{RT}\right] \quad (1)$$

式中 n 为电极反应电子转移数; F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为热力学温度; I_0 为电极平衡电势下的交换电流密度; β 为对称因子, 有时也称迁越系数。

在强极化区 ($\eta_{CT} > 100$ 毫伏), 对于阳极极化, 式 (1) 可简化为:

$$\eta_{CT} = -\frac{RT}{\beta n F} \lg I_0 + \frac{RT}{\beta n F} \lg I$$

或

$$\eta_{CT} = a + b \lg I \quad (2)$$

这就是塔费尔关系式, 通过斜率 b 可求 β , 通过截距 a 可求 I_0 。对阴极极化也同样有塔费尔关系式。

在弱极化区 ($\eta_{CT} \rightarrow 0$, 即在平衡电势附近), 式 (1) 可简化为:

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta_{CT} \quad (3)$$

此时 I 与 η_{CT} 成线性关系, $\frac{RT}{I_0 n F}$ 有电阻的量纲, 称迁越电阻 R_{CT} , 表示迁越反应的阻力。 R_{CT} 很小的电极可逆性好, 不易极化, 平衡电势 E_p 很易维持, 这种电极称理想不极化电极。相反, R_{CT} 很大的电极可逆性不好, 很易极化, 称理想可极化电极。

(杨文治)

铅

(lead) 一种化学元素，化学符号 Pb，原子序数 82，原子量 207.2，属周期系 A 族。铅是人类最早使用的金属之一，在公元前 3000 年，人类已会从矿石中熔炼铅。其化学符号来源于铅的拉丁文名 plumbum。

存在铅约占地壳重量的 $1.6 \times 10^{-3}\%$ 。主要矿石是方铅矿 (PbS)，其他还有白铅矿 (PbCO₃) 和硫酸铅矿 (PbSO₄)。此外，铅还存在于各种铀矿和钍矿中，这种来源的铅集中了某些同位素，其原子量和密度与通常的铅不同。

天然铅有四种稳定同位素：铅 204、铅 206、铅 207、铅 208，还有 20 多种放射性同位素。

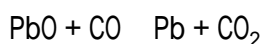
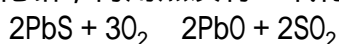
物理性质 铅为带蓝色的银白色重金属；熔点 327.502℃，沸点 1740℃，密度 11.343 7 克/厘米³；莫氏硬度为 1.5，质柔软，抗张强度小。

化学性质 铅的电子构型为 (Xe) 4f¹⁴5d¹⁰6s²6p²，氧化态为 +2、+4。金属铅在空气中受到氧、水和二氧化碳的作用，其表面会很快氧化，生成一层保护薄膜而失去光泽，这层膜可能是碱式碳酸盐。水能使保护膜脱落继续氧化，这与水中的二氧化碳含量有关：二氧化碳浓度小时，因生成不溶性碳酸铅保护层，使铅稳定；当浓度较高时，因生成易溶于水的酸式盐 Pb(HCO₃)₂ 而使铅溶于水中。铅对没有氧和二氧化碳的纯水稳定。

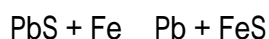
在加热下，铅能很快与氧化合，生成一氧化铅 PbO；与硫化合，生成硫化铅 PbS；与卤素单质反应，生成二卤化物 PbX₂ (X 为氟、氯、溴、碘)。

铅与冷盐酸几乎不起作用。这是由于表面生成难溶的二氯化铅 PbCl₂，加热能使反应加速，尤其是浓盐酸。这是因为在此条件下 PbCl₂ 的溶解度大大增加。铅与浓度在 80% 以下的硫酸几乎不起作用。这是由于表面生成难溶的硫酸铅，但热浓硫酸能溶解铅，生成可溶性酸式盐 Pb(HSO₄)₂。铅能缓慢地溶于稀硝酸生成硝酸铅 Pb(NO₃)₂，但与浓硝酸几乎不起作用，这是因为硝酸铅在稀硝酸中溶解度大。铅在强碱性溶液中能缓慢溶解，生成可溶性铅酸盐，如铅酸钠 Na₂PbO₂ 等。

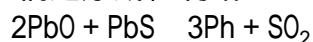
制法 工业上首先用浮选法使矿石中的铅富集，然后把铅精矿在空气中燃烧，使硫化铅变成一氧化铅，再用焦炭将一氧化铅还原，得粗制铅：



用废铁还原铅精矿也可得粗制铅：



还可在煅烧铅精矿时先使部分硫化物氧化成一氧化铅和硫酸铅，然后提高温度，利用其余的硫化物将它们还原成粗制铅：



粗制铅常含砷、锑、铋、铜、银、金等杂质，可通过熔化和搅拌，使其中的砷、锑和铋形成氧化物浮出表面，从反应器下面把熔融态铅放出，形成粗铅板，再通过电解法精炼。另一种铅冶炼法是把硫化铅溶于熔融的二氯化铅中进行电解，铅在阴极析出，硫在阳极析出。

应用 铅主要用于制造铅蓄电池中的多孔极板和合金，铅、锡和锑合金可铸铅字，锡和铅的合金可做焊锡。铅还可制造电缆套，枪弹、霰弹头和放射性辐射、X射线的防护设备。在化学、原子能、建筑、桥梁和船舶工业中，铅常用于制造防酸蚀的管道和各种结构件。此外，铅还曾大量用于制造汽油抗爆剂。

毒性 铅及其化合物对人体有较大毒性，并可在人体内积累，经常与铅接触或大量应用时要严防铅中毒。

(龚毅生)

铅中毒

(lead poisoning) 指人体吸入或食入铅或铅化合物所引起的中毒症。生物体摄取的小剂量铅主要贮存在骨骼内，部分取代磷酸钙中的钙，致使毒性逐渐增加。当体内含铅量高时会缓慢从肾和胃肠排出，此时中毒已很严重。

铅及其化合物对人体各器官都有毒。中毒的早期表现为头昏、头痛、记忆力减退、失眠、食欲不振、腹胀和便秘等神经衰弱症状和牙龈边缘变黑色或灰蓝色。中毒较深时出现神经系统损害和多发性神经炎引起的末梢神经不完全性瘫痪。严重中毒时，会引起铅毒性脑病，表现为头痛、呕吐、睡眠障碍、精神失常、谵妄、共济失调、肌肉痉挛、癫痫样发作和昏迷等。急性中毒的症状是消化系统严重损坏。铅毒性脑病多见于四乙铅中毒和儿童患者。

维生素 B₁ 和 C 可改进铅中毒患者的代谢作用；芸香苷（路丁）也有类似作用，并能加速尿铅排出。乙二胺四乙酸二钠钙、二巯基丙磺酸钠、二巯基丁二酸钠、正丁酰青霉胺和枸橼酸钠都有驱铅作用。巯乙胺（盐酸半胱胺）对急性四乙铅中毒有一定疗效。稀硫酸溶液可作急性铅中毒急救药。中草药金钱草煎剂，海藻-昆布煎剂，木贼草煎剂和甘草-金钱草-菊花煎剂等也能治疗铅中毒。企业中空气里的最高容许含铅量为 1×10^{-8} 克/升。

（龚毅生）

前线轨道理论

(frontier orbital theory) 一种分子轨道理论，它认为分子的许多性质主要由分子中的前线轨道，即最高已占分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 决定。20 世纪 50 年代，福井谦一提出这一理论，它的依据是：在分子中，HOMO 上的电子能量最高，所受束缚最小，所以最活泼，容易变动；而 LUMO 在所有的未占轨道中能量最低，最容易接受电子，因此这两个轨道决定着分子的电子得失和转移能力，决定着分子间反应的空间取向等重要化学性质。

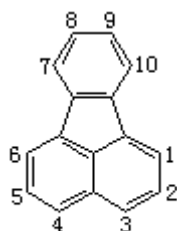


图1 蒽

在有机化学中，特别对芳香族化合物，确定各个原子位置在亲电或亲核取代反应的相对活性是一个重要的问题。已经提出了各种理论指标，如电荷密度分布，定域能方法等。前线轨道理论认为，最高已占分子轨道上的电子在各个原子上有一定的电荷密度分布，这个分布的大小次序决定亲电试剂进攻各个原子位置的相对难易程度，即亲电反应最易发生在 HOMO 最大电荷密度的原子上；与此类似，亲核反应在各个原子上发生的相对次序由 LUMO 的电荷密度分布决定，亲核试剂最易进攻 LUMO 电荷密度最大的原子。一般说来，各种理论指标预言的活性次序大致是相同的，但也有一些例外，例如蒽 ($C_{16}H_{10}$) 的硝化亲电反应，各种理论预言的反应活性指标和实验结果如图 1 和表 1 所示。上述结果表明，对这个例子，前线轨道理论的结果与实验一致。

表 1 各种理论预言的反应活性指标和实验结果的比较

方法	最活泼位置	次活泼位置
电荷密度指标	8 或 2	
定域能	3 或 7	
前线轨道理论	3	8
实验结果	3	8

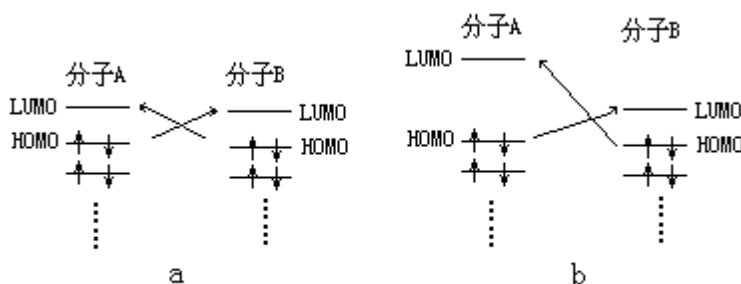


图2 分子A、B间反应的图象

对于两个分子 A 和 B 间的反应，前线轨道理论给出的图象见图 2。即分

子 A 和 B 的 HOMO 中的电子分别流向对方的未占 LUMO，从而引起化学键的生成和断裂，发生化学反应。只有分子 A（或 B）的 HOMO 与分子 B（或 A）的 LUMO 的能量比较接近，对称性也互相匹配时，才容易发生电子流动，图 2a 为分子 A 和 B 相同时的情形，图 2b 为 A 和 B 不不同时以 A 的 HOMO 中的电子流向 B 的 LUMO 为主的情形。著名的分子轨道对称守恒原理也可借助于前线轨道理论加以阐明。必须指出，前线轨道理论不仅适用于 σ 轨道，也适用于 π 轨道，因此它在有机化学、无机化学，以及表面吸附与催化、量子生物学等领域都有应用。

（杨忠志）

钱保功

(1916~) 中国高分子科学家。1916年3月18日生于江苏省江阴县。1940年在武汉大学化学系毕业。1947年赴美留学，在纽约布鲁克林工学院高分子研究院学习和工作，1949年获化学硕士学位。同年回国，先后在上海化工厂、沈阳化工局任工程师。1951年后历任中国科学院长春应用化学研究所研究员、室主任、副所长。1981年起，任中国科学院武汉分院副院长、院长，湖北化学研究所所长，武汉大学教授。历任《中国科学》、《高分子通讯》和美国《高分子应用科学》等杂志编委。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。钱保功长期从事高分子科学研究工作，在国内开创合成橡胶、高分子辐射化学、高分子固态反应和高聚物流变学等方面的研究，在国内外发表论文60余篇。其中《希土催聚顺丁橡胶的表征》获1982年国家自然科学三等奖。1985年在纽约的“高分子科学十年望”国际会议上，应邀作了题为“希土催聚体系的最近成就与展望”的学术报告。他领导的镍顺丁表征工作组，为获得1986年国家首届科技进步特等奖的“顺丁橡胶工业生产新技术”项目的7个协作单位之一。著译有：《高分子化合物化学》(1964)、《高分子科学与材料》(1977)、《高聚物中的转变与松弛》(1986)等书。

(王治浩)

钱人元

(1917~) 中国高分子物理学家和物理化学家。1917年9月19日生于江苏省常熟县。1939年毕业于浙江大学化学系。1940~1943年,在西南联合大学任教。1944年赴美留学,在威斯康星大学从事喇曼光谱和电偶矩测定方面的研究工作。1948年回国后,曾经担任厦门大学和浙江大学化学系副教授。1951~1956年,先后在中国科学院物理化学研究所、长春应用化学研究所和上海有机化学研究所任研究员。1956年后,任中国科学院化学研究所研究员并历任室主任、副所长、所长等职。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。1982年当选为中国化学会理事长,1986年当选为中国化学会高分子专业委员会主任。

钱人元长期从事高分子物理化学的研究。主要研究领域有:高分子结构与性能、高分子溶液性质、高聚物分子间激基缔合物荧光、有机光导体和有机导体的探索等。关于高聚物分子量测定的研究成果,于1956年获中国科学院科学奖三等奖,1978年获全国科学大会奖;为采用控制降解法降低丙纶纺丝温度,1980年获国家发明三等奖。发表论文100余篇。著有《高聚物分子量测定》(1958)。

(王治浩)

钱思亮

(1908~1984) 中国有机化学家。原籍浙江省杭县(今杭州市)。1908年1月9日生于河南省淅川县,1984年9月15日卒于台湾。1931年毕业于清华大学化学系,获理学士学位。后赴美留学,1934年获美国伊利诺伊大学哲学博士学位。回国后,任北京大学、西南联合大学化学系教授,从事有机化学的教学和研究。1949年去台湾,任台湾大学教授兼教务长,1951年任该校校长;1964年当选为台湾省中央研究院院士,1970年任院长。1983年美国伊利诺伊大学授予他名誉科学博士学位。钱思亮多年从事高等教育和科学研究的组织领导工作,为台湾省的科学教育事业的发展作出了贡献。

(王治浩)

嵌段共聚合

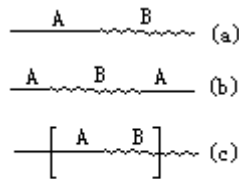
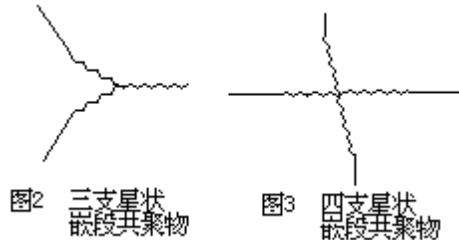


图1 线型嵌段共聚物

(block copolymerization) 两种或两种以上单体分别聚合成链节(或链段)生成嵌段共聚物的一类共聚合反应。嵌段共聚物是由两个或两个以上不同单体聚合成的长序列的链组成的。线型嵌段共聚物可分为两段的A—B嵌段共聚物(图1a)、三段的A—B—A嵌段共聚物(图1b)和多段的嵌段共聚物(图1c)。此外还有星状嵌段共聚物,其臂数可高达18,支数为3~4(图2、3)。从结构上看,A—B—A嵌段共聚物与主干为A、分枝为B的接枝共聚物相似,也有人把星状嵌段共聚物看作接枝共聚物,因此许多专著常把两者放在一起讨论。

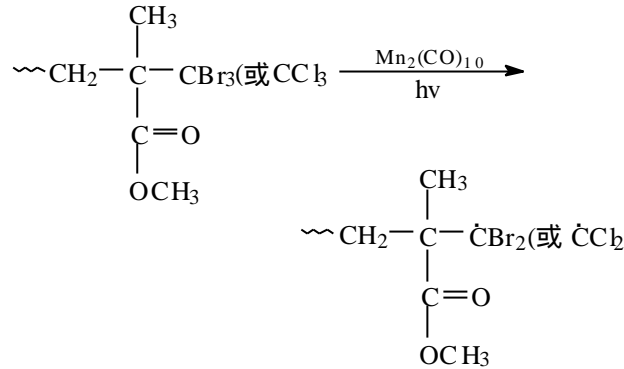
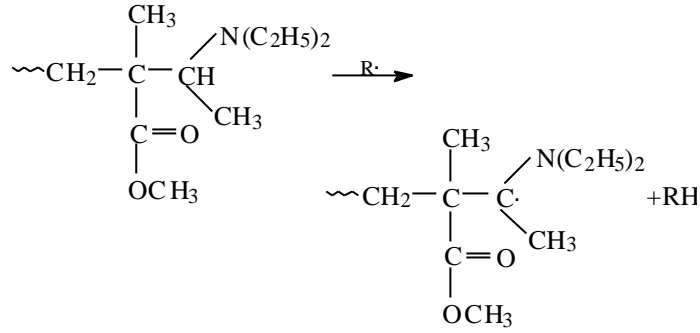


由于嵌段共聚物具备组成它的各个聚合物的原有特性,如玻璃化温度、透明性、耐化学性、亲水性、疏水性等,可以得到不同用途的产品。目前工业生产的嵌段共聚物有以下几种:热塑弹性体兼有橡胶性能和热塑性能;SBS嵌段共聚物、SB星状嵌段共聚物和聚醚聚酯多段共聚物的模塑成型制品可用于汽车工业和用作自行车内胎、鞋底、胶粘剂、涂层、密封材料、热熔胶和压敏胶等;聚酯聚氨酯多段共聚物可作弹性纤维;苯乙烯-丁二烯星状嵌段共聚物可作增韧塑料;环氧丙烷-环氧乙烷两段共聚物可作表面活性剂,根据疏水段和亲水段比例不同,可对水溶液或非水溶液起乳化作用。

嵌段共聚物最早是1941年由H.W.梅尔维尔通过自由基聚合合成的,50年代以后才受到人们重视。例如,1958年C.S.朔伦贝格尔发现了不用硫化交联的、而是用物理交联的热塑弹性体聚酯聚氨酯,即聚(酯氨酯)。同年M.施瓦茨发现了SBS嵌段共聚物,其中S段表示聚苯乙烯,B段表示聚丁二烯。

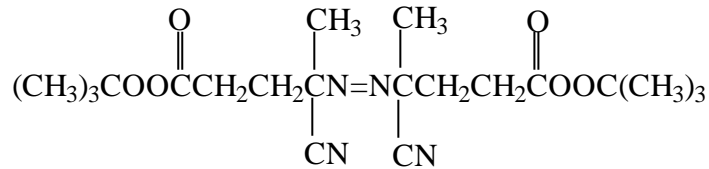
自由基嵌段共聚合 基本原理与自由基接枝共聚合相似,不同的是接出的位置不同。主要聚合方法有三种。

活性端基的反应 当聚合物端基是易进行链转移反应的叔胺时(可以由甲基丙烯酸甲酯在三乙胺存在下的自由基聚合制得),在引发剂的作用下发生链转移反应,端基上形成的自由基可引发丙烯腈嵌段共聚合。如果采用过渡金属羰基化合物 $Mn_2(CO)_{10}$ 与 CBr_4 或 CCl_4 作为引发剂,则聚合物的端基为三溴甲基或三氯甲基。它可进一步用 $Mn_2(CO)_{10}$ 和紫外线照射分解,产生聚合物端基自由基,从而引发另一单体的嵌段共聚合:



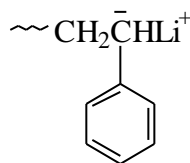
式中 R· 为自由基；h 为普朗克常数； ν 为频率。

高分子引发剂的嵌段共聚合带有类似引发剂结构（如过氧键、偶氮键）的高分子称为高分子引发剂，它受热分解，产生高分子端基自由基，可在单体存在下进行嵌段共聚合。具有过氧酸酯和偶氮键的引发剂，如 4,4'-偶氮-二(4-氰代过氧戊酸叔丁酯)：由于偶氮键较易分解，控制聚合温度可得到带有过氧酸酯端基的聚苯乙烯，在四亚乙基五胺作用下，它的过氧键分解可引发甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚合。



活的高分子自由基嵌段共聚合 烯类单体自由基聚合时，有些聚合物不溶于它的单体中，或在聚合物的不良溶剂中进行溶液聚合时，则得到埋藏长链自由基的沉淀。这样的自由基寿命长，可看作是活的高分子自由基，当引入第二种单体时，可进行嵌段共聚合。例如苯乙烯在不良溶剂丁醇中用偶氮二异丁腈的引发聚合，加入丙烯腈后可以形成苯乙烯-丙烯腈嵌段共聚物。

负离子嵌段共聚合 利用非极性烯类单体的负离子聚合可得到活的高分子，并可由引发剂和单体用量设计其分子量，因此负离子嵌段聚合的研究一直受到重视。主要的聚合方法有三种。

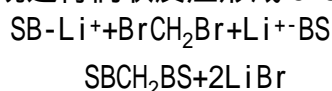


逐步加入单体合成嵌段共聚物 先将一种单体（如苯乙烯 S）进行负离

子聚合得到活的高分子，然后加入第二种单体（如丁二烯 B），活的高分子可以引发丁二烯进行嵌段共聚合，如果将它终止，就得到 SB 嵌段共聚物；如果未经终止，再加入苯乙烯又可以继续聚合，经终止而得到 SBS 嵌段共聚物。由于经过三步聚合反应，也称为三步法。第一步反应生成的聚苯乙烯末端负离子（结构式如右）可以引发丁二烯聚合，而第二步聚合生成的聚丁二烯末端负离子 $\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}^+$ 又可以引发苯乙烯进行第三步聚合。上述三步聚合之所以能顺利进行，是由于两种单体的活性相近。

如果两种单体的活性差别很大，则单体逐步共聚反应的顺序很重要，例如聚苯乙烯末端负离子可引发甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚合，但反过来，聚甲基丙烯酸甲酯末端的负离子却不能引发苯乙烯聚合，因此只能合成二嵌段共聚物。除了烯类单体外，还可以用环状单体进行嵌段共聚合，例如将 γ -己内酰胺加到活的聚苯乙烯中，经聚苯乙烯末端负离子引发开环聚合反应得到聚（苯乙烯-嵌段-己内酰胺），即苯乙烯-己内酰胺嵌段共聚物。

偶联反应合成嵌段共聚物 上述活的高分子通过与偶联剂（如二卤化物、光气、环氧基等）的反应可得到嵌段共聚物。例如经二步聚合生成的活的高分子 SB-Li^+ 与二溴甲烷进行偶联反应形成 SBS 嵌段共聚物：



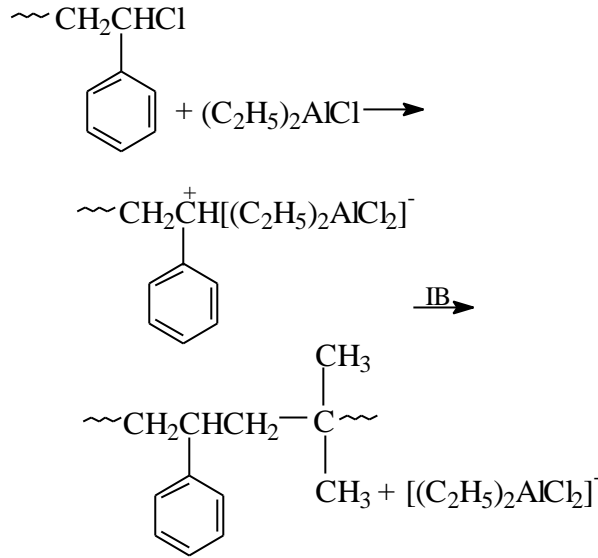
因为偶联剂分子要比聚丁二烯分子链小得多，所以中间段就可看作聚丁二烯的一部分，即 SBS 嵌段共聚物。如果用 1, 2, 4, 5-四氯甲基苯与活的高分子进行偶联反应，就得到星状的嵌段共聚物。

共聚合反应合成嵌段共聚物 此法利用苯乙烯和丁二烯两种单体负离子共聚合的竞聚率有较大的差异，例如在苯溶剂中，丁二烯的竞聚率为 3，而苯乙烯的竞聚率为 0.05，因此丁二烯优先聚合，等它消耗殆尽时，苯乙烯才聚合，这样可得 BS 嵌段共聚物。如果是在活的聚苯乙烯中加入苯乙烯和丁二烯两种单体共聚，则得到 SBS 嵌段共聚物。但在聚丁二烯段和聚苯乙烯段中间难免带有一些苯乙烯与丁二烯的共聚链节，所以称为过渡嵌段共聚物。

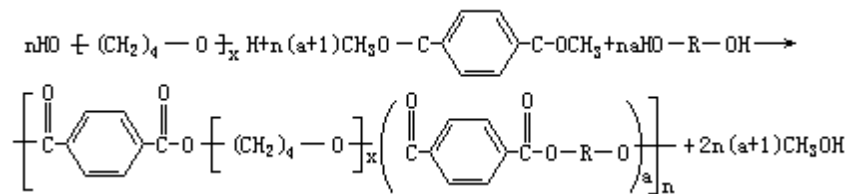
正离子嵌段共聚合 烯类单体正离子聚合不容易像负离子聚合那样可以得到活的高分子，因此不能用逐步加入单体的方法进行嵌段共聚合，但近年来四氢呋喃的正离子开环聚合可以得到活的聚合物，能够进行正离子嵌段共聚合。

利用卤化物与烷基铝作用，可以形成正碳离子来引发正离子聚合，例如苯乙烯用 $\text{BCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ 引发聚合，得到端基为氯原子的聚苯乙烯，它与一氯二乙基铝作用，端基形成正碳离子，在异丁烯（IB）存在下可进行嵌段共聚合，得到苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物（见右栏上部）。

此外，苯乙烯负离子聚合用溴终止，可以在端基上引入溴原子，它在正离子聚合引发剂如 AgClO_4 或 AgPF_6 的作用下，端基形成正碳离子，它可以引发四氢呋喃开环聚合，得到聚（苯乙烯-嵌段-四氢呋喃）。这样，可由原来的负离子聚合转变成正离子聚合。



逐步反应嵌段共聚合 用三种单体的直接缩聚，可以形成多段的 $-\text{[A-B]}_n-$ 嵌段共聚物。例如用对苯二甲酸二甲酯、小分子二元醇 HOROH (如乙二醇) 和端羟基聚醚 (如聚(四亚甲醚)二醇 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$) 在乙酸镁催化作用下进行缩聚，即可得多段共聚物：也可以由一分子端基为羟基的聚醚二醇或端基为羟基的脂肪族聚酯二醇与二分子的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 MDI 反应，形成端基为异氰酸酯的预聚物，然后再与二元醇或二元胺进行逐步聚合而成聚醚 (或脂肪族聚酯) 聚氨酯、聚醚 (或脂肪族聚酯) 聚脲。其中聚醚、脂肪族聚酯为软段，而聚氨酯、聚脲为硬段，都是具有二相结构的共聚物。



参考书目

冯新德著：《高分子合成化学》上册，科学出版社，北京，1981。

D. C. Allport and W. H. Janes, ed., Block Copolymers, Applied Science Pub., London, 1973.

(丘坤元)

强电解质和弱电解质

(strong electrolyte and weak electrolyte) 电解质一般可分为强电解质和弱电解质，两者的导电能力差别很大。可以认为强电解质在溶液中全部以离子的形态存在，即不存在电解质的“分子”（至少在稀溶液范围内属于这类情况）。由于浓度增加时，离子间的静电作用力增加，使离子淌度下降，当量电导也随着下降。对于弱电解质来说，它在溶液中的主要存在形态是分子，它的电离度很小，所以离子数目极少，静电作用也很小，可以认为离子淌度基本上不随浓度而变，因此当量电导随浓度增加而迅速下降的原因主要是电离度的很快下降。

以上分类只是指两种极端的情况，实际体系并不这样简单，例如大部分较浓的强电解质溶液的正、负离子将因静电作用而发生缔合，使有效的离子数减少，促使当量电导下降。

事实上，1887年 S.A. 阿伦尼乌斯发表的电离理论是按照上述弱电解质的模型提出的，他认为电解质在无限稀释的条件下是 100% 电离的。设此时的当量电导为 Λ_0 ，则任何浓度下的电离度 都可以根据该浓度下测得的当量电导 Λ 来计算：

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

从而求出该电解质在溶液中的电离常数 K 。电离理论应用于乙酸、氨水等弱电解质时取得很大的成功，但在用于强电解质时遇到了困难。直到 20 世纪 20 年代，P. 德拜和 L. 昂萨格等发展了强电解质稀溶液的静电理论，才对电解质溶液的本质有了较全面的认识。

根据上述强电解质溶液的模型和物质当量的定义，以及溶液的总电导率是正、负离子各自电导率的和这一性质（见离子淌度），可得：

$$C_{eq} = C_+ |Z_+| = C_- |Z_-|$$
$$\Lambda = (U_+ + U_-) F$$

式中 Z_+ 和 Z_- 为正、负离子的价数； C_+ 和 C_- 是正、负离子的浓度； C_{eq} 为当量浓度； U_+ 和 U_- 是正、负离子的离子淌度； F 为法拉第常数。如果 Λ_+ 和 Λ_- 分别代表 1 当量正离子和 1 当量负离子的导电能力，则 $\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-$ ， $\Lambda_+ = U_+ F$ ， $\Lambda_- = U_- F$ 。

1926 ~ 1928 年，昂萨格认为溶液浓度增加时，离子间距离缩短，静电作用增强，他应用静电理论得到在极稀浓度范围内强电解质溶液的电导公式：

$$\Lambda = \Lambda_0 - A \sqrt{C_{eq}}$$

式中 A 为常数，图中也说明了溶液的当量电导与当量浓度的平方根呈线性关系。这一点与 F.W.G. 科尔劳施的精确电导测量结果完全符合，甚至昂萨格的电导公式中的常数 A 也与实验测得的斜率相同，说明在极稀溶液范围内（对盐酸和氯化钾等对称的一价离子电解质来说，在 $< 0.01N$ 范围内适用），上述强电解质模型是反映实际的。上式中的 Λ_0 是外推法得到的 $C \rightarrow 0$ 时的当量电导，相当于无限稀释时的当量电导。此时离子间的距离足够远，可以认为各种离子是独立移动的，静电力不起作用。

如果把和 $\Lambda_+ = U_+ F$ 和 $\Lambda_- = U_- F$ 改写成 $\Lambda_{+,0} = U_{+,0} F$, 和 $\Lambda_{-,0} = U_{-,0} F$, 式中附加在 Λ_+ 和 Λ_- 中的下标 0 表示它们是在无限稀释条件下的当量电导, 于是, 不管电解质中对应的离子是什么, $U_{+,0}$ 和 $U_{-,0}$ 都应有独自的固定的数值。这就是科尔劳施根据实验提出的无限稀释条件下离子独立移动定律。

(杨文治)

强碱

(strong base) 见碱。

强酸

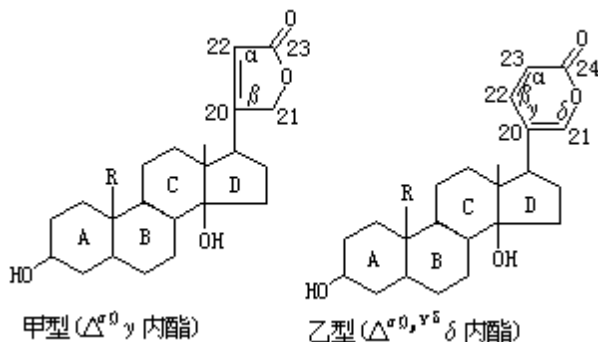
(strong acid) 见酸。

强心苷

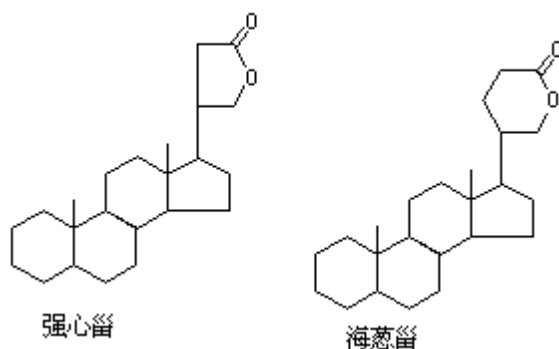
(cardiac glycosides) 一类对心肌有兴奋作用、具有强心生理活性的苷类物质，是治疗心力衰竭不可缺少的重要药物。它存在于许多植物中，尤以夹竹桃科、玄参科、百合科、萝藦科、十字花科、桑科、卫矛科等较为常见。动物来源的中药蟾酥中也含有类似的强心成分。

结构 强心苷是由强心苷元与糖类缩合而成的（见缩合反应）。组成强心苷的糖，除常见的葡萄糖、鼠李糖等外，尚有 2,6-二去氧糖、2,6-二去氧糖甲醚和乙酰基的糖。这些糖绝大多数均以直链连接成低聚糖的形式与强心苷元 C₃-OH 缩合而成，糖核的数目有些可多至 5 个分子。

强心苷元的结构比较复杂，分子中含有甾体母核（见甾族化合物）。在强心苷中甾体母核四个环的耦合方式为：A/B 环大多为顺式，个别为反式；B/C 环都是反式，C/D 环都是顺式。C₁₀、C₁₃ 和 C₁₇，位置上各有一个侧链，C₁₀上多为 CH₃，也可能是 CH₂OH、CHO 等，C₁₃上均为 CH₃，C₁₇上的侧链为不饱和内酯。根据内酯环结构的不同，强心苷元可分为甲型、乙型两种：

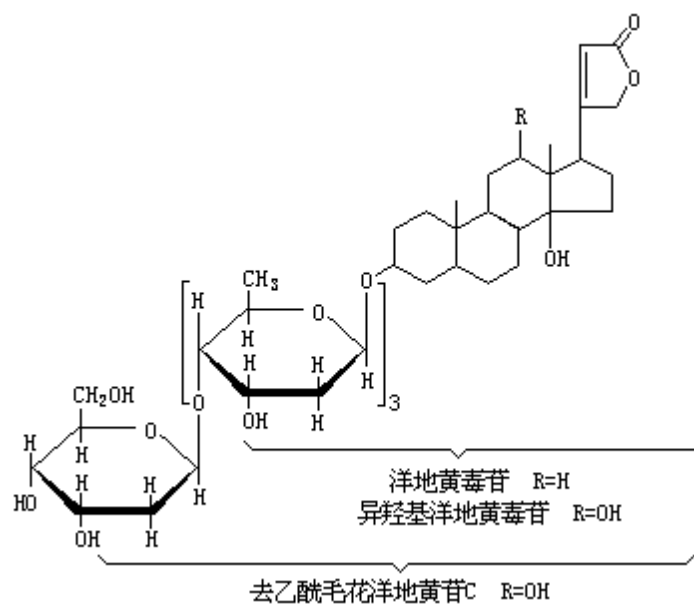


甲型强心苷元的 C₁₇ 侧链为五元不饱和内酯，其母核称为强心甙，属于此类母核衍生的强心苷数目较多。乙型强心苷元的 C₁₇ 侧链为六元不饱和内酯，其母核称为海葱甙或蟾酥甙，由此类母核衍生的强心苷数目较少。甙核上 C₃ 和 C₁₄ 都有 OH 取代基，C₃ 上的 OH 大多为 β 取向，个别的为 α 取向，而 C₁₄ 上的 OH 则都是 α 取向。甙核其他位置上还可能有更多的 OH，也可能有羰基或双键。

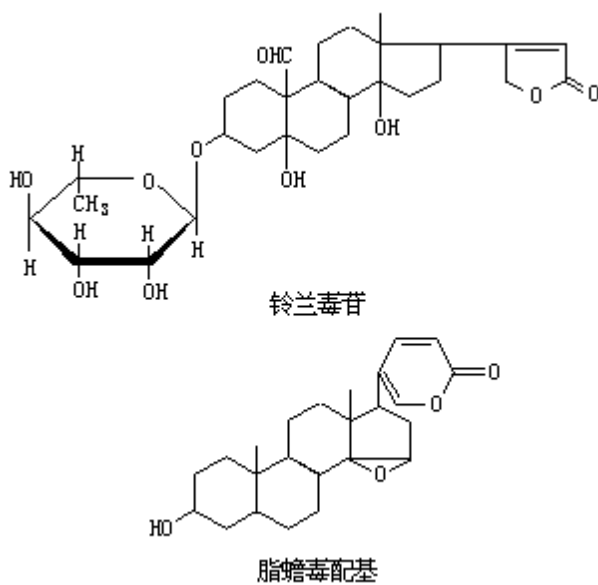


类别 植物界存在的强心苷种类很多，例如从玄参科植物紫花洋地黄叶中得到的洋地黄毒苷、从毛花洋地黄叶中得到的去乙酰毛花洋地黄苷 C（商品名西地兰）和异羟基洋地黄毒苷（商品名狄戈辛）、从夹竹桃科植物黄花夹竹桃果仁中得到的黄夹苷（商品名强心灵，主要含黄夹次苷 A 等次级苷）、

从百合科植物铃兰全草中得到的铃兰毒苷等。



脂蟾毒配基或称孔氏蟾酥配基，是蟾酥所含甾族化合物中毒性最小的一种，具有强心、升压和强烈的呼吸兴奋作用。

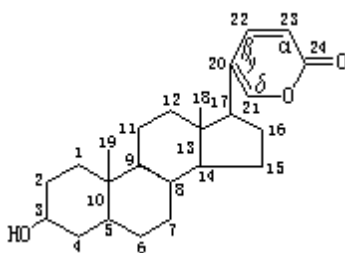


强心苷有治疗范围狭窄和不易控制等缺点。目前仍在继续从植物中寻找新的强心苷并用人工合成方法改造结构。

(张如意)

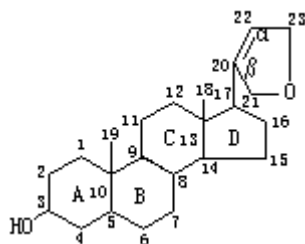
强心苷元

(cardiac aglycone) 强心苷的组分之一，属甾族化合物。强心苷是由强心苷元与糖缩合而成，以玄参科、夹竹桃科、百合科及桑科等植物中含量较多。天然强心苷元是 C_{17} 侧链为不饱和内酯环的甾族化合物。三个侧链都是 α 构型， C_{13} 是甲基， C_{10} 多数是甲基，也可能是醛基、羟基或羧基等。与一般甾族化合物不同，其 A/B 环多是顺式并联，B/C 是反式，C/D 是顺式（最近发现个别强心苷元是反式）。其不饱和内酯环有五元和六元环两种，前者是内酯（ $20(22)$ 五元内酯），后者是内酯（ $20(22)$ 六元内酯）。强心苷元分为两大类。



甲型强心苷元 C_{17} 侧链是五元不饱和内酯环，其甾核称为强心甾，结构式如左。这类苷元在自然界存在较多，其中重要的见表 1。

乙型强心苷元 C_{17} 侧链是六元不饱和内酯环，其甾核称为蟾酥甾或海葱甾，结构式如右。这类苷元在自然界较少，见表 2。



强心苷对心肌有兴奋作用，当体内含量较大时，则使心脏中毒，心跳停止。甲型强心苷在碱性溶液中，双键由 $20(22)$ 转位到 $20(21)$ ，生成 C_{22} 活性亚甲基，能与许多活性亚甲基试剂作用而生成有色物质。乙型强心苷则无类似反应。

列允尔反应：试料 1~2 毫克，溶在 2~3 滴吡啶中，加 1 滴 3% 亚硝酸铁氰化钠试剂，滴加 2 摩尔/升氢氧化钠溶液，反应液呈深红色，放置逐渐消退。

表 1 重要的甲型强心苷元

名称	分子式	取代基	熔点 ()	比旋光度 [] _D (甲醇)
洋地黄毒苷元	$C_{25}H_{34}O_4$	3 —OH , 14 —OH	253	+19.1
羟基洋地黄毒苷元	$C_{23}H_{34}O_5$	3 —OH , 14 —OH , 16 —OH	234	+38.5
异羟基洋地黄毒苷元	$C_{23}H_{34}O_5$	3 —OH , 12 —OH , 14 —OH	222	+27
夹竹桃苷元	$C_{23}H_{36}O_6$	3 —OH , 14 —OH , 16 —OAc	223 ~ 225	-8.5
毒毛旋花子苷元	$C_{23}H_{32}O_6$	3 —OH , 5 —OH , 14 —OH , 10 —CHO	171 ~ 175 , 230	+43.1
辛诺苷元	$C_{23}H_{32}O_6$	3 —OH , 11 —OH , 14 —OH , R=0	222 ~ 223	+85
杠柳苷元	$C_{23}H_{34}O_5$	3 —OH , 5 —OH , 14 —OH ,	235	+31.5 (乙醇)
乌沙苷元	$C_{23}H_{34}O_4$	3 —OH , 14 —OH	240	+10.5 (乙醇)
弩箭子苷元	$C_{23}H_{32}O_7$	3 —OH , 5 —OH , 12 —OH , 14 —OH , 10 —CHO	242 ~ 248	+42.3

表 2 乙型强心苷元

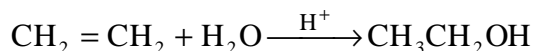
名称	分子式	取代基	熔点 ()	比旋光度 [] _D (甲醇)
海葱苷元	$C_{24}H_{32}O_4$	3 —OH , 14 —OH , 4(5) ,	232 ~ 238	-16.8
绿海葱苷元	$C_{24}H_{30}O_5$	3 —OH , 14 —OH , 4(5) , 10 —CHO	245 ~ 248	+49.5
嚏根草苷元	$C_{24}H_{32}O_6$	3 —OH , 5 —OH , 14 —OH , 10 —CHO	250 ~ 253	+17.8 (苯胺)
博伏苷元 A	$C_{24}H_{32}O_5$	3 —OH , 14 —OH , 10 —CHO , 5 —H	247 ~ 262	0

雷蒙德反应：在试样的醇溶液中加入少量 1% 间二硝基苯的乙醇溶液，加入 20% 氢氧化钠溶液，反应液呈紫红色。

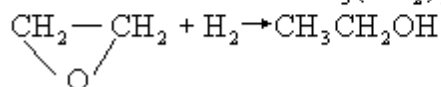
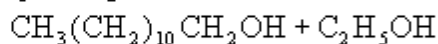
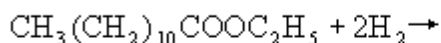
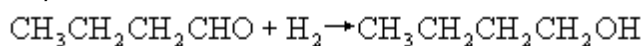
(赵华明 谢如刚)

羟基化反应

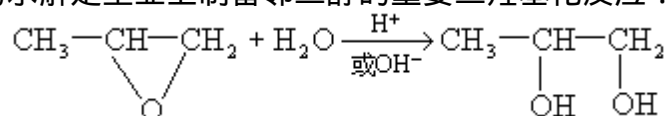
(hydroxylation reaction) 向有机分子引入羟基的反应。反应类型很多，在有机合成中有广泛的应用。例如，烯烃水合是工业上制备低级醇的方法：



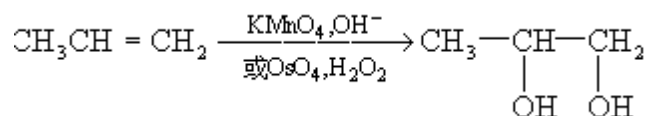
又如醛、酮、酯及环氧化合物在催化剂存在下的氢化或用金属氢化物(如 LiAlH_4) 还原，也能发生羟基化反应：



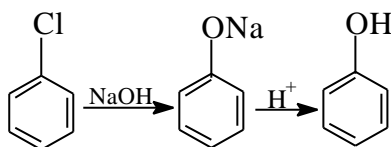
环氧化合物的水解是工业上制备邻二醇的重要二羟基化反应：



另一类经典的二羟基化反应是烯烃用高锰酸钾或四氧化锇 OsO_4 氧化。用四氧化锇氧化时，产率高，成本高且有毒。用催化剂量的 OsO_4 与 H_2O_2 并用，也能发生二羟基化反应：



向芳核引入羟基是工业上制备酚的重要反应，例如氯苯水解法制苯酚：



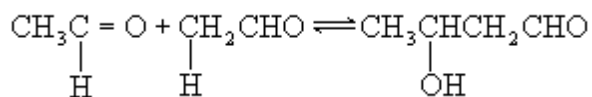
(陈良珑)

羟联作用

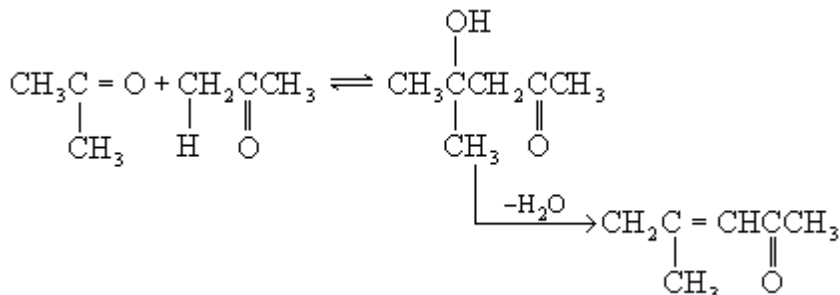
(olation)见多碱。

羟醛缩合反应

(aldol condensation reaction) 又称醇醛缩合反应。含 活泼氢原子的醛或酮，在酸或碱的催化下生成 α -羟基醛或 α -羟基酮的反应。该反应于 1872 年由 C. -A. 孚兹首先发现：

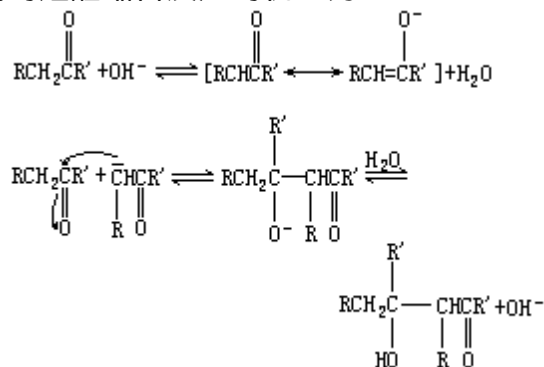


α -羟基醛（酮）在热、酸（或碱）的作用下极易进一步脱水转变为 α,β -不饱和醛（酮）。所以，羟醛缩合反应的产物实际上往往是 α,β -不饱和醛（酮）。

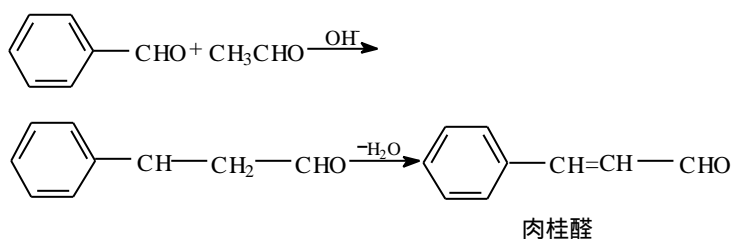


(酮)：

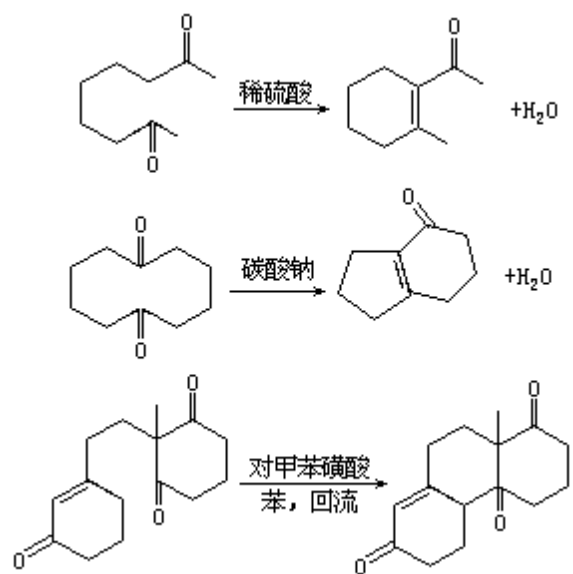
用碱作催化剂的羟醛缩合反应的机理为：



不含 α -氢原子的醛或酮，例如甲醛、苯甲醛、呋喃甲醛、二苯酮等，均不能发生自身的羟醛缩合反应，但可与另一个含 α -氢原子的醛或酮发生交叉羟醛缩合反应：



分子内若含有两个醛基或酮基，而且这两个官能团在分子内相隔适当的距离时，可发生分子内的羟醛缩合反应：



羟醛缩合反应在有机合成中极为有用。它是增长碳链的常用方法之一，也是制备脂环化合物的重要方法。

(曾陇梅)

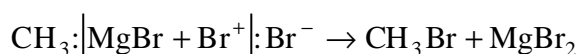
亲电反应

(electrophilic reaction) 在相互作用的两个体系之间，由于一个体系对另一个体系的电子的吸引所引起的化学反应。这些反应属于离子反应。反应试剂在反应过程中，从与之相互作用的原子或体系得到或共享电子对者，称为亲电试剂 (E^+)。

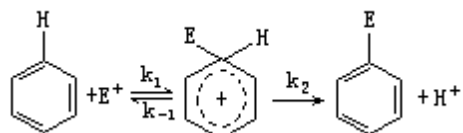
凡由亲电试剂如 HNO_3 、 H_2SO_4 、 Cl_2 、 Br_2 等与有机分子相互作用而发生的取代反应，称为亲电取代反应 (S_E)：



式中 R 为烷基。上述类型的正离子取代反应属于 S_E 类型反应。例如， CH_3MgBr 与溴反应时，溴分子的正电荷部分 (相当于上式中的 E^+) 与带着一对电子的甲基反应：

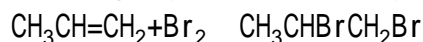


在芳香族化合物亲电取代反应中，亲电试剂进攻芳香环，生成络合物，然后离去基团变成正离子离开，离去基团在多数情况下为质子：



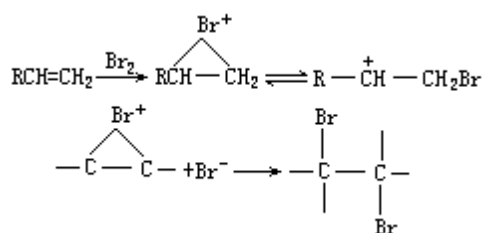
一般，第二步的速率比第一步高 ($k_2 \gg k_1, k_{-1}$)。

由亲电试剂进攻所引起的加成反应称为亲电加成反应。在没有光照和自由基引发的条件下，烯烃与卤素的加成反应是亲电加成反应，例如：



反应在非极性溶剂中进行时。极性物质如极性容器壁，极性的溶质如氯化氢、水等都具有催化作用，使反应速率加快。加成速率与烯烃的结构密切相关，双键连有给电子基团者加溴就快，连有吸电子基团者加溴就慢。

在大多数情况下，亲电加成反应是反式加成，加成中间体系为溴桥正离子，反应是分步进行的：



亲电试剂

(electrophilic reagent) 依靠与之起反应的物质的电子形成新键的试剂。亲电试剂是电子对的接受者，在化学反应过程中，是一个缺电子的带正电的反应点，通过从其他分子或离子取得电子或共用电子而形成共价键。

亲电试剂通常为路易斯酸和布伦斯惕酸（见酸碱理论），如： NO_2^+ 、 Br^+ 、 Cl^+ 、 H_3O^+ 、 $\text{RC}^+=\text{O}$ 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 HCl 、 HBr 、 HOC_1 、 H_2SO_4 、 $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$ 、 BF_3 、 AlCl_3 等。这些试剂容易与给出电子的不饱和化合物、有孤电子对的酚、胺等化合物反应。

（梁德声）

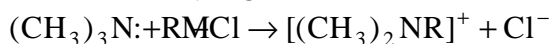
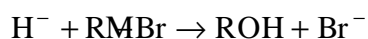
亲核反应

(nucleophilic reaction) 在相互作用的两个体系之间, 由于一个体系对另一个体系的原子核的吸引所引起的化学反应。这些反应属于离子反应。反应试剂在反应过程中, 对与之相互作用的原子或体系给予或共享其电子对者, 称为亲核试剂。

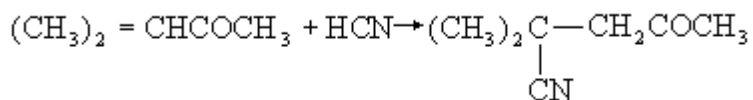
由亲核试剂如 HO^- 、 NR_3 、 CN^- 、 H_2N^- ... 等与有机分子相互作用而发生的取代反应, 称为亲核取代反应 (S_N)。在亲核取代反应中, 亲核试剂 Nu 进攻被作用物中的饱和碳原子, 取代此饱和碳原子上的一个原子团 L。Nu 供给碳原子一对电子, 生成新的共价键, 碳原子与 L 之间的共价键断裂, L 带着一对电子离去:



式中 R 为烷基。Nu 和 L 都带有孤电子对, 它们可以是负离子或中性分子, 例如:



由亲核试剂 HCN 、 H_2O 、丙二酸二乙酯等与共轭不饱和醛或酮进行的加成反应称亲核加成反应。例如共轭不饱和酮与 HCN 加成, 形成氰酮:



(周一民)

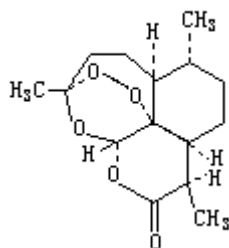
亲核试剂

(nucleophilic reagent) 依靠自己的未共用电子而形成新键的试剂。亲核试剂是电子的给予者，它与亲电试剂相反，在化学反应过程中，它通过给出电子或共用电子的方式与其他分子或离子形成共价键。

亲核试剂通常为路易斯碱（见酸碱理论），如 $:\text{OH}^-$ 、 RO^- 、 RS^- 、 X^- 、 CN^- 等负离子，具有未共用电子对的 $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ 、 $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{O}}\text{H}$ 、 $\text{H}_3\ddot{\text{N}}$ 等分子；烯炔和芳炔也被看做是亲核试剂。这些试剂容易与正离子或分子中电子不足的原子进行反应。

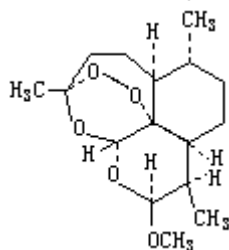
（赖柱根）

青蒿素



(artemisinin) 分子式 $C_{15}H_{22}O_5$ 。它存在于菊科植物黄花蒿的叶中。由中国科学工作者根据中医治疟古方“青蒿鳖甲汤”的主药青蒿（即黄花蒿）叶中分离得出。青蒿素为无色针状结晶；熔点 $156 \sim 157^\circ$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{23} +68^\circ$ （无水乙醇）；味苦；易溶于苯、氯仿、乙酸乙酯、丙酮和冰醋酸，能溶于乙醇、甲醇、乙醚和热石油醚，几乎不溶于冷石油醚和水。青蒿素由于具有过氧桥和缩醛结构，对酸碱不稳定，对强碱极不稳定，热至熔点以上即迅速分解。

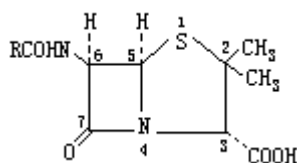
青蒿素为一种新型抗疟药，具有低毒、高效、速效的特点，对恶性疟、间日疟都有效，可用于凶险型疟疾的抢救和抗氯喹病例的治疗。其缺点是在水和油中的溶解度比较小，不能制成针剂使用。口服剂型在肠胃中易被分解，吸收较差，不能杀尽原虫，有一定复发率，因而影响临床应用。



青蒿素经硼氢化钠还原再甲基化，可制得蒿甲醚（结构式如左），其抗疟作用比青蒿素高六倍，复发率较低，油溶解度大，在中国已制成针剂，作为抗疟新药供临床使用。

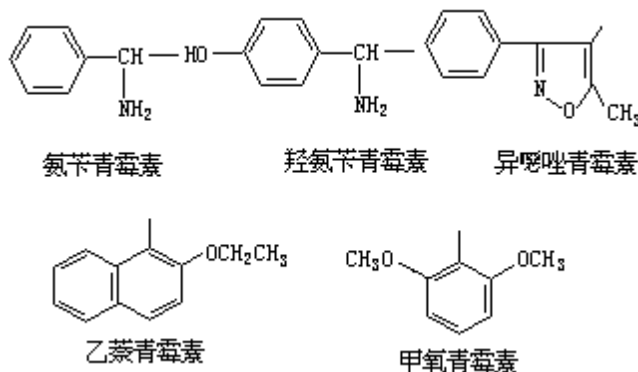
（陈仲良）

青霉素

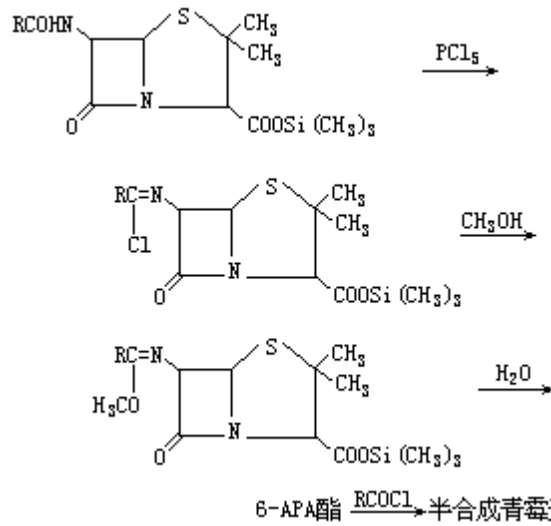


(penicillin) 一种抗生素。1929年A.弗莱明发现。40年代初，青霉素作为第一个抗生素在临床上使用。青霉素G的R为 $C_6H_5CH_2-$ ，青霉素V的R为 $C_6H_5OCH_2-$ ；青霉素O的R为 $CH_2=CHCH_2SCH_2-$ ，青霉素F的R为 $CH_3CH_2CH=CHCH_2-$ ；6-APA的RCO为H。发酵生产的青霉素，可因加入的羧酸前体的不同而有所区别。美国早期生产的是青霉素G，英国则是青霉素F。目前仍在生产的有青霉素G、V和O，中国生产的是青霉素G。青霉素G的钠盐分解点为215℃，比旋光度 $[\alpha]_D^{24.8} + 301^\circ$ （2%水溶液）。

半合成青霉素 细菌因青霉素的使用可以产生抗性，例如抗青霉素G的细菌可借β-内酰胺解酶而使结构中的四元环开裂，使青霉素破坏而失去活性。特定基团的引入，可对抗细菌的抗性。某些基团的引入，可使青霉素具有更广泛的抗菌谱，或者更适用于口服剂型。目前已合成了上千种的半合成青霉素，其中大约有12~13种已经商业化。属于广谱抗菌型的有氨基苄青霉素和羟氨基苄青霉素。它们不仅对革兰氏阳性菌有效，对革兰氏阴性菌如大肠杆菌、绿脓杆菌等也有效。羟氨基苄青霉素由于分子中含有羟基，在体内的吸收和杀菌能力强于前者，作为口服剂型使用时，易迅速吸收而分布于其他组织。具有抗β-内酰胺解酶性能的半合成青霉素有甲氧青霉素、异噁唑青霉素和乙萘青霉素等，其共同的结构特征是氨基与具有空间阻碍的基团相连，从而对β-内酰胺环起保护作用。上述半合成抗生素中R基团的结构如下：



青霉素酰基转移酶可使发酵得到的青霉素脱去酰基而得到6-氨基青霉烷酸（英文缩写为6-APA）。也可用其他化学方法除去酰基而生成6-APA。6-APA经几步反应生成6-APA酯，再与相应的酰氯作用，可制得各种半合成青霉素：



生理功能 青霉素对难杀灭的病原菌，如葡萄球菌、肺炎双球菌、脑膜炎双球菌等有卓效，对炭疽杆菌、白喉杆菌等也敏感；但对革兰氏阴性杆菌，如大肠杆菌、绿脓杆菌、痢疾杆菌等无效。青霉素的抗菌机理是干扰细菌细胞壁基本成分的合成，因而对哺乳动物影响较小，毒性低。青霉素易引起过敏反应，如皮疹，血清病样反应，甚至引起过敏性休克。

（邢其毅戴乾圜）

氢

(hydrogen) 一种化学元素，化学符号 H，原子序数 1，原子量 1.00794，属周期系 IA 族。元素英文名来源于希腊文 hgdro-和 gen s，原意是“水素”。

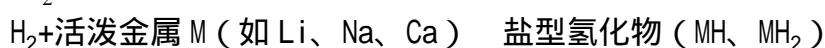
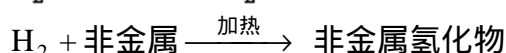
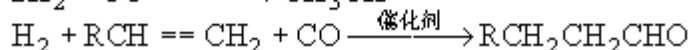
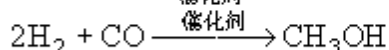
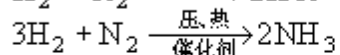
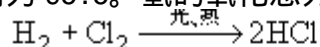
发现 1766 年由英国化学家 H. 卡文迪什发现，他称之为可燃空气，并证明它在空气中燃烧生成水。1787 年法国化学家 A. - L. 拉瓦锡证明氢是一种单质并命名。

存在 氢在地壳中的丰度很高，按原子组成占 15.4%，但由于它最轻，重量组成仅占 1%。在宇宙中，氢是一种最丰富的元素，星球内氢核聚变是辐射能量的来源。在地球上化合态氢主要存在于水和有机物，如石油、煤炭、天然气和生命体中，在火山气和矿泉水中也有少量氢与氮、硫、卤素的化合物。

氢有三种同位素：氢 1 (氕)、氢 2 (氘) 和氢 3 (氚)，在普通氢中，氢 1 的同位素丰度为 99.985%，氢 2 的为 0.0148%，每 10^{17} 个氢原子中只有不到 1 个氢 3。

物理性质 氢在通常条件下为无色、无臭、无味气体；气体分子由双原子组成；熔点 -259.14，沸点 -252.8，临界温度 33.19K，临界压力 12.98 大气压，气体密度 0.0899 克/升；水中溶解度 21.4 厘米³/1000 克水(0)，稍溶于有机溶剂。

化学性质 在常温下，氢比较不活泼，但可用合适的催化剂使之活化。在高温下，氢是高度活泼的。它在 2000K 时的分解百分数仅为 0.08，5000K 时则为 95.5。氢的氧化态为 +1、-1。氢气的主要反应如下 (R 为烷基)：

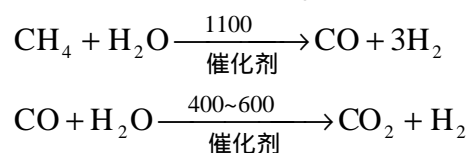


化合物 有机化合物一般均含氢。无机化合物中含氢化合物也很多，例如酸类 HX (X 为卤族元素) 或含氧酸，碱类 MOH (M 为金属)，酸式盐 NaHCO₃、KHSO₄ 等。水是最重要的二元氢化物。除稀有气体元素外，几乎所有的元素都与氢生成整比的或非整比的化合物。非金属的氢化合物常称为某化氢，如卤化氢、硫化氢；金属元素的氢化物称为金属氢化物，如氢化锂、氢化钙等。氢化物分以下几类：离子型氢化物 MH、MH₂ 包括周期系 A、A (不包括铍) 的金属氢化物；过渡型非整比间充氢化物 MH_x (x 常为非整数)，包括周期系 B、B、B、B、B、B 等各族元素的氢化物；中间型氢化物 MH_x，包括周期系 B、B 族和铟、铊、铅等元素的氢化物；共价型氢化物 (R H₃)_x、R H₄、H₃R、H₂R、R H，包括周期系 A 族的硼、铝、镓，A 族的碳、硅、锗、锡和 A、A、A 等族元素的氢化物 (R 为以上各族元素)。

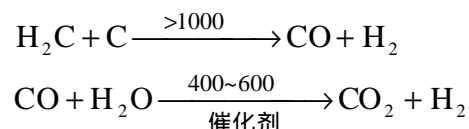
还有一类重要的配合氢化物 $M^I M^{III} H_4$ ，其中 M^I 为 Li、Na、K、Rb、Cs 等一价金属； M^{III} 为 B、Al、Ga、In 等三价金属；并以氢化铝锂 $LiAlH_4$ 和硼氢化钠 $NaBH_4$ 为最重要。

制法 氢气的实验室制法包括：活泼金属如钠汞齐或钙与水的反应；锌与盐酸或稀硫酸的反应；铝或硅（硅铁）与氢氧化钠溶液的反应；金属氢化物如 LiH 、 CaH_2 、 $LiAlH_4$ 与水的反应，野外制备氢常用氢化钙。

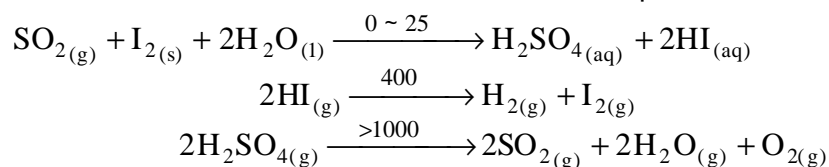
氢气的工业制法主要有：水的电解，用镀镍的铁电极电解 15% 的氢氧化钾水溶液，可生产出纯净氢气。氯碱工业中，在电解食盐水时可副产氢气。近年来又发展了高温电解水蒸气工艺，可节省 20% 电力。从天然气或裂解石油气制氢气，这是现在制氢的主要方法，反应如下：



从焦煤或白煤制氢气，又称水煤气法，这是中国小型合成氨生产装置采用的方法，反应如下：



副产的二氧化碳经分离可用于制纯碱和尿素。用热化学循环法分解水制氢气，本法是使用各种不同循环试剂，使水在热化学循环过程中分解为氢气和氧气。现已研究出数百种热循环法，如硫-碘法利用如下反应循环（反应式中 g 为气体，l 为液体，s 为固体，aq 为水溶液）：



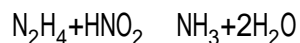
SO_2 和 I_2 在反应循环中反复化合和再生，使水在循环中分解，先后生成氢气和氧气。反应最高温度约为 1000。此反应循环时热能消耗仍过高，最近研究使用氧化镁作循环试剂，使硫-碘热化学循环的水分解温度降至 995，总转化率达到 29.5%。

应用 氢气是重要的工业原料，又是未来的能源（见氢能源）。

（曾爱冬）

氢叠氮酸

(hydrogen azide) 简称叠氮酸。化学式 HN_3 ，结构是 $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 。为无色液体；熔点 -80 ，沸点 37 ；有毒。其酸性与乙酸相似；在无水下加热或摇荡容器就能爆炸；在水溶液中分解缓慢，水溶液能灼伤皮肤。氢叠氮酸有氧化性，遇还原性物质生成氮和氨；与金属生成叠氮化物、氮和氨。它和浓盐酸的混合物加热时能溶解金和铂。氢叠氮酸可由肼和亚硝酸作用生成：



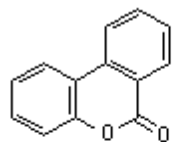
也可用强酸如硫酸处理叠氮化钠制取。氢叠氮酸可用于叠氮化物的定量分析。

所含 $-\text{N}_3^-$ 离子的反应性能与卤离子 X^- 相似，例如它的银盐 AgN_3 难溶于水。所以 $-\text{N}_3^-$ 离子称为类卤离子。

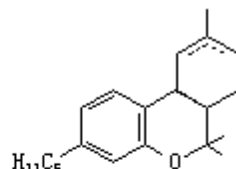
(臧弢石)

氢化大麻酚

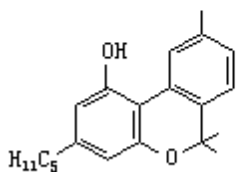
(hydrogenated cannabinol) 大麻类植物分泌的有毒胶状物。大麻的主要种植地分布在印度、非洲和北美等地区。该胶状物含有几种酚类衍生物，都具有 3,4-苯并香豆素的骨架。其中具有生理效能为四氢大麻酚；大麻酚和大麻二酚均无生理作用。



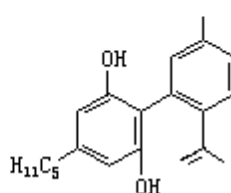
苯并香豆素



四氢大麻酚



大麻酚



大麻二酚

上述植物的胶状分泌物对中枢神经有兴奋作用，使人发生幻觉和一种愉快的感受，对于可怕的事情没有恐惧感，最后导致中毒及深度的睡眠，是一种成瘾的毒物。有些国家服用此品的人很多，对社会产生很不良的影响。

(邢其毅)

氢化钙

(calcium hydride) 化学式 CaH_2 。白色晶状固体；与水反应能平稳地放出氢气。氢化钙由钙与氢在 500 反应生成；可做氢气发生剂、还原剂和干燥剂。

(曾爱冬)

氢化甲酰化反应

(hydroformylation) 又称羰基化反应。用氢和一氧化碳使烯烃生成增加一个碳原子的醛的反应：



式中 R 为烷基，氢化甲酰化反应是在羰基钴或铑催化作用下完成的。总的反应消耗一分子氢和一分子一氧化碳。烯烃被氢化甲酰化的活性次序：端烯 > 正构内烯 > 支链烯。工业上用八羰基二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和磷作催化剂，得到的醛主要为正构的醛，也有支链的醛。在实验室中利用高效催化剂也能实现这一反应。如用铑催化剂[三(三苯基膦)羰基铑]，由共轭双烯，可转化为二醛；如用钴催化剂则得到饱和的单醛，另一双键被氢化。如有其他官能团与烯同时存在，也可进行氢化甲酰化反应。卤素对此反应有干扰，叁键进行此反应很慢。

用八羰基二钴作催化剂的过程中，它先被氢分解为四羰基氢合钴，然后与烯键结合，羰基转移，插入碳和钴之间，再被四羰基氢合钴还原而得醛基，钴催化剂吸收一氧化碳和氢又恢复为 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 。如果一氧化碳不足，氢气过量，则反应产物以醇为主。

在工业上，丙烯氢化甲酰化的生产规模很大，1980 年全世界年产丁醛或异丁醛约 700 万吨，主要采用此法。

参考书目

R. L. Pruett, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 17, Academic Press, New York, 1979.

(王积涛)

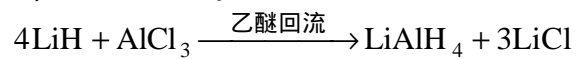
氢化锂

(lithium hydride) 化学式 LiH 。白色晶状固体；在干燥空气中稳定，与水反应放出氢气。氢化锂由金属锂与氢在 700 反应生成；可做氢气发生剂和还原剂。

(曾爱冬)

氢化铝锂

(lithium aluminohydride) 化学式 LiAlH_4 。为配离子型氢化物。氢化铝锂是白色晶状固体；熔点高于 140°C ，但在熔化前即已分解；在常温和干燥空气中相对稳定，对潮气敏感。氢化铝锂可用下列反应合成：



它是重要的有机官能团还原剂和火箭燃料添加剂。

(曾爱冬)

氢化钠

(sodium hydride) 化学式 NaH。为典型的离子型氢化物。氢化钠为灰白色晶状粉末，在潮湿空气中会放氢燃烧；可做强还原剂。

(曾爱冬)

氢键

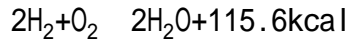
(hydrogen bond) 一个与电负性高的原子 X 共价结合的氢原子 (X—H) 带有部分正电荷, 能与另一个电负性高的原子 (如 Y) 结合, 形成一个聚集体 X—H...Y, 这种化学结合作用叫做氢键。X、Y 原子的电负性越大、半径越小, 则形成的氢键越强, 例如, F—H...F 是最强的氢键。氢键表面上有饱和性和方向性: 一个 H 原子只能与两个其他原子结合, X - H...Y 要尽可能成直线。但氢键 H...Y 之间的作用主要是离子性的, 呈现的方向性和饱和性主要是由 X 和 Y 之间的库仑斥力决定的。氢键可以在分子内形成, 称为内氢键; 也可以在两个分子之间形成。分子间的氢键可使很多分子结合起来, 形成链状、环状、层状或立体的网络结构。

氢键的键能比较小, 通常只有 17 ~ 25 千焦/摩尔。但氢键的形成对物质的性质有显著影响, 例如使熔点和沸点升高; 溶质与溶剂之间形成氢键, 使溶解度增大; 在核磁共振谱中氢键使有关质子的化学位移移向低场; 在红外光谱中氢键 X—H...Y 的形成使 X—H 的特征振动频率变小并伴有带的加宽和强度的增加; 氢键的形成决定蛋白质分子的构象, 在生物体中起重要的作用。

(黎乐民)

氢能源

(hydrogen energy source) 利用氢燃烧时放出的热量作为能源：



氢的燃烧热为 28900 千卡/千克，大约是汽油燃烧热的三倍。反应产物是水，对环境没有污染，所以人们把氢称作干净能源。

现在使用的化石燃料（石油和煤炭）资源，到 21 世纪 50 年代将接近枯竭，而且这种燃料对环境有严重的污染。国际科技界正在寻找新的能源，氢能源是其中之一。1976 年组成的国际氢能协会，主要研究氢的发生、储存和利用。目前液氢已用作火箭燃料（参见彩图插页第 17 页）；液氢、液氨或储氢合金（见储氢材料）贮存的氢气已用作汽车燃料（参见彩图插页第 23 页）。但由于氢的生产成本高于化石燃料，推广使用尚有困难。

（曾爱冬）

氢氧化钡

(barium hydroxide) 化学式 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。白色固体；相对密度 4.50；溶于水；有毒。在水溶液中析出的结晶为 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，它是白色晶体，熔点 78 ，密度为 2.18 克/厘米³ (16)。氢氧化钡是一种强碱，极易与空气中的二氧化碳作用生成碳酸钡。氢氧化钡用作定量分析的标准碱。

(陈敬堂宋德瑛)

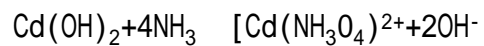
氢氧化钙

(calcium hydroxide) 化学式为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。疏松的白色粉末；相对密度 2.24，在 580℃ 时失水成为氧化钙。氢氧化钙微溶于水，具有较强的碱性；氢氧化钙的溶解度在 20℃ 时为 0.166 克/100 克水，随着温度升高而减小，100℃ 时为 0.08 克/100 克水；能吸收空气中二氧化碳生成碳酸钙沉淀。工业品氢氧化钙称熟石灰或消石灰，其澄清的水溶液称石灰水；与水组成的乳状悬浮液称石灰乳。由于它的价格低，在需要氢氧根离子时都使用它。熟石灰由石灰与水作用（即熟化）而得。可用于制造漂白粉和建筑材料灰泥，或水的软化。

(陈敬堂宋德瑛)

氢氧化镉

(cadmium hydroxide) 化学式 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 。白色固体；密度 4.79 克/厘米³ (15)，300 时分解；不溶于水和碱，溶于酸，溶于氨水中形成配离子 (见配位化合物)：



氢氧化镉受热分解为氧化镉和水；可由镉盐与氢氧化钠反应制得。

(谢高阳)

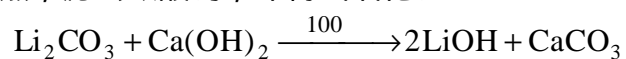
氢氧化钾

(potassiumhydroxide) 化学式 KOH。为一种白色强碱；熔点 360.4 ，沸点 1320 ~ 1324 ，相对密度 2.044。氢氧化钾易溶于水，20 时 100 克水能溶解 112 克；也易溶于醇，28 时 100 克甲醇能溶解 55 克，100 克乙醇溶解 38.6 克。电解氯化钾水溶液，或用碳酸钾与氢氧化钙反应，均可制得氢氧化钾。氢氧化钾吸湿性很强，常用作干燥剂。还可制作钾肥皂等。

(刘翊纶)

氢氧化锂

(lithium hydroxide) 化学式 LiOH。为无色可溶性强碱；熔点 450 ，相对密度 1.46，在 942 分解。在碱金属氢氧化物中，以氢氧化锂在水中的溶解度最小，20 时 100 克水能溶解 12.8 克。氢氧化锂有很强的吸收二氧化碳能力，可在潜艇中用来净化空气。碱性蓄电池中加入 LiOH·H₂O，可增加电容量 12~15%，提高使用寿命 2~3 倍。把碳酸锂和石灰乳调成浆状，用 100 水蒸气加热，滤去碳酸钙，即得氢氧化锂：

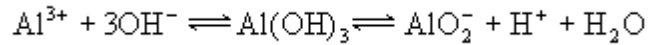


(刘翊纶)

氢氧化铝

(aluminium hydroxides) 氧化铝的水合物类，有三水合氧化铝 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$] 和一水合氧化铝 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{AlO}(\text{OH})$] 两种。二者各自分 型和 型。 型三水合氧化铝不稳定，在水中加热，可转变为 型一水合氧化铝。在高温、高压下，当存在 型一水合氧化铝晶种时，所有的水合氧化铝都转变为 型一水合氧化铝。

氢氧化铝难溶于水，是两性氢氧化物，溶于强酸成铝盐，溶于强碱成铝酸盐：



氢氧化铝可用于制备铝盐、吸附剂、媒染剂和离子交换剂，并用作制瓷釉、耐火材料、防水布等的原料；它的凝胶液和干燥凝胶在医药上用作抗酸药。

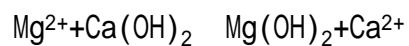
(桂明德)

氢氧化镁

(magnesiumhydroxide) 化学式 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。为中强碱；相对密度 2.36，加热至 350 分解；在水中的溶解度很低（20 时为 5×10^{-4} 摩尔/升），但易溶于酸或铵盐溶液：



这一反应用于分析化学中。将海水和廉价的石灰乳反应，可得到氢氧化镁沉淀（氧化镁乳）：



氢氧化镁的乳状悬浮液在医药上用作抗酸剂和缓泻剂。

(陈敬堂宋德瑛)

氢氧化钠

(sodium hydroxide) 又称烧碱或苛性钠。化学式 NaOH。白色或带灰色固体；熔点 318.4 ，沸点 1390 ，相对密度 2.13；有强吸湿性。氢氧化钠易溶于水并强烈放热，温度为 15 时，1000 克水能溶 26.4 摩尔 NaOH；加热时熔化挥发而不分解。氢氧化钠是强碱，化学性质活泼，可与许多单质、氧化物、无机盐和有机化合物反应。固体碱由于吸收空气中的二氧化碳，常含碳酸钠 Na_2CO_3 杂质，但 Na_2CO_3 在浓碱中很难溶解，可用此性质纯化氢氧化钠。

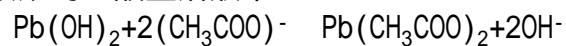
制备氢氧化钠的方法有两种：苛化法，用碳酸钠浓溶液与氢氧化钙反应；氯化钠水溶液电解法，此法又有隔膜电解法和汞齐电解法（或称水银电解法）两种。

氢氧化钠是重要的化学试剂和化工原料，广泛用在造纸、冶金、石油和人造纤维等工业和化学实验室中。

(刘翊纶)

氢氧化铅

(lead hydroxide) 化学式 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。实际上是一氧化铅()的水合物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。白色无定形固体；微溶于水，20 时的溶解度为 0.0155 克/100 克水；145 时分解。氢氧化铅溶于酸和强碱溶液，是一种两性氢氧化物，还能溶于较浓的乙酸盐溶液中：



在可溶性铅()盐溶液中加入适量的碱溶液，当 $\text{pH}=6$ 时会沉淀出氢氧化铅； $\text{pH}=10$ 时沉淀开始溶解。氢氧化铅可用于制备一氧化铅、铅盐和铅()酸盐。

(龚毅生)

氢氧化亚锡

(stannoushydroxide) 化学式 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 。实际上是一氧化锡()的水合物 $x\text{SnO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。白色无定形固体；难溶于水；在常温下放置或加热，易脱水变成黑色的一氧化锡。氢氧化亚锡易溶于酸，生成锡()盐，也易溶于强碱溶液，生成亚锡酸盐，如 Na_2SnO_2 或 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ ，具有明显的两性性质。氢氧化亚锡及其溶于酸、碱的产物都具有还原性，易氧化成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 、 Sn^{4+} 和 SnO_2 。在氯化亚锡 SnCl_2 、硫酸亚锡 SnSO_4 、硝酸亚锡 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 等溶液中加入适量的碱或氨水都可制得氢氧化亚锡，在 $\text{pH}=1 \sim 2$ 时开始沉淀， $\text{pH}=10$ 时沉淀开始溶解。氢氧化亚锡可用作还原剂和用于制备亚锡盐、亚锡酸盐。

(龚毅生)

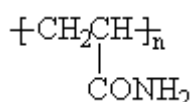
氢氧化锗

(germaniumhydroxides) 包括 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ，实际上是氧化锗的水合物 $x\text{GeO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 为棕黄色无定形固体， $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 为白色无定形固体。它们在水中都有显著的溶解度。650 °C 时， $x\text{GeO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 脱水变成 GeO ；在常温下， $x\text{GeO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 逐渐脱水变成 GeO_2 。 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ，都是既溶于酸，又溶于强碱溶液的两性氢氧化物，但更易溶于强碱溶液，其酸性胜过碱性，其中以 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 的酸性更强。 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 及其溶于酸、碱的产物都具有较强的还原性，很容易氧化成 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 Ge^{4+} 和 GeO_3^{2-} 。

卤化锗或 $\text{Ge}(\quad)$ 盐和 $\text{Ge}(\quad)$ 盐在溶液中水解，或者与适量的碱作用时，都可制得 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 。氢氧化锗可用于制造光学玻璃和制备锗盐、锗酸盐。

(龚毅生)

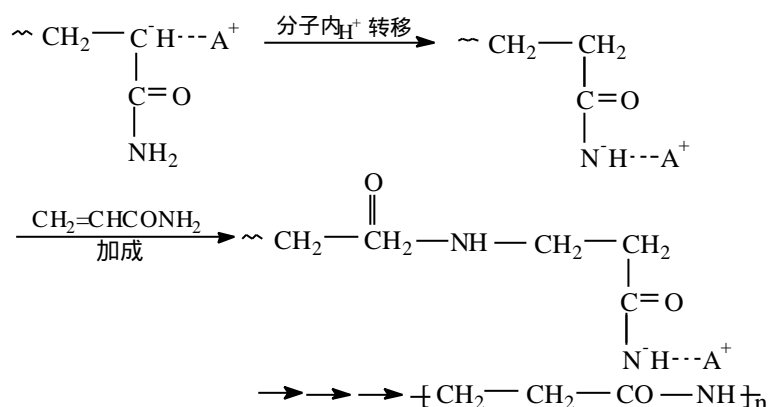
氢转移聚合



(hydrogen transfer polymerization) 又称质子转移聚合。丙烯酰胺在偶氮二异丁腈或过氧化物作用下, 通常按照自由基引发加成聚合方式, 按链式反应机理, 生成由碳-碳链构成的乙烯类聚合物, 结构式如左(见聚合反应)。但在少量阻聚剂存在下, 通过碱性引发剂叔丁醇钠, 在 100 搅拌 5~20 小时后能得聚-氨基丙酸, 也称耐纶 3。这类聚合反应因有氢离子的转移, 故称氢转移聚合。它是由引发剂的负离子与单体作用, 先形成酰胺负离子, 然后以逐步聚合方式形成聚合物:



由以上反应可以看出, 在此聚合过程中, 增长中心既不是负碳离子, 也不是自由基, 而是丙烯酰胺的氮负离子与单体的双键加成。低聚体的存在以及分子量随反应时间增长而增大, 说明反应是逐步进行的。也有人认为上述聚合是经分子内 H⁺ 转移而进行的:



虽然从丙烯酰胺得到了耐纶 3, 但由于分子量不够大以及其他原因, 迄今未能商业化。

(叶作舟)

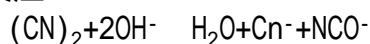
氰

(cyanogen) 类卤素之一。化学式 $(\text{CN})_2$ 。无色有特殊臭味的毒气(见氰中毒)；熔点 -27.9 ，沸点 -20.7 ，密度 2.335 克/升；能溶于水、乙醇和乙醚。分子呈直线形： $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ 。性质与卤素单质相似，氰离子 CN^- 与卤离子 X^- 相似。

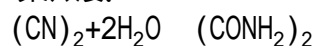
氰在空气中燃烧发出紫红色火焰，生成二氧化碳和氮气。在弱碱溶液中与水逐渐生成草酸铵：



在强碱溶液中发生歧化反应：



在浓盐酸溶液中与水生成二聚腈氨：



经长久放置、紫外线照射或加热到 300 以上后，会聚合成深色固体。

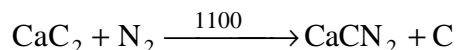
氰的制法很多，例如将 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 热分解，微热干燥的 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 和 HgCl_2 混合物，将 CuSO_4 在溶液中与 KCN 反应，用 FeCl_3 在溶液中氧化 $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ 等法都能制得氰。

(龚毅生)

氰氨化钙

(calcium cyanamide) 俗称石灰氮或碳氮化钙。化学式 CaCN_2 ，结构式 $\text{Ca}^{2+}[\cdot\text{N}=\text{C}=\text{N}\cdot]$ 。白色固体，约含氮 34%。氰氨化钙吸湿性强，微溶于水，呈碱性反应。在 100 以上与水蒸气作用，分解为氨和碳酸钙，这也是制氨的一种方法。

工业制取氰氨化钙的方法是在氮气氛中加热电石：

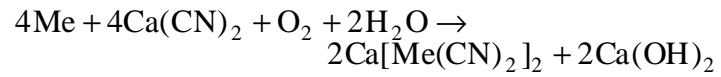


这样制得的产品由于含有游离碳而呈灰黑色，约含氮 20~22%。纯的氰氨化钙可由氨、一氧化碳与碳酸钙反应来制取。氰氨化钙主要用作肥料，它既是氮肥又是钙肥，适用于酸性土壤和灰壤。它遇水时最初形成氨基氰 H_2CN_2 ，这对植物有毒，但很快转化为氨，这种毒效能使植物叶子脱落，所以被用作脱叶剂和除草剂。氰氨化钙与弱酸作用，可制得白色固体氨基氰，由它可制取多种胍的化合物。氰氨化钙也用来制氰化钠等氰化物。

(陈敬堂宋德瑛)

氰化钙

(calcium cyanide) 化学式 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 。无色晶体或白色粉末；溶于水和弱酸；暴露于潮湿空气中时，放出剧毒的氰化氢气体。在碱金属盐存在下，用氰化钙与碳在 1000 以上反应可制得氰化钙。工业品是灰黑色无定形薄片或粉末。氰化钙与金、银能形成可溶性配位化合物：



Me 为 Au 或 Ag，所以它可用来从金矿中提取金。在农业上它被用作杀鼠剂、谷仓熏蒸杀虫剂。

(陈敬堂宋德瑛)

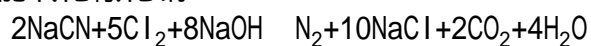
氰化钾

(potassium cyanide) 化学式 KCN。无色立方晶体；熔点 634.5 ，密度 1.52 克/厘米³；剧毒。氰化钾易潮解，能溶于水，每 100 克水在 25 时能溶解 71.6 克。电解熔融的氰化钾，在阴极得到钾，阳极放出氰气。用硫酸与氰化钠反应制得氢氰酸，用氢氧化钾中和，再浓缩即得氰化钾。氰化钾主要用来制备腈，腈是耐纶生产的中间体。

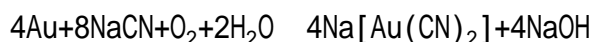
(刘翊纶)

氰化钠

(sodium cyanide) 化学式 NaCN。无色立方晶体；熔点 563.7 ，沸点 1496 ；剧毒。氰化钠晶体易潮解，能溶于水，温度为 10 时每 100 克水能溶 48 克。NaCN · 2H₂O 在低于 34.7 时稳定；NaCN 在高于 34.7 时稳定。在碱性溶液中氯气能氧化氰化钠：

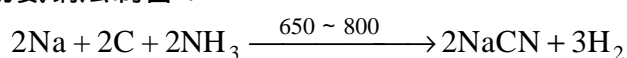


常用此反应除去废水中的氰毒。在空气存在下，氰化钠与金能生成可溶性配合物：

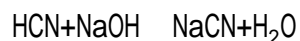


此反应常用来从矿石中提取黄金。氰化钠还用于电镀、冶金和有机合成。

氰化钠常用氨钠法制备：



趁热滤去过量的焦炭，冷却熔体即得氰化钠。近年来，由于氢氰酸的价格下降，氨钠法已逐渐被中和法取代：



(刘翊纶)

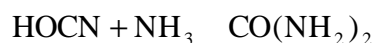
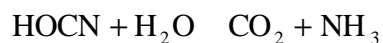
氰化物

(cyanides) 一类含氰离子 CN^- 的化合物，是氰化氢 HCN 的衍生物，有剧毒（见氰中毒）。氰化氢为无色的液体或有杏仁味的气体；熔点 -14°C ，沸点 26°C ，密度 0.901 克/升 （ 25°C 气体）、 0.699 克/厘米^3 （ 22°C 液体）。易溶于水，溶液呈极弱的酸性，称氢氰酸。氢氰酸与碱作用可生成氰化物。活泼金属的氰化物（如氰化钠、氰化钾）为易溶于水的无色晶体。较不活泼金属的氰化物大多数难溶于水。 CN^- 离子与金属离子很易形成配位化合物，含 CN^- 的配合物在溶液中都比较稳定，如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 和 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 等。

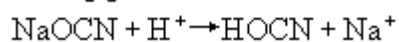
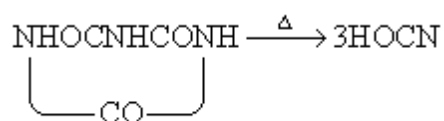
（龚毅生）

氰酸

(cyanic acid) 化学式 HOCN。为有挥发性和腐蚀性的液体；有强烈的乙醚酸气味；熔点 -81 ，沸点 23.5 ；溶于乙醚和苯。其水溶液是较强的弱酸。氰酸 $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ 与异氰酸 $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、雷酸 $\text{H}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}$ 互为同分异构体。氰酸在稀水溶液中迅速水解，伴随着生成尿素：



氰酸在浓溶液中聚合成三聚氰酸，又称氰尿酸。氰酸可由三聚氰酸热分解或氰酸钠与盐酸反应来制备：



氰酸的衍生物可用于制备染料、药物等。

(臧弢石龚毅生)

氰酸盐

(cyanates) 氰酸的盐类，含有—OCN 根。碱金属和碱土金属的氰酸盐都溶于水，重金属的氰酸盐不溶于水。常用的氰酸盐有氰酸钠 NaOCN、氰酸钾 KOCN、氰酸铵 NH_4OCN 。氰酸盐主要用于合成有机化合物。

(臧弢石)

氰中毒

(cyanogen poisoning) 指人体吸入或食入含氰物质所引起的中毒症。含氰物质包括氰、氰化氢或氢氰酸、氰化物和氰配糖体等。氰离子 CN^- 具有强配位能力(见配位化合物)，它会与人体内的呼吸酶和血红素中的金属发生配位作用，使组织细胞不能得到氧气，妨碍了正常的呼吸作用和新陈代谢，造成神经中枢麻痹，以至窒息死亡。

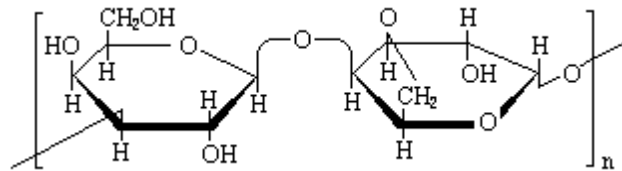
氰中毒的致死量按氰化氢 HCN 计是 0.05 克。在企业中，空气中的 HCN 最大含量不得超过 5×10^{-7} 克/升。HCN (或 CN^-) 在体内相当容易被破坏变成无害物质。氰中毒未达到致死量时，只要度过一段时间后，症状可以完全消除。

当氰中毒发生在胃内时，应尽快用 1~3% 过氧化氢或 1/5000 高锰酸钾溶液洗胃；也可用 5% 硫代硫酸钠溶液或大量盐水洗胃。洗胃后注入两汤匙活性炭混悬液，还要服 50% 硫酸镁导泻。氰中毒如果发生在呼吸系统，即吸入氰或氰化物时，应及时让中毒者吸氨气。中毒者如果发生晕厥，可进行人工呼吸。氰中毒的解毒药物主要有亚硝酸异戊酯、亚硝酸钠、硫代硫酸钠和美蓝等，也可用中草药治疗。氰中毒也可能通过皮肤接触引起。

(龚毅生)

琼脂

(agar) 一种组成石花菜、江蓠等红藻类的细胞壁的粘性物质，其结构和组成随原料和制造过程而异，主要成分是琼脂糖，次要成分是硫琼脂，此外还有少量的 D-葡萄糖醛酸和丙酮酸等。琼脂糖是由 D-半乳糖基和 3,6-脱水-L-半乳糖基交替键合而成的多糖，分子量约十几万。



制备 琼脂可由上述红藻类经沸水提取、过滤、冷冻、脱水、干燥而得。为改善产品的性能，可用碱液处理，除去部分硫酸酯基，以增加 3,6-脱水-L-半乳糖的含量。

性质 琼脂为白色或淡黄色有光泽的胶片或粉末；不溶于冷水，但可在冷水中溶胀，溶于热水，一般难溶于除硝酸钙溶液以外的盐溶液中，也不溶于有机溶剂；不耐酸，比较耐碱。

应用 琼脂可用作食品增稠剂、蚕丝上浆剂、缓泻剂，以及药品的胶粘剂、增稠剂和胶囊，还可作为细菌培养基、固定化酶载体、细菌的包埋材料和电泳的介质。还可用于病毒、亚细胞粒子和大分子的过滤分离，以及血清抗原或抗体的观察。

(郑淑贞)

区域熔融

(zone melting) 简称区熔法。根据液固平衡原理,利用熔融-固化过程以去除杂质的方法。区域熔融可把杂质从一个元素或化合物中除掉,以达到提纯的目的。也可把需要的杂质重新均匀分配于一个物质中,以控制它的成分。区域熔融在纯化金属上是最有用的方法。应用这种技术一般可使纯度达到 99.999%。

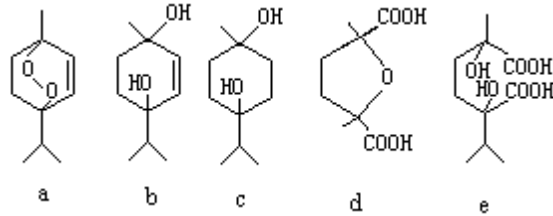
区域熔融过程是将样品做成薄杆状,长度为 0.6~3 米或更长。这个杆状物封闭在一个管内,水平或垂直地悬浮着。一个能够加热的窄环套在它的周围。环的温度保持在这个固体的熔点以上几度。窄环以极慢速度(1~3 米/时)沿着杆状物移动。在样品中,实际上等于一个窄的熔融区沿着杆状物前进。区域的前边形成液体,而固体则在后面沉淀出来。较易溶于液相而难溶于固相的杂质,跟随这个熔融区。较难溶于液相的,就留在后面。杂质的存在,能降低一种物质的凝固点。熔融区向前移动时,更多的杂质就浓集在它后面凝固的部分。操作终了时,把杆状物后端凝固的杂质,简单地切去即可。经过多次重复操作,可以达到高度纯化。环的操作可以循环多次,也可以同时使用几个环,这个过程叫做区域精制。熔融区沿着杆状物前后移动,则可降低成分的区别,使这个物质恢复均匀性,这个过程叫做区域调平。

应用区域熔融法精制金属、半导体、化合物,以及感光药品,如卤化银等,可以得到高度纯化的产品。使用此法可使半导体物质中的有害不纯物降低到 1×10^{-10} 。

(蒋丽金)

驱蛔素

(ascaridole) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{16}O_2$ 。它存在于土荆芥精油中。为具有不愉快臭味的粘稠液体；沸点 115 (15 毫米汞柱)，相对密度 1.0103，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -14^\circ$ 。驱蛔素(见结构式 a) 是一个有机过氧化物。它经部分还原生成 b，完全还原生成 c，用高锰酸钾氧化生成 d 和 e，加热至 130 ~ 150 时发生爆炸性分解。



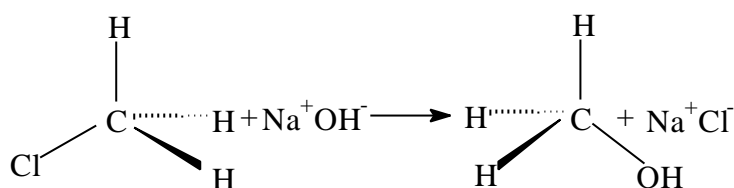
在光照和光敏剂存在下，驱蛔素可通过氧气与 α -松油烯反应制得。驱蛔素是对蛔虫和钩虫的驱虫剂。

(刘铸晋陆仁荣)

取代反应

(substitution reaction) 有机化合物受到某类试剂的进攻, 致使分子中一个基(或原子)被这个试剂所取代的反应。取代反应可分为亲核取代、亲电取代和均裂取代三类。这些反应又可根据速率决定步骤涉及的分子数目而分为单分子反应和双分子反应。如果取代反应发生在分子内各基团之间, 称分子内取代。有些取代反应中又同时发生分子重排(见重排反应)。

亲核取代反应 简称 S_N 。饱和碳上的亲核取代反应很多。例如, 卤代烷能分别与氢氧化钠、醇钠或酚钠、硫脲、硫醇钠、羧酸盐和氨或胺等发生亲核取代反应, 生成醇、醚、硫醇、硫醚、羧酸酯和胺等:

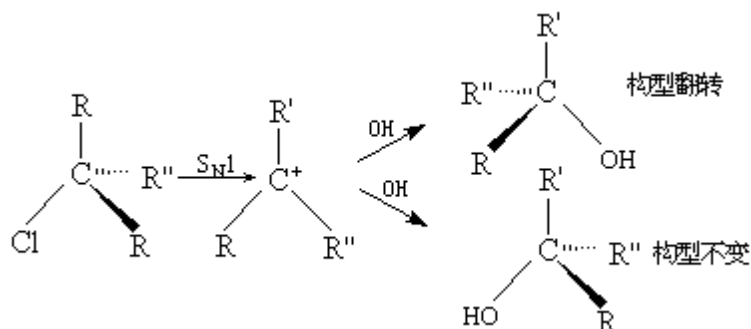


醇可与氢卤酸、卤化磷或氯化亚砷作用, 生成卤代烃。卤代烷被氢化铝锂还原为烷烃, 也是负氢离子对反应物中卤素的取代。当试剂的亲核原子为碳时, 取代结果形成碳-碳键, 从而得到碳链增长产物, 如卤代烷与氰化钠、炔化钠或烯醇盐的反应。

由于反应物结构和反应条件的差异, S_N 有两种机理, 即单分子亲核取代反应 S_N1 和双分子亲核取代反应 S_N2 。 S_N1 的过程分为两步: 第一步, 反应物发生键裂(电离), 生成活性中间体正碳离子和离去基团; 第二步, 正碳离子迅速与试剂结合成为产物。总的反应速率只与反应物浓度成正比, 而与试剂浓度无关。由于正碳离子呈平面结构, 反应结果使中心碳原子的构型发生外消旋化或差向异构化。 S_N2 为旧键断裂和新键形成同时发生的协同过程, 试剂从离去基团的背面进攻, 反应结果使中心碳原子的构型发生转化。反应速率与反应物浓度和试剂浓度都成正比。能生成相对稳定的正碳离子和离去基团的反应物容易发生 S_N1 , 中心碳原子空间阻碍小的反应物容易发生 S_N2 。

如果亲核试剂呈碱性, 则亲核取代反应常伴有消除反应, 两者的比例取决于反应物结构、试剂性质和反应条件。低温和碱性弱对 S_N 取代有利。

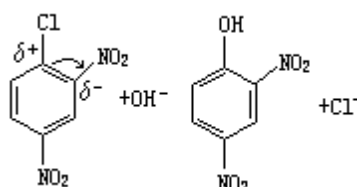
进入的取代基团, 可以占据原来离去基团的位置, 即构型不变; 如果进入基团是从离去基团的背面进入的, 则发生构型的翻转。这种立体关系可用下式表示:



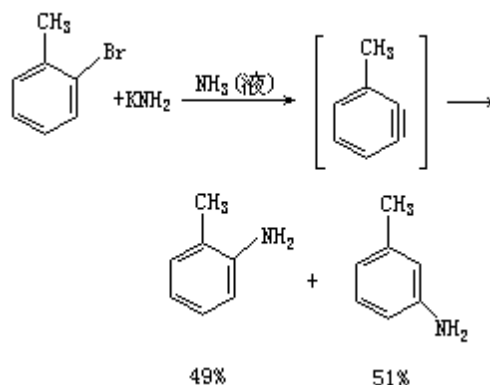
芳族取代反应分芳族亲电取代反应 S_EAr 和芳族亲核取代反应 S_NAr 两类, Ar 表示芳基。

芳烃通过硝化、卤化、磺化和弗里德-克雷夫茨反应，可分别在芳环上引进硝基、卤原子、磺酸基和烷基或酰基，这些都属 S_EAr 。芳环上已有取代基的化合物，取代基对试剂的进攻有定位作用。苯环上的取代基为给电子基团和卤原子时，亲电试剂较多地进入其邻位和对位；取代基为吸电子基团时，则以得到间位产物为主。例如甲苯与混酸（硝酸和硫酸）作用，得到硝基甲苯各同分异构体，其中邻、对、间的比例为 40 57 3；而硝基苯与混酸作用得到二硝基苯各异构体，其中邻、对、间的比例为 6 1 93。除发生这些正常反应外，有时试剂还可以进攻原有取代基的位置并取而代之，这种情况称为原位取代。

S_NAr 需要一定条件才能进行。如卤代芳烃一般不易发生 S_NAr ，但当卤原子受到邻或对位硝基的活化，则易被取代，如 2,4-二硝基氯苯容易水解为 2,4-二硝基苯酚。这是由于卤原子所在的碳原子上，受到邻位或对位硝基的吸电子作用的影响，使电子云密度降低，较易与 OH^- 负离子结合，同时卤素作为负离子离去：



卤代芳烃在强碱条件下也可发生取代，其机理与前者不同，是经活性中间体



苯炔的消除-加成的过程。例如：

邻甲苯胺为原位取代产物，间甲苯胺为移位取代产物。此外，芳香族重氮盐由于离去基团断裂成为稳定分子氮，有利于生成苯基正离子，从而发生类似 S_N1 的反应。

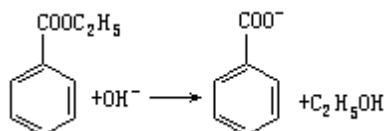
均裂取代反应 简称 S_H 。为自由基对反应物分子中某原子的进攻，生成产物和一个新的自由基的反应。这种反应通常是自由基链式反应中的链转移步骤。烷烃氯化生成氯代烷混合物是典型例子：

$CH_4 + Cl \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + HCl$ $Cl_2 + CH_3 \cdot \rightarrow Cl \cdot + CH_3Cl$ 一些有机物在空气中会发生自动氧化，其过程也是均裂取代，如苯甲醛、异丙苯和四氢萘等与氧气作用，可分别生成相应的有机过氧化物。

(黄文洪)

取代基效应

(substituent effect) 同一族 (或同一组) 反应物中各种不同取代基对其热力学性质 (如平衡常数等) 和动力学参数 (如反应速率常数等) 的影响。反应物分子中的一个基团被另一基团所取代的反应, 称为取代反应。其中与亲核试剂作用者称为亲核取代反应; 与亲电试剂作用者称为亲电取代反应。 S_N1 表示单分子 (或一级) 亲核取代反应; S_N2 表示双分子 (或二级) 亲核取代反应。 S_E1 和 S_E2 则表示单分子和双分子亲电取代反应, 例如取代的苯甲酸乙酯的皂化反应:



这类反应的平衡常数和反应速率常数与取代基的性质及其在苯环上的位置 (间位或对位) 有关。在取代的苯甲酸的电离常数和酯化速率常数以及其他许多有关的动力学参数之间, 可观察到同样的关系, 即取代基效应在一个反应和另一反应之间有一定的关联性。如果取代的位置 (如苯环上的间位或对位) 固定, 就可看出取代基效应。例如, 在 25 °C 水溶液中, 将取代苯甲酸电离常数 K 和未取代苯甲酸电离常数 K_0 作一比较, 取其比值的对数为取代常数, 即 $\rho = \lg \frac{K}{K_0}$, 则 ρ 就体现出取代基的特性。其他反应的速率常数和

平衡常数都服从下列的关系式:

$$\lg \frac{\bar{k}}{k_0} = \lg \frac{\bar{K}}{K_0} = \rho \sigma$$

此即著名的哈米特方程, 或称哈米特-塔夫脱方程。式中 \bar{k} 、 \bar{K} 和 k_0 、 K_0 分别代表取代同族化合物和未取代物的反应速率常数和平衡常数。这样, 反应本身的特征, 就只体现在反应常数 ρ 上了。25 °C 时 60% 丙酮水溶液中苯甲酸乙酯皂化反应的 $\lg \frac{k}{k_0} - \sigma$ 曲线 (见图) 具有很好的线性关系, 经过 400 个同族反应的验证, 都符合哈米特方程。只用一个参数 ρ 就能表示出如此广泛的不同类型反应的取代基效应, 说明了取代常数量度了所有研究过的反应里的一个最重要的性质, 即反应位置上的相对电子密度, 而反应常数则可衡量一个反应对电子云密度的灵敏度。 ρ 和 σ 可以是正或负, 也可以大于或小于 1。

一般来说, 哈米特方程并未顾及溶剂的影响, 必须在相同的条件 (温度、溶剂种类、溶剂浓度等) 下取得 \bar{k} 和 k_0 , 但在测定取代常数时不一定需要与它们一样的条件。对于芳香族化合物来说, 由于邻位取代受空间效应的干扰, 该方程主要适用于对位和间位的取代基效应。

对脂族化合物反应, 有类似的关系式: $\lg \frac{\bar{k}}{k_0} = \rho^* \sigma^*$, 它适用于同族而不同组的化合物的取代基效应。通常采用甲基化合物的 \bar{k}_0 。各种甲酸酯、

乙酸酯、丙酸酯等各成一组，各有一定的 σ^* ，称为组别常数。与这些酸化化合

的不同种类的醇有相应的 σ^* 。在 $B-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{matrix}$ 中（R和R'为不同的

烷基），可以按R划组，也可按R'划组。相同的R有相同的 σ^* ，而不同的R有不同的 σ^* ，或相同的R'有相同的 σ^* ；而不同的R'有不同的 σ^* 。

根据哈米特方程 $\lg \bar{k} = \lg \bar{k}_0 + \rho\sigma$ 和绝对反应速率公式 $\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} -$

$\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$ （式中 k_B 为玻耳兹曼常数； ΔG^\ddagger 为自由能变化，R为气体常数，h为普朗克常数），如果某一种反应1引入某一取代基前后，反应活化自由能

的变化 $\Delta G_{1,0}^\ddagger$ 和 ΔG_1^\ddagger ，则可得 $\Delta G_1^\ddagger = \Delta G_{1,0}^\ddagger - RT\rho_1\sigma$ 或得 $\frac{\Delta G_1^\ddagger}{\rho_1} = \frac{\Delta G_{1,0}^\ddagger}{\rho_1}$

$- RT\sigma$ 。如果有另一种反应2引入同一取代基，则同理可得。 $\frac{\Delta G_2^\ddagger}{\rho_2} =$

$\frac{\Delta G_{2,0}^\ddagger}{\rho_2} - RT\sigma$ 由于两反应不同，但引入的取代基相同，而且 σ 也相

同，可得：

$$\frac{\Delta G_1^\ddagger}{\rho_1} - \frac{\Delta G_2^\ddagger}{\rho_2} = \frac{\Delta G_{1,0}^\ddagger}{\rho_1} - \frac{\Delta G_{2,0}^\ddagger}{\rho_2}$$

等式右边为一与反应有关而与取代基无关的常数，故得线性自由能关系式：

$$\Delta G_1^\ddagger = \frac{\rho_1}{\rho_2} \Delta G_2^\ddagger + \text{常数}$$

可以看出，哈米特方程只是线性自由能关系的特例。以上说明，对于任何反应系列，其相应的反应分子结构中，活化自由能的改变值与同一参数变化所表征的任何其他反应系列的活化自由能的改变值具有线性关系。

随着波谱学的发展，在物理有机化学领域中，广泛地利用了核磁共振、红外光谱等来开展对线性自由能关系和哈米特方程的研究，并利用量子化学近似计算来解释取代常数 ρ ，在理论上用反应常数 ρ 作为研究反应机理的判据。

参考书目

金家骏编：《液相反应动力学原理》，华东工程学院出版社，南京，1980。
(林智信)

取向

(orientation) 高聚物的取向意味着其内部的结构单元(如分子或晶粒等)的空间指向遵循一些择优的方向,而不是完全随机的。高聚物在流动和变形时往往会得到一定程度的取向。取向状况是反映高聚物分子聚集态结构的重要方面。

高聚物取向时,它的性能会呈现各向异性。适当调节取向状况,可在很大范围内改变高聚物的性能。一般说,取向物体在取向方向上的模量和强度会明显增大。在纤维和薄膜的生产中取向状况的控制显得特别重要。通过液晶态加工而获得高度取向的刚性链高分子纤维的模量和强度已能达到钢丝和玻璃纤维的水平。其他高分子材料或制品中的取向状况也是影响性能的一种因素。

取向的表示方法 高聚物中结构单元的一个轴(例如分子轴、晶轴或晶面的法线等)的空间取向可用它在固定于高聚物的坐标系里的两个角坐标表示(图中的 θ 和 ϕ)。对一个刚性的结构单元(例如晶粒),除了知道它的一个轴的空间指向外,还要给出晶粒绕该轴转动的位置,因而需要第三个角坐标(图中的 ψ)。取向状况最完全的表示方法是给出取向分布函数,即给出每一取向状态(用角坐标表示)下的轴或结构单元的数目。目前应用得更普遍的是平均取向。它反映高聚物中结构单元的某一轴向的平均取向程度,平均取向一般采用平均值 $\overline{\cos^n\theta}$ (n 为偶数)或它们的函数。最常用的是 $\overline{\cos^2\theta}$ 。

在实际应用中常会遇到一些特殊的取向状况,这时取向分布函数具有一定的对称性,最常见的是单轴取向和双轴取向。在单轴取向时,物体有一个特征的轴向,结构单元的取向相应于该轴有旋转对称性。在双轴取向时,除相对该两轴有取向的对称性外,往往是取向相对该两轴构成的平面也有对称性。在讨论轴对轴的取向时(例如图中结构单元的 z 轴相对 z 轴的取向)往往可用下面的取向函数来表示其平均取向:

$$f = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta} - 1)$$

平均值 $\overline{\cos^2\theta}$ 的计算是对 z 轴的一切可能的取向方向进行的。在讨论轴对轴的取向时(例如图中 z 轴相对 xz 平面的取向)则可用另一取向函数:

$$f' = \overline{2\cos^2\phi} - 1$$

平均是在平面内的整个 ϕ 值范围内进行的。这两个取向函数在无规取向(即无取向)时为零,而在完全的轴取向和平面取向时则等于1。

取向的测定方法 可以利用取向时各种性能的各向异性来测定物体的取向程度,常用的方法包括X射线衍射、双折射、声模量法和二向色性等。

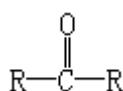
(徐懋)

去离子水

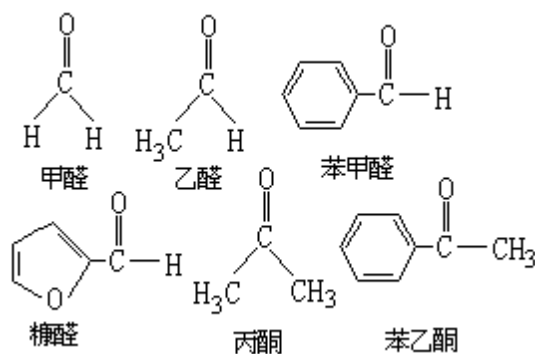
(deionized water) 除去盐类并部分除去硅酸和二氧化碳等的纯水。去离子水中剩余含盐量约为 1 毫克/升。将天然水或一次蒸馏水经离子交换法提纯可以得到去离子水。制取去离子水需要氢型强酸性阳离子交换树脂和氢氧型强碱性阴离子交换树脂。这两种树脂上的 H^+ 离子和 OH^- 离子分别与水中的阳离子和阴离子进行交换，使水中的金属离子和酸根离子吸附在树脂上，以从水中除去这些杂质。

(黄竹坡)

醛和酮

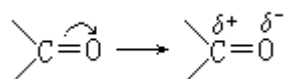


(aldehydes and ketones) 醛是在其羰基碳原子上结合着两个氢原子或一个氢原子和一个烃基的化合物，通式为 RCHO。酮是在其羰基碳原子上结合着两个烃基的化合物，通式如左。R 可以是各种饱和的或不饱和的，脂肪族的、脂环的、芳香族的或杂环的各种基团，例如：

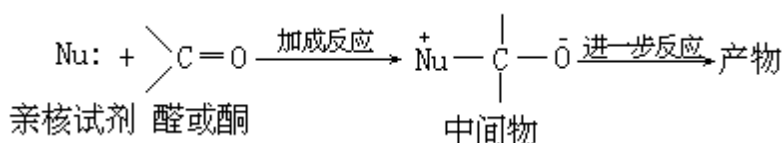


羰基的氧原子的电负性比碳原子

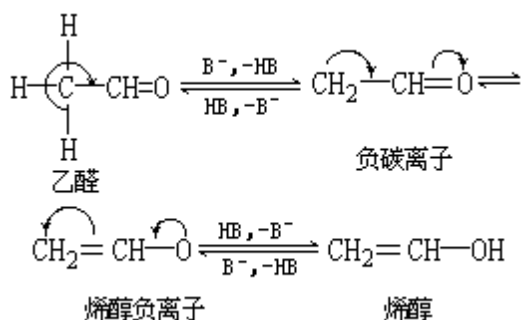
大，使羰基的电子云分布向氧原子方面偏移：



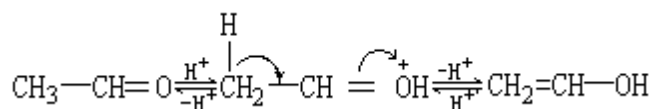
因此，醛、酮的羰基碳原子容易与亲核试剂 Nu 发生亲核加成反应：



羰基的 π 价电子云都向氧原子偏移，也影响直接结合于羰基碳原子的烷基的 β -碳原子，使醛或酮的 β -C-H 键被削弱，使 β -H 呈现一定的酸性，例如：

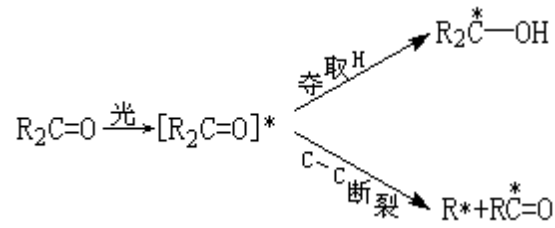


最后导致烯醇的形成。上式是在碱 (B^-) 的作用下，羰基化合物与相应的烯醇之间相互转化的互变异构变化。这种互变异构现象在酸的作用下，也能发生：

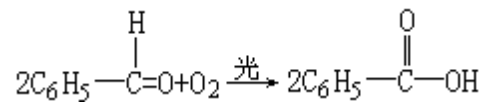


这是醛、酮以及其他羰基化合物的含氢 β -碳原子能以负碳离子的方式发生亲核加成缩合反应的原因。

羰基受光的激发，能发生两种跃迁：一种是 $[R_2C=O]^*$ （吸收 290 纳米附近波长的光）；另一种是 R_2C^*-O （吸收 180 纳米附近波长的光）。前者导致醛或酮在紫外光谱中于 290 纳米处的特征吸收谱线，后者使醛或酮能发生以下两类光化学反应：



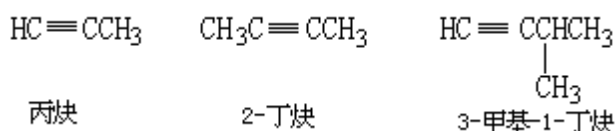
醛因在其羰基碳原子上含有一个氢原子，比酮容易被氧化。例如，苯甲醛暴露在空气中，特别是在光的照射下容易被氧化成苯甲酸：



炔烃

(alkyne) 含碳-碳叁键的不饱和链烃, 通式 C_nH_{2n-2} 。最简单的炔烃是乙炔, 其结构式为 $HC \equiv CH$, 分子中 4 个原子在一直线上, $C \equiv C$ 和 $C-H$ 的键长分别为 1.205 埃和 1.058 埃, 比乙烯分子中 $C=C$ 和 $C-H$ 的键短。根据量子化学的描述, 乙炔分子中两个碳原子以 sp 杂化轨道互相重叠, 再以 sp 杂化轨道与两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 共生成三个 σ 键 (一个 $C-C$ 键和两个 $C-H$ 键), 两个碳原子上各剩下一个 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道, 在侧面互相垂直的方向分别重叠, 生成两个 π 键, 因此, 叁键由一个 σ 键和两个 π 键组成。由于 $C \equiv C-C$ 结构单元中 4 个碳原子在一条直线上, 叁键的存在不会产生几何异构体, 叁键碳原子上也不可能存在侧链, 因此炔烃异构体的数目比含同数碳原子的烯烃少。

炔烃的系统命名法与烯烃相似, 即选择含叁键的最长碳链为主链, 从靠近叁键的一端开始编号, 以侧链为取代基:

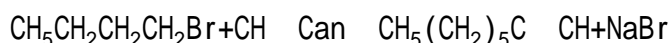


叁键在链端的直链炔烃的沸点和相对密度都比相应的烯烃和烷烃高, 可能是由于分子间的吸引力较大 (炔烃的偶极矩为 $0.7 \sim 0.9$)。一些炔烃的物理常数见表。

一些炔烃的物理常数

名称	结构式	熔点 ()	沸点 ()
乙炔	$HC \equiv CH$	-81	-84
丙炔	$HC \equiv CCH_3$	-101.5	-23.2
1-丁炔	$HC \equiv CCH_2CH_3$	-125.7	8.1
2-丁炔	$CH_3C \equiv CCH_3$	-32.2	27
1-戊炔	$HC \equiv C(CH_2)_2CH_3$	-90	40.2
1-己炔	$HC \equiv C(CH_2)_3CH_3$	-131.9	71.3

炔烃中只有乙炔在工业上大量生产。乙炔的同系物可由乙炔化物与卤代烷反应制得:



第二次世界大战时期, 德国化学家 J.W. 雷佩发展了使乙炔在加压和高温下安全进行反应的技术, 合成了许多重要产品, 使乙炔成为基本的有机原料, 但现在乙炔的用途已逐渐被乙烯或丙烯代替。

(胡宏纹)

群论在化学中的应用

(application of group theory in chemistry) 化学研究的对象是分子。分子的几何构型和对称性，是分子的重要性质。应用群论知识，就能得到某些确定的结果。

群的性质 水分子的两个 O—H 键成某一确定的角 θ ，设 σ_v 为 H_2O 所在的平面， σ_v' 为通过 θ 的平分线并垂直于 σ_v 的平面， c_2 为 σ_v 与 σ_v' 的交线 (图 1)。

通过 σ_v 、 σ_v' 的镜面反映或绕 c_2 轴转动 180° ，水分子的几何构型不变。用 E 代表“不动”，叫做单位元素，于是 E 、 c_2 、 σ_v 、 σ_v' ；这四个元素就构成了一个集合，记作 C_{2v} 。

对水分子先施加 σ_v ，再施加 σ_v' ，两次作用的结果与一次施加 c_2 的结果一样，则说明 c_2 为 σ_v 与 σ_v' 之积，记作 $c_2 = \sigma_v \sigma_v'$ 。集合 C_{2v} ，有以下性质：

C_{2v} 中任何两个元素之积皆在 C_{2v} 中。

对于 C_{2v} 中的任意三个元素 A、B、C，记作 A、B、C $\in C_{2v}$ ，下式就成立：

$$(AB)C = A(BC)$$

例如：

$$(\sigma_v \sigma_v')c_2 = (\sigma_v c_2) = \sigma_v$$

有单位元素 E ，使得 $EA = A = AE$ ，例如： $E = \sigma_v \sigma_v = \sigma_v'$ 。

C_{2v} 中的任何一个元素 A，都有逆元素 A^{-1} ，也在 C_{2v} 中，使得 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$ ，例如： $\sigma_v = \sigma_v = E$ 。

有上述四条性质的集合 C_{2v} ，就叫做一个群，称之为 C_{2v} 群。在 C_{2v} 下水分子的几何构型不变，就说水分子具有 C_{2v} 对称性。一般情况下，群元素的乘法是不可交换的，虽然对 C_{2v} 来说是可交换的。

群的表示方法 设氧的 p_z 轨道沿着 c_2 方向， p_x 、 p_y 分别位于 σ_v 、 σ_v' 平面上 (图 2)，则在 C_{2v} 的元素的作用下，这些轨道按下列规则变化：

$$(A)(P_x, P_y, P_z) = (P_x, P_y, P_z)D(A)$$

式中 $D(A)$ 为与 A 相应的三阶方阵。把群元素 A 与对应的矩阵 $D(A)$ 列表 1。这一组矩阵叫做 C_{2v} 的一个

表示，记作 Γ 。矩阵的阶数 (这里是 3) 叫做表示 Γ 的维数， (P_x, P_y, P_z) 为表示 Γ 的基底。由这些矩阵对角元之和组成的一组数称为表示 Γ 的特征标，记作 $\chi(\Gamma)$ 。

C_{2v}	C_2	σ_v	σ_v'
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
c_2	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
σ_v	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
σ_v'	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

可以看到，这组矩阵已经约化成由对角线上的小短阵组成的矩阵，则说

是可约的表示。这些相同位置上的小矩阵，又构成 C_{2v} 的一个表示，于是得到表 2（省略表示矩阵的圆括号）。

表 2 C_{2v} 的一个表示

C_{2v}	C_2	σ_v	σ_v	
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
A_1	1	1	1	1
	3	-1	1	1

(p_x, p_y, p_z)

由于 B_1 、 B_2 、 A_1 皆为一维表示，它们的特征标与表示是一样的，因此也把表示的特征标列在同一表中。

显然， B_1 、 B_2 、 A_1 不能进一步约化，即它们是不可约的表示，其中 A_1 表示 $\chi^{(A_1)}(A)$ 皆为 1，称为全对称表示。

从表 2 可验证：

$$\sum_A \chi^{(\alpha)}(A) \chi^{(\beta)}(A)^* = m \delta_{\alpha\beta}$$

式中 $\chi^{(\alpha)}$ 、 $\chi^{(\beta)}$ 为群 C_{2v} 的不可约表示， m 为群的阶，对 C_{2v} ， $m=4$ 。

由式 (1) 可得一个表示向不可约表示分解的规则：

$$\chi^{(\Gamma)}(A) = \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(A) \quad (2)$$

式中 $\alpha_{\alpha} = \frac{1}{m} \sum_A \chi^{(\Gamma)}(A) \chi^{(\alpha)}(A)^*$ ，则 $\Gamma = \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha} \alpha$ ，例如： $\Gamma = B_1 + B_2 + A_1$ 表示的直接和。已经得到在基底 p_x 、 p_y 下 C_{2v} 的两个不可约表示 B_1 、 B_2 ，则在 $P_x P_x$ 、 $P_x P_y$ 下，容易得到 Γ_1 、 Γ_2 的新的表示，如表 3 所示，则说明 Γ_1 、 Γ_2 的表示

表 3 Γ_1 、 Γ_2 的表示

C_{2v}	C_2	σ_v	σ_v	
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1

(p_x, p_x)
 (p_x, p_y)

分别是 B_1 与 B_1 和 B_1 与 B_2 的直接乘积，记作：

$$\Gamma_1 = B_1 \times B_1$$

$$\Gamma_2 = B_1 \times B_2$$

一般情况下， Γ_1 或 Γ_2 是可约的，在本例中， $\Gamma_1 = A_1$ ， $\Gamma_2 = A_2$ 是不可约的，

是 B_1 和 B_2 均为一维表示的缘故。显然， $\chi^{(\Gamma_1)}(A) = \chi^{(B_1)}(A) \chi^{(B_1)}(A)$ ， $\chi^{(\Gamma_2)}(A) = \chi^{(B_1)}(A) \chi^{(B_2)}(A)$ 一般有：

$$\chi^{(\alpha\beta)}(A) = \chi^{(\alpha)}(A) \chi^{(\beta)}(A)$$

也可证明，两个相同的不可约表示的直接乘积包含一个而且只含一个全对称表示，而两个不同的不可约表示的直接乘积不包含全对称表示。

群论在化学中的应用举例 在杂化轨道理论中，要讨论可能有哪些杂化以使中央原子与配位体形成具有某种对称性的分子，例如设想要构造一个有 O_h 对称性的分子，设 6 个配位体的 18 个 p 轨道中的 6 个 p_z 轨道指向中央原子，其余的 p 轨道垂直于中心方向，于是这 18 个 p 轨道被分成两组，以期与中央原子分别形成 σ 键和 π 键。以这两组矢量为基底得到了 O_h 的两个表示和 π ，如表 4。

由 O_h 的特征标表和 (2) 式得到：

$$\begin{aligned} \sigma &= A_{1g} + E_g + T_{1u} \\ \pi &= T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2a} \end{aligned}$$

式中 A_{1g} 、 E_g 、 T_{1u} 、 T_{2u} 、 T_{1g} 、 T_{2g} 、为电子组态（见配位场理论）。在中央原子只能提供 s、p、d 轨道的情况下，s、 $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 、 (p_x, p_y, p_z) 分别属于 A_{1g} 、 E_g 、 T_{1u} ，因而可以形成 sp^3d^2 杂化（且说明是哪两个 d 轨道参与杂化），与周围配体的 p_z 轨道相匹配形成 σ 键；而 (p_x, p_y, p_z) 、 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 分别属于 T_{1u} 和 T_{2g} ，还有 T_{1g} 和 T_{2u} 没有相应的轨道提供，则不可能发生形成 π 键的杂化。

（于微舟孙家钟）表 O_h 的表示

O_h	$8c_3$	$6c_2$	$6c_4$	$3c$	2	i	$6s_4$	$8s_6$	3	h	6	d
6	0	0	2	2	0	0	0	0	4	2		$(p_z^{(1)}, p_z^{(2)}, \Lambda p_z^{(6)})$
12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	0		$(p_x^{(1)}, \Lambda p_x^{(6)}, p_y^{(1)})$
												$\Lambda p_y^{(6)}$

燃耗

(burnup) 核燃料燃耗的简称。对反应堆中核燃料消耗的度量。燃耗越深，核燃料就利用得越充分。但由于核燃料元件在反应堆运行过程中受到辐射和腐蚀损伤，核燃料裂变产生的、能强烈吸收中子的裂变产物(如氙 135、钷 149 等)不断积累等原因使链式反应难于维持，燃耗不能无限地加深。当燃耗达到一定限度时，就必须更换核燃料元件，以免元件破损并保证反应堆维持正常的链式反应。

核燃料的燃耗有三种表示方法： 裂变百分数，即已发生裂变的核燃料核数占原始核燃料核数的百分数； 贫化百分数，即已发生核反应(通常是裂变反应和俘获反应)的核燃料核数占原始核燃料核数的百分数； 单位重量原始核燃料所产生的能量(兆瓦·日/吨)。由于原始核燃料是各种重核素的混合物(如铀 235-铀 238-铀 234、铀 238-钷 239-铀 235、铀 233-钷 232 等)，通常以质量数不小于 232 的重核素的量作为原始核燃料的量。核燃料燃耗的测定采用破坏法或无损法。

破坏法 将乏燃料元件进行切割和化学方法处理，使它完全溶解。再对所得溶解样品中的核燃料和裂变产物进行定量分析和同位素分析，便可计算燃耗。

采用测到的乏燃料中核燃料(质量数不小于 232 的重核素)的核数及某一选定的裂变产物(该裂变产物称为裂变产物监测体)的核数，便可按下式计算裂变百分数：

$$\text{裂变百分数} = \frac{P/Y}{P/Y + M} \times 100\%$$

式中 P 为裂变产物监测体的核数；Y 为该监测体的裂变产额；M 为乏燃料中核燃料的核数。

采用测到的同一核燃料样品中可裂变核素在辐照前后数量的变化，可得贫化百分数。以铀作核燃料为例，设铀 238 变化甚微可以忽略不计，可按下式计算贫化百分数：

$$\text{贫化百分数} = \frac{{}^{235}\text{N}_0 - {}^{235}\text{N}_r}{{}^{235}\text{N}_0} \times 100\%$$

式中 ${}^{235}\text{N}_0$ 、 ${}^{235}\text{N}_r$ 分别为辐照前后同一样品中铀 235 的核数； N_0 为原始核燃料铀元素的总核数。

每吨重元素全部裂变放出的热能为 10^6 兆瓦·日。所以每吨原始燃料所产生的能量等于裂变百分数 $\times 10^6$ 兆瓦·日。对于贫化百分数则要扣除对能量无贡献的核反应所消耗的核燃料，如对于铀 235，要扣除占总贫化份额约 1/7 的 ${}^{235}\text{U}(n, \gamma){}^{236}\text{U}$ 俘获反应所消耗的铀 235，余下的起核裂变反应的只有约 0.86；所以每吨原始燃料所产生的能量等于贫化百分数 $\times 8.6 \times 10^5$ 兆瓦·日。

破坏法测定燃耗常采用的方法有：共沉淀、溶剂萃取、离子交换、蒸馏等化学分离方法，射线的绝对测量和能谱测量，质谱、分光光度、X 射线荧光等物理和物理化学分析方法。

无损法 不破坏核燃料元件就进行燃耗测定，可以快速地测量大量样品和燃料元件中燃耗的分布情况。采用的方法有：测定易裂变核素或所选定的裂变产物的放射性，测定易裂变核素的自发裂变中子，在中子激活下测定易裂变核素裂变时的瞬发中子和缓发中子，测定辐照核燃料元件的、放射性产生的热量等。无损分析测定的误差较大，但随着探测技术的发展，其测量精度正在不断提高。

测定核燃料的燃耗，在核动力的工业应用和核燃料的转换方面都具有重要意义。由于核燃料元件的制造费用昂贵，加深燃耗可以减少燃料元件的更换频率，从而降低发电成本。实际测定燃耗深度有助于确定最佳的核燃料利用方案。对于转换生成的核燃料（钚 239、铀 233 等）在运行过程中的积累量，燃耗值也是一项定量指标，因此它对核燃料的总循环平衡计算也是重要的依据之一。在生产堆中，燃耗深度是控制核武器用钚质量的重要依据。测定燃耗值与核燃料中各种核素的数量、放射性和释热量的关系，对于核燃料后处理厂的设计和正常生产运行也很有意义。

（王方定）

燃料

(fuel) 用来产生热量和动力的可燃性物质。燃料分为天然燃料和人造燃料两大类。天然燃料有煤炭、石油、天然气和木柴等，是人类的主要能源；人造燃料有人造石油和合成石油，其产量远少于天然燃料。燃料按照形态可分为固体、液体和气体。煤、木炭、焦炭和木柴都是固体燃料；煤油、汽油和柴油是液体燃料；而天然气、液化气、煤气和沼气等是气体燃料。

煤是最主要的固体燃料，储藏量最丰富，它是埋没在地层下的古代植物残体，经过漫长的地质年代，天然煤化而形成煤矿。由于煤化程度不同，分为泥炭、褐煤、烟煤和无烟煤。各种煤都是一些有机化合物的混合物，主要是由碳与其他元素，如氮、硫和氢等形成的大分子。煤在燃烧时生成二氧化碳和水，同时释放出大量的热能。泥炭、褐煤和烟煤除作燃料外，还可做化工原料。例如，烟煤高温干馏（1000 ~ 1300 °C）可得焦炭、焦炉煤气、高温煤焦油、粗苯和氨等产品。

石油是最主要的液体燃料。它是各种烃类化合物的混合物，燃烧的最终产物主要是二氧化碳和水。从油井开采出来的原油，经过炼油厂的加工，可得航空汽油、车用汽油、煤油、柴油和燃料油等产品，还可得工业苯、甲苯、润滑油、石蜡、石油焦、石油气和烷烃等化工产品。石油容易开采，运输方便，价格低廉，在 20 世纪中期得到大规模的开采和利用，已超过煤炭成为最主要的能源。目前，石油产品已经广泛应用于工业、农业、交通运输业、国防工业和民用部门。

人造石油和合成石油也属于液体燃料，它们的产量远不如天然石油多。人造石油是用煤或油页岩干馏得到的低温焦油再加工制成的；或用煤、煤焦油或重油等原料在加压下进行催化加氢反应（见催化氢化反应），以得到各种轻质人造石油产品。合成石油是用水煤气或天然气转化成的一氧化碳和氢的混合物为原料，经高温催化反应所得类似石油的产品，它的主要成分是直链烃。

天然气、石油气、炼厂气、焦炉煤气、发生炉煤气和沼气等都是气体燃料，一般都含有低分子烷烃、一氧化碳和氢气等可燃性气体，除用作燃料外，还可用作合成汽油和化工生产的重要原料。煤的地下气化是一项正在研究和开发的新技术。

火箭燃料是 20 世纪 40 年代发展起来的一类新型燃料。它的特点是：单位重量释放出来的能量比一般燃料高得多。现代火箭用的燃料有液氢、硼烷和胂类化合物等。它们与液氧、液氟、四氧化二氮和四硝基甲烷等相遇时燃烧，并产生大量热气体，使火箭得到足够大的推动力。

核燃料也是一类正在开发的新能源。它可通过原子核的裂变或聚变（见核燃料），释放出大量的原子能，可以作为动力加以利用。核电站利用核燃料的裂变得到热能、蒸汽和电力。与上述的一般燃料不同，核裂变和聚变过程中并不发生燃烧现象，因此核燃料属于广义的燃料。

正在研究和开发的新能源还有甲醇燃料、乙醇燃料、太阳能、地热和潮汐能等。

（张民生）

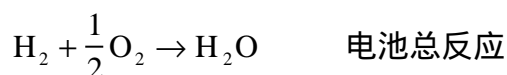
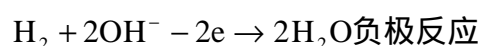
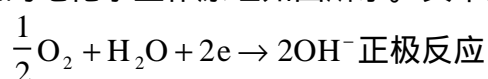
燃料电池

(fuel cell) 电池中的活性物质由外部不断地分别送入正、负电极而反应产物连续地从电池中排出的一种可连续使用的化学电源。常用燃料电池的负极活性物质有氢、肼、甲醇或各种烃类等。氢可以直接由氢源供给(称直接式),也可以由天然气、石油经重整或裂化制取(称间接式)。正极活性物质通常是空气或氧。由于电极活性物质活性低且涉及气体,因此电催化和气体扩散多孔电极的进展与燃料电池有极其密切的关系。

利用燃料直接输入电池发电,而不经过热循环,这是从19世纪以来人们一直追求的理想能量转换方式。到20世纪60年代,燃料电池的研究出现了高潮,并以1967年美国阿波罗登月飞行成功地应用氢-氧燃料电池而达到高峰。随后,因经济指标不适于发展民用,一度转入低潮。近年来,磷酸型氢-氧燃料电池和高温熔融碳酸盐内重整电池的进展,使燃料电池又有了新的崛起趋势。

燃料电池种类繁多,目前研究比较成熟的有氢-氧燃料电池(见图)、肼-空气燃料电池、甲醇-空气燃料电池,特别是各种氢-氧燃料电池,如培根型、磷酸型、离子交换型、毛细膜型等。

氢-氧燃料电池的电化学工作原理如图所示。其中的反应为:



要维持燃料电池正常运行,必须有反应物的供应和产物(如水和热)的排除,以及相应的控制系统,因而难以小型化。

燃料电池的主要优点是能量转换效率高、可长时间连续运行、污染小、噪声低。热电站的能量转换效率理论上受卡诺循环所限制,实际效率一般在30%左右,最大不超过40%。利用燃料电池作媒介,等于燃料氢在恒温下燃烧,化学能转变为电能理论效率可达100%。目前氢-氧燃料电池的实际效率已达50~70%。由于需要使用贵金属催化剂,用纯氢的燃料成本高和电池寿命还不够长,所以目前尚不能与常规电站竞争。

近年来,磷酸型氢-氧燃料电池有了较大的进展。铂催化剂含量已从每平方米电极需60克减至只需7.5克。采用高浓度磷酸和中温(190℃)运行,催化剂不易受一氧化碳毒化,可直接使用石油的重整或裂化气;同时,中温下高浓度磷酸有自动调节排除产物(水)的能力,可大大简化整体系统;运行寿命已达6000小时。有希望发展成为第一代民用燃料电池。

高温熔融碳酸盐电解质和高温固体电解质燃料电池,由于不必用贵金属催化剂和可利用内重整而直接送入天然燃料,近年来已取得一些进展,人们期望能成为第二代民用燃料电池。

(林祖赓)

燃烧量热学

(combustion calorimetry) 热化学的一个分支, 是测定物质燃烧反应热效应的实验科学。这种热效应称作燃烧热。单位是千焦/摩尔。

测定燃烧热的方法一般分为定容和定压两种。根据热力学第一定律, 定容燃烧热等于燃烧反应的内能变化 U_c , 定压燃烧热等于燃烧反应的焓变化 H_c , $H_c \approx U_c + RT \Delta n$, 式中 Δn 为燃烧反应中气相物质增加的摩尔数; R 为气体常数; T 为反应温度。

燃烧热与温度的关系可用基尔霍夫定律表示: 式中的下标 p 、 V 分别表示定压或定容过程; ΔC 表示产物和反应物总热容之差。

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p; \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V$$

燃烧热应指明相应的燃烧反应的热化学方程, 其中反应物和产物都要标明它的状态, 方程中的系数表示物质的摩尔数。按热力学规定, 放热反应的热效应为负值。例如: H_2 (气, 1 大气压, 25 °C) + 0.5 O_2 (气, 1 大气压, 25 °C) = H_2O (液, 1 大气压, 25 °C), $H_c^\circ = -285.830 \pm 0.042$ 千焦/摩尔。

热力学中采用标准态作为参考态。标准态的燃烧热用 H_c° 或 U_c° 表示。标准态的燃烧反应是一个理想的过程, 其反应物和产物分别处在各自的热力学标准态 (见标准热力学函数)。

由于燃烧反应比较完全, 热效应大且副反应少, 燃烧量热法准确度高, 适用范围广。燃烧热主要用来求出物质的生成焓。在工业上, 燃烧热值是煤、石油等能源的一个重要质量指标。

历史 早在 18 世纪, A. -L. 拉瓦锡就曾用冰量热计测量过燃烧热, 以研究燃烧与呼吸的关系。19 世纪中叶, H. P. J. J. 汤姆森发展了火焰量热学, M. 贝特洛开创了氧弹量热学的研究, 目的是要定量地阐明化合物中元素的化学亲合势与化合物反应热的关系。后来热力学第二定律表明这一关系中还包括熵的效应。从此热效应和熵的实验测定都成了热化学研究的基本内容。在 20 世纪以前, 燃烧热数据的准确性很差, 原因是能量基准不一致。20 世纪初, 用准确测量的电能来标定量热计, 使量热学数据统一在电能的基础上。但精密的电测量不易普及, 1920 ~ 1921 年, 国际纯粹与应用化学联合会提出并通过决议, 采用苯甲酸作标定氧弹量热计的热化学标准。从此用电能比较测量纯苯甲酸燃烧热的工作一直推动燃烧量热学向精密、准确方向发展。1956 年出版《实验热化学》第一卷时, 国际上几个实验室的测量结果落在平均值附近 0.02% 范围以内。

1960 年以来苯甲酸燃烧热的测定结果

研究者	国别	年份	规定条件下的燃烧热 (J/g)
胡日恒、安绪武、谈夫	中国	1964	26433.1
K. L. 丘奈伊、G. T. 阿姆斯特朗	美国	1968	26434.0
C. 莫塞尔曼、H. 德克尔	荷兰	1969	26431.9
H. A. 冈德里等	英国	1969	26433.6
亚历山德罗夫等	苏联	1974	26436.6

20 世纪 30 年代，随着石油工业和石油化工的发展，新化合物的数目增长异常迅速，大大推动了热力学、动力学等的研究。同时，精密量热工作的基础正逐渐成熟，E.W.沃什伯恩建立了标准态更正方法，F.D.罗西尼在美国标准局重新开展了精密氧化焰量热学和氧弹量热学的研究，推动了现代精密热化学的研究，为基础研究和工业开发提供了大量的准确数据。

为了解决含硫、卤素等元素的有机化合物的燃烧终态不确定问题，1933 年 M.M.波波夫设计了摆动弹量热计，1946~1949 年，S.孙纳尔，1954 年美国 W.N.哈伯德分别设计了转动弹量热计，为准确测定这类化合物的燃烧热开辟了新的途径。

在燃烧量热学方面的另一个突破，是用氟代替氧作氧化剂。1961 年哈伯德等设计了氟弹量热计，1968 年阿姆斯特朗等设计了氟火焰量热计，使氟化合物，特别是无机氟化物和低沸点有机氟化物的燃烧量热学研究达到新的水平。

燃烧量热学的发展与整个科学技术的进步和生产、国防的需求紧密相联系。目前它广泛应用于能源、化工、医药、农药、火药、炸药及推进剂、生物过程、特殊材料和基础科学等方面。

一般实验方法 燃烧量热计的结构通常分为体系和环境两部分。体系包括燃烧室、量热介质、容器、温度计和各种附属装置；体系以外称作环境。燃烧室分为定压和定容两类。定容（弹式）适合于固体和液体物质的燃烧；定压（火焰式）适合于气体或挥发性液体的燃烧。常用的量热介质是水，环境是一个恒温槽。量热用的温度计有：汞温度计（贝克曼型和量热学型）、热电偶堆、铂电阻、热敏电阻、石英温度计。温度测量的分辨率可达 0.0001K 或更好。石英温度计和电阻温度计还可与数字显示仪和打印机联用。

燃烧量热实验一般分为三部分：能量测量、化学计量和标准态更正。

量热原理是在绝热条件下测量一定量物质燃烧产生的体系的温度升高，并与在绝热条件下已知能量引起的温度升高相比较。绝热条件下体系温度升高 1 度所需的能量称作量热计的能当量，其测定方法有：加入准确的电能法；燃烧标准物质（例如苯甲酸）法。

实际测量的温度升高，必须对加入体系的功（如搅拌）及体系与环境间热交换的影响作更正。在仔细设计的量热计中，搅拌热必须恒定，热交换一般被尽可能地减小或消除，并近似地认为与体系对环境的温差成正比，即遵从牛顿冷却定律。连续测量燃烧前后体系温度的变化，可以计算这些更正值，从而得到绝热条件下体系的温度升高，然后由能当量计算燃烧过程的能量。

化学计量包括反应物（质量、纯度和杂质）和产物（成分、含量和状态）的计量分析，以确定燃烧反应量、反应完全性和副反应量。这些计量的准确度应与能量测量的要求一致。在更正各种副反应的能量后，可从燃烧过程的能量得到样品的燃烧热。

标准态的更正是把实验测定的燃烧热更正到标准态下的燃烧热。经过若干假想的过程，把反应物和产物分别从燃烧反应的实际状态转变到各自的标准态。这包括反应物或产物的压缩、混合、溶解、蒸发、稀释等或相反的过程。这些过程的能量和就是标准态更正值，一般很小。目前对含碳、氢、氧、氮、硫和卤素的有机化合物，更正所需要的热力学数据基本齐备，其计算已编成程序，可在计算机上进行。

燃烧量热学的研究内容及其典型仪器 氧弹量热学氧弹是一种耐压的金属密封容器，内部充入约 30 大气压的氧气。大多数有机物在弹中能迅速、完全地燃烧，生成二氧化碳和水以及其他产物。氧弹量热计从结构上可分为：

静止氧弹量热计，有环境等温和绝热跟踪两类，工业上用于热值的测定，精密度可达 0.1~0.2%。图 1 是研究用的仪器，精密度可达 0.01% 左右。转动氧弹量热计，除氧弹转动装置外，其余和静止氧弹量热计类似（图 2）。根据需要，弹内可以加入一些试剂与燃烧产物进一步反应。转动氧弹可以增加反应速率和加速气液平衡，得到确定的终态。例如，燃烧含氯化合物时，弹中加入三氧化二砷溶液，与燃烧产物氯发生反应，最后得到均匀的盐酸溶液。

在氧弹量热学中，视研究对象所含元素的不同，燃烧技术、产物分析和标准态更正都将不同。为了核对各类物质测试方法的可靠性，已分别推荐了一些燃烧热已准确测定过的试验物质。

氧火焰量热学 分为连续气流和不连续气流两类，研究所用仪器的精密度约为 0.01%，除燃烧室和供气系统外，其余与氧弹量热计类似。图 3 为燃烧室示意图，气体或蒸气（用氩气作载气）燃料与氧气在燃烧室内混合后燃烧，产生平稳火焰。产物恒温后流出量热计，通过产物分析进行化学计量。量热计可用电能法或氢和氧燃烧反应来标定能当量。推荐的试验物质是甲烷。研究对象包括含碳、氢和碳、氢、氧的有机化合物。对含氮和氯的化合物研究得很少，主要困难是不易燃烧完全和不易得到完全确定的终态。

氟弹量热学 一些物质在氧中燃烧不完全或生成物复杂，使测量不准确。如用氟（或其他卤素）代替氧作氧化剂，可以燃烧完全或形成单一含氟产物。但需要特别注意氟的腐蚀性和毒性。弹的结构有各种不同的设计，常分作单室的和双室的两种。双室氟弹适合于对氟敏感的物质，点火前把氟单独贮存在另一室中。对单室氟弹，建议用钨作试验物质，对双室氟弹建议用钨或硫作试验物质。研究对象有元素氟化物、元素氯（溴）化合物等。

氟火焰量热学 包括用氟或具有反应活性的氟化物、卤素等代替氧的火焰量热学研究。燃烧室分为单相和双相结构两类。单相结构中反应物和产物都是气体。但当产物中有氟化氢生成时，由于它的非理想性和实际气体热焓的不准确性，带来较大误差。双相结构使气体产物通过水溶液进一步反应，以克服上述缺点。单相仪器可用电能法标定，双相仪器可用氢和氧的燃烧反应标定。研究对象有：氢-卤素反应；卤素-氢-水反应；卤素间化合物；卤素氧化物；卤素氮化物等。

展望 自动化和计算机的应用使量热工作比过去容易多了。当前燃烧量热学正继续向精密、准确和新化合物领域发展。在仪器方面，量热计小型化是一个发展动向，以便解决那些非常昂贵、难于合成或提纯、易于爆炸的化合物的测定。此外，为了避免搅拌水型结构的缺点，无液型量热计的研究也受到重视。在研究对象方面，当前对于含碳、氢、氧、氮的化合物已测得了大量的准确数据；对含硫和卤素的化合物，准确测定的方法已基本建立，但数据还有待积累。对其他化合物，特别是有机金属化合物的研究刚开始，许多重要的数据缺乏。目前影响测量准确性的困难仍然主要来自化学部分。应当指出，生成热数据除可用热化学实验测定外，原则上也可用量子化学计算。

但除极简单的分子外，准确性都不如实验结果高。对于半经验的量子化学或分子力场计算来说，准确的量热结果始终是它们建立模型和检验结果的基础。

参考书目

S. Sunner and M. Mansson, Combustion Calorimetry, Pergamon, Oxford, 1979.

(安绪武)

染料

(dyes) 一类能使纤维及其他材料着色的物质，以有机物质为主。分天然和合成两大类。天然染料大都是植物性染料；合成染料种类很多，色泽鲜艳，能批量生产。目前主要使用合成染料。

合成染料的分类 可按使用性能和化学结构分类（表 1、表 2）。

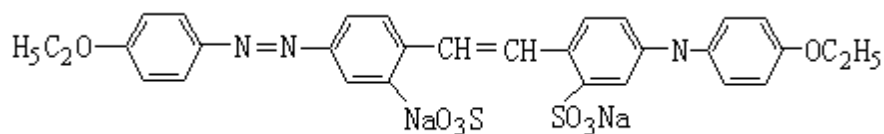
表 1 染料按使用性能的分类

类别	着色对象
酸性染料（负离子型）	羊毛、尼龙
金属络合酸性染料（负离子型）	羊毛、尼龙
媒染染料	羊毛、尼龙、纤维素纤维
直接染料（负离子型）	纤维素纤维
碱性染料（正离子型）	纤维素纤维、丙烯酸系纤维
活性染料（负离子型）	纤维素纤维及其他纤维
分散染料（非离子型）	醋酸纤维和合成纤维
冰染染料（形成于纤维上）	纤维素纤维
氧化染料（形成于纤维上）	纤维素纤维
硫化染料（形成于纤维上）	纤维素纤维
还原染料	纤维素纤维
有机颜料*	纤维素纤维及其他多种材料

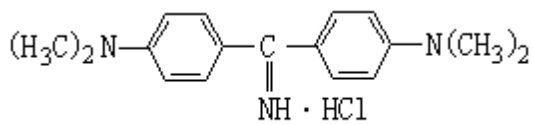
* 合成纤维或人造纤维在制造过程中，以原浆着色法经树脂粘合而染色。

表 2 染料按化学结构的分类

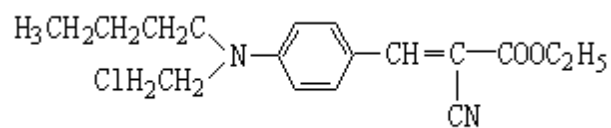
类别	商品举例	着色对象	结构式 编号
二苯乙烯染料	C. I. 直接黄 12	棉、毛、丝、尼龙、皮革、纸张、色淀等	a
二苯甲烷染料	C. I. 碱性黄 2	棉、毛、丝、尼龙、皮革、纸张、色淀等	b
三苯甲烷染料	C. I. 碱性绿 4	棉、毛、腈纶、皮革、纸张、色淀等	h
次甲基或多次甲基染料			
单次甲基染料	C. I. 分散黄 31	醋酸纤维、尼龙、塑料等	c
二次甲基染料	C. I. 碱性红 13	腈纶	f
三次甲基染料	C. I. 碱性红 12	棉、丝、尼龙、醋酸纤维、皮革、复写纸、色淀等	g
吡啶染料	C. I. 碱性橙 14	皮革、色淀	d
吡嗪染料	C. I. 碱性红 2	棉、毛、丝、腈纶、皮革、纸张、色淀等	l
亚硝基染料	C. I. 媒介绿 4	棉	e
咕吨染料	C. I. 碱性红 1	棉、毛、丝、醋酸纤维、尼龙、皮革、纸张、色淀等	j
氨基酮染料	C. I. 还原黄 5	毛	n
酞菁染料	C. I. 颜料蓝 15	油漆、印墨、橡胶、塑料、醇酸树脂、珐琅、聚氯乙烯、纸张、墙纸、织物印花等	t
偶氮染料			
单偶氮染料	C. I. 酸性橙 7	毛、丝、色淀、皮革、纸张等	k
双偶氮染料	C. I. 酸性棕 14	皮革、纸张、木料等	l
三偶氮染料	C. I. 直接绿 8	棉、丝、尼龙、皮革、纸张、玻璃纸等	o
硫化染料	C. I. 硫化黑 1	棉、皮革、纸张等	
硝基染料	C. I. 酸性黄 1	毛、皮革、纸张、色淀等	p
喹啉染料	C. I. 溶剂黄 33	醇漆及烃类溶剂、化妆品、烟雾剂等	q
噁嗪染料	C. I. 碱性蓝 6	皮革、纸张等	r
蒽醌染料	C. I. 还原蓝 4	棉、纸张、印墨等	u
靛类染料	C. I. 还原蓝 1	棉、毛、丝、橡胶、纸张等	s
靛酚染料	C. I. 溶剂蓝 22	醇、酯、烃类溶剂及油、脂、蜡等	m
噻唑染料	C. I. 碱性黄 1	棉、丝、皮革、纸张、色淀等	v
噻嗪染料	C. I. 碱性蓝 9	韧皮纤维、色淀、皮革、纸张，少量用于棉	w



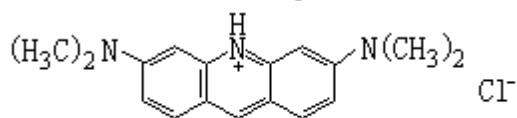
a



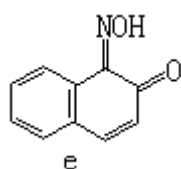
b



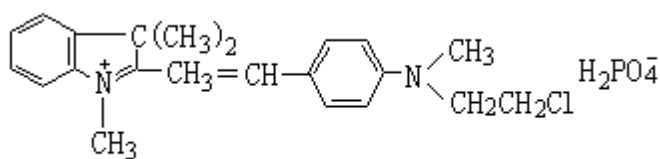
c



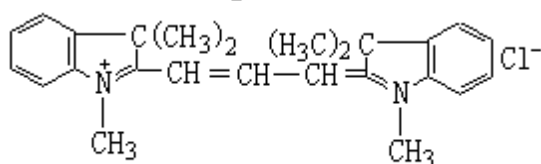
d



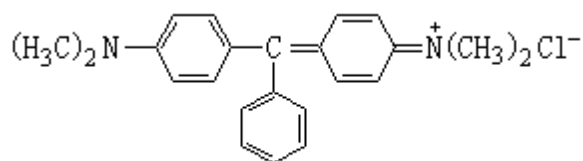
e



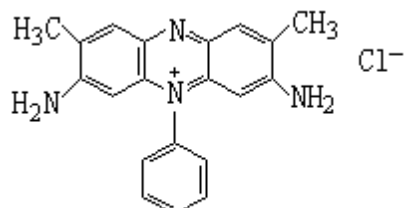
f



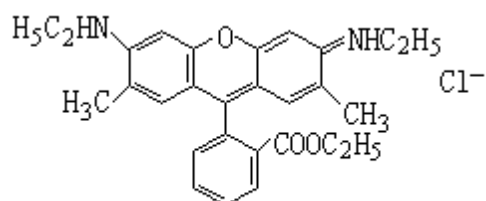
g



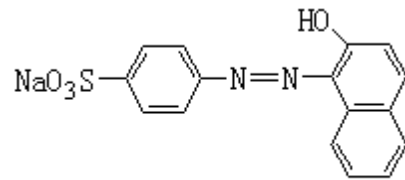
h



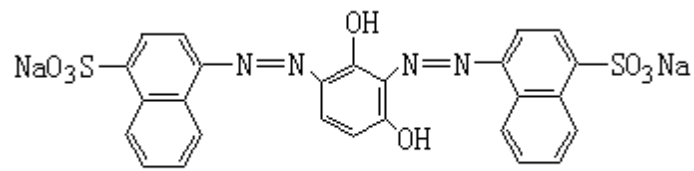
i



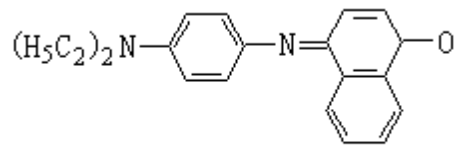
j



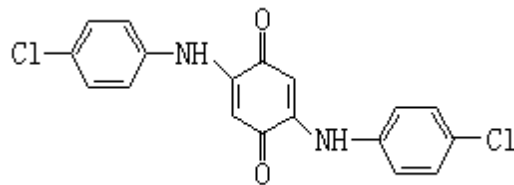
k



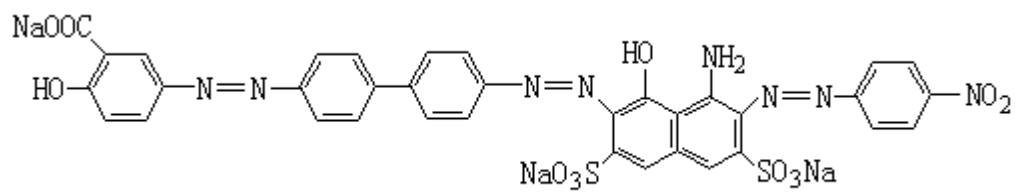
l



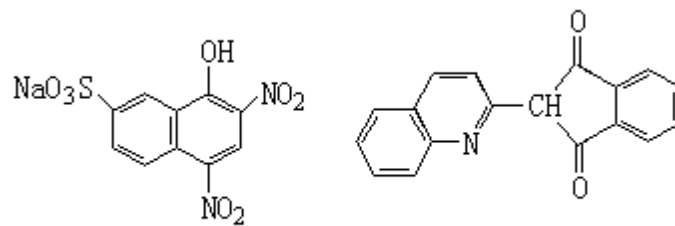
m



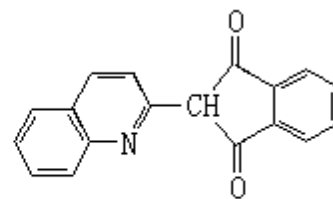
n



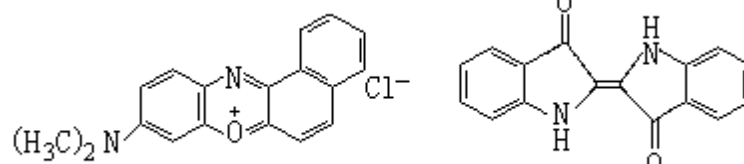
o



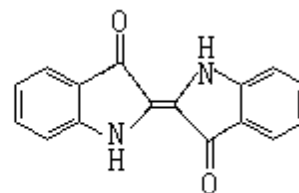
p



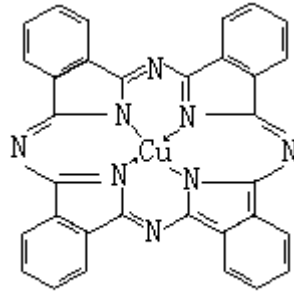
q



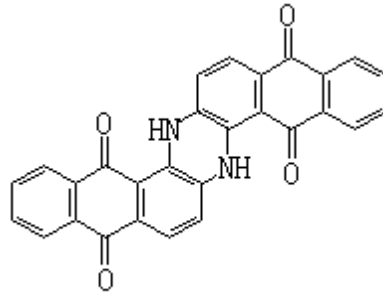
r



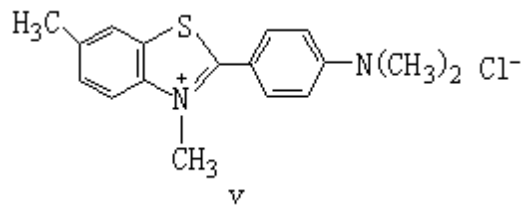
s



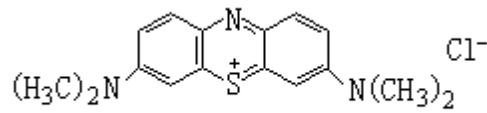
t



u



v

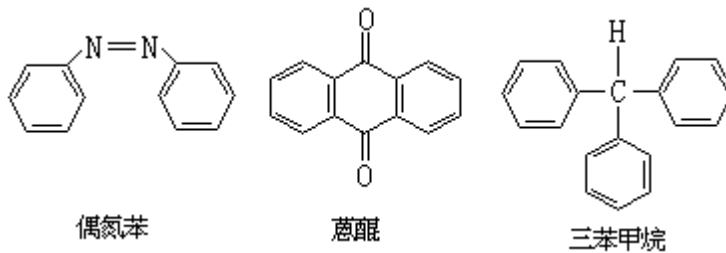


w

有关染料的结构式

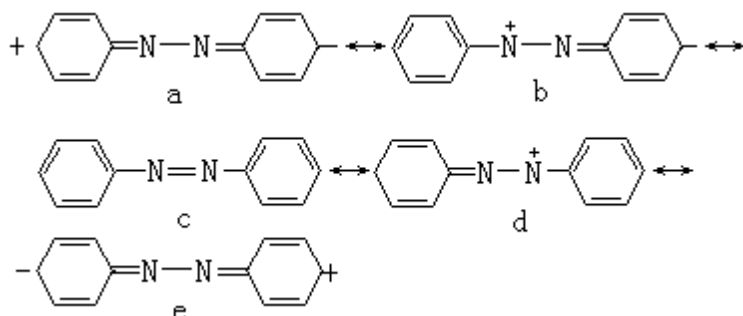
上列两种分类，并不相互限制。属于某一化学结构类别的染料如偶氮染料，在使用分类中，既可属于直接或酸性染料，也可属于冰染、活性、分散、碱性（正离子）、铬媒等染料；反之，属于某一使用类别的染料如直接染料，在化学结构分类中，既可属于偶氮或三苯甲烷染料，也可属于二苯乙烯、噻唑、噁嗪等染料。

染料的颜色 染料是一些不饱和化合物，分子中的共轭体系为基本的发色团。例如，染料中的偶氮苯、蒽醌和三苯甲烷是最重要的发色体系：

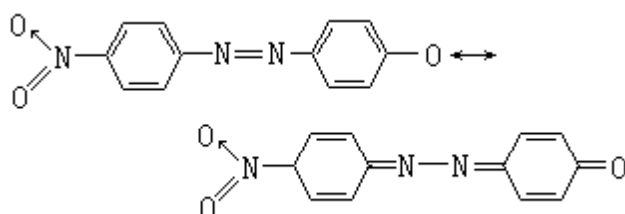


它们的共轭链较短，只能呈现微弱的颜色。如引入另一些能增强发色团颜色的基团，则颜色会明显加深。这种基团称为助色团。它们一般是极性取代基，

如： $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 和卤素等。在染料的共轭体系中，电子能沿着整个体系运动，染料分子常用极限电子结构式的叠加表示。例如偶氮苯可写成以下五式：



其中 c 最稳定，当助色团 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 引入后，可写成：



使原来集中在碳原子上的正负电荷，分散到氮原子和氧原子上，使最大吸收波长向长波方向转移，颜色比原来加深。蒽醌本身仅呈现微弱的淡黄色，当引入 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 后颜色变深，成为染料。

染料分子中的电子具有不同能级，在光的作用下，分子从光子流中吸收一定能量的光子后，电子即发生能级跃迁。这个能量恰恰相当于该分子两个电子能级之差，使染料对光线选择吸收。吸收能量 E 和波长 λ 间的关系为：

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

h 为普朗克常数； c 为光的速度。如以 1 摩尔计算：

$$\Delta E = \frac{hcN}{\lambda} = \frac{28000}{\lambda} \quad (\text{kcal/mol})$$

N 为阿伏伽德罗数。在可见光范围内，电子跃迁的激化能，最高为 70 千卡/摩尔，最低为 37 千卡/摩尔。

染料颜色的强度一般用摩尔消光系数来度量，染料的摩尔消光系数值一般约为 10^4 。

染料的应用 染料主要用于纺织物的印染，要求色泽鲜艳、坚牢、应用方便和价格低廉。不同纤维应选用各自最合适的染料染色。主要纤维类型适用的重要染料类别如下：

棉、麻：直接染料、还原染料、冰染染料、硫化染料、活性染料、碱性（媒染）染料等；

毛：酸性染料、媒染染料、活性染料、弱碱性还原染料等；

丝：碱性染料、酸性染料、直接染料、正离子染料、弱碱性还原染料等；

皮革：碱性染料、媒染染料、酸性染料等；

毛皮：氧化染料、酸性染料；

聚酯纤维：分散染料；

聚酰胺纤维：酸性染料、分散染料、正离子染料、活性染料等；

聚丙烯腈纤维：正离子染料、分散染料等。

视织物用途的不同，对染色有不同的坚牢度要求。同一染料在不同纤维上，往往表现出不同的坚牢度。疏水性的合成纤维与亲水性的天然纤维二者的交织或混纺织物，要求新的染料品种，例如涤棉混纺织物使用还原-分散、硫化-分散、活性-分散等混合染料。

各类染料都有各自的最佳使用方法，新型纤维和新型染料促进了印染方法的发展。疏水性纤维用分散染料已普遍应用高温高压法和热溶法染色。利用高分子胶粘剂，使染料牢固地印染在织物表面，叫做涂料印染法。利用某些染料在 180 ~ 220 的升华性能，先将染料印在纸面上，再加热使染料从纸面升华到纤维表面，叫做转移印花法。在合成纤维的抽丝原浆中混入粒径在 0.1 微米以下的微粒染料，抽出有色纤维，叫做原浆着色法。

(陈仰三 程铸生 陈彬)

热

(heat) 由于温度不同而在系统与环境之间传递的能量。换言之,在热力学中把热量看作是当热力学系统与环境之间因温度差别而进行交换或传递的那部分能量。在热力学中,一般用符号 Q 表示热量。若系统吸热,则 $Q > 0$; 若系统放热,则 $Q < 0$ 。

热不是系统状态的属性,不能说“系统中含有多少热”。热这个热力学量是过程的一种属性,也就是说热是伴随着过程出现的,没有宏观过程就没有热。所以,当系统处于某种状态时就无热可言。一个热力学过程中热效应的数值与变化途径有关。

热效应有许多种,如均相、定组成系统的变温热效应、蒸发热、熔化热、溶解热和化学反应热等。热效应的数值可以用量热计直接测定。量热技术是热力学实验技术的重要组成部分,它在科学研究上起着极其重要的作用。

物理变化或化学变化的热效应一般是在等压条件下或等容条件下测定的,因此等压热效应和等容热效应是两种常见的热效应。许多量热实验是在一个密闭容器中进行的,此时测得的是等容热效应。然而在具体工作中常需要等压热效应的数值,二者存在着一定关系。

由热力学第一定律可以得出两个重要的结论: 对于等压过程:

$$\Delta H_p = Q_p \quad (1)$$

式中 H 为系统的焓; H_p 为等压过程的焓变; Q_p 为等压过程的热效应。对于一个等容过程,则有:

$$U_v = Q_v \quad (2)$$

式中 U_v 为等容过程的内能变; Q_v 为该过程的热效应。

由焓的定义 $H=U+pV$ 可知,对于等压过程,则有:

$$H_p = U_p + pV \quad (3)$$

式中 p 为压力; V 为体积。相同状态的反应物经过等温等压化学反应和经过等温等容化学反应两种过程所得产物的压力一般并不相同。然而在通常情况下压力对于系统的内能影响很小,即上述两种过程所得产物的内能值近似相等。也就是说,等压反应过程的内能变化 U_p 近似等于等容反应过程的内能变化:

$$U_p \approx U_v = Q_v \quad (4)$$

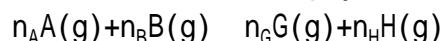
将式(1)和式(4)代入式(3),即得:

$$Q_p = Q_v + p\Delta V \quad (5)$$

式中 Q_p 和 Q_v 分别代表等压热效应和等容热效应。

对于一个凝聚系统的反应,即反应物和产物中无气体的反应,在等压过程中系统的体积变化很小, $\Delta V \approx 0$, 由式(5)可以看出,对于此类反应 $Q_p \approx Q_v$ 。就是说,凝聚系统的化学反应的等压热效应与等容热效应差别甚小,一般情况下可近似认为二者相同。

对于包含有气体的化学反应则与前者不同。设有如下反应:



式中 g 表示气态。如果将气体视为理想气体,则等温等压过程的体积功为:

$$P \Delta V = [(n_G + n_H) - (n_A + n_B)]RT = RT \Delta n$$

式中 $n = (n_G + n_H) - (n_A + n_B)$ 代表经过化学反应气体计量系数的增量；R 为气体常数；T 为热力学温度。将此式代入式 (5)，得：

$$Q_p = Q_v + RT \Delta n \quad (6)$$

由此可知，对于那些反应前后气体计量系数相等的化学反应， $Q_p = Q_v$ ；而对于那些反应前后气体的计量系数不相等的化学反应， $Q_p \neq Q_v$ 。但对一般化学反应来说， $RT \Delta n$ 与 Q_v 相比，是一个很小的数值。

参考书目

M. L. McGlashan, Chemical Thermodynamics, Academic Press, London, 1979.

(朱文涛)

热分析

(thermal analysis) 在温度程序控制下, 测量物质的物理性质(参数) 随温度变化的一类技术。试样的温度通常用电炉来调节。温度程序控制指按一定规律改变炉子的温度, 一般采用等速升(降)温, 也可以采用恒温或等速升温-恒温-等速升温。凡是在温度程序控制下测量物质的物理性质(参数) 随温度变化的各种技术, 都可归入热分析领域, 所以热分析包括的方法很多, 而且新的热分析方法还在不断产生。

1887年法国 H. -L. 勒夏忒列用热电偶测量试样在加热(或冷却)过程中的温度变化, 得出粘土热效应图谱, 被公认为差热分析的创始人。1915年日本的本多光太郎首先研制成功热天平。差热分析和热重量法是两种最早的热分析方法, 其他热分析方法大都在20世纪50年代以后才建立起来。为了促进国际交流, 1965年成立“国际热分析协会”, 英文缩写 ICTA。ICTA 设有命名委员会, 在第二、三、四、五次国际热分析会议上提出命名报告, 对热分析方法分类、命名、定义和名词缩写等作了规定。

最常用的热分析方法有: 差(示)热分析(DTA)、热重量法(TG)、导数热重量法(DTG)、差示扫描量热法(DSC)、热机械分析(TMA)和动态热机械分析(DMA)。此外还有: 逸气检测(EGD)、逸气分析(EGA)、扭辫热分析(TBA)、射气热分析、热微粒分析、热膨胀法、热发声法、热光学法、热电学法、热磁学法、温度滴定法、直接注入热焓法等。热分析技术在物理、化学、化工、冶金、地质、建材、燃料、轻纺、食品、生物等领域得到广泛应用。

(钱久信)

热化学

(thermochemistry) 研究化学反应、溶解过程和聚集状态改变过程所伴随的热效应的化学分支学科。在上述过程中，如果体系从环境吸热，称为吸热过程；如果体系向环境放热，则称为放热过程。按热力学规定，吸热为正；放热为负。

反应热 反应的热效应与温度、压力或外界对体积所施加的限制条件有关。热效应可以用量热计测量。在量热计中所进行的反应的温度，随反应的进展而改变，反应前的起始温度不等于反应后的终态温度，但可从所测得热效应计算出在等温条件下的反应热，所以一般只讨论等温反应。从热力学角度来看，有两类反应特别重要：等容过程，即反应体系的体积保持不变，例如在弹量热计中所进行的燃烧反应。由于体系体积不变，体系不作功，则根据热力学第一定律：

$$U=Q_v$$

式中 U 为体系内能的变化； Q_v 为等容过程的热效应。等压过程，即体系的压力（假定它与外压力差别甚微）在过程中保持不变，例如在敞口容器中所进行的反应。在此条件下：

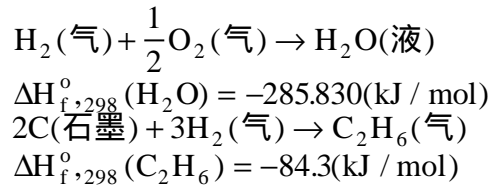
$$H=Q_p$$

式中 H 为体系的焓变； Q_p 为等压过程的热效应。所以，利用热化学方法可以求得体系的这两个热力学状态函数的变化，大部分反应都是在等压或接近等压下进行的，所以 H 应用得更为普遍， U 和 H 可以互相换算。

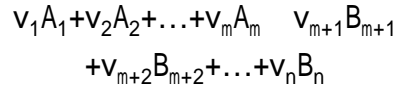
盖斯定律 在等容和等压下，反应热等于热力学状态函数的变化，所以它们只与反应前的始态和反应后的终态有关，而与反应途径无关。如果把某一反应方程式所表达的反应，任意地分成若干中间步骤，并使代表中间步骤的诸反应方程式之和等于原反应方程式，则这些中间反应的反应热之和，必定等于原反应方程式所表达的反应的反应热，而与中间步骤的分解方式无关。这就是 G.H.盖斯于 1840 年从实验总结出来的“热加和守恒定律”。这一结论只是热力学第一定律在特定情况下的表现，但盖斯的总结略早于第一定律的确认，所以人们称此规律为盖斯定律。应用此定律，可把某一难以测量反应热的反应分解为若干易于测量的反应系列，从而求得该反应的反应热。

即使规定了外界条件，例如上述等温、等压和等温、等容条件，反应热还与反应的反应物和产物所处的状态（例如气、液、固态）以及溶液的浓度等有关。在标准态定义中，对温度未作规定，但按惯例，取 298.15K 为参考温度。如果一个反应的所有反应物和产物均各自处于标准态，则该反应的反应热称为标准反应热，在等温等压下为 H° ，在等温等容下为 U° ，它可能只是一个虚拟的反应，其标准反应热可从实测反应热经过修正得到。

生成热 每一化合物可能参加不同的反应。即使只列举它们的标准反应热，数目也将多得惊人。为此，需要引入“生成热”的概念。首先，对元素规定其标准态，即它们在 298.15K 和 1 大气压下的最稳定状态。例如， O_2 (气) 为气态， H_2 (气) 为气态，C (石墨) 为石墨态等。任一化合物的标准生成热 $H_f^\circ, 298$ 的定义为由化合物中各元素的稳定单质生成此化合物的标准反应热，例如：



对任何普遍反应：



其标准反应热 H°_{298} 为：

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum_{i=m+1}^n v_i \Delta H_{f,298}^\circ(B_i) - \sum_{j=1}^m v_j \Delta H_{f,298}^\circ(A_j)$$

即任一反应的标准反应热等于该反应产物的标准生成热之和减去反应物的标准生成热之和。如果对所有的化合物都测得其标准生成热，就可以计算出它们之间任何反应的标准反应热。这样，就简化了数据的报道方式。

在实际生产中，反应条件要由反应速率、效率等具体要求来确定，例如合成氨须在高温、高压下进行，标准反应热不是在此条件下的反应热。我们可以利用下列热力学关系：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$$

式中 C_p 和 V 为反应产物与反应物的定压热容和体积之差。将标准反应热修正为实际条件下的反应热，需要 C_p 和 v ，以及 V 对温度的导数等辅助数据。反应热是化工生产设计热平衡的不可缺少的数据。

根据热力学第三定律，利用所得热容数据，可以求得物质的熵值。利用此法，可以把一个反应的产物和反应物的熵都求出来，并结合其反应热，得出此反应的标准吉布斯函数变化： $G^\circ = H^\circ - T S^\circ$ (S° 为标准熵变)。这一完全由量热手段得出 G° 这一重要热力学函数的方法有重要的意义。因为我们总可以把一反应的各个反应物和各个产物冷却至接近绝对零度，测量其热容直至所需温度，但不一定能找到合适的催化剂使此反应（不管是自发的还是在电池中的）能以适当的速率进行。事实上，很大部分的吉布斯函数数据是由此法提供的。

虽然引入生成热概念，能大大简化数据报道方式，但现在科学进展极快，每年出现的新化合物何止万千。要测量每一化合物的生成热，人力和技术上都无可能。于是，热化学家运用另一策略，想从一些已知的关键化合物的生成热数据总结出经验的或半经验的规律，来推算未测的化合物的生成热数值，为此，他们将热化学量与结构参数联系起来。

原子化热 分子在基态中的总能量包含：组成原子间的化学结合能；分子平移、转动、振动等热能；分子间相互作用能。第 项能量可以加以排除，即通过挥发热的测定及其气态的压力、体积、温度数据修正，使分子处于理想气体状态。第 项和第 项一般不再分立，而认为总的化学结合焓等于下列过程：

分子（基态，理想气体， T_1 ）— 原子（基态，理想气体， T_1 ）。该过程的反应热称为分子的原子化热 H_{a, T_1} ，对于分子式为 $K_k L_l M_m$ 的分子：

$$\Delta H_a^\circ = k\Delta H_f^\circ[K(g)] + l\Delta H_f^\circ[L(g)] + m\Delta H_f^\circ[M(g)] \\ + \Delta - \Delta H_f^\circ[K_k L_l M_m \Lambda(g)] (T_1)$$

元素原子的气态生成热（例如氧原子的生成热）已由光谱、热化学等方法精确地测定。分子的气态生成热则由热化学方法得出。

键能 一定的原子对所形成的化学键具有一定的特征键能（焓）数值，并可以在不同的分子间转移。如果确是这样，则对于那些组成原子间没有其他非键相互作用的分子来说， H_a° 等于分子内所有键能（焓）之和。再从 H_a° 回归至 H_f° ，就达到了上面所述的计算标准生成热的目的。

20 世纪 30 年代以来，由于石油化工发展的要求，热化学家完善了量热手段，特别是燃烧量热法（见燃烧量热学），测得大量烃类化合物的精确生成热数据。用这些数据来考验上述键能（焓）概念，发现它是不够准确的，必须修正为：一化学键的紧邻原子如果保持不变，则其键能（焓）确实具有特征的数值，并可在不同结构的分子间转移。例如，在饱和烃类分子中的伯 C—H 键、仲 C—H 键和叔 C—H 键，由于 C—H 上的碳原子的紧邻原子不同，应具有不同的特征键能（焓）。用经验规律修正原子间的空间阻碍和环张力能（焓）后，用这种修正后的近代键能模式计算烃类化合物的 H_a° ，取得了很大的成功。计算值与实测值的精确度基本上相当。

把这一方案扩展至含碳、氢以外元素的分子，例如含卤素和金属元素等具有极性原子的分子后，其结果不如烃类那样成功。首先，这是由于与这些分子有关的热化学数据不足，阻碍了它们的键能模式的建立；其次，极性原子间的非键相互作用的模型还有待发展。对于前者，转动量热学的完善，有助于取得这些分子的精确热化学数据；对于后者，分子力学方法的进一步发展，可能提供有效的途径。

展望 热化学方法还可应用于复杂的体系，在生物体系的研究方面，热化学和热力学方法的应用是一个发展方向。但从热力学和热化学观点来看，生物体系的热力学状态不易确定。严格地说，所测热效应及其解释只是把热化学方法作为分析工具来应用。另一方面，有人在研究一些在一定程度上与生物体有相似之处的模型化合物。这类研究可为解释一些生物功能提供线索。这些模型化合物是一般化合物，其热力学状态是容易规定的。在这方面已取得了一些重要结果。对生物体系研究的另一困难是其众多热效应并存，难以区分。需要通过对研究对象的选择和对其副反应的抑制来解决。对某些生化反应（例如酶与其底物的反应），本身已具备反应的专一性者，可以在其生理环境下加以研究。

（胡日恒）

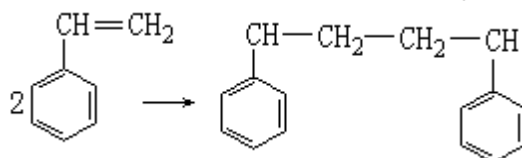
热聚合

(thermal polymerization) 纯粹用热使单体活化而聚合的反应，它属于自由基聚合反应。在没有引发剂存在下烯类单体经加热可以聚合，例如室温下为液体的苯乙烯单体经加热后开始变为粘稠流体，最终固化成为不能流动的无色透明的聚苯乙烯固体。

反应速率 多数单体热聚合反应速率很慢，并易受单体中少量的氧气、过氧化物等的影响，不易得到重复的聚合数据；只有苯乙烯的热聚合速率较快，并可以得到重复的热聚合数据，因而苯乙烯是工业生产中唯一用热聚合工艺的单体。其他如甲基丙烯酸甲酯也可以进行热聚合，但速率远比苯乙烯为慢，只有后者的 1%。

苯乙烯的热聚合速率随温度升高而增加，在 29 °C 时转化率要达到 50% 需要 400 天，100 °C 时为 25 小时，127 °C 时为 4 小时，而 167 °C 时只需 16 分。当转化率增到 85~95% 时，聚合速率明显下降，因而在聚合后期要提高聚合温度以尽可能地减少残存的单体。

反应机理 关于苯乙烯热聚合反应机理，至今仍有争论。1937 年提出：它是单体受热后发生双分子的活化而形成双自由基，然后进行聚合反应：



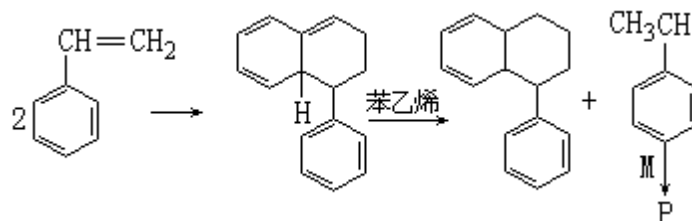
但有实验证明，这类双自由基很容易形成环状化合物，得不到高分子量的聚苯乙烯。后来根据苯乙烯热聚合反应动力学研究，发现其引发速率 R_i 与单体浓度 $[M]$ 呈三级关系：

$$R_i = k_i [M]^3$$

式中 k_i 为引发速率常数。聚合速率 R_p 则与单体浓度呈二级半关系：

$$R_p = k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} [M]^{5/2}$$

式中 k_p 为链增长速率常数； k_t 为链终止速率常数（见烯类加成聚合）。后来又发现有二聚体低分子化合物的生成，因此从 60 年代以来倾向于下述引发机理：首先是由单体按狄尔斯-阿尔德反应的加成方式形成二聚体，然后再与单体反应而产生能引发反应的自由基：



式中 M 代表单体；P 代表聚合物。

（丘坤元）

热拉尔

C.-F. (Charles-Frédéric Gerhardt 1816 ~ 1856) 法国有机化学家。1816年8月21日生于斯特拉斯堡，1856年8月19日卒于巴黎。他青年时代曾在德国卡尔斯拉赫工艺学院和莱比锡商学院学化学。1836年在吉森大学做 J. 李比希的学生，继续攻读化学。1838年在巴黎工学院担任 J.-B.-A. 杜马的化学助手。1841年获蒙彼利埃大学的博士学位，1844~1848年，任该校化学教授。1851年在巴黎与 A. 洛朗同建一个教学实验室。1855年任斯特拉斯堡大学化学和药物学教授。

热拉尔对 19 世纪的有机化学，特别是结构理论方面有重大贡献。1843年他建议改革原子量系统，把分子量定义为“物质在气态时占与 2 克氢相同体积的重量”，这样推演出的分子式称为“二体积式”；他认为有机化合物中存在“同系物”，提出“同系列”的概念，认为碳氢化合物的同系列都有自己的代数组成式。1853年他通过对取代反应的研究，提出了新的类型说，把当时已知的有机化合物分别纳入水、氯化氢、氨、氢四种基本类型，认为这四种母体化合物中的氢被各种基团取代，可得到各种有机化合物。热拉尔的著作主要有《有机化学专论》和《有机化学概论》等。

(王伯英)

热-力分析

(thermomechanical analysis) 研究恒负荷下高聚物的形变随温度的变化的分析方法, 也称温度应变法, 英文缩写 TMA。热-力分析中在一定形状的试样上施以规定的负荷, 在升温或降温过程中, 试样产生各种转变, 其模量因所转变的状态而异, 故应变也随之不同。一般, 借连接在压杆上的差动变压器的铁芯的移动来记录应变的大小。随压头形状和夹具机构的不同, 可相应得到温度-应变图(见图) 或温度-模量(压缩、拉伸或弯曲) 图, 简称 TMA 图。

用此装置也可作蠕变试验或测定针入法软化温度等。如果采用杠杆平衡法或浮力法抵消压杆重量, 则压杆仅起传递长度变化的作用, 可使试样在不受负荷的情况下进行试验, 所得结果即为试样的线膨胀, 据此可计算其线膨胀系数。

如果装置附有自动微分单元, 还可从累积型的 TMA 曲线获得微商型的热-力分析曲线(DTMA 曲线), 此曲线的形状与差示扫描量热法 DSC 曲线相似, 在研究高聚物转变时, 可以相互印证。

(陈东霖)

热力学第一定律

(first law of thermodynamics) 即能量守恒定律。它可以表示为“孤立系统的内能不变”。它是人类经验的总结, 不能用任何别的原理来证明。从它导出的结论, 还没有发现与事实有矛盾。根据热力学第一定律可以设想, 要制造一种机器, 它既不靠外界供给能量, 本身也不减少能量, 却不断地对外做功, 这是不可能的。人们把这种假想的机器称为第一类永动机。因此第一定律也可以表述为“第一类永动机是不可能造成的”。反过来, 第一类永动机永远不能造成, 也就证明了第一定律是正确的。

热力学第一定律的思想最初是由德意志物理学家 J.R. 迈尔在实验的基础上于 1842 年提出来的。在此之后, 英国物理学家 J.P. 焦耳做了大量实验, 用各种不同方法求热功当量, 所得的结果都是一致的。也就是说, 热和功之间有一定的转换关系。以后经过精确实验测定得知 1 卡=4.184 焦。1847 年德意志科学家 H.von 亥姆霍兹对热力学第一定律进行了严格的数学描述并明确指出: “能量守恒定律是普遍适用于一切自然现象的基本规律之一。”到了 1850 年, 在科学界已经得到公认。

热力学系统由状态 1 经过一个过程到达状态 2 后, 系统的内能一般会发生改变。根据能量守恒定律可得:

$$U=Q-W \quad (1)$$

式中 $U=U_2-U_1$, 为系统的内能增量; Q 为在此过程中系统从环境所吸收的热量; W 为在此过程中系统对环境所做的功。式 (1) 是热力学第一定律的数学表达形式。

式 (1) 中 U 是状态函数, 即 U 的数值只取决于系统的始态和终态, 而与系统由始态变到终态所经过的具体过程无关, 而其中 Q 和 W 则与过程有关。应用式 (1) 时须注意 Q 和 W 的正负号为: 系统吸热 $Q>0$, 系统放热 $Q<0$; 系统对环境做功 $W>0$, 环境对系统做功 $W<0$ 。

若系统状态发生一个微小变化, 则热力学第一定律就写成:

$$dU= Q- W \quad (2)$$

式中 Q 和 W 分别为过程的微小的热量和微小的功, 它们不是全微分, 所以用“ ”而不用“d”来表示, 以与全微分表示区别。

参考书目

W.J.Moore, Physical Chemistry, Longman Group, Lon-don, 1972.

(朱文涛)

热力学第二定律

(second law of thermodynamics) 也称能量耗散定律, 是热力学中关于过程进行的方向性的定律。基本内容可以概括为: 凡涉及热现象的过程都是不可逆的; 而且不可逆过程所产生的效果, 不论用任何办法, 都不能完全恢复原状而不引起其他变化。

热力学第二定律是一条经验定律, 因此有许多种表述方式, 最早的表述方式分别由德国物理学家 R. 克劳修斯于 1850 年和英国物理学家开尔文于 1851 年提出。

热力学第二定律并不能从任何其他自然定律推导出来, 它的正确性是由它的推论都与实际现象相符而得到验证的。正因为这个原因, 热力学第二定律的结论有普遍适应性。

可逆过程和不可逆过程 可逆和不可逆的概念在热力学第二定律中有至关重要的作用。所谓可逆过程是指这样一种过程: 每一步都可在相反的方向进行, 而不在环境中引起其他变化; 也就是说, 当在与原方向相反的方向进行时, 系统和环境在过程中每一步的状态都是原来正向进行时状态的重演。相应地, 不符合这个条件的过程是不可逆过程。

只有无限缓慢的、系统始终无限接近于平衡态的过程(称为准静态过程) 才是可逆的。因此, 可逆过程仅是一种理想化的过程, 实际过程都不是可逆的。这表现为自然界中的各种事件总是自发地向单一的方向发展。例如, 当两个温度不等的物体接触时, 低温物体总是自动地从高温物体吸收热量, 而高温物体不会自动地从低温物体吸收热量; 当两种气体放入一个孤立的容器中时, 它们总是自发地趋于均匀混合的状态, 而一旦混合以后就不会自发分开。化学反应在确定的条件下也总是向确定的方向进行。正是从大量的事实中, 才得出以下结论: 所有的自发过程都是不可逆的。这一结论构成了热力学第二定律的基础。

热机和制冷机 历史上, 热力学第二定律的发现主要基于法国工程师 S. 卡诺的理想热机工作原理。所谓热机是指通过循环过程把热能转换为机械能的装置或系统, 例如蒸汽机和内燃机。所谓循环过程是指始态和终态相同的过程。

卡诺在总结了热机工作过程的最本质的内容后, 于 1824 年发表了“关于火的动力和发展这种动力的合适机器的感想录”的论文, 指出: 热机必须工作于两个热源之间, 从高温热源吸收热量, 又把吸收的部分热量释放给低温热源, 只有这样, 才能把从高温热源吸收的部分热量转化为有用的机械功。

热机对外做的功 W 和它从高温热源吸收的热量 Q_1 之比 称为热机的效率 (记作 η) :

$$\eta = W/Q_1 \quad (1)$$

如果把热机向低温热源放出的热量记作 Q_2 , 则利用热力学第一定律, 可将式 (1) 写作:

$$\eta = 1 - Q_2/Q_1 \quad (2)$$

如果把热机的工作过程反向进行, 有可能把热量从低温热源传到高温热源, 但与此同时, 必定要消耗机械功 (或其他功, 如电功)。这种通过消耗机械功 (或其他功) 把热量由低温热源传到高温热源的装置称为制冷机。制

冷机的工作性能可以用下式定义的工作系数 来表征：

$$=Q_2/W \quad (3)$$

式中 Q_2 是从低温热源吸收的热量； W 是外界做的功。

卡诺循环和卡诺定理 卡诺在他的 1824 年的论文中引入了后来以他的姓命名的循环——卡诺循环——概念，这一概念在热力学第二定律的历史发展中起过极为重要的作用。

卡诺循环由下列四步可逆过程组成（见图，其中 p 和 V 分别代表系统的压力和体积）：具有固定质量的工作物质从温度为 t_1 的状态 A 出发，作绝热膨胀，沿曲线 AB 到达温度为 t_2 的状态 B；从状态 B 出发，作等温压缩，沿曲线 BC 到达状态 C，其间向低温热源（冷凝器）放出热量 Q_2 ；从温度为 t_2 的状态 C 出发作绝热压缩，沿曲线 CD 到达温度为 t_1 的状态 D；从状态 D 出发，作等温膨胀，沿曲线 DA 回到状态 A，其间从高温热源吸收热量 Q_1 。

在循环过程终了时，工作物质回到原来的状态。一个循环过程总的效果是工作物质从高温热源吸收了热量 Q_1 ，向低温热源放出了热量 Q_2 ，同时对环境做了功 W （图中曲线内的面积）。 W 和 Q_1 之比即为循环的效率。

卡诺循环属于可逆循环。如果仅仅给定两个热源的温度，可以实现多种不同大小的卡诺循环，还可以实现各种各样的非卡诺循环（不可逆循环）。不同的循环可以具有相同的或不同的效率。卡诺在 1824 年的论文中指出：所有工作于两个一定温度的热源之间的循环，以可逆循环的效率最高。这就是有名的卡诺定理。

从卡诺定理可以得到一个重要的推论：所有工作于两个一定温度的热源之间的卡诺循环的效率相同。

根据上述推论，开尔文于 1848 年定义了一种与工作物质的性质无关的热力学绝对温标（见热力学温标）。对于可逆循环，高温热源与低温热源的热力学温度（记作 T_1 和 T_2 ）与 Q_1 和 Q_2 之间满足如下关系：

$$Q_2/Q_1=T_2/T_1 \quad (4)$$

从式（2）和式（4）以及卡诺定理，应有：

$$1-T_2/T_1 \quad (5)$$

式中等号适用于可逆循环过程。如果规定吸收的热量为正，放出的热量为负（即将 Q_2 记作 $-Q_2$ ），则从式（2）和式（5）可得到：

$$Q_1/T_1+Q_2/T_2 \geq 0 \quad (6)$$

推广到依次与 n 个热源接触的循环过程，可有：

$$\sum_{i=1}^n Q_i / T_i \leq 0 \quad (7)$$

式中 Q_i 为系统从温度为 T 的第 i 个热源吸收的热量。对于更普遍的循环过程，式（7）应写作：

$$\oint \delta Q / T \leq 0 \quad (7')$$

式中 Q 为系统从温度为 T 的热源吸收的微热量。式（6）、（7）或（7'）是有名的克劳修斯不等式。

热力学第二定律的表述方式 克劳修斯和开尔文对卡诺定理进行分析

后，分别于 1850 年和 1851 年得出了热力学第二定律的两种表述方式。

克劳修斯表述 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

开尔文表述 不可能从单一热源吸取热量使之完全变为功而不产生其他影响。

这两种表述虽然表面上很不相同，但本质上是相同的。它们都反映了自发过程的不可逆性。克劳修斯表述反映了传热过程的不可逆性，而开尔文表述反映了热功转换过程的不可逆性。可以证明，这两种表述是完全等价的。

卡拉西奥多里表述 在一个物体体系的任一给定的平衡态的附近总有这样的态存在，从给定的态出发不可能经绝热过程到达。

路易斯-兰德爾表述 实际发生的过程都是不可逆过程。

在 20 世纪 40 年代以来的许多文献中，热力学第二定律有更详细的表述：对于任何一个宏观系统，存在一个状态函数 S ，叫做熵。如果系统由几个部分组成，则总熵等于每一部分的熵的和。熵的变化可表示为两部分之和：

$$dS = d_e S + d_i S \quad (8)$$

式中 $d_e S$ 表示由与外界的相互作用引起的对系统的熵变的贡献， $d_i S$ 表示由系统内部的变化过程对熵变的贡献，即由系统内部产生的熵。 $d_i S$ 永远不会是负值。当系统发生可逆变化时， $d_i S$ 等于零；而当系统发生不可逆变化时， $d_i S$ 大于零，因而

$$d_i S \geq 0 \quad (9)$$

对于与外界既不能交换物质又不能交换能量的孤立系统， $d_e S = 0$ ，因而从式 (8) 和式 (9) 可得：

$$dS \geq 0 \quad (10)$$

这是热力学第二定律通常的数学表示形式。对于那些能与外界交换热量但不能交换物质的封闭系统，可有：

$$d_e S = Q/T \quad (11)$$

式中 Q 为系统从外界吸收的热量。故对封闭系统，可有：

$$dS \geq Q/T \quad (12)$$

这是热力学第二定律的又一种通常的数学表示形式。而不等式 (9) 可以看作是热力学第二定律最一般的数学表示形式。

第二类永动机 在热力学第一定律确立以前，人们曾幻想制造一种机器，这种机器可以不需要外界供给能量而能不断地对外界做功。这种幻想的机器称为第一类永动机。热力学第一定律的确立，宣告了这类永动机是不可能造成的。在此之后，又有人幻想制造出一种机器，这种机器可以从单一热源取热，使之完全变为有用的功而不产生其他影响。如果这类机器可以造成，则可以无限制地从单一热源（例如海洋）取热而不停地做功。这类机器称为第二类永动机。第二类永动机并不违反热力学第一定律，但是违反热力学第二定律。因此热力学第二定律的确立，宣告了第二类永动机也是不可能造成的。事实上，热力学第二定律本身有时被说成是：第二类永动机是不可能造成的。

热力学第二定律的本质和限制 严格地说，所谓“一个过程是不可逆的”并不意味着这一过程的逆过程是绝对不可能发生，而只是指发生这种逆过程的几率非常非常小。因此热力学第二定律的本质是：一切不可逆过程皆是系

统从一种几率小的状态变到几率大的状态的过程。热力学第二定律的这种本质解释最早是由奥地利物理学家 L. 玻耳兹曼作出的。

因为关于几率的讨论只适用于由很多结构单元（原子、分子……）组成的体系，因此只有对于由很多结构单元组成的体系，热力学第二定律的结论才是适用的。

参考书目

F.O.Koenig , On the Various Statement of the Second Law of Thermodynamics , Survey of Progress in Chemistry , Vol.7 , Academic Press , New York , 1976.

（李如生）

热力学第三定律

(third law of thermodynamics) 表述为在绝对零度时, 所有纯物质的完善晶体的熵值为零。1906 年德国的物理化学家 W.H. 能斯脱在实验的基础上提出: 当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, 凝聚物系等温过程的熵变 ΔS 也趋近于 0:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta S(T) = 0$$

这就是能斯脱热定理。它意味着, 当温度趋近于绝对零度时, 所有凝聚物系的熵值有一个相同的极限值。

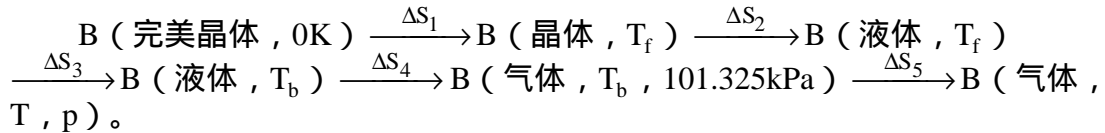
1912 年德国物理学家 M. 普朗克在能斯脱热定理的基础上, 进一步假设当温度趋近于绝对零度时, 所有纯液体和纯固体的熵值为零:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S = 0$$

然而, 后来的实验事实和统计热力学对熵的讨论都表明, 有些纯态物质如过冷液体和某些固态化合物在绝对零度时仍有一个正的熵值。为此, 美国物理化学家 G.N. 路易斯和 M. 兰德尔于 1923 年在他们合著的《化学物质的热力学和自由能》一书中对普朗克的假设作了修改, 指出: 在绝对零度时, 所有纯物质的完美晶体的熵值为零。这就是现在认为比较严格的热力学第三定律的表述。所谓完美晶体, 是表示系统内部已经处于热力学平衡的晶体 (即内部完全有序的晶体)。

热力学第三定律和热力学第一定律、热力学第二定律一样, 也是人们对某些实验现象加以归纳、总结而提出的一种假设, 是无法从理论上加以证明的。

第三定律在热力学中主要用于计算各种指定状态下的熵值。例如, 求某气体 B 在温度为 T , 压力为 p 时的摩尔熵值, 可设计如下途径:



上述过程中 T_f 、 T_b 分别为物质 B 的正常熔点和正常沸点。熵变 S_1 、 S_2 、... 可分别用量热的方法求出 (低温下晶体的热容可由德拜公式计算)。将 S_1 、 S_2 、... 相加, 即为过程 B (完美晶体, 0K) — B (气体, T, p) 的摩尔熵变 S_m , 根据热力学第三定律, $S(\text{完美晶体}, 0\text{K}) = 0$, 所以上述过程的 S_m 即为物质 B 在温度为 T , 压力为 p 时的摩尔熵值。

由上述方法求出的物质的熵值称为该物质在指定状态下的规定熵或第三定律熵 (有些书上称为绝对熵)。若物质处于标准状态, 则称该规定熵为标准熵, 记作 $S_m^\circ(T)$ 。

1940 年英国物理学家 R.H. 否勒和 E.A. 古根海姆还提出了热力学第三定律的另一种表述方法: “任何系统都不能通过有限的步骤使自身温度降低到绝对零度。” 热力学第三定律的这两种表述方法是互相有联系的, 但在化学热力学中第一种说法应用得更广。

参考书目

M.L. McGlashan, Chemical Thermodynamics, Academic Press, London,

1979.

(薛芳渝)

热力学过程

(thermodynamic processes) 热力学系统的状态变化过程。热力学过程是多种多样的, 在处理热力学问题时经常遇到下面几种典型过程: 等压过程, 环境压力保持恒定, 而且系统始态和终态的压力都等于环境的压力; 等温过程, 环境温度保持恒定, 而且系统始态和终态的温度都等于环境的温度; 等容过程, 系统的体积始终不变化的过程, 等容过程中系统不做体积功; 绝热过程, 系统与环境无热交换的过程; 循环过程, 系统由始态出发, 经过一系列变化又回到始态的过程。

实际的状态变化必须通过某种动力才能发生。因此, 若系统所处的始平衡态被破坏以后又到达一个终平衡态, 则始终两态之间的每一个中间状态都是非平衡态。在热力学中有一种理想化的过程, 即此过程中的任何一个中间状态都无限接近平衡态。如果系统经过这种过程由状态(1)变到状态(2)之后, 当系统沿该过程的逆过程回到原来状态时, 则原来过程对环境所产生的一切影响同时被消除(即环境也同时复原)。这种理想化的过程就称为可逆过程。相反, 如果用任何方法都不可能使系统和环境完全复原, 则称为不可逆过程。

可逆过程有如下特点: 整个过程进行的速度无限缓慢; 二向重演性, 即循着原过程的逆过程可以使系统和环境完全恢复到原来状态。

热力学中重要的可逆过程有: 气体的等温可逆膨胀(或压缩)过程: 气体膨胀过程中系统压力必大于外压, 即 $p > p_{\text{外}}$ 。可逆膨胀过程中系统压力与外压相差无限小, 即 $p_{\text{外}} = p - dp$ 。这就保证了过程进行无限缓慢; 另外, 系统在此过程中无摩擦力, 这就保证了过程二向重演。对于不可逆膨胀过程, 体积功 W_{ir} 为:

$$W_{\text{ir}} = \int_{p_{\text{外}}} dV = \int (p - \Delta p) dV$$

而对于可逆膨胀过程, 体积功 W_{r} 为:

$$W_{\text{r}} = \int_{p_{\text{外}}} dV = \int (p - dp) dV = \int p dV$$

比较以上两式, 显然 $W_{\text{r}} > W_{\text{ir}}$ 。换言之, 等温可逆过程中系统做最大功。

可逆加热(或冷却)过程: 可逆加热过程须有一个温度比系统温度高 dT 的变温热源。在过程中, 热源与系统之间始终保持 dT 温差, 热源温度以无限缓慢的速度上升。或者说, 用无限多个温度逐次相差 dT 的热源, 将过程分为无限多段, 而每一段用一个热源; 冷却时, 在反方向上重复同样的理想程序。

可逆蒸发(或凝聚)过程: 当液体和它的饱和蒸气平衡共存于一个装有活塞(假定无摩擦)的容器中时, 活塞上的外压等于液体的饱和蒸气压。如果将外压减去一个无限小压差 dp , 则蒸气膨胀, 使得其压力小于饱和值。于是液体中的分子开始蒸发, 以使内外压差保持 dp 。这样, 无限小压差的存在, 便使蒸发过程继续进行下去。压差无限小, 过程无限缓慢。过程在恒温环境中进行, 温度及压力皆保持不变。如果将外压加上一个无限小 dp , 则与上述过程相反, 蒸气凝聚过程便会连续进行下去。

自然界所有的实际过程都是不可逆的。热力学中的可逆过程只是一种科学的抽象, 但可逆过程的概念十分重要。一些重要热力学函数的增量, 往往

需要通过可逆过程来求得。

参考书目

傅鹰著：《化学热力学导论》，科学出版社，北京，1963。

（朱文涛）

热力学函数基本关系式

(fundamental equations of thermodynamic functions) 对于封闭系统, 将热力学第一定律与热力学第二定律相结合, 可以得到如下一组关系式:

$$dU=TdS-pdV \quad (1)$$

$$dH=TdS+Vdp \quad (2)$$

$$dA=SdT-pdV \quad (3)$$

$$dG=-SdT+Vdp \quad (4)$$

式中 U 为内能; H 为焓; A 为亥姆霍兹函数; G 为吉布斯函数; S 为熵; T 为热力学温度; V 为体积; p 为压力。这一组关系式就称为封闭系统的热力学函数基本关系式。式 (1) ~ (4) 只适用于内部平衡且不做非体积功的封闭系统。

利用上述基本关系式的积分, 可以求得一个封闭系统经历一个任意可逆过程后状态函数的变化。对于只由两个独立变量便可描述的封闭系统 (即没有不可逆的化学变化和相变化的封闭系统), 上述基本关系式实际上可看作状态函数 U 、 H 、 A 和 G 的全微分表达式。无论过程是否可逆, 它们的积分都存在, 且只由系统的始、终态决定。因此, 对这样的系统, 不可逆过程的状态函数的变化, 也可由上述基本关系式积分求得。

利用封闭系统的热力学基本关系式, 还可以推导出许多重要的关系式。例如, 从式 (1) ~ (4) 可导出:

$$T=(\partial U/\partial S)_V=(\partial H/\partial S)_p \quad (5)$$

$$P=-(\partial U/\partial V)_S=-(\partial A/\partial V)_T \quad (6)$$

$$V=(\partial H/\partial P)_S=(\partial G/\partial p)_T \quad (7)$$

$$S=-(\partial A/\partial T)_V=-(\partial G/\partial T)_p \quad (8)$$

利用数学上的全微分性质, 还可由式 (1) ~ (4) 导出:

$$(\partial T/\partial T)_S=-(\partial P/\partial S)_V \quad (9)$$

$$(\partial T/\partial P)_S=(\partial V/\partial T)_p \quad (10)$$

$$(\partial S/\partial V)_T=(\partial P/\partial T)_V \quad (11)$$

$$(\partial S/\partial P)_T=-(\partial V/\partial T)_p \quad (12)$$

式 (9) ~ (12) 称为麦克斯韦关系式组。利用此关系式, 可把一些实验上难以测量的量 [如 $(\partial S/\partial p)_T$] 转化为易于测量的量 [如 $(\partial V/\partial T)_p$]。

利用麦克斯韦关系式, 可从式 (1) 和 (2) 导出:

$$(\partial U/\partial V)_T=T(\partial p/\partial T)_V-P \quad (13)$$

$$(\partial H/\partial p)_T=-T(\partial V/\partial T)_p+V \quad (14)$$

式 (13)、(14) 描述了系统的内能 U 和焓 H 随系统的体积和压力的变化关系, 通常称为热力学状态方程。

对化学组成可变的均相系统, 式 (1) ~ (4) 可改写为:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_B dn_B \quad (15)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_B dn_B \quad (16)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_B dn_B \quad (17)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B \quad (18)$$

式(15) ~ (18)称为开放系统的热力学函数基本关系式。式中 μ_B 为系统中物质 B 的化学势； dn_B 为物质 B 的物质的量的微小变化值。

如果系统在变化过程中除体积功和化学功外还有其他功（如电、磁、表面功等），则热力学函数基本关系式的形式为：

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_B dn_B - W \quad (19)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_B dn_B - W \quad (20)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_B dn_B - W \quad (21)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B - W \quad (22)$$

式中 W 为除体积功以外的其他功。

(薛芳渝)

热力学平衡

(thermodynamic equilibrium) 在没有外界影响的条件下, 如果某个系统各部分的宏观性质(如系统的化学成分, 各物质的量, 系统的温度、压力、体积、密度等等) 在长时间内不发生任何变化, 则称该系统处于热力学平衡状态。不受外界影响的任何系统, 总是单向地趋向平衡状态。

在统计力学中, 系统的宏观性质是相应的微观量的统计平均值。当系统处于热力学平衡时, 系统内的每个分子仍在处于不停的运动中, 系统的微观状态也在不断地发生变化, 只是分子微观运动的某些统计平均值不随时间而改变。因此, 热力学平衡是一种动态平衡, 称为热动平衡。

一个热力学系统必须同时达到下述几方面的平衡, 才能处于热力学平衡状态。

热平衡 如果系统内没有隔热壁存在, 则系统内各部分的温度相等。如果没有隔绝外界的影响, 在系统与环境之间没有隔热壁存在的条件下, 当系统达到热平衡时, 则系统与环境的温度也相等。

力学平衡 如果没有刚性壁的存在, 则系统内各部分之间没有不平衡的力存在。如果忽略重力场的影响, 则达到力学平衡时系统内各部分的压强应该相等。如果系统和环境之间没有刚性壁存在, 则平衡时系统和环境之间也没有不平衡的力存在, 系统和环境的边界将不随时间而移动。

相平衡 如果系统是一个非均相的, 则平衡时系统中各相可以长时间共存, 各相的组成和数量都不随时间而改变。相平衡的条件是: 系统中的 B 组元在各相中的化学势相等, 即 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \dots$, 式中 μ_B^α 、 μ_B^β 、 \dots 分别为 B 组元在 相、 相、 \dots 中的化学势。

化学平衡 系统内各物质之间如果可以发生化学反应, 则达到平衡时系统的化学组成及各物质的数量将不随时间而改变。对于化学反应 $\sum_B \nu_B B = 0$ 来

说, 在等温等压下平衡的条件是:

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

式中 B 为包含在反应中的分子或原子的符号; ν_B 为物质 B 的化学计量数; μ_B 是物质 B 的化学势。

参考书目

傅鹰著:《化学热力学导论》, 科学出版社, 北京, 1963。

(薛芳渝)

热力学同位素效应

(thermodynamic isotope effect) 见同位素效应。

热力学温标

(thermodynamic temperature scale) 根据热力学第二定律定义的一种温标，其中两个热源温度之比等于完成卡诺循环的热机从一个热源所吸收的热量与该热机向另一个热源所排出的热量之比；相应的温度称为热力学温度，用 T 表示，单位为开[尔文]，即 K ，为水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。热力学温标的零点规定为使热机效率等于 1 的低温热源的温度。热力学温标是首先由英国物理学家开尔文规定的一种温度标准，因此也称开尔文温标。可以证明，热力学温标与绝对温标（也称理想气体温标）相同，它们都用符号 T 表示。

(朱文涛)

热力学系统

(thermodynamic system) 在处理热力学问题时，所研究的任何一部分真实世界即称为热力学系统，也称体系、物系。系统以外的一切物质或空间称为环境。热力学系统含有大量（如 10^{23} ）的微观粒子（分子、原子、离子、电子等）。

根据热力学系统与环境的关系，可将系统分为三类：孤立系统，也称隔离系统，这种系统与环境之间没有任何物质和能量交换，它不受环境的影响；封闭系统，也称关闭系统，这种系统与环境之间只有能量交换而无物质交换，但并不意味着系统内不发生化学反应而改变其成分；开放系统，这种系统与环境之间既有能量交换，又有物质交换。

由于不可能将系统与环境完全隔离开，而隔离的材料不可能是绝对不传热、不导电、不透光的，因此不存在绝对的孤立系统。在处理具体热力学问题时，为了使问题简化，可忽略一些不重要的因素而近似地把系统视为孤立系统。

系统与环境的选是人为的。同一个热力学问题，如果系统选得恰当，往往能使问题解决起来方便简捷。例如，在一个内部装有电阻丝的绝热密闭容器中盛有氢气和氧气的混合物，当此容器通电后，氢和氧便发生反应，生成水蒸气。对此问题进行热力学处理时，若选容器及其中所含物质为系统，则为封闭系统；若连同电源一起选为系统，则为孤立系统。系统的这种人为选择完全是为了处理问题的方便，而不是系统和环境本身有什么本质上的不同。

(朱文涛)

热力学状态

(thermodynamic state) 热力学系统的状态。是由一些宏观的性质如质量、温度、压力、体积或组成等来描写和规定的。这些用来规定状态的性质叫做热力学变量或状态性质，一旦规定了状态的热力学变量，其他平衡状态性质就是这些变量的函数，称为热力学函数或状态函数。至于用哪几种性质规定体系的状态，则有一定的任意性。如果系统的宏观性质都不随时间发生变化而处于定值时，称系统处于平衡状态。

系统性质 分为两类： 容量性质，在一定条件下其数值大小与系统中所含物质的量成正比，具有加和性，例如质量、体积、内能和熵等； 强度性质，其数值大小与系统中所含物质的总量无关，不具有加和性，例如温度、压力、密度等。

状态函数 有如下两个特征： 系统的状态确定后，它的每一个状态函数都有一个唯一确定的数值，即每一个状态函数都是系统状态的单值函数。例如体积是状态函数，当系统的状态确定后，其体积就有唯一确定的数值。

当系统从一个平衡状态变到另一个平衡状态时，其一部分或全部状态函数值便会发生变化，状态函数变化量的大小只决定于系统的始态和终态，与变化所经历的途径无关。

用数学语言表示这两个特征时，则状态函数的微小变量是全微分。例如，一定量的某理想气体的压力 p 是状态函数，它可以表示成温度 T 和体积 V 的函数：

$$P=f(T,V)$$

则 dp 是全微分，即：

$$dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

凡是状态函数，一定具有以上两个特征。反之，如果系统的某个物理量具有上述两个特征，则它一定是状态函数。

状态方程 同一个热力学系统的许多状态函数之间，并不是相互独立、彼此无关的。如果系统的某一个状态函数发生变化，至少另外一个甚至几个状态函数也会发生变化。因此要规定系统的状态，并不需要确定所有状态函数，只要确定其中少数几个，其他的也就随之而定了。经验告诉我们，对于一个已确定量的物质的单组分、单相系统，只需要规定两个状态函数，就能够确定它的状态。也就是说，这类系统的热力学平衡条件可用以下关系式来表示：

$$f(T, p, V)=0$$

这个关系式就叫做状态方程，它具体地描述了系统处于平衡状态时各状态函数和状态性质之间的定量关系。例如，理想气体状态方程为：

$$PV=nRT$$

式中 n 为理想气体的物质的量（基本单元是分子）； p 和 V 分别为理想气体的压力和体积； T 为理想气体的热力学温度； R 为理想气体常数。

对于 1 摩尔理想气体，状态方程 $pV=RT$ 在 (p, V, T) 坐标系中的几何图象是一个曲面，称为状态曲面。状态曲面上的点与系统的平衡状态是一一对应的。

参考书目

王竹溪著：《热力学》，高等教育出版社，北京，1955。

（朱文涛）

热容

(heat capacity) 物质的热力学性质之一，热力工程设计和过程热平衡计算的基础热数据。在任一过程中，加给体系的热量与体系由此发生的温度的变化之比，被定义为体系的热容。它又分为真热容和平均热容。在温度 T 时的真热容 C 相应于一个无限小的温度变化：

$$C = Q/dT \quad (1)$$

在温度 $T_1 \sim T_2$ 间的平均热容 \bar{C} 相应于有限的温度变化：

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

式中 Q 为把体系从 T_1 加热到 T_2 所需要的热量。热容的这种定义，适用于任何体系（单组分或多组分的；单相的或多相的）。物理化学中常指由单组分组成的单相体系。

若体系的质量为 1 克，则其热容称为比热容或比热 c ，若质量为 1 摩尔，则称摩尔热容 C 。显然，比热容和摩尔热容可以是真热容也可以是平均热容，它们的关系为：

$$\bar{C}_{T_1 \sim T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (3)$$

比热容的单位是焦/(千克·开)，而摩尔热容的单位则是焦/(摩尔·开)。

定容热容和定压热容 由于热量 Q 与过程的途径有关，必须指出决定途径的条件，热容才有确定的值。化学热力学中最常用的是等容和等压过程，在等容下得到摩尔热容 $C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$ ；在等压下得到摩尔热容 $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$ 。在等

容过程和等压过程中，对无限小的变化来说，根据热力学第一定律可以得到 $Q_v = dU$ 和 $Q_p = dH$ ，式中 dU 和 dH 分别为体系内能和焓的变化。由此得到摩尔热容、内能与焓相关联的表达式：

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (4)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

由上式可知，定容热容等于体积不变时内能随温度的变化率；定压热容等于压力不变时焓随温度的变化率。这两个关系式既可用于纯物质，也可用于恒组成的任意均相体系。

C_p 和 C_v 具有一定的关系， C_p 恒大于 C_v 。因为物质在等压下加热时，做了压力-体积功，故 C_p 。与 C_v 之差值，就等于等压过程中体系对外界所做的膨胀功。热力学第一定律给出了这一差值的精确表达式：

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T \quad (6)$$

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{KT} \quad (7)$$

式中V是物质的摩尔体积； β 为等压体膨胀系数， $\beta = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P/V}$ ； K_T 为等温压缩系数， $K_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T/V}$ 。 β 、 K_T 、V、 C_p 均可由实验测出，利用式(7)可计算出 C_v 。

对于理想气体，可由式(6)导出：

$$C_p - C_v = R \quad (8)$$

式中R为气体常数。

气体的定压热容与定容热容之比称为热容商，用 γ 表示：

$$\gamma = C_p / C_v \quad (9)$$

在中等压力下，单原子气体的 C_v 约为 $3R/2$ ， γ 约为1.67， C_v 随T的变化很小。对于双原子气体，在室温和中等压力下， C_v 近似为 $5R/2$ ， γ 为1.42~1.40， C_v 随T的变化通常较小。对于三原子气体，在适当压力下， C_v 约从 $3R$ 变化到 $3.5R$ ； C_v 随T的变化较大， γ 也变小。对于含有三个以上原子的气体，不能归纳出一般性的结论。但当分子的复杂性增加时，热容也随之增加，温度对热容的影响也加大，而 γ 则减小。

在几个大气压之内，压力对气体热容的影响很小，通常可以忽略。

固体热容的经验定律 杜隆-珀替摩尔原子热容定律 其内容为：在室温下固体单质的定压热容 C_p 近似等于 6.2 卡/(摩尔·开)，例如金的 C_p 为 6.0 ，镍为 6.2 ，铅为 6.4 。但对于原子量低于 39 的某些轻元素，误差可能很大。例如，碳(石墨)的 C_p 为 2.1 ，硼为 2.9 ，硅为 4.8 。

柯普-诺伊曼化合物热容加和定律 其内容为：在室温和常压下，一个化合物的摩尔热容近似等于组成该化合物的元素摩尔原子热容之和，即化合物的热容 $C_p = 6.2n$ ，式中n为分子中的原子数。例如，氯化锂的 C_p 计算值为 12.4 ，实测值为 12.2 。但例外的情况也很多，误差也比较大。

经典动力学根据能量均分原理对上述两个定律作了理论解释。按照这一原理，1摩尔物质在每一个运动自由度上分配的热容 C_v 等于 $R/2$ ，固体晶格中的原子和离子取六个自由度(其中三个是动能的，另外三个是势能的)，所以对1摩尔原子而言， $C_v = 6 \cdot (R/2) = 3R$ ，即近似为 6 卡/(摩尔·开)，这就是杜隆-珀替定律。对于由n个原子组成的化合物，则为：

$$C_v = 3nR \quad 6n$$

这就是柯普-诺伊曼定律。

上述经验定律没有反映热容与温度的关系。实验表明，热容是温度的函数，温度是影响热容最重要的参数，几乎所有物质的热容都随温度升高而增加。分子结构愈复杂，热容随温度升高得愈快。在不同温度范围内，热容随

温度变化的情形也不同。以国际上通用的热容标准物质 -氧化铝为例，在 10K 时， $C_p=0.009$ 焦/(摩尔·开)，100K 时， $C_p=12.855$ ；300K 时， $C_p=79.41$ ；1000K 时， $C_p=124.77$ ；1500K 时， $C_p=132.29$ 。若以 10K 的 C_p 为基数，则后面四个温度的 C_p 的增加倍数分别为 1.4×10^3 、 8.8×10^3 、 1.4×10^4 和 1.5×10^4 。由此可见，热容随温度的变化是很显著的。对于晶体物质，其热容随温度变化的一般规律是：在绝对零度附近，热容与 T^3 成正比，接着出现一直线部分，然后在高温时接近杜隆-珀替定律规定的值。

德拜热容理论 经典理论不能解释热容随温度变化的实验事实。A.爱因斯坦、W.H.能斯特、F.A.林德曼和 P.J.W.德拜等人力图从量子理论出发，来说明热容随温度的变化规律。其中以德拜热容理论最为成功。德拜把晶体里的原子当作振动子，如果有 N 个原子，振动子的数目就是 $3N$ ，它们的振动频率 ν 不一致，有低有高，但不超过一最高值 ν_m 。德拜假设晶体是一种连续介质，晶体里的振动过程和声波通过弹性介质所发生的振动的情形相似。根据这个假设，德拜推导出一个复杂的数学公式：

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (10)$$

式中 $x = \frac{h\nu}{kT}$ ； $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$ ； h 为普朗克常数； k 为玻耳兹曼

常数； θ_D 具有温度量纲，包含有物质特有的晶格原子振动的极限频率 ν_m ，故称德拜特征温度。在足够低的温度 ($T \ll \theta_D$) 时，式 (10) 可化简为：

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = AT^3 \quad (11)$$

上式称为德拜低温晶体热容 T 立方公式。此式通常只在 $T < (\theta_D/50)$ 的温度范围内适用。

由式 (11) 可知，热容 C_V 是 T/θ_D 的单值函数，当无量纲值 T/θ_D 相等时，各种物质的热容也相同。这样根据各种物质的 θ_D 值，利用德拜函数

表 $\left(\frac{\theta_D}{T} - C_V \right)$ 即可直接计算热容值。 θ_D 可以从光谱数据计算，也可由

低温热容实验测定。它随物质而异，通常在 100~400K 范围内。例如，铅为 88；汞为 100；金为 170；银为 215；铜为 315；铝为 398；铁为 420；但金刚石为 1860，这是由于它的特殊结构所引起的。

在高温 ($T \gg \theta_D$) 时，式 (10) 可化简为： $C_V=3R$ 。这与经典理论一致，因此德拜理论可以较好地解释晶体热容与温度的关系，算出的 C_V 值与实验曲线也相符合。

液体的热容 尚无实用的理论。在液体里，分子运动可以分为平动、转动和振动三种，但每种运动都受分子间作用力的影响。这种分子间作用力由各种液体的特性所决定，因而使理论处理变得十分复杂和困难。一般来说，同一种物质的液态热容比固态热容稍高，随温度的变化也较小。

实用上，温度对热容的影响常用各种函数式表达。例如，从室温到 1500K，是化学反应工程的很重要的温度范围，在此区间内热容与温度的关系多用下列形式的经验方程式表示：

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (12)$$

或

$$C_p = b_0 + b_1 T^{-1} + b_2 T^{-2} \quad (13)$$

式中 a_0 、 a_1 、 a_2 、 b_0 、 b_1 、 b_2 为用最小二乘法处理一系列热容实验测量值所得到的经验公式的多项式系数。

应用 许多在理论和实际上有用的热力学计算都是以物质的热容数据为基础的。例如，要计算不同温度下物质的特征热力学函数焓、熵、自由能时，最有效的途径就是在很宽的温度范围内直接测量物质的热容。化学热力学中计算反应热随温度的变化，准确求出平衡常数同温度的关系以及根据热力学第三定律计算绝对熵，都需要可靠的热容数据作依据。此外，由于热容是物质非常灵敏的性质，它对研究物质结构、物质中分子或原子之间的相互作用、相变和临界现象，测定物质中微量杂质含量以鉴定纯度等方面也起着特殊作用。在化学和冶金工业方面，例如计算反应器、高炉等的热平衡时，有关的纯物质及其混合物的热容数据就是不可缺少的基本参数。在尖端科学技术方面，例如在人造卫星、航天飞机的防热设计中，就需要应用大量的有关各种复合材料的热容数据。

热容的测定 气体热容的测定法有：直接量热法，例如气体流动量热法。大多数气体热容都是从光谱数据用统计力学的方法计算出的。固体和液体的热容数据几乎都是用量热法测定的。由于测量温区、被测物质和要求的精度不同，所采用的量热方法和量热计的类型也不同，其中使用最多、精度最高的是低温真空绝热量热计（图 1）和高温落入式铜块量热计（图 2）。

图 1 80 ~ 400K 真空绝热量热计 1 抽真空导管 2 真空室法兰盖 3 密封铅垫圈 4 辐射阻挡器 5 导线冷却环 6、9、11 防护屏、绝热屏、样品容器悬挂线 7 接线端 8 带加热器的防护屏 10 带加热器的绝热屏 12 真空室 13 样品容器 14 中心管阱 15 样品加热器 16 铂电阻温度计 17 样品容器散热片

能斯脱设计的真空卡计和 R.W. 本生设计的冰量热计是这两种类型量热计的最初模式，到 20 世纪中期已发展得比较完善，前者用于 10 ~ 550K 时测定物质的真热容，精度达 0.1 ~ 0.05%；后者用于 400 ~ 3000K 时测定平均热容，精度达 1 ~ 0.5%。真空绝热量热计的简单工作原理是：将量热计的真空室抽成高真空后，向样品通入一定量电能 Q ，使其温度升高 T ，与此同时严格控制绝热屏温度，使之与样品容器的温度相等。这样，试样与环境之间就维持绝热条件，通入的电能完全被样品吸收。试样的比热容可根据 $c_p = Q / (T \cdot m)$ 式求出，式中 m 为试样的质量。

图 2 2400 ~ 1700K 落入式绝热铜块量热计 1 铂电极 2 测温热电偶 3 炉盖 4 氧化铝套管 5 加热炉丝 6 保温材料 7 熔丝 8 样品容器 9 落入管 10 循环水套 11 防辐射闸门 12 引线管 13 恒温槽 14 弹簧活门 15 标准测温铂温度计 16 控温铂温度计 17 紫铜块 18 铜块加热器 19 紫铜内衬 20 示差热电堆 21 绝热屏加热器 22 底座

落入式铜块量热计的工作原理是：先将试样置于高温炉内加热到某一温度 T ，然后让其落入到处于室温或水的冰点温度 T_0 的铜块量热计内。由于试样放热而使铜块温度上升 $\Delta T'$ ，根据量热计的能当量 A 便可求出 $T_0 \sim T$ 温度

范围内试样的平均比热容：

$$\bar{c}_p = \frac{A\Delta T}{(T - T_0)m}$$

参考书目

J.P.McCullough and D.W.Scott , ed. , Experimental Thermodynamics ,
Vol.1 , Butterworths , London , 1968.

(谭志诚)

热原子反应机理

(hot atom reaction mechanism) 对核转变过程中高能热原子逐步丢失能量的过程及发生化学反应的历程的描述。它是热原子化学理论研究的一个主要课题。核转变过程中生成的反冲热原子，具有远远超过化学键能的动能。这样的高能热原子，不经过相当程度的冷却，是不能形成新的化学键而结合为新化合物的，只有在失掉相当多的能量之后，才能形成新的化合物。

1947 年美国放射化学家 W.F.利比对热原子的冷却过程提出了著名的台球模型。他假定反冲热原子是刚性的弹子球，与周围介质分子中的原子，做无序的弹性碰撞。每做一次碰撞，就丢失一部分能量，直到丢失了大部分能量而接近于分子热运动的能量时，才与四周的分子碎片结合成一个放射性标记的分子。

根据利比的理论，大体上可以将热原子反应按其能量划分为三类：

真热反应 反冲热原子只经过少数几次碰撞，丢失了一部分能量后，在较高能量下发生的直接反应。

超热能反应 热原子冷却到能量高于周围介质的热能 约相当于化学键能的二、三倍时所发生的反应。

热能反应 热原子冷却到与周围介质达到热平衡之后 在较低能量下与分子碎片发生的复合反应。

50 年代以来，在大量的实验基础上，不断地提出了一些描述热原子化学反应过程的理论模型，其中有些模型已能对一些简单的气相体系的热原子反应机理作些定量的描述。

(刘元方)

热原子化学

(hot atom chemistry) 研究核衰变、核反应及核裂变等原子核转变过程的化学效应的核化学分支学科, 也称核转变化学。自从 1934 年发现了齐拉特-查尔默斯效应以来, 已有了 50 多年的历史。

在研究核转变时发现, 在生成核或子核的过程中, 同时发生着有关分子的化学变化。例如, 用酞菁铜 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_2)_4$ 作为靶化合物, 在中子的照射之下发生 $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$ 核反应, 生成的放射性同位素铜 64 多数以无机的离子态形式存在, 而只有少数保留在原来的络合分子酞菁铜里。原因是生成核铜 64 具有比化学键能大几十倍的反冲能量, 这么巨大的反冲能量破坏了酞菁铜分子中的铜-氮键, 而使大多数的铜 64 原子离开了酞菁铜分子。这种带有很高能量的反冲原子, 称为热原子, 研究这类反冲原子与周围化学环境所起的化学变化, 就是热原子化学的研究范围。

除了将高能反冲原子称为热原子以外, 在核转变过程中, 尤其是在核衰变过程中, 生成核虽然反冲能量很小, 但经常带有好几个正电荷。这种高度电离的激发原子, 也同样被称为热原子。例如, $^{131}\text{Xe}^m$ 经同质异能跃迁后, 子体 ^{131}Xe 原子平均带有 7.9 个电荷。显然, 这种带有几个正电荷的热原子与邻近的原子发生强烈的库仑相斥, 也能使化学键断裂而发生化学变化。

热原子化学的研究范围很广, 涉及周期表中绝大多数元素。曾研究了 (n, γ) 、 (n, p) 、 (n, α) 、 $(n, 2n)$ 、 (n, f) 、 (γ, n) 、 (γ, p) 等核反应的化学效应, 以及 β 衰变、 α 衰变、同质异能跃迁、K 电子俘获、内转换等各种核衰变的化学效应。从物态角度看, 有气相和液相体系的热原子化学, 也有专门研究固相的热原子化学(固相热原子化学)。

在研究方法方面, 近年来注意采用新的物理方法, 如分子束技术, 以补充化学方法的不足; 在理论计算方面, 重视了计算机的使用。过去研究的重点比较集中于观察各种体系的复杂的热原子化学现象, 由此对化学反应机理和模型进行理论性的探讨。现在出现了将热原子化学的基础研究逐步地与分子生物学、医学等实际问题相结合的趋势。

参考书目

T.Tominaga and E.Tachikawa, *Modern Hot-Atom Chemistry and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

(刘元方)

热重量法

(thermogravimetry) 在温度程序控制下测量试样的质量(或重量)随温度变化的一种热分析技术,英文缩写 TG。可在加热过程中连续称量试样质量(或重量)的仪器称热天平。试样在加热(或冷却)过程中如有脱附(吸附)蒸发、升华、脱水、热分解或与气体反应等情况发生时,伴随有重量变化,记录试样重量随温度变化关系的曲线称热重量曲线或 TG 曲线。

简史 1902 年已开始研制热天平,但可供实用的热天平是 1915 年由日本的本多光太郎研制成功的。1945 年开始有照相法记录的热天平出售。热天平在自动化方面的进展,大体上与差热分析仪器相同。

种类 热天平种类很多,按结构分类,有弹簧秤式、刀口式、吊带式和扭动式等;按测量时天平梁位置是否改变分类,有零位法和变位法两种;按试样容器位置分类,则有上皿式、平卧式和下皿式三种。世界上不同型式的热天平约有 160 种,其中商品约 20 多种。

零位法扭力式热天平如图 1 所示,由永久磁铁、线图 1 零位法扭动式热天平圈、光电系统和伺服放大器等构成。天平梁固定在处于两个永久磁铁间的线圈上,梁的一侧有一带孔的遮光片。光源、遮光片和光电池构成光电系统,它的作用在于检测天平梁的位置。伺服放大器的作用是根据光电池信号调节线圈电流,使天平梁保持在平衡位置。此种热天平具有灵敏度高、响应快的特点。

当试样没有重量变化时,天平梁处于平衡位置,光通过遮光片照射到差动式光电池上,光电池上下两部分的光照面积相等,两光电池产生的信号大小相等、方向相反,互相抵消,无信号输出;试样置于电炉中加热,通过热电偶记录其温度,当试样因化学变化发生重量变化时,天平梁偏离平衡位置,光电池上下两部分的光照面积不同,光电池就有信号输出,伺服放大器根据光电池信号调节线圈电流,使天平梁恢复至平衡位置,流过线圈的电流大小正比于重量变化。

热重量曲线 TG 曲线如图 2 所示,以质量(或重量)作为纵坐标,以温度或时间为横坐标。图中 AB 是 TG 曲线中的重量不变部分,称为坪。B 点开始失重,B 点对应的温度 T_i 为反应开始温度。到 C 点反应终止,C 点对应的温度 T_f 为反应终止温度。两坪之间的距离表示所失重量。

由热重量曲线除了可以看出分解的起始和终止温度外,还可以看出试样和分解产物稳定存在的温度区间,并可根据所失重量推测反应产物,但还应借助于其他手段(见差热分析)证实,否则容易作出错误结论。对相继发生的重叠反应来说,要在 TG 曲线上区分两反应是困难的,而导数热重量曲线则能很好分辨。

导数热重量法 是产生热重量曲线对时间或温度的一阶导数的技术,英文缩写 DTG。1953 年 W.L.de 凯泽研制出测定 DTG 曲线的差示热天平,它是通过机械办法获得 DTG 曲线的。1954 年 L. 厄尔迪等报道了 TG- DTG 联记实验结果。

DTG 曲线如图 3 所示,纵坐标表示重量变化率,横坐标表示温度或时间。DTG 曲线以峰形出现,峰面积与每一反应的重量变化成正比。DTG 曲线与 TG

曲线相比，优点是 DTG 曲线能分辨重叠反应，方便而又精确地确定变化开始温度、失重速率最大时的温度和终止温度，便于区分重叠反应的重量变化。TG 曲线和 DTG 曲线的影响因素，除与 DTA 相同外，还有浮力和气体流速。

参考书目

T.Daniels , Thermal Analysis , Kogan Page, London , 1973.

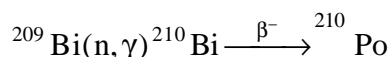
(钱久信 陈东霖)

人工放射性核素的制备和应用

(preparation and application of artificial radionuclides) 人工放射性核素的制备通常是以反应堆和加速器为主要工具, 通过核反应进行的。这些核素所提供的辐射、能量及所具有的核性质, 已在工业、农业、医学、科研等领域中广泛应用, 成为原子能和平利用的一个重要方面。

人工放射性核素的制备 1934年 F. 约里奥-居里和 I. 约里奥-居里发现了人工放射性现象, 这一发现引起了人们广泛的注意和兴趣。许多实验室都用回旋加速器加速的质子、氘和 α 粒子等来轰击各种元素, 发现了许多种核反应, 制备出许多人工放射性核素。但是, 以加速的带电粒子轰击靶核时, 要受到被轰击核的库仑力的排斥。轻核的库仑斥力小, 加速的带电粒子进入轻核发生核反应比较容易; 重核的库仑斥力大, 加速的带电粒子进入重核产生核反应则甚难。中子不带电荷, 不论靶核轻重或所带电荷高低, 它都可以进入并引起核反应。E. 费密等 1934 年用中子源中子照射了 60 种元素, 发现 37 种以发射电子衰变的放射性核素。费密分离、分析了这些核素。这些核素都是通过 (n, γ) 、 (n, p) 或 (n, α) 三种核反应生成的。费密首先发现了这三种核反应。

随着人工放射性核素应用的推广, 不仅要求能够产生或制备多种放射性核素, 而且需要批量生产供应。1942 年前人工放射性核素全靠加速器生产, 但加速器只能照射小量的靶, 而且靶子制备比较困难, 一般还不能作长期照射, 加上核物理实验与之争束流, 故加速器生产供应的放射性同位素有限。核反应堆建成后, 由于能在其中大量地照射各种元素的靶, 制靶又比较容易, 而且可以长期照射; 因此转为以反应堆生产放射性核素为主。反应堆生产所用的核反应仍是费密当年的 (n, γ) 、 (n, p) 和 (n, α) 等几种。 (n, γ) 后跟衰变的反应也是一种很重要的生产方式, 如利用



可生产克级、上千居里的钋 210, 而且产物的原子序数与靶元素不同, 既利于分离, 又可获得无载体的产品。

利用 (n, γ) 核反应生产的核素与靶同为一种元素又比靶的原子数量少很多数量级, 故比活度极小。虽然对某些核素可以用齐拉特-查尔默斯效应来提高其比活度, 如铬 51, 但多数核素还不能利用这一效应达到生产高比活度的产品。加速器则可以通过许多核反应生成与靶元素不同的另一元素的放射性核素, 因而能分离得到无载体的比活度极高的产品。加速器生产的放射性核素虽然价贵量小, 但不可缺少。这些核素除 (d, p) 核反应的外, 都是贫中子核素, 为反应堆所不能生产 (反应堆生产的放射性核素都是丰中子的核素, 以 β^- 衰变)。贫中子放射性核素以 β^+ 或 EC (电子俘获) 衰变, β^+ 伴有 0.511 兆电子伏的湮没辐射, EC 则伴有特征的 X 射线, 都是核医学上需要的比较理想的扫描或显影用核素。电子俘获核的剂量特别小, 更适合医学上应用。随着核医学应用的日趋发达, 60 年代中期以后, 加速器放射性核素的生产又有了很大的发展, 成为人工放射性核素的重要来源之一。核燃料铀 ^{235}U 在反应堆中经过裂变反应 $^{235}\text{U}(n, f)$ 可生成约 300 种裂变产物; 通过 (n, α) 和多次 (n, γ) 核反应还可生成多种锕系元素, 其中小部分产额较高、半衰期不短的产物或元素 (如氡 85、铯 90、铯 137、钷 147、钷 238、钷 239、

镅 241、镅 242、镅 244 等)很有用处。

利用各种粒子(中子、质子、氘核、 α 粒子、光子)制备人工核素 A_ZX (或可能产生的杂质核素)所需的靶核可由图 1 看出。每一方块代表一核素。 N 为中子数, Z 为质子数。一对逆反应,如 (n, \quad) 和 (\quad, n) ,对 A_ZX 的位置是对称的。此图并未包罗一切核反应,如重离子核反应,图中即未列入。

图1生成核素 A_ZX 的核反应与靶核

自 1934 年发现人工放射性以来,发现的人工放射性核素的数目与日俱增,1937 年为 197 种,1963 年超过 1300 种,到 1978 年已超过 2200 种,40 多年来一直以直线速度上升(图 2)。但直到 80 年代中期,经常生产供应的人工放射性核素只有 200 多种。

图 2 人工放射性核素的增长

人工放射性核素的应用 放射性核素的化学行为与它的稳定同位素相同,能与它们一起参加各种反应过程,由于放射性核素随时随地放出辐射,可用辐射仪表进行跟踪探测,提供有关信息,这种技术称为示踪技术。示踪技术在理、工、农、医各方面的应用很广。工业生产过程中的混合、流动、分布、组成、定位等都可用示踪技术来观测、控制。放射性核素示踪及反馈自控系统的采用已成为现代工业的标志和标准技术。

辐射与物质的作用是相互的。辐射对物质的作用,可用于辐射消毒、灭菌和食品辐照保藏,这种工艺的特点是迅速、有效而经济,不需化学处理、高压高温或制冷。辐射使有机物聚合、接枝或交联的作用可用于生产新材料。辐射还可育种、使雄虫不育、防治病虫害、治癌,还可以用于探伤和放射自显影等。

物质对辐射的作用,如减弱其强度或改变其方向,可据以制成厚度计、密度计、表面密度计、料位计、水分计等加以应用。这些仪表不接触、不损坏样品,测量快而连续,可用于高温、高压条件下或有毒、有腐蚀性物品的测量。

放射性核素的衰变能,可用来转化为热能、电能,用作潜水服的热源,边远地区无人气象站、人造卫星的电源和心脏起搏器的能源。(见放射源、放射性标记化合物、放射性产品的质量控制、放射性核素的应用)

参考书目

G.R.Choppin and Rydberg, Nuclear Chemistry, Theory and Applications, Pergamon, Oxford, 1980.

(肖伦)

人工放射性元素

(artificial radioelements)最初通过人工核反应合成而被鉴定的放射性元素。它们是锝、钷、砹、镎、钷、镅、锔、锿、镆、钆、铈、镉、104、105、106、107、108 和 109 号元素。

发现 20 世纪 20 年代末，由第 1 号元素氢到第 92 号元素铀组成的元素周期表只剩下 43 号、61 号、85 号和 87 号四个空位。人们用各种方法寻找这四种“空位元素”。

1934 年法国科学家 F.约里奥-居里和 I.约里奥-居里发现了人工放射性，为人工获得放射性元素开辟了道路。1937 年意大利矿物学家 C.佩列尔和美国物理学家 E.G.塞格雷在加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室用回旋加速器加速的氘核轰击钼靶，通过下述核反应 ${}^{98}\text{Mo}(d, n){}^{99}\text{Tc}$ 合成了锝，这是人类首次用人工的方法制造出来的元素。1940 年美国科学家 D.R.科森等用加速的 α 粒子轰击铀靶，合成了 85 号元素砹。同年，美国化学家 E.M.麦克米伦等发现了镎、G.T.西博格等发现了钷，开始了超铀元素的合成。

40 多年来，已陆续合成了十几种超铀元素，进一步发展了元素周期系。人工放射性元素的发现和重要性质见表。

人工放射性元素的发现

原子序数	元素名称	符号	质量数*	发现者和发现年代	合成反应
43	锝	Tc	98	佩列尔等，1937	${}^{98}\text{Mo}(d, n){}^{99}\text{Tc}$
61	钷	Pm	145	J.A.马林斯基等，1945	${}^{235}\text{U}(n, f){}^{147}\text{Pm}$ 、 ${}^{149}\text{Pm}$
85	砹	At	210	科森等，1940	${}^{209}\text{Bi}(a, 2n){}^{211}\text{At}$
93	镎	Np	237	麦克米伦等，1940	${}^{238}\text{U}(n, \gamma){}^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}\text{Np}$
94	钷	Pu	244	西博格等，1940	${}^{238}\text{U}(d, 2n){}^{238}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}\text{Pu}$
95	镅	Am	243	西博格等，1944	${}^{239}\text{Pu}(n, \gamma){}^{240}\text{Pu}(n, \gamma){}^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}\text{Am}$
96	锔	Cm	247	西博格等，1944	${}^{239}\text{Pu}(a, n){}^{242}\text{Cm}$
97	锫	Bk	247	S.C.汤普森等，1949	${}^{241}\text{Am}(a, 2n){}^{243}\text{Bk}$
98	锿	Cf	251	汤普森等，1950	${}^{242}\text{Cm}(a, n){}^{245}\text{Cf}$
99	镄	Es	252	A.吉奥索等，1952	热核爆炸中 ${}^{238}\text{U}$ 多次俘获中子生成 ${}^{253}\text{U}$ 后再经多次 β^- 衰变得到 ${}^{255}\text{Es}$
100	镆	Fm	257	吉奥索等，1952	热核爆炸中 ${}^{238}\text{U}$ 多次俘获中子生成 ${}^{255}\text{U}$ 后再经多次 β^- 衰变得到 ${}^{255}\text{Fm}$
101	钷	Md	258	吉奥索等，1955	${}^{253}\text{Es}(a, n){}^{256}\text{Md}$
102	锘	No	259	吉奥索等，1958 费廖罗夫等，1958	${}^{246}\text{Cm}(12\text{C}, 6n){}^{252}\text{No}$ ${}^{241}\text{Pu}(16\text{O}, 3n){}^{254}\text{No}$
103	铯	Lr	260	吉奥索等，1961	${}^{249}\text{Bk} + 10-11\text{B} \rightarrow {}^{258}\text{Lr} + \dots$

原子序数	元素名称	符号	质量数*	发现者和发现年代	合成反应
104	镱	Ku	261	弗廖罗夫等, 1964	$^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)$
	镱	Rf		吉奥索等, 1968	$^{249}\text{Cf}[^{12}(\text{C}), 4(3)\text{n}]$
	104号	104U			
	元素	nq			
105	铍	Ns	262	弗廖罗夫等, 1968	$^{243}\text{Am}[^{22}]\text{ne}, 4(5)\text{n}$
	铍	Ha		吉奥索等, 1970	$^{249}\text{Cf}(^{15}\text{N}, 4\text{n})$
	105号	105			
	元素	Unp			
106	106号	106	263	弗廖罗夫等, 1974	$^{207}(\text{Pb})^{208}\text{Pb}[^{54}\text{Cr}, 2(3)\text{n}]$
	元素	Unh		吉奥索等, 1974	$^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O}, 4\text{n})$
107	107号	107	262	弗廖罗夫等, 1976	$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, 2\text{n})$
	元素	Uns		G.明岑贝格等, 1981	$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, \text{n})$
108	108号	108	265	明岑贝格等, 1984	$^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, \text{n})$
109	109号	109U	266	明岑贝格等, 1982	$^{209}\text{Bi}(^{58}\text{Fe}, \text{n})$
	元素	ne			

*半衰期最长的同位素的质量数。

来源 人工放射性元素是通过人工核反应合成的。合成的方式有：

反应堆中子辐照合成，可合成的最重的核素是镱 257，是唯一能获得可称量超铀元素的方法。

从辐照过的核燃料中提取，核燃料在反应堆中经中子辐照发生裂变反应，能产生大量裂变产物，钷和钷即可从中提取（见裂变产物化学）。

用加速器加速粒子轰击合成，粒子轰击由各种重元素制成的靶，通过核反应可合成绝大多数超铀元素。

热核爆炸合成，热核爆炸装置中的铀核在大约 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒的时间内，多次俘获中子，形成极富中子的铀同位素，再经一系列的 β -衰变，即可得到重超铀元素。（参见彩图插页第 29 页）

应用 金属钷及其合金在低温下是超导体，可用于火箭、计算机和受控热核反应装置中。钷 147 是理想的示踪原子，可用作纯 β 放射源，用钷制成的荧光物可用于航标灯，钷也是制作核电池的燃料之一。钷 239 可用作核燃料；其他超铀元素的应用有放射性示踪剂、核热源、核电池和中子源等方面。

参考书目

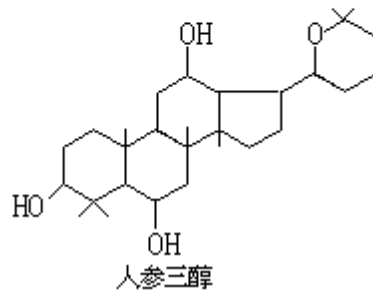
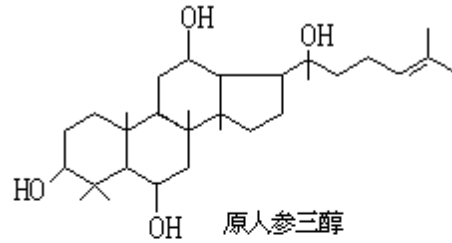
G.Friedlander, et al., Nuclear and Radiochemistry, 3rded., John Wiley & Sons, New York, 1981.

（张志尧）

人参三醇

(panaxotriol) 一种萜，分子式 $C_{30}H_{52}O_4$ 。熔点 238 ~ 239 ，比旋光度 $[\alpha]_D^{22} +14.2^\circ$ (氯仿)。人参三醇是在稀酸的作用下，人参中的人参苷 R_g 的苷元原人参三醇分子侧链部分的羟基与烯键环合而生成的。

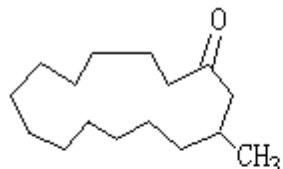
人参三醇的结构经光谱分析和化学反应得到证明。



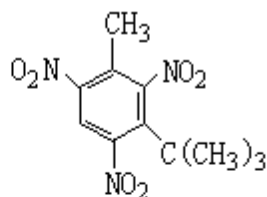
(刘铸晋 陆仁荣)

人造麝香

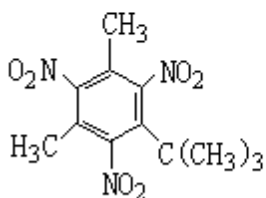
(artificial musks) 用化学方法合成的具有天然麝香气味的物质。人造麝香在结构上往往与天然麝香毫无共同之处，天然麝香的主要发香成分麝香酮为一大环酮，而一大类合成的麝香则为多硝基的芳香烃衍生物，例如鲍尔麝香为多硝基甲苯的衍生物。在这类化合物的苯环中再引入甲基或乙酰基等仍能保持麝香气味，例如二甲苯麝香和酮麝香；其他类型的化合物有些也具有类似的香味，例如香豆素、四氢化萘、茛等的衍生物。这类价廉的人造麝香有多种用途，特别是用在肥皂工业。



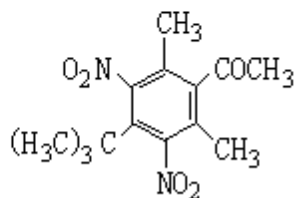
麝香酮



鲍尔麝香



二甲苯麝香



酮麝香

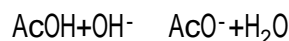
(邢其毅)

容量分析

(volumetric analysis) 又称滴定分析。是一种重要的定量分析方法,此法将一种已知浓度的试剂溶液滴加到被测物质的试液中,根据完成化学反应所消耗的试剂量来确定被测物质的量。容量分析所用的仪器简单,还具有方便、迅速、准确(可准确至 0.1%)的优点,特别适用于常量组分测定和大批样品的例行分析。

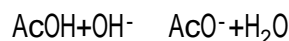
简史 容量分析是古老的分析方法,1729年法国 C.J.日夫鲁瓦最早使用容量分析,用纯碳酸钾测定乙酸的浓度,他将乙酸逐滴加到一定量的碳酸钾溶液中,直到不再发生气泡为止。到了 19 世纪,由于成功地合成了各类指示剂,容量分析得到广泛的应用。

滴定反应 能用于容量分析的化学反应必须符合一定条件,其中最重要的是反应物间有确定的化学计量关系,以氢氧化钠滴定乙酸(AcOH, Ac 为乙酰)为例:

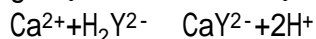


AcOH 与 NaOH 按 1 : 1 的摩尔比反应,这就是反应的化学计量关系,它是计算的依据。当加入的 NaOH 与被测的 AcOH 的摩尔比正好是 1 : 1 的这一点称为化学计量点,也称等当点,滴定应当到此结束。但这时往往没有可被觉察的外部特征,于是,常常需要加入一种指示剂,它能在等当点附近发生颜色变化,以指示滴定终了,这一点称为滴定终点。因此,作容量分析时就必须要有的适当的方法确定终点。为使测定准确,化学反应应该进行得比较完全。另外,化学反应的速率还必须足够快,否则就失去迅速的特点。

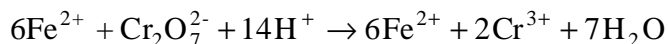
分类 **酸碱滴定法** 例如用氢氧化钠滴定乙酸以测定食醋的浓度(见酸碱滴定法):



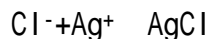
络合滴定法 例如用乙二胺四乙酸的二钠盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (Y 为乙二胺四乙酸根)为络合剂滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (见络合滴定法),以测定水的硬度:



氧化还原滴定法 例如用重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} (见氧化还原滴定法),以测定铁矿中的铁含量:



沉淀滴定法 例如用硝酸银 AgNO_3 滴定 Cl^- (见沉淀滴定法),以测定试剂中 NaCl 的含量:

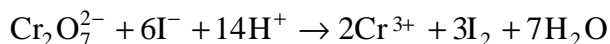


非水滴定 对于不溶于水或在水溶液中反应进行得不完全的物质,在有机溶剂(如冰醋酸、乙醇)中常能够准确滴定(见非水滴定)。

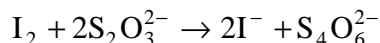
以上都是目视滴定,即利用肉眼观察指示剂在等当点附近的颜色变化以确定终点。如果溶液有颜色或浑浊,或者滴定反应的完全度不高,就要用仪器来检测终点,即用仪器测定滴定过程中体系物理性质的变化来确定终点。例如测定电位、电导、光度的电位滴定(见电位分析法)、电导滴定(见电导分析法)、光度滴定。这些方法的优点是易于实现滴定自动化。

滴定方式 **直接滴定** 如果反应有确定的计量关系,完全度高,速度快,又有适当方法确定终点,最好采用直接滴定。置换滴定以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与硫代硫酸

钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应为例：由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性较强，它不但能把 S_2O 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ，还能将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 部分氧化为 SO_4^{2-} ，这样反应就没有确定的计量关系，不能直接测定。如果在酸性的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入过量的 KI ，就可定量地置换出氧化性弱的 I_2 ：

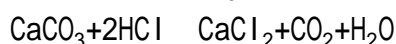


I_2 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应时有确定的计量关系：

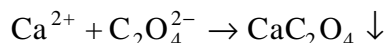


就可以用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定置换出来的 I_2 ，总的效果仍是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

返滴定 盐酸 HCl 能与碳酸钙 CaCO_3 反应：



但恰好加入反应所需的 HCl 时， CaCO_3 溶解不完全，因而不能直接滴定。如果先加入过量 HCl ，加热使 CaCO_3 完全溶解，再用 NaOH 返滴定 HCl ，就可测定碳酸钙。间接滴定 Ca^{2+} 在溶液中没有价态变化，不能用氧化还原滴定法直接滴定，如果经以下处理，就可以间接滴定：将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ：



沉淀洗涤后溶于盐酸，生成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，用高锰酸钾滴定。

置换滴定、返滴定、间接滴定的应用大大地扩大了容量分析的应用范围。

进行容量分析时，必须有标准溶液和容量仪器，如果试样中还含有别的能与试剂发生反应的物质，必须在滴定前除去（见隐蔽和解蔽）。

测定结果的计算 根据滴定中所用标准溶液的浓度和体积就可计算测定结果。以重铬酸钾法测定铁矿中的铁含量为例：试样为 W 克， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为 M ，消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积为 V 毫升，根据

Fe^{2+} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 按 6 : 1 摩尔比反应，则铁的含量为：

$$\text{Fe}\% = \frac{6MVA}{1000W} \times 100\%$$

式中 A 为铁的原子量。

（彭崇慧 张锡瑜）

容量分析中的催化反应

(catalyzed reaction in volumetric analysis) 在容量分析中, 反应速率不能太低, 否则, 就不便于滴定或无法进行滴定。这时可通过加入适当的催化剂(见催化)来加速反应。容量分析中的慢反应多数是氧化还原反应, 它们在催化剂的影响下, 可能由于产生一些不稳定的中间价态的离子、游离基或活泼的中间络合物, 而改变原来的反应历程, 或者降低了活化能, 使反应速率加快。例如用草酸标定高锰酸钾溶液时, 常加入 Mn^{2+} 作催化剂; 或者利用 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生反应后生成的 Mn^{2+} 作催化剂。这种利用生成物本身起催化作用的反应称为自动催化反应。在容量分析中, 有时也用负催化剂来阻化某些副反应, 例如, 加入多元醇可以减慢二氯化锡与空气中的氧发生的反应。

(赵藻藩)

容量分析中的诱导反应

(induced reaction in volumetric analysis) 某个在一般情况下并不进行或进行得很慢的反应，由于另外一个反应在同时进行，从而促使该反应也可以进行，该化学反应就称为诱导反应。例如，高锰酸钾与 Cl^- 的反应速率很低，但当溶液中存在 Fe^{2+} 时，高锰酸钾与 Fe^{2+} 的反应就可以加速高锰酸钾与 Cl^- 的反应。高锰酸钾与 Fe^{2+} 的反应称为初级反应，高锰酸钾与 Cl^- 的反应称为诱导反应， MnO_4^- 是作用体， Fe^{2+} 是诱导体， Cl^- 是受诱体。

在容量分析中，诱导反应往往是有害的，例如用高锰酸钾滴定 Fe^{2+} 时，如果溶液中有 Cl^- 存在，又不加入大量的 Mn^{2+} 来阻止高锰酸钾与 Cl^- 的反应发生时，滴定就不可能准确地进行。另一方面，有时可以利用一些诱导作用很大的反应来提高某些定性鉴定反应的灵敏度和选择性。例如，亚锡酸钠还原 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 为铅的反应很慢，但微量的 $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ 可以诱导 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 的还原反应，所以可以利用这一反应鉴定 $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ，比直接用亚锡酸钠还原 $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ 的方法灵敏几百倍。

(赵藻藩)

容量仪器

(volumetric apparatus) 容量分析用的能准确测量溶液体积的仪器。容量仪器上的刻度是否准确，仪器使用得是否得当，都会直接影响容量分析的准确度。

仪器使用 滴定管在容量分析中，通常将滴定剂置于滴定管中，然后逐滴地加到被测的试液中去。滴定管是用来测量所加滴定剂的体积的容量仪器，它是细长、均匀并有精细刻度的玻璃管，下端呈尖嘴状，并有截门用以控制滴加溶液的速度。按截门构造的不同，可分为酸式和碱式两种。酸式滴定管(图 1)用玻璃活塞作截门，为防止漏水和便于控制，要在活塞表面涂一薄层凡士林。碱式滴定管(图 2)采用一段橡皮管作截门，管中置一合适的玻璃球。碱性溶液会腐蚀玻璃活塞，最终使活塞无法转动，因此碱性溶液必须放在碱性滴定管中；具有氧化性的溶液(如高锰酸钾溶液)会侵蚀橡胶，必须放在酸式滴定管中。

常量滴定管的体积多为 50 毫升或 25 毫升，最小刻度为 0.1 毫升，可读至 0.01 毫升。半微量滴定管的容积有 10、5、2、1 毫升，最小刻度为 0.01 毫升。

滴定管是一种量出式仪器，用来测量容器放出的溶液的体积。为使测量准确，必须注意以下几方面：使用前应将滴定管洗净至管壁不挂水珠，为此要先用 5% 铬酸洗液浸泡，再用自来水冲洗，然后用蒸馏水或去离子水洗。在灌入标准溶液之前，还要用少量标准溶液荡洗 2~3 次，以防止溶液变稀。

为使读数准确，视线应与溶液弯月面下缘最低处保持同一水平，深色溶液的弯月面不易看清，可读液面的最上沿。滴加溶液不宜过快，否则管壁上附着的溶液过多，使体积测量不准。

容量瓶 为细颈梨形的平底瓶(图 3)，带有磨口塞，瓶颈上的刻度表示 20 时瓶颈以下所盛的溶液的体积，即容量瓶所标明的体积。容量瓶的容积有 2000、1000、500、250、100、50、25、10、5 毫升。

容量瓶用于配制标准溶液或稀释溶液，是一种量入式仪器。将满至刻度的溶液从容量瓶中倾出时，由于瓶壁会附着溶液。倾出量必小于其所示体积，因此定量转移溶液应当用移液管和滴定管，而不能用容量瓶。容量瓶不能加热，否则体积会发生变化，在使用前还应检查瓶塞是否严密，防止在配溶液过程中漏水。

移液管 也称吸量管，是用来准确移取一定体积的溶液的一种量出式仪器(图 4)。它是一根细长而中间有一膨大部分的玻璃管，管的下端为尖嘴状，管的上端有一标线，常用的规格有 50、25、10、5、1 毫升。

移液管使用前的处理方法与滴定管相同。移液时先用洗耳球将溶液吸至标线以上，用食指堵住上口，再调节溶液弯月面下缘使之与标线相切，然后将移液管放入接受容器中，使其尖嘴接触容器内壁，容器稍斜，管则直立，放松食指，待溶液自由流完后，停留 15 秒后取出移液管。必须注意，移液管溶液的体积指自由流出的液体的体积，不包括残留在管的尖嘴内的溶液，切不可将它吹入接受容器中。

刻度吸量管 是一直形带有分度的玻璃管（图 5），用于移取不同体积的溶液。使用时将液面从一个刻度落到另一刻度，两刻度间的体积即为所加溶液的体积。有一种吸量管的刻度一直到管口，必须将残留在尖嘴中的液滴吹出，其体积才符合吸量管标示的体积。但由于吹出的方法不准确，一般最好不用管子末端的一段。

仪器校正 仪器刻度是否准确，会直接影响容量分析的准确度。不同级别的仪器允许有不同的误差，例如，一级的 25 毫升移液管允许误差为 ± 0.04 毫升。

在准确度要求较高的分析中，应当对容量仪器作校正。容量仪器的容积规定为 20 时玻璃仪器的容积 (V_{20})，校正的方法是称量容器可容纳（量入式仪器）或所放出（量出式仪器）的纯水的重量，再乘以换算因子（即在不同温度下在空气中用黄铜砝码称取 1 克水在 20 时所占的体积），即得此仪器在 20 时的体积。例如，在 25 时称得 25 毫升移液管放出的纯水重 24.94 克，从手册查得 1 克纯水在 20 时的体积为 1.004 毫升，则该移液管在 20 时的体积为 $24.94 \times 1.004 = 25.04$ 毫升。容量瓶是量入式仪器，由称取它所盛纯水的重量进行校正。由于容量瓶盛水后太重，要用特殊的天平称量。先将容量瓶洗净、干燥、称重，然后注入水至刻度，并用滤纸吸干瓶颈内壁（刻度以上）的水珠，再称重，最后由所盛纯水的重量计算其体积。

实际上，容量瓶经常与移液管配合使用，这时重要的不是知道它们的绝对体积，而是要知道它们的体积间是否准确地成一定比例。为此就要作它们的体积比校正，例如校正 100 毫升容量瓶与 25 毫升移液管的体积比，先用移液管将纯水注入洗净、干燥的容量瓶中，这样的操作重复四次，如果液面与刻度不一致，要重作记号。以后使用时，溶液稀释至新刻度，并用这支移液管取溶液，所取体积即为总溶液的 1/4。

（彭崇慧）

溶剂

(solvent) 见溶液。

溶剂萃取

(solvent extraction) 也称液-液萃取。指溶于水相的溶质与有机溶剂接触后, 经过物理或化学作用, 部分或几乎全部转移到有机相的过程。它是一种分离技术, 主要用于物质的分离和提纯。这种分离方法具有装置简单、操作容易的特点, 既能用来分离、提纯大量的物质, 更适合于微量或痕量物质的分离、富集, 是分析化学经常使用的分离技术, 也广泛用于原子能、冶金、电子、环境保护、生物化学和医药等领域。

简史 使用溶剂萃取法分离无机化合物开始于 19 世纪, 1842 年 E.-M. 佩利若用乙醚萃取硝酸铀酰, 1892 年 F. 罗特从盐酸溶液中用乙醚萃取铁。20 世纪 30 年代, 出现螯合物萃取方法, 用有机溶剂萃取金属与双硫脲、铜铁试剂、丁二酮肟形成的螯合物; 第二次世界大战期间, 由于原子能工业对提取核燃料、分离裂变产物的迫切需要, 大大地推动了溶剂萃取的发展, 不仅合成了许多性能优良的萃取剂(如磷酸三丁酯、高分子胺等), 而且在萃取理论、萃取动力学等方面都进行了广泛、深入的研究。50~60 年代, 又开展了协同萃取、共萃取的理论和实际应用研究。70 年代中期, 冠醚的合成, 为萃取化学提供了一系列大环中性萃取剂, 它在分离碱金属方面有独特的选择性。80 年代, 随着近代光谱技术、电子计算机技术和量子化学的发展, 人们开始考察萃取剂的微观结构和萃取性能的内在联系, 从分子理论水平上进行萃取剂的分子设计。溶剂萃取在分析化学中的应用已相当广泛, 如多元络合物萃取光度分析、萃取色谱、光感冠醚萃取的应用研究等。

原理 能斯特分配定律是溶剂萃取化学的最基本定律, 可以用以下方程式表示:

$$K_d = [M]_{(o)} / [M]$$

式中 K_d 为分配系数, 在一定温度下, K_d 是常数, 它与被萃取物的总量无关; $[M]_{(o)}$ 和 $[M]$ 分别表示物质在有机相和水相中的浓度。

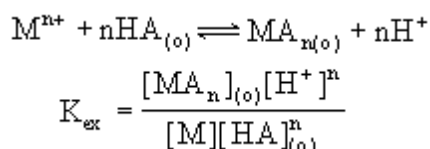
试验证明, 分配定律只适用于被萃取物含量很低, 而且被萃取物在两相中存在形式相同的情况。实际上, 处于溶剂相的被萃取物常会发生离解、缔合和聚合(见聚合反应)等副反应, 使它在两相中具有多种存在形式。为此, 常用分配比 D 代替分配系数, 分配比定义为有机相中被萃取物的总浓度与水相中被萃取物的总浓度之比。

与分配系数不同, 分配比不是一个常数, 它随试验条件(如被萃取物的浓度、溶液的酸度、萃取剂的浓度、稀释剂的性质等)的变化而异。分配比大的物质容易从水相转移到有机相, 分配比小的物质容易留在水相, 借此可以将它们分离。在实际应用中, 还常用萃取率 E 表示萃取的完全程度。萃取率是指萃入有机相的物质总量占两相中物质总量的百分数。分配比愈大, 萃取率愈高。

溶剂萃取体系 在无机物质萃取中, 常常使用萃取剂, 这是指能与被萃取物有化学结合, 生成的萃合物能溶于有机相的有机试剂。萃取剂可分成:

酸性萃取剂, 如有机磷酸、环烷酸、乙酰丙酮、8-羟基喹啉; 中性萃取剂, 如中性磷酸酯、亚砷冠醚; 离子缔合萃取剂, 或称碱性萃取剂, 如高分子胺、季铵盐。按照萃取络合物或萃合物的生成机理不同, 无机物萃取体系一般分成三类:

螯合物萃取体系 这是一类由螯合剂与欲萃取的离子形成稳定的螯合物、而被有机溶剂萃取的体系。螯合剂多是一些弱的有机一元酸，属于酸性萃取剂。螯合剂分子具有能与金属离子形成电价键（见离子键）的带电功能基和能与金属离子形成配位键的给电子功能基。例如羟基—OH、羧基—COOH、磺酸基—SO₃H、肟基=NOH、亚胺基=NH、巯基—SH、磷酸基—PO₃H₂ 等是典型的带电功能基；氧基=O、氨基=N、硫基=S 是典型的给电子功能基。金属离子与以上两种功能基成键，生成稳定的具有环状结构（一般是五元或六元环）的可萃物。金属离子 M 与螯合剂 HA 的萃取反应为：



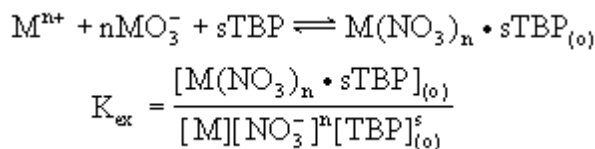
式中 K_{ex} 称为萃取平衡常数。由分配比的定义 $D=[MA_n]_{(o)}/[M]$ ，可以导出：

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [HA]_{(o)} + n \text{pH}$$

由上式可见，分配比依赖于有机相中螯合剂的浓度和水相的 pH 值。高价离子（n 值大）的萃取率比低价离子（n 值小）的萃取率高。

离子缔合萃取体系 这是一类由金属络阴离子与大体积的有机阳离子缔合、形成离子对，而被有机溶剂萃取的体系。其中以形成溶剂配位化合物萃取和高分子胺萃取最为重要。金属离子以络阳离子形式萃取，也属于离子缔合萃取体系，但应用较少。

磷酸三丁酯（TBP）对硝酸盐的萃取是典型的溶剂缔合萃取，其萃取反应为：

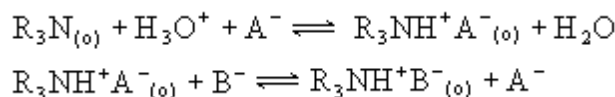


由分配比 $D=[M(NO_3)_n \cdot sTBP]_{(o)}/[M]$ 可以导出：

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [NO_3^-] + s \lg [TBP]_{(o)}$$

由上式可见，盐析剂的性质、萃取剂的浓度都会改变分配比。

高分子胺萃取金属络阴离子的机理比较复杂，一般认为在有机相中的胺盐与水相中的金属络阴离子进行阴离子交换，形成离子缔合物而被有机溶剂萃取。在酸性溶液中，高分子胺对金属离子的萃取反应为：



式中 A 代表简单酸根离子，B 代表金属络阴离子。与螯合萃取体系相比，离子缔合萃取体系对溶剂的依赖性很强。溶剂的极性变化常常会引起离子对的离解或聚集，使萃取率降低。

协同萃取体系 这是一类由金属离子与两种或两种以上萃取剂形成混合配合物，而被有机溶剂萃取的体系。以酸性萃取剂和中性萃取剂（一般称为协萃剂）形成的协同萃取最为普遍。协萃效应主要取决于协萃剂分子的电子给予能力和惰性溶剂的极性。

应用 分离和富集 溶剂萃取既能用于分离主要成分，也可以对痕量组分进行组分萃取。对于主体成分的分离，经常利用金属络阴离子的 盐萃

取；而对痕量组分的组分萃取，以 8-羟基喹啉、二乙基二硫代甲酸钠、双硫脲等螯合萃取体系最为常用。近年来还利用了当大量元素萃取时，引起微量元素共萃取现象来富集和分离微量元素。

萃取过程化学 利用溶剂萃取方法来研究水溶液中物质的存在状态和进行化学平衡常数的测定，是溶剂萃取应用的主要方面。例如，根据实验条件（萃取剂的浓度、溶液的酸度、溶剂的极性）的变化对分配比的影响，可以测定化学平衡常数（如络合物的稳定常数、缔合常数）。另外，结合紫外-可见光谱、红外光谱、核磁共振谱分析，可以确定萃取络合物的组成，判断萃取过程的机理。根据萃取过程动力学的研究，可以区别控制萃取速率的三种萃取类型：动力学型，萃取速率主要受化学反应速率控制；扩散型，萃取速率主要受质量传递速率控制；复合型，由上述两种过程的速率控制。

萃取光度分析 用有机溶剂萃取有色络合物，直接对有机相进行比色，不仅能达到选择富集的目的，而且能显著地提高分析灵敏度。60 年代以来，利用三元络合物的萃取光度法发展很快，用于光度分析的三元络合物体系主要有三元离子缔合物、三元混配络合物、三元杂多酸络合物和三元多核络合物。

萃取色谱 也称反相分配色谱，它是一种在特殊条件下的溶剂萃取分离方法。萃取色谱的固定相是将萃取剂浸渍到多孔疏水载体上形成的，因为萃取色谱兼备了溶剂萃取法的高选择性和色谱法的高效性双重优点，在分析化学、无机化学和放射化学中的应用十分广泛。萃取色谱一般都有萃取剂含量低、萃取剂容易流失的缺点。80 年代合成了萃取树脂，这种树脂是在单体共聚过程中加入萃取剂，使它“固化”在高聚物网络中形成的，它具有萃取剂含量高、萃取剂流失量较低的优点。

金属冠醚络合物的萃取 冠醚是一类大环和中性萃取剂，环内配位原子能与金属离子选择络合，形成稳定的能溶于有机溶剂的络合物。例如，在苦味酸介质中，二环己基-18-冠-6 与钾离子反应，生成可被含氯有机溶剂萃取的络合物。冠醚萃取金属离子的机理与溶剂缔合萃取机理相似。萃取效率依赖于溶剂对离子的性质的稳定性。70 年代以来，冠醚萃取剂的合成和应用得到了广泛研究，除单环冠醚外，还合成了多种的穴醚、手征性冠醚和能用于萃取光度分析的生色冠醚等各类大环化合物。80 年代又开展了用冠醚萃取分离阴离子方面的研究。

展望 溶剂萃取在分析化学领域中的研究范围已相当广泛，今后的发展趋势是：加强溶剂萃取的基础理论研究，主要包括萃取剂的结构、萃取平衡、萃取动力学；探讨萃取剂的结构与萃取性能的内在联系，制备性能良好的新型萃取剂。利用近代电子计算机技术和数学模型，处理萃取平衡和萃取动力学的问题，计算各种有用的萃取参数和平衡常数。扩大现有的溶剂萃取体系的应用范围和建立新的分离体系，进一步发展溶剂萃取法与各种测量技术（如光度分析法、电化学分析法、放射性测量）的联用。

参考书目

T.Sekine and Y.Hasegawa, Solvent Extraction Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1977.

（甘尉棠 史慧明）

溶剂化电子

(solvated electron) 见陷落电子。

溶解度

(solubility) 在一定的温度和压力下, 物质在一定量的溶剂中溶解的最高量。一般以 100 克溶剂中能溶解物质的克数来表示。一种物质在某种溶剂中的溶解度主要决定于溶剂和溶质的性质。例如, 水是最普通最常用的溶剂, 甲醇和乙醇可以任何比例与水互溶。大多数碱金属盐类都可以溶于水; 苯几乎不溶于水。溶解度明显受温度的影响, 大多数固体物质的溶解度随温度的升高而增大; 气体物质的溶解度则与此相反, 随温度的升高而降低。

溶解度与温度的依赖关系可以用溶解度曲线来表示。由图看出, 氯化钠 NaCl 的溶解度随温度的升高而缓慢增大, 硝酸钾 KNO_3 的溶解度随温度的升高而迅速增大, 而硫酸钠 Na_2SO_4 的溶解度却随温度的升高而减小。固体和液体的溶解度基本不受压力的影响, 而气体在液体中的溶解度与气体的分压成正比。

物质的溶解度对于化学和化学工业都很重要, 在固体物质的重结晶和分级结晶、化学物质的制备和分离、混合气体的分离等工艺中都要利用物质溶解度的差别。

(黄竹坡)

溶解热

(heat of solution) 在特定条件下一定量溶质溶于一定量溶剂时产生的热效应。影响物质溶解热的主要因素有温度、压力、溶质量和溶剂量。溶解热通常用 298.15K 和 1 大气压下 1 摩尔溶质溶于一定量溶剂的热效应来表示，单位为焦/摩尔。根据物质溶解过程中溶液浓度是否发生变化，溶解热又可分为积分溶解热和微分溶解热，前者是 1 摩尔溶质溶解在 n 摩尔溶剂中所产生的热效应，在溶解过程中溶液浓度逐渐改变。微分溶解热是一种定浓度的溶解热，可以认为是把 1 摩尔溶质溶于大量的、一定浓度的溶液时所产生的热效应，或者在一定量溶液中加入极少量的 dn 摩尔溶质时产生的热效应。积分溶解热与微分溶解热的关系表示为：如果考虑一个在恒温恒压下由 n_2 摩尔溶质和 n_1 摩尔溶剂所组成的二元体系，则积分溶解热的变化为：

$$d(\Delta H) = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} dn_2$$

式中偏导数 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = \Delta \bar{H}_2$ ，它是溶质 2 的微分溶解热；偏导数 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \Delta \bar{H}_1$ ，它是溶剂 1 的微分溶解热。

上式又可写为：

$$d(\Delta H) = \Delta \bar{H}_1 dn_1 + \Delta \bar{H}_2 dn_2$$

在物质溶解过程中，由于溶质和溶剂的本质及其相对含量的不同，有的吸热（如硝酸铵溶于水）；有的放热（如硫酸加水稀释）。

物质的溶解热可用各种不同类型的量热器直接测量，测得的结果实际上是积分溶解热。根据不同浓度下的积分溶解热数值，可利用作图法求得微分溶解热。具体方法是以积分溶解热作纵坐标，溶质的摩尔数作横坐标，绘出热效应曲线，曲线上任一点的正切，便是该浓度下溶质的微分溶解热。

（戴明）

溶液

(solution) 两种或两种以上化学性质可区别的物质所组成的均匀混合物。溶液的组成比有一定的连续变化范围，溶液的性质随组成比而连续变化，均匀是指在这个单一相中物质的分散程度达到分子水平。具有上述特征的实体可能是气态的、固态的或是液态的，溶液一词习用上是专指液体溶液；对于液-液组成的溶液在多数事例中称为混合物（见溶液类型）。

对于气体或固体溶于液体而成的溶液，习惯上把气体或固体叫溶质，液体叫溶剂；对于两种液体所组成的溶液，则把含量较多的组分叫溶剂，少者叫溶质，它们具有相对的意义。

在自然界中纯物质极少，溶液是最主要的物质存在形式。人体中的体液是溶液，不知道溶液性质就不能了解生命现象；黄铜是铜和锌的溶液（合金）；空气则是由氮气、氧气、稀有气体等组成的气体混合物。要了解这些物质，就需要了解溶液性质的基本规律和内在原因。又如在许多工业过程中，反应必须在溶液中才容易发生和控制，溶剂环境影响着化学反应的机理和速率；化工生产中的萃取、蒸馏、盐析等操作和生物学、地球化学、地质学等学科研究中都涉及溶液，因此，溶液问题在化学和这些学科中占有重要位置。

溶解度 溶解是人们经常遇到的现象，不同物质形成溶液的可能性和溶解度的大小等问题，早为人们所关注，但迄今认识上还很不成熟。早期人们根据一些经验来认识它。例如，水是具有多羟基分子物质的良溶剂；烃类易于相互溶解；二硫化碳是硫和碘的良溶剂，而对分子中具有极性集团的物质则是不良溶剂。所以，曾以一句谚语“相似者相溶”来描述这种溶解的特性。然而，随着溶液种类的增多，发现这个原则不能概括许多事例，例如甲醇和苯、水和二甲基甲酰胺、苯胺和二乙基醚、聚苯乙烯和氯仿在室温下皆能在全组成比范围内混溶。这里，每对物质的分子是不相似的。也可以指出一些相似而不溶的情况，例如，聚乙烯醇不溶于乙醇；醋酸纤维不溶于乙酸乙酯；聚丙烯腈不溶于丙烯腈；四氯化锡在苯中比在四氯化碳中更易溶解。这些事例表明：以“相似与否”作为原则，不能概括地描述多种多样的溶解性质。虽然如此，当前不使用“相似”一词，而根据分子极性所导致的分子间相互作用的大小来估计溶解性质的作法是有实用意义的，这一点可由下表看出：

溶解度与极性

分子极性		分子间相互作用			A 在 B 中的溶解度
溶质 A	溶剂 B	A ... A	B ... B	A ... B	
非极性	非极性	弱	弱	弱	可能高（因为在溶解前后，溶质和溶剂分子间的相互作用都变化不大）
非极性	极性	弱	强	弱	可能低（B ... B 间相互作用难以打破）
极性	非极性	强	弱	弱	可能低（A ... A 间相互作用难以打破） 可能高（A ... B 间相
极性	极性	强	强	强	互作用可能补偿拆散 A ... A 和 B ... B 所需要的能量）

溶度参数 利用实验得到的物质的溶度参数，可以估计非电解质在有机溶剂中的溶解度。溶度参数的定义是：

$$\delta = \left(\frac{E}{V_m} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{\Delta U}{V_m} \right)^{1/2}$$

式中 E 为摩尔凝聚能； V_m 为摩尔体积，在低于正常沸点温度时， E 近似等于该物质的蒸发能 U 。由实验结果可知，一种溶质的良好溶剂的 δ 值，必与这个溶质的 δ 值相近。如果两种溶剂之一的 δ 值较溶质高；另一种较溶质低，则两者的混合物比单一溶剂对溶质的溶解能力更好。这个现象为上表所示内容的一个方面。多数的酸、碱、盐易溶于水和其他极性溶剂。

决定溶液性质的因素 在溶液中，分子足够接近，各种分子间的力皆起着一定作用；分子在溶液中占据空间，具有局部的和统计性质的排布状况。从本质上看，溶液性质和溶解现象决定于两方面特性：其一是溶液和纯物质的结构；其二是分子间作用力的大小和性质。例如普通盐水是由氯化钠离子晶体和缔合液体水所形成，在溶液中离子电场的作用导致一定数量邻近离子的水偶极子固定取向，性质上表现为与离子相联结，并且离子电场也影响着较远区域的水分子性质，并改变了水的初始结构状态。溶液性质随浓度的变化，也是由上述结构和分子、离子间相互作用的变化所决定。两个低碳的且碳原子数相近的烷烃混合时，体积和热量变化接近零值，所形成的混合物相当好地遵守拉乌尔定律。这显然是由于它们的纯质是非极性分子组成的简单分子液体，各自的分子间相互作用的大小和性质皆相近，得以形成接近理想的分子混合物。醇-水溶液的性质则取决于同种分子间氢键缔合结构的破坏和异种分子间氢键缔合结构的形成。随着溶液组分的不同，结构和分子间力的特征也不同，构成了溶液研究的广阔内容。

结构和分子间相互作用这两项因素不是各自独立的，分子间力左右着结构状态；结构状态又决定着体系的势能。与热力学函数联系起来，熵反映了无序度的量度，是一种结构性质；焓是势能的量度，就是使所有分子互相分离所需的能量。溶解是自发过程，在等温等压下吉布斯函数降低值 G 是由焓变 H 和熵变 S 两项组成：

$$G = H - T S$$

如果溶解前后分子间相互作用等同并为无序混合，即 $H=0$ ，而且 S 符合理想值，则由此形成理想溶液。实际溶液总是不同程度上偏离理想溶液。有的溶液性质主要决定于结构因素，这种类型的极限情况是 H 为零， G 即为 $-T S$ ，称为无热溶液。有的溶液性质主要决定于同种分子和异种分子间相互作用的不同，其极限情况是 H 不等于零，而混合是无序的， $-T S$ 符合理想值，称为正规溶液。在理论上，有着多种溶液模型，其共同点都是针对一定的典型溶液性质，以统计力学为基础对溶液中分子的分布和相互作用给出数学处理，从而计算溶液的热力学函数。这些模型是实际溶液的近似。理论工作促进了对溶液本质的认识和对溶液性质的解释。

溶液问题涉及很多学科，许多知识皆是探讨溶液本质所需要的，诸如化学热力学、统计力学、分子结构、化学反应及其机理、化学键及分子间相互作用、相变和相平衡，以及物质的气态、液态和固态的性质等。

参考书目

黄子卿著：《非电解质溶液理论导论》，科学出版社，北京，1973。

(刘瑞林)

溶液比热容

(specific heat of solution) 单位质量的溶液在一定条件下温度改变 1 时与环境交换的热量。溶液的定容比热容 c_v 和定压比热容 c_p 的定义为：

$$C_v = \frac{C_v}{m} \quad C_p = \frac{C_p}{m}$$

式中 C_v 、 C_p 为溶液的定容热容和定压热容； m 为溶液的质量。溶液比热容的单位为焦/(克·开)。

溶液的热容表示温度改变时该溶液与环境交换的热量。影响溶液热容的因素有压力、体积、溶质和溶剂的本质和溶液的浓度。二元溶液的热容表示如下：

$$\begin{aligned} C_v &= n_1 \bar{c}_{v1} + n_2 \bar{c}_{v2} \\ C_p &= n_1 \bar{c}_{p1} + n_2 \bar{c}_{p2} \end{aligned}$$

式中 n_1 、 n_2 为两组分的摩尔数； \bar{c}_{v1} 、 \bar{c}_{v2} 和 \bar{c}_{p1} 、 \bar{c}_{p2} 分别表示两组分在恒容和恒压条件下的偏摩尔热容，定义为：

$$\bar{c}_{v_i} = \left(\frac{\partial C_{v_i}}{\partial n_i} \right)_{T,V} \quad \bar{c}_{p_i} = \left(\frac{\partial C_{p_i}}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

溶液的热容和比热容可利用绝热式的量热器或比热容型的流动微量量热器测量。

(戴明)

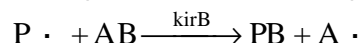
溶液聚合

(solution polymerization) 单体、引发剂 (或催化剂) 溶于适当溶剂中进行的聚合方法。如果聚合物溶于溶剂成均相, 是典型的溶液聚合; 不溶于溶剂成异相, 称沉淀聚合。

溶液聚合的优点是体系粘度低, 传热快, 聚合热还可以靠冷凝溶剂带走, 所以温度容易控制。缺点是收率较低, 聚合度不高, 回收溶剂既费时间又增加成本, 还造成环境污染。上述缺点限制了溶液聚合的使用, 所以工业上只有当其他聚合方法有困难时使用, 或者聚合物溶液可直接使用的场合才采用此法。

已经工业化的溶液聚合有: 乙酸乙烯酯在甲醇中聚合, 再醇解制聚乙烯醇; 丙烯腈在二甲基甲酰胺或浓硫酸钠溶液中聚合制聚丙烯腈纺丝液; 丙烯酸酯在芳烃等溶剂中聚合制涂料或粘合剂, 以及乙烯、丙烯在汽油中聚合等。

此法制得的聚合物的分子量低, 主要是由于链自由基向溶剂分子发生链转移。如以 $P \cdot$ 代表链自由基, AB 代表溶剂分子, 链转移反应可表示为:



转移部分 B 一般是氢原子, 也可以是其他原子或基团, k_{trS} 称溶剂链转移速率常数, 它与链增长反应速率常数 k_p 之比称溶剂链转移常数, 用 C_s 表示, 即 $C_s = k_{trS}/k_p$ 。某单体在某溶剂中的 C_s 大, 表示这种单体在这种溶剂中易进行链转移反应。下表列出苯乙烯、乙酸乙烯酯在常用有机溶剂中的链转移常数。

苯乙烯和乙酸乙烯酯在常用有机溶剂中的链转移常数 C_s ($\times 10^4$, 60)

溶 剂	单 体	
	苯 乙 烯	乙 酸 乙 烯 酯
苯	0.023	1.2
环己烷	0.031	7.0
庚烷	0.42	17.0 (50)
甲苯	0.125	21.6
乙苯	0.67	55.2
异丙苯	0.82	89.9
丙酮	4.1	11.7
正丁醇	1.6	20

由于离子型聚合和配位聚合的催化剂能与水反应, 不能采用悬浮聚合和乳液聚合, 而主要采用溶液聚合, 如低压聚乙烯、聚丙烯在加氢汽油中, 顺丁橡胶在芳烃 (或烷烃) 中, 乙丙橡胶、异戊二烯橡胶在抽余油中, 丁基橡胶在氯仿中都用溶液聚合法制备。

(曹维孝)

溶液类型

(classification of solutions) 溶液根据其状态可以分为固态溶液(如合金)、液态溶液和气体溶液(如空气等气体混合物)。一般,溶液的类型有低压气体混合物、液体溶剂的溶液和气体溶于固体的溶液,以第二种溶液最为重要。

低压气体混合物 在低压下,不论什么气体都能与别的气体按任意比例自由混合,形成均匀的体系。只要压力不太高(有些气体混合物在高压下可能发生分层现象),低压气体混合物可当作理想气体处理,即:

$$PV=nRT$$

式中 p 为压力; V 为体积; n 为气体的摩尔数; R 为气体常数; T 为热力学温度。

在气体混合物中,设气体 A 的摩尔数为 n_a ; 气体 B 的摩尔数为 n_b ; 总压为 p ; A 的分压为 p_a ; B 的分压为 p_b , 则可得:

$$\begin{aligned} PV &= (n_a + n_b)RT \\ p &= \frac{n_a}{V} RT + \frac{n_b}{V} RT \\ p &= P_a + P_b \end{aligned}$$

上式即低压气体混合物的总压等于各组分气体的分压之和,分压是指某一组分气体单独占据气体混合物的体积时的压力。另外,低压气体混合物中各组分气体的摩尔数之比等于分压之比:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{P_a}{P_b}$$

气体混合物中各组分气体的浓度可用压力或体积表示,如果 V_i 为某组分气体在气体混合物总压下所占的体积, x_i 为该组分气体的摩尔分数(即该组分气体的摩尔数与气体混合物总的摩尔数之比, $x_i = n_i / n_i$), 则得:

$$\begin{aligned} PV_i &= n_i RT \\ PV &= \sum n_i RT \\ x_i &= \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{V_i}{V} \end{aligned}$$

即某组分气体的浓度 x_i 等于它在气体混合物中所占体积的分数。该组分气体的浓度也等于它的分压 p_i 与总压之比:

$$\begin{aligned} P_i V &= n_i RT \\ PV &= \sum n_i RT \\ x_i &= \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{p} \end{aligned}$$

液体溶剂的溶液 由气体、固体或液体溶解在液体溶剂中而形成,除了水是最常见的溶剂外,还有二硫化碳、液态氨、液态二氧化硫等非水无机溶剂和乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂。液态溶液中的溶质和溶剂很难严格划分,气体或固体溶于液体时,习惯上把液体叫做溶剂,气体或固体称为溶质;液体溶于液体时,则以相对量多者为溶剂,量少则为溶质。

有些溶质在某些溶剂中分解成带电的离子(如氯化钠溶于水,离解成 Na^+ 和 Cl^-), 叫做电解质溶液;反之,称为非电解质溶液,它又分为理想溶液

和非理想溶液，前者指组成溶液的任一组分，在全部组成范围内都符合拉乌尔定律，例如结构异构体的混合物（如邻二甲苯和对二甲苯的混合物）、光学异构体的混合物（如 D-樟脑和 L-樟脑的混合物）、紧邻同系物的混合物（如苯和甲苯或甲醇和乙醇的混合物）也近似理想溶液。

气体溶于固体的溶液 钯粉（固体）在常温下可吸收相当于自身体积八百多倍的氢气，等于把氢浓缩在钯中，常用它进行加氢反应。金属氢化物可作贮氢材料，当氢气与贮氢合金（固体）接触时，氢分子在金属表面离解为氢原子，然后氢原子进入金属点阵的间隙位置而形成固溶体（气体溶于固体的溶液）。这种新型的贮氢材料将对氢的回收、纯化、贮存、加氢以及功能转换起着重要作用。

（屈松生）

溶液缩聚

(solution polycondensation) 单体在惰性溶剂中进行缩聚反应的方法，它可以使不熔的或易分解的单体进行缩聚，得到耐热的芳杂环高分子，如聚酰亚胺、聚砜、聚芳酰胺、聚芳酯等。

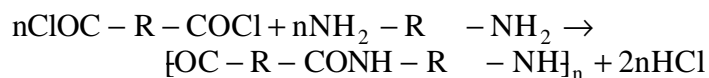
溶液缩聚方法的特点 在溶剂中进行缩聚反应，反应体系均匀，粘度小，不会像熔融缩聚那样，由于聚合度增大而出现搅拌极为困难的情况。另外，溶剂吸收反应热，可以弥补由于添加溶剂后浓度变小，反应速率变慢这一不足之处，对反应的控制有利。

溶液缩聚的反应温度比较低，通常在室温至 100 左右，有时甚至在 0 以下，因此需要采用活性较高的单体，如二酰氯等。溶液缩聚反应一般是不可逆反应或平衡常数 K 较大的反应 (K 在 1000 以上)，不要求在真空中操作，也不必增大压力，设备比较简单。溶液缩聚与熔融缩聚相比，设备利用率低，聚合溶液要经过分离、萃取和洗涤，还要回收处理溶剂，因此工艺过程复杂，成本较高，有些溶剂易燃和有毒，这些因素都限制了此法的广泛应用。

溶液缩聚还要用合适的酸接受剂以除去反应中生成的氯化氢，常用的酸接受剂是叔胺或无机碱，有些碱性酰胺类溶剂 (如二甲基乙酰胺) 本身就可以作为酸接受剂，而且当它与氯化氢生成盐后，反而比原来溶剂的溶解能力高。

溶液缩聚中选用合适的溶剂是很重要的，所选溶剂对生成的聚合物要有较好的溶解能力。反应是否完全以及聚合度的大小在很大程度上取决于溶剂对聚合产物的溶解度或溶胀性质。溶液缩聚一般采用极性有机溶剂，也可采用能与水混溶的溶剂，如丙酮、乙腈、二氧六环、吡啶等。制备芳香族或杂环聚酰胺时用的溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、二甲基亚砷、四甲基脲等。为了增大溶解能力，还可以添加无机盐 (如氯化锂、氯化钙等)，使它们与聚合体形成络合物，以提高溶解度，得到稳定的高分子量聚合物的溶液。

低温溶液缩聚 均相的低温溶液缩聚反应以有机化学中经典的肖顿-鲍曼反应为依据，采用具有高活性的酰氯和含有活泼氢的化合物 (如含—OH、—NH₂、—SH 的化合物) 在酸接受剂的存在下发生缩聚反应，生成高分子量的聚合物：

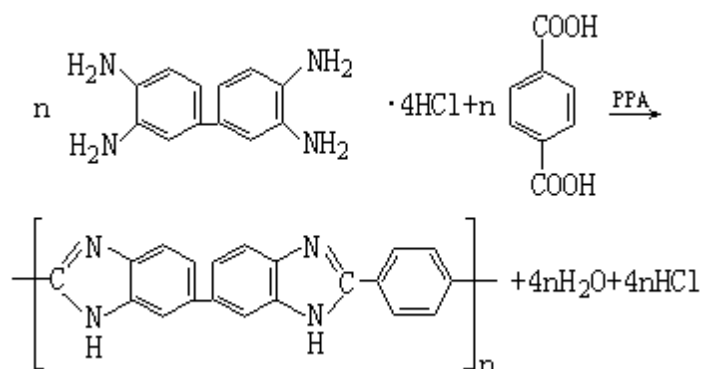


这类反应的反应速率比较快，反应速率常数的数量级为 10² ~ 10⁶ 升/(摩尔·秒)，在室温下反应可在几分钟内完成。由于反应在低温下进行，副反应和逆反应很少，聚合物收率高，其分子量也高。反应物的浓度对反应的影响虽不显著，但浓度太低时，消耗大量溶剂；如浓度太高，在生成聚合物时溶液粘度增大，难以搅拌，而且不利于释放反应热。溶液缩聚对反应物的等当量比的要求不像熔融缩聚那样严格，但是为了得到高粘度的聚合物，反应物比例仍应准确计算，并缓慢滴加，高速搅拌。

多聚磷酸中的溶液缩聚 无机溶剂中的硫酸、发烟硫酸和多聚磷酸等都

可用作缩聚反应的溶剂。多聚磷酸 (PPA) 能溶解很多有机化合物, 它不像硫酸那样会使反应物剧烈脱水甚至炭化, 是一种温和的脱水剂, 对缩聚反应是非常有利的。均相反应先得多聚磷酸溶剂中进行, 反应结束后将产物投入水中, 多聚磷酸溶于水, 聚合物沉淀出来, 很容易收集。

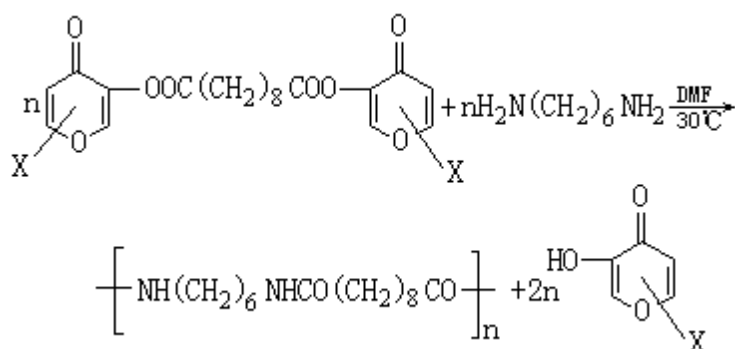
多聚磷酸对芳香环不易起取代反应, 副反应很少, 常用于合成耐热的芳杂高分子。当用芳胺作为一种单体时, 由于芳胺不稳定, 见光易变色, 而芳胺盐酸盐则稳定, 易于精制, 在多聚磷酸中进行缩聚反应时, 可以不用纯的芳胺而用芳胺盐酸盐:



在多聚磷酸中进行缩聚, 对环化反应极为有利。

用熔融缩聚合成的聚合物一般都可以通过溶液缩聚方法来制备, 用溶液缩聚能够制备结构类型繁多的聚合物。由于在低温下反应, 不像高温熔融缩聚中存在端基和主链链节键的交换反应, 因此可以有目的地合成有顺序的交替共聚物和嵌段共聚物。如果单体和聚合物中存在顺、反异构体或不对称原子, 由于低温缩聚反应时间短, 引起外消旋的可能性很小, 可以在缩聚产物中保持原来的立体构型或光学活性。

溶液缩聚的主要研究趋势 是向活性化缩聚发展, 用一系列合成的高活性单体进行聚合, 以接近生物高分子的合成。例如利用各种活性酯、活性酰胺、活性酰亚胺等双官能化合物在溶液中与二元胺进行缩聚交换反应: 式中 DMF 为二甲基甲酰胺。上述反应在室温下进行 30 分钟, 即可得到定量的产率。

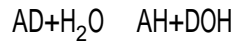


(王有槐)

溶液中的反应热

(heat of reaction in solution) 溶液中化学反应的热效应。物质在溶液中可以发生各种不同类型的化学反应，同时产生各种热效应。

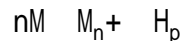
水解热 水解反应是一个重要的化学过程，通常无副反应伴生，甚至室温下也能很快完成。许多无机物和有机物都能发生水解反应，如盐类、卤化物、氢化物、硼的化合物、酸酐、酯类、金属有机化合物、蛋白质等。水解反应的一般表示式为：



上述化学过程的热效应称为水解热 H_h 。不少物质的水解热很小，为了能进行精确测量，已有一些专用部件和微量量热器出现，效果良好。

络合热 是一定条件下中心离子 M 和配位体 L 在溶液中形成 1 摩尔络合物 M_mL_n 所伴随的热效应。由于络合过程是逐步进行的，络合热常常分步表示。一般来说，金属离子与离子型配位体在水溶液中的络合热，多为 $0 \sim \pm 5$ 千卡/摩尔；但也有一些较大，可达到 10 千卡/摩尔，如 $Ag()$ 或 $Hg()$ 与氰离子或碘离子的络合。如果配位体是中性和一价的，其络合热常为 $-5 \sim 0$ 千卡/摩尔。若中性配位体是多价的，则络合热可以增大至 -20 千卡/摩尔。

聚合热 是指一定条件下 1 摩尔单体生成聚合物过程的热效应。聚合反应表示如下：



式中 H_p 为单体的聚合热。如体积变化可以忽略，则聚合热大体上相当于分子内能的改变。影响聚合热的因素很多，除外界条件外，还有聚合度、支化程度、有序度、聚合物的分子量分布、端基的性质以及结晶度。从结构上看，产生聚合热的原因主要有重键的断裂，聚合物中的共振作用和空间张力的影响。

聚合热的数值可由实验方法进行测量，常用的方法有三种，即燃烧法、量热器直接测量法和热力学平衡法。此外，还有一些经验性的估算和预测，只能作为近似的辅助方法。

参考书目

H.A.Skinner, Experimental Thermochemistry, Vol. , John Wiley & Sons, NewYork, 1962.

(戴明)

溶液中离子的扩散

(ionic diffusion in solution) 扩散是溶液的基本性质，是微粒(分子、原子)的热运动而产生的物质迁移现象，主要由浓差、温差和湍流运动引起，研究扩散可为溶液结构提供信息。

液体扩散的基本公式是斐克定律：

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

式中 J 为物质的通量，即单位时间内通过单位面积的物质质量； D 是扩散系数； $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ 是浓度梯度。

电解质溶液的扩散 两组分体系中的扩散 在单组分体系中，自扩散系数用 D^* 表示；在两组分体系中用 D_a^* 和 D_b^* 表示。在非理想情况下， D_b^* 为浓度的函数，如果忽略粘度 对淌度 U 的影响，则有：

$$D_b^* = D_b^{*\infty} \frac{\partial \ln a_b}{\partial \ln x_b} = D_b^{*\infty} \left(1 + \frac{d \ln y_b}{d \ln c_b} \right)$$

式中 $D_b^{*\infty}$ 为 $c \rightarrow 0$ 时的 D_b^* ； a_b 为活度； c_b 为浓度； x_b 为摩尔分数； y_b 为摩尔活度系数。由于组分 i 的淌度 U_i 是单位力影响下组分 i 所获得的平均漂移速度，或简单地认为是摩擦系数 f 的倒数，根据斯托克斯定律 $f = 6\pi\eta r$ (r 为粒子半径)，则 U 与 $1/r$ 成正比，在考虑 变化时，上式可写成：

$$D_b^* = D_b^{*\infty} \frac{\eta}{\eta_a^0} \left(1 + \frac{d \ln y_b}{d \ln c_b} \right)$$

式中 η_a^0 为纯组分 a 的粘度。

单电解质的扩散 在电解质溶液中，极限当量电导 Λ^∞ 与扩散系数 D_+ 、 D_- 之间的关系可用能斯脱-爱因斯坦公式表达：

$$\Lambda^\infty = \frac{Ze}{KT} (D_+ + D_-) = \frac{ZF^2}{RT} (D_+ + D_-)$$

式中 Z 为离子的电荷数； e 为电子的电荷数； k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度； F 为法拉第常数； R 为气体常数。当 $c \rightarrow 0$ 时，上式可简化为：

$$D_i^\infty = \frac{RT\Lambda_i^\infty}{|Z_i|F^2} = \frac{2.661 \times 10^{-7} \Lambda_i^\infty}{|Z_i|}$$

在电解质溶液中，电中性要求正、负离子都以同样的速率移动，因此，对于电解质从整体上说存在着一个扩散系数 D_b 。在 x 方向的某一离子的扩散速度 U_i 为：

$$U_i = \mu_i \left(-\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i e E \right)$$

式中 $-\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ 为粒子 i 在 x 方向的驱动力； μ_i 为粒子 i 的化学势； N 为阿伏加德罗数； $Z_i e E$ 为在电场 E 的存在下，带电荷 $Z_i e$ 的离子 i 遭受到的力。对于

正和负离子，这个扩散速度都应该是同样的，从式 $u_+ = u_-$ 消除 E ，并应用 $v_+Z_+ + v_-Z_- = 0$ 的关系，可得：

$$J = c_b \mu = - \frac{c_b}{N} \frac{u_+ u}{u_+ u_+ + v_- u_+} \frac{\partial u_b}{\partial x} \frac{\partial c_b}{\partial x}$$

式中 J 为溶质通量； v_+ 和 v_- 为正负离子个数。将上式与斐克定律相比，得：

$$D_b = \frac{(v_+ + v_-) \Lambda_+^\infty \Lambda_-^\infty RT}{v_+ Z_+ (\Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty) F^2} \left(1 + \frac{d \ln y_\pm}{d \ln c_b} \right)$$

$$D_b^\infty \left(1 + \frac{d \ln y_\pm}{d \ln c_b} \right)$$

式中 y_\pm 为平均体积摩尔活度系数，此式称为能斯脱-哈脱莱方程。

电泳效应对扩散的影响 在电导中，离子互相吸引产生两种效应：一是松弛效应，即外电场的影响使对称的离子氛转化为非对称的；另一种是电泳效应，即在外电场的影响下溶剂分子和离子作反向的对流。在单独电解质的扩散里，两种离子以相同速率向前推进，离子氛的对称性仍能维持，因而没有松弛效应，但是电泳效应仍然存在，因为离子移动时穿过溶剂，而溶剂分子的扩散方向是相反的。这个效应与电解质的浓度有关，对称电解质从无限稀到浓度 c 时，可得到：

$$D_b = (D_b^\infty + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + \frac{\partial \ln y_\pm}{\partial \ln c_b} \right)$$

这些效应引起 D_b 的改正为 $\Delta_1 + \Delta_2$ ，它只有电导率相应

缔合式电解质对扩散的影响 离子缔合对扩散的影响是降低微粒的阻力。因为在液体中移动时，一个微粒的阻力总比两个小些，结果扩散速度上升。在稀溶液中得到下式：

$$D_b = [\alpha(D_b^\infty + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1 + \alpha)D_{12}^\infty] \times \left(1 + \frac{\partial \ln y_\pm}{\partial \ln c} \right)$$

式中 α 为电离度； D_{12}^∞ 为无限稀溶液溶液中一个离子对的扩散系数，浓度为 $0.001 \sim 0.005$ 摩尔 / 千克时 D_{12}^∞ 是常数。

互扩散对扩散的影响 在两组分体系中，当 B 扩散到右边时，为使体系平衡，必然有一些物质流到左边，因此净效应可被描述为与方向中的整体运动结合的 B 的纯扩散。在这种情况下，用单个扩散系数 D_{ab} 来描述通过扩散的任一组分的浓度变化，就叫做互扩散系数。假设体积与组成无关时， D_{ab} 即为：

$$D_{ab} = (D_b^* \ln x_a + D_a^* \ln x_b) \left(1 + \frac{\partial \ln f_b}{\partial \ln x_b} \right)$$

式中 x_a 、 x_b 为组分 a 、 b 的摩尔分数； f_b 为组分 b 的有理活度系数，此式称为吉布斯-杜亥姆扩散方程，它还可表述为：

$$D_{ab} = (x_b D_a^{*\infty} + x_a D_b^{*\infty}) \frac{\eta_b^0}{\eta} \frac{d \ln x_a f_a}{d \ln x_a}$$

式中已假设 u 与 c 成反比关系。

自扩散 纯液体分子从一点移动到另一点的运动称为自扩散。在溶液中实际能实现的是示踪扩散，例如极少量的放射性 Na^+ 离子在氯化钠中的扩散。因为 Na^+ 离子的浓度很小，基本无反向溶剂流动，所以电泳效应可以忽略。定量的方程为：

$$D_j^* = D_j^{*\infty} [1 - 0.7816(1 - \sqrt{du_j})\sqrt{c}]$$

$D_j^{*\infty}$ 可由能斯脱 - 爱因斯坦公式计算。

浓溶液的扩散 必须考虑溶剂的移动、溶液的粘度和离子的水化。非电解质浓溶液的扩散公式为：

$$D^v = \frac{d \ln f_b x_b \eta_b^0}{d \ln x_b \eta} [x_a D_{ba}^\infty + x_b D_{aa}^\infty]$$

式中 x_a 和 x_b 为溶剂 a 和溶质 b 的摩尔分数； D_{ba}^∞ 和 D_{aa}^∞ 分别为 b 在无限稀释下的扩散系数和纯溶剂的扩散系数； D^v 为两组分体系的分体积不变时的扩散系数。

把上式用于单电解质在浓溶液中的扩散，得出高浓度下水化电解质的扩散公式：

$$D^v = D^\infty \frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln c_b} (1 - 0.018 h c_b) \times \left[1 + 0.018 c_b \left(\frac{v D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^\infty} - h \right) \right] \frac{\eta_b^0}{\eta}$$

式中 h 为电解质水化数。对电解质的体积浓度来说，水化和非水化并无区别，因此 D^v 即为无水的扩散系数 D ， $D_{\text{H}_2\text{O}}^*$ 为纯水的扩散系数，对 1-1 价态的电解质，离子个数 $v=2$ 。上式能符合许多 1-1 价态的盐，浓度可达 1 摩尔/千克，误差约为 0.5%。

参考书目

黄子卿：《电解质溶液理论导论》，科学出版社，北京，1964。

(陆礼光)

溶液组成比

(constitutional ratio of solution) 溶液中各组分含量的比值,用来表示溶液的浓度。表示方法有以下几种:

物质的量浓度 以 C_B 表示,1升溶液中所含溶质 B 的物质的量(摩尔数)就是物质 B 的物质的量浓度,例如 1 升溶液中含 1.0 摩尔氯化钠,其物质的量浓度为 1.0 摩尔/升。过去常用的克分子浓度、摩尔浓度 M 、容模浓度,其数值均与物质的量浓度相同。由于溶液的体积随温度而变,物质的量浓度也随温度而变。

质量摩尔浓度 以 m_B 或 b_B 表示。1 千克溶剂中所含溶质 B 的物质的量(摩尔数)就是溶质 B 的质量摩尔浓度。例如,1 千克水和 1.0 摩尔氯化钠组成的溶液的质量摩尔浓度为 1.0 摩尔/千克。过去常用的重量克分子浓度、重模浓度,其数值均与质量摩尔浓度相同。 m_B 不随温度变化而改变。

摩尔分数 溶液中溶质或溶剂的摩尔数与溶液中各组分总摩尔数之比为溶质或溶剂的摩尔分数。例如,1 摩尔/千克氯化钠溶液中氯化钠和水的摩尔分数分别为 0.018 和 0.982。摩尔分数乘以 100% 就是摩尔百分数,1 摩尔/千克氯化钠溶液中氯化钠和水的摩尔百分数分别为 1.8% 和 98.2%。这种表示方法也适用于气态溶液和固态溶液。过去常用的克分子分数和克分子百分数,其数值与摩尔分数和摩尔百分数相同。

克当量浓度 1 升溶液中所含溶质的克当量数称为克当量浓度 N ,又称为规定浓度,随温度而变。例如,1 升溶液中含 1.0 克当量硫酸,其浓度为 1.0N。

体积分数 以 φ_B 表示,组分 B 的体积与相同温度、压力下溶液总体积之比就是物质 B 的体积分数。例如,空气中氮和氧的体积分数分别为 0.78 和 0.21。

重量百分数 也叫重量百分浓度,是溶质重量与溶液总重量之比。例如,5.0 克氯化钠和 95 克水组成的溶液中,氯化钠的重量百分数为 5%。重量百分数不随温度而变。

(严宣申)

溶液 pH 的电位测定法

(potentiometric determination of pH of solution) 当一个 pH 指示电极 (如玻璃电极) 和一个参比电极插入被测溶液时, 参比电极与指示电极间的电位差 V 决定于溶液的 pH。25℃ 时两者的关系为:

$$V = b + 0.092 \text{pH}$$

式中 b 为常数。利用 pH 计 (参见彩图插页第 39 页) 测定溶液的 pH 时, 要先用已知 pH 值的缓冲溶液校准仪器, 这时的电位差 V_s 为:

$$V_s = b + 0.0592 \text{pH}_s$$

然后再测定未知溶液的 pH:

$$V_u = b + 0.0592 \text{pH}$$

$$\text{PH} = \text{PH}_s + \frac{V_u - V_s}{0.0592}$$

式中 V_u 为用未知溶液时产生的电位差, 此式表明溶液的 pH 是以标准缓冲溶液的 pH_s 和电位差 V_s 计算的。这是实际测定中使用的 pH 的定义。

标准缓冲溶液的 pH_s 值

温度 ()	10	15	20	25	30	35
酒石酸氢钾饱和溶液				3.56	3.55	3.55
一级标准 0.05M 苯二甲酸氢钾	4.00	4.00	4.00	4.01	4.01	4.02
二级标准 0.025M 磷酸二氢钾+0.025M 磷酸氢二钠	6.92	6.90	6.88	6.86	6.85	6.84
三级标准 0.1M 硼砂	9.33	9.27	9.22	9.18	9.14	9.10
补充标准 0.05M 四草酸钾	1.67	1.67	1.68	1.68	1.69	1.69
补充标准 氢氧化钙饱和溶液	13.00	12.81	12.63	12.45	12.30	12.14

标准缓冲溶液的 pH_s 值的测定分三步:

在被测的缓冲溶液中加入少许一定量的可溶性氯化物, 在溶液中插入氢电极和银氯化银电极, 然后测定电池的电动势 E :

$$E = E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^{\circ} - E_{\text{H}^+}^{\circ} - 0.0592 \lg \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{H}^+][\text{Cl}^-]$$

式中 γ_{H^+} 和 γ_{Cl^-} 分别为 H^+ 和 Cl^- 的活度系数, $E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^{\circ}$ 和 $E_{\text{H}^+}^{\circ}$ 为标准电极电位, 令 PWH 为:

$$\text{PWH} = -\lg \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{H}^+] = \frac{E - (E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^{\circ} - E_{\text{H}^+}^{\circ}) + \lg [\text{Cl}^-]}{0.0592}$$

式中 E 、 $E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^{\circ}$ 、 $E_{\text{H}^+}^{\circ}$ 、 $[\text{Cl}^-]$ 都可测定, 所以 PWH 即可求得。

当 $[\text{Cl}^-]$ 小于 0.015M 时, PWH 对 $[\text{Cl}^-]$ 作图, 得一直线。在不同的 $[\text{Cl}^-]$ 值时求出 PWH 值, 并以 PWH 值对 $[\text{Cl}^-]$ 作图, 求出 $[\text{Cl}^-]=0$ 时的 PWH 值 (以 PWH₀)

表示)，则得：

$$\text{pH}_s = -\lg\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+] = \text{pH}^0 + \lg\gamma_{\text{Cl}^-} -$$

从德拜-休克尔公式计算 γ_{Cl^-} ，在25℃时：

$$-\lg\gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0.511\sqrt{\mu}}{1 + 1.5\sqrt{\mu}}$$

式中 μ 为离子强度。由 γ_{Cl^-} 就可以求出 pH_s 。

(高鸿)

溶质

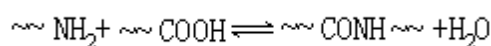
(solute) 见溶液。rongrongsuoju

熔融缩聚

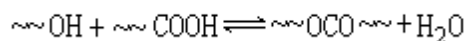
(melt polycondensation) 在单体和聚合物的熔融温度以上将它们加热熔融, 然后在熔融态进行的缩聚方法。聚合物熔体可以直接纺丝、成膜或铸带切粒, 适用于聚酯和聚酰胺的制造。

影响熔融缩聚反应的因素 官能团的配比和反应程度缩聚反应对单体的纯度要求特别高, 并且要保证官能团之间的配比为等当量比。如果其中一种官能团过量百分之一摩尔, 产物的聚合度就不能达到 100 以上。此外, 反应程度(官能团转化的百分数)也必须高, 否则聚合度也不会高(见缩合聚合)。

缩聚反应的平衡 缩聚过程中不断分出小分子, 并在一定温度下建立起平衡。例如在 250 左右聚酰胺化反应:



平衡常数 K 一般为 300 ~ 400, 而酯化反应:



K 通常在 10 以下。缩聚反应的反应热一般为 8 ~ 10 千卡/摩尔, 比烯类加成聚合的反应热要小得多, 由于是放热反应, 平衡常数随温度升高而降低。数均聚合度 \bar{X}_n 与平衡常数及体系中共存水的摩尔分数 n_w 的关系为:

$$\bar{X}_n \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

对于平衡常数很小的聚酯化反应, 必须充分除去反应生成的水, 才能得到高分子量的产物。此外, 像耐纶 6 的熔融缩聚过程中还存在环状单体和低聚体之间的平衡。

反应条件 缩聚反应活化能约为 20 ~ 30 千卡/摩尔, 反应温度为 150 ~ 300, 在熔融温度之上约 10 ~ 20 的状态下反应。聚合速率常数约为 10^{-4} 升/(摩尔·秒)。添加少量酸性催化剂或金属化合物可以加速缩聚反应的进行。

在热缩聚过程中, 必须保证均匀恒定地加热, 温度的波动会直接影响产品的性质。由于聚合物熔体导热性很差, 易形成温度梯度, 需要采取搅拌、导向等措施以保持熔体均匀流动。一般根据具体情况先在高压或常压下加热, 然后在常压或减压下除去低分子副产物。由于是放热反应, 后期可以适当降低温度使平衡向高分子量产物方向移动。反应设备有釜式间歇操作和连续缩聚两种, 后者在工业上大量应用。可以通过测定熔体的粘度或产物溶液的粘度来控制缩聚程度, 也可根据体系中低分子副产物的蒸气压与反应产物聚合度之间的关系来计算缩聚程度。

由于有些单体和聚合物的官能团在高温下容易被氧化, 熔融缩聚中常用惰性气体(如氮气、二氧化碳等)作为保护气氛, 也可利用反应生成的小分子副产物的蒸气来保护。

熔融缩聚的特点 优点是不用溶剂, 反应物浓度高; 引入杂质机会少, 产品质量能保证; 反应设备比较简单, 生产能力大。缺点是在合成高分子量的线型聚合物时, 官能团之间的当量比要求严格; 原料纯度要求高; 需要复杂的真空系统; 温度控制要求严格; 在较高的反应温度下长时间加热容易发生氧化、脱氨、脱羧等副反应, 导致官能团的损失; 而且还会产生聚合物的裂解或交联, 生成不熔不溶的产物。

(王有槐)

熔盐

(molten salt) 盐类熔化后形成的熔融体，例如碱金属、碱土金属的卤化物、硝酸盐、硫酸盐的熔融体。熔盐是金属阳离子和非金属阴离子所组成的熔融体。能构成熔盐的阳离子有 80 余种，阴离子有 30 余种，组合成的熔盐可达 2400 余种。由于金属阳离子可有几种不同的价态，阴离子还可组成不同的络合阴离子，实际上熔盐的数目将超过 2400 种。

结构 早期的熔盐结构理论建立在液态与气态相似的基础上。最近三、四十年，由于 X 射线衍射、中子衍射、红外光谱、喇曼光谱、核磁共振和放射性同位素的应用，积累了大量熔盐的物理化学性质的参数，并以分子动力学法和蒙特-卡罗法等方法用电子计算机进行熔盐模型的计算。近代熔盐结构理论认为液态（在熔点附近）与固态（结晶状态）近似，当盐类晶体熔融后，晶体结构中的质点（粒子）在一定程度上（或在一定距离范围内）仍保留着原有规律性，即所谓近程有序；而在较远的范围内，原有的规律性消失，即所谓远程无序。这些结构可以由以下实验研究证实：

X 射线衍射研究发现，组成熔盐的质点的排列方式与晶体很接近；但在远距离，排列的规律性就消失了。

熔盐的摩尔体积比固态时增加 5 ~ 30%；在气态时摩尔体积增加得更多。例如，固态时氯化镧的摩尔体积为 30 厘米³；液态时为 37.5 厘米³；气态时为 13833 厘米³。这说明熔盐的结构更接近固态。此外，晶体熔融后产生了具有孔穴、空位或自由体积的不完整结构，因而使熔融体中的质点能够活动，即液体具有流动性。这是熔盐区别于固体的特征之一。

盐类的熔化热比气化热小得多，一般相差 8 ~ 10 倍。说明熔盐质点间的结合力只受到不大的削弱，或者说盐类熔融后质点间距离增加不大，即熔融后仍保持一定的固态结构。盐类在熔融前后密度和热容量变化不大，也证明以上论点。

物理化学性质 熔点 在 1 大气压下，由固态开始转变为液态的温度。盐的结构不同，熔点也不同。分子晶体晶格的质点间的键是最弱的，熔点都低于 573K；离子键和共价键组成的晶格的盐的熔点较高。双电荷离子组成的晶体与单电荷离子组成的晶体相比，离子间的作用力更强，一般都有较高的熔点。不同的离子之间的极化作用影响离子间化学键的强弱，也会影响熔点。

沸点 沸点反映了盐类由液态转变为气态时的难易程度。盐类气化时以单个分子逸出，所以升高温度能促使盐类的内部结构趋向分子型结构。在蒸发过程中，每一离子对都应先克服液体中相邻离子的吸引力，它随离子电荷数的增加和离子半径的减小而增大，故引起沸点升高。

蒸气压 以离子键结合的盐的沸点高，蒸气压低；具有分子结构的盐的沸点低，蒸气压高。在熔盐混合物体系中，蒸气压随液相组成的改变而变化的规律为：增加液相中某组元的相对含量，会引起蒸气中该组元的相对含量增加。在一定组成的熔盐体系中，当各组元在固态不生成化合物时，可根据加和规则由各组元的蒸气压计算该体系的蒸气压；当生成化合物时，由于键的强度变大，蒸气压的计算值较实测的偏高。在组成-蒸气压曲线上有最高点的体系，则在组成-沸点曲线上有相应的最低点；反之亦然。当熔盐体系的熔度图上有化合物生成时，通过蒸气压的测定，可以推测这些化合物的热稳定性。

密度 离子晶格的盐类较分子晶格的盐类具有较大的密度和较小的摩尔体积。在最简单的情况下，盐类混合物的摩尔体积符合加和规律，例如氯化钠-氯化钙体系的摩尔体积与组成呈直线关系；但很多体系有偏差，例如在氟化钠-氟化铝体系中，相应于冰晶石（ $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ）的组成时，由于钠离子与 AlF_3 八面体紧密联系，在密度-组成曲线上出现最高点（即最大密度值），

而在摩尔体积-组成曲线上出现最低点（即最小摩尔体积值）。

粘度 在熔盐中两种离子都参与粘滞流动，流动速度由移动较慢的离子决定。如果熔体中有活动性小的大体积离子或络离子，粘度就大，所以粘度主要取决于较大的阴离子。阳离子对粘度也有一定的影响。例如，碱金属卤化物比两价金属的卤化物的粘度小。熔盐混合物的粘度与组成的关系和密度与组成的关系类似。

电导和离子迁移 熔盐有导电能力，当没有电场时，构成熔盐的离子进行迁移运动（扩散），使相邻的同号离子发生位置的交换。在电场作用下，离子的迁移有方向性，电场强度愈大，方向性愈强。这种方向性就形成了电流。温度升高，无秩序的离子数增加，所以熔盐的导电性随温度升高而增大。熔盐的导电性用电导率表示，凡离子键成分大和阳离子价数低者，电导率高。实验证明，熔盐的电导主要由阳离子性质决定。这是因为阳离子的半径比阴离子小，活动性强。但在某些熔盐中，由于阴离子半径增大，使粘度增大而影响阳离子的迁移，或者发生极化作用而使离子键成分减小，也会影响电导。在盐的混合物中，组成和电导的关系与粘度、密度类似。根据实验得出： $k = \frac{A}{B} \cdot n$ ，式中 k 是电导率； A 是粘度； n 是与温度无关，与盐的性质有关的常数项。

离子迁移数是熔盐中某一种离子的绝对迁移速度与所有离子的绝对迁移速度的总和之比，它定量地反映出某种离子在熔体中的迁移情况。

表面现象 熔盐因组成、性质和结构不同而产生不同的表面现象，如表面张力、润湿现象、界面张力等。熔盐的表面张力约 $2 \times 10^{-2} \sim 35 \times 10^{-2}$ 牛/米。一般，熔点高者或晶格能大者，表面张力大，这反映熔体内质点的结构和相互作用的影响。在熔盐混合物中，由于体系的吉布斯函数总是趋向于减小，当加入能降低表面张力的组元后，就会有选择地集聚在熔体表面。这种组元称为表面活性物质。如果表面张力较大的组元在相内部的含量大于表面，则能增大表面张力，这种组元称为非表面活性物质。一般混合物的表面张力不具有加和性，但如果二元系中两组元的表面张力相近，在固态时不生成化合物，则其表面张力与组成基本上遵守直线关系，即具有加和性。如果体系在固态时生成化合物，则在其表面张力等温线上出现微倾的最高点，或在对应于化合物的组成位置上出现拐点。通常表面张力用最大气泡压力法测定。

在生产中，熔盐必然会与另一种液体（如金属熔体）或固体（如容器）相接触，因此界面张力更有实际意义。两种不互溶的液相间的界面张力可以近似地按此两种液体表面张力之差计算，但当这两种液体有相互作用时就不适用。熔盐与固体间的界面张力可用润湿角度量，润湿角是液滴的切线与水平的固体表面的夹角，润湿角愈小（润湿程度愈大），界面张力愈小，熔盐对固体的润湿性也愈大。碱金属卤化物对固体表面润湿程度的增加顺序为：



这与离子半径的递增 (Li⁺为 0.78 埃, Na⁺为 0.98 埃, K⁺为 1.33 埃) 相对应。碱土金属卤化物也有此规律, 它们比碱金属卤化物的界面张力大, 因为二价金属阳离子有较大的极化作用。

应用 熔盐电化学工艺主要为电解提取和精炼金属、合金, 电镀和电铸, 电解处理和渗硫, 电解制取无机物 (如氟、氟化物)。

当熔盐电解时, 如果没有引起电解产物损失的副作用, 就遵守法拉第电解定律, 在电极上析出物质的量 Q 与电流强度 I 、电解时间 t 、电化当量 C (即 1 安培小时析出物质的量) 成正比: $Q = CIt$ 。由于机械损失、金属的挥发、二次化学反应、金属在熔盐中的溶解以及几种离子同时释放电荷等因素的影响, 实际析出量比理论值低、可用实际析出量与理论值之比, 即电流效率来反映生产水平。影响电流效率的因素有温度、电流密度、电极间距、熔盐组成、电解槽结构等。熔盐电镀可使基体金属表面镀上所需的金属层 (如镍、铝、铬、难熔金属), 以提高基体金属表面性能, 如耐磨、耐腐蚀等。

能源工业中的应用 在太阳能贮存中, 熔盐用作蓄热和导热介质。在核工业中, 熔盐用作反应堆的导热介质。氟化锂-氟化铍和氟化锂-氟化钍等熔盐用作增殖反应堆中核燃料裂变产物 (氟化铀、氟化钚) 的溶剂。还可制造高温熔盐电池。

其他应用 熔盐还可用于金属热还原法、氯化法、脱水反应、有机合成、热处理、萃取分离, 以及用作焊接剂、覆盖剂等。

(朱元凯)

柔性链高分子

(flexible chain macromolecule) 主链上的化学键有内旋转自由度的高分子。虽然碳-碳主链上相邻化学键的键角是固定的,对任一选定的键来说,它的前一个键与后一个键的相对位置可以是左式 G、右式 G 或反式 T。如果相邻的几个键都取 G 的连续序列,主链就会弯成圈;如果相邻的 s 个键取适当的 G、G、T 序列,可以使第 $(s+1)$ 个结构单元位于第一个结构单元的任何空间方向。因此可以设想用一个等效的几何链来代表分子链,这个几何链由许多自由连接的棒组成,两根相邻棒之间的指向在空间任何方向是同样可几的,每根棒都代表分子链上 s 个相邻键。这个等效的几何链的末端间距完全符合无规行走模型(见图),即末端距符合高斯分布,这样的高分子链称为柔性链,即在比键长大得多的尺寸来看,分子链是可以自由弯曲的,要相隔 s 个键才能使第 $(s+1)$ 个键与第一个键的指向不相关。所以 s 值就反映了分子链的柔性程度, s 值愈小,分子链的柔性愈好。

高分子链的柔性对高分子平均尺寸的影响是高分子链的恒稳态柔性,它决定于主链内旋转异构的序列,即主链内旋转异构的位能差。高分子链在热激发下或在外力作用下,主链从一个内旋转异构序列转变到外力作用下更有利的内旋转异构序列。这种改变的难易程度或内旋转异构的转换速率决定于主链内旋转异构体之间的位垒高度,反映高分子链的动态柔性。位垒愈低,内旋转异构的转换愈快,分子链的动态柔性愈好。

双烯类聚合物的双键两侧的单键和聚二甲基硅氧烷、聚醚主链的醚键的内旋转位垒较小,动态柔性好。如果烯类聚合物有大的侧基(如聚乙烯吡啶),它的主链的内旋转位垒较大,动态柔性就差。分子链的动态柔性愈好,玻璃化温度愈低(见表)。

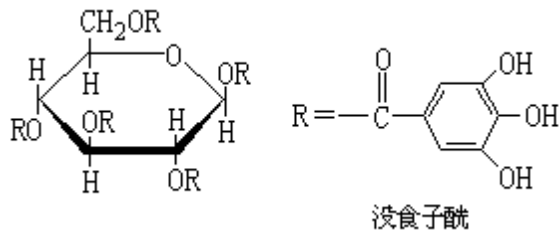
聚合物	玻璃化温度()
聚二甲基硅氧烷	-123
顺聚丁二烯	-85
聚氧化乙烯	-55
聚甲基丙烯酸甲酯	105
聚乙烯吡啶	208

(钱人元)

鞣质

(tannin) 又称单宁酸。存在于多种树木(如橡树和漆树)的树皮和果实中,也是这些树木受昆虫侵袭而生成的虫瘿中的主要成分,含量达 50~70%。鞣质为黄色或棕黄色无定形松散粉末;在空气中颜色逐渐变深;有强吸湿性;不溶于乙醚、苯、氯仿,易溶于水、乙醇、丙酮;水溶液味涩;在 210~215 分解。鞣质不是单一的化合物,化学组成比较复杂,大致可分为两种:

缩合鞣质,是黄烷醇衍生物,分子中黄烷醇的 2 位通过碳-碳键与儿茶酚或苯三酚结合。可水解鞣质,分子中具有酯键,是葡萄糖的没食子酸酯。后一种是常用的鞣质,其结构式如下:



鞣质的化学组分随原料来源而异,由中国五倍子得到的鞣质含葡萄糖约 12%,比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +12.1^\circ \sim +12.6^\circ$ (丙酮);由土耳其五倍子得到的鞣质含葡萄糖约 16.5%, $[\alpha]_D^{20} +21.7^\circ \sim +23.2^\circ$ (丙酮)。

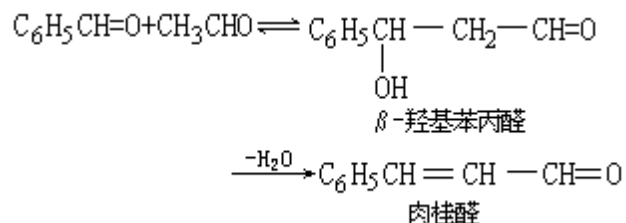
鞣质是止血剂。在医药上曾用于治疗咽喉炎、扁桃腺炎、痔疮和皮肤疱疹等,内用可制止腹泻、肠出血等。鞣质能与金属、生物碱和糖苷(见苷)等生成沉淀,对这些物质具有解毒作用。鞣质可用于鞣革、墨水制造、纸张和丝绸的上胶、锅炉防垢等,还可做媒染剂、啤酒和葡萄酒的澄明剂、橡胶的凝结剂等。鞣质本身毒性很低,小鼠口服致死剂量为 6 克/千克。

(谢毓元)

肉桂醛

(cinnamaldehyde) 存在于中国盛产的肉桂油中。分子式 $C_6H_5CH=CHCHO$ 。肉桂醛在室温下为淡黄色油状物；熔点 -7.5 ，沸点 253 (分解)，相对密度 1.0497 (20/4)；具有浓厚的肉桂香味，是一种食用香料。

肉桂醛可由苯甲醛和乙醛在稀碱的作用下，发生交叉的羟醛缩合反应制得：



乙醛容易发生自身反应，生成 β -羟基丁醛，反应是可逆的。苯甲醛与乙醛之间的反应较难进行，生成的产物为 β -羟基苯丙醛。 β 位的羟基因受到苯基的活化，容易发生脱水反应，生成肉桂醛，使反应失去可逆性。如果在室温下搅拌，放置 8~10 天或更长的时间，可导致肉桂醛的积累。

(叶秀林)

铷

(rubidium) 一种化学元素，化学符号 Rb，原子序数 37，原子量 85.4678，属周期系 IA 族，为稀有的碱金属元素。1861 年 R.W. 本生和 G.R. 基尔霍夫在研究锂云母样品的光谱时发现铷。根据铷在光谱上的两条明显的红线，定名为 rubidium。它来自拉丁文 rubidus，原意是“深红色”。

铷是一种分散元素，难以形成独立矿物，常与钾共生。铷主要来自锂云母和光卤石。铷有两种天然同位素，即铷 85 和铷 87，铷 87 是具有放射性的，它的半衰期为 4.7×10^{10} 年。

铷是低熔点的活泼轻金属；熔点 38.89℃，沸点 686℃，密度 1.532 克/厘米³ (20℃)。铷的化学性质与钾十分相似，但比钾活泼。铷的氧化态为 +1、-1。金属铷在光的作用下易放出电子，可制光电管。挥发性铷盐的火焰呈紫红色，可用以定性检测铷。金属铷可用钙、镁等金属还原氯化铷 RbCl 等来制备。

(刘翊纶)

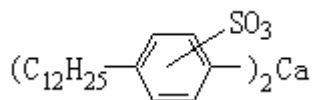
乳化剂

(emulsifying agent) 一类能使互不相溶的液体形成稳定乳状液的有机化合物。它们都是具有表面活性(见表面活性剂)的物质,能降低液体间的界面张力,使互不相溶的液体易于乳化。乳化时,分散相是以很小的液珠形式(直径在 0.1 微米至几十微米之间)均匀地分布在连续相中,乳化剂在这些液珠的表面上形成薄膜或双电层,以阻止它们的相互凝聚,保持乳状液的稳定。

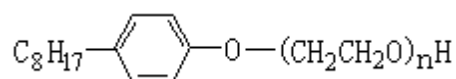
乳状液是一个非均相体系。最常见的是以水为连续相,以不溶于水的有机液体为分散相的水包油型乳状液。但也有以水为分散相,而以不溶于水的有机液体为连续相的油包水型乳状液。要配制稳定的乳状液,可以加入单一组分的乳化剂,也可以同时加入几种乳化剂。

乳化剂分子中有亲水和亲油两个部分。根据它们的亲水部分的特性,可以分为三种类型。

负离子型乳化剂 为在水中电离生成带有烷基或芳基的负离子亲水基团的乳化剂,如羧酸盐、硫酸盐和磺酸盐等。这类乳化剂最常用,产量最大,常见的商品有:肥皂($C_{15}\sim_{17}H_{31}\sim_{35}CO_2Na$)、硬脂酸钠盐($C_{17}H_{35}CO_2Na$)、十二烷基硫酸钠盐($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)和十二烷基苯磺酸钙盐(结构式如左)等。负离子型乳化剂要求在碱性或中性条件下使用,不能在酸性条件下使用。在使用多种乳化剂配制乳液时,负离子型乳化剂可以互相混合使用,也可与非离子型乳化剂混配使用。负离子型和正离子型乳化剂不能同时使用在一个乳状液中,如果混合使用会破坏乳状液的稳定性。



正离子型乳化剂 为在水中电离生成带有烷基或芳基的正离子亲水基团。这类乳化剂的品种较少,都是胺的衍生物,例如 N-十二烷基二甲胺,可用于聚合反应。



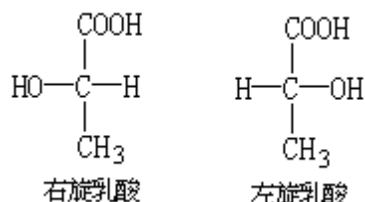
非离子型乳化剂 为一类新型的乳化剂,其特点是在水中不电离。它的亲水部分是各种极性基团,常见的有聚氧乙烯醚类和聚氧丙烯醚类。它的亲油部分(烷基或芳基)直接与氧乙烯醚键结合。典型的产品有对辛基苯酚聚氧乙烯醚(结构式如左)。非离子型乳化剂的聚醚链上的氧原子可以与水产生氢键缔合,因而可以溶解在水中。它既可在酸性条件下使用,也可在碱性条件下使用,而且乳化效果很好,广泛用于化工、纺织、农药、石油和乳胶等的生产。

(张民生)

乳酸

(lactic acid) 又称 2-羟基丙酸。分子式 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ 。它存在于酸牛奶和血液中，肌肉运动时也生成乳酸。

乳酸是一个最有代表性的光活性化合物（见旋光异构），它含有一个手性碳原子（见不对称原子），存在两种对映异构体和一种外消旋体，右旋乳酸和左旋乳酸（见对映现象）的结构式分别为：



乳酸吸湿性强，一般呈浆状液体，若经减压蒸馏和分步结晶，可得纯晶体。相对密度 1.2060 (21/4)。右旋体和左旋体的熔点都是 53°C ，外消旋体的熔点为 18°C 。

乳酸分子中存在羟基和羧基，具有这两种官能团的性质，它既能与醇生成乳酸酯，又能与酸酐生成羧酸酯。在脱水剂存在下，两分子乳酸间的羟基

和羧基彼此进行酯化，生成丙交酯 $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O}-\text{CO} \\ \diagdown \text{CO}-\text{O} \end{array} \text{CHCH}_3$ 。

乳酸经温和氧化生成丙酮酸；如经强烈氧化，则发生碳链断裂，生成乙醛、二氧化碳和水。

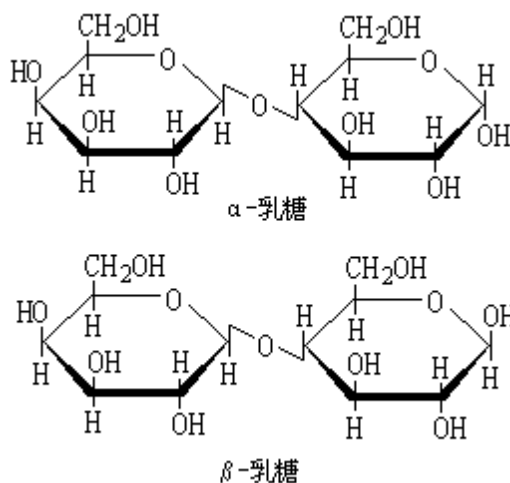
左旋乳酸可由葡萄糖经乳酸杆菌发酵产生，乳酸的外消旋体可由酸牛奶中取得或合成制得。

乳酸不挥发、无气味，广泛用作食品工业的酸性调味剂。它的酸性较强，医药上用作防腐剂；还可作皮革生产中的除钙剂。乳酸钙是医药上的补钙剂。乳酸酯是硝化纤维的溶剂。

(黄宪)

乳糖

(lactose) 系统名 4-O-β-D-半乳吡喃苷基-D-葡萄糖吡喃糖，分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。为哺乳动物乳汁中主要的糖，人乳含乳糖 5~7%，牛乳含 4%，是乳婴食物中唯一的糖。由葡萄糖和半乳糖各一分子缩合失水形成，透视立体结构式如左。



乳糖是奶酪工业的副产品，从乳清中得到的为 β-乳糖，在水中溶解度小，味不甚甜，具有还原性，能形成糖脎，有变旋光现象，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 92.6^\circ$ $+83.5^\circ$ (10 分钟) $+69^\circ$ (50 分钟) $+52.3^\circ$ (22 小时)，在痕量氨存在下，旋光度很快达到最终平衡值。β-乳糖在 93.5 以上的浓溶液中结晶，得到 α-乳糖，它比 β-乳糖甜，在水溶液中也呈现变旋光现象， $[\alpha]_D^{25} + 34^\circ$ (3 分钟) $+39^\circ$ (6 分钟) $+46^\circ$ (1 小时) $+52.3^\circ$ (22 小时)。在体温 37 下乳中含有的乳糖是 2 份 α-乳糖和 3 份 β-乳糖的平衡混合物。

(陆德培 张滂)

乳液聚合

(emulsion polymerization) 借助表面活性剂(乳化剂)的作用,在搅拌下使单体分散在介质(通常为水)中形成乳胶液,然后加入引发剂和其他化学助剂的聚合方法。乳液聚合的优点是聚合速率快,分子量大,聚合反应平稳,体系的粘度小,利于搅拌传热,可用水作分散介质,成本低,中间产品胶乳可直接使用(如作水乳漆、涂料、印染浸渍制品和海绵橡胶等)。其缺点是组分多,产品纯度低,电性能差以及成本稍高等。工业上乳液聚合主要用于合成橡胶(如氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等)和树脂(如ABS树脂和聚氯乙烯)的生产。

乳液聚合起源于对天然胶乳的研究,结果发现天然橡胶是聚异戊二烯借助天然蛋白质和其他乳化剂分散在水中的胶乳。远在1909年,德国拜耳公司就报道了乳液聚合,用明胶、蛋白、淀粉、血清等作乳化剂来模拟天然胶乳体系;1927年法本公司发表了以皂类为乳化剂的乳液聚合制取合成胶乳的专利。

乳液聚合体系 包括分散介质、乳化剂、单体、引发剂等主要组分,还常加入活化剂、调节剂、pH缓冲剂、电解质等辅助组分,当聚合终了时还常常加入终止剂以保证产品质量均匀稳定。各组分的作用如下:

分散介质 通常用水,其作用是: 借助搅拌和乳化剂使不溶于水(或微溶于水)的单体分散在水介质中; 有助于维持温度及传热; 降低体系的粘度。水与单体的重量比通常控制在1:1到2:1。在乳液聚合中水是连续相,它具有价廉、比热大、操作安全、温度易于控制以及不污染环境等优点。若在0℃以下聚合,为了防止水-乳液体系冻结常加入醇类(如甲醇或乙二醇等)作防冻剂。

乳化剂 有阴离子型、阳离子型、两性性和非离子型四类,一般是由亲水和疏水基团两部分组成的化合物,过去最常用的是阴离子型乳化剂,如油酸盐、硬脂酸盐和歧化松香酸盐等脂肪酸皂类,可用RCOOM表示,其中R为长链烷烃,M为碱金属,它与羧酸形成盐。脂肪酸皂类乳化剂在水中的作用是:

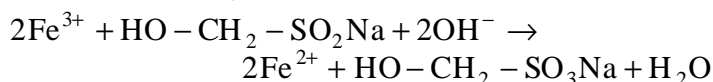
包围单体液滴,使分散的单体液滴不会因碰撞而结合; 降低水溶液的表面张力,使单体液滴分散为乳液; 形成胶束并起增溶作用。由于形成了胶束(50埃左右),不溶于水的单体可以溶于胶束,这样就增加了单体在水中的溶解度,为此常称为增溶作用。为了提高乳化剂的乳化能力,有时在乳液中加入少量电解质(如氯化钾等)。

单体 是聚合的主要原料,它们大多不溶于水,有的微溶于水,故称为油相。它在乳液中以三种形态存在: 微溶于水的部分,在水中呈分子分散状态,形成真溶液(例如丙烯腈在水中是可溶的); 一部分单体溶于胶束呈胶溶状态; 被乳化剂分散并包围的单体呈液滴存在。

引发剂 分水溶性和油溶性两类,常用的引发剂有:无机过氧化物[如 H_2O_2 、 $K_2S_2O_8$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等];有机过氧化物(如过氧化二苯甲酰、异丙苯过氧化氢等)和偶氮化合物(如偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈等)。无机过氧化物是水溶性的;有机过氧化物和偶氮化合物是油溶性的。这些引发剂均可借助加热分解而产生自由基引发聚合反应;也可与还原剂(也称活化剂)组成氧化还原体系,通过氧化还原反应在较低温度下产生自由基引发聚合反应。它对降低聚合温度,改善聚合物性能有十分重要的意义。在丁二烯-苯乙

烯的乳液共聚体系中，大多采用氧化还原引发体系。

活化剂 常常是还原剂，常用的有 FeSO_4 、 Na_2SO_3 和羟甲基亚硫酸钠 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Na}$ ，它是甲醛与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的缩合物，简称 SFS)，它们可分别与引发剂过氧化物（氧化剂）组成氧化还原引发体系。这种体系又分两类：一类是简单的氧化还原体系；如有机过氧化物 ROOH 和 FeSO_4 组成的氧化还原体系；另一类是循环的氧化还原引发体系；其中有两种还原剂：一种是主还原剂，如 FeSO_4 ，它可以与引发剂反应产生自由基 $\text{RO}\cdot$ ；另一种是助还原剂，它可使氧化了的主还原剂再还原，以恢复其原有的还原功能，例如在前一体系中再加入 SFS 作助还原剂，把生成的 Fe^{3+} 及时还原为 Fe^{2+} ：



Fe^{2+} 再继续与引发剂起氧化还原反应。如此循环并不断地起引发作用。

调节剂 主要通过链转移反应来调节聚合物的分子量，减少支化，在丁二烯-苯乙烯的乳液共聚合中常用的调节剂是十二碳硫醇和含双硫键的化合物。

终止剂 为了保证产品的质量，常用终止剂来控制聚合的转化率。热法丁苯橡胶用氢醌作终止剂；低温丁苯橡胶用亚硝酸钠、多硫化钠或二甲基二硫代氨基甲酸盐作终止剂，其作用是破坏自由基或使它稳定，使聚合反应停止。

在乳液聚合体系中，还常加入其他添加剂，如助乳化剂（或分散剂）、pH 缓冲剂等使乳液稳定；加入少量电解质等以降低临界胶束浓度和加速反应。此外，在聚合终了时，还常加入防老剂，以防止聚合物的老化。

聚合前乳液聚合体系的各组分的形态如图所示。

乳液聚合的机理和动力学 反应机理 1945~1946 年 W.D.哈金斯提出乳液聚合的反应机理，其要点是：

自由基的形成和引发最初是在水相中进行的，然后再进入被单体溶胀的胶束中。主要的引发地点是胶束，胶束中的单体引发后，不断吸入从水相扩散进来的单体进行增长，胶束直径不断增大，形成单体/聚合物（M/P）胶粒，聚合终了得到的是外层包有乳化剂分子的胶乳（称胶乳颗粒）。从聚合反应过程来看，胶束的变化是：

胶束	增溶胶束	M/P 胶粒	胶乳颗粒
(50Å)	(100Å)	(500Å)	(1000~2500Å)

单体液滴（或称单体乳胶粒）的直径约为 5000~10 000 埃，其作用是聚合提供单体，由于它的比表面小，在单体液滴中引发聚合的几率甚小，液滴中的单体通过溶于水再扩散进入胶束或 M/P 胶粒中以维持链增长。

随着聚合反应的进行，M/P 胶粒吸附的乳化剂分子越来越多，结果使胶束解体以至消失，此时转化率约为 15%。由于胶束的消失，不会再形成新的 M/P 胶粒，此时体系中的 M/P 胶粒数基本恒定，聚合速率也趋恒定，这是链增长的主要阶段。

由于液滴中的单体逐渐有助于链增长，液滴直径逐渐缩小，最后全部消失，此时转化率约为 50%。从胶束解体到单体液滴消失这一阶段，整个体系的 M/P 胶粒数基本不变，单体在胶粒中的浓度也大致恒定，因此聚合速率稳定。此后，由于单体无来源，M/P 胶粒中的单体浓度也逐渐下降，聚合速

率也随之下降。

聚合终了时，体系中只含有水相及被乳化剂稳定的胶乳颗粒（约 1000 埃），应加入终止剂使残留的引发剂和自由基彻底破坏。

上述理论只对水溶性引发剂适合，若采用油溶性引发剂，则聚合反应大部分在单体液滴中进行，聚合机理与本体聚合或悬浮聚合相同。

动力学方程 W.V.史密斯和 R.H.尤尔特对乳液聚合动力学作了较全面的研究，得到聚合速率和聚合度的动力学方程，其基本假定和推理过程如下：

聚合总速率 假定聚合体系中的每一个 M/P 胶粒只含有一个自由基或不含自由基，这是因为当一个新自由基进入 M/P 胶粒时，会很快地与原有增长的自由基发生偶合终止，从而使该胶粒中的自由基浓度为零。从统计观点来看，每个 M/P 胶粒中自由基的平均数应为 $(0 + 1) / 2$ 即 $1/2$ 。设每升乳液中 M/P 胶粒总数为 N ，则自由基浓度 $[R \cdot]$ 可用下式表示：

$$[R \cdot] = N / 2N_A$$

式中 N_A 为阿伏伽德罗数（即将 $[R \cdot]$ 的单位换算为摩尔/升时的 N ）。把该式代入聚合总速率（ R_p ）方程中得：

$$R_p = k_p [R \cdot] [M] = k_p [M] N / 2N_A$$

此式表明，当聚合体系中的胶粒数目恒定，聚合速率也稳定时（稳态），聚合总速率与引发剂浓度无关，式中 $[M]$ 是胶粒中单体的浓度。稳态时 $[M]$ 也不变，如果温度不变，则增长速率常数 k_p 为常数，故聚合总速率只与胶粒的数目 N 成正比。

平均聚合度方程 可由链增长速率与自由基形成速率之比导出，即：

$$\bar{DP} = k_p [M] N / \rho T$$

式中 \bar{DP} 为平均聚合度； ρT 为自由基形成速率。此式表明，聚合物的聚合

度与胶粒数目成正比而与自由基产生速率成反比。 $N / \rho T$ 为两个自由基进入同一胶粒的平均间隔时间，也即自由基在胶粒中的平均寿命，由此看来，引发剂越多，则 ρT 越大，分子量越小。

聚合条件对聚合速率和产品质量的影响 聚合温度升高，则引发剂分解速率加快，自由基增多，自由基进入胶粒的时间间隔缩短，单体扩散进入胶粒的速度加快，使聚合速率加快，产物的分子量下降；提高搅拌速度可使聚合速率加快，分子量下降；对双烯烃如丁二烯等的乳液聚合，必须严格控制转化率（一般为 60%），以防止转化率过高导致产物支化、交联，造成操作困难，使产品性能劣化；由于氧对聚合反应有抑制作用，当进行乳液聚合时，必须尽可能排除氧气，对于水中溶解的氧，可采用加入少量还原剂（如 $Na_2S_2O_3$ 或 Na_2SO_3 ）的方法除去。

参考书目

D.C.Blackley, Emulsion Polymerization, Applied Science Pub., London, 1975.

F.A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia and E.J.Meehan Emulsion Polymerization, Interscience, New York, 1955.

（武冠英）

乳状液

(emulsions)一种液体以液珠形式分散在与它不相混溶的另一种液体中而形成的分散体系。液珠称分散相(内相或不连续相);另一种液体是连成一片的,称分散介质(外相或连续相)。乳状液一般不透明,呈乳白色。液滴直径大多在100纳米~10微米之间,可用一般光学显微镜观察。乳状液可分水包油和油包水两种类型。水包油型可用油/水或o/w表示,油是分散相,水是连续相。油包水型可用水/油或w/o表示,水是分散相,油是连续相。乳状液中的“油”相指一切与水不相混溶的有机液体。

牛奶、冰激凌、雪花膏、橡胶乳汁、原油乳状液等均属此种分散体系。乳状液在工业、农业、医药和日常生活中都有极广泛的应用。

乳化剂 制备乳状液,除了要有两种不混溶的液体外,还必须加入第三种物质——乳化剂。乳化剂可以是表面活性剂、合成或天然的高分子物质或固体粉末,但最常用的是表面活性剂。乳化剂的主要作用就是能在油-水界面上吸附或富集,形成一种保护膜,阻止液滴互相接近时发生合并。

乳状液类型的鉴别方法 乳状液有两种类型,其鉴别方法很简单,常用的一种是稀释法,用水去冲稀乳状液,如能混溶则其连续相必定是水相,因而是o/w型,如不能,则是w/o型。另一种是染色法,乳化前在油相中加入少量染料,乳化后在显微镜下观察,液珠带色是o/w型,连续相带色则是w/o型。也可把染料溶于水相进行观察。

影响乳状液类型的因素 表面活性剂作乳化剂的影响 如果用表面活性剂作乳化剂,则表面活性剂亲水、亲油能力的相对大小是决定乳状液类型的主要因素。如果表面活性剂的亲水能力强,则它在水中的溶解度比在油中的大,容易形成o/w型乳状液;反之,则易形成w/o型乳状液。一般称此为班克罗夫特规律。例如钠皂、钾皂和特温型非离子表面活性剂溶于水,是o/w型乳化剂。二价、三价金属皂和斯潘型非离子表面活性剂溶于油,是w/o型乳化剂。

亲水亲油平衡的英文缩写为HLB,由W.C.格里芬提出,表面活性剂的HLB值是它的亲水、亲油能力相对大小的衡量。HLB值为8~18的表面活性剂的亲水性强,可作o/w型乳化剂。HLB值为3~6的表面活性剂的亲油性强,可作w/o型乳化剂。HLB值是表面活性剂的一个重要参数,一般通过实验测定,对某些个别类型的表面活性剂,现在也可通过公式计算。

对非离子表面活性剂的亲水、亲油能力的大小除与分子中非极性基的大小和极性基中环氧乙烷链节数目有关外,还与温度有关。温度低于浊点(水溶液变浊时的温度)时,表面活性剂亲水性强和溶于水的是o/w型乳化剂。温度高于雾点(即油溶液的浊点)时,表面活性剂亲油性强和溶于油的是w/o型乳化剂。在浊点附近,乳状液存在一相转变温度(PIT)。用非离子表面活性剂作乳化剂形成的乳状液类型,决定于乳化温度是低于还是高于PIT。

固体粉末作乳化剂的影响 它由油、水两相在粉末表面互相接触时接触角 θ_w 和 θ_o 的大小决定(图1)。 $0^\circ < \theta_w < 90^\circ$ 时,则粉末大部分在水相,是o/w型乳化剂。 $0^\circ < \theta_o < 90^\circ$ 时,则粉末大部分在油相,是w/o型乳化剂。 θ_w (或 θ_o) = 0° 时,则固体粉末完全浸入水相(或油相),无乳化剂的作用。

相体积分数的影响 一般指的是油、水两相在乳状液中所占体积百分数。若液滴是大小相同的圆球，从立体几何可以算出，圆球以最紧密的方式堆积时，圆球占总体积的 74.02%。W. 奥斯特瓦尔德认为，如果乳状液内相的体积分数 m 超过 74.02%，则导致乳状液的变型或破坏。乳状液的类型与相体积分数有关，内相体积分数增加，有可能引起乳状液类型的变化，但其变型的位置与乳化剂的亲水、亲油能力有关， m 一定在 74.02% 处。因为乳状液的颗粒大小不均匀，如果乳化时采用内相往外相中加入的方式，则可制备内相体积分数大于 99% 的乳状液。

乳状液的稳定性 乳状液是一种多相分散体系，分散相与连续相之间有液-液界面，因而有界面自由能（见界面现象）。乳化时，液-液界面增加，体系的界面自由能增加。因此，乳化过程是热力学不自发过程（见热力学过程），需要外界对体系作功。乳状液液滴在互相碰撞时合并，则是界面缩小，体系界面自由能下降过程，属于热力学自发过程。因此，乳状液是热力学不稳定体系。如果乳状液液滴的合并速度很慢，则可认为乳状液具有一定的相对稳定性。液滴能否在热运动或重力作用下互相碰撞而合并的关键是液-液界面膜的性质。

乳化剂的加入，可降低油-水界面张力，因而也降低了乳化时能量的消耗，有利于体系的乳化和乳状液的稳定。但降低界面张力的更重要作用是表面活性剂在油-水界面上形成一种定向单分子层，根据吉布斯吸附公式，界面张力下降得越低，表面活性剂在界面上的吸附量越大，则定向单分子层在界面上排列越紧密，界面膜的强度越大，乳状液越稳定。为了增加界面膜的强度，用混合乳化剂比用单一乳化剂效果更好。例如十六烷基硫酸钠加入胆甾醇即可在油-水界面上形成紧密混合膜（图 2）。对阴离子表面活性剂，一般高级脂肪醇、胺、酸均有此种作用。对非离子表面活性剂，特温型与斯潘型混合使用也可形成紧密混合膜（图 3）。这种油-水界面上的紧密混合膜，因双电层重叠时的排斥作用（离子型表面活性剂）或因两个吸附层接近时的空间阻碍作用，都可阻止液滴互相接近时发生合并，因而可提高乳状液的稳定性。

乳状液液滴的颗粒较大，油-水两相的密度一般不等，因而在重力作用下，液滴上浮（分散介质密度大于分散相的）或下沉（分散介质密度小于分散相的），乳状液分为两层，在一层中分散相比原来的多，在另一层中则相反。此即乳状液的分层。对已分层的乳状液，只需轻轻搅动，液滴即可重新均匀分布于整个体系中。

参考书目

赵国玺编：《表面活性剂物理化学》，北京大学出版社，北京，1984。
（李外郎）

软碱

(soft base) 见软硬酸碱理论。

软水

(soft water) 不含或仅含少量钙、镁等盐的天然水或软化水。软化水为将硬水中钙、镁等盐的含量降低至 1~50 毫克/升后生成的水。软水与肥皂作用不生成不溶性的硬脂酸钙(镁)，因而不降低肥皂的去污能力；也不使锅炉内生成水垢。

软化水的方法通常有两种：石灰-苏打法，在硬水中加入氢氧化钙和碳酸钠，沉淀出氢氧化镁和碳酸钙；阳离子交换法(见离子交换)，使硬水通过钠型阳离子交换树脂，钙和镁离子交换到树脂上，钠离子进入水中，而钠离子不影响水的硬度。

(黄竹坡)

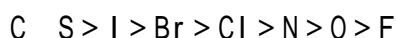
软酸

(soft acid) 见软硬酸碱理论。

软硬酸碱理论

(theory of hard and soft acids and bases) 将酸和碱根据性质的不同各分为软硬两类的理论。1963年由 R.G.皮尔孙提出。本理论适用于说明多种化学现象,如酸碱反应、金属和配位体间的作用、配离子形成(见配位化学),共价键和离子键的形成等。

简史 1958年 S.阿尔兰德、J.查特和 N.R.戴维斯根据某些配位原子易与 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pt^{2+} 配位,而另一些配位原子易与 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等配位,将金属离子和配位原子分成 a 和 b 两类。a 类金属离子包括碱金属、碱土金属、高氧化数的轻过渡元素 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 H^+ ; b 类金属离子包括较重的、低氧化数的过渡元素 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pt^{2+} 。a 类金属离子的特性随氧化数升高而加强,它优先与体积小、电负性大的原子结合;b 类金属离子形成化合物的稳定性,因配位原子的电负性增大而减弱:



此顺序几乎(不是全部)和 a 类金属离子形成化合物的稳定性顺序相反(见下表),如与水相比,硫醚 R_2S (R 为烷基)与 b 类金属离子 Hg^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pd^{2+} 等配位倾向较强。

与 a 类金属离子配位倾向	与 b 类金属离子配位倾向
$\text{I} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$	$\ll \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$
$(\gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$	$\ll \text{S} \quad \text{Se} \quad \text{Te}$
$\text{I} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$	$\ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

这个经验性总结有助于判断配位化合物的稳定性。

内容 皮尔孙在前人工作的基础上提出以软硬酸碱来区分 a 类和 b 类金属离子和配位原子。硬酸包括 a 类金属离子,硬碱包括 H_2O 、 F^- 等;软酸包括 b 类金属离子,软碱包括 H^- 、 I^- 等;交界酸包括 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} ,交界碱包括 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 等(表1)。

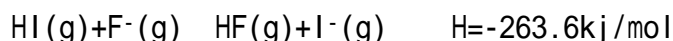
皮尔孙提出酸碱反应的规律为:硬酸优先与硬碱结合,软酸优先与软碱结合。这是一个很有用的经验规则。

硬酸	H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、(Rb^+) Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 As^{3+} 、 Ga^{3+} Si^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 U^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ce^{4+} BF_3 、 $Al(CH_3)_3$ 、 Al_2Cl_6 、 SO_3 、 CO_2
交界酸	Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} $B(CH_3)_3$ 、 SO_2 、 NO^+ 、 $C_6H_5^+$ 、 R_3C^+
软酸	Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Hg^{2+} Cu^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、 Hg_2^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 Au^+ $CaCl_3$ 、 CaI_3 、 RO^+ 、 RS^+ 、 PS^{e+} 金属原子、 CH_2 、 Br_2 、 I_2
硬碱	H_2O 、 OH^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 CH_3COO^-
交界碱	ROH 、 RO^- 、 R_2O 、 NH_3 、 RNH_2 、 N_2H_4 $C_6H_5NH_2$ 、 C_5H_5N 、 N_3^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 SO_3^{2-}
软碱	H^- 、 R_3S^- 、 RSH^- 、 RS^- 、 I^- 、 SCN^- 、 R_3P^- 、 R_5As^- CN^- 、 RNC^- 、 CO^- 、 $C_2H_4^-$ 、 R^-

注：R 为烷基。

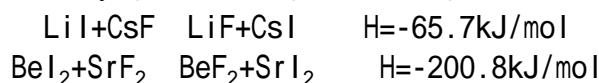
应用 软硬酸碱理论可说明多种化学现象。

取代反应 酸碱取代作用倾向于形成硬-硬、软-软化合物：



式中 g 为气态。H⁺是硬酸，优先与硬碱 F⁻结合，反应放热。

双取代反应也倾向于生成硬-硬、软-软化合物，反应放热，如 Li⁺、Be²⁺是硬酸（Be²⁺比 Sr²⁺硬），F⁻是硬碱，I⁻是软碱，反应如下：

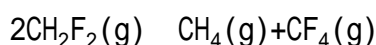


化合物的稳定性 软-软、硬-硬化合物较为稳定。如软酸 Cu⁺易与软碱 CN⁻生成稳定的配位化合物（简称配合物）Cu(CN)₄²⁻，其稳定常数 lg K₄²⁻ = 24，此值大于 Cu⁺与硬碱 NH₃配合物 Cu(NH₃)₂⁺的稳定常数（lg K₂⁺

= 10.8）；又如软酸 Cd²⁺与软碱 CN⁻的配合物 Cd(CN)₄²⁻的稳定常数 lg K₄²⁻ = 18.9，大于 Cd²⁺与硬碱 NH₃配合物 Cd(NH₃)₄²⁺的稳定常数（lg K₄²⁺ = 6.92）；软碱 I⁻易与软酸 I₂、Ag⁺形成稳定的 I₃⁻、AgI₂⁻，而硬碱却

不能形成稳定的 I₂F⁻、AgF₂⁻。

一般软-硬化合物不够稳定，如 CH₂F₂易分解：

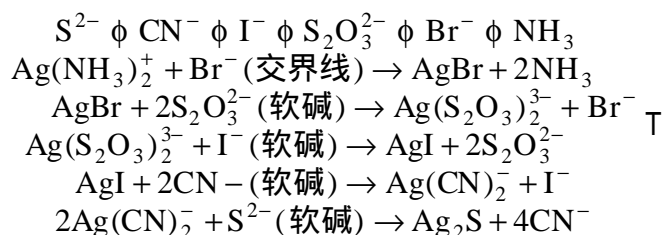


硬酸 Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Al³⁺等在自然界的矿物都是与硬碱 O²⁻、F⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻等的化合物，而软酸 Ag⁺、Hg²⁺等主要是与软碱 S²⁻等的化合物。

高氧化数金属的化合物都是氧化物和氟化物，属硬-硬化合物，如 OsO_4 、 Mn_2O_7 、 IF_7 、 OsF_6 ；而某些低氧化数的金属与软碱的化合物比较稳定，如 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 。

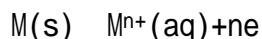
溶解度 物质的溶解也是溶质和溶剂间的酸碱反应。常用的硬碱溶剂水和氨，较易溶解硬酸-硬碱的化合物，如 LiCl 、 MgSO_4 、 KNO_3 、...；而软碱溶剂如苯等，易溶解软酸 Br_2 、 I_2 。

软酸 Ag^+ 与硬碱 F^- 的化合物易溶于水，而软酸 Ag^+ 与软碱 Br^- 、 I^- 的化合物难溶。 Ag^+ 与硬碱 NH_3 配合物的稳定常数 $\lg K_2 = 7.4$ 。对软酸 Ag^+ 来说，碱的软性减弱顺序是：

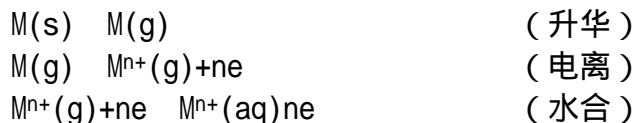


硬溶剂优先溶解硬溶质，软溶剂优先溶解软溶质。许多有机化合物不易溶于水，就是因为水是硬碱。

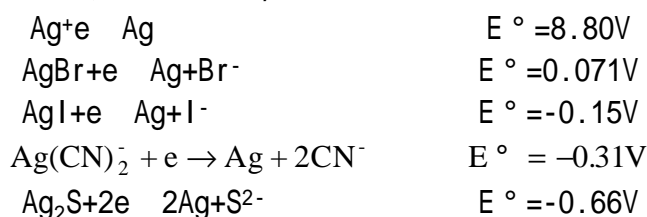
金属的电极电势



式中 s 为固态；aq 为水溶液。金属离子化倾向取决于三个过程的能量：



式中 g 为气态。金属的升华、电离都是吸热过程，水合是放热过程。从能量角度看，反应的推动力是水合能。若 M^+ 是硬酸，则较易与硬碱（水）结合，金属的电极电势偏高；若 M^+ 是软酸，与水的结合力较弱，金属的电势相应偏低。对于软酸（如 Ag^+ ），如加入软碱（如 Br^- 等），因发生软-软结合，使金属的标准电极电势有所降低，如：



在液氨溶剂中，由于 NH_3 不如 H_2O 强，使某些硬酸的电势有所升高，而有些软酸的电势有所降低（与在水中的电极电势比）：

		水 中	液氨中
$\text{Li}^+ + \text{e}$	Li	$E^\circ = -3.05\text{V}$	$E^\circ = -2.34\text{V}$
$\text{Na}^+ + \text{e}$	Na	$E^\circ = -2.71\text{V}$	$E^\circ = 0-1.89\text{V}$
$\text{Cu}^+ + \text{e}$	Cu	$E^\circ = 0.52\text{V}$	$E^\circ = 0.36\text{V}$
$\text{Ag}^+ + \text{e}$	Ag	$E^\circ = 0.80\text{V}$	$E^\circ = 0.76\text{V}$

异性双基配体的配位情况 常见的异性双基配体（见配位化合物）有 SCN^- 、

SeCN⁻、OCN⁻、CNO⁻、CN⁻、S₂O₃²⁻、...等，它们与何种原子配位，也可以利用

硬-硬、软-软结合规则来判断：Fe³⁺是硬酸，将与 SCN⁻中“硬端”N 原子结合成 Fe (NCS)₃，其他如：

硬—硬	软—软
Ta(NCS) ₆ ⁻	Pt(SCN) ₆ ²⁻
(C ₅ H ₅) ₂ Ti(OCN) ₄ ²⁻	Ag(NCO) ₂ ⁻
VO(NCSe) ₄ ²⁻	Ag(Se(CN) ₂) ⁻

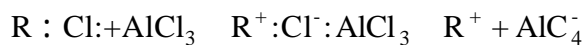
类聚作用 酸或碱的接受或给予原子的酸碱性质形成配合物时配位体软、硬性的影响。一般软配位体倾向于使酸、碱变软，而硬的配位体趋向于使硬性增强。如[CoF(NH₃)₅]²⁺比[CoI(NH₃)₅]²⁺稳定，因硬碱 NH₃加强了 Co 的硬性，使之更易与强碱 F⁻结合。反之，若用软碱 CN⁻代替硬碱 NH₃，加强了 Co 的软性，使[Co(CN)₅I]³⁻稳定，而 Co(CN)₅F]³⁻则不能形成。

加合反应热效应 表 2 是水溶液中的几个酸碱反应实例，前六个都是硬酸-硬碱的结合，H(焓变)的绝对值都不大，T S(T 为温度；S 为熵变)是较大的正值，其正向反应的推动力是 T S；软酸-软碱结合的 H 为负值，T S 也是较小的值。

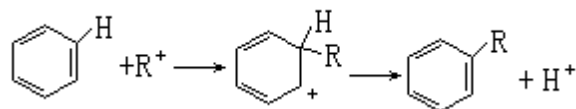
反 应		H(ki/mol)	T S(kJ/mol)
硬 酸结 与合 硬 碱	Al ³⁺ +F ⁻ → AlF ²⁺	4.6	39.3
	Be ²⁺ +F ⁻ → BeF ⁺	-1.7	26.4
	Fe ³⁺ +F ⁻ → FeF ²⁺	9.6	39.3
	Fe ³⁺ +OH ⁻ → FeOH ²⁺	-12.6	54.8
	Cr ³⁺ +OH ⁻ → CrOH ⁺	-12.6	31.8
	Ce ³⁺ + SO ₄ ²⁻ → CeSO ₄ ⁺	15.1	22.2
软软 酸碱合 与结	Hg ²⁺ +Br ⁻ → HgBr ⁺	-42.7	8.8
	Hg ²⁺ +I ⁻ → HgI ⁺	-75.3	-2.1
	CH ₃ Hg ⁺ +RS ⁻ → CH ₃ HgSR	-82.8	7.5

在水溶液中，软酸-软碱、硬酸-硬碱类型的结合，其 H 和 T S 值的差别与水合作用有关。H₂O 是硬性物，硬碱、硬酸原先都有强烈的水合作用，当硬酸和硬碱加合时，排挤出原先的水分子，使混乱度增高，即 S 增大；而软酸、软碱原先的水合较弱，当软酸和软碱发生加合时，放热明显，愈软，放热愈多。例如，Hg²⁺是软酸，它与软碱 CH₃⁻加合得 CH₃Hg⁺，后者与软碱 RS⁻加合，放热更多。

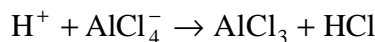
催化反应 有机化学中的弗里德-克雷夫茨反应以无水氯化铝 AlCl₃ 作催化剂。AlCl₃ 是硬酸，与 RCl 中的硬碱 Cl⁻结合而活化：



R⁺与苯核作用：



硬酸 H^+ 与 $AlCl_4^-$ 中的硬碱 Cl^- 结合：

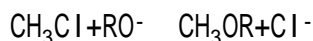
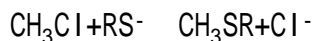


其他硬酸如 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 也有类似于 $AlCl_3$ 的作用。

金属催化剂中毒问题，也可从软硬酸碱规则来理解。一般零氧化数的金属都是软酸，易与软碱反应而中毒。如铁（软酸）催化剂，易与软碱如一氧化碳、硫、磷、砷等发生不可逆反应而引起铁中毒；硬碱如氧、水与铁发生可逆反应，不会引起铁中毒。

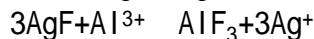
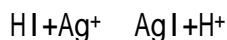
取代反应的速率 一般形成软酸-软碱化合物的反应速率较高。 CH_3Cl 是软酸 CH_3^+ 和硬碱 Cl^- 的化合物，其中的 CH_3^+ 能与软碱 RS^- 、 I^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 R_3P 等发生较快的取代反应，而与硬碱 RO^- 、 R_3N 、 F^- 、 SO_4^{2-} 等的取代反应速

率较低：

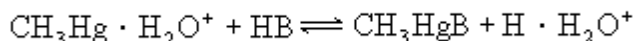


前一个反应的速率是后者的 100 倍。

又如 HI 和 AgF 都是软-硬化合物。 HI 中的 I^- （软碱）与 Ag^+ （软酸）发生快反应。同理， AgF 中的 F^- （硬碱）与 Al^{3+} （硬酸）也发生快反应：



为了统一酸碱软硬标度，皮尔孙以 H^+ （质子）作为硬酸、 CH_3Hg^+ （甲基汞离子）作为软酸的实验标准来测定它们与碱（ B ）反应的平衡常数，以决定碱的相对反应性能：



硬酸 H^+ 的参比平衡常数对数值 $\lg K_1$ 的改变趋势与软酸 CH_3Hg^+ 的参比平衡常数对数值 $\lg K_1$ 的改变趋势恰好相反（表3）。这表明：酸碱软硬标度既与碱本身的性质有关，也和与之结合的酸的特性有关。

配位原子的族别	配位体 B (配位原子注有:)	$1gK_1$			
		H	B	CH ₃ H	B
	F	3.6		1.5	
	Cl	-7		5.25	
	Br	-9		6.62	
	I	-9.5		8.60	
	OH ₂	15.7		9.37	
	SSO ₃ ²⁻	1.56		10.90	
	S ₂ ⁻	14.2		2.12	
	NH ₃	9.24		7.60	
	(C ₂ H ₅) ₂ PC ₂ H ₄ OH	8.1		14.60	
	P(C ₂ H ₅) ₃	8.8		15.0	
	CN	9.14		14.1	

同理，可用标准硬碱和标准软碱为参比，测定与酸的相对反应性质。

参考书目

R.G.Pearson, Journal of Chemical Education, 45, pp.581 ~ 587、643 ~ 648, 1968.

(严宣申)

软脂酸

(palmitic acid) 自然界中广泛存在的一种脂肪酸，分子式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ 。几乎所有的油脂中都有含量不等的软脂酸组分。中国特产的乌桕种子的乌桕油中，软脂酸的含量可高达 60% 以上，棕榈油中含量大约为 40%，而菜油中的含量则不足 2%。

软脂酸为正构十六碳酸。白色鳞片状固体；熔点 63，沸点 267（100 毫米汞柱）；几乎不溶于水（20 时，100 毫升水中只溶解 0.00072 克），易溶于热乙醇，微溶于冷乙醇，但易溶于乙醚、氯仿等有机溶剂中。商业上的软脂酸中，软脂酸的实际含量约 67%。软脂酸的钠盐或钾盐可用作乳液聚合时的乳化剂，铝盐和锌盐等用于润滑剂、涂料、油墨和增塑剂中。

(戴乾圜 李廷书)

瑞利

(Rayleigh, John William Strutt, Lord 1842 ~ 1919) 英国物理学家和化学家。1842年11月12日生于埃塞克斯, 1919年6月30日卒于同地。本名为J.W.斯特拉特, 袭爵后称瑞利勋爵。1865年在剑桥大学毕业后, 去欧洲和美国考察, 1868年购置了一些仪器设备带回英国, 建立了一座私人实验室, 成为英国当时有名的物理实验室, 并在此进行光学的实验研究。1879年任剑桥大学卡文迪什实验室教授。1908~1919年, 任剑桥大学名誉校长。1873年当选为英国皇家学会会员, 1905年当选为会长。

在物理学方面, 瑞利1871年提出著名的瑞利散射公式, 指出散射光的强度与散射的方向有关, 并与波长的4次方成反比。1873年用光学理论解释天空为什么是蓝的, 他指出, 在组成阳光的七种可见光中, 蓝光在空气的微粒中的散射能力最强, 由于阳光中的蓝光受到强烈的散射, 使无云的天空呈蔚蓝色。他研究的光栅改进了光谱仪的性能。1879年对电学的三个基本单位欧姆、安培、伏特进行了精确的计量, 其数值成为物理学界长期使用的基数。

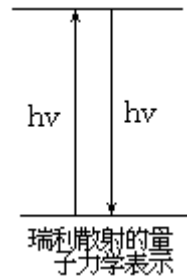
在化学方面, 瑞利的重大贡献是发现氦。1892年瑞利进行氮气密度的测定, 他测定出从空气中制取的氮气的密度数值是1.2572克/升; 而从氨制取的氮气密度是1.2508克/升, 两者不一致。最初, 瑞利认为不一致的原因可能有4种: 由空气制得的氮气中还含有微量的氧气; 由氨制得的氮气中混杂有微量的氢气; 由空气制得的氮气中可能含有与臭氧类似的 N_3 分子;

由氨制得的氮气中可能已有若干分子分解, 因而使气体密度降低。经过分析, 他认为第1种假设是不可能的, 因为氧气和氮气的密度相差较小, 氮气中必须混杂有相当数量的氧气, 其密度才会有千分之五的差异。瑞利又用实验证明, 由氨制得的氮气中不含氢气。其他两种可能也不存在。这时, 瑞利只好将这一实验事实刊登在1892年9月28日的《自然》周刊上, 征求解释。W.拉姆齐看到这个消息后, 欣然与瑞利合作。1894年他们用化学方法将空气中的氮气、氧气、二氧化碳和水蒸气除尽后发现, 容器中总留下一个小气泡, 最后用光谱分析确证, 这是一种新的化学元素氦。为此, 瑞利获1904年诺贝尔物理学奖。他还对声学作了系统深入的研究, 著有《声学理论》(1877), 是声学方面的经典著作。

(袁翰青应礼文)

瑞利散射

(Rayleigh scattering) 入射光量子与远小于入射辐射波长的粒子(如分子)碰撞时发生的弹性散射, 此时光量子的能量和频率均保持不变。



瑞利散射的量子力学表示如图所示, 它能给出很直观的散射图象。图中虚线表示的能级称虚能级, 虚能级并不对应于散射系统的任何实际能态, 仅给出光量子高于初态的能量。实际跃迁是通过某一虚能级的两个虚跃迁过程来完成的, 它使一个能量为 $h\nu$ 的入射光子湮灭(h 为普朗克常数, ν 为频率), 而同时产生一个能量与入射光子相同的散射光子。因此发生散射时, 虽然系统的能量状态最终没有改变, 但是系统仍直接参与了散射作用。

瑞利散射总是与喇曼散射(见喇曼光谱学)同时出现, 前者的强度通常约为入射光强度的 10^{-3} 。散射过程有相干性, 光子的动量可近似看作是守恒的, 对受激的瑞利散射, 根据相干要求, 入射光与散射光子态间有一定的相位关系。

(刘彩霞宋增福)

润湿作用

(wetting) 固体表面上的一种流体被另一流体取代的过程。也指固体表面上的气体被液体所取代，特别是指用水或水溶液取代表面上气体的过程。习惯上将液体在固体表面上的接触角 $\theta = 90^\circ$ 时定义为润湿与否的标准， $\theta > 90^\circ$ 为不润湿， $\theta < 90^\circ$ 则为润湿，接触角 θ 越小，润湿性能越好。

润湿过程 沾湿指液体与固体接触，变液-气界面、固-气界面为固-液界面的过程（见图）。液体对固体沾湿能力可用粘附功来表示。粘附功表示在沾湿过程中单位表面体系自由能的降低值。一般用下式表示：

$$W_a = (\gamma_{SG} + \gamma_{LG}) - \gamma_{SL}$$

式中 W_a 为粘附功； γ_{SG} 为固-气界面自由能； γ_{LG} 为液体表面自由能即表面张力； γ_{SL} 为固-液界面的界面自由能。 W_a 值愈大则固-液界面结合愈牢，因此 W_a 表征固液两相分子在界面上相互作用的大小。根据热力学，在等温等压下， $W_a > 0$ 的过程为天然过程的方向，此即粘湿过程自发进行的条件。

在实际应用中，由于 γ_{SG} 和 γ_{SL} 很难直接测定，因此很难直接测出 W_a ，只能通过测定液体在固体表面上的接触角 θ 来得到。利用杨氏润湿方程得到下列公式：

$$W_a = \gamma_{LG} (1 + \cos\theta)$$

可通过 γ_{LG} 和 θ 值得到 W_a 。由此式可见，若接触角 $\theta < 180^\circ$ ，则 $W_a > 0$ 。因此可利用 θ 对沾湿进行判断。

浸湿 指将固体浸入液体的过程即变固-气界面为固-液界面的过程，液体表面在此过程中无变化。浸湿的能力用浸湿功表示，又称粘附张力，它反映液体取代固体表面上气体的能力，在铺展作用中它是对抗液体收缩表面的能力而产生的铺展力量。计算浸湿的基本公式为：

$$A = W_1 = \gamma_{LG} - \gamma_{SL}$$

式中 A 为粘附张力； W_1 为浸湿功。利用杨氏润湿方程可得到浸湿功：

$$W_1 = \gamma_{LG} \cos\theta$$

由此式可见，若已知液体的表面张力和该液体在固体表面的接触角，便可得到此固体在液体中的浸湿功或粘附张力。若接触角 $\theta = 90^\circ$ ，则浸湿过程可自发进行。

铺展 指以固液界面取代固-气界面的过程。

润湿剂 用于改变固-液（一般为水）体系润湿性质，使液体更易润湿固体的试剂称为润湿剂，一般是表面活性剂。润湿剂的作用是降低液体的表面张力和固-液间的界面张力，使液体容易在固体表面上展开。

（羌笛）

萨巴蒂埃, P.

(Paul Sabatier 1854 ~ 1941) 法国物理化学家。1854年11月5日生于奥德省卡尔卡松, 1941年8月14日卒于图卢兹。1877年毕业于巴黎高等师范学校。1880年以金属硫化物的论文获博士学位。同年在法兰西学院做 M. 贝特洛的助手。随后在波尔多做研究工作一年。1882年在图卢兹任物理学助理教授, 后任化学助理教授, 1884年任化学教授, 直至逝世。

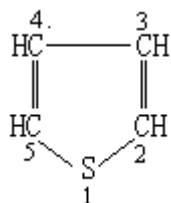
萨巴蒂埃 1897年研究乙炔在热的氧化镍的作用下的氢化作用时, 发现金属镍粉的催化作用, 并利用它将苯转化成环己烷(见催化氢化反应)。后将镍催化氢化扩大到其他芳香族化合物。他还发现用镍粉为催化剂, 可把一氧化碳氢化为甲烷。后又发现用同样的催化剂在高温下可以脱氢, 促使他用镍粉作催化剂来从伯醇制得醛、从仲醇制得酮。后来他研究了氧化物的催化作用, 发现伯醇用氧化铝为催化剂可生成烯烃, 而用氧化铜为催化剂则生成醛。他还研究了催化剂的催化机理, 认为是在催化剂的表面形成了不稳定的化合物, 称之为化学吸附。

萨巴蒂埃因发明有机化合物催化氢化方法的贡献而与 F.-A.V. 格利雅共获 1912年诺贝尔化学奖。著有《催化剂与有机化学》(1913)。

(郭保章)

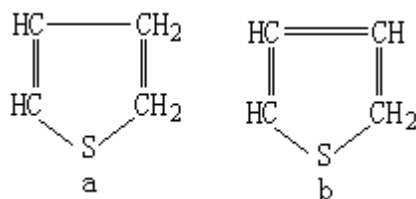
噻吩

(thiophene) 含有一个硫杂原子的五元杂环化合物，分子式 C_4H_4S 。噻吩存在于煤焦油和页岩油内。由煤焦油分馏得到的粗苯和粗萘中，含有少量的噻吩。噻吩为无色液体；熔点 -38.2 ，沸点 84.2 ，相对密度 1.0649 ($20/4$)；不溶于水，溶于有机溶剂。



噻吩具有芳香性，与苯很相似；亲电取代反应比苯更容易，主要取代在 2 位上。噻吩 2 位上的氢也很容易被金属取代，生成汞和钠等的衍生物，这些衍生物是制备噻吩衍生物的原料。噻吩环系对氧化剂具有一定的稳定性。例如，烷基取代的噻吩氧化后，可以形成噻吩羧酸。用金属钠在液氨和甲醇溶液内还原噻吩，可得二氢噻吩的两个异构体（见结构式 a 和 b），以及某些开环的化合物。用催化氢化（见催化氢化反应）法还原噻吩，可得四氢噻吩。

工业上，噻吩用丁烷与硫作用制取，丁烷首先脱氢，然后再与硫关环，形成噻吩。实验室中，噻吩用 1,4 二羰基化合物与三硫化二磷反应制取。乙酰基丁酮与硫化磷反应，能生成 2,5-二甲基噻吩。

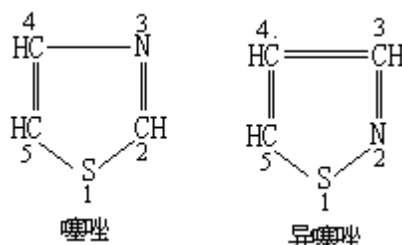


噻吩在许多场合可代替苯，作为制取染料和塑料的原料，但由于性质较为活泼，一般不如由苯制造出来的产物性质优良。噻吩也可用作溶剂。

(邢其毅)

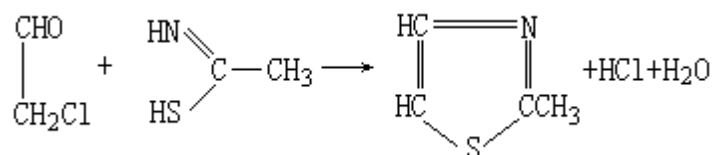
噻唑

(thiazole) 含有一个硫和一个氮杂原子的五元杂环化合物，分子式 C_3H_3NS 。唑字由外文字尾 azole 译音而来，意为含氮的五元杂环，除吡咯外都称为某唑。硫和氮占 1, 3 两位的称为噻唑；硫和氮占 1, 2 两位的，称为异噻唑。噻唑和异噻唑在自然界不存在。



噻唑为淡黄色具有腐败臭味的液体，沸点 116.8，相对密度 1.998(17/4)。噻唑与吡啶类似，具有弱碱性；可与苦味酸和盐酸等形成盐，与许多金属氯化物（如氯化金等）形成络合物，并具有一定的熔点。噻唑的环系具有一定的稳定性，也表现出一定的芳香性。它与吡啶在化学性质上相似，例如，2 位上的氢具有活性；也可以与氨基钠作用，生成 2-氨基噻唑；其氨基也可重氮化（见重氮化反应）。噻唑一般不能还原为二氢和四氢化合物。

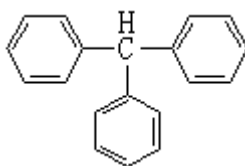
噻唑及其衍生物可通过多种方法合成，常用 α -卤代醛或酮与硫代酰胺反应制备：



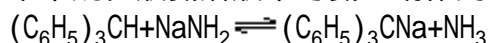
噻唑的多种衍生物是重要的药物或生理活性的物质。青霉素分子中含有一个四氢噻唑的环系。维生素 B_1 分子中的噻唑部分是一个四级铵盐的衍生物。现用的许多硫化加速剂，如 2-乙酰基噻唑是噻唑衍生物。重要的抑菌剂磺胺噻唑是 2-氨基噻唑与对乙酰氨基苯磺酰氯缩合（见缩合反应）后，再经水解反应得到的产物。许多噻唑衍生物是合成氨基酸、嘌呤等的试剂。

(邢其毅)

三苯甲烷

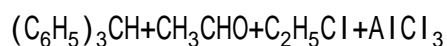
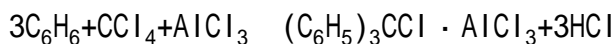


(triphenylmethane) 一种芳烃，分子式 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ 。为无色晶体；熔点 94 ，沸点 358 ~ 359 (754 毫米汞柱)，相对密度 1.014 (99/4)。三苯甲烷分子中的次甲基受三个苯基的影响，有很高的反应活性，能被金属原子置换。例如，三苯甲烷在液氨溶液中与氨基钠作用，生成红色的钠盐：



三苯甲烷在氧化剂作用下生成三苯甲醇 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ ；在还原剂作用下生成苯和甲苯。氯代三苯甲烷在金属锌的作用下，产生三苯甲基，这是首次发现的自由基。

三苯甲烷可由苯在无水三氯化铝存在下与四氯化碳作用，再用乙醚使反应物分解得到：



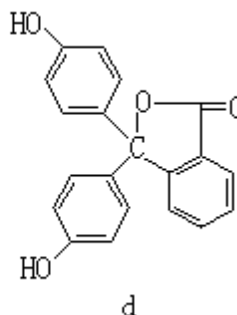
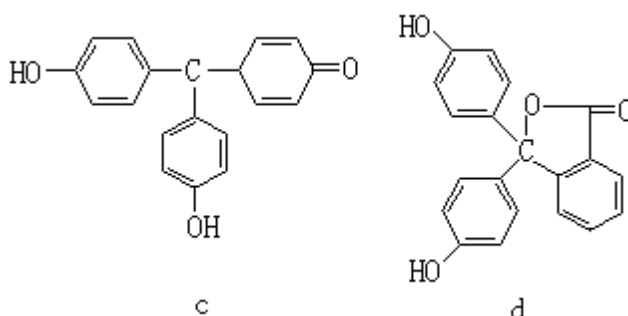
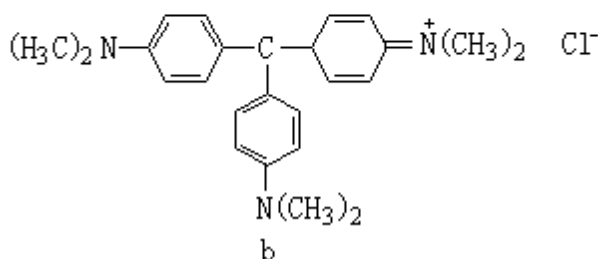
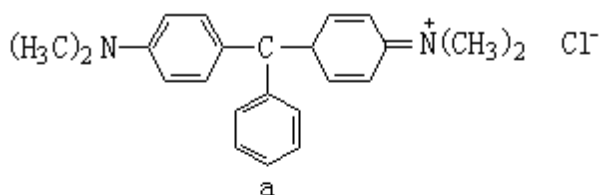
一类称为品红的染料，即三苯甲烷染料。

(胡宏纹)

三苯甲烷染料

(triphenylmethane dyes) 以三苯甲烷为母体结构的一类染料。三苯甲烷染料的色泽非常鲜艳，着色力高，色谱范围广，有红、紫、蓝、绿等色；缺点是日晒、水洗牢度欠佳。

三苯甲烷染料根据苯环上取代基的不同可分为四类：二氨基三苯甲烷染料，如 C.I.碱性绿 4 (又称碱性孔雀绿) (见结构式 a)；三氨基三苯甲烷染料，如 C.I.碱性紫 3 (又称结晶紫) (b)；羟基三苯甲烷染料，如玫红酸 (c)；酚酞系，如酚酞 (d)。后二类染料对纤维材料无染色价值，主要在分析化学中用作指示剂。



三苯甲烷染料按其染色对象和方法的不同又可分为两类：酸性三苯甲烷染料，分子必须含有两个或两个以上的酸性基团，主要用于羊毛、锦纶、蚕丝、皮革等的染色，还可用于墨水和橡胶等的着色；碱性三苯甲烷染料，主要用于棉、腈纶、蚕丝、纸张等的染色，还可在医药上用作消毒剂 (龙胆紫)，以及用于制造复写纸等。碱性三苯甲烷染料与磷钼酸或 (和) 钨钼酸制成色淀，色泽鲜艳，耐光牢度好，广泛用于油墨和文教用品的着色。

(董黎霁)

三氟化硼

(boron trifluoride) 化学式 BF_3 。常温下为气体；熔点 -126.7 ，沸点 -99.9 。它是一个强的电子对受体，能与氨、胺、乙醚等电子对给体形成加合物，如 $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ 、 $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。 BF_3 是有机合成的重要催化剂和制备四氢硼酸盐的原料。

(桂明德)

三氟化溴

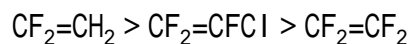
(bromine trifluoride) 化学式 BrF_3 。无色、无臭液体；熔点 8.8°C ，沸点 135°C ，密度 2.49 克/厘米^3 (135°C)；在空气中冒烟，强烈地水解，甚至会爆炸。三氟化溴可由氟和溴直接合成。它可用作惰性溶剂，以溶解六氟化硫、六氟化钼、六氟化钨等氟化物；还可用作无机物和有机物的氟化剂。

(姚凤仪)

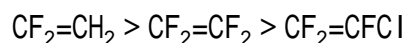
三氟氯乙烯

(chlorotrifluoroethylene) 分子式 $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ 。无色无臭气体；熔点 -157.5 ，沸点 -26.2 ，相对密度 1.54 ($-60/4$)；溶于苯。

三氟氯乙烯与亲核试剂的加成反应与四氟乙烯类似。三氟氯乙烯也较难与亲电试剂反应。它们与亲电试剂的反应活性次序为：



自由基引发的加成反应活性次序为：



三氟氯乙烯的毒性比四氟乙烯和偏氟乙烯大。三氟氯乙烯在空气中的爆炸极限浓度为 $28.5 \sim 35.2\%$ 。所以，操作场所必须通风，在运输、贮存时需要添加阻聚剂，以防吸氧引起暴聚。

三氟氯乙烯可由氟利昂-113 经锌粉脱氯制得。主要作为单体，用于合成均聚物或共聚物（见聚三氟氯乙烯）。

(黄维垣)

三氟乙酸

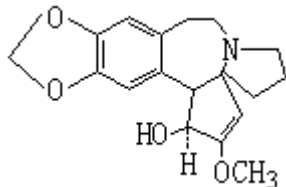
(trifluoroacetic acid) 分子式 CF_3COOH 。强刺激性无色液体；熔点 -15.2 ，沸点 72.4 ，相对密度 1.5351；能溶于水、醇、醚中。三氟乙酸是许多有机化合物的良好溶剂，它与二硫化碳合用，可溶解蛋白质。它也是有机反应的优良溶剂，可获得在一般溶剂中难以获得的结果。例如，喹啉在一般溶剂中催化氢化时，吡啶环优先氢化，但在三氟乙酸中苯环优先氢化。三氟乙酸在苯胺存在下分解成氟仿和二氧化碳。

三氟乙酸可由 3,3,3-三氟丙烯经高锰酸钾氧化制得，或由三氯乙腈与氟化氢反应，首先生成三氟乙腈，继而水解制得，也可用乙酸或乙酸酐进行电化学氟化制得。三氟乙酸是重要的有机合成试剂，由它可以合成各种含氟化合物、杀虫剂和染料。三氟乙酸也是酯化反应和缩合反应的催化剂；还可作为羟基和氨基的保护剂，用于糖和多肽的合成。

(黄宪)

三尖杉碱

(cephalotaxin) 又称粗榧碱。为一种生物碱，分子式 $C_{18}H_{21}NO_4$ 。它存在于三尖杉及其同属植物粗榧中。1963 年 W.W. 保德勒从日本粗榧和三尖杉中首先分离得到。

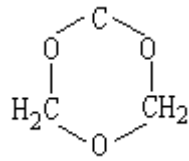


三尖杉碱为星状结晶；熔点 $131 \sim 132$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -204^\circ$ (氯仿)；可与盐酸和高氯酸等生成结晶盐；遇浓硫酸呈红色转深紫红色，加水则成绿色溶液。

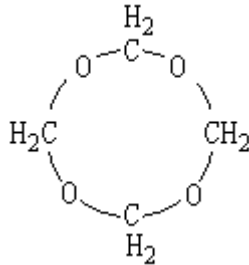
除三尖杉碱外，从日本粗榧中还曾先后得到十几种生物碱，其中三尖杉酯碱、高三尖杉酯碱、异三尖杉酯碱和脱氧三尖杉酯碱等，对小鼠淋巴白血病 P-388 有显著疗效。三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱对急性和慢性粒细胞型白血病有较好疗效。

(谢毓元)

三聚甲醛

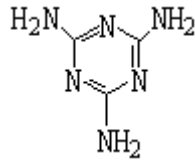


(trioxane) 三分子甲醛的环状聚合物，分子式 $C_3H_6O_3$ 。三聚甲醛为无色晶态固体；熔点 $64^\circ C$ ，沸点 $114.5^\circ C$ ，密度 1.17 克/厘米^3 ($65^\circ C$)。可由含 2~5% 硫酸的 60% 甲醛水溶液经连续蒸馏后，将残液用苯萃取再蒸馏而制得。在一定条件下也可以生成四聚甲醛（结构式如右），其熔点为 $112^\circ C$ ，沸点 $175^\circ C$ 。三聚甲醛和四聚甲醛在酸的作用下，皆可重新分解成甲醛，因此它们是甲醛的一种特殊商品形式。在某种酚醛树脂的生产中，为了有控制地析出甲醛，曾使用三聚甲醛作原料。



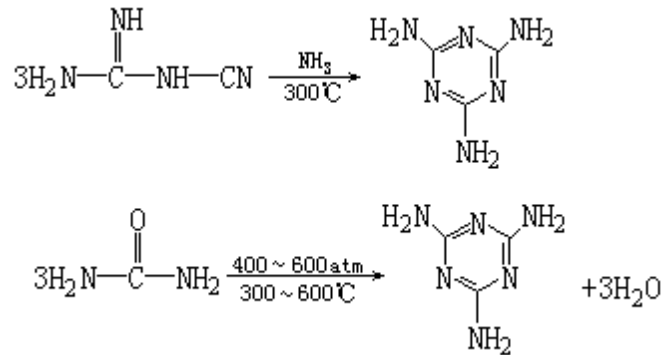
(戴乾園黃煒孟)

三聚氰(酰)胺



(cyanuramide)又称蜜胺或2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪。分子式 $C_3H_6N_6$ 。为白色单斜棱晶；熔点 345 (分解)，密度 1.573 克/厘米³ (16)；微溶于水和热乙醇，不溶于乙醚、苯等。

工业上三聚氰胺由双氰(酰)胺与氨在高温下反应或由尿素直接在高温高压下制得：



尿素法较双氰(酰)胺法成本低，目前较多采用。

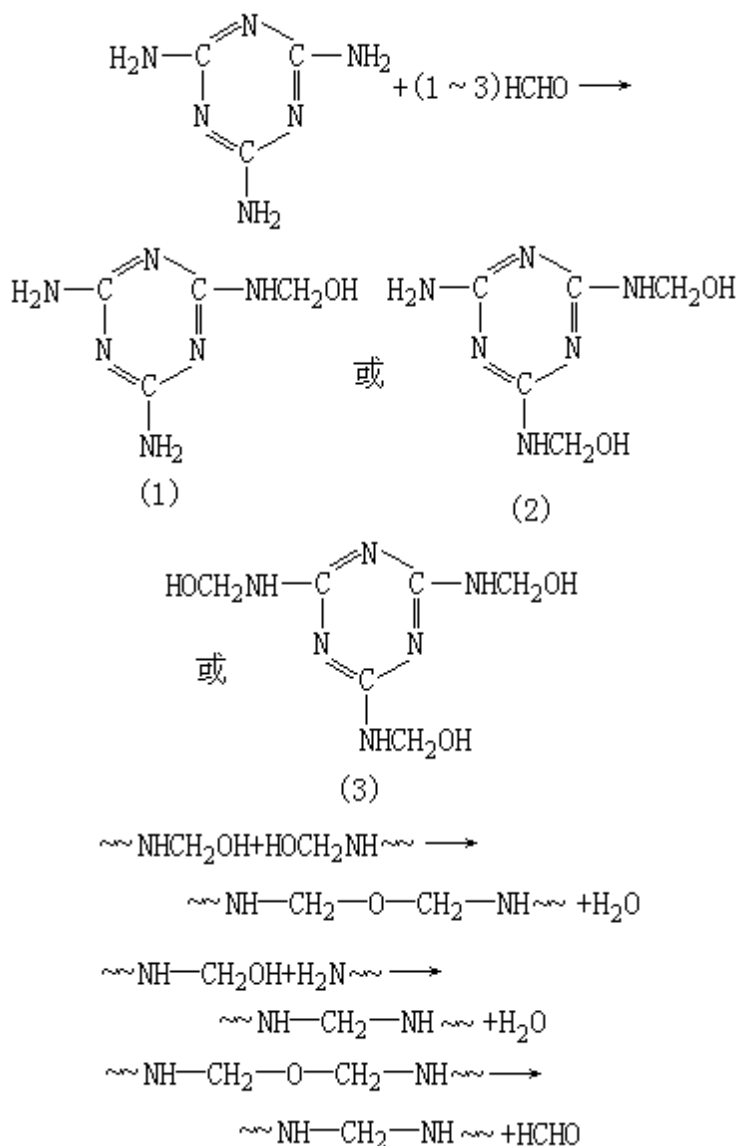
三聚氰胺与甲醛缩合可制得三聚氰胺甲醛树脂。此外，三聚氰胺也用作合成药物的中间体。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

三聚氰胺甲醛树脂

(melamine-formaldehydesin) 简称 MF 树脂, 又称蜜胺甲醛树脂。为三聚氰胺 M 与甲醛 F 缩合聚合而成的热固性树脂。习惯上常把它和脲醛树脂统称为氨基树脂。MF 树脂在 1939 年投入生产, 1980 年世界产量为 30 万吨左右。

聚合 原料为三聚氰胺 (2, 4, 6-三氨基-1, 3, 5-三嗪) 和甲醛, 后者常使用 37% 水溶液, 即福尔马林, 因 M 中含有三个活泼氨基, 所以随两种原料摩尔比的不同, 生成不同数目的 N-羟甲基取代物。按理论计算, 1 摩尔 M 可与多至 6 摩尔 F 作用, 生成六个羟甲基的取代物。但工业上一般采用 F/M=2~3, 以避免最终产物中含有过多的亚甲基醚键。合成反应如下:



根据不同的反应情况得到不同分子量的树脂, 从用作织物浆料的水溶性树脂和难溶于水的可作模塑粉用的树脂, 以至不溶、不熔的固化树脂。上述体系当 F/M 的摩尔比增大, 温度上升, pH 值下降时, 则反应速率增快, 而 pH 值的变化对反应速率影响尤甚。

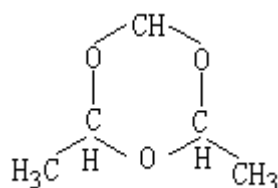
由上述反应制得的树脂溶液贮存期很短, 在数天内即形成凝胶, 所以工

业上常用喷雾干燥法制成粉状固体，隔绝空气以延长其贮存期。MF 树脂加热至 130 ~ 150 即可固化，成为网状结构的不溶、不熔固体。加入少量酸催化剂，则可提高其固化速率。MF 树脂不能在室温固化，在低于 50 时即使采用强酸催化剂，固化仍非常慢，与脲醛树脂可在室温下固化不同。

性质和应用 工业上用的 MF 树脂中固体含量为 60%，粘度为 150 厘泊。固化后的树脂在沸水中稳定，甚至可在 150 时使用，且具有自熄性、抗电弧性和良好的力学性能。固化后的制品无色透明，因而特别适于制化妆板、餐具等。MF 模塑粉可模压成塑料制品；MF 树脂与脲醛树脂混合，可配制成胶粘剂，用于制造层压板材料；用丁醇改性的 MF 树脂，可用作涂料，经加热到 150 焙烘后，成为透明坚硬的漆膜。

（李世璠）

三聚乙醛

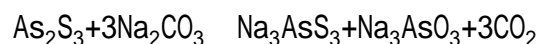
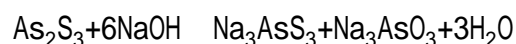
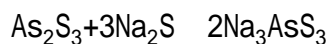


(paraldehyde) 三分子乙醛的环状聚合物，分子式 $C_6H_{12}O_3$ 。三聚乙醛为无色流动性的液体，具有令人愉快的辛辣气味；熔点 $12.6^\circ C$ ，沸点 $128^\circ C$ ，相对密度 0.9943 ($20/4^\circ C$)；难溶于水，溶于醇、醚和氯仿中；不起醛的特征性反应；在少量酸存在下，可重新分解成乙醛。因此，在化学反应中，当有酸存在下，三聚乙醛可代替乙醛使用。乙醛在痕量的酸或重金属卤化物的催化下，于室温聚合（见聚合反应）成三聚乙醛。

(戴乾園 黄炜孟)

三硫化二砷

(arsenic trisulfide) 又称硫化亚砷。化学式 As_2S_3 。矿石叫做雌黄(参见彩图插页第 44 页)。纯的三硫化二砷呈柠檬黄色,属单斜晶系,是由(As_2S_3) 所组成的层状晶格;相对密度 3.43;300 时熔化为红色液体,707 时沸腾而不分解。三硫化二砷难溶于水,也不溶于无机酸,但可溶于硫化钠、碱金属氢氧化物和碳酸盐:



Na_3AsS_3 称硫代亚砷酸钠,它也能以偏酸盐 HAsS_2 的形式存在。硫代亚砷酸是不稳定的,容易分解:



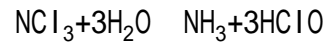
三硫化二砷的上述性质可用于砷化合物的分离、鉴定。

通硫化氢于三氧化二砷的盐酸溶液,或将砷和硫共熔,可制得三硫化二砷。它可用作颜料、还原剂和药物等。

(樊春梅)

三氯化氮

(nitrogen trichloride) 化学式 NCl_3 。黄色油状液体；熔点低于 -40 ，沸点约 71 ，密度 1.653 克/厘米³。当加热到沸点以上或与有机物接触或被撞击时，会发生爆炸，分解为氯气和氮气。三氯化氮遇水分解：

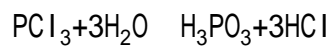


可用作实验室试剂。

(姚凤仪)

三氯化磷

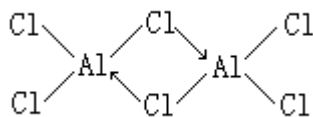
(phosphorus trichloride) 化学式 PCl_3 。无色液体；熔点 -112 ，沸点 75.5 ，密度 1.574 克/厘米³ (21)。三氯化磷遇水发生强烈的水解反应：



氯气与过量的熔化的磷作用可得三氯化磷，它是有机合成的重要试剂。

(姚凤仪)

三氯化铝



(aluminium trichloride) 化学式 AlCl_3 。白色晶状粉末；熔点 190 (2.5 大气压)，177.8 开始升华。它能溶于有机溶剂中。 AlCl_3 是共价化合物，其蒸气分子具有双分子缔合结构（见上式）。这种双聚分子遇到其他电子对给体时，可变成单分子，单分子再同该电子对给体形成配位化合物，因而无水三氯化铝也是某些有机反应如弗里德-克雷夫茨反应常用的催化剂。无水三氯化铝在湿空气中强烈发烟，形成氯化氢和氢氧化铝；在水溶液中强烈水解。三氯化铝可用金属铝与氯气或氯化氢反应制备，也可用氧化铝和焦炭的混合物与氯气反应制备。从三氯化铝的盐酸溶液中可析出 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(桂明德)

三氯化硼

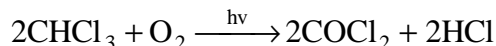
(boron trichloride) 化学式 BCl_3 。无色液体；熔点 -107.3 ，沸点 12.5 ，密度 1.349 克/厘米³ (11)；易水解生成硼酸和氯化氢。它也是强的电子对受体，容易与各种给电子基团形成配位化合物。三氯化硼可由氯气与硼或硼化钙在 $500 \sim 800$ 作用或用三氯化铝与三氯化硼在 $200 \sim 300$ 进行卤素交换而得。三氯化硼是有机反应中的重要催化剂，也是制备四氢硼酸盐的原料，还可用于精制铝、镁、锌、铜和用作镁和其他金属火焰的灭火剂。

(桂明德)

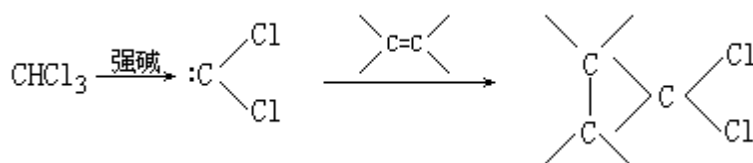
三氯甲烷

(trichloromethane) 又称氯仿。为甲烷分子中三个氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 CHCl_3 。无色易挥发液体；稍有甜味；熔点 -63.5 ，沸点 61.7 ，相对密度 1.4832 ($20/4$)；微溶于水，溶于乙醚、乙醇、苯等；难燃烧。

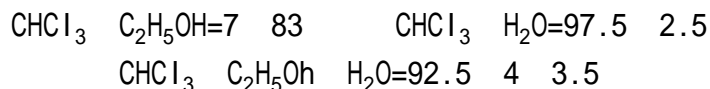
三氯甲烷在光照下，能被空气中的氧氧化成氯化氢和有剧毒的光气：



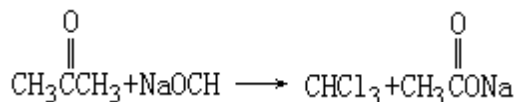
因此应贮于密封的棕色瓶中。工业产品中通常加入 1~2% 的乙醇，以使生成的光气与乙醇作用生成无毒的碳酸二乙酯。用前可加入少量浓硫酸振摇后水洗，经氯化钙或碳酸钾干燥，即可得不含乙醇的三氯甲烷。在强碱作用下，三氯甲烷可消除一分子 HCl ，生成二氯卡宾，可用于制备二氯环丙烷衍生物：



氯仿与乙醇和水可分别形成二元共沸混合物，三者还能形成三元共沸混合物，它们的组份比分别是：



三氯甲烷于 1832 年首次采用三氯乙醛被碱分解的方法制得。工业上三氯甲烷可用甲烷氯化的方法，也可利用含有乙酰基的醛或酮与次氯酸盐作用来制取。后一反应很有普遍性，称为卤仿反应，例如：



还可在高温下用铁和水还原四氯化碳制取。

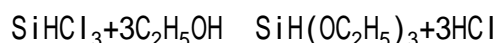
三氯甲烷是常用的有机溶剂；医疗上曾用作吸入性全身麻醉药物，因其毒性较大，目前已很少使用。它的蒸气对眼粘膜有刺激性。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

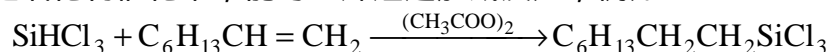
三氯氢硅

(trichlorosilane) 又称硅氯仿。甲硅烷的三氯代物，化学式 SiHCl_3 。为一种易流动的无色液体；熔点 -126.5 ，沸点 33 ，密度 1.34 克/厘米³；能溶于苯、氯仿和二硫化碳。

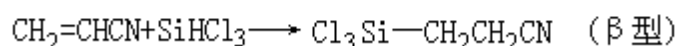
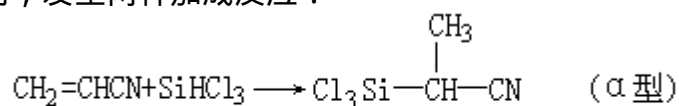
三氯氢硅在水中发生水解作用，生成聚合的 $\text{HSiO}_{1.5}$ ，其结构像聚硅氧烯 $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ 。三氯氢硅与乙醇反应生成硅酸的酯类和氯化氢：



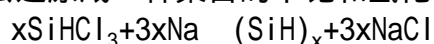
在有机过氧化物催化下，能与 烯烃起加成反应，例如：



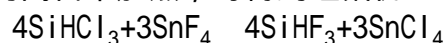
与丙烯腈作用，发生两种加成反应：



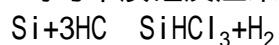
在金属钠的作用下，会还原成一种聚合的不饱和氢化硅：



硅氯仿和四氟化锡在封闭管中加热，可得到硅氟仿：



三氯氢硅可由氯化氢在 350 时与单质硅反应来制备：



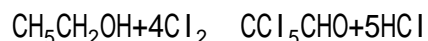
三氯氢硅易被精馏提纯，是生产纯硅的中间原料。

(龚毅生)

三氯乙醛

(chloral) 分子式 CCl_3CHO 。无色油状液体；有刺激性气味；熔点 -57.5 ，沸点 97.8 ，相对密度 1.51214 ($20/4$)；能溶于水、乙醇、乙醚。三氯乙醛溶于水生成稳定的水合三氯乙醛 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ ；三氯乙醛与醇作用生成稳定的半缩醛 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OR}$ 和缩醛 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OR})\text{OR}$ ；三氯乙醛经长时间的贮存会聚合成不溶的固体，此聚合物于碳酸钠溶液在 $180 \sim 185$ 蒸馏，可重新得到三氯乙醛。

工业上生产三氯乙醛是用氯与乙醇作用：



三氯乙醛是生产滴滴涕（见双对氯苯基三氯乙烷）的原料。适量的三氯乙醛对人有镇静和催眠作用（临床上用水合三氯乙醛）；用量大时，先是引起兴奋，随后产生深度麻醉，同时麻痹、抑制中枢神经，导致死亡。三氯乙醛对农作物有害。

（戴乾圜 黄炜孟）

三氯乙酸

(trichloroacetic acid) 分子式 CCl_3COOH 。无色结晶；熔点： 型 58 ， 型 49.6 ， 沸点 197.5 ， 相对密度 1.62 (25/4)；易溶于水、醇、醚中；具有强腐蚀性，能刺激皮肤起泡，其酸性比乙酸强得多，与盐酸相似。

三氯乙酸受热分解成氯仿和二氧化碳；与碱共热生成氯仿和碳酸盐。三氯乙酸的氯原子很容易被氢取代（见取代反应）。在水溶液中，以钠汞齐还原三氯乙酸，可生成乙酸。

三氯乙酸可用硝酸或高锰酸钾氧化三氯乙醛制取；也可在碘或三氯化磷催化和光照下直接氯化乙酸制得。三氯乙酸是医药上的除疣剂和收敛剂，也是蛋白质的沉淀剂。三氯乙酸钠是选择性除草剂。

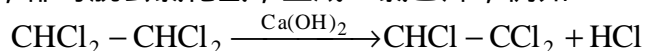
(黄宪)

三氯乙烯

(trichloroethylene) 乙烯分子中三个氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ 。无色液体；熔点 -73 ，沸点 87 ，相对密度 1.4642 ($20/4$)；难溶于水，溶于乙醇、乙醚等；不能燃烧。

三氯乙烯于 $80 \sim 90$ 在三氯化铁催化下与氯气反应，可得五氯乙烷。与其他亲电试剂（例如硫酸）也可以进行加成反应，生成硫酸酯 $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ，再经水解则得氯乙酸 ClCH_2COOH 。三氯乙烯在强碱作用下可脱去一分子氯化氢，生成易爆炸的二氯乙烯 $\text{ClC}=\text{CCl}$ 。

四氯乙烯在 100 与石灰乳作用，或在 $230 \sim 320$ 用吸附在木炭上的氯化钡作催化剂，都可脱去氯化氢，生成三氯乙烯，例如：



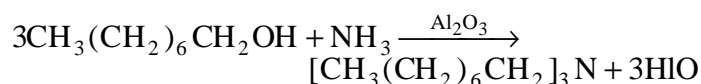
三氯乙烯曾用作镇痛药和金属脱脂剂；现可用作萃取剂、杀菌剂和制冷剂，以及衣服干洗剂。长期接触可引起三叉神经麻痹等病症，使用时应注意。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

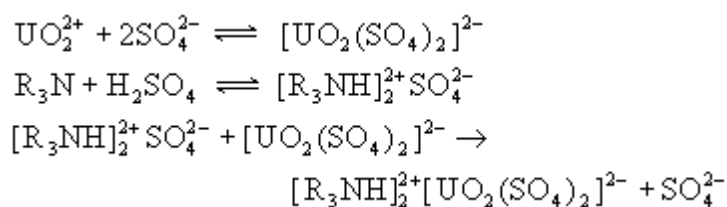
三辛胺

(trioctylamine) 氨分子中的三个氢原子为三个正辛基取代而生成的化合物，分子式 $(C_8H_{17})_3N$ 。三辛胺为无色液体；沸点 365 ；不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。

三辛胺是以氧化铝作催化剂由正辛醇与氨在 400 高温下反应制得：



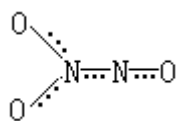
三辛胺和其他 $C_8 \sim C_{10}$ 的三级(叔)胺在冶金工业中都用于多种金属的萃取分离(见溶剂萃取)，如钴、镍、铜系和镧系元素的分离。三辛胺的萃取原理主要是：它在酸性溶液中形成溶于水的盐，进而与金属络合阴离子结合，生成溶于有机溶剂而难溶于水的盐，将金属离子萃取到有机相中，例如三辛胺萃取铀的过程：



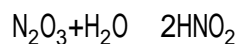
式中 R 为烷基。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

三氧化二氮



(dinitrogen trioxide) 化学式 N_2O_3 。深蓝色挥发性液体；熔点 -102 ，沸点 3.5 ，密度 1.447 克/厘米³ (2)。三氧化二氮固态时稳定，至 -2 开始离解为 NO_2 和 NO ，至 25 即有 90% 分解。三氧化二氮是亚硝酸酐，与水作用即生成亚硝酸：



溶于碱液则形成亚硝酸盐。三氧化二氮可由 NO_2 和 NO 气体混合物冷却到 -21 凝聚而得，也可由硝酸与淀粉共热，或逐滴加硝酸于三氧化二砷中制取。
(臧弢石)

三氧化二磷

(phosphorus trioxide) 化学式 P_4O_6 。白色蜡状吸潮性晶体，有蒜臭，毒性很强；熔点 23.8 ，沸点 175.4 ，密度 2.135 克/厘米³ (21)；溶于冷水，缓慢生成亚磷酸，因而又称亚磷酸酐，易溶于有机溶剂。在空气中加热，变为五氧化二磷。磷在常温下缓慢氧化，或在不充分空气中燃烧，即生成三氧化二磷。

(臧弢石)

三氧化二砷

(arsenic trioxide) 又称氧化亚砷、亚砷酸酐，俗称砒霜或白砒。化学式 As_2O_3 。白色晶体；易溶于碱，稍溶于水，溶解度在 0℃ 时为 1.2%，100℃ 时为 11.5%，水溶液含亚砷酸 HAsO_2 。三氧化二砷是两性化合物，酸性高于碱性；有两种晶型：砷华型立方晶体，熔点 275℃，密度 3.865 克/厘米³ (25℃)，是常见的晶型；白砷石型单斜晶体，熔点 312.3℃，相对密度 4.15。温度再高时成为玻璃状体，相对密度 3.738，193℃ 开始升华。液体三氧化二砷在 457.2℃ 沸腾。 As_2O_3 蒸气的分子量相当于二聚物 As_4O_6 ，高于 800℃ 开始离解为 As_2O_3 ，1800℃ 时几乎完全离解。三氧化二砷有剧毒，中毒症状为腹痛呕泻，致死量为 0.1 克。用胶态的氢氧化铁或氢氧化镁悬浮液可解毒。三氧化二砷由含砷矿石煅烧升华而得。三氧化二砷是制备砷衍生物的主要原料，可做杀虫剂、除草剂，也用于制备药物，皮毛防腐，玻璃脱色等。

(臧弢石)

三氧化硫

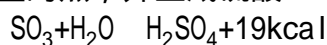
(sulfur trioxide) +6 价硫的氧化物，化学式 SO_3 。无色有刺激味的气体。

性质 三氧化硫常以多聚体形式存在，最小的多聚单元是环状三聚体。气态三氧化硫则以单体 SO_3 形式存在。液态三氧化硫是单体和三聚体的混合物，为了防止它聚合，市售三氧化硫一般都含有少量（2%以下）添加物，如 BCl_3 、 SOCl_2 、 TiCl_4 。固态三氧化硫有 $-\text{SO}_3$ ， $-\text{SO}_3$ 和 $-\text{SO}_3$ 三种变体。

三氧化硫是一种强氧化剂，可以与许多非金属、金属反应。例如，磷在其中可以燃烧：

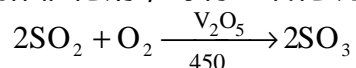


三氧化硫溶于水时放出大量的热，并生成硫酸：

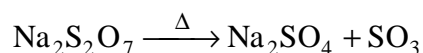


因此三氧化硫又称硫酸酐。

制法 用五氧化二钒作催化剂，可将二氧化硫氧化为三氧化硫：



此法制得的三氧化硫都用于生产硫酸。在实验室中是通过加热发烟硫酸或焦硫酸盐来制备的：

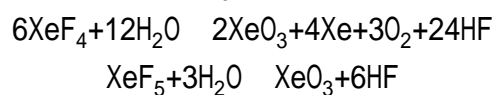


应用 三氧化硫主要用于制硫酸和氯磺酸，也用于有机化合物的磺化。

(樊春梅)

三氧化氙

(xenon trioxide) 化学式 XeO_3 。为氙的一种氧化物。 XeO_3 为无色透明晶体，属斜方晶系，分子构型为三角锥形。密度 4.55 克/厘米³；在 40 时分解。 XeO_3 吸湿能力很强，易爆炸，在潮湿空气中爆炸力很强。其水溶液呈酸性，并且是非常强的氧化剂。 XeO_3 可由氟化氙水解得到：



(车云霞)

桑格, F.

(Frederick Sanger 1918~) 英国生物化学家。1918年8月13日生于格洛斯特郡伦德库姆。曾在剑桥大学学习化学,1943年以研究赖氨酸的课题获博士学位。曾任英国医学委员会分子生物学研究所蛋白质化学实验室主任。1954年当选为英国皇家学会会员。现任剑桥大学教授。

桑格在50年代以前,主要研究蛋白质的结构。经过多年的研究,找到一种试剂,名为2,4-二硝基氟化苯(桑格试剂),用以测定胰岛素的分子结构,获得成功。后经10年的努力,应用逐段分解和逐步递增的方法,测定出胰岛素两条肽链分别含21个和30个氨基酸的排列顺序和位置,于1955年测定了胰岛素的一级结构,因此获1958年诺贝尔化学奖。60年代后,桑格的工作转向核酸方面,致力于对核糖核酸和脱氧核糖核酸结构的分析研究。他利用酶的生物活性,用生物学的处理方法,正确地确定了核糖核酸中每种碱基的排列顺序和脱氧核糖核酸中核苷酸的排列顺序。他还发展了脱氧核糖核酸的精确快速分析法。他用此法于1977年成功地测定了细菌病毒 Φ X-174脱氧核糖核酸分子的全部共5386个核苷酸的排列顺序。桑格因设计出一种测定DNA内核苷酸排列顺序的方法而与W.吉尔伯特、P.伯格共获1980年诺贝尔化学奖。

(郭保章)

色谱法

(chromatography) 一种对混合物进行分离和分析的物理化学方法。利用欲分离的诸组分在体系中两相的分配有差异(即分配系数或吸附等温线不同),当两相作相对运动时,这些组分随着移动可反复进行多次的分配,组分的分配系数虽然只有微小差异,在移动速度上却可有颇大的差别,于是这些组分得到分离。应用这样的技术,还可以测定物质的一些物理化学性质。chromatography 这个词来源于希腊字 chroma 和 grap-hein,直译成英文时为 color 和 writing 两个字;直译成中文为色谱法。但也有人意译为色层法或层析法。

简史 由于色谱法的发展经历了很曲折的过程,现在还很难明确地说出谁首先创造了这一方法。俄国 M.C. 茨维特的研究工作已被人们所公认,他将植物色素的石油醚抽提液倒入垂直的装有碳酸钙的玻璃管中,再加入石油醚,任其自由流下,结果色素被分开,在玻璃管内形成不同颜色的谱带。他将此实验写成了论文,于 1906 年发表了两篇论文,称此法为色谱法;后来这种方法也用于分离无色物质,不呈现出颜色的谱带,而色谱这个词却沿袭了下来。

分类 色谱法体系中的两相作相对运动时,通常其中一个相是固定不动的,称为固定相;另一相是移动着的,称为流动相。根据流动相和固定相的不同,色谱法被分成以下几类:

气相色谱法 其流动相是气体,又分为: 气固色谱法,其流动相是气体,固定相是固体; 气液色谱法,其流动相是气体,固定相是惰性固体上涂着液体(见气相色谱法)。

液相色谱法 其流动相是液体。又可分为: 液固色谱法,其流动相是液体,固定相是固体; 液液色谱法,其流动相和固定相都是液体(见液相色谱法)。

有时为了强调某一特点。常将具有这一特点的色谱法另外列成一类,例如为了突出某种固定相,有薄层层析和凝胶色谱法等;为了强调分离过程的物理化学原理,有离子色谱法和电泳等。

装置 图 1 为气相色谱法的装置框图。

分离的动力学过程 **冲洗法** 将混合物加入盛有固定相的色谱柱一端后,不断地通入液体或气体的流动相,此流动相在固定相上的吸附或溶解能力比混合物组分都弱,此时由于组分在固定相上的吸附或溶解能力不同,沿色谱柱移动的快慢也不同,从而使彼此得到分离,最后形成如图 2a 的色谱图;当它从色谱柱流出时,可得到如图 2b 的色谱图。此法是最常用的方法,可获得高纯度的组分。

顶替法 操作与冲洗法相同,但所选用的流动相的吸附或溶解能力比混合物中任何组分都强,故组分在固定相上吸附或溶解能力弱者移动快。最后形成如图 2c、d 的色谱图,此方法多用于族分析。

迎头法 将混合物不断地通入盛有固定相的色谱柱的一端,混合物本身起流动相的作用,这时混合物中吸附或溶解能力最弱的组分首先流过色谱柱,其后是吸附或溶解能力较强的第二组分和第一组分的混合物,以此类推,最后形成如图 2e、f 的色谱图,此法主要用于除去混合物中吸附或溶解能力

较强的微量杂质组分。此法又称前沿分析。

冲洗色谱法组分的定性分析，是以在给定的操作条件下，进样后从色谱柱流出其最大浓度所需的时间来确定的，其含量是根据色谱图上所占的面积计算而得（图 2）。为了获得准确的定性结果，常将从色谱柱流出的组分收集后进行质谱（见质谱法）或光谱分析。现在也用色谱-质谱联用（参见彩图插页第 40 页）或色谱-光谱联用仪器，将色谱柱流出的组分直接送入质谱和光谱仪进行定性分析。新型的色谱仪都已采用微处理机处理定性和定量的数据。

应用 以气液色谱法和液固色谱法应用最广，过去以石油产品分析为主，现在已逐渐扩大到环境保护、生物学、医学等方面。以色谱理论和实践为基础、以微处理机为工具来进行智能色谱法分析，是今后发展的重要方向。

参考书目

E.Heftmann, Chromatography, 2nd ed., Van NostrandReinhold Co., New York, 1967.

（李浩春）

色心

(color center) 吸收光波的点缺陷。这类吸收出现在可见光范围内, 从而使晶体着色。这种吸收光波的基本单位, 通称为色心。但点缺陷本身并非色心, 只有当点缺陷缔合一个自由电子或一个自由空穴时, 才是一个吸收光的基本单位。

最简单的色心是一个负离子空位缔合一个电子构成的, 称为 F_{\cdot} 心。将碱金属卤化物晶体置于过量的碱金属蒸气中加热, 或者用紫外线、X 射线或其他高能粒子照射时, 都可使晶体产生 F_{\cdot} 心。缔合电子的色心还有好多种, 例如, 一个负离子空位缔合两个电子形成 F_2^{\cdot} 心, 两个近邻的 F_{\cdot} 心构成的 F_2^{\cdot} 心, 三个近邻的 F_{\cdot} 心构成的 F_3^{\cdot} 心, 两个相邻的负离子空位缔合一个电子形成 R_{\cdot} 心, 两个负离子空位和一个近邻的正离子空位缔合一个电子形成的 M_{\cdot} 心等, 另一类是缔合空穴的色心, 最简单的缔合空穴的色心是所谓的 V_{\cdot} 心, 它是 F_{\cdot} 心的反型体, 即由一个正离子空位, 缔合一个空穴所构成的。此外尚有 V_2^{\cdot} 心、 V_3^{\cdot} 心、 V_4^{\cdot} 心、... 等, 它们分别为 F_2^{\cdot} 心、 R_{\cdot} 心、 M_{\cdot} 心、... 等的反型体。

带有色心的碱金属卤化物晶体是制作可调谐激光器的材料。色心激光器有可能成为一种有实用价值的激光技术。色心晶体可做储存或显示信息器件等的材料。

参考书目

A.C. Damask and G.J. Diennes, Point Defects in Metals, Gordon and Breach, New York, 1963.

(张克从)

铯

(cesium) 一种化学元素，化学符号 Cs，原子序数 55，原子量 132.90543，属周期系 IA 族。它是除钫以外最重的碱金属元素。1860 年 R. W. 本生和 G.R. 基尔霍夫在研究矿泉水残渣的光谱时发现铯。按照铯在光谱上独特的蓝线，定名为 cesium。它来自拉丁文 caesius，原意是“天蓝”。铯在地壳中的含量比较低，只有百万分之七。自然界的矿物有铯榴石，其中含氧化铯 Cs_2O 约 30%，是提取铯的主要原料。

铯是软而轻、熔点很低的金属，纯净的金属铯显金黄色；熔点 $28.4^\circ C$ ，沸点 $669.3^\circ C$ ，密度 1.8785 克/厘米^3 ($15^\circ C$)。组成为 41% 铯、12% 钠、47% 钾的合金在 $-78^\circ C$ 凝固，是已知金属体系中熔点最低的一个。铯的化学性质很活泼，铯与水和 $-116^\circ C$ 的冰反应都很剧烈。铯的氧化态为 +1、-1。碘化铯与三碘化铋反应能生成难溶的亮红色复盐 $Cs_3Bi_2I_9$ ，此反应可用以定性和定量测定铯，铯的火焰呈紫红色，也可用以检测铯。金属铯可用钙、镁等金属在高温下还原氯化铯 CsCl 等化合物来制备。铯可产生突出的光电效应，极易电离而放出电子，是光电管的主要材料。近年来在离子火箭、磁流体发电机和热电换能器等方面又有新的应用。

(刘翊纶)

铯的放射化学

(radiochemistry of cesium) 放射化学的一个组成部分, 研究与铯的放射性同位素有关的化学问题。裂变产物中长半衰期的铯 137 的裂变产额较高, 是放射性沉降物的重要组分。铯 137 是 β^- 辐射体, 它以 94.6% 的比例衰变为 $^{137}\text{Ba}^m$, 后者在同质异能跃迁过程中放出 0.662 兆电子伏的 γ 射线, 其半衰期为 2.55 分, 能很快建立 ^{137}Cs - $^{137}\text{Ba}^m$ 间的平衡, 因此铯 137 可同时用作 β^- 辐射源和 γ 辐射源, 有着广泛的用途。

放射性同位素 已发现铯有 34 个放射性同位素。铯的主要放射性同位素及其核性质和主要产生方式见表。质量数小于 133 的铯同位素均为正电子 (β^+) 和电子俘获 (EC) 的衰变类型, 质量数大于 133 的均为负电子 (β^-) 的衰变类型, 前者的半衰期均较短, 后者中有些核素则较长。由铀裂变生成的铯的重要核素有铯 135、铯 137, 它们的裂变产额分别为 6.41% 和 6.26%, 铯 133 也能在裂变中形成, 产额为 6.76%, 吸收中子后形成铯 134。铯 137 是裂变产生的最重要的放射性铯同位素。

质量数	半衰期	衰变类型	主要产生方式
125	5.9min	++EC	$^{127}\text{I}(a, 8n)$
125	45min	EC; +	$^{127}\text{I}(a, 6n)$
126	1.6min	+; EC	^{126}Ba 子体
127	6.25h	EC; +	$^{127}\text{I}(a, 4n)$
128	3.8min	+; EC	^{128}Ba 子体
129	32.06h	EC; +	$^{127}\text{I}(a, 2n)$
130	29.21min	++EC; -	$^{127}\text{I}(a, n)$
131	9.69d	EC	$^{130}\text{Ba}(n, \gamma) ^{131}\text{Ba} \xrightarrow{\text{EC}}$
132	6.47d	EC; -; +	$^{132}\text{Xe}(p, n)$
134	2.06a	-; EC	$^{133}\text{Cs}(n, \gamma)$
135	$2 \times 10^6\text{a}$	-	^{135}Xe 子体; 裂变
136	13.16d	-	$^{139}\text{La}(n, a); ^{138}\text{Ba}(d, a)$
137	30.17a	-	裂变
138	32.2 _{min}	-	裂变
139	9.3 _{min}	-	裂变

化学性质 铯和其他碱金属性质相似, 它的大多数盐是可溶的, 但 CsMnO_4 、 Cs_2CrO_4 、 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$ 等盐与相应的其他碱金属盐相比, 溶解度较小。通过铯与碘化铯、氯铂酸盐、高氯酸盐、高锰酸盐、磷钼酸盐、硅钨酸盐、四苯基硼等反应形成沉淀物, 可从裂变产物中分离放射性铯。也可用硝基苯和四苯基硼进行萃取, 或用离子交换剂分离铯。

分离 从核燃料后处理的高放射性废液中分离铯 137 20 世纪 50 年代曾用沉淀分离法, 如硫酸铝、磷钨酸盐、亚铁氰化镍等方法。60 年代曾用溶剂萃取和离子交换法 (磷酸锆、磷钼酸铵和沸石)。70 年代以来, 人工合成各种新的无机交换剂如硅铝酸盐和磷酸钛, 以及各种复合无机交换剂, 它们对铯 137 都有较大的交换容量和良好的选择性; 由于无机离子交换剂具有耐辐照和热稳定性好等优点, 世界各国都采用或准备采用它来分离铯 137。

从核燃料后处理过程中产生的大量低放射性废液中，去除铯 137 可用的天然无机交换剂有蒙脱石、蛭石、斜长沸石等，其中以斜长沸石性能最佳。

应用 从裂变产物中分离出的铯 137 可制作辐射源，铯 137 源与钴 60 源比较，有半衰期长、价格便宜、防护要求低等优点。铯 137 源在工业上可用作厚度计、密度计、流量计和液位计的辐射源；在农业上，用于辐射育种；还可用于食品辐照保藏、医疗器械的杀菌、癌症的治疗和辐射加工等。铯 134 也可用作 γ 辐射源。 ^{131}Cs -氯化铯可用于心肌扫描，还可用来诊断甲状腺肿瘤等。

参考书目

H.L.Finston and M. T. Kinsley , The Radiochemistry of Cesium ,
NAS-NS-3035 , 1961 .

(刘伯里 金昱泰)

铯 137

(cesium - 137) 元素铯的一种放射性同位素 (见放射性) 。符号 $^{137}_{55}\text{Cs}$,

简写为 ^{137}Cs 。

铯 137 是 β -衰变核素, 发射两种 β -粒子, 最大能量分别为 0.511 63 兆电子伏 (94.0%) 和 1.176 兆电子伏 (6.0%) 。半衰期为 30.17 年。铯 137 发射 0.51163 兆电子伏的 γ -射线后, 转变为 $^{137}\text{Ba}^m$ (或写作钡 137m) 。 $^{137}\text{Ba}^m$ 作同质异能跃迁衰变, 其 γ -能量为 0.662 兆电子伏, 半衰期为 2.55 分钟。铯 137-钡 137m 能迅速达到放射性平衡, 所以铯 137 既可作 β -放射源又可作 γ -放射源。铯 137 的比活度为 3.2×10^6 贝可/微克。 3.7×10^7 贝可的与钡 137m 平衡的铯 137 点源在 1 厘米远处的照射量率为 3.28 伦琴/时。铯 137 属中毒性核素, 对全身都有影响, 对人体的有效半减期为 70 天, 在人体中的最大容许积存量为 1.1×10^6 贝可。铯 137 在放射性工作场所空气中和露天水源中的最大容许浓度分别为 0.37 和 37 贝可/升。

铯 137 是铀 235 的重要裂变产物之一, 裂变产额为 6.26%。大量的铯 137 可从核燃料后处理工厂回收铀和钚后的高放射性废液中分离得到。核燃料从反应堆中卸出, 存放一年后, 铯 137 的放射性占裂变产物总放射性的 30%, 存放二年后占 67%, 存放五年后就几乎占 100%。一座动力堆每年可产生 10^{17} 贝可的铯 137, 所以铯 137 实际上是放射性废物储存的主要对象。

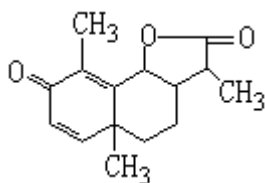
铯 137 可作成强 γ -源, 用于辐射育种、食品辐照保藏、辐射消毒、癌症的治疗等, 但它的主要用途还是用作厚度计、密度计和料位计等的配套放射源, 供工业生产测定和控制有关参数用。(参见彩图插页第 32 页)

参考书目

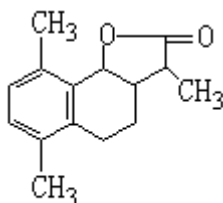
M. Haissinsky and J. P. Adloff, Radiochemical Survey of the Elements, Elsevier, Amsterdam, 1965.

(孙素元)

山道年



(santonin) 一种萜，分子式 $C_{15}H_{16}O_3$ 。它存在于某些蒿属植物中。山道年为无色结晶；熔点 $174 \sim 176$ ，相对密度 $1.187 (66/4)$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{18} -173^\circ$ (无水酒精)；遇光变黄；可溶于酒精、氯仿和苯。山道年是一种含有两个双键的酮内酯，溶于碱中后，打开内酯环而生成盐，经酸化转回至原物。它在锌粉中蒸馏得 1,4-二甲基萘、丙烯和 1,4-二甲萘醇。山道年的脞用锌粉和醇性硫酸还原得胺，后者用亚硝酸处理，得内酯次山道年，在此过程中有甲基的转移。



次山道年

山道年的检出方法：可用微量山道年与氢氧化钾乙醇溶液共热，呈紫红色；山道年与 1:1 的硫酸-水溶液共热，再加一滴三氯化铁，先呈现黄色，然后转变成红色，再后变为紫色。山道年是使用已久的驱蛔虫和驱蛲虫剂。

(刘铸晋 陆仁荣)

钐

(samarium)一种化学元素,化学符号 Sm,原子序数 62,原子量 150.36,属周期系 B 族,为镧系元素之一。1879 年法国 P.-É.L. de 布瓦博德朗从萨马尔斯克矿石中分离出不纯的氧化钐,并用光谱鉴定为一种新元素。1901 年法国 E.A. 德马尔盖制得钐的高纯化合物。元素的英文名来源于 samarskite,以纪念矿石发现人俄国矿物学家 B.E. 萨马尔斯基-贝霍韦茨。

存在 钐在地壳中的含量为 $6.47 \times 10^{-4}\%$,比硼的含量高一倍以上。钐存在于许多希土矿物中,有工业价值的是独居石和氟碳铈矿,钐也存在于核裂变产物中。自然界存在七种钐同位素:钐 144、钐 147、钐 148、钐 149、钐 150、钐 152 和钐 154。其中钐 152 含量最高。

物理性质 钐为银白色金属;熔点 1077,沸点 1791,相对密度 7.52;是希土元素中最易挥发的元素之一。有两种晶体结构:钐为三方;钐为体心立方。它们的转变温度为 917。

化学性质 钐的电子构型为 $(Xe) 4f^6 5d^0 6s^2$,氧化态有+2、+3。钐在空气中较稳定。在化合物中主要以+3 氧化态存在。三氧化二钐 Sm_2O_3 为淡黄色粉末,易溶于无机酸,生成黄色盐,如氯化钐等。 Sm^{3+} 离子有顺磁性,其溶液在紫外和可见光谱区具有不连续的吸收带,可用于光谱定量分析。钐也以+2 氧化态存在, Sm^{2+} 离子是强还原剂。将 Sm^{2+} 离子变成极难溶的红棕色的 $SmSO_4$,可使二价钐稳定存在。

制法 工业上用溶剂萃取法和离子交换法分离和提纯钐。也可用还原分离法制备钐:将 Sm^{3+} 离子还原为 Sm^{2+} 离子,再根据 Sm^{2+} 离子与其他三价希土离子化学性质上的差别来分离钐。金属钐可用金属镧或钡还原 Sm_2O_3 ,再真空蒸馏制得。

应用 $SmCo_5$ 永磁材料具有高剩磁、高矫顽力和最大磁能积等性能,广泛用于行波管、高频管、各种微波设备和航空、航天用仪表等方面。钐具有很高的热中子俘获截面,可做核反应控制棒和中子吸收材料。含三氧化二钐的玻璃能吸收红外线,可用于制造光学滤光片和遮光眼镜。钐也可做石油化工用的催化剂和用于阴极涂层。

(黄竹坡)

闪光光解

(flash photolysis) 研究快速光化学过程的一种实验方法。 1950 年由 G. 波特和 R. G. W. 诺里什创立, 用于化学反应动力学和光化学研究。该法利用闪光灯 (激发灯) 瞬时产生高强度的光脉冲照射样品, 使分子达到光分解或被激发, 以产生足够浓度的瞬态分子。同时, 可以直接用探测瞬态分子吸收光谱的闪光灯 (光谱灯) 来分析反应的动力学过程。在光电记录系统中, 光谱灯改用光谱连续的稳定光源。闪光光解法的特点是, 激发灯的光能可以借脉冲工作方式迅速释放出来, 它将产生比任何稳定工作的激发灯都高得多的瞬态分子浓度。激光出现后, 已发展了利用激光器代替激发灯和光谱灯的实验装置, 使测量瞬态分子的时间分辨率达到纳秒, 甚至皮秒。

闪光光解共振荧光技术的发展为气相化学动力学研究带来了革命性的变化, 它可以测定包含自由基 (主要是原子和双原子基团) 的气相反应绝对速率常数。该实验装置包括一个真空反应室、一个脉冲光解源 (闪光灯)、一个分析光源 (共振灯) 和探测系统。反应室内除充填适当压力的参与光解反应的分子反应物外, 还充以适量的惰性稀释剂。闪光灯和共振灯的出射光束, 与探测系统的光电倍增管观测轴向, 在反应室内应彼此垂直相交。在预先选定的闪光灯光强和光谱分布条件下, 可使给定的反应物产生小于 10^{11} 厘米³ 的瞬态基团浓度, 以保持浓度与荧光强度间的线性关系。共振灯的发射波长应与瞬态分子的吸收波长相匹配, 该灯的发射强度要高, 才能实现对低浓度瞬态分子的检测。很多原子和某些分子的共振跃迁位于真空紫外光谱区, 为此已发展了很强的真空紫外原子线光源。共振灯的光谱输出与瞬态分子吸收带完全匹配是难实现的。不过目前已使用了可调谐染料激光器和其他的可调谐激光器作为分析光源, 从而可以实现瞬态分子的特定振动-转动态的电子跃迁。

(李铁津)

熵

(entropy) 一种热力学函数, 通常用符号 S 表示。熵的概念在经典热力学和统计热力学中是从不同的角度引入的。在经典热力学中, 熵是为研究自发过程的方向性而引入的, 它的含义比较抽象, 一种定义式为:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \quad (1)$$

式中 Q 为热力学系统以可逆的方式从环境吸收的微量热; T 为热力学温度。在统计热力学中, 熵是一个系统所能实现的微观状态数的量度, 它的定义是:

$$S = k \ln \Omega \quad (2)$$

式中 Ω 为系统所能实现的微观状态的数目, 即热力学几率, k 是玻耳兹曼常数。

熵这个词最初是由德国物理学家 R. 克劳修斯提出的, 它来自希腊文, 含义是“变化”或“发展”。熵的单位为焦/开。

熵的性质 熵是一个广延性质的量, 如果系统由几个部分组成, 则总熵等于各部分熵之和。熵是一个状态函数, 一个系统从一种状态变到另一种状态时伴随的熵的变化只与这种变化过程的始态和终态的性质有关, 而与从始态到终态的途径无关, 因此对循环过程, 有:

$$\oint dS = 0 \quad (3)$$

在孤立系统中, 熵总是增加的, 除非达到了平衡态, 熵不再变化, 即有:

$$dS \geq 0 \quad (4)$$

在封闭系统中, 则有:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5)$$

等号适用于系统经历可逆过程的情况, 不等号适用于经历不可逆过程的情况。

在开放系统中, 熵的改变 dS 可分为两部分:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (6)$$

式中 $d_e S$ 表示系统与环境的物质或能量的交换过程对熵变的贡献; $d_i S$ 表示系统内部的不可逆过程的贡献。 $d_e S$ 可正可负, 但 $d_i S$ 永远不会是负值:

$$d_i S \geq 0 \quad (7)$$

其中等号适用于可逆过程, 不等号适用于不可逆过程。

熵增加原理 式(4)、(5)和(7)可分别看作热力学第二定律在相应情况下的数学表述式, 其中式(4)意味着一个孤立系统的熵永不减少。这一结论通常称为熵增加原理。这一原理的更一般的表述是: 当系统经绝热过程由一种状态到另一种状态时, 它的熵永不减少; 熵的数值在可逆绝热过程中不变, 在不可逆绝热过程中增加。

严格地说, 熵增加原理的上述表述只适用于始态和终态是平衡态的情形。在始态和终态不是平衡态的情况下, 系统的熵函数可能没有意义, 因为在经典热力学中熵函数本身是通过平衡态定义的。但如果它们偏离平衡态的程度不是很大, 则可以把系统分成许多小部分, 每一小部分可以近似地认为处于平衡态, 即局域平衡假设(见不可逆过程热力学), 因而在每一小部分

中熵函数存在。如果规定系统的总熵等于各部分熵之和，则熵增加原理仍然成立。

熵与其他状态变量的关系对于封闭系统，如果只涉及体积功，从热力学第一定律和热力学第二定律可导出热力学中的一个基本关系式：

$$TdS=dU+pdV \quad (8)$$

式中 U 为系统的内能； p 为系统的压力； V 为系统的体积。在导出这个关系式时已利用了可逆条件下的关系式 (5)，但是只要系统内部处于平衡，且除了膨胀（压缩）过程以外系统内部没有其他不可逆变化（如不可逆化学反应），则无论膨胀过程是否可逆，关系式 (8) 都是适用的。

通过引入状态函数焓 ($H=U+pV$)，可以得到和式 (8) 类似的关系式：

$$TdS=dH-Vdp \quad (9)$$

从关系式 (8) 和 (9) 可以分别得到对于等容过程和等压过程的熵与温度之间的关系：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (11)$$

式中 C_v 和 C_p 分别为定容热容和定压热容。

利用关系式 (8) 和 (9) 以及熵是状态函数的性质，可以导出熵和压力及体积的关系：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (11)$$

熵变的计算 对于可逆过程，可以直接从熵的定义[式(1)]来计算熵变，例如对于等温可逆过程，有：

$$S=Q/T \quad (14)$$

式中 Q 为系统从始态变到终态的过程中吸收的热量。对于不可逆过程，式 (14) 不再成立，但由于熵是状态函数，始态和终态确定以后，熵变的值便确定了。因此，可以通过设计一个从始态到终态的可逆过程来计算熵变。例如，对于等温过程，有：

$$S = \left(\frac{Q}{T}\right)_r \quad (15)$$

此外，利用熵是状态函数的性质和关系式 (10) ~ (13)，可以计算更一般情况下的熵变。例如，对于均匀的并不涉及化学反应的封闭系统，有：

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dV \quad (16)$$

或

$$dS = \frac{C_p}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p dV \quad (17)$$

于是只要知道了热容、压力或体积与温度的依赖关系，便可计算熵变。例如，对于由状态 (p_1, V_1, T_1) 到状态 (p_2, V_2, T_2) 的变化过程（其中 p 、 V 、 T

三个变量中只有两个是独立的)，通过设计如下的可逆过程：先经等容过程（ $V=V_1$ ）从 T_1 变到 T_2 ，再经等温过程（ $T=T_2$ ）从 V_1 变到 V_2 ，利用式（16）可得到：

$$\Delta S = \int_{v_1, T_1}^{v_1, T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{T_1, T_2}^{v_2, T_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \quad (18)$$

与此类似，先经等压过程（ $p=p_1$ ）从 T_1 变到 T_2 ，再经等温过程（ $T=T_2$ ）从 p_1 变到 p_2 ，利用式（17）可以得到：

$$\Delta S = \int_{p_1, T_1}^{p_1, T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{p_1, T_2}^{p_2, T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (19)$$

熵的统计意义 从分子运动论观点来看，热力学系统的任何一种宏观状态总是对应于许多种微观状态。某一种宏观状态对应的微观状态的数目称为这种宏观状态的热力学几率。

原则上，系统允许的各种微观状态都是可以实现的，因而系统所能实现的宏观状态并不是唯一的。但是一种宏观状态所对应的微观状态的数目越多，即热力学几率越大，则实现这种宏观状态的几率越大。而自发过程是使系统从几率小的状态变成几率大的状态的过程。另一方面，按照热力学第二定律，对于孤立系统，自发的过程是使系统从低熵状态变成高熵状态的过程。因此，在一种状态的熵和这种状态的热力学几率之间存在着某种联系。这种联系的定量表达式是由 L. 玻耳兹曼于 1877 年提出的：

$$S = k \ln \Omega$$

式中 Ω 为微观状态数； k 为玻耳兹曼常数。上式表明体系的熵实质上就是体系所对应的微观状态数的定量量度，据此可从有关体系量子态的微观量求出相应熵的数值，为从统计力学求算热力学量奠定了基础。

上述关系式所表明的是 S 与 Ω 的联系。从熵变不可能确定体系的绝对数值。热力学第三定律确定的所谓“绝对熵”并不是严格意义下的绝对熵值，而是只包括了随温度变化的那些运动形态（如平动、转动、振动）所贡献的熵，有时称为量热熵。尽管核自旋熵能够求得，但由于核自旋状态在通常化学变化的条件下不变，因而热力学第三定律所确定的绝对熵并不包括核自旋熵在内。

参考书目

J. A. Beattie and I. Oppenheim, Principle of Thermodynamics, Elsevier, Amsterdam, 1979.

（李如生 高执棣）

烧蚀材料

(ablative materials) 一种防热材料，多为增强塑料，一般用于再入飞行器、火箭发动机燃烧室和喷管的防热。在高温高压气流冲刷的条件下，烧蚀材料发生热解、气化、升华、熔化、辐射等作用，通过材料表面的质量迁移带走大量热量，从而达到耐高温的目的。

在烧蚀过程中材料分成四层：原始材料层、裂解层碳化层和熔化层（见图）。碳化层在烧蚀过程中起着非常重要的作用，当气动热环境条件恒定时，随着碳化层的增厚，向原始材料层和裂解层传热的热阻增大，使表面温度升高，辐射效应增强。同时，当碳化层增加到一定厚度后形成分解区，裂解层分解出的产物，通过多孔的碳化层向外层喷射，在此过程中再吸热分解，变成更小的分子，增大了表面的气体体积，从而增加了防热效果。另外，碳化层有一定强度，减轻了裂解层受机械力的作用。

烧蚀材料的基体（胶粘剂）的选择，应以上述的烧蚀防热原理为依据。一般常用的基体有环氧、有机硅和酚醛等树脂。在高温热流和高焓值的条件下，酚醛树脂有比较突出的优点：热稳定性好，高温强度高，烧蚀率低，能生成理想的碳化层；随着热分解温度的升高，碳化层的含碳量也提高，有利于降低传热速率。烧蚀材料基质（增强剂）的选择也应考虑烧蚀的热环境条件，常用石棉、尼龙、玻璃和高硅氧（含 SiO_2 量占 98% 以上）等纤维或织物。高硅氧在高温气流下有粘度很高的熔化层，对热起到屏蔽和辐射散热的作用。所以，一般在解决中远程导弹弹头和喷管的烧蚀材料的增强剂时，常选用高硅氧纤维。

随着弹头再入技术的发展，对弹头材料提出更加苛刻的要求，目前要求材料能经受 10000 的高温 and 100 个大气压的压力，因此高硅氧-酚醛材料难于满足要求，而被碳-碳复合材料或石墨材料所取代。这类材料主要是通过升华和辐射作用而大量吸热散热，称为升华辐射型烧蚀材料。各种类型材料的有效烧蚀热比较见表。

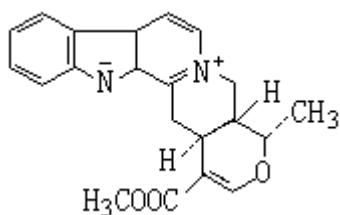
烧蚀类型	气化型	熔化蒸发型		升华辐射型	
材料名称	尼龙布_酚 醛层压板	玻璃纤 维_酚醛	高硅氧纤 维_酚醛	石墨 (碳_碳)	碳纤维_ 酚醛
有效烧蚀热 (kcal/kg)	6600	约 3000	3650	20000	11600

注：表中的烧蚀条件为：驻点压力 1.56 大气压，驻点焓值 5 380 千卡/千克，驻点热流 5600 千卡/（米²·秒）。

（于翹）

蛇根碱

(serpentine) 一种强碱性生物碱，分子式 $C_{21}H_{20}N_2O_3$ 。1931 年印度 S. 西迪奎从印度萝芙木中首先分离出来。



蛇根碱为黄色结晶；熔点 158 (干燥空气) 或 175 (真空及 120 干燥)；150 干燥时分解，变为红色；比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 292^\circ$ (甲醇) 或 $+167^\circ$ (乙醇)；易溶于甲醇，能溶于 10% 乙酸和其他有机溶剂。蛇根碱能与各种无机酸和有机酸生成结晶盐。其一水合盐酸盐为黄色结晶，熔点 246 ~ 248，比旋光度 $[\alpha]_D^{23} + 178^\circ$ (水)；高氯酸盐为黄色结晶，熔点 255 ~ 256， $[\alpha]_D^{22} + 185^\circ$ (甲醇)；苦味酸盐为红色结晶，熔点 261 ~ 262；硝酸盐熔点 170 ~ 172；碘甲烷盐熔点 245 ~ 246。

蛇根碱加热到 210 就异构化为异蛇根碱，后者为无色棱柱状结晶，熔点 230 ~ 232；其盐酸盐熔点 271 ~ 272， $[\alpha]_D^{34} + 168.08^\circ$ (水)。蛇根碱有降低血压的作用，但维持时间很短。

(周韵丽)

蛇麻子醇

(humulenol) 又称葎草醇。为一种萜，分子式 $C_{15}H_{26}O$ 。从啤酒花精油中分离得到。蛇麻子醇为粘稠油状物，比旋光度 $[\alpha]_D^{24} -1.2^\circ$ (甲醇)。在高温下催化氢化大部可转变为 α -蛇麻烯。含蛇麻子醇的啤酒花可用于制造啤酒。

(刘铸晋 陆仁荣)

舍勒, C. W.

(Carl Wilhelm Scheele 1742~1786) 瑞典无机化学家。1742年12月9日生于波美拉尼亚的施特拉尔松德(今属民主德国), 1786年5月21日卒于瑞典雪平。1757年在哥德堡做一药剂师的学徒, 并开始学习和研究化学, 并做实验。1770年在乌普萨拉做药剂师。1775年在雪平开设药房, 直到逝世。1775年选入斯德哥尔摩皇家科学院。舍勒发现的有机和无机物不下30种。其中最著名的是氧和氯的发现。他在1773年以前, 研究了燃烧现象, 分离出了氧气(当时他称为“火空气”), 并于1775年底写成《论空气与火》一书, 但未能及时出版, 直到1777年才与读者见面。其实, 他发现氧气的的时间比英国的J. 普里斯特利(1774)还早一年。他还证明“火空气”存在于空气中。1772年舍勒曾研究氮气, 他用硫黄与铁粉的混合物来吸收空气中的氧气而取得氮气, 当时他称为“浊气”或“乏空气”。他是第一个认为氮气是空气成分之一的人。1774年他对软锰矿做了多种试验, 并确定它是一种新金属的氧化物, 将这种金属定名为锰。为同年J.G. 甘恩由这种矿石中制得金属锰打下了基础。舍勒在研究软锰矿中, 将盐酸加到这种矿石粉末中时, 观察到有氯气析出, 从而发现了这种气体元素。这项成果在他于1774年送交瑞典科学院的一篇论文《关于锰及其性质》中有详细的论述。但因他相信燃素说, 而称此气体为“脱燃素盐酸”, 而没有认为它是一种元素。舍勒在其他方面还有许多重要的发现, 例如: 无机酸类: 磷酸(1774)、砷酸(1775)、钼酸(1778)、钨酸(1781); 其他无机化合物: 氟化氢(1771)、砷化氢(1775)、亚砷酸铜(1778)、氰化氢和氰化物(1782); 有机酸类: 酒石酸(1770)、草酸(1776)、乳酸和尿酸(1780)、柠檬酸(1784)、苹果酸(1785)、没食子酸和焦性没食子酸(1786); 其他有机化合物: 酪朊和骨螺紫(1780)、乙醛和酯类(1782)、甘油(1783)等。著有《论空气与火》(1777)。

(郑同)

砷

(arsenic) 一种化学元素，化学符号 As，原子序数 33，原子量 74.921 59，属周期系 VA 族。约在 317 年，中国炼丹家葛洪从雄黄、松脂、硝石三物合炼得到砷。1250 年德意志 A. 马格努斯用雌黄与肥皂共热制得砷，后经 A. -L. 拉瓦锡确定是一种元素。元素英文名来源于拉丁文 arsenicum。

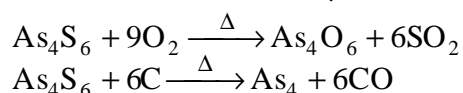
存在 砷占地壳重量的 $5 \times 10^{-4}\%$ 。砷在自然界中主要以硫化物的形式存在，如雌黄 As_2S_3 、雄黄 As_4S_4 、砷硫铁矿 FeAsS 、砷硫铜矿 Cu_3AsS_4 等。在砷的同位素中，只有砷 75 在自然界稳定存在。

物理性质 砷有三种同素异形体：黄砷、黑砷、灰砷。熔点 817 (28 大气压)，613 时升华。黄砷由砷蒸气骤冷而得，不稳定，密度 2.026 克/厘米³。黑砷是加热砷化氢而制得的，密度 4.7 克/厘米³。灰砷能稳定存在，有金属性，密度 5.727 克/厘米³。砷蒸气的分子是 As_4 ，为正四面体结构，温度高于 800 时分解为 As_2 ，温度更高时分解为 As。

化学性质 砷的电子构型为 $(\text{Ar}) 3d^{10}4s^24p^3$ ，氧化态为 -3、+3、+5。砷在干燥的空气中是稳定的，在潮湿的空气中能生成黑色的氧化物薄层。砷与水、碱或非氧化性酸不起作用，在硝酸、浓硫酸、王水中被氧化到 +5 氧化态。单质砷在高温时能与许多非金属作用。

砷的化合物以砷化氢 AsH_3 比较重要。砷化氢为无色、有大蒜味的剧毒气体，它在缺氧的条件下加热可得单质砷。砷的氧化物有三氧化二砷 As_2O_3 和五氧化二砷 As_2O_5 。三氧化二砷俗称砒霜，0.1 克就能使人致死。它略溶于水而形成亚砷酸。三氧化二砷和亚砷酸是以酸性为主的两性化合物。五氧化二砷和对应的砷酸的酸性，分别比三氧化二砷和亚砷酸强。所有金属的砷酸盐都是有毒的。在砷的卤化物中，五氟化砷不稳定，是一种强氧化剂。

制法 将砷的硫化物氧化得砷的氧化物，然后用碳还原即得单质砷：



应用 主要是与铜、铅及其他金属形成合金。三氧化二砷、砷酸盐可做杀虫剂、木材防腐剂，也可用于制造铅弹、玻璃、媒染剂和除莠剂。高纯砷还用于半导体和激光技术中。

(阎杰)

砷化镓

(gallium arsenide) 化学式 GaAs。黑灰色固体，熔点 1238 。它在 600 以下，能在空气中稳定存在，并且不为非氧化性的酸侵蚀。砷化镓可作半导体材料，性能比硅更优良。它的禁带宽度大，电子迁移率高，介电常数小，能引入深能级杂质，电子有效质量小，能带结构特殊，具有双能谷导带，可以制备发光器件、半导体激光器、微波体效应器件、太阳能电池和高速集成电路等，广泛用于雷达、电子计算机、人造卫星、宇宙飞船等尖端技术中。

(桂明德 臧弢石)

砷化氢

(arsenic hydride)化学式 AsH_3 。无色、有蒜味的极毒气体 ;熔点-116.3 , 沸点-55 , 密度 2.695 克/升 ; 分子结构呈棱锥型。砷化氢微溶于水 ; 不稳定, 是强还原剂 ; 加热至 300 时分解。在空气中加热时易燃烧生成砷的氧化物和水, 在有限供氧时, 生成单质砷和水。砷化氢可在酸性溶液中用金属还原砷化钠、砷化锌、氧化砷制得, 也可由砷化铝水解制得。砷化氢中毒能引起呕吐、哆嗦。

(臧弢石)

砷化物

(arsenides) 金属与砷生成的化合物。自然界中存在砷铜矿 Cu_3As 、斜方砷铁矿 FeAs_2 、砷钴矿 CoAs_2 等砷化物。碱金属和碱土金属的砷化物及砷化锌 Zn_3As_2 等是离子型化合物，易被水或酸分解而产生砷化氢。很多金属的砷化物显示金属间化合物的性质。砷化物可由化学计量的金属和砷直接化合而制得。砷化物中应用最广的是砷化镓，为优良的半导体材料。

(臧弢石)

砷酸

(arsenic acid) 五价砷的含氧酸，包括正砷酸 H_3AsO_4 、偏砷酸 HAsO_3 、焦砷酸 $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ 。通常指正砷酸，其半水合物为无色半透明的晶状固体；吸湿，有毒；相对密度为 2.0~2.5，熔点 35.5 ；溶于水、乙醇和甘油。砷酸的强度与磷酸相似。浓硝酸作用于砷或三氧化二砷可得半水合砷酸。砷酸可用于制备多种砷酸盐，如砷酸钙、砷酸铅、砷酸钠等。

(臧弢石)

砷酸钙

(calcium arsenate) 白色固体 (工业品由于含有杂质而呈红色) ; 化学式 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 。相对密度 3.62 ; 难溶于水, 溶于稀酸 ; 有毒。可由三氧化二砷与石灰反应制得。砷酸钙和它的碱式盐 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可用作杀虫剂, 对棉铃虫、棉象虫有效, 其作用是产生反胃、麻痹和休眠。砷酸钙也用作杀鼠剂。

(陈敬堂 宋德瑛)

砷酸铅

(lead arsenate) 化学式 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ 。白色晶体，工业品呈粉红色；相对密度 7.80；微溶于水，溶于硝酸，有剧毒。砷酸铅由砷酸钠与可溶性铅盐作用制得；为胃毒杀虫剂，曾用于防治果树虫害，在 20 世纪中叶已由有机杀虫剂取代；也可做防草剂。

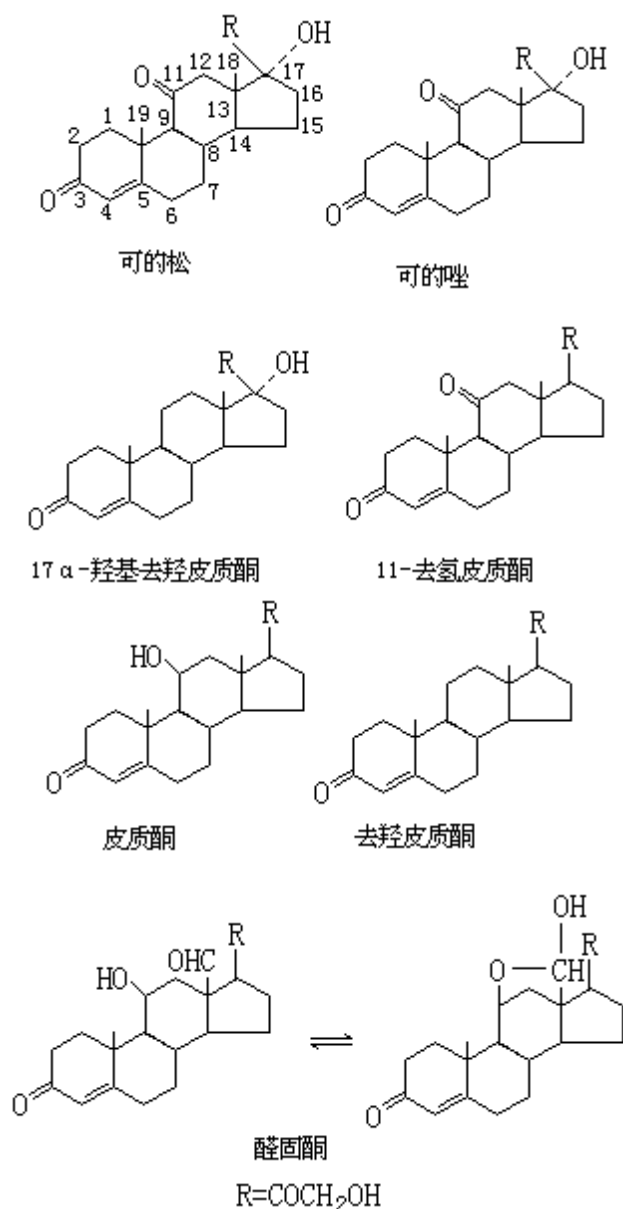
(臧弢石)

肾上腺皮质激素

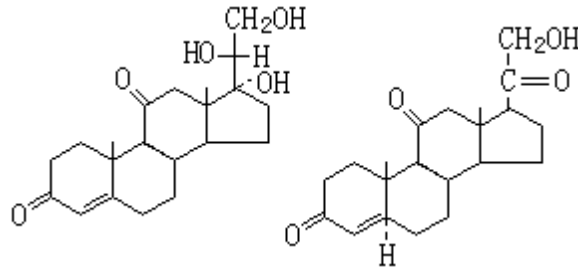
(adrenal corticosteroid) 哺乳动物的肾上腺产生的激素。肾上腺附于肾脏上端，由髓质和皮质组成，髓质产生和贮藏肾上腺素，皮质则合成大量甾体激素。约有 30 种肾上腺皮质激素已被分离和鉴定，其中约 10 种有生物活性。缺乏这些激素可引起无力、糖和蛋白质代谢失常以及电解质平衡失调等，最后导致死亡。

分类 根据对人体生理功能的影响，可分为糖皮质激素和盐皮质激素两类。例如，可的松和可的唑是糖皮质激素；醛固酮是盐皮质激素。盐皮质激素对水和矿物质代谢有强大的调节作用，主要的功能是钠保留及钾排出。有些皮质激素能引起钠和水在体内滞留，造成浮肿。

结构 所有肾上腺皮质激素都有相同的骨架，只是 C_3 、 C_{11} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{20} 和 C_{21} 的氧化程度不同。有活性的皮质激素都具有 4-烯酮的结构，例如：还有一些无生物活性的皮质激素，例如：



还有一些无生物活性的皮质激素，例如：

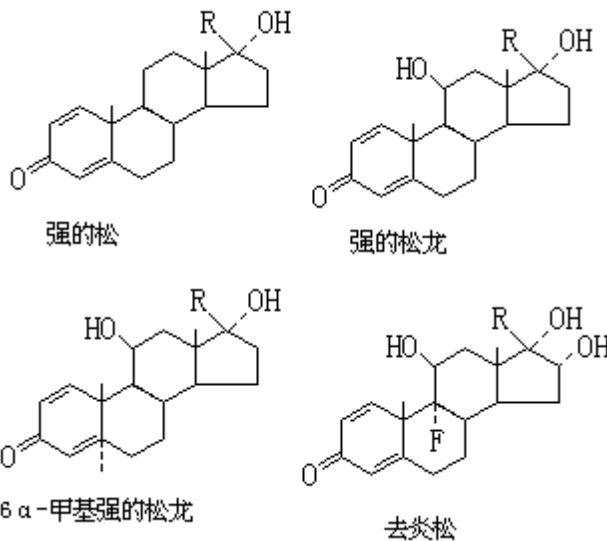


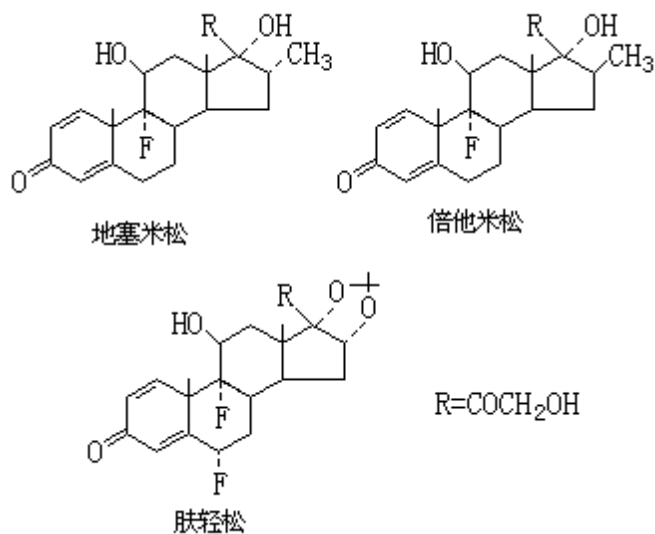
从以上结构看出,4-烯酮基和20,21-酮醇基是生物活性所必需的取代基。

合成 皮质激素可由微生物加入羟基的方法制备,霉菌例如黑根霉,可在黄体酮的 C₁₁ 上加入 -羟基。11-羟基黄体酮是合成皮质激素的关键中间体,用它可合成一系列皮质激素。

也可用微生物在16,17-环氧黄体酮的 C₁₁ 上加入 -羟基,再用氧化钙-碘-乙酸钾在 C₂₁ 上加入—OAc,得可的松乙酸酯,这种方法比用11-羟基黄体酮的中间体要简单。有些微生物,例如布氏小克银汉霉或 *Cuveralia lunata* 能在黄体酮或黄体酮类化合物的 C₁₁ 上加入 -OH,这样可以直接得到11-羟基化合物,如可的唑。C₁₁ 上的 -羟基,可使皮质激素更有效。

改变皮质激素的结构,例如 C_{1,2} 引进双键, C₆、C₉、C₁₆ 上加入甲基或氟或羟基,均可使其作用加强。例如,在可的松和氢化可的松(可的唑)的 C_{1,2} 引进双键,分别成为强的松和强的松龙,其糖代谢和抗炎作用增强数倍,而水盐代谢作用则减弱。在强的松龙的 C₆ 上加入甲基形成6-甲基强的松龙,其抗炎作用又有增强。在 C₉ 上引入氟并在 C₁₆ 上加入羟基得去炎松,其糖代谢作用(抗炎作用)又有提高,而水盐代谢作用很弱。如果在 C₁₆ 位或 C₁₆ 位上加入甲基,则分别得地塞米松或倍他米松,它们的糖代谢作用(抗炎作用)大大增强而水盐代谢作用几乎消失。有的含氟的皮质激素在增强抗炎作用的同时,也明显增加水盐代谢作用,如肤轻松,它的抗炎作用和水盐代谢作用都很强,主要用于皮肤的局部抗炎。





参考书目

L.F.Fieser and M.Fieser , Steroids , Reinhold Pub.Corp. , New York , London , 1959.

黄鸣龙、周维善：甾体结构改变，《药学学报》，第9期，pp.619~638，1962。

(周维善)

胂

(arsine) 砷化氢分子中部分或全部氢原子被烃基取代的三价砷化合物。可分为一级胂、二级胂、三级胂，如甲胂 CH_3AsH_2 、二甲胂 $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ 、三甲胂 $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ 。胂的不少性质与胺相似，但不具碱性，不溶于水。多种有机卤化物可与三烃基胂如三苯基胂成为季胂盐，例如与溴代乙酸乙酯生成溴化乙氧羰基甲基三苯胂 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+\text{Br}^-$ ，与甲基溴生成溴化三苯基甲基胂。三级胂易被氧化成为三级胂的氧化物。

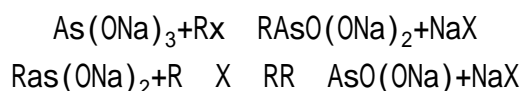
(黄耀曾)

胂酸

(arsonic acid)化学式为 $\text{RAsO}(\text{OH})_2$ 或 R_2AsOOH , R 为烷基。砷酸 H_3AsO_4 分子中的一个或两个羟基被取代的衍生物。

胂酸用温和还原剂如二氧化硫或氢碘酸还原, 可得亚胂酸及其酸酐。胂酸用强还原剂还原, 可得偶胂化合物 RAs=AsR 。

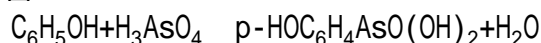
一烷基胂酸和二烷基胂酸通常可用迈尔法制备, 即由亚砷酸的碱金属盐与烷基卤反应:



式中 X 为卤素, 芳基胂酸可用巴特法制备:



此法也可用于制备杂环基胂酸, 如 3-吡啶基胂酸。芳基胂酸也可用芳胺与三氯化砷在有机溶剂中重氮化, 再用铜盐加速氮气的排除来制备。也可用酚或芳胺与砷酸作用制备:



胂酸酯可从它的银盐与适当的烷基卤反应制得, 胂酸酐 RAsO_2 可由胂酸加热脱水制得。

有些胂酸可用作药剂或药物中间体, 苯胂酸可做分析锆的试剂。

(黄耀曾)

升华

(sublimation) 固态物质不经液态直接转变成气态的现象,可作为一种应用固-气平衡进行分离的方法。有些物质(如碘)在固态时就有较高的蒸气压,因此受热后不经熔化就可直接变为蒸气,冷凝时又复成为固体(参见彩图插页第14页)。固体物质的蒸气压与外压相等时的温度,称为该物质的升华点。在升华点时,不但在晶体表面,而且在其内部也发生了升华,作用很剧烈,易将杂质带入升华产物中。为了使升华只发生在固体表面,通常总是在低于升华点的温度下进行,此时固体的蒸气压低于外压。

卤化铵也会“升华”,但其机理与一般的升华不同。加热时,由于卤化铵分解成气态的氨和卤化氢而气化,冷却时又重新结合成卤化铵而沉积下来,表现现象与升华一样,所以常把它归于升华,但其实质是不同的。

简史 人类对升华现象认识得很早,东晋(公元4世纪)时葛洪在《抱朴子内篇》中即记载有:“取雌黄、雄黄烧下,其中铜铸以为器复之……百日此器皆生赤乳,长数分。”这一段话描述了三硫化二砷和四硫化四砷的升华现象。明朝李时珍著的《本草纲目》(1596)载有将水银、白矾、食盐的混合物加热升华制轻粉(氯化亚汞)法。

方法 除了常压升华以外,还有:

真空升华 由于升华与固体蒸气压和外压的相对大小有关,降低外压可以降低升华温度,在常压下不能升华或升华很慢的物质可以采用真空升华。真空升华还可防止被升华的物质因温度过高而分解或在升华时被氧化。金属镁和钐、三氯化钛、苯甲酸、糖精等都可用此法提纯。

低温升华 1976年J.W.米切尔提出低温升华技术,即将温度和压力维持在升华物质的三相点以下,使它在很低的压力(几毫米汞柱)下升华,经冷凝后捕集在冷阱中而与杂质分离。此法操作简单,产品纯度很高,例如很难用一般方法提纯成高纯试剂的过氧化氢,用此法提纯,一次即可将钴、铬、铜、铁、锰、镍等杂质从1000纳克/毫升降至0.4~2纳克/毫升。

应用 升华除了用于物质的纯化外,还用于微量或痕量元素的分离和富集。为使痕量元素与基体分离,可将痕量元素升华,也可使基体升华。为了使分离完全,往往要通入某种气流(载气),这就成为挥发。载气可以是惰性的,也可以是化学活性的,它可与痕量元素作用,使之生成易挥发的物质,也可与基体作用而使基体升华。例如,1150℃时用氧气为载气,可将1纳克的硒从铜中挥发出来(分离装置见图)。

展望 微量元素升华和挥发的方法是20世纪50年代末提出来的,由于它的分离效率很高,受到了重视。带有痕量元素的载气可以不经冷凝直接进入原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱分析法和放射性测量等方法的检测系统。如果将被分离元素冷凝收集,还可与质谱法、X射线荧光光谱分析法、电化学分析法联用。

由于对许多元素和化合物在高温下的行为研究得不够充分,并存在着一些技术上的困难,特别在生产成套装置方面,本法尚未广泛采用。但随着被检元素的含量愈来愈低,将需要高效率的分离和富集方法,因此本法具有广阔的发展前途。

参考书目

K.Bachmann , Talanta , No.1 , p.29 , 1982.

(王应玮)

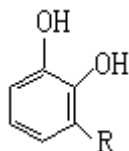
生漆

(lacquer) 从漆树上采割得到的乳白色乳胶状粘液。漆液接触空气后, 渐变为褐色, 终成黑色, 是优良天然涂料。

生漆在中国使用已有几千年历史。在周代已有对生漆课税的记载。目前中国的漆树盛产于湖北、贵州、陕西、四川等省, 此外, 近年来还在其他省区大面积种植。

生漆的涂膜, 坚硬而富于光泽, 具有耐久、耐磨、耐热、耐油、耐溶剂等优良性能, 非一般涂膜所能比拟。但生漆液对皮肤有刺激性, 能引起发痒或肿疮。

天然的生漆中含有漆酚、漆酶、含氮物质和树胶质, 此外还有一定水分。其中, 漆酚是生漆成膜的主要成分, 它是几种带有不同饱和度的脂肪烃侧基 (R) 的邻苯二酚的混合物 (结构式如左)。通式中 R 的碳原子数目为 15 或 17; 除饱和漆酚外, 其他侧基分别带有 1~3 个双键。



天然漆液去杂净化后, 即可直接用于涂膜。涂膜在吸氧干燥成膜过程中依赖漆液中的另一个成分即漆酶的催化作用。漆酶是一种含铜加氧酶, 其催化机理, 已基本为人们所了解。漆膜干燥过程需要在一定温度与湿度下进行, 干燥速度很慢, 近年来已采用化学改性等方法以加速干燥。

生漆或其改性物, 包括从生漆提取的漆酚及其衍生物, 均能溶于有机溶剂中, 并可调入颜料或有机色素, 制成色漆, 用于工艺美术品中。漆膜有很好的掩盖力, 亮度极好, 坚硬而有刚性, 可以雕挖、喷涂、镶嵌, 设计成多种工艺美术品。又因漆膜耐腐蚀, 所以能作为优良的防腐蚀涂膜。

(甘景镐)

生色基团

(chromophoric group) 也称发色团。为有机化合物中能发生颜色的某种原子基团(见基)，其特征吸收(见表)较少受化合物中其他原子或基团的影响。它们常是一些硝基-NO₂、亚硝基-N=O、偶氮

一些生色基团的特征吸收

生色基团	实例	溶剂	最强波长 (nm)	摩尔吸光系数
烯键	$C_6H_{13}CH=CH_2$	正庚烷	177	13000
炔键	$C_5H_{11}C \equiv CCH_3$	正庚烷	178	10000
			180	大
羰基	$CH_3C(=O)H$	正己烷	293	12
			204	41
羧基	CH_3COOH	乙醇	214	60
酰氨基	CH_3CONH_2	水	339	5
偶氮	$CH_3N=NCH_3$	乙醇	280	22
硝基	CH_3NO_2	异辛烷	300	100
亚硝基	C_4H_9NO	乙醚	665	20
硝酸酯	$C_2H_5ONO_2$	二氧己环	270	12

基-N=N-、羰基 $>C=O$ 、乙烯基-CH=CH-等含 π 键(见化学键)的不饱和基团。最早，“色”只指可见的颜色，现已扩大至近紫外区。

生色基团常用于鉴定化合物的特性。例如，含有未共轭羰基的醛和酮在280~290纳米处呈现一个摩尔吸光系数较低的特征吸收。当溶液中不出现这个吸收峰时，则认为不太可能存在羰基。

(李师鹊)

生物碱

(alkaloids) 旧称植物碱。为一类具有碱性的天然有机含氮化合物，通常存在于植物中，个别存在于动物体中。简单的生物碱中含有碳、氢、氮等元素，复杂的往往还含有氧；大都具有复杂的分子结构。生物碱难溶于水；味苦；具有旋光性；像氨一样，呈碱性，能与酸生成水溶性盐；有毒性。生物碱有明显的生理作用，在医药上常有独特的药理活性，例如，吗啡能安神，毛果芸香碱能治青光眼，奎宁能治疟疾。

(龚定金)

生物无机化学

(bio-inorganic chemistry) 又称无机生物化学和生物配位化学。为生物化学和无机化学间的边缘学科。主要研究生物体内存在的各种元素，尤其是微量金属元素与体内有机配体所形成的配位化合物的组成、结构、形成、转化，以及在一系列重要生命活动中的作用。生物体内存在有钠、钾、钙、镁、铁、铜、钼、锰、钴、锌等十几种元素，它们能与体内存在的糖、脂肪、蛋白质、核酸等大分子配体和氨基酸、多肽、核苷酸、有机酸根、 O_2 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等小分子配体形成化合物，主要是配位化合物。

生物无机化合物的类型 金属蛋白 为一类含金属元素的蛋白：含铁蛋白有血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素 C 等，其中铁除与卟啉结合成血红素基外（见金属卟啉），并与蛋白质链上某一个或两个氨基酸连接。血红蛋白和肌红蛋白分子中的血红素铁只与蛋白质链上一个组氨酸相连，尚有一个空的配位位置，能可逆地结合一个氧分子，具有运载和贮存氧分子的功能。细胞色素 C 中血红素基的铁原子与蛋白链上两个氨基酸残基相连，无载氧能力，是重要的电子传递体。

蓝铜蛋白是含铜的重要金属蛋白，其中铜仅与蛋白链上的氨基酸残基相结合，形成扭曲的四面体构型，呈显著的蓝色，如血浆蓝铜蛋白和质体蓝素，前者参与调节组织中铜的含量，后者是一系列生物过程中的重要电子传递体。

铁硫蛋白是含铁、硫原子的天然原子簇金属化合物与蛋白质链上半胱氨酸结合的金属蛋白，如植物型铁氧还蛋白是含 Fe_2S_2 原子簇的金属蛋白，其中每个铁原子分别与蛋白质链上两个半胱氨酸相连；细菌铁氧还蛋白含有 Fe_4S_4 原子簇，每个铁原子分别与蛋白质链上一个半胱氨酸相连。铁硫蛋白是生物体中重要的电子传递体，如铁氧还蛋白在叶绿体的光合作用和固氮酶的固氮过程中起传递电子的作用。

金属酶 许多金属蛋白能催化体内的化学反应，是生物体中的催化剂。金属原子与蛋白质结合较强的称金属酶，较弱的称金属激活酶。金属酶中金属原子常是活性中心的组成部分，如羧肽酶和碳酸酐酶都是锌酶，前者能催化肽和蛋白质分子羧端氨基酸的水解，后者能催化体内代谢产生的二氧化碳的水合反应。一系列的金属酶还含其他金属离子，许多氧化还原酶含价态可变的铁、铜、钼、钴等过渡金属元素，如固氮酶是含铁、钼原子的酶，由铁蛋白和铁钼蛋白组成，在生物体中能催化氮合成氨的反应。

维生素 B_{12} 和 B_{12} 辅酶 维生素 B_{12} 是钴原子和可啉的配位化合物，钴原子与可啉环中四个氮原子结合，在轴向又与联结于可啉环的一个核苷酸的苯并咪唑基相连，此外还与一个氰根配位。当氰根被另一个腺苷基代替时，即为 B_{12} 辅酶。 B_{12} 对机体的正常生长和营养、细胞和红细胞的生成以及神经骨髓系统的功能有重要作用。 B_{12} 的生理功能均以辅酶形式实现。

叶绿素 具有类似于卟啉环的结构，含有镁原子，其中镁与环的四个氮原子结合。在植物光合作用中，叶绿素能起将光能转变为化学能的作用。

离子载体 为一类能与碱金属、碱土金属等元素结合，生成脂溶性配位化合物，从而增大金属离子透过生物膜可能性的物质。离子载体有天然和合成的两种；天然离子载体如缬氨霉素等，能使正常情况下不易通过线粒体内

膜的钾离子得以顺利通过；合成的离子载体主要为冠醚，如二苯并 18-冠-6 为环状多醚，其中央空穴的大小，决定与金属离子配位的选择性。二苯并 18-冠-6 的碱金属配位化合物的稳定性有以下次序： $K^+ > Na^+ > Cs^+ > Li^+$

研究方法 生物无机化合物的模拟 含金属元素的生物无机化合物的功能常能用较简单的金属配合物或类似物来模拟，此种化合物称模型化合物。模型化合物常具有被模拟体系的结构特点或有一定的有关生物活性。通过模型化合物的研究，常能了解复杂的被模拟体系的结构与其功能间的关系。例如，曾合成一系列篱笆式、帽式、尾巴碱式的血红素，它们并无肽链，但能象血红蛋白、肌红蛋白一样可逆地结合和放出氧分子。通过模型化合物的研究，了解到血红素必须存在于疏水环境中，周围的位阻效应是保证血红蛋白、肌红蛋白可逆结合氧分子的条件，而其中的二价铁必须具有不被氧化成三价的必要结构因素。又如，通过对一系列铜与多肽配位化合物的结构和性质研究，了解到蓝铜蛋白分子中铜原子周围有扭曲的四面体配位，使蓝铜蛋白具有显著的蓝色和高的还原电势。模拟体系与天然体系总有差别，用模拟体系的研究结果来说明天然体系的结构、功能和机理时必须谨慎。

无机离子生物探针 用一些其他的金属元素替代生物无机化合物中的原有金属元素，从而用各种波谱方法来研究和确定体系的结构和作用。所用的金属离子称生物探针。用作探针的金属离子应与原有离子有相近的半径，并能保持原有体系的结构特点和一定的生物活性。例如，用半径与锌相近的钴离子作探针，代替羧基酶中的锌，从而根据含钴酶的光谱推断羧基酶中锌的配位环境；用锰离子做探针，根据含锰羧基酶的核磁共振谱确定了羧基酶中锌和一水分子或羟基相连。

金属离子的生理功能 在生物体中金属离子尚有许多重要的生理功能。金属离子参与细胞分裂、肌肉收缩、神经脉冲的传递等过程。金属离子对维持细胞壁结构、对脂蛋白膜加固有重要作用；金属离子还直接影响核糖体的结构，从而影响蛋白质的正常合成过程。

体内金属离子的种类及浓度失调，将影响正常的生命活动，如体内缺乏铁、铜、钴会引起贫血；镉离子过量与心血管病的发病有关；硒过量对肌体有毒，但过低能引起病毒诱发癌；先天性铜代谢障碍能引起威尔逊氏病。

为控制体内金属元素的正常含量，常用一些金属螯合剂（见螯合作用）来排除体内过量的金属元素。例如，1、2-二巯基丙醇可排除汞、铅、镉等元素；EDTA（乙二胺四乙酸）可排除多种有害元素及过量金属；青霉胺可治疗威尔逊氏病等等。某些金属配合物具有杀菌、抗病毒和抗癌等生物活性。其中顺式-二氯二氨合铂对生殖泌尿系统癌有较好疗效，它能抑制癌细胞中 DNA（脱氧核糖核酸）的复制。

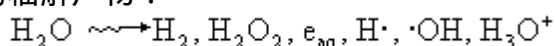
（唐雯霞）

生物物质辐射化学

(radiation chemistry of biomaterial) 辐射化学的一个分支, 研究生物物质体系 (分子、细胞、组织和整体) 吸收电离辐射后产生的化学效应。电离辐射和生物物质相互作用, 通过生物物质分子的激发或电离, 导致生命体可逆或不可逆的损伤。

生物分子的辐射效应 下图是活细胞的分子模型: 它可简化成溶质分子和水所组成的体系, 因为水是活细胞的主要成分。生物分子的辐射效应包括:

直接作用, 细胞中溶质分子直接从电离辐射吸收能量, 形成离子、激发态或超激发态。它们都是不稳定的, 通过多种类型的反应, 如分解、电子构型重排或离子-分子反应等, 形成稳定的损伤分子。酶和脱氧核糖核酸 (DNA) 有独特的生物活性, 电离辐射使这些分子丧失活性和生物功能, 这对于辐射生物效应是至关重要的。通过辐射化学研究, 可以弄清什么类型的分子损伤会关系到生物活性的丧失 (灭活)。间接作用, 射线首先直接作用于溶剂水分子, 形成水的辐解产物:



式中 e_{aq} 表示水化电子。在辐射径迹中产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq} 经再结合反应形成 H_2 和 H_2O_2 , 有些 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq} 自由基则逸出径迹, 提供了与溶质分子反应的可能性, 通过夺氢、分解或加成反应, 形成溶质分子的自由基。溶质分子自由基又继而进行二聚、加成、歧化或氢转移等反应, 最终得到稳定的损伤产物。

辐射对活细胞的作用 活细胞内因电离损伤的分子经过一定潜伏期 (几分钟乃至几天), 其辐射损伤会逐渐扩大, 直到最后发生可观察的辐射生物学现象, 诸如死亡、染色体畸变、有丝分裂延迟和突变等。在潜伏期中, 分子的原初辐射损伤通过下列中间过程进一步扩大: 偶合反应, 某些类型的分子辐射损伤通过偶合反应把损伤传递给其他类型分子, 如氨基酸、糖类、醇类等溶质的自由基和易还原的分子 (核黄素、三价铁离子), 在缺氧条件下能相互作用; 辐射损伤模板, 合成异常大分子, 合成 DNA、蛋白质都需用模板分子, 辐射损伤的模板分子可能将其损伤以生物活性的形式传递给新合成的分子结构, 使后者的活性与由未损伤模板所合成的大分子不再相同;

结构损伤, 活性细胞内的亚细胞水平结构, 包括染色体以及溶酶体等亚细胞器、内皮网、细胞膜等, 与细胞功能密切相关, 辐射损伤它们的组成分子, 对生物功能有即刻的影响; 多酶系统, 辐射损伤多酶系统, 影响着各步代谢的反应速率, 虽都不显著, 但各步的损伤呈加和或相乘效果, 导致最终出现明显的损伤扩大。以上四种损伤扩大过程相互作用, 形成可观察到的宏观辐射生物效应。

利用人工培养的哺乳动物的细胞进行辐射化学研究, 可排除其他类型细胞组织的干扰影响和体液因子的作用等。

参考书目

S.Okada, Cells, Radiation Biochemistry, Vol.1, Academic Press, New York, 1970.

(章吉祥)

生物学同位素效应

(biological isotope effects) 见同位素效应。

施塔尔，G.E.

(Georg Ernst Stahl 1660 ~ 1734) 德意志化学家和名医。1660 年 10 月 21 日生于安斯巴赫，1734 年 5 月 14 日卒于柏林。他曾经是炼金术的崇拜者，但后来改为学医。1684 年于耶拿大学读完医学。1694 ~ 1715 年任哈雷大学化学和医学教授。1716 年任普鲁士宫廷医生。施塔尔被认为是当时的第一流化学家。他的重大成就是 1703 年根据他的导师 J.J. 贝歇尔的燃烧理论提出了燃素说，该学说流行于 18 世纪。他还是最早进行氧化还原反应试验的化学家，又是冰醋酸的最初制造者。平生著述有 200 多种，主要有《化学基础》等。

(安家驹)

施陶丁格，H.

(Hermann Staudinger 1881 ~ 1965) 联邦德国有机化学家和高分子化学家。1881年3月23日生于沃尔姆斯，1965年9月8日卒于弗赖堡。1903年在哈雷大学获化学博士学位。1912年在瑞士的苏黎世联邦高等工业学校任教授。1926年在弗赖堡任教，直至退休。

施陶丁格是高分子科学的奠基人。于20年代，将天然橡胶氢化，得到与天然橡胶性质差别不大的氢化天然橡胶等，从而证明了天然橡胶不是小分子次价键的缔合体，而是以主价键连接成的长链状高分子量化合物。他还正式提出了“高分子化合物”这个名称；预言了高分子化合物在生物体中的重要作用。他提出了关于高分子的粘度性质与分子量关系的施陶丁格定律。至今，用粘度测定高分子的分子量，仍然是常用的方法。他在高分子科学理论方面有所创新，是纤维、橡胶、塑料等高分子工业生产的理论基础。施陶丁格因其在高分子化学方面的发现，获1953年诺贝尔化学奖。他创办了《高分子化学》杂志。共发表了600多篇论文和专著。

(贺溥)

施瓦茨，M.

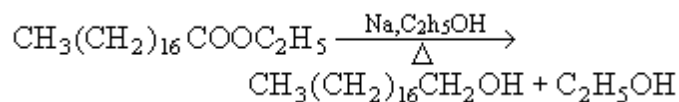
(Michael Szwarc 1909 ~) 美国化学家。1909年6月9日出生于波兰本津。1932年在华沙工业大学获化学工程师学位。1942年在希伯来大学获有机化学博士学位。1947年在曼彻斯特大学获物理化学博士学位，1949年因研究化学键离解能而获得科学博士学位；同年任该校研究员。1952年起，任纽约州立大学林学院教授，1956~1964年任研究教授。1964年纽约州立大学授予他杰出教授的称号。1969年后曾在国内外几个大学任教授或讲学。国外有几个大学曾授予他名誉博士学位。1967年至今，兼任美国纽约州立高聚物研究中心主任。为美国《聚合物科学杂志》高分子化学部分的顾问编辑。

施瓦茨研究的领域有：化学动力学、键的离解能、单体和自由基捕捉剂对于自由基的竞争反应、非水体系中过硫酸盐的引发过程、高分子化学反应、气相和液相中自由基的反应活性、笼蔽效应、光化学、负离子聚合、活的高分子、非质子溶剂中的离子和离子对、非质子溶剂中的电子转移反应、自由基离子化学等。施瓦茨在分子化学方面最著名的成就是首先研究了活的高分子，1956年发现了在负离子聚合反应过程中可使链终止反应停止进行，从而得到活的高分子负离子。用这个方法可制得多种嵌段共聚物（见嵌段共聚合）、其他“分子设计”成的高分子，以及单分散高分子等。

(杨士林)

十八碳醇

(1-octadecanol) 一种高级醇，分子式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$ 。无色蜡状固体；熔点 $59 \sim 60$ ，沸点 210.5 (15 毫米汞柱)，相对密度 $0.8124(59/4)$)；溶于醇、醚、苯和丙酮。十八碳醇可由巨头鲸油水解制得，也可用催化氢化(见催化氢化反应)或化学还原法制得，例如用钠和乙醇还原十八碳羧酸乙酯：



还可在烷基铝的作用下，通过控制乙烯的聚合反应制成。通常十八碳醇可代替十六碳醇使用，如在制药中用作分散剂，在化妆品中用作霜膏、乳化剂等；也可用于制作抛光剂、消泡剂、润滑剂等。

(周政)

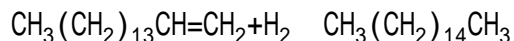
十六碳醇

(1-hexadecanol) 一种高级醇，分子式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ 。它最早由鲸蜡水解得到，故又称鲸蜡醇。十六碳醇为无色固体；熔点 50°C ，沸点 344°C ，相对密度 $0.8176(50/4)$ ；溶于醇、醚、氯仿，不溶于水。十六碳醇可用硼氢化钠还原十六酰氯制得。它在化妆品工业中可制作润肤剂，制药工业中用作乳化剂。

(周政)

十六烷

(hexadecane) 一种烷烃，分子式 $C_{16}H_{34}$ 。无色液体；熔点 $18.2^{\circ}C$ ，沸点 $287.149^{\circ}C$ ，密度 0.7733 克/厘米³。有多种异构体（见同分异构体），其中直链的十六烷由 1-十六烯催化加氢制备：



十六烷是测定柴油燃烧质量的标准物质（见十六烷值）。

（胡宏纹）十六烷值

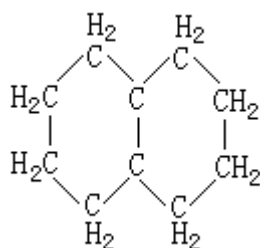
(hexadecane number) 评价柴油在柴油机中燃烧质量的指标。测定十六烷值的标准物质原为十六烷和 1-甲基萘，其十六烷值分别规定为 100 和 0。柴油在单缸柴油机中，在规定的工作条件下的燃烧质量如相当于某一组成的十六烷-1-甲基萘混合物，则柴油的十六烷值等于标准燃料中十六烷的体积百分数。近年来改用易于合成的 2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-七甲基壬烷 (HMN) 代替 1-甲基萘作标准物质，规定其十六烷值为 15。标准燃料的十六烷值用下式计算：

十六烷值 = $100 \times (\% \text{十六烷}) + 15 \times (\% \text{HMN})$ 例如含 35% 十六烷和 65% HMN 的混合物，其十六烷值为： $100 \times 0.35 + 15 \times 0.65 = 45$ 。十六烷值高的燃料在柴油机中发火快，升压均匀，柴油机工作平稳。现代柴油机燃料的十六烷值在 40 ~ 55 之间。加入少量的添加剂（如硝酸戊酯），可提高柴油的十六烷值。

烃的十六烷值的大小与其结构有关，其次序为：直链烷烃 > 烯烃 > 环烷烃 > 支链烷烃 > 芳烃，正好与辛烷值的大小次序相反，因为柴油机的工作方式与汽油发动机不同。在柴油机中，空气在汽缸中压缩到一定程度后喷入柴油，利用压缩产生的热使油着火燃烧，而在汽油发动机中则是将汽油蒸气与空气的混合物在汽缸中压缩到一定程度后，用火花塞点火燃烧。

（胡宏纹）

十氢化萘

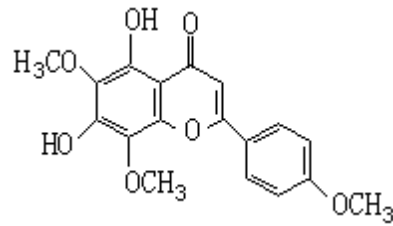


(decalin) 一种双环环烷烃，分子式 $C_{10}H_{18}$ 。它的两个六元环共用两个相邻的碳原子。由于两个环的相互位置不同，有两种几何异构体（见几何异构）。它们都是无色液体，反-十氢化萘的熔点 -30.4 ，沸点 187.2 ，相对密度 0.8699 ($20/4$)；顺-十氢化萘的熔点 -43 ，沸点 195.6 ，相对密度 0.8965 ($20/4$)。工业上由萘在镍催化剂存在下进行催化加氢（见催化氢化反应）制得，得到的是两种异构体的等量混合物。混合物为无色、有樟脑气味的液体，不溶于水，能与乙醚、苯、氯仿等溶剂混溶；可用作涂料的溶剂或用来提取脂肪和蜡，并可与苯和乙醇配成混合物，作为内燃机的燃料。

反、顺-十氢化萘的制得，在有机化合物的结构理论上起着十分重要的作用。这两个异构体不能自由转变，要经过一个位垒。它们的稳定性是由于两个环所共用的两个碳原子虽然用单键相连，但不能自由旋转。

(胡宏纹)

石吊兰素



(nevadensin) 中国民间草药石吊兰的有效成分之一，分子式 $C_{18}H_{16}O_7$ 。石吊兰素为黄色针状结晶，熔点 $195 \sim 196$ ，其结构为 5,7-二羟基-4,6,8-三甲氧基黄酮。石吊兰素在体外有抑制结核菌的作用，临床上初步用石吊兰素治疗颈淋巴结核患者，未发现明显的副作用，现仍在试用中。

(朱元龙)

石房蛤毒素

(saxitoxin) 一种海洋毒素，最早从阿拉斯加的贝类中分离得到，后来发现贝类的毒素来自它们的食物双鞭毛藻类。这些藻类广泛分布在世界各大洋，在温暖季节爆发性开花繁殖，把海水染成不同的颜色，称之为“赤潮”。“赤潮”的主要毒素就是石房蛤毒素。石房蛤毒素是海洋天然有机化合物中第一个被发现的无定形的二盐酸盐。分子式 $C_{10}H_{17}N_7O_4 \cdot 2HCl$ ；比旋光度 $[\alpha]_D^{25} +130^\circ$ (水)；溶于水；对酸稳定，如果 pH 值升高会迅速降解。它用亚当斯催化剂(以氧化铂为主的氢化催化剂)催化氢化，得二氢石房蛤毒素，其毒性完全消失；在羟基型离子交换树脂上吸附很强，故用缓冲液冲洗能除去大部分杂质和金属离子。该毒素能引起麻痹性中毒，最终因呼吸衰竭而死亡。

(龙康候 林永成)

石棉

(asbestos) 一类纤维状矿物，包括两种：温石棉(或纤维蛇纹石)，化学式 $(\text{HO})_6\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；角闪石棉(或透闪石)，化学式 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 。这两种石棉结构相似，都是双链状(或带状)结构的天然硅酸盐。一般来说，温石棉的纤维比角闪石棉的纤维坚韧，挠性强。石棉具有高度耐火性、电绝缘性和绝热性，是重要的防火、绝缘和保温材料。

(龚毅生)

石墨

(graphite) 晶态单质碳的一种变体，是金刚石的同素异形体，常以矿物形式存在于自然界。石墨为灰黑色不透明晶体，有金属光泽；密度 2.25 克/厘米^3 (20°C)； 3850°C 升华；莫氏硬度 1.5，质软有润滑性；能导电导热，石墨是单质碳的热力学稳定变体，其标准生成焓比金刚石低 1.9 千焦/摩尔 。在催化剂存在下，石墨在 $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ 高温和 $5 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ 大气压下可转变成金刚石。

石墨的化学性质较金刚石稍活泼，在常温下，石墨对化学试剂显惰性，在空气中加热到 690°C 左右被氧化成二氧化碳，在一氧化铅 PbO 或三氧化二铋 Bi_2O_3 催化剂存在下氧化速率加快。石墨能与熔融的或蒸气状态的金属钾（或铷、铯）作用，形成蓝色的 C_{24}K 、 C_{36}K ，灰色的 C_{48}K 、 C_{60}K ，或青铜色的 C_8K 。在加热下，石墨能被强氧化剂如浓硝酸、浓硫酸、高氯酸或高锰酸钾等氧化成棕色、黄色或绿色的石墨氧化物（又称石墨酸），在石墨氧化物中含有非整比的碳、氢、氧。石墨在 700°C 时可被氟直接氟化成四氟化碳，但在 450°C 只能生成一种惰性疏水的灰色或白色固体 $(\text{CF})_n$ 。

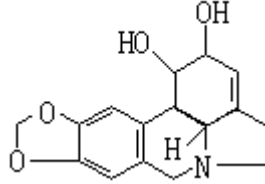
石墨晶体属六方晶系片层结构。在石墨晶体（见图）中，碳原子以 sp^2 杂化轨道和邻近的三个碳原子以共价单键结合（ $\text{C}-\text{C}$ 键长 141.5 皮米 ），排列成六角形环平面网层，在平面网层间以分子间力联结成互相平行的片层结构，在平面网层内，每个碳原子以其剩下的一个 p 电子与其他碳原子的同样 p 电子形成大 π 键（见离域键），这些 p 电子可在整个片层平面上自由流动。

石墨在工业上大量用于电极、电刷、套筒轴承、密封圈、冶金模、坩埚等，还用来制造化学反应器内衬，热交换器、泵、管、阀和其他工艺设备的零部件，浸渍树脂后用作抗渗物质。石墨还能用作电子管的阳极和栅极、反应堆的慢化剂和反射层材料、火箭发动机喷管和导弹方向舵片。石墨粉可做固体润滑剂、颜料和铅笔芯。

（龚毅生）

石蒜碱

(lycorine) 一种异喹啉生物碱，分子式 $C_{16}H_{17}NO_4$ 。它广泛存在于石蒜科植物中。1897 年 K. 莫里希马首先从红花石蒜根中分离得到石蒜碱。



石蒜碱熔点 $275 \sim 280$ (分解)，比旋光度 $[\alpha]_D^{16} -129^\circ$ (98%乙醇)；稍溶于乙醇、乙醚，不溶于水。其盐酸盐为长针状结晶，熔点 217 (分解)， $[\alpha]_D^{20} +43^\circ$ 。若带一分子结晶水，熔点则为 206 。

石蒜碱有较显著的催吐作用，效力比吐根碱强，而不如阿朴吗啡，毒性较小；有祛痰作用。石蒜碱经氢化后生成二氢石蒜碱，后者具有较强的抗阿米巴痢疾作用，且毒性较小，已供临床使用。石蒜碱制成的内胺盐在动物身上表现出抗肿瘤作用。中药铁色箭、乌蒜具有祛痰催吐作用，主要由于含有石蒜碱。

(朱元龙)

石盐

(halite) 又称岩盐，是氯化钠矿物的总称。硬度为 2~2.5 (莫氏)，密度 2.1~2.2 克/厘米³；易溶于水。石盐主要产于气候干旱的内陆盆地的盐湖，或产于与海洋隔绝的浅水海湾和古海洋形成的地下矿床。它常与钾石盐、光卤石、石膏、芒硝等矿物共生或伴生。石盐按产源分为海盐、池盐、井盐等。中国石盐资源丰富。

石盐主要成分为氯化钠，还常含溴、铷、铯、镁、钙、锶等元素，以及气泡、卤水、泥质、有机质等包裹体和机械混入物。石盐常因含有各种杂质而有不同颜色。含多量包裹体呈现白色，含泥质细粒呈现灰色，含氢氧化铁呈现黄色，含氧化铁呈现红色，含有机质呈现褐色或黑色，含钾的放射性核素呈现蓝色。无色透明的石盐比较少。

石盐除供食用外，还可用来生产氯气、金属钠、烧碱、纯碱、盐酸等化工产品。

(刘翊纶)

时间分辨光谱

(time-resolved spectrum) 一种能观察物理和化学的瞬态过程并能分辨其时间的光谱。在液相中, 很多物理和化学过程, 如分子的顺-反异构和定向弛豫、电荷和质子的转移、激发态分子碰撞预解离、能量传递和荧光寿命, 以及电子在水中溶剂化等, 仅需 10^{-8} 秒就能完成。只有在皮秒激光脉冲实现后才有可能及时地观察这些极快过程。1966 年第一次利用锁模 Nd^{3+} YAG 激光器获得了皮秒的超短光脉冲。近年来又利用声光调制锁模染料激光器获得 10^{-11} 秒的光脉冲。利用光学延迟 (10^{-9} 秒/30 厘米) 或同时泵浦两台染料激光器, 可准确地控制泵浦和探测激光脉冲的时间间隔。利用脉宽为 4 皮秒的 297 纳米的线偏振激光, 可将反式 1,2-二苯乙烯泵浦到第一单重激发态的某一特定振转能级。由于偏振光的作用, 迫使激发的振转态分子按一定方向排列, 因而它的发射和吸收也具有偏振性, 当它们还来不及与周围分子发生碰撞时, 用第二束 594 纳米的偏振光脉冲经皮秒光学延迟, 进行探测。根据探测光偏振度的变化, 便可知道分子内的能量传递过程。实验发现, 被激发的振转分子的寿命为 24 皮秒。如果这种分子被吸附在固体表面上, 则激发后寿命仅有 3 皮秒。将顺式-1,2-二苯乙烯溶于正己烷中, 用脉宽仅为 0.1 皮秒的 312.5 纳米光脉冲泵浦, 然后用光学延迟的 312.5 和 625 纳米光脉冲分别进行探测, 发现顺式体在紫外线作用下首先生成寿命为 3 皮秒的中间体, 然后过渡到寿命为 1.35 皮秒的电子激发态, 最后才转变为反式体。这样便及时地跟踪了分子在光作用下异构化的动态过程。用脉宽为 5 皮秒的 530 纳米的光脉冲将溶在四氯化碳中的碘分子离解为原子, 然后用同样激光脉冲经衰减和光学延迟后来探测重新生成的碘分子的吸收。这样及时地观察到碘原子逃出液相“笼”进行重合所需的时间为 140 皮秒。用 355 纳米皮秒光脉冲来激励在聚苯乙烯共聚膜中的 2-羟基苯并三唑分子, 并用超快条纹照相机记录激发态分子发出的荧光, 发现在激励后 10 皮秒, 才出现持续时间为 29 皮秒的红光。这是由于激发态分子内质子转移形成新的分子而发出的辐射。

在气相中, 由于分子间作用较弱, 小分子之间的传能和反应所需的时间大都在纳秒到毫秒数量级, 使用输出脉宽为 10 纳秒的准分子激光和染料激光来进行泵浦和探测, 就能研究分子传能和基元化学反应过程。

激光光解可得到反应性很强的自由基碎片。如果在自由基产生后的不同时间内用第二束激光来激励自由基, 就能获得它的激光激发谱。这样, 就能准确知道, 在不同时间内自由基的相对粒子数和振动转动布居, 从而同时获得自由基的化学反应速率和能量传递速率。对于不发射荧光的分子, 可以使用多光子电离、吸收等方法进行测量。

(楼南泉)

实验式

(empirical formula) 用化学符号表示化合物中各元素原子比例的化学式。例如，乙烯的实验式是 CH_2 、苯的实验式是 CH 。这种式子可由化合物组成的实验数据和原子量求得。例如，实验测定苯含碳 92.3%，含氢 7.7%，又知碳的原子量为 12.011，氢的原子量为 1.00794，由此可求得 C 和 H 的原子比是 1 : 1；

$$\frac{\text{C}}{\text{H}} = \frac{92.3/12.011}{7.7/1.00794} = \frac{7.7}{7.7} = 1$$

所以苯的实验式是 CH ，它只表明 C 和 H 两种元素的原子比，并不表明苯分子由几个 C 原子和几个 H 原子组成。若再测定苯的分子量为 78，就可求得苯的分子式为 C_6H_6 ，它表示苯分子由 6 个 C 原子和 6 个 H 原子组成。一般，一种分子式代表一种化合物，而一种实验式往往可以代表几种化合物。例如，乙炔的分子式是 C_2H_2 ，而它的实验式与苯相同，也是 CH 。乙烯 C_2H_4 、丙烯 C_3H_6 和丁烯 C_4H_8 是三种不同的化合物，分子式各不相同，但它们的实验式都是 CH_2 。

(华彤文)

食品辐照保藏

(radiation preservation of food) 利用 射线或高能 (低于 10 兆电子伏) 电子束辐照食品以达到抑制生长 (如蘑菇) 、防止发芽 (如马铃薯、洋葱) 、杀虫 (如粮食、干果) 、杀菌 (如肉类等) ，便于长期保藏的目的。(参见彩图插页第 31 页)

食品辐照保藏起始于 1943 年 , 到 1983 年已有 60 多个国家对 200 多种食品进行了广泛的辐照研究。1980 年 10 月 , 国际性的辐照食品卫生安全性联合专家委员会根据长期对辐照食品的毒理学、营养学和微生物学研究 , 以及辐射化学分析结果得出结论 : “ 任何食品经辐照保藏 , 其平均吸收剂量低于 1 兆拉德 (10^4 戈瑞) 时 , 不会产生毒害 , 因此对上述剂量下处理的食品可不再要求做毒理学试验 ” 。1983 年 7 月 , 联合国粮农组织和世界卫生组织的食品法典委员会推荐了上述建议。该建议大大促进了食品辐照的实际应用。但各国政府仍采取具体食品审批的方法 , 近年来批准的品种和速度都增长较快。截至 1985 年 8 月止 , 有 31 个国家总共批准了 76 种辐照食品可供人类食用 , 其中无条件批准 52 种 , 占 68.4% 。

控制辐照食品质量的最重要的因素是食品的吸收剂量。所用剂量既要灭菌杀虫又要减少食品本身产生的化学变化 , 保持原有的质量。部分食品辐照适用的剂量范围见表。

一些可应用或已应用的食品辐射加工的剂量范围

目的	作用	建议的剂量范围 (10 ⁴ Gy)
肉、鱼和其他非酸性食品的长期保藏	败坏性微生物和病原体，物别是肉毒杆菌的钝化	4 ~ 6
供实验室试验动物食用的“特殊无病原体”食物	全部污染物的高度钝化	1.0 ~ 2.5
防止加有香料或其他调味品的食品污染	减少全部污染物数	1.0 ~ 2.0
延长在 0 ~ 4 冷藏的各种食品的贮藏期	减少有关败坏性微生物数 (物别是有生长力的)	0.1 ~ 1.0
防止食品中毒	沙门氏菌的钝化	0.5 ~ 1.0
水果和蔬菜的保藏	减少霉菌和酵母数	0.1 ~ 0.5
延缓蘑菇在贮藏中的不良变化	影响生化机理	0.01 ~ 0.25
控制寄生虫	肉中旋毛虫和囊尾蚴的钝化	0.01 ~ 0.20
谷物的灭虫和防止贮藏损失	杀灭昆虫及虫卵等	0.01 ~ 0.20
延长块根植物的贮藏期	抑制发芽的生化机理	0.01 ~ 0.02
在种子或植物中产生所需的变异	生化变化	0.001 ~ 0.02

虽然许多国家都陆续批准了数十种辐照食品可以商品化，但仍遇到了困难，这主要是消费者对辐照食品的恐惧心理。为了推动辐照食品的商品化，必须保证辐照食品的质量以取得信誉，并向消费者做好宣传工作。

参考书目

P.S.伊莱亚斯和 A.J.科恩主编，陈祖荫译：《主要食品成分的辐射化学》，原子能出版社，北京，1982。(P.S.Elias and A.J.Cohen, ed., Radiation Chemistry of Major Food Components, Elsevier, Amsterdam, 1977.)

(刘钰铭)

食盐

(edible salt) 主要成分为氯化钠 NaCl 。一般粗盐中还含有氯化镁 MgCl_2 、硫酸镁 MgSO_4 、氯化钙 CaCl_2 、硫酸钠 Na_2SO_4 等可溶盐, 另外还有泥沙和其他不溶性杂质。海洋和盐湖是食盐的主要来源, 海水中约含氯化钠 2.7%, 有些盐湖如美国的大盐湖和约旦边境的死海中, 湖水含氯化钠高达 23%。食盐还存在于盐湖的沉积物中, 如中国班戈等湖区, 食盐主要存于沉积物。

将粗盐溶于水中, 去除不溶性杂质, 再加精制剂如烧碱、纯碱和氯化钡等, 使 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等可溶性杂质变成沉淀, 过滤除去, 最后用纯盐酸将 pH 调节至 7, 浓缩溶液即得纯氯化钠结晶, 称精盐。

氯化钠是人体细胞液和血液的组分, 是生命不可缺少的物质。缺少食盐会患缺钠症, 发生口渴、恶心、肌肉痉挛、神经紊乱等症状, 甚至引起死亡。过量食盐会引起高血压。食盐除食用外, 还可做食物防腐剂和化工原料。

(刘翊纶)

示波极谱法

(oscillographic polarography) 用阴极射线示波器观察或记录极谱曲线的极谱法(见极谱法和伏安法)。此法又分两种:线性变位示波极谱法和交流示波极谱法。根据国际纯粹与应用化学联合会的建议,前者称为单扫描极谱法,后者称为示波极谱法,又称海洛夫斯基-福里伊特法。前者是控制电位极谱法,后者是控制电流极谱法,本文介绍后一种方法。

装置共有三种(图1),可得到三种电位曲线:

装置1得到电位-时间曲线。将220伏交流电通过1兆欧的高电阻送入电解池,其中有两个电极:一个是面积较小的微电极,常用的是悬汞电极和汞膜电极,有时也用滴下时间长的滴汞电极;另一个是面积比较大的电极,通常是镀汞银电极、汞池电极或钨电极。为了使微电极的电位变化限制在0~-2伏,在交流电压上再叠加一直流电压,其值约为1伏。电解池中所使用的支持电解质的浓度比经典极谱法大10倍左右,以降低电解池的内阻。由于外线路中的电阻很大,交流电的高电压几乎全部落在高电阻上,通过电解池的交流电流的振幅是恒定的,与电解池的反电动势的大小无关。示波管的垂直偏向板和两个电极相连,在水平偏向板上用锯齿波扫描,当扫描电压与交流电压同步和使用面积固定的微电极时,荧光屏上出现稳定的电位-时间曲线。

当溶液中不含任何能在电极上起反应的物质时,通过电解池的电流只有充电电流,这时得到的电位-时间曲线如图2a所示。这是交流电正弦波的电位曲线。当溶液中只有支持电解质(如1M氢氧化钾)时,则电位-时间曲线的底部和顶部出现水平部分(图2b)。底部的水平部分是由于汞的氧化和还原,顶部的水平部分是由于 K^+ 被还原和 $K(Hg)$ 被氧化。总之,电极上的氧化还原反应使电位稳定下来,在电位随时间的变化中出现“时滞现象”。溶液中含有能在电极上发生氧化还原的物质(如 Pb^{2+})时,则电位曲线上出现折扭(图2c),在电位-时间曲线两边的同一电位出现两个折扭,表示电报上的氧化还原反应是可逆反应。装置2得到的是电位-时间($E-t$)曲线的

微分曲线,即 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线,由于加了一个RC微分线路, $E-t$ 曲线上的折扭变成 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线上的切口,如果 $E-t$ 曲线上折扭的长度代表起反应物质的浓度,

则切口的深度代表被测物的浓度。

如果将电极上的 $\frac{dE}{dt}-t$ 变化(图1)加到示波管的垂直偏向板上,再将电极上的 $E-t$ 变化加到水平偏向板上(图1),就得到 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线。 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线上的切口同样出现在 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线上,切口的深度代表起反应物质的浓度。

如果在同一电位出现上下两个对称的切口,则表示电极上的氧化还原反应的可逆性很好。

图3所示的示波极谱图($\frac{dE}{dt}-E$ 曲线)可用于鉴定物质,但灵敏度不很

高，只能测至 10^{-5}M 。它还用于指示滴定终点，这样的容量分析方法称为示波极谱滴定法（或交流示波极谱滴定法），由于它用目视法而不用作图法求得终点，较为简便。

（高鸿）

试剂品级和提纯

(grades and purification of reagents) 化学试剂在分析化学中的应用极为广泛，试剂的品级与规格应根据具体情况和要求加以选择。有关试剂品级的规定，世界各国都有不同的标准。由于化学试剂品种繁多，用途也不同，试剂品级的等级划分方法也很不一致。中国现行的国家标准(GB)中，将一般试剂划分为三个等级：一级试剂为优级纯，通常使用绿色标签；二级试剂为分析纯，使用红色标签；三级试剂为化学纯，使用蓝色标签。对不同的试剂，等级划分标准不完全一致。一般情况下，定级的根据是试剂的纯度(即含量)、杂质含量、提纯的难易以及各项物理性质(如沸点、熔点、比重、折射率、水中溶解度和不溶物等)加以确定。对于某些具有特殊用途的试剂，通常根据其用途来定级，例如光谱分析试剂(或称光谱纯试剂)、容量基准试剂、色谱分析试剂(或称色谱纯试剂)、pH标准试剂、热值标准试剂和高纯试剂等不同规格。

由于化学试剂品种多，每种试剂不可能同时都具有多种品级和规格。在实际工作中，有时候不可能得到所需纯度或品级的试剂。因此，如何提纯试剂，对用户来说也十分重要。试剂提纯的方法很多，对于不同的试剂，应选择合适的提纯方法。目前，常用的有以下几种：

蒸馏 对于易挥发的液体或固体试剂，如各种常用的无机酸、有机溶剂等，蒸馏是最常用的提纯方法。根据被提纯物质沸点的高低，可选用常压或减压蒸馏法进行提纯。

再结晶 这是提纯试剂最常用的方法之一，适用于大多数固体试剂，再结晶方法使用的关键是选择好合适的溶剂(见重结晶)。

升华 对于某些易升华的试剂，如碘、萘、8-羟基喹啉等，此法最简便。

溶剂萃取 也是提纯试剂的一种重要手段，实际操作时，无论将母体或杂质萃取到有机溶剂相中，均可达到提纯的目的(见溶剂萃取)。

离子交换色谱分离 这是一种新型的高效提纯方法，例如，用阴离子交换树脂很容易将盐酸中的铁(FeCl_4^-)吸附分离。它是一种具有广阔前景的分离提纯试剂的有效方法(见离子交换)。

纸层析 某些特殊用途的贵重试剂，如紫外-可见分光光度法用的显色剂等用上述各种方法一般很难达到提纯目的，而采用纸层析可以取得满意的效果。不过，由于滤纸的负载量小，提纯效率较低，只适用于某些贵重的或特殊的试剂提纯(见薄层层析)。

其他方法 除上述各种方法外，还可采用电渗析、区域熔融、离子交换膜等特殊手段来分离提纯化学试剂。

(沈含熙)

试样分解

(decomposition of samples) 湿法分析中将试样内的被测组分转入适当溶液中的过程。分解试样时, 应注意: 分解试样应合理地快而有效; 不应腐蚀容器; 不应引入会干扰以后分析的任何物质, 除非这种引入物是易于除去的; 不应引入过量的盐, 即使这些盐是相对惰性的, 也不应引入太多; 不致引起任何组分的损失, 除非是试样中那些不要求分析的组分; 最好不用不寻常的设备。

水溶法 凡是用水可以完全溶解或部分溶解的试样, 都应该用水溶解, 将水溶部分单独进行分析。

酸溶法 不溶于水的试样, 可用酸溶。因为酸对金属、氧化物和盐类都是有效的溶剂, 且过量的酸通常可以挥发除去。此外, 在酸溶过程中, 由容器腐蚀引起的污染通常较少。酸难溶的试样, 才加助熔剂进行熔融分解。熔融法常常引入难于除去的某些不需要的物质。最好能把分解试样和分离步骤结合起来, 这样可简化分析手续。

通常将盐酸、氢溴酸、氢氟酸、磷酸、稀硫酸、稀高氯酸称为非氧化性酸。这些酸可以溶解电位序在氢以前的各种金属、多种氧化物和盐类, 如碳酸盐、硫化物、磷酸盐等。能与金属离子形成可溶性络离子(例如氯合或氟合络离子)的酸, 有助于分解反应, 故最常用盐酸溶样。20世纪50年代, 中国学者郭承基曾系统地研究过用磷酸溶矿。他发现磷酸是非常强的溶剂, 几乎所有(90%以上)的矿物都能溶解, 且矿物溶于磷酸后, 几乎所有元素都进入溶液。对于某些元素(例如铬、铁、锰、铀等)来说。用磷酸溶矿可以容易地区别出它们在矿物中的存在状态。为了溶解硫化物矿, 可在浓磷酸中加入硝酸铵和氯化铵助溶。用酸溶解各种氧化物时, 除试样的化学组成外, 各组分的结晶构造也有影响。通常, 水合氧化物易溶于非氧化性酸(如盐酸、氢溴酸), 但经高温灼烧的某些氧化物, 如氧化铝、氧化铍、氧化锆等则很难溶。对硅酸盐岩矿试样或玻璃、水泥、陶瓷等, 当不需要测定硅含量时, 常用氢氟酸加硫酸或氢氟酸加高氯酸在铂坩埚中分解试样。对某些难溶试样(如锆英石、绿柱石等)还必需把它们磨得很细并经长时间处理, 才能溶解。

氧化性酸包括硝酸、热的浓硫酸及热的浓高氯酸。用硝酸溶样时, 锑和锡都成为不溶性的酸而分离析出。由浓硝酸和浓盐酸按不同体积比配成的王水、逆王水或所谓“红酸”, 对不锈钢等难溶合金及金、铂等都是良好的溶剂。王水等可在玻璃容器中溶样。铌、钽、钛、锆、钨、钼等金属以及它们的碳化物、氮化物、硼化物等不溶于王水, 但易溶于浓硝酸和浓氢氟酸的混合酸中, 这是由于氟离子和这些金属有强的络合作用, 此时, 宜采用铂坩埚作容器, 切不可混入氯离子。

氧化性酸都是硫化物的良好溶剂。高氯酸堪称多面手, 它的稀溶液或冷的浓溶液并无可觉察的氧化能力。浓的高氯酸加热后成为强有力的氧化剂, 能有效地分解有机物和氧化多种无机物质, 尤其是当有少量钒盐或铬盐作催化剂时, 功效更高。

用酸加热溶样时应注意: 不少易挥发组分如二氧化碳、硫化氢、磷化氢和多种卤化物(如四氯化锆、二氯化汞、三氯化锑、四氯化锡), 以及某些氧化物如氧化铍等会挥发损失。当这些组分需要分析时, 必须采取适当措施。

熔融法 酸不溶性物质只能采用熔融分解的方法。非氧化性的碱性助熔

剂有碳酸钠（或钾）、硼砂和氢氧化钠（或钾）。采用前两种助熔剂时，可在铂坩埚中熔融；但氢氧化钠（或钾）会腐蚀铂坩埚，只能采用镍坩埚、银坩埚或金坩埚，最好采用锆坩埚作容器。将温度控制在 500 以下，从坩埚中引入的杂质相对少些。

无水碳酸钠是最常用的助熔剂，熔融后，可将不溶性硅酸盐转化成硅酸钠和碳酸盐。熔块加酸处理时，二氧化碳逸去，水合硅酸沉淀析出，金属离子转入溶液。如试样中不含硅，则最好将熔块溶于水中。这样常可使 Al()、Mo()、W() 等和 Fe()、Ti()、Zr()、Ta() 等很好地分离。在测定硅酸盐岩矿中的碱金属时，氧化钙半熔法是常用的方法。

最有效的碱性氧化性助熔剂是过氧化钠，由于它的腐蚀性极强，除低温半熔外，不能使用铂坩埚。镍坩埚、银坩埚、金坩埚虽都可用，但最好用锆坩埚。应尽量在低温熔融（约 650 ），使坩埚少受腐蚀。也可采用熔融碳酸钠作衬里的办法，以保护坩埚。近年来，还常采用铂坩埚半熔的方法。事先严格校正高温炉的温度计，将试样和过氧化钠均匀拌和，放入铂坩埚中，然后在 500 ± 10 半熔 30 分钟，铂坩埚耗小于 1 毫克。

焦硫酸钾是酸性助熔剂，其优点在于它不腐蚀瓷坩埚或石英坩埚，对金坩埚或铂坩埚的侵蚀也不严重，可用来分解难溶的氧化铍、氧化铝、氧化钛、氧化钽、氧化锆等。熔融温度不宜过高，只要将熔体保持在液态即可，否则，二氧化硫损失过多，留下中性硫酸钾，即失去分解试样的能力。还有一种较少使用的酸性助熔剂是三氧化二硼，它的优点在于：熔融分解试样以后，熔块用经干燥的氯化氢气饱和过的甲醇处理，并加热，硼即以硼酸甲酯形式挥发除去，残渣为二氧化硅和原先存在于试样中的各种金属的氯化物，可按常规方法分析。这种熔融分解方法不至于给试样溶液带进不必要的外来组份。

参考书目

H.H. Willard and C.L. Rulfs, Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 2, Interscience, New York, 1961.

（郑用熙）

试样准备

(methods of sampling) 包括取样和试样制备两步。前者是指从大量物料(分析对象的总体)中取得其中有代表性的一小部分,即在误差允许范围内,这一小部分试样应能代表大量物料的组成。后者是把按一定程序取得的仍然颗粒较大的试样,经过破碎、缩分、研磨、过筛等步骤,制备成适合于作分析用的试样。通常把试样准备称为分析的基础,这是因为分析结果是否准确,基于试样代表性的好坏。

随机取样法 在随机取样中,总体的每一部分将以相等的机会在试样中出现。分析对象可分均相的和非均相的两大类。对均相物料,例如混合良好的气体或液体,以及纯金属等,随机取样通常比较容易。但是对非均相物料,例如由多相组成的固体,常常由于某种特定组分的含量在各个相中并不相同(像金可以成为很小颗粒散布在石英母岩或其他伴生矿石中),随机取样就较困难。非均相物料如果成堆放置,常常会发生偏析。例如一个煤堆,较大的煤块容易滚落到锥体的边上,细煤粉又会被风吹跑,而小颗粒物质则趋向于沉落在煤堆的下面。一旦煤堆已经形成,如果不将整个煤堆加以细分,几乎就不可能制定出一种有代表性的取样方法。所以较好的办法是直接从传送带上取煤样。对于离散型的试样,例如小药片或瓶装物品,则把 n 组单元粉碎混合,然后再对混合了的各组进行 n 次分析,要比分别分析 n 个单元所得结果更加精密。

取样误差包括随机误差和系统误差,但它们之间总是不容易区分。采取比例足够大的试样,颗粒要足够细小,而且经过很好的混匀,可以将随机误差减小到可接受的数值。

对于固体颗粒来说,从一个大堆中随机取样的必要重量,受以下几种因素影响:颗粒之间组成上的变化;所要求的分析准确度;颗粒大小。不论哪个因素增大,取样的必要重量都要随之增加。当两类颗粒在组成上几乎没有差别时,取样误差就变得无足轻重。两类颗粒在组成上的相对差值越大,则必须把颗粒研磨得越细,才能使1克称样中含有足够多的颗粒数,使取样误差不致于超过给定的值。当要求的分析准确度由1%误差提高到0.1%误差,即提高10倍时,则称样中所包含的最低颗粒数就要求增大100倍,即颗粒必须研磨得更细。

试样的制备 一般说来,无机物料的颗粒,粉碎、研磨到能通过100目筛孔已经足够。有时,为了保证试样的代表性和易于溶解,也可以把颗粒再粉碎得更细些。但要制备通过100目的试样,原始取样的物料重量必须很大,通常以千克计或数十、数百千克。这些原始取样都是根据分析的目的,按照一定程序,从分析对象总体中抽取的。这些原始取样物料,要经过粉碎、研磨、缩分等手续。应当注意的是,在用机械进行粉碎和磨细时,机械磨损有时会污染试样。粗粒样品的缩分,常常采用能使颗粒作随机分布的缩分机械。原则上,在每一阶段中从试样分出的颗粒数目应当比较接近。

小规模破碎不用机械设备,可使用手工工具,例如用锤子在铁砧或硬质钢板上打碎样品,或用硬质钢杵和硬质钢钵粉碎试样至约1毫米大小。用粗筛筛出颗粒小于1毫米的,再将未过筛的粗颗粒试样放回原钢钵中进一步破碎。最后,所有的试样都通过筛网后,小心加以混匀,按连续四分法继续研磨。所有这些操作应避免碎片和粉末的溅失,也不应任意弃掉样品的任何

部分。

最后阶段，通常是将稍粗的试样用玛瑙研钵和杵研磨至 100 目或更细。也常用球磨机进行细碎，球磨机的球珠通常由碳化钨、碳化硼等特硬耐磨材料制成。将磨碎的粉末间歇地通过固定在塑料架上的尼龙网筛（100 筛目，如有必要可更细些）上过筛，未通过筛的部分重新放回研钵进一步研磨，直至全部过筛为止。筛出的粉末收集在蜡光纸上，采用滚动法，即提起一角，使试样滚到对角，以便很好地混合。混匀的粉末用非磁性刮铲或小勺转到瓶子里，加盖保存好（用倒入的方法可能会引起偏析，造成不均匀性）。如果试样粉末要运输或者存放于易受振动的建筑物中一些时间，有时也会引起偏析，则在称取试样之前，还应重新混合试样粉末。

在压碎、研磨过程中污染主要来自钢铁制品（压碎机、研磨机、钢研钵和杵等），污染的金属主要是铁、锰和在钢中可能存在的其他一些元素，其中铁的引入是不可避免和十分讨厌的。在玛瑙研钵中研磨不会引入多少金属。上述压碎与研磨等只适用于易碎物料所构成的试样；金属一般需要钻及铣。供化学分析用的金属的取样，由于偏析和实际上不可能获得小颗粒，可能会使取样缺乏代表性。此外，切割工具也会引起污染，因此，金属材料取样人员最好有一些关于元素分布特性的知识，或按工业标准规定的程序进行取样。

供分析用的生物试样的制备也有金属污染的问题，特别是使用研磨机时。有人比较了研磨植物试样的各种方法，证明用瓷制的研钵和杵进行手工操作研磨产生的污染小，而球磨机研磨会引入较严重的污染。制备动物体试样时，使用剁碎、切片和研磨的办法，多少会受到金属的污染。一个不常使用的方法是经液氮冷冻之后，用锤敲打来压碎动物组织的试样。

参考书目

C.A.Bicking, Principles and Methods of Sampling, Treatise on Analytical Chemistry, Vol.1, John Wiley & Sons, New York, 1978.

（郑用熙）

试纸

(test papers) 荷载化学试剂的纸张,用于化学分析;制成的商品,或为卷状,或为小条状。如果将一小片试纸粘着在一小条塑料片上,则叫做试片。

酸碱性试纸 遇酸性或碱性溶液分别呈现不同的颜色。例如石蕊试纸遇碱性溶液($\text{pH} > 7$)呈蓝色;遇酸性溶液($\text{pH} < 7$)呈红色。可分为两种:

单一型酸性试纸,纸上只有一种指示剂,例如石蕊试纸(参见彩图插页第36页)、刚果红试纸($\text{pH} < 3$ 呈蓝紫色, $\text{pH} > 5$ 呈红色)、酚酞试纸($\text{pH} < 8.2$ 无色, $\text{pH} > 10$ 呈红色)。

广范围 pH 试纸,纸上载有几种指示剂,例如以一定比率配合的甲基黄、甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝和酚酞。它在不同 pH 时呈现不同的颜色(参见彩图插页第36页),所以又称万用试纸。广范围试纸的种类很多,变色 pH 间隔有 1、0.5、0.2~0.3 个 pH 级几种。有的可测 pH 范围较宽,有的较窄,例如 pH 范围可以有 1~14、5~10、0~0.25、2.5~4.5、5.2~7.2 等。当一般酸碱性试纸接触溶液时会产生渗色现象,即试纸上的指示剂会渗散。近年来,国外生产一种不渗色试纸,它是将活性染料连接于试纸的基体纤维素上制成的,其形式是染料— SO_2 — CH_2 — CH_2 —O—纤维素,染料的结构随 pH 的不同而有所变化,并显示不同颜色。用这种试纸测试时,不会污染被测对象。用纯净的水冲洗,试纸也不变色。它对光稳定,缺点是达到平衡较慢。这种试纸可用于测试混浊液、人体体液、食品等。另外,还有一种试纸不但可测 pH,还可测缓冲量。

定性和半定量试纸 纸上浸渍有灵敏度和选择性都高的试剂,与被检对象接触时显示特征颜色,以颜色深浅与所附标准色阶比较,可作半定量测定。例如,用于检出硫化氢的乙酸铅试纸、检出臭氧和氧化剂的碘化钾-淀粉试纸、检出硼酸盐的姜黄试纸等。Merckoquant 牌试纸是一种半定量试纸,可用于

测定水中的 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 As^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 CN^- 、 CrO_4^{2-} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 K^+ 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、抗坏血酸、

过氧化物以及水的总硬度等。各种试纸的标准色阶间隔不一,例如有 5~20~50~125~250~500 毫克/升的,也有 10~25~50~100~250~500 毫克/升的。由于这种试纸的色阶间距较大,分辨力不太高,故只能作半定量分析。如果存在干扰元素,事先须经前处理。为了提高选择性,还出现了一种商品,称多层试纸,它由几层构成,分别涂以胶粘剂、缓冲剂、掩蔽剂、氧化剂(或还原剂)、显色剂等,有时一层上就包含有几个组分。

区间试纸 是一种可以测定浓度范围的试纸。以测定水质硬度的区间试纸为例,四小片试纸粘着在一条塑料片上,每片试纸上荷载一定量的指示剂和缓冲剂以及不同量的乙二胺四乙酸。试纸浸入水中后,从四个小片的颜色变化,就可估计出水的硬度。测定 Cl^- 的试纸可用滤纸荷载不同量的硝酸银,并加入一定量的铬酸盐作指示剂;测定时在试纸上滴加 3 纳升的试样,从颜色变化可测定 Cl^- 的含量。

生化测定试纸 它是将生化试剂固定在试纸上而成，用以检验血液、尿、粪便和其他体液中的生物物质，例如血清、血浆和尿中的胆红素和蛋白质、葡萄糖、血红素、酮体、亚硝酸盐、尿胆素原等。

试剂试纸 为了野外或现场测试和携带的方便，有时也可将试剂吸着在滤纸上，剪成一定面积的滤纸小片，每片滤纸上荷载有一定量的试剂，测试时可直接将这种滤纸片加进被测溶液中，试剂试纸的缺点是某些试剂在滤纸上吸附较牢，不易释放出来。

(沈石年)

铈

(cerium)一种化学元素，化学符号Ce，原子序数58，原子量140.115，属周期系B族，为镧系元素之一。1803年M.H.克拉普罗特、J.J.贝采利乌斯和W.希辛格同时分别地发现了铈的氧化物，称为ceria(铈土)。元素英文名来源于Ceres，为1801年发现的小行星谷神星的英文名。

存在 铈在地壳中的含量约为 $4.6 \times 10^{-3}\%$ ，是稀土元素中丰度最高的一个，其含量约为铅的三倍；主要存在于独居石和氟碳铈矿中，也存在于铀、钍和钷的裂变产物(见裂变化学)中。自然界存在的铈稳定同位素有四种：铈136、铈138、铈140和铈142，其中铈140含量最高，为88.48%。

物理性质 铈为铁灰色金属，有延展性，硬度与锡类似；熔点799，沸点3426，密度6.657克/厘米³(25)。铈有四种晶体结构：铈为面心立方(-196)；铈为六方(-23)；铈为面心立方(-10~726)；铈为体心立方(>726)。

化学性质 铈的电子构型为(Xe)4f²5d⁰6s²，氧化态有+3、+4、除铈以外，铈是稀土元素中最活泼的。铈在室温下，特别在湿空气中很容易氧化；在冷水中缓慢分解；在热水中很快反应并产生氢气。铈主要以+3氧化态存在，与镧、铈一样，也能形成+4氧化态的化合物。三价铈盐通常为白色，有一个不成对的4f电子，故有顺磁性。大多数四价铈盐及其溶液为橙红色到橙黄色，具有反磁性和强氧化性，在分析化学中用作氧化剂。

制法 首先将三价铈氧化成四价铈，利用四价铈在化学性质上与其他三价稀土元素的不同，如碱性的差别，将铈从混合稀土中分离和提纯。金属铈可用钙还原三氟化铈或电解熔融的三氟化铈或其他卤化铈来制备。

应用 二氧化铈用于抛光精密玻璃制品，也可做玻璃去色剂和用于生产有色玻璃。钾玻璃中加入少量的铈酸铈，可使玻璃变成蓝宝石色。含1%二氧化铈的铈玻璃可作耐B辐射(见放射性)玻璃。二氧化铈是一氧化碳加氢制取异烷烃的催化剂之一。硝酸铈用于制造白炽灯罩。铈和其他稀土元素是许多铁合金和非铁合金的组分，含铈50%的铈铁合金可制打火石。

(黄竹坡)

铈量法

(titration with ceric salts) 采用四价铈盐溶液作滴定剂的容量分析方法。1861年由L.T.兰格建立。在酸性溶液中, Ce^{4+} 与还原剂作用, 被还原为 Ce^{3+} , $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = +1.61$ 伏。在1~8M高氯酸溶液中, $E = +1.70 \sim +1.87$ 伏; 在1~8M硝酸溶液中, $E = -1.44 \sim -1.42$ 伏; 在盐酸溶液中, Ce^{4+} 不很稳定, 会缓慢地将 Cl^- 氧化为 Cl_2 , 随着酸度的增高, 氧化速率也增高, 但在硫酸存在下, 氧化速率会减低。所以, 实际上常用硫酸铈的硫酸溶液作滴定剂, 它非常稳定。而在硝酸或高氯酸溶液中, 在光的作用下, Ce^{4+} 会缓慢地被水还原, 使其浓度逐渐下降。 Ce^{4+} 易水解而生成碱式盐沉淀, 因此不适合在弱酸性或碱性溶液中滴定。

在铈量法中, 虽然 Ce^{4+} 具有黄色, Ce^{3+} 为无色, 但由于 Ce^{4+} 的黄色不够深, 不能作为指示滴定终点的自身指示剂, 要选用适当的氧化还原指示剂, 如邻二氮菲-亚铁指示剂。铈量法的滴定曲线见图。

铈量法的优点为: 铈的标准溶液可以直接由 $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 配制而不必标定。配制的标准溶液非常稳定, 可长期放置。当加热时, 它也是稳定的, 因此有利于测定在室温下不易被氧化的有机化合物。 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} 的反应中没有中间价态的产物生成, 反应很简单, 不像高锰酸钾滴定法和重铬酸钾滴定法那样, 会引起诱导反应(见容量分析中的诱导反应)或其他有干扰的副反应。在硫酸溶液中, $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+})$ 介于 $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+})$ 与 $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ 之间, 所以 Ce^{3+} 是比较强的氧

化剂, 凡是能用高锰酸钾滴定的物质, 都能用硫酸铈滴定。与高锰酸钾滴定法相比, 铈量法能在一定浓度的盐酸溶液中滴定 Fe^{2+} , 而高锰酸钾则不能。尽管高浓度的 Cl^- 能缓慢地还原 Ce^{4+} , 但反应速率甚低, 其影响可以忽略不计。铈量法的缺点是铈盐价格较贵。

(赵藻藩)

手征性

(chirality) 又称手性或非对称性。指化合物分子或分子中某一基团的构型可以排列成互为镜像而不能叠合的两种形式，如人的左右两手一样。手征性是分子产生旋光性(见旋光异构)的必要条件。

原因 晶体结构不同，例如，石英晶体能生成互为镜像的两种半面体形式(图 1)。某些无机盐如氯酸钾等也是这样。当它们的晶体一旦发生变形或破坏时，例如经过溶解后，则旋光性随之消失。有机物分子内的原子或基团在空间排列的不同，例如，氯溴代乙腈分子具有互为镜像的两种形式(图 2)。

分类 中心型手征性，由于分子中有手征性碳或其他原子的不对称因素，使分子具有手征中心(图 3c)。

轴型手征性，通过分子中的一个轴来区别左右手征性，该轴即为手性轴，例如丙二烯型或联苯型旋光化合物分子(图 3a、b)。

面型手征性，分子就一个平面来区别手征性，这个面即为手性面，例如旋光性提篮型化合物(图 3d)或反环辛烯等。

手征性概念也适用于构象(见分子的构象)。一种分子当其全部可能构象都是手性的时，才是手性分子，例如内消旋酒石酸，它具有三种较稳定的构象，其中两种是手性的，且互为镜像异构体(图 4a、b)，一种是非手性的(图 4c)，因而内消旋酒石酸是非手性的。

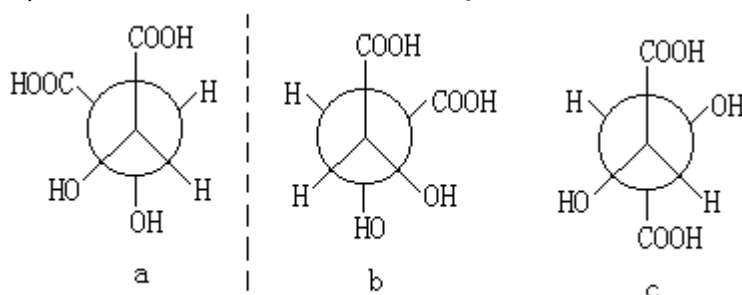
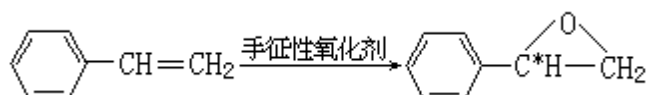


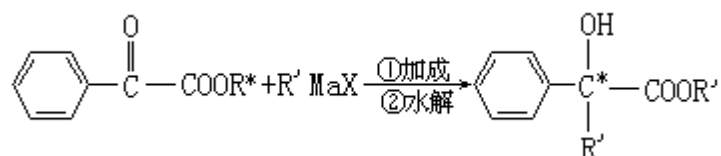
图4 内消旋酒石酸的构象

(尹承烈)手征性合成

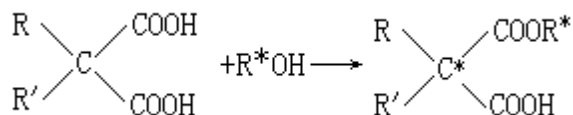
(chiral synthesis) 用人工控制的方法，从一个非手性的潜手性化合物合成具有手征性的化合物。这种合成往往是在手性试剂、催化剂(包括生物催化剂)的作用下，在一定的反应环境中发生对映体区别反应，产生对映体中占优势的一个手性化合物，如下式：



如反应物分子中同时含有手性因素和潜手性基团，在与非手性试剂反应时，原反应物中的手性因素对反应起诱导作用，发生非对映体(见非对映异构体)区别反应，生成另一个新的手性因素，如下式：



式中 R、R' 为不同的烷基；X 为卤素；星号标示不对称原子。当一外消旋体与一手性试剂作用时，其中一个对映体的反应速率大于其异构体，呈现对映体区别反应：



以上情况均属手征性合成。天然有机旋光化合物是经酶在生物体内合成的，旋光产物产率高，通常能得纯的旋光产物。利用不对称物理因素如圆偏振光等的作用来进行的手征性反应或合成，称为绝对手征性合成。

(尹承烈)

受阻胺

(hindered amines) 一类具有空间阻碍的有机胺类化合物。受阻胺对高聚物(见高分子化合物)和有机化合物的光氧降解反应(见高分子光降解)有很好的抑制效果,是一类性能优良的光稳定剂。受阻胺与紫外稳定剂的作用方式不同,而是通过捕获自由基、分解氢过氧化物和传递激发态分子的能量等多种途径来抑制光氧降解反应。受阻胺对塑料的光稳定化作用常是其他紫外稳定剂的2~4倍。

分类 受阻胺光稳定剂有:哌啉衍生物、咪唑酮衍生物和氮杂环烷酮衍生物等系列。哌啉衍生物研究得比较多,发展也最快,已有不少品种供应市场。哌啉系列光稳定剂又分为2,2,6,6-四甲基哌啉衍生物和1,2,2,6,6-五甲基哌啉衍生物两大类。四甲基哌啉类光稳定剂有:苯甲酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯、氨基三[乙酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯]和N,N-双(2,2,6,6-四甲基哌啉基)己二胺等产品;五甲基哌啉类光稳定剂有:亚磷酸三(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啉)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啉)酯和2-乙基-2-(4-羟基-3,5-三级丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啉)酯等产品。

应用 受阻胺光稳定剂都是无色产品,不会变黄,可以用于无色和浅色制品中。它的光稳定效果不随制品的厚度的减小而改变,特别适用于纤维、薄膜和薄带等制品,主要用于聚丙烯、聚乙烯,聚苯乙烯、ABS树脂、聚氨酯和聚酯等制品。

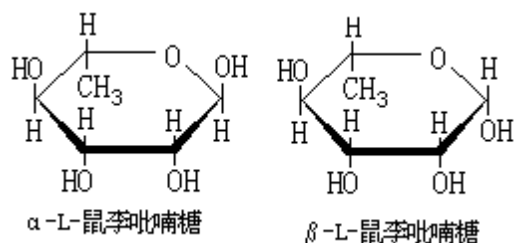
受阻胺与苯并三唑类紫外吸收剂并用,有很好的协同效应,可使塑料的光稳定性成倍提高。例如,在聚苯乙烯制品中添加0.2%癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯和0.2%2-(2-羟基-5-甲基苄基)苯并三唑后,其光老化时间可延长到3000小时,制品的黄色指数为2;而未加光稳定剂的样品老化时间不超过100小时,黄色指数大于2。此外,并用还可大大延长塑料的抗冲强度的保留时间。

受阻胺初期产品的分子量小,其耐热性和耐萃取性都比较差。采用共聚和氨基三取代等方法来提高受阻胺的分子量,可以改善它的性能。例如,癸二酸双酯的耐热性比苯甲酸酯好;取代的丙二酸双酯的耐热性和耐萃取性比苯甲酸酯好。

(张民生)

鼠李糖

(rhamnose) 又称甲基戊糖。一种单糖，分子式 $C_6H_{12}O_5$ 。为甘露糖 6 位的一个羟基被氢取代的衍生物，即 6-脱氧-L-甘露糖。鼠李糖在自然界大多是 L 型，广泛存在于植物的多糖、糖苷、植物胶和细菌多糖中。它可由槲皮苷水解制备。鼠李吡喃糖的结构式如下：

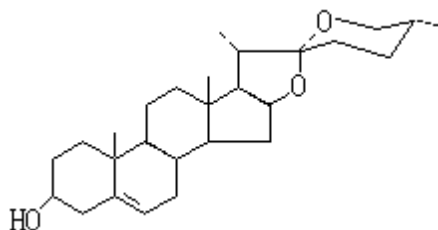


在通常的条件下得 α -L-鼠李糖一水合物结晶，熔点 $82 \sim 92$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -7.7^\circ +8.9^\circ$ 。在无水丙酮溶液中，如果加入 α -L-鼠李糖的种晶，则得到 α -L-鼠李糖（无水），熔点 $122 \sim 126$ ， $[\alpha]_D^{20} +31.5^\circ$

8.9° 。将含一结晶水的鼠李糖熔融后结晶，也可制得无水 α -L-鼠李糖。
(陆德培 张滂)

薯蓣皂苷元

(diosgenin) 一种重要的甾族皂苷元, 分子式 $C_{27}H_{42}O_3$ 。其熔点为 204 ~ 207 , 比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -129^\circ$ (氯仿)。



薯蓣皂苷元是半合成甾族化合物的重要原料, 合成方法较简单, 产品价格低, 比用胆甾醇和胆酸类优点多。将薯蓣皂苷元进行开环、氧化、水解和消除反应, 可制得孕甾双烯醇酮, 再经肟化、重排和水解, 可制得去氢表雄酮。通过这两个中间体, 可以合成许多有意义的甾族化合物。

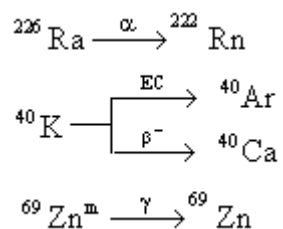


中国化学家黄鸣龙等以薯蓣皂苷元为原料, 用七步反应成功地合成了可的松。

(赵华明 谢如刚)

衰变

(decay) 放射性核素自发转变为另一种或几种核素的过程。同一种核素的一种能态自发转变为另一能态也称为衰变，例如：



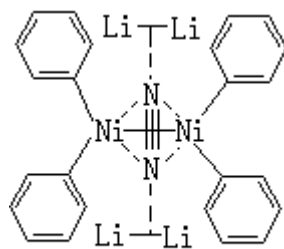
钾 40 的衰变称为分支衰变。伴随衰变过程总要发射某种形式的能量或粒子，或起始核素发生了变化。对特定的某种放射性核素来说，大量原子核衰变的统计平均速率是一定的，因此可以用半衰期的量值来表征（见放射性寿命）。衰变这一词在此有两种意义：表示一种放射性核素相当数量的原子核随时间而发生的数量改变。对于独立存在的单一核素，它的数量按负指数规律衰减。表示一种放射性核素或一种能态转变为另一种核素或能态的变化过程。在此只强调性质的变化，而不讨论数量的改变，如一般说镭 226 衰变为氡 222 或最终衰变为稳定的铅 206。

(吕维纯)

双氮配合物

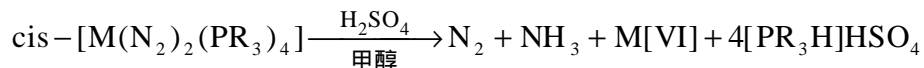
(dinitrogen coordination compounds) 配体中至少有一个氮分子与金属结合的配位化合物。分子氮作为配体时称为双氮。在常温下氮是一种惰性气体，因此曾认为氮分子内的三重键(N≡N)非常牢固。1965年首次合成的钌的分子氮配合物，引起了举世的瞩目。现在合成的双氮配合物已有数百种之多。元素周期表(参见彩图插页第12、13页)中自第B族起的过渡元素，绝大多数皆已用常规方法制得了各种不同的双氮配合物，只有钒、锆、铪、钽等少数元素还未形成稳定的双氮配合物。第VIII族过渡金属有与N₂形成配合物的突出能力，其中过渡金属以低的氧化态存在，如Co(I)或Ni(0)。

双氮配体的配位本质 钴配合物[Co(Ph₃P)₃N₂H](Ph为苯基)的X射线晶体结构测定表明，Co—N—N键是线形的，电子密度从金属流向N₂的空分子轨道。N—N键长1.10埃，比自由N₂的键长1.098埃稍长，表明N≡N三重键的削弱。在大多数双氮配合物中，氮分子是以顶端配位在金属中心原子上的，但也发现有侧配位的。例如附图所示的双氮侧配位化合物，它是由四苯基双镍分子组成，Ni—Ni之间有单键。N₂侧配位于两个Ni原子，每个N又以顶端配位于Li—Li键的中心。这种配位作用使N—N键长由1.098埃伸长到1.36埃，即介于双键与单键之间，双氮内键的强度大大削弱，故很容易氢化而产生氨。N₂结合在金属表面上有两种类型的配位，一种是端配位，另一种是N≡N分子平卧于表面，即侧配位。



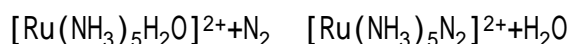
双氮侧配位化合物

反应性 在溶液中，分子氮配位于过渡元素前部的金属，所生成的双氮配合物是不稳定的，配位的N₂可被还原为NH₃或N₂H₄。例如Mo、W等稳定双氮配合物中配位N₂的还原产生氨的反应如下：

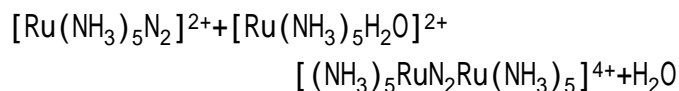


式中cis表示顺式；M为Mo或W；R为Me₂Ph或MePh₂；Me为甲基。

制法 1965年合成的钌配合物[Ru(NH₃)₅N₂]²⁺是用水合肼还原RuCl₃而制得。以后发现也可先形成[Ru(NH₃)₅N₃]²⁺，然后慢慢地分解，形成双氮配合物。双氮配合物也可直接由N₂合成：



N₂取代H₂O，显示出N₂的活性。这种性质也在下列桥式配合物的合成反应中表现出来：



目前主要研究合成新的双氮配合物，将配位的双氮还原为氨，以及将反

应后配合物再生等方面。

参考书目

E. Huheey , Inorganic Chemistry , Principles of Structure and Reactivity ,3rd ed. ,Harper & International Science ,Cambridge ,1983.

(朱龙根)

双电层

(electrical double layer) 在两种不同物质的界面上, 正负电荷分别排列成的面层。在溶液中, 固体表面常因表面基团的解离或自溶液中选择性地吸附某种离子而带电。由于电中性的要求, 带电表面附近的液体中必有与固体表面电荷数量相等但符号相反的多余的反离子。带电表面和反离子构成双电层。

热运动使液相中的离子趋于均匀分布, 带电表面则排斥同号离子并将反离子吸引至表面附近, 溶液中离子的分布情况由上述两种相对抗的作用的相对大小决定。根据 O. 斯特恩的观点, 一部分反离子由于电性吸引或非电性的特性吸引作用(例如范德瓦耳斯力)而和表面紧密结合, 构成吸附层(或称斯特恩层)。其余的离子则扩散地分布在溶液中, 构成双电层的扩散层(或称古伊层)。由于带电表面的吸引作用, 在扩散层中反离子的浓度远大于同号离子。离表面越远, 过剩的反离子越少, 直至在溶液内部反离子的浓度与同号离子相等。

由于电荷分离而造成的固液两相内部的电位差, 称为表面电势, 通常用 ϕ_0 表示。若溶液中某离子的浓度直接影响固体的表面电势 ϕ_0 , 则该离子称为决定电势离子, 例如 AgI 溶胶中的 Ag^+ 离子与 I^- 离子。溶液中的其他离子则称为不相干离子。斯特恩层中吸附离子的电性中心构成斯特恩平面, 它与溶液内部之间的电势差称为斯特恩电势, 一般用 ϕ_d 表示。在斯特恩层中电势自 ϕ_0 近似直线地变化至 ϕ_d 。除了吸附的反离子之外, 还有一部分溶剂(水)偶极子也与带电表面紧密结合, 作为整体一起运动。因此在电动现象中固液两相发生相对运动时的滑动面是在斯特恩平面之外的溶液内某处。此滑动面与溶液内部的电位差称为电动电势或 ζ 电势。双电层中的电势变化如图所示。按以上模型, ζ 电势应比 ϕ_d 略低, 但只要溶液中电解质浓度不是很高, 可以认为二者近似相等。

在扩散层中, 电势随离表面距离的变化大致呈指数关系。对于平的带电表面, 若 ϕ_0 不很高, 则扩散层中的电势随离表面的距离 x 的变化可用下式表示:

$$=V_d \cdot e^{-kx}$$

式中 k 的倒数称为双电层厚度, 与溶液内部各种离子浓度 n_i^0 (单位体积中的离子数目) 及价数 Z_i 有以下关系:

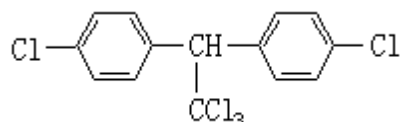
$$k = \left(\frac{e^2 \sum n_i^0 Z_i^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2}$$

式中 e 为电子电荷; ϵ 为溶液的电容率; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度。上式表明, 增加溶液中的离子浓度与价数均使双电层变薄, 扩散层内的电势降也因此加快。另一方面, 更多的反离子进入斯特恩层, ζ 电势也因此降低。高价或大的反离子甚至可能使 ζ 电势呈反号。

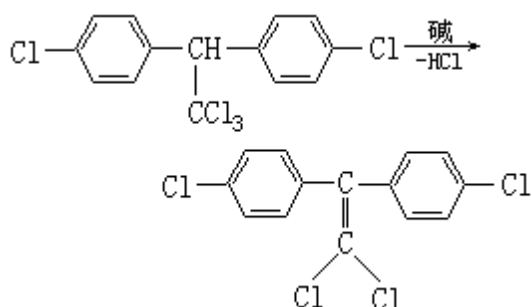
(马季铭)

双对氯苯基三氯乙烷

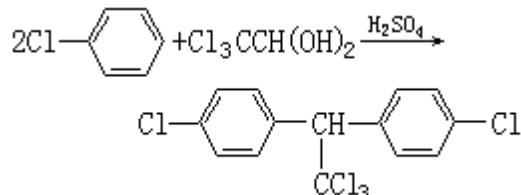
[2,2-bis(p-chloro-phenyl)-1,1,1-trichloroethane] 又称二氯二苯基三氯乙烷，商品名为滴滴涕或 DDT。分子式 $C_{14}H_9Cl_5$ 。双对氯苯基三氯乙烷为无色针状晶体；熔点 $108 \sim 109$ ，沸点 260 ，蒸气压 1.5×10^{-7} 毫米汞柱（ 20 ）；不溶于水、稀酸和稀碱，易溶于吡啶、二氧六环、环己酮和苯等，微溶于 95% 乙醇、乙醚等。



双对氯苯基三氯乙烷在空气中和日光下不易分解，在碱的作用下容易失去一分子 HCl，生成 1,1-二氯-2,2-二对氯苯基乙烯：



DDT 在工业上可由三氯乙醛或水合三氯乙醛与氯苯在浓硫酸或发烟硫酸催化下缩合（见缩合反应）制得：



DDT 曾是广泛使用的杀虫剂之一，具有胃毒和触杀作用，可加工成粉剂、乳剂或油剂使用。它不易被降解成无毒物质，使用中易造成积累从而污染环境。残留于植物中的 DDT，可通过“食物链”或其他途径进入人和动物体内，沉积中毒，影响人体健康，目前已禁止使用。

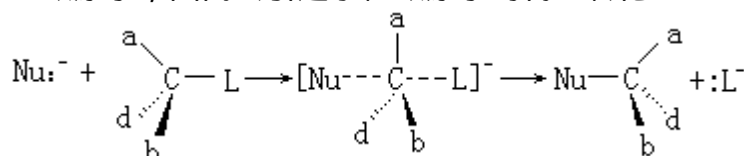
（吴世晖 许临晓 陶凤岗）

双分子反应

(bimolecular reaction) 元反应类型之一，其特点是在决定反应速率的步骤中，涉及两个反应物分子间的变化。例如，在亲核取代反应过程中，中心碳原子与离去基团 L 相连的键断裂，而亲核试剂 Nu 与中心碳原子构成了新键，在这一步反应中，亲核试剂从离去基团的背面进攻中心碳原子，当亲核试剂逐渐与中心碳原子接近而构成新键的同时，离去基团被逐渐推出中心碳原子而使原有的键断裂，二者是协同进行的。



由于有两个反应物分子参与了过渡态的形成，反应速率既取决于 RL，也取决于 Nu，所以将按这种过程进行的反应称为双分子亲核取代反应 S_N2 (S 代表取代，N 代表亲核，2 代表双分子)。在 S_N2 反应中亲核试剂是从离去基团的背面进攻中心碳原子，因而会引起手性碳原子的构型转化：



随着反应的进行，碳原子由 sp³ 杂化变成 sp² 杂化，碳原子上 p 轨道分别与亲核试剂和离去基团的电子云重叠，然后碳原子由 sp² 杂化变成 sp³ 杂化，同时发生构型转化：

双分子反应的反应速率 (r) 与反应物的浓度和亲核试剂的浓度成正比：

$$r = k[\text{RL}][\text{Nu}]$$

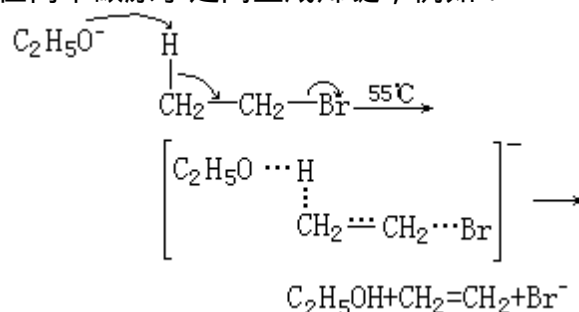
式中 k 为反应速率常数。例如，一级卤代烃在极性较小的溶剂（如丙酮）中的碱性水解：



$$r = k_1[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{NaOH}]$$

在双分子亲核取代反应中，反应物不倾向于离解成正碳离子中间体，这是结构因素和反应条件所决定的。溶剂的极性不够强时，亲核试剂易于接近碳而形成过渡态。

在消除反应中，在试剂进攻 碳原子上的氢原子的同时，离去基团带着一对电子离去，在两个碳原子之间生成烯键，例如：



位的 H—C 键和 位的 C—Br 键的断裂与双键的生成是协同进行的。在决定反应速率步骤中有反应物分子和试剂参加，因此称为双分子消除反应 E2 (E 代表消除，2 代表双分子)。E2 反应为一步反应，其速率与反应物的浓度和试剂的浓度成正比：

$$r=k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$$

在 E2 反应中，试剂还可以进攻 碳原子，生成取代产物。因此 E2 和 S_N2 反应常同时发生，二者相互竞争。

(周一民)

双分子脂膜

(bimolecular lipid membrane) 一般认为细胞膜和其他一些生物膜都是由吸附(或混入)了蛋白质的类脂物质的双分子层构成的,故研究水溶液中形成的简单双分子脂膜具有重要的理论与实践意义。实际上,有长久历史的肥皂膜(肥皂泡)也是一种双分子脂膜,即在气相介质中的双分子脂膜。在肥皂膜这种双分子脂膜中,表面活性物质(肥皂)分子的碳-氢链采取指向气相的定向排列;极性基团指向膜内。类脂质类表面活性物质在水溶液中形成的双分子层结构,则其碳-氢链指向膜内而极性基团指向水溶液(图1)。

此种双分子脂膜的厚度约为50~100埃左右,小于可见光的波长,接近于没有反射,故表现为“黑膜”。因此,双分子脂膜又称“黑脂膜”,一般是指类脂在水溶液中的双分子膜。通过比较简单的实验方法即可形成黑脂膜,在体系中同时生成了两个界面,或称“双面”。在气相介质中,黑脂膜的“双面”是普通液体薄膜的两边表面,如肥皂泡的膜;在水(溶液)介质中的“双面”则为油膜(类脂)两边与水溶液接触的两个界面。表面活性剂水溶液在支持框架(如玻璃丝或金属丝做成的方框,或在薄片上钻成的小孔)上较易形成面积较大的黑脂膜;而类脂或表面活性剂的非水溶液在水溶液中形成的黑脂膜则面积较小,不易得到面积大的膜。

图2中,在支持薄片的小孔上涂以类脂或表面活性剂溶液(在水溶液中涂以油溶液,在空气中则涂水溶液)。由于液膜(平面的)与普拉托边缘之间存在压差,液膜会自动变薄,直至双分子脂膜形成。

黑脂膜的一个重要物理参数是其膜张力 f 。黑脂膜的液膜与本体溶液平衡时,膜的双面与溶液表面之间有一角度(图3),此实验事实表明膜张力并不等于溶液表(界)面张力的两倍。自图3可以得出膜张力与溶液表(界)面张力的关系:

$$f = 2 \sigma \cos \theta$$

对于在液体(溶液)中的黑脂膜,由于膜两边的溶液可以不同,故 f 和界面张力可以有差异,于是有下列关系:

$$f = \sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_2 \cos \theta_2$$

膜张力可以通过最大气泡压力法直接测定,也可以通过上述关系自 σ 和 θ 的测量值计算出来。一般 f 值很小, σ 值也很小,故 f 的直接测定或间接计算都是不容易的。

双分子膜的厚度可以用电子显微镜法、电容法等测量,然而最常用又较精确方便的方法还是光反射方法。薄膜对光的反射系数 R ($R=I/I_0$, I_0 和 I 分别为入射光和反射光强度)与膜厚有一定关系,故自光反射的测量可求得薄膜的厚度。对于在水溶液中的类脂双分子膜,膜的导电性是另一个重要物理性质,一般的黑脂膜导电性较差。

黑脂膜的一些物理特性,如电容、膜电势、膜破裂电压、水和溶质的透过性以及膜的光电效应等,在近年来得到广泛的研究。表中列出黑脂膜的一些物理化学性质,并与天然膜相比较。可以看出,二者的性质在相当大程度上非常接近。此外,对于这两种膜,都观察到有离子选择性和光激动性等特

性。这些事实说明了黑脂膜体系确为生物膜的极好近似。

双分子脂膜（黑脂膜）和天然膜的一些性质

性 质	天然膜	双分子脂膜（黑脂膜）
电子显微镜法	40 ~ 130	60 ~ 90
厚度 X 射线衍射法	40 ~ 85	—
(nm) 光学法	—	40 ~ 80
电容测量法	30 ~ 150	40 ~ 130
电阻 ()	$10^2 \sim 10^5$	$10^3 \sim 10^9$
膜破裂电压 (mV)	100	100 ~ 550
电容 (μ F/cm ²)	0.5 ~ 1.3	0.3 ~ 1.3
折射率	1.6	1.37 ~ 1.66
界面张力 (N/m)	0.03 ~ 3.0	0.2 ~ 6.0
水透过性 (10^{-4} cm/s)	0.25 ~ 400	8 ~ 50

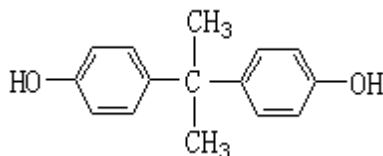
参考书目

J.H.Fendler , Membrane Mimetic Chemistry , JohnWiley & Sons , New York , 1982.

(赵国玺)

双酚 A

(bisphenol A) 即 2, 2-双(对羟基苯基)丙烷。双酚 A 为具有苯酚气味的片状固体；熔点 150 ~ 155 ，沸点 220 (4 毫米汞柱)；溶于醇、丙酮和碱水溶液，微溶于四氯化碳。双酚 A 是由丙酮与苯酚在酸作用下反应生成的；是较好的杀霉菌剂，也是制环氧树脂、聚碳酸酯的原料。



(周 政)

双糖

(disaccharides)单糖分子中的半缩醛的羟基和另一个单糖分子的羟基共失一分子水而形成的化合物。失水的方式可能有两种：一个单糖的半缩醛的羟基和另一分子单糖的半缩醛的羟基失水，如蔗糖的两个单糖的羰基都成了缩醛（或缩酮），不能直接发生羰基的反应，称为非还原糖；一分子单糖的半缩醛的羟基和另一分子的醇羟基失水，仍然保留它的半缩醛（酮）的羟基，因此能发生醛（或酮）的反应，称为还原糖，如麦芽糖。两个分子单糖以糖苷键相互连接成双糖的结构多种多样。具有实际意义和生物学意义的双糖不多。常见的双糖见表。其中最重要的双糖有蔗糖、麦芽糖和乳糖。

常见的双糖

双糖	糖的组成	键联方式	来源
蔗糖	葡萄糖、果糖	, 1 2 , 2 1	甘蔗、甜菜等
麦芽糖	葡萄糖、葡萄糖	, 1 4	淀粉酶水解淀粉产物
纤维二糖	葡萄糖、葡萄糖	, 1 4	纤维素水解产物
异麦芽糖	葡萄糖、葡萄糖	, 1 6	肝糖或支链淀粉水解产物
龙胆二糖	葡萄糖、葡萄糖	, 1 6	植物糖苷、苦杏仁苷
海藻糖	葡萄糖、葡萄糖	, 1 1	昆虫血色素、蘑菇
乳糖	半乳糖、葡萄糖	, 1 4	哺乳动物乳汁

(陆德培 张滂)

双同位素稀释法

(double isotope dilution) 见同位素稀释法。

双氧水

(hydrogen peroxide) 见过氧化氢。

水

(water) 氢和氧的化合物, 分子式 H_2O 。在古代, 中国、印度和希腊人都把水看成是构成宇宙万物的基本物质原素之一。直到 18 世纪后期, 科学家们先是发现可燃气体(氢气)燃烧后得到液体水, 继而使水蒸气通过红热的铁管分解得到氢气, 才定性地确定了水是氢和氧所组成。其后则对水中氢气和氧气的体积比和它们的密度反复作了测定, 19 世纪初, 得到二者重量比是 $H:O = 1.0077 : 8.0000$, 从而准确地得知水的分子式是 H_2O 。

水是很多酸、碱、盐等物质的优良溶剂, 因此自然界的水总是溶有杂质。纯水是使用铂或石英器皿经过几次蒸馏得到的, 它的物理性质列于表 1。

表 1 水和冰的物理性质

水的凝固点 ()	0.00
	0.999841 (0)
水的密度 (g/ml)	1.000000 (4)
	0.997071 (25)
水的临界压力 (Pa)	2.2×10^7
水的比热容 [cal / (g ·)]	1.0000 (15)
水的汽化热 (cal/g)	539.1 (100)
水的沸点升高常数 [/ (mol · kg)]	0.513
水的表面张力 (N/m)	0.7305 (18)
水的电导率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.17×10^{-6} (25)
水的离子积	1.008×10^{-14} (25)
水的摩尔熵 [kcal / (mol ·)]	45.104 (25)
气态水分子的偶极矩 (D)	1.84 ~ 1.85
H—O—H 键角	104.52 °
水的沸点 ()	100.00
饱和水蒸气的密度 (g/ml)	0.624 (0)
冰的密度 (g/ml)	0.91671 (0)
水的临界温度 ()	374.15
水的临界体积 (ml/mol)	59.1
冰的比热容 [cal / (g ·)]	0.487 (0)
冰的熔化热 (cal/g)	79.40 (0)
水的粘度 (Pa · s)	0.010019 (18)
水的介电常数	78.30 (25)
水的电离常数	1.821×10^{-16} (25)
水的生成热 (kcal/mol)	-57.796 (25)
水的生成吉布斯函数 (kcal/mol)	-54.634 (25)
O—H 间距离 (Å)	0.9572

几种氢同位素组成的重水, 如 DOH 、 D_2O 的自然丰度很小, 它们的物性数据是有别于 H_2O 的。水是用于确定许多物理常数值的标准物, 它本身的性质却有许多异常。例如, 0 °C 时冰的密度是 0.91671 克/毫升, 液体水的密度

是 0.999 841 克/毫升。水在 0~4 之间，随着温度升高，密度不是减小而是增大，到 4 时达到最大值 1.000 000，过此则密度随温度升高一直减小。此外，就一组同族化合物来说，它们的沸点和凝固点一般随着化合物分子量的增加而升高，而水在它的同类物中则有着异常高的熔点和沸点（表 2）；与一般液体比较，水的介电常数、粘度、表面张力、比热等数值都显著地偏高。这些特性皆源于冰、水中分子间氢键缔合的结构本质。

1933 年 J.D. 伯纳尔和 R.H. 否勒指出液体水在短

表 2 水及其同类物的沸点和熔点

化合物	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
沸点 ()	100	-60.3	-41.3	-2.2
熔点 ()	0	-85.5	-65.7	-51

程和短时间内具有与冰相似的结构。1938 年 J. 摩根和 B.E. 沃伦根据水的 X 射线实验结果证明，从 1.5 到 83 ，水的最邻近分子数是 4.4 到 4.9（见图）。

根据这些结构知识，可以定性地解释水的各种性质。例如，在冰的结构中每个水分子皆为其他四个水分子所包围，很不紧凑，因此冰的密度较小；熔化时，这种四面体结构的一部分被拆散，使分子趋于密集，致使水的密度较大；熔化后，随着温度的上升，水中的似冰结构继续拆散，是密度增大的因素；另外，温度上升伴随着分子振动加剧，即所占体积增加。在 4 以前，前者占优势，密度随温度升高而增加；4 以后，后者占优势，密度随温度升高而减小。这样，水的密度在 4 有一极值。又如，水的介电常数高，是由于氢键缔合的水分子集团中和电场的能力远比单个极性分子大的缘故。此外，氢键是较范德瓦耳斯力更强的分子间相互作用，它导致水的沸点等偏高。

由于液态中分子是运动着的，虽然水的近距有序得到了实验证据，但它的整体结构问题远未解决。当前对水的理论模型众说纷纭，概括地说，一种看法认为从冰到水部分氢键断裂了，水是不同程度氢键缔合结构的混合物；另一种看法则认为水中的氢键并未断裂而是扭曲了。

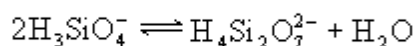
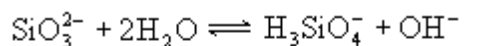
参考书目

D.Eisenberg, W.Kauzman, The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford, 1969.

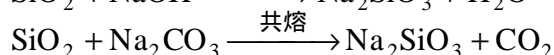
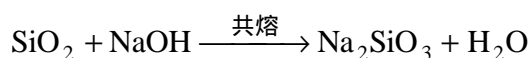
(刘瑞林)

水玻璃

(water glass) 又称可溶性玻璃。为易溶于水的硅酸钠，最简单的化学式为 Na_2SiO_3 ，实际组成较复杂，是各种硅酸钠的混合物，其化学式应为 $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。纯的 Na_2SiO_3 为无色正交晶体，熔点 1088°C 。它的五水合物 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为白色三斜晶体，熔点 72.2°C ，密度 1.749 克/厘米^3 ； 100°C 时失水。水玻璃的水溶液又称泡花碱，呈强碱性，在溶液中存在以下一些平衡：



纯的 Na_2SiO_3 可由纯石英砂与烧碱或纯碱共熔制得：



水玻璃的工业制法是将石英砂、纯碱和煤粉混合后放在温度为 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 的反射炉内进行熔烧。反应完毕后，将产物冷却，即得玻璃状灰色或绿色块状物，用水蒸气处理得到粘稠液体，就是商品水玻璃。

水玻璃能加固土壤。浸过水玻璃的三合土耐摩擦，浸过水玻璃的木材或织物不易着火。水玻璃和白垩或水泥调成的耐火泥可粘合瓷器、玻璃或砌壁炉。在水玻璃稀溶液中浸过的鸡蛋可在常温下长久保存不坏。泡花碱可做碱性发泡剂。

(龚毅生)

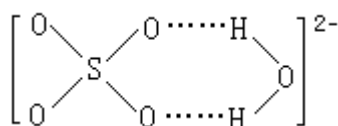
水合三氯乙醛

(chloral hydrate) 三氯乙醛的水合物，分子式 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 。单斜菱晶；熔点 57°C ，沸点 96.3°C (764 毫米汞柱)，相对密度为 1.9081 (20/4)；能溶于水，在乙醚和乙醇中的溶解度较水中小。水合三氯乙醛沸腾时其蒸气已分解成三氯乙醛和水。水合三氯乙醛若用浓硫酸处理，则脱水分解成三氯乙醛。它与氢氧化钠溶液共热，则分解为氯仿，此反应可用于水合三氯乙醛含量的测定。三氯乙醛溶于水中，即生成水合三氯乙醛。水合三氯乙醛有麻醉和镇静作用，曾用作催眠和麻醉药，现已废除不用。

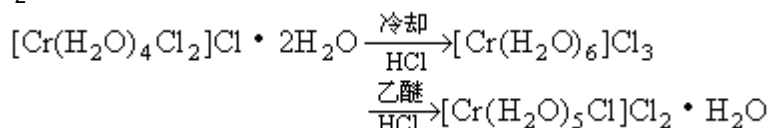
(戴乾園 黄炜孟)

水合物

(hydrates) 含一定量水分子的固体化合物。水合物中的水是以确定的量存在的，例如无水硫酸铜 CuSO_4 的水合物的组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。水合物中的水有几种不同的结合方式：一种是作为配体，配位在金属离子上，称为配位结晶水；另一种则结合在阴离子上，称为阴离子结晶水。例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热到 113 时，只失去四分子水。只有加热到 258 以上，才能脱去最后一分子水。由此可见，4 个水分子是作为配体配位在铜离子上的，即 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ；另一个水分子则结合在硫酸根上。一般认为，一个水分子通过氢键与 SO_4^{2-} 中的氧原子相连接的（见左式）。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按水分子的结合方式，其结构式可写成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ 。许多其他水合硫酸盐晶体如 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等，均有相同的结合方式。



在过渡金属的水合物中，相同组成的水合物往往由于其中的水分子的结合方式不同而使其性质发生变化。例如无水三氯化铬呈红紫色；其水合物为暗绿色晶体，实验式为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。经实验证明，6 个水分子中只有 4 个水分子和 2 个氯离子作为配体与铬离子结合在内界 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ，不论在晶态或在水溶液中均稳定存在，因此，这种水合物的结构式可写成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如将暗绿色晶体的溶液冷却至 0 以下并通入氯化氢 HCl 气体，则析出紫色晶体，其结构式为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 。将紫色晶体的溶液用乙醚处理并通以氯化氢气体，就析出一种淡绿色晶体，其结构式为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。三者的转化表示如下：



水也可以不直接与阳离子或阴离子结合而依一定比例存在于晶体内，在晶格中占据一定的部位。这种结合形式的水称为晶格水，一般含有 12 个水分子。有些晶形化合物也含水，但无一定比例。例如沸石和其他硅酸盐矿物。一些难溶的金属氢氧化物实际上也是水合物。

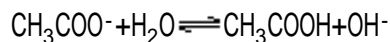
参考书目

J.C.Bailar, Jr., ed., The Chemistry of the Coordination Compounds, Reinhold, New York, 1956.

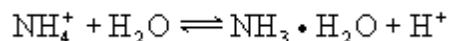
(陈汉文)

水解

(hydrolysis) 物质与水发生的复分解反应。由弱酸根或弱碱离子组成的盐类的水解有两种情况：弱酸根与水中的 H^+ 结合成弱酸，溶液呈碱性，如乙酸钠的水溶液：



弱碱离子与水中 OH^- 结合，溶液呈酸性，如氯化铵水溶液：

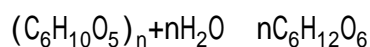
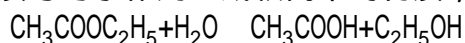


生成弱酸（或碱）的酸（或碱）性愈弱，则弱酸根（或弱碱离子）的水解倾向愈强。例如，硼酸钠的水解倾向强于乙酸钠，溶液浓度相同时，前者的 pH 更大。

弱酸弱碱盐溶液的酸碱性取决于弱酸根和弱碱离子水解倾向的强弱。例如，碳酸氢铵中弱酸根的水解倾向比弱碱离子强，溶液呈碱性；氯化铵中弱碱离子的水解倾向强，溶液呈酸性。若两者的水解倾向相同，则溶液呈中性，这是个别情况，如乙酸铵。

弱酸弱碱盐的水解与相应强酸弱碱盐或强碱弱酸盐的水解相比，弱酸弱碱盐的水解度大，溶液的 pH 更接近 7（常温下）。如 0.10 摩/升的 Na_2CO_3 的水解度为 4.2%，pH 为 11.6，而同一浓度的 $(NH_4)_2CO_3$ 的水解度为 92%，pH 为 9.3。

酯、多糖、蛋白质等与水作用生成较简单的物质，也是水解：



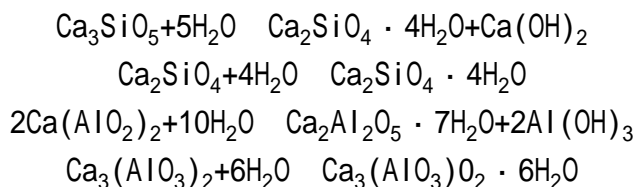
某些能水解的盐被当作酸（如硫酸铝）或碱（如碳酸钠）来使用。

（严宣申）

水泥

(cement) 一种灰绿色的人造硅铝酸盐粉末，它的主要成分为 Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 、 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ 和 $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ 。普通硅酸盐水泥的近似组成为 CaO 63%、 SiO_2 22%、 Al_2O_3 6%、 Fe_2O_3 3%、 MgO 1.5%、 SO_3 1.5%、 Na_2O 和 K_2O 0.5%、其他 2.5%。

水泥能与水一起凝结成硬块，固结反应复杂，尚未完全清楚，基本肯定发生下列水解作用和水合作用：



反应产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 会缓慢与硅酸钙和铝酸钙的水合物发生作用，生成交错晶体形式的硅铝酸钙。整个过程很缓慢，水泥的固结虽只需 24 小时，但硬化的完成往往需要很长时间。

把磨细的石灰石和二氧化硅含量高的粘土按比例混合，放在回转炉内用煤气或粉煤加热到约 1500℃，使形成烧结块，冷却并加入少量石膏，一起研磨成细粉，即为水泥。除普通水泥外，还有火山灰质水泥、矿渣水泥和高铝水泥等品种。它们的组成和性能有所不同，制法和固结作用大体相同或类似。

水泥常与砂子和石头（或砂砾）混合成混凝土使用，以提高其耐磨性和抗压强度。

（龚毅生）

水溶液

(aqueous solution) 见溶液。

水溶液辐射化学

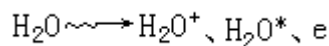
(radiation chemistry of aqueous solution) 辐射化学的一个分支, 研究电离辐射作用下水溶液的化学效应。很多化学、辐射化学和放射化学反应是在水溶液中或有水存在的情况下进行的, 因此, 研究水溶液辐射化学, 不仅发展了辐射化学的理论和电离辐射对液相作用的原理, 而且也充实了对基础化学规律的研究, 如水化电子存在的确证及其反应特性。它还对放射生物学和食品辐射化学的研究和核燃料后处理工艺、反应堆工艺的建立起着重要的和不可缺少的作用。

研究概况 20 世纪初, 由于镭的发现, 开始了对水溶液辐射化学的研究。镭盐和氡的射线能使水溶液分解, 放出 H_2 、 O_2 和 H_2O_2 等。随着 X 射线用于医疗, 对 X 射线引起的生物效应的研究促进了对水和水溶液辐射化学的研究, H. 弗里克的工作起了重要的作用, 他发现 X 射线照射 Fe^{2+} 水溶液的过程中发生氧化还原反应, 建立了利用亚铁体系来测定 X 射线剂量的方法。40 ~ 60 年代, 原子能工业迅速发展, 由于建造反应堆, 需了解作为冷却剂及慢化剂的水的辐射规律, 核燃料后处理工艺也要求很好地研究无机物和有机物水溶液辐射化学问题, 因此, 水溶液辐射化学研究得到迅速的进展。测定了水辐解产生的 $\cdot OH$ 、 $H\cdot$ 等自由基产额及其系列反应的相对反应速率常数, 并建立了自由基扩散理论。60 年代中叶, 用闪光光解、脉冲辐解技术证明了水化电子 (见陷落电子) 的存在, 系统测定了水化电子的各种反应, 充实了还原反应的理论。

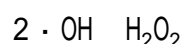
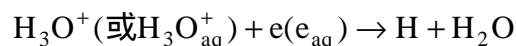
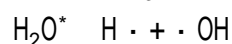
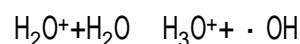
目前, 由于放射生物学的研究进入到分子生物水平以及食品辐照保藏技术的发展, 要求更深入、系统地研究有机水溶液、生物物质水溶液和胶束水溶液的辐射化学。

反应机理 水溶液的辐射化学按溶质的浓度可分为稀水溶液 (约为 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 摩/升) 的辐射化学和浓水溶液 (大于 10^{-2} 摩/升) 的辐射化学。浓水溶液和稀水溶液辐射化学的区别在于: 浓水溶液的离子强度、粘度和水的结构等与稀水溶液有显著差别, 因此其活性粒种 (如 e_{aq}^- 、 $H\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、有机自由基 $R\cdot$ 等) 的反应速率常数须作相应校正; 在浓溶液中, 溶质的浓度会显著影响水的分子产额和原初自由基产额, 溶质可进入刺迹, 甚至和未水化的电子反应; 当溶质浓度以重量计大于百分之几时, 就必须考虑辐射对溶质的直接作用。

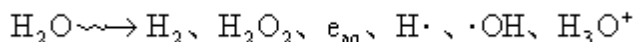
电离辐射与溶剂水分子相互作用, 其初级过程可用下式表示:



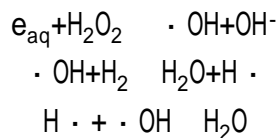
在刺迹和径迹中的 H_2O^+ 、 H_2O^* 和 e 可以进行系列的快速反应, 形成 $H\cdot$ 和 $\cdot OH$ 自由基、 e_{aq}^- 及分子产物 H_2 、 H_2O_2 :



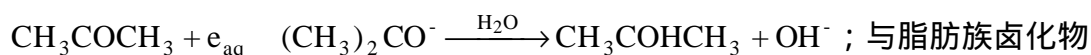
在径迹中的自由基浓度较高(约 1 摩/升),未反应的自由基随径迹的扩展而扩散,直至均匀分布于溶液。可用下列总反应式表示产生的自由基和分子产物:



当无任何溶质时,纯水不产生任何显著的辐射分解,其原因是分子产物为自由基所消耗,例如:



当有溶质时,水辐射分解产生的自由基、 e_{aq} 等可与溶质反应,其化学变化的主要过程可归纳为:水化电子与溶质反应,它在碱性水溶液中寿命较长($t_{1/2} = 7.8 \times 10^{-4}$ 秒),在酸性水溶液中与 H_3O^+ 作用生成氢原子。 e_{aq} 是比氢原子更强的还原性粒子,可与溶质发生氧化还原反应,例如 $\text{Cu}^{2+} + e_{\text{aq}} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$;也可与大部分芳香族化合物、羧酸、醛、酮等起加成反应,如



与脂肪族卤化物发生定量脱卤反应,如 $e_{\text{aq}} + \text{RX} \rightarrow \text{RX}^- + \text{R}\cdot + \text{X}^-$ 。氢原子与溶质反应,它可与溶质起氧化还原反应,与含未成对电子的粒种、脂肪族不饱和化合物和芳香族化合物发生加成反应,如 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$;与脂肪族饱和化合物可发生抽氢反应,如 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ 。 $\cdot\text{OH}$ 自由基与溶质反应, $\cdot\text{OH}$ 是一种强氧化性自由基,因此可与变价的无机溶质反应,通过电子转移而成为稳定的 OH^- 离子,例如 $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ 。 $\cdot\text{OH}$ 自由基可与芳香族有机化合物或脂肪族不饱和化合物起加成反应,与饱和化合物可发生抽氢反应,如 $\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 。 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基与溶质反应, $\text{HO}_2\cdot$ 能起温和的氧化剂或温和还原剂的作用(放出 O_2)。它可氧化还原性较强的溶质和将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 离子,又可还原氧化性强的溶质,如 $\text{HO}_2\cdot + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ 。 H_2O_2 与溶质反应, H_2O_2 也能起温和的氧化剂或还原剂的作用,如 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2\cdot + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ 。

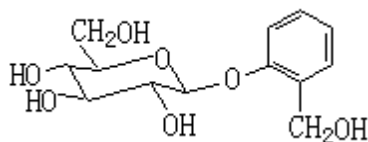
参考书目

A.J.Swallow, Radiation Chemistry; An Introduction, Longman, London, 1973.

(戚生初 吴季兰)

水杨苷

(salicin) 分子式 $C_{13}H_{18}O_7$ 。它广泛存在于多种柳属和杨属植物的树皮和叶子中，例如，紫柳树皮中含水杨苷可达 25%。

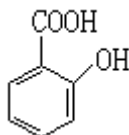


水杨苷为白色结晶；味苦；熔点 $199 \sim 202$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -45.6$ ° (0.6 克/100 厘米³ 无水乙醇)；可溶于水，易溶于沸水，难溶于乙醇(1:90)，不溶于醚或氯仿，但能溶于碱溶液、吡啶或冰醋酸中。其水溶液呈中性反应，分子中无游离酚羟基，属于酚苷类化合物。经稀酸或苦杏仁酶水解，可生成葡萄糖和水杨醇。水杨醇的分子式为 $C_7H_8O_2$ ；为斜方无色针晶；熔点 $86 \sim 87$ ；热至 100 升华；可溶于水、苯，易溶于乙醇、醚、氯仿；遇硫酸呈红色。

水杨苷具有解热和镇痛作用，过去曾用于风湿病的治疗，现已被其他药物所代替。由于它水解后可产生水杨醇，容易被氧化而产生水杨酸，因此曾是合成水杨酸类药物的主要来源，现在制药工业上已采用合成法制造水杨酸。(张如意)

水杨酸

(salicylic acid) 又称邻羟基苯甲酸。分子式 $2\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 。游离的水杨酸仅有少量存在于植物中；水杨酸甲酯在许多植物油中含量丰富，例如，冬青油中含水杨酸甲酯在 90% 以上。



水杨酸为无色结晶；熔点 159°C ，相对密度 1.443 (20/4)；在 211°C (20 毫米汞柱) 升华；易溶于醇和醚中，微溶于水。

水杨酸兼有芳香酸和酚的性质：与氢氧化钠作用，羧基和羟基均被中和，形成双钠盐；与碳酸钠作用，由于酚羟基的酸性比碳酸小，只有羧基被中和成钠盐。水杨酸遇三氯化铁水溶液产生蓝紫色反应，所以在制备水杨酸时不能使用铁器和含有铁盐的水。

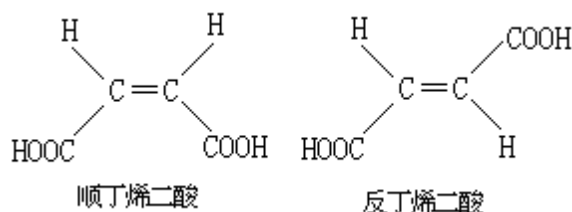
水杨酸既可由水杨醇或水杨醛氧化制得，也可由冬青油中的水杨酸甲酯皂化制得。这些方法成本太高，产量有限。目前工业上是利用苯酚钠在 5~6 大气压下于 $120\sim 170^\circ\text{C}$ 与二氧化碳反应制得。这个反应称为科尔贝-施密特合成。

水杨酸主要用于制造乙酰水杨酸，它是常用的退热止痛药，药名为阿司匹林。水杨酸是一种外用杀菌消毒剂，还可做橡胶的防老剂和用于制造染料。水杨酸甲酯是冬青油的主要成分，可作食用香精、防腐剂和用于治疗风湿痛的外擦药。水杨酸苯酯又称为萨罗，是尿道消毒药，也是聚乙烯塑料的稳定剂。水杨酸钠是治疗风湿痛的药物，铅盐可用于油漆，也可做聚乙烯的稳定剂和紫外线的吸收剂。

(黄宪)

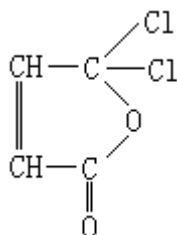
顺丁烯二酸

(maleic acid) 又称马来酸。为最简单的不饱和二元羧酸，分子式 $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ 它在自然界中不存在。顺丁烯二酸与反丁烯二酸互为顺反异构体，其结构式分别为：



顺丁烯二酸为无色单斜棱晶；熔点 $139 \sim 140$ ，密度 1.590 克/厘米^3 (20)；易溶于水、醇、丙酮，不溶于四氯化碳和苯中。顺丁烯二酸不如反丁烯二酸稳定，因分子内能较高，燃烧热较大。

顺丁烯二酸加热至 160 即失水，形成顺丁烯二酸酐。若用化学脱水剂，可在较低温度下脱水。顺丁烯二酸与醇、胺反应，可生成一元和二元的酯或酰胺。与五氯化磷、亚硫酸氯反应，不能形成相应的酰氯，而是生成二氯代氧顺丁烯二酸酐（结构式如左）和反丁烯二酰氯的混合物，前者很容易转变成后者，难分离出来。在多种催化剂存在下，顺丁烯二酸可脱羧生成丙烯酸。利用物理或化学方法可使顺丁烯二酸异构化成反丁烯二酸。顺丁烯二酸经催化氢化或化学还原，可生成丁二酸；经高锰酸钾氧化则生成内消旋酒石酸（见内消旋体）。

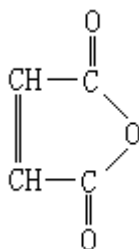


工业上生产顺丁烯二酸是在五氧化二钒催化下，于 $450 \sim 500$ 用空气氧化苯，先生成顺丁烯二酸酐，经水解即得。因此工业上常用顺丁烯二酸酐代替顺丁烯二酸。顺丁烯二酸的主要用途是制造不饱和聚酯树脂。

(黄宪)

顺丁烯二酸酐

(maleic anhydride) 顺丁烯二酸分子内失去一分子水而形成的环酸酐，分子式 $C_4H_2O_3$ 。顺丁烯二酸酐为无色结晶；熔点 60° ，沸点 $197 \sim 199^\circ$ ，密度 1.314 克/厘米^3 (60°)；易溶于乙醇、醚、丙酮、氯仿、1,4-二氧六环等有机溶剂中。



顺丁烯二酸酐的碳-碳双键与两个羰基相连，是缺电子烯烃。它能与醇、胺、金属有机试剂发生亲核加成。在适当反应条件下，也可发生一般烯烃的亲电加成反应。顺丁烯二酸酐是重要的亲双烯试剂，它能与共轭双烯发生狄尔斯-阿尔德反应，形成环己烯衍生物。若进一步与烯烃共聚合，即可合成多种树脂。顺丁烯二酸酐在高温下与水反应，生成外消旋（见外消旋体）苹果酸。

顺丁烯二酸酐的工业生产方法是在五氧化二钒催化下用空气氧化苯。甲苯、二甲苯或环烷烃也可用作该法的原料。

顺丁烯二酸酐的主要用途是与乙二醇缩聚（见缩合聚合），制造不饱和聚酯树脂，广泛用于制造烘漆、清漆和油墨等。若将不饱和聚酯树脂再与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯共聚，生成的树脂可模塑成型或制成玻璃纤维增强塑料。顺丁烯二酸酐也是制造反丁烯二酸、丁二酸、酒石酸的原料。顺丁烯二酸酐与亚硫酸氢钠加成生成的磺基丁二酸可制造润湿剂。顺丁烯二酸酐还可用于制造农药、医药、染料、石油添加剂和润滑剂等。

(黄宪)

顺序规则

(sequence rule) 为解决连接在手性(见手征性)原子上的各个基团之先后顺序而制定的一个规则。这个规则是由 C.K. 英戈尔德等人在提出以 R、S 法标记分子的构型时提出的。

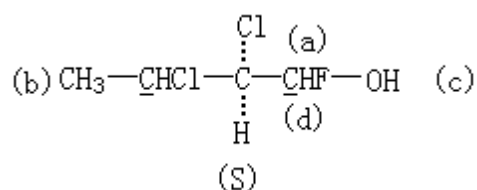
顺序规则直接以不对称碳原子本身的结构为依据, 摆脱了投影结构式的一些规定的干扰, 简单而迅速地确定某一手性因素的构型。顺序规则能够普遍应用于构型的确定。

连接在中心原子(手性原子或双键碳原子)上的原子或基团, 按原子的序数由大到小顺序排列, 同位素中质量数高者优先。例如在 CHFClBr 中:

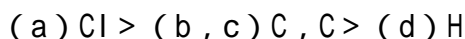
(a) $\text{Br} > \text{(b)} > \text{(c)} \text{F} > \text{(d)} \text{H}$ 则这个化合物将有两种形式(对映异构体):

顺序规则规定从原子序数最小的基团(d)的对面观察模型, 由 a 到 b 到 c 的顺序为顺时针方向的标记为“(R)”; 逆时针方向的标记为“(S)”。

直接与中心原子相连接的原子相同时, 则依次比较与该原子相连接的第二个原子, 第二个相同时再比较第三个, 依此类推, 例如:



其优先顺序为:

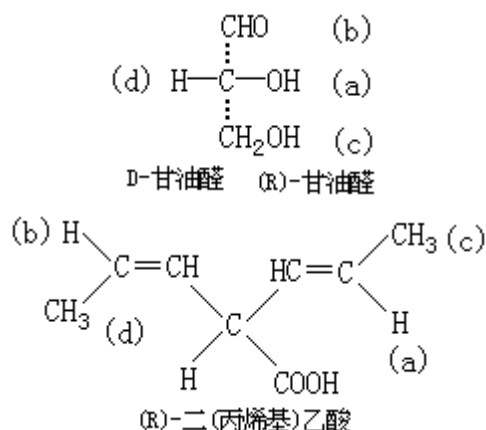


然后再决定两个 C 的顺序, 首先按优先顺序排列所连接的原子, 得 $\text{C}(\text{Cl}, \text{C}, \text{H})$ (位于左边) 和 $\text{C}(\text{F}, \text{O}, \text{H})$ (位于右边), 然后比较一组中的最优原子(即 Cl) 和另外一组中最优原子(F), 得 $\text{Cl} > \text{F}$, 所以此式中的顺序为(a) $\text{Cl} > (b) \text{C}(\text{Cl}, \text{C}, \text{H}) > (c) \text{C}(\text{F}, \text{O}, \text{H}) > (d) \text{H}$, 从而可由三度空间模型决定手性符号为 S。

如原子团含有双键或叁键时, 则当作两个或三个单键看待。如 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{A} \\ \text{A} \end{array}$

可看成 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{A} \\ \text{A} \end{array}$ 。但当 $-\text{C} \equiv \text{A}$ 和 $-\text{CA}_3$ 比较时, 不饱和者

优先。



按照上述规则，一些常见的取代基可排成以下顺序： $-\text{I}$ ， $-\text{Br}$ ， $-\text{Cl}$ ， $-\text{SO}_2\text{R}$ ， $-\text{SOR}$ ， $-\text{SR}$ ， $-\text{SH}$ ， $-\text{F}$ ， $-\text{OCOR}$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{NR}_2$ ， $-\text{NHCOR}$ ， $-\text{NHR}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{Br}$ ， $-\text{CCl}_3$ ， $-\text{CHCl}_2$ ， $-\text{COCl}$ ， $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ， $-\text{COOR}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{CONH}_2$ ， $-\text{COR}$ ， $-\text{CHO}$ ， $-\text{CR}_2\text{OH}$ ， $-\text{CHROH}$ ， $-\text{CH}_2\text{OH}$ ， $-\text{CN}$ ， $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ， $-\text{萘基}$ ， $-\text{萘基}$ ， $-\text{C}_6\text{H}_5$ ， $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $-\text{环己基}$ ， $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_3$ ， $-\text{D}$ ， $-\text{H}$ ，未共用电子对。

(俞凌翀 曹居东)

斯莱特函数

(Slater type orbital) 在原子和分子的自洽场计算 (SCF) 中常采用的一种基函数, 英文缩写 STO。它是在类氢离子的原子轨道的基础上提出来的, 类氢离子原子轨道的径向部分 $R_{nl}(r)$ 是电子与核的距离 r 的多项式函数, 形式复杂, 用于分子积分的计算极为困难, 为克服这一困难, J.C. 斯莱特提出一种简化的解析形式:

$$R_{nl}^{(S)}(r) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\xi r}$$

来代替类氢离子原子轨道中的 $R_{nl}(r)$, 式中 N_{nl} 是归一化常数; n 是轨道指数; l 为角量子数。 $R_{nl}^{(S)}(r)$ 称为斯莱特函数[有的书上称 $R_{nl}^{(S)}(r)$ 与球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 的乘积形式 $R_{nl}^{(S)}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ 为斯莱特函数]。

尽管斯莱特函数是自洽场原子轨道一个好的近似, 但 $R_{nl}^{(S)}(r)$ 与类氢轨道中的 $R_{nl}(r)$ 有所不同: $R_{nl}^{(S)}(r)$ 无径向节面, 因而单一斯莱特函数所描述的径向分布图象将偏离类氢轨道提供的电子径向分布几率图象。

$R_{nl}^{(S)}(r)$ 不相互正交, 即对类氢轨道有以下关系式:

$$\int R_{n-1 l}(r) R_{nl}(r) r^2 dr = \delta_{n-1 n} \delta_{l-1 l}$$

但对 STO 来说, 则有:

$$\int R_{n-1 l}^{(S)}(r) R_{nl}^{(S)}(r) r^2 dr \neq \delta_{n-1 n}$$

式中 $\delta_{n-1 n} = \begin{cases} 1 & \text{若 } n-1 = n \\ 0 & \text{若 } n-1 \neq n \end{cases}$ 。当然也可采用施密特方法将其正交化。类氢轨道

是电子具有位能 $V(r) = -Ze^2/r$ 时单电子薛定谔方程的解, 式中 Z 为原子序数。而 STO 是电子具有有效位能:

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{\xi n e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r}$$

时的解, 式中 $\hbar = h/2\pi$; h 为普朗克常数; μ 为约化质量。当 l 取最大值 $l=n-1$ 时, V_{eff} 表示式中的第二项为零, 此时应与类氢电子的势能相同, 即 $V_{\text{eff}} = V(r)$, 由此 $\xi = Z/n$, 但当 l 取其他值时, ξ 随 l 不同而不同。

(冯文林)

斯佩丁, F.H.

(Frank Harold Spedding 1902 ~ 1984) 美国物理化学家和无机化学家。1902年10月22日生于加拿大安大略哈密尔顿。1984年逝世。1925年获美国密歇根大学学士学位(化学工程), 1926年获硕士学位(分析化学)。1929年获加利福尼亚大学伯克利分校博士学位(物理化学)。1932~1934年, 和G.N. 路易斯合作, 研究重水的浓集。1934~1935年, 在英国剑桥大学研究物理化学和物理学。1935~1937年, 在康奈尔大学任教。1937年到艾奥瓦州立大学, 先后任化学、物理学和冶金学教授, 1973年升任荣誉教授。

斯佩丁于1942~1943年在埃姆斯实验室工作时, 改进了金属铀的冶炼技术, 使纯度显著提高, 成本大幅度下降, 提供了第一个受控反应堆中1/3的金属铀; 在金属钍和铀的冶炼方面也取得重大进展; 但更重要的贡献是在稀土元素分离方面。在40年代和50年代初, 领导一批研究生完成了镧系元素的单个分离, 主要利用离子交换树脂和络合剂来分离其化合物, 最后还原, 生产出单个元素的纯金属。著有: 《稀土元素》(1961) 和《稀土元素化学》(1965)。

(吕维纯)

斯塔, J.-S.

(Jean-Servais Stas 1813~1891) 比利时分析化学家。1813年8月21日生于勒芬, 1891年12月13日卒于布鲁塞尔。最初学医并取得医生资格。1835年到巴黎 J.-B.-A. 杜马的实验室学习化学, 和杜马一起研究有机化学, 进行根皮苷、酸、醛、酯等反应的实验。1840年起, 在布鲁塞尔的皇家陆军学校任化学教授达29年。后到造币厂任职。1872年退休。

斯塔一生最大的贡献, 是在1860年前后, 用了十几年的时间对原子量进行了精密的测定。他为了证实 J.-L. 普鲁斯特有关定比定律的假说, 进行了极精密的实验。所用天平的灵敏度达到0.03毫克, 使用的蒸馏水经过3次蒸馏, 并用白金冷凝器接受。他经过精确的分析后, 判断出定比定律是极其准确的。斯塔的这些测定, 彻底推翻了 W. 普劳特提出的“一切元素的原子量都是氢原子量(等于1)的倍数”的假说。斯塔虽然提出采用氧的原子量为16.000作标准, 但实际上他以银的原子量作为基准, 目的在于用它可以制得最纯状态的化合物, 但银的原子量还不能和氧的原子量直接联系起来。他测定的若干元素的原子量, 很接近现代的测定值, 例如, 碘 I 为 126.85 (现用值为 126.91); 银 Ag 为 107.93 (现用值为 107.868); 氯 Cl 为 35.45 (现用值为 35.453)。

(郑同)

斯韦德贝里, T.

(Theodor Svedberg 1884 ~ 1971) 瑞典物理化学家。1884年8月30日生于耶夫勒, 1971年2月15日卒于厄勒布鲁。1904年入乌普萨拉大学学习, 1905年获理学士学位, 1907年获博士学位。1912年任乌普萨拉大学物理化学教授, 1931年任该校物理化学研究所所长。1949~1967年, 任古斯塔夫·维尔纳核化学研究所所长。

斯韦德贝里致力于胶体化学(见胶体和表面化学)研究20年。1903年起, 他仿照G.布雷迪希用浸放在液体内的金属电极间的电弧制备金属溶胶的方法, 改用交流感应线圈在液体中产生电火隙, 由30多种金属制备出很多种新的有机溶胶, 比布雷迪希法分散得更细, 杂质更少。他用超显微镜研究了胶体微粒的布朗运动。观察了温度、粘度和溶剂对这种运动的影响, 用实验肯定了A.爱因斯坦关于布朗运动的理论。1923年他和J.B.尼科尔斯制出了第一台光学离心机, 拍摄了在沉降过程中的胶体粒子。1924年, 他研制出超速离心机, 用于蛋白质胶体研究, 第一次测定了蛋白质的分子量。到了1940年, 斯韦德贝里发明的超速离心机可产生30万倍于重力加速度 g 的加速度, 可直接测定从几万到几百万那样大小的分子量, 并可测出分子量的分布。高分子化合物分子量测定方法的出现, 对高分子化学和胶体化学是一个很大的推动。斯韦德贝里的工作, 在亲液胶体方面取得很大的成就, 为对蛋白质及高分子溶液的深入了解提供了研究手段。他在高分子合成和同位素方面也有贡献。斯韦德贝里因研究分散体系的贡献而获1926年诺贝尔化学奖。

(郭保章)

锶

(strontium)一种化学元素,化学符号 Sr,原子序数 38,原子量 87.62,属周期系 A 族,为碱土金属。

发现 1790 年 A.克劳福德在苏格兰斯特朗申的铅矿样品中第一次区别了自然界存在的碳酸锶和碳酸钡。1792 年 T.C.霍普在克劳福德工作的基础上,证实并分离了钡、锶和钙的化合物。1808 年 H.戴维利用汞阴极电解氢氧化锶或氯化锶与氧化汞的混合物,然后从生成的汞齐中蒸去汞,第一次得到纯的金属锶,并命名为 strontium,以纪念发现地(斯特朗申的原文为 Strontian)。

存在 锶在地壳中的含量为 0.02%,主要矿石是天青石(硫酸盐)和菱锶矿(碳酸盐)。由于锶、钙离子的化学性质相似,在石灰石、白云石和盐卤中都含有微量锶。锶也在动、植物中与钙共存。锶有 4 个天然同位素。

性质 锶是一种活泼金属。熔点 769,沸点 1384,相对密度 2.6,电子构型为 (Kr)5S²。锶的氧化态为+2。锶与水作用放出氢气并生成氢氧化锶,与酸猛烈反应,放出氢气并生成相应的盐。氢氧化锶、氟化锶、硫酸锶、铬酸锶和磷酸锶都难溶于水。锶与卤素、氧和硫(须加热)都能迅速反应,分别生成卤化物、氧化物和硫化物。锶在空气中很快生成一层氧化物保护层。锶在空气中加热会燃烧。锶与氮、碳和氢在不同条件下能直接化合,分别生成氮化锶、碳化锶和氢化锶。氮化锶和碳化锶都是离子型化合物,遇水生成氨和乙炔。用碳还原硫酸锶可得硫化锶,它在水中水解生成硫氢化锶 Sr(SH)₂。硼化锶具有高导电性,能达到金属的导电特征值。锶与液氨作用生成六氨合锶 Sr(NH₃)₆,它是带有金属光泽的固体,并具有高导电性。由于锶很活泼,应保存在煤油中。

制法 电解熔融的氯化锶和氯化钾的混合物或在真空下用铝还原氧化锶,都能得到金属锶。

应用 金属锶的实际应用很少。锶的挥发性盐在无色火焰中呈鲜红色,可用作烟火、铁路照明灯和曳光弹的材料。人工合成的钛酸锶可做宝石。放射性的锶 90 可治疗骨癌。锶的其他一些化合物可作颜料的干燥剂。

(陈敬堂 宋德瑛)

锶的放射化学

(radiochemistry of strontium) 放射化学的一个组成部分, 研究与锶的放射性同位素有关的化学问题。裂变产物中长半衰期的锶 90 和锶 89 的产额较高, 它们分别属于高毒性和中毒性核素, 锶 90 是放射性沉降物的重要组成部分之一。锶 90 和它的子体钇 90 都是纯 β -辐射体, 可用于同位素电池、辐射源等, 因此在工、农、医等领域都有重要用途。

放射性同位素 已发现锶有 19 个放射性同位素。锶的主要放射性同位素及其核性质和产生方式见表。裂变产生的有锶 90 (裂变产额约 5.90%)、锶 89 (4.81%) 以及质量数为 91~97 的放射性锶, 有实际意义的是锶 89 和锶 90。

锶的主要放射性同位素

质量数	半衰期	衰变类型	主要产生方式
81	22.2min	β^- ; EC	$^{85}\text{Rb} (\beta^-, 5n)$
83	32.4h	EC; β^-	$^{85}\text{Rb} (\beta^-, 3n)$
85	64.8d	EC	$^{85}\text{Rb} (\beta^-, n)$; $^{85}\text{Rb} (d, 2n)$
89	50.5d	β^-	$^{85}\text{Sr} (n, \gamma)$; 裂变
90	28.5a	β^-	裂变

化学性质 碳酸锶、草酸锶和硫酸锶难溶于水, 硝酸锶、氯化锶易溶于水。锶、钙和钡的硝酸盐均易溶于水, 但它们在发烟硝酸中的溶解度却大不相同, 其中硝酸钙易溶, 而硝酸锶和硝酸钡均难溶。此外, 铬酸锶的溶解度比铬酸钡大。从裂变产物中分离、提取锶 90 和锶 89 的经典方法就是根据上述化学性质的差异。

锶也能与乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、柠檬酸等有机试剂生成络合物, 利用这些络合物与其他金属离子的络合物的稳定性差异, 可分离放射性锶和促排体内的放射性锶。

分离 包括从裂变产物中分离、制备各种辐射源和从环境样品中分离、检测锶。

从裂变产物中分离提取锶 89 和锶 90 经典的方法是发烟硝酸-氢氧化铁法。先将锶载体和铯、钡、镧、钍、钷等反载体加入裂变产物中, 加热浓缩到少量体积, 冷却到 0℃, 加发烟硝酸使硝酸锶和硝酸钡沉淀。用最少量的蒸馏水溶解上述沉淀, 用氢氧化铁沉淀法滤去希土类裂变产物杂质。如果热铀棒的冷却时间少于 90 天, 则将上述滤液酸化后, 在乙酸铵存在下加入铬酸钾, 使铬酸钡沉淀, 锶留在溶液中。最后以碳酸锶或硫酸锶的形式得到放射性锶的产品。对铯 137、钍 95、钷 95、钷 106 和钷 144 等的净化系数均达 10⁵ 以上。

从高放射性裂变产物废液中分离、提取锶 90 的研究工作开展得很多。20 世纪 70 年代以来, 发展了人工合成的各种复合无机离子交换剂, 例如利用聚锑酸类交换剂对锶 90 的选择交换吸附性, 在酸性介质中分离、提取锶 90, 这类无机复合材料由于具有耐辐照和热稳定性好等优点而得到广泛的重视。二(2-乙基己基)磷酸萃取法、反相萃取色谱法(见溶剂萃取、色谱法)等

既简便，分离效果又好，也是分离提取铯 90 的重要方法。

从环境样品中提取铯 90 铯 90 是放射性沉降物中毒性最大的核素之一。因此准确测定土壤、生物、食物、水等环境样品及血、尿中铯 90 的含量，及研究铯 90 的处置方法很有意义。分析土壤样品中铯 90 的方法是在用 6 摩/升盐酸处理过的土壤溶液中加入铯载体，调节 pH 至 4，以草酸铯形式沉淀铯 90，灼烧后，在酸中溶解，以氢氧化物的形式沉淀去除铁、铝等杂质，用碳酸盐的形式分离铯和钙。最后用发烟硝酸法沉淀硝酸铯。测量铯 90 时，必须考虑其子体钷 90 的生长校正因素。

应用 从裂变产物中分离出的铯 90 制作的辐射源(铯 90-钷 90 辐射源)价格低廉，在工业上可用作测厚仪、料位计、静电消除器等放射性检测仪和控制仪表中的 辐射源。在医学上可利用铯 90 的子体钷 90 的 β -放射性，治疗角膜溃疡、黑色素瘤、皮肤癌和神经性皮炎等。铯 90 还可以制成放射性核素电池，用作自动气象站和海下声纳发生器的电源。铯 89 可做 辐射源。铯 85 可做纯 辐射源，也是一种常用的示踪剂。

参考书目

M.Haissinsky and J.P.Adloff , Radiochemical Survey of the Elements , Elsevier , Amsterdam , 1965.

A.H.涅斯米扬诺夫著，何建玉等译：《放射化学》，原子能出版社，北京，1985。(A.H. Hec , uoxumu , 3 .2-e , “X” , Mock a , 1978.)

(刘伯里 金昱泰)

锶 90

(strontium - 90) 元素锶的一种放射性同位素 (见放射性) 。符号 ${}_{38}^{90}\text{Sr}$, 简写为 ${}^{90}\text{Sr}$ 。

锶 90 是纯 β -衰变核素, β -射线的最大能量为 0.546 兆电子伏。半衰期为 28.5 年。锶 90 衰变子体钇 90 (${}^{90}\text{Y}$) 也是 β -衰变核素, β -射线的最大能量为 2.288 兆电子伏, 半衰期为 64.1 小时。由于钇 90 的半衰期短且 β -射线能量大, 常通过测量与锶 90 处于放射性平衡状态的钇 90 的放射性活度来计算锶 90 的含量, 锶 90 与钇 90 达到放射性平衡的时间约为 25 天。 3.7×10^7 贝可的锶 90 重 7.19×10^{-3} 毫克。锶 90 属高毒性核素, 主要积集在骨骼内并很难排出, 对人体的有效半减期约为 16 年, 在人体中的最大容许积存量为 7.4×10^4 贝可。锶 90 在放射性工作场所空气中和露天水源中的最大容许浓度分别为 3.7×10^{-2} 和 2.6 贝可/升。

锶 90 是铀 235 的裂变产物之一, 产额为 5.90%。大量的锶 90 是作为核燃料后处理工厂的副产品从回收铀和钚的高放射性废液中分离得到的。

锶 90 的高能量 β -辐射撞击到高原子序数的物质上会产生 X 射线, 根据这一特性, 锶 90 被制成测厚仪、料位计等的配套辐射源, 用于工业生产过程中有关参数的测定和自动控制。锶 90 的高能量 β -辐射作用于半导体材料(如锗、硅等)的 p-n 结, 可以通过收集电荷的办法实现辐射能-电能的转换。在医学中, 利用锶 90-钇 90 制成的敷贴器可以治疗皮肤癌及其他皮肤病。在物理化学、生物学中, 用锶 90 作指示剂, 可以研究某些毛细管的渗透性和新陈代谢过程的机理等。

参考书目

M.Haissinsky and J.P. Adloff , Radiochemical Survey of the Elements , Elsevier , Amsterdam , 1965.

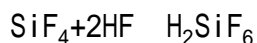
(孙素元)

四氟化硅

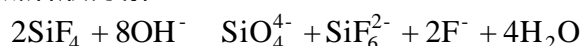
(silicon tetrafluoride) 化学式 SiF_4 。无色有毒气体；熔点 -90.2 (1.73 大气压)，密度 4.69 克/升，固体 SiF_4 在 -95.5 升华。四氟化硅在湿空气中因水解而产生烟雾。在冷冻下加压可凝成无色液体。四氟化硅较稳定，干燥时不腐蚀玻璃；潮湿时水解成硅酸凝胶和氢氟酸；



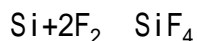
氢氟酸能腐蚀玻璃，也能与四氟化硅结合成六氟硅酸：



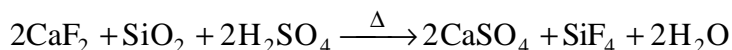
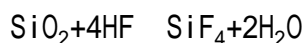
四氟化硅也易被碱溶液分解：



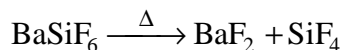
四氟化硅可由单质之间反应制得：



也可由石英与氢氟酸反应，或由萤石粉和石英砂的混合物与浓硫酸作用来制得：



将氟硅酸盐热分解可得纯四氟化硅：



(龚毅生)

四氟化碳

(carbon tetrafluoride) 分子式 CF_4 。常温下为无色气体；熔点 -184 ，沸点 -128 ，密度 1.96 克/厘米³ (-184)。四氟化碳只能微溶于水；对热非常稳定，化学性质比四氯化碳更不活泼。分子呈正四面体结构。

在常温下使单质氟与碳直接反应，或在 300 下使四氯化碳与氟化银反应，都能生成四氟化碳。四氟化碳可用于制作低温液体压力计，也可做溶剂、润滑剂和绝缘材料。

(龚毅生)

四氟化氙

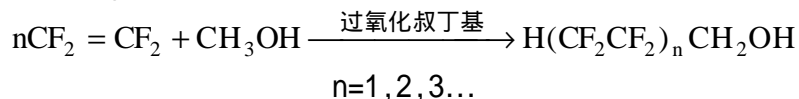
(xenon tetrafluoride)化学式为 XeF_4 。为氙的一种氟化物。熔点 117.1，密度为 3.03 克/厘米³ (25)，蒸气压 2.5 毫米汞柱。 XeF_4 为无色固体，室温下易升华，形成大的透明结晶，为体心单斜晶体；分子构型为平面四方形；难溶于无水氟化氢；是一种强氧化剂和氟化剂。它可由氙与适当过量的氟在几个大气压和 300 ~ 400 高温下反应制得。

(车云霞)

四氟乙烯

(tetrafluoroethylene) 分子式 $F_2C=CF_2$ 。无色、无臭、低毒气体；熔点 -142.5 ，沸点 -76.3 ，密度 1.519 千克/米³ (-76.3)。

四氟乙烯为最主要的含氟单体，可用自由基引发剂引发聚合（见自由基聚合）成聚四氟乙烯，或与其他单体共聚合为多种含氟高分子。四氟乙烯也能发生调聚反应，例如：



这是合成长链含氟烃类衍生物的通用方法之一。

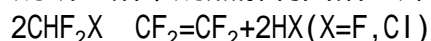
由于强电负性的氟原子的取代，使烯碳原子的电子密度明显下降，容易与亲核试剂反应，例如：



用氟化钾作催化剂时，四氟乙烯可以低聚合为一系列含支链的低分子量全氟烯烃。

四氟乙烯受热歧化（见歧化反应）成碳和四氯甲烷，释放的热量与等量的黑色火药爆炸相似。四氟乙烯被氧引发，可发生暴聚，所以贮存和运输时一般需添加稳定剂如蒎烯等，并在无氧、低温下贮存于钢瓶中。

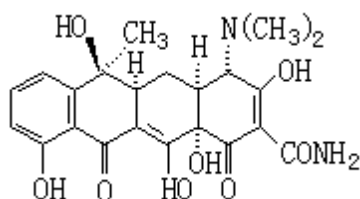
工业上由二氟氯甲烷或三氟甲烷热解制四氟乙烯：



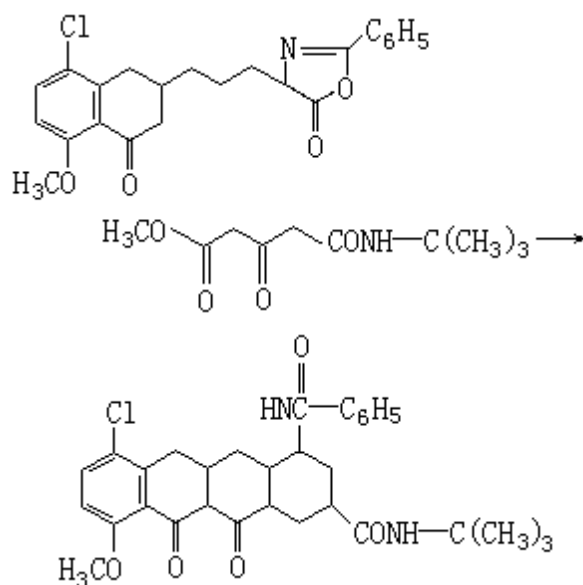
热解反应还产生许多副产物，主要有全氟丙烯、全氟环丁烷和一系列氟氯烃类，以及微量的剧毒的全氟异丁烯。

（黄维垣）

四环素



(tetracycline)一种抗生素,分子式 $C_{22}H_{24}N_2O_8$ 。具有由四个六元碳环,呈线状并合的结构特征。四环素与同类的土霉素、金霉素、去甲金霉素皆可由土壤微生物金色链霉菌或其变种发酵生产。四环素对革兰氏阳性和阴性菌皆有抑制作用,还能抑制立克次氏体和沙眼病毒等。四环素类的合成方法很多,如下述反应可一步形成四个环系:



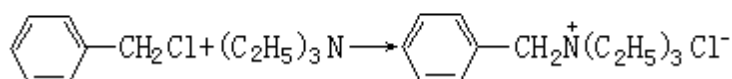
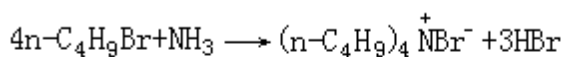
20 世纪 60 年代发展的若干半合成的四环素,例如强力霉素,能良好吸收并较慢排出,每天只须服用一次或两次。胺基四环素也有良好吸收和缓慢排出的性能,并对某些抗其他四环素类的菌株有效。

(邢其毅 戴乾圜)

四级铵盐

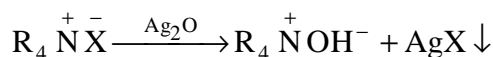
(quaternary ammonium salts) 又称季铵盐。为铵离子中的四个氢原子都被烃基取代而生成的化合物，通式 $R_4N^+X^-$ ，其中四个烃基 R 可以相同，也可不同。X⁻ 多是卤素负离子 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)，也可能是酸根 (如 HSO₄⁻、RCOO⁻ 等)。

四级铵盐与无机盐性质相似，易溶于水，水溶液能导电。主要通过氨或胺与卤代烷反应制得，例如：

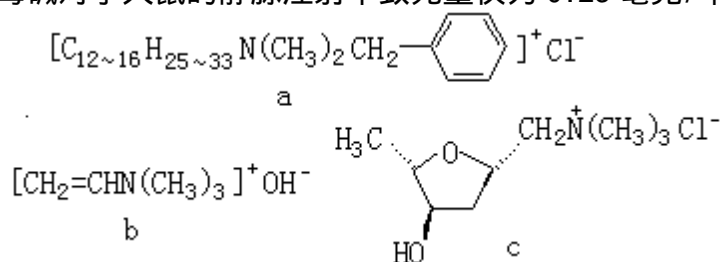


自然界中存在的四级铵盐，不少具有一定的生物活性，有些四级铵盐可用作药物、农药以及化学反应中的相转移催化剂等。例如，矮壮素 [$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$] 是一种植物生长调节剂，氯化苄基三乙基铵和硫酸氢四丁基铵都是优良的相转移催化剂。在相转移催化反应中，四级铵盐可与水相中的亲核试剂组成离子对，进入有机相，从而加快反应速率，减少副反应并提高收率。

四级铵盐分子中的 X⁻ 是 OH⁻ 时，通常称为四级铵碱。四级铵碱是强碱，与氢氧化钠和氢氧化钾的碱性相近。有些天然化合物也是四级铵碱，例如普遍存在于生物体内的胆碱 [$(\text{CH}_2)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{OH}^-$]。四级铵碱在加热时分解为水、三级胺和烯烃，该反应称为霍夫曼反应，合成中用来制备烯烃。四级铵碱可由四级铵卤化物与氧化银作用制得：



四级铵盐的毒性一般较胺低，但也有不少毒性较大，例如用作阳离子表面活性剂的氯化十二至十六烷基二甲基苄基铵 (见结构式 a)，对于青蛙的口服半致死量为 30 毫克/千克。再如，神经碱 (b) 和藁毒碱 (c) 都是剧毒化合物，藁毒碱对于大鼠的静脉注射半致死量仅为 0.23 毫克/千克。



(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

四聚乙醛

(metaaldehyde) 四分子乙醛的环状聚合物，分子式 $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$ 。熔点 47 ，沸点 110 ；不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯。四聚乙醛在 60 ~ 65 保持数天后，大部分转变成三聚乙醛和乙醛；若在封管中加热，可全部转变成更稳定的三聚乙醛和乙醛。在酸存在下，四聚乙醛则可分解成乙醛。四聚乙醛可由乙醛在低温下与干燥氯化氢作用制得。四聚乙醛燃烧时无烟，可作固体无烟燃料。

(戴乾園 黄炜孟)

四硫化四砷

(arsenic tetrasulfide) 化学式 As_4S_4 ，矿石称为雄黄，又称鸡冠石。属单斜晶系，有两种晶形， α 型呈红色，密度 3.506 克/厘米³ (19)，相转变点 267 ； β 型呈黑色，密度 3.254 克/厘米³ (19)，熔点 307 ，沸点 565 ，蒸馏时不分解，其晶格由 As_4S_4 分子组成，属分子晶格。四硫化四砷难溶于水，可被苛性碱分解为三硫化二砷和砷。鸡冠石是制备其他砷化合物以及玻璃、颜料、焰火等的原料。中医认为雄黄性温、味苦辛，有毒，可用作解毒、杀虫药；外用治疥癣、恶疮、虫咬等，内服微量可治惊痫、疮毒等。

(樊春梅)

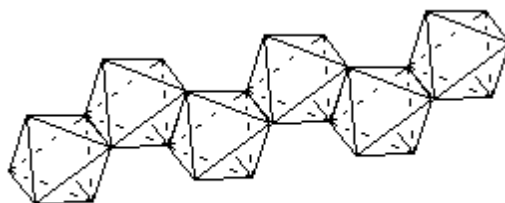
四氯化铂

(platinum tetrachloride)化学式 PtCl_4 。棕红色晶体 ;相对密度 4.303 (25/4)。四氯化铂只能在 370 以下存在,在 370 ~ 435 范围内分解为三氯化铂,在 435 ~ 581 范围内分解为二氯化铂;溶于水,其水合物 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为红色晶体,溶于盐酸时放出大量的热,并转化为氯铂酸。四氯化铂由铂在 250 ~ 300 时直接氯化而得,也可由氯铂酸在氯气流中加热至 300 制得。四氯化铂可做化学试剂。

(黄祖恩)

四氯化锆

(zirconium tetrachloride) 化学式 $ZrCl_4$ 。白色固体；密度 2.803 克/厘米³ (15)，熔点 437 (25 大气压)，在 331 升华。气态四氯化锆分子具有正四面体结构。在固态中，四氯化锆互相缔合，形成以 $ZrCl_6$ 八面体为单元的锯齿形链状结构 (见图)。



固态四氯化锆的结构

固态四氯化锆的结构

四氯化锆在潮湿的空气中会发烟，遇水即发生强烈水解，水解不完全，水解产物为氯氧化锆：



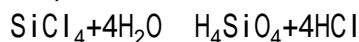
四氯化锆还能与醚、酯、 $POCl_3$ 和 CH_3CN 等分子加合而成配位数为 6 的配位化合物。四氯化锆可由金属锆、碳化锆或二氧化锆与焦炭的混合物同氯气作用制取。在实验室中，四氯化锆可做制取其他锆化合物和金属有机化合物的基本试剂，也是工业上生产金属锆的原料。

(金若水)

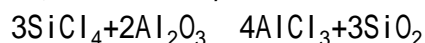
四氯化硅

(silicon tetrachloride) 化学式 SiCl_4 。无色易挥发液体；熔点 -68，沸点 57.6，密度 1.48 克/厘米³。四氯化硅在湿空气中强烈发烟，有强吸湿性和水解性，能溶于苯、乙醚和四氯化碳。

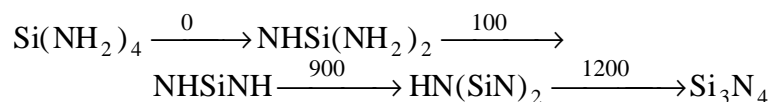
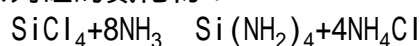
四氯化硅遇水强烈水解，生成硅酸凝胶：



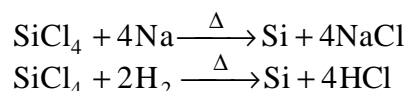
四氯化硅与金属氧化物在加热下作用，生成金属氯化物和二氧化硅，例如：



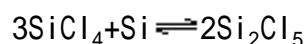
四氯化硅也能与非金属氧化物作用，使氧被氯取代。例如， SiCl_4 可使 P_2O_5 变为 POCl_3 ，也可使 SO_3 变为 $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 。四氯化硅与氨作用生成 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ ，将产物加热时可得一系列硅的氮化物：



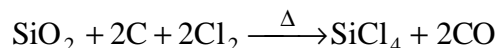
四氯化硅在加热下可被金属钠或氢气还原成单质硅：



四氯化硅与单质硅作用，生成 Si_2Cl_6 ：



在氯气中加热二氧化硅和碳，可得四氯化硅：

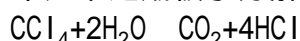


四氯化硅是制备有机硅化合物的原料；也常用作易被提纯的中间原料，用于生产纯硅和单晶硅。

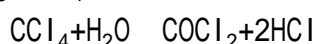
(龚毅生)

四氯化碳

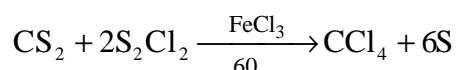
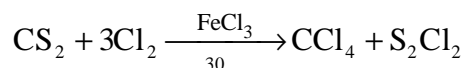
(carbon tetrachloride) 分子式 CCl_4 。常温下为无色液体；熔点 -23 ，沸点 76.8 ，密度 1.5867 克/厘米³ (20)。几乎不溶于水，可溶于乙醇、乙醚和氯仿。它能溶解脂肪、油、树脂及某些油漆。四氯化碳分子呈正四面体结构，是非极性分子。它具有化学惰性，在一般情况下不助燃，与酸和强碱不起作用。它对某些金属（如铝、铁）有明显的腐蚀作用。在这些金属存在时，四氯化碳会在常温下逐渐被水分解：



在加热下，四氯化碳与氟化银、溴化铝或碘化铝反应，分别生成四氟化碳、四溴化碳或四碘化碳。在微量氯化氢存在下，四氯化碳与高氯酸银 AgClO_4 作用，产生爆炸性化合物 Cl_3CClO_4 。四氯化碳与过热蒸气作用，产生光气：



四氯化碳可由氯气与二硫化碳在硫化亚铁或三氯化铁等催化剂存在下加热反应制取：

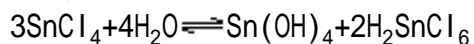


四氯化碳主要用作溶剂和灭火剂，也可用于生产氟利昂，在医药上可作麻醉剂。

(龚毅生)

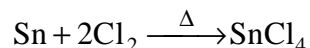
四氯化锡

(tin tetrachloride) 化学式 SnCl_4 。无色液体；熔点 -33 ，沸点 114.1 ，密度为 2.226 克/厘米³；易挥发，在湿空气中因水解而发烟；易溶于某些非极性溶剂，它又是某些非电解质（碘、磷、硫等）的良好溶剂。四氯化锡溶于水，发生水解作用并析出 锡酸：



盐酸可抑制其水解作用。在 $19 \sim 56$ 范围内，盐酸可使四氯化锡从浓溶液中以无色的水合晶体 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 析出。四氯化锡易与 Cl^- 形成 SnCl_6^{2-} 。

干燥的氯气和熔融的金属锡反应可制取四氯化锡：



四氯化锡可用作媒染剂、有机合成中氯化的催化剂和糖漂白剂等；还可用于导电性涂层和镀锡。

(龚毅生)

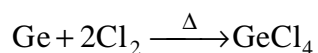
四氯化锗

(germanium tetrachloride) 化学式 GeCl_4 。无色的发烟液体；熔点 -49.5 ，沸点 84 ，密度 1.8443 克/厘米³ (20)；溶于乙醇和乙醚。四氯化锗蒸气以单分子形式存在，分子呈四面体结构。四氯化锗溶于水时发生水解作用：



加入盐酸可抑制水解，生成 H_2GeCl_6 。四氯化锗与铵或碱金属（以 M^I 表示）的氯化物形成 $\text{M}_2^I[\text{GeCl}_6]$ 型盐。四氯化锗可由金属锗粉在加热下与氯气反应

制得：



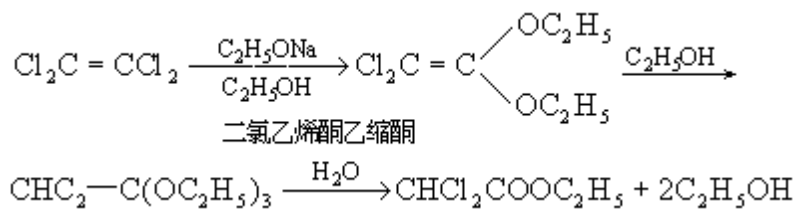
也可由浓盐酸溶解二氧化锗来制取。四氯化锗易精馏提纯，是制备纯锗的原料。

(龚毅生)

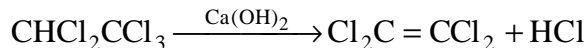
四氯乙烯

(tetrachloroethylene) 又称全氯乙烯。为乙烯中全部氢原子被氯取代而生成的化合物，分子式 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 。无色液体；熔点 -19°C ，沸点 121°C ，相对密度 1.6227 (20/4)；不溶于水，溶于乙醇、乙醚和苯等；气味像乙醚；不能燃烧。

四氯乙烯较为稳定，不易发生加成反应。它与乙醇钠作用时，氯原子可被乙氧基取代，生成二氯乙烯酮乙缩酮，再与乙醇加成，水解后可得二氯乙酸乙酯：



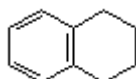
工业上四氯乙烯用 1, 1, 2, 2-四氯乙烷氧化脱氢或乙炔催化氯化的方法制取；也可用石灰乳处理五氯乙烷而制得：



四氯乙烯主要用作有机溶剂、干洗剂和金属去脂剂；曾用于驱除人体内的钩虫和姜片虫；高浓度时有麻醉作用，对皮肤有脱脂作用并能引起皮炎。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

四氢化萘



(tetralin) 一种芳烃，分子式 $C_{10}H_{12}$ 。它存在于煤焦油和柴油中。四氢化萘为无色液体；熔点 -35.8 ，沸点 207.6 ，相对密度 0.9702 ($20/4$)；不溶于水，能溶于乙醇和乙醚。它是硫、碘、油脂、树脂等的良好溶剂。四氢化萘在催化剂存在下可氧化生成 α -四氢萘酮，后者催化去氢，生成 α -萘酚。四氢化萘在工业上由萘催化加氢（见催化氢化反应）制得。

(胡宏纹)

四氢硼酸盐

(tetrahydroborates) 一类含有配合负氢离子 BH_4^- 的化合物。碱金属四氢硼酸盐稳定性很高，但多数过渡金属的四氢硼酸盐不太稳定。一般来说，金属离子的电荷与半径的比值较大时，则其金属（如铝、锆、钛、钎、钽、铀）四氢硼酸盐较易挥发。四氢硼酸盐可由乙硼烷与金属氢化物反应制得；常用作有机化学反应中的还原剂和催化剂。

(桂明德)

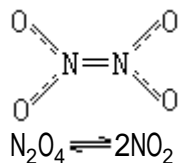
四羰基镍

(nickel tetracarbonyl) 化学式 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。无色挥发性液体；熔点 -25 ，沸点 43 ，密度 1.32 克/厘米³ (17)；受热分解；不溶于水和稀酸、稀碱，溶于乙醇、乙醚、氯仿、四氯化碳、苯、浓硝酸和王水。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中金属镍的氧化态为零，四个羰基在镍原子周围按四面体排列，以碳与镍共价结合，每个碳提供两个电子，与镍原子一起形成 36 电子的稳定构型。四羰基镍由高分散度的镍粉与一氧化碳在常压或加压下反应而得。四羰基镍是有机合成中供给一氧化碳的原料，也是热分解法制高纯镍的原料，还可做催化剂。四羰基镍的蒸气剧毒，解毒药有二巯基丙醇等。

(张华麟)

四氧化二氮

(dinitrogen tetroxide) 化学式 N_2O_4 。固态时为无色晶体；熔点-11.2。温度升高时发生离解，液体逐渐变为红棕色：

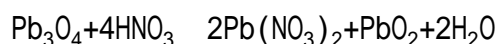


在铅室法制硫酸和亚砷、氧磷等生产中用作氧化剂。

(臧弢石)

四氧化三铅

(red lead) 又称铅丹或红铅。化学式为 Pb_3O_4 。红色晶体或粉末，密度 9.1 克/厘米³。四氧化三铅是+2 和+4 氧化态铅的混合氧化物，即 $2PbO \cdot PbO_2$ ；也可认为是正高铅酸的铅盐 $Pb_2(PbO_4)$ 。加热到 500 时，四氧化三铅开始失氧而逐渐变成一氧化铅。四氧化三铅用稀硝酸处理时，有相当于 Pb 量三分之二的一氧化铅 PbO 组分因生成可溶性铅()盐而溶解，有相当于 Pb 量三分之一的二氧化铅 PbO_2 组分因不溶于稀硝酸而剩下，反应式如下：



四氧化三铅具有强氧化性。

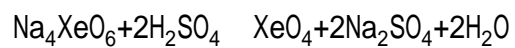
工业上四氧化三铅通常是用一氧化铅在空气中加热到 450 ~ 500 氧化而得，有时也通过金属铅在纯氧中加热来制备。

四氧化三铅主要用作红色涂料，大量用作钢材、船舶和桥梁等的油漆；也可用于制作铅玻璃。铅丹粉和亚麻仁油混合成的油灰可用于水暖管道接口的密封。

(龚毅生)

四氧化氙

(xenon tetroxide) 化学式 XeO_4 。一种热稳定性极差的易爆炸无色气体；分子构型为四面体。低温下 XeO_4 为黄色固体，也极不稳定，甚至在 -40 也会发生爆炸，它的氧化性比三氧化氙更强。高氙酸钠与浓硫酸反应，可生成气态四氧化氙：

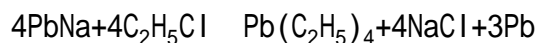


(车云霞)

四乙铅

(tetraethyl lead) 分子式 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 。无色油状液体；熔点 -100°C ，沸点 78°C (10 毫米汞柱)。

工业制法是利用氯乙烷与铅钠合金反应：



然后通过水蒸气蒸馏，分出挥发性、不溶于水的四乙铅。直馏汽油中添加 0.13% 四乙铅，其辛烷值可提高 20~30 单位。为了防止汽缸中积铅，汽油中还须添加 1,2-二溴乙烷和 1,2-二氯乙烷等导出剂。

过去，四乙铅是金属有机化合物中产量最大的一种，全世界年产量超过 50 万吨，主要用作抗爆剂。现已禁用。

四乙铅有毒，可通过胃肠道、呼吸系统，甚至皮肤渗透进入人体。空气中含量超过 75×10^{-6} 克/米³ 时，长时间接触可引起累积性中毒。慢性铅中毒可服解毒剂排除，大剂量可致死。

(王积涛)

似晶格理论

(quasi-lattice theory) 由处理固体溶液发展而来的一种溶液理论，是描述大小相近的球形分子所构成的溶液的理论。X 射线分析表明，液体和晶体有相似之处，考虑到液体中的短程有序性，把对固溶体的处理方法推广到液体混合物，就成为似晶格溶液理论。

假设溶液中存在似晶格结构，围绕每个分子最邻近的其他分子有一平均数目，叫做配位数，以 z 表示。假设两种分子具有相似的大小和形状，每个分子占据一个晶格，晶格是坚硬的，不因组成变化而变化，即混合过程体积不变， $V^E=0$ 。假设混合物的位能可分解为两项：处在晶格的平衡位置处的分子的相互作用能；各分子在平衡位置附近的振动能。混合物的配分函数 Z 为：

$$Z = Z_0 \cdot Z_v$$

式中处在晶格平衡位置的分子的配分函数为 Z_0 ，它随混合物的组成而变； Z_v 为振动分子的配分函数。通过计算 Z_0 就可以计算混合吉布斯函数。 N_A 个 A 分子与 N_B 个 B 分子混合，如果只考虑最邻近分子的相互作用，则系统的位能就由所有最邻近的分子贡献而成，其混合吉布斯函数为：

$$\Delta F^M = -kT \ln \sum g_i \exp\left(-\frac{N_{AB} W}{KT}\right)$$

式中 W 为纯 A 晶格内部的分子与纯 B 晶格内部的分子进行交换时生成一对 A—B 近邻所获得的能量，称为交换能； N_{AB} 为成对 A—B 近邻的数目； g_i 为 N_A 个 A 分子与 N_B 个 B 分子排列成 N_{AB} 对近邻的排列方法数； k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度。

对上式求和，称为布喇格-威廉斯近似，它考虑混合是完全无规的，上式中 g_i 的总和有一最大项，其值为 $(N_A + N_B)! / (N_A! N_B!)$ ，以此代替 g_i 的总和，并以完全无规情况下的 N_{AB} 的平均值 $N_{AB} = z N_A N_B / (N_A + N_B)$ 代入，可得过量吉布斯函数 G_E ：

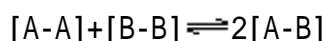
$$G^E = X_A X_B N_0 ZW$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗数； x_A 和 x_B 为 A 和 B 的摩尔分数。过量熵为：

$$S^E = 0$$

当 $W < 0$ 时，A、B 分子有结合的倾向；当 $W > 0$ 时，有分离为两个共存液相的倾向。实验结果表明，过量熵可能为正值或负值，此理论不能解释。如果溶液的交流能不是零，则会造成溶液中分子分布的不同程度的有序。

另一种近似由 E. A. 古根海姆提出，称为拟化学近似，它考虑混合过程类似于以下交换“反应”平衡：



根据质量作用定律，可有：

$$\frac{N_{AB}^2}{(z N_A - N_{AB})(z N_B - N_{AB})} = \exp\left(-\frac{2W}{KT}\right)$$

$$N_{AB} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \left(1 - 2x_A x_B \frac{W}{KT} + \Lambda\right)$$

并可以推导出下式：

$$G^E = x_A x_B N_0 z \left(W \left(1 - x_A x_B \frac{W}{KT} + \Lambda \right) \right)$$

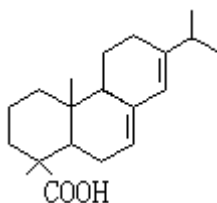
$$S^E = -x_A^2 x_B^2 N_0 z \frac{W^2}{KT^2}$$

W 和 z 为两个调整参数，所导出的 S^E 恒小于零，这样仍不能解释有些体系的过量熵具有正值的事实，这是似晶格理论的严重缺点。

(郑国康 陈铭之)

松香酸

(abietic acid) 分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ 。为一种三环二萜类含氧化合物，是最重要的树脂酸之一。从松香加热或用酸处理得到。



松香酸为一种单晶片状结晶（很难结晶）；熔点 $173 \sim 174$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -106^\circ$ （绝对酒精）；不溶于水，溶于一般有机溶剂和稀氢氧化钠

溶液。工业用的松香酸是黄色玻璃状固体，熔点有时可低至 85 。

松香酸可从脱氢松香酸合成，脱氢松香酸可从 2-异丙基萘合成。松香酸的甘油酯称酯胶，可用于油漆。松香酸用于发酵工业，并且可用作肥皂和造纸工业的填料。

（刘铸晋 陆仁荣）

宋应星

(1587~?) 中国明代著名科学技术家。字长庚。江西省奉新县人。生于万历十五年(1587)，卒于清顺治康熙年间(1661年左右)。万历四十三年中举人，后来多次上京会试均未考取。崇祯七年(1634)出任江西省分宜县教谕。崇祯十年写作《天工开物》和《论气》、《谈天》等著作。崇祯十一年调任福建汀州府推官。崇祯十三年辞官返乡隐居。崇祯十六年出任安徽亳州知州。崇祯十七年辞官返乡隐居。

宋应星对中国古代化学的贡献主要有两方面：在化学理论方面，他倡导火质说。他认为火质存于木内，木燃烧的过程就是释放火质的过程。宋氏火质说与德国化学家 G.E. 施塔尔 1703 年提出的燃素说有些类似。他还提出化学变化的物质不灭思想。他隐约认识到化学变化前后物质的总量是不变的。例如，谈到土生金时说：“土为母，金为子，子身分量由亏母而生。”(《论气·形气五》)又如，谈到水银和硫黄反应生成银朱(硫化汞)时说：“每升水银一斤，得朱十四两、次朱三两五钱。出数借硫质而生。”(《天工开物·丹青·朱》)其大意是：银朱之所以会比水银重，是因为硫参加变化的结果。这是化合概念和质量守恒定律的思想胚芽。在化学工艺方面，他记述了许多居于当时世界先进水平的化工技术，其中最突出的有两种：炼锌技术，《天工开物》在世界冶金史上首次记述了由炉甘石(碳酸锌)还原为锌(当时叫倭铅)的炼锌技术。这是准蒸馏法。煤的分类，《天工开物》根据火焰、块度等化学、物理性质把煤分为明煤、碎煤和末煤 3 种。这相当于今天说的无烟煤、烟煤和褐煤(或泥煤)。

宋应星传世著作除《天工开物》外，尚有《野议》、《论气》、《谈天》和《思怜诗》等 4 种。已佚著作有《画音归正》、《原耗》、《卮言十种》和《春秋戎狄解》等。

(杨维增)

苏联科学院化学研究机构

(the chemical institutes of the Academy of Sciences of the USSR) 苏联科学院设有 16 个化学研究所, 本条只介绍其中一部分。

化学物理研究所 1931 年成立于莫斯科。所长一直为 H.H. 谢苗诺夫院士。该所是苏联规模最大和科研力量最强的化学研究所, 也是世界上最大的化学物理研究机构之一。它以化学反应动力学、链反应、燃烧和爆炸、物质结构等方面的研究著称。1984 年共有 11 名院士和 10 名通讯院士。现在的主要科研领域有: 化学反应动力学、链反应动力学、燃烧和爆炸、高分子化学及物理化学、核化学和高能化学、化学动力学、物理-化学生物学、生物物理和医用化学等。该所的主要研究成果有: 链反应理论(谢苗诺夫因此获得 1956 年诺贝尔化学奖)、定量化学动力学、天然铀链式反应机理、胶体化学、化学反应动力学等方面。

涅斯米扬诺夫元素有机化合物研究所 1954 年成立于莫斯科。第一任所长为 A.H. 涅斯米扬诺夫院士。现任所长为 A.B. 福金院士。该所为世界著名的和最大的元素有机化合物研究机构之一, 其主要任务是: 合成各种元素有机化合物及高分子化合物, 研究高分子化合物的合成方法和结构与性能。该所的主要研究成果有: 现代金属有机化学(合成了含砷、汞、锡、锌、铋、铊、钛、铝等的有机化合物和二茂铁)、人工合成食品(例如植物油代用品等)、有机硅化合物和有机硅高分子化学、有机氟化合物和含氟高分子化学、金属有机络合物催化(铬、钼、钨、铁、锰、钴、镍、钨与有机化合物或石墨配体形成的均相催化剂, 用于烃类反应、固氮、乙醇脱水等)。

泽林斯基有机化学研究所 1943 年成立于莫斯科。第一任所长为 B.A. 卡赞斯基院士, 现任所长为 H.K. 科切特科夫院士。该所的主要科研领域为广泛的有机和生物化学合成、催化、产品的结构和性能及合成方法研究等。主要研究成果有: 合成了维生素 B₆, 鉴定出 800 种有机化合物具有除莠剂活性并首次合成病毒抗原(葡萄糖蛋白质) 疫苗等。

物理化学研究所 1945 年成立于莫斯科。所长一直为 B. . 斯皮岑院士。该所的主要科研领域有: 化学腐蚀和抗蚀剂、无机化学和放射化学、表面现象和吸附科学等, 主要研究成果有: 无机络合物化学, 放射化学, 表面现象现代物理化学, 多孔固体对气体、蒸气和液体的吸附科学等。

高分子化合物研究所 1948 年成立于列宁格勒。所长一直为 M.M. 科通通讯院士。目前科研工作集中于三个领域: 高强度高分子、耐热高分子和医用高分子。近年来的重大研究成果有: 通过拉伸使卷曲的高分子部分取向结晶而制得世界上强度和模量最高的聚丙烯纤维(强度为 115 ~ 120 千克力/毫米²), 制得耐寒(-200)、耐热(300 ~ 350) 和耐水(添加含磷稳定剂) 的芳族聚酰亚胺类新材料等。

托普奇耶夫石油化学合成研究所 1959 年成立于莫斯科。第一任所长为 A.B. 托普奇耶夫, 现任所长为 H.C. 纳苗特金通讯院士。主要研究领域有: 石油化学组成分析、高分子化合物及其单体的合成、金属有机催化剂、石油添加剂、各种气体和液体的分离富集膜、等离子体化学等。多年来已对 300 多种石油样品作了化学组成全分析。

化学研究所 1969 年成立于高尔基。所长一直为 .A. 拉祖瓦耶夫院士。主要科研领域有: 元素有机化合物化学、液相自由基化学、高纯和超纯

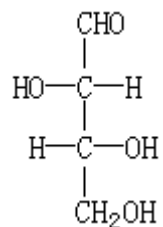
物质及半导体材料等。最近的研究成果有：高透光率（超国际指标）硒化锌单晶和多晶、高纯锗半导体器件、非银盐照相光敏组分、光导纤维、超导体等。

库尔纳科夫普通和无机化学研究所 1943 年成立于莫斯科。第一任所长为 H.C. 库尔纳科夫院士，现任所长为 H.M. 扎沃龙科夫院士。主要研究领域有：物理化学分析、金属（包括稀有元素、铀、钍及超铀元素）络合物化学和放射化学等。研制出多种无机材料、金属和合金、催化剂、核燃料。（参见彩图插页第 72 页）

（严舫）

苏衣糖

(threose) 一种单糖，含两个相邻手性碳原子。分子式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ 。苏衣糖有 D-和 L-两种旋光异构体。



D-苏衣糖为糖浆状液体，极易溶于水，有变旋现象，比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -12.3° (20分, 4克/100毫升水)。D-苏衣糖与D-赤藓糖的苯脲衍生物是相同

的，其苯脲衍生物在164~165 分解。L-苏衣糖的 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +13.2^\circ$ (最终, 4.5克/100毫升水)，其苯脲衍生物在162 分解。L-、D-苏衣糖可分别由L-、D-木糖酸钙用过氧化氢氧化制得。

含两个相邻的手性碳原子的有机化合物，如相当于苏衣糖的构型，则称该化合物为苏构型。

(陆德培 张滂)

塑料

(Plastics) 三大合成材料之一。广泛用于制作工业和生活用品。许多合成高分子可用作塑料。按聚合物受热后的行为可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料具有线型高分子链结构，在受热、受压时能保持其化学本性，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。它们具有多种用途，可制成板材、管材、薄膜、包装材料等，所以又称为通用塑料。热固性塑料在加工过程中从线型高分子变成交联的体型高分子，具有不溶、不熔的特性，例如酚醛树脂、脲醛树脂等。

按聚合物的不同性能和用途，塑料还可分为工程塑料、高分子合金和增强塑料等。例如，聚酰胺(尼龙)、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚和聚对苯二甲酸二丁酯等可以代替金属使用，称为工程塑料；不同的聚合物通过混合改进物性，称为高分子合金；塑料用玻璃纤维、碳纤维等来提高刚性和耐热性的，称为增强塑料。

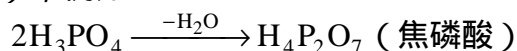
(丘坤元)

酸

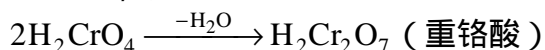
(acid) 通常指其水溶液具有酸味, 使紫色石蕊变红, 能与碱作用生成盐, 能溶解许多金属的物质。

分类和命名根据酸在水溶液中电离度的大小, 分为强酸和弱酸; 根据酸中可电离氢离子的数目, 分为一元酸(如 HCl、CH₃COOH)、二元酸(如 H₂C₂O₄、H₂SO₄) 和三元酸(如 H₃PO₄) 等; 根据酸中含氧与否, 分为含氧酸和无氧酸。

无氧酸称氢某酸, 其中除氢氯酸 HCl (盐酸)、氢溴酸 HBr 和氢碘酸 HI 外都是弱酸, 如氢氟酸 HF 和氢硫酸 H₂S 等。含氧酸的命名: 对于分子中只含一个成酸元素的简单含氧酸, 将其较为常见的一种称某酸, 其他含氧酸按成酸元素的氧化数较某酸高、低或有无过氧—O—O—结构而命名。例如氯酸 HClO₃ (氯的氧化数为+5)、高氯酸 HClO₄ (氧化数+7)、亚氯酸 HClO₂ (氧化数+3)、次氯酸 HClO (氧化数+1); 又如 H₂SO₅、H₂S₂O₈ 中含有—O—O—键, 称过氧—硫酸、过氧—硫酸。两个简单含氧酸缩去一分子水后生成的酸称焦酸(或称—缩某酸), 例如:



也有用重作词头来命名的, 例如:

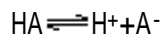


简单含氧酸脱去(全部)氢氧基而生成的基称酰基, 如—SO₂—称硫酸基, CrO₂Cl₂ 称铬酰氯。

若把含氧酸的化学式写成 MO_m(OH)_n (M 为金属), 就可以根据 m 值来判断常见含氧酸的强弱:

- m=0 极弱酸, 如硼酸 H₃BO₃
- m=1 弱酸, 如亚硫酸 H₂SO₃、磷酸 H₃PO₄
- m=2 强酸, 如硫酸 H₂SO₄、硝酸 HNO₃
- m=3 极强酸, 如高氯酸 HClO₄

性质 酸一般有腐蚀性。弱酸在水溶液中存在电离平衡如下:

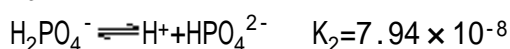
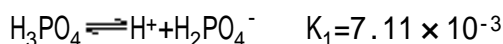


$$[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_{\text{HA}}$$

[HA]、[H⁺]、[A⁻] 分别是 HA、H⁺、A⁻ 的物质的量浓度, K_{HA} 是弱酸 HA 的电离平衡常数。例如, 298 K 时乙酸的电离常数为 1.8 × 10⁻⁵, 氢氟酸为 7.2 × 10⁻⁴。电离平衡常数随弱电解质的浓度和温度有很小的变化。

在一定温度下, 弱酸的电离度因溶液变稀而增大, 如 0.10、1.0 × 10⁻³、1.0 × 10⁻⁴ M 乙酸的电离度分别为 1.34、13.4、42%, 无限稀释时完全电离。

多元弱酸的电离是分步进行的。例如, 磷酸分三步电离, 每步都有相应的电离平衡常数:



水是无机化合物极好的溶剂, 离子能被水分子强烈吸引而稳定, 酸中 H⁺

是裸露的质子，直径为 10^{-3} 皮米，能强烈地与水分子结合成 H_3O^+ 。例如，水合高氯酸晶体 $HClO_4 \cdot H_2O$ 实际上是由 H_3O^+ 和 ClO_4^- 组成。在水溶液中 H_3O^+ 和其他三个水分子结合成 $H_9O_4^+$ 。目前常用 H_{aq}^+ 表示水溶液中的氢离子。

酸度 1909 年丹麦化学家 S.P.L. 索伦森建议用 pH 来表示 $[H^+]$ 。 $pH = -\lg[H^+]$ 。

酸性 $[H^+] > [OH^-]$ $pH < 7$

中性 $[H^+] = [OH^-]$ $pH = 7$

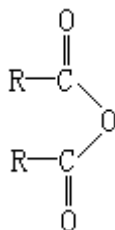
碱性 $[H^+] < [OH^-]$ $pH > 7$

可用 pH 试纸或酸度计 (pH 计) 来检测溶液的 pH 值。

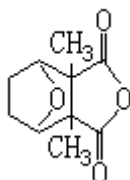
应用 酸的用途很广，许多工业和实验室都要用酸，常用的有硫酸、盐酸、硝酸。许多化学反应在水溶液中进行，pH 值很重要。如将二氧化碳通入含 Ca^{2+} 的溶液，能否得到碳酸钙沉淀，取决于溶液的 pH 值。某些反应须在恒定的 pH 值下进行，为此常用弱酸 (碱) 及其盐的溶液作缓冲溶液。正常人的血液 $pH = 7.4$ (其中含有 H_2CO_3 和 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-})，稍微变动就会生病。

(严宣申)

酸酐



(acid anhydrides) 包括两种：无机酸酐(见酸性氧化物)；有机酸酐，即本文所述者，为羧酸的分子间或分子内失去一分子水所形成的衍生物(见酐)。含有两个相同酰基($\text{R}=\text{R}'$)的酸酐称为单酐，如乙酸酐(CH_3CO)₂O、苯甲酸酐($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$)₂O；含有两个不同酰基的酸酐称为混酐，如乙丙酐(R 为 CH_3 ， R' 为 C_2H_5)。自然界存在的酸酐极少。存在于西班牙蝇中的斑蝥素是一种环酐(结构式如右)。某些羧酸与磷酸形成的混酐则是生物体代谢中的重要物质。



甲酸酐尚未分离得到。其他低级酸酐为无色液体，具有不愉快的刺激性气味。高级的酸酐和芳酐为无味的固体。酸酐的沸点比相应的羧酸高；不溶于水，易溶于醚及其他一般有机溶剂。低级的酸酐遇水即缓慢水解成羧酸。一些常见的酸酐的物理常数见表。

一些常见的酸酐的物理常数

名称	沸点()	熔点()	相对密度(20/4)
乙酸酐	139.55	-73.1	1.082
丙酸酐	168 (712mmHg)	-45	1.011
丁二酸酐	261	119.6	1.234
顺丁烯二酸酐	197 ~ 199	60	1.314 ₆₀
苯甲酸酐	360	42 ~ 43	1.989 ₄ ¹⁵
邻苯二甲酸酐	295 (升华)	131.6	

酸酐与酰卤类似，能发生水解、醇解和氨解等反应，但活性比酰卤稍差。

酸酐一般都可由酰氯与羧酸盐作用制得。但这种方法没有什么意义，因为酰氯可以代替酸酐使用。这两类化合物都可看成活化的羧酸。羧酸均可失水形成酸酐，特别适用于合成环状酸酐。芳烃的氧化可以制备一些工业上重要的酸酐，如顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐等。

酸酐是应用广泛的酰化剂，可用来合成各种酯和酰胺。乙酸酐用于制造纤维素乙酸酯，也用于染料、制药和香料工业。丁烯二酸酐是高分子化合物的重要单体，可与玻璃纤维一起制成玻璃钢(见玻璃纤维增强塑料)。邻苯二甲酸酐可制增塑剂、醇酸树脂、三苯甲烷染料等。

(黄宪)

酸碱催化作用

(acid-base catalysis) 以酸碱作催化剂的催化。反应物分子与酸碱相接触, 或吸附在催化剂固体表面一定的酸碱部位上, 就会发生酸碱反应, 形成活性中间络合物, 然后再分解出产物, 使催化剂复原。

均相酸碱催化反应 主要有水解、水合、缩合、酯化、烷基化、重排等(多为液相)。例如, 乙烯在硫酸催化剂的作用下水合为乙醇; 环氧氯丙烷在氢氧化钠催化剂的作用下水解为甘油; 苯和卤代烃在三氯化铝催化剂的作用下烷基化为烷基苯。

多相酸碱催化反应 主要有烯烃聚合、催化裂化、烯烃和烷烃的异构化、缩合、加成、歧化等(催化剂为固相)。例如, 烷烃在 REY 分子筛和(或)硅铝胶上催化裂化为汽油和 C_3 、 C_4 气体; 苯和乙烯在固体磷酸上烷基化为乙苯; 丙烯在硫酸镍上低聚; 烯烃在固体碱(碳酸钠或碳酸钾)催化作用下二聚等等。

有些反应既可酸催化也可碱催化, 唯产物不完全相同。例如, 芳烃和单烯在酸催化下反应生成的产物是烷基加到芳香环上生成的, 而碱催化作用则使芳烃的侧链烷基化。又如, 在酸或碱催化作用下, 烯烃可发生顺、反异构化和双键异构化反应, 而仅在酸催化作用下尚可发生骨架异构化反应。

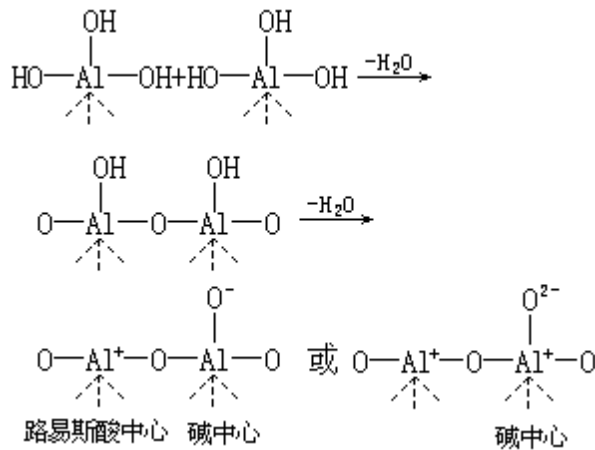
布仑斯惕酸碱催化反应包括质子转移; 路易斯酸碱催化反应包括共价配键的形成(见酸碱理论)。

若催化剂为酸或含有酸中心, 则反应物分子必须含有易于接受质子或给出电子对的原子或基团; 若催化剂为碱或含有碱中心, 则反应物分子必须易于给出质子或接受电子对。

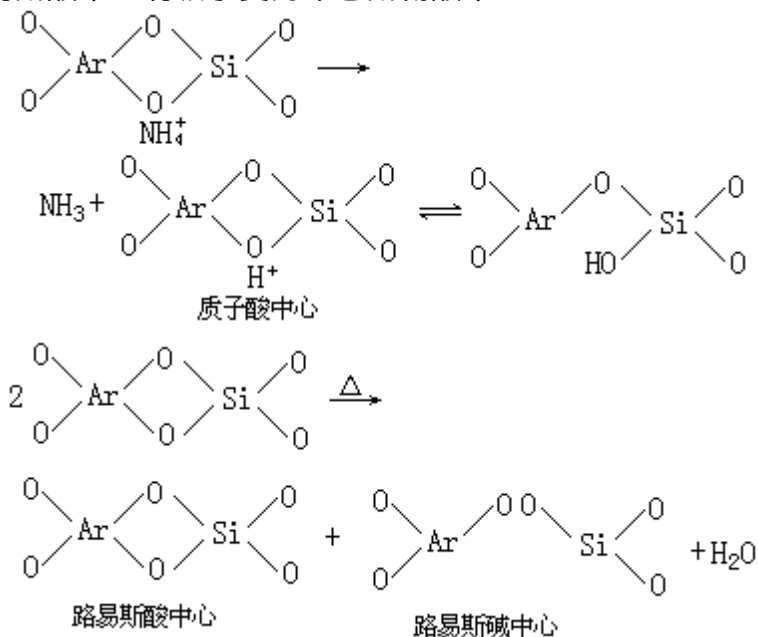
此外, 针对不同的催化反应, 反应物分子在催化剂表面的吸附能力和催化活性还随催化剂酸碱性质的不同而异。酸碱催化反应须在特定种类的酸碱中心上进行, 并需要一定的酸强度范围。酸碱催化作用在均相催化或多相催化中均有应用, 是液相催化中最常见的催化作用, 在化学工业中应用很广。

固体酸碱中心 固体有两种酸中心: 路易斯酸中心和布仑斯惕酸中心, 另外还有碱中心。路易斯酸中心正像分子路易斯酸一样, 具有未被占据的轨道, 对电子对有较高的电子亲合势。路易斯碱中心的一个高能级上有电子对, 如果它和一个被吸附的电子受体二者只有此电子对, 则能量将降低。布仑斯惕酸中心具有释放一个质子的倾向。

固体酸碱种类繁多, 如载于固体上的液体酸碱, 金属氧化物(如氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锌)、硫化物(如硫化锌、硫化钙)和氯化物(氯化汞、氯化铜、氯化铝), 混合氧化物(如氧化铝-氧化硅、氧化硅-氧化镁), 沸石和金属硫酸盐、磷酸盐等。现以氧化铝、脱阳离子沸石为例, 说明路易斯酸、布仑斯惕酸和碱中心的各自成因。氧化铝是由水合氧化物受热脱水而产生:

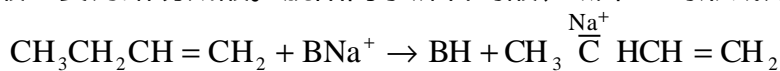


此路易斯酸中心易吸水变为布伦斯惕酸中心：

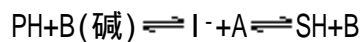


路易斯酸中心 碱中心 布伦斯惕酸中心 碱中心

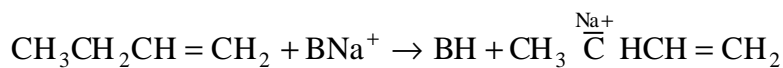
酸、碱中心的种类和数目与制备条件、焙烧温度以及脱水程度等密切相关。它的表面酸主要为路易斯酸。脱阳离子沸石的酸、碱中心的形成如下：



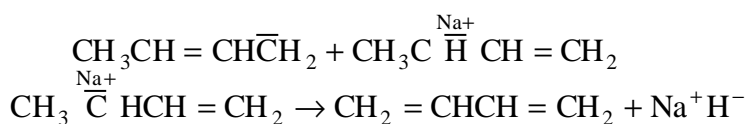
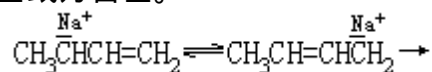
碱催化反应机理对于 $\text{RH} \rightleftharpoons \text{SH}$ 反应，若 RH 为弱酸，则其反应机理如下：



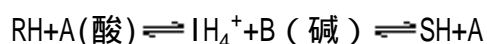
RH 与碱催化剂作用，形成过渡态 I⁻ 负离子和酸，然后生成产物 SH，催化剂碱复原。例如，碳氢化合物的碱催化反应是通过负碳离子中间物进行的：



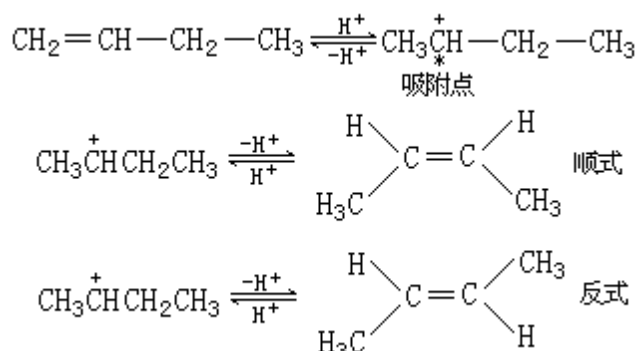
式中 B 为 H、NH₂、烷基或芳香基。



酸催化反应机理 $RH \rightleftharpoons SH$ 反应的反应机理如下：



式中 R、I、S 为取代基。如 RH 为一弱碱，则它与酸催化剂相互作用，质子由催化剂转移至反应物，形成过渡态 IH_4^+ 正离子和碱，然后得到产物 SH，同时酸催化剂恢复原有化学性质。均相催化和多相催化一样，均按离子机理进行。对布仑斯惕酸碱催化反应而言，其机理中包含质子转移。以 1-丁烯的酸催化异构化为例，说明具体的反应机理：

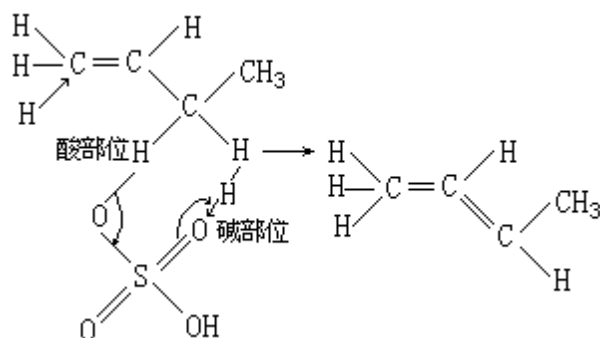


首先，1-丁烯吸附在催化剂表面，与质子酸中心作用，形成正碳离子络合物，然后异构化为顺、反式丁烯。因催化剂酸中心的数目和类型以及温度的不同，顺、反式的产率各异。

酸碱协合催化作用 一个催化剂上如有两个活性基团：一个酸性基团和一个碱性基团，则即使基团的酸、碱强度是中等的，二者的协同作用也能产生很强的特殊催化效果。这种催化作用称为酸碱协合催化作用，其机理有时也称为“协同”、“三元”机理等：



例如，-D-四甲基葡萄糖在苯溶液中旋光可以改变，即从 *D* 型转变为 *L* 型。对此反应，2-羟基吡啶是一个很有用的催化剂。虽然它的碱强度是吡啶碱强度的 $1/10^4$ ，而酸强度是苯酚酸强度的 $1/100$ ，但是 $0.001M$ 2-羟基吡啶的催化效果比 $0.001M$ 吡啶和 $0.001M$ 苯酚混合物的效果大 7×10^3 倍。其原因就在于同一催化剂中酸碱基团的协合作用。图尔凯维奇还曾指出，硫酸催化可使 1-丁烯异构化为 2-丁烯：



硫酸的这种较高的催化活性，同样归因于它的酸碱协合作用。

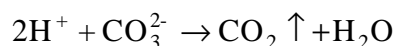
参考书目

吉林大学化学系《催化作用基础》编写组编：《催化作用基础》，科学出版社，北京，1980。

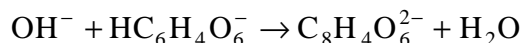
(丁莹如)

酸碱滴定法

(acid-base titration) 也称中和法, 是一种利用酸碱反应进行容量分析的方法。用酸作滴定剂可以测定碱, 用碱作滴定剂可以测定酸, 这是一种用途极为广泛的分析方法(参见彩图插页第 35 页)。最常用的酸标准溶液是盐酸, 有时也用硝酸和硫酸。标定它们的基准物质是碳酸钠 Na_2CO_3 :

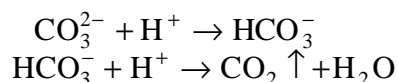


最常用的碱标准溶液是氢氧化钠, 有时也用氢氧化钾或氢氧化钡, 标定它们的基准物质是邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_6$ 或草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



如果酸、碱不太弱, 就可以在水溶液用酸、碱标准溶液滴定。离解常数 K_a 和 K_b 是酸和碱的强度标志。当酸或碱的浓度为 0.1M, 而且 K_a 或 K_b 大于 10^{-7} 时, 就可以准确地滴定, 一般可准确至 0.2% (见滴定误差)。多元酸或多元碱是分步离解的, 如果相邻的离解常数相差较大, 即 K_{a1}/K_{a2} 或 K_{b1}/K_{b2} 大于 10^4 , 就可以进行分步滴定, 这种情况下准确度不高, 误差约为 1%。

盐酸滴定碳酸钠分两步进行:



相应的滴定曲线上(见图)有两个等当点, 因此可用盐酸来测定混合物中碳酸钠和碳酸氢钠的含量, 先以酚酞(最好用甲酚红 - 百里酚蓝混合指示剂)为指示剂, 用盐酸滴定碳酸钠至碳酸氢钠, 再加入甲基橙指示剂, 继续用盐酸滴定碳酸氢钠为二氧化碳, 由前后消耗的盐酸的体积差可计算出碳酸氢钠的含量。

某些有机酸或有机碱太弱, 或者它们在水中的溶解度小, 因而无法确定终点时, 可选择有机溶剂为介质, 情况就大为改善。这就是在非水介质中进行的酸碱滴定(见非水滴定)。

有的非酸或非碱物质经过适当处理可以转化为酸或碱。然后也可以用酸碱滴定法测定之。例如, 测定有机物的含氮量时, 先用浓硫酸处理有机物, 生成 NH_4^+ , 再加浓碱并蒸出 NH_3 , 经吸收后就可以用酸碱滴定法测定, 这就是克氏定氮法。又如测定海水或废水中总盐量时, 将含硝酸钾、氯化钠的水流经阳离子交换柱后变成硝酸和盐酸, 就可以用标准碱溶液滴定。

酸碱滴定法在工、农业生产和医药卫生等方面都有非常重要的意义。三酸、二碱是重要的化工原料, 它们都用此法分析。在测定制造肥皂所用油脂的皂化值时, 先用氢氧化钾的乙醇溶液与油脂反应, 然后用盐酸返滴过量的氢氧化钾, 从而计算出 1 克油脂消耗多少毫克的氢氧化钾, 作为制造肥皂时所需碱量的依据。又如测定油脂的酸值时, 可用氢氧化钾溶液滴定油脂中的游离酸, 得到 1 克油脂消耗多少毫克氢氧化钾的数据。酸值说明油脂的新鲜程度。粮食中蛋白质的含量可用克氏定氮法测定。很多药品是很弱的有机碱, 可以在冰醋酸介质中用高氯酸滴定。测定血液中 HCO_3^- 的含量, 可供临床诊断参考。

(张锡瑜 彭崇慧)

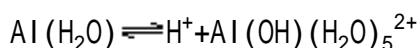
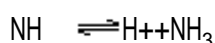
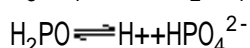
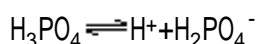
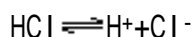
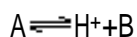
酸碱电子理论

(electron theory of acids and bases) 见酸碱理论。

酸碱理论

(acid-base theory) 阐明酸碱本质的理论。阿伦尼乌斯电离理论所述的酸碱观点在建立酸碱理论过程中是一个重大的进展，但他的理论不能解释某些不含氢氧根离子的物质是一种碱；也不能包括非水体系中的酸碱反应。后来又有下列几种酸碱理论。

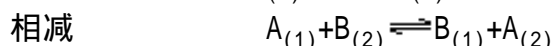
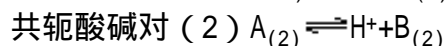
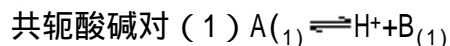
酸碱质子理论 1923年丹麦科学家 J.N. 布伦斯惕和英国科学家 T.M. 劳里同时提出酸碱质子理论：酸(A)是具有给出质子倾向的物质，而碱(B)是具有接受质子倾向的物质，例如：



相差一个质子的两种物质(即A和B)叫共轭酸碱对。

按照这个理论，HCl、 H_3PO_4 是分子酸， NH_4^+ 、 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 是阳离子酸， $H_2PO_4^-$ 是阴离子酸；而 NH_3 是分子碱， $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ 是阳离子碱， $H_2PO_4^-$ 、 Cl^- 是阴离子碱。有些物质(如 $H_3PO_4^-$)在某一共轭酸碱对(如 $H_3PO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$)中是碱，而在另一共轭酸碱对($H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-})中是酸。酸给出质子的倾向愈强，则其共轭碱接受质子的倾向愈弱；若碱接受质子的倾向愈强，则其共轭酸给出质子的倾向愈弱。

质子传递反应只能发生在两个共轭酸碱对之间：



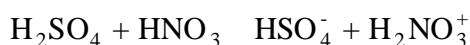
若 $A_{(1)}$ 是强酸， $B_{(2)}$ 是强碱，则质子传递反应向右进行；若 $B_{(1)}$ 、 $A_{(2)}$ 是弱碱和弱酸，则质子传递反应也能向右进行。反之，生成强酸、强碱的反应是很难进行的。

酸碱质子理论认为，阿伦尼乌斯理论中所谓的弱酸、弱碱电离平衡，弱酸根、弱碱根离子水解，中和反应，盐的生成，水的自电离等都是质子传递反应(表1)。

表1 酸碱质子理论示例

酸碱质子理论反应实例	传统名称
$A_{(1)} + B_{(2)} \rightleftharpoons B_{(1)} + A_{(2)}$	
$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$	酸的电离
$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$	碱的电离
$H_2O + CH_3COO^- \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	弱酸根的水解
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$	弱碱根的水解
$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$	中和反应
$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$	盐的生成
$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$	自电离

各种酸的强度，可通过测定它们在同一种碱中质子传递的倾向来比较。若选用水作为碱，则可得到各种酸在水中电离常数的序列。这与阿伦尼乌斯酸碱电离理论基本相同。若改用接受质子倾向更强的溶剂（如液氨）作为碱，则各种酸给出质子的倾向都强于它们在水中给出质子的倾向。如在水溶液中盐酸和乙酸给出质子的倾向有明显的差别，而在液氨溶剂中它们与液氨间的质子传递反应都很完全，以致很难区别它们的强度。这种把盐酸、乙酸变得几乎具有同等强度的溶剂叫调平溶剂，所产生的这种效应叫调平效应。在强酸（如硫酸）溶剂中，某些常见的酸将接受质子（碱）。例如， HNO_3 在 H_2SO_4 介质中将接受质子，因此是碱：



质子理论把酸碱范围扩大了。质子酸实际上是质子和共轭碱的加合物，酸碱反应都可用质子传递来讨论。

路易斯酸碱理论 1923 年美国科学家 G.N. 路易斯从结构观点提出广义的酸碱电子理论：给出电子对的物质是碱，接受电子对的物质是酸，酸碱结合成加合物（表 2）。

路易斯理论包括的范围很广，按照它，阿伦尼乌斯理论中的酸，如 HCl 中， Cl^- 是电子对给予体（碱）， H^+ 是电子对接受体（酸）； $NaOH$ 中的 OH^- 是电子对给予体（碱）， Na^+ 是酸。在质子理论中，至少有一对未共用电子对的碱就是路易斯碱，如 NH_3 。在溶剂体系理论中， $SOCl_2$ 中

表 2 路易斯酸碱理论示例

酸 (电子对接受体) + 碱 (电子对给予体)	酸碱加合物
$H^+ + :OH^-$	H_2O
$F_3B^+ + :NH_3$	F_3BNH_3
$F_3B^+ + :F^-$	BF_4^-
$SnCl_4 + 2:Cl^-$	$SnCl_6^{2-}$
$Cu^{2+} + 4:NH_3$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
$SO_3 + CaO:$	$CaSO_4$
$AlCl_3 + COCl_2$	$COCl^+ AlCl_4^-$
$Ni + 4:CO$	$Ni(CO)_4$
$HNO_3 + :NR_3$	$R_3NH^+ NO_3^-$
$SO^{2+} + SO_3^{2-}$	$2SO_2$

注：R 为烷基。

的 SO^{2+} 是酸， Cl^- 是碱； Cs_2SO_3 中 Cs^+ 是酸， SO^+ 是碱； SO_3^{2-} 和 SO^{2+} 结合成 SO_2 。由于路易斯酸（碱）理论的适用范围可包括其他理论的范围，因此又称广义酸（碱）理论。

按照路易斯理论，酸（A）和碱（B）的反应如下：

双取代反应（表 3）：

表 3 双取代反应

$A_{(1)} : B_{(1)} + A_{(2)} : B_{(2)}$	$A_{(2)} : B_{(1)} + A_{(1)} : B_{(2)}$
$H : Cl + Na : OH$	$NaCl + H : OH$
$H_4N : Cl + Na : NH_2$	$Na : Cl + 2H : NH_2$
$F_2Br : FSbF_5 + Ag : FBrF_3$	$Ag : FSbF_5 + 2F_2Br : F$

表中所列 $A_{(1)}$ 是较强的酸， $B_{(2)}$ 是较强的碱， $A_{(1)} B_{(2)}$ 是较稳定的加合物，即酸碱反应本质是，强酸和强碱取代弱酸和弱碱，生成配位键（见共价键）较强的加合物，这是配位键的调整而不是生成新的配位键。

碱取代反应（表 4）：

表 4 碱取代反应

$A_{(1)} : B_{(1)} + B_{(2)} : B_{(1)} + A_{(1)} : B_{(2)}$	
$H : Cl + :NH_3$	$Cl^- + H : NH_3^+$
$H : S^+ : OH^-$	$S^{2+} + H : OH$
$H : I^+ : OH_2$	$I^- + H : OH_2^+$
$H : OH^+ : O^{2-}$	$OH^- + H : O^-$
$Ag : OH + 2 : NH_3$	$OH^- + Ag(:NH_3)_2^+$
$Ag(:NH_3)_2^+ + 2 : SSO_3^{2-}$	$2 : NH_3 + Ag(:SSO_3)_2^{3-}$

表中前四个例子是质子酸，后两例中的酸是金属离子。反应实质是：原先与 $B_{(1)}$ 结合的 $A_{(1)}$ 转为与更强的碱 $B_{(2)}$ 结合，即 $B_{(2)}$ 取代 $B_{(1)}$ ，与 $A_{(1)}$ 结合。这种反应又称亲核取代反应。

质子理论中的质子传递反应就是路易斯理论中有质子参与的亲核取代反应。但是亲核取代反应不一定是质子传递反应，如表中最后一个实例。亲核取代反应中，因核不同，取代顺序有所改变。例如，与 H^+ 结合时， OH^- 强于 NH_3 ；而与 Ag^+ 结合时， NH_3 强于 OH^- 。

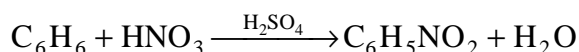
酸取代反应（表 5）：

表 5 酸取代反应

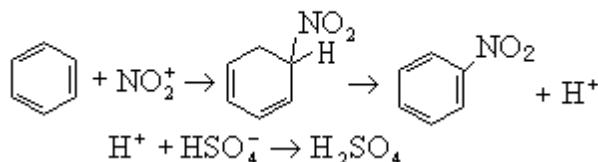
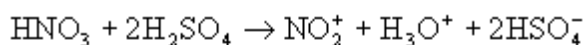
$A_{(1)} : B_{(1)} + A_{(2)}$	$A_{(1)} + A_{(2)} : B_{(1)}$
$H : OH + CO_2$	$H^+ + O_2C : OH$
$O_2C : OH + SO_3$	$CO_2 + O_3S : OH$

原先与 H^+ 结合的 OH^- 转为与 CO_2 结合，又转为与 SO_3 结合。这种反应又称亲电取代反应。

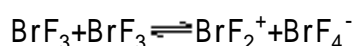
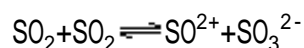
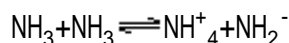
路易斯理论广泛应用于有机化学。例如， CH_3^+ 、 $C_2H_5^+$ 、 CH_3CO^+ 等都是酸，分别与碱 H^- 、 OH^- 、 $C_2H_5O^-$ 结合成加合物 CH_4 、 C_2H_5OH 、 $CH_3COOC_2H_5$ 。又如苯的硝化反应：



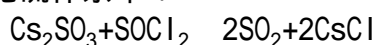
目前认为在以上反应过程中 HNO_3 与 H_2SO_4 反应生成路易斯酸 NO_2^+ 。 NO_2^+ 是亲核的，与苯发生反应：



其他酸碱理论 溶剂体系理论与水相似，许多溶剂能自电离，形成特征的阳离子和阴离子：



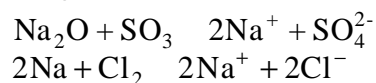
H. 卡迪和 H. P. 埃尔西提出：凡是能增加溶剂中特征阳离子浓度的物质是酸，如酸的水溶液、液氨中的铵盐等；凡能增加溶剂中特征阴离子浓度的物质是碱，如氢氧化钠的水溶液、液氨中的氨基化钠 $NaNH_2$ 等。中和就是生成溶剂的反应，如在液态二氧化硫体系中：



Cs_2SO_3 和 $SOCl_2$ 滴定，就像在水溶液中酸碱滴定生成水一样。溶剂体系适用于能解离的溶剂。

乌沙诺维奇理论又称正负理论。1939 年苏联科学家 M. . 乌沙诺维奇

提出：凡能与碱反应，给出阳离子，接受阴离子或电子的物质是酸；凡能与酸反应，与阳离子结合，给出阴离子或电子的物质是碱。这个理论几乎包括所有路易斯理论的酸碱反应，如：



前一反应中的酸是 SO_3 ，因它得到 O^{2-} 生成 SO_4^{2-} ；后一反应中Na把电子给予Cl，所以Na是碱。即氧化剂是酸，还原剂是碱。乌氏酸碱理论包括了氧化还原反应，适用范围更广。

勒克斯-弗勒德理论 1939年H.勒克斯提出的，1947年经H.弗勒德发展的以“ O^{2-} ”离子来定义酸碱的理论。氧离子给予体是碱，氧离子接受体是酸，如： $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$

式中CaO是碱； SO_3 是酸。这种理论适用于含氧而不含质子的反应体系，主要用于熔融的氧化物体系。

参考书目

J.C.Bailar, Jr., et al., Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon, London, 1973.

(严宣申)

酸碱质子理论

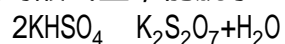
(proton theory of acids and bases) 见酸碱理论。

酸式盐

(acid salt) 含有可电离氢离子的盐。命名时用“氢”表示酸式盐，氢的数目用一、二、三表示，“一”可省略，如磷酸二氢钾 KH_2PO_4 。一般酸式盐的溶解度大于相应的正盐，但也有例外。例如，碳酸氢钠的溶解度就小于碳酸钠。

酸式盐中酸式很给出质子的倾向强于接受质子的倾向，其水溶液显酸性，如磷酸二氢钠；如果后一倾向强，则酸式盐溶液显碱性，如碳酸氢钠和磷酸（一）氢钠。

多数非金属元素含氧酸的酸式盐，能脱水生成相应的多酸盐，例如：



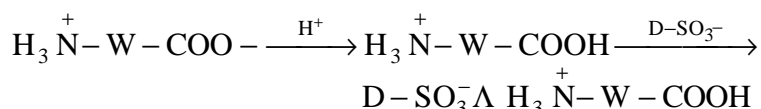
自然界中钟乳石的形成，工业上将磷灰石转化为速效磷肥，均与生成酸式盐有关。

(严宣申)

酸性染料

(acid dyes) 在酸性染浴中染色的一类染料。酸性染料在酸性或弱酸性介质中可以染蛋白质纤维和合成纤维,如羊毛、蚕丝、皮革、锦纶等。根据染色方法的不同,酸性染料可分为强酸性染料、弱酸性染料、酸性媒介染料、酸性络合染料等。

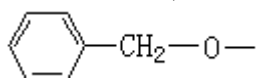
强酸性染料 又称匀染性酸性染料,是最早发展起来的酸性染料。根据化学结构的不同,强酸性染料可分为: 偶氮型,如 C.I.酸性橙 7; 蒽醌型,如 C.I.酸性蓝 45, 三芳甲烷型,如 C.I.酸性蓝 7; 氧蒽型,如 C.I.酸性黄 73。酸性染料分子结构简单、分子量低,分子中含有磺酸基或羧酸基,对羊毛亲和力不强,但在强酸性介质中可染羊毛:



式中 W 为羊毛分子; D 为任何一个去掉磺酸基的酸性染料分子。染色时染料分子的负离子与羊毛分子的正离子结合成盐。

这类染料色泽鲜艳,匀染性好。缺点是耐晒、耐湿处理、耐缩绒牢度等性质较差,在强酸性介质中染色,对羊毛强度有一定的损伤。

弱酸性染料 又称耐缩绒酸性染料。弱酸性染料是在强酸性染料分子中,通过引入某些基团,如苄氧基(结构式如左)、芳磺基 Ar—SO₂—、长碳链烷基和合成双偶氮染料等,来增加染料的分子量而成。如 C.I.酸性黄 76、C.I.酸性红 138、C.I.酸性红 172、C.I.酸性蓝 113 等。



弱酸性染料结构较复杂,分子量也较大,染料分子中酸性基团所占比例比强酸性染料小。染色时染料负离子与纤维正离子以盐的形式和非极性范德瓦耳斯吸引力相结合。染料对纤维亲和力较大,染得较深。在弱酸介质中可染羊毛、蚕丝和锦纶纤维,对羊毛强度损伤较小,染品手感较好。缺点是匀染性欠佳。

酸性媒介染料 酸性染料分子结构中含有能与某些金属离子生成络合物的基团。这些金属离子常来自一些过渡元素的盐类,如铬盐、铜盐、钴盐等。这些金属盐又称媒染剂。

酸性媒介染料的分子结构必须具备以下条件:

染料分子中有两个能供给电子对的基团,处于芳环的邻位或迫位(指萘分子的 1,8 位),如偶氮型酸性染料分子中,以水杨酸或氨基水杨酸为偶合组分或重氮组分,例如 C.I.媒介黄 10。

在偶氮型酸性染料分子中,偶氮基邻、邻'位上有两个能供给电子对的基团,如邻,邻'-二羟基偶氮染料、邻-羟基-邻'-氨基偶氮染料、邻-羟基-邻'-羧基偶氮染料等,例如 C.I.媒介黑 11。酸性媒介染料主要为重氮型,其他类型只是少数。

酸性媒介染料染色时,需经媒染剂处理,在纤维上生成金属络合物。媒染方法是古老的染色方法之一,媒染法有前媒、后媒、同媒三种。酸性媒介染料经媒染剂处理后,各项牢度均可提高,但色光较暗,染色物品易发生色光变化,不易配色,染色手续繁琐。

酸性络合染料 为在酸性染料制造过程中，将金属原子引入染料分子中形成的染料金属络合物。金属原子与染料分子之比为 1 : 1，故又称为 1 : 1 金属络合染料。酸性络合染料的母体染料结构与酸性媒介染料相似，染色方法比酸性媒介染料简单，染色物品色光也易于控制。

参考书目

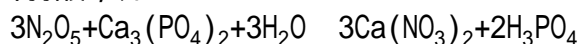
1. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, New York, 1976.

(董黎霁)

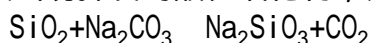
酸性氧化物

(acidic oxide) 能与碱反应生成盐和水的氧化物。酸性氧化物包括非金属氧化物(三氧化二砷、二氧化碲除外)和高氧化数的金属氧化物,如三氧化铬 CrO_3 、七氧化二锰 Mn_2O_7 等。

简单含氧酸脱水生成的酸性氧化物称为酸酐,如硫酸脱水生成的三氧化硫称硫酐,硝酸脱水生成的五氧化二氮称硝酐。有些酸酐(如硫酐、硝酐)能直接和水作用生成酸;而有些酸酐(如二氧化硅)实际上不溶于水。酸酐和碱性氧化物反应生成金属的含氧酸盐。酸性氧化物与盐的反应有两类:强酸的酸酐替换出弱酸,如:



难挥发的酸酐替换出易挥发的酸性氧化物,如:



酸性氧化物都是共价型(见共价键)的氧化物。温度升高时,多数高氧化数的酸性氧化物分解为相应低氧化数的氧化物,如:



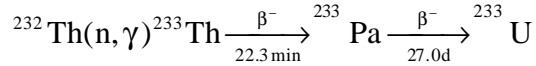
某些高氧化数酸性氧化物,如七氧化二锰、五氧化二氮、七氧化二氯是强氧化剂,受热剧烈分解,甚至发生爆炸。

(严宣申)

梭勒克斯流程

(Thorex process) 核燃料水法后处理流程之一，是用磷酸三丁酯萃取法从辐照过的钍燃料元件中回收、纯化钍和铀 233 (见铀) 的化工过程。

钍元件在反应堆中，通过下列核反应生成铀 233：



钍本身不能直接用作核燃料，但它所生成的铀 233 是易裂变核素，可作为核燃料。由于世界上使用钍元件的反应堆还很少，梭勒克斯流程还没有被大规模地应用于工业上。

梭勒克斯所用的萃取剂——磷酸三丁酯 (TBP) ——具有许多优点 (见普雷克斯流程)。TBP 对铀、钍的萃取能力比对裂变产物和镤 233 要强得多，因此，通过多级逆流萃取和洗涤，可使铀、钍与裂变产物及镤分离。然后利用钍在 TBP 中的萃取率比铀低这一性能，小心地调节流比，先用低酸 (0.2 摩尔/升的硝酸) 将钍反萃；再用极稀的酸 (0.005 ~ 0.01 摩尔/升的硝酸) 来反萃铀，从而实现铀和钍的分离。

铝包壳的钍燃料元件中，在少量汞离子和氟离子存在下，铝和钍都可溶于硝酸，利用硝酸铝作为 TBP 萃取铀、钍时的盐析剂，可以大大降低料液的酸度，使主要裂变产物锆、铌、钽等水解而降低萃取率，使裂变产物较易去污。经过第一萃取循环分离后的铀和钍，可以各自再经过一个萃取循环以进一步纯化，钍也可经过硅胶吸附除去镤 233 和锆、铌，经草酸沉淀除去钽。这种流程利用包壳成分作盐析剂，对裂变产物的去污较好，这是它的优点；但产生的强放射性废液含大量盐分，浓缩倍数受到限制，因而废液体积较大。

梭勒克斯流程有一种变体：在用机械法或化学法脱去铝包壳后，钍燃料用硝酸溶解，然后用 TBP 萃取，进行钍、铀及裂变产物的分离。在该过程中，以硝酸作为萃取时的盐析剂。在这种情况下，由于酸度较高，对裂变产物的去污不如上述用硝酸铝作盐析剂的方法。因此，通常还要采取一些改善去污的措施 (如提高过程温度等)。但用硝酸作盐析剂的最大好处，就是高放射性废液中盐分较少，便于浓缩处理。

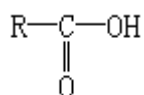
参考书目

朗著，杨云鸿译：《核燃料后处理工程》，原子能出版社，北京，1980。
(J.T.Long, Engineering for Nuclear Fuel Re-processing, Gordon & Breach, New York, 1967.)

(黄怀安)

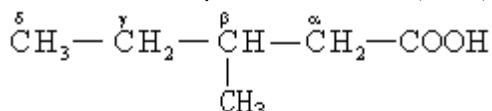
羧酸

(carboxylic acids) 含有羧基—COOH 的化合物，式中 R 可以是氢、链烃基、环烃基或芳烃基。羧酸广泛存在于自然界。根据与羧基相连的烃基不同，可分为脂肪酸、芳香酸、饱和酸和不饱和酸等。根据分子中羧基数目不同，又可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。脂肪酸由于是脂肪水解的产物而得名，是一类非常重要的化合物。

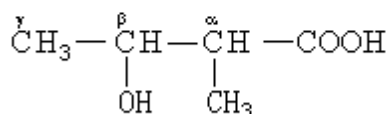


命名 早期发现的羧酸通常根据来源命名。例如，甲酸最初是由蒸馏赤蚁制得，称为蚁酸。乙酸最初由食醋中得到，称为醋酸。丁酸具有典型酸败奶油气味，称为酪酸。己酸、辛酸、癸酸又分别称为羊油酸、羊脂酸、羊蜡酸，因为它们都存在于山羊的脂肪中。苯甲酸存在于安息香胶中，称为安息香酸。各种羧酸的命名方法有以下几种：

简单的羧酸 按普通命名法命名。选含有羧基的最长碳链为主链，取代基的位置从羧基邻接的碳原子开始，用希腊字母 α 、 β 、 γ 等依次标明。

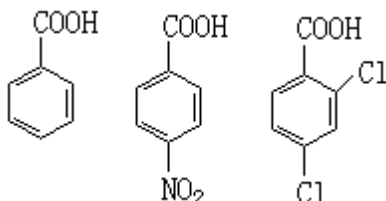


β -甲(基)戊酸

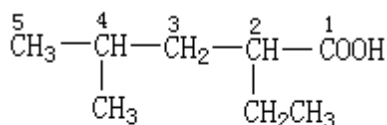


β -羟基- α -甲(基)丁酸

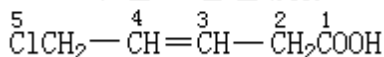
芳香酸 当作苯甲酸的衍生物来命名。



比较复杂的羧酸 按国际命名法命名。选含有羧基的最长碳链为主链，从羧基碳原子开始编号，再加取代基的名称和位置。

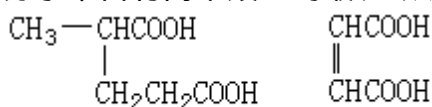


4-甲(基)-2-乙(基)戊酸



5-氯-3-戊烯酸

脂肪族二元羧酸 取分子中含有两个羧基的最长碳链作为主链，加取代



2-甲(基)戊二酸

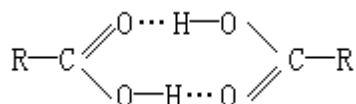
丁烯二酸

基的名称和位置来命名。

物理性质 低级脂肪酸 $C_1 \sim C_3$ 是液体，可溶于水，具有刺鼻的气味。中级脂肪酸 $C_4 \sim C_{10}$ 也是液体，部分溶于水，具有难闻的气味。高级脂肪酸是蜡状固体，无味，不溶于水。

二元脂肪酸和芳香酸都是结晶固体。芳香酸在水中溶解度较小，可在水中重结晶。饱和二元羧酸除高级同系物外，都易溶于水和乙醇。

一些常见羧酸的物理常数见表。羧酸的沸点比分子量相近的醇的沸点高。这是由于羧酸分子是由两个氢键缔合起来的（结构式如左）。直链饱和一元羧酸和二元羧酸的熔点随碳原子数目增加而呈锯齿状上升。含偶数碳原子羧酸的熔点高于邻近两个含奇数碳原子的羧酸。

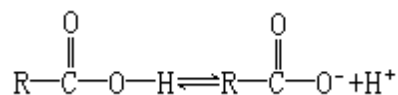


一些常见羧酸的物理常数

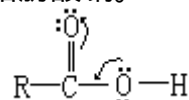
名称	熔点 ()	沸点 ()	相对密度 (20/4)
甲酸	8.4	100.7	1.220
乙酸	16.6	117.9	1.0492
丙酸 (初油酸)	-20.8	141	0.9930 ²⁰
丁酸	-4.5	165.5	0.9577
异戊酸	-29.3	176.7	0.9286
戊酸 (缬草酸)	-33.8	186	0.9391
己酸	-2	205	0.9274
苯甲酸	122.13	249	1.2659 ¹⁵ ₄
水杨酸 (邻羟基苯甲酸)	158	211 (20mmHg ,分解)	1.443
对氨基苯甲酸	188 ~ 189		1.374
草酸	189.5	157 (分解)	1.900 ¹⁷ ₄
	182 (无水)		1.895
丙二酸	135.6	140 (分解)	1.619 ¹⁶
丁二酸	188	235 (分解)	1.572 ²⁵ ₄
己二酸	153	265 (100mmHg)	1.360 ²⁵ ₄
癸二酸	134.5	295 (100mmHg)	1.2705
邻苯二甲酸	210 ~ 211 分解	分解	1.593
对苯二甲酸	> 300 (升华)	升华	—
间苯二甲酸	348	升华	—

注：相对密度栏的数据的上角表示测定相对密度时羧酸的温度，下角表示水的温度；如只有上角，表示在此温度下该羧酸的密度。

化学性质 羧酸最显著的性质是酸性。在水溶液中，羧酸与羧酸根和氢离子之间存在着平衡：



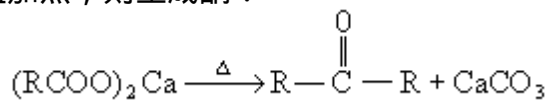
羧酸的酸性是由于羰基的 C=O 键与羟基氧原子上的未共用电子对发生共轭作用（见共轭效应），使羟基氧原子上的电子云向羰基移动，有利于氢以质子形式离解（结构式如右）。羧酸是一种弱酸，但其酸性比碳酸强。羧酸能与金属氧化物或金属氢氧化物形成盐。羧酸的碱金属盐在水中的溶解度比相应羧酸大，低级和中级脂肪酸碱金属盐能溶于水，高级脂肪酸碱金属盐在水中能形成胶体溶液，肥皂就是长链脂肪酸钠。



羧酸与醇反应生成酯，称为酯化反应，它是羧酸的重要化学反应。许多羧酸酯都具有重要的工业用途。酯化反应也可看成是羧基中的羟基被烷氧基取代的反应。与此类似，羧酸中的羟基还可被卤素、羧酸根和氨基取代（见取代反应），分别生成酰卤、酸酐和酰胺等衍生物。

羧酸中的羰基，由于与羟基的共轭作用，反应性降低。例如羧酸不能被催化还原，而只能被氢化铝锂或乙硼烷还原成一级醇。

羧酸中羧基与烃基连结的碳-碳键较弱，容易断裂。大多数一元羧酸或它们的盐受热即发生脱羧。例如，乙酸钠与苏打、石灰共热即脱羧，生成甲烷。羧酸的钙盐或钡盐加热，则生成酮：



各种二元羧酸受热后，由于两个羧基位置不同而发生不同的反应，有些脱羧，有些脱水，有些同时脱水，脱羧。

脂肪酸的 α 氢比其他碳原子上的氢活泼，能被卤素取代。芳香酸的芳环也可发生卤代、磺化和硝化等取代反应。

应用 低级脂肪酸是重要的化工原料，在工业上以很大的规模生产。纯的乙酸可制造人造纤维、塑料、香精、药物等。高级脂肪酸是油脂工业的基础。二元羧酸广泛用于纤维和塑料工业。某些芳香酸如苯甲酸、水杨酸等都具有多种重要的工业用途。

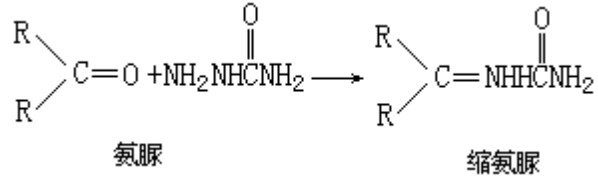
参考书目

S. Patai ed, The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, John Wiley & Sons, New York, 1969.

（黄宪）

缩氨脲

(semicarbazone) 又称半卡巴腙。为含羰基的醛和酮类化合物与氨脲缩合反应的产物：缩氨脲多为晶态物质，根据其熔点可鉴别醛和酮。常见醛、酮的缩氨脲的熔点如下：乙醛 163 ；丙醛 式 88~90 ， 式 154 ；丁醛 126 ；丙酮 190~191 (分解)；丁酮 135 。

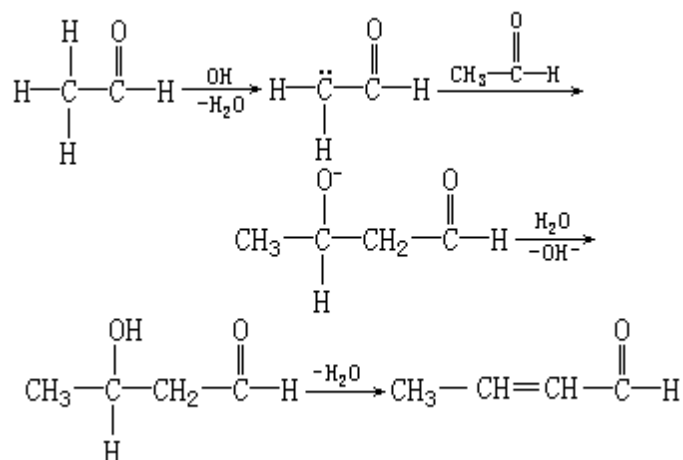


(戴乾園 黄炜孟)

缩合反应

(condensation reaction) 两个或两个以上有机分子相互作用后以共价键结合成一个大分子，并常伴有失去小分子(如水、氯化氢、醇等)的反应。在多官能团化合物的分子内部发生的类似反应则称为分子内缩合反应。缩合反应在有机化学，尤其是有机合成中应用很广。

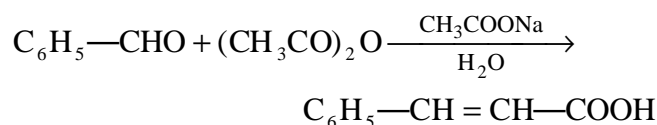
羟醛缩合反应 为醛、酮或羧酸衍生物等羰基化合物在羰基旁形成新的碳-碳键，从而把两个分子结合起来的反应。这些反应通常在酸或碱的催化作用下进行。一个羰基化合物在反应中生成烯醇或烯醇负离子后进攻另一个羰基的碳原子，从而生成新的碳-碳键。最简单的例子是乙醛的羟醛缩合反应，产物 3-羟基丁醛有可能进一步失水而成 2-丁烯醛 酸催化有利于失水反应的进行：



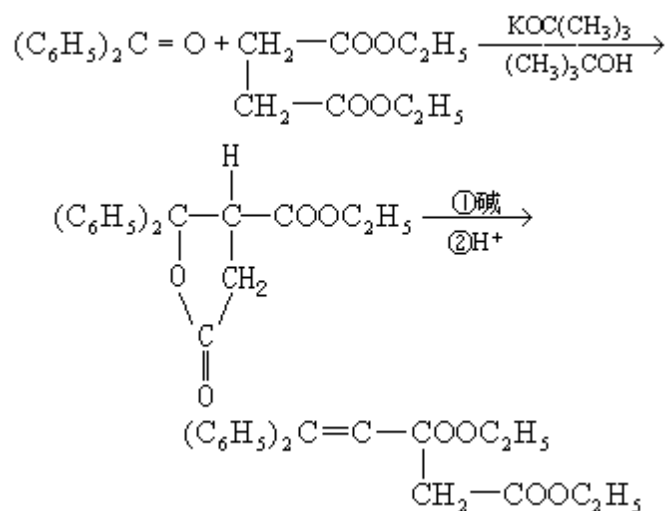
由乙醛生成 2-丁烯醛的反应是羰基与亚甲基发生缩合的例子，这类缩合都以羟醛缩合的形式开始，并随即失水而得碳-碳双键的产物。

克莱森-施密特缩合反应 为两种不同的醛或酮在强碱作用下发生的反应，一般指芳香醛与脂肪族醛或酮的反应。脂肪族烯醇负离子进攻芳香醛的羰基碳原子，随即失水得到一种与芳香环共轭的， α,β -不饱和醛或酮。

珀金缩合反应 芳香醛与脂肪族羧酸酐在相应羧酸钠作用下生成肉桂酸型化合物：

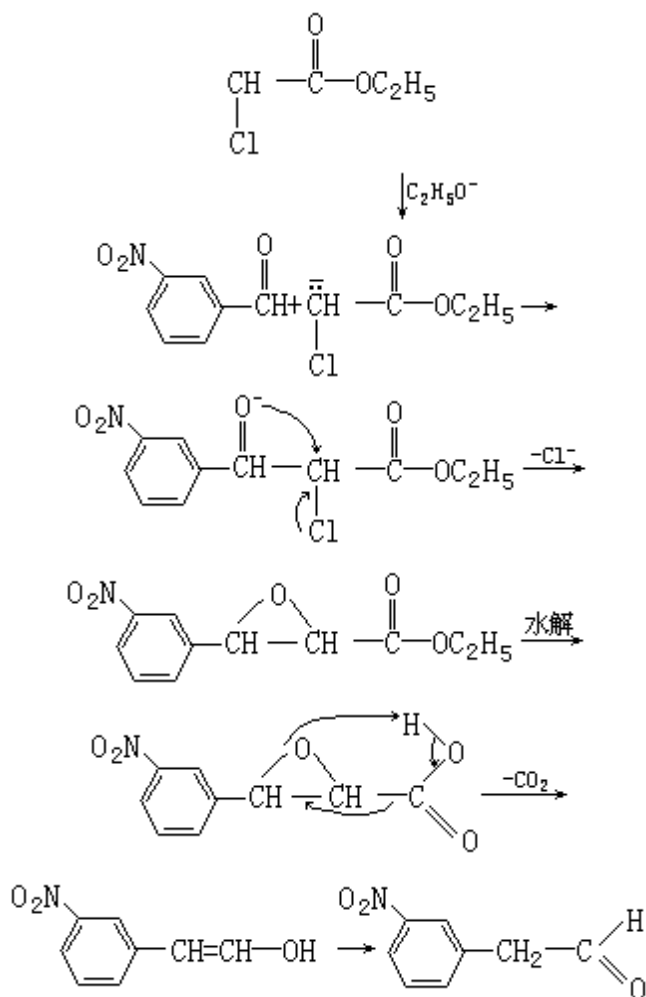


斯托贝缩合反应 醛或酮与丁二酸酯在强碱作用下生成 2-亚烷基丁二酸衍生物：

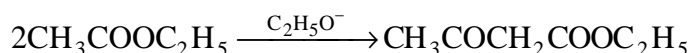


罗宾森增环反应 烯醇负离子或其他负碳离子（如 CN^- ）在碱性条件下进攻 α,β -不饱和羰基化合物或 α,β -不饱和腈等亲电共轭体系时，负碳离子进攻 β -碳原子并发生 1,4-加成。这类反应称为迈克尔加成反应。通过迈克尔反应得到的产物为 1,5-二酮时，可使之发生分子内羟醛缩合，从而形成一个环己烯酮环系，称为罗宾森增环反应。

达村斯缩合反应 醛或酮与 α -卤代羧酸酯在强碱作用下发生类似于羟醛缩合的反应后，失去卤离子而得到 α,β -环氧羧酸酯。它经水解后容易失羧而生成高一级的醛或酮：

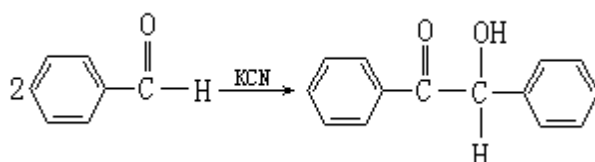


克莱森缩合反应 羧酸酯在强碱作用下发生缩合，生成 β -酮酯。例如，乙酸乙酯在乙醇钠作用下生成乙酰乙酸乙酯：

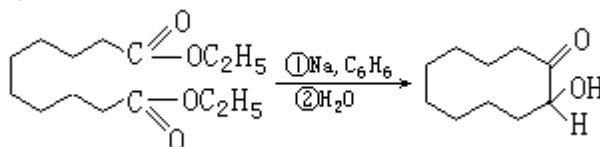


迪克曼缩合反应 链状二元羧酸酯在强碱作用下发生的分子内酯缩合反应，可制得脂环化合物。

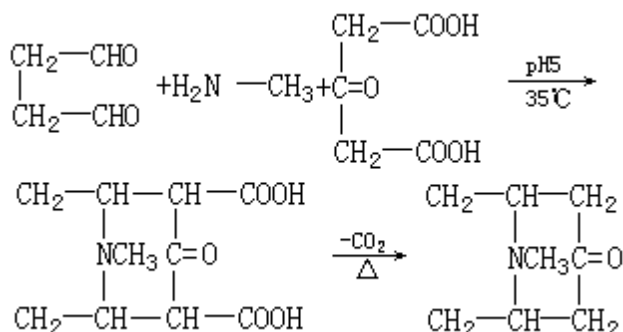
苯偶姻缩合反应 芳香族醛在氰化钾作用下发生两分子缩合，生成苯偶姻类化合物：



偶姻缩合反应 羧酸酯与钠发生双分子还原，生成偶姻类化合物。如以适当的链状二元羧酸酯为原料，通过这个反应，使发生分子内偶姻缩合，能制得产率相当高的中环化合物：



曼尼希反应 醛或酮与甲醛和二级胺或一级胺（见胺）在弱酸性条件下发生氨基甲基化反应。应用这个反应可在很温和的条件下合成一些复杂的、原仅天然存在的有机含氮化合物。例如，用等摩尔的丁二醛、3-戊酮二酸和甲胺的稀溶液，在 35 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=5 的条件下缩合，生成托品酮，产率很高：



维蒂希反应 醛或酮与维蒂希试剂发生缩合，是合成烯烃的重要方法。

有些反应虽未涉及碳-碳键的形成，但习惯上也称为缩合反应。例如醛或酮与伯胺生成席夫碱（见亚胺）的反应；醛或酮与醇在酸作用下生成缩醛或缩酮的反应等。二元酸与二元醇或二元胺生成聚酯、聚酰胺的反应也属这种情况，称为缩合聚合反应。

（黄文洪）

缩合聚合

(condensation polymerization) 具有两个或两个以上官能团的低分子化合物(单体)经多次重复地进行缩合反应,生成聚合物,并同时分出简单的小分子(如水、醇、氨、卤化氢等)的化学反应。当用双官能团的单体时,形成线型聚合物;如果单体的官能度大于 2,则可以得到支化或交联的网状聚合物。

历史 早在 1909 年,美国 L.H. 贝克兰就合成了酚醛树脂,但缩合聚合成为两大聚合反应类型之一,则是在 1929 年 W.H. 卡罗瑟斯系统地研究了双官能化合物的缩合反应后。卡罗瑟斯等采用分子蒸馏方法除去酯化反应生成的水,制得高分子量的线型聚酯,其熔体可以纺成丝。后来相继发现了能形成纤维的聚酯、聚酰胺等结晶性高分子,开创了以己二胺和己二酸为单体合成耐纶 66 纤维的工业。1940 年英国 J.R. 温菲尔德等人开发了主链含有苯环的聚酯(涤纶)树脂。P.J. 弗洛里研究了缩合聚合反应动力学,提出了缩聚过程中不同链长的高分子的官能团具有相等活性的理论,从而求得缩聚产物分子量的几率分布,并针对多官能化合物的缩合聚合生成体型结构的交联聚合物这一事实,引入了凝胶化理论。1958 年 P.W. 摩根等发展了界面缩聚和后来的低温溶液缩聚方法,为在高温下不熔或能分解的杂环或芳环高分子的合成开辟了途径。1961 年 C.S. 马维尔从多官能化合物单体的环化缩聚合成了聚苯并咪唑等一系列耐热高分子。70 年代以来,缩聚反应的研究趋向于合成各种功能高分子材料,并逐渐接近于天然高分子及生物高分子的合成。

缩聚反应的基本特征 与烯类聚合不同,缩合聚合由于是单体官能团间的相互作用,通常只需要热能就能开始进行聚合反应,而且除了产生热分解、交联等副反应以外,本质上没有终止反应。

聚合物分子量随时间逐步增加 在缩聚反应中,链增长是以缓慢和逐步反应的形式进行的。在反应体系内,没有特定的反应活性中心,任何两个分子都可以相互反应。在开始时形成二聚体,它再与另一单体分子生成三聚体或与另一二聚体生成四聚体,以后单体和各级聚合体以及聚合体之间继续反应,聚合产物的分子量随反应时间逐渐增大,最后达到一定程度的平衡。在反应后期所得到的聚合物分子量大小不一,形成相当宽的分子量分布。

A 和 B 两种官能团反应缩合生成新键时,副产物水分子不断从体系中排出,添加的酸催化剂浓度是一定的,两种官能团初始浓度 $[A]_0=[B]_0$ 时,通过反应速率方程式的演算,得到生成聚合物的数均聚合度 \bar{X}_n 与反应时间 t 的关系式为: $\bar{X}_n = 1 + [A]_0 kt$,即生成的聚合物的分子量随反应时间而线性地增加。

不同链长的高分子具有相等活性 对于这种复杂的多步缩合反应体系,如果要对每一步反应进行解析是相当困难的。可以设想,随着缩聚反应过程中分子链的增长,官能团的反应活性也将会有所变化。然而,从低分子化合物(如不同链长羧酸)的酯化反应研究结果表明,当羧酸的碳原子数大于 4 时,其反应速率常数已趋于一定数值,不因链的加长而改变。因此在理论处理时可以假定官能团的反应活性与分子链长无关,即在缩聚过程中每一基元反应都以不变的反应速率进行。这样就有可能选用任一平衡反应来代表整个缩聚平衡反应。

聚合度与反应程度关系密切 在缩聚反应中,可以用已参加反应的官能团所占的分数来表示其反应程度 p 。例如 A—B 型单体 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 进行缩聚时,用实验测定其羧基数目,最初为 N_0 ,缩聚反应进行到反应程度 p 时羧基数为 N ,则 $p = (N_0 - N) / N_0$ 。此时生成的缩聚物

的数均聚合度 $\bar{X}_n = N_0 / N = N_0 / [N_0 (1 - p)]$,反应程度与数均聚合度的关系为 $\bar{X}_n = 1 / (1 - p)$ 。具体的数值关系见表1:

表 1 反应程度与数均聚合度的关系

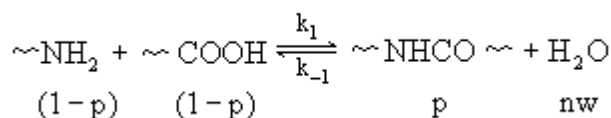
反应程度 p	0	0.5	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99	0.999
数均聚合度 \bar{X}_n	1	2	5	10	20	50	100	1000

缩聚高分子材料要具有必要的强度,其平均聚合度应在 100 以上。这样,反应程度必须达到 99% 以上。因此必须严格要求单体纯度和反应条件。

两种组分要求等当量比极少量的单官能杂质或一种双官能单体的过量,对缩聚反应的最终分子量有显著影响。当 $[A]_0 < [B]_0$,即 A—A、B—B 型两种单体不等摩尔时(例如 B—B 过量时),最后聚合物末端均为过剩的官能团 B,缩聚反应就停止进行。也可以利用一种组分过量来调节控制聚合平衡时的平均分子量。设 A 官能团完全起反应,B 官能团过量的百分数为 q ,则聚合物的数均聚合度 $\bar{X}_n = 200/q$ (\bar{X}_n 是以结构单元—A—A—或—B—B—为基准的聚合度,为以重复单元作基准的聚合度 \bar{DP}_n 的两倍)。

如果在反应中添加少量单官能化合物(如 R—B)作为分子量调节剂,则当 $N_A = N_B$, p 接近于 1 时,最后的分子数为 N_{RB} , $\bar{X}_n = N_A / N_{RB}$ 。可见,极少量的单官能杂质对最终分子量有显著影响。反应时一种组分的挥发逸失或是由于副反应使得官能团分解或末端环化,均会限制生成的聚合物的分子量。

平均聚合度与小分子副产物的浓度成反比 很多重要的缩聚反应是化学平衡反应,缩聚反应的一个主要特点是伴随着化学平衡。以等当量单体进行聚酰胺化为例,可用下列平衡来表示:



式中 k_1 和 k_{-1} 分别为正、逆反应速率常数, n_w 为反应体系中存在的水分子浓度(摩尔分数)。其平衡常数为:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\sim\text{NHCO}\sim][\text{H}_2\text{O}]}{[\sim\text{NH}_2][\sim\text{COOH}]} = \frac{pn_w}{(1-p)^2}$$

由此可导出平均聚合度与反应平衡常数及水分子浓度的关系:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{pn_w}}$$

如果反应在密闭体系中进行,则 $n_w = p$,即在确定的平衡常数下,缩聚产物的平均聚合度与小分子副产物的浓度成反比。而当水分子不断从反应体系中除去,分子量增大,反应程度接近 1 时,则得到以下近似关系:

$$\bar{X}_n \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

平衡常数愈大，对聚合物生成愈有利。平衡常数随反应温度、压力而起变化，也由于单体的化学结构而有所变动。例如，在 254 生成耐纶 66 的聚酰胺化反应的平衡常数为 300；在同样温度下，耐纶 12 为 370，聚酯涤纶为 0.73。可见，聚酰胺化反应的平衡常数大，容易生成高分子量的聚酰胺；而聚酯化的平衡常数很小，因此需要在高真空条件下完全排去反应所生成的低分子副产物，才能达到高分子量。

环链平衡 由于分子内官能团的相互反应生成环状结构产物而存在环与链的平衡。例如 6-氨基己酸 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 的缩合反应可以分两个方向进行：分子内缩合形成环状化合物己内酰胺和分子间缩聚生成线型高分子聚己酰胺，两者是竞争反应，同时也构成了缩聚产物中环链间的平衡。表 2 列出 -羟基酸与 -氨基酸加热缩合反应的产物，它随亚甲基链长大小而各异。反应的方向主要决定于单体的分子结构（即成环的大小）、官能团间的距离和分子链的柔韧性。环链平衡通常与环的张力大小有关，5 元环和 6 元环最稳定，一般不易生成线型高分子。如果升高温度和降低反应物的浓度（即极度稀释时），都对环化反应有利。此外，缩聚物热裂解时也有生成大环的机会。

交换反应 在缩聚反应中，除了有小分子参与的可逆反应外，还存在着高分子链节间以及高分子末端未反应的官能团与链节间的交换反应，特别是在高温或合适的催化剂作用下更易进行。在聚酯的生成反应中，酯基与醇或末端羟基很易起交换反应。这种交换反应的总酯键数与聚合物分子数目都没有改变，所以不影响其数均分子量，但分子量分布则发生变化。例如，同样长的两个聚合物分子起交换反应会生成一长一短分子链。又如，将平均分子量一高一低的两种聚酯加热熔融后，可以得到平均分子量在二者之间的聚合物，并且观察到熔体粘度的下降。交换反应使各种大小分子量的分子重新进行分布，分子量大的分子数减小，所以重均分子量降低，对粘度有影响。长时间的交换反应最终会达到一个动态平衡的分子量分布。

缩聚产物的分子量分布 可以用实验方法来测定，但按照弗洛里的理论，在任一阶段不同链长高分子的官能团都有同等机会参与反应，因此可以用统计方法来推算不同反应程度时的分子量分布。

双官能单体的线型缩聚反应 以 A—B 型聚酯为例，当缩聚反应进行至时间 t 时，官能团羧基（或羟基）的反应程度 p 也可以作为已参与反应形成酯键的几率。聚合度为 X 的 X 聚体需要连续构成 X-1 个酯键，则其几率为 p^{X-1} ，一个末端未反应和不成键的羧基（或羟基）出现的几率为 1-p。最初体系分子数为 N_0 ，缩聚反应进行 t 时间后分子数减少至 N 个，则 X 聚体分子的数目以 N_x 表示时为：

$$N_x = N_0 p^{X-1} (1-p) = N_0 p^{X-1} (1-p)^2$$

此式为线型缩聚反应产物分子量的数量分布函数，如果表 2 -羟基酸和 -氨基酸加热缩合的产物

注：P 代表聚合物。

忽略端基的 -H 和 -OH 重量，则每一种分子的分子量就和聚合度 X 成正比，X

聚体所占的重量分数为：

$$W_x = xN_x/N_0 = xp^{x-1}(1-p)^2$$

此式为分子量的重量分布函数。当反应程度 p 越大时，分子量分布也愈宽。

根据弗洛里分布函数，可以计算出数均聚合度 $\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$ 和重均聚合度

$\bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p}$ ，由此可求得分散系数 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{X}_n}$ （也称最可几分布）：

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1+p$$

当反应程度 p 接近 1 时，此值接近 2。

双官能单体中混入三官能单体的线型缩聚反应 如果在双官能单体中混入三官能单体一起进行缩聚时，生成带有支链的聚合物。当达到一定的反应程度时，体系内分子间发生交联，形成网状结构，粘度突然增大，失去流动性，分子量增至无限大，这时的反应程度称为凝胶点 p_c 。设两种单体 A 和 B 以等当量的官能团相互作用， f 为单体的平均官能度，则反应程度为：

$$p = \frac{\text{缩聚反应中消耗的官能团数}}{\text{反应起始时官能团的总数}} \\ = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f\bar{X}_n}$$

当聚合度增至无限大时，则 $p_c = 2/f$ ，在双官能团反应体系中 ($f=2$) $p_c=1$ ，即全部官能团参加反应。如果反应物均为三官能单体 ($f=3$)，则 $p_c=2/3$ ，即有 66.6% 官能团起反应，分子量达到无限大。如果是双官能单体与三官能单体以等当量比参与反应，则可得：

$$f = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{3 + 2} = 2.4 \quad p_c = \frac{2}{2.4} = 0.833$$

即反应进行至 83.3% 时出现凝胶化，此值略大于实验值，实际上在 \bar{X}_n 还未达到无限大时已提前凝胶化。

参考书目

P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, New York, 1953.

绪方直哉著：《重缩合》，化学同人，京都，1971。

(王有槐)

缩聚方法

(polycondensation process) 主要可分以下几种。

熔融缩聚 是在单体和聚合物熔融温度以上将它们加热熔融，然后在熔融态下进行缩聚的方法。它是实验室和工业上常用的简便经济的方法，适用于对热稳定的、熔融温度比较低的单体和聚合物。反应具有可逆性，后期粘度增大，使低分子不易扩散和排除，往往要在高真空下完成反应。

溶液缩聚 是单体在溶液中的缩聚，它是常用的实验室方法，可分为：

加热溶液缩聚，反应活性较小的单体可在高沸点溶剂（如二甲基亚砷、环丁砷和酚类、芳酮类等）中和氮气（常压）保护下加热缩聚；**低温溶液缩聚**，反应活性大的单体溶于非质子极性溶剂（如二甲基乙酰胺）中，可在温和条件下进行低温溶液缩聚。在高活性单体中，除酰氯外还可用活性酯等的活性羧酸衍生物，此法适用于合成耐热高分子和聚芳酰胺或聚芳酯等，以及它们的有规序列共聚物。

界面缩聚 是利用高反应活性的单体在互不相溶的两种液体界面处迅速进行非均相缩聚的方法。它是不可逆反应，反应速率快，容易得到高分子量的聚合物。界面缩聚方法有静态和高速搅拌两种，反应实际上在有机相一侧进行，配料不需要严格控制等摩尔比。

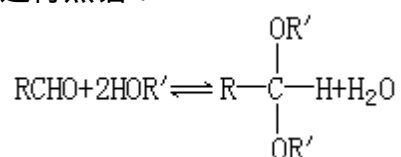
固相缩聚 是用固相单体（如 α -氨基酸和 β -氨基酸 N-羧酸酐）或固相低聚物（如聚酰胺或聚对苯二甲酸乙二酯）在产物熔融温度以下 20 ~ 30 条件下一直保持固体状态的缩聚方法。通常采用粉末或薄膜状的预聚物以加大固相的比表面，使小分子副产物易于扩散和排出，所得缩聚产物的分子量较其他方法为高。

（王有槐）

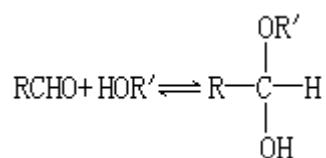
缩醛

(acetal) 醛醇缩合 (见缩合反应) 而生成的一类化合物, 通式 $RCH(OR)_2$ 。R 和 R' 是烃基。缩醛通常具有令人愉快的香味, 二甲醇缩甲醛 $CH_2(OCH_3)_2$ 的沸点为 42°C , 乙二醇缩乙醛 $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ 的沸点为 104°C 。缩醛在酸的催化下易水解成原来的醛和醇。缩醛对碱稳定, 在有机合成上经常利用这个性质来保护羰基, 待其他反应完毕后再用碱处理, 可得原来的羰基。半缩醛通常是不稳定的, 将溶液蒸馏时, 立即分解成原来的醛和醇。有些半缩醛可以稳定地存在, 如乙醇半缩三氯乙醛 $CCl_3CH(OH)OC_2H_5$, 其熔点为 47.5°C , 沸点 110°C (741 毫米汞柱)。

醛与醇的混合物在酸的催化下不断除去反应中生成的水, 则生成缩醛, 缩醛可稳定存在, 并可进行蒸馏:

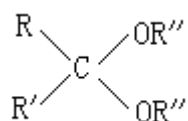


醛溶于醇中, 生成半缩醛的化合物:

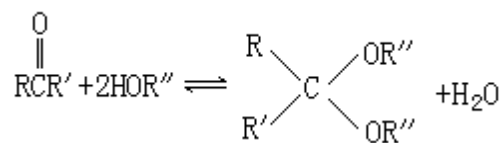


(戴乾園 黄炜孟)

缩酮



(ketal) 一分子酮(见醛和酮)与两分子醇缩合(见缩合反应)的产物, 结构式如左, 式中 R、R' 和 R'' 为烃基。缩酮在酸的催化下较缩醛更易水解成原始的组分, 甚至与水一起放置也可在空气中的碳酸的催化下慢慢水解。二甲醇缩丙酮的沸点为 83 , 二乙醇缩丙酮的沸点为 114 , 具有类似樟脑的气味。



(戴乾園 黄炜孟)

索迪，F·

(Frederick Soddy 1877 ~ 1956) 英国放射化学家。1877年9月2日生于伊斯特本，1956年9月22日卒于布赖顿。1898年毕业于牛津大学。1900 ~ 1903年，在加拿大蒙特利尔的麦吉尔大学随E. 卢瑟福工作，共同创立放射性衰变的理论，修正了道尔顿原子学说。1903 ~ 1904年，在伦敦大学和W. 拉姆齐合作，证明镭能产生氦。1904 ~ 1914年，在格拉斯哥大学任教，1914 ~ 1919年，任阿伯丁大学教授，1919 ~ 1936年，任牛津大学教授。

随着各种放射性物质的发现，出现了两种或两种以上放射性物质无法用化学分离手段分开的事例。索迪认为这是同一元素不同质量的一些原子混合在一起的结果，提出了同位素的概念，同位素一词是他在1913年首先使用的。他曾预言同质异能素的存在。索迪首先发现放射性物质经衰变后，新物质在周期表中的位置向左移动两格。由于这些贡献，他获得1921年诺贝尔化学奖，1913年获得坎尼扎罗奖金。

1910年他当选为英国皇家学会会员，还先后被选为苏联、瑞典和意大利科学院的外国院士。他的主要著作有《放射性》、《衰变理论的论证》、《镭的阐明》、《原子的阐明》等。

(吕维纯)

索尔维, E.

(Ernest Solvay 1838 ~ 1922) 比利时工业化学家。1838年4月16日出生于勒贝克罗尼翁, 1922年卒于布鲁塞尔。其父以精制食盐为业, 其叔父为煤气厂经理。1860年索尔维到其叔父的煤气厂工作, 研究煤气废液的用途。他想从废液中提取碳酸铵, 但试验失败。1861年他又用氨溶液、二氧化碳与食盐混合制成碳酸钠(称为氨碱法), 但不知此反应已为前人发现过了。当年他获得比利时政府给他的专利, 在布鲁塞尔开设一个小厂从事试验。1863年创办一个正式的制碱工厂, 实现了氨碱法的工业化, 使制碱生产实现了连续化, 食盐的利用率也提高了很多。产品由于质量纯净, 而被称为纯碱。此时他才知道以前已有人取得氨碱法制碱的专利权, 但均未能实现工业生产。索尔维制碱法在世界上获得迅速发展, 到20世纪20年代, 已完全取代吕布兰制碱法。

1911年10月, 索尔维邀请包括居里夫人在内的当时世界上杰出的科学家们在布鲁塞尔举行了国际性的索尔维会议, 探讨物理学和化学发展中尚待解决的重大问题。后定数年召开一次, 并分为索尔维物理学会议和索尔维化学会议。

(郑同)

索普, T.E.

(Thomas Edward Thorpe 1845 ~ 1925) 英国无机化学家和化学史学家。1845年12月8日生于曼彻斯特, 1925年2月23日卒于德文郡索尔科姆。1867年毕业于曼彻斯特欧文斯学院。后随H.E. 罗斯科学习化学并任其助手。1869年在海德堡大学和R.W. 本生同事, 并在该校取得博士学位。1870年任格拉斯哥安德森学校教授。1885~1894年和1909~1912年, 两度任伦敦帝国理工学院教授。1894~1909年, 任国立实验室主任。

索普对磷、氟和硅的化合物作过大量研究。他与同事合作, 先后发现五氟化磷(1877)、硫代磷酰氟(1888)、磷酰氟(1889); 制得 PO_2 (P_8O_{16}) (1886) 和 P_4O_6 (1890~1891); 并发现氟化氢在低温时发生缔合作用。他还从事过液体摩尔体积的测量和液体粘度、火焰与燃烧、临界温度等多项研究; 测定了氢氟酸的蒸气密度(1889); 准确测定了某些元素的原子量(例如, Au 为197.28)。他创始并编辑有名巨著《应用化学字典》(共10卷); 著有《化学史》一书(1910)。

(郭保章)

T

铊

(thallium) 一种化学元素，化学符号 Tl，原子序数 81、原子量 204.3833，属周期系 A 族。

发现 1861 年 W. 克鲁克斯在研究硫酸厂废渣的光谱中发现这一元素 根据谱线的嫩绿色命名为 thallium，含义是“嫩枝”。次年克鲁克斯和 C.-A. 拉米几乎同时分别用电解法制得铊。

存在 铊在地壳中的含量为 $3 \times 10^{-5}\%$ ，以低浓度分布在长石、云母和铁、铜的硫化物矿中，独立的铊矿很少，有 $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$ 矿和 TlAsS 矿。

性质 铊为白色、重而柔软的金属；熔点 303.5，沸点 1457，密度 11.85 克/厘米³。

在室温下，铊与空气中的氧作用，失去光泽变灰暗，生成厚的氧化亚铊 Tl_2O 膜；铊与氧作用还可生成氧化铊 Tl_2O_3 。铊在室温能与卤素作用，在高温能与硫、硒、碲、磷反应。铊不溶于碱；由于氧化亚铊难溶于水，铊与盐酸的作用较慢，但迅速溶解在硝酸、稀硫酸中，生成可溶性的盐。

铊的电子构型为 $(\text{Xe}) 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ ，氧化态为 +1、+3，但 +1 氧化态的化合物比 +3 氧化态的稳定。 Tl_2O_3 是棕黑色粉末，高温下能可逆地分解为 Tl_2O 和 O_2 。 Tl_2O 为黑色，与水作用生成 TlOH ，是一种强碱。

氯化铊在水中的溶解度很大，15℃ 时为 80 克/100 克水。氯化铊、溴化铊、碘化铊则不溶于水；当溶液中有过量的卤离子时，可形成 TlX_2^- 、 TlX_3^{2-} 、 TlX_4^{3-} (X 为卤素)，使其溶解度增大。铊的卤化物在光敏性上与相应的卤化银类似，即能见光分解。铊 () 的卤化物很不稳定，加热即分解为铊 () 的卤化物和卤素。

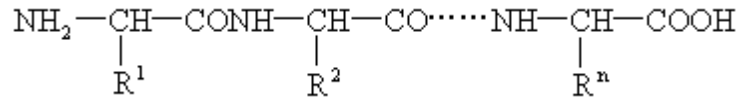
制法 铊主要是从硫化物矿焙烧的烟灰中提取的，可用热水或稀硫酸浸取，再制成氯化亚铊或还原为金属。粗铊通常含有铅、锌、镍、镉、铟、锗、硒、碲、砷等杂质，用热的稀硫酸将它溶解，稍加稀释除去硫酸铅，再用盐酸和热的稀硫酸反复沉淀和溶解将它进一步提纯，最后电解为金属并在草酸覆盖下或氢气流中熔铸成锭。

应用 某些含铊合金制造的轴承具有优良的耐酸性能、低的摩擦系数和高的抗疲劳强度。铊的低熔合金可用于电子管玻璃壳与管座的粘接，铊激活的碘化钠晶体用于光电倍增管，钨丝中掺铊可以延长寿命。硫酸铊的电导率对温度和照度 (特别是长波部分) 非常敏感，其光电池用于曝光表、测辐射热仪和测量星球辐射的系统中。铊的某些化合物还可做有机合成的催化剂。由于铊的化合物对人体和生物有毒 (空气中铊最高容许含量为 0.1 毫克/米³，致死量为 1.75 克硫酸亚铊)，使用受到限制。

(桂明德)

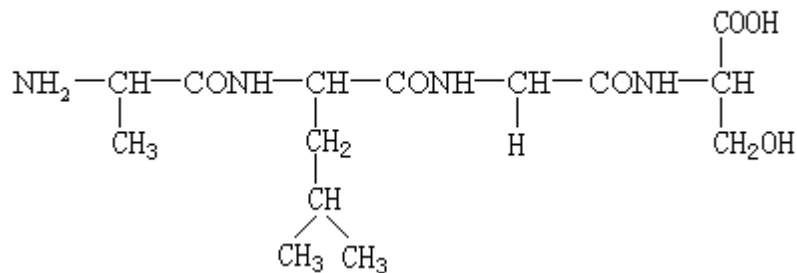
肽

(peptides) 2~50 个氨基酸由肽键连接而成的一类化合物。一个氨基酸的氨基与另一个氨基酸的羧基缩合失去一分子水而生成的酰胺键称为肽键。由肽键组成的长链称为肽链：



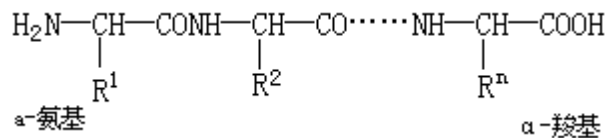
两个氨基酸分子组成的肽称为二肽，三个氨基酸组成的称为三肽，依此类推。三个及三个以上氨基酸组成的肽称为多肽。肽链中的氨基酸分子，即脱水缩合后的组成单元，称为氨基酸残基，R 为侧链，肽链的两端各有一个游离的氨基和羧基，分别称为氨端和羧端。

肽的命名通常从氨端的氨基酸残基开始，称为某氨酰某氨酰……某氨酸。肽的化学式写起来很复杂，一般都用氨基酸的缩写代替化学结构式。例如：丙氨酰亮氨酰甘氨酰丝氨酸四肽可以用 Ala-Leu-Gly-Ser 或 ALGS 表示，结构式如下：

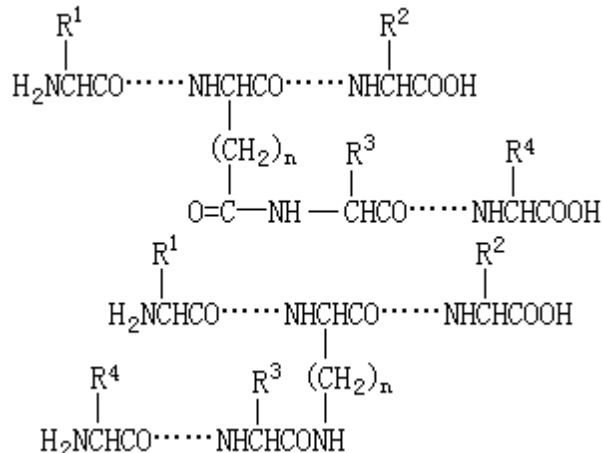


分类 根据结构可分以下几类。

单纯肽 开链肽：肽键都是由 α -氨基和 α -羧基缩合而成，两端有游离的 α -氨基和 α -羧基：

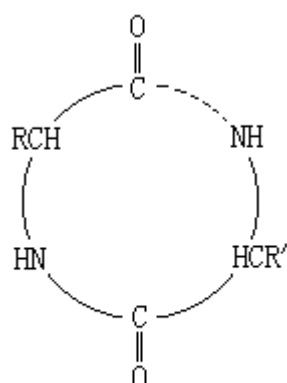


有分支的开链肽：这类肽含有赖氨酸的 ϵ -氨基、天冬氨酸的 γ -羧基或谷氨酸的 γ -羧基等所形成的酰胺键，如：



环肽：开链肽的氨端和羧端通过肽键结合成的环状化合物。二酮吡嗪为最简单的环肽，它是由两分子的氨基酸构成的环二肽。许多肽抗菌素都为

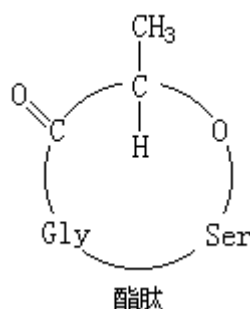
环肽。



结合肽 色肽：与色素或生色物质相连接的肽，例如放线菌素等。

糖肽：通过共价键与糖（如氨基葡萄糖、半乳糖、甘露糖等）相连接的肽。

脂肽：为通过酯键或酰胺键把脂肪酸或长链醇接到肽上所形成的化合物或磷酸甘油酯与肽所形成的化合物。酯肽：由 α -氨基酸和羟基酸通过酯键与肽键连接而成的化合物。这些肽经常是环状的。肽也可以根据其来源或功能进行分类。



性质 肽与氨基酸一样，是两性电解质，它的酸碱性主要决定于肽链中游离的 α -氨基、 α -羧基以及侧链 R 基上的可离解官能团。肽的滴定曲线与氨基酸的滴定曲线很相似。肽分子所带的净电荷等于零时的 pH 值称为肽的等电点 (pI)，此时它在溶液中的溶解度最小。

肽的游离 α -氨基、 α -羧基及侧链基团可以发生与氨基酸中相应基团类似的反应。由于肽链中 α -氨基和 α -羧基已经缩合，各氨基酸的侧链基团对肽的影响就更加突出。随着组成肽的氨基酸残基的不同，肽的性质和功能都有很大差别。肽的氨端的游离氨基也能与氨基酸的显色试剂，例如茚三酮、二甲氨基萘磺酰氯、荧光胺等反应。这些反应广泛用于肽的定性鉴定和定量测定。肽也具有类似蛋白质的特征反应，例如双缩脲反应，即在强碱性条件下，肽与 Cu^{2+} 形成紫色络合物。凡具有两个以上肽链结构的化合物均有此反应，利用这一反应可以测定肽和蛋白质的含量。

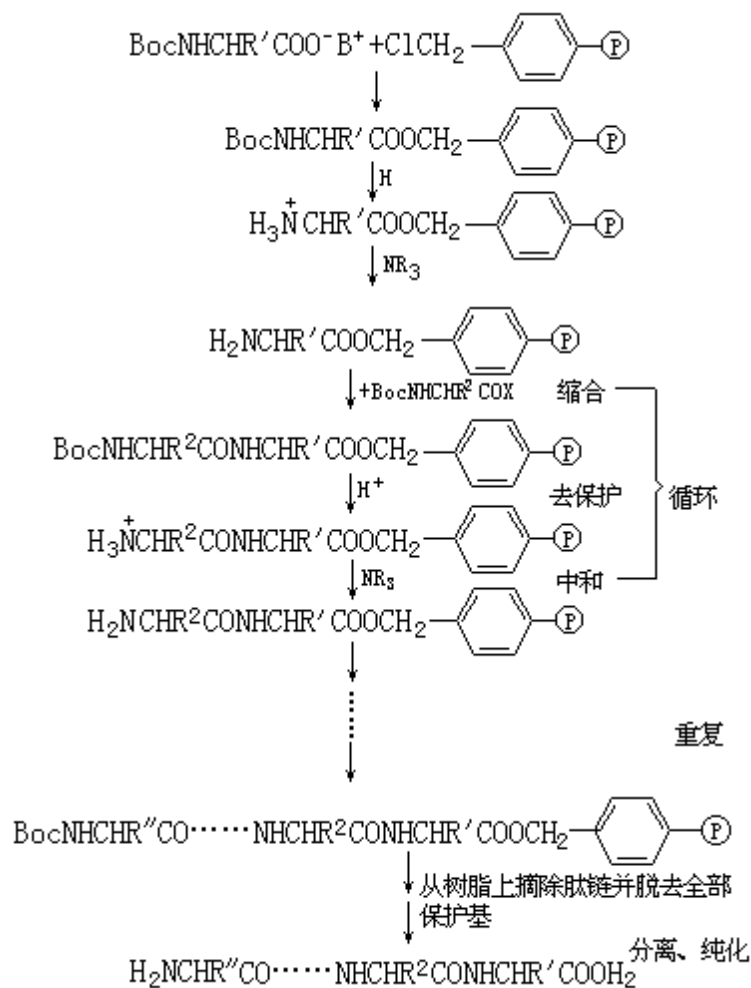
肽与蛋白质的化学结构相同，都是氨基酸通过肽键连接而成的分子。所不同的只是蛋白质分子大，肽分子小，但无明确的界限。通常将大于 50 个氨基酸残基的肽称为蛋白质；反之，则称为肽。如胰岛素(含 51 个氨基酸残基)通常被看成是最小的蛋白质。除了分子大小的差别外，主要是在构象上的差别。蛋白质分子的侧链上含有众多的极性、非极性和离子基团，能相互作用形成各种次级键，如氢键、疏水键、盐键等，所以蛋白质分子具有稳定的构象。肽由于分子小，没有那么多的次级键，虽然也有构象，但其构象的稳定

性远不如蛋白质。

人工合成 20 世纪初，E. 费歇尔首先合成肽。1954 年 V. 迪维尼奥又成功地合成了催产素。至今，肽的合成已取得了很大的进展。肽的合成方法有以下几种。

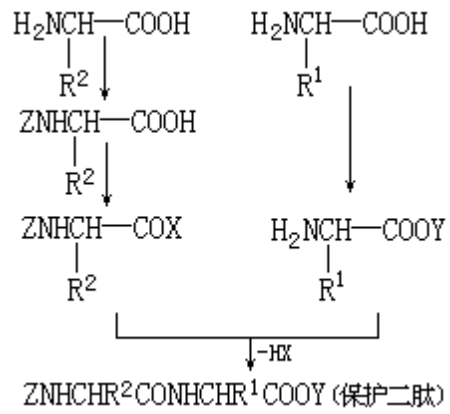
固相法 以交联的聚苯乙烯树脂作固相支持物，将欲合成的肽的第一个氨基酸的羧端连接到固相载体上，然后按肽链的结构顺序将氨基保护的氨基酸逐个递加上去，最后将肽从树脂上摘除下来，并分离提纯。现在整个固相法合成过程已可在程序控制的自动化固相肽合成仪上进行。

固相法具有简单、迅速、可自动化等优点，缺点是由于缺链降低了合成肽的纯度。现在已发展了许多新的高分子（见高分子化合物）载体，如聚乙二醇、无交联的聚苯乙烯、交联的聚丙烯酰胺凝胶等。此外，还发展了固相片段缩合、侧链连接树脂等新方法，使固相法成为肽和蛋白质合成中一项常用的技术。其主要步骤如下：



式中 P 为不溶性高分子，Boc 为一种氨基保护基。

溶液法（经典法） 肽的合成需要一个氨基组分和一个羧基组分，它们可以是氨基酸，也可以是肽的片段。两个组分中不参与肽键合成的功能团通常需要加以保护，一般须将羧基组分的羧基活化，然后进行连接。其主要步骤如下：



式中 X、Y、Z 为三种不同的基团。常用的活化羧基的方法有：混合酸酐法、活化酯法、叠氮法和碳二亚胺法等。

在肽合成中，基团的保护极为重要。许多氨基酸都是多官能团的，在合成含有这些氨基酸的肽时，这些侧链如不予以保护，往往会产生副反应。如赖氨酸的 ϵ -氨基等必须加以保护，否则会发生严重的分支反应。

主要的生物活性肽的功能

种 类	激素名称	氨基酸 数目	功 能
垂体激素	催产素	9	促进子宫收缩和乳腺平滑肌的收缩，临床用于引产和减少产后出血
	加压素	9	升高血压和抗利尿，临床用于治疗尿崩症和肺咯血
	促肾上腺皮质激素 (ACTH)	39	促进肾上腺皮质激素的合成和分泌，并有一定的促黑激素和脂肪降解作用
	a-促黑激素 (a-MSH)	13	促进皮肤黑色素细胞分泌黑色素，使皮肤变黑
	-促黑激素 (-MSH)	18	促进皮肤黑色素细胞分泌黑色素，使皮肤变黑
下丘脑激素	促甲状腺素释放激素 (TRH)	3	控制垂体前叶制造促甲状腺激素 (TSH) 的嗜碱性细胞的活动，临床用于诊断 下丘脑-垂体前叶-甲状腺系统疾病的定位和治疗某些甲状腺机能减退症
	促黄体素释放激素 (LHRH)	10	“ 控制促黄体激素的分泌，诱导排卵，临床用于治疗下丘脑-垂体系系统机能缺陷引起的不育症
	促肾上腺皮质激素释放激素 (CRH)	41	刺激垂体前叶分泌 ACTH 和 β -内啡肽样免疫性物质
	生长激素释放激素 (GHRH)	44	促进释放生长素 (GH)
	生长激素释放抑制激素 (GRIH)	14	抑制垂体前叶生长激素的释放
	胃肠道激素	促胃液素	17
缩胆囊素-促胰酶素		33	促进胰酶释放，同时使胆囊收缩，分泌胆汁
促胰液素		27	促进胰液分泌，增加水分和 NaHCO_3 的释放，同时减弱胃和小肠的蠕动，抑制胃液的分泌
血管活性肠肽 (VIP)		28	作用于血管系统，使胃、胆囊和平滑肌松弛，血管扩张，血流增加，血压下降
胃抑肽 (GIP)		43	抑制胃酸的分泌，刺激胰岛素分泌
胃动素		22	刺激胃蠕动，促胃蛋白酶分泌
欧洲蛙皮素		14	主要能刺激胃窦释放胃泌素，引起胃酸分泌

胰腺多肽激素	胰高血糖素	29	促使肝糖元水解，血糖升高，脂肪降解，刺激胰岛素分泌
类腺体激素	心钠肽	33	促使钠离子排泄，利尿和对抗血管紧张素，对稳定肾和心血管功能有重要意义
甲状腺激素	降钙素	32	降低血钙，调节磷代谢
组织激肽	舒缓激肽	9	舒张血管，降低血压，止痛
	血管紧张肽	8	使小动脉收缩，血压升高，并促使肾上腺皮质分泌醛固酮
神经多肽	亮氨酸脑啡肽	5	具有类似于吗啡的活性，镇痛
	甲硫氨酸脑啡肽	5	具有类似于吗啡的活性，镇痛
	-内啡肽	31	具有类似于吗啡的活性，有很强的镇痛作用
	强啡肽 A	17	具有类似于吗啡的活性，有极强的镇痛作用
	P-物质	11	能引起肠平滑肌收缩，血管舒张和降低血压
	睡眠肽 (DSIP)	9	可导致以慢波 (delta 波) 为主的睡眠 通过血脑屏障作用于中枢神经，引起痉挛、僵直和不对称运动
多肽毒素	蜂毒 apamin	18	有溶细胞作用，能使巨细胞破坏而释放出组胺，使血小板破坏而释放出 5-羟色胺；使豚鼠回肠平滑肌收缩，阻断离体大白鼠横隔膜轴突传递；产生疼痛和炎症
	蜂毒 melittin	26	
	肌肉毒素 a	42	导致肌肉纤维变形，并有溶红细胞的作用

常用的氨基保护基有苄氧羰基和叔丁氧羰基 (Boc)。此外还有对甲苯磺酰基 (Tos)、金刚烷羰基 (Adoc)、苄甲氧羰基 (Fmoc) 等。

羧基一般均以酯或盐的形式保护。常用的有甲酯、乙酯、苄酯、叔丁酯、钾盐、钠盐和三乙胺盐等。

其他方法 60 年代末到 70 年代初，发展了酶促合成法。酶促法的特点是：反应速率快，得率高，能尽可能少地保护侧链基团和增大肽的溶解度等。现在酶促法已用于一些蛋白质的半合成，有些小肽已经合成成功，如脑啡肽及其同系物等。70 年代后期，发展了 DNA 合成和基因工程，一些蛋白质和肽如干扰素、生长激素释放抑制因子、胰岛素等，已可通过基因工程的手段用细菌来生产。利用基因工程，有可能获得大量的、从自然界难以获得的活性肽。

存在和功能 除构成蛋白质的肽外，生物界还有许多天然肽，它们存在于动物的各种器官组织、腺体、神经组织、血液、毒液和皮肤，以及一些植物、微生物体内，含量都极微。大多数肽具有特殊的生理功能，例如能使平滑肌收缩、血压变化、神经兴奋或抑制，能促进或抑制蛋白质和核酸的生物合成等。许多肽已作为药物，用于临床诊断和治疗。主要的生物活性肽的功能见表。

参考书目

沈仁权等编：《基础生物化学》，上海科学技术出版社，上海，1980。
(沈卫真 徐杰诚)

钛

(titanium) 一种化学元素，化学符号 Ti，原子序数 22，原子量 47.88，属周期系 B 族。

发现 1791 年英国化学家兼矿物学家 W. 格雷哥尔首先在钛铁矿中发现钛的氧化物。1795 年德意志科学家 M.H. 克拉普罗特在研究金红石矿石时再次发现钛，并命名为 titanium，它来源于希腊神话中大地之子 Titans 之名，以表示金属钛所具有的天然强度。1910 年美国冶金家 M.A. 亨特用金属钠还原四氯化钛，制得金属钛。

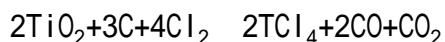
存在 钛在地壳中的含量为 0.6%，占第 9 位。钛广泛存在于许多岩石中，特别是砂石和粘土中。石油、煤炭、天然水、植物、动物机体和骨骼、火山灰烬、深海污泥以及陨石中也都含钛。含钛量较大的矿物有金红石 TiO_2 、钛铁矿 $FeTiO_3$ 、钙钛矿 $CaTiO_3$ 、榍石 $CaTiSiO_5$ 和钒钛铁矿等，其中以钛铁矿和金红石经济价值较高。钛铁矿中含钛 32%，金红石含钛量比钛铁矿高，但它常与其他矿石相掺杂，而且分布也没有钛铁矿广。钛在自然界中有 5 种稳定同位素：钛 46、钛 47、钛 48、钛 49、钛 50。

物理性质 钛为银灰色金属(参见彩图插页第 22 页)，质软，有延展性；熔点 1660 。沸点 3287 ，密度 4.5 克/厘米³ (20)。杂质的存在会改变钛的熔点。通常，碳、氧、氮等杂质会使其熔点升高，铁、锰、铬、铜等金属杂质会使其熔点降低。金属钛有两种晶形：钛为六方密堆积结构(常温)；钛为立方体心结构(882~1670)。钛有顺磁性，导电和导热性较差。钛能与大多数金属和许多非金属形成合金，金属钛中加入其他金属可以增加钛的强度，例如，含 7% 锰的钛合金的抗拉强度能增加一倍。

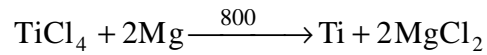
化学性质 钛的电子构型为 $(Ar)^3d^24s^2$ ，氧化态有 -1、+2、+3、+4。钛具有优异的抗腐蚀性。常温下，金属钛表面容易形成一层保护性氧化膜，不受王水、硝酸、潮湿氯气、稀硫酸、稀盐酸和稀碱溶液的侵蚀。钛对海水的抗腐蚀能力特别强。氢氟酸、磷酸和中等浓度的碱溶液对钛有侵蚀作用。低温时，钛在空气中稳定，随着温度上升，氧化速率也随之增加。在 250 左右，钛的表面即失去光泽，形成蓝至金黄色的氧化物薄层；温度再升高，氧化层增厚，颜色变为黄棕色；温度高达 1200 时，氧化过程加速。钛在高温下能与大多数非金属单质直接化合，如与氧、氮、氢、碳、硫和卤素等。此外，钛能溶于热浓盐酸，形成 Ti^{3+} 离子，也能与热的硝酸生成 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 。在发烟硝酸中，钛易被侵蚀。在强热下，钛还能使水蒸气分解。

钛的+4 价化合物最稳定，如二氧化钛和四氯化钛；在一般情况下，+2、+3 价的化合物都不稳定，易被氧化为+4 价。钛还可与联吡啶 $(C_5H_4N)_2$ 形成氧化态为 0 和 -1 的配位化合物，例如 $Li[Ti(dipy)_3] \cdot 3.5C_4H_8O$ 和 $Ti(dipy)_3$ ，dipy 为联吡啶。

制法 工业上，先将钛铁矿或金红石在碳存在下加热，通氯气，使二氧化钛转化为挥发性的四氯化钛：



把蒸出的四氯化钛冷凝提纯，然后在氩气氛中用金属钠或金属镁高温还原四氯化钛，即得金属钛。克罗尔法用镁作还原剂，在常压下以熔融的镁还原四氯化钛：



反应在氩气氛中进行，当镁消耗到 60% 左右时，可将熔融的氯化镁从反应器中放出，使四氯化钛蒸气与留下的金属镁继续反应。此法制得的钛呈海绵状，中间混杂有氯化镁，可在粉碎后用稀酸浸提法或高真空蒸馏法除去。应用钛具有密度小、耐高温、耐腐蚀等特性，钛合金强度高，大量用于制造军用超音速飞机的结构部件，喷气发动机的压缩部件，飞机机架的构件、机壳、隔火墙、铆钉，空运装备的结构部件，军事设施和军事舰艇的装甲板、上层结构部件、热交换管、开关，以及螺旋桨的叶片等。在民用工业中，钛及其合金可用于制造各种泵、阀门、过滤设备的金属丝网和各种机器零件。粉末状钛可在电子管制造工艺中用作除氧剂。

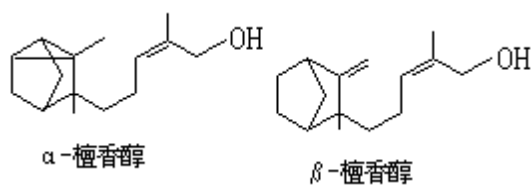
(金若水)

钛酸盐

(titanates) 钛的含氧酸盐。天然存在的钛酸盐有钙钛矿 CaTiO_3 和钛铁矿 FeTiO_3 。一般钛酸盐都具有混合金属氧化物的结构。无水钛酸盐可以通过金属碳酸盐或氢氧化物与二氧化钛共熔来制取。钛酸钡晶体在外电场作用下会产生整体的极化，是一种良好的铁电和压电材料，在电子工业中很重要。

(金若水)

檀香醇



(santalol) 一种萜，分子式 $C_{15}H_{24}O$ 。檀香油中约含 90% 的 α -檀香醇和 β -檀香醇。 α -檀香醇沸点 $301 \sim 302$ ，相对密度 0.9679 ($20/4$)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +17^\circ$ ； β -檀香醇沸点 $167 \sim 168$ (10 毫米汞柱)，相对密度 0.9750 ($20/4$)， $[\alpha]_D^{20} -90.5^\circ$ 。和 β -檀香醇体均易与邻苯二甲酸酐在苯中反应生成酯，二者臭氧化都得甲醛和丙酮。 α -檀香醇和 β -檀香醇都可用作肥皂和洗涤剂的香料。

(刘铸晋 陆仁荣)

钽

(tantalum) 一种化学元素，化学符号 Ta，原子序数 73，原子量 180.9479，属周期系 B 族。

1802 年瑞典化学家 A.G. 厄克贝里在钽铁矿中发现这一元素，并以古希腊神话中宙斯之子 Tantalus 之名加以命名。1903 年俄国化学家 B. 博尔顿分离出纯钽。

存在 钽是一种稀有元素，在地壳中的含量为 $2 \times 10^{-4}\%$ 。在自然界中，钽经常与铌共存，其主要矿物为含钽量在 53 ~ 84% 的钽铁矿 $[(Mn, Fe)(Ta, Nb)_2O_6]$ ，通常铌矿石中都含钽。其他含钽矿石有重钽铁矿 $(FeTa_2O_6)$ 和细晶石 $(6CaO \cdot 3Ta_2O_5 \cdot NbOF_3)$ ，在这些矿石中还可能含有钛、锡、钨、钼等其他元素。钽有两种天然同位素：钽 180、钽 181。

物理性质 钽为黑灰色金属，有延展性；熔点 2996，沸点 5425，密度 16.6 克/厘米³。金属钽具有体心立方结构。

化学性质 钽的电子构型为 $(Xe)4f^{14}5d^36s^2$ ，氧化态有 +2、+3、+4、+5、-1。钽的化学性质特别稳定，具有很好的抗腐蚀性能。常温下，钽与水 and 空气不起作用，除氢氟酸外也不受无机酸碱的侵蚀。在 175 以上，钽能溶于氢氟酸、浓硫酸和浓磷酸。钽也能溶解在热而浓的强碱溶液中。

金属钽在氧气流中强烈灼烧可得五氧化二钽。常温下钽能与氟化合生成五氟化钽，在 200 以上才能与氯作用生成五氯化钽。高温下，钽还能与硫、氮、碳等单质直接化合而形成硫化物、氮化物和碳化物。

化合物 在化合物中，钽的稳定氧化态为 +5。五氧化二钽是最常见的钽氧化物，可由钽在氧气中燃烧或灼烧钽酸 $HTaO_3 \cdot xH_2O$ 的方法制取。五氧化二钽用碱金属的碳酸盐或氢氧化物熔融时，可得到钽酸盐。钽酸盐在碱性较高的水溶液中溶解，但当溶液酸度达到 pH=10 时，即有钽酸从溶液中沉淀析出。用氨水中和氟钽酸钾，也能形成钽酸沉淀。钽酸的碱性比铌酸强，它能在过量的硫酸、硝酸和盐酸中溶解。五氯化钽可由氯气作用于钽的氮化物、硫化物、碳化物的方法制取。

五价钽的氯、溴、碘化合物在用氢、铝等还原剂还原时可制得低价 (+2、+3、+4) 钽的卤化物，这些卤化物具有原子簇金属化合物的特征。

制法 工业上广泛使用的分离方法是将磨细的钽铁矿和氢氧化钠置于铁罐内熔融，使矿砂中的铌、钽转变为铌酸盐和钽酸盐。将熔块粉碎，用水处理，以除去大部分游离碱，再用热的盐酸共煮，将熔渣中的铁、钨化合物溶解并使铌酸钠和钽酸钠转变为不溶性的铌酸和钽酸。过滤以后，滤渣用倾析法洗涤，溶于氢氟酸，同时加氟化钾，使钽和铌分别形成七氟钽酸钾 K_2TaF_7 和五氟氧合铌酸钾 K_2NbOF_5 。将溶液蒸发、浓缩、冷却后，七氟钽酸钾结晶析出，而铌和杂质仍留在溶液中。所得七氟钽酸钾可在含有少量氢氟酸的水溶液中重结晶提纯。这种氟钽酸钾经金属钠还原，制得粉末状金属钽，经洗涤压成棒状，然后在水冷的电弧坩埚炉内熔成金属块。此外，也可用电解氟钽酸钾的方法制得微晶状的金属钽，这种金属钽纯度较高，在高温真空炉内熔化制成金属棒后，可加工成金属箔片和金属丝。

应用 金属钽具有高密度、高熔点和耐酸等特性。纯金属钽最早用于制灯丝，后来被钨丝所代替。钽还可用于制造整流器和电子管。在化学工业中

钽可用于制造耐酸设备。由于钽的低反应性和不被人体排斥，可用作修复严重骨折所需的金属板、螺钉和金属丝。金属钽还常用于制造外科刀具和人造纤维的拉线模等。

(金若水)

炭黑

(carbon black) 无定形碳的一种，又称灯黑。质轻，附着力很强，有很大的表面积。一般由气态的碳氢化合物（见烃）不完全燃烧而制得。主要用作橡胶硬化的催化剂和增强橡胶韧性的填料，也是制造油墨和墨汁的原料。（龚毅生）

碳

(carbon) 一种化学元素, 化学符号 C, 原子序数 6, 原子量 12.011, 属周期系 A 族。碳能形成种类极多的化合物, 其中种类最多的是碳和氢组成的烃, 构成有机化合物的一大类; 碳还能形成一系列无机化合物, 其数量远比有机化合物少。英文名来自拉丁文 carbo, 原意是“炭”。

存在 碳是自然界中分布很广的元素之一, 在地壳中的含量约为 0.027%。金刚石和石墨是晶态单质碳在自然界中存在的两种同素异形体。煤是天然存在的无定形碳, 其中还含有复杂的由碳、氢、氮等组成的化合物。大气中约含 0.03% (体积) 的二氧化碳。很多岩石矿物都含有碳酸盐形式的碳, 如石灰石、方解石、大理石(CaCO_3), 白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), 菱铁矿(FeCO_3), 菱锰矿(MnCO_3), 毒重石(BaCO_3) 和孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 等。所有的动植物机体均由各种复杂的有机化合物构成, 都含有与氢、氧、氮等元素化合的碳。石油、沥青和天然气都是碳氢化合物。碳有 12 种同位素。

性质 单质碳的物理性质和化学性质取决于它的晶体结构。高硬度的金刚石和柔软滑腻的石墨晶体结构不同, 各有固定的密度、熔点 (或升华点) 等。碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 氧化态 +2、+4、-4。单质碳的化学性质较稳定, 其中金刚石和石墨的化学稳定性高于无定形碳。单质碳不溶于水、稀酸、稀碱和有机溶剂。在不同的高温下碳与氧直接反应, 生成二氧化碳 CO_2 或一氧化碳 CO。在卤素中只有氟能与单质碳直接反应。在常温下, 单质碳对化学试剂较稳定; 在加热下, 单质碳, 尤其是无定形碳较易被浓的硝酸、硫酸等氧化成二氧化碳、苯六羧酸或石墨酸等; 在高温下, 碳还能与许多金属反应, 生成金属碳化物。

主要化合物 **碳的氧化物** 碳与氧可生成三种主要的氧化物: 一氧化碳 CO、二氧化碳 CO_2 和二氧化三碳 C_3O_2 , 其中一氧化碳、二氧化碳较重要。二氧化三碳是一种难闻的无色气体, 熔点 -111.3°C , 沸点 7°C 。在室温和室温以上时, 会发生聚合作用, 生成聚合物, 但在 -78°C 可较长时间存放而不发生变化。二氧化三碳与氧气反应, 生成二氧化碳; 与水反应, 定量地产生丙二酸; 与氨反应, 生成丙二酰胺 $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$; 与氯化氢和溴化氢反应, 分别生成 $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$ 和 $\text{CH}_2(\text{COBr})_2$ 。在光照下, 二氧化三碳会发生光解作用, 产生 CO 和 C_2O , C_2O 可进一步分解成 CO 和碳。在真空下和 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 时, 用磷酸酐使丙二酸脱水可制得 C_3O_2 。

碳的卤化物 碳和卤素可形成通式为 CX_4 (X 代表卤素) 的卤化物。在室温下, 四氟化碳 CF_4 是气体, 四氯化碳 CCl_4 是液体, 四溴化碳 CBr_4 和四碘化碳 CI_4 都是固体。它们都是四面体结构的共价化合物 (见共价键), 其中最重要的是四氯化碳, 其次是四氟化碳。四溴化碳是无色单斜晶体, 熔点 90.1°C , 沸点 189.5°C , 可溶于乙醇、乙醚和氯仿。四碘化碳是暗红色立方晶体, 171°C 分解, 可溶于甲醇、乙醇、乙醚和苯。这两种四卤化物热稳定性较差, 在加热时都容易分解, 可由四氯化碳与溴化铝或碘化铝反应来制备。此外, 还有碳的各种混合卤化物, 最重要的是二氟二氯甲烷 F_2CCl_2 , 常称氟利昂-12 (见氟利昂)。

金属碳化物 碳可与许多金属形成碳化物, 其中最常见的是碳化钙

CaC_2 ，它的最大用途是制备乙炔。此外，钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼、钨等金属的碳化物具有高硬度、高熔点和高化学稳定性等特性，是工业上制造切削工具和特殊结构材料的原料。

碳酸盐 二氧化碳在水中能产生碳酸 H_2CO_3 ，它能与许多金属形成碳酸盐（如碳酸钠、碳酸钙等）和酸式碳酸盐（如碳酸氢钠、碳酸氢钙等）。此外，某些金属还可形成碱式碳酸盐[如碱式碳酸镁 $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等]。

此外，一氧化碳还可与许多非金属和金属化合，形成非金属羰基化合物和羰基金属。碳还可与硫生成二硫化碳 CS_2 ，与氮生成氰 $(\text{CN})_2$ ，与氮、氢生成氰化氢、氢氰酸及其盐类，与氮、氢和氧（或硫）生成氰酸及其盐类或硫氰酸及其盐类等。

（龚毅生）

碳化钙

(calcium carbide) 化学式 CaC_2 。为含 $(\text{C} \text{ C})^{2-}$ 离子的乙炔化物。纯的 CaC_2 为无色晶体；密度 2.22 克/厘米³ (18)，熔点 2300 ；能导电。碳化钙在红热时与氮作用（或吸收大气中的氮）生成氰氨化钙。工业品碳化钙俗称电石（参见彩图插页第 19 页），由于含有游离碳而呈灰色。电石由生石灰和焦炭（或无烟煤）在电炉中加热至高温而得。碳化钙遇水生成乙炔，因此电石是有机合成的重要原料。乙炔也可用于气焊中。

（陈敬堂 宋德瑛）

碳化高分子

(carbonized polymers) 聚合物经过碳化(一种热处理,使化合物中的非碳成分如氢、氧、氮、硫等全部或大部挥发掉)而制成的一种含碳量很高的合成材料。它具有耐高温、高强度、高模量等特殊性能,广泛用于航天工业、吸附剂制造等领域。

碳化高分子是在研究聚合物的热稳定性试验中发展起来的。20世纪50年代,开始研究聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯-二乙烯苯共聚物的碳化。60年代初,发表了聚丙烯腈经热处理制成碳化聚丙烯腈纤维的研究成果。这种物质色黑、耐火,在惰性气体存在下继续缓慢升温到1400后,可得到高强度的碳纤维;当升温到3000后可得到高模量碳纤维。这种碳纤维与树脂结合使用,可获得相对密度小而工作性能好的复合材料。航天工业的发展,需要耐高温、耐腐蚀、相对密度小的合成材料,因而使高分子碳化的研究更加活跃。70年代又由于活性炭不能满足科研和工业上的要求,开展了以碳化高分子材料代替活性炭的研究,获得了吸附性能良好的碳化高分子吸附剂。

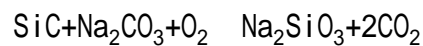
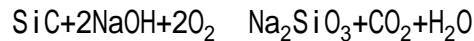
在制备碳化高分子的过程中,当用高温处理某些有机聚合物材料时,这些材料易分解或氧化,变成挥发性的低分子化合物,若处理不当,整个高分子会被破坏。但在高纯度惰性气体保护下缓慢升温,可获得有特殊性能的碳化高分子。高分子在成型后,经碳化可得保持原型的碳化高分子,如从聚丙烯腈纤维制得的碳纤维(模量为 42×10^5 千克力/厘米²,强度为 3×10^4 千克力/厘米²);从泡沫塑料制得的泡沫碳(相对密度为0.05~0.065,抗压强度为4.8千克力/厘米²);从塑料制得的玻璃碳(微孔体积小于1%,模量为 2.6×10^5 千克力/厘米²,抗弯强度为700千克力/厘米²);其他如从薄膜制得的碳薄膜和从层压塑料制得的碳化层压塑料等。

某些高分子中引入功能基后,可提高热稳定性,使碳化容易进行。例如苯乙烯-二乙烯苯共聚物中引入磺酸基后,在纯氮保护下缓慢升温,达到近1000后,即获得碳化物。经X射线分析,发现这种碳化物的衍射图与椰子壳活性炭相似。可用于脱色、分离、提纯、水处理;还能用作色谱柱的载体(见色谱法)。碳化高分子吸附剂的优点是结构容易控制,易再生,密度大,便于在溶液中使用,物理稳定性好,能长期使用。这些都是活性炭所不及的。
(何炳林)

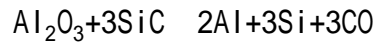
碳化硅

(silicon carbide) 化学式 SiC。为无色立方或六方晶体，表面氧化或含杂质时呈蓝黑色。碳化硅具有由硅原子和碳原子构成的三维空间结构，每一个原子被其他四个原子包围。具有金刚石结构的 SiC 变体，俗称金刚砂，其密度为 3.217 克/厘米³，硬度接近金刚石；具有高热稳定性，隔绝空气加热到 2700 才升华分解；在空气或水蒸气中加热到 1000 开始氧化，表面形成二氧化硅保护层。

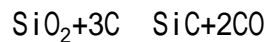
碳化硅在高温下能被氯气和铬酸盐等氧化剂强烈氧化，它对氢氟酸水溶液和浓硫酸稳定，对浓氢氟酸与硝酸的混合酸或磷酸不稳定。在空气存在下，碳化硅能被熔融的碱分解：



在高温下，碳化硅具有还原性，能使一些金属氧化物或硅酸盐还原成金属，甚至形成硅和金属的化合物或合金。例如，1600 时，碳化硅与氧化铝反应，生成铝硅合金：



碳化硅在 1500 时与三氧化二铁反应生成硅化铁，在 1400 与二氧化锡反应生成金属锡。此外，碳化硅还会被熔融的冰晶石分解。在 1400 ~ 1800 高温下，将纯硅和碳直接化合，或将 CH_3SiCl_3 在氢气中热分解，均可制得较纯的碳化硅。工业上采用二氧化硅与碳在 2000 高温下反应来制取金刚砂：



金刚砂主要用作磨蚀剂，用于砂轮；也可用作高温电炉中的电热棒（碳硅棒）和耐火材料。

(龚毅生)

碳化钨

(tungstencarbide) 化学式 WC。为黑色六方晶体，有金属光泽，硬度与金刚石相近，为电、热的良好导体。熔点 2870 ，沸点 6000 ，相对密度 15.63 (18)。碳化钨不溶于水、盐酸和硫酸，易溶于硝酸-氢氟酸的混合酸中。纯的碳化钨易碎，若掺入少量钛、钴等金属，就能减少脆性。用作钢材切割工具的碳化钨，常加入碳化钛、碳化钽或它们的混合物，以提高抗爆能力。碳化钨的化学性质稳定。

在碳化钨中，碳原子嵌入钨金属晶格的间隙，并不破坏原有金属的晶格，形成填隙固溶体，因此也称填隙（或插入）化合物（见图）。碳化钨可由钨和碳的混合物高温加热制得，氢气或烃类的存在能加速反应的进行。若用钨的含氧化合物进行制备，产品最终必须在 1500 进行真空处理，以除去碳氧化物。碳化钨适宜在高温下进行机械加工，可制作切削工具、窑炉的结构材料、喷气发动机、燃气轮机、喷嘴等。

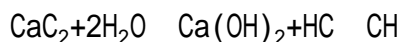
钨与碳的另一个化合物为碳化二钨，化学式为 W_2C ，熔点为 2860 ，沸点 6000 ，相对密度 17.15。其性质、制法、用途同碳化钨。

(宋沅)

碳化物

(carbides) 碳与各种电负性比它小的元素结合而成的二元化合物，不包括碳与氮、磷、氧、硫和卤素形成的化合物。碳化物有三种类型：离子型碳化物、间充型碳化物和共价型碳化物。

离子型碳化物 又称类盐型碳化物，主要为 A、A、A、B、B (除 Hg 外) 和一些 f 过渡元素 (f 层电子未填满) 与碳形成的二元化合物。这些碳化物含 (C-C)²⁻ 离子，通常具有 NaCl 型晶格；与水反应产生乙炔，故又称乙炔化物：



在这类碳化物中，碳化铍和碳化铝水解时产生甲烷，镁的一种碳化物 Mg_2C_3 水解时产生丙炔 $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ 。

间充型碳化物 又称金属型碳化物，主要是 d 过渡元素，特别是 B、B 族及铁系元素与碳形成的二元化合物。其结构特点是碳原子充填在密堆积金属晶格的四面体孔穴中，不影响金属的导电性。对于原子半径大于 1.3 埃的金属，碳原子不会使金属晶格变形，只使晶格更紧密坚实。这些金属的碳化物具有极高的熔点和硬度，如碳化钽 (见钽) 和碳化钨等。对于原子半径小于 1.3 埃的金属，碳原子使原金属晶格变形，碳的原子链贯穿在变形的金属结构中，如铬、锰、铁、钴和镍的碳化物。这些金属的碳化物的性质介于离子型和间充型之间，有较高的熔点和硬度，也能被水和酸分解生成烃类和氢的混合物。

共价型碳化物 主要是硅和硼的碳化物，如碳化硅和碳化硼 (见硼)。在这些碳化物中，碳原子与硅、硼原子以共价键结合，属原子晶体。它们具有高硬度、高熔点和化学性质稳定的特点。

制法和应用 这三类碳化物可由金属、硅、硼或它们的氧化物在 2000 的高温下与碳或烃类反应制得。

离子型碳化物中以碳化钙最有用，主要做乙炔的原料。间充型碳化物主要用作耐高温、高硬度的特殊结构材料和高速切削工具材料，如碳化钽和碳化钨。共价型碳化物主要用作磨料，如碳化硅、碳化硼等。

(龚毅生)

碳化作用

(carbonification) 含碳的可燃性物质在隔绝空气下加热分解为气体、液体和固体的作用。如煤热分解为煤气、焦油和焦炭等。按照各类物质碳化所需的不同温度，碳化作用分为高温碳化(900 ~ 1100)、中温碳化(660 ~ 750)和低温碳化(500 ~ 580)。有机化合物在隔绝空气下热分解为碳和其他产物，以及强脱水剂(如浓硫酸)使某些碳、氢、氧三者的化合物(如糖类)脱水而成炭的作用，也叫碳化作用。在氨碱工业或碳铵氮肥工业中，用氨或含氨溶液吸收二氧化碳形成碳酸盐的碳酸盐化作用也称碳化作用。

(龚毅生)

碳链高分子

(carbon chain polymers) 主链全部由碳原子组成的高分子化合物。在所有的元素中，碳是最能形成稳定共价键长链化合物的一个。在合成高分子中，从产量上讲，碳链高分子占主要地位。大量生产的碳链高分子有：塑料用的聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯聚苯乙烯；纤维用的聚丙烯腈、聚乙烯醇缩甲醛；橡胶用的顺式-聚丁二烯和丁二烯与苯乙烯的共聚物等。碳链高分子可由相应的单体通过加成聚合（见烯类加成聚合）、缩合聚合、环化聚合、开环聚合等合成。

（张德和）

碳硼烷

(carborane) 多面体硼烷分子中的硼原子被碳原子取代的产物。可分为闭式和开式两大类。

闭式碳硼烷的通式为 $C_aB_{n-a}H_{n-a+2}$, a 多数为 2。这类化合物中, 碳原子通过多中心键(见共价键)作为电子离域化的硼烷骨架的组成部分。闭式碳硼烷是一类超芳香性的笼状结构, 表现出芳香体系的许多典型性质, 具有特殊的热稳定性和化学稳定性。研究最多的碳硼烷是闭式-1, 2-二碳代十二硼烷 $C_2B_{10}H_{12}$, 它的熔点为 320 , 不易与水、碱、酸和氧化剂作用, 具有笼状的二十面体结构(见图)。有的碳硼烷可加热至 500 而不分解。

开式碳硼烷通式为 $C_aB_{n-a}H_{n-a+4}$, 它们可与氯、溴形成卤代衍生物。

某些碳硼烷可用作火箭推进剂的添加剂。含有二碳代十二硼烷的硅橡胶具有极好的热稳定性。某些金属碳硼烷可用作有机合成的催化剂。

参考书目

G.N.Russell , Carboranes , AcademicPress , NewYork , 1970 .

(左桂权 桂明德)

碳热还原法

(carbon hot-reduction) 在高温下用碳还原金属氧化物制取金属的方法。例如，在高温下用碳还原氧化亚铁可得金属铁：



其热力学依据是：金属氧化物的生成自由能变化 $G(\text{MO})$ 是随温度的升高而逐渐增高（负值变小），而一氧化碳的生成自由能变化 $G(\text{CO})$ 却是随温度的升高而明显降低（负值变大），所以当温度升高到 $G(\text{CO}) - G(\text{MO}) < 0$ 时，原来在低温下不能进行的反应变得能够进行。这种方法的优点是焦炭价廉易得，缺点是必须使用鼓风炉或电熔炉，而且许多金属会生成碳化物。

(龚毅生)

碳 13

(carbon-13) 元素碳的一种稳定同位素，符号 ${}^{13}_6\text{C}$ ，简写为 ${}^{13}\text{C}$ 。天然碳只有碳 12 和碳 13 两种稳定同位素，碳 13 含量为 1.10%。

1920 年 F·W·阿斯顿用质谱法发现了碳 13 的谱线，注为“来源不清的线”。1929 年 A.S.金和 R.T.伯奇在石墨弧光光谱中发现了碳 13，同年伯奇又在 CO 和 CN 的谱带中证实了碳 13。

早期曾利用 HCN-CN 体系的同位素交换反应富集碳 13。现代主要用低温精馏一氧化碳、甲烷或四氯化碳来生产碳 13。

在生命科学研究中，碳示踪原子的应用具有重要意义，虽然碳 14 可以用作放射性示踪原子，但因其发射的 β 粒子能量仅为 0.155 兆电子伏，探测比较困难，所以在有机化学和生物化学中仍广泛使用碳 13 作为示踪原子。在特殊的研究工作中，碳 13 和碳 14 还可作为双示踪原子使用。

(张志尧 郭正谊)

碳 14

(carbon-14) 元素碳的一种放射性同位素(见放射性), 符号 ${}^{14}_6\text{C}$, 简写为 ${}^{14}\text{C}$ 。

碳 14 是继发现氘后, 于 1940 年 2 月由 S. 鲁宾和 M.D. 卡门利用加速的氘核打石墨靶, 通过 ${}^{13}\text{C}(\text{d}, \text{p}){}^{14}\text{C}$ 核反应发现的, 从而改变了当时人们认为氢和碳都没有半衰期足够长的放射性同位素可供应用的想法。

碳 14 是纯 β -衰变核素, β -射线的最大能量为 0.155 兆电子伏, 在空气中的最大射程为 22 厘米。碳 14 的半衰期为 5730 年。 3.7×10^7 贝可的碳 14 重 0.224 毫克。碳 14 属低毒性核素, 主要亲和脂肪, 对人体的有效半减期为 10 天, 在人体中的最大容许积存量为 1.48×10^2 贝可。碳 14 在放射性工作场所空气中和露天水源中的最大容许浓度分别为 1.48×10^2 和 3.7×10^3 贝可/升。

自然界的碳 14 是宇宙射线与大气中的氮反应产生的。但碳 14 不仅存在于大气中, 随着生物的吸收代谢(包括经食物链进入活的动物和人体)也存在于一切生物体中。由于碳 14 一面在生成、一面又以一定的速率衰变, 所以它在自然界的含量和它对碳 12 的比值基本保持不变。但是随着矿物燃料的使用, 产生大量非放射性二氧化碳, 使大气中碳 14 对碳 12 的比值有所下降; 核试验开始以后, 又使自然界的碳 14 含量和碳 14 对碳 12 的比值有所增高。

产生碳 14 的核反应有 ${}^{13}\text{C}(\text{d}, \text{p}){}^{14}\text{C}$ 和 ${}^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p}){}^{14}\text{C}$ 等。前一核反应是用加速器来实现的, 靶核碳 13 的天然丰度为 1.10%; 后一核反应可用反应堆中子辐照来实现, 靶核氮 14 的天然丰度是 99.63%。因此, ${}^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p}){}^{14}\text{C}$ 核反应最适用于碳 14 的大量生产。常用的靶材料有氮化铍和氮化铝, 后者成本较低。为了提高产品中碳 14 的丰度, 靶材料中的碳 12 含量越小越好。因此, 用作靶材料的氮化铝须选高纯铝和高纯氮来制备。靶子制得后放入反应堆, 在高 neutron 注量率条件下辐照 2~5 年, 然后将辐照后的靶材料取出, 放入加热容器内, 置于电炉中, 在通以高纯氧的条件下加高温, 辐照生成的碳 14 即氧化为 ${}^{14}\text{CO}_2$ 。当 ${}^{14}\text{CO}_2$ 随氧气通入氢氧化钡溶液被吸收时, 就制成了高丰度的碳 14 初级产品 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 。

碳、氢和氧是构成有机物的三种重要元素。已知的含碳化合物极多, 加上碳 14 的半衰期长、 β -射线能量较低, 碳 14 标记的产品通常可以长期贮存, 长期使用, 使用又较为安全简便, 所以碳 14 标记化合物作为示踪剂在工农业生产研究, 尤其是在生物医学科研中的应用非常广泛。碳 14 测年法是美国科学家 W.F. 利比根据生物体死亡后停止新陈代谢和该生物体中碳 14 的量因衰变不断地减少的规律而建立起来的推算生物体死亡年代的方法, 已有效而广泛地用于考古。碳 14 在基础科学研究方面的用处也很大, 它可用于化学反应机理、碳原子定位、同位素交换、同位素动力学效应、辐射化学效应, 以及生理、病理、药理等的研究。

参考书目

V.F. Raaen, et al., Carbon-14, McGraw-Hill, New York, 1968.

W.F. Libby, Radiocarbon Dating, 2nd ed., Chicago Univ. Press, Chicago, 1955.

(孙懋怡)

碳 14 标记化合物

(carbon-14 labelled compound) 用放射性核素碳 14 (^{14}C) 取代化合物中它的稳定同位素碳 12 (^{12}C)，并以碳 14 作为标记的放射性标记化合物。(见放射性、核素)

从 1945 年反应堆首次提供高丰度碳 14 (加工成 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 形式) 开始，碳 14 标记的各种化合物的制备和应用日益发展，1949 年 E. 卡尔文著《碳同位素》一书的出版和 1961 年 J.R. 卡奇著《碳 14 化合物》一书的出版都是最好的说明。从那时起，其制备技术日趋完善，应用范围不断扩大，近年来发展更快。80 年代初，国际市场上提供的碳 14 标记化合物，如碳 14 标记的氨基酸类、肽类、蛋白质类、糖类、类脂类、神经药物、核酸类、类固醇类，以及生物学研究中感兴趣的各种化合物近千种。80 年代中期，碳 14 标记化合物已成为探索化学和生命科学微观运动的不可缺少的工具。

尽管碳 14 标记化合物种类繁多，但都是采用高丰度碳 14 的 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 或 $^{14}\text{CO}_2$ 为原料，通过常规有机化学合成路线或生物化学方法将碳 14 标记到化合物分子中的特定位置或所有位置上而得到的。近来也有人探索使用像制备短寿命碳 11 标记药物那样的快速合成法或利用辐射来实现 $^{14}\text{CO}_2$ 与羧基碳 12 的同位素交换而获得碳 14 标记化合物。(见放射性标记方法)

对于碳 14 标记化合物的命名，英、美的化学会和许多生化杂志所采用的是“方括号在前面”的命名体系。其方法是将同位素符号放在方括号内，再将它放在所要表示的含有同位素基因之前，如 ^{14}C 甲酸钠、盐酸 ^{14}C 甲氧基 1- ^{14}C 乙酸、[2- ^{14}C]乙酸、[u- ^{14}C]乙酸等。

碳 14 标记的化合物在某些探测器(如液体闪烁计数器、正比计数器和乳胶板等)的监测下，可以作为示踪剂来追踪该化合物分子中碳原子的行为。这在化学反应机理的研究中，特别在生命科学的研究领域中具有独特意义。从示踪应用的角度，将核素碳 14 与氚比较可见，碳 14 具有较长的半衰期(5730 年)，虽有核素利用率低、摩尔比活度低等缺点(故在 DNA 顺序的研究和放射免疫分析等方面不采用碳 14 标记化合物)，但在使用中无需对其衰变进行校正；碳 14 的 β 粒子的能量比氚的高；虽然其自显影的分辨率较低，但计数效率高；碳在分子中所处位置与氢不同，碳 14 标记的位置较氚稳定，所以纯度易于保持。但碳 14 标记化合物的制备流程较长，产品成本偏高，所以在许多场合，往往以氚、硫 35 或磷 32 等标记化合物代替碳 14 标记化合物，作为碳结构的示踪剂。

参考书目

J.R. Catch, Carbon-14 Compounds, Butterworths, London, 1961.

(要福增)

碳水化合物

(carbohydrates) 糖类的总称，在自然界分布极广，也是含量最丰富的一类有机物质。最初化学家认为这类化合物的分子中除碳外，氢同氧的比例与水相同，所以把它看成为碳与水形成的各种化合物，称为碳水化合物，以通式 $C_x(H_2O)_y$ 表示；后来发现有些化合物在化学结构上与糖相似，它们的组成并不能用上式表示，如鼠李糖 ($C_6H_{12}O_5$) 和脱氧核糖 ($C_5H_{10}O_4$) 等分子中，氢与氧原子数之比并不是 2 : 1。因此，严格地讲“碳水化合物”这个名词是不正确的，因沿用已久，未改。

这类物质广泛分布于动物、植物、微生物体内，其中以植物界最多，约占其干重的 50 ~ 80%，是绿色植物由二氧化碳和水经光合作用形成的。生物细胞内和血液里含有葡萄糖或由葡萄糖等单糖组成的多糖，都是细胞功能所必需的。葡萄糖代谢的正常调节对生命运动非常重要。人和动物的器官组织中含糖量不超过体内干重的 2%，微生物体内含糖量约占菌体干重的 10 ~ 30%。它们以游离糖的形式，或与蛋白质、脂类及其他配糖体结合成复合糖存在，在生物体内有多种生理功能，通过生物氧化，放出大量的能量，以满足生命活动的需要。淀粉、糖元是重要的生物能源。人类从食物中摄取的总热量，50 ~ 60% 来自碳水化合物。碳水化合物也能通过各种代谢途径转化为生命必需的其他物质，如蛋白质和脂类物质等。反刍动物，如牛、羊等能利用草中存在的多糖转化为蛋白质，为人类提供重要的蛋白质来源。因此，碳水化合物是生物机体的重要碳源和能源。纤维素是植物的结构多糖，甲壳素是昆虫和甲壳类动物的结构多糖。碳水化合物在高等动物的结构组织中主要以复合多糖形式存在。

碳水化合物一般可以分为三类：即单糖、低聚糖和多糖。单糖和低聚糖大都是结晶体，能溶于水，具有甜味。多糖绝大多数不溶于水，个别虽溶于水，但成为胶体溶液（见胶体和表面化学），它们大都是无定形、无甜味的白色固体。

（陆德培 张滂）

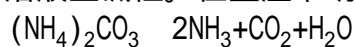
碳酸

(carbonic acid) 化学式 H_2CO_3 。为二氧化碳溶于水生成的二元弱酸。在常温、常压下，二氧化碳饱和溶液的浓度约为 0.033M，pH 为 4。二氧化碳在溶液中大部分以微弱结合的水合物形式存在，只有一小部分形成 H_2CO_3 。在常温时 CO_2 、 H_2CO_3 为 600 : 1。碳酸的热稳定性很差，在加热时全部分解并放出二氧化碳。碳酸在碱的作用下，可分别生成酸式碳酸盐和碳酸盐。

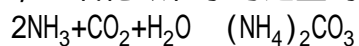
(龚毅生)

碳酸铵

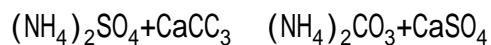
(ammonium carbonate) 化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。无色立方晶体，常含 1 分子结晶水；易溶于水，水溶液呈碱性。在室温下明显分解：



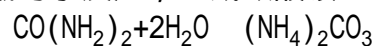
在低温和一定压力下，二氧化碳和水与过量的氨反应，可得碳酸铵：



也可使硫酸铵与碳酸钙的悬浮液在加热下反应制得：



尿素在水溶液中也会逐渐与水反应，生成碳酸铵：



碳酸铵可做化学试剂，其稀溶液也可作肥料。

(龚毅生)

碳酸钙

(calcium carbonate) 化学式 CaCO_3 。白色结晶或粉状固体；相对密度 2.7 ~ 2.93。它是天然存在的石灰石、大理石、方解石和冰洲石的主要成分。碳酸钙加热到 825 左右开始分解，生成二氧化碳和氧化钙。碳酸钙难溶于水，但能溶于含有二氧化碳的水中，生成碳酸氢钙。这种溶有碳酸氢钙的天然水称为暂时硬水，遇热即产生碳酸钙沉淀。碳酸钙易溶于酸，生成盐和二氧化碳。将二氧化碳通入石灰水，或碳酸钠溶液与石灰水反应，或碳酸钠溶液与氯化钙溶液反应，都可得到沉淀碳酸钙。天然碳酸钙用于建筑材料（水泥、石灰、人造石）、陶瓷、玻璃等。沉淀碳酸钙用作医药上的解酸剂。

(陈敬堂 宋德瑛)

碳酸钾

(potassium carbonate) 化学式 K_2CO_3 。白色结晶，熔点 891，密度 2.428 克/厘米³ (19)；热稳定性很高，升温至 1000 也不分解。碳酸钾易潮解，易溶于水，25 时每 100 克水能溶 113.3 克。在室温下 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 比较稳定。工业上多采用在氢氧化钾溶液中通入二氧化碳的方法来制备碳酸钾。碳酸钾主要用于玻璃工业。

(刘翊纶)

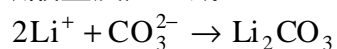
碳酸锂

(lithiumcarbonate) 化学式 Li_2CO_3 。白色固体；密度 2.11 克/厘米³，熔点 723 ，熔化时开始分解，但直至 1000 也难以分解完全。碳酸锂难溶于水，溶解度随温度升高而减小（见表）。

碳酸锂在水中的溶解度

温度 ()	0	10	20	30	50	60	80	100
溶解度 (g/100g 水)	1.54	1.43	1.33	1.17	1.08	1.01	0.85	0.72

在被二氧化碳饱和的水中，碳酸锂由于变成碳酸氢锂 LiHCO_3 而溶解。碳酸锂可由可溶性锂盐与可溶性碳酸盐反应生成：



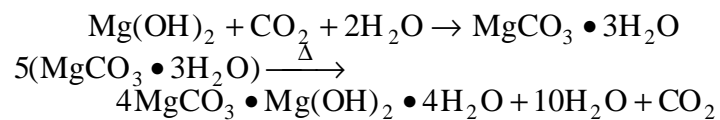
从各种锂矿石中得到的最终产品大多是碳酸锂。碳酸锂可用于釉料、搪瓷、玻璃和陶瓷工业中，也是制备其他锂化合物的原料。

(刘翊纶)

碳酸镁

(magnesium carbonate) 化学式 MgCO_3 。难溶于水的白色粉末，相对密度 2.958。在自然界以菱镁矿的形式存在，是镁的重要来源。它溶于酸，加热到 350 分解。

市售产品一般为碱式碳酸镁 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，其制法如下：



也可由白云石制取。碱式碳酸镁可用作耐火材料、锅炉和管道的保温材料，以及食品、药品、化妆品、橡胶、墨水等的添加剂。

(陈敬堂宋德瑛)

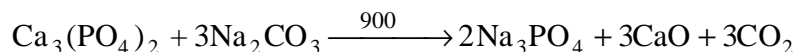
碳酸钠

(sodium carbonate) 又称纯碱或苏打。化学式 Na_2CO_3 。白色粉末；加热至 851 熔化而不分解；密度 2.532 克/厘米³。碳酸钠除无水盐外，还有几种水合盐，其物理性质见表。

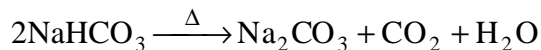
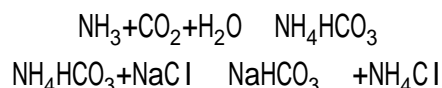
碳酸钠的物理性质

水合盐	熔点 ()	密度 (g/cm ³)	溶解度 (g/100g 水)
Na_2CO_3	851	2.532	7.1 (0 ° C)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-\text{H}_2\text{O}$, 100	2.25	33 (15 ~ 20 ° C)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$-\text{H}_2\text{O}$, 32	1.51	16.9 (15 ~ 20 ° C)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32.5 ~ 34.5	1.44	21.52 (0 ° C)

碳酸钠热稳定性高，在高温下它与氢氧化钠一样，对许多稳定物质产生碱解作用，如碳酸钠与磷酸钙反应，能将难溶的磷酸钙变成易溶的磷酸钠：



碳酸钠用氨碱法制备，该法 1866 年由比利时 E. 索尔维提出，也称索尔维制碱法，至今仍广泛应用：

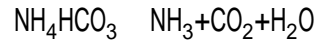


原法用氧化钙 CaO 处理母液中余下的氯化铵 NH_4Cl 以回收氨 NH_3 ，得到用处不大的副产品氯化钙 CaCl_2 。中国制碱专家侯德榜从事改进索尔维制碱法的研究，提出联合制碱法，将制碱和合成氨联合在一起，向上述母液补加食盐，使有用的 NH_4Cl 沉淀出来，母液再循环使用，从而提高了食盐的利用率。碳酸钠广泛用于肥皂、玻璃、造纸、冶金等工业。

(刘翊纶)

碳酸氢铵

(ammonium bicarbonate) 简称碳铵。化学式 NH_4HCO_3 。无色正交晶体或单斜晶体；密度 1.58 克/厘米³；易溶于水，水溶液呈弱碱性；36 ~ 60 时分解：



有水存在时，更易分解。在低温和一定压力下，氨、二氧化碳和水蒸气作用，可制得碳酸氢铵。碳酸氢铵可做肥料。

(龚毅生)

碳酸氢钠

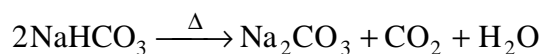
(sodium bicarbonate) 又称小苏打。化学式 NaHCO_3 。白色粉末；密度 2.20 克/厘米^3 ；在水中的溶解度比碳酸钠略小（见表）。

碳酸氢钠在水中的溶解度

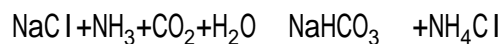
温度 (°C)		0	10	20	30	40	50
溶解度	NaHCO_3	6.9	8.15	9.6	11.1	12.7	14.45
(g/100g 水)	Na_2CO_3	7.0*	12.50*	21.5*	50.5	48.5	-

*固相为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

干态 NaHCO_3 在 270 °C 时分解，生成碳酸钠：



但在水溶液中，加热至 50 °C 就开始分解。在水中 HCO_3^- 离子的水解常数为 2.2×10^{-8} ，电离常数为 4.8×10^{-11} ，水解常数比电离常数大，溶液略显碱性。碳酸氢钠用氨碱法制备，利用 NaHCO_3 的低溶解性，从母液中分离：



碳酸氢钠在食品工业中用作焙发粉，在橡胶工业中用作发泡剂。

(刘翊纶)

碳酸铜

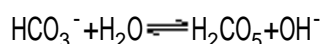
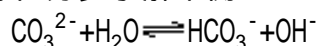
(coppercarbonate) 见碱式碳酸铜。

碳酸盐

(carbonates) 可分正盐 M_2CO_3 和酸式盐 $MHCO_3$ (M 为金属) 两类。自然界存在的碳酸盐矿有方解石、文石(霏石)、菱镁矿、白云石、菱铁矿、菱锰矿、菱锌矿、白铅矿、碳酸锶矿和毒重石等。

性质 碳酸盐和酸式碳酸盐(又称重碳酸盐)大多数为无色的。碱金属和铵的碳酸盐易溶于水,其他金属的碳酸盐都难溶于水。碳酸氢钠在水中的溶解度较小,其他酸式碳酸盐都易溶于水。

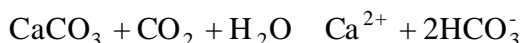
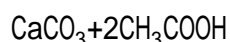
可溶性碳酸盐在水溶液中都会水解,使溶液呈碱性。如 0.1M 碳酸钠溶液的 pH 为 11.6,其溶液中存在分步水解平衡:



其中第一步水解是主要的。对于碱金属的酸式碳酸盐来说,第二步是主要的,但水解程度远小于第一步。另外, HCO_3^- 还要电离。因而 0.1M 碳酸氢

钠水溶液呈弱碱性, pH 为 8.3。

难溶于水的碳酸盐都能溶于稀的强酸、乙酸或二氧化碳的饱和溶液中,例如:

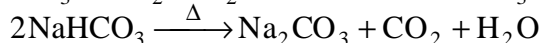


碳酸盐在加热时都会分解成金属氧化物并放出二氧化碳,但它们的热稳定性差异很大。其中碱金属和碱土金属碳酸盐的热稳定性较高,必须灼烧至高温才分解;而有些金属的碳酸盐的热稳定性较低,加热到 100 左右就分解,如碳酸铍等;有的碳酸盐在常温下就可以分解,如碳酸汞。酸式碳酸盐的热稳定性比相同金属的碳酸盐低得多。例如碳酸钠,要 851 以上才开始分解,而碳酸氢钠在 270 左右就明显分解:

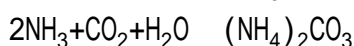
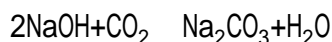


酸式碳酸盐的溶液在常温下会缓慢放出 CO_2 而分解。

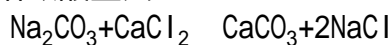
制法 碳酸盐的制法有以下四种: 氨碱法:



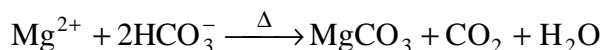
碱吸收二氧化碳法:



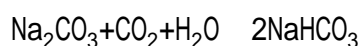
可溶性碳酸盐沉淀难溶碳酸盐法:



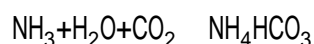
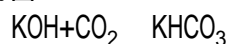
酸式碳酸盐热分解沉淀法:



酸式碳酸盐通常可用碳酸盐进一步吸收二氧化碳的反应制备:



也可用碱吸收过量二氧化碳制备：



此外，难溶的碱式碳酸盐可由某些金属的可溶性盐类溶液中加入碱金属碳酸盐溶液来制备：



式中 M 为 Be、Mg、Cu 等。

应用 在碳酸盐中，纯碱（碳酸钠）是重要的化工原料，广泛应用于化工、玻璃、肥皂、造纸、纺织和食品等工业。钾碱（碳酸钾）是玻璃生产的主要原料。小苏打（碳酸氢钠）广泛用于医药和食品工业，也常用于制造灭火器。石灰石、大理石、白云石可用于建筑、水泥和钢铁等工业。

（龚毅生）

碳-碳复合材料

(carbon-carbon composites) 以碳纤维 (或石墨纤维) 为骨架来增强以碳或石墨为基质而构成的复合材料。它除了具有块状石墨的很多性能外, 在力学性能、抗热震性能和高压烧蚀性能上都优于块状石墨。但由于造价昂贵, 目前仅能用于军工, 如远程导弹的端头鼻锥、火箭发动机喷管喉衬和隔热屏、高速飞机的刹车片, 以及原子能反应堆中的部件等 (见碳化高分子)。

碳-碳复合材料的制造, 可用碳纤维的短纤维、长纤维缠绕、碳毡、碳布或定形织物、三向织物 (即按 x、y、z 轴三维编织体) 等作骨架。复合方法有化学气相沉积法和浸渍碳化法两种。前法用低分子碳氢化合物在较高的温度下反复进行沉积, 由于沉积物容易在入口处堆积, 造成瓶颈效应, 所以密度在 1.8 克/厘米^3 以下。后法则用可碳化物质 (如沥青)、热固性树脂或二者的混合物进行浸渍, 再经压力下固化、碳化、石墨化处理等工序, 反复进行直到取得所需的密度 (可达 2.0 克/厘米^3)。上述二法也可交替进行。但是, 上述各法的工艺周期都很长, 如何提高效率和进一步改善性能有待研究。

(吴人洁)

碳纤维增强塑料

(carbon fibre reinforced plastics) 碳纤维与各种树脂复合而成的高级复合材料。碳纤维是用粘胶丝、聚丙烯腈纤维和沥青丝等原料在 1000 ~ 3000 温度下碳化而成的(见碳化高分子),分为高强型(强度大于 250 千克力/毫米²,模量大于 2.5×10^4 千克力/毫米²,密度约 1.7 克/厘米³)和高模量型(或称石墨纤维,强度大于 200 千克力/毫米²,模量大于 4.0×10^4 千克力/毫米²,密度约 1.98 克/厘米³)两种。碳纤维直径细,在 7 微米左右,工艺性较好,但不耐高温氧化,并且与树脂粘合性差,必须进行表面处理。

碳纤维增强塑料主要用于航空、航天工业;还可用于体育器材,如网球拍、滑雪板、弓、赛车、赛艇等;目前并试用于制造汽车的主承力部件,如弹簧钢板、传动轴等。

(吴人洁)

羰基

(carbonyl group) 由一个 sp^2 或 sp 杂化 (见杂化轨道) 的碳原子与一个氧原子通过双键 (见化学键) 相结合而构成的基团, 可以表示为:

羰基的 $C=O$ 双键的键长约 1.22 埃。

由于氧的电负性 (3.5) 大于碳的电负性 (2.5), $C=O$ 键的电子云分布偏向于氧原子:

这个特点决定了羰基的极性和化学反应性。

构成羰基的碳原子的另外两个键, 可以单键或双键的形式与其他原子或基团相结合而成为种类繁多的羰基化合物。羰基化合物可分为醛酮类和羧酸类两类 (R 为烷基):

醛酮类: $R-CH=O$ 醛

$R-CO-R$ 酮

羧酸类: $R-CO-OH$ 羧酸

$R-CO-OR$ 羧酸酯

$R-CO-O-CO-R$ 酸酐

$R-CO-O-O-CO-R$ 酰基过氧化物

$R-CO-NH_2$ 酰胺

$R-CO-X$ ($X=F, Cl, Br, I$) 酰卤

$R-CH=C=O$ 烯酮 $R-N=C=O$ 异氰酸酯

由于碳原子和氧原子的电负性差别, 羰基化合物容易与亲核试剂发生亲核加成反应。

(叶秀林)

羰基化作用

(carbonylation) 见一氧化碳。

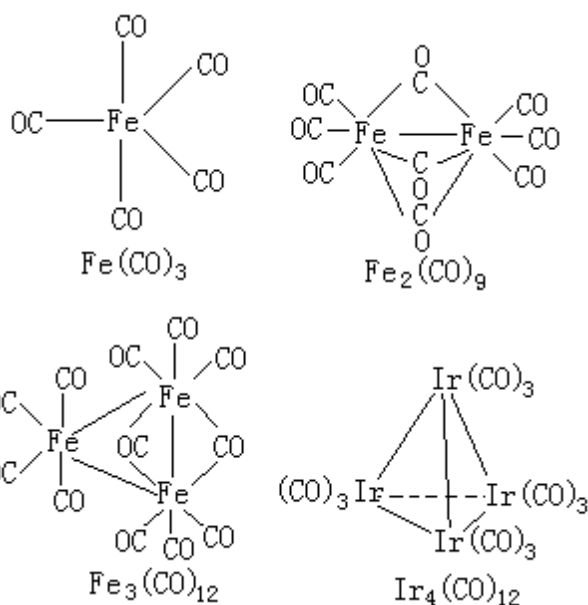
羰基金属

(metalcarbonyl) 一氧化碳作为配位体, 与金属结合的化合物。1890年 L. 蒙德通过一氧化碳与镍粉反应制得四羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。羰基金属大都有毒, 四羰基镍气体在空气中的浓度超过 1ppm 时, 对呼吸道有刺激, 浓度大时会引起死亡。很多过渡金属 (见过渡元素) 能形成羰基化合物。分子中一氧化碳与金属的摩尔比的规律见表:

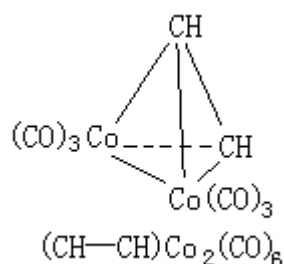
VB	VIB	VIIB	VIII		
$\text{V}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
			$\text{Fe}_7(\text{CO})_9$		
			$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Ru}(\text{CO})_5$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_3$	
			$\text{Ru}_2(\text{CO})_9$	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	
	$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{R}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}(\text{CO})_5$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	
			$\text{Os}_7(\text{CO})_9$		

如果按每个羰基配位体给予金属两个电子来计算, 这些羰基金属除 $\text{V}(\text{CO})_6$ 之外都有 18 电子构型, 也都是反磁性的。这些化合物一般不溶于水而溶于有机溶剂, 有一定的稳定性, 加热时分解。

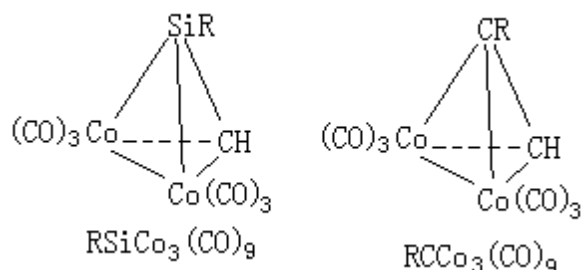
羰基金属的结构有单核和多核之分, 其物理性能也相应有所不同。例如, 五羰基铁是琥珀色液体, 它的二核物——九羰基二铁——是黄橙色固体, 三核物——十二羰基三铁——是黑色晶体。高级羰基金属的分子结构为三角面组成的多面体骨架, 例如, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 为四面体构型。它们的分子结构如下:



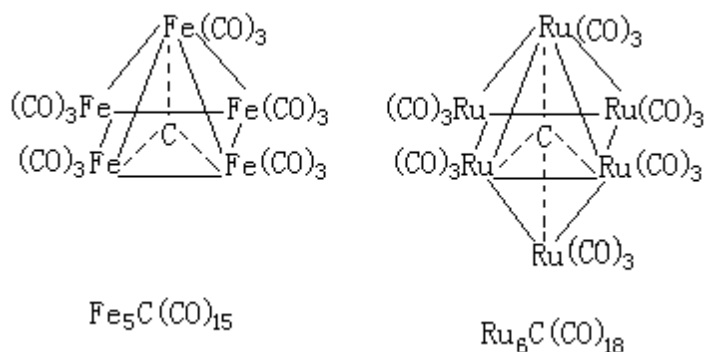
多核羰基金属的结构体现了原子簇 (见原子簇金属化合物), 即金属与金属直接结合成键, 已知的原子簇羰基金属中金属原子有 10 个以上, 它们是单核羰基金属加热失去一氧化碳的产物。



羰基金属可用作有机合成催化剂和试剂。例如，炔烃与氢和一氧化碳反应，制备高级醛，即用羰基金属作催化剂。羰基铁和羰基钴也可作为合成其他有机物和金属有机物的试剂，例如，八羰基二钴与炔烃反应，生成 $(\text{CH}-\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ，炔烃的碳与钴原子组成了四面体的顶点，炔烃的叁键在分子中被打开，这类化合物一般比较稳定。八羰基二钴与三卤甲基衍生物或三卤硅基衍生物反应，能生成另一类四面体的原子簇，在这类化合物中碳、硅或其他 A 族金属原子占四面体的一个顶角。它们也是很稳定的化合物，可作为炔烃聚合的催化剂，例如 $\text{RSiCo}_3(\text{CO})_9$ 和 $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ (R 为烷基)：



三核羰基铁 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与高级炔烃反应，生成分子碳化物。X 射线衍射法证明，这个分子有五个铁原子分布在四方锥体的顶角，碳原子处于四方平面的中心（填隙碳原子）。这个分子的组成为 $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ 。与此类似的分子碳化物还有 $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{18}$ ，是一个深红色晶体。



参考书目

H. Zeiss, Organometallic Chemistry, Reinhold Pub. Corp., New York, 1960.

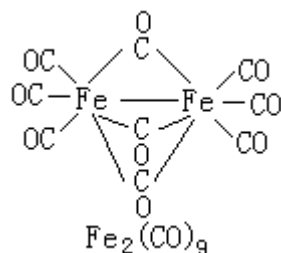
(王积涛)

羰基铁

(iron carbonyls) 铁与一氧化碳的化合物，有单核、双核以至多核等形式，还可以是一氧化碳与氢负离子、卤素离子、氧化氮等其他配体的混合配体的配位化合物，如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NO})$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_{12}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{I}_2$ 。大多数多核配合物以一个或几个一氧化碳为桥相联结，也有以卤素或其他配体为桥的，还常存在铁与铁之间的金属键，所以有时也是原子簇金属化合物。比较常见的羰基铁有以下三种：

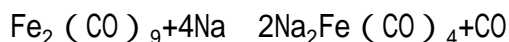
五羰基铁 化学式为 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。为黄色油状液体；熔点 -21°C ，沸点 102.8°C ，液体密度 1.457 克/厘米^3 (21°C)； 250°C 分解得纯铁；不溶于水，溶于碱、浓硫酸、醇、苯和石油醚。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 受日光或紫外线照射时发生二聚作用，生成 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 和一氧化碳。五羰基铁的乙醚溶液与矿酸作用，分解成一氧化碳、氢气和二价铁。强碱的水溶液或酒精溶液可将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 转化成 $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ 阴离子。五羰基铁在丙酮溶液中可被氯化铜氧化成二价铁。六氯化钨与五羰基铁作用，生成六羰基钨。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的一氧化碳可与许多配体发生取代反应，生成混合配体配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_x\text{L}_y$ ，式中 L 为 PR_3 、 AsR_3 、烯烃或硫原子等 (R 为烷基)。

五羰基铁由细铁粉与一氧化碳在 200°C 左右和 $50 \sim 200$ 大气压下直接反应制得。可用于有机合成，用作抗爆剂、脱卤和羰基化试剂。

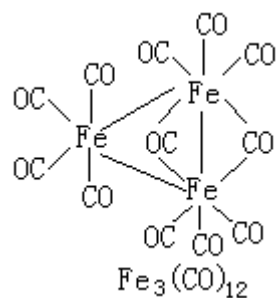


九羰基二铁化学式为 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ，结构式如右。为黄色晶体；密度 2.085 克/厘米^3 (18°C)； 80°C 时分解，高真空下 35°C 时可升华；有反磁性；不溶于水、醇、酸和脂肪烃类溶剂。九羰基二铁与许多有机溶剂反应，生成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 或其取代衍生物；在液氨中与金属钠反应生

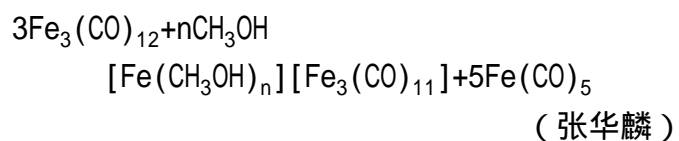
成 $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ 阴离子：



也容易发生取代反应，在液态二氧化硫中可生成 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{SO}_2$ ，其中 SO_2 也是两个铁原子间的桥联配体。九羰基二铁由 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的有机溶剂溶液经日光或紫外线的照射制得。



十二羰基三铁 化学式为 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ，结构式如左。为深绿色晶体；密度 1.996 克/厘米³ (18)；140 时分解；在真空中可缓慢升华；有反磁性，溶于有机溶剂和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中；化学性质比 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 活泼，室温下可与甲醇反应：



唐敖庆

(1915~)中国物理化学家。1915年11月18日生于江苏省宜兴县。1940年毕业于西南联合大学。1946年赴美，在哥伦比亚大学化学研究院做研究生，1949年获博士学位。1950年回国后任北京大学化学系教授。1952年后，先后任吉林大学教授、校长、名誉校长兼理论化学研究所所长、名誉所长，国家自然科学基金委员会主任。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员；1981年当选为中国科学院主席团成员并被评选为国际量子分子科学科学院院士。1986年当选为中国科学技术协会副主席。先后任中国化学会理事长、中国高教学会副会长、《高等学校化学学报》主编、《中国科学》和《科学通报》编委、《化学学报》常务编委和《国际量子化学》顾问编委。

唐敖庆专长物理化学和高分子物理化学，特别是量子化学。有关分子内旋转、高分子化学反应统计理论、配位场理论、分子轨道图形理论及分子轨道对称守恒原理等研究成果，均分别受到国家奖励。其中，他与其研究集体关于“配位场理论”的研究，获1982年国家自然科学一等奖；他提出的《分子内旋转的阻碍势函数问题》论文，获1956年中国科学院自然科学三等奖。

《分子轨道图形方法与应用》和《高分子固化理论》分别获1986年国家教育委员会科技进步二等奖。70年代提出的局部对称性概念和计算公式，扩大了分子轨道对称守恒原理的应用范围；与江元生等人合作，发展和丰富了量子化学中的分子轨道图形理论。这些研究成果受到国内外学者的广泛重视。已发表学术论文140余篇和《配位场理论方法》、《分子轨道图形理论》、《量子化学》、《高分子反应统计理论》4本专著。

(王治浩)

唐南, F.G.

(Frederick George Donnan 1870 ~ 1956) 英国物理化学家。1870年9月6日生于锡兰科伦坡, 1956年12月16日卒于英格兰坎特伯雷。曾于莱比锡大学就读于J.A. 威斯利采努斯和W. 奥斯特瓦尔德, 于柏林大学就读于J.H. 范托夫, 于伦敦大学就读于W. 拉姆齐。1910~1913年任利物浦大学物理化学教授。1913~1937年, 任伦敦大学化学教授。

唐南研究了胶体分散的理论和气液界面的吸附, 解释了肥皂去污的原理。其最重要的成就是1911年提出了半透膜平衡理论(见膜平衡), 并且为实验所证实, 后人称之为唐南平衡。由于蛋白质一类的大分子或大离子不能透过半透膜, 而溶剂等小分子却能自由通过, 因此半透膜两边达到平衡时膜两边电解质的浓度并不相等。唐南平衡不仅对研究电解质的渗透现象十分重要, 而且这种体系在生物膜现象中也非常重要。

(郭保章)

唐有祺

(1920~)中国物理化学家。1920年7月11日生于江苏省南汇县。1942年毕业于同济大学化学系。1946年赴美留学,1950年获美国加州理工学院化学部博士学位后在该校任职一年。1951年回国,任清华大学化学系副教授。1952年起,任北京大学化学系教授、物质结构研究室主任,物理化学研究所所长,中国科学院化学研究所兼职研究员,《中国科学》、《科学通报》编委,《物理化学学报》主编。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。1986年当选为中国化学会理事长。

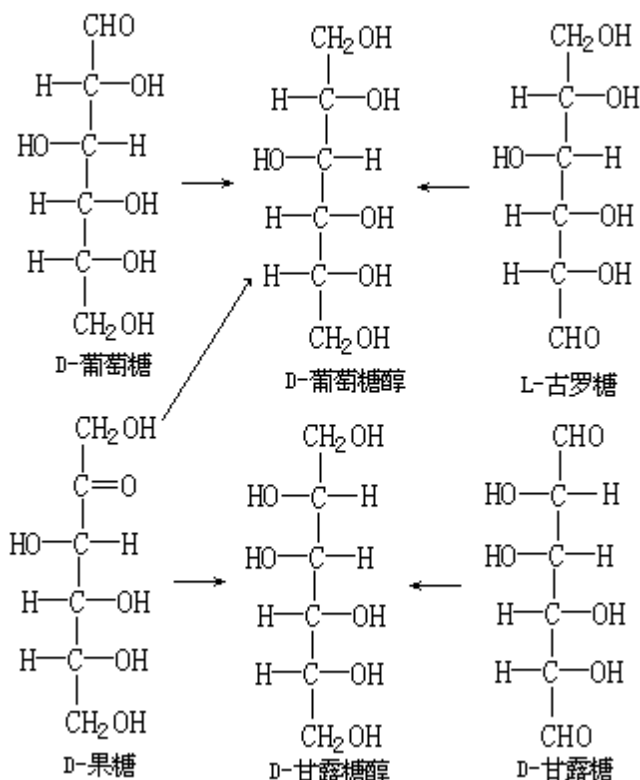
唐有祺多年从事物理化学和结构化学的教学和科研工作。留美期间,在著名化学家L.C.鲍林指导下,主攻晶体结构分析和化学键理论,研究了合金中超结构的形成及六亚甲基四胺和金属离子络合的本质等问题。回国后开设了晶体化学课程,筹建了结构化学实验室,并开展了晶体结构和结构化学的研究工作。1970年结合国内石油化学工业发展的需要,对决定几种催化剂性能的关键问题进行了研究,并探讨了活性组分在载体表面的分布规律。1979年主持了建设以电子计算机配套的四圆衍射仪为主的单晶结构实验室,并在生物分子结构化学和表面结构化学方面,开展了研究工作,取得了不少成果。他主持的物质结构实验室,是参加胰岛素结构测定的主要工作单位之一。发表论文上百篇,著有《结晶化学》(1957)、《统计力学及其在物理化学中的应用》(1964)、《化学动力学和反应器原理》(1974)、《对称图象的群论原理》(1977)、《相平衡、化学平衡和热力学》(1984)等。

(王治浩)

糖醇

(alditols) 醛糖或酮糖的羰基经还原得到的多元醇。糖醇在自然界，特别是在植物界广泛存在。甘油（丙三醇）是最简单的糖醇，是油脂的主要组成成分；D-葡萄糖醇广泛存在于许多水果中；D-甘露糖醇在许多植物浆汁（如柿霜）和海洋生物中以游离形式或结合形式存在。从海带制取碘的工业中，有大量 D-甘露糖醇副产品。糖醇是无色结晶固体，一般具有甜味，在水中的溶解度较相应的糖为低。

D-葡萄糖还原得 D-葡萄糖醇。有些糖醇由于分子对称性，成为内消旋体。有些醛糖经还原得到同一个糖醇，如 D-葡萄糖和 L-古罗糖经还原均得到 D-葡萄糖醇：



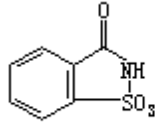
酮糖如 D-果糖还原时得到 D-葡萄糖醇和 D-甘露糖醇的混合糖醇，后者也可以从 D-甘露糖还原而得。糖醇的构型（D 或 L）也是按照 E. 费歇尔确定单糖的构型那样，对应于 D-（或 L-）甘油醛而定。

在实验室中，由醛糖还原为糖醇最常用的还原试剂是硼氢化钠，或用钠汞齐，也可用兰尼镍催化还原。工业上采用催化还原或在碱性介质中电解还原的方法。通常得到的糖醇是混合糖醇。工业上生产 D-甘露糖醇是由 D-葡萄糖通过电解还原法制得。

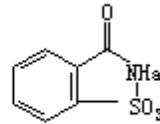
（陆德培 张滂）

糖精

(saccharin) 学名邻磺酰苯酰亚胺。分子式 $C_7H_5NO_3S$ 。无色单斜晶体；熔点 229 (分解)，相对密度 0.828；在真空下升华为针状晶体；难溶于水，溶于乙醇、丙酮，微溶于氯仿和乙醚。糖精的稀水溶液比食糖约甜 500 倍，稀释至 1 : 100000 仍有甜味。糖精可由邻氨基磺酰苯甲酸 $NH_2SO_2C_6H_4COOH$ 制备。糖精的钠盐称糖精钠，分子式为 $C_7H_4NNaO_3S$ 。溶于水，甜味约相当于食糖的 300 ~ 500 倍。糖精可做低热量甜味剂，糖尿病患者可用糖精钠代替食糖。



糖精

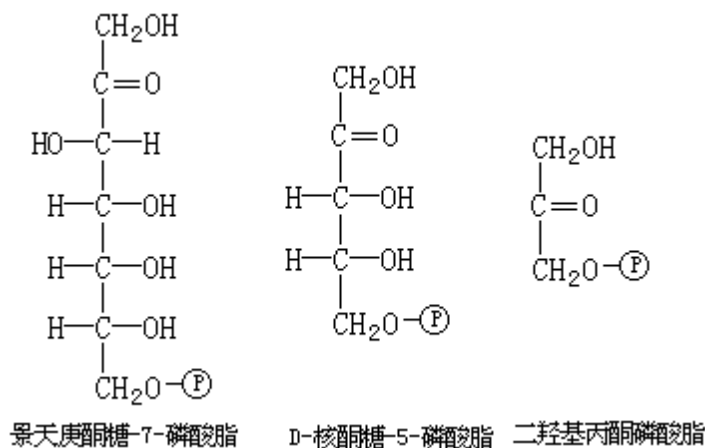
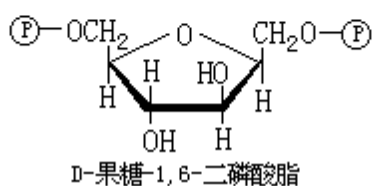
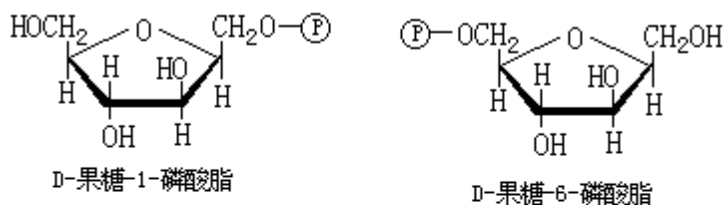
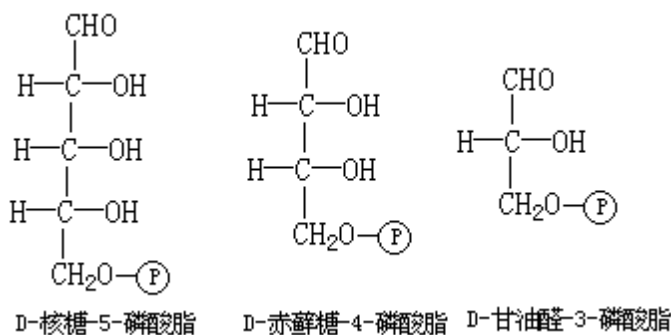
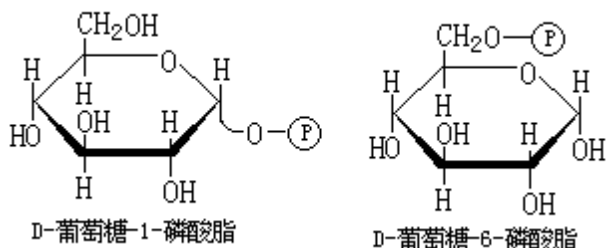


糖精钠

(龚定金)

糖磷酸酯

(aldose and ketose phosphates) 醛糖磷酸酯和酮糖磷酸酯的总称。广泛存在于自然界，是支持生命活动的多种生化代谢途径的重要中间体。葡萄糖-6-磷酸酯在细胞的能量代谢中起核心作用，腺苷三磷酸 ATP 是能量贮存和转移的关键化合物，因此，糖磷酸酯是所有生命物质的基础。最常见的糖磷酸酯如下（Ⓟ为高分子）：

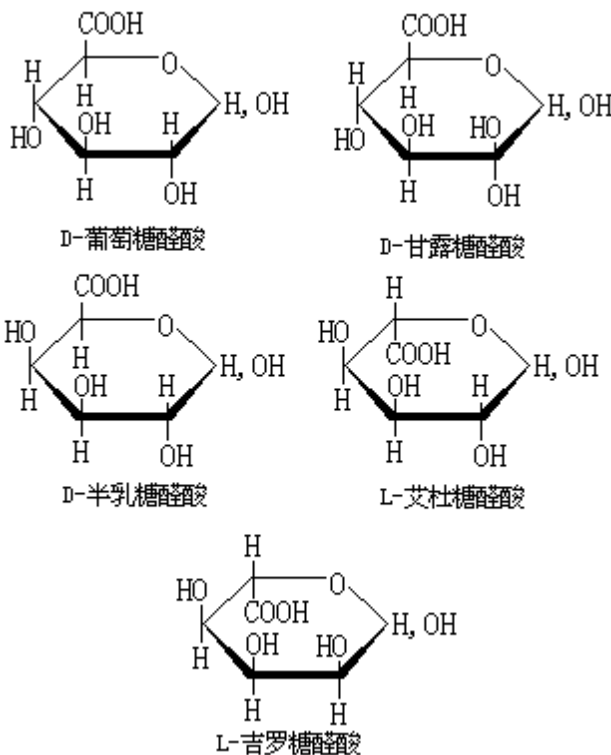


糖磷酸酯均为液体，其钾盐或环己胺盐为固体，赤藓糖、甘油醛等低级糖的磷酸酯常以二甲基缩醛环己胺盐形式保藏。

(陆德培 张滂)

糖醛酸

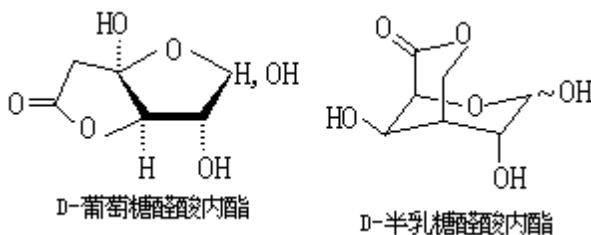
(uronic acids) 醛糖的一级羟基氧化为羧基而成的羧酸。糖醛酸广泛存在于自然界，最常见的糖醛酸有 D-葡萄糖醛酸、D-甘露糖醛酸、D-半乳糖醛酸、L-艾杜糖醛酸、L-古罗糖醛酸：



醛酸通常以吡喃糖和呋喃糖形式与它们相应的内酯处于平衡状态。它是动物、植物、微生物代谢的产物。D-半乳糖醛酸是果胶的成分，果胶经酶促水解，可以得到很高收率的 D-半乳糖醛酸。D-甘露糖醛酸和 L-古罗糖醛酸以结合的形式存在于多种海洋生物如海藻等中，因此也称藻酸。L-艾杜糖醛酸是硫酸软骨素、肝素和其他多糖的成分。

糖醛酸在剧烈的水解条件下，很容易发生脱羧反应，因此不易从天然资源中分离得到，一般采用酶水解制备。氨基己糖醛酸、2-氨基半乳糖醛酸、2-氨基甘露糖醛酸、2-氨基葡萄糖醛酸也相继从细菌多糖抗原中发现。D-葡萄糖醛酸经醋酸杆菌作用得到戊糖醛酸（D-来苏糖醛酸）。

糖醛酸通常以内酯的形式存在，D-葡萄糖醛酸是呋喃糖-3, 6-内酯趋于稳定的状态，称为 D-葡萄糖醛酸内酯。D-半乳糖醛酸的呋喃糖要求两个五元环之间是反式连接，因此，3, 6-内酯采取吡喃糖型。



(陆德培 张滂)

糖酸

(aldonic acids) 醛糖的醛基氧化为羧基而成的羧酸。糖酸的命名由相应的单糖衍化而来，如 D-葡萄糖的糖酸叫 D-葡萄糖酸。糖酸性质类似脂肪酸，在水溶液中显酸性 (pH2 ~ 3)，能与金属离子成盐。糖酸在酸性条件下通常很容易形成内酯，也易析离出来。在水溶液中，糖酸和相应的内酯呈平衡状态，其比例视内酯环的构型而定。在甘露糖酸的水溶液中，平衡时混合物中主要含甘露糖酸和 1,4- (即) 内酯 (五元环)，而在葡萄糖酸的水溶液中，平衡时溶液中主要是葡萄糖酸和 1,5- (即) 内酯 (六元环)。通常 内酯较为稳定。

糖酸内酯可经还原试剂 (如钠汞齐、硼氢化钠、氢化铝锂) 还原或催化氢化为相应的醛糖和糖醇。糖酸和糖酸内酯衍生物可由相应的醛糖用卤素水溶液 (通常用溴水) 或空气氧化制得。

(陆德培 张滂)

陶布，H.

(Henry Taube 1915 ~) 美国无机化学家。1915年11月30日生于加拿大萨斯喀彻温。曾在萨斯喀彻温大学学习，1935年获理学士学位，1937年获理科硕士学位。同年移居美国。1940年在加利福尼亚大学伯克利分校获博士学位。1941~1946年，任康奈尔大学讲师和助理教授。1946~1961年，任芝加哥大学助理教授和教授。1961年起，任斯坦福大学无机化学教授。1959年当选为美国科学院院士。

陶布长期从事无机化学的基础研究。1952年发表了《溶液中无机配位化合物取代反应的速率及机理》著名论文，描述了在水溶液中的无机配合物的取代反应中，中心金属离子性质的变化对取代反应速率的影响和配离子的不稳定性与电子结构的关系，指出取代反应速率与过渡金属配位化合物的电子构型间存在着密切关系。在氧化还原反应机理的研究中，提出了外界和内界电子转移机理，对理解金属配位化合物在催化中的作用很有帮助。1967年他在室温下将氮气通入 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 水溶液中，证实了分子氮可取代 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 中的 H_2O 而制得了 $\text{Ru}(\text{N}_2)$ 分子氮配合物。这一工作是对化学模拟生物固氮研究的有力推动。陶布因对金属配位化合物电子转移机理的研究而获1983年诺贝尔化学奖。还曾获美国国家科学奖章等多种奖励。近20年内发表了200余篇学术论文。

(郭保章)

陶瓷

(ceramics) 一种组分和结构较复杂的人造硅铝酸盐。分粗陶瓷和细陶瓷两类：粗陶瓷包括砖瓦、各种耐火和耐酸的材料、陶器、粘土制品和琉璃砖瓦等；细陶瓷包括瓷器和加釉瓷器等。制造陶瓷的主要原料是粘土，它的主要成分是高岭土 $[Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8]$ 。粘土又分肥土和瘦土两种：前者含杂质较少，有较大的可塑性和耐火性；后者含杂质较多，可塑性小且易熔。其他原料还有砂子和长石。陶瓷的生产过程为：粘土的提纯；制造粘土、砂子、长石等的初始混合物，并掺入水；泥胚的塑型；干燥；煅烧；上釉。和两个单元操作只是在制细陶器或瓷器时进行。釉通常是由高岭土、长石、石英、硼砂和金属（如铅和锡）氧化物等组成。

(龚毅生)

陶弘景

(456~536) 中国南朝齐梁时期著名的医药学家和炼丹家，字通明，晚号华阳隐居，丹阳秣陵（今江苏省句容县）人。他的祖父善解药术；陶弘景的父亲也深解药术，对他都有影响。陶弘景少年时读葛洪《神仙传》后，便有养生之志，15岁就倾慕隐逸生活。由于他读书很多，还不到20岁，就被齐高帝（肖道成，479~482）任为诸王侍读。37岁辞朝归隐。后来梁武帝（肖衍，502~549）每有吉凶征讨大事，还向他咨询。

陶弘景在医药、炼丹、天文历算、地理、兵学、铸剑、经学、文学艺术、道教仪典等方面都有深入的研究，而以对于药物学的贡献为最大，这又和炼丹有关。他对当时的《神农本草经》加以整理校订，又补充了365种药物收在《名医别录》内，撰成《本草经集注》。

陶弘景对化学的贡献之一是记载了硝酸钾的火焰分析法：“先时有人得一种物，其色理与朴硝大同小异，朏朏如握雪不冰。强烧之，紫青烟起，仍成灰，不停沸，如朴硝，云是真消石也。”所谓“紫青烟起”是钾盐所特有的性质。陶弘景这一记载，是世界化学史上钾盐鉴定的最早记录。

陶弘景曾长期从事炼丹实验。梁武帝送给他黄金、朱砂、曾青、雄黄等原料，让他炼丹。他在炼丹过程中掌握了许多化学知识，例如：汞可与某些金属形成汞齐，汞齐可以镀物。指出水银“能消化金、银成泥，人以镀物是也”。胡粉（碱式碳酸铅）和黄丹（四氧化三铅）不是天然产物，而是由铅制得。指出：胡粉是“化铅所作”；黄丹是“熬铅所作”。

参考书目

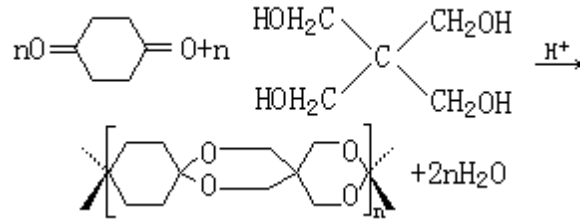
王明：论陶弘景，《世界宗教研究》，第1期，1981。

（孟乃昌）

特殊结构高分子

(polymers with special structure) 分子链的化学结构比较特殊的高分子 (见高分子化合物)，主要有螺型、梯型和片型的高分子，以及分子链的两端具有活性官能团的遥爪型聚合物等。

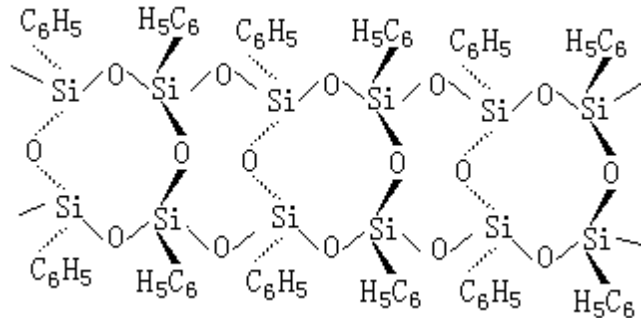
螺型高分子 即螺环高分子，指由螺环结构组成主链的高分子，即环与环之间由一个两环共用的原子连接而成的长链高分子。例如，1,4-环己二酮与季戊四醇反应所得的高分子：



梯型高分子 分子链由连续的环状结构所组成的、形如梯子的高分子。例如，聚丙烯腈经加热环化后，再在高温下氧化脱氢而得的高分子：



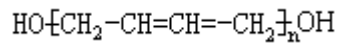
又如聚苯基倍半硅氧烷：



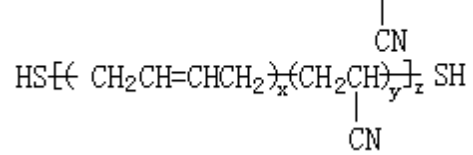
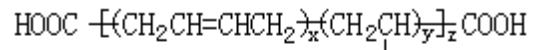
螺型高分子和梯型高分子的主链，均由两条键链组成，主链断裂时需要同时破坏两条键链，这样的机会比由一条键链组成的高分子小，因此，这两种高分子能耐高温。又由于它们具有两条键链，其主链不能以一个单键为轴而旋转，因而形成刚性分子。这两种高分子熔点很高，加热时不到熔融即分解；玻璃化温度也很高。这种双键链结构不易合成得很完善；这类高分子成型加工困难。

片型高分子 由共价键连接成的平面网状高分子，如碳的同素异构体石墨，具有层形的六方晶格结构：

遥爪聚合物 分子两个末端带有活性反应基团的低聚物。它可以是均聚物也可以是共聚物，例如羟基遥爪聚丁二烯：



羧基遥爪丁二烯-丙烯腈共聚物和巯基遥爪丁二烯-丙烯腈共聚物：



此外还有星型、梳型结构（属支化结构）和互穿网络结构（见互穿网络聚合物）等特殊结构。

（王孟钟）

特征

(character)指某一物质自身所具备的特殊性质,是区别于其他物质的基本征象和标志。例如在分析化学中,常利用一种物质在一定条件下可辐射或吸收一定波长的电磁波这一特性来作为鉴定这种物质的定性依据,其中许多有机物能吸收具有特征波长的红外线,将所测得的吸光率作为波长的函数作图,即可得到红外吸收光谱图(见红外光谱)。这种光谱图常被作为“指纹”来鉴定有关物质,称为特征光谱图。

(董万堂 王保宁)

铽

(terbium) 一种化学元素，化学符号 Tb，原子序数 65，原子量 158.92534，属周期系 B 族，为镧系元素之一。1843 年瑞典 C.G.莫桑德尔从铽土中发现铽的氧化物，1877 年正式命名为 terbium，以纪念铽土矿最初发现的产地 Ytterby。

存在 铽在地壳中的含量为 $9 \times 10^{-5}\%$ ，是稀土元素中含量最少的元素之一。铽存在于多种稀土矿物中，在独居石中的含量为 0.03%。在核裂变产物（见裂变化学）中也含有铽。自然界存在的铽稳定同位素为铽 159。

物理性质 铽为银灰色金属，有延展性，质较软，可用刀切；熔点 1360，沸点 3123，相对密度 8.2294。铽有两种晶体结构：铽为六方密堆积（室温 ~ 1310）；铽为体心立方（> 1310）。铽在室温下有很强的顺磁性，当温度低于 -36 时有铁磁性。

化学性质 铽的电子构型为 $(\text{Xe}) 4f^9 5d^0 6s^2$ ，氧化态有 +3、+4。在室温下，铽在空气中不易氧化，高温时很容易氧化。铽主要以 +3 氧化态存在，可形成硫酸铽、硝酸铽和卤化铽等。三价铽盐的溶液为淡粉色至无色，在紫外谱区有不连续的吸收带，可用于定量分析。铽或铽盐在空气中焙烧时，生成棕色氧化物，其组成为 Tb_4O_7 。如将 Tb_4O_7 在高压氧气中焙烧，则生成组成接近 TbO_2 的氧化物。在水溶液中不存在 Tb^{4+} 离子。

制法 工业上用溶剂萃取法和离子交换法从氟碳铈矿或独居石中分离和提纯铽。金属铽可用钙还原无水氟化铽或氯化铽来制取。

应用 铽的氧化物广泛用于制备发光材料。铽可作荧光灯的三基色荧光粉、X 射线增感屏所用荧光粉的激活剂及新型磁性材料钇铁石榴石和钇铝石榴石的添加剂。

(黄竹坡)

梯型高分子

(ladder polymers) 见特殊结构高分子。

锑

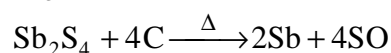
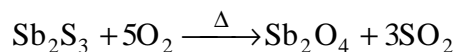
(antimony)一种化学元素,化学符号 Sb,原子序数 51,原子量 121.75,属周期系 VA 族。锑在古代就已发现。锑的英文名来自辉锑矿的英文名 antimonite。

存在 锑在地壳中的含量是 $1 \times 10^{-4}\%$,以单质或辉锑矿 Sb_2S_3 、方锑矿 Sb_2O_3 的形式存在。

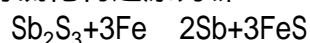
物理性质 锑为脆的、有金属光泽的银白色固体。锑有两种同素异形体:黄色变体仅在 -90°C 以下稳定;金属变体是锑的稳定形式。其熔点为 630.5°C ,沸点 1750°C ,密度 6.684克/厘米^3 。2070 K 时锑蒸气为单原子分子。

化学性质 锑的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^{10}5s^25p^3$,氧化态为 -3 、 $+3$ 、 $+5$ 。金属锑仅在赤热时与水作用放出氢气;在室温下不被空气氧化。高温时锑与氧作用可得三氧化二锑,为两性氧化物,难溶于水,但溶于酸和碱。锑与浓硝酸作用,可得五氧化二锑,为淡黄色的难熔固体。(见氧化锑)

制法先将锑的硫化矿煅烧成氧化物,然后用碳还原,即得锑:



用铁粉作还原剂,可直接将硫化物还原为锑:



将碳酸钠或硫酸钠作助熔剂覆盖熔化物,可防止锑挥发。

应用 锑在冶金中可制造合金。锡、铅、锑三者的合金可用于铸件、活字中,铅锑合金可用于铅蓄电池。锑也用于半导体工业中。三氧化二锑还可做透明的珐琅质白颜料。

(阎杰)

锑化氢

(antimonous hydride) 化学式 SbH_3 。无色、易燃、极毒气体，气味似硫化氢；熔点 -88 ，沸点 -17.1 ，密度 4.36 克/升 (15)；微溶于水，易溶于有机溶剂。锑化氢不稳定，在室温下分解放出氢气；加热时分解放出热量 85 千卡/摩尔，如果没有过量的氢即爆炸；易为潮湿空气中的氧所氧化。锑化氢可用金属在酸性溶液中还原锑化物制取，也可由锑化锌水解制备。锑化氢的毒性比砷化氢弱。

(臧弢石)

锑化物

(antimonides) 金属和锑生成的化合物。自然界有锑银矿等。锑化物可由金属与锑直接化合而得。锑化镁和锑化锌可用于制锑化氢；锑化铟是半导体材料；锑化钠和锑化钾与烷基卤或芳基卤反应，可生成有机锑化物。

(臧弢石)

体型高分子

(space polymers) 许多重复单元以共价键连接而成的网状结构高分子化合物。这种网状结构，一般都是立体的，所以这种高分子既称为体型高分子，又称网状高分子。单体的平均官能度大于 2，即其每个分子能与两个以上的分子或官能团以共价键连接时，聚合(见聚合反应)后生成体型高分子。例如，苯酚与甲醛聚合后，生成体型结构的酚醛树脂。线型高分子通过化学反应，在分子链之间形成交联键(或桥键)，从而以共价键的形式把分子链交叉联结起来，也可生成体型高分子(见高分子交联结构、高分子交联)。例如，线型高分子橡胶经硫化反应后形成体型高分子硫化橡胶(即橡皮)。体型高分子与线型高分子在性质上大不相同，如体型高分子在溶剂中不能溶解，只能溶胀；在加热时不能熔化，只能呈高弹态。线型高分子在溶剂中可以溶解；在加热时可以熔化。

(张德和)

《天工开物》中的化学知识

《天工开物》为明代科学家宋应星于崇祯十年（1637）所著。全书分 18 卷：一、乃粒（五谷）；二、乃服（纺织）；三、彰施（染色）；四、粹精（粮食加工）；五、作咸（制盐）；六、甘嗜（制糖）；七、陶埴（陶瓷）；八、冶铸（铸造）；九、舟车（车船）；十、锤锻（锻造）；十一、燔石（焙烧矿石）；十二、膏液（油脂）；十三、杀青（造纸）；十四、五金（冶金）；十五、佳兵（兵器）；十六、丹青（朱墨）；十七、曲蘖（制曲）；十八、珠玉（珠玉宝石）；插图 122 幅。图文并茂，比较全面地记述了中国古代农业和手工业生产技术，堪称中国 17 世纪的生产技术百科全书，已译成日、英、法、德等文字。所记述的化学知识丰富多彩、引人入胜，在一定程度上反映了中国明代对化学变化过程的认识水平。

在化学理论方面，基本上沿用阴阳五行说来解释化学变化，如火药燃爆，是由于“硝性至阴，硫性至阳，阴阳两神物相遇于无隙可容之中”。又如描述颜料制备：“夫亦依坎附离，而共呈五行变态。”所述银朱制备，用水银一斤和过量的硫（石亭脂）二斤进行反应，得到上朱十四两、次朱三两五钱，共得朱（硫化汞）十七两五钱。产物银朱比反应物水银多出一两五钱，宋应星的解释是：“出数借硫质而生”（《丹青·朱》），其中孕育着化合概念和质量守恒定律的思想胚芽。

在化学工艺方面，记述了冶金、分金、铅丹、铅白、银朱、煤炭、石灰、矾、炭黑、染料、颜料、陶瓷、制曲、酿酒等化工过程和技术。其中最突出的，是在世界上第一次记述了由炉甘石（碳酸锌）还原成锌的火法炼锌技术，并第一次对煤进行分类。其次，书中所记述的银朱、铅白等制备方法，至今欧洲仍称赞为“中国方法”。

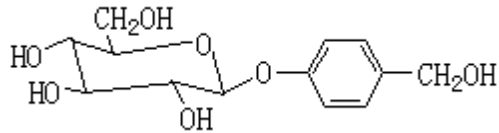
在化学术语方面，有“点”、“养”、“升”、“升炼”、“锻”、“炙”、“飞”、“固济”、“化”、“淋”、“漉”、“淬”、“结成”（重结晶）等名词。

在化学反应类型方面，书中蕴含着：中和反应，如加石灰于蔗汁中，以达到非糖分凝聚的最佳 pH 值；分解反应，如烧石灰；置换反应，如湿法冶铜；氧化还原反应，如火药燃爆；络合反应，如媒染；聚合反应，如桐油熟炼；酶催化反应，如酿酒、利用猪胰消化丝胶、利用自然发酵除去木质素等等。

（杨维增）

天麻素

(gastrodine) 一种葡萄糖苷(见苷)，分子式 $C_{13}H_{18}O_7$ 。为中药天麻的一种有效成分。熔点 $96 \sim 98$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{15} -66.4^\circ$ (水)；溶于水、甲醇、丙酮和热乙酸乙酯，难溶于乙醚。天麻素用苦杏仁酶水解，可得对羟甲基苯醇苷元。天麻素具有较好的镇静和安眠作用，毒性小，对神经衰弱、失眠头痛有一定疗效。中药天麻是中医治疗头痛眩晕、肢体麻木、惊痛抽搐的主药。



(朱元龙)

天然放射性元素

(natural radioelements) 指最初是从天然产物中发现的放射性元素。它们是钋、氡、钫、镭、锕、钍、镤和铀。发现自 1896 年法国物理学家 A.H. 贝可勒尔发现铀的放射性后，科学家们就利用测量放射性的方法，对所有的元素进行了普查。1898 年 M.居里和 P.居里用自制的电离室和静电计，配合以石英压电发生器等设备，用定量测量放射性的方法，对已知元素或其化合物进行了普查。在研究了各种铀矿和钍矿的放射性之后，发现有些矿物的放射性比纯铀或纯钍还强。他们用硫化物沉淀法从沥青铀矿中分离出一种放射性比铀强 400 倍、化学性质与铋类似的新元素——钋。接着，居里夫妇等又从沥青铀矿中分离出放射性极强的另一种新元素——镭。1899 年法国科学家 A. -L. 德比埃尔内用氨水和稀土元素形成沉淀的方法，从铀矿渣中载带分离出第三个放射性元素——锕。天然放射性元素的发现见表。

天然放射性元素的发现

原子序数	元素名称	符号	原子量	发现者和发现年代
84	钋	Po	(209)	居里夫妇，1898
86	氡	Rn	(222)	R.B.欧文斯等，1899
87	钫	Fr	(223)	M.佩雷，1939
88	镭	Ra	226.0254	居里夫妇等，1898
89	锕	Ac	227.0278	德比埃尔内，1899
90	钍	Th	232.0381	J.J.贝采利乌斯，1828
91	镤	Pa	231.03589	K.法扬斯，1913
92	铀	U	238.0289	M.H.克拉普罗特，1789

注：括号内的数字为半衰期最长的同位素的质量数。

存在 铀和钍具有长寿命的同位素，如铀 238 的半衰期为 4.468×10^9 年，钍 232 的半衰期为 1.405×10^{10} 年，与地球的年龄 (4.6×10^9 年) 相近，所以可在自然界中长期存在。有些天然放射性元素的半衰期相对于地球而言比较短，但是作为与铀或钍达到平衡的子体，也可在自然界中长期存在，如钋、氡、钫、镭、锕和镤。

应用 天然放射性元素的应用范围从早期的医学和钟表工业扩大到核动力工业和航天工业等多种领域。主要用途有：

核燃料，除铀 235 外，铀 238 在反应堆中经中子辐照生成的钚 239、钍 232 在反应堆中转化成的铀 233，都可用作核燃料。

中子源，钋 210-铍中子源、镭 226-铍中子源和钚 239-铍中子源都有重要用途。

辐照治疗癌症，镭或氡封于管中制成镭管或氡管，可用于治疗癌症。

此外，钍可制成特殊焊条、超真空系统的吸气剂、结构金属中的添加剂；氧化钍可用作某些有机化学反应的催化剂和高温陶瓷材料，与钨混合可制成灯丝。

参考书目

G.Friedlander, et al., Nuclear and Radiochemistry, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.

(张志尧)

天然高分子

(natural polymers) 自然界动植物(包括人类在内)的组成中,高分子占主要成分。生物的物质基础是各种高分子化合物与一些小分子的组合,生命现象是他们相互间的物理、化学现象。

高分子化合物的定义是:“以由重复单元连接成的线型长链为基本结构的高分子量化合物。”按照这个定义,天然高分子化合物可以分为:多肽、蛋白质、酶等;多聚磷酸酯、核糖核酸、脱氧核糖核酸等;多糖如淀粉、肝糖、菊粉、纤维素、甲壳素等;橡胶类如巴西橡胶、杜仲胶等;树脂类如阿拉伯树脂、琼脂、褐藻胶等。

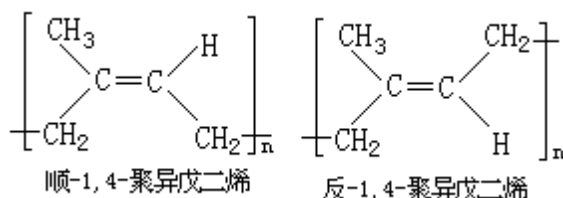
人们在远古时期,就已经利用天然高分子为生活资料和生产工具。从19世纪起,经过化学反应,人们开始把天然高分子制成最早的塑料和化学纤维。1832年H.布拉孔诺和1838年T.J.佩卢兹都曾使纤维与硝酸反应,但多数人认为,1845年C.F.舍恩拜因用硝酸和硫酸的混合酸硝化纤维素做成的高分子才是硝酸纤维素。1851年F.S.阿切尔用它来做照相胶片,这是第一种塑料。1869年J.W.海厄特用樟脑与硝酸纤维素混合制成赛璐珞,这是第一种用增塑剂的塑料制品。1865年P.许岑贝格尔把纤维素乙酰化制成醋酸纤维素,1919年用做塑料。它们还先后被制成人造丝,例如硝酸人造丝和醋酸人造丝先后于1889年和1921年问世。至于铜铵纤维和粘胶纤维,则是先使纤维素经过化学反应,变成能溶解的形式,再经过另一化学反应,使纤维素再生而制成的,称为再生纤维素。

合成纤维是仿照天然纤维(特别是蚕丝、羊毛)的分子结构制造的;合成橡胶是仿照天然橡胶的分子结构制造的。它们都可以说是仿生产物。木材是以纤维素为主体的复合材料,骨骼是蛋白质与磷酸钙为主体的复合材料。增强塑料也可以说是模仿这些天然产物制成的。最初的泡沫塑料,是仿制海绵结构制成的泡沫橡胶。从广义来说,很多高分子制品都是仿照天然高分子的结构或性能制造的仿生产物。

(王葆仁)

天然橡胶

(natural rubber) 来源于野生或种植的含橡胶的植物。它的化学成分是顺式或反式-1,4-聚异戊二烯：在室温下，硫化后的天然橡胶受外力作用，能被拉伸变形，但应力消除后，又能很快恢复到原来的形状，这是橡胶物质区别于其他材料的特性——弹性。



最早发现野生橡胶树刀伤处有乳液流出的是印第安人，他们称之为“caoutchouc”，印第安语的含意是“树流的泪”，天然胶乳一直沿用此词。英文“rubber”一词是由于英国化学家 J. 普里斯特利发现铅笔字能被橡皮擦去而得名。天然橡胶是对应合成橡胶而采用的名称。

简史 15 世纪前，印第安人就已经用天然橡胶制成橡皮球、防水衣鞋等。1820 年 C. 麦金托什制成夹布雨衣；同时 T. 汉考克发明塑炼机，可将固体橡胶软化后，加料混炼并成型。1839 年美国 C. 古德伊尔发明了橡胶硫化法，为橡胶工业的发展奠定了基础。1888 年英国人 J. 邓洛普制成了实用的充气轮胎，是划时代的贡献。1900~1910 年 C. D. 哈里斯测定了天然橡胶的结构，为人工合成橡胶开辟了途径。1910 年 C. B. 列别捷夫以金属钠为引发剂使丁二烯聚合成为丁钠橡胶。

橡胶植物 天然橡胶可以从大约 2000 种含橡胶的植物中取得，但有生产经济价值者为数不多。历史上用来生产橡胶的橡胶植物有巴西橡胶树、木薯、印度榕、非洲橡胶藤、银胶菊、美洲橡胶树、青橡胶草、古塔波橡胶树和杜仲等。实际上巴西橡胶树是世界上种植面积最广和产量最高的品种，除此之外，现在认为有希望种植的只有银胶菊和橡胶草。

产地和产量 巴西橡胶树原是生长在南美洲的亚马孙河谷、属于大戟科的一种野生橡胶树，后来 H. A. 威克姆在巴西采集巴西橡胶树种子送往英国，育出幼苗，分送锡兰、马来西亚和爪哇种植。这是从野生橡胶树转为人工栽培的起点（见巴西橡胶）。1912 年东南亚栽培橡胶的产量已超过巴西野生橡胶；1932 年东南亚的栽培橡胶占世界总产量的 98%；80 年代天然橡胶年产量已超过 370 万吨。世界天然橡胶生产国有 37 个，主要分布在亚、非、拉美热带地区，植胶面积共 1.9 亿亩，年产干胶 370 多万吨。东南亚地区植胶面积约占 85% 以上，产量也占 85% 以上。主要产胶国有马来西亚、印度尼西亚、泰国、斯里兰卡、印度、中国、利比里亚、菲律宾、尼日利亚、越南、扎伊尔、巴西等。植胶面积最大的是印度尼西亚，有 3400 多万亩，产量以马来西亚居首位，约占 50%。

干胶片的制备 割伤橡胶树皮流出的新鲜胶乳含橡胶 20~40%、糖 1~2%、蛋白质 1~2%、树脂物 1~1.5%、水分 55~75%、灰分小于 1%。可以用离心或膏化浓缩法制成浓缩胶乳，以应用于胶乳工业；也可以制成固体干胶片，应用于橡胶工业。

制备干胶片的主要程序为酸化凝固、压片、熏烟。不经熏烟的风干胶片颜色浅，含沉淀蛋白质、灰分和水分较多。两者都适用于制造高级橡胶制品。

从胶乳制得的白皱片，色白干净，主要用于浅色高级橡胶制品；褐皱片是采用自然凝固的杂胶作原料，经浸泡、洗涤、压皱、空气干燥等工序制成的有皱纹的褐色胶片，含杂质较多，质量较次，只能用于一般橡胶制品。

一般按照制造方法和质量优劣分为烟片胶、皱片胶（又分为白皱片和褐皱片）及风干片胶数种。每种再分为若干级。与标准样品对比进行商品检验、鉴定等级。

天然橡胶的物理和化学性质 天然橡胶具有优良的弹性和机械强度，并且具有较好的抗曲挠性、气密性和绝缘性，它耐碱而不耐强酸，不耐油和有机溶剂。

天然橡胶化学性质比较活泼，可以进行加成、取代、环化、裂解等反应，由此可以变成硫化橡胶和多种橡胶衍生物。天然橡胶中混入硫黄加热，可以发生硫化反应，使其由线型结构转化为网状结构，加入促进剂可以加速这一反应（见高分子交联）。

天然橡胶容易与氧反应而被氧化，使分子链断裂和过度交联，出现发粘和龟裂现象（见橡皮龟裂），使物理力学性能下降。光、热、应力和铜、锰等金属都能促进老化，臭氧对橡胶的损害更为严重。通过添加防老剂，其老化性能可以大大改善（见高分子老化）。

参考书目

C. M. Blow and C. Hepburn, *Rubber Technology and Manufacture*, 2nd ed., Butterworths, London, 1982.

（吴祥龙）

萜

(terpenes) 指通式为 $(C_5H_8)_n$ 的链状或环状烃及其含氧化合物。它们大多数存在于植物的精油和树脂中，例如，柠檬油中的柠檬烯、松节油中的 α -和 β -蒎烯、香樟中的樟脑等。

根据间异戊二烯单元 C_5H_8 的数目，萜可分以下几类（见表）。

萜一般为无色液体；比水轻；具有香味；不溶于水，溶于乙醇。

萜的分类

分类	碳原子数	异戊二烯单元数	举例
半萜	5	1	活性异戊二烯
单萜	10	2 柠檬烯、	樟脑、蒎烯
倍半萜	15	3	脱落酸
双萜	20	4	松香酸
二倍半萜	25	5	旋孢菌素
三萜	30	6	角鲨烯
四萜	40	8	类胡萝卜素
多萜	可达 50000	可达 10000	生橡胶、古塔胶

(龚定金)

铁

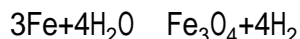
(iron) 一种化学元素，化学符号 Fe，原子序数 26，原子量 55.847，属周期系 族，是铁系元素（铁、钴、镍）之一。

发现 人类最早发现和使用的铁是陨铁（含铁量较高的铁、钴、镍等金属的混合物）。在约公元前 1500 年左右，埃及和美索不达米亚开始有炼铁业；至公元前 1000 年左右，铁器才基本上从日常用具中排挤了铜器而占统治地位、中国商代铜钺上就镶嵌有铁刃，表明中国在公元前 1000 多年就熟悉了铁的锻造性能。化学符号 Fe 来自铁的拉丁文名 ferrum。

存在 铁在地壳中的含量约为 5%，占第四位；在金属中仅次于铝，占第二位。地球岩心主要由铁组成，因此在整个地球中铁是丰度最高的元素。在地壳中铁通常以化合物状态存在。含铁的矿物有几百种，主要的有赤铁矿（ Fe_2O_3 ）、褐铁矿（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、磁铁矿（ Fe_3O_4 ）和菱铁矿（ FeCO_3 ），它们多是容易还原的氧化物矿。其他如黄铁矿（ FeS_2 ）、钛铁矿（ FeTiO_3 ）和铬铁矿 [$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$] 则是同时提取铁和硫、钛、铬的矿物。生物体中也含铁，每人平均含铁量为 4.5 克左右，地下水中也含铁。

物理性质 铁为银白色金属；熔点 1535，沸点 2750，相对密度 7.8b；磁化和去磁快；有延展性，是可锻金属中除钴、镍以外最坚韧的，在液态空气的温度下变脆。铁在红热时变软，可锻造和拉长；在白热时可锻接。铁有几种同素异形体；铁晶体结构为体心立方，在 760 以下稳定，为铁磁体；加热至居里点（770），变成顺磁性的铁，晶体结构不变；铁为立方体心，在 910~1390 稳定；铁为立方体心，在 1390 以上稳定。

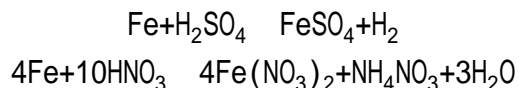
化学性质 铁的电子构型为 $(\text{Ar}) 3d^6 4s^2$ ，氧化态有 0、+2、+3、+4、+5、+6。铁的化学性质活泼，为强还原剂，在室温条件下可缓慢地从水中置换出氢，在 500 以上反应速率增高：



铁在干燥空气中很难与氧发生作用，但在潮湿空气中很易腐蚀，若含有酸性气或卤素蒸气时，腐蚀更快。铁可从溶液中还原金、铂、银、汞、铋、锡、镍或铜等离子，如：



铁溶于非氧化性的酸如盐酸和稀硫酸中，形成二价铁离子并放出氢气；在冷的稀硝酸中则形成二价铁离子和硝酸铵：



铁溶于热的或较浓的硝酸中，生成硝酸铁并释放出氮的氧化物。在浓硝酸或冷的浓硫酸中，铁的表面形成一层氧化薄膜而被钝化。铁与氯在加热时反应剧烈。铁也能与硫、磷、硅、碳直接化合。铁与氮不能直接化合，但与氮作用，形成氮化铁 Fe_2N 。

铁的最重要的氧化态是+2 和+3。二价铁离子呈淡绿色，在碱性溶液中易被氧化成三价铁离子。三价铁离子的颜色随水解程度的增大而由黄色经橙色变到棕色。二价和三价铁均易与无机或有机配位体形成稳定的配位化合物，如 FeCl_4^- 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 等（Phen 为菲罗林），配位数通常为 6。零价铁还可与一氧化碳形成各种羰

基铁，如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。羰基铁有挥发性，蒸气剧毒。铁也有+4、+5、+6价态的化合物，但在水溶液中只有+6价的。

化合物 主要有两大类：亚铁 $\text{Fe}(\text{II})$ 和正铁 $\text{Fe}(\text{III})$ 化合物，亚铁化合物有氧化亚铁、氯化亚铁、硫酸亚铁、氢氧化亚铁等；正铁化合物有三氧化二铁、三氯化铁、硫酸铁、氢氧化铁等。亚铁和正铁离子与氰根都可形成很稳定的配离子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，如在亚铁氰化钾 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和铁氰化钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中。铁与环戊二烯的化合物二茂铁，是一种具有夹心结构的金属有机化合物。

制法 由铁矿中提取铁，是将矿石、焦炭和石灰石（助熔剂）在高炉中冶炼，使氧化铁还原成生铁（或铸铁）。所得生铁一般含铁 90~95%，碳 3~4.5% 和少量的硅、锰、硫、磷等。生铁是炼钢或熟铁（锻铁）的原料，含碳量在 0.2~1.7% 之间的铁合金称为钢，含碳量小于 0.2% 的为熟铁。生铁在平炉、转炉或电炉中进一步冶炼除去碳、硅、磷等杂质，可得各种组成的钢。

铁的化学性质活泼，制取和保持纯铁都很困难。制备的方法有：在压力下将一氧化碳和铁粉加热至 180~200℃，得到挥发性的五羰基铁，然后在 250℃ 左右热分解五羰基铁得纯铁；用氢气还原高纯的氧化铁或草酸铁；电解亚铁盐溶液。

应用 铁是应用最广的重要金属。大部分铁制成钢来应用，钢是含少量碳的铁合金的通称。除碳以外还可添加硫、硅、锰、铬、镍、钒、钼、钨、铌、钛等，来制备各种特殊性能的铁合金。铁也大量用来制造铸铁和锻铁。纯铁可作催化剂和发电机、电动机的铁芯，还原铁粉可用于粉末冶金。铁及其化合物还可制造磁铁和颜料等。

参考书目

J. C. Bailar, ed., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1973.

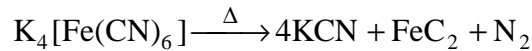
(张华麟)

铁的氰合配合物

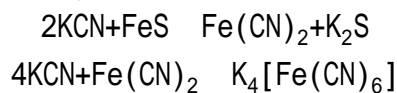
(cyano complex of iron) 主要为亚铁氰根 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ 和铁氰根 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ 配阴离子 (见配位化合物) 的酸和盐。

亚铁氰化物 为含亚铁氰根离子的盐和酸。亚铁氰根离子为稳定和无毒的配阴离子,能与许多金属生成盐类,其中以钾盐最重要。碱金属和碱土金属的盐能溶于水,其他金属的盐通常难溶于水。

亚铁氰化钾 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 又称黄血盐,为黄色晶体,密度为 1.85 克/厘米³ (17 °C), 70 °C 时失去所有结晶水。无水亚铁氰化钾为白色粉末,不溶于醇、醚和氨,溶于丙酮和水,12 °C 时 100 克水可溶 27.8 克无水盐。无水盐经强烈灼烧则分解:



亚铁氰化钾在水溶液中很稳定,几乎检验不出 Fe^{2+} 、 CN^- 离子;长时间加热,特别是在光照下,导致水合作用而产生 $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3-}$ 和剧毒的氰化氢 HCN;遇热的稀硫酸则配阴离子分解,析出 HCN;遇浓硫酸则氰根被氧化成一氧化碳。亚铁氰化钾与过量的三价铁盐作用,得到结构复杂的普鲁士蓝沉淀,是一种重要的颜料。将干血、铁屑和碳酸钾共热得到含氰化钾和硫化铁的固体,用热水处理即可得亚铁氰化钾:



用离子交换树脂将亚铁氰化钾水溶液中钾离子交换成氢离子后,加浓盐酸可沉淀出白色亚铁氰酸晶体 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,其相对密度为 1.536 (25/4 °C), 190 °C 时分解,溶于水、醇,不溶于丙酮。

铁氰化物 为含铁氰根离子的盐和酸,铁氰根比亚铁氰根容易发生水合作用而产生 HCN,因此有毒。铁氰根离子也能与许多金属形成盐,它的碱金属盐、碱土金属盐溶于水,而其他金属盐通常难溶于水。铁氰根与稀硫酸作用产生 HCN;与浓硫酸反应时氰根被氧化成一氧化碳。在碱性溶液中铁氰根为强氧化剂,可将三价铬氧化成铬酸根。

亚铁氰化钾经氯气或电解氧化,可得铁氰化钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,为红棕色晶体,也称赤血盐,其密度为 1.85 克/厘米³ (25 °C);强烈加热会分解;不溶于乙醇,溶于丙酮和水,4 °C 时在 100 克水中可溶 33 克;是铁氰化物中最重要的盐。铁氰化钾与过量的亚铁盐作用,得到结构复杂的滕氏蓝沉淀,其结构与普鲁士蓝相同,都是 $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ 。

铁氰酸 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为棕黄色针状晶体;50~60 °C 分解;溶于水、醇,不溶于乙醚;在水溶液中为三元强酸。它可由钾盐与浓盐酸作用制得。(张华麟)

铁氧体

(ferrites) 又称铁淦氧或磁性瓷。为一类非金属磁性材料。是磁性的三氧化二铁(见氧化铁)与其他一种或多种金属氧化物的复合氧化物(或正铁酸盐)。铁氧体有磁性,在高频时有较高的磁导率(比金属磁性材料高);其电阻率比金属磁性材料大得多,还有较高的介电性能。磁铁矿 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 是最简单的铁氧体。通常铁氧体限于由那些具有 d 层或 f 层不成对电子的元素组成,尤其是与二价铁离子半径接近的二价金属离子,如锰、锌、铜、镍、镁、钴等离子,也可是希土元素离子或镓、铝、铋、钡、锶等离子。

铁氧体磁性材料按其矫顽力(使已磁化的铁磁质失去磁性而必须加的与原磁化方向相反的外磁场强度)和用途可分为软磁、硬磁、旋磁、矩磁、压磁五类。软磁铁氧体在较弱磁场下易磁化也易退磁,如锰锌铁氧体 $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$ 和镍锌铁氧体 $\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$, 结构为尖晶石型;主要做各种电感元件,如滤波器、变压器、天线等的磁芯和录音、录像机的磁头。硬磁铁氧体磁化后不易退磁,能长期保留磁性,如钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{17}$, 结构大多为磁铅石型;主要用作恒磁源,在电讯、电声、电表、电机工业中可代替铝镍钴系硬磁金属材料。旋磁铁氧体也称微波铁氧体,如镍铜铁氧体 $\text{Ni-CuFe}_2\text{O}_4$ 和钆石榴石铁氧体 $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (M 为三价钇、钆、钕等希土离子),用于雷达、导航、遥控等电子设备中。矩磁铁氧体有矩形磁滞回线,如锂锰铁氧体 $\text{Li-MnFe}_2\text{O}_4$ 等,一般用作记忆元件,用于电子计算机存储器中。压磁铁氧体磁化时,能在磁场方向作机械伸长或压缩,如镍锌铁氧体 $\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$ 、镍铜铁氧体 $\text{Ni-CuFe}_2\text{O}_4$ 等,一般作磁致伸缩元件,用于超声波换能器等。

铁氧体性能好,成本低,生产工艺简单,又能节约大量贵重金属,为高频弱电领域中有发展前途的非金属磁性材料。但其饱和磁化强度较低,通常为纯铁的 $1/3 \sim 1/5$,不能用于发电、电动、输电变压器等大功率电力设备中。

参考书目

周志刚等编著:《铁氧体磁性材料》,科学出版社,北京,1981。

(张华麟)

烃

(hydrocarbon) 又称碳氢化合物。由碳和氢两种元素组成的一类有机化合物。在烃分子中碳原子互相连接, 形成碳链或碳环状的分子骨架, 一定数目的氢原子连在碳原子上, 使每个碳原子保持四价。烃的种类非常多, 结构已知的烃在 2000 种以上。烃是有机化合物的母体, 其他各类有机化合物可以看作是烃分子中一个或多个氢原子被其他元素的原子或原子团取代而生成的衍生物。

来源和用途 烃的最重要来源是石油和天然气, 以及炼焦过程中产生的煤焦油。有的烃存在于植物中, 例如烟叶上的蜡、番茄和胡萝卜中的色素、天然橡胶等都是烃, 蜂蜡中也含有烃。

烃的最重要用途是作为交通运输和工业的动力, 以及生活用的燃料, 如汽油、柴油、液化石油气、沼气等; 其次是作为化学工业的原料。石油化学工业所生产的烃类原料主要有乙烯、丙烯、苯、甲苯、二甲苯、丁烯、乙炔、萘等; 进一步加工得到的原料有丁二烯、乙苯、异丙苯、苯乙烯、环己烷等。利用这些烃类原料再加工成各种中间产物或产物, 如塑料、橡胶、纤维、去污剂、染料、药物、杀虫剂、溶剂等。烃的另一种用途是做润滑油; 还可以用来培养细菌, 食用烃的细菌排泄出的蛋白质, 可用作饲料。烃类的重要性可以同碳水化合物和蛋白质相比。加工应用烃类化合物的规模和深度可以反映一个国家经济和技术的发展程度。

性质 烃的种类虽然很多, 但彼此仍有一些共同的性质。大多数烃为液体或固体, 分子中碳原子的数目不超过 5 的烃在室温 (20) 下为气体。烃在水中的溶解度很小或不溶于水。液体烃的相对密度小于 1, 可以浮在水面上。不同的烃往往可以互相溶解。所有的烃都能燃烧, 供氧充足时, 完全燃烧生成二氧化碳和水, 同时放出大量的热。因此, 烃是重要的能源。在供氧不充足时, 烃的燃烧不完全, 生成一氧化碳或碳。

分类 烃可以根据结构分成三大类:

脂链烃 烃分子中碳原子连接成没有分支的直链或有分支的支链。脂链烃包括饱和烃和不饱和烃。饱和烃分子中碳原子之间只以单键相连, 不饱和烃分子中有的碳原子以双键或叁键相联 (见化学键)。

脂环烃 烃分子中碳原子互相连接成闭合的碳环。脂环烃的性质与相应的脂链烃相似。脂环烃分子中可含有一个、两个或多个环, 可以是饱和的或不饱和的。

芳烃 分子中含有苯环的烃, 它们的性质与脂环烃不同。

由此可见, 烃分子中虽然只含有碳和氢两种原子, 但它们可以用多种多样的方式排列, 形成性质不同的多种化合物。

(胡宏纹)

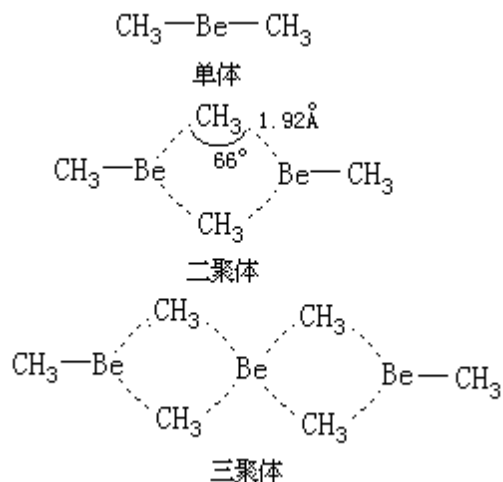
烃基非过渡金属

(hydrocarblynontransitionmetals) 非过渡金属的烃基衍生物。

碱金属烃基化合物 除烃基锂外，烃基钠、钾、铷、铯都是离子化合物，没有明显的熔点，对空气和水非常敏感。烃基锂和烃基钠是金属有机化学实验中常用的试剂。甲基锂和乙基锂在常温下是固体，可从苯或石油醚中结晶得到。丙基锂和丁基锂是液体，已经证明它们不是以单分子状态存在。烃基钠可用金属钠和烃基汞在石油醚中发生金属交换而生成，并沉淀出来。一般烷基钠都是无色、无定形粉末。环戊二烯、三苯甲烷和炔烃能在惰性溶剂中与金属钠反应释放出氢气，制得相应烃基钠。环戊二烯基钠是红色晶体，三苯基甲基钠也是红色的，它们可以溶解在四氢呋喃中。

金属钠、钾能与萘形成电荷转移化合物，反应中没有氢被钠或钾置换出来，只是金属把电子转移到萘分子中去，形成萘钠 $\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8^-$ 和 $\text{Na}_2^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{2-}$ ，它们也是离子化合物。

碱土金属烃基化合物 只有烃基镁和烃基铍得到充分研究。镁和铍主要以共价键形成烃基衍生物，它们的性质与烃基锂很相似。二甲基铍在常温下是固体，在加热情况下挥发，217℃时升华。它的单体是线型的，常温时是聚合体，二聚体、三聚体和多聚体依靠多中心键结合成大分子。多中心键用虚线表示，其键能比单键高9~12千卡/摩尔，比一般氢键大(醇中氢键O—H...O约为6千卡/摩尔)，聚合分子中甲基桥与两个铍原子的距离是相等的(1.92埃)，Be—C—Be桥的角度为66°，证明两个铍原子的 sp^2 杂化轨道可以与碳的一个 sp^3 杂化轨道发生重叠，形成二电子三中心键。



第三主族烃基化合物 包括硼、铝、镓、铟、铊的烃基衍生物。三价金属的有机物可以用 R_3M 式代表(R为烃基，M为金属)。其中三甲基硼是单体，熔点为-159℃，沸点-21.8℃；三甲基铝是二聚体，熔点为15℃，沸点126℃；三甲基镓是单体，熔点为-15℃左右，沸点56℃；三甲基铟是四聚体，熔点为88.4℃，沸点135℃；三甲基铊是单体，熔点为38.5℃，90℃分解。这一族元素的化合物都是处于缺电子状态，除三甲基硼外，都能与乙醚反应生成醚合物 $\text{R}_3\text{M} \cdot \text{Oet}_2$ (Et为乙基)，它们在空气中能自燃，遇水分解。

三乙基铝是这一族有机物中最重要的一种，它基本上是单体，熔点为-52.5℃，沸点194℃，在常温下是液体，见空气着火。工业上采用无氧化膜

的铝粉与乙烯和氢气在少量三乙基铝引发下反应来生产三乙基铝，它和氯化钛并用，作为齐格勒-纳塔催化剂。

第四主族烃基化合物 包括有机硅、有机锡和有机铅等。有机硅包括烷基硅、氯化烷基硅、烷氧基硅、硅氧烷和硅杂环化合物等，是含硅的塑料、树脂、硅油和硅橡胶的基本原料。有机锡包括烷基锡、氯化烷基锡、酰氧基锡和含锡的杂环化合物，主要用于塑料稳定、农业杀菌和纺织染整等。铅的四甲基和四乙基衍生物是汽油抗爆剂（见四乙铅）。

它们的热稳定性随元素的周期越高而越不稳定。除铅有稳定的低价衍生物外，其他的金属烷基衍生物都是四价的，它们的分子构型属于四面体，并有金属原子间成键的多核金属有机物。

第五主族烃基化合物 包括磷、砷、锑、铋的有机化合物。锑、铋有机化合物的重要性不如同族非金属磷、砷的有机物（见有机磷化合物、有机砷化合物）。三甲基锑和三苯基锑都是单体，前者在常温下是液体，沸点为 80.6 ；后者是固体，熔点为 50.2 ，沸点 360 。第五主族元素的五价化合物如 $R_3M'X_2$ 和 Ar_5M' （X 为卤素，Ar 为芳基）都是已知的。

副族中锌、镉、汞有机物经常放在非过渡金属有机化学中来讨论，因为它们的 $(n-1)d$ 轨道电子已填满，主要利用 ns 、 np 轨道成键，形成 R_2M 型化合物。除二烷基镉外，二烷基锌和二烷基汞都对热稳定，溶于有机溶剂，显示出一般有机化合物的性质。烃基镉和烃基汞都是有机的，特别是甲基汞 CH_3Hg^+ 溶于水，是汞污染环境的主要原因。

参考书目

B.J.Aylett, *Organometallic Derivatives of the Main Group Elements*, Butterworths, London, 1975.

（王积涛）

烃基过渡金属

(hydrocarbonyl transition metals) 过渡金属 (见过渡元素) 的烃基衍生物。烃基过渡金属为数并不很多, 大多数不稳定。例如, 四甲基钛在 -40 时分解, 三氯甲基钛 $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$ 分子中 Ti—C 键的力常数只有 1.85×10^5 达因/厘米。烃基与过渡金属成键的方式有两种: 一种是 σ 键型, 另一种是 π 键型。烃基过渡金属的热稳定性低, 电正性金属与电负性烃基的 σ 键容易遭受均裂和异裂, 金属的未填满电子的 d 轨道容易同烃基的 π -H 发生作用, 使乙基以上的烷基不能稳定地与金属原子成键, 它们在金属的影响下发生消除氢的反应, 而分解出烯烃。

一般地说, 过渡金属的烃基衍生物都有别的配位体与金属结合才能得到稳定。这些配位体的稳定作用主要是阻碍了反应物接近金属原子发生配位取代。例如, 三级膦、胺、羰基等的存在能使 M—C 键稳定。实际上烃基过渡金属化合物多半是混合型配位化合物。而单纯烃基过渡金属以分子式 R_nM 形式存在的是极少数 (R 为烃基, M 为金属)。铂是能形成 η^5 -烷基的少数金属之一, 它的混合配位衍生物有 $(\text{CH}_3)_2\text{PtX}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{PtX}$, 它们比同族钯和镍的化合物要稳定。一般高周期金属的烃基衍生物比低周期的稳定。同样, 在稳定性方面, 钌 > 钨 > 铁, 铑 > 铱 > 钴。

苯基过渡金属和炔基过渡金属都是没有 π -H 的烃基金属, 它们不能发生消除反应, 所以比较稳定。苯基铬可以从溴化苯基镁 (格利雅试剂) 与三氯化铬反应制得, 产物是 $\text{Ph}_3\text{Cr}(\text{OEt})_3$, 或 $\text{Ph}_3\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (Ph 为苯基, Et 为乙基), 它们都是对空气极为敏感的化合物。还有一个烃基铬为 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 离子。

η^5 -型烃基过渡金属依靠 π 电子成键, 它们不同于 R_nM 类型化合物, η^5 -烃基与金属结合的数目不受金属的价电子数的限制, 例如, 双环戊二烯基过渡金属 Cp_2M , Cp 为环戊二烯基, M 可以是钒、铬、锰、铁、钴、镍 (见环戊二烯基金属)。高周期的金属也能制得二茂金属。通常, 低周期的二茂铁最稳定。

参考书目

R. B. King, An Introduction of Transition Organometal Chemistry, Academic Press, New York, 1969.

(王积涛)

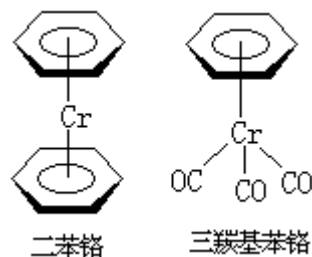
烃络合金属

(hydrocarbon metal complexes) 烃类与过渡金属的络合物。1827年 W.C. 蔡泽首先制得水合乙烯合氯化铂酸钾 $K^+[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ 。后来发现其他烯烃和芳烃也能配位到金属原子上。

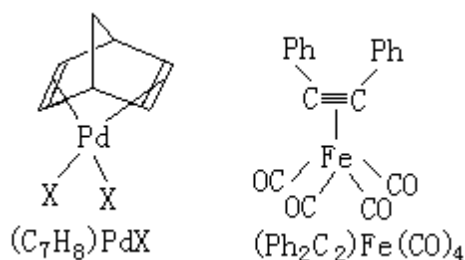
能与烃络合的常见过渡金属有铬、钼、钨、锰、铈、铁、钇、钪、钴、铈、铉、镍、钇、铂、银、铜、金等，常见的烃类配位体有乙烯、丙二烯、四氰基乙烯、丁二烯、环丁二烯、苯、环庚三烯、环辛二烯、降冰片二烯、环辛四烯、环十二碳三烯，还有带官能团的烯如丙烯腈、苯醌、四甲基苯醌等，炔烃分子也能与过渡金属络合。这些烃类的电子轨道能与金属的 d 轨道相重叠，形成烯烃络合金属，有的还有其他配位体同时存在，有的则单纯烯烃与金属配位。

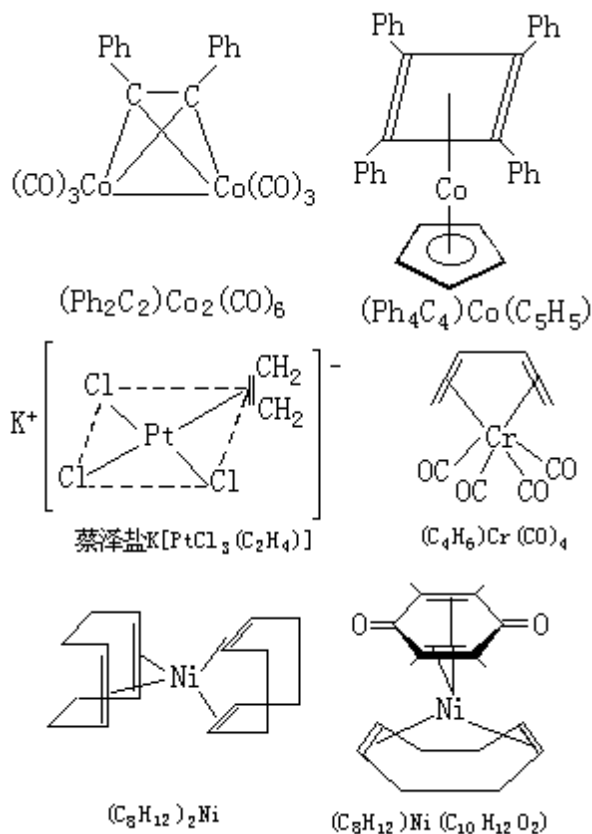
烯烃的立体结构和电子效应都与络合物的稳定性有关：在烯键碳上有烷基取代时，稳定性降低；顺式双烯比反式双烯稳定；环双烯比单烯稳定；双键在 1, 3 位特别稳定，双键在 1, 5 位比 1, 4、1, 6、1, 7 或 1, 8 位都要稳定；单环烯的稳定性顺序为 $C_8 > C_7 > C_5 > C_6$ 。

同 烃基金属一样，当金属原子与三级膦、肟或羰基结合时，能加强烯烃络合金属的稳定性。当苯与 B 族络合时，苯环上的甲基越多，络合稳定性越高。二苯铬和三羰基苯铬都是比较稳定的固体。两个苯与铬络合后，环上的电子密度减小，丧失了与亲电试剂发生取代反应的性能。三羰基苯铬分子中由于羰基电子反馈给铬，苯环又恢复了与亲电试剂发生取代反应的某些活性。



过渡金属有机化合物中发展最快的是 络合物，其中有代表性的几个化合物的分子结构示意图如下：





式中 Ph 为苯基。

参考书目

G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. 2, 3rd ed., Chapman & Hall, London, 1977.

(王积涛)

同步辐射

(synchrotron radiation) 高能粒子特别是高能电子, 在磁场中作回旋运动时, 沿切线方向发出的一种光辐射, 又称同步加速器辐射。同步辐射是一种用途广泛的强光源。(见辐射)

概述 根据电动力学理论, 带电粒子作加速运动时, 会以电磁波的形式辐射能量。20 世纪 40 年代, 人们观察到电子在电子同步加速器中作回旋运动时发出辐射的现象。由于当时加速器的能量很低, 释放出来的同步辐射的能量和强度也都比较低, 所以没有什么实际用途。随着电子同步加速器能量的提高, 这种辐射也就增强。在电子同步加速器中, 同步辐射强度与电子能量的四次方成正比, 并与加速器半径的平方成反比。显然, 同步辐射对进一步提高这种类型的加速器的能量是一个不利因素。然而这种不利因素却为人们提供了一种具有重要应用价值的新型光源。

1961 年美国国家标准局改造了它的 1.8 亿电子伏的电子同步加速器作同步辐射用, 并成功地用同步辐射研究了气体的吸收光谱, 从而在国际上引起使用同步辐射的兴趣。随后, 意大利、联邦德国、苏联和瑞典等国也相继开展了同步辐射的应用研究。

装置 产生同步辐射的设备有两种: 对于高能物理实验来讲, 能量过低的“退役”的加速器; 专门用于产生同步辐射的电子加速器或电子储存环, 电子储存环是一种较长时间(从几小时到几十小时)储存并积累高能量电子, 以便实现对撞的环形装置, 又称为光子工厂。

特性 与一般光源相比, 同步辐射光源有如下特点: 光谱连续且范围宽, 由于同步辐射是非束缚态电子的辐射, 所以它的光谱是连续的, 从远红外、可见光、紫外直到硬 X 射线($10^4 \sim 10^{-1}$ 埃)。辐射强度高, 在真空紫外和 X 射线波段, 能提供比常规 X 射线管强度高 $10^3 \sim 10^6$ 倍的光源, 相当于几平方毫米面积上有 100 千瓦的能量。高度偏振, 同步辐射在电子轨道平面内是完全偏振的光, 偏振度达 100%; 在轨道平面上下是椭圆偏振; 在全部辐射中, 水平偏振占 75%。具有脉冲时间结构, 同步辐射是一种脉冲光, 脉冲宽度为 0.1 ~ 1 纳秒, 脉冲间隔为微秒量级(单束团工作)或几纳秒到几百纳秒范围内可调(多束团工作)。高度准直, 能量大于 10 亿电子伏的电子储存环的辐射光锥张角小于 1 毫弧度, 接近平行光束, 小于普通激光束的发射角。洁净的高真空环境, 由于同步辐射是在超高真空(储存环中的真空度为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 帕)或高真空($10^{-4} \sim 10^{-6}$ 帕)的条件下产生的, 不存在普通光源中的电极溅射等干扰, 是非常洁净的光源。波谱可准确计算, 其强度、角分布和能量分布都可以精确计算。

应用 同步辐射在基础科学、应用科学和工艺学等领域已得到广泛应用: 近代生物学, 例如测定蛋白质的结构和蛋白质的分子结构, 通过 X 射线小角散射可研究蛋白质生理活动过程和神经作用过程等的动态变化; 通过 X 射线荧光分析可测定生物样品中原子的种类和含量, 灵敏度可达 10^{-9} 克/克。固体物理学, 可用于研究固体的电子状态、固体的结构、激发态寿命及晶体的生长和固体的损坏等动态过程。表面物理学和表面化学, 可用于研究固体的表面性质, 如半导体和金属表面的光特性; 物质的氧化、催化、腐蚀等过程的表面电子结构和变化。结构化学, 可用于测定原子的配位结构、大分子之间的化学键参数等, 如对催化剂、金属酶的结构测定。医学,

可用于肿瘤的诊断和治疗，如测定血液内一些元素的含量、血管造影、诊断人体内各种肿瘤和进行微型手术以除去人体特殊部位的一些异常分子等。光刻技术，由于衍射效应，普遍采用的紫外线光刻的最小线宽约 2 微米，而同步辐射光近似平行光束，用于光刻时其线宽可降至 20 埃，使分辨率提高几个数量级；这对计算机、自动控制和光通信技术等意义重大。

参考书目

H.Winick , SynchrotronRadiation , PlenumPress , NewYork , 1985.

(张志尧)

同差素

(isodiaphere) 核内中子数 N 与质子数 (原子序数) Z 之差相同的一类核素, 如 ${}^{12}_6\text{C}$ 、 ${}^{14}_7\text{N}$ 和 ${}^{16}_8\text{O}$ 等是一组同差素。凡是以 β 衰变的一对母子体也是同差素, 如 ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ 和 ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ 。 $N - Z$ 是核内过剩的中子数或未配对的中子数,

这个量反映了原子核在中子和质子方面的不对称性, 在液滴模型中考虑核的结合能时具有重要意义。

(吕维纯)

同分异构体

(isomer) 简称异构体。为具有相同的分子式而分子中原子的排列不同的化合物。这种现象称为同分异构现象。

有机化合物中的同分异构体分为构造异构和立体异构两大类。具有相同的分子式而分子中原子或基团连接的顺序不同者，称构造异构。在分子中原子的结合顺序相同而原子或基团在空间的相对位置不同者，称立体异构。构造异构和立体异构又进一步分为：

构造异构	{	链异构
		位置异构
		官能团异构
立体异构	{	构型异为 { 顺反异构(见顺序规则)
		旋光异构
		构象异构(见分子的构象)

参考书目

陆乾生、宋永安编：《有机化合物的异构现象》，人民教育出版社，北京，1980。

(戴萃辰)

同分异构现象

(isomerism) 见同分异构体。

同晶型现象

(isomorphism) 几种物质能形成晶形相同的或完全相似的晶体的现象。这种晶体是由结构相似的基元作相似排列而形成的。1819 年 E. 米切利希首先观察到磷酸二氢钾、砷酸二氢钾、磷酸二氢铵具有同晶型现象。当两种物质的晶体结构和几何性质都相同，但相应的原子或离子对换了位置时，则称为反同晶型现象。同晶置换法是蛋白质单晶体 X 射线结构测定中的常规方法，它测量两种或两种以上的同晶型晶体的 X 射线反射强度，由此推出相位，以确定蛋白质的空间结构。

(傅亨)

同位素

(isotope) 同一元素中具有不同质量数的一些原子品种。isotope 一词来源于希腊文 Iso- (相同) s (位置), 1913 年由英国放射化学家 F. 索迪提出。他根据对于天然放射系各种核素的化学性质的研究, 于 1910 年最先提出放射性同位素的概念。

1899 ~ 1900 年 R. B. 欧文斯和 F. E. 多恩先后在钍和镭的化合物中发现了钍射气和镭射气, 它们都是氦的同位素。1900 年 W. 克鲁克斯在铀化合物中发现铀 X_1 , 它是钍的同位素。但是, 最早发现的这些同位素事例并未引起人们的注意。

1905 ~ 1906 年, 放射化学家在寻找元素镭的母体时发现了放射性元素鐳 (^{230}Th)。美国化学家 B. B. 博尔特伍德在研究它的化学性质时发现它和钍很相似, 一旦混合就无法再将它们分开。另一些化学家重复这一工作, 同样证明无法分离。后来陆续发现许多类似的事例, 如射钍 (^{228}Th) 不能与钍分开、新钍 1 (^{228}Ra) 不能与镭分开。按当时比较普遍的观点, 这些新发现的放射元素与已知元素的化学性质近似, 最可能的原因是这些元素中存在着新的元素系 (象镧系一样)。但是有一些化学家认为: 几种无法用化学方法分离的放射性元素可以排列在元素周期表的同一位置, 不论这一位置是空着的, 还是已被元素占有的, 因此称它们为同位素。

同位素概念既证明了元素周期律的正确性, 又修正了道尔顿的原子学说。质谱技术建立以后, 证明稳定元素中普遍存在同位素现象。

同位素的化学性质近似, 是同位素示踪方法的依据。这种方法在科学研究、工农业生产和医疗方面有着重要用途。近代分析方法证明: 各种同位素性质之间存在微小差别, 由此可以实现同位素的分离。但这种微小差别在示踪方法中一般可以忽略。(见同位素化学)

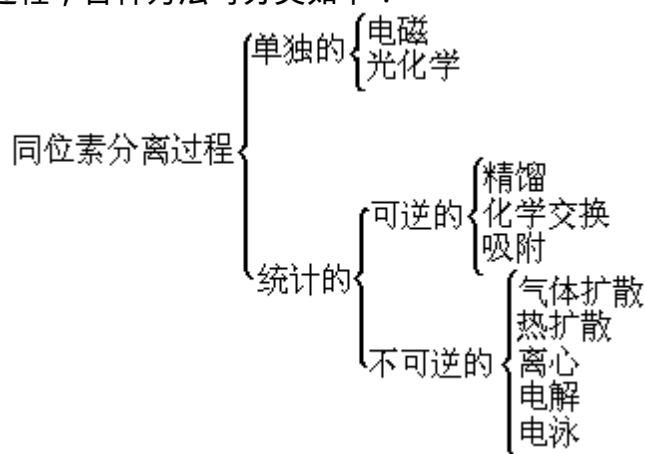
(吕维纯)

同位素分离

(isotope separation) 将某元素的一种或多种同位素与该元素的其他同位素分离或富集的过程。同位素的发现依赖于同位素分离的实现。直至 20 世纪 30 年代初, 同位素分离的目的主要是为了分析、研究元素的同位素组成。1931 年发现重氢后, 建立了重水生产工厂。在 H.C. 尤里提出同位素化学交换的理论后, 建立了各种化学交换法分离同位素的装置。40 年代以来, 由于核工业的需要, 同位素分离技术得以长足发展。铀 235、重水、锂 6、硼 10 以吨量级生产, 并建立了大规模分离同位素过程的级联理论。碳 13、氮 15、氧 18、硫 34 等以千克量生产, 主要作示踪原子。

方法分类 各种分离混合物的方法均可用来分离同位素, 根据分离原理可以分为五大类: 根据分子或离子的质量差而进行分离的电磁法、离心法等; 根据分子或离子的运动速度不同而进行分离的扩散、热扩散、分子蒸馏、电泳法等; 根据热力学同位素效应而进行分离的精馏法、化学交换法、气相色谱法、超流动性法等; 根据动力学同位素效应而进行分离的电解、光化学法、激光法等; 根据生物学同位素效应而进行的分离。

根据分离过程, 各种方法可分类如下:



对于统计的分离过程, 单级分离系数 a_0 偏离 1 的程度是衡量分离效率的标准。对于二元同位素混合物, 要分离的同位素浓度为 N (摩尔分数), 一次单元分离操作后分离为两部分 (1 和 2) 后, 分离系数定义为:

$$a_0 = \frac{N_1 / (1 - N_1)}{N_2 / (1 - N_2)}$$

几种元素同位素的各种分离方法的 a_0 值见表。

各种同位素分离方法的分离系数 a_0 值

分离方法	H、D	¹⁴ N、 ¹⁵ N	²³⁵ U、 ²³⁸ U
精馏	1.05 ~ 1.7	1.008	1.0000
化学交换	3	1.045	1.001
气体扩散	1.23	1.029	1.0043
热扩散	1.09	1.005	~ 1.000
离心	1.019	1.019	1.058

为使同位素有效分离，须将单级分离操作串联，以实现多级过程。为缩短平衡时间，降低能耗，建立了同位素分离的级联理论。

分离方法 气体扩散法又称孔膜扩散法。根据同位素分子通过孔膜（孔径约 0.01 ~ 0.03 微米）扩散速度的不同来分离同位素。结果，轻同位素富集在隔膜一侧，重组分富集在隔膜的另一侧。扩散法是分离铀 235 的主要方法，以六氟化铀为原料，分离系数 $\alpha = 1.0043$ ，由几千个级组成级联以生产浓缩铀。（见铀同位素分离）

电磁分离法 它的工作原理与质谱法（见质谱学）相类似。经第一次分离即可得到高富集的同位素，但产量很小，早期曾用于生产浓缩铀，后来主要用于生产克量级的重同位素，供科研使用。

热扩散法 当组成均匀的气体或液体混合物中有温度梯度时，轻组分将富集在热区而重组分将富集在冷区，这就是热扩散效应。热扩散法就是根据这一效应发展起来的。常用的装置为热扩散柱，其工作原理如图所示。将欲分离的同位素混合物放在两个垂直的同心圆管中间，内管加热，外壁冷却。由于热扩散效应，轻组分在热壁表面附近富集，重组分在冷壁表面富集，同时内壁附近气体受热上升，外管内壁附近气体因冷却下降。由于热对流的结果，富集了的轻组分气体和重组分气体经多次逆流接触，使得简单热扩散效应效果倍增。热扩散柱结构简单，操作方便，应用范围广泛，是实验室中分离轻同位素的主要手段。

质量扩散法 根据同位素混合物的不同组分在第三种气体（称为分离剂）中扩散速度的不同来分离同位素。单级分离效率甚低。为得到高效分离，必须采用级联式质量扩散柱。此法适用于小规模的中等原子量元素的同位素分离。

离心法 根据质量不同的气体分子在离心场中的平衡分布不同来分离同位素。离心法的分离系数与绝对质量差有关，因此该法对分离重同位素（特别是铀 235）有利。离心法单级分离系数高，最高可达 1.5 ~ 2，因此，生产浓缩铀 235 需要级数少。但单台离心机处理物料量小，需要大量离心机并联工作。由于超速离心技术的发展，离心法分离铀同位素可与扩散法竞争，并已建立了中间工厂。

精馏法 元素各同位素及其化合物的蒸气压有差别，可以用精馏法分离同位素。精馏的分离系数等于被分离二组分纯蒸气压之比，并且随温度的降低和分子量的减少而增加。由于精馏法的工艺成熟、方法简单可靠，一些轻同位素多用此法来生产，如用低温精馏一氧化碳、一氧化氮、三氯化硼来生产碳 13、氧 18、氮 15、硼 10 等同位素。工业上也曾用水的精馏来生产吨量级的重水。精馏法已用于将双温法生产的浓度约 15% 的重水富集到高于 99.8 %。

化学交换法 同位素化学交换法是分离轻同位素的一种特殊方法。它是基于在同位素化学交换反应中，同位素在各反应分子间的分布不是等几率的。工业上大量生产重水，就是利用硫化氢和水之间的同位素交换反应。由于轻元素同位素分子间的零点能相差大，交换反应的分离系数大，而且交换过程在热力学平衡条件下进行，能量消耗小。因此，化学交换法在轻同位素生产中占重要地位。一些重要的同位素如氘、氮 15、硼 10、锂 6 都用此法生

产。

电解法 根据一元素各同位素在电极上析出速度的不同来分离同位素。电解水时，氢同位素气和氘的分离系数在 3~12 之间。电解分离系数受电极材料、电极表面状况、电流密度和温度等因素的影响。工业上最初生产重水就是用电解法。氢以外其他元素的同位素在电解时分离系数都接近 1，因此用电解法生产的实用价值不大。

光化学法 由于同位素核质量的不同，使原子或分子的能级发生变化，从而引起原子或分子光谱的谱线位移。光化学法就是利用同位素分子在吸收光谱上的这种差异，用一定频率的光去激发同位素混合物中的一个组分，而不激发其他组分，然后利用处于激发态的组分和未激发组分在物理或化学性质上的不同，在激发态原子或分子能量未转移之前，采用适当的方法把它们分离出来。在激光出现以前，人们就利用光化学法分离汞同位素。60 年代激光出现以后，由于激光具有单色性、强度高和连续可调等特点，使激光同位素分离成为激光应用的一个重要领域，已在实验室范围内成功地分离了十几种同位素。铀 235 的激光分离很受重视，无论原子法或分子法在实验室都已取得结果。原子法是在高温下得到铀蒸气，再通过两步光激发使 ^{235}U 电离成 $^{235}\text{U}^+$ ，然后用负电场将 $^{235}\text{U}^+$ 和未电离的 ^{238}U 分离。分子法是用惰性气体将气态 UF_6 稀释后，经过超声绝热膨胀，使 UF_6 的温度降至 30~50K，从而得到良好的同位素谱线位移，再用激光将 $^{235}\text{UF}_6$ 激发和电离，而与 $^{238}\text{UF}_6$ 分离。（参此外还有喷嘴分离法、等离子体法、电泳法、分子蒸馏法、离子交换法、溶剂萃取法、气相色谱法、生物法等。

参考书目

H.London, ed., Separation of Isotopes, George Newnes, London, 1961.

S.维拉尼著，陈聿恕等译：《同位素分离》，原子能出版社，北京，1983。（S.Villani, Isotope Separation, American Nuclear Society, Hinsdale, 1976.）

（顾镇南 郭正谊）

同位素丰度

(abundance of isotopes) 以原子百分数表示的地壳中某种元素各同位素的相对含量。例如，氧的同位素 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 的原子百分数即同位素丰度(%)为 99.76、0.04 和 0.20。自然界中氟、钠、铝、……等 21 种元素都只有一个同位素，因此 ^{19}F 、 ^{23}Na 、 ^{27}Al 、... 的同位素丰度为 100%。

某元素的同位素丰度一般是固定的，可是用非常准确的同位素分析法发现，元素的同位素丰度因来源不同而有某些出入，通常有一个暂定的平均值。如 ^{10}B 的丰度为 20.316 ~ 19.098%，暂定平均值为 20.0%。这种差异对轻元素较为明显。

同位素丰度有以下规律：原子序数在 27 号以前的元素中，往往有一种同位素的丰度占绝对优势。如 ^{14}N 为 99.64%， ^{15}N 为 0.36%。大于 27 号的元素同位素的丰度趋向于平均，如锡的 10 种天然同位素中丰度最大的是 ^{120}Sn ，为 32.4%。原子序数为偶数的元素中，往往是偶数中子数同位素的丰度大。如硫的天然同位素中， $^{32}_{16}\text{S}$ 的丰度为 95.02%。

(严宣申)

同位素化学

(isotope chemistry) 研究同位素在自然界的分布、同位素分析、同位素分离、同位素效应和同位素应用的化学分支学科。

简史 19 世纪末, 由于电子、X 射线和放射性的发现, 人类的认识能深入到原子内部。通过对放射性的研究, 不仅发现了钋、镭、锕等放射性元素, 还从这些放射性元素中分离出 30 多种新的放射性“元素”, 多到周期表中没有可以容纳它们的空位, 而且有些放射性不同的新元素在化学性质上完全相同, 彼此无法分开, 以致在当时引起怀疑: 周期表对放射性元素是否适用? 通过对这些事实的进一步研究, 1913 年 F. 索迪和 K. 法扬斯同时发现放射性元素位移规律, 并提出同位素的概念, 从而解决了许多新元素在周期表上的位置问题, 并用同位素概念说明了它们之间的依存变化关系。

1913 年 J.J. 汤姆孙和 F.W. 阿斯顿在用磁分析器研究氖时, 发现了氖的两种同位素——氖 20 和氖 22。这是第一次发现稳定同位素。1919 年阿斯顿制成质谱仪, 随后他在 71 种元素中, 发现了 202 种同位素, 并测定了各同位素的丰度。1920 年 G.C. de 赫维西和 L.K. 策希迈斯特研究了同位素交换反应。1931 年 H.C. 尤里等发现重氢; 1933 年 G.N. 路易斯等用电解法制得纯重水; 1934 年挪威利用其廉价水电能建立了第一座重水工厂。1942 年美国建造了电磁分离器并分离出铀 235; 1943 年美国又建立了三座六氟化铀气体扩散工厂生产铀 235; 1944 年美国橡树岭国家实验室首先生产了千克量的铀 235, 并制造了第一颗原子弹。

重水既是建造反应堆的重要原料, 又是热核燃料和热核武器的原料。第二次世界大战后, 一些国家竞相研究生产重水的新方法, 其中硫化氢双温交换法、液氢精馏法等都实现了工业化生产。

从 50 年代开始, 为了寻找更好的同位素分离方法, 不断把科学技术新成就应用到同位素分离技术中。例如, 60 年代的色谱法和 70 年代开始的激光法分离同位素的研究, 都取得了突破性进展。到 80 年代中期, 世界上用同位素分离法生产的同位素主要有: 氘、氚、氦 3、锂 6、硼 10、碳 13、氮 15、氧 18 和铀 235 等。其中, 重水的年产量以千吨计。例如, 世界上最大的重水生产国加拿大, 用双温交换法生产重水, 1982 年的年生产能力已达 4000 吨。硼 10 的世界年产量则以百千克计。随着核科学技术的发展, 特别是核武器的研制和核电站的发展, 更加推动了同位素化学的发展。

研究内容 同位素化学的主要研究内容包括同位素的分布、同位素分析、同位素分离、同位素效应。

同位素的分布 同位素分布规律的研究有以下四个方面: 同位素稳定性规律, 研究地球上存在的 300 多种核素的稳定范围和稳定性规律 (见稳定同位素); 同位素丰度, 研究地球物质中各种元素的同位素丰度的一般规律; 地球上同位素分布的涨落, 在自然界中, 元素不论是游离状态还是化合状态, 其同位素组成基本是恒定的, 其涨落规律是同位素化学的研究课题之一; 元素的起源和演化, 为了弄清宇宙中各种同位素分布规律, 就必须研究元素的起源和演化过程。

同位素分析 用于同位素分析的方法有: 质谱法 (见质谱学), 是最重要的同位素分析法, 不仅精密度高, 而且可分析同位素的种类也多。光谱法, 用于分析氘的精密度达 0.0002%, 可与质谱法相比; 是分析氮 15 最

方便的方法，已有专门的光谱仪生产；分析铀 235 和铀 238 则须用大型光栅摄谱仪。气相色谱法，用于分析氦、氖，迅速而灵敏，可测全部浓度范围的氦含量。核磁共振谱法，用于测量浓重水中的微量氘，精密度可达 $\pm 0.01\%$ ，也可用于分析碳 13、氮 15 等同位素。中子活化分析，可用于测定硼 10、锂 6 和铀 235 等同位素。水的同位素分析，在同位素分析中占有独特地位，这不仅出于控制重水生产流程的需要，也为了解决在同位素地球化学以及其他用氘和氧 18 示踪的研究工作中的问题。水同位素分析中最有实效的方法是密度法，不仅仪器设备简单，而且测量精度很高，此外还有红外光谱法。

同位素分离 根据分离原理可分为五类：根据分子或离子的质量差进行分离，有电磁法、离心分离等方法。根据分子或离子运动速度的不同进行分离，有孔膜扩散、质量扩散、热扩散、喷嘴扩散、分子蒸馏、电泳等方法。根据热力学同位素效应进行分离，有精馏、化学交换、气相色谱、离子交换、吸收、溶剂萃取、分级结晶、超流动性等方法。根据动力学同位素效应进行分离，有电解法、同位素化学交换法、光化学法、激光分离法等。

根据生物学同位素效应进行分离。（见同位素分离、铀同位素分离）

同位素效应 可分为四个研究方面：光谱同位素效应，因同位素核质量的不同使原子或分子的能级发生变化，从而引起光谱谱线位移。这一效应不仅用于分析同位素，更重要的是用于研究分子结构。热力学同位素效应，同位素的质量差别越大，其物理、化学性质的差别也越大，是轻同位素分离的理论基础。动力学同位素效应，同位素的取代使反应物的能态发生变化，可引起化学反应速率的差异。此效应能用于分离同位素、研究化学反应机理和溶液理论。生物学同位素效应，在生物学同位素效应中，以氘的效应最为显著，尚未观察到碳 13、氮 15 和氧 18 等生命重要元素的重同位素有显著的生物学同位素效应。（见同位素效应）

同位素应用 主要是利用化学合成法、同位素交换法和生物合成法等制备标记化合物，以及标记化合物在化学、生物学、医学和农业科学研究中的应用。

参考书目

布罗德斯基著，杨承宗等译：《同位素化学》，科学出版社，北京，1956。（ $X_{\text{umu}} u m n$ ，1952.）

郭正谊编著：《稳定同位素化学》（无机化学丛书，第 17 卷），科学出版社，北京，1984。

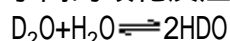
（张志尧 郭正谊）

同位素交换

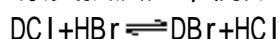
(isotopic exchange) 两种同位素原子在两个不同分子或离子间或一个分子的不同位置上的化学交换，以及两种同位素分子在不同聚集态之间的交换。

类型 同位素交换反应类型主要分为三种：

不同取代级的同位素分子间的歧化反应，例如：

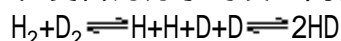


不同分子间的简单同位素交换反应，例如：

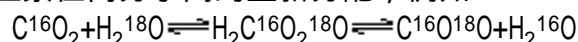


复杂的同位素交换反应，在不同的分子间或不同的基团间发生同位素交换，而又有不同的同位素取代级。例如， D_2O 与甲苯之间的氘同位素交换中，水分子中的氘可以与甲基上的氢或苯环上的氢（又分邻、间、对位）发生同位素交换。同位素交换反应是可逆的，并且和一般的化学反应一样，其反应进行的程度可用平衡常数来表示。这是等分子反应，而且反应前后化学组分不发生变化，仅同位素的浓度在各化学组分之间重新分配。

机理 同位素交换反应机理主要分为：电离机理，进行同位素交换的分子先解离成离子或自由基，在复合为分子时发生同位素的重新分配，例如：



缔合机理，进行同位素交换反应的分子缔合，生成中间配合物。如果不同的同位素原子在此配合物中是等价的，并且是公用的，则中间配合物再分解时就产生同位素在两分子间的重新分配，例如：



同位素交换反应的速率与分子的结构有关，有的可以在瞬间完成，有的则需要在催化剂的作用下（或高温下）才能缓慢地进行。例如，甲酸中羧基上的氢与 D_2O 在瞬间就交换了；而甲基上的氢在 100 时要经过几天才能交换 10%。

同位素交换反应已用于揭示化学反应机理及分子结构和性质的研究中，还广泛用于轻元素的同位素分离中。

(顾镇南)

同位素稀释法

(isotope dilution method) 用放射性同位素(或稳定同位素)作指示剂(见同位素),进行化学分析的一种方法。它是将一定量已知放射性比活度(对稳定同位素则为丰度)的同位素或标记化合物(见放射性标记化合物)与待测元素或化合物混合均匀交换完成后,用化学方法分离,按其比活度(或丰度)的改变,计算待测物含量的方法。

该法由 G.C.de 赫维西于 1932 年首次提出。它的特点是不需要将待测物全部定量地分离出来,而只需要分离出一部分纯物质,测定其比活度即可。

原理 已知放射性指示剂的放射性活度为 A_0 , 载体重量为 w_0 , 则其放射性比活度 a_0 为:

$$a_0 = A_0 / w_0 \quad (1)$$

将此指示剂加到重量为 w_x 的待测物中, 则比活度变为:

$$a_x = A_0 / (w_0 + w_x) \quad (2)$$

由上述两式得出:

$$w_x = w_0 (a_0 / a_x - 1) \quad (3)$$

式(3)为同位素稀释法的基本表达式。式中 a_0 和 w_0 是已知的, 只要求出 a_x , 就能算出 w_x 。比活度为放射性活度与载体重量之比, 由于不是绝对量, 因此可以通过分出 $w_0 + w_x$ 中的一部分 w_1 , 测其放射性活度 A_1 而求出:

$$a_x = A_0 / (w_0 + w_x) = A_1 / w_1 \quad (4)$$

同位素稀释法的优点是避免了复杂混合体系定量分离、纯化的困难。

所用的分离方法, 除沉淀法外还有溶剂萃取、离子交换、色谱分离、蒸馏等方法。同位素稀释法的准确度主要取决于: 所加指示剂的纯度和比活度、分出待测物的纯度和比活度、指示剂稀释的程度等。

主要方法 根据不同的分析对象和条件, 在上述直接同位素稀释法的基本原理的基础上, 已发展成为多种具体的方法, 如反同位素稀释法、双同位素稀释法、饱和分析法和亚化学计量同位素稀释法等, 从而提高了分析的灵敏度, 扩大了应用的范围。

反同位素稀释法将稳定同位素加到含有放射性同位素的待测样品中, 通过同位素稀释法求出样品中载体含量。

双同位素稀释法 测定放射性样品 *A 的重量 w (比活度 a_0 也未知) 的例子如下: 先将样品平分为两份, 每份中 *A 的重量为 w_x , 即 $w = 2w_x$; 分别加入不同量的非放射性载体 A, 重量为 w_1 和 w_2 ; 充分搅匀后分离, 测定比活度 a_1 和 a_2 , 则得:

$$a_0 w_x = a_1 (w_1 + w_x)$$

$$a_0 w_x = a_2 (w_2 + w_x)$$

解上述方程可得:

$$w_x = (a_2 w_2 - a_1 w_1) / (a_1 - a_2)$$

由此可以求出 *A 的重量 w 。

亚化学计量分析 从标准溶液和经同位素稀释的样品溶液中, 利用适当的方法在严格相同的条件下分离出少量等量物质后, 通过测定其放射性活

度来计算待测样品含量。

饱和分析法 为测定极微量生理活性物质的一种特殊的同位素稀释法，包括放射性免疫分析法、竞争放射分析法、放射受体分析法等。1959年 R.S. 耶洛首先提出的放射性免疫分析是利用抗原抗体反应的特异性和放射性物质的高探测效率测定抗原的方法。用此方法能测定蛋白激素、免疫球蛋白、酶等大分子蛋白质和低分子量的甾体激素、环核苷酸、抗生素等药物在血中的浓度。（见放射免疫分析法）

应用 同位素稀释法已广泛用于生物化学方面，如维生素、抗生素等复杂物质的分析；有机化学方面，如氨基酸、脂肪酸、杀虫剂、聚合物等复杂混合物的分析；无机化学方面，特别是对性质类似不易分离的希土元素的定量测定。

参考书目

A.C. Wahl, ed., *Radioactivity Applied to Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1951.

（刘伯里 金昱泰）

同位素效应

(isotope effects) 由于质量或自旋等核性质的不同而造成同一元素的不同位素原子(或分子)之间物理和化学性质有差异的现象。同位素效应是同位素分析和同位素分离的基础。它在化学结构基本不变的情况下引起物理、化学常数的改变,因此能更深入地揭示物质微观结构与性质之间的关系。

对于氘、重水等重要的轻元素同位素及其化合物的宏观物理常数,在 20 世纪 30 年代虽已作了普遍测定,至今仍不断补充和修正。50 年代测定了诸如 D_2O 的键长、键角等微观结构数据。70 年代以来,开始深入到同位素取代异构分子的研究。动力学同位素效应的研究也深入到生命过程的研究中。同位素效应可分为光谱同位素效应、热力学同位素效应、动力学同位素效应和生物学同位素效应。

光谱同位素效应 同位素核质量的不同使原子或分子的能级发生变化,引起原子光谱或分子光谱的谱线位移。核自旋的不同,引起光谱精细结构的变化。如果分子中某些元素一部分被不同的同位素取代,从而破坏了分子的对称性,则能引起谱线分裂,并在红外光谱和并合散射光谱的振动结构中出现新的谱线和谱带。早期研究中曾通过分子光谱和原子光谱发现新的同位素和进行同位素分析。后来光谱同位素效应主要用于研究分子的微观结构。

热力学同位素效应 同位素质量的相对差别越大,所引起的物理和化学性质上的差别也越大。对于轻元素同位素化合物的各种热力学性质已作过足够精密的测定。热力学同位素效应研究中最重要,是同位素交换反应平衡常数的研究,已在实验和理论方面进行了大量工作。蒸气压同位素效应也很重要,已可半定量地进行理论计算。热力学同位素效应是轻元素同位素分离的理论基础,也是稳定同位素化学的主要研究内容。

动力学同位素效应 在化学反应过程中,反应物因同位素取代而改变了能态,从而引起化学反应速率的差异。1933 年 G.N. 路易斯等用电解水的方法获得接近纯的重水,证实同位素取代对化学反应速率确有影响。

大多数元素的动力学同位素效应很小,但对于氘和氚,动力学同位素效应较大,它们的分离系数 $=k_H/k_D$ 可以达到 2~10 左右,式中 k 为化学反应速率常数。

早期动力学同位素效应是用经典的碰撞理论来解释的。1949 年 J. 比格尔艾森建立了动力学同位素效应的统计理论。在溶液中进行的化学反应,由于溶剂的同位素取代,而产生溶剂同位素效应。动力学同位素效应是分离同位素的重要根据之一,还可用来研究化学反应机理和溶液理论。

生物学同位素效应 1933~1934 年,路易斯首先试验了烟草种子在重水中的发芽情况,发现随着重水浓度增高,发芽速度迅速降低;后来又发现,蝌蚪、金鱼在浓重水中迅速死亡。大麦粒在发芽时优先吸收轻水,剩液中富集了重水;锂被酵母吸收后,也可以富集锂 6。以上均表明发生了同位素的生物学分离。

在生物学同位素效应中,以氚的效应最为显著。一般认为,在重水中生化反应速率减慢,对于大的机体,重水的作用往往是局部的,从而破坏了整体的代谢机能,导致病态以至死亡。

参考书目

郭正谊编著:《稳定同位素化学》(无机化学丛书,第 17 卷),科学出

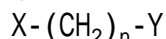
版社，北京，1984。

(顾镇南 郭正谊)

同系列

(homologous series) 在分子结构式上相差一个或若干个某种原子团(或复合体)的化合物,互为同系物,这一系列的化合物,就构成一个同系列。其通式为: XA_nY 。X、Y 称为端基, A 为链单元或链节, n 为自然数,称为同系序数。链单元与端基 X 和 Y 之间,可以是单键、双键或叁键,链单元可以是任何原子团。同系物可指脂肪族同系物、同烯系物、同苯系物等各类有机结构。

早期的同系列概念是狭义的,即指以通式:

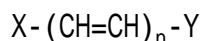


代表的化合物互为同系物,构成一个同系列。式中 X 和 Y 为各种官能团或原子, n 为自然数。按照这个定义,所有简单的脂肪族化合物都可以用这个通式概括起来,例如甲烷、乙烷、正丙烷、正丁烷……,其分子结构可用下列通式表示:

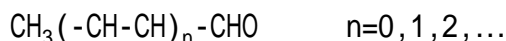


它们互为同系物,构成一个同系列。同系物中的某些性能是大同小异且依次递变的,这就是同系原理。

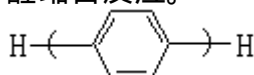
20 世纪 30 年代,共轭烯类化合物的同系列现象引起人们的注意,提出了同烯系物,即通式为:



的一系列化合物;并发现不论 n 为何值, X 和 Y 之间的相互影响与它们直接相连时相同,即所谓插烯原理。例如,乙醛、2-丁烯醛、2,4-己二烯醛……可用下列通式表示:



它们构成一个同烯系列。众所周知,在乙醛中,由于醛基的影响,甲基比较活泼,可以进行许多活泼氢的典型反应,例如醇醛缩合反应。2-丁烯醛、2,4-己二烯醛中的甲基,虽与醛基之间隔了几个烯键,但仍表现出活泼的性质,如丁烯醛中的甲基也能发生醇醛缩合反应。



同样,苯、联苯、对三联苯等,构成一个联苯系列,可用左面通式表示。

同系列中,由于其分子结构是有规则地改变的,其物理化学性质的变化也呈现一定规律。19 世纪后半叶以来,许多科学工作者为了寻找同系物间性能递变的定量规律,测定了大量的性能数据,总结出许多经验公式。这些工作不但丰富了人们对同系物结构性能关系的认识,能够比较精确地预测同系物的性能,而且对某些有机物如染料、药物等的生产也起了重要的指导作用。

参考书目

蒋明谦著:《有机化合物的同系线性规律》,科学出版社,北京,1980。

(胡惟孝)

同质多糖

(homopolysaccharides) 由一种单糖缩合、失水组成的多糖。一般同质多糖有一个固定的化学结构，各种不同来源的多糖，其分子量可以在一定范围内变化，甚至同一个来源的多糖的分子大小也不同。生物体内的大多数多糖是由酶促合成的。常见的同质多糖见表。

常见的同质多糖

同质多糖	糖成分	键联方式	功能	来源
纤维素	葡萄糖	, 1 4	结构成分	整个植物界
直链淀粉	葡萄糖	, 1 4	食物贮存	玉米、土豆、稻米、淀粉
甲壳素	N-乙酰基葡萄糖胺	, 1 4	结构成分	昆虫和甲壳类动物骨架
菊粉	果糖	, 2 1	食物贮存	菊芋、菊苣
木聚糖	木糖	, 1 4	结构成分	陆生植物
肝糖	葡萄糖	6 1 ,	能量的贮存	人和动物体内的肝、肾、骨骼和心肌
葡聚糖	葡萄糖	, 1 6 4 1 ,	未知	初生态细菌
琼脂	半乳糖	, 1 3	结构成分	海洋生物

(陆德培 张滂)

同质异能素

(nuclear isomer) 具有相同质量数和原子序数而处于不同核能态的一类核素。另一种定义是：同一核素中具有较长寿命 ($> 10^{-12}$ 秒) 的几种能量状态。过去在核素的左上角质量数后加 m 来表示；新国际标准则将 m 加在核素符号的右上角, 如 $^{60}\text{C}_0$ 的同质异能态为 $^{60}\text{C}_0^m$ 。isomer 一词来源于希腊文 Iso- (相同) μ s (部分)。这个词在化学中最初用来表示氰酸 (HOCN) 和雷酸 (HONC) 这类物质, 中译名为同分异构体, 是 1836 年 J.J. 贝采利乌斯提出的; 1936 年 L. 迈特纳将它运用于核科学中。F. 索迪于 1917 年最先提出同质异能素的同质异能素组的衰变类型图概念。并采用同重同位素或高级同位素这些名词。1921 年 O. 哈恩首先在铀放射系中发现 ^{234}Pa (UZ), 证明同质异能素 $^{234}\text{Pa}^m$ (UX₂) 和 ^{234}Pa (UZ) 的存在。1935 年 . . 库尔恰托夫等在人工放射性核素中发现了 $^{80}\text{Br}^m$ 。

同质异能素组衰变的类型有以下四种(见左栏图, IT 为同质异能跃迁):
简单的, 如 $^{113}\text{In}^m$ 和 ^{113}In ; 遗传相关的, 如 $^{46}\text{Sc}^m$ 和 ^{46}Sc ; 独立的, 如 $^{84}\text{As}^m$ 和 ^{84}As ; 亚稳态分支的, 如 $^{82}\text{Br}^m$ 和 ^{82}Br 。处于激发态的核素通常能很快放出光子而转变为基态, 寿命约 10^{-12} 秒或更短, 但某些激发态可以存在更长时间, 它们称为亚稳态。它们也可能按其他方式衰变(如 α 衰变)。两种衰变方式之间存在着竞争。

(吕维纯)

同质异位素

(isobar) 具有相同质量数和不同质子数的一类核素，也称为同量素或异序同量素，如 $^{14}_6\text{C}$ 和 $^{14}_7\text{N}$ 。1918年由英国化学家A.W.斯图尔德提出。

isobar 一词来源于希腊文 Iso- (相同) s (重量) 。

如果一对同量素中一个核素的质子数比另一个大 1 或小 1，则合称为镜核。质量数为奇数的镜核称为维格纳核。

(吕维纯)

同中子异位素

(isotone) 具有相同中子数 N 和不同质子数 (原子序数) Z 的一类核素, 如 ${}^{14}_6\text{C}$ 、 ${}^{15}_7\text{N}$ 、 ${}^{16}_8\text{O}$ 等。1934年美国科学家J.古根海默首先提出这个名词, 同位素 isotope 中质子 (p) 数相同, 同中子异位素中中子 (n) 数相同, 所以在 isotope 中用 n 替换 p 构成此词。因为核力作用同等地存在于质子和中子之间, 所以同中子异位素与同位素在核物理学中起着同等的作用。

(吕维纯)

桐油

(tung oil) 由生长在温带和亚热带的落叶乔木油桐(桐油树的学名)的果实经脱壳、粉碎、蒸炒、压榨所得的淡黄色以至黄褐色、具有特殊臭味的粘稠液体。原产于中国,故又称中国桐油。中国的桐油自1876年出口起,一直在国际市场享有盛誉。

桐油的主要成分为桐油酸(又称桐酸)的甘油酯。桐油酸的分子式自1876年由克洛厄兹开始研究后,直至1925年才由J.伯塞肯和H.J.雷文斯韦确定为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。桐酸由于三个共轭双键的空间排列,应有八种几何异构体,但至今在自然界只发现有 型和 型两种。1951年D.H.惠勒根据热聚合动力学的研究结果提出 -桐酸为顺,反,反型, -桐酸为反,反,反型,后为光谱实验所证实。

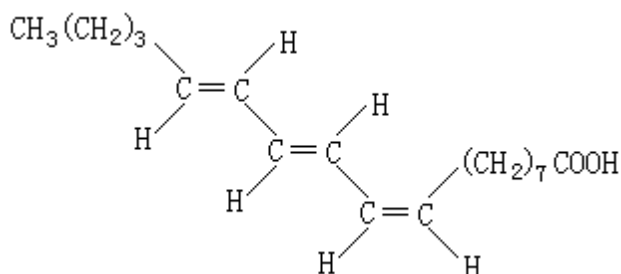
桐油的密度为 $0.9360 \sim 0.9440$ 克/厘米³(25),折射率(20)为 $1.5030 \sim 1.5260$,皂化值为 $188 \sim 196$,碘值为 $154 \sim 176$ 。

桐油由于含有72~78%以上的具有三个共轭双键的桐酸,因而具有自动氧化、热聚合、快干等特性,在天然植物油中它的快干、防水性能,远较亚麻仁油等为优,是极佳的干性油。它具有重要的经济价值,一向是制造涂料的主要原料,大量用于建筑、机械、船舶、车辆、武器、日用品等方面的防水、防腐和防锈;在电器生产方面,电视机、录像机等所用的集成电路板,一般均须使用具有特优绝缘性和柔软性的桐油作绝缘涂层。

(叶作舟)

桐油酸

(eleostearic acid) 又称桐酸。为一种脂肪酸，系统命名为顺，反，反-9,11,13-十八碳三烯酸。为桐油中所含脂肪酸的主要成分，占甘油酯中脂肪酸总含量的 87%。桐油由油桐的种子中榨取，油桐包含大戟科中的两种同属植物，即罌子桐和木油树，皆广泛分布于中国长江沿岸及其以南地区。



桐油酸的熔点 49°C ，沸点 235°C （12 毫米汞柱），同时分解，相对密度 0.9028（50/4）。桐油酸受光或热作用，或在贮存过程中，可部分转化成反，反，反式异构体，因此天然存在的称为 体，而后者称为 体。体的熔点为 $71\sim 72^\circ\text{C}$ ，沸点 188°C （1 毫米汞柱），相对密度 0.8839（80/4）。桐油酸中的三个双键是共轭的，因此易与顺丁烯二酸酐发生二烯加成反应而形成加成的环状产物。桐油酸氢化则生成硬脂酸；与溴作用生成四溴化物，其熔点 115°C ，但在紫外光照射下则生成六溴化物。桐油为油漆和涂料的重要原料。

（戴乾園 李廷书）

铜

(copper) 一种化学元素，化学符号 Cu，原子序数 29，原子量 63.546，属周期系 IB 族。铜为最重要的非铁金属之一。

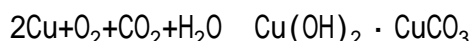
发现 铜在古代即已发现。埃及在约公元前 5000 年开始利用红铜(即自然铜)，公元前 3500 年会制青铜。中国在约公元前 3000 年的新石器时代晚期开始使用红铜和青铜。

存在 铜在自然界中分布极广，在地壳中含量居第 22 位。自然界存在的铜矿有三种形式：自然铜(参见彩图插页第 18 页)、硫化矿和氧化矿。铜的硫化矿有辉铜矿(Cu₂S)、靛铜矿(CuS)、黄铜矿(CuFeS₂)等。氧化矿有赤铜矿(Cu₂O)、黑铜矿(CuO)、孔雀石[Cu(OH)₂·CuCO₃]、胆矾(CuSO₄·5H₂O)和硅孔雀石(CuSiO₃·2H₂O)等，大都是含铜 1% 的低品位矿，少数品位较高。硫化矿含锌、铅、铁、银、硒、碲、金等杂质；氧化矿含硅、钙、镁、铝等杂质。铜有两种天然稳定同位素，它们是铜 63 和铜 65。

物理性质 铜为淡红色金属，质地坚韧、有延展性；热导率和电导率都很高；熔点 1083.4±0.2，沸点 2567，密度 8.92 克/厘米³。在 20℃ 时，铜的热导率是 397 瓦/(米·开)；电阻率是 1.6730×10⁻⁶ 欧·厘米，其电导率是银的 94%；有顺磁性。铜的机械性能与物理状态有关，也受温度和晶粒大小的影响。热轧铜抗拉强度为 22.5 千克力/毫米²，屈服强度为 7.03 千克力/毫米²，伸长率是 45%；冷轧铜的断面减缩 70% 后抗拉强度增加到约 40.1 千克力/毫米²，伸长率降至 4%。

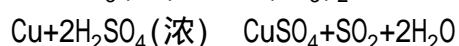
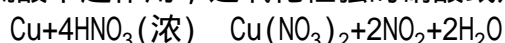
铜能与锌、锡、铅、锰、钴、镍、铝、铁等金属形成合金。主要分成三类：黄铜是铜锌合金，青铜是铜锡合金和铜铝合金，白铜是铜钴镍合金。主要成分见表。

化学性质铜的电子构型为 (Ar) 3d¹⁰4s¹，氧化态+1、+2、+3。铜的化学性质不活泼，在干燥空气和水中无反应；与含有二氧化碳湿空气接触时表面逐渐形成绿色的铜锈：

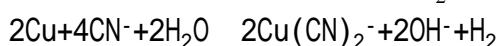


铜在空气中加热时表面形成黑色氧化铜 CuO；在氧气不足的情况下，形成红色氧化亚铜 Cu₂O。铜与硫蒸气反应，能形成硫化铜 CuS、硫化亚铜 Cu₂S 或非化学计量的硫化铜。铜在常温下与卤素有反应；与氮气即使在高温下也无反应；在加热情况下与氧化二氮、氧化氮作用形成 Cu₂O；与二氧化氮作用形成 CuO。

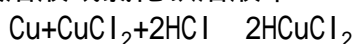
铜与盐酸或稀硫酸不起作用，遇氧化性强的硝酸或热浓硫酸有反应：



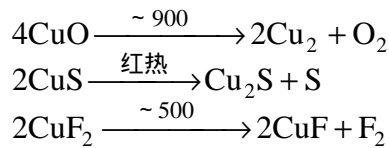
金属铜能溶于浓的氰化钾溶液中，形成 Cu(CN)₂⁻ 配位化合物：



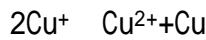
还能溶于热的氯化铜盐酸溶液或氯化铁溶液中：



化合物中铜的主要氧化态是+1、+2，极少数是+3。在高温和干态时，一价铜化合物是稳定的，许多二价铜化合物加热能转变成一价：



但在水溶液中，以二价稳定，一价铜化合物易因歧化反应生成二价铜和金属铜：

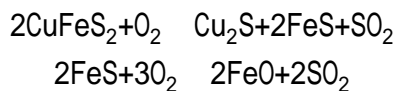


三价铜化合物不重要，已知的 K_3CuF_6 为淡绿色结晶。

制法 铜的冶炼方法随矿石种类不同而异。氧化矿可直接用碳热还原法，也可用湿法冶炼，即用稀硫酸或络合剂浸出，然后进行电解；硫化矿可用冰铜熔炼法冶炼、冰铜熔炼法分五个步骤：铜合金的主要成分

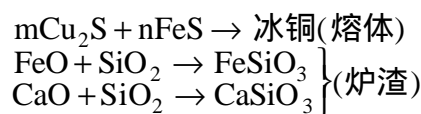
合金名称	主要成分 (%)							
	Cu	Pb	Sn	Mn	Al	Si	Ni	Zn
普通黄铜	57 ~ 70							余量
铅黄铜	57 ~ 75	1 ~ 3						余量
锡黄铜	59 ~ 91		1.5 ~ 0.25					余量
铝黄铜	64 ~ 79				7 ~ 1.75			余量
锰黄铜	53 ~ 60			4 ~ 1				余量
镍黄铜	64 ~ 67						5 ~ 6.5	余量
锡青铜	余量		3.0 ~ 8.0					
铝青铜	余量				4 ~ 11			
硅青铜	余量			0.1 ~ 1.5		0.6 ~ 3.5		
普通白铜	余量						Co和Ni	
							0.5 ~ 33	
锰白铜	余量			0.1 ~ 1.3			2 ~ 44	
锌白铜	余量						13 ~ 16	18 ~ 22
铝白铜	余量				3		5 ~ 15	1 ~ 3

氧化焙烧 将浮选得到的黄铜矿精矿在沸腾炉中进行氧化焙烧，温度为 923 ~ 1073K，此时部分硫氧化成 SO_2 ，部分 FeS 氧化成 FeO ：



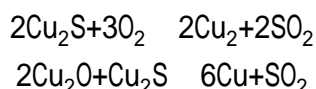
Cu_2S 与 FeS 的重量比大致相等。

反射炉熔炼将焙烧得到的熟精矿在反射炉中于 1773 ~ 1823K 高温下熔炼。 Cu_2S 和 FeS 结成熔体，称冰铜， FeO 和 CaO 、 SiO_2 等杂质结成炉渣除去：



冰铜吹炼在转炉中将空气吹入熔融的冰铜内，使 FeS 氧化成 FeO ，部

分 Cu_2S 转化成 Cu_2O 。FeO 与加入的 SiO_2 造渣除去， Cu_2O 与 Cu_2S 反应变成粗铜：



粗铜在浇铸时有气体逸出，使铜块表面粗糙和起泡，所以称泡铜。

氧化精炼将泡铜在阳极炉中熔化，吹入少量空气，进行氧化精炼。杂质氧化物造渣除去，或以气体形式逸出。得到 99.4 ~ 99.5% 纯度的精铜，铸成阳极铜板。

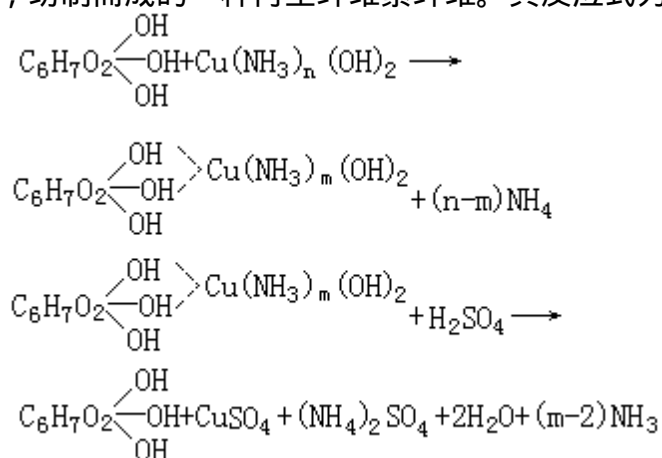
电解精炼将阳极铜板放在以硫酸铜的酸性溶液作电解液的电解槽中进行电解精炼，阴极得到含量为 99.95% 的高纯铜。阳极泥中回收银、金、铂、钯、硒、碲等，电解废液中回收镍。电解得到的高纯铜中氧含量一般为 0.02%。如果要用于电子工业，还必须作脱氧处理，使含氧量低于 0.003%。

应用 铜主要用于电气工业中。铜具有耐腐蚀性，可用于电镀，作外镀层或作镀层衬底。例如，在钢镀铬前先镀薄层的铜。铜还用来作金属的包层，热压在钢或其他金属的表面上。铜合金中，黄铜具有良好的机械性能和压力加工性能，可作各种零件和制品。青铜是一种古老的合金，广泛用作各种压力加工制品和异形铸件。白铜有良好的机械性能和耐腐蚀性能，广泛用于精密机械、化工机械、船舶制造等方面。五水合硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾) 加入水中，可防止藻类生长；它同石灰乳混合制成“波尔多液”，可做杀虫剂；硫酸铜还可作电解铜的电解液。铜氨配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 可用于制造铜铵纤维。氧化亚铜 Cu_2O 掺入船底漆中，其毒性可防止藻类和贝壳动物的生长。碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和氧化铜可用作颜料，前者还具有杀虫灭菌性能。偏亚砷酸铜和乙酸铜形成的复盐 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ (巴黎绿) 可用作木材防腐剂，以前曾作颜料和杀虫剂。氯化亚铜 CuCl 和氯化铜是化学工业和石油工业常用的催化剂。环烷酸铜广泛用于木材、织物、绳子和渔网的防腐。

(蒋安仁)

铜铵纤维

(cuprammonium fibre) 将植物杆茎经化学处理提炼得到的纤维素溶解在铜铵溶液中，纺制而成的一种再生纤维素纤维。其反应式为：



1857年E.施魏策尔将氢氧化铜溶解在浓氨水中，制成可溶解纤维素的铜铵溶液，后经W.克鲁克斯等人的研究，制成铜铵纤维。

制备 一般用纤维素含量高的浆粕，溶解于铜铵溶液中，制成浓度很高的纤维素溶液。采用漏斗式拉伸纺丝法，溶液从喷丝头喷出与水浴液一起从纺丝漏斗中流下，在大约拉伸至400倍的过程中，逐渐固化成为丝条。铜铵纤维的纺丝方法有：绞式、离心式和连续式三种。喷丝头用镍或不锈钢制成，孔径为0.5~1毫米，可制成纤度极细的纤维。丝的截面不分皮芯层，且可将两根或多根单丝粘着在一起，制成无捻丝。

铜铵纤维所用化学药剂主要为氧化铜和氨或者碱式硫酸铜和氨，理论上两者都可用离子交换树脂来回收。

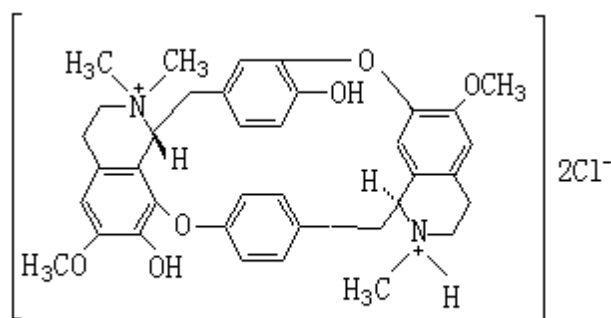
性质和应用 铜铵纤维在外观、手感和柔软性方面与蚕丝很近似，它的柔韧性大、富有弹性和极好的悬垂性，其他性质和粘胶纤维相似。在显微镜下，纵向呈圆柱状，截面呈圆形。一般铜铵纤维纺制成长纤维，特别适合于制造变形竹节丝，纺成很像蚕丝的粗节丝。铜铵纤维适于织成薄如蝉衣的织物和针织内衣，穿用舒适。

随着粘胶纤维的兴起，铜铵纤维曾一度失去竞争能力，目前因铜和氨的回收方法有较大改进，工艺简单，无污染，又重新引起了人们的注意。

(孙君立)

筒箭毒碱

(tubocurarine) 一种双苄基异喹啉生物碱。存在于防己科植物中，为筒箭毒的主要有毒成分之一。1879年 R. 伯姆首先提纯。其无水物熔点 274 ~ 275 (分解) ; 含 5 分子结晶水的水合物约在 270 分解，比旋光度 $[\alpha]_D^{22} +190^\circ$ (0.5 克 / 100 毫升水) ，算出无水物的 $[\alpha]_D^{22} +215^\circ$; 在水中的溶解度为 50 毫克 / 毫升 (22) ，易溶于甲醇、乙醇，不溶于吡啶、氯仿、苯、丙酮。



氯化筒箭毒碱

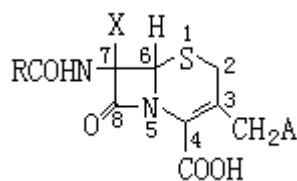
氯化筒箭毒碱具有使横纹肌松弛的作用，可用于外科手术。中国科学工作者从傣药亚手奴（学名防己科植物锡生藤）中分离出外消旋筒箭毒碱，经甲基化制成其碘甲烷盐，称傣肌松，已用于外科手术作横纹肌松弛剂。近年来中国科学工作者从海南轮环藤和毛叶轮环藤中分离出左旋筒箭毒碱（筒箭毒的主要有毒成分之一），其季铵盐已投产并用于临床。

(陈仲良)

头孢素

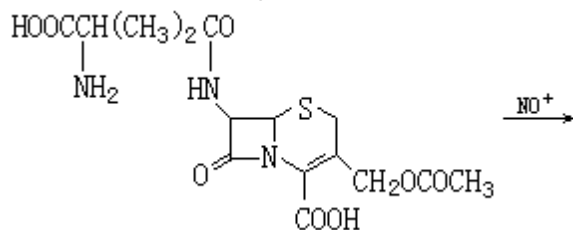
(cephalosporin) 一种抗生素。1945 年从头孢菌属中首先分离。头孢素较青霉素有更广的抗菌谱，对革兰氏阳性菌和某些革兰氏阴性菌有作用，并且不为青霉素酶所破坏。

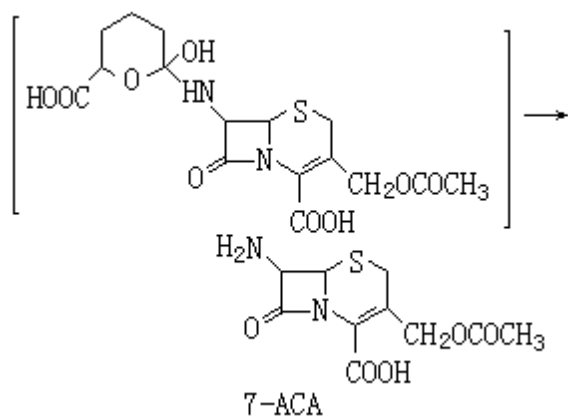
结构和类别 头孢素和青霉素都是含有 β -内酰胺环的抗生素，与 β -内酰胺环并合的不是五元环结构，而是六元环结构。目前实际生产和使用的头孢素类抗生素接近 10 种。其中以发酵法制得者，主要为头孢素 C 和头孢霉素 C；以半合成法制得者，主要有注射用的噻吩头孢素和口服用的苯甘头孢素等。其共同结构为：



	X	A	R
头孢素 C	OCH	OCOCH ₃	D—HOOCCH(CH ₂) ₃ — NH ₂
头孢霉素 C	H	OCOCH ₃	D—HOOCCH(CH ₂) ₃ — NH ₂
噻吩头孢素	H	COCH ₃	 CH ₂ —
苯甘头孢素	H	H	C ₆ H ₅ —CH— NH ₂

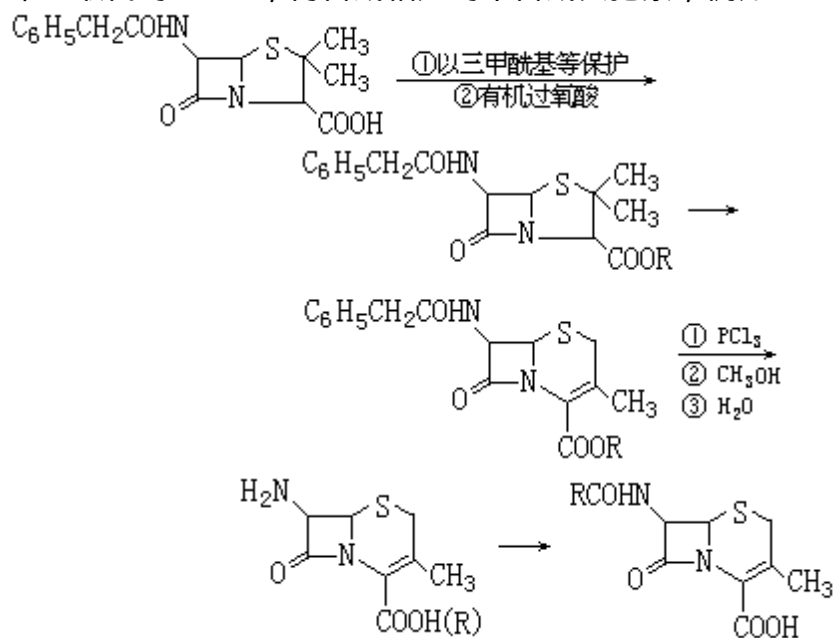
合成法 60 年代中期，曾用 NOCl 在无水甲酸中处理头孢素 C，使其侧链闭环后失去，得到失去侧链的产物，称为 7-ACA：





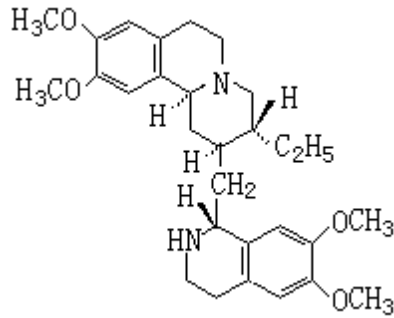
收率达 40%。从 7-ACA 出发，以适当的酰氯酰化，可得到一系列半合成头孢素。

近年来发展的另一条合成头孢素系的路线，是从青霉素出发，转化成 3-甲基取代的 7-ACA，再合成相应的半合成头孢素，例如：



吐根碱

(emetine) 一种异喹啉生物碱，分子式 $C_{29}H_{40}N_2O_4$ 。它存在于巴西产吐根的根中。1894 年 B.H. 保罗和 A.J. 科恩利从吐根中获得纯的吐根碱。



吐根碱为白色无定形粉末；熔点 74°C ，比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -50^{\circ}$ （氯仿）；呈强碱反应；难溶于水，可溶于有机溶剂。若将微量的吐根碱溶于数滴浓盐酸中，加入过氧化氢少许，即出现黄红色，这是试验吐根碱极灵敏的反应。吐根碱的盐酸盐对溶组织阿米巴滋养体有直接杀灭作用，在临床上用作治疗急性阿米巴病。去氢吐根碱为吐根碱的衍生物，也有强大的杀死溶组织阿米巴滋养体的作用，且毒性反应较轻，已供临床使用。

（朱元龙）

钍

(thorium) 一种天然放射性元素。化学符号 Th，原子序数 90，原子量 232.0381，属锕系元素，为银白色金属。以北欧神话中的战神 Thor 命名。发现钍是瑞典化学家 J.J. 贝采利乌斯于 1828 年发现。存在已发现质量数 212~236 的全部钍同位素，只有钍 232 是天然放射性同位素。钍在地壳中平均含量为 $(1.3 \sim 1.8) \times 10^{-6}\%$ ，其数量与铅、钼差不多，为铀的 3 倍。天然淡水含钍 $2 \times 10^{-9}\%$ ，海水含钍 $1 \times 10^{-9}\%$ 。钍的可靠储量为 107 万吨，远景储量 275 万吨。自然界中和钍离子大小相近的离子很多，如铀、钷钙、希土元素（从镧到铽）、钠的离子，这些离子在矿物的结晶中往往互相置换而形成类质同象；因此自然界含钍的矿物很多，约有 100 多种，如氧化物、硅酸盐、磷酸盐、铋钍酸盐、钍酸盐和碳化物等矿物。其中有工业价值的有独居石、钍石、方钍石和铀钍矿。独居石是磷酸盐，一般含希土氧化物 55~68%、二氧化钍 4~10%、铀 0.2~0.6%，是希土元素和钍的重要资源。巴西、印度、挪威、美国、澳大利亚、南非、苏联、中国等都有丰富的独居石矿床。此外，某些含钍的铀矿、氟碳钙钍矿、氟碳钍镧矿、绿层硅钍钍矿、钍铋钙钍矿以及其他铋钍酸盐矿，对于钍都具有综合回收价值。

性质 核性质 钍 232 是天然放射性衰变系钍系的始祖核素，经过 α 、 β^- -衰变，最终转变为稳定的铅 208。钍 232 的热中子俘获截面为 7.0 靶恩，它俘获中子后，经核反应 $^{232}\text{Th}(n, \gamma) ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{U}$ ，最后转变为核燃料铀 233。钍同位素的主要核性质见表。

钍同位素的主要核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
212	0.030s		225	8min	α ; EC
213	0.14s		226	31min	
214	0.10s		227	18.72d	
215	1.2s		228	1.913a	
216	0.028s		229	7340a	
217	$2.52 \times 10^{-4}\text{s}$		230	$7.54 \times 10^4\text{a}$	
218	$1 \times 10^{-7}\text{s}$		231	25.5h	-
219	$1.05 \times 10^{-6}\text{s}$		232	$1.405 \times 10^{10}\text{a}$	
220	$9.7 \times 10^{-6}\text{s}$		233	22.3min	-
221	$1.68 \times 10^{-3}\text{s}$		234	24.10d	-
222	$2.8 \times 10^{-3}\text{s}$		235	6.9min	-
223	0.66s		236	37.1min	-
224	1.04s				

物理和化学性质 钍的熔点为 1750℃，沸点约 4790℃，密度 11.72 克/厘米³，在 1345℃ 时为面心立方晶格，1345~1755℃ 时为体心立方晶格。纯金属钍质软，易于进行冲压、锻造、轧制、拉伸等。钍原子的电子构型为 (Rn) 5f⁰6d²7s²，氧化态为 +4、+3，化学性质活泼。除惰性气体外，钍与所有非金属元素作用，生成二元化合物。例如，致密状钍放置空气中，在常温下会缓

慢氧化，生成一层灰色或黑色的氧化膜，随着温度升高，反应加快；粉末状钍在空气中能自燃，生成二氧化钍，因而必须保存在惰性气氛中，大量保存粉末状钍是危险的。钍在较高温度下能与氢、氮、碳、硅、硫等作用。钍与卤族元素作用，生成相应的四卤化物，其稳定性随卤族元素的原子量增加而降低。

在室温下水对致密状钍侵蚀极慢；沸腾的蒸馏水使钍表面生成氧化膜；温度高于 170℃ 时，钍在水中严重受到侵蚀，部分发生破裂；350℃ 时，侵蚀很快，生成二氧化钍，放出氢，部分氢又被吸收而生成氢化钍，更加快了侵蚀。金属钍不溶于乙酸，微溶于硝酸、硫酸或氢氟酸中。钍可溶解于盐酸和王水。在有少量氟离子（0.01 ~ 0.03 摩/升）存在时，硝酸能很快溶解钍。碱液对钍作用微弱。

钍在水溶液中以+4 价离子或络合离子状态存在。钍离子能与所有阴离子络合，生成一系列络合离子或复盐，如碱金属 M 的络合碳酸盐 $M_6[Th(CO_3)_5] \cdot xH_2O$ 、硫酸复盐 $nM_2SO_4 \cdot Th(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ 、草酸络合物 $M_4[Th(C_2O_4)_4]$ 等。利用这种性质可以把钍与某些杂质分开。从含钍溶液中，可以沉淀出溶解度小的氢氧化钍、过氧化钍、碱式碳酸钍、草酸钍、硫酸钍复盐、四氯化钍或钍的磷酸盐等。也可以从钍溶液中结晶析出含结晶水的硝酸钍、硫酸钍或四氯化钍。

多种钍化合物同有机萃取剂能形成相应的络合物，如硝酸钍与磷酸三丁酯（TBP）形成 $Th(NO_3)_4 \cdot 4TBP$ 、硫酸钍与伯胺（ RNH_2 ）形成 $[(RNH_3)_2SO_4]_3 \cdot Th(SO_4)_2$ 、四氯化钍与三辛基氧膦（TOPO）形成 $ThCl_4 \cdot 3TOPO$ 等。利用这种性质可以从含钍溶液中提取或提纯钍。

钍与一系列金属生成合金，例如钍镁合金、钍锌合金、钍汞合金、钍镍合金等。

制取 见钍的提炼。

应用 钍及其化合物在核能、航空和航天、冶金、化工、石油、电子工业等部门有重要用途。钍 232 吸收中子后转变为铀 233，是潜在的核能源。装入反应堆中的钍有二氧化钍、碳化钍、四氯化钍和金属钍等形式。

含钍 3% 左右的钍镁合金的重量轻，可加工性能好，在赤热温度下具有很高的机械强度，其适用温度范围为 25 ~ 460℃，是制造高速飞机和火箭的主要结构材料。在金属镍中加入 2% 的二氧化钍后，则在温度高达 1330℃ 时，仍具有很高的机械强度和抗腐蚀性能，是制造超音速飞机和宇宙飞行器的良好外壳材料，也是制造喷气式发动机的良好材料。在金属钴、钼或不锈钢中加入二氧化钍，能使这些金属在高温下具有高的机械强度。

含 1% 二氧化钍的二氧化钍在灼热时能发出耀眼的光芒，最早用于制造汽灯纱罩。二氧化钍熔点高（3220℃），很稳定，是理想的耐火材料，可制作磁控管阴极镀层、多孔隔膜、坩埚和熔盐容器。二氧化钍在石油和化学工业中，可用作催化剂。

钍的电子逸出功小，电子发射性能好，可制作电子放电管、电子计算机的记忆元件、光敏薄膜、燃料电池元件、辐射探测器、光电池等。金属钨中加入 0.8 ~ 1.2% 的二氧化钍，可提高钨的再结晶温度和改善热电子发射性能，适用于制造电子管和 X 射线管；用它作电弧炉的非自耗电极材料时，比纯钨电极的功率消耗低，电弧稳定；用它制作白炽灯丝，可以延长灯泡的使

用寿命。四氟化钍用于制造特种光学玻璃；金属钍在真空管中用作吸气剂。

毒性 钍是高毒性元素，主要积蓄于肝、骨髓、脾和淋巴结，其次是骨骼、肾等脏器中。急性中毒主要是钍化合物的化学毒性所致，慢性中毒则由钍及其子体的辐射作用引起。天然钍在放射性工作场所空气中的最大容许浓度为 7.4×10^{-5} 贝可/升，在露天水源中的限制浓度为 3.7×10^{-1} 贝可/升。

参考书目

J.F.Smith , etal. , Thorium : PreparationandProperties ,
TheIowaStateUniv.Press , Ames , Iowa , 1975.

(夏德长)

钍的提炼

(extraction and metallurgy of thorium) 从矿石中提炼出核纯的致密状金属钍的工艺过程。所用矿石有数种类型，加工处理方法也有多种，但归纳起来可分为四个阶段（见图）。

矿石准备 任务是分离掉脉石和其他矿物，提高矿石钍的品位，并使矿石粒度符合分解工序的要求。

独居石是提取钍的主要原料。其他原料还有含钍铀矿石提铀后的溶液、含钍希土矿物（如氟碳铈钙矿、氟碳铈镧矿、钛铈钙铈矿和绿帘硅铈钛矿）和铀钍矿等。矿石经过破碎、磨细、选矿（重力选矿或磁力选矿）等工序，产出精矿。钍的品位得到提高。例如，某些独居石矿床含独居石 0.1~0.4%，个别高达 2~3%，处理后的精矿中独居石含量可达 95~99%。

钍浓缩物制备 目的是初步分离掉大量的希土、铀和其他杂质，制备有一定纯度的钍浓缩物，分两步进行：

矿石分解 通过酸法浸取、碱法分解、氯化焙烧和硫酸盐化焙烧等方法，将钍、希土、铀和其他杂质分离。酸浸法常用的酸有硫酸和硝酸，钍、希土、铀形成可溶性的硫酸盐、硝酸盐而与其他杂质分离。碱法分解又分湿法和干法两种：湿法是将磨细的精矿与氢氧化钠溶液在 130~150 反应；干法是将精矿与氢氧化钠或碳酸钠一起熔融；然后用水稀释（溶解），钍、希土、铀以氢氧化物沉淀的形式与其他杂质分离。氯化焙烧、硫酸盐化焙烧使钍等形成氯化物、硫酸盐，残留于焙砂中，再用水浸出而与其他杂质分离。

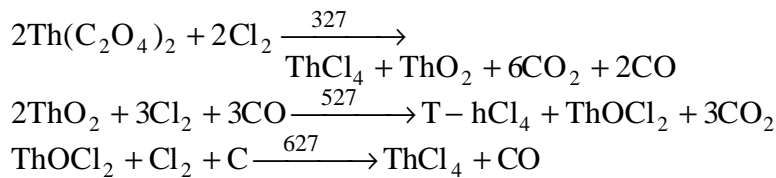
工业上独居石精矿常用浓硫酸浸取或 50% 氢氧化钠溶液分解；含钍铀矿石采用稀硫酸浸取；铀钍矿精矿采用 60% 硝酸浸取；含钍希土矿物可用酸法浸取，氯化、硫酸盐化焙烧，以及氢氧化钠或碳酸钠熔融分解。

钍浓缩物制备 将钍与铀、希土和其他杂质分离的过程，采用的方法有溶剂萃取、离子交换、沉淀等法。常用的萃取剂有中性磷萃取剂，如 TBP（磷酸三丁酯）、环己基磷酸二仲丁酯、正戊基磷酸二正戊酯、甲基磷酸二庚酯等和胺类萃取剂，如伯胺、叔胺等。根据分离对象的不同，可选用上述各种方法的不同组合类型。例如，处理钍、铀、希土的混合硫酸盐溶液，可加入氢氧化铵或焦磷酸钠，选择地沉淀钍，然后将沉淀溶解于硝酸中，用 TBP 萃取，可得纯的硝酸钍；处理混合氢氧化物时，可用盐酸在 pH3.5 时优先溶解希土，再用硝酸溶解钍、铀，然后用中性磷萃取剂分离铀、钍。

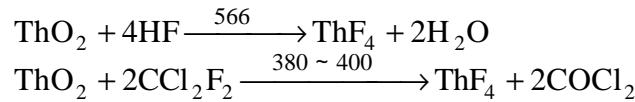
核纯钍化合物制备 钍化合物的核纯标准是：铀、钷、钆、镅均小于 0.05ppm，含水量小于 0.1%；化合物形态能满足制备金属钍的需要，主要形态有：二氧化钍、氯化物及氟化物。

二氧化钍 制备方法简单，高温下煅烧硝酸钍、草酸钍、碱式碳酸钍或氢氧化钍即得；温度低于 650 时煅烧，可得活性二氧化钍。

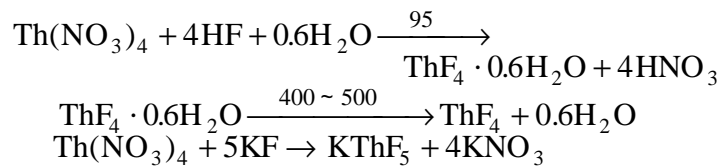
四氯化钍 制备方法主要是干法，以草酸钍或活性二氧化钍为原料，氯化剂有氯气和四氯化碳。氯化草酸钍的反应如下：



四氟化钍 制备方法有干法和湿法。干法以活性二氧化钍为原料，氟化剂有无水 HF、NH₄F、NH₄F·HF 和弗里昂等。氟化反应如下：



湿法以硝酸钍为原料，氟化剂有氢氟酸、NH₄F 和 KF 等。氟化反应如下：



金属钍制备 制备金属钍主要有金属热还原和熔盐电解两种方法。金属热还原法常用钙在氯化钙的存在下还原二氧化钍，反应在 1000 的惰性气氛中进行；也可用钙在氯化钍存在下还原四氟化钍（660 ）。还原产物为钍钡合金，经真空蒸馏脱钡得金属钍。熔盐电解所采用的熔盐一般为卤化物，如 NaCl、NaCl-KCl 或 KCl-LiCl；钍盐采用 ThCl₄、ThF₄、KThF₅、NaCl-ThCl-ThCl₄ 混合物或 ThO₂。由于钍的熔点高，从化合物制备金属钍，一般只得粉末状或海绵状钍，还必须经过压型、烧结等真空冶金过程或采用电弧炉熔炼，加工成致密状钍。另外，碘化钍 ThI₄ 热分解法也可制得高纯钍，但只用于生产少量供研究用的纯钍。

（夏德长）

钍-铀循环

(thorium-uranium cycle) 见核燃料循环。

团迹

(blob)由 100 ~ 500 电子伏的次级电子与介质作用形成的离子群团。对于 100 ~ 500 电子伏的次级电子,虽然它们在介质中的射程较产生刺迹的次级电子(6 ~ 100 电子伏)的射程要远,但是由它们产生的离子和激发分子仍然没有足够的能量远离它们的母体,因此形成一个较大的群团,即团迹。(吴季兰)

推广的休克尔分子轨道法

(extended Hückelmolecular orbital method) 休克尔分子轨道法 (HMO) 在讨论有机共轭分子的结构与性质方面取得了相当大的成功, 然而, HMO 只局限于处理分子中非定域化的 π 电子, 没有考虑 σ 电子, 因此即使对有机化合物也不能普遍应用。1963 年 R. 霍夫曼推广了 HMO, 考虑分子中的全部价电子, 对哈密顿算符的矩阵元适当地进行近似处理和参数化, 这些参数由实验数据确定, 进而求解久期方程。这种方法称为推广的休克尔分子轨道法, 简称 EHMO。

EHMO 取分子中各个原子的斯莱特型价原子轨道作为基函数, 而把分子轨道 ψ_j 写为 n 个价原子轨道 ϕ_u 的线性组合:

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu j} \phi_{\mu} \quad (1)$$

式中 $c_{\mu j}$ 为组合系数, 它所满足的方程为:

$$\sum_{\mu} (H_{\nu\mu} - E_j S_{\nu\mu}) C_{\mu j} = 0 \quad (2)$$

确定对应于分子轨道 ψ_j 的轨道能量 E_j 的久期方程为:

$$\begin{vmatrix} H_{\nu\nu} - E_j S_{\nu\nu} \end{vmatrix} = 0$$

式中 $H_{\nu\mu}$ 为假设的单电子哈密顿算符矩阵元:

$$H_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | H | \phi_{\mu} \rangle$$

$S_{\nu\mu}$ 为原子轨道 ϕ_{ν} 和 ϕ_{μ} 的重叠积分:

$$S_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle$$

一旦知道了矩阵元, 求解久期方程就可以得到 n 个分子轨道能量 $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots, E_n$, 对应于 E_j 的分子轨道组合系数 $c_{\mu j}$, 可将 E_j 代入方程 (2) 求得。

在 EHMO 方法中, 假设单电子哈密顿算符的对角元 $H_{\mu\mu}$ 等于所涉及的原子轨道 ϕ_{μ} 的价态电离能 W_{μ} 的负值, 它可以由光谱实验数据确定; 非对角元 $H_{\nu\mu}$ 通常用下面的经验公式由对角元计算:

$$H_{\nu\mu} = k(H_{\nu\nu} + H_{\mu\mu}) S_{\nu\mu} / 2$$

式中 k 为经验参数, 通常取为 1.75。文献中, 也有采用其他形式的经验公式来确定非对角矩阵元 $H_{\nu\mu}$, 但对结果影响不大。价态电离能 W_{μ} 与所在原子的价态有关, 即与电荷密度有关, 因此当分子中的原子较大地偏离中性时, 要采用所谓电荷自洽的方法来进行处理, 即先根据经验大致采用一个初始电荷, 然后用 EHMO 计算可得到电荷分布, 它一般不同于初始电荷, 用得到的电荷确定价态电离能, 再开始新一轮 EHMO 计算。如此重复, 直至最后两次计算的电荷达到所要求的接近程度为止, 这就是电荷自洽的 EHMO 方法。

EHMO 不仅用于有机分子的量子化学研究, 而且还广泛用于无机分子、络合物、原子簇, 以至于晶体的电子结构研究。它的优点在于简便易行, 应用面广, 提供分子电子结构的图景。尽管它不够十分严密, 但讨论类似分子相互比较的问题还是一个有力的工具。

(江元生 杨忠志)

推进剂

(propellant) 一类在燃烧时能迅速产生大量高温气体的化学物质，可用来发射枪炮的弹丸、火箭和导弹等发射体。推进剂与炸药、燃料相似，它们都能通过燃烧提供能量；但燃烧时的条件不同，燃料燃烧时需要空气和氧气助燃，而推进剂和炸药则不需要。炸药的燃烧速度最快，每秒可达几千米；推进剂每秒几厘米；燃料每秒只有几微米。炸药在燃烧时压力增高达 7000 大气压以上；推进剂可达几百个大气压；燃料只有几个大气压。推进剂可分固体和液体两大类。

固体推进剂 又称发射药。一般用来发射大炮、步枪和各种小型武器的弹丸。中国的黑火药是最早使用的发射药。现在的发射药已改用硝化棉（见硝化纤维）或硝化甘油和分子化合物的混合物等，由于燃烧时无烟或者烟量很少，所以称为无烟火药。近代火箭和导弹技术的发展，要求提供推力更大的推进剂，出现了双基和复合推进剂。双基推进剂的主要成分是硝化棉和增塑剂（见增塑作用）等。常用的增塑剂为硝酸酯类的硝化甘油等。这种双基推进剂的比推力，比只用硝化棉的单基推进剂大。复合推进剂的主要成分有：可燃剂（硝化棉和硝化甘油等）、粘合剂和氧化剂等。常用的粘合剂有：改性聚丁二烯、聚氨酯和聚氟树脂等。氧化剂为过氯酸的铵盐和钾盐。此外，为了增加复合推进剂的能量，还加入铝、硼等金属和各种增塑剂等。

液体推进剂 大量用在导弹系统中。可分为两大类：单组分推进剂，只含有一种兼作氧化剂和还原剂的化合物，如肼类化合物、过氧化氢、硝基甲烷及硝酸甲酯和醇的混合物等；双组分推进剂，主要用在火箭发动机上，也称火箭燃料。它的推力比单组分推进剂大得多，是由氧化剂和燃料组成。典型的氧化剂有液态氧、发烟硝酸、液态氟和一些含有氮的氧化物酸类。常用的燃料为烃类燃料（如汽油和煤油等）加醇类、肼类、苯胺类和氨等。为了增大推力，也可以加入氢、硼烷类和轻金属（如硼和铍等）。氧化剂和燃料在点燃前是分开储存的。

（张民生）

脱盐水

(desalted water) 将所含易于除去的强电解质除去或减少到一定程度的水。脱盐水中的剩余含盐量应在 1~5 毫克/升之间。制取脱盐水的方法主要有以下三种： 蒸馏法，使含盐的水加热蒸发，将蒸气冷凝即得脱盐水；

离子交换法，使含盐的水通过装有泡沸石或离子交换剂的交换柱（见离子交换），钙、镁等离子留在交换柱上，滤过的水为脱盐水； 电渗析法，借离子交换膜对离子的选择透过性，在外加电场作用下，使两种离子交换膜之间的水中的阳、阴离子，分别通过交换膜向阴、阳两极集中。于是膜间区成为淡水区，膜外为浓水区。从淡水区引出的水即为脱盐水。

（黄竹坡）

脱氧核糖



(deoxyribose) 分子式 $C_4H_9O_3CHO$ 。D-2-脱氧核糖是核糖的一个 2-位羟基被氢取代的衍生物，在细胞核中作为脱氧核糖核酸 DNA 的组分，十分重要；最早由胸腺核苷中析离得到。-D-2-脱氧核呋喃糖的熔点 $78 \sim 82$ ，比旋光度 $[\alpha]_D -55^\circ$ ；-异构体熔点 $96 \sim 98$ ， $[\alpha]_D -91^\circ \sim -58^\circ$ 。D-2-脱氧核糖与苯胺形成结晶的半缩醛胺，熔点 $175 \sim 177$ ， $[\alpha]_D +46^\circ$ ，常用于 D-2-脱氧核糖的分离提纯和贮存，需要时将半缩醛胺与苯甲醛反应，即得 2-脱氧核糖。2-脱氧核糖可进行多种特殊颜色反应，并可进行定量测定。常用的方法是 2-脱氧核糖在硫酸和乙酸存在下与二苯胺反应得蓝色，与硫酸亚铁反应也得蓝色，称为凯勒-基连尼反应。D-2-脱氧核糖甚易与乙醇-HCl 作用形成糖苷，这种糖苷甚易水解。脱氧核糖的合成方法有多种，收率为 $5 \sim 10\%$ 。

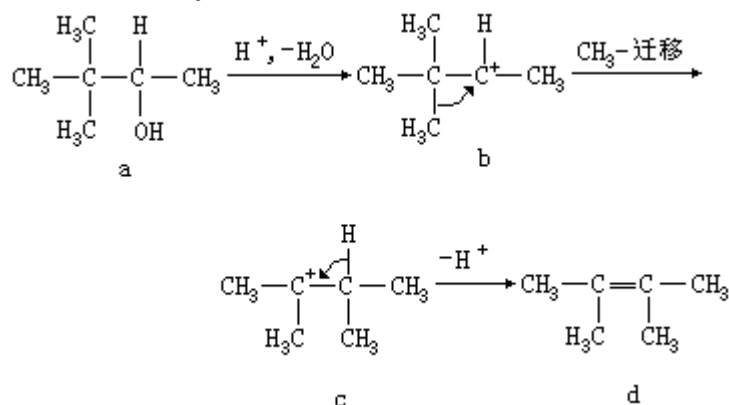
(陆德培 张滂)

W

瓦格纳-米尔魏因重排反应

(Wagner-Meerwein rearrangement) 一类常见的缺电子重排反应。1899年由俄国化学家 E. 瓦格纳在研究莰醇转变为莰烯时发现。1914年起, 德国化学家 H. 米尔魏因扩大研究范围, 发现这种重排反应具有普遍性。当反应物分子在反应过程中生成一个正碳离子时, 其邻位碳上的烃基或氢带着键合电子对断裂下来并迁移到这个正碳上, 从而生成一个新的更稳定的正碳离子, 然后发生进一步变化而得重排产物。这种过程也有协同进行的(见协同反应), 例如频哪基醇 (a) 在酸作用下失水生成四甲基乙烯 (d) 的反应, 频哪基醇先生成一个正碳离子 (b), 然后邻位碳上的甲基迁移到 b 上, 从而生成一个新的正碳离子 (c), 最后得四甲基乙烯。

频哪基醇具有频哪酮碳架, 四甲基乙烯具有频哪醇碳架, 所以这类重排反应也称反频哪酮重排反应。这个重排中甲基迁移的动力在于三级正碳离子 (c) 比二级正碳离子 (b) 稳定。通常, 三级正碳离子和二级正碳离子能量相差约 10~15 千卡/摩尔。其反应式如下:



发生在小环或桥环化合物中的瓦格纳-米尔魏因重排反应, 张力缓解也是基团迁移的动力, 例如 1-蒎烯与氯化氢生成 2-氯蒎的反应:

在其他一些涉及生成正碳离子的反应中, 例如, 卤代烷与银离子的作用, 醇的对甲苯磺酸酯的分解, 以及脂肪族一级胺的重氮化反应等, 都有可能发生瓦格纳-米尔魏因重排反应。

(谢颂凯)

外轨配合物和内轨配合物

(outer-orbital complex and inner-orbital complex) 根据 L. C. 鲍林的价键理论, 具有八面体结构并有 4 个未成对电子的、顺磁性的 $[\text{CoF}_6]^{3-}$, 或有 5 个未成对电子的、顺磁性的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$, 其配位成键杂化轨道为 $4s4p^34d^2$, 所用 d 轨道与 s 和 p 轨道是属于同一主能级的。这类具有 $nsnp^3nd^2$ 形式的配合物 (见配位化合物), 因为使用了外层的 d 轨道, 所以叫做外轨配合物。两种配合物的杂化成键轨道分别表示如下:

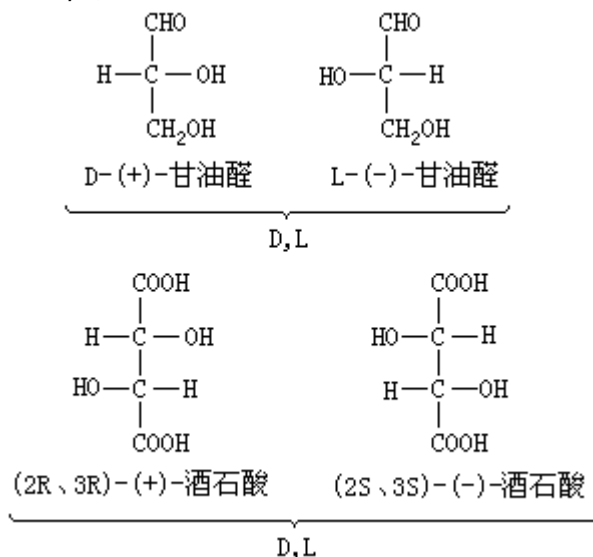
对于具有八面体结构且所有电子都是成对的、抗磁性的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 或具有 1 个未成对电子的、顺磁性的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 其成键杂化轨道为 $3d^24s4p^3$, 使用了比 s 和 p 轨道低一级主能级层中的 d 轨道。这类具有 $(n-1)d^2nsnp^3$ 型式的配合物, 由于使用了内层的 d 轨道, 所以叫做内轨配合物。

在四配位体系中, 具有四面体结构且有两个未成对电子的顺磁性的 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, 其成键杂化轨道为 $4s4p^2$, 属外轨配合物。而所有电子都成对的、抗磁性的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, 其成键杂化轨道为 $3d4s4p^2$, 是平面正方形结构, 属内轨配合物。两种配合物的杂化成键轨道为:

(庄瑞舫)

外消旋体

(raceme) 一种具有旋光性 (见旋光异构) 的手性分子 (见手征性) 与其对映体的等摩尔混合物。它由旋光方向相反、旋光能力相同的分子等量混合而成, 其旋光性因这些分子间的作用而相互抵消, 因而不是旋光的。外消旋体常用 D, L- 标记, 例如:



组成外消旋体的两种分子除旋光方向相反外, 其他物理、化学性质完全相同。

外消旋体是由一个具有潜手性中心的分子在生成一个手性中心时的必然产物。如果要从外消旋体的一对对映体中分离出其中之一, 必须经过拆分(或称析解)的步骤(见外消旋体的拆分)。

(曹居东)

外消旋体的拆分

(resolution of a racemic modification) 用物理、化学或生物的方法将一外消旋体拆分为纯的左旋体和右旋体的过程。拆分的方法有：

手工或机械法，如果对映体为呈明显的物体与镜像关系的半面体结晶时，可用手工方法将这两种晶体分开，例如外消旋酒石酸钠铵。

播种法，在外消旋体的过饱和溶液中，播入其中一个纯的对映体晶种，会导致这一对映体结晶析出，而在母液中留下另一对映体。在工业生产上，这一方法具有工艺简便、成本低廉的特点。

生物法，某些微生物能有选择地将一对对映体中的一个加以破坏或消化掉，从而剩下另一异构体。这也是工业生产中常用的方法，产物的旋光纯度很高。

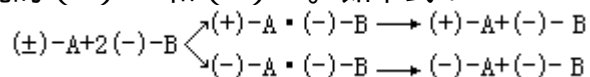
选择吸附法，利用某些光学活性物质作吸附剂，有选择地吸附外消旋体中的一个对映体，达到拆分的目的，例如各种色谱法，其中包括离子色谱法，特别是配位离子交换法等。

某些物理方法，例如，用一定波长的圆偏振光照射某些外消旋体时，能将其中一个对映体破坏而得到另一对映异构体。

消旋归还拆分法，一些外消旋化合物在某些手性试剂的作用下，能使对映体之间经中间平衡而发生转化，将不需要的一个异构体转变为需要的对映体。

化学法，这是最重要、最常用的拆分法。它是将一对对映体转变为非对映异构体，即在一对对映体分子中引入同一的手征性基团，从而生成一对非对映异构体，再根据一对非对映异构体在物理性质上存在的差异而将二者拆分，分开后再把所引入的手征性因素除去，即可得到纯的左旋或右旋体。

如一外消旋酸(±)-A与旋光性碱(-)-B生成一对非对映异构体的(+)-A·(-)-B和(-)-A·(-)-B盐，将二者分开后再除去碱(-)-B，即得到纯的(+)-A和(-)-A。如下式：



其他的拆分法有光学活性膜拆分法、膜电极拆分法、大环多聚醚拆分法，以及利用光学活性溶剂进行萃取或重结晶方法等。此外还有某些特殊的方法，如螺[3.3]-1,5-庚二烯与氯化铂和光学活性的(-)-甲基苄胺形成的非对映异构体络合物，能在二氯甲烷中被拆分。尿素与外消旋2-氯辛烷能形成两种不同的笼状半面晶非对映异构体而被拆分。

(尹承烈)

烷基

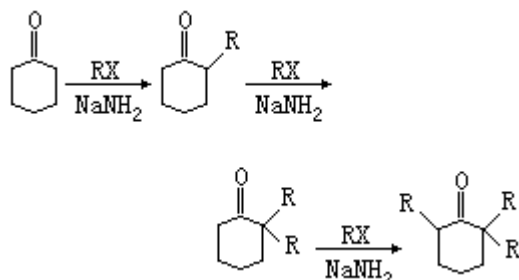
(alkyl group) 通式为 C_nH_{2n+1} — 的一价基，是有机化合物分子中的一种结构单位，可以看作是由烷烃分子减去一个氢原子而形成的。例如，从甲烷、乙烷和丙烷减去一个氢原子，分别得到甲基 CH_3 —、乙基 CH_3CH_2 —、丙基 $CH_3CH_2CH_2$ — 和异丙基 $(CH_3)_2CH$ —。烷基常用 R— 代表，例如：RH、RCI 和 ROH 分别表示烷烃、烷基氯和醇。烷基自由基 $R\cdot$ 是在反应中生成的短寿命活性中间体，它带有一个未配对的电子。例如，丁烷在 600 °C 下热解，C—C 键断裂生成甲基自由基 $CH_3\cdot$ 和丙基自由基 $CH_3CH_2CH_2\cdot$ ，它们再继续起反应，生成稳定的化合物。

(胡宏纹)

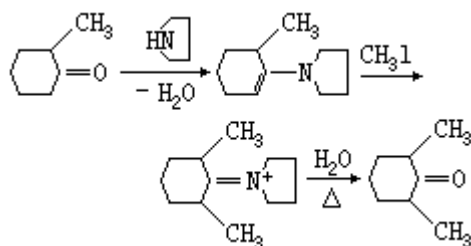
烷基化反应

(alkylation) 有机化合物分子中连在碳、氧和氮上的氢原子被烷基所取代的反应。

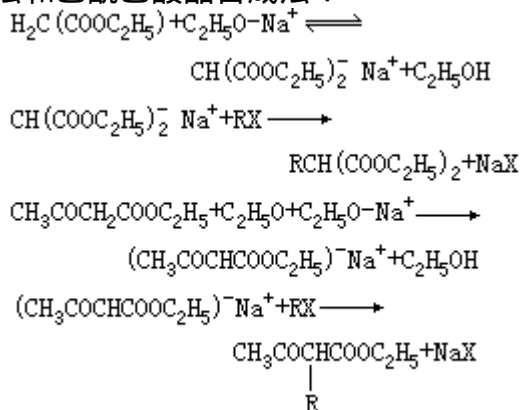
碳原子上的烷基化 羰基的 碳上氢的烷基化羰基的 碳上的氢呈弱酸性，羰基的 碳原子在强碱（例如氨基钠、氢化钠）的作用下，能与卤代烷发生烷基化反应，生成 α -碳烷基化产物：



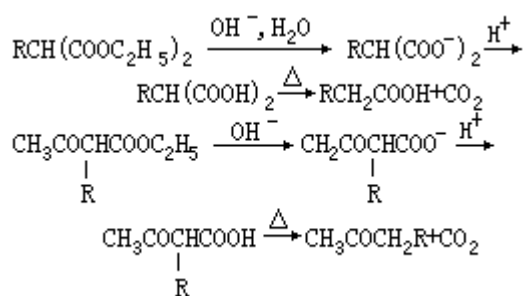
酮和酯的直接烷基化会发生自身缩合；也会发生多烷基化反应。要获得 α -碳单烷基化产物，可用四氢吡咯、吗啉等仲胺制成烯胺，再与活泼的卤代烷（碘甲烷、卤代苄等）反应，生成取代的烯胺，经水解即得烷基化的羰基化合物：



活泼亚甲基的烷基化处于两个活化基团之间的亚甲基比较活泼，在醇钠作用下容易烷基化。活化基团可以是硝基、羰基、酯基或氰基等，例如取代的丙二酸酯合成法和乙酰乙酸酯合成法：

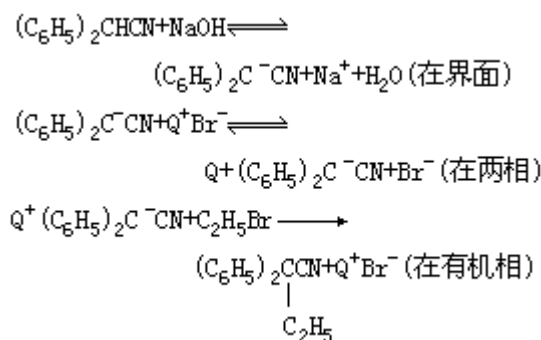


式中 R 为烷基；X 为卤素。取代的丙二酸酯、乙酰乙酸酯水解后容易脱羧，分解成取代乙酸或酮：



此反应在合成上有广泛的用途。必要时，上述的反应也可重复一次，生成二烷基丙二酸酯或二烷基乙酰乙酸酯。这些烷基化反应都是在无水条件下进行的。双烷基丙二酸二乙酯是合成巴比妥类催眠镇静药的重要中间体。

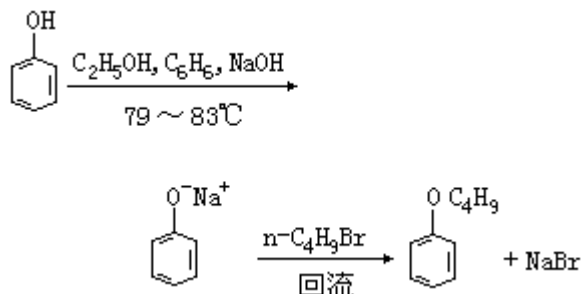
相转移催化的烷基化 利用相转移催化剂使处于两个互不相溶的液相系统中的反应物进行反应。无需在无水条件下操作，可以用浓的氢氧化钠水溶液代替上述烷基化反应所用的无水醇钠。反应条件温和，操作简便。常用的催化剂有四级铵盐 (Q^+X^-)，如 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ 、四级磷盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$ 或冠醚等。反应物于界面处与碱作用，生成负碳离子。后者与四级铵盐正离子形成离子对，转移到有机相中，与卤代烷进行烷基化反应，例如：



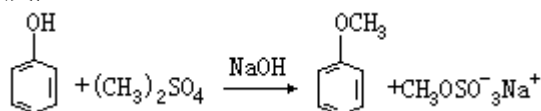
氧原子上的烷基化 醇钠与卤代烷反应生成醚。这是实验室和工业上合成不对称醚的重要方法：



酚的酸性较醇强，采用氢氧化钠可生成芳香氧负离子，然后进行烷基化，例如：

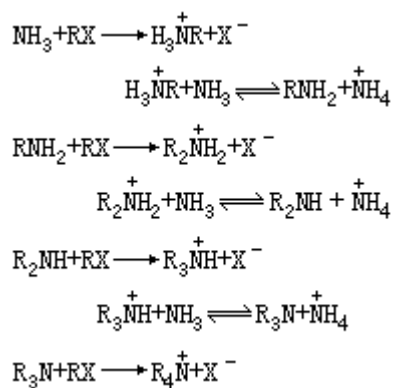


硫酸二酯类也是常用的烷基化试剂，其活性比卤代烷高反应条件温和，一般只有一个烷基参加反应：



氮原子上的烷基化 卤代烷与氨或胺在一定压力下加热可生成一级、二

级、三级胺以至四级铵盐的混合物。通过分馏，可将一级、二级、三级胺逐一分开。控制反应物的比例和反应条件，可使其中一种胺成为主要产物：



用硫酸二酯进行烷基化时，优先选择碱性较强的氮原子进行反应。

(苏镜娱)

烷基锂试剂

(alkyl lithium reagents) 锂的烷基衍生物，常用作试剂，包括正丁基锂、甲基锂、苯基锂等。其中以正丁基锂溶液最常用。烷基锂能对羰基化合物进行加成反应，还能对活泼氢进行置换反应，以及卤素-锂交换反应，其反应性能比一般格利雅试剂要广泛而多样化。它与多种金属有机物形成的金属锂衍生物广泛用于有机合成。

甲基锂和甲基亚铜在醚类溶液中组成二甲基铜锂 Me_2CuLi (Me 为甲基)，是一个极其重要的甲基化试剂，它对不饱和的或芳香族的卤素化合物都能进行甲基置换卤素的反应。锂与三甲基氯硅烷反应生成的 Me_3SiLi 是重要的硅化试剂，对保护烯醇或羟基有多种用途。

正丁基锂可从氯丁烷和金属锂在戊烷或其他液体烷烃中反应制得，锂取代了分子中的氯，另一原子锂和氯生成氯化锂而从烷烃中沉淀除去。正丁基锂的制备是在氩气保护下进行的，制得的丁基锂试剂需要经过酸碱滴定来测定其含量，并可在低温下长期保存。甲基锂、苯基锂等可从相应的卤代烃来制备，现做现用，它们的活性同格利雅试剂相似。甲基锂在溶液中为四聚体，常需要加 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -四甲基乙二胺来解聚活化。

参考书目

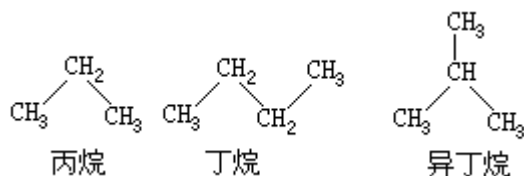
B.J.Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford, London, 1974.

(王积涛)

烷烃

(alkane) 含氢最多的烃, 通式 C_nH_{2n+2} 烷烃分子中碳原子以单键相联成链, 剩下的价完全被氢原子所饱和。

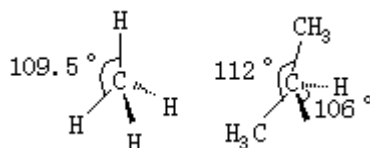
同分异构 烷烃同系列的前三个成员甲烷 CH_4 、乙烷 CH_3CH_3 和丙烷 $CH_3CH_2CH_3$, 都只有一种结构, 丁烷有两种异构体 (见同分异构体): 直链的丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$



和支链的异丁烷 $(CH_2)_3CH$ 。直链表示碳链没有分支, 不是指碳链的形象。异丁烷就有一个分支。随着碳原子数目的增加, 异构体的数目也迅速上升。碳原子数为 5、6、7、8、9、10 和 15 时, 可能的结构异构体的数目分别为: 3、5、9、18、35、75 和 4 347。

从 C_4H_{10} 到 $C_{10}H_{22}$, 所有的结构异构体都已合成出来, 更高级的烷烃只有少数异构体是已知的。从 C_7H_{16} 起还可能有旋光异构体 (见旋光异构)。

结构 甲烷分子中 $H-C-H$ 的键角 (见化学键) 为 109.5° , 其他烷烃中 $H-C-H$ 和 $C-C-C$ 的键角分别为 106° 和 112° :

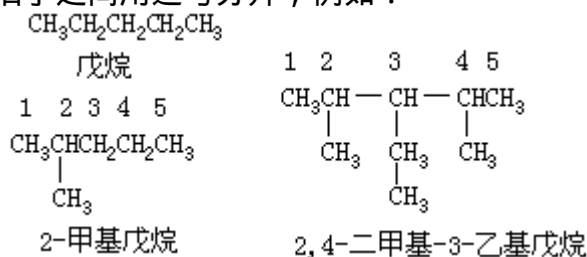


上式中实线表示在纸平面上, 楔形实线表示在纸平面前方, 虚线表示在纸平面后方。烷烃中 $C-C$ 和 $C-H$ 键的键长变化很小, 分别为 1.54 埃和 1.09 埃。

由于围绕 $C-C$ 键的旋转不是完全自由而是受到一定阻碍的, 乙烷及更高级的同系物分子有各种不同的构象 (见分子的构象)。

根据量子化学的描述, 碳原子以 sp^3 杂化轨道与别的碳原子的 sp^3 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道相互重叠, 分别生成 $C-C$ 和 $C-H$ 等键。

命名 直链烷用“烷”字表示它属于烷同系列, 用天干甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸和十一、十二等表示链上碳原子的数目; 支链烷是选择分子中最长碳链作为主链, 写出相应的直链烷的名称, 将它作为母体, 主链上的支链作为取代基; 将主链用阿拉伯数字编号, 使表示取代基位置的数字为最小; 然后在母体名称的前面加上取代基的位置和名称, 阿拉伯字和汉字之间加一短划, 相同取代基的位次与名称之间加上取代基的数目 (汉字), 几个阿拉伯字之间用逗号分开, 例如:



物理性质 烷烃为无色物质，在室温（20℃）和常压下含1~4个碳原子的烷烃和2,2-二甲基丙烷为气体；直链烷含5~16个碳原子的为液体；含17个碳原子以上的为固体。支链烷的沸点比含同数碳原子的直链烷低。烷的相对密度小于1，粘度随碳链长度的增加而上升。烷烃不溶于水，能溶于无水乙醇、乙醚和丙酮等有机溶剂。一些烷烃的物理常数见下表。

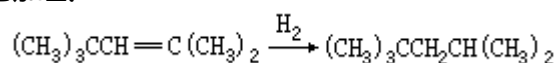
一些烷烃的物理常数

名称	结构式	熔点 (℃)	沸点 (℃)	密度 (20℃, g/cm ³)
甲烷	CH ₄	-182	-164	—
乙烷	CH ₃ CH ₃	—183.3	—88.6	—
丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	—189.7	—42.1	—
丁烷	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	—138.4	—0.5	—
异丁烷	(CH ₃) ₃ CH	—159.4	—11.7	—
戊烷	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	—130	+36.1	0.626 2
2-甲丁烷	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	—159.9	27.8	0.620 1
2,2-甲丙烷	(CH ₃) ₄ C	—16.5	9.5	—
己烷	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	—95	69	0.660 3
庚烷	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	—90.6	98.4	0.683 7
十六烷	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	18.2	287.149	0.773 3
十七烷	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	22	301.8	0.778 0

来源和制法烷烃的主要来源是天然气和石油，煤的催化加氢（见催化氢化反应）也产生烷烃。

C₁~C₄的低级烷烃可用分馏法从天然气、油田气或裂化气中分离纯化，用更复杂的方法还可以分出戊烷和异戊烷。具有指定结构的纯烷烃可以由适当的原料合成，常用的方法有：

烯烃的催化加氢：



卤代烷的还原：



卤代烷与金属钠或锂等作用：



R表示烷基。烷烃主要用作燃料、溶剂、润滑剂和有机化学工业的原料。

（胡宏纹）

汪德熙

(1913~) 中国核化学家、化工专家。1913年9月27日生于北京。1935年毕业于清华大学化学系并在该校读研究生二年。抗日战争爆发后,先后在北京中国大学和昆明西南联合大学任教,并曾在八路军冀中军区供给部从事化工技术工作。1941年考入美国麻省理工学院化工系做研究生。于1946年获博士学位。回国后任天津南开大学化学工程系教授,1952年任天津大学化学工程系教授、系主任。1960年到原子能研究所(现中国原子能科学研究院)任研究员、副所长。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。现任中国核工业部科学技术委员会常务委员,中国核工业部研究生部主任,中国核学会常务理事及其下属的放射化学学会理事长、核化学与放射化学学会副理事长,中国《核化学与放射化学》杂志主编。

汪德熙在大学任职期间,除主要从事教学和教学组织工作外,还从事糠醛塑料、不饱和聚酯增强塑料等方面的研究工作并取得创造性成果。1960年转入核化学化工领域以后,在以下诸方面的科研工作中担负指导和组织工作。辐照核燃料后处理,放射性废物处理处置,核燃料产品的分析方法,以及核武器研制、核试验中化学制品的研制和化学测定方法。60年代以来,在中国核电建设、核燃料生产、动力堆辐照核燃料后处理以及放射性废物管理等重大事件的决策中发挥重要作用。他领导的“辐照核燃料后处理的萃取工艺”科研项目获1978年全国科学大会奖。他已发表的论文有:《同位素分离与核科学技术》(1982)、《冠醚与三价镧系元素配合物的稳定常数》(1983)、《轻水堆核燃料循环中的若干化学问题》(1986)等约20篇。

(林漳基)

汪猷

(1910~) 中国有机化学家。1910年6月7日生于浙江省杭州。1931年毕业于金陵大学工业化学系。1931~1935年,在北京协和医学院生物化学科先后为研究生、研究员,从事有关男性激素的生物化学等研究。1935年赴德国留学,1937年获德国慕尼黑大学博士学位。1938~1939年,先在德国海德堡威廉皇家学会医学研究院化学研究所任客籍研究员,完成了十四乙酰藏红素的全合成,后又转赴英国伦敦密特瑟斯医院医学院生化研究所,从事雌性激素类物质的化学合成。1939年回国后,历任北平协和医学院生物化学科讲师、副教授,上海丙康药厂厂长,中央研究院医学研究所筹备处研究员兼上海医学院有机化学教授。中华人民共和国成立后,历任中国科学院生理生化研究所研究员,有机化学研究所研究员兼副所长、代理所长、所长,中国科学院上海分院副院长。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。历任中国化学会副理事长和《化学学报》主编多年,并任国际化学刊物《四面体》和《四面体通讯》顾问编辑、《核酸研究》编委,《中国科学》和《科学通报》等学术刊物的编委。1984年当选为法国科学院外国院士。

汪猷专长有机化学和生物有机化学。30年代起,从事男性激素的研究;40、50年代,从事抗生素和碳水化合物化学等研究,论著《桔霉素化学的研究》曾获中国科学院1956年度科学奖金(自然科学部分)三等奖。1960~1965年,领导并直接参加了人工合成胰岛素的研究工作,为世界上第一个人工合成牛胰岛素做出了贡献,该项成果于1982年获国家自然科学一等奖。50年代末至60年代,还从事染料结构剖析、淀粉化学利用、石油酵母等方面的化学研究。他领导的中国独创的新型代血浆羧甲基糖淀粉和羧甲基淀粉的研究和应用工作,曾获1978年全国科学大会奖;石油发酵深度脱蜡和石油酵母-蛋白质饲料的研究成果均获中国科学院1978年重大科技成果奖。60年代末至1981年,参加并参与领导酵母丙氨酸转移核糖核酸全合成工作,该项工作获得中国科学院1982年重大科技成果一等奖。近年来参加和领导了天花蛋白化学结构的研究,已于1985年全部合成。已发表学术论文近百篇。

(王治浩)

王葆仁

(1907 ~ 1986) 中国高分子合成和有机合成化学家。1907年1月20日生于江苏省江都县(今扬州市)，1986年9月12日卒于北京。1927年于南京东南大学化学系毕业后留校任教。1933年留学英国，1935年获伦敦大学帝国学院博士学位，应聘到慕尼黑工业大学任客籍研究员。1937年回国后任同济大学教授兼化学系主任、理学院院长。1941年任浙江大学教授兼化学系主任、教务长。1951年任中国科学院有机化学研究所研究员兼副所长。1956年任中国科学院化学研究所研究员兼副所长。1959年任中国科技大学高分子系教授兼副系主任。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。1932年参加发起成立中国化学会，历任中国化学会常务理事、高分子专业委员会主任，中国化工学会理事、石油化工学会副理事长。1957年负责创办《高分子通讯》，一直担任主编。

王葆仁专长有机合成和高分子合成。1928年起，从事有机化学的教学和研究工作。1953年转为从事高分子方面的研究工作，为中国高分子科学的建立和发展奠定了基础。指导研究成功有机玻璃、聚己内酰胺(锦纶)、几种有机硅高分子，并在国内首创尼龙-9等。在理论上解决了聚酰胺化学反应动力学国际上长期争论的反应级数问题。长期以来，王葆仁在分子化学的科研、生产、教育、推广、普及等方面作出了重要贡献。发表研究论文约70篇。著有《有机合成反应》(上、下册，1981、1985)。

(王治浩)

王璉

(1888 ~ 1966) 中国化学家和化学史学家。字季梁。原籍浙江省黄岩县。1888年1月7日生于福建省闽侯县，1966年12月28日卒于浙江省杭州市。1907年考入北京译学馆学习外语。1909年赴美留学，先后就读于美国库欣学院和里海大学，1914年获里海大学学士学位。回国后历任湖南工业专门学校和南京高等师范学校教授、化学系主任，中央研究院化学研究所第一任所长。1934年赴美进修，在明尼苏达大学研究院任研究员，1936年获该院科学硕士学位。回国后，历任四川大学教授，浙江大学理化系教授兼系主任、师范学院院长、理学院代理院长及杭州大学教授等职。他是中国科学社及其《科学》期刊的创办人之一，20年代曾任该社董事及《科学》杂志编辑部主任。他是中国化学会的发起人之一，并任该会首届常务理事。

王璉专长分析化学和化学史。1923年分析五铢钱的化学成分时，首先对分析方法的准确度进行了开创性的研究。1927年关于南京饮水问题的论文，是中国最早的有关水质分析的研究报告。在化学史方面，他是用近代分析实验方法与历史考证相结合来研究中国化学史的开拓者，在通过做古钱分析来研究中国古代冶金史方面，做出了重要贡献，解决了五铢钱的化学成分、镱的化学成分和中国用锌的起源等问题。著有《中国古代金属化学及金丹术》(1955)，译有《定量分析》(上册，1955)，主编过高等学校《分析化学》试用教材(上、下册，1958)。

(王治浩)

王水

(aqua regia) 浓硝酸和浓盐酸以 1 : 3 体积比配制成的混合物。它是比硝酸更强的氧化剂，能溶解金和铂。因为王水产生强氧化性的氯化亚硝基和活泼的原子氯，所以易将贵金属氧化溶解。王水的性质不稳定，故须在使用前配制。

(臧弢石)

王序

(1912~1984) 中国化学家和药学家。1912年3月8日生于江苏无锡, 1984年2月10日卒于北京。1935年毕业于上海沪江大学化学系。1936年赴奥地利维也纳大学研究生院深造, 1940年获博士学位。同年回国, 任浙江大学化学系教授。1941年任北平研究院化学研究所研究员。1950年后任北京医学院教授和药物研究所所长, 兼中国药学会副理事长、中国化学会副理事长和《化学通报》主编。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。

王序早期的科研工作主要是从事天然有机化合物的提取和结构分析。研究了中药土大黄、丹参、益母草、射干等的成分, 取得了有价值的成果。中华人民共和国成立后, 主要从事杂环化合物和糖类化合物的研究。他是中国核酸化学研究的创始人之一。1961年建立了核酸化学研究室, 系统地研究了嘧啶、嘌呤类碱基, 糖类及相应的核苷和核苷酸的合成。1964年发现了含羟基杂环化合物经对甲苯磺酰化反应可以引进一个极易起置换反应的基团, 从而为合成不同取代的杂环化合物开辟了一条新途径。1970年根据中医“扶正祛邪”的理论来研究抗肿瘤药物, 提出了增强免疫系统的活力和增强体内激素及酶系统的调节作用, 作为“扶正”的途径。在环状核苷酸的研究中, 解决了合成方法及生产路线问题; 发现某些环核苷酸的衍生物能较强地抑制DNA和RNA的合成, 但并不杀伤细胞, 为寻找更有效的抗癌药物找出了一条新路。

王序提出研究中药必须与中医的辨证施治结合起来。他还提出用酶和受体作为寻找中药活性成分的工具, 这是整理中草药的新途径。几年来的科研实践, 已发现10余种新的生理活性成分, 初步说明中医用药的规律, 证实了他的预见。王序发表了学术论文30余篇, 主编了《有机化学》(1962)一书。

(王治浩)

威尔金森, G.

(Geoffrey Wilkinson 1921 ~)英国无机化学家。1921年7月14日生于英格兰西约克郡托德莫登。1939~1943年,在伦敦帝国理工学院学习化学。1943~1946年,服务于英国-加拿大原子能工程。后在美国各地任职:加利福尼亚州伯克利辐射实验室(1946~1950)、麻省理工学院化学系(1950~1951)、哈佛大学任助理教授(1951~1956)和教授(1956~1978)。1978年起,任伦敦帝国理工学院无机化学教授。1965年当选为英国皇家学会会员。

威尔金森主要从事有机金属化学的研究。1951年发表了合成二茂铁的论文。后来通过化学方法和物理方法的综合研究,以及X射线结构分析,证明了二茂铁是一个具有夹心面包式结构的化合物,一个铁原子位于两个茂基之间,两个茂基的五碳平面环互相平行。此后又合成了二苯铬 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$,接着又制得4个碳的、7个碳的以至8个碳的环烯烃与过渡金属离子形成的夹心络合物。以二茂铁为代表的有机金属化合物的合成,进一步打破了划分无机和有机化学的旧界限,因而引起人们的广泛研究。他并于1964年发现了威尔金森催化剂。威尔金森因制得以二茂铁为代表的一系列夹心络合物,发展了有机金属化学而与E.O.费歇尔共获1973年诺贝尔化学奖。他还获得法国化学会拉瓦锡奖章(1968)和美国化学会无机化学奖(1965)等。

(郭保章)

威尔金森催化剂

(Wilkinson catalyst) 系统命名为氯化三(三苯基膦)合铑(I) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 。1964年G.威尔金森发现这个化合物的烷烃溶液能催化氢化烯烃, 该化合物由此得名。

威尔金森催化剂是一个熔点为 $157 \sim 158$ 的晶体, 能使非共轭双键或叁键的不饱和烃在室温和常压的氢气中被氢化。烯烃的立体结构能影响分子被氢化的速率: 通常, 环己烯 > 单取代乙烯 > 1, 1-二烷基乙烯 > 1, 2-二烷基乙烯 > 1-烷基环己烯。如果威尔金森催化剂的膦是手性的(见手征性), 则还原产物可以是以某种立体构型占优势, 达到不对称合成的目的。威尔金森催化剂加氢于不饱和底物时, 底物的氢不会移动变位, 保证氢原子经催化剂中间体转移到不饱和键上。

制取这一催化剂的方法有两种: 用三苯基膦在乙醇溶液中与三氯化铑络合, 得到棕红色晶体。三苯基膦除作为配位体之外还作为还原剂, 把 $\text{Rh}(\text{III})$ 还原至 $\text{Rh}(\text{I})$ 。这是一个四方平面型络合物, 对空气不太敏感。三氯化铑在含水甲醇溶液中先用乙烯还原至一个二聚的二氯化二烯烃合铑 $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2$, 这也是平面型络合物, 通过两个氯桥把两个铑连在一起。这一反应中水是必需的, 一部分乙烯被铑氧化至醛, 其余的乙烯以键与铑配位。这个二聚体在水里的溶解度不大, 可以分离出来, 经与膦作用后沉淀出威尔金森催化剂。

参考书目

B. R. James, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley & Sons, New York, 1974.

(王积涛)

威尔施泰特，R.

(Richard Willstätter 1872~1942) 德国有机化学家。1872年8月13日生于德国卡尔斯鲁厄，1942年8月3日卒于瑞士洛迦诺。1890年入慕尼黑大学，在A. von 拜耳指导下学习化学，毕业后从事生物碱研究。1894年因研究古柯碱结构获博士学位。1896年任慕尼黑大学讲师，1902~1905年任教授。1905~1912年任苏黎世联邦高等工业学校有机化学教授。1912~1915年任柏林威廉皇家化学研究所所长。1916~1925年再度任慕尼黑大学有机化学教授。威尔施泰特1905年开始研究叶绿素等植物色素的化学结构，由于在这方面的成就获1915年诺贝尔化学奖。除植物色素外，他在莨菪碱、古柯碱和糖酶、蛋白酶、脂肪酶以及催化剂的研究中均有所建树。他一生中共5次获得不同大学授予的博士学位，还是许多国家科学院的名誉院士。

(王伯英)

微波波谱学

(microwave spectroscopy) 通过研究微波与物质的相互作用, 获得分子转动能级 (见分子光谱) 和有关跃迁信息的学科。微波是波长为 1 ~ 1000 毫米的波, 按其波长不同分为若干波段:

段名	波长 (mm)	段名	波长 (mm)	段名	波长 (mm)
S	2.6 ~ 4.0	H	7.1 ~ 10.0	P	12.4 ~ 18.0
G	4.0 ~ 5.9	X	8.2 ~ 12.4	K	18.0 ~ 26.5
J	5.3 ~ 8.2	M	10.0 ~ 15.0	R	26.5 ~ 40.0

原理 微波光子的能量很小, 它在分子内部运动中约相当于重原子分子的转动能级差, 或者更小, 如 NH_3 的反演 (见分子的对称性) 运动能级差及一些较细微的能级差。微波与其他电磁波一样, 其吸收和发射必须伴有电偶极的变化或电四极等跃迁及塞曼效应、斯塔克效应等。

仪器 微波在发生、传递和探测方面都与波长比它短的远红外线和比它长的普通无线电波有所不同, 而且在不同波段内所用的检测仪器也不同, 这是因为微波是在波导管中输送传递的。波导管是长方形金属管, 导管内光滑镀银以防能量损失。S 波段所用导管的截面为 76.2 毫米 \times 25.4 毫米, R 波段则为 7.02 毫米 \times 3.15 毫米。

微波由速调管或磁控管产生, 其单色性均好, 因此不须用如光学光谱中所用的分光设备。微波一般用晶体二极管检波; 或用斯塔克调制法, 此法还能消减噪音, 增加灵敏度; 有时也可用其他调制方法。

应用 微波谱具有高度精确性, 例如一氧化碳分子的基态 $1 \rightarrow 0$ 转动跃迁, 其频率为 $3.845\ 033\ 19\ \text{厘米}^{-1}$ 。微波谱的能量分辨率远远高于一般光学光谱, 所以首先利用它获得了比较准确的分子转动惯量的数据。这些数据再加上同位素效应的利用, 可以求出分子中的原子核间距。直到目前为止, 用这一方法求得的核间距仍是最准确的, 可以到第七、八位有效数字。一般双原子分子的核间距可直接求出, 三原子分子也可求出, 更多原子的分子就要依靠同位素分子求出, 这是因为转动谱只能给出三个转动惯量。

分子中除转动运动外, 还有不少其他运动的能级差在微波能量范围之内, 例如最有名的氨的反演撑伞运动。氨 NH_3 是一个锥形体分子, 三个 H 原子在一个 H_3 平面上, 形成等边三角形, N 原子处在锥顶上。N 通过 H_3 平面时克服位垒需要能量, 这一能量不大, 所以在温度不太低时, N 原子基本上可以通过 H_3 平面, 有时在其上, 有时在其下。按照量子力学, 此时有关能级分裂为二。这一运动, 状如撑伞, 故称反演撑伞运动。这种分裂的能级差可以从微波谱观察到, 从而开始了对若干分子内部类似的位垒的研究。

在分子结构的研究中, 微波还能用于电四极矩精细结构和磁超精细结构的分析中, 从超精细结构的分析中可以求出核磁矩。研究塞曼效应和斯塔克效应所得的结果可验证量子力学计算的结论。在原子光谱中, 有不少谱线落在微波区, 因此它的应用不限于分子。

因为微波谱有高度灵敏性和独特性, 所以微波可用于分析鉴定 (示例见图), 也可用于自由基和化学反应中间产物的测定。最突出的例子是, 星际空间化学是依靠微波的研究而兴起的, 最初由射电望远镜中观察到氢原子在

21 厘米波长处的跃迁，接着发现 OH 基的 双重线跃迁。以后陆续发现 CH、CH⁺、CN、NH₃、H₂O、CH₂O、CO、HCN、CH₃OH、HCOOH、CH₃CCH、HNCO、OCS 等。这些都是依靠实验室数据测得的。1971 年发现两条未知强线，在实验室中从未观察到，后来经过计算和实验等许多途

径证明，它是由于 C₂H 基产生的，这说明星际空间存在非常奇特的分子。以后又发现大量星际空间化合物如 N₂H、HCO⁺、HNC、C₃N、C₄H 及 H(C₂)_nCN(n=0, 1, 2, 3) 等，这些奇特分子与生命的起源可能有关。

因为微波谱的分辨率远高于红外光谱等，所以有人利用一个频率非常稳定的激光与微波组成双共振谱，既在激光的光谱区域，又有较高的分辨率。

参考书目

C.H.Townes and A.L.Schawlow , Microwave Spectros-copy , McGraw-Hill , New York , 1955.

(吴征铠)

微分碰撞截面

(differential collision crosssection) 单位时间内散射到单位立体角中的粒子数与通过垂直入射方向上的单位面积的粒子数之比。在分子散射实验中，不是测量单个分子的碰撞轨迹，而是测量由固定方向入射的分子束经碰撞后发生的偏转数，由于所有可能的碰撞参数都存在，存在着一个与偏转角度有关的几率函数。在质心坐标系中，这个几率函数叫做微分碰撞截面 $I(\theta)$ 。这是因为它具有面积的量纲。

在最简单的情况下，设碰撞粒子间的作用力是球形对称的，则单位立体角：

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$$

单位时间内在偏转角 θ 和 $\theta + d\theta$ 之间散射的粒子数为：

$$dQ = I(\theta) d\Omega = 2\pi I(\theta) \sin\theta d\theta$$

对于一个给定速度的粒子束，散射到 θ 和 $\theta + d\theta$ (见图)

中心力对入射粒子束的散射之间的分子数等于入射粒子束从宽度为 db ，面积为 $Z \cdot b db$ 的圆环中通过的分子数：

$$dQ = 2\pi b db = 2\pi I(E, \theta) \sin\theta d\theta$$

或

$$I(E, \theta) = \frac{b}{\frac{d\theta}{db} \cdot \sin\theta}$$

对于给定能量的粒子束，碰撞参数可有许多不同的数值，因而，微分碰撞截面的普遍表达式可写作：

$$I(E, \theta) = \sum_i \frac{b_i}{\frac{d\theta}{db_i} \cdot \sin\theta}$$

将全部立体角范围对微分碰撞截面加和就得到总的弹性碰撞截面：

$$Q(E) = 2\pi \int_0^\pi I(E, \theta) \sin\theta d\theta = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db$$

根据碰撞对相互作用的性质，非弹性碰撞和反应碰撞也有类似的定义。

(邓从豪)

微观状态数

(microstate numbers) 体系中所有与宏观状态相容的量子态的总数。处在一定已知宏观约束下的体系的平衡态，可用一组独立的宏观参量描述。这一组宏观参量的特定数值确定一个宏观状态。例如，孤立是一种约束，对全同粒子体系，其宏观状态可用总粒子数 N 、能量 E 、体积 V 描述。体系只能处在与宏观状态相容的那些量子态上，这样的量子态称为体系的可及微观状态，其总数目称为体系的可及微观状态数，用 Ω 表示。

独立子体系的 Ω 可通过能级分布进行求算。考虑全同粒子组成的孤立体系时，其宏观状态用 N 、 E 、 V 描述。令 ϵ_i ($i=1, 2, 3, \dots$) 为单粒子的可及微观状态的能量，它的简并度为 ω_i ，能量为 ϵ_i 的各状态上的粒子数为 n_i ，它们必须同时满足下列守恒条件：

$$\sum_i n_i = N, \quad \sum_i n_i \epsilon_i = E$$

$n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 称为与宏观状态 (N, E, V) 相容的能级分布。一个宏观状态可有很多种能级分布，而每种能级分布又拥有大量的微观状态。所有能级分布中微观状态数最多的分布称为最可几分布，当 $N \rightarrow \infty$ 时，最可几分布所拥有的微观状态数趋于体系的可及微观状态数 Ω ：

$$\Omega(N, E, V) = \begin{cases} N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} & (\text{定域子体系}) \\ \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} & (\text{经典极限的离域子体系}) \end{cases}$$

式中 n_i 是能级 ϵ_i 上最可几分布的粒子数，它服从麦克斯韦-玻耳兹曼分布律。

(高执棣)

微晶纤维素

(microcrystalline cellulose) 一种通过化学降解和机械分离达到平衡聚合度的纤维素。天然纤维素或再生纤维素经强酸水解后(一般用 2.5 M 盐酸在 105 ± 1 水解 15 分钟),再经机械分离即得到在水中可分散的纤维素微粒。聚合度随原料不同而异(天然纤维素为 150~350,再生纤维素为 15~60),分子量分布很窄。市售商品有干粉、稳定胶体分散物、脂肪状可分散的凝胶等。

微晶纤维素颗粒具有多孔型结构,密度较高,为 1.539~1.545 克/厘米³,与纤维素的结晶密度近似。一般冻干者密度较低,用喷雾干燥者密度较高。含湿量约为 5%。微晶纤维素在水中可分散但不溶,在稀酸、有机溶剂和油中不溶,在稀碱溶液中溶胀,部分溶解。在水中分散微晶纤维素粉,得白色透明凝胶或膏,除极稀者外,放置多年仍然稳定。

微晶纤维素主要用作无热量的食品添加剂、医药赋形剂和分散剂、薄层色谱和柱色谱填料、染料和颜料的载色剂、热固性树脂和热固性层压材料的增强填料、涂层、乳化剂。也可用于水基油漆和陶瓷工业中。把它做成微球,经化学处理后可载酶。

(梁锋)

微量量热学

(microcalorimetry) 热化学和量热学的分支学科, 研究微量量热法的理论基础、实验技术、热谱解析和应用。一切物理、化学和生物的变化过程均伴随着热量的发生。这些过程的伴生热量往往是很微小的。以化学反应为例, 如果反应速率很低, 则单位时间内反应过程的放热量也很小, 所以这些过程都是微量量热学的研究对象。

微量量热计 是测定微小热量的实验装置。根据非平衡热力学的基本原理, 在等环境量热学中, 任一变化过程的放热速率 都可以表示为量热体系的温升 和温升速率 的函数:

$$\Omega = K\Delta + \Lambda \dot{\Delta}$$

式中 K 和 Λ 是量热体系的仪器常数。在 t 时间内变化过程的放热量为:

$$Q = \int_0^t \Omega dt$$

而全过程的总热量为:

$$Q_{\infty} = \int_0^{\infty} \Omega dt$$

在变化过程中, 量热体系的温升对时间的记录曲线称为热谱。根据上述理论, 不仅可以从热谱曲线测定变化过程的伴生热量, 而且能够测定放热速率。

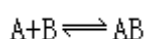
E. 卡尔维特研制的热导式量热计的内部结构如图所示, 它是一种微量量热计。图中, B 为恒温铝块, R 和 S 是结构完全相同的两个孪生式量热元件, S 为量热工作池,

R 为量热参考池。两个量热元件的热电堆对抗相联, 这种结构基本上消除了由于环境的温度起伏而产生的干扰。从 L_1 和 L_2 两端输出的温差信号, 能够准确地显示出量热池内部的微小温升, 灵敏度可达十万分之一开。这样的量热计能够检测出变化过程中微瓦级的放热速率, 是微量量热学的一个重要成就。

今后的发展, 除了考虑增加热电偶的数目, 进一步提高量热计的灵敏度以外, 还应着重考虑用计算机进行热谱数据的自动采集和处理, 提高自动化程度。

微量量热法的应用 用微量量热计测定的热谱曲线准确地记录了变化过程中的许多重要信息。根据微量量热学的基础理论, 研究热谱曲线的解析方法也是微量量热学的重要内容。20 世纪 60 年代以来, 化学反应的摩尔焓和其他热力学函数, 以及动力学参数都有可能从热谱曲线上解析出来, 故此法的应用范围日益广泛。

热静力学研究 用微量量热法研究可逆反应的热效应, 并用来计算其平衡常数。研究中不必考虑化学反应的放热速率。以简单的可逆反应为例:



可以根据平衡热力学的基本原理证明: 在一定的起始条件下, 变化过程的总热量 Q_g 决定于反应的平衡常数 K 和摩尔焓 H_m :

$$\frac{\Delta H_m}{K} = \frac{1}{V\Gamma} \left[\frac{A_0 B_0}{Q_{\infty}} (\Delta H_m)^2 - (A_0 + B_0) \Delta H_m + Q_{\infty} \right]$$

式中 A_0 和 B_0 为反应物的起始浓度； V 为反应体系的体积； \prod 为体系中有关物质的活度系数的乘积。

由此可见，在不同的起始条件下，用微量量热计测定出反应过程的热效应后，原则上就可以计算反应体系的平衡常数和反应的摩尔焓。在计算过程中，必须校正一切局外反应的热效应，还要考虑各有关物质的活度系数，因此计算工作量很大。但是热静力学研究可以根据反应热直接计算平衡常数，不必测定物质的低温热容和绝对熵。这是一种新的研究方法，在理论上很有价值。

热动力学研究 用微量量热计测定化学反应的放热速率，并用来计算反应的速率常数。根据非平衡热力学的基本原理可以证明：

$$\frac{Q}{Q_\infty} = \frac{x}{x_\infty}$$
$$\frac{Q}{Q_\infty} = \frac{\dot{x}}{x_\infty}$$

即在反应过程中，化学反应的放热量 Q 与反应进度 x 成正比，放热速率 Q 与反应速率 \dot{x} 成正比。因此，原则上化学反应在任何时刻的反应进度和反应速率都可以从热谱曲线求得，再结合化学反应速率定律，例如：

$$\dot{x} = k_n (x_\infty - x)^n$$

即可算出化学反应的速率常数 k_n 及其他动力学参数，式中 n 为反应级数。

(邓郁)

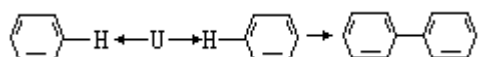
微扰分子轨道理论

(perturbational molecularorbital theory) 应用微扰法讨论分子轨道的理论。微扰法首先是由 C.A. 库尔森和 H.C. 朗盖特-希金斯引入到分子轨道理论中来的。在实际的化学问题中, 常需要讨论两个紧密相关体系的差别, 特别是能量之间的差别。例如, 可逆反应的平衡常数, 决定于反应物和生成物的相对吉布斯函数; 由于反应很少涉及多于一个键的生成和断裂, 反应物和生成物必定结构相似。又如, 化学反应速率取决于反应物和相应过渡态之间的吉布斯函数之差, 过渡态与反应物在结构上也是紧密相关的。

考虑两个紧密相关体系在性质上的差异, 可以采取直接计算的方法, 即分别算出两个体系的能量, 然后相减算出能量差。可是, 差值只是整个能量的一个小分数, 从而在求能量差中, 大大地扩大了两个体系个别能量计算中的误差。用微扰法直接计算能量差时的精度, 即使其相对误差为 10%, 也等价于直接计算时为 0.1% 的精度。两个紧密相关的体系的哈密顿算符必定十分相似, 一个体系的哈密顿算符为 H , 则另一个体系的哈密顿算符可写为 $H+P$ 的形式, 其中 P 为小的改变量, 即微扰算符。如果知道第一个体系的薛定谔方程的解, 就可应用微扰理论求得第二个体系的薛定谔方程的解。这种计算将直接得到这两个体系的能量差, 这正是我们所需要的。

微扰分子轨道 (PMO) 法从下面的假设开始: 采用休克尔近似; 对 π 键和孤立 σ 键采用定域键模型; 对离域体系, 将按简单的休克尔分子轨道法处理; 在对紧密相关结构作比较时, 通常忽略定域键能量的改变, 例如在比较 π 体系略有差异的两个共轭结构时, 将假设能量之差可等于 π 电子的能量差, 而把 σ 键的伸展或压缩的贡献予以忽略。

计算联苯的离域能 (共振能) 问题, 是分子间微扰的一个好例子。联苯可由两个苯分子结合而成, 这种结合定义为两个共轭分子通过它们的两个体系结合成为一个较大体系的过程。为实现这种结合, 还必须断裂并生成 σ 键 (在此情况下是断裂两个碳-氢键, 生成一个碳-碳键。但由于 σ 键是定域的, 相应能量的改变可按键能来计算)。用符号 U 表示结合, 上述过程可以表示为:



于是, 问题归结为计算联苯和两个苯分子的相对能量。按照休克尔分子轨道法, 这两个体系的差异, 仅在于环间键的共振积分, 此积分在联苯中为 H_{12} , 对于两个分立的苯分子则为零。因此, 能量的相应改变可应用微扰理论求得。

微扰分子轨道理论为许多化学问题提供了极好的解决办法, 可应用于计算结合能、反应活化能、离域能等一系列重要的物理化学参数, 是一种圆满而又十分简单的有机化学理论。

(杨忠志)

微乳状液

(microemulsions) 一种液体以极微小的液珠(直径为 5~50 纳米)自发地分散在另一液体中的分散体系,也是透明或半透明的热力学稳定体系。和乳状液一样,微乳状液也有水包油 o/w 和油包水 w/o 两种类型。制备微乳状液的关键是配方,微乳状液的性质只与配方有关,而与制备条件无关。制备微乳状液时,除表面活性剂外,一般还要加助表面活性剂(碳链为中等长度的极性有机物,如壬醇),而且表面活性剂和助表面活性剂的用量很大,常占整个体系的 10~30%(重量)。从液珠大小考虑,微乳状液是介于加溶胶团和乳状液之间的一个体系。正因为如此,对微乳状液的形成机理出现了混合膜和加溶作用两种理论。

混合膜理论 此理论认为微乳状液是液珠极微小的乳状液,微乳状液能自发形成的原因,是表面活性剂和助表面活性剂的混合膜可在油-水界面上形成暂时的负界面张力(见界面现象)。微乳状液形成条件是: $\gamma_1 = (\gamma_{o/w})_a - x < 0$ 式中 γ_1 为有表面活性剂和助表面活性剂时的油-水界面张力; $(\gamma_{o/w})_a$ 为油相中有助表面活性剂时的油-水界面张力; x 是油-水界面压。若 $x > (\gamma_{o/w})_a$, 则 γ_1 是负的,扩大界面是体系界面自由能下降过程,因而微乳状液可以自发形成。微乳状液形成后 $\gamma_1=0$, 体系处于热力学平衡状态。助表面活性剂的作用是降低 $(\gamma_{o/w})_a$ 和增加 x , 使 γ_1 变负。

加溶作用理论 此理论认为微乳状液的实质是胀大了的胶团,是在特殊条件下加溶作用的结果。加溶作用是自发进行的,所以微乳状液可自发形成。表面活性剂的浓度超过胶团临界形成浓度时,即有加溶作用,但一般加溶量小于 10%(重量),能形成微乳状液。形成微乳状液的条件是表面活性剂的亲水、亲油性接近平衡,如果表面活性剂的亲水、亲油接近平衡而稍亲水,则可形成 o/w 型微乳状液;反之,可形成 w/o 型微乳状液。非离子表面活性剂的亲水、亲油性可用改变温度或分子中氧化乙烯链节长短来调整。离子型表面活性剂的亲水、亲油性随温度变化不大,一般用加助表面活性剂来调整,这就是离子表面活性剂形成微乳状液时一定要在油相中加入助表面活性剂的原因。

微乳状液是一种高度分散的热力学稳定体系,在医药、日用化工和工业上均有很多应用,特别是在原油生产中,用微乳状液驱油,可大大提高原油的采收率。

(李外郎)

韦尔纳， A.

(Alfred Werner 1866 ~ 1919) 瑞士无机化学家。1866年12月12日出生于法国米卢斯，1919年11月15日卒于苏黎世。1884年开始学习化学，在自己家里做化学实验。1885~1886年，在德国卡尔斯鲁厄工业学院听过有机化学课程。1886年入瑞士的苏黎世联邦高等工业学校学习，1889年获工业化学毕业文凭，即做G.隆格的助手，从事有机含氮化合物异构现象的研究，1890年获苏黎世大学博士学位。1891~1892年，在巴黎法兰西学院和M.贝特洛一起做研究工作。1892年回苏黎世联邦高等工业学校任助教，1893年任副教授，1895年任教授。1909~1915年，任苏黎世化学研究所所长。

韦尔纳是配位化学的奠基人。他的主要贡献有：1890年和A.R.汉奇一起提出氮的立体化学理论；1893年在《无机化学领域中的新见解》一书中提出络合物的配位理论，提出了配位数这个重要概念。韦尔纳的理论可以说是现代无机化学发展的基础，因为它打破了只基于碳化合物研究所得到的不全面的结构理论，并为化合价的电子理论开辟了道路。韦尔纳在无机化学领域中的新见解的可贵之处，在于抛弃了F.A.凯库勒关于化合价恒定不变的观点，大胆地提出了副价的概念，创立了配位理论。1911年他还制得非碳的旋光性物质。韦尔纳因创立配位化学而获得1913年诺贝尔化学奖。他发表170余篇论文（包括与人合作的）。著有《立体化学教程》（1904）。

（郭保章）

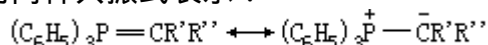
韦尔纳学说

(Werner theory) 见配位化学。

维蒂希试剂

(Wittig reagent) 系统命名为亚烷基三苯基磷烷。为一种极有用的有机合成试剂。1954年由 E.G. 维蒂希制得，是首次发现的第Ⅴ主族之外的元素有机化合物。由于它在合成碳-碳双键化合物中的重要作用，他和 H.C. 布朗共获 1979 年诺贝尔化学奖。

维蒂希试剂可用两种共振式表示：

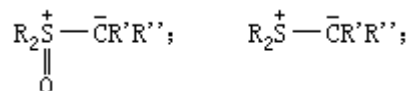


前者称叶林，后者称叶立德 (R' 、 R'' 为不同的烷基)。叶林结构表示分子的极性小，在磷外围有 10 个电子，意味着磷的 d 轨道也参与了成键；叶立德结构表示分子是极性的，偶极矩较大，这是维蒂希试剂起反应的主要原因。维蒂希试剂可在溶液中通过适当的碱作用于卤化烷基三苯基磷而制得。

维蒂希试剂与羰基化合物反应时，可把 >C=O 转化为 $\text{>C=CR}'\text{R}''$ ，而羰基原有的氧则转移到磷上，使三苯基磷的衍生物变成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 。这一反应称为维蒂希反应，对合成碳-碳双键化合物极为有用。

维蒂希试剂的其他形式有亚烷基改变为带含氧官能团的亚烷基的，也有磷上的苯基改变为烷氧基的。当 $\text{>P}^+-\text{CH}_2\text{COR}$ 与碱作用得到 $\text{>P}^+-\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\text{COR}$ 形式的维蒂希试剂以后，由于 $-\text{CH}$ 两边都有吸电子基团，使负碳离子比较稳定，因而降低了它的化学活性。例如，甲氧羰基亚甲基三苯基磷往往难与酮发生维蒂希反应。

硫代替磷生成的维蒂希试剂有下列两种：



第一种是从亚砷衍生出来的，第二种是从砷衍生出来的（见砷盐）。亚砷叶立德也是由于有吸电子的氧在负碳离子附近而使活性降低，同时它与羰基反应的产物与磷叶立德不同，即羰基上的氧不会转移到硫上，亚甲基 $\text{>CR}'\text{R}''$ 和羰基加成而得环氧衍生物。硫叶立德也有类似的反应，而且较为活泼，能把亚甲基加到碳-碳双键上，组成三元碳环。

砷叶立德 $\text{Ar}_3\text{As}^+-\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\text{COR}'$ (Ar 为芳基) 中由于砷的电负性小，吸电子力量弱，负碳离子的活性大。中国化学家黄耀曾等曾利用砷叶立德进行维蒂希反应，发现它能与醛或酮反应，从 RCHO 出发，可以得到高产率的 $\text{RCH=CHCOR}'$ 。他们还应用砷叶立德制得了环丙烷产物。

参考书目

R. A. Raphael, et al., *Advances in Organic Chemistry*, Vol.1, Interscience, New York, 1963.

(王积涛 黄耀曾)

维兰德， H.O.

(Heinrich Otto Wieland 1877 ~ 1957) 德国有机化学家，1877年6月4日生于普福尔茨海姆，1957年8月5日卒于慕尼黑。1901年获慕尼黑大学博士学位。曾任教于慕尼黑工业学院和弗赖堡大学。1925年任慕尼黑大学化学教授，直到1950年退休。1929年为苏联科学院通讯院士。

维兰德早期致力于有机含氮化合物的研究，特别是研究了含氮氧化物对烯烃的加成反应和对芳烃的硝化反应，揭示了这两种反应的机理。他还研究了胂，制得四苯胂，这项研究导致了最先发现氮的自由基。后来维兰德将主要精力集中到生物有机化学方面。他曾首先提出关于生物体内氧化作用的机理，后来他在长达30多年的工作中，一共发表了50多篇关于生物体内氧化反应机理的论文和著述，创立了氧化过程理论。

维兰德的最重要的贡献，首推他对胆汁酸化学结构的确定。他早在1912年就开始研究胆汁酸，后来他证明了胆酸、胆汁酸与胆甾醇的关系。他和合作者多年探索着胆甾醇分子中某个特定部位的氧化作用，终于得出胆酸和其他胆汁酸的部分正确结构。他因研究胆汁酸及其类似物质而获得1927年诺贝尔化学奖。此后4年里，他继续研究胆汁酸的结构，于1932年修正了他以前公布的结构式，终于得出现在国际上一致公认的胆汁酸结构式。1955年他还获得奥托·哈恩奖。

(郭保章)

维勒， F.

(Friedrich Wöhler 1800~1882) 德国化学家。1800年7月31日生于法兰克福，1882年9月23日卒于格丁根。1820年入马尔堡大学学习医学，1821年受 L. 格麦林的影响，开始对化学感兴趣，1823年获得医学博士学位后，他决定放弃医学，在斯德哥尔摩和 J.J. 贝采利乌斯一起工作一年。1825年维勒回国，在柏林化学和矿物学校和卡塞尔技术学校教化学，一直到1831年。1836年维勒任格丁根大学化学教授。

1828年维勒从无机化合物氰酸铵合成了尿素，第一次冲击了传统的生命力学说，这种学说认为尿素纯粹是动物的产物，是由生命力控制产生的，不可能由无机物合成。他的这一项成就，被认为是推翻生命力学说的里程碑。维勒还鉴定出氰酸银，导致 J. von 李比希发现重要的同分异构现象。1832年他和李比希共同发现了安息香基，1837年又共同发现了扁桃苷。1848年维勒发现氢醌。在无机化学方面，维勒1828年最早分离出元素铍并命名。1842年他制备了碳化钙，并证明它与水作用，放出乙炔。维勒翻译了许多贝采利乌斯的文章，自己也写了许多教科书，主要有：《无机化学平面图》(1831)和《有机化学平面图》(1840)等。他曾和李比希合编《纯粹与应用化学词典》，还是当时最重要的杂志《化学年鉴》的编辑之一。他曾为许多科学学会的荣誉会员，获得了多种奖章和奖金。

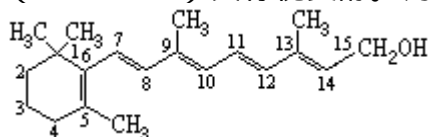
(董领娇)

维纶

(polyvinyl formal fibre) 见聚乙烯醇缩甲醛。

维生素 A

(vitamin A) 又称视黄醇。为一种

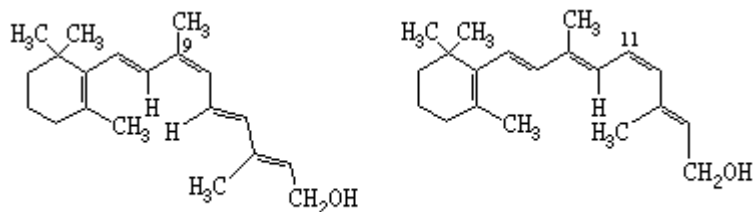


脂溶性维生素，分子式 $C_{20}H_{30}O$ 。它以游离醇或酯的形式存在于动物性食物中，在脂肪、蛋白、乳汁、肝中含量丰富。维生素 A 为黄色棱柱形晶体（参见彩图插页第 68 页）；熔点 $63 \sim 64$ ；溶于甲醇、乙醇、乙醚、氯仿、油脂和油，不溶于水和甘油。

维生素 A 可看做是醇类化合物。结构中的侧链的碳-碳双键皆为反式构型。维生素 A 与烯丙醇类似，很容易被氧化剂或酶氧化成维生素 A 醛（视黄醛），或环己烯环中的双键被氧化，生成环氧化合物，此产物对酸极敏感，遇酸则发生重排反应。

生理功能 视黄醛在视觉过程中起重要作用。视网膜中有感强光和感弱光的两种细胞。感弱光的细胞含有一种色素叫视紫红质，它是在暗环境中由顺视黄醛和视蛋白结合而成的，遇光则分解成反视黄醛和视蛋白，并由此引起神经冲动，传入中枢产生视觉。视黄醛在体内因不断代谢而被消耗，需要及时通过氧化维生素 A 予以补充。当体内维生素 A 缺乏时，视紫红质的合成量随之减少，因而使在弱光中视力减退。这就是夜盲症的原因，所以维生素 A 可用于医治夜盲症。中国民间很早就以食用羊肝的方法治疗“雀目”（即夜盲症），它的作用是提供维生素 A。

维生素 A 在长期贮存过程中会自动发生反顺式异构化（见几何异构）作用，生成以下两种顺式异构体，因而失去活性：

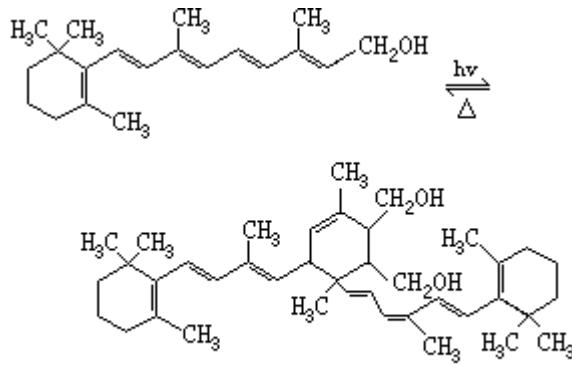


9-顺维生素 A(无障碍型)

11-顺维生素 A(阻碍型)

在视觉过程中，维生素 A 在维生素 A 异构化酶作用下异构化成 11-顺维生素 A，再经氧化成 11-顺视黄醛，然后与视蛋白结合，形成视紫红质。

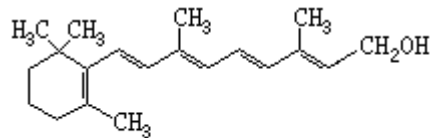
维生素 A 在光照下，可以聚合形成无生理活性的二聚体鲸醇。该聚合物经加热仍可分解成原来的单体维生素 A：



维生素 A 醇

维生素 A 与上皮细胞的正常结构和功能有关，缺乏时，会导致眼结膜、角膜干燥、发炎，甚至失明，还会造成呼吸道上皮受损，容易发生呼吸道感染、毛发脱落、婴儿发育迟缓等。

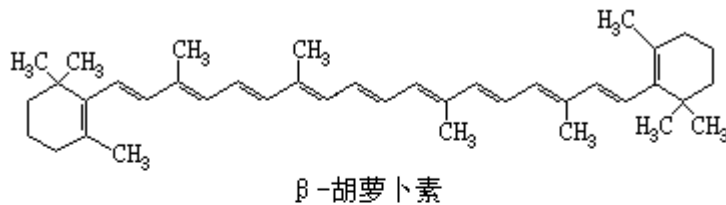
还有另一种维生素 A，称为维生素 A₂，即维生素 A 中的 C₃、C₄ 各失去一个氢原子的化合物，它的生理活性只有维生素 A 的 30~40%，其他性质与前者相似。



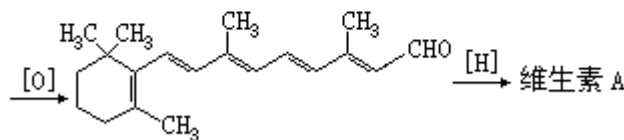
维生素 A₂

维生素 A 也称维生素 A₁。维生素 A₁、A₂ 及其衍生物酯等均已合成。

体内合成 黄绿色植物，如胡萝卜、菠菜、红薯等含有胡萝卜素，它在人体内经肠壁或肝脏中的胡萝卜素酶的作用，转变成维生素 A，并以十六酸酯的形式贮存在肝脏内。故常把胡萝卜素叫做维生素 A 原，其转变过程如下式：



β-胡萝卜素



维生素 A 醛

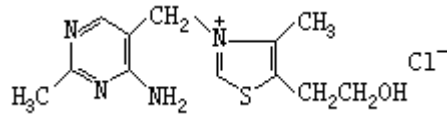
参考书目

O. Isler und G. Brubacher, Vitamine, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1982.

(周政)

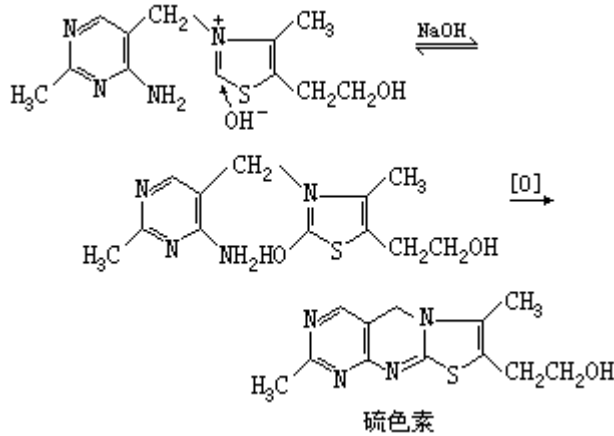
维生素 B₁

(vitamin B₁) 分子式 C₁₂H₁₇ClN₄OS。

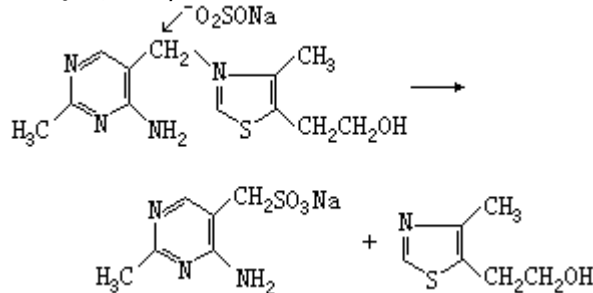


又称盐酸硫胺素。它存在于米糠中，在粗米、粗面粉、酵母和大豆中含量较多；中草药防风、车前子、槟榔里也都含有不少。C. 芬克首先证明米糠中含有一种碱性物质，1936 年 R. 威廉斯由 1 吨米糠内提取到 5~10 克维生素 B₁，并证明它也含有硫。

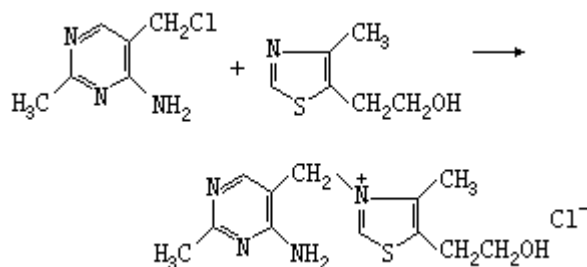
性质 维生素 B₁ 为无色片状固体（参见彩图插页第 68 页）；于 248 分解；溶于醇、甘油、水。维生素 B₁ 在酸性溶液中较稳定，在碱性溶液中因发生下列反应而被破坏：



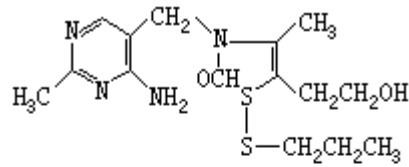
在维生素 B₁ 分子中，连结两个杂环的亚甲基因受两边环的吸电子影响，很容易受亲核试剂的攻击。例如，亚硫酸氢钠可使分子按下式断裂：



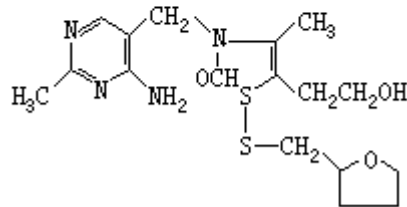
制法 维生素 B₁ 由咪唑衍生物与取代噻吩反应而生成：



生理功能 临床上使用的维生素 B₁ 是人工合成的，另外还有两种新的制剂，分别叫新维生素 B₁（也叫丙硫硫胺）和呋喃硫胺：



新维生素 B₁



呋喃硫胺

前者比盐酸硫胺素容易吸收，后者由于在体内不易被分解硫胺的酶所代谢，故在体内存在时间较长，成为一种长效制剂。

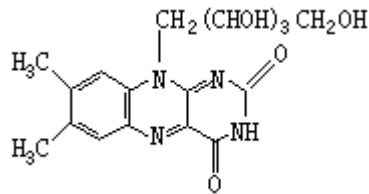
维生素 B₁ 能分布在人体的各组织中，在肝、脑、肾和心脏中的量较多。它参与糖代谢 - 丙酮酸的脱羧反应。缺乏维生素 B₁ 时，丙酮酸的脱羧氧化受阻，造成丙酮酸和乳酸增多，同时减少对机体的能量供给，特别是在血液中。这两种酸的增多会使小动脉扩张，舒张压下降，从而易引起心脏功能不全的各种症状。此外，神经组织因糖代谢障碍而得不到所需的能量，会出现神经功能异常。

临床上称维生素 B₁ 缺乏症为脚气病。中国唐朝的《千金方》中对此病的症状和防治早有记载。维生素 B₁ 还有助消化的功用，它是胆碱酯酶的抑制剂，使乙酰胆碱不被水解而发挥其增加胃肠蠕动和腺体分泌的作用。注射维生素 B₁ 偶有过敏反应，甚至会发生过敏性休克，故除急需供给小量者外，应避免注射给药。

(周政)

维生素 B₂

(vitamin B₂) 又称核黄素。分子式



C₁₇H₂₀N₄O₆。它存在于绿色蔬菜、黄豆、稻谷、小麦、酵母、肝、心及乳类中。首次由乳内分离得到。

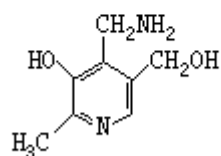
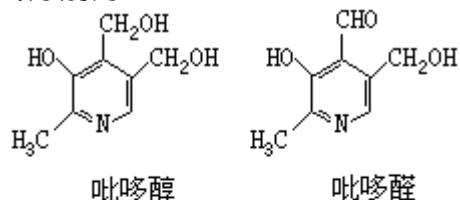
维生素 B₂ 为橘黄色针状晶体 (参见彩图插页第 68 页) ; 278 ~ 282 分解; 微溶于水, 溶于乙醇、环己醇、苯甲醇、乙酸或酯, 不溶于乙醚、氯仿、丙酮和苯。维生素 B₂ 含有黄素异咯嗪的环系, 同时还含有一个 D-核糖的部分。维生素 B₂ 在酸性溶液中稳定, 在碱性溶液中或受光照时都易被破坏。

维生素 B₂ 在体内分布于各组织中, 但浓度都很低, 体内很少贮存。B₂ 在体内主要是构成一些氧化还原酶的辅酶, 参与氧化还原反应, 起传递氢原子的作用, 如异咯嗪环的还原。它的月桂酸酯在体内分解成游离的核黄素的速率很慢, 一次注射给药可维持约 60 ~ 90 天。维生素 B₂ 缺乏时, 会影响氧化还原反应, 使代谢发生障碍, 同时引起口、眼、外生殖器的病变, 例如口角炎、唇炎、结膜炎等。

(周政)

维生素 B₆

(vitamin B₆) 一种吡啶的衍生物，分子式 C₈H₁₁NO₃。它存在于小麦、豆类、谷物的外壳中，鱼、肉、肝、蛋黄含量也较多。在自然界中有三种存在形式：吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺。在体内三者可以互相转变，但以吡哆醛和吡哆胺为主。结构式分别为：



吡哆胺

在体内维生素 B₆ 与三磷酸腺苷形成磷酸吡哆醛和磷酸吡哆胺。磷酸吡哆醛是多种酶的辅酶。例如，转氨酶和谷氨酸脱羧酶的辅酶都是磷酸吡哆醛，在此辅酶和谷氨酸脱羧酶作用下，使谷氨酸失羧，生成 γ -氨基丁酸，该酸对神经活动有抑制作用，当维生素 B₆ 缺乏时，则由谷氨酸转变成此酸的反应受阻，从而会导致头痛、精神兴奋、失眠、甚至发生惊厥。

人需要维生素 B₆ 的量较低（每日 1~2 毫克），一般食物中的含量已经足够，只在哺乳的婴儿中偶见有缺乏者。长期服用抗结核药物异烟肼时，会使维生素 B₆ 的排泄量增大，因而发生缺乏维生素 B₆ 的症状，应及时予以补充。

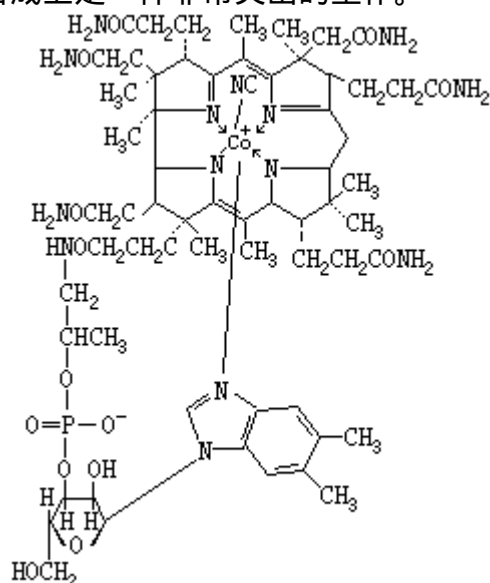
（周政）

维生素 B₁₂

(vitamin B₁₂) 又称钴胺素或氰钴胺。为一种含钴的维生素，分子式 C₆₃H₈₈N₁₄CoP。它存在于肝、酵母和肉类中。1926 年 G.R. 迈诺特和 W.P. 默菲发现肝脏提取液对于恶性贫血有医疗效力，从而发现维生素 B₁₂。

性质 维生素 B₁₂ 为红色针状晶体（参见彩图插页第 68 页）；易吸潮，在空气中放置约可吸收 12% 的水，吸水后很稳定；210~220 变黑，300 也不熔；溶于乙醇，微溶于水（1:80），不溶于丙酮、乙醚、氯仿。

制法 通过放线菌如灰链霉菌等可大量合成维生素 B₁₂，工业上利用此类菌的培养液生产维生素 B₁₂。维生素 B₁₂ 的全合成已于 1973 年由 R.B. 伍德沃德完成，这在有机合成上是一件非常突出的工作。



生理功能 维生素 B₁₂ 是人体组织代谢过程中所必需的维生素。人体内维生素 B₁₂ 的平均总量约 2~5 毫克，其中 50~90% 贮存于肝脏内，在机体需要时，释放入血液中，形成红细胞。长期缺乏维生素 B₁₂ 会导致恶性贫血。维生素 B₁₂ 是组成辅酶的成分，参与合成嘌呤、嘧啶、核酸和蛋氨酸等；并可使甲基转移，而促进胆碱的合成；同时可增加糖元的合成，从而有消除肝脏脂肪的作用。因此，临床上常用为治疗肝病的药物。

人体每天约需维生素 B₁₂ 1 微克，每天食物中能提供 2 微克，即可保证正常的需要。维生素 B₁₂ 的缺乏主要是由于肠道吸收不良；特殊情况下人体需要量的增加（如妊娠），也是维生素 B₁₂ 缺乏的常见原因。补充时应采用注射给药。

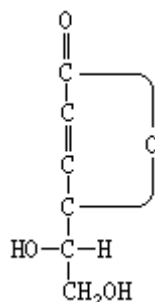
维生素 B₁₂ 中的羟钴素可与氰化物反应，生成氰钴酸，从而能消除氰化物的毒性。因此，维生素 B₁₂ 缺乏者对氰化物的敏感性比一般人高。

维生素 B₁₂ 主要用于治疗巨幼红细胞性贫血，其中对恶性贫血疗效较为显著。此外，临床上也常用维生素 B₁₂ 治疗神经炎、神经萎缩等神经性疾患及病毒性肝炎，但疗效尚未充分肯定。

（周政）

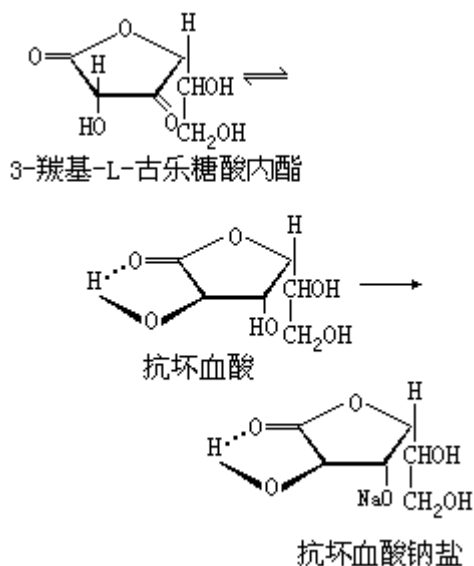
维生素 C

(vitamin C) 又称抗坏血酸。分子式 $C_6H_8O_6$ 。

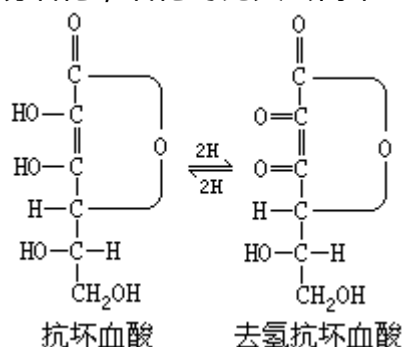


它存在于各种新鲜蔬菜和水果中。植物和许多动物能从葡萄糖醛酸开始进行生物合成维生素 C，但人和猿等不能完成此生物合成。人类所需的维生素 C 都来自蔬菜、水果等含维生素 C 的食物。1932 年首次从柠檬汁内分离出结晶纯品。

性质 维生素 C 是一种稳定的二烯醇化合物。为无色晶体(参见彩图插页第 68 页)；熔点 $190 \sim 192$ ；易溶于水；显酸性，并有可口的酸味。在维生素 C 的水溶液中加入碳酸氢钠，可形成烯醇钠盐。维生素 C 在水溶液中可发生互变异构，产生 3-羧基-L-古乐糖酸内酯：



生理作用 维生素 C 是一个强还原剂，在水溶液中或受热很容易被氧化，而在碱性溶液中更易氧化，氧化时先失去两个氢，生成去氢抗坏血酸：



在人体内维生素 C 通过上式的氧化还原体系参与体内的氧化还原反应，但去

氢抗坏血酸经进一步氧化，分子碳链断裂，生成其他物质，则完全失去它的生理作用。

药用的维生素 C 是人工合成的。维生素 C 除参与体内的氧化还原反应外，还有促进细胞间粘合物和红细胞合成的作用，使伤口迅速愈合和防止贫血，并能降低化学毒物（如砷、汞、铅、镉、亚硝酸盐、苯、甲苯等）和细菌毒素的毒性，对于过敏性皮肤病也有一定疗效。

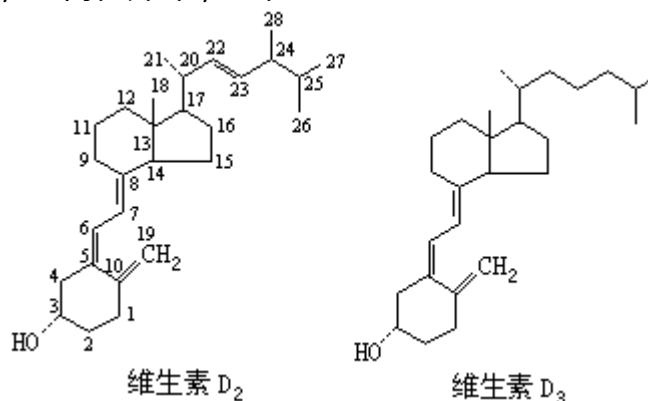
（周政）

维生素 D

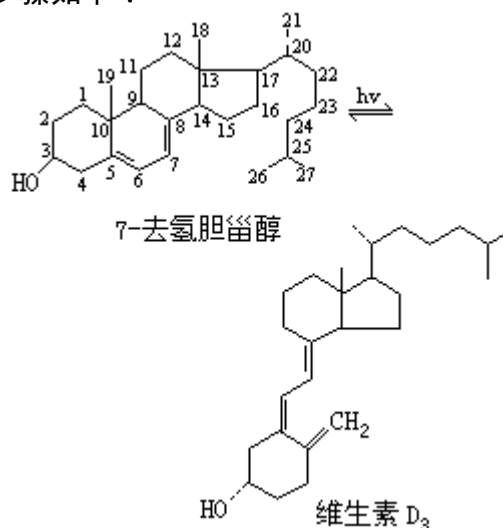
(vitamin D) 类甾醇的衍生物，是一些抗佝偻病物质的总称。其中重要的有两种，即维生素 D₂ (骨化醇) 和维生素 D₃ (胆骨化醇)。

维生素 D₂ 和 D₃ 的作用相同。维生素 D₃ 的分子式 C₂₈H₄₄O，熔点 115 ~ 118；维生素 D₂ 分子式 C₂₇H₄₄O，存在于人和动物组织中，熔点 84 ~ 85。

体内合成 人的皮肤中含有 7-去氢胆甾醇，是维生素 D₃ 的前体，经紫外线照射，在 9, 10 两位开环，19 位上



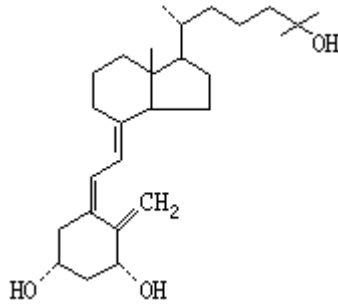
的甲基失去一个氢，即转变成维生素 D₃。因此，多晒太阳可预防维生素 D₃ 缺乏症。反应主要步骤如下：



酵母和低等植物中含有麦角甾醇，经紫外线照射转变成维生素 D₂，反应与上式类似。

生理作用 维生素 D 的主要功能是钙、磷的代谢，能促进钙、磷吸收以及骨骼钙化。维生素 D 在体内须先转变成活化形式才能有效地发挥作用，即经肝细胞线粒体中羟化酶的作用，形成 25-羟基维生素 D₃，然后运送到肾脏再经羟化，形成 1, 25-二羟基维生素 D₃ (结构式如左)。25-羟基维生素 D₃ 抗佝偻病的活性比维生素 D₃ 高 1.4 倍 (对老鼠)，1, 25-二羟基维生素 D₃ 穿过肠壁转运钙的活性比 25-羟基维生素 D₃ 高 3 ~ 5 倍。维生素 D₃ 促进磷的吸收，可能是通过促进钙的吸收间接产生的。1, 25-二羟基维生素 D₃ 的生物合成受甲状旁腺激素控制，当血钙浓度大时，阻止合成；浓度低时，则释

放甲状旁腺激素，促进合成，以增高血钙和血磷的浓度，有利于钙和磷以骨盐的形式沉积于骨组织上，促成骨骼的钙化。



人体缺乏维生素 D 时，吸收钙、磷的能力降低，血中的钙、磷水平下降，使钙、磷不能在骨组织中沉积，甚至骨盐还会溶解，阻碍了骨骼的钙化。儿童缺乏维生素 D，得佝偻病；成人则得骨软化病。

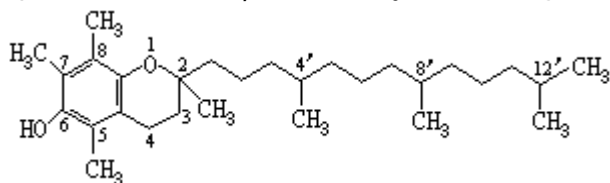
参考书目

O. Isler and G. Brubacher, Vitamine, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1982.

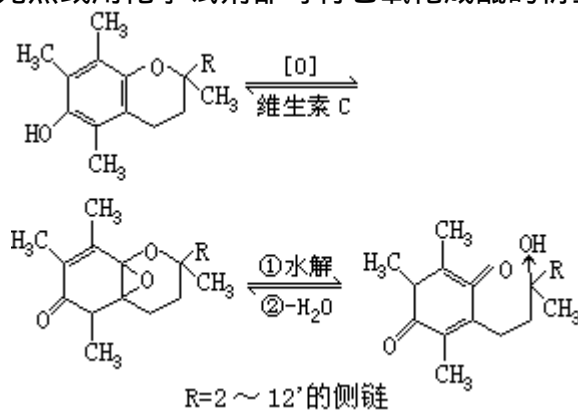
(周政)

维生素 E

(vitamin E) 又称生育酚。为取代氢醌与叶绿醇形成的氢醌衍生物，分子式 $C_{29}H_{50}O_2$ 。它在自然界存在于植物组织，如大豆、麦芽，尤其是一些植物油中，例如，玉米油、葵花子油、棉子油中含量丰富。维生素 E 有 α 、 β 、 γ 、 δ 四种，其中 α 的活性最高， δ 的最小。-维生素 E 的结构如下：



-维生素 E 的外消旋体为淡黄色油状物；沸点 $200 \sim 220$ (0.1 毫米汞柱)，相对密度 0.950 (25/4)；溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、脂肪。在没有空气的条件下，对热和碱都很稳定， 100°C 以下与酸无作用，但易被氧化，在空气中经光照或用化学试剂都可将它氧化成醌的衍生物：



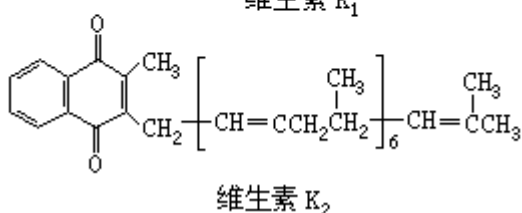
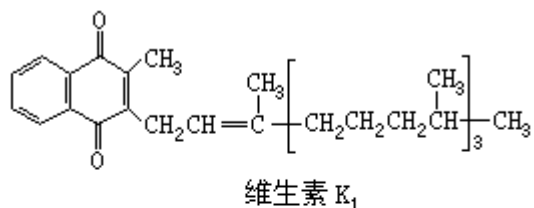
第一步环氧化反应在还原剂作用下是可逆的，可以认为维生素 E 的作用相当于某些天然的氧化还原体系的组成部分，故可用它做抗氧化剂，例如在体内可防止不饱和脂肪酸被氧化。临床上用维生素 E 治疗动脉硬化，可能是根据这个性质。

维生素 E 对糖、脂类及蛋白质的代谢都有影响，在体内的确切作用还不清楚，目前尚未发现人类缺乏维生素 E 的症疾。临床上常用它医治先兆流产、习惯性流产和肌肉萎缩症，疗效尚难肯定，现在一般用作补剂。

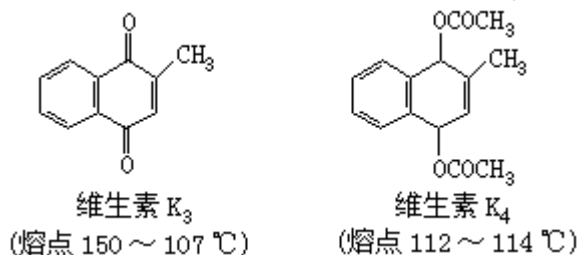
(周政)

维生素 K

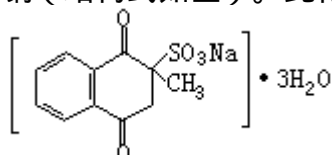
(vitamin K) 萘醌的一类衍生物。广泛存在于绿色植物中，由苜蓿中分离得到的称维生素 K₁；从鱼粉里得到的称维生素 K₂，它是细菌的代谢产物。二者都可人工合成。以上两种化合物中的烃基长链并非



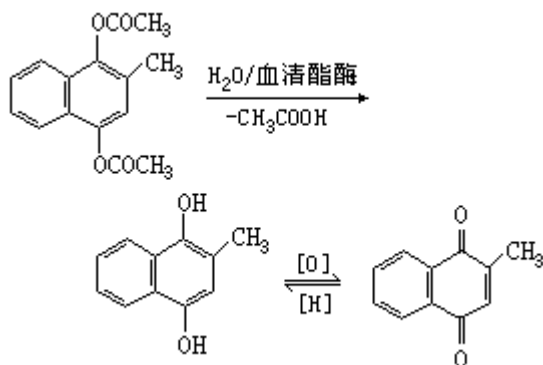
必要的，下列两个合成的化合物也有维生素 K 的作用，并在临床上应用：



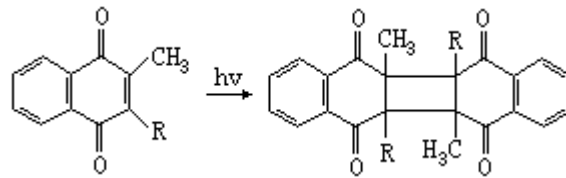
维生素 K₃ 因其对粘膜有刺激性，现已较少使用，而常用它与亚硫酸氢钠的加成产物 2-甲萘醌亚硫酸氢钠（结构式如左）。此化合物对粘膜无刺激性，溶



于水，但不如维生素 K₄ 稳定。维生素 K₄ 也溶于水，在体内与血清酯酶作用，失去两个乙酰基，而后被氧化成 2-甲基-1,4-萘醌（维生素 K₃），进而在肝脏中转化成维生素 K₂：



性质 维生素 K 对酸和热稳定；遇碱容易分解；对光极敏感，经光照即失去活性，可能是由于形成了二聚体：



生理作用 维生素 K 的作用是在肝内控制凝血酶原的合成 ,并能促进某些血浆凝血因子在肝中的合成。对它的作用机理还不太清楚 ,一般认为肝细胞中有一种酶需要有维生素 K 作辅酶才能合成凝血酶原。维生素 K 分布于体内各个器官 ,在心脏中的浓度较高 ,这对细胞呼吸和氧化磷酸化有利。人体一般不缺乏维生素 K ,食物中已有足够的含量。还能由肠道内的细菌合成 ,并可被吸收利用。但长期服用肠道杀菌剂时 ,肠内细菌合成维生素 K 的量减少 ,会造成维生素 K 缺乏。这时 ,凝血时间延长 ,皮下、肌肉及胃肠道内常有出血现象发生 ,须补充维生素 K 来治疗 ,但医治因肝炎引起的出血时 ,效果较差 ,肝硬化出血时服用维生素 K 无效。肝胆汁性疾患及术前预防出血可用维生素 K。

(周政)

位错

(dislocation) 晶体线缺陷的一种。位错是由于晶体生长不稳定或机械应力等原因，在晶体中引起部分滑移而产生的。所谓部分滑移是指晶体的一部分发生滑移，而另一部分没有发生滑移。位错线就是晶体中已滑移区和未滑移区在滑移面上的交界线。它在晶体中构成一个闭合环线或终止于晶体表面。

类型 根据滑移矢量 b 与位错线取向的异同，位错分为三种类型：

刃型位错 晶体中发生部分滑移时，滑移面上的滑移方向和滑移距离可用滑移矢量 b 表示。位错线与滑移矢量 b 垂直的位错，称为刃型位错（图 1）。

螺型位错 位错线与滑移矢量 b 相平行的位错（图 2）。

混合位错 位错线与滑移矢量 b 的方向既不垂直，也不平行的位错，是刃型和螺型位错的混合型式，或称复合位错（图 3），A 处是纯螺型位错，C 处是纯刃型位错，A、C 之间各处均为混合位错。

位错研究的意义 位错理论是晶体缺陷理论的中心，也是理解其他晶体缺陷的钥匙；晶体的力学性质，原则上取决于位错的密度、分布、运动和其他晶体缺陷的相互作用；位错在晶体中产生应力和应变，因而增加储存的弹性性能；位错不仅改变晶体的力学性质，而且改变晶体的生长速度、电学性质、光学性质、磁学性质和超导性质等；利用位错的概念，可以解释晶体出现的各种有关现象，如晶体的蠕变、解理、加工硬化、回复和再结晶等；与位错有关的堆垛层错概念，在研究机械孪晶、外延生长和马氏体相变等方面相当重要；可用电子显微技术直接观测晶体生长过程中的螺旋位错运动，有力地证明了晶体生长螺旋位错理论，推动了位错理论的发展。

位错理论在建立以后的长时期内，是紧密地结合金属强度和范性问题的研究而发展的，而 20 世纪 60 年代以后，位错研究已突破这一传统领域。位错与电子、位错与磁畴以及位错与超导涡线点阵的相互作用等问题已引起人们的兴趣，并在材料科学中显示出重要的意义。

参考书目

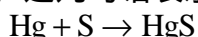
J. 弗里埃德尔著，王煜译：《位错》，科学出版社，北京，1984。(J. Friedel, Dislocations, Pergamon, Oxford, 1964.)

(张克从)

魏伯阳

(约 100 ~ 约 170) 中国东汉后期的著名炼丹家。会稽上虞(今浙江省上虞县)人。他是公认为留有遗作的最早的炼丹家。后人称他为云牙子。他出身于封建社会的上层家庭,喜欢神仙道术。他著有《周易参同契》,是世界上最古的炼丹术理论性著作,对中国的炼丹术有重大的影响。书中记录当时炼丹所使用的化学药品,如汞、硫黄、铅、胡粉(即碱式碳酸铅)、砂(即氯化铵)、铜、金、云母、丹砂(即硫化汞)等。还可看出,他在炼丹过程中已掌握不少化学知识。例如,他认识到下列的化学事实:

水银容易蒸发,并容易与硫黄化合。《周易参同契》中载有“河上姤女,灵而最神,得火则飞,不见埃尘……将欲制之,黄芽为根”(“河上姤女”指汞、“黄芽”指硫黄)。这几句话表示出下列反应:



另有一种解释:“黄芽”为铅,产物为铅汞齐。

碱式碳酸铅能被炭还原成铅。《周易参同契》中载有“胡粉投火中,色坏还为铅”。

黄金很不容易氧化。《周易参同契》中有“金入于猛火,色不夺精光”。

几种物质起化学变化时的比例很重要,否则反应操作会失败。《周易参同契》中有“分剂参差,失其纪纲”。

当时的炼丹术已使用升华方法。《周易参同契》中有“丹鼎歌”。丹鼎就是炼丹所用的鼎炉,它是升华过程的重要工具。

参考书目

陈国符著:《道藏源流考》,中华书局,北京,1963。

(孟乃昌)

温道斯, A.O.R.

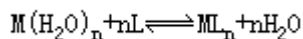
(Adolf Otto Reinhold Win-daus 1876 ~ 1959) 德国有机化学家。1876年12月25日生于柏林, 1959年6月9日卒于格丁根。曾于柏林大学攻读医学, 在E. 费歇尔影响下改学化学。1899年获弗赖堡大学博士学位。1915 ~ 1944年, 任格丁根大学化学教授和化学实验室主任。

温道斯 1901 年开始研究胆甾醇, 1903 年发表了第一篇题为《胆甾醇》的首创性论文。他还发现其他许多化合物也具有与胆甾醇相类似的结构特点和性质, 他把这类化合物归并成一族, 后来定名为甾族化合物。温道斯是甾族化合物的主要创始人。他发现胆甾醇和胆汁酸具有相同的母核。胆甾醇是该母核带有仲醇和异辛基侧链而形成的化合物。母核被证实是由 4 个高度饱和的稠环构成的。通过温道斯对胆甾醇的研究, 人们终于在 1932 年确定了这个化合物的结构。他的另一个重要贡献是把上述研究方法应用于维生素的研究, 分离出维生素 D₁、D₂ 和 D₃, 并且发现了一种霉菌麦角甾醇 (7-去氢胆甾醇), 它经过紫外线照射发生异构化作用, 可转变成维生素 D₃。他还测定了维生素 B₁ 的化学结构。他因研究甾醇类的结构及其与维生素的关系而获得 1928 年诺贝尔化学奖。

(郭保章)

稳定常数

(stability constant) 在溶液中配位化合物(简称配合物)的形成反应的平衡常数。稳定常数是衡量配合物在溶液中稳定性的尺度,其值越大越稳定。在水溶液中,配合物的形成是水合金属离子 $M(H_2O)_n$ 中内层的水分子被配体 L 取代的反应(离子所带电荷从略):



以上反应的平衡常数为:

$$\beta_n = \frac{[ML_n][H_2O]^n}{[M(H_2O)_n][L]^n} \quad (1)$$

式中方括号内表示各质点的平衡浓度; β_n 为化学计量积累稳定常数。通常取代反应是逐级进行的,逐级稳定常数 K_n 为:

$$K_n = \frac{[ML_n][H_2O]}{[M(H_2O)_{n-1}][L]} \quad (2)$$

显然, $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i$ 水的浓度认为是恒定的,所以式(1)和(2)中 $[H_2O]$ 为常数,可并入左边,而右边不必写出。若平衡浓度以活度代替,则相应的平衡常数称为热力学稳定常数 ${}^T \beta_n$ (或 ${}^T K_n$):

$${}^T \beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \frac{f_{ML_n}}{f_M f_L^n}$$

其中活度系数 f 近似地仅与离子强度有关,在测定化学计量稳定常数时,常在溶液中加入惰性盐以维持离子强度不变。

配合物在溶液中形成时,常引起某一种物理化学性质的改变。测定稳定常数的方法就是以此为基础。大致有以下几种:

电位法 以研究溶液中离子与电极的相互作用为基础,来测定金属离子或配体的活度。电位法所测的数据精确,适用于单核、混合和多核配合物的研究,应用范围最广泛。用电位法测定稳定常数时,要求电极反应必须是可逆的。使用的电极主要有金属或金属汞齐电极、氧化还原电极和离子选择性电极三种。金属汞齐电极使用较广,适用于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 In^{3+} 、 Tl^+ 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 等金属配合物的研究。用玻璃电极测定稳定常数,称为 pH 电位法(见溶液 pH 的电位测定法),可以测量配合物形成时溶液 pH 的变化,再用所得结果计算稳定常数。用 pH 电位法测定稳定常数时,要求配合物在溶液中有足够的溶解度,在反应过程中无沉淀生成,配体的碱度要适中。该法在测定螯合物(见螯合作用)的稳定常数时特别有效。各种离子选择性电极是近年来出现的新方法,目前品种有限,可测的离子不多。

极谱法 也是以研究溶液中离子与电极的相互作用为基础的方法。根据加入配体后金属离子的半波电位的改变来计算稳定常数,在金属离子可逆还原条件下,能得到单核和混合配合物的稳定常数。该法数据准确可靠,灵敏度高,特别适用于浓度和稳定性较低的配合物。对某些不可逆还原的金属离子,可采用竞争法或利用扩散电流随配体浓度改变的关系来计算(见极谱法和伏安法)。

分光光度法 当配合物的吸收光谱与金属离子有所不同,且溶液在某一波

长的光密度与组成的关系符合比尔定律时，稳定常数可通过计算求得。其优点是迅速可靠，适用于低浓度 ($10^{-1} \sim 10^{-5}$) 的配合物，溶剂选择的范围比电位法广，但处理数据的未知数比电位法多，对较复杂体系的计算有一定困难（见紫外-可见分光光度法）。

萃取法和离子交换法均以金属配合物的异相分配为基础，通过测定分配比来测定稳定常数。这两种方法的精确度不如电位法，但不低于分光光度法，特别是当金属离子浓度很低时，可采用放射性手段来测定，这是其独特的优点。萃取法（见溶剂萃取）适用于研究螯合物，不适用于稳定性较低的配合物。离子交换法适用于微量的或含放射性金属离子的配合物的研究，但手续较麻烦，数据不够精确。

量热滴定法 又称测温滴定法，是 20 世纪 60 年代发展起来的新方法，根据配位反应的热效应来确定组成和稳定常数。该法用热敏电阻感温，用电子计算机计算，通过一次滴定可同时求得配位反应热焓 H 和稳定常数值，能直接而准确地获得 H 、 G （吉布斯函数）和 S （熵）值。此法应用范围广，反应条件适应性强，对高酸度、高碱度和非水体系均可适用，特别适用于 pH 值恒定的生物缓冲体系。但不如 pH 电位法和分光光度法有高度的专一性。因其计算复杂，校正项多，用于复杂体系时有一定的困难。

其他方法 均以配位过程中某一物理量的改变为基础，如核磁共振法（见核磁共振谱）以化学位移或偶合常数为基础，顺磁共振法（见电子自旋共振）除根据偶合常数外，还可根据谱线宽度（弛豫时间）、谱线强度（自旋浓度）及朗德因子值来计算。这些方法皆有局限性，使用范围不广。

参考书目

F.J.C.Rossotti and H.S.Rossotti, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, New York, 1961.

F.R.Hartley, C.Burgess and R.Alcock, Solution Equilibrium, John Wiley & Sons, New York, 1980.

（罗勤慧）

稳定同位素

(stable isotopes) 某元素中不发生或极不易发生放射性衰变的同位素。1913年 J.J.汤姆孙和 F.W.阿斯顿用磁分析器发现天然氖是由质量数为 20 和 22 的两种同位素所组成，第一次发现了稳定同位素。1919年阿斯顿制成质谱仪(见质谱学)，并在 71 种元素中发现了 202 种核素，绝大多数是稳定的；后来又利用光谱等方法发现了氧、氮等元素的稳定同位素。已知有 81 种元素有稳定同位素，稳定核素的总数为 274 种(包括半衰期 $> 10^{15}$ 年的放射性核素)。

稳定性通常以原子核的比结合能(每个核子的平均结合能) $=E_B/A$ 作为稳定性的量度； E_B 为核的结合能， A 为核子数。越大，体系的能量越低，也就越稳定。

自然界中，质子数 Z 的稳定范围在 1~83，例外的是没有 $Z=43$ 、61 的稳定核素。 A 的稳定范围在 1~209，但没有 $A=5$ 、8 的稳定核素。中子数 N 的稳定范围在 0~126，其中没有 $N=19$ 、21、35、39、45、61、71、89、115、123 的稳定核素。

将自然界存在的核素以 $N(N=A-Z)$ 为纵坐标， Z 为横坐标作图(图 1)，可见核素分布在一条很窄的带上。在轻核部分，中子数与质子数相等或非常接近，当 $Z > 20$ ，即从钙以后， $N > Z$ ，窄带明显的偏离 $N=Z$ 的直线而向上发散，至 $Z=83$ ，中质比为 1.52，以后就没有稳定核素。这说明核的稳定性与中质比值有关，稳定核素的中子数和质子数有近似的对称关系，而在稳定带以外的核都是放射性的。这就是核稳定性的对称规则。

核素的稳定性还与核子数的偶奇性有密切联系。 Z 为偶数的元素比 Z 为奇数的元素有多得多的稳定同位素，而且偶 Z 和偶 N 的占大多数。事实上，奇 Z 的元素

最多只有两个稳定同位素，而且它们几乎常是偶 N 的。对 Z 为偶数的元素，除元素铍($Z=4$)外，至少有 2 个稳定同位素，最多如元素锡，达到 10 个稳定同位素，而其中偶 Z 和奇 N 的核除锡有三个外，一般只有一个或两个稳定同位素。这就是核稳定性的偶-奇规则，也即奥多-哈金斯规则。

组成 元素的同位素组成常用同位素丰度表示，同位素丰度是指一种元素的同位素混合物中，某特定同位素的原子数与该元素的总原子数之比。在天然物质中，甚至从地球外来的像陨石之类的物质中，大多数元素，特别是较重元素的同位素组成具有明显的恒定性。但由于在自然条件下进行的多种物理、化学和生物等作用，对于同位素，特别是轻元素的同位素起着不断的分离作用；另外，放射性衰变或诱发核反应，使某些元素的同位素还在继续产生或消灭。因而，随样品来源环境的变迁，使元素的同位素组成又在某一范围内涨落。一般，水中氢的氘含量，雪水的较小，河水比海水的低，而内陆盐湖、油田水及死海水等则比海水的要高。大气中氧的氧 18 含量比地表淡水中的高。甚至象硫那样稍重的元素中，硫 34 与硫 32 比值的变化也高至 7%。又如元素铅的稳定同位素中，铅 206、铅 207 和铅 208 分别产生于铀、钍和钚三个放射性衰变系，所以铀矿中铅的相对质量(206.1)不同于钚矿中铅的相对质量(207.8)。氦同位素组成的变化也是很大的，大气中的氦 3 与氦 4 的相对含量比天然气中大一个数量级或更多，这是由于前者是核反应的产

物。

在 Z 小于 28 的元素中，往往有一种同位素在丰度上占绝对优势，而其余同位素丰度很低。在 Z 为 28 以后，同位素的丰度趋向均匀。 Z 为偶数的元素中，丰度最大的同位素是偶 N 的，最轻和最重的稳定同位素也是偶 N 的，且偶 N 的同位素丰度总和占 70% 以上，而奇 N 的同位素丰度总和却不超 30%。

绝对丰度是指地球上各元素或核素存在的数量比，也称元素丰度，对宇宙而言叫宇宙丰度（实际是指人们观测到的那部分宇宙）；一般定硅的丰度为 10^6 作基准，后来改用以氢的丰度为 10^{12} 作基准。元素或核素的绝对丰度对 Z 或 A 的曲线叫分布曲线，如图 2 所示。由图可见，元素的丰度随 Z 的增长而急剧下降，从 $Z=1$ 至 $Z=50$ ，下降近 10 个数量级；而对于 Z 较高的元素，下降较缓慢，最多为 3 个数量级。还可看出， Z 为偶数的元素丰度普遍大于 Z 为奇数的元素丰度，地球和陨石物质 90% 以上是由 Z 为偶数的元素构成。另外，从同位素在地壳中分布的数据可知，分布最广的稳定同位素是偶 Z 和偶 N 的同位素。在研究核稳定性和核素分布情况时还发现，中子或质子数为 2、8、20、28、50、82 和 126 等的原子核具有特殊的稳定性和较大的丰度，这些数值叫做幻数，元素丰度图上的高峰处一般就为幻数核。

研究元素的同位素组成有很大的理论意义，元素的同位素组成是极为稳定的，对原子核原始形成过程的研究，这是个罕有的定量证据。

分析方法同位素分析通常是指样品中被研究元素的同位素比例的测定。它是同位素分离、同位素应用和研究中不可缺少的组成部分。

质谱法是稳定同位素分析中最通用、最精确的方法。它是先使样品中的分子或原子电离，形成各同位素的相似离子，然后在电场、磁场的作用下，使不同质量与电荷之比的离子流分开进行检测。若用照相底板摄像检测，则称质谱仪。将离子流收集在法拉第杯电极上，并用静电计测量电流，以能使仪器自动连续地接收不同荷质比的离子，这样的仪器称为质谱计。这两种仪器不仅能用于气体，也可用于固体的研究。质谱计能用于几乎所有元素的稳定同位素分析。（见质谱学）

随着高分辨质谱计的发展，可以根据质量的测定来确定被分析样品（如标记化合物）的化学式，从而进行物质成分和结构的分析。如在样品引入部分加上气相色谱装置，组成色谱-质谱联用仪，更可直接分析复杂的混合物样品。

核磁共振法是稳定同位素分析的另一重要方法。由于构成有机体主要元素的稳定同位素氕、碳 13、氮 15、氧 17 和硫 33 等的核自旋量子数均不为零，在外磁场的作用下，这些原子核都会象陀螺一样进动，若此时在磁场垂直方向加上一个射频电场，当其频率与这些原子核进动频率相同时，即出现共振吸收现象，核自旋取向改变，产生从低能级到高能级的跃迁；当再回到低能级时就放出一定的能量，使核磁共振能谱上出现峰值，此峰的位置是表征原子核种类的。磁场强度恒定时，根据共振时的射频电场频率，可以检出有机体样品中不同基团上的同位素，根据峰高，还可测定含量，但由于其测定灵敏度较低，一般不作定量分析用。核磁共振分析与同位素示踪技术相结合，在化学、生物学、医药学等领域已成为很有用的工具。（见核磁共振谱）

光谱法利用红外振动光谱中同位素取代引起的谱线位移，可测定氢化合

物中的氕含量。原子吸收、发射光谱等可用于氮等同位素分析，甚至可作铀²³⁵浓度的中等精度测定。但对质量数较大的同位素，由于其位移值较小，应用受到一定限制。（见红外光谱、原子发射光谱法、原子吸收光谱法）

气相色谱法可用于氢、氮、氧等的同位素分析，是一种简单、易行的分析方法。（见气相色谱法）

密度法一般用于水中氕的同位素分析，其中有比重瓶法、落滴法、浮沉子法等。用这些方法测得的是总密度变化，如果水中的氧¹⁸含量不同于天然含量，则必须借助质谱法测得其氧¹⁸的真实含量，并换算成密度增值，从水的总密度中扣除。

中子活化分析也是稳定同位素的有效分析方法（见中子活化分析）。

分离和应用 大多数元素是其同位素的混合物，将其彼此分离（或部分分离）是一种特殊的精密分离——同位素分离。其中氕、锂⁶是重要的核燃料。各种纯的稳定同位素成为核物理学和核化学研究的材料。氢、氮、碳、氧、硫等轻元素的稳定同位素则广泛作为示踪原子，用于研究化学和生物化学的各种过程和机理，以及分子的微观结构与性质的关系等重要问题。

参考书目

郭正谊编著：《稳定同位素化学》（无机化学丛书，第17卷），科学出版社，北京，1984。

（金德秋 郭正谊）

稳态技术

(steady state techniques) 研究稳态电极系统的实验方法和实验数据分析的技术。如果在指定时间范围内, 表征电极系统的参量(如电极电势、电流、阻抗、浓度分布、电极表面状态等)基本不变或变化甚微, 则这种状态称为稳态。稳态电极系统的电极电势和电流与时间无关。稳态技术主要是测量电流与电极电势的关系——稳态极化曲线, 常采用两种方式: 控制电流法和控制电势法。控制电流法是逐步改变电流(可以逐点改变, 也可以连续慢速改变), 在实验装置上比较简单, 但不能用来测量如钝化曲线等出现负斜率(即超电势增加时极化电流反而减小)的极化曲线。控制电势法则不受此限制, 但需要采用恒电势仪以控制电极电势, 并使电极电势逐点(或者以足够慢的速度)连续改变(称为电极电势扫描)。

在电化学技术中, 若电极相对于电解质溶液保持静止不动, 称静止电极技术; 若电极和电解质溶液相对运动, 称流体动力学技术。旋转圆盘电极(或称转盘电极)和旋转环盘电极是常用的两种流体动力学技术。这两种电极的构造见图 1 和图 2。转盘电极只有一圆盘, 环盘电极则在圆盘外围设置一个圆环, 盘与环之间只有很小的间隙, 圆盘或环盘围绕中心轴旋转, 转速由一个旋转系统调节和测量。

在旋转圆盘电极的稳态技术中, 电极附近液相内的有效扩散层厚度 $\delta = 1.61D^{1/2} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$, 式中 D 为扩散系数; ν 为动力粘度系数; ω 为圆盘电极转动角频率。易于控制和计算, 因而旋转圆盘电极比静止电极有以下优点: 浓差极化稳定, 极化曲线稳定性好, 可以测量比较迅速的电化学反应。所以测量旋转圆盘电极的极化曲线, 尤其在测定扩散系数、反应得失电子数、反应物浓度、电镀添加剂的整平作用和电极反应动力学参数等方面有广泛的应用。

在旋转环盘电极稳态技术中, 测量圆盘电极极化曲线的同时, 控制圆环电极于一固定的电势, 用以检测圆盘电极上产生的反应中间物, 是检测反应中间物和研究电极反应机理的重要工具之一。

稳态极化曲线在化学电源、电镀、金属腐蚀等应用领域和电化学基础研究上都有重要的应用。化学电源有负荷时的电压是直接由总极化决定的, 极化较大的电池的负荷特性是很差的(即电压效率低), 负荷特性可直接用整个电池的极化曲线定量地描述。为了找出负荷特性不佳的原因, 必须分别测量阳极和阴极的单电极极化曲线, 以判断各电极的极化占总极化的百分比。这就必须在电池中插进第三个电极作为参比电极, 进一步通过单电极极化曲线和暂态技术研究电化学极化、浓差极化、电阻极化等的主次关系, 找出症结所在。在电镀、电冶金和电解方面, 研究主反应和副反应(如阴极放氢、阳极出氧)的极化曲线与电流效率密切相关。电镀或电沉积合金时, 最好是研究各成分的极化曲线, 找出适当的电镀液配方和电流密度。为了使阳极顺利地溶解, 必须测量阳极钝化曲线, 找出适当的电解液配方与阴、阳极面积比。在金属腐蚀方面, 测量极化曲线可以得出金属腐蚀和腐蚀防护中的各种特征电势; 在自腐蚀电势附近和弱极化区测量极化曲线, 可以迅速测量腐蚀速率, 有利于筛选鉴定金属材料 and 缓蚀剂。分别测量两种金属的极化曲线, 可以推算这两种金属连接在一起时的电偶腐蚀。测量阴极区和阳极区的极

化，可以研究局部腐蚀。测量腐蚀系统的阴、阳极极化曲线，可以指示腐蚀的控制因素、缓蚀剂的作用类型等。在电极过程动力学的基础研究方面，从极化曲线可以推算交换电流、速率常数、扩散系数。从曲线斜率可推算参与反应的电子数，进而研究反应机理。

参考书目

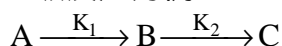
田昭武著：《电化学研究方法》，科学出版社，北京，1984。

（林仲华）

稳态近似

(steady-state approximation) 一种对不稳定中间产物的化学反应动力学近似处理的方法。此法假定对不稳定中间产物的净生成反应速率可近似取为零。如果不稳定中间产物的净生成反应速率为零，则其浓度应不随时间而变化，而达到稳态；但按稳态近似处理时，不稳定中间产物的浓度是随时间而变化的，只是其变化率与中间产物的总生成反应速率以及总消耗反应速率相比都小得多。事实上，其净生成反应速率是其总生成反应速率与总消耗反应速率之差，是两个大数之差，其差值与大数本身相比很小，所以可以略去不计。

以最简单的连续进行的一级反应为例：



式中 k_1 和 k_2 分别为相应的一级反应速率常数。如果中间产物 B 的净生成反应速率为：

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

式中 $k_1[A]$ 与 $k_2[B]$ 分别为 B 生成和消耗的反应速率。当中间产物 B 不稳定时，

引用稳态近似，取 $\frac{d[B]}{dt}$ 为零，可解得：

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

在这里，浓度 $[A]$ 是随时间 t 变化的（等于 $[A]_0 e^{-k_1 t}$ ），因此，中间产物 B 的

浓度也是在变化的，并未达到真正的稳态。B 的浓度似稳定 $\left(\frac{d[B]}{dt} = 0\right)$ 而非

稳定，故这种近似方法常被称为似稳定浓度法。

稳态近似方法在化学反应动力学的研究中常被使用，尤其是链反应的动力学。

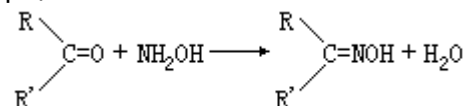
(赵学庄)

肟

(oxime) 含有羰基的醛和酮类化合物与羟胺作用而生成的化合物，通式

$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=NOH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$ 常见羰基化合物的肟的熔点：乙醛肟 47 °C；片脑酮肟 75 °C；丙酮肟 61 °C；环己酮肟 90 °C。

生成肟的反应如下：

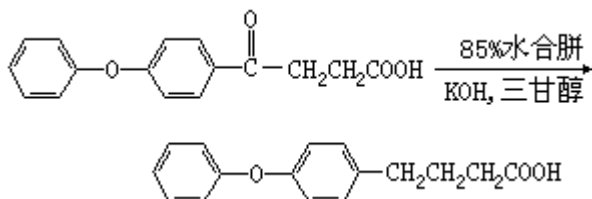


反应通常是由羰基化合物与盐酸胍在乙酸钠的水溶液中进行，在 pH=4.7 时，肟的生成速率最快。由于羰基化合物的肟是晶体，因而可利用其熔点鉴别醛或酮。某些酮的羰基如与过大的基团相连时，因受空间阻碍，不能发生肟的反应。

(戴乾園 黄炜孟)

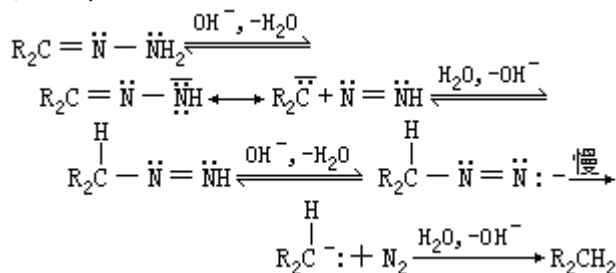
沃尔夫-基希纳反应

(Wolff-Kishner reaction) 醛或酮的羰基通过形成腙或缩氨脲后在碱性条件下高温分解为亚甲基的反应。1911 年俄国 H.M.基希纳 (又译基日涅尔) 发现腙和氢氧化钾在铂催化下共热, 可得相应的烃。1912 年德国 J.L. 沃尔夫发现腙或缩氨脲在乙醇中与钠在封管中加热至 180 , 可得相应的烃。上述二法产率低, 许多化学家提出了改进方法, 其中以中国化学家黄鸣龙于 1946 年提出的方法最有效。该法是把醛或酮、85%水合肼和氢氧化钠 (或氢氧化钾) 在常压下, 在二甘醇 (或三甘醇) 中加热回流便成腙, 拆除回流装置, 蒸去水分和过量水合肼, 温度上升至约 200 时继续回流数小时, 可使转化完全, 一般产率很高。例如 4-(对苯氧苯基)-4-丁酮酸和一些类似物的还原, 产率都在 90%以上:



这个方法在国际上被广泛采用, 称为黄鸣龙改良法或沃尔夫-基希纳-黄鸣龙还原法。

本反应的机理是腙在强碱作用下发生双键移位, 二亚胺分解为稳定性很高的氮气和负碳离子, 后者从溶剂夺取质子而形成产物烃:



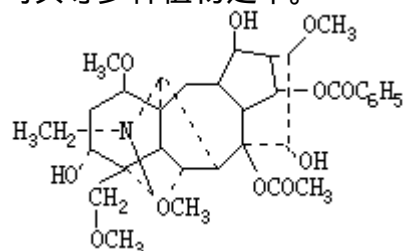
1962 年 D.J. 克拉姆发现腙在二甲亚砜中与叔丁醇钾作用, 在室温便分解为烃, 使本反应应用范围更为扩大。近年来中国使用相转移催化剂探讨本反应, 也取得良好结果。

本法适于还原分子量较大 (如甾族化合物) 的和对酸敏感 (如含吡喃或呋喃环) 的羰基化合物。

(谢颂凯)

乌头碱

(aconitine) 一种二萜生物碱，分子式 $C_{34}H_{47}NO_{11}$ 。存在于乌头属欧乌头、川乌、北草乌和华乌头等多种植物之中。



乌头碱为无色透明晶体；熔点 204° ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 19^{\circ}$ （氯仿）；溶于氯仿、苯等，难溶于水和石油醚。乌头碱为酯类化合物，易水解失去一分子乙酸，毒性即降低，进一步水解除去一分子苯甲酸生成乌头胺，其毒性仅为乌头碱的二千到四千分之一。中药附子（乌头的侧根）经过炮制能降低毒性，可能与乌头碱被水解后毒性降低的性质有关。

乌头碱对各种神经痛和痛风有镇痛作用，但由于其毒性太大，早已不作临床用药。中医和民间广泛用各种草乌来散寒止痛，治疗风湿顽痹，但由于草乌中多含有乌头碱，使用时必须注意。乌头碱中毒剂量（口服）为0.2毫克，致死量为2.5毫克，中医用绿豆或金银花解毒。

（朱元龙）

钨

(tungsten) 一种化学元素，化学符号 W，原子序数 74，原子量 183.85，属周期系 B 族。

词源 钨有两个外文名称，即 wolfram 和 tungsten。wolfram 来源于德文，原意为“烟灰和污垢”。英美等国通常把钨称为 tungsten，这个名词来源于瑞典文，原意为“沉重的石头”。1959 年国际纯粹与应用化学联合会曾提出统一采用 wolfram 这个名词，然而英美等国仍采用 tungsten。现在两个名称都被主要的科学团体所承认。

发现 1781 年瑞典化学家 C.W. 舍勒从白钨矿中分离出一种新的氧化物，定名为钨酸。1783 年西班牙化学家 J.J. 埃卢亚尔和 F. 埃卢亚尔兄弟从黑钨矿中也分离出钨酸；同年他们用焦炭粉将钨酸还原，首次获得不纯的金属钨。

存在 钨在地壳中的含量为 $1.5 \times 10^{-6}\%$ ，居第 54 位。自然界中大部分钨矿都是钨酸盐。主要的钨矿为白钨矿和锰铁钨矿。白钨矿几乎由纯的钨酸钙 CaWO_4 组成，含 80.6% 的 WO_3 和少量 MoO_3 杂质。锰铁钨矿主要含不同比例的铁 () 和锰 () 的钨酸盐 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ ，FeO 含量大于 20% 的样品称铁钨矿，MnO 含量大于 20% 的样品称锰钨矿，介于它们之间的叫做锰铁钨矿。钨矿的主要产地在中国，约占世界总储量的 50% 以上。南朝鲜、缅甸等亚洲和太平洋沿岸的国家也有蕴藏。

自然界中存在五种钨的稳定同位素，质量数为：180、182、183、184 和 186。已人工制得八种放射性同位素，其中钨 188 的半衰期最长，为 65 天。

物理性质 块状钨为银白色或锡白色体心立方结构的金属；具有高熔点、高强度和较大的弹性模量；熔点 3410 ，沸点 5660 ，相对密度 19.35 (20)。粉末状钨呈灰色或黑色。

化学性质 钨的电子构型为 $(\text{Xe})4f^{14}5d^46s^2$ ，氧化态有 0、+1、±2、+3、+4、+5、+6，其中最稳定的为 +6。钨的抗氧化能力随相应条件不同而变化很大。比表面为 5 米²/克的钨粉会引起着火；而块状金属钨在室温下氧化速率却很慢。钨在低温下形成棕色和蓝黑色的较低价氧化物，它们比高温时生成的非粘附性黄色三氧化钨惰性更大。在红热条件下，钨与水或水蒸气迅速反应，生成三氧化钨。在真空和 250~300 条件下，钨与氯气反应生成六氯化钨；如有空气或水气存在，则生成氧氯化钨 WOCl_4 。一般，钨在室温下能与氟进行反应；在红热和无潮气条件下能与溴生成五溴化钨，与碘只能生成二碘化钨。

钨与氢氟酸不发生反应；热硝酸易将钨氧化成黄色的三氧化钨；热的浓盐酸和硫酸与金属钨仅起微弱的反应。硝酸和氢氟酸的混合酸与钨反应，生成三氧化钨。室温下，王水与金属钨能起特殊的氧化作用。纯钨对熔融的氢氧化钠稳定；当氢氧化物中含有碱金属的硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐，二氧化铅或其他氧化剂时，会加速氢氧化钠对钨的腐蚀反应。钨与熔融的硝酸盐、亚硝酸盐和过氧化氢能起激烈的反应；与熔融的硫、磷反应很缓慢，但与它们的蒸气反应激烈。高温下，钨与碳、硼和硅形成二元化合物。温度高于 1500 时，钨不与氮反应，若将钨与氮加热至 700~800 ，则生成 W_2N 。金属钨与氢不起反应，钨的热处理和机械加工均可在氢气氛保护下进行。

制法 白钨矿的精炼在热的浓盐酸中煮解粉碎的钨精矿，得钨酸和氯化

钙溶液，经过滤分离和洗涤得钨酸。将钨酸溶解于氨水中，获得纯的仲钨酸铵晶体 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。仲钨酸铵易于灼烧成黄色氧化钨，也可转化为其他钨化合物，如偏钨酸铵等。

锰铁钨矿的精炼 将锰铁钨矿放在强苛性碱溶液中煮解，形成易溶于水的钨酸钠，经纯化和分级结晶，得到较纯的二水合钨酸钠。用盐酸转化成钨酸，然后按处理白钨矿的方法制得仲钨酸铵。钨酸钠也可用于制备其他含钨化合物。

金属钨的生产 一般硬质合金用碳还原法制备，钨铁用铝热剂还原法生产；金属钨粉用氢气还原法制得，然后用粉末冶金法制成可锻性的致密钨材和金属切割用的渗碳的碳化钨。

应用 钨广泛用于制备钨钢和碳化钨。钨除用作白炽灯丝外，还可用作电子管、X射线管和高温电炉的发热元件（钨丝炉）。钨银合金和钨铜合金是制造刀形开关、断路器、点焊电极的有效接触材料。钨和铼的合金可用作电子管的预热器和热电偶丝，还可用于火箭发动机、宇宙飞船和人造卫星的结构元件材料。硅化钨具有半导体的性能，可制作半导体器件。钨的氧化物、硫化物和一系列的杂多化合物，在许多生产过程中可作稳定的催化剂。

毒性 有关钨对人类的毒性尚无正式报道。根据动物试验，空气灰尘中可溶性钨化合物应低于1毫克/米³，不溶性钨化合物应低于5毫克/米³。锰铁钨矿在碱分解过程中所留下的钨渣，含有微量的放射性元素，应注意处理。

（顾翼东 宋沅）

钨青铜

(tungsten bronzes) 一种经验式为 M_xWO_3 的非化学计量化合物，其中 M 通常是碱金属，也可以是碱土金属、铵离子和稀土金属离子等。x 介于 0 和 1 之间。钨青铜一般具有金属光泽和特殊的颜色。M 的品种和 x 数值的变化，可使它具有导体或半导体性质。钨青铜通常呈立方晶体或四方晶体。结晶化学研究证明，钨青铜实质上是碱金属原子插入 WO_3 晶格之后而形成的固溶体。当所有的空位皆被充满后，得到的化合物便是 MWO_3 。钨青铜的形成与钨的可变原子价有关，如果只是部分空位被碱金属的原子所置换，则一部分钨原子将由六价变为五价。

钨青铜中最常见的是钠钨青铜，它具有金属的光泽，呈现的颜色随 x 值的变化而异，可从金黄色到淡蓝灰色，例如， $NaWO_3$ 为金黄色， $Na_{0.67}WO_3$ 为绛红色， $Na_{0.5}WO_3$ 为紫红色， $Na_{0.2}WO_3$ 为蓝色。当 Na WO_3 比值大于 0.3 时，它的电阻温度系数为正值，极不稳定，具有半金属性质；小于 0.3 时则为负值，是半导体。钠钨青铜不溶于水，也不溶于除氢氟酸以外所有的酸，但溶于碱性试剂。可用作一氧化碳氧化反应的催化剂和燃料电池中的除气剂。稀土钨青铜 $M_{0.1}WO_3$ 为蓝紫色粉末，M 为稀土元素，具有立方晶体结构。钇钨青铜 Y_xWO_3 则具有立方晶体和四方晶体两种结构。锂和钠、锂和钾还可形成混合钨青铜，如 $Na_xLi_yWO_3$ 和 $K_xLi_yWO_3$ ，其中 x 可小到 0.13，x+y 可高达 0.51。通常前者为立方晶体，后者为六角形晶体。

钨青铜一般采用氢气还原、电解还原、气相沉积、熔融或固态反应的方法制备，其中以固态反应最易实现。

(宋沅)

钨酸

(tungstic acids) 通式 $m\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。已知的钨酸有多种，都是由三氧化钨 WO_3 相互组合后，与水以不同比值、不同形式结合而成的多聚化合物。已知的钨酸有黄钨酸、白钨酸、偏钨酸等。

黄钨酸 常见的一种钨酸，简称钨酸，为淡橙黄色粉末；随制备条件不同组成略有差异，当组成为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时，密度为 5.5 克/厘米³，100 °C 时脱水；不溶于水，浸渍后，逐渐胶化，溶于氨水、碱性溶液和浓盐酸中。黄钨酸灼烧脱水生成三氧化钨 WO_3 ，为鲜艳的淡黄色晶体或粉末，密度为 7.16 克/厘米³，熔点 1473 °C。黄钨酸由钨酸钠 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液加盐酸酸化，变成聚钨酸钠溶液，然后在热的溶液中加入过量浓盐酸制备。用这种方法制得的黄钨酸含有钠杂质，近年来已改用离子交换法和溶剂萃取法。

白钨酸 微晶形的白色粉末， $n/m > 1.3$ ， n 与 m 的比例随制备和干燥条件而不同。白钨酸具有显著的活泼性，稍有光敏性，易于还原。由钨酸钠溶液滴加入稀硝酸中制得。用硝酸分解过氧化钨酸盐水溶液，也能得粉状白钨酸，其活泼性比微晶型粉状白钨酸差。白钨酸可用于制备多种含钨同多酸和杂多酸，也能用于制备碳化钨、低价钨的原子簇金属化合物等。

偏钨酸 一种聚钨酸，是多种钨酸中结构已经确定的唯一化合物，为无色晶体。它属于 12-钨同多酸类，简单的结构式为 $\text{H}_6[\text{H}_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， n 为 10 或 23；密度为 3.93 克/厘米³，于 50 °C 时分解；溶解度很大，为 88.57 克/100 厘米³ 水 (25 °C)。由偏钨酸的盐转化而得。偏钨酸盐是 20 世纪 70 年代末发展起来的重要工业产品，主要用作催化剂。偏钨酸铵可由仲钨酸铵制得，也可以从微晶形粉状白钨酸制得。其他很多偏钨酸盐，包括各种金属盐和多碳铵盐等，都可以直接或间接地从微晶形粉状白钨酸制得。仲钨酸铵是另一种聚钨酸盐，简单结构式为 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，由钨酸钠溶液通过离子交换法制得，没有能得到相应的游离酸。灼烧仲钨酸铵可得不含钠的三氧化钨。

(顾翼东)

钨酸盐

(normal tungstates) 化学通式 M_2WO_4 或 MWO_4 (M 为一价金属, M 为二价金属)。为钨的一系列稳定的正钨酸盐。这些盐中有些以水合物的形式存在, 溶液呈强碱性; 有些为难溶性。钨酸盐中除碱金属、铵和镁盐外, 大部分不溶于水。钨酸盐的晶体中含有分立的 WO_4^{2-} 四面体结构的离子, 在水溶液中缓慢水解聚合, 在微酸性溶液中则很快聚合成同多酸盐。

将三氧化钨溶解于碱金属氢氧化物或碳酸盐溶液, 可制得碱金属钨酸盐; 将其他金属盐与碱金属钨酸盐进行复分解反应, 可制得相应金属的钨酸盐; 若将三氧化钨与金属氧化物或碳酸盐熔融, 或将金属氯化物与钨酸钠熔融, 也可制得相应的钨酸盐。

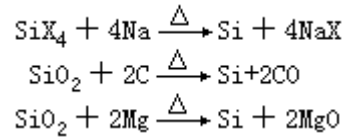
钨酸铵 $(NH_4)_2WO_4$ 通常由水合钨酸溶解于液氨中制备, 不能直接从水溶液中制得。钨酸钠一般为二水合物 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 是钨化学研究中的主要原料, 在低于 6 时结晶, 可得十水合物 $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ 。钨酸盐可用作陶瓷材料、催化剂、颜料、防腐剂和防火剂。

(宋沅)

无定形硅

(amorphous silicon) 单质硅的一种形态，为棕黑色或灰黑色的微晶体。这种固体硅不具有完整的金刚石型晶胞，纯度不高，熔点、密度和硬度等数值也明显低于晶态硅；化学性质比晶态硅活泼。

无定形硅可由活泼金属（如钠、钾等）在加热下还原四卤化硅（ SiF_4 或 SiCl_4 ），或在高温下用碳或镁等还原剂与二氧化硅作用制得：



式中 X 代表卤素。

(龚毅生)

无定形碳

(amorphous carbon) 包括木炭、焦炭、骨炭、糖炭和炭黑等，是单质碳的一类变体。无定形碳与石墨一样，也是六方晶系片层结构，只是碳原子六角形环所构成的平面网层堆积不规则，晶体结构有明显缺陷，晶粒很微细。无定形碳与少量砂子和氧化铁催化剂混合，在约 3500 °C 的电炉中加热，使产生的碳蒸气凝聚，可得人造石墨。

在无定形碳中，木炭是一种仍保持原物形状的多孔性固体，由木材或坚果壳等在隔绝空气的条件下干馏制得。木炭可做燃料、黑色火药的原料、吸附剂和脱色剂。

焦炭是由煤在隔绝空气的条件下高温干馏制得，主要在冶炼金属时用作还原剂，还可做无烟燃料，或用于生产水煤气。

最纯净的无定形碳是糖炭，可由糖在隔绝空气条件下进行热分解而制得。为了除去杂质，通常还要在赤热下用氯气处理，然后水洗，再在加热的氢气流中除去残留的氯。

(龚毅生)

无机化学

(inorganic chemistry) 研究无机物质的组成、性质、结构和反应的科学。无机物质包括所有化学元素和它们的化合物，碳的大部分化合物除外。碳的化合物除较简单的如：二氧化碳、一氧化碳、二硫化碳、碳酸盐等仍属无机物质外，其余属有机物质。

过去认为无机物质即无生命的物质，如岩石、土壤、矿物、水等；而有机物质则是由有生命的动物和植物产生，如蛋白质、油脂、淀粉、纤维素、尿素等。1828年德意志化学家F.维勒从无机物氰酸铵制得尿素，从而破除了有机物只能由生命力产生的迷信，明确了这两类物质都是由化学力结合而成的。现在这两类物质是按上述组分不同而划分的。

古代无机化学知识和工艺 原始人类即能辨别自然界存在的无机物质的性质而加以利用。后来偶然发现自然物质能变化成性质不同的新物质，于是加以仿效，这就是古代化学工艺的开始。如至少在公元前6000年，中国原始人即知烧粘土制陶器，并逐渐发展为彩陶、白陶、釉陶和瓷器。公元前5000年左右，人类发现天然铜性质坚韧，用作器具不易破损。后又观察到铜矿石如孔雀石(碱式碳酸铜)与燃炽的木炭接触而被分解为氧化铜，进而被还原为金属铜，经过反复观察和试验，终于掌握以木炭还原铜矿石的炼铜技术。以后又陆续掌握炼锡、炼锌、炼镍等技术。再后又有青铜(铜锡合金)、黄铜(铜锌合金)、镍白铜(铜镍合金)、砷白铜(铜砷合金)等冶铸工艺的发展。铁的熔点高，它的冶炼发展较晚，中国在春秋战国时代即掌握了从铁矿冶铁和由铁炼钢的技术，公元前2世纪中国发现铁能与铜化合物溶液反应产生铜，这个反应成为后来生产铜的方法之一。

化合物方面，在公元前17世纪的殷商时代即知食盐(氯化钠)是调味品，苦盐(氯化镁)的味苦。公元前5世纪已有琉璃(聚硅酸盐)器皿。公元7世纪，中国即有焰硝(硝酸钾)、硫黄和木炭做成火药的记载，火药是中国的重要发明之一。

明朝宋应星在1637年刊行的《天工开物》中详细记述了中国古代手工业技术，其中有陶器、瓷器、铜及各种铜合金、钢铁、金、银、锡、铅、锌(倭铅)、硫黄、食盐、焰硝、石灰、皂矾(水合硫酸亚铁)、红矾(水合氧化铁)、黄矾(水合硫酸铁)、胡粉(碱式碳酸铅)、黄丹(一氧化铅)、铜绿(乙酸铜)、明矾(硫酸铝钾)、枯矾(无水明矾)、硼砂(十水合四硼酸钠)、硃砂(氯化铵)、砒霜(三氧化二砷)、朱砂(硫化汞)、芒硝(十水合硫酸钠)、雄黄(四硫化四砷)、雌黄(三硫化二砷)、轻粉(氯化亚汞)等无机物的生产过程。

由此可见，在化学科学建立前，人类已掌握了大量无机化学的知识和技术。

化学科学的前驱——金丹术 金丹术就是企图将丹砂(硫化汞)之类药剂变成黄金，并炼制出长生不老之丹的方术。中国金丹术始于公元前2、3世纪的秦汉时代。公元142年中国金丹家魏伯阳所著的《周易参同契》是最古的论述金丹术的书，约在360年有葛洪著的《抱朴子》，这两本书记载了60多种无机物和它们的许多变化。约在公元8世纪，欧洲金丹术兴起，后来欧洲的金丹术逐渐演进为近代的化学科学，而中国的金丹术则未能进一步演进。

金丹家关于无机物变化的知识主要从实验中得来。他们设计制造了加热炉、反应室、蒸馏器、研磨器等实验用具。金丹家所追求的目的虽属荒诞，但所使用的操作方法和积累的感性知识，却成为化学科学的前驱。

近代无机化学的建立最初化学所研究的多为无机物，所以近代无机化学的建立就是近代化学的创始。建立近代化学贡献最大的化学家有三人，即英国的 R. 玻意耳、法国的 A. -L. 拉瓦锡和英国的 J. 道尔顿。

玻意耳在物理方面发现气体体积与压力的关系，从而创立玻意耳定律。在化学方面，他进行过很多实验，如磷、氢的制备，金属在酸中的溶解以及硫、氢等物的燃烧。在他所著的《怀疑派化学家》一书中，他强调化学家不应以炼丹制药为目的，而应以研究物质本身的组成、性质和变化的本质为职责，而且研究要以实验为唯一途径。他从实验结果阐述了元素和化合物的区别，提出元素是一种不能分出其他物质的物质。这些新概念和新观点，把化学这门科学的研究引上了正确的路线，对建立近代化学作出了卓越的贡献。

拉瓦锡采用天平作为研究物质变化的重要工具，进行了硫、磷的燃烧，锡、汞等金属在空气中加热而变化的定量实验，确立了物质的燃烧是氧化作用的正确概念，推翻了盛行达百年之久的燃素说。拉瓦锡在大量定量实验的基础上，于 1774 年提出质量守恒定律，即在化学变化中，物质的质量不变。1789 年在他所著的《化学概要》中，提出第一个化学元素分类表和新的化学命名法，并运用正确的定量观点，叙述当时的化学知识，从而奠定了近代化学的基础。由于拉瓦锡的提倡，天平开始普遍应用于化合物组成和变化的研究。

1799 年法国化学家 J. -L. 普鲁斯特归纳化合物组成测定的结果，提出定比定律，即每个化合物各组分元素的重量皆有一定比例。结合质量守恒定律，1803 年道尔顿提出原子学说，宣布一切元素都是由不能再分割、不能毁灭的称为原子的微粒所组成。同一元素的原子的性质皆相同，不同元素的则不同。并从这个学说引伸出倍比定律，即如果两种元素化合成几种不同的化合物，则在这些化合物中，与一定重量的甲元素化合的乙元素的重量必互成简单的整数比。这个推论得到定量实验结果的充分印证。原子学说建立后，化学这门科学开始宣告成立。

无机化学的系统知识和研究方法 无机化学在成立之初，其知识内容已有四类，即事实、概念、定律和学说。用感官直接观察事物所得的材料，称为事实。对于事物的具体特征加以分析、比较、综合和概括得到概念，如元素、化合物、化合、化分、氧化、还原、原子等皆是无机化学最初明确的概念。组合相应的概念以概括相同的事实则成定律，例如，不同元素化合成各种各样的化合物，总结它们的定量关系得出质量守恒、定比、倍比等定律。建立新概念以说明有关的定律，该新概念又经实验证明为正确的，即成学说。例如，原子学说可以说明当时已成立的有关元素化合重量关系的各定律。化学知识的这种派生关系表明它们之间的内在联系。定律综合事实，学说解释并贯穿定律，从而把整个化学内容组织成为一个有系统的科学知识。人们认为近代化学是在道尔顿创立原子学说之后建立起来的，因为该学说把当时的化学内容进行了科学系统化。

系统的化学知识是按照科学方法进行研究的。科学方法主要分为三步：

搜集事实 搜集的方法有观察和实验。实验是控制条件下的观察。化学研究特别重视实验，因为自然界的化学变化现象都很复杂，直接观察不易得到

事物的本质。例如，铁生锈是常见的化学变化，若不控制发生作用的条件，如水气、氧、二氧化碳、空气中的杂质和温度等，就不易了解所起的反应和所形成的产物。无论观察或实验，所搜集的事实必须切实准确。化学实验中的各种操作，如沉淀、过滤、灼烧、称重、蒸馏、滴定、结晶、萃取等等，都是在控制条件下获得正确可靠事实知识的实验手段。正确知识的获得，既要靠熟练的技术，也要靠精密的仪器，近代化学是由天平的应用开始的。通过对每一现象的测量，并用数字表示，才算对此现象有了确切知识。

建立定律 古代化学工艺和金丹术积累的化学知识虽然很多，但不能称为科学。要知识成为科学，必须将搜集到的大量事实加以分析比较，去粗取精，由此及彼地将类似的事实归纳成为定律。例如普鲁斯特注意化合物的成分，他分析了大量的、采自世界各地的、天然的和人工合成的多种化合物，经过八年的努力后发现每一种化合物的组成都是完全相同的，于是归纳这类事实，提出定比定律。

创立学说 化学定律虽比事实为少，但为数仍多，而且各自分立，互不相关。化学家要求理解各定律的意义及其相互关系。道尔顿由表及里地提出物质由原子构成的概念，创立原子学说，解释了关于元素化合和化合物变化的重量关系的各个定律，并使之连贯起来，从而将化学知识按其形成的层次组织成为一门系统的科学。

周期律和元素周期表 19世纪30年代，已知的元素已达60多种，俄国化学家门捷列夫研究了这些元素的性质，在1869年提出元素周期律：元素的性质随着元素原子量的增加呈周期性的变化。这个定律揭示了化学元素的自然系统分类。元素周期表就是根据周期律将化学元素按周期和族类排列的，周期律对于无机化学的研究、应用起了极为重要的作用。

20世纪初，发现原子序数比原子量更是元素的基本性质。现代周期律的定义是：化学元素的性质随着元素原子序数的增加呈周期性的变化。

元素的原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所构成，原子序数就是原子核所带的正电荷数，也就是原子核外的电子数。电子在原子内是分层排布的，每层有一定的容量，外层容量较内层大。不同元素的原子随着原子序数的增加，逐层依次填充电子，最外层为价电子，其数由1到8，最多不超过8。元素的化学性质主要决定于价电子数，按照周期律排列，价电子数相同的元素皆归在同一类中。自第四电子层开始，价电子层的次层电子构型有稳定和不稳定之分，因此每类又分为A和B两族，或称主族和副族，同类两族元素的化学性质大同小异。A族元素的价电子数为1，与氧化合的价即为1；A族元素的价电子数为2，氧化数为2；其他类推。B族元素的最高氧化数也随族次增加而增加，其价电子的次层电子未充满，构型不稳定，价易变。通常把B族编排在一起，与主族分开，成为长式周期表。

目前已知的元素共109种，其中94种存在于自然界，15种是人造的。代表化学元素的符号大都是拉丁文名称缩写。中文名称有些是中国自古以来就熟知的元素，如金、银、铜、铁、锡、硫、砷、磷等；有些是由外文音译的，如钠、锰、铀、氦等；也有按意新创的，如氢（轻的气）、溴（臭的水）、铂（白色的金，同时也是外文名字的译音）等。中文名称的部首为“钅”的是金属元素；部首为“石”的是非金属元素；部首为“气”的在普通情况下是气体；部首为“水”或“氵”的是液体。金属元素在周期表的左方，非金属在右方，分界线是从铍与硼到钋与砹之间的一条斜折线。已知元素中绝大

多数是金属，共 87 种，非金属和准金属仅 22 种。（参见彩图插页第 12、13 页）

周期律对化学的发展起着重大的推动作用。根据周期律，门捷列夫曾预言当时尚未发现的元素的存在和性质。周期律还指导了对元素及其化合物性质的系统研究，成为现代物质结构理论发展的基础。系统无机化学一般就是指按周期分类对元素及其化合物的性质、结构及其反应所进行的叙述和讨论。

无机化学反应 物质发生化学变化就是起了化学反应 绝大多数无机物质的反应可分为两类：酸碱反应（见酸碱理论）和氧化还原反应。

酸碱反应 广义地说，酸是能接受一个或几个电子对的物质（即电子受体），碱是能给予一个或几个电子对的物质（即电子给体）。在酸碱反应中，酸接受碱给予的电子对，并与之共享，形成配位键而将二者结合起来。在表 1 所列的反应中，配位键以箭头表示，指向受体，黑点代表电子，直线代表共价键。这些酸碱反应有专门的名称，反应（1）称为中和作用，酸的氢离子和碱的氢氧离子

表 1 酸碱反应

酸	碱	反 应 产 物	
H^+	$: \ddot{O} - H$	$H \leftarrow \ddot{O} - H$	(1)
$Cl - \ddot{O} - H$	$H - \ddot{O} - H$	$H - \overset{H}{\underset{\uparrow}{O}} - H^+ + Cl - \ddot{O}^-$	(2a)
$H - \ddot{O} - H$	$: NH_3$	$H \leftarrow NH_3 + : \ddot{O} - H^-$	(2b)
Al^{3+}	$H - \ddot{O}H$	$H^+ + Al \leftarrow \ddot{O} - H^{2+}$	(3a)
$H - \ddot{O} - H$	$Cl - \ddot{O}^-$	$Cl - \ddot{O} \rightarrow H + : \ddot{O} - H^-$	(3b)
SO_3	$H - \ddot{O} - H$	$H^+ + HSO_4^-$	(4a)
$AgOH$	$: NH_3$	$[Ag \leftarrow (NH_3)_2] + OH^-$	(4b)
BF_3	$: NH_3$	$F_3B \leftarrow NH_3$	(5)
SO_3	$: \ddot{O}:^{2-}$	$: \ddot{O} \rightarrow SO_3^{2-} (SO_4^{2-})$	(6)
Ni^0	$: CO:$	$[Ni \leftarrow (CO)_4]$	(7)
Cu^{2+}	$: NH_3$	$[Cu \leftarrow (NH_3)_4]^{2+}$	(8)

结合成水，变成中性溶液。水分子中的氢原子可以接受电子对，有酸的功能；它的氧原子有两对可以给出的孤电子，有碱的功能。反应（2a）称为酸的离解作用，在这里水分子作为碱，与次氯酸（一种很弱的酸）的部分氢离子结合而使之离解，成为水合氢离子 H_3O^+ 。在反应（2b）中，水的氢离子接受电子对，作为酸；氨作为弱碱，部分氨的氮原子上的电子对与水的氢离子结合而离解出氢氧离子，称为碱的离解作用。这是平常应用较多的一种狭义酸、碱的水-离子理论。这理论认为在水溶液中，酸是能离解出 H^+ 的物质，碱是能离解出 OH^- 的物质。酸和碱的强度可以离解常数 K_a 和 K_b 表示：

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

[HA]和[BOH]代表未离解的酸和碱的浓度；[H⁺]、[A⁻]、[B⁺]、[OH⁻]代表各离子的浓度。K_a、K_b值大于1的为强酸、强碱，在1~10⁻⁷之间的为弱酸、弱碱，小于10⁻⁷的为很弱酸、很弱碱。次氯酸的K_a=2.06×10⁻⁹，属很弱酸；氨（在水溶液中为NH₃·H₂O）的K_b=1.8×10⁻⁵，属弱碱。由反应（2a、2b）可见，ClOH和ClO⁻、H₃O⁺和H₂O、NH₄⁺和NH₃，以及H₂O和OH⁻都是共轭的酸和碱。各对酸、碱的关系是：酸失去H⁺即成共轭碱，碱得到H⁺即成共轭酸。共轭酸碱的离解常数有如下的关系：

$$pK_a = 14 - pK_b$$

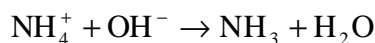
式中P为负对数，即-1g。

反应（3）是水解作用。（3a）为酸水解，溶液显酸性，即Al³⁺是一种酸；（3b）为碱水解，溶液显碱性，即ClO⁻是一种碱。

反应（4）是取代作用。（4a）是酸取代，是较强的酸SO₃取代H₂O中较弱的酸H⁺；（4b）为碱取代，其中较强的碱NH₃取代较弱的碱OH⁻。

反应（5）和（6）各为两个独立存在的分子或离子（一为酸，另一为碱）经过给予和接受电子对而共享成键，产生一个加合物，称为加合作用。反应（7）和（8）各有一个中心原子（作为酸，为电子对受体）与几个配位体（作为碱，即电子对给体）结合而成为配位化合物，称为配位作用。

广义的酸和碱的强度同与之反应的碱或酸的性质有关。反应（4b），以Ag⁺为酸，NH₃的碱性强于OH⁻，所以可取代它。若以H⁺为酸，OH⁻的碱性就强于NH₃约5万倍，下列反应就能进行：



酸也是如此。如以NH₃为标准碱，则Ag⁺强于H⁺；如以OH⁻为标准碱，则H⁺强于Ag⁺。由此可见，广义的酸、碱缺少统一的强度标准。

氧化-还原反应 还原是物质获得电子的作用，氧化是物质失去电子的作用。用离子-电子方程式表示时，还原作用示例如下：



氧化作用示例如下：



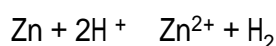
式中e代表电子。以上各式表示的皆为半反应。电子有得必有失，还原作用和氧化作用两种半反应必须联系在一起才能进行。例如，半反应（9）和（11）、（10）和（12）合并成为全反应（13）和（14）：



全反应即氧化-还原反应，反应中，得电子者为氧化剂，如上例中的Cl₂和Cu²⁺，氧化剂自身发生还原作用；失电子者为还原剂，如上例中的Na和Zn，还原剂自身发生氧化作用。氧化剂得到的电子数等于还原剂失去的电子数。

任何金属M棒插入含有它的离子Mⁿ⁺的溶液中，在金属和溶液之间就产生电势差。化合物中的金属元素，由于氧化态的改变，也产生电势差。差值的

大小主要取决于金属的种类、溶液的温度和离子的浓度。在 25 和离子浓度为单位浓度（严格说是活度）时，这个电势差就是标准电极电势，常以符号 E° 表示之。这种电势的测定是以氢电极为参比标准，与之组成电池。由电池的电压即知欲测电极的电势。标准氢电极的电势规定为零，任何金属的标准电极电势就是它与标准氢电极组成电池的电压。锌的标准电极电势是 -0.763 伏（表 2），就是说，在锌-氢电池中，电压是 0.763 伏，负号表示 Zn 是负极，而且表示在锌-氢电池的反应中，锌的反应向与表列半反应相反的方向进行。氧化还原反应是：



铜的标准电极电势是 $+0.340$ 伏，表示铜-氢电池的电压是 0.340 伏，正号表示铜是正极，在电池内的氧化还原反应中，铜的反应按半反应的方向进行：

表 2 标准电极电势

	半 反 应	E° (V)
元 素 部 分	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2.711
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	$+0.340$
	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	$+0.800$
	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	$+1.087$
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$+1.229$
化 合 物 部 分	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	$+1.358$
	$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	$+2.87$
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$+0.770$
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$+0.80$
	$\text{Cl}_2\text{O}_7 + 14\text{H}^+ + 10\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 7\text{H}_2\text{O}$	$+1.33$
	$\text{ClO}_3 + 6\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$+1.45$
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$+1.49$
	$\text{HClO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$+1.49$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$+1.77$
	$\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cu}$	

电极电势愈负，它的还原态的还原能力愈强，氧化态的氧化能力愈弱，电极电势愈正，氧化态的氧化能力愈强，还原态的还原能力愈弱。表 2 的元素部分按照电势的高低依次排列，就得元素的电动序。序列上面（电势较低）的还原剂可以还原下面（电势较高）的氧化剂；下面的氧化剂可以氧化上面的还原剂。

表 2 的化合物电势的高低与还原或氧化能力的关系同元素完全一样。电势较高的氧化剂可以氧化电势较低的还原剂。

溶液中反应物的浓度能影响电极电势，标准电极的反应物浓度皆为 1M 。

如果浓度改变，电极电势也要改变。由表 2 所列半反应式可见，金属离子或氧化剂的浓度减低，有利于还原作用的反向进行，电极电势负的就更负（值增高），正的就减小，次序因而上升；氧化剂的浓度增加，效果相反。因此，改变浓度可使氧化剂（或还原剂）在电动序中的位置改变。

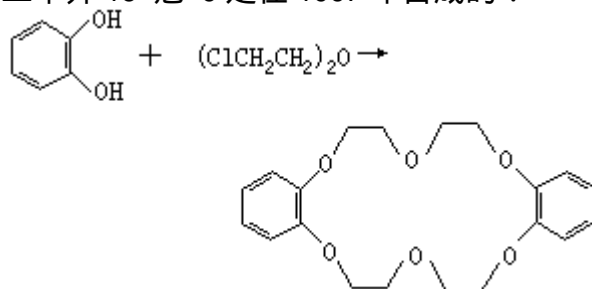
现代无机化学 19 世纪末的一系列发现，开创了现代无机化学：1895 年 W.K. 伦琴发现 X 射线；1896 年 H. 贝可勒尔发现铀的放射性；1897 年 J.J. 汤姆孙发现电子；1898 年，M. 居里和 P. 居里发现钋和镭的放射性。20 世纪初 E. 卢瑟福和 N. 玻尔提出原子是由原子核和电子所组成的结构模型，改变了道尔顿原子学说的原子不可再分的观念。1916 年 W. 科塞尔提出电价键理论，G.N. 路易斯提出共价键理论，圆满地解释了元素的原子价和化合物的结构等问题。1924 年，L. -V. 德布罗意提出电子等物质微粒具有波粒二象性的理论；1926 年，E. 薛定谔建立微粒运动的波动方程；次年，W.H. 海特勒和 F.W. 伦敦应用量子力学处理氢分子，证明在氢分子中的两个氢核间，电子几率密度有显著的集中，从而提出了化学键的现代观点。此后，经过几方面的工作，发展成为化学键的价键理论、分子轨道理论和配位场理论。这三个基本理论是现代无机化学的理论基础。现代物理实验方法如：X 射线、中子衍射、电子衍射、磁共振、光谱、质谱、色谱等方法的应用使无机物的研究由宏观深入到微观，从而将元素及其化合物的性质和反应同结构联系起来，形成现代无机化学。现代无机化学就是应用现代物理技术及物质微观结构的观点来研究和阐述化学元素及其所有无机化合物的组成、性能、结构和反应的科学。无机化学的发展趋向主要是新型化合物的合成和应用，以及新研究领域的开辟和建立。

新型化合物 是一些结构新和成键方式新的化合物，其中不少是有机金属化合物。

夹心化合物 由片状配位体以大 π 键（见共价键）把金属原子夹在中间所形成的配位化合物。1951 年发现二茂铁，它的结构示意图 1a。不久发现苯和铬（图 1b）、环辛四烯和铀（图 1c）可形成类似的稳定化合物。实际上，几乎所有的过渡元素皆可作为这类化合物的中心原子。夹合中心金属原子的配位体也不必是共轭环化合物，非共轭环如环辛二烯（图 1e）和直链不饱和化合物如丙烯基（图 1d），皆可形成这类化合物。两个环可平行，也可不平行，可以是 π 键的多搭，也可以是 π 键的单搭（图 1f）；中心原子可一面与共轭环结合，另一面与一般配

体如羰基配位（图 1g），也可形成多核聚合物（图 1h）等。

穴状化合物 包括冠醚金属化合物。属于巨环多齿配体的有机金属化合物。第一个冠醚二苯并 18-冠-6 是在 1967 年合成的：



它是 18 原子环，其中 6 个为氧原子，它对碱金属离子有强的配位力。冠醚环

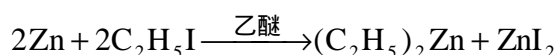
的大小不同时，对金属离子的配位能力就不同。现在已合成出有 3~20 个氧原子的冠醚。N、O 巨环化合物可形成多环配体，例如具有双环结构的 $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$ ，结构式如左。商品名称为穴合剂 222，对碱金属和碱土金属离子皆有配位能力，形成稳定度不同的穴状化合物。

簇状化合物 又称原子簇金属化合物，简称簇合物。最先合成并经充分研究的金属簇合物是 $Ne_2Cl_8^{2-}$ (图 2a)。簇合物的特征是分子中存在金属键。这类化合物多为低价金属的卤化物或氧化物，以及零价金属的羰基、亚硝酰基等配体的化合物(图 2b、c)。过渡元素中部的金属 Ti~Ni、Zr~Pd 和 Hf~Pt 容易形成簇合物。簇合物既保持细粒金属的性质，也具有单核金属配合物的性质，兼有多相催化和均相催化的作用，可成为一类活性高和选择性好的催化剂。

新兴研究领域 由于各学科的深入发展和学科间的相互渗透 形成许多跨学科的新的研究领域。无机化学与其他学科结合而形成的新兴研究领域很多，例如：

生物无机化学 是无机化学与生物化学结合的边缘学科。现在已知动植物生命中有 30 多种元素，其中 19 种为金属。在许多生物过程中，金属起着核心作用，如动物体中运送氧气的作用是靠血红蛋白中的铁元素，植物的光合作用是靠含有镁原子的叶绿素吸收太阳能将二氧化碳和水转变为氧气和碳水化合物。植物的固氮菌是一种酶，它能在常温常压下以水和空气中的氮为原料合成氨，这种酶是由含铁、钼和仅含铁的两种蛋白质所组成。其他重要的金属酶有：促进蛋白质中肽键断裂的羧肽酶，促进水和二氧化碳形成碳酸的碳酸酐酶，这两种酶皆含锌。现知含各种金属的酶有数百种之多，它们的功能皆和金属元素与生物体内物质的反应有关。

有机金属化学 有机金属化合物是金属元素与有机物的碳原子成键的化合物。发现较早的有以下几种反应的产物：



式中 RX 为卤代烃。一般地说，周期系的主族金属容易与碳成键；过渡金属具有 d 电子，除能与有机配体形成 σ 键外，还有反馈作用，使化合物稳定。前面所提的新型化合物，如夹心化合物和簇合物，多数都是有机金属化合物。这类化合物广泛用作有机合成的试剂、化工生产的催化剂、医药、农药和特种材料等。通过对这类化合物的研究，已从理论上将无机化学和有机化学沟通了。

无机固体化学 是化学和物理学结合的新兴研究领域。现代科学技术需要耐高温、耐腐蚀、耐老化、高强度、高韧性的结构材料和具有良好的光、电、声、磁、热、力等性质的功能材料。这些材料多数为无机固体物质，很多材料是非整比的化合物，常由固相反应制备。在合成中要使用高温、高压、高真空等技术。如在 2500 和 200000 大气压下，碳(石墨)可以转变成金刚石。无机固体化学就是研究功能材料在制备过程中的变化和控制机理，以及在晶体生长、固体腐蚀、氧化、电化学等过程中，涉及缺陷和杂质对固体中原子、电子和晶格运动的影响等物理过程的学科。

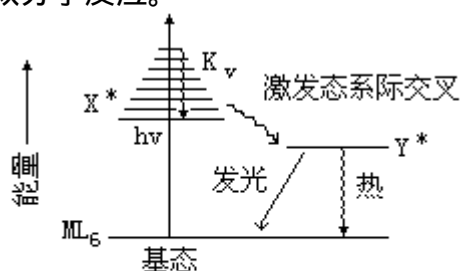
参考书目

袁翰青著：《中国化学史论文集》，三联书店，北京，1956。

J.E.Huheey, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 3rd ed., Harper and International Science, Cambridge, 1983.
(戴安邦)

无机金属化合物光化学

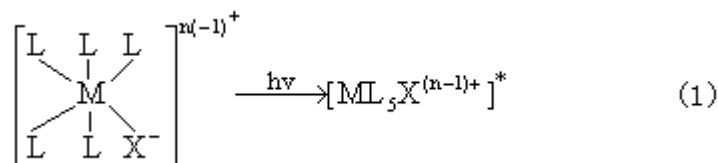
(photochemistry of inorganic metallic compounds) 研究光子同各类无机材料相互作用时所发生的光物理与光化学过程的分支学科。典型的络合物具有特定的配位数，分子或离子配位基直接与金属中心成键。吸收光子后产生的配合物激发态会导致分子内的电子重排。这种处于新电子构型的激发态络合物，与原来的基态的化学性质明显不同。下图为六配位配合物 (ML_6 , M 为金属, L 为配位体) 激发态电子能级示意图。最初的激发态 (X^*), 可经历系际交叉的无辐射过程, 迅速转移到较低能量的电子激发态 (Y^*); 两激发态可具有不同的电子构型。光吸收产生的最初激发态多伴随有振动激发, 而在凝聚态物质中振动弛豫是迅速的。 X^* 态的寿命小于纳秒, Y^* 态的寿命近于毫秒。与 X^* 态有关的化学事件必须发生得十分迅速, Y^* 态常能同存在于介质中的其他分子发生双分子反应。



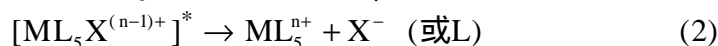
六配位配合物 ML_6 激发态电子能级示意图

K_v 辐射跃迁

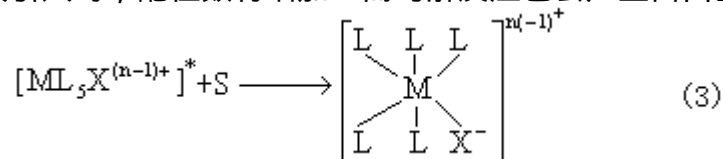
最简单的激发态化学反应, 如:



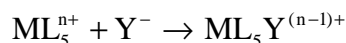
式中 X 为一种基团。若减少配位数, 则为:



若溶剂分子被引入时, 配位数将增加; 而均解反应也会产生自由基 X·:

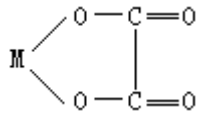


反应 (2)、(3) 或 (4) 均出现不稳定的反应中间体, 以便有效地合成新化合物, 如:

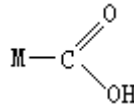


式中 Y 为一种基团。当这些中间体在表面上或在惰性基质内产生时, 寿命可能增加, 而且可能具有催化活性位置的功能。

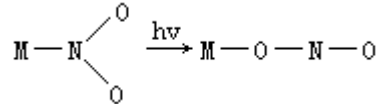
值得注意的一类光诱导单分子反应, 涉及配体上的断键与成键过程。例如, Rh () 或 Ir () 的叠氮化物 $M(N_3)^-$, 光反应会产生 $N^- - N_2$ 键的断裂, 形成一个配位 $M(N)^-$ 。有若干草酸盐配合物会发生 $O_2C - (CO_2^{2-})$ 键的断裂, 例如:



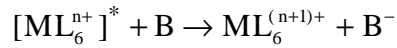
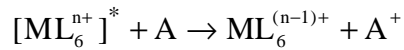
形成金属-碳键的甲酸盐络合物：



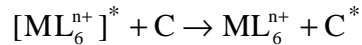
另一类为光诱导异构化反应：



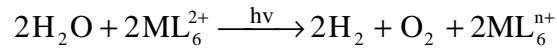
当配合物的电子激发态寿命较长时，它会同其他分子(非溶剂分子 A、B、C) 发生反应。这类双分子反应中电子转移反应是重要的一类，如：



还可发生电子能量转移：



三联吡啶配合物 $M(LL)_3^{n+}$ (LL 为吡啶； M^{n+} 为 R^{2+} 或 Cr^{3+}) 具有典型的光致电子转移反应，并能实现能量贮存。在太阳能的化学转换与贮存的研究中，利用配合物分解水制氢已有探索性研究，即：



(李铁津)

无机聚合物

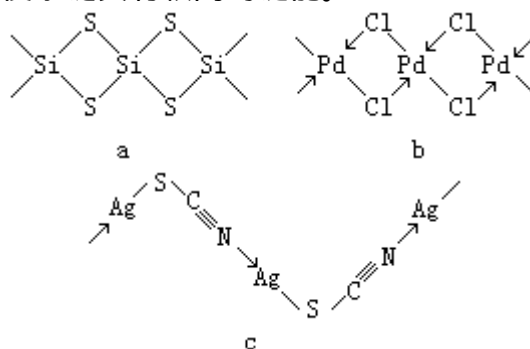
(inorganic polymers) 通常是指主链上不含碳原子的聚合物。无机聚合物是一种普遍存在的形式,许多简单的无机化合物实质上是以聚合状态存在的。无机聚合物在固态时稳定,在液态或溶于溶剂时,有许多常解聚为低分子物质,有些则发生水解作用。

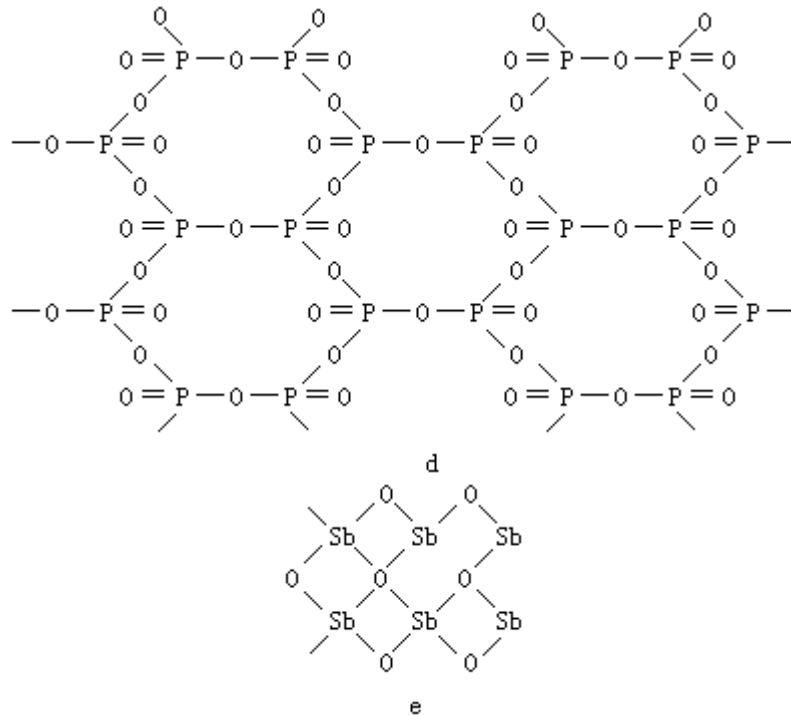
分类 无机聚合物按链的组成大致可分为均链聚合物和杂链聚合物两大类。

均链聚合物 为主链仅由一种元素组成的聚合物,例如多硫化氢 S_xH_2 (也称硫烷),是由硫原子连接在一起的一种螺旋形链式聚合物(图 1a);黑磷晶体是由磷原子连接在一起的一种巨大的波形平面(图 1b);聚二苯基锡 $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ 则是一种锡链上结合着苯基的无机聚合物(图 1c)。能够形成均链聚合物的元素,一般位于元素周期表(参见彩图插页第 12、13 页)右方,主要有硼、硅、磷、硫、锗、砷、硒、锡、锑、碲和铋等。

杂链聚合物 为主链由不止一种元素组成的聚合物。这类聚合物是由中心原子通过“搭桥”原子连接而成的。常见的搭桥原子有氧、硫、氮、氯以及氰、硫氰等基团。最常见的无机杂链聚合物是各种聚合状态的硅酸盐,例如具有片状结构的云母和线状结构的石棉,它们均由硅-氧链组成。二硫化硅 SiS_2 是一种以硫为搭桥原子的纤维状杂链聚合物(图 2a),氯化钯 PdCl_2 是一种以氯为搭桥原子的带状平面型杂链聚合物(图 2b);硫代氰酸银 AgSCN 是折曲链状的高聚物(图 2c)。此外,还有正交笼状结构的五氧化二磷 P_4O_{10} (图 2d) 和带状结构的三氧化二锑 Sb_2O_3 (图 2e)。

能形成杂链聚合物的元素比均链的元素多,除周期表第 Ⅳ 族外,绝大多数元素都能通过搭桥原子形成聚合物。搭桥原子大都具有较高的电负性或有较强的配位能力,使杂链具有较高的键能。





实例 聚硫氮 $\left[\text{SN} \right]_n$ 是一种纤维状结晶，具有金属的光泽和半导体性能，在 0.26K 温度下呈超导性。这是 1975 年发现的第一个无机聚合物超导体。

聚硅氧烷及其衍生物 统称有机硅高分子。主链为纯无机型，侧链为有机基团，其基本单元见图 3。

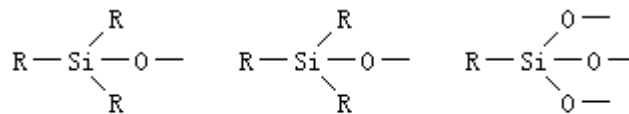


图3 聚硅氧烷

这些单元连同各种有机基团 R（如烷基、芳基等）以不同的比例和排列方式聚合，可得到种类繁多的聚合物，它们的共同特点是耐高温（250℃）、耐低温（-60℃）、耐水、耐氧、耐辐射、电绝缘、无毒、粘度变化小、粘附性小以及有生理惰性。

聚氯化磷氮 $\left[\text{NPCl} \right]_n$ 其结构见图 4。聚氯化磷氮即所谓无机橡胶，其弹性可与天然橡胶媲美，且可在 -60 ~ 250℃ 范围内使用，但水解稳定性差。近年来已制成一种改性聚合物 $\left[\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_n$ ，使水解稳定性大为提高，耐热性可达 500℃，是一种优良的耐热、耐油、耐溶剂的无机橡胶。

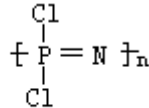


图4 聚氯化磷氮

金属配位聚合物 又称配合物高分子。由金属离子与低分子量的多齿配体或多齿大分子聚合而成（见配位聚合）。这类聚合物不仅可作耐高温涂料，还可制塑料、层压塑料等。另外，齐聚氯化磷氮的 PtCl_2 配合物 $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_4 \cdot \text{PtCl}_2$ （图 5），具有抗肿瘤的作用，并可作人工器官的材料。

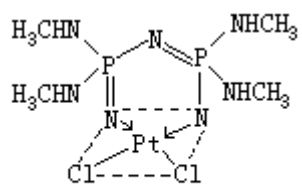


图 5 金属配位聚合物

参考书目

F.G.A.Stone and W.A.G.Graham , Inorganic Poly-mers , Academic Press , New York , 1962。

(张乃正 罗锦新)

无机制备

(inorganic preparation) 从几种组成简单的无机物转变成一种组成较复杂的无机化合物的化合反应和利用异构化反应、分解反应、复分解反应、取代反应、氧化还原反应等制备无机物的方法。有代表性的有：化学真空系统法、非水溶剂法、化学传输法、电解法、放电法、光化法、水热法等。

当前，在无机合成方面，除已合成过去认为不可能存在的稀有气体元素化合物及次氟酸、高溴酸等外，还开拓了像硼烷及其衍生物、金属有机化合物、生物无机化合物、原子簇金属化合物、无机固体材料、钛和钒的低价化合物等新领域。

化学真空系统法 适用于对空气中的氧气和水蒸气十分敏感而又容易挥发的物质，如硼烷、硅烷、硼和硅的卤化物、某些金属有机化合物等的制备。

化学真空系统法可在用硬质玻璃管连接起来的封闭的真空系统中进行(图1)。机械泵和油扩散泵(或汞扩散泵)串联使用可使系统获得高真空(机械泵可达 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 托，油扩散泵可达 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 托)。泵和反应器之间

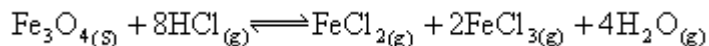
要连接一个大冷阱，以防止反应器中的反应物进入油扩散泵或油扩散泵中的油蒸气进入反应器，这种冷阱是由盛有液氮的杜瓦瓶组成，它可保持77K的低温。反应器与真空系统的A段相连接，真空系统的B段由一系列U形冷阱组成，能将不同挥发性的产物分别冷凝以进行分离。例如在真空系统中合成三氯化硼时，可令气体先通过一个195K的冷阱(盛有干冰和丙酮混合物)，凝聚除去四氯化硅，然后通过一个161K的冷阱(盛有干冰和二硫化碳混合物)，凝聚得到较纯的三氯化硼。未被凝聚的氯化氢气体最后可在77K的冷阱(盛有液氮)中凝聚下来。

非水溶剂法 适用于反应物或产物与水起反应的物质的制备。例如钾的氨溶液与氧作用制备超氧化钾 KO_2 ，铜与液态四氧化二氮(和乙酸乙酯的混合液)作用，制备无水硝酸铜等。常见的非水溶剂有：氨、冰醋酸、氟化氢、硫酸、四氧化二氮、三氟化溴等。

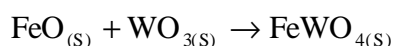
化学传输法 利用化学反应将难挥发物质从某一温度区域传输到另一温度区域的方法。本法适用于某些难挥发的纯净物质如镍、锆、磁性氧化铁单晶等的制备。常见的传输剂有氢、氧、氯、碘、一氧化碳、氯化氢等。

化学传输法一般分三个步骤：在某一温度区域使难挥发物质和传输剂(易挥发物质)进行气固多相反应；气相产物在不同温度区域间进行扩散；在另一温度区域进行气固多相的逆反应，重新析出难挥发的固体物质。若反应为吸热反应，传输方向是从高温区到低温区；若反应为放热反应，则传输方向是从低温区到高温区。化学传输法可在两个相互连接并能控制不同温度的管式炉中进行。

化学传输法传输的难挥发固体物质可在化学上属于同一物质，也可不是同一物质，例如，在制备磁性氧化铁单晶时，以氯化氢气体为传输剂，反应如下：



式中s为固态；g为气态。所得到的磁性氧化铁单晶与反应物是同一物质。而在制备钨酸铁()时，两种反应物和生成物不是同一物质：



电解法 利用通电发生氧化还原反应进行制备的方法。适用于氧化性或还原性较强，而用一般化学方法较难制取的物质，如氟、活泼金属、钛和钒的低价化合物、过硫酸盐、卤素含氧酸盐、高锰酸盐等的制备。

电解法可按图 2 的电解仪器线路图进行。电解池中电极材料的选择，电解液组成和状态，阴、阳极之间是否需要隔膜等均应随制备反应的不同而不同。电解过程中电压、电流、温度等条件的选择也如此。

例如在制备硝酸四吡啶合银()时，将硝酸银溶于盛有吡啶和水混合液的铂坩埚内，在冰浴中冷却。将硫酸溶液置于底部塞有锦绒的玻璃管中，插入铂丝电极，再把玻璃管置于铂坩埚的溶液中，调节管内外的液面使其等高，组成一个以铂丝为阴极、铂坩埚为阳极的电解池。把电极与 6 伏的直流电源相连接，通电后可从阳极区得到红棕色的硝酸四吡啶合银()的晶体。

放电法 利用气体在外界电场影响下产生等离子体的方法，以制备那些热力学上不稳定而动力学上却很稳定的物质，如臭氧等。本法不包括主要用来产生高温的电弧放电。

放电法可在下列三种放电管中进行(图 3)：

电极放电管 在一支 U 型管的两端的玻璃管壁上分别熔接金属电极(常为铝电极)，再将电极与电压为几千伏、频率为 60 赫左右的高压交流电源相连接。在几个托的低气压下使气态反应物通过 U 形管，产生稳定的辉光。这种放电称为辉光放电。例如，硫蒸气和二氧化硫气体混合物通过铝电极的放电管，可制得一氧化硫。

臭氧发生器 在两个同心玻璃管的内管内侧和外管外侧分别放置冷的电解质溶液(常用硫酸铜溶液)，各插入电极一支，连接具有较高电压和较高频率的电源。气态反应物从两个薄的玻璃管壁间通过，电极和等离子体间不直接接触。这种通过管壁间的放电称为无声放电。例如，在常压下将氧气通过臭氧发生器，可制得具有一定浓度的臭氧。

感应放电管 在绕成螺旋形的铜制盘管中间插入一支玻璃管，将铜管作为一个振荡回路与射频发生器相连接。当低压气体通过玻璃管时，受迅速变化磁场的影响而进行辉光放电。例如，气态四氯化锗通过感应放电管时可制得二聚三氯化锗。此外还可利用微波的影响进行辉光放电。

光化法 利用光子使反应物活化的方法。反应物在吸收光子后，成键或非键轨道上的电子被激发到反键轨道上，导致键的削弱甚至断裂，使反应活化。本法适用于合成某些羰基金属、金属有机化合物、硼化合物等。

光化反应进行时，光子必须具有足够的能量，常用紫外线和可见光作光源。其次，光子要能被反应物吸收，例如，氟的离解能为 153 千焦/摩尔，和波长为 780 纳米的光子的能量相对应，但氟没有在红光波段的吸收带，只在紫外部分有强的吸收带，因此在利用光化法合成二氟化氙时，不能用红光而要用紫外线或太阳光照射。如果反应物本身没有相应的吸收带，可加一些水蒸气。汞原子能吸收波长为 253.7 纳米的光子，可通过激发态汞原子与反应物分子的碰撞传递能量，使反应活化。

为了提高产量，反应物必须在一种静态体系中用光连续照射。常见的装置有溶液光化合成装置和气体光化合成装置：

溶液光化合装置在反应器中插入一支底部封闭的石英管，将反应物注入反应器，通氮气赶走一氧化碳并起搅拌作用；在紫外光灯放入石英管以前，先让冷却水流动，避免因光的照射使反应物温度过高引起副作用。本装置适用于从五羰合铁的冰醋酸溶液制取九羰合铁。

气体光化合装置在一端封闭的石英管中装入气体混合物，在用紫外光灯照射前，先用强空气流冷却，然后进行光化合（图 4）。本装置适用于从压力低于 250 托的乙硼烷气体制取高级硼烷的混合物。反应前应加少量汞以加速反应的进行。

在操作以上两种装置时都必须有遮光措施，以保护眼睛免受紫外线的伤害。

水热法在高温、高压下有水参加反应的方法。在水热条件下，可大大提高离子反应的速率和难溶物质的溶解度。本法适用于某些生成速率较慢的难溶物质的制备，如沸石分子筛、石英单晶等。

水热法可在耐压、耐酸碱腐蚀的密闭容器中进行。例如培育单晶的反应器（图 5）：容器分上下两部分，中间用金属圆孔板隔开，使上下两部分保持一定的温度差。在底部高温区加入用于形成单晶的母剂，在上部低温区加入相应物质的晶种。母剂在水中的溶解度随温度的升高而不断增大，反应器中的溶液也因温差而发生上下对流。高温区的溶液移向低温区，在低温区形成过饱和溶液，并在晶种上析出晶体。随着溶液的不断循环，晶体就不断生长，最后培育出较大的单晶。

（陈克）

吴学周

(1902 ~ 1983) 中国物理化学家。1902年9月20日生于江西省萍乡县，1983年10月31日卒于长春。1924年毕业于南京东南大学。1928年赴美留学，1931年获加州理工学院博士学位。1932年赴德国从事光谱研究。1933年回国后，任中央研究院化学研究所研究员、所长兼上海交通大学和上海医学院教授。中华人民共和国建立后，任中国科学院上海物理化学研究所所长、长春应用化学研究所所长、环境化学研究所所长和《分析化学》杂志主编。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。

吴学周是中国化学领域内分子光谱研究的开拓者之一，在分子光谱、化学反应动力学和电化学方面，从事多年的基础性研究。30年代曾提出新的带系光谱，弄清了多原子分子的一些重要结构和化学反应机理，受到国际科学界的重视。发表的论文有《丁二炔的紫外吸收光谱》、《氢分子的振动基频》和《气体分子的远红外光谱》等。

(王治浩)

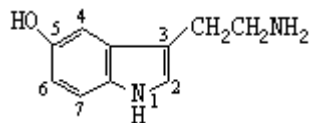
吴征铠

(1913~)中国物理化学家。江苏省江都县(今扬州市)人。1913年8月8日生于上海。1930年毕业于扬州中学。1934年毕业于金陵大学。1936~1939年留学英国,在剑桥大学物理化学研究所从事红外光谱及喇曼光谱学研究。回国后,1939~1940年任湖南大学教授。1940~1952年任浙江大学化学系教授、化学系主任。1952年任复旦大学化学系主任,主讲物理化学和物质结构课程。1960年到第二机械工业部(后改为核工业部)工作,先后任原子能研究所研究员、副所长,第二机械工业部科技局总工程师。1981年当选为中国科学院化学部学部委员;并任中国化学会和中国核学会常务理事、复旦大学兼职教授。吴征铠长期从事物理化学和放射化学方面的研究和教学工作。在分子光谱和分子结构、物理化学、同位素分离和放射化学等方面做出了重要贡献。发表的科学论文有《四氯化碳振动光谱中的同位素效应》和《力常数与双原子链中原子间距离的关系》等多篇。

(吕维纯)

5-羟色胺

(5-hydroxytryptamine) 一种吲哚衍生物，其分子式为 $C_{10}H_{12}N_2O$ 。



它普遍存在于动植物组织中。1948年 R. 拉帕波特首先从牛血清的提取物中分离出纯品。

5-羟色胺能与酸作用生成结晶盐，其盐酸盐熔点 $167 \sim 168$ ；苦味酸盐熔点 $185 \sim 189$ 。5-羟色胺在脑组织中的浓度较高，它是调节神经活动的一种重要物质。有些肌体组织当受到某些药物作用时，可以释放出 5-羟色胺，例如一个利血平分子可以使受作用的组织释放出几百个 5-羟色胺分子，因而产生利血平的一系列生理作用。

(周韵丽)

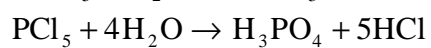
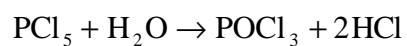
五氟化磷

(phosphorus pentafluoride) 化学式 PF_5 。无色气体；熔点-83 ，沸点-75 ，密度 5.805 克/升；对热稳定；容易水解，生成磷酸和氟化氢。以过量的氟与单质磷在常温下反应或五氯化磷与氟化钙反应，都可制得五氟化磷。五氟化磷可用作离子型化合物聚合反应的催化剂。

(姚凤仪)

五氯化磷

(phosphorus pentachloride) 化学式 PCl_5 。无色晶体；在空气中加热至 162 即升华，并分解为三氯化磷和氯气。五氯化磷水解时可发生以下反应：

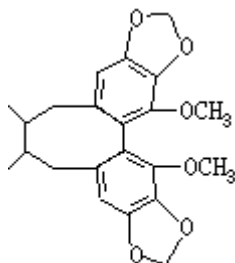


五氯化磷可用过量的干燥氯气与熔化的磷或三氯化磷作用来制取。

(姚凤仪)

五味子素

(schisandrins) 由五味子果仁中提取出的一类木脂素类，其结构可以五味子丙素为代表。在不同的产物中，苯环上的亚甲二氧基可由两个甲氧基所代替，八元环的脂架部分也可以具有一个或多个羟基（或其酯基）。五味子为常用中药，对于迁延性和慢性病毒性肝炎血清谷丙转氨酶（SGPT）升高患者有较好的疗效。

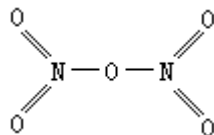


五味子丙素

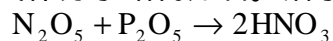
(梁晓天)

五氧化二氮

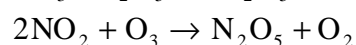
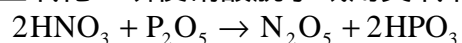
(nitrogenpentoxide)化学式 N_2O_5 。白色斜方晶体 ;相对密度 1.642(18) ,熔点 30 ;47 时分解。易潮解挥发,极不稳定,挥发时即分解为 NO_2 和 O_2 ,有时随分解发生爆炸。固态时成为硝鎊离子硝酸盐 $NO_2^+NO_3^-$



的结构,因而熔点很高。气体分子结构如右。溶于热水生成硝酸:



故称为硝酸酐。可用五氧化二磷使硝酸脱水或用臭氧氧化二氧化氮制得:



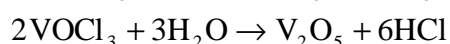
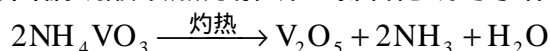
五氧化二氮为强氧化剂,可使氮氧化为二氧化氮,能与很多有机化合物激烈作用。

(臧弢石)

五氧化二钒

(vanadiumpentoxide) 化学式 V_2O_5 。橙黄或砖红色固体；无臭、无味，有毒性；密度 3.357 克/厘米³，熔点 690 ，熔体冷却时结出橙红色正交针状晶体，在 1750 时分解。五氧化二钒具有两性，但以酸性为主；微溶于水，生成淡黄色酸性溶液，溶于强碱生成钒酸盐，溶于强酸常形成钒氧离子 VO_2^+ 或 VO^{3+} 。五氧化二钒在酸性溶液中呈中等强度的氧化性，在盐酸中易还原为四价并析出氯气。

五氧化二钒可由偏钒酸铵热分解或三氯化钒与水作用来制取：



五氧化二钒可代替金属铂，作为接触法制硫酸的催化剂，也可做许多有机物的氧化反应的催化剂。例如，在五氧化二钒存在下，可用氧气或空气将萘氧化为邻苯二甲酸酐，蒽氧化为蒽醌，苯氧化为顺丁烯二酸，苯胺氧化为苯胺黑，甲苯氧化为苯甲醛和苯甲酸，甲醇则氧化为甲醛。

(金若水)

五氧化二磷

(phosphorus pentoxide) 化学式 P_4O_{10} (过去沿用 P_2O_5)。白色软质粉末或无色单斜晶体；熔点 580 ~ 585 ，相对密度 2.39，300 时升华。它极易吸收水分，与水反应激烈，每摩尔五氧化二磷放出 68 千卡热量；按加合水的多少生成不同的五价磷含氧酸，如偏磷酸、焦磷酸、正磷酸等，故又称磷酸酐 (见磷酸)。五氧化二磷由白磷在干燥空气流中燃烧而得；可作强干燥剂和有机合成的脱水剂；对皮肤和粘膜有腐蚀性。

(臧弢石)

伍德沃德，R.B.

(Robert Burns Woodward 1917 ~ 1979) 美国化学家。1917年4月10日生于波士顿，1979年7月8日卒于哈佛。1933年入麻省理工学院学习，1936年获理学学士学位，1937年获哲学博士学位。1950~1960年，任哈佛大学教授。1963年瑞士汽巴公司为他在瑞士的巴塞尔建造了伍德沃德研究室，此后他在哈佛大学和巴塞尔两处指导研究工作。伍德沃德主要从事于天然有机化合物的合成及有机化学理论工作。他在甾族化合物领域中的第一个成果，是描述了分子结构与紫外光谱间的关系；较早地认识到物理测定比化学反应更能阐明有机化合物分子结构的特点。他曾推测了许多复杂的天然有机化合物的结构，并取得了巨大的成功，包括青霉素（1945）、番木鳖碱（1947）和河豚毒素（1964）等。在测定碳霉素的结构中发现了前所未知的一类天然产物——大环内酯抗生素，并提出了在自然界形成的可能途径。他也是第一个提出甾体激素的正确生物合成理论的人。他最早正确地推测了二茂铁的结构，为金属有机化学开辟了新的道路。他的合成工作突出地表现在巧妙地利用有机反应进行现在已知的最复杂的天然有机化合物的合成。例如，1944年合成奎宁，1954年合成番木鳖碱，1956年合成利血平；其他还有胆甾醇、叶绿素、维生素B₁₂、红霉素等。他把有机合成的技巧提高到一个前所未有的水平。在维生素B₁₂合成（1973）的长期过程中，他认识到有机反应的一个基本规律，从而1965年提出了分子轨道对称守恒原理，又称伍德沃德-霍夫曼规则。它不但解释了以前很多不理解的反应，并且推动了一大类基本有机反应的发展，成为有机化学中最重要的理论之一。伍德沃德1959年获英国皇家学会的戴维奖章，因合成甾醇和叶绿素等有机化合物的贡献获1965年诺贝尔化学奖。

（董领娇）

伍德沃德-霍夫曼规则

(Woodward-Hoffmannrule) 见分子轨道时称守恒原理。

物理变化

(physical change) 物质改变物理性质而不改变化学组成和化学性质的过程。例如，水加热变成水汽或水冷却结冰。水、水汽和冰的状态，密度、折射率等物理性质都不相同，但它们的化学组成都是 H_2O ，化学性质也没有区别。

(华彤文)

物理化学

(physical chemistry) 以物理的原理和实验技术为基础, 研究化学体系的性质和行为, 发现并建立化学体系的特殊规律的学科。随着科学的迅速发展和各门学科之间的相互渗透, 物理化学与物理学、无机化学、有机化学在内容上存在着难以准确划分的界限, 从而不断地产生新的分支学科, 例如物理有机化学、生物物理化学、化学物理等。物理化学还与许多非化学的学科有着密切的联系, 例如, 冶金学中的物理冶金实际上就是金属物理化学。一般公认的物理化学的研究内容大致可以概括为三个方面:

化学体系的宏观平衡性质以热力学的三个基本定律为理论基础, 研究宏观化学体系 (含有数量级为 10^{23} 个分子的体系) 在气态、液态、固态、溶解态以及高分散状态的平衡物理化学性质及其规律性。在这一情况下, 时间不是一个变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学热力学、溶液、胶体和表面化学。

化学体系的微观结构和性质以量子理论为理论基础, 研究原子和分子的结构, 物体的体相中原子和分子的空间结构、表面相的结构, 以及结构与物性的规律性。属于这方面的物理化学分支学科有结构化学和量子化学。

化学体系的动态性质研究由于化学或物理因素的扰动而引起体系中发生的化学变化过程的速率和变化机理。在这一情况下, 时间是重要的变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学动力学、催化、光化学和电化学。

一般认为, 物理化学作为一门学科的形成是从 1877 年德国化学家 W. 奥斯特瓦尔德和荷兰化学家 J.H. 范托夫创刊德文的《物理化学杂志》开始的。从这一时期到 20 世纪初, 物理化学以化学热力学的蓬勃发展为其特征。热力学第一定律和热力学第二定律被广泛应用于各种化学体系, 特别是溶液体系的研究。J.W. 吉布斯对多相平衡体系的研究和范托夫对化学平衡的研究, S.A. 阿伦尼乌斯提出电离学说, W.H. 能斯特发现热定理都是对化学热力学的重要贡献。当 1906 年 G.N. 路易斯提出处理非理想体系的逸度和活度概念以及它们的测定方法之后, 化学热力学的全部基础已经具备。M.von 劳厄和 W.H. 布拉格对 X 射线晶体结构分析的创造性研究为经典的晶体学向近代结晶化学的发展奠定了基础。阿伦尼乌斯关于化学反应活化能的概念以及 M. 博登施坦和能斯特关于链反应的概念对后来化学动力学的发展也都作出了重要贡献。

20 ~ 40 年代是结构化学领先发展的时期, 这时的物理化学研究已深入到微观的原子和分子世界, 改变了对分子内部结构的复杂性茫然无知的状况。1926 年, 量子力学研究的兴起, 不但在物理学中掀起了高潮, 对物理化学研究也给以很大的冲击。尤其是在 1927 年, W.H. 海特勒和 F.W. 伦敦对氢分子问题的量子力学处理为 1916 年路易斯提出的共享电子对的共价键概念提供了理论基础。1931 年 L.C. 鲍林和 J.C. 斯莱特把这种处理方法推广到其他双原子分子和多原子分子, 形成了化学键的价键方法。1932 年, R.S. 马利肯和 F.H. 洪德在处理氢分子的问题时, 根据不同的物理模型, 采用不同的试探波函数, 从而发展了分子轨道方法。价键法和分子轨道法已成为近代化学键理论的基础。鲍林等提出的轨道杂化法以及氢键和电负性等概念对结构化学的发展也起了重要作用。与此同时, M. 波拉尼和 H. 艾林根据伦敦的计算绘制了 $H + H_2$ 体系的反应势能面, 从而提出反应速率的过渡态理论。这个理论至少在

原则上可以只根据参加反应的分子结构数据计算反应速率。在这个时期，物理化学的其他分支也都或多或少地带有微观的色彩，例如由 C.N.欣谢尔伍德和 H.H.谢苗诺夫两个学派所发展的自由基链式反应动力学 P.J.W.德拜和 E.休克尔的强电解质离子的互吸理论，以及电化学中电极过程研究的进展——氢超电压理论。

第二次世界大战后到 60 年代期间，物理化学以实验研究手段和测量技术，特别是各种谱学技术的飞跃发展和由此而产生的丰硕成果为其特点。电子学、高真空和计算机技术的突飞猛进，不但使物理化学的传统实验方法和测量技术的准确度、精密度和时间分辨率有很大提高，而且还出现了许多新的谱学技术。例如从 40 年代中开始陆续出现的电子自旋共振、核磁共振谱、X 射线光电子能谱、紫外光电子能谱、穆斯堡尔谱学以及闪光光解、激波管和温度跃升等弛豫方法的相继问世，光谱学和其他谱学的时间分辨率和自控、记录手段的不断提高，使物理化学的研究对象超出了基态稳定分子而开始进入各种激发态的研究领域。这样首先使光化学获得了长足的进步，这是因为光谱的研究弄清楚了光化学初步过程的实质，其次是促进了对各种化学反应机理的研究，因为这些快速灵敏的检测手段能够发现反应过程中出现的暂态中间产物，使反应机理不再只是从反应速率方程凭猜测而得出的结论。这些检测手段对化学动力学的发展也有很大的推动作用。

先进的仪器设备和检测手段也大大缩短了测定结构的时间，使结晶化学在测定复杂的生物大分子晶体结构方面有了重大突破，青霉素、维生素 B₁₂、蛋白质、胰岛素的结构测定和脱氧核糖核酸的螺旋体构型的测定都获得成功。电子能谱的出现更使结构化学研究能够从物体的体相转到表面相，对于固体表面和催化剂而言，这是一个得力的新的研究方法。

60 年代，激光器的发明和不断改进的激光技术、大容量高速电子计算机的出现，以及微弱信号检测手段的发明孕育着物理化学中新的生长点的诞生。

70 年代以来，分子反应动力学、激光化学和表面结构化学代表着物理化学的前沿阵地。研究对象从一般键合分子扩展到准键合分子、范德瓦耳斯分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。在实验中不但能控制化学反应的温度和压力等条件，进而对反应物分子的内部量子态、能量和空间取向实行控制。依靠脉冲激光器，时间分辨率已达到 10^{-15} 秒。

在理论研究方面，快速大型电子计算机加速了量子化学在定量计算方面的发展。对于许多化学体系来说，薛定谔方程已不再是可望而不可解的了。福井谦一提出的前线轨道理论以及 R.B.伍德沃德和 R.霍夫曼提出的分子轨道对称守恒原理的建立是量子化学的重要发展。

物理化学还在不断吸收物理和数学的研究成果，例如 70 年代初，普里戈金等提出了耗散结构理论，使非平衡态理论研究获得了可喜的进展，加深了人们对远离平衡的体系稳定性的理解。

中国物理化学的发展历史，以 1949 年中华人民共和国成立为界，大致可以分为两个阶段。在 30~40 年代，尽管当时物质条件薄弱，但老一辈物理化学家不仅在化学热力学、电化学、胶体和表面化学、分子光谱学、X 射线结晶学、量子化学等方面做出了相当的成绩，而且培养了许多物理化学方面的人才。1949 年以后，经过几十年的努力，在各个高等学校设置物理化学教研室进行人才培养的同时，还在中国科学院各有关研究所和各重点高等学校建

立了物理化学研究室，在结构化学、量子化学、催化、电化学、分子反应动力学等方面取得了可喜的成绩。

参考书目

R.S.Berry ,S.A.Rice ,J.Ross ,Physical Chemistry ,John Wiley & Sons ,
New York , 1980.

(唐有祺)

物理吸附

(physical adsorption) 吸附质分子与吸附剂表面原子或分子间以物理力进行的吸附作用。这种物理力是范德瓦耳斯力，它包括色散力、静电力和诱导力。对于极性不大的吸附质和吸附剂，色散力在物理吸附中起主要作用。当极性分子与带静电荷的吸附剂表面相互作用，或因吸附质与吸附剂表面分子作用，使二者的电子结构发生变化而产生偶极矩时，定向力和诱导力在物理吸附中也有重要作用。有时吸附质分子与吸附剂表面以形成氢键的形式发生物理吸附。

物理吸附有以下特点： 气体的物理吸附类似于气体的液化和蒸气的凝结，故物理吸附热较小，与相应气体的液化热相近； 气体或蒸气的沸点越高或饱和蒸气压越低，它们越容易液化或凝结，物理吸附量就越大； 物理吸附一般不需要活化能，故吸附和脱附速率都较快；任何气体在任何固体上只要温度适宜都可以发生物理吸附，没有选择性； 物理吸附可以是单分子层吸附，也可以是多分子层吸附； 被吸附分子的结构变化不大，不形成新的化学键，故红外、紫外光谱图上无新的吸收峰出现，但可有位移； 物理吸附是可逆的； 固体自溶液中的吸附多数是物理吸附。

气体吸附理论主要有朗缪尔单分子层吸附理论、波拉尼吸附势能理论、BET 多层吸附理论（见多分子层吸附）、二维吸附膜理论和极化理论等，以前三种理论应用最广。这些吸附理论都从不同的物理模型出发，综合考查大量的实验结果，经过一定的数学处理，对某种（或几种）类型的吸附等温线的限定部分做出解释，并给出描述吸附等温线的方程式。

物理吸附在化学工业、石油加工工业、农业、医药工业、环境保护等部门和领域都有广泛的应用，最常用的是从气体和液体介质中回收有用物质或去除杂质，如气体的分离、气体或液体的干燥、油的脱色等。物理吸附在多相催化中有特殊的意义，它不仅是多相催化反应的先决条件，而且利用物理吸附原理可以测定催化剂的表面积和孔结构，而这些宏观性质对于制备优良催化剂，比较催化活性，改进反应物和产物的扩散条件，选择催化剂的载体以及催化剂的再生等方面都有重要作用。

（赵振国）

物理有机化学

(physical organic chemistry) 用物理学和物理化学的概念、理论和方法来研究有机化合物的结构和反应机理等问题的基础学科。物理有机化学是有机化学的理论基础，也是高分子化学和生物有机化学的理论基础之一。

简史 20 世纪 30 年代前后，由于酸碱理论、分子轨道理论、中介论和共振论、过渡态理论等的提出和发展，促进了物理有机化学的诞生和发展。C.K. 英戈尔德、R. 罗宾森和 E.D. 休斯等对芳香族亲电取代和脂肪族亲核取代 SN_1 、 SN_2 机理的阐明，M.S. 卡拉施、D.H. 海伊和 W.A. 沃特斯等对自由基反应的贡献，以及其他学者随后对结构和反应机理问题提出的许多重要概念，为物理有机化学的发展奠定了良好基础。与此同时，以 J.N. 布仑斯惕和 L.P. 哈密特提出的线性自由能关系为理论基础，广泛开展了结构-特性关系的定量研究，开创了物理有机化学另一重要研究领域。自 50 年代以来，随着分子轨道理论不断发展，构象分析、前线轨道理论、分子轨道对称守恒原理等重要理论概念的提出，计算机在理论化学计算中的应用，以及各种现代物理方法，特别是作为分析手段的各种波谱学方法和作为分离手段的各种色谱法的出现和不断完善，对物理有机化学的发展都起了决定性的作用。

研究内容 主要研究反应中所包含的化学物种(包括稳定化合物和活泼中间体)的能量状态、电子分布和所处环境与它们的化学行为之间的关系。

反应机理的研究 是物理有机化学的基本内容之一。反应机理就是阐明整个反应所包含的中间体的种类和数目，连结反应物、中间体和产物的所有过渡态，以及它们的结构和能量状态等。只包含一个过渡态的反应称为基元反应，而大多数有机反应都是由多个基元反应构成的。因而反应机理也就是阐明反应所包含的基元反应的数目和类型。过去，有机反应仅仅从形式上来分类，例如加成、消除、取代、缩合、分解、重排、聚合、氧化还原等反应类型。按照反应机理可将反应进行更合理的分类，例如，按中间体(见活性中间体)的类型分为负碳离子反应、正碳离子反应、自由基反应、卡宾反应以及不含中间体的周环反应等；按反应试剂的性质又可分为亲核、亲电两大类型，以及中性物种(如自由基、卡宾)和光激发的反应等类型；从基元反应发生的方式可归纳为相合(attach-ment，包括加成、偶合等)、脱离(detachment，包括消去、碎片化等)、取代、重排等基本类型。化学动力学、化学热力学、热化学动力学、立体化学、同位素标记和动力学同位素效应等是研究反应机理的常用手段。对反应中间体、过渡态的类型和结构的研究是反应机理问题的核心，也是把物理有机化学的各个方面贯穿起来的线索。目前已发现的活泼中间体有自由基、双自由基、负碳离子、正碳离子、负离子基和正离子基、卡宾、氮宾、芳炔、叶立德等等。

结构-性能关系的研究 主要是用相关分析等数学方法定量地处理取代基等结构因素对反应速率和平衡的影响，以及对有机分子的各种物理性质、波谱参数、生物化学活性和药理活性等的影响，相关分析也被用来处理溶剂效应等其他问题。近年来，越来越多地应用分子轨道理论和量子化学计算等方法来研究结构与性能的关系。

环境对反应活性的影响 包括传统的溶剂效应和有机结构的环境如液晶、胶团、基体、模板和宿主-客体络合物等对有机分子的性质和反应过程的影响。气相分子-离子反应的研究是个新兴领域，对于了解溶剂效应和分子的

内在性质都是十分重要的。

物理有机化学研究的其他问题还有：新的理论、新的研究方法和经验规律的探索；基础性的动力学和热力学数据的测定；具有特殊理论意义或特殊性质的新分子体系的合成；激发态化学；对稳定分子和活泼中间体的动态结构研究；新的物理方法和仪器的研究、应用和改进等。用物理有机化学的概念和手段，如动力学、同位素标记、立体化学探针、结构-特性关系研究等来研究生物过程中或与生物过程有关的有机化学反应的机理，以及对生化过程的化学模拟如酶模型的研究等也是物理有机化学的重要组成部分，是目前最活跃的领域之一。物理有机化学与金属有机化学的结合构成了另一活跃的边缘领域。

参考书目

C.K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed., G. Bell and Sons, London, 1969.

(蒋锡夔 李兴亚)

物相分析

(phase analysis) 物质中各组分存在形态的分析方法。广义上应包括金属和合金相分析, 金属中非金属夹杂物分析和岩石、矿物及其加工产物各组成的状态分析。物相分析的项目应包括价态、结晶基本成分和晶态结构的分析。

分析方法有: 物理方法, 如磁选分析法、比重法、X 射线结构分析法、红外光谱法、光声光谱法; 化学方法, 选择不同溶剂使各种相达到选择性分离的目的, 再用化学或物理方法确定其组成或结构。由于自然界矿物的成分极为复杂, 因此在用溶剂处理的过程中, 某些物理、化学性质的改变(如晶体的破裂、结晶水和挥发物的损失、价态的变化、结构的变异, 以及部分溶解、氧化、还原)都会影响分析结果的可靠性。

(姚影澄 王海舟)

X 射线光电子能谱

(X-ray photoelectronspectroscopy)以 X 射线为激发光源的光电子能谱,简称 XPS 或 ESCA。处于原子内壳层的电子结合能较高,要把它打出来需要能量较高的光子,以镁或铝作为阳极材料的 X 射线源得到的光子能量分别为 1253.6 电子伏和 1486.6 电子伏,在此范围内的光子能量足以把不太重的原子的 1s 电子打出来。周期表上第二周期中原子的 1s 电子的 XPS 谱线见图 1。结合能值各不相同,而且各元素之间相差很大,容易识别(从锂的 55 电子伏增加到氟的 694 电子伏),因此,通过考查 1s 的结合能可以鉴定样品中的化学元素。

除了不同元素的同一内壳层电子(如 1s 电子)的结合能各有不同的值而外,给定原子的某给定内壳层电子的结合能还与该原子的化学结合状态及其化学环境有关,随着该原子所在分子的不同,该给定内壳层电子的光电子峰会有位移,称为化学位移。这是由于内壳层电子的结合能除主要决定于原子核电荷而外,还受周围价电子的影响。电负性比该原子大的原子趋向于把该原子的价

电子拉向近旁,使该原子核同其 1s 电子结合牢固,从而增加结合能。如三氟乙酸乙酯 $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 中的四个碳原子分别处于四种不同的化学环境,同四种具有不同电负性的原子结合。由于氟的电负性最大, CF_3^- 中碳原子的 C(1s) 结合能最高(图 2)。通过对化学位移的考察, XPS 在化学上成为研究电子结构和高分子结构、链结构分析的有力工具。

(王弘立 金熹高)

X 射线荧光光谱分析法

(X-ray fluorescence spectrometry) 利用原级 X 射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子, 使之产生荧光(次级 X 射线) 而进行物质成分分析和化学态研究的方法。在成分分析方面, X 射线荧光光谱分析法是现代常规分析中的一种重要方法。

简史 20 世纪 20 年代瑞典的 G.C.de 赫维西和 R. 格洛克尔曾先后试图应用此法从事定量分析, 但由于当时记录和探测仪器水平的限制, 无法实现。40 年代末, 随着核物理探测器的改进, 各种计数器相继应用在 X 射线的探测上, 此法的实际应用才成为现实。1948 年 H. 弗里德曼和 L.S. 伯克斯制成了一台波长色散的 X 射线荧光分析仪, 此法才开始发展起来。此后, 随着 X 射线荧光分析理论和方法的逐渐开拓和完善、仪器的自动化和计算机水平的迅速提高, 60 年代本法在常规分析上的重要性已充分显示出来。70 年代以后, 又按激发、色散和探测方法的不同, 发展成为 X 射线光谱法(波长色散) 和 X 射线能谱法(能量色散) 两大分支, 两者的应用现已遍及各产业和科研部门。

仪器 X 射线荧光分析仪(参见彩图插页第 37 页) 主要由激发、色散(波长和能量色散)、探测、记录和测量以及数据处理等部分组成。X 射线光谱仪与 X 射线能谱仪两类分析仪器有其相似之处, 但在色散和探测方法上却完全不同。在激发源和测量装置的要求上, 两类仪器也有显著的区别。

X 射线荧光分析仪按其性能和应用范围, 可分为实验室用的 X 射线荧光光谱仪和能谱仪、小型便携式 X 射线荧光分析仪及工业上的专用仪器。

X 射线荧光光谱仪 实验室用的 X 射线荧光光谱仪的结构见图 1。由 X 射线管发射出来的原级 X 射线经过滤光片投射到样品上, 样品随即产生荧光 X 射线, 并和原级 X 射线在样品上的散射线一起, 通过光阑、吸收器(可对任何波长的 X 射线按整数比限制进入初级准直器的 X 射线量) 和初级准直器(索勒狭缝), 然后以平行光束投射到分析晶体上。入射的荧光 X 射线在分析晶体上按布喇格定律衍射, 衍射线和晶体的散射线一起, 通过次级准直器(索勒狭缝) 进入探测器, 在探测器中进行光电转换, 所产生的电脉冲经过放大器和脉冲幅度分析器后, 即可供测量和进行数据处理用。对于不同波长的标识 X 射线, 通过测角器以 $1/2$ 的速度转动分析晶体和

探测器, 即可在不同的布喇格角位置上测得不同波长的 X 射线而作元素的定性分析。

在定量分析中, 经过定标器的信号脉冲(分析线强度), 可以直接输入电子计算机, 进行联机处理而读取分析元素的含量, 也可从定标器上读取分析线的强度, 然后进行脱机处理。在定性分析中, 经过脉冲幅度分析器的信号, 可以直接输入计数率计, 通过记录器笔录下来, 进行定性或半定量分析。在作近似定量分析时, 也可以通过数据处理机进行。

X 射线荧光能谱仪 这种仪器只须采用小型激发源(如放射性同位素和小型 X 射线管等)、半导体探测器[如硅(锂)探测器]、放大器和多道脉冲幅度分析器, 就可以对能量范围很宽的 X 射线谱同时进行能量分辨(定性分析) 和定量测定(图 2)。而且, 由于无需分光系统, 样

品可以紧靠着探测器，光程大大缩短，X射线探测的几何效率可提高2~3个数量级，因而灵敏度大大提高，对激发源的强度要求则相应降低。所以，整个谱仪的结构要比波长色散谱仪简单得多。

作为激发源的X射线管，其发射的X射线既可以在通过滤光片后直接激发样品，还可以由激发次级靶，利用便于随意选择的靶材发射出来的标识线经过滤光片后去激发待测的样品，这可以大大提高分析线与本底的对比度，对少量或痕量元素的测定特别有利。

X射线荧光能谱仪的缺点是只适合于高能X射线的探测，对于能量小于2万电子伏左右的能谱，其分辨率不如波长色散仪器好，而且随着X射线能量的下降，其缺点越加突出，同时，探测器和场效应管必须配以冷却装置。

如上所述，X射线荧光光谱仪和X射线荧光能谱仪各有优缺点。就目前而论，实验室中使用X射线光谱仪的仍然居多。尽管它仪器结构较为复杂，一次投资费用较大，但由于它对轻、重元素测定的适应性更广，对高、低含量的元素测定灵敏度也符合各主要产业部门和科学研究的需要，因此它仍有很大的发展可能。同时，在物质的化学态研究方面，由于X射线分光计的开发较早，分辨率高和灵活多样，例如有半聚焦和全聚焦单晶分光计、双晶分光计以及光栅分光计等。几十年来在X射线精细结构研究中，X射线光谱法一直处于独占地位；尤其是随着超长波X射线波段的不断开拓和同步辐射源的推广应用，X射线荧光光谱仪的发展更具有广阔前途。

应用 物质成分分析 定性和半定量分析具有谱线简单、不破坏样品、基体的吸收和增强效应较易克服、操作简便、测定迅速等优点，较适合于作野外和现场分析，而且一般使用便携式X射线荧光分析仪，即可达到目的。如在室内使用X射线能谱仪，则可一次在荧光屏上显示出全谱，对物质的主次成分一目了然，有其独到之处。

定量分析可分为两类，即实验校正法（或称标准工作曲线法）和数学校正法。它们都是以分析元素的X射线荧光（标识线）强度与含量具有一定的定量关系为基础的。70年代以前，数学校正法发展较慢，主要用于一些组成比较简单的物料方面；大量采用的是实验校正法。其中常用的有外标法、内标法、散射线标准法、增量法、质量衰减系数测定法和发射吸收法等。70年代以后，随着X射线荧光分析理论和方法的深入发展，以及仪器自动化和计算机化程度的迅速提高，人们普遍采用数学校正法。其中主要包括经验系数法、基本参数法和经验系数与基本参数联用法等。应用这些方法于各种不同分析对象，可有效地计算和校正由于基体的吸收和增强效应对分析结果的影响。对于谱线干扰和计数死时间，也可以得到有效的校正。这些方法除基本参数法外，一般都比较迅速、方便，而且准确度更高。在许多领域中，无论是少量或常量元素分析，其结果足与经典的化学分析法媲美，因而在常规分析中，X射线荧光分析法和原子吸收光谱法、等离子体光谱分析法一起，并列作为仪器分析的主要手段。

X射线荧光分析法用于物质成分分析，具有若干独特的优点。首先，与原级X射线发射光谱法比，不存在连续X射线光谱，以散射线为主构成的本底强度小，谱峰与本底的对比度和分析灵敏度显著提高，操作简便，适合于多种类型的固态和液态物质的测定，并易于实现分析过程的自动化。样品在激发过程中不受破坏，强度测量的再现性好，以及便于进行无损分析等。其次，与原子发射光谱法相比，除轻元素外，特征（标识）X射线光谱基本上

不受化学键的影响，定量分析中的基体吸收和增强效应较易校正或克服，谱线简单，互相干扰比较少，且易校正或排除。

X 射线荧光分析法可用于冶金、地质、化工、机械、石油、建材等工业部门，以及物理、化学、生物、地学、环境科学、考古学等。还可用于测定涂层和金属薄膜的厚度和组成以及动态分析等。

在常规分析和某些特殊分析方面，包括工业上的开环单机控制和闭环联机控制，本法均能发挥重大作用。分析范围包括原子序数 $Z \geq 3$ (锂) 的所有元素，常规分析一般用于 $Z \geq 9$ (氟) 的元素。分析灵敏度随仪器条件、分析对象和待测元素而异，新型仪器的检出限一般可达 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 克/克；在比较有利的条件下，对许多元素也可以测到 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 克/克 (或 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 克/厘米³)，而采用质子激发的方法，其灵敏度更高，检出限有时可达 10^{-12} 克/克 (对 $Z > 15$ 的元素)。至于常量元素的测定，X 射线荧光分析法的迅速和准确，是许多其他仪器分析方法难以比拟的。

化学态研究 随着大功率 X 射线管和同步辐射源的应用、各种高分辨率 X 射线分光计的出现、计算机在数据处理方面的广泛应用，以及固体物理和量子化学理论计算方法的进步，通过 X 射线光谱的精细结构 (包括谱线的位移、宽度和形状的变化等) 来研究物质中原子的种类及基的本质、氧化数、配位数、化合价、离子电荷、电负性和化学键等，已经取得了许多其他手段难以取得的重要结构信息，在某些方面 (例如配位数的测定等) 甚至已经得到非常满意的定量结果。这种研究方法具有不破坏样品、本底低、适应范围广、操作简便等优点，不仅适用于晶体物质研究，而且对于无定形固体物质、溶液和非单原子气体也可以发挥其独特的作用，可以解决 X 射线衍射法和其他光谱、波谱技术所不能解决的一些重要难题。

展望 X 射线荧光分析法同其他分析技术一样，不是完美无缺的。在物质成分分析中，它对一些最轻元素 ($Z \leq 8$) 的测定还不完全成熟，只能是属于初期应用的阶段。常规分析中某些元素的测定灵敏度不如原子发射光谱法高 (采用同步辐射和质子激发的 X 射线荧光分析除外)，根据各个工业部门生产自动化的要求 (例如选矿流程中的自动控制分析)，X 射线荧光分析法正在不断完善中。某些新发展起来的激发、色散和探测新技术还未能得到普遍的推广应用，仪器的自动化和计算机化水平尚待进一步提高。尤其突出的是，在快速分析方面，至今实验室的制样自动化水平仍然是很低的，还不能适应全自动 X 射线荧光分析仪连续运转的要求。

在仪器技术的改进方面，对于常规的 X 射线荧光分析来说，为提高分析灵敏度，这种改进主要仍决定于激发、色散和探测等三个基本环节。在激发源方面，常规 X 射线管对轻元素的激发，除铯靶外，还发现钨靶的效率较高。新型的强大的同步辐射源在分析上的应用研究也已开始，在特征 X 射线外延吸收谱精细结构研究中更引起人们的高度重视。在色散元件方面，随着一些新型晶体，尤其是轻、重元素交替淀积的碳化物多层膜质晶体的发展，在提高衍射效率方面对轻元素分析有可能获得较大的效益。对于超长波 X 射线色散用的各种分析晶体和光栅，在提高分辨率和扩大应用范围方面，不断取得新的进步。在探测器方面，作为能谱仪的心脏，可以在室温下工作，具有优良能量分辨本领的碘化汞晶体探测器也正在开发之中。可以说，以上仪器三个基本环节的突破，以及仪器结构的不断改进 (例如能量与波长色散谱仪的结合等)，对于提高仪器的使用水平，必将有很大的促进。此外，基本参数

法的推广应用，尚有赖于有关方面不断地提高质量衰减系数、吸收陡变、荧光产额和原级 X 射线光谱的强度分布等基本参数的准确度。

至于分析理论和方法的发展，在物质成分的分析方面主要包括克服基体效应的基础研究和扩大分析应用范围两方面。现在，基体效应的数学校正法正在通过校正模型的更深入研究和计算机软件的进一步开发，向更高水平的方向发展。而且，随着制样技术的逐步自动化，各种物理化学前处理方法的改进，对于扩大分析含量范围，包括进一步开展痕量元素测定等工作，在各应用部门中仍然有着发展的前景。

在化学态研究方面，随着固体电子能谱和量子化学理论的发展和电子计算机在 X 射线能谱解释中的应用，这种研究正在继续朝着定量计算的方向前进，不仅在晶体物质方面，而且在非晶型物质方面，包括高分子化合物、配位化合物及其他溶液、非单原子气体等，其应用将与日俱增。

参考书目

谢忠信等编：《X 射线光谱分析》，科学出版社，北京，1982。

（谢忠信）

西博格，G.T.

(GlennTheodoreSeaborg1912~)美国核化学家。1912年4月19日生于美国密歇根州伊什珀明。1934年毕业于加利福尼亚大学洛杉矶分校，1937年在加利福尼亚大学伯克利分校获化学博士学位。他长期以来担任加利福尼亚大学伯克利分校化学教授，1961~1971年，担任美国原子能委员会主席。现在是加利福尼亚大学的全大学(包括九个分校)名誉教授，兼任劳伦斯-伯克利实验室副主任。

1940年他与E.M.麦克米伦等人共同发现了94号元素钚。在第二次世界大战期间，他领导的芝加哥大学冶金实验室，创立了生产原子弹材料钚的化学流程，从几百千克受到加速器中子轰击的铀中分离及制备了二十几微克纯金属钚，以供对于钚的核性质进行研究。此化学流程的分离系数达100亿分之一，在后来大规模的核燃料后处理工作中证明基本正确。这是核武器研制成功的一个关键步骤。

战后，他长期从事超铀元素的合成和化学研究，他和同事一共发现了9个超铀元素：95号镅、96号锔、97号锫、98号镎、99号钷、100号镈、101号钷、102号锘和106号元素。1944年他根据重元素的电子结构提出了锕系理论，即在周期表中存在着与镧系元素位置相似的另一系列重内过渡元素——锕系元素。这一理论使近代周期表趋于完整，并为后来逐一合成人工超铀元素指明了方向。

他还参与了许多有重要实际应用价值的放射性核素的发现工作，如碘131、锝99的同质异能素、钴57、钴60、铁55、铁59、锌65、铯137、锰54、锑124、镭252、镭241、钚238，以及易裂变核素钚239和铀233。近几年来，他致力于超重核的探索和锕系元素的重离子核反应研究。

西博格曾经得到过49个荣誉博士学位。他和麦克米伦因发现并研究超铀元素而共获1951年诺贝尔化学奖。他还曾获许多其他荣誉奖章，例如1959年获原子能科学的最高荣誉奖费密奖。他的主要著作有《锕系元素》、《锕系元素化学》等。

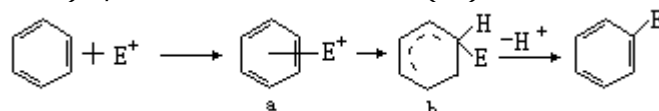
(刘元方)

复合体和 复合体

(complex and com-plex) 正离子和 体系形成的加成复合体。这些加成复合体的电荷转移光谱与两个个别分子的光谱之和不同。许多加成复合体不稳定，只存在于溶液中，并与它们的组成成分呈平衡状态。有的加成复合体相对比较稳定。在绝大部分加成复合体中，电子给体和电子受体的比例是 1 : 1。

加成复合体分为 复合体和 复合体两类。当芳香烃与 HCl 作用时，形成 复合体；与 HCl-路易斯酸（如 $AlCl_3$ ）作用时，则形成 复合体。这两种类型的复合体的溶液性质很不相同，例如，由苯与 HCl-路易斯酸（见酸碱理论）形成的 复合体的溶液，有颜色，导电；而由苯与 HCl 形成的 复合体的溶液，没有颜色，不导电。又如，用 DCI 与苯形成 复合体时，不发生重氢交换（见同位素交换）；而用 DCI- $AlCl_3$ 与苯形成 复合体时，则发生重氢交换。

在芳香族的亲电取代反应中，最初是正离子对芳香环的攻击，形成 复合体（见结构式 a），然后转变为 复合体（b）：



下表列举了几种烷基苯 复合体和 复合体的相对稳定性以及它们在氯代反应和硝化反应中的相对速率。表中的 复合体的稳定性是通过底物对 HF 的相对碱性强度测定的。 复合体的稳定性是芳香烃与 HCl 之间反应的相对平衡常数。如表中所示，这两类复合体的相对稳定性很不相同。甲基的取代对 复合体的稳定性改变很小，对 复合体的稳定性改变很大。如果相对速率近似于 复合体的稳定性数值，则在慢步骤中形成 复合体；如果近似于 复合体的稳定性数值，则在慢步骤中形成

烷基苯 复合体和 复合体的相对稳定性和在氯代和硝化反应中的相对速率（以对二甲苯为 1.00）

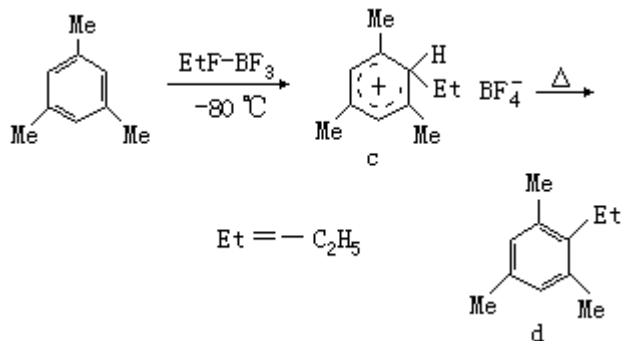
取 代 基	复合体的 相对稳定性	复合体的 相对稳定性	氯代速率	硝化速率
无(苯)	0.09	0.61	0.0005	0.51
Me	0.63	0.92	0.157	0.85
对-Me ₂	1.00	1.00	1.00	1.00
邻-Me ₂	1.1	1.13	2.1	0.89
间-Me ₂	26	1.26	200	0.84
1,2,4-Me ₃	63	1.36	340	
1,2,3-Me ₃	69	1.46	400	
1,2,3,4-Me ₄	400	1.63	2 000	
1,2,3,5-Me ₄	16 000	1.67	240 000	
Me ₅	29 000		360 000	

注：Me 为甲基。

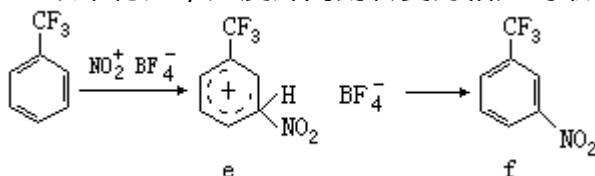
复合体。在大多数情况下，相对速率与 复合体的稳定性数值比较近似，而

与复合体的相差较远。在上述情况下，无论形成或根本没形成复合体，它们的形成都不是决定速率的步骤。

在所有的芳香族亲电取代反应中，复合体是共同的中间体。例如，在-80 用 EtF-BF_3 处理 1, 3, 5-三甲苯，曾离析出复合体 (c)，其熔点为-15，温度升高则转变为正常的取代产物 (d)：

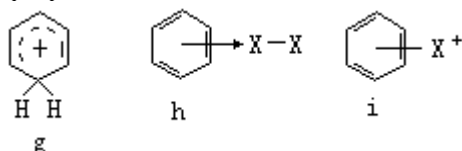


又如，用 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 处理 1, 3, 5-三氟甲苯，形成黄色结晶固体 (e)，这个中间体在-50 以下稳定，温度升高则转变为相应的取代产物 (f)：



又如，在-134 时，苯在 $\text{HF-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF-SO}_2\text{F}_2$ 中进行质子交换，得到过最简单的复合体 (g)。它的结构得到光谱分析证明。

复合体的形成是可逆的。有时可以准确地测定其平衡点。例如烯烃和芳烃与银离子和卤素 (X) 的复合体。与卤素形成的复合体如式 h 和 i 所示。



参考书目

J. 马奇著，陶慎熏、赵景旻译：《高等有机化学》，人民教育出版社，北京，1981。(J. March, *Advanced Organic Chemistry*, End ed., McGraw-Hill, New York, 1977.)

Florin Badea, *Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 1977.

(高振衡)

吸附

(adsorption) 物质从体相浓集到界面上的一种界面现象。例如，气相中的某些物质可以在固体表面上浓集；液体中的某些物质可以在气-液界面、液-液界面和固-液界面上浓集。通常把能有效地吸附其他物质的固体称为吸附剂，被吸附的物质称为吸附质。

根据吸附剂与吸附质分子间作用力的性质可将吸附作用分为物理吸附和化学吸附，在物理吸附中被吸附分子保持其原来的化学本性，而化学吸附则是吸附质与吸附剂形成表面化合物。

吸附研究中最重要物理量是吸附量，它常用单位重量吸附剂上吸附物质的量(摩尔/克、毫升/克、克/克)或单位面积吸附剂上吸附物质的量(毫摩尔/米²，分子数/100埃²)来表示。吸附量不仅与吸附剂、吸附质的性质有关，而且与吸附质在体相中的浓度、吸附温度等因素有关。吸附作用常伴随有热效应产生。物理吸附热较低，一般与吸附质的凝聚热相近；而化学吸附热较高，一般接近化学反应热。

被吸附分子在界面上有一定的活动性，它们在一定的条件下也可以逃离界面重新进入体相，称为脱附。单位时间的吸附量称为吸附速度，当吸附速度与脱附速度相等时即达到吸附平衡，因此吸附平衡是一种动态平衡。

J.W.吉布斯最早提出了吸附作用的热力学关系，它说明了吸附量与界面张力的联系，对于各种界面都有重要的理论和实际意义。

在一定温度下平衡吸附量与吸附质浓度(或压力)的关系曲线称为吸附等温线，描述吸附等温线的方程式称为吸附等温线方程。吸附等温线有多种形式，因而从各种理论模型出发，经过一定的数学处理得到的吸附等温线方程也有许多种。利用这些方程可以得到有关吸附剂、吸附质和吸附过程特点的有用信息，但是至今这些等温线方程大多还只是半经验的。

吸附作用在石油、化工、轻工、医药、农业等部门都得到广泛的应用，例如，从气体和液体中回收有用物质或去除某些杂质；反应物分子在催化剂上的吸附是多相催化反应的基本条件(见催化)；色谱和某些分析方法也应用吸附作用的原理；去污、乳化、破乳、粉碎、浮选等过程和改变界面的某些物理化学性质的方法都离不开在界面上的吸附作用。

溶液表面的吸附 溶液是由溶剂和溶质组成的，在纯溶剂中，只存在溶剂分子间的作用力，由于溶质的加入，使分子间的作用力变得复杂，作用力场弱的分子将聚集在表面，导致了溶液表面浓度与内部浓度的差别，这种现象即为溶液表面的吸附。在溶液表面上溶质的浓度可以大于、等于或小于溶液内部溶质的浓度，分别称为正吸附、不吸附和负吸附。显然，发生溶液表面吸附时溶液的表面张力与纯溶剂的不同。

对于水溶液，表面张力随溶质浓度的变化分三种情况：大多数无机盐溶液表面张力随盐浓度增加而缓慢地近似于直线地升高；大多数低分子有机物溶液的表面张力随溶质浓度增加而缓慢下降，开始时降得快一些，后来则较慢；表面活性剂溶液的表面张力在其浓度很低时就急剧下降，达到一定浓度后几乎不再有明显变化。

1876年吉布斯应用热力学导出了在一定温度下溶液表面吸附量与表面张力、溶液浓度的关系：

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_T = -\frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_T$$

此式称为吉布斯定理，式中 Γ 为溶质在单位表面上的吸附量； γ 为溶液中溶质的活度； σ 为溶液的表面张力； R 为气体常数； T 为热力学温度。当溶液浓度很小时可用浓度 c 代替活度，得到：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$$

此式适用于非电解质；若为产生两个离子的电解质，则在 RT 前有系数 2。

由吉布斯定理可知： $(\partial \sigma / \partial c)_T < 0$ 时， $\Gamma > 0$ ，即一种溶质若能降低溶剂的表面张力，则该物质在表面上的浓度大于内部的浓度，为正吸附； $(\partial \sigma / \partial c)_T > 0$ 时， $\Gamma < 0$ ，即能升高溶剂表面张力的溶质在表面上的浓度小于内部的浓度，为负吸附。 Γ 是溶液单位表面上的溶质与溶液内部相比时多出（或减少）的量，即过剩量，它并不是溶液单位表面上溶质的真正浓度。只有当溶液内部浓度很低，且表面吸附量很大（如表面活性剂溶液）时，表面过剩量比溶液内部浓度大得多， Γ 才可近似看作是表面浓度。由实验可测得表面张力随浓度变化的关系曲线，从而可得出 $(\partial \sigma / \partial c)_T$ 值，利用吉布斯定理即可计算出实验温度下的 Γ 值。

吉布斯定理是从热力学推导出来的，对界面的性质未作规定，故它适用于一切界面上的吸附现象，但在固-气和固-液界面上，由于固体界面张力随溶液浓度变化的关系不易测定，故不能用以计算吸附量；而固体自气体和溶液中的吸附量却是不难直接测定的，因而有时可以利用吉布斯定理了解吸附时固体界面张力的变化。

定向吸附 兼有极性基和非极性基的两亲性有机分子（如表面活性剂分子）在水溶液表面都是正吸附，在一定温度下吸附量与浓度的关系常具有朗缪尔吸附等温式的类似形式，即在浓度很低时吸附量与浓度间有正比关系，在浓度很大时吸附量为恒定值，不再随浓度变化，此时达到饱和吸附。

实验证明，对于直链脂肪酸、醇、胺，饱和吸附量（毫摩尔/厘米²）是相同的，与碳链长度无关，即达到饱和吸附时，上述化合物每个分子所占的面积是相近的。例如，实验测得直链脂肪酸、醇、胺达到饱和吸附时每个分子能占的面积分别大约为 31 埃²、28 埃²、27 埃²。这一结果可以用饱和吸附时分子采取定向排列的方式来解释，在饱和吸附时分子的极性基插入水中，非极性基伸向气相，每个分子在表面上所占的面积是该分子的有效截面积，与非极性基的链长无关。

在不相混溶的极性和非极性液体界面上，两亲性有机分子的定向吸附作用更为明显，这是因为非极性液体与两亲性分子中非极性基团的性质更相近。在固-液界面上，两亲性分子也可有定向吸附作用，其取向由固体表面和溶剂的性质决定。

固-液界面的吸附 不溶性固体与液体接触，溶液中某些组分会在固体表面富集，即为固体从溶液中的吸附作用。固-液界面的吸附应用很广，研究得也很早，但由于固体表面结构和溶液结构的复杂性，至今对吸附机理的了解还远远不够。

固体自二元互溶液体中的吸附等温线主要有 U 形和 S 形两种（图 1），前者表示某一组分在完整的体相溶液构成中都优先吸附；后者表示在不同溶

液组成时优先吸附的组分不同。应用最多的是固体在稀溶液中的吸附等温线，稀溶液的吸附等温线形状则是多种多样的。

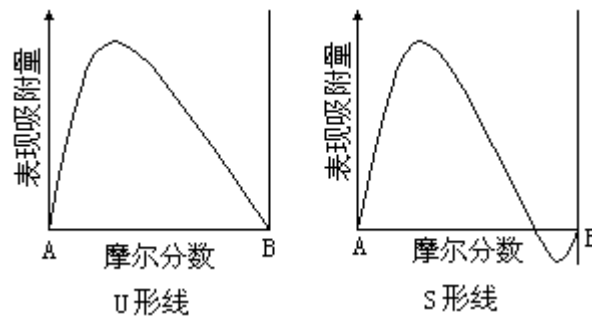


图1 固体自二元互溶液体中的吸附等温线

现时应用最多的溶液吸附等温式有朗缪尔公式：

$$a = \frac{a_m bc}{1 + bc}$$

和弗罗因德利希吸附公式：

$$a = kc^{1/n}$$

式中 a 是平衡浓度为 c 时的吸附量； a_m 是单分子层饱和吸附量； b 、 k 和 n 均为常数。

影响固体自溶液中吸附的因素很多，一般可从溶质、溶剂和吸附剂三者间的关系来考虑。对于小的有机和无机物分子，若以分子状态吸附时至少有以下规律：稀溶液时，随着浓度增加，固-液界面自由能降低多的溶质吸附量大，如炭从水溶液中吸附同系有机物分子时，其吸附量随碳链增加而有规律地增加，这称为特劳贝规则；吸附与溶解是性质相反的过程，故溶解度越小越容易被吸附；吸附是放热过程，温度升高一般对吸附不利，即温度升高，吸附量下降；极性吸附剂容易从极性弱的溶剂中吸附极性强的溶质；非极性吸附剂容易从极性强的溶剂中吸附极性弱的溶质。例如，非极性的活性炭容易从极性强的水中吸附有机物。其他如溶质的分子结构、溶剂的性质、吸附剂的制备条件等都对吸附有影响，其原因大多是由于这些因素影响了溶解度、吸附剂的性质等，改变了溶质、溶剂、吸附剂三者间的复杂关系而造成的。

固体从溶液中吸附电解质有三种情况：有些电解质（如弱电解质）以分子状态吸附，其吸附规律与小分子吸附相似。有些固体在中性盐水溶液中吸附时，溶液的 pH 值发生变化，就像盐类发生了水解反应，固体有选择地吸附酸或碱。这种吸附作用称为水解吸附。电解质在溶液中解离后某种离子被固体表面吸附，另一种反离子处于固体表面附近的扩散层中，这些反离子可以被与其同号的离子所交换。有些离子直接与固体骨架上的某些离子发生交换作用，这两种因固体吸附而发生的交换过程统称离子交换吸附。固体表面优先吸附哪种离子是由电解质和固体的性质所决定的，一般来说，能与固体表面某些原子或原子团形成不电离、不溶解物质的离子具有优先吸附的条件。离子交换吸附在土壤学和工业生产中有重要应用。

固体从溶液中吸附大分子远比吸附小分子复杂。每个大分子可有若干个吸附点，因而在较小浓度时吸附量上升很快，许多大分子吸附等温线服从朗缪尔公式的类似形式。由于大分子分子量大，在多孔性固体上吸附时有些小孔分子不能进入，故分子量增加，吸附量反而减小。溶剂、吸附剂的性质等

对大分子的吸附也有影响，在实际问题中要综合考虑。

固-气界面的吸附固体表面的原子或分子所受的力是不对称的，当气体分子与其接触时有一部分受表面吸引而暂时停留，因而使固体表面上气体的浓度增加，这种现象称为固-气界面的吸附。固-气界面的吸附也可分为物理吸附和化学吸附两类，二者虽有本质的区别，但在实际体系中有时却是并存的。

吸附过程是自发过程，故吸附过程的自由能减小。发生吸附时，被吸附的气体分子自由度比在气相中减少，混乱度也减少，因此，吸附过程为放热过程。吸附热效应一般有两种：在一定温度下，单位吸附剂上吸附1摩尔气体所放出的热量称为积分吸附热，它反映了吸附过程中较长时间热量变化的平均结果；在一定温度下，吸附了一定量气体后再吸附少量气体放出的热量称为微分吸附热，它反映了吸附过程中某一瞬间的热量变化。

测定吸附量的方法一般有动态法和静态法两种。动态法基本原理是用含一定分压吸附质的气体与其他惰性气体的混合气通过经预先处理和称量的吸附剂，达到吸附平衡后，直接称量吸附剂的增量；或用气相色谱法测定被吸附气体的量以计算吸附量。静态法又分容量法和重量法两种，它们都是将一定量吸附剂封闭在真空系统中，再通入一定量吸附质气体。容量法利用改变该气体的体积，测定平衡压力以计算吸附量；重量法则用灵敏的称量装置直接测量吸附剂的增量，同时测定吸附平衡压力。

对于指定的吸附质和吸附剂，吸附量与吸附温度和气体平衡压力有关。吸附量、吸附温度和气体平衡压力三参数中任意二参数间的关系曲线称为吸附曲线。当温度一定时吸附量与气体平衡压力间的关系曲线称为吸附等温线。综合大量的实验结果，气体吸附等温线主要有五种类型（图2）。

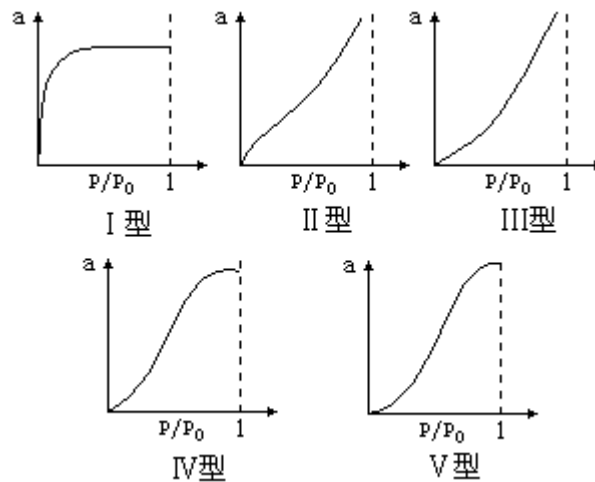


图2 气体吸附等温线

a 吸附量 p 平衡压力 p_0 饱和蒸气压

(赵振国)

吸附剂

(adsorbents) 能有效地从气体或液体中吸附其中某种(或几种)成分的固体物质。有应用价值的吸附剂必须具备以下条件：有强的吸附能力，即要求有大的比表面、适当的孔径和适宜的表面结构；不与吸附质和介质发生化学反应；有良好的机械强度；易再生和制造方便等。吸附剂可以按孔的大小、颗粒形状、化学成分等分类，如粗孔和细孔吸附剂；粉状和粒状吸附剂；炭吸附剂和氧化物吸附剂等。通常依吸附剂的表面性质分为极性和非极性吸附剂两大类，极性吸附剂主要有非金属和金属氧化物；非极性吸附剂主要是以炭为主体的各种吸附剂。最常用的吸附剂有活性炭、硅胶、分子筛、氧化铝和天然粘土等。

(赵振国)

吸收剂量

(absorbed dose) 电离辐射给予单位质量物质的能量。严格的定义是电离辐射给予质量为 dm 的物质的平均授予能量 dE 被 dm 除所得的商,用 D 表示。它的国际单位制单位是戈瑞 (Gy), $1\text{Gy}=1\text{J}/\text{kg}$ 。以前习惯使用的单位是拉德 (rad), $1\text{rad}=10^{-2}\text{Gy}$ 。剂量本来是医疗中使用的词,指一次或一定时间内服用的药物量,当 X 辐射最初用于治疗时,医生很自然地采用了这个词。辐射作用于物质引起的物理、化学或生物变化首先决定于物质单位质量吸收的辐射能量。因此吸收剂量是一个重要的物理量。但是研究表明,辐射类型不同时,即使同一物质吸收相同剂量,引起的变化也不相同,特别表现在对生物损伤的程度方面。例如 0.01 戈瑞快中子的剂量引起的损伤和 0.1 戈瑞 辐射的剂量引起的损伤相当,即快中子的损伤因子为 辐射的 10 倍。因此在辐射剂量学中建立了剂量当量这种物理量。吸收剂量的测量方法有空腔电离室法、量热法和化学剂量计法。

(王世瑄)

稀土元素

(rare earth elements) 旧称稀土元素。又称稀土金属。为周期系(见周期律)第B族中的钪、钇和镧系元素的总称。包括钪、钇、镧、铈、镨、钕、钷、铈、钐、铷、铯、钒、铥、铀、镱、镱、镱、镱和镱17种元素。其中钷是人工放射性元素，其余的常以微量共同存在于独居石和钷钇等矿石中。稀土元素都是具有银白色光泽的金属，质软。它们的化学性质很活泼，也很相似，化合价一般是+3价；能与热水作用产生氢(钷除外)，并易溶于稀酸；能形成稳定的配合物，也能形成微溶于水的草酸盐、氟化物、碳酸盐、磷酸盐和氢氧化物等。稀土元素可应用于冶金、电子、原子能、化学等工业，在合金钢和非铁合金中掺入少量混合稀土元素，可改善性能。

(龚定金)

稀有气体

(rare gases) 包括氦、氖、氩、氪、氙和氡 6 种元素。属周期系零族元素(参见彩图插页第 12、13 页)。这 6 种元素是 19 世纪末到 20 世纪初发现的。它们在空气中的含量(以体积计)为:氩 0.94%,氖 0.0018%,氦 0.0005%,氪 0.00011%,氙 0.000009%,氡是放射性矿物的衰变产物。因它们在空气中含量极微,又都是气体,故称稀有气体。

这些元素都是无色、无臭、无味气体;微溶于水,其溶解度随分子量的增加而增大。气体分子由单原子组成,熔点和沸点都很低,并随原子量增加而升高。它们在低温时可被液化,除氦以外,其他 5 种气体都可在充分降温下凝固,氦则要在 25 大气压或更大的外压下于 0~1K 凝固。稀有气体原子的最外层电子结构为 ns^2np^6 (氦为 $1s^2$),使稀有气体一般不具备化学活性,故过去又称惰性气体。

自从 1962 年 N.巴利特首次合成稀有气体化合物 $Xe[PtF_6]$ 以后,至今已合成了数以百计的化合物,其中以氙的化合物最多。例如氙的氟化物有 XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 以及由它们和金属氟化物生成的一系列加合物;氙的氧化物有 XeO_3 、 XeO_4 、含氧酸盐、氟氧化物 $XeOF_4$ 等以及由氙的氧化物和氟氧化物生成的多种加合物。氪的化合物仅合成出氟化氪 KrF_2 及其一些加合物。氡的化合物仅合成出氟化氡,氦、氖、氩尚未合成出化合物。

(车云霞)

硒

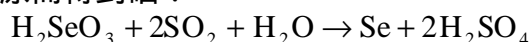
(Selenium) 一种化学元素，化学符号 Se，原子序数 34，原子量 78.96，属周期系 A 族。1817 年 J.J. 贝采利乌斯从硫酸厂的铅室泥中发现一种与碲相似的元素，命名为 selenium，来源于希腊文 sel n，原意是“月亮”。

存在硒在地壳中的含量为 $9 \times 10^{-4}\%$ 。广泛分布于硫化物矿中，因此，炼铜、铅的阳极泥和硫酸厂的残泥是提取硒的原料。独立矿物有硒铜矿、硒铜银矿、硒硫砷矿。

性质硒为带金属光泽的固体；熔点 217℃，沸点 684.9℃，密度 4.81 克/厘米³ (20℃)；能导电、导热，它的电导率随光照的强弱而急剧变化，能增至 1000 倍以上，是光导材料。硒有 6 种同素异形体：无定形硒有红色和黑色的玻璃状硒，以及胶状硒；晶形硒分为红色的 硒、单斜硒和灰色的六方晶体硒。

硒的电子构型为 (Ar) 3d¹⁰4s²4p⁴，氧化态为 +1、+2、+4、+6、-2。硒的金属性介于硫和碲之间。硒与氢气、卤素可直接作用，与金属能直接化合，生成硒化物。

制法以重金属冶炼的残渣为原料，采用硫酸化焙烧或纯碱焙烧等方法，把硒化物转变为二氧化硒，再转化成亚硒酸 H₂SeO₃、硒酸 H₂SeO₄ 或相应的盐，然后用二氧化硫还原而得到硒：



也可用氯化法，形成氯化物，再经处理转化为亚硒酸。硒可经化学处理、离子交换或由硒化氢热分解而纯化。

应用硒具有光电性，可用于制造光电管。高纯度硒用于高效整流器。在普通玻璃中加入少量硒可以抵消玻璃中由于混入硅酸亚铁而引起的绿色；加入大量硒，可使玻璃显红色。硒也可用作塑料、油漆、搪瓷、陶瓷和墨水的颜料等。硒极毒，使用时要注意。

参考书目

M. Schmidt, et al., The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 24, Pergamon, Oxford, 1973.

(张若桦)

硒化铅

(lead selenide) 化学式 PbSe 。为极性化合物，有很强的离子特性，以 Pb^{2+} 和 Se^{2-} 离子构成立方晶格；熔点 1065 ，密度 8.10 克/厘米³(15)。硒化铅是典型的 ~ 族半导体，禁带宽度很小，具有显著的红外电导性质。

硒化铅可由铅和硒直接化合制取，并可用布里奇曼-斯托克巴杰法在 1010 ~ 1110 下拉成单晶。

(张若桦)

硒化物

(selenides) 硒与氢或金属的化合物硒化氢为无色、有刺激味的气体，毒性大于硫化氢；比硫化氢更易分解。硒化氢溶于水，与重金属离子反应，生成微溶性硒化物。碱金属和碱土金属的硒化物易溶，这些硒化物溶液溶解元素硒后可生成多硒化物。

(张若桦)

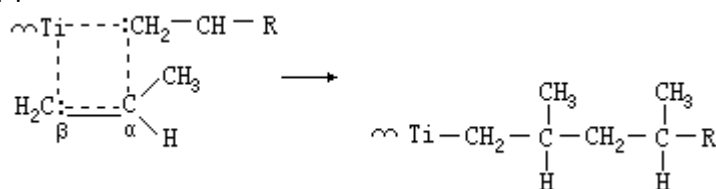
烯类加成聚合

(vinyl addition polymerization) 含有碳-碳双键的烯类单体的加成聚合反应简称烯类聚合。聚合反应经单体的加成和相互连接而形成高分子链，它属于链式聚合，也称连锁聚合。烯类单体主要有 α -烯烃、乙烯基化合物和 1, 3-双烯烃及其衍生物。

以塑料而言，乙烯类塑料占全部塑料的 80% 左右，其中最重要的有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯。以合成橡胶而言，主要是聚双烯烃及其共聚物，如丁苯橡胶和顺丁橡胶。以合成纤维而言，聚丙烯腈也占总产量的 20% 左右。可见烯类聚合在分子工业中的重要性。

烯类聚合类型共有四种类型，即自由基聚合、正离子聚合、负离子聚合和配位负离子聚合（或称络合负离子聚合，见表）。此表说明，烯类单体适合于哪一类型聚合，与它的取代基 Y 有关。当 Y 为较强的给电子基团（如烷氧基—OR）时，导致双键电子云密度增大，有利于正离子引发剂的加成而进行正离子聚合；反之，当 Y 为较强的吸电子基团（如腈基—CN 或酯基—COOR）时，则能进行负离子聚合，同时这些取代基又能与双键形成共轭体系，有利于形成较稳定的链增长（或称链生长）自由基，故而也能进行自由基聚合。但这些单体不能进行一般常规的配位负离子聚合，因此它在表中占两栏，只有在特殊情况下可进行反应，因而配位负离子一栏以虚线表示。当 Y 为氯原子时，它的吸电子诱导效应较弱，不足以进行负离子聚合，只能进行自由基聚合。当 Y 为烷基 R 时，它的给电子诱导效应较弱，不足以进行正离子聚合，只能进行配位负离子聚合。

由于齐格勒-纳塔催化体系先形成 Ti—C 键，再与烯烃单体分子配位形成四元环过渡状态，最后通过负碳离子的 β 电子的转移和双键 α 电子的转移，完成单体分子的加成，所以是单体分子插入到 Ti—C 键之间，是插入反应，也称插入聚合：



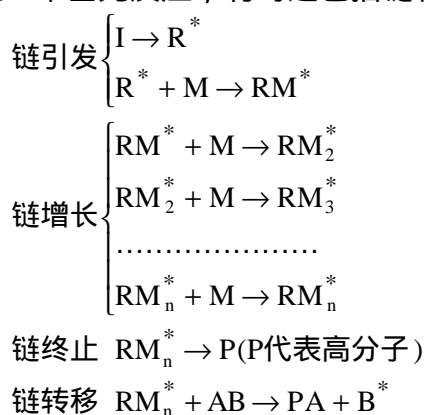
烯类的四种聚合类型

配位负离子聚合	自由基聚合	负离子聚合	正离子聚合
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \\ \text{Y} \end{array}$	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \\ \text{Y} \end{array}$	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \\ \text{Y} \end{array}$	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \\ \text{Y} \end{array}$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CHOCOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHNO}_2$ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{COOCH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$
	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}$ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{COOR}$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CN}$		
	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$		
	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$

注：↖ Y 代表给电子基团，↘ Y 代表吸电子基团。

由于这类聚合反应能导致丙烯或丁二烯聚合成全同立构的聚丙烯或高顺式-1,4-聚丁二烯（顺丁橡胶），也称定向聚合。当 Y 取代基能与双键形成较完整的共轭体系（例如丁二烯与苯乙烯）时，四类聚合反应都能进行。

烯类聚合的特点上述四种类型烯类聚合的共同点是都有链引发、链增长和链终止三个基元反应，有时还包括链转移基元反应，它们都属于链式反应：

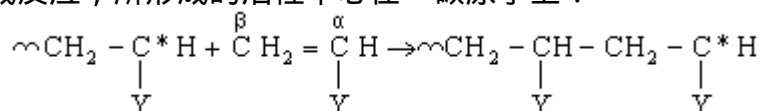


在聚合反应的初期，单体的浓度在逐渐减小，聚合过程中体系只含有单体、活性链和聚合物分子，聚合物的分子量很高，其平均分子量与聚合时间基本无关，但在活性聚合时，二者呈正比关系。

链引发 包括两步，第一步由引发剂 按分解或其他方式形成活性种 R^* ，第二步由它打开单体 M 的双键使单体末端形成活性中心（也称活化单体），再按活性中心是自由基、正离子、负离子而进行自由基、正离子、负离子聚合。20 世纪 50 年代，引发剂曾用过催化剂一词，但由于 R^* 参与反应而成为

高分子链的端基，它不是催化剂而改称引发剂。近年来引发剂和引发体系等词不仅用于自由基聚合，而且在离子型聚合中也普遍使用。但配位聚合中的齐格勒-纳塔催化剂一词仍被沿用。

链增长 链增长阶段决定聚合物的链结构。实验证明，无论是自由基还是正、负离子聚合，增长反应都是按活性链末端与单体的 碳原子相连接方式进行的加成反应，所形成的活性中心在 碳原子上：



所得到的聚合物的链结构是由单体的头-尾加成而连接的。由于过渡金属的极性效应，丙烯配位聚合反应的活性链末端是 碳原子与过渡金属相连，单体插入时，活性链末端与单体的 碳原子相连[式(1)]，得到的产物也是由单体头-尾相连的聚丙烯。另外，由于在增长反应阶段单体加成反应过程中的立体化学的特异性，能得到全同立构的聚丙烯，即定向聚丙烯。

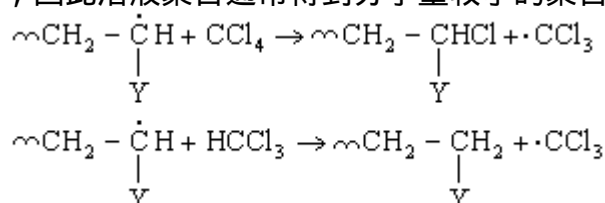
根据反应条件（如引发剂、溶剂、反应温度等）的不同，双烯烃（如 1, 3-丁二烯）的加成聚合可以得到不同微观结构的聚丁二烯，例如顺式-1, 4-聚丁二烯、反式-1, 4-聚丁二烯和 1, 2-聚丁二烯。

链终止在自由基聚合时，活性链的活性中心是自由基，两个自由基之间可以发生再结合或歧化而终止，即双基终止。在离子聚合中，活性链末端的活性中心带有电荷，而相同的电荷是互相排斥的，所以不生活性链之间的终止反应，但是可以与反离子（抗衡离子）或加入的终止剂（如酸、碱等）反应而终止反应。但在某些单体（如苯乙烯、丁二烯）的负离子聚合时，可以不发生终止和链转移反应，因此可以得到活的高分子。

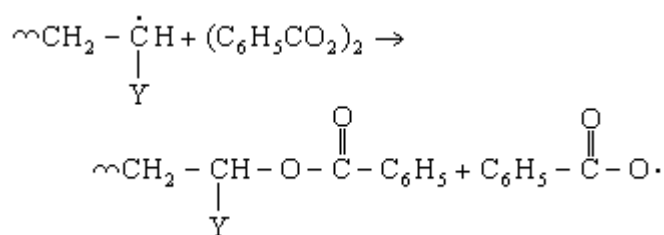
链转移主要有向单体、溶剂、引发剂、催化剂组分和高分子等的链转移，它的活性中心可以是自由基、正离子或负离子。经过链转移反应，活性增长链失去活性，而把活性转移到起反应的化合物上，它又可以引发单体聚合，生成新的活性增长链。所以链转移反应中增长链的活性并没有消失而只是发生了转移。烯类单体自由基聚合的链转移有单体链转移、溶剂链转移、引发剂链转移、高分子链转移。

单体链转移 烯类单体的链转移不显著，最容易进行链转移的单体是丙烯，经过提氢反应所形成的烯丙基自由基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ）比较稳定，不能继续引发单体聚合，所以丙烯自由基聚合只能得到低分子量的蜡状聚丙烯。较易进行链转移的单体有氯乙烯、乙酸乙烯酯等。

溶剂链转移 活性增长链自由基能与溶剂进行提取卤原子或氢原子的反应而发生链转移，因此溶液聚合通常得到分子量较小的聚合物：



引发剂链转移 过氧化二苯甲酰引发剂可进行以下链转移反应：



高分子链转移活性增长链自由基与高分子进行链转移，使高分子的主链（或侧基）上形成自由基，如果它引发单体聚合，则最终产物为带支链的高聚物。

自由基聚合和离子聚合的区别 聚合温度：离子型聚合的温度都很低，往往在 0 以下，而自由基聚合一般在室温以上。原因是离子型聚合的引发反应活化能较低，使整个聚合反应的活化能较低，故可在低温进行。 溶剂效应：溶剂的极性对自由基聚合影响不大，但是对离子型聚合的影响很大，溶剂的介电常数增大，则生成自由离子的可能性也增大，使聚合反应速率也随之增大。 链终止方式：自由基聚合的链终止主要是双分子反应，但在离子型聚合中，由于带相同电荷的增长链互相排斥，不发生双分子反应而只发生单分子链终止，在某些情况下能在较长时间内不终止而形成活的高分子。

阻聚剂：自由基聚合中氧、醌及稳定自由基（例如二苯基苦肼）都是典型的阻聚剂，而水则没有作用，因此自由基聚合可以用各种含水的聚合体系，例如悬浮聚合和乳液聚合等，但是离子型聚合只能用本体聚合或溶液聚合。

共聚合的竞聚率 (r)：两个不同单体在自由基聚合和正、负离子聚合中的竞聚率很不相同。以苯乙烯 M_1 和甲基丙烯酸甲酯 M_2 为例，在自由基聚合中 r_1 为 0.52， r_2 为 0.46（见图，曲线 2）；在正离子聚合中， r_1 为 10.5， r_2 为 0.1（曲线 1）；在负离子聚合中， r_1 为 0.12， r_2 为 6.4（曲线 3）。

参考书目

G.Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.

天津隆行著，陈九顺、方向东译：《高分子合成化学》，黑龙江科学技术出版社，哈尔滨，1982。（天津隆行著：《高分子合成の化学》，化学同人，京都，1979。）

（冯新德）

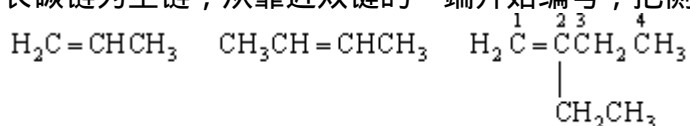
烯烃

(alkene) 含碳-碳双键的不饱和烃。根据分子中双键的数目分为单烯、二烯和多烯。

单烯通式为 C_nH_{2n} 。最简单的单烯是乙烯，在乙烯分子中所有的原子在同一平面内， $H-C-H$ 和 $H-C=C$ 键角分别为 117.3° 和 121.4° 。 $C=C$ 和 $C-H$ 的键长分别为 1.337 埃和 1.086 埃，比乙烷分子中 $C-C$ 和 $C-H$ 的键长（分别为 1.534 和 1.093 埃）为短。根据量子化学的描述，乙烯分子中两个碳原子各以 1 个 sp^2 杂化轨道互相重叠，再各以两个 sp^2 杂化轨道与 4 个氢原子的 1s 轨道重叠，共生成 5 个键（1 个 $C-C$ 键和 4 个 $C-H$ 键）。两个碳原子上剩下的 p 轨道在侧面重叠，生成 π 键（见化学键）。

在乙烯同系列中，碳链的双键位置不同也可以产生同分异构体。因此，烯烃的结构异构体的数目比含同数碳原子的烷烃为多。由于双键不能绕键轴自由旋转，当与含双键的两个碳原子相连的两个原子或基团不同时，则可产生几何异构。

烯烃的命名原则与烷烃相似，复杂的按国际命名法命名，即选择含双键的最长碳链为主链，从靠近双键的一端开始编号，把侧链当作取代基，例如：



丙烯

2-丁烯

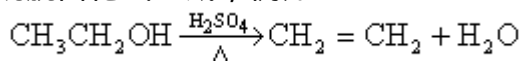
2-乙基-1-丁烯

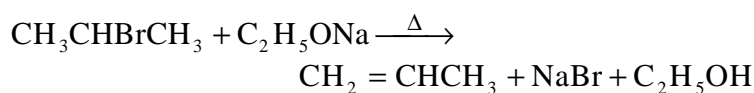
烯烃的沸点与碳数相同的烷烃接近；熔点略低；不溶于水，能溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。一些烯烃的物理常数见表。

一些烯烃的物理常数

名称	结构式	熔点(°C)	沸点(°C)
乙烯	$CH_2=CH_2$	-169	-103.7
丙烯	$CH_2=CHCH_3$	-185.2	-47.4
1-丁烯	$CH_2=CHCH_2CH_3$	-185.3	-6.3
顺-2-丁烯	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H_3C & & CH_3 \end{array}$	-138.9	3.7
反-2-丁烯	$\begin{array}{c} H & & CH_3 \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H_3C & & H \end{array}$	-105.5	0.9
甲基丙烯	$CH_2=C(CH_3)_2$	-140.3	-6.9
1-戊烯	$CH_2=CH(CH_2)_2CH_3$	-138	30
1-己烯	$CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$	-139.8	63.3
1-十八烯	$CH_2=CH(CH_2)_{15}CH_3$	17.5	179 (15mmHg)

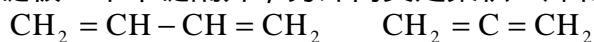
低级烯烃 ($C_1 \sim C_4$) 在工业上由天然气或石油产品热解得到；在实验室中由醇脱水或卤代烷脱卤化氢生成，例如：





烯烃是最重要的有机化工原料，可以用来合成多种多样的产物或中间产物。

二烯和多烯二烯的性质与两个双键的位置有关，最重要的一类是共轭二烯，它的两个双键被一个单键隔开，另外两类是聚积二烯和孤立二烯：

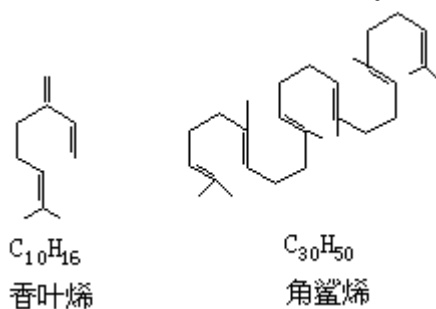


1,3-丁二烯(共轭二烯) 丙二烯(聚积二烯)



1,4-戊二烯(孤立二烯)

丁二烯和异戊二烯都是共轭二烯，主要用作合成橡胶的原料。适当取代的聚积二烯有手征性。共轭二烯还有独特的反应性能。



一些多烯烃存在于动植物体中，并有重要的生理作用，如香叶烯存在于月桂油中，角鲨烯存在于鱼肝油中。含多个共轭双键的多烯有颜色，例如，含 11 个共轭双键的番茄红素为红色（见类胡萝卜素）。

（胡宏纹）

稀溶液的依数性

(colligative properties of dilute solution) 非挥发性溶质溶解在溶剂中后, 其稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、冰点降低、渗透压等值只与溶质的分子数有关而与溶质的种类无关, 这四种性质称为稀溶液的依数性。

蒸气压下降拉乌尔定律描述了非挥发性溶质溶解在溶剂中所引起的溶剂蒸气压下降:

$$\Delta P_A = P_A^0 X_B \quad (1)$$

式中 P_A 为溶剂的蒸气压下降值; P_A^0 为纯溶剂的蒸气压; x_B 为溶质的摩尔分数。式(1)说明蒸气压下降只与溶质的摩尔分数有关, 与溶质的种类无关。

沸点升高液体蒸气压等于外界压力时的温度称为沸点, 外压为 1 大气压时的沸点称为正常沸点。图 1 绘出溶液和纯溶剂的蒸气压曲线, 在溶剂的沸点 T_b^0 下, 溶剂的蒸气压为 b , 溶液的蒸气压为 c 。欲使溶液的蒸气压

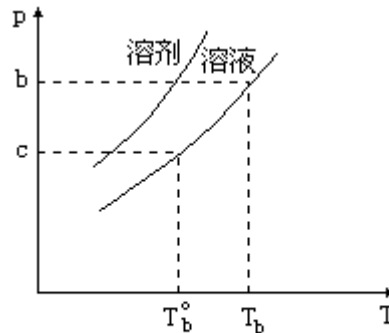


图 1 沸点升高

达到 b , 必须将温度升高到 T_b , T_b 与 T_b^0 之差称为稀溶液的沸点升高:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b m_2 \quad (2)$$

$$K_b = \frac{R(T_b^0)^2}{\Delta H_{1,\text{mol}}^v} \cdot \frac{M_1}{1000} \quad (3)$$

式中 T_b 为沸点升高值; m_2 为溶质的浓度; K_b 为沸点升高常数; R 为气体常数; T_b^0 为溶剂的正常沸点; T_b 为溶液的沸点; M_1 为溶剂的相对分子量;

$H_{1,\text{mol}}^v$ 为溶剂的摩尔气化热。式(3)说明沸点升高常数只是决定于溶剂的常数, 因此, 当溶剂一定时沸点升高只与溶质物质的量有关, 而与其他性质无关。

1871 年 F.-M. 拉乌尔从实验中发现沸点升高关系, 1886 年 J.H. 范托夫从热力学角度导出式(2), 1889 年 E.O. 贝克曼设计了更精确的实验加以证实。

冰点降低冰点是固态纯组分 1 与溶液中的组分 1 达到两相平衡时的温度, 即固态纯组分 1 的蒸气压与液态纯组分的蒸气压相等时的温度。图 2 绘出溶剂、溶液、纯固体的蒸气压曲线, 溶剂与纯固体的蒸气压曲线在 a 点相交, 对应的冰点为 T_f^0 ; 溶液与纯固体的蒸气压曲线在 b 点相交, 对应的冰点为 T_f , 二者之差称为冰点降低:

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f m_2 \quad (4)$$

$$K_f = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta H_{1,\text{mol}}^m} \cdot \frac{M_1}{1000} \quad (5)$$

式中 T_f 为冰点降低值； T_f^0 表示溶剂的冰点； T_f 为溶液的冰点； m_2 为溶质的浓度； K_f 为冰点降低常数； R 为气体常数； M_1 为溶剂的相对分子量；

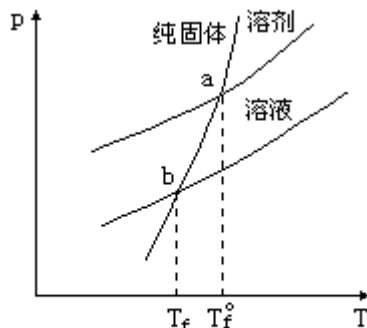


图 2 冰点降低

$H_{1,\text{mol}}^m$ 为 1 摩尔的溶剂由固态转变为液态的熔化热。式 (5) 说明 K_f 只与溶剂的种类有关，因此，冰点降低只与溶质物质的量有关，而与溶质的种类无关。

1788 年 C. 布莱格登发现冰点降低关系式 (4)，曾一度被称为布莱格登定律。1886 年范托夫从热力学角度给予严格证明，导出式 (5)。

冰点降低可用于测定未知物的相对分子量：

$$M_2 = \frac{K_f W_2}{\Delta T_f} \quad (6)$$

式中 M_2 为未知物的相对分子量； W_2 为未知物的质量。虽然沸点升高法也可用于测定未知物的相对分子量，但 $K_f \gg K_b$ ，所以冰点降低法测定的准确性较高。实验室中常用的冰盐浴制冷剂也是根据冰点降低的原理。

渗透压 用半透膜将纯溶剂和稀溶液或稀溶液和浓溶液隔开，溶剂分子能从溶剂一边进入溶液一边的现象称为渗透。1827 年法国生理学家 H. 迪特罗谢最早引入这一概念。渗透压指为阻止溶剂分子渗透而在溶液上方所需要施加的额外压力。1877 年德国植物学家 W. 普菲费尔首次制出人工半透膜，并测定了蔗糖水溶液的渗透压。范托夫分析了普菲费尔的实验数据，于 1886 年提出渗透压公式：

$$V = nRT \quad (7)$$

式中 π 为渗透压； V 为溶液的体积； n 为溶质的摩尔数； R 为气体常数； T 为热力学温度。显然，渗透压只依赖于溶质的量。

用沸点升高和冰点降低法测定胶体溶质的相对分子量时，误差较大，所以常用渗透压法测定。渗透压对研究动、植物体的生命过程也有重要意义。

(卢锦梭)

稀释热

(heat of dilution) 在一定量溶液中加入定量溶剂所产生的热效应。影响稀释热的因素有温度、压力、起始浓度和终止浓度。稀释热分为积分稀释热和微分稀释热两种，前者通常指在 298.15K 和 1 大气压下将一定量溶剂加入到含 1 摩尔溶质的溶液中形成较稀溶液时所产生的热效应。如果溶液稀到再加入溶剂而无热效应发生，就称为无限稀溶液。若在溶液稀释时未注明其终止浓度，习惯上就是指冲淡至无限稀溶液。微分稀释热与微分溶解热(见溶解热)相似，微分稀释热为：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_1}$$

式中 ΔH 为稀释热； n_1 为溶质的摩尔数。

目前大多是用稀释量热器或混合型流动量热器直接测量积分稀释热，也可以从积分溶解热进行计算。微分稀释热则难以直接测量，可采用类似于微分溶解热的处理，以作图法间接求出，即绘出热效应对溶剂量的曲线，曲线上任一点的斜率，便是该浓度下的微分稀释热。

(戴明)

锡

(tin) 一种化学元素，化学符号 Sn，原子序数 50，原子量 118.71，属周期系 A 族。在约公元前 2000 年，人类就开始使用锡。其化学符号来源于锡的拉丁文名 stannum。

存在锡约占地壳重量的 $4 \times 10^{-3}\%$ 。几乎都是以锡石 SnO_2 形式存在，高品位的锡石很少见。此外，还有极少量锡的硫化物矿，如黝锡矿 ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$) 和银锡矿 ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$) 等。

锡有 24 种同位素，其中 10 种为稳定同位素：即锡 112、锡 114、锡 115、锡 116、锡 117、锡 118、锡 119、锡 120、锡 122、锡 124。

物理性质金属锡柔软，易弯曲；熔点 231.89℃，沸点 2260℃。有三种同素异形体：白锡为四方晶系， β 型，密度 7.28 克/厘米³，莫氏硬度 2，柔软，延展性好；灰锡为金刚石型立方晶系， α 型，密度 5.75 克/厘米³；脆锡为正交晶系， γ 型，密度 6.52~6.56 克/厘米³。从白锡到灰锡的转化温度为 13.2℃，但转化速率极慢；如果锡纯度很高且温度低至 -33℃，则转化速率加快。这种转化一旦在金属锡的某处开始，就会迅速蔓延。当白锡加热到 161

以上时会转变成脆锡，这时的金属锡容易磨成细粉。液态锡固化时体积约收缩 2.8%。

化学性质锡的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^{10}5s^25p^2$ ，氧化态为 +2、+4。在空气中金属锡表面生成二氧化锡薄膜而显稳定，在加热下氧化反应加快。锡与卤素在加热下反应生成四卤化物 SnX_4 (X 为氟、氯、溴、碘)。也能与硫反应，生成二硫化锡 SnS_2 和一硫化锡 SnS 。锡对水稳定。能缓慢溶于稀盐酸，较快溶于热的浓盐酸，生成氯化亚锡 SnCl_2 。锡与稀硫酸几乎不作用，但能溶解于热的浓硫酸，生成硫酸锡 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 。锡与稀硝酸反应缓慢，生成硝酸亚锡 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ，加热则反应加快；锡与浓硝酸作用生成难溶的二氧化锡水合物 $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，又称 锡酸，加热则反应加快。锡对氨水和碳酸钠溶液几乎不起作用，但能溶解于强碱性溶液，生成亚锡酸盐，如亚锡酸钠 Na_2SnO_2 等。在氧化剂（包括空气）存在下，锡在氯化铁、氯化锌等盐类的酸性溶液中会被腐蚀。

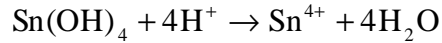
制法 工业上是先将锡矿石煅烧除去硫和砷；若有钨存在，还须将矿石与碳酸钠共熔，用水浸出钨，然后使锡以二氧化锡形式析出。再在高温下用炭还原二氧化锡，得粗锡，粗锡常含铁和砷的化合物，需经缓慢加热熔化，利用杂质熔点高于锡的性质，使较纯的锡以熔融态流出。更纯的锡可用电解法得到。

应用 金属锡主要用于制合金，如锡和铅的低熔合金，可做焊锡；铜和锡的合金俗称青铜，可制作器具；铜、锑和锡的合金可制作轴承；铅、锑和锡的合金可铸铅字。锡还大量用作锡箔和金属镀层，马口铁就是镀锡钢板。

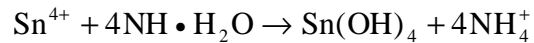
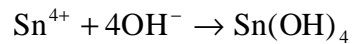
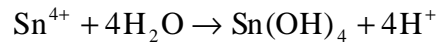
(龚毅生)

锡酸

(stannic acid) 化学式 H_2SnO_3 。有两种形态： 锡酸和 锡酸。它们都是二氧化锡的水合物，其通式为 $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。 锡酸长期放置或加热会逐渐变成 锡酸。 锡酸常称氢氧化锡 ()，为白色无定形固体或凝胶状沉淀，难溶于水，溶于酸、碱：



锡酸可由锡 () 盐或四卤化锡在室温下水解，或与适量碱或氨水作用而得：



这里的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 就是 $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，也是 $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

锡酸为白色细晶固体，具有 SnO_2 四方晶体结构，不溶于水、酸和碱。在稀的酸或碱作用下会发生胶溶作用而形成溶胶。

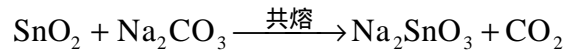
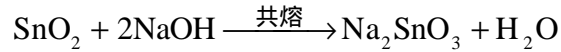
经 X 射线研究证明，这两种锡酸都是含水的锡石 SnO_2 ，并不是两种异构体。它们的溶解性不同是由于粒子大小和聚结程度的不同造成的。

(龚毅生)

锡酸钠

(sodium stannate) 化学式 Na_2SnO_3 。常以三水合物 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。三水合锡酸钠为无色六方晶体，因其溶液中存在 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 离子，其； 揭部捎漫鯨 $a_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 表示。这种水合晶体在 140 时失水成为无水 Na_2SnO_3 。 Na_2SnO_3 在水溶液中会水解生成 锡酸凝胶 $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，并使溶液呈碱性，经放置或加热会变成 锡酸。

锡酸钠通常是用熔融的烧碱或纯碱处理锡石 SnO_2 而得：



用水浸取熔块，蒸发结晶得三水合锡酸钠。锡酸钠主要用作媒染剂，还可用作纺织品的防火剂、增重剂；也用于制玻璃、陶瓷，碱性镀锡和镀铜锡合金、锌锡合金等。

(龚毅生)

席格蒙迪，R.A.

(Richard Adolf Zsigmondy 1865 ~ 1929) 德国胶体化学家。1865年4月1日生于奥地利维也纳，1929年9月23日卒于格丁根。16岁时入维也纳大学学习。后入慕尼黑大学，1889年获有机化学博士学位。后在柏林化学研究所任研究助理，致力于胶体化学(见胶体和表面化学)分析。1893年在奥地利任格拉茨工业大学化学工艺学讲师。1897~1900年，在德国耶拿城丘德·吉诺森玻璃厂任职，在实验中发现了某些彩色玻璃的秘密，例如，宝石红玻璃中含有胶体金。席格蒙迪的这种精密实验引起了耶拿城蔡司工厂显微镜部主任著名光学家H.F.W.西登托夫的重视，推荐他到蔡司工厂工作并拨出专款来供他研究，席格蒙迪终于在1903年与西登托夫一起研制成功超显微镜，可以观察到一亿分之一米的任何微粒的形状。1908年起，他任格丁根大学无机化学和胶体化学教授。席格蒙迪因阐明胶体溶液的多相性和创立了现代胶体化学研究的基本方法而获1925年诺贝尔化学奖。

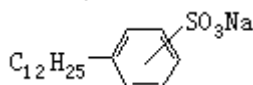
(郭保章)

洗涤剂

(detergent) 一类能够除去油垢的化合物, 用来洗涤织物、金属设备和各种用具, 以及皮肤等。洗涤剂包括天然和合成两大类, 按用途又分家用和工业用两大类。

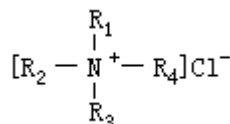
天然洗涤剂 人类很早就利用草木灰、天然碱和皂荚等来洗净织物等用品, 肥皂是天然洗涤剂中大规模生产的品种, 它在软水中有很好的去污能力, 但在硬水中洗涤效果很差, 在酸性介质中就完全失去洗涤能力。肥皂的上述缺点, 再加上作为原料用的动植物油脂的资源有限, 促进了合成洗涤剂的发展。

合成洗涤剂 是表面活性剂中的一个大类, 按照它们在水中离解的性质可分为: 负离子、正离子、两性和非离子等四种类型(见离子)。



负离子型洗涤剂分子中具有洗涤作用的有机部分是负离子。是应用最广泛的一类合成洗涤剂, 其产量占合成洗涤剂总产量的 3/4 以上。20 世纪 70 年代以前, 十二烷基苯磺酸钠(结构式如在)产量最大, 由于分子中的侧链烷基带有分支, 生物降解能力低, 污染环境, 现已被直链的烷基苯磺酸钠所代替。烷基硫酸酯的钠盐是另一类负离子型洗涤剂, 产量较少, 主要产品有十二烷基硫酸酯的钠盐 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 等。

正离子型洗涤剂分子中具有洗涤作用的有机部分是正离子。它不能与重金属离子反应, 可以在中性



或酸性溶液中使用, 其通式如左, 分子中的一个烷基必须是长链的, 其他可以是甲基或乙基等。

两性型洗涤剂分子中具有洗涤作用的有机部分在酸性溶液中是正离子, 在碱性溶液中是负离子。可以在任何酸碱度的溶液中使用。这类洗涤剂只在少数特殊情况下使用, 产量很少。

非离子型洗涤剂近年来发展较快, 产量有较大增长。主要产品有辛基苯酚的环氧乙烷缩合物和十二碳醇的环氧乙烷缩合物等。这类洗涤剂的洗涤效果很好, 可以在硬水和酸性介质中使用, 主要用在机械化洗涤和各种液体洗涤剂中。

(张民生)

洗涤作用

(detergency) 在机械的搅动下从浸在洗涤剂水溶液的固体表面清除污垢的过程。污垢可分液体油污(如动、植物油和矿物油)和固体质点(如灰、铁锈和炭黑)两类。这两类污垢除去的机理是不同的。

液体油污的去除(滚走机理)从固体表面清除液体油污,其实质是洗涤剂液体对固体表面的润湿(图1)。

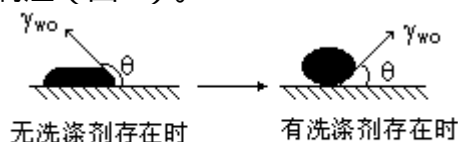


图1 滚走机理

根据杨氏方程,体系达到平衡后应有下列关系:

$$\gamma_{s0} = \gamma_{sw} + \gamma_{wo} \cos \theta \quad (1)$$

式中 γ_{s0} 、 γ_{sw} 、 γ_{wo} 分别为固-油污、固-洗涤液和洗涤液-油污的界面张力;

θ 是洗涤液在固体表面的接触角。若 $\theta = 0^\circ$ 或不存在,则洗涤液可自动在固体表面展开,而油膜则收缩成油珠滚走。若 $0^\circ < \theta < 90^\circ$,则在水流的作用下油污可从表面上除去(图2),若 $\theta > 90^\circ$,则油污只能部分除去(图3)。

洗涤液中表面活性剂可在固-水界面上吸附,降低 γ_{wo} 。若 γ_{sw} 降至低于 γ_{s0} ,则根据式(1), $\theta < 90^\circ$,油污可从表面完全清除。另外,表面活性剂对油污还有乳化和加溶作用,使油污分散在洗涤液中。(见界面现象)

固体污垢的去除 固体污垢一般是以小质点形式通过范德瓦耳斯力粘附在固体表面上。在洗涤液中质点与固体表面的粘附功(W_a)应为:

$$W_a = \gamma_{s_1w} + \gamma_{s_2w} - \gamma_{s_1s_2}$$

式中 γ_{s_1w} 、 γ_{s_2w} 、 $\gamma_{s_1s_2}$ 分别为固-水、质点-水和固-质点的界面自由能。 W_a 越大,质点与固体表面吸引力越大,质点越不容易从固体表面脱落。洗涤剂(主要是表面活性剂)可在固-水和质点-水界面上吸附,降低 γ_{s_1w} 和 γ_{s_2w} ,因而降低了质点对固体的粘附功,使质点容易从表面除去。如果洗涤剂(离子表面活性剂)的吸附,可增加固体和质点的表面电势,则固体与质点间双电层的排斥作用增加,质点更易脱离表面。表面活性剂的洗涤作用与其在固-水和质点-水界面的吸附定向有关。吸附时非极性基朝向固体或质点表面,而极性基伸向水相,不但使质点容易从固体表面上脱落,而且还可使其较稳定地分散于洗涤液中(阻止质点在固体表面再沉淀)。固体或一般纤维在水中常带负电,正离子表面活性剂在它们表面上的吸附定向与前面讨论的相反,因而不宜作洗涤剂。

助洗剂 洗涤剂配方中,除表面活性剂外,还有各种助洗剂,如磷酸盐、碳酸钠、硫酸钠、硅酸钠和少量的羧甲基纤维素钠盐。磷酸盐的主要作用是和多价金属离子螯合,防止离子表面活性剂生成不溶物沉淀。碳酸钠和硅酸钠可使溶液成碱性,后者还有防腐蚀作用。羧甲基纤维素钠盐可增加质点的分散稳定性。

参考书目

赵国玺编：《表面活性剂物理化学》，北京大学出版社，北京，1984。
(李外郎)

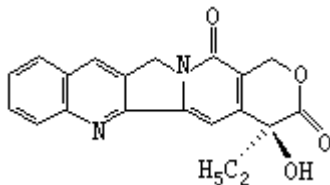
洗气瓶

(wash bottle for gases) 洗涤和干燥气体用的玻璃瓶(图 a), 瓶中所装液体根据需要而不同。例如, 水可除去硫化氢气体中的氯化氢蒸气, 氢氧化钠可除去二氧化碳, 浓硫酸可使气体干燥, 高锰酸钾溶液、乙酸铅溶液可除去氢气中的硫、砷和酸气。还原性或碱性气体不能用洗气瓶, 只能用无水氯化钙或氢氧化钠固体在干燥塔(图 b)内进行干燥。干燥塔的功能类似洗气瓶, 只是塔内装的是固体。它可以几只串联使用, 也可根据需要装入不同的干燥剂。

(姚克敏)

喜树碱

(camptothecin) 一种生物碱，分子式 $C_{20}H_{16}N_2O_4$ 。它存在于中国特有的珙桐科乔木喜树中（参见彩图插页第 65 页），在印度产铁青科小灌木马比木中也含有它。1966 年 M.E. 沃尔等首先提纯。



喜树碱为浅黄色针状结晶；熔点 $264 \sim 267$ （分解），比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 31.3^\circ$ （氯仿 - 甲醇，8:2）；不易与酸生成结晶盐。

喜树碱在喜树果实中含量最高，目前多用喜树果实作为生产喜树碱的原料。1976 年中国化学家高怡生等合成消旋喜树碱成功、并合成了喜树中另一生物碱 10-羟基喜树碱和一系列芳环取代的喜树碱衍生物。

喜树碱对肠胃道和头颈部癌等有较好的近期疗效，但对少数病人有尿血的副作用。10-羟基喜树碱的抗癌活性超过喜树碱，对肝癌和头颈部癌也有明显疗效，而且副作用较少。

（谢毓元）

系统分析

(systematic analysis) 首先用几种试剂将溶液中性质相近的离子分成若干组, 然后在每一组中用适当的反应鉴定某种离子是否存在的定性分析方法。它大多用于组分不太了解的无机物分析。如果分别用各种试验对无机物进行全分析, 则因为专一性试验(见专一性)为数不多, 需要较长的时间和较多的试样。系统分析常分为三个步骤:

预试验借此可以判断被分析物质属于哪一种类型或是否可能存在某种成分, 最常用的方法有:

加热试验将被检物放在试管中加热, 从冷凝于管壁的溶液及其酸碱性, 升华物质或蒸气的颜色等可以推测物质的组分。例如, 二氧化硫可能来自亚硫酸盐, 黄色升华物可能是五硫化二砷或碘化汞, 紫色蒸气可能是碘。也可以将试样放在氧化镁板或瓷片上加热, 有的金属氧化物(如氧化锌、氧化镉、氧化镍、三氧化钼、三氧化钨)加热时颜色变深; 有的却变浅, 例如二氧化铅变成一氧化铅; 有的物质会着火燃烧和爆炸; 有的会留下特征性残渣; 有很多带结晶水的盐类的熔点在 100 以下; 不少碱金属的碳酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐加热时熔化; 有机物在加热时则大多碳化。还可以将被检物放在木炭板的凹空中(有时加少许无水碳酸钾、碘化钾或铬酸钾作助熔剂), 借助于吹管将酒精灯或煤气灯火焰对准试样, 将其灼烧, 可能出现难熔、烧裂、爆燃、结成硬壳、发白炽光等现象, 都有参考价值。例如, 硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐能爆燃。有经验的分析工作者能从加热时所呈现的现象和冷却后的产物鉴别多种物质。

熔珠试验 被检物用硼砂或磷酸氢铵钠在铂丝环上烧成熔珠, 不同金属的熔珠有不同的颜色。在氧化焰中所得的铜盐熔珠热时呈黄绿色; 冷时呈蓝色。在还原焰中所得的铜盐熔珠热时无色; 冷时不透明, 呈红色。氧化焰中所得锰熔珠呈紫色, 还原焰中的无色。熔珠试验对野外鉴定矿物特别有用。

焰色试验 某些盐类在火焰中灼烧时, 会出现特征颜色(参见彩图插页第 33 页), 例如钠呈黄色, 钾呈紫红色, 钡呈黄绿色, 铜呈绿色, 锶呈猩红色, 钙呈砖红色。如果借助于分光仪进行焰色试验(见火焰分光光度法), 分析结果更为可靠。

稀硫酸和浓硫酸试验 试样与稀或浓硫酸反应, 能生成气体和具有特征的产物, 可用来推测试样的组分。

溶解性试验 用水、稀盐酸、浓盐酸、稀硝酸、浓硝酸、王水与试样作用, 可以从溶解的难易, 产物的颜色, 残留不溶物的性状推测试样的组分。

在预试验中, 如果试样是液体, 除了观察颜色、气味和其他物理性质外, 还要测定其酸碱性和氧化还原性。

阴离子分析从上述预试验中, 特别是两种硫酸的试验中, 已能大体了解试样中可能存在哪些阴离子或不可能存在哪些阴离子。如果试样是一种水溶液, 则按以下步骤分析: 加入浓碳酸钠溶液, 加热煮沸, 使重金属离子成碳酸盐沉淀出来, 此时溶液中只有钠离子和各种阴离子; 用此溶液检验 SO_4^{2-} 和具有氧化性、还原性的阴离子; 分别用硝酸银、氯化钙、三氯化铁等作探索试剂, 从沉淀出的难溶性银盐、钙盐、铁盐, 以及溶液的颜色推测可能存在哪种阴离子; 最后借助各种特征试验加以证实。

阳离子分析 步骤分为: 将试样制成水溶液(见试样准备)。为了缩

小检测范围，用各种分离方法（如沉淀、溶剂萃取、离子交换）将具有共性的离子列入一组，一般分为几个大组；每一个大组又分为若干小组，每小组的成员不宜太多，以 3~5 个为宜。用灵敏的试剂检出小组中的各种离子。分组模式见图 1，经氯化物组分离得到的试液的分组实例见图 2。

常用的沉淀法分组的组试剂有盐酸、氯化物、硫酸盐、硫化氢、硫化铵、多硫化物、磷酸盐、草酸盐、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化氢加强碱、过氧化钠、溴

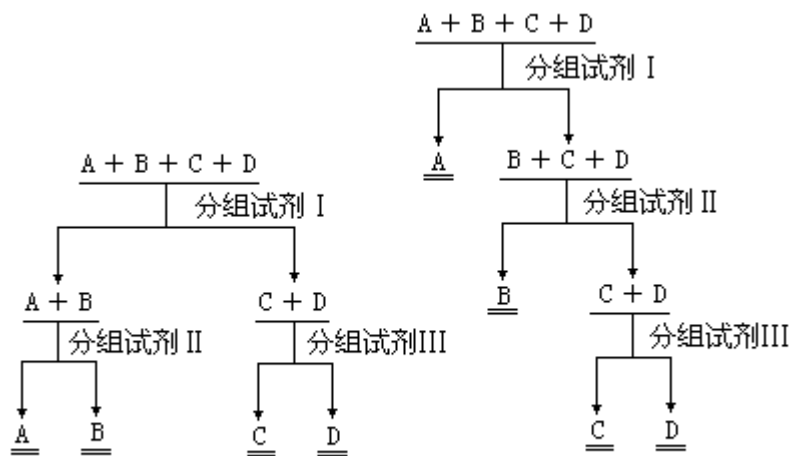


图 1 系统分析的分组模式

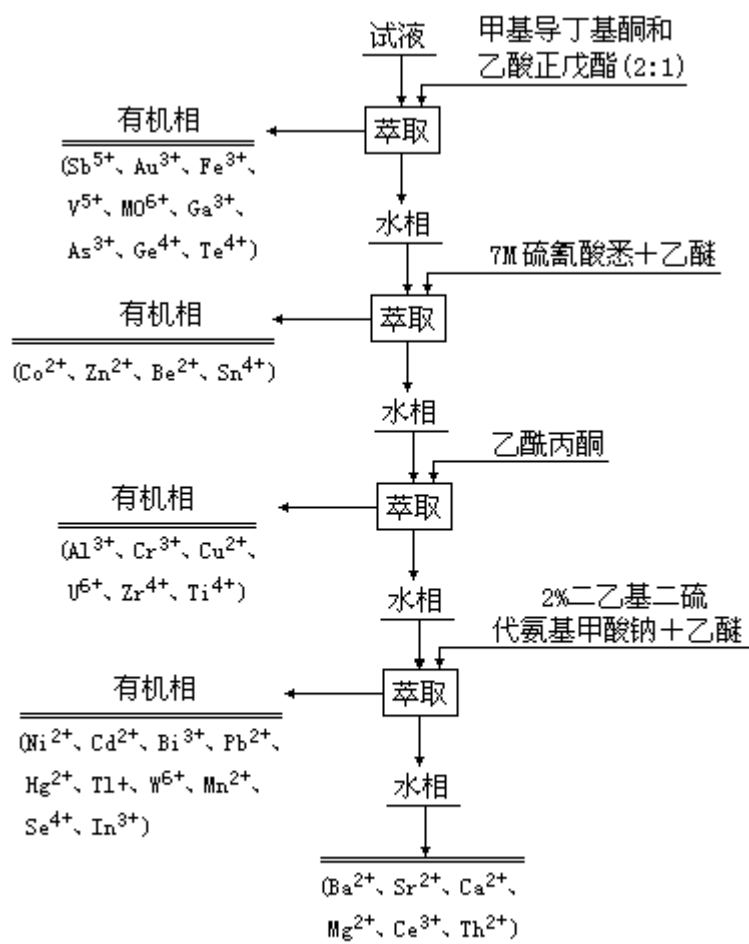


图2 溶剂萃取分组法

水加强碱、铬酸盐、苯钾酸盐以及经水解后能产生硫化氢或硫离子的有机化合物，如硫代乙酰胺。

用沉淀法进行分组的最大缺点是操作繁冗，所以生产上常用点滴试验，有时则用沉淀法和点滴试验相结合，灵活应用。

参考书目

张锡瑜编：《定性分析》，高等教育出版社，北京，1965。

(沈石年)

系综

(ensemble) 宏观状态相同但微观结构不同的一些体系的集合。J.W. 吉布斯首先提出这一概念。一个热力学体系是由非常多的粒子(通常为 10^{23} 数量级)构成的, 这些粒子处于不断运动和相互作用之中。由于对体系的物理量进行实验测量需要一定的时间, 体系的物理量的实验值其实是一种时间平均值, 体系中粒子的位置和动量千变万化, 即体系的微观结构是不断变化的。但是, 有一些体系的微观结构虽然不同, 宏观状态却是相同的。这些体系的无规集合就是系综。吉布斯认为, 对于给定的体系, 其时间平均行为和系综的瞬时平均行为是等价的, 这是统计力学中的一个理论基础。根据这个原理, 可用计算系综中大量体系的平均物理量的办法求得其中一个代表体系的物理量的时间平均值, 以与实测值对比。

利用系综方法能够讨论粒子间有相互作用的体系。在这种体系中(例如真实气体、液体等), 体系的能量不能分解为各个孤立粒子的能量贡献的和, 所以“独立粒子近似法”无法应用。此外, 用系综方法处理问题还有一个好处, 就是系综中体系的数目可以取得非常大, 因而可以采用一些简化计算的数学公式。

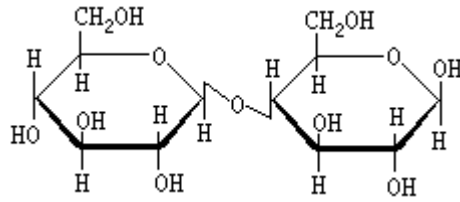
在实际应用中最重要系综有三种(体系的体积都是固定的): 微正则系综, 相当于由孤立体系构成的系综, 即体系的粒子数和能量是固定的;

正则系综, 相当于封闭的等温体系, 体系间只能交换能量, 不能交换物质, 体系的粒子数和温度固定; 巨正则系综, 相当于开放的等温体系, 体系间可以交换能量和物质, 体系的温度和各物种的化学势是固定的。

(傅孝愿)

纤维二糖

(cellobiose) 系统名 4-O-β-D-葡萄糖吡喃苷基-D-葡萄糖吡喃糖，分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。它是纤维素水解的产物，也是纤维素的基本结构单元。



在自然界不存在游离的纤维二糖，在乙醇水溶液中可得细粒结晶的纤维二糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 1/2H_2O$ (真空干燥后)，熔点 225 (分解)。它与纤维素的关系如同麦芽糖与淀粉的关系一样，水解后也得两分子 D-(+)-葡萄糖，所不同的是麦芽糖为 α-葡萄糖苷，而纤维二糖为 β-葡萄糖苷。

纤维二糖分子有一个半缩醛羟基，能还原费林试剂，在水溶液中有变旋光的现象，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} +14.2^\circ \rightarrow +36.4^\circ$ (15小时)。它不能为麦芽糖酶水解，可为苦杏仁酶水解。

(陆德培 张 滂)

纤维结构

(fiber structures) 纤维的化学结构并不复杂, 它的分子都是由小的结构单元经多次重复而成的。组成纤维的分子有两个突出的特点: 一是呈链状; 二是与横向尺寸相比, 链长度非常大。由于分子非常长, 且长度分布不匀, 它们极难形成完善的三维有序结

构。这些大分子的堆集状况对于环境的影响特别敏感, 这就使得纤维具有丰富的结构层次, 其高层次的结构又颇多变化。

纤维是一种半结晶物质, 由晶区和非晶区组成。晶区中的分子呈平面展开状或螺旋状。图 1 为涤纶的晶体结构和分子结构, 分子几乎为平面展开状。图 2 为聚丙烯纤维的晶体结构和分子结构, 分子呈螺旋状。在某些纤维 (如羊毛) 中, 还可由几个螺旋状分子再组成更复杂的大螺旋。

晶区以晶粒的形式分散在纤维内。晶粒中的分子链轴与纤维轴大致平行, 其他两个晶轴为随机取向。晶粒的不完善性表现在两个方面: 平均尺寸小 (一般为数纳米); 晶格 (见点阵) 畸变严重。图 3 为纤维结构的一种常见的模型, 可以看到一条分子链通过非晶区穿过几个晶粒的情况。晶区内的分子经常在晶粒的上下表面形成折叠, 这种结晶形态称为片晶。改变纤维的成形条件, 其晶区也可表现为其他的形态。

在很多纤维中存在着沿纤维轴方向的一维超结构。它是由交替出现的晶区与非晶区形成的, 其重复周期称为长周期。有的纤维中还可划分出微原纤的结构单元。利用电子显微镜和光学显微镜还可以观察和研究纤维在更大尺寸上的结构不均匀性, 例如孔隙、空洞、纤维表面与内部结构的差异等。

参考书目

H.F. 马克等主编, 北京化工学院译: 《化学纤维结构及纺丝原理》, 化学工业出版社, 北京, 1980。(H.F. Mark, et al., Man-Made Fibers, Science and Technology, Vol. 1, Interscience, New York, 1967.)

(穆祥祺)

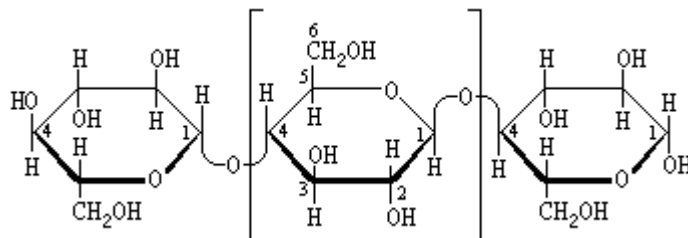
纤维素

(cellulose) 世界上蕴藏量最丰富的天然高分子化合物，绝大部分是由绿色植物通过光合作用合成的，某些细菌和真菌也能合成纤维素。纤维素在植物体中构成细胞壁网络，在网络之间填充着半纤维素和木素等，共同担负着支撑躯干的作用。

法国化学家 A. 帕扬是最早研究纤维素的科学家之一。他在 1837 ~ 1842 年研究植物细胞壁成分时发现，纤维素是一种由葡萄糖组成的物质。帕扬将它命名为 cellu-lose，由法语 cellule (该词来源于拉丁文 cellula) 变化而成。这一名词为使用拉丁字母文字的国家所沿用，中文名为纤维素。

纤维素是由 D-吡喃型葡萄糖基彼此以 1,4- 苷键连接而成的一种均一的高分子。在 20 世纪 20 年代，H. 施陶丁格提出高分子化合物概念之后，在测定纤维素铜铵溶液粘度的基础上，首次确定纤维素属于高分子化合物。

结构 可用霍沃思式表示：



式中 n 为聚合度。从上式可见，纤维素分子链除两个端基外，每个葡萄糖基都有三个羟基，在分子链末端上多了一个仲羟基，在首端糖基上则多一个苷羟基。苷羟基不稳定，其氢原子容易转移，引起氧桥的开裂而与氧结合，使 C_1 转变为醛基，显还原性，故苷羟基常称为隐性醛基。

纤维素是由不等长度、即不同聚合度的分子链组成的高聚物，这种性质称为多分散性。因此，实际测定的天然纤维素的聚合度是平均聚合度（约 10000 左右）。聚合度和多分散性对纤维素的化学反应和产品的物理力学性能有重要影响。

由于纤维素是线形分子，链很长，具有为数众多的羟基，除分子内糖基上羟基的氢原子可与相邻糖基上的某些羟基或氧环中的氧原子形成氢键而赋予分子链以刚性外，当分子链相互靠拢，它们的羟基上的氢原子与氧原子相距小于 3 埃时，也可形成氢键。虽然葡萄糖苷键的键能为 80 ~ 90 千卡/摩尔，而氢键只有 5 ~ 8 千卡/摩尔，但纤维素分子链上众多的羟基，在一定条件下形成大量氢键，这些氢键对纤维素的物理、化学性质有重大影响。当纤维素在一定空间范围内，其分子之间形成的氢键在数量上多到能引起分子有序排列，出现特征 X 射线图时，就是纤维素的结晶区，否则，为非结晶区。非晶区与结晶区之间并无明显界限，而是连续过渡的。

性质 由于纤维素羟基的极性，水可进入非晶区，发生结晶区间的有限溶胀。某些酸、碱和盐的水溶液在一定条件下，可渗入结晶区，产生无限溶胀，使纤维素溶解。溶胀和溶解对纤维素改性、衍生物制备和产品的加工成型都有重要意义。例如，纤维素在黄酸化和醚化反应前，必须进行碱处理，目的在于破坏氢键，释放出更多的羟基，有利于反应的进行。

碱金属氢氧化物的水溶液对纤维素物料溶胀作用的大小与其离子水化程度有关，离子半径愈小，水化程度愈大。几种碱金属氢氧化物溶胀能力的顺

序为： $\text{CsOH} < \text{RbOH} < \text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ 。

某些盐类溶液对纤维素溶胀能力的顺序为： $\text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{Zn}^{2+}$ ； $\text{ClO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{I}^- < \text{SCN}^-$ 。某些盐类的热溶液可使纤维素溶解，如 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 、 $\text{Al}(\text{SCN})_3$ 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 K_2HgI_4 等的溶液。

最常用的纤维素溶剂是铜铵 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 溶液和铜乙二胺 $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液，它们可用来测定纤维素的聚合度。铜铵纤维就是纤维素铜铵溶液经凝固再生纺制的。此外，镉、镍、钴、锌等金属的络合物和酒石酸铁钠溶液也可作纤维素的溶剂。近年来出现了一些非水纤维素溶剂体系，如二甲基亚砷中加入少量多聚甲醛或 N_2O_4 ，二甲基甲酰胺中加入 N_2O_4 或 NOCl 等。用非水溶剂的纤维素浓溶液纺丝成型正在研究中。

原料 在世界上森林资源丰富的国家，纤维素主要来源于木材；在中国，由于森林资源不足，主要来源于非木材的原料（约占 70%），其中包括棉花、棉短绒、麦草、稻草、芦苇、麻、桑皮、楮皮和甘蔗渣等。中国针叶材、阔叶材的纤维素平均含量约 43~45%；草类茎秆的纤维素平均含量在 40% 左右。

制备 有实验室方法和工业方法二种，前者可制备尽可能保持原有状态的纯粹纤维素作为科学研究的试料；后者可制备纯度不同的纤维素，工业上叫做浆粕，用作造纸或纤维素衍生物的原料。

实验室制法是先用水、有机溶剂处理植物原料，再在缓和条件下用氯、亚氯酸盐、二氧化氯、过乙酸除去其中所含的木素，得到的残渣包括原料中的全部高聚糖，即纤维素和半纤维素，称为综纤维素；然后再在温和条件下，根据原料的主要化学组成，采用各种方法除去半纤维素，制得纯的纤维素。工业制法是用亚硫酸盐溶液或碱溶液蒸煮植物原料，主要是除去木素，分别称亚硫酸盐法和碱法。得到的物料称为亚硫酸盐浆和碱法浆，然后经过漂白进一步除去残留木素，所得漂白浆可用于造纸。如果作为制备纤维素衍生物的原料，还需要尽可能除去半纤维素。

参考书目

陈国符、邬义明主编：《植物纤维化学》，轻工业出版社，北京，1980。

E. Sjöström, Wood Chemistry, Academic Press, New York, 1981.

（高洁）

纤维素的降解

(degradation of cellulose)

在化学或物理因素的作用下，纤维素发生功能基转化，聚合度下降并引起葡萄糖基中碳-碳键、碳-氧键断裂，直至完全裂解转化，生成各种小分子化合物的反应称为纤维素的降解。方式有水解、氧化降解、机械降解、热降解、光化学降解等。

水解 纤维素的葡萄糖苷键易受酸催化水解而断裂。完全水解的产物是葡萄糖。部分水解时，得到包括葡萄糖在内的各种不同聚合度的水解混合物。

纤维素在稀酸中水解时，有快、慢两个阶段，这是由纤维素的微细结构引起的。非晶区结构疏松，试剂较易渗透，水解较快；结晶区结构紧密，水解较慢。在水解初期，纤维素的平均聚合度迅速下降，经过一定时间后几乎不再变化，此时的聚合度称为平衡聚合度。它的大小可作为晶区长短的相对标志。在水解过程中还有另一种现象，即随着非晶态部分发生水解被逐步除掉后，水解残渣的吸湿性也随之逐步下降，但经过一最低值后又会上升。这是因为水解液不能渗入结晶区内部，当非晶态部分被除去后，结晶区的水解产物从表面逐渐剥落，使残渣直径越来越小，单位重量的残渣的比表面积相对增加，吸湿性就上升。

森林废弃物、木材加工废弃物、甘蔗渣、谷壳、棉籽壳、废纸等都可完全水解以制取葡萄糖，再经过发酵制取酒精，或将葡萄糖脱水转化成羟甲基糠醛，经二次水解反应制取乙酰丙酸。

氧化降解 纤维素的葡萄糖基中的羟基可被氧化成羰基和羧基，使碳-碳键和碳-氧键断裂。氧化产物的种类和性质随所用试剂和反应条件的不同而异。二氧化氮可将伯羟基氧化为羧基，纤维素变成多缩葡萄糖醛酸，后者具有止血功能。用高碘酸或高碘酸盐水溶液氧化时， C_2-C_3 键断裂，生成二醛基纤维素，能与酚类和尿素缩合。二醛基纤维素经亚氯酸钠处理可转化为二羧基纤维素。次氯酸钠和过氧化氢对纤维素的氧化无明显选择性，在碱性介质中主要产生羧基；在中性和酸性介质中主要产生醛基。

纤维素经碱液浸渍后，在空气中的氧作用下葡萄糖苷键断裂，降解速率随温度升高而加大。纤维素经碱液浸渍生成碱纤维素，它在空气中的氧化称为老化，有时是制备纤维素黄酸盐和纤维素醚的必经工艺，它被用来控制聚合度，对随后的化学反应和产品的性能有利。生产上可在碱液中加入少量氧化剂（如过氧化氢、过氧化钠、次氯酸钠、高锰酸钾或硫酸锰等）以加速老化。

机械降解 机械磨碎可使纤维素的葡萄糖苷键断裂，同时也有少许碳-碳键和碳-氧键断裂。如果在空气中研磨，则可发现有少量羧基存在。天然纤维素经机械降解后结晶结构被破坏，纤维素的特征 X 射线谱消失，染料吸附量显著增加；经水处理后重新产生结晶，但出现纤维素的 X 射线谱，染料吸附量降低，但仍明显地高于原料（见纤维素结构）。

热降解 纤维素在 120 左右不稳定，300 以上发生剧烈降解，在 100 长时间加热也会使聚合度下降。纤维素高温降解时，除聚合度降低外，化学组成也发生变化，羰基增加。完全降解时可产生一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烯、水、乙酸、丙酮和碳。

光化学降解 纤维素在日光照射下发生光降解：一种是与氧无关的光解作

用；一种是在光敏物质、氧和水蒸气存在下的光敏降解。纤维素的葡萄糖基中的碳-碳和碳-氧键断裂需要的能量为 80 ~ 90 千卡/摩尔，碳-氢键断裂需要 100 千卡/摩尔。波长小于 3400 埃的光线可以使纤维素降解，大于 3400 埃的光线虽不能直接使纤维素降解，但可激发某些染料，通过能量转移使空气活化，在水蒸气存在时可产生过氧化氢，使纤维素氧化。

参考书目

N.M. Bikales, ed., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, John Wiley & Sons, New York, 1971.

(高洁)

纤维素的交联和接枝

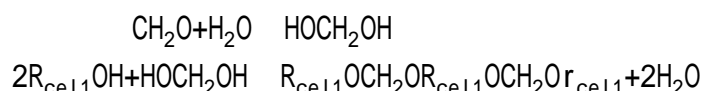
(crosslinking and graftcopolymerization of cellulose) 纤维素高分子与双官能团的分子作用，导致纤维素高分子间生成交联键（即桥键）而呈网状结构的反应，称为纤维素的交联（图 1）。一种（或多种）单体在纤维素高分子主链上通过引发而生成支链的反应，称为纤维素的接枝（图 2）。交联和接枝能保持纤维素的原有主链和结晶结构，同时赋予新的性能。

纤维素交联 交联反应（见高分子交联）可固定纤维素高分子间的相对位置，因而可以部分克服纤维素织物易收缩和起皱的缺点。

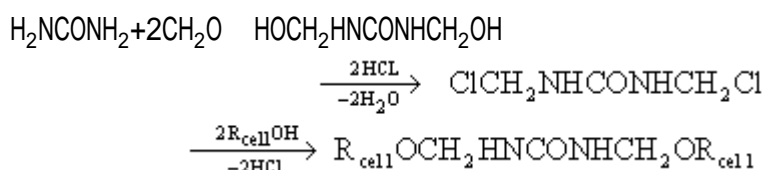
交联处理 是织物整理的一个重要内容，一般称为织物的树脂整理。平均约四个葡萄糖基具有一个交联键时，纤维素的抗皱性最高。交联还导致强度、断裂伸长、撕破强度、韧性和耐磨性下降，回弹性上升，水中溶胀度下降，并不再溶于一般的纤维素溶剂。在溶液中的交联导致纤维素凝胶的产生。纸张经交联处理后即使在湿态也表现永久性的原纤间的键合，强度下降不明显，因而被用于纸袋、纸巾和地图等。

交联改性反应 迄今已有几百种化合物用于纤维素的交联改性，主要有：

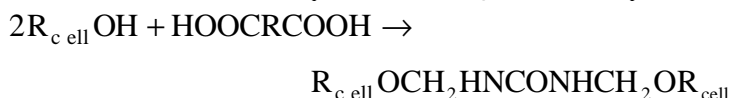
纤维素 $R_{\text{cell}}\text{OH}$ 与甲醛 CH_2O 的反应：



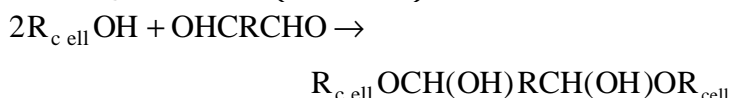
纤维素与甲醛和尿素（ H_2NCONH_2 ）的反应：



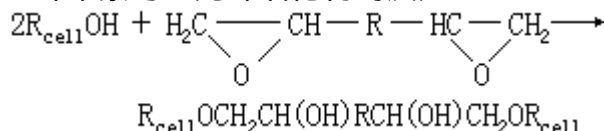
纤维素与二元羧酸（ HOOCRCOOH ，R 为烃基）的反应：



纤维素与二元醛（ $\text{OHC}\text{R}\text{CHO}$ ）的反应：



纤维素与二元环氧化物的反应：



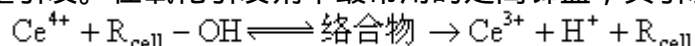
二乙烯基砜和其他烷基砜用于纤维素交联，其产物在洗涤和漂白过程中具有抗氯性。

为取得最佳折皱回复，麻和棉的抗皱试剂（交联剂）的加入量（以织物增重的百分数表示）约为 3~5%，人造丝则要 15% 左右。

纤维素接枝 接枝反应（见接枝共聚合）可以改善纤维素的某些性能。一般，接枝从纤维表皮向芯层发展，同时纤维发生横向膨胀，纵向长度不变或稍有收缩。接枝只能在纤维素的非晶区和晶区表面进行，因此，只有一部分

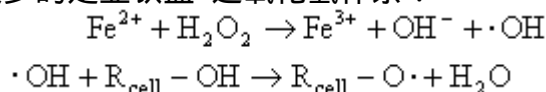
纤维素分子参与接枝。由于主链分子的束缚，支链的链终止困难，其长度可以远远超过主链长度。一般条件下，在接枝的同时，也生成沉积在纤维表面和内部空穴的均聚物，经适当的热处理后，都会对纤维起增塑作用，支链聚合物则起内增塑作用。在反应过程中，纤维素受试剂溶液的作用而溶胀，其部分氢键被打开，由于支链和均聚物的嵌入，在干燥后这部分氢键不能重建，使纤维处于假膨化状态。

接枝方法 有自由基引发和离子型引发两类，前者又分为氧化引发、链转移引发和能量引发。在氧化引发剂中最常用的是高铈盐，其引发机理如下：



理论上，在纤维素骨架上直接产生自由基，可避免均聚反应，但由于铈离子也能与单体作用，通常也有均聚物产生。用于直接氧化纤维素的引发剂还有钒 (V^{5+}) 盐、铬 (Cr^{6+}) 盐、铁 (Fe^{3+}) 盐、高锰酸盐和高碘酸盐等。

链转移引发剂有过氧化物、过硫酸盐、偶氮化合物和低价金属盐-过氧化氢体系等。研究较多的是亚铁盐-过氧化氢体系：



羟基自由基与纤维素反应引发接枝共聚，也引发单体产生均聚反应。

臭氧氧化可使纤维素产生过氧化基团，分解后产生自由基。除化学方法外，还可采用高能辐射、光照，以及在等离子体条件下的微波辐射等物理方法来引发纤维素接枝。

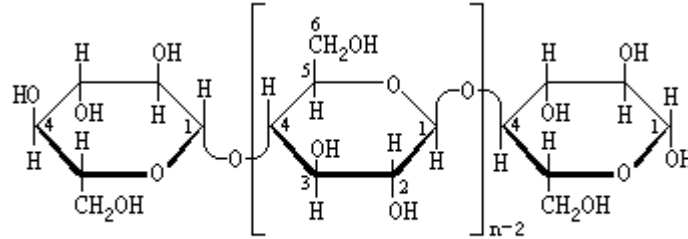
接枝工艺对性能的影响 单体品种、原始纤维材料、接枝工艺都影响接枝产物的性能。一般，物理和力学性能的改变需要接枝增重 30% 以上。由于接枝的内增塑和假膨化作用，玻璃化温度和模量下降，延伸度和回弹性增加。粘胶纤维接枝后，绝对强度不变或略有上升，相对强度则下降。由于棉纤维的形态结构的复杂性，接枝后相对强度显著上升。用苯乙烯或丙烯酸酯接枝后，织物熨烫后的折缝稳定并耐水洗，具有所谓热固性。接枝织物不仅可用直接染料和活性染料染色，还可用其他品种的染料（随接枝聚合物而异），其耐酸性也显著提高。经接枝后粘胶织物的吸水量由 120% 下降至相当于羊毛的吸水量的 45% 左右，可消除因汗湿而粘贴皮肤的弊病。纸张接枝后，湿强度和不同温度下的尺寸稳定性显著提高。接枝增重百分之几，即可显著地改变纤维素的表面物理和化学性能，如使它具有极强的疏水性（接枝苯乙烯）、耐微生物和耐光老化的性能（接枝丙烯腈）。

（张安秋 孙 桐）

纤维素结构

(structure of cellulose) 包括纤维素的化学结构和物理结构。

纤维素的化学结构 纤维素是由 D-吡喃型葡萄糖基 (失水葡萄糖) 组成。简单分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ；化学结构式可用下二式表示：



霍沃思式

霍沃思式 是由许多 D-葡萄糖基 (1-5 结环)，藉 1-4, β -型联结连接起来的，而且连接在环上碳原子两端的 OH 和 H 位置不相同，所以具有不同的性质。式中 n 为聚合度。在天然纤维素中，聚合度可达 10000 左右；再生纤维素的聚合度通常为 200 ~ 800。在一个样品中，各个高分子的聚合度可以不同，具有多分散性。

椅式 由于内旋转作用，使分子中原子的几何排列不断发生变化，产生了各种内旋转异构体，称为分子链的构象。纤维素高分子中，6 位上的碳-氧键绕 5 和 6 位之间的碳-碳键旋转时，相对于 5 位上的碳-氧键和 5 位与 4 位之间的碳-氧键可以有三种不同的构象。如以 g 表示旁式， t 表示反式，则三种构象为 gt 、 tg 、和 gg (图 1)。多数人认为，天然纤维素是 gt 构象，再生纤维素是 tg 构象。

在纤维素分子链中，存在着氢键。这种氢键把链中的 O_6 (6 位上的氧) 与 O_2 以及 O_3 与 O_5 连接起来使整个高分子链成为带状，从而使它具有较高的刚性。在砌入

晶格以后，一个高分子链的 O_6 与相邻高分子的 O_3 之间也能生成链间氢键(图 2)。

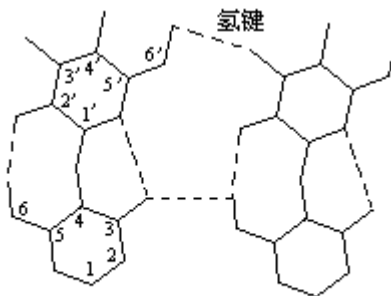


图2 纤维素高分子的链中和链间氢键

纤维素的物理结构 晶胞及其参数 具有一定构象的纤维素高分子链按一定的秩序堆砌，便成为纤维素的微晶体，微晶体的组成单元称为晶胞。代表晶胞尺寸参数可以从纤维素的宽角 X 射线图象 (图 3) 直接算出。

在纤维素中存在着化学组成相同，而单元晶胞不同的同质多晶体 (结晶

变体)，常见的结晶变体有四种，即纤维素 I、II、III、IV。四种结晶变体的晶胞参数见表。

纤维素的各种结晶变体的晶胞参数

晶型	晶系	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	γ
	单斜晶系	8.20	7.90	10.3	$96^\circ \sim 98^\circ$
	单斜晶系	8.02	9.03	10.3	117°
	单斜晶系	7.74	9.96	10.3	122°
	正交晶系	8.12	7.99	10.3	90°

注：a、b、c为晶胞尺寸， γ 为a、b之间的夹角。

图4是纤维素 I 的晶胞尺寸和高分子链在晶胞中的堆砌情况。晶胞属单斜晶系，每个晶胞中含有两个重复单元。晶格中心的高分子相对于四角的高分子在c轴方向有c/4轴长度的位移。纤维素高分子是有方向性的；通常认为在纤维素 I 中，高分子的指向是平行的；在其他结晶变体中相邻高分子是逆平行的。

纤维素 III 是天然纤维素的晶型。用 12~14% 的氢氧化钠溶液丝光处理（即碱化）纤维素 I 后，晶型变成纤维素 III，这一变化是不可逆的，说明纤维素 III 是较稳定的一种晶型。皂化纤维素乙酸酯是结晶比较完整的纤维素 I。

将纤维素 I（例如天然苧麻纤维）和纤维素 III（例如皂化纤维素乙酸酯）分别用液氨处理，然后使液氨挥发，就得到纤维素 I 和 III；再将纤维素 I 和 III 在 250 的甘油中加热，就得到纤维素 I 和 III。应该指出，凡是纤维素 I 通过纤维素 III 然后碱化和再生的纤维素晶型，都毫无例外地是 I 型。

取向 天然纤维素纤维和再生纤维素纤维在形成时都有某些因素迫使高分子轴与纤维轴或多或少维持一定的平行程度，这种性质称为取向。它可用取向度定量地表述。高分子的取向，使纤维的力学性能、光学性能、溶胀性能等都具有各向异性。

由于纤维素超分子结构中含有晶区和非晶区，分子链的取向一般分为三种：全部分子链的取向，可用光学双折射方法测定；晶体的取向，可用 X 射线法测定；非晶区分子链的取向，可通过前两种测定进行换算，或用染色二色性法测定。

结晶度 纤维素与很多其他高聚物一样是多晶，即由无数微晶体与非晶区交织在一起的。其结晶的程度视纤维品种而异。天然纤维素如苧麻的结晶度略高于 70%，而再生纤维素如粘胶纤维则只有 35% 左右。测定结晶度的方法有 X 射线衍射法、密度法、红外线法。

纤维素纤维的微细结构 经电子显微镜研究，一些作者提出图 5 所示模型。从形态上看，纤维的基础要素是基原纤（维），其直径约为 30~35 埃。除基原纤外，还有

直径为 120 埃和 250 埃的微细结构。120 埃称为微原纤，由 16 个基原纤组成。250 埃的微细结构称为巨原纤，由 4 个微原纤组成。迄今为止，这种模型尚未被普遍接受。

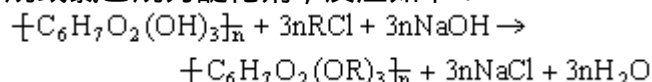
(钱宝钧)

纤维素醚

(cellulose ethers) 是纤维素高分子中羟基的氢被烃基取代的生成物。纤维素是一种既不溶解也不熔融的多羟基高分子化合物。纤维素经醚化后则能溶于水、稀碱溶液和有机溶剂，并具有热塑性。

将高 -纤维素浆粕用碱溶液浸渍使之溶胀，以破坏较多的氢键，便于试剂扩散并生成碱纤维素，然后再与醚化剂反应，即可制得纤维素醚。醚化剂有烃基卤化物（或硫酸酯）、环氧化物和具有受电子体的、不饱和化合物等。

纤维素烷基醚 有代表性的为甲基纤维素和乙基纤维素。工业生产一般以氯甲烷或氯乙烷为醚化剂，反应如下：



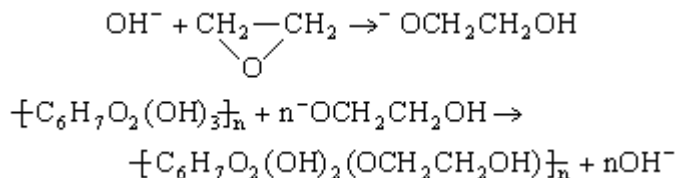
式中 R 代表 CH_3 或 C_2H_5 。碱浓度不仅影响醚化度，而且对烷基卤化物的消耗也有影响。碱浓度愈低，烷基卤化物水解愈烈。为减少醚化剂的消耗，必须提高碱浓度。但碱浓度过高时，使纤维素的溶胀作用降低，不利于醚化反应，醚化度因之降低。为此，可在反应过程中添加浓碱液或固体碱。反应器应具有有良好的搅拌和撕裂装置，使碱能均匀分布。

甲基纤维素广泛用作增稠剂、胶粘剂和保护胶体等。也可用作乳液聚合的分散剂、种子的粘合分散剂、纺织浆料、食品和化妆品的添加剂、医药胶粘剂、药物包衣材料和用于乳胶漆、印刷油墨、陶瓷生产，以及混入水泥中用以控制凝固时间和增加初期强度等。

乙基纤维素制品有较高的机械强度、柔韧性、耐热性和抗寒性。低取代乙基纤维素可溶于水和稀碱溶液，高取代产品可溶于大多数有机溶剂。它与各种树脂和增塑剂都有很好的相容性。可用于制造塑料、薄膜、清漆、胶粘剂、乳胶和药物的包衣材料等。

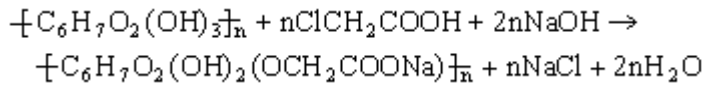
向纤维素烷基醚内引入羟烷基可改善其溶解性，降低它对盐析的敏感性，提高凝胶化温度和改善热熔性等。上述性质的改变程度随取代基性质和烷基与羟烷基的比例而异。

纤维素羟烷基醚 有代表性的为羟乙基纤维素和羟丙基纤维素。醚化剂为环氧化物，如环氧乙烷和环氧丙烷。用酸或碱为催化剂。工业生产是使碱纤维素与醚化剂反应：



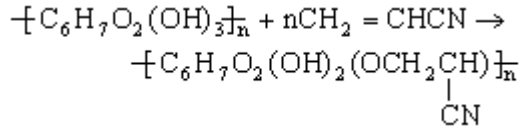
高取代值的羟乙基纤维素既溶于冷水，也溶于热水。高取代值的羟丙基纤维素只溶于冷水而不溶于热水。羟乙基纤维素可用作胶乳涂料的增稠剂、纺织印染浆料、造纸胶料、胶粘剂和保护胶体等。羟丙基纤维素的用途与羟乙基纤维素相似，低取代值的羟丙基纤维素可用作医药赋形剂，可兼备粘合和崩解两种性能。

羧甲基纤维素 英文缩写 CMC，一般以钠盐的形式存在。醚化剂为一氯乙酸，反应如下：



羧甲基纤维素是一种应用最广的水溶性纤维素醚。过去主要用作钻井泥浆，现在已扩展到用作洗涤剂的添加剂、衣物浆料、乳胶漆、纸板和纸的涂层等。纯制的羧甲基纤维素可用于食品、医药、化妆品，还可作为陶瓷和铸模的胶粘剂。

氰乙基纤维素 是在碱的催化下，纤维素与丙烯腈反应的生成物：



氰乙基纤维素介电常数高，损耗系数低，可用作磷和电发光灯具的树脂基质。低取代的氰乙基纤维素可作变压器的绝缘纸。

纤维素的高级脂肪醇醚、烯基醚和芳香醇醚等均已制得，但未获实际应用。

参考书目

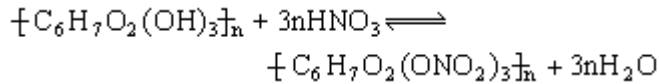
E.Sjöström, Wood Chemistry, Academic Press, NewYork, 1981.

(高洁)

纤维素无机酸酯

(cellulose inorganic esters) 纤维素高分子中的羟基与某些无机酸(如硝酸、硫酸、磷酸等)进行酯化反应的生成物。其中以纤维素硝酸酯(俗称硝酸纤维素)应用最广。它在 1832 年即已问世。1845 年 C.F. 舍恩拜因采用硫酸和硝酸的混合液使纤维素硝化, 确立了工业生产的基础。

硝酸纤维素 由纤维素经不同配比的浓硝酸和硫酸的混合酸硝化而制得:



硫酸能吸收反应生成的水, 促进反应向右进行, 并能溶胀纤维素, 提高反应速率和反应的均一性。在反应过程中产生少量纤维素硫酸酯, 它很容易受潮水解而生成硫酸; 硫酸与纤维素硝酸酯作用产生氧化氮, 使纤维素氧化; 氧化反应放出的热量能使纤维素硝酸酯自燃或发生爆炸。所以生产硝酸纤维素要经过水洗、水煮或碱煮等步骤以除去纤维素硫酸酯。最后用乙醇替代出其中的水, 在含 30% 乙醇的条件下储存或运输。

按含氮量, 硝酸纤维素分为火棉(含氮量 12.5 ~ 13.8%) 和胶棉(含氮量 10.5 ~ 12%), 火棉可用于制造炸药, 胶棉可用于制造赛璐珞和用作纸张、织物、木材、皮革、金属材料的涂层。

其他纤维素无机酸酯 纤维素硫酸酯、纤维素磷酸酯等虽早已制得, 但制备方法和实际应用仍在研究改进中。将纤维素用硫酸和脂肪族醇混合液在低温下进行酯化; 或用 DMF(二甲基甲酰胺)-SO₃ 络合物在 DMF 溶液中酯化, 可制得高酯化度、高粘度、高稳定性的纤维素硫酸酯。

(高洁)

纤维素衍生物

(cellulose derivatives) 纤维素高分子中的羟基与化学试剂发生酯化或醚化反应后的生成物。实际应用的纤维素酯类有：纤维素硝酸酯、纤维素乙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯和纤维素黄酸酯。纤维素醚类有：甲基纤维素、羧甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、氰乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素等。此外，还有酯醚混合衍生物。

性质和用途 通过取代试剂的选择和工艺设计，使产品能溶于水、稀碱溶液或有机溶剂，或具有热塑性等性能，用来制造化学纤维、薄膜、片基、塑料、绝缘材料、涂层、浆料、聚合分散剂、食品添加剂和日用化工产品。纤维素衍生物的性质与取代基的性质、葡萄糖基上三个羟基被取代的程度 DS 以及取代基沿大分子链的分布状态有关。由于反应的无规性，除了三个羟基都被取代 (DS 为 3) 时可得均匀取代的产品外，在其他情况下 (均相反应或异相反应)，都得到以下三种取代位置不同和未取代的葡萄糖基的混合产品：

单取代物 (DS 为 1, C_2 、 C_3 或 C_6 位置被取代，结构式见纤维素)；二取代物 (DS 为 2, C_2 、 C_3 、 C_2 、 C_6 或 C_3 、 C_6 位置被取代)；全取代物 (DS 为 3)。因此，具有相同取代值的同一种纤维素衍生物的性质也可能大不相同。例如，直接酯化到 DS 为 2 的纤维素二乙酸酯不溶于丙酮，但经完全酯化的纤维素三乙酸酯皂化所得的纤维素二乙酸酯能完全溶于丙酮中。这种取代的非均一性与纤维素酯、醚化反应的基本规律有关。

纤维素酯、醚化反应的基本规律在纤维素分子中，三个羟基在葡萄糖基中所处的位置不同，受邻近取代基的影响和空间阻碍作用也各不相同。三个羟基的相对酸性和离解的程度为： $C_2 > C_3 > C_6$ 。在碱性介质中进行醚化反应时， C_2 羟基首先反应，然后是 C_3 羟基，最后才是 C_6 伯羟基。在酸性介质中进行酯化反应时，各羟基反应的难易与醚化反应的顺序相反。与体积较大的取代试剂反应时，空间阻碍作用有重要影响，空间阻碍作用较小的 C_6 羟基比 C_2 、 C_3 羟基容易反应。

纤维素是一种结晶性天然高分子，大多数酯、醚化反应是在纤维素保持固态情况下的非均相反应，反应试剂向纤维素纤维内部的扩散状态称可达度。结晶区分子间排列紧密，试剂只能扩散至结晶表面。非晶区分子间排列疏松，有较多的游离羟基容易同试剂接触，可达度较高，较易反应。通常，结晶度高、结晶尺寸大的原料，不如结晶度低、结晶尺寸小的原料容易反应。但也不完全如此，例如，结晶度较低、结晶较小的干燥粘胶纤维的乙酰化速率明显地低于结晶度较高和结晶较大的棉花纤维。这是因为在干燥过程中相邻的高分子间产生某些氢键结合点，阻碍试剂扩散所致。如果将湿润的纤维素原料中的水分用体积较大的有机溶剂 (如乙酸、苯、吡啶) 替出后再进行干燥，其反应性大为提高，因为干燥并不能将溶剂全部驱出，部分体积较大的分子被诱陷于纤维素原料的“孔穴”中，形成所谓包容纤维素。已被溶胀拉大的距离不易恢复，利于试剂扩散，促进反应速率和反应的均一性。为此，在各种纤维素衍生物的生产过程中，都要有相应的溶胀处理。通常用水、酸或一定浓度的碱溶液作溶胀剂。另外，具有相同物理和化学指标的溶解浆发生化学反应的难易却往往有很大差异，这是由于各类植物或同一植物中具有不同生化与结构机能的各细胞的形态学因素所引起的。植物纤维的外层初

生壁阻碍试剂渗透，迟滞化学反应，所以通常要在制浆过程中采用相应的条件使初生壁破坏，以获得具有较好反应性能的溶解浆。例如，甘蔗渣浆是制造粘胶纤维用浆中反应性能较差的原料，制备粘胶（纤维素黄酸盐碱溶液）时要比棉绒浆和木浆消耗更多的二硫化碳，粘胶的过滤速率却低于用其他浆制备的粘胶。这是由于甘蔗纤维细胞的初生壁在制浆和用常法制备碱纤维素工艺过程中均未能遭到应有的破坏，致使黄化反应困难。

图 1 和图 2 分别为预水解碱法甘蔗渣浆和常法碱浸渍后甘蔗渣浆纤维表面的电镜扫描图象，前者仍可看到清晰的纹孔；后者虽由于碱溶液的溶胀作用纹孔消失，但初生壁仍包被着整个纤维。如果采用“二次浸渍”（常法浸渍后再用溶胀作用较大的稀碱溶液进行第二次浸渍）或浸-磨（常法浸渍结合机械磨碎）工艺，则黄化反应可顺利进行，粘胶过滤速率显著提高。这是由于以上两种方法均能使初生壁剥落，露出较易反应的内层次生壁，利于试剂

渗透，改善了反应性能（图 3、4）。

近年来出现能直接溶解纤维素的非水溶剂体系。如二甲基甲酰胺和 N_2O_4 、二甲基亚砷和多聚甲醛以及其他混合溶剂等，使纤维素能进行均相反应。但上述异相反应的某些规律不再适用。例如，制取可溶于丙酮的纤维素二乙酸酯时，不必经纤维素三乙酸酯的水解，可直接酯化到 DS 为 2 即可。

（高洁）

纤维素有机酸酯

(cellulose organic esters) 纤维素高分子中的羟基与有机酸、酸酐或酰卤反应的生成物。由于纤维素高分子间存在氢键, 以及结晶度、形态学因素的影响, 酯化剂的扩散受到不同程度的阻碍, 酯化反应能力明显低于含羟基的低分子有机化合物。在生成纤维素有机酸酯的反应中, 除甲酸酯之外, 其他任何有机酸都不可能使纤维素完全酯化, 而要在催化剂存在下, 用相应的酸酐、酰卤与纤维素反应才能得到预期的酯化效果。

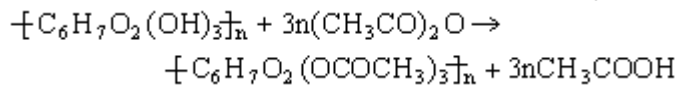
纤维素酯化反应速率随酯化剂分子量的增加而降低。酯化产品的强度、熔点、密度以及吸湿性等也随取代基分子量的增加而降低。

纤维素有机酸酯有: 纤维素甲酸酯、纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素乙酸丁酸酯、高级脂肪酸酯、芳族酸酯和二元酸酯等。

纤维素甲酸酯 在室温下, 以硫酸为催化剂, 用浓甲酸处理纤维素即可制得纤维素甲酸酯。它对热水很不稳定, 甚至空气中的湿气也会使它逐渐分解。因此, 纤维素甲酸酯没能获得实际应用。

纤维素乙酸酯 俗称醋酸纤维素(乙酸纤维素), 是最早进行商品生产, 并且不断发展的纤维素有机酸酯。由于其抗燃性能良好, 在第一次世界大战时, 曾取代容易燃烧的纤维素硝酸酯用于飞机的涂层。现在纤维素乙酸酯已广泛用于制造喷漆、涂层、纺织纤维、香烟滤嘴、包装材料、胶片、人工肾脏和反渗透膜等。

生产方法最常用的方法是以硫酸为催化剂, 用乙酸酐同纤维素反应:



反应生成的乙酸是纤维素乙酸酯的溶剂。反应初期, 纤维素为纤维状物质, 反应为非均相反应; 随着纤维素被逐渐溶解, 反应后期为均相反应。作为工业原料的纤维素不应用高温干燥, 含水量不能低于 2~5%, 否则由于生成较多的氢键而使反应能力下降。通常在加入乙酸酐之前, 要先用乙酸或含有部分硫酸的乙酸对纤维素进行溶胀处理, 以利于酯化剂在纤维素中扩散, 同时有利于使催化剂硫酸分布均匀, 并可使纤维素的分子量降到要求的水平。

由于乙酰化是放热反应, 在加入乙酸酐以前, 应先将纤维素和溶胀剂的混合物冷却, 然后加入冷却过的乙酸酐, 继续冷却, 最后才加入剩余的催化剂。在规定条件下制得的取代值为 2.9 的纤维素三乙酸酯(葡萄糖基上三个羟基都被取代时, 取代值为 3), 通常称为初级纤维素乙酸酯。

二级纤维素乙酸酯 在乙酰化反应中也会生成部分纤维素硫酸酯, 影响产品的稳定性。由于使用的溶剂和增塑剂有限, 初级纤维素乙酸酯制品脆性高, 在反应后, 还要加水或酸进行水解反应, 以除掉纤维素硫酸酯和部分乙酰基, 制得取代值为 2.2~2.7 的均匀产品, 称二级纤维素乙酸酯。它对溶剂和增塑剂的适应性较广, 弹性和吸湿性也较高, 适于制造纺织纤维。但是并不是取代值为 2.2~2.7 的纤维素乙酸酯都有很好的溶解性能, 如果不先制成初级纤维素乙酸酯, 而是直接酯化到取代值为 2.2~2.7 的纤维素乙酸酯, 它就不能溶于丙酮和其他有机溶剂。这是由于纤维素分子中伯、仲羟基的化学反应能力不同。在酯化反应和水解反应中, 伯羟基的反应能力大于仲羟基。在纤维素三乙酸酯水解时, 伯羟基容易被皂化, 因而游离伯羟基的数目比游离仲羟基多, 当纤维素乙酸酯中有足够多的游离伯羟基时, 才能溶于丙酮和其他有

机溶剂。直接酯化到取代值为 2.2~2.7 的纤维素乙酸酯的情况则与此相反，游离仲羟基的数目比游离伯羟基多，所以它的溶解性能不好。此外，当游离伯羟基过多时，纤维素乙酸酯的溶解性能也将变差。

纤维状乙酰化反应 有一部分纤维素乙酸酯制品(例如绝缘材料和电影胶片)是由纤维素三乙酸酯直接加工制造的，这种纤维素三乙酸酯是在不溶解纤维素乙酸酯的介质(如苯或四氯化碳)和乙酸酐、催化剂的混合溶液中进行乙酰化的，在反应过程中，纤维素始终保持纤维状态。纤维状乙酰化反应的优点是：反应混合物流动性好；温度容易控制；设备简单，免去了为生产低酯化度制品所需的工序；产量高；乙酸酐耗量少，容易蒸馏回收。纤维状乙酰化也可用乙酸酐蒸气处理纤维素方法进行。

纤维素混合酯 在纤维素乙酸酯中加进一些丙酰基或丁酰基，可得到纤维素乙酸丙酸酯或纤维素乙酸丁酸酯，能扩大纤维素乙酸酯的溶剂范围，并增加对增塑剂和合成树脂的相容性。混合酯具有优异的柔韧性和透明性，容易加工。

纤维素混合酯可以采用从多相反应转为均相反应的方法(与纤维素乙酸酯的流程相似)制备。丙酰基或丁酰基与乙酰基含量的比值可由酯化混合溶液中酯化剂浓度的高低来调节。混合酯化剂可用不同比例的乙酸酐和丙酸或丁酸，也可以用丙酸酐或丁酸酐和乙酸的混合溶液，所得产品可具有两种组分。

其他纤维素酯 酰基超过四个碳的纤维素有机酸酯、高级脂肪酸酯和芳族酸酯等由于酯化剂来源不易和没有突出的实用性，尚未获得实际应用。

(高洁)

氙

(xenon) 一种化学元素，化学符号 Xe，原子序数 54，原子量 131.29，属周期系零族，为稀有气体。

发现和存在 1898 年由英国 W. 拉姆齐和 M.W. 特拉弗斯在分馏液态空气时发现。氙在地壳中的含量极少，主要来源于空气。氙在地球大气中的含量为 $0.086 \times 10^{-4}\%$ (体积)，有 9 种同位素：氙 124、氙 126、氙 128、氙 129、氙 130、氙 131、氙 132、氙 134、氙 136，都没有放射性。性质氙为无色、无臭气体；熔点 -111.9 ，沸点 -107.1 ，气体密度 5.887 克/升 (0，1 大气压)；水中溶解度 108.1 厘米³/1000 克水。氙的氧化态为 +2、+4、+6、+8。氙是稀有气体中唯一能在室温下形成稳定化合物的元素，氙也能与水、对苯二酚和苯酚等形成弱键包合物。

化合物 1962 年首次合成氙的化合物 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ ，此后又合成许多氙的化合物，其中主要是氟化氙和氙的氧化物。

氟化氙及其加合物 已合成三种氟化氙，即二氟化氙、四氟化氙和六氟化氙。三种氟化氙都是无色晶体，能够长期贮存在镍制容器里。在干燥、室温条件下，氟化氙非常稳定，但与潮气反应激烈。氟化氙是强氧化剂，能将溴氧化为 +7 氧化态。氟化氙也是氟化剂，能使硅或玻璃氟化。三种氟化氙的氧化性和氟化性依 XeF_2 XeF_4 XeF_6 的方向递增。氟化氙能同金属氟化物生成加合物，如 $2\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ 、 $\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ 、 $\text{XeF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ 、 Cs_2XeF_8 (即 $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{CsF}$)、 $\text{XeF}_6 \cdot \text{SbF}_5$ 等。这些加合物大都是晶体，有不同颜色和稳定度。氟化氙生成加合物的能力顺序是 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 \gg \text{XeF}_4$ 。

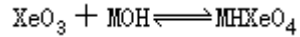
氙的氧化物和氟氧化合物 氙的氧化物有三氧化氙和四氧化氙两种。三氧化氙为无色透明结晶，易潮解，易爆炸，在水溶液中较稳定，在碱性溶液中生成氙酸盐、高氙酸盐。大多数高氙酸盐是强氧化剂。四氧化氙是无色、极不稳定的爆炸性气体。氙的氟氧化合物 XeOF_4 是无色透明的液体，比较稳定。氧化氙和氟氧化氙都能与金属氟化物生成加合物。

氙的其他化合物 有 $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ 、 F_3XeB 、 XeCl_2 和 XeBr_2 等。

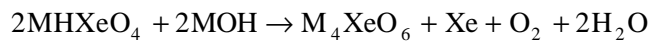
(车云霞)

氙酸盐和高氙酸盐

(xenates and perxenates) 氙酸盐的化学通式为 $\text{M}\text{H}\text{XeO}_4$ (M 为 Na、K、Rb、Cs)。为一种固体粉末，比三氧化氙稳定，但受到机械振动即爆炸。由三氧化氙溶液与碱金属氢氧化物严格按 1 : 1 的量混合，经冷冻和干燥制得：



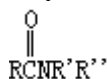
高氙酸盐的化学通式为 M_4XeO_6 。碱金属、碱土金属和许多重金属、稀土金属均可生成高氙酸盐。大多数固体高氙酸盐稳定，是极强的氧化剂。例如， Na_4XeO_6 可以定量地氧化各种物质。高氙酸盐可由氙酸盐在碱性介质中经歧化反应得到：



(车云霞)

酰胺

(amides) 羧酸中的羟基被氨基(或胺基)取代(见取代反应)而生成



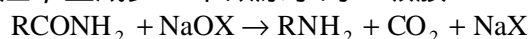
的化合物,也可看成是氨(或胺)的氢被酰基取代的衍生物。R、R'、R''可以是氢或烃基。酰胺广泛分布于自然界,蛋白质是以酰胺键—CONH—(或称肽键)相连的天然高分子化合物。哺乳动物体内蛋白质代谢的最终产物尿素就是碳酸的二酰胺 H_2NCONH_2 。青霉素 G 分子结构中就有酰胺键,许多生物碱如秋水仙碱、常山碱、麦角碱等分子结构中均含有酰胺键。

除甲酰胺外,大部分具有 RCONH_2 结构的酰胺均为无色固体。脂肪族取代酰胺 RCONHR' 、 RCONR'_2 常为液体,其中最重要的是 N,N-二甲基甲酰胺 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 。分子量较小的酰胺能溶于水,随着分子量增大,溶解度逐渐减小。液体酰胺是有机物和无机物的优良溶剂。酰胺中氨基上的氢原子可形成氢键,发生分子间的缔合,使酰胺的沸点比相应的羧酸高。若氨基上的氢被烃基取代,则由于缔合程度减小而使沸点降低。一些常见的酰胺的物理常数见表。

一些常见的酰胺的物理常数

名 称	熔点 ()	沸点 ()	相对密度 (20/4)
甲酰胺	2.5	111 (20mmHg)	1.1334
乙酰胺	82.3	221.2	0.9986 ₄ ⁸⁵
丙酰胺	81.3	213	0.9262 ¹¹⁰
N,N-二甲基甲酰胺	-60.5	149 ~ 156	0.9487
苯甲酰胺	132 ~ 133	290	1.0792 ₄ ¹⁵⁰
丁二酰亚胺	126 ~ 127	287 ~ 288(分解)	1.418
邻苯二甲酰亚胺	238	—	—

酰胺是一种很弱的碱,它可与强酸形成加合物,如 $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$,很不稳定,遇水即完全水解。酰胺也可形成金属盐,多数金属盐遇水即全部水解,但汞盐 $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$ 则相当稳定。酰胺在强酸强碱存在下长时间加热,可水解成羧酸和氨(或胺)。酰胺在脱水剂五氧化二磷存在下小心加热,即转变成腈。酰胺经催化氢化或与氢化铝锂反应,可还原成胺。酰胺还可与次卤酸盐发生霍夫曼反应,生成少一个碳原子的一级胺:



酰胺可以通过羧酸铵盐的部分失水或从酰卤、酸酐、酯的氨解来制取;腈也可部分水解,停止在酰胺阶段。

低分子液态酰胺如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺是优良的非质子极性溶剂,也可用作增塑剂、润滑油添加剂和有机合成试剂。长链脂肪酸酰胺,如硬脂酸酰胺可作纤维织物的防水剂,芥酸酰胺是聚乙烯、聚丙烯挤塑时的润滑剂。N,N-二羟乙基长链脂肪酸酰胺是非离子型表面活性剂,也是氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的增塑剂。N-磺烷基取代的长链脂肪酸酰胺是合

成纤维的柔软剂。二元羧酸与二元胺缩合聚合形成的聚酰胺是具有优异性能的合成纤维。

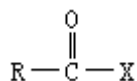
参考书目

S.Patai , ed. ,TheChemistryofAmides , JohnWiley & Sons , New York , 1969.

(黄宪)

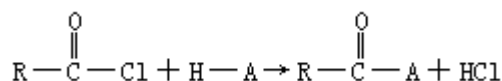
酰卤

(acyl halides) 羧酸中的羟基被卤素取代 (见取代反应) 的衍生物。

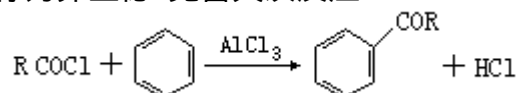


R 为氢或烃基; X 为 F、Cl、Br、I。酰卤是非常活泼的化合物, 不存在于自然界, 只能通过化学合成制得。其中以酰氯最为重要, 低级的酰氯是具有刺鼻气味的无色液体, 高级的酰氯是无色固体。甲酰氯在常态下不存在, 制备它时, 总是得到一氧化碳和氯化氢, 因此在某些反应中, 常利用一氧化碳和氯化氢混合气体在氯化亚铜催化下代替甲酰氯。甲酰氯在低温下可以存在, 在室温下数小时后即自行分解。

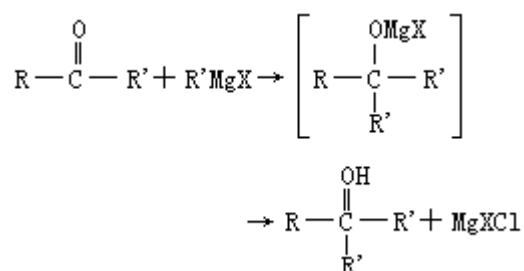
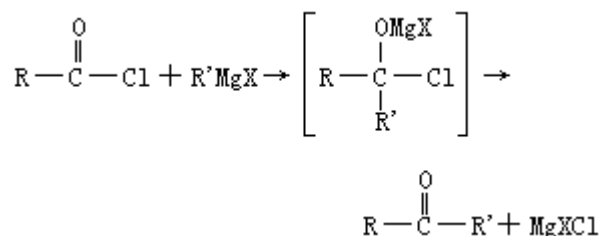
酰氯与酸酐近似, 易发生水解、醇解和氨解反应, 生成酸、酯和酰胺。在反应过程中, 水、醇 (或酚)、胺分子中的氢被酰基取代, 所以这些反应又称酰化反应:



式中 A 为 OH、OR'、NH₂、NHR'、NR'₂ 等 (R' 为烃基)。芳环上的氢也可被酰基取代, 这种反应常称为弗里德-克雷夫茨反应:



酰氯与格利雅试剂发生加成反应, 先生成酮, 酮再与格利雅试剂反应, 生成三级醇:



若在低温 (—78) 反应, 可停止在酮的阶段。酰卤可被氢化铝锂还原成醇。若用氢化三 (三级丁氧基) 铝锂作还原剂, 或在喹啉-硫存在下进行催化氢化, 反应可停止在生成醛的阶段。

酰氯可由羧酸与无机酸的酰氯如三氯化磷、五氯化磷、亚硫酰氯 (SOCl₂) 作用制得。草酰氯 (COCl)₂ 也是合成其他酰氯的有效试剂。亚硫酰氯和草酰氯适于制备沸点较高的酰氯。若用羧酸钠作原料, 三氯氧磷是适合的试剂。

酰氯中以乙酰氯和苯甲酰氯最为重要。酰氯是有机合成的重要酰化试剂, 也可用于有机化合物中羟基或氨基的测定。

(黄宪)

线型高分子

(linear polymers) 许多重复单元以共价键连接而成的线形结构高分子化合物。线型高分子不含分支。由单体分子中的某些部分转变成的高分子链上的短侧链，不属于分支。例如，线型聚苯乙烯虽然有许多苯基侧链，但仍属于线型高分子。合成线型高分子用的单体，其官能度等于 2，即每个单体分子在聚合反应（如烯类加成聚合或缩合聚合）时，能形成两个共价键，与其他分子相连接，因而只能生成线型高分子。线型高分子加热可以熔融，在适当溶剂中可以溶解。它属于热塑性高分子

(见高分子分类)。(张德和)

线性自由能关系

(linear free-energy relationships) 有机反应中速率常数和平衡常数与分子中取代基效应之间的定量关系。这是一类经验的、近似的定量关系。著名的哈密特方程、塔夫脱方程、布仑斯惕酸碱催化定律和斯温方程都属于这种关系。

哈密特方程 1937 年美国的 L.P. 哈密特研究了许多系列芳族化合物的反应速率常数和平衡常数与取代基之间的定量关系。在这些系列化合物中，每个化合物都有一个相同的反应中心，但在该反应中心的间位和对位上，有不同的取代基。哈密特发现，这些化合物中任一个化合物的反应速率常数或平衡常数可用方程 (1) 和 (1') 近似算得：

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma \rho \quad (1)$$

$$\lg K = \lg K_0 + \sigma \rho \quad (1')$$

式中 k_0 、 K_0 分别是母体化合物的速率常数和平衡常数； k 、 K 分别是取代的母体衍生物的速率常数和平衡常数； σ 为取代常数，表示取代基的吸电子能力或给电子能力的大小； ρ 为反应常数，是反应系列对取代基的灵敏度的度量。

K 、 k 与 F° 、 F^\ddagger 的关系可用方程 (2)、(3) 表示：

$$\Delta F^\circ = -2.303RT \lg K \quad (2)$$

式中 F° 为反应自由能的变化； F_0^\ddagger 为活化自由能的变化； R 为气体常数； k 为玻耳兹曼常数； h 为普朗克常数； T 为绝对温度。

方程 (1)、(1') 可分别写成方程 (4)、(4')：

$$-\Delta F^\ddagger = 2.303RT\rho\sigma - \Delta F_0^\ddagger \quad (4)$$

$$-\Delta F^\circ = 2.303RT\rho\sigma - \Delta F_0^\circ \quad (4')$$

式中 F_0° 为母体化合物的反应自由能变化； F_0^\ddagger 为母体化合物的活化自由能变化。

塔夫脱方程 50 年代 R.W. 塔夫脱发现：当反应中心不是共轭体系的一个部分，取代基与反应中心之间的立体效应的程度在反应过程中没有明显变化时，则脂肪族化合物的活性与结构之间的定量关系可以用与哈密特方程相似的方程 (5) 来描述：

$$\lg(k/k_0) = \sigma^* \rho^* \quad (5)$$

式中 σ^* 为极性取代基常数，表示取代基沿脂肪族链传递的吸电子能力。它的值可由方程 (6) 计算：

$$\sigma^* = \frac{1}{2.5} [\lg(k/k_0)_B - \lg(k/k_0)_A] \quad (6)$$

k 为取代的乙酸乙酯的水解速率常数； k_0 为乙酸乙酯的水解速率常数； $(k/k_0)_B$ 为碱催化（见酸碱催化作用）的速率常数之比； $(k/k_0)_A$ 为酸催化的速率常数之比； ρ^* 为反应常数。同样，方程 (5) 可写成方程 (7)：

$$-\Delta F^\ddagger = 2.303RT\rho^* \sigma^* - \Delta F_0^\ddagger \quad (7)$$

布仑斯惕酸碱催化定律 40 年代 R.P. 贝尔等研究了乙醛水合物的脱水反应后发现，这个反应可由 32 种羧酸催化，其催化速率常数的对数与酸的酸度常数的对数之间的关系非常接近于线性关系，可用方程 (8) 近似地表示：

$$\lg k_{\text{cat}} = a \lg K_a + b \quad (8)$$

式(8)和同它类似的一般碱催化表达式为:

$$\lg k_{\text{cat}} = a \lg K_b + b \quad (9)$$

构成布仑斯惕酸碱催化定律。上式中, k_{cat} 是一般酸碱催化速率常数, K_a 、 K_b 分别是酸度常数和碱度常数, a 、 b 分别是直线的斜率和截距。利用方程(2)、(3)、(8)、(9)及有关公式可写成方程(10):

$$\Delta F^\ddagger = a\Delta F^0 + \left[2.303RT \left(\lg \frac{RT}{Nh} - b \right) \right] \quad (10)$$

式中 N 为阿伏伽德罗数。

斯温方程 C.G. 斯温定量地描述了亲核取代反应速率常数与作用物、进攻试剂和溶剂之间的关系:

$$\lg(k/k_0) = nS_n + eS_e \quad (11)$$

式中 n 为亲核试剂的亲核性参数; e 为亲电试剂的亲电性参数; S_n 为反应对亲核电子推的灵敏程度; S_e 为反应对亲电电子拉的灵敏程度。利用相似的原理, 方程(11)可写成方程(12):

$$\Delta F^\ddagger = -2.303RT(nS_n + eS_e) + \Delta F_0^\ddagger \quad (12)$$

由于方程(4)、(7)、(10)、(12)都是自由能的直线方程, 把它们统称为线性自由能关系。

有机化学中 BEP 原理是反应活化能 (E) 与反应热 (H) 之间的一种近似的线性关系(13), 实质上也可归属于线性自由能关系:

$$E = A + B H \quad (13)$$

式中 A 、 B 为常数。线性自由能关系的发现, 标志着有机化学中结构与性能之间的研究开始由定性进入到定量的阶段。

参考书目

E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, New York, 1960.

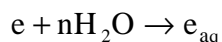
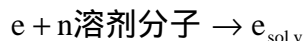
(虞忠衡)

陷落电子

(trapped electron) 陷入因极性介质分子偶极取向而形成的“极子”势阱中的热化电子。如果介质为固体或玻璃基体，则陷落电子有较长寿命；在液体中形成溶剂化电子是一种重要的陷落方式。

热化电子 电离辐射与物质相互作用过程中产生的次级电子仍有较高的能量 (> 100 电子伏)，具有继续激发或电离周围介质分子的能力。通过与介质分子的作用，次级电子的能量逐渐消耗而慢化，丧失激发或电离介质分子的能力，直到它们的动能与介质分子的热能等同，成为热化电子。在能量降到热能之前，如已脱离母体离子的库仑场束缚而漂离母体离子一定距离(平均为几纳米)，则这种热化电子才有可能成为陷落电子或溶剂化电子。

“极子”模型 热化电子在介质中自由漂移，继续与介质分子相互作用，损失能量。如果介质分子极性较大(如水分子)，热化电子自身引起的电场使原先无规取向的介质分子偶极沿电场方向重新排列，形成极子，极子的正端朝向热化电子，致使热化电子陷落入由它们自身制造的极子势阱中，成为陷落电子或溶剂化电子 e_{solv} 。如果介质是水分子，又叫水化电子 e_{aq} ：



但也有理论认为介质中的“阱”是预存在的。

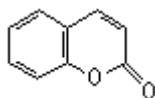
陷落电子的结构和寿命 陷落电子的几何构型分为键合取向和偶极取向两种。以水化电子为例，最合理的模型是四个水分子与一个热化电子构成四面体结构。电子陷入中心缺陷位置时，四面体角上的水分子偶极取向，其正端(H)都朝向电子。六个水分子与一个热化电子组成水化电子是键合取向八面体构型。陷落电子的半寿期也因介质分子而异，水化电子的半寿期为 8×10^{-4} 秒。

测定陷落电子产额的方法有动态吸收光谱、特征单重态顺磁共振谱和化学俘获法等。

(章吉祥)

香豆素

(coumarin) 分子式 $C_9H_6O_2$ 。发现于 1820 年。以与葡萄糖结合的形式



存在于圭亚那黑香豆中，也存在于甜苜蓿和其他植物中。香豆素为无色棱状晶体；具有新割干草的特有气味；熔点 $71^{\circ}C$ ，沸点 $301.7^{\circ}C$ ；溶于乙醇、氯仿、乙醚，不溶于水，较易溶于热水。

香豆素是一大类衍生物的母体，这些衍生物中有些存在于自然界，有些则通过合成方法制得；有的游离存在，有的与葡萄糖结合在一起，其中不少具有重要经济价值。例如双香豆素，其化学名称为 3,3'-亚甲基-双(4-羟基香豆素)，过去由甜苜蓿植物腐败而析出，后来用人工合成，可用作抗凝血剂。

异香豆素是香豆素的同分异构体，为板状晶体；熔点 $47^{\circ}C$ ，沸点 $285 \sim 286^{\circ}C$ (719 毫米汞柱)；可以水蒸气蒸馏。以异香豆素为母体，也构成一大类衍生物，其中不少存在于各种植物中，有些具有生理活性。

香豆素可用于制造香料，也是制造多种其他化学品的基本原料。它和香兰素一起可用于糖果、糕点之类的调味；加入烟草中可以增加天然香味，但 20 世纪 50 年代后已较少使用。在镀锌(或镉、镍)的电镀液中加入香豆素，可减少镀层起孔，增加光亮度。

(谢毓元)

香料

(perfume) 具有香味, 可供人类使用并增加愉快感的物质或制品。日常使用的化妆品如香水、肥皂等的香味往往是由多种香料配制而成的。食品中往往也加入香料。每种香料都有自己的特殊香味, 经调配后, 即得到某一种综合的香味。香料商品往往是由十几种至上百种原料调配而成。

人类在史前即已知使用香料, 埃及在公元前 2000 年的记载中, 即提到具有香味的药、树脂在医药上的应用。中国焚香或用香草熏藏衣服已有很久的历史, 使用的麝香是举世闻名的。

香料按来源可分为天然的与合成的两类。天然香料往往是许多种具有香味物质的混合物; 合成香料是一种纯的具有芳香味的化合物。

天然香料 又可分为植物和动物两种, 但绝大多数来自植物。

植物香料 按其来源、制备方法和形状分为三种:

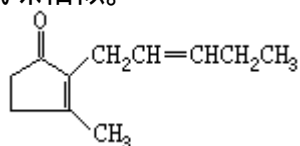
精油 是用植物的花、叶、果、茎、根等, 通过水蒸气蒸馏, 得到的不溶于水的部分, 但有些精油的成分是溶于水的。例如, 玫瑰油有一部分溶于水, 用水蒸气蒸馏时, 除得到精油外, 还得到玫瑰水。精油中具有香味的成分, 种类繁多, 很多是萜类化合物, 如不饱和烃、醇、醛和酮、酯等。

花香香精 为由香花提取的香精。将茉莉、玫瑰、白兰等鲜花, 在最适宜的季节采集下来, 立刻用溶剂如石油醚等萃取, 或用最纯的猪油吸附, 然后用酒精多次萃取(见溶剂萃取), 将植物蜡沉淀除去即得。这类香料, 价格高昂, 从鲜花所得的花香香精一般不超过 1%, 茉莉花香精约为 0.15%。

树脂 是由不同植物分泌出来的粘状物质。根据不同的粘度分为硬、软树脂和香脂、香胶等。如著名的秘鲁香脂是一种深棕色的粘状液体, 具有苦味, 内含 50~60% 的肉桂酸酯和苯甲酸酯, 28% 的树胶、肉桂酸肉桂酯和香草醛。安息香是一种硬树脂, 是从安息香科植物得到的树胶, 盛产于泰国。苏合香脂为灰色半透明胶状物, 除作香料使用外, 也可制成锭状或粉状的熏蒸剂。

动物香料 最负盛名的是麝香, 是中国西藏喜马拉雅山区产的雄性麝的腹部香腺的分泌物, 中国药用的是一种深棕色的硬块状物质, 它的发香成分叫作麝香酮(见人造麝香), 是一种大环酮。香猫酮是埃塞俄比亚一种香猫的香囊的分泌物, 发香成分也是一种大环酮。纯的香猫酮具有一种非常臭的气味, 只是在极稀薄时, 才发出悦人的香味, 它是一种非常优良的香料。海狸香是加拿大的雄性海狸在生殖器附近小囊中分泌出的一种棕黄色粘状物, 含有海狸香酸和海狸素。龙涎香是抹香鲸在吞食枪乌贼后, 后者的嘴部不能被消化, 刺激肠壁而变成的结石, 为蜡状不透明的灰色物质。

合成香料 为用有机合成方法制得的香料, 例如, 已合成出茉莉花油的主要发香成分茉莉酮, 结构式如左。工业上现有多种方法合成, 价格低廉, 可做天然茉莉香的代用品。又如用合成法制备的麝香酮和香猫酮的代用品, 其结构与天然产品不同, 但气味相似。



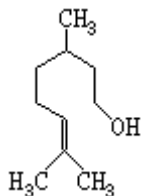
有些合成香料是自然界不存在的, 例如苯甲醛(具有苦杏仁味)和苯乙

醛都是价廉的、自然界不存在的香料代用品。有些合成物质的香味与天然香料相似，如紫罗兰酮的香味与紫罗兰一样，苯乙醇的香味与玫瑰香相同。也有些合成香料的香味，在自然界内没有。有些合成的化合物具有天然产物的香味，但其结构与天然产物完全不同。例如，乙酸苯甲酯具有茉莉香味，而其结构与茉莉酮毫无共同之处；合成的有麝香气味的物质也是如此。

（邢其毅）

香茅醇

(citronellol) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{20}O$ 。天然精油含有右或左旋香茅醇及其消旋体。右旋香茅醇主要存在于芸香油、香茅油和柠檬桉油中；左旋香茅醇主要存在于玫瑰油和天竺葵属植物的精油中。



右旋香茅醇沸点 244.4 ，密度 0.8590 克/厘米³ (20)，比旋光度 $[\alpha]_D^{17} + 6.8^\circ$ 。左旋香茅醇沸点 108 ~ 109 (10 毫米汞柱)，相对密度 0.859 (18/4)， $[\alpha]_D^{18} - 5.3^\circ$ 。二者均为无色液体，具有玫瑰甜香。左旋香茅醇的香气比右旋香茅醇幽雅。因香茅醇较香叶醇少一双键，故相对较稳定。香茅醇脱氢或氧化生成香茅醛。

香茅醇的制法有：

右旋和消旋香茅醇由精油中的香茅醛部分制造。从爪哇香草油蒸馏得到的右旋香茅醛，以兰尼镍催化剂接触氢化，转变为右旋香茅醇。同样，由柠檬桉油中的消旋香茅醛部分得消旋香茅醇。

由精油中的右旋或消旋香叶醇制造。从爪哇香茅油得到的香叶醇经催化氢化反应，然后分馏得到。选择兰尼钴作催化剂，可使 2 位双键氢化。

由合成的香叶醇和橙花醇的混合物经部分氢化得到；或由异丙醇用钡活化的亚铬酸铜在 180 加压下反应生产。这种方法的产率为 90%，是一种工业方法。

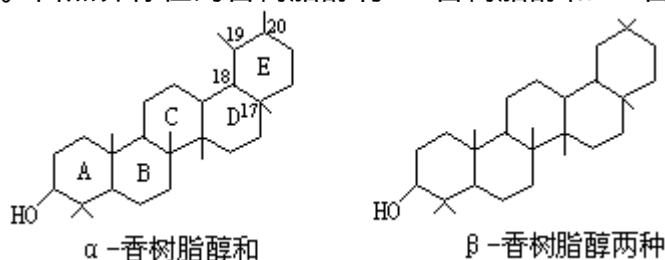
由光学活性的蒎烯制造左旋香茅醇：将 -或 -蒎烯氢化得(—)-顺蒎烷，热裂解转变为 (+)-3,7-二甲基-1,6-辛二烯，与三异丁基铝或二异丁基氢化铝作用，然后将所生成的醇铝氧化并水解，可以得到纯度为 97% 的香茅醇。

香茅醇是最常用的香料，最适用于玫瑰香，也可作柑橘香的香精和许多香茅醇酯类的原料，并可用于制造羟基二氢香茅醇，后者为羟基二氢香茅醛的原料。

(刘铸晋 陆仁荣)

香树脂醇

(amyrin) 一种萜，分子式 $C_{30}H_{50}O$ 。香树脂醇以游离或成酯形式广泛存在于植物界中。自然界存在的香树脂醇有 α -香树脂醇和 β -香树脂醇两种。



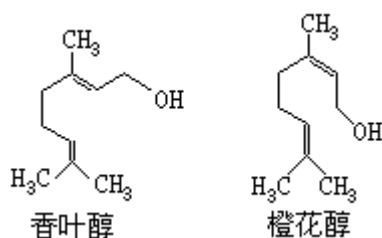
酯中的酸可为桂皮酸、棕榈酸、硬脂酸和豆蔻酸。 体为针状结晶(乙醇)；熔点186，沸点243 (0.5毫米汞柱)，比旋光度 $[\alpha]_D^{17} + 91.6^\circ$ (1.3克/100毫升苯)；溶于乙醚、苯、氯仿等溶剂，每一份可溶于28份98%的乙醇中。 体为针状结晶(乙醇)；熔点197，沸点260 (0.5毫米汞柱)， $[\alpha]_D^{19} + 99.3^\circ$ (1.3克/100毫升苯)；溶解度较 异构体稍低。它们都是五环体系的三萜，结构极为相似，区别仅在于E环中19和20位上的甲基，前者两个甲基分别占在两个位置上，后者则含有一个偕二甲基碳原子。 α -和 β -香树脂醇已经合成证明。

(刘铸晋 陆仁荣)

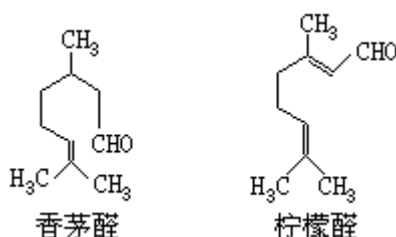
香叶醇

(geraniol) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{18}O$ 。天然的香叶醇主要从香茅油分馏得到，并可通过其氯化钙加成物纯化。

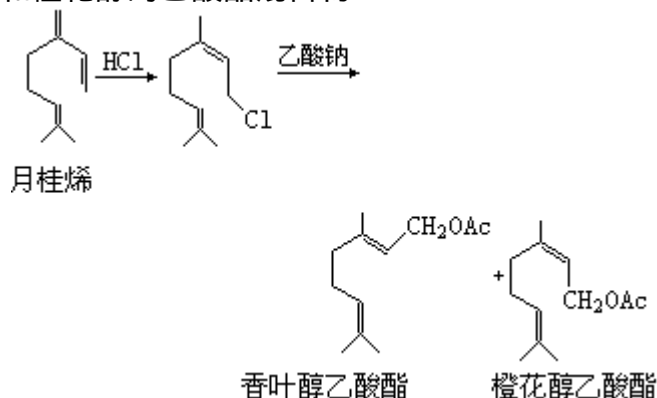
香叶醇的沸点 $229 \sim 230$ ，密度 0.8894 克/厘米³ (20)。它在自然界以游离醇或结合态存在。香叶醇的几何异构体称橙花醇，存在于苦橙花油及其他精油中，沸点为 $224 \sim 225$ (745 毫米汞柱)，相对密度为 0.8756 ($20/4$)。结构式如下：



香叶醇和橙花醇在铜催化剂存在下加热，可重排成香茅醛。香茅醛可还原成香茅醇，或水合成羟基香茅醛。在真空下将香叶醇和橙花醇蒸气通过铜催化剂脱氢得柠檬醛。香叶醇、橙花醇与金属醇化物加热，可发生异构化；用高锰酸钾氧化，主要生成丙酮、甲酸和乙酰丙酸；与稀磷酸作用，生成消旋柠檬烯；香叶醇乙酸酯用脱水剂（浓硫酸、浓磷酸）处理，环化生成环香叶醇酯。



工业上生产香叶醇，以月桂烯为原料。月桂烯的一级氯化物与乙酸钠共热，得香叶醇和橙花醇的乙酸酯混合物：



然后将此粗酯皂化，再蒸馏得约含 60% 香叶醇和 40% 橙花醇的混合物，小心分馏可得高品级的香叶醇。用 β -蒎烯为原料，通过芳樟醇可生产高质量的香叶醇。

香叶醇和橙花醇在工业上用作香料，工业品是制造香草醇、香草醛、柠檬醛、羟基香草醛、紫罗兰酮和维生素 A 的原料。

(刘铸晋 陆仁荣)

相平衡

(phase equilibrium)

基本概念.....	1055
相.....	1055
组分和组分数.....	1055
自由度数目.....	1056
相律.....	1056
相图.....	1056
单组分系统的相平衡.....	1056
二组分系统的相平衡.....	1057
完全互溶双液系的沸点.....	1057
分馏原理.....	1057
部分互溶双液系的溶解度.....	1057
完全不互溶双液系的蒸气压和沸点.....	1058
二组分系统的液固相平衡.....	1058
二组分在固态时完全不互溶的系统.....	1058
形成固溶体的二组分系统.....	1059
三组分系统的相平衡.....	1059
有一对部分互溶液体的三组分系统.....	1059
三组分盐水系统相图.....	1060

相平衡是在不同温度、压力和组成的条件下，化合物或混合物的各相之间的平衡关系，它可以确定组成与性质之间的定量关系，在盐湖的综合利用、合金的性能及其应用研究以及建筑材料性质的研究方面有广泛应用。

基本概念

相 系统中任何一个均匀的、且可以用机械方法分离出来的部分，称为一个相。因此，水、冰和水蒸气是一种物质的三个相。一个相不一定只含一种物质，所以一种溶液是一个相，各种气体能以任何比例混合成一个相，几种不同物质的固体混合起来所得的混合物系统（不包括固溶体），就有几个相。碳酸钙加热分解为氧化钙和二氧化碳，分解达平衡时，此系统中有两个固相，即碳酸钙和氧化钙，一个气相为二氧化碳。一个相不一定是连续的，它可以分裂成许多块晶体或许多液滴。

组分和组分数 组分指已达成平衡的体系中各相的物质种类。一个单相系统的组分数是组成此系统的最少的物质数目，这几种物质的物质的量必须指定，然后才能组成这个系统。例如取 55 摩尔水、0.8 摩尔氯化钠和 0.3 摩尔蔗糖组成一个单相系统，这个系统的组分数为 3。一个单相系统的组分数并不一定等于此系统内的物质的种类数。例如有一个气相中含有五氯化磷 PCl_5 、三氯化磷 PCl_3 和氯 Cl_2 ，且这三种物质处于化学平衡 $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ，则这三种物质中任何一种物质的量均由另外两种物质的量来决定。此时系统的组分数为 2。如果此气相中的 PCl_3 和 Cl_2 都是由 PCl_5 分解而得，则 PCl_3 的量必与 Cl_2 的量相等，这三种物质中任何两种物质的量

均可只由第三种物质的量来决定，于是此时此系统的组分数为 1。综上所述，一个单相系统的组分数 C 为：

$$C = K - R - R' \quad (1)$$

式中 R 为独立的化学平衡的数目； R' 为其他限制条件的数目； K 为物质种类的数目。

对于一个多相系统，可首先列出各相的组分，然后挑选每一个相的作为系统组分的物质，挑选时应使尽可能多的组分是尽可能多的相所共同有的，这样挑选出来的组分的总数目，就是此多相系统的组分数。例如有一系统由下列三个相组成：固相为固体物质氯化钠，液相中有水、氯化钠和乙醇，气相中有水蒸气和乙醇蒸气，则此系统的组分数为 3。应该注意，在多相系统中，如果有化学平衡存在，那么用式 (1) 求出的组分数，应从中减去独立的化学平衡个数，所得的差值才是此多相系统的组分数。例如，固体物质氯化铵分解生成气态物质氨和氯化氢，达到平衡，按上述方法挑选得两个组分（即气相有一个组分，固相有一个组分）还应从中减去 1（因系统中存在着一个化学平衡），故此两相系统的组分数 $C=2-1=1$ 。

自由度数目一个相平衡系统的自由度数目，是为了确定系统中所有各相的强度性质时，在温度 T 、压力 p 和组成这些变量中，必须加以确定的变量的最小数目。

在一个只有水蒸气的系统中，必须同时确定此系统的温度和压力，才能确定此系统的全部强度性质，所以系统的自由度数目 $F=2$ 。

在水和水蒸气平衡共存的系统中，只要确定温度或压力中任何一个变量，则另一个变量也随之而确定，所以此系统的自由度数目 $F=1$ 。

相律相律如下式所示：

$$F = C - P + 2 \quad (2)$$

式中 P 为平衡系统中的相的数目。相律是由 J.W. 吉布斯于 1873 ~ 1878 年提出的，广泛用于非均相系统的研究方面。

由相律可知，如果系统的组分数固定，相的数目愈大，则系统的自由度数目愈小。例如，在只含水蒸气的系统中， $C=1$ ， $P=1$ ，由式 (2) 得 $F=2$ 。在水与水蒸气两相平衡共存的系统中， $C=1$ ， $P=2$ ，由式 (2) 得 $F=1$ ，即系统的自由度数目比上例减少了。若此单组分系统的相数再增加，即水蒸气、水、冰三相平衡共存， $P=3$ ，则由相律可知， $F=0$ ，即此系统没有可任意改变的变量，三相平衡共存的系统的温度和压力以及其他各项强度性质都已由系统本身自然确定了。 F 分别等于 0、1、2、3 的系统各称为不变系统、单变量系统、双变量系统、三变量系统。

相律 仅局限用于真正平衡的系统，在以上讨论中忽略了诸如表面张力、电场、磁场和重力场的影响。

相图 在不同条件下的相平衡情况应由实验来测定。这种实验结果可用图表示出来，即为相图。相图所描述的都是系统处于平衡状态的情况，相图是根据实验测定的数据作图而得，还不能从理论上准确地预测相图。

单组分系统的相平衡

单组分系统是一种纯物质，没有组成变量，只须考虑温度和压力两个变量。所有可能的相平衡关系均可用压力-温度图表示。

系统只有单相时，为双变量系统，在图 1 中用区来表示；当系统中两相平衡共存时，在图 1 中用线来表示；当系统中有三个相平衡共存时，为不变系统，在图 1 中用点来表示。如果系统的温度和压力的点落在 AOC 区内时，此系统全部是水；如果点落在 BOC 区或 AOB 区内时，系统分别为冰或水蒸气。若系统的温度和压力的点落在 OA 线上，则系统为水和水蒸气两相平衡共存，OA 称为汽化曲线，此曲线表示水的蒸气压与温度的关系。若系统的温度和压力落在 OB 曲线上，则系统为冰和水蒸气两相平衡共存，OB 称为升华曲线，此曲线表示冰的蒸气压与温度的关系。若系统的温度和压力落在 OC 线上，则系统为水和冰两相平衡共存，OC 称为熔化曲线，它表示冰的熔点与压力的关系。OA、OB、OC 三曲线的交点 O 点，为水、水蒸气、冰三相平衡共存点，此点称为三相点。这个三相点只能在 O 点的温度和压力下平衡共存（273.16 开、0.006 大气压）。汽化曲线 OA 终止于 A 点，即临界点，水蒸气和水变得不可区分，此时的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。

冰有同质多晶现象，即一种物质能以不止一种晶型存在。图 1 中不同晶型的冰用不同的罗马数字标明，各曲线的斜率 dp/dT 均可用克拉珀龙方程表示：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3)$$

式 (3) 说明单组分系统两相平衡时温度 T 与压力 p 的关系， H 和 V 为一定量的该物质从一个相转变为与之平衡共存的另一个相时的热效应和体积变化。

如果参加平衡的两相中有一相为气相，气相可视为理想气体，即其 p 、 V 、 T 的关系符合理想气体状态方程，则考虑到物质为液相时的摩尔体积远小于其为气相时的摩尔体积，故前者可以忽略不计，于是式 (3) 可化为：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

此式只适用于有气相参加的单组分两相平衡系统，所以 p 为蒸气压； R 为气体常数，式 (4) 称克劳修斯-克拉珀龙方程。

二组分系统的相平衡

完全互溶双液系的沸点 图 2 中 A 和 B 为两个能完全互溶（能以任何比例互溶）的液体，纯 A 与纯 B 在给定压力下的沸点分别为 T_A 和 T_B ，液相线表示沸点与液相组成的关系。设在一个密闭容器中整个系统的组成为 x 点所示，温度为 T_x ，压力固定。当平衡时，液相的组成为 x_1 ，而气相组成为 y_1 ，联结线 y_1x_1 被 O 点分成两段。这两段的比值 y_1O/Ox_1 等于液相与气相质量之比或物质的量之比，此规则对所有的两相联结线均适用，称为杠杆规则。

有些二组分完全互溶双液系的温度-组成图有最高共沸点（图 3）或最低共沸点（图 4）。在这两点处，气、液相组成相同。若将这最低点或最高点组成的溶液进行蒸馏，所得馏出液的组成与原溶液相同，剩余溶液的组成并不改变。这种现象称为共沸。乙醇-水系统的沸点-组成图属于此类。

分馏原理 如图 5 所示，设原始混合物的组成为 x ，加热到 T_3 时系统的温度和组成处于 o 点，此时气液两相的组成分别为 y_3 和 x_3 。如果把组成为 y_3 的气相冷到 T_2 ，则部分气体将冷凝为液体，得到组成为 x_2 的液相和组成为 y_2 的气相。再将这部分组成为 y_2 的气相冷却到 T_1 ，则此气相又部分地冷凝为组成为 x_1 的液相，同时得到组成为 y_1 的气相。依此类推，最后所得到的蒸气组成可为纯物质 B。

把组成为 x_3 的液相加热到 T_4 ，此液相部分地气化，此时，气液的成分分别为 y_4 和 x_4 。把组成为 x_4 的液相再部分地气化，则得到组成为 y_5 的气相和组成为 x_5 的液相。最后得到纯 A。这样，通过多次部分气化和部分冷凝，使气相组成沿气相线下降，最后得到纯物质 B，液相组成沿液相线上升，最后剩余的是纯物质 A。

部分互溶双液系的溶解度 在恒定的压力 p 和温度 T 下，向液相 A 中逐渐加入液体 B，当加入少量的液体 B 时，B 能溶解而成匀相的混合物或溶液，直至组成为 c 时为止（图 6），此后若再继续向此混合物中加少量液体 B，则产生另一层液体，用 L_2 表示，其组成为 d ，而组成为 c 的液体则用 L_1 表示，组成为 c 和 d 的两层液相平衡共存，称为共轭溶液。 c 层是 B 溶于 A 所形成的溶液， d 层是 A 溶于 B 所形成的溶液。

从图 6 可见，液体物质 A 在液体物质 B 中的溶解度及液体物质 B 在液体物质 A 中的溶解度均随温度升高而增加，即随着温度升高，两液层 L_1 与 L_2 的组成愈来愈接近，至温度为 T_0 时（图 6 中的 K 点），两液层的组成变为一致，此点的温度称为临界溶解温度，K 点溶液的组成称为临界组成。

完全不互溶双液系的蒸气压和沸点 在一定的温度下，完全不互溶的两种液体物质 A 和 B 构成的系统中，总的蒸气压 p 等于该温度下纯物质 A 和纯物质 B 的蒸气压 p_A 与 p_B 之和，设 m_A 和 m_B 分别为此系统中平衡气相中物质 A 和 B 的质量， n_A 与 n_B 分别为物质 A 与 B 蒸气的物质的量， M_A 与 M_B 分别为物质 A 与 B 的摩尔质量，若将此平衡系统的蒸气作为理想气体处理，则有：

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} \quad (5)$$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B} \quad (6)$$

根据式（5）、（6），可算出馏出液中物质 A 和 B 的质量或物质的量的比值。

由 $p=p_A+p_B$ 式可知，当 p 等于外压时，这个双液系统就达到其沸点，因为 p 比 p_A 或 p_B 都大，故知此双液系的沸点比纯物质 A 或纯物质 B 的沸点都低。水汽蒸馏就是利用这一原理。若被蒸馏物质 B 的沸点很高，则用通常分馏方法时，物质 B 在沸点的高温下发生分解；如果物质 B 与水完全不互溶，则可采用水汽蒸馏法，在比物质 B 和水的沸点都低的温度时将物质 B 蒸出。

二组分系统的液固相平衡 二组分在固态时完全不互溶的系统分为三类：

具有简单低共熔点系统的相图，如图 7 所示。 T_A 、 T_B 两点分别为纯物质 A 和 B 的熔点。曲线 T_AE 为物质 A 的凝固点随着所加入的物质 B 的物质的量的增加而下降的情况， T_BE 曲线的含义类似。直线 CED 为在三相平衡温度下，连接三个相的组成点的直线。这三个相是固体纯物质 A、固体纯物质 B 和组成为 E 的液相，此时 $C=2$ ， $P=3$ ， $F=0$ ，所以在固定压力下，此三相平衡系统为不变系统，此时的温度和各相的组成均固定不变，各相的组成和平衡温度均由系统本身的性质来确定。E 点称为低共熔点，其温度比纯物质 A 和纯物质 B 的熔点都低。组成为 E 的液相析出的固体纯物质 A 和固体纯物质 B 的混合物称为低共熔混合物，故低共熔混合物在热力学上是两相的。在低共熔混合物中，两固体的物质的量或质量之比与组成为 E 的液相中的相同。

制冷剂就是根据盐水系统具有低共熔点的原理。例如固体物质碘化钾-冰的混合物的温度不能高于 250.15 开，这个温度就是碘化钾-水系统的低共熔点的温度。

具有相合熔点的化合物的二组分系统的温度-组成图，如图 8 所示。组分 A 和 B 可以形成另一个化合物 C，其化学式以 A_xB_y 表示。图 8 可以看成两个类似于图 7 的相图合并而成，一个是组分 A 和组分 C 的二组分系统相图；另一个为组分 C 和组分 B 的二组分系统相图。化合物 C 在 T_0 时熔融，所产生的液相的组成与固体化合物 C 的组成相同，这种化合物称为相合熔点化合物。水-三氯化铁 ($H_2O-FeCl_3$) 系统的相图属于此类，此系统会形成

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ 等相合熔点化合物。

形成不相合熔点化合物的二组分系统温度-组成图，如图 9 所示。A 和 B 两组分形成的化合物为 C，C 的化学式用 A_xB_y 来表示。C 在 T_p 温度时熔化成组成为 P 的液相和固态纯物质 A，而液相的组成与固体化合物 C 不同，故 C 称为不相合熔点化合物。此时固相 A、固相 C 和组成为 P 的液相三相平衡共存。由相律可知，在固定压力下，此时系统为不变系统，系统内的反应可用下述化学反应式表示： $固 C \rightleftharpoons 固 A + 液 (P)$ 。加热时，此反应正向进行，当从系统取走热量时，此反应逆向进行，但不论在正向反应还是逆向反应进行的过程中，系统的温度和三相的组成都不变。E 点为低共熔点，在温度 T_E 时，组成为 E 的液相与固相化合物 C 以及固相纯物质 B 平衡共存，此时系统无独立变量。

形成固溶体的二组分系统 分两类：形成完全互溶固溶体的二组分系统的相图，与完全互溶双液系统的相图类似。形成部分互溶固溶体的二组分系统，又分两种：第一种是具有转变点的部分互溶二组分系统相图(图 10)。 T_A 和 T_B 分别为纯物质 A 与纯物质 B 的熔点， S_1 和 S_2 分别为两种固溶体。将组成为 P 的固溶体 S_1 加热，当温度升至 T_1 时，开始熔融，产生无限少量组成为 F 的液相；继续加热，则固溶体 S_1 不断熔融，温度不断上升；当达到 CDE 的温度时，液相组成变为 C， S_1 固溶体的组成变为 D，并产生另一种固溶体 S_2 ，其组成为 E。如果继续对此系统加热，则 S_1 不断转变为 S_2 和组成为 C 的液相，此时系统是在固定压力下的二组分三相平衡系统，按相律可知自由度为零，

故此时温度和 S_1 、 S_2 以及液相的组成都不变，直到 S_1 固溶体完全消失。此时若对系统继续加热，则温度上升，液相组成沿曲线 CTB 变化， S_2 固溶体的组成沿曲线 ETB 变化，温度达到 T_2 ，最后少量的 S_2 固溶体（组成为 G）熔化。温度继续升高，系统中只有一个液相，组成为 P。

第二种是具有低共熔点的部分互溶固溶体的二组分系统的温度-组成图（图 11）。 S_1 与 S_2 是两种不同的固溶体，E 点为低共熔点，在此温度时，如果从组成为 E 的液相中取走热量，则有 S_1 和 S_2 两种固溶体同时析出，其组成分别为 C 和 D，此时为三相平衡系统。在固定压力下，系统为不变系统，温度和各相组成均固定不变。

三组分系统的相平衡

三组分系统中， $C=3$ ，自由度数目 $F=C-P+2=5-P$ ，故最多可有五相平衡共存。如果令三组分系统的温度和压力维持不变，则 $F=3-P$ ，此时最大的自由度数目为 2，于是系统的相图可用平面图来表示，此时的独立变量则是组成。三组分系统的组成可以方便地用三角形图来表示（图 12），图中等边三角形的三个顶点用 A、B、C 分别表示三个纯物质，三角形的每条边表示相应的二组分系统的百分组成，三角形内的点则表示三组分系统的百分组成。如果通过三角形内任一点 P 作直线 $c'Pb$ 、 $a'Pc$ 和 aPb' 分别平行于三角形的各边，则由几何原理可以证明 $Pa+Pb+Pc$ 等于三角形一边之长。令三角形的每条边为 100 等分，则从 Pa、Pb、Pc 三条线段的长度可分别得到 P 点所代表的三组分系统中 A、B、C 三个组分的百分含量。

有一对部分互溶液体的三组分系统 三组分系统的三个组分中若有两个组分（即一对）是部分互溶的，例如 $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$ 系统中，三氯甲烷 CHCl_3 与水 H_2O 是相互微溶的，而 CHCl_3 和乙酸 CH_3COOH 、 H_2O 和 CH_3COOH 这两个二组分系统都是完全互溶的。此三组分系统在室温和 1 大气压压力下的相图如图 13 所示，帽形曲线以外为单相区，而帽形曲线 aKb 代表平衡共存的两液相之组成，此曲线内的区为两液相平衡共存区。例如，此区内组成为 L 的系统，在平衡时，两液相的组成分别为曲线 aKb 上的两点 a' 与 b' 。线段 $a'b'$ 称为联结线，一般地说， $a'b'$ 不平行于 ab 。组成为 a' 和 b' 的两液相互为共轭。若此三组分两相系统中 CH_3COOH 越多，则联结线越短；当 CH_3COOH 足够多时，联结线缩为一个点，如图 13 中的 K，在此点，两个共轭液相的组成相同，K 点称为临界点。

如果在纯 CHCl_3 中加入 H_2O ，至系统的组成为 a 点时则达到饱和。如果再加入更多的水，则系统中出现第二个液相，其组成为 b，即此时系统中有两个液相平衡共存，其组成分别为 a 与 b。a 点为 H_2O 溶于 CHCl_3 中的饱和溶液，b 点为 CHCl_3 溶于 H_2O 的饱和溶液。

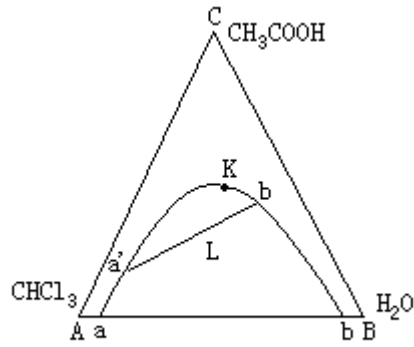


图 3 $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$ 系统的三角图

曲线 aKb 只是在一个温度下的曲线，而在其他温度时，此曲线则呈另一形状，不同温度的帽形曲线可绘于同一图中，例如图 14 所示的为苯酚 (P) - 水 (W) - 苯胺 (A) 系统在不同温度时的曲线， ab 和 dc 是 323.15 开时的曲线， $eK'f$ 是 368.15 开时的， $gK''h$ 为 421.15 开时的。

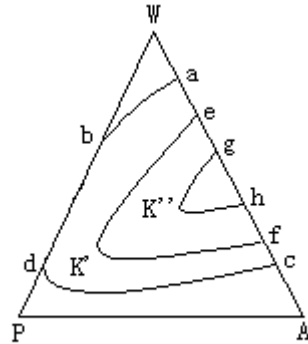


图 14 苯酚-水-苯胺系统在不同温度下的曲线

三组分盐水系统相图 由水和两种盐组成的相图如图 15 所示。物质 A 和 B 都是纯的固态无水盐，且这两种盐有一种共同的离子。图中 a 为盐 A 在水中的溶解度， b 为盐 B 在水中的溶解度。在只溶有 A 的饱和水溶液中溶入 B 时，A 的溶解度一般是要起变化的， ac 曲线上的点均代表溶入 B 后能与固态纯 A 呈平衡的溶液的组成； bc 曲线含义类似。组成为 c 点的溶液可同时与固态纯 A 和固态纯 B 呈平衡，此时在 T 、 p 固定的情况下， $F=0$ ，故此溶液的组成由系统自身性质决定而不能任意改变。 Aac 和 Bbc 两区均为两相区，分别为 (液+固 A) 和 (液+固 B)。例如，在 Aac 区中有一组成为 x 的系统，在固定的温度和压力下，固相为固态纯 A，液相组成为 ac 曲线上的 q ，此点是直线 Ax 的延长线与 ac 曲线之交点。对于组成落在 Bbc 区内的系统，平衡时固相为固态纯 B，液相组成在 bc 曲线上。

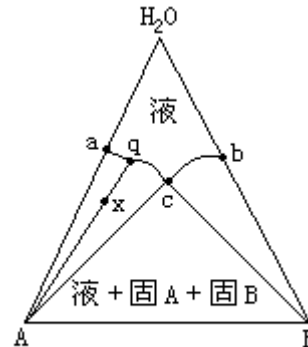


图 15 三组分盐水系统相图

曲线 acb 以上的区为单相区（液相）。组成点落在此区内的溶液，不论对固态纯 A 或固态纯 B 均不饱和。组成点落在 ABC 内的系统，为三相平衡系统， $P=3$ ， $C=3$ 。在温度和压力已固定的情况下， $F=3-3+0=0$ ，故三个相的组成均固定：为固态纯 A、固态纯 B、组成为 c 的液相。

参考书目

A. Findlay, A. N. Compbell and N.O. Smith, The PhaseRule and Its Applications, 9th ed., Dover, New York, 1951.

（孙贤达）

橡胶草

(koksaghyz) 目前仍在种植的天然橡胶原料之一。属蒲公英科草本植物，适宜在较寒冷的地区生长，从其根部提取的橡胶，与巴西橡胶的结构和性能相似，但分子量分布较窄，含树脂略多，塑炼与混炼耗能、耗时较少。草胶在加热时易软化，对纤维布有较高的粘合性，可用作胶粘剂。

橡胶草用磨研浮选法提取橡胶，可直接用来制造橡胶制品。胶中因缺乏天然防老剂，且含铁、锰量较高，必须外加防老剂和抑止剂，防止老化。

橡胶草是利用太阳能生物合成橡胶的一种经济作物，可节约能源，经济效益高；收获期短，可在田间储存；并可轮种或间作，是有发展前途的橡胶品种。

(吴祥龙)

橡胶衍生物

(derivatives of rubber) 天然橡胶经加成、取代、环化、裂解等化学反应而生成的橡胶类化合物。

环化橡胶 将天然橡胶溶于芳香烃，用硫酸、有机磺酸或氯化锡处理，可得环化橡胶。它能耐酸、碱、盐等的侵蚀，可用作金属、木材、混凝土、橡胶、塑料等的胶粘剂。

氧化橡胶 也称橡胶酮。由已塑解的天然橡胶用催化剂(钴、锰、铅、铜的亚油酸盐)处理而得。经硫化后可制成模塑粉，用作胶粘剂、印刷彩色漆、耐化学清漆等。

氯化橡胶 在天然橡胶的四氯化碳或二氯乙烷溶液中通入氯气，即得白色粉状的氯化橡胶。它能耐强酸、强碱、强氧化剂，可用作油漆表面层、胶粘剂，以及耐化学药剂、耐老化、耐海水的衬里。

接枝天然橡胶 用甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯单体接枝(见接枝共聚合)到胶乳上而得。它的强度高，耐冲击、耐磨损、耐老化，可制作硬制品、浸渍胶管、压出胶管等。

热塑性天然橡胶 在橡胶中加入过氧化二异丙苯，使它部分交联，再与等规聚丙烯或聚乙烯在炼胶机中混炼而得。它是热塑弹性体，可以不经硫化而直接注压成型，以制造汽车构件等。

环氧化橡胶 由胶乳与过乙酸反应制得。随着环氧化程度的增加，混炼橡胶的定伸强度、气密性、耐油性、吸振性均能提高。以环氧化程度为 25% 者较好。

(吴祥龙)

橡皮龟裂

(crack of rubbers) 橡皮由于分子链上含有较多的双键，在光的作用下容易与臭氧和氧反应而发生臭氧龟裂和光氧化龟裂。对于户外使用的橡皮，臭氧龟裂是主要的，但也会由于光氧化的作用而同时发生光氧化龟裂。臭氧龟裂的特征是裂纹与橡皮的拉伸变形方向相垂直（见图），且随着变形增大，龟裂速度加快，达到临界变形值时，速度最大。光氧化龟裂与臭氧龟裂不同，它在没有变形的条件下也能发生，且裂纹呈现无规网状形态。臭氧龟裂比光氧化龟裂严重，裂纹较深。

防止橡皮龟裂可采取物理或化学的方法：物理方法，加入石蜡，形成与臭氧不反应的覆盖层，防止臭氧渗入；化学方法，橡皮对臭氧的活性是由于本身存在碳-碳双键，因此采用氢化处理，使橡皮表层不饱和度降低，即可提高抗臭氧龟裂性能。此外，还可以加入抗臭氧剂和光稳定剂等。

(刘绍基)

肖莱马, C.

(Carl Schorlemmer 1834 ~ 1892) 德国有机化学家和化学史学家。1834年9月30日生于达姆施塔特, 1892年6月27日卒于英国曼彻斯特。曾在达姆施塔特工业大学学习。1853年在一家药房当学徒; 后又在海德堡做助理药剂师, 并利用业余时间到海德堡大学旁听 R.W. 本生讲授的化学课, 从而引起了研究化学的兴趣。1858年进入吉森大学化学系, 学习分析化学和化学史。1859年到曼彻斯特的奥文斯学院做化学教授 H.E. 罗斯科的私人助手, 1861年在该院的化学实验室里工作, 1874年任教授, 为英国第一位有机化学教授。1871年当选为英国皇家学会会员。1878年当选为美国哲学学会会员。

肖莱马在 1861 ~ 1876 年, 连续发表了有机化学方面的论文 60 多篇, 成为闻名于欧美的有机化学权威之一。他全面系统地研究了有机物, 将它们分为脂肪族和芳香族两大类; 他首先把有机化学定义为“碳氢化合物及其衍生物的化学”; 从煤焦油和石油馏份中分离出一系列烷烃, 并研究了它们的元素组成、物理和化学性质及其与结构的关系, 从而成为近代有机化学的奠基人之一。他在有机化学理论方面也有重大的贡献, 创立了“二元论”, 发展了基团理论、取代理论和类型说, 为原子结合理论的定型化奠定了基础。在 F. 恩格斯和 K. 马克思的影响下, 肖莱马能用辩证唯物主义和历史唯物主义的观点来阐述化学的发展史, 并指出了化学、经济学与哲学之间的重要关系。肖莱马的主要著作有《碳化合物教程》、《化学教程大全》和《有机化学的产生和发展》等。

(袁国政)

肖伦

(1911~) 中国放射化学家。1911年12月15日生于四川省郫县。1939年毕业于清华大学化学系。1947年赴美留学,1951年获美国伊利诺伊大学博士学位,从事放射化学研究。1955年回国,继续从事放射化学和人工放射性核素制备的研究。历任北京原子能研究所研究员、同位素制备研究室主任、同位素生产研究部主任,中国化学会理事,中国核学会第一届常务理事,中国原子能农学会副理事长。1956年兼任北京大学教授。曾任核工业部科学技术委员会委员兼同位素组组长。现任中国原子能科学研究院研究员,中国科学技术委员会常务委员兼同位素组组长、同位素生产研究所科学技术委员会主任,中国核学会常务理事兼科普工作委员会主任、同位素学会理事长,《核化学与放射化学》杂志副主编。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。

肖伦多年从事放射化学和同位素研究。他在美国留学期间发现了新的放射性核素 $^{185}\text{W}^m$ 、 ^{183}Ta 、 ^{185}Ta 等;还从事过表面化学工作,发现了非离子型洗涤剂在水溶液中带正电的现象。回国后从事放射化学方面的研究和教学工作,是中国人工放射性同位素事业的奠基人。1956年在北京大学任教时,最先在国内讲授《放射化学引论》。1958年以后,在指导军用和民用放射性核素以及特种军用放射源的研究、开发和生产方面作出了贡献,获核工业部颁发的“作出贡献荣誉证书”。已发表的主要论文有《铌-99、钽-185、钨-185m的放射性丙种射线导致新的放射性同位素》(1950)、《放射性生长系统学的研究》(1961)、《南极洲冰样中微量元素的仪器中子活化分析》(1986)等。

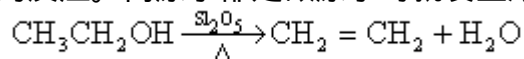
(孙懋怡)

消除反应

(elimination reaction) 使反应物分子失去两个基团(见基)或原子,从而提高其不饱和度的反应。

分类按失去的两个基团在分子中的相对位置进行分类。

1, 2-消除或称 β -消除。为处于相邻原子上的两个基团失去后在这两个原子之间生成 π 键的反应。两原子都是碳原子时就发生成烯消除反应:

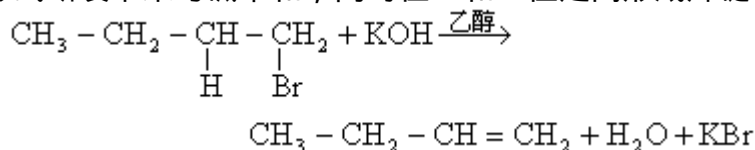


1, 1-消除或称 α -消除。为同一原子上的两个基团失去后该原子形成不带电荷的低价结构(如卡宾或氮烯)的反应(式中 R 为烃基):



1, 3-消除等 γ -消除为分别连在 1, 3-或更远的相对位置上的两个基团消除后得到环状产物的反应。这些反应也可看为分子内取代反应。

消除反应速率 在离子型 1, 2-消除反应中,带着成键电子对一起从反应物分子的 1 位或 β 碳原子上断裂下来的基团称为离去基团(L),另一个失去的基团往往是连在 2 位或 α 碳原子上的氢,称 β 氢原子。例如, 1-溴丁烷与氢氧化钾在乙醇中共热,溴带着键合电子对断裂下来成为溴负离子, β 氢原子以质子形式断裂下来与碱中和,同时在 1 和 2 位之间形成烯键:



这类消除反应的速率与卤代烷结构有关,在相同条件下以三级卤代烷最快,二级卤代烷次之,一级卤代烷最慢。由于碱都是亲核试剂,以碱为试剂的消除反应常伴有亲核取代反应,同时也可能发生重排反应,三种反应之间的竞争与卤代烷结构、试剂性能和反应条件等因素有关,强碱和高温有利于发生消除反应。

消除反应方向 扎伊采夫消除 二级和三级卤代烷分别有二和三个 β 碳原子,如其结构不相同,虽有可能得到几个不同的消除产物,但主要得到双键上取代基最多的取代乙烯。这是 A.M. 扎伊采夫于 1875 年总结出的规律,称为扎伊采夫规则。醇在酸性条件下加热失水生成烯烃,也以得到扎伊采夫产物为主。

霍夫曼消除为四级铵碱加热分解生成烯烃的反应,主要得到双键上取代基最少的取代乙烯。这是 A.W. von 霍夫曼于 1881 年提出的规律,称为霍夫曼规则。

离子型消除反应机理 在离子型反应中,按有关价键发生变化的先后顺序不同,可分三种反应机理。

单分子消除反应(E1) 反应物先电离, L 断裂下来,同时生成一个正碳离子,然后失去 β 氢原子并生成 π 键。反应分两步进行,决定速率的电离这一步只有反应物分子参加。故 E1 的速率与反应物的浓度成正比,与碱的浓度无关。

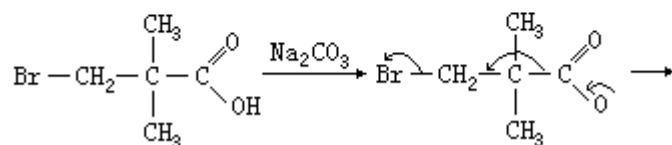
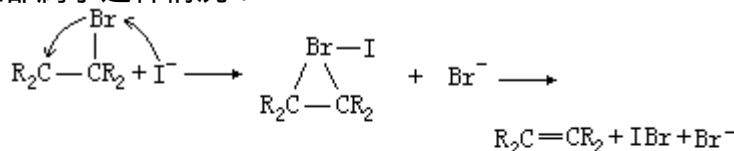
共轭碱分子消除反应(E1CB) 反应物先与碱作用,失去 β 氢原子,生成反应物的共轭碱负碳离子,然后从这个负碳离子失去 L 并生成 π 键。在生成

键的步骤中只有共轭碱负碳离子参加。E1CB 也分两步进行，反应速率不仅与反应物浓度成正比，也与碱的浓度有关，其关系较复杂，在多数情况下也成正比。一般说来，只有 碳原子上连有硝基、羰基或氰基等足以稳定负碳离子的强吸电子基团的反应物，才能按 E1CB 机理进行反应。

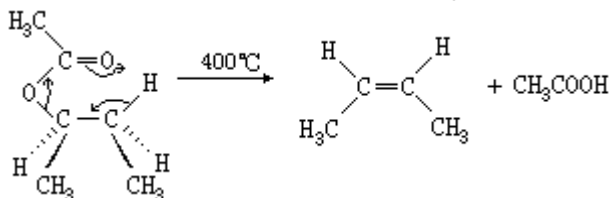
双分子消除反应 (E2) 反应一步完成，L 的断裂、 氢原子与碱中和、 键的生成三者协同进行 (见协同反应)，反应物和碱同时参加反应。E2 的速率与反应物浓度和碱浓度都成正比。上述三种机理以 E2 最普遍，但并非所有 E2 都完全协同。有些 E2 中， 氢的断裂稍先于 L 的离去，情况在一定程度上与 E1CB 相似，称为“接近 E1CB 的 E2”；另一些 E2 的情况刚好相反，L 的离去稍先于 氢的断裂，在一定程度上与 E1 相似，称为“接近 E1 的 E2”。一般的 E1、“接近 E1 的 E2”和典型的 E2 等反应都以发生扎伊采夫消除为主，而 E1CB 和“接近 E1CB 的 E2”却以发生霍夫曼消除为主。

在 E1 和 E1CB 中，反应均分两步进行，各自的活性中间体正碳离子和负碳离子都具平面结构，一般不存在立体选择性问题。但在 E2 中，只有 L、 和 碳及 氢四者处于共平面的空间位置，才有利于协同反应的进行，而符合这种要求的空间排列有两种：L 和 氢在 、 碳同一边时，发生顺式消除；L 和 氢在 、 碳的两边时，发生反式消除。在大多数情况下，E2 为反式消除，但不排除顺式消除的可能性，甚至有些反应物由于结构的限制，只能发生顺式消除。

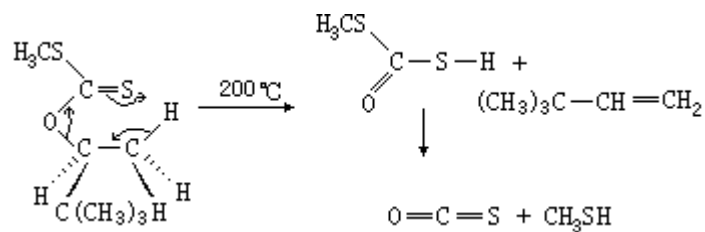
有些反应物在 碳原子上连有比氢更容易被路易斯碱 (见酸碱理论) 作用的基团或者根本没有 氢，它们就有可能发生不涉及失去 氢的消除。连二卤代烷在碘离子或锌的作用下发生的脱卤反应和 ， -二烷基 -卤代酸的脱羧反应都属于这种情况：



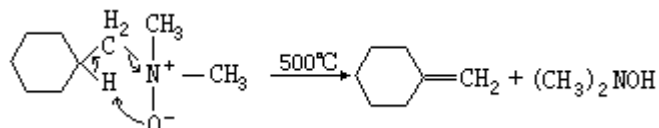
热消除反应 一般在气相进行，是不需要酸或碱催化的单分子反应。反应物通过环状过渡态直接把 氢转移到 L 上，同时生成 键，因此是顺式消除，并主要得到霍夫曼产物。羧酸酯加热至约 400 ，便发生热消除：



黄原酸酯可在约 200 发生热消除，称为楚加耶夫反应：



羧酸酯和黄原酸酯都容易由醇制得，所以这些热消除是醇类间接失水成烯的方法，可借以防止醇在酸催化直接失水中常伴有的重排。三级胺氧化物加热约至 150 左右也发生热消除，称为科普反应：



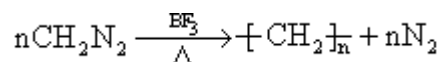
三级胺氧化物可由三级胺用过氧化氢氧化制得，产物不经分离就可进行热消除，如以二甲亚砜或四氢呋喃为溶剂，在室温就能发生反应。

(黄文洪)

消除聚合

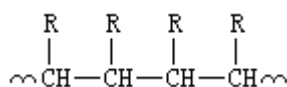
(elimination polymerization) 某些特殊单体分子经过裂解, 消除 N_2 、 H_2 、 CO_2 或酰胺等小分子, 同时生成相应的线型高分子的一种聚合反应。它一般是以逐步反应进行聚合的。

消除 N_2 的聚合反应 重氮甲烷在硼化合物的催化作用下, 经加热可发生碳-氮键的断裂, 消除定量的 N_2 , 同时聚合成结晶性的、不带支链的线型聚亚甲基:



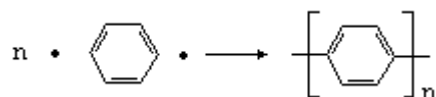
其性质与用齐格勒催化剂聚合所得的低压聚乙烯相似。

在相同的条件下, 一般的重氮烷烃也可发生同型的消除聚合, 生成以下等规聚合物:



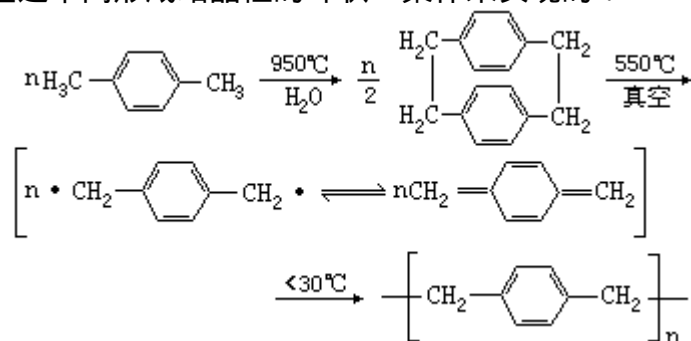
式中 R 代表 CH_3 、 C_2H_5 、 C_6H_5 等。

由于重氮盐裂解生成对聚苯的反应只需要光的引发便可实现, 目前已被确认为自由基聚合:



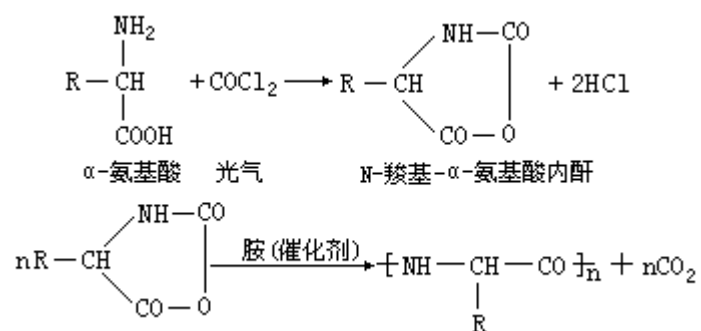
式中 X 为卤素; h 为普朗克常数; v 为频率。

消除 H_2 的聚合反应 在水蒸气存在下, 对二甲苯约在 950 发生碳-氢键的断裂, 消除 H_2 , 然后在冷却条件下生成高分子量的聚对二甲苯。这一消除聚合反应是经过中间形成结晶性的环状二聚体来实现的:

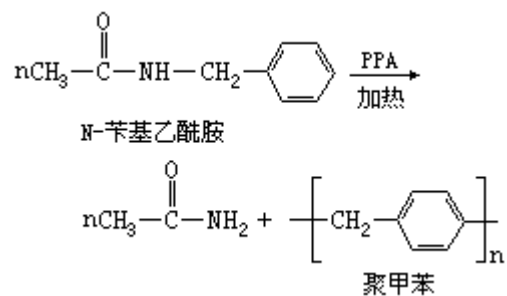


用这种特异的“升华聚合”程序, 可制成 0.25 微米的薄膜, 且可直接深入到金属器件的每个角落镀膜, 适用于微型电容器的制作。

消除 CO_2 的聚合反应在胺的催化作用下, N-羧基-氨基酸内酐 (即唑烷二酮型杂环) 可消除 CO_2 而聚合生成线型高分子。这类消除聚合反应是多肽的重要合成方法。一般的氨基酸经过缩聚只能得到低分子量的多肽, 而用该法则可得到高分子量的多肽:



消除酰胺的聚合反应 N-苄基乙酰胺与多聚磷酸 PPA 共热至 150 左右，发生消除酰胺的降解与聚合反应，得到线型聚甲苯：

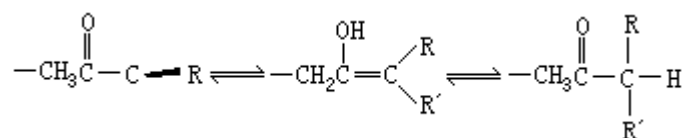


(孙玉善)

消旋化

(racemization) 某些旋光化合物 (见旋光异构) 在一定条件下转变为非旋光外消旋体的过程。通常, 消旋化是在某些物理或化学因素, 如光、热、加压、溶解或某些试剂的作用下发生的。

消旋化的难易, 视不同化合物而异, 例如, 含有氢原子的手性碳原子与羰基相邻时, 由于烯醇化而易产生消旋化。如有碱存在时, 更易促进这一过程:

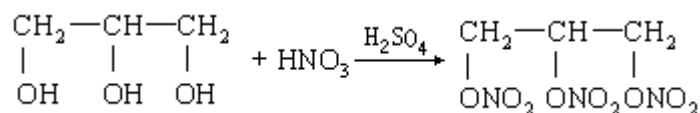


(尹承烈)

硝化甘油

(nitroglycerin) 又称硝酸甘油(酯)或甘油三硝酸酯。分子式 $C_3H_5(ONO_2)_3$ 。硝化甘油为无色或淡黄色的粘稠液体；有烧焦甜味；熔点 $13^\circ C$ ，沸点 $256^\circ C$ ，相对密度 $1.5931(20/4^\circ C)$ ；常压下加热到 $50 \sim 60^\circ C$ 开始分解， $100^\circ C$ 以上大量挥发并冒出亚硝酸黄烟，加热至沸点时发生爆炸；微溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂。

甘油与浓硝酸、浓硫酸的混合酸在严格控制的冷却条件下作用，可制得硝化甘油：



硝化甘油有抗心绞痛作用，它能减低心肌需氧量，恢复心肌对氧的供应平衡，服用时，含在舌下，因口腔粘膜对其吸收较好，比吞服效果好。

硝化甘油是一种强烈的炸药，受热或震动易爆炸，爆炸时分解为二氧化碳、水、氮气和氧气，燃烧热为 6.62 千焦/克：



上述反应在瞬间完成，同时产生大量气体，释放出大量爆炸能，形成强大的冲击波。作为炸药用的硝化甘油通常吸附在木屑和木炭上，加入适量硝酸盐帮助吸收剂燃烧，这样处理后的硝化甘油稳定性好，便于安全地控制和运输，使用时须由引爆剂雷酸汞 $Hg(ONC)_2$ 或叠氮化铅 $Pb(N_3)_2$ 等引爆。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

硝化纤维

(nitrocellulose) 又称纤维素硝酸酯。分子式 $[-C_6H_7O_2(ONO_2)]_n$ 。硝化纤维呈微黄色，外观像纤维。其含氮量一般在 10~14%，含氮量较高的俗称火棉，较低的称胶棉。不溶于水，溶于甲醇、丙酮、冰醋酸等，微溶于 1:3 (体积) 的乙醇-乙醚混合溶剂。

干燥的硝化纤维非常敏感，受摩擦或冲击立即爆炸。含水量对它的引爆性影响很大，含水 1~2% 时，瞬间可以引爆，含水 7% 时勉强可以爆炸，当含水量高于 20% 后，不燃烧也不爆炸；长期曝露于日光下可发生分解。

硝化纤维由纤维素（如棉纤维、木浆等）经不同配比的浓硝酸和浓硫酸的混合酸处理制得。火棉可用于制造无烟火药和胶质火药等，使用时爆炸点为 195~205℃。胶棉可用于制塑料和喷漆等；在电工技术、照相和电镀等方面也有应用。

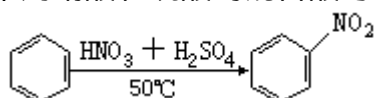
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

硝基苯

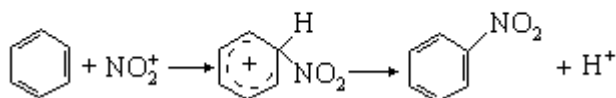
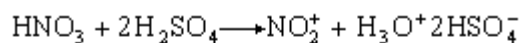
(nitrobenzene) 苯分子中一个氢原子被硝基取代而生成的化合物，分子式 $C_6H_5NO_2$ 。硝基苯为淡黄色的油状液体；有像杏仁油的特殊气味；熔点 5.7 ，沸点 210.8 ，相对密度 1.2037 ($20/4$)；微溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯等。

硝基是强钝化基，硝基苯须在较强的条件下才发生亲电取代反应，生成间位产物(见定位效应)，但不能进行弗里德-克雷夫茨反应，在上一反应中，常用它作溶剂。硝基苯有弱氧化作用，可用作氧化脱氢的氧化剂。

硝基苯常用硝酸和硫酸的混合酸与苯反应制取：



上述反应中，硫酸与硝酸作用后产生硝基正离子，然后与苯进行亲电取代反应生成硝基苯：



硝基苯的主要用途是还原制取苯胺、联苯胺、偶氮苯等。

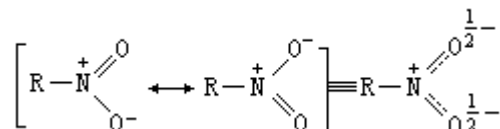
硝基苯毒性较强，应避免溅到眼中或皮肤上。吸入大量蒸气或皮肤大量沾染，可引起急性中毒，重者导致死亡，少量时造成慢性中毒，使血红蛋白氧化或络合，血液变为深棕褐色，并引起头痛、恶心、呕吐等病症。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

硝基化合物

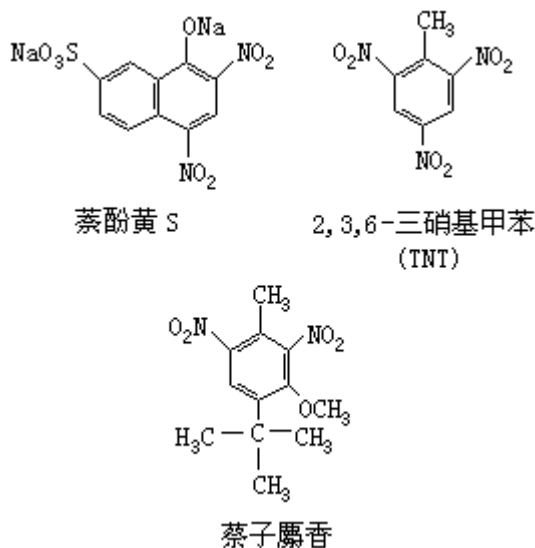
(nitro-compounds) 烃分子中氢原子被硝基—NO₂ 取代而生成的化合物，通式 R—NO₂ 或 Ar—NO₂ (R 为烷基，Ar 为芳基)。按烃基的不同，可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物。

硝基的结构是对称的，两个氧原子与氮原子之间的距离相等，都是 1.21 埃。它是两个相等的路易斯结构的共振杂化体 (见共振论)，可用下式表示：



硝基化合物在还原剂的作用下，产生多种还原产物，其中重要的是苯胺。有机分子中引入硝基后，常带有颜色，如硝基染料萘酚黄 S 等。有些有机化合物中引入多个硝基后，可增加氧化性能，成为有爆炸性的物质，例如，2,4,6-三硝基甲苯 TNT 和 1,3,5-三硝基苯 TNB 等都是烈性炸药。有些化合物中引入硝基后能产生特殊的香味，例如，在叔丁苯的多硝基化合物中，有些具有类似麝香的香味，可以用作化妆品的定香剂，如葵子麝香、二甲苯麝香等。

脂肪族硝基化合物可通过烷烃气相硝化制得，或由简单的硝基烷烃反应得到。芳香族硝基化合物是由硝酸或硝酸和硫酸的混合酸硝化芳烃制得。硝基化合物常用

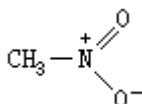


作溶剂、中间原料及火箭燃料等。大部分硝基化合物都有一定的毒性，有些能诱发癌症，如某些硝基咪唑类药物，使用时应注意。

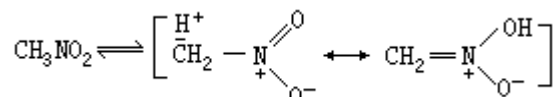
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

硝基甲烷

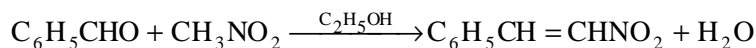
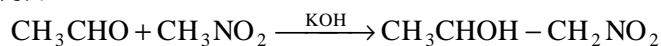
(nitromethane) 甲烷分子中的一个氢原子被硝基取代而生成的化合物，分子式 CH_3NO_2 。硝基甲烷为无色液体；熔点 -17°C ，沸点 100.8°C ，相对密度为 1.1371 ($20/4^\circ\text{C}$)；微溶于水，溶于乙醇、乙醚等；水溶液呈酸性；蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸下限 7.3% (体积)；具有不愉快气味。



硝基甲烷可发生互变异构：

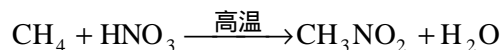


它与碱作用可生成盐；容易与醛酮类化合物起缩合反应，生成硝基醇或硝基烯烃，例如：

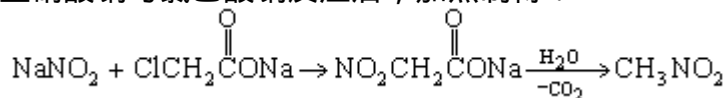


硝基甲烷的钠盐经干燥、加热则爆炸。

工业上由甲烷气相硝化制取：



也可由亚硝酸钠与氯乙酸钠反应后，加热制得：



硝基甲烷有较大的极性，能与许多有机化合物互溶，是一种良好的溶剂。还可用作火箭的液体燃料。强力冲击或雷管引爆都可导致硝基甲烷爆炸，因此硝基甲烷不宜用槽车运输。此外，应避免硝基甲烷直接与碱金属作用。硝基甲烷有毒，对人有刺激作用，使用时应注意。

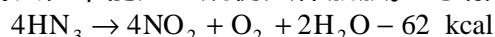
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

硝酸

(nitric acid) 化学式 HNO_3 。无色透明油状液体，重要的工业三酸之一，也是实验室常用的试剂。

物理性质纯硝酸熔点 -42 ，沸点 83 ，相对密度 1.5027 ；受光照会缓慢分解变黄。市售硝酸的浓度为 15M ，含 HNO_3 $68 \sim 70\%$ ，密度 1.42 克/厘米³，能与水任意混合。溶解过量二氧化氮（含 NH_3 $86 \sim 97.5\%$ 以上）的浓硝酸呈棕黄色，在空气中猛烈发烟并吸收水分，称发烟硝酸。

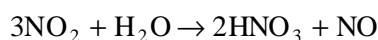
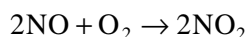
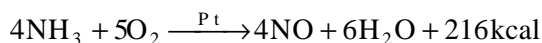
化学性质 浓硝酸有强氧化性，能将一般金属（除金、铂外）氧化成氧化物或硝酸盐，将单质磷氧化成磷酸，单质硫氧化成硫酸，将有机物或碳氧化成二氧化碳。有强腐蚀性，能严重烧伤人体肌肤。纯硝酸在沸点时发生分解：



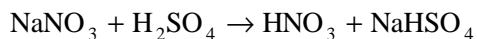
硝酸一般可还原成 NO ，浓硝酸常可还原成 NO_2 ，活泼金属可将稀硝酸还原成铵盐。

硝酸是强酸，在水溶液中完全电离成 H^+ 和硝酸根离子，但由于其氧化性，不能用金属从稀硝酸中置换氢。

制法 主要是氨的催化氧化：



溶解时产生的 NO 可再经氧化变成硝酸，反应生成的 $50 \sim 70\%$ 的硝酸经硫酸脱水、蒸馏即可得 $90 \sim 100\%$ 的浓硝酸。硝酸盐与浓硫酸反应，是实验室制备少量硝酸的一种方法：



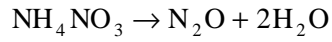
硝酸可从反应物中馏出。

应用 硝酸与氨水中和，形成无色晶状的硝酸铵，含氮 $34 \sim 35\%$ ，比一般氮肥高出约一倍。硝酸能使甘油和甲苯硝化，生成易爆的硝化甘油和三硝基甲苯，是应用广泛的炸药。纤维素硝化可制硝化纤维。

(臧弢石)

硝酸铵

(ammonium nitrate) 化学式 NH_4NO_3 。无色斜方或单斜晶体；熔点 169.6 ，密度 1.725 克/厘米³ (25) ；极易溶于水，溶解时因吸收大量热能而使温度降低。大量硝酸铵在撞击或在封闭的体系中加热时，即剧烈分解而发生爆炸：



储运时须注意。硝酸铵由硝酸与氢氧化铵作用制得；可用于制造炸药或提高其他炸药的爆炸速度。硝酸铵含氮量为 34 ~ 35% ，是化肥中最通常的含氮组分；还可用于制造烟火、冷冻剂等。

(臧弢石)

硝酸钡

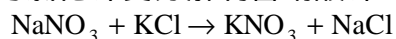
(barium nitrate) 又称钡硝石。化学式 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。无色晶体；熔点 592 ，相对密度 3.24 (23)；可溶于水；有毒。工业上可用硝酸钠加入氯化钡或硫化钡溶液中制取硝酸钡。硝酸钡可用于制作绿色烟火、信号弹和信号灯。

(陈敬堂 宋德瑛)

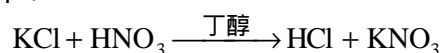
硝酸钾

(potassium nitrate) 化学式 KNO_3 。无色透明的三方晶体；熔点 334 ，密度 2.109 克/厘米³ (16)；400 开始分解。硝酸钾易溶于水，溶解度随温度升高而迅速增大，每 100 克水 0 时可溶解 13.30 克，100 时溶解 247 克。硝酸钾为强氧化剂，遇有机物易引起燃烧和爆炸。

工业上多用硝酸钠与氯化钾复分解制备硝酸钾：



也可用氯化钾的饱和溶液与过量的浓硝酸混合，再加入三倍于反应混合物的丁醇来制备高纯硝酸钾：

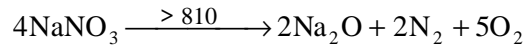
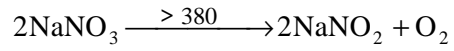


硝酸钾可做钾肥，用于烟草等作物；也可制焰火和黑色火药。

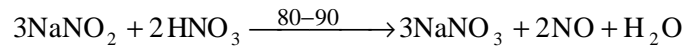
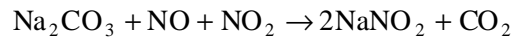
(刘翊纶)

硝酸钠

(sodium nitrate) 化学式 NaNO_3 。无色透明的三方晶体；熔点 306.8 ，相对密度 2.261 。天然产的硝酸钠矿石称钠硝石或智利硝石。硝酸钠易潮解，特别是含有微量氯化钠时更易潮解。它易溶于水， 0 时在 100 克水中可溶解 73 克。在 380 时开始分解：



工业上用碳酸钠或氢氧化钠溶液吸收硝酸生产中的含硝尾气制取硝酸钠：



硝酸钠主要用于肥料、炸药和玻璃等工业，也可用作盐浴和传热介质。

(刘翊纶)

硝酸铅

(lead nitrate) 化学式 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。无色的立方或单斜晶体；密度 4.53 克/厘米³ (20)；易溶于水，溶解度为 56 克/100 克水 (20)，在浓硝酸中溶解度很小。硝酸铅热稳定性较差，加热到 470 时开始分解，生成一氧化铅和二氧化氮，并放出氧气。硝酸铅在水溶液中几乎不发生水解作用。将金属铅溶解在中等浓度硝酸或稀硝酸中，进行蒸发、浓缩和结晶，即得硝酸铅。它是制备其他铅盐的原料，也是实验室中常用的可溶性铅盐。

(龚毅生)

硝酸铈

(cerous nitrate) 铈的硝酸盐。化学式 $\text{Ce}(\text{ON}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。白色晶体，工业品呈微红色；在湿空气中易潮解；溶于水和乙醇；150 时失去 3 分子结晶水，200 时分解成二氧化铈 CeO_2 。硝酸铈由氢氧化铈溶解于硝酸制得。用于制汽灯纱罩和光学玻璃，还用于电真空、原子能等工业。

(臧弢石)

硝酸锶

(strontium nitrate) 锶的硝酸盐。化学式 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 。白色晶体；熔点 570 ，相对密度 2.986；溶于水，其溶解度随温度升高而显著增大。将碳酸锶与硝酸作用并在 20 时结晶，即得 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，经脱水干燥得无水硝酸锶。硝酸锶用于红色烟火和铁路照明灯，是曳光弹的材料之一。

(陈敬堂 宋德瑛)

硝酸钍

(thorium nitrate) 钍的硝酸盐。化学式 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。无色晶体，工业品为白色；约含二氧化钍 48~50%；有吸湿性，易溶于水和有机溶剂。无水物在 500 分解为二氧化钍。硝酸钍可由硫酸法或烧碱法分解独居石制得。大量用于制作汽灯纱罩，也用于制二氧化钍和金属钍，还用于化学合成、电真空、耐火材料等方面。

(臧弢石)

硝酸盐

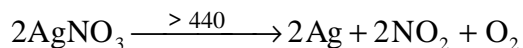
(nitrates) 硝酸的盐类，含有硝酸根 NO_3^- ，为离子型化合物。大多数的硝酸盐是无色的，几乎所有的硝酸盐均易溶于水。硝酸盐在常温下一般都很稳定，在高温下由于发生分解而表现出强氧化性。其热分解有三种情况：

碱金属和碱土金属硝酸盐分解为亚硝酸盐和氧； 电位序在铜以后的金属的硝酸盐分解为金属单质、二氧化氮和氧； 其余大部分金属的硝酸盐分解为金属的氧化物、二氧化氮和氧。硝酸盐热分解时，遇有机物就会燃烧甚至爆炸。硝酸盐通常由硝酸作用于相应的金属或金属氧化物而制得。硝酸盐所含氮易被植物吸收，因此大量用作肥料。

(碱矽石)

硝酸银

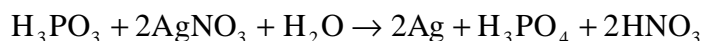
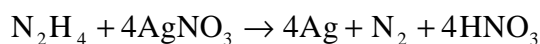
(silver nitrate) 化学式 AgNO_3 。无色透明斜方晶体，熔点 212 ，相对密度 4.352；444 时分解；易溶于水，0 时溶解度为 122 克/100 克水，20 时增至 222 克，100 时 952 克。它是银的最重要化合物。在有机物存在下，见光变灰色或灰黑色。加热分解：



硝酸银能与一系列试剂发生沉淀反应或配位反应（见配位化合物）。例如，与硫化氢反应，形成黑色的硫化银 Ag_2S 沉淀；与铬酸钾反应，形成红棕色的铬酸银 Ag_2CrO_4 沉淀；与磷酸氢二钠反应，形成黄色磷酸银 Ag_3PO_4 沉淀；与卤素离子反应，形成卤化银 AgX 沉淀。还能与碱作用，形成棕黑色氧化银 Ag_2O 沉淀；与草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用，形成白色草酸银 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀等。硝酸银能与 NH_3 、 CN^- 、 SCN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等反应，形成各种配离子，

如： $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 等。

硝酸银是一个中强氧化剂，它可被许多中强或强还原剂还原成单质银。例如，肼 N_2H_4 和亚磷酸等都可以将 Ag^+ 还原成金属银：



将银溶于稀硝酸中，经蒸发即得硝酸银晶体。如果银中含铜，可利用 AgNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 分解温度的差异，在 300 加热分解固体，此时 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 分解，而 AgNO_3 不分解，经溶解、重结晶，便得纯硝酸银。

硝酸银的氨水溶液能被有机还原剂醛、糖还原。因此它是检定醛、糖的试剂。它也是制备银镜的原料，在制镜工业上特别重要；还可在医药上用作消毒剂和腐蚀剂。用它制成的卤化银，是重要的感光材料。

硝酸银有一定毒性，进入体内对胃肠产生严重腐蚀，成年人致死量约 10 克左右。硝酸银应贮于棕色瓶内。

(蒋安仁)

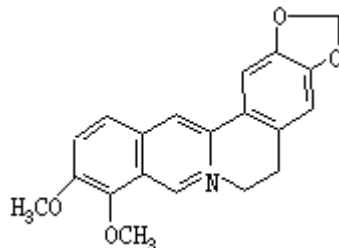
硝酸铀酰

(uranyl nitrate) 又称硝酸双氧铀。化学式 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。柠檬黄色的斜方晶体，发绿色荧光；熔点 60.2°C ，沸点 118°C ，密度 2.807 克/厘米^3 (18°C)；在潮湿空气中潮解，在干燥空气中风化；溶于水，溶解度为无水盐 127 克/100 克水 (21°C)，也溶于乙醇、乙醚和丙酮，不溶于苯、甲苯。在 250°C 分解为三氧化铀 UO_3 ，超过 500°C 又变成 U_3O_8 。硝酸铀酰与碱金属硝酸盐生成 $\text{M}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ 型复盐。硝酸铀酰由硝酸与二氧化铀 UO_2 作用制得。由硝酸铀酰制得的铀黄，可作颜料，用于制作荧光黄的瓷釉和玻璃。硝酸铀酰还可用于化学分析和医疗等方面。

(碱矽石)

小檗碱

(berberine) 又称黄连素。一种常见的异喹啉生物碱，分子式 $[C_{20}H_{18}NO_4]^+$ 。它存在于小檗科等四个科十个属的许多植物中。1826 年 M.-E. 夏瓦利埃和 G. 佩尔坦从 *Xanthoxylon clava* 树皮中首次获得。



小檗碱为一种季铵生物碱。从乙醚中可析出黄色针状晶体；熔点 145 °C；溶于水，难溶于苯、乙醚和氯仿。其盐类在水中的溶解度都比较小，例如盐酸盐为 1 : 500，硫酸盐为 1 : 30。小檗碱从水或稀酒精中析出的晶体带有 5.5 分子结晶水；若从氯仿、丙酮或苯中结晶，也带有相应的结晶溶剂分子。小檗碱的盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐等均为黄色结晶，这是由于它是具有共轭双键的季铵衍生物的缘故。如将小檗碱还原成四氢小檗碱，则失去了原有共轭状态的季铵盐的结构部分，即变成无色。小檗碱用不同的碱处理，可得到季铵式、醛式和醇式等三种不同形式的小檗碱，其中以季铵式最稳定。

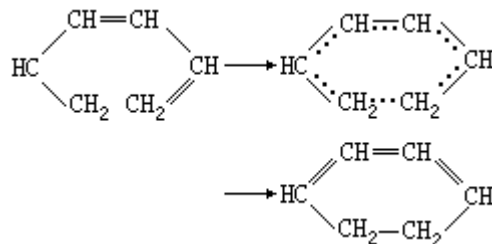
小檗碱对溶血性链球菌，金黄色葡萄球菌，淋球菌和弗氏、志贺氏痢疾杆菌等均有抗菌作用，并有增强白血球吞噬作用，对结核杆菌、鼠疫菌也有不同程度的抑制作用，对大鼠的阿米巴菌也有抑制效用。小檗碱在动物身上有抗箭毒作用，并具有末梢性的降压及解热作用。小檗碱的盐酸盐（俗称盐酸黄连素）已广泛用于治疗胃肠炎、细菌性痢疾等，对肺结核、猩红热、急性扁桃腺炎和呼吸道感染也有一定疗效。中医常用黄连、黄柏、三颗针及十大功劳等作清热解毒药物，其中主要有效成分即小檗碱。

(朱元龙)

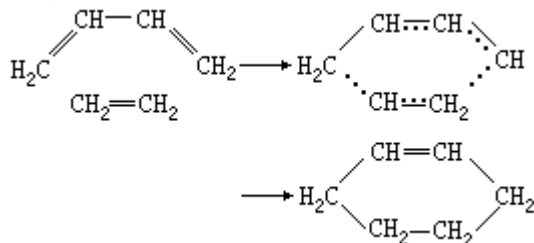
协同反应

(concerted reaction) 又称一步反应。在该反应中，反应物分子彼此靠近并连续转化为产物分子，没有稳定中间体生成或其他反应物分子的干扰。协同反应遵守分子轨道对称守恒原理，即在此反应过程中反应物和产物的轨道对称性是守恒的。周环反应是一类重要的协同反应，在这样的反应过程中反应分子相互作用，形成环状体系的过渡态，逐渐转化为产物，例如电环化反应、环加成反应、迁移反应等。

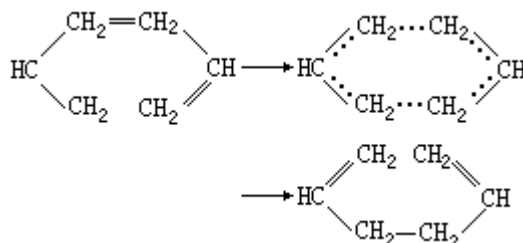
己三烯的电环化反应：



狄尔斯-司尔德环加成反应：



克莱森-科普σ迁移型的重排反应：



参考书目

R. B. 伍德沃德、R. 霍夫曼著，王志中等译：《轨道对称性守恒》，科学出版社，北京，1978。（R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1970.）

（赵学庄）

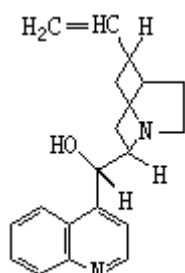
谢苗诺夫，H.H.

(1896~1986) 苏联物理化学家。1896年3月3日生于萨拉托夫，1986年逝世。1917年毕业于彼得堡大学数理系并留校工作。1920~1931年，在物理技术研究所工作，1928年兼列宁格勒工学院教授。1931年创建苏联科学院化学物理研究所并任所长。1944年该所迁莫斯科后仍任所长。谢苗诺夫曾任莫斯科大学教授。1929年当选为苏联科学院通讯院士，1932年当选为院士。谢苗诺夫的重大贡献是发展了链反应理论。1926年谢苗诺夫首先用磷蒸气的氧化实验证明热化学反应也是链反应，将链反应的概念由光化学反应推广到广阔的热化学反应领域。同年，他发现了支链反应。谢苗诺夫和同事们用定量的方法研究了在不同的氧的压力（浓度）下磷的氧化反应。他们发现，当氧的压力小时，进入容器中的氧不会使磷蒸气马上发生磷光，而只是达到一定的临界压力时才能使之发光；超过临界压力时，反应迅速进行，直到磷蒸气燃烧起来。他提出支链反应理论来解释上述反应，即开始时形成带有不饱和和价键的自由基，然后产生一系列文化反应的链。由于活化粒子容易碰到容器内壁而断链的可能性极大，氧气压力高于临界压力时，活化粒子随支链反应而成倍增加，结果反应速率出现几何式的增长。支链反应经过各种氧化反应（爆鸣气的燃烧，磷化氢的氧化）的验证，都获得圆满成功。谢苗诺夫预言，除了存在有燃烧反应的压力下限外，还应该反应的有压力上限。超过这一界限，不能发生自燃现象（火花或爆炸），而只能是缓慢氧化过程。此预言已为实践证实。

谢苗诺夫还发现了多分子吸附层和薄膜中的离子型多相催化；并发展了有关多相催化中自由价作用的概念。谢苗诺夫因研究化学动力学，与C.N.欣谢尔伍德共获1956年诺贝尔化学奖。他还曾获列宁勋章。著有《链反应》和《化学动力学和反应能力的若干问题》等书。

（郭保章）

辛可宁

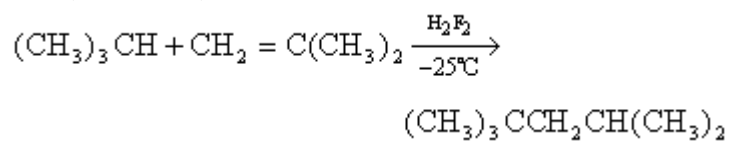


(cinchonine) 一种喹啉型生物碱，分子式 $C_{19}H_{22}N_2O$ 。它存在于茜草科金鸡纳属植物中。1820年 P.-J.佩尔蒂埃等首先分离出来。辛可宁为无色针状或棱状结晶；熔点265 (220 开始升华)，比旋光度 $[\alpha]_D^{17} + 229^\circ$ (乙醇)；每克能溶于60毫升乙醇、25毫升沸水、110毫升氯仿或500毫升乙醚中，几乎不溶于冷水；半数致死量为152毫克/千克。

辛可宁的盐酸盐在275左右分解，易溶于水或乙醇，略溶于氯仿，难溶于乙醚；其硫酸盐熔点206~207，易溶于水或乙醇，略溶于氯仿，难溶于乙醚。辛可尼丁为辛可宁的差向异构体，熔点210， $[\alpha]_D^{20} - 109.2^\circ$ (乙醇)，半数致死量为206毫克/千克。辛可宁和辛可尼丁均有抗疟作用。
(陈仲良)

辛烷

(octane) 一种烷烃，分子式 C_8H_{18} 。有 18 种异构体。其中异辛烷（即 2, 2, 4-三甲基戊烷）为无色液体；熔点 -107.4 ，沸点 99.2 ，相对密度 0.6919 (20/4)。异辛烷是测定汽油抗爆性能的标准物质（见辛烷值）。异辛烷由异丁烷与异丁烯在无水氟化氢存在下反应制得：



(胡宏纹)

辛烷值

(octane number) 汽油蒸气和空气的混合物在发动机汽缸内压缩后点火燃烧时抗爆性能的量度单位。测定辛烷值的标准物质是异辛烷(2, 2, 4-三甲基戊烷)和庚烷, 其辛烷值分别规定为 100 和 0。汽油样品在单缸发动机内, 在规定的测试条件下, 其抗爆性能如相当于某一组成的异辛烷-庚烷混合物, 则样品的辛烷值等于标准燃料中异辛烷的体积百分数。抗爆性能好的汽油辛烷值高。在汽油中加入四乙铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 可改善抗爆性能。辛烷值大于 100 的汽油, 可采用异辛烷加四乙铅作标准物质进行比较。如汽油的抗爆性能相当于加有 1.5 毫升四乙铅的异辛烷, 则其辛烷值为: $100+1.5=101.5$ 。烃的辛烷值与其结构有关, 苯及其同系物的辛烷值高于支链烷烃, 支链烷烃又高于直链烷烃。

(胡宏纹)

欣谢尔伍德，C.N.

(Cyril Norman Hinshelwood 1897 ~ 1967) 英国化学家。1897年6月19日生于伦敦，1967年10月9日卒于伦敦。曾入牛津大学巴利奥尔学院学习，1914年因战事中断学习。1916~1918年在皇家兵工厂炸药车间工作。1919年回原校复学。1920年毕业后留校工作。1921~1937年，到牛津大学三一学院工作。1937~1946年，任牛津大学化学教授。退休后任伦敦帝国理工学院高级研究员。1929年当选为英国皇家学会会员；1955~1960年任会长。欣谢尔伍德主要从事化学动力学方面的研究。他在兵工厂时就通过调节气体产物的发生测量了固体火药分解的慢速率。在巴利奥尔学院期间，研究了在有催化剂和没有催化剂存在的条件下固体物质的分解，后来又研究了均相气体的反应。1930年又研究了氢气和氧气混合生成水的反应，发现当氢和氧的混合气体压力小时不发生反应，只是达到一定的临界压力时才能反应，超过临界压力时反应迅速进行，直到爆炸。欣谢尔伍德得出结论：上述火药分解和氢氧生成水等反应是按照链反应机理进行的。气体压力小时，活化粒子碰到容器内壁而失去活化能以致链断裂的可能性极大，所以反应进行很慢；在气体压力高于临界压力时，活化粒子大量形成并成倍增加，结果反应速率也出现几何式的增长。他还发现，细菌的繁殖也属于链反应或支链反应。欣谢尔伍德因研究化学反应动力学的贡献而与H.H.谢苗诺夫共获1956年诺贝尔化学奖。著有《气相化学反应动力学》(第4版，1946)。

(郭保章)

锌

(zinc) 一种化学元素，化学符号 Zn，原子序数 30，原子量 65.39，属周期系 B 族。

发现 13 世纪印度最早冶炼出纯锌，15 世纪中国开始用锌铸币，16 世纪已能大规模生产。约在 1637 年（中国明代），宋应星著《天工开物》中记载了用炉甘石（主要含碳酸锌）制“倭铅（即金属锌）”的方法：“每炉甘石十斤，装载入一泥罐内，封裹泥固，以渐研干，勿使见火拆裂。然后逐层用煤炭饼垫盛，其底铺薪，发火锻红，罐中炉甘石熔化成团，冷定毁罐取出，每十耗其二，即倭铅也。此物无铜收伏，入火即成烟飞去。以其似铅而性猛，故名之曰‘倭’云。”这是最早关于制取锌的描述。1740 年英国出现商品锌。

存在锌在地壳中的含量约为 0.005~0.02%，主要以闪锌矿 ZnS、红锌矿 ZnO、菱锌矿 ZnCO₃、硅锌矿 ZnSiO₄、锌铁尖晶石 (Zn, Fe, Mn)O·(Fe, Mn)₂O₃ 等形式存在，还常与方铅矿共生，称为铅锌矿。大多数食物中都含有锌，蛋白质中含锌最高，肉类含锌平均 30ppm，鲜牡蛎含锌大于 1000ppm，人体中平均含锌量约 2 克。已知锌有 15 种同位素，其中质量数为 64、66、67、68 和 70 的是稳定同位素。

物理性质 纯锌的新磨光表面呈蓝白色，有光泽，在潮湿空气中变成浅灰色；熔点 419.58，沸点 907，密度 7.14 克/厘米³，莫氏硬度 2.5（金刚石为 10）。纯锌有延展性，少量杂质会使它变脆。温度 0.9K 时，锌是电的超导体。纯锌无铁磁性。

化学性质 锌的电子构型为 (Ar)3d¹⁰4s²，氧化态+2。锌是较活泼的金属，锌粉在空气中能着火燃烧，产生蓝绿色火焰和氧化锌烟雾，纯锌不能或极慢地与稀酸反应。痕量硫酸铜的存在，或使锌表面与镍或铂等金属接触，能加快锌与酸的反应，放出氢气。锌与冷稀硝酸反应，产生二氧化氮。锌也能溶解在强碱性溶液中。锌具有两性，在中性和酸性溶液中，以水合离子 Zn(H₂O)₄²⁺ 存在；在碱性条件下，沉淀为氢氧化锌 Zn(OH)₂；在过量碱中，氢氧化锌溶解，形成配离子 Zn(OH)₄²⁻。锌离子在水溶液中形成的配离子，大多数配位数为 4，其配离子呈四面体；以螯合剂如乙二胺等为配体形成的配离子，其配位数为 6，呈八面体。

重要的锌化合物有：氯化锌、氧化锌、硫化锌、硫酸锌等。

制法 锌矿含锌低。可先用浮选法得到精矿，再焙烧成氧化锌，将氧化锌与焦炭混合加热至 1100，使锌蒸发，冷凝即得。也可用电解法制锌，将粗氧化锌溶解于稀硫酸中，用锌粉置换出镉、钴、镍、铜、银等杂质，再用硫酸锌作电解液，铅作阳极，铝作阴极，即可制得纯锌。

应用锌主要用于制造合金和做其他金属的保护层，还可用于干电池如碳-锌电池、锌-汞电池和碱性锌-锰电池等。锌是许多化学反应的催化剂和还原剂。放射性锌 65 在医学上用来了解锌的代谢过程，也用来测定锌合金的磨损率。

毒性锌中痕量的砷、铅、镉或铋有毒。镀锌槽产生的烟雾和氯化锌烟雾都有毒，内服大剂量的硫酸锌能导致器官损伤和死亡。

参考书目

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

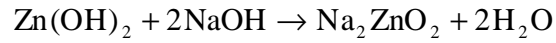
(谢高阳)

锌白

(zinc white) 氧化锌的俗称。

锌酸盐

(zincate) 锌酸根离子 ZnO_2^{2-} 的盐类。 ZnO_2^{2-} 也是四羟基锌配离子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的另一种表达形式。 锌酸盐溶液呈碱性。 常见的锌酸盐有锌酸钠、锌酸钾等，可由氢氧化锌溶解于过量碱中生成，例如：



或



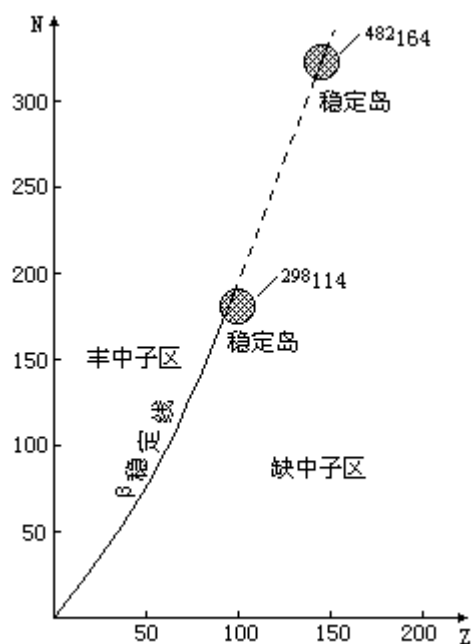
锌酸盐溶于水，可用作碱性镀锌的电解液。

(谢高阳)

新核素的合成

(synthesis of new nuclides) 利用粒子加速器、高通量反应堆、地下核爆炸及宇宙射线中的高能粒子，通过核反应合成迄今未知的核素的工作。到目前为止已经发现的核素有 2000 多种，理论预言还有约 4000 种尚未发现。

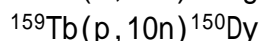
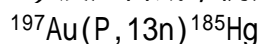
新核素的分布将核的中子数 N 对质子数 Z 作图，稳定核集中于一条窄长的带内。由于质子间的库仑能， N 随 Z 的增长而大大增加， $Z > 20$ 后， N 与 Z 的比值从稍大于 1 逐渐上升。通过该带的中心可以划一条对发射正负电子和俘获电子类型的衰变（衰变）来说稳定的线，称为稳定线。按理论上推算，未知的核素绝大部分分布在远离稳定线的区域；按理论计算推测，有一些超重核位于 $^{298}114$ 及 $^{482}164$ 附近的稳定岛上（见图）。

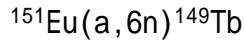


i 新核素的分布示意图

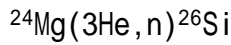
在缺中子一侧，远离稳定线区域的是极缺中子核素，已经发现其中有些是缓发质子的，即经 β^+ 衰变或轨道电子俘获后到达子核激发态再发射质子，如碳 9、氧 13、氦 17、镁 21、硅 25、硫 29 和氩 33 等；有些是缓发粒子的，如硼 8、氮 12、钠 20 和铝 24 等；有些是放射性的，如钷 148、镱 150、铈 151、铪 152、铪 153、铪 154 和镱 155 等；有些则可能是双质子放射性的，如铍 6、碳 8、氧 12、氦 16 和镁 19 等。在丰中子一侧远离稳定线区域的是极丰中子核素，已经发现其中有些是缓发中子的，如铍 12、碳 16、氮 17 等。在重核区，一些极缺中子核素（如镧 222 ~ 镧 225、钍 221 ~ 钍 224、铀 213 ~ 铀 222 等）能形成类似于天然放射系的衰变链；1983 ~ 1984 年，又证实重核还能以发射核子簇团（如碳 14、碳 12、氦 24 等）进行衰变，或称极不对称裂变的现象。研究这些新核素的性质对于核结构理论的发展是十分重要的，其中有些核素还可能具有实用价值。

新核素的合成 极缺中子的核素的合成方法有两种：用中能质子或粒子通过 (p, xn) 或 (α, xn) 反应合成，例如：

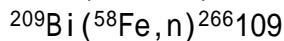
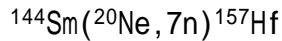
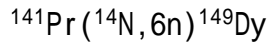
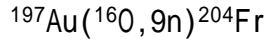




缺中子的轻核的合成中，用中子较少的 ^3H 核作轰击粒子也比较有效，例如：



通过重离子核反应合成，例如：



合成极丰中子的核素有两种方法：利用高通量反应堆或地下核爆炸的高注量率的中子，通过多重 (n, \quad) 反应合成，目前高通量反应堆的中子注量率可达 5×10^{15} 厘米⁻²·秒⁻¹，一年间的中子注量为 0.13 摩/厘米²；热核爆炸在小于 1 微秒的时间内可造成 2 ~ 45 摩/厘米² 的中子注量。在这样高的中子注量率下，被照射的靶核可连续俘获多个中子，生成极丰中子的核素。例如铀 238 在热核爆炸时可连续俘获 17 个中子，生成铀 255。高能裂变，重核的中质比 (N/Z) 较高，高能裂变产物有些是丰中子的。例如比稳定同位素铯 159 多 5 个中子的放射性同位素铯 164，可通过重核的高能裂变获得。

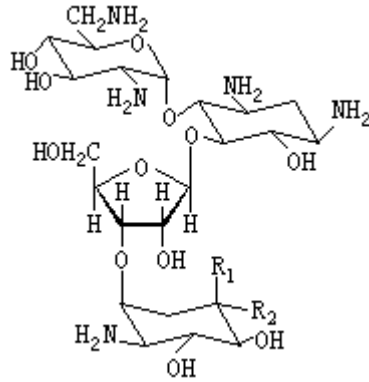
如果 $^{298}\text{114}$ 和 $^{482}\text{164}$ 核存在的话，它们的中质比分别为 1.61 和 1.94。通过普通核反应不可能制备这些核素。人们设想用重核融合-裂变反应制备，但迄今尚未实验成功。

新核素的合成需要从多方面的实验加以证实。半衰期较长的核素可以用放射化学方法分离。半衰期短的核素常采用反冲法通过高速传动带或惰性气体流载带出来进行分析。其本身的化学性质、特征 X 射线的能量、子体的原子序数和质量数，以及与母体的时间相关关系 (即生长-衰变关系) 均可用于未知核素的鉴定。

(王祥云)

新霉素

(neomycin) 一种抗生素，与链霉素、卡那霉素、庆大霉素同属于氨基糖苷类抗生素。它由弗氏链霉菌产生；对革兰氏阳性和阴性菌皆有效，产品主要为新霉素 B 和 C 的混合物。新霉素与卡那霉素有完全交叉抗药性，与链霉素有部分交叉抗药性；与同类抗生素类似，具有肾毒性和内耳毒性，它对内耳的伤害，往往是不可逆转的。现在这种抗生素实际已不再使用。



新霉素 B R₁=CH₂NH₂

R₂=H

C R₁=H

R₂=CH₂NH₂

(邢其毅 戴乾圜)

邢其毅

(1911~)中国有机化学家。原籍贵州省贵筑县(今贵阳市)。1911年11月24日生于直隶省天津县(今天津市)。1933年在北京辅仁大学化学系毕业后赴美留学。1936年获美国伊利诺伊大学博士学位,同年赴德国慕尼黑大学进行博士后研究。1937年回国后,任中央研究院化学研究所研究员。抗日战争时期任华中军医大学化学教授。1946年任北京大学化学系和农业化学系教授,并兼任北平研究院化学研究所研究员。中华人民共和国成立后,任北京大学化学系教授兼有机化学教研室主任,并历任中国化学会理事、《化学学报》编委。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。

邢其毅多年从事有机化学的教学和科研工作。早年在美国完成了有关联苯立体化学的博士论文。在德国完成了芦竹碱结构和合成方面的工作。回国后研究出一种操作简便的测定不饱和脂肪酸结构的方法,已被国外一些有机化学教科书中采用。还与人合作,分离出一种新的生物碱,命名为防己诺林碱。中华人民共和国成立后,从事“普林斯反应”的研究而得出合成氯霉素的新方法,获1978年全国科学大会奖。所参加的合成牛胰岛素(世界上第一个人工全合成蛋白质)的工作,于1982年获国家自然科学一等奖。近年来从事多肽、花果香味和立体化学的研究。已发表论文60余篇。著有《有机化学》(上、下册,1957、1958)、《基础有机化学简明教材》(1965)和《基础有机化学》(上、下册,1980、1984)。

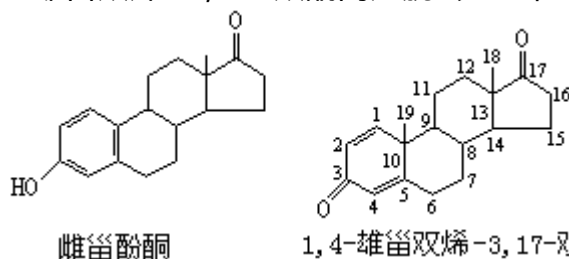
(王治浩)

性激素

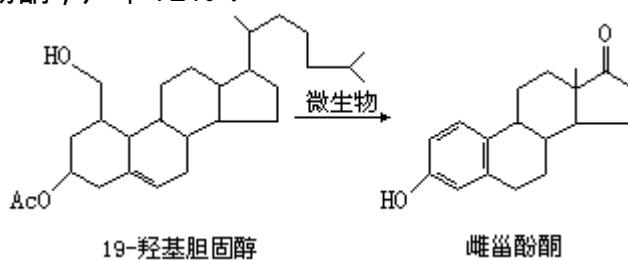
(sex hormones) 生殖器官产生的一类内分泌素，主要为甾体性激素，可调节或促进男女性生理若干特征的形成和性器官的发育。性激素可分雌性激素和雄性激素两类。

雌性激素 产于卵巢中，分动春性激素和黄体激素。

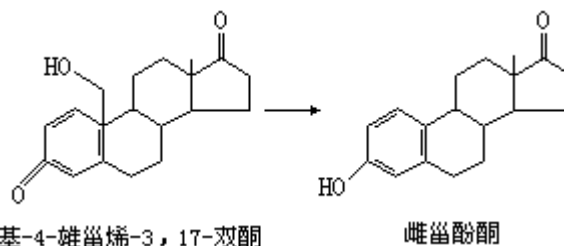
动春性激素 主要为雌甾酚酮、雌甾酚醇和雌三醇。另外还有非甾体动春性激素。雌甾酚酮，为一种甾体动春性激素。最初从孕妇尿中提出，工业上是从一种雄马尿中提制，不过从尿中提制困难甚多，不易大量提得。雌甾酚酮可从 1, 4-雄甾双烯-3, 17-双酮高温脱去 19-甲



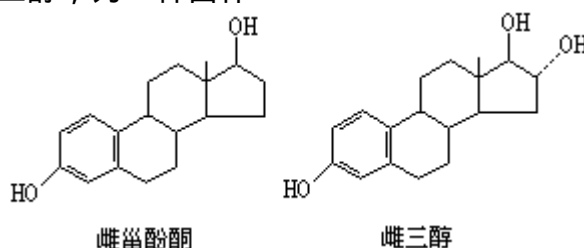
基而合成。此法的缺点是产率低 (15 ~ 20%)，不易得纯品。现在工业上几乎都用微生物的转化法生产雌甾酚酮。由 19-羟基胆固醇用微生物 CSD-10 一步转化成雌甾酚酮，产率 72%：



另一个合成方法是将 19-羟基-4-雄甾烯-3, 17-双酮用节杆菌转化得到雌甾酚酮，产率为 90%，产物中少量的雌甾酚醇可用重结晶除去：

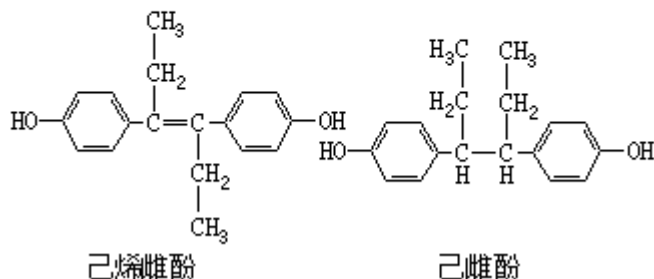
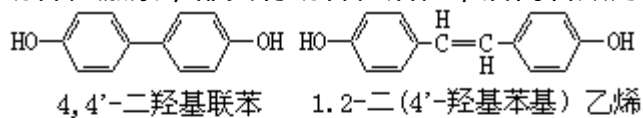


雌甾酚醇，为一种甾体动春性激素。最初从雌甾酚酮还原制得，后从孕妇尿中提出。雌三醇，为一种甾体

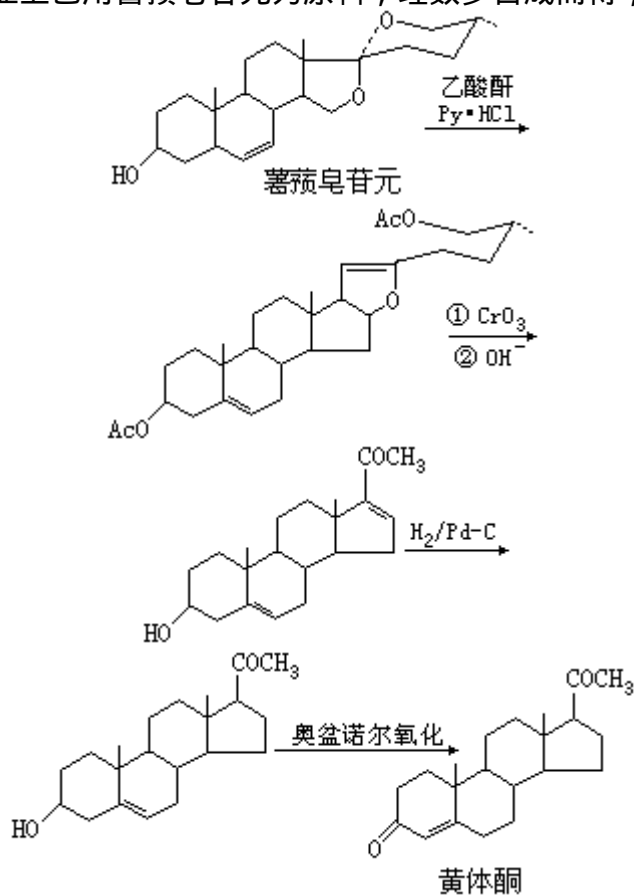


动春性激素。动春性酸，又称道益氏酸。为一种非甾体动春性激素。可从雌甾酚酮或雌甾酚醇用碱熔融而得。动春性酸的生理作用比雌甾酚酮大数倍。

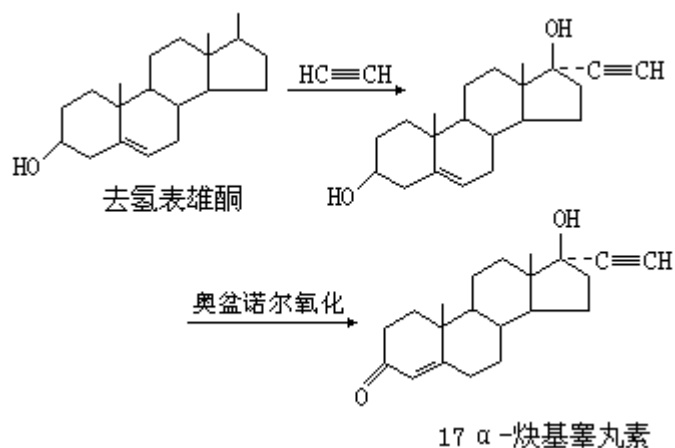
此外，4,4'-二羟基联苯、1,2-二(4-羟基苯基)乙烯、己烯雌酚和己雌酚也都是非甾体动春性激素，都具有动春性活性，后两者效力更强。



黄体激素 又称保孕素。主要为黄体酮，还有一些与黄体酮类似的化合物。 黄体酮，可从动物的黄体中提出，但可以得到的数量甚微，提纯又较困难。现在工业上已用薯蓣皂苷元为原料，经数步合成而得，其反应式如下：

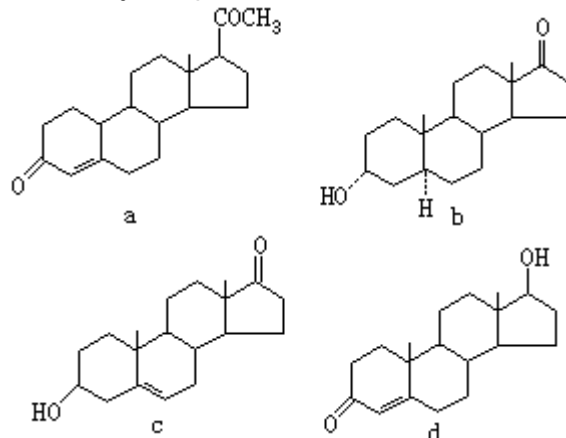


大豆固醇也可用作合成黄体酮的原料。 17 β -炔基睾丸素，其效力比黄体酮高 10 余倍，并能口服。可由去氢表雄酮合成：



19-失碳黄体酮，即 C_{10} 上无甲基的化合物，其效力比黄体酮大 4~8 倍（见结构式 a）。

雄性激素 雄性激素可控制雄性生殖器官的发育和第二性征。它们是雄甾酮、去氢表雄酮和睾酮。其中

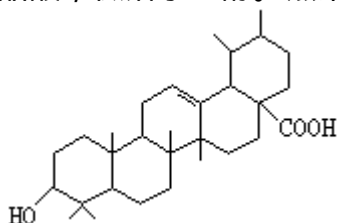


以睾酮的活性最高。雄甾酮，从雄性动物尿中分离得到（b）。去氢表雄酮，也从雄性动物尿中获得。去氢表雄酮可从胆甾醇或薯蓣皂苷元经化学或微生物转化获得，现已工业生产（c）。睾酮，从睾丸组织分离得到。工业上以 4-雄甾烯-3, 17-双酮为原料，用 LiAlH_4 还原成双羟基化合物，再用 MnO_2 氧化，产率 90%（d）。

（周维善）

熊果酸

(ursolic acid) 分子式 $C_{30}H_{48}O_2$ 一种萜，属 β -树脂醇型三萜类化合物。熊果酸在自然界广泛存在，存在于熊果和 *Vaccinium macrocarpon* Ait 等果实提取物中。在多种水果如苹果、梨等皮的蜡质中也含有它。熊果酸从绝对乙醇中结晶时形成发光的棱柱体；熔点 284° ，比旋光度 $[\alpha]_D^{21} + 72.4^\circ$ (甲醇)；不溶于水，溶于冰醋酸，微溶于乙醇。熊果酸可用作食物的乳化剂。



(刘铸晋 陆仁荣)

休克尔, E.

(Erich Armand Arthur Joseph Hückel 1896~) 联邦德国物理化学家。1896年8月9日生于柏林夏洛腾堡。1914年入格丁根大学攻读物理。曾中断学习,在格丁根大学应用力学研究所研究空气动力学。1918年重新攻读数学和物理,1921年在P.德拜的指导下获博士学位。他在格丁根大学工作两年,曾任物理学家M.玻恩的助手。1922年在苏黎世工业大学再度与德拜合作,任讲师。1930年在斯图加特工业大学任教。1937年任马尔堡大学理论物理学教授。休克尔主要从事结构化学和电化学方面的研究。他1923年和德拜一起提出强电解质溶液理论,推导出强电解质当量电导的数学表达式。1931年提出了一种分子轨道的近似算法(休克尔分子轨道法),主要用于π电子体系。他在30年代还对芳香烃的电子特性在理论上作出了解释,并总结出:环状共轭多烯化合物中π电子数符合 $4n+2$ (n 为1,2或3)者,具有芳香性。

(郭保章)

休克尔分子轨道法

(Hückel molecular orbital method) 用简化的近似分子轨道模型处理共轭分子中的 π 电子的方法, 1931 年由 E. 休克尔提出, 简称 HMO。这是一种最简单的分子轨道理论, 在有机化学中应用得相当广泛。在有机化合物中, 包含着一大类共轭和芳香烃分子, 它们的特点是参与共轭的原子都在一个分子平面上, 每个原子都有一个垂直于分子平面的 p 原子轨道, 在这个轨道上的电子称为 π 电子。p 原子轨道能量较高, 对于分子平面是反对称的。对这类分子, 可将它们的电子分为两类: 一类是 π 电子, 它们占据由这些 p 原子轨道组成的 π 型分子轨道; 另一类是 σ 电子, 占据其他原子轨道组成的分子轨道, 称为 σ 轨道, 它对于分子平面对称的。休克尔认为, π 电子和 σ 电子是相互独立的, π 电子是在原子核和 σ 电子所形成的分子骨架上运动, π 电子占据一系列的 π 分子轨道 ψ_i , 它们形式上满足单电子的薛定谔方程:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (1)$$

式中 H 是单 π 电子哈密顿算符; E_i 是分子轨道 ψ_i 的能量。把 π 分子轨道 ψ_i 写成所有参与共轭的 N 个 p 原子轨道的线性组合:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2)$$

式中 ϕ_{μ} 为第 μ 个共轭原子上的 p 轨道; $c_{\mu i}$ 为组合系数。把式(2)代入式(1), 利用变分法就可以得到分子轨道能量 E_j 所满足的久期方程:

$$|H_{\nu\mu} - E_j S_{\nu\mu}| = 0$$

左端代表一个 N 行 N 列的行列式, $H_{\nu\mu}$ 和 $S_{\nu\mu}$ 分别代表如下的矩阵元:

$$H_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | H | \phi_{\mu} \rangle$$

$$S_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle$$

休克尔进一步提出假定: 各个碳原子上 p 轨道的库仑积分都相同, 都等于 α , 相邻原子轨道间的交换积分都相等, 用 β 表示, 而非相邻原子轨道间的交换积分都等于零; 不同原子轨道间的重叠积分为零; 概括起来就是:

$$H_{\nu\mu} = \begin{cases} \alpha & (\nu = \mu), \\ \beta & (\text{原子}\nu\text{与}\mu\text{相邻}), \\ 0 & (\text{原子}\nu\text{与}\mu\text{不相邻}). \end{cases}$$

$$S_{\nu\mu} = \begin{cases} 1 & (\nu = \mu), \\ 0 & (\nu \neq \mu). \end{cases}$$

在这种近似下, 把 α 和 β 当作经验参数, 久期方程变得异常简单, 容易求解, 可以得到 N 个 π 分子轨道能量, 进而可以确定各个 π 分子轨道的组合系数。容易把上述近似推广到包含杂原子的共轭体系。在 HMO 方法中, 分子的 π 电子能量等于各个 π 电子所占据的 π 分子轨道能量的加和, 由此, 便可以讨论共轭分子的物理和化学性质的变化规律。HMO 方法形式简单, 图象清晰, 容易掌握, 应用广泛, 也是量子化学启蒙和演示的好方法, 连著名的分子轨道对称守恒原理起初也建立在 HMO 方法的基础上。

(江元生 杨忠志)

溴

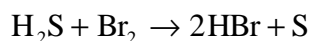
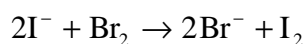
(bromine) 一种化学元素，化学符号 Br，原子序数 35，原子量 79.904，属周期系 A 族。

发现 1824 年法国 A.J. 巴拉尔将氯气通入盐湖的苦卤母液，它就变成棕红色，由于当时已经发现氯和碘，巴拉尔将红棕色物质误认为氯与碘的化合物，试图分解这种新物质，但没有成功，最后他断定这是一种与氯、碘相似的元素，与碘一样能被氯从化合物中取代出来。1826 年巴拉尔宣称发现了溴，命名为 muride，含义是“盐水”；后来，法国科学院委员会改名为 bromine，它来源于希腊文 bromos，原意为“臭味”。

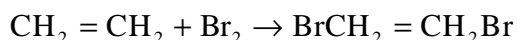
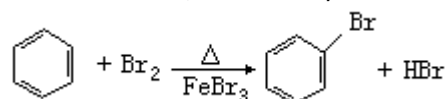
存在 在地壳中，溴的含量为 $2.5 \times 10^{-4}\%$ ，均以溴化物的形式存在。海水中平均含溴 65ppm。某些盐湖、温泉、盐井中也含有溴，自然界还有少量溴化银矿。天然的溴由两种稳定同位素组成，它们是溴 79 和溴 81。

物理性质 在常温、常压下，溴是唯一的液态非金属元素（参见彩图插页第 24 页）；有恶臭；熔点 -7.2°C ，沸点 58.78°C ，密度 3.119 克/厘米^3 （20 $^\circ\text{C}$ ）。气态溴为红棕色，液态溴为暗红色，固态溴几乎为黑色。溴在水中的溶解度较小，在非极性溶剂（如四氯化碳、二硫化碳）中的溶解度较大。

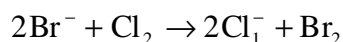
化学性质 溴的电子构型为 $(\text{Ar})3d^{10}4s^24p^5$ ，氧化态有 -1、+1、+3、+4、+5、+7。溴不如氯活泼，是中等强度的氧化剂；除个别贵金属外，溴能与所有的金属化合生成溴化物，也能与电负性比它小的非金属形成共价型（见共价键）溴化物，如 PBr_3 。如果溴与电负性比它大的非金属化合，则溴呈正氧化态，如 BrF_3 、 BrCl 。溴能分解水（见溴水），也能与一些具有还原性的无机物作用，如：



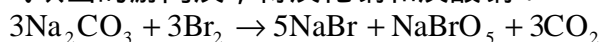
溴还与许多有机物发生取代反应或加成反应，如：



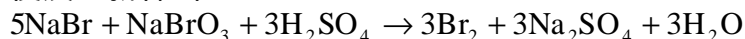
制法 生产溴的原料为海水、盐湖水或盐卤，将氯气通入 pH 为 3.5 的海水中即得溴：



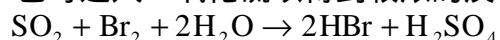
用碳酸钠吸收主气吹出的游离溴，得溴化钠和溴酸钠：



再经酸化，使溴重新释出：



然后用蒸馏法提纯。也可通入二氧化硫以得到较浓的溴化氢溶液：



然后通入氯气和水蒸气，从溶液中再次释出单质溴。

应用 单质溴主要用于制备无机和有机溴化物，也用于漂白和消毒。工业上用量最大的溴化物是二溴乙烯，它是抗爆汽油的重要组分。

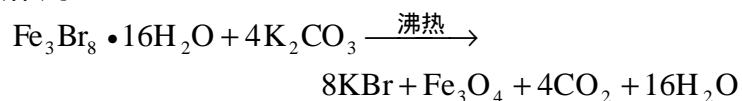
毒性 液态溴与皮肤接触会破坏组织，导致难以治愈的溃疡，它还能刺激

眼、鼻和气管的粘膜。

(姚凤仪)

溴化钾

(potassium bromide) 化学式 KBr。无色立方晶体；熔点为 734 ，沸点为 1435 ，密度为 2.75 克/厘米³ (25)；易溶于水， 100 克水中 0 时溶解 53.48 克， 100 时溶解 102 克。溴化钾应避光密封保存。溴化钾可用铁溴法制备。先让溴与铁屑反应生成 $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ，再与沸热的碳酸钾溶液作用：



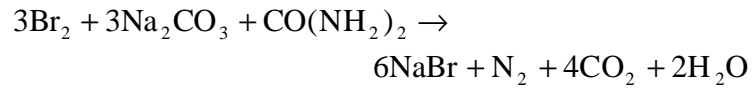
滤去 Fe_3O_4 ，经浓缩即得溴化钾。溴化钾可用作镇静剂，在摄影上用于制溴化银干板，还可制特种肥皂。

(刘翊纶)

溴化钠

(sodium bromide) 化学式 NaBr。无色立方晶体；熔点为 747 ，沸点 1390 ，密度 3.203 克/厘米³ (25)。溴化钠在 100 克水中的溶解度是：0 时 79.5 克，20 时 90.3 克，100 时 121 克。溴化钠应避光密封保存。

溴化钠常用尿素还原法制备：



溴化钠可用于制造感光胶片，也可作镇静剂和溴化剂。

(刘翊纶)

溴化氢

(hydrogen bromide) 化学式 HBr。有刺激性气味的无色气体；熔点—88.5℃，沸点—67℃，气体密度 3.5 克/升 (0℃)；在水中溶解度很大。溴化氢不太活泼，但还原性比氯化氢强。例如，浓硫酸能将溴化氢氧化为溴，但不能将氯化氢氧化成氯，因此，不能用浓硫酸与溴化钠反应制取溴化氢。当有少量潮气存在时，溴化氢比较活泼。

制法有：高温下溴与氢直接化合；溴化钾与浓磷酸反应；溴化磷水解。溴化氢在实验室里主要用来制备氢溴酸；工业上可做还原剂。

溴化氢的水溶液叫氢溴酸，在大气压下，它含 HBr 47%；126℃ 时沸腾而组成不变。氢溴酸是强酸，还原性比盐酸强，能缓慢地被空气中的氧所氧化。氢溴酸用于分析化学和有机合成中。

(姚凤仪)

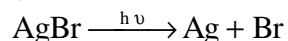
溴化物

(bromides) 溴和电负性比它小的元素的化合物。大多数金属溴化物(如溴化钾)是离子化合物；少数金属溴化物(如溴化铝)和非金属溴化物(如五溴化磷)都是共价化合物(见共价键)。溴化物多数易溶，但溴化银、溴化亚铜、溴化亚汞、溴化铅难溶。溴化银见光分解，可用于制造照相胶片。溴化物多可做镇静药物。

(姚凤仪)

溴化银

(silver bromide) 化学式 AgBr。淡黄色粉末；熔点 432 ，密度 6.473 克/厘米³ (25)；在高于 1300 时分解，见光易分解，开始变灰，最后变黑；不溶于水，微溶于氨水，溶于硫代硫酸钠、氰化钾或浓的溴化钾溶液中，分别形成稳定的配离子： $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、 AgBr_2^- 。将溴化钾加入到热的硝酸银溶液中，可得溴化银沉淀，所有操作应在暗室中进行，产品应储存在棕色玻璃瓶中。溴化银主要用于照相术。涂有一层含溴化银胶体粒子的照相底片受光的作用时，溴化银感光分解成银核：

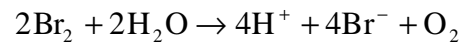
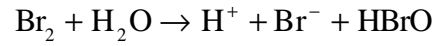


这一作用称溴化银的光解。

(蒋安仁)

溴水

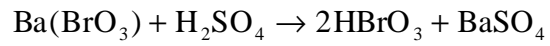
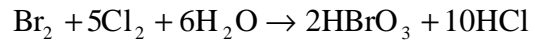
(bromine water) 溴的水溶液。20℃ 时溴在水中的溶解度是 3.38 克/100 克水。有溴化物存在时，溴的溶解度剧增。例如，在 359 克/升溴化钠溶液中，溴的溶解度达 641.6 克/升。溴水中还存在以下反应：



(姚凤仪)

溴酸

(bromic acid) 化学式 HBrO_3 。只存在于溶液中，最高浓度可达 50%，超过此浓度即迅速分解并发生爆炸。溴酸是强酸，其浓溶液显强氧化性。溴酸可用下法制备：



溴酸可用作氧化剂。

(姚凤仪)

徐光宪

(1920~) 中国物理化学家和无机化学家。1920年10月27日生于浙江省绍兴县。1944年毕业于上海交通大学化学系。1948年赴美留学，1951年获美国哥伦比亚大学博士学位。回国后，历任北京大学化学系教授兼无机化学教研室主任、技术物理系副主任，中国稀土学会副理事长，《中国科学》、《高等学校化学学报》、《无机化学》副主编，《分子科学学报》主编，《国际量子化学杂志》顾问编委。1981年当选为中国科学院化学部学部委员。1986年当选为中国化学会理事长。徐光宪多年从事量子化学、稀土化学、配位化学及萃取化学等方面的科研和教学工作，并注重自然辩证法和科学方法论的研究。关于原子价的新概念、原子簇化合物的“ $n \times c$ ”规则及稀土量子化学方面的研究，受到国内外学者的重视。关于稀土萃取的研究成果，获1978年全国科学大会奖。发表论文200余篇。著有《物质结构》(1959)、《物质结构简明教程》(1965)、《量子化学》(与黎乐民合著，上册，1980；中册，1985)。

(王治浩)

徐寿

(1818~1884) 中国近代化学的先驱者。江苏无锡人，字雪邨。生于清嘉庆二十三年(1818)，卒于光绪十年(1884)。鸦片战争后，西方近代科学陆续介绍到中国。徐寿青少年时期开始接触近代科学。咸丰五年(1855)徐寿在上海读到墨海书馆编译出版的《博物新编》一书，从中得到近代蒸汽机知识。

徐寿勤奋好学，在其次子徐建寅协助下，制成中国第一艘轮船。同治六年(1867)徐寿进入江南制造局，次年开始译书工作，所译第1部书为《汽机发轫》。后来主要翻译近代化学书籍，多与英国教士傅兰雅合作。据《清史稿》载，徐寿一生译书13种，其中以《化学原》影响最大，在化学元素译名及制定化学名词方面作出重要贡献。徐寿和傅兰雅等人在上海开办中国第一所培养科学技术人才的学校——格致书院，并编辑出版中国最早的一种科技期刊《格致汇编》。格致书院从创办到最后停办将近40年，不但培育了一些科技人才，传播了近代科技知识，而且对国内兴办近代科学教育起了很好的示范作用。《格致汇编》开始为月刊，后改为季刊。从创刊到停办历时16年，实际出版7年，介绍和传播了不少西方近代科技知识。徐寿不仅热心办刊，而且自己积极撰写文章。如《医学论》、《汽机命名说》和《考证律吕说》等。

(杨根)

徐僖

(1921~) 中国高分子化学家。1921年1月16日生于江苏省南京市。1944年在浙江大学化工系毕业,1948年获美国李海大学科学硕士学位。1953年任重庆塑料厂副厂长兼总工程师,后历任成都科技大学副校长、高分子材料系主任、高分子研究所所长以及中国化学会理事、中国石油化工学会副理事长、《高分子材料科学与工程》和《油田化学》期刊主编,还兼任上海交通大学、西安交通大学、华东化工学院和西南石油学院等校教授。

徐僖 1948年在美留学期间研制成功五倍子塑料。50年代初,创建了中国第一个塑料厂——重庆塑料厂和中国高校第一个塑料专业。长期从事高分子材料的研究和教学工作,在高分子复合材料的基础理论和应用方面进行了系统的研究,内容涉及力化学、流变学、油田化学、光化学和摩擦学等多个领域。他的研究成果“高分子固体润滑剂”和“金属冷挤压新工艺”获全国科学大会奖(1978)。发表论文80余篇。著有《五倍子塑料》(1954)和《高分子化学原理》(1960),译著有《聚合物降解过程化学》(1960)和《聚合物加工流变学》(1985)等。

(王治浩)

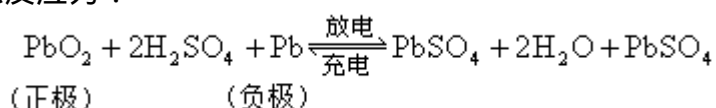
蓄电池

(storage battery) 一种放电后可充电再用的化学电源, 又称二次电池。蓄电池的一次放电容量决定于电池内部所含电极活性物质的当量数和利用率; 当电池放电后, 可通入与放电电流方向相反的直流电(称充电), 使放电后产物回复到放电前的状态, 从而可再次放电。对多数蓄电池, 这种反复充放电循环一般为几百次, 甚至可达几千次。充放电循环次数的多少, 主要决定于电极的可逆性以及隔膜和结构材料等在充放电循环过程中的稳定性。电极的可逆性除电化学可逆性外, 还包括化学的和物理的可逆性。

充电过程是将电能转变成化学能(反应活性物质)的过程, 因此蓄电池是一种储能装置。例如, 通信卫星在光照轨道期间, 固体结构的太阳能电池将太阳能转换成电能, 对卫星供电, 同时把一部分电能储存于蓄电池里(充电), 而当卫星处于阴影期间, 蓄电池放电, 将所储存的电能供卫星使用。

简史 蓄电池的发展已有一百多年的历史, 1859年 G. 普朗忒研制出第一只铅酸蓄电池, 1899年 W. 琼格纳获得了碱性镉|镍蓄电池专利, 1901年 T. A. 爱迪生获得了铁|镍蓄电池专利。这三种电池迄今仍是蓄电池的主要产品。第二次世界大战前夕, 研制出实际可用的锌|氧化银蓄电池, 其比能量比一般蓄电池高 3~4 倍。50 年代以来, 城市噪声和环境污染引起对汽车动力电池的极大兴趣, 军事上对机动性高、无热源、无噪声的大功率电源的要求, 促进了各种新型高能蓄电池研究的迅速发展。据统计, 目前发展中的蓄电池已有几十个品种。

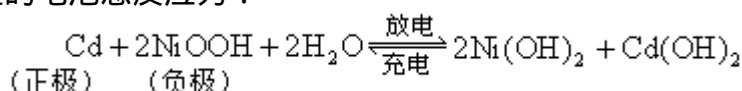
铅酸蓄电池 铅酸蓄电池(参见彩图插页第 56 页)的正极活性物质为二氧化铅, 负极活性物质为海绵铅, 电解液为硫酸的水溶液, 充放电过程的电池总反应为:



由于放电时消耗硫酸而生成水, 使硫酸变稀; 充电时相反, 使硫酸浓度提高。因此, 铅酸蓄电池可用测比重的方法来粗略估计电池的放电程度。

铅酸蓄电池的主要优点是价廉, 充放电循环可达 300~500 次以上。缺点是重量大, 比能量低, 每千克只有 20~30 瓦·时, 自放电大, 不适于过放电和放电状态下储存。它是迄今使用最广、产量最高的蓄电池, 大量用于汽车上, 甚至称它为汽车蓄电池。在过去 30 年中, 它的比能量提高了将近一倍, 出现了新型全密封的无需维护的汽车蓄电池以及小尺寸圆形全密封防漏铅酸蓄电池。当前研究的主要方向为提高比能量、循环寿命和使用期限, 如提高活性物质利用率, 降低板栅和容器重量, 防止活性材料的脱落和寻找耐腐蚀正极板栅等。

碱性蓄电池 镉|镍蓄电池 产量仅次于铅酸蓄电池, 负极活性物质为海绵状镉, 正极活性物质为 γ -羟基氧化镍, 电解液为氢氧化钾水溶液。充放电过程的电池总反应为:



正极反应机理比较复杂, 至今还有争论。镍的氧化物可吸附 OH^- 和水化, 反应式并不能准确描述充放电过程中电解液浓度的变化, 因此, 与铅酸电池不

同，不能用碱浓度的变化来估测电池的放电程度。

镉|镍蓄电池的主要优点是循环寿命长，一般可达 2000~4000 次循环，其中小型密封类型也在 500 次以上。它的使用期限长，通常达 10~15 年，甚至更长，是目前循环寿命和使用期最长的蓄电池品种。烧结式极板镉|镍蓄电池可连续大电流放电，低温性能好（均比铅酸蓄电池高约一倍），容易维护，耐过充电和过放电，不论在什么放电状态下均可长时间存放。采用过量镉以吸收充电后期正极产生的氧气，容易做到密封，是目前普遍采用与太阳能电池配套的通信卫星电源。小型密封圆筒式和扣式镉|镍蓄电池广泛使用于要求较大电流下连续工作的便携式电子设备。

镉|镍蓄电池的缺点为价格高，需要较贵的镍和镉，比能量不高（每千克电池只有 30 瓦·时左右）。它是非全密封电池，碱液容易吸收空气中的二氧化碳，即使采用气密和隔气措施，通常 2~3 年就需更换碱液一次。电解液爬现象使密封工艺要求很高。目前的研究方向是提高比能量和密封性能。

铁|镍蓄电池 特性类似于镉|镍电池，且价格便宜，但自放电大，充电效率低。通常用于矿井和铁路运输。

锌|氧化银蓄电池 是目前已广泛应用的蓄电池中比功率最高的品种，每千克电池可达 150~200 瓦·时。电池内阻小，特别适于强电流密度放电，工作电压平稳。缺点是价格昂贵，循环寿命短，低温性能较差。主要用于军事和航天工业。

氢|金属蓄电池 是 70 年代发展起来的新型全密封蓄电池，负极为双功能氢电极。双功能电极是一种可以进行充放电循环的多孔气体扩散电极，充电时作为析气电极，放电时作为多孔气体扩散电极。正极为金属氧化物，如-羰基氧化镍、氧化银等。电解液为氢氧化钾水溶液。外壳全密封，同时作为高压储氢罐，可用氢气压力反映电池的荷电程度。比能量可达每千克 45~65 瓦·时，耐过充放电，循环寿命已达 1000 次左右。缺点是自放电大，密封要求高。目前正处于研究中，拟发展为与固体结构的太阳能电池配套使用的卫星电源，以代替镉|镍蓄电池。

高温蓄电池 一种运行于高温（250~600℃）下的非水溶液电解质蓄电池。非水溶液中有可能使用高活性电极材料，如钠、锂等。高温下运行提高了电极反应速率，且电解质有高的导电率，因此高温蓄电池的突出优点是具有高的比功率和比能量。高温蓄电池是 60 年代后期应汽车动力电源和电站峰值调平储能电池的需求而发展起来的，主要有高温固体电解质蓄电池和熔盐电解质蓄电池两类。

钠|硫电池 是目前正在研究中的一种固体电解质蓄电池。用 β -氧化铝作电解质兼隔膜，这是一种固态的钠离子导体，工作温度在 300~350℃ 时其电导率与硫酸接近；正负极活性物质分别为熔融的金属钠和硫；全密封。包括绝热装置在内的电池的比能量达每千克 100~150 瓦·时，放电循环可达 2000 次左右。由于原材料丰富，价格低廉，受到相当重视。存在的主要问题是提高固体电解质的寿命和电导；寻找耐熔融钠，特别是耐正极生成物多硫化钠腐蚀的电池结构材料。

熔盐电解质蓄电池 目前研制比较多的负极材料为锂和锂合金，正极材料为氯、硫、金属硫化物等，电解质为氯化钾-氯化锂低共熔物。在液态熔盐电解质中使用熔融的液态负极活性物质给电池在结构上带来许多困难，且锂在熔盐中有较大的溶解度，因此，采用在工作温度下为固态的锂-铝合金负极和

金属硫化物正极。这种电池的工作温度达 400 ，其比能量可达每千克 150 瓦·时，有希望成为未来的汽车动力电池。目前正在研究延长循环寿命和使用期限。

展望 一种新型的嵌入过程锂二次电池已受到人们的注意，嵌入电极材料可以是无机物或有机物，如二硫化钛、石墨、导电高分子材料。充电过程中锂离子可嵌入到电极材料中而不引起材料的晶格参数变化，充放电过程没有新相的形成，故正极的可逆性较好。但如何提高锂负极的可逆性是目前的研究课题。

（林祖赓）

悬浮聚合

(suspension polymerization) 将单体强烈搅拌分散成细小的液滴，悬浮在水介质中，并使溶于液滴中的引发剂受热分解，产生自由基以引发单体的聚合方法。每一液滴就相当于本体聚合的一个小单元，因此，悬浮聚合的机理与本体聚合相同。悬浮聚合的优点是散热好，反应平稳。与本体聚合相比，得到的聚合物的分子量分布比较均匀。此外，分散剂附着在聚合物小颗粒的表面，容易洗去，所以产品纯度比乳液聚合高。缺点是聚合过程中聚合物在釜壁和搅拌器上粘结，必须定期开盖清理聚合釜，所以不能连续生产。工业上采用悬浮聚合生产的聚合物主要有聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯等。

悬浮聚合体系一般由单体、水、引发剂、分散剂组成。单体不溶或微溶于水，与水的重量比为 1.1 ~ 2.0。引发剂溶于单体，用量为单体重量的 0.02 ~ 0.54%。分散剂溶于水，用量为单体重量的 0.05 ~ 0.15%。

分散剂的作用是防止液滴在聚合过程中发生粘结。当聚合转化率达到 15 ~ 40% 时，液滴呈粘稠状，容易粘结成块，就必须用分散剂加以保护。分散剂主要分两类：不溶于水的无机盐粉末，如高岭土，石灰石和钙、镁、钡的碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等，这类粉末附着在液滴表面，起到机械隔离和防止粘结的作用；溶于水的有机高分子，如明胶、蛋白质、淀粉、藻酸盐等天然胶体，部分水解的聚乙烯醇，甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素衍生物以及顺丁烯二酸酐与苯乙烯或乙酸乙烯酯的共聚物的盐类等。后一类分散剂吸附在液滴表面，形成溶剂化层，起保护胶体的作用。

搅拌对粒径的作用 搅拌对悬浮聚合物的粒径起决定性作用，搅拌速率越快，粒径越小。单体在水中被搅拌时，形成不稳定的分散液，在一定搅拌形式和转速下，液滴经过连续不断地破裂、分散、集结和合并的过程，达到最小的平均粒径。由于聚合釜内各点受力的强度不一，各处形成的粒径也不相同，因此有一定的粒度分布。一般，悬浮聚合生成的聚合物的粒径在 50 微米到 1 毫米之间，如果采用大量有机分散剂及水溶性引发剂（如 H_2O_2 ）进行悬浮聚合，可得到粒径为 0.5 ~ 10 微米的聚合物，其大小介于典型悬浮聚合和乳液聚合之间，称为分散聚合。减少分散剂用量并控制搅拌速率，应用悬浮聚合可制备粒径大于 1 毫米的聚合物颗粒，称珠状聚合。

应用 聚氯乙烯是应用悬浮聚合生产的最重要的聚合物品种，分散剂通常采用明胶、聚乙烯醇或纤维素衍生物，引发剂一般用偶氮和过氧化物。苯乙烯（内加 20% 二乙烯基苯）悬浮聚合的产品主要用于制备离子交换树脂，分散剂一般用聚乙烯醇，引发剂用过氧化物。甲基丙烯酸甲酯悬浮聚合的产品主要用于制备注射成型用的模塑粉及齿科材料用的牙托粉，分散剂可采用无机盐粉末（如碳酸镁）或有机分散剂（如聚甲基丙烯酸钠）。

（潘祖仁）

旋光法

(polarimetry) 利用物质的旋光性质测定溶液浓度的方法。

原理 许多物质具有旋光性(又称光学活性),如含有手征性碳原子的有机化合物。当平面偏振光通过这些物质(液体或溶液)时,偏振光的振动平面向左或向右旋转,这种现象称为旋光。偏振光旋转的角度称为旋光度,旋转的方向与时针转动方向相同时称为右旋,以“+”号表示;如与之相反,则称为左旋,以“-”号表示。这些旋光性质为化合物的特性,可以用于鉴别和定量测定。为便于比较,通常将旋光度换算成比旋光度(又称旋光率),其定义为在一定温度下,一定波长的偏振光透过每毫升中含有1克旋光性物质的溶液1分米长时所旋转的角度,通常表示为:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / d \text{ (液体)}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100\alpha / lc \text{ (溶液)}$$

式中 $[\]$ 为比旋光度, t 为温度, λ 为测量用的波长(如用钠光的黄线,则用D表示), α 为测得的旋光度, l 为测量管长度(分米数), d 为液体的相对密度, c 为每100毫升溶液中含有的溶质克数。

有时也用摩尔旋光度 $[\phi]_{\lambda}^t$ 表示,其定义为:

$$[\phi]_{\lambda}^t = [\alpha]M / 100$$

式中M为旋光物质的分子量。

仪器 测定旋光的仪器称为旋光计,它由单色光源、偏光镜、测量管、分析镜和检测装置所组成。由光源发出的单色光经过偏光镜(常用尼科尔棱镜)产生面偏振光,然后通过测量管,照到分析镜上。分析镜为另一偏光镜,可在轴心方向转动。当测量管内不含样品时,通过分析镜的光强度由偏光镜与分析镜偏振面的交角而定。交角为零度时则全部通过,而当二者成 90° 角时,则无光线通过,在分析镜上的检测装置视野中将为全暗。此时,如果在测量管中装上光学活性物质的溶液时,由于偏振光被旋转,从测量管透过的光与分析镜偏振面的交角不再为 90° ,因此有部分光线通过,在检测器视野中将看到光亮。将分析镜旋转,又可使视野中变为全暗,此时偏振光与分析镜的偏振面又为直角相交。分析镜旋转的角度可由刻度盘上读出,此读数即样品的旋光度。为了便于观察,仪器中常装有半荫器,将视野分为两个半圆,测量时将分析镜调节至两个半圆内的光亮度相等时作为终点。新式的仪器则使用光电管或其他装置,将光强度转为电信号后测量,或自动显示出旋光度读数,消除了人为的误差,提高了准确度。

影响比旋光度的因素 浓度 大多数光学活性物质的比旋光度都或多或少地受浓度的影响,二者的关系通常可符合下列三种关系式(毕奥方程)中的一种:

$$[\alpha] = A + Bq$$

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

$$[\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}$$

式中A、B、C为常数, q 为溶液中溶剂的百分数。可见其关系可为线性或非线性,可增加也可减少,随物质而异。

溶剂 溶剂对比旋光度的影响差别很大,和溶剂分子与溶质分子之间的

作用有关。因此在报道比旋光度时，均需注明所用的溶剂和浓度，如“ $c=1$ ， CHCl_3 ”表明系在氯仿中配成 1% 浓度的溶液进行测量的。

温度 温度与比旋光度通常有下列关系：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^{20} + n(t - 20)$$

或

$$[\alpha]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^0 + nt$$

式中 n 为温度系数，随旋光物质而不同，变化也很大。故进行测量时应保持在恒定温度并标明之。

波长 比旋光度与波长的关系用德鲁德方程表示：

$$[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{k_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2} + \Lambda$$

式中 λ 为测量用波长， k_1 、 k_2 、 k_3 和 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 等均为常数。在简单的旋光色散情况下，上式变为：

$$[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

所以测量时必须固定波长，常用钠光谱的 D 线（589.3 纳米），有时也用汞的绿线（546.1 纳米）。以比旋光度或旋光度对波长作图，称为旋光谱，英文缩写为 ORD。

应用 旋光法可用于各种光学活性物质的定量测定或纯度检验。将样品在指定的溶剂中配成一定浓度的溶液，由测得的旋光度算出比旋光度，与标准比较，或以不同浓度溶液制出标准曲线，求出含量。在旋光计的基础上还发展了一种糖量计，专门用于测量蔗糖含量。用白光为光源，以石英楔抵消蔗糖溶液对不同波长光的色散，并将石英楔校正，标以蔗糖的百分含量，即可直接测出浓度，简便迅速，常用于制糖工业。

（周同惠）

旋光谱

(optical rotation spectra) 平面偏振光的偏振面通过旋光介质时偏转的角度随波长(或频率)的变化, 又称旋光色散。物质的旋光性质用比旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 或摩尔旋光度 $[\phi]_{\lambda}^t$ 来描述(见旋光法)。

旋光实际上是一种圆双折射现象, 它起源于分子的不对称性生色基团对左圆和右圆偏振光的作用有差别。光在介质中的传播速度反比于介质的折射率。平面偏振光可以分解为强度相等的左圆和右圆偏振光, 两者的电矢量旋转方向相反。由于旋光物质对两种圆偏振光的相互作用有差别, 两种光在其中的折射率和传播速度不同, 在传播过程中位相差发生变化, 使由它们合成的平面偏振光的偏振面旋转, 旋转的角度为 $\alpha = \frac{180l}{\lambda}(n_L - n_R)$, 式中 n_L 和 n_R 分别是介质对左圆和右圆偏振光的折射率; l 为光在介质中传播的距离。若 $n_L > n_R$, 则 $\alpha > 0$, 对应于右旋(+), 反之为左旋(-)。与波长有关, 不仅因为上式中含 λ , 还因为 n_L 和 n_R 本身是波长的函数。在吸收峰以外的波段, $[\alpha]$ 随 λ 的变化较平缓, 旋转角度可近似表示为 $[\alpha] = \sum_i \left(\frac{c_i}{\lambda} - \lambda_i^2 \right)$ 。

c_i 和 λ_i 是与 λ 无关的常数, 该现象称为正常旋光色散。在吸收峰附近, $[\alpha]$ 随 λ 剧烈变化, 并且常常改变旋转的方向, 称为反常旋光色散。出现反常旋光色散是因为折射率在吸收峰附近剧烈变化。实际上, 旋光介质不仅对左圆和右圆偏振光的折射率不同, 吸收率也不同, 因此旋光现象总伴随有圆二色性。但除非在反常色散区, 圆二色性表现很不明显。

分子具有旋光性质的必要条件是它不包含第二类对称操作(见分子的对称性), 即无对称面、对称中心或对称轴, 因为旋光的产生要求分子的生色基团在吸收光时, 跃迁电偶极矩和磁偶极矩同时不为零, 这只有不存在第二类对称操作时才有可能。在旋光分子中, 或者是生色基团本身不对称(如六螺烯), 或者是对称的生色基团(如羰基)处在不对称的环境之中。旋光分子及其镜像称为对映体或旋光异构体, 两者的物理和化学性质十分类似, 但旋光方向正好相反。酒石酸是第一个被合成和分离为对映体的分子。由于旋光性与分子结构有直接联系, 旋光法是从分子随机取向样品中取得结构信息的最好方法之一。通常利用以下经验性规则, 根据旋光色散曲线确定分子的绝对构型: 对于类似的化合物, 若对应的电子跃迁显出类似的旋光色散行为, 则它们就有同样的光学构型。这样, 只要知道这一类化合物中一种分子的绝对构型, 就可根据旋光曲线推断其他分子的绝对构型。

(黎乐民)

旋光异构

(optical isomerism) 又称光学异构, 为两个或多个分子由于构型上的差异而表现出不同旋光性能的现象。这些分子互为旋光异构体。L. 巴斯德对旋光异构进行了开创性的研究, 为立体化学奠定了基础。

导致旋光异构现象的原因有两种: 分子中含一个或多个手性原子(见手征性)。含有一个手性碳原子时, 有两个旋光异构体, 它们具有互为实物和镜像的关系, 故也称对映异构。对映异构体具有相等的旋光能力, 但旋光方向相反, 其物理和化学性质极为相似, 如甘油醛:



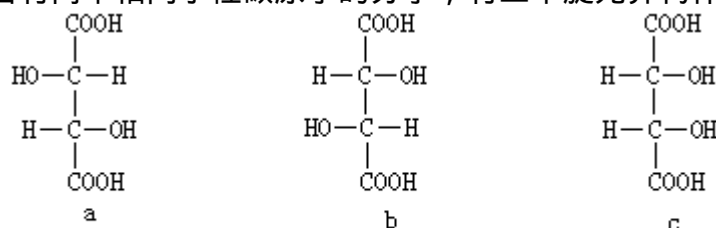
D-(+)-甘油醛

L-(-)-甘油醛

(R)-(+)-甘油醛

(S)-(-)-甘油醛

含有两个相同手性碳原子的分子, 有三个旋光异构体, 如酒石酸:



D-(-)-酒石酸

L-(+)-酒石酸

内消旋酒石酸

(2S, 3S)-(-)-酒石酸

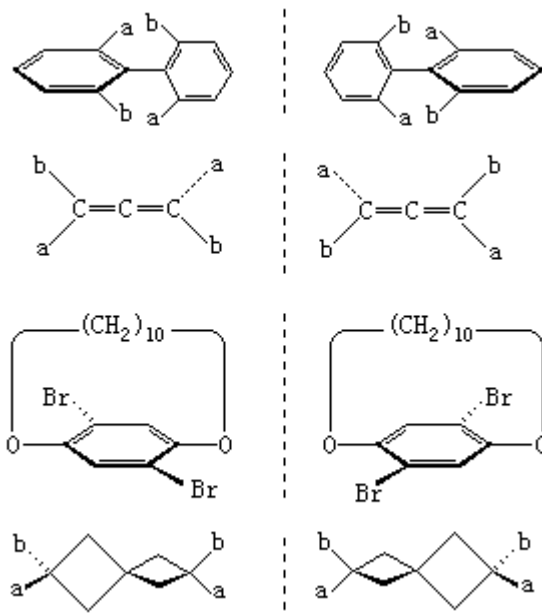
(2R, 3R)-(+)-酒石酸

(2R, 3S)-酒石酸

其中 a 和 b 为对映异构体; c 的旋光能力由于分子内的两个结构相同但构型(见分子的构型)相反的手性原子的存在而互相抵消, 称为内消旋体。它与 a 或 b 在分子中既有构型相同的部分, 又有构型相互对映的部分, 这种关系称为非对映异构。非对映异构体不仅旋光性不同, 物理和化学性质也不尽相同。环状化合物中含有手性原子时, 也可出现上述旋光异构现象。分子中当含有几个不同的手性原子时, 其旋光异构体的数目为 2^n , n 为不同手性原子的个数。

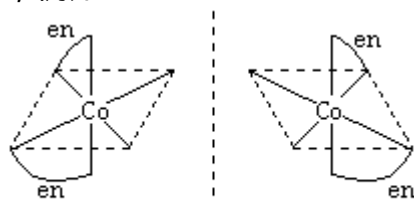
旋光异构体可用 D-、L-法标记其构型, 也可用 R-、S-法标记其分子中每个原子的构型(见顺序规则)。

某些分子虽然不含手性原子, 但由于分子中的内旋转受阻碍, 也可以引起旋光异构现象, 例如取代的联苯类化合物、聚集多烯类化合物、柄型化合物和螺环化合物等:



这些分子中除有些可能含有 c_2 轴之外，其他不含有任何对称因素。

除碳原子外，其他原子如氮、硫、硅、磷、砷、硼、铍等处于适当分子结构中时，也可造成对映异构。某些金属原子处于适当结构的配位化合物中时，也能出现对映异构，例如：



en 乙二胺

旋光异构现象与人类有密切的关系，多数天然产物都具有旋光性，许多与生命有关的大分子与旋光异构有密切的关系。许多细菌也只对药物中的某一个对映体有效应。目前，有机化学家们正在寻求高效率拆分对映体的方法和通过不对称合成高产率地获得某一指定旋光异构体的方法。

(曹居东)

旋转蒸发器

(rotary evaporator) 实验室广泛应用的一种蒸发仪器 (见图) 。适用于回流操作、大量溶剂的快速蒸发、微量组分的浓缩和需要搅拌的反应过程等。旋转蒸发器系统可以密封减压至 400 ~ 600 毫米汞柱；用加热浴加热蒸馏瓶中的溶剂，加热温度可接近该

溶剂的沸点；同时还可进行旋转，速度为 50 ~ 160 转/分，使溶剂形成薄膜，增大蒸发面积。此外，在高效冷却器作用下，可将热蒸气迅速液化，加快蒸发速率。

(姚克敏)

选择性

(selectivity)分析方法和分析反应的选择性指利用某一种分析方法或反应测定各种元素或化合物时，能产生相同效果的元素或化合物的数目多少，数目越少表示该方法或反应的选择性愈高。在实际工作中，分析方法或反应的选择性所表达的含义是指其他物质对被测物质的干扰程度。选择性往往与所使用的方法或反应有关，因此，对于不同物质的分析，应选择最合适的方法和反应。换句话说，所使用的方法或反应的选择性愈高，则干扰因素就愈少。这样就可以减少分析的操作步骤，使分析过程达到快速、准确和简便的要求。因此，选择性的好坏是衡量分析方法和反应的一个非常重要的标志。方法的选择性并不是一成不变的，它可以通过不同的途径加以改善或提高。常取途径有二：从仪器上改进，例如，采用高效液相色谱法可以大大提高色谱分析的选择性。在紫外-可见分光光度法中采用多阶导数处理，不仅可以使灵敏度得到提高，更重要的是使方法选择性得到改善。改进分析对应的条件，合理选择反应的酸度、介质、反应离子的价态以及使用隐蔽剂等。

(沈含熙)

熏蒸剂

(fumigants)一类在常温和常压下能够气化并毒死害虫或微生物的化合物。它们是杀虫剂的一大类，以气体的状态通过害虫的吸收系统或者皮肤进入体内，使之中毒而死亡。熏蒸剂在常温常压下必须有一定的挥发性，使药物在空气中的浓度大于致死浓度。这个特点限制了熏蒸剂的应用范围，因此其品种也不特别多。

按化学组成分类，熏蒸剂有卤化物、氰化物和磷化物等。以卤化物的品种最多，重要的卤化物有：四氯化碳(沸点 76)、溴代甲烷(沸点 4.5)、1,2-二氯乙烷(沸点 83.5)、1-溴-2-氯乙烷(沸点 107)、1,2-二溴乙烷(沸点 131.6)、反式-1,3-二氯丙烯(沸点 111)、2,2'-二氯乙醚(沸点 178)、三氯硝基甲烷(沸点 112)和对-二氯代苯(沸点 173)等。氰化物有氰化氢(沸点 26)、丙烯腈(沸点 78)、三氯乙腈(沸点 85)。磷化物有磷化氢(沸点-87.4)。其他品种有甲酸甲酯(沸点 32)、甲酸乙酯(沸点 54)、环氧乙烷(沸点 10.7)和萘(固体)等。

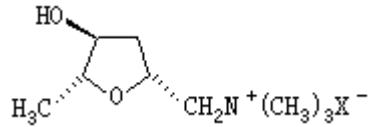
在这些熏蒸剂中，溴代甲烷、环氧乙烷和甲酸甲酯等产品的沸点都在 35 以下，在常温下就有很大的蒸气量，杀虫和杀菌效果都很好，是常用的熏蒸剂。磷化氢和氰化氢的杀虫效果也很好，但多用磷化铝和氰化钠在现场制备。磷化铝放置在空气中吸收湿气即可放出磷化氢。氰化钠则必须与酸反应才能放出氰化氢，由于毒性太大，极少使用。二氯苯和二氯乙醚的沸点高达 170 以上，由于在常温下有较高的蒸气压，也能收到很好的效果。固体萘是家庭常用的熏蒸剂，靠升华得到的蒸气量很有限，只能用在箱柜等小空间里杀虫灭菌。熏蒸剂大多用在可以密闭的空间里杀虫灭菌，如货仓、粮仓、蔬菜暖房、工厂和商店等建筑物的内部。此外，也可以用在土壤里杀虫。

许多熏蒸剂对人体的毒性很大，它们的应用范围越来越受限制，不少品种已禁止使用。例如，二溴乙烷在动物身体里是一种强致癌物质，已禁止使用。相当多的氯化物也有致癌作用，使用时要慎重。

(张民生)

蕈毒碱

(muscarine) 一种致死性生物碱，分子 $[C_9H_{21}NO_2]^+X^-$ (X 为卤素)。它存在于各种平蕈 (参见彩图插页第 65 页) 和腐败的鱼类中。1931 年 F. 克格尔得到了它的氯化物。蕈毒碱的氯化物为棱柱状晶体；熔点 $180 \sim 181^\circ$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 8.1^\circ$ (乙醇)；吸湿性极大；溶于水和乙醇，微溶于氯仿、乙醚和丙酮，它的水溶液相当稳定。蕈毒碱的立体异构物为别蕈毒碱、表蕈毒碱和表别蕈毒碱。蕈毒碱是副交感神经系统兴奋剂，摄入人体能引起中毒，小鼠静脉注射的半数致死量为 0.23 毫克/千克，可用硫酸阿托品解毒。



(谢毓元)

雅布隆斯基态图解

(Jablonski state diagram) A. 雅布隆斯基用简化了的分子能级图为基础，将分子吸收光子后耗散能量回到基态时的单分子物理过程的特征和相互间的关系，画成简单清晰的图解，这个图解被称作雅布隆斯基态图解。

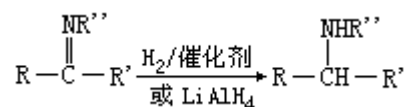
图的纵向代表能量的高低，横向无意义。各 S(或 T) 态间的短线为简化了的振转能级。

雅布隆斯基态图解不包括激发态的光化学过程和激发态分子与其他分子因碰撞换能的猝灭过程，也不包括激发态分子与同种分子(基态)形成激基缔合物或与异种分子(基态)形成激基络合物的过程。猝灭、激基缔合物或激基络合物的形成过程都是双分子过程。

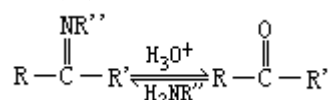
(宋心琦)

亚胺

(imines) 分子中含有碳-氮双键的化合物，通式为 $R_2C=NR'$ ，其中 R 和 R' 可以是烃基或氢。亚胺一般都不稳定，往往难以分离得到。但碳-氮双键与芳基相连的亚胺一般都比较稳定，通常称为席夫碱。亚胺的某些化学性质很像羰基化合物，经还原可以制得胺：

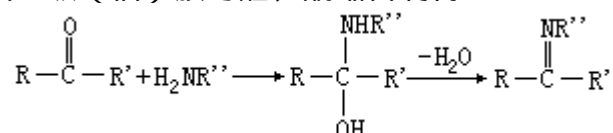


亚胺水解时生成醛或酮，水解反应实际是醛、酮与胺缩合（见缩合反应）的逆反应。因此亚胺，尤其是席夫碱可以作为羰基保护基在合成中使用。



乙烯亚胺是一个环状的亚胺：

亚胺通常由氨或一级（伯）胺与醛、酮缩合制得：

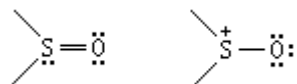


R' 和 R'' 为氢或烃基。由氨所得的亚胺极不稳定，常在生成的同时发生聚合反应。例如，氨与甲醛反应的产物是六亚甲基四胺。由一级（伯）胺与醛、酮缩合所得的亚胺相对稳定些，可用常规方法分离得到，但也都比较容易分解。芳香胺与醛、酮或一级（伯）胺与芳香醛、酮缩合的亚胺（即席夫碱）较稳定。亚胺可做合成氮芥的原料。亚胺有毒性，对皮肤有刺激性。

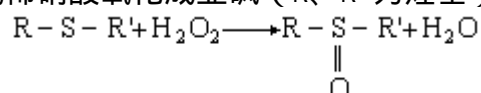
（吴世晖 许临晓 陶凤岗）

亚砷

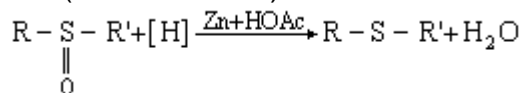
(sulfoxides) 一类高价硫的有机硫化物。现在认为硫原子中的第三电子层中的 d 电子轨道在杂化后参加了亚砷分子中硫-氧之间的价键,其结构介于以下两式之间:



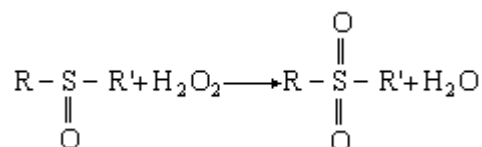
亚砷分子中的氧原子呈负离子状态,而且还不受两个烃基的遮蔽,所以亚砷呈现很强的极性。此外,亚砷还是一个氧化剂,能将伯醇氧化成醛。例如,二甲亚砷是一种优良的极性溶剂,熔点为 18.55 ,沸点 189 。硫醚被理论量的过氧化氢或稀硝酸氧化成亚砷 (R、R' 为烃基):



亚砷被还原则成为硫醚 (Ac 为 CH₃CO):



亚砷进一步氧化,则成为砷:



(胡秉方)

亚化学计量分析

(substoichiometric analysis) 在标准溶液和用标准溶液进行同位素稀释的待测样品溶液中，分别加入等量少于化学计算量的试剂后，分离出相同部分量的待测物，再通过测定两者的放射性活度而进行定量的一种同位素稀释法，又称亚化学计量稀释法。此方法是日本的铃木信男（1958）和捷克斯洛伐克的 J. 卢齐卡（1961）分别独立提出的。特点是以放射性活度测定代替比活度测定，因而简化了称量操作，扩大了应用范围，提高了方法的灵敏度，现已成为微量放射化学分析中的常用方法之一。

原理在标准溶液（重量为 w_0 ）和用标准溶液进行同位素稀释的待测样品溶液（ w_0+w_x ）中，分别加入严格相等量的少于化学计算量的试剂，精确地分离出等量物（ m ，且 $m < w_0$ ），分别测定其放射性活度 A_s 和 A_x ，其放射性比活度分别为：

$$a_s = A_s / m$$

$$a_x = A_x / m$$

待测物的重量 w_x 按同位素稀释法的计算，在亚化学计量分析中为：

$$w_x = w_0 \left(\frac{a_s}{a_x} - 1 \right) = w_0 \left(\frac{A_s}{A_x} \right) - 1$$

即在亚化学计量分析中，可用两种放射性活度来确定未知物含量，也不需要知道 m 的绝对量，只要求精确地分离出等量物。

从理论上讲，只要试剂的用量减少，分析的灵敏度就能提高。多数元素的测定下限为 10^{-6} 克，有些元素的分析下限可达 10^{-10} 克。亚化学计量法也有本身的局限性，如定量分离的误差，而且有些待测元素没有合适半衰期的放射性同位素作为标准等。

应用由于此方法具有只须测定放射性活度就能定量，不必考虑化学回收率，灵敏度高，选择性好，操作简便，易于自动控制等优点，因而在生物样品和高纯材料的微量元素分析中得到广泛的应用。

（刘伯里 金昱泰）

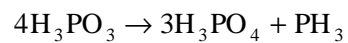
亚甲基

(methylene) 由一个碳原子与两个氢原子组成的两价基 CH_2 ，为有机化合物中常见的结构单元。例如， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 和 $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 分子中都含有亚甲基。

(胡宏纹)

亚磷酸

(phosphorous acid) 化学式 H_3PO_3 。无色晶体；有蒜臭；熔点 73.6°C ，密度 1.651 克/厘米^3 (21.2°C)；有强吸湿性，在水中溶解度很大。亚磷酸是二元酸，在 200°C 发生如下歧化反应：



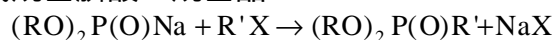
亚磷酸是强还原剂，在空气中逐渐氧化为正磷酸。由三氯化磷溶于浓盐酸，再于低温蒸去盐酸而得；也可由三氧化二磷缓慢与水作用生成。

(臧弢石)

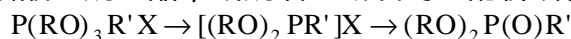
亚磷酸酯

(phosphite) 亚磷酸 $(\text{HO})_3\text{P}$ 分子中部分或全部羟基氢原子为烷基 R 置换 (酯化) 的产物。

亚磷酸酯为三配位磷化合物, 按酯化程度可分为亚磷酸单烷基酯 $\text{ROP}(\text{OH})_2$ 、亚磷酸二烷基酯 $(\text{RO})_2\text{POH}$ 和亚磷酸三烷基酯 $(\text{RO})_3\text{P}$ 。亚磷酸酯是一类反应活性很高的磷化合物, 它具有三价磷化合物特有的亲核、亲电、双亲和双烯亲和性等反应特性。亚磷酸二烷基酯具有互变异构结构: $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} \rightleftharpoons (\text{RO})_2\text{POH}$, 以磷酰式为主, 它的钠盐能与烷基卤 ($\text{R}'\text{X}$, X 为卤素) 反应, 生成烷基膦酸二烷基酯:



亚磷酸三烷基酯或至少具有一个烷氧基的三价磷化合物与烷基卤加热反应, 能生成烷基膦酸二烷基酯, 或烷氧基断裂的五配价磷化合物:



三氯化磷直接醇解只能生成亚磷酸单烷基酯或二烷基酯。但在有机碱存在下, 三氯化磷与足够量醇反应, 能生成亚磷酸三烷基酯。

(袁承业)

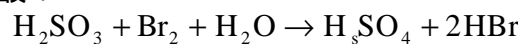
亚磷酸

(phosphonousacid) 亚磷酸 $(\text{HO})_3\text{P}$ 分子中一个或两个羟基为烷基或芳基置换的化合物。根据置换的烷基数目,可分为烷基亚磷酸 $\text{RP}(\text{OH})_2$ 和二烷基亚磷酸 R_2POH 。烷基亚磷酸多为糖浆状液体,芳基亚磷酸一般为结晶固体。烷基亚磷酸二酯呈典型的三价磷化合物反应;缓和水解得相应单酯,由于转变成磷酰式,三价磷反应特性消失。二烷基亚磷酸分离到的不多,常以酯的形式存在,为粘稠高沸点液体。

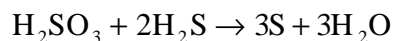
(袁承业)

亚硫酸

(sulfurous acid) 化学式 H_2SO_3 。由二氧化硫溶于水而得，只存在于水溶液中，还未制得纯净的亚硫酸。亚硫酸是弱酸（电离常数 $K_1=1.6 \times 10^{-2}$ ， $K_2 = 1.0 \times 10^{-7}$ ），溶液中含有 H_3O^+ 、 HSO_3^- 和少量 SO_3^{2-} 。亚硫酸具有强还原性，可氧化成硫酸：



由于亚硫酸中硫的氧化数为+4，遇到强还原剂时，又表现出氧化性，被还原为单质硫：

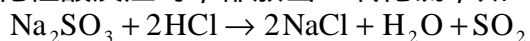


亚硫酸是工业上常用的还原剂、漂白剂和消毒杀菌剂。

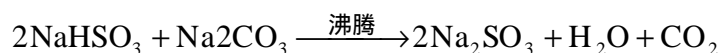
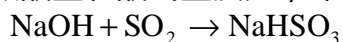
(樊春梅)

亚硫酸酐

(sulfurousanhydride) 见二氧化硫。yaliusuanyan 亚硫酸盐 (sulfites) 可分正盐 M_2SO_3 和酸式盐 MSO_3 (M 为+1 价金属)。在正盐中, 只有碱金属和铵的盐是可溶于水的; 酸式盐都可溶, 但只能存在于溶液中。所有的亚硫酸盐与非氧化性酸反应时, 都放出二氧化硫, 如:



由于水解, 碱金属亚硫酸盐的水溶液呈碱性。与亚硫酸一样, 亚硫酸盐也具有强还原性, 同时还表现出弱的氧化性。二氧化硫与金属氢氧化物反应, 可以制得酸式盐, 再用相应的碳酸盐和酸式盐反应, 即可制得正盐, 如:

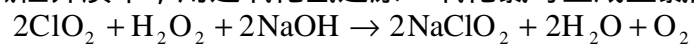


最重要的亚硫酸盐为七水合亚硫酸钠 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, 可用作还原剂和防腐剂, 并用于制备硫代硫酸钠。

(樊春梅)

亚氯酸钠

(sodiumchlorite) 一种亚氯酸盐，化学式 NaClO_2 。白色粉末；易溶于水；无水盐加热到 $180 \sim 200$ 时分解，受到撞击会发生爆炸。亚氯酸钠是强氧化剂。在碱性介质中，用过氧化氢还原二氧化氯可生成亚氯酸钠：



蒸浓溶液后，冷却至室温可析出三水合亚氯酸钠，再放在干燥器中干燥脱水，即得亚氯酸钠。亚氯酸钠可做高效漂白剂，用于纸浆和纤维的漂白；也可作氧化剂，用于饮水净化和污水处理。

(刘翊纶)

亚氯酸盐

(chlorites) 含亚氯酸根离子 ClO_2^- 的盐。一般是无色的，易溶于水。它具有强氧化性，在加热、打击或与有机物接触时会迅速分解，发生爆炸。可由过氧化物与二氧化氯作用制得。

(姚凤仪)

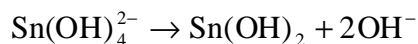
亚铁氰化钾

(potassiumferrocyanide) 又称三水合六氰合铁酸(4-) 钾, 俗名黄血盐。化学式 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 。浅黄色晶体, 易溶于水。亚铁氰化钾是一种配位化合物, 在水溶液中离解为 K^+ 和阴离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 。将铁盐溶液加入亚铁氰化钾溶液中时, 便得到普鲁士蓝的沉淀。其组成和结构与滕氏蓝相同, 可用 $K[Fe(CN)_6Fe]$ 代表。滕氏蓝是由亚铁盐溶液和铁氰化钾 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液混合制得的。亚铁氰化钾可用于制作蓝色颜料、染料、晒图纸和铁氰化物。在钢铁生产中可用作淬火剂; 在分析化学中用作沉淀剂。

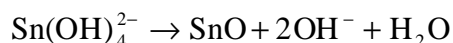
(陈汉文)

亚锡酸钠

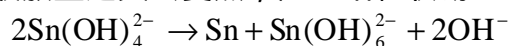
(sodiumstannite) 化学式一般用 Na_2SnO_2 ，也可用 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ 表示。亚锡酸钠只存在于较浓的强碱溶液中，在溶液中含有亚锡酸根离子，实际是 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。亚锡酸钠溶液用水稀释时，会产生白色胶状的氢氧化亚锡沉淀：



久置或加热会产生黑色的氧化亚锡 SnO ：

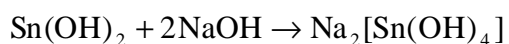
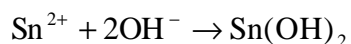
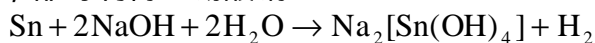


亚锡酸钠的浓碱溶液放置过久会变黑，产生细粒状锡：



亚锡酸钠溶液具有强还原性。

将金属锡溶于较浓的氢氧化钠溶液，或在 $\text{Sn}(\quad)$ 盐溶液中加入过量的浓氢氧化钠溶液，都可制得亚锡酸钠：



亚锡酸钠可用作强还原剂。

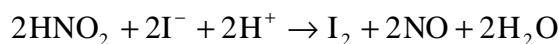
(龚毅生)

亚硝酸

(nitrous acid) 化学式 HNO_2 。亚硝酸仅存在于稀的水溶液中，是一种弱酸，不稳定，易分解成 NO_2 和 NO ，也能发生如下歧化反应：

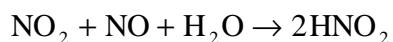


在亚硝酸中氮原子的氧化数是+3，是一种中间氧化态，因此，亚硝酸既具有氧化性，又具有还原性，而氧化性比还原性更为突出。例如，它在水溶液中能将 I^- 离子氧化为单质碘：

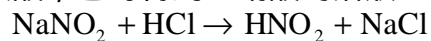


这个反应可用于分析测定。在多数情况下，亚硝酸可还原成氧化氮 NO ，也可还原成氧化二氮 N_2O 、氮、胍 NH_2OH 或氨 NH_3 。它被氧化时，即成为硝酸。

将二氧化氮和氧化氮的混合物溶解在接近零度的水中，即生成亚硝酸的水溶液：



在亚硝酸盐溶液中加入酸，也可得到亚硝酸的溶液：



亚硝酸在工业上用于有机合成，使胺类转变成重氮化合物，从而制备偶氮染料。

(臧弢石)

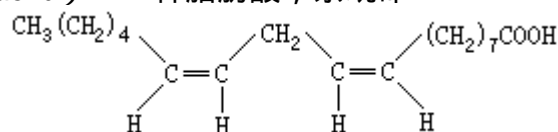
亚硝酸盐

(nitrites) 亚硝酸的盐类，含有亚硝酸根 NO_2^- 离子，为离子型化合物。亚硝酸盐一般无色，有毒，可以致癌。除浅黄色的亚硝酸银外，一般都易溶于水。亚硝酸盐相当稳定，形成溶液时可被空气中的氧逐渐氧化，生成硝酸盐。碱金属亚硝酸盐的热稳定性较高，其他的亚硝酸盐在加热时都分解。亚硝酸盐中氮原子的氧化数是 +3。 NO_2^- 离子既有氧化性，又有还原性。亚硝酸钠可由氧化氮和二氧化氮通入氢氧化钠溶液制备，硝酸盐与铅、铁或碳等共热也可生成亚硝酸盐。亚硝酸钠大量用于有机合成和偶氮染料工业。

(臧弢石)

亚油酸

(linoleic acid) 一种脂肪酸，系统命



名为顺，顺-9，12-十八（碳）二烯酸。亚油酸以甘油酯的形式与其他脂肪酸一起存在于动植物脂肪中。动物脂肪中的含量一般较低，如牛油为 1.8%，猪油为 6%；若干种植物油中含量较高，如花生油为 26%，豆油为 57.5%，菜油为 15.8%。

亚油酸在室温时为液体；熔点-5℃，沸点 229~230℃（16 毫米汞柱），相对密度 0.9022（20/4℃）；在空气中易发生自氧化；不溶于水，溶于乙醚、氯仿等有机溶剂中。

亚油酸是人和动物营养中必需的脂肪酸。动植物都有去饱和酶，能使饱和脂肪酸脱氢，生成油酸一类的具有一个双键的不饱和脂肪酸，但只有植物细胞具备使油酸进一步脱氢成亚油酸的能力。亚油酸是合成动物前列腺素的前体。缺乏亚油酸和亚麻酸等脂肪酸，会使动物发育不良，皮肤和肾损伤，不育等。

亚油酸的钠盐或钾盐是肥皂的成分之一，并可用作乳化剂等表面活性剂。在医药上亚油酸可用于治疗血脂过高和动脉硬化等症。其铝盐是黄色粉末，不溶于水而溶于油，可用于制造油漆、涂料等。

（戴乾園 李廷书）

氩

(argon) 一种化学元素，化学符号 Ar，原子序数 18，原子量 39.948，属周期系零族，为一种稀有气体。

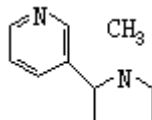
1894 年由英国瑞利和 W.拉姆齐发现。氩在地球大气中的含量为 0.934%，有三种同位素：氩 40、氩 36、氩 38，其中氩 40 占 99.6%。

氩在通常条件下为无色、无臭、无味气体；熔点-189.2℃，沸点-185.7℃，气体密度 1.784 克/升(0℃, 1 大气压)，水中溶解度 33.6 厘米³/1000 克水。氩与水、对苯二酚和苯酚可形成弱键包合物，但不形成任何化合物。放电时氩发出紫色辉光。氩常用作惰性保护气体。

(车云霞)

烟碱

(nicotine) 俗称尼古丁。为一种吡啶型生物碱，分子式 $C_{10}H_{14}N_2$ 。为烟草属经济植物中含有的主要生物碱，对动物和人类有较强毒性。1892年A.皮内首先提纯。烟碱为一种无色并有不愉快臭味的挥发性液体；沸点 246.7 (745毫米汞柱)，相对密度 1.0097 (20/4)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} -169^\circ$ ；可以水蒸气蒸馏；在空气中易变色。易溶于水和多种有机溶剂。

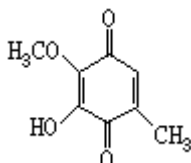


烟碱能与各种无机酸（如盐酸、硫酸）和有机酸（如酒石酸、苦味酸）生成结晶的单盐和双盐，其中双苦味酸盐的熔点 278 ，常用来鉴别烟碱。烟碱能与二氧化汞生成结晶形复合物，此反应可用来纯化烟碱。烟碱在烟草中含量平均达 4% ，它在植物中以柠檬酸盐或苹果酸盐形式存在，提取时常以石灰或烧碱处理。工业上可利用制烟的废料，以简便的水蒸气蒸馏制得。烟碱曾一度用作园艺上的杀虫剂，每年消耗量仅美国就达数百吨，目前已为较优的农药代替。烟碱经氧化可得烟酸（吡啶-3-羧酸），即抗糙皮病的维生素F。

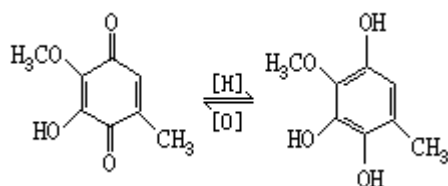
(高怡生)

烟曲霉醌

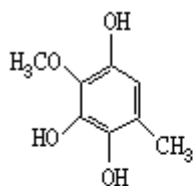
(fumigatin) 又称夫霉醌。为从烟曲菌的培养液中分离得到的一种抗生素，分子式 $C_8H_8O_4$ 。它对金黄葡萄球菌、霍乱弧菌有较强的抗菌活性。



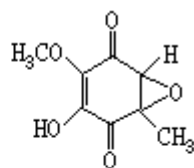
烟曲霉醌属于对苯醌（见苯醌）类色素。为红褐色针状结晶；熔点 116；能用水蒸气蒸馏；在真空中可升华；微溶于水、石油醚，易溶于丙酮、乙醚、氯仿、苯乙酸乙酯、乙醇。溶于氢氧化钠溶液呈紫红色，与三氯化铁醇溶液反应显暗紫红色。它易被亚硫酸氢钠还原，生成相应的烟曲霉氢醌，后者被三氯化铁氧化，即可得到原来的醌：



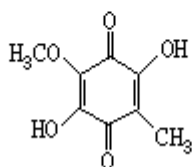
在烟曲菌培养液中尚可分离到烟曲霉氢醌、烟曲霉醌环氧化物、3-羟基烟曲霉醌等成分。



烟曲霉氢醌



烟曲霉醌环氧化物



3-羟基烟曲霉醌

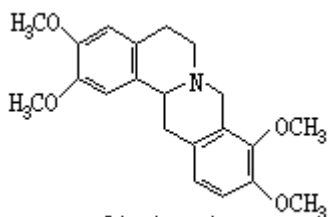
烟曲霉氢醌的熔点为 107.5 ~ 109。烟曲霉醌环氧化物为浅橙色针晶，熔点为 73 ~ 74，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 28.5^\circ$ (1.3克 / 100毫升乙醇)。在酸性溶液中稳定，在碱性溶液中尤其 $pH > 12.0$ 时极不稳定，如用 2 摩尔 / 升 NaOH 溶液于室温下处理 2 分钟，即转变为 3-羟基烟曲霉醌，后者为深紫色片状结晶，熔点 201。

(张如意)

延胡索素

(corydalis) 一种生物碱。1928 ~ 1936 年由化学家赵承嘏等从浙江东阳产延胡索的块茎中分离得到延胡索甲素、乙素和丑素。

延胡索乙素分子式 $C_{21}H_{25}NO_4$ ；为薄片状结晶；在空气中易变黄；熔点 148 ~ 149 ；不溶于水，溶于氯仿，能与各种无机酸生成结晶盐。1936 年中国化学家黄鸣龙证明，乙素即消旋四氢棕榈碱，可用 D-和 L-酒石酸拆分为左旋和右旋的光学对映体。



延胡索乙素

由于延胡索产量有限，且乙素含量不高，中国现从广西一带野生植物黄藤中提取含量高达 4.5% 的棕榈碱，再经还原得到延胡索乙素。乙素具有较强的镇痛、镇静和催眠作用，无成瘾性，毒性也较低，对内脏钝痛、妇产科疾患疼痛均有镇痛功效，且副作用小，安全度大；也可用于解除紧张和调整中枢神经系统机能。对小鼠能引起强直性昏厥，小鼠半数致死量为 151 ~ 158 毫克/千克。

延胡索丑素的分子式为 $C_{19}H_{21}NO_4$ ；为斜方晶体；熔点 236 ；比旋光度 $[\alpha]_D^{23} - 270^\circ$ (氯仿)；易溶于氯仿，不溶于水；能与无机盐生成结晶盐。

其化学结构为 L-四氢非洲防己胺，药理作用与乙素相似，但镇痛作用略低。

(谢毓元)

严东生

(1918~) 中国材料科学家和无机化学家。1918年2月10日生于浙江省杭县(今杭州市)。1939年毕业于燕京大学化学系,1941年获该校研究院化学硕士学位。1946年赴美国留学,1949年获伊利诺伊大学陶瓷学博士。1950年回国,任开滦化工研究所副所长、唐山交通大学教授。1954年后,任中国科学院冶金陶瓷研究所、硅酸盐研究所研究员兼室主任、副所长。1978年任中国科学院上海分院副院长兼硅酸盐化学与工学研究所所长。1981年当选为中国科学院化学部学部委员、中国科学院副院长、主席团成员兼化学部主任。历任中国硅酸盐学会理事长、中国宇航学会副理事长和中国化学会理事长,以及亚洲各国科学院联合会副主席,还是美国陶瓷学会高级会员,《国际固体化学杂志》等国际学术刊物的编委。

严东生专长无机材料科学。长期从事高温陶瓷、高温涂层、高温系统的物理化学和无机复合材料的研究,发展了若干性能优异的新材料,并在一些重要领域中获得应用。对稀土氧化物及其他高温氧化物体系的相平衡和结晶化学规律,进行了基础性研究。其重大研究成果“陶瓷金属化及与金属的封接”获1962年国家科学发明二等奖,“特种无机复合材料的研究与制备”获1981年国家发明一等奖,“稀土氧化物和高熔点氧化物的相平衡关系与结晶化学规律”获1982年国家自然科学三等奖。已发表学术论文70余篇。

(王治浩)

衍生物法鉴定有机化合物

(identification of organic compounds by derivative methods) 制备衍生物是系统鉴定有机化合物时排除其他可能性, 确认是某种化合物的鉴定方法。如果制备一种衍生物还不易确定, 可多制备几种; 还可以与其他方法(见有机物质物理常数的测定)配合使用。

鉴定中所用的衍生物必须具备以下条件: 容易制备和提纯。衍生物为熔点 50~250 的固体。因为固体的熔点比液体的沸点容易测定, 而且少量固体的分离和提纯也比液体容易。熔点在 50 以下的固体往往很难结晶; 熔点超过 250 的固体在测定熔点的过程中容易分解, 并且高温时温度计的误差很大, 所以这两种情况都不相宜。制备反应的产率要高, 并且不得产生其他不容易除去的杂质。衍生物的熔点与试样的熔点应该相差较大。各种可能的化合物的同一种衍生物的熔点彼此至少要相差 5。如果个别有相近的, 应该再制备他种衍生物。衍生物除了有固定的熔点外, 最好还有其他的特性可以验证。例如对鉴定苯酚所用的衍生物苯氧乙酸, 还可以测定它的当量。

除烷烃和环烷烃外, 其他各种类型的有机化合物都有多种衍生物可以制备, 选用时除上述条件外, 还要考虑所具备的实验条件, 例如制备衍生物用的试剂是否容易得到等。一类化合物中固然有许多种衍生物可以制备、但是某一种化合物则只有少数几种能够满足要求。以下列举重要化合物类别及其衍生物的名称:

烯烃 溴加成物、羧酸和硫化物。

共轭双烯烃 狄尔斯反应的加成物。

炔烃 汞衍生物和酮。

芳香烃 硝基物、芳香羧酸、芳香酮、芳香甲基酮、芳香酰苯甲酸、苦味酸盐、1, 3, 5-三硝基苯复合物和芳香磺酰胺。

醇 氨基甲酸酯、3, 5-二硝基苯甲酸酯、苯甲酸酯、对硝基苯甲酸酯、乙酸酯、3-硝基-邻苯二甲酸氢酯、黄原酸酯的钾盐、三苯甲醚、苄脲盐、四氯代邻苯二甲酸氢酯、3, 4, 5-三碘代苯甲酸酯和 O-烷基异糖精。

酚 氨基甲酸酯、溴代物、芳香氧乙酸、对苯磺酸酯、2, 4-二硝基苯醚、O-芳香基异糖精、乙酸酯、苦味酸盐和 3, 5-二硝基苯甲酸酯。

醛 脎、缩氨脲、肟、羧酸、乙内酰脲和 5, 5-二甲基环己二酮-1, 3-缩合物。

酮 脎、缩氨脲、肟、羧酸和乙内酰脲。

缩醛和缩酮 醛或酮、2, 4-二硝基苯脎。

碳水化合物 对硝基苯脎、脎、as-甲基脎(as 为不对称)、脘三唑、乙酸酯和乙酰二硫脲缩醛。

脂肪醚 3, 5-二硝基苯甲酸酯、碘代烷和羰基物。

芳香醚 溴代物、硝基物、苦味酸盐、芳香磺酰胺和芳香羧酸。

环氧化合物 二醇、氯醇和醇。

羧酸 酯、酰苯肼、苯肼盐、胺盐、酰胺和 2-烷基苯胼咪唑。

羧酸盐 羧酸和苄脲盐。

酸酐 羧酸、酰胺、酰亚胺和酯。

酯 酰胺、酰肼、羧酸和 3, 5-二硝基苯甲酸酯。

伯胺和仲胺 磺酰胺、苯硫脲、酰胺、苯咪唑、3-硝基-邻苯甲酸甲酰胺、取代脲、氯化氢盐、溴化氢盐、亚苄胺、2,4-二硝基苯胺、苦味酸盐和 N-亚硝基物。

叔胺 季铵盐、卤化氢盐、铂酸盐、对甲苯磺酸盐、苦味酸盐和对亚硝基物。

氨基酸 酰化物、萘脲、邻苯二甲酰氨基酸、芳香磺酰氨基酸、2,4-二氯代苯氧乙酰氨基酸和苦味酸盐。

酰胺和酰亚胺 水解产物、N-酰-邻苯二甲酰亚胺、黄料母基酰胺、N,N'-双酰胺汞、草酸盐和 N,N'-对硝基苄丙二酰脲。

腈 羧酸、胺、酮、2,4,6-三羟苯酮、和 -亚氨基烷基硫乙酸氯化氢盐。

硝基物 胺、多硝基物、溴代物和硝基芳香羧酸。

亚硝基物 胺和偶氮物。

氧化偶氮物 胺、偶氮物、硝基氧化偶氮物和溴代氧化偶氮物。

偶氮物 胺和氧化偶氮物。

氢化偶氮物 胺、重排反应产物、偶氮物和氧化偶氮物。

硫醇和硫酚 2,4-二硝基苯硫醚、2,4-二硝基苯砒、硫酯、3-硝基-邻苯二甲酸氢硫酯、汞盐和二硫化物。

磺酸和磺酸盐 苄硫脲盐、磺酰胺、胺盐、苯胂盐和对硝基苯吡啶盐。

亚磺酸和亚磺酸盐 砒和 1,2-二磺酰乙烷等。

磺酰氯 磺酰胺。

磺酰胺 N-烷基磺酰胺、N-磺酰基邻苯二甲酰亚胺、N-黄料母基磺酰胺和水解产物。

卤代烷和卤代环烷 酰胺、卤代烷汞、-萘醚及其苦味酸盐、S-烷基异脲脲苦味酸盐和 N-烷基糖精。

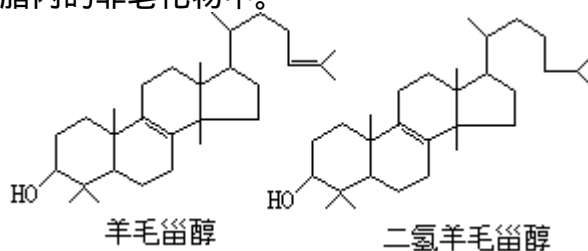
卤代芳烃 硝基物、卤代芳香酸、酰胺和磺酰胺等。

卤化酰羧酸、酰胺、酰亚胺和酯。

(余仲建)

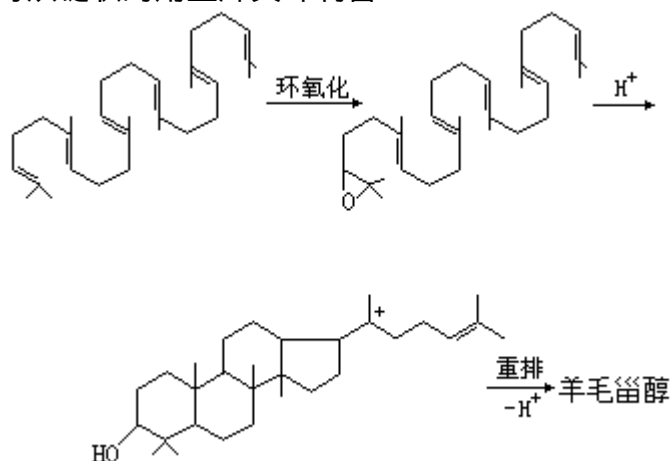
羊毛甾醇

(lanosterol) 一种甾，分子式 $C_{30}H_{50}O$ 。羊毛甾醇和二氢羊毛甾醇约以等量存在于羊毛脂内的非皂化物中。



羊毛甾醇呈结晶形；熔点 $140 \sim 141$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 62.0$ (1克/100毫升氯仿)。羊毛甾醇属四环三萜类化合物。与羊毛甾醇结构类似的三萜现已分离出 10 余个。

羊毛甾醇可从链状的角鲨烯关环制备：

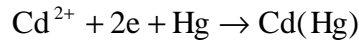


上一反应只经一个步骤，协同地把四个环按一定的立体结构关闭起来，是一个立体专一性反应的很重要的例子。

(刘铸晋 陆仁荣)

阳极溶出伏安法

(anodic stripping voltametry) 一种灵敏度很高、用于痕量组分的电化学分析法。如果用悬汞电极代替一般极谱法中的滴汞电极，同样可以得到适用于定量测定的极谱波。在图 1a 中，汞电极是阴极，电极上起的是还原反应：



如果把悬汞电极的电位固定在 E' 处 (约 -1 伏)， Cd^{2+} 就在电极上被还原而生成汞齐。电解一段时间以后，汞中的 Cd 已达到一定浓度，然后把 883 型极谱仪的分压轮扳到“退”的位置，让悬汞电极的电位从 -1 伏向零电位的方向移动，就得到图 1b 中 Cd 的氧化波。这时的电极反应为：



金属镉从电极中“溶出”，重新氧化为 Cd^{2+} ，回到溶液中。由于溶出过程中悬汞电极等汞电极是阳极，又因为使用的极化电极不是滴汞电极而是表面不再更新的悬汞电极、汞膜电极或玻璃碳汞电极，故称阳极溶出伏安法。

预电解 这是第一步操作，即将被测定的金属离子在一定的电位 (相当于该离子的阴极波上产生极限电流的电位) 下，部分地还原为金属，该金属或者溶解在汞电极中，或者在电极表面析出。为了加速电解过程，溶液要进行搅拌。预电解是一个富集过程，预电解的时间愈长，溶出的时间愈短，则灵敏度愈高，能把已有的极谱法的灵敏度提高 2~4 个数量级。如果预电解的时间为 τ ，预电解电流为 I ，溶出时间为 t ，溶出的峰电流为 i_p ，则得：

$$\tau I = i_p t$$

如果 $\tau \gg t$ ，则 $i_p \gg I$ 。在单扫描极谱仪和脉冲极谱仪上进行阳极溶出，则溶出的时间很短，灵敏度很高，示差脉冲极谱阳极溶出伏安法能测定的浓度可低到 10^{-12} 摩/升。

阳极溶出伏安法的峰电流部分地决定于预电解，部分地决定于溶出技术。以悬汞电极为例，如果预电解时间不长，样品溶液的体积又足够大，则预电解电流实际上保持不变，如果电极上析出的金属摩尔数为 M ，则得：

$$M = \frac{I\tau}{nF}$$

式中 n 为电极反应的电子转移数； F 为法拉第常数。如果 V 为悬汞电极的体积， $V = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ (r_0 为悬汞的半径)，则悬汞电极中金属在汞中的浓度为：

$$C_{\text{Hg}} = \frac{M}{V} = \frac{3}{4} \frac{I\tau}{\pi r_0^3 nF}$$

对于搅动溶液中的悬汞电极，预电解电流为：

$$I = 4\pi r_0 nFD C + knr_0^2 D^{2/3} C f$$

式中 C 为被测离子在样品溶液中的浓度； D 为离子的扩散系数； f 为搅拌速度； k 为实验值。

阳极溶出是以一定的方式使微电极的电位由负向正的方向移动，使电极内的金属重新氧化而产生氧化电流的过程。如果在单扫描极谱仪上进行阳极溶出，则在悬汞电极上得到的溶出峰电流为：

$$j_p = kn^{3/2}AD_{Hg}^{1/2}C_{Hg}v^{1/2}$$

式中 A 为电极面积； D_{Hg} 为金属在汞中的扩散系数； v 为溶出时电极电位改变的速率。

由以上公式可知，最后得到的溶出峰电流不但决定于被测金属的浓度，也决定于预电解的时间、搅拌速度、悬汞的半径和溶出时电极电位改变的速率。因此，要使实验结果的重现性好，必须严格控制实验条件。

电极悬汞电极的优点是重现性好，缺点是：电极面积与体积之比小，使灵敏度低，溶出峰宽；为了防止汞滴下落，搅拌速度要慢；需要用滴汞电极提供汞滴。

汞膜电极（铂球镀银沾汞）的优点有：面积与体积之比大，灵敏度高，溶出峰窄；旋转电极或搅拌溶液

A																	0				
1																	2H				
H																	e				
氢	A															A	A	A	A	A	氢
3	4															5	6	7	8	9	10
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
锂	铍															硼	碳	氮	氧	氟	氖
11	12															13	14	15	16	17	18
Na	Mg	B	B	B	B	B	B		B	B	铝	硅	磷	硫	氯	氩					
钠	镁																				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
钾	钙	钪	钛	钒	铬	锰	铁	钴	镍	铜	锌	镓	锗	砷	硒	溴	氪				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ig	Xe				
铷	锶	钇	锆	铌	钼	锝	钌	铑	钯	银	镉	铟	锡	锑	碲	碘	氙				
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
铯	钡	镧系	铪	钽	钨	铼	锇	铱	铂	金	汞	铊	铅	铋	钋	砹	氡				
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109													
Fr	Ra	Ac	Lr	Unq	Unp	Unh	UnS	Uno	Une												
钫	镭	锕系																			

镧系	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dc	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	镧	铈	镨	钕	钷	钐	铕	钆	铽	镝	铥	镱	铪	铒	镥
锕系	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	锕	钍	镤	铀	镎	钚	镅	锔	锫	锿	镆	镈	镉	铈	镗

的速度快；使用方便。汞膜电极的缺点有：重现性差；需要有其他金属作衬底，其中银、镍、铂等的超电压低，而且微溶于汞，衬底金属与被衬金属之间可能生成金属间化合物，使溶出峰重现性差。

玻璃碳汞电极以玻璃碳为衬底，克服了汞膜电极会形成金属间化合物的缺点。

应用 可用阳极和阴极溶出伏安法测定的元素有 40 种左右 (图 2)。

溶出伏安法也可测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^- 等能与汞生成难溶化合物的阴离子,方法是在较正的电位将汞氧化为固体汞化合物(如氯化亚汞、硫化汞等),沉积在电极表面,然后使电极的电位由正向负的方向变化,使汞化合物还原,产生还原电流。由于在溶出过程中,电极是阴极,其测定方法又称阴极溶出伏安法。

(高鸿)

杨承宗

(1911~) 中国放射化学家。1911年9月5日生于江苏省吴江县。1932年毕业于上海大同大学，后在暨南大学任教。1934~1946年，在北平研究院镭学研究所从事放射化学研究工作。1947~1951年，在法国巴黎大学镭研究所随 I. 约里奥-居里从事放射化学研究，获博士学位。1951年10月回国后，任中国科学院近代物理研究所（1953年改名为物理研究所）研究员、放射化学研究室和放射性同位素及射线应用研究室主任。1958年起，任中国科学技术大学教授、放射化学和辐射化学系主任。1961~1969年，兼任第二机械工业部北京铀矿选冶研究所副所长。1970~1983年，任中国科学技术大学教授、副校长；1980年兼任安徽省合肥联合大学校长。1979年起，任中国化学会核化学与放射化学专业委员会主任、中国核学会核化学与放射化学学会理事长、安徽省科学技术协会主席。

杨承宗长期从事放射化学方面的研究与教学工作。他在天然放射性元素分离、分析方法及其应用方面有许多重要的论著。例如，他的《关于射线的散射现象》论著成为研究射线的背散射现象及其应用的基础文献。他为中国核科学技术的发展培养了大批的专业人才。他的科学论文发表于国内外的期刊上，重要的有20余篇。

(张志尧)

杨石先

(1896~1985) 中国化学家和教育家。祖籍安徽怀宁。1896年1月8日出生于浙江省杭州，1985年2月19日卒于天津。1918年毕业于清华学校高等科。1918~1923年，在美国康奈尔大学攻读有机化学，获学士和硕士学位。1923年回国，任南开大学教授。1929~1931年，在美国耶鲁大学从事杂环化合物合成的研究，1931年获化学博士学位。同年回国，再任南开大学化学系教授。还曾任西南联合大学教务长兼化学系主任。1945年第3次赴美，在印第安纳州立大学从事药物化学的研究。1948年回国，仍在南开大学任教。中华人民共和国建立后，任南开大学校长兼元素有机化学研究所所长、中国科学技术协会副主席和中国化学会理事长。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员和化学组组长。

杨石先专长有机化学，特别是农药化学和元素有机化学，曾带领助手对有机磷化学、有机氟化学、有机硅化学、有机硼化学及金属有机化学等领域，进行了深入研究。他是中国农药化学和有机磷化学研究的开拓者，创建了中华人民共和国高等学校第一个化学研究机构——元素有机化学研究所，在他的指导下研制成功杀虫剂久效磷和螟蛉畏、除草剂燕麦敌和胺草磷、杀菌剂叶枯净等十几种新农药。他发表过“有机磷杀虫剂的研究”等论文40多篇；著有《有机磷化学进展》、《无机化学》、《有机化学》等书。他在南开大学执教60多年，他的学生中不少已成为国内外知名的化学家。

(王积涛)

氧

(oxygen) 一种化学元素，化学符号 O，原子序数 8，原子量 15.9994，属周期系 A 族。为典型的非金属。

发现 1774 年英国 J. 普里斯特利用一块透镜把太阳光聚焦在氧化汞上，发现一种能强烈帮助燃烧的气体。同时期 C.W. 舍勒也进行类似的实验，发现了氧。A.-L. 拉瓦锡研究了此种气体的性质，并正确地解释这种气体在燃烧过程中的作用，指出它与其他元素结合时，有形成酸的倾向，因此命名为 oxygene，来源于希腊文 oxysgen s，原意为“酸形成者”。

存在 氧是地壳中最丰富的、分布最广的元素，它在地壳中的含量为 48.6% (重量)。单质氧在大气中占 23%，水中占 88.8%，人体中占 65%。

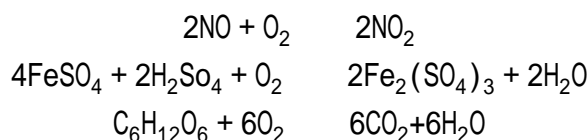
大气中的氧虽不断地用于动物的呼吸、燃烧及其他氧化过程，但由于植物的光合作用能把二氧化碳转变为氧气，就使大气中的氧的浓度几乎保持不变。

氧原子有三种稳定同位素，即氧 16、氧 17、氧 18，其中氧 16 的含量最高，为 99.759%。

物理性质 在常温常压下，氧为无色、无臭和无味的气体；熔点 -218.4，沸点 -182.962，气体密度 1.429 克/升。

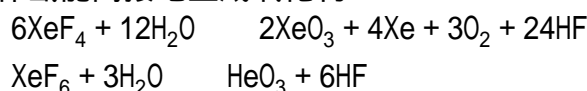
化学性质 氧的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^4$ ，氧化态为 -2、-1、+2，氧原子的电负性仅次于氟。所有化学元素都能与氧直接或间接地化合，生成各类氧化物，最丰富的二元氧化物是水和二氧化硅。

除了惰性气体、卤素及一些不活泼的金属（如金、铂等）外，氧能与所有的金属和非金属直接作用，生成氧化物；在常温下，氧还可与化合物作用，如：



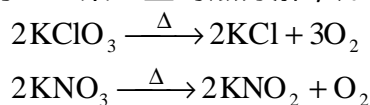
氧与葡萄糖的作用是构成生物的呼吸作用的主要反应。

氧与惰性气体氙能间接地生成氧化物：



氧除了与金属形成正常的氧化物外，还与活泼金属形成过氧化物和超氧化物。氧分子还可失去一个电子，生成二氧基正离子 O_2^+ 的化合物，如 O_2PtF_6 ；氧分子中每个氧原子含有一对孤对电子，可与络合物中的金属离子配位，如在血红素的二价铁的卟啉衍生物中，铁 () 可逆地与氧分子结合，在生物体中起输氧的作用。

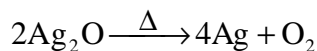
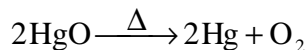
实验室制法 主要有：某些盐的热分解，如：



氯酸钾热分解时可以用二氧化锰作催化剂，以降低热分解温度，并避免发生以下反应：

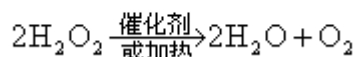


重金属氧化物的热分解，汞、银、金、铂的氧化物加热就失去氧，如：

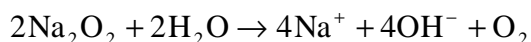


用氧化汞制氧是当年普里斯特利的方法，现在已没有实际意义。

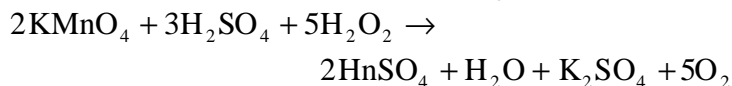
金属过氧化物与水和酸作用，如：



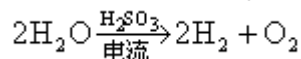
由于过氧化钡是由氧化钡与空气中的氧加热而得到的，此法是从大气中提取氧的最早方法。此外，还可用过氧化钠与水作用以制取氧：



或用高锰酸钾溶液滴入酸化的过氧化氢中，也可得到氧：



电解水，电解液中含有少量的酸或盐，其反应为：



电解时，阴极产生氢气，阳极产生氧气。

工业制法 大规模生产氧，采用液态空气分馏的方法，首先把空气压缩和冷冻使其液化，然后将液态空气分馏，先除去惰性气体，再把氮分馏出去，留下的即为氧。经多步分馏，可得到工业用的纯氧（99.5%），一般以压缩气体的形式装在钢瓶中贮存和运输。纯度高的氧也可用电解法生产。

应用 氧气不但是动物维持生命过程和燃烧过程中不可缺少的物质，而且在现代工业生产上也十分重要。主要用途有：冶金工业中用于熔炼、精炼、焊接、切割和表面处理等冶金过程；化学工业中用于烃类的部分氧化、水煤气生产和颜料制造；液氧在现代火箭的推进剂中用作氧化剂；在空间、潜水和医疗中，氧供动物呼吸用以维持生命；在环境保护方面用于废水的处理；用于玻璃的制造和吹制造型，以及采矿、采石、水泥等生产中。

参考书目

E. A. V. Ebsworth, J. A. Connor and J. J. Turner, The Chemistry of Oxygen, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 16, Pergamon, Oxford, 1973.

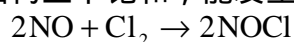
(张若桦)

氧化

(oxidation) 见氧化还原反应。

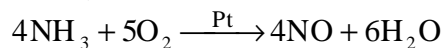
氧化氮

(nitrogenoxide) 也称一氧化氮。化学式 NO。无色气体；熔点-163.6，沸点-151.8，密度 1.3402 克/升；有毒性；分子结构为 N=O；稍溶于水，与水不起化学反应，较易溶于乙醇。不助燃，高温时有氧化作用，高于 1000 开始分解。氧化氮和等体积氢的混合物加热时即爆炸。氧化氮在水溶液中可被二氧化硫还原成氧化二氮；可被初生态氢还原成氨；可被强氧化剂氧化成硝酸。氧化氮由于结构上不饱和，能发生以下加合反应：



遇氧迅速变成二氧化氮，工业上由此生产硝酸；还可作为配位体，形成亚硝基配合物（见配位化合物）。

氧化氮可在铂催化下由氨氧化而得：



实验室中可由稀硝酸作用于铜屑制取。工业上将氧、氮混合气体通过电弧，在 4000 时迅速反应制取。

(臧弢石)

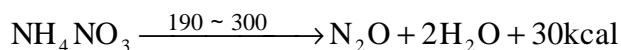
氧化电势

(oxidationpotential) 见氧化还原电势。

氧化二氮

(nitrous oxide) 化学式 N_2O 。无色气体；熔点为 -90.8 ，沸点 -88.5 ，密度 1.977 克/升 (0)。分子结构为 $N-N-O$ ，呈直线形。化学性质不很活泼，能溶于水，但与水不发生化学反应，也溶于乙醇和浓硫酸；当加热超过 560 ，即明显分解为氧和氮，能助燃。氧化二氮与氢或氨混合加热，即剧烈爆炸。在亚硫酸溶液中，铜可将氧化二氮还原为氮， Sn^{2+} 可使它还原为羟胺， Ti^{3+} 可使它还原为氨。氧化二氮具有愉快的气味和甜味，不助呼吸，当吸入少量氧化二氮和空气的混合物时，可使人轻度兴奋激动，有时发笑，故又称笑气；也使人对疼痛感觉麻木，故曾用于牙科手术作短时麻醉剂。长时吸入可致死。可用于防止有机液体和食物的腐败。

氧化二氮可由盐酸胍(也称盐酸羟胺) $NH_2OH \cdot HCl$ 作用于亚硝酸钠制备，通常由硝酸铵加热分解制取：



因分解时放热，为防止反应过于剧烈，加热应适时停止。

(臧弢石)

氧化钙

(calciumoxide) 化学式 CaO 。白色粉末，含有杂质时为灰白色；熔点 2614 ，沸点 2850 ，相对密度 3.25 ~ 3.38。它与水激烈反应，放出大量热，生成氢氧化钙。氧化钙是碱性氧化物，易溶于酸，露置于空气中渐渐吸收二氧化碳而成碳酸钙。工业品氧化钙俗称石灰或生石灰，由煅烧石灰石而得。石灰主要用作建筑材料、耐火材料，还可用作干燥剂，特别是用作氨的干燥剂。

(陈敬堂 宋德瑛)

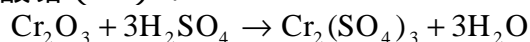
氧化镉

(cadmiumoxide) 化学式 CdO。棕色或黄色粉末；熔点大于 1500 ，相对密度 6.95。氧化镉具有碱性，不溶于水；与酸反应生成相应的盐。将金属镉在空气中或氧气中加热，可制得氧化镉，也可用灼烧硝酸镉或碳酸镉的方法来制备。氧化镉主要用于制备镉的电镀液。

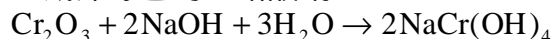
(谢高阳)

氧化铬

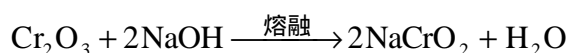
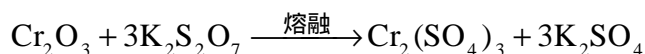
(chromic oxide) 又称三氧化二铬。化学式 Cr_2O_3 。绿色固体；熔点 2266，沸点 4000，密度 5.21 克/厘米³；微溶于水。氧化铬具有两性；溶于硫酸，得紫色的硫酸铬()：



溶于浓氢氧化钠，生成深绿色的亚铬酸钠：



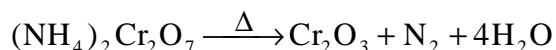
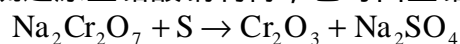
从 Cr() 离子加碱后制得的新鲜水合氧化铬 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀，比较容易溶于酸和碱中。灼烧过的氧化铬不溶于酸，难溶于碱，可用熔融法变成可溶性的盐：



氧化铬在酸性溶液中形成的 Cr^{3+} 没有还原性；在碱性溶液中形成的 CrO_2^- 有较强的还原性，易被过氧化氢氧化成 CrO_4^{2-} ：



氧化铬可用硫还原重铬酸钠制得，也可由重铬酸铵热分解制得：

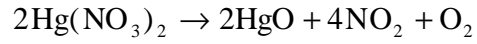


氧化铬是生产金属铬的原料，也是高温陶瓷和绿色颜料的材料。

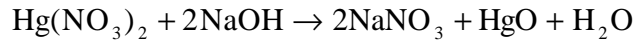
(蒋安仁)

氧化汞

(mercuric oxide) 化学式 HgO 。有红、黄两种晶体，它们的差别仅由于颗粒大小所致；密度 11.1 克/厘米^3 (4)；500 时分解为汞和氧；几乎不溶于水，溶于稀盐酸和硝酸。氧化汞可由汞与氧在 $300 \sim 350$ 反应生成。硝酸汞受热分解可生成红色氧化汞：



如在硝酸汞溶液中加入强碱，则生成黄色氧化汞：



氧化汞可用作船底涂料和瓷器颜料，与石墨一起可作干电池的去极剂。

(谢高阳)

氧化还原滴定法

(oxidation-reduction titration) 以氧化还原反应为基础的容量分析方法。它以氧化剂或还原剂为滴定剂，直接滴定一些具有还原性或氧化性的物质；或者间接滴定一些本身并没有氧化还原性，但能与某些氧化剂或还原剂起反应的物质。

此法建立于 1789 年，当时 C. -L. 贝托莱以靛蓝为滴定剂兼指示剂，滴定漂白溶液（氯水）。19 世纪又相继建立了碘量法、高锰酸钾滴定法、重铬酸钾滴定法、铈量法等。

滴定剂 氧化滴定剂有高锰酸钾、重铬酸钾、硫酸铈、碘、碘酸钾、高碘酸钾、溴酸钾、铁氰化钾、硝酸铵、高铁盐、氯胺等；还原滴定剂有亚铁盐、氯化亚锡、硝酸亚汞、抗坏血酸、亚铬盐、亚钛盐、亚砷酸钠-亚硝酸钠-亚铁氰化钾、胍类等。

氧化还原反应 反应机理往往比较复杂。除主反应外，经常伴随多种副反应，而且反应速率较低。不少氧化还原反应，从相应的氧化-还原电对的标准电极电位差来考虑，是能够进行的，但实际上由于反应速率太低，给滴定带来困难。这样，有些慢的反应就要通过加热或加催化剂（见容量分析中的催化反应）等方法来加速；有些反应，尤其是一些多电子转移的氧化还原反应，很容易引起诱导反应（见容量分析中的诱导反应）或其他副反应，从而影响滴定的定量关系。对于这些干扰反应，应针对具体情况，采用不同的方法加以克服。滴定反应的完全程度与氧化剂和还原剂之间的标准电极电位差有关，电位差越大，反应进行得越完全。

在氧化还原滴定过程中，随着滴定剂的加入，被滴定物质的氧化态和还原态物质的浓度随之改变，氧化-还原电对电位也随之不断改变，而在达到等当点附近时，电位变化有一个明显的突跃，滴定的等当点可借助仪器分析法（如电位分析法）确定，一般常借助指示剂来判断。

指示剂 自身指示剂 有些滴定剂溶液或被滴定物质本身有足够深的颜色，如果反应后变为无色或浅色物质，则其本身就可起指示剂的作用。例如高锰酸钾滴定法中， MnO_4^- 本身的紫红色就可以用来指示滴定终点，因为还原产物 Mn^{2+} 几乎是无色的。

显色指示剂 有的物质本身并不具有氧化还原性，但它能与氧化剂或还原剂产生特殊的颜色，因而可以指示滴定终点。例如，可溶性淀粉溶液与碘反应，能生成深蓝色或蓝紫色的化合物，当碘被还原为碘离子时，该化合物不复存在，溶液的颜色消失，借此可以指示滴定终点。

本身发生氧化还原反应的指示剂 这类指示剂的氧化态和还原态具有不同的颜色。在滴定过程中，当反应达到等当点附近时，由于指示剂由氧化态变为还原态，或由还原态变为氧化态而发生明显的颜色变化，从而指示出滴定终点。较重要的此类指示剂有次甲基蓝、二苯胺磺酸钠、邻苯氨基苯甲酸、邻二氮菲-亚铁等。

预先氧化或还原处理 在氧化还原滴定中，有时还需要在滴定之前，将被测组分氧化为高价状态，再用还原剂滴定；或者将被测组分还原为低价状态，再用氧化剂滴定。这一步骤称为预先氧化或还原处理。处理时所用的氧化剂有过二硫酸铵、高锰酸钾、过氧化氢、高氯酸、高碘酸钾、铋酸钠；还原剂有氯化亚锡、三氯化钛、二氧化硫、各种金属还原剂和金属汞齐等。通

常要求这些氧化剂和还原剂与被测物质的反应进行完全，反应快，过量的试剂容易除去，并要求反应具有一定的选择性。

计算 利用当量关系计算氧化还原滴定法的结果比较方便，物质的氧化还原当量 E 为：

$$E=W/n$$

式中 W 为物质的式量； n 为物质在反应中的电子得失数或氧化数的变化。如果被测组分 X 通过一系列反应得到 Z 后，再用滴定剂滴定，则 X 的当量应根据各步反应的计算关系加以确定：

$$aX=bY=\dots=sZ=pe$$

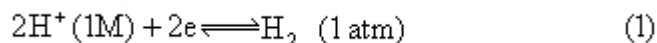
$$E_x=W'/P$$

式中 a 、 b 、 \dots 、 s 、 p 为有关系数； W' 为 aX 的式量； e 为电子数。当然，也可以直接根据被测物质与滴定剂之间的摩尔计量关系进行计算。

(赵藻藩)

氧化还原电势

(oxidation-reduction potential) 又称电极电势, 是一个衡量电极反应趋势的参数, 也是判断氧化还原反应能否进行的依据。当一个金属电极浸在该金属的一种盐类溶液中时, 金属中的原子有离开晶格, 转变为金属正离子进入溶液的倾向; 溶液中的金属离子也有在金属电极的表面还原为原子而沉积的趋势。这样在电极表面上因聚积电子而带负电, 靠近电极表面的溶液中可能聚积着金属离子而带正电; 或者相反。因而在电极和溶液之间存在着一定的电势差。不同的金属在不同浓度的盐溶液中的电势差也各不相同, 没有可能也没有必要去测定各种物质电极电势的绝对值, 将 1 大气压氢气所饱和的铂片与浓度为 1 摩尔/升的氢离子溶液之间的电势差规定为零, 即规定下列还原反应的平衡电势等于零:



然后将其他物质与相应的溶液所构成的电极直接或间接与标准氢电极组成化学电池, 进行测定对比, 求得它们的电势。例如, 将 M 金属与 M^{n+} 离子溶液所构成的电极半反应:



与标准氢电极组成电池进行测定对比, 实验测得的电池电势即为 $\text{M}^{n+}|\text{M}$ 电极的电势。当在 1 大气压下和溶液中 M^{n+} 离子浓度为 1 摩尔/升时, 即在标准状态下这个电池的电势值便是 $\text{M}^{n+}|\text{M}$ 电极的标准电势。一般是将电极反应写成式 (2) 那样的还原反应的形式, 相应的电极电势就叫做标准还原电势。那些比 H^+ 容易还原的物质的还原电势具有正值, 而那些比 H^+ 难以还原的物质的还原电势便具有负值。除金属以外, 其他物质的还原电势也是参照氢电极电势为零而求得的。它们的标准还原电势是指参加反应的氧化态和还原态物质的浓度都处于标准状态时的平衡电势, 对于一个非标准状态下的还原电势, 可以用能斯特方程表示:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

式中 E° 是标准还原电势; R 为气体常数; T 为绝对温度; n 为这一氧化还原反应中电子转移数; F 为法拉第常数; c_1 为还原态物质浓度; c_2 为氧化态物质浓度。当反应中物质的浓度均等于 1 摩尔/升时, $E = E^\circ$, 即平衡电势为标准还原电势。

各种物质在酸性溶液中的标准还原电势见表。如果把表中的半反应写成氧化反应的形式, 则电势就变成标

标准还原电势 (酸性溶液, 20 °C)	
半 反 应	电 势 (V)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.90
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.744
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cr}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.359
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.10
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.53
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{AuCl}_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.00
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.09
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	3.0

准氧化电势 E_{ox}° , 其数值与原来的还原电势相同, 只是符号恰恰相反, 即 $E^{\circ} = -E_{\text{ox}}^{\circ}$.

一种物质的还原电势愈大，表明它愈容易还原，即该物质愈容易从其他物质获取电子，从而将其他物质氧化。表中最下面所列一些半反应中，左侧的物质都是一些强氧化剂，如卤素、氯酸盐、高锰酸盐、过氧化氢等；而最上面所列那些半反应中右侧的物质，则是一些强还原剂，如碱金属、碱土金属、铝等。

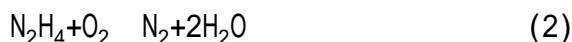
(苏勉曾)

氧化还原反应

(oxidation-reduction reaction) 在反应物之间有电子得失的一类反应。在这类反应中, 某种原子失去电子, 发生了氧化; 另一种原子则得到电子, 发生了还原; 合起来是同时发生了氧化还原反应。例如, 碳和氧化汞在加热时反应生成二氧化碳和汞:



肼在空气中燃烧:

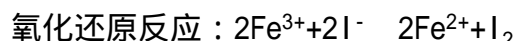
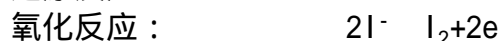
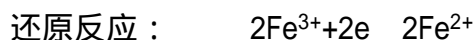


金属锌置换出硫酸铜溶液中的铜离子:

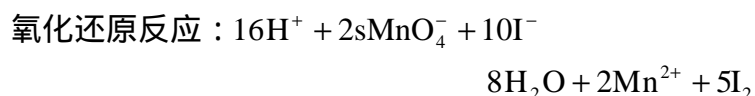


上述三个反应中, 汞离子、氧分子和铜离子分别从碳、氮和锌原子上取得电子, 前三种物质发生了还原反应, 后三种物质发生了氧化反应。通常还把在反应中获得电子、发生还原反应的物质叫做氧化剂; 而把失去电子, 发生氧化反应的物质叫做还原剂。一种氧化剂被还原和一种还原剂被氧化总是同时发生、互相依存在一个氧化还原反应之中, 是同一个氧化还原反应中的两个半反应。

电子的得失在一个氧化还原反应中, 氧化剂获得的电子总数必然等于还原剂失去的电子总数; 整个反应体系前后处于电荷平衡状态。例如, 在水溶液中 Fe^{3+} 离子和 I^- 离子反应生成 Fe^{2+} 离子和 I_2 , 可分别写出还原反应和氧化反应的半反应方程式, 这两个半反应方程式合在一起就组成氧化还原反应的反应方程式:



又如, 高锰酸钾和碘化钾在酸性水溶液中的氧化还原反应可表示为:

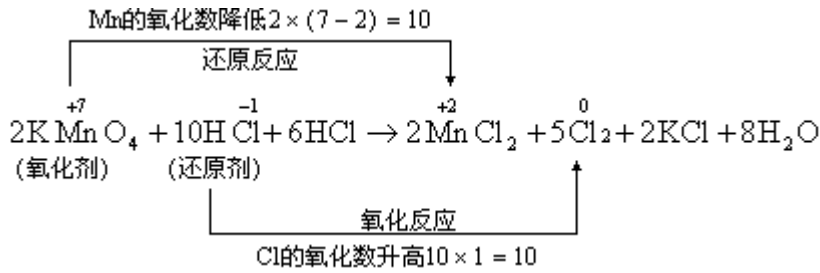


定量衡量物质的氧化还原性质的参数是氧化还原电势。

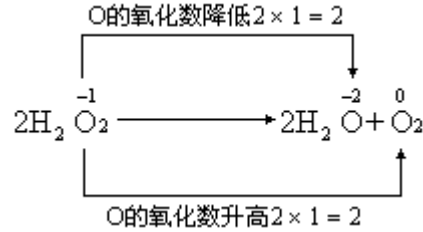
氧化数对于那些组成和结构比较简单的化合物, 判断它们在氧化还原反应中得失电子的情况很容易; 而对于那些组成和结构比较复杂的化合物, 当不清楚它们的价键性质时, 很难判断它们在氧化还原反应中得失电子的情况, 就可以采用氧化数这个概念来讨论氧化还原反应, 并写出相应的反应方程式。

氧化数是表示物质中元素的表现电荷数。利用氧化数的概念, 可以把氧化还原反应定义为: 在化学反应中, 反应物质中元素的氧化数升高, 即发生了氧化; 元素的氧化数降低, 则发生了还原。

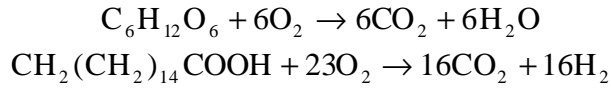
在同一个氧化还原反应中, 氧化剂中元素氧化数的降低值, 必定等于还原剂中元素氧化数的升高值。例如, 在实验室里经常使用高锰酸钾来氧化盐酸, 以制备氯气, 这个氧化还原反应可以表示如下:



又如过氧化氢在贮存过程中，部分发生分解，转变为水和氧气。这是由于过氧化氢发生了下列自氧化还原反应：



应用氧化还原是很重要的一类化学反应，在工业生产过程中常常发生许多氧化还原反应。例如，氨经过铂网的催化被空气氧化为硝酸；硫黄燃烧，即被氧化为二氧化硫，再经催化氧化为三氧化硫，以制造硫酸；铬铁矿 FeCr_2O_4 与碳酸钠 Na_2CO_3 混合，经过氧化焙烧，可以制备 Na_2CrO_4 。几乎所有的金属单质都是利用化学还原反应或电解还原反应制得的。在自然界中，普遍存在和不断发生着氧化还原反应。在生物体内，糖类和脂肪经过酶催化氧化反应，被分解为二氧化碳和水，同时释放大量的能量。这种氧化反应可以下列反应方程式表示：

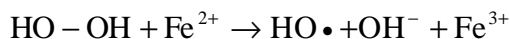


(苏勉曾)

氧化还原聚合

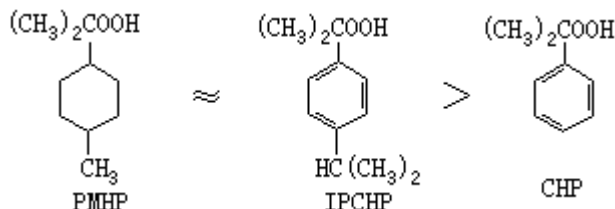
(redoxpolymerization) 氧化还原反应产生的自由基引发烯类单体的聚合(见自由基聚合)。20世纪30~40年代,在德国、美国、英国先后发现氧化还原聚合,当时为了缩短水溶液和乳液聚合反应的诱导期而加入还原剂,结果不仅缩短了诱导期,也提高了聚合速率。以后就将由氧化剂和还原剂组成的引发体系(见自由基聚合引发剂)叫做氧化还原引发体系。由于氧化剂和还原剂之间的单电子转移引起氧化还原反应而产生自由基,这样既可以降低过氧化物的分解活化能,在较低温度(如零度至室温)条件下引发单体聚合,也可以增加过氧化物的分解速率,从而增加聚合速率。因此,氧化还原聚合具有聚合温度低和聚合速率快两个优点。

氧化还原引发体系的分类过氧化氢类与金属盐组成的引发体系过氧化氢的分解活化能 E_a 很高,为 54 千卡/摩尔,不适合单独作引发剂。过氧化氢和金属盐的引发体系,如 $H_2O_2-Fe^{2+}$ 体系(又称芬顿试剂)的分解活化能低,为 9.4 千卡/摩尔,因此可以在室温下引发丙烯腈水溶液聚合:

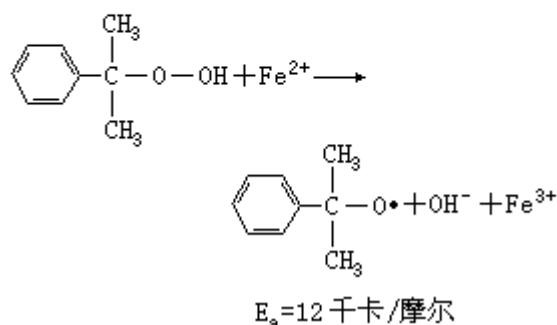
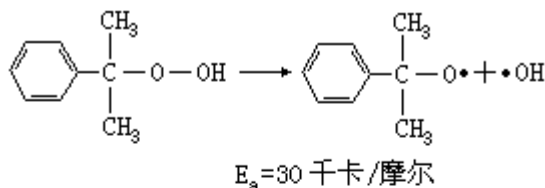


$$E_a = 9.4 \text{ kcal/mol}$$

有机过氧化氢物如异丙苯过氧化氢 CHP、对异丙基异丙苯过氧化氢 IPCHP、对 烷过氧化氢 PMHP 分别与亚铁盐组成的氧化还原引发体系,都可用作低温丁苯乳液聚合的引发剂。随着过氧化氢物的不同,下列引发剂所引发的聚合速率相应递减:

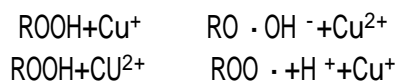


过氧化氢物在亚铁离子存在下,其分解活化能比过氧化氢物单独分解的活化能大大降低:

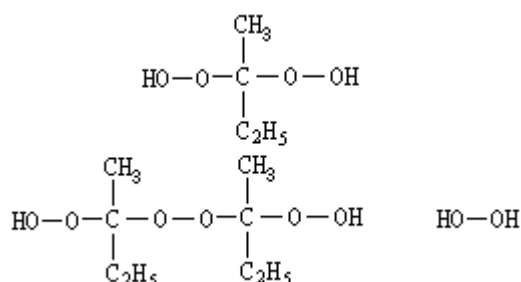


过氧化氢物也可以与其他金属盐(如 Cu^+ 、 Co^{2+} 盐)组成氧化还原引发体

系。过氧化氢物（如叔丁基过氧化氢）与不同价态的金属（如 Cu^+ 或 Cu^{2+} ）发生不同的分解反应，产生烷氧自由基 $\text{RO}\cdot$ 或烷基过氧自由基 $\text{ROO}\cdot$ ， $\text{RO}\cdot$ 能引发单体聚合，而 $\text{ROO}\cdot$ 常常不引发单体聚合。



酮过氧化物与 Co^{2+} 盐组成的氧化还原引发体系可用于不饱和聚酯的室温交联固化反应。为了使钴盐溶于苯乙烯和不饱和聚酯的混合液中，可采用它的环烷酸或脂肪酸盐，它们常称促进剂。常用的酮过氧化物是丁酮过氧化物或环己酮过氧化物，前者是由丁酮和过氧化氢在酸性条件下反应合成的，得到的不是单一结构的过氧化物，因此不同批料的丁酮生产的过氧化物会影响聚合的凝胶化和固化时间。丁酮过氧化物的主要组分有：



过硫酸盐组成的氧化还原引发体系过硫酸盐（如钾盐、钠盐或铵盐）都可作为乳液聚合的水溶性引发剂，其分解活化能为 33.5 千卡/摩尔。过硫酸盐与亚铁盐或过硫酸盐与亚硫酸氢盐 HSO_3^- 组成氧化还原引发体系，它们的分解活化能分别为 12.0 千卡/摩尔和 10 千卡/摩尔。后者曾用于丙烯腈水溶液的沉淀聚合（见溶液聚合）。

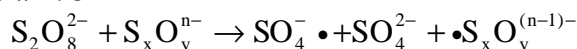


$$E_a = 12.0 \text{ kcal/mol}$$



$$E_a = 10 \text{ kcal/mol}$$

与亚硫酸氢盐相似的还原剂有亚硫酸盐 SO_3^{2-} 、硫代硫酸盐 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、一缩二亚硫酸盐 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 和连二亚硫酸盐 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，可用通式 $\text{S}_x\text{O}_y^{n-}$ 表示，它们与过硫酸盐的氧化还原反应为：



过氧化物与胺组成的氧化还原引发体系又称有机氧化还原引发体系。它可分为有机过氧化物和胺的体系及有机过氧化氢物和胺的体系，其中的胺是叔胺，它的作用并不是典型的还原作用，而是加速过氧化物的分解，因此有人认为胺是促进剂。过氧化物和胺的体系的典型代表是过氧化二苯甲酰 BPO 和 N,N-二甲基苯胺（即二甲苯胺 DMA），它们可用于甲基丙烯酸甲酯和其他单体的室温本体聚合。近年来 DMA 已被 N,N-二甲基对甲苯胺 DMT 所代替，一方面是由于 BPO-DMT 引发体系的分解速率和聚合速率比 BPO-DMA 引发体系快（见表）；另一方面是由于用 DMT 时聚合物色泽的稳定性比 DMA 好。BPO-DMT 已广泛用于医用高分子的齿科材料、外科粘骨胶材料。

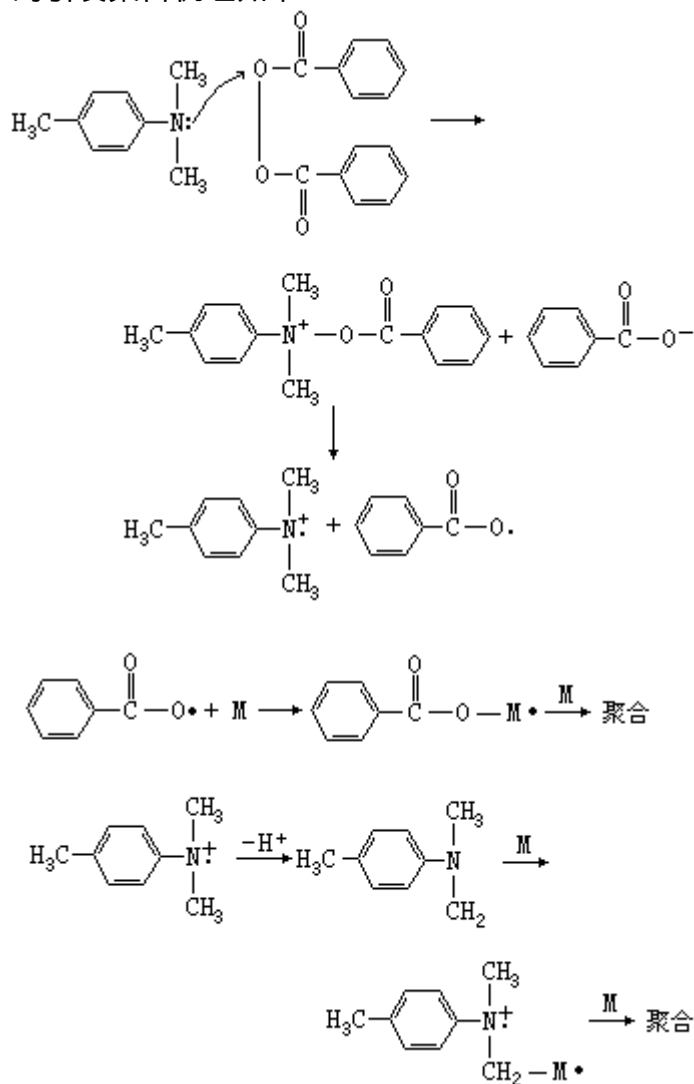
不同引发剂的半衰期 $t_{1/2}$ 值和聚合速率

引发体系	半衰期 $t_{1/2}$	固化时间 [*]	凝胶化时间 ^{**}
BPO	13h (70)		
BPO-DMA	13min (20)	45min (20)	20min (20)
BPO-DMT	5min (20)	20min (20)	5min (20)

* 1克甲基丙烯酸甲酯共聚物含1% BPO，0.5克甲基丙烯酸甲酯含1%胺。

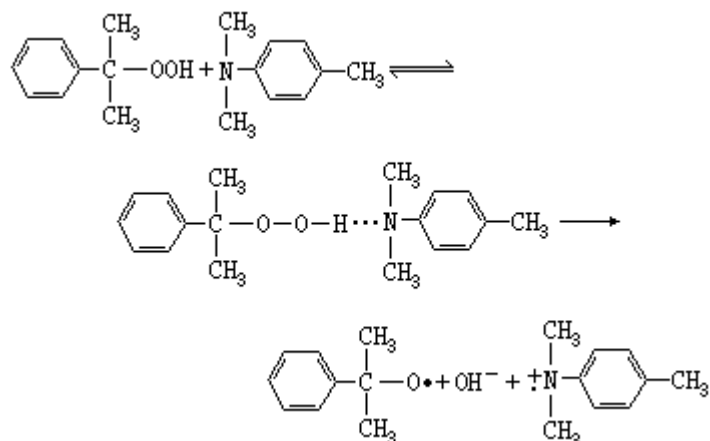
**100克不饱和聚酯，1克 BPO，1.5克胺。

BPO-DMT 的引发聚合机理如下：



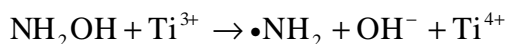
式中 M 代表单体。

有机过氧化氢物和胺引发体系 是目前用于厌氧胶的引发体系，其典型代表为异丙苯过氧化氢物和 DMT 体系。它的引发聚合机理与 BPO-DMT 体系略有不同。过氧化氢物和胺先形成氢键复合物，然后分解成烷氧自由基而引发单体聚合：

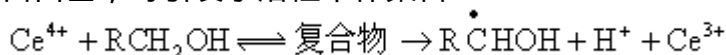


此外，还可以单独使用 DMT、DMA 或苯肼引发甲基丙烯酸酯类单体聚合。

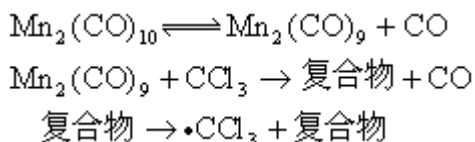
其他氧化还原引发体系包括由非过氧化物组成的氧化还原引发体系，其中有一类含有金属离子组分，如羟胺和金属离子 Ti^{3+} 、 Cr^{2+} 、 V^{2+} 、 Mo^{3+} 的体系，其反应为：



铈盐（主要是硝酸盐或硫酸盐）可与许多有机化合物（如醇、醛、酮、胺、硫醇等）组成氧化还原引发体系。铈盐与醇的引发反应是先形成复合物，然后分解生成自由基，可引发水溶性单体聚合：



过渡金属（如铬、锰、钴、镍、钨、钼）的羰基化合物与有机卤化物（特别是四氯化碳）组成的引发体系，可在 80 ~ 100 引发甲基丙烯酸甲酯聚合。一般认为其机理是：由过渡金属的单电子转移，自身形成较高的氧化态，而四氯化碳分解为一个负离子和 $\cdot\text{CCl}_3$ 自由基。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ - CCl_4 引发反应可表示为：



此外，还有 NaClO_3 - Na_2SO_3 、 KMnO_4 -草酸、硫脲和 KBrO_3 或 KMnO_4 等的氧化还原引发体系。

氧化还原聚合引发速率和转化率 氧化还原聚合引发速率 R_i 和引发剂的两个组分的浓度成正比：

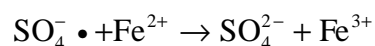
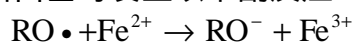
$$R_i = k_d [\text{氧化剂}] [\text{还原剂}]$$

式中 k_d 为分解反应速率常数。如果氧化还原分解产生的两个初级自由基都引发单体聚合，则要乘以 2，如果只有一个自由基引发就不必乘以 2。

聚合速率是由引发速率 R_i （最慢的一步）所决定的，因而 R_i 快则聚合速率 R_p 也快。虽然提高引发体系的任何一个组分的浓度，都可以提高引发速率，也就是提高聚合速率，但对聚合最终转化率的影响则不相同。一般，最好是

用过量的过氧化物，使 $\frac{[\text{过氧化物}]}{[\text{还原剂}]}$ 1。如果还原剂用量过多，则它会与初级自由基反应，所以过量的还原剂起缓聚或阻聚作用，反而使聚合转化率下

降。过量的 Fe^{2+} 与初级自由基可发生以下副反应：



一般的氧化还原引发体系的配方中，氧化剂用量为单体的 0.1 ~ 1.0%，而还原剂用量为 0.05 ~ 0.1%，使过氧化物和还原剂的摩尔配比总是 1。此外，不同的还原剂组分也会影响转化率，因此要选择较好的组分来组成氧化还原引发体系。

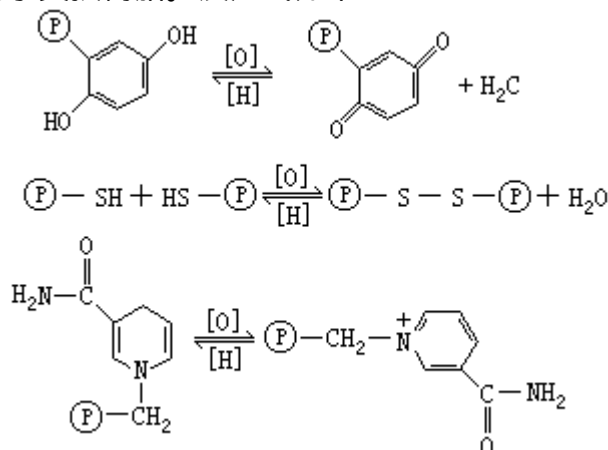
参考书目

G.Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981. 冯新德著：《合成高分子化学》，上册，科学出版社，北京，1981。

(丘坤元)

氧化还原树脂

(oxidation-reduction resins) 一类具有氧化还原性能的高分子化合物。因在适当的反应条件下它们能与其他分子或离子发生可逆的电子得失反应，故也称为电子交换树脂。反应式如下：



式中①代表聚合物主链。

制备方法 由具有氧化还原功能基的烯烃单体加成聚合（见烯类加成聚合）制成：常用的这类单体有含醌基的烯烃单体如乙烯基苯醌、乙烯基蒽醌、乙烯基萘醌等，乙烯基吡啶，乙烯基硫酚，乙烯基苯并对噻嗪，2,5-二羟基-4-乙烯基二苯砷等。由于醌基的阻聚作用，含醌基的烯烃单体只能聚合成低聚体，因此必须在聚合前将其转化成适当的衍生物，而在聚合后将保护功能基通过化学反应除去。如乙烯基苯醌在聚合之前先转化成酚，然后与乙酰氯反应，得到乙酰基衍生物，聚合后再行水解。

由具有氧化还原功能基的化合物逐步聚合制成：多元酚及其衍生物可与甲醛或其他醛在酸或碱的催化下进行逐步聚合反应制成氧化还原树脂。常用的多元酚有间苯二酚、2-羟基蒽醌、1,2-二羟基蒽醌、1,2,3-三羟基蒽醌及其异构体等。常用的醛类有乙醛、苯甲醛、呋喃甲醛等。加入部分含磺酸基的单体如磺酸基苯酚，可增加反应产物的亲水性。

通过高分子的功能基反应制得：许多不易用含功能基的烯烃单体制备的树脂，可以用相应聚合物通过功能基化学反应制得。聚苯乙烯的苯环易发生各种亲电子取代反应，氯甲基化聚苯乙烯是常用的中间体，可以用它来合成各种含醌基及其他氧化还原功能基的氧化还原树脂。为了增加交联聚苯乙烯氧化还原树脂的亲水性，可将含醌基的氧化还原树脂进一步磺化或将部分的氯亚甲基（ CH_2Cl ）用三甲胺胺化。聚苯乙烯重氮盐可与氢醌、二茂铁、对苯二胺、1,4-N,N'-二甲基苯二胺等反应成为氧化还原树脂。

氧化还原化合物吸附或浸渍在高聚物载体内：将非水溶性的有机氧化还原化合物溶解于有机溶剂中，然后加入到多孔性的聚合物载体中，使氧化还原化合物以范德瓦耳斯键吸附在多孔聚合物上。也可将氧化还原化合物浸渍于大孔聚合物上，例如把叔丁基苯醌、2,5-二叔丁基苯氢醌或四氯苯氢醌溶解于己酮中，然后将其加入到低密度聚三氟氯乙烯的粉末中，再用热气流把己酮挥发掉得到。也可将 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 等氧化还原化合物以离子键吸附在 H^+ 型强酸性离子交换树脂上。

氧化还原容量的测定先将树脂彻底还原，然后用适当的氧化剂测定聚合

物的还原毫克当量。从测定过程中电势的变化，就可测得终点。也可用紫外-可见分光光度法测得氧化物的生成。常用的还原剂有 Ti^{3+} 、 Fe^{2+} 、 V^{2+} ，氧化剂有 Ce^{4+} 、 Fe^{3+} 、溴、碘、 Ti^{4+} 。

交联氧化还原树脂的氧化还原容量测定中，由于交联共聚物只能溶胀于某溶剂而不能溶解，聚合物链上的功能基不能直接与电极接触，只能测定反应液的电势变化或光强度的吸收变化，用动态或静态法均可测定。

应用氧化还原树脂可用作化学反应的氧化剂或还原剂，制取过氧化氢、抗氧化剂、彩色显影液的非扩散性还原剂等；可用于纯化单体、废水处理、治疗疾病；用作半导体、氧化还原指示纸及配合生化合成制取多种生化活性物质。

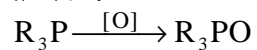
(陈伟朱)

氧化剂

(oxidant) 见氧化还原反应。

氧化磷

(phosphine oxide) 磷的氧化物。以氧化三烷基磷为代表，它的性质很稳定，其磷酰基氧原子具有孤对电子，有较强配位能力，能与多种金属盐形成油溶性络合物。它的生成反应如下：



式中 R 为烷基。氧化磷分子中的磷氧键为由氧原子的孤对电子与磷原子的空 d 轨道成键 (2p -3d)。在磷化学中很多反应均形成稳定的磷氧键。

(袁承业)

氧化铝

(alumina) 化学式 Al_2O_3 。一种难熔和不溶于水的白色晶状粉末，主要有 α 和 γ 两种变体。天然存在的 α 型氧化铝，称为刚玉（参见彩图插页第 20 页），熔点 2015℃，沸点 2980℃，密度 4.0 克/厘米³，莫氏硬度 8.8，常用作磨蚀剂。人工高温烧结的氧化铝叫做人造刚玉，能耐 1800℃，常用作高温耐火材料，如制造反应管和坩埚等，也用于制造绝缘体和砂轮。红宝石和蓝宝石也是近乎纯的 α 型氧化铝晶体，但含有少量有色杂质。用高纯氧化铝和少量着色物质如氧化铬（红色）或氧化铁（蓝色）混合，经高温熔融可制得人造宝石，常在钟表和一些精密仪器中用作轴承。

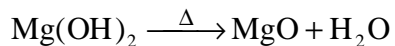
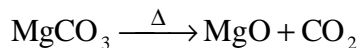
工业生产 γ 型氧化铝，通常是先在高温高压下将铝土矿溶于氢氧化钠溶液，形成铝酸钠，滤去不溶杂质，母液冷却后即是铝酸钠的过饱和溶液，再加入三水合氧化铝晶种，即析出大部分三水合氧化铝，在 1300℃ 灼烧即得 γ 型氧化铝，它不溶于酸。此法称拜耳法。

由氢氧化铝低温脱水而得的活性氧化铝即 γ 型氧化铝，是一种多孔物质，每克活性氧化铝的内表面积可高达数百平方米，有极高的活性，可以吸附水蒸气和许多气体、液体分子，常用作吸附剂、催化剂载体和干燥剂，其干燥能力不亚于五氧化二磷。

（桂明德）

氧化镁

(magnesium oxide) 俗称苦土，也称镁氧。化学式 MgO。白色粉末状物质；熔点 2852 ，沸点 3600 ，密度 3.58 克/厘米³ (25)。氧化镁对水呈一定惰性，特别是在高温煅烧后更为明显。氧化镁可由金属镁在高温下燃烧而得。工业上一般通过煅烧碳酸镁或氢氧化镁来生产氧化镁：



市售氧化镁一般分为轻质和重质两种，前者在 650 左右煅烧而得，而后者则是在 1650 时煅烧而得。

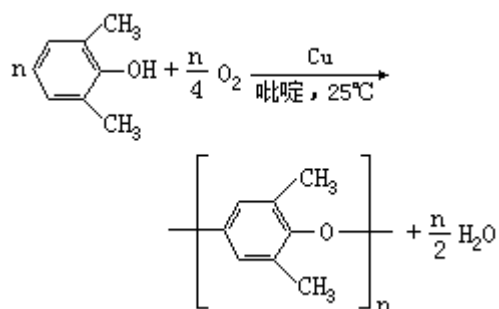
氧化镁大量用于高温耐火材料、金属陶瓷、电绝缘材料、氯氧水泥、肥料、橡胶和塑料。在水处理、人造纤维织物加工、造纸、制药、催化剂生产等方面也有重要用途。

(陈敬堂 宋德瑛)

氧化偶合聚合

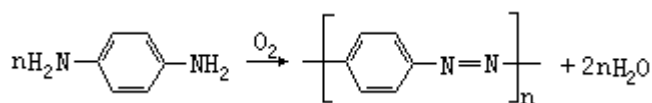
(oxidative coupling polymerization) 某些带有活泼氢的化合物在氧化催化剂的作用下起氧化反应, 脱氢而偶联形成聚合物的方法, 又 1095 称脱氢缩聚。酚类、乙炔类、芳胺类、芳烃、硫醇类等化合物都可通过氧化偶合聚合生成聚合物。

1959 年美国通用电气公司 A.S. 海等以氯化亚铜和叔胺的络合物为催化剂, 在有机溶剂中使 2,6-二甲基苯酚与氧气作用, 聚合成为高分子量的聚 2,6-二甲基亚苯基醚:

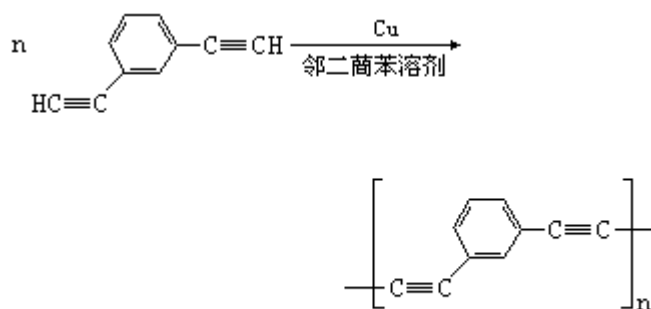


它的工业产品简称聚苯醚 (PPO), 是力学性能、耐热性、绝缘性良好的工程塑料。

在氯化亚铜存在下, 对苯二胺在吡啶中于低温 (-60) 氧化, 生成偶氮聚合物:



从二乙炔化合物经氧化脱氢可得主链中含有叁键的聚合物, 通常只得到低分子量产物。这种类型的第一个高分子量聚合物得自间二乙炔基苯的氧化偶合反应:



聚间二乙炔基苯

由于这类聚合物的主链中含有共轭体系, 有可能得到不寻常的导电性能。

此外, 通过氧化偶合聚合还可以从苯合成聚对亚苯基 (通常称为聚苯), 它兼有耐热氧化、耐辐射、耐腐蚀等特性。

(王有槐)

氧化硼

(boron oxide) 也称硼酸酐。化学式 B_2O_3 。熔点 450 ，沸点 2065 。硼酸高温脱水生成的氧化硼是玻璃状物，很难粉碎；在 200 以下减压缓慢脱水，可得粉末状产物，有很强的吸水性，可作干燥剂。

(桂明德)

氧化铍

(beryllium oxide) 化学式 BeO 。为一种难熔化合物。熔点 2530 ；莫氏硬度 9.0 (金刚石的莫氏硬度为 10)。通常制得的氧化铍为蓬松的白色粉末，相对密度 3.02。它在高温下仍能保持优良的绝缘性能。氧化铍是弱碱性的，但又能溶于强碱，呈现两性。铍的这种性质与铝相似。

氧化铍主要用于陶瓷制品，在高温下用于在铍熔点以上的核装置中。其次，在光学工业上用于韦耳斯巴奇纱罩和某些荧光灯，其活性磷光体能产生类似象牙色的光排。

(陈敬堂 宋德瑛)

氧化数

(oxidation number) 又称氧化态, 是一种化合物或单质中元素原子的表现电荷数。氧化数是按照下列规定计算的: 任何形态的单质中, 元素的氧化数等于零; 在离子化合物中, 单原子离子或多原子集团形成的离子的氧化数, 等于离子的电荷数; 在共价(见原子价)化合物中, 可按照元素电负性的大小, 把共用电子对归属于电负性较大的那个原子, 然后再由各原子上的电荷数确定它们的氧化数; 在化合物分子中, 各元素的氧化数的代数和等于零。表 1 说明各类化合物中各元素氧化数的确定方法。

表 1 各类化合物中各元素的氧化数

化合物	分子式	元素的氧化数
氧化铜	CuO	Cu(+2)O(-2)
三氯化铁	FeCl ₃	Fe(+3)Cl(-1)
水	H ₂ O	H(+1)O(-2)
过氧化氢	H ₂ O ₂	H(+1)O(-1)
次氯酸	HClO	OH(+1)Cl(+1)O(-2)
氯酸	HClO ₃	H(+1)Cl(+5)O(-2)
高氯酸	HClO ₄	H(+1)Cl(+7)O(-2)
硫酸铵	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ (+1)S(+6)O(-2)
过二硫酸钾	K ₂ S ₂ O ₈	K(+1)S(+7)O(-2)

从表 1 中的例子可以看出, 元素的氧化数并不具有确切的物理意义。一个化合物中, 元素的氧化数常和元素的原子价不一致(表 2)。

表 2 元素氧化数和原子价不一致情况

化合物	分子式	结构式	原子价	氧化数
过氧化氢	H ₂ O ₂	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	O=-2	O=-1
硫代硫酸钠	Na ₂ S ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \text{Na}-\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Na}-\text{O} \quad \text{O} \end{array}$	S=+6, -2	S=+2
乙烷	C ₂ H ₆	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	C=4	C=-3

(苏勉曾)

氧化态

(oxidation state) 见氧化数。

氧化锑

(antimony oxides) 有三氧化二锑 Sb_2O_3 和五氧化二锑 Sb_2O_5 两种。三氧化二锑为白色立方晶体；熔点 656 ，相对密度 5.2；两性，碱性强于酸性；易溶于酸；在水中的溶解度为 0.002 克/100 毫升水。三氧化二锑在空气中加热至 300 ~ 400 变黄，可得锑酸锑 () $[\text{Sb}(\text{SbVO}_4)]$ ，其相对密度为 5.82，强热时又放出氧，成为三氧化二锑。三氧化二锑和强碱熔化，得 $\text{M}_2\text{Sb}(\text{SbO}_4)$ 型盐 (M 为一价金属)。 Sb_2O_3 蒸气分子是二聚物 Sb_4O_6 ，高于 800 开始离解为 Sb_2O_3 ，到 1800 几乎完全离解。三氧化二锑由金属锑在空气中熔化或燃烧制得。五氧化二锑为淡黄色粉末；难溶于水，微溶于碱生成锑酸盐；由锑或三氧化二锑与浓硝酸反应而得。三氧化二锑是一种白色颜料，用于油漆等工业，并可制备各种锑化物。

(臧弢石)

氧化铁

(iron oxides) 氧化亚铁、三氧化二铁和磁性氧化铁的统称。

氧化亚铁又称一氧化铁。化学式 FeO 。黑色粉末；熔点 1369 ± 1 ，相对密度 5.7；不溶于水、醇和碱液，溶于酸；很不稳定，易氧化成三氧化二铁。在隔绝空气的条件下加热二价铁的化合物，如草酸亚铁等可制得氧化亚铁，或通氢于三氧化二铁也可制得。氧化亚铁主要用作玻璃中的色料。

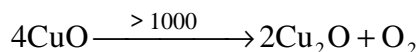
三氧化二铁化学式 Fe_2O_3 。红棕色或黑色无定形粉末；熔点 1565 ，相对密度 5.24；不溶于水，溶于酸。在空气中灼烧亚铁化合物或氢氧化铁等可得三氧化二铁。其红棕色粉末为一种低级颜料，工业上称氧化铁红，用于油漆、油墨、橡胶等工业中，也可做催化剂和玻璃、宝石、金属的抛光剂。

磁性氧化铁又称四氧化三铁，化学式 Fe_3O_4 。为天然磁铁矿（即磁石）的主要成分；黑色或红棕色粉末；熔点 1594 ± 5 ，相对密度 5.18；不溶于水、乙醇、乙醚，易溶于浓酸。它在潮湿状态下，在空气中易氧化成三氧化二铁。通水蒸气于红热的铁即可制得磁性氧化铁。它可做颜料和抛光剂。特制的磁性氧化铁可做录音磁带和电信器材。

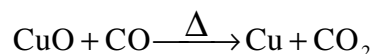
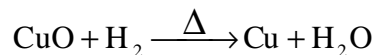
（张华麟）

氧化铜

(cupric oxide) 化学式 CuO 。黑色粉末；熔点 1326 ，密度 6.3 ~ 6.49 克/厘米³ 不溶于水，氧化铜微显两性，易溶于酸，较难溶于碱；对热稳定；高温下分解出氧气：

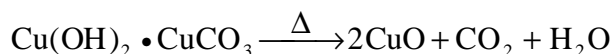
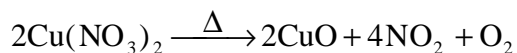
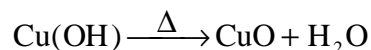
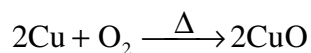


氧化铜能被氢或一氧化碳还原：



氧化铜能溶于盐酸、硫酸、硝酸等无机酸，生成相应的二价铜盐，因此它是制备 Cu^{2+} 盐的主要原料。

氧化铜可由金属铜在空气中加热，或者加热分解氢氧化铜、硝酸铜、碱式碳酸铜等而制得：



氧化铜可作有机物在高温下氧化的催化剂；在玻璃和搪瓷工业中可做着色剂。

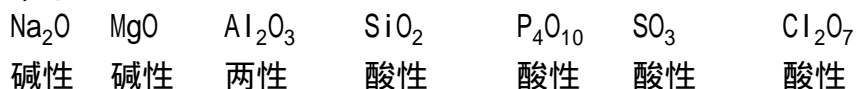
(蒋安仁)

氧化物

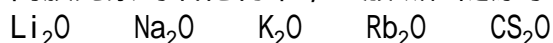
(oxides) 氧与其他元素结合的化合物。在周期表中，除了某些稀有气体以外，其他元素都能形成氧化物。

分类按价键特征，氧化物可分为离子型氧化物（如氧化钠）和共价型氧化物（如二氧化碳、氧化银）。按结构划分，有无限三维晶格氧化物（如二氧化钛）、层状晶格氧化物（如三氧化钼）、链状晶格氧化物（如三氧化铬）和具有分子单位结构的氧化物（如二氧化碳）。按酸碱性又可分为酸性氧化物（如五氧化二磷）、碱性氧化物（如氧化钙）和两性氧化物（如氧化铝），后者同时具有酸性氧化物和碱性氧化物的性质，既溶于酸，又溶于碱。

酸碱性同周期元素的氧化物中，一般左边是碱性氧化物，右边是酸性氧化物，中间是两性氧化物：



同族元素的氧化物中，一般碱性随原子序数增加而增强：



碱性增强

同一元素形成不同价态的氧化物时，随着价态的递增，氧化物的酸性也增强。

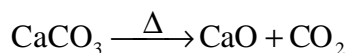
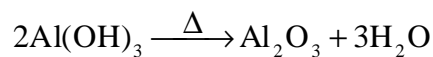
制法重要的有：

元素和氧直接化合，如磷在氧中自燃，生成 P₄O₁₀。

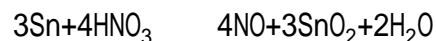
水蒸气与单质在赤热温度下作用：



氢氧化物或含氧酸盐热分解：



用硝酸等氧化剂将一些元素氧化成氧化物：



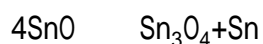
或用还原剂把高价氧化物还原为低价氧化物：



(张若桦)

氧化锡

(tin oxides) 包括一氧化锡 SnO 和二氧化锡 SnO_2 两种。一氧化锡为黑色立方晶体；密度 6.446 克/厘米³ (0)；不溶于水，易溶于酸。二氧化锡为锡石的主要成分，白色四方晶体；熔点 1630 ，1800~1900 升华，密度 6.95 克/厘米³；不溶于水，较难溶于酸，在浓硫酸中长期加热能溶解。一氧化锡在空气中加热容易氧化成二氧化锡，隔绝空气加热会发生歧化反应：



一氧化锡较难溶于浓强碱溶液，产物有明显的还原性。二氧化锡对空气和热都稳定，与强碱共熔生成可溶性锡酸盐。

一氧化锡可由锡()盐溶液与强碱共热来制取。二氧化锡可由金属锡在空气中加热或者溶于浓硝酸后加热脱水来制取。二氧化锡是制备金属锡和媒染剂三水合锡酸钠的原料，也可用于制作各种瓷釉和珐琅，也可做玻璃的磨料。

(龚毅生)

氧化锌

(zinc oxide) 俗称锌白。化学式 ZnO 。白色粉末，加热变黄；熔点 1975，密度 5.606 克/厘米³；微溶于水，溶于酸生成相应的锌盐。氧化锌晶格属硫化锌 ZnS 类型，氧居于锌构成的四面体中，锌也在氧的四面体中，配位数都是 4。

氧化锌通常由锌矿石焙烧或锌蒸气燃烧而得；可做白色涂料，颜色不易改变；还可作复印机中的光导体、甲醇合成反应的催化剂、橡胶的增强剂和硫化活化剂，还可用于医药中。

(谢高阳)

氧化锗

(germaniumoxides) 包括一氧化锗 GeO 和二氧化锗 GeO_2 两种。一氧化锗为黑色针状晶体，于 710°C 升华，不溶于水。二氧化锗有两种晶型：一种是白色四方晶体，熔点 1086°C ，密度 6.239 克/厘米^3 ，不溶于水；另一种是白色六方晶体，熔点 1115°C ，沸点 1200°C ，密度 4.228 克/厘米^3 ，微溶于水，在室温下的溶解度为 0.4 克/100 克水 。一氧化锗在空气中加热，很容易氧化成二氧化锗；隔绝空气加热容易发生歧化反应。一氧化锗易溶于酸和浓强碱溶液，产物都有明显的还原性。二氧化锗在空气中和加热下都稳定，较难溶于酸，易溶于浓强碱溶液，生成锗酸盐。二氧化锗可由金属锗或硫化锗在空气中灼烧来制取，也可用浓硝酸将锗或硫化锗氧化，再经灼烧脱水而得。一氧化锗可在加热下用氢气或一氧化碳还原二氧化锗来制取。二氧化锗可用于制造高折射率的光学玻璃，也是制取金属锗的原料。

(龚毅生)

氧联作用

(oxolation) 见多碱。

氧 18

(oxygen-18) 元素氧的一种稳定同位素，符号 ${}^18_8\text{O}$ ，简写为 ${}^{18}\text{O}$ 。1929年 W.F. 吉奥克和 H.L. 约翰斯顿用分子光谱法发现天然氧是由氧 16、氧 17、氧 18 三种同位素所组成。现代测定，空气中氧的同位素准确组成为氧 16：氧 17：氧 18=2667：1：5.5。

1937 年 H.C. 尤里和 J.R. 霍夫曼用水精馏法首先得到了富集了氧 18 的水（重氧水）。现代分离氧 18 的主要方法仍是水精馏法，用该法已得到 99.8% 的 H_2^{18}O 。低温精馏一氧化碳或一氧化氮也可分离氧 18。

氧的重同位素的发现，引起了原子量的化学标度 ($\text{O}=16.00000$) 和物理标度 (${}^{16}\text{O}=16.00000$) 的不一致。这是由于化学标度所采用的氧是天然氧，而氧 17 和氧 18 的存在使得化学标度比物理标度大，化学标度是物理标度的 1.000275 倍。化学和物理学是互相联系的，标度不同必然引起混乱，在两种标度并用了一段时间后，便越来越感到统一标度的必要。直到 1961 年，化学和物理学共同采用 ${}^{12}\text{C}=12$ 为原子量基准，两种标度才得到统一。

由于氧没有长寿命的放射性同位素（见放射性），所以氧 18 是重要的示踪原子，并已广泛用于化学反应机理、催化作用机理以及与生命活动有关的反应过程的研究中。

（张志尧 郭正谊）

氧族元素

(the oxygen group elements) 包括氧、硫、硒、碲、钋五个元素，属周期系 A 族（参见彩图插页第 12、13 页）。

氧和硫是常见元素，硒和碲是稀有元素，钋是放射性元素。由氧至钋，元素的电负性和亲合势依次递减而金属性递增；氧和硫是典型的非金属；硒和碲是准金属；钋是典型的金属。

氧族元素各原子的外层电子构型为 ns^2np^4 ($n=2 \sim 6$)，它们有 6 个价电子，除了钋以外，均可呈 -2 价；硫、硒、碲还可呈 +2、+4、+6 价；钋可呈 +2、+4 价。

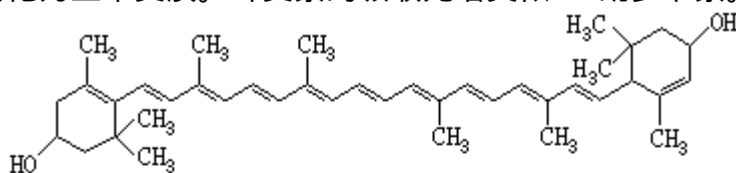
(张若桦)

遥爪聚合物

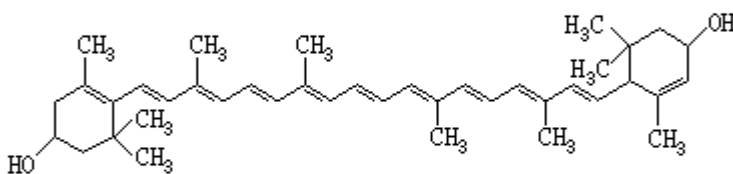
(telechel icpolymers) 见特殊结构高分子。

叶黄素

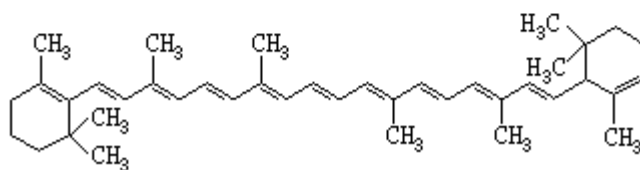
(xanthophyll) 一种萜，分子式 $C_{40}H_{56}O_2$ 。它存在于许多黄叶、花和蛋黄中。叶黄素即 3, 3'-二羟基-β-胡萝卜素。为黄色棱柱状结晶；熔点 190℃，比旋光度 $[\alpha]_{ca}^{20} +160^\circ$ (氯仿)。它的二棕榈酸酯存在于 *Helenium autumnale* L. 和菊科植物内，还与玉米黄质同时存在于多种花内。叶黄素与异构体玉米黄质的差别在于熔点和旋光性不同，在醇钠的作用下，叶黄素可异构化为玉米黄质。叶黄素的吸收光谱类似 β-胡萝卜素。



叶黄素



玉米黄质



α-胡萝卜素

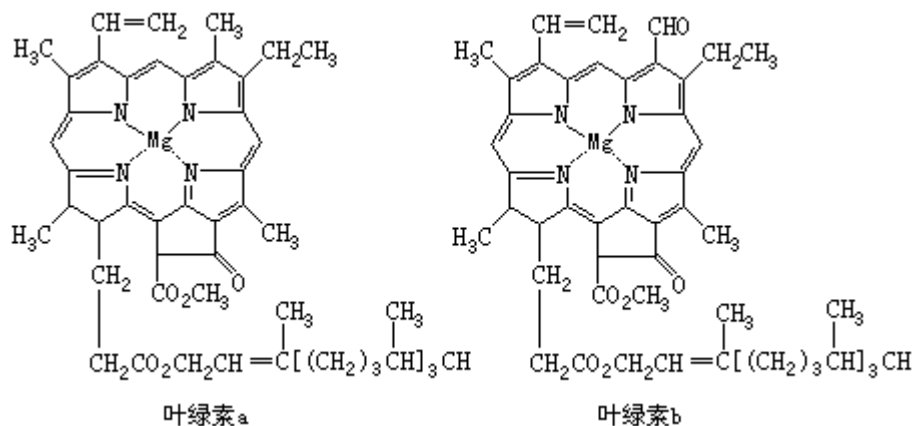
叶黄素为工业制造胡萝卜素和叶绿素的副产物，其二棕榈酸酯用于改进视力。

(刘铸晋 陆仁荣)

叶绿素

(chlorophyll) 绿色植物的主要色素。它在绿色植物合成中起着极为重要的作用。植物在利用空气中的二氧化碳合成碳水化合物时要吸收光能。在这个复杂的合成过程中，第一步必须经过植物中的叶绿素接收光能，然后转移到适当分子中的适当部位，作为化学能使用。

叶绿素 a 和叶绿素 b 的结构式如下：



各种不同的叶绿素在结构上具有一个共同的特点，它们均含有一个由四个吡咯环连成的一个平的大环，中间与一个 Mg^{2+} 结合，不同的叶绿素在吡咯环上含有不同的取代基团。分子中的植醇部分以酯的形式与分子结合。植醇的长烃链可以使它变为脂溶性。用色谱法可将叶绿素分为叶绿素 a 和叶绿素 b 两种化合物。在高等植物中二者的比例相当恒定，约 3 : 1，在某些藻类中则前者要高得多，甚至后者不存在，有些还含有叶绿素 c 和 d。

叶绿素 a 的分子式 $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ ；为蜡状的蓝黑色微细结晶，熔点 150 ~ 153 ；比旋光度 $[\alpha]_D^{20} - 262^\circ$ (丙酮)；溶于一般脂溶剂，微溶于冷甲醇。叶绿素 b 的分子式 $C_{55}H_{70}MgN_4O_6$ ；为蜡状的蓝黑色结晶；熔点 120 ~ 130 ， $[\alpha]_D^{20} - 267^\circ$ (丙酮-甲醇)；易溶于脂溶剂和绝对酒精。叶绿素的分子复杂，其结构的测定和合成经历了数十年的艰苦工作，这是有机化学的一件大事。

叶绿素用草酸处理，可得无镁的脱镁叶绿素，再引入镁可转回成叶绿素。用强酸除去植醇和镁则得脱镁叶绿酸，植醇也可重新引入。水解则除去植醇和甲醇，得叶绿酸。

叶绿素用于肥皂、矿油、蜡和精油的着色。用碱皂化除去植醇得到的水溶产物，用于食品、糖果、饮料、牙膏等。

(刘铸晋 陆仁荣)

液体放射性废物处理

(liquid radioactivewaste treatment) 为了安全贮存或向环境中排放而对放射性废液进行的加工过程。在原子能的科研、生产和应用中产生各种含有放射性核素的废液(见放射性、核素)，通常将放射性废液按比活度(或放射性浓度)分成高放射性废液(高放废液)、中放射性废液(中放废液)和低放射性废液(低放废液)。各国对放射性废液的分类标准很不一致,1970年国际原子能机构曾提出按放射性浓度将放射性废液分成五类：

类 别	1	2	3	4	5
放射性浓度 (Ci/l)	$< 10^{-9}$	$10^{-9} \sim 10^{-6}$	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	$10^{-4} \sim 10$	> 10

一般地说,1~3类属于低放废液,第4类属于中放废液,第5类则属于高放废液。中国的分类标准是:高放废液放射性浓度 $> 10^{-1}$ 居/升,中放废液放射性浓度 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ 居/升,低放废液放射性浓度 $< 10^{-4}$ 居/升。此外,也有按放射性核素的半衰期,分为长、中、短半衰期放射性废液的。对短半衰期的放射性废液,可采用贮存法达到去除放射性的目的;对某些特殊成分和性质的放射性废液,如含氚废液、放射性废液和含有放射性的有机废液等,一般都分别贮存,以便管理和处理。

高放废液主要来源于核燃料后处理厂的强放射性废液,其中含有大量的裂变产物。高放废液要贮存在装有冷却、搅拌、通风及监测设备的双层不锈钢贮罐中。长期贮存高放废液是不安全的,通常贮存几年以后,必须将高放废液转化为固体,包装后作最终处置。固化方法有:放射性废物玻璃固化、陶瓷固化等。

中放废液主要是后处理厂的元件脱壳溶液、燃料纯化过程的工艺废液、反应堆回路排污水、元件贮存池废水,以及处理低放废液时的浓集液、树脂再生液等。中放废液的处理方法有:将废液固化,再将固体废物作最终处置。通常用放射性废物水泥固化或放射性废物沥青固化;将废液与水泥、粘土等物混合,用高压直接注入不透水的页岩深地层中。用蒸发、化学凝聚、离子交换多种处理手段,将大部分中放废液转变成低放废液;对小量的放射性浓集液进行固化处理。

低放废液主要是实验室、铀矿冶炼、加速器及核电站等部门的废水、生产厂房地面冲洗水、洗衣房废水。这种废水量大,放射性浓度低,但不能直接排放,通常用蒸发、离子交换、化学凝聚及隔膜分离等多种手段浓集处理,将大部分低放废液处理到允许排放水平,小量的浓缩液固化处理。

当废水的放射性水平符合排放标准时,可在严格的监督和控制下向环境中排放。将经过处理达到标准的放射性废水,实行闭路循环,重复使用,尽量减少排放量,是控制放射性废水污染环境的一种好措施。

参考书目

王宝贞编著:《放射性废水处理》,上册,科学出版社,北京,1979。
(刘伯里 翁皓珉)

液体接界电势

(liquid junction potential) 两种不同的电解液相接触时在界面两侧产生的电势差。在液体接界区域，离子会向浓度较低的对面一侧扩散。溶液中各种正负离子的扩散系数不同，扩散速率也不同，使界面两侧产生电势差（电位降）。例如，两种不同浓度的盐酸相接触，浓溶液内的 H^+ 和 Cl^- 会自发地向稀溶液扩散。由于 H^+ 的扩散速率较大，使界面稀溶液一侧积聚过量的 H^+ ，带正电荷；在浓溶液一侧则相应地 Cl^- 过量，带负电荷，从而建立界面电势差。该电势差又抑制 H^+ 的扩散，加速 Cl^- 的扩散。最终使两者速率相等，达到电势和浓差的相对稳定扩散状态。这种电势差称为液体接界电势或简称液接电势。若两侧溶剂相同，也可称为扩散电势。

液体接界电势值取决于界面两侧电解液中正、负离子的性质和浓度，并与温度有关。在稀溶液的情况下，液接电势 E_J (伏特) 可按亨德森公式近似地计算：

$$E_J = \frac{RT}{F} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \ln \frac{(U'_2 + V'_2)}{(U'_1 + V'_1)}$$

$$U = \sum_i C_{+i} \lambda_{+i} \quad V = \sum_i C_{-i} \lambda_{-i}$$

$$U' = \sum_i Z_{+i} C_{+i} \lambda_{+i} \quad V' = \sum_i |Z_{-i}| C_{-i} \lambda_{-i}$$

式中 C_{+i} 和 C_{-i} 分别为第 i 种正、负离子的浓度，严格地讲，应为它们的活度； λ_{+i} 和 λ_{-i} 分别为第 i 种正、负离子的当量电导； Z_{+i} 、 Z_{-i} 分别为第 i 种正、负离子的价数。脚标 1 和 2 分别表示相互接触的溶液 1 和溶液 2。R 为气体常数；T 为热力学温度；F 则为法拉第常数。E 值的正负即为液体接界处溶液 1 表面所带电荷的正、负号。

表内列出某些液接电势值。由于 K^+ 和 Cl^- 的扩散系数相接近，由两种浓度氯化钾溶液、或由饱和氯化钾溶液为一方所产生的液接电势均比较小。

溶液 1	溶液 2	液接电势 (mV)
0.005M 盐酸	0.01M 盐酸	11.1
0.005M 氯化钾	0.01M 氯化钾	-0.3
0.01M 盐酸	0.01M 氯化锂	-33.8
0.01M 盐酸	0.01M 氯化钾	-25.7
0.1M 氢氧化钾	饱和氯化钾	0.1
0.1M 盐酸	饱和氯化钾	-4.6

液体接界电势的存在影响了电极电势的正确测量。采用盐桥乃是减小液接电势的有效方法。盐桥是充满电解液的管子，由它连通测量系统中的两种不同的电解液。盐桥中的溶液必须是正、负离子扩散系数相近的浓溶液。最常用的是饱和氯化钾溶液。有时还利用琼脂使盐桥溶液成冻胶状以防止对流。盐桥两端的液接电势都很小，从而减少了液接电势对测量电极电势的影响。使用盐桥后电势测量的精度约为 $\pm (1 \sim 2)$ 毫伏，故精确电动势测量应采用无液体接界的电池。

(吴浩青)

液体结构模型

(structural model of liquid) 与无定形固体的结构特点类似, 液体中存在着短程秩序, 不存在长程秩序。在远低于临界温度的温度下, 液体中每个原子周围的近邻分子的数目都有一个明确的平均值, 称为配位数。此处的平均指的是三维空间上的平均和时间上的平均。液体中的原子有平动自由度, 它可以不断地改变它的近邻。这一点与无定形固体有本质的不同。曾经为液体的结构提出了若干种模型。根据这些模型, 用统计力学的方法可以计算出液体的各种性质。计算值与实验值的符合程度, 即是模型优劣的评价标准。

伦纳德-琼斯和德文希尔模型一种很有影响的胞腔模型。胞腔的中心形成某种规则的格子, 胞腔内含有一个可以独立运动的分子。该分子可以脱离胞腔运动至远处, 但在绝大部分时间内留在胞腔中。一个分子在胞腔内自由移动时, 其中心可达到的体积称为自由体积。胞腔内的分子是在周围分子形成的位能场中运动的。实际的位能场很复杂, 且随时间而变。可以假设用一个平均位能场代替之, 并进一步假设该位能场是一个对胞腔中心有圆球对称性的场。由这种模型算出的液体临界参数与几种液体的实验值符合得较好。

空穴模型假设一部分胞腔是空的, 因而胞腔的数目将大于分子的数目, 自由体积原则上将与近邻的空胞腔的比率有关。

隧道模型假设胞腔为细长管状, 细管的直径与分子的尺寸同数量级, 一个胞腔可以容纳一串分子, 分子的运动可以分解为纵向与横向两个独立的成分。

后两种模型实际上是在伦纳德-琼斯和德文希尔模型基础上的改进。就其与液体性质的实验值符合程度而言, 没有太大的改善。

有效结构模型对空穴模型的重要改进。这种模型中的空穴被看作是流动的空隙(见图)。液体中一般位置上的分子, 基本上在自己的平衡位置附近振动, 而与空穴为邻的分子却有平动自由度。当它平动时, 看起来似乎是空穴在朝相反方向运动。空穴的这种运动很类似于空气中分子的运动。与其他胞腔模型相比, 有效结构模型所预言的液体性质与实验值符合得更好, 应用范围也更宽。

参考书目

Y. Marcus, Introduction to Liquid State Chemistry, John Wiley & Sons, London, 1977.

(穆祥祺)

液体金属溶液

(liquid metallic solutions) 两种或两种以上金属混合成的单相均匀液体，其组成是可以连续变化的，也称液态合金。其中含量较少的一种成分不一定是金属。例如，钢液就是在大量铁中含有少量碳。溶液的组成可以连续变化，是溶液区别于化合物的重要标志。表示组成变化的数值是浓度，它是个重要参数，往往决定溶液的性能。

液体金属溶液本身用处很少，只有当它凝结成为固态合金时，才成为重要材料。例如，炼钢时若把铁水中的碳几乎全部脱去，再加入约 18%铬、8%镍、2%锰及其他微量元素，就成为重要的不锈钢。由此可见，大量金属制品的生产是从液体金属溶液开始的。

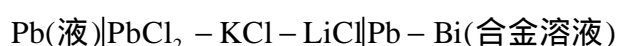
几千年前人类已经掌握了制造青铜（铜锡合金）和黄铜（铜锌合金）的技术，但高纯度铜的提取技术直到 20 世纪才解决。由此可见，液体金属溶液的生产和应用要比纯金属早得多。

对液体金属溶液的研究还很不充分。这是因为研究液体金属溶液需要高温条件，物体又处于流动状态，不易观察。因此，液体金属溶液的研究远不及固体合金深入，有关液体金属溶液的不少理论尚处于假设阶段。

性质蒸气压以含 40%锌和 60%铜的铜锌合金（黄铜）为例，锌易于挥发，纯锌的沸点为 1179K；在 1179K 时，黄铜溶液中的锌也挥发。如果铜锌合金溶液是理想溶液，则锌的蒸气压应与黄铜中锌的浓度成正比，此时锌的蒸气压本来应该按锌在黄铜中的原子百分比等比例地降到 39863.4 帕。实验测定，锌的蒸气压只有 26664.5 帕，所以应该用活度（ α ）代替浓度：

$$\alpha = \frac{\text{实验蒸气压值}}{\text{纯锌蒸气压值}} = \frac{26\ 664.5}{101\ 325} = 0.263$$

浓差电池电动势利用液体金属溶液与纯金属液体间的浓度差别可以制备浓差电池。如以液态纯铅为阴极（氧化极），以液体金属溶液铅铋合金为阳极（还原极），中间隔以熔盐氯化铅-氯化锂-氯化钾作为电解质溶液，则得到以下的电池：



如果在 700K 时，铅与铅铋合金都是液态，将铂丝插入金属或合金电极中，可以测得此电池的电动势 E ，并由此确定液态金属溶液的重要热力学性质。

体积液体金属溶液的体积包含两种不同性质的问题：由固体熔化成为液体时，一般都伴随着熔化过程发生体积膨胀现象，但是体积膨胀只有原体积的 2~3%，最高也不超过 6%。这是固体和液体的体积差别问题。二元体系合金的体积本来应该等于两个成分单独体积的和，但是事实上两种成分组成溶液时，原子在液态合金中的分布与原来的液态金属原子分布情况不同，导致体积发生变化。当两种金属完全互溶，没有形成化合物和互相排斥的倾向时，原子在液体合金中的分布是随机的。例如，钛铝液态合金中异种原子间距离 $s_{\text{Al-Ti}}$ 接近于同种原子距离 $s_{\text{Ti-Ti}}$ 与 $s_{\text{Al-Al}}$ 的平均值，这种合金体积变化不大。当两种金属原子之间有形成化合物倾向时，原子分布不再是随机的，而是反映出相互接近的趋势，表现在体积上，就是液体合金的体积小于两种液体金属体积的和。

粘度液体金属的粘度反映金属原子层与层之间的距离和作用力。当原子层间距离小和作用力大时，则液体粘度大；反之，当金属原子层与层之间疏松时，则粘度小。若在液体合金中加入了高熔点金属成分，则粘度总是增大；若两种金属在一定组成下形成共晶，则粘度突然下降，这可以看作是两种原子间斥力增大，有利于质点迁移运动。若两种金属原子有形成化合物的趋势时，则原子间吸引力增加，不利于质点迁移，粘度上升。

表面张力纯金属液体在一定温度下具有一定的表面张力。若溶入另一种金属原子溶质而使原来液体表面张力下降时，则溶质原子在表面层的浓度就大于其液相中的浓度。这种溶质称为表面活性物质。

结构学说迄今为止，液体金属溶液的结构还没有固定的模型，每种学说都能解释几项溶液性质和现象。

空位说认为液体合金应该按照固态合金的结构，每个原子本来都应排列在晶体点阵的一定平衡位置上。但即使是结晶状态，在点阵的平衡位置也有缺空的现象，即存在空位。当温度升高时，空位增多，空位数量增加到一定程度时，晶体点阵不再维持原状，原子脱离了平衡位置，这就是熔化的开始。熔化过程中虽然温度不升高，但仍需要熔化热。空位说认为这是为提供增加空位所需的能量。这种学说初步解释了固体与液体的区别和熔化过程。

空穴说认为液体金属溶液内部存在空穴（或称孔穴）。空穴说与空位说不同，认为液体内部排列没有秩序，无所谓平衡位置。因而也就不存在空位的概念。空穴是金属原子与原子之间的裂口，空穴大小相仿，但形状和位置可任意改变。当液体内部的气泡恰好与空穴结合在一起时，液体原子可能随气泡上浮，逸出液面而蒸发。

空穴说认为由固体熔化成液体时，体积增加最大不超过 6%，但是体积的增加并不平均分配于增大原子与原子的距离。液体内部近邻原子间距离与固体比较，差别并不大，有时甚至不变。故空穴说认为所增加的体积是由于液体金属溶液内部出现空穴，或增多了空穴。应用这种理论计算液体金属溶液中某些金属原子的扩散是成功的。

自由体积说 X 射线与中子衍射实验都证明了，液体金属内部质点的排列虽然比不上固态那么整齐有序，但至少在近程内是有序的。每个原子都处在它的近邻原子所组成的配位圈内。这个配位圈犹如一只笼子，被称为一个胞腔，原子在此胞腔之内自由运动。两相邻原子之间平均距离是 a ，原子直径为 d 时，中心原子的自由运动距离为 r ：

$$r=a-d$$

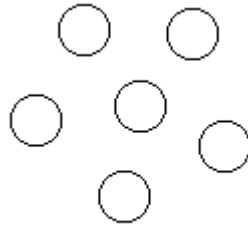
假定自由运动的液体体积为球状，则其体积为：

$$V_f = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (a-d)^3$$

应用这种理论计算出来的液体构型能在数值上与某些金属或液体金属溶液接近。

隧道说把原子看作一系列空心小圆球，用一根线串联起来，球可以沿线滑动，每个小球占据一个位置，小球本身是刚体，两球之间距离不得小于其直径，这是一维刚性球体模型。液体不可能是一维的，如果一串小球是沿 x 方向排列的，则将一串串小球在 y 方向紧密叠加起来，使这些小球串的端点形成二维密堆积结构（见图）。如果在每个小球周围看作有六个小球包围，不如说有六串小球串包围，当中心小球在垂直纸面的线上滑动时，则旁边的

六个小球串形成隧道的壁。因此，球的滑动是在隧道内滑动，即中心原子在一个六角形对称的隧道内滑动。小球有两种运动方式：一种是沿球轴线方向滑动；另一种是垂直于轴线的微小振动。用这种理论算出的液体金属溶液的某些热力学函数值接近于实验值。



小球串的二維密堆积结构

(程述武)

液体橡胶

(liquid rubber) 一类低分子量的液体聚合物, 本身并不是弹性体, 但加入硫化剂、填料等进行交联后, 可制成橡胶制品。其分子量通常在 1 万以下, 硫化前是粘稠的油状液体, 常温下粘度从几帕·秒到上百帕·秒。它的物理状态随分子量的高低而变化, 可以是半流动性的粘稠液体, 也可以是完全流动的液体。某些液体橡胶也可经化学处理后制成胶粘剂、涂料或改性树脂。

早在 1923 年就从天然橡胶解聚得到了液体橡胶, 当时只用来粘结棕毛制毛刷。1943 年发现了液态聚硫橡胶, 主要用作航空密封材料。1945 年液体橡胶用作火箭固体推进剂胶粘剂的主要组分, 由此获得新的应用和发展。

类别液体橡胶大都带有活性官能团, 按照官能团的分布位置和性质可主要分为两类:

官能团无规地分布在主链上, 例如液体的丁二烯-丙烯酸共聚物等。

官能团位于分子的两端, 通常称为遥爪聚合物, 此类最为重要。其主链可由聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物等构成, 端基官能团可以是羧基、羟基、巯基、卤素、环氧基等。

液体橡胶商品常按使用特性分为:

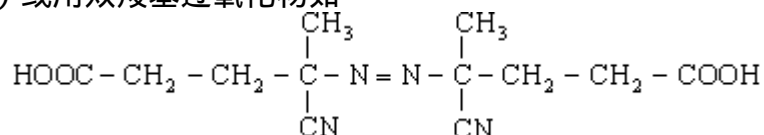
不耐油型 (R) 液体橡胶, 如端羧基、端羟基聚丁二烯和丁二烯-苯乙烯共聚物等;

耐油型 (S) 液体橡胶, 如端巯基 (-SH) 聚硫橡胶, 端羧基、端羟基丁腈橡胶, 端异氰酸酯基聚酯和聚醚等;

宽温度范围型 (T) 液体橡胶, 如不饱和端基聚硅氧烷等。

制法制取端羧基、端羟基和端卤素液体橡胶的反应有两类:

自由基聚合用双羧基偶氮类引发剂如 4,4'-偶氮-二(4-氰戊酸) (结构式如下) 或用双羧基过氧化物如



戊二酸过氧化物 $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}]_2$ 作引发剂, 使丁二烯进行溶液聚合, 可制得端羧基聚丁二烯, 平均分子量为 2200, 碘值大于 300, 粘度 (25%) 约 5 帕·秒; 用 $\text{H}_2\text{O}_2-\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原体系引发氯丁二烯进行乳液聚合, 可制得端羟基聚氯丁二烯; 在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发的丁二烯乳液聚合中, 用 CBr_4 作链转移剂, 可制得端溴基聚丁二烯, 本体粘度为 3.5 帕·秒, 特性粘数 $[\eta]=0.29$, 溴含量为 3.45%。

负离子聚合在极性溶剂如四氢呋喃中, 用锂、萘锂、萘钠等引发丁二烯进行负离子聚合, 可得到活的高分子。若用 CO_2 将它羧化, 再加酸终止, 可得到端羧基聚丁二烯; 如果先与环氧乙烷反应, 再加酸终止, 则得端羟基聚丁二烯。

硫化带活性端基液体橡胶的硫化, 是依靠端基与交联剂的化学反应。不同的端基须用不同的交联剂硫化。例如, 端羟基聚丁二烯用异氰酸酯 $[\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}]$ 作为交联剂硫化; 而端溴基聚丁二烯常用多胺类如用

$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 作交联剂硫化。

应用 液体橡胶可用作航空密封剂、火箭固体推进剂的胶粘剂，用于浇注轮胎及橡胶加工等。其优点是有流动性，可浇注成型，可在室温硫化，能在野外现场喷涂硫化成各种尺寸的制品，设备投资额低；其缺点是价格较高，强度低。

(焦书科)

液相色谱法

(liquid chromatography) 用液体作为流动相的色谱法。

简史 1903年俄国科学家M.C茨维特用于分离叶绿素所用的方法即液相色谱法。由于当时采用的柱填料颗粒大(100~150微米),移动相只借助于重力作用缓慢地流过色谱柱,因此分析速度慢,分离效率低,被称为经典液相色谱。20世纪60年代初期,由于生物和环境科学等方面的迫切需要,在气相色谱(见气相色谱法)理论和技术发展的基础上,液相色谱才获得了新的飞跃。液相色谱动力学、热力学过程和最佳条件选择的理论研究,以及细粒度填料(3~10微米)、高压输液泵、梯度淋洗技术、各种高灵敏度检测器的发展,使液相色谱在分析速度、分离效率和检测灵敏度三方面都达到了与气相色谱相媲美的程度。为了与经典液相色谱相区别,现代液相色谱又称为高效液相色谱。

原理 高效液相色谱的基本原理与气相色谱一致,不同点在于:液相色谱中溶质的扩散系数为气相色谱的万分之一到十万分之一;液相色谱所用流动相的粘度比气相色谱大100倍左右;液相色谱的流动相的组成对柱内吸附分配平衡的影响很大,常成为选择分离过程最佳条件的主要因素,而气相色谱的流动相对分离过程的影响一般是可以忽略的。根据固定相的不同,液相色谱分为液固色谱,液液色谱和键合相色谱。目前应用最广的是以硅胶为填料的液固色谱和以微粒硅胶为基质的键合相色谱。

按固定相和流动相之间相对极性的分类,高效液相色谱又分为正相色谱和反相色谱。正相色谱是以硅胶或极性键合相为填料,以非极性溶剂为冲洗剂的色谱法。其特点是:溶质的保留值随其极性的增大而增大,随冲洗剂极性的增大而减小;溶质的保留机理是由固定相的极性吸附点与溶质分子的极性基团(亲水性基团)相互作用,以及溶质与冲洗剂的相互作用所控制;流动相的极性通常小于固定相的极性。

正相色谱主要用于族分离和异构体分离(包括几何异构体和光学异构体)。由于一般正相色谱所用冲洗剂是易挥发的有机溶剂,分离后的馏分易于浓缩和富集,以便进一步进行定性分析,这对环境分析中多核芳烃的检测和药物化学、生化分析中的脂类、甾族化合物、维生素等结构相似的化合物分离特别有利。

一般认为,正相色谱的保留机理是吸附机理。已有许多理论定量处理这一吸附保留分离过程,例如L.R.斯奈德的顶替吸附理论、R.P.W.斯科特的多层吸附理论、D.E.马丁的液体晶格统计力学理论和卢佩章的顶替吸附-液相相互作用统计热力学理论。后者不仅适用于液固吸附色谱,也适用于键合相色谱和弱酸、弱碱、两性化合物的分离。

反相色谱是由极性较小的物质作固定相,流动相的极性则较大。反相色谱常用的固定相是以硅胶为基质的烷基键合相,尤以十八烷基键合相应用最广。冲洗剂多用乙腈-水或甲醇-水体系。反相色谱的特点是:能使分子量和分子极性相差较大的各种样品组分得到分离;离子型样品可通过第二化学平衡达到有效分离,例如在含水流动相中加入少量离子对试剂,或控制流动相的酸碱度;在流动相中加入少量添加剂,能使几何异构体和光学异构体获得分离;固定相表面非极性分子吸附力小,色谱柱系统能迅速达到平衡,易于操作。

反相色谱的保留机理仍在研究中，一般认为反相色谱的保留作用是由疏水性（非极性）作用力起主导作用。主要有三种观点：液-液分配过程；与正相色谱相似的吸附过程，吸附力主要为比正相色谱的极性作用弱得多的色散力所贡献，并应考虑液相分子间的相互作用力；键合相分子和流动相中有机组分形成新的固定相，溶质分子在两相间进行分配。

装柱方法高效液相色谱柱填料的发展极为迅速，60年代初发展的薄壳填料的柱效仅每米 1000~3000 理论塔片数。到 60 年代末，球型和无定型微粒硅胶（3、5、10 微米等）以及以微粒硅胶为基质的键合相填料的柱效可达每米 5 万到十几万理论塔片数。键合相的种类也日益增多，主要有氰基、氨基、醇基、烷基（包括 C₁₈、C₁₆、C₁₄、C₁₂、C₁₀、C₈、C₂ 等系列），硝基、苯基等。此外还有有机胶填料。

高效液相色谱柱是细粒度填料制备和高压淤浆装柱技术相结合的产物。由于高效液相色谱填料粒度细，其表面活性强，采用常规气相色谱的“干装技术”，不能得到紧密均匀的柱床。高压淤浆装柱是把细粒度填料制成匀浆后，以高于 500 大气压的压力装入柱中而获得高效柱。

高效柱的内径一般为 4.6 毫米左右。细内径柱越来越受到人们的重视，2 毫米细内径柱已商品化，1 毫米内径甚至 0.20 毫米内径（又称微型填充柱）也有许多报道。细内径高效柱的使用大大降低了冲洗剂和样品的消耗量，但对柱外效应则要求越小越好。

设备基本部件是输液泵、色谱柱和检测器。为了适应多功能的要求，还可采用梯度冲洗装置、进样装置、馏分收集装置、恒温控制装置、数据处理装置和微机控制系统等。（参见彩图插页第 40 页）

输液泵它的功能是将冲洗剂（流动相）在高压下连续不断地送入柱系统，使样品在色谱柱中完成分离过程。输液泵有多种类型，按排液性质的不同可分为恒压泵和恒流泵；按工作方式的不同又可分为液压隔膜泵、气动放大泵、螺旋注射泵和往复柱塞泵。前两种为恒压泵，后两种为恒流泵，往复柱塞泵是高效液相色谱仪上采用最广的一种（图 1）。

梯度冲洗装置 梯度冲洗又称溶剂程序，它是指在色谱分离过程中，冲洗剂的组成按一定的规律连续地改变，它的作用与气相色谱中的程序升温相似。液相色谱中冲洗剂的极性变化直接影响样品组分的保留值，因此，梯度冲洗可改善复杂样品的分离度，缩短分析周期和改善峰形。梯度冲洗装置可分为低压梯度（又称外梯度）装置和高压梯度（又称内梯度）装置。低压梯度装置中，在常压下将冲洗剂按预先规定的比例混合后，再由输液泵输入色谱柱。高压梯度装置中，由两台输液泵分别将两种极性不同的溶剂输入混合器，经充分混合后进入色谱柱，这是泵后高压混合形式。图 2 是目前比较广泛采用的低压梯度装置，可实现三元梯度冲洗。电磁比例阀的开关频率由控制器控制，改变控制器程序即可得到任意混合浓度的梯度曲线。

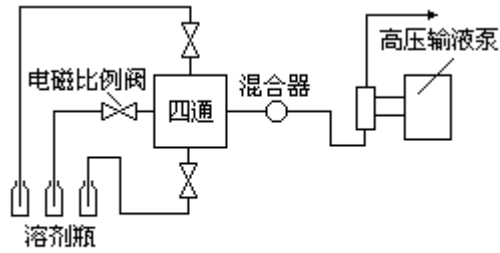


图2 三元低压梯度装置流程

进样装置常用的进样方式有三种：

注射器隔膜进样,适合于 100 千克力/厘米² 以下的中、低压范围使用,是可获得最高柱效率的一种进样方式,但进样重复性不佳。

阀进样,一般都是采用平面阀,有定体积进样和可变体积进样两种类型,进样量可从 0.02 微升到数百微升。这种进样方式有较好的定量重复性,并适用于 100 千克力/厘米² 以上的高压进样,但柱效有所损失。

自动进样器,由一个定体积进样阀和一个多点采样盘组成,由程序器或微处理机控制,适合于多种样品重复分析和制备分离。

检测器主要有紫外吸收检测器、荧光检测器、电化学检测器和示差折光检测器。紫外吸收检测器使用最广,它有三种结构型式:单波长式、多波长式和紫外-可见分光式。

单波长紫外检测器(图 3)具有灵敏度高、稳定性好、结构简单、使用维护方便等优点。多波长式和紫外-可见分光式吸收检测器扩大了波长工作范围,而使应用范围显著扩大,并可获得更好的选择性。

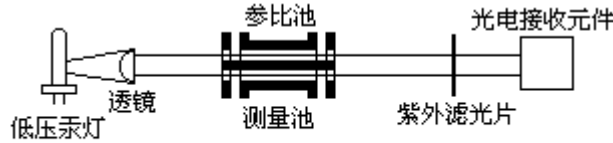
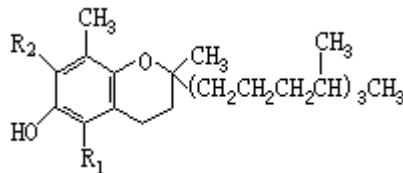


图3 单波长紫外检测器光路图

数据处理装置和微型计算机系统现代先进的高效液相色谱仪均配有计算机或积分仪,以自动处理数据、作图并打印出分析报告。整机仪器的操作包括冲洗剂选择、流速、柱温、检测器波长选择以及进样、梯度冲洗方式等,都由微型计算机控制。

应用举例 高效液相色谱法在 高分子化合物、对热不稳定的化合物、生物活性物质和离子型化合物等方面的分离分析中显示出其特殊的优越性。图 4 为用硅胶作载体(又称担体)分离血清中维生素 E 的异构体所得的色谱图。由色谱峰可以测出维生素 E 的异构体的结构(结构式如右), R_1 和 R_2 都是 CH_3 时,是 α -维生素



E; R_1 为 CH_3 , R_2 为 H 时,是 β -维生素 E; R_1 为 H, R_2 为 CH_3 时,是 γ -维生素 E; R_1 和 R_2 都是 H 时,是 δ -维生素 E。图 5 为用反相色谱法分离氨基酸混合

物时所得的色谱图。

图 5 用反相色谱梯度冲洗法分离氨基酸混合物的色谱图各色谱峰所对应的化合物：

1PTH-羟基丙氨酸 (PTH 为己内酰苯硫脲) 2PTH-天冬氨酸 3 PTH-谷氨酸 4 PTH-天冬酰胺 5 PTH-丝氨酸 6 PTH-谷氨酰胺 7 PTH-苏氨酸 8 PTH-甘氨酸 9 PTH-组氨酸 10PTH-丙氨酸 11PTH-酪氨酸 12 PTH-脯氨酸 13PTH-蛋氨酸 14PTH-缬氨酸 15 PTH-精氨酸 16 PTH-色氨酸 17PTH-苯丙氨酸 18 PTH-异亮氨酸 19 PTH-赖氨酸 20 PTH-亮氨酸 21 PTH-正亮氨酸

以疏水性作用为主要作用力的疏水色谱法已广泛用于蛋白质混合物的纯化和分离、分析中。其最大优点是在蛋白质分离过程中，高浓度的盐组分不会改变蛋白质分子的几何构型和生化活性。

(张玉奎 林从敬)

104 号元素

(element104) 一种人工放射性元素, 化学符号 104、Unq、Ku 或 Rf, 属周期系 B 族。半衰期最长的同位素是 $^{261}104$ 。已发现质量数 253 ~ 262 的全部 10 种同位素, 其主要核性质见表。

104 号元素同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
253	约 1.5s	SF	258	1.3×10^{-2} s	SF
254	5×10^{-4} s	SF	259	3.0s	a ;SF
255	1.4s	a ;SF	260	8.0×10^{-2} s	SF
256	8×10^{-3} s	SF	261	65s	a
257	4.5s	a	262	6.3×10^{-2} s	SF

合成实验 1964 年苏联杜布纳联合核子研究所的 .H. 弗廖罗夫等用重离子回旋加速器加速的、能量为 113 ~ 115 兆电子伏的氖离子 (^{22}Ne) 轰击钷靶, 通过 $^{242}\text{Pu} (^{22}\text{Ne}, 4n) ^{260}104$ 核反应合成了半衰期为 0.3 秒、以自发裂变方式衰变的 $^{260}104$ 。

1968 年美国科学家 A. 吉奥索等用加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室的重离子直线加速器加速的硼离子 (^{10}B 和 ^{11}B) 轰击镱靶, 没有观察到半衰期为 0.1 ~ 0.3 秒的自发裂变核的生成。吉奥索等用碳离子 (^{12}C 和 ^{13}C) 轰击铟靶, 通过下述核反应合成了 $^{257}104$ 和 $^{259}104$ 两种同位素: $^{249}\text{Cf} (^{12}\text{C}, 4n) ^{257}104$ 、 $^{249}\text{Cf} (^{13}\text{C}, 3n) ^{259}104$ 。后来, 他们又用氧离子轰击铟靶, 通过 $^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, 5n) ^{261}104$ 核反应合成了 $^{261}104$ 。

化学性质根据镧系理论, 103 号元素镱有 14 个 5f 电子满壳层; 104 号元素是镧系后的第 1 个元素, 属 6d 过渡元素, 应与其在周期表中同族的铪相似, 而不同于镧系元素。

苏联杜布纳联合核子研究所的科学家完成一系列出色的研究工作, 证明了 104 号元素不属于三价镧系元素, 而属于周期系 B 族。他们所采用的化学鉴定实验方案是: 用 1.5 大气压、300 ~ 350 氮气流收集由核反应所生成的 $^{260}104$, 使少量气态的 NbCl_5 和 ZrCl_4 (3 : 1, 分压为 0.2 托) 与氮气混合, 将新原子氯化, 然后使气流通过一个加热的过滤器, 将气溶胶和不挥发的镧系元素三价氯化物滤除, 挥发性的 104 号元素的氯化物通过过滤器, 进行放射性鉴定 (见图)。

1970 年美国劳伦斯-伯克利实验室的科学家使合成的 104 号元素通过一根直径为 2 毫米、长 2 厘米的 Dowex50 阳离子交换柱。以 80 和 pH 为 4 的 0.1 摩/升 - 羟基异丁酸作淋洗剂, 进行离子交换分离, 证明 104 号元素的水溶液行为完全不同于三价和二价的镧系元素, 而与四价的铪、锆相似。

命名问题杜布纳实验组建议 104 号元素命名为 (kurchatovium), 符号 Ku, 以纪念苏联化学家 .B. 库尔恰托夫 (КурчаТоВ)。伯克利实验组建议命名为 (rutherfordium), 符号 Rf, 以纪念英国物理学家 E. 卢瑟福 (Rutherford)。国际纯粹与应用化学联合会为解决命名争执问题, 自 1971

年以来，曾多次开会讨论，均未解决。为此，该联合会无机化学组于 1977 年 8 月正式宣布以拉丁文和希腊文混合数字词头命名 100 号以上元素的建议。据此，104 号元素的英文名称为 unnilquadium，符号 Unq。

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，TheChemistry of theTransuranium Elements，VerlagChemie，Weinheim，1971.）

（张志尧）

105 号元素

(element 105) 一种人工放射性元素, 化学符号 105、Unp、Ns 或 Ha, 属周期系 VB 族。半衰期最长的同位素是 $^{262}105$ 。已发现质量数 255、257、258、260、261 和 262 六种同位素, 其主要核性质见表。

105 号元素同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
255	1.5s	SF	260	1.6s	a
257	0.9s	a ; SF	261	1.8s	a ;SF
258	3.3s	a ; EC	262	35s	a ;SF

合成实验 1968 年苏联杜布纳联合核子研究所的 .H. 弗廖罗夫等首次报道了用重离子回旋加速器加速的氖离子 (^{22}Ne) 轰击镅靶, 通过 $^{243}\text{Am} (^{22}\text{Ne}, 5n) ^{260}105$ 、 $^{243}\text{Am} (^{22}\text{Ne}, 4n) ^{261}105$ 核反应合成了 105 号元素的两种同位素。他们鉴定了 $^{260}105$ 放射的 α 粒子能量为 9.7 ± 0.1 兆电子伏, 半衰期大于 0.01 秒; $^{261}105$ 放射的 α 粒子能量为 9.4 ± 0.1 兆电子伏, 半衰期为 0.1 ~ 3 秒。

1970 年美国加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室的 A. 吉奥索等报道了用重离子直线加速器加速的氮离子 (^{15}N) 轰击镅靶, 通过 $^{249}\text{Cf} (^{15}\text{N}, 4n) ^{260}105$ 核反应合成了 $^{260}105$ 。他们鉴定了 $^{260}105$ 的核性质: 放射三种不同能量的 α 粒子, 9.06 兆电子伏 (55%)、9.10 兆电子伏 (25%) 和 9.14 兆电子伏 (20%); 半衰期为 1.6 秒。

命名问题杜布纳实验组建议 105 号元素命名为 (nielsbohrium), 符号 Ns, 以纪念丹麦物理学家 N. 玻尔 (Bohr)。伯克利实验组建议该元素命名为 (hahn-ium), 符号 Ha, 以纪念德国核化学家 O. 哈恩 (Hahn)。按照国际纯粹化学与应用化学联合会无机化学组以拉丁文和希腊文混合数字词头命名 100 号以上元素的建议, 105 号元素的英文名称定为 unnilpentium, 符号 Unp。

(张志尧)

106 号元素

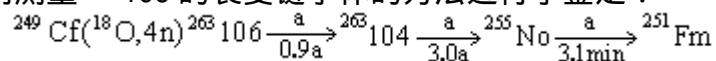
(element106) 一种人工放射性元素，化学符号 106 或 Unh，属周期系 B 族。半衰期最长的同位素是 $^{263}106$ 。已发现质量数为 259、260、261 和 263 的四种同位素，其主要核性质见表。

106 号元素同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
259	$7 \times 10^{-3}\text{s}$	SF	261	0.36s	a
260	$4 \times 10^{-3}\text{s}$	a ;SF	263	0.9s	a ;SF

1974 年苏联杜布纳联合核子研究所的 .H. 弗廖罗夫和 .3. 奥加涅相用加速器加速的铬离子 (^{54}Cr) 轰击铅靶 (^{207}Pb 和 ^{208}Pb)，通过下述核反应合成了 $^{259}106$ ： $^{207}\text{Pb} (^{54}\text{Cr}, 2\text{n}) ^{259}106$ 、 $^{208}\text{Pb} (^{54}\text{Cr}, 3\text{n}) ^{259}106$ 。他们鉴定， $^{259}106$ 以自发裂变的方式衰变，半衰期为 7×10^{-3} 秒。

几乎同时，美国加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室的 A. 吉奥索等用加速器加速的氧离子 (^{18}O) 轰击 259 微克的镅靶，通过下述核反应合成了 $^{263}106$ ，并用测量 $^{263}106$ 的衰变链子体的方法进行了鉴定：



(张志尧)

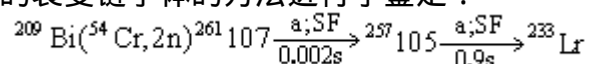
107 号元素

(element 107) 一种人工放射性元素，化学符号 107 或 Uns，属周期系 B 族。半衰期最长的同位素是 $^{262}107$ 。已发现质量数为 261 和 262 的两种同位素，其主要核性质见表。

107 号元素同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型
261	$(1 \sim 2) \times 10^{-3}\text{s}$; SF
262	$4.7 \times 10^{-5}\text{s}$	

1976 年苏联杜布纳联合核子研究所的 H. 弗廖罗夫和 .3. 奥加涅相
等用加速器加速的铬离子 (^{54}Cr) 轰击铋靶，通过下述核反应合成了 $^{261}107$ ，
并用测量 $^{261}107$ 的衰变链子体的方法进行了鉴定：

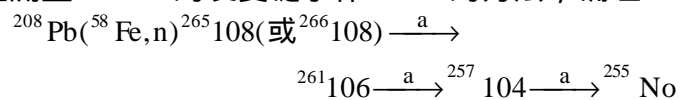


1981 年联邦德国达姆斯塔特重离子研究所的 G. 明岑贝格等用加速的铬
离子 (^{54}Cr) 轰击铋靶，通过核反应 $^{209}\text{Bi}({}^{54}\text{Cr}, \text{n})^{262}107$ 合成了 $^{262}107$ 。
实验期间，他们每天能获得 2 个来自 $^{262}107$ 衰变的 粒子，总共观察到 6 个
计数，并用面垒型半导体探测器测定了 粒子的能量为 10.376 兆电子伏，半
衰期为 4.7×10^{-3} 秒。

(张志尧)

108 号元素

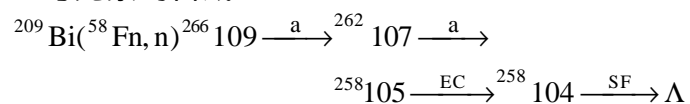
(element108) 一种人工放射性元素，化学符号 108 或 Uno，属周期系族。1984 年联邦德国达姆斯塔特重离子研究所的 G. 明岑贝格等用加速器加速的铁离子 (^{58}Fe) 轰击铅靶，通过 $^{208}\text{Pb} (^{58}\text{Fe}, n) ^{256}108$ (或 $^{266}108$) 核反应合成了 $^{265}108$ (或 $^{266}108$)。 ^{58}Fe 离子能量为 5.02 兆电子伏/核子，即离子总能量为 291 兆电子伏。合成反应截面 2.0×10^{-35} 厘米²。总共记录了三个 $^{265}108$ (或 $^{266}108$) 原子，其寿命测定值分别为：24、22、34 毫秒，并通过测量 $^{265}108$ 的衰变链子体 ^{253}No 的方法，确证 108 号元素的合成成功：



(张志尧)

109 号元素

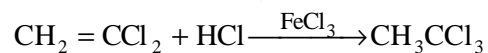
(element 109) 一种人工放射性元素，化学符号 109 或 Une，属周期系族。1982 年联邦德国达姆斯塔特重离子研究所的 G. 明岑贝格等用加速器加速的铁离子(^{58}Fe)轰击铋靶，通过 $^{209}\text{Bi}({}^{58}\text{Fe}, n){}^{266}109$ 核反应合成了 ${}^{266}109$ 。在长达一星期的轰击合成实验中，总共使用了 6×10^{17} 个离子，只获得了一个新元素原子，合成反应截面为 10^{-35} 厘米²；在 ${}^{266}109$ 合成后 5×10^{-3} 秒时射出了具有 11.10 兆电子伏能量的 α 粒子。他们就是利用这唯一的事件成功地用四种不同方式进行了鉴定，尤其是用测量 ${}^{266}109$ 的衰变链子体的方法确证 109 号元素的合成：



(张志尧)

1,1,1-三氯乙烷

(1,1,1-trichloroethane) 又称甲基氯仿。分子式 CH_3CCl_3 。无色易挥发液体；熔点 -30.4 ，沸点 74.1 ，相对密度 1.3390 ($20/4$)；不溶于水，溶于乙醇、乙醚等；难燃。工业上主要由 1,1-二氯乙烯与氯气在光照下氯化，或由 1,1-二氯乙烯与氯化氢加成制得：



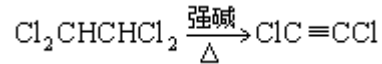
1,1,1-三氯乙烷可用作有机溶剂、金属和塑模洁净剂等。它与氯仿毒性相似，对眼睛有刺激性，有麻醉作用，使用时，工作场所应保持良好的通风。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

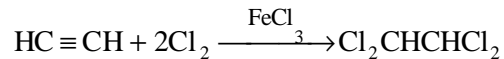
1,1,2,2-四氯乙烷

(1,1,2,2-tetrachloro-ethane)又称均四氯乙烷。分子式 $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$ 。无色液体；有甜香味；熔点 -36 ，沸点 146.2 ，相对密度 1.5953 ($20/4$)；难溶于水，溶于乙醇、乙醚等。

1,1,2,2-四氯乙烷于避光和隔绝空气的条件下，在高温也很稳定，但曝露于日光和空气中可分解，产生剧毒的光气。它极易与碱作用，与弱碱反应时生成三氯乙烯，与强碱共热则生成易爆炸的二氯乙炔：



乙炔与氯气在三氯化铁催化下反应，可得 1,1,2,2-四氯乙烷：



1,1,2,2-四氯乙烷可用作溶剂、萃取剂、杀虫剂和除草剂。

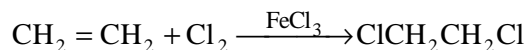
在液体氯代烃中，它的毒性最大，急性中毒可导致死亡和永久性麻痹等病症，经皮肤吸收能引起慢性中毒，工作场所的最高容许浓度为 1ppm 。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

1,2-二氯乙烷

(1,2-dichloroethane) 分子式 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。无色易挥发液体；气味像氯仿；熔点 -35.3 ，沸点 83.5 ，密度 1.2351 克/厘米³ (20)；难溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯等；其蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限 $5.8 \sim 15.9\%$ (体积)。

1,2-二氯乙烷由乙烯在三氯化铁催化下与氯气反应制得：



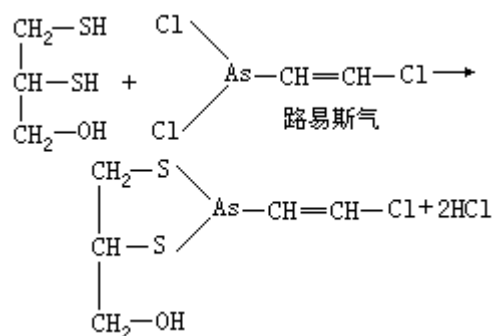
1,2-二氯乙烷主要用于制备氯乙烯，也可用作溶剂、萃取剂、谷仓气体消毒剂等。其麻醉性与氯仿相近，有毒，能引起皮肤硬结和内脏器官的脂肪性病变。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

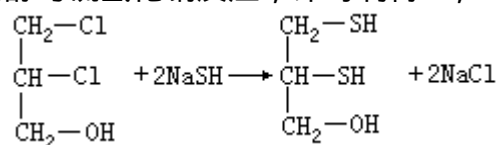
1,2-二巯基丙醇

(1,2-dimercaptopropanol) 又称英国抗路易斯气剂。粘稠液体，沸点 140 (40 毫米汞柱)。

1,2-二巯基丙醇与路易斯气反应，生成稳定、不溶而无毒的砷化合物，所以它是路易斯气的解毒剂：



将 1,2-二氯丙醇与硫化钠反应，即可制得 1,2-二巯基丙醇：

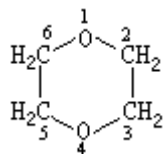


1,2-二巯基丙醇还可用做砷中毒、铅中毒或汞中毒的解毒剂。

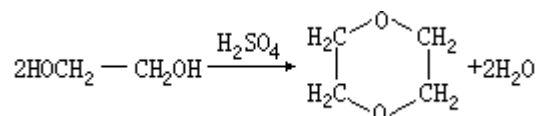
(胡秉方)

1,4-二氧六环

(1,4-dioxane) 又称二 烷。为含两个氧杂原子的六元杂环化合物，



分子式 C₄H₈O₂。1,4-二氧六环为可燃的液体；熔点 11.8 ，沸点 101 （750 毫米汞柱），相对密度 1.0337（20/4 ）；能溶于水和有机溶剂。它与醚类似，能形成过氧化物，在蒸馏时要用还原剂处理。它的蒸气对粘膜有刺激性。1,4-二氧六环可由乙二醇经硫酸脱水制备，它也是生产环氧乙烷时的间接产品：

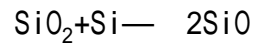


1,4-二氧六环是一个重要的溶剂，纤维素乙酸酯和许多树脂均能用它作溶剂。

（邢其毅）

一氧化硅

(siliconmonoxide) 化学式 SiO 。白色立方晶体；熔点 > 1702 ，沸点 1880 ，密度 2.13 克/厘米³。一氧化硅不太稳定，在空气中会氧化成二氧化硅；易溶于强碱溶液，生成硅酸盐并放出氢气。当一氧化硅蒸气缓慢冷凝时会歧化（见歧化反应）而成硅和二氧化硅。一氧化硅能溶于氢氟酸和硝酸的混合酸中并放出四氟化硅。一氧化硅可由二氧化硅在高温下与单质硅作用后迅速冷却制得：



固态一氧化硅可作绝缘材料。

(龚毅生)

一氧化铅

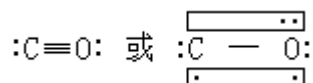
(lead monoxide) 化学式 PbO 。有两种变体：一种是红色四方晶体，又称密陀僧；熔点 $886^\circ C$ ，沸点 $1472^\circ C$ ，密度 9.53 克/厘米^3 。另一种是黄色正交晶体，又称铅黄；熔点 $886^\circ C$ ，沸点 $1472^\circ C$ ，密度 8.0 克/厘米^3 。两者的转变点为 $488.5^\circ C$ ，低于该温度时，转化作用较缓慢。两者都难溶于水。一氧化铅能溶于酸，生成铅(II)盐；也能微溶于强碱溶液，生成铅(II)酸盐。在加热下，一氧化铅易被氢、碳、一氧化碳等还原成金属铅。

一氧化铅通常可由空气氧化熔融的铅来制备，低于 $470^\circ C$ 时得到红色四方晶体。在铅(II)盐溶液中加入适量的碱或氨水，产生白色的氢氧化铅沉淀，然后在低于 $100^\circ C$ 温度下使氢氧化铅失水，可得一氧化铅黄色正交晶体；在 $100^\circ C$ 失水，可得红色四方晶体。一氧化铅可用于冶炼金属铅，制造铅玻璃和制备其他铅化合物。一氧化铅还用于填充铅蓄电池的栅状铅片电极。在用干性植物油制造油漆时，一氧化铅可做催化剂，促进油氧化干结。烤干的密陀僧与无水甘油混合而成的“铅甘油”油灰，可粘金属、玻璃和石头等。

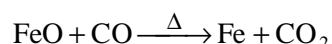
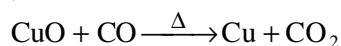
(龚毅生)

一氧化碳

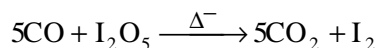
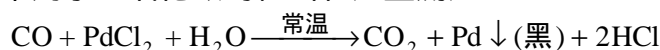
(carbon monoxide) 化学式 CO。无色、无臭、无味、有毒气体；熔点 -199℃，沸点 -191.5℃，密度 1.25 克/升（室温）；25℃ 时在水中的溶解度为 0.0026 克/100 克水，一氧化碳的结构式见上。分子中 C-O 键长为 1.13 埃，键能为 1070.3 千焦/摩尔。



化学性质 一氧化碳在空气或氧气中燃烧生成二氧化碳，并放出大量热，可做气体燃料。在高温下，一氧化碳能将许多金属氧化物还原成金属，如：



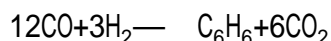
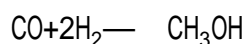
这种还原性还常用于一氧化碳的检出和定量测定：



一氧化碳能与许多金属和非金属发生羰基化作用。例如，在日光下能与氯气反应生成很毒的光气 $COCl_2$ ，与硫反应生成硫化羰 COS ，与氟、溴、硒反应分别生成碳酰氟 COF_2 、碳酰溴 $COBr_2$ 和硒化羰 $COSe$ 。一氧化碳与金属反应生成羰基金属。例如在 50℃，1 大气压下，与镍粉化合生成四羰基镍 $Ni(CO)_4$ ；在 200℃ 以上，200~450 大气压下，与铁、钴、钼、钨等金属化合，分别生成 $Fe(CO)_5$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Mo(CO)_5$ 和 $W(CO)_6$ 等羰基化合物。

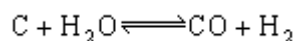
一氧化碳能被氯化亚铜的盐酸溶液吸收，生成加合物 $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$ ；能被亚铜盐的氨水溶液吸收，生成羰基氨合亚铜化合物，如 $[Cu(NH_3)_3CO]CH_3COO$ ；还能被血红蛋白吸收生成羰合血红蛋白，使血红蛋白失去输氧能力，造成人畜中毒死亡，称煤气中毒。

此外，一氧化碳能在 140℃ 和加压下与氢氧化钠溶液反应生成甲酸钠 $NaCOOH$ ；在 300~600℃，100~200 大气压和混合金属氧化物催化剂存在下，与氢气反应生成甲醇和苯：



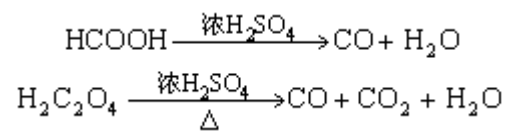
一氧化碳在无氧条件下加热，会发生歧化（见歧化反应），生成碳和二氧化碳。

制法 碳在供氧不足的条件下燃烧，可制得一氧化碳。在工业上通过水煤气反应来生产：



水蒸气在 600~1000℃ 温度下，通过焦炭或煤时就发生以上反应。工业上也常从发生炉煤气中提取一氧化碳。

在实验室里，将甲酸加入浓硫酸或将草酸晶体与浓硫酸一起加热，都可制取一氧化碳：



后一个反应必须用氢氧化钠除去二氧化碳。纯的一氧化碳可在 200 °C 下通过热分解四羰基镍来制取：

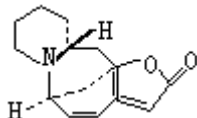


应用一氧化碳可做燃料、还原剂和羰基合物配位基，还常用作有机合成的原料。

(龚毅生)

一叶萩碱

(securinine) 一种吡啶型生物碱，分子式 $C_{13}H_{15}NO_2$ 。1956 年 B. .穆拉维约娃和 A. .班科夫斯基首先从大戟科植物一叶萩的根和叶中分离得到。



一叶萩碱为黄色结晶；熔点 $142 \sim 143$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} - 1042^\circ$ (1.0 克 / 100 毫升乙醇)。其盐酸盐熔点 230 ， $[\alpha]_D^{20} - 259.2^\circ$ (乙醇)；硝酸盐熔点 205 ， $[\alpha]_D^{20} - 312.1^\circ$ (乙醇)。一叶萩碱的药理作用与番木鳖碱类似，能兴奋中枢神经，可治疗急性脊髓灰白质炎，并可作强壮剂，还可治疗植物神经紊乱所致头晕及其他各种运动机能和神经精神障碍性疾病。中国也曾生产一叶萩碱并用于临床。

(陈仲良)

医用放射性核素制剂

(medical radionuclide preparations) 医学诊断、治疗和疾病研究所用的含有放射性核素(见放射性、核素),做成各种剂型的制剂。它包括体内用的作诊断和治疗的无机和有机放射性核素制剂、体外用的放射免疫分析药盒和辐射治疗用的各种放射性针、粒、敷贴器等。通常所说的放射性药物是狭义的医用放射性核素制剂,它是指符合放射化学纯度和放射性核素纯度要求、组成稳定、生理药理学行为均一、符合体内用药要求的、适用于人体疾病诊断和治疗的放射性标记化合物制剂。医用放射性核素制剂用于诊断和治疗,方法简便、灵敏、准确、安全、效果好,是现代医学不可缺少的重要工具。

发展简史放射性核素制剂的医学应用,是20世纪初从天然放射性核素及其制剂开始的,但直到1946年反应堆开始了放射性核素的商业供应时,才开始有实际的临床应用。1946年S.M.塞德林、L.D.马里内利和E.奥什里首次成功地将放射性碘用于甲状腺癌的治疗;同年,P.F.哈恩和C.W.谢泼德研制成功用于诊断和治疗的胶体金(金198)。1950年放射性碘标记的白蛋白用于临床。1951年第一台医用放射性核素发生器¹³²碘-¹³²发生器研制成功。1955年放射性碘标记的玫瑰红开始用于肝脏研究。1959年放射性铽用于骨骼扫描。高锝(⁹⁹Tc^m)酸盐于1962年成功地用于甲状腺扫描之后,又于1964年用于脑扫描。其后,随着生物医学的进步,反应堆、加速器提供的放射性核素的增多,核医学仪器的发展和放射性管理水平的提高,医用放射性核素制剂尤其是放射性药物的品种和产量大为增长。现在可以说,人体内所有的脏器组织,几乎都有一至数种相应的放射性药物用来诊断,而且有些诊断法已列为常规方法;治疗用的放射性药物也得到了一定的发展。(见碘125、碘131、铽90、锝放射性药物)

制剂的要求和核素的选择所有医用放射性核素制剂都有规定的要求。放射性药物要引入人体,其有效性和安全性最为重要。为了保证诊断准确、治疗奏效而又无副作用,对放射性药物和所用放射性核素的要求都很严格。例如对于放射性药物的要求有: 具有合用的形式、组成、结构、纯度,合用的化学及生化性能,而且药理作用均一; 引入人体后,进入靶器官早,选择性高,存留的有效时间能满足测量或治疗的要求; 易于在体外有效而准确地探测; 毒性小; 若是胶体,颗粒大小要合适;若是注射剂,还应无菌无热原;而且还要求所有性状在一定时期内稳定。对选用的放射性核素的要求是: 具有合适的衰变类型和辐射能量,作诊断用的要易于体外探测、灵敏度高而分辨率好;核素为纯 γ 、 α 或 β^+ 发射体,用照相机探测时, γ 、 α 射线的能量宜为100~250千电子伏; 具有合适的半衰期,原则上,半衰期尽可能短些,一般认为在测定完毕时能使体内仍存有给入量的70%那样的半衰期更为合适; 核纯度高,核纯度常常要求大于99%,以减少附加的射线给患者带来不必要的照射和给测量带来可能的影响; 化学状态合适、放化纯度和毒性低,放化纯度通常要求大于95%,有时要大于99%; 比活度高(见活度),不加载体或载体量极微,这样,在活度相同的条件下取用的化学量就少,从而可在不干扰生理生化过程的情况下获得真实的信息。常用的几种放射性药物的剂型和用途见表,表中未列入

常用的放射性药物

放射性核素	化合物及剂型	主要用途
氟 18	2-氟脱氧葡萄糖溶液	脑的葡萄糖代谢显像（口服）
磷 32	磷酸钠注射液	真性红细胞增多症治疗
	胶体磷酸铬注射液	注入腹腔作辐射治疗
铬 51	铬酸钠注射液	红细胞寿命及血容量测定
钴 57	氰钴氨素胶丸	恶性贫血诊断（口服）
镓 67	柠檬酸镓注射液	肿瘤显像定位
铟 111	铟标记血小板注射液	栓塞检查、副脾诊断
碘 123	碘化钠溶液	甲状腺疾病的诊断
	碘化钠溶液	甲状腺病症的诊断与治疗（针剂或口服）
碘 131	邻碘马尿酸钠注射液	肾功能检查
	玫瑰红钠盐注射液	肝、胆显像
氙 133	氙气、注射液	脑血流量测定，肺显像（吸入）
金 198	胶体金注射液	肝扫描
铊 201	氯化铊注射液	心肌显像

常用的医用发生器，例如得 99 同质异能素的放射性药物已有十余种，铟 113 同质异能素的放射性药物也有多种。得 99T 同质异能素的放射性药物见得放射性药物。

制剂的制备方法放射性针、粒、敷贴器等实际上是适用于医学治疗的放射源（其制备方法见放射源）。诊断治疗用的体内放射性药物有气体、离子化合物、络合物、胶体、大颗粒聚合物、微球、有机分子、细胞等很多类型，其制备方法千差万别，但基本方法是化学合成法、同位素交换法和生物化学法（见标记方法）。所选方法常以步骤少、简易迅速为佳，而且放射性核素以能在最后一步引进就更为理想。制剂制备过程中常用的分离纯化方法有离子交换、溶剂萃取、色谱法等。制剂制成后，根据医用要求，有的配制成一定浓度，调好 PH 值，经分装鉴定后即可应用；有的还要加以一定的辅基、做成一定的剂型；有些要求无菌但又不是在无菌条件下制备的，还要进行高温灭菌。

制剂的质量控制 放射性药物的质量控制是保证制剂具有规定的质量指标，活度与标称一致，效能与预期相符，以及所用包装、标签等符合要求的措施。药典和卫生药政部门的有关规定是制剂质量控制的基本标准。制剂质量控制的主要环节包括对原材料、生产工艺和设备、整批产品和分装好的产品的质量的控制，以及对包装和发送的监督。体内用制剂的质量控制的主要项目是制剂的性状、放射性核素纯度、放射化学纯度、比活度、化学纯度、某些有关元素的限量、PH 值，若是注射液还需检验热原、细菌等。新的药物制剂使用前要进行规定的检验和试用，确立质量标准并经过鉴定批准。

参考书目

M. Tubis and W. Wolf, Radiopharmacy, John Wiley & Sons, New York, 1976.

Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds 1984, IAEA, Vienna,

1985.

(林琼芳 李永键)

医用高分子

(medical polymers) 在医药领域中应用的高分子化合物, 主要有三个方面: 用于制造人工组织和人工器官; 作为载体、助剂或药理活性物质, 用于提高药物制剂的安全性、长效性及专一性, 其中具有药理活性的高分子化合物称高分子药物; 用来制造医疗过程中各种体外用的器具和用品。在这三类医用高分子中, 前两者在生物学上的要求比第三者高, 为医用高分子的主要内容。

高分子生物材料 为在体内不会引起全身性不利反应的高分子材料, 又称高分子人工器官材料或高分子内植材料。

要求 高分子生物材料主要用于体内, 除必须具备适当的物理机械性能, 易于成型加工和便于消毒外, 更要考虑它们植入生物体内后, 与生物体间的相互影响。

高分子材料植入体内后, 一方面生物体内环境会加速材料的老化, 如降解、交联及物理磨损等。不同结构的医用高分子, 其体内老化的稳定性有很大的差别。有些稳定性高, 在生物体内可较长期地维持其性能, 称为半永久性高分子生物材料; 有些则可较快地降解, 而且降解产物无毒性, 又能被组织吸收, 称为可吸收的高分子生物材料。另一方面, 高分子材料对生物体是异物, 它会诱使生物体作出反应。组织相容性差的高分子材料会引起全身性的中毒反应, 或者引起材料周围组织的发炎、坏死甚至癌变。一般生物惰性而纯净的高分子材料植入体内后, 生物体就在其表面上逐渐形成纤维性包裹, 把材料与邻近的组织隔离开来。囊壁的厚薄也反映出高分子材料与组织相容的程度。

分类 按高分子主链结构可分为碳链的和杂链的两大类。碳链高分子: 无论是疏水的或是亲水的, 甚至是水溶性的, 它们在生物体内的降解速率都比较慢。例如聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚四氟乙烯等, 可用作半永久性高分子生物材料。在使用水溶性碳链高分子时, 对其分子量及分子量分布均应有严格的要求。杂链高分子: 在生物体内的稳定性视主链的水解稳定性以及聚合物的结晶度、亲水性和交联度等而定, 有些可作为半永久性的生物材料, 如有机硅橡胶(见有机硅高分子)和聚对苯二甲酸乙二酯等; 有些如聚乙交酯和聚丙交酯等, 则可以作为体内可吸收的生物材料。

高分子生物材料的亲水性及与生物体的作用一般都受侧基的影响。侧基为烷基、芳基或酯基的聚合物一般为疏水性, 而且生物学上呈惰性; 侧基为羟基、羧基、酰胺基或磺酸基等亲水基团的聚合物, 则视基团的种类、含量和是否交联等, 或为亲水凝胶或为水溶性, 而在生物学上则可能是惰性的也可能具有某种的生理活性。

当高分子材料植入体内后, 材料中的低分子物质, 如单体、低聚体、引发剂及其分解产物、阻聚剂、增塑剂、溶剂、润滑剂、脱模剂、抗氧化剂、固化剂、稳定剂、着色剂、填料以及它们在成型加工过程中可能生成的分解产物等都有可能被体液渐渐溶出, 会引起其周围组织甚至是全身的中毒, 也会加速材料本身的老化。因此, 在 高分子生物材料中应尽可能不使用低分子助剂, 而且其合成方法、成型加工条件也均应适当选择。

应用 高分子生物材料可以用来修补甚至置换身体中病变、衰竭或受伤的组织 and 器官, 用于模拟或填补体内残缺的部分, 矫正或治疗畸形的组织和器

官，促进受伤组织的愈合，以及用于纠正和健全器官的功能等（见表）。

一些主要的植入物及其所用的高分子生物材料

植入物	高分子生物材料
人工脑硬膜	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工头盖骨	聚甲基丙烯酸甲酯等
脑积水导管	有机硅橡胶等
人工心脏	聚氨酯橡胶、有机硅橡胶等
人工瓣膜	聚氨酯橡胶、有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
心脏起搏器	有机硅橡胶、环氧树脂等
人工肺	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工血管	聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯橡胶等
人工血浆	葡聚糖等
人工气管	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工喉头	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工食道	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工胆道	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工肾	赛璐玢、醋酸纤维素等
人工尿管	有机硅橡胶、聚四氟乙烯等
人工膀胱	有机硅橡胶等
人工乳房	有机硅凝胶等
宫内节育器	有机硅橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等
人工耳	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工鼻	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工关节	有机硅橡胶、聚乙烯等
人工皮肤	聚氨基酸、骨胶原等
隐形眼镜	聚甲基丙烯酸- β -羟基乙酯、有机硅橡胶等
齿科材料	聚甲基丙烯酸酯类、有机硅橡胶等
外科粘合剂	- 氰基丙烯酸酯类等
外科缝线	聚对苯二甲酸乙二酯、乙交酯-丙交酯共聚物等

高分子抗血栓材料 为在其表面不易生成血栓的高分子生物材料。用于制造人工心脏、人工肺、人工肾及细口径人工血管等的高分子材料，除了组织相容性外，还必须具有良好的抗血栓性。抗血栓性对高分子材料的要求更严格。一般抗血栓性好的高分子生物材料，其组织相容性也好；反之则不尽然。文献中常把组织相容性和血液相容性统称为高分子生物材料的生物相容性。

高分子材料与血液接触时，材料表面很快就吸附上一层蛋白质。表面优先吸附清蛋白的，其抗血栓性比优先吸附纤维蛋白元或 γ -球蛋白的好。吸附哪一种蛋白质，取决于材料表面本身的化学组成和结构，因此可以通过表面接枝共聚等化学反应来改善其吸附性能。

目前抗血栓性能比较好的高分子主要有嵌段聚醚聚氨酯、有机硅、脂肪族聚砜及高分子亲水凝胶等。另外，高分子生物材料的表面用肝素或某些聚醚等处理，或经丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮等接枝共聚后，其抗血栓性

也都有不同程度的提高。表面形成条件对抗血栓性能也有影响。

药用高分子 为在药物制剂中应用的高分子化合物。高分子在药物制剂中的应用主要有两方面。

作为载体 利用高分子生物材料作为载体来控制药物缓慢释放，可使药物能在体内的指定部位以一定的速度释放出来，而且还能达到长效和更加安全的目的。这种可控的药物缓释载体一般是由有机硅橡胶、聚甲基丙烯酸-
-羟基乙酯、甲基丙烯酸- -羟基乙酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-乙酸
乙烯酯共聚物及乙交酯-丙交酯共聚物等制成的封闭细管、微囊或细片薄膜。

作为主药 高分子药物有长效的优点，而且进入细胞内的途径和产生疗效的机理也跟低分子药物不同。高分子药物的结构主要有三种类型：

在惰性高分子的侧基上连接有低分子药物。

在分子主链中含有低分子药物。

高分子中不含有低分子药物。其中以第一种类型的结构最受重视。

把低分子药物或酶连接到高分子的侧基上，有两种途径：

先在药物分子中引入适当的烯基，然后进行聚合。

通过高分子反应，即利用高分子侧基上的羟基、氨基、羧基等跟药物分子中适当的功能团进行缩合。

反应条件都应尽可能温和，以免引起药物的失活，这点在酶的连接中更为重要。高分子侧基与药物分子间化学键的稳定性以及分子载体与药物结构间的距离也是十分重要的。若连接的化学键在生物体环境中不稳定，可逐渐水解，称为暂时性连接；反之，称永久性连接。如果是永久性连接，则药物结构与分子载体间应有足够的距离，以减少后者对药物活性的影响。另外，药物分子上的连接点也应选择那些对其活性没有影响的功能团。

近来，为了进一步提高高分子药物在体内分布的专一性，已进一步发展高分子亲和药物。在亲和药物中，高分子的侧基上除了连接有某些药物结构外，还在距离药物结构较远的其他侧基上分别引入亲水性的结构以及某种特定的配基或酶。亲水性结构在于提供亲和药物的水溶性，而配基和酶则由于它们对某种病变细胞的细胞膜或代谢产物有特别强的亲和力，可使高分子药物能特异地达到这些病变的靶细胞并发挥持续的治疗作用。

参考书目

B.D.Halpern, Medical Applications, H.F. Mark and N.M. Bikales, ed., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Supplement 2, pp.368 ~ 402, John Wiley & Sons, New York, 1977.

(林思聪)

铱

(iridium)一种化学元素，化学符号 Ir，原子序数 77，原子量 192.22，属周期系 族，为铂系元素（钌、铑、钐、铑、铱、铂）之一。1803 年英国化学家 S.坦南特、法国人 H.-V.科莱-德斯科蒂、A.F. de 富尔克鲁瓦和 N.-L.沃克兰在用王水溶解粗铂时，发现残留于器底的黑色粉末中有两种新元素铱和钌。1804 年坦南特将铱元素命名为 iridium。它来源于拉丁文 iris，原意是“彩虹”。这可能是由于铱的化合物具有多种色彩的缘故。

存在 铱在地壳中的含量为 $1 \times 10^{-7}\%$ ，常与其他铂系元素一起分散于冲积矿床和砂积矿床中，例如原铂矿、镍黄铁矿、硫化镍铜矿、磁铁矿等；还以砷铂铱矿、硫铱钌矿等形式存在；在自然界中也与其他铂系元素形成自然合金，如铱钌合金、铱钨合金、金铱钨合金等；也存在于自然铂中。自然界存在两种同位素：铱 191、铱 193。

物理性质 铱为银白色金属；熔点 2410 ，沸点 4130 ，密度 22.421 克/厘米³；晶体结构为立方面心。铱质硬而脆，难于机械加工，但在高温下可压成薄片或拉成细丝。

化学性质 铱的电子构型为 (Xe) 4f¹⁴5d⁷6s²，氧化态有 0、+2、+3、+4、+6。铱的化学性质很稳定，是已知最耐腐蚀的金属。铱不溶于酸和王水，只有铱粉可缓慢溶于王水。铱能耐熔融的钠、钾、汞、铋和铷的腐蚀，稍受熔融的氢氧化钠、氢氧化钾、硫酸氢钠的腐蚀，可缓慢地被熔融的铅、镉、锡、银和金腐蚀；迅速地被熔融的铜、铝、锌和镁腐蚀。铱在空气和潮湿环境中非常稳定，其抗氧化能力比钌和钨强，比铂和铑弱。铱的主要氧化态为+1、+3、+4。铱粉在空气中加热到 600 左右，得黑色二氧化铱粉末；但块状金属铱仅在表面生成二氧化铱薄膜，于 1100 时可形成挥发性三氧化铱，使铱散失。铱在加热时可与氟、氯发生作用，铱粉在氯气流中加热至 600 ~ 620 ，得绿色三氯化铱粉末，如有氯化钾或氯化钠存在，则生成六氯合铱()酸钾 K₂IrCl₆或六氯合铱()酸钠 Na₂IrCl₆ 黑色晶体。铱与氟反应得挥发性黄色六氟化铱；与氢氧化钾和硝酸钾混合物或硫酸氢钾共熔时，产生二氧化铱。铱仅在强氧化剂如氯酸钠的存在下于 120 才与盐酸发生作用。铱有形成配位化合物的强烈倾向和良好的催化性能。

制法 铂精矿或铱的天然合金经王水等处理后的残渣或电解金属的阳极泥先用硫酸氢钠或氢氧化钾和硝酸钾混合物熔融，用水浸熔融物，得含有钌铱的余渣，用过氧化钠熔融，再经水浸，留下不溶渣二氧化铱；加王水、氯化铵，转化为六氯合铱()酸铵沉淀；沉淀物在 1000 氢气流中加热即得铱粉。

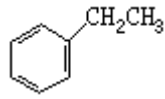
应用 铱质坚硬，难以加工，通常与铂熔成合金使用。铂铱合金可制作电触点、插头、电阻丝、自来水笔尖、电唱机针头、注射器针头、珠宝饰物、实验室器皿、电极、标准重量原器和长度原器。保存在巴黎的国际标准米尺就是用 90% 铂、10% 铱的合金制成的。铑铱合金可制作高温热电偶。含钨 5% 的铱钨合金可做高温弹簧材料。纯铱可用于制作高温坩埚、仪器零件、高温真空仪表的金属丝、电气触头等。铱坩埚用于钛酸钡、钨酸钙等高熔盐单晶的制备和高温玻璃的熔融。铱的金属互化物如 Ti₃Ir、ThIr₂、ZrIr₂、Nb₃Ir 和 Th₇Ir₃ 是超导体。铱可作氢化、脱氢、氧化等反应的催化剂。

毒性 铀的挥发性高价氧化物有毒，高温处理或氧化金属铀时，应在通风橱中进行。

(黄祖恩)

乙苯

(ethylbenzene) 一种芳烃，分子式 $C_6H_5C_2H_5$ 。它存在于煤焦油和某



些柴油中。乙苯为无色液体；熔点 -95 ，沸点 136.2 ，相对密度 0.8670 ($20/4$)；不溶于水，易溶于乙醇、乙醚和苯。乙苯在催化剂存在下去氢，生成苯乙烯。工业上由苯与乙烯在催化剂(如铁的氧化物)存在下反应得到，也可从石脑油重整产物的 C_8 馏分中分离。乙苯可用作溶剂，或加在汽油中以提高其抗爆性能。由乙苯生成的苯乙烯是生产塑料和橡胶的重要原料。

(胡宏纹)

乙丙橡胶

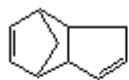
(ethylene-propylene rubber) 以乙烯和丙烯为主要单体共聚合而得的合成橡胶。英文缩写为 EPR。如果共聚物链中只含乙烯和丙烯结构单元, 则称为乙丙二元橡胶 EPM; 如果聚合时除乙烯和丙烯外还加入一个非共轭双烯作为第三单体, 则产物称为乙丙三元橡胶 (EPT 或 EPDM)。乙丙二元橡胶需用过氧化物进行交联, 其产量仅占乙丙橡胶总产量的 5%。乙丙三元橡胶虽可按常规硫化方法硫化, 但因第三单体的价格较高, 所以总价格高于一般通用橡胶。乙丙橡胶于 1960 年左右开始生产。目前, 全世界有十几个国家生产乙丙橡胶, 生产能力约为 40 万吨, 其产量约占合成橡胶总产量的 4%。

催化体系和聚合方法 乙丙橡胶的合成使用齐格勒-纳塔催化剂, 一般采用溶液聚合。乙烯与丙烯可在钛或钒催化剂作用下共聚合。采用钛催化体系时, 一般所得乙丙共聚物的链中具有单体的长序列, 产生部分结晶性能, 有损于弹性体性能; 采用钒催化体系时, 制得的乙丙共聚物, 链中单体分布较均匀, 有较好的弹性体性能。因此, 生产中均采用钒催化剂, 常用的有三氯氧钒、三乙酰丙酮钒或羧酸钒等。组成配位催化体系的另一组分有机铝化合物为倍半氯化乙基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝等。但 70 年代末, 也出现了用钛催化体系制得的不具晶性的新牌号乙丙橡胶。

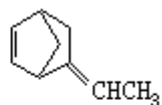
70 年代发展了加有活化剂的催化体系, 可大幅度提高催化效率。所用活化剂多为含卤素的有机化合物 (如六氯环戊二烯、全氯丁二烯、苯基二氯化磷、苯磺酰氯和三氯乙酸乙酯等) 或其他类型化合物, 如偶氮苯、巴豆醛等。对催化体系中钒价态的测定表明, 活化剂的作用是将失去活性的二价钒重新氧化为可以组成活性中心的三价钒, 如此循环, 提高了钒的利用率。例如, 以三氯乙酸乙酯为活化剂, 可使羧酸钒、三氯氧钒或三乙酰丙酮钒催化体系中的钒用量减至 1/10 ~ 1/5, 而催化效率提高约 5 ~ 6 倍。钒催化剂用量的降低使产品中灰分和钒含量降低, 有利于改善乙丙橡胶的电性能。

在聚合方法上, 70 年代开发了本体悬浮法 (见本体聚合、悬浮聚合), 已实现工业化。以液体丙烯为溶剂, 可使聚合热借丙烯的挥发而除去。悬浮液不像溶液那样粘稠, 可以允许较高的固体含量 (达 30 ~ 35%) 而不致输送困难, 大大提高了生产率。

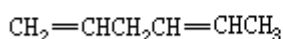
第三单体 双环戊二烯是最早使用的第三单体, 现仍少量使用, 价格最便宜, 但由于所得乙丙三元橡胶硫化慢, 现在生产中多采用亚乙基降冰片烯。它不仅在结构上由于 -H 原子多而有利于硫化, 而且聚合中用量可



双环戊二烯



亚乙基降冰片烯



1,4-己二烯



环辛二烯

比双环戊二烯多, 所得乙丙三元橡胶的硫化速率可与丁苯橡胶相仿。硫化速率的提高使乙丙橡胶能与双烯烃橡胶共混使用。例如, 乙丙橡胶与异戊橡胶并用, 可提高后者的耐老化性能。也可使用 1,4-己二烯作为乙丙橡胶的第三单体。虽然由环辛二烯作第三单体所得乙丙橡胶性能良好, 但因环辛二烯

在共聚中转化率太低，未得到实际应用。

性质和应用 乙丙橡胶与双烯烃橡胶不同，在主链上不含不饱和键，因此是最耐气候老化、耐臭氧的橡胶，同时还具有优异的绝缘性能、良好的耐高温和耐化学药品性能。根据以上性能特点，乙丙橡胶主要用于电线、电缆、汽车门窗封带、车头内一切需要耐热的橡胶部件、耐热水龙带、传送带、水坝护面、池塘水库防渗衬底、吸震桥墩、轨垫，以及各种日用和工业橡胶杂件制品。试验表明，乙丙橡胶还是良好的热矿渣传送带材料，也适于作雨衣胶布。在汽车轮胎方面，由于乙丙橡胶的粘性差，硫化慢，耐撕性不太好，未能达到制造汽车轮胎的要求，只能用作胎侧。低分子量乙丙橡胶被用作润滑油降凝剂和某些高级电容器的密封剂。乙丙橡胶用作改进聚丙烯塑料低温脆性的增韧剂，效果优于丁苯橡胶或顺丁橡胶。

参考书目

黄葆同等著：《络合催化聚合合成橡胶》，科学出版社，北京，1981。

（黄葆同）

乙醇

(ethanol) 又称酒精。为最常见的醇，分子式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。透明的可燃液体；具有醇香，味辣；吸水性很强；熔点 -117.3 ，沸点 78.5 ，相对密度 0.7893 ($20/4$)。

乙醇在硫酸作用下，于 140 左右发生分子间的失水，生成乙醚；反应温度达 160 时，主要进行分子内的失水，产生乙烯。上述反应在氧化铝的存在下，于气相中也可进行，在 240 生成醚， 360 生成烯。

乙醇在碱溶液中与氯、溴或碘反应，生成相应的卤仿 CHX_3 。无碱存在时，碘与乙醇反应极慢；氯与乙醇反应，先生成乙醛，而后生成三氯乙醛。反应液中有水时，则以三氯乙醛水合物的形式存在。乙醇与羧酸作用生成酯。

乙醇的最古老制法是用淀粉、糖或其他含碳水化合物的物质进行发酵制成。用发酵法制得的酒有芬芳的醇香，饮用酒的制造仍用此法。大量的乙醇是以乙炔、乙烯、乙烷作原料合成的，比较经济。制药、染料、香料等工业及实验室中，常用乙醇作溶剂或试剂。乙醇在医疗中用作消毒剂、杀菌剂 (70% 的乙醇)。发酵法制得的乙醇主要用作饮用的酒或含酒饮料。

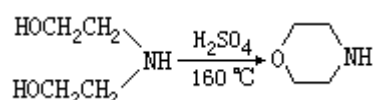
(周政)

乙醇胺

(ethanolamines) 氨分子中的氢被羟乙基- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 取代而生成的一类化合物。可分为一乙醇胺 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、二乙醇胺 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ 和三乙醇胺 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 。通常，一乙醇胺简称乙醇胺。它们均为无色粘稠的液体；有吸湿性和氨的气味；与水、乙醇、丙酮等互溶，溶于微热的苯，微溶于乙醚和四氯化碳等；均具有碱性。

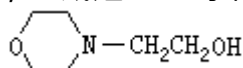
一乙醇胺又称氨基乙醇、胆胺。常存在于磷脂中，并常与胆碱共存，在血清白蛋白腐烂发酵液中也发现有胆胺。熔点 10.3°C ，沸点 170°C ，相对密度 $1.0180 (20/4)$ 。一乙醇胺的羟基和氨基可分别发生相应的化学反应。

二乙醇胺熔点 28°C ，沸点 271°C ，相对密度 $1.09664 (20/4)$ 。它与硫酸作用生成吗啉：

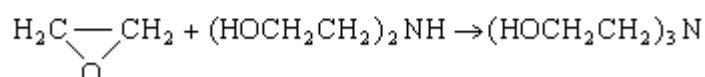
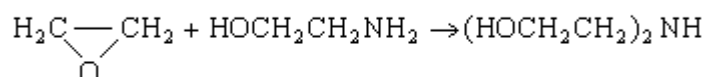
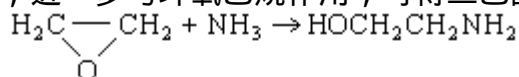


吗啉为液体，熔点 -4.7°C ，沸点 128.3°C ，相对密度 $1.0005 (20/4)$ ，溶于水。常用做溶剂或试剂。

三乙醇胺熔点 $21 \sim 22^\circ\text{C}$ ，沸点 277°C (150 毫米汞柱)，相对密度 $1.1242 (20/4)$ 。它与硫酸作用，生成羟乙基吗啉 (结构式如左)。



乙醇胺可由氨与环氧乙烷反应制得。当环氧乙烷通入过量的氨水中反应时，可得一乙醇胺；进一步与环氧乙烷作用，可得二乙醇胺或三乙醇胺：



乙醇胺还可由氨与氯乙醇反应制得。一乙醇胺可由硝基甲烷与甲醛缩合 (见缩合反应) 后还原制得。

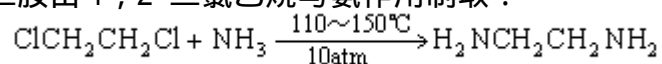
三种乙醇胺都是重要的化工原料。一乙醇胺是制药物和染料的中间体。二乙醇胺和三乙醇胺可用于制造农药、合成纤维的柔软剂和染料、树脂等的分散剂。机械工业中研磨、切削时使用的冷却剂 (俗称防锈水) 是由三乙醇胺、亚硝酸盐和水配制而成。它们均可用于天然气、焦炉气的净化，以除去二氧化碳、硫化氢等酸性气体，也用于合成非离子性表面活性剂和做农药分散剂。乙醇胺对眼、皮肤和粘膜有刺激作用，工作场所应保持良好通风。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

乙二胺

(ethylenediamine) 又称 1,2-二氨基乙烷。是最简单的二胺, 分子式 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。无色透明的粘稠液体; 有氨的气味; 熔点 8.5 , 沸点 116.5 , 相对密度 0.8995 ($20/20$) ; 溶于水和乙醇, 微溶于乙醚, 不溶于苯; 随蒸气挥发。乙二胺为强碱, 遇酸易成盐; 溶于水时生成水合物; 能吸收空气中的潮气和二氧化碳, 生成不挥发的碳酸盐。贮存时应隔绝空气。乙二胺可与许多无机盐形成络合物。

工业上乙二胺由 1,2-二氯乙烷与氨作用制取:



也可由 1,2-二溴乙烷与氨反应制得。

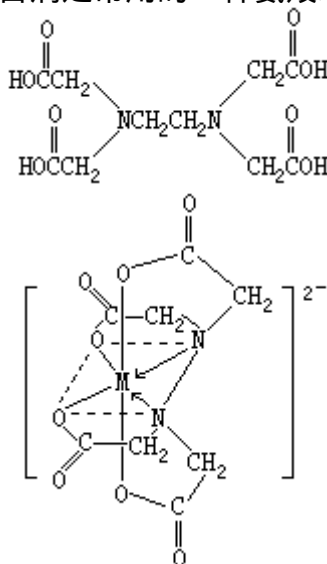
乙二胺是重要的化工原料和试剂, 广泛用于制造药物、乳化剂、农药、离子交换树脂等, 也是粘合剂环氧树脂的固化剂, 以及酪蛋白、白蛋白和虫胶等的良好溶剂。

乙二胺有腐蚀性, 并能刺激皮肤和粘膜, 引起过敏症; 吸入高浓度乙二胺蒸气可引起气喘, 严重时导致致命性中毒。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

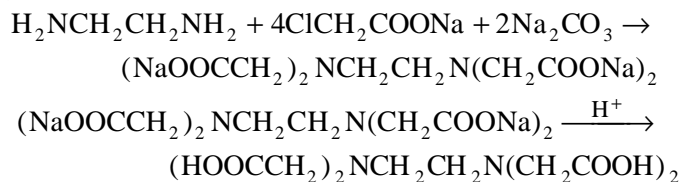
乙二胺四乙酸

(ethylenediamine tetraacetic acid) 简称 EDTA, 俗称乙底酸。乙二胺四乙酸为无色结晶固体; 在 220 开始分解; 微溶于水, 不溶于普通有机溶剂。它是分析化学中络合滴定常用的一种氨羧络合剂。



乙二胺四乙酸是四元酸, 在水中溶解度较小。商品常为它的二钠盐, 它易溶于水, 易于提纯。乙二胺四乙酸几乎能与所有的金属离子络合, 生成溶于水的内络合物 (见配位化合物), 并且一般都以 1 : 1 的形式络合。以 2 价、配位数为 6 的金属离子为例, 结构式如左。

乙二胺四乙酸在工业上是由乙二胺与氯乙酸钠在碱性缩合剂如 Na_2CO_3 存在下起缩合反应制得:



乙二胺四乙酸在人体内不分解, 能络合体内微量金属元素而排出体外, 引起缺钙、低血压、肾功能障碍等。

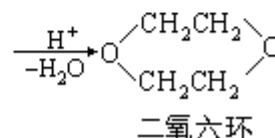
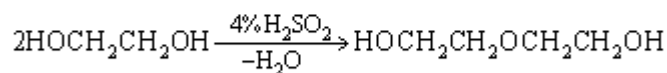
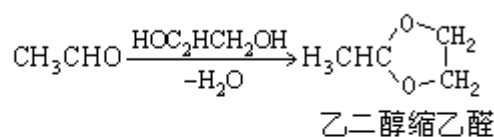
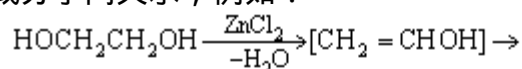
(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

乙二醇

(ethylene glycol) 最简单的二醇，分子式 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。它是邻二醇的典型代表。乙二醇为无色粘稠液体；熔点 -11.5 ，沸点 198 ，相对密度 $1.1088 (20/4)$ 。

化学性质 与乙醇相似，主要能与无机或有机酸反应生成酯，一般先只有一个羟基发生反应，经升高温度、增加酸用量等，可使两个羟基都形成酯。如与混有硫酸的硝酸反应，则形成二硝酸酯。酰氯或酸酐容易使两个羟基形成酯。

乙二醇在催化剂（二氧化锰、氧化铝、氧化锌或硫酸）作用下加热，可发生分子内或分子间失水，例如：



乙二醇能与碱金属或碱土金属作用形成醇盐。通常将金属溶于乙二醇中，只得一元醇盐；如将此醇盐（例如乙二醇一钠）在氢气流中加热到 $180 \sim 200$ ，可形成乙二醇二钠和乙二醇。此外用乙二醇与 2 摩尔甲醇钠一起加热，可得乙二醇二钠。乙二醇二钠与卤代烷反应，生成乙二醇单醚或双醚。乙二醇二钠与 1, 2-二溴乙烷反应，生成二氧六环。

此外，乙二醇也容易被氧化，随所用氧化剂或反应条件的不同，可生成各种产物，如乙醇醛 HOCH_2CHO 、乙二醛 OHCCHO 、乙醇酸 HOCH_2COOH 、草酸 HOOCCOOH 及二氧化碳和水。二醇与其他二醇不同，经高碘酸氧化可发生碳链断裂。

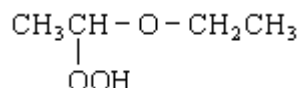
制法 工业上由环氧乙烷用稀盐酸水解制得。实验室中可用水解二卤代烷或卤代乙醇的方法制备。

应用 乙二醇常可代替甘油使用。在制革和制药工业中，分别用作水合剂和溶剂。乙二醇的衍生物二硝酸酯是炸药。乙二醇的单甲醚或单乙醚是很好的溶剂，如甲溶纤剂 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 可溶解纤维、树脂、油漆和其他许多有机物。乙二醇的溶解能力很强，但它容易代谢氧化，生成有毒的草酸，因而不能广泛用作溶剂。乙二醇是一个抗冻剂，60% 的乙二醇水溶液在 -40 时结冰。

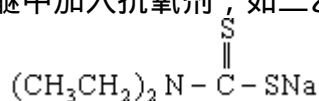
（周政）

乙醚

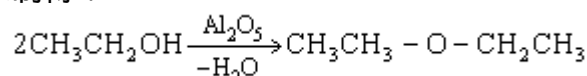
(ethyl ether) 一种最重要的醚，分子式 $C_2H_5OC_2H_5$ 。它是最古老的合成有机化合物之一。乙醚为极易挥发的无色易燃液体；气味特殊，易察觉；熔点 -116.2 ，沸点 34.5 ，相对密度 0.7138 ($20/4$)；能与多数有机溶剂相溶，水在乙醚中的溶解度为乙醚体积的 $1/50$ ，乙醚在 12 水中的溶解度为水体积的 $1/10$ 。



乙醚与 10 倍体积的氧混合成的混合气体遇火或电火花即可发生剧烈爆炸，生成二氧化碳和水蒸气。乙醚长时间与氧接触和光照，可生成过氧化乙醚（结构式如左）。过氧化乙醚为难挥发的粘稠液体，加热可爆炸。为了避免生成过氧化物，常在乙醚中加入抗氧化剂，如二乙氨基二硫



代甲酸钠（结构式如左）。乙醚很稳定，其蒸气于 450 以下不发生变化， 550 时开始分解。 100 以下，酸、碱与乙醚无作用。乙醚与三氟化硼作用，形成乙醚化的三氟化硼 $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ ，它在烃基化、酰化、聚合（见聚合反应）、失水、缩合（见缩合反应）等反应中用作催化剂。乙醚可直接氯化（冷却下），生成一氯、多氯和全氯醚。工业上乙醚可在氧化铝催化下，于 300 由乙醇失水制得：



实验室中将乙醇在 $130 \sim 140$ 用硫酸脱水制得。

乙醚是重要的溶剂，可溶解多种有机物，常用作天然产物的萃取剂或反应介质。有些物质能溶于含乙醇或水的乙醚中。有些无机物在乙醚中也有一定的溶解度，例如小量的硫或磷，但溴、碘、氯化铁、氯化金在乙醚中有较大的溶解度。乙醚是首次试用成功的外科麻醉剂。

(周政)

乙硼烷

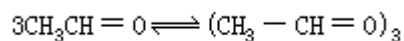
(diborane) 化学式为 B_2H_6 。无色气体；熔点 - 165.5 ，沸点 - 92.5 。其化学性质极为活泼，在空气中立即自燃，生成氧化硼和水，并放出大量热。与水作用，分解为硼酸和氢。乙硼烷的热分解可用来在金属和陶瓷表面涂敷硼层，有硬度高、抗氧化和耐腐蚀等特性。

(桂明德)

乙醛

(acetaldehyde) 分子式 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ 。熔点 -121 ，沸点 20.8 ，相对密度 0.7834 ($18/4$)；可溶于水，也溶于乙醇、醚、丙酮和苯；具有难闻的气味。

乙醛的沸点低，容易被氧化，通常把它制成环状的三聚乙醛保存。三聚乙醛在硫酸的作用下即解聚成乙醛：

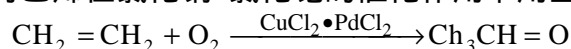


乙醛可不断地蒸出。

乙醛在工业上主要是由乙炔在高汞盐的催化作用下水合而得：



新的生产方法是将乙烯在氯化铜-氯化钯的催化作用下用空气直接氧化：



乙醛的主要用途是生产乙酸、乙酸乙酯和乙酸酐，以及季戊四醇、巴豆醛、巴豆酸和水合三氯乙醛等。

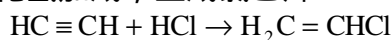
(叶秀林)

乙炔

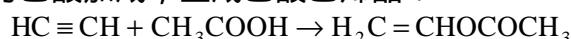
(acetylene) 最简单的炔烃, 分子式 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 。乙炔为无色有芳香气味的易燃气体, 熔点 -81 (891 毫米汞柱), 沸点 -84 , 相对密度 0.6208 ($-82/4$)。乙炔在液态和固态下或在气态和一定压力下有猛烈爆炸的危险, 受热、震动、电火花等因素都可以引发爆炸。因此, 乙炔不能在加压液化后贮存或运输。乙炔难溶于水, 易溶于丙酮, 在 15 和总压力为 15 大气压时, 乙炔在丙酮中的溶解度为 237 克/升, 溶液是稳定的。因此, 工业上是在装满石棉等多孔物质的钢桶或钢罐中, 使多孔物质吸收丙酮后将乙炔压入, 以便贮存和运输。

乙炔和空气的混合物在相当大的组成范围 (乙炔含量 2.5 ~ 80%) 内有爆炸性。如供给适量的空气, 乙炔可以安全燃烧而发白光, 在没有电力的地方用作光源。乙炔燃烧时放出大量的热, 用适当设计的喷嘴使乙炔在氧气中燃烧, 氧炔焰的温度可达 3 200 左右, 可以用来切割和焊接金属。

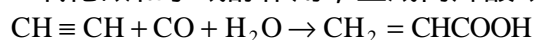
乙炔的化学性质很活泼, 易起加成反应, 生成多种重要的化工产品。乙炔在氯化汞存在下与氯化氢加成, 生成氯乙烯:



在乙酸锌存在下与乙酸加成, 生成乙酸乙烯酯:



在羰基镍存在下与一氧化碳和水或醇作用, 生成丙烯酸或丙烯酸酯:



氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸和丙烯酸酯都是生产高聚物的原料, 乙炔在氯化铁存在下加氯, 生成 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 $\text{Cl}_2\text{HCCHCl}_2$, 后者用氢氧化钙去氯化氢, 生成三氯乙烯 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, 再经过加氯和去氯化氢, 可以得到四氯乙烯 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 。这些氯化物均为工业用溶剂。乙炔分子中的氢有微弱酸性, 可被金属取代生成乙炔化物。例如将乙炔通入亚铜盐或银盐的氨水溶液中, 立即沉淀出红棕色的乙炔亚铜 $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$, 或乙炔银 $\text{AgC}\equiv\text{CAg}$, 可用于乙炔的定性检验 (见乙炔化物)。

工业上乙炔由甲烷部分地燃烧, 甲烷或低级烷在高温下热解, 或碳化钙 (电石) 水解生产。由碳化钙制备的乙炔由于含磷化氢等杂质而有恶臭。

(胡宏纹)

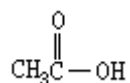
乙炔化物

(acetylides) 乙炔分子中一个或两个氢原子被金属置换生成的衍生物，通式为 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{M}$ 或 $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M}$ 。后者又称为碳化物，如碳化钙。碱金属的乙炔化物遇水分解成乙炔；重金属的乙炔化物，如乙炔铜和乙炔银在干燥时受热、震动或摩擦会爆炸，与盐酸作用分解成乙炔。

(胡宏纹)

乙酸

(acetic acid) 又称醋酸, 因是醋的主要成分而得名。为分子中含有两个碳原子的饱和羧酸, 分子式 CH_3COOH 。



发现 中国古代就有关于制醋的记载。1788年法国化学家 A.-L. 拉瓦锡确定了乙酸是由空气氧化乙醇产生的; 1789年俄国化学家 T.E. 洛维茨制得结晶的乙酸, 并称之为冰醋酸; 1844年德意志化学家 H. 科尔贝全合成了乙酸, 这是用纯化学方法合成有机化合物的一个重要例子。

存在 乙酸在自然界分布很广。例如在水果或植物油中, 主要以酯的形式存在; 在动物的组织内、排泄物和血液中以游离酸的形式存在。许多微生物可以将不同的有机物通过发酵转化为乙酸。

性质 纯乙酸为无色液体; 有刺激性臭味; 熔点 16.6°C , 沸点 117.9°C , 相对密度 $1.0492 (20/4)$ 。纯乙酸在 16°C 以下时, 能结成冰状的固体, 所以常称为冰醋酸。乙酸易溶于水、醇、醚和四氯化碳, 不溶于二硫化碳。当水加到乙酸中, 混合后的总体积变小, 密度增加, 直至分子比为 1:1, 相当于形成一元酸的原乙酸 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_3$, 进一步稀释, 不再发生上述体积的改变。乙酸的水溶液是一个典型的弱电离酸 ($K_a=1.75 \times 10^{-5}$)。

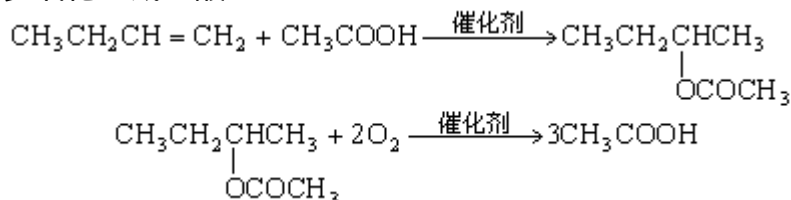
制法 发酵法利用淀粉发酵所得的淡酒液 (含 6~9% 乙醇), 在醋母菌的作用下, 于 35°C 左右进行发酵, 淡酒液就被空气氧化成醋。中国是用米或酒来酿醋的, 由米制成的称为米醋, 由酒制成的称为酒醋, 其本质一样, 因为由米制醋也是要通过酒的过程。醋中除含有 3~6% 的乙酸外, 尚含有其他有机酸、酯类和蛋白质。发酵法主要用来制食用醋。

合成法 是工业生产乙酸的主要方法。

以乙醛为原料, 乙醛在乙酸锰、乙酸钴催化下, 于 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 、8~10 大气压下, 与空气进行液相氧化, 即可形成乙酸。目前中国即用此法大量生产乙酸。

以甲醇为原料, 甲醇在钴催化剂存在下, 与一氧化碳于 215°C 、138 大气压下进行反应, 即可直接合成乙酸。若用铈络合催化剂, 反应可在较低的温度和压力 ($150 \sim 200^\circ\text{C}$, 33~65 大气压) 下进行。

以丁烷和丁烯为原料: 用丁烷为原料, 以乙酸锰、乙酸钴作催化剂, 在 10~54 大气压下和 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 经空气氧化, 首先生成乙酸和丁酸的混合物, 后者继续氧化也生成乙酸; 如用丁烯作原料, 首先生成乙酸仲丁酯, 后者再进一步氧化生成乙酸:



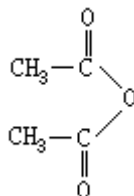
应用 乙酸的工业用途极广, 主要用于制造聚乙酸乙烯酯和纤维素乙酸酯 (又称醋酸纤维)。聚乙酸乙烯酯可制成薄膜和粘合剂, 也是合成纤维维纶的原料。纤维素乙酸酯可制造人造丝和电影胶片。乙酸另一主要用途是合成酯, 低级醇形成的酯是优良的溶剂, 广泛用于油漆工业。乙酸是氧化反应

的良好溶剂，它是对二甲苯氧化生产对苯二甲酸的优良溶剂。乙酸也是有机合成工业的重要原料，由它可以合成乙酸酐、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、卤代乙酸等；也可制造药物如阿司匹林、农药 2,4-滴、巴黎绿等。许多乙酸盐在工业生产中也有应用，如乙酸铝是媒染剂，也是医药用的消毒和收敛剂；乙酸铅是油漆颜料铅白；四乙酸铅是有机合成试剂，它可使 1,2-二醇氧化成醛或酮；乙酸钠、乙酸钾为弱酸盐，是生物化学上普遍应用的缓冲剂。

（黄宪）

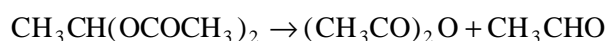
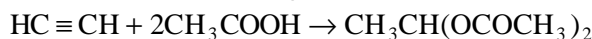
乙酸酐

(acetic anhydride) 又称醋酐。分子式 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 。乙酸酐为无色、易流动、带有乙酸味的液体；有强烈的催泪作用；对皮肤也有刺激性，接触后会起泡；熔点 -73.1 ，沸点 139.55 ，相对密度 1.0820 ($20/4$)；稍溶于水，在水中缓慢水解成乙酸，能溶于醇、醚、丙酮等有机溶剂中。

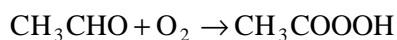


乙酸酐是重要的乙酰化试剂，能使醇、酚、氨和胺等分别形成乙酸酯和乙酰胺类化合物。在路易斯酸（见酸碱理论）存在下，乙酸酐还可使芳烃或烯烃发生乙酰化反应（见弗里德-克雷夫茨反应）。在乙酸钠存在下，乙酸酐与苯甲醛发生缩合反应，生成肉桂酸。

工业上生产乙酸酐的方法是利用乙酸与乙烯酮反应，而乙烯酮可由丙酮或乙酸热裂制得。也可在汞盐催化下由乙炔与乙酸反应，首先生成双乙酸亚乙酯，然后在氯化锌或硫酸催化下，热裂成乙酸酐和乙醛：



在乙酸钴、乙酸铜的催化下，乙醛可直接氧化成乙酸酐，反应温度为 $60 \sim 80$ ，并通过加入乙酸乙酯将反应生成的水不断共沸蒸出：



乙酸酐主要用于制造纤维素乙酸酯；也用于制造阿司匹林、磺胺药物等；还是合成多种染料和香料的重要原料。由乙酸酐制造的过氧化乙酰，是聚合反应的引发剂和漂白剂。

参考书目

S.Patai, ed., *The Chemistry of Carboxylic Acid and Esters*, John Wiley & Sons, New York, 1969.

(黄宪)

乙酸铅

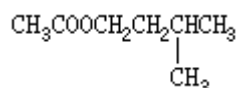
(lead acetate) 分子式 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 。白色晶体；熔点 280°C ，密度 3.25 克/厘米^3 (20°C)；易溶于水，溶解度为 44.3 克/100 克水 (20°C)。三水合乙酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为白色单斜晶体；又称铅糖；密度 2.55 克/厘米^3 (25°C)；溶解度为 55.04 克/100 克水 ； 75°C 时失水。十水合乙酸铅 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为白色正交晶体，密度 1.69 克/厘米^3 (25°C)，在室温下容易风化失水。

乙酸铅在水溶液中会形成配位化合物，其电离程度比较小。乙酸铅可由一氧化铅溶于乙酸溶液来制取，也可将水白铅矿 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 或白铅矿 PbCO_3 溶于乙酸来制取。乙酸铅可用于染料和医药工业。

(龚毅生)

乙酸戊酯

(amyl acetate) 商业上是指混合戊醇与乙酸所形成的酯类混合物。分子式 $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 。乙酸戊酯为一种无色、具有香蕉香味的易流动液体，有 8 种可能的同分异构体，其中 6 种在商业上已大量生产。市售乙酸戊酯的成分与原料戊醇的成分有关。戊醇的主要来源是杂醇油，其中异戊醇约占戊醇含量的 85%，其次是 2-甲基-1-丁醇和正戊醇。由杂醇油制得的乙酸戊酯的沸程为 125 ~ 150 ，主要是乙酸异戊酯（结构式如左）。乙酸异戊酯是重要的溶剂，大部分用作喷漆的溶剂，也可作制革的清洗剂，还用于香料、医药和食品工业。



(黄宪)

乙酸亚砷酸铜

(copper acetate meta-arsenite) 又称巴黎绿。化学式 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 。为乙酸铜和亚砷酸铜的复盐。翠绿色粉末；不溶于水和醇而溶于酸；有毒。乙酸亚砷酸铜由亚砷酸钠、硫酸铜与乙酸作用而得；可做杀虫剂和木材防腐剂。

(臧弢石)

乙酸乙酯

(ethyl acetate) 乙酸中的羟基被乙氧基取代而生成的化合物，分子式 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。无色易挥发的液体；有水果香味；熔点 -83.6 ，沸点 77.06 ，相对密度 0.9003 ($20/4$)；微溶于水，易溶于有机溶剂。

乙酸乙酯与水和乙醇皆能生成二元共沸混合物：与水生成的共沸混合物的沸点为 70.4 ；与乙醇形成的共沸混合物的沸点为 71.8 ；与水和乙醇还可以形成三元共沸混合物，其沸点为 70.2 。

乙酸乙酯在酸或碱的催化下，易水解成乙酸和乙醇；与醇反应则生成另一种酯。还可发生其他反应，其中重要反应之一是自缩合反应（见乙酰乙酸乙酯）。

乙酸乙酯可由乙酸、乙酸酐或乙烯酮与乙醇反应制得；也可在乙醇铝催化下，由两分子乙醛反应生成。

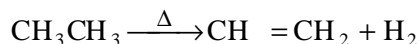
在酯类化合物中，以乙酸乙酯的应用最广。乙酸乙酯是硝化纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素和氯丁橡胶的快干溶剂，也是工业上使用的低毒性溶剂。乙酸乙酯还可用作纺织工业的清洗剂和天然香料的萃取剂，也是制药工业和有机合成的重要原料。

(黄宪)

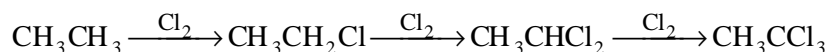
乙烷

(ethane) 烷烃同系列中第二个成员，为最简单的含碳-碳单键的烃，分子式 CH_3CH_3 。乙烷在某些天然气中含量为 5~10%，仅次于甲烷；并以溶解状态存在于石油中。

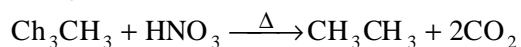
乙烷为无色无臭的易燃气体；熔点 - 183.3 ，沸点 - 88.6 ，相对密度 0.572 (- 100/4)。在高温下分解为乙烯和氢：



在不同条件下加热氯化，可得到氯乙烷、1, 1-二氯乙烷或 1, 1, 1-三氯乙烷：

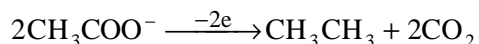


乙烷与硝酸在气相反应，生成硝基乙烷和硝基甲烷：



后一产物说明在这个反应中发生了碳-碳键的断裂。

乙烷在实验室中可由乙酸钠电解制备：



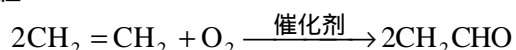
工业上由天然气或炼油厂的裂化气中分离制取。主要用作生产乙烯的原料。

(胡宏纹)

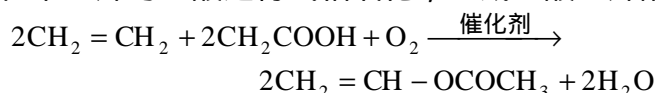
乙烯

(ethylene) 烯烃同系列中第一个成员，分子式 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (参见彩图插页第 57 页)。少量乙烯存在于植物体内，是植物的一种代谢产物，能使植物生长减慢，促进叶落和果实成熟。乙烯为无色易燃气体；熔点 - 169 ，沸点 - 103.7 ；几乎不溶于水，难溶于乙醇，易溶于乙醚和丙酮。

乙烯容易起加成反应，还可以起聚合反应和氧化反应。纯粹的乙烯(纯度 99.9 % 以上)在高压下用氧或过氧化物引发，或在低压下用齐格勒催化剂(见齐格勒-纳塔聚合)引发，聚合成重要的树脂聚乙烯；在齐格勒催化剂引发下，乙烯可以与丙烯共聚合，产物为乙丙橡胶。乙烯在氧化银催化剂存在下氧化成环氧乙烷，后者水解时生成乙二醇；在氯化钯-氯化铜催化剂存在下氧化，则生成乙醛：



在钯催化剂存在下乙烯与乙酸进行气相氧化，生成乙酸乙烯酯：



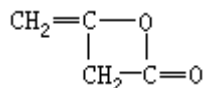
乙烯与氯起加成反应，生成 1, 2-二氯乙烷，后者在催化剂存在下失去一分子氯化氢，生成氯乙烯；乙烯与苯在催化剂存在下发生弗里德-克雷夫茨反应，生成乙苯，后者催化去氢，生成苯乙烯。乙烯在催化剂(如磷酸)存在下加水，生成乙醇。

乙烯是产量最大的有机化工产品，工业上由烃的热解生产，乙烷、丙烷、轻油、重油等都可用作原料。乙烯是石油化学工业的基石，用它作原料，可大规模地生产许多产物和中间产物，例如塑料、纤维、橡胶、树脂、溶剂、表面活性剂、涂料、增塑剂、阻冻剂等。乙烯还可用作水果催熟剂。乙烯可在加压液化后贮存和运输。

(胡宏纹)

乙烯酮

(ketene) 最简单的烯酮，其分子式为 $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$ 。烯酮指分子中含有 $\text{>C} = \text{C} = \text{O}$ 原子团的化合物。乙烯酮为无色气体；具有类似氯气和乙酸酐的刺激性气味；有毒，吸入后会引起剧烈头痛；可液化成无色液体；熔点 - 151，沸点 - 56。



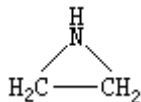
纯的乙烯酮极不稳定，须在低温（- 80）下保存，室温即聚合（见聚合反应）成二聚乙烯酮（结构式如左）。此聚合物为有刺激性气味的液体，熔点 - 6.5，沸点 127.4；与乙醇反应，生成乙酰乙酸乙酯。乙烯酮与溴反应，生成溴代乙酰溴；与水、乙醇、乙酸、金属有机化合物反应，分别生成乙酸、乙酸乙酯、乙酸酐和酮。

制备乙烯酮的常用方法是将丙酮蒸气通入温度为 650 ~ 800 的管子中，使之热分解，生成乙烯酮和甲烷。乙酸在痕量磷酸三乙酯存在下，于压力为 100 ~ 400 毫米汞柱，温度为 700 ~ 800 时可失水生成乙烯酮。将乙炔和氧（摩尔比 2 : 1）的混合气，保持温度为 98 ~ 107，在以硅胶为载体的 $\text{ZnO}/\text{CaO}/\text{Ag}_2\text{O}$ 催化剂上停留一秒钟，即可直接生成乙烯酮。乙烯酮主要用于化工基本原料及试剂的合成。

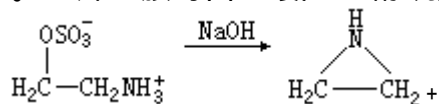
（戴乾園 黄炜孟）

乙烯亚胺

(ethylene imine) 又称氮杂环丙烷。为含一个氮原子的三元杂环化



合物，分子式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 。乙烯亚胺为强碱性的液体；沸点 50 (756 毫米汞柱)，相对密度 0.8321 (20/4)；对粘膜、眼、皮肤等有很强的刺激性，是一种致癌物质。乙烯亚胺应在无二氧化碳的氮气流中保存。它在微量的盐酸作用下发生强烈的聚合反应。乙烯亚胺可由 2-氨基乙醇硫酸氢酯制取：

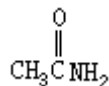


乙烯亚胺可用作氨烷基化试剂。例如，与亚硫酸反应，生成牛磺酸 $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ；与醇和硫醇等发生类似的反应。

(邢其毅)

乙酰胺

(acetamide) 乙酸中的羟基被氨基取代(见取代反应)而生成的化合物,分子式 CH_3CONH_2 。乙酰胺为无色结晶;熔点 82.3 ,沸点 221.2 ,相对密度 0.9986 ($85/4$) ;溶于水、醇,不溶于醚。极纯的乙酰胺没有气味。商品乙酰胺有臭味,这是由于含有少量杂质的缘故。乙酰胺具有酰胺的一般性质。

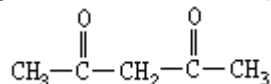


工业上利用乙酸铵在 $150 \sim 200$ 加热失水制备。乙酰胺具有高的介电常数,是许多有机物和无机物的优良溶剂,广泛用于各种工业。乙酰胺具有微弱的碱性,可做清漆、炸药和化妆品的抗酸剂。乙酰胺具有吸湿性,可作染色的润湿剂;还可作塑料的增塑剂。乙酰胺氯化或溴化生成的 N-卤代乙酰胺,是有机合成的卤化试剂。乙酰胺也是制造药物和杀菌剂的原料。

(黄宪)

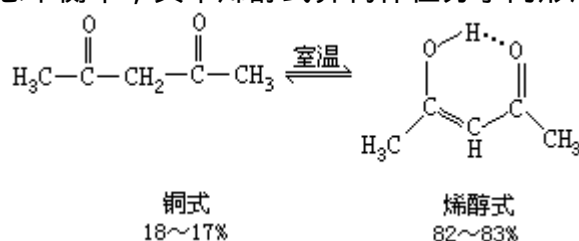
乙酰丙酮

(acetylacetone) 又称二乙酰基甲烷。为丙酮的一种衍生物，分子式 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 。乙酰丙酮是一个亚甲基把两个羰基连在一起的一种饱和二元酮，这类酮通常称为 二酮。乙酰丙酮是最简单的 二酮。



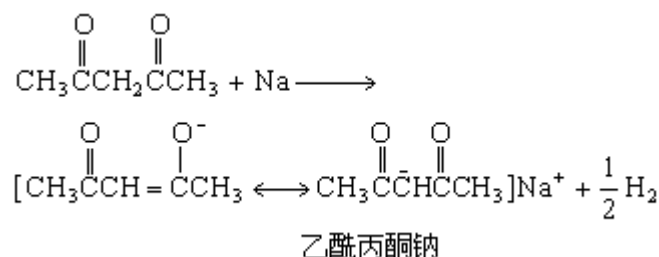
乙酰丙酮为无色液体；具有好闻的气味；熔点 -23 ，沸点 139 (746 毫米汞柱)，相对密度 0.9721 (25/4)；微溶于水，易溶于乙醇、氯仿等有机溶剂。

乙酰丙酮通常是烯醇式和酮式的两种互变异构体 (见互变异构) 的混合物，两者处于动态平衡中，其中烯醇式异构体在分子内形成氢键：

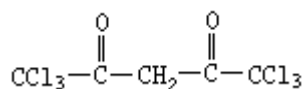


将乙酰丙酮的石油醚溶液冷至 -78 ，可分离出固体的烯醇式异构体，熔点为 -9 。此异构体于室温放置，很快又转变成上述的平衡混合物。

乙酰丙酮与三氯化铁水溶液作用，显深红色；与金属钠反应，产生氢气和乙酰丙酮钠：



后者与卤代烃或酰卤可发生碳或者氧上的取代反应。乙酰丙酮几乎与所有的金属氢氧化物、碳酸盐或乙酸盐反应，生成金属络合物，通式为 $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_n\text{M}$ ，M 为金属，n 为金属离子的价数。此类化合物多数是稳定的固体，如铝、铍、铬、钒、钍等金属衍生物等，可溶于有机溶剂中，在常压下蒸馏也不分解。乙酰丙酮在日光照射下与氯反应，



只生成两个甲基上氢被取代的产物 (结构式如左)。制备乙酰丙酮的较好方法是：丙酮在金属钠作用下与乙酸乙酯缩合 (见缩合反应)，或在三氯化硼作用下与乙酸酐缩合。乙酰丙酮是有机合成的原料，其金属衍生物有些可作为汽油或润滑油的添加剂和农药等。

(戴乾圆 黄炜孟)

乙酰氯

(acetylchloride) 乙酸中的羟基被氯原子取代而生成的化合物，分子式 CH_3COCl 。具有刺激性气味的无色液体；熔点 -112 ，沸点 50.9 ，相对密度 1.1051 ($20/4$)。乙酰氯易水解成乙酸和氯化氢，在湿空气中发烟，对眼鼻有刺激性。乙酰氯有毒，因它能与蛋白质中的巯基 ($-\text{SH}$) 结合。乙酰氯具有酰卤的通性，例如，能进行水解、醇解和氨解反应，也能进行弗里德-克雷夫茨反应。



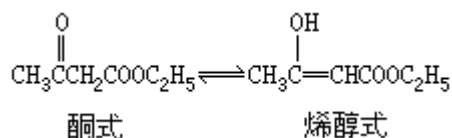
工业上，乙酰氯可由乙烯酮与氯化氢反应，或由乙酸钠、二氧化硫与氯气反应制得。实验室中可由乙酸、乙酸钠或乙酸酐与各种氯化剂反应制得。乙酰氯是重要的乙酰化试剂，它的酰化能力比乙酸酐还强，广泛用于有机合成。乙酰氯也是羧酸发生氯化反应的催化剂，还可用于羟基和氨基的定量分析。

(黄宪)

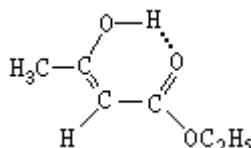
乙酰乙酸乙酯

(ethyl acetoacetate) 分子式 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。无色有香味的油状液体；熔点 < -80 ，沸点 180.4 ，相对密度 1.0282 ($20/4$)。

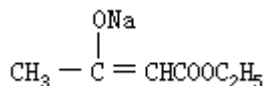
普通的乙酰乙酸乙酯是酮式和烯醇式组成的平衡混合物，酮式占 93%，烯醇式占 7%：



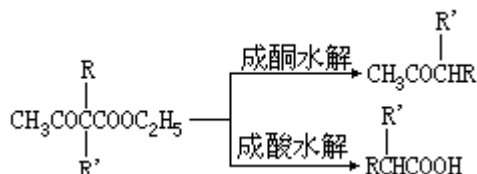
酮式乙酰乙酸乙酯为结晶状化合物，熔点 -39 ，沸点 41 (2 毫米汞柱)，不能与溴起加成反应，也不使三氯化铁显色，但能与酮试剂作用；烯醇式乙酰乙酸乙酯的熔点为 -44 ，沸点 33 (2 毫米汞柱)，不与酮试剂反应，但能使三氯化铁显色。乙酰乙酸乙酯的酮式和烯醇式在酸碱催化下可发生迅速互交。若把微量的酸碱排除，酮式和烯醇式的互变速率就大大降低。烯醇式乙酰乙酸乙酯的沸点比酮式的稍低，这是由于烯醇分子中羟基相距较近，可以发生分子内的氢键缔合，形成螯合环(结构式如左)，所以烯醇式都以单分子状态存在，沸点较低。



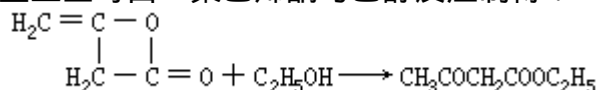
乙酰乙酸乙酯中的亚甲基受两个羰基的影响，活性较大，它可与醇钠作用形成乙酰乙酸乙酯钠，即烯醇式的钠盐(结构式如左)。也可与一级或二级卤代烃作用，生成烃基取代衍生物 $\text{CH}_3\text{COCHRCOOC}_2\text{H}_5$ 。重复上述反应，可以导入第二个烃基，生成 $\text{CH}_3\text{COCRR COOC}_2\text{H}_5$ (R、R' 为不同的烃基)：



烃基取代的乙酰乙酸乙酯可按两种方式进行水解。与稀氢氧化钾的乙醇溶液一起煮沸时，主要产物为甲基酮，称为成酮水解；与浓氢氧化钾的乙醇溶液一起煮沸时，主要产物为取代乙酸，称为成酸水解：



乙酰乙酸乙酯可由两分子的乙酸乙酯在钠存在下进行自缩合反应(见缩合反应)制得。工业上可由二聚乙烯酮与乙醇反应制得：



乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用极广。例如，可用来合成吡啶、吡咯、吡唑酮、嘧啶、嘌呤和环内酯等杂环化合物。还广泛用于药物合成，例如，乙酰乙酸乙酯与苯胂缩合形成的吡唑酮衍生物是合成解热止痛药安替比林、匹拉米董、安乃近的中间体；乙酰乙酸乙酯与磺胺脒缩合可制消炎药磺胺二

甲基嘧啶 ;乙酰乙酸乙酯与环氧乙烷形成的 γ -乙酰基丁内酯是合成维生素B₁的重要原料。乙酰乙酸乙酯与多种芳胺缩合,可制成黄色颜料,用于油漆工业;与苯胍缩合形成的吡唑酮衍生物也可进一步制造染料。

(黄宪)

钇

(yttrium) 一种化学元素，化学符号 Y，原子序数 39，原子量 88.905 85，属周期系 B 族，为希土元素之一。1794 年芬兰的 J.加多林从硅铍钇矿中发现钇的氧化物，称为钇土。元素英文名来源于钇的发现地 Ytterby (于特比)，它是瑞典斯德哥尔摩附近的一个村庄。钇是第一个被发现的希土元素。

存在 钇在地壳中的含量约为 $2.8 \times 10^{-3}\%$ ，是希土元素中含量最丰富的元素之一；主要存在于硅铍钇矿、黑稀金矿和磷钇矿中，也存在于独居石和氟碳铈矿中。钇还存在于核裂变产物(见裂变化学)中。自然界中存在的钇全部为稳定同位素钇 89。

物理性质 钇为灰黑色金属，有延展性；熔点 1522 ，沸点 3 338 ，相对密度 4.468 9。钇有两种晶体结构：钇为六方密堆积(室温至 1479)；钇为体心立方(> 1479)。

化学性质 钇的电子构型为 (Kr) $4d^{15}s^2$ ，氧化态为+3。钇在空气中较稳定。白色的三氧化二钇 Y_2O_3 能溶于酸，生成相应的白色盐，如硫酸钇、氯化钇等。钇的离子半径较小，能生成配位化合物，如氟合配合物 K_3YF_6 等。钇与多种氨羧配合剂(如乙二胺四乙酸)能生成稳定的螯合物(见螯合作用)。这种性质已用于溶剂萃取法或离子交换法，从重希土元素中分离钇。

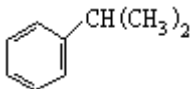
制法 工业上用溶剂萃取法或离子交换法从独居石和氟碳铈矿中分离和提纯钇。金属钇可用钙还原钇的氟化物来制取。

应用 含钇的钇铝石榴石可作优良的激光材料，用于焊接、金属加工和通信。钇铁石榴石和钇铝石榴石可作新型磁性材料，用于雷达和电信。用氧化钇制备的希土高温透明陶瓷可用于微波技术、激光技术。用铈激活的 Y_2O_3 和 Y_2O_2S ，可做红色荧光粉，用于彩色电视。钇可在 X 射线增感屏和高压汞灯中用作荧光粉。钇的中子俘获截面小，耐高温和耐腐蚀，可作核燃料的包壳材料。

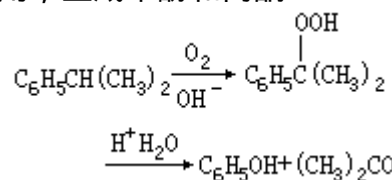
(黄竹坡)

异丙苯

(isopropyl benzene) 一种芳烃，分子式 $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ 。



异丙苯为无色液体；熔点 -96 ，沸点 152.4 ，相对密度 0.8618(20/4)；不溶于水，易溶于有机溶剂。异丙苯在碱性催化剂存在下氧化成异丙苯基过氧化氢，后者与硫酸作用，生成苯酚和丙酮：

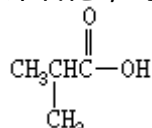


这是生产苯酚和丙酮的一个重要方法。异丙苯在工业上由苯和丙烯在催化剂（无水氯化铝、氢氟酸或磷酸等）存在下作用制得。异丙苯可做溶剂，或加在汽油中以提高其抗爆性能。

(胡宏纹)

异丁酸

(isobutyric acid) 又称 β -甲基丙酸。为分子中含有四个碳原子的支链型饱和羧酸，分子式 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ 。以游离状态存在于稻谷、豆类和山金车花的根中，其乙酯存在于巴豆油中。异丁酸为无色稠厚的液体，有刺激性气味；熔点 -46.1 ，沸点 153.2 ，相对密度 0.9681 ($20/4$)；易溶于水 and 一般有机溶剂中。异丁酸钙在水中的溶解情况与丁酸钙不同，它在热水中的溶解度比冷水中大。异丁酸能发生脂肪酸的一般反应。因其分子中含有一个三级碳原子，经碱性高锰酸钾氧化，可形成 β -羟基酸。

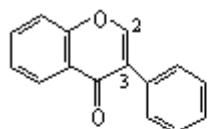


异丁酸可以通过氧化异丁醛来制取。异丁醛是丙烯在合成丁醛过程中的另一主要产物（见丁酸）。异丁酸也可通过异丁腈的碱性水解或甲基丙烯酸的水化来制备。

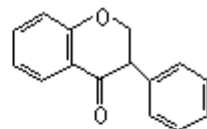
异丁酸没有丁酸重要。异丁酸可除去汽油中具有恶臭的硫化物。其酯可用作合成香精。例如，异丁酸甲酯似杏香，丙酯似菠萝香，异戊酯似香蕉香。
(黄宪)

异黄酮类

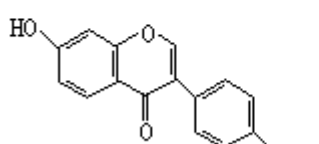
(isoflavones) 由异黄酮(3-苯基色原酮)衍生的一类化合物。异黄酮类分子中 $C_2=C_3$ 间双键被氢化后, 则称为异黄烷酮或二氢异黄酮类。例如, 芒柄花素是一种简单的异黄酮类化合物, 为针状结晶, 熔点 258 , 广泛分布于豆科植物如黄芪、甘草、红花翘摇等中, 有抗菌和类似雌性激素的作用, 可能是由于它的结构



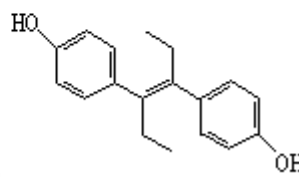
导黄酮



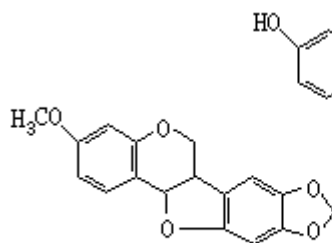
二氢异黄酮



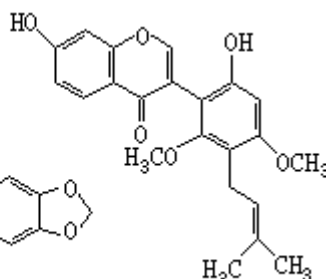
芒柄花素



己烯雌酚

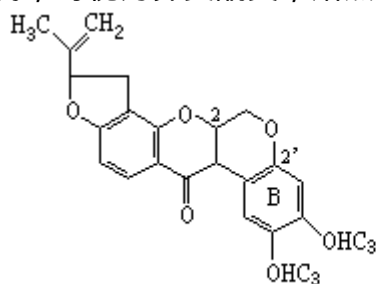


紫檀素

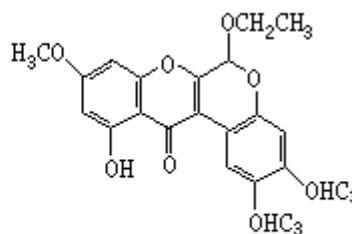


甘草酮

与己烯雌酚相似的缘故。此外, 由甘草中得到的甘草酮也属异黄酮类, 熔点 251 , 在其 C_3 苯环上有异戊烯取代基, 并具有间苯三酚型含氧取代基。中药广豆根中所含的紫檀素可视为异黄烷酮的衍生物, 熔点 164 ~ 165 , 有抗癌活性和抗霉菌的作用。由毛鱼藤中分到的鱼藤酮(熔点 165 ~ 166)的基本结构仍然是异黄烷酮, 只是 C_2 位上多一个碳原子与 B 环 C_2 位形成了一个含氧的杂环, 有较强的杀虫、毒鱼作用, 用为农业杀虫剂。由百部同属植物 *Stemona collinsae* Craib 的根中也分离出此类杀虫成分, 称百部缩醛, 含有缩醛结构, 可视为异黄酮类, 熔点 203 ~ 204 。



鱼藤酮

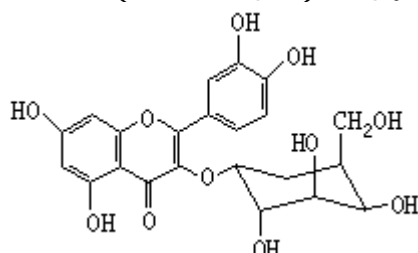


百部缩醛

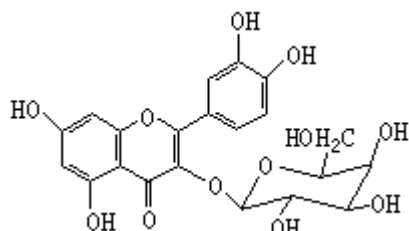
(张如意)

异金丝桃苷

(isohyperoside) 一种黄酮醇苷类化合物，分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。它存在于杜鹃花科杜鹃属植物兴安杜鹃（又名满山红）叶中。



异金丝桃苷为淡黄色针状结晶（自水中结晶）；熔点 $242 \sim 245$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 20.3^\circ$ （0.29克/100毫升甲醇）；与盐酸镁粉反应，生成樱红色。分子中糖和配基通过氧键结合，因此易被稀酸水解而得配基——槲皮素和半乳糖。苷键为 β 构型，不被葡聚糖酶酶解。在糖的结构上有三个直立键（见直立键和平伏键）羟基，表现出不稳定性，在一定条件下容易转变为较稳定的金丝桃苷。金丝桃苷为亮黄色针状结晶；熔点 $236 \sim 239$ （甲醇）；比旋光度 $[\alpha]_D^{20} - 8.9^\circ$ （0.35克/100毫升甲醇）；与盐酸镁粉反应，生成樱红色；与异金丝桃苷互为同分异构体。在金丝桃苷分子中，糖的结构上只有一个直立键羟基，其余均为平伏键，因此比较稳定。它也是满山红中镇咳的有效成分。



满山红民间用于治疗慢性气管炎，有较好的止咳、祛痰、平喘疗效。异金丝桃苷和金丝桃苷均为其镇咳活性成分之一。在满山红叶中还分离出法尔杜鹃素、8-去甲法尔杜鹃素（均有祛痰活性）、槲皮素和山萘酚等成分。

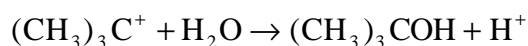
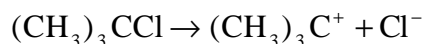
（张如意）

异裂反应

(heterolytic reaction) 引起分子中共价键异裂的反应。在反应中共价键分裂时，共用的电子对变为仅属于其中一个原子或原子团。这种断裂方式称为异裂：



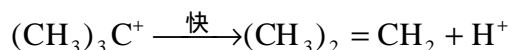
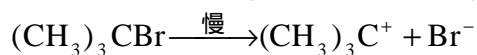
离子反应就是通过共价键的异裂进行的反应，例如：



亲核取代反应也是通过共价键的异裂进行的反应。亲核试剂 Nu (如上例中的 H_2O) 进攻被作用物分子中的饱和碳原子，取代它上面的一个原子团 L (如上例中的 Cl)。Nu 供给碳原子一对电子，生成新的共价键，碳原子与 L 之间的共价键异裂，L 带着一对电子离去 (R 为烃基)：



在离子型消除反应中，也发生共价键的异裂，离去基团先带着一对电子离去，生成的正碳离子失去一个质子，同时生成烯键，这是单分子消除反应：



参考书目

高振衡编：《物理有机化学》，人民教育出版社，北京，1982。

(周一民)

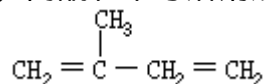
异氰化物

(isocyanides) 又称异腈或肼。为具有 R—N—C 分子结构的化合物，其中 R 为金属离子或有机化合物的基团。异氰化物是氰化物和腈的异构体，一般是液体，沸点低于相应的腈，毒性比腈大，并有恶臭。与金属离子形成的异氰化物性质与盐相似。异氰化物与氧或硫反应，形成异氰酸盐或异硫氰酸盐；与氢反应形成仲胺，在酸溶液中水解，生成伯胺和甲酸。异氰化物通常由三氯甲烷与伯胺在碱液中作用而得，也是金属氰化物和有机卤化物合成腈时的副产物。异氰化物用途不广。

(臧弢石)

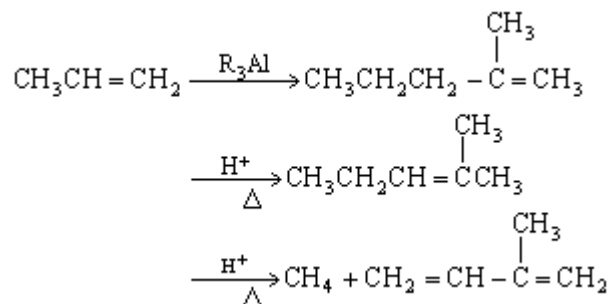
异戊二烯

(isoprene) 又称 2-甲基-1,3-丁二烯。为一种共轭二烯(见烯烃)。异戊二烯为无色液体;熔点-146, 沸点 34, 相对密度 0.6810(20/4); 不溶于水, 能与乙醇、乙醚、丙酮和苯等溶剂混溶。



异戊二烯容易自身聚合(见聚合反应)或与别的不饱和化合物共聚合。它在齐格勒催化剂(见齐格勒-纳塔催化剂)存在下聚合,生成顺-1,4-聚异戊二烯,其结构和性能相当于天然橡胶;少量异戊二烯与异丁烯共聚,生成丁基橡胶。

从植物中得到的一些化合物的分子式为 C_5H_8 的倍数,有的化合物热解时生成异戊二烯。工业上由异戊烷或甲基丁烯的催化去氢生产;或从轻油裂化生产乙烯所得的副产物中提取;或用丙烯合成。丙烯在三烷基铝存在下二聚,生成的 2-甲基-1-戊烯在酸性催化剂存在下异构化为 2-甲基-2-戊烯,后者热解生成异戊二烯和甲烷:



(胡宏纹)

异香豆素

(isocoumarin) 见香豆素。

镱

(ytterbium)一种化学元素,化学符号 Yb,原子序数 70,原子量 173.04,属周期系 B 族,是镧系元素之一。1878 年 J.C.G.de 马里尼亚克从铈土中分离出镱的氧化物,称为镱土。1907 年 G.于尔班和 C.A.von 韦耳斯拔指出马里尼亚克分离出的镱土是氧化镱和氧化铈的混合物。元素英文名来源于镱土的发现地 Ytterby(于特比),它是瑞典斯德哥尔摩附近的一个村庄。

存在 镱在地壳中的含量为 $2.66 \times 10^{-4}\%$,主要存在于磷钇矿和黑稀金矿中,在独居石中的含量为 0.03%。镱也存在于核裂变产物中。自然界中存在的镱有七种同位素:镱 168、镱 170、镱 171、镱 172、镱 173、镱 174 和镱 176,其中以镱 174 含量最高。

物理性质 镱为银白色金属,有延展性,质较软;熔点 819 ± 5 ,沸点 1194,密度 6.972 克/厘米³(25)。镱有两种晶体结构:镱为面心立方(室温~798);镱为体心立方(>798)。

化学性质 镱的电子构型为 $(Xe) 4f^{14}5d^06s^2$,氧化态有+2、+3。室温下镱能被空气和水缓慢氧化。氧化镱 Yb_2O_3 无色;溶于酸生成无色盐,如硫酸镱和硝酸镱等。 Yb^{3+} 离子也无色,具有顺磁性,在近红外谱区有一系列锐线吸收带,可用于镱的光谱定量分析。用氢还原氯化镱 $YbCl_3$,可得绿黄色的 $YbCl_2$ 。 Yb^{2+} 离子在水溶液中不稳定。

制法 工业上用溶剂萃取法和离子交换法从独居石中分离和提纯镱。金属镱可用镧还原 Yb_2O_3 ,再经真空蒸馏制得。

应用 Yb^{3+} 离子是重要的发光材料敏化剂。镱 170 可用于医疗诊断。

(黄竹坡)

铟

(indium)一种化学元素，化学符号 In，原子序数 49，原子量 114.82，属周期系 A 族。

发现 1863 年 F.赖希和 H.T.里希特研究闪锌矿的铷光谱时，发现一条靛蓝色谱线，命名为 indium，含义是“靛蓝色”。同年分离出金属铟。

存在 铟在地壳中的含量为 $1 \times 10^{-5}\%$ ，没有独立矿物，广泛分布于闪锌矿中，含量在 0.1% 以下。

性质 铟为银白色略带淡蓝色的金属；熔点 156.61°C ，沸点 2080°C ，密度 7.3克/厘米^3 (20°C)；延展性好，比铅还软。从常温到熔点之间，铟与空气中的氧作用很慢，表面形成极薄的氧化膜；加热时与氧、卤素、硫、硒、碲、磷作用，与许多金属形成合金。大块金属铟不与沸水和碱反应，但粉末状的铟可与水反应，生成氢氧化物。铟与冷的稀酸作用较慢，易溶于热的或浓的矿物酸和乙酸、草酸。

铟的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^{10}5s^{25}p^1$ ；氧化态为 +1、+3。氧化铟 In_2O_3 是黄色晶体，能溶于酸但难溶于碱。它的水合物是氢氧化铟 $\text{In}(\text{OH})_3$ ，不溶于水、稀碱和氨；与浓氢氧化钠作用，形成铟酸钠沉淀 $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，遇水分解出 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

铟的卤化物有 M_2X 、 $\text{M}_2[\text{M}_2\text{X}_4]$ 、 MX_3 三种类型，式中 M 代表金属铟，角码 1、2 为金属的价数，X 代表卤素。除三氟化铟微溶于水外，其他铟的三卤化物都易溶于水。铟(III)的硫酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、硫氰酸盐都溶于水。铟的某些合金具有较低的熔点，如 In_3Cd 的熔点为 123°C ， InSn 为 117°C ， In_2Bi 为 72°C 。

制法 将提取过锌的闪锌矿残渣用硫酸浸出，酸浸液经中和后投入锌片，铟就沉积在锌片上，用极稀的硫酸溶去锌，将不溶残渣溶于硝酸，再加入碳酸钡便沉淀出氧化铟，在高温下用氢还原为金属。工业铟的纯度一般为 99.5%，主要杂质为锡、镉、锌、铋和铊，通过化学处理、电解、真空蒸馏，可提纯至 99.9999% 以上。

应用铟主要作为包复层（或制成合金）以增强金属材料的耐腐蚀性，特别是在发动机轴承中可减轻油的腐蚀，提高润滑性。铟丝可作电阻器、热电偶、电流计。铟有优良的反射性能，也可用来制造反射镜。铟合金可作反应堆控制棒，其低熔合金可用于玻璃-玻璃、玻璃-金属封接。在无线电和半导体技术中，铟及铟与砷、锑、磷的化合物也有重要用途。

(桂明德)

银

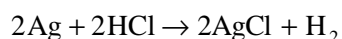
(silver) 一种化学元素，化学符号 Ag，原子序数 47，原子量 107.8682，属周期系 IB 族。

发现 银在古代已被发现。元素的化学符号来自银的拉丁文名 argentum。5 000~6 000 年前，埃及人已使用银。中国古代的琥珀金实际是银金合金（内含银、金、汞、铜、铂）；春秋时期（公元前 8~前 5 世纪）已有“错金银”工艺。

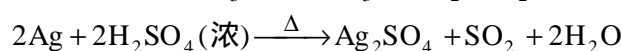
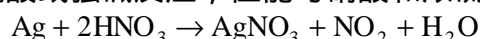
存在 银在地壳中的含量为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}\%$ ，居第 63 位，银的存在形式有自然银（参见彩图插页第 18 页）和银化合物矿，以及作为伴生元素存在于铜矿和铅矿中。银化合物矿有辉银矿（ Ag_2S ）、角银矿（ AgCl ）、淡红银矿（ $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ）、深红银矿（ $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、脆银矿（ $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）等。约有 3/4 的银来源于铅、铜、锑矿冶炼时的副产品。银在自然界有两种同位素，它们是银 107 和银 109。

物理性质 银为白色而有光泽的贵金属，质较软，比金硬；熔点 961.93℃，沸点 2 212℃，密度 10.5 克/厘米³（20℃）；晶体结构是面心立方。银是导电性和导热性最高的金属，20℃ 时的电阻率为 1.63 微欧·厘米；0~100℃ 时的热导率为 425 瓦/（米·开）。银的延展性仅次于金，是除金以外其他金属中最好的。热处理后银的伸长率是 60%；冷处理后的伸长率降至 7%。银的反光能力特别强，经抛光后，能反射 95% 的可见光。银能与铜、金、锌、铅、镉等金属形成合金。

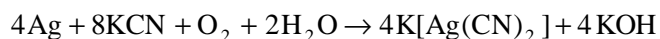
化学性质 银的电子构型为 $(\text{Kr}) 4d^{10}5s^1$ ，氧化态有 +1、+2、+3。银是不活泼金属，一般与氧不起作用，在空气中表面能生成极薄的氧化膜。熔融态的银能吸收较多的氧，1 份银吸收 20 份氧（体积比），冷却后仍保留 0.75 份。硫化氢或硫能使银的表面变黑。在常温下，卤素能逐渐与银化合。臭氧在约 240℃ 时能直接与银反应，形成过氧化银。红热的银与氯化氢气体有如下反应：



银不与稀盐酸、稀硫酸或强碱反应，但能与硝酸和浓硫酸反应：



在有空气存在时，银易溶于氰化钾 KCN 溶液中，形成银氰配离子（见配位化合物）：

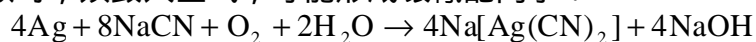


这是氰化法从矿中提取银的基础。

银的主要氧化态为 +1，如 AgNO_3 、 AgCl 等；+2 价化合物有 AgF_2 、 $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$ （dipy 为邻联吡啶）；+3 价化合物少见，通常说的 Ag_2O ，经中子衍射表明，实际是 $\text{Ag}(\text{AgO})_2$ ，为 +1 与 +3 混合价。银化合物有含氧酸盐、卤化银、氧化银和硫化银等。硝酸银是重要的可溶性银盐，磷酸银为黄色粉末，难溶于水。卤化银有氯化银 AgCl 、溴化银 AgBr 和碘化银 AgI ，三者都不溶于水；在氨水中 AgCl 、 AgBr 能溶，形成银氨配离子 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ， AgI 不溶。氧化银 Ag_2O 为褐色粉末，几乎不溶于水。 Ag_2S 呈黑色，是银盐中溶解度最小的。

一价银能形成许多稳定的二配位配位化合物，最重要的有银氨配离子 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 和银氰配离子 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。前者由银盐加入氨水而得；后者由银盐加入过量氰化钠或氰化钾而得。

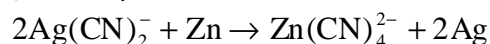
制法 从自然银和银化合物矿中提取银，都可用氰化法浸取。自然银在用氰化钠浸取时，须鼓入空气，才能形成银氰配离子：



用氰化法浸取银的硫化物矿和氯化物矿时，可直接得到银氰配离子：



用锌或铝还原银氰配离子时，可得纯度不高的银粉：



经熔化后铸成粗银块，再用电解法制成纯银。存在于铜矿和铅矿中的银，在铜电解精炼时留在阳极泥中，经过化学法或电解法精炼制得纯银。

应用 银的最大用途是与一种或几种其他金属制成合金。银铜合金可制作货币；银金合金用于珠宝饰物；银铜锌合金可用于银焊；银铅合金用于电池；银镉合金用于轴承。银的化合物用途很广。硝酸银可用于镀银和银镜；磷酸银可用作催化剂；卤化银可用于照相，碘化银还可用于人工降水；氧化银可用于玻璃抛光和着色，也可作催化剂和电极板等。

毒性 可溶性银盐，尤其是硝酸银进入人体会直接腐蚀胃肠。解毒方法是用食盐溶液使银变成氯化银沉淀。银化合物被人体组织吸收后，会使皮肤变黑。

(蒋安仁)

银菊橡胶

(guayule rubber) 产自菊科灌木银胶菊，适于在半荒漠热温带生长，是天然橡胶的另一重要来源，可用作加工时的低粘度胶料。银胶菊原产于墨西哥和美国南部半沙漠地区，18 世纪墨西哥印第安人发现可从银胶菊中提取橡胶物质。1904 年美国与墨西哥合资建立橡胶提取工厂，年产量为 4000 吨左右。1922 年美国在加利福尼亚州和亚利桑那州推广种植，苏联也于 1925 年引入阿塞拜疆。第二次世界大战期间，美国制订橡胶应急计划，大力发展银菊橡胶，但因银胶菊没有乳管，胶乳存在于独立产胶的细胞中，根、皮中较多，干胶含树脂量高达 25~35%，粗制品只能与其他橡胶掺用，质量不如巴西橡胶而没有进一步发展。近年来，墨西哥研究成功提取银菊橡胶的新工艺——锤磨浮选法，树脂可大部分被除去，只含 2~4%，制得的轮胎质量可达到国际上的轮胎标准。

银菊橡胶的塑炼比巴西橡胶快，可降解到较低的粘度。其原因是银菊橡胶含较多的树脂和低分子量部分，而含天然防老剂很少。银菊橡胶的重均分子量 \bar{M}_w 为 $2.0 \sim 2.5 \times 10^6$ ；数均分子量 \bar{M}_n 为 1.0×10^6 ；分子量分布宽度 \bar{M}_w / \bar{M}_n 为 2.0~2.1，分子量分布图是单峰，并无支化，与巴西橡胶不同。

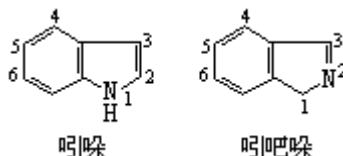
银菊橡胶的生胶强度很低，和合成的顺-1,4-异戊胶相似。在炭黑胶料中则和巴西生胶的强度相近，在其中加入 0.5~1.0 份 N-甲基-2-硝基丙烷基-4-亚硝基苯胺，则生胶强度大有改进，硫化速率也加快，在强度不变情况下定伸强度提高，但硫化橡胶的伸长率降低。银菊橡胶中的树脂会降低定伸强度、抗拉强度、回弹性和增加生成热。

银菊橡胶与巴西橡胶有类似的硫化曲线，前者的交联度较低。升高硫化温度，二者的焦烧和硫化时间都缩短。但银菊橡胶在所有温度下的硫化速率都稍慢，并在较高温度下硫化时复原稍快。二者老化后抗拉强度的变化相似。

(吴祥龙)

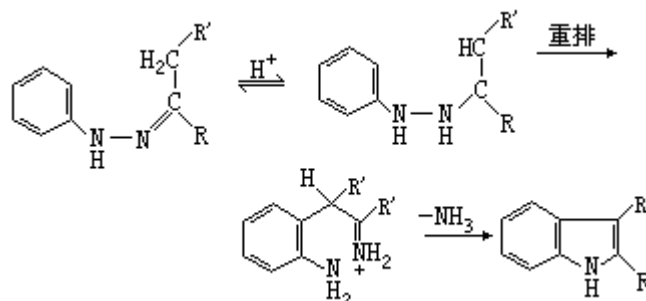
吲哚

(indole) 又称苯并吡咯。为吡咯与苯并联的化合物，分子式 C_8H_7N 。有两种并合方式，分别称为吲哚和异吲哚。吲哚及其同系物和衍生物广泛存在于自然界中。例如，吲哚最初是由靛蓝降解而得；吲哚及其同系物也存在于煤焦油内；精油（如茉莉精油等）中也含有吲哚；粪便中含有 3-甲基吲哚；许多染料是吲哚的衍生物；动物的一个必需氨基酸色氨酸就是吲哚的衍生物体内的许多吲哚衍生物是由它而来的；某些生理活性很强的天然物质，如生物碱、植物生长素等，都是吲哚的衍生物。

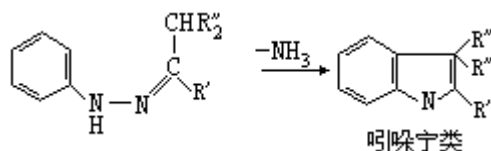


吲哚为片状结晶；熔点 52.5°C ，沸点 254°C ，相对密度 1.22；具有强烈的粪臭味，高度稀释的溶液，可以作为香料使用。吲哚是一种亚胺，具有弱碱性；杂环的双键一般不发生加成反应；在强酸的作用下，发生二聚合和三聚合作用（见聚合反应）；在特殊的条件下，能进行芳香亲电取代反应，3 位上的氢优先被取代，如用磺酰氯反应，可以得到 3-氯吲哚。3 位上还可以发生多种的反应，如形成格利雅试剂，与醛缩合（见缩合反应），以及发生曼尼希反应等。

吲哚及其同系物可以用多种方法合成，其中以费歇尔合成法最具有普遍性。它是用酮或醛的芳香胺在酸性条件下作用，发生类似联苯胺的重排反应，而产生吲哚：

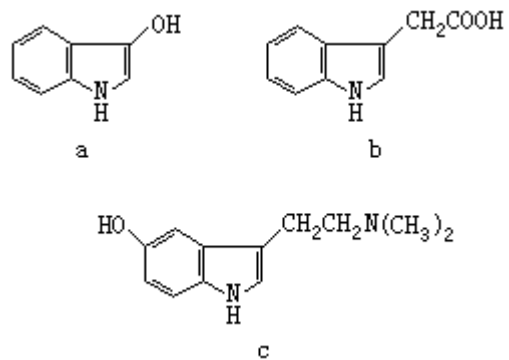


在这一反应中，所用的酮必须有一个一级碳原子与羰基相连，才能得到吲哚。假若是二级碳原子，产物就停留在吲哚的一种互变异构体（见互变异构）吲哚宁上：



用不同的酮或醛和取代的芳胺，就可得到苯环上或杂环上取代的吲哚。

3-羟基吲哚（见结构式 a）是制造靛蓝的原料，是最早得到的一个吲哚衍生物。3-吲哚乙酸（b）是一个重要的植物生长素。中药成药六神丸中的蟾酥，是含有 5-羟基吲哚的衍生物（c）。许多生物碱中含有吲哚的环系。常



用的降压药利血平是一个复杂的吲哚衍生物。毒性极强的马钱子碱和番木鳖碱结构非常复杂，也是吲哚的衍生物，它们可以作为药用，但须严格控制用量。

(邢其毅)

隐蔽和解蔽

(masking and demasking) 利用某种化学反应降低干扰物质的浓度以消除干扰的方法称为隐蔽(或掩蔽);在被隐蔽后的金属离子络合物的溶液中,加入一种试剂,将金属离子释放出来的方法称为解蔽。隐蔽和解蔽是分析化学中常用的方法。例如铁()与硫氰酸铵反应,生成红色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, 如果加入氟化钾,因为 $\text{Fe}(\text{ })$ 与 F^- 生成稳定性更高的 FeF_6^{3-} 络离子,红色就消失。氟化钾称为隐蔽剂,隐蔽了铁()与硫氰酸铵的反应。如果在上述溶液中加入硼酸,则氟离子与硼酸络合,生成比 FeF_6^{3-} 更稳定的 BF_4^- 络离子,把铁()解脱出来,又能与硫氰酸铵起反应。这种作用即为解蔽,硼酸称为解蔽剂。从上例看出,隐蔽剂能否隐蔽一个金属离子,主要看它们所形成的络合物是否很稳定。

隐蔽的应用是多方面的。工业上常用隐蔽剂改善生产过程。例如,纺织工业的漂白与染色,使用三聚磷酸钠以隐蔽有害的钙和镁。用乙二胺四乙酸(EDTA)络合硬水中的钙和镁,以阻止锅炉产生锅垢等。在分析化学中,为了提高络合反应、显色反应、沉淀反应的选择性,常利用有机或无机试剂隐蔽一些离子以消除其干扰。

络合反应的隐蔽 络合滴定法是以氨羧络合剂 H_nY (常用 EDTA 表示, n 为正整数, Y 为络合剂阴离子) 滴定金属 M , 形成螯合物(见螯合作用) MY (式中均略去电荷), 其稳定常数为:

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]} \quad (1)$$

如果在一定 pH 下加入比 EDTA 络合能力更强的试剂 H_nZ (Z 为络合剂阴离子), 就会生成 M_nZ 络合物, 产生络合效应。此时, 其表观稳定常数为:

$$K'_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})} \cdot \alpha_{\text{M}(\text{Z})}} \quad (2)$$

式中 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 为 H_nY 的酸效应系数(见络合滴定法); $\alpha_{\text{M}(\text{Z})}$ 为 H_nZ 对金属 M 的络合效应系数, 其值可从下式求得:

$$\alpha_{\text{M}(\text{Z})} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} \quad (3)$$

式中 $[\text{M}']$ 为金属的总浓度; $[\text{M}]$ 为游离金属的浓度。在络合滴定中, 金属浓度为 0.01M 和滴定误差为 0.1% 时, 要求 $K'_{\text{MY}} > 10^8$ 。如果 K'_{MY} 比 10^8 小得多, 则此反应即被隐蔽。例如, 在 $\text{pH}=5$ 时邻菲罗林能隐蔽 Cu^{2+} , $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 为 $0^{6.5}$, $\alpha_{\text{Cu}(\text{Z})}$ 为 $10^{13.91}$

$$K'_{\text{CuY}} = \frac{10^{18.8}}{10^{6.5} \times 10^{13.91}} = 10^{-1.6}$$

由于 K'_{CuY} 比 10^8 小得多, Cu^{2+} 已为邻菲罗林所隐蔽。

显色反应的隐蔽 显色剂 H_nL (L 为显色剂阴离子) 大多数为有机试剂, 与金属 M 反应生成 ML_n 络合物。在一定 pH 和有隐蔽剂 H_nZ 存在时, 络合物的表观稳定常数为:

$$K'_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (4)$$

$$\frac{[ML_n]}{[M']} = K'_{ML_n}[L']^n \quad (5)$$

式中 $[L']$ 为未参与络合的显色剂的总浓度，以它的加入量计。在光度滴定法中，当 99.9% 的 M 与显色剂 H_nL 络合时，被认为反应完全。按式 (5) 计算，如果结果小于 10^3 ，则隐蔽剂隐蔽了显色反应。例如，在 $pH = 5$ 时， UO_2^{2+} 和 Cu^{2+} 均与 1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚 (PAN) 发生显色反应，如果加入 0.1MEDTA，则 Cu^{2+} 被隐蔽而只有 UO_2^{2+} 发生显色反应。已知 $\alpha_{Cu(Y)} = 10^{-7.3}$ ， $\alpha_{Cu(Y)} = 10^{10.7}$ 和 $K_{Cu(PAN)_2} = 10^{23.9}$ 。按式 (2) 计算，得 $K'_{Cu(PAN)_2} = 10^{-1.4}$ 。如 $[PAN'] = 10^{-5}M$ ，按式 (5) 算，得 $K'_{Ca(PAN)_2} \cdot [PAN']^2 = 10^{-11.4}$ 。此数比 10^3 小得多，故 EDTA 能隐蔽铜而不干扰 UO_2^{2+} 与 PAN 发生显色反应，提高了选择性。

沉淀反应的隐蔽 当离子 M 与沉淀剂 HA 的浓度乘积超过其溶度积 K_{sp} 时，MA 才能沉淀。在 25 和离子强度 $\mu = 0.1$ 时：

$$K_{sp} = [M][A] \quad (6)$$

如果沉淀的组成为 M_jA_i ，则 $K_{sp} = [M]^j[A]^i$ 。在一定 pH 下，如果有能与 M 络合很强的试剂 H_nZ 存在时，所形成的表现溶度积为：

$$K'_{sp} = [M'][A'] = K_{sp} \cdot \alpha_{M(Z)} \cdot \alpha_{A(H)} \quad (7)$$

式中 $\alpha_{M(Z)}$ 和 $\alpha_{A(H)}$ 为络合效应系数和酸效应系数，对于组成比为 1:1 的难溶盐，如果 $K'_{sp} > 10^{-2}$ ，则认为沉淀反应为络合剂所隐蔽； $K'_{sp} < 10^{-7}$ 时则不被隐蔽而定量沉淀；如果是在两者之间，则为部分隐蔽。例如，有 0.1MEDTA 存在下， $pH = 5$ 时， $\alpha_{Pb^{2+}(Y)} = 10^{10.2}$ ， $\alpha_{SO_4^{2-}(H)} = 1$ ， $PbSO_4$ 的 $K_{sp} = 10^{-7}$ ，代入式 (7) 中，得 $K'_{pbso_4} = 10^{3.2}$ 。此值比 10^{-2} 大得多，故 EDTA 能隐蔽 Pb^{2+} ，使它不与 SO_4^{2-} 起沉淀反应。又如在 $pH = 10$ 并有 0.1MEDTA 时， $\alpha_{SO_4^{2-}(H)} = 10^6$ ， $BaSO_4$ 的 $K_{sp} = 10^{-9.97}$ 。按式 (7) 算得 $K'_{BaSO_4} = 10^{-3.97}$ 。此数在 10^{-2} 至 10^{-7} 之间。因此，EDTA

常用的隐蔽剂及其隐蔽性能

隐蔽剂	pH	可隐蔽的金属	滴定的金属
EDTA	2.5 ~ 3M HCl	Al、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Ti、Zn、Zr	用偶氮胂 以光度法测定钍 (钍用草酸隐蔽) 钍沉淀成 BeNH_4PO_4 , 用重量法测定
	5	Al、Ca、Fe、Cu、Mg、Zn、Ni	
EDTA 加柠檬酸	5.5	Al、Bi、Cd、Cr、Mo、Sn、Th、Ti、W、Zn、Zr	用邻菲罗林以光度法测定 Fe ()
酒石酸加柠檬酸	3 ~ 6	Ni、Pb、Al	用乙酸丁酯萃取钢铁中的 Cu (DDC) ₂
三乙醇胺	碱性	Ag、Pb、Bi、Sn、Th	用苯甲酰苯胺沉淀汞
		Fe、Al、Mn Bi 或 Sn	镁沉淀成 MgNH_4PO_4 , 用重量法或 EDTA 测定钙和镁 用 EDTA 滴定钙或铅、锌
磺基水杨酸加硫脲	5	Al、Cu	用偶氮胂 以光度法测定铈或铀
苦杏仁酸	5	Ti ()、Sn ()	用 5-溴-PADAP 以光度法测定镍 (PADAP 为吡啶偶氮二乙基氨基苯酚)
氟化钾	2.8	Al、Sn、Th、Ti、Y、Zr	用二甲酚橙以光度法测定钒 ()
	2	Th	用偶氮胂 以光度法测定铀 ()
	10	Ca、Mg	用 EDTA 滴定锌
氰化钾	7.5	Ag、Cd、Co、Cu、Ni、Zn	用二甲酚橙以光度法测定镉
	碱性	Ag、Au、Cd、Co、Cu、Fe、Hg、Ni、Pb、Pt、Tl、Zn	用 EDTA 滴定铅、钙或镁

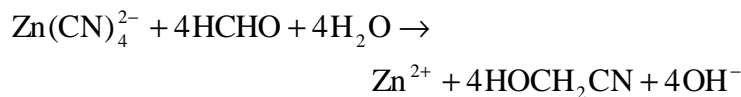
只能部分隐蔽Ba²⁺，部分与SO₄²⁻起沉淀反应。

解蔽方法 隐蔽后的金属离子的浓度是很低的，如果要测定它，必须从络合物中解蔽出来。解蔽方法有以下几种：

调整 pH 增加酸度，络合物会离解而释放出金属离子，解除隐蔽，如在氨性溶液中形成的 [Ag(NH₃)₂]⁺，其中 Ag⁺不为 Cl⁻沉淀，如以盐酸酸化，则生成 AgCl。酒石酸和柠檬酸在微酸性或弱酸性溶液中能隐蔽铁和铝，当溶液酸性增强时，它们被解蔽。有些络合物在 pH 增大后即能分解。如将含有 ZrF₆²⁻ 或 Fe(CNS)₆³⁻ 的溶液调至碱性时，则 Zr(OH)₄ 或 Fe(OH)₃ 即沉淀下来。

置换反应 氟离子能隐蔽 Zr⁴⁺，使它不与二甲酚橙发生显色反应。如加入足够的 Be²⁺，使形成更稳定的 BeF₄²⁻，则 Zr⁴⁺ 被解蔽而发生显色反应。在 pH=2 时，铈和钽与草酸络合，使铈酸和钽酸不析出。如加入 Al³⁺ 并加热至 90℃，则钽从草酸络合物中被 Al³⁺ 置换而析出钽酸，可用重量分析测定。Cu²⁺ 能与二乙基氨基乙酸盐络合成 Cu(DDC)₂ (DDC 为二乙基氨基乙酸二乙铵)，加入 Ag 后起置换反应，生成 Ag(DDC)，释放出 Cu²⁺，可用 EDTA 滴定。

除去隐蔽剂 氰化钾在碱性溶液中能隐蔽 Cu、Ni、Zn、Cd 等离子而形成 M(CN)₄²⁻ 型络离子，但只有 Zn 和 Cd 的氰络合物能为甲醛分解：



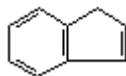
解蔽的锌或镉可用 EDTA 滴定。向 Ag(SCN)₄³⁻ 络离子的热溶液中加入碱性过氧化氢，可将 SCN⁻ 分解而将汞解蔽。铅、镉、钡、铋的 EDTA 络合物不能沉淀成磷酸盐，如用过氧化氢加热破坏 EDTA，则可生成沉淀。

改变金属离子的价数 有些隐蔽剂会与一种价态的金属离子稳定络合而与另一种价态的络合能力极弱。改变价态可发生解蔽。例如，在微酸性溶液中，硫代硫酸根与 Cu⁺ 稳定络合，不与 PAN 发生显色反应。如将溶液调至微碱性，则络合物中的 Cu⁺ 被氧化成 Cu²⁺，它与硫代硫酸根的络合能力很弱，就可与 PAN 起反应。在碱性溶液中，Fe²⁺ 与联吡啶稳定络合，发生显色反应。如加入氧化剂，则 Fe²⁺ 被氧化成三价而生成 Fe(OH)₃ 沉淀，不再与联吡啶反应。

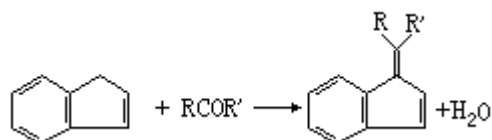
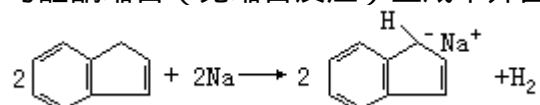
(陈永兆)

茚

(indene) 一种稠环芳烃，分子式 C_9H_8 。其分子中的苯环和环戊二烯共



享两个相邻的碳原子。茚为无色液体；熔点 -1.8 ，沸点 182.6 ，相对密度 0.9960 ($25/4$)；不溶于水，能与乙醇或乙醚混溶。茚分子中含有化学活性很高的烯键，容易发生聚合反应或加成反应。香豆酮-茚树脂就是茚与香豆酮的共聚物（见聚合物）。茚在室温下即可聚合，加热或在酸性催化剂存在下，能使聚合速率急剧增加。茚催化加氢（见催化氢化反应）生成二氢茚。茚分子中的亚甲基与环戊二烯分子中的亚甲基有相似的地方。茚与金属钠作用生成钠盐，与醛酮缩合（见缩合反应）生成苯并富烯：



茚在工业上由蒸馏煤焦油所得轻油馏分中分离获得。

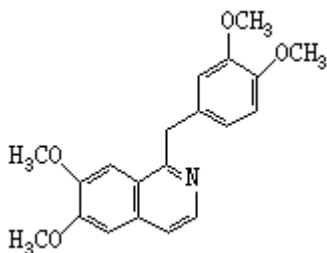
(胡宏纹)

英戈尔德, C.K.

(Christopher Kelk Ingold 1893 ~ 1970) 英国有机化学家。1893年10月28日生于伦敦, 1970年12月8日卒于伦敦。他曾在哈特利大学(南安普敦大学前身)学院学习, 后转入伦敦帝国理工学院学习, 1913年毕业, 1919年获硕士学位, 1923年获博士学位, 并在该校任教4年。1924~1930年, 任里兹大学化学教授。1930~1961年, 任伦敦大学化学教授, 1961年后担任名誉教授。他以对芳香族化合物结构和有机化学反应机理的研究而闻名。1926年引进缓变异构的概念。1927年开始研究季铵盐在碱性介质中的霍夫曼反应, 提出了单分子取代机理和双分子取代机理。共发表论文约400篇。著有《有机化学中的结构和机理》(1953)和《非碳原子部位的取代》(1959)。
(吕维纯)

罂粟碱

(papaverine) 一种异喹啉生物碱，分子式 $C_{20}H_{21}NO_4$ 。为罂粟中一种主



要的生物碱(参见彩图插页第 65 页)。1848 年 G·默尔克首先从罂粟中分离出。罂粟碱为无色棱柱状或针状结晶；熔点 147 ~ 148 ；易溶于苯、丙酮、热乙醇、冰醋酸，稍溶于乙醚、氯仿，不溶于水，溶于浓硫酸；加热到 110 变为玫瑰红色，至 200 则变为紫色。它与多种无机酸和有机酸生成结晶盐。其盐酸盐的熔点 224 ~ 225 (分解)；氢碘酸盐熔点 200 (分解)；苦味酸盐熔点 183 ；苦酮酸盐熔点 221 ；水杨酸盐熔点 130 。

罂粟碱的药理作用介于吗啡和可待因之间，主要能解除平滑肌，特别是血管平滑肌的痉挛，并可抑制心肌的兴奋性。其盐酸盐可治疗心绞痛和动脉栓塞等症。

(周韵丽)

櫻田一郎

(Sakurada Ichiro 1904 ~ 1986) 日本纤维学家。1904年1月1日生于京都，1986年6月23日卒于京都。1926年在京都帝国大学毕业。后在理化学研究所当研究生和研究员，1928 ~ 1931年先后在莱比锡大学和柏林威廉皇家学会化学研究所进修纤维素化学研究纤维素衍生物的制取、纤维状态的反应机理和纤维素乙酰化，制成纤维素乙酸酯。他发现了含有结晶水的纤维素，即水合纤维素。他还研究了： 高分子结构反应的X射线图； 高分子溶液物理性能的理论； 高分子化学反应； 纤维结构和物理性能的理论等。他发明了几种合成纤维，特别是1939年与朝鲜人李升基一起发明维尼隆（见聚乙烯醇缩甲醛）。他1953年秋、1975年春和1979年秋曾来中国访问和讲学。他曾获国内多种奖誉；为日本学士院院士并为日本化学界唯一的日本学士院奖获得者。他的重要著作有《高分子化学概论》、《第三纤维》、《纤维、放射线、高分子》、《化学杂谈》。

(孙君立)

荧光

(fluorescence) 分子的各允许跃迁状态间的发光。如 S_1 S_0 单重态间产生的光发射寿命在 $10^{-8} \sim 10^{-4}$ 秒范围内。处于激发态的分子若与邻近分子碰撞，以热耗散失去部分能量，可回至较低振动能级；也可通过分子内或分子间的无辐射能量转移耗散激发能，而回到最低电子激发态，再以辐射方式耗散能量发射荧光，回到基态电子能级的某振动能级。

荧光可以在许多物质，如矿物、油、植物、食物、染料、玻璃、天然与人工晶体以及许多有机、无机化合物中观察到。此种性质已被用来鉴定各种物质，称为荧光光谱学。在这种技术中发射的荧光要通过一个单色器，以记录荧光发射光谱。各种发光的化合物具有不同的荧光光谱。为增强荧光光谱的发光强度，仪器采用大功率的氙弧灯作辐射源，并通过一个单色器，以使待测样品可用不同波长的辐射来激发，即测定样品的激发光谱。

(李铁津)

荧光分析

(fluorescence analysis) 利用某些物质受光照射时所发生的荧光的特性和强度, 进行物质的定性分析或定量分析的方法。

简史 早在 1575 年, 就有人在阳光下观察到菲律宾紫檀木切片的黄色水溶液呈现极为可爱的天蓝色。1852 年 G.G. 斯托克斯用分光计观察奎宁和叶绿素溶液时, 发现它们所发出的光的波长比入射光的波长稍长, 由此判明这种现象是由于这些物质吸收了光能并重新发出不同波长的光线, 而不是由于光的漫射作用引起的。斯托克斯称这种光为荧光。这一名词由发生荧光的矿物萤石 (fluorite) 衍生而来。20 世纪 50 年代前使用滤片式荧光计, 只能测量荧光的总光度值。1955 年制成第一台荧光光度计。60 年代开始了真实荧光光谱、荧光效率和荧光寿命的测量。70 年代引进了计算机技术、电视技术、激光技术、显微镜技术。80 年代, 荧光分光光度计大多配有微型计算机-数据处理系统, 能对荧光光度值进行积分、微分、除法、减法和平均等运算。

原理 荧光的产生 大多数分子在室温时均处在电子基态的最低振动能级, 当物质分子吸收了与它所具有的特征频率相一致的光子时, 由原来的能级跃迁至第一电子激发态或第二电子激发态中各个不同振动能级 (图 1a、b)。其后, 大多数分子常迅速降落至第一电子激发态的最低振动能级, 在这一过程中它们和周围同类分子或其他分子撞击而消耗了能量, 因而不发射光 (图 1c)。分子在第一电子激发态的最低振动能级停留约 10^{-9} 秒之后, 直接下降至电子基态的各个不同振动能级, 此时以光的形式释放出多余的能量, 所发生的光即是荧光 (图 1d)。某些荧光物质分子在降落到第一电子激发态的最低振动能级后, 通过另一次无辐射跃迁降落至亚稳的三重线态, 又受到热激活作用再回到第一电子激发态的各个振动能级, 最后由第一电子激发态的最低振动能级降落至电子基态而发出荧光。这种荧光因受激发光至发生荧光的时间较长, 故称为迟滞荧光 (图 1e、g、h)。

图 1 吸收光谱和荧光光谱能级跃迁示意图

产生荧光的第一个必要条件是物质的分子必须具有能吸收激发光的结构, 通常是共轭双键结构; 第二个条件是该分子必须具有一定程度的荧光效率。所谓荧光效率是荧光物质吸光后所发射的荧光量子数与吸收的激发光的量子数的比值。

荧光光谱和荧光激发光谱 使激发光的波长和强度保持不变, 而让荧光物质所发生的荧光通过发射单色器照射于检测器上, 调节发射单色器至各种不同波长处, 由检测器测出相应的荧光强度, 然后以荧光波长为横坐标, 以荧光强度为纵坐标作图, 即为荧光光谱, 又称荧光发射光谱。让不同波长的激发光激发荧光物质使之发生荧光, 而让荧光以固定的发射波长照射到检测器上, 然后以激发光波长为横坐标, 以荧光强度为纵坐标, 所绘制的图即为荧光激发光谱, 又称激发光谱。

紫外-可见光区荧光的产生, 是由第一电子激发态的最低振动能级跃迁至电子基态的各个不同振动能级所致, 而与荧光物质分子被激发至哪一个能级无关。因此, 荧光光谱的形状与激发光的波长无关。

物质的吸收光谱的第一吸收带的形状, 决定于第一激发态的各个振动能级的分布情况。跃迁的两个能级之间的差距越大, 吸收峰波长越短。荧光光谱的形状决定于电子基态振动能级的分布情况。电子基态的振动能级越高,

两个能级之间的差距越小，则荧光峰的波长越长。电子基态和第一电子激发态中能级的分布情况是相类似的，所以，荧光光谱和吸收光谱的形状相似，但却呈镜像对称关系。

溶液的荧光强度 溶液的荧光强度与该溶液的吸光强度及荧光物质的荧光效率有关。对于某一荧光物质的稀溶液而言，每一平方厘米的截面上的荧光强度 F 可用下式表示：

$$F = 2.3\phi I_0 \epsilon c l$$

式中 ϕ 为荧光物质的荧光效率； I_0 为每秒钟每平方厘米上入射光的强度； ϵ 为荧光物质的摩尔吸光系数； c 为荧光物质的浓度； l 为样品池的厚度。由上式可见，在入射光强度与液池厚度不变的情况下，某一荧光物质的稀溶液 ($c l < 0.05$) 的荧光强度与该物质的浓度成正比。

溶液的荧光强度还受到溶剂、溶液温度和 pH 值的影响。溶液的荧光强度还会因荧光物质分子与溶剂分子或其他溶质分子的相互作用而降低，这种现象称为荧光猝灭。

仪器 进行荧光分析的仪器称为荧光分光光度计。它由以下五部分组成。

光源 荧光分光光度计多采用氙灯作为光源，因它具有从短波紫外线到近红外线的基本上连续的光谱，以及性能稳定、寿命长等优点。近年来激光荧光分析应用日广，它采用激光器作为光源，有氮激光器、氩离子激光器、可调谐染料激光器和半导体激光器等。染料激光器有连续波和脉冲两大类。

单色器 是从复合光色散出窄波带宽度光束的装置，由狭缝、镜子和色散元件组成。色散元件包括棱镜和光栅。荧光分光光度计有两个单色器：激发单色器和发射单色器。绘制三维荧光光谱（图 4）时则采用正交多色器。所谓多色器系单色器去掉出射狭缝，正交指两个多色器的入射狭缝互成空间垂直。

试样容器 也称样品池，通常用石英或合成石英制成，玻璃容器因会吸收波长 323 纳米以下的射线，不适用于 323 纳米以下的荧光分析。对于溶液试样的荧光分析，光源、试样容器和探测器通常排成直角形，对于不透明的固体试样，则排成锐角形。

检测器 通常采用光电倍增管作为检测器，灵敏度较高。三维荧光技术则用硅靶增强光导摄像管作检测器。

显示装置 有表头显示、数字显示和记录器等。近年来荧光分光光度计大多配有微处理机，其信号经处理后在荧光屏上显示，并输给记录器记录。某些型号的荧光分光光度计，按下电键即可得出三维荧光光谱。

荧光分光光度计可分为单光束与双光束两种。在单光束荧光分光光度计中，光源发出的光经激发单色器单色化的光只有一束，照射在样品池上，样品发出的荧光经过发射单色器色散后照射在光电倍增管上（图 2），然后用光度表进行测量。



图 2 单光束荧光分光光度计框图

双光束荧光分光光度计经过激发单色器色散的单色光由旋转镜分为两束，在不同瞬间分别将光会聚于样品池和参比池上。样品溶液和参比溶液发出的荧光进入发射单色器，然后照射在检测器上（图 3）。

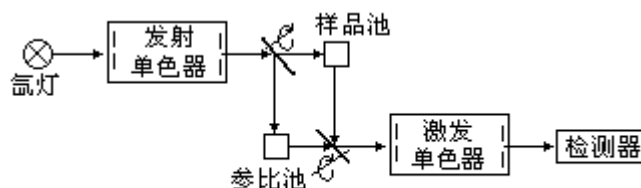


图 3 双光束荧光分光光度计框图

应用 无机化合物的定量分析 在紫外线照射下能发生荧光的无机物很少，但许多元素与有机试剂所组成的络合物，在紫外线照射下会发生荧光，由其荧光强度和标准曲线可以测定该元素的含量。现在借助于有机试剂进行荧光分析的元素已达 60 余种。至于非金属元素（如氟、氯、溴、碘、硫等）或过渡金属元素（如铜、铁、钴、镍、汞等）则可用荧光猝灭法进行测定。

荧光分析法的灵敏度很高，一般为微克/升，较紫外-可见分光光度法高二、三个数量级，与原子吸收光谱法相近。如采用激光时间分辨荧光法，灵敏度还可大大提高。例如，测定海水中铀的检出限可达 0.04 微克/升，测定钷的检出限可达 2 皮克/升。

有机化合物的定量分析 芳香族化合物因具有共轭的不饱和体系，易于吸光，其中庞大而结构复杂的化合物在紫外线照射下都能发生荧光。如采用溶剂萃取、色谱法、电泳等方法预先加以分离而后进行荧光分析，常可测定它们在试样中的低微含量。荧光分析与高效液相色谱法密切结合，已成为该法的检测工具。

定性分析 荧光激发光谱和荧光光谱可作为定性分析的一种手段，用以鉴定有机络合物。根据试样的图谱和峰波长与已知样品进行比较，可以鉴别试样和标准样品是否同一物质。对于复杂混合物中的同分异构体，室温荧光光谱的波带太宽，难于鉴别，但如冷却至 77 K 的低温，可获得高度分辨的荧光光谱，足以检测复杂混合物中的个别分子。此法曾用于原油中各种三环杂氮化合物的鉴别。近年来还采用同步扫描荧光法及 1~4 级的导数荧光光谱来鉴别多组分荧光物质。

芳基的鉴定 光离解反应常生成自由基，但自由基存在的时间很短，难于鉴定。随着激光荧光法的发展，建立起皮秒脉冲激光荧光法，可用于卤素芳族化合物的光离解反应的研究并用以鉴别所生成的自由基。在某一波长的皮秒激光脉冲的激发诱导下，卤素芳族化合物发生光离解反应，C—X 键分裂而生成自由基，用较第一种激光脉冲延迟数十皮秒的另一波长的皮秒激光脉冲进行激发，并绘制荧光光谱，可以对这些自由基进行鉴定。

进展 70 年代以来，荧光分析法在仪器、方法、试剂等方面的发展都非常迅速。激光荧光法的建立使荧光分析又有进一步的提高。激光具有下列特征：光子通量大，峰值功率高；空间相干性好，可将光束精确定位于小范围内；时间相干性好，可得皮秒短脉冲，使检测系统将激发信号和发射信号分开；谱线窄且波长可调。由于激光可聚焦成很小的光斑，使用不到 1 微升的试样便可进行荧光分析，这极有利于生物化学的研究工作。例如，采用氮激光器的激光荧光法测出红血球中铁的平均含量为 10^{-13} 克，单个精子中锌的含量为 10^{-15} 克。采用脉冲染料激光器配用盒式积分器处理的延迟线，可建立纳秒的时间分辨激光荧光法，它具有在时间和波长尺度上分辨不同组分的能力；与高效液相色谱法相配合，可用于湖水中及空气悬浮颗粒物中致癌物质多环芳烃的检测。对于苯并[a]芘的检测限可达 0.2 皮克。采用 Nd^{3+} -

钇铝石榴石固态振荡器或同步泵浦染料激光体系，可得到皮秒激光脉冲，曾用于有机分子的振动弛豫、光分解反应、双核金属络合物内电子转移等项研究。70年代曾提出同步激发技术，从而得到同步激发荧光光谱。此后又将同步激发与导数光谱两种技术结合起来，大大提高了多组分混合物荧光分析的选择性，成为多组分混合物定性及定量分析的有效手段之一。

三维荧光光谱能获得激发波长和荧光发射波长同时变化的荧光光度信息。它的三种空间坐标分别表示发射波长、激发波长和荧光强度（图4）。这种技术可用于多组分混合物的定性和定量分析，例如船舶污水的分析和多环芳烃混合物的分析等；还可用于多组分光化学反应动力学过程的研究。

除上述各种方法外，利用荧光偏振、能量传递或荧光寿命的荧光免疫分析也已取得广泛的应用。

（陈国珍）

硬碱

(hard base) 见软硬酸碱理论。

硬水

(hard water) 含有钙盐和镁盐的天然水。通常，地下水如井水、泉水含盐量较大，地面水如河水、湖水含盐量较小。在硬水中，钙、镁可以以碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物和硝酸盐等形式存在。当硬水中钙和镁主要以碳酸氢盐，如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 形式存在时，称为暂时硬水，当这种硬水加热煮沸时，碳酸氢盐会分解成碳酸盐而沉淀除去。如果硬水中钙和镁主要以硫酸盐、硝酸盐和氯化物等形式存在，则称为永久硬水，它们不能用煮沸的方法除去。

硬水中的钙盐和镁盐能与肥皂（硬脂酸钠）作用，生成不溶性的硬脂酸盐，降低肥皂的去污能力。如果锅炉内使用硬水，当加热时钙盐和镁盐会在锅炉内壁上结成水垢，降低锅炉的热导率，增加能耗，甚至缩短锅炉的使用寿命，有时还会堵塞管道。因此，锅炉用水必须经过软化处理（见软水）。

硬水中含盐量通常以硬度来表示。硬度单位常用“度”表示，1 度相当于每升水中含 10 毫克的 CaO ，生活饮用水的总硬度要求小于 25 度。

（黄竹坡）

硬酸

(hard acid) 见软硬酸碱理论。

硬脂酸

(stearic acid) 自然界中广泛存在的一种脂肪酸，分子式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 。几乎所有油脂中都有含量不等的硬脂酸，在动物脂肪中的含量较高，如牛油中含量可达 24%；植物油中含量较少，茶油为 0.8%，棕榈油为 6%，但可可脂中的含量则高达 34%。

硬脂酸为正构十八碳酸。白色蜡状固体；熔点 71.2°C ，沸点 232°C （15 毫米汞柱）；几乎不溶于水（20℃ 时，100 毫升水中只溶解 0.00029 克），易溶于乙醚、氯仿和苯等有机溶剂。商业上的硬脂酸实际上是 45% 硬脂酸和 55% 软脂酸的混合物。硬脂酸的钠盐或钾盐是肥皂的组成部分，硬脂酸钠盐的去污能力不及软脂酸钠，但它的存在可增加肥皂的硬度。工业上使用的硬脂酸盐还有铝盐、锌盐和镁盐等。硬脂酸及其盐类除用作表面活性剂外，还用于雪花膏等日用化妆品、润滑脂、涂料、绝缘材料等的配方中。

（戴乾園 李廷书）

尤里, H.C.

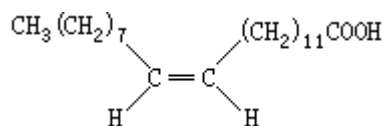
(Harold Clayton Urey 1893 ~ 1981) 美国化学家和天体化学家。1893年4月29日生于印第安纳州沃克顿, 1981年1月5日卒于加利福尼亚州拉霍亚。1917年毕业于蒙大那大学。1923年获加利福尼亚大学博士学位。曾在蒙大那大学、霍普金斯大学、哥伦比亚大学、芝加哥大学任教或指导研究工作。1958年起到退休前, 在加利福尼亚大学任教授。1942年曾任哥伦比亚大学原子能研究所所长。

尤里 1931年12月在哥伦比亚大学任教期间与助手们发现了重氢——氘。1933年首先用光谱数据计算同位素的热力学性质, 研究了同位素交换反应, 为同位素化学的发展奠定了理论基础。与此同时, 提出用化学方法分离同位素的可能性, 随即分离了氧及其他元素的同位素。第二次世界大战期间, 尤里领导的小组为铀 235 的扩散分离提供了基本数据, 并研究了重水生产和硼同位素分离的方法。战后, 他从事宇宙化学方面的研究。1947年提出用氧 18 方法测定古海洋的温度。在研究了地球、陨石、太阳及其他恒星的元素和同位素丰度后, 于 1952 年第一次发表了元素宇宙丰度的数据, 发展了元素起源和宇宙学理论, 在《行星的起源和演化》一书中提出从化学过程考虑的太阳系起源学说。1953年 S.L. 米勒根据尤里的理论, 在芝加哥大学实验室里模拟原始地球大气的成分和条件, 在 CH_4 、 NH_3 、 H_2 和 H_2O 的混合物中连续火花放电一周, 合成 11 种氨基酸。这就是米勒-尤里实验, 为生命起源的研究开拓了新的途径。尤里曾参加“阿波罗”号登月火箭取回的月岩研究, 担任“海盗”号宇宙火箭探索火星计划的顾问。他是英国皇家学会和瑞典皇家学会等各国学会的荣誉会员。尤里因发现重氢而获 1934 年诺贝尔化学奖。还曾获戴维奖章、吉布斯奖章、富兰克林奖章等学术奖励 30 多种, 1973 年获普里斯特利奖。

(郭正谊)

油菜酸

(erucic acid) 又称芥酸，系统命名为顺式-13-二十二(碳)烯酸。从油菜种子制得的菜油或芥子油中，以及若干其他十字花科植物的种子中皆有较高的含量。在菜油中含量约占总脂肪酸组成的 47.8%。某些海生动物脂肪如鳕肝油中也含有它。

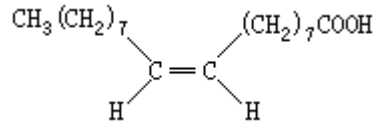


油菜酸熔点 33~34 ，沸点 265 (15 毫米汞柱) 相对密度 0.860(55/4)。与硝酸作用，则异构化成其反式异构体。反式油菜酸称为菘酸，熔点 60 ，沸点 256 (10 毫米汞柱)。油菜酸氧化则制得正壬酸和十一碳二酸。油菜酸的纯品，可以从菜油中分离制得。

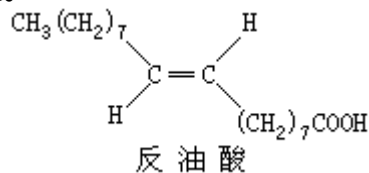
(戴乾圜 李廷书)

油酸

(oleic acid) 一种脂肪酸，系统命名为顺式-9-十八(碳)烯酸。油酸与其他脂肪酸一起，以甘油酯的形式存在于一切动植物油脂中。在动物脂肪中，油酸在脂肪酸中约占 40~50%。在植物油中的含量变化较大，茶油中可高达 83%，花生油中达 54%，而椰子油中则只有 5~6%。



纯油酸为无色的油状液体；熔点 16.3 ，沸点 228~229 (15 毫米汞柱)，相对密度 0.8935 (20/4)；不溶于水，易溶于醇、乙醚、氯仿等有机溶剂中。油酸与硝酸作用，则异构化为其反式异构体，即熔点为 44~45 的反油酸(结构式如左)；氢化则得硬脂酸；用高锰酸钾氧化，得到正壬酸和壬二酸的混合物。油酸由于含有双键，在空气中长期放置时能发生自氧化作用，局部转变成含羰基的物质，而具腐败的哈喇味，这也是油脂变质的根源。商品油酸中，一般含 7~12% 的饱和脂肪酸，如软脂酸和硬脂酸等，因此在 8~16 就开始变浊。

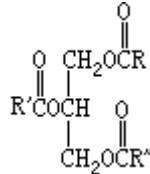


油酸的钠盐和钾盐是肥皂的成分之一。纯的油酸钠具有良好的去污能力，可用作乳化剂等表面活性剂，并可用于治疗胆石症。油酸的其他金属盐也用于防水织物、润滑剂、抛光剂等方面，其钡盐可作杀鼠剂。

(戴乾圜 李廷书)

油脂、类脂和蜡

(fats oils, lipids and waxes) 用弱极性的脂肪性溶剂, 如乙醚、石油醚、苯、氯仿等从动植物组织中萃取出的不溶于水的物质, 都可称为脂肪类物质, 其中最重要的有油脂、类脂和蜡三类。



油脂是脂肪族羧酸与甘油所形成的酯, 在室温下呈液态者称为油, 呈固态者称为脂肪。从植物种子中得到的大多为油, 而来自动物的大多为脂肪。油脂中的脂肪酸大多是正构含偶数碳原子的饱和的或不饱和的脂肪酸, 常见的有肉豆蔻酸 (C_{14})、软脂酸 (C_{16})、硬脂酸 (C_{18}) 等饱和酸和棕榈油酸 (C_{16} , 单烯)、油酸 (C_{18} , 单烯)、亚油酸 (C_{18} , 二烯)、亚麻酸 (C_{18} , 三烯) 等不饱和酸。某些油脂中含有若干特殊的脂肪酸, 如桐油中的桐油酸, 菜油中的油菜酸, 蓖麻油中的蓖麻酸, 椰子油中的橘酸等。油脂的主要生理功能是贮存和供应热能, 在代谢中可提供的能量比糖类和蛋白质约高一倍。一克油脂在体内完全氧化时, 大约可产生 9.54 千卡的热能。油脂根据其饱和程度可分为干性油、半干性油和非干性油。不饱和程度较高, 在空气中能氧化固化的称为干性油, 如桐油; 在空气中不固化的则为非干性油, 如花生油; 处于二者之间的则为半干性油。油脂除食用外, 还用于肥皂生产和油漆制造等工业中。

广义地讲, 一切脂肪类物质皆可称为类脂物质, 狭义地讲, 则指除油脂和蜡以外的脂肪类物质, 其中最重要的有磷脂, 主要是含有磷酸衍生物的脂肪酸甘油酯。

蜡主要指高级脂肪酸与高级一元醇所形成的酯, 多存在于植物的叶、茎和果实的表皮部分。动物所产生的蜡有蜂蜡、羊毛脂等。天然的蜡中往往含有少量的高级烃和游离的高级脂肪酸或醇。石蜡等分子量较高的烃, 虽不属于酯类, 但因性质与蜡相似, 也称为蜡。

(戴乾圜 李廷书)

铀

(uranium) 一种天然放射性元素，化学符号 U，原子序数 92，原子量 238.0289，属锕系元素，为银白色金属。它是最重要的核燃料。因纪念 1781 年发现的新行星 Uranus (天王星) 而命名。

发现 铀是 1789 年德意志化学家 M.H. 克拉普罗特从沥青铀矿中发现的。克拉普罗特用硝酸处理沥青铀矿，得到黄色溶液，在加入碳酸钾中和时，析出黄色沉淀。他认为该沉淀是一种新元素的氧化物，并将此氧化物和碳在高温下加热，得到了一种表现金属的物质。克拉普罗特认为这就是金属铀，实际上是铀的一种氧化物。1841 年法国化学家 E.-M. 佩利若用钾还原四氯化铀而制得金属铀。

存在 已发现质量数在 226 和 242 之间的 16 个铀同位素，其中只有铀 238、铀 235、铀 234 是天然放射性同位素，其同位素的相对丰度(原子百分数)分别为 99.275、0.720 和 0.005。铀在自然界分布很广，在地壳中铀的平均含量为 $(3 \sim 4) \times 10^{-4}\%$ ，比汞、银、金、铋和镉的含量都高。在海水中铀的含量约为 3.34 微克/升；大部分的温泉、某些湖水、河水也含少量铀。自然界中重要的铀矿物和含铀矿物有沥青铀矿、钒钾铀矿、钙铀云母、晶质铀矿和铀石等。铀 233 是由钍 232 和中子进行反应后经 α 衰变所得，是一种人工合成的核燃料。

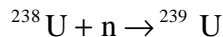
性质 核性质 以铀 238 和铀 235 为始祖核素分别组成两个天然放射性衰变系。铀 238 即铀 I (UI)，是铀镭系的始祖核素。铀 235 即锕铀 (AcU)，是锕铀系的始祖核素。

铀 235 是重要的天然铀同位素，是原始核燃料。它受到慢中子轰击发生裂变(裂变截面为 583.54 靶恩)，并放出大量的能量。1 千克铀 235 完全裂变的热量大约为 2.2022×10^7 千瓦·时。在放出能量的同时，还产生裂变产物(包括 36 种元素的 300 多种核素)。每个发生裂变的铀核平均放出约 2.5 个中子(n)，其过程为：

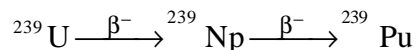


式中 FP 表示裂变产物，E 为裂变释放的能量。铀 235 也能因快中子轰击而裂变，但裂变截面远小于慢中子的裂变截面。铀 235 还能自发裂变，其自发裂变半衰期为 1.8×10^{17} 年。

铀 238 在慢中子作用下不裂变，但发生如下核反应：



所产生的铀 239 半衰期为 23.5 分，经两次 β^- 衰变而生成钚 239：



钚 239 易为慢中子所裂变，因此也是一种重要核燃料。铀 238 能自发裂变，其自发裂变半衰期为 9.86×10^{15} 年。

铀 234 是铀 238 (铀) 的衰变子体，故又称铀 (U)，它的核性质并无实际意义。铀同位素的主要核性质见表。

铀同位素的核性质

质量数	半衰期	衰变类型	质量数	半衰期	衰变类型
226	0.5s		234	2.446×10^5 a	
227	1.1min		235	7.038×10^8 a	
228	9.1min	;EC	236	2.342×10^7 a	
229	58min	EC;	237	6.75d	-
230	20.8d		238	4.468×10^9 a	
231	4.2d	EC;	239	23.5min	-
232	70.0a		240	14.1h	-
233	1.592×10^5 a		242	16.8min	-

物理和化学性质 金属铀的熔点为 1132 ，沸点为 3818 ，密度约 19.05 克/厘米³。金属铀有三种结晶变体，常温为 型，复杂立方晶格； 667.7 转变为 型，四方晶格；774.8 转变为 型，体心立方晶格。在温度低于 0.68K 时铀具有超导性。铀的热导率随温度升高而逐渐增加。金属铀具有延展性，但加工时又有硬化倾向，在 铀的温度范围内进行热处理，可消除硬化现象。其机械性能与纯度有关，如金属铀中含氢 0.3 ~ 5ppm 时就变脆。

铀原子的电子构型为 (Rn) 5f³6d¹7s²，有+3、+4、+5、+6 四种氧化态，以+6 氧化态最稳定。铀的化学性质活泼，能形成多种铀化合物。金属铀暴露在空气中，表面失去银白色光泽而生成致密的氧化膜，此氧化膜可防止金属进一步氧化。铀极易自燃，在空气或水中即自燃。铀能与铜、锌、汞、铝、钛、钨、钼、锰、铁、钴、铌等形成合金。铀也易与大多数非金属反应，在不同温度下，与氢、氟、氮反应，分别生成 UH₃、UF₆ 和氮化物的混合物。铀与水蒸气反应生成氢化铀，部分氢化铀又进一步被水氧化生成 UO₂。铀与碳在 800 ~ 1000 生成 UC 或 UC₂。

在水溶液中，四价和六价是铀常见的化合价。在酸性溶液中，六价铀以 UO₂²⁺ 形式存在。不同价态的铀，在水溶液中，都具有特征的颜色：U³⁺ 溶液呈玫瑰红色，U⁴⁺ 呈绿色，UO₂²⁺ 呈黄绿色；五价铀在水溶液中很不稳定，其颜色不易确定。这几种离子的溶液各有特征吸收光谱，据此可以鉴定溶液中的铀的价态。铀盐在水溶液中易发生水解反应，产生氢离子。水溶液中各种铀离子的水解容易程度按下列顺序：



U⁴⁺ 离子最易水解，与同一配位体生成络合物的能力也比 UO₂²⁺ 离子强得多；U³⁺ 和 UO₂⁺ 不稳定，UO₂⁺ 在酸性溶液中能发生歧化反应，即一部分 UO₂⁺ 被氧化成 UO₂²⁺，一部分被还原成 U⁴⁺。

制取 常用金属镁或钙热还原四氟化铀，以制备金属铀（见铀的提取和纯化）。

应用 铀自 1789 年发现后，在很长一段时间里，主要用于玻璃着色或作陶瓷的釉料，用量和经济价值都很小；自德国化学家 O. 哈恩等在 1938 年发现铀核裂变后，铀才成为引人注目的元素。

铀作为核燃料，在核反应堆中可释放巨大的能量，如在轻水反应堆中，1 吨天然铀相当于 15 ~ 17 千吨煤，可发电 45 ~ 50 兆度；而在快中子增殖堆中，1 吨天然铀约等于 100 万吨煤，可发电 30 亿度。核燃料还广泛用于交通运输工具的推进动力方面。核动力堆可装于潜艇、远洋货轮，其燃料负荷量和续

航能力，都是一般燃料无法比拟的。铀作为核炸药，能用作核武器的装料。铀核裂变时产生 300 多种核素，这些核素及其射线在各方面的应用，为核能的和平利用开辟了另一个广阔的领域。

毒性 铀属高毒性元素，铀（ ^{238}U ）主要蓄积在肾脏、骨骼中，铀（ ^{235}U ）主要蓄积在肝脏中。铀急性中毒会引起肾脏病变、中毒性肝炎和神经系统病变等；慢性中毒主要表现为肾脏病变。天然铀在放射性工作场所空气中的最大容许浓度为 2×10^{-8} 克/升，在露天水源中的限制浓度为 5×10^{-5} 克/升。

参考书目

E.H.P.科德芬克著，《核原料》编辑部《铀化学》翻译组译：《铀化学》，原子能出版社，北京，1977。（E. H. P.Cordfunke, The Chemistry of Uranium, Elsevier, Amsterdam, 1969.）

（董灵英）

铀-钚循环

(uranium-plutonium cycle) 见核燃料循环。

铀的提取和纯化

(extraction and purification of uranium) 从铀矿石中提取铀直到制成核纯(见放射性核素纯度)铀化合物的工艺过程,是天然铀生产的重要步骤。主要产品有重铀酸铵(俗称黄饼)和三碳酸铀酰铵等。纯化(又称精制)后的铀化合物产品,必须达到核纯的要求。精制的产品进一步干燥、煅烧,加工成二氧化铀或八氧化三铀,供制作反应堆元件或六氟化铀(用于铀235的同位素分离)用。整个过程须经下述单元操作:铀矿石的破碎和磨细、铀矿石的浸取、矿浆的固液分离、离子交换和溶剂萃取法提取铀浓缩物、溶剂萃取法纯化铀浓缩物。可根据矿石种类、产品要求等不同情况,选择由上述单元操作所组成的适当流程。

破碎和磨细 破碎是将矿石经颚式破碎机、圆锥破碎机或锤式破碎机粗碎、中碎和细碎以达到所要求的粒度。然后进行细磨,以达到浸取工序所要求的粒度。

浸取 用溶剂将矿石中的铀选择性地溶解。铀矿石经浸取后,铀与大部分脉石分离,浸取液中铀与杂质的比例比原矿石中约提高10~30倍,因此,浸取过程也是铀与杂质初步分离的过程。

铀矿石浸取方法一般有酸法和碱法两种。多数铀水冶厂采用酸浸取法,少数厂用碱浸取法,只有个别厂同时采用酸、碱两种浸取流程。酸浸取法一般用硫酸作浸取剂,矿石中的铀和硫酸反应,生成可溶的铀酰离子(UO_2^{2+})和硫酸铀酰离子 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_x]^{2-2x}$;浸取时常加入氧化剂(常用二氧化锰、氯酸钠),以保持适宜的氧化还原电势(约450毫伏),使四价铀氧化成六价,以提高铀的浸出率。含碳酸盐的铀矿石主要用碱法浸取,常用的浸取剂为碳酸钠和碳酸氢钠的水溶液,在鼓入空气的条件下,矿石中的铀与碳酸钠生成碳酸铀酰钠 $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$,溶于浸取液。

矿浆的固液分离 矿石浸取后所得到的酸性或碱性矿浆(包括含铀溶液、部分杂质及固体矿渣)中的溶液和矿渣须经分离。根据需要也可进行粗矿分级,以除去+200~40目的粗砂,得到细泥矿浆。常用的固液分离设备有过滤机、沉降槽(浓密机);分级设备有螺旋分级机、水力旋流器。中国还采用流态化塔进行分级和洗涤。

分离出的溶液可用离子交换法分离铀,也可用溶剂萃取法分离和纯化铀,或将铀从含铀溶液中沉淀出来。

离子交换法提取铀 固液分离后的浸取液中八氧化三铀的含量大致为500~1000毫克/升。对于含铀浓度低的浸取液采用离子交换法提取铀较为合宜。离子交换法一般采用强碱性阴离子交换树脂吸附铀。按吸附液含固量的多少,吸附可分为清液吸附、混浊液吸附和矿浆吸附。当树脂吸附饱和后,经水洗,再用淋洗剂(硫酸-氯化钠、硫酸-氯化铵、硝酸-硝酸钠、硝酸-硝酸铵、稀硫酸或稀硝酸)将铀从树脂上淋洗下来。

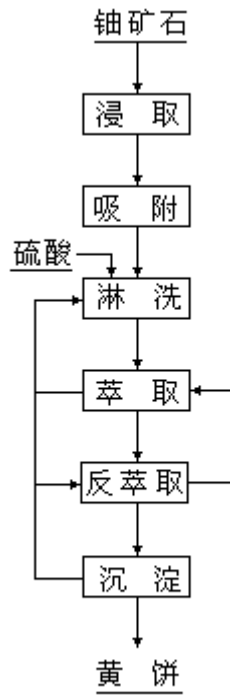


图 1 淋萃流程示意图

萃取法提取和精制铀 铀水冶厂处理的溶液是体积大、铀浓度低、杂质含量高的稀溶液，须将铀与杂质分离并初步使铀浓缩，而在精制工艺中，处理的是高浓度的含铀溶液，产品质量要求达到核纯。在铀的萃取工艺中常用的有机磷与烷基胺类萃取剂有磷酸三丁酯（TBP）、二（2-乙基己基）磷酸、三辛胺等。

在铀水冶厂，硫酸体系的萃取多采用磷类和胺类两种萃取工艺（碱性体系的萃取常用季铵盐萃取工艺），如烷基磷萃取工艺和胺类萃取工艺流程，后者在世界上应用较多。中国应用较多的是淋萃流程。淋萃过程的原则流程见图 1。吸附铀的饱和树脂，用 1 摩/升硫酸淋洗，随后对此淋洗液进行萃取。例如淋萃流程所用的萃取剂是 0.2 摩/升二（2-乙基己基）磷酸-0.1 摩/升三烷基氧磷体系，有机相的饱和度控制在 85% 以上，经水洗后，用碳酸铵结晶反萃取，可得核纯三碳酸铀酰。此流程中淋洗与萃取结合，使萃取所处理的液量减少，金属回收率高，节省试剂，产品纯度也高。

铀水冶厂生产的产品一般为工业铀浓缩物，仍含有硫酸盐、硅、钙、镁等杂质，须进一步精制，才能得到核纯产品。精制过程中最常用的是 TBP 萃取工艺，TBP 对铀饱和容量大，可处理含铀量高的溶液，在有机相接近饱和的条件下，对杂质元素有较高的净化能力。TBP 精制工业铀浓缩物的典型流程见图 2。

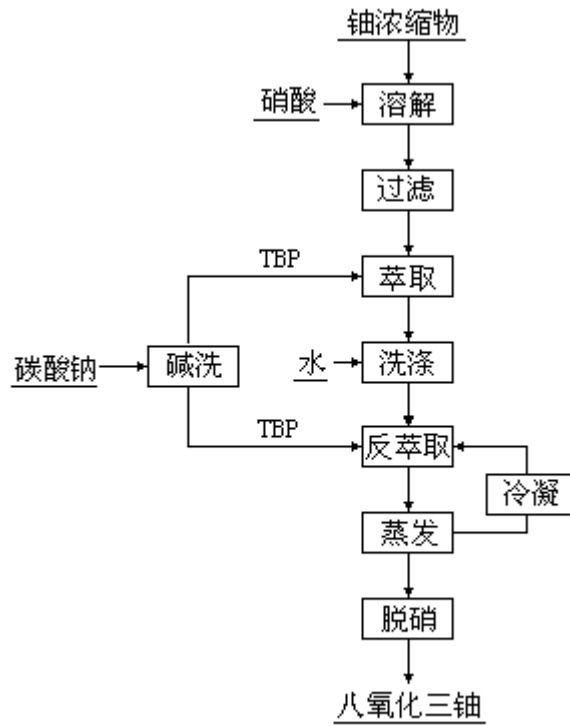


图 2 工业铀浓缩物的萃取精制流程

从含铀溶液中沉淀铀 在浸取所得溶液中,也可将铀以不溶性化合物的状态分离出来;并可通过对沉淀物的多次溶解及再沉淀而进行纯化。主要有碱中和法和过氧化氢沉淀法:

碱中和法 将碱性沉淀剂如氨水、氧化镁、气态氨等加入到酸性含铀溶液中,并控制最终 pH 值为 6.5~8.0,铀以重铀酸盐形式完全沉淀出来。对碱性浸取液主要采用氢氧化钠沉淀剂,得铀酸钠或重铀酸钠沉淀。如果从纯化过的酸性溶液中沉淀铀,则其沉淀物重铀酸铵的纯度较高。

过氧化氢沉淀法 将含铀溶液的 pH 调至 2.5~4.0,缓慢加入比化学计算量过量的 30%过氧化氢,再加入适量的氨水,以中和反应过程生成的酸,使最终 pH 达 2.8,生成铀的过氧化物($UO_4 \cdot xH_2O$)沉淀。过氧化氢沉淀法对铀选择性高,并可获得晶状、易处理的产品,也具有工业意义。

参考书目

王德义等著:《铀的提取与精制工艺学》,原子能出版社,北京,1982。
R.C.梅里特著,《核原料》编辑部译:《铀的提取冶金学》,科学出版社,北京,1978。(R.C.Merritt, The Extiactive Metal-lurgy of Uranium, Johnson, Boulder, 1971.)

(董灵英 郑群英)

铀化合物

(uranium compounds) 铀在不同情况下, 可以生成 $U(IV)$ 到 $U(VI)$ 的各种铀化合物, 其中最稳定的是 $U(IV)$ 的化合物, 其次是 $U(VI)$ 的化合物。主要化合物有: 氧化物、氟化物、碳化物、硅化物。(参见彩图插页第 26 页)

氧化物 铀的重要氧化物有 UO_2 、 U_4O_9 、 U_3O_8 、 UO_3 和 UO_4 , 其中最稳定的是 U_3O_8 , 其次是 UO_2 。

二氧化铀 UO_2 二氧化铀是深褐色粉末, 密度为 10.96 克/厘米^3 , 熔点 2878°C 。二氧化铀具有半导体性质, 电阻率随温度升高而下降。由于二氧化铀具有受强辐照时不发生异性变形、在高温下晶格结构不变、不挥发和与水发生化学反应等特性, 已广泛用于制造反应堆燃料元件。

二氧化铀在室温下较稳定, 但在空气中加热到 200°C 以上时会氧化成八氧化三铀。二氧化铀在高温下能与氟化氢、氟化铵等作用生成四氟化铀; 溶解在过氧化氢的碱溶液中, 生成过氧铀酸盐。二氧化铀可用金属热还原法还原成金属铀, 还原剂常用钙和镁。

具有工业意义的二氧化铀制备方法有两种:

高温还原法 三氧化铀或八氧化三铀在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 与氢进行还原反应而得; 或用氨作还原剂, 在 550°C 也可制得二氧化铀。

热分解法 重铀酸铵 $(NH_4)_2U_2O_7$ 、三碳酸铀酰铵 $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ 及草酸铀酰 $UO_2C_2O_4$ 等铀盐, 在隔绝空气的情况下热分解, 生成三氧化铀, 分解产生的还原性气体, 可进一步将三氧化铀还原成二氧化铀。分解温度约为 450°C , 还原温度为 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

三氧化铀 UO_3 三氧化铀随着生成条件不同, 具有无定形和多种晶体结构, 至少有六种晶体异构体, 并各具有不同的特性。其颜色通常为橙色, 随着晶体结构不同, 颜色也不同。

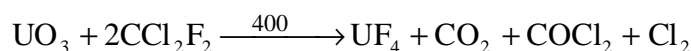
几乎所有的铀酰盐、铀酰铵复盐、铀酸铵盐在空气中煅烧, 都可生成三氧化铀。工业上最常用的制备方法是三碳酸铀酰铵、硝酸铀酰 $UO_2(NO_3)_2$ 、重铀酸铵及铀的水合过氧化物在 400°C 下热分解。

八氧化三铀 U_3O_8 八氧化三铀粉末的颜色随制备的温度不同而呈橄榄绿、墨绿, 有时呈黑色。三氧化铀在温度大于 500°C 时, 即可转化为八氧化三铀。重铀酸铵在 800°C 热分解也可得到八氧化三铀。

氟化物 已发现的氟化物有 UF_3 、 U_4F_{17} 、 U_2F_9 、 UF_5 和 UF_6 。 UF_3 不挥发。 UF_6 是唯一稳定而易挥发的铀化合物, 在气体扩散法分离铀同位素的工艺中, 占有重要地位。四氟化铀则是生产金属铀工艺中的重要化合物。

四氟化铀 UF_4 四氟化铀呈翠绿色, 又称绿盐。四氟化铀很稳定, 在 800°C 才与氧反应, 在 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 与氟反应生成六氟化铀, 在高温下碱金属或碱土金属能将其还原成金属铀。四氟化铀的制法有两种: 湿法, 在酸性溶液中, 将六价铀还原成四价, 再与氢氟酸作用, 生成四氟化铀沉淀; 在低于 100°C 时, 在真空或惰性气体气氛中, 用氢氟酸处理二氧化铀, 也可得四氟化铀, 称为低温氟化法。上述两种方法所得的四氟化铀都是水合物。干法, 二氧化铀和氟化氢在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 可转化为四氟化铀; 用氟里昂作氟化剂时, 由于

它具有还原性，也可以三氧化铀为原料制得四氟化铀：



稍加入些氧，反应即不产生光气；以氢、氯化氢、三氯乙烷、四氟化碳等为还原剂，在高温下也可将六氟化铀还原为四氟化铀，此法也具有工业意义。

六氟化铀 UF_6 六氟化铀是近于白色的粉末，容易挥发，已广泛用于气体扩散法分离铀同位素。六氟化铀不很活泼，在一般条件下不与氧、氢或氯反应；与氢在 300 以上才发生反应，反应缓慢；与水反应剧烈，生成 UO_2F_2 和 HF，并释放出大量热。六氟化铀是强氟化剂和氧化剂，它可使镍合金腐蚀形成氟化膜而抗腐蚀，还可与多数有机物起氟化反应。制备六氟化铀可用粉末状四氟化铀在约 300 与氟反应。

铀酸盐 单铀酸盐和多铀酸盐(又称重铀酸盐)统称铀酸盐。单铀酸 H_2UO_4 形成的盐具有 M_2UO_4 通式，M 是一价金属阳离子，铀呈六价。单铀酸在空气中与碱金属氧化物、碳酸盐或乙酸盐一起加热，可得单铀酸盐。多铀酸盐中重要的是重铀酸铵，在铀工业中是回收铀的重要中间产品，俗称黄饼。重铀酸铵的制法，在工业上是将氨水加入到硫酸铀酰或硝酸铀酰溶液中，即可生成重铀酸铵沉淀。重铀酸铵的分子式过去一直认为是 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ，近来研究表明，它是三氧化铀-氨-水的三元体系，随沉淀生成的 pH 等条件的不同，三元组成也不同。

氢化铀 UH_3 氢化铀是实验室中由铀制备大部分铀化合物的中间产物。块状金属铀在 250 时与氢迅速反应，生成黑色粉末状氢化铀，温度高于 400 时，氢化铀开始分解，可得高活性细粉末状的铀。这种铀特别适于合成铀的化合物，这是氢化铀最主要的用途。

铀的碳化物和硅化物 铀的碳化物具有独特的金属传导性，其熔点和硬度都很高，适于做核燃料。共有三种碳化铀： UC 、 U_2C_3 和 UC_2 。 UC 和分散在石墨中的 UC_2 ，是高温反应堆使用的核燃料形式。将氢化铀分解而得的细铀粉末与甲烷作用，在 650 生成 UC ，在 950 以上生成 UC_2 。也可用碳还原氧化铀，然后用真空电弧熔化及浇铸而得 UC 。

铀的硅化物主要是硅化铀 U_3Si ，它的密度高（15.6 克/厘米³），寄生中子吸收截面低，同时对水有良好的耐腐蚀性。初步辐照试验已证明，它是一个潜在的有用的核燃料。硅化铀可用真空感应炉熔化铀和硅制得，由于其组成范围很窄，实际上很少得到单相合金，往往含有过量的铀或 U_3Si_2 。

参考书目

E.H.P.科德芬克著，《核原料》编辑部《铀化学》翻译组译：《铀化学》，原子能出版社，北京，1977。（E.H.P.Cordfunke, The Chemistry of Uranium, Elsevier, Amsterdam, 1969.）

（董灵英）

铀矿物

(uranium minerals) 以铀为重要组分的矿物。已知铀矿物和含铀矿物约有 500 种，其中矿物组成稳定、铀含量恒定、物化性质确定的铀矿物近 200 种，可作为工业资源的仅 20 余种。

存在 铀在自然界分布很广，赋存状态大体可分为三种类型：

铀矿物类型，在地壳中由于天然的物理-化学和生物作用而形成，例如岩浆岩中常见的铀矿物和含铀矿物，有晶质铀矿、沥青铀矿、钛铀矿、铜铀云母、钙铀云母及铀钼酸盐类、沉积岩中的铀石等。

与非铀矿物类质同象的形态，其晶体结构中的某离子被铀的离子所取代，而晶体结构不变，在岩浆岩的副矿物中较常见，例如在独居石、磷灰石及钛酸盐、铀钼酸盐矿物里，铀以 U^{4+} 形式置换其中离子半径大致相等的元素，呈类质同象形态存在。

细分散吸附状态，铀呈细小的质点或呈离子状态被某些矿物以物理或化学形式吸附，如铀酰离子易被有机质、玻璃蛋白石、磷灰石、粘土矿物和氢氧化铁等所吸附。

成因 铀在地壳中的分布特性和存在形式，由铀的以下化学性质决定：铀是亲氧元素，铀与氧可以形成稳定的化合物；自然界中最常见的四价和六价铀，参与了地球化学作用的氧化还原过程，可以形成种类繁多的铀矿物；

铀是两性元素，它的氧化物与碱性氧化物作用生成铀酸盐，与酸作用生成铀酰盐；在结晶化学方面，四价铀和六价铀能形成多电荷大离子团，能与钍、稀土、钷、铈、钽、钼、钨、钨、钨等元素有密切的类质同象关系。根据以上四种性质，可以解释铀矿物在自然界的共生组合规律。

分类 铀矿物的分类方法很多，如按成因可分为原生矿物和次生矿物，按铀在矿物中的原子价可分为四价铀形成的矿物和六价铀形成的矿物，按铀矿物的化学成分可分为简单氧化物类、复杂氧化物类、氢氧化物类、铀云母类、硅酸盐类等。常见的铀矿物见表。

除铀矿物外，还有种类繁多的含铀矿物，中国已发现 70 余种。这些含铀矿物大多数不具有工业意义，仅具有地质和找矿意义，其中一部分具有综合利用价值。（参见彩图插页第 25 页）

常见的铀矿物

分类	矿物名	化学式	
简单氧化物类	晶质铀矿	$m(\text{U,Th})\text{O}_2 \cdot n\text{UO}_3$	
	沥青铀矿	$m\text{UO}_2 \cdot n\text{UO}_3$	
	钛铀矿	$(\text{U,Ca,Th,Y})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6$	
	铈铀钛铁矿	$(\text{Fe}^{2+},\text{La,Ce,U})_2(\text{Ti,Fe}^{3+})_2\text{O}_{12}$	
复杂氧化物类	铌钇矿	$(\text{Y,U,Fe})_2(\text{Nb,Ti,Fe})_2\text{O}_7$	
	黑稀金矿	$(\text{Y,U})(\text{Nb,Ti})_2\text{O}_6$	
	铀烧绿石	$(\text{Ca,Na,U})_2(\text{Nb,Ti})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$	
	铈铀烧绿石	$(\text{Ca,Na,Ce,U})_2(\text{Nb,Ti})_2\text{O}_6(\text{F,OH})$	
	铌钛铀石	$(\text{U,Ca})_2(\text{Nb,Ti})_2\text{O}_6(\text{OH})$	
	水铀矿	$\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
氢氧化物类	水斑铀矿	$\text{U}(\text{UO}_2)_5\text{O}_5(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
	橙水铅铀矿	$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_7\text{O}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	红铀矿	$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	钙铀云母	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \sim 10\text{H}_2\text{O}$	} 磷酸盐类
	铜铀云母	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
	铁铀云母	$\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \sim 12\text{H}_2\text{O}$	
	钡铀云母	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	氢铀云母	$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
铀云母类	铝铀云母	$\text{HAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	} 磷酸盐类
	翠砷铜铀矿	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	钙砷铀云母	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	} 钒酸盐类
	钾钒铀矿	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 1 \sim 3\text{H}_2\text{O}$	
	钒钙铀矿	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
硅酸盐类	铀石	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$	
	硅钙铀矿	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
	硅钙铀矿	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
	硅镁铀矿	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
	硅铜铀矿	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	

参考书目

王德荫、傅永全编：《铀矿物学》，原子能出版社，北京，1981。

魏思华编著：《中国铀矿物》，原子能出版社，北京，1979。

(董灵英)

铀同位素分离

(separation of uranium iso-topes) 由铀 235 含量较低的铀同位素混合物, 获得铀 235 含量较高的铀同位素混合物的同位素分离技术。铀同位素分离在核燃料循环中占极重要的地位。铀 235 含量大于天然含量的铀称为浓缩铀。浓缩铀可用作反应堆的燃料(含量在 3%左右), 还可用作核武器的装料(含量在 90%以上)和舰艇的核动力燃料(含量在 20%左右)。但是天然铀中主要含有铀 238(含量为 99.275%), 而铀 235 的含量仅为 0.720%。因此必须通过铀同位素的分离来提高铀同位素混合物中铀 235 的含量。

铀同位素分离的研究起始于第二次世界大战期间。1938 年 O. 哈恩等人发现铀核裂变释放出大量能量, 从此美国和德国为获得武器级浓缩铀都开展了分离铀同位素的研究工作。1942 年美国建造了电磁分离、气体扩散和热扩散三个铀同位素分离工厂, 并联合生产了战争期间所用的铀 235。现在分离铀同位素的方法主要有气体扩散法、离心法、喷嘴法、激光法、化学交换法、等离子体法等。具有工业价值的是气体扩散法和离心法, 激光法的工业应用已经取得重大进展。

同位素分离的效率用分离系数或浓缩系数来表示。设分离前后铀 235 的丰度分别为 C_F 和 C_P , 则分离系数 α 定义为 $\alpha = \frac{C_P}{1-C_P} / \frac{C_F}{1-C_F}$, 而浓缩系数

则定义为 $\beta = \alpha - 1$ 。同位素分离装置的能力用分离功率来量度。分离功率表示该装置单位时间所提供的分离功。分离功是一个分离装置对于它所处理的物质所做的“功”, 具有质量的量纲, 在数值上等于同位素混合物通过该装置所获得的价值增量, 可表示为:

$$\Delta U = PV(C_P) + WV(C_W) - FV(C_F)$$

式中 P、W、F 分别为精料、贫料、供料中的铀质量; C_P 、 C_W 、 C_F 和 $V(C_P)$ 、 $V(C_W)$ 、 $V(C_F)$ 分别为所需同位素的丰度及价值函数。

气体扩散法 使待分离的气体混合物流入装有扩散膜(分离膜)的装置来得到富集和贫化的两股流的同位素分离方法。基本原理是: 在分子间的相互碰撞忽略不计的情况下, 气体混合物中质量不同的气体分子(例如 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$) 的平均热运动速率与其质量二次方根成反比。当气体通过扩散膜时, 速率大的轻分子($^{235}\text{UF}_6$) 通过的几率比速率小的重分子($^{238}\text{UF}_6$) 的大。这样, 通过膜以后, 轻分子的含量就会提高, 从而达到同位素分离的目的。

对于六氟化铀气体, 气体扩散法的理想单级浓缩系数为 4.29×10^{-3} 。在实际扩散机中, 浓缩系数远不能达到理想值, 70 年代末 80 年代初, 最高水平可达 2×10^{-3} 。由于气体扩散法的一次分离系数很小, 在生产中需要把很多级按一定方式连接成级联。简单串联级联见图 1, 通过膜后的气体(精料)送入前一级, 未通过膜的气体(贫料)送入后一级, 铀 235 逐级加浓。级联还有并联、搭接等多种形式。要得到 90% 丰度的铀 235 同位素, 就需要 3000 ~ 4000 个扩散机组成的长达几千米的级联装置。

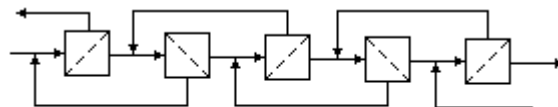


图 1 气体扩散法串联级联示意图

第二次世界大战结束后, 美国的实践证明, 气体扩散法能够用来大规模

生产铀 235。它是目前最成熟的大规模分离铀同位素的方法，是对各种新的浓缩方法的大规模商业应用的挑战，是比较各种方法的基本点。美国和法国大型气体扩散工厂的分离功率达 1 万吨/年以上，比能耗均在 2 400 千瓦·时/千克左右。气体扩散法的缺点是分离系数小，工厂规模大，耗电量惊人，成本很高。

离心法 利用在离心力的作用下，分子质量不同的流体的压强分布不同的原理分离同位素的方法。在巨大的离心力场作用下，输入离心机的六氟化铀气体中的轻分子 $^{238}\text{UF}_6$ 。在离心机转子中央部分加浓，而重分子 $^{235}\text{UF}_6$ 更多地趋于筒壁，造成铀同位素在径向的部分分离。

离心法的分离系数取决于两种同位素分子的质量差，而与同位素分子本身质量无关。这就使得分离重同位素并不比分离轻同位素困难，有利于铀同位素分离。另外，分离系数随着离心机转筒线速度的增加而迅速增加。实用工业离心机是高速逆流离心机（图 2），通过机械驱动、热驱动和供料驱动等方式，在转筒内部产生环流，使得在转子的轴向上形成丰度梯度，分离系数大大增加。

离心法的优点是单级浓缩系数大，是气体扩散法的 100 倍以上，浓缩到同样程度所需要的级数大大减少。另一优点是比能耗小，只有气体扩散法的十分之一左右。离心法的缺点是单机分离功率低，要形成一定的生产能力，需要的离心机数量很大，工业规模的离心工厂需要几万台甚至几十万台离心机。维持大量离心机长期正常运转的技术难度大。此外，由于材料限制，高速转子难以获得，技术要求高。

目前离心法是气体扩散法的最强的竞争者。西欧、美国和日本等国正在实施离心机发展计划。80 年代美国大型离心机已经达到建造商业工厂的阶段，单机分离功率达 200 ~ 600 千克/年；西欧和日本也已达到建造示范工厂的水平，单机分离功率为 3 ~ 30 千克/年。

喷嘴法 利用气体动力学原理分离同位素的方法。当气体同位素混合物高速通过装有喷嘴的弯曲轨道时，其轻组分在半径小的圆周上被浓缩，而重组分在半径大的圆周上被浓缩（图 3）。其分离效应主要是离心作用造成的，这种离心作用是由气流被适当形状的静壁偏转所引起的。工作气体是用氢气高度稀释的六氟化铀。

喷嘴法的单级分离系数介于气体扩散法和离心法之间，比能耗和比投资与气体扩散法相当或略大。1956 年联邦德国用喷嘴法分离了六氟化铀，80 年代与巴西联合投资准备筹建示范工厂。南非研制的涡流管法也是一种气体动力学方法。由于气体动力学法的比能耗和比投资都很高，已经成功应用扩散法的国家一般都不再研制气体动力学方法。

激光法 一种基于激光束对同位素原子或含同位素的化合物分子的选择性激发来分离同位素的方法。其原理是根据原子或分子在吸收光谱上的同位素效应，利用激光的高度单色性、很高的光强和波长连续可调的特性，用特定波长的激光选择性地激发同位素混合物中某一同位素，进而产生电离或离解，未被激发的同位素仍处于基态。由于受激同位素原子或分子在物理和化学性质上与基态原子或分子差别较大，采用适当的物理或化学方法，即可使它们分离，从而获得富集的同位素。

激光法的优点是：成本低，由于激光分离同位素具有高度的选择性，分离系数很高（浓缩铀同位素时分离系数高达 10，或者更高），因此可以减少级联装置，缩小工艺过程，厂房占地面积小，耗电量也大为减少，比能耗比离心法更小。充分利用贫化铀，激光法浓缩铀几乎可把铀 235 全部回收。因此可以充分利用扩散工厂或离心工厂留下的大量贫料（铀 235 丰度约为 0.2~0.3%），这就充分利用了铀资源。激光法的缺点是物理过程复杂，对工艺技术及材料设备要求高，选择性激发受到各种因素的影响，分离产额低。激光法是一种经济的生产铀 235 的新方法。美国用原子蒸气激光分离同位素已获得成功，并将作为 21 世纪的浓缩铀技术。世界各国也在竞相开展激光法分离铀同位素的研究工作。

化学交换法 利用不同化合物分子或离子间的同位素交换反应来分离同位素的方法。过去一般用来分离轻同位素，现在由于找到合适的载体，提高了分离系数，减少了理论塔板高度，用该法来分离铀同位素已获得成功。最高的分离系数达 1.0015，这是通过在树脂床上的四价铀和在水溶液中的六价铀的离子交换获得的。

化学交换法的比能耗比扩散法小得多，但比投资却相当高。该法没有放射性污染，便于生产低浓缩铀。在化学交换工厂中，工作物质的滞溜量（充料量）相当大，而且单级分离系数较小，这就使得工厂的平衡时间很长，是扩散工厂的 10~100 倍。

法国在化学交换法的研究中取得很好的进展，正在筹建一个分离功率约为 100 吨/年的示范工厂。

等离子体法 基于等离子体旋转和离子回旋共振两种原理来分离同位素的方法：使高温下产生的铀等离子体在电磁场中作高速旋转，在离心力场作用下，质量较大的铀同位素等离子体在径向方向上逐渐加浓。这种旋转等离子体装置好象是一种外壁不动的高速离心机，其分离系数比气体离心机高得多。选择电场的频率在所需要的同位素离子共振频率范围内，这样，所需要的同位素离子将在较大的回旋半径上循环，这就提供了所需要的同位素与其他同位素分离的可能性。等离子体法分离系数很高，比能耗很小，尚处在实验室阶段。

铀同位素分离与稳定同位素分离有着密切的关系，前者的许多方法是由后者发展起来的，其基本原理是相同的。（参见彩图插页第 30 页）

参考书目

S. Villani, ed., Uranium Enrichment, Topics in Applied Physics, Vol. 35, Springer-Verlag, Berlin, 1979. D.R. Olander, Technical Basis of the Gas Centrifuge, E.J. Henley, J. Lewins, ed., Advances in Nuclear Science and Technology, Vol. 6, Academic Press, New York, 1972.

（张作风）

游离基

(free radical) 见自由基。

有机波谱学

(spectroscopy in organic chemistry) 利用各种不同波长的电磁波, 如长的无线电波或短的 X 射线来测定有机物质结构的学科, 也就是将这些物理方法取得的有关物质内部的某些信息与化学结构联系起来, 从而得到有关分子内部的许多细致的情况, 如化学键的长短、原子在分子中的取向等; 也可用来观察反应进行的情况, 推断或验证反应机理和在混合物体系中测定某一个或几个组分的含量等。波谱解析必须与化学行为结合起来考虑, 并且最终以化学反应来证实, 二者的关系是相辅相成的。

20 世纪 60 年代以来, 波谱学发展很快。有机合成和天然有机化合物的研究, 都离不开波谱学这个有力工具。目前已经普遍应用的有红外光谱、紫外光谱、质谱法和核磁共振谱等。正在普及的有喇曼光谱、X 射线晶体衍射等。尚未普及但有很大希望要普遍采用的有微波谱、电子衍射和中子衍射、电子自旋共振谱等。近年来随着新技术的出现和仪器性能的不断改进, 傅里叶变换技术、超导磁铁和计算机自动处理系统等相继应用, 使我们有可能用更少的样品获得更多、更详尽的信息。

(华美)

有机催化化学

(catalysis in organic chemistry) 研究有机化学反应中催化效应的学科。有机化合物与无机化合物不同，大多数有机化合物分子中的原子是以共价键相结合的，反应速率低，在有机化学反应中常需加催化剂，以加速反应。

有机催化反应的主要类型有催化氧化，催化脱氢，催化裂化，催化氢化，催化脱水，催化水合、水解和醇解，催化聚合，催化卤化等。在以上这些反应中，催化剂往往是很简单的物质，最常用的是氢离子，其他还有路易斯酸，以及贵金属如铂、钯和镍等。天然催化剂包括各种生物催化剂、酵素或酶。有机体内的催化剂，绝大多数是一种高分子的蛋白质，叫作酶，属于生物催化化学的范畴。

有机催化化学的发展对整个合成有机化学工业以及树脂、塑料、化学纤维等合成材料的发展有密切的关系。

(华美)

有机分析

(organic analysis) 分析化学的一个分支, 即有机化合物的定性和定量分析。

简史 有机分析作为一门学科出现于 19 世纪初, 当时对有机化合物的结构和组成还了解得不多。后来, J.-L. 盖-吕萨克、J.J. 贝采利乌斯、J.von 李比希在 A.-L. 拉瓦锡的工作的基础上逐渐建立和完善了有机物中碳、氢元素的定量测定方法。J.-B.-A. 杜马建立了氮的测定方法。20 世纪初, F. 普雷格尔使元素分析和有机官能团的测定微量化, 只用毫克量样品就能得到准确的分析结果, 为天然有机化学(如植物成分、甾体激素)的研究提供了有力手段。新的化学分析方法和仪器分析方法的出现, 特别是 40 年代以来 A.W.K. 蒂塞利乌斯、A.J.P. 马丁、R.L.M. 辛格、R. 康斯登、A.H. 戈登、A.T. 詹姆斯、E. 施塔尔相继发明和发展了电泳法和各种色谱法, 可以分离和分析微克量的样品。许多分析仪器, 如紫外分光光度计、红外分光光度计、核磁共振谱仪、质谱计、极谱仪等的发展, 都可以用微量样品获得各种分子的定性或定量的信息, 使过去无法进行的研究得以突破。

目前化学的发展非常迅速, 已知的化合物已达 600 万种, 而且每天仍以上千个新化合物的速度在增长, 其中绝大部分为有机化合物, 它们涉及国计民生的各个方面, 如石油产品、化工原料、塑料、树脂、炸药、农药、洗涤剂、染料、纺织品等等, 必须大力发展有机分析才能解决有关的基础理论和生产实际的问题。现在有机分析正向着灵敏、准确、特异、微量化、自动化方向发展。

定性分析 用于鉴别未知物, 它又分为两类: 一类实为已知物质; 另一类则为过去从未报道过的全新的化合物。对于已知的未知物, 可以通过一些特殊反应(如颜色反应、沉淀反应)检查某些官能团或某种化合物是否存在, 也可用溶解度分组法对样品进行系统鉴定, 再根据各种物理、化学常数(如熔点、沸点、旋光度、元素分析和制备衍生物等方法)确证该未知物。化学方法需要的样品量较大, 时间也较长。50 年代以来, 仪器分析得到广泛应用, 根据未知物在这些仪器上给出的特征谱图进行鉴定。紫外光谱给出电子跃迁吸收谱图, 一般为双键等生色团的信息。红外光谱给出分子振动和转动吸收光谱, 有各种官能团和分子特征性的吸收。核磁共振谱最常用的是质子和 ^{13}C 谱图, 可以得到分子内这些原子所处环境和相互关系的信息。质谱法可给出有关分子量、官能团和分子断裂产生的碎片以及它们之间的关系的资料。最方便的定性分析的方法是与已知物的标准谱图对照, 如果谱图完全相同, 即可肯定为同一物质。鉴定已知化合物的另一种手段是用各种色谱方法, 根据样品的保留时间或保留值, 与在相同条件下标准物质的数值相比, 即可确定其同一性。对于全新的未知物, 文献中没有任何资料可以对照, 就需要进行结构分析。早期的结构分析是先进行元素分析, 求出经验式, 再用各种化学反应使之降解或转变为其他产物, 对它们进行鉴定后, 由此反推而得出原始化合物的结构, 需要的样品量大, 时间长。近年来, 应用仪器分析法, 由各种谱图获得有关分子量、官能团、分子内部结构关系等信息, 再结合一些化学反应, 可在较短时间内用较少量样品进行结构分析。单晶 X 射线衍射法也是测定化学结构较好的方法, 可从衍射图确定化合物中原子的排列情况, 并通过计算机处理较快地得到结果。

定量分析 包括有机元素定量分析和有机官能团定量分析,前者指测定化合物中各元素的含量,由此求出各元素的组成比例和经验式,进一步求出化合物的纯度和含量。有机官能团定量分析利用化学反应或仪器分析法测出某一特定基团在样品中的百分率,可以得到有关结构的信息,也可根据官能团在化合物中所占的比例换算出化合物的含量。有机化合物的定量分析实际上就是对其中的官能团的测定,如酮和醛中的羰基,酸中的羧基,醇中的羟基等,许多官能团的定量测定方法是由定性鉴别反应发展而来的。有机元素定量分析所用的方法除经典的重量分析、容量分析和比色法外,也广泛应用各种光化学分析法(如折光法、紫外-可见分光光度法、荧光分析法)、电化学分析法(例如电位分析法、库仑分析法、极谱法和伏安法),其中库仑分析法可在电极上产生与样品反应的某些化合物,并易于自动化;极谱法和伏安法则适用于含有可在电极上进行氧化还原反应的基团的有机化合物。此外还有红外光谱和核磁共振谱法,这两种方法都可选择某个特征性基团,根据其峰值大小与标准样品比较,进行定量测定。有时用一般方法不能测定的化合物,常可选出某一官能团用此两种方法测定。质谱法在测定一些石油馏分的烃类组分方面时常应用。

由于有机定量主要靠官能团的测定,而有机物的同系物很多,含有同一官能团的化合物都有类似的反应,所以会发生干扰,因此,分离手段在有机分析中占有很重要的地位。过去常使用结晶、蒸馏、升华、渗析、溶剂萃取等方法,现在这些方法虽仍在发挥作用,但 50 年代以来出现的气相色谱法和薄层层析,70 年代发展的高效液相色谱法,可以迅速而有效地分离和测定许多复杂的混合物。色谱法本身是一种分离方法,但可与多种检测器连接,给出定量结果,样品量可少到毫克或微克,所以被广泛采用。色谱仪与其他仪器(如质谱仪、傅里叶红外光谱仪)的联用,发挥了色谱法的高效分离和质谱、红外光谱定性鉴别有机化合物的特长。

(周同惠)

有机氟化合物

(organic fluorine compounds) 有机化合物分子中与碳原子连接的氢被氟取代的一类化合物。分子中全部碳-氢键都转化为碳-氟键的化合物称全氟有机化合物，部分取代的称单氟或多氟有机化合物。由于氟是电负性最大的元素，多氟有机化合物具有化学稳定性、表面活性（见表面活性剂）和优良的耐高温性能等特点。

简史 有机氟化合物的研究始于 19 世纪末。1930 年制成二氟二氯甲烷（氟利昂-12），并作为优良的制冷剂应用于冷凉工业。随后合成了聚四氟乙烯等含氟高分子，它们具有优异的耐化学腐蚀、耐高温性能、电性能和表面性能，为重要的材料。20 世纪 50 年代，含氟甾体激素（见性激素）的合成和应用用于医药，开拓了含氟材料的多种特殊用途。

命名 有机氟化合物的命名法 见表。

氟利昂的命名法 于“氟利昂”之后加一数字，以表示化合物的组成，规定如下：右起第一位（个位）数为氟原子的数目，第二位（十位）数减一为氢原子的数目，第三位（百位）数加一为碳原子的数目，如化合物只含一个碳原子，则只有两位数字。分子中应有的其余原子则均为氯，如化合物含溴，则在上述数字之后加上“B”字和一个数目，表示溴原子的数目，如为环状化合物则于数字之前加一“C”字。例如氟利昂-11 为 CFCl_3 ，氟利昂-22 为 CHF_2Cl ，三氟溴甲烷为氟利昂-13B1，全氟环丁烷为氟里昂 C-318 等。由于“氟里昂”为美国杜邦公司的商品名，在学术文献中曾倡议改用“氟碳”字首的表示法，例如三氟三氯乙烷称为氟碳-113 等。

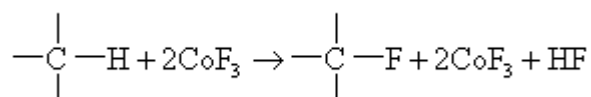
有机化合物的氟化 选择性氟化 将卤代烷或磺酸酯转化为氟代烷，可用碱金属的氟化物或铈、汞、银的氟化物等作试剂，反应一般在无水极性介质中进行；也可用五氟化铈等作催化剂，在无水氟化氢中进行氟化。

四氟化硫可作为将羟基、羰基和羧基分别转化为一氟代烷基、二氟次甲基和三氟甲基的专一性试剂，必要时可添加氟化氢、三氟化硼等催化剂。过氧酰氟则可将有机化合物中的活性氢转化为氟，例如：

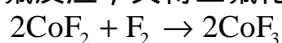


全氟化元素氟可将有机化合物中的多重键用氟饱和并将碳-氢键全部转化为碳-氟键。由于反应大量放热，常伴随各种断键和一些偶合、聚合反应，产物极为复杂。

高价金属氟化物的氟化法是间接利用元素氟进行氟化，例如，三氟化钴为较元素氟温和的氟化剂：



反应副产物二氟化钴与元素氟反应，又得三氟化钴：



应用此法可从萘和四氢萘的混合物制取全氟萘烷。其他类似的氟化剂为二氟化银、三氟化锰等。氟化氙和元素氟与石墨的嵌入物也是较元素氟缓和的氟化剂。

电化氟化 将有机化合物溶于无水氟化氢中，必要时添加少量导体，

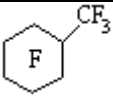
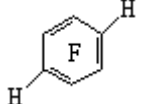
于低电压下进行电化反应，则在阴极放出氢，化合物中的碳-氢键在阳极转化为碳-氟键，多重键被氟饱和，并发生一些降解反应。这是制备全氟有机化合物的最好方法之一。

类别 含氟烷烃以氟利昂为代表。氟利昂主要是氟化的甲烷和乙烷，也可以含氯或溴。这类化合物多数为气体或低沸点液体，不燃，化学稳定，而且耐热、低毒；主要用作制冷剂、喷雾剂等，最常用的是氟利昂-11 和氟利昂-12。

这类化合物也是重要的含氟化工原料或溶剂。如二氟氯甲烷用于合成四氟乙烯；1, 1, 2-三氟三氯乙烷用于合成三氟氯乙烯，也是优良的溶剂；氟利昂-13B1 可作为灭火剂。

含氟碘代烷如三氟碘甲烷等，为重要的合成中间体。此外，一些低分子含氟烷烃和含氟醚具有麻醉作用，并不燃、低毒的优点，可用作吸入麻醉剂，例如 1, 1, 1-三氟-2-氯-2-溴乙烷（俗称“氟烷”）已广泛应用于临床。

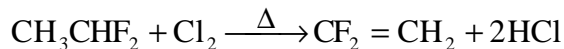
常用多氟有机化合物的命名法

化合物	IUPAC*命名法	美国《化学文摘》命名法	“全氟”命名法	“H”系统法	F-系统法
CH_2FCF_3	1,1,1,2-四氟乙烷	1,1,1,2-四氟乙烷		1Hm1H 四氟乙烷	
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$	五氟丙酸	五氟丙酸	全氟丙酸		F-丙酸
$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{O}$	五氟乙氧基五氟乙烷	双(五氟乙)醚	全氟乙醚		F-乙醚
	(三氟甲基)十一氟环己烷	十一氟(三氟甲基)环己烷	全氟(甲基环己烷)		F-甲基环己烷
	1,2,4,5-四氟苯	1,2,4,5-四氟苯		1H,4H 四氟苯	

* 国际纯粹与应用化学联合会。

含氟烯烃 以四氟乙烯、偏氟乙烯和三氟氯乙烯等为代表。四氟乙烯为最主要的含氟单体，可以用自由基型引发剂引发聚合（见自由基聚合）成聚四氟乙烯，或与其他单体共聚合成多种含氟高分子。

偏氟乙烯为无色低毒气体，工业上由偏二氟乙烷氯化裂解制得：



偏氟乙烯在空气中的浓度在 5.8 ~ 20.3% 之间时，遇火可爆炸。偏氟乙烯主要用于自由基引发共聚合，以制取含氟弹性体（见含氟高分子）。

偏氟乙烯与亲电试剂的反应按下式进行：



自由基引发的加成反应则主要生成 $\text{CH}_2\text{XCF}_2\text{H}$ 。

三氟氯乙烯主要作为单体，用于合成均聚物或共聚物（见聚三氟氯乙烯）。

含氟芳烃 苯分子中的氢，可以通过间接的方法部分或全部用氟取代。氟苯为含氟芳烃的代表。多氟苯或全氟苯易与亲核试剂发生取代反应，但较难发生亲电取代反应。

含氟羧酸 含氟羧酸可以进行一般羧酸的各种转化，例如还原为醛、伯醇，生成酰卤、酸酐、酯、盐、酰胺等。全氟羧酸为强有机酸，长链的全氟羧酸及其盐类均为优良的表面活性剂。

应用 很多有机氟化合物有重要用途。例如，全氟环丁烷可作为食品的发泡剂；全氟三丁胺乳剂可替换大白鼠的全部血液而使动物仍能正常存活；全氟萘烷和全氟三丙胺的混合乳剂作为氟碳代血液，已成功地应用于临床；又如聚四氟乙烯可制作人造关节的部件，长期用于人体中。

（黄维垣）

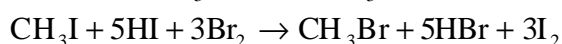
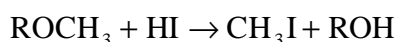
有机官能团定量分析

(quantitative analysis of organic functional groups) 有机官能团指有机化合物中具有—定结构特征的、能反映该化合物某些物理或化学特性的原子团。有机官能团定量分析分为化学法和仪器法。

化学法 是利用官能团的特征化学反应,通过测量试剂的消耗量或反应产物之一的生成量来进行的。测量的物质包括酸、碱、氧化剂、还原剂、水分、沉淀物、气体或有色物质等。常用的方法分为六类:

酸碱中和法 有机酸或碱可直接用标准碱或酸溶液滴定(见酸碱滴定法)。由于有机物在水中溶解度小,且酸碱性较弱,滴定一般在非水介质中进行(见非水滴定)。例如,测定有机弱碱时,在冰醋酸中以高氯酸溶液滴定,用指示剂(如甲基紫)或电位法指示终点;测定有机弱酸时,在正丁胺、乙二胺或苯-甲醇中以甲醇钠溶液滴定,用指示剂(如偶氮紫)或电位法指示终点。用酸碱滴定法测定官能团操作简便易行,因此应用较广。有些不能直接滴定的官能团,可借助化学反应,滴定消耗或生成的酸或碱来间接测定。

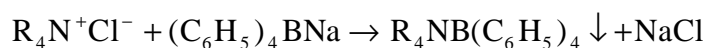
氧化还原法 用得最多的是碘量法,其优点是终点敏锐,具有化学倍增效应(见倍增反应),因此精确度较高,并且适于微量分析。例如,测定甲氧基时可利用下列反应:



式中R为烷基。可见1当量甲氧基相当6当量碘。由于碘量法有这些优点,除了一些直接可氧化或还原的官能团能采用此法外,也可借助某些取代反应、卤素加成反应或置换反应,用碘量法间接测定有机官能团。常用的还原滴定法是亚钛盐滴定法,如用亚钛盐溶液滴定硝基、亚硝基等。

滴定测水法 可以借助测量某些官能团在化学反应中所消耗或产生的水分来测定这些官能团。测定溶液中水分的方法是卡尔·费歇尔滴定。滴定测水法分析有机官能团时,在某些情况下有些特殊优点。例如,用此法经水解反应测酸酐时,可在有游离酸、无机酸、缓冲盐或酯类共存时测定;又如,腈化物一般不易借助通常的皂化法测定,但是在三氟化硼催化下很容易水解,滴定反应后残余的水量,即可测知氰基含量。

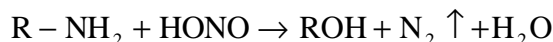
形成沉淀法 有机物与某些沉淀剂在一定条件下反应,形成难溶产物,可以利用这些沉淀剂来确定有机官能团。例如,在水溶液中用四苯硼化钠 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ 沉淀季铵盐:



利用沉淀反应测定有机官能团时,常用重量分析和沉淀滴定法。在重量分析中,过滤收集沉淀,经干燥后称量。例如,上述的季铵盐沉淀可在105干燥后称量,从而计算出季铵盐含量。又如,在甲醇溶液中制备2,4-二硝基苯胺沉淀,洗涤后在75干燥称量,从而可测出羰基含量。在沉淀滴定法中,用沉淀剂配成标准溶液,直接滴定样品,以电位法、电流法或电导法确定终点。例如,某些植物碱盐类可以在水溶液中直接用四苯硼化钠的溶液进行电位滴定(见电位滴定法)。

气体测量法 一些有机官能团,可以借助测量化学反应中产生或消耗的气体来测定。气体的测量可以采用恒压下测量物体体积的变化或恒容下测量气

体压力的变化。例如，脂肪伯氨基与亚硝酸作用析出氮气，将氮气用二氧化碳作载气送入盛有浓氢氧化钾溶液的量氮计中，二氧化碳被吸收而氮气则收集于量气管中，由它的体积即可算出试样中伯氨基含量：



这就是范斯莱克法测定 -氨基酸的原理。不饱和键可借助催化氢化反应中氢的消耗量测定。

比色法 灵敏度和专一性都较高，适于痕量分析。例如，用 2,6-二氯苯醌氯亚胺与酚反应显色，可测定 0.01ppm 含量的酚；又如用变色酸以比色法测定甲醛，其他醛、酮无干扰。有机官能团的显色反应包括：形成含发色团产物的缩合反应，例如引入偶氮基的偶联反应、引入多硝基苯环的反应、引入醌式结构反应等；形成有色产物的氧化还原反应，例如无色四唑盐与还原性有机官能团反应，转化为有色甲；与金属离子形成有色络合物的反应，例如酯基转化为羟肟酸后，遇 Fe^{3+} 形成红色络合物，可借此用比色法测定酯基（见比色法）。

仪器法 紫外-可见分光光度法 凡分子中含有共轭不饱和键或芳环的有机化合物，在紫外区（200 ~ 400 纳米）均有特征吸收。在此波长下，按照朗伯-比尔定律，样品溶液的吸收强度与其浓度成正比，即 $A = \epsilon bc$ ，式中 A 为吸光度； ϵ 为摩尔吸光系数； b 为吸收层厚度； c 为溶液浓度，据此可进行定量测定。将基准物质配成一系列不同浓度的溶液，分别测出其吸光度，绘制吸光度-浓度工作曲线，即可对照分析未知样品。为了克服共存杂质的干扰，可采用双波长分光光度计。溶液在两个波长下吸光度的差值 ΔA 与其浓度成正比，若选择两个波长，使杂质的 ΔA 为零，样品的 ΔA 有相当大的数值，绘制吸光度差值-浓度工作曲线进行定量分析，即可消除杂质干扰。若以波长为 λ_1 和 λ_2 （ $\lambda_2 - \lambda_1 = 1 \sim 2$ 纳米）同时进行扫描，即得到一级导数光谱，即吸收对波长变化率的曲线（ $dA/d\lambda$ - 曲线）。 $dA/d\lambda$ 与溶液浓度成正比，所以可以借导数光谱进行定量分析。其优点在于能使与样品吸收峰相重叠的杂质峰得以分开，避免干扰；宽平的吸收峰在导数光谱中为陡窄的吸收峰，便于精确定位。例如用导数光谱法测定废水中的苯酚时，混浊废水的背景吸收可以消除（见紫外-可见分光光度法）。

红外光谱法 有机官能团都有特征的红外吸收，例如酮基的特征吸收在 $1725 \sim 1700$ 厘米⁻¹，甲基的在 $1385 \sim 1370$ 厘米⁻¹。在特征吸收处，按照朗伯-比尔定律可以对该官能团进行红外光谱测定。为了扫除背景吸收， A 的测量一般采用基线法，以与吸收峰肩相切的线为基线，峰顶至基线的距离为 A 值。测量红外光谱时常用油糊法或溴化钾压片法。为了克服每次样品厚度难以精确测量的困难，往往采用内标法，即在样品中混入一定量的内标物，由下列关系可以求出样品浓度：

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\epsilon_1 c_1}{\epsilon_2 c_2}$$

式中 A_1 、 A_2 、 ϵ_1 、 ϵ_2 、 c_1 、 c_2 分别为内标物和样品的吸光度、摩尔吸光系数、溶液浓度。利用这个方法可测得二元共聚物各组分的相对含量。分析复杂混合物时可采用傅里叶变换红外光谱法（FTIR）与色谱法联用技术。FTIR 的基本原理是采用干涉仪获得红外吸收干涉图，经傅里叶变换和电子计算机运算变为常见的光谱图。其特点是灵敏度和扫描速度高，一般几十微克样品

在 1 秒钟内即可测得清晰的光谱图，因此可以与色谱法联用。气相色谱法与傅里叶变换红外光谱联用 (GC/FTIR) 已趋成熟，接口是采用与色谱柱相匹配的内壁镀金的玻璃“光管”。来自干涉仪的红外光束在光管入口处聚焦后沿管壁多次反射，到达高灵敏的汞镉碲检测器上进行测量记录。高效液相色谱法与傅里叶变换红外光谱联用一直引人注意，已用吸光度相减技术或漫反射技术来消除淋洗液的干扰。

核磁共振谱法 通常用于有机官能团定量分析的是质子磁共振谱 (见核磁共振谱)。谱图上化学位移值和偶合常数值是定性指标，而吸收峰面积是定量指标。它直接反映了该类质子的多少，与样品浓度也成正比。吸收峰曲线下的面积由积分仪测量记录，测量结果的精确度一般达 1~2%。定量分析时除采用工作曲线法以外，还可采用内标法。因为同一类自旋核 (如 ^1H) 给出的核磁共振谱吸收峰面积只与产生核磁共振信号的核数目有关，而与它在分子中所处的化学环境无关，所以事实上标准参考样品并不要求与待测组分为同一种物质，例如测甲基时，在样品中加入一定量的三硝基苯作内标，按下式即可算出甲基含量：

$$\text{CH}_3\% = \frac{A_x}{W \times A_s} \times 100\%$$

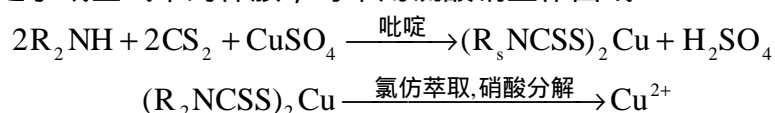
式中 A_x 和 A_s 分别表示甲基吸收峰和三硝基苯吸收峰面积； W 为样品重量。在混合物样品中，若各组分的特征吸收峰不互相重叠，则可以事先不经过分离，直接由一张核磁共振谱图同时测定各组分含量。相重叠的峰有时可借助位移试剂将其分开，以便于定量测定。在碳谱中，为了使图谱简单和测试灵敏度高，一般在碳谱扫描过程中，同时用一个强的去偶射频在全部质子共振频率区进行照射，使得 ^1H 对 ^{13}C 的偶合全部去掉，得到质子宽谱带去偶图谱，各碳峰均为极窄的单线，有利于定量测定。碳 ^{13}C 磁共振的灵敏度只有质子磁共振的六千分之一。采用傅里叶转换核磁共振谱仪，可以克服碳谱低灵敏度的困难。此外，在去偶的同时发生奥氏核效应，使得各碳峰的积分值和碳的数目不成比例。为了在定量分析时消除奥氏核效应的影响，曾探索采用门控去偶技术或加入顺磁性试剂的方法。

质谱法 目前较常用的是积分离子流法，即采用待测样品的纯样，在离子源蒸发过程中，针对质谱图中某一特征离子，按一定时间间隔反复扫描此离子流，积分记录各次扫描峰面积。以峰面积对样品量绘制工作曲线。在同样条件下测绘未知样品的质谱，根据工作曲线可测得试样量。若试样中共存的杂质不干扰此特征峰，则事先不必分离，可直接进样测定。若在样品中加入一定量的内标，以待测试样和内标的峰面积比值对样品量绘制工作曲线进行定量测定，则精确度更高一些，分析 $10^{-5} \sim 10^{-12}$ 克试样的定量误差一般在 $\pm 10\%$ 以内。分析复杂混合物可采用气相色谱与质谱联用技术或高效液相色谱与质谱联用技术。用常规色谱-质谱联用技术测定有机混合物时，采用总离子流检测法。但是较晚期发展起来的质量碎片谱法的灵敏度和专一性更高，改变加速电位以选择收集某个质量的离子进行检测的方法为单离子检测法；改变加速电位使在一特定质量数区域内几个所选择的离子相继在收集器上被检测下来的方法为多离子检测法。采用质量碎片谱法可以使在色谱上未能分开的组分能经质谱分离测定。

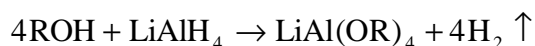
电化学分析法 极谱法和伏安法、安培滴定法、电位分析法、电导分析法和库仑滴定法已广泛采用，有的已成为常规分析手段。离子选择性电极有

较高的专一性和灵敏度，操作较简单，便于环境保护监测和临床化验用。例如，一种键合型的醇-氧化酶电极可以测出血液中 0.1 毫克的乙醇。

原子吸收光谱法 使有机试样经官能团特征化学反应生成含金属原子的沉淀产物或络合物，将后者自反应系统中借助过滤或萃取分离出来后，用原子吸收光谱仪（见原子吸收光谱法）测定，然后计算该有机物的含量。这个方法既适于微量分析也可用于痕量分析。其优点是可采用待测金属元素的通用工作曲线，这对于缺乏待测有机物标样的分析工作特别有利。例如利用下列反应测定水或空气中的仲胺，可采用硫酸铜工作曲线：



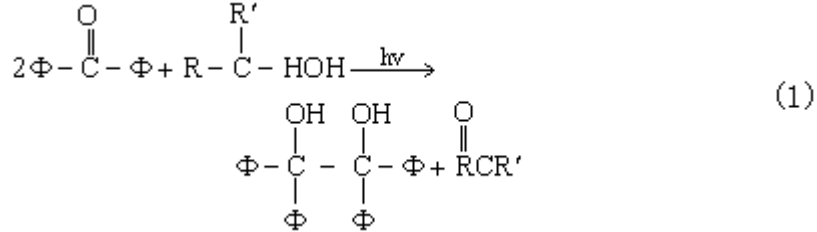
色谱法 气相色谱或高效液相色谱的应用也非常广泛。用反相气相色谱法进行有机官能团定量分析，特别适合分析高聚物中的痕量官能团。原理是在与色谱仪在线联用的微型反应器中进行官能团特征化学反应，使产生的气体产物导入色谱仪进行测定，从而可计算该官能团含量。例如氢化铝锂与羟基物反应生成氢气，利用此反应可借助气相色谱法测定聚环氧乙烷键中的末端羟基：



（陈耀祖）

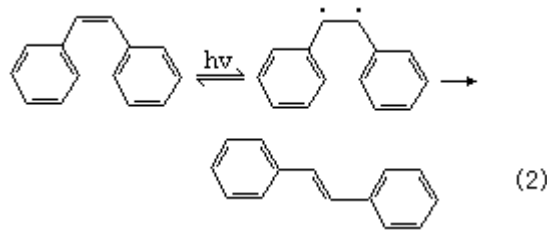
有机光化学

(organic photochemistry) 普通有机化学反应(加热供给活化能)所不能进行的特殊类型变化,有时可借光化学方法来实现。光活化的反应物分子常为双自由基。现列举若干反应类型。 原子位移反应:



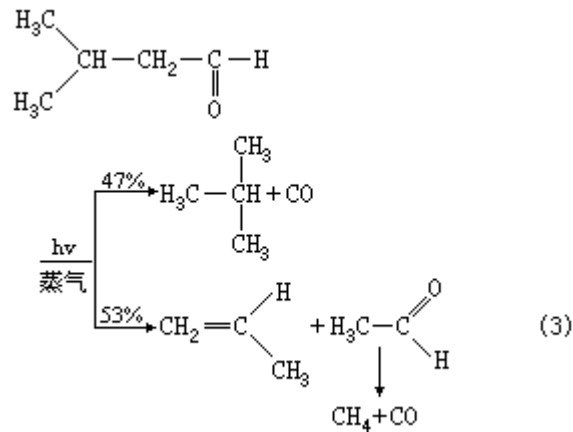
式中 Φ 为 H、烯丙基或芳基; R、R' 为不同的烷基。

重排反应:

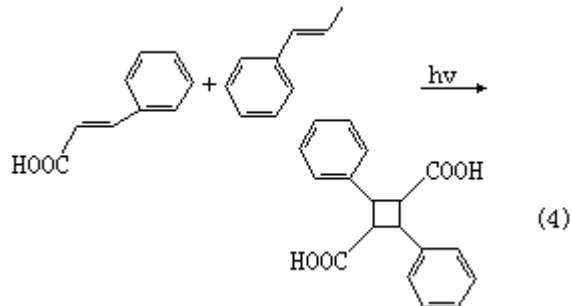


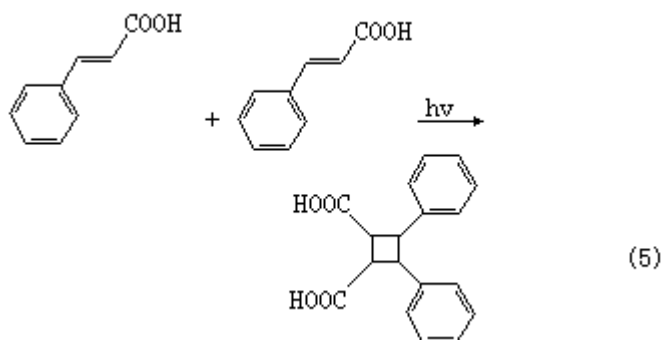
1, 2-二苯乙烯的分解反应:

*激发态允许端基自由旋转,结果产生了顺-反异构化。



加成反应





固态的反式肉桂酸在晶格内有稳定取向，若相邻分子对有头-尾相应的构型，则光加成时产生 反-吐昔酸[反应(4)]；若有头-头相应的分子构型，则光加成时将产生 顺-吐昔酸[反应(5)]。

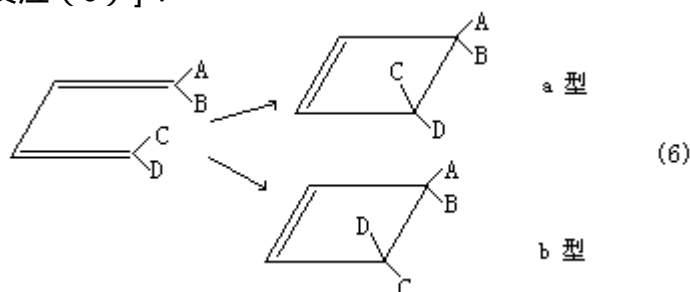
此外，还可在光引发下发生取代反应和链反应。上述六种类型均属直接光化学反应。有时也引入光敏剂以促进光反应的进行，称光敏反应。

1965年 R.B.伍德沃德和 R.霍夫曼发表分子轨道对称守恒原理：“只有分子轨道在反应物由过渡状态到产物永远保持对称性时，才有利于反应的发生”。按这个原理，链状共轭多烯类化合物进行电子环化反应时有下列关系：

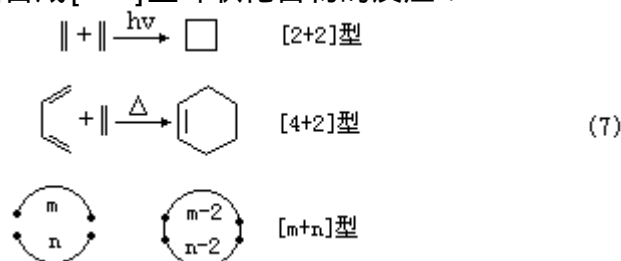
多烯类的	电子数	4q	4q	4q+2	4q
反应		热	光	热	光
型式		同向旋转	异向旋转	异向旋转	同向旋转

注：表中的 $q=1, 2, 3, \dots$ 。

以丁二烯类化合物为例，电子环化反应按同向旋转将合成 a 型，按异向旋转将合成 b 型[反应(6)]：



开环反应也按上述原理。对双分子的环加成反应，如含 m 个和 n 个电子的两个多烯类分子结合成 $[m+n]$ 型环状化合物的反应：



按分子轨道对称守恒原理推得如下关系：

$[m+n]$ 系统的	电子数	加热反应	照光反应	加成方式(主体选择性)
	$4q$	不易进行	可进行	s+s
	$4q+2$	可进行	不易进行	s+a 或 a+s

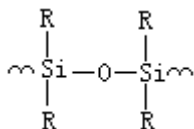
表中 s 表示环加成反应中化学键的成键和断键都是在同面完成的；a 表示另一种可能的过程，即成键和断键在反应系统之异面。分子轨道对称守恒原理在解释 键重排反应上也相当成功。

羰基化合物 n, π^* 态的 键断裂是一类常见的有机光化学反应。例如这种断裂一般在激发态羰基相邻的 碳上发生，称诺里什 I 型反应；另一种是经由光激发使 碳上的氢转位后所造成的断裂，称诺里什 II 型反应。羰基化合物在光照下可与烯类化合物生成环氧丙烷，这是羰基 $^3n, \pi^*$ 激发态所引起的佩特诺-比希反应。

(李铁津)

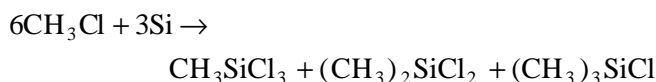
有机硅高分子

(organosilicon polymers) 主链含有硅原子的高分子化合物。目前最主要的有机硅高分子是聚硅氧烷(结构式如左),它的主链是硅氧交替结构,在硅原子上带有有机基团 R。这类高分子在工业上以中等规模生产,其主要品种为硅油、硅橡胶和硅树脂。其他如硅碳、硅氮等结构类型的高分子,还处在研究阶段。



简史 自 1824 年硅元素发现以来,有机硅化合物就一直引起化学家的研究兴趣。F.S.基平研究有机硅化物 40 余年,得到许多树脂状或焦油状化合物,这些化合物实际上都是有机硅高分子。由于当时基平的注意力集中在取得能蒸馏的液体和能结晶的固体那样的小分子化合物,这些树脂状的或焦油状的高分子化合物未受到重视。直到 1938 年,K.A.安德里昂诺夫发现有机硅高分子具有优良的介电性能和耐热性能,可在 150 长期使用,才引起人们的注意。后来又发现了用直接法合成有机硅单体。在第二次世界大战期间有机硅高分子才开始生产。

单体制备 把氯代烷和硅粉在铜的催化作用下进行高温反应,就得到各种单体的混合物。这个方法称为直接法。以氯甲烷为例,反应式如下:



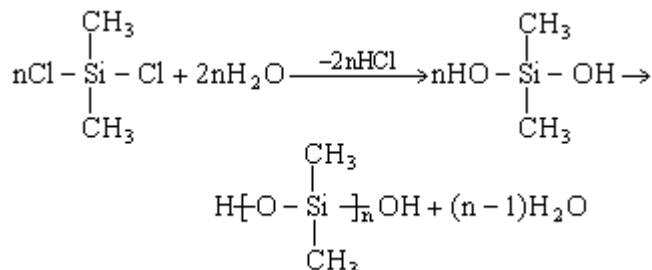
所得产物为甲基三氯硅烷(三官能单体,用 T 表示),二甲基二氯硅烷(双官能, D),三甲基氯硅烷(单官能, M)。

另一方法是以有机锂(钠)化物或有机镁化物(格利雅试剂)与四氯化硅反应,例如:

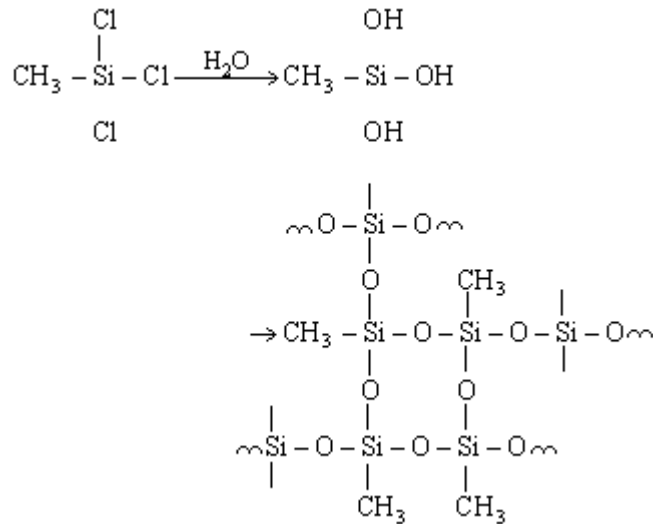


后面这个合成法,只在直接法不能应用时,例如 R 是长链或有取代基时才采用。

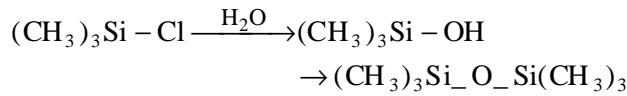
缩聚反应 氯硅烷遇水,先水解为硅醇,随即缩合聚合成聚硅氧烷,例如:



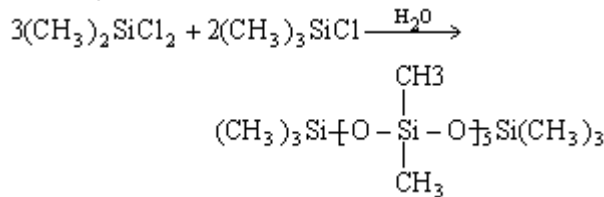
三官能的甲基三氯硅烷,经水解缩聚成为体型交联结构的高分子:



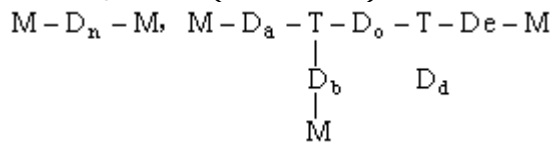
单官能的三甲基氯硅烷水解缩合，只能得到小分子，如单官能的三甲基氯硅烷水解缩合，只能得到小分子，如六甲基二硅氧烷：



还可以把两种单体以适当比例混合后，进行共水解缩聚，就可得到不同链长或不同交联度的高分子，例如：



产品和应用 硅油 用 M 与 D (有时也可加少量的 T) 以适当比例进行共水解缩聚，可以得到不同链长 (或支化度) 的液体有机硅高分子，例如：



由于链长的不同或支化度的不同，可有不同的粘度和热稳定性，可用于润滑油、润滑脂、扩散泵油、加热介质等。可长期耐 150~160℃，短期耐 180~200℃ 高温。硅油还可用作脱模剂。

硅橡胶 M—D_n—M 中的 n 很大时，即形成弹性体硅橡胶。可用过氧化苯甲酰引发以进行“硫化”，就成为硅橡皮。这类硅橡皮比一般橡皮耐热性好，也不容易老化，在国防工业、尖端技术方面有重要的用途。由于它不凝血，不致癌，不受体液侵蚀，还可用作血管、心瓣膜等仿生材料。硅橡胶的缺点是强度不高，特别是抗撕裂强度不高，永久压缩变形较大，尤其是耐油性不好。如果在侧链中代入氟原子或氰基而得到氟硅橡胶或氰硅橡胶，可以提高耐油性。

硅树脂用 T、M 和 D 的适当配比，可制得在溶剂中能溶解的硅树脂。有些树脂，在除去溶剂后自行交联固化；有些则须提高温度才能交联。硅树脂可用作防水涂层 (用于建筑、塑像、文物等)、防酸碱涂层和绝缘漆，用作漆包线漆时，能耐 200℃ 高温，绝缘性能极好。用硅树脂溶液浸渍玻璃布，可制成耐高温增强塑料。硅树脂中加入发泡剂，可制成耐高温、抗水的硬泡

沫塑料。

在聚硅氧烷高分子中，取代基主要是甲基，为了利于交联，也可用少量乙烯基代替部分甲基。此外如果用 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ 代替部分甲基，可以提高耐油性。用苯基代替甲基，可以提高耐热性。有机硅高分子除聚硅氧烷类型外，还有硅苯硅氧型、硅碳硅氧型、硅氮硅氧型等，但这些高分子至今尚未投入工业生产。

(王葆仁)

有机硅化合物

(organosilicon compounds) 至少有一个有机基团通过 Si—C 键与硅原子直接相连而组成的分子, 如 CH_3SiH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ 等。严格地讲, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{H}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ 不属于有机硅化合物。重要的有机硅化合物有硅烷、硅氧烷和有机硅高分子。

第一个有机硅化合物——四乙基硅, 于 1863 年由四氯化硅与二乙基锌反应制得。1945 年用气相催化法合成有机硅氯化物成功, 奠定了有机硅化合物工业化的基础。

有机硅化合物单体能合成各种有机硅高分子, 这类聚合物耐高温和低温, 防水, 防潮, 对化学药品稳定, 并有优良的介电性能, 有重要用途。例如, 硅橡胶、硅树脂、硅油、硅漆等可用作高级润滑剂、高级绝缘材料、织物防水剂、脱膜剂、上光剂、消泡剂等。有些有机硅化合物还可作为有机合成试剂, 如硅氢化试剂等。

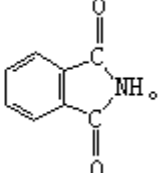
(刘爱国)

有机含氮化合物

(organonitrogen compounds) 分子中含有碳-氮键的有机化合物。有时,分子中含有C—O—N的化合物,如硝酸酯、亚硝酸酯等也归入此类。它们广泛存在于自然界,是一类非常重要的化合物。许多有机含氮化合物具有生物活性,如生物碱;有些是生命活动不可缺少的物质,如氨基酸等;不少药物、染料等也都是有机含氮化合物。有机含氮化合物可分为以下几类:

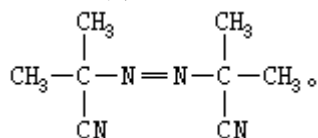
胺 通式 R_3N , 例如 $(CH_3CH_2)_3N$ 、 $C_6H_5NH_2$ 。

四级铵盐 通式 $R_4N^+X^-$, 例如 $[(n-C_4H_9)_4N]^+Br^-$ 、 $[C_6H_5CH_2N(CH_2H_3)_3]^+Cl^-$ 。

酰胺 通式 RNO_2 , 例如 CH_3CNH_2 、

硝基化合物 通式 RNO_2 , 例如 $C_6H_5NO_2$ 、 CH_3NO_2 。

偶氮化合物 通式 $RN=NR'$, 例如 $C_6H_5N=NC_6H_5$ 、

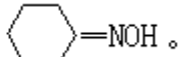


重氮化合物 通式 R_2CN_2 , 例如 CH_2N_2 、 CH_3CHN_2 、 $N_2CHCOC_2H_5$ 。

重氮盐 通式 $RN_2^+X^-$, 例如 $C_6H_5N_2^+Cl^-$ 。

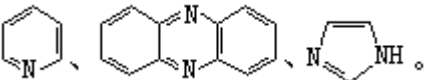
亚胺 通式 $R_2C=NR'$, 例如 $C_6H_5CH=NCH_3$ 。

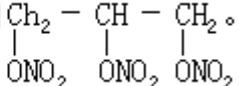
腈 通式 RCN , 例如 CH_3CN 、 $C_6H_5CH_2CN$ 。

肟 通式 $R_2C=NOH$ 、 $RCH=NOH$, 例如 $H_2C=NOH$ 、

脎 通式 $RCNH_2$, 例如 $CH_3CH_2CNH_2$ 。

胍 通 $RNHNH_2$, 例如 $C_6H_5NHNH_2$ 。

含氮杂环化合物 例如 

硝酸酯 通式 $RONO_2$, 例如 $CH_2-CH-CH_2$ 。


各类有机含氮化合物的化学性质各不相同,它们一般都具有碱性,并可还原成胺类化合物。同一个分子中有时会含有多种含氮基团,如对硝基苯胺、偶氮二异丁腈等。许多有机含氮化合物具有特殊气味,如吡啶、三乙胺等。它们中有许多属于致癌物质,例如芳香胺中的2-萘胺、联苯胺等,偶氮化合物中的邻氨基偶氮甲苯等偶氮染料,脂肪胺中的乙烯亚胺、吡咯烷、氮芥等,某些生物碱如长春碱等,以及大多数亚硝基胺和亚硝基酰胺。因此,接触这些化合物时应有必要的防护措施。

(吴世晖 许临晓 陶凤岗)

有机合成

(organic synthesis) 从较简单的化合物或元素经化学反应合成有机物的过程。有时也包括从复杂原料降解为较简单化合物的过程。有机合成与无机合成不同。由于有机化合物的各种特点,尤其是碳与碳原子之间以共价键相连,有机合成比较困难,常常要用加热、光照、加催化剂、加有机溶剂甚至加压等反应条件。

1828年F.维勒由无机物氰酸铵合成了动物代谢产物尿素,数年之后H.科尔贝又合成了乙酸,从此有机合成化学获得迅速发展。现在每天都有很多新化合物合成出来。我们日常的衣食住行都与合成的有机分子有联系。

有机合成大致分为两大范畴:基本有机合成,包括从煤炭、石油、水和空气等原材料合成重要化学工业原料,如纤维、塑料和橡胶的原料,溶剂,增塑剂,汽油等,其产量几乎接近于钢铁的数量级;精细有机合成,包括从较简单的原料合成较复杂的分子,如化学试剂、医药、农药、染料、香料和洗涤剂。

20世纪70年代以来,有机合成的新领域迅速发展,如一些有一定立体形象天然复杂分子的合成和一些新的理论,如反应机理、构象分析、光化学的应用等方面的理论,尤其是分子轨道对称守恒原理的提出,对有机合成起着极大的推动作用。

(华美)

有机化合物

(organic compound) 含碳元素的化合物，但一些简单的含碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、碳化物、氰化物等除外。除含碳元素外，绝大多数有机化合物分子中含有氢元素，有些还含氧、氮、卤素、硫和磷等元素。目前，已知的有机化合物近 600 万种。

早期已知的有机物都是从生物体内分离出来的，因此在那时，有机物指由动植物有机体内取得的物质。当时有些学者认为，有机物与无机物截然不同，有机物只有在生物的细胞中，受一种特殊力量（即所谓“生命力”）的作用才能产生出来，这种“生命力”学说赋予有机物以极其神秘的色彩。自 1828 年人工合成尿素后，有机合成得到了迅速发展，生命力学说逐渐失去影响，有机物和无机物之间的界线也随之消失。但是由于历史和习惯的原因，“有机”这个古老的名词仍旧沿用。

有机化合物对人类具有不可估量的重要意义，地球上所有的生命形式，主要是由有机物组成的，例如：脂肪、蛋白质、糖、血红素、叶绿素、酶、激素等。生物体内的新陈代谢和生物的遗传现象，都涉及到有机化合物的转变。此外，许多与人类生活有着密切关系的物质，例如石油、煤、棉花、合成纤维、橡胶、塑料、染料，以及天然和合成药物等，均属有机化合物。

（李庚鑫）

有机化合物的溶度分组

(classification of organic compounds by solubility) 根据有机化合物在水、乙醚、5%氢氧化钠溶液、5%碳酸氢钠溶液、5%盐酸、浓硫酸和85%磷酸七种溶剂中的溶解情况，可将它们分为九组（见下页表）。

有机化合物在七种溶剂中溶解时需要依靠溶质分子与溶剂分子之间的引力，这种引力可以属于物理的、化学的或介于二者之间的，因此溶解的过程有以下几种：

物理溶解 溶质与溶剂的分子之间依靠静电引力而溶解。通常，极性的溶质易溶在极性溶剂中，非极性溶质易溶在非极性溶剂中，即遵守有名的“相似相溶原则”。水是极性溶剂，乙醚是非极性溶剂，非极性的烃易溶于乙醚，不溶于水。如果在烃的分子中引入一个官能团，将使取代物的分子显出极性，因而增加在水中的溶解度。当官能团在分子中所占的比例适中时，此物在水和乙醚中都能溶解，就是 S_1 组化合物。官能团增多，极性加强，在水中的溶解度大而在乙醚中的溶解度小。当达到不溶于乙醚的程度时，就是 S_2 组化合物。

固体在惰性溶剂中的溶解度除了决定于溶剂的本性外，与固体内部的结晶引力也有关，它的大小也决定了熔点，因此，成分和结构相似的固体物在同一种溶剂中通常以熔点低的溶解度较大。两种熔化热接近的固体也以熔点较低的具有较大的溶解度。同样，两种熔点相近的固体以熔化热小的溶解度大。各种同质异晶物中也以熔点最低的一种的溶解度最大。支链及其位置或官能团的位置对水中的溶解度影响很大，支链多而官能团又靠近分子中部时，在水中的溶解度显著增大。分子量对溶解度的影响可以表现为：在同系物中，随着次甲基数目的增多，分子量增大，分子的性质趋向于与烃的相近，因此在水中的溶解度减小，在乙醚中的溶解度变大；分子中代入卤原子后，卤代物的分子量增大，在水中的溶解度减小，因此 S_1 组和 S_2 组化合物的卤代物常不属于这两组；有时代入卤素原子后能够改变分子的性质，这比由于分子量增大的影响要大得多，例如三氯乙酸的分子量虽然与壬酸相近，但由于氯原子的诱导效应使它在水中的溶解度很大，而壬酸却不溶于水。

物理-化学溶解 溶剂对溶质的引力已经超出物理的溶解，但它们之间没有明显的化学反应，这种引力的影响通常可表现在以下的几个方面：氢键的形成；螯形结构的形成；缔合作用；盐的形成。其中以氢键

有机化合物的溶度分组

组别	溶 度	化 合 物 类 型	附 注
S ₁	能溶于水和乙醚	分子量小的醇、酚、胺、醛、酮、缩醛、醚、酸、 酸酐、酯、酰胺和腈	本组的化合物通常只含有一个官能团，但也有一些含有两个官能团
S ₂	能溶于水，不溶于乙醚	二元醇、多元醇和氨基醇；多元酚；分子量小的羟 醛和羟酮；碳水化合物；分子量小的羧酸和氨基 酸；磺酸；有机盐	
A ₁	不溶于水，能溶于5%氢氧化钠溶液和 5%氢氧化钠溶液	有电负性官能团的酚；分子量较大的羧酸；氮原子 上有两个芳香基的氨基酸；分子量较大的磺酸和 亚磺酸；邻芳香酰磺酰亚胺	
A ₂	不溶于水和5%碳酸氢钠溶液，能溶于 5%氢氧化钠溶液	酚、烯醇、肟、酰亚胺；芳香磺酰胺和芳香磺酰伯 胺；伯硝基物和仲硝基物；硫酚	
A ₁ (B)	不溶于水，能溶于5%氢氧化钠溶液、 5%碳酸氢钠溶液和5%盐酸	氮原子上只有一个芳香基的氨基酸；芳香氨基酸； 氮原子上有一个烷基和一个芳香基的氨基酸	本组包括两性的化合物，它们的酸性比A ₂ (B)组化合物的强
A ₂ (B)	不溶于水和5%碳酸氢钠溶液，能溶于 5%氢氧化钠溶液和5%盐酸溶液	脂肪氨基酸；氨基酚；氨基芳香磺酰胺；氨基硫酚	本组包括两性的化合物，它们的酸性比A ₁ (B)组化合物的弱
B	不溶于水和5%氢氧化钠溶液，能溶于 5%盐酸	脂肪胺；氮原子上只有一个芳香基的胺；胍；不溶 于水和盐	
M	不溶于水、5%氢氧化钠溶液和5%盐 酸	有电负性取代基的芳香胺；氮原子上有两个或三个 芳基的胺；酰胺；硝酸酯、亚硝酸酯、异氰酸酯、 异硫氰酸酯、硫酸酯和磷酸酯；腈；叔硝基物； 亚硝酸基物、偶氮物、氧化偶氮物和氢化偶氮物； 胺；磺酰仲胺；硫醚；硫酰；砷；硫化物	本组包括不属于S ₁ 组或S ₂ 组的含氮、 硫或磷等元素的中性化合物
N ₁	不溶于水、5%氢氧化钠溶液和5%盐 酸，能溶于冷的浓硫酸和85%磷酸	少于9个碳原子的醇；醛；酮；酯和酸酐等；少于 7个碳原子的醚；某些缩醛；某些烯烃	本组化合物不含氮、硫或磷等元素苯 甲酸乙酯和丙二酸乙酯等不属于 本组，应属于N ₂ 组
N ₂	不溶于水、5%氢氧化钠溶液、5%盐 酸和85%磷酸，能溶于冷的浓硫酸	多于9个碳原子的醇；醛；酮；酯和酸酐等；多于 7个碳原子的醚；某些缩醛；多烷基苯；不饱和 烃	本组化合物不含氮、硫或磷等元素
I	不溶于水、5%氢氧化钠溶液、5%盐 酸、85%磷酸和冷的浓硫酸	烷烃和它们的卤代物；环烷烃和它们的卤代物；芳 香烃和它们的卤代物；二芳香醚	本组化合物不含氮、硫或磷等元素

最为重要。极性化合物在水中的溶解度的大小决定于分子中能够形成氢键的官能团的数目与烃基在分子中所占的比例。虽然通常极性越强的有机物在水中的溶解度越大，但有时也会被其他的因素所抵消，例如硝基苯的极性比苯酚大，但在水中的溶解度却比苯酚小，这是由于苯酚能与水形成氢键，它的影响大于极性所产生的效应。在苯酚的邻位引入羰基或硝基后，虽然增加了一个官能团，但羰基或硝基与羟基间通过氢键形成螯形结构，因而大大地削弱了与水分子形成氢键的能力，使它们在水中的溶解度减小。溶质的分子之间缔合后使有效的极性部分减少，在水中的溶解度也减小，在乙醚中的溶解度增大。醚与浓酸能形成不稳定的盐，用水稀释后又析出原来的醚；同理醛、酮和酯等中性含氧化物溶解在浓硫酸或 85% 磷酸中时，可能也形成了盐。

化学溶解 溶质与反应性溶剂起化学反应，称为化学溶解，分以下几种情况：

酸性有机化合物在 5% 氢氧化钠溶液或 5% 碳酸氢钠溶液中的溶解 酸性比碳酸强的有机化合物在这两种溶液中都能溶解，而酸性比碳酸弱的只能溶在 5% 氢氧化钠溶液中。

磺酸、亚磺酸和某些卤代羧酸是酸性很强的有机酸，一般的羧酸是弱酸，但还能溶在 5% 碳酸氢钠溶液中。酚类的酸性通常很弱，属 A_2 组，但在邻位或对位引入电负性基团后，能明显地增强酸性；当酸性超过碳酸后，就属 A_1 组化合物。同一个碳原子上连有两个羰基的化合物，可以形成烯醇式结构，具有与酚类相近的酸性。但有的烯醇化反应很慢，因而在 5% 氢氧化钠溶液中溶解也非常慢，以致看不出溶解的现象。伯硝基物和仲硝基物有很显著的酸性，它们能形成酸式的互变异构物。

碱性有机化合物在 5% 盐酸中的溶解 分子量较大的胺不溶于水，但能溶于 5% 盐酸中，用烃基或酰基取代氮原子上的氢原子后，通常根据取代基的电负性的大小按照以下的顺序使碱性增强：

烷基 < 芳香基 < 脂肪酰基 < 芳香酰基 < 磺酰基

烷基的效应与氢原子类似，因此 RNH_2 、 R_2NH 和 R_3N 的碱性与 NH_3 相近。芳香基的电负性远比脂肪基强，因此芳香胺的碱性要比脂肪胺弱得多。但苯环的邻位或对位引入电负性基团后，碱性减弱。胺的氮原子上连有两个或三个芳香基后，使碱性消失，成为中性化合物。一个脂肪酰基所产生的效应大约与三个芳香基相当，即脂肪酰胺也是中性化合物。芳香酰胺略有酸性，而芳香磺酰胺肯定已成为酸性化合物。

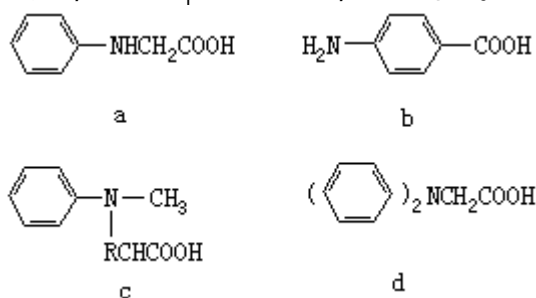
由两个脂肪酰基或芳香酰基所形成的酰亚胺都有酸性，以二元酸衍生的酰亚胺最常见。N-取代酰胺是酸性还是中性化合物，要根据取代基的电负性才能决定。例如，乙酰-对硝基苯胺属 A_2 组，而乙酰苯胺则是 M 组化合物。

空间效应对酸性和碱性的影响 在酚的羟基的邻位引入取代基后，由于空间效应，能使它在 5% 氢氧化钠溶液中的溶度显著地减小。如果取代基很大，就不溶解。2, 4, 6-三叔丁苯胺也有类似的现象，它的碱性非常弱，2, 6-二叔丁基吡啶的碱性比 2, 6-二甲基吡啶要弱得多。

空间效应对羧酸也有影响，有的能降低酸性，例如 2-甲基-2-二甲基-2-乙基-4-二甲基戊酸-1 的酸性大约只相当于乙酸的 1/25，主要是空间效应

的影响。另一方面，空间效应有时反而能增强酸性，如邻位取代苯甲酸的酸性通常比对位取代苯甲酸强，可能是取代基使羧基处于苯环的平面以外，因而羧酸的稳定性变差，倾向于离解为羧酸根离子。在取代酚中，3,5-二甲基-4-硝基苯酚的酸性比对硝基苯酚弱，可能是由于两个甲基对硝基起了空间阻碍作用。

两性化合物 分子中兼有酸性和碱性基团的是两性化合物。分子量小的氨基酸极性较强，属 S_2 组。不溶于水的两性化合物应该根据氨基的碱性强弱列入 $A_1(B)$ 或 $A_2(B)$ 组中。分子量较大的在氮原子上只连有烷基或氢原子的氨基酸属 $A_2(B)$ 组。此外，还有许多 $A_2(B)$ 组的有机物，例如不溶于水的氨基酚、氨基硫酚和氨基磺酰胺等，氨基的氮原子上取代芳基后，碱性变弱，酸性加强，例如图中 a、b、c 都是 $A_1(B)$ 组化合物。如果氨基上取代两个芳基，则碱性消失，变成 A_1 组化合物，如图中 d。



(余仲建)

有机化合物分类

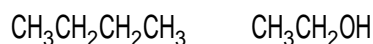
(classification of organic compounds) 19世纪40年代,在科学地阐明分子概念并较正确地写出分子式和1843年法国化学家C.-F.热拉尔提出同系列概念后,有机化合物的分类工作才开展起来。当时的分类系统是类型说,即把有机物按照无机物系统分为水型、氢型、氯化氢型和氨型:

水型	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	酒精
氢型	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array} \right\}$	氯化乙基(乙烷)
氯化氢型	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$	氯化乙基(氯乙烷)
氨型	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$	乙胺

类型说不能很好地包括多官能团有机化合物,即多官能团有机物可以同时属于两个或多个类型,造成了类型的不确定性。随着有机化合物的增多,类型说的弱点就越来越明显了。直到19世纪60年代,在建立有机化合物价键和结构理论后,才形成了合理的、系统的分类方法。有机化合物可按碳原子组成的骨架结构分类,也可按官能团分类。

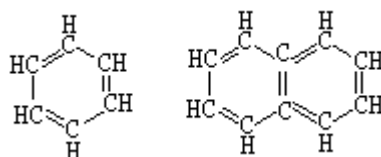
按照碳原子组成的骨架分类 根据碳骨架可将有机化合物分为三类:

无环化合物: 又称开链化合物。这类化合物分子中的碳原子连接成链,无环状结构,例如:

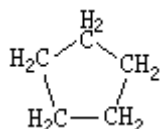


油脂含有这种开链结构,所以这类化合物又称脂肪族化合物。

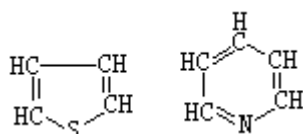
碳环化合物 化合物分子中含有完全由碳原子组成的一个或多个碳环。它又可分为芳香族化合物和脂环族化合物(或称脂环化合物)。芳香族化合物含有交替的单、双键环状结构(即苯环结构),例如:



脂环族化合物是不含有苯环结构的碳环化合物,例如:



杂环化合物 由碳原子和其他原子如氧、硫、氮等所组成的环状化合物,例如:



按照官能团分类 在母体分子中,一个或多个氢原子可以被其他原子或原子团取代,例如:

CHO — CH ₃	母体化合物
CH ₃ CH ₂ Cl	H 被 Cl 取代
CH ₃ CH ₂ OH	H 被 OH 取代

这些取代氢原子的原子或原子团叫作官能团。官能团是决定化合物典型性质的原子团，含有相同官能团的化合物的化学性质相似。因此，有机化合物还可以按照官能团分类（见表）。此外，具有碳-碳双键和碳-碳叁键的烃

一些常见的官能团及其所属化合物类别

化合物类别	官能团及其名称	举例
卤代烃	—X(Cl、Br) 卤素	CH ₃ CH ₂ Cl
醇和酚	—OH 羟基	C ₂ H ₅ OH、C ₆ H ₅ OH
醚	C—O—C 醚基	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
醛	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$ ，简写—CHO 醛基	CH ₃ —CHO
酮	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ ，简写—CO—酮(羰)基	CH ₃ —CO—CH ₃
羧酸	—COOH，简写—CO ₂ R 羧基	
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$ ，简写—CO ₂ R 酯基	CH ₃ —CO ₂ CH ₂ CH ₃
胺	—NH ₂ 氨基	C ₆ H ₅ —NH ₂
硫醇	—SH 巯基	CH ₃ CH ₂ —SH
磺酸	—SO ₃ H 磺酸基	C ₆ H ₅ —SO ₃ H

类化合物与碳-碳单键的烃类化合物性质不同，所以，碳-碳双键和叁键也是官能团。

(李庚鑫)

有机化合物命名

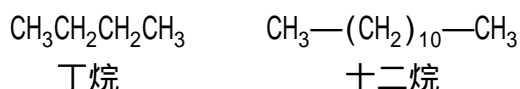
(nomenclature of organic compounds) 有机化合物的命名依据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 公布的《有机化学命名法》和中国化学会公布的《有机化学命名原则》。

简史 最初,人们对少数有机化合物只有一些表面的认识,那时是根据它们的来源和性质命名的。例如,甲烷是由池沼里植物腐烂产生的气体中得到的,因此称为沼气。随着有机化学的发展,有机化合物日益增多,人们对它们的认识也从性质发展到结构,这就需要有一个根据结构的命名方法。

1892年,各国化学家在日内瓦举行国际化学会议,拟定了有机化合物系统命名法。1930年在比利时的列日召开国际化学联合会,修订并发展了该命名法。此后经过 IUPAC 的多次修订,1979年公布的《有机化学命名法》已普遍为各国所采用。中国的《有机化学命名原则》(1980)是根据该命名法,结合中国文字特点制定的。

命名原则 无环烃的命名 根据分子中是否有碳-碳双键或叁键,将无环烃分为烷烃、烯烃和炔烃。

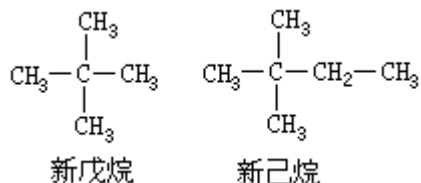
简单烷烃按普通命名法命名,用“烷”表示饱和烃类化合物,在“烷”字前面将分子中所含碳原子数目表示出来。碳原子数从一个到十个用天干:甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示,十个碳原子以上用汉字数字表示,例如:



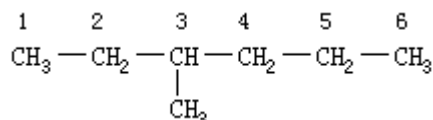
简单烷烃的异构体可以在名字前加适当的形容词表示。表示链异构常用的形容词有正、异、新。“正”表示直链结构的化合物,如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 称正丁烷,“正”字通常可以略去。“异”表示直链末端带有两个甲基的特定结构,如 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 称异戊烷;“新”代表一个碳原子与四个碳原子结



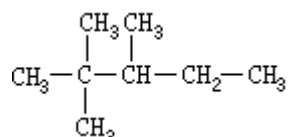
合,而不与氢原子结合,“新”字是五和六个碳原子烷烃及其衍生物异构体之一的特定名称,例如:



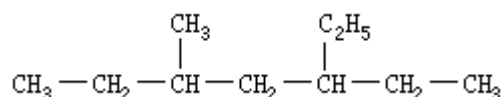
较复杂的烷烃一般按国际命名法命名,以化学式中最长的碳原子直链作为主链,将它的名称作为主体名,支链作为取代基。确定主链和取代基后,把主链中各碳原子依次用阿拉伯数字编号,编号时由距取代基最近的一端开始,以便使取代基位次最小。取代基名称和位次写在主体名称前面,例如 3-甲基己烷:



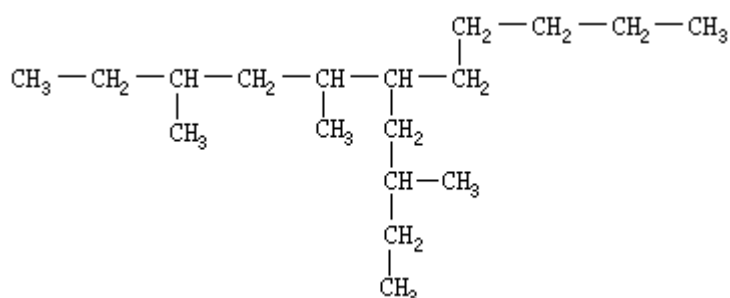
如果一个主链上带有两个或多个相同的取代基时,在取代基位次和名称中间加一个汉字数字,表示取代基的数目,例如 2,2,3-三甲基戊烷:



若主链上带有两个或多个不相同的取代基时，一般是按取代基的大小排列，简单的烷基放在前面，复杂的放在后面，例如 3-甲基-5-乙基庚烷：

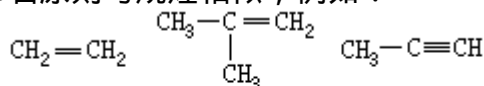


支链上若还有取代基，则从与主链相连的碳原子开始，用带撇的阿拉伯数字把支链的原子依次编号，支链上的取代基位次就用这个编号所得的号数表示，例如 3,5-二甲基-6-(2'-甲丁基)十一烷：



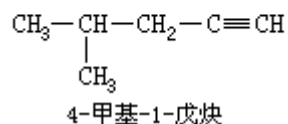
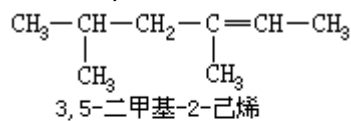
烷基是烷烃分子中去掉一个氢原子后所剩余的原子团，如 CH_3 称甲基； $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 称正丙基； $-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ 称异丙基等。

烯烃和炔烃的命名原则与烷烃相似，例如：

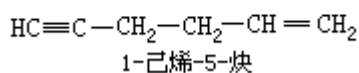
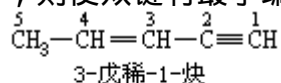


乙烯 异丁烯 丙炔

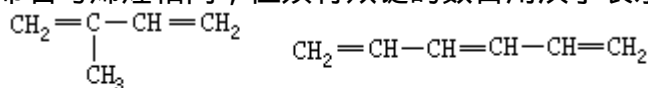
复杂的烯烃和炔烃用国际命名法命名。首先把含有双键或叁键的最长碳链作为主链，称某烯或某炔，然后将主链碳原子依次编号，编号时使双键或叁键位次最小，双键或叁键碳原子的最小编号写在烯或炔的名称前面，取代基的位次和名称写在某烯或某炔之前，例如：



若分子中同时含有双键和叁键时，称烯炔。命名时，选择含有双键和叁键的最长碳链，编号时原则上给双、叁键以尽可能低的数字。一般不考虑双键、叁键位次大小。如有选择时，则使双键有最小编号，例如：



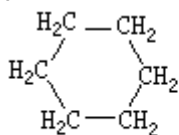
多烯烃的命名与烯烃相同，但须将双键的数目用汉字表示，例如：



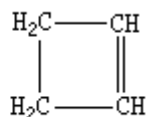
2-甲基-1,3-丁二烯

1,3,5-己三烯

脂环烃的命名简单的脂环烃一般在与其相应的链烃名称前加上词头“环”字来命名，例如：

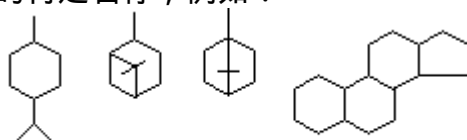


环己烷



环丁烯

某些重要的脂环烃母核，采取了西文音译，同时根据汉字特点，用单个草头字，分别制定了它们的特定名称，例如：



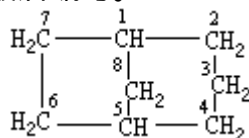
萘烷

蒈烷

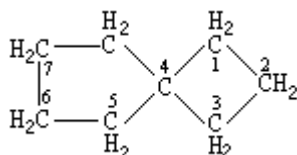
莜烷

蒾烷

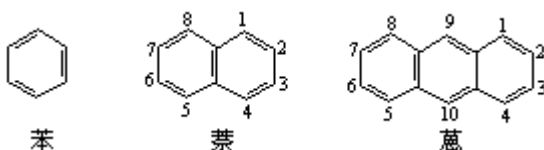
简单桥环和螺环的命名 共用两个碳原子的多环脂环烃叫桥环烃。简单桥环的命名是以双环、三环等做词头，然后在方括号中按由多到少的次序注明各桥所含碳原子数。数桥的原子时，要把同属于两环的碳原子除外。将词头和方括号内的各桥碳原子数放在相当于环上全体碳原子数的链烃名称之前，作为系统名称，如双环[3.2.1]辛烷（结构式如左）。环碳原子编号时，自桥的一端开始，循最长的环节编到桥的另一端；然后再循余下的最长环节，编回起始桥端；最短的环节最后编号。



螺环烃是共用一个碳原子的多环脂环烃。共用的碳原子叫螺原子。螺环的系统命名是根据整个环中所含的螺原子数目，用螺、二螺等做词头，然后在方括号中按整个环的编号顺序，用数字注明各螺原子所夹的碳原子数目，将词头和方括号放在相当于整个环的链烃名称之前来命名。单螺环是从邻近于螺原子的一个碳原子开始编号，由小环编到大环，如螺[3.4]辛烷（结构式如左）。



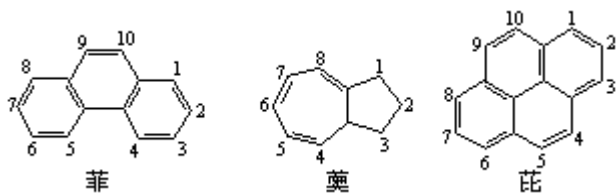
芳烃的命名 重要芳香母核按西文名的音，用单个草头字给予特定名称，例如：



苯

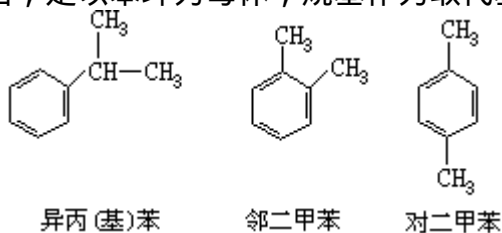
萘

蒽

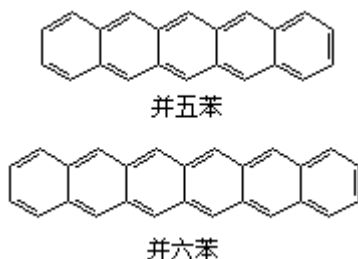


苯环上失去一个氢原子称苯基。苯上的六个氢原子相同，所以失去哪一个氢原子都是一样的。萘、蒽、菲等其他多核芳香烃环上氢原子的位置是不同的，因此必须指出失去氢的位次，例如，萘分子中 1, 4, 5, 8 位次的氢原子相同，2, 3, 6, 7 位次氢原子相同，这两种不同位次的氢常用希腊字母和 标明，如 1-萘基或称 α -萘基，2-萘基或称 β -萘基。

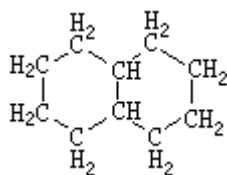
苯取代物的命名，是以苯环为母体，烷基作为取代基，例如：



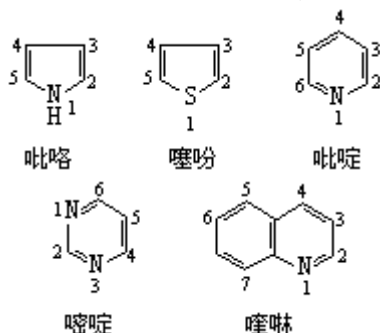
几个苯环稠合成一直线式的苯稠环，除萘、蒽通常特定名称外，一般称作并几苯，例如：



完全饱和的稠环烃，如与其相当的芳香母核已有特定名称，就可以在芳香母核后加上烷字来命名，或称为几氢化某（某指芳香烃的名称），如萘烷（十氢化萘，结构式如左）。

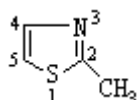


杂环化合物的命名 杂环母核的命名主要是按照 IUPAC 推荐的普通名称（即俗名和半俗名）采用 2~3 个汉字的音译加“口”字旁的方法，例如：

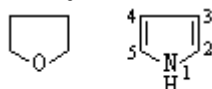


为了正确标明环上取代基的位次，须将杂环母核编号，编号规则是：含一种杂原子的化合物，从杂原子开始编号；含一种以上杂原子的化合物，按 O, S,

N 顺序依次编号, 如 2-甲基噻唑 (结构式如左)。



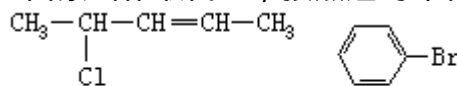
对氢化的杂环可用汉字数字标明氢的数目, 用阿拉伯数字标明其位置, 全氢化合物只需标明数目, 如右式。



四氢呋喃 2,3-二氢吡咯

官能团化合物的命名 官能团化合物的国际命名原则与母体化合物烃相似, 即选择含有官能团的最长碳链作为主链, 将主链编号并使官能团位次最小。一般以官能团化合物所属类别来命名, 官能团位次写在化合物名称前。若官能团作为取代基, 则将官能团位次和名称写在化合物名称的前面。

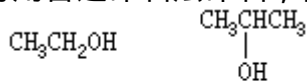
卤代烃的命名 卤素当作取代基, 按照烃的命名原则命名, 例如:



4-氯-2-戊烯

溴苯

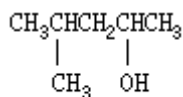
醇的命名 简单醇可用普通命名法命名, 例如:



乙醇(酒精)

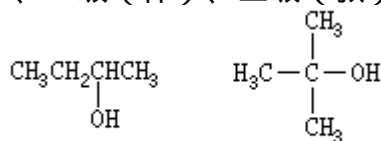
异丙醇

复杂的醇按国际命名法命名, 选择含羟基的最长碳链为主链, 按照碳原子数称某醇, 例如:



4-甲基-2-戊醇

此外, 根据羟基与一级(伯)碳、二级(仲)碳、三级(叔)碳相连, 也可以分别称为一级(伯)、二级(仲)、三级(叔)某醇, 例如:



二级丁醇(仲丁醇)

三级丁醇(叔丁醇)

一级(伯)碳原子是指与一个碳原子相连的碳; 二级(仲)碳原子是指与两个碳原子相连的碳; 三级(叔)碳原子是指与三个碳原子相连的碳。

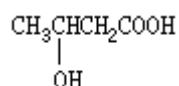
醛和酮的命名 选含羰基的碳链为主链, 醛基一定在碳链的一端, 编号总是 1, 而酮基则在链的中间, 编号时使酮基得最小数字, 例如:



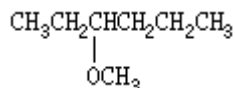
4-甲基戊醛

5-甲基-2-己酮

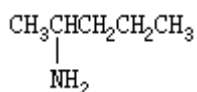
羧酸的命名 很多羧酸是从天然产物中分离出来的, 因此常根据它们的来源命名, 如蚁酸(甲酸) HCOOH 、醋酸(乙酸) CH_3COOH 。羧酸的命名有时用另一种编号的方法, 即把靠近羧基的碳原子以希腊字母 α 、 β 、 γ 等表示, 例如 3-羟基丁酸或 β -羟基丁酸:



醚的命名以氧原子所连的烃基加“醚”字来命名，如甲乙醚 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。复杂的醚则以烃为母体，把烷氧基（—OR）作为取代基命名，例如 3-甲氧基己烷：



胺的命名胺是氨的烃基化产物，根据氨分子中一个、两个或三个氢原子被烃基取代，可分为一级（伯）、二级（仲）和三级（叔）胺。简单胺的命名是以氮上连接的烃基称某胺，如甲乙胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 。较复杂的胺以烃作为母体，氨基作为取代基来命名，例如 2-氨基戊烷：



硫醇的命名 巯基连在链末端，称作某硫醇，如丙硫醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 。巯基也可作为取代基命名，如丙硫醇又可称为巯基丙烷。

参考书目

中国化学会：《有机化学命名原则》（1980），科学出版社，北京，1983。

International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry, Section A and B, 3rd ed., Section C, 2nd ed., Butterworths, London, 1971.

（李庚鑫）

有机化学

(organic chemistry) 研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论的科学。又称碳化合物的化学。一些简单的碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、碳化物和氰化物，习惯上仍归无机化学领域。

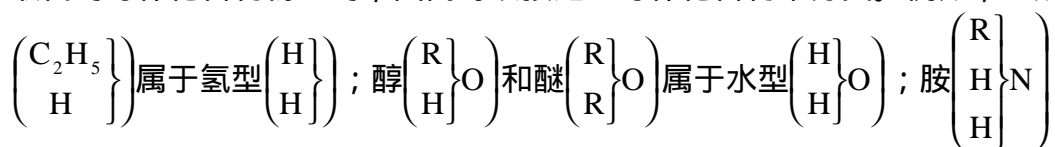
词源 “有机化学”这一名词于1806年首次由J.J.贝采利乌斯提出。当时是作为“无机化学”的对立物而命名的。19世纪初，许多化学家相信，在生物体内由于存在所谓“生命力”，才能产生有机化合物，而在实验室里是不能由无机化合物合成的。1824年，德国化学家F.维勒从氰经水解制得草酸；1828年他无意中用加热的方法又使氰酸铵转化为尿素。氰和氰酸铵都是无机化合物，而草酸和尿素都是有机化合物。维勒的实验结果给予“生命力”学说第一次冲击。此后，乙酸等有机化合物相继由碳、氢等元素合成，“生命力”学说才逐渐被人们抛弃。由于合成方法的改进和发展，越来越多的有机化合物不断地在实验室中合成出来，其中，绝大部分是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的。“生命力”学说渐渐被抛弃了，“有机化学”这一名词却沿用至今。

简史 有机化学的历史大致可以划分为三个时期。

有机化学的萌芽时期 该时期为从19世纪初到1858年提出价键概念之前。在这个时期，已经分离出许多有机化合物，制备了一些衍生物，并对它们作了定性描述。当时的主要问题是如何表现有机化合物分子中各原子间的关系和建立有机化学体系。法国化学家A.-L.拉瓦锡发现，有机化合物燃烧后产生二氧化碳和水。他的研究作为有机化合物元素定量分析奠定了基础。1830年，德国化学家J.von李比希发展了碳、氢分析法，1833年法国化学家J.-B.-A.杜马建立了氮的分析法。以上有机定量分析法的建立使化学家能够求得一个化合物的实验式。

当时在解决有机化合物分子中各原子是如何排列和结合的问题上，遇到了很大的困难。最初，有机化学用二元说来解决有机化合物的结构问题。二元说认为一个化合物的分子可分为带正电荷的部分和带负电荷的部分，二者靠静电力结合在一起。早期的化学家根据某些化学反应认为，有机化合物分子由在反应中保持不变的基团和在反应中起变化的基团按异性电荷的静电力结合。但这个学说带来很大的矛盾，例如，那时把苯甲醛写成 $(C_7H_5O)H$ ，把苯甲酰氯写成 $(C_7H_5O)Cl$ ，其中 (C_7H_5O) 是共同的不变部分。但是，如果H是带正电的，怎么会被带负电的Cl所取代？如果 (C_7H_5O) 在苯甲醛中是带负电的，在苯甲酰氯中却变成带正电的了。

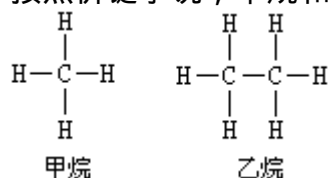
类型说由法国化学家C.-F.热拉尔和A.洛朗建立。此说否认有机化合物是由带正电荷和带负电荷的基团组成，而认为有机化合物是由一些可以发生取代的母体化合物衍生的，因而可以按这些母体化合物来分类。例如，乙烷



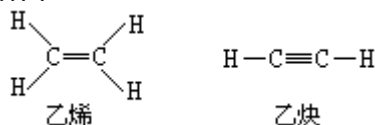
属于氮型 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{N}$ 等。类型说把众多有机化合物按不同类型分类，根据它们


的类型不仅可以解释化合物的一些性质，而且能够预言一些新化合物。但类型说未能回答有机化合物的结构问题。

经典有机化学时期 该时期为从 1858 年价键学说的建立到 1916 年价键的电子理论引入（见化学键）。1858 年德国化学家 F.A. 凯库勒和英国化学家 A.S. 库珀等提出价键的概念，并第一次用短划“—”表示“键”。他们认为有机化合物分子是由其组成的原子通过键结合而成的。由于在所有已知的化合物中，一个氢原子只能与一个别的元素的原子结合，氢就选作价的单位。一种元素的价数就是能够与这种元素的一个原子结合的氢原子的个数。例如，1 个氧原子能够与 2 个氢原子结合，因此氧是 2 价的；1 个碳原子能结合 4 个氢原子，因此碳是 4 价的。凯库勒还提出在一个分子中碳原子之间可以互相结合这一重要的概念。按照价键学说，甲烷和乙烷的结构式如下：

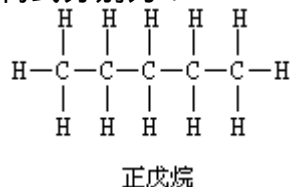


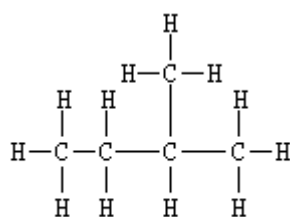
为了解释乙烯 C_2H_4 和乙炔 C_2H_2 的结构，还提出碳原子之间不仅以单键，还可以通过双键、叁键互相结合：



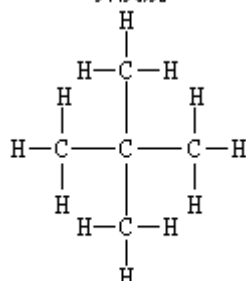
通过单键结合的称为饱和化合物，通过双键、叁键结合的则称为不饱和化合物。因此，乙烷是饱和化合物，乙炔是不饱和化合物。凯库勒还提出苯的结构为 

在有机化合物分子内，由于碳原子之间可以通过多种形式彼此结合，往往一个实验式可以代表多种化合物。这种现象称为异构现象。化学组成相同但结构不同的化合物互为异构体。含碳原子越多的分子，其异构体数目也越多。异构现象是有机化合物数目如此众多的重要因素。例如符合实验式 C_5H_{12} 的有三种化合物，它们分别称为正戊烷、异戊烷和新戊烷，沸点分别为 36、29.9 和 9.4，它们的结构式分别为：





异戊烷



新戊烷

1848年L.巴斯德分离到两种酒石酸结晶，一种半面晶向左，一种半面晶向右。前者能使平面偏振光向左旋转，后者则使之向右旋转，角度相同。在对乳酸的研究中也遇到类似现象。为此，1874年法国化学家J.-A.勒贝尔和荷兰化学家J.H.范托夫分别提出一个新的概念，圆满地解释了这种异构现象。他们认为：

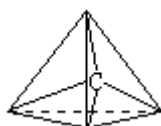


图1 碳原子的正四面体构型

分子是个三维实体，碳的四个价键在空间是对称的，分别指向一个正四面体的四个顶点，碳原子则位于正四面体的中心（图1）。当碳原子与四个不同的原子或基团连接时，就产生一对异构体，它们互为实物和镜像，或左手和右手的手性关系（图2）。这个碳原子称为不对称碳原子（或称手性碳原子），这一对化合物互为旋光异构体。如果 $R_1 = \text{COOH}$ ， $R_2 = \text{CH}_3$ ， $R_3 = \text{H}$ ， $R_4 = \text{OH}$ ，则图2代表乳酸的一对旋光

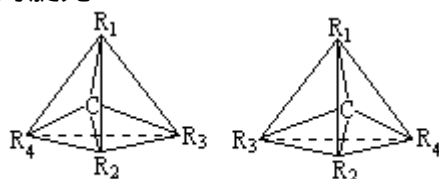


图2 一对光学异构体 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 取代基团

异构体，图3是它们的平面投影式，也称为费歇尔式。勒贝尔和范托夫的学说，是有机化学中立体化学的基础。

1900年第一个自由基——三苯甲基自由基——被发现了，这是个长寿命的自由基。不稳定自由基 H_3C 的存在也于1929年得到了证实。

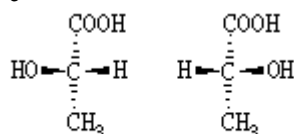
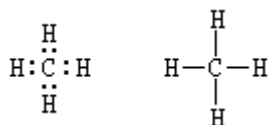


图3 乳酸的一对光学异构体的平面投影式

在这个时期，有机化合物在结构测定以及反应和分类方面都取得很大进

展。但价键只是化学家从实践经验得出的一种概念，价键的本质尚未解决。

现代有机化学时期 在物理学家发现电子 并阐明原子结构的基础上 G.N. 路易斯等于 1916 年提出价键的电子理论。他们认为：各原子外层电子的相互作用是使各原子结合在一起的原因。相互作用的外层电子如从一个原子转移到另一个原子，则形成离子键；两个原子如果共用外层电子，则形成共价键。通过电子的转移或共用，使相互作用的原子的外层电子都获得惰性气体的电子构型。这样，价键的图象表示法中用来表示价键的短划“—”，实际上是两个原子共用的一对电子。例如，按照价键的电子理论，甲烷的结构式应写成左式，不过为了方便，仍常写成右式：



价键的电子理论的运用赋予经典的价键图象表示法以明确的物理意义。

1927 年以后，W.H. 海特勒和 F.W. 伦敦等用量子力学处理分子结构问题，建立了价键理论，为化学键提出了一个数学模型。后来 R.S. 马利肯用分子轨道理论处理分子结构，其结果与价键的电子理论所得的大体一致，由于计算简便，解决了许多当时不能回答的问题。对于复杂的有机化合物分子，要得到波函数的精确解是很困难的。E. 休克尔假定，在一个共轭体系中，电子体系可以单独处理，从而创立了一种波函数的近似解法，而为有机化学家广泛采用。60 年代，在大量有机合成反应经验的基础上，R.B. 伍德沃德和 R. 霍夫曼领会到化学反应与分子轨道的联系，他们研究了电环化反应、键迁移重排和环加成反应等（过去统称为协同反应）一系列反应，提出了分子轨道对称守恒原理。福井谦一提出了前线轨道理论。

这个时期的成就还有取代基效应、线性自由能关系和构象分析等。

特点 有机化合物和无机化合物之间没有绝对的分界。有机化学之所以成为化学中的一个独立学科，是因为有机化合物确有其内在的联系和特性。位于周期表（参见彩图插页第 12、13 页）当中的碳元素，一般是通过与别的元素的原子共用外层电子而达到惰性气体的电子构型的。例如甲烷分子 CH_4 是由一个 C 原子和 4 个 H 原子共用它们的外层电子而形成的（图 4）。这种共价键的

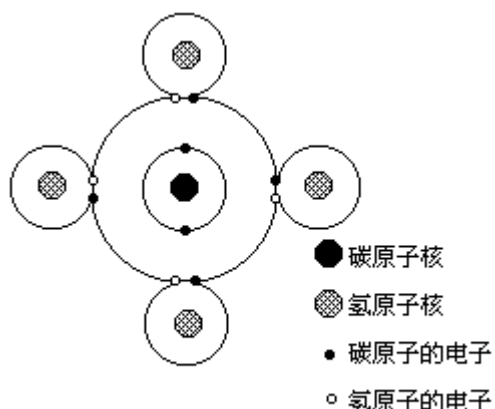
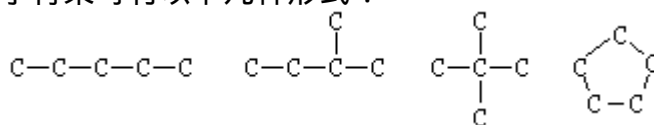


图4 甲烷结构示意图

结合方式决定了有机化合物的特性。大多数有机化合物由碳、氢、氮、氧几种元素构成，少数还含有卤素和硫、磷等元素。在含多个碳原子的有机化合物分子中，碳原子互相结合形成分子的骨架，别的元素的原子就连接在该骨

架上。在元素周期表中，没有一种别的元素能像碳那样以多种方式彼此牢固地结合。由碳原子形成的分子骨架有多种形式，有直链、支链、环状等。其构成的碳原子数可从2（乙烷）到几十万（橡胶）。以含5个碳原子的化合物为例，其分子骨架可有以下几种形式：



分子中含碳原子数越多，结合方式的变化也越大。因此，为数不多的几种元素，却构成了数目惊人的有机化合物。

大多数有机化合物具有熔点较低、可以燃烧、易溶于有机溶剂等性质，与无机化合物的性质不同。

有机化学的研究对象和有机化学工业原料 在有机化学发展的初期，有机化学工业的主要原料是动、植物体，有机化学主要研究从动、植物体中分离有机化合物。19世纪中到20世纪初，有机化学工业逐渐变为以煤焦油为主要原料。合成染料的发现，使染料、制药工业蓬勃发展，推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究。30年代以后，以乙炔为原料的有机合成兴起。40年代前后，有机化学工业的原料又逐渐转变为以石油和天然气为主，发展了巨大的合成橡胶、合成塑料和合成纤维工业。由于石油资源将日趋枯竭，以煤为原料的有机化学工业必将重新发展。当然，天然的动、植物和微生物体仍是重要的研究对象。

有机化学的主要分支学科及其发展 天然有机化学主要研究天然有机化合物的组成、合成、结构和性能。20世纪初至30年代，先后确定了单糖、氨基酸、核苷酸、牛胆酸、胆固醇和某些萜类的结构，肽和蛋白质的组成；30~40年代，确定了一些维生素、甾族激素、多聚糖的结构，完成了一些甾族激素和维生素的结构和合成的研究；40~50年代前后，发现青霉素等一些抗生素，完成了结构测定和合成；50年代完成了某些甾族化合物和吗啡等生物碱的全合成，催产素等生物活性小肽的合成，确定了胰岛素的化学结构，发现了蛋白质的 α -螺旋结构，DNA的双螺旋结构；60年代完成了胰岛素的全合成和低聚核苷酸的合成；70年代至80年代初，进行了前列腺素、维生素B₁₂、昆虫信息素激素的全合成，确定了核酸和美登木素的结构并完成了它们的全合成等。

有机合成 主要研究从较简单的化合物或元素经化学反应合成有机化合物。19世纪30年代合成了尿素；40年代合成了乙酸。随后陆续合成了葡萄糖酸、柠檬酸、琥珀酸、苹果酸等一系列有机酸；19世纪后半叶合成了多种染料；20世纪40年代合成了滴滴涕和有机磷杀虫剂、有机硫杀菌剂、2,4-滴除草剂等农药；20世纪初，合成了606药剂，30~40年代，合成了一千多种磺胺类化合物，其中有些可用作药物。

元素有机化学 包括金属有机化学和非金属有机化学，主要研究金属、准金属和非金属有机化合物。20世纪40年代前，主要是对有机碱金属、碱土金属化合物和有机砷、汞、铅、锡化合物的研究。40年代后，发展到有机硼、磷、氟和稀土金属化合物。50年代以来，发现了零价过渡金属与芳烃、烯烃和炔烃的 π 键配位化合物。由于对固氮过程的研究，60年代以来又开辟了有机铁钼硫和铁硫簇状有机化合物的研究，还发现了一些烃基过渡金属，它们在有机合成中表现出选择性、定向性等特点。

物理有机化学 定量地研究有机化合物结构、反应性和反应机理的学科。它是在价键的电子学说的基础上，引用了现代物理学、物理化学的新进展和量子力学理论而发展起来的。20 世纪 20~30 年代，通过反应机理的研究，建立了有机化学的新体系；50 年代的构象分析和哈密特方程开始半定量估算反应性与结构的关系；60 年代出现了分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论。

有机分析 即有机化合物的定性和定量分析。19 世纪 30 年代建立了碳、氢定量分析法；90 年代建立了氮的定量分析法；有机化合物中各种元素的常量分析法在 19 世纪末基本上已经齐全；20 世纪 20 年代建立了有机微量定量分析法；70 年代出现了自动化分析仪器。

有机化学的边缘学科 由于科学和技术的发展，有机化学与各个学科互相渗透，形成了许多分支边缘学科。这里以“×”表示互相渗透，列举下面由不同学科和有机化学产生的分支学科。

生物有机化学——生物化学 × 有机化学

元素有机化学——无机化学 × 有机化学

物理有机化学——物理化学（物理学）× 有机化学

农业有机化学——农业化学 × 有机化学

药物有机化学——药物化学 × 有机化学

量子有机化学——量子力学 × 有机化学

计算机有机化学——计算技术 × 有机化学

地球有机化学——地质学 × 有机化学

海洋有机化学——海洋学 × 生物学 × 有机化学

有机化学的研究手段 有机化学研究手段的发展经历了从手工操作到自动化、计算机化，从常量到超微量的过程。20 世纪 40 年代前，用传统的蒸馏、结晶、升华等方法来纯化产品，用化学降解和衍生物制备的方法测定结构。后来，各种色谱法、电泳技术的应用，特别是高压液相色谱的应用改变了分离技术的面貌。各种光谱、能谱技术的使用，使有机化学家能够研究分子内部的运动，使结构测定手段发生了革命性的变化。电子计算机的引入，使有机化合物的分离、分析方法向自动化、超微量化方向又前进了一大步。带傅里叶变换技术的核磁共振谱和红外光谱又为反应动力学、反应机理的研究提供了新的手段。这些仪器和 X 射线结构分析、电子衍射光谱分析，已能测定微克级样品的化学结构。用电子计算机设计合成路线的研究也已取得某些进展。

有机化学的发展趋势 首先是研究能源和资源的开发利用问题。迄今我们使用的大部分能源和资源，如煤、天然气、石油、动植物和微生物，都是太阳能的化学贮存形式。今后一些学科的重要课题是更直接、更有效地利用太阳能。对知之甚久的光合作用做更深入的研究和有效的利用，是植物生理学、生物化学和有机化学的共同课题。有机化学可以用光化学反应生成高能有机化合物，加以贮存；必要时则利用其逆反应，释放出能量。另一个开发资源的目标是在有机金属化合物的作用下固定二氧化碳，以产生无穷尽的有机化合物。这几方面的研究均已取得一些初步结果。

其次是研究和开发新型有机催化剂，使它们能够模拟酶的高速高效和温和的反应方式。这方面的研究已经开始，今后会有更大的发展。60 年代末，开始了有机合成的计算机辅助设计研究。今后有机合成路线的设计、有机化

合物结构的测定等必将更趋系统化、逻辑化。

参考书目

邢其毅编：《有机化学》，高等教育出版社，北京，1957。

R.T. Morrison and R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 4th ed., Allyn & Bacon, Boston, 1983.

L.F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold Pub. Corp, New York, 1961.

E.H. Rodd, ed., *Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1964.

I.L. Finar, *Organic Chemistry*, 6th ed., Longman Group, London, 1973.

(汪 猷 陈耀全)

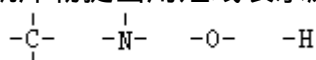
有机化学结构理论

(structural theory of organic chemistry) 阐述形成有机分子的原子在分子中相互结合、相互影响, 以及它们与该化合物性质之间的相互关系的学科。

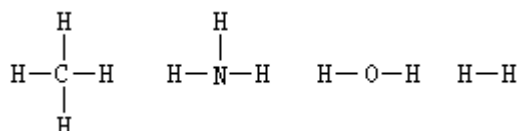
19 世纪初期, 开始了结构理论的研究。1828 年 F. 维勒和 J. von 李比希认识到每一个化合物都有一定的组成。瑞典化学家 J.J. 贝采利乌斯 1827 年提出了同分异构现象的概念, 并且指出异构体的不同是与分子中各个原子结合的不同而产生的, 把这种不同的结合叫做结构。这是结构理论的开端。

原子价学说 1858 年德国化学家 F.A. 凯库勒和英国化学家 A.S. 库珀同时分别引入了原子价的概念, 提出了“原子价学说”。并根据碳、氢、氮等元素的原子价, 提出在有机化合物中碳原子可以相互结合成链, 形成碳链学说。

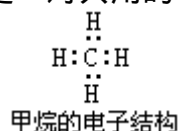
凯库勒和库珀阐明了无论在简单还是复杂的化合物中, 碳原子与其他原子的数目总保持着一定的比例。例如, 在甲烷 CH_4 、四氯化碳 CCl_4 、氯仿 CHCl_3 中都是由一个碳原子与四个其他原子结合。凯库勒认为每一种原子都有一定的“化合力”, 并且把这种化合力叫做价。假定氢是一价的, 则碳在以上四个化合物中都是四价的。凯库勒提出用短线表示原子的价, 例如:



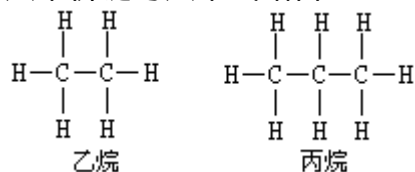
用一条长一点的线放在两个相互结合的原子之间, 表示其中每一个原子都用了一个价来成键, 例如:



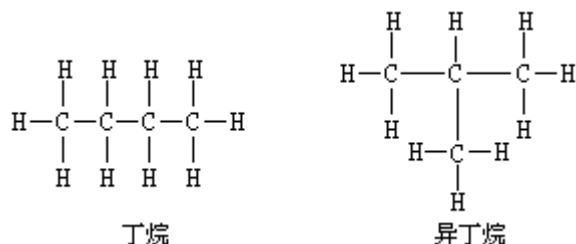
凯库勒和库珀给甲烷设计的分子式与现代电子结构式相似。凯库勒和库珀的价键, 用现代语言来说就是一对共用的电子对:



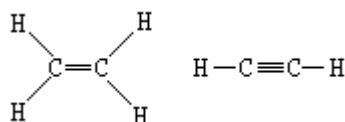
在碳原子是四价的概念和价键学说的基础上, 凯库勒和库珀阐明了碳原子不仅可以与其他原子结合成键, 而且可以互相结合形成碳链。例如, 在乙烷中两个碳原子连接成链, 其余的六个价键与六个氢结合; 在丙烷中三个碳原子连接成链, 其余的八个价键与八个氢结合:



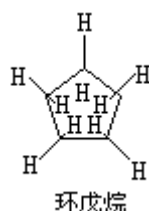
至于丁烷 C_4H_{10} 有两个异构体, 可以解释为四个碳原子可以连接成为一个直链, 也可以有三个碳原子连接成为一个直链, 而第四个碳原子则连接在直链中间的碳原子上形成一个支链, 如果每一个碳原子上都有需要的氢原子来满足其四价, 则得到符合 C_4H_{10} 的结构式:



碳原子彼此结合时，不仅可以以单键的方式用一价相结合，而且在某些化合物中还可以以双键的方式用两价或以叁键的方式用三价相互结合。这样， C_2H_4 和 C_2H_2 的结构式分别为：



当每一个碳原子都以两个键与另外两个碳原子相连接时，则形成一个环状结构，同时每一个碳原子以其另外两价与两个氢结合，也正好满足碳原子四价的要求，例如环戊烷（结构式如左）。1865 年凯库勒又将这个理论应用到芳香族化合物中，提出了在芳香族化合物中，碳原子形成环状结构；并提出苯的凯库勒结构式。



由于当时无法直接测定有机分子静态时的结构，凯库勒认为通过化学反应了解的这些式子只是表示一个分子的化学性能，仅代表某一反应前和反应后结构上的差别。一个化合物可以发生不同的反应也就应该有不同的式子。库珀则在表示有机化合物的结构时，仅仅由元素的原子价概念出发，而忽略了化学性质。因而凯库勒和库珀在结构理论上虽然取得了不可磨灭的功绩，但是他们对分子结构的本质并没有明确的概念。

布特列洛夫的结构学说 1861 年俄国化学家 A.M. 布特列洛夫指出，物质成分中的每一个分子不是原子的简单堆积，而是原子按一定排列顺序的化学结合；原子之间有复杂的化学力相互作用着，这种化学力作用的分配，便叫作物质的化学结构。布特列洛夫明确指出一个分子只有一个结构，由化合物的化学性质可以推断化学结构；反之，通过化学结构也可以预见分子的化学性质。布特列洛夫还通过实践合成了叔丁醇，补足了丁醇四种异构体的一个，进一步验证了结构学说的正确性。

碳原子的四面体结构假说 1874 年，荷兰的 J.H. 范托夫和法国的 J.-A. 勒贝尔将旋光异构体（见旋光异构）的数目与空间结构联系起来，提出碳原子具有四面体结构的假说，阐明了碳原子与其他四个原子（或基团）结合时，碳原子位于一个正四面体的中央，四个原子（或基团）位于四面体的角顶。如果碳原子连接的四个原子（或基团）不相同，则产生实体和镜像不相同的一对，有旋光异构体存在，产生旋光异构现象。这个假说奠定了立体化学的基础。

几何异构现象理论 1887 年 J.A. 威斯利采努斯和 1888 年 A. von 拜耳根据范托夫观察到的顺丁烯二酸可以形成酸酐，反丁烯二酸不能形成酸酐，而只

有转变成顺丁烯二酸后才能形成酸酐的特点，提出几何异构现象的理论，建立了几何结构的观念。

1885年C.拉尔研究了乙酰乙酸乙酯的特性，明确了互变异构现象。

近代结构学说 20世纪20年代，化学工作者将物理学中的电子理论引用到有机化学中。G.N.路易斯认为凯库勒式中一条线代表一对电子，两个碳原子各出一个电子成键，称为共价键，又可称为共享电子对。形成了价键理论和近代结构学说。处理分子结构问题的近似方法中最常用的是电子配对法和分子轨道法：

电子配对法，又称价键法，是在W.H.海特勒和F.W.伦敦处理氢分子的基础上发展起来的。电子配对法认为，自旋相反的成单的电子相互接近时，可以相互配对，形成稳定的化学键。这样构成的化学键叫做共价键。如果一个原子有几个未成对电子，便可以几个自旋相反的电子相互配对成键，因而一个原子有 n 个未成对电子，它的化合价数就是 n 。

自旋相反的两个电子相互结合成键时，成键电子的原子轨道重叠愈多，则电子云密度愈大，形成的共价键就愈牢固。这样，共价键的形成在可能范围内采取电子云密度最大的方向。例如： H 的 $1s$ 电子云与 Cl 的 $3p_x$ 电子云重叠， H 和 Cl 沿 x 轴相互接近，结合成稳定的分子（图1）。这样形成的共价键叫 σ 键，由于轨道重叠的结果，

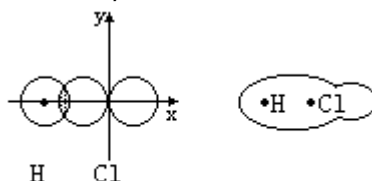


图1 s 和 p 电子云沿 x 轴接近形成共价键

电子云有圆柱状的轴对称。电子配对法也适用于多原子分子，如四价碳化物。

根据泡利原理和量子力学计算，主量子数等于2时（ $n=2$ ），价电子可以分为两个副层：在一个副层里有两个 s 电子，而在另一个副层里可以有6个 p 电子。 s 电子的电子云以球形对称分布，它们的轨道在空间没有选择的方向。 p 电子的电子云具有“8”字的形状，它们的轨道以固定的方式在空间分布，三个 p 电子轨道的方向，相当于空间垂直坐标的方向（图2）。

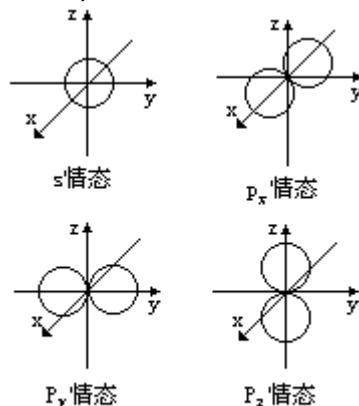


图2 电子云的形状

碳原子在其基本情态下，有一对 $1s$ 电子，一对 $2s$ 电子和两个未成对的 $2p$ 电子（图3）。在形成化合物时，若仅是这两个未成对的 p 电子作为成价电子，则形成两价

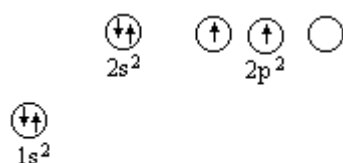


图3 基态碳原子的电子结构

碳的化合物。当碳与其他原子或原子团形成四价碳的化合物时，碳必须在激发态下，一个 2s 电子跃迁至 2p 电子层的空位里（图 4）。这样，参加四价碳化合物中形成共价

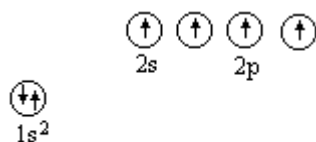


图4 激发态碳原子的电子结构

键的一个电子是 s 电子，其余三个是 p 电子。碳原子在与四个相同的原子或原子团形成化合物时，它的四个价键均匀对称地形成四面体的四个顶角。据此，L.C. 鲍林和 J.C. 斯莱特于 1928 年提出了著名的原子轨道杂化理论：几个原子轨道可以混杂，经过再分配而组成数目相同、互相等同的杂化轨道。也即：碳原子在激发态下，其 s 电子和 p 电子位于相当接近的能级中，不再是相当于个别 s 电子和 p 电子，而是相当于它们的某种结合状态，形成 sp^3 电子云，在空间均匀分布着（图 5、6）。这种几个电子轨道重新组成复杂的电子轨道的现象叫做原子轨道的杂化，在杂化过程中形成的新轨道叫做杂化轨道（参见彩图插页第 43 页）。当碳原子与四个相同的原子或原子团相互结合时，形成的夹角是 $109^\circ 28'$ 。

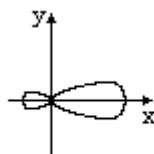


图5 杂化电子云图

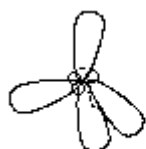


图6 sp^3 杂化的四个价键分布

在图 7 中示出三个碳原子的四个杂化的原子轨道，用这四个轨道形成 C_1-C_2 和 C_2-C_3 两个键。这里 C_2 原子右边的轨道（用虚线表示）与 C_3 原子轨道重叠，而 C_2 原子左边的轨道（用实线表示）与 C_1 原子的轨道重叠。

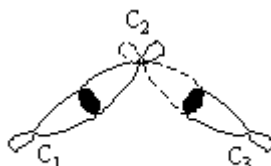


图7 杂化轨道重叠示意图

在形成烯键的过程中，每个碳原子的一个 s 电子和两个 p 电子杂化，形成 sp^2 电子云，与所结合的原子或原子团形成 3 个键，在同一平面里，互成 120° 夹角（图 8）。两个碳原子各自剩余的一个电子，未经杂化，依两个“p”

字形的 p 轨道相互结合，形成 σ 键。形成 σ 键的两个 p

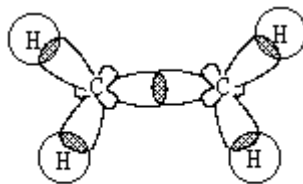


图8 乙烯 σ 键的界面曲线

轨道相互平行，在与 σ 键垂直的方向，均等地分布于 σ 键所占平面的上下(图9)。 π 键的电子轨道在它们相互平行时轨道重叠部分最大。沿 C—C 键旋转则使两个 π 电子轨道离开平行状态，因而 π 电子的结合对旋转有阻碍作用。

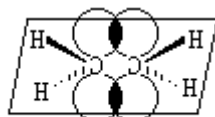


图9 乙烯 π 键的界面曲线

在形成炔键的过程中，碳原子以一个 s 电子和一个 p 电子杂化形成 sp 电子云，与所结合的原子或原子团形成两个 σ 键，结果形成的 σ 键在一条直线上，键角为 180° 。每个碳原子的另外两个 p 电子与所结合的碳原子的两个 p 电子结合成对，形成两个 π 键，在与 HCCH 直线垂直的方向相互垂直(图10)。

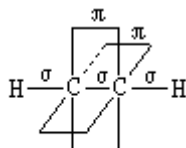


图10 乙炔分子中 σ 键和 π 键分布图示

分子轨道理论认为原子相互结合形成分子以后，价电子不再定域于个别原子之内，而运动于整个分子之中。分子轨道理论用原子轨道线性组合表示分子轨道。用状态函数 ψ 来描述分子中每个电子的运动状态， ψ 就是分子轨道。 $\psi^2 d$ 表示该电子在微体积 d 内的几率，而 ψ^2 则为几率密度(又称电子云密度)。以 E_i 代表每一个分子轨道 ψ_i 相应的能量，则 E_i 近似地表示在该轨道上的电子电离时所需的能量。假设分子的总能量 E 等于被电子占据着的分子轨道的能量的总和，如果 ψ_i 被两个电子所占据，它的能量 E_i 应该计算两次，即：

$$E = \sum_i N_i E_i$$

式中 N_i 是在 ψ_i 轨道上的电子数目，可以等于 0、1 或 2。

分子轨道是由原子轨道组合形成的。一个填充了的轨道最多能有两个电子。两个能量相同的原子轨道的组合，形成两个分子轨道，其中一个能量比原子轨道能量低，叫成键轨道；另一个能量比原子轨道能量高，叫反键轨道。对于 C—C 的 σ 键，代表原子轨道之间成键的和反键的符号是：两个 (+) 叶瓣之间的作用是成键 (σ 轨道)；一个 (+) 和一个 (-) 叶瓣之间的作用是反键 (σ^* 轨道)。符号不连续。

在这里的描绘中，轨道保持其在杂化原子轨道中的形状，但它们不是定量地代表所形成 C—C 键中电子密度的分布。这里相互作用的特征是成键轨道和反键轨道之间在对称性上的区别。对垂直于两个碳原子之间的轴的平面，

成键轨道是对称的 (S)，而反键轨道是反对称的 (A) (图 11)。

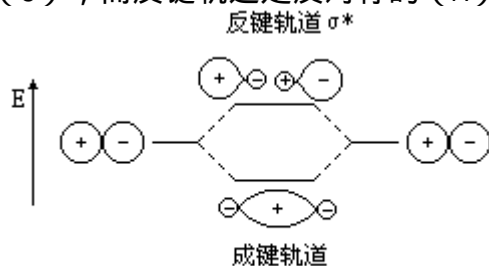


图11 两个p轨道的组合形成 σ 和 σ^* 分子轨道

用相似的方法可以从孤立的 p 轨道组成 π 轨道 图 12 表示两个 p 轨道相互作用的结果。两个 (+) 符号之间重叠, 则这个 π 键是成键的, 写作 π ($C=C$), 而反键轨道, 符号不连续或有节点, 写作 π^* ($C=C$)。

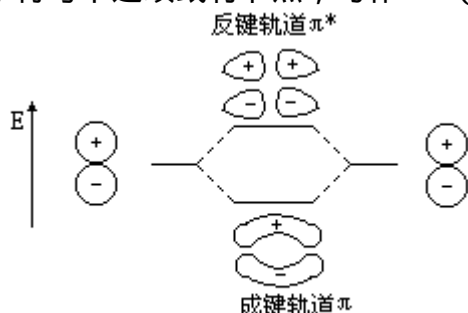


图12 两个p轨道的组合形成 π 和 π^* 分子轨道

这两种轨道 (成键和反键) 的区别也在于它们在对称性上的不同。图 13 里有两个镜面 (m_2), 一个平分轨道 (在分子平面里), 另一个与 C—C 键垂直 (与分子平面垂直并平分分子), 和一个通过 C-C 键中心的二重旋转轴 C_2 。

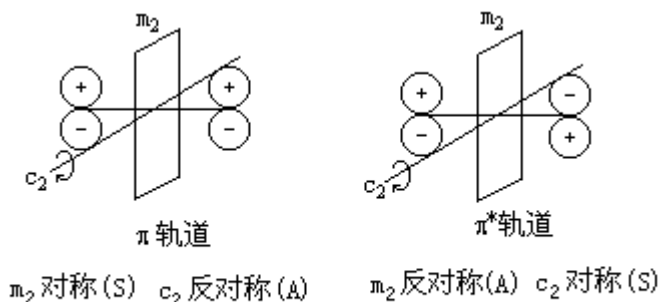


图 13 π 和 π^* 分子轨道的镜面和 C_2 轴

借用两个独立的对称操作可以辨明 π 轨道和 π^* 轨道。轨道对镜面 m_2 是对称的 (S), 而围绕 C_2 轴旋转是反对称的 (A)。与此相对应的 π^* 轨道对 m_2 是反对称的 (A), 围绕 C_2 轴是对称的 (S)。

两个 $2p^*$ 轨道间的重叠, 比包含在 σ 相互作用中的重叠小, 所以 π 键也比 σ 键弱。同时, π 与 π^* 能级比 σ 能级提高, 比 σ^* 能级降低 (图 14)。

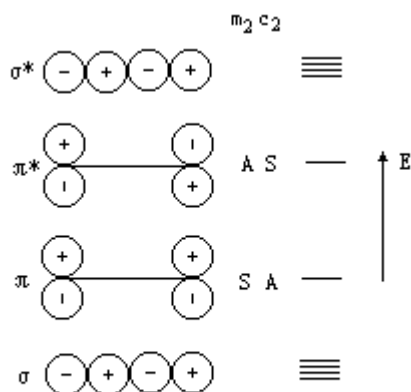


图14 乙烯的分子轨道和 π 与 π^* 轨道的对称性质
(水平短线表示轨道的相对能级)

用同样的方法也可以处理其他的有机分子，如 1,3-丁二烯和苯等分子。

20 世纪 60 年代以来，一方面在量子力学的基础上不断改进分子轨道的计算方法，与计算机相配合，已得到许多准确的数据，如分子中原子上的电子密度、原子间的距离和键角等；另一方面，用近代物理技术的方法测量这些数据，在某些场合，是完全吻合的。1935 年开始，化学家们还从热力学的推导和试验的数据，论证了分子中不以价键直接相连的各原子间的相互关系，提出了以单键相连的两原子间的旋转能引起同分异构现象，这部分内容由 D.H·R.巴顿于 1950 年总结在他提出的构象分析的理论之中。为分子的形象提出了新的概念，对许多以前不理解的现象也得到阐明，并且有很强的预见性，在有机化学和其有关科学中，有着极为深远的意义。

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.B.Hendrickson, D.J.Cram and G.S.Hammond, Organic Chemistry, 3rd ed., McGraw-Hill, Hew York, 1970.

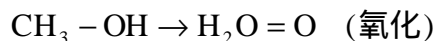
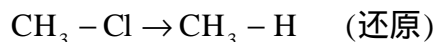
L.N.Ferguson, The Modern Structural Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall, New Jersey, 1963.

L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell Univ.Press, Ithaca, 1960.

(高振衡)

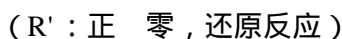
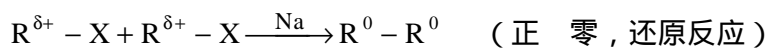
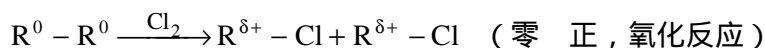
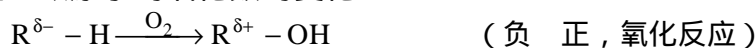
有机化学中的氧化还原反应

(oxidation-reduction reaction in organic chemistry) 指有机分子中碳原子或其他原子的氧化还原反应。有机化学中的氧化和还原可从其氧化数的变化来判别：氧化数升高为氧化，氧化数降低为还原，例如：



氧化和还原总是同时发生的：有一方被氧化，必有另一方被还原。在有机化学中，反应属性由有机物的变化来决定。

现在对氧化还原反应的判别，根据有机反应中有机化合物分子中键电子所发生的重新分布。如果某个元素在化学结合上分享的电荷有正、负的变化，包括正、零、负之间的变化，就认为是发生了氧化还原反应。如以下各反应中烃基碳原子的氧化数的变化：

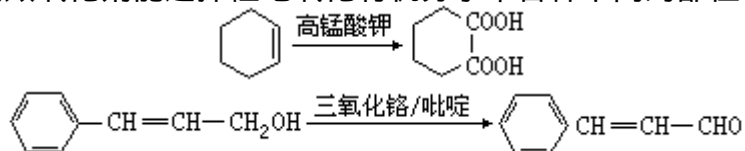


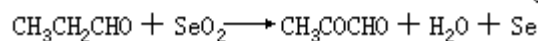
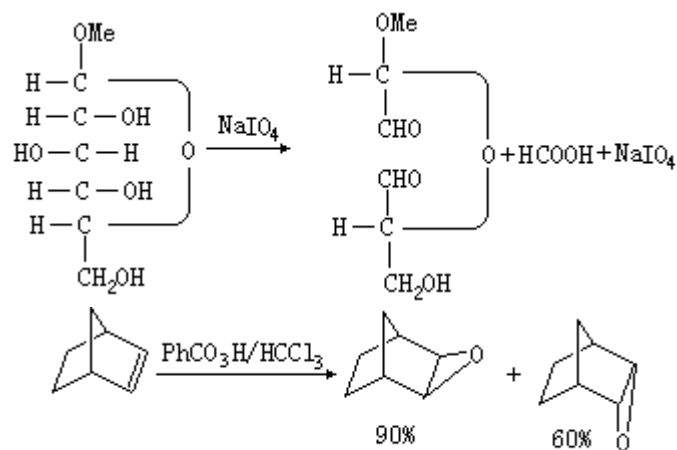
式中 R 为烃基；X 为卤素。如果没有这种变化或只有程度的差别，如正的更正，负的更负，就不是氧化还原反应。

氧化数的确定规则不很严格，例如同种元素之间的结合氧化数为零的规

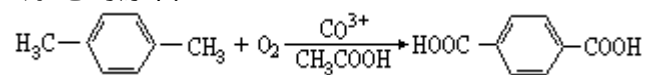
定。例如，乙酸 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 中 C—C 的键电子并不是平均分布的，两个碳原子的电荷是不相等的，但被人为地规定为平均分布，氧化数为零。在异种元素之间的结合中，一律规定电负性大的为负，小的为正。在重键结合中也不管其中是否有反向的键电子偏移，都按电负性和经典的化合价来确定氧化数。例如，一氧化碳 $\text{C}^{\delta-} = \text{O}^{\delta+}$ ，尽管其中有键电子偏向于碳的，仍然规定碳的氧化数为 +2，氧为 -2。因此，用氧化数去考察一个反应，有时会出现问题。但在大多数场合，氧化数的概念能很好地应用，例如可用于反应类型的判别和通过反应方程式的配平进行定量计算等。

很多高效氧化剂能选择性地氧化有机分子中各种不同的部位，例如：





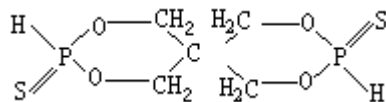
氧化还原反应是重要的有机反应。在工业上，煤、石油的氧化燃烧能提供能源；火箭推进剂的燃烧能把宇宙飞船送上天空；对二甲苯可氧化成对苯二甲酸，是生产涤纶的原料：



(李良助)

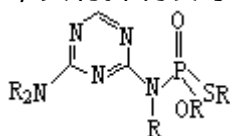
有机磷除草剂

(organophosphorus weedi-cides) 一类由亚磷酸酯、硫代磷酸酯或含磷杂环有机化合物构成的除草剂。例如：三(2,4-二氯苯氧乙基)亚磷酸酯(商品名伐垅磷)、螺季戊四醇硫代亚磷酸酯,

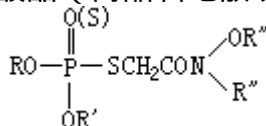


螺季戊四醇硫代亚磷酸酯

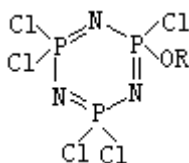
是芽前除草剂,对野芥特别有效;S,S,S-三正丁基三硫代亚磷酸酯(商品名脱叶亚磷),是棉花的脱叶剂;S,S,S-三正丁基三硫代磷酸酯(商品名脱叶磷),是一个重要的脱叶剂;O-甲基-O-(2,4-二氯苯基)-N-异丙基硫代磷酰胺(商品名草特磷),具有抑制发芽种子生长和抑制



杂草的作用,相应的O-硝基苯基酯效果也很好;从均三嗪衍生出一组活泼的磷酸酯酰胺(结构式如左)均有良好的除草作用;O,O-二异丙基-S-(2-N-苯磺酰氨基乙基)二硫代磷酸酯(商品名地散磷),是一



种芽前和芽后的除草剂;改变乐果分子结构(如右式),可得到一系列除草剂;含磷杂环(结构式如左)也是一类具有良好性能的除草剂;广谱有机磷除草剂,商品名为除草灵的N-磷酰甲基甘氨酸(HO)₂P(O)CH₂NHCH₂COOH,目前应用很广。



(袁承业)

有机磷萃取剂

(organophosphorus extractant) 一类能与金属离子或其盐类螯合(见螯合作用)或配位(见配位化合物)的油溶性有机磷化合物。常见的有机磷萃取剂(见溶剂萃取)可分为中性磷型、酸性磷型和双配位磷型三大类。中性磷型萃取剂通式为 $XYZPO$ (X、Y、Z 为不同的基团), 例如磷酸三丁酯 (X、Y、Z 为 OC_4H_9) 和甲基磷酸二甲庚酯 (X 为 CH_3 , Y、Z 为 $OCHMeC_6H_{13}$, Me 为甲基), 它们对金属盐的萃取是通过金属与磷酰基氧原子的配位络合反应实现的。这类反应常在硝酸或盐酸介质中进行。中性磷型萃取剂的磷酰基氧原子的电荷密度是决定萃取能力的主要因素。它与 XYZ 基团的场效应有直接的关系, 这些基团结构的立体效应对萃取选择性有很大影响。

酸性磷型萃取剂 通式为 $XYP(O)OH$, 例如磷酸二(2-乙基己基)酯 (X、Y 为 $OCH_2CHEtC_4H_9$, Et 为乙基) 和 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯 (X 为 $CH_2CHEtC_4H_9$, Y 为 $OCH_2CHEtC_4H_9$), 它们萃取金属离子的反应一般是阳离子交换(见离子交换)过程。酸性磷型萃取分子中的 $\text{>P}(O)OH$ 为反应基团, 其质子离解常数和磷酰基氧原子电荷密度与 XY 基团的场效应直接有关, 它们的立体效应对萃取性能也有显著影响, 在二元磷酸 (X 为 OR、Y 为 OH) 中, 磷酸单(-取代烷基)酯对某些金属离子有很强的螯合能力。

双配位磷型萃取剂 通式 $XYP(O)(CH_2)_nA(B)R$, 例如 -酰基甲基磷酸二丁酯 (A 为 C, B 为 O, X、Y 为 OC_4H_9)、-N, N-双取代氨基磷酸单辛酯 (A 为 N, B、R 为 C_4H_9 , X 为 OC_8H_{17} , Y 为 OH) 和亚乙基双磷酸四丁酯 [A 为 P, B 为 O, R 为 $(OC_4H_9)_2$, X、Y 为 OC_4H_9]。在这些萃取剂的化学结构中, 配位原子电荷密度、离解常数和成环效应对萃取性能也有显著影响。

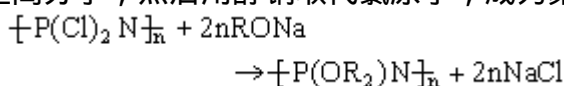
有机磷萃取剂广泛用于核燃料的提取和分离, 稀有金属、贵金属、有色金属的富集, 工业废水的净化, 有机酸性和碱性物质的萃取分离。

(袁承业)

有机磷高分子

(organophosphorus polymers) 含有磷原子的有机高分子。具有阻燃、耐高温、耐化学药品、耐磨损等性能。

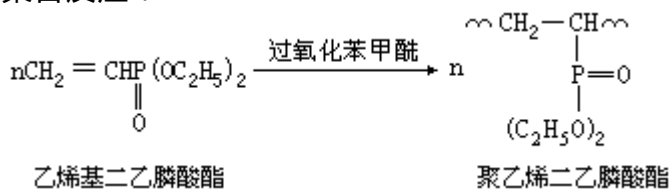
20 世纪 30 年代, 美国杜邦公司的 J. A. 阿尔文开始有机磷高分子的研究工作, 用双酚 A 与三氯化磷反应, 得到不溶不熔的产物。自 40 年代以来, 研究有机磷高分子的目的, 主要是为寻找具有独特性能的高分子材料, 如阻燃、耐高温、抗溶剂、具低温柔顺性及耐紫外照射等。现在已经扩展到在无机磷高分子主链上引入有机基团。例如二氯磷氮的环化三聚体 $(\text{NPCl}_2)_3$ 可先在高温下聚合成线型高分子, 然后用醇钠取代氯原子, 成为聚烷氧磷氮高分子:



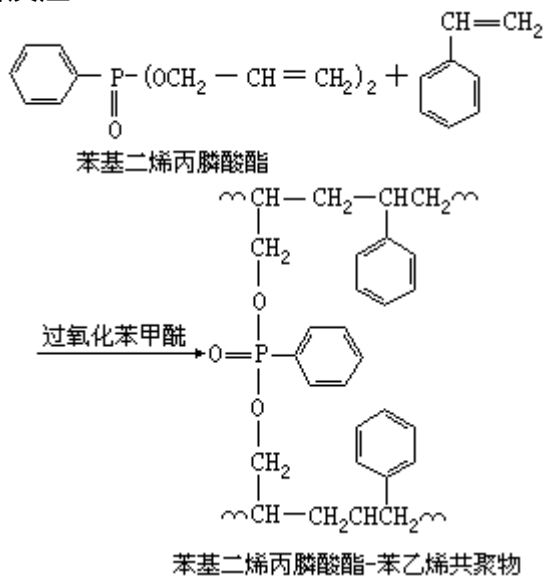
当 R 为 CF_3CH_2 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$ 时, 聚合物的熔融温度高达 240 以上, 可在 $-60 \sim 200$

用作耐油管材和垫圈, 以及耐燃、防震材料等。制备有机磷高分子可以通过有机磷单体的链式均聚合反应、链式共聚合反应、逐步聚合反应 (见聚合反应), 或者先合成不含磷原子的聚合物, 再通过化学反应引入磷原子而得到; 还可在无机磷高分子主链上引入有机基团而制得。举例如下:

链式均聚合反应:

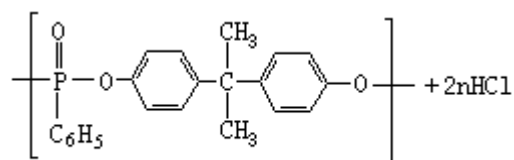


链式共聚合反应:



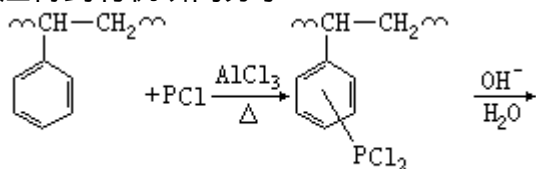
逐步聚合反应:



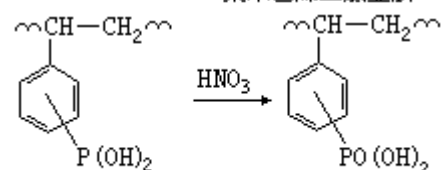


聚合物

通过化学反应得到有机磷高分子：



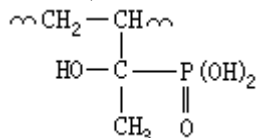
聚苯乙烯二氯亚磷



聚苯乙烯亚磷酸

聚苯乙烯磷酸

应用 有机磷高分子可用于增加纤维、合成树脂和塑料的抗火焰性能，如聚乙烯磷酸酯。不饱和磷酸酯的聚合物，如二烯丙基烷基（或芳基）磷酸酯及其共聚物具有透明和抗磨损等性能，适于制成特种光学玻璃、航空玻璃、透明薄片塑料等。交联的聚苯乙烯与交联的聚甲基乙烯酮经过磷化反应以后，合成的磷酸树脂（结构式如左）可用作离子交换树脂，以去除水里的高价金属（如三价铁）或分离、提纯过渡金属。有机磷聚合物及共聚物还可用作涂料、油漆、胶粘剂、内增塑剂、软片及纤维等。



（何炳林）

有机磷化合物

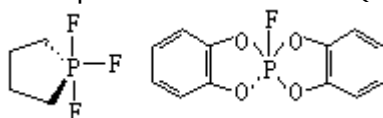
(organophosphorus compounds) 含 C-P 键的化合物或含有机基团的磷酸衍生物。有机磷化合物有显著的生理作用和良好的工艺性能。

有机磷化合物的磷原子有空的 d 轨道，价态较多，主要有以下几类：

三配位磷化合物 为 sp^3 (不等性) 杂化 (见杂化轨道) 三角锥构型，磷原子带孤对电子。三价磷化合物具有亲电性、双亲性和亲双烯的反应特性，反应时经常能形成很强的 $P=O$ 键。例如，三烷基磷和亚磷酸三烷基酯都是三价磷化合物。由于磷原子的体积较大，电负性较小，三烷基磷的亲核性和碱性大于三烷基胺。三烷基磷的翻转需要较大的能量。有三个不同烷基的磷可拆分为旋光异构体。三烷基磷还易与过渡金属配位，形成有特性的均相催化剂。

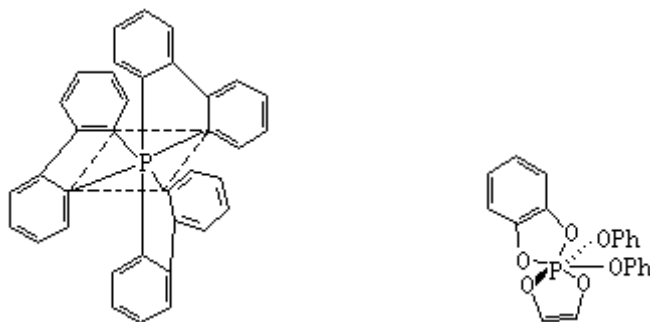
四配位磷化合物 为 sp^3 杂化的四面体构型，包括季磷离子 R_4P^+ 和形式上是五价的磷酰基化合物 $X_3P=O$ 。这类化合物的 $P=O$ 键稳定性很高，键型属 d-p 重键。由于四配位磷化合物比三烷基磷翻转需更大的能量，它们的旋光异构体较易拆分。

五配位磷化合物 为 sp^3d 杂化的三角双锥 (六面体) 构型，例如磷烷：



五配位磷有机化合物具有一系列的分子重组特性，很多四配位磷有机化合物在反应中均形成五配位的中间体。

六配位磷化合物 为 sp^3d^2 杂化的四角双锥 (八面体) 构型，例如六配位磷阴离子和环状磷酸酯：



这类化合物很活泼，目前研究得不多。

此外，一、二配位磷化合物的化学目前研究很广。

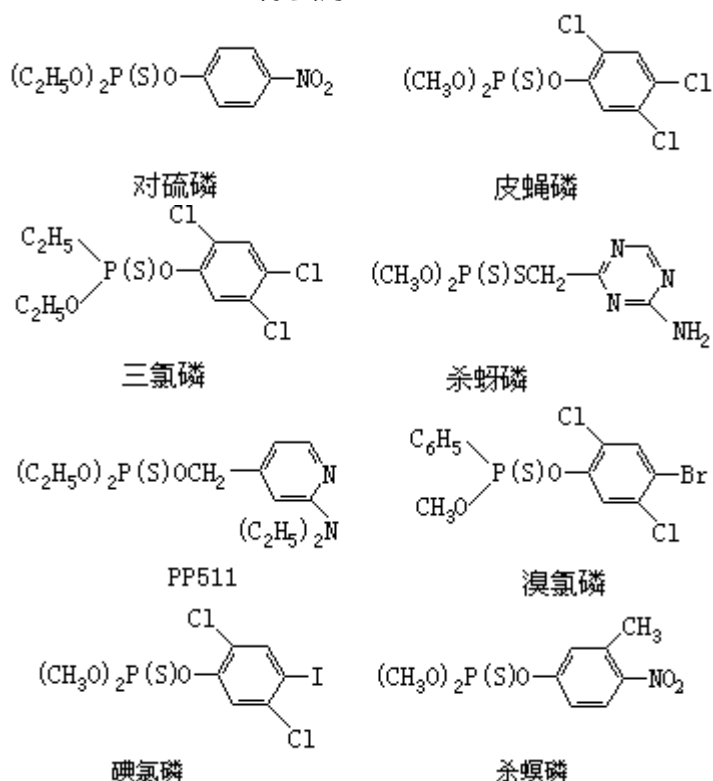
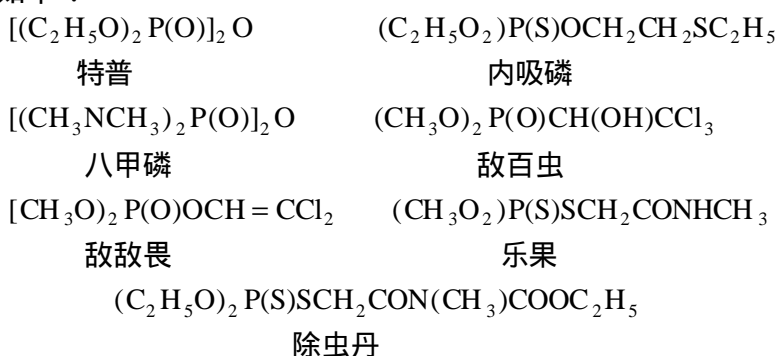
有机磷化合物在核酸、辅酶、有机磷神经毒气、有机磷杀虫剂、有机磷杀菌剂、有机磷除草剂、化学治疗剂、增塑剂、抗氧化剂、表面活性剂、络合剂、有机磷萃取剂、浮选剂和阻燃剂等方面应用广泛。

(袁承业)

有机磷杀虫剂

(organophosphorus insecticides) 有机磷化合物构成的杀虫剂。为有机化合物杀虫剂中用得最多的一类。

德国 G.施拉德尔从 1936 年开始合成有机磷杀虫剂，先后合成了接触杀虫剂特普、内吸杀虫剂八甲磷和对硫磷。优良的有机磷杀虫剂现有：高效内吸磷、氯硫磷、敌百虫、拜太司、伊皮恩、马拉松、皮蝇磷、丁酯磷、胺吸磷、除虫丹、杀蚜磷、地亚农、二氯磷、甲硫内吸磷、敌敌畏、磷胺、乐果、杀螟磷、大矾纳、PP-511、三氯磷、溴氯磷和碘氯磷等。一些有机磷杀虫剂的结构式如下：



有机磷杀虫剂的作用机理主要是通过与动物体内的胆碱酯酶结合，生成磷酰化胆碱酯酶，从而抑制了胆碱酯酶分解乙酰胆碱的作用，导致神经传导中断，产生中毒现象。有机磷杀虫剂具有效力高、成本低、品种多和作用方式多种多样的特点，缺点是毒性高。目前有机磷杀虫剂研究的主要任务是研制由触杀到内吸的高效、低毒品种。

(袁承业)

有机磷杀菌剂

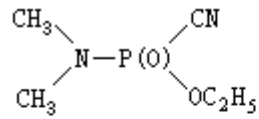
(organophosphorus germi-cides) 磷酸酯类有机化合物构成的杀菌剂。品种比有机磷杀虫剂少得多，残毒很低，与重金属类杀菌剂比较，优点很突出。

有机磷杀菌剂的主要品种有：O, O-二乙基-S-甲基二硫代磷酸酯是棉立枯病很有效的杀菌剂；S, S, S, -三甲基四硫代磷酸酯的作用更强；O-乙基-S, S-二苯基二硫代磷酸酯的商品名为克瘟散，对稻瘟病有效，对作物无害；O-正丁基-S-乙基-S-苄基二硫代磷酸酯的商品名稻可宁，是水稻杀菌剂；O-甲基-S-苄基苯基硫代磷酸酯的商品名为甲苯稻瘟净；O-甲基-O-环己基-S-(4-氯苯基)硫代磷酸酯的商品名为绿稻宁，是杀菌剂；N, N, N, N-四甲基-O-五氯苯基磷酰二胺的商品名为 TH184-F，对白粉病很有效。具有酸性的 NH 基的磷酰胺有杀菌作用，最有代表性的是 O, O-二乙基-N-邻苯二甲酰亚胺基硫代磷酸酯，商品名 DOWCO199 (或 49)。O, O-二乙基-S-苄基硫代磷酸酯的商品名为稻瘟净，可防止稻瘟病；异稻瘟净是其相应的二异丙酯，是一个内吸性水稻杀菌剂；O, O-二乙基-O-[5-甲基-6-乙羧基吡唑并-(1, 5a)-嘧啶基-2]硫代磷酸酯的商品名为 Hoe2873，可防治白粉病；磷霉素是天然存在的一种有机磷化合物，可用作抗生素。

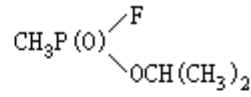
(袁承业)

有机磷神经毒气

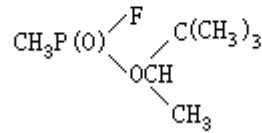
(organophosphorus nervegas) 一类效力很强的化学武器，主要有塔崩、撒林和梭曼三种：



塔崩



撒林



梭曼

塔崩是一个剧毒的、能缩小瞳孔的含氰基的氨基磷酸酯，而撒林和梭曼均为甲基磷酰氟酯，有很强的抑制胆碱酯酶的作用，对哺乳动物是剧毒的接触性毒剂。在这类化合物中空间阻碍较大的酯烷基对增强甲基磷酰氟的毒性作用很大。

(袁承业)

有机硫化合物

(organosulfur compounds) 含硫的有机化合物。从数量上说, 有机硫化合物仅次于含氧或含氮的有机化合物。它们存在于石油和动植物体内。

有机硫化合物可分成含二价硫的有机化合物和含高价(四价或六价)硫的有机化合物两大类。第一类化合物多数与其相应的含氧化合物在结构和化学性质方面相似, 个别的第二类化合物也有同样现象。

含二价硫的有机化合物(与相应的含氧化合物比较):

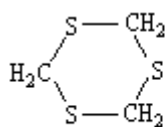
硫醇和硫酚 C_2H_5SH 、 C_6H_5SH (醇 C_2H_5OH 和酚 C_6H_5OH);

硫醚 CH_3-S-CH_3 (醚 CH_3-O-CH_3);

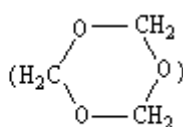
二硫化物 $CH_3-S-S-CH_3$ (过氧化二甲基 $CH_3-O-O-CH_3$);

多硫化物 $CH_3-S-S-S-CH_3$;

环状硫化物



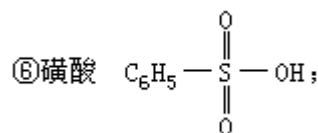
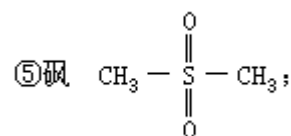
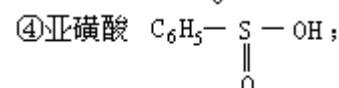
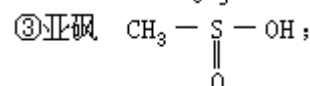
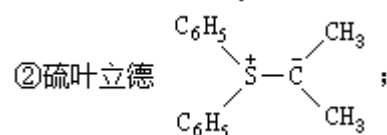
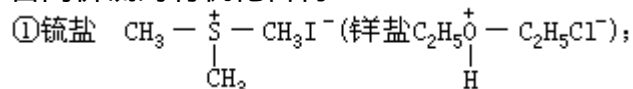
杂三硫环己烷



三聚甲醛

此外, 还有含硫杂环化合物和硫代醛、酮、羧酸及其衍生物等。

含高价硫的有机化合物:



磺酸衍生物 $C_6H_5SO_2Cl$ 、 $C_6H_5SO_2NH_2$ 等。

氧原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 硫原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 。这两种元素原子的最外层电子构型是相同的, 都是 $s^2 p^4$, 含二价硫的化合物与相应的氧化合物性质类似。但是, 硫原子的第三层电子可有 5 个 d 电子轨道, $3s 3p$ 和两个 $3d$ 电子可以杂化成为四个 spd 杂化轨道, 这是形成高价硫化合物的原因。很多合成的有机硫化合物可用作医药、农药、染料、溶剂、洗涤剂 and 橡胶硫化剂等。

参考书目

D. Barton and W. D. Ollis , Comprehensive Organic Chemistry , Vol.3 ,
Pergamon , Oxford , 1979.

(胡秉方)

有机硼化合物

(organoboron compounds) 硼与一些有机基团生成的化合物。

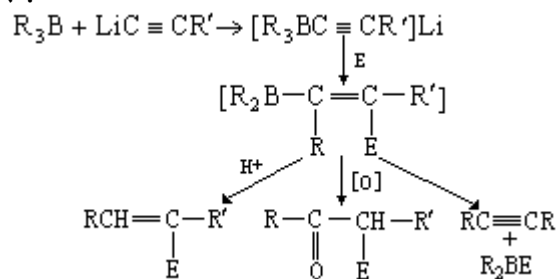
简史 1859年 E. 弗兰克从二烷基锌和三烷氧基硼制得有机硼烷。20世纪40年代, 开始研究生产挥发性四氢硼酸铀。同时, H. I. 施莱辛格和 H. C. 布朗提出简易生产四氢硼酸钠和乙硼烷的方法, 并把这些化合物用作选择性的还原剂。1956年布朗研究硼氢化反应和有机硼试剂, 对有机硼化学的发展作了很大的贡献, 因而与 E. G. 维蒂希共获 1979年诺贝尔化学奖。

有机硼化合物有以下几类:

硼氢化合物 又称硼烷。是一类由硼和氢两种元素组成的化合物。硼氢化合物是亲电试剂, 乙硼烷与含双键或叁键的有机化合物在醚溶液中发生顺式亲电加成反应, 生成烷基硼烷。反应按反马尔科夫尼科夫规则进行, 即氢原子加在双键中含氢原子较少的碳原子上, 而硼原子加在含氢原子较多的碳原子上。

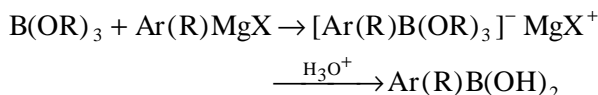
有机硼烷 BR_3 分子中 R 为烷基。有机硼烷是有机硼化合物中用途很多的一类化合物。其主要反应是用各种方法使 C—B 键断裂而生成烃类、醇类、酮类和其他一系列的化合物, 如 BR_3 与碱性过氧化氢反应生成醇, 用酸分解生成烷烃, 用铬酸氧化生成酮, 与碱、亲核试剂如 R_3N 、 RLi 、 $RC \equiv CLi$ 、 $NaCN$ 等可生成多种稳定的络合物。有机硼烷在 160 发生异构化, 使硼原子从碳链的中间转移到碳链的末端, 从而生成一系列的衍生物。

有机硼酸盐 $R_3\bar{B}LM^+$ 式中 L 为配位体, M 为金属。研究它的合成及其各种反应, 为有机化学家提供了新的立体专一性的合成方法。利用四配位体硼化合物与一亲电基团反应, 烷基从硼原子位移到碳原子上, 生成中间体乙烯硼烷。它能质子化生成烯烃, 也能氧化成羰基化合物, 也能自动消除, 生成炔烃, 见下列图示:

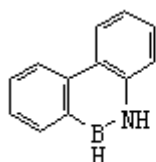


E 为亲电基团。

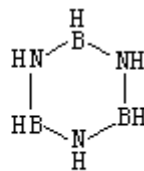
烷基硼酸 是有机硼氧化合物中最熟知的化合物。通常用卤化硼或硼酸酯的格氏反应 (见格利雅试剂) 制备 (Ar 为芳基; X 为卤素):



有机硼杂环化合物 是一类在环上含有一个或多个硼原子的杂环化合物, 环中尚可同时包括氧、硫、氮、磷、硅等杂原子, 例如:

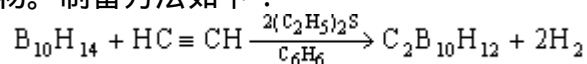


9-氮-10-硼杂菲



硼氮六环

碳硼烷 具有以硼和碳原子组成的笼形化学结构。典型化合物 1, 2-二碳代十二硼烷 ($C_2B_{10}H_{12}$) 是由 10 个硼原子和两个邻碳原子组成的正二十面体笼形硼化合物。制备方法如下：



这种碳硼烷的熔点为 294.5 ~ 295.5 ，性能稳定，不易氧化和水解。用它作原料，可得一系列碳硼烷衍生物。

有机硼化合物除在有机合成方面有广泛的应用外，还可用作聚合反应的引发剂、煤油抗氧剂、杀菌剂、抗癌药和用于中子俘获，治疗脑肿瘤。

参考书目

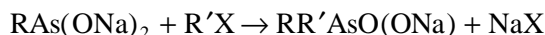
D. Barton and W.D. Ollis , Comprehensive Organic Chemistry , Vol.3 , Pergamon , Oxford , 1979.

(孙粹芳)

有机砷化合物

(organoarsenic compounds) 砷与一些有机基团形成的化合物。有机砷化合物在自然界并不多见。早在 1842 年德意志化学家 R.W.E. 本生合成了第一个有机砷化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{AsAs}(\text{CH}_3)_2$ 。有机砷化合物主要用于药物。有机砷化合物有以下几类：

砷酸通式为 $\text{RAsO}(\text{OH})_2$ ，R 为烷基、芳基或杂环基。一烷基砷酸和二烷基砷酸通常由亚砷酸的碱金属盐与烷基卤 RX 反应制得：



此反应产率较高，并可批量生产。烷基卤中伯烷基卤反应最快，仲烷基卤反应慢，叔烷基卤不起反应。

芳基砷酸可用巴特反应制备，如下式：



此法也可用于制备杂环基砷酸，如 3-吡啶基砷酸。砷酸可形成酸式盐和中性盐。

亚砷酸通式为 $\text{RAs}(\text{OH})_2$ 。可由砷酸用温和还原剂还原成为亚砷酸或它的酸酐 $(\text{RAsO})_x$ ，通常的还原剂为二氧化硫和氢碘酸。亚砷酸酐和二卤烷基砷与硫化氢或硫醇的钠盐作用，得 $(\text{RAsS})_x$ ，与硫醇作用得 $\text{RAs}(\text{SR}')_2$ 。这些化合物在药理学上有用。

偶砷化合物 通式为 $\text{RAs} = \text{AsR}$ 。以往认为它含有砷-砷双键，现在认为可能是六元环化合物。它可由砷酸用强还原剂还原制备。

伯砷、仲砷、叔砷 伯砷 RAsH_2 可由砷酸、亚砷酸、二卤烷基砷或偶砷化合物用锌粉、盐酸还原制得。仲砷 R_2AsH 可由二烷基砷酸还原制得。伯砷、仲砷均为剧毒物质，易氧化，必须贮藏于惰性气体中。叔砷 R_3As 用格利雅试剂、锂试剂或三烷基铝与三卤化砷反应制得。

三价氯砷 在三氯化铝或氯化汞存在下，将乙炔通入三氯化砷时，可得到下列的三种三价氯砷的混合物： $\text{ClCH} = \text{CHAsCl}_2$ 、 $(\text{ClCH} = \text{CH})_2\text{AsCl}$ 、 $(\text{ClCH} = \text{CH})_3\text{As}$ 。它们是糜烂性毒剂，用于化学战争中，前者糜烂性最剧烈。砷也可生成一系列五价砷的有机化合物： RAsX_4 、 R_2AsX_3 、 R_3AsX_2 。

有机砷化合物广泛用作药物。对氨基苯砷酸氢钠盐对实验性的锥虫病有疗效。砷凡纳明（简称 606）可治疗梅毒。现在有机砷化合物已不用于治疗梅毒，但仍用于治疗非洲锥虫病和阿米巴痢疾。有机砷化合物所引起的毒性反应可用 1, 2-二巯基丙醇解毒。

（黄耀曾）

有机试剂

(organic reagents) 用于化学元素的定性或定量测定以及用于分离、富集和隐蔽有机化合物。有机试剂在分析化学中的应用面很宽,从用途来看,有机试剂可用作指示剂、沉淀剂、滴定剂、显色剂、萃取剂、吸附剂和隐蔽剂;从反应机理来看,有机试剂主要以络合反应为基础,从单一型二元二合螯合物到多合螯合物(见螯合作用)、多元络合物,应用范围也越来越广。到目前为止,已被研究过的有机试剂为数很多(例如从1957年到1967年,显色剂的品种就从1400多种增长到4900多种),但在实际工作中被广泛采用的却不多,1947年F.J. 韦尔彻在《有机试剂》一书中介绍的有机试剂只有700种左右;1976年Z. 霍尔兹比彻在《有机试剂手册》一书中也只精选了350种有机试剂。

简史 从公元初到19世纪中叶,主要利用天然有机物(如动、植物的提取液)进行定性分析或定量分析。从19世纪下半叶到20世纪20年代,开始有了人工合成的有机试剂,例如用乙黄原酸钾检验镍、铜、钼;用桑色素检验铝;用重氮偶合反应检测亚硝酸根;用-亚硝基-萘酚检测钴;用丁二肟检验镍等。在30年代提出了特效基团和50年代末提出了分析功能团理论以后,人们为了寻找不同离子的特效分析功能团,做了大量有机试剂的筛选工作,合成了不少有实用价值的试剂(如铜试剂、新铜试剂、镉试剂、铍试剂、钽试剂等)。在50年代以前,络合物在分析化学上主要以二元螯合物的沉淀反应用于定性检出、沉淀分离和重量分析等方面,50~60年代初以络合滴定法为主,从60年代后期开始,重点移到光度分析方面,同时又发展了螯合物有机溶剂萃取。8-羟基喹啉、脲类、脲类、羟肟酸类、多元酚类、1,10-邻二氮菲类、磷氧类萃取剂、-二酮类、三苯基甲烷类酸性染料、咕吨类染料和偶氮染料等各类试剂得到广泛的研究和应用。另一方面,有机试剂的结构理论研究(如电子效应、空间效应、取代基的影响)促进了新型有机试剂的开发,例如杂环偶氮类试剂。在此期间也发展了单偶氮变色酸类和双偶氮变色酸类试剂。70年代中期,吸附剂和螯合树脂得到迅速发展。80年代以来,中国分析化学工作者在不对称双偶氮变色酸类试剂的合成和应用方面也取得了成果。

在分析化学中的应用 冠醚 血红素、叶绿素、维生素 B_{12} 等 Fe ()、 Mg ()、 Co ()的螯合物以及酯酞类天然大环化合物与碱金属和碱土金属的高选择性络合作用,是大自然给予人们有关制备高选择性有机试剂的仿生学信息。70年代中期,冠醚的合成在这方面迈出了第一步。十几年来,从单环冠醚到穴醚、手征性冠醚各类大环化合物合成成功并在溶剂萃取、色谱法、液膜分离、容量分析、紫外-可见分光光度法和离子选择性电极等方面都已显示出特有的分析化学性能,特别是穴醚和光感冠醚的络合选择性更为突出,例如穴醚[2,2,2N]对 Cd^{2+} 比对 Zn^{2+} 具有一种特殊的选择性。可以期望,大环化合物在分离性质相近的离子、分离和富集微量元素方面将会取得更好的成果。

卟啉螯合物 在卟啉螯合物的仿生研究方面已合成了多种卟啉化合物,在它们与金属离子反应的选择性上未得到好的效果,但灵敏度很高,故称为超高灵敏显色反应,不仅有实际意义,而且对发展新型有机试剂和对试剂生色理论的探讨具有重要的研究价值。

酶 60年代末,酶作为有机试剂开始用于分析化学。由于酶反应的专一性和灵敏性。十几年来发展得很快,但多数用于有机分析。酶用于无机物分析,主要根据一些无机离子作为酶催化反应的激活剂或抑制剂的作用来进行相应元素的微量测定。这方面的报道还不多,但有发展前景。

离子缔合型络合物 研究较多的是大阳离子和金属络阴离子的缔合物,如5盐萃取、铵盐萃取和光度分析中普遍应用的碱性染料与金属络阴离子的缔合萃取染色反应都属这一类;其次是金属络阳离子和大阴离子的缔合萃取。通过缔合物萃取浮选显色,摩尔吸光系数可由原来的 1×10^5 摩尔⁻¹·厘米⁻¹左右提高到 $2 \sim 5 \times 10^5$ 摩尔⁻¹·厘米⁻¹。有些缔合染色反应(如杂多酸与碱性染料缔合物)在非离子表面活性剂(见表面活性剂)存在下有可能不经溶剂萃取直接进行光度测定,灵敏度也有所提高。

胶束增敏型缔合物 简称胶敏缔合物。是20世纪中期以来光度分析中的一个很活跃的领域,其形成特点是二元螯合物在表面活性剂(阳离子型、非离子型和阴离子型)存在下形成三元络合物,最大吸收峰红移,灵敏度提高,使一些经典的显色剂(如三苯甲烷酸性染料、咕吨类染料)有了新的用途。周期表中大多数元素都可以形成胶敏缔合物,用途广泛,选择性有所提高。

混配络合物 是由两种或两种以上的不同配位体(试剂)与同一个金属离子形成的络合物。由于不同配位体的协同作用,混配络合物在选择性、稳定性、显色和溶剂萃取等方面都显示了良好的分析化学特性。由于混配络合物的形成带有普遍性,在分析化学中应用很广。

杂多核络合物 是指由两种以上不同的金属离子参与而形成的络合物,如 Ce^{3+} -酒石酸- Eu^{3+} , Cu^{2+} -柠檬酸- Cr^{3+} , La^{3+} -溴邻苯三酚红- Y^{3+} , Sc^{3+} -偶氮胂- Mo^{6+} 都属于这一类。这是由共萃取、共显色和共隐蔽等现象发展起来的一个新领域,这类络合物不仅有理论上的意义,而且有实用价值。上述体系都已在实际工作中应用。

展望 尽管物理分析方法迅速发展,但有机试剂在分析化学中的应用范围将不会缩小,甚至还有可能扩大。这不仅因为它无须使用大型复杂仪器的简便而快速的测定方法对地质分析、农业分析、医学分析、环境监测等方面将是长期有效的,而且不少仪器分析也需要用有机试剂(如吸附剂、萃取剂、显色剂、荧光试剂、隐蔽剂等)。这就决定了有机试剂有较长远的发展前景。

参考书目

Z. Holzbecher, et al., Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis, Ellis Horwood, New York, 1976.

(慈云祥)

有机物辐射化学

(radiation chemistry of organic compounds) 辐射化学的一个分支, 研究电离辐射作用于有机化合物所引起的化学变化。

特点 有机液体分子的辐解反应与水溶液的辐解反应有所不同。有机液体分子辐解时形成的自由基能与溶剂分子本身反应, 而水的辐解产物 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 仅与溶质分子或自身相互反应, 却不与水分子反应。有机液体分子辐解过程中也形成 $\text{H}\cdot$, 但它较少自身重合成 H_2 , 而常从有机物分子上夺 H 或 X (卤素), 或加成到有机分子上。

芳香族化合物的辐射稳定性比脂肪族的高得多, 这是因为前者吸收的辐射能可迅速地给予电子, 而电子又以各种方式 (如发光、发热) 将富余的能量消耗掉, 较少引起它自身的化学变化。芳香族化合物的主要辐解产物之一是它们的二聚体、三聚体等。芳香族与其他族化合物的混合物辐照时, 往往在二者之间发生能量转移, 芳香族化合物对第二组分起辐射保护作用。

研究概况 20 世纪 60 年代以前, 液态有机物的辐射分解都是用激发态分子和自由基反应来解释的。现在已由各种实验证实, 在有机物辐化体系中存在溶剂化电子, 正、负离子。即使在非极性的烃类液体中, 辐解初级产物的次级电子和离子在有机物辐化体系中的作用也是不能完全忽视的。例如, 测得的自由电子产额 G_0 , 在气态烃中为 3~4, 在液态烃中为 0.1~0.2, 在固态烃中为 0.8 (77K, 3-甲基戊烷, 辐照)。当前对非极性有机物中过剩电子和离子的作用仍在进行深入研究。

研究有机物辐解产物的产额和分布后, 得出下列结论: 即使是最简单的有机物 (如 CH_4), 其辐解产物也是很复杂的, 这反映了辐解反应过程的高度复杂性。液态烃辐解时, H_2 的产额最高, 二聚物次之; 芳烃辐解时, 二聚物和多聚物的产额大大超过 H_2 的产额, 芳环可能开环, 裂成碎片; 含氧有机物辐解时, 主要也是脱 $\text{H}\cdot$ 和脱 $\cdot\text{CH}_3$; 联苯类的辐射稳定性最高, 它的辐解产物产额最小; 纯有机物的辐解反应都是非链式的, 产物虽然多种多样, 但产额都很小, 最多不超过 10。

有机物辐射合成的实验室研究成果很多。芳烃、烷烃直接辐射氯化, 辐射化学产额即 G 值很高 ($G > 10^2 \sim 10^6$), 氯在芳环上进行加成反应, 在烷基上则进行取代反应。支链氟化的烷烃与杂环化合物进行辐化反应, 可引入氟烷基, G 值达 $10^2 \sim 10^3$; 氟代烷辐射氯化 ($-30 \sim 100^\circ\text{C}$), G 值可达 $10^5 \sim 10^6$ 。这两类反应均避免了热化学合成的高温、高压 ($> 400^\circ\text{C}$, 200 大气压), 并防止了树脂化。烷烃辐射磺氧化或磺氯化, 均为自由基链式反应, 可直接合成能被微生物分解的洗涤剂。烷烃 RH 与 PCl_3 (或它的烷基衍生物) 在辐射作用下可生成 RPCl_2 和 $\text{RR}'\text{PCl}$, 烯烃与 PCl_3 在辐射作用下则直接起加成作用; 利用这类反应, 可直接辐射合成有机磷化合物。烷烃辐射氧化反应在常温下即能进行, 但 $G < 5$, 若反应温度提高到 100°C 以上, 则 G 值可成百倍地增大。卤代烯烃辐射氧化、烯烃与 CO_2 直接辐射羧化、酚-芳酮混合物辐射缩合成双酚类等反应都能很顺利地进行。70 年代, 有机氯硅烷的辐射合成已发展成为制备多种多样的有机硅化合物的有效手段之一, 并使含氟硅烷的生产成为可能。从金属出发, 直接辐射合成金属有机化合物, 可能是一类很有前途的反应。对有机锡化合物辐射合成的研究证明, 在产品质量、产额、操作

条件、经济价值等方面都显示出这一反应的优越性。例如 辐射引发烷基溴 RBr 与金属锡起反应，主要产物为 R_2SnBr_2 。反应特点是：选择性极好，几乎只生成 R_2SnBr_2 ；产额高，G 值达 $10^2 \sim 10^4$ ；安全，不会起火爆炸；反应非常好控制。各式各样的辐射调聚反应是辐射化学合成中很有前途的一类反应，不少辐射调聚反应可一步合成某些复杂的分子。

应用 至今，进行大规模工业生产的有机物辐射合成的项目仍屈指可数。究其原因，主要是辐射源的成本高，在经济上还竞争不过热化学法，其次是辐射合成的技术路线还没有完善得足以与传统生产方法媲美，再就是人们对放射性恐惧的心理障碍。

然而，辐射合成具有一系列的优点： 反应可在任何温度下进行，低温反应可根除热源、电源起火爆炸的危险，减少热分解或树脂化，可得到那些热不稳定的化合物，可使气相反应物的溶解度增加，从而增加产量； 不需要催化剂、引发剂等助剂，产品纯度高； 可随时调节剂量率，灵活控制反应过程，从而控制产品质量； 可提高能量利用率（最高达 60%）和生产效率； 生产区占用场地空间小。再加上辐射法生产对节约能源、减少环境污染（不用燃料，有些反应过程无废物，无污染）非常有利。这些都是有机物辐射合成工业化的有利因素。

参考书目

A.J. Swallow , Radiation Chemistry of Organic Compounds , Pergamon , London , 1960.

M. Burton and J.L. Magee , ed. , Advances in Radiation Chemistry , Vol.4 , John Wiley & Sons , New York , 1974.

（张曼维）

有机物质物理常数的测定

(determination of physical constants of organic substances) 物理常数是有机的化合物的重要特性,包括熔点、沸点、凝固点、比重、折射率和比旋光度。其中以熔点与沸点的测定最重要。

熔点 在 1 大气压下,晶态的有机物开始熔化为液态时的温度称为熔点,然而实际上测定的都是熔化过程的温度范围,即熔点范围。通常纯有机化合物从开始熔化到完全转变为液态时,温度升高应在 0.5 以内,所以熔点是鉴定有机化合物的非常重要的物理常数。大多数有机化合物在 300 ~ 350 以下熔化或分解。不纯的有机物的熔点通常比纯的低,而且熔点范围较宽,但有时也会出现熔点范围很窄的混合物,因此对于熔点范围很小的试样决不可盲目地认为就是纯化合物,必须重结晶一次或几次后,再测定熔点,必要时还应使用不同的溶剂进行重结晶。

有机化合物分子之间的引力的大小与熔点的高低有密切的关系,引力大的,从固态转变为液态时需要吸收较多的能量才能克服晶格中的引力,因而熔点高。分子间的引力有多种多样,与熔点有关的有离子间引力、氢键、偶极作用力和范德瓦耳斯力。分子的对称性对熔点的影响也很大,对称的分子能够吸收较多的能量而不破坏它的晶格。例如四甲基丁烷的熔点是 104 ,而三甲基丁烷只有 -25 。此外,当各种因素相同时,以分子量大的熔点高。同质多晶物由于晶格结构不同,可以有不同的熔点。

测定熔点的方法有:经典的毛细管法,特点是装置简单,操作简便,目前在实验室和生产单位仍广泛应用。熔点测定仪,有一种附有电热式载物台的显微镜的,叫作显微熔点测定仪。不但试样用量很少,而且可以同时观察到试样的其他性质,例如升华、分解、水合物的脱水以及某些化合物(例如腈类)在加热过程中从一种型式转变为另一种形式的情况。近年来,根据固体和液体对光线的透射或反射的不同,研制出利用光电效应测定熔点的仪器,并且能够自动记录。由于使用不同的仪器和不同的方法测定熔点,因此文献中所记载的同一种有机化合物的熔点数值往往有些出入。由于两个相同的试样混合后的熔点与原试样的相同,在鉴定有机化合物时,测定混合熔点就很有价值。但是有相同熔点的有机化合物(例如某些立体异构物),混合后熔点也有不降低的,因此混合熔点法并不十分可靠,并且鉴定未知物时未必能备有各种熔点相同的已知物,为此需要通过其他方法进行鉴定。此外,还应将试样与已知物按照不同比例作成几种混合物,分别测定。

沸点 液体有机化合物的蒸气压等于 1 标准大气压(101 325 帕,760 托)时就开始沸腾,这时蒸气的温度是它在压力为 760 托时的沸点。许多有机化合物的沸点很高,难以测定,或受热后会分解,往往需要在减压下测定沸点。为此在测定的数值后面应该标明当时的压力,例如辛酸异戊酯的沸点是 136 (10 托)。

有机化合物的沸点与分子结构有密切的关系,在同系物中,沸点随着碳链的加长而升高,但没有线性关系。同系物中两个相邻的高级化合物的沸点差值要比两个相邻的低级化合物的差值小。烷烃中的氢原子被其他的原子或官能团取代后,取代物的沸点变高,例如卤代烷、醇、醛、酮和羧酸等的沸点都比相应的烃的沸点高。支链和官能团的位置也能影响沸点。以饱和醇为例,碳原子数目相同的醇以正构醇的沸点最高,同类型的醇(指碳原子数目

相同的伯醇、仲醇或叔醇)，支链越多的沸点越低；碳原子数目相同的醇，其中最长一链的碳原子数目也相同的异构物中以伯醇的沸点最高，仲醇其次，叔醇最低。

测定液体在常温下的沸点的方法通常有蒸馏法和微量法。沸点很高或在较高温度下容易分解的试样往往需要测定减压下的沸点，除了用常规的减压装置测定外，还可以用微量法。

和熔点一样，稳定的纯有机化合物具有固定的沸点，但沸点不变的试样未必是纯化合物，而有可能是共沸化合物。

凝固点 熔点接近或低于室温的试样难以用测定熔点的方法鉴定，应该改为测定其凝固点。沸点太高的试样在高温下容易分解，也可以考虑测定其凝固点。

测定凝固点时往往由于试样发生过冷现象或形成亚稳态晶相而不易进行，为此所用制冷剂的温度与试样的凝固点不可相差太多。用搅棒伸到试样中刮动管壁可以促使结晶，或用加入晶母的方法，即把试样滴在表面上，冰冷后以搅棒用力研磨，使之结晶。然后用搅棒沾取一小撮晶母，加到试样里。

比重 又称相对密度。比重对于鉴定液态的有机化合物有时是很有用的，它与分子结构有关。绝大多数液态烃的比重都小于 1，同系物中烃的比重随分子量的加大而递增，但随着次甲基数目的增多，比重的增量逐渐减小。碳原子数目相同的烃以炔烃的比重最大，烯烃其次，烷烃最小。同样的骨架中引入越重的原子或官能团后，比重增加得也越多，例如碳原子数目相同和分子结构一样的卤代烷的比重有以下的关系：



含氧的官能团能增加液体的比重，例如苯醇比苯的比重大。液体的比重可用比重管或比重瓶通过称重法测定，或用各种比重计进行测定。

折射率 折射率是液体有机化合物很有用的物理常数，在文献中可以查到。通过测定试样的折射率，除了可作鉴定外，有时还能求得组分的含量。此外，由于分子折射率具有加成性，因此折射率对推断分子的结构也很有用。折射率通常用折射计测定，折射计的种类很多，以阿贝折射计最常用。它可用普通的白光作光源，但刻度是以钠光谱中 D 线的波长作基准刻成的。

比旋光度 有旋光性的有机化合物可以用旋光计在一定温度下测定其液体或溶液的旋光度，然后代入公式中，计算比旋光度（见旋光法）：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{Ld}$$
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{Lc}$$

式中 $[\alpha]_D^{20}$ 为 20 时的比旋光度，以钠光谱中 D 线的波长作基准， α 为旋光角，L 为旋光管的长度，d 为液体的密度，c 为 100 毫升溶液中溶解试样的克数。

溶液的比旋光度的测定值应表示如下：

$$[\alpha]_{546}^{25} = -40 \pm 0.2^\circ (c = 5.40 \text{ 克} / 100 \text{ 毫升水})$$

式中 546 为光源的波长。 $[\alpha]_{546}^{25}$ 可以换算成 $[\alpha]_D^{25}$ 。如果试样是液体，则为：

$$[\alpha]_D^{25} = +45^\circ (\text{纯液体})。$$

(余仲建)

有机颜料

(organic pigments) 一类不溶于水或油的有色有机物。有机颜料色谱齐全, 色泽鲜亮、着色力高, 适应范围广, 但成本较高。

分类 偶氮类颜料 汉沙型, 例如 C.I. 颜料黄 1 (见结构式 a, 汉沙黄 G); 萘酚型, 例如 C.I. 颜料红 3 (b); 纳夫妥 AS 型, 例如大红粉 (c); 缩合型, 例如 C.I. 颜料红 44 (m)。

色淀类颜料 正离子型色淀, 例如 C.I. 颜料紫 3 (d); 负离子型色淀, 例如 C.I. 颜料橙 17 (n)。

酞菁颜料 见结构式 e。

还原类颜料 蒽醌型, 例如 C.I. 颜料蓝 60 (o); 蒽酮型, 例如 C.I. 颜料红 68 (f); 萘四酸型, 例如 C.I. 颜料橙 43 (g); 茈四酸型, 例如 C.I. 颜料红 123 (i); 硫靛型, 例如 C.I. 颜料红 88 (h)。

双 嗪类颜料例如 C.I. 颜料紫 23 (l)。

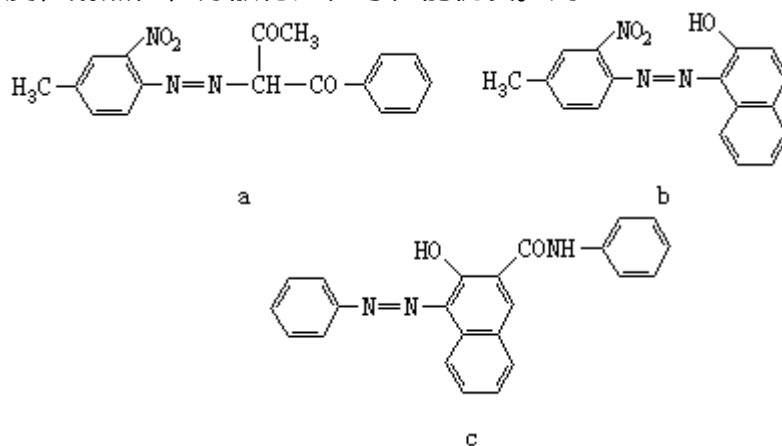
喹吡酮类颜料例如 C.I. 颜料红 122 (j)。

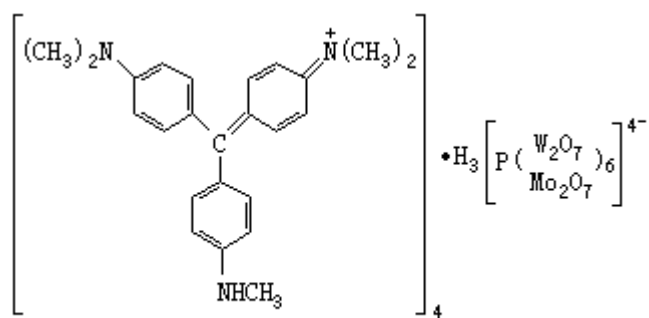
异吲哚啉酮类颜料 例如 C.I. 颜料黄 110 (k)。

加工 有机颜料的合成与染料合成完全相同, 而商品的加工后处理则不同。为了用户使用方便, 有机颜料有各种商品形式。最常见的是粉状或浆状商品, 也有将颜料和助剂预先分散在特殊的粘合剂中, 成为有专用性的粉状、浆状或粒状。

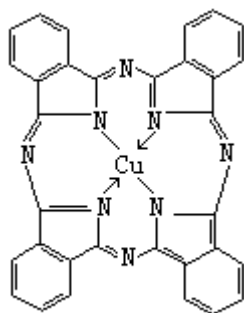
任何商品形式都要求容易均匀分散, 能制成持久稳定、无凝聚、无沉降的悬浮物料。1970 年以来, 颜料的加工处理技术已有很大发展, 包括颜料颗粒的表面处理和颗粒的晶相调整等。

应用 有机颜料主要用于油墨、涂料、塑料、橡胶等四方面: 油墨占 50%, 涂料 25%, 塑料 12%, 橡胶 10%, 其他 3%。颜料除要求色泽鲜艳、经久不褪色外, 在各种应用条件下, 还有不同的性能要求。例如, 用于油墨时, 要求着色力、透明度 (或遮盖力)、吸油性、耐晒牢度、耐酸碱牢度、耐水洗牢度、耐热性、分散稳定性等性能优良。用

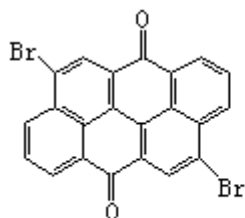




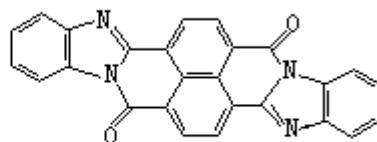
d



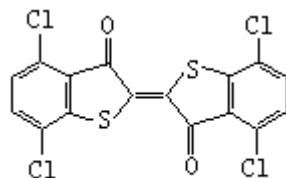
e



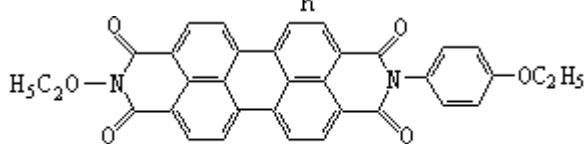
f



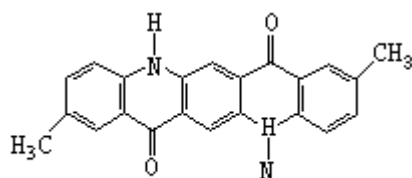
g



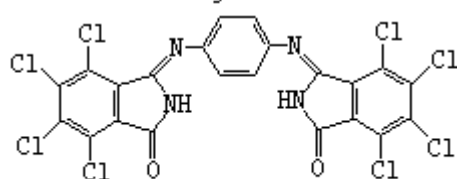
h



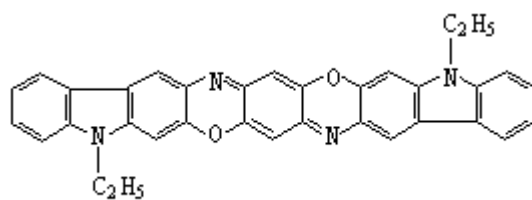
i



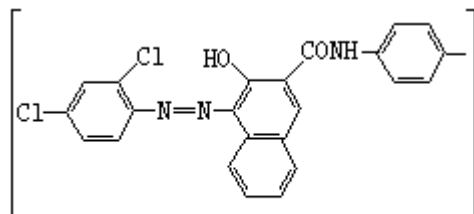
j



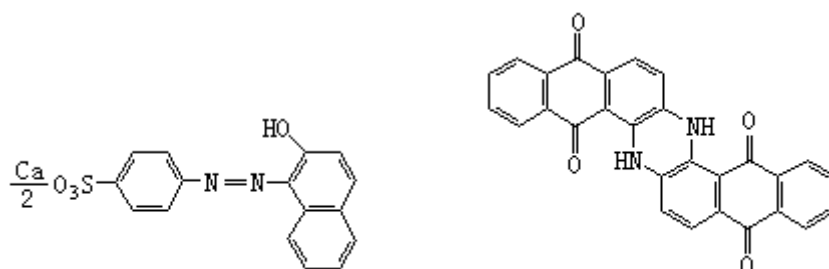
k



1



m



n

o

于涂料时，要求分散稳定性、耐晒、耐气候牢度、耐热性、耐溶剂性、酸碱牢度、粘合剂适应性、泛铜光、无毒性、耐迁移叠涂等性能优良。用于塑料时，要求分散稳定性、着色力、耐溶剂、耐迁移、耐晒牢度、耐热性、耐酸碱药剂等性能优良。用于橡胶时，要求分散稳定性、着色力、耐溶剂、耐热性、耐硫化、耐迁移、无毒性、浮花性等性能优良。

参考书目

J.Griffiths , Colour and Constitution of Organic Molecules , Academic Press , New York , 1976.

(陈彬)

有机元素定量分析

(organic elemental quantitative analysis) 有机分析的一个分支学科, 目的为测定有机化合物中各元素的含量, 据此推算出化合物中各元素的组成比例, 进而求出其实验式。各元素的含量是化合物的基本数据之一, 对确定该化合物的结构和纯度都很重要。

简史 1831年 J. von 李比希建立了碳、氢的燃烧方法, 将样品在氧气流中燃烧, 并通过填充氧化铜的高温柱管, 使碳、氢分别全部转化为二氧化碳和水, 然后分别以氢氧化钾溶液和氯化钙吸收, 由各吸收管增加的重量分别计算碳氢含量, 是为有机元素定量分析工作之始。另一常见元素氮的分析方法是由 J. -B. -A. 杜马和 J. 克达尔先后建立的燃烧法和湿法消化的测定方法。L. 卡里尤斯建立了卤素和硫的测定法。这些方法对有机化学的发展起了很大作用, 沿用了几十年。1911年 F. 普雷格尔使用当时才研制成功的微量天平, 建立起一套有机化合物中各元素的微量分析方法, 从而开创了有机元素微量分析这一领域的工作, 样品只需毫克量级, 分析时间也大大缩短, 极大地推动了有机化学(特别是天然有机化学)的发展。普雷格尔因此获得1923年的诺贝尔化学奖。其后又经各国学者不断研究改进, 对各种元素都逐渐建立起简单实用的微量分析方法。至70年代, 随着电子学的进展, 又出现了自动化分析的仪器(见元素分析仪), 使元素分析更加简便迅速。

碳、氢分析 基本原理为让有机物在氧气流中燃烧, 碳、氢分别氧化为二氧化碳和水, 然后用无水高氯酸镁吸收水, 用烧碱石棉吸收二氧化碳。由各吸收剂增加的重量分别计算碳和氢的含量。在最初的经典方法中, 燃烧反应和样品分解缓慢, 分析时间较长。其后不少学者研究了提高氧化能力和燃烧速度的措施, 例如加大氧气流速、提高燃烧温度、使用各种氧化剂等; 也研究了多种元素共存时的分析方法、去除其他元素干扰的方法、不用氧化剂的空管燃烧法等, 确立了较佳的实用条件, 为仪器化自动化打下了基础。现在虽然自动化仪器已普遍应用, 但经典法仍为核对样品分析的基本方法。

碳、氢分析基本装置为一个密闭系统, 氧气自氧气瓶中流入燃烧管, 管内填充有氧化剂并保持在高温, 样品放在瓷或铂制的小舟内, 置于燃烧管的前端, 逐渐加温燃烧, 氧化产物随氧气通过管内填充剂使氧化完全, 最后进入串联的水分和二氧化碳吸收管。分析完毕后取下吸收管称量, 计算出碳、氢含量。

在样品燃烧方面, 研究最多的是燃烧管内填充的氧化催化剂及燃烧温度。催化剂有氧化铜、四氧化三钴、高锰酸银热解产物、氧化铬等, 也有使用混合氧化剂的, 或在样品舟内在样品表面覆盖一层氧化剂(如氧化钨等)以帮助样品的氧化。燃烧管保持在高温, 其温度根据使用的氧化剂而不同, 一般为600~1000℃。温度高对完全氧化有利, 但会缩短石英燃烧管的寿命。一般来说, 四氧化三钴的使用温度较低, 因此用得较多。氧化铜要求的温度最高, 但用作经典法的柱填充剂, 效果很好, 也一直沿用。燃烧管内常填充有银丝, 以去除卤素和硫的燃烧产物而避免干扰。高锰酸银热解产物本身既可做氧化剂, 又可有效地吸收卤素和硫, 因此常用。氮的氧化物则另用一个吸收管, 内装二氧化锰作吸收剂, 也可用重铬酸钾的浓硫酸溶液吸收。

氮的分析 杜马法 1831年由杜马建立, 后由普雷格尔改为微量分析方法。此法适用于大多数有机含氮化合物。其测定原理为在高温下将样品氧化,

碳、氢分别氧化为二氧化碳和水，氮则生成氧化物，另以二氧化碳气为载气，将燃烧气体带入装有金属铜丝的还原管，此管保持在 500 ~ 600 °C，铜即将氮的氧化物还原为氮气。这些气体均通入氮量计内，氮量计中装满浓氢氧化钾溶液。除氮气外，其他气体均被氢氧化钾溶液吸收，因此可读取氮量计内氮气的体积，并校正至标准状态，由此求得氮含量。所用的仪器装置包括二氧化碳气体发生器，它与燃烧管连接，管前端放置装有样品的小舟，管内填装氧化剂，保持在高温。其填充量和使用温度与碳、氢测定中相同。燃烧后的气体再通入填有铜丝的还原管，最后进入有刻度的氮量计内进行读数。

克达尔法 1883 年由克达尔首创，其后改为微量分析方法，适用于蛋白质，氨基酸，硝基、氨基等含氮化合物的测定。其测定原理为将样品用浓酸（如硫酸）消化，并加入适当的催化剂（如汞、乙酸汞、硫酸钾、硫酸铜等），氮被还原为氨，并以铵盐形式存在于溶液中。然后将消化液碱化，进行水蒸气蒸馏，氨即随水蒸气蒸出，蒸馏液通入弱酸溶液（如硼酸）中。氨全部蒸出后即可用标准酸溶液滴定（见酸碱滴定法），求出氨的量，再换算成氮。吸收液也可用稀碱标准溶液，以标准酸溶液滴定过剩的碱。此法无需特殊装置，较简便易行，多年来一直是常用的方法。

氧的分析 氧是有机化合物中最常见的元素之一，因此其含量测定一直受到重视。但过去因为缺乏简便的测定方法，所以在有机化合物的元素分析中，多不进行氧的测定，而只是按差值计算氧含量，即从 100% 中减去其他所有元素的百分含量的总和，其差值即作为氧的含量。这样做显然误差较大，影响结果的推算。至 20 世纪 50 年代以后才有较实用的方法，其基本原理为使有机化合物在高纯惰性气流（常用氮气）中高温热解，热解产物通过铂碳催化剂，含氧物质均转化成一氧化碳，再用五氧化二碘或无水碘酸将一氧化碳氧化为二氧化碳，同时释出碘，可用重量分析测定二氧化碳或碘，也可用碘量法滴定，测量释放出的碘，再折算成氧，求出含量。在分析前应进行空白试验，以确保整个分析系统中没有氧气存在。惰性气体也应先纯化，常用的方法为：使氮气通过保持在 500 ~ 600 °C、装有金属铜的还原管以除去氧气，并经过无水高氯酸镁和烧碱石棉管以除去二氧化碳和水分。如果样品中含有其他元素（如氮、硫、卤素等）时，在最后测定前均须将它们的燃烧产物除去以免干扰，通常使经过铂、碳还原后的气体通过烧碱石棉管即可。

卤素的分析 最初使用的方法为将样品在密封系统（如玻璃封管或金属弹筒）内与氧化剂混合加热分解，使卤素（见卤族元素）转化为卤化物，然后加水溶解，以银量法（见沉淀滴定法）或汞量法进行滴定。也有使用燃烧管的方法，使卤化物转化为卤素，吸收后滴定，这些方法较费时费事。20 世纪 50 年代末期 W. 舍尼格尔发明了氧瓶法破坏样品，简便易行，许多元素的测定均采用了这个方法。将瓶内放好吸收液，充满氧气，称好的样品用滤纸包好，放在瓶塞下面固定的铂丝圈内，用火点燃滤纸后立即放入瓶内塞好，使其燃烧分解。吸收液多用稀碱溶液，氯化物被吸收后即可用硝酸银或硝酸汞标准液滴定。溴和碘在吸收后尚须用还原剂处理，将氧化至高价的溴和碘还原成溴和碘的负离子后再用银量法或汞量法滴定。氟化物可用比色法测定，或用硝酸钍溶液滴定，或加入过量铈（ Ce^{4+} ），与氟生成络合物（见配位化合物），过量铈用乙二胺四乙酸滴定。近年也有用离子选择性电极直接测量的。

硫的分析 用氧瓶法分解样品，使硫转化为硫酸根后用氯化钡或硝酸铅等滴定，求出含量。

磷的分析 氧瓶法分解样品时使磷转化为磷酸根,用磷钼酸比色法或使生成磷酸镁铵沉淀后,用乙二胺四乙酸滴定过量的镁而求含量。

金属的分析 多用灰化法,将样品灼烧,由残渣求出金属含量。贵金属如金、银、铂等以元素形式称量,其他大多数金属可在灼烧前加入硫酸或硝酸,最后以硫酸盐或氧化物形式称量。前者有钾、钠、钙、镁、钡、锂、镉、锰、锶、铈、锌、铷、铅等;后者有铝、铬、铜、铁、汞、钼、锡、硅等。汞也可用燃烧管法,最后用金吸附汞,称重,求出含量。镍、钴样品可在氢气流中燃烧,最后以金属形式称量。

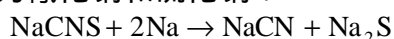
其他元素的分析 砷可按类似磷的方法测定,在氧瓶中燃烧后用砷钼酸比色法或砷酸镁铵沉淀法测定。硼化合物用氧瓶法分解,加入甘露醇使硼酸与之结合,即有足够酸性,可用标准碱溶液滴定。硒用氧瓶法分解,或用比色法测定,或使它与二氧化硫反应,生成元素硒后称量进行定量测定。硅与过氧化钠熔融后生成硅酸盐,用比色法或重量分析进行定量测定。

(周同惠)

有机元素定性分析

(organic elemental qualitative analysis) 有机分析的一个分支学科, 指有机化合物中碳、氢、氧、氮、硫、卤素、磷、硅、硼和有关金属元素的定性分析, 不仅能提供关于有机物的组成和鉴定方法的信息, 而且在结构分析中对质谱法、红外光谱、紫外光谱和核磁共振谱图的解释是不可缺少的。定性分析通常分两步进行: 先使有机物分子破坏, 变成无机离子; 然后用适当的试剂或仪器分析方法检验生成的无机离子。通常破坏有机物都是应用较强的试剂, 因此对于试样的本性要有初步了解, 例如有无爆炸性或剧毒, 以便采取适当的防护措施。

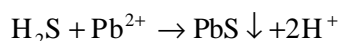
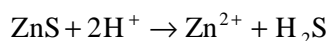
试样的分解 钠熔法 把有机化合物加到灼热的金属钠中就起猛烈的反应, 其中的碳、氢、氧、氮、硫、卤素生成碳、一氧化碳、二氧化碳、氰化钠、硫化钠和卤化钠。当金属钠不足时, 氮和硫生成硫氰化钠。但金属钠过量时, 硫氰化钠又分解为氰化钠和硫化钠:



使用过多的金属钠将使萃取液的碱性太强, 应该避免。熔化物用水萃取后, 检验萃取液中的阴离子。如果用金属钾代替金属钠则效果更好。

钠熔法的缺点是氮往往会漏检, 特别是低沸点的胺、胺盐和酰胺以及有爆炸性的化合物(例如重氮盐和多硝基物等)。改进的方法是预先在试样中加入少量的萘或蔗糖; 或改用其他的活性金属代替钠。再如, 对于沸点很低的试样使用钠熔法往往也有困难。用镁和碳酸钾的混合物作熔剂, 可克服这些缺点。

锌-碳酸钠熔化法 此法中含硫物生成的硫化锌不溶于水, 因此需要在滤渣中检验硫:

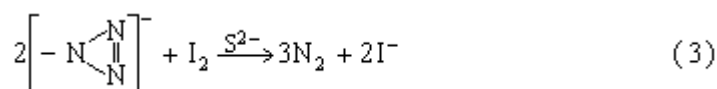


碳酸锂在热水中的溶解度比碳酸钾或碳酸钠小, 用水萃取后可以滤去, 以免以后酸化萃取液时产生大量的二氧化碳气, 将氰化氢、硫化氢、卤化氢带走。因此, 用碳酸锂代替碳酸钾或碳酸钠可以进行微量分析。

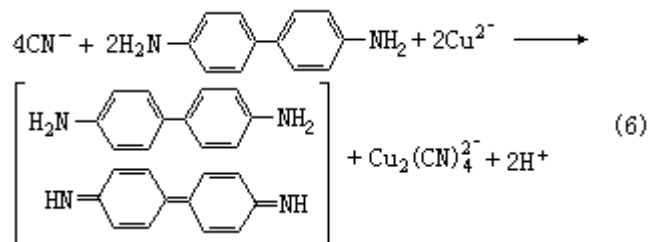
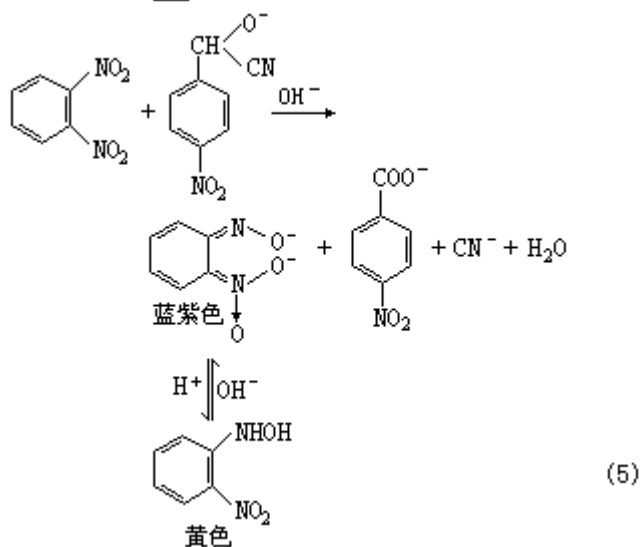
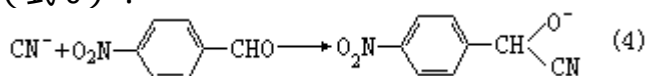
氧瓶法 将有机化合物在氧气中燃烧, 使所含的元素变成相应的氧化物, 用加有几滴 30% 过氧化氢的 2% 氢氧化钠溶液吸收(分析金属元素有时改用 2% 盐酸或 2% 硝酸作吸收液)。然后检验吸收液中的离子。这种方法的优点是试样用量小、分解完全和操作简单, 可以在锥形烧瓶或分液漏斗中进行, 但需要配一个特制的磨口塞子, 在塞子下面熔接一段铂丝(有时也可用镍铬丝代替)。把试样(难分解的试样, 例如某些有机氟或硅化合物应该混入少量的过氧化钠)用一小块滤纸包好后, 系在铂丝上。在氧瓶中装好吸收液和充满氧气(有时不充氧气就在空气中进行也可)后, 用火点着滤纸, 放进瓶中, 迅速塞紧塞子, 燃烧完毕后放冷, 摇匀。

元素的鉴定 用钠熔法和锌-碳酸钠熔化法分解的试样 其中的元素可用以下方法鉴定: 硫可用亚硝基铁氰化钠法(式 1)、乙酸铅法(式 2)、叠氮钠法(式 3):





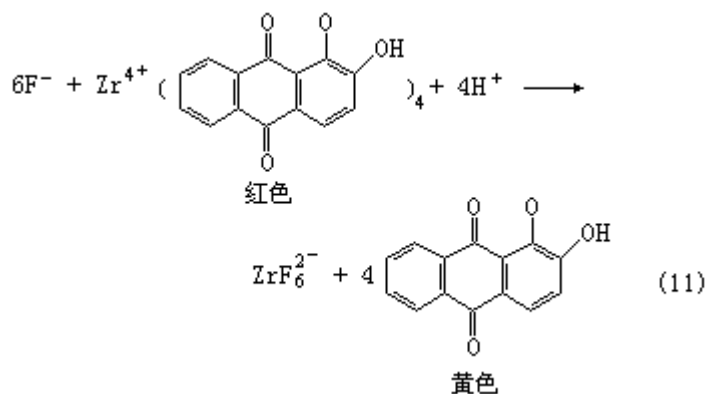
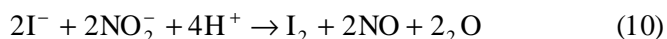
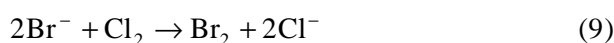
氮可用对硝基苯甲醛-邻二硝基苯法 (式 4 和 5)、4,4'-二氨基联苯-乙酸铜法 (式 6) :



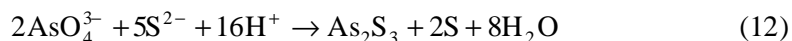
氮和硫可用硫氰化铁法 (式 7) :

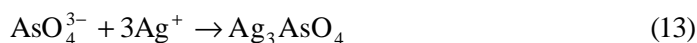


氯可用卤化银法 (式 8), 溴可用氧化法 (式 9), 碘用亚硝酸氧化法 (式 10), 氟用茜素-氯化锆法 (式 11) :

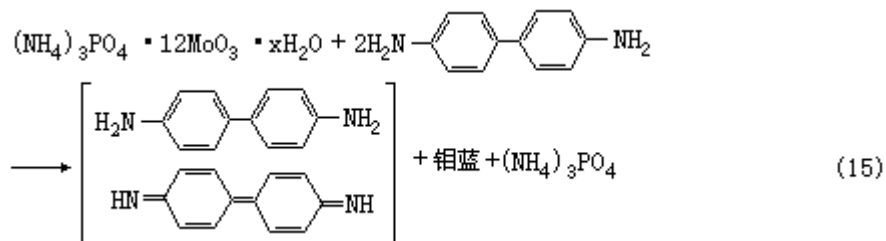
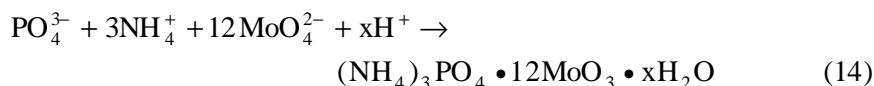


砷可用硫化砷法 (式 12)、砷酸银法 (式 13) :

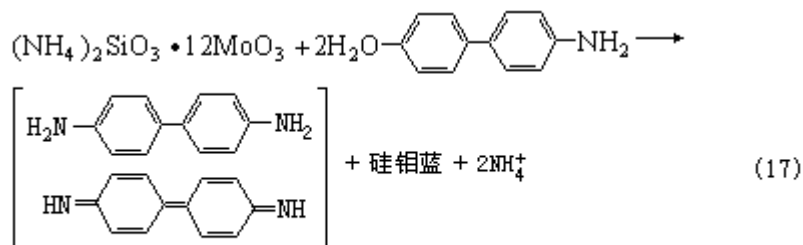
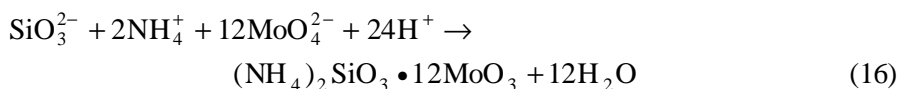




磷可用磷钼酸铵法 (式 14)、钼蓝法 (式 15) :



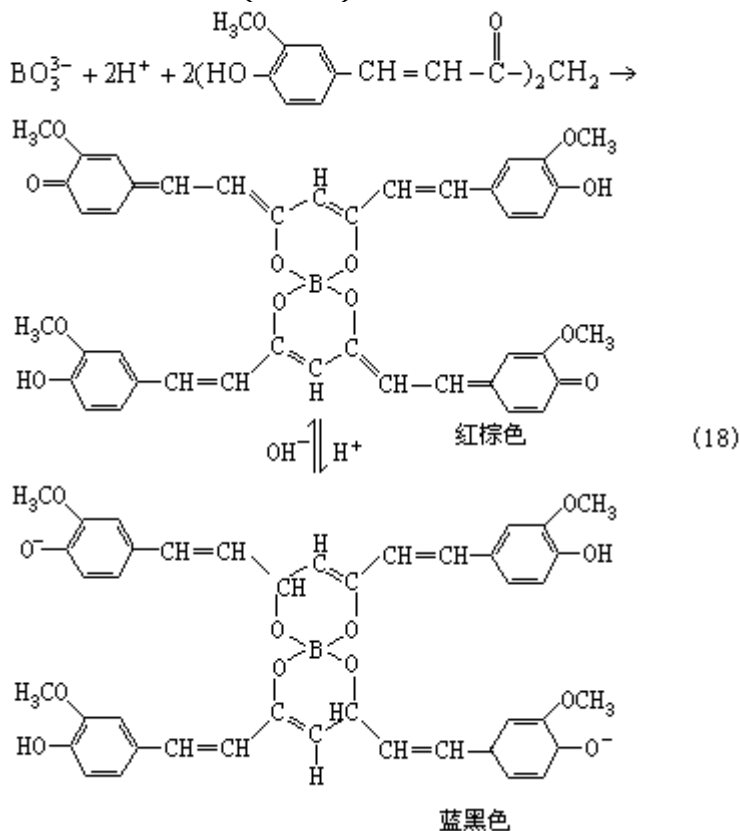
硅用硅钼蓝法 (式 16 和 17) :



蓝色

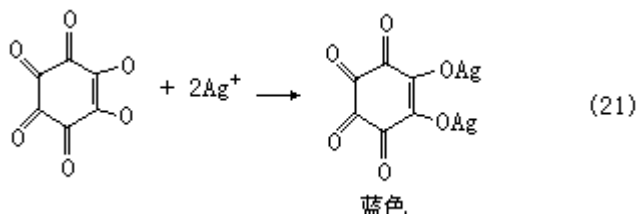
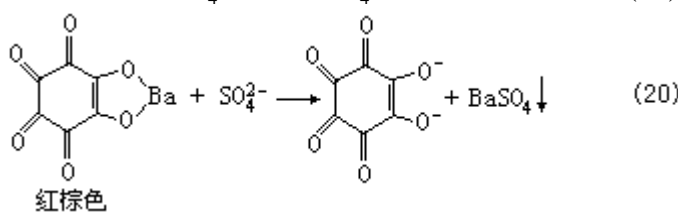
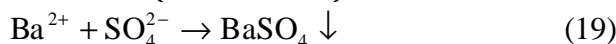
蓝色

硼可有姜黄法 (式 18) :

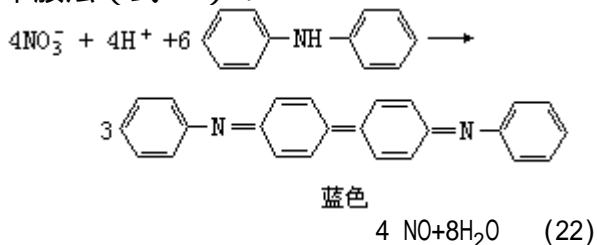


用氧瓶法分解的试样其中的元素可用以下方法鉴定： 硫可用硫酸钡法

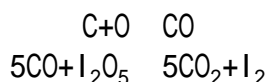
(式 19)、玫瑰红酸银法 (式 20 和 21) :



氮可用二苯胺法 (式 22) :



氧的分析 有机化合物中的氧一般不直接分析,也没有简单的分析方法。如有必要可将试样在氮气流中灼烧到 950~1000,使分解物通过 1100~1150 的炭粒,氧变为一氧化碳气,然后在 120 与五氧化二碘反应:



钠珠法分析氮与硫 试样与新制的钠珠和甲苯放在一起加热,氮变成氨,硫变成硫化钠。前者可用石蕊试纸检验,后者酸化后用乙酸铅试纸检验。

贝尔斯坦法检验氯、溴、碘 含氯、溴、碘的有机物与氧化铜在煤气灯的氧化焰中一起灼烧,可以产生绿色的火焰。由于氯化铜不能挥发,不能使焰色变绿。此法非常灵敏,但不可靠,原因为: 卤素作为杂质存在,也能使灯焰显绿色; 挥发性很强的试样在氧化铜没有灼热前已挥发殆尽,因而漏检; 许多不含卤素的化合物,例如脲、硫脲、吡啶、喹啉或某些羧酸,由于能产生挥发性的铜盐,也使焰色变绿。

硝酸银试纸检磷法 磷化合物在钠熔法中有磷化氢气生成,可使硝酸银试纸变黑。这是分析磷化合物的简便方法,但是磷酸酯类必须预先在试样中加入蔗糖,然后进行钠熔法。

汞的分析 有机汞化合物在钠熔法中往往容易挥发,可与无水碳酸钠混匀后加热,生成的汞蒸气可使白色的碘化亚铜迅速变成猩红色或桃红色:



本法十分灵敏,但如有氨气或硫化氢气产生时有干扰;前者可用焦硫酸钾消除,后者则用氧化铅去除。

其他的金属元素 把试样灼烧成灰分后,进行化学分析或仪器分析。(余仲建) you 铕 (europium) 一种化学元素,化学符号 Eu,原子序数 63,原子量 151.965,属周期系 B 族,为镧系元素之一。1896 年法国 E. A. 德马尔盖

发现铕。元素英文名来自 Europe，原意是“欧洲”。

存在 铕在地壳中的含量为 $1.06 \times 10^{-1}\%$ ，是最不丰富的稀土元素之一；主要存在于独居石和氟碳铈矿中，也存在于核裂变产物（见裂变化学）中。经光谱分析证明，在太阳和某些星体中含有铕。自然界存在两种铕同位素：铕 151 和铕 153。

物理性质 铕为铁灰色金属；熔点 822°C ，沸点 1597°C ，密度 5.2434 克/厘米^3 （ 25°C ）；是稀土元素中密度最小、最软和最易挥发的元素；为体心立方晶形。

化学性质 铕的电子构型为 $(\text{Xe}) 4f^7 5d^0 6s^2$ ，氧化态有+2、+3。铕为稀土元素中最活泼的金属。在室温下，铕在空气中立即失去金属光泽，很快氧化成粉末。铕在 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 的空气中会燃烧；与冷水剧烈反应放出氢气，因此，金属铕必须密封在塑料袋或保存在矿物油中。氧化铕能溶于酸，形成相应的盐，如硫酸铕、三氯化铕等。铕与硼、碳、硫、磷、氢、氮等反应，生成相应的化合物。Eu³⁺离子具有顺磁性，其溶液在光谱的紫外和可见光区存在不连续吸收带，可用于光谱定量分析。在稀土元素中，铕最易从三价氧化态还原为二价。Eu³⁺在稀盐酸中稳定。二价铕盐有硫酸亚铕、氯化铕和碳酸亚铕等。

制法 通常采用还原分离法从铕富集物中分离铕，即将 Eu³⁺离子还原成 Eu²⁺离子，再利用二价铕与三价稀土元素在化学性质上的差别，如碱性的不同来分离铕化合物。金属铕可由电解熔融的卤化铕或在高真空下用镧还原铕的氧化物，然后蒸馏而得。

应用 铕具有高的热中子俘获截面，广泛用于制造反应堆控制材料和中子防护材料。铕激活的硫酸钇和氧化钇在彩色电视机中用作红色荧光粉。二价铕激活的某些铝酸盐、磷酸盐、硅酸盐和硼酸盐是重要的灯用荧光粉。在 X 射线增感屏和高压汞灯生产中，二价铕可作荧光粉的激活剂。

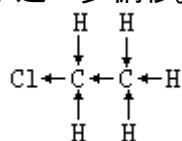
（黄竹坡）

诱导效应

(inductive effect) 在分子中各相邻的共价键上以静电诱导方式引起的各价电子对的偏移 (键电子的偏移) 。诱导效应在有机化学中是一个非常重要的理论, 它在研究有机化合物的结构、有机反应机理和有机合成中起很重要的作用。

简史 1923 年 G.N. 路易斯首先提出取代基团吸引或释放电子的作用可以在整个分子中的各键上引起价电子对移动的概念。C.K. 英戈尔德等将常见的基团和原子排列成一个诱导效应强弱的定性序列。还有不少科学工作者根据化合物的物理化学性质、反应平衡常数和速率常数等方面的大量实验结果, 提出了各种基团特性常数, 以定量或半定量地表达基团的诱导效应强弱。其中最著名的是 L.P. 哈密特的取代常数 (见哈密特方程) 和 R.W. 塔夫脱的极性取代常数 ρ^* 。1962 年蒋明谦和戴萃辰认为诱导效应不仅与成键原子的电负性有关, 还与键长有关, 并根据原子的电负性及其共价半径, 提出用诱导效应指数来定量地表示基团的诱导效应强弱。

诱导效应的产生 诱导效应是由于一个共价键的价电子对在两原子间的不对称状态 (键的极性状态) , 或由于一个成键原子带有电荷所引起。一个共价键价电子对的不对称共用状态是由这两个成键原子的电负性不同引起的。例如在氯乙烷分子中 (结构式如左) 由于氯的电负性比碳大, Cl—C 键中共用电子对偏向氯原子 (图中用箭头表示电子的偏移) , 并由此使相邻碳-碳键本来应是对称共用的电子对也往氯原子方向偏移, 使碳-氢键已偏向碳原子的不对称共用电子对向碳原子进一步偏移。



当分子处于外界极化电场中, 如发生化学反应的瞬间, 外来的极性中心接近分子时, 或分子处于静电场中, 此时分子中的共价电子对的正常分布也可能发生改变。这种由于外来因素引起的电子分布状态的改变, 叫做诱导极化作用, 或叫动态诱导效应。这种作用决定于分子中价键的极化率和外界极化电场的强度。

以氢为基准, 根据原子或基团是吸收电子的或给电子的, 诱导效应可分吸电子诱导效应和给电子诱导效应二类。上例中氯原子就具有吸电子诱导效应。

诱导效应的递降率 诱导效应是一种静电诱导作用, 其作用随所经距离的增大而迅速减弱。诱导效应在一个键体系中传递时, 一般认为每经过一个链上原子, 即降低为原来的约三分之一。通常以 ρ 或 $1/\rho$ 来表示递降率。经过 n 个原子后, 其诱导效应只有原来的 $(1/\rho)^n$ 。一般认为, 经过三个原子后诱导作用可忽略。

参考书目

高振衡编: 《物理有机化学》, 人民教育出版社, 北京, 1982。

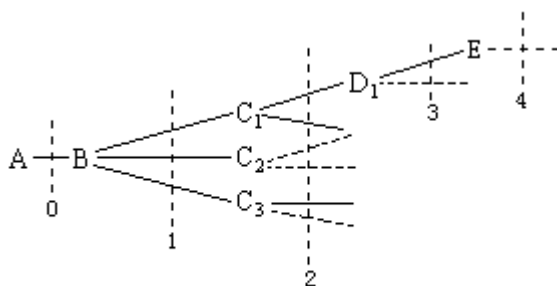
(胡惟孝)

诱导效应指数

(inductive effect index) 表示分子中某一基团或原子对于一个邻近键上通过键体系, 以静电诱导方式所引起的电子移动数量的常数。由经验公式来确定。

化学上对于诱导效应的认识已有长远的历史。化学家根据化合物的物理化学性质、反应平衡常数和速率常数等提出了多种诱导效应定性次序, 例如英戈尔德-卡拉施定性序列等。在定量关系方面也提出多种基团特性常数, 如塔夫脱极性取代基常数 σ^* 值等。但这些基团常数都是在某种实验数据的基础上, 依照推算的需要, 就各个基团逐一指定数值的。为了从基团结构的基础上系统地推导出各种基团诱导效应的大小, 1962 年蒋明谦和戴萃辰提出诱导效应指数。

诱导效应指数的计算方法是以前分原子的电负性及其共价半径为基础, 计算各单位键长上的极性强度 δ/r (δ 表示一个化学键的极性状态, r 为键长)。诱导效应在一个键的体系中传递时, 每经过一个链上原子, 降低为原来的 $1/3$, 其递降率以 $1/3$ 表示。在一个长链分子中, B 原子上所带各基团对 A—B 键的诱导效应, 可用式 (1) 或 (2) 计算。



长链分子

A—B 为基准键, 联结于 A—B 键上各基团对于该键的诱导作用为 i :

$$i = \frac{1}{\alpha} \sum \frac{\delta_{CB}}{r_{CB}} + \frac{1}{\alpha^2} \sum \frac{\delta_{DC}}{r_{DC}} + \frac{1}{\alpha^3} \sum \frac{\delta_{ED}}{r_{ED}} + \Lambda \quad (1)$$

或

$$i = \frac{1}{\alpha} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_1 + \frac{1}{\alpha^2} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_2 + \frac{1}{\alpha^3} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_3 + \Lambda \quad (2)$$

如果将 B 原子本身对 A—B 键上的诱导作用也计算在内, 则 A—B 键的整个极性强度可以表示为 :

$$I = \frac{\delta_{BA}}{r_{BA}} + i$$

$\frac{\delta_{BA}}{r_{BA}}$ 可以写成 $\left(\frac{\delta}{r} \right)_0$ 或 i_0 , 则可得 :

$$I = i_0 + i \quad (3)$$

I 即以 B 开始的整个基团对于基准原子 A (一般为 H 原子) 的诱导效应指数, I 的定性次序完全与各种已知的基团电负性系列符合, 其数值与 σ^* 成直线关系, 并且与化合物的电离势、偶极矩等成良好的线性关系; 在同一系列非共轭化合物中, 同一反应的平衡常数的对数与速率常数的对数, 都与诱导效应指数形成良好的线性关系。这充分表明它可以作为代表基团诱导效应的结构

参数。

诱导效应指数除了能建立统一的定量的诱导效应序列，和直接表达分子结构与化学活性间的定量关系外，主要还可作为验证分子结构式，区别分子中不同位置上同种基团的活性，以及推断反应机理的一种结构参数。诱导效应指数在国内外得到广泛应用，曾用于萃取剂和反腐蚀剂的选择，以及某些致癌药物的药理作用的研究。

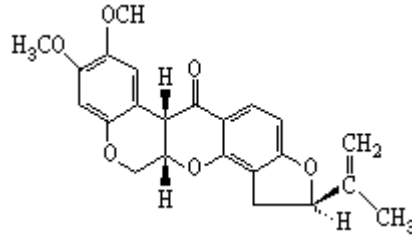
参考书目

蒋明谦、戴萃辰著：《诱导效应指数及其在分子结构与化学活性间定量关系中的应用》，科学出版社，北京，1963。

（戴萃辰）

鱼藤酮

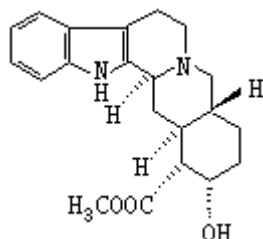
(rotenone) 一种杀虫剂，分子式 $C_{23}H_{22}O_6$ 。存在于亚洲热带及亚热带区所产豆科鱼藤属植物根中，在一些中草药如地瓜子、苦檀子、昆明鸡血藤根中也含有。鱼藤酮为一种六边形板状结晶；熔点 $165 \sim 166$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} - 228^\circ$ (苯)。鱼藤酮部分溶于水，可溶于乙醇、丙酮、四氯化碳、氯仿和乙醚等。鱼藤酮曝露于空气、光中则分解，其溶液从无色变成橘红或深红等彩色。鱼藤酮杀虫作用较强，可用作蔬菜的杀虫剂，对蚜虫的毒性较烟碱大 $10 \sim 15$ 倍，对家蝇的毒性比除虫菊大 6 倍，对人畜没有大的危害。鱼藤酮对鱼毒性特大，浓度为 $1 \sim 13\ 000\ 000$ 就可使鱼类昏迷而导致死亡，故民间将鱼藤用于捕鱼。鱼藤酮的急性毒性与滴滴涕相仿，使用中仍须注意。



(朱元龙)

育亨宾

(yohimbine) 一种吲哚类生物碱，分子式 $C_{21}H_{26}N_2O_3$ 。O.黑塞首先从白坚木植物中分出，后来发现它是 *Corynanthe yohimbeschum* 植物中的主要生物碱，也可从多种萝芙木属植物中分出。



育亨宾为无色针状结晶；熔点241，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 50.9^\circ \sim + 62.2^\circ$ （乙醇）或 $[\alpha]_D^{20} + 108^\circ$ （吡啶）；能溶于乙醇、氯仿、热苯和乙醚，微溶于水。

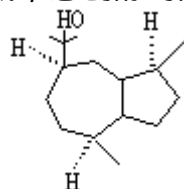
它能与各种酸生成结晶盐。其盐酸盐熔点302（分解），比旋光度 $[\alpha]_D^{22} + 105^\circ$ （水）；硝酸盐熔点269~270（随后固化，于278再熔）；硫氰酸盐熔点233~234；碘甲烷盐熔点249~250；二乙酰衍生物熔点183。

育亨宾具有局部麻醉作用，能增加呼吸运动的深度和频率，舒张血管，降低血压；在兽医方面作催欲药。其二乙酰衍生物与游离生物碱一样有效，但毒性较小。

（周韵丽）

愈创醇

(guaiol)一种萜,分子式 $C_{15}H_{26}O$ 。为愈创木油的组分,存在于 *Callitris glauca* 油和 *Gonystylus miguelianus* 油中。愈创醇为柱状结晶;熔点 91° , 沸点 165° (17 毫米汞柱),相对密度 $0.9074(100/4^\circ)$,比旋光度 $[\alpha]_D -29.8^\circ$ (乙醇)。其消旋体已能合成,愈创醇的酯例如乙酸酯用于香料工业中。



(刘铸晋 陆仁荣)

元反应

(elementary reaction) 也称基元反应。对于大多数反应, 计量化学方程式只给出反应过程的始态和终态以及参加反应的各种物种之间的计量关系。反应所遵循的真正途径往往与计量式所表示的大不相同。例如, 溴化氢的气相合成反应的计量式为:



但据目前所知, 反应是按下列步骤进行的:

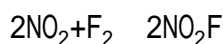


式中 M 为第三体, 式 (2) ~ (6) 被称为元反应, 它们是在一次“分子”(包括原子、自由基、离子等物种) 的碰撞行为中一步完成的。元反应 (2) ~ (6) 之总和即为总包反应 (1), 所谓反应机理就是指构成一个总包反应的元反应系列。

在一个元反应里, 参加每一态-态反应的反应物的分子数目称为该元反应的“分子数”, 因而可以区分为单分子反应(分子数为 1)、双分子反应和三分子反应。在气相中分子数大于三的反应未曾发现, 因为在常温常压下, 气体中三个分子同时碰撞的几率已经很小。

元反应是分子碰撞的结果, 因而它服从质量作用定律。一般来说, 单分子反应是一级反应, 双分子反应必为二级, 三分子反应必为三级反应。所以对元反应来说, 分子数(即计量系数)与级数是相同的, 这就是说, 元反应的速率方程可根据质量作用定律推知。

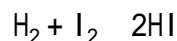
确定一个反应是元反应, 比否定一个反应是元反应要困难得多。因为如果实验得到的速率方程与计量式不符合, 则此反应肯定不是元反应。例如反应:



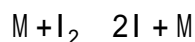
实验得到的速率方程是:

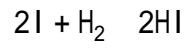
$$r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

式中 r 为反应速率; k 为反应速率常数。因此, 这个反应不会是元反应。可是, 如果要确定一个反应是元反应, 则必须排除一切设想到的反面理由。有些反应甚至经过数十年的反复研究尚不能下最后的定论。例如碘化氢的气相合成反应:



在 1967 年以前, 实验和理论计算的结果均有利于承认它是双分子反应。它是典型的二级反应, H_2 与 I_2 的过渡态有梯型结构, 理论计算的速率常数 k 值也与实验值相当符合。但 1967 年进行的光合成碘化氢实验对此提出了质疑, 1970 年出现的分子轨道对称守恒原理也否定了梯形过渡态的可能性, 并提出下列反应途径(热反应):





即 H_2 与 I_2 的热反应也像光化反应一样，是要通过碘原子来进行，而生成的碘原子在一个三分子反应中与 H_2 生成两个 HI 分子。虽然这种新提出的反应机理已被认为是合理的，但 H_2 与 I_2 的直接反应仍不能完全排除。

(韩德刚 赵学庄)

元素分析仪

(elementary analyzer) 有机元素分析的自动化仪器。最早出现于 20 世纪 60 年代, 经不断改进, 配备了微计算机和微处理机进行条件控制和数据处理, 方法简便迅速, 逐渐取代了经典的元素分析方法。

碳、氢、氮分析仪 测定方法有四:

示差热导法, 又称自积分热导法。样品的燃烧部分, 采用了 F. 普雷格尔测碳、氢的方法与 J. -B. -A. 杜马测氮的方法(见有机元素定量分析)。在分解样品时通入一定量的氧气助燃, 以氦气为载气, 将燃烧气体带过燃烧管和还原管, 二管内分别装有氧化剂和还原铜, 并填充银丝以除去干扰物质(如卤素等), 最后从还原管流出的气体除氦气外只有二氧化碳、水和氮气。通入一定体积的容器中并混匀, 再由载气带此气体通过高氯酸镁以除去水分。在吸收管前后各有一热导池检测器, 由二者响应信号之差给出水的含量。除去水分后的气体再通入烧碱石棉吸收管中。由吸收管前后热导池信号之差再求出二氧化碳含量。最后一组热导池则测量纯氦气与含氮的载气之信号差, 得出氮的含量。除氦气外, 中国有些单位也已研制成使用氦气为载气的装置。也有用氧气为载气的, 但只能测定碳和氢, 且不用还原管, 氮燃烧后生成的氮的氧化物被吸收除去。此外, 也有的仪器采用硅胶吸附将水分吸留, 待测量完二氧化碳后将吸附管加热, 放出水再进行测定, 这样只用一对热导池即可。

反应气相色谱法, 这种元素分析仪由燃烧部分与气相色谱仪(见气相色谱法)组成, 燃烧装置与前述相似, 燃烧气体由氦气载入气相色谱柱, 柱内一般填充聚苯乙烯型高分子小球, 将燃烧气体按氮、二氧化碳、水顺序分离成三个色谱峰, 由积分仪求出各峰面积, 测定前先用已知碳、氢、氮含量的标准样品求出各元素的换算因子, 即可求得未知样品中各元素含量。常用样品量只有几百微克。

电量法, 又称库仑分析法。其原理为法拉第定律: 每当量物质电解时消耗 96493 库仑的电量。通常测量水电解时所消耗的电量, 由此求出氢含量。二氧化碳则使之与氢氧化锂反应生成水后再行测量, 因此碳、氢都可用库仑分析法测定。也有利用库仑法产生氢氧根离子使与二氧化碳反应, 常用高氯酸钡溶液为吸收介质, 二氧化碳被吸收后, 与之反应使溶液 pH 值降低, 即自动电解产生氢氧根离子使溶液的 pH 值保持在一定数值, 由消耗的电量求出二氧化碳含量。水则通过与碳反应, 产生一氧化碳, 再转化为二氧化碳, 再用上法测定。

电导法, 即电导分析法。用碱溶液吸收二氧化碳, 对溶液电导的改变进行测量, 水可转化为二氧化碳后用同法测定, 也可直接通入浓酸内观察其电导的改变。电导法与库仑分析法因只能同时测定碳、氢, 其应用不如热导法广泛。此外还有单独测定氮的仪器。

氧、硫分析仪 现代的测碳、氢、氮的仪器, 在换用燃烧热解管后都可测定氧或硫。测定氧时, 其前处理方法与经典法相似(见有机元素定量分析)。将样品在高温管内热解, 由氦气将热解产物携带通过活性炭(涂镍或铂)的填充床, 使氧全转化为一氧化碳, 混合气体通过分子筛柱, 将各组分分离, 用热导池检测一氧化碳气体而进行定量分析。另一种方法是使热解气体通过氧化铜柱, 将一氧化碳氧化为二氧化碳, 用烧碱石棉吸收后由热导示差的信

号测定；或同上所述，用库仑分析法测定。硫则通常氧化成二氧化硫，在热解管内填充氧化钨等氧化剂，并可通入氧气帮助氧化，生成的二氧化硫用各种仪器方法测定。例如，可通过分子筛柱用气相色谱法测量；也可通过氧化银吸收管，由吸收前后热导差示响应求出含量；也可用库仑滴定法，将二氧化硫吸收氧化成硫酸，吸收液之 pH 值改变，电解产生氢氧根离子，中和氢离子，使 pH 恢复至原来数值，由电量求得硫含量。

卤素分析仪 含卤素（见卤族元素）的样品燃烧分解后生成卤离子，常用库仑滴定法测量；也可用离子选择性电极测量；或以它为测量电极，直接读取电位值，由已知电位-浓度关系求得含量；或以它为指示电极，用硝酸银标准溶液滴定，滴定至预先调好之电位值即自动停止，由消耗的标准溶液体积计算卤素含量。

（周同惠）

元素丰度

(abundance of elements) 各元素在地壳中平均含量的百分数，又称元素相对丰度。地壳包括地面下 16 公里、水圈和大气圈。

美国化学家 F. W. 克拉克等总结了世界各地 5759 个矿样分析数据，第一次提出元素在地壳中的平均含量值。为纪念克拉克，元素丰度也称克拉克值。

元素丰度是一个统计值，丰度小的元素的克拉克值往往不够精确。各种参考书所列元素丰度也不尽相同，表 1 是其中之一。

表 1 地壳中元素相对丰度 (重量%)

元素	元素丰度	元素	元素丰度	元素	元素丰度
O	48.6	Cl	0.14	Cr	0.018
Si	26.3	P	0.11	Sr	0.015
Al	7.73	C	0.087	V	0.015
Fe	4.75	Mn	0.085	Ni	0.010
Ca	3.45	F	0.072	Zn	0.008
Na	2.74	S	0.048	Cu	0.007
K	2.47	Ba	0.040	Li	0.006 5
Mg	2.00	N	0.030	Ce	0.004
H	0.76	Rb	0.028	Sn	0.004
Ti	0.42	Zr	0.020	Co	0.004

元素	元素丰度	元素	元素丰度	元素	元素丰度
Y	0.0028	Cs	3.2×10^{-4}	Ne	5×10^{-7}
Nd	0.0024	Yb	2.7×10^{-4}	Au	5×10^{-7}
Nb	0.002	Er	2.5×10^{-4}	He	3×10^{-7}
La	0.0018	Br	2.5×10^{-4}	Te	2×10^{-7}
Pb	0.0016	Ta	2×10^{-4}	Ir	1×10^{-7}
Tm	0.0015	Ho	1.1×10^{-4}	Rh	1×10^{-7}
Ga	0.0015	Eu	1×10^{-4}	Ru	1×10^{-7}
B	0.001	Sb	1×10^{-4}	Os	1×10^{-7}
W	0.001	Tb	9×10^{-5}	Re	1×10^{-7}
Mo	7.5×10^{-4}	Lu	7.5×10^{-5}	Kr	2×10^{-8}
Ge	7×10^{-4}	Hg	5×10^{-5}	Xe	2.4×10^{-9}
Sm	6.5×10^{-4}	Tl	3×10^{-5}	Ra	1.3×10^{-10}
Gd	6.5×10^{-4}	I	3×10^{-5}	Pa	8×10^{-11}
Be	6×10^{-4}	Tm	2×10^{-5}	Ac	3×10^{-14}
Pr	5.5×10^{-4}	Bi	2×10^{-5}	Po	3×10^{-14}
Se	5×10^{-4}	Cd	1.8×10^{-5}	Rn	6×10^{-16}
As	5×10^{-4}	In	1×10^{-5}	Np	4×10^{-17}
Hf	4.5×10^{-4}	Ag	1×10^{-5}	Pu	2×10^{-19}
Dy	4.5×10^{-4}	Se	9×10^{-6}	Fr	7×10^{-23}
U	4×10^{-4}	Pd	1×10^{-6}	At	4×10^{-23}
Ar	3.6×10^{-4}	Pt	5×10^{-7}		

前面 12 种元素占地壳总重量的 99.47%，其余 80 种元素共占 0.53%。地壳中各元素平均含量的原子百分数称原子克拉克值（表 2）。地壳中原子数最多的仍然是氧和硅。

表 2 地壳中原子克拉克值（%）

元素	克拉克值	元素	克拉克值	元素	克拉克值	元素	克拉克值
O	53.8	Na	2.26	L	0.80	C	0.048
Si	18.2	Ca	1.67	Ti	0.16	Mn	0.034
H	13.5	Fe	1.64	P	0.07	N	0.027
Al	5.55	Mg	1.60	Cl	0.054	S	0.027

由表 1、表 2 中数据可知，地壳中原子量小的元素丰度大，表明非金属、轻金属比重金属多。在丰度最大的 12 种元素中有 5 种非金属。

根据元素的相对丰度，W.D.哈金斯于 1917 年提出哈金斯规律如下：偶数质子数元素的丰度大于邻近奇数质子数元素的丰度。

（严宣申）

元素高分子

(elemento-organic polymers) 含非典型元素有机高分子的简称，又称金属有机高分子，但后者不够确切，因为可以引进高分子的元素中，不仅有金属元素，也有非金属元素。实际上，已经工业生产的重要元素高分子，所含的非典型元素都是非金属元素。

高分子中常见的典型元素是：碳、氢、氧、氮、氯、硫、溴、碘。其他元素，如氟、硅、磷、硼、锡等，都是高分子中不常见的非典型元素。但具有优良性能并已经工业生产的，只有有机硅高分子和含氟高分子。有机磷高分子，如天然高分子中的核酸，在生命现象中极为重要。

主链中仅含碳原子的元素高分子，有含氟高分子。在主链中仅含同一非典型元素原子的高分子非常罕见。很多元素高分子在主链中含有两种或更多元素的原子，这类高分子中有些键，如硅-氧键、硼-氧键、硼-氮键等的键能大于碳-碳键，因此这些高分子往往具有较好的热稳定性；但这些键的极性较大，其中有些原子含有孤对电子（如氮、氧等）或缺电子（如硼），均易起化学作用而发生链的断裂，因此有些元素高分子仅能在干燥的惰性气氛中应用。随着科学研究的不断探索，将来可能发现有些元素高分子具有特异的功能（见功能高分子），成为新的重要材料。

（王葆仁）

元素有机化合物

(elemento-organic compounds) 指除氢、氧、氮、硫和卤素以外的元素与碳直接结合成键的有机化合物。为苏联首创的名称，东欧国家大都采用。它们包括金属与碳成键的化合物，类金属如硼、硅、砷等与碳成键的化合物，有机磷化合物和有机氟化合物。前二者又统称为金属有机化合物。

许多元素有机化合物在研究实验和工农业应用方面有重要的意义。例如，有机镁试剂 RMgX (R 代表烃基，X 代表卤素) 是实验室常用的格利雅试剂，三甲基硼 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 是高能燃料，三乙基铝 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 是烯烃低压聚合催化剂的组分，四乙铅是抗震剂，氯化乙基汞 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ 和乙酸苯汞 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$ 是种子杀菌剂，敌百虫 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ 是农业杀虫剂，聚四氟乙烯是耐高温、耐腐蚀塑料。许多元素有机化合物在有机合成中非常有用，如硼氢化试剂、维蒂希试剂、锆氢化试剂、锡氢化试剂和有机铜试剂等。

习惯上还某些含硅、磷等不直接同碳结合的有机化合物也列于元素有机化合物中，例如正硅酸乙酯 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 和敌敌畏 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}=\text{CCl}_2$ 等。

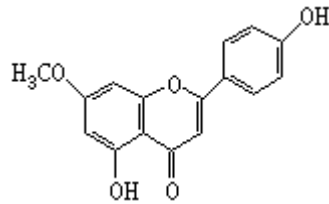
(黄耀曾)

元素周期表

(periodic table of the elements) 见周期律。

芫花素

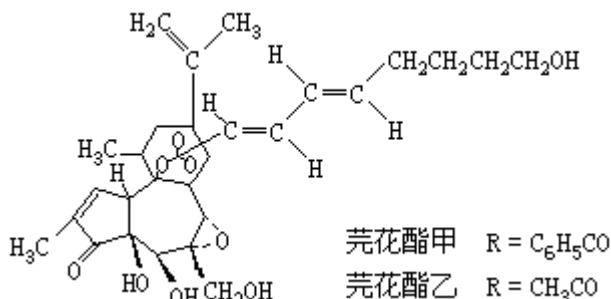
(genkwanin) 系统命名 5,4'-二羟基-7-甲氧基黄酮，分子式 $C_{16}H_{12}O_5$ 。1932 年由中国药物学家曾广方首先从瑞香科植物芫花中分离得到。芫花素为淡黄色针状结晶，熔点 293 ~ 296 ；其全乙酰化合物熔点 200 ；全甲基化合物熔点 156 。芫花素易溶于甲醇、乙醇和丙酮，难溶于水、氯仿、苯和石油醚。其苷类也存在于一些瑞香科植物中，例如，芫根苷（芫花素-5-葡萄糖-木糖苷）存在于芫花根皮中，南堇素（芫花素-5-双葡萄糖苷）存在于南岭堇花中。



(陈仲良)

芫花酯甲

(yuanhuacine) 一种二萜原酸酯类化合物，分子式 $C_{37}H_{44}O_{10}$ 。由中国科学工作者从瑞香科植物芫花根中分离得到。从乙醇中析出的芫花酯甲为无色棱柱状结晶；熔点 $204 \sim 206$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{32} + 61.7^\circ$ (1.07克/100毫升氯仿)；易溶于氯仿和乙酸乙酯，能溶于热乙醇和热苯，不溶于水和石油醚。



芫花酯甲二乙酰化合物分子式 $C_{41}H_{48}O_{12}$ ；熔点 $191 \sim 192$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{27} + 71.5^\circ$ (1.74克/100毫升氯仿)。其丙酮缩合物分子式 $C_{40}H_{48}O_{10}$ ；熔点 $219 \sim 220$ ， $[\alpha]_D^{32} + 54.6^\circ$ (1.30克/100毫升氯仿)。

芫花酯乙分子式 $C_{32}H_{42}O_{10}$ ；为无色无定形粉末；比旋光度 $[\alpha]_D^{16.5} + 26.9^\circ$ (0.45克/100毫升氯仿)。其二乙酰化合物也是无定形粉末，其丙酮缩合物为无色棱柱状结晶，熔点 $173 \sim 175$ 。

芫花根又称黄大戟，中国《本草纲目》上记载其具有“催生去胎”作用。临床上使用芫花酯甲引产，每次剂量为 $70 \sim 80$ 微克，引产效果达 98% 以上；用芫花酯乙 60 微克，效果也很好。芫花酯甲对皮肤有刺激性，对鱼有毒。芫花酯乙对孕猴也具有良好的引产作用。

(陈仲良)

袁翰青

(1905~) 中国化学家和化学史学家。1905年9月7日生于江苏省通州(今南通市)。1929年于清华大学化学系毕业后去美国伊利诺伊大学,在有机化学家R.亚当斯指导下做研究生,1932年获哲学博士学位。回国后,历任中央大学、北京大学化学系教授、甘肃科学教育馆馆长和《化学通讯》经理编辑。中华人民共和国成立后,任文化部科学普及局局长,中华全国科学知识普及协会副秘书长,商务印书馆总编辑,中国化学会秘书长,中国科学技术情报研究所研究员、所长、顾问,中国科学技术史学会名誉理事等职。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。

袁翰青专长有机化学和化学史。早年从事联苯化合物立体化学的研究,最先发现联苯化合物的变旋作用。发表英文论文12篇。中华人民共和国成立后,从事化学史特别是中国化学史的研究和教学工作,以及科学普及和科技情报工作,1955年参加制订全国科技情报规划。已发表关于中国及世界化学史的论文30余篇及其他方面的文章20余篇。著有《中国化学史论文集》和《溶液》等书。

(王治浩)

原电池

(primary battery) 一种只能使用一次的化学电源, 又称一次电池。电池内的活性物质有限且直接装配在电池内部, 不论连续或间隙放电, 只要两个电极中的任何一个电极的活性物质反应至终点, 电池即不能再用。所以原电池的容量, 即能放出的电量是有限度的。少数原电池在一定条件下虽然也可用充电恢复部分容量达几个循环, 但这种由不可逆性较大的电极系统构成的原电池, 充电并不可靠。

原电池是一个完全独立的电源, 可以是单体电池, 也可组装成电池组, 且往往做成全密封式, 可按任何方位放置, 使用十分方便, 广泛用于小型便携式电子设备上。

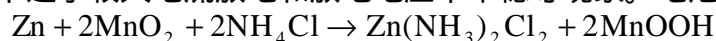
简史 原电池的发展已有 100 多年历史。1865 年 G. 勒克朗谢研制出第一只实用的锌 | 二氧化锰原电池 (参见彩图插页第 56 页), 随后又将电解液吸收于纸层或加淀粉形成的浆状薄层上, 构成了干电池。由于性能尚好、适用温度范围广、价廉, 迄今仍是产量最大、应用最广的原电池品种。1945 年 S. 鲁宾研制出碱性锌 | 氧化汞电池并首先做成扣式结构。目前, 扣式电池 (图 1) 已成为与小型、微型电子设备配套使用不可缺少的元件。

图 1 扣式电池剖视图

50 年代初开始商品化的碱性锌 | 二氧化锰电池, 在国际市场上已与历史悠久的干电池竞争并有超过或逐渐取代的趋势。同一时期相继研制的各种贮备电池已广泛在导弹、火炮、鱼雷等方面应用。60 年代以来研制的高能非水溶液锂电池已开始商品化, 成为目前化学电源研究中最活跃的领域之一。

水溶液原电池 水溶液中电极的稳定性受到水的热力学分解电位 (1.23 伏) 的限制。原则上负电极的电势不能比在同溶液中的氢电极电势负, 而正极不能比氧电极的电势正, 除非这种热力学不稳定性引起的水分解反应的动力学反应速率很慢。水溶液中的锌电极就是一个例子, 锌具有活性高、当量低、价格便宜、易加工等优点, 但根据热力学的观点, 锌在水溶液中是不稳定的, 它会自发与水反应而氧化, 同时析出氢, 造成电池自放电, 然而锌上氢析出超电势很高, 且适当汞齐化处理就能显著地抑制自放电过程, 使锌在中性和碱性水溶液中有良好的稳定性, 是目前水溶液中可使用的电负性最高的金属阳极材料。水溶液中锌系列原电池主要有锌 | 二氧化锰、锌 | 氧化汞、锌 | 氧化银、锌 | 空气电池等。

中性锌 | 二氧化锰电池 俗称干电池, 负极为锌, 它在圆形结构中一般兼作电池容器。正极活性材料为二氧化锰。电解液为含氯化锌和淀粉的氯化铵水溶液, 通常形成凝胶。二氧化锰放电机理比较复杂, 多数人认为是电子和质子进入二氧化锰晶格的嵌入固态机理, 这解释了锌 | 二氧化锰电池连续放电性能差、不适于较大电流放电和放电电压不平稳等现象。电池的总反应为:



目前正在发展纸板式和薄膜化干电池, 用吸饱电解液的特种纸板或高分子薄膜代替糊层电解液, 以提高电池放电容量 (图 2)。

碱性锌 | 二氧化锰电池 俗称碱性干电池, 电解液为氢氧化钾水溶液。由于羟基氧化锰和氢氧化锰在强碱中有明显的溶解度, 有可能部分通过溶液, 按溶解-沉淀机理进行电化学反应, 加之在圆形电池里, 采用置于电池内部的

锌屑代替普通干电池的整体锌筒，因而放电容量比普通干电池要高 3~5 倍，且可用较大电流放电，低温和贮存寿命也较好。缺点是价格较高，必须有良好的防漏碱措施。

锌 | 氧化汞电池 正极材料为混有石墨的氧化汞，电解质为氢氧化钾水溶液。由于氧化汞放电时产生的 OH^- 与锌极放电时消耗的 OH^- 等当量，电解液实际用量很小，一般每安培小时只需 1 毫升；锌氧化时体积的膨胀与氧化汞还原时体积的减少相接近，电池内部不必留下自由空间；正极活性材料利用率很高；因而成为目前水溶液原电池中比能量（单位体积的能量）较高的品种之一，易小型化，放电电压平稳，自放电小，贮存寿命长，但价格高，需用贵重的氧化汞为原料。

锌 | 空气电池 正极活性物质是取之不尽的空气中的氧，具有价廉、比能量高、放电后可更换锌极再用等优点。但由于碱液会通过空气电极吸收空气中的二氧化碳，大大限制了其应用。扣式锌 | 空气电池部分地克服了这些缺点，并已商品化，其重量比能量较扣式锌 | 氧化银电池还高，但不适于在紧密闭合系统里使用。

其他电活性更高、当量更低、价廉、资源丰富的负极材料有镁、铝等。但尚未能获得满意的稳定性和可靠性。

贮备电池 一种使用前须经激活才能进入工作状态的原电池。通常是设计成装配好的电池不与电解液接触或电解液处于惰性，使用时迅速使电解液与电极接触或使其具有活性，这个过程称为激活。激活前电池可长期贮备 5~15 年，激活后通常只工作几十秒到几十分钟。由于只在短时间内使用一次，自放电相对居于次要，因而可采用活性高的电极材料和腐蚀性强的电解液，以适应强功率放电的要求。其缺点是一般不能事先直接检测，且需要激活的辅助设备或元件。目前，按激活的方式区分，有液体激活（如供鱼雷动力、海上救生讯号、气象探测等用的海水激活电池）、气体激活和热激活（如供火炮、炸弹等引爆用的 400~600 激活的钙 | 铬酸钙引信电池）三类：

液体激活电池 主要有海水激活和电解液激活两种。海水中的氯离子能有效地减少镁电极的钝化现象，有利于提高工作电压和放电电流。镁被海水腐蚀产生的反应热可使电池在 -70 环境下工作，因而镁合金电极是目前海水激活电池常用的负极活性材料。正极活性材料有氯化银、氯化铜、氯化铅等。激活时只须注入海水或把电池浸入海水即可。激活时间为几秒到几分，工作时间一般为几分到几小时。主要用于鱼雷动力电源、潜艇声纳浮标、气象和地球物理高空探测以及海上救生讯号等。

电解液激活电池 是以酸或碱的水溶液快速注入电池使之进入工作状态的贮备电池，由电池组和激活辅助装置构成，后者包括贮液器、加热器、电液分配系统和注液动力源。加热器使电池组可在低温下工作。电液分配系统使电液能均匀注入每个电池并减少残留于注液器中的电液引起的漏电和噪声。注液动力源有火药引爆、化学燃烧、发射与飞行过程的惯性力和离心力以及高压气体等。激活辅助装置必要时还可在激活后与电池组自动分离。这类电池的特点是激活快，通常小于 1 秒，激活后以强功率放电，达几十秒至几分，适用于机动性高的战术导弹。比较成熟的电池有锌 | 重铬酸钾、锌 | 氧化银等。采用铝、锂作负极的液体激活电池正在研制中。

气体激活电池 硫氰酸铵盐类能在氨中溶解或很快吸收氨气而潮解形成氨溶液，其电导率与水溶液相近，用它作电解质的电池可构成氨激活电池，

常用的负极为镁、锌、铅；正极为氧化铅、二氧化锰等。其特点是低温性能好，-60℃ 下放电容量和 25℃ 时基本相同。用氨气激活，活化时间较长；改用液氨，激活时间可小于 1 秒。氯气激活的气体贮备电池也在研制中。

热激活电池 是一种贮存期间电解质为基本上不导电的无活性固体，使用时以某种方式加热，使电解质熔融而激活的贮备电池。常用的负极有钙、镁等；正极有重铬酸钾、五氧化二钒、三氧化钨等；电解质为氯化钾-氯化锂或溴化钾-溴化锂低共熔盐；工作温度 400~600℃。比较成熟的电池有钙|铬酸钙电池。激活方式通常为引燃加热片，加热片为金属粉末（如锆、镁）和氧化剂（如高氯酸钾、铬酸钡）压成，激活时间小于 1 秒适用于低温环境，机械强度高，激活后可强功率工作几秒到十几分，用于导弹、核武器、火炮和炸弹的近爆引信电源。目前正努力发展 60 分钟以上大功率动力热电池；用锂或锂合金阳极以及激活后电解质仍为固体的固体电解质热激活电池，也受到一定重视。

常温固体电解质电池 一种电解质为固态离子导体的原电池。这种固体电解质在常温下即有较高的离子导电率，称为快离子导体，基本上没有电子导电。因而电池自放电很小，可长期贮存（达 10~20 年），适用温度范围宽，不存在漏液和排气问题。电解质本身兼作隔膜，结构简单，组合方便，耐振动、冲击、旋转，易微型化，是目前可能做到体积最小的电池品种。缺点是放电电流密度很小、价格高。适用于需要长期不间断地以微小电流工作的特殊场合，如心脏起搏器。常用固体电解质有 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 H^+ 、 F^- 等离子导体，其中 RbAg_4I_5 是目前已知导电率最高的常温固体电解质。负极材料决定于电解质的导电离子类型，常用的有锂、银等；正极材料为碘或碘化物。如 $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{RbI}_3$ 、 $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|(\text{CH}_3)_4\text{NI}_3$ 电池，开路电压 0.67 伏，典型工作电流为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 安培。近来，高电导率常温固体电解质的进展和低能耗微型化电子设备的发展，使常温固体电解质电池有良好的应用前景。

非水溶液电解质电池 以溶有盐类的非水溶剂为电解质的原电池。主要优点是可使用在水溶液中难以实现的高活性金属阳极，特别是锂。一个锂单体电池，工作电压可高达 3 伏，比能量可高达每千克电池 200~600 瓦·时，低温和储存性能均较好。缺点是电池密封要求很高，溶剂和盐类都要严格脱水，现用电解液的电导比水溶液电解质要低 1~2 个数量级，不适于大电流放电，且锂表面往往处于半钝化状态，使放电初始有电压滞后现象，某些品种电池在重负荷、短路或某些尚不清楚的情况下会发生爆炸事故。这种电池目前主要用于携带式电子设备电源。

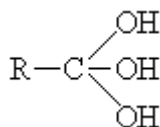
常用的有机溶剂为碳酸丙烯酯、γ-丁内酯、乙腈、二甲基甲酰胺等。溶解于有机溶剂的无机盐有高氯酸锂、氯化铝锂、氟硼酸锂、溴化锂等。正极活性物质有氟化物、氯化物、硫化物和金属氧化物。无机溶剂有亚硫酰氯、磷酰氯、液体二氧化硫等，它们不仅作为溶剂而且本身也是正极活性物质。

目前研究较为成熟并商品化的锂非水溶液电池为：锂|聚氟化碳、锂|二氧化硫、锂|亚硫酰氯、锂|二氧化锰等，后者是已知锂电池中比较安全的品种之一。非水溶液锂电池只有 20 年左右的历史，是一类具有发展潜力的新型高能电池。

（林祖赓）

原酸酯

(orthoesters) 原酸的三个羟基全被烷氧基取代而生成的化合物，其通式为 $RC(OR')_3$ 。R 为氢或烷基，R' 为烷基。原酸是羧酸的羰基氧原子为两个羟基取代产生的化合物（结构式如在）。实际上这样的结构很不稳定，未曾分离得到。但与此结构相应的酯是稳定的，最常用的原酸酯是原甲酸乙酯 $HC(OC_2H_5)_3$ 。原乙酸乙酯和更高级的原酸酯也是已知的。原酸酯为具有类似醚气味的液体，对碱稳定，可被酸分解。



原甲酸酯 $HC(OR)_3$ 可由氯仿与过量的相应的醇钠反应制得。例如，由氯仿与乙醇钠反应可制得原甲酸乙酯。较高级的原酸酯通常由腈、氯化氢与醇反应，首先形成亚胺酯盐酸盐 $RC(OR')=NH \cdot HCl$ ，继而再与过量醇反应制得。原碳酸酯 $C(OR)_4$ 不能从四氯化碳与醇钠反应制得，而是由硝基三氯甲烷与相应的醇钠反应制得。

原甲酸酯广泛用于有机合成，例如，它与格利雅试剂反应可合成醛，原甲酸酯或原碳酸酯与酮反应可生成缩酮，原甲酸乙酯与丙二酸二乙酯进行缩合反应生成的乙氧亚甲基丙二酸二乙酯 $HC(OC_2H_5)=C(COOC_2H_5)_2$ 是合成药物的中间体。原碳酸酯与格利雅试剂反应，可合成高级原酸酯。

(黄宪)

原子

(atom) 构成化学元素的基本单元和化学变化中的最小微粒，由带正电的原子核和带负电的核外电子组成。原子核由中子和质子组成，原子核非常小，它的半径约是原子半径的万分之一，但原子质量的 99.95% 以上都集中在这个小小的原子核内。而质量很小的电子则在核外空间绕核作有规律的高速运动，原子核和核外电子相互吸引组成中性的原子。

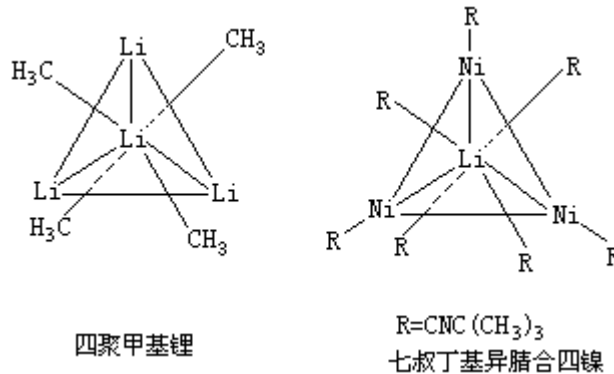
近代原子概念是在 1803 年由 J.道尔顿提出的。当时原子还只是一个抽象的概念，可以很好地解释定比定律、倍比定律。后来经过 J.J.汤姆孙、E.卢瑟福、N.玻尔、H.G.J.莫塞莱等的研究才认识到原子是客观存在的实物和原子结构的复杂性。

(华彤文)

原子簇金属化合物

(metal cluster compounds) 以独立分子状态存在的金属原子簇。每个金属原子簇含有三个或更多金属原子相互成键，它们的分子结构往往是三角形面或其他几何构型的多面体，骨架内几乎是空穴，骨架上则被朝外的络合于金属原子的配位体所包围。

原子簇金属化合物的骨架呈巢形或笼状，例如碳硼烷就具有笼状骨架。多核羰基金属组成了许多多面体笼状物（见羰基金属），四聚的甲基锂、七叔丁基异腈合四镍都是四面体笼状物，还有 5 个金属原子的直至 15 个金属原子的原子簇化合物。 $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ 具有六边形面， $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ 具有四边形成面， $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 具有三角形面。



原子簇分子可以看作是微观的金属颗粒，外层被配位体化学吸附着，这些配位体是活动的。骨架的形状和大小与原子簇的性能有关。原子簇金属化合物具有选择催化和活化小分子的性能，例如，某些烃基次甲基九羰基三钴 $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ (R 为烃基) 能引发烯烃的聚合，另外一些这类原子簇则可作为氢化甲醛化催化剂。原子簇金属化合物兼有均相催化剂和多相催化剂的某些优点，它比多相催化剂的选择性高。自然界中的固氮酶的辅基公认是一种含钼、铁、硫的原子簇。

参考书目

B. F. C. Johnson, ed., Transition Metal Clusters, JohnWiley & Sons, New York, 1980.

(王积涛)

原子发射光谱法

(atomic emission spectrometry) 利用原子(或离子)在一定条件下受激而发射的特征光谱来研究物质化学组成的分析方法。

简史 1762年德意志矿物学家 A.S. 马格拉夫首次观察到钠盐或钾盐使酒精灯火焰染成黄色或紫色的现象,并提出可据此鉴定和区分二者。1802年 W.H. 渥拉斯顿和 1814年 J. 夫琅和费分别用玻璃棱镜研究太阳、烛光和电火花光谱时发现各自不同的某些锐利的亮线和暗线,但无法解释其原因。1854年 D. 奥尔特认为,把一个元素的发射光谱与其他元素发射光谱对比观测,可以简单地检测某种元素。世界公认的光谱分析是 1859年 G.R. 基尔霍夫和 R.W.E. 本生合作的成果,他们以本生灯为光源,共同设计制造第一台以光谱分析为目的的分光镜。他们预言用此法可能检测出自然界中存在的少量元素。1860年他们对某些矿泉水的火焰光谱中未知蓝色光谱进行研究,发现了铯。此后 30 多年里许多科学家利用原子发射光谱发现了铷、镓、铟、铊、氦等新元素。虽然从 1880 年已开始使用照相的方法记录原子发射光谱图,但直到 20 世纪 20 年代才找到照相感光板上一种元素某条谱线变黑的程度 S , 与试样中该元素含量 C 之间存在着对数关系,即 $S=A \lg C+B$, 但 A 和 B 受许多不易控制和未知的因素的影响,因而难以用于实践。后来 B.A. 洛马金提出,反应样品中元素含量 C 与其特征谱线辐射强度 I 之间的经验公式 $I=aC^b$, 奠定了光谱定量分析的基础。 a 是与光源类型、光源条件、样品组分、结构等因素有关的常数, b 是自吸收系数。在找到探索发光强度与感光板变黑程度间关系的实验方法后,才开始用摄谱法进行发射光谱的定量分析。

原理 稳定状态的原子受外界能量作用后,原子核外电子可能从基态跃迁到具有较高能量的激发态,激发态的原子是不稳定的,通常在 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ 秒时间内,电子就要由激发态跃迁回到基态或较低的能量状态,此时原子会以电磁波的形式释放出多余的能量。因为原子核外电子的能量状态是量子化的,电子由激发态 E^* 返回低能量状态 E 所发射的光能应具有特征频率 ν , 其能量相当于始末态的能级差,即 $h\nu=E^*-E$, h 为普朗克常数。在一定条件下,一种原子的电子可能在多种能态间跃迁,而辐射不同特征波长的光。利用分光仪可将原子辐射的特征光按频率分解成若干条线状光谱,这就是原子发射光谱。氢原子光谱见图 1。

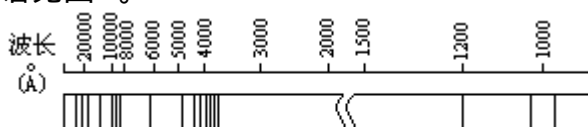


图 1 氢原子光谱

不同原子的核外电子的能量状态不同,不同的原子由于电子在不同能态间跃迁而发射的光谱,具有不同的波长。因此,提供足够的能量使原子受激发光时,根据某种原子特征波长发射光谱线的出现与否,即可判断分析对象中该种原子是否存在,即所谓原子发射光谱定性分析。分析试样中某种原子数目越多,则这种原子受激发的几率越高,相应发射的特征光谱线也越强,将它与已知含量标样的谱线强度相比较,即可测定未知样中该种元素的含量,即所谓原子发射光谱定量分析。

为使原子核外的价电子或外层电子受激发光,只需要提供几十电子伏的

能量，此时通常产生可见光波段和紫外光波段的光谱，即常规的原子发射光谱。如果外界供给能量足以使原子核外的内层电子受激发，则原子的外层激发态电子向内层跃迁时，由于能级差大，将释放较大能量，产生X射线波段范围的光谱，常称之为X射线发射光谱。根据供给能量方式的不同，原子发射光谱分为一次发射光谱（电能或热能激发）和二次荧光光谱（光能激发）。

仪器光谱仪（参见彩图插页第38页）通常分为以下几部分（图2）：能源，它提供热能或电能，使分析样品，转化为原子蒸气状态，并使原子受激发光。常用的能源有直流电弧、交流电弧、火花、高频耦合等离子体；分光系统，各种组分原子发射的多种波长的光、经分光系统（常用的是光栅或棱镜）分解成光谱；检测系统，利用照相法或光电直读法按顺序对每一条谱线的波长和强度进行检测。

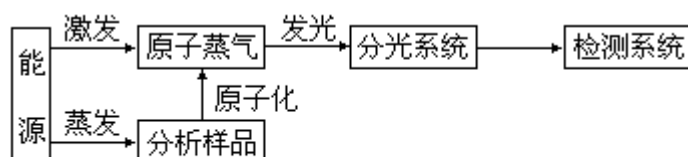


图2 光谱仪框图

方法 进行光谱定性分析最常用的方法是铁谱比较法。铁光谱谱线较多，分布在紫外、可见、近红外等波段，其波长均已准确测定，以此作为波长标尺，通过与它比较来确认试样中未知谱线的波长，进而推断其组成元素。光谱定量分析的常规方法是内标法。即从试样中选择或人为外加已知量的某内标元素，利用分析元素谱线与内标元素谱线的相对强度受外界条件影响较小的原理，再配合已知含量的标准系列样品进行分析。

应用 原子发射光谱分析法的优点为：分析速度快，一份试样可进行多元素分析，多个试样连续分析；选择性好，许多化学性质极相近而难以分别分析的元素如铌、钽、锆、钍、稀土元素等，其光谱性质有较大差异；

灵敏度高，许多元素绝对灵敏度为 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ 克；试样消耗少（毫克级）。适用于微量和痕量无机组分分析，广泛用于金属、矿石、合金、稀土元素、超纯材料的分析。

参考书目

钱振彭、黄本立等编：《发射光谱分析》，冶金工业出版社，北京，1979。
(李安模)

原子轨道

(atomicorbital) 描述原子中单电子处于真实的(如氢原子或类氢离子的单电子体系)或假定的(即有效的,如多电子原子的电子体系)中心势场中束缚态波函数的空间部分,即单电子薛定谔方程 $\hat{h}(1) \psi(1) = E \psi(1)$

(1) 的解 $\psi(1)$ 称原子轨道。式中 $\hat{h}(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r_1)$, 为单电子哈密顿算符; $\mu = mM/(m+M)$, 为约化质量; $\hbar = h/2\pi$, h 是普朗克常数; ∇^2 是拉普拉斯算符; m 、 M 分别是电子和原子核的质量。在直角坐标系中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $V(r_1)$ 是单电子真实的或假定的有效势函数, 仅仅是电子与核的距离 r 的函数, 与方位角 (θ, ϕ) 无关。 $\hat{h}(1)$ 和 $\psi(1)$ 中的数字 1 表示单电子空间坐标(以核为参考点)。

由于中心场中的单电子哈密顿算符 $\hat{h}(1)$ 、角动量二次方算符 $\hat{P}^2 = \hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2$ 以及角动量算符在 z 轴上的投影 $\hat{P}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$, i 为 $\sqrt{-1}$ 。这三个算符彼此互易, 构成力学量的完全集合 $(\hat{h}, \hat{P}^2, \hat{P}_z)$, 所以 (1) 由三个守恒量 ϵ_{nJ} (能量)、 $(J+1)\hbar^2$ (角动量二次方) 和 $m\hbar$ (角动量的 z 分量) 确定。也就是说, (1) 是下述三个方程的共同本征函数:

$$\hat{h}(1)\psi_{nJm}(1) = \epsilon_{nJ}\psi(1) \quad (1)$$

$$\hat{P}^2\psi_{nJm}(1) = J(J+1)\hbar^2\psi(1) \quad (2)$$

$$\hat{P}_z\psi_{nJm}(1) = m\hbar\psi(1) \quad (3)$$

式中 n 为主量子数, J 为角量子数, m 为磁量子数。

氢原子和类氢离子的原子轨道氢原子和类氢离子是由一个电子和原子核组成的双粒子体系, 原子核带 Ze 正电荷, Z 为原子序数。其库仑相互作用势能只与电子和核的相对位置 $r = r_\theta - r_N$ 有关, r_θ 为电子位矢, r_N 为核位矢。引入质心坐标以后, 双粒子运动方程可分成两个分别描述质心的自由运动和电子相对于核的相对运动的方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \nabla_R^2 \phi(R) = E_c \phi(R) \quad (4)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(|r|) \right] \psi(r) = \epsilon \psi(r) \quad (5)$$

式中 ∇_R^2 表示相应于质心坐标的拉普拉斯算符; R 是质心位矢, E_c 是质心运动能量, 这是个自由粒子运动方程, 与原子内部结构无关。式 (5) 中 r 是电子相对于核的位矢; ϵ 是电子相对于核运动的能量, 即电子的能级。这样, 双粒子问题简化为单粒子问题。方程 (2)、(3)、(5) 的共同本征函数的数学表示式和本征值为:

$$\epsilon_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

式中 $n = 1, 2, 3, \dots$; $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu^2 e^2}$ 为氢原子第一玻尔半径。

$$\psi_{n,m}(r, \theta, \phi) = R_{nJ}(r) Y_{Jm}(\theta, \phi) \quad (7)$$

式中 $J = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$; $R_{nJ}(r)$ 是原子轨道的径向部分; $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, 即原子轨道的角度部分。

$R_{nJ}(r)$ 和 $Y_{nJ}(\theta, \phi)$ 的物理意义是: 规定 $R_{nJ}(r) dr$ 为电子在 r 到 $r+dr$ 球壳内的几率, 则:

$$\omega_{nJ}(r) dr = R_{nJ}^2 r^2 dr$$

同样, 在方位角 (θ, ϕ) 附近立体角元 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 内的几率 $\omega_{nJ}(\theta, \phi) d\Omega = Y_{nJ}^2(\theta, \phi) d\Omega$ 。图 1 是径向分布图象 (图中的 10、20、... 为量子数, 如 10 表示 $n=1, J=0$), 角分布图象见图 2。

多电子原子轨道 由于多电子体系存在着电子间相互作用, 运用了核电分离的近似后, 还不能精确求解体系的薛定谔方程。常进一步采用中心势场近似方法, 即认为某个电子处于原子核和其他电子产生的平均势场中运动, 并在对方位角 (θ, ϕ) 取平均以后, 使该电子的位能函数只依赖于电子到核的距离 r , 记作 $V(r)$ 。根据电子受核的静电作用受到其他电子的屏蔽, 可假定 $V(r)$ 能写成:

$$V(r) = -\frac{(Z-\sigma)e^2}{r} \quad (8)$$

式中 σ 为其他电子引起的屏蔽常数。这样, 多电子原子轨道将具有与类氢离子的轨道相似的形式, 仅是用 $(Z-\sigma)$ 代替了原来类氢轨道的 Z 而已。若中心势场 $V(r)$ 不具有式 (8) 所示形式, 多电子原子轨道的径向部分 $R_{nJ}(r)$ 将不同于类氢轨道 (但角度部分是完全相同的), 且轨道能量 ϵ_{nJ} 也将与角量子数 J 有关。 n 相同时, J 越大, 轨道能量 ϵ_{nJ} 越高。

实际上, 多电子原子轨道常用自洽场方法求解单电子函数满足的哈特里-福克方程 (见自洽场分子轨道法) 获得。自洽场原子轨道能够给出多电子原子的电子结构方面足够精确的信息, 因而至今哈特里-福克自洽场方法仍被广泛采用。

(冯文林)

原子核

(nucleus) 原子中带正电的核心, 它由质子和中子(统称为核子)组成, 原子的质量几乎全集中于此。1911年 E. 卢瑟福根据用 α 粒子对金箔的散射实验结果提出了原子核(简称核)的概念。原子的直径约为 10^{-10} 米, 而核的直径约为 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 米。1 个原子由一定数目的电子和 1 个核组成。1 个电子的质量仅为氢原子质量的 $1/1840$, 带有 1 个负的元电荷。所以核具有与原子序数 Z 相等的正的元电荷和除电子以外的全部质量。一般也用质量数 A 近似表示核的质量单位。 $A=Z+N$, N 是中子数。通常用核内的 Z 和 N 表征一种核(见核素)。质子和中子在核内依靠核力结合在一起。如果 N 和 Z 的比例适当, 核具有显著的稳定性; 如果比例不适当, 核会变得不稳定, 导致放射性衰变。即使是稳定的核, 当外界提供足够能量的轰击粒子时, 也可以发生核反应。核本身不但具有一定的结构(见核结构、核模型), 还具有自旋、磁矩、电四极矩、宇称和统计性等核性质。在讨论核的性质时, 核内 Z 和 N 的奇偶数关系很重要。因此常常把核分成偶偶核、奇偶核、偶奇核和奇奇核四类。

(吕维纯)

原子价

(valence) 也称化合价。它表明形成化合物时一个原子能和其他原子相结合的数目。以氢的原子价为 1, 其他原子的原子价即为该原子能直接或间接与氢原子结合或替代氢原子的数目。在水分子中 1 个氧原子可以和 2 个氢原子化合, 所以氧的原子价为 2, 在二氧化碳分子中 1 个碳原子能和 2 个氧原子化合, 所以碳的原子价为 4。在氯化氢分子中氯和氢的原子比为 1 : 1, 所以氯的原子价为 1。原子价这个概念是 19 世纪中叶提出来的, 它对原子量的确定、元素的分类、周期律的发现都起过重要作用。

20 世纪以来, 人们对原子内部结构的认识逐步深入, 进而发现原子价的本质是核外价电子的结合, 按结合情况不同, 原子价应分为三类。氯化钠的形成是钠原子将最外层的 $3s^1$ 电子转移给了氯原子, 生成 Na^+ 和 Cl^- , 这两个离子的最外电子层都成了稳定的 8 电子体, 并借静电引力结合成氯化钠晶体, 这种原子价叫做电价, 钠的电价数为 +1, 氯为 -1。在水分子中氢原子和氧原子以共用电子对的形式结合, 叫做共价。每个氢能提供 1 个电子与氧共价结合, 所以氢的共价数为 1。而每个氧可提供 2 个电子分别与两个氢结合, 所以氧的共价数为 2。氢和氧虽共用这对电子, 但氧对电子的吸引力大于氢, 所以电子对偏于氧而为负端, 氢则为正端。在有些化合物中共用电子对并不是由两个原子共同提供, 而是由具有孤对电子的原子提供, 而另一原子却有空轨道接受这两个电子, 这样的原子价叫做配价。例如 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, 其中 NH_3 分子的氮原子有孤对电子, Ag^+ 有空轨道, 它们以配价相结合成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 它再以电价与 NO_3^- 相结合, Ag^+ 的配价数 (或配位数) 为 2。

(华彤文)

原子结构

(atomic structure) 原子由一个原子核和核周围一定数目的电子构成。核内有中子和质子。各种核的性质不同；核外电子构型决定元素的物理性质和化学性质。

电子的发现 1858年德意志科学家 J.H.W.盖斯勒作低压放电管试验时发现，当管内气压降到约5毫米汞柱时，通以高压电，发出辉光，不同气体发出不同颜色的辉光。1879年英国化学家 W.克鲁克斯发现当气压降为0.01毫米汞柱时，不再发辉光，而在对着阴极的玻璃管中发出粒子流，后来许多实验发现：磁场、电场能偏转粒子流行进的方向，粒子流能推动克鲁克斯管中的风车，能被行进途中障碍物挡住，并在玻璃壁上留有阴影。由此证明，粒子流是一种带负电的粒子束——阴极射线。

1897年英国人 J.J.汤姆孙利用该粒子束在电场和磁场中的联合偏转性能，测定了它的速度 $v=E/H$ (E 为电场强度， H 为磁场强度) 及荷质比 e/m (e 为电荷， m 为质量)。大量实验证实， e/m 是定值，不因电极材料和管中气体的种类而变。这就表明，粒子束是由各种原子的共同成分——电子——形成的。热电子发射、光电效应也表明电子存在于一切原子之中。目前认为电子的质量是 9.1095×10^{-31} 千克。

卢瑟福原子模型英国科学家 E.卢瑟福 1911年根据 粒子散射实验(图1)，提出原子行星模型。

卢瑟福用 粒子撞击厚度为0.6微米的金箔时发现，绝大部分 粒子都能穿透金属薄片，其运行方向与原来的差不多，少数穿过金属时有相当大的角度的偏转，还有个别被反弹回来。实验表明：原子内部有很大的空隙，被反射回来的 粒子一定是碰到了质量远大于 粒子的、带正电荷的极小微粒的结果。因为 粒子的质量是电子的7000余倍，若两者相撞，只可能是电子被弹开， 粒子偏离不大。通过精密实验及理论计算得知，原子核的半径为0.03皮米，核上的正电荷数为79。同年，卢瑟福在此实验基础上提出原子行星模型：原子中有个极小的核，它几乎集中了原子全部的质量，带有 Z 个正电荷，另有 Z 个电子绕核运动，就象行星绕太阳旋转一样(图2)。

以后的大量实验证明，原子半径在100皮米左右，原子核的半径为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 皮米，原子核的正电荷数和该元素在周期表中的原子序数一致。

玻尔理论 根据原子行星模型、量子概念和光子概念来阐明氢原子光谱和原子结构的理论。由丹麦物理学家 N.玻尔在1913年提出。(见玻尔理论)

量子数 表征微观粒子运动状态的一些特定数字。用它可较全面地描写原子中电子空间运动的状态。(见量子数)

电子云 描写电子在原子核周围各区域出现几率的名词。将这种几率分布用图象表示时，以浓淡程度表示几率的大小，其形象如同电子在原子核周围形成的云雾，故名。(见电子云)

(严宣申)

原子量

(atomic weight)以 ^{12}C 的原子量的 $1/12$ 为基准的各种元素的相对平均质量。它是一种相对比值,可以不列单位,例如氢的原子量是 1.00794 ,氧的原子量是 15.9994 。所谓“平均”,是因为极大多数元素由两种或两种以上同位素组成,原子量是按各同位素丰度取平均值。例如天然的氢由两种同位素 ^1H 和 ^2H 组成,它们的同位素质量分别是 1.007825 和 2.0140 ,它们在自然界的同位素丰度分别是 99.985% 和 0.015% ,所以氢的原子量是: $1.00782 \times 99.985\% + 2.0140 \times 0.015\% = 1.00794$ 。

原子量既然是相对数值,就必需有比较的基准。在历史上几经变更,1803年J.道尔顿发表第一张原子量表时,以H的原子量为1作基准;1826年J.J.贝采利乌斯建议改作以O原子量的 $1/100$ 为基准;1860年J.-S.斯塔又建议以O原子量的 $1/16$ 为基准,这在化学发展时期沿用了很长的时间。1929年发现氧有 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 三种同位素,并且在自然界的分布不完全均匀,因此用天然氧作为原子量的基准就欠妥了。这时物理学界改用 ^{16}O 的 $1/16$ 为基准,而化学界仍坚持原基准,从此原子量就有了两种标度。1940年国际原子量委员会确定以 1.000275 作为两种标度的换算因子,即:

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

原子量是非常重要的基本数据,科学界都希望有统一的新标准,并希望采用新标准后,对原来的数据改变越小越好。1959年J.H.马陶赫建议以 ^{12}C 为12作基准,1960年国际纯粹与应用物理学联合会同意采用新标准,1961年国际纯粹与应用化学联合会也同意。至此有了统一的国际原子量。其数值比旧的化学原子量降低了约 0.0043% ,这对一般常用数据几乎没有影响。国际原子量委员会每隔一年公布一次原子量修正数值,发表于次年的《纯粹与应用化学杂志》上,已发现的化学元素的原子量见表。

原子既然是客观存在的实物,它本身当然是有一定质量的。现已测定一个 ^{12}C 原子的质量为 1.9927×10^{-23} 克,一个 ^{16}O 原子的质量为 2.6561×10^{-23} 克,一个 ^1H 原子的质量为 1.6736×10^{-24} 克。若用克作为原子质量单位,这样小的数字,书写和使用都很不方便,所以人们就将 ^{12}C 质量的 $1/12$ 作为原子质量单位(u),即一个原子质量单位相当于 1.6606×10^{-24} 克。所以可以说,1个

原 子 量 表

符号	名称		原子序	原子量	符号	名称		原子序	原子量
	中文	英文				中文	英文		
Ac	锕	Actinium	89	(227)	Na	钠	Sodium	11	22.989 768
Ag	银	Silver	47	107.8682	Nb	铌	Niobium	41	92.906 38
Al	铝	Aluminium	13	26.981 539	Nd	钕	Neodymium	60	144.24
*Am	镅	Americium	95	(243)	Ne	氖	Neon	10	20.179 7
Ar	氩	Argon	18	39.948	Ni	镍	Nickel	28	58.69
As	砷	Arsenic	33	74.921 59	*No	镎	Nobelium	102	(259)
At	砹	Astatine	85	(210)	Np	镎	Neptunium	93	(237)
Au	金	Gold	79	196.966 54	O	氧	Oxygen	8	15.999 4
B	硼	Boron	5	10.811	Os	锇	Osmium	76	190.2
Ba	钡	Barium	56	137.327	P	磷	Phosphorus	15	30.9737 62
Be	铍	Beryllium	4	9.012 182	Pa	镤	Protactinium	91	(231)
Bi	铋	Bismuth	83	208.98037	Pb	铅	Lead	82	207.2
*Bk	锫	Berkelium	97	(247)	Pd	钯	Palladium	46	106.42
Br	溴	Bromine	35	79.904	Pm	钷	Promethium	61	(147)
C	碳	Carbon	6	12.011	Po	钋	Polonium	84	(210)
Ca	钙	Calcium	20	40.078	Pr	镨	Praseodmium	59	140.907 65
Cd	镉	Cadmium	48	112.411	Pt	铂	Platinum	78	195.08
Ce	铈	Cerium	58	140.115	Pu	钚	Plutonium	94	(239)
*Cf	锎	Californium	98	(251)	Ra	镭	Radium	88	(226)
Cl	氯	Chlorine	17	35.4527	Rb	铷	Rubidium	37	85.467 8
*Cm	锔	Curium	96	(247)	Re	铼	Rhenium	75	186.207
Co	钴	Cobalt	27	58.9332	Rh	铑	Rhodium	45	102.905 5
Cr	铬	Chromium	24	51.9961	Rn	氡	Radon	86	(222)
Cs	铯	Cesium	55	132.90543	Ru	钌	Ruthenium	44	101.07
Cu	铜	Copper	29	63.546	S	硫	Sulfur	16	32.066
Dy	镝	Dysprosium	66	162.50	Sb	锑	Antimony	51	121.75
Er	铒	Erbium	68	167.26	Sc	钪	Scandium	21	44.955 91
*Es	镱	Einsteinium	99	(252)	Se	硒	Selenium	34	78.96

符号	名称		原子序	原子量	符号	名称		原子序	原子量
	中文	英文				中文	英文		
Eu	铕	Europium	63	151.965	Si	硅	Silicon	14	28.085 5
F	氟	Fluorine	9	18.9984032	Sm	钐	Samarium	62	150.36
Fe	铁	Iron	26	55.847	Sn	锡	Tin	50	118.71
Fm	镆	Fermium	100	(257)	Sr	锶	Strontium	38	87.62
Fr	钫	Francium	87	(223)	Ta	钽	Tantalum	73	180.947 9
Ga	镓	Gallium	31	69.723	Tb	铽	Terbium	65	158.925 34
Gd	钆	Gadolinium	64	157.25	Tc	锝	Technetium	43	(99)
Ge	锗	Germanium	32	72.61	Te	碲	Tellurium	52	127.60
H	氢	Hydrogen	1	1.007 94	Th	钍	Thorium	90	232.0381
He	氦	Helium	2	4.002602	Ti	钛	Titanium	22	47.88
Hf	铪	Hafnium	72	178.49	Tl	铊	Thallium	81	204.3833
Hg	汞	Mercury	80	200.59	Tm	铥	Thulium	69	168.934 21
Ho	钬	Holmium	67	164.930 32	U	铀	Uranium	92	238.028 9
I	碘	Iodine	53	126.904 47	*Une	109	Unnilennium	109	(266)
In	铟	Indium	49	114.82	*Unh	106	Unnilhexium	106	(263)
Ir	铱	Iridium	77	192.22	*Uno	108	Unniloctium	108	(265)
K	钾	Potassium	19	39.098 3	*Unp	105	Unnilpentium	105	(262)
Kr	氪	Krypton	36	83.80	*Unq	104	Unnilquadium	104	(261)
La	镧	Lanthanum	57	138.9055	*Uns	107	Unnilseptium	107	(262)
Li	锂	Lithium	3	6.941	V	钒	Vanadium	23	50.9415
*Lr	镭	Lowrencium	103	(260)	W	钨	Tungsten	74	183.85
Lu	镥	Lutetium	71	174.967	Xe	氙	Xenon	54	131.29
*Md	钔	Mendelevium	101	(258)	Y	钇	Yttrium	39	88.905 85
Mg	镁	Magnesium	12	24.305	Yb	镱	Ytterbium	70	173.04
Mn	锰	Manganese	25	54.938 05	Zn	锌	Zinc	30	65.39
Mo	钼	Molybdenum	42	95.94	Zr	锆	Zirconium	40	91.224
N	氮	Nitrogen	7	14.006 747					

注：因衰变情况不同，各种放射性元素的同位素丰度可以有较大的差别。天然放射性元素选列最重要的同位素的质量数，人造元素(带*者)选列半衰期最长的同位素的质量数，都用括号表示。

^{12}C 原子的质量为 12.000 原子质量单位， ^{16}O 的原子质量为 15.995 原子质量单位。 ^1H 的原子质量为 1.008 原子质量单位，在同位素的研究工作中需要采用这样的单位。

(华彤文)

原子吸收光谱法

(atomic absorption spectrometry) 建立在分散成蒸气状态的基态原子具有吸收同种原子所辐射的特征光的性质基础上的定量分析方法。

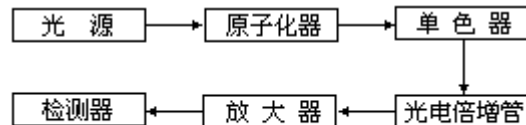
简史 1860年 G.R. 基尔霍夫证实了发自钠蒸气的光通过比该蒸气温度低的钠蒸气时, 会引起钠发射谱线的被吸收现象。进一步的研究还发现, 太阳辐射中暗线的波长恰与某些元素发射的特征谱线相同, 从而说明 J. 夫琅和费观察到的太阳光谱中的暗线, 为太阳辐射被其周围存在的低温同种原子吸收的结果。这是最早的原子吸收光谱的概念。1902年 R. 伍德森首先利用汞弧灯发射的 2537 埃谱线可以被汞蒸气所吸收的现象, 测定了空气中的汞。后来原子吸收现象逐步被用于大气中化学组分的研究。直到 1955 年, 澳大利亚物理学家 A. 沃尔什设计制造了简单的仪器, 利用原子吸收原理进行多种痕量金属元素的分析获得成功, 他被公认为原子吸收光谱法的创建人。

原理 每一种元素的原子不仅可以发射一系列特征谱线, 也可以吸收与发射线波长相同的特征谱线。当光源发射的某一特征波长的光通过原子蒸气时, 原子中的外层电子将选择性地吸收其同种元素所发射的特征谱线, 使入射光减弱。特征谱线因吸收而减弱的程度称吸光度 A , 与被测元素的含量成正比:

$$A=KC$$
$$A=\lg(I_{0v}/I_v)$$

式中 K 为常数; C 为试样浓度; I_{0v} 为原始光源强度; I_v 为吸收后特征谱线的强度。按上式可从所测未知试样的吸光度, 对照着已知浓度的标准系列曲线进行定量分析。

仪器 原子吸收光谱仪中光源(通常是空心阴极灯, 其阴极由分析元素制成, 例如分析铜时, 用铜制成阴极的空心阴极灯, 电激发时, 可辐射相应构成阴极材料元素特征波长的光)发出的光通过切光器, 使特征光谱周期地通过试样原子蒸气区, 为分析元素的基态原子选择性地吸收(如铜的特征辐射, 只被铜的原子蒸气所吸收), 而使光源辐射减弱。透射光经单色器分解出待测波长的谱线, 由光电倍增管进行光电转换, 放大, 然后检测。



原子吸收光谱仪框图

20 世纪 50 年代初, 高质量封闭式空心阴极灯光源研制成功后, 对原子吸收光谱法的建立起了极大的促进作用。直到今天, 空心阴极灯仍然是最广泛应用的光源。这是一种利用异常辉光放电的特殊气体放电管, 常以吸气性金属钛、钨为阳极, 用含有待测元素的金属材料制成空心圆柱形阴极, 两极间施加调制的电压, 使辉光放电保持在阴极腔内, 阴极物质溅射出来的原子与其他粒子(充入的惰性气体原子或离子)碰撞而受激发光。此种条件可辐射足够强的、纯净、锐利和稳定的特征谱线。虽然近年来还发展了微波激发无极放电灯光源, 但只局限于卤化物蒸气压较高的少数元素。

为使分析试样转化为相应的原子蒸气, 必须有专门的原子化装置。目前常采用火焰原子化和电热原子化两种方式。前者将试样溶液随载气喷入高温

化学火焰燃烧器，利用火焰的高温使试样原子化；后者是利用电加热由不同的材料（如石墨、钨、钽、石英等）制作的炉、管、丝或片状原子化器，将试样置于原子化器内加热蒸发和原子化。火焰原子化具有操作简单、迅速、适用范围广等优点，缺点是试样为载气和燃气稀释，因此效率低，火焰化学干扰和试样消耗较大。1959年苏联物理学家 B.利沃夫首先将原子发射光谱法中石墨炉蒸发法的原理用于原子吸收光谱法中，开创了非火焰原子化方式，随后十年里各种类型的电热原子化装置相继出现，其中石墨炉是最早发展的一种。它具有绝对灵敏度高（ $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 克）、试样量少（微升级）、固、液均可直接测定等优点。缺点是速度较低、费用较高等。

应用 原子吸收光谱法基于在实验条件下较稳定存在的、占多数的基态原子对光源特征辐射的吸收，外界条件变化对其影响较小。此法较之原子发射光谱法具有较高的准确度、较好的选择性，并对部分元素具有较高的灵敏度。此法不仅适用于各类试样中痕量元素的分析，而且对于较高含量的碱金属元素也可获得满意的分析结果，现已广泛应用于冶金、地质、环境、医药、化工等部门。

展望 70年代以来，为解决高温原子化过程中生成难离解的碳化物和氮化物，某些元素直接原子化效率较低，以及发生各类化学干扰等困难，引入了化学或物理的预处理技术，改善了上述条件，提高了原子化效率。其中值得注意的有氢化物形成原子吸收法，此法将一些难以直接原子化的元素，经强还原剂作用预先转化为不稳定的共价氢化物，在较低温度下即可有效地形成分析元素的基态原子，可大大提高砷、锑、铋、锗、锡、铅、硒、碲、铟、铊等元素的分析灵敏度和选择性。此外，在塞曼效应和前方共振散射技术的应用，以及分析中的干扰机理及其抑制和消除的研究等方面，都取得了进展。

参考书目

李超隆编：《原子吸收光谱分析原理及应用》，高等教育出版社，北京，1986。

（李安模）

原子序数

(atomic number) 元素在周期表中的序号，等于原子核的质子数或中性原子的核外电子数。

1913年英国化学家H.G.J.莫塞莱研究从铝到金元素的特征X射线谱时发现一个规律：若以各元素K射线的波数 ν （波长的倒数）平方根与该元素在周期表中的位置 Z 作图，得一直线。这个关系式为：

$$\sqrt{\nu} = a(Z - N_0)$$

式中 a 、 N_0 为常数； Z 为原子序数。这个结果表明：从一种元素到下一种元素，有一个基本数量在有规则增加，这个数量只能是原子核的质子数。

原子序数的测定，解决了周期表中氦和钾、钴和镍、碲和碘按原子量倒排的问题。

(严宣申)

原子荧光光谱分析法

(atomic fluorescence spectrometry) 利用原子荧光谱线的波长和强度进行物质的定性及定量分析方法。原子蒸气吸收特征波长的光辐射之后，原子被激发至高能级，在跃迁至低能级的过程中，原子所发射的光辐射称为原子荧光。

原子荧光有两种基本类型，即共振荧光和非共振荧光。共振荧光的特点是所发射的荧光波长与吸收的光辐射波长相同。非共振荧光又可分为直跃线荧光、阶跃线荧光以及热助阶跃线荧光等。原子激发到较高的激发电子态后，直接跃迁到高于基态的亚稳能级所产生的荧光为直跃线荧光。原子在发射荧光之前由于碰撞而损失掉部分能量，然后再跃迁到低能级时发射的荧光为阶跃线荧光。

原理对于某一元素来说，原子吸收了光辐射之后，根据跃迁过程中所涉及的能级不同，将发射出一组特征荧光谱线。由于在原子荧光光谱分析的实验条件下，大部分原子处于基态，而且能够激发的能级又取决于光源所发射的谱线，因而各元素的原子荧光谱线十分简单。根据所记录的荧光谱线的波长即可判断有哪些元素存在，这是定性分析的基础。

当原子蒸气吸收光辐射并被激发时，测量到的共振荧光辐射通量可以用下式表示：

$$\Phi_F = \frac{\Omega}{4\pi} \Phi_A Y f$$

式中 Φ_F 为荧光辐射通量； Ω 为测量荧光辐射通量的立体角； Φ_A 为被测原子所吸收的激发光束辐射通量； Y 为荧光量子效率，即发射荧光的量子数和吸收激发光的量子数之比； f 为在原子化器中，由于再吸收而引起的荧光辐射损失校正系数。

在一定的实验条件下， Ω 和 Y 可视为常数。当原子浓度十分稀薄时， Φ_A 正比于光源强度和原子浓度， f 可忽略不计。当光源强度一定、原子浓度与溶液中被测元素浓度 c 成正比：

$$\Phi_F = Kc$$

上式为原子荧光定量分析的基本关系式，即荧光强度与元素的浓度成正比。

仪器进行原子荧光测量的仪器称为原子荧光光谱仪，可分为单道和多道两类，前者一次只能测量一个元素的荧光强度，后者一次可同时测量多个元素。仪器由下述五部分组成：

辐射源 用来激发原子使其产生原子荧光。要求强度高，稳定性好。光源分连续光源和线光源。连续光源一般采用高压氙灯，功率可高达数百瓦。这种灯测定的灵敏度较低，光谱干扰较大，但是采用一个灯即可激发出各元素的荧光。常用的线光源为脉冲供电的空心阴极灯、无电极放电灯及 70 年代中期提出的可控温度梯度原子光谱灯。采用线光源时，测定某种元素需要配备该元素的光谱灯。可调染料激光也可作为辐射源，但短波部分能量还不够。

单色器 产生高纯单色光的装置，其作用为选出所需要测量的荧光谱线，排除其他光谱线的干扰。单色器有狭缝、色散元件（光栅或棱镜）和若干个反射镜或透镜所组成。使用单色器的仪器称为色散原子荧光光谱仪；不用单色器的仪器称为非色散原子荧光光谱仪。

原子化器 将被测元素转化为原子蒸气的装置。可分为火焰原子化器和电

热原子化器。火焰原子化器是利用火焰使元素的化合物分解并生成原子蒸气的装置。所用的火焰为空气-乙炔焰、氩氢焰等。电热原子化器是利用电能来产生原子蒸气的装置。电感耦合等离子焰也可作为原子化器，它具有散射干扰少、荧光效率高的特点。

检测器 测量原子荧光强度的装置。常用的检测器为光电倍增管。它可将光能变为电能，荧光信号通过光电转换后被记录下来。

显示装置 显示测量结果的装置。可以是电表、数字表、记录仪、打印机等。

应用 定量分析应用于冶金、地质、医药和环境保护部门中痕量元素的测量。元素有各自的特征原子荧光光谱，根据记录的荧光谱线可判断哪些元素存在。原子荧光光谱法还可用来测量火焰的温度，诊断电感耦合等离子体的特性。

展望 原子荧光光谱法具有设备简单、各元素相互之间的光谱干扰少和多元素可以同时测定等优点，是一种有潜力的痕量分析方法。今后的任务是发展新的光源和寻找更理想的原子化器。

参考书目

V. Sychra , et al. , Atomic Fluorescence Spectroscopy , Van Nostrand Reinhold Co. , London , 1975.

(郭小伟)

圆二色性

(circular dichroism) 物质对左圆和右圆偏振光的吸收率不同的性质。圆二色性以对左圆和右圆偏振光的消光系数之差 $\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ 来量度, ϵ_L 和 ϵ_R 分别是左圆和右圆偏振光的摩尔消光系数; 或者用椭圆率来表示。入射的平面偏振光通过介质时, 由于左圆和右圆偏振光被吸收的程度不同而变为椭圆偏振光, 椭圆的短轴与长轴之比为 $\tan \psi$, 称为椭圆率角。比椭圆率的定义是 $[\psi]_{\lambda}^t = \psi / Jc$, 式中 c 为旋光物质的浓度, l 为光程, t 和 λ 分别为测量时的温度和光波波长。摩尔椭圆率的定义

是 $[\theta]_{\lambda}^t = [\psi]_{\lambda}^t \cdot M / 100 = 3298.2(\epsilon_L - \epsilon_R)$, 也用角度表示。

圆二色性和旋光色散(见旋光谱)是偏振光与分子同一种作用的两个方面, 彼此间存在积分变换关系。原则上, 只要在整个波长范围内测定一种性质, 就可求出另一种性质。但两者也各有不同的特点。旋光性延伸到远离吸收峰的波长范围, 故无色物质仍能显示出较强的旋光性。但对于任何波长, 分子所有的生色基团对旋光性都有作用, 因而难于分出单个基团(见基)的贡献。圆二色性只限于在各个窄的吸收带附近, 容易确定各生色基团的贡献。旋光色散和圆二色性的测量一般给出同样多的信息。

(黎乐民)

约里奥-居里, F.

(Frederic Joliot-Curie 1900 ~ 1958) 法国核物理学家。1900年3月19日生于巴黎, 1958年8月14日卒于巴黎。1923年毕业于巴黎理化专科学校, 1930年提出关于放射性元素电学性质的博士论文, 获博士学位。1937年任法兰西学院教授, 1956年任镭研究所和巴黎大学奥尔赛研究所所长。

F. 约里奥-居里 1925年在 M. 居里领导的镭研究所工作, 从事钋的电化学研究。1930年在 J.B. 佩兰领导的物理化学研究所工作, 利用威耳孙云室和磁场进行射线性质的研究。1931年起, 和他的妻子 I. 约里奥-居里合作进行研究, 曾在云室中拍摄到第一张由光子产生电子对的照片, 并从镭 D (^{210}Pb) 中提取出钋。他们利用钋的 α 射线引起一些轻元素发生核反应, 进行反应产物的研究, 结果为中子的发现提供了重要依据。1933年在研究用 α 射线打击铝产生的正电子射线时发现, 即使在 α 射线源移去后, 最初几分钟之内仍有正电子放出, 并证明其半衰期约为 3.5 分。他们认为这是通过核反应 $^{27}\text{Al} (^4\text{He}, n)^{30}\text{P}$ 生成了放射性的磷 30, 它以放射正电子的形式衰变为硅 30。后来又用放射化学方法分离出磷 30。由于合成新放射性核素, 他们共获 1935年诺贝尔化学奖。以后他们发现铀经中子轰击后产生的放射性物质中含有化学性质与镧相似的元素, 为核裂变现象的发现提供了重要事实。铀裂变发现后, 他们很快发现裂变中有多个中子和大量能量放出, 预言可以实现链式反应, 释放核能。F. 约里奥-居里 1943年当选为法国科学院院士。1945年10月法国成立原子能委员会, 他任主席。1947年成为苏联科学院通讯院士, 1949年成为院士。1950年任世界保卫和平委员会主席。

(吕维纯)

约里奥-居里，I.

(Ir6ne Joliot-Curie 1897 ~ 1956) 法国核物理学家和化学家。人工放射性现象 (见放射性) 的发现者之一。1897 年 9 月 12 日生于巴黎，1956 年 3 月 17 日卒于巴黎。早期接受她母亲 M.居里和 P.朗之万、J.B.佩兰传授的科学教育，1920 年通过巴黎大学物理学和数学专业考试，1925 年通过有关钋射线的博士论文答辩。1918 年在 M.居里领导的镭研究所工作；1921 年开始独立进行研究工作，用威耳孙云室研究 α 粒子射程的分布；后从事各种天然放射性物质的研究。1931 年起，一直和她的丈夫 F.约里奥-居里合作进行研究。1937 年任巴黎大学教授，继续在镭研究所工作，1946 年任镭研究所所长。

I.约里奥-居里和她的丈夫在正电子湮没、光子转化为电子对、从镭 D (^{210}Pb) 中提取钋、用 α 粒子轰击轻元素产生核反应、人工放射性的发现、铀受中子轰击后生成的放射性产物等研究方面都做出了贡献。

她和 F.约里奥-居里因合成新的放射性核素而共同获得了 1935 年诺贝尔化学奖。1946 ~ 1950 年，她作为法国原子能委员会的领导人之一，为发起和建立巴黎大学的奥尔赛研究所贡献很大。1947 年被苏联科学院选为通讯院士。

(吕维纯)

云母

(mica) 一类层片状天然硅酸盐，包括许多品种，其中较重要的有：

白云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

钠云母 $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

珍珠云母 $\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

金云母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$

黑云母 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$

锂云母 $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$

这些云母结构相似，硅酸根中有些硅原子被铝原子代替，都是单斜晶体。它们各具有名称所指的颜色和光泽，都能分成薄片，但薄片的透明性、弹性和挠性有所不同。云母具有电绝缘性和耐高温性，主要用作绝缘材料。锂云母可作提取锂的原料。

(龚毅生)

Z

杂多糖

(heteropolysaccharides) 两种或两种以上不同单糖分子组成的多糖。自然界存在的杂多糖通常只含有两种不同的单糖，并且大都与脂类或蛋白质结合，构成结构十分复杂的糖脂和糖蛋白。常见的杂多糖如下：透明质酸，由 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰-D-葡萄糖胺组成，分布于连接组织中，具有润滑和在组织中吸着水分的功能；硫酸软骨素 A 和 C，由 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰-D-半乳糖胺-4-O-硫酸酯组成，分布于软骨和皮肤中，具有贮存钙质、形成软骨和骨架的功能；硫酸软骨素 B，由 L-艾杜糖醛酸和 N-乙酰-D-半乳糖胺-4-O-硫酸酯组成；肝素，由 D-葡萄糖醛酸和 N-硫酸-D-葡萄糖胺组成，存在于肝、心脏、淋巴组织和血液中，可做抗凝血剂； γ -球蛋白，由 N-乙酰-己糖胺、D-甘露糖和 D-半乳糖组成，存在于血液中，可作抗体；血型物质，由 D-葡萄糖胺、D-半乳糖胺、L-岩藻糖和 D-半乳糖组成，存在于细胞表面，特别是红血球细胞表面，具有形成特殊血型的功能。

(陆德培 张 滂)

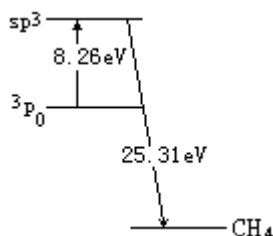
杂化轨道

(hybrid orbital) 几个原子轨道经过再分配而组成的互相同等的轨道。

碳原子的基组态 ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) 有两个未成对的电子, 这会令人想到它可以生成有两个碳-氢键的 CH_2 分子, 但是碳原子与氢原子生成稳定的甲烷 CH_4 分子, 即碳原子表现为四价。这是由于碳原子的激发态参加成键之故, 也即碳原子的一个 $2s$ 电子被激发到 $2p$ 能级, 得到包括四个单占据原子轨道的组

态 ($2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$), 由此可生成四个电子对键。当碳原子从基态 $3P_0$

($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) 激发到价组态 5S ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) 时, 需要 8.26 电子伏的激发能。因为生成一个碳-氢键将放出能量 4.34 电子伏, 生成一个 CH_4 分子放出的能量大大超过激发能而有剩余, 从而导致 CH_4 分子有很高的稳定性 (见图)。



碳原子激发到 sp^3 价态的激发能
和生成四个 C-H 键获得的稳定化能

从碳原子的价态性质可见, CH_4 分子应有三个碳-氢键是由 $1s_H$ 轨道和 $2p_C$ 轨道生成的, 且相互垂直; 另一个碳-氢键则是由 $1s_H$ 和 $2s_C$ 生成的, 并同前三个碳-氢键的性质不同。实验事实表明, 四个碳-氢键是完全等同的, 且四个 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键角都是 $109^\circ 28'$, 每个碳-氢键都指向四面体顶点方向。为了得到四面体指向的四个碳原子轨道, 必须把 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 轨道线性组合起来构成四个新的原子轨道。这些线性组合得到的新原子轨道称为杂化轨道。下面列举的杂化轨道是由一个 s 轨道和三个 p 轨道组成, 通常称为 sp^3 杂化轨道, 其形式为:

$$x_1 = (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) / \sqrt{4}$$

$$x_2 = (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) / \sqrt{4}$$

$$x_3 = (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) / \sqrt{4}$$

$$x_4 = (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) / \sqrt{4}$$

此外, 还有其他各种杂化类型 (见表):

重要的杂化类型

杂化 轨道数	杂化 类型	形 状	杂化 轨道数	杂化 类型	形 状
2	sp	直线形	4	d^3s	四面体
	dp	直线形		dsp^2	平面四边形
	sd	弯曲	5	dsp^3	三角双锥
3	sp^2	平面三角形		d^3sp	三角双锥
	dp^2	平面三角形		d^4s	四方锥
	d^2s	平面三角形	6	d^2sp^3	八面体
d^2p	三角锥	d^4sp		三棱柱	
4	sp^3	四面体			

(邓从豪)

杂环高分子

(heterocyclic polymers) 主链含有重复的杂环结构的一类聚合物。它们耐高温、耐辐照，其高温力学性能及耐磨性良好。20 世纪 60 年代初，由于航空航天、火箭、无线电等工业的需要，这类聚合物得到迅速发展。目前可加工成为薄膜、纤维、层压或模压制品、泡沫塑料，并可用于涂料或胶粘剂等。

结构对性质的影响由于杂环引进高分子主链中，对其性质产生三种影响：环状结构增加了高分子链的刚性，使玻璃化温度、熔点或软化点比一般高分子高；大多数杂环高分子含有两个或两个以上共轭芳杂并环，尤其是梯型结构，可以看作是带状的石墨结构的大共轭平面结构，环上的 N—H 或 C—H 比脂肪族的 N—H 或 C—H 难被氧化；全芳族结构的杂环高分子结构紧凑，密度大，比强度（强度除以重量）相应地增高。

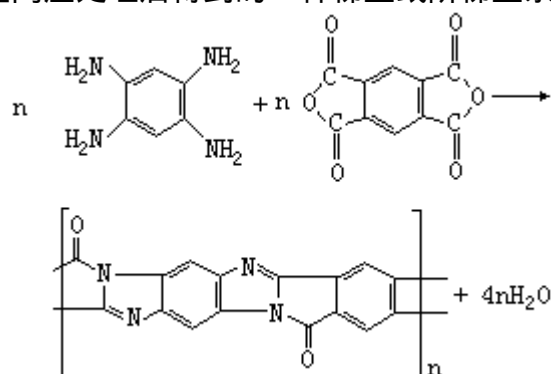
聚合 杂环高分子有两种聚合的途径：将含有杂环的单体进行聚合，这和合成一般高分子的方法相同；用不含杂环，但含有 N、S 或 O 等原子的单体，在环化缩聚过程中生成杂环。目前大多数的杂环高分子是通过环化缩聚制得的。最近也有采取先环化缩聚，再加成聚合的方法合成杂环高分子。此外，环化聚合也可形成杂环高分子。

类型 聚酰亚胺 在杂环高分子中，只有聚酰亚胺及其改性品种发展比较迅速，达到一定工业规模生产。其原因是原料来源较丰富，合成工艺简单，制品具有优良的综合性能。

聚苯并咪唑 虽有不少品种牌号，大都只限于小规模生产（见聚苯并咪唑）。

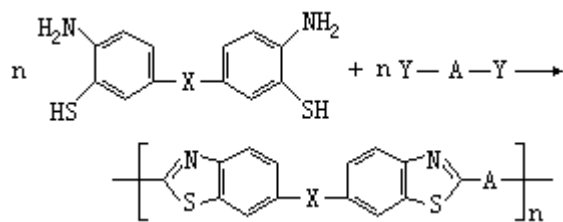
聚苯基喹啉 不仅具有优良的耐热性，而且耐水解性能优异，溶解性好，有潜在的开发前景（见聚苯基喹啉）。

吡咯 1965 年由 V.L. 贝尔和 G.F. 佩兹德茨制成，但至今尚未工业生产。它们是由芳族四胺和芳族四酸二酐在极性溶剂（如二甲基乙酰胺）中于室温下缩聚，再经高温处理后得到的一种梯型或阶梯型杂环高分子：



吡咯在分子链上至少同时有 4~7 个共轭芳杂并环，因此比聚酰亚胺、聚苯并咪唑对热稳定。吡咯薄膜至少在 250 能长期保持较好的性能，并能耐 10^{10} 拉德高能辐照，此外，还具有自熄性。

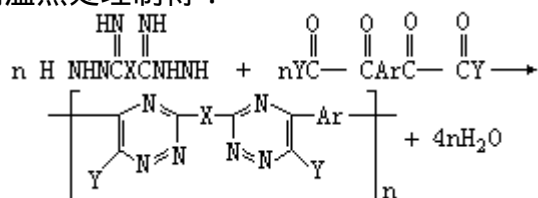
聚苯并噻唑 PBT 由双-邻氨基硫酚与二羧酸或其衍生物缩合聚合制得：









式中 X 为一、S 或 O；A 为芳族、脂环族或脂族；Y 为一COOH、一CN 或一COOR 等。聚苯并噻唑还可由甲苯胺和硫反应制得。熔融缩聚一般在 200 ~ 400 的高温中进行；溶液聚合大多在多聚磷酸或 N, N-二乙基苯胺溶液中进行。

聚苯并噻唑是黄色或棕色固体，有优异的耐热性，热氧化稳定性比聚苯并咪唑和聚苯并 唑好，在 500 加热 1 小时的等温热失重为 20%；只溶于硫酸；在 40% 氢氧化钾溶液中沸腾 36 小时后无变化。脂族聚合物可以纺丝或在甲酸中浇铸成膜。纤维的结晶度取决于分子量的大小，伸长率在 20 ~ 60 % 之间，模量为 18 ~ 25 克力/旦。

聚苯基-1, 2, 4-三嗪 由双酰胺脲与芳族四羰基化合物于室温下进行溶液聚合，再经高温热处理制得：



式中 X 为 、一、 $-\text{CF}_2-$ 或 ；Y 为一H 或 ；

Ar 为 、 或 。

聚苯基-1, 2, 4-三嗪具有热氧化稳定性和耐水解性。

此外，如聚苯并 唑、聚-1, 3, 4- 二唑、聚苯并 嗪酮等都是耐高温杂环高分子。

参考书目

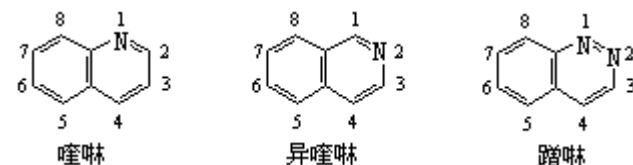
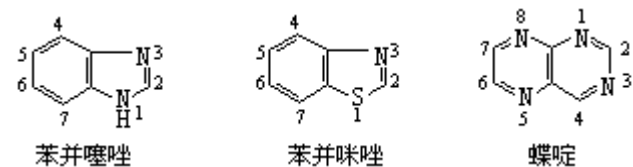
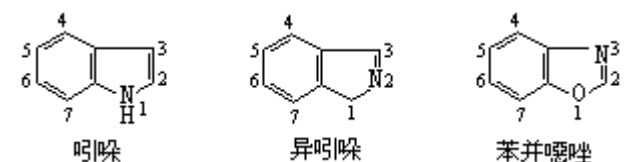
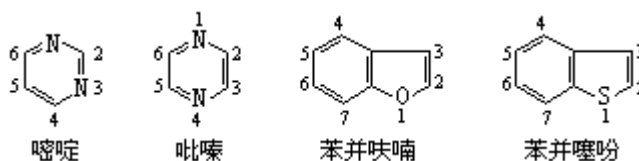
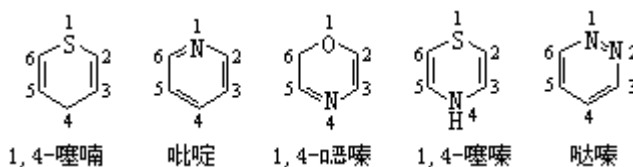
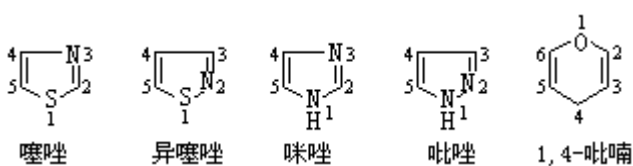
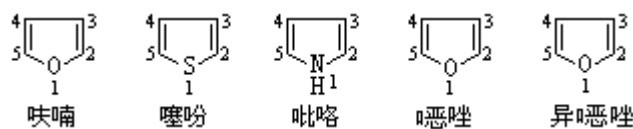
P.E. Cassidy, History of Heat-Resistant Polymers, Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. A15, No.7, 1981.

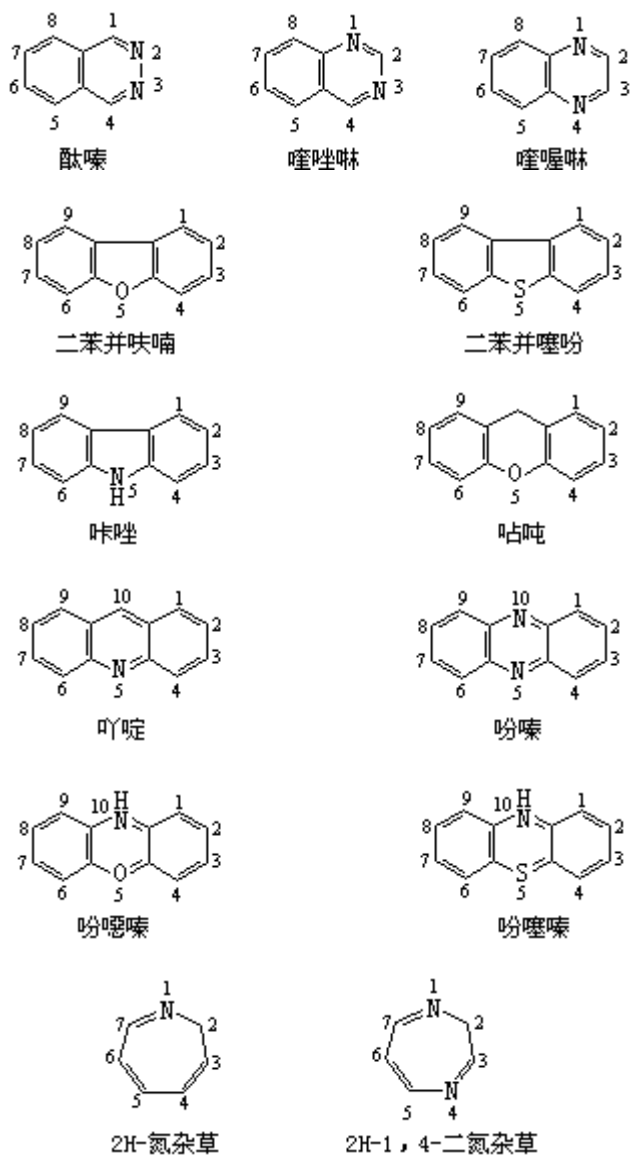
(卢凤才)

杂环化合物

(heterocyclic compounds) 具有环状结构的一类化合物，构成环的原子除碳原子外，还至少含有一个杂原子。杂原子包括氧、硫、氮等。从理论上讲，可以把杂环化合物看成苯的衍生物，即苯环中的一个或几个 CH 为杂原子取代而形成的化合物。杂环化合物可以与苯环并联成稠环杂环化合物。

类型 最常见的杂环化合物是五元或六元杂环及苯并杂环化合物等 如下列各式所示：



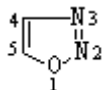


上列各结构表明，它们皆为最大不饱和度的化合物，但经氢化都可以成为部分饱和或完全饱和的化合物，其化学性质则与前者完全不同，即失去了芳香性并与相应的脂肪族化合物相似。例如，吡啶经氢化形成六氢吡啶，成为一个碱性较强的二级胺，它的化学性质和碱性强度与二乙胺很相似；但吡啶为三级胺，且其碱性弱得多。杂环化合物中，最小的杂环为三元环，最常见的是五、六元环，其次是七元环。

命名 杂环化合物常以俗名命名，较少用系统命名。系统命名是指以相应的碳环为母体而命名。例如，含两个不饱和键的环戊二烯称为茂，与之相应的一种杂环化合物，例如吡咯，可以看成是由NH取代了茂中的CH₂而成，称为氮（杂）茂。依此类推，吡啶称为氮（杂）苯，喹啉称为氮（杂）萘等。但人们仍习惯于用俗名命名。

杂环化合物的中文名称是以口字旁标明其为杂环，另半部分表明杂原子的种类。例如，以噁、噻分别表示为含氧、硫的杂环；以咯、唑、嗪、啉、琳表示为含氮的杂环，这些字是根据英文文字的尾音创造的，其中咯、唑表示为五元含氮杂环，其余的指六元含氮杂环。杂原子超过一个者分别以二、三等字表示相同杂原子的数目，例如噁二唑，表示该杂环化合物为含有一个氧

和两个氮杂原子的五元杂环。在环中，不同的原子可有不同的排列方式，命名时各原子的位置编号遵循下述原则：只含一个杂原子或一个以上相同杂原子的杂环，杂原子编最小号；含两个不同杂原子时，不同杂原子的编号顺序为氧、硫、氮。例如 1,2,3-噁二唑（结构式如图）表示，氧在第一位，两个氮原子分别在 2 和 3 位，其余为碳原子的五元杂环化合物。



存在和应用 杂环化合物在自然界的存在极广，与生物学有关的重要化合物多数为杂环化合物，例如核酸、某些维生素、抗生素、激素、色素和生物碱等。此外，还合成了多种多样具有各种性能的杂环化合物，其中有些可做药物、杀虫剂、除草剂、染料、塑料等。

参考书目

J. A. Joule and G. F. Smith, *Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold Co., London, 1978.

（周政）

杂链高分子

(heterochain polymers) 主链由碳原子与其他原子以共价键连接而成的高分子化合物。它们可由相应的单体通过加成聚合(见烯类加成聚合)、缩合聚合或开环聚合反应而生成。一些典型的杂链高分子见表。

典型的杂链高分子

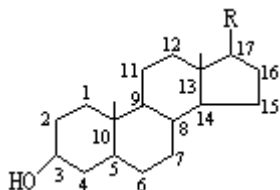
主链含有的 特征键型	聚合物结构	通称
$-C-O-C-$	$\left[R-O \right]_n$	聚醚
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} O \\ \\ -C-R-C-O-R'-O \end{array} \right]_n$	聚酯
$\begin{array}{c} O & H \\ & \\ -C & -N- \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} O & O & H & H \\ & & & \\ -C & -R-C & -N & -R'-N- \end{array} \right]_n$	聚酰胺
主链含有的 特征键型	聚合物结构	通称
$\begin{array}{c} O & H \\ & \\ -C & -O-N- \end{array}$	$\left[R-O-O-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}-\begin{array}{c} H \\ \\ N \end{array}-R'-\begin{array}{c} H \\ \\ N \end{array}-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array} \right]_n$	聚氨酯
$-C-(S)_n-C-$	$\left[R-(S)_n \right]_n$	聚硫
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-S-C- \\ \\ O \end{array}$	$\left[R-O-R'-\begin{array}{c} O \\ \\ S \\ \\ O \end{array}-R' \right]_n$	聚砜

注: R 为烷基。

(张德和)

甾醇

(sterols) 甾族化合物中一类仲醇，在该族中发现最早，自然界中分布甚广，有的与脂肪酸成酯，有的与糖成苷，有的以游离状态存在。根据来



源的不同，可分为动物甾醇、植物甾醇和霉菌甾醇三种。动物甾醇的 C₁₇ 上有一个含 8 个碳原子的侧链，植物甾醇的 C₁₇ 上的这一侧链含有 9~10 个碳原子，霉菌甾醇是从酵母和霉菌中得到的。重要的甾醇有：胆甾醇、麦角甾醇和羊毛甾醇等（见表）。

一些常见的甾醇

名称	C ₅	取代基	R	熔点()	比旋光度 [α] ^D (氯仿)	存在
胆甾醇	5(6)			148.5	-39.5	胆石、脑脊髓、油脂
麦角甾醇	5(6)	7		168(含 1.5 摩尔水)	-135	酵母、麦角
羊毛甾醇		4, 4, 14 - 三甲基, 8		140 ~ 141	+62	羊毛、油脂
豆甾醇	5(6)			170	-51	大豆油
1-谷甾醇		4 -CH ₃ 7		166	-1.7	谷物油
-谷甾醇	5(6)			140	-37	谷物油
-谷甾醇	5(6)			147 ~ 148	-43	谷物油
-菠甾醇		7		168 ~ 169	-3.6	菠菜、苜蓿
酵母甾醇		8(9)		107 ~ 108	+49	酵母
粪甾醇				101	+28	动物粪便

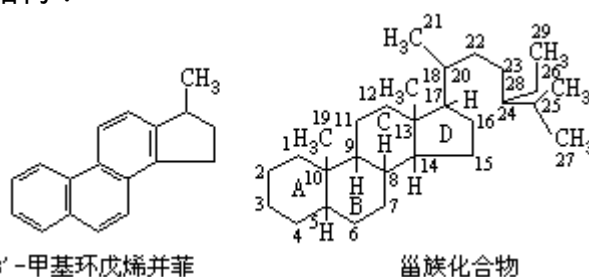
注： 右上角的数字表示双键的位置。

(赵华明 谢如刚)

甾族化合物

(steroids) 又称类固醇。为环戊烷并全氢菲类化合物的总称。它广泛存在于自然界。很多甾族化合物具有特殊生理效能，例如，激素、维生素、毒素和药物等是重要的生物调节剂，在人和动植物生命活动中起着十分重要的作用。

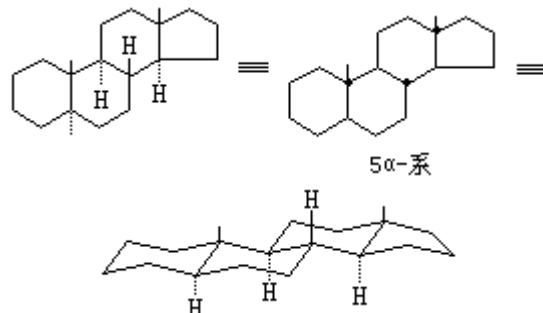
结构 德国化学家 H.O. 维兰德和 A.O.R. 温道斯最先用化学方法，特别是氧化降解法，研究胆甾醇和胆酸类的结构。因为这一功绩，他们二人分别于 1927 年和 1928 年获诺贝尔化学奖。随后，O. 罗森海姆和 H. 金，以及维兰德和 E. 戴恩根据 J.D. 伯纳尔用 X 射线衍射法研究胆甾醇所得的结果，并结合胆甾醇等许多甾族化合物芳构化时都产生 3'-甲基环戊烯并菲（即狄尔斯烃）这一事实，才确定了甾族化合物具有如下所示的环戊烷并氢化菲（称为甾核或甾体）的环系结构：

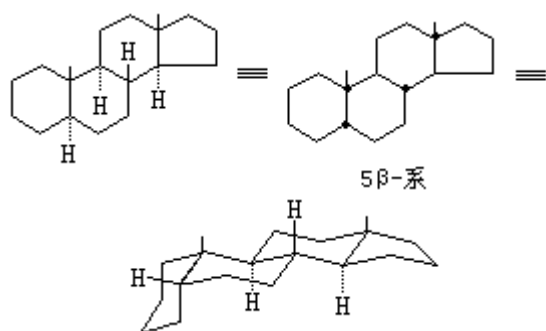


四个环分别用英文大写字母 A、B、C 和 D 标示。各个碳原子按上述顺序用阿拉伯数字编号。在 C₁₃ 和 C₁₀ 上各有一角甲基，分别称为 18-和 19-角甲基，C₁₇ 上有一个侧链或含氧基团。这类化合物，由于含有四个环和三个侧链，故用一象形字，定其中文名为“甾”，总称甾族化合物。

50 年代，一系列研究工作进一步确定了甾族化合物的构型。甾族分子的四个环处于同一均等平面。如将 18-、19-角甲基置于平面之上，则伸在平面之上的氢原子或取代基为 构型（用实线表示），处于平面之下的为 构型（用虚线表示）。对于构型尚未确定的基团，可在指示碳原子位次的数字之后加词头（用波纹线表示）。

在甾族分子中，A 环和 B 环的并联可以是反式或顺式，B 环和 C 环一般是反式，C 环和 D 环大多数是反式，少数是顺式。在并联环己烷的构象中以反式并联的全椅式为最稳定。当 A 环和 B 环反式并联时，为 5 α -系甾族化合物，属于胆甾烷系；顺式并联时，为 5 β -系，属于粪甾烷系。其立体结构式分别表示如下：

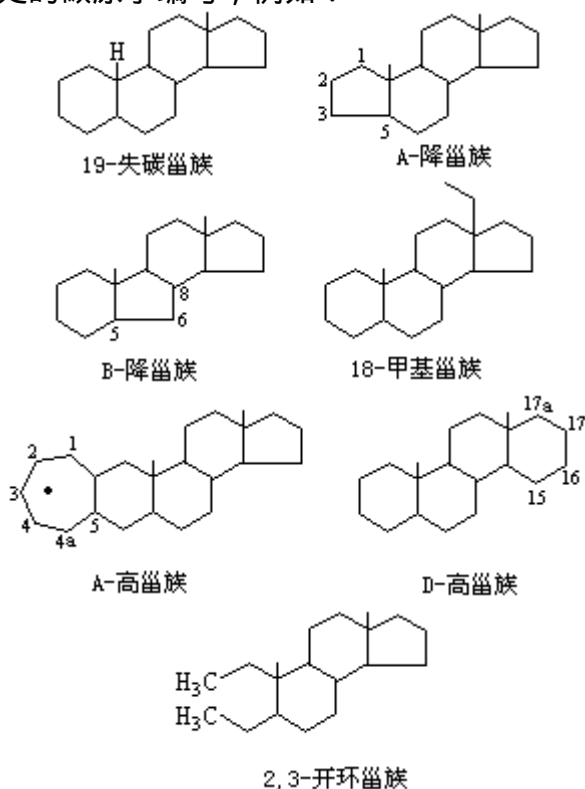




5 系具有反式-异边-反式-异边-反式构象 5 系具有顺式-异边-反式-异边-反式构象。反式或顺式表示 A/B、B/C 和 C/D 环并联的关系。异边表示 C₉—H 和 C₁₀—CH₃ 及 C₈—H 和 C₁₄—H 的定向关系。一般甾族化合物的 D 环为绉折环构象。

甾族环系可以是完全饱和的，或在不同位置含有不同数目的双键。某些甾族的 A 环和 B 环含有一个、两个或三个双键（芳环）。

甾族化合物失去角甲基或环缩小时，称为降甾族化合物；角甲基换为乙基或环扩大时，称为高甾族化合物；甾环裂开时，称为开环甾族化合物。环缩小后，保留原来的定位号，在缩小的环中除去其最大的定位号；环扩大后，取扩大的环的最大定位号加“a”、“b”等作为新加原子的定位号；环裂开后，应注明裂开处的碳原子编号，例如：



构成甾族骨架的原子除碳原子外，还有其他原子时，称为杂环甾族化合物，如氮杂、氧杂、硫杂、硅杂、磷杂、硒杂和碲杂甾族化合物。

分类 甾族化合物按其基本碳架结构，可分为以下几类（见表）。

甾族化合物也可依据其生理性质并结合考虑化学结 c

甾族化合物也可依据其生理性质并结合考虑化学结 c 构分为下列几大类：甾醇、胆酸类、甾族皂苷、强心苷元、蟾蜍素、甾族激素和甾族生物碱

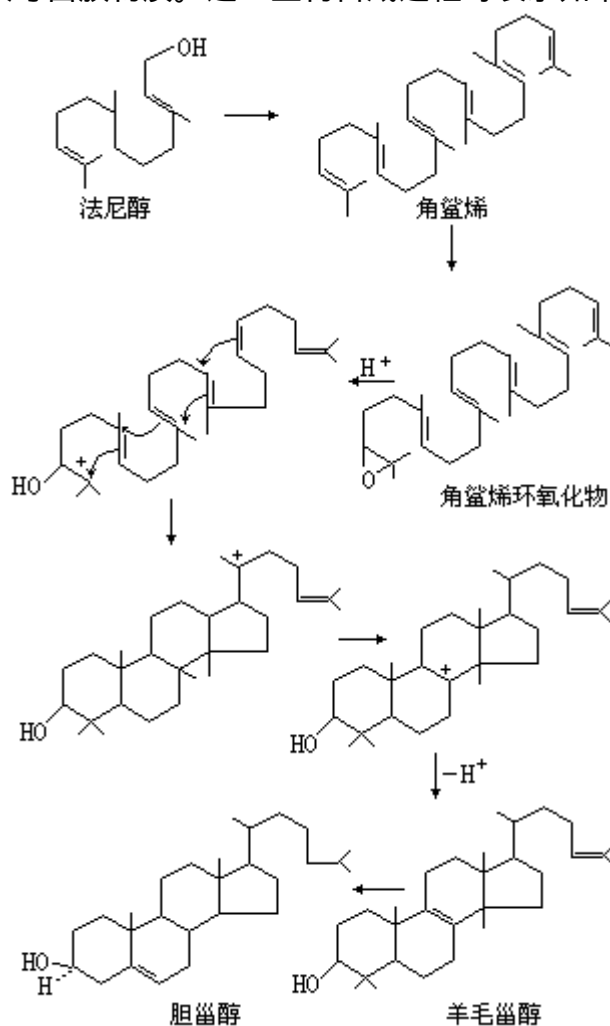
等。

甾族化合物分类

名称	C ₁₀ —	C ₁₃ —	C ₁₇ —
甾烷	H	H	H
雌甾烷	H	CH ₃	H
雄甾烷	CH ₃	CH ₃	H
孕甾烷	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃
胆甾烷*	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
胆甾烷*	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂
麦角甾烷**	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂
豆甾烷***	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH(CH ₃) ₂

*20R ; **20R , 24S ; ***20R , 24R(R、S表示碳原子的构型,见顺序规则)。C₁₀—、C₁₃—、C₁₇—表示甾体母核10、13、17位上的取代基。

来源 甾族化合物在生物来源方面与萜类化合物等有密切关系。它们的生物合成途径不仅微妙,而且条件十分温和。同位素示踪研究表明,含¹⁴C的乙酸可以通过生物转化而形成胆甾醇等甾族物质。在生物体内,乙酸在酶作用下经过法尼醇焦磷酸酯的头-头相接可形成角鲨烯,再经角鲨烯的2,3-环氧化物的环化,可生成羊毛甾醇。羊毛甾醇在体内再经过一系列转化即形成胆甾醇和性激素等甾族物质。这一生物合成过程可表示如下:



获得甾族化合物的途径有：从天然资源分离、提取和纯制；甾族的部分合成，即将甾族物质经化学反应或微生物转化成所需的甾族化合物；甾族的全合成，即从元素或非甾族化合物经一系列化学反应或微生物转化，建造甾族环系，引入角甲基，在不同位置引入特定构型的官能团。多年来，从天然资源所能提供的甾族化合物不能满足人们的需要，从而极大地促进了甾族的部分合成和全合成。

初步鉴定 甾族化合物与某些试剂作用，能产生多种颜色反应，借以进行初步鉴定：

利伯曼-伯查德试验 将甾醇溶于氯仿，加新配制的硫酸-乙酰试剂，呈红 紫 蓝 绿 黄绿颜色变化。此试验用于检验甾族分子中是否有双键。

罗森海姆反应 将甾醇溶于氯仿，加 90%三氯乙酸，如甾醇分子中有共轭二烯结构，或经三氯乙酸作用，生成物具有共轭二烯结构，均显蓝色或淡红色。

齐默尔曼反应 用间二硝基苯的氢氧化钾醇溶液处理含酮甾族，可出现暂时的紫色，约在 8 分钟内，颜色达到最深。一般 3-、17-和 20-甾酮都出现正反应，但颜色不同。某些位阻大的甾酮无反应。

菲泽反应 将甾醇溶于苯，加二氧化硒，于 20 时，5 系含有 7-、8-、5, 7-、6, 8-、7, 9(11)-位双键的甾醇显黄色，5 系甾醇不显色。

吉腊德试剂 如试剂是三甲氨基乙酰肼的盐酸盐，与含酮甾族反应生成可溶性脎，用以与其他甾族化合物分离，所得溶液经酸处理，又产生含酮甾族化合物。

参考书目

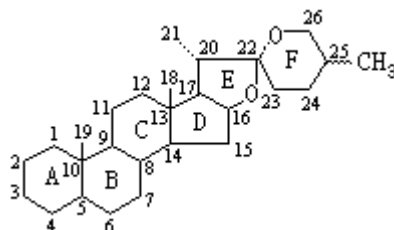
L.F. Fieser and M. Fieser, Steroids, Reinhold Pub. Corp., New York, 1959.

R. T. Blickenstaff, A.C. Ghosh and G.C. Wolf, Total Synthesis of Steroids, Academic Press, New York, 1974.

(赵华明 谢如刚)

甾族皂苷

(steroidal saponins) 含甾族化合物的皂苷。皂苷是一类复杂的化合物，因其水溶液振摇时产生大量泡沫，与肥皂相似，故名皂苷。甾族皂苷元的基本骨架是螺甾烷：



在分子的六个环中，E环是含氧五环，并联在C₁₆和C₁₇

一些常见的甾族皂苷元

名称	C ₅	C ₂₅	取代基	熔点()	[α] _D	来源
薯蓣皂苷元	5 ⁽⁶⁾	R	3 —OH	204 ~ 207	-129	薯蓣属植物
亚莫皂苷元	5 ⁽⁶⁾	S	3 —OH	201	-123	薯蓣属植物
剑麻皂苷元		S	3 —OH, 12 —O	246	-4	剑麻
海可皂苷元		R	3 —OH, 12 —O	268	+8	剑麻
提果皂苷元		R	3 —OH	203	-62	洋地黄
洋菝葜皂苷元		S	3 —OH	199 ~ 199.5	-75	知母
异菝葜皂苷元		R	3 —OH	185	-69	知母
洋地黄皂苷元		R	2 —OH, 3 —OH 15 —OH	296	-61	洋地黄

注：5⁽⁶⁾表示双键的位置在5和6位之间。

上，F环多数是含氧六环，与E环以螺缩酮形式相联。分子中含有羟基，多数在C₃位，还可在其他位置。C₂₀、C₂₂和C₂₅为手征性碳原子。C₂₀上的甲基都位于E环平面的背面，为β构型。C₂₅上的甲基，位于F环平面上的直立键时，为β构型；位于平面下的平伏键时，为α构型。

甾族皂苷元主要存在于薯蓣科、百合科、龙舌兰科及茄科等植物中。目前已发现的甾族皂苷元近百种，最重要的是薯蓣皂苷元。中国近年来经对甾族皂苷植物调查后，已发现有许多种含甾族皂苷元的植物，其中以含薯蓣皂苷元的植物最多。常见的甾族皂苷元见表。

通常，将植物中含有甾族皂苷元的某些部分用乙醇或甲醇进行热萃取，萃取液蒸发后用酸或酶水解，即得甾族皂苷元及多种糖类。

(赵华明 谢如刚)

再生胶

(reclaimed rubber) 废旧橡胶制品和已硫化或烧焦的橡胶边角料经磨细、加工、再生而得的半成品，适合于制造特种或质量要求不高的橡胶制品。如胶管、鞋跟等。它一般掺在天然或合成橡胶中使用，以改善橡胶的加工性和粘合性，缩短混炼时间，节约能源；也可代替一部分橡胶，以降低产品成本。

再生胶出现于 1866 年。再生方法主要是把废胶磨成粉，添加化学药剂，进行加热、加压处理，使它降解塑化；具体有油法、水-油法、高压蒸煮法、密炼机法、螺旋机压法、旋转罐再生法等。由于充油合成橡胶的问世，以及制造再生胶消耗能源多、成本高，废胶污染环境等原因，再生胶市场日益缩小。近年来利用液氮将废胶冷却到 -195°C ，粉碎成超微粒子（粒径 250~75 微米），可自动连续作业，省去脱硫、干燥、精炼等工序，大大节约能源，降低成本。虽然天然或合成橡胶掺用冷冻超微胶粉有不少优点，但尚难在制造轮胎上使用，只适用于胶管和模压制品。

胶粉与沥青掺合，可用于筑路、覆盖屋顶，或用作铁路轨道枕垫。再生胶也可与黑色塑料合用，以改善耐冲击性和耐疲劳性。

(吴祥龙)

载体

(carrier) 能载带微量物质共同参与某种化学或物理过程的常量物质。在气态物质的分离过程中也称为载气。放射化学研究中核衰变和核反应过程生成的元素的量通常极少, 大约为 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ 克, 这些物质即使在溶液中可以生成某些难溶化合物, 但由于数量少而不能形成独立相, 它可能吸附于器壁或其他颗粒的表面上而丢失, 因此不能用普通沉淀的方法进行分离。为了克服这些困难, 可引入载体, 形成共沉淀而进行分离。在放射化学中载体可分为同位素载体、非同位素载体、反载体和清除剂等几种。

同位素载体 载体是微量物质的同位素时, 称为同位素载体。在研究各类核衰变和核反应过程产物的化学性质和测定它们的产额时常用这种载体。1934年 F. 约里奥-居里和 I. 约里奥-居里用红磷和氮化硼中的氮作为磷 30 和氮 13 的载体, 成功地从辐照靶中分离出磷 30 和氮 13, 首次发现人工放射性核素。加入的同位素载体与微量元素应该处于相同的化学状态(氧化态、络合物形式等) 或者两者能迅速进行同位素交换, 否则可能达不到载带的目的。例如, 磷酸钠不能载带处于不同氧化态的放射性磷。在被载带物质的化学状态不能确定时, 最好加入各种不同状态的载体, 然后用适当的反应使该元素的状态共同化。利用同位素载体的缺点是不能获得比活度较高的核素——无载体核素, 因为它与载体进一步分离十分困难。另外, 在研究新发现的核素时, 尚不知它的同位素载体。

非同位素载体 与所需分离元素的化学性质相似或性质虽不同但生成某种独立相后能够强烈载带该元素的物质。1898年 P. 居里和 M. 居里用硫化铋作载体, 发现了钋。非同位素载体已广泛用于制备高比活度的放射性核素, 供医学、生物学等方面应用。

反载体 在很多情况下, 一个载体可同时载带几种微量元素, 如硫酸钡、氢氧化铁这类沉淀, 结果是降低了所需分离物质的纯度。为了在沉淀过程中不载带出其他放射性杂质, 广泛应用反载体。它是性质与放射性杂质十分相似的稳定核素或它们的混合物, 在分离过程中使放射性杂质大大稀释, 不随被分离的对象分出而留在原来的物相中。

清除剂 能强烈吸附或载带许多放射性核素的物质, 在分离过程中用它除去许多放射性核素。

载体共沉淀法在放射化学发展的早期起过极为重要的作用。在现代放射化学分离中也常采用不加载体的色谱法、萃取法。以这种分离方式获得的放射性核素常用“不加载体 (no carrier added)” 来标志它们的质量品级, 即以以前的无载体 (carrier-free) 放射性核素。

参考书目

G.R. Choppin and J. Rydberg, Nuclear Chemistry, Theory and Applications, Pergamon, Oxford, 1980.

(邱孝熹)

暂态技术

(transient techniques) 研究暂态电极系统的实验方法和实验数据分析的技术。扰动处于平衡态的电极系统的暂态技术称为松弛方法。表征电极系统的参量(电极电势、电流、浓度分布、电极表面状态等)明显变化的阶段所处的状态称为暂态。常用的暂态技术是控制电极电势 E 或电极电流 I 按一定规律变化,同时直接测量 I 或 E 对时间 t 的变化,或间接测量它们对与 t 有关的物理量(如正弦波角频率)的变化,它们分别称为控制电势法和控制电流法。

控制电势法 电势阶跃法 暂态实验开始前,电极电势处于开路电势;实验开始时($t=0$),电极电势突跃至某指定恒定值 E_1 ,直至实验结束(图 1a)。实验上也可将电势阶跃法中的电流 I 经积分器得到流经电极的电量 Q 。习惯上将测 $Q-t$ 关系称为计时电量法,而将测 $I-t$ 关系称为计时电流法。

方波电势法 电极电势 E 在某一指定恒值 E_1 持续时间 t_1 后,突变为另一指定恒值 E_2 ,持续时间 t_2 后又突变回 E_1 值,如此反复多次(图 1b)即为方波电势法。

线性扫描电势法 电极电势 E 按恒定速率变化,即 dE/dt 为常数,也称动电势伏安法,它可以是单程的,称线性扫描电势法(图 1c),也可以是来复的,称为循环伏安法或三角波电势法(图 1d)。本法常测量 $I-E$ 的相对变化关系,称循环伏安图。伏安图的定量解析比较复杂,往往需采用数值解法。但伏安图上的峰可以用来鉴别参与电极反应的物质,包括反应中间物,因此动电势伏安图有电化学谱图之称。它已成为研究电极反应机理(尤其是复杂电极反应机理)和电极表面覆盖层的重要工具。

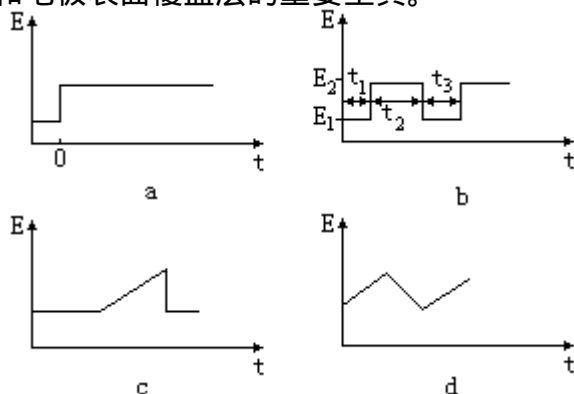


图 1 各种电极电势波形
a 电势阶跃法 b 方波电势法
c 单程线性扫描电势法 d 循环伏安法

控制电流法 电流阶跃法 在暂态实验开始以前,电极电流为零;实验开始时,电极电流 i 由零突跃至某一指定恒值 i_1 ,直至实验结束为止(图 2a),然后记录 $E-t$ 关系,习惯也称计时电势法。

断电电流法 在暂态实验开始以前,电极电流为某一指定恒值 i_1 ,让电极电势基本上达到稳态。实验开始时,电极电流 i 突然切断为零。在电流切断的瞬间,电极的电阻极化(即欧姆电位降)消失,可使问题简化(图 2b)。

方波电流法 电极电流在某一指定恒值 i_1 持续时间 t_1 后，突变为另一指定恒值 i_2 ，持续时间 t_2 后又突变回 i_1 值，如此反复多次。一般 i_1 和 i_2 的数值不相等， $t_1 \neq t_2$ ；在特殊情况下，控制 i_1 和 i_2 的数值相等， $t_1=t_2$ ，则称为对称方波电流法（图 2c）。

电流换向阶跃法 在暂态实验开始以前，电极电流 i 为零。实验开始时电极电流突变至某一指定恒值 i_1 ，持续时间 t_1 后，突变为另一指定恒值 i_2 （改变电流方向），此后持续到实验结束（图 2d）。

双脉冲电流法在暂态实验开始以前，电极电流为零。实验开始时，电极电流 i 突跃至某一指定恒值 i_1 ，持续时间 t_1 后，电极电流突降至另一指定恒值 i_2 （电流方向保持不变），直至实验结束为止。一般 t_1 的时间很短（微秒级）， $i_1 > i_2$ （图 2e）。

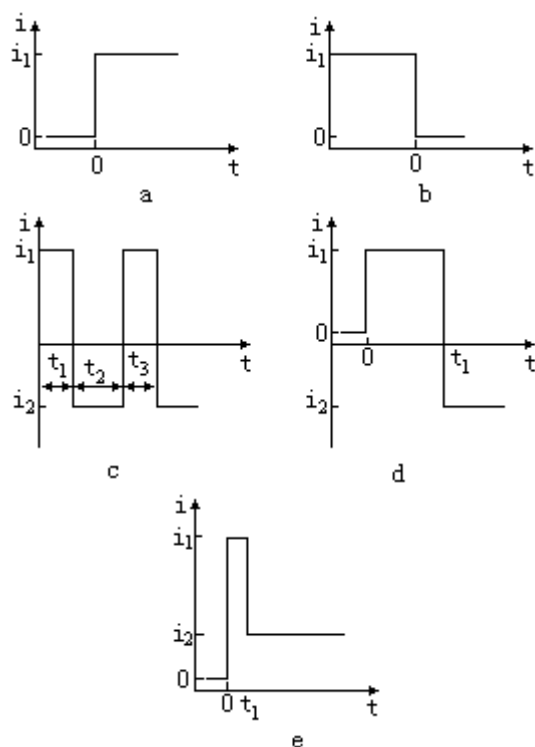


图 2 常用的控制电流波形

a 电流阶跃法 b 断电流法 c 方波电流法
d 电流换向阶跃法 e 双脉冲电流法

应用 暂态技术提供了比稳态技术更多的信息，用来研究电极过程动力学，测定电极反应动力学参数和确定电极反应机理，而且还可将测量迂越反应速率常数的上限提高 2~3 个数量级，有可能研究大量快速的电化学反应。暂态技术对于研究中间态和吸附态存在的电极反应也特别有利。暂态技术中测得的一些参量，例如双电层电容、欧姆电阻、由迂越反应速率常数决定的迂越电阻等，在化学电源、电镀、腐蚀等领域也有指导意义。

参考书目

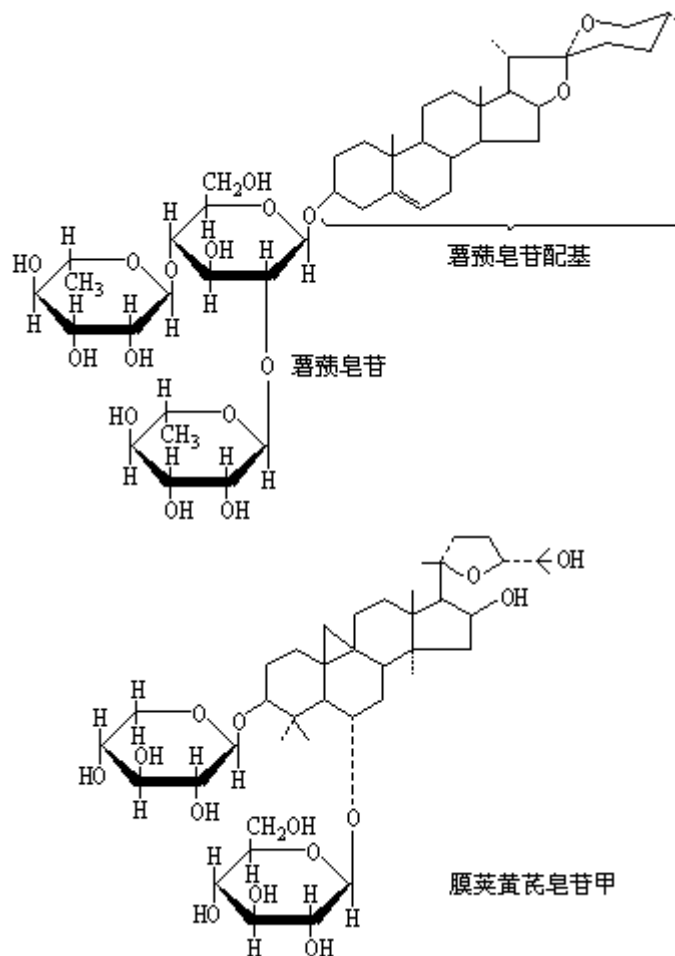
田昭武著：《电化学研究方法》，科学出版社，北京，1984。

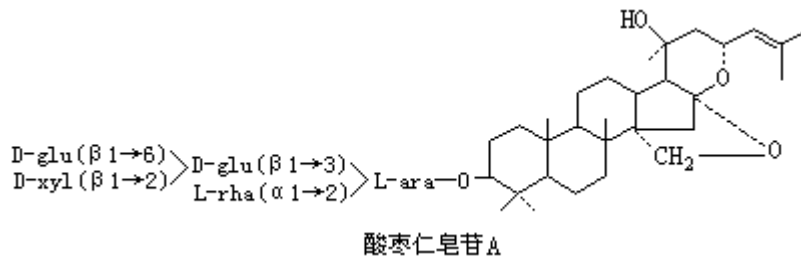
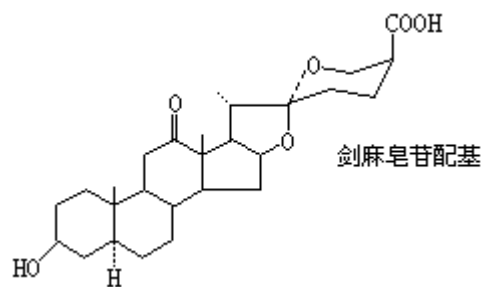
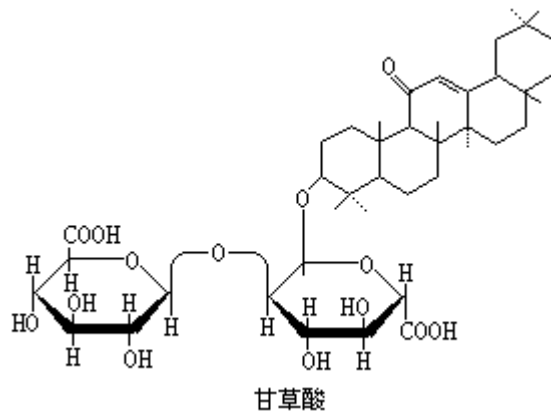
（林仲华）

皂苷

(saponins) 一类较复杂的苷类化合物，与水混合振摇时，可生成持久性的似肥皂泡沫状物。中国从前用皂荚洗衣服，就是由于其中含有皂苷类化合物。皂苷在植物界分布很广，许多中药例如人参、三七、知母、远志、甘草、桔梗、柴胡等都含有皂苷。

皂苷由皂苷配基与糖、糖醛酸或其他有机酸所组成。组成皂苷的糖，常见的有 D-葡萄糖、L-鼠李糖、D-半乳糖、L-阿拉伯糖、L-木糖。常见的糖醛酸有葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸，这些糖或糖醛酸往往先结合成低聚糖糖链，然后与皂苷配基分子中 C_3-OH 相缩合，或由两个糖链分别与皂苷配基分子中两个不同位置上的 OH 相缩合，皂苷配基分子中的 $-COOH$ 也可能与糖连接，形成酯苷键。





分类 皂苷按皂苷配基的结构分为两大类：甾族皂苷，其皂苷配基是螺甾烷的衍生物，大多由 27 个碳原子所组成（如薯蓣皂苷）。这类皂苷多存在于百合科和薯蓣科植物中。三萜皂苷，其皂苷配基是三萜（见萜）的衍生物，大多由 30 个碳原子所组成。三萜皂苷又分为四环三萜（如酸枣仁皂苷，结构式中 glu 为葡萄糖基、xyl 为木糖基、rha 为鼠李糖基、ara 为阿糖基）和五环三萜（如甘草酸）。这类皂苷多存在于五加科和伞形科等植物中。

功能 多数皂苷能降低液体（水）的表面张力，具有起泡沫性质和乳化剂作用，能用作清洁剂，还有溶血和毒鱼的作用。有许多含皂苷类成分的中药如远志、桔梗等，内服有祛痰止咳的功效；有些皂苷还具有抗菌的活性或解热、镇静、抗癌等有价值的生物活性。近年还发现某些皂苷对人的精子有杀灭作用，可期望成为计划生育用药。有的则具有杀软体动物的活性，企图用来控制血吸虫病的传染。个别皂苷有特殊的生理活性，如人参皂苷能增进 DNA 和蛋白质的生物合成，提高机体的免疫能力。甘草酸具有促进肾上腺皮质激素的作用，并有止咳和治疗胃溃疡病的功效。膜荚黄芪中的膜荚黄芪皂苷甲（属于四环三萜），则具有降压、消炎和调节代谢作用。某些由螺甾烷衍生的皂苷，对实验性高血脂动物有降低血中胆固醇的活性；甾族皂苷配基（如薯蓣皂苷配基）和剑麻皂苷配基等是制药工业合成甾体激素的原料。

（张如意）

曾昭抡

(1899 ~ 1967) 中国化学家和教育家。字叔伟。1899年5月25日生于湖南省湘乡县，1967年12月8日卒于湖北省武汉市。1920年于清华学校毕业后赴美留学，先后在麻省理工学院攻读化学工程和化学，1926年获该校科学博士学位。回国后，历任中央大学化学系教授、化学工程系主任，北京大学化学系教授兼主任，西南联合大学化学系教授。1948年当选为中央研究院院士。中华人民共和国成立后，历任北京大学教务长兼化学系主任、教育部和高等教育部副部长、中华全国自然科学专门学会联合会副主席、中国科学院化学研究所所长。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。

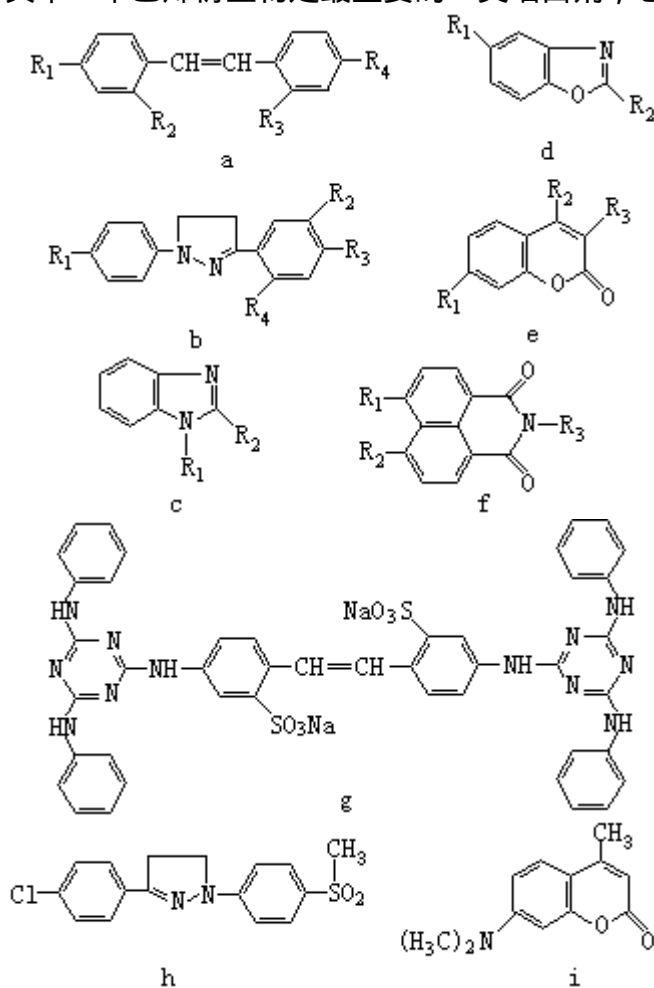
曾昭抡早年从事无机化合物的制备、有机化合物的元素分析、有机理论方面的计算，以及分子结构和炸药化学等方面的教学和研究工作，晚年从事元素有机化学方面的研究。在教育部和高教部主持工作期间，对提高中国高等教育的质量，做出过不少贡献，并对改革中国科学体制，提出过许多宝贵见解。他对学术团体和学术刊物十分热心，是中国化学会的发起人之一，并任该会会长多年，又是《中国化学会会志》的创办人，还对中国化学名词的统一和命名做出过重要贡献。著有《炸药制备实验法》(1934)、《原子及原子能》(1950)和《元素有机化学》(第一分册, 1965)等。发表学术论文和评述性文章上百篇。

(王治浩)

增白剂

(brighteners) 又称光学增白剂或荧光增白剂。为一类能提高纤维织物和纸张等产品白度的有机化合物。织物等常常由于含有色杂质而呈黄色，过去都采用化学漂白的方法进行脱色，现在采取在制品中添加增白剂的办法。其作用是把制品吸收的不可见的紫外线辐射转变成紫蓝色的荧光辐射，与原有的黄光辐射互为补色成为白光，提高产品在日光下的白度。增白剂已经广泛应用在纺织、造纸、洗衣粉、肥皂、橡胶、塑料、颜料和油漆等方面。

增白剂在化学结构上都具有环状的共轭体系，如：二苯乙烯衍生物（见结构式 a）、苯基吡唑啉衍生物（b）、苯并咪唑衍生物（c）、苯并噁唑衍生物（d）、香豆素衍生物（e）和萘二甲酰亚胺衍生物（f）等，它们都是很好的增白剂。其中二苯乙烯衍生物是最重要的一类增白剂，它们的产量最大。



4, 4'-双(4, 6-二苯胺基三嗪基-2-氨基)二苯乙烯-2, 2'-二磺酸钠盐 (g) 是一种用途较广泛的增白剂，商品名为增白剂 TA。在其分子结构中，改变三嗪环上的取代基团，或者用其他基团代替三嗪基，可得到多种增白剂。这类增白剂已大量用于造纸、纺织品、洗衣粉和肥皂等工业中。

增白剂 AD 是苯基吡唑啉的衍生物，化学名为 1-(对甲磺酰基苯基)-3-(对氯代苯基)吡唑啉 (h)，主要用于腈纶纤维纺丝、纺织品和塑料制品的生产中。

4-甲基-7-二甲胺香豆素(i)属于氧杂萘邻酮类化合物,可用于羊毛织物、尼龙织品、肥皂和洗涤剂等产品中。

(张民生)

增塑作用

(plasticization)使大分子链的柔性或高分子材料的可塑性增大的作用。通常用加入高沸点的、低挥发性的、与高聚物能相容的小分子物质的方法来达到这一目的。这类物质称为增塑剂。例如，聚氯乙烯是一种硬性塑料，玻璃化温度 $80 \sim 85$ ，加入作为增塑剂的邻苯二甲酸二异辛酯后，可使玻璃化温度降低，便于在较低的温度加工，并可做成常温下有弹性的软制品。

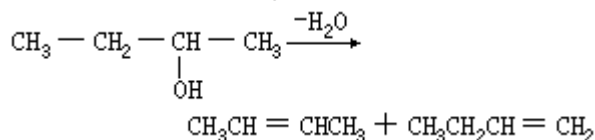
关于增塑的机理，还缺乏系统的理论。一般认为是由于增塑剂的加入，使分子链间的相互作用力减弱，表现为玻璃化温度的降低。用极性增塑剂对极性高聚物进行增塑时，其玻璃化温度的降低正比于增塑剂的摩尔分数；对于非极性高聚物的增塑作用，高聚物玻璃化温度的降低，正比于增塑剂的体积分数。实际上，高聚物的增塑效果，往往介于这两种情况之间。从分子间的相互作用来看，增塑剂与聚合物能否混溶，应服从于溶度参数相近的规律，因此可利用溶度参数来选择适当的增塑剂。如聚氯乙烯的 δ 为 9.5，邻苯二甲酸二异辛酯的 δ 为 9.3，后者可用作前者的增塑剂。

通过与玻璃化温度较低的聚合物的单体进行共聚以降低高聚物的玻璃化温度，则称为内增塑。

(于同隐)

扎伊采夫规则

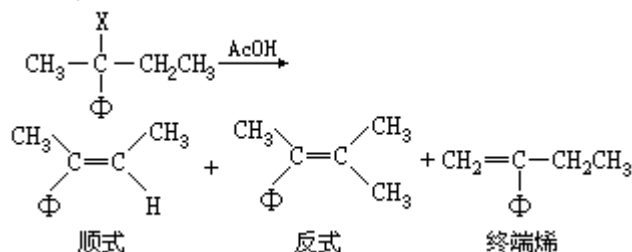
(Saytzeffrule) 在醇脱水或卤代烷脱卤化氢中, 如可能生成两种烯烃的异构体时, 则在生成的产物中双键主要位于烷基取代基较多的位置。例如, 2-丁醇脱水时, 主要产物是 2-丁烯, 1-丁烯是次要的:



取代基与 C=C 双键的超共轭效应 (见共轭效应) 使得前者较为稳定。烷基取代基越多, 超共轭效应的稳定作用越大。扎伊采夫规则与产物的稳定性有关。

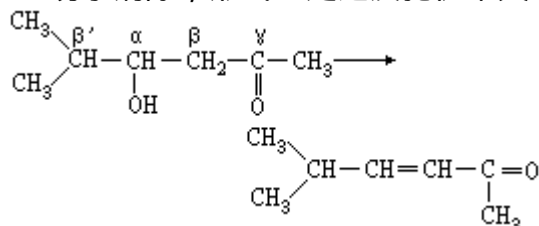
通常, 单分子消除反应 (见单分子反应) 服从扎伊采夫规则。以下几个因素会影响这一规则的适用性:

离去基团的影响 有时单分子消除反应出现紧密离子对中间体, 离去基团在消除时, 离正碳离子仍很近 (几埃), 对正碳离子有很大影响。例如, 下面的消除 HX 反应中:



式中 X 为取代基; Φ 为 H 或烃基; Ac 为乙酰基。当 X 为 Cl 时, 顺式为 68%, 反式为 9%, 末端烯为 23%; 当 X 为 OAc 时, 顺式为 53%, 反式为 2%, 末端烯为 45%; 当 X 为 NHNH_2 时, 顺式为 40%, 反式为 0%, 末端烯为 60%。随着离去基团 X 的碱性的增大, 所生成末端烯烃的比例逐步增加 (23% 60%), 成为主要产物, 这时扎伊采夫规则就变得越来越不适用了。

强吸电子取代基的影响 在下面的例子中, 由于 β 位上羰基的吸电子性很强, 使得 β 碳原子上的氢很活泼。 β 碳原子上所形成的双键可与 C=O 共轭, 因而 β -H 比 α -H 易于消除, 形式上是违反扎伊采夫规则的:



扎伊采夫规则与霍夫曼规则定义相反, 在双分子消除反应 (见双分子反应) 中, 两规则仅适用于各自的应用范围。在多数情况下, 若离去基团不带电荷, 则消除方向服从扎伊采夫规则; 反之, 若离去基团是带有电荷 (如 NR_3^+ 、 SR_2^+ , R 为烃基) 的非环化合物, 其消除反应遵循霍夫曼规则。一般来说, 扎伊采夫规则可导致热力学上较稳定的产物。

参考书目

C.K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed.,

G. Bell and Sons , London , 1969.

(刘有成 江致勤)

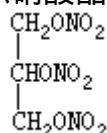
炸药

(explosive) 在外界能量的激发下能够发生爆炸的化合物或者混合物。炸药在爆炸的瞬间能释放出大量的气体和热能，所产生的巨大压力对周围环境可以做功，也可起破坏作用。根据对外界能量的敏感程度和爆炸的威力，炸药可分为火药、烈性炸药和起爆药。

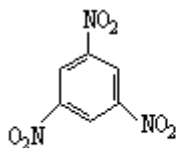
火药 为一类在没有外界助燃剂的参加下能迅速燃烧并产生大量气体的药剂，为不太猛烈的炸药，主要指黑火药。黑火药是人类最早使用的炸药，是中国的四大发明之一。它是一种混合炸药，一般由 75% 硝酸钾、10% 硫磺（见硫）和 15% 木炭研成极细的粉末，均匀混合而成。黑火药爆炸时发生一系列的氧化反应，释放出二氧化碳、一氧化碳和氮气。它作为主要的炸药，沿用了上千年，现仅用于生产烟火和安全引信。

烈性炸药 19 世纪中叶以后，出现了许多新型的炸药。瑞典科学家 A.B. 诺贝尔第一个成功地把硝化甘油和硝化棉应用到炸药生产中，并解决了新型炸药的引爆、包装、运输和安全等重大技术问题，促进了炸药工业的迅速发展。

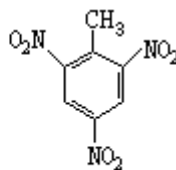
硝酸酯类炸药中以硝化甘油和硝化棉最重要。硝化甘油是一种有甜味的黄色油状液体，熔点为 13.2℃，是用纯甘油为原料，用浓硝酸和浓硫酸组成的混合酸进行硝化反应制得（结构式如左）。硝化甘油对撞击很敏感，特别是在受热或冻结状态下。如果在甘油中混入 20~30% 乙二醇，所得的硝化产物的熔点可下降到 -10℃ 以下，改善了硝化甘油的安全性。硝化甘油爆炸时，最高温度可达 3400℃。硝化棉是用干净的棉纤维与混合酸反应制得的，含氮量最高达 13.4%，在加压蒸煮前，硝化棉为白色纤维，蒸煮后可得到各种粘度的液体。它与硝化甘油（重量比约为 1:13）混合成为胶状的爆胶，是已知烈性炸药中爆炸力最强的，约为三硝基甲苯 TNT 的一倍半，常用作比较炸药效力的标准之一。它对撞击不敏感，使用、运输和储存都比较安全，是采石和挖掘隧道等作业的理想爆破炸药。常用的硝酸酯类炸药还有：硝化乙二醇、季戊四醇四硝酸酯、甘露醇六硝酸酯和硝化淀粉等。



芳香族的多硝基化合物是另一类烈性炸药，它们的氮原子是直接和苯环的碳原子相连的。由于硝基—NO₂ 的强烈吸电子效应，易使苯环钝化，所以制备多硝基的芳香化合物比较困难。工业上生产多硝基苯类炸药是用浓硝酸和浓硫酸组成的混合酸分步进行硝化反应。芳香族多硝基化合物中以三硝基苯和三硝基甲苯最重要。



三硝基苯



三硝基甲苯

三硝基苯 TNB 为黄色的结晶固体，熔点为 123℃。为各种三硝基芳香化合物中爆炸力最强的，也很稳定；由于熔点高、使用不方便和制造困难等原

因，实际中已很少应用。

三硝基甲苯 TNT 为浅黄色的结晶固体，熔点为 81 ，常温下非常稳定，对撞击也很不敏感。在炸药中它的爆炸力不是最强的，由于制造比 TNB 容易，在军事上应用非常广泛，常用它作为比较军事武器效力的标准。常见的硝基苯类炸药还有：三硝基苯酚的铵盐、六硝基二苯胺、三硝基间苯二酚的铅盐和三硝基苯基甲基硝基胺等，都是烈性炸药。

硝铵炸药是由硝酸铵和燃料油等易燃物质混合制得。这种炸药使用安全，价格低廉，广泛应用在矿山等爆破工程上。

起爆药 为引爆其他炸药的化学物质。最常用的起爆药是雷汞

$\bar{C} \equiv \overset{+}{N} - O - Hg - O - \overset{+}{N} \equiv \bar{C}$ 。它与氯酸钾等氧化剂混合使用，是一种理想的

起爆药。叠氮铅 $\bar{N} = \overset{+}{N} = N - Pb - N = \overset{+}{N} = \bar{N}$ 是另一种常用的起爆药。它的起爆能力比雷汞强，也更稳定，现已发展成为主要的起爆药。

(张民生)

张大煜

(1905 ~) 中国物理化学家。1905年2月15日生于江苏省江阴县。1929年毕业于清华大学化学系，同年考取公费留德。1933年获德国德累斯顿大学博士学位。回国后，历任清华大学、西南联合大学教授，清华大学和大连大学教授、化学工程系主任，中国科学院工业化学研究所、石油研究所、大连化学物理研究所研究员、所长，感光化学研究所顾问，中国化学会副理事长。1955年受聘为中国科学院技术科学部学部委员。张大煜专长物理化学，长期开展催化剂和催化作用的研究，为中国在这方面工作的开创者之一。早年从事胶体和表面化学的研究。在中国天然石油尚未开发的情况下，组织了发展中国人造石油的研究工作；在大庆油田开发之后，又组织了石油炼制、石油化工和高能燃料方面的研究工作。还在色谱、激光和化学工程方面，组织开展了不少研究工作。1960年提出表面键理论的意见，1964年以表面键理论为指导，研制成用于合成氨净化流程的三种催化剂，超过国外同类催化剂的水平。发表论文30余篇。

(王治浩)

张力学说

(strain theory) 关于分子中不正常的键角引起张力的学说。早期, A.von 拜耳将碳原子的四面体理论用到环烷烃上, 认为碳环为一平面, 若键角偏离正常的碳四面体键角 ($109^{\circ}28'$) 越大, 则脂环的张力越大。由于五或六元环的键角与 $109^{\circ}28'$ 相近, 所以最为稳定。拜耳的张力学说在有机化学发展史上起过一定的作用。但是拜耳还将这个学说沿用于六元或大于六元环的化合物, 事实证明, 这是错误的 (见环己烷)。

一般来说, 有两种分子结构可以产生不正常的键角: 一是小环化合物, 它们的轨道交叠要比正常的轨道交叠小, 这样产生的张力称为小键角张力; 另一种是分子中非键原子间, 由于几何形状所限, 被迫处于彼此靠近的距离, 从而产生张力, 这种张力称为非键合的相互作用。

三元环和四元环有很大的键角张力。三元环的键角为 60° , 离正常的 $109^{\circ}28'$ 偏差很大, 同时环上的三对氢原子均处于重叠式位置, 容易产生张力, 因而很不稳定。与正常的 sp^3 杂化轨道相比, 三元环上碳原子的四个杂化轨道并不均等, 两个成环轨道的 s 成分少一些, 比较接近于 p 轨道, 而两个环外轨道比正常的 sp^3 杂化轨道有更多的 s 成分。由于这个特点, 环丙烷在某些方面与烯烃的行为类似, 能与很多试剂作用, 发生开环反应。

四元环的环内键角为 90° , 比三元环大一些, 张力也就小一点。但是由于有四个张力键, 同时环上有四对氢原子处于重叠式位置, 因而四元环也不大稳定。光谱研究证明, 环丁烷不是平面的, 其中一个亚甲基是弯曲的, 与其他三个碳原子构成的平面形成 25° 夹角, 从而减少了重叠式氢原子之间的张力, 所以环丁烷的开环反应不如环丙烷容易, 需要较激烈的条件。

近年来合成一些有代表性的高张力多环化合物, 例如下列立体形状的多环:



这些环烷被称为笼形化合物。这些高张力环烷的发现对有机结构理论和合成化学的研究都有重要的意义。

参考书目

王积涛编:《高等有机化学》, 人民教育出版社, 北京, 1980。

高振衡编:《物理有机化学》, 人民教育出版社, 北京, 1982。

(刘有成 江致勤)

张青莲

(1908 ~) 中国无机化学家。1908年7月21日生于江苏省常熟县。1931~1934年，就读于清华大学研究院，研究硒和铼的化学。1934年赴德国柏林大学物理化学系深造，1936年获博士学位。随后在瑞典斯德哥尔摩物理化学研究所研究气体混合物的扩散分离。1937年回国，任中央研究院上海化学研究所副研究员，1938年任上海光华大学教授，1939年任昆明西南联合大学教授，1946年任清华大学教授。1952年起任北京大学教授，1978~1983年兼任化学系主任。1955年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员，1981年兼任化学部副主任。

张青莲长期从事无机化学特别是有关同位素化学及重水的研究，已发表论文80余篇，其中大部分已总结于所发表的《从事同位素化学研究五十年》(1985)一文中；并为中国各种轻同位素的研制和发展作出了贡献。他热心学术团体和学术活动，曾任《化学学报》主编，现任《无机化学丛书》主编。1980年任中国质谱学会理事长和国家科学技术委员会稳定同位素专业分组组长。1983年当选为国际纯粹与应用化学联合会原子量与同位素丰度委员会常务委员。

(王治浩)

张子高

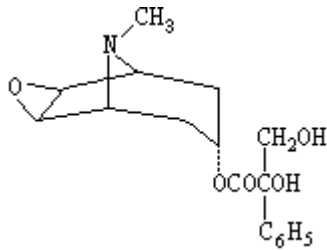
(1886~1976) 中国化学教育家和化学史学家。名准，字子高。1886年7月14日生于湖北省枝江县，1976年12月11日卒于北京。1907年毕业于武昌文普通学堂。1909年考取清华学堂第一届赴美留学生，先入摩欣学院学习，1911年入麻省理工学院专攻化学。1916年回国，历任南京高等师范学校、东南大学、金陵大学、浙江大学教授，清华大学教授、系主任、副校长。早年在留美期间曾与其导师 A. A. 诺伊斯进行希土元素分离的研究工作，是其名著《稀有元素定性分析》一书的参加者。回国后致力于教育事业，在中国较早地建立起化学基础课教学的实验室，传授最新的化学知识，并注重教学法的研究，为中国培养理科人才作出了贡献。

张子高还从事化学史的教学和研究。20年代初，即根据《本草纲目》上的记载，进行制备氯化汞的实验，后又对炼丹、造纸、酿酒和中国化学史的分期等问题进行深入研究，并提出了独到的见解。著有《中国化学史稿·古代之部》(1964)。

(王治浩)

樟柳碱

(anisodine) 一种莨菪烷型生物碱，分子式 $C_{17}H_{21}NO_5$ 。中国科学工作者首先从青海唐古特的莨菪植物中提出。民间称此植物为樟柳参，故该碱命名为樟柳碱。樟柳碱的氢溴酸盐为无色棱柱状结晶；熔点 $190 \sim 192$ （乙醇中析出）， $197 \sim 200$ （含水乙醇中析出）或 $126 \sim 128$ （丙酮-水中析出）；比旋光度 $[\alpha]_D^{16} -29.46^\circ$ （水）或 -12.26° （乙醇）。1975年通过全合成得到证实。



樟柳碱可治眼底疾病和脑血管闭塞性疾病，对偏头痛型血管性头痛、晕厥、急性有机磷农药中毒等有一定疗效。

(周韵丽)

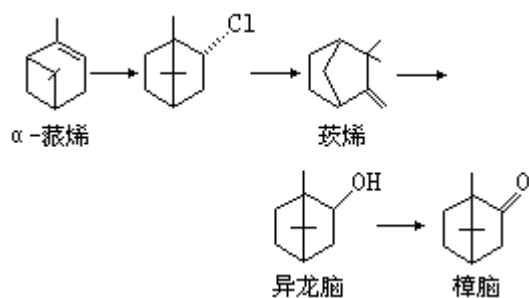
樟脑

(camphor) 一种萜，分子式 $C_{10}H_{16}O$ 。在自然界中有右旋、左旋和消旋樟脑存在。右旋樟脑存在于香樟中，左旋樟脑存在于艾纳香中，消旋樟脑存在于 *Chr ysanthemum sinense* var *japonica* 中。

樟脑为有特殊香气、易升华的结晶；右旋体熔点 179.8 相对密度 0.990 ($25/4$)，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 44.26$ (乙醇)；左旋体熔点 178.6 ，密度 0.9853 克/厘米³ (18)， $[\alpha]_D^{16} - 44.2$ (16.5 克/100 克乙醇)；消旋体熔点 178.8 。樟脑为一种酮，可还原成二级醇和生成肟。它是光学活性的；用高锰酸钾氧化，生成樟脑酸。



工业合成消旋樟脑以 α -蒎烯为原料，通过瓦格纳-米尔魏因重排反应制备：



樟脑在赛璐珞生产中用作增塑剂，还可用于无烟火药、药物、化妆品和防蛀剂等。

(刘铸晋 陆仁荣)

涨落

(fluctuation)在系综中体系物理量的瞬时值与最可几值产生偏离的现象，例如在恒温、恒容的封闭体系中能量（或压强）的涨落，恒温、恒容的开放体系中能量和粒子数的涨落等。

对于组成、温度、体积都固定的体系，它的能量 E 和压强 p 也必然有固定值，这是宏观实验观测和经典热力学所得到的结论。但是真实情况并非完全如此，从正则系综中能量在体系间分配的关系可以看出，在封闭的恒温、恒容体系中，能量是可以采取比较广泛的数值的，即体系的能量不固定，可以有涨落。但是可以证明，如果体系中的粒子数很大时，体系能量偏离平均值的几率是极小的。实验观测需要一定的时间，所以实际上只能测得最可几值（平均值）。

设系综中体系的能量（瞬时值） E_i 与平均值 \bar{E} 的偏离的平方值为：

$$(\delta E)^2 = (E_i - \bar{E})^2$$

则均方根偏离的相对值为：

$$\frac{(\delta E)^2^{1/2}}{\bar{E}} \approx \frac{1}{N^{1/2}}$$

式中 N 为体系中的粒子数。当 $N=10^{20}$ 时：

$$\frac{(\delta E)^2^{1/2}}{\bar{E}} \approx 10^{-10}$$

这个结果说明，在恒温、恒容的体系中能量的涨落很小，体系的能量与最可几值（平均值）之间有显著差别的机会极小。

（傅孝愿）

赵承嘏

(1885 ~ 1966) 中国植物化学家和药物化学家。1885 年 12 月 11 日生于江苏省江阴县, 1966 年 8 月 6 日卒于上海。1910 年在英国曼彻斯特大学毕业, 获理学士学位。1912 年在瑞士工业学院获硕士学位, 1914 年在日内瓦大学获理学博士学位, 并留校任教二年。1916 年赴法国罗克药厂任技术员和研究部主任。1922 年回国, 历任南京高等师范学校、东南大学化学系教授, 协和医学院医学系教授兼代系主任。1932 年创建北平研究院药物研究所, 任研究员兼所长。1950 年任中国科学院有机化学研究所研究员兼药物化学研究室主任。1953 年中国科学院上海药物研究所成立后, 任该所研究员兼所长。1955 年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员。

他长期从事植物化学特别是生物碱的研究, 积累了丰富的经验, 创造了独到的分离方法, 是中国应用科学方法进行中草药研究的先驱者。他和他的学生系统地研究了雷公藤、细辛、三七、贝母、常山、防己、延胡索等 30 多种中草药的化学成分, 得到了许多新的生物碱结晶, 供药理研究和临床使用; 并建立了系统研究、整理祖国医药的一套科学方法。早年在法国从事局部麻醉药普鲁卡因生产工艺方面的研究和设计, 曾获得专利。在中外学术期刊上发表论文 60 余篇。

(王治浩)

照射量

(exposure) X 射线或 γ 辐射在单位质量空气中产生的正离子或负离子的总电量。严格的定义是光子在质量为 dm 的空气中释放的全部电子(负的和正的)完全被空气阻止时,在空气中产生的任一种符号的离子总电量绝对值 dQ 被 dm 除所得的商,用 X 表示。它的国际单位制单位是库/千克 (C/kg),以前习惯使用的单位是伦琴 (R), $1R=2.58 \times 10^{-4}C/kg$ 。1 伦琴相当于在 1 厘米³标准状况的空气(质量为 0.001 293 克)中产生的正、负离子电荷各为 1 静电单位。

在早期辐射剂量测量中,测定空气中生成离子的电量是比较方便的。在充气电离室中使两极板保持饱和电位即可准确测量离子的电量或产生的电流。因此广泛使用照射量(当时称伦琴值)来表征辐射剂量。实际上,不同密度或组分的物质放在同一点的空气中,即使照射量相同,吸收剂量并不相同。如 1 伦琴相当于 1 千克空气吸收 0.0089 焦耳能量,而相当于 1 千克人体组织吸收 0.0096 焦耳能量。因此,照射量只是一种参考比较的物理量,根据照射量测算各种物质中的吸收剂量不是很简易的过程。还有一点值得注意,照射量只用于光子在空气中引起电离的情况,其他类型辐射虽然也可以在空气中引起电离,却不允许使用照射量。过去曾经用过的物理伦琴当量已经废除。

(王世瑄)

照相光化学

(photographic photochemistry) 研究在某种光敏表面上, 借光的作用直接地或间接地形成可见图像过程的分支学科。传统的感光材料是卤化银。光诱导的卤化银变化是不可见的, 须经显影后, 图像才能显露出来。显影的功能是使曝光的卤化银转变成银。物体明亮的部分比暗的部分给出更大的曝光, 因此明暗与原景物相反, 称负片。经定影处理的负片可长期保存。为了获得与景物一致的影像需用负片作再次曝光, 将负片图像印至某光敏面上, 经冲洗处理即得正片。

通常将卤化银微晶分散在特殊乳胶内, 并涂敷厚度近于 20 微米的薄膜, 其支持物为玻璃纸或高分子薄膜。在敏感性高的感光材料中用加有碘化银的溴化银, 不太敏感的材料用氯化银, 中等的用溴化银或溴化银加氯化银。各种卤化银晶体的能带模型研究表明, 在 298K 时, 溴化银的带隙为 2.6 电子伏, 氯化银为 3.02 电子伏。实际上, 可见光谱区对氯化银是不敏感的。在照相光化学研究中已采用多种花青染料作增感剂, 使感光材料的敏感波段覆盖了整个可见光区, 甚至达到了 1300 纳米的近红外区。吸附于卤化银晶体表面的染料分子聚集态具有适宜的排列和取向, 以及合适的能级位置。使染料照光时产生的光生电子可注入到卤化银晶体的导带。

卤化银晶体微粒在短曝光下发生的光解会形成潜像, 即每个微晶粒只出现极少量的银原子。显影会使有潜像的晶体还原。这类感光系统, 由于上述过程有巨大的增益 (10^9), 具有很高的灵敏度。这类离子晶体的感光过程已有理论描述。按 1938 年 R.W. 格尼和 N.F. 莫脱提出的光解过程一般机理和以后的各种研究表明, 在卤化银晶体内的某处吸收光子后产生可迁移的光生电子-空穴对, 只要光生电子能优先地被晶粒体内或表面缺陷位置的 Ag^+ 俘获, 即可形成银原子微粒; 相应的空穴可迁移至表面, 在那里将卤离子转化为卤原子, 并从晶体中逸出。在敏化中心的银原子微粒可以捕获第二个光生电子, 使它带上负电荷; 接着再吸引附近的缺陷位置的银离子迁移至带负电的银原子微粒。光生电子可继续被生长着的银微粒所捕获, 再吸引银离子。这两种过程彼此独立地交替重复, 将引起银粒的增大。格尼和莫脱提出的电子步骤先于银离子步骤。后来发现, 至少在光解过程进行到较深的阶段时电子步骤与离子步骤发生的次序与上述假定相反。实用感光乳胶中卤化银晶粒大小与感光速率有关: 感光较慢的乳胶晶粒尺寸平均小于 0.05 微米, 而高速感光乳胶晶粒要达到几个微米。

(李铁津)

锗

(germanium)一种化学元素,化学符号 Ge,原子序数 32,原子量 72.61,属周期系 A 族。

发现 1871 年 . 门捷列夫根据新排出的周期表预言了锗的存在和性质。1886 年德国化学家 C. 温克勒尔从一种硫银锗矿中分离出锗,为纪念他的祖国,命名为 germanium。

存在 锗占地壳重量的 $7 \times 10^{-1}\%$ 。大量的锗以分散状态存在于各种金属的硅酸盐矿和硫化物矿中,以及各种类型的煤中。在硅酸盐中通常以 Ge^{4+} 取代 Si^{4+} 而存在;在锌、铜、铅和铁的硫化物矿中,常作为杂质元素存在,含量在 $10^{-1} \sim 10^{-3}\%$ 之间,其中含锗量最高的是低温闪锌矿,含量在 0.01 ~ 0.1%。含锗量较高的矿物有硫银锗矿 ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$)、锗石 ($\text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$)、硫铜铁锗砷矿 ($(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{As})_x\text{S}_y$)、黑硫银锡矿 ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$)、辉银铅锑锗矿 ($(\text{Pb}, \text{Ag}, \text{Ge}, \text{Sb})_x\text{S}_y$)。锗在各类煤中的含量约在 0.001 ~ 0.01% 之间,灰分越少的煤含锗越高,但无烟煤几乎不含锗。

物理性质锗为银灰色晶体,有金刚石晶格;熔点 937.4 , 沸点 2830 , 密度 5.35 克/厘米³ (20), 莫氏硬度 6 ~ 6.5。在室温下,晶态锗质脆,可塑性很小,加工性能似石英和玻璃;有明显的非金属性质;当液态锗凝固时,体积膨胀 5%。超纯单晶锗(参见彩图插页第 48 页)是一种半导体。

化学性质锗的电子构型为 $(\text{Ar}) 3d^{10}4s^24p^2$,氧化态为+2,+4。在室温下,单质锗与氧、水不起作用;加热到 700 以上时,锗与氧反应,生成二氧化锗 GeO_2 。如果没有氧化剂存在,锗与 100 的水也不反应。在加热下,锗能与卤素或硫反应生成卤化物 GeX_4 (X 为氟、氯、溴、碘)或硫化物 GeS_2 (或 GeS)。锗能溶于热的浓硫酸,生成硫酸锗 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$;与硝酸反应,生成溶解度不大的二氧化锗水合物 $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。锗易溶于硝酸和氢氟酸的混合酸,生成氟锗酸 H_2GeF_6 。在空气存在下,锗易溶于熔融的苛性钠(或钾),生成锗酸钠(或钾) Na_2GeO_3 (或 K_2GeO_3)。在过氧化氢、次氯酸钠等氧化剂存在下,锗能溶解在碱性溶液中,生成锗酸盐。

制法锗主要以硫化物矿石、煤和高温冶金所得中间产物或废渣为原料来生产。有时也利用含锗原料的工厂副产物、炼焦工业的氨水或煤灰、烟灰来回收锗。这些原料所提供的锗通常为二氧化锗,用盐酸处理并蒸馏可得四氯化锗,重蒸馏并加以水解得二氧化锗。重复以上过程直至得到较纯的二氧化锗。然后,在 540 (或 650) 时用氢或裂解氨还原二氧化锗,得金属锗粉末。将温度提高到 1100 , 锗粉熔化,注入模中得锗锭。用区域熔炼法能将锗提纯,通过重复区域熔炼能使锗达到高纯。

应用高纯单晶锗是制造晶体管和二极管元件的半导体材料。锗的电子迁移率和空穴迁移率比硅大,适用于超高速转换开关电路。

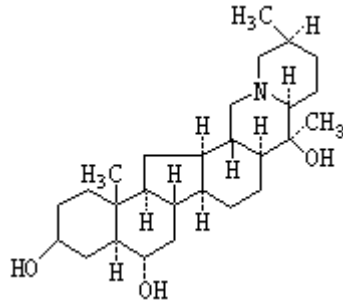
掺镓的单晶锗可用于制造低温温度计和辐射热测量计。掺汞和掺铜的单晶锗都可用于制造红外探测器和非本征光传导装置。某些锗装置如锗-锂漂移探测器可把放射性衰变能变成电能。原子级清洁的锗表面可用作煤的氢化、化学镀镍、某些石油提炼和聚酯树脂生产等的催化剂。蓄电池使用含少量锗的硫酸,可降低发热量和减少内耗电量。锗单晶分析器可用于 X 射线仪。锗膜可用于高反射度、耐腐蚀的反射器。铜-锗和铂-锗热电偶具有较高的灵敏

度。

(龚毅生)

浙贝母碱

(peimine) 原名贝母素甲。为一种生物碱，分子式 $C_{27}H_{45}NO_3$ 。1932 年中国植物和药物化学家赵承嘏曾从浙江产贝母中分离出来。



浙贝母碱为白色针状结晶，熔点 $223 \sim 224$ ，比旋光度 $[\alpha]_D^{16} - 19.4^\circ$ (乙醇)， $[\alpha]_D^{17} - 20^\circ$ (氯仿)；不溶于水，溶于多种有机溶剂；可与各种无机酸如盐酸、硝酸、氢溴酸、氢碘酸、高氯酸等生成结晶盐。

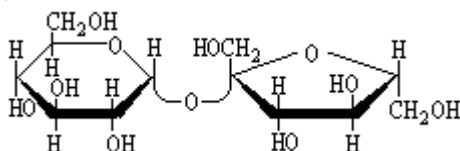
浙贝母因含浙贝母碱，在中医学上用于止咳化痰、清热散结。浙贝母碱对小鼠的最低致死量为 9 毫克/千克。2.5 毫克/千克的剂量可以使家兔产生血糖过多症；10 毫克/千克的剂量使麻醉猫短时间血压下降，呼吸轻度抑制；蛙心灌注 $1:5000$ 到 $1:1000$ 浓度时，使心率减低，房室完全阻断。

(谢毓元)

蔗糖

(sucrose) 系统名 α -D-葡萄糖吡喃苷基- β -D-果呋喃糖苷，分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。为最普通的食用糖，大量来自甘蔗和甜菜，甘蔗含蔗糖约 15~20%，甜菜含 10~17%，其他各种果实、种子、叶、花、根中也有不同的含量，全世界年产量超过 1000 万吨。

蔗糖很甜，易结晶，易溶于水，较难溶于乙醇。蔗糖是由葡萄糖和果糖各一分子缩合失水形成，透视立体结构式如下：



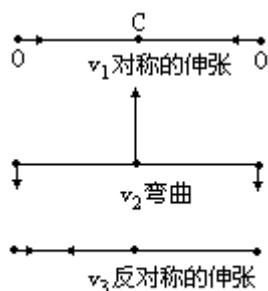
蔗糖分子中两个单糖间的氧桥是由葡萄糖半缩醛羟基和果糖的半缩酮羟基失水形成。蔗糖没有自由羰基，没有还原性，不与羰基的特异试剂反应，在水溶液中也不产生变旋光作用。蔗糖具有右旋光性，比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 66.47^\circ$ 。蔗糖较其他双糖易水解。在弱酸或蔗糖转化酶催化下产生等摩尔的葡萄糖和果糖混合物，水解时旋光度下降，当水解完全时，溶液是左旋光，这是由于果糖 ($[\alpha]_D^{20} - 92^\circ$) 和另一个水解产物葡萄糖 ($[\alpha]_D^{20} + 52.7^\circ$) 旋光度叠加的结果。水解产物能还原费林试剂，并能与苯肼反应，产生单一的糖脎。葡萄糖和果糖等量混合成（在蜂蜜中存在）转化糖，比蔗糖更甜。蔗糖可被细菌发酵，在高浓度时能抑制细菌生长，医药上可用作防腐剂和抗氧化剂。

（陆德培 张 滂）

振动光谱

(vibrational spectra) 同一电子态的不同振动能级间跃迁所产生的光谱。

分子的振动能量是量子化的。如果一个分子由 N 个原子组成，对非线形分子应有 $3N-6$ (线形分子为 $3N-5$) 个独立的振动方式。例如，二氧化碳是线形三原子分子，它具有三种不同的振动方式 (其中第二种是二重简并)，如图所示。



二氧化碳分子的振动方式

每一种振动方式的量子化都可以用一个有关的量子数来表示，若振动的频率分别为 ν_1 、 ν_2 、...，则相应的振动量子数分别为 ν_1 、 ν_2 、...，分子的振动态一般是按量子数的次序 (ν_1 、 ν_2 、...) 来表征的。如果把这些振动近似地看成是简谐的，则允许的能量值可以用下式表示：

$$E_v = \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) h c \nu_1 + \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) h c \nu_2 + \Lambda$$

式中 h 为普朗克常数； c 为光速； ν_1 、 ν_2 、... 可取 0、1、2、... 等一系列整数。最低振动态 ($\nu_1=0$ 、 $\nu_2=0$ 、...) 的能量不等于零，而是有一确定值，这个能量称为零点能。线性谐振子振动量子数 ν 的选择定则是： $\nu = \pm 1$ 。

辐射的发射是由于振子从较高态 (ν') 跃迁到较低态 (ν'') 而发生的，发射的波数由下式给定：

$$\nu = \frac{E(\nu')}{hc} - \frac{e(\nu'')}{hc}$$

例如二氧化碳分子从 (001) 态跃迁到 (100) 态时可辐射 10.6 微米的光，从 (001) 跃迁到 (020) 态时则辐射 9.6 微米的光。由于在振动光谱中通常带有转动能级的变化，则得到振转光谱。

(刘彩霞 宋增福)

振转光谱

(vibration-rotation spectra) 同一电子态的不同振动-转动能级间的跃迁所产生的光谱。因此, 振转光谱由若干个谱带组成, 一个给定谱带中的谱线都属于同一振动跃迁。在任何实际分子中, 转动和振动是同时存在的。如果忽略振动与转动的相互作用, 则振子和转子的能量可以简单地相加。跃迁时的选择定则与振子和转子这两个系统各自的选择定则相同, 即:

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1$$

式中 v 为线性谐振子振动量子数; J 为与转动态对应的转动量子数。只有在某种例外的情况下, 分子的电子角动量不等于零时, 才能得到 $J=0$ 的跃迁。

考虑从 v' 到 v'' 的特定振动跃迁, 所得的谱线的波数 ν 值可由下式表示:

$$\nu = \nu_0 + 2B(J+1)$$

式中 B 为分子的转动常数 (见转动光谱); ν_0 为不考虑转动时的纯振动跃迁的波数。由于 J 的不同, 这些光谱可分为两组等距离的线系。

$J=-1$ 时, 相应的谱线系称为 P 支, 其波数 $\nu_p = \nu_0 - 2BJ$, 从 ν_0 向长波端延伸。 $J=1$ 时, 相应的谱线系称为 R 支, 其波数 $\nu_r = \nu_0 + 2B - 2BJ$, 从 ν_0 向短波方向延伸。 $J=0$ 时, 相应的谱线系称为 Q 支, 当 Q 支不存在时, ν_0 处没有谱线 (零隙), 称为谱带基线。实际上由于振动和转动间的相互作用, 所观察到的 R 支谱线系中的谱线逐渐收敛, P 支谱线系中的谱线则发散开来。

在异核双原子分子 (例如氯化氢 HCl) 中, 有强的振转光谱, 而在同核的双原子分子中, 不存在纯转动光谱, 也不存在振转光谱。

(刘彩霞 宋增福)

蒸发

(evaporation) 液体的物质转变为气态的过程。温度升高时，液体表面的蒸气压升高，当液体表面的蒸气压超过这个液体的气态分子在空气中的蒸气压时，液体开始蒸发。加热或在液体表面通风或减压，都有利于蒸发。蒸气压是当液体或固体与蒸气之间的压力达成平衡时的压力。在平衡点时，离开液体表面的分子数和返回液体的分子数相等。含有杂质的水溶液的蒸气压低，因而蒸发速率也比纯水的低。蒸发与沸腾不同，蒸发只发生在表面，沸腾在液体内部也发生气泡。

(蒋丽金)

蒸馏

(distillation) 利用液体混合物中各组分挥发性的不同, 而将它们分离的方法和过程。将该液体部分地变成蒸气。在所生成的蒸气中的易挥发组分含量比原液中高; 而在剩余的液体中则难挥发组分的含量较高。将蒸气冷凝后, 则易挥发组分富集在冷凝液中。这样, 可将液体混合物中各组分部分地或全部分离。

用简单的蒸馏技术, 一般只能做到部分分离。为了达到完全分离, 就要进行多次的重复蒸馏, 在每一次重复中各组分都可得到进一步的纯化。如果将这种多次蒸馏在一个装置(如分馏柱)中进行时, 就叫做分馏, 可以分离沸点相近的组分。

简史 古代的炼丹术、炼金术和酿造中都应用了蒸馏, 如中国宋代吴悞所著的《丹房须知》(1163)中就画有较完整的蒸馏器。16世纪中叶德意志化学家 J.R. 格劳贝尔用蒸馏法制取了较纯的硝酸和盐酸。

蒸馏方法 除简单蒸馏和分馏外, 其他方法还有:

减压蒸馏 有些物质的沸点很高或者高温时会分解, 就要在减压下蒸馏, 因为沸点随着压力的减小而降低。当真空度很高时, 称为真空蒸馏。

水汽蒸馏 用于能随水汽挥发, 但冷凝时又不与水互溶的物质, 如硝基苯。

共沸蒸馏 一种分离共沸混合物的蒸馏方法。通常加入一种挥发性较高的组分, 使与其中的一个组分生成沸点更低的新的共沸混合物蒸出, 而与另一个组分分离。

萃取蒸馏 一种分离共沸混合物的方法。加入的是一种难挥发的组分, 与共沸混合物的一个组分选择性地结合, 使另一组分蒸出。

等温蒸馏 将挥发性的酸与高纯水放在一个大的密闭器(如干燥器)中, 让酸自然挥发被水吸收, 至平衡时为止, 所得酸的纯度极高。

亚沸点蒸馏 一种平稳的蒸馏方法。用红外线加热液体表面以防止剧烈沸腾, 避免了由于生成气溶胶而将难挥发性杂质带入馏分中。制得的酸杂质降至 10^{-9} 水平, 可用于痕量和超痕量分析。

应用和展望 在近代分析化学中, 蒸馏法除了用于提纯试剂之外, 还是微量和痕量分析中的分离和预富集的重要手段。许多金属卤化物, 如氟化硅、四氯化锗、四氯化锡、三氯化铈等都可用蒸馏法分离富集。生物材料中的微量氟可用类似等温蒸馏的方法, 使生成氟化氢后被氢氧化钠溶液吸收而富集; 低沸点的硼酸三甲酯或三乙酯用于分离和富集纳克量的硼。大气中的氯化氢可用生成挥发的 CrO_2Cl_2 测定。不易挥发的金属也可转变成挥发性化合物, 如铂与钯及一些难挥发金属, 可与 1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-4-硫戊-2-酮生成挥发性的配位化合物而用于这些元素的分析、分离。因此, 今后蒸馏方法除了改进装置提高分离效率外, 寻找新型的挥发性化合物, 以提高分离的选择性和使之适合于微量物质之定量分离, 将是微量和痕量分析化学的研究课题之一。

参考书目

J.M. 米勒著, 叶明吕等译: 《化学分析中的分离方法》, 上海科学技术

出版社,上海,1981。(J.M. Miller, Methods in Chemical Analysis, Wiley, New York, 1975.)

(王应玮)

蒸馏水

(distilledwater)用蒸馏方法制备的纯水。自然界中的水不纯，常含有钙、铁、镁等盐和有机物、微生物、溶解气体如二氧化碳等。用蒸馏的方法可以除去这些杂质。蒸馏时，不挥发的组分残留在容器中，而挥发的组分进入蒸馏水的初始馏分中。通常在制备蒸馏水时只收集中间的60%，排去初始馏分和在蒸馏瓶中残留部分各20%。有时在蒸馏器中添加某些化学物质如 KMnO_4 、 NaOH 、 KHSO_4 等，以氧化分解水中的有机物，或将二氧化碳等挥发性物质转变为难挥发物等。蒸馏水广泛应用于医药及化学实验室和化学工业中。

(黄竹坡)

正电子湮没

(positron annihilation) 正电子与电子相遇后一起消失而放出光子的过程。正电子是电子的反粒子，它的质量和电荷量与电子相同，但电荷符号相反。1929年 P.A.M. 狄喇克预言了正电子的存在，1932年 C.D. 安德森用云室研究宇宙射线时发现了正电子。中国物理学家赵忠尧在此之前(1929~1930)曾观测到重元素对硬射线有反常的吸收，并伴随放出能量大约为 5.50×10^5 电子伏的光子，后来被证实为正、负电子对的产生和随后正电子的湮没辐射。

正电子湮没主要有三种方式：自由湮没、生成电子偶素后湮没、参与化学反应。自由湮没是指正电子慢化后以自由态与电子发生湮没，在彼此相反的方向放出 2 个 5.11×10^5 电子伏的光子，有 1/372 的几率放出 3 个光子，极小的几率放出 1 个或 4 个光子。根据狄喇克推导的二光子湮没截面的非相对论极限，得出二光子湮没率 $= \pi r_0^2 c n_0$ ， r_0 是电子的经典半径， c 是光速， n 是正电子所在处的电子密度。的倒数是正电子的湮没寿命，它由正电子所在处的电子密度决定，这就是利用正电子湮没研究物质微观结构的主要依据。

湮没放出的两个光子之间的夹角取决于与正电子发生湮没的电子的动量， $\theta = p_f / (m_0 c)$ ，是两个光子之间夹角与 180° 的偏离角度， p_f 是与探测器垂直方向上电子动量的分量， m_0 是电子质量。根据湮没光子的角分布可以研究电子的动量分布和测定金属的费密能。

研究正电子湮没的另一种实验方法是测量湮没光子能量的多普勒加宽 E_{γ_0} 。 E_{γ} 与电子的质量 m_0 和能量 E 之间的关系是 $E_{\gamma} = (m_0 c^2 \cdot E/2)^{1/2}$ 。

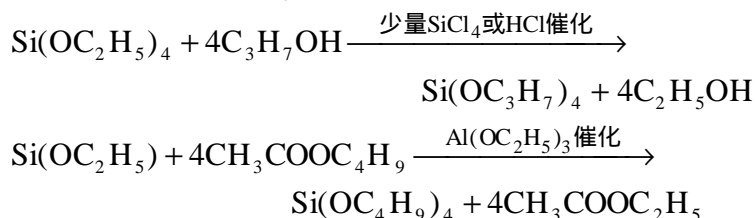
参考书目

P. Hautojärvi, ed., Positron in Solids, Springer-Verlag, Berlin, 1979.

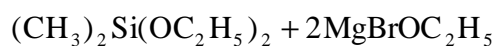
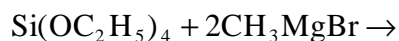
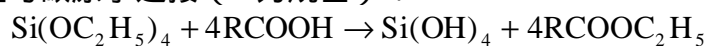
(王蕴玉)

正硅酸乙酯

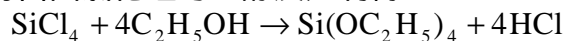
(tetraethyl orthosilicate) 化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 。无色液体；熔点 -77 ，沸点 168.5 ，密度 0.9346 克/厘米³。它对空气较稳定；微溶于水，在纯水中水解缓慢，在酸或碱的存在下能加速水解作用；与沸水作用得到没有电解质的硅酸溶胶。正硅酸乙酯与较高级醇或其酯类在催化剂存在下反应，可得较高级醇的正硅酸酯，例如：



正硅酸乙酯与有机酸反应，可生成这些酸的乙酯；与金属有机试剂反应，可使硅与碳原子连接（R 为烷基）：



正硅酸乙酯可由四氯化硅与乙醇反应制得：



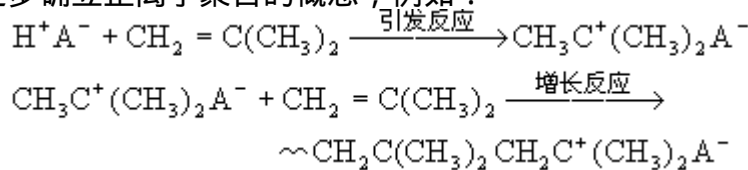
正硅酸乙酯可用于制造耐化学品涂料和耐热涂料。

(龚毅生)

正离子聚合

(cationic polymerization) 增长链的活性端基为正离子的离子型聚合反应。带有取代基的烯类单体(如异丁烯、乙烯基醚、苯乙烯等),可使双键上电子云密度增大,易进行正离子聚合。含氧、氮等杂原子的环状单体(如环醚、环内酯、环缩甲醛、环硅氧烷等)也可通过正离子进行开环聚合。聚合时常用的溶剂有 CHCl_3 、 CCl_4 、 CH_2Cl_2 、 CS_2 等。

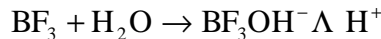
早在 18 世纪,人们就知道硫酸可使松节油固化,实际上就是蒎烯的正离子聚合,但当时并不了解其聚合机理。1945 年后,通过对异丁烯聚合的研究,才逐步确立正离子聚合的概念,例如:



式中 A^- 为反离子(又称抗衡离子),如果引发剂用硫酸,则 A^- 为 HSO_4^- 。

正离子聚合为链式反应,它由下列元反应构成:

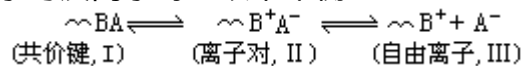
引发反应引发剂可以用含氧酸(如 H_2SO_4 、 HClO_4 等)或路易斯酸(如 BF_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 等),使用后者时,常须与少量水和卤代烷等正离子给予体合用:



也可用有机金属化合物(如烷基铝类),酰基、丙烯基等的正离子盐类和 I_2 、 ICl 等引发正离子聚合反应。

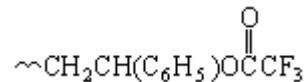
增长反应烯类单体正离子聚合反应的活化能较低,且可为负值,因此聚合温度对反应速率的影响较小,甚至温度升高,速率反而下降。

活性链端正离子与反离子可呈以下平衡:

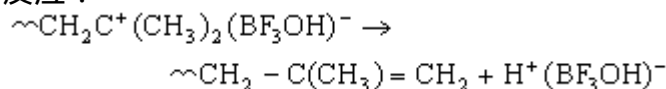


式中 B^+ 为正离子。链末端的活性次序为 $\text{III} > \text{II} > \text{I}$ 。对这类聚合体系,溶剂极性增大时,有利于平衡向右移动,从而使反应速率加快;降低聚合温度也使平衡向右移动。在增长反应过程中,正碳离子还可发生重排,导致异构化聚合。

转移和终止反应当反离子的亲核性较大时,在链增长过程中,活性链端正离子与反离子形成稳定的共价键而发生单分子终止反应。例如苯乙烯在进行正离子聚合时与三氟乙酸根反离子形成从而终止反应。



活性链端正离子也可与反离子作用,使链失去活性,同时,生成的小分子产物或者再引发聚合(为转移反应),或者就此终止反应。如异丁烯聚合时可发生以下反应:

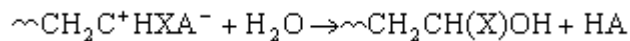


$\text{H}^+ (\text{BF}_3\text{OH})^-$ 可再引发聚合。

活性链端正离子也可与单体发生链转移反应。在聚合转化率高时,还可

发生向已生成的聚合链的转移反应。

体系中存在的杂质（如水、醇、酸、醚、酯等）会导致不同程度的链转移反应（X 为卤素）：



使产物分子量下降。在实际生产中，常加入链转移剂以控制产物的分子量。降低聚合温度可以减少链转移反应，使产物分子量增高。

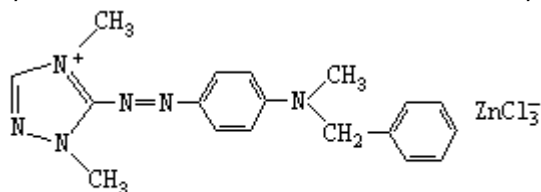
有的单体（如四氢呋喃）形成的正离子活性不太高，可在一定条件下进行无终止反应和无转移反应的正离子活性聚合。

（张鸿志）

正离子染料

(cationic dyes) 在水溶液中能形成有色正离子的一类碱性染料。适用于酸改性聚丙烯腈(腈纶)纤维的着色。正离子染料按其正电荷在分子中所处部位,分为以下三种类型:

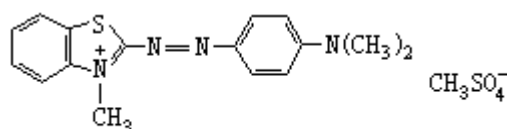
隔离型分子结构与分散染料相似,只是另外具有与发色团共轭体系相隔离而定域的正电荷,这个正电荷能与酸改性纤维相吸附,例如:



C.I.碱性红46

此类染料耐晒,其色泽、强度和坚牢度与分散染料相似,但色泽的鲜艳程度和着色的强度则远不如三苯甲烷染料。

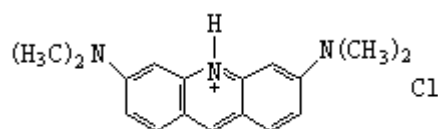
共轭型正电荷与发色团共轭体系共轭而离域,也就是共轭键中电子离域,例如:



C.I.碱性蓝 53

此类染料色泽最鲜艳,着色力也最高,其具体结构为噻嗪、三芳甲烷、氮杂菁、多次甲基、多氮杂次甲基等类型。

胺盐型分子结构为吡啶橙类的染料,在中性或碱性介质中不带形式正电荷,唯有在酸性介质中才因质子化而带正电荷。此类染料在酸性介质中可染丙烯酸系纤维;用于混纺纤维时,能导致羊毛、尼龙、聚酯等纤维的严重沾色,例如:



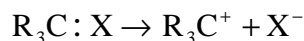
C.I.碱性橙14

此类染料的水溶性随负离子不同而异。这一特性常在染料合成过程中加以利用,使染料易于析出而得精制产品。

(陈仰三)

正碳离子

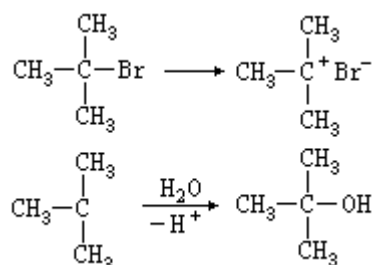
(carbonium ion) 带有正电荷的含碳离子，是一类重要的活性中间体，可用 R_3C^+ 表示 (R 为烷基)。正碳离子及其反应于 20 世纪 20 年代由 C.K. 英戈尔德等提出的。正碳离子可以认为是通过共价 C—C 单键 (见共价键) 中一对电子的异裂反应而产生：



式中 X 为卤素。所形成的正碳离子 R_3C^+ ，带有一个正电荷，配位数为 3，一般是平面结构 (sp^2 杂化)，另一空的 p 轨道垂直于该平面 (见左图)。取代基 R 的共轭效应、诱导效应和立体效应，以及烷基的超共轭效应都能对正碳离子起稳定作用。早期，人们通过冰点降低法测定离子数目，用以证明正碳离子的存在。近年来超强酸的发现，使得能够在低温下制备正碳离子的稳定络合物，从而可以研究它们的结构和性质。正碳离子通常表现十分活泼，可发生以下多种反应：

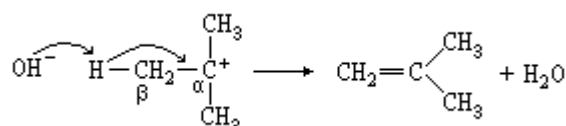


单分子亲核取代反应 (S_N1) 叔溴化物在极性溶剂 (醇-水) 中容易与水发生取代反应而生成叔醇。这类反应分两步进行，第一步是叔溴化物的 C—Br 键在极性溶剂中发生异裂，生成正碳离子中间体 $(CH_3)_3C^+$ ：



第二步是正碳离子与 H_2O 结合，然后失去 H^+ 而生成叔丁醇。第一步反应比第二步慢得多，是决定反应速率的主要步骤。总的取代反应速率只与溴代叔丁烷浓度的一次方成正比，故称为单分子取代反应。正碳离子上烷基的超共轭效应有利于它的稳定性，而烷基的立体效应有利于 C—Br 键的断裂和正碳离子的形成。

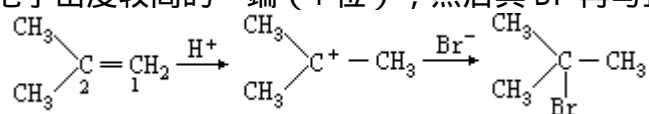
单分子消除反应 ($E1$) 正碳离子在一定条件下，例如在碱的存在下可经历 β 位上氢的消除 (见消除反应) 而生成烯烃。例如，氯代叔丁烷在碱 (NaOH) 的醇溶液中经单分子消除反应生成异丁烯。第一步是 C—Cl 键断裂，形成 $(CH_3)_3C^+$ ，第二步是由于碱的存在，正碳离子的 β 位质子与碱反应而被脱掉：



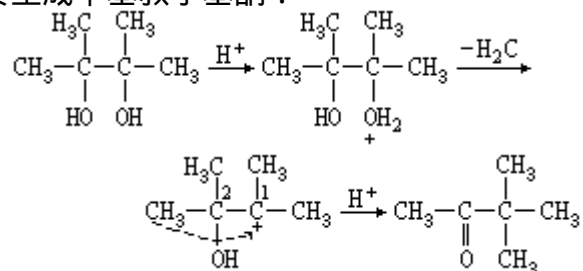
消除反应也是单分子反应。正碳离子可与 OH^- 结合，导致取代反应；或者 β -H 与 OH^- 结合而导致消除反应。取代和消除产物的比例主要取决于亲核试剂 (如碱) 的强度和正碳离子的立体效应。

烯烃的亲电加成卤化氢或卤素等与烯烃发生加成反应时，中间经过正碳

离子阶段。例如，溴化氢与异丁烯在极性溶剂中反应时，溴化氢中亲电的 H^+ 先进攻双键中电子密度较高的一端（1 位），然后其 Br^- 再与正碳离子结合：



有些正碳离子可发生分子内重排反应。例如，在频哪醇的重排反应中，第二步反应是醇的脱水，形成 1 位正碳离子，但是由于 2 位甲基迁移到 1 位，最终生成甲基叔丁基酮：



正碳离子重排的方向主要取决于生成正碳离子的相对稳定性。

参考书目

王积涛编：《高等有机化学》，人民教育出版社，北京，1980。

（刘有成 江致勤）

正则配分函数

(canonical partition function) 正则系综的重要数量, 它决定了在正则系综的最可几分布中, 能量在体系间的分配方式。正则配分函数 Q 可用下式表示:

$$Q = \sum_i W_i \exp(-E_i / kT)$$

式中 W_i 代表能量, 为 E_i 的体系的微观状态数, 相当于体系处于 E_i 能级的简并度; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度。正则系综中各体系的能量可以有很多种分配方式, 在满足 $\sum_i N_i = N$; $\sum_i N_i E_i = \tilde{E}$ 的条件下 (式中 N_i 为具有 E_i 的体系数, \tilde{E} 为系综的总能量; N 为体系总数), 利用概率论和拉氏未定乘因子法可以得出, 在最可几分配方式中, 能量为 E_i 的体系在系综中出现的几率 P_i 为:

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{W_i}{Q} \exp(-E_i / kT)$$

封闭恒容体系的各热力学量的平均值也可由正则配分函数 Q 求出。亥姆霍兹函数的平均值 \bar{A} 、平均能量 \bar{E} 、平均熵 \bar{S} 为:

$$\bar{A} = -kT \ln Q$$

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v$$

$$\bar{S} = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v$$

根据经典热力学, 在恒温、恒容的封闭体系中, 平衡态相当于 A 极小值的状态。从 A 与 $\ln Q$ 的关系可以看出, A 极小相当于 $\ln Q$ 极大, 所以在正则系综中, 对于恒温、恒容封闭体系可以用 $\ln Q$ 判断过程进行的方向, 即:

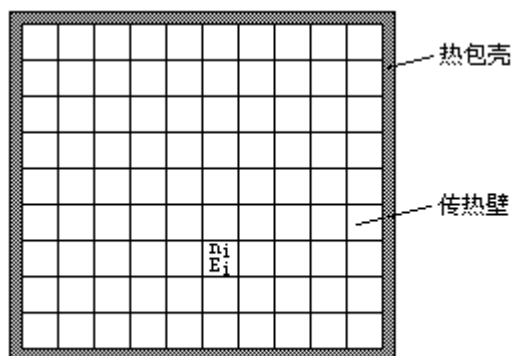
$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \xi} \right)_{T, V, N} = 0$$

为反应进度, 等号表示平衡态, 不等号表示自发过程。上式称为正则系综的第二定律表达式。

(傅孝愿)

正则系综

(canonical ensemble) 由大量的 (N 个) 体积和粒子数固定的体系, 相互以传热壁隔开而构成的系综。将整个系综放在一个温度为 T 的热源中, 当系综中各部分都达到温度 T 后, 取出系综并把它放在一个热包壳中。这时每个体系都可看作是在余下的 $N-1$ 个体系形成的恒温热源中。这种系综就是正则系综。



粒子数和温度固定的典型体系

在正则系综中, 系综的总粒子数和总能量 \tilde{E} 是固定的; 但是体系的粒子数是恒定的而体系的能量 E 却并不固定, 可采取 E_1 、 E_2 、...、 E_i 等值。设具有 E_i 的体系数为 n_i , 则有两个限制条件, 即 $\sum_i n_i = N$ 和 $\sum_i n_i E_i = \tilde{E}$ 。可以证明, 当体系中所含有的粒子数很多时, $E_i \approx \bar{E}$ (\bar{E} 为系综中体系的平均能量)。在正则系综中体系的物理量的平均值相当于一个封闭恒温体系在一定时间内的该量的平均值, 也即观测值。

用正则系综可以方便地作封闭体系的很多物理和化学计算, 如理想气体、真实气体的各种性质, 液体混合物的热力学量和固体表面吸附气体的计算等。

(傅孝愿)

正仲分子

(ortho-and para-molecule) 核自旋不等于零的同核双原子分子, 按统计权重的大小区分的两种形式。对于同核双原子分子, 若核自旋不等于零, 则生成的分子两个核的自旋取向可以是对称的, 也可以是反对称的。这两种分子中的一种分子的转动量子数 J 只有奇数值, 即 $J=1, 3, 5, \dots$; 而另一种则只有偶数值, 即 $J=0, 2, 4, 6, \dots$ 。例如, 对于 $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}_2$ 等, 由于 ^{16}O 、 ^{18}O 的核自旋为 0, 所以只有一种分子形式; 对于 H_2 、 D_2 、 T_2 、 $^{14}\text{N}_2$ 、 $^{15}\text{N}_2$ 、 $^{17}\text{O}_2$ 等, 由于 H、D、T、 ^{14}N 、 ^{15}N 、 ^{17}O 等的核自旋不等于零, 都有两种分子形式。在光谱学中把那种统计权重大(核自旋的状态函数为对称)的分子形式叫做正分子; 把那种统计权重小(核自旋的状态函数为反对称)的分子形式叫做仲分子。

对于氢同位素的正仲分子研究得最详细。氢的核自旋取向对称的分子具有奇数 J , 其统计权重比核自旋取向反对称具有偶数 J 的分子的统计权重大两倍, 前者为正氢($o\text{-H}_2$), 后者为仲氢($p\text{-H}_2$)。正氘($o\text{-D}_2$) 具有偶数 J , 仲氘($p\text{-D}_2$) 具有奇数 J , 二者的统计权重比为 2 : 1。氟分子的情况则与氢相同。

温度不同时, 分子中正仲组分的平衡浓度也不同, 可发生正仲转化反应。常温下的正仲转化进行得极慢, 常须用催化剂加速转化。不同浓度的正仲组分可在光谱上产生明暗相间的谱线。在催化理论、统计热力学、光谱精细结构和核磁共振研究中都必须考虑正仲分子的影响。

参考书目

A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, The Univ. Press, Cambridge, 1935.

(郭正谊 顾镇南)

脂环化合物

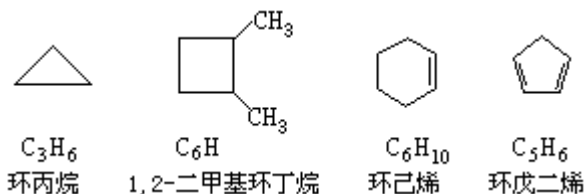
(alicyclic compounds) 一类有机化合物，其分子中含有由 3 个以上碳原子连接成的碳环，环内两个相邻碳原子之间可以是单键、双键或叁键（见化学键），环的数目可以是一个或多个。脂环化合物包括脂环烃及其衍生物。它们的性质与相应的脂链化合物相似。许多有机化合物分子中含有 6 个碳原子用交替的单键和双键连接起来的六元环，即苯环，它们属于另一类化合物，即芳香族化合物。

(胡宏纹)

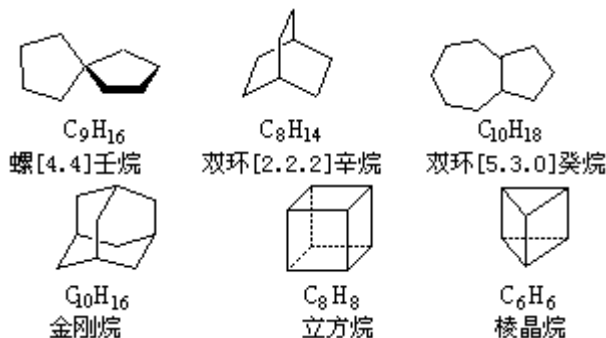
脂环烃

(alicyclic hydrocarbon) 具有脂肪族性质的环烃，分子中含有闭合的碳环，但不含苯环。

结构脂环烃的结构式常用多边形表示，多边形的每个顶点代表一个碳原子和扣除取代基后使碳原子保持 4 价所需的氢原子。一些单环脂环烃的结构表示如下：

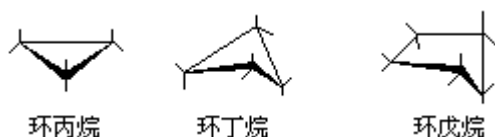


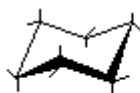
脂环烃也可含有两个以上的碳环，它们可用多种方式连接：分子中两个环可以共用一个碳原子，这种体系称为螺环；环上两个碳原子之间可以用碳桥连接，形成双环或多环体系，称为桥环；几个环也可以互相连接形成笼状结构。



命名单环烃的命名是用环字表示环烃，用丙、丁、戊等表示环内碳原子的数目，烷、烯、炔等表示环内只有单键或有双键、叁键，取代基的表示方法与链烃相同。双环烃是根据环内碳原子的总数称为双环[]某烷(或烯)，在方括号内用阿拉伯数字表示联结桥头碳原子的每个碳桥上碳原子的数目，先写大环的碳原子数。如两个桥头碳原子直接相连，则桥上碳原子数为 0，阿拉伯数字之间用圆点分开。螺环的命名与双环化合物相似，根据环上碳原子的总数称为螺[]某烷(或烯)，在方括号内用阿拉伯数字表示除共用碳原子外，两个环上碳原子的数目，先写小环的碳原子数。更复杂的化合物常用习惯名。

分类环烷单环环烷的通式为 C_nH_{2n} ，同系列第一个成员为环丙烷。环丙烷分子中，3 个碳原子只能在同一平面上，6 个氢原子分别在环平面的上方和下方，两个 C—C 键之间的角度为 60° ，比正常的键角 $109^\circ 28'$ 小得多，因此有较大的张力存在。环丁烷分子中的四元环是扭曲的，这样可使两个相邻碳原子上的氢不完全重叠。四元环也有张力，但比三元环小。环戊烷分子中 5 个碳原子也不在同一平面上。环己烷有椅式和船式两种构象(见分子的构象)，椅式比船式稳定，在室温下差不多完全为椅式构象(见船式和椅式构象)。





环己烷(椅式)



环己烷(船式)

三元环、四元环称为小环，五元环至七元环称为正常环，八元环至十一元环称为中级环，十二元环以上称为大环。小环和中级环都有因偏离正常四面体的角度而引起的角张力，正常环的角张力很小，大环没有角张力（见张力学说）。

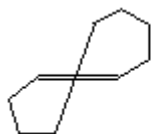
在室温和常压下，环丙烷和环丁烷为气体，环戊烷至环十一烷为液体，环十二烷以上为固体。环烷的熔点、沸点和相对密度都比含同数碳原子的直链烷高。一些环烷的物理常数见表。

一些环烷的物理常数

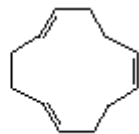
名 称	熔点 ()	沸点 ()
环丙烷	- 127.6	- 32.7
环丁烷	- 50	12
环戊烷	- 93.9	49.2
环己烷	6.5	80.7
环庚烷	- 12	118.5
环辛烷	14.3	148 ~ 149 (749mmHg)
环十一烷	- 21.7	221
环十二烷	60.7	239

环戊烷、环己烷及其烷基取代物存在于某些石油中。环己烷是重要的化工原料。环烯和环炔环丙烯环的张力很大，在低温（液氮）下稳定，在室温下自动聚合（见聚合反应），但从植物中提取出来的苹果酸

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$$
 却是环丙烯的衍生物。环戊烯的性质与一般的烯烃相似。八元环或更大的环可以容纳反式双键。反环辛烯分子有手征性，可以拆成旋光异构体（见旋光异构）。三分子丁二烯在齐格勒催化剂存在下聚合（见齐格勒-纳塔聚合）成环，生成 1, 5, 9-环十二碳三烯，后者



反-环辛烯



1, 5, 9-环十二碳三烯

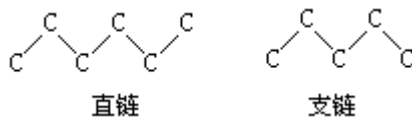
可以作为合成纤维的原料。香料油是环烯的重要来源。

炔烃分子中 C—C C—C 结构单元在一条直线上，因此，只有较大的环才能容纳炔键，环辛炔是已合成的最小的环炔烃。

（胡宏纹）

脂链化合物

(aliphatic compounds) 一类有机化合物，其分子中的碳原子连接成没有分支的直链或有分支的支链：



由于碳原子没有连接成闭合的环，因此又称无环化合物。脂链化合物包括烷烃、烯烃、炔烃等脂链烃及其分子中的一个或多个氢原子被其他原子或原子团取代而生成的衍生物。脂肪是这类化合物中研究得较早的一种，也是脂链这个词的来源。

(胡宏纹)

直立键和平伏键

(axial and equatorial bonds) 在环己烷的椅式构象中，十二个 C—H 键可分成两类，其中有六个 C—H 键分别垂直于由 C₁、C₃、C₅ 和 C₂、C₄、C₆ 所形成的平面 (图 1, 用实线表示者)，其中三个伸向环上方，三个伸向环下方，这六个 C—H 键称为直立键，或称 a 键。另有六个 C—H 键则伸向环外，大体上与环的平面相平行 (图 1, 用虚线表示者)，其中三个略向上，三个略向下，这六个 C—H 键称为平伏键，或称 e 键。

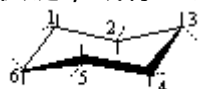


图1 环己烷的直立键和平伏键

在室温下椅式构象可以极快的速率从一种椅式构象转变为另一种椅式构象，最后达成两种椅式构象之间的动态平衡。在发生这种转变时，一种椅式构象的直立键则随着转变成另一种椅式构象的平伏键，而平伏键则转变成直立键 (图 2)。

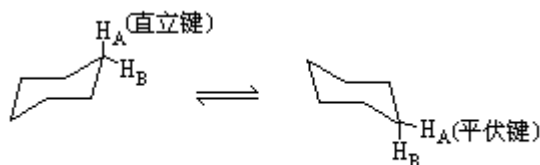


图2 椅式构象的相互转变

椅式构象的直立键和平伏键能发生相互转变的概念，对预测取代环己烷的优势构象极为重要。例如，一元取代环己烷中的 R 基，由于两种椅式构象的相互转变，可以处在直立键上，也可以处在平伏键上。通常，以处在平伏键上的构象较为稳定，占优势。这种构象称为 e 键型；反之称为 a 键型 (图 3)。

通过纽曼投影式 (图 4) 可以看到，a 键型的取代基 R 与碳架处于邻位交叉式的位置上，而 e 键型的则处于对位交叉式的位置上并伸向环外，所以在一般情况下一元取代环己烷的 e 键型构象较 a 键型稳定而占优势。

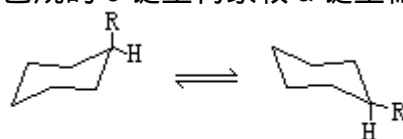


图3 取代环己烷的a键型和e键型构象

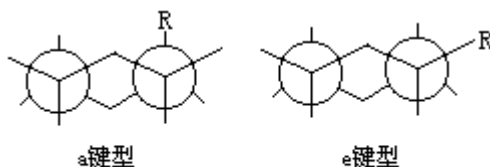


图4 取代环己烷的a键型和e键型构象的纽曼投影式

(吴永仁)

直流极谱法

(direct current polarography) 也称恒电位极谱法。是一种通过测定电解过程中所得的电流-电位曲线来确定溶液中被测成分的浓度的电化学分析法。它与其他控制电位的极谱法和伏安法的区别在于电极电位改变的速率很慢。虽然加在滴汞电极和参比电极上的电压是变化的,但变化的速率很慢,对每一个滴汞电极的汞滴来说,在汞滴存在期间,汞滴的电位是恒定的,电流只随汞滴面积的改变而变化,因而称为恒电位极谱法,利用这种方法要通过很多汞滴才能得到一条电流-电位曲线。

装置主要有三部分(图1): 加电压装置:它提供加在电解池两个电极的直流电压,包括直流电源(3~4伏)、分压电阻R等。通过调节分压电阻改变加到电解池两个电极上的电压,其数值由伏特计指示。测量电流的装置包括检流计和分流器。由于极谱电流很小,以微安为单位,要用比较灵敏的检流计。电解池有两个电极:一个是面积很小的、表面不断更新的滴汞电极,叫指示电极;另一个是面积比较大的电位保持恒定的电极,叫参比电极,通常是甘汞电极或镀汞银电极。极谱电解池不用搅拌溶液的装置,需要经常通入氮气或氢气,以除去溶液中的氧。

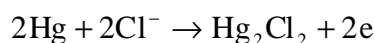
极谱测定过程 以测定 Tl^+ 的浓度为例,被测物是硝酸铊 $TlNO_3$ 水溶液,浓度约 $10^{-3}M$ 。测定前先在溶液中加入比 $TlNO_3$ 浓度大 50~100 倍的另一种无机盐(如氯化钾),称为支持电解质,它的作用是解脱电解过程中 Tl^+ 在溶液中承担的传导电流的作用。还要在溶液中加入一滴酸性品红溶液或其他极化抑制剂,以消除测定过程中可能出现的异常极谱电流(极大现象)。通氮气除氧后,逐步增大外加电压,每改动一次电压,读一次电流的数值,然后绘制电流-电压曲线(图2,曲线1):

1 电流-电压曲线 2 电流-滴汞电极的电位 ($E_{dm\theta}$) 曲线

图2中的极谱波具有台阶的形式,前面的平坦部分称为残余电流,此时 Tl^+ 盐的电解还没有开始。残余电流来源于滴汞电极表面双电层的充电作用者,称为电容电流。如果溶液中有微量的 Cu^{2+} 或氧等可在电极上还原的物质,则它们在电极上还原,产生电解电流(或称法拉第电流),使残余电流增大。当外加电压大于 0.3 伏时, Tl^+ 开始在滴汞电极上还原为金属铊,溶于汞形成汞齐:



同时在另一汞电极上发生氧化反应:



电解开始后,随着电压的增大,电流急剧上升,形成电流-电压曲线上的 BC 部分。此后,电流达到一个极限值(CD 部分),称为极限电流,它与残余电流之差称为极限扩散电流,又称波高,以 i_d 表示。波高与溶液中 Tl^+ 的浓度成正比,是极谱定量分析的基础。以上记录极谱波的方法是手工式的,现有的极谱仪都能自动记录极谱波。

特点 极谱法使用两个电极:极化电极和去极化电极。它使用滴汞电极为指示电极,它的电位随外加电压的变化而变,称为极化电极。参比电极面

积很大，电位保持恒定，不随外加电压的变化而变，称为去极化电极。

如果通过电解池的电流为 i ，线路中的总电阻为 R ，外加电压为 V ，滴汞电极的电位为 $E_{d\ m\theta}$ ，参比电极的电位为 E_s ，则可得：

$$V = (E_s - E_{d\ m\theta}) - iR$$

$$E_{d\ m\theta} - E_s = -(V + iR)$$

由于参比电极的电位不变，以参比电极的电位为标准的滴汞电极的电位完全随外加电压的变化而变，就可以通过控制滴汞电极的电位，使标准电极电位值有差异的金属离子在不同的电位析出（图 3）。

极谱电流是滴汞电极上电极反应的结果。在一定的电极电位下，电流的大小决定于被测定物质到达电极表面的速度。物质到达电极表面通常依靠三种传质运动：即电迁移运动、对流运动和扩散运动。极谱测定是在电解液保持完全静止的条件下进行的，就消除了对流运动；支持电解质的应用又解脱了被测定离子在电解过程中的导电作用，从而消除了电迁移运动。因此，被测定离子到达电极表面只能靠扩散运动。它来源于电极表面不同区域离子浓度的差异。

极谱波方程式 Tl^+ 在滴汞电极上的还原反应为可逆反应。根据能斯特公式可有：

$$E_{d\ m\theta} = E_a^\circ + 0.0591 \lg \frac{[Tl]^\circ}{[Tl(Hg)]^\circ}$$

式中 E_a° 为体系的式量电位， $[Tl^+]^\circ$ 和 $[Tl(Hg)]^\circ$ 为电极表面 Tl^+ 和汞齐的浓度。因此，在极谱波（图 2 的 BC 段）上任何一点，电极表面 Tl^+ 的浓度决定于电极电位，电位愈负， $[Tl^+]^\circ$ 愈小，它的数值小于主体溶液中 Tl^+ 的浓度 $[Tl^+]$ ，就在滴汞电极表面形成了厚度为 l 的扩散层（图 4）。

如果扩散层内 Tl^+ 浓度的变化是线性的，则电极表面的浓度梯度为：

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{[Tl^+] - [Tl^+]^\circ}{l}$$

在滴汞电极上，扩散层的厚度是电位与时间的函数，在一定的电位下，时间为 t 时，扩散层的厚度 l 为：

$$l = \sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}$$

式中 D 为扩散系数。在一定的电位下，在某指定时间，扩散电流 i 可用下式表示：

$$i = k_s \{ [Tl^+] - [Tl^+]^\circ \}$$

式中 k_s 为伊尔科维奇常数。当电极电位负到一定数值（图 2 的 C 点以后）， $[Tl^+]^\circ = 0$ ，此时

$$i = i_d = k_s [Tl^+]$$

电流达到极限值，即使电位再负，电流也不改变，极谱波出现了一个平台。因此，在极谱波（图 2，BC 段）上任何一点，电流都受扩散控制。这种扩散运动不仅仅是 Tl^+ 向电极表面的扩散运动，它还包括金属汞原子在汞滴内的扩散运动（图 5）。

扩散电流必须遵守下式：

$$i = k_a \{ [Tl(Hg)]^0 - 0 \} = k_a [Tl(Hg)]^0$$

式中 k_a 为常数。由此推导，得出：

$$E_{d\ m\theta} = E_a^0 + \frac{0.059\ 2}{1} \lg \frac{k_a}{k_s} + \frac{0.059\ 2}{1} \lg \frac{i_d - i}{i}$$

当 $i = i_d/2$ 时：

$$E_{d\ m\theta} = E_{1/2} = E_a^0 + 0.059\ 2 \lg \frac{k_a}{k_s}$$

$$E_{d\ m\theta} = E_{1/2}^0 + 0.059\ 2 \lg \frac{i_d - i}{i}$$

此式是 25 时 Tl^+ 的极谱波方程式， $E_{1/2}$ 称为半波电位。

伊尔科维奇方程式该式为：

$$i = i_d = k_s [Tl^+]$$

它是极谱定量分析的依据，又可写成：

$$i_d = KnD^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} c$$

式中 n 为电极过程的电子转移数； D 为被测物质在溶液中的扩散系数； c 为被测物质在主体溶液中的浓度； m 为汞在毛细管内的流速； t_1 为在测量电流的电位下，滴汞电极滴下的时间； i_d 为极限扩散电流； K 为常数。当 i_d 代表汞滴上的最大电流 i_m 时， $K=706$ ；当 i_d 代表汞滴上的平均电流 i_{av} 时， $K=605$ (图 6)。

定量分析方法 工作曲线法分析大量同类样品时用，配制一系列标准溶液，用同一滴汞电极 (m 和 t_1 一定)，在同一温度和电压下测量波高，然后绘制浓度-波高曲线。在测定未知溶液时，用同样的电极在同样条件下测量波高，由工作曲线上找出其浓度。

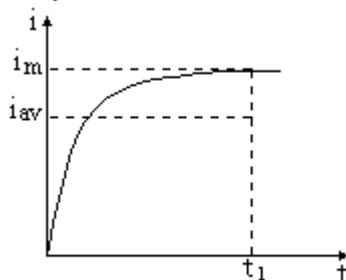


图6 一个汞滴上的电流

标准加入法 先取 M 毫升试样溶液，测量其波高 h ，然后加入 N 毫升被测离子的标准溶液 (浓度为 c_s)，再测一次波高，其值为 H ，按下式求试样浓度 c_x ：

$$h = kc_x$$

$$H = k \left(\frac{Mc_x + Nc_s}{M + N} \right)$$

$$c_x = \frac{Nhc_s}{(M + N)H - Mh}$$

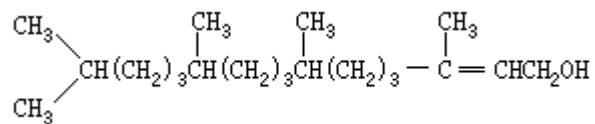
式中 k 为常数。

直流极谱法是一种广泛应用的快速分析方法，适用于测定能在电极上还原或氧化的物质，包括有机物和无机物，测 Cu、Cd、Zn、Ni、Pb、Na、Fe、K、Eu、Sn、In、Tl 时，浓度范围为 $10^{-2} \sim 10^{-5}M$ ，误差一般为 $\pm 1\%$ 。使用精密的仪器时，误差为 $\pm 0.5\%$ 。

(高鸿)

植醇

(phytol) 一种萜，分子式 $C_{20}H_{40}O$ 。天然的植醇为油状液体；比旋光度很小；沸点 $140 \sim 141$ (0.03 毫米汞柱)，相对密度 0.8497 ($25/4$)；几乎不溶于水，溶于有机溶剂。植醇为一链形二萜类含氧化合物，是一个不饱和的一级醇。植醇是合成维生素 E 和维生素 K_1 的原料。



(刘铸晋 陆仁荣)

指示电极

(indicator electrode) 电化学分析法中所用的工作电极。其金属部分是惰性的，它和另一对应电极或参比电极组合成电解池。它在施加一定的电压后，在电化学反应过程中，能反映出流过的电流；或能在不加外电压的情况下反映出溶液中某一氧化还原对的电势。由于上述功能的不同，指示电极可分为两大类：一类是电流型，另一类是电势型。

属于电流型的有极谱法和伏安法或安培滴定法中所用的滴汞电极、悬汞电极和各种铂、金、石墨电极等以及库仑滴定法中死停法指示终点的铂电极。极谱法和伏安法是将上述微电极和另一对应电极或参比电极组合成二电极或三电极的电解池体系。当外加电压达到溶液中某一离子的还原电势后，电极反应就迅速进行。由于电极面积小，电流密度很大，就发生浓差极化，于是电流完全受离子在溶液中的扩散作用所控制，微电极指示出反应过程中的扩散电流，这一电流与离子浓度呈线性关系，是定量分析的基础。极谱法中滴汞电极上的扩散电流 i_d 可用伊尔科维奇公式表示：

$$i_d = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

单扫描伏安法中微电极上的扩散电流 i_p 有一峰值，可用兰德斯-塞弗西克方程式表示：

$$i_p = 2.687 \times 10^5 D^{1/2} a^{3/2} A v^{1/2} c \quad (\text{可逆反应})$$

$$i_p = 2.9 \times 10^5 D^{1/2} a (nN_d)^{1/2} A v^{1/2} C \quad (\text{不可逆反应})$$

式中 D 为扩散系数； m 为汞的流速； t 为滴下时间； a 为离子价数； n 为电子转移数； N_d 为控制反应的电子数； A 为电极面积； v 为电压扫描速度； c 为离子浓度。

库仑滴定法指示终点的原理是：库仑滴定电解池中有两对电极，一对是用于产生滴定剂的，另一对即指示电极。以碘滴定亚砷酸为例，溶液中存在着过量的碘化钾，还有待滴定的亚砷酸，电极上碘离子氧化产生碘，立即与溶液中的亚砷酸作用，当到达终点时，稍过量的碘就可借指示电极指示出终点来。指示电极是由一对微铂电极组成，在这对电极间加上几十毫伏电压并串联一个电流计。当溶液中只有碘离子而无碘时，电极处于电化学极化状态，回路中无电流流过。但当到达滴定终点后，溶液中出现稍过量的碘，由于碘和碘离子是一对完全可逆的电极反应物质，在几十毫伏的外加电压下电极反应立即产生，有电流流过，电流计偏向一方，指示出滴定终点。

属于电势型的有电位滴定法中的指示电极。将一铂指示电极与另一参比电极组成一对电极，插入含有可逆氧化还原离子对的溶液中，就能反映出该离子对的电势。电势 E 可用能斯脱公式表示：

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{\prod a_i^{v_i} (\text{氧化态})}{\prod a_j^{v_j} (\text{还原态})}$$

式中 \prod 为连乘符号 $a_i^{v_i}$ 、 $a_j^{v_j}$ 为反应物和生成物的活度。例如在以 Fe^{2+} 滴定 Ce^{2+} 的电势滴定中，在终点之前，溶液中存在着 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 离子对，因此电极电势为：

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

当到达终点后， Ce^{4+} 完全消失，而 Fe^{2+} 稍稍过剩，此时指示电极立即发生突变，指示出 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对的电势：

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 2.303 \frac{Rt}{nF} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

由电势的突跃指示出滴定终点。式中 E° 为标准电极电势；R 为气体常数；T 为热力学温度；n 为反应中电子转移数；F 为法拉第常数。

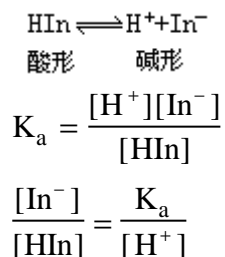
(吴浩青)

指示剂

(indicators)用以指示滴定终点的试剂,它在滴定的等当点(见容量分析)附近产生能察觉到的变化(如颜色变化、生成沉淀等),从而指示滴定终点。在各类滴定过程中,随着滴定剂的加入,被测定物质和滴定剂的浓度都在不断变化,在等当点附近离子浓度会发生较大变化,指示剂可对离子浓度的突变作出显示。(参见彩图插页第36页)

如果滴定剂或被测定物质是有色的,它们本身就具有指示剂的作用,例如用高锰酸钾作滴定剂时,由于 MnO_4^- 呈紫红色,当滴定到粉红色时,就表示滴定反应完成,指示终点已到达。也可以用与被测物质或滴定剂有特殊反应的试剂作指示剂,例如用乙二胺四乙酸滴定 Fe^{3+} 时,以磺基水杨酸为指示剂,在到达等当点以前,溶液呈现紫红色(磺基水杨酸与铁的络合物的颜色),当 Fe^{3+} 定量地与乙二胺四乙酸络合后,紫红色褪去,指示出终点。适用于各类滴定反应的指示剂有以下几种。

酸碱指示剂 指示溶液中 H^+ 浓度的变化,是一种有机弱酸或有机弱碱,其酸形与碱形具有不同的颜色。当溶液酸度变化时,酸形与碱形的浓度比发生变化,从而呈现不同的颜色。指示剂酸 HIn 在溶液中的平衡及其离解常数可表示为:



式中 $[H^+]$ 等带括号的式子表示相应物质的浓度。溶液的颜色决定于 $\frac{[In^-]}{[HIn]}$, 后者又决定于溶液的 $[H^+]$ 。以甲基橙 ($K_a=10^{-8.4}$) 为例,其酸形呈红色,碱形呈黄色(参见彩图插页第36页)。在不同的 $[H^+]$ 时, $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ 值和溶液的颜色如下表所示:

[H ⁺]	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
[In ⁻]/[HIn]	$4/10^3$	$4/10^2$	$4/10$	$4/1$	$40/1$	$400/1$
颜色	红		橙		黄	

在 $pH=3.1 \sim 4.4$ 时出现的橙色是红色和黄色的混合色,这种目光所能感受出变化的 pH 范围称为指示剂的变色范围。不同指示剂的 K_a 不同,其变色范围也不同,下表为最常用的酸碱指示剂的变色范围:

指示剂	变色范围 (pH)	颜色变化
甲基橙	3.1 ~ 4.4	红 ~ 黄
甲基红	4.4 ~ 6.2	红 ~ 黄
酚酞	8.0 ~ 9.6	无色 ~ 红

一般指示剂的变色范围都小于 2 个 pH 单位,即要使溶液从一种颜色完全转变为另一种颜色,溶液的 $[H^+]$ 要有几十倍的变化, $[H^+]$ 变化愈大,变

色愈明显。

如果等当点附近的 $[H^+]$ 变化不够大，可用混合指示剂（两种指示剂的混合物），其变色范围较窄。例如甲酚红与百里酚蓝以适当比例混合，变色范围为 8.2 ~ 8.4（粉红 ~ 紫）。用盐酸滴定碳酸钠到碳酸氢钠时，等当点的 pH 是 8.3，等当点附近 $[H^+]$ 变化缓慢。使用这一混合指示剂比用单一指示剂能更准确地确定终点。

金属指示剂 是络合滴定法所用的指示剂，它能指示溶液中金属离子浓度的变化，大多是染料，在一定 pH 下能与金属离子络合，呈现一种与游离指示剂完全不同的颜色，从而指示滴定终点。常用的有二甲酚橙、铬黑 T。

氧化还原指示剂 为氧化剂或还原剂，它的氧化形与还原形有不同的颜色，在氧化还原滴定中，它被氧化（或被还原）而变色，指示出溶液电位的变化，下表列出的是最常用的氧化还原指示剂：

指示剂	变色点电位 (V)	颜色变化	
		氧化形颜色	c 还原形颜色
二苯胺磺酸钠	0.86	紫红	无色
邻二氮菲-亚铁	1.06	浅蓝	红

沉淀滴定指示剂 沉淀滴定法主要是 Ag^+ 与卤素离子的滴定，用铬酸钾、铁铵矾或荧光黄作指示剂。

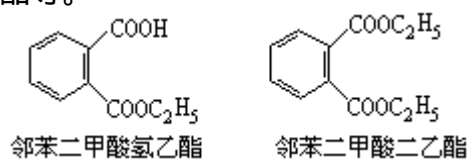
（彭崇慧）

酯

(esters) 羧酸的一类衍生物，由羧酸与醇(酚)反应失水而成。

存在 酯广泛存在于自然界中，例如乙酸乙酯存在于酒、食醋及某些水果中；乙酸异戊酯存在于香蕉、梨等水果中；苯甲酸甲酯存在于丁香油中；水杨酸甲酯存在于冬青油中。高级和中级脂肪酸的甘油酯是动植物油脂的主要成分；高级脂肪酸和高级醇形成的酯，是蜡的主要成分。

命名 酯是根据形成它的酸和醇(酚)来命名的。例如乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、乙酸苯酯 $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ 、苯甲酸甲酯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ 、邻苯二甲酸氢乙酯、邻苯二甲酸二乙酯等。



物理性质 低分子量酯是无色、易挥发的芳香液体，高级饱和脂肪酸单酯常为无色、无味的固体，高级脂肪酸和高级脂肪醇形成的酯为蜡状固体。由于酯分子中不含能游离的氢，分子间不能缔合，酯的熔点和沸点要比相应的羧酸低。一些常见酯的物理常数见表。酯一般不溶于水，能溶于各种有机溶剂。低分子量的酯是许多有机化合物的溶剂，也是清漆的良好溶剂。

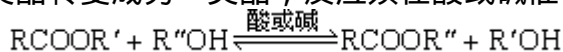
化学性质 酯的水解酯是中性质物质。低级一元酸酯在水中能缓慢水解成羧酸和醇。酯的水解是酯化反应

一些常见酯的物理常数

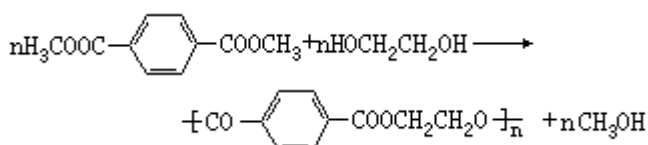
名称	熔点()	沸点()	相对密度(20\4)
甲酸甲酯	-99	31.5	0.9742
乙酸甲酯	-98.1	57	0.9330
乙酸乙酯	-83.6	77.06	0.9003
乙酸异戊酯	-78.5	142	0.8670
乙酸苯酯	-51.3	215.5	1.0550
苯甲酸乙酯	-34.6	213	1.0468
甲基丙烯酸甲酯	-48	100 ~ 101	0.9440
硬脂酸乙酯	31 ~ 33	199 (10mmHg)	1.057
软脂酸十六酯	53 ~ 54	360	0.8324 ⁵⁰ ₄

的逆反应，最后达到平衡。酯水解比酰氯、酸酐困难，故须用酸或碱催化。酯的水解反应在油脂工业中非常重要，因许多天然的脂肪、油或蜡经水解可制得相应的羧酸。油脂碱性水解生成的高级脂肪酸钠就是肥皂。

酯的醇解 又称酯交换反应，是酯中的烷氧基被另一醇的烷氧基所置换的反应，即从一类酯转变成另一类酯，反应须在酸或碱催化下进行：



式中 R、R'、R''为不同的烷基。此反应常用于由一个低沸点醇的酯转变成高沸点醇的酯。例如，在涤纶(见聚对苯二甲酸乙二酯)的生产过程中，由于对苯二甲酸纯度的要求很高，工业上常先制得它的甲酯进行分馏提纯，提纯后的对苯二甲酸二甲酯再与乙二醇进行酯交换，并将甲醇不断蒸出，以利反应进行：

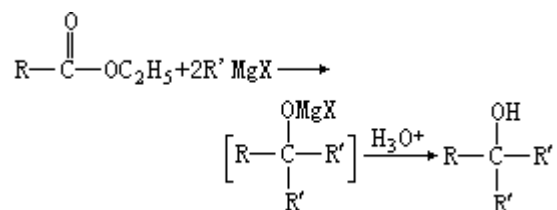


酯的还原 酯可被催化还原成两分子的醇。应用最广的催化剂是铜铬氧化物 $\text{CuO} \cdot \text{CuCrO}_4$:

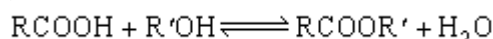


反应在高温 (200 ~ 300)、高压 (100 ~ 300 大气压) 下进行。分子中如含有碳-碳双键, 可同时被还原。此反应广泛用于油脂的氢化, 以制取长链饱和醇如硬脂醇、软脂醇等的混合物, 它们是合成洗涤剂的重要原料。

酯与格利雅试剂的反应 是合成具有两个相同取代基的三级醇的良好方法 (X 为卤素) :



制法 酯主要由羧酸与醇直接反应制得 :



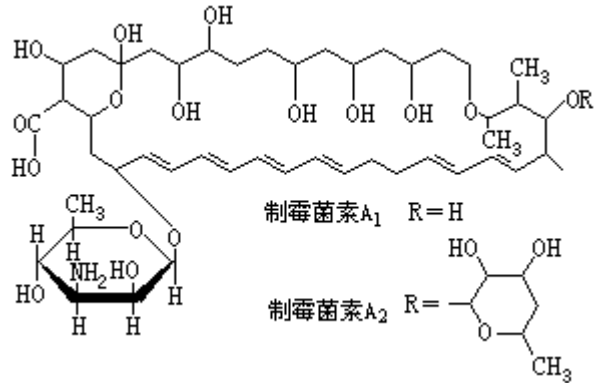
这一反应在室温下进行速率很慢, 在酸的催化作用下可大大加速。酯化反应是一平衡反应, 为了提高酯的产率, 常用共沸蒸馏或加脱水剂把反应生成的水去掉, 也可在反应时加过量的醇或酸, 使平衡向产物方向移动。酯还可由酰卤或酸酐与醇反应, 或由羧酸盐与卤代烃反应制得。

应用 低分子量酯可做溶剂, 分子量较大的酯是良好的增塑剂。甲基丙烯酸甲酯是制造有机玻璃 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的重要单体。聚酯树脂主要用于油漆工业和纤维工业, 也可制成压塑粉。许多带有支链的醇形成的酯是优良的润滑油。酯还可用于香料、香精、化妆品、肥皂和药品等工业。

(黄宪)

制霉菌素

(nystatin) 一种多烯型抗生素，分子式 $C_{47}H_{75}NO_{17}$ 。1950 年发现土壤微生物 *Streptomyces noursei* 能分泌一种抗霉菌的物质，从而发现了第一种抗霉菌的抗生素。制霉菌素具有共轭多烯大环内酯结构，能抑制真菌和皮癣菌的活性，对细菌无抑制作用。制霉菌素与另一重要的抗霉菌抗生素——两性霉素（庐山霉素）——结构类似。药用的产品主要为制霉菌素 A_1 ，此外还含有少量的 A_2 和 A_3 。结构式如下：



制霉菌素制成口服片剂，两性霉素则制成注射剂使用。

(邢其毅 戴乾圜)

质量守恒定律

(law of conservation of mass) 在任何与周围隔绝的体系中, 不论发生何种变化或过程, 其总质量始终保持不变。或者说, 化学变化只能改变物质的组成, 但不能创造物质, 也不能消灭物质, 所以该定律又称物质不灭定律。

宇宙间物质的质量是否守恒, 自古以来就是哲学家们探讨和争论的重大问题。直到 18 世纪以后, A. -L. 拉瓦锡、M. B. 罗蒙诺索夫、J. -S. 斯塔、H. H. 兰多尔特、J. J. 曼利等用天平精确研究了化学反应过程中的质量关系后才一致公认质量守恒定律是精确的科学定律。

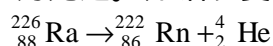
20 世纪以来, 随着原子核科学的发展, 人们又发现高速运动物体的质量随其速度而变, 实物和场可以互相转化, 物质的质量和能量是相互联系的。著名的爱因斯坦质能关系式揭示了质能联系:

$$E=mc^2$$

或

$$E= m \cdot c^2$$

式中 E 为能量; m 为质量; c 为光速。如镭衰变反应式为:



每摩尔 Ra 衰变时, 静质量减少了 0.0053 克, 同时放出的能量为 4.8×10^8 千焦:

$$\begin{aligned}\Delta m &= 1\text{mol} {}_{86}^{222}\text{Rn} + 1\text{mol} {}_2^4\text{He} - 1\text{mol} {}_{88}^{226}\text{Ra} \\ &= 221.9703 + 4.0015 - 225.9771 \\ &= -0.0053(\text{g} / \text{mol}) = -5.3 \times 10^{-6} (\text{kg} / \text{mol})\end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta mc^2 = -4.8 \times 10^8 (\text{kJ} / \text{mol})$$

这个现象并不意味着物质的消灭, 而是物质的静质量转化成另外一种运动形式, 现在人们已把质量守恒和能量守恒两个定律联系起来, 称为质能守恒定律。

(华彤文)

质量数

(mass number) 原子核内质子数 Z 和中子数 N 的总和。质量数也是同位素质量 (或称同位素原子量) 所接近的整数, 例如, ^{14}N 的同位素质量为 14.00307, ^{15}N 为 15.00011, 其数值分别接近 14 和 15。故这两种氮同位素的质量数分别为 14 和 15。按照规定, 质量数写在元素符号的左上方, 核电荷数写在符号的左下方。如 $^{14}_7\text{N}$ 、 $^{15}_7\text{N}$ 。原子核内的中子和质子统称为核子, 原子核内的核子数就是质量数。

(严宣申)

质量作用定律

(law of mass action) 化学反应速率和反应物的有效质量成正比。这里所谓“有效质量”实际上是指浓度。但是由于历史原因保留了“质量作用定律”一词。此定律是 C.M. 古尔德贝格和 P. 瓦格在总结了大量实验结果的基础上提出的。在提出质量作用定律时，人们对于元反应与总包反应之间的关系还不很清楚。严格地说，质量作用定律只是描述元反应动力学行为的定律。所以，此定律可以表述为：一个元反应对其有关反应物组元来说，其反应级数和构成该元反应的各个态-态反应的分子数在数值上是相等的。

(赵学庄)

质谱法

(mass spectrometry) 用电场和磁场将运动的离子(带电荷的原子、分子或分子碎片)按它们的质荷比分离后进行检测的方法。测出了离子的准确质量,就可以确定离子的化合物组成。这是由于核素的准确质量是一多位小数,决不会有两个核素的质量是一样的,而且决不会有一种核素的质量恰好是另一核素质量的整数倍。

简史 1898年W.维恩用电场和磁场使正离子束发生偏转时发现,电荷相同时,质量小的离子偏转得多,质量大的离子偏转得少。1913年J.J.汤姆孙和F.W.阿斯顿用磁偏转仪证实氖有两种同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 。阿斯顿于1919年制成一台能分辨一百分之一质量单位的质谱计,用来测定同位素的相对丰度,鉴定了许多同位素。但到1940年以前质谱计还只用于气体分析和测定化学元素的稳定同位素。后来质谱法用来对石油馏分中的复杂烃类混合物进行分析,并证实了复杂分子能产生确定的能够重复的质谱之后,才将质谱法用于测定有机化合物的结构,开拓了有机质谱的新领域。

原理 待测化合物分子吸收能量(在离子源的电离室中)后产生电离,生成分子离子,分子离子由于具有较高的能量,会进一步按化合物自身特有的碎裂规律分裂,生成一系列确定组成的碎片离子,将所有不同质量的离子和各离子的多少按质荷比记录下来,就得到一张质谱图。由于在相同实验条件下每种化合物都有其确定的质谱图,因此将所得谱图与已知谱图对照,就可确定待测化合物。

仪器 利用运动离子在电场和磁场中偏转原理设计的仪器称为质谱计或质谱仪。前者指用电子学方法检测离子,而后者指离子被聚焦在照相底板上进行检测。质谱法的仪器种类较多,根据使用范围,可分为无机质谱仪和有机质谱计。常用的有机质谱计有单聚焦质谱计、双聚焦质谱计和四极矩质谱计。目前后两种用得较多,而且多与气相色谱仪和电子计算机联用。

高真空系统 质谱计必须在高真空下才能工作。用以取得所需真空度的真空泵系统,一般由前级泵(常用机械泵)和油扩散泵或分子涡轮泵等组成。扩散泵能使离子源保持在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 毫米汞柱的真空度。有时在分析器中还有一只扩散泵,能维持 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 毫米汞柱的真空度。

样品注入系统 可分直接注入、气相色谱、液相色谱、气体扩散四种方法。固体样品通过直接进样杆将样品注入,加热使固体样品转为气体分子。对不纯的样品可经气相或液相色谱预先分离后,通过接口引入。液相色谱-质谱接口有传动带接口、直接液体接口和热喷雾接口。热喷雾接口是最新提出的一种软电离方法,能适用于高极性反相溶剂和低挥发性的样品。样品由极性缓冲溶液以每分钟1~2毫升流速通过一毛细管。控制毛细管温度,使溶液接近出口处时,蒸发成细小的喷射流喷出。微小液滴还保留有残余的正负电荷,并与待测物形成带有电解质或溶剂特征的加合离子而进入质谱仪。

离子源 使样品电离产生带电粒子(离子)束的装置。应用最广的电离方法是电子轰击法,其他还有化学电离、光致电离、场致电离、激光电离、火花电离、表面电离、X射线电离、场解吸电离和快原子轰击电离等。其中场解吸和快原子轰击特别适合测定挥发性小和对热不稳定的化合物。

质量分析器 将离子束按质荷比进行分离的装置。它的结构有单聚焦、双聚焦、四极矩、飞行时间和摆线等。

收集器 经过分析器分离的同质量离子可用照相底板、法拉第筒或电子倍增器收集检测。随着质谱仪的分辨率和灵敏度等性能的大大提高，只需要微克级甚至纳克级的样品，就能得到一张较满意的质谱图，因此对于微量不纯的化合物，可以利用气相色谱或液相色谱（对极性大的化合物）将化合物分离成单一组分，导入质谱计，录下质谱图，此时质谱计的作用如同一个检测器。

由于色谱仪-质谱计联用后给出的信息量大，该法与计算机联用，使质谱图的规格化、背景或柱流失峰的舍弃、元素组成的给出、数据的储存和计算、多次扫描数据的累加、未知化合物质谱图的库检索，以及打印数据和出图等工作均可由计算机执行，大大简化了操作手续。

应用 质谱中出现的离子有分子离子、同位素离子、碎片离子、重排离子、多电荷离子、亚稳离子、负离子和离子-分子相互作用产生的离子。综合分析这些离子，可以获得化合物的分子量、化学结构、裂解规律和由单分子分解形成的某些离子间存在的某种相互关系等信息。

质谱法特别是它与色谱仪及计算机联用的方法，已广泛应用在有机化学、生化、药物代谢、临床、毒物学、农药测定、环境保护、石油化学、地球化学、食品化学、植物化学、宇宙化学和国防化学等领域。近年的仪器都具有单离子和多离子检测的功能，提高了灵敏度及专一性，灵敏度可提高到 10^{-12} 克水平。用质谱计作多离子检测，可用于定性分析，例如，在药理生物学研究中能以药物及其代谢产物在气相色谱图上的保留时间和相应质量碎片图为基础，确定药物和代谢产物的存在；也可用于定量分析，用被检化合物的稳定性同位素异构物作为内标，以取得更准确的结果。

在无机化学和核化学方面，许多挥发性低的物质可采用高频火花源由质谱法测定。该电离方式需要一根纯样品电极。如果待测样品呈粉末状，可和镍粉混合压成电极。此法对合金、矿物、原子能和半导体等工艺中高纯物质的分析尤其有价值，有可能检测出含量为亿分之一的杂质。

利用存在寿命较长的放射性同位素的衰变来确定物体存在的时间，在考古学和地理学上极有意义。例如，某种放射性矿物中有放射性铀及其衰变产物铅的存在，铀 238 和铀 235 的衰变速率是已知的，则由质谱测出铀和由于衰变产生的铅的同位素相对丰度，就可估计该铀矿物生成的年代。

参考书目

A.Frigerio, Essential Aspects of Mass Spectrometry, Spectrum Publication, New York, 1974.

(卢涌泉)

质子磁共振谱

(proton magnetic resonance spectra) 质子自旋量子数 I 为 $1/2$ 时, 其磁矩 μ_N 在静磁场 H 中只有两种取向, 分别对应于能量为 $E_{-1/2} = -\hbar H/2$ 及 $E_{1/2} = \hbar H/2$ 的能级 ($\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数)。如垂直于 H 的射频电磁波的频率 ν 满足 $h\nu = E_{1/2} - E_{-1/2} = \hbar H$ 时, 则低能级的质子就从射频电磁波吸收能量, 跃迁至高能级。将射频电磁波的能量变化对磁场作图, 即得质子磁共振谱。

有机化合物都含有质子, 而且质子的天然丰度为 99.8%, 所以质子磁共振的灵敏度较高, 已成为解决有机化合物分子结构不可缺少的工具。

(徐广智)

质子激发 X 射线荧光分析

(proton-induced X-ray emission analysis) 利用原子受质子激发后产生的特征 X 射线的能量和强度来进行物质定性和定量分析的方法。简称质子 X 射线荧光分析，英文缩写为 PIXE。

质子 X 射线荧光分析是 20 世纪 70 年代发展起来的一种多元素微量分析技术，其分析灵敏度可达 10^{-16} 克，相对灵敏度可达 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 克/克。原则上可分析原子序数大于 13 的各种元素。80 年代前期，可实际测定的元素有：自铝至铯（氦、氦、氙、钨、钼和碲除外）、自钽至铋（镱、铕、铈除外）、钪和铀，有的设备还可分析镁和硼，共可测 52 种元素。

基本原理是用高速质子照射样品，质子与样品中的原子发生库仑散射。原子内层电子按一定几率被撞出内壳层，留下空穴，较外层电子向这个空穴跃迁时发射出特征 X 射线。用探测器探测和记录这些特征 X 射线谱，根据特征 X 射线的能量可定性地判断样品中所含元素的种类，根据谱线的强度可计算出所测元素的含量。

质子 X 射线荧光分析的主要实验装置包括：加速器，一般用质子静电加速器，选用能量为 1~3 兆电子伏的质子，在此能量范围内，质子激发 X 射线的产额高，灵敏度高；质子的能量再高时，将会引起许多核反应，使本底增大；能量再低时，质子的穿透能力下降，只能用于表面分析。靶室（或称散射室），是分析样品放置处，其中有特制的样品架，并且包括质子束准直系统、均束装置和集束装置，有探测窗连接探测器，靶室和真空系统相连接。X 射线能谱分析仪，常用硅（锂）能谱仪。在质子束照射下，样品发射出的特征 X 射线穿过铍窗、空气层和吸收片，进入硅（锂）能谱分析仪。这种谱仪在一次测量中可以记录样品中所有可分析元素的特征 X 射线谱，配合电子计算机，可进行在线分析，直接给出各元素的含量。

质子 X 射线荧光分析一般在真空中照射样品（称作真空分析或内束技术），但也发展了一种非真空分析技术（或称外束技术），即将质子束从真空室中引出，在空气（或氦气）中轰击样品。真空分析可能引起厚样品积累正电荷（质子电荷）而吸引周围电子，造成本底增高。非真空分析由于样品周围空气电离而有导电性，可消除电荷积累；空气有冷却作用，可使样品不易损坏。此外，在真空室外更换样品比较方便，液体或放气样品不受限制，样品尺寸也可不受靶室的限制。但是空气中的氦和氦对某些轻元素的分析有干扰作用。

在质子 X 射线荧光分析中所测得的 X 射线谱是由连续本底谱和特征 X 射线谱合成的叠加谱。样品中一般含有多种元素，各元素都发射一组特征 X 射线谱，能量相同或相近的谱峰叠加在一起，直观辨认谱峰相当困难，需要通过复杂的数学处理来分解 X 射线谱。解谱包括本底的扣除、谱的平滑处理、找峰和定峰位、求峰的半高宽和峰面积。谱的数学解法已研究出多种，并已编制成计算机程序。从解 X 射线谱中可得到某一待测元素的特征谱峰的面积（峰计数），根据峰面积可计算出该元素的含量。这种直接计算的解决办法需要对探测系统标定探测效率、确定探头对靶子所张立体角、测定射到靶子上的质子数等。

在实际分析工作中多采用相对测定法，即将试样和标样同时分析比较，设试样和标样中待测元素的特征 X 射线谱峰计数为 N_x 和 N_s ，含量为 W_x 和 W_s ，

则得：

$$E_x = N_x W_s / N_s$$

参考书目

任焯刚等著：《质子 X 荧光分析和质子显微镜》，原子能出版社，北京，1981。

S.Johansson and T.Johansson, Analytical Application of Particle Induced X-Ray Emission, Nuclear Instruments and Methods, Vol. 137, pp. 473 ~ 516, 1976.

(毕木天)

中国古代化学史

(ancient history of chemistry in China)

中国古代的陶瓷化学.....	1215
原始陶器.....	1215
红陶.....	1215
黑陶.....	1215
白陶.....	1215
硬陶.....	1216
釉陶.....	1216
唐三彩.....	1216
紫砂陶.....	1216
原始瓷.....	1216
青瓷.....	1216
唐代瓷器.....	1216
五代瓷器.....	1216
宋代瓷器.....	1216
元代瓷器.....	1216
明代瓷器.....	1216
清代瓷器.....	1217
中国古代的冶金化学.....	1217
冶炼红铜.....	1217
冶铸青铜.....	1217
炼铁.....	1217
胆铜法.....	1218
淘冶黄金.....	1218
炼银.....	1218
炼汞.....	1218
黄铜.....	1218

炼锌.....	1218
镍白铜.....	1219
中国古代的酿酒.....	1219
酿酒起源.....	1219
制曲.....	1219
蒸馏酒.....	1219
中国古代的制糖.....	1219
饴糖.....	1219
砂糖.....	1219
冰糖.....	1220
中国古代的本草和炼丹术.....	1220
简史.....	1220
西周时代.....	1220
战国时代.....	1220
秦汉.....	1220
魏晋时期.....	1220
南北朝时期.....	1221
唐代.....	1221
宋代.....	1221
明代.....	1222
清代.....	1222
炼丹术中和医药中的化学知识.....	1222
中国古代的汞化学.....	1222
中国古代的铅化学.....	1223
中国古代的砷化学.....	1223
中国古代的矾化学.....	1223
火药的发明.....	1224
中国黄白术的冶金成就.....	1225

在 17 世纪以前，化学还没有成为一门独立的学科，但是人类利用化学手段来提高劳动生产技能和改善物质生活条件，却从远古时代就开始了，而且应该说肇端于火的利用。在中国云南元谋县发现了距今约 170 万年的人类遗址和麻类灰烬、炭屑以及烧过的兽骨。50 万年前的北京人时代，用火已经相当普遍，在北京周口店龙骨山北坡的猿人洞穴中已经堆积了很厚的灰层，其中夹杂着大量木炭，多处散布着烧过的兽骨和石灰。（参见彩图插页第 1 页）

人类在使用火的过程中，除了用它烧烤食物，抗拒严寒，取得光明，抵御野兽袭击外，还逐步掌握了它的一些习性和作用：发现泥土在火的作用下变得坚硬牢固后，便发明了原始陶器；发现某些石头在猛烈的炭火作用下会产生出闪亮坚韧的金属，便有意地利用烈火、木炭和陶器来加工矿石，冶炼金属。陶器的发明使人类有了贮水器、储粮器和煮制食物的炊具；金石并用的工具则推动了农业的发展，这就为酿造工艺的发生和发展创造了条件。因此，陶瓷工艺、冶金工艺和酿造工艺就成为最早兴起的化学工艺。此外，人类还受到疾病的威胁，在原始社会时期，对疾病的起因还没有正确理解，因此治病是靠巫术和巫医，但后来人们从饮食的实践和偶然的尝试中逐步取

得和积累了利用天然物质作为医药的经验，并进一步用火加工某些矿物炼制医药。其后，人们为了追求长生不死的奇方，又兴起了炼丹术。在这两项活动中进行了大量的化学实验，积累了很多化学知识，并产生了早期的化学观念，为近代化学的产生作了准备。中国古代化学的历史就是通过这些实用化学工艺的产生和发展而形成的。

中国古代的陶瓷化学

优美的陶瓷制品是中国对世界文明的一大贡献。中国人在仰韶文化时期（约公元前 5000 ~ 前 3000）已经制作和使用丰富多采的陶器。瓷器则是中国古代的重大发明之一，自东汉时起，即由丝绸之路和海路输往世界各地，受到各国人民的赞誉和喜爱，成为中国古代灿烂文明的象征。英语中中国和瓷器两词通用，并不是一个名词的偶然巧合，而是有其由来和特殊意义的。中国古代，在陶瓷制作过程中，应用和积累了不少化学知识。

原始陶器 中国最原始的陶器出现于新石器时代的初期，即距今一万年以前。1962 年在江西万年县大源仙人洞发现的新石器时代早期洞穴中，发掘出最原始的陶片 90 余块，质地粗糙，厚薄不匀，混杂有石英砂粒，松脆易碎，胎色以红褐为主，火候也不均匀，器皿没有耳、足等附件。这些都说明了它们是手工捏成，以篝火烧制的。

红陶 大约距今 6500 年前，即新石器时代的中期，原始陶器发展为红陶，基色灰红，这是粘土经氧化焰焙烧后，其中三氧化二铁呈红色所造成的。陶料已相当细腻，厚薄均匀，造型端正，质地坚硬。这表明粘土经过了淘洗、澄滤，大概已采用泥条盘筑法制坯；焙烧火力均匀，温度达到了 950 以上，表明这时已经有了竖窑或横窑。红陶是黄河流域仰韶文化的代表。多种红陶上常常有彩绘装饰，这类红陶称为彩陶（参见彩图插页第 1 页），其涂料是赭石粉、铁锰矿粉和白土。

黑陶 红陶进一步发展为黑陶。黑陶色泽黑灰或乌黑，有的坯体中含有细石英砂，所以又称夹砂黑陶。它的呈色有的是由于表面蒙上了一层烟熏的炭层而乌黑发亮；有的则是因为在坯体粘土中有意掺和了炭化的植物茎叶和稻谷壳，这样可防止陶坯在焙烧过程中开裂。但黑陶通体内外呈黑灰色，更主要的还是由于陶坯中的三氧化二铁在还原气氛中生成了四氧化三铁。这表明当时陶工已初步懂得了焙烧气氛的控制和利用。个别黑陶出现于距今 5000 ~ 7000 年前的河姆渡文化遗址中，但大量出现于 4000 ~ 5000 年前，即新石器时代后期，是龙山文化的代表。有的黑陶工艺相当精巧，体型匀称端雅，表面乌黑，壁薄而坚硬，所以又称蛋壳陶。由于其内壁常有圈纹，说明这时已采用原始的旋转式陶车。

白陶 在距今 4000 ~ 5000 年前的龙山文化中还出现了白陶，但大量白陶的制作则在殷商时期。它的原料是白色粘土，主要成分是硅酸铝，含氧化铝可达 30% 左右，三氧化二铁含量很低，约 1 ~ 2%。因此，焙烧后陶器保持洁白。由于选用的原料可塑性好，质地坚硬，壁薄，而且常饰以印纹，较彩陶更雅致端庄。

硬陶 黑陶的进一步发展则是硬陶。它的特点是质地细腻、坚硬，其原料陶土中所含二氧化硅较红陶明显要高，烧成温度需要 1100 ~ 1200 ，所以质地坚硬不裂，有的表面甚至已达烧结的程度，呈现光泽。这种陶器表面也常

拍印上几何图形的纹饰，因此常称为印纹硬陶。由于硬陶原料中含铁量较高，所以胎质表里多呈紫褐色。最早的硬陶出土于江西、湖南和福建一带的新石器时代晚期遗址中，距今 4000 年左右。

釉陶 在商代出现了釉陶。其胎骨原料与硬陶相近，但在挂陶衣的粘土浆中掺加了石灰石、方解石等碱性物质。开始时的目的可能是为了着上白色以求美观。这样便使陶器表面在 1000 的高温焙烧过程中形成一层玻璃状物质，这就是早期的石灰釉。由于釉中含铁，在还原性气氛中烧成时，釉层便呈现出青绿的色调，所以一般称为青釉；如果在氧化气氛中烧成，则呈黄褐色。釉陶较之硬陶不仅美观，而且更不透水，容易清洗，适用于作贮水器、酿酒器和水管、板瓦等。

唐三彩 釉陶发展到汉代有了极大的进步。一方面是出现了低温釉，即以黄丹或铅粉代替石灰石作为陶釉中的助熔剂；一方面有意识地往釉料中加入少量含铜矿物或合铁矿物，前者便使釉层呈深绿色，后者使釉层呈深黄色或棕黄色。这是制作釉器使用呈色剂的开始。唐三彩的出现是釉陶作品发展的高峰，它是一种施以多种釉色的陶器美术工艺品，以白色粘土为胎，彩绘釉色以白、绿、黄三色为基色，间有蓝、紫、棕褐、黑各色。唐三彩使用低温铅釉，采用二次烧成工艺，釉层约是在 800 的温度下烧成。绿釉仍用氧化铜类矿物（孔雀石、白青、曾青）着色；黄色和棕褐色釉用赭石着色；蓝色釉用含钴氧化锰矿石着色；黑色釉用铁锰矿石着色；白色釉是以无色透明釉覆盖在化妆白土上而成。

紫砂陶 宋代以后，宜兴（今属江苏省）的紫砂无釉细陶制品有如异军突起，尤其是紫砂茶具，誉满中外，明代达到极盛时期。由于紫砂陶器往往将中国传统的绘画、书法、诗词、篆刻、雕塑诸般艺术荟萃于一体，为历代文人所赞赏。紫砂陶的原料是宜兴所产的紫砂泥，是一种天然的五色陶土，深藏于岩石层下，具有很强的可塑性，属高岭土-石英-云母类型。因含三氧化二铁量特别高（7~8%），所以烧成后呈棕紫色。烧成温度在 1100~1200，采用氧化气氛。烧成后的成品吸水率小于 2%，说明它的气孔率介于一般陶器与瓷器之间。

原始瓷 中国瓷器是在烧制硬陶、白陶和石灰釉陶的经验基础上发展起来的。早在殷周时期，在釉陶出现后不久就出现了青釉器，原料成分接近于瓷土，胎质灰白；烧成温度一般高达 1100 以上，胎体基本烧结，釉为高温石灰釉，与胎体结合牢固。这种青釉器已符合瓷器的基本要求，只是胎质的白度和烧结程度还不够，所以现在称它为原始瓷。及至春秋时期，原始瓷器质量有了明显提高。从出土情况看，那时江南地区是原始瓷器的主要产区，这可能与该地区盛产瓷土有关。

青瓷 原始瓷发展到东汉，演变成为真正的瓷。这种早期瓷器的釉层，靠釉料中固有的三氧化二铁自然呈色，所以多呈黄褐色。若焙烧时还原气氛掌握得好，则釉呈青色，所以称青瓷。三国、南北朝时期的青瓷器，胎体中酸性氧化物含量进一步增高，烧成温度达 1200，釉色青绿纯正，说明当时已能较熟练地掌握焙烧气氛和釉料配方。（参见彩图插页第 1 页）

唐代瓷器 唐代瓷器以南方越窑的青瓷和北方邢窑、巩窑及四川大邑窑的白瓷为代表。中、晚唐时，越窑青瓷有了明显提高，原料加工和胎体制作都已相当精细，瓷土经过仔细粉碎和淘洗，坯泥在成型前经过反复揉练，所以瓷胎细腻质密，不见分层现象，气孔也少。釉料处理和施釉技术也有很大进

步，釉层均匀、晶莹润泽，开裂成纹和剥釉现象大为减少，青色纯正，滋润而不透明。唐代白瓷釉含铁量已极少，洁白似玉。长沙还出现了以铁、铜为呈色剂的黄褐色和绿色釉下彩所装饰的新品种，安徽、山东、河南等地则出现了以铁、锰为呈色剂的黑釉瓷器。

五代瓷器 五代时江西浮梁县昌南镇（即今景德镇）的瓷窑建立，以其附近高岭村的优异瓷土为原料，烧制出的白瓷器，釉色纯正，含三氧化二铁少于1%，胎质含二氧化硅量接近80%，烧成温度高达1200℃，所以质地坚硬，透明度高，被誉为“假玉”。

宋代瓷器 宋代的名瓷、名窑呈现了百花齐放的局面。除固有的白瓷有了更大进步以外，河南钧窑瓷、浙江南宋修内司官窑的“开片瓷”及龙泉窑的青瓷则更具特色。钧瓷是一种天蓝或天青色乳浊釉瓷，而蓝釉中带红，有如晴空中出现晚霞。这种紫红色釉是以铜为着色剂，在高温还原气氛中烧成的。“开片瓷”则是有意地利用胎质与釉质的膨胀系数相差过于悬殊的特点而使在开窑的片刻釉面出现很多裂纹，再填以炭末，于是变病为美，别有风味。龙泉窑的青瓷有梅子青和粉青之分，颜色碧青、柔和淡雅，有如翠玉，达到了青瓷的高峰，说明配料、烧成温度和气氛的掌握已达到了完全纯熟的阶段。在釉下彩绘方面，磁州窑白釉的釉下黑彩、酱彩可作为代表。它是以四氧化三铁呈色的。

元代瓷器 元代瓷器的重大发展，主要反映在高温釉下彩绘上，出现了以钴土为呈色剂青花瓷和以铜为呈色剂的釉里红瓷两个新品种，丰富了中国彩瓷的釉色。

明代瓷器 青花瓷在明代达到了成熟阶段，曾大量输出国外；而明代瓷器中更具特色的是上下釉彩争妍斗艳的斗彩瓷和单纯釉上彩绘的五彩瓷。这两种彩瓷的发明使以往占统治地位的单色釉和单色彩绘逐渐退居次要地位。这时出现的釉上彩绘的颜色釉料是以 $PbO-SiO_2-K_2O$ （黄丹-石英-硝石）为基体的低温釉料，其着色元素虽仅为铜、铁、钴、锰等几种，但选用不同的原料和配比，却做出了鲜红、鹅黄、杏黄、水绿、叶绿、孔雀蓝、葡萄紫等绚丽的彩色，使彩瓷达到了极其华丽的地步。明代单色釉也有重大创新，最珍贵的是永乐、宣德年间（1403~1435）出现的“宝石红”、“霁红”等名称的铜红釉瓷。它采用一种高温石灰釉，以铜为着色剂，在强还原性气氛中烧成。红色是胶态单质铜的呈色作用产生的。其焙烧条件极为严格，可谓中国古瓷中的一项绝技。明代还有以铁着色的纯黄釉瓷和以铜为着色剂的孔雀绿瓷（法翠），前者采用低温铅釉，后者采用以牙硝代替黄丹的低温釉。

清代瓷器 清代康熙、雍正、乾隆三朝出现了中国制瓷工艺史上的黄金时代。彩釉、彩绘技术在清代得到了全面的高度发展，而且更出现了釉料掺砒的粉彩、立体感强的珐琅彩、釉下三彩、墨彩、乌金釉等新品种，同时也从国外引进了很多新技术，例如金彩、以胶态金呈色的胭脂红釉彩和以氧化锑呈色的黄彩。

中国古代的冶金化学

中国古代在铜、钢铁、金、银、锡、铅、锌、汞等金属的冶炼史上均居于世界的前列。中国古代的冶金技术，特别是秦汉以后的钢铁冶炼技术及其产品，不断向外输出，对亚洲各国产生很大影响。在著名的罗马学者老普林

尼所著《博物志》中曾记载了“中国铁”西传的情况，并认为最优良和最卓越的钢是中国的产品。中国生铁（铸铁）的发明，大约比欧洲早 1000 多年。英国学者李约瑟认为，欧洲的铸铁技术是在 11 或 12 世纪由中国传去的。化学在冶金技术中占有很重要的地位，中国古代在冶金过程中积累了丰富的冶金化学知识。

冶炼红铜 中国先民在不断改进石器和寻找、开采石料的劳动中发现了天然红铜。这是他们最早利用的金属。在今甘肃单纯齐家文化的多处遗址中出土了这类铜质锻造器件。由于当时烧制陶器的技术已相当成熟，既有了耐高温的陶器，又能造成 1000 以上的窑温，这就具备了用矿石冶炼金属的条件。大约在距今 5000 年前，中国已进入了冶炼红铜的时期。最初是利用孔雀石类氧化铜矿石，将它与木炭混合加热还原，得到金属铜。

冶铸青铜 中国几乎在开始冶炼红铜的同时就出现了青铜，主要是铜锡合金，其中往往含有铅和其他金属。由于其硬度比铜大而且坚韧，熔点也较低，容易铸造，所以得到了较快发展。甘肃马家窑和马厂文化遗址中出土了约公元前 2500 年的青铜器件。最初冶炼青铜，大概是将红铜和锡矿石、木炭一起合炼而制得的；后来才逐渐发展到先炼出锡、铅，然后再与铜合炼。商和西周时期是中国青铜器的鼎盛时代（参见彩图插页第 1 页）。河南偃师二里头早商遗址出土了 30 余件锡青铜器，包括生产工具、兵器和礼器。河南安阳出土的商代晚期礼器“司母戊鼎”是该时期青铜器的代表作，重 875 千克，是世界上最大的古青铜器，其中铜占 84.77%，锡 11.84%，铅为 2.76%。

安阳小屯还出土了殷代的成块锡锭和外镀厚锡的铜盔。殷代墓葬中也发现有铅质酒器。这表明中国至迟在殷代已掌握了金属锡和铅的冶炼技术，有可能加入金属锡、铅炼制青铜。至迟在西周，中国已在冶铸中使用鼓风设备。湖北铜绿山古矿冶遗址还保存有春秋时期的炼铜竖炉，具有金门和鼓风口，已大体具备了现代鼓风炉的雏形。炼铜渣中含铜平均仅 0.7%，表明那时冶炼技术已很高。战国后期成书的《周礼·考工记》记载了铸造各类青铜器的“六齐”规则（“六齐”是铸造青铜时铜和锡的六种配方）；战国末期成书的《吕氏春秋·别类编》有“金（即铜）柔锡柔，合两柔则刚”的论述，说明那时对青铜的成分与性能之间的关系已有了较系统的知识。

炼铁 中国先民用铁是从陨铁开始的。河北藁城县台西村曾出土商代的铁刃铜钺。河南浚县辛村也曾出土周初的铁刃铜钺和铁援铜戈。它们都是用陨铁锻炼成的。中国开始冶铁的时间大约在春秋时期。由于那时已经有了丰富的冶铸青铜的经验，进步很快，生铁和“块炼铁”几乎同时出现。长沙识字岭楚墓出土的铁钺、长沙杨家山和窑岭山出土的白口铁鼎是春秋晚期的生铁铸造品；甘肃灵台景字坪秦墓出土的铜柄钢剑和长沙出土的铁削，分别是春秋中期和末期的块炼铁制品。块炼铁冶炼温度低，夹杂物多，但含碳量低，接近于熟铁，熔点高，质地柔软，适于锻造器物；生铁的冶炼温度高，含硫、磷量较大，质地硬脆，但耐磨，适于铸造器物。（参见彩图插页第 1 页）

中国古代的生铁先后发展出了四个品种，即白口铁、灰口铁、麻口铁和韧性铸铁。白口铁发展最早，其中的碳以碳化铁（ Fe_3C ）形态存在，质硬脆耐磨，适宜铸造犁铧之类。最早的灰口铁出土于河北满城西汉墓，用于制作车上的铜。因其中硅含量高，促使碳石墨化，因此脆性减小，而其中的石墨片又具有润滑作用，所以这种生铁正适合铸造轴承材料。麻口铁介于白口铁和灰口铁之间。铜绿山遗址和满城汉墓都有麻口铁犁铧出土。韧性铸铁是将

白口铁加热，长期保温而得，碳以团絮状石墨析出，而基体相当于低碳或中碳钢，所以这种铸铁的出现，表明工匠已掌握了退火柔化处理技术。这一工艺在战国初期就初见端倪，后汉、魏晋南北朝时已得到广泛应用。

在战国时期，工匠在锻打块炼铁的过程中，由于炭火中碳的渗入而炼成了最早的渗碳钢，并掌握了淬火工艺。这种方法到西汉初年又发展成为百炼钢工艺。在西汉后期又发明了以生铁为原料的炒钢技艺，并从而得到熟铁。大约在晋、南北朝时发明了将生铁和熟铁按一定比例配合冶锻的方法，以调节铁中的含碳量，而创造了“团钢”（又名灌钢）冶炼工艺。中国的炼钢技术在中古时期一直走在世界的前列。

中国大约在秦代或汉初开始采煤为薪。河南郑州汉代古荥镇炼铁仍用木炭，在山东平陵、河南巩县铁生沟的汉代冶铁遗址中虽发现了煤块、煤粉和煤饼，但只用作加热炉和退火炉的燃料。五代时开始用煤炼铁。明代后期，中国炼铁不仅主要用煤，而且开始炼制和使用焦炭。

古荥镇汉代炼铁炉渣的流动性良好，渣和铁完全分离，炉渣中含 CaO 25%左右、 MgO 2.5%、铁生沟汉代冶铁遗址中曾发现石灰石。由此可知，那时冶铁已采用碱性熔剂。

胆铜法 用胆水炼铜是中国古代冶金化学中的一项重要发明。这种工艺是利用金属铁将胆矾溶液中的铜离子置换出来，还原为金属铜，再熔炼成锭。早在西汉时就已有人觉察到这一化学反应，《淮南万毕术》、《神农本草经》就提到：“白青（碱式碳酸铜）得铁化为铜”，“石胆……能化铁为铜”。唐代已有人用这种方法小规模炼制赤铜。北宋时胆铜法发展成为大规模生产铜的重要方法之一，最高年产量曾达 180 余万斤。

淘冶黄金 黄金都是以游离状态存在于自然界，分沙金和脉金（小金）两种。历史上的早期采金技术都是“沙里淘金”。例如，《韩非子·内储说上》提到“丽水之中生金”。开采脉金的时期就晚得多了，大约在五代之后。在河北藁城县台西村商代中期宫殿遗址中已有金箔出土。河南安阳殷墟也有许多金器出土，所以黄金淘冶加工技术的出现应早在商代前期，湖北随县擂鼓墩战国早期的曾侯乙墓中曾出土金盃、金勺、金盒及金弹簧，表明那时黄金加工技术已达到很高水平。

炼银 银虽有以游离状态或银金合金状态（黄银）存在于自然界的，但很少，主要以硫化矿形式存在，并多与铅矿共生。这种银最初大概就是从冶炼到的铅中发现的。所以银的利用较黄金晚。中国大约在春秋初期才开始采集银。陕西咸阳路家坡出土了东周的银质空首布（货币）。而在战国至汉代的墓葬中已有工艺技术较高的银器随葬品。东汉时期发明了以黑锡（铅）结金银的“灰吹法”。明代著作《菽园杂记》、《天工开物》中有翔实记载（图 1）。

天然黄金中总混有一些银，又常有人以银掺入黄金谋利，所以提纯黄金，使它与白银分离，在古代成为一门专门的技艺。中国曾先后利用黄矾-树脂法、矾盐法、硫黄法、硼砂法、矾硝法、矾硝盐法来分离金和银，有丰富的经验。

炼汞 在自然界中虽有游离态汞存在，但量很少，主要以丹砂（硫化汞）状态存在。战国时期，中国已用水银作外用药。同时中国发明了利用水银的鍍金术。这种技艺发展到西汉初年已达到极高的水平。河北满城西汉中山靖

王刘胜妻窦绾墓出土的“长信宫灯”（参见彩图插页第1页）和茂陵（汉武帝墓）出土的鎏金马至今光灿夺目。从丹砂升炼水银的技术，在西汉时兴起的中国炼丹术中得到了很大的发展。方士们在密闭的设备中升炼水银，先后利用过石灰石、黄矾、赤铜、黑铅、铁和炭末来促进硫化汞的分解。南宋时期发明了蒸馏水银的工艺，设计了专用的装置，《天工开物》中也有类似记载（图2）。在中国的医药化学中还曾利用过铅汞齐、锡汞齐。唐代已开始用银锡汞齐作为补牙剂。

黄铜 宋代以前，锌黄铜称为鍮石，唐代已较多见，价值在银、铜之间。明代以前，这种合金是利用炉甘石（碳酸锌矿）和金属铜、木炭合炼而成的。这个炼制方法的记载最早见于五代末期的“日华子点庚法”，是一个炼金术的配方。此法一直沿用到清代。

炼锌 明初中国已掌握了从炉甘石炼取金属锌的技术，那时称这种金属为“倭铅”。16~18世纪中国已向欧洲出口锌锭，18世纪时出口锌的纯度达到99%。明代著作《天工开物》中有世界上现存最早的关于炼锌术的文字记载（图3）。

镍白铜 镍白铜自古是中国云南的特产。东晋常璩《华阳国志》就已记载：“螳螂县因山名也，出银、铅、白铜、杂药。”螳螂县在今滇北会泽、巧家一带。在其附近，东川产铜，贵州章赫县产锌，四川会理有古镍矿遗址。明代云南已大量生产似银的锌镍铜合金，含铜40~58%，镍7.7~31.6%，锌25.4~45%，称为“中国白铜”。清朝康熙、雍正、乾隆三代，白铜大量销往欧洲。

中国古代的酿酒

中国在4000多年前已知利用酒曲使淀粉发酵酿酒，在世界上是生物化学方面的一项重大发明。中国古代酿酒技术不断发展，酒曲和曲酒的品种逐渐增多。蒸馏酒始自宋代，到明代已很普遍，同时积累了专门的酿酒化学知识。19世纪90年代，L.巴斯德从中国的酒曲中得出一种主要毛霉，欧洲从此建立起淀粉发酵制酒精法。

酿酒起源 中国在龙山文化时期，农业已相当发达，已以相当规模酿酒。在龙山文化遗址中不仅有了石镰、蚌镰，而且开始出现了陶尊、陶盃、陶甗、陶豆等盛酒、煮酒、饮酒的器皿。殷墟发掘出的实物中已有种类繁多、制作精良的饮酒和贮酒的青铜器，如爵、斝、尊、卣、觥、觚等。这时大体上已经有了两种酒，即“醴”和“鬯”。前者是用麦芽制成的甜酒，供饮用；后者是以郁金香草酿黑黍而成的酒，主要用于祭祀。据《礼记》记载，西周已有相当丰富的酿酒经验和完整的酿酒技术规程，其中“月令篇”叙述了负责酿酒事宜的官“大酋”在仲冬酿酒时必须监管好的6个环节：“秫稻必齐，曲蘖必时，湛炽必洁，水泉必香，陶器必良，火齐必得，兼用六物。”

制曲 在汉代，中国的酒曲已有很多品种。关于中国制曲技术的记载，最早见于晋人嵇康的《南方草木状》，其中提到两广的“草曲”。南北朝时贾思勰所著《齐民要术》翔实记载了北方的12种造酒用曲的制作方法。宋人朱翼中所著《北山酒经》则是研究中国古代南方造曲法的重要文献，它已提及

用老曲末为曲种。这有利于优良菌种的延续和推广。宋代发明了红曲，它是在高温菌红米霉的作用下产生的。这种菌繁殖较慢，在高温酸败的大米上才容易生长。因此，红曲的制作是通过耐心的观察、长期的经验和特别的技术才研制成功的，确实来之不易。北宋陶谷的《清异录》对它已有记载。中国红曲的制造，曾受到国外酿造学家的赞叹。

蒸馏酒 中国的蒸馏酒以出现于宋代的说法较为可靠。河北青龙县发现了一具金代铜胎蒸馏锅，估计是用于蒸馏酒的（图 4）。明代以后，中国普遍“用浓酒和糟入甑，蒸令气上，用器承取滴露”，以取得味极浓烈的烧酒。

中国古代的制糖

中国位于亚热带和温带，南方适宜于种植甘蔗，北方可种甜菜，是重要的产糖国之一。中国在 3000 年前的西周时代已知将淀粉水解制糖。中国的制糖技术，长期以来积累了丰富的制糖知识，在化学史上占有重要的地位。中国古代食用的糖除了蜂蜜之外，主要有两大类：一类是淀粉水解而成的饴糖，其中味甜的成分是麦芽糖；另一类是由甘蔗汁加工的蔗糖。

饴糖 饴糖的传统制法是把稻米、玉米、高粱煮熟后，加入磨碎的麦芽，掺水保温糖化。人们最初从发芽的麦谷尝到甜味。所以饴糖的创始与谷物酿酒在时间上应该相近或更早些，当然制作味道纯正的饴糖又要经过一段相当长的时间。《诗经》中已有“周原膠膠，萑茶如饴”的诗句，可知西周时已有饴糖。战国时成书的《尚书·洪范篇》有“稼穡作甘”之句。“甘”即饴糖。东汉许慎《说文解字》说：“饴，米蘖煎也。”最早对饴做了解释。《齐民要术》对饴的制作，分门别类作了阐述。

砂糖 战国时期的楚国地区（今湖北省一带）已开始种植甘蔗，并将甘蔗汁加热浓缩成为“拓浆”食用。东汉应劭对“柘浆”的解释为“取甘蔗汁以为饮也”。东汉时已将甘蔗汁“煎而曝之”，使它凝如冰。这种糖块当时曾叫“石蜜”。南北朝时制取了粗制砂糖，梁代陶弘景《本草经集注》已提到“取（甘蔗）汁以为沙糖”。

蔗糖的脱色处理，最早有鸭蛋蛋白的凝聚澄清法和黄泥浆的吸附脱色法。两种方法的发明时间接近，并均兴起于福建。据明代周瑛所修《兴化府志》载，黄泥脱色法“旧出泉州，正统间莆人有郑立者学得此法”（正统为明英宗年号）。清人黄仕等所撰《泉州府志》则说此法相传为元代泉州府安南人黄姓者在制糖时因“墙塌压糖，去土而糖白”，从而发明的，“后人遂效之”。《天工开物》对此工艺有翔实记载（图 5）。

冰糖 唐大历年间四川遂宁的糖匠发明了制冰糖（当时称为糖霜）法。南宋王灼在其《糖霜谱》（图 6）中对冰糖的发明传说和制作方法有详明的记载。

中国古代的本草和炼丹术

“本草”是汉代以来中药的传统名称。五代韩保升曾作解释：“按药有

玉石、草木、鸟兽，而直云本草者，为诸药中草类多也。”记载中药的书，也称“本草”或“本草经”。本草学即中药学。中国自西周到清代的数千年内，均以中药作为主要药物。本草学中对一些药物的来源、性质、鉴别、制法及配伍有所叙述，应用和积累了广泛的化学知识，所以本草学成了研究中国古代化学的一个重要依据。中国的炼丹术则为旨在将普通金属炼成能令人长生不老的丹药或“黄金”的方术，由战国时代到明代延续了约 2 000 年。虽然其主要目的落空，但却因炼丹家们进行了许多原始的化学实验而取得了不少的化学知识，并制备了很多药物，后来这些成果演变为本草学的一部分。

简史 殷代以前，人们主要靠巫术来解除病痛，以医药和针灸为辅。1973 年河北藁城台西村商代晚期遗址中曾发现药用的桃仁和郁李仁。

西周时代 医巫逐步分化，开始有专职医生，而且分科，并建立记录治疗经过的病历，积累了不少用药经验。

战国时代 从长沙马王堆三号汉墓出土的帛书中有大约记载于战国时代的 52 种病的医方，提及的药物已达 240 余种，包括矿物、草木、谷果、兽禽及人体组织各类药物。其中矿物药已有硝石、戎盐、礬石、丹砂、曾青、雄黄、水银等。战国时道家哲学中有关于肉体永生的寓言，如《老子》说“谷神不死”，《庄子》说“神人”可“不食五谷”，“乘云气，御飞龙，而游乎四海之外”。这种思想被战国末燕、齐方士发展为神仙说，妄言人可通过服药或其他方法成为长生不死的神仙。这种说法正适应了中国古代封建帝王和贵族、豪强的奢望。

秦汉 秦始皇统一中国后，曾使齐人徐市等入海求不死之药，均遭失败。到西汉时，武帝刘彻曾接受方士的谋划亲自从事“化丹砂、诸药齐为黄金”，以炼制可使人羽化登仙的奇药。最早的炼丹术活动是升炼丹砂，飞炼五金八石和烧炼药金。炼丹家主张服食黄金等物的理论根据是“假外物以自坚固”。如东汉魏伯阳说：“金性不败朽，故为万物宝，术士服食之，寿命得长久。”李少君献给汉武帝（公元前 141 ~ 前 87）的长命方就是炼丹砂使化为黄金，用以制作饮食器，借以延年益寿。武帝时淮南王刘安曾招致宾客方术之士数千人，大规模从事炼丹，他们曾“煎泥成金，锻铅为银，水炼八石，飞腾流珠（水银）”。至汉晋时期，方士们所用的各类药料和所升炼的丹药品种已相当繁多，虽然不能令人长生，但对中国医药学的发展有促进作用。当时的大炼丹家往往也同时是著名的医药学家。炼丹术与医药学自始至终是互相渗透、互相影响的。

现存最早的炼丹著作是西汉末或东汉初成文的《黄帝九鼎神丹经》，其中记载有 9 种所谓神丹大药的药方和炼法。据所用原料和操作方法，推知它们的主要成分是丹砂、雄黄和黄金。魏伯阳所撰《周易参同契》是现存最早的一本炼丹术理论性著作，对后来的炼丹术有很大影响。

中国历史上本草学专著相当多，流传至今的以《神农本草经》（辑本）为最早，出自战国以来多人的手笔，至东汉经充实、编纂而成。它把药物 365 味分为上、中、下三品：上药“养命”，可使人“轻身益气、不老延年”；中药“养性”，可“遏病补虚羸”；下药为“佐使”，有毒，可以“治病”。《神农本草经》的药物分类法虽然在一定程度上是以药效为根据，但显然具有浓厚的炼丹术色彩。

东汉顺帝汉安元年（142）沛国丰人张道陵创立道教，从此以后从事炼丹者多为道士。他们选择名山幽谷为合炼神丹大药的场所。

魏晋时期 当时道士们的足迹已遍及泰、嵩、终南、女儿、峨嵋等 28 座名山，炼丹术进入成熟时期。东晋葛洪撰写了《抱朴子内篇》（参见彩图插页第 3 页），不仅从理论到实践对前代炼丹术作了全面总结，而且有重大发展，形成了自己的独特体系。他对长生问题提出了内修和外养兼顾的见解：外养以金液、还丹为主要药物；内修则包括行气导引、胎息守一、调协阴阳等。但他最强调的还是炼服丹药。书中“金丹”、“仙药”、“黄白”三篇为研究中国炼丹术化学的重要材料。葛洪是对后世影响最大的炼丹家和中国古代杰出的医药学家。

南北朝时期 陶弘景将汉晋以来名医对《神农本草经》的注疏及所用新药 365 种汇编成《名医别录》，其后又将这些药物的解说和《神农本草经》3 卷的内容融合为一，编成《本草经集注》，于是将药物品种增至 730 味。《集注》共 7 卷，首叙药性之源，再论病名之诊，次分药物为玉石、草、木、虫、兽、果菜、米食 7 类。陶氏这种新的药物分类法虽然尚未完全摆脱炼丹术的影响，但较之《神农本草经》显然大有进步，为后世本草学所宗。

唐代 中国炼丹术在唐代发展到了全盛时期：药物品种大为增加，植物药料开始多起来；实验操作更为复杂，炼丹设备从两汉所用的土釜、竹筒等发展到特制的铁质上下釜、水火鼎等；但在理论上由于更明显地以阴阳五行学说为基础，体系虽然更为完整，但却因此失去了汉晋时期那种朴实的面貌。至于点化药金、药银的黄白术，这时则逐渐变为单纯以发财致富为目的。但由于进行更为广泛、精密的化学实验，出现了更多的化学制剂，从而为防治疾病提供了更多的人工制备药物。炼丹术之所以在这个时期出现高潮，除由于几百年来积累了丰富的实践经验和社会生产力在唐代得到大发展外，与道教在政治上得势和唐朝历代皇帝宠信方士，热中于神仙方术有密切关系。唐朝梅彪所撰《石药尔雅》记载，当时“有法可营造”的丹方 98 种，收录讲述炼丹服食的书 97 部。这可以部分地反映出当时炼丹术盛行的情况。这时炼金之风也很盛。收入《铅汞甲庚至宝集成》的《神仙养道术》记载，当时流行的药金就达 15 种。含汞、铅、砷、硫的“仙丹”是有剧毒的，在社会上如此流行，自然会造成严重后果。据史书记载，唐代上自皇帝，下至文臣武将、文人学士死于服食者极多。平民百姓因此致死的当然更多。自此以后，炼丹之风稍为衰减。

唐朝政府对本草学也相当重视。显庆（656～660）年间，高宗李治接受医药学家苏敬的建议，组织名医 20 余人，以苏敬为主，对《本草经集注》详加考订、增补，纂成《新修本草》（图 7），颁发全国。这是世界上最早的一部国家药典。它包括“本草”（正文）“药图”（图谱）、“图经”（药图解说）3 个组成部分。所收药物分为 9 类，共 850 种。《新修本草》颁行后，不仅风行全国，并逐渐传至海外，公元 731 年传至日本。

宋代 宋代炼丹术之风仍盛，在化学上进一步取得了不少重大的成就。这时出现了精致的金银质丹炉、神室（反应器）、各式铁质水火鼎，以及专用于升炼水银的蒸馏器（图 8）等。但炼丹术经长期实践之后，得长生者一无所见而丧生者却屡见不鲜，因此社会上出现了更多驳斥炼丹术的议论。此时有些炼丹术方士则沦为江湖骗子，专以制伪金、银之术骗人钱财。因此到南宋时期，专门从事烧丹炼汞的外丹派明显衰落，而主张锻炼身体、存神炼气的内丹派则大为兴旺。他们虽然也未能实现“长生久视”的梦想，但所积

累的经验后来成为中医气功疗法的一部分。

外丹术在制药和化学方面的成就大多收入北宋各本草学专著中，为医药学家所继承和发扬。宋代在本草学的纂修工作上成绩卓著的。这时期出现的《嘉祐本草》、《经史证类备用本草》、《图经衍义本草》（图 9）都是中国本草学的重要典籍。尤其是《重修政和经史证类备用本草》，集历代本草学著述之大成，内容极为丰富，不仅包括前代医药名家关于各种药物性质、药理、形态、产地、加工方法、疗效等的论述，还系统地记载了汉代以来炼丹家和医药学家所制成的化学药剂及其炼制方法。它反映出中国唐宋时代在本草和炼丹化学方面的巨大发展，并且为后世研究中国古代化学提供了重要原始资料，具有很高的学术价值。

明代 明代炼丹术虽然尚有落日余晖，但究竟是日暮途穷了，但医药学家继承了炼丹术的制药化学成就和实验技术，继续为炼制新的药剂、改进旧的炼制方法而努力钻研。现存的很多秘方和验方都产生于这一时期，进一步充实了中国医药化学和医药学的宝库。刘文泰等所编《本草品汇精要》和李时珍的《本草纲目》，是明代本草学著作的杰出代表。尤其是后者，它是李氏以毕生精力完成的本草学巨著。李氏在这部巨著中系统地总结了我国先民长期与疾病作斗争的经验，综合了百家之说，介绍了自己深入民间调查的结果。为了纠正历代本草著作在植物、动物以及药性方面出现的谬误，他对许多药用植物作过实地考察，对许多药用动物作过研究，亲自采集加工过许多药用矿物。全书 52 卷，收载药物 1892 种。该书的成就决非局限于药物学，实际上成为明代的包括药物学、矿物学、地质学、动物学、植物学、生理学和化学的博物学全书。

清代 乾隆年间赵学敏为校勘增补《本草纲目》，撰《本草纲目拾遗》一书，增补药物 716 种，其中一部分是明末清初由国外输入的药物，如金鸡勒（金鸡纳霜）、镉水（硝酸）、鼻冲水（氨水）、鸦片等。

炼丹术中和医药中的化学知识 在中国的本草学和炼丹术研究活动中，都曾对品种繁多的动、植物组织进行加工炮制。但这些物料作为药剂对人体起作用的，是其中所含的生物碱、配糖体、维生素、激素、氨基酸等复杂有机物。古代医药学家使用这些药物全凭经验，知其然而不知其所以然，提纯的有机物药剂更屈指可数，所以难以评价他们在这方面掌握了多少化学知识。因此，研究中国古代化学的成就，一般只局限于无机化学的领域。

中国古代的汞化学 汞是炼丹术中最重要金属，因此关于它的化学反应和化合物研究得最多。

硫化汞：中国古代的炼丹家由丹砂（即硫化汞）升炼水银，曾取得丰富的经验。其中由硫黄和水银再升炼出红色硫化汞这件事，在化学史上有重大的意义：不仅是一项最早的无机化学合成工艺，而且是用合成方法确定一种物质（丹砂）化学组成的最早范例，也是人类对可逆化学反应认识的开端。葛洪在《抱朴子内篇》中说“丹砂烧之成水银，积变又还成丹砂”（参见彩图插页第 3 页）。这是古代炼丹家对该可逆反应的简单概括。关于合成丹砂的明确记载，最早见于隋代方士苏元明《太清石壁记》（现存本为唐人楚泽编）的“太一小还丹方”（图 10）。在唐代以后的中国炼丹术著作中“升炼

灵砂”仍占重要地位，入明以后称人工升炼的丹砂为“银朱”。

氧化汞：它可能是较硫化汞更早制得的人工制品。《神农本草经》说：“水银……熔化（加热）还复为丹。”《黄帝九鼎神丹经》中的“神符”、“柔丹”、“伏丹”都是在土釜中加热水银制得。这些“丹”实际上都是红色氧化汞，当时人们把它误认作“丹砂”。陶弘景最先明确区分了这两种红色的丹药。明代以后，氧化汞广泛用作疡科药，称为“红升丹”，因为那时是用水银、硝石、白矾三味混合升炼而成，又称“三仙丹”。它的纯度很高，不含游离水银。

氯化汞：它的合成是中国古代汞化学中重大成就之一。氯化高汞俗名升汞，中国古代称为粉霜、霜雪；氯化亚汞俗名甘汞，中国古代称为轻粉、水银粉。由于它们都是白色结晶，古时常发生混淆。中国古代炼丹家很早就将水银、硫黄（或直接用丹砂）和戎盐、绿矾（或白矾）一起升炼，以制取甘汞；如配方中再掺入硝石或胆矾，则可制得升汞。大约前者在东汉时先制得，后者在东晋时制得。这两种人工制品后来都成为重要的药物，并有多种配方。清代曾把升汞定名为“白降丹”。

中国古代的铅化学 商代的墓葬中发现有各种铅器和铅戈，说明中国当时已会炼制和使用铅。炼丹术中常将铅及其化合物作为实验对象。

铅粉：中国最早的人工铅制剂是铅粉，即碱式碳酸铅。铅粉的出现可能始自殷代，因为当时用铅器贮酒，低浓度的酒易发酵变为乙酸，乙酸与铅作用生成的乙酸铅，在空气中吸收二氧化碳后，便会沉积出铅粉。战国时，铅粉已普遍用作化妆品。《周易参同契》里说：“胡粉（即铅粉）投火中，色坏还为铅”；《抱朴子·论仙篇》说：“胡粉……是化铅所作。”这说明汉晋之际对铅粉与铅的互变关系已有较多认识。铅粉自古以来就用作颜料、化妆品和药物；汉代以后又成为制釉原料和炼丹要药。

乙酸铅：中国古时称作铅霜，实际上往往是铅粉制造工艺的第一步产物，所以制得可能较早，但关于它的制备方法的记载则较晚，最早见于唐代问世的一些丹经，称为“玄白”。铅霜之名最早见于北宋苏颂的《图经本草》。

氧化铅：金属铅在空气中焙烧即得氧化铅（ PbO ），中国古称黄丹，其色泽金黄，受到早期炼丹家的重视，称为“玄黄”。若将黄丹以猛火加热，即变为橘红色的铅丹（ Pb_3O_4 ），秦代已用作红色颜料，因其色红似丹砂，也被炼丹家视为炼丹大药。汉末或晋代发明了用硝石、硫黄和金属铅炼制铅丹的方法，称为硝黄法，纯度较高。《名医别录》对该法已有记载。明代又有改进，采用硝石、矾和金属铅合炼的制法，称为硝矾法，生产效率大为提高。宋代以后，则普遍作为灰吹法炼银的副产品而取得。

中国古代的砷化学 中国古代医药和炼丹术中很早就利用了含砷矿物，其中有雄黄（ As_2S_2 ）、雌黄（ As_2S_3 ）、礬石（ $FeAsS$ ）、砒黄（不纯的砒石）等；后来又利用了信石（ As_2O_3 ，信州产者良）。长沙马王堆三号汉墓出土的帛书所记载的医方中有“冶礬石”和“燔雄黄”，是在空气中焙烧礬石和雄黄，所得升华产物就是人工制造的砒霜。

雄黄和雌黄：它们初时用作颜料。宝鸡西周墓出土的丝织物上的黄色纹痕，表明就是以雌黄着色的。东汉时有疡科“五毒方”，以石胆、丹砂、雄黄、礬石、慈石（即磁石）在土釜中合炼，所得药物的成分为升华的雄黄、砒霜和少量的硫酸亚汞。《神农本草经》把雄黄列为中品，礬石列为下品，

说明对它们的毒性和医疗效用已有一定的了解。雄黄和雌黄在炼丹术中始终被视为炼丹要药。《神农本草经》中说，炼食雄黄可使人轻身神仙。《黄帝九鼎神丹经》所记载的“神丹”就是升华提纯的雄黄。

砒霜：至迟到隋代时，中国炼丹家已知焙烧雄黄制得纯净的砒霜。唐代著名医学家兼炼丹家孙思邈在《千金药方》中最早用它治疗疟疾、牙痛等病，因其毒性猛烈，称为“貔霜”。较晚的本草学著作则写作“砒霜”。

雄黄、雌黄、砒霜在炼丹术中所以受到重视，还在于它们在炼金实践中用作“点化药”。

单质砷：中国古代砷化学中的最大成就为单质砷的制得。孙思邈《太清丹经要诀》中有以雄黄、雌黄与金属锡合炼的丹方，在密闭坩埚中升华的产物即单质砷。南宋方士们将砒霜和草木药或蜜合炼，得到了“色如银”或“如黑角色，甚硬”的单质砷晶体，称为“死砒”、“伏砒”或简称“砒”。可以说，在化学史上是中国炼丹家最早发现了元素砷。

中国古代的矾化学 中国古代在染色、医药、炼丹术中都曾广泛地应用各种矾，包括绿矾（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，又名青矾，用于染黑，所以又称皂矾）、白矾 [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，又名明矾]、黄矾 [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$]、胆矾·（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，唐代以前称石胆）。

绿矾：为中国制取和应用最早的一种矾。战国时期已用于染黑，那时是通过焙烧涅石（含煤黄铁矿）取得的，所以得到“礬石”（后改称为礬石）之称（图 11）。《山海经》已有关于涅石和以涅（绿矾）染黑的记载。在北宋盛行胆铜法后，便得到了廉价的副产品绿矾。黄矾是绿矾经自然风化氧化而形成的，很早就用于染色；唐代以后又成为炼金术中的“染色剂”。

胆矾：石胆和白矾在中国古代用作医药。《神农本草经》将石胆列为中品。炼丹家因为它具有“能化铁为铜成金银”的神异特性，将它视为“延寿、成仙”的圣药。唐代以前，它的主要产地是遥远的陇西羌道，十分难得，所以唐人所辑《黄帝九鼎神丹经诀》中有胆矾的制法：用黄矾、绿矾和曾青（碱式碳酸铜）合炼后经浸取、重结晶而制得。东汉炼丹家狐刚子曾干馏胆矾，从挥发物中收集到硫酸，但未曾推广。

矾在中国古代化学中的重要性还表现在它和硝石一起加热时所起的反应和作用。这时，它们便部分地起硝酸的作用。例如，红升丹和白降丹的升炼、铅丹的“矾硝法”炼制、南宋以后出现的“炸金法”（金银分离术）都依靠这种混合药剂的作用。

火药的发明 火药是中国四大发明之一。最早的火药出自炼丹家之手，后为军事家所利用，得到发展和改进，于是先后出现了燃烧性火药和爆炸性火药。火药的发明大约在唐代中期，到唐代后期才开始应用于军事。

古代火药的成分：中国古代早期火药的基本成分为硝石（硝酸钾）、硫磺和含碳物质。硝石的利用是火药发明的关键。中国在炼丹术和医药中利用硝石开始很早，马王堆三号汉墓出土帛书的医方中已有硝石；《史记·扁鹊仓公列传》提到汉初名医淳于意用硝石为药剂。炼丹术兴起后，硝石成为一种主要炼丹药剂。早期丹经《三十六水法》就着重介绍了硝石在水溶液中对丹砂、雄黄、云母、石英等矿物的化学作用。

中国使用硫磺大约始于西汉。《神农本草经》列为中品，说它“能化金

银铜铁奇物”，已知它能腐蚀各种金属。据《博物志》记载，当时所用硫黄是天然成块的，来自西域。魏晋时期，中原地区开始从焙烧黄铁矿制取绿矾的窑顶收集冷凝成液的硫黄（图 12），因此硫黄开始有了“矾石液”的名称。

火药与炼丹术：炼丹术中有所谓“伏火法”。其实质为对硝石、雄黄、硫黄、草木药等物在共同火炼前的预处理方案，旨在先改变它们的易燃、易爆的剧烈性质。由此可见，在“伏火法”出现前，炼丹家对它们混合加热的燃爆危险性已有认识，而今人从伏火法中，正可由反面看出他们当时对火药成分和化学性质的认识以至火药的配方。唐代的《丹房镜源》中已有用炭使硝石伏火的方法；唐元和年间（808）成书的《太上圣祖金丹秘诀》所载“伏火矾法”前一部分为“伏硫黄方”，此方的配伍实际上就是原始的火药方（图 13）。其伏火操作中已包括许多防范爆炸的措施，表明作者已确知硝、硫、炭三物混合点燃的危险性。这时原始火药已经有可能出现。

古代火药的应用：火药应用于军事，约始自唐末。宋人路振《九国志》记载：唐哀帝天佑元年（904），郑璠攻豫章，曾以“发机飞火”烧了龙沙门。北宋许洞所撰《虎铃经》指出，郑璠的“飞火”即“火砲、火箭之类”。许洞所谓火砲即抛掷型火药球。但唐末使用火药、火器还很不普遍。直到宋初，火箭、火球、火蒺藜等火药武器仍属新式武器。

“火药”的名称及其正式配方最早见于北宋庆历四年（1040）曾公亮所撰《武经总要》，其中翔实记载了用于制作“毒药烟球”、“蒺藜火球”、“火砲”的火药方（图 14），它们都是属于燃烧性的。各配方中除焰硝、硫黄外，还掺入了易燃并冒浓烟的桐油、松脂、沥青、黄蜡、干漆，以及有剧毒的草乌头、砒霜、巴豆等物质。

约在南宋理宗年间（1224~1264），中国火药由商人经印度传入阿拉伯国家。1253年蒙古大汗蒙哥率军大举西侵，将中国火药、火器及其技术传到了西方。

明初人托名刘基所撰《火龙经》及明末茅元仪所撰《武备志》，先后详细地记载了南宋以来中国各种火药配方及各类火药武器，是研究中国火药史的重要文献。1637年出版的《天工开物》一书中绘有地雷爆炸情景的插图（图 15）。

中国黄白术的冶金成就 中国炼丹术中的黄白术（即炼金术）以制作人造金银为目的，在古代的技术条件下显然是不可能达到的，但炼丹术士们确实炼成过一些金黄色或银白色的“药金”和“药银”，对古代合金学和化学作出了贡献。

砷铜合金：中国炼丹家“点化”药金、药银，使用了一些药剂，其中研制最早、使用最久的是一些含砷矿物，如雄黄、雌黄、砒石等。西汉武帝时茅盈等即用雄黄点化赤铜，制成含砷量较低（<10%）的砷黄铜，即当时所谓丹阳金。隋代以后，这种点化技术有所提高，制取了含砷量较高的银白色砷铜合金，这种砷白铜的炼制技艺到唐代趋于成熟，使它成为一种重要的药银。南宋以后，一些方士已知先从砒霜炼制“死砒”，再用它直接点化这种合金。

锌黄铜：中国炼丹家大约在唐代或五代时期掌握了以炉甘石点化鍮石

(即鍮石金)的技艺。这种类似黄金的锌黄铜很快取代了砷黄铜,直到现在它在合金中仍占重要地位。(参见彩图插页第4页)

二硫化锡:金黄色二硫化锡的炼制成功是中国黄白术中的一项重大成果。7世纪孙思邈最先以金属锡和雄黄合炼制得。北宋人所撰《灵砂大丹秘诀》中又记载了以金属锡和丹砂合炼的制法。欧洲人在14世纪制得,称为“彩色金”(mosaic gold),长期用作金色颜料。

汞齐:中国黄白术在制作药银的尝试中,曾广泛利用水银,制得多种白色的汞齐,如银汞齐、铜汞齐、铜锌汞齐、铅汞齐、铅银汞齐等。唐代已发明世界上最早的补牙合金,即银锡汞齐(白锡银),这种技艺最初也可能也出于方士之手。(参见彩图插页第4页)

其他合金:炼丹家们还曾制得铜锌砷(鍮石银)、锡银、锡砷、锡砷铜(白锡银)、锡铅(生铅银,即鑱)等多种银白色合金。

参考书目

张子高著:《中国化学史稿(古代之部)》,科学出版社,北京,1964。

袁翰青著:《中国化学史论文集》,三联书店,北京,1956。

(赵匡华)

中国化学会

(Chinese Chemical Society) 中国化学家自愿组成的学术团体，以联络国内外化学家，共图化学在中国之发展为宗旨。该会于 1932 年 8 月 4 日在南京由王箴、王璉、戈福祥、吴承洛、李方训、邵家麟、倪则损、张江树、张洪沅、陈裕光、曾昭抡、邬保良、黄新彦、叶峤、戴安邦等 45 人发起成立。1950 年迁至北京。1986 年选出第 22 届理事会，理事长为唐有祺、田昭武、黄维垣、徐光宪。1986 年共有会员和通讯会员 5 万余名，团体会员 50 余个。

自学会成立至中华人民共和国成立前，共改选了 16 届理事会。陈裕光、曾昭抡、吴承洛、张洪沅、范旭东等人担任过会长、理事长；吴承洛、高济宇等人担任或兼任过书记、总干事。会员人数约 3 000 余名，团体会员 150 余个。中华人民共和国成立后，学会先属中华全国自然科学专门学会联合会领导，现属中国科学技术协会领导。曾昭抡、侯德榜、杨石先、卢嘉锡、唐敖庆、钱人元、严东生、唐有祺等先后担任过理事长。袁翰青、吴承洛、侯祥麟、华寿俊、白介夫、鲍奕珊担任过总干事、秘书长。学会曾于 1959 年与中国化工学会合并，改称中国化学化工学会，1963 年又分为化学、化工两个学会。

学会的领导机构为理事会。理事会每 4 年改选一次，由全国会员代表通讯选举产生。理事会休会期间，常务理事会负责行使理事会的职责。理事会下设无机化学、物理化学、分析化学、有机化学、高分子、应用化学、化学教育等 7 个学科委员会，核化学与放射化学、催化、晶体化学、色谱、流变学、计算化学、光化学等 7 个专业委员会，以及国际学术交流、化学名词、科学普及、编辑出版、青年化学奖评选等 5 个工作委员会。

中华人民共和国成立前，学会每年举行一次年会；1949 年后，学会除继续举行年会外，并开展专题讨论会和二级学科的论文报告会等；各专业委员会还举办多种中、小型的学术交流活动。1982 年 9 月，化学会在诞生地南京举行了庆祝中国化学会 50 周年学术报告会和第四次全国会员代表大会。

学会 1979 年 9 月加入国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC)，1984 年加入亚洲化学学会联合会 (FACS)，并与欧、美、亚洲等地区一些国家的化学会组织建立了联系。近年来中国化学会还组织或与国际组织联合组织了一些国际会议，也接待了一些外国学者及代表团来访，人数已在 1000 人次以上。

中国化学会出版的期刊有：《化学学报》、《化学通报》、《高分子学报》(原名《高分子通讯》)、《化学教育》、《色谱》、《物理化学学报》、《无机化学学报》、《分析化学》、《有机化学》、《大学化学》和《化学通讯》等。中国化学会很重视化学教育和化学普及，还主持了中国的化学名词和术语的统一工作。学会组织了大、中学化学教育经验交流会，举办了各种专题学习班和科普讲座。1984 和 1986 年，中国化学会举办了两届全国青年化学竞赛和化学夏令营的活动。自 1986 年起，此项活动与国际化学奥林匹克结合，自 1987 年起正式派学生出国参赛。自 1983 年起，设立中国化学会青年化学奖金，在国内学术团体中属于首创。自 1986 年起，又设立中国化学会高分子基础研究王葆仁奖金。

(刘惠)

中国化学教育

(chemical education in China) 中国近代化学教育始于 19 世纪 60 年代。1840 年鸦片战争以后,近代化学开始传入中国。60 年代中期,在北京、上海等地首先开创了近代化学的教学活动。同治元年(1862),清政府在北京设京师同文馆,这是最早由政府开办的新式学校。1866 年增设算学馆,继而设天文、格致、化学等馆,课程扩大到自然科学的各个方面,学习年限 8 年,第 7 年开设化学课程。1866 年始设化学课,聘法国人 M.A.毕利干任化学教习,1876 年建化学实验室,开展化学实验教学。1865 年清政府在上海设立江南制造局,制造枪炮弹药。为训练所需人才,该局附设机械学堂,教授有关制造方面的科技知识,化学为当时教学内容之一。1867 年中国近代化学先驱者和化学教育家徐寿被派到江南制造局从事化学等西方科技书籍的翻译和教学工作,先后翻译西方科技书籍 180 多部,其中有化学和化学工艺学书籍 60 多部。1874 年徐寿与英国人傅兰雅等创建上海格致书院,以其译著《化学鑑原》等为教材,教授化学知识,演示化学实验,使该院成为最早开展化学教学的基地之一。此后,中国各地陆续兴办的新式学堂多设有化学课程。19 世纪 60 年代中期至 19 世纪末,为中国化学教育的萌芽时期。

光绪二十九年(1903),清政府颁布了《奏定学堂章程》,成为中国近代教育的第一个新学制(后称“癸卯学制”)。它以政府法令形式规定化学作为各级各类学堂的必修科目和内容,使化学教育形成体系,并在全国广泛地、逐步地开展起来。《奏定学堂章程》规定:高等小学堂学制 4 年,第 2、3 年分别授“寻常化学之形象”,“原质及化合物”等化学内容;中学堂学制 5 年,第 5 年教授化学,每周 4 小时;高等学堂学制 3 年,分 3 类学科,其中第 2、3 类学科(为进入理、工、农、医各科大学之预科)第 2 年授化学总论和无机化学,第 3 年授有机化学和化学实验;大学堂学制 3 至 4 年,分为 8 科,其中格致科(即理科)设化学门(相当于系),工科设应用化学门,农科设农艺化学门。各门设有相应的化学课程,例如,格致科的化学门设无机化学、有机化学、分析化学、化学实验、应用化学、理论及物理化学、化学平衡论等化学类课程,在第 3 年毕业时要提交毕业课艺或自著论说(相当于毕业论文);医科和格致科、工科、农科的其他各门也设相关的化学课程,如制药化学、卫生化学、生理化学、发酵化学、森林化学等。“癸卯学制”颁布后,全国各级各类学校逐步创造条件,陆续开展化学教育,并开始了较正规的高等化学专门人才的培养教育,例如,京师大学堂(1898 年成立,1912 年改名北京大学)于 1910 年首先设立了格致科化学门,这是中国最早的高等化学教育机构。但是,由于清政府的腐败无能以及“癸卯学制”的历史局限性,这个时期形成的化学教育体系不完善,水平不高。

辛亥革命后,“五四”新文化运动和教育改革的浪潮蓬勃兴起,促成北洋政府教育部于 1922 年颁发了新的学校系统改革案,又称“壬戌学制”。此后,化学教育得到了发展。中学实行学分制,化学为 8 学分,初三和高二均全年设化学课程,每周 6 学时,教材内容、教学水平和实验教学等不断提高。初中以后有专门的化学职业教育。高等化学教育有较大的发展和提高。1919 年北京大学化学门改为化学系,这是中国第一个化学系。随后较早设化学系的有南开大学(1921)、厦门大学(1921)、东南大学(1922,今南京大学)、中山大学(1924)、清华大学(1926)、四川大学(1926)、浙江大学(1928)、

武汉大学(1928)、山东大学(1930)等校。据1931年统计,全国大学和独立学院化学系共有在校学生1239人,占全国在校大学生总数3.7%,并有部分大学开始了化学的研究生教育,除了在国内培养化学人才以外,还通过各种渠道派遣了一批留学生到国外学习化学,许多人学成回国,对中国的化学科学和化学教育的发展作出了贡献。

1949年中华人民共和国成立后,建立了新的教育制度,并不断改革和完善,使中国化学教育有了很大的发展和提高。从中学开始实施化学基础教育,从初中三年级至高中三年级都设有化学课程,共380~430学时。教学组织、教学内容、教学水平、教学方法和化学实验教学等不断革新、提高和完善。经过1952年高等学校的院系调整,全国综合大学和大部分师范院校都设有化学系,设置了各种化学专业,确定了各专业的培养目标和要求,制订了教学计划和教学大纲,引进了大批苏联教材,逐步自编了一整套化学教材,建立了近代化学实验室,化学教育水平有较大提高。

1966~1976年“文化大革命”时期,化学教育受到了严重挫折。在1978年中国共产党十一届三中全会后,教育事业进行了拨乱反正和调整、改革,得到很大发展。到80年代中期,全国约有10万所普通中学,在校学生约5000万人,中学化学教师约为17万人,化学的基础教育得到广泛的普及。中等职业和技术教育中的化学教育也有很大的发展。各高等学校调整专业设置,改革各种教学制度,更新教学内容,开设许多反映现代化学新发展的新课程,新编一批水平较高的教材,改进教学方法,引进和添置一大批现代化的化学实验仪器设备,高等化学教育有了很大的提高和发展。到80年代中期,全国有高等学校1056所,共有化学教授、副教授、讲师、助教和教员约22000多人。全国约有250多所高等学校设立了化学系或应用化学系,设有化学、无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学、生物化学、化学物理、高分子物理、应用化学、放射化学、辐射化学、环境化学、材料化学、食品化学、海洋化学、地球化学、医药化学等近20种约300多个本科专业,在校学生近6万人。本科学制4~5年,授学士学位;专科学制2~3年,不授学位。1981年开始,建立了硕士和博士学位的研究生教育制度,化学学科设有无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、生物化学、放射化学、环境化学等硕士专业点200多个,博士专业点近80个,1985年招收读硕士、博士研究生近1500人。1985年开始设化学博士后教育点14个。有些学校和研究单位还与国外一些著名大学建立了联合培养博士研究生的合作关系。此外,在台湾省有10所大学设有化学系,都培养本科生,毕业生授学士学位,大部分化学系还培养硕士、博士研究生。

高等学校是科学研究的重要基地,多数高等学校的化学教师承担着化学教育和科学研究双重任务。许多高等学校设有化学研究机构。例如,南开大学设有元素有机化学研究所,北京大学设有物理化学研究所,南京大学设有配位化学研究所,吉林大学设有理论化学研究所,兰州大学设有有机化学研究所,中山大学设有高分子化学研究所等等,它们都还承担着国家和地方的各种研究任务。

(陈祖福)

中国科学院长春应用化学研究所

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica) 前身是东北科学研究所, 该所 1948 年 10 月在伪满大陆科学院残存部分的基础上建立, 所址在长春。1952 年该所划归中国科学院, 改名长春综合研究所。1952 年 12 月中国科学院原上海物理化学研究所迁到长春。1954 年 6 月长春综合研究所的化学部分与该物理化学研究所合并, 正式命名为中国科学院长春应用化学研究所。共设 5 个研究中心, 包括 28 个研究室。

该所各研究中心的研究领域如下: 高分子化学和高分子物理研究中心: 定向聚合、多相聚合物、功能高分子、高分子物理及物理化学、高分子辐射化学、低聚合物化学、金属有机化合物; 物理化学研究中心: 催化、电化学、激光化学、金属腐蚀及防腐; 无机化学研究中心: 稀土溶液化学、稀土固体化学、熔盐化学、半导体化学及物理; 无机分析化学研究中心: 原子吸收和发射光谱法、质谱法、光度和电分析; 结构化学研究中心: 有机结构化学、波谱和能谱、X 射线衍射、分子光谱。

自 1948 年 10 月到 1985 年, 共取得 700 多项研究成果, 其中比较重要的有 200 多项, 重大的科研成果共获国家科技进步奖 4 项 (其中特等奖 1 项、二等奖 1 项)、国家发明奖 6 项 (其中二等奖 2 项)、国家自然科学基金 2 项 (其中二等奖 1 项) 及中国科学院一、二、三等奖多项; 还有新型稀土金属有机化合物的合成及其性质、稀土元素的光谱性质、络合物、结构化学、电分析化学及腐蚀电化学基础研究等。该所并培养研究生, 为国家批准的博士和硕士学位授予单位。出版物有《分析化学》和《应用化学》等刊物。(参见彩图插页第 71 页)

(孙书棋)

中国科学院大连化学物理研究所

(Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences) 1949 年成立于大连。初称大连大学科学研究所, 1950 年改称东北科学研究所大连分所, 1953 年改称中国科学院工业化学研究所, 1954 年改称中国科学院石油研究所。1958 年后, 部分研究室迁往兰州和太原, 分别成立了中国科学院兰州化学物理研究所和中国科学院山西煤炭化学研究所。1962 年改为现名。该所主要研究领域为催化、激光和微观反应动力学、以色谱为重点的近代分析化学和工程化学等四个方面。共设 13 个研究室和一个仪器设备工厂。

1949 ~ 1985 年, 该所取得重大科研成果 286 项, 其中获国家发明奖的有 8 项, 受到国家科学技术委员会, 中国科学院, 中央各部、省以上的各种奖励的有 106 项。其中重大的科研成果有: 泡沸石型分子筛的制造方法获 1964 年国家发明奖; 加氢异构裂化催化剂、SP-01 毛细管色谱仪分别获 1966 年国家发明奖; 合成氨原料气净化新流程所用催化剂和丙烯液相本体聚合新工艺等 7 项研究, 均获 1978 年全国科学大会奖; 空间飞行器姿态控制催化剂获 1980 年国家发明二等奖; 中空纤维氮-氢膜分离器, 获中国科学院科技进步特别奖。

近年来, 该所广泛开展了国际学术交流与合作, 有 4 名科学家还受聘为国际学术团体的成员或国际学术刊物的编委。该所内建有催化基础研究国家重点实验室。该所并培养研究生, 为国家批准的博士和硕士学位授予单位; 还编辑出版《催化学报》、《色谱》、《化学物理通讯》等学术刊物。(参见彩图插页第 71 页)

(陈庆道)

中国科学院化学研究所

(Institute of Chemistry, Academia Sinica) 1956 年成立于北京。是一个综合性化学研究所，其方针任务为进行基础研究和应用研究，为化学科学发展和国家经济建设需要服务。建所初期设无机化学、分析化学、物理化学、有机化学、高分子化学和物理等 5 个研究室。目前主要科研领域为高分子化学和物理、物理化学；分析化学、有机化学也有相应发展。

高分子化学和物理有 20 多个实验室，研究领域包括高分子化合物的结构、性质和合成：在结构和性质研究方面，包括高分子溶液性质、高分子材料加工过程的物理基础、高分子结构和性能表征、高分子聚集态结构、高聚物流体的流变性质、高分子材料的光氧老化等；在高分子合成方面，包括聚酰胺、聚丙烯、嵌段共聚物、有机硅高分子、医用高分子、酚醛树脂、高分子催化剂、特种用途胶粘剂、芳杂环高分子、腐植酸、共混高聚物和多相高聚物的结构和性能、高分子复合材料等。

物理化学有十几个实验室，研究领域包括热化学和热力学、纳秒时间分辨光谱、分子束光谱、电子显微镜、X 射线晶体结构分析、磁共振、电子能谱、振动光谱、量子化学、有机固体电导、有机图象记录材料等。

有机化学研究领域包括物理有机化学，烷基选择性取代反应，含氮、硅、硫、硼等的杂环化合物，氧化和羰基化的有机金属络合物催化剂，新型有机反应试剂等。

无机化学和分析化学无机化学研究原有较大规模，研究领域包括盐类资源开发利用、络合物化学、核燃料生产和处理工艺、硼同位素分离、稀土元素分离及其化合物制备等。一部分无机化学研究人员于 1962 年分出，成立了盐湖研究所；另一部分于 1975 年分出，成立了环境化学研究所。分析化学有十几个实验室，研究领域包括元素和有机化合物的微量和痕量分析方法、色谱法的基础研究、色谱固定相、有机化合物质谱分析、电子能谱法、光谱法、核磁共振谱法等。

20 多年来，化学所曾孕育和分出了三个专业研究所（盐湖研究所、感光化学研究所和环境化学研究所）和两个专业室组（有机氟化学和含氟高分子；有机合成化学）。截至 1985 年为止，共取得了 300 余项研究成果，其中高聚物分子量测定研究工作曾于 1956 年获得中国科学院科学奖金三等奖；分子结构与性能间的定量关系（“诱导效应指数”和“同系线性规律”）研究工作曾于 1982 年获得国家自然科学基金二等奖，并在国际上得到较高评价；共有 24 项获得了全国科学大会奖，7 项获得了国家重大发明奖；146 项重要成果已推广生产和应用。还研制成各种科学仪器 117 台（套、类），不少已推广应用，其中的转动弹量热计的热值测定精度已达到国际最佳值（ $\pm 0.01\%$ ）。截至 1985 年为止，该所研究人员在国内外著名刊物上共发表了学术论文约 2 000 篇。该所并培养研究生，为国家批准的博士和硕士学位授予单位。（参见彩图插页第 70 页）

（严舫）

中国科学院上海有机化学研究所

(Shanghai Institute of Organic Chemistry , Academia Sinica)
1950年8月成立于上海。目前的主要研究方向是：以天然有机产物与金属和非金属有机化合物为主要研究对象，从研究有机合成化学和物理有机化学着手，发展有机化学的反应、方法和理论，并积极从事一批具有较大经济或社会效益的应用研究。共设17个研究室和一个开发公司。

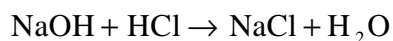
该所的主要研究内容可分为4大类：天然有机和生物有机化学：甾体激素、前列腺素、昆虫激素、核酸的合成及应用、类除虫菊酯、碳水化合物、单细胞蛋白、多肽、萜类化学和植物碱；元素有机化学：有机氟化学、有机钛化学和过渡金属有机催化、稀土和有机铍化学、有机磷化学、萃取化学、萃取剂结构与性能、有机硼化学及燃速催化剂；物理有机化学和谱学：物理有机化学、计算机化学、激光化学、各种谱学和新的有机结构分析方法；高分子和有关材料：含氟高分子和功能材料、液晶化学及其材料。

到1985年为止，共取得300余项科技成果，其中获国家自然科学基金的有5项，获国家创造发明奖的有15项，获部、委、院和省市级各种嘉奖的科技成果有83项。其中的重大的科技成果有：结晶牛胰岛素全合成(与其他单位合作)，获1982年国家自然科学一等奖；酵母丙氨酸转移核糖核酸全合成(与其他单位合作)，获1982年中国科学院重大科技成果一等奖；从天花粉中提取结晶天花粉蛋白，获1983年国家发明二等奖；可的松的七步合成法，获1966年国家发明奖；甾体激素的合成与甾体反应的研究获1982年国家自然科学二等奖；有机氟化学和自由基化学的研究，获1982年国家自然科学三等奖，氟塑料-46的新聚合方法与新品种，获1983年国家发明二等奖；石油发酵深度脱蜡，生产饲料蛋白和核酸的高产核酵母，获1983年中国科学院重大科技成果一等奖；萃取剂的结构与性能研究，获1983年国家自然科学二等奖；高活性的脾叶立德在有机合成中的应用，获1982年国家自然科学三等奖等。该所还培养研究生，为国家批准的可授予硕士和博士学位的单位；还受中国化学会的委托，编辑出版《化学学报》和《有机化学》刊物。(参见彩图插页第70页)

(唐云艳)

中和

(neutralization) 酸和碱的相互作用。一般认为酸与碱反应，生成盐和水，例如：

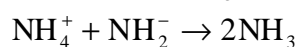


中和的实质是：



阿伦尼乌斯电离理论认为：弱酸（碱）在水溶液中只有部分电离，它与强碱（酸）的中和热低于 57.32 千焦/摩尔。

严格说来，“中和生成盐和水”的说法不妥，因为上例中的 Na^+ 和 Cl^- 并未参加反应。又如按照路易斯酸碱理论（见酸碱理论），在液氨溶液中 NH_4^+ （酸）与 NH_2^- （碱）作用生成的是 NH_3 而不是 H_2O ：



所以“生成水”，只是在一定条件下中和反应的一种结果，而不是唯一的结果。然而，生成溶剂是大多数中和反应的共同特点，如：

溶 剂	酸	碱	典 型 酸	典 型 碱
H_2O	H_3O^+	OH^-	HCl	NaOH
NH_3	NH_4^+	NH_2^-	NH_4Cl	NaNH_2
SO_2	SO_3^{2+}	SO_3^{2-}	SOCl_2	Cs_2SO_3
COCl_2	COCl^+	Cl^-	$(\text{COCl})\text{AlCl}_4$	CaCl_2

(严宣申)

中和热

(heat of neutralization) 溶液中酸和碱中和时的热效应。强酸与强碱在水溶液中的中和作用实际上是氢离子和氢氧根离子的结合。中和热可用热滴定直接测量。

在水溶液中, 1 摩尔一元强酸与 1 摩尔一元强碱中和时, 若浓度在 0.12 ~ 0.25 摩尔之间, 大约放出 13.8 千卡的热量。一元强酸与一元弱碱中和或一元强碱与一元弱酸中和时, 其热效应常高于或低于上述数值。如 1 摩尔氢氟酸与 1 摩尔氢氧化钠的中和热为 16.3 千卡; 而 1 摩尔盐酸与 1 摩尔氢氧化铵的中和热为 12.3 千卡。这是因为弱碱或弱酸在水中电离时都要伴随一定热效应的缘故。二元酸与一元强碱的中和反应可看作两步进行, 如 1 摩尔硫酸与 2 摩尔氢氧化钠的中和作用, 加入 1 摩尔氢氧化钠时的中和热为 14.6 千卡, 加入另外 1 摩尔氢氧化钠时的中和热为 16.6 千卡。

(戴明)

中心原子

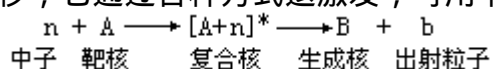
(central atom) 见配位化学。

中子活化分析

(neutron activation analysis) 通过鉴别和测量试样因中子辐照感生的放射性核素的特征辐射, 来进行元素和核素分析的活化分析方法。英文缩写为 NAA。

简史 1936 年匈牙利化学家 G.C.de 赫维西和 H. 莱维用镭-铍中子源(中子产额约 3×10^6 中子/秒) 辐照氧化钷试样, 通过 $^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165}\text{Dy}$ 反应(活化反应截面为 2700 靶(恩), 生成核 ^{165}Dy 的半衰期为 2.35 小时) 测定了其中的長, 定量分析结果为 10^{-3} 克/克, 完成了历史上首次中子活化分析。

原理 中子是电中性的, 所以当用中子辐照试样时, 中子与靶核之间不存在库仑斥力, 一般通过核力与核发生相互作用。核力是一种短程力, 作用距离为 10^{-13} 厘米, 表现为极强的吸引力。中子接近靶核至 10^{-13} 厘米时, 由于核力作用, 被靶核俘获, 形成复合核。复合核一般处于激发态(用 * 表示), 寿命为 $10^{-12} \sim 10^{-16}$ 秒, 它通过各种方式退激发, 可用下式表示:



中子与靶核碰撞时, 有三种作用方式: 弹性散射, 靶核与中子的动能之和在散射作用前后不变, 这种作用方式无法应用于活化分析; 非弹性散射, 若靶核与中子的动能之和在作用前后不等, 则该能量差导致复合核的激发, 引起非弹性散射, 此时生成核为靶核的同质异能素, 一些同质异能素的特征辐射可通过探测器测定, 这种作用方式可用于活化分析; 核反应, 若靶核俘获中子形成复合核后放出光子, 则被称为中子俘获反应, 即 (n, γ) 反应, 这就是中子活化分析利用的主要反应, 此外 $(n, 2n)$ 、 (n, p) 、 (n, α) 和 (n, f) 等反应也可用于中子活化分析。

中子辐照试样所产生的放射性活度取决于下列因素: 试样中该元素含量的多少, 严格地讲, 是产生核反应元素的某一同位素含量的多少; 辐照中子的注量; 待测元素或其某一同位素对中子的活化截面; 辐照时间等。(见活化分析)

分类 根据辐照中子的能量, 可分为三类(表 1)。

分析灵敏度 中子活化分析的元素分析范围宽, 灵敏度高(表 2)。

应用 中子活化分析是一种具有广泛应用价值的方法。50 年代, 它在解决当时核工业和半导体工业超纯材料的分析问题中, 发挥了重要作用; 70 年代以来, 更大规模地用于生物学、医学、环境科学、材料科学、地球化学、宇宙化学和考古学等领域。

发展趋势 从单纯的元素分析扩展到化学状态的测定: 随着中子活化分析应用领域的扩大, 不仅需要测定

表 1 中子活化分析分类

分 类	中 子 名 称	中子能量 (eV)	核反应	示 例	中 子 源
热中子活化分析	热中子	~ 0.025	(n, γ)	$^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165}\text{Dy}$	反应堆、加速器、同位素中子源
超热中子活化分析	超热中子(共振中子)	0.4(1 ~ 1000)	(n, γ)	$^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$	反应堆(包壳或硼辐照)
快中子活化分析	快中子(高能中子)	$(0.5 \sim 10) \times 10^6$ 14×10^6	(n,p)	$^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	反应堆、加速器、同位素中子源
(包括 14MeV 中子活化分析)			(n, γ)	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	
			(n,2n)	$^{64}\text{Zn}(n, 2n)^{63}\text{Zn}$	
			(n,n γ)	$^{71}\text{Ga}(n, n\gamma)^{71}\text{Ga}$	

表2 一些痕量元素中子活化分析法的灵敏度

元素	灵敏度 (10 ⁻⁹ g)	元素	灵敏度 (10 ⁻⁹ g)	元素	灵敏度 (10 ⁻⁹ g)	元素	灵敏度 (10 ⁻⁹ g)
钠	0.1 ~ 1	砷	0.1 ~ 1	碲	10 ~ 100	镱	0.1 ~ 1
镁	10 ~ 100	硒	10 ~ 100	碘	0.1 ~ 1	镱	0.1 ~ 1
铝	0.1 ~ 1	溴	0.1 ~ 1	铯	1 ~ 10	铪	0.01 ~ 0.1
钾	10 ₃ ~ 10 ₄	铷	10 ~ 100	钡	0.1 ~ 1	铽	1 ~ 10
钙	10 ~ 100	锶	1 ~ 10	镧	0.01 ~ 0.1	钨	0.1 ~ 1
钪	1 ~ 10	锆	10 ~ 100	铈	1 ~ 10	铼	0.01 ~ 0.1
钛	10 ~ 100	铌	1 ~ 10	镨	0.1 ~ 1	铈	1 ~ 10
钒	0.01 ~ 0.1	钼	1 ~ 10	钕	1 ~ 10	铀	0.01 ~ 1.0
铬	10 ~ 100	钽	1 ~ 10	钷	0.01 ~ 0.1	铂	1 ~ 10
锰	0.001 ~ 0.01	铊	0.01 ~ 0.1	铈	10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻³	金	0.001 ~ 0.01
钴	0.1 ~ 1	铋	0.1 ~ 1	钷	1 ~ 10	汞	0.1 ~ 1
镍	10 ~ 100	银	0.1 ~ 1	铽	1 ~ 10	铊	10 ~ 100
铜	0.1 ~ 1	镉	1 ~ 10	镱	10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻³	铅	100 ~ 1000
锌	10 ~ 100	铟	0.001 ~ 0.01	铈	0.01 ~ 0.1	铋	10 ~ 100
镓	0.1 ~ 10	锡	10 ~ 100	铈	0.1 ~ 1	铊	1 ~ 10
锗	1 ~ 10	锑	0.1 ~ 1	铈	1 ~ 10	铈	0.1 ~ 1

样品中元素的含量，而且还要求深入研究元素的分布和状态。例如，在环境科学研究中分析水中痕量元素时，增加超过滤法前处理，将水样分解成低分子量组分、胶体、假胶体和颗粒物，再用中子活化法分别测定处于不同状态的元素含量。瞬发分析的应用：常规中子活化分析无法利用核反应截面高而生成稳定核素的核反应，例如 $^{113}\text{Cd}(n, \gamma)^{114}\text{Cd}$ (反应截面为 2×10^4 靶)；而瞬发 β 射线中子活化分析却能够克服这一困难。应用瞬发法可以测定河流沉积物中的硅、硫、铜、镉和汞等元素，这些都是常规中子活化分析很难测定的元素。计算机的广泛应用：70年代以来，中子活化分析的样品日趋复杂，例如，环境科学中的大气颗粒物，生命科学中的生物组织，地球化学中的陨石，考古学中的陶、瓷器等，都要求同时提供数百个样品中的几十种元素的含量。计算机与自动活化分析装置配合使用，可以控制照射时间、冷却时间、计数时间，控制样品的运输、分析操作以及数据处理等。

参考书目

D.德索埃脱等著，伍任译：《中子活化分析》，原子能出版社，北京，1978。(D.De Soete, et al., Neutron Activation Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1972.)

(张志尧)

中子衍射

(neutron diffraction) 晶体样品在中子束照射下所产生的衍射效应。用于测定晶体结构中氢原子的位置和辨认原子序数相近的原子。由于晶体产生衍射要求所用射线的波长与晶体内原子的排列间隔具有相同的数量级，中子衍射需用能量约为 0.025 电子伏、波长接近 1 埃的热中子源，而高通量的热中子只有反应堆能够产生，所以中子衍射研究是随着核反应堆的建立 (1945) 而发展起来的。

从衍射原理和实验方法看，中子衍射与 X 射线衍射很相似，但也存在若干显著的不同。首先，前者没有特征谱线，而后者一般需用特征谱线。从反应堆出来的中子束经单色器单色化后强度显著变弱，所以作衍射实验用的晶体需要大些，一般要求达 $5 \times 5 \times 5$ 毫米³。其次，原子对中子的散射与对 X 射线的散射也显著不同，原子对中子的散射主要依靠原子核，其原子散射因子 f_N 由原子核决定，与原子序数没有确定的关系；而且对于同一种元素的各种同位素，由于核大小和结构的不同， f_N 的数值也不同，甚至符号也可能不同。因此，中子衍射用于测定晶体结构中氢原子的位置，具有独特的优越性。在 X 射线衍射中，氢原子的贡献很小，所以用 X 射线衍射难以准确地定出 H 原子的位置；而在中子衍射中氢原子的贡献大小与其他原子相近，因而其位置可以较准确地测定。与此相似，有些由原子序数相近的原子所组成的合金和化合物，如铁钴合金、铜锌合金等，X 射线衍射难以辨认出其中的原子，中子衍射却没有这一困难。

参考书目

G.E. Bacon, Neutron Diffraction, 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.

(黄金陵)

中子源

(neutron source) 狭义的中子源一般指以发射中子为特征的放射性同位素中子源, 简称同位素中子源。广义的中子源则指现在常用的反应堆中子源、加速器中子源(包括中子发生器)和放射性同位素中子源三大类。与反应堆和加速器中子源相比, 同位素中子源有体积小、可移动、制造简单、价格低廉、使用方便等优点, 但中子强度低, 一般不大于 10^{10} 中子/秒。(见放射源)

分类和制备 按照中子产生的过程, 放射性同位素中子源可分为三类。

(α, n) 中子源 利用放射性核素发射的 α 粒子轰击某些轻元素材料靶核, 通过(α, n) 反应而获得中子。用于制备中子源的放射性核素有: 钋 210、镭 226、钷 238、钷 239、镅 241、镅 242、镅 244 等。最常用的靶材料是铍, 铍 9 的(α, n) 反应的中子产额最高。同一能量的 α 粒子与不同的靶材料作用, 中子能量和产额都不一样(见表)。(α, n) 中子源的中子能谱是连续的, 但不平滑。利用改变靶材料组成和比例, 可制备出某些预期能谱的中子源。

中子源的中子能量和产额

中子源	中子能量 (MeV)		中子产额 ($10^6 \text{s}^{-1} \cdot \text{Ci}^{-1}$)
	最大值	平均值	
钋 210-锂	1.3 ~ 2.6	0.48	0.04
钋 210-铍	10.87	4.2	2.5
钋 210-硼	6.4	3.0	0.5 ~ 0.81
钋 210-氧 18	4.3	2.3	1.1
钋 210-氟	2.8	1.4	0.15 ~ 0.444

(α, n) 中子源通常是将 发射体与靶材料充分混合, 压紧、密封在金属源壳中制成的。也可制成化合物、合金或烧结成陶瓷体, 再密封在金属壳中。

(α, n) 中子源的产额除与靶材料的核性质有关外, 还与靶材料的量有关。对于铍靶中子源, 铍与 发射体的原子比须大于 50 : 1, 以保证 α 粒子有足够的机会和周围的铍原子相互作用产生中子。(α, n) 中子源是同位素中子源中应用得最广的一类。

(γ, n) 中子源 也称光中子源, 是利用放射性核素发射的高能 γ 射线轰击某些轻材料靶核, 通过(γ, n) 反应而产生中子。多数靶核的(γ, n) 反应阈值在 5 兆电子伏左右。只有铍和氘的反应阈值较低, 分别为 1.67 和 2.23 兆电子伏。能够释放这样高能量 γ 射线的核素不多, 而半衰期较长、适于制备中子源的核素则更少。常用的有钠 24、铯 88、铯 124、镭 140 和镭 226 的子体物。

(γ, n) 中子源的制备比较简单, 通常把 放射源放置铍套中或浸在重水中即能发射中子。如果把铯和铍粉混合压块、做好包壳, 送入反应堆辐照, 产生的铯 124 以其强 γ 射线与铍发生(γ, n) 反应放出中子, 即成中子源。不过光中子源的中子产额随靶材料的厚度不同而差异很大。要制得适用的高中子产额的铯 124-铍中子源, 须在铯 124 源外包以厚铍靶。包了厚铍靶的

铯 124-铍中子源中子产额可达 5.2×10^6 中子/(秒·居)。1 克铯在 1×10^{14} 厘米⁻²·秒⁻¹ 热中子注量率下照射 90 天, 可得到 16 居里铯 124, 所以铯 124-铍中子源容易做得很强, 强度可达 10^{10} 中子/秒。虽然它有铯 124 半衰期短 (60.3 天)、源强度随时间变化较快的缺点, 但仍是光中子源中应用较广的一种。

自发裂变中子源 利用某些重核的自发裂变过程产生中子。理论上, 原子序数大于 90 的元素的核均不稳定, 除发生放射性衰变外, 还可能自发裂变。目前常用的自发裂变中子源是镅 252。镅 252 衰变发射 α 粒子, 自发裂变发射中子。衰变的半衰期为 2.73 年, 自发裂变半衰期为 85.5 年, 总有效半衰期为 2.64 年。每克镅 252 每秒钟发射中子数为 2.32×10^{12} 个。

镅 252 自发裂变中子产额高, 可制成体积小、强度大的中子源。常用镅 252 的氧化物或其钽基金属陶瓷体作源芯。源的包壳为双层密封, 内壳常用钨-铍合金, 外壳用不锈钢。

所有中子源的强度都是以中子发射率表示的。但是 (α, n) 中子源有时以源中放射性核素的活度值来表示, 而镅 252 裂变中子源则常用镅 252 的重量来表示。

安全性要求 根据使用条件而定。石油测井用中子源要求耐高压、高温, 抗腐蚀; 对于反应堆启动用中子源, 除上述要求外, 还要求耐辐照。因此中子源包壳材料的选择、设计加工和焊接技术都非常重要。

应用 同位素中子源主要用于石油、天然气的勘探井、测水分和某些元素的活化分析, 以及治疗癌症等。中子测井是根据快中子易被油、天然气等含氢丰富的物质慢化, 探测慢化了的中子, 或者探测慢化了的中子与周围介质反应产生的 γ 辐射, 根据探测到的辐射来确定是否有油、气及它们的储量。中子源测土壤或材料中的水分, 也是利用快中子被含氢材料迅速慢化的原理。同位素中子源可用于核裂变装置的启动, 也可以对那些中子活化截面高的元素进行活化分析。小型中子源还可以放置在肿瘤部位作中子治疗。(参见彩图插页第 32 页)

(孙树正)

重离子核反应机理

(heavy-ion nuclear reaction mechanism) 重离子(见重离子核化学)的德布罗意波长()比轻离子短得多,一般远远小于核半径,因此可以将它视作准宏观粒子,用半经典方法来描述。

中低能重离子核反应 将靶核质心与入射重离子的入射线之间的垂直距离称为碰撞参量,其相应的相对运动的轨道角动量为, $L = \frac{\lambda}{2\pi}$ 。随着碰撞参量由大到小,即轨道角动量由大到小,入射重离子与靶核的作用由远及近,由浅入深。依此可将重离子核反应分为四种类型(见图)。

值相当大 入射粒子在核力的作用范围之外,重离子只与靶核发生远距相互作用,引起库仑激发和卢瑟福散射。

值约等于道半径 道半径为靶核半径和入射重离子半径之和。值和它大致相等时核力开始起作用,但两核仅仅发生擦边碰撞,作用时间极短,约为 10^{-22} 秒。在这种情况下,可能发生弹性散射或非弹性散射,或者在两核接触的瞬间,核的表面上发生少数核子的转移反应。反应时两核交换少许能量、质量和电荷。这一过程也称为准弹性散射,其性质则属于核间表面的直接反应。

值小于道半径 两个原子核相互直接相切的时间延长,撞入程度加深,两核之间有相当多的核子参与作用,发生了大量的能量、角动量、质量和电荷的转移,其作用时间约为 $10^{-21} \sim 10^{-20}$ 秒。此时的核具有很高的激发能和角动量,但两核并没有熔融成一个复合核,基本上仍保持了入射核和靶核各自的主要特征,或称两体特征。物理学家将这一过程称为深度非弹性碰撞或深度非弹性散射。这种过程是一种没有达到统计平衡的核过程,它具有一系列的由统计非平衡态向统计平衡态过渡的弛豫现象,包括质量、电荷、能量、角动量和中子过剩自由度等方面的弛豫特征。

值很小 重离子与靶核接近于迎面相撞,两核相互作用时间足够长,约为 $10^{-19} \sim 10^{-16}$ 秒。于是两核熔合在一起,使动能和动量在所有核子间进行交换和分配而达到统计平衡。这样形成一个高激发态、高角动量的复合核。接着,复合核通过蒸发轻粒子、退激或裂变方式进行衰变。这种反应过程称为熔合反应。

高能重离子核反应 如果入射的重离子能量很高,上述分类方法就不适用。每个高能核子的能量约大于 400 兆电子伏时,则核反应过程只能用相对论运动学来处理。高能重离子反应产物比较复杂,来自靶核和入射粒子本身的碎片的质量、电荷分布很广,在反应中还发射大量的介子、核子、轻核和 X 射线,同时也发生准弹性散射、深度非弹性散射及裂变等反应。量子力学效应可以忽略不计,常用经典和宏观的力学和流体力学的方法来处理这种过程。曾经相继提出过“刮掉-剥落(abrasion-ablation)”、“火球”等模型来描述高能重离子核反应过程,但迄今没有找到一个较成熟的理论模型。

参考书目

P.E.Hcdgson, Nuclear Heavy-ion Reactions, Clarendon Press, Oxford, 1978.

R.Bass , Nuclear Reactions with Heavy Ions , Springer-Verlag ,
Berlin , 1980.

(刘元方)

重离子核化学

(heavy-ion nuclear chemistry) 研究重离子引起的核反应及其产物的化学,是核化学的一个重要的组成部分。重离子指比 α 粒子 (${}^4\text{He}$) 重的离子,如碳 12、氮 22、钙 45、铁 56、氪 84 和铀 238 等。质子、氘核、氦 3 和氦 4 称为轻离子。

20 世纪 50 年代中期,只有少数加速器能加速一些较轻的重离子,如碳、氮、氧等,用来进行一些初步的重离子核反应机理研究和合成超铀元素。70 年代和 80 年代,美国、苏联、联邦德国、法国等相继花费了很大的投资,建造了各种大型的重离子加速器。其中著名的有美国劳伦斯-伯克利实验室的巨型重离子直线加速器 (superHILAC) 和法国冈城的国家大型重离子加速器 (GANIL) 等。1976 年联邦德国重离子研究协会又建成了一台原则上能加速周期表上从锂到铀的全部粒子的加速器,命名为全粒子直线加速器 (UNILAC)。有了这些强大的重离子加速器以后,重离子核物理和重离子核化学的研究发展显著。

由于重离子的质子数较大,引起核反应的库仑作用比重离子大得多;同时重离子给核反应带来的动量也较大,生成的复合核具有较高的激发能和角动量。重离子核反应引起了核的深刻变化,发生了新的核反应,并由此提出了新的反应机理,丰富了低、中能核物理和核化学的研究内容。

在库仑激发研究中,重离子核反应提供了巨大的库仑激发势,而且它的激发截面大,又能产生多次激发能级。重离子核反应还能形成高激发态和高角动量的核。这些对深入了解核结构和核力,发展核理论都起了很大的促进作用。

在重离子核反应机理的研究中,深部非弹性散射是一种崭新的核反应机理。从 1973 年以来,它引起了核科学家的极大重视,从理论和实验两个方面对这个新的核反应机理进行了大量的研究工作。

自 1962 年用重离子核反应发现了 ${}^{242}\text{Am}^m$ 这类形状同质异能素 (shape isomer) 的自发裂变现象以来,在 $92 < Z < 98$ 这个区域内共找到了近 40 个形状同质异能素,其中大部分核素是通过重离子核反应合成的。研究这种新的裂变核是裂变物理和裂变化学中的一个重要发展。

根据理论上的推算,存在约 6000 多种核素,目前科学家通过各种核反应途径已经发现的核素为 2000 多种,还有大量的核素有待于发现。虽然可以估计到绝大多数新核素的半衰期极短,且生成反应的截面又极小,合成和鉴定都很困难,但通过重离子核反应,每年都能发现一些新的核素。

在超铀元素的合成,尤其是后超铀元素及锕后元素 ($Z > 103$) 的合成中,重离子核反应始终起着主要的作用。1981 年重离子研究协会的科学家,通过重离子核反应成功地合成了新元素 107、108、109,这些新发现是重离子核化学的出色成果。

参考书目

戴光曦等编:《重离子物理》,原子能出版社,北京,1982。P.E.Hodgson, Nuclear Heavy-ion Reactions, Clarendon Press, Oxford, 1978.

(刘元方)

重力沉降

(sedimentation under gravity) 悬浮在介质中的分散体系质点要受到重力和浮力的作用，其所受的净力 F 为：

$$F = V(\rho - \rho_0)g$$

式中 V 为单个质点的体积； ρ 和 ρ_0 分别为质点与介质的密度； g 为重力加速度。若 $\rho > \rho_0$ ，则质点下沉；反之则上浮。因此，只要质点与介质的密度不等，质点在重力场作用下就要朝一个方向浓集，或沉于容器的底部或浮于介质的上层。但另一方面，由于质点的浓集，体系出现浓差，因而产生扩散作用。扩散与沉降是两个相对抗的过程。沉降使质点沿着沉降方向浓集；扩散则相反，使质点在介质中均匀分布。质点小时，扩散起主要作用，因而分散体系在动力学上是稳定的。质点大时，沉降起主要作用，质点在重力场中沉降，体系不稳定，粗分散体系即属于这种情况。在中间状态，沉降与扩散成平衡，质点在介质中浓度随着高度不同有一平衡分布。

(李外郎)

重量分析

(gravimetric analysis) 又称重量法。化学分析中的一种定量测定方法,指将物质各组分分离后测定其重量的分析方法。它与容量分析合称为经典化学分析方法。例如,欲测定一种水溶液试样中的某离子含量,可在适当条件下将其中欲测的离子转变为溶解度极小的物质而定量析出,再经过滤、洗涤、干燥和灼烧成为有一定组成的物质,冷至室温后称重,即可定量地测定该离子的含量。具体的例子为:用过量硝酸银溶液沉淀微酸性溶液中的氯离子,再用恒重的过滤坩埚过滤,在 110 °C 下烘干,称重,从沉淀的重量可计算出氯离子的量。

重量法与近代化学同时兴起于 18 世纪,在建立质量守恒定律和定比定律的过程中,重量法有一份功劳。瑞典化学家 T.O. 贝格曼首先提出金属可用适当的化合物(如上例中的氯化银)作称量形式,不必非要以金属形式(如火试金法中的金和银)测定。M.H. 克拉普罗特不但改善了前人的重量分析方法,而且又添加了非金属的测定方法,他亲自分析了近 200 种矿物和工业品,如玻璃、非铁合金等。在当时及随后一段时间内,重量法一直在分析化学中占有重要位置。J.J. 贝采利乌斯曾设计过多种新的分析方法,如引入氢氟酸作为分解硅酸盐岩石的新试剂;用灰分低的滤纸作过滤用。他还进一步用重量法测定原子量和开创有机元素分析,所以最早的有机分析也采用重量法。19 世纪后半叶德国 C.R. 弗雷泽纽斯大大开拓了重量法的领域。18 世纪以后,重量分析在方法、试剂、仪器等方面不断地改进。试样用量渐趋减少,常量试样的分析至少为 0.1 克,无机微量分析约为 10 毫克,有机微量分析为 2 毫克。分析天平的感度为 0.1 毫克,而微量化学天平的感度可达 1 微克。由于有机试剂具有选择性和灵敏度高的优点,19 世纪末,无机重量法中引入了有机试剂,如 1885 年用 1-亚硝酸基-2-萘酚在镍存在下测定钴;1902 年在中性溶液中用 1,1'-联苯胺沉淀硫酸根。

20 世纪上半叶,发现在浓溶液中进行沉淀,反而使沉淀玷污减少的现象。H.H. 威拉德提出均相沉淀的概念,并有专著出版。用在水中溶解度低的试剂(如二苯基羟乙酸)作沉淀剂时,比其水溶性的铵盐溶液更优异,这是由于它能延长沉淀作用的时间,与均相沉淀类似。在加热方法上,直到 19 世纪下半叶,分析工作者仍在用木炭炉灶、酒精灯、鲸油灯这几种很不方便的工具。1855 年 R.W. 本生发明的煤气灯实为一大改进,19 世纪末开始用电热板和电炉加热。

称量形式为重量法的一大课题,最初都是灼烧为氧化物,后来改为干燥后中温加热至一定组成,如草酸钙在 500 °C 加热则定量地转变为碳酸钙,加热至 800 °C 以上才分解为氧化钙。因此,以碳酸钙作为称量形式既经济和节省时间,换算因数又大,并可避免氧化钙潮解。同样,草酸镧在 600 °C 时可定量地转变为碱式碳酸镧。C. 杜瓦尔曾用热天平测定了几百种沉淀的热重曲线。

20 世纪下半叶,仪器分析发展以后,重量法的使用相对减少,但是不可能全部由仪器分析代替,重量法的准确度和精密度是公认的,曾用于多种元素原子量的测定;又比较经济;只是分析时间较长。目前,联邦德国工厂的分析项目仍有采用重量法的,所以分析工作者应该了解每种方法的优缺点,作出合理的选择。

(梁树权)

重氢

(heavy hydrogen) 见氕。

重水

(heavy water) 氘与氧组成的水。是氘的最重要的化合物，化学式为 D_2O 。1931 年底，H.C. 尤里等发现氘后，又发现电解槽废液中氘的浓度增加，提出用电解水法浓缩重水的设想。1933 年 G.N. 路易斯和 R.T. 麦克唐南将 10 升电解槽废液经反复电解后，得到 0.5 微升重水，浓度约为 65.7%，再电解而得到近乎纯的重水。用这最初的微滴重水，测定了重水的某些物理常数。1935 年挪威利用廉价的水电能建立了世界第一座重水工厂，生产重水供研究用。40 年代以来，由于核裂变的发现，重水成为反应堆的重要材料，开始以工业规模大量生产。

性质 重水的分子量为 20.0275，比普通水的分子量 18.0153 高出约 11%，由于其质量差别不像氘与氢之间那么大，在物理、化学性质上的差别也小些。而且因为水是一个多原子的极性分子，分子之间除了范德瓦耳斯力外，还有很强的氢键力存在；重水分子比轻水分子有较强的氢键力和范德瓦耳斯力，前者的作用比后者更为显著，因此，重水有较高的熔点和沸点，较小的蒸气压，较大的熔解热、蒸发热和升华热。其性质之间的差异不像氘、氢之间那样规律。重水和普通水的性质比较见表 1。

表 1 重水和普通水性质比较

性 质	普通水	重 水
密度 (25) (g/cm^3)	0.99701	1.1044
密度最大时的温度 ()	3.984	11.185
熔点 ()	0.00	3.81
沸点 ()	100.00	101.42
临界温度 ()	371.2	371.5
蒸气压 (25) (mmHg)	23.75	20.63
熔解热 (熔点) (kJ/mol)	6.012	6.343
蒸发热 (沸点) (kJ/mol)	40.691	41.562
升华热 (kJ/mol)	50.953	52.879

重水之得名就是由于它的密度比普通水要大不少，常用的重水含量测定法就是基于重水样品的密度或比重。重水和普通水在 0 到临界温度之间的密度已被精确测定，它们在 40 时具有最大的密度差值，在 370 时密度相等。轻、重水之间蒸气压的差别是水精馏法富集重水的理论基础。在通常温度下，重水的蒸气压较普通水小；随着温度的上升，普通水与重水的蒸气压差值逐渐增大，直至 170 达到最大值 (83 毫米汞柱)，然后又减小，到 225 时重水和普通水的蒸气压相等；而在 225 以上时，重水的蒸气压反而比普通水为大。

粘度是重水与普通水的物理常数中相差最大的一个。25 时，重水的粘度要比普通水大 2.3%。重水的表面张力略低于普通水，在 25 时二者的比值为 0.99946。重水的折射率比普通水稍小，20 时对波长 5893 埃的光的折射率差值为 0.00470，利用折射率差异的干涉仪法也是重水的分析方法之一。重水的介电常数低于普通水，25 的比值为 0.9963。盐类在重水中的溶解度比在普通水中低些，25 时，1 克普通水能溶解 0.3592 克氯化钠，但 1

克重水只能溶解 0.3056 克。碘在四氯化碳与普通水之间的分配系数是 85 :1 , 而在四氯化碳与重水间的分配系数是 103 : 1。

许多电解质在重水中的电导率要比在普通水中小得多, 这是因为电解质在溶液中的电导率及它们的离子活动性与介质的粘度成反比。液体重水的离解度比普通水约小 4/5, 重水是比较普通水更弱的电解质, 因此酸(或碱)在重水中的强度比在普通水中要小一些。

重水与含氢化合物中—OH 或—NH 基团上的 H 立刻发生交换, 与—CH 键上的 H 一般不发生交换。重水和空气中的普通水蒸气(潮气)发生交换, 当重水暴露于潮湿空气中时, 浓度会逐渐降低, 因此操作重水时应注意尽量不和空气接触。

所有重氢化合物的零点能比相应的轻氢化合物小, 即有较高的活化能, 因此反应速率就较小。例如, 20 °C 时分别以重水或普通水作为溶剂, 则 $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ 反应的速率常数比值 (k_D/k_H) 为 0.60。

重水对生物有不利的影响。重水对一般动物的致死浓度约为 60%, 单细胞生物对重水的适应能力较强。

生产 核电站除了要用铀作核燃料外, 还需要上百吨的重水作慢化剂和冷却剂; 氘是核聚变反应的核燃料, 重水重要的氘源; 此外, 由于在 80% 以上的有机物中, 氢是重要成分之一, 氘作为氢原子的同位素示踪原子, 已广泛应用于各个领域的研究。因此, 重水的大规模生产成为核工业的重要部分。

1935 ~ 1943 年, 世界上只有挪威一家重水工厂, 用电解法年产 1.5 ~ 2 吨重水。1943 年美国建立一个 H_2/H_2O 交换工厂和三个水精馏工厂生产重水, 年产量约 21 吨。50 年代初, 美国开发了 H_2S/H_2O 双温交换(GS 过程)法生产重水, 并建成两个大厂, 年产量增至 300 吨。与此同时, 苏联和西欧开发了液氢精馏法、 H_2/NH_3 交换法等, 并建成工厂。60 年代世界重水年产量约 510 吨, 70 年代世界重水年生产总能力达 1850 吨。中国自 50 年代起, 开发重水生产, 80 年代开始出口重水。

氘的天然丰度为 0.015%, 反应堆所需的重水纯度要求在 99.75% 以上。重水生产的特点是分离级数多、平衡时间长、处理物料量大、能耗大。由天然浓度浓缩到约 1% 的方法选择十分重要, 重水生产的成本主要取决于初浓段的成本。重水生产的主要方法有下列三种。

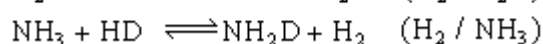
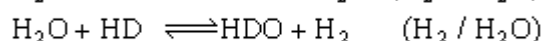
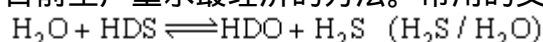
精馏法 利用氘化合物的蒸气压特点而浓缩。主要原料为氢、氨、水等。蒸馏时的分离系数 α_0 见表 2。液氢精馏的分离系数大, 但低温技术和设备限制了生产规模; 目前最大的液氢精馏重水厂年产 14 吨重水。水精馏操作简单可靠、原料充足, 但因分离系数小而能耗过大; 1943 年美国建成三个厂, 开工两年后关闭。氨精馏分离系数略大于水, 潜热小, 但受氨源限制, 用作初浓方法不经济。

表 2 精馏法生产重水的分离系数

化合物	沸点 (°C)	分离系数 α_0
H_2 -HD	-252.9	1.73
NH_3 - NH_2D	-33.6	1.041
H_2O -HDO	100.0	1.026

电解法 电解水时，氘的电解分离系数可达 10 左右。一般用碱性电解液、低碳钢阴极，可使重水较快浓缩。此法在 40 年代以前是生产重水的唯一方法，现因能耗太大，已不单独使用。

化学交换法 目前生产重水最经济的方法。常用的交换反应有：



反应的分离系数见表 3。化学交换法的实际操作过程分为单温交换法和双温交换法。

表 3 双温交换法生产重水的分离系数

反应	低 温		高 温	
	t_0 ()	a_c	t_h ()	a_h
$\text{H}_2\text{S} \backslash \text{H}_2\text{O}$	30	2.33	130	1.82
$\text{H}_2 \backslash \text{H}_2\text{O}$	50	3.44	200	2.01
$\text{H}_2 \backslash \text{NH}_3$	-25	5.17	60	2.96

1943 年在加拿大建成第一座 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 交换法重水厂。用催化剂 (Pt-C 或 Ni-Cr₂O₃) 使氢与水蒸气进行同位素交换，用电解法使水转变为氢。年产重水 6 吨。 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 交换反应的分离系数大，但需要用催化剂。

H_2/NH_3 交换工厂一般附在大合成氨厂中，用溶在液氨中的 KNH_2 作催化剂，使氢气与液氨进行同位素交换。 KNH_2 遇水易爆炸是此法的极大缺点。

$\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 交换法是比较成功的生产方法。反应不需催化剂，采用双温过程，用 H_2S 循环，以水为进料，生产规模不受限制。50 年代初建立的工厂的重水年产量已达 540 吨。80 年代中期，加拿大已投产工厂的设计生产能力达每年 1600 吨。（参见彩图插页第 30 页）

新开发的有吸氢合金吸附分离、激光分离等方法（见同位素分离）。

应用重氢的热中子吸收截面仅为 5.3×10^{-4} 靶恩，比氢 (0.332 靶恩) 小得多，所以重水的主要用途是在反应堆中作慢化剂和冷却剂。重水分解产生的氘还是重要的热核燃料。在化学和生物学中，重水还用作示踪物，进行反应机理和有关方面的研究。

参考书目

G.M.Murphy, ed., Production of Heavy Water, Mc-Graw-Hill, New York, 1950. H.K.Rae, ed., Separation of Hydrogen Isotopes, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978. 郭正谊编著：《稳定同位素化学》（无机化学丛书，第 17 卷），科学出版社，北京，1984。

（郭正谊 金德秋）

周期律

(periodic law) 元素的性质随着元素的原子序数(即原子核外电子数或核电荷数)的增加呈周期性变化的规律。周期律的发现是化学系统化过程中的一个重要里程碑。

简史 1829年德国化学家J.W. 德贝赖纳研究了当时已知的54种元素的原子量和化学性质间的关系,发现几个“三元素组”。如锂、钠、钾,氯、溴、碘,……,同组元素性质相似,中间那个元素的性质介于前后两个元素之间,其原子量为前后两种元素原子量的平均值。19世纪中叶英国化学家J.H. 格拉德斯通、W. 奥德林和法国化学家J. -B. -A. 杜马等人对元素作过分类工作,因当时有许多元素尚未被发现。又没有公认的测定原子量的方法,只得到了局部的结论。1858年意大利化学家S. 坎尼扎罗提出测定原子量的方法,统一的原子量迅速被测定,为发现化学元素间内在联系的工作创造了有利的条件。1862年法国化学家A. -E. -B. 德尚库托瓦提出“螺旋图”,把已知元素按原子量由小到大循序排在绕着圆柱体的螺旋线上,某些性质相似的元素排在同一条母线上,如锂、钠、钾,氯、溴、碘,……等,这是化学历史上第一次提出的元素周期性。当时因巴黎科学院未及时发表,所以未起到应有的作用。1865年英国化学家J.A.R. 纽兰兹把已知元素按原子量由小到大循序排列成表时发现,从任一种元素算起,第8种元素的性质与第1种相似。他把这个规律称为“八音律”。表的前二列几乎与现代周期表第2、3周期相应,但因是按原子量大小机械排列,未能揭示元素间的内在联系。1869年俄国化学家 . 门捷列夫在仔细研究大量资料 and 前人工作的基础上提出周期律的基本论点:元素性质是原子量的周期函数。1869年德意志化学家J.L. 迈尔也提出一张元素周期表,明确指出元素性质是原子量的周期函数。他的工作偏重于元素的物理性质。

门捷列夫和迈尔的研究结果在同一年发表,表明周期律发现的条件已经成熟,所以发表后不久就得到化学界的公认。

周期系理论 门捷列夫认为:元素性质是原子量的周期函数,原子量决定元素的特征,同族元素的性质相似,但不是简单的重复,如氯和碘的性质既相似又有明显的区别;根据原子量来排列已知元素时,如果遇到性质和元素周期性不符,是原子量值错误所致。如已知铍的当量为4.5,当时误认为其化合价是3,则原子量为13.5,这样铍的位置在碳(原子量为12)和氮(原子量为14)之间,不能反映元素的周期性,他研究了铍的性质,认为应是2价,原子量为9.0,应把它排在锂和硼之间。对于当时尚未发现的某些元素,他不仅在周期表中给它们留有空位,并且预言了部分性质。门捷列夫把当时已知的63种元素排成周期表,初步实现了元素的系统化。

周期系理论建立以后又经历了重要的发展过程。门捷列夫预言的3种元素,镓于1875年、钪于1879年、锆于1886年依次发现,其性质几乎与预言的完全相同。1894~1899年,6种稀有气体先后发现,门捷列夫和许多科学家认为应在周期表上增添一个零族,进一步完善了周期系。这样,周期表就有7个周期9个族,除0和 族外,各族均分主副族。1962年合成稀有气体化合物后,有人主张把原先的0和 族改为A(主)和B(副)族。1913年英国物理学家H.G.J. 莫塞莱由X射线实验结果提出原子序数概念。此后对元素周期系的叙述改为:元素性质是原子序数的周期函数。1940年美国化学

家 E.M. 麦克米伦、G.T. 西博格合成了 93 号元素镎和 94 号元素钚。1944 ~ 1961 年间，西博格等又合成了 95 ~ 103 号超铀元素，后来又合成了 104 ~ 109 号元素。由已经合成的元素性质可知，随着原子序数的增大，其稳定性急剧降低。如镎 237 的半衰期为 2.14×10^6 年，钚 244 为 8.26×10^7 年，而 $^{261}104$ 为 70 秒， $^{261}107$ 仅为 2×10^{-3} 秒，因此曾有人认为人工只能合成 110 号以前的元素。60 年代末，以原子核壳层结构理论为基础发展起来的超重核稳定岛的假设认为，存在一些幻数稳定结构，目前人们正试图从自然界寻找和在实验室中合成超重核。

周期表有长表（参见彩图插页第 12、13 页）、短表两种。约在 1930 年前，短表被广泛应用，目前主要用长表。长表有 7 个周期、18 列和 9 个族（如把 0 族和 Ⅷ族看作 A 和 B 族，就只有 8 个族）。从第 4 周期开始分主（A）、副（B）族，以第 4 周期为例，19、20 号元素属 A、A 族，31 ~ 35 号元素属 A ~ A 族，36 号元素属 0 族，29、30 号元素属 B、B 族，21 ~ 25 号元素属 B ~ B 族，26 ~ 28 号元素属 Ⅷ族。按照另一分法，19 ~ 25 号元素属 A ~ A 族，26 ~ 28 号元素属 Ⅷ族，29 ~ 35 号元素属 B ~ B 族，36 号稀有气体元素氩属 0 族。第 1 周期中有 2 种元素，第 2、第 3 周期各有 8 种元素，第 4、第 5 周期各有 18 种元素，第 6 周期有 32 种元素，第 7 周期至今只有 23 种元素。第 4、5、6 周期中 21 ~ 28、39 ~ 46、57、72 ~ 78 号元素是过渡元素。57 ~ 71 号元素是镧系元素，89 ~ 103 号元素是锕系元素。周期表中各元素性质，如金属性、非金属性、氧化物和水化物的酸碱性……等性质的递变都很有规律，对于研究和应用化学知识有指导作用。

（严宣申）

《周易参同契》

简称《参同契》。是中国东汉后期魏伯阳等人在炼丹术方面的著作。历来认为，徐从事和淳于叔通也是这本书的作者。此书是世界炼丹史上最古的理论性著作，正文共有 6000 字左右，用《周易》中的卦和道家哲学作为炼丹的理论基础。此书在理论上、实践上给中国炼丹术以巨大影响，被称为“万古丹经王”；由于采用了韵文和许多隐语，所以又是“词韵皆古，典雅难通”的书。它在化学史和医学史上有重大意义。古今中外对此书均很重视。

《周易参同契》与阿拉伯和西欧炼金术著作多以手稿形式留存不同，历代有很多注本、刻本行世。除托名者外，现在传世的最早注本是五代后蜀炼丹家彭晓的《周易参同契分章通真义》。重要的注本多出于宋、元，如朱熹的《周易参同契考异》，俞琰的《周易参同契发挥》。明清注本数量更多，《道藏》和《四库全书》都收有若干种注本，现存注本总数约 30 种。现代研究中对它的基本内容的理解存在着分歧。中国炼丹术分为内丹术（呼吸内功等）和外丹术（实验室药物反应化学）。近年研究趋向于承认，《周易参同契》中内、外丹内容并存，其中除了总结性的理论外，以外丹为主，内丹为辅。历代内丹家从这里的外丹术借用名词术语和理论原则，例如把“铅汞龙虎”比喻为人体体液。

《周易参同契》中提到的炼丹药物有：铅、汞、丹砂、胆矾、云母、矾石、硃砂、磁石、铜、金等。

书中谈到不少化学知识。例如，载有“河上姹女，灵而最神，得火则飞，不见埃尘。”河上姹女指水银，说它易于蒸发，加热则成蒸气而飞散。书中还指出了黄金在高温下的化学稳定性，以及胡粉（即碱式碳酸铅）在高温下遇炭还原为铅。

书中叙述最详细的部分，也是书中的核心内容，就是先制备铅汞齐，再制成“还丹”。原文记载共分三变：第一变是将 15 两金属铅放在反应器四周，加入 6 两水银，再用炭火加热，便生成铅汞齐。魏伯阳认为“火”也参加反应，是反应物。所以他说，要用 6 两炭的炭火微微加热，铅与水银、炭火这三种“物质”相互含受，发生了变化，生成了汞齐（称为黄舆）。所述汞二铅五的铅汞齐，是符合近代文献固态铅汞齐成分。第二变在放置中进行，随着岁月的流逝，铅汞齐失去部分汞，崩解而成为细粉，但汞并未完全失去。第二变的产物按其外观称为“明窗尘”。第三变是进一步研磨和混合，并把这种药料送入加热试用过的鼎器中，用泥密封上下器缝，务必使其完整和坚固。然后加热，以熊熊火焰包围鼎器，昼夜值班不懈，开始是缓和加热，最后施以强热。注视有无异常。要特别谨慎，注意调节它的温度。经过适当的时间，反应物的颜色成为紫色，开炉一看，就是要得到的产物“还丹”。该产物为氧化汞和氧化铅的混合物。书中有一个三字一句的“鼎器歌”，是升华装置的记述，把大自然的模型类比缩小到丹房之中。

《周易参同契》给予后世炼丹术以巨大的影响。中国炼丹术又称“铅汞术”，即由此书主要谈铅汞反应而得名。内丹术借用外丹术的名词和理论，也由此而来。许多炼丹药物的隐名，如“明窗尘”、“黄舆”、“姹女”、“婴儿”、“青龙”、“白虎”也都由此而来，最初指铅汞及其化合物，后来又指别的物质，导致了一名多物和一物多名的现象。

参考书目

袁翰青著：《周易参同契——世界炼丹史上最古的著作》，《中国化学史论文集》，三联书店，北京，1956。

（孟乃昌）

逐步聚合

(stepwise polymerization) 见聚合反应。

助色基团

(auxochrome group) 具有将生色基团(见基)的吸收峰移向长波并增加其强度的作用的基团,其本身在紫外线区不产生吸收峰,它还能使色原体(即含有生色基团的有机化合物)变成染料或加深其颜色。助色基团一般是含有孤对 p 电子的羟基—OH、氨基—NH₂、二甲胺基—N(CH₃)₂ 等,例如,偶氮苯(结构式为 C₆H₅—N=N—C₆H₅) 中引入氨基即成苯胺黄染料(结构式为 C₆H₅—N=N—C₆H₄—NH₂) ;黄色的蒽醌 C₁₄H₈O₂ 引入羟基后即成红色的 1,2-二羟基蒽醌 C₁₄H₆O₄。

(李师鹤)

注量

(fluence) 通过单位面积的粒子数。严格的定义是在空间一给定点处射入以该点为中心的小球体的粒子数 dN 被球体的最大截面积 da 除所得的商，用 Φ 表示。它的国际单位制单位是 米^{-2} 。习用 厘米^{-2} 。以前这一物理量习称积分通量，但由于积分的含义不确切，国际上改用注量这一名称。反应堆物理和工程、辐射测量和辐射效应的研究，都要求对辐射场进行定量的描述，与辐射场有关的量都涉及粒子数或能量，注量和注量率是描述辐射场的重要物理量。

(王世瑄)

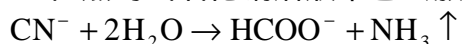
注量率

(flux) 单位时间内通过单位面积的粒子数。严格的定义是在单位时间内进入以空间一给定点为中心的小球体的粒子数除以该球体的最大截面积所得的商，用 ϕ 表示。它的国际单位制单位是米⁻²·秒⁻¹，习用厘米⁻²·秒⁻¹。此物理量曾称通量或通量密度。注量率是表征辐射场的物理量，如一个点状中子源每秒发射的中子数为 N ，向四周均匀发射，则离源 1 米处的中子注量率 $\phi=N/4\pi$ 米⁻²·秒⁻¹。注量率在反应堆物理和工程中常用，由此导出注量的概念，后者的原意是注量率的时间积分值。如果对研究的辐射场给出速度或能量 E 的注量率分布函数 ϕ_v 或 ϕ_E ，则注量率 $\phi = \int \phi_v dv = \int \phi_E dE$ 。如果对研究的辐射场给出粒子数密度 n 或速度为 v 的粒子数密度 n_v 和粒子的平均速度 \bar{v} ，则 $\phi_v = n_v \cdot v$ ， $\phi = n \cdot \bar{v}$ 。

(王世瑄)

专一性

(specificity) 也称专属性。在分析化学中, 当一个试剂只与一种离子或物质发生反应, 而不与其他离子或物质起相同反应时, 则该试剂可称专一性试剂, 该反应称专属性反应。在大多数情况下, 一种试剂往往可以与许多种离子或物质起作用。例如, 铬酸钾不仅能与 Pb^{2+} 作用, 而且还能与 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 作用, 并且都生成黄色沉淀。因此, 铬酸钾不能被认为是 Pb^{2+} 的专一性试剂。在实际工作中, 专一性试剂和专属性反应是十分稀少的。例如 NH_4^+ 与氢氧化钠作用, 可以生成具有特殊性质的氨 (有气味并能使红色石蕊试纸变蓝), 因此, 通常认为这是检出 NH_4^+ 的专属性反应。但是严格地说, 它也不是专属性反应, 因为 CN^- 在热的氢氧化钠溶液中也会放出氨:



如果在试液中加入少量二氯化汞, 与 CN^- 结合, 才能使反应 (1) 成为检验 NH_4^+ 的专属性反应。

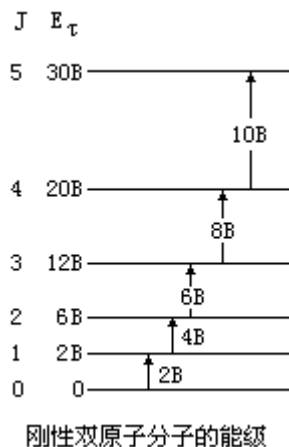
(沈含熙)

转动光谱

(rotational spectra) 一个分子的同一电子态和同一振动能级的两个不同的转动能级间跃迁所产生的光谱。体系的转动能量 E_r 是量子化的，对于一个刚性的双原子分子，在围绕通过其质心且与原子核连线成正交的一个轴线转动的情况下，其能量值为：

$$E_r(J) = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)Bhc$$

式中 $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ 是转动常数， h 是普朗克常数， c 是光速， I 是分子绕轴旋转的转动惯量， J 是与转动态对应的转动量子数，它可以取 $0, 1, 2, \dots$ 一系列整数。由此可以得到一系列分立的能级（见图）。当转子从较低的能级 (J) 跃迁到较高的能级 (J') 时，吸收光子，从而产生纯转动的吸收光谱。跃迁时的选择要求为：



$$J = \pm 1$$

吸收光谱的频率为：

$$\nu = \frac{E_r(J')}{hc} - \frac{E_r(J'')}{hc} = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1)$$

由于 $J' = J'' + 1$ ，上式可以仅用一个量子数 J 表示，即

$$\nu = 2B(J+1)$$

此式说明纯转动光谱是由一系列等间距的，频率为 $2B, 4B, 6B, \dots$ 的谱线所组成。两条相邻谱线的波数差等于常数 $2B$ 。非刚性双原子分子和多原子分子的纯转动光谱则要复杂得多。

(刘彩霞 宋增福)

庄长恭

(1894 ~ 1962) 中国有机化学家。1894 年 12 月 25 日生于福建泉州, 1962 年 2 月 15 日卒于上海。1921 年毕业于美国芝加哥大学, 1924 年获博士学位。回国后即任东北大学教授, 兼化学系主任和中国文化教育基金会研究讲座。“九·一八”东北沦陷后, 他再度出国, 在德国格丁根大学及慕尼黑大学研究有机化学, 回国后历任中央大学理学院院长和中央研究院化学研究所所长, 还当选为中央研究院学术评议会评议员。抗日战争初期, 在北平研究院药物研究所坚持研究工作, 后去昆明继续从事科研工作。1948 年任台湾大学校长, 年底辞去校长职务, 返回大陆。中华人民共和国建立后, 任中国科学院有机化学研究所所长。1955 年受聘为中国科学院数学物理学化学部学部委员, 并任该学部副主任及中国科学院化学研究所筹建委员会主任委员。

庄长恭毕生从事科学研究和高等教育工作, 他对有机合成, 特别是甾族化合物的合成, 以及天然有机化合物的结构研究作出卓越的贡献, 在国际有机化学界享有声誉。他从麦角甾烷的氧化产物中分离到失碳异胆酸, 并由已知结构的异胆酸酯降解为同一物质而证明麦角甾烷的结构, 并推测出麦角甾醇的结构。他对甾族化合物和多环化合物的合成, 推动了当时多环化合物研究的发展。他和合作者用多种路线试探了雌马甾酮的合成, 获得去甲脱氢雌马甾酮。他们从中药防己中提出一种新的生物碱, 命名为防己诺林, 并证明它是脱甲防己碱。他们首先在国内建立有机微量分析。他有一些重要的工作未发表过, 例如, 他最先将甾族化合物的边链完全氧化除去, 即从麦角甾烷氧化为雄甾烷酮, 得到其缩氨基脲。庄长恭还很关心中国的有机化学名词, 尝说这是有机化学事业中重要的一环, 也是化学在中国生长的先决问题。现在一些常用的名词, 如吡啶、吡咯等杂环化合物的名称都是由他倡议的。1932 年中国化学会成立后, 他积极参加, 多年来担任《中国化学会会志》和《化学学报》编辑委员会委员。

(黄耀曾)

状态分析

(state analysis) 对物质中元素所存在的状态、元素的价态和形态的分析。它包括从微观到宏观的研究范围。例如,环境化学研究要求对污染物的存在状态进行精确的分析。在正常 pH 值的天然水中,铝以聚合的氢氧化铝胶体形态存在,它对于鱼类是无毒的;但当湖泊被酸雨酸化时,铝就转化为可溶性的有毒形态 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 而造成鱼类大量死亡。又如铬()对人体来说是必需的,但铬()却有高毒性。含汞和铅的无机物对生物体的毒性较小,但是,它们在环境或生物体中可以逐步转化为金属烷基化合物而使毒性提高。对某些化学反应的活性研究,往往需要了解各种元素的存在形式,例如,各种金属离子在溶液中常以络合形态(包括水解聚合态)出现,它们的存在又取决于溶液的浓度和酸度,因此状态分析对于化学的各个领域都有重要意义。

状态分析要考虑复杂介质中各种化学反应和影响因素,因此比单纯的元素分析要复杂得多,一般来说,不是一种手段所能完成,而需要采用多种方法相互配合,包括化学分析方法和物理手段。前者包括应用示踪原子、溶剂萃取、离子交换、色谱法;后者有核磁共振谱、红外光谱、光电子能谱、电子光谱、离子探针质量显微分析仪、光声光谱(见光声光谱学)等。

(沈含熙)

准弹性光散射

(quasi-elastic light scattering) 散射光场以入射光的频率 ω_0 为中心而展宽的现象。在入射光交变电场的作用下, 介质分子中诱导产生的偶极振子的振动频率应与原场的相同。实际上, 质点不停地作布朗运动, 自多普勒效应可知, 对处于静止参考系中的观察者来说, 运动着的振子辐射的次波频率与其运动速度有关。质点运动速度远低于光速, 故这种频移的幅度很小。质点的运动有快有慢, 频移也有分布范围。总起来讲, 散射光场将以入射光的频率为中心而展宽, 故称为准弹性光散射。

通常, 展宽的散射光场的谱密度 $S(\omega)$ 呈洛伦兹型:

$$S(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \cdot \frac{\Gamma}{\pi}$$

式中 ω 是散射光频率, Γ 为频率展宽宽度, 简称线宽, 它和描述质点布朗运动强度的扩散系数 D 之间的关系为 $\Gamma = D|K|^2$, 式中 K 为散射矢量, 其大小为 $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ 。线宽与原场频率相比是非常小的, 只有当单色性和相干性很好的激光出现后, 利用光拍技术才能测量出线宽值 (约 $10^2 \sim 10^4$ 赫兹)。

也可以从时域来考察光散射。布朗运动使得散射体积中诸质点间的位相关系随时间不断地变化着, 因此在观测处的散射光场随时间不断地涨落。通常用时间相关函数来统计描述随机涨落过程。实验中用相关仪直接测得散射光强的时间相关函数 $R_1(\tau)$, 式中 τ 是延迟时间。对单分散的稀溶胶或大分子溶液, 归一化的 $R_1(\tau)$ 与 Γ 间有下述关系:

$$R_1(\tau) = 1 + \exp(-2\Gamma\tau)$$

以 $\ln[R_1(\tau) - 1]$ 对 τ 作图得一直线, 自斜率可确定扩散系数。同一物理量的谱密度与时间相关函数是傅里叶变换关系。

准弹性光散射是探测质点动态性质的重要手段, 故也称动态光散射, 其主要应用是能快速准确地测定溶液中大分子或胶体质点的平动扩散系数, 从而可得出质点大小 (流体力学半径)。它不仅具有不干扰、不破坏体系原有状态的优点, 对于多分散体系, 它还能提供关于质点大小分布的信息。

与经典光散射不同, 动态光散射可研究与质点运动相关联的散射光强涨落过程, 在一定条件下也可用于测定非球形质点的转动扩散系数, 研究分子的构象变化 (如螺旋体-线团转变)、胶团的球-棒转变、双分子反应的动力学、肌肉收缩、电泳淌度等, 所以它是一种很有用的研究方法。适用的质点粒度范围是几个纳米至 1 微米, 运动过程的时标是 1 微秒到 1 秒。

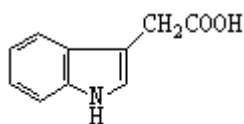
参考书目

B.J.Berne and R.Pecora, Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics, John Wiley & Sons, New York, 1976.

(周祖康)

茁长素

(auxins) 一类植物生长激素的统称。天然存在的茁长素类物质有吲哚-3-乙酸、吲哚-3-乙醛、吲哚-3-乙腈、抗坏血精等。其中最重要的是吲哚-3-乙酸，又称杂茁长素，1934年由F.克格尔首先从酵母的培养液中提纯；分子式 $C_{10}H_9NO_2$ ；为叶片状晶体；熔点 $168 \sim 170$ ；溶于乙醇、丙酮和乙醚，难溶于水和氯仿。吲哚-3-乙酸在植物体内生物合成的前体是色氨酸(见氨基酸)。



吲哚-3-乙酸

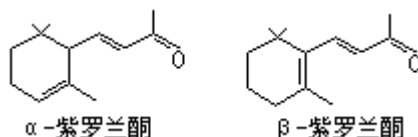
茁长素的基本作用在于调节植物的生长，不仅能促进生长，而且具有抑制生长和器官建成的作用。茁长素在植物细胞内不仅以游离状态存在，也有与生物高分子(见高分子化合物)等牢固结合的束缚型茁长素，也有与特殊物质形成结合物的茁长素，例如吲哚乙酰基天门冬酰胺、吲哚乙酸阿戊糖和吲哚乙酰葡萄糖等。这可能是茁长素在细胞内的一种贮藏方式，也是解除过剩茁长素毒害的解毒方式。合成的茁长素类物质有 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯甲酸等。

(谢毓元)

紫罗兰酮

(ionone) 一种萜，分子式 $C_{13}H_{20}O$ 。它存在于 *Boronia megastigma* 精油中，为 α -和 β -紫罗兰酮的混合物，紫罗兰酮为浅黄色粘稠液体。体具有甜花香；沸点 $146 \sim 147$ (28 毫米汞柱)，相对密度 0.9298 (21)。

体类似松木香，稀时类似紫罗兰香；沸点 140 (18 毫米汞柱)，相对密度 0.946 2。



和 体可利用其衍生物的溶解性质不同分离。-紫罗兰酮的缩氨基脲溶解度极小，可用于分离提纯 体。母液中的粗 -紫罗兰酮缩氨基脲可用稀硫酸使它转回成酮，再变成肟进行纯化。 -紫罗兰酮肟冷却到低温时析出结晶，而 -紫罗兰酮的肟则为油状物，借此得以分离。

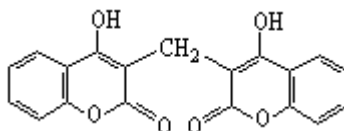
和 体也可利用其亚硫酸氢钠加成物的性质不同分开，即 体的加成物在水蒸气蒸馏时分解，故可蒸出 体，留下的是 体加成物，可用碱处理再生成 体；或者将亚硫酸氢钠加成物溶液以食盐饱和，使 体加成物沉淀，而 体加成物则留在溶液中，分别再生得 和 -紫罗兰酮。

紫罗兰酮可用柠檬醛与丙酮在碱性条件下缩合，得到假性紫罗兰酮，如用路易斯酸或 80%磷酸处理，主要得到动力学产物 -紫罗兰酮；如用强酸，例如浓硫酸和在较剧烈条件下处理，则得热力学产物 -紫罗兰酮。 -紫罗兰酮用于香料， -紫罗兰酮用于合成维生素 A。

(刘铸晋 陆仁荣)

紫苜蓿酚

(dicoumarol) 一种天然的羟基香豆素衍生物 (见香豆素), 分子式 $C_{19}H_{12}O_6$ 。存在于苜蓿、草头、三叶草等植物的鲜草或腐草中。1941 年由 H.A. 坎贝尔从白香草木犀中得到。紫苜蓿酚为微红色结晶; 味略苦; 熔点 $288 \sim 292$; 能溶于碱、吡啶, 略溶于苯、氯仿, 不溶于水、醇和醚中。紫苜蓿酚在兔、大鼠、豚鼠和狗身上有抗凝血作用。



(朱元龙)

紫外光电子能谱

(ultraviolet photoelectronspectroscopy) 以紫外线为激发光源的光电子能谱。激发源的光子能量较低，该光子产生于激发原子或离子的退激，最常用的低能光子源为氦 和氦 。紫外光电子能谱主要用于考察气相原子、分子以及吸附分子的价电子结构。它的分辨率高，可以分辨分子的振动精细结构，表现在光电子能谱上为距离很近的双峰（见图）。

图中的横坐标为光电子的动能或结合能。结合能由氦 激发源的光子能量减去光电子的动能得到。使用不同的激发源，在光电子动能的坐标上可得不同数值，但所得结合能值则相同。

紫外光电子能谱还能反映出分子的外壳层分子轨道的特性，而 X 射线光电子能谱则能反映出内壳层分子轨道的特性。这两方面的信息为量子化学中用分子轨道描述分子性质提供了有力的支持。

（王弘立）

紫外-可见分光光度法

(ultraviolet-visible absorption spectroscopy) 根据被测量物质分子对紫外-可见波段范围 (150 ~ 800 纳米) 单色辐射的吸收或反射强度来进行物质的定性、定量或结构分析的一种方法。分光光度测量是关于物质分子对不同波长和特定波长处的辐射吸收程度的测量。

描述物质分子对辐射吸收的程度随波长而改变的函数关系的曲线 (即将吸光度对波长作图而得到的曲线), 叫吸收光谱或吸收曲线 (图 1)。紫外-可见吸收光谱通常由一个或几个宽吸收谱带组成, 最大吸收波长 (λ_{max}) 表示物质对辐射的特征吸收或选择吸收, 它与分子中外层电子或价电子的结构 (或成键、非键和反键电子) 有关。一般地说, 结合比较牢固的电子, 如电子需要吸收较高能量的辐射 (短波) 才能激发; 结合松弛的电子, 如电子则用波长较长的辐射即可激发。例如, 甲烷分子只含 σ 键, 产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 相应的最大吸收出现在 125 纳米处。而不饱和烃乙烯双键上的 π 电子产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 其最大吸收出现在 165 纳米处。

辐射吸收定律 物质对辐射的吸收遵循布给-朗伯-比尔定律。1729 年法国 P. 布给首先发表, 1768 年德意志 J.H. 朗伯重新提出辐射的吸收与吸收层厚度的关系。他们提出: 当单色辐射通过物质时, 随着吸收介质厚度的增加, 透过的辐射强度以指数形式减少。这个定律通常称为布给定律或朗伯定律。1852 年德意志 A. 比尔又发表了辐射的吸收和吸收物质浓度的关系: 当单色辐射通过一定厚度吸收层的物质时, 吸光度与物质的浓度成正比, 称为比尔定律。将以上两个定律合并, 称为布给-朗伯-比尔定律或朗伯-比尔定律, 用下式表示:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon bc$$

式中 A 表示吸光度; I_0 表示进入吸收层的入射辐射强度; I 表示透过吸收层的辐射强度; b 表示吸收层的厚度; c 表示吸收物质的浓度; ϵ 表示摩尔吸光系数。的物理意义是物质浓度为 1 摩尔/升和吸收层厚度为 1 厘米时溶液的吸光度, 其数值大小与波长和吸收物质的性质有关, 它表示物质分子对特定波长辐射吸收的能力。值愈大, 分光光度测定的灵敏度愈高; 当波长一定时 (一般是在最大吸收波长处), 由分子吸收截面和跃迁几率 P 决定。

$\epsilon = 0.87 \times 10^{20}$ 升 / (摩尔 · 厘米) 时, 一般为 10 埃²。P=1 (P 值最大为 1) 时, 的最大值约为 10^5 。像水溶性卟啉一类的大环化合物, 与金属离子形成的络合物分子截面几乎达到 100 埃², 此时可能的极限值为 8.7×10^5 。水溶性卟啉和铜、铅等金属形成的有色络合物的值一般在 5×10^5 左右。

透光率 T 与 A、 I_0 、I 有以下关系: $T = I_0/I$, $-\lg T = A$ 。

朗伯-比尔定律是分光光度法和比色法的基础, 适用于能量不同的各种电磁辐射, 也适用于稀溶液、气体和均质固体。但是, 它只是在入射辐射为单色辐射时才能成立, 否则会发生偏离。

仪器部件 紫外-可见分光光度计 (参见彩图插页第 38 页) 由五部分组成。

辐射源 必须具有稳定的、有足够输出功率的、能提供仪器使用波段的连续光谱。钨灯是可见-近红外区常用的光源, 适用波长范围为 350 ~ 2500 纳

米。较新的仪器采用卤钨灯代替钨灯，它具有较高的发光效率和较长的使用寿命。紫外区（180~460 纳米）则用氘灯或氢灯。光声分光光度计采用可调谐染料激光光源，它具有强度大和单色性好的优点。

单色器 它是产生高纯度单色光束的一种装置，其功能包括将光源产生的复合光分解为单色光和分出所需的单色光束。单色器由入射、出射狭缝，透镜系统和色散元件组成，色散元件为棱镜或衍射光栅。狭缝愈窄，获得的单色光愈纯，但进入单色器的光源强度愈弱，检测愈困难。

试样容器 又称吸收池。作液体的吸光度测量的样品容器有石英池和玻璃池两种，前者适用于紫外到可见区，后者只适用于可见区。容器的光程为 0.5~10 厘米，还有体积小、光程长的微型池。

检测器 又称光电转换器。常用光电管或光电倍增管，后者比前者有更高的灵敏度，特别适合于弱辐射的检测。最新的分光光度计有用光导摄像管或光电二极管矩阵作检测器的，此类仪器具有快速扫描的特点。

显示装置 早期的单光束分光光度计采用电流表指示，双光束仪器用记录器扫描；20 世纪 70 年代，改用数字显示、打字机和记录仪。80 年代以来，有些高精度分光光度计采用阴极射线管荧光屏显示和打字机，可将图谱、数据和操作条件都显示出来。

图 2 单波长单光束直读式分光光度计光路图

仪器类型 单波长单光束直读式分光光度计 光路结构最简单（图 2），其特点是经过单色器单色化的光束，通过参比溶液和样品溶液后进入光路。这种仪器一般都是手控操作，费时较长。它要求光源和检测器的供电电压有较高的稳定性。这类仪器适用于固定波长的吸光度测量。

单波长双光束自动记录式分光光度计 图 3 为此类型仪器的光路图。为提高分辨率和降低杂散光，仪器采用棱镜-光栅组成的双单色系统；以一定速度旋转的半圆形反射镜（或斩波器）使单色器射出的单色光束交替通过参比吸收池和样品吸收池，测得的是透过样品溶液和参比溶液的光强度信号之比。这种仪器克服了单光束仪器由于光源不稳而引起的误差，不仅能直接读数，而且可以对待测组分在整个波段范围内做连续扫描，在几分钟内就能获得精细的吸收光谱，特别适合于作化合物的定性分析和反应动力学研究。

图 3 单波长双光束分光光度计光路图

双波长双光束分光光度计 图 4 为双波长分光光度计的光路图。用光束分裂器将光源发出的光分为两束，进入各自的单色器，获得两束波长可以任意调节的单色光，用斩光器使两束波长不同的单色光交替通过同一吸收池，经过检测器和电子控制系统，测得在两个波长处的吸光度差。双波长分光光度计克服了单波长分光光度计中由于参比溶液和样品溶液组成不一致和两个吸收池不匹配而引起的误差，可进行混浊样品和混合组分分析，以及导数光谱（见有机官能团定量分析）测定。

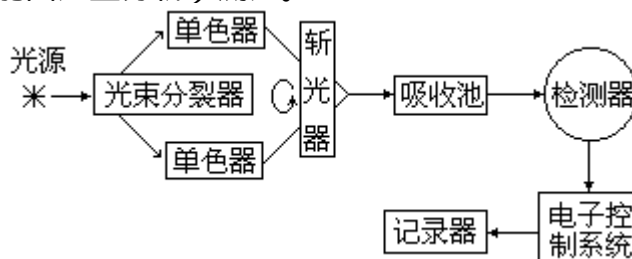


图 4 双波长双光束分光光度计光路图

应用 定量分析 广泛应用于金属、合金、钢铁、化工产品、生物材料、食品、临床、环境样品和药物中微量、超微量和常量的无机物和有机物的测定。

有色的金属离子或化合物可以直接进行测定，例如，钼（ Mo^{6+} ）水溶液呈紫红色，可在高氯酸介质中于 575 纳米处测定。在紫外-可见区无吸收或吸收很弱的元素或化合物，可通过适当的化学反应形成二元或多元有色络合物再行测定。例如测定铁，可用盐酸羟胺将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，在 pH2 ~ 9 时加入邻菲罗啉，生成红色络合物，在 508 纳米处进行测定。一些有机化合物可在紫外区进行测定，如测定阿司匹林制剂中少量的水杨酸，可在氯仿介质中于 308 纳米处测定。

一般分光光度法用于高含量组分测定时，误差较大。为了提高准确度，采用差示分光光度法。这种方法用一个比被测试剂浓度稍低的标准溶液作参比，以代替一般分光光度法所用的参比溶液。设作参比的标准溶液浓度为 C_s ，被测试液浓度为 C_x ，而且 $C_x > C_s$ ，则根据朗伯-比尔定律可得：

$$\Delta A = A_x - A_s = \epsilon b(c_x - c_s) = \epsilon b \Delta c$$

由此看出，用已知浓度的标准溶液作参比，调节透光率为 100% 后，则所测被测试液与参比溶液的吸光度差值与两溶液的浓度差成正比。

分光光度法也可用于多组分的同时测定。当各组分吸收光谱互相重叠，但能遵守比尔定律时，如有 n 个组分，则可选择在 n 个不同的波长处测定吸光度，再求解 n 个线性方程组来计算各组分的浓度。在吸收光谱相互重叠的双组分体系中，用双波长分光光度法做二组分的同时测定是非常有效的。此法在测定第一组分时把第二组分当作干扰组分；反之，在测定第二组分时把第一组分当作干扰组分。选择 λ_1 （参比波长）和 λ_2 （测定波长）时，必须使干扰组分在 λ_1 和 λ_2 处有相同的吸光度，待测组分在 λ_1 和 λ_2 处有较大的吸光度差。由此测得的在两波长处的吸光度差只与待测组分的浓度成正比，与干扰组分无关。

定性和结构分析 将未知化合物的吸收光谱的形状、吸收峰的峰数和位置，以及相应的摩尔吸光系数，与纯化合物的吸收光谱图进行比较，如二者非常一致，可认为二者具有相同的发色团；再与红外光谱、质谱法、核磁共振谱以及分子量测定、元素分析等结果相配合，即可进一步推断有机化合物的结构。紫外吸收光谱还可用于推断空间阻碍效应、氢键的强度、互变异构、几何异构现象等。

反应动力学研究 研究动力学的基本问题即反应物浓度随时间而变化的函数关系。当反应物和产物的吸收光谱有明显差别时，分光光度法可方便地用于测定反应速率和反应级数，探讨反应机理。

研究溶液平衡 分光光度法是测定络合物的组成、稳定常数、酸碱离解常数的一种常用方法。测定络合物组成最常用的方法是：摩尔比法，在 $M+nR=MR_n$ 反应中，将金属离子 M 的浓度保持不变，改变配位体 R 的浓度，配制一系列不同摩尔比的溶液，在络合物最大吸收波长处测量溶液吸光度 A ，将吸光度 A 对摩尔比 $[R]/[M]$ 作图，用外推法找出曲线的转折点所对应的摩尔比值，就是络合物的络合比 n 。等摩尔连续变化法，配制一系列溶液，使溶液中金属离子摩尔浓度 C_M 与配位体的摩尔浓度 C_R 之和保持不变，改变 C_M 与 C_R 的比值，在络合物最大吸收波长处测量吸光度，以吸光度 A 对 $C_M/(C_M$

+ C_R) 作图, 与曲线最高点对应的 C_R/C_M 值即为络合物的络合比 n 。此法也可用于测定络合物的稳定常数。

展望 提高灵敏度和选择性是分光光度分析发展中的核心问题。目前正从以下三方面解决: 研制高精度、高自动化、多功能的紫外-可见分光光度计。近几年发展的微处理机、微型计算机控制的紫外-可见分光光度计的性能有很大的提高, 在主体仪器上配上各种配件, 可扩大仪器的使用范围, 适应各种工作的需要。发展新的测量技术和方法, 诸如高阶导函数分光光度测量、多波长测量、计算机多组分分析、热透镜和光声分光光度分析、长光路毛细管吸收测量、催化和速差动力学分光光度法, 以及分光光度与分离方法的联用技术, 如高压液相色谱与多波长检测联用技术、浮选分光光度法、树脂悬浮分光光度法等。研究新的高灵敏、高选择性的新显色剂和三元络合物显色体系, 如大环化合物、不对称变色酸双偶氮衍生物、混配络合物、离子缔合络合物显色反应体系, 以及胶束增溶分光光度法等。

参考书目

E.D.Olsen, Modern Optical Methods of Analysis, Mc-Grsw-Hill, New York, 1975.

(罗庆尧 曾云鹗)

紫外稳定剂

(ultraviolet stabilizer) 一类能将紫外辐射大部分吸收, 并将所吸收的这一部分能量转化为无害的热能释放出来的有机化合物。紫外稳定剂是光稳定剂的一个主要类别, 可用作塑料、合成纤维和橡胶等高分子(见高分子化合物)材料的加工助剂, 也可用于护肤霜等化妆品中, 防止皮肤受日晒后变黑。

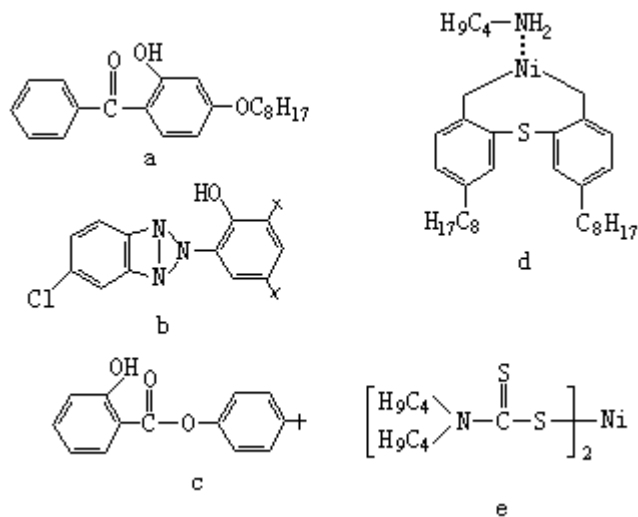
紫外辐射对高分子材料有很大的破坏作用。它破坏高分子化合物中最薄弱的化学键(如三级碳原子与氢原子间的键), 生成活泼的自由基, 进而可引发一系列的光氧化降解反应, 使材料的性能劣化, 直至完全丧失使用价值。加入少量的紫外稳定剂, 可以抑制或延缓这种光氧化降解反应(见高分子光降解), 保持材料的优良性能, 延长使用寿命。

许多有机化合物都有吸收紫外辐射的能力。工业上常用的紫外稳定剂有二苯酮、苯并三唑和水杨酸酯等化合物的衍生物。

二苯酮的衍生物结构简单, 容易制备, 效果也较好, 是一类广泛应用的紫外稳定剂。其中 2-羟基二苯酮的衍生物吸收紫外辐射的效果最好, 可以吸收 90~95% 辐射能量, 代表性产品为 2-羟基-4-正辛氧基二苯酮(见结构式 a)。产品为浅黄色结晶粉末, 熔点为 49, 能吸收波长为 300~375 纳米的紫外辐射, 并与各种高分子树脂有很好的相容性; 可用于聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、不饱和聚酯树脂和纤维素等高分子材料中。在这类化合物中常用的产品还有 2-羟基-4-甲氧基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基-2-羧基二苯酮、2,4-二羟基二苯酮和 2,2-二羟基-4-甲氧基二苯酮等。

苯并三唑衍生物的代表性产品有: 2-(2-羟基-3-三级丁基-5-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-三级丁基苯基)-5-氯代苯并三唑(b)和 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑等。产品 b 为浅黄色粉末, 熔点在 151 以上, 能吸收波长为 300~400 纳米的紫外辐射; 可用于聚烯烃、聚甲醛、有机玻璃、聚氨酯和涂料中。

水杨酸酯衍生物有水杨酸苯酯、水杨酸-4-三级丁基苯酯(c)和水杨酸-4-辛基苯酯等。c 为白色粉末, 熔点为 62~64; 可用于聚烯烃、聚氯乙烯、聚氨酯和纤维素等塑料中。这类产品有变黄倾向, 大多用于深色制品中。常见的紫外稳定剂还有: 双(3,5-三级丁基-4-正丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪、单苯甲酸间苯二酚酯、双(对-三级辛基苯酚)-2,2-硫醚正丁胺镍盐(d)和 N,N-二正丁基二硫代氨基甲酸镍盐(e)等。



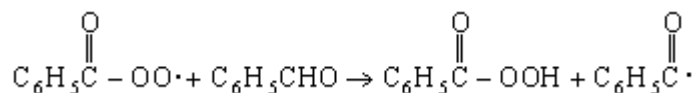
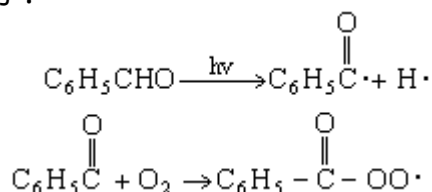
此外，有一些无机颜料（如氧化锌）以及炭黑也有吸收紫外辐射的能力。
 新发展起来的紫外稳定剂产品有受阻胺类、草酰苯胺的衍生物、二苯酮衍生物的聚合物和氨基膦的衍生物等。

（张民生）

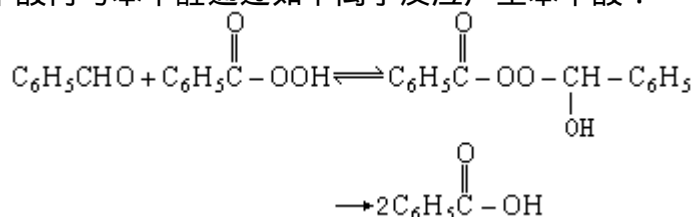
自动氧化

(auto-oxidation) 有机或无机化合物与空气中的氧在常温或稍高温度下温和地进行的不发生燃烧或爆炸的反应，例如金属的生锈，食物、油脂的酸败和橡胶、塑料的老化等。

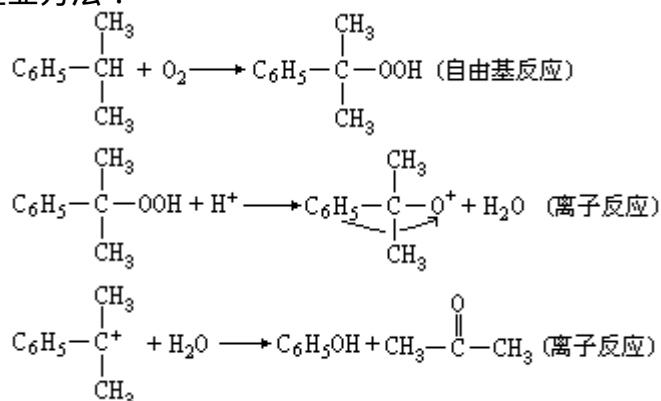
氧分子的基态是双自由基，电子结构为 $\cdot\ddot{O}:\ddot{O}\cdot$ 。氧分子与有机物的作用一般属于自由基反应。自动氧化是一类复杂的自由基链式反应，其中有机过氧化物是中间体或最终产物。按作用的结构不同，氧化速率有很大差异，其氧化机理也不全相同。例如，苯甲醛在放置时，会被空气中的氧缓慢氧化成苯甲酸，其反应机理为：



生成的过苯甲酸再与苯甲醛通过如下离子反应产生苯甲酸：



异丙苯的过氧化是一个重要的有机合成反应，得到的氢化过氧化物的收率很高。后者在无机酸作用下重排为苯酚和丙酮，这是目前制备苯酚和丙酮的工业方法：



形成烯丙基过氧化氢是各种烯烃的典型反应。它们与氧的反应都表现出自由基链式反应的特征。与夺取烯丙基氢相竞争的一个反应是自由基对双键的加成反应，长时间的氧化可生成复杂的产物。干性油和油漆生成不溶性膜就是由于这两种反应同时作用的结果。

参考书目

F.A.凯里、 R.J.森德伯格著，夏焱中译：《高等有机化学》，A卷（结

构与机理)，人民教育出版社，北京，1983。(F. A. Carey and R. J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Plenum Press, New York, 1977.)

(刘有成)

自辐解

(self-radiolysis) 用作标记的放射性核素放出的射线(见放射性)对标记化合物本身产生的电离辐射分解。又称辐射自分解。其分解程度主要决定于以下三个因素： 标记化合物吸收射线能量的效率，影响吸收射线能量效率的因素有射线的种类和能量、物质的组成和形态等； 标记化合物的比活度(见活度)，比活度愈高，自射线的能量愈大，标记化合物分子也就愈容易遭受自射线的辐照，即自辐解也愈严重； 化合物的辐射稳定性，例如每毫摩尔含 1 毫居里碳 14 的标记化合物，由于自辐解，每年以 0.3% 的速率减少。

制备、储存和应用放射性标记化合物时，必须设法防止和控制自辐解，常用的方法有以下几种： 降低标记化合物的比活度，根据工作需要，尽快将标记化合物用同种化合物(即载体)稀释到所需的比活度，这样可以延长标记化合物的使用期限和减少自辐解； 加入稀释剂(如溶剂)使标记化合物分散，对高比活度的标记化合物，只能采取加入稀释剂来达到分散标记化合物的目的，最好选择不产生自由基的溶剂； 加入自由基清除剂，阻止自由基与标记分子作用，选择的清除剂必须不与标记化合物起任何作用，清除剂的辐解产物也不与标记化合物起作用，清除剂与自由基的反应速率必须大于标记化合物与自由基的反应速率； 降低贮存温度，某些极不稳定的标记化合物可在 -140 以下迅速冷却保存。

参考书目

A.Murray and D.L.Williams, Organic Synthesis with Isotopes, Interscience, New York, 1958.

范国平等编著：《标记化合物》，原子能出版社，北京，1979。

(陈文琇 吕恭序)

自洽场分子轨道法

(self-consistent field molecular orbital method) 利用自洽迭代过程处理分子轨道的方法。分子轨道法认为在分子中存在着一系列单电子空间波函数，称为分子轨道，每一个分子轨道都有确定的能量与之对应，而整个分子的波函数，可以近似地用分子轨道的乘积来描述。按照泡利原理，总波函数必须是反对称的，即交换任何两个电子的坐标后，波函数将只改变一个符号，斯莱特行列式波函数满足这个要求。例如，对于一个有 $2N$ 个电子的闭壳层分子，有一系列正交归一化的分子轨道 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ ，按能量从低到高排列，考虑到电子可以有两种自旋状态，或 $\bar{\psi}_i$ ，则对应一个分子轨道 ψ_i 有两个自旋空间轨道 ψ_i 和 $\bar{\psi}_i$ ，在以下的行列式中简写作 ψ_i 和 $\bar{\psi}_i$ ，对于分子的基态，斯莱特行列式波函数形式为：

$$\Psi(1,2,\Lambda, 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \times \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \dots & \psi_N(1) & \bar{\psi}_N(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \dots & \psi_N(2) & \bar{\psi}_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2N) & \bar{\psi}_1(2N) & \dots & \psi_N(2N) & \bar{\psi}_N(2N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

这种表达方式称为“轨道近似”。总波函数 Ψ 满足分子中电子运动的薛定谔方程：

$$H\Psi(1,2,\Lambda, 2N) = E\Psi(1,2,\Lambda, 2N) \quad (2)$$

$$H = \sum_{i=1}^{2N} h(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

式中 H 为分子中电子的总哈密顿算符； $h(i)$ 为第 i 个电子的哈密顿算符，它包含单电子的动能和这个电子与所有原子核间的相互吸引能。把式(1)代入式(2)，可以得到分子基态的电子总能量 E 的表达式：

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} H_{ii} &= \langle \psi_i(1) | h(1) | \psi_i(1) \rangle \\ J_{ij} &= \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 r_{12} 为电子 1 和电子 2 间的距离； J_{ij} 和 K_{ij} 分别为库仑积分和交换积分。在分子处于基态时， E 应为最小值，如何选择一组正交归一化的分子轨道 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ ，使 E 成为最小，可以用变分法来达到。变分结果要求分子轨道满足的方程为：

$$F(1)\psi_i(1) = E_i\psi_i(1) \quad (i = 1, 2, \Lambda, N) \quad (6)$$

这个方程称为哈特里-福克方程，是 B.A. 福克在 1930 年导出的， $F(1)$ 称为哈特里-福克算符：

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (7)$$

式中库仑算符 $J_j(1)$ 和交换算符 $K_j(1)$ 的定义为：

$$\langle \psi_i(1) | J_j(1) | \psi_i(1) \rangle = J_{ij}$$

$$\langle \psi_i(1) | K_j(1) | \psi_i(1) \rangle = K_{ij}$$

哈特里-福克方程虽然表面上具有通常本征值问题的形式,但却不能用通常的方法求解,这是因为算符 $F(1)$ 本身还包含着 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$, 需要用迭代法求解。先给定一组初始的 $\psi_i(1)$, 代入式(7)得到 $F(1)$, 然后求解式(6)可得新的一组 $\psi_i(2)$; 再用 $\psi_i(2)$ 重复上面的过程, 如此循环, 直至最后两次的结果符合到所规定的要求为止。这个过程称为自洽迭代的过程, 这种分子轨道的处理方法称为自洽场分子轨道法。如果把分子轨道写成原子轨道线性组合的形式, 则组合系数满足罗特汉方程。这种自洽场分子轨道法在量子化学研究中广为应用, 是很重要的理论方法。

(江元生 杨忠志)

自由电子分子轨道模型

(free electron molecular orbital model) 简称 FEMO 模型。其基本假设是：共轭分子的电子很像不存在相互作用的电子气，受各原子实际形成的势场限制，在分子骨架中运动。这种假设首先用于线性共轭分子，其中电子限制在与分子轴相重合的一维势箱中运动，势箱长度为分子链向两个端点原子外各延伸一键长后的总长 L 。限制势场通常假设为振荡型式，但由同核非交替键长构成的分子骨架可用常势场代替振荡势，FEMO 模型就得到极大的简化。将 FEMO 模型的一维势箱假设推广到不同形状分子，便形成相应形式的一维常势箱模型，并附加适当的连接条件，若链中引进杂原子，常势箱中便出现“子阱”干扰势。

对共轭多烯，边界条件要求一维势箱两端波函数为零，势能趋于无穷大。根据只包含一个参数 L 的能量公式将极大波长 λ_{\max} 和振子强度 f 的预测与实验结果比较，发现惊人的符合，但预言 f 值无上限与事实不符。引入每两个原子为周期的余弦势，优选振幅参量 v_0 ，便可改正 f 值无上限的缺点。变化 v_0 数值也解释了不对称染料吸收光谱比相应的对称染料处于较高能态的事实。若把芳香分子当作网形一维箱处理，则苯的 λ_{\max} 计算值与实验符合良好；而萘的第一激发态为四重简并，考虑电子排斥并引入交联作为微扰，使简并消除，这既能说明稠环芳烃的光谱规律性，也可解释萘与蒽之间的差别。将萘分子也作为分支一维箱处理，利用矩阵代数近似，不仅求得四个非简并激发阶，与光谱实验吻合，而且弄清 FEMO 与原子轨道线性组合分子轨道 (LCAOMO) 方法之间存在许多形式上的联系。

以对称染料阳离子为例，进一步考虑 N 原子取代 CH 基团问题。根据理论分析推知，中心取代跃迁能减小，而非中心取代跃迁能可增加，但在两端取代总效果为零。同样分析，可推导出对称聚次甲基中心取代时，因骨架原子数不同而适用的通则。

用 FEMO 模型计算共轭电子体系的激发能，虽然取得成功，但由于假定势箱壁无穷高，故无法给出电离能。为此，对照休克尔分子轨道法 (HMO)，在简单自由电子模型中引进有效质量 m^* 和新的能量零阶 U 作为可调参量，从分析相同芳香烃的光电子光谱 λ_{\max} 带位置得知，FEMO 不仅在电离能计算方面与实验的关联较优于 HMO，特别是 FEMO 不存在偶然简并，基态与激发态保持相同参量，更是 HMO 所不及。在反应活性研究方面，FEMO 与 LCAOMO 相比成效甚微，仿效着 HMO 应用 FEMO 的统一相关图表述了分子轨道对称守恒原理，引入自由电子超离域指标，合理地处理了亲电芳香取代的“部分速率因子”，从而证明，隐含电子排斥的模型能给出显著好的“反应活性指标”。

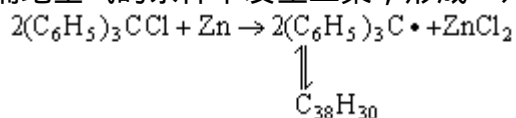
FEMO 模型尚未得到广泛应用，可能认为它缺乏理论基础。事实上，FEMO 模型的常势场假设确实拥有独立论据，最一般的是，箱势与赝势模型方法中的常实势之间有着共同的物理基础。由于静电势和代表泡利原理的排斥势部分抵消，因而这两种势都是合理的。至于 FEMO 模型的一维形式，既可用坐标分离，也可用电子密度投影解释。综合 FEMO 模型与赝势模型方法而成的 CAB 模型，能很好地解释电子体系的电离能和激发能。因此研究该模型的不同程度简化，同时注意一级微扰作用，必将进一步产生重要的改进，并扩大应用范围。

(陈世元)

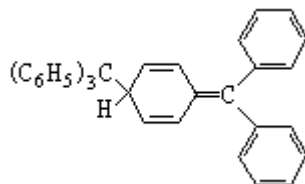
自由基

(free radical) 又称游离基。为具有不成对电子的化学物种，它可以是原子、分子或者基团。有机自由基一般是作为活性中间体短暂存在的，可通过加热或光照，使分子中共价键的一对电子发生均裂反应而产生。

发现 1900 年 M. 冈伯格发现碳中心自由基，他将三苯基氯甲烷和锌粉在苯溶液中一起加热，试图合成六苯基乙烷，却得到了三苯甲基自由基的黄色溶液，该自由基在隔绝空气的条件下发生二聚，形成“六苯基乙烷”。



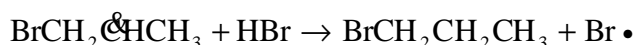
近年来经光谱和核磁共振谱证实，所谓“六苯基乙烷”具有如下结构：



简单的有机自由基，如甲基自由基、乙基自由基，是在 20 年代通过气相反应证实的。有机自由基作为活泼中间体，是在 30 年代由 D.H. 海伊、W.A. 沃特斯和 M.S. 卡拉施等的研究发现的。

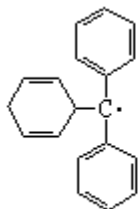
分类 自由基可根据它们的相对稳定性划分为活泼自由基和稳定自由基两类。

活泼自由基 大多数自由基表现很活泼，在反应过程中仅能瞬时存在。许多自由基反应是按照自由基链反应机理，由一个活泼自由基周而复始地引起许多其他分子连续发生反应，如溴化氢在过氧化物作用下与丙烯的加成：

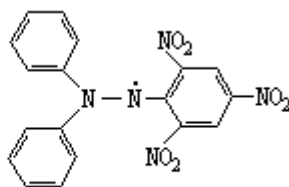


当两个自由基碰在一起发生结合，或者自由基与器壁碰撞失去活性时，链就终止。活泼自由基可以诱发多种反应，如加成反应、取代反应、氧化还原反应等。

稳定自由基 有些自由基由于分子结构的特点表现很稳定。如三苯甲基自由基就可在溶液中存在。1,1-二苯基-2-硝基-3-硝基苯胺基自由基的稳定性极高，固态能长期稳定保存。



三苯甲基自由基

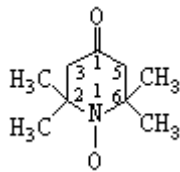


1,1-二苯基-2,2,4,4-四硝基苯胺基自由基

在这些自由基分子中相连的芳香族基团上的 π 电子与自由基的不成对电子产生共轭效应，使不成对电子离域，降低了分子能量，这是自由基稳定化的主要原因。体积较大的相连基团的立体效应也能阻止自由基的相互结合。

稳定氮-氧自由基，如 2,2,6,6-四甲基-4-氧哌啶-1-氧基（结构式如左），

就是通过 2,6 位四个甲基的空间阻碍而得到稳定的典型。稳定自由基的特性被广泛用来研究自由基的结构和反应机理,还可用作抗氧剂、防老剂、阻聚剂等。



自由基也可根据电子结构的特点划分为中性自由基和带电荷的离子基两类。如果一个分子中同时存在两个或多个不成对电子,而且它们彼此间不发生相互作用,就形成双自由基或多自由基,卡宾的三线态也可看作是双自由基。

结构 自由基分子 $R_3C\cdot$ 的三个相连基团通常是在同一平面内,其未成对电子处于垂直于该平面的 p 轨道。若 R 基团体积过大,则这一平面构型就可能发生畸变。



参考书目

W.J. 1e Noble, Highlights of Organic Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1974.

R. L. Huang, et al., The Chemistry of Free Radicals, Edward Arnold, London, 1974.

(刘有成 江致勤)

自由基聚合

(free radical polymerization) 又称游离基聚合。为用自由基引发, 使链增长(链生长) 自由基不断增长的聚合反应。它的主要应用范围是烯类加成聚合。

在烯类单体的自由基加成聚合反应中, 每一个单体分子与链增长末端自由基发生加成反应, 产生新的链自由基, 并按照这种方式不断地增长。最常用的产生自由基的方法是引发剂的受热分解或二组分引发剂的氧化还原分解反应, 也可以用加热、紫外线辐照、高能辐照、电解和等离子体引发等方法产生自由基。

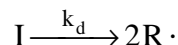
在工业上, 自由基聚合反应广泛地用于乙烯、氯乙烯、苯乙烯、丙烯酸酯、四氟乙烯等烯类单体的聚合。因为自由基聚合反应既可以用水作介质进行悬浮聚合和乳液聚合, 也可以不用任何介质进行本体聚合, 所以它至今仍然是高分子工业中用得最多的一种聚合反应。早在 20 世纪 40 年代, 已经奠定了自由基聚合反应的动力学和反应机理的研究基础。

自由基聚合反应的动力学 通过测定不同条件下和不同时间内单体的转化率可以研究聚合反应速率。常用的测定方法有两种: 沉淀法, 如果聚合物不溶于单体, 例如聚丙烯腈、聚氯乙烯等, 可以在不同时间内将沉淀下来的聚合物过滤、洗涤、干燥、称重, 以测定单体的转化率; 如果聚合物溶于单体, 则可以加沉淀剂将聚合物沉淀下来。膨胀计法, 这是测量体积的方法。单体聚合时, 聚合体系的体积往往逐渐减小, 这是因为聚合物的密度比单体大。不同单体和它们的聚合物都有不同的密度, 其体积收缩程度也就不同。以某一单体在 100% 聚合后体积改变的百分比为标准, 就可以测定这一单体在不同条件下的转化率。这种方法既简单又准确, 用一个样品可以得到在某一条件下转化率与反应时间的一整套数据。无论聚合物在单体中溶解还是沉淀, 均可使用此法。

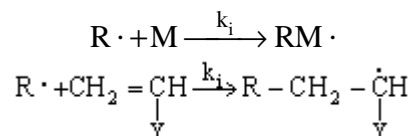
自由基聚合反应的动力学方程 影响聚合反应速率的主要因素是单体和引发剂。通过在不同单体浓度 $[M]$ 下测定聚合反应速率 R_p , 得知它们之间呈一级关系, 即 $R_p \propto [M]$; 再通过在不同引发剂浓度 $[I]$ 下测定聚合反应速率 R_p , 得知它们之间呈平方根关系, 即 $R_p \propto [I]^{1/2}$ 。由以上结果可以得到自由基聚合反应的基本动力学方程 $R_p \propto [M][I]^{1/2}$ 。

自由基聚合反应属于链式聚合反应, 分为链引发、链增长和链终止三个基元反应。

链引发 用单一引发剂来引发, 主要通过加热使共价键均裂而形成两个自由基(例如用过氧化苯甲酰 BPO 或偶氮二异丁腈 ABIN 为引发剂时):



式中 I 为引发剂; k_d 为引发剂分解反应的速率常数; $R \cdot$ 为初级自由基。这是链引发阶段的第一步, 第二步是 $R \cdot$ 与单体双键的加成而形成活化单体 RM (简称为 $M_1 \cdot$):

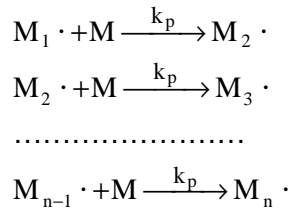


式中 k_i 为引发速率常数；Y 为取代基。由于 $k_i \gg k_d$ ，链引发速率 R_i 决定于第一步：

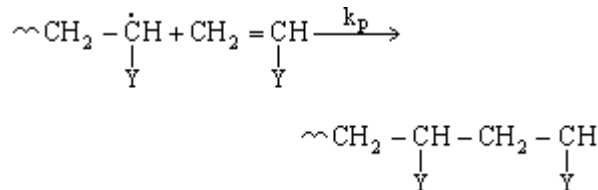
$$R_i = \frac{\partial[M\cdot]}{\partial t} = 2fk_d[I]$$

由于引发剂分解出来的自由基不一定能 100% 有效地活化单体，有必要引入引发效率 f ，一般情况下 f 在 0.5 ~ 1.0。

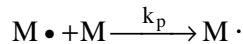
链增长 单体活化以后就迅速地进行链增长，包括一连串的打开双键的加成反应，形成一连串自由基 $M_2 \cdot$ 、 $M_3 \cdot$ 、...、 $M_n \cdot$ ：



例如：



在均相体系中和体系粘度不大时，不同自由基 $M_1 \cdot$ 、 $M_2 \cdot$ 、 $M_3 \cdot$ 、...、 $M_{n-1} \cdot$ 基本上具有相同的活性，因此链增长速率常数都可用 k_p 表示。这样，上述一连串反应可表示为：



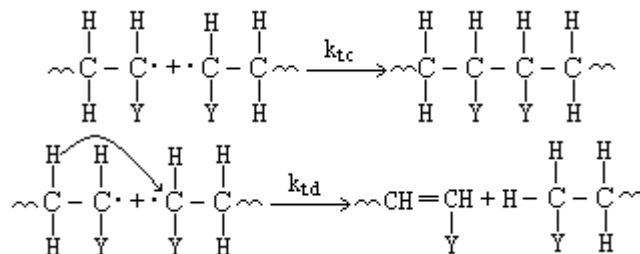
链增长速率 R_p 为：

$$R_p = k_p [M\cdot][M]$$

可以认为链增长速率也就是单体消失速率，也就是一般所谓的聚合反应速率：

$$R_p = -\frac{\partial[M]}{\partial t}$$

链终止 主要由两个自由基的相互作用形成，其结果是自由基消失。消失的方式有两种：一是偶合终止，也称重结合终止。二是歧化终止。也可能二者同时存在：



式中 k_{t0} 为偶合终止速率常数， k_{td} 为歧化终止速率常数。链终止速率 R_t 可以用自由基消失的速率来表示：

$$\begin{aligned}
 R_t &= -\frac{\partial[M\cdot]}{\partial t} \\
 &= 2k_{tc}[M\cdot]^2 + 2k_{td}[M\cdot]^2 \\
 &= 2(k_{tc} + k_{td})[M\cdot]^2 \\
 &= 2k_t[M\cdot]^2
 \end{aligned}$$

式中 k_t 为包括两种方式的链终止速率常数，乘 2 是由于每一次链终止都有两个自由基消失。

稳态下的动力学方程 按照动力学稳态处理，当链引发速率与链终止速率相等时，可表示为：

$$2f k_d [I] = 2k_t [M\cdot]^2$$

由此求得 $[M\cdot]$ 为：

$$[M\cdot] = \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

代入 $R_p = k_p [M\cdot] [M]$ 式得：

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

上式即聚合反应动力学方程，它与实验所得的结果 $R_p \propto [M] [I]^{1/2}$ 相符合，即聚合速率与单体浓度和引发剂浓度（或引发速率）的平方根成正比。

如果某种实际条件不符合上述三个基元反应的基本要求，则动力学方程中 $[I]$ 项与 $[M]$ 项的指数将出现偏差。例如当引发剂浓度过大时，则部分初级自由基 $R\cdot$ 将与增长链自由基 $M_n\cdot$ 作用，进行所谓初级自由基链终止反应。由于这部分初级自由基的消耗而导致 $[I]$ 的指数小于 1/2。如果在沉淀聚合时，一部分增长链自由基被隔离在沉淀中不发生双基终止，便成了表观上的所谓单分子链终止，从而导致 $[I]$ 的指数大于 1/2。再如当单体与引发剂先形成络合剂而后分解出初级自由基 $R\cdot$ 时，则单体浓度 $[M]$ 的指数往往成为 1.5；如果刚刚生成的初级自由 诒又宸肿拥摹傲 敝肋灰桌 贾 滤 搅 涡 虻耸钡囊 蔻将与 $[M]$ 成一次方关系，从而导致，单体浓度的总指数为 1.5。

其他不同引发类型的自由基聚合反应也同样能得到稳态下的动力学方程。例如，过氧化氢与亚铁盐或过氧化苯甲酰 BPO 与 N, N-二甲基对甲苯胺 DMT 的氧化还原引发聚合中，反应速率为：

$$R_p \propto [M][H_2O_2]^{1/2} [Fe^{2+}]^{1/2}$$

$$R_p \propto [M][BPO]^{1/2} [DMT]^{1/2}$$

如果是苯乙烯的热聚合，则反应速率为：

$$R_p \propto [M]^{5/2}$$

如果是光引发自由基聚合反应，则引发速率为：

$$R_i \propto I_0 [S]$$

式中 I_0 是光强度； $[S]$ 为光敏剂浓度。因此，光敏引发的自由基聚合反应动力学方程为：

$$R_p \propto I_0^{1/2} [S]^{1/2} [M]$$

如果光敏剂是双组分的 [例如米氏酮 (S) 和胺 (A)]，则动力学方程为：

$$R_p \propto I_0^{1/2} [S]^{1/2} [A]^{1/2} [M]$$

如果某些烯类单体不用光敏剂，而靠单体自身吸收光而活化，则方程为：

$$R_p \propto I_0^{1/2} [M]^{3/2}$$

如果要保持上述动力学方程中三个速率常数 k_d 、 k_p 和 k_t 不变，首先是聚合温度要相同，其次是转化率只能小于 20%，否则聚合体系粘度增大，将出现自动加速效应，成为扩散控制，这时 k_p 虽然变化不大，但 k_t 却有较大的下降，不再是常数。由于终止反应速率变小，使聚合速率骤升，这时聚合物的分子量也变大。

如果聚合反应有链转移，则聚合速率与链转移反应的类别有关，即与链转移反应速率常数 k_{tr} 有关，也与链转移后产生的自由基再引发单体的反应速率有关。正常的链转移反应（如溶剂的链转移）一般不影响聚合速率，只降低聚合物的分子量；如果 k_{tr} 比 k_p 大得多（如调聚反应），则得到低分子量的调聚物；当再引发反应比增长反应慢时，则聚合速率和聚合物的分子量都降低；如果链转移产生的自由基为稳定自由基时，则为缓聚或阻聚。

杂质对反应的影响 在进行上述动力学分析时，还必须注意聚合反应体系中的杂质，特别是能起抑制聚合的阻聚剂，例如氧、硫、三氯化铁或对苯醌等都能与自由基发生反应生成稳定的自由基，或发生氧化还原反应生成非自由基产物。同样也能利用这些阻聚剂的加入来定性证明某种聚合反应是不是自由基型的，另外还能利用它们定量地捕捉初级自由基 $R\cdot$ ，测定它的引发速率。

自由基聚合反应的温度效应 温度效应主要有三方面。总的聚合反应速率 R_p 和各基元反应的速率常数。平均聚合度 \overline{DP} ，也就是平均分子量。

聚合物的结构，包括链节之间的排列以及支链问题。

温度对反应速率的影响 根据反应速率与温度的一般关系 $k=Ae^{-E/RT}$ ，将 k_d 、 k_p 和 k_t 代入聚合反应速率方程，经简化后得到：

$$\ln \frac{R_p}{[M]} = K - \frac{E_p \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2}}{RT} = K - \frac{E_a}{RT}$$

$$E_a = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2}$$

式中 T 为绝对温度； R 为气体常数； k 为反应速率常数。一般来说，引发剂分解反应活化能 E_d 在 30 千卡/摩尔左右；链增长反应活化能 E_p 为 3.7~7.3 千卡/摩尔；链终止反应活化能 E_t 为 1.2~4.2 千卡/摩尔；聚合反应表观活化能为 E_a 20 千卡/摩尔。这相当于温度升高 10 时，反应速率增高 2~3 倍。如果是不用引发剂的光聚合， $E_d=0$ ，则 E_a 5 千卡/摩尔，相当于温度升高 10

时，速率只增加 30% 左右。可见光聚合的温度效应很小。再如氧化还原引发聚合中， E_d 10 千卡/摩尔，因此，温度效应也远较用一般引发剂时为小。

温度对平均聚合度 \overline{DP} 的影响 一般是温度增高时 \overline{DP} 减小，这可以用动力学链长 ν 来说明：

$$\nu = R_p / R_i = R_p / R_t$$

从而可推得：

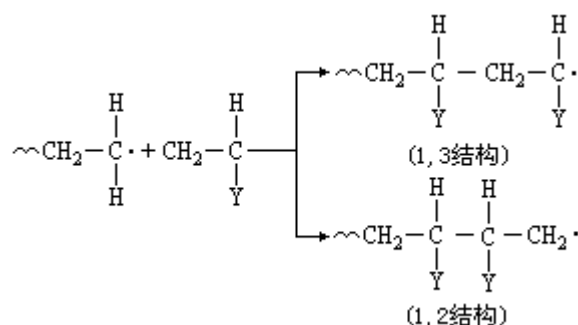
$$v = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_i [I])^{1/2}}$$

$$v \propto \frac{k_p}{(k_d k_i)^{1/2}}$$

$$\frac{\partial \ln v}{\partial T} = \frac{\left(E_p - \frac{E_t}{2}\right) - \frac{E_d}{2}}{RT^2}$$

一般, $E_p > E_t$, $\left(E_p - \frac{E_t}{2}\right)$ 为 5~6 千卡/摩尔, 而 $E_d = 30$ 千卡/摩尔, 故 $\left(E_p - \frac{E_t}{2}\right) - \frac{E_d}{2}$ 约为 -10 千卡/摩尔, 它是负数, 因此, 温度升高时 v 就降低, 所以 \overline{DP} 也降低。如果是光聚合, $E_d = 0$, 而 $E_p - \frac{E_t}{2}$ 为正数, 因此, 温度升高时 v 增大, 所以 \overline{DP} 也增大。如果是氧化还原聚合, $E_d = 10$ 千卡/摩尔, 此时 $\left(E_p - \frac{E_t}{2}\right) - \frac{E_d}{2} = 0$, 故温度对 v 和 \overline{DP} 基本上无影响。

温度对聚合物结构的影响 主要有两方面: 温度升高时聚合物的链转移增加, 即支链增加; 温度升高时增加聚合物的 1,2 结构的比例 (Y 为烷基或其他基团):



这是由于 1,3 结构的自由基较 1,2 结构的自由基稳定, 而且 1,3 结构成键时的空间阻碍较 1,2 结构小, $E_{1,2} > E_{1,3}$, 因此, 温度升高有利于形成 1,2 结构。

参考书目

G. Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.

冯新德著:《高分子合成化学》,上册,科学出版社,北京,1981。

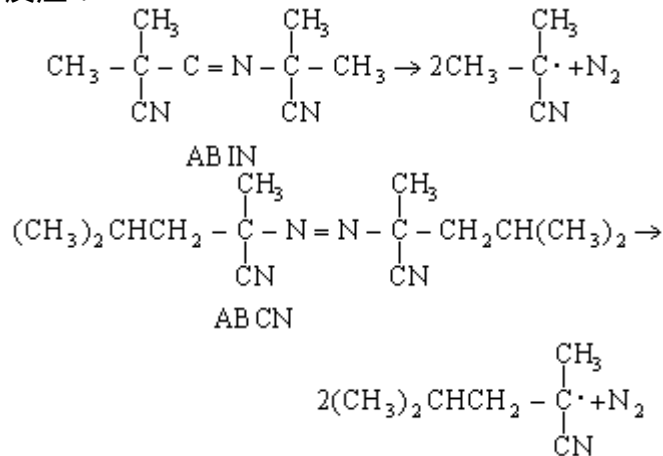
(冯新德)

自由基聚合引发剂

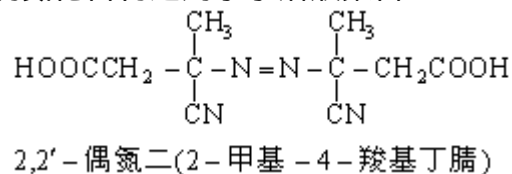
(initiators for free radical polymerization) 简称引发剂。指一类容易受热分解成自由基 (即初级自由基) 的化合物, 可用于引发烯类、双烯类单体的自由基聚合和共聚合反应, 也可用于不饱和聚酯的交联固化和高分子交联反应。由两种或多种引发剂组成的引发体系称复合引发体系; 而由两个可以发生氧化还原反应产生自由基的引发剂组成的体系则称氧化还原引发体系。后者可在较低的温度下引发, 聚合属于氧化还原聚合。有些不能用作热引发剂的化合物, 经紫外线照射后, 能分解成自由基而引发单体聚合者, 称为光敏引发剂, 简称光敏剂, 这类聚合属于光聚合。键断裂能量不超过 25 ~ 40 千卡/摩尔的化合物, 适合于作引发剂, 破坏这些键需要加热到 50 ~ 150 , 这也是一般烯类自由基聚合的温度范围。目前工业上常用于自由基聚合的引发剂有过氧化物、偶氮化合物等。由于过氧化物遇热、碰撞等会发生爆炸, 使用时要特别注意。市售的过氧化物一般是用溶剂稀释的, 固体过氧化物则用水润湿或用邻苯二甲酸酯调成糊状物。

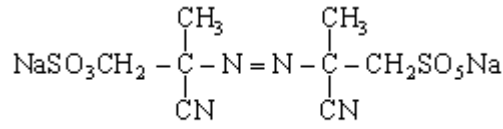
引发剂的分类 可以按照引发剂的分解方式将引发剂分为热分解型和氧化还原分解型两类; 也可以按照其溶解性能分为水溶性引发剂 (如无机类的过硫酸盐、过氧化氢等) 和油性 (溶于单体或有机溶剂) 的有机类引发剂; 或者按照引发剂的使用温度范围, 分为: 高温 (100 以上) 类, 如烷基过氧化物、烷基过氧化氢物、过氧化酯等; 中温 (40 ~ 100) 类, 如偶氮二异丁腈、过氧化二酰、过硫酸盐等; 较低温 (0 ~ 40) 类, 如氧化还原引发体系。因此应根据聚合反应的温度要求来选择引发剂。如果高温引发剂用于中温范围聚合, 则分解速率过低, 而使聚合时间延长; 如果中温引发剂用于高温范围聚合, 则分解速率过快, 引发剂过早消耗, 在低聚合转化率阶段就停止反应。引发剂按分子结构可分为两类:

偶氮化合物 常用的有偶氮二异丁腈 ABIN 和偶氮二异庚腈 ABVN, 适用于中温引发分解反应:



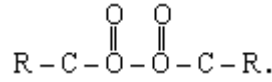
带羧基或磺酸基的偶氮化合物适用于水溶液聚合:



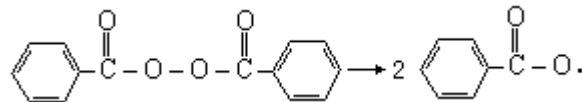


2,2'-偶氮二(2-氰丙烷-1-磺酸盐)

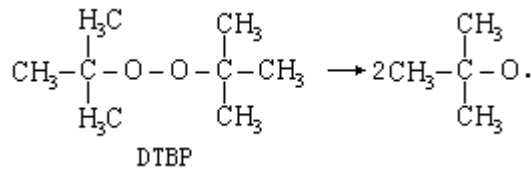
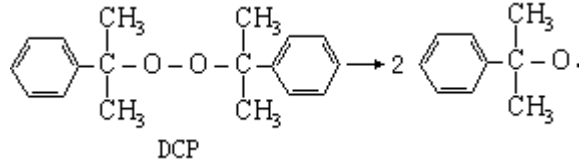
过氧化物 过氧化酰 通式为：



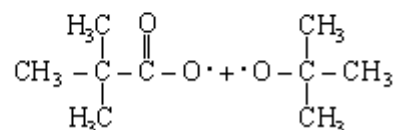
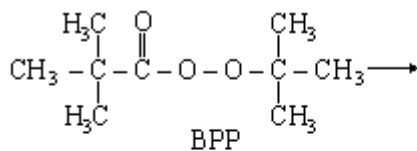
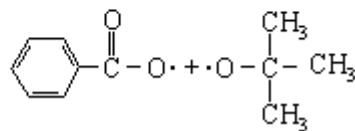
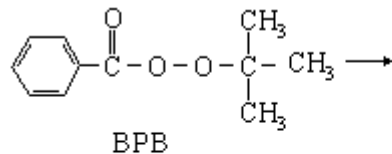
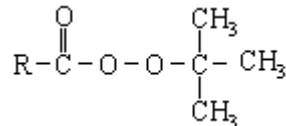
最常用的是过氧化苯甲酰 BPO。其他有过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二乙酰、过氧化二辛酰和过氧化二月桂酰[即过氧化二(十二酰) LPO]等。这些引发剂既可单独用作中温引发剂,也可与叔胺一起用作室温氧化还原引发剂。BPO 的分解反应为：



烷基过氧化物通式为 R—O—O—R, 主要用于高温 (> 100) 引发, 常用的有二异丙苯过氧化物 DCP 和二叔丁基过氧化物 DTBP:

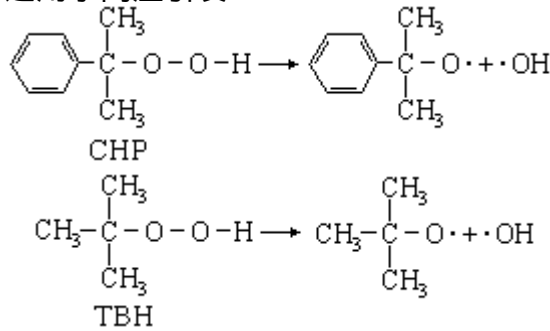


过氧化酯 通式如左, 主要有过氧羧酸的叔丁酯, 其中过氧化苯甲酸叔丁酯 BPB 用于高温引发, 过氧化特戊酸叔丁酯 BPP 用于 50 的中温引发。上述两种过氧羧酸叔丁酯的引发分解反应分别表示如下:

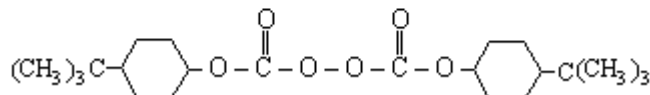
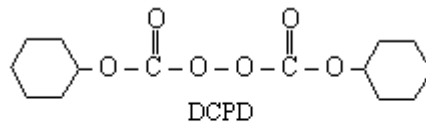
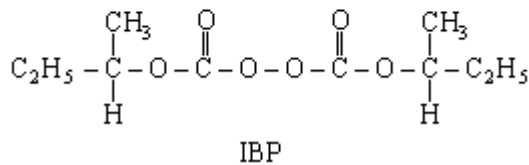
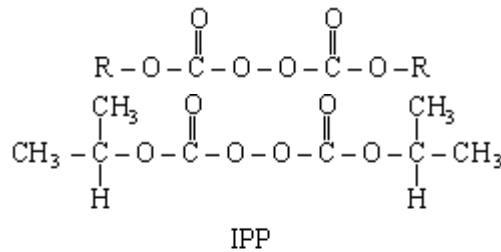


过氧化氢物 通式为 R—O—O—H, 主要有异丙苯过氧化氢 CHP 和叔丁

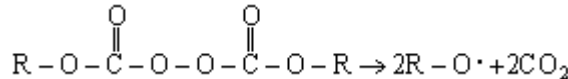
基过氧化氢 TBH，适用于高温引发：



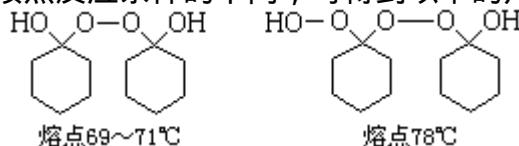
过氧化二碳酸酯 通式如左。主要用于低温或中温 (30 ~ 50) 引发。最初用过氧化二碳酸二异丙酯 IPP，但由于它需要在零度以下贮存，且在室温下为半固体状，目前已较少使用，而改用过氧化二碳酸二异丁酯 IBP、过氧化二碳酸二环己酯 DCPD 和过氧化二碳酸二 (对叔丁基环己酯) TBCP 来引发：



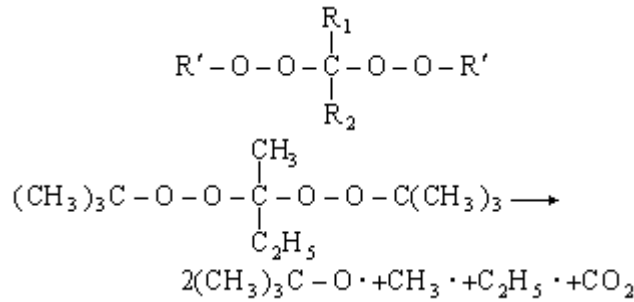
酮过氧化物 常见的有甲乙酮过氧化物和环己酮过氧化物，前者是由甲乙酮在酸性条件下与过氧化氢反应合成的，得到下列混合物：



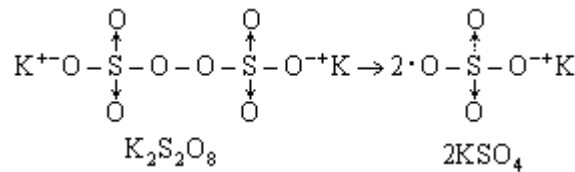
主要用于不饱和聚酯的低温 (室温) 交联固化反应，要与钴盐或叔胺促进剂混合使用。其反应属于氧化还原分解反应。由环己酮与过氧化氢反应，则得到环己酮过氧化物，按照反应条件的不同，可得到以下的产物：



另外，与酮过氧化物相关的是缩酮过氧化物，其通式如左，其中 R 为叔丁基；R₁ 和 R₂ 为不同的烷基。例如 2, 2-二 (叔丁基过氧) 丁烷 DBPB，适用于不饱和聚酯的高温交联固化。其分解反应可能是：



无机类过氧化物 这类过氧化物溶于水,可用作水溶液聚合或乳液聚合的引发剂。主要有过硫酸盐(钾、钠或铵盐)和过氧化氢。因为过氧化氢分解活化能很高(53 千卡/摩尔),不能单独使用,所以要与还原剂组成氧化还原引发剂。过硫酸盐则可单独使用:



引发剂的分解速率 引发剂的分解反应为一级反应,其分解速率 R_d 与引发剂浓度 $[I]$ 的一次方成正比:

$$R_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$$

式中 k_d 是分解反应速率常数,它的单位是秒⁻¹,引发剂浓度的单位是摩尔/升,将上式积分得:

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t$$

式中 $[I]_0$ 为引发剂的初始浓度。由实验测定不同时间 t 的引发剂浓度,将 $\ln([I]/[I]_0)$ 对 t 作图,得一直线,由斜率可求出 k_d 值。

引发剂半衰期 引发剂的分解速率也可以用引发剂的半衰期 $t_{1/2}$ 来衡量。所谓半衰期是指在某一温度下引发剂分解至起始浓度的一半时所需的时间,半衰期的单位是小时。在一级反应中, $t_{1/2}$ 与 k_d 的关系为:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d}$$

半衰期对选择引发剂很有用,一般要选用与聚合反应时间同一数量级的 $t_{1/2}$ 值,大致采用 5~10 小时,由此可查出某一引发剂的使用温度范围。表 1 列举了一些引发剂的 $t_{1/2}$ 值。

表 1 一些引发剂的分解温度

引发剂	分解温度 ()		
	$t_{1/2} = 1h$	$t_{1/2} = 5h$	$t_{1/2} = 10h$
TBCP	59	48	43
DCPD	60	49	44
IPP	61	50	45
ABVN	64	53 ~ 55	47
BPP	73	60	55
LPO	79	67	61
ABIN	82	70	64
BPO	92	80	72
BPB	124	110	105
DBPB	122	112	110
MEKP	134	122	106
DCP	135	122	115
DTBP	148	132	127

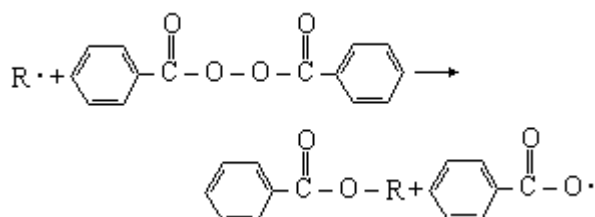
复合引发体系 有时可用两种不同 $t_{1/2}$ 值的引发剂作为烯类聚合的复合引发体系。例如，为了提高氯乙烯悬浮聚合速率，可用偶氮二异丁腈 ABIN 与偶氮二异庚腈 ABVN 复合引发体系，它比单独用 ABIN 时聚合快。为了提高聚苯乙烯的耐热性能，也可以用过氧化二苯甲酰 BPO 与过氧化苯甲酸叔丁酯 BPB 复合引发体系，因后者会在较高温度分解，所以可在较高温度下聚合。

引发剂效率 引发剂效率用 f 表示，它指由引发剂分解产生的初级自由基引发单体聚合的百分率：

$$f = \frac{R_i}{2k_d[I]}$$

式中 R_i 为自由基聚合引发速率，系数 2 是因为每一引发剂分解生成两个自由基。一般 f 小于 1，说明并不是全部初级自由基打开单体双键而引发，有一部分初级自由基由于其他反应而被消耗掉。消耗引发剂的反应主要是引发剂的诱导分解和初级自由基的副反应。

引发剂的诱导分解 这是由自由基(可以是初级自由基或是增长链自由基等)向引发剂的转移反应，使原来的自由基终止成稳定分子，同时产生一新的自由基。虽然引发剂的诱导分解并没有改变自由基的浓度，但消耗了引发剂，从而降低引发剂效率，例如过氧化二苯甲酰的诱导分解反应：



另外，溶剂分子(如醇、醚、酚等)也可以引起过氧化二苯甲酰的诱导分解，使 f 值减小。

初级自由基的副反应 它也是消耗引发剂的反应。由于引发剂分子被溶剂分子所包围，引发剂分解成初级自由基后，必须扩散出溶剂的包围，才能引发单体聚合。如果初级自由基在没有扩散出来以前，就发生了偶合(结合)

终止，或形成较为稳定的自由基，也会使 f 减小，这种溶剂效应称为笼蔽效应。

参考书目

N. Cooper and G. Pope , Introduction to Addition Polymerization ,
C.E. Schildknecht and I. Skeist , ed. , Polymerization Processes , John
Wiley & Sons , New York , 1977.

冯新德著：《高分子合成化学》，上册，科学出版社，北京，1981。

(丘坤元)

自由基型解聚

(radical depolymerization) 按自由基链式反应机理进行的高分子链式解聚。它被看作自由基链式加聚反应的逆过程，整个过程包括链引发、负增长、链转移和终止等步骤(见自由基聚合)。

链引发是高分子链的共价键在物理因素(如热、紫外线、高能辐射、机械力等)作用下发生断裂并生成两个自由基的初级过程，它受高分子链中化学键键能大小的影响。引发自由基一旦形成，则负增长、链转移和终止等反应步骤便可相继发生。负增长是引发自由基按聚合反应中增长的逆过程进行解聚的反应。链转移是在分子间或分子内传递自由基的反应。在自由基型解聚中由于有链转移发生，一个活性中心可以解聚若干高分子链。终止是上述自由基的终止反应，它可通过单个自由基的歧化或两个自由基的偶合作用而发生。终止作用依赖于介质的粘度、高分子的分子量及其柔顺性，当引发生成一对自由基的扩散受到阻碍时，则偶合终止的几率增大。

至于在有空气或氧气存在下的高分子自由基型降解，则按更复杂的自由基支链反应，即所谓自动氧化机理进行(见高分子氧化)。

(陈忠汉)

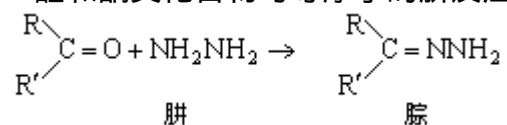
自由价

(free valence) 在分子中，虽然每个原子已与一定数目的原子结合在一起，但还有一定的再与其他原子结合的能力，这种剩余的化合价称为自由价或余价。两个原子间的键级可以计算出来，因而分子中第 μ 个原子与所有直接相连原子的总键级 $N_{\mu, \max}$ 也能计算出来。一个原子（如第 μ 个原子）有一个最大的成键度，记为 $N_{\mu, \max}$ ，则可以定义 $N_{\mu, \max} - N_{\mu}$ 为这个原子在分子中的自由价。对于碳原子，通常文献中采用的最大成键度为 4.732，也有人认为 4.828 更为合适。

(杨忠志)

腙

(hydrazone) 醛和酮类化合物与等摩尔的肼反应而生成的化合物：



式中 R 为烃基，R' 为烃基或氢。肼上的一个氢原子为苯基取代的产物称为苯肼。苯肼与醛或酮反应，生成苯腙。苯腙多是晶体，因此常利用苯肼或 2,4-二硝基苯肼所生成的腙来鉴定醛和酮。常见醛、酮的 2,4-二硝基苯腙的熔点如下：

醛或酮	乙醛	丙醛	正丁醛	丙酮	甲乙酮	环己酮
2,4-二硝基苯腙 的熔点 ()	164	155	122	128	115	160

(戴乾園 黄炜孟)

阻聚

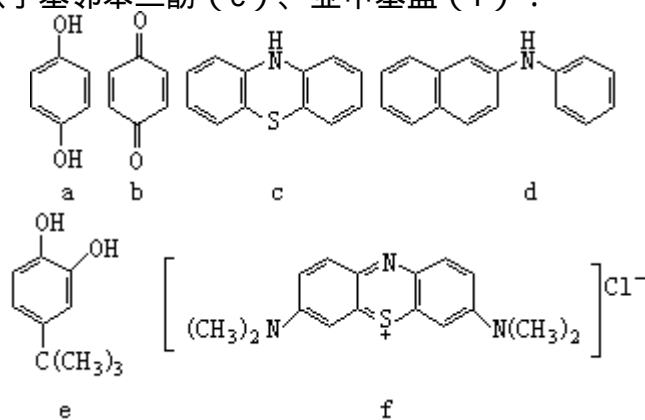
(inhibition) 见阻聚剂。

阻聚剂

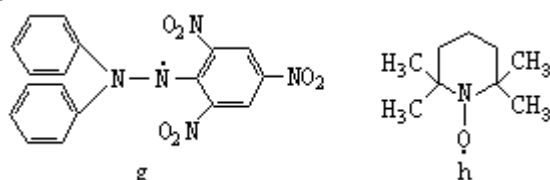
(inhibitor) 能使烯类单体的自由基聚合反应完全终止的物质。这种作用称阻聚。阻聚剂分子与链自由基反应，形成非自由基物质或不能引发的低活性自由基，从而使聚合终止。

为了避免烯类单体在贮藏、运输等过程中发生聚合，单体中往往加入少量阻聚剂，在使用前再将它除去。一般，阻聚剂为固体物质，挥发性小，在蒸馏单体时即可将它除去。常用的阻聚剂对苯二酚能与氢氧化钠反应生成可溶于水的钠盐，所以可用 5~10% 的氢氧化钠溶液洗涤除去。氯化亚铜和三氯化铁等无机阻聚剂也可用酸洗除去。

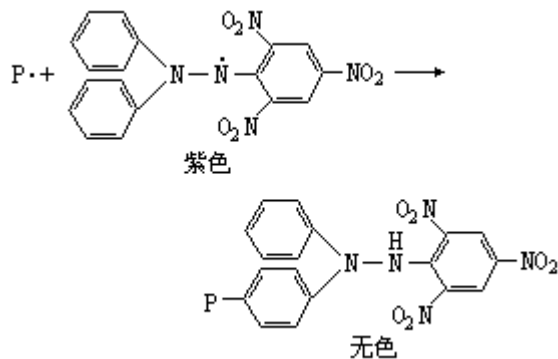
阻聚剂类别和作用一般分为分子型阻聚剂和稳定自由基型阻聚剂，前者主要有：对苯二酚（见结构式 a）、对苯醌（b）、吩噻嗪（c）、N-苯基萘胺（d）、对叔丁基邻苯二酚（e）、亚甲基蓝（f）：



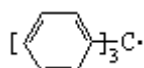
氯化亚铜、三氯化铁等无机物以及硫黄等也可作阻聚剂。稳定自由基型阻聚剂主要有 1,1-二苯基-2-苦肼 DPPH (g)、2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基 TMP (h)：



虽然它们本身也是自由基，但由于它们很稳定，不能引发单体聚合，只能有效地与链自由基结合，使链自由基消失，以 DPPH 为例，其反应如下：

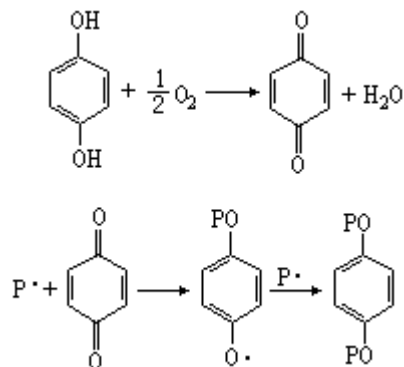


在这一反应中，一个 DPPH 分子与一个链自由基 P· 结合，几乎是定量的。反应物料由紫色变为无色，可用分光光度法测出参加反应的 DPPH 的量，从而算出自由基的浓度，所以此法常被用来测定引发速率。



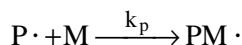
三苯甲基自由基（结构式如左）也可算作自由基型阻聚剂，但稳定性较差，温度较高时可引发聚合，所以使用较少。

工业和实验室中最常用的阻聚剂是对苯二酚，一般加入量为单体量的 0.001 ~ 0.1%。其阻聚机理是先在氧作用下转化成苯醌，再与自由基反应：

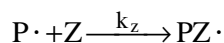


为此，在用对苯二酚作阻聚剂时，容器中不宜装满单体，应保留一点空间以贮存空气，提供阻聚所需的氧气。

一般来说，效率高的阻聚剂首先是极易与链自由基发生反应，产生的自由基又很稳定，不具有再引发的能力。以 M 代表烯类单体，Z 代表阻聚剂，则生成高分子的链增长反应可表示为：



阻聚反应可表示为：



有效阻聚剂的条件应该是： $k_z \gg k_p$ ， $k_i = 0$ 。式中 k_i 为 $\text{PZ}\cdot$ 的引发速率常数。

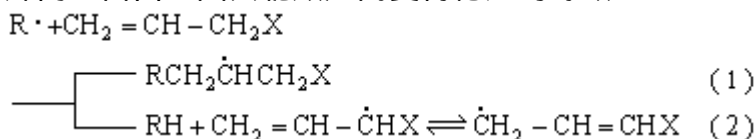
阻聚反应速率常数 k_z 与增长反应速率常数 k_p 的比值称阻聚常数，用 C_z 表示， $C_z = k_z/k_p$ 。如果某一阻聚剂对某一单体的 C_z 大，则表示这一阻聚剂对这一单体的阻聚效率高。几种阻聚剂（或缓聚剂）对几种常用单体的 C_z 值见表。

阻聚剂或缓聚剂的 C_z 值（温度为 50 左右）

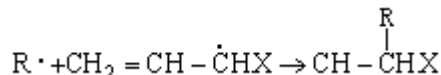
阻聚剂 或缓聚剂	单体	C_z	阻聚剂 或缓聚剂	单体	C_z
间三硝基苯	Vac	400	TBC	S	10 000
	S	65		MMA	100
	MMA	0.2		AN	20
间二硝基苯	VaA	10.5	对苯醌	S	500
	S	5.2		MA	8
	MA	0.03		MMA	5
	MMA	0.005		AN	1
DPPH	MMA	2 000	氧	MMA	33 000
				S	14 600

注：Vac 为乙酸乙烯酯；S 为苯乙烯；MA 为丙烯酸甲酯；AN 为丙烯腈；MMA 为甲基丙烯酸甲酯；TBC 为对叔丁基邻苯二酚；DPPH 为 1, 1-二苯基-2-苦肼。

自动阻聚 烯丙基单体（如乙酸烯丙酯）聚合速率慢，而且生成的聚合物分子量低，其他很多烯丙基单体情况类似。这是由于自由基与烯丙基单体反应生成的烯丙基自由基因共轭效应而变得稳定的缘故：

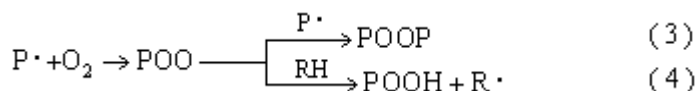


式中 X 为卤素。反应(1)是加成反应，生成的自由基不共轭，活性大，可继续进行加成反应；反应(2)是转移反应，生成的烯丙基自由基因共轭而稳定，不能再起加成聚合作用，往往与初级自由基（或自身）发生双基终止：



结果是聚合速率下降并生成低分子量聚合物。烯丙基单体的这种自动阻聚作用称为退化链转移。

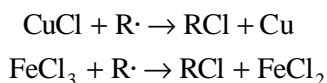
氧的阻聚和引发作用 氧分子有顺磁性，其结构为 $\cdot \ddot{O} : \ddot{O} \cdot$ ，每个氧原子上有一个未成对电子，所以它是一个双自由基。氧分子非常容易与链自由基反应，生成过氧自由基 $POO \cdot$ ，它比较稳定，一般情况下不能与双键加成，只能与另一个 $P \cdot$ 结合或从其他物质转移一个氢原子而生成过氧化物或过氧化氢物：



反应(3)使自由基消失，反应(4)使活性链终止，结果是聚合速率下降，聚合度降低。

在温度不太高时， $POOP$ 或 $POOH$ 是稳定的，但在较高温度时，它们就要分解成能引发单体聚合的活性自由基 $PO \cdot$ 或 $\cdot OH$ 。因此，对自由基聚合反应来说，氧往往起双重的作用，在较低温度时是阻聚剂，在较高温度（100 以上）时是引发剂。自由基聚合反应一般在较低温度（40 ~ 80）时进行，氧起阻聚剂作用，所以在聚合之前，体系中的氧必须用氮气排除。

铜盐和铁盐的阻聚机理 一般认为属单电子转移反应，以 $CuCl$ 或 $FeCl_3$ 为例：



反应结果是自由基消失。由于丙烯酸和甲基丙烯酸对金属盐有良好的溶解性，常用铜盐和铁盐作这些单体的阻聚剂。

参考书目

冯新德著：《高分子合成化学》，上册，科学出版社，北京，1981。

（曹维孝）

化学大事年表

约 50 万年前	· “北京人” 已知用火	公元 1679 年	· 德意志 L.J.von 孔克尔发明吹管分析
公元前 5000 ~ 前 3000 年	· 中国已开始制作陶器	公元 1685 年	· 英国 R.玻意耳的《矿泉的博物学考查》出版
公元前 4000 年	· 中国已知酿酒	公元 1703 年	· 德意志 G.E.施塔尔提出燃素说
公元前 3000 年	· 埃及人采集金、银制饰物	公元 1729 年	· 法国 C.J.日夫鲁瓦最早使用容量分析法
公元前 2000 年	· 中国齐家文化遗址出土文物中有铸红铜器	公元 1750 年	· 法国 V.G. 弗朗索瓦用指示剂进行酸碱滴定
公元前 1400 年	· 小亚细亚的赫梯人已知炼铁	公元 1751 年	· 瑞典 A.F.克龙斯泰德发现镍
公元前 10 世纪	· 埃及人已开始制作玻璃器皿	公元 1755 年	· 英国 J.布莱克发现“固定空气”(即二氧化碳)
公元前 5 世纪	· 中国提出五行(金、木、水、火、土)学说~前 3 世纪	公元 1766 年	· 英国 H.卡文迪什发现氢
公元前 4 世纪	· 希腊德谟克利特提出朴素的原子论 · 希腊亚里士多德提出四元素(火、气、土、水)说	公元 1769 ~ 1785 年	· 瑞典 C.W.舍勒离析了多种有机酸
公元前 2 世纪	· 中国《神农本草经》成书 · 中国炼丹术兴起 · 中国西汉时已有利用胆水炼铜的记载	公元 1772 年 公元 1773 年	· 英国 D.卢瑟福发现氮 · 瑞典 C.W.舍勒发现氧 · 法国 G.F.鲁伊勒发现脲
公元 60 年左右	· 罗马老普林尼提出分离金银的火试金右法	公元 1774 年	· 瑞典 C.W.舍勒发现锰, 制得氯
公元 105 年	· 中国蔡伦监造出良纸	公元 1775 年	· 瑞典 T.O.贝格曼提出化学亲合力论
公元 2 世纪	· 中国魏伯阳著《周易参同契》	公元 1777 年	· 法国 A.-L.拉瓦锡证明化学反应中的质量守恒定律, 提出燃烧的氧化学说
公元约 360 年	· 中国葛洪著《抱朴子内篇》	公元 1780 年	· 瑞典 T.O.贝格曼的《矿物的湿法分析》出版, 提出重量分析法
公元 656 ~ 666 年	· 中国颁布药典《新修本草》	公元 1781 年	· 瑞典 C.W.舍勒发现钨
公元 808 年	· 中国唐代出版的《太上圣祖金丹秘诀》所载“伏火矾法”乃是原始火药的配方	公元 1782 年	· 瑞典 P.J.耶尔姆发现钼
公元 10 世纪	· 阿拉伯阿维森纳著《医典》	公元 1786 年	· 法国 A.-L.拉瓦锡发现酒精经氧化转变成乙酸
公元 1163 年	· 中国吴悞著《丹房须知》中有较完整的蒸馏器图	公元 1789 年	· 法国 A.-L.拉瓦锡的《化学概要》出版 · 德意志 M.H.克拉普罗特发现锆和铀

- | | | | |
|-----------|---------------------------------------|-----------|--|
| 公元 1450 年 | · 德意志 B.瓦伦丁发现铋 | 公元 1790 年 | · 英国 W.格雷哥尔发现钛 |
| 公元 16 世纪 | · 瑞士帕拉采尔苏斯提出三要素说 | 公元 1797 年 | · 法国 N.-L.沃克兰发现铬 |
| 公元 1556 年 | · 德意志 G.阿格里科拉的《坤輿格致》出版 | 公元 1798 年 | · 法国 N.-L.沃克兰发现铍 |
| 公元 1596 年 | · 中国李时珍的《本草纲目》成书 | 公元 1799 年 | · 法国 J.-L.普鲁斯特提出定比定律 |
| | · 比利时 J.B. van 海尔蒙特作“柳树试验” | | · 法国 C.-L.贝托莱指出化学反应进行的方向与参与反应的物质的量有关；化学反应可达到平衡 |
| 公元 1637 年 | · 中国宋应星的《天工开物》出版，记载了用炉甘石制“倭铅”（金属锌）的方法 | 公元 1800 年 | · 意大利 A.伏打制成电堆 |
| 公元 1661 年 | · 英国 R.玻意耳的《怀疑派化学家》出版，提出化学元素的科学定义 | 公元 1801 年 | · 西班牙 A.M.DeI 里奥发现钒 |
| 公元 1663 年 | · 英国 R.玻意耳用植物色素作指示剂 | 公元 1802 年 | · 英国 C.哈切特发现铈 |
| | | | · 瑞典 A.G.厄克贝里发现钽 |

公元 1803 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 J. 道尔顿提出原子学说和倍比定律 · 英国 W.H. 渥拉斯顿发现钡和铯 · 英国 W.H. 渥拉斯顿和法国 L.-J. 泰纳尔分别制得单质硼 · 英国 W. 亨利提出亨利定律 	公元 1834 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 F.F. 龙格从煤焦油分离出苯胺、喹啉、苯酚
公元 1806 年 公元 1807 年	<ul style="list-style-type: none"> · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯发现同分异构现象 · 英国 H. 戴维制得金属钾和钠 	公元 1835 年 公元 1839 年	<ul style="list-style-type: none"> · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯提出催化概念 · 美国 C. 古德伊尔发明橡胶硫化法 · 法国 J.-B.-A. 杜马提出有机化合物分类的类型论
公元 1808 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 J.-L. 盖-吕萨克提出气体化合体积定律 · 英国 H. 戴维制得金属钙、镁、锶、钡 	公元 1840 年	<ul style="list-style-type: none"> · 俄国 G.H. 盖斯发现热总量守恒定律
公元 1811 年	<ul style="list-style-type: none"> · 意大利 A. 阿伏伽德罗提出分子假说 · 法国 B. 库图瓦发现碘 	公元 1841 年	<ul style="list-style-type: none"> · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯的《化学教程》出版 · 德意志 C.R. 弗雷泽纽斯的《定性化学分析导论》出版，提出简明的阳离子系统定性分析法
公元 1812 年 公元 1814 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 A.-M. 安培发现氟 · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯提出化学符号和化学方程式书写规则 	公元 1843 年 公元 1845 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 C.-F. 热拉尔提出同系列概念 · 德意志 C.F. 舍恩拜因制得纤维素硝酸酯
公元 1817 年	<ul style="list-style-type: none"> · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯发现硒 · 瑞典 J.A. 阿弗韦聪发现锂 	公元 1847 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 H. von 亥姆霍兹提出“力之守恒”，后发展为热力学第一定律 · 美国 W. 吉布斯提出热力学势概念，后经美国 G.N. 路易斯改称自由能
公元 1819 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 P.-L. 杜隆和 A.T. 珀替提出原子热容定律 · 法国 P.-J. 佩尔蒂埃和 J.-B. 卡芳杜发现萘 	公元 1848 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 L. 巴斯德发现酒石酸盐结晶的旋光性，提出光学活性是由于分子不对称产生的 · 英国开尔文提出热力学温标和绝对零度是温度的下限
公元 1820 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 P.-J. 佩尔蒂埃分离出奎宁 	公元 1850 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 L.F. 威廉密提出动态平衡概念。开创了化学动力学的定量研究 · 德意志

公元 1824 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 M. 波拉尼提出催化反应的吸附理论 · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯制得单质硅 · 法国 A.J. 巴拉尔发现溴 · 法国 J. -L. 盖-吕萨克用容量分析法测定银 · 法国 S. 卡诺提出卡诺定理 	公元 1852 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 E. 弗兰克兰提出原子价概念 · 德意志 A. 比尔提出光的吸收定律
公元 1825 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 M. 法拉第发现苯 · 丹麦 H.C. 奥斯特发现铝 	公元 1853 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 C. -F. 热拉尔把有机化合物分为水型、氢型、氯化氢型、氮型四大类型
公元 1826 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 J. -B. -A. 杜马根据蒸气密度测定原子量 	公元 1854 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 M. 贝特洛从甘油和脂肪酸合成脂肪
公元 1827 年	<ul style="list-style-type: none"> · 俄国 .B. 奥赞发现钨 	公元 1856 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 M. 贝特洛合成甲烷和乙烯 · 英国 W.H. Jr. 珀金合成苯胺紫
公元 1828 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 F. 维勒合成脲 · 瑞典 J.J. 贝采利乌斯发现钍 	公元 1857 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 F. A. 凯库勒提出碳原子的四价学说 · 德意志 E. 施魏策尔发明铜铵纤维
公元 1829 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 J.W. 德贝莱纳提出“三元素组”的元素分类法 	公元 1858 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 F. A. 凯库勒和英国 A. S. 库珀分别提出原子价键概念
公元 1830 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 J. von 李比希建立有机物中碳氢定量分析法和提出取代学说 	公元 1859 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 G. 普朗忒研制出铅酸蓄电池
公元 1832 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 J. von 李比希和 F. 维勒提出基的概念 		<ul style="list-style-type: none"> · 德意志 R.W. 本生和 G.R. 基尔霍夫发明光谱分析
公元 1833 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 M. 法拉第提出电解定律 · 法国 J. -B. -A. 杜马建立有机物中氮的定量分析法 · 德意志 E. 米切利希从苯甲酸脱羧制得苯 	公元 1860 年	<ul style="list-style-type: none"> · 国际化学会议在德国卡尔斯鲁厄召开 · 意大利 S. 坎尼扎罗确证分子学说 · 德意志 R.W. 本生和 G.R. 基尔霍夫发现铯

公元 1861 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 W. 克鲁克斯发现铊 · 德意志 R.W. 本生和 G.R. 基尔霍夫发现铷 · 俄国 A.M. 布特列洛夫提出化学结构理论 · 英国 T. 格雷姆提出胶体概念 	公元 1889 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德国 W.H. 能斯特提出电极电势与溶液浓度的关系式 · 瑞典 S.A. 阿伦尼乌斯提出活化分子和活化热概念
公元 1862 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 M. 贝特洛合成乙炔 	公元 1890 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德国 E. 费歇尔合成果糖和葡萄糖
公元 1864 年	<ul style="list-style-type: none"> · 挪威 C.M. 古尔德贝格和 P. 瓦格提出质量作用定律 · 美国 J.W. 吉布斯用电解分析法测定铜 	公元 1892 年	<ul style="list-style-type: none"> · 日内瓦国际化学会议确定有机化合物系统命名法 · 英国 C.F. クロス和 E.J. 比万制成粘胶纤维
公元 1865 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 J.A.R. 纽兰兹提出元素八音律 · 德意志 F.A. 凯库勒提出苯的环状结构学说 · 德意志 P. 许岑贝格尔制得纤维素乙酸酯 · 法国 G. 勒克朗谢研制出第一只实用干电池 · 德意志 R. 克劳修斯提出熵概念 	公元 1893 年	<ul style="list-style-type: none"> · 瑞士 A. 维尔纳提出络合物的配位理论
公元 1867 年	<ul style="list-style-type: none"> · 瑞典 A.B. 诺贝尔发明达纳炸药 	公元 1894 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 W. 拉姆齐和瑞利发现氩
公元 1869 年	<ul style="list-style-type: none"> · 俄国 . . 门捷列夫提出元素周期律 · 德意志 C. 格雷贝等合成茜素 · 美国 J.W. 海厄特制成赛璐珞 · 瑞士 J.F. 米舍尔发现核酸 	公元 1895 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德国 W. 奥斯特瓦尔德提出催化剂概念 · 英国 W. 拉姆齐发现氦
公元 1873 年	<ul style="list-style-type: none"> · 俄国 A.M. 布特列洛夫发现异丁烯的聚合反应 	公元 1896 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 H. 贝可勒尔发现铀的放射性 · 法国 P. 萨巴蒂埃用镍为催化剂进行催化氢化反应
公元 1874 年	<ul style="list-style-type: none"> · 荷兰 J.H. 范托夫和法国 J.-A. 勒贝尔分别提出立体化学概念和碳的四面体构型学说 	公元 1898 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 M. 居里和英国 G.C.N. 施密特分别发现钍盐的放射性 · 法国 M. 居里和 P. 居里创建放射化学方法并发现钋和镭 · 英国 W. 拉姆齐和 M.W. 特拉弗斯发现氖、氦、氩
公元 1875 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德国 F.W.G. 科尔劳施提出当量电导概念 	公元 1899 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 R.B. 欧文斯和 E. 卢瑟福发现氦 220 · 法国 A.-L. 德比埃尔内发现镭
公元 1874 年		公元 1900 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 E. 卢瑟福和法国 M. 居里发现镭辐射由 α、β、γ 射线组成 · 德国 F.E. 多恩发现氦 222 · 美国 M. 冈伯格发现三苯甲基自由基
公元 1875 年		公元 1901 年	<ul style="list-style-type: none"> · 美国 G.N. 路易斯提出逸度概念

公元 1880 年	· 瑞士 J.C.G. de 马里尼亚克发现钷 · 德国 A. von 拜耳合成靛蓝	公元 1903 年	· 英国 E. 卢瑟福和 F. 索迪提出放射性嬗变理论
公元 1881 年	· 英国 J.J. 汤姆孙提出阴极射线是带负电的粒子流, 1897 年测定了它的质荷比, 并命名为电子	公元 1906 年	· 俄国 M.C. 茨维特发明色谱分析法 · 德国 H. 费歇尔提出蛋白质的多肽结构并合成分子量为 1000 的多肽
公元 1884 年	· 荷兰 J.H. 范托夫的《化学动力学研究》出版	公元 1907 年	· 美国 G.N. 路易斯提出活度概念
公元 1886 年	· 德国 C. 温克勒尔发现锗 · 法国 H. 穆瓦桑制得单质氟 · 荷兰 J.H. 范托夫建立稀溶液理论	公元 1909 年	· 美国 L.H. 贝克兰制成酚醛树脂 · 德国 F. 哈伯合成氨试验成功
公元 1887 年	· 瑞典 S.A. 阿伦尼乌斯提出电离理论 · 德国 W. 奥斯特瓦尔德与荷兰 J.H. 范托夫创办德文《物理化学》杂志 · 法国 F. -M. 拉乌尔提出拉乌尔定律	公元 1910 年	· 俄国 C. B. 列别捷夫制成丁钠橡胶
公元 1888 年	· 德国 A. von 拜耳提出几何异构概念 · 法国 H. -L. 勒夏忒列提出勒夏忒列原理	公元 1911 年	· 英国 E. 卢瑟福提出原子的核模型

公元 1912 年	<ul style="list-style-type: none"> · 奥地利 F. 普雷格尔建立有机元素微量分析法 · 德国 W.H. 能斯特提出热力学第三定律 · 德国 M. von 劳厄发现晶体对 X 射线的衍射 · 瑞典 G.C. de 赫维西和德国 F. A. 帕内特创立放射性示踪原子法 · 德国 F. 克拉特和 A. 罗莱特制成聚乙酸乙烯酯 	公元 1927 年	<ul style="list-style-type: none"> · 苏联 H.H. 谢苗诺夫和英国 C.N. 欣谢尔伍德分别提出支链反应理论 · 德国 H. 戈尔德施米特提出结晶化学规律
公元 1913 年	<ul style="list-style-type: none"> · 丹麦 N. 玻尔提出量子力学的氢原子结构理论 · 英国 W.L. 布喇格和俄国 B. 武尔夫分别得出布喇格-武尔夫方程 · 英国 F. 索迪提出同位素概念 	公元 1928 年	<ul style="list-style-type: none"> · 印度 C.V. 喇曼发现喇曼光谱 · 英国 W.H. 海特勒、F.W. 伦敦和奥地利 E. 薛定谔创立分子轨道理论 · 德国 O.P.H. 狄尔斯和 K. 阿尔德发现双烯合成
	<ul style="list-style-type: none"> · 美国 K. 法扬斯发现镭 234 · 英国 H.G.J. 莫塞莱证实原子序数与原子核内的正电荷数相等 · 德国 M. 博登施坦提出化学反应中的链反应概念 · 英国 J.J. 汤姆孙和 F.W. 阿斯顿发现氖有稳定同位素氖 20 和氖 22 	公元 1929 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 A. 弗莱明发现青霉素 · 德国 A.F.J. 布特南特等分离并阐明性激素结构
		公元 1930 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 C.N. 欣谢尔伍德提出催化中间化合物理论
公元 1916 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德国 W. 科塞尔提出电价键理论 · 美国 G.N. 路易斯提出共价键理论 · 美国 I. 朗缪尔导出吸附等温方程 · 荷兰 P. 德拜和瑞士 P. 谢乐发明 X 射线粉末法 	公元 1931 年	<ul style="list-style-type: none"> · 美国 H.C. 尤里发现氘 (重氢) · 美国 L.C. 鲍林和 J.C. 斯莱特提出杂化轨道理论
		公元 1932 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 J. 查德威克发现中子 · 中国化学会成立
公元 1919 年	<ul style="list-style-type: none"> · 英国 F.W. 阿斯顿制成质谱仪 · 英国 E. 卢瑟福发现人工核反应 	公元 1933 年	<ul style="list-style-type: none"> · 美国 L.C. 鲍林提出共振论 · E. 春克尔制成丁苯橡胶
公元 1920 年	<ul style="list-style-type: none"> · 德国 H. 施陶丁格创立高分子链型学说 	公元 1934 年	<ul style="list-style-type: none"> · 法国 F. 约里奥-居里和 I. 约里奥-居里发现人工放射性 · 英国 E.W. 福西特等制成高压聚乙烯 · 英国 E. 卢瑟福发现氦 · W. 库恩提出高分子链的统计理论

- | | | | |
|-----------|---|-----------|---|
| 公元 1922 年 | · 捷克斯洛伐克 J. 海洛夫斯基发明极谱法 | 公元 1937 年 | · 意大利 C. 佩列尔和美国 E.G. 塞格雷人工制得钋
· 德国 O. 拜尔制成聚氨酯
· 英国帝国化学工业公司生产软质聚氯乙烯 |
| 公元 1923 年 | · 丹麦 J.N. 布伦斯惕提出酸碱质子理论
· 美国 G.N. 路易斯提出路易斯酸碱理论
· 英国 P. 德拜和德国 E. 休克尔提出强电解质稀溶液静电理论 | 公元 1938 年 | · 德国 P. 施拉克制成聚己内酰胺
· 德国 O. 哈恩等发现铀的核裂变现象 |
| 公元 1924 年 | · 德国 W.O. 赫尔曼和 W. 黑内尔制成聚乙烯醇
· 法国 L.-V. 德布罗意提出电子等微粒具有波粒二象性假说 | 公元 1939 年 | · 法国 M. 佩雷发现钷
· 美国 P.J. 弗洛里提出缩聚反应动力学方程 |
| 公元 1925 年 | · 美国 H.S. 泰勒提出催化的活性中心理论 | 公元 1940 年 | · 美国 E.M. 麦克米伦和 P.H. 艾贝尔森人工制得镎
· 美国 G. T. 西博格和 E. M. 麦克米伦等人工制得钚
· 美国 D. R. 科森和 E. G. 塞格雷等发现砷
· 苏联 H. 弗廖洛夫和 K. A. 彼得扎 E 克发现自发裂变 |
| 公元 1926 年 | · 奥地利 E. 薛定谔提出微粒运动的波动方程
· 丹麦 N.J. 布耶鲁姆提出离子缔合概念 | | |

公元 1941 年	· 英国 J.R. 温菲尔德和 J.T. 迪克森制成聚对苯二甲酸乙二酯	公元 1955 年	· 美国 A. 吉奥索、 S.G. 汤普森、 G.T. 西博格等人工制得钷 · 英国 F. 桑格测定了胰岛素的一级结构 · 美国杜邦公司制成聚酰亚胺 · 澳大利亚 A. 沃尔什发明原子吸收光谱法
公元 1942 年	· 意大利 E. 费密等在美国建成核反应堆 · 美国 P.J. 弗洛里和 M. L. 哈金斯提出高分子溶液理论	公元 1956 年	· 英国帝国化学工业公司生产活性染料
公元 1943 年	· 美国 S.A. 瓦克斯曼从链霉菌中析离出链霉素	公元 1957 年	· 英国 J.C. 肯德鲁测定了鲸肌红蛋白的晶体结构 · 英国 A. 凯勒制得聚乙烯单晶并提出高分子链的折叠理论
公元 1944 年	· 美国 G.T. 西博格、 R.A. 詹姆斯和 L.O. 摩根人工制得镅 · 美国 G.T. 西博格、 R.A. 詹姆斯和 A. 吉奥索人工制得钆 · 美国 R.B. 伍德沃德合成奎宁碱 · 美国 G.T. 西博格建立锕系理论	公元 1958 年	· 美国 A. 吉奥索等和苏联 H. 弗廖洛夫等分别人工制得铯 · 联邦德国 R.L. 穆斯堡尔发现穆斯堡尔谱 · 美国古德里奇公司制成顺式-聚异戊二烯
公元 1945 年	· 瑞士 G.K. 施瓦岑巴赫利用乙二胺四乙酸二钠盐进行络合滴定 · S. 鲁宾研究出扣式电池 · 美国 J. A. 马林斯基和 L.E. 格伦丁宁等分离出钷	公元 1950 ~ 1959 年	· 美国 R.B. 伍德沃德、英国 R. 罗宾森、英国 J.W. 康福思和美国 W.S. 约翰森等完成胆甾醇、可的松、表雄酮和睾酮等的全合成
公元 1949 年	· 美国 S.G. 汤普森、 A. 吉奥索和 G.T. 西博格人工制得铈	公元 1960 年	· 美国 R.B. 伍德沃德合成叶绿素 · 美国 R.S. 耶洛等提出放射免疫分析法 · P.B. 魏斯用分子筛做择形催化剂 · P.B. 哈密顿用液相色谱法分离氨基酸
公元 1950 年	· 美国 S.G. 汤普森、 K. Jr. 斯特里特、 A. 吉奥索和 G.T. 西博格人工制得铈 · 苏联 B. A. 卡尔金提出非晶态高聚物的三个物理状态 (玻璃态、高弹态、粘流态)	公元 1961 年	· 国际纯粹与应用化学联合会通过 $^{12}\text{C} = 12$ 的原子量基准 · 美国 A. 吉奥索等人工制得铈 · 美国 C.S. 马维尔等制成聚苯并咪唑
公元 1952 年	· 美国 A. 吉奥索等从氢弹试验后的沉降物中发现	公元 1962 年	· 英国 N. 巴利特合成六氟合铂酸氙

- | | | | |
|------------------|---|-----------|--|
| 公元 1953 年 | · 美国 J. D. 沃森和英国 F.H.C. 克里克提出脱氧核糖核酸的双螺旋结构模型 | 公元 1965 年 | · 美国 R.B. 伍德沃德和 R. 霍夫曼提出分子轨道对称守恒原理 |
| | · 联邦德国 K. 齐格勒发现烷基铝和四氯化钛可在常温常压下催化乙烯聚合 | 公元 1967 年 | · 中国全合成结晶牛胰岛素
· 美国通用电气公司制成聚苯醚
· 美国菲利普斯公司制成聚苯硫醚 |
| 公元 1953 ~ 1954 年 | · 联邦德国 K. 齐格勒和意大利 G. 纳塔发明齐格勒-纳塔催化剂 | 公元 1968 年 | · 美国 A. 吉奥索等人工制得 104 号元素
· 苏联 .H. 弗廖洛夫等人工制得 105 号元素 |
| 公元 1954 年 | · 联邦德国 E.G. 维蒂希发现维蒂希试剂
· 美国 R.B. 伍德沃德合成番木鳖碱
· 意大利 G. 纳塔等用齐格勒-纳塔催化剂制成等规聚丙烯 | 公元 1969 年 | · 比利时 I. 普里戈金提出耗散结构理论 |

- | | | | |
|-----------|---------------------------------------|-----------|-----------------------------|
| 公元 1970 年 | · 美国 A. 吉奥索等人工制得 105 号元素 | 公元 1981 年 | · 联邦德国 G. 明岑贝格等人工制得 107 号元素 |
| 公元 1973 年 | · 美国 R. B. 伍德沃德全合成维生素 B ₁₂ | 公元 1982 年 | · 联邦德国 G. 明岑贝格等人工制得 109 号元素 |
| | · 美国杜邦公司合成聚对苯二甲酰对苯二胺 | | |
| 公元 1974 年 | · 苏联 .H. 弗廖洛夫等和美国 A. 吉奥索等分别 | 公元 1984 年 | · 联邦德国 G. 明岑贝格等人工制得 108 号元素 |
| | 人工制得 106 号元素 | | |
| 公元 1976 年 | · 苏联 .H. 弗廖洛夫等人工制得 107 号元素 | | |

(郭正谊)

