



## 单纯的元素，复杂的历史

(中国科学院半导体研究所 姬 扬 编译自 Robert P Crease. *Physics World*, 2019,(2):27)

150年前，门捷列夫绘制了第一张元素周期表。现在的元素周期表已经有一千多个不同的版本，但我们最熟悉的只有一个。

1869年初，俄国化学物理学家门捷列夫(Dmitri Mendeleev)正在编写《化学原理》的第二卷。尽管第一卷长达600页，却只能涵盖60多个已知元素中的8个。他草拟了一张表格，把元素按照原子重量排序，以显示它们在化学上的相似之处。表格上标出的日期是儒略历2月17日(对应于公历的3月1日)。

门捷列夫后来又做了大约60个版本。现在已经有上千种版本，但是2月17日的表格出现在每本化学

教科书上，悬挂在世界上每一间化学教室里。为什么只有它名满天下呢？标准的答案是，门捷列夫周期表首次用图表示所有已知元素之间按原子重量排列的化学关系。但真正的原因更复杂。

科学史学家罗宾逊(Ann Robinson)有个答案。她研究元素周期表的历史，去年获得了博士学位。她的论文太及时了：今年2月是门捷列夫周期表诞生150周年，7月是国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)成立100周年。

### 责任重大

我最近访问了罗宾逊，请她讲述元素周期表的历史。

在1860年代，化学家们已经确定原子重量是对元素进行排序的最重要特征。一些化学家甚至注意到，按这种方式排序时，元素组具有相似的性质。英国科学家纽兰兹(John Newlands)提出了“八重律”，并用图形加以说明，每八个元素就表现出类似的化学行为。其他人嘲笑纽兰兹定律，许多化学家认为他

是瞎扯淡。纽兰兹把元素与音乐中的音符做了类比，但大家都认为他是乱联系。

与此同时，门捷列夫在俄罗斯圣彼得堡大学工作。他很不满意当时的化学教科书将元素分为金属或非金属，并按它们的“价”（与其他元素结合的能力）进行分类。门捷列夫开始写自己的教科书，第一卷于1869年1月交给出版商。

第一卷只涵盖了63个已知元素中的8个，他不得不浓缩第二卷中的陈述，以求说明其他元素、得出它们的关系。1869年2月17日，门捷列夫向俄罗斯化学协会递交了一页图，题为《尝试建立元素的体系：基于它们的原子重量和化学亲和力》。随后他又提交了一篇论文，并在1869年出版了其摘要和一个周期表(*Zeitschrift für Chemie*, 12, 405)。

最初的表格由六列组成，每列

的元素个数有2个到19个不等，与现在的周期表完全不一样。但是把它顺时针旋转90°，并把元素从左向右翻转，就和我们熟悉的表格大致相似了。

### 填补空白

但是门捷列夫仍然不满意：有时候，将元素按其化学行为排列与按原子重量排列有冲突。例如，碲(Te)的原子重量被标记为“128?”，必须放在碘(I, 127)之前。现在知道，Te的原子量是127.6，I是126.9。

这张表格还有“洞”。在与摘要一起发布的表格中，门捷列夫用问号标出了硼(B)、铝(Al)、锰(Mn)和硅(Si)下面的元素，其原子重量大约为45、68、70和180。门捷列夫认为这不是因为分类方案不完善，而是将由尚未发现的元素来填补。他对新元素充满了信心，描述了它们

的特点，甚至给它们命名。例如，铝下面的元素就是“类铝”。

早期的表格里有一个元素“Di”，原子重量为95。这指的是钷，后来发现它是镧(Pr)和钕(Nd)的组合。

1875年，法国化学家布瓦博德兰(Paul Émile Lecoq de Boisbaudran)发现

了“类铝”(镓, Ga)，第一次支持了门捷列夫的方案。这个发现引起了关注，但是大多数化学家仍然不相信，认为只是“撞

了大运”。

四年后，瑞典化学家尼尔森(Lars Fredrik Nilson)发现了“类硼”(钪, Sc)。撞了两次大运?“这里面也许真的有些东西!”更有说服力的是，门捷列夫不仅预言了这些元素，还准确地预测了它们的性质和原子重量。进一步的证据是1886年发现的“类硅”(锗, Ge)，尽管要到1937年才发现“类锰”(锝, Tc)。

### 迎接挑战

门捷列夫周期表第一次用化学分类方案预测尚未查明的元素。《化学原理》的第一个英译本出版于1891年，其中的周期表还有很多空白，包括20年后才会用镭(Ra)填充的位置。“这本书的主题”是化学的“哲学原理”，门捷列夫在前言中写道，他试图“抛开古典的幻想”，给出的材料“不仅给人以精神上的满足感，而且在实际上也很有用”。他的讲述是根据化学元素的“周期性规律”，他的表格将化学元素“排列成序列、组和周期”。

然而，这个系统并不是完美无缺。1870年，他不得不把铀(U)的原子量从120增加一倍到240(实际是238)。他费尽周折地处理镧系(由镧(La)、铈(Ce)和钕(Nd)等15种元素组成的条带)，把它们粘在主表格的下面。这些元素在化学上是相似的，但与表格的其他部分不相配。现在仍然如此。

不久发生了更多令人不安的事件。1897年，汤姆孙(J J Thomson)发现了第一个亚原子粒子——电子。大约同时，贝克勒尔(Henri Becquerel)发现了放射性，引起了对放射性元素的构想。化学家们不得不假设存在性质尚未确认的元素。门捷列夫不相信放射性的概念，并



今天的周期表(截至2017年5月)包括118个已知元素,新增加的是铈(Nh, 113号)、镆(Mc, 115号)、鰐(Ts, 117号)和鰐(Og, 118号)。相同颜色标识的元素具有相似的性质。没有列出原子量的元素是不稳定的

在1902年写了一篇文章,提出一种以太的“化学结构”来解释。居里夫人也认为,放射性物质不可能被定性为化学元素,因为“它们消失得太快了”。20世纪初的一些周期表根本不包括放射性物质。

放射性元素还有其他原因令人费解。有些物质占据的位置相同,但是化学性质不同;一些化学行为相同的物质,却占据了两个不同的位置。“元素不该这样啊!应该一个萝卜一个坑!”

1914年,尘埃落定。卢瑟福(Ernest Rutherford)在3年前发现了原子核,玻尔(Niels Bohr)提出了量子物理学的概念。索迪(Frederick Soddy)对同位素进行了研究:特定元素的原子具有相同数量的质子,但中子数不同。这就解决了元素的安置问题,因为元素的所有同位素可以放在同一个位置,而原子重量是按照丰度平均的结果。莫塞莱(Henry Moseley)的X射线研究表明,元素的“原子序数”就是原子核里的质子数,它确定了元素在周期表里的位置。

莫塞莱的工作巩固了门捷列夫

方案的正当性,确立了将铯(有52个质子)置于碘(有53个质子)之前的合法性。然而,化学家们开始担心物理学正在剥夺他们表征元素的作用。

### 举世闻名

罗宾逊的博士论文考察了此后的发展。1869年以后制作了很多版本的周期表,老师们发现它们很有用。带有周期表的第一批教科书出版于1870年代,但我们最熟悉的版本首次出现于1923年美国化学家戴明(Horace G Deming)的《普通化学》。

这本书不是针对学术研究人员,而是面向那些不一定深入化学研究或进入相关产业的学生。这本教科书大受欢迎,推广了戴明修订的门捷列夫周期表。化工公司开始在他们的宣传材料中使用,1928年,美国制药巨头默克公司缩小了表格、以便分发。1934年,该表格首次纳入《CRC化学和物理手册》。“在制定周期表形式方面,教育发挥的作用比研究更重要”。

在过去的25年里,周期表的原

子序数超过110个,填补了第7行里的剩余空间,证明了它的最大优点:非常有弹性,能够安置门捷列夫从来没有预料到的元素(如合成元素)。

但是有一个问题尚未解决。究竟什么是元素?这个问题属于科学哲学的范畴,需要对指导理论和实验的基本原则进行反思。一些哲学家想知道元素周期表末尾的“超重”元素(原子序数104及以上)是否可以称为元素。它们不是在自然界中发现的,只能在实验室中制造,而且会迅速解体,因而被质疑是否“存在”。

周期表提出的另一个哲学问题是物理和化学的界限。

元素是一种基本结构相同的东西(物理学家的看法),还是一种具有颜色和气味等特性、可以用来做实验的东西(化学家的观点)?物理学家通常把元素描绘成无形的东西,是不可见的、而且保持不变;化学家则认为元素是真实的物质、可以拿在手里,就像一块钨(W)。物理学家和化学家的观点似乎都是元素概念的组成部分,尽管涉及了不同的图像。这些就是化学和物理的实际区别。

这个问题今天仍然存在,甚至IUPAC也拒绝表明立场。《化学技术简编》给出了元素的两个定义:一个是“原子核具有相同质子数的所有原子”,另一个是“纯化学物质是由原子核具有相同质子数的原子组成”。在元素周期表诞生150年之际,这种区别是人们对物理侵入化学的反应。“物理学家尽可以随心所欲地玩弄我们的元素,”罗宾逊警告说,“但是这里面还有一种化学的精神,你们休想拿走!”