

氯的编年史

原文作者：

芭芭拉·J. 芬利森-皮茨 (Barbara J. Finlayson-Pitts)，美国加州大学欧文分校化学系教授。



在本文中，芬利森—皮茨思考了氯如何在我们的生活中的各个方面发挥了或好或坏的作用。

无论是在自然界还是在人造环境中，氯都随处可见。地壳和海水都富含氯；它也存在于人体的各个部位，比如胃液中的盐酸；同时，它还是清洁剂和农药的主要组成部分。

对单质氯最早的观察记录可以追溯到1774年，当时舍勒在二氧化锰与盐酸的反应中观察到了^[1]一种黄绿色气体生成，后来被鉴定为是分子氯（ Cl_2 ）。那个时候人们以为这一气体是氯酸——氧和盐酸形成的化合物，并发现它可被用于杀虫和漂白。直到1810年，戴维才提出^[2]该气体实际上是一种单独的化学元素，并于次年将其命名为“氯”（chlorine，源自希腊语的“chloros”，意为“黄绿色”）。

在漂白中并不太实用的气态氯很快就被次氯酸溶液取代了。直至今日，次氯酸仍被用于需要漂白和消毒的场合，比如造纸业，以及处理饮用水和游泳池水。氯也被广泛用于从溶剂、塑料（如聚氯乙烯）到药品等各种产品的制造。

遗憾的是，含氯化合物也产生了种种不良影响：氯气、光气及芥子气都曾被残忍地、不人道地用作化学武器。另一个例子是二氯二苯三氯乙烷（DDT），其影响被详细地记录在蕾切尔·卡森（Rachel Carson）所著的《寂静的春天》（*Silent Spring*）^[3]中。

第17号元素与大气中的灾难性效应也有关。20世纪30年代开发的氯氟烃（CFCs）被广泛用作制冷剂、气溶胶喷射剂和泡沫发泡剂。它们在对流层（15 km以下的大气层）中无毒、无反应活性，这最初被认为是优点；但在1974年，莫利纳（Molina）和罗兰（Rowland）发现^[4]它们实际上具有重大的全球性影响。因为这一发现，1995年他们与克鲁岑（Crutzen）一起获得了诺贝尔化学奖。

因为CFCs在低层大气中不会显著下沉，所以会被运载到上层大气。在那里，波长小于240 nm的辐射可以诱导其光解，生成的氯原子会参与破坏臭氧层的连锁反应。平流层（距离地面15~50 km之间）的臭氧可以阻挡来自太阳辐射的紫外线。正常情况下很稳定的臭氧浓度会被CFCs诱导降解过程所降低，这会导致到达地球表面的紫外线增强。这一化学过程导致的最引人注目的后果是南极春季臭氧层空洞——某些海拔高度^[5]的臭氧层被完全破坏。此外，CFCs也是相当强力的温室气体^[5]。

对流层化学中氯的另一个神秘作用在过去的几十年里[6]已经逐渐明朗。海洋的波浪作用产生的亚微米级空气盐颗粒主要由海水中的氯化钠(NaCl)组成;同时来自碱性干湖的灰尘也含有氯。大气中的痕量气体(如 HNO_3 、 NO_2 、 N_2O_5)和羟基自由基与这些颗粒的内部及表面的氯离子发生反应,生成含氯化合物,如 HCl 、 ClNO 、 ClNO_2 、 Cl_2 和 HOCl [7]。

令人惊讶的是,最近的测量结果显示,这种对流层的氯化学反应似乎也广泛地发生在大陆中部地区,这些地区也能检测到 ClNO_2 。其来源尚不明确,可能与卤素化合物和地表的氮氧化物(NO_x)之间的非均相反应有关。大部分含氯化合物都会快速地转化为氯原子,它们与合成和(或)天然有机化合物具有相当高的反应活性。这通常会导致对流层臭氧的增加,臭氧是一种有毒的空气污染物和强力的温室气体。这是人为和自然排放协同作用的一个典型例子,其潜在重要性越来越明显。尽管这些大气过程极其复杂并难于研究,但阐明它们的化学性质对大气过程的定量预测至关重要,这进而有助于减少或克服这些过程导致的不良影响。

无论如何,在日常生活中不论好坏,我们已逃避不了氯。那么接下来的挑战便是如何扬长避短。

[1] The Early History of Chlorine (The Alembic Club, 1905).

[2] Davy, H. The Elementary Nature of Chlorine. Papers by Humphry Davy Reprint 9 (The Alembic Club, 1902).

[3] Carson, R. Silent Spring (Houghton Mifflin, 1962).

[4] Molina, M. J. & Rowland, F. S. Nature 29, 810-812 (1974).

[5] Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N. Jr Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere-Theory, Experiments, and Applications (Academic Press, 2000).

[6] Finlayson-Pitts, B. J. Anal. Chem. 82, 770-776 (2010).

[7] Finlayson-Pitts, B. J. Daedalus 137, 135-138 (2008).