

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

# 化学发展简史



# 化学发展简史

## 一、化学的前奏

### 1. 人类文明的起点——火的利用

在几百万年以前，人类过着极其简单的原始生活，靠狩猎为生，吃的是生肉和野果。根据考古学家的考证，至少在距今 50 万年以前，可以找到人类用火的证据，即北京周口店北京猿人生活过的地方发现了经火烧过的动物骨骼化石。

有了火，原始人从此告别了茹毛饮血的生活。吃了熟食后人类增进了健康，智力也有所发展，提高了生存能力。

后来，人们又学会了摩擦生火和钻木取火，这样，火就可以随身携带了。于是，人们不再是火种的看管者，而成了能够驾驭火的造火者。

火是人类用来发明工具和创造财富的武器，利用火能够产生各种各样化学反应这个特点，人类开始了制陶、冶金、酿造等工艺，进入了广阔的生产、生活天地。

### 2. 历史悠久的工艺——制陶

陶器是什么时候产生的，已很难考证。对陶器的由来，说法不一，有人推测：人类最原始的生活用容器是用树枝编成的，为了使它耐火和致密无缝，往往在容器的内外抹上一层粘土。这些容器在使用过程中，偶尔会被火烧着，其中的树枝都被烧掉了，但粘土不会着火，不但仍旧保留下来，而且变得更坚硬，比火烧前更好用。这一偶然事件却给人们很大启发。后来，人们干脆不再用树枝做骨架，开始有意识地将粘土捣碎，用水调和，揉捏到很软的程度，再塑造成各种形状，放在太阳光底下晒干，最后架在篝火上烧制成最初的陶器。

大约距今 1 万年以前，中国开始出现烧制陶器的窑，成为最早生产陶器的国家。陶器的发明，在制造技术上是一个重大的突破。制陶过程改变了粘土的性质，使粘土的成分二氧化硅、三氧化二铝、碳酸钙(gài)、氧化镁(m i)等在烧制过程中发生了一系列的化学变化，使陶器具备了防水耐用的优良性质。因此陶器不但有新的技术意义，而且有新的经济意义。它使人们处理食物时增添了蒸煮的办法，陶制的纺轮、陶刀、陶挫等工具也在生产中发挥了重要的作用，同时陶制储存器可以使谷物和水便于存放。因此，陶器很快成为人类生活和生产的必需品，特别是定居下来从事农业生产的人们更是离不开陶器。

### 3. 冶金化学的兴起

在新石器时代后期，人类开始使用金属代替石器制造工具。使用得最多的是红铜。但这种天然资源毕竟有限，于是，产生了从矿石冶炼金属的冶金学。最先冶炼的是铜矿，约公元前 3800 年，伊朗就开始将铜矿石(孔雀石)和木炭混合在一起加热，得到了金属铜。纯铜的质地比较软，用它制造的工具和兵器的质量都不够好。在此基础上改进后，便出现了青铜器。

到了公元前 3000 ~ 前 2500 年，除了冶炼铜以外，又炼出了锡(x)和铅(qi n)两种金属。往纯铜中掺入锡，可使铜的熔点降低到 800 左右，这样一来，铸造起来就比较容易了。铜和锡的合金称为青铜(有时也含有铅)，它的硬度高，适合制造生产工具。青铜做的兵器，硬而锋利，青铜做的生产工具也远比红铜好，还出现了青铜铸造的铜币。中国在铸造青铜器上有过很大的成就，如殷朝前期的“司母戊”鼎。它是一种礼器，是世界上最大的出土青铜器。又如战国时的编钟，称得上古代在音乐上的伟大创造。因此，青铜器的出现，推动了当时农业、兵器、金融、艺术等方面的发展，把社会文明向前推进了一步。

世界上最早炼铁和使用铁的国家是中国、埃及和印度，中国在春秋时代晚期(公元前 6 世纪)已炼出可供浇铸的生铁。最早的时候用木炭炼铁，木炭不完全燃烧产生的一氧化碳把铁矿石中的氧化铁还原为金属铁。铁被广泛用于制造犁铧、铁(一种锄草工具)、铁铤等农具以及铁鼎等器物，当然也用于制造兵器。到了公元前 8 ~ 前 7 世纪，欧洲等才相继进入了铁器时代。由于铁比青铜更坚硬，炼铁的原料也远比铜矿丰富，在绝大部分地方，铁器代替了青铜器。

#### 4. 中国的重大贡献——火药和造纸

黑火药是中国古代四大发明之一。为什么要把它叫做“黑火药”呢？这还要从它所用的原料谈起。火药的三种原料是硫磺、硝(xi o)石和木炭。木炭是黑色的，因此，制成的火药也是黑色的，叫黑火药。火药的性质是容易着火，因此可以和火联系起来，但是这个“药”字又怎样理解呢？原来，硫磺和硝石在古代都是治病用的药，因此，黑火药便可理解为黑色的会着火的药。

火药的发明与中国西汉时期的炼丹术有关，炼丹的目的是寻求长生不老的药，在炼丹的原料中，就有硫磺和硝石。炼丹的方法是把硫磺和硝石放在炼丹炉中，长时间地用火炼制。在许多次炼丹过程中，曾出现过一次又一次地着火和爆炸现象，经过这样多次试验终于找到了配制火药的方法。

黑火药发明以后就与炼丹脱离了关系，一直被用在军事上。古代人打仗，近距离时用刀枪，远距离时用弓箭。有了黑火药以后，从宋朝开始，便出现了各种新式武器，例如用弓发射的火药包。火药包有火球和

火蒺藜两种，用火将药线点着，把火药包抛出去，利用燃烧和爆炸杀伤对方。

大约在公元 8 世纪，中国的炼丹术传到了阿拉伯，火药的配制方法也传了过去，后来又传到了欧洲。这样，中国的火药成了现代炸药的“老祖宗”。这是中国的伟大发明之一。

纸是人类保存知识和传播文化的工具，是中华民族对人类文明的重大贡献。在使用植物纤维制造的纸以前，中国古代传播文字的方法主要有：在甲骨(乌龟的腹甲和牛骨)上刻字，即所谓的甲骨文；甲骨数量有限，后来改在竹筒或木简上刻字。可是，孔子写的《论语》所用的竹筒之多，份量之重是可想而知的；另外，用丝织成帛(bó)，也可以用来写字，但大量生产帛却是难以做到的。最后才有了用植物纤维制造的纸，一直流传到今天。

1957 年 5 月，中国考古工作者在陕西省西安市灞(bà)桥的一座古代墓葬中发现一些米黄色的古纸。经鉴定这种纸主要由大麻纤维制造，其年代不会晚于汉武帝(公元前 156 ~ 公元前 87 年)，这是现存的世界最早的植物纤维纸。

提起纸的发明，人们都会想起蔡伦。他是汉和帝时的中常侍。他看到当时写字用的竹筒太笨重，便总结了前人造纸的经验，带领工匠用树皮、麻头、破布、破鱼网等做原料，先把它们剪碎或切断，放在水里长时间浸泡，再捣烂成为浆状物，然后在席子上摊成薄片，放在太阳底下晒干，便制成了纸。它质薄体轻，适合写字，很受欢迎。

造纸是一个极其复杂的化学工艺，它是广大劳动人民智慧的产物。实际上，蔡伦之前已经有纸了，因此，蔡伦只能算是造纸工艺的改良者。

## 5. 炼丹术与炼金术

当封建社会发展到一定的阶段，生产力有了较大提高的时候，统治阶级对物质享受的要求也越来越高，皇帝和贵族自然而然地产生了两种奢望：第一是希望掌握更多的财富，供他们享乐；第二，当他们有了巨大的财富以后，总希望永远享用下去。于是，便有了长生不老的愿望。例如，秦始皇统一中国以后，便迫不及待地寻求长生不老药，不但让徐福等人出海寻找，还召集了一大帮方士(炼丹家)日日夜夜为他炼制丹砂——长生不老药。

炼金家想要点石成金(即用人工方法制造金银)。他们认为，可以通过某种手段把铜、铅、锡、铁等贱金属转变为金、银等贵金属。像希腊的炼金家就把铜、铅、锡、铁熔化成一种合金，然后把它放入多硫化钙溶液中浸泡。于是，在合金表面便形成了一层硫化锡，它的颜色酷似黄金(现在，金黄色的硫化锡被称为金粉，可用作古建筑等的金色涂料)。这样，炼金家主观地认为“黄金”已经炼成了。实际上，这种仅从表面

颜色而不从本质来判断物质变化的方法，是自欺欺人。他们从未达到过“点石成金”的目的。

虔诚的炼丹家和炼金家的目的虽然没有达到，但是他们辛勤的劳动并没有完全白费。他们长年累月置身在被毒气、烟尘笼罩的简陋的“化学实验室”中，应该说是第一批专心致志地探索化学科学奥秘的“化学家”。他们为化学学科的建立积累了相当丰富的经验和失败的教训，甚至总结出一些化学反应的规律。例如中国炼丹家葛洪从炼丹实践中提出：“丹砂(硫化汞)烧之成水银，积变(把硫和水银二者放在一起)又还成(交成)丹砂。”这是一种化学变化规律的总结，即“物质之间可以用人工的方法互相转变”。

炼丹家和炼金家夜以继日地在做这些最原始的化学实验，必定需要大批实验器具，于是，他们发明了蒸馏器、熔化炉、加热锅、烧杯及过滤装置等。他们还根据当时的需要，制造出很多化学药剂、有用的合金或治病的药，其中很多都是今天常用的酸、碱和盐。为了把试验的方法和经过记录下来，他们还创造了许多技术名词，写下了许多著作。正是这些理论、化学实验方法、化学仪器以及炼丹、炼金著作，开挖了化学这门科学的先河。

从这些史实可见，炼丹家和炼金家对化学的兴起和发展是有功绩的，后世之人决不能因为他们“追求长生不老和点石成金”而嘲弄他们，应该把他们敬为开拓化学科学的先驱。因此，在英语中化学家(chemist)与炼金家(alchemist)两个名词极为相近，其真正的含义是“化学源于炼金术”。

## 二、创建近代化学理论

### ——探索物质结构

世界是由物质构成的，但是，物质又是由什么组成的呢？最早尝试解答这个问题的是我国商朝末年的西伯昌(约公元前1140年)，他认为：“易有太极，易生两仪，两仪生四象，四象生八卦。”以阴阳八卦来解释物质的组成。

约公元前1400年，西方的自然哲学提出了物质结构的思想。希腊的泰利斯认为水是万物之母；黑拉克里特斯认为，万物是由火生成的；亚里士多德在《发生和消灭》一书中论证物质构造时，以四种“原性”作为自然界最原始的性质，它们是热、冷、干、湿，把它们成对地组合起来，便形成了四种“元素”，即火、气、水、土，然后构成了各种物质。

上面这些论证都未能触及物质结构的本质。在化学发展的历史上，是英国的波义耳第一次给元素下了一个明确的定义。他指出：“元素是

构成物质的基本，它可以与其他元素相结合，形成化合物。但是，如果把元素从化合物中分离出来以后，它便不能再被分解为任何比它更简单的东西了。”

波义耳还主张，不应该单纯把化学看作是一种制造金属、药物等从事工艺的经验性技艺，而应把它看成一门科学。因此，波义耳被认为是将化学确立为科学的人。

人类对物质结构的认识是永无止境的，物质是由元素构成的，那么，元素又是由什么构成的呢？1803年，英国化学家道尔顿创立的原子学说进一步解答了这个问题。

原子学说的主要内容有三点：1. 一切元素都是由不能再分割和不能毁灭的微粒所组成，这种微粒称为原子；2. 同一种元素的原子的性质和质量都相同，不同元素的原子的性质和质量不同；3. 一定数目的两种不同元素化合以后，便形成化合物。

原子学说成功地解释了不少化学现象。随后意大利化学家阿佛加德罗又于1811年提出了分子学说，进一步补充和发展了道尔顿的原子学说。他认为，许多物质往往不是以原子的形式存在，而是以分子的形式存在，例如氧气是以两个氧原子组成的氧分子，而化合物实际上都是分子。从此以后，化学由宏观进入到微观的层次，使化学研究建立在原子和分子水平的基础上。

### 三、现代化学的兴起

19世纪末，物理学上出现了三大发现，即X射线、放射性和电子。这些新发现猛烈地冲击了道尔顿关于原子不可分割的观念，从而打开了原子和原子核内部结构的大门，揭露了微观世界中更深层次的奥秘。

热力学等物理学理论引入化学以后，利用化学平衡和反应速度的概念，可以判断化学反应中物质转化的方向和条件，从而开始建立了物理化学，把化学从理论上提高到了一个新的水平。

在量子力学建立的基础上发展起来的化学键(分子中原子之间的结合力)理论，使人类进一步了解了分子结构与性能的关系，大大地促进了化学与材料科学的联系，为发展材料科学提供了理论依据。

化学与社会的关系也日益密切。化学家们运用化学的观点来观察和思考社会问题，用化学的知识来分析和解决社会问题，例如能源危机、粮食问题、环境污染等。

化学与其他学科的相互交叉与渗透，产生了很多边缘学科，如生物化学、地球化学、宇宙化学、海洋化学、大气化学等等，使得生物、电子、航天、激光、地质、海洋等科学技术迅猛发展。

化学也为人类的衣、食、住、行提供了数不清的物质保证，在改善

人民生活，提高人类的健康水平方面作出了应有的贡献。

现代化学的兴起使化学从无机化学和有机化学的基础上，发展成为多分支学科的科学，开始建立了以无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学为分支学科的化学学科。化学家这位“分子建筑师”将运用善变之手，为全人类创造今日之大厦、明日之环宇。

## 2. 元素发现史上的两次奇迹及科学方法研究

陕西省渭南师范专科学校化学系张文根

化学发展史上，从个人发现新元素的数量方面讲，出现过两次奇迹。值得研究的是，两次奇迹基本上都采用了类似的科学研究方法。

### 1. 戴维与新元素的发现

英国化学家戴维(H·Davy, 1778~1829)出生于木刻匠家庭，从小就喜爱化学实验。他曾用自己的身体试验氧化亚氮(笑气)气体的毒性，发现其麻醉性，使医学外科手术发生了重大改途；他还发明了安全矿灯，解决了因火焰引起的瓦斯爆炸，对19世纪欧洲煤矿的安全开采做出了有益的贡献。但是，他一生最辉煌的成就莫过于新元素的发现。

1799年，意大利物理学家伏特(A·Volta)发现了金属活动顺序，并应用其发明了伏特电池。次年，英国化学家尼科尔森(W·Nicholson)和卡里斯尔(A·Carlisle)利用伏特电池成功地分解了水。从此，电在化学研究中的应用引起了科学家的广泛关注。

1806年，戴维对前人有关电的研究进行了总结，预言这种手段除可以把水分解为氢气和氧气外，还可能分解其他物质，这一科学思想使他把电与物质组成联系起来，从而导致了一系列新元素的发现。

1777年之前，对于碱类和碱土类物质的化学成分，人们普遍认为具有元素性质，是不能再分解的。法国化学家拉瓦锡(A·L·Lavoisier)创立氧化理论之后，则认为这两类物质都可能是氧化物。1807年，戴维决心用实验来证实拉瓦锡的见解，同时也想验证一下自己预言的正确性。

最初他用苛性钾或苛性钠的饱和溶液实验，发现碱没有变化，只和水电解结果一样。通过分析，他认为应该排除水这个干扰因素。于是改用熔融苛性钾，结果发现阴极白金丝周围出现了燃烧更旺的火焰，说明由于加热温度过高，分解出的产物立刻又被燃烧了。后来他换用碳酸钾并通以强电流，但阴极上出现的金属颗粒还是很快被烧掉了。最后，他总结教训，在密闭坩埚内电解熔融苛性钾，终于拿到了一种银白色金属，并进行性质实验，发现在水中能剧烈反应，出现淡紫色火焰，显然是该金属与水作用放出氢气的结果。由此，戴维判断这是一种新金属，取名为钾。不久，他又从苛性苏打中电解出了金属钠。次年，用同样方法，

他从苦土(MgO)、石灰、菱锶矿(SrCO<sub>3</sub>)和重晶石(BaCO<sub>3</sub>)中分别又发现了新元素镁、钙、锶和钡。

1807年12月,尽管当时英法两国正进行着战争,法国皇帝拿破仑仍然颁发勋章,以嘉奖戴维的卓越成就。但是,戴维并没有因此骄傲起来。金属钾被发现以后,他由该金属可从水中分解出氢气受到启发,认为钾也应该能够分解其他物质。于是在1808年,他将钾与无水硼酸混合,在铜管中加热,得到了青灰色的非金属硼。这样,不到两年,戴维就发现了7种新元素。如果加上他1810年和1813年确定的氯元素和碘元素,戴维一生发现和确认的元素就有9种。这一成就在他去世之前的52个元素发现史上,无人能与其媲美。

## 2. 西博格与新元素的合成

美国化学家西博格(G. T. Seeborg, 1912~)的家庭境况和戴维差不多。依靠打工,他读完了高中和大学,并以出色的学习成绩,获得了著名科学家路易斯的赏识,随后便成为路易斯的得力助手和合作者,完成了许多重要研究。他热爱化学和物理学,决心在核化学领域做出非凡成绩。

本世纪初,电子、X射线和放射性的发现,打开了原子不可分的大门。1929年,美国物理学家劳伦斯(E. O. Lawrence)在加利福尼亚大学发明计出了回旋粒子加速器,从而取得了大大提高轰击粒子动能的手段,使新元素不断被发现和合成,仅1934年至1937年就有二百多种人工放射性同位素出现。到1939年,在92号铀元素之前,只剩下61号和85号两个空位了。所以,人们已不在关心元素周期表中的空格补缺,而将精力转移到铀后面元素的发现和合成上。

## 3. 金刚石的老知识和新知识

吴国庆

(北京师范大学化学系 100875)

早在1879年,Smithson Tennant已经发现,金刚石燃烧的产物是碳的氧化物,故金刚石是碳的单质。1913年,Bragg父子用X-衍射实验测定了金刚石的晶体结构。证实通常的天然金刚石属于立方晶系,其晶胞为面心立方,一个晶胞里有8个碳原子(一个点阵点为两个碳原子)。每个碳原子周围有四个呈四面体排列的碳原子,键长为154pm。然而应当指出,在陨石里发现的金刚石却是六方晶系的。两种晶体的差别不在于碳原子的杂化类型(sp<sup>3</sup>),而在于排列方式不同引起晶体的对称性不同。

金刚石被人类当作宝石而珍藏,据说已有3000年的历史。经过琢磨

的金刚石称为钻石，它密度大( $3.51\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )，是已知物质中最坚硬的(莫氏硬度 10)；它对光的透明度好，折射率高，琢磨适当的钻石能反射出更多的光而显得格外耀眼；高色散性还使钻石有‘光彩’，这是白光被钻石色散成单色光所致。金刚石的色散值是天然宝石里最高的。利用色散值的差别可以把金刚石跟很象它的锆石( $\text{ZrSiO}_4$ )区分开来。天然金刚石有的无色，有的则呈美丽的蓝、黄、棕、绿等色，还有的呈黑色。理论研究证实，纯净的金刚石应当是无色的。它可以透过各种不同波长的光(包括红外和紫外)。这是因为把金刚石晶体里的电子从基态激发到最低能量的激发态需要 5.4 电子伏特的能量，远大于可见光的能量(1.7—3.10 电子伏特)。当金刚石里掺杂氮，能量从原来的 5.4 降到 2.2 左右，随氮原子的含量的增高，由于热运动引起的氮能级的宽度的差别，吸收不同波长的可见光，呈现黄( $\text{C/N}=10^5:1$ )、绿( $\text{C/N}=10^3:1$ )色，氮原子继续增多，所有可见光都会被吸收掉，便得到黑色的金刚石。在好长一个时期里，人们认为蓝色的金刚石是由于其中掺杂铝引起的。后来经美国通用电气公司的实验室证实，金刚石的蓝色是由其中不到百万分之一的硼引起的。他们发现，蓝色的金刚石是有导电性的。这可以解释为：硼原子的存在可以使碳的价带电子进入硼(受主)能级而在价带里留下空穴，引起空穴导电。而铝的掺杂不可能有这种性质。金刚石的颜色还可因掺杂原子引起所谓的“色心”(又称 F 心)而引起。这类金刚石的颜色会因加热、辐照而改变，有的还有荧光。习惯上钻石的质量按克拉(1 克拉等于 200 毫克)计算。一颗钻石，超过 10 克拉，就已很稀罕很珍贵了。至今最大的一颗金刚石是 1906 年开采出来的‘非洲之星’，3025 克拉。世界上最大的一颗钻石则是称为‘蒙兀儿大帝’的，加工前重 780 克拉。

人们梦想合成金刚石已经有很长的历史了。这种梦想的推动力一开始就是为了人工造出珍贵的钻石。因为天然的金刚石太少了。地球化学研究证实，自然界里的碳只有当熔化的岩层在 3 万个大气压的高压下，才能以金刚石的方式结晶出来，有时生成金刚石的压力竟高到 60000 个大气压。这样大的压力只有在地面下 60—100 公里的深处才存在，从这样深的地方翻到地壳表层来的岩石太少了。开采金刚石需要很大的投资。那种从地表找到一颗金刚石的机会是极其稀少的。而开采出来的天然金刚石，只有很少就其质量而言可以加工成钻石，多数是灰色或黑色的。并不透明，有的内部夹杂有石墨，无法琢磨出钻石。最早尝试人工合成金刚石的报导在 1880 年。而第一个宣称合成金刚石的是著名的法国实验化学家莫瓦桑(H·Moissan)。他以当时已有的化学知识预计，尚未制得的单质氟的化学性质极其活泼，若用它来及其迅猛地夺取碳氢化合物里的氢，就有可能把余留下的碳转变成金刚石。结果，他费了数年的光阴，克服了重重困难，真的制出了活泼的氟，取得了同的代人不可多得的巨大成就(他因此以及由此开拓的氟化学而得到诺贝尔奖金)。然

而，当他实施氟和烃类的反应时，既使是在超低温下，也以猛烈的爆炸告终，一无所得。惨重的失败并未动摇过莫瓦桑人工制造金刚石信念。后来，他从地球化学家那里得知了自然界石墨转化成金刚石的高温高压的条件，便设计了一种模拟天然过程的用石墨造金刚石的实验。他把石墨溶进熔融的铁，然后令铁急速地冷却。企图通过液恣的铁转化成固态的铁时产生的巨大内压，把石墨转化成金刚石。这种想法，粗想起来是蛮有道理的。因而莫瓦桑叫他的学生们，一次又一次地把这种实验得到的产品用无机酸把铁溶解掉，从黑乎乎固恣残渣里寻找金刚石。后来，‘真的’从中发现了透明的“金刚石”。其中一颗被命名为法国卢浮宫里的著名钻石——摄政王同名的金刚石至今仍然在莫瓦桑的实验室里展览。莫瓦桑曾经两度在报上发表他已成功制得金刚石。鉴于莫瓦桑的崇高威信，一时间引起了全球的轰动，穷人为之欢呼雀跃，富人为之垂头丧气。后来虽有著名氟化学家 O·Ruff 在 1915 年以及 Parsons 在 1920 年宣称重复了莫瓦桑的实验制得了金刚石，却始终不能拿出足以令人信服的证据。到本世纪 50 年代，有人从理论上论证了金刚石在高温高压下生成的临界条件，根本地否定了莫瓦桑设计的实验取得成功的可能性。据说，莫瓦桑的人造金刚石是他的学生被逼得无奈，投进酸洗后的黑色残渣里的天然金刚石。也有人报导，莫瓦桑得到的只是碳化硅或尖晶石 ( $MgAl_2O_4$ )。

首先在理论上计算合成金刚石的热力学条件的是 R·Berman。简单地说，他的计算就是建立石墨转化为金刚石相图。计算的结果是：如果以温度为横坐标，压力为纵坐标，可以在图上划出一条由左下方向右上方延伸的近似的直线，在直线的下方是石墨的稳定区(对金刚石则是热力学的介稳区)，在直线的上方则是金刚石的稳定区(对石墨则力介稳区)。若温度和压力正好外于直线上则是金刚石和石墨的平衡转化点。这张图表明，例如在 1200—1500K 的温度范围内，要使石墨转化为金刚石的压力需要达到  $4.3 \times 10^9 - 5.2 \times 10^9 Pa$  (4—5 万大气压)。

值得指出的是，在教学讨论中，我们常常发现有人误解高温对合成金刚石的作用。应当注意，根据上述的石墨转化为金刚石的相图，如前所述，相平衡线的斜率是正值。这就是说，反应温度越高，需要的压力也就越高。若单考虑温度，结论应当是：(就热力学而言)温度越高，石墨越不容易转化为金刚石。这也可以从只考虑温度不考虑压力的 Gibbs—Helmholtz 方程 ( $G = H - T S$ ) 看出。标恣下石墨转化为金刚石是吸热反应 ( $H > 0$ )，熵变  $S < 0$  ( $-T S > 0$ )，因此温度越高，石墨转化为金刚石的自由能越大，即自发趋势越小。加压有利于转化是不难理解的。这是由于石墨的密度比金刚石的小，转化是体积减小的过程。因此，转化反应所需的高温只是为了提高速度。事实上，在高温高压下合成金刚石也是需要催化剂的。无催化剂时，石墨直接转化为金刚石的实验条件

是 2700 °C，13GPa；利用 Ni—Co—Fe 合金加入少量的硫、钛、铝等，可使转化温度降到 950 °C，压力降到 4GPa。

金属为什么能够催化石墨转化为金刚石的反应？这是一个引人入胜的问题。在已经提出的理论中有两种十分形象。一种是金属的表面作用的理论：金属镍属于面心立方晶体。镍原子的二维密置层的法线方向是立方晶胞的对角线方向，在晶体学上称为(111)方向，而每个镍原子周围有 6 个镍原子的二维密置层则称为(111)面。面上的镍原子形成的正三角形的边长为 249pm，跟石墨的二维面上的碳原子形成的三角形的边长(246pm)十分接近。当金属镍的表面正好是(111)面而又正好对着石墨的二维平面时，镍原子便和碳原子之间一对一地形成化学键(石墨的碳原子的与二维平面垂直的  $2p_z$  轨道里的单电子进入镍原子的只有单电子的 3d 轨道)，结果把石墨的二维平面上的半数碳原子拉向镍的表面，在高压下，石墨的层间距从 335pm 被压缩，从而使碳原子的杂化类型由  $sp^2$  转化为  $sp^3$ (见图 1)。铁、钴、镍及其合金的晶体结构相似，因此都是石墨转化为金刚石的催化剂。另一种理论认为石墨中的碳原子可以单个地进入金属原子之间的四面体空隙，并在金属原子的作用下使其原子轨道杂化成  $sp^3$ ，碳原子通过扩散遇到另一碳原子形成金刚石。

#### 图 1 石墨在金属表面原子的作用下转化为金刚石

50 年代初，在美国和瑞典成立了两个人造金刚石的研究小组，分别在 1954 和 1953 年合成了金刚石。我国从 1961 年开始也发展了合成金刚石的技术。起先合成的金刚石太小，不足以用来制作钻石。1969 年，日本就宣布了获得宝石级的金刚石单晶。近三十年来，采用了放置晶种和抑制晶核生成速度而加快晶粒长大的技术，用高温高压法制取的金刚石越来越大。到 80 年代末，第一次制得一颗 11 克拉重的人造金刚石。据说，在 90 年代，人们有可能用高温高压法大量地制取连宝石专家也难以跟天然金刚石区分开的高质量的可用来制作宝石的人造金刚石，将使昂贵的钻石的身价真的大大下跌，使钻石珠宝真的普及。目前，制造宝石级大小和质量的高温高压法合成金刚石的工艺方法在基本模式上仍可以发现莫瓦桑的设计的影子。但是碳(石墨)是在高达 50000—65000 大气压的高压和 1500 °C 的高温下被压入液态金属的。在这里，液态金属对金刚石的形成有催化作用。用这种技术合成的金刚石制作的钻石已经进入市场。只有用元素分析的技术才可把它们跟天然金刚石区分开，既从人造的金刚石里可以检出极微量的溶解于其中的镍(它是石墨转化为金刚石的催化剂)，而天然金刚石里是不含镍的。值得提到的是，如前所述，人们已经获知美丽的黄、绿、蓝色金刚石的颜色的来源。合成金刚石时，如果在技术上有效地控制进入金刚石的杂质，便可以获得自然界里很少见的珍贵的带色的(特别是蓝色的)金刚石，真正达到巧夺天工的境地。

金刚石的用途并不只是用来琢磨成宝石。早在罗马时代，就有人把金刚石雕刻成印章，这是最早的金刚石的‘工业用途’。事实上，人们从自然界里开采出来的绝大多数金刚石是用于工业的。长期以来，金刚石的工业用途大多是利用它特别硬，不易磨损的特性。金刚石用来切割玻璃的常识可以启发我们理解为什么大量的金刚石用来制作钻头，用于地质钻探和开采石油，打井等，也使我们容易理解金刚石可以用于切割水泥，甚至大理石等高档的建筑材料。至今，只有用金刚石车刀才能加工超硬的陶瓷，尚无其他代用品。金刚石还是优质的磨料。金刚石砂轮用来磨削硬质合金，比碳化硅耐用一万倍。用金刚石磨料代替碳化硅磨料加工光学玻璃，生产效率可以提高数倍至数十倍。在大块的黑色金刚石里钻一个小孔(例如可以采用激光技术做到这一点)，可以用来抽拉直径稳定的金属丝，如制造用于制作灯泡的钨丝或者拉人造丝等合成纤维等。这种金刚石拉丝模比用硬质合金的拉丝模的使用寿命长 250 倍。此外，金刚石还广泛地用于制作硬度计压头、表面光洁度测量仪的测头、高压腔的压头、电唱机的唱针头等。如今，这些工业用途的金刚石已经主要靠高温高压技术合成的人造金刚石。进入世界市场的总价值已经超过 10 亿美元。应当指出，合成工业用金刚石跟合成宝石级金刚石属于两种不同的技术。它的产品不是单晶而是聚晶或多晶，直径小到几微米的都有用，而且大多并不要求无色透明，更不追求美丽的色彩。除用上述镍合金催化的技术外，还提到的是“爆炸法”。例如，用 TNT 或黑索金等炸药引爆产生的强冲击波作用于石墨，在几微秒的瞬间内可得到几十万大气压的高压，使石墨转为金刚石。一次爆炸可生产 500 克拉，一公斤炸药可得 60 克拉金刚石。但用此法生产的金刚石平均粒度的 10 微米，最大不过 40 微米，杂质含量高达 20%，适宜于制造研磨膏或做聚晶金刚石的原料。

近年来，金刚石的工业用途的利用其高硬度的唯一形象已经开始改观。材料科学家们发现，金刚石除了硬度最大的特性外，还有许多令人注目的大大优于我们已经熟识的材料特性。例如，人们发现，金刚石作为半导体，性能远超过目前在此外独居鳌头的硅。这是由于金刚石不仅有优良的半导性，而且，几乎任何气体杂质都难以送入金刚石的结构里去，这使得金刚石的半导性特别稳定。金刚石在室温下的导热性最大，这使得用金刚石制成的大功率半导体元件不象硅半导体那样由于导热问题解决不了而不能加大其荷载的电流。据报导，纯净的单晶金刚石在室温下的导热率为第摄氏度每厘米约 21 瓦，比铜高 5 倍。金刚石可以透过从红外到 X-射线的所有波长的辐射(光)，因而可作为广谱的光学透镜或传递信息的光导材料。所有这些应用据认为最好把金刚石做成薄膜，可简称钻石薄膜。

用高温高压法就能够制作钻石薄膜。但是，这样制得的钻石薄膜并

不理想：高压室的容积较小，不可能用来生产大面积的薄膜；得到的钻石薄膜的金刚石的结构里不可避免地存在用来当反应催化剂的金属杂质，这样产生的晶体的缺陷减低了金刚石的导热性，使它仅比铜好一点点，而且限制了薄膜的光洁度；而且不可避免地在薄膜里有向各个方向生长的大量的金刚石微晶，这种取向不同的微晶有利于把金刚石用作工具镀层却不利于做半导体材料。

早在 50 年代，就有人研究用低压法合成金刚石的方法了。在 60 年代，苏联的鲍里斯·德亚金和克利夫兰的西保留地的约翰·安格斯分别宣布可用高温下的烃类的蒸气为原料制得金刚石。到 70 年代，他们又宣布克服了得到的产品含石墨的难题，但未透露任何细节。到 80 年代初，日本科学技术厅无机材料研究所的研究人员宣称，他们在常压下合成了具有商业价值的纯净的钻石薄膜。他们的方法是，在一个真空系统中充入氢气和甲烷或者其他烃类，例如乙炔的混合气体，用微波或灯丝把混合气体加热到 2200℃，氢气和烃类分子分解，碳原子便沉积在加热室内的硅片或其他材料的薄片上，形成钻石薄膜。这是一种称为化学气相沉积法(CVD)的化学合成新方法。最近 5 年来，日本和美国开发了几种钻石薄膜 CVD 合成法。所有方法中，氢气是必需的，而且占混合气体组分的 99%；氢气的存在可以保证烃分解产生的碳以金刚石的三维网状结构的方式沉积在基质材料上，而不是石墨。但氢气的作用机制至今仍是一个未解开的谜。CVD 钻石薄膜的导热性明显优于高压钻石薄膜，其导热率是高压钻石薄膜的 2 倍，达 8—12 瓦/度·厘米，适用于做灵敏电子元件的吸热层。

钻石薄膜的应用前景是十分诱人的。例如，日本的建伍公司，称钻石薄膜可使高保真音响的性能大大改善。用 CVD 法在钛基或碳化硅基上形成 2 微米厚的钻石薄膜。制作的扩音器可将声音以任何传统扩音器频率的两倍予以重播。高保真专家认为，可听频率的这种优质重播是得益于过高的听不见的频率的精确重现。美国人认为钻石薄膜的高导热性可使它成为在一小块区域内产生大量热的激光二极管的纤维光学系统。它的耐热性对汽车的发动机的传感器和电子武器将很有价值。它的耐辐射性使它成为空间应用的理想材料，例如用于通信卫星。钻石薄膜作为半导体的信号传递速度要比硅快两倍。钻石薄膜还有开发成超导材料的可能。

钻石薄膜的 CVD 法的前途在很大的程度上将取决于减低成本。目前，高压钻石每生产 1 克拉已经降到只需 1 美元，而用 CVD 法生产的钻石薄膜每克拉需 100 美元。高压钻石已经发展了 35 年以上，时间是否可使 CVD 钻石薄膜的成本下降？安格斯认为，CVD 法中，氢必须分解成氢原子才能起作用，分解氢的成本就已述 1—100 美元之间。前景究竟如何？尚不得而知。

## 参考文献

- (1) “科学家传记”(化学篇)科学出版社,(1989)。
- (2) Inorganic Chemistry, T, Moeller, John Wiley and Sons, Inc(1958)。
- (3) 徐如人主编“无机合成化学”,高等教育出版社,(1991)。
- (4) (日)古山昌三著,袁启华等译,“无机固体化学”,武汉大学出版社,(1985)。
- (5) K. 拿骚著,李士杰,张志三译,“颜色的15种起源”,科学出版社(1991)。
- (6) 苟清泉,“固体物理简明教程”,人民教育出版社(1978)。

## 4. 化学学科大事记

年 代	大 事 记
公元前 50000	北京人已知用火。
8000 ~ 6000	中国已会制造陶器。
4000 ~ 3000	中国、埃及已会酿造酒。埃及人已能采集金、银,制成饰物。
2000	中国已会熔铸红铜。
1700	中国已开始冶铸青铜。
1400	小亚细亚赫梯人已掌握冶铁技术。公元前六世纪中国也掌握了冶铁技术。
1000	埃及已会制作玻璃器皿。

参看《中学教师化学手册》科学普及出版社 1981 年  
《中学化学手册》陕西科学技术出版社 1983 年  
《化学史简明教程》北师大出版社 1985 年

续表

年 代	大 事 记
500 ~ 300	中国战国时的著作《尚书·洪范》篇中记载万物由金、木、水、火、土五行构成。
400	古希腊亚里士多德提出水、火、土、气四元素说，并认为万物主要有干、冷、湿、热四性，元素是由“四性”结合而成的。古希腊德谟克利特提出朴素的原子学说，认为万物由大小和质量不同的、不可入的、运动不息的原子所组成。
100 公元 200	中国发明了造纸术，并于公元一世纪为蔡伦所推广。 中国比较成熟地掌握了制瓷技术。
前 200 ~ 后 400	中国炼丹术兴起。魏伯阳的《周易参同契》和葛洪的《抱朴子》是炼丹家的代表作。在这些著作里，记录了汞、铅、金、硫等化学元素和数十种药物的性质、某些化学变化及一些化学实验的操作技术。
700	唐初的孙思邈的《伏硫磺法》中最早记载了火药的三种成分；宋初火药已用于军事。火药于 13 世纪初传入了阿拉伯国家；十四世纪传入欧洲。
1000	宋初胆水(胆矾溶液)浸铜法大量用于生产 ;我国在西汉时就有了关于胆水浸铜法的记载。
1250	发现砷。
1450	发现锑。

续表

年 代	大 事 记
1596	明代的药物学家李时珍著成了《本草纲目》，载药 1892 种。总结了我国明代以前的药物学成就，是一部药物学巨著。
1661	英国波义耳发表名著《怀疑派化学家》，在书中为化学元素下了科学的定义。
1669	发现磷。
1703	德国施塔尔系统地阐述了燃素学说。
1735	发现钴。
1741	发现铂。
1746	英国人罗巴克采用铅室法生产硫酸。
1728 ~ 1799	苏格兰人布莱克发现比热和潜热。
1731 ~ 1810	英国人卡文迪什提出当量的概念，研究了二氧化碳及氢气的性质与制法。
1753	发现铋。
1754	发现镍。
1771	发现氟。
1772	发现氮。
1774	法国人拉瓦锡提出物质不灭定律即质量守恒定律，拟定化学命名法，初步使用化学方程式，同时用实验证明水的组成；发现氯、锰、氧。

续表

年 代	大 事 记
1777	法国拉瓦锡提出燃烧作用的氧化说，推翻了燃素说。
1781	卡文迪什合成水；发现钨。
1782	发现碲。
1783	发现钨。
1742—1786	舍勒(瑞典人)发现了钼酸、钨酸、酒石酸、草酸、乳酸、尿酸、氢氰酸、柠檬酸、苹果酸等有机酸。
1789	发现锌、锆、铀。
1791	德国人李希特提出酸、碱中和理论；发现钛。
1792	意大利人伏特提出金属电势次序表。
1794	发现钇。
1798	发现铍、铬。
1799	法国人普鲁斯特建立定比定律。
1800	伏特发明第一个化学电源——伏特电池。
1801	发现铈。
1802	发现钽。
1803	英国人道尔顿提出原子假说；发现铈、铊、铈。
1804	发现铈、铈。
1807	发现钠、钾。

续表

年 代	大 事 记
1808	盖·吕萨克(法国人)建立了气体反应定律;英国人戴维用强还原剂钾制备了硼,从海草灰中发现了碘;发现了镁、钙、锶、钡。
1810	瑞典人柏济利阿斯离析出硅。
1811	意大利人阿伏加德罗提出了分子假说。
1814	柏济利阿斯提出了现代元素符号方案。
1814	柏济利阿斯提出了电化学二元论和催化及催化剂概念。
1817	佩莱梯(法国人)分离出叶绿素;发现锂、镉。
1818	发现硒。
1820	佩莱梯分离出生物碱。
1821	柏济利阿斯提出以氧为标准的原子量表。
1823	发现硅。
1825	英国人法拉第发现苯;发现锆。
1826	发现溴,
1827	发现铝。
1828	德国人武勒合成了尿素和草酸。
1830	发现钒。
1831	英国人菲利普斯利用接触法制硫酸。
1832	德国人李比希发现苯甲酰基。

续表

年 代	大 事 记
1833	法拉第发现“第一、第二电解定律,”求出一些元素的电化当量。
1834	杜马(法国人)提出基的取代法则。
1839	发现镧。
1840	发现臭氧。
1841	德国人本生使用锌—碳电池。
1842	法国人劳伦·热拉尔提出有机化合物的类型论,阐述同系列概念。
1843	发现铊、铯。
1844	发现钪。
1848	巴斯德进行了酒石酸的离折。
1850	德国人荷夫曼发现了伯胺、仲胺和叔胺并命名。
1852	英国人富兰克林提出了原子价概念。
1856	英国人珀金发现合成染料。
1858	德国人凯库勒和苏格兰人库柏提出了四价碳学说。
1859	德国人本生和基尔霍夫设计制造了第一台以光谱分析为目的的分光镜。
1860	麦克斯韦(英国人)提出了气体分子速度分布定律;制定了世界统一的化学元素符号;原子——分子学说得到承认;发现铯。

续表

年 代	大 事 记
1861	俄国布特列洛夫提出有机化合物结构理论 ;德国人基尔霍夫进行了太阳光谱的分析 ;比利时人提出氨碱法制纯碱 ;发现铷、铯。
1862	英国人布朗发现乙烯中存在有双键 ;艾伦迈耶尔发现乙炔中存在有叁键 ;英国人格累姆提出肢体概念。
1863	发现铟。
1864	挪威人古德具克和伐格提出了质量作用定律。德国罗塔·迈尔制成(六元素表),这是周期表的雏型。
1865	凯库勒提出苯的结构式 ;纽兰兹提出八音律,克劳胥斯提出“熵”函数的概念。
1867	瑞典人诺贝尔发明了安全炸药三硝基甘油 ;克劳胥斯提出“热寂论。”
1868	珀舍合成香兰素。 罗塔·迈尔修改了他 1864 年发表的《六元素表》,提出较完整的
1869	周期表 ;俄国门捷列夫提出了他的第一个元素周期表,论述了元素周期律,1871 年他又发表了第二个元素周期表,更详细地论述了元素周期律,特别是他预言了未知元素的性质,德国人格雷贝合成茜素。
1872	巴克兰特(比利时人)合成了酚醛树脂。
1874	荷兰人范特霍夫提出碳原子正四面体构型学说。

### 续表

年 代	大 事 记
1875	发现镓。
1878	德国人拜尔合成靛蓝 ;发现镱。
1879	发现钷、钷、铊、铊。
1880	发现钷。
1884	法国人勒沙特列建立平衡移动原理。
1885	巴尔默发现光谱系列 ;范特霍夫提出渗透压定律 ;发现铈、镨。
1886	德国人莱登伯格合成毒芹碱 ;发现铈、镨。
1887	瑞典人阿累尼乌斯提出电离学说。
1888	法国人拉乌尔建立蒸气压下降定律。
1890	德国人费歇合成葡萄糖。
1891	德国人能斯脱提出物质各组分在平衡液相中的分配定律。
1893	瑞士籍法国人维尔纳建立配位学说。
1894	发现氩。
1895	德国人伦琴发现 X 射线 ;门捷列夫周期表开始在教科书中应用 ;发现氦。
1896	法国人柏克勒尔发现铀的放射性。
1897	英国人汤姆逊发现了电子。
1898	发现镭、钋、氡、氦、氩。
1899	发现铷。

续表

年 代	大 事 记
1900	德国人普朗克的量子论诞生；发现氦。
1901	德国人奥斯特瓦尔德提出催化剂是改变化学反应速率的物质，而不出现在最终产物中；发现钨。
1904	日本人高峰让吉首次人工合成激素——肾上腺素。
1905	奥斯特瓦尔德把胶体化学发展为表面化学。
1906	俄国人茨维特发明层析法；博登斯坦(德国人)发现键反应并提出有关机理。
1907	德国人埃费歇证明蛋白质是由简单氨基酸相连而成，首次合成由十八个氨基酸组成的多肽；吉·路易斯(美国人)提出物质热胀冷缩系数的热力学关系式以及它们与热容的关系；发现镭。
1909	塞雷森(丹麦人)与哈伯(德国人)引入用 pH 值表示酸度的概念，并设计出初级酸度计测定溶液的 pH 值；俄国人谢·列别捷夫首次人工合成橡胶；美国人兰米尔把惰性气体充入灯泡。
1911	英国人卢瑟福提出行星式原子结构模型；英国人唐纳提出电解质离子在半透膜的两边平衡的理论。
1912	德国人刻松提出范德华力是偶极间引力的学说。

续表

年 代	大 事 记
1913	德国人哈伯和波许发明氨的铁催化合成法；英国人索迪发现同位素并提出同位素概念；丹麦籍匈牙利人赫维赛开始将示踪原子法用于无机化学分析；美国人理查兹重新精确校定 60 多种元素的原子量；丹麦人玻尔提出原子结构理论，解释了元素的光谱及其在周期表里的位置；英国人莫斯莱发现光谱特征线的频率和元素原子序数成比例，证明原子序数等于核电荷数。
1916	兰米尔提出气体在固体表面的吸附理论；吉·路易斯的八隅(电子)学说；荷兰人德拜发明粉末法照得 X 射线干涉图测定晶体结构。
1917	发现镁。
1918	英国人沃·路易斯提出气体反应的碰撞理论。
1919	卢瑟福通过氢原子的研究，发现了质子，并提出中子学说；丹麦人克里斯琴森提出链反应理论。
1920	德国人斯托丁格提出高分子链的概念；捷克人海洛夫斯基发明极谱分析法和极谱分析仪；莱梯默(美国人)提出氢键概念；德拜提出范德华力是诱导偶极间力。
1921	吉·路易斯提出电解质离子平均活度系数计算法。

续表

年 代	大 事 记
1923	德拜提出电解质理论；法国人德布罗意提出波动力学；发现钪。
1925	奥地利人鲍里提出不相容原理；发现铯。
1926	奥地利人薛定谔建立波动方程式；兰米尔提出活化中心的吸附催化假说；英国人霍沃斯确定糖类具有五环糖和六环糖两种基本结构。
1927	德拜提出电解质溶液的电导理论；俄国人谢苗诺夫提出支链反应理论，说明燃烧爆炸过程。
1928	德国人弗·伦顿提出范德华力是色散力的见解；俄国人罗金斯金提出多相催化的电子假说。
1929	美籍德国人爱因斯坦提出电磁场及万有引力场的统一理论；美籍德国人贝蒂提出晶体场理论；美国人吉奥寇发现天然氧是 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 三种同位素的混合物。
1930	美国人米吉莱制得氟里昂( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )；发现钷。
1931	美国人鲍林提出共振论；美国人卡罗瑟首次合成尼龙。
1932	英国人查德威克发与中子；德国人佩尔泽提出绝对反应速率理论；德国人洪特提出把定域的单键和多键分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键；美国人马利肯和洪特分别发展分子结构的分子轨道理论；美国人尤里发现重氢—氘。

### 续表

年 代	大 事 记
1933	俄国人弗鲁姆金提出电动力学假说。
1934	日本人汤川秀树引入介子概念。
1935	英国人比·亚当斯等人工合成第一个离子交换树脂；美籍加拿大人丹姆斯特用质谱仪发现 $^{235}\text{U}$ 。
1937	美籍意大利人埃·塞格勒人工合成元素钨；发现介子。
1938	魏茨泽克和贝特的太阳热源的原子核反应学说；美国人布伦瑞尔等提出气体在固体表面上的多分子理论。
1939	中国人侯德榜提出联合制碱法；俄国人柯勃谢夫提出多相催化的活性集团假说；发现钷。
1940	人工制得镓、砷。
1942	挪威人哈塞尔等发展分子结构立体构象分析理论；人工制得钷。
1943	美国人马丁和辛格发明分配色层分析法。
1944	人工制得镉、铜。
1945	英国人杰·罗伯森用 X 光结构分析法确定了碳碳单键、双键、叁键、共轭键以及氢键的键长。
1947	发现钷。
1948	发现多肽的新合成方法。
1949	合成了氯霉素。

### 续表

年 代	大 事 记
1950	人工制得镉、铟。
1952	英国人欧格耳提出络合物结构的配位场理论。
1953	人工制得铈。
1954	谢苗诺夫提出多相催化的链反血理论；人工制得镱。
1955	人工制得钷。
1958	人工制得镱。
1961	人工制得铷；改用 $^{12}\text{C}$ 力原子量的标准。
1964	人工制得 104 号元素(美国的乔索等)。
1965	中国科学院生物化学研究所、有机化学研究所、北京大学化学系等单位协作(邢其毅、汪 等)，人工合成了牛胰岛素。
1967	人工制得 105 号元素(美国的乔索等)。
1974	人工制得 106 号元素(美国的乔索等)。
1976	人工制得 107 号元素(美国的乔索等)。
1982	人工制得 109 号元素(联邦德国的述姆施塔特重离子研究协会)。
1984	人工制得 108 号元素(联邦德国的达姆施塔特重离子研究协会)。

## 5 . 化学元素小资料

### 原子元素

序数	名称	发现日期	发现者
1	氢	1766 年	亨·卡文迪什(英国)
2	氦	1868 年	在太阳中，让桑(法国) 1895 年在地球上，拉姆齐(英国) 朗莱特和克勒韦(瑞典)
3	锂	1817 年	阿尔弗德松(瑞典)
4	铍	1798 年	沃克兰(法国)
5	硼	1808 年	汉·戴维(英国) ;盖一吕萨克和泰纳尔(法国)
6	碳	—	古代
7	氮	1772 年	拉瑟福德(英国)
8	氧	1774 年	普里斯特利(英国)
9	氟	1886 年	穆瓦桑(法国)
10	氖	1898 年	拉姆齐和特拉弗斯(英国)
11	钠	1807 年	汉·戴维(英国)
12	镁	1808 年	汉·戴维(英国)
13	铝	1825 年	厄尔斯泰德(丹麦)
14	硅	1823 年	贝尔塞柳斯(瑞典)

15	磷	1669年	布兰德(德国)
16	硫	——	古代
17	氯	1774年	舍勒(瑞典)
18	氫	1894年	拉姆齐和雷利(英国)
19	钾	1807年	汉·戴维(英国)
20	钙	1808年	汉·戴维(英国)
21	钪	1878年	尼尔松(瑞典)
22	钛	1791年	格雷戈尔(英国)
23	钒	1830年	塞夫斯特伦(瑞典)
24	铬	1797年	沃克兰(法国)
25	锰	1774年	舍勒和加恩(瑞典)
26	铁	——	古代
27	钴	1735年	勃兰特(瑞典)
28	镍	1751年	克龙斯泰特(瑞典)
29	铜	——	古代
30	锌	1746年	马格拉夫(德国)
31	镓	1875年	德布瓦绍德朗(法国)
32	锗	1886年	温克勒尔(德国)
33	砷	——	中世纪
34	硒	1817年	贝尔塞柳斯(瑞典)
35	溴	1826年	巴拉尔(法国)
36	氙	1898年	拉姆齐和特拉弗斯(英国)
37	铷	1861年	本生基希霍夫(德国)
38	锶	1790年	克芳福德(芬兰)
39	钇	1794年	加多林(芬兰)
40	锆	1789年	克拉普罗特(德国)
41	铌	1801年	哈切特(英国)
42	钼	1778年	舍勒(瑞典)
43	铊	1937年	塞格雷和佩里埃(意大利)
44	钿	1844年	克劳斯(爱沙尼亚)
45	铊	1803年	沃拉斯顿(英国)
46	钡	1803年	沃拉斯顿(英国)
47	银	——	古代
48	镉	1817年	斯特罗迈尔(德国)
49	铟	1863年	赖希和里希特(德国)
50	锡	——	古代

51	铋	——	古代
52	碲	1782 年	赖兴施泰因(奥地利)
53	碘	1811 年	库图瓦(法国)
54	氙	1898 年	拉姆齐和特拉弗斯(英国)
55	铯	1860 年	本生和基希霍夫(德国)
56	钡	1808 年	汉·戴维(英国)
57	镧	1839 年	穆桑德尔(瑞典)
58	铈	1803 年	贝尔塞柳斯和冯·希辛格尔(瑞典)； 克拉普罗特《德国)
59	铕	1885 年	冯·韦尔斯巴赫(奥地利)
60	钆	1885 年	冯·韦尔斯巴赫(奥地利)
61	铷	1945 年	马化斯基、格伦丁宁和科里尔(美国)
62	钇	1879 年	德布瓦绍德朗(法国)
63	铈	1896 年	德马永凯(法国)
64	钪	1880 年	马里尼亚克。(瑞士)
65	铈	1843 年	穆桑德尔(瑞典)
66	镨	1886 年	德布瓦绍德朗(法国)
67	钬	1878 年	蒙雷(瑞士)
68	铒	1843 年	穆桑德尔(瑞典)
69	铥	1879 年	克勒韦(瑞典)
70	镱	1878 年	马里尼亚克(瑞典)
71	镱	1907 年	于尔班(法国)
72	铊	1923 年	冯·梅韦西(瑞典)科斯特(荷兰)
73	铊	1802 年	坎克贝里(瑞典)
74	铋	1783 年	J.J.德卢亚尔和 D.F.德卢亚尔(西班牙)
75	铋	1925 年	诺达克和塔克(德国)
76	铋	1804 年	坦南特(英国)
77	铋	1804 年	坦南特(英国)
78	铂	1735 年	德乌略亚(西班牙)
79	金	——	古代
80	汞	——	古代
81	铊	1861 年	克鲁克斯(英国)
82	铅	——	古代
83	铋	——	中世纪
84	钋	1898 年	居里夫妇(法国)
85	砒	1940 年	西格来、科里森、麦肯齐(美国)
86	氦	1900 年	多恩(德国)

87	钷	1939年	佩雷(法国)
88	镭	1898年	居里夫妇(法国)
89	锕	1899年	德比埃讷(法国)
90	钷	1828年	贝尔塞柳斯(瑞典)
91	镧	1917年	哈思和迈特纳(德国)
92	铀	1789年	克拉普罗特(德国)
93	镎	1940年	麦克米伦和艾贝尔森(美国)
94	钷	1940年	西博格、麦克米伦、沃尔和肯尼迪(美国)
95	钷	1945年	西博格、詹姆斯、汤普森吉奥索(美国)
96	钷	1944年	西博格、詹姆斯和吉奥普(美国)
97	钷	1949年	汤普森、吉奥索和西博格(美国)
98	钷	1950年	汤普森、小斯特里特、吉奥索和西博格(美国)
99	钷	1952年	吉奥索等(美国)
100	钷	1953年	吉奥索等(美国)
101	钷	1955年	吉奥索、哈维、肖邦、汤普森和西博格(美国)
102	钷	1958年	吉奥索、赛克兰、沃尔顿和西博格(美国)
103	钷	1961年	吉奥索、拉希、拉蒂默和赛克兰(美国)
(一)10		1969年	吉奥索等
4			
(二)10		1970年	吉奥索等
5			
(三)10	未命名	1974年	西博格、吉奥索等(美国)
6			

摘自 1980 年美国《读者文摘》年鉴

## 世界发明史

### 6、安全炸药造福人类

#### ——诺贝尔发明安全炸药

“轰隆隆……”一声巨响，山崩地裂，土石飞进。这是我们经常能从荧屏和银幕上看到的场景。今天，威力巨大的炸药是从事开矿、筑路等大型工程建设必不可少的开路先锋；可当初，人类是怎样找到并驯服

这位力大无穷却又脾气暴烈的“朋友”的呢？说来就话长了。

大家都知道，黑色火箭是中国古代四大发明之一。大约在公元13~14世纪，通过中亚阿拉伯国家传到了欧洲各国，欧洲人学会使用火药后加以推广，不仅造出了用火药发射的枪支、大炮，还用来发展生产。到了17世纪，随着工业革命的深入，许多国家迫切要求发展采矿业，加快采掘速度，需要更强有力的炸药，而传统的黑色火药燃烧不充分，爆炸力不强，因此寻找威力巨大的新炸药成为迫在眉睫的一个大问题。

1847年，意大利人索伯莱罗发明了一种名叫硝化甘油的烈性炸药，它的威力比黑色火药大得多。但非常容易爆炸，制造、存放和运输都很危险。人们没办法控制它，因此很难将它应用于实际。为了驯服这头暴烈的“野马”，许多人煞费苦心，可是都没有成功；而最终降服并驾驭这匹“野马”，制造出高效安全炸药的是瑞典的一位勇士——化学家阿尔弗雷德·诺贝尔。

诺贝尔的父亲是一个机械师，没受过高等教育，但非常喜欢化学实验，一有空就研制炸药。在父亲的影响下，小诺贝尔也热衷于改进炸药的研究。可是他的父母并不赞成，因为搞炸药太危险了。他的父亲希望他老实地当一名机械师。但是诺贝尔却坚信改进炸药将会给人类创造极大的财富。父母被他执著追求的坚强意志所感动，只好默认了。从此，父子俩站在同一条战壕里，为攻克科学难关而并肩奋斗。

1862年初，诺贝尔开始研究利用硝化甘油来制造可控制的烈性炸药。他想：硝化甘油是液体，不好控制，如果把它与固体的黑色火药混合起来，不就便于贮存、控制了吗？他试着用10%的硝化甘油加入黑色火药之内，制成的混合炸药爆炸力确实大大增强，但他不久就发现这种炸药不能长期贮存，放置几小时以后，硝化甘油就全被火药的孔隙所吸收，燃烧速度随之减慢，爆炸力大大减弱，因此没有实用价值。

为了研制成一种可控制的高效能炸药，诺贝尔日以继夜地进行着大胆的试验和细心的观察。过去，人们通过点燃导火索来引爆黑色火药，但这种方法却不能引爆硝化甘油。硝化甘油不容易按照人的要求爆炸，却又容易自行爆炸。真是个桀骜(jié ào)不驯的家伙！

1862年初夏，诺贝尔设计了一个引爆硝化甘油的重要实验：把一个小玻璃管硝化甘油放入一个装满黑色火药的金属管内，安上导火索后将金属管口塞紧；点燃导火索，把金属管丢入深沟。霎那间，轰隆一声，发生了剧烈的爆炸，这表明里面的硝化甘油已完全爆炸。从中诺贝尔认识到：密封容器内少量黑色火药的爆炸，可以引起分隔开的硝化甘油完全爆炸。

第二年秋天，诺贝尔在斯德哥尔摩的海伦坡建立了他的第一个实验室，专门从事硝化甘油的研究和制造。开始，他用黑色火药作引爆药，效果还不十分理想，以后他又改用雷酸汞制成引爆管(现称雷管)，成功

地引爆了硝化甘油。1864年他取得了这项发明的专利权。他终于发明了可供实用的硝化甘油炸药。

初步成功的喜悦尚未过去，接踵而来的却是一次沉重的打击。1864年9月3日，为进一步改进雷管的性能，制造更高效的炸药，他们进行一次新的试验。只听得轰的一声巨响，实验室被送上了天，地下也炸出了一个坑。当人们跑来把诺贝尔从废墟中救出来时，满脸血迹的诺贝尔嘴里还在不停地说：“试验成功了，我的试验成功了！”是的，新炸药的威力是巨大的，然而，损失是惨重的：他的实验室完全被摧毁，诺贝尔的弟弟埃米被炸死，父亲重伤致残，哥哥和他自己也都受了伤。

事故发生以后，周围的邻居十分恐慌，当局也禁止他们在城内从事炸药生产或实验。结果，诺贝尔只能把设备搬到3公里以外马拉湖内的一只平底船上。但这丝毫也没有动摇诺贝尔制造新炸药的决心。几经周折，终于获得政府批准，于1865年3月在温特维根建造了世界上第一座硝化甘油工厂。

诺贝尔生产的炸药，很受采矿业的欢迎。除了瑞典以外，在英、法、德、美各国也都取得了专利权。然而，新炸药的性能仍不够稳定，在运输中经常发生事故：美国的一列火车，在途中因颠簸而引起炸药爆炸，变成了一堆废铁；“欧罗巴”号海轮，在大西洋上遇到狂风，船体倾斜，导致硝化甘油爆炸，船沉人亡。

一连串的事故，使人们对硝化甘油又产生了疑惧，有些国家甚至下令禁运。面对这种艰难的局面，不少人劝诺贝尔不要再搞危险的炸药试验了，但诺贝尔不达目的誓不罢休，他考虑的是在不减弱爆炸力的同时，一定使硝化甘油炸药变得很安全。

诺贝尔接连做了一系列试验，希望用一些多孔的物质，如木炭粉、锯木屑、水泥等吸附硝化甘油，以减少爆炸的危险，但结果都不令人满意。有一次一辆运输车上的一个硝化甘油罐不慎打破了，硝化甘油流出来和旁边作为防震填充料的硅藻土混在一起，却没发生事故。这给诺贝尔很大的启示，经过反复试验，终于制成了用一份硅藻土吸收三份硝化甘油的固体炸药。这种炸药无论运输或使用都十分安全，这就是诺贝尔安全炸药。

为了消除人们对安全炸药的怀疑，1867年7月14日，诺贝尔做了一次公开的对比实验。他把一箱安全炸药放在一堆点燃的木柴上，结果炸药并未炸开；再把一箱安全炸药从20米高的山崖上扔下去，结果仍未炸；最后在石洞、铁桶中装入安全炸药，用雷管引爆，全都成功地爆炸了！“野马”终于套上了笼头，炸药不再令人生畏。

诺贝尔再接再厉，继续改进他的炸药。他把一份火棉（低氮量硝酸纤维素）溶于九份硝化甘油中，得到一种爆炸力更强的胶状物——炸胶，1887年，他又把少量樟脑加到硝化甘油和火棉炸胶中，发明了爆炸力强

而烟雾少的无烟火药。直到今天，军工生产中普遍使用的火药，仍属这一类型。

在隆隆的爆炸声中，诺贝尔的事业迅速发展起来。他的工厂遍布欧美各国，新型炸药的销售量直线上升。他的发明大大促进了公路、铁路的修建，帮助了隧道的开凿和矿藏的开采；然而，他的炸药也加深了战争的灾难和痛苦，这使他很痛心。为了造福于人类，1895年11月29日，他在巴黎写下了一份著名的遗嘱，将其毕生积累的巨额财产中的一部分创办科学研究所，而把大部分巨额财产作为基金，分设物理、化学、生理(或医学)、文学与和平事业五项奖金，以鼓励对人类作出最多贡献的人。

## 7、开创制碱工业的新纪元

### ——侯德榜发明联合制碱法

在化学工业中，纯碱是一种重要的化工原料，它的化学名称又叫“碳酸钠”，是一种白色的粉末。别小看它，它的用途可大呢！制造肥皂、玻璃、纸张时要用它；纺纱织布时要用它；炼铁、炼钢过程中也少不了它。用它还可以制造出好多好多的化工产品哩！它诞生在化工厂里，是用联合制碱法生产出来的。这个方法由中国化学工业的先驱侯德榜首创，所以也叫“侯氏制碱法”。那末侯德榜是在怎样情况下研究制碱法，又是怎样创立侯氏制碱法的呢？

事情得从17世纪说起，当时人们在生产玻璃、纸张、肥皂等时已经知道要用纯碱，但那时的碱是从草木灰和盐湖水中提取的，人们还不知道可以从工厂中生产出来。后来法国一位医师路布兰用了4年时间，在1791年首创了一种纯碱制造法，从此纯碱能源源不断地从工厂中生产出来，满足了当时工业生产的需要。可惜这一方法并不完善，还存在着许多缺点，如生产过程中温度很高、工人劳动强度很大、煤用得很多、产品质量也不高等，因此很多人都想改进它。

1862年，比利时有一位化学家叫苏尔维，他提出了一种以食盐、石灰石、氨为主要原料的制碱方法，这方法叫“氨碱法”或“苏尔维制碱法”。由于这个方法产量高、质量优、成本低、能连续生产，所以很快就替代了路布兰的方法。但这个方法都被制造商严格控制住，一点也不让它泄露出来，被他人知道。

20世纪初，当时的中国工业生产也需要纯碱，但自己不会生产，只能依靠进口。第一次世界大战时，纯碱产量大大减少，加上交通受阻，英国一家制造纯碱的公司乘机抬高碱价，甚至不供货给中国，致使中国

以碱为原料的工厂只得倒闭、关门。

当时有一位在美国留学的中国学生侯德榜，他学飞很刻苦，成绩优异，在美国学习化学工程已有8年，1921年取得了博士学位，当他听说外车资本家如此卡中国人的脖子时，连肺都要气炸了，他发誓学成回国，以自己已学到的知识报效祖国，振兴中国的民族工业。

1921年10月侯德榜回国了，他任永利碱业公司总工程师，任务是创建中国第一家制碱工厂。当时要生产出碱，只能按苏尔维制碱法生产。原理说说很简单，可真正要制造出来可就难了。由于技术封锁，侯德榜只能靠自己不断研究、试验、摸索。经过好长时间的努力，终于设计好了流程，安装好了设备，接著就开始试生不。谁知一开始就碰到困难。一天，刚试车不久，高高的蒸氨塔突然晃功得很厉害，并且发出巨响。大家害怕极了，侯德榜见了马上喊停车。一检查，原来所有的管道都被白色的沉淀物堵住了。怎么办？开始他拿大铁钎捅，累得满头大汗，但也无济于事。后来，他想出加干碱的办法，才使沉淀物慢慢掉了下来，终于转危为安。类似这样的故障还有很多很多，每次都被他一一排除掉了。

经过几年的努力，1924年8月13日，中国第一家制碱厂正式投产了。那天工人们早早地来到车间，都想亲眼目睹中国第一批纯碱的诞生。几小时后，不知谁喊了一声：“出来了！”大家眼睛一齐朝出碱口望去。咦？怎么出来的是红白相间的碱？按理应该是雪白的呀！大家的心头一凉。这时侯德榜仔细地检查了设备，原来纯碱出来时遇到了铁锈，才使产品变红了。原因查出来了，大家都松了一口气，以后改进了设备，终于制得了纯白色的产品。望著白花花的纯碱，侯德榜笑了，他笑得那么舒心，几年的辛苦没有白费，他终于摸索出苏尔维制碱法的奥秘，实现了自己报效祖国的誓言。

1937年日本帝国主义发动了侵华战争，他们看中了南京的硫酸铵厂，为此想收买侯德榜，但是遭到侯德榜的严正拒绝。为了不使工厂遭受破坏，他决定把工厂迁到四川，新建一个永利川西化工厂。

制碱的主要原料是食盐，也就是氯化钠，而四川的盐都是井盐，要用竹筒从很深很深的井底一桶桶吊出来。由于浓度稀，还要经过浓缩才能成为原料，这样食盐成本就高了。另外，苏尔维制碱法的致命缺点是食盐利用率不高，也就是说有30%的食盐要白白地浪费掉，这样成本就更高了，所以侯德榜决定不用苏尔维制碱法，而另辟新路。

他首先分析了苏尔维制碱法的缺点，发现主要在于原料中各有一半的比份没有利用上，只用了食盐中的钠和石灰中碳酸根，二者结合才生成了纯碱。食盐中另一半的氯和石灰中的钙结合生成了氯化钙，这个产

物都没有利用上。那么怎样才能使另一半成分变废为宝呢？他想呀想，设计了好多方案，但是——都被推翻了。后来他终于想到，能否把苏尔维制碱法和合成氨法结合起来，也就是说，制碱用的氨和二氧化碳直接由氨厂提供，滤液中的氯化铵加入食盐水，让它沉淀出来。这氯化铵既可作为化工原料，又可以作为化肥，这样可以大大地提高食盐的利用率，还可以省去许多设备，例如石灰窑、化灰桶、蒸氨塔等。设想有了，能否成功还要靠实践。于是他又带领技术人员，做起了实验。1次、2次、10次、100次……一直进行了500多次试验，还分析了2000多个样品，才把试验搞成功，使设想成为了现实。

这个制碱新方法被命名为“联合制碱法”，它使盐的利用率从原来的70%一下子提高到96%。此外，污染环境的废物氯化钙成为对农作物有用的化肥——氯化铵，还可以减少1/3设备，所以它的优越性在大超过了苏尔维制碱法，从而开创了世界制碱工业的新纪元。

## 8、中国化学史上的世界第一集锦

广东始兴中学(512500) 徐志文 钟良郁

1. 焰色反应 被称为“山中宰相”的我国南朝著名科学家陶弘景(公元454—536年)在实践中发现，硝石(硝酸钾)“以火烧之，紫青烟起”。从而找到了鉴别外表极为相似的硝石与朴硝(硫酸钠)的最简便方法。这个方法其实就是我们今天所说的“焰色反应”。陶弘景发现“焰色反应”并应用于物质的鉴别，比欧洲最早发现者德国化学家马格拉夫早一千二百多年。

2. 自燃 西晋时期的政治家、哲学家和诗人张华(公元232—300年)于公元290年前出版的新著《博物志》一书，是世界上记载“自燃”现象的最早文字记载。

3. 碳酸气 西晋时期张华所著《博物志》一书中，已有烧白石作白灰有气体发生的记载。白石就是白石灰石，白灰就是石灰，所产生的气体就是碳酸气即二氧化碳。十七世纪后，才有比利时人地碳酸气作专门的研究。

4. 深井天然气 中国人于公元前1世纪就已用传统的方法打出了4800尺深的钻井，并用竹管把天然气从井里引到锅灶里，用来蒸煮食物和熬制食盐。比欧洲人早一千九百多年。

5. 氧气 我国唐朝学者马和在公元八世纪时期就已发现了氧气的存在并提出了制取的方法，但由于其原著《平龙认》一书已失传，无法进一步研究和考证。过了一千多年三个欧洲人(普利斯特里、拉瓦锡、舍勒)

才在各自不同国家里发现了氧气的存在。

6. 石油 我国人民知道和利用石油的时间，比世界各国都要早。远在一千八百多年以前，后汉文学家班固所著《汉书》上记载：上郡高奴县，有水可以燃烧。这里所指可燃液体就是石油。高奴在今陕西省延长，现在仍出产石油。

7. 煤 早在新石器时代晚期，我们的祖先已用煤炭雕刻成圆环和动物形状的艺术品。公元前 200 年左右的西汉，已用煤炭做燃料来冶炼铁。我国使用煤的历史悠久，为世界上任何国家所不及。

8. 麻醉剂 据《后汉记·华佗传》中记载，在公元 200 年时，我国外科鼻祖华佗就能用全身麻醉来施行外科手术，这是世界上施用临床麻醉最早的人，所用麻沸散是最早的麻醉药物。

9. 水银 据马王堆汉墓医书《五十二病方》记载，用水银能治疗臃肿和皮肤病。由此可见，中国是水银疗法的最早发明者，比西方早了 8 个世纪。

10. 制盐工艺 我国有着悠久的制盐历史是产盐最早的国家。相传在夏朝(公元前 2140—前 1711 年)，我们的祖先就会用海水煮盐。关于古代制盐工艺的记载，以明末宋应星的《天工开物·作咸篇》所叙述的最为详细。

11. 酿酒工艺 早在新石器的代，中国人就掌握了发酵酿酒的技术。在中国最晚于公元前 2 世纪便有人饮葡萄酒。公元 52 年左右，中国人就掌握了冰冻提取酒精的技术，从而发明了自兰地。

12. 陶瓷工艺 据新近出土的文物表明，中国早在公元前 11 世纪就已用高岭土制造出原始瓷器。而欧洲到 18 世纪才研制成瓷器，比中国晚了 1700 年左右。

13. 长明灯 中国人对简单的油灯进行了尽可能的改进。在汉朝或早于汉朝就已开始用海豹油或鲸油和不燃的石棉灯芯了。后来设计出使灯冷却的方法，来阻止油的蒸发。李约瑟评价说：“它是一个有趣的化学冷却水套预处理蒸馏法。它包含了蒸气和水循环系统的全部现代技术。”

14. 炼钢铁 中国是世界上第一个生产生铁的国家，也是世界上首先用生铁炼钢的国家至迟在战国时代(公元前 5—前 3 世纪)中国人就完成了这些发明。这才导致了 1856 年西方转炼炉钢法的发明。

15. 湿法炼铜 宋人沈括(公元 1030 年—1094 年)在他所著的《梦溪笔谈》里就记载有“胆水浸铜法”。东汉人所著《神农本草经》晋人葛洪(公元约 281—340 年)所著《抱朴子》以及其它文献里也有不少类似的记载。可见铁从硫酸铜溶液中置换出铜的现象，早在宋朝之前已被我国人民所认识。

16. 青铜 青铜是一种铜锡合金，我们的祖先很早就能冶炼和使用

它。《史记·封禅书》里就有“黄帝作室鼎三”，以及“禹收牧贡金铸九鼎”这一类的话。据史学家的考证和判断，那时所谓的“金”不是黄金而是青铜。说明我国从黄帝、夏禹起，即公元前 2500 多年就会冶炼青铜来铸造器物了。

17. 炼锌 我国开始炼锌和生产锌的确切年代，虽难以考证，但在署名为霞飞子(公元 918 年)的《宝藏论》一书中，有“倭铅”(即锌)这一名称，说明我国在 1000 多年以前就能炼锌。再根据明朝宣宗时铸造的黄铜宣德炉的化学分析结果，我国在 15 世纪 20 年代就已经能大量地生产锌了。这比欧洲的早 400 多年。

18. 火药 火药第一次引起西方社会关注是在 12 世纪后期。那时，中国人已使火药经历了不同的发展阶段，甚至已产生枪炮技术。它是中国炼丹家在寻找长生不老丹时发现的，起源最可能的年代是公元 850 年。

19. 造纸 中国人最迟在公元前 2 世纪就发明了纸。纸用于书写至少是在于世纪或更晚以后的事。世界上最早的写有文字的纸是 1942 年在内蒙济纳河岸旁的一座汉代古烽火台废墟下面发现纸。这张纸可以上溯至公元 110 年，纸在 7 世纪传到印度，8 世纪传到西亚，12 世纪传到欧洲。

20. 毒气 利用毒气进行化学战的历史，在中国至少可以追溯到公元前 5—前 4 世纪。墨家早期著作中，就有失于利用风箱把炉子内燃烧的芥末所释放的气体，打入围城敌军隧道的记载。这比第一次世界大战中德国人利用战壕芥子气早 2300 年。

21. 联合制碱法 侯德榜(1890—1974)是我国著名的化学工程专家，他在 1942 年创造发明了联合制碱法，也称侯氏制碱法，对原来比利时人索尔维在 1862 年发明的制碱法(也称索尔维制碱法)作了重大的改革，把世界制碱技术提高到一个新的水平，引起了国际上强烈的反响。从此，中国化学工业技术一跃登上世界舞台。

22. 人工合成牛胰岛素 1965 年 6 月，中国科学院生物化学研究所、北京大学化学系、中国科学院有机化学研究所以及许多工厂、院校、科研部门共同协作，终于在世界上第一次用人工的方法合成了具有生物活性的蛋白质—结晶牛胰岛素。这是新中国科学家在科学上夺得的一个“世界冠军”。

23. 人工合成核酸 1982 年 1 月 15 日，在北京科学会堂举行的科学报告会上，传出鼓舞人心的消息：新中国的科学家人工合成了“酵母丙氨酸转移核糖核酸”，这是世界上首次用人工方法合成具有与天然分子相同化学结构和完整生物活性的核糖核酸。新中国的科学家又一次夺得了科学上的“世界冠军”。

## 9. 我国古代炼锌术及起源之争

陈亦人

(浙江临海师范学校 317000)

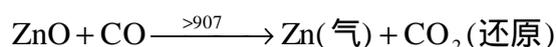
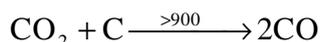
### 一、我国古代的炼锌术

我国是世界上较早发现和炼制锌的国家。在古代，锌有许多称谓，如白铅、水锡、白水铅、倭铅等等。距今四百年的明代科学家宋应星在他的鸿篇巨著《天工开物》中，专门有一节关于倭铅(即锌)的记述，文中介绍了锌的产地及炼制方法，还指出锌的性质因“其似铅而性猛，故名之曰‘倭’”。

古代文献的记述往往落后于科学技术事件发生的实际年代。实际上，在明代初期我国的炼锌技术就已日臻成熟，已能大量地炼制出单质锌，交将金属锌与金属铜合炼黄铜，用来铸造炉鼎、钱币。例如，明代宣德三年(1426年)，朝廷礼部尚书占震撰写的《宣德鼎彝谱》，就记载了朝廷用锌与铜熔炼浇铸炉鼎的事，还保存着当时宫廷内出库的领料清单，其中一次就领取金属锌一万七千斤。

到明代万历年间，我国已能炼制出纯度高达98%的锌了，一部分锌还出口国外。1872年从瑞典哥德堡港附近打捞上一艘1745年的中国驶达欧洲的沉船，发现船上载有锌锭，经测定含锌量竟高达98.99%，中国当时的炼锌技术从中亦可见一斑。

由于年代久远及种种原因，记载如何炼锌的古籍文就真可谓麟毛凤角，难能可贵的是宋应星的《天工开物》(1637年成书刊行)中的《五金·倭铅》一文提供了古代炼锌的翔实史料，宋应星被认为是世界上记述炼锌的第一人。从文中所载可知，当时炼锌是以炉甘石(菱锌矿，主要成分为 $ZnCO_3$ )为主要原料。每十斤矿石装入一个特制的泥罐中，用泥封裹，待泥封干燥后，将泥罐与煤炭混合堆放，高温煅烧熔炼古代人还知锌的沸点不很高，易气化，如宋应星所说“此物无铜收伏，入火即成烟飞去”，因而在冶炼过程中采用的是密封蒸馏法。从化学的角度看，泥罐内发生的主要反应应该是：



锌的沸点为907℃，高温下易挥发和被氧化，只有对含锌的炉气进行快速的冷凝分离才能得到金属锌。《天工开物》所记述的炼锌术，在我国某些地区的实地考察中也得到了佐证。如学者们在云贵地区曾找到古代的炼锌遗址及古老矿洞，遗址里发掘到成堆的炼锌炉渣和一些炼锌用的蒸馏罐。古老的炼锌术在某些地区成为传统工艺流传下来，在解放后

仍然使用，利用就地开采的菱锌矿，因地制宜用当地的烟煤作还原剂，将矿石与煤粉碎后装入罐中煅烧，通过罐内一个特殊的隔板使锌蒸气冷凝后与矿渣分离开来。可以说，这种密封泥罐蒸馏法炼锌颇具匠心，是我国古代劳动人民的一项伟大创举。

## 二、关于古代炼锌起源之争

我国古代炼锌究竟起源于何时？最早可上溯到什么朝代？是个耐人寻味的问题，我国科技史界从 20 年代起就展开了争论。在当今的化学史教学中，甚至在各种有关书籍中也说法不甚一致。主要有两种说法，一种认为古代炼锌的时间可上推到 10 世纪。立论的根据是明代李时珍《本草纲目》书中金石·铅的条目下转载了《宝藏畅微论》书中的一段话，其中关键性的一句是“倭铅可勾金”。据考证，《宝藏畅微论》一书是五代时期轩辕述所撰，成书于 918 年，既然那时已有倭铅，那么炼锌术应早于 10 世纪。但近年一些学者核对了《康熙字典》等权威性较强的几部古籍，其中所收录的《宝藏畅微论》有失段落，恰恰无“倭铅可勾金”一句，则认为有可能是李时珍著书时所添加，不能作为 10 世纪就能炼锌的依据。

另一种观点认为宋代已能炼锌，根据是《宋史·食货志》上有载：“初蔡京主行夹锡钱，……每缗用铜八斤，黑锡半之，白锡又半之”。意思是宋代蔡京当权时所铸的夹锡钱币，其中黑锡(铅)的含量是铜的一半，白锡(锌)的含量又是铜的一半。并且曾有人对一枚宋代钱币作了化学分析，结果是：Cu：55.49%，Pb：25.80%，Zn：13.15%，几乎与宋史所述“黑锡半之，白锡又半之”相吻合。但后来不少学者经过对大批的北宋年间的古钱币(共 322 枚)进行定量分析，竟元一枚宋钱的含锌量超过 1%的，因此关于宋代就已把锌作为一种金属用于铸造钱币的说法也似乎站不住脚了。

学者们普遍认为尽管黄铜的使用在我国为时很早，但初期炼制黄铜并非用金属锌与金属铜熔炼而成，而是采用纯铜与炉甘石共炼而成，因此不能把黄铜的出现时间与锌的炼制时间混为一谈。

就目前炼锌史研究的成果来看，既有确凿的文字记载，又有实物检测证明，比较一致的结论应该是：我国能熟练地炼制金属锌的时间不会晚于 15 世纪 20 年代，即大约在明代嘉靖年间。而欧洲却迟至 18 世纪才开始注意到锌的存在。1746 年德国化学家马格拉夫将异极矿( $H_2ZnSiO_5$ )与木炭共置于密闭的器皿中煅烧炼出锌，所以连西方也不得不承认“中国生产金属锌早于欧洲近四百年”。

近年来，有一些国外学者通过研究印度的古代文献和发掘印度西北部炼锌遗址后认为，印度是最早发明炼锌术的国家，先于我国数百年。比较中印两国古代的炼锌术，发现两者均采用了泥罐蒸馏法，冶炼的温度大致相同，但两者在冷凝方式上截然不同。力此国外学者有的认为两

国的炼锌技术各自独立发展起来，也有认为中国的炼锌术来自印度。中、印古代炼锌术的失系究竟如何，因囿于充足的佐证材料，尚难定论。不过从我国明代炼锌的规模和产品纯度来看，炼锌术决非短期所能形成，必有其起源和发展的一个过程，或源于古代的炼金术炼丹术，或融合了外来的技术。因此我国古代炼锌术的起源问题仍是处在柳暗花明的境地，有待进一步的深入研究。

### 参考文献

- [1] [明]宋应星，“天工开物”，中华书局，(1959)。
- [2] [明]占震，“宣德鼎彝谱”，载于《四库全书》。
- [3] 北京钢铁学院，“中国冶金简史”，科学出版社，(1978)。
- [4] 许笠，自然科学史研究，4，(1986)。
- [5] 赵匡华，自然科学史研究，4，(1987)。
- [6] 赵匡华，自然科学史研究，3，(1986)。
- [7] 化学发展简史编写组，“化学发展简史”，科学出版社，(1980)。
- [8] 除亦人，台州师专学报，2，(1993)。
- [9] 梅建军，自然科学史研究，4，(1993)。

### 10. 化学鉴源与略考

刘怀乐

(四川重庆 41 中学 630013)

化学上的概念、名词、术语不少，有声、有色，声色俱备，给人以清澈见底的明晰感觉。就有那么一些无声、无色，或声色模糊的名称、名词、术语，使人无从理解，甚至给人以莫名其妙的感觉。笔者趣意对中学化学教学中常见而又难于回避的名称、名词和术语溯本求源略加考证，尽可能达到明其所妙的目的。

1. 化学 有一次，一位读者写信向袁翰青先生请教：“化学这个名词在我国是什么时候开始使用的？”就此问题袁翰青先生在 1982 年《化学教育》1 期发表了一篇文章，指出 1856 年英国传教士韦廉臣(1829~1890)所著的《格物探源》中第一次使用了“化学”这个名称的。后来在我国，“化学”这个名词就很普遍地使用，并很快传到了日本。

2. 科学 “科学”这两个字，我国本来称为“格致”，光绪年间，从日本传来了“科学”这两个字，后来代替了“格致”。

3. 重晶石、重水、重金属 这里的“重”是矿物名词用字，当读

成“重量”的“重”。而重碳酸钠、重铬酸钾、重过磷酸钙的重，是化学名词用字，当读成“重庆”的“重”。

对于  $\text{NaHCO}_3$ ，见侯德榜著《四酸三碱》126 页有注：碳酸氢钠也叫做“重碱”，“重”音 Chong，重庆的“重”。

对于  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，见 1955 年《比学通报》12 期 757 页，《无机化学物质的命名原则》一文指出：“由两个简单含氧酸缩去一分子水的同多酸，甚为常见，一般均习惯用焦字作词头来命名，也有用重(音虫)字作字头命名的，如  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，就命名为重铬酸。”

据袁翰青先生考查：源于清末化学家徐寿，开始对西字的分析。

#### 4. 对 、 、 、 硷、碱字的使用查考

(1)1953 年以前出版的高中化学编译本， 、 同时使用。一般说来，“ ”代表碱类，而“ ”代表可溶性碱。但在使用时有混淆的情况亦常见。

(2)1953 年 2 月中科院召开了第一次全国性的化学物质命名扩大会议座谈会以后，废弃了 ，有 、 混用的情况。

(3)1956 年 1 月，国务院公布的第一批简化汉字，将“ ”直接简化成“硷”。“硷”字一直使用到 1963 年，这期间有硷和碱混用的情况。

(4)尽管现用的《现代汉语词典》对“硷”注有同“碱”的说明，但自 1963 年以后至今， 、 、 、 硷等字，几乎不出现在任何版本的化学用好中，一律统一用“碱”字。

#### (5)炭和碳

大家知道，我国早先只有“炭”，没有石头边。《康熙字典》、《词源》上只能查到“炭”，而没有“碳”。古典文学唐代诗人白居易的《卖炭翁》的诗文中有“炭”字。据查，还是在奴隶社会末期，距今 2000 多年前的春秋战国时期，“炭”字已广为使用了。它是“岸”字省去“干”声补以“火”声的典型的形声字。

就是化学元素概念确定的前前后后，“炭”都曾作为一种元素应用了相当长的时期。从 19 世纪 70 年代化学家徐寿翻译和编写的《化学鉴源》、《格致江编》，到本世纪初虞和钦先生写的《有机化学命名草》等一书中，“炭”都是一种元素名称给化合物命名。例如： $\text{C}_2\text{H}_4$  称为“炭二轻四”， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  称“二绿化炭羸质”等。

“碳”字在我国是什么时候开始使用的，我曾于 1991 年 6 月 20 日写信请教我国著名化学家袁翰青教授，他于同年 6 月 26 日回信写到：“我国早先只有“炭”，没有石头边，解放后，才在商务印书馆的词典中首次出现。词典名《化学命名原则》一书。”

查现行版《辞海》(1936 年首刊)有“碳”字，这可能是修订后增加的字，很可能 1936 年的原版《辞海》中没有“碳”字(现在不好找原版《辞海》，只能从袁翰青教授谈的为依据来推了)。本世纪 20 年代制定

的化学元素命名，曾增设偏旁(钅、石、气、讠)时，“碳”可能就是新字之一。我也于1991年8月从南京师范大学孙公望老师那里查到由陈同素编，朱昊飞校的《化学实验》(1934年版)一书第十二章“碱及其化合物”，该书对于“碳”和“炭”的区别用法跟现在完全相同。可见，“碳”字的出现和使用较早，实际在30年代的化学课本中已相发普遍地使用“碳”了，但它一直没有出现在解放前的辞书中。

#### (6) 氢、氧、氮、氟名称的来历

查《化学通报》1987年11期51页：由化学家郑贞文先生主持编写出版的《化学命名原则》一书于1933年出版，书中首次把H、O、N、F、Cl由原袭徐寿的轻气、养气、淡气、弗气、绿气，将它改成氢、氧、氮、氟、氯，一直沿用到现在。

#### 7. 基和根的区别

根据1980年《无机化学命名原则》，基和根是指在化合物中存在的原子集团；若以共价键与其它部分结合者叫做基，以电价键与其它组分结合者叫做根。

8. 辰砂 又名“朱砂”。朱者红也，以其矿物化学成分颜色鲜红而得名。朱砂富产于辰州(今湖南辰溪、沅陵、泸溪、溆浦)，故名。

9. 铅糖 是醋酸铅的俗称。从前有人把烧热的铅(PbO)投入酒中，加盖。第二天，酒的酸味消失而赋予甜味(醋酸铅)；也曾有人因醋酸铅有甜味，错误地把它当甜味品来使用。尽管这些都是使用醋酸铅的历史性错误，但它确实是醋酸铜俗名铅糖的原因。

#### 10. 洁碱(碳酸氢钠 $\text{NaHCO}_3$ )

世界各国所生产的，绝大部分都消耗在食用上面，小部分供医药和工业用。食用 $\text{NaHCO}_3$ 对杂质的要求严格，不允许含有不利于卫生、影响身体健康的东西，因而“纯洁”、“纯净”就成为 $\text{NaHCO}_3$ 的基本质量指标。如果我们说纯碱和烧碱是工业用碱，那么洁碱就是民用 $\text{NaHCO}_3$ 的代名词了。洁碱用于发面包，蒸馒头用量很大所以洁碱是大吨位生产的碱类。工业上是用纯碱与 $\text{CO}_2$ 作用制洁碱的。

#### 11. 纯碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

碳酸钠在开始工业化时，是用路布兰法进行生产的，产品的纯度最高不过95%左右。当采用氨碱法生产碳酸钠时，产品的纯度高达99%以上，相对比较实属“纯”品了。所以在制碱工业上历史地、习惯地称碳酸钠为“纯碱”。其实 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 还有许多别名。

碳酸钠的外观像食用面粉样的粉末状物质，日常生活中又把纯碱叫做“面碱”；照相行业把一水碳酸钠称为“碳氧”；我国永利碱厂没有建成以前，绝大部分是依赖英商卜内门公司(英帝国的化学工业公司)的“洋碱”供应，只有一小部分是来自国内产的天然碱。而且只经过稍稍加工的天然碱仅限于华北，产品聚集在河北张家口，再转销南北各地，

这就是碳酸钠有“口碱”之称的缘故(注意!不可把口碱视为可以食用的碱!)。以前,纯碱常用于家庭洗涤及洗羊毛,这就有“洗濯碱”、“洗涤碱”之称。此外,还称碱灰、苏打。苏打是外文的音译,英文是Soda、俄文是 сода,日文叫曹达。目前生产上还有按纯碱密度的不同分轻质纯碱、中质纯碱和重质纯碱等三个品种。同是碳酸钠,化学上如此的一物多名,实属罕见。

## 12. 碱土金属

元素周期表里第二主族的钙、锶、钡、镭这四种元素通称为碱土金属。“土”字的由来,是缘于这些元素的来源是矿石,其氧化物难溶于水、难于熔融的性质叫“土性”。Ca、Sr、Ba的氧化物兼具有碱性和土性,故名。注意,碱土金属的更广泛的概念,还包括铍和镁。

13. 硝 硝酸、硝酸铵、硝石(硝酸钾)、硝土(主要含硫酸钠,还含有泥土和食盐;也指一些年代久远的老墙泥和厕所的墙根浅表土层含的硝酸钾,称硝土)、土硝(硝酸钠,也有时指从硝土制得的硝酸钾)、火硝(硝酸钾)、焰硝(硝酸钾)、芒硝(硫酸钠)、盐硝(硫酸钠)、皮硝(含结晶水的硫酸钠)……,这些冠以“硝”字的化合物,有许多和氮元素结下了不解之缘,甚至“硝”成了“氮”的代词。值得注意的是,有时“硝”字是指硝酸盐,而另一些时候,硝又和氮风马牛不相及,如芒硝、皮硝等。

14. 镪水 一般是指强酸的俗称。如硝镪水(硝酸)、硫镪水(硫酸)、盐镪水(盐酸),以及强酸的混合物皆俗称镪水。现时又常用“强”来代替“镪”字,称硝强水、硫强水(又磺强水)等。但也不尽然,化学史料中记有碳强(即炭强—碳酸)、醋强(醋酸),看来“强水”一词泛指酸溶液是可以肯定的。

15. 铁原子量 我国著名分析化学家梁树权教授,早年发表的“铁原子量修订”的博士论文(1937年获德国明兴大学博士学位)中的测定数值,1940年被国际原子量委员会所采用,一直沿用至今。这也应当说是中国人在元素周期表上的一个闪光点。

16. 矽和硅 矽钠片的“矽”字是硅字的旧称,鉴于跟矽字的同音的字太多,1953年2月中国科学院召开了一次全国性的化学物质命名扩大座谈会,讨论通过并公布,把读音跟锡混淆不分的矽改成“硅”字。这样,矽铁就是硅铁,矽钢片就是硅钢片了。只有医学上还用矽肺这个名称,其余都不用“矽”字。

17.  $x \times K$ (开)金 在珠宝业中,金、合金中金的组分一般系用“开”来表示。1开是重量的 $1/24$ 。例如18K(开)金,指含金 $18/24$ (即75%),12K(开)金,是含有50%金的合金。因此,纯金自然就是24K(开)100%的纯金了。

18. ( ) 由陈同素编,朱昊飞校的《化学实验》(1934年版)

第九章(115页) ,即氨,当时称 气, 水。解放前和50年代初编译出版的一些化学用书的硫酸铵,氯化铵又叫硫酸 ,氯化 。现在某些医院用于治疗初期感冒的祛痰药 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的标签上仍有写“氯化 ”的。应当说明的是:第一,“ ”字可见于《辞源》四卷3195页有记载,以后的《辞海》、《现代汉语词典》、《新华字典》均元( 、 )字可查;第二,“ ”,跟“矽”一样,在化学上属于该废除的字,早已用铵字代替。

据袁翰青光生介绍:有关“ ”和“铵”两个字,解放前上海大同大学校氏曹慧群先生在名词用法上,积极主张用“氩”。氩字代替“氨”字是解放后。氩是元素名词,金字旁 ,解放后停止使用,偶尔在医院里借用一下,是非常个别的。“铵”是化合的一部分。

19. 胆矾 胆矾原名石肌,俗称“胆子”采用很早,又名蓝矾,化学成分是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。由于它的颜色似胆、味苦更似胆而得名“胆”。再因有天然矿产才有“石胆”一称。

20. 皓矾 化学式 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,无色正交晶体。因系是含结晶水的硫酸盐统称矾,又因其外观洁白无暇、明亮好看而得名曰“皓矾”。

21. 矾 某些含结晶水的硫酸盐,以及多数硫酸盐形成的复盐,统称叫做矾。如明矾、绿矾、胆矾、钾镁矾等。有人说“矾”是跟硫元素结下了不解之缘的一类化合物,看来这话的事实依据还是比较充分的。

22. 雄黄、雌黄 查阅化学词典可知,雄黄、雌黄具有极相似的物理化学性质,有时竟难以分辨。雄黄、雌黄主要以共生矿的形式存在,是我国古代炼丹方士们修炼神丹的大药。他们认为,雄黄、雌黄可以转化为黄金。这种想法,大概不排除这“二黄”具有跟黄金相似的颜色而取得“黄”字。南朝刘宋建平王所撰《黄术》所记:“天地之宝,藏于中极,命曰雌黄。雌黄千年化为雄黄,雄黄千年化为黄金”。我国化学史家们对“黄”字没有异议,认为鉴于雄黄( $\text{As}_4\text{S}_4$ )、雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )的颜色、状态、矿床共生、理化性质十分相似而又有区别,古代炼丹方士们在黄字之前冠以“雌”、“雄”识别之,这不能不说用化学物质命名的一大绝妙。

23. 泻盐 化学式是 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,系无色晶体。味咸而苦,医疗上是口服用泻药,故名。

24. 砒霜 是亚砷酸酐( $\text{As}_2\text{O}_3$ ),俗称砒霜。 $\text{As}_2\text{O}_3$ 有三种变体,均可在200以下升华,凝结成洁白似霜的固体而得“霜”字。砒亦作“ ”。古时都认为它是一种矿物石药、剧毒。所以砒霜即霜。“貔”是虎豹类的猛兽,而“貔”与“ ”有相同的读音(pi),于是有以动物(貔)的名给矿物( )命名之意。这里不仅取其相同的读音,而且富有以性猛如虎豹的貔来示意 霜—砒霜的毒性。这就是砒霜这个名称中“砒”字的来由。

25. 铅笔 大家知道，铅笔芯是用石墨压制成的，力何又你铅呢？是石墨中含有铅吗？

将石墨在石板或纸上划一下，其片状结构就粘附于纸上，这同方铅矿(PbS)一样而留下灰墨色痕迹，以致 18 世纪以前的欧洲人长期认为石墨是“含铅物质”。“铜笔”、“铅笔芯”的谬名即源于此。后来稿清楚了，才定名为“Graphite”，来自希腊文，是书写之意。“石墨”顾名思义，就是能作书写的石头。

26. 高岭土 高岭土(主要成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，是制瓷器的原料。查史料：

(1)《化学发展简史》6 页：“高岭土是瓷土中含硅酸盐成分较高的一种，因盛产在江西景德镇附近的高岭而得名。”

(2)《世界化学史简编》6 页(凌永乐编著)：“制造瓷器的原料高岭土是我们祖先在五、六千年前选出的，因为它出产在高岭山而得名。现在世界各国都沿用我国所订的这个名称——Kaolin”。

(3)《中国化学史论文集》44 页(袁翰青著)：“江西星子高岭土”，和文革前的高中化学第三册(第一分册)15 页：“在景德镇市附近高岭地方……。”

以上史料表明，高岭土这一名称源于高岭山。《化学教育》1990 年 1 期 19 页“拾零”介绍：“高岭土是音译名，英文名称是 Kaolie，其主要组分高岭石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )也是音译名，英文名称为 Kaolinite，它们没有中文含义”。这个介绍似乎还可以再作考证。

27. 黄血盐 《化学发展简史》144 页有载文：“黄血盐这个试剂大概是 1704 年，德国一个叫狄斯巴赫的涂料工人发明的。他最初是用草木灰跟牛血一起焙烧，然后经过浸取、结晶的手续后，得到了一种黄色晶体”而得名黄血盐，其化学成分是  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

28. 冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) “石”有矿石之意，冰晶石的矿床极少，产于伟晶岩中。晶体呈假立方外貌，集合体呈致密块状，由于光泽及折光率近于冰而得名冰晶石。大量冰晶石由  $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{NaF}$  人工合成，用于电解氧化铝炼的助熔剂。

29. 波尔多液 法国植物学家米亚尔第(1838 ~ 1902 年)于 1885 年在法国的波尔多大学研究发现，硫酸铜和石灰的混合液可以防止葡萄、土豆、西红柿的露霉菌病害，于是在波尔多城大量生产这种混合用于防治植物病害，并取得了极好的效果。后来这种混合液很快传遍了欧洲及整个世界，并以它的产地波尔多城命名为波尔多液。

30. 是磷光，还是 光？

是原有的字。1918 年商务出版的汉英新辞典，称 素， $\text{H}_3\text{PO}_4$  称为 酸。该辞典虽有磷字，但无作元素之意。1934 年出版的陈同素编写的《化学实验》一书的十四章“及其化合物”也只有“ ”而无“磷”字。

可见用磷作元素名在后。此后改火旁为石旁作为元素名称，以说明该元素是非金属。因此磷字应专用于该元素及其化合物，而取义其火，似称光为好。

31. T.N.T T.N.T的学名是三硝基甲苯，正是它的学名Tre(三)—Nitro(硝基)—Tluene(甲苯)的缩写。

32. 六六(606) 德国化学家及药物学家艾里许(1854~1915年)，他经过606次苦心实验，于本世纪初终于成功地用砷合成了3、3-一二氨基-4、4-二羟基偶别苯(又称肿凡纳明)。这是一种治疗梅毒的特效药。艾里许的研究成果(还有九一四)于1908年获得诺贝尔生理学及医学奖金。为了纪念这一艰辛的研究成果，人们把这个药物称为“六六”。

33. 重晶石 重晶石的“重”字应读作“重量”的“重”。它是一种著名矿物，化学成分 $BaSO_4$ 。重晶石有块状或纤维状，很重，密度达 $4.3\sim 4.6g/cm^3$ 。因此被称为“重晶石”、“重土”等。利用重晶石密度大的这种性质，造纸时用作填料以加大纸张的密度。在钻油井时，在泥浆中添加 $BaSO_4$ ，也可大大提高泥浆的密度。

34. 毒重石 一种天然矿石，密度大， $4.2\sim 4.6g/cm^3$ ，有毒而故名。

35. 青铜 《化学发展简史》10页：“青铜是古代劳动人民有意识地把铜和锡或锡配合熔铸成的合金。”因为以铜为主，颜色呈青，故名“青铜”。

36. 锦纶 合成纤维中学名叫聚酰胺6的纤维，我国的商品名称叫锦纶(俗称尼龙)。我国是1958年在辽宁锦州开始建成并投入生产的第一个合成纤维工厂生产聚酰胺6纤维。为了纪念这种纤维在我国的诞生地，我国的商品名称把它定名锦纶。

注：本文在较长时间的成文过程中，我多次请教著名化学史家袁翰青先生、袁先生在本文中不仅提供了多条重要化学史实，而且对全文作了精心细致地修改，谨此表示深切感谢。四川师范大学化学系陈雪樵教授和重庆市教科所王作民老师，对本文的选题、提供史料、全文的修改，曾给予大力支持，在此也表示感谢。

## 11. 张青莲

倪葆龄

(北京大学化学系 100871)

张青莲 1908年7月31日生于江苏常熟。无机化学、同位素化学。

张青莲出身于小康家庭。祖父张云孙经商，他十分希望儿孙受到良好教育。父张企贤，爱好文学，擅长园艺。母薛铭顺，出身于文人家庭，

而立之年因病早逝。张青莲 1933 年与郑婉英结婚，她毕业于柏林外侨德语学院，中年病逝，生子张毅然。1963 年张青莲又与从事教育工作的贺强男结婚，生女贺晓然。

张青莲于 1922 年入苏州桃坞中学。他学习刻苦勤奋，曾获全校中、英文竞赛冠军。1926 年高中毕业，考入上海光华大学化学系，以三年半时间修满学分，毕业时名列前茅，荣获银杯奖。1930 年~1931 年他在常熟任中学教员一年，讲授英文、世界史、矿物学等课程。

1931 年张青莲考入清华大学研究生院，曾连续 3 年获得奖学金。在高崇熙教授指导下，他完成了研究论文 3 篇，其中“五种硒酸盐新络合物的合成”一文，是我国络合物化学研究方面的首篇论文。他撰写的有失铼的论文，为稀有金属铼的检测提供了定性分析方法<sup>[1]</sup>。毕业时以优异成绩获得中华教育文化基金公费留学。

1934 年秋，张青莲入柏林大学物理化学系学习。当他拜见导师 E. H. 里森菲尔德(Riesefeld)教授时，呈交了自己的论文，导师为他确定了以当时新发现的重水物理化学性质为主的研究课题，作为他的博士论文题目。1935 年春，他完成了课题研究工作，并在德国《物理化学学报》(Z. Physik, Chem.)发表了第一篇论文“重水的临界温度”，同年又在此刊上发表了论文“轻水和重水全温程的气液相密度图”<sup>[2]</sup>。在两年博士生学习期间，他共发表 10 篇有失重水研究的论文，成为当时世界上首批从事稳定同位素研究的年轻学者之一。其中一些论文成为同位素化学领域的经典性文献，其内容涉及重水、半重水、重氧水的蒸气压测定，以及不同地区雪水样品中半重水和重水含量的测定。基于这些测得的数据，他首次提出了氢氧同位素在地球大气圈、水圈、岩石圈、生物圈中的分布理论<sup>[3]</sup>。1936 年 6 月，他以优异成绩获柏林大学哲学博士学位。

1936 年秋，张青莲随导师到瑞典皇家科学院物理化学研究所作访问不者一年，在此期间进行了气体混合物通过膜壁的扩散分离和自催化动力学的研究。在欧洲留学的 3 年中，他不仅完成了大量研究工作，还聆听过当时世界一流科学家，如化学动力不创始人 M. 博登斯坦(Bodenstein)、诺贝尔奖得者 O. 哈恩(Hahn)等人的课程，并参观了德国 G. 赫兹(Hertz)、瑞典 T. 斯维德贝格(Svedberg)、K. M. 西格班(Siegbahn)这三位诺贝尔奖获得者的实验室，以及英国剑桥的卡文迪什实验室和巴黎的居里镭学研究所，从而开阔了视野。

张青莲在瑞典工作期间，国内任中央研究院化学研究所所长的庄长恭从刊物上看到他的论文后，致电聘请他为该所副研究员。张青莲于 1937 年夏回国抵达上海。因正值日本侵华时期，化学研究所已停止研究工作。张青莲借用上海光华大学的实验室，继续进行多种络合物合成的研究。1938 年，他应光华大学之聘任该校教授。1939 年夏，张青莲应清华大学之聘，赴昆明任西南联合大学化学系教授，担任普通化学、物理化学、

高等无机化学、络合物化学等课程的教学。与此同时，他坚持进行重水性质、重水中化学动力学和氘试剂合成方面的研究，获得不少成果。1943年，他又与外校合作完成了络合物合成和重水摩尔凝固点降低常数测定的研究。在这些研究工作的基础上，他综合国内外发表的有关重水的论文16篇，编成《重水之研究》论文集，于1943年获国民政府教育部民国32年度学术二等奖。

1945年抗日战争胜利。次年，他随清华大学一起迁回北平。1946年~1948年底，张青莲与助教合作，测得重水密度在常压下全温程的精密数据。写成论文发表在英国《自然》(Nature)杂志上，引起国际同行的重视<sup>[4]</sup>。

1949年中华人民共和国成立后，张青莲在40多年的学术生涯中，取得以下成就和贡献。

### 推进了无机化学和化学教学工作的发展

张青莲注重发展无机化学，从1939年任西南联合大学化学系教授时起，一直讲授高等无机化学等课程。他讲课条理清楚，由浅入深，着重讲解课程的重点和难点，注意启发和培养学生的理解与自学能力。在讲授中，他注重设置课常演示实验。一位听过他讲课的学生说，他演示的浓硫酸加到水中的爆炸实验，40年后还记忆犹新。

1952年全国高等学校进行院系调整时，教育部设立课程改革委员会，他任化学组副组长，参加过制订综合大学化学系教学计划。同年任北京大学化学系无机化学教研室主任，曾组织和参加了对苏联E.B.涅克拉索夫(Некрасов)撰写的《普通化学教程》(Курс общей химии, 1952)一书的翻译工作，在当时对提高无机化学教学水平起到良好作用。1955年他与戴安邦等共同编著了《无机化学教程》，撰写了该书中的绪论、元素周期系、钷分族、镧系及锕系元素、原子核、元素周期系的概观等章节。

1954年，他与苏联无机化学专家共同培养了一批来自全国各高等学校的无机化学骨干教师。1959年又开设了稀有元素化学、无机合成、同位素化学和实验课，培养出一批无机化学和同位素化学的研究生。1979年，他任教育部化学教材编审委员会副主任，多次参加并主持了有关发展无机化学教学工作的会议，曾协助教育部筹组化学教学改革委员会，并担任教育部博士生导师评审会化学组的召集人。

张青莲认为大学教育的基础在中学，因此对中学教育的发展十分关心。他多次和中学化学教师座谈教学问题，并作讲演。曾审阅修改中学化学教科书。从50年代起，曾多次担任全国统一高考化学命题组长。

他鉴于高等教育事业的发展有赖于全国的努力，自60年代初，走访全国各地30多所院校，座谈化学教育和化学进展。1986年撰写了“我国高等教育当前存在的问题”一文，指出我国化学教育和科学研究工作处

于低效率的状态亟待解决。

1978年~1983年，他任北京大学化学系主任及校务委员会委员，为恢复、整顿和提高北京大学化学系的教学和科研工作付出了大量心血。他协助管理人员设法恢复“文化大革命”期间被破坏的实验室；为提高教师队伍的英语水平，请人为青年教师授课；选拔一批优秀教师出国深造，以提高教学质量。为提高无机化学教学水平，适应无机化学的最新发展，他主持增设了“中级无机化学”课程，并组织任课教师撰写教材，使之推广到全国。

他曾撰写过一些无机化学领域的综述评论，如“无机化学五十年来的进展”“同位素与原子量”等。1975年—1976年，张青莲参加和指导了《化学发展简史》一书的编著工作，他在撰写的“制备无机化学的发展”专题中，阐述了20世纪以来各种新兴的技术和材料。

1978年，他受中国化学会和科学出版社的委托，主编了《无机化学丛书》。这套丛书共十八卷，计700万字，于1993年编写完成。他撰写了其中的《钢系后元素》。国务院于1991年表彰了张青莲为发展我国高等教育事业做出的突出贡献。

### 丰硕的科研成果

张青莲从1934年起就开始进行重水和稳定同位素的科学研究，涉及到氢、氧、碳、氮、锂、硼、硫、铟<sup>[11]</sup>、铈<sup>[9]</sup>、铈、镉<sup>[10]</sup>、铀等十几种元素的同位素。60多年来，他对同位素化合物的各种物理化学性质、同位素分离原理和方法、同位素热力学效应、同位素标准样品的研制、同位素天然丰度的测定和元素的原子量等方面，进行了深入系统的研究，取得丰硕成果，先后发表论文120余篇，成为我国稳定同位素学科的奠基人和开拓者。1985年中国科学院授予他“从事科学工作五十年”荣誉奖状。他于1995年以前做的有关同位素科研工作，总结在“从事同位素化学研究工作五十年”和“又十年”两文中，见《化学通报》。

张青莲于1985年测定了棕准平均洋水(SMOW)25℃时的密度达7位有效数<sup>[7]</sup>，这是1975年后国际上三项高度精密测定之一。与此同时，他用校准质谱法首次测得SMOW的氧-17丰度，并首次用高富集同位素校准质谱法测定了碳<sup>[9]</sup>的原子量，被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的原子量和同位素丰度委员会于1991年评为NBS-19参考物质的<sup>13</sup>C标准同位素丰度。他还曾用六氟化硫法测定出一种硫同位素标准样品中的硫-36同位素丰度。

在稀有元素领域的研究中，他于80年代合成了两种卤化锂的新络合物，均具有五配位数的晶体结构，突破了锂只有偶数配位的观点<sup>[8]</sup>。

1991年，张青莲用质谱法测得的铟原子量为114.818，被国际原子量委员会采用为新的标准值<sup>[12]</sup>。这是在原子量表中，首次采用我国测定的原子量值。随后他和德人霍伊曼(Heumann)分别测定铀原子量为

192.217<sup>[11]</sup>，于1993年共同被评为国际标准。然而突出的成就是用高富集同位素校准质谱法测得铟<sup>[12]</sup>、铊<sup>[14]</sup>和铊<sup>[13]</sup>的原子量，其不确定度优于十万分之一，显示了这一科研领域的当代最佳水平。这三项原子量新值；铟121.760，铊140.116和铊151.964，也都被原子量委员会于1993年和1995年评定为国际标准。上述铟和铟的工作获国家教委科技进步一等奖，而铊和铊两项成果，入选1995年中国十大科技新闻。

### 对国防现代化做出的重要贡献

新中国成立后，为增强国防力量，尽快发展核工业是我国的一项国策。掌握重水和锂同位素的生产技术，是发展核武器的一个重要任务。张青莲受化工部委托，1957年曾赴生产试验基地作重水生产方法的讲学。1960年参加了讨论重水研制方案的会议，在会上作了“重水的物理化学性质”的报告，随后又参加了重水试验基地的现场会议。他提供了工厂生产中控制中间产品氘含量分析的落滴法，解决了没有质谱仪进行氘含量测定的困难。1963年，他参加了年产一吨重水的氘水交换/电解法投产方案的设计，提供了浮沉子法检定重水成品的部颁标准方法和一种重水成品的标准样品。80年代，他将此种标准样品采用质谱-密度法发展成一套重水系列标准样品。

70年代，我国采用 $H_2S/H_2O$ 双温交换法生产重水，他为此组织翻译了美国有关重水工厂双温交换法的技术文献，为设计中型重水工厂提供了必备的资料。为了提供生产中需要的必要数据，他还测定了在 $H_2S/H_2O$ 双温法工艺条件下，氘在气、液两相的总分配常数<sup>[6]</sup>，并提供了电解工段电解分离系数的精密数据。此后，他还不断协助解决重水生产中的具体问题。化学工业部为表彰他在重水生产方面的贡献，于1990年授予他“全国国防化工先进工作者”称号。

60年代初，苏联撕毁协定撤走专家，在技术资料短缺的困难处境下，我国锂同位素分离工厂陷于瘫痪境况。张青莲应核工业部之邀，到某工厂视察，提出了应采取的几项措施，被该厂特聘为技术顾问。他不仅指导该厂锂同位素的生产研制工作，还经常出席生产会议，参与生产规划的讨论，为该厂提供了工段分析中锂同位素丰度测定的晶体浮定快速分析方法。在我国研制氢弹这项重要科研工作中，也包含有他所做出的重要贡献。中国核学会于1990年授予张青莲荣誉理事称号。

在张青莲的指导下，氮-15同位素的硝酸法分离技术首先在北京大学化学系同位素组研制成功。现在供应国内外使用的各种同位素丰度和各种化学形式的氮-15同位素标记化合物的生产，均是在此基础上改进而成。氮-15同位素能在我国得到广泛使用，特别是在农业科学研究中发挥重要作用，这与我国能自行生产各种氮-15标记化合物是分不开的。

此外，用于中子计数管中的硼同位素的分离，也是在张青莲指导下实现工业化生产的，它充分满足了中子测量工作的需要。

## 积极投身于教育、科学组织工作和社会活动

1950年，张青莲任中国科学院物理化学组专门委员和全国科联宣传委员会委员，次年代表科联参加中国人民第一届赴朝慰问团，到朝鲜各地慰问中国人民志愿军。

1951年中国化学会恢复活动，他任常务理事。次年被选为《化学学报》主编。他建立了一套严格的审稿制度，亲自审阅和校对每篇稿件，为提高刊物的质量做出了贡献。自《中国科学》和《科学通报》创刊起，他长期担任编委。曾先后担任国家出版总署化学组审查委员、政务院文化教育委员会物理化学组名词审查委员、全国自然科学名词审定委员会委员。

1954年中国科学院为加强学术领导，成立学术秘书处，经化学界前辈杨石先推荐，张青莲担任了学术秘书，参加建立学部的工作和日常化学学术的行政组织领导工作。1955年任中国科学院学部委员。1956年参加筹建了中国科学院化学研究所，兼任研究员和学术委员。同年，他在原子能和平利用的宣传活动中被评为积极分子。自1965年起，张青莲被选为北京市政协常委，任取长达21年。

1972年，他参加在兰州召开的珠穆朗玛峰地区综合科学考察会议时，提出了峰顶区雪水中氢氧同位素分布的报告。1975年在贵阳参加第一届全国同位素地质学会议时，提出了天然水中氢氧同位素分布及分析报告。

他积极推动我国质谱学的科研及应用工作。1980年被选为中国质谱学会理事长，任期4年，后任名誉理事长。同年，又当选为全国科学技术协会委员，并提任国家科委稳定同位素专业分组组长，每年召开全国稳定同位素学术会议，交流科研成果和信息，并协调轻元素稳定同位素生产任务。1981年他担任中国科学院化学学部副主任，参加学部组织的有关国家重大科技问题的咨询工作。1985年加入中国共产党。

## 致力于国际学术交流

1957年张青莲曾赴莫斯科参加全苏同位素应用会议，提出“精密落滴法分析重水”的论文。1959年赴德国莱比锡参加同位素应用会议，作了“各种密度法分析重水”的报告<sup>[5]</sup>。张青莲因此被收入《原子科学名人录》(Who's Who in Atoms)1969年第五版中。

70年代末，他更加积极参与对外学术交流活劫。1979年，作为中国化学会五人代表团的成员，赴芬兰参加了第二十七届国际纯粹与应用化学联合会学术会议。此行的目的是争取中国化学会的代表权，获得成功。他在会上作了“氢氧同位素丰度测定”的学术报告，这是新中国化学家首次走上该会讲台作学术演讲。1983年，他又赴丹麦哥本哈根参加了该会第三十二届工作会议，在原子量和同位素丰度委员会的讨论会上，他以其渊博的知识和精湛的学术见解，赢得与会者的好评，被选为衔称委

员(Titularmember), 任职到 1989 年, 是第一位获得此项荣誉的中国科学家。嗣后, 他出席了在法国里昂和美国波士顿分别召开的两次国际性学术会议。通过学术交流, 他对原子量质谱法测定产生兴趣, 成为他近年来的研究领域。

1981 年, 张青莲赴美国参加高尔登同位素学术讨论会, 提交了两篇有关同位素丰度的论文。同年赴英国剑桥参加英国质谱学会第十届年会时, 又提交了“ 硼同位素质谱分析 ” 论文。1983 年赴法国萨克莱原子核研究中心讲学。1984 年任北京中日双边质谱学术会议的中方主持人。从 1987 年起, 任北京国际仪器分析学术会议顾问, 在历次会议上都提交过论文。1983 年—1987 年, 他曾任法国《无机化学评论》(Revue de Chimie Minerale) 编委; 1983 年-1992 年, 任美国《质谱评论》(Mass Spectrometry Reviews) 顾问编辑。在这两刊上都发表过论文。

张青莲博学多才, 治学严谨, 学术思想活跃。他为人正直, 性格开朗, 谦和有度, 平易近人。工作之余, 爱好诗文、书法。他对书画颇具鉴赏能力, 曾多次参与书画的鉴定, 并将收藏的三批清代书画真迹, 分别捐赠给故宫博物馆、江苏和广州博物馆。他对园艺也极有兴趣, 曾将德文版《洋兰手册》一书赠给中国科学院北京植物园, 协助制定引种规划, 还曾为该园鉴定过月季品种。他还爱好摄影、集邮和观赏石的收藏, 在北京大学举办的摄影及集邮展览会上, 曾提供过作品和藏品。在中国观赏石协会等委会上, 他曾作过有关我国各种观赏石报告, 并著有《坚芳室藏石》一书。张青莲自学生时代起就喜爱旅游, 足迹不仅遍及我国的名山大川, 30 年代还曾环游地球一周, 阿尔卑斯山和尼加拉瀑布也都留有他的足迹。

### 参考文献

- 1 C. H. Kao and T. L. Chang The detection of rhenium in Noyes and Bray's system of qualitative analysis J. Chin. Chem. Soc. 1934, 2: 6-12
- 2 E. H. Riesenfeld and T. L. Chang. Die kritischen Daten von Leichtem and schwerem Wasser and ihr Dichte-Temperatur-Diagramm, Z. Physik Chem. 1935, 30: 61-68
- 3 E. H. Riesenfeld and T. L. Chang. die Verteilung der schweren Wasserisotope auf der Erde, Naturwiss., 1936, 24: 616-618
- 4 T. L. Chang and L. H. Tung. Density of heavy water, Nature, 1949, 163: 737
- 5 T. L. Chang, Zur Analyse des schweren Wassers durch

- densimetrisc he Methoden , Kernenergie , 1960 , 3 : 892-896
- 6 T . L . Chang , Determination of the overall distribution constant of deuterium in the GS process of heavy water production , J , Separ . Sci . Technol . , 1980 , 15 : 397-403
- 7 Q . Y . Qian and T . L . Chang . On the density of deuterium oxide at 25 °C , Kexue Tongbao , 1984 , 29 : 1058-1061
- 8 T . L . Chang , M . Zhao , N . H . Huang and Z . S . Jin The crystal structure of 18 - crown - 6 complexes of hydrated lithium chloride and bromide Rev . Chim . Miner . 1987 , 25 : 382-390
- 9 T . L . Chang and W . J . Li , A calibrated measurement of the atomic weight of carbon , Chin . Sci . Bull . 1990 , 35 : 290-296
- 10 T . L . Chang and Y . K . Xiao The atomic weight of indium , Chin . Chem . Lett . 1991 , 2 : 407-410 .
- 11 T . L . Chang and Y . K . Xiao . The atomic weight of iridium , Chin . Chem . Lett . , 1992 , 3 : 731-734
- 12 T . L . Chang , Q . Y . Qian , M . T . Zhao and J . Wang . The isotopic abundance of antimony , Int . J . Mass Spectrom . Ion Proc . , 1993 , 123 : 77-82
- 13 T . L . Chang , Q . Y . Qian , M . T . Zhao and J . Wang , The absolute isotopic composition of europium , Int . J . Mass Spectrom . Ion Proc . , 1994 , 139 : 95-102
- 14 T . L . Chang , Q . Y . Qian , M . T . Zhao , J . Wang and Q . Y . Lang . The absolute isotopic composition of cerium , Int . J . Mass Spectrom . Ion Proc . , 1995 , 142 : 125-131

## 12 . 执著追求 不断进取

——记化学家杨频

山西大学张夫

山西教育学院张镇

步入山西大学新园区，在那庄重的科学楼门前挂着闪光发亮的“分子科学研究所”的牌子，这美观的科学楼正是知名化学家杨频教授日常工作的地方。在这里，他数年如一日默默地忙碌着，写出了一篇篇有份量的科学论文，培养出了一批又一批年轻有为的学子。为分子科学和教育事业，他已不知疲倦、孜孜追求和奉献了30多个春秋，取得了丰硕的成

果。

## 一、生平

出生于 1933 年，祖籍河北省高阳县的杨频是新中国培养起来的优秀知识分子。1952 年他考入了北京 4 中。解放初期，生活是艰苦的。一个班的住校生住在一个大教室里，平时的吃饭主食主要是小米干饭和窝窝头，很多同学十年四季穿着打补丁的衣服，杨频也是其中的一个。当时学校的风气是不讲究穿戴，学生们敬佩的是奋发向上、学行兼优的同学。北京 4 中当时实行课前 10 分钟老师提问，并当场记录成绩的制度，这使得杨频和他的同学们养成了课后复习、不拖作业和课前预习的良好习惯。

杨频在北京 4 中就读时爱好文学，参加了当时学校的文学组，还在《北京日报》、《天津日报》上发表过作品，并有幸聆听了不少知名作家如萧三、艾青、马烽、杨朔、刘绍棠等到学校所做的报告。然而，对他影响最大的莫过于对老舍先生的拜访。那时已是临近高中毕业，他们文学组的几位同学相约在一个星期天到北京骑河楼老舍先生的住处做客。老舍先生热情地接待了他们，同他们谈梅兰芳的京剧艺术成就，谈齐白石老人国画上的造诣和创新，而当他们提出不知该怎样选择报考大学的志愿时，老舍先生非常坦率地讲：“我们家没有艺术空气，我们的孩子都让他们学科学，现在新中国建设需要大批工程师、科学家……”。这话对杨频产生了深刻的影响，使他由准备报考文科转而改为报考理科，当年即 1955 年便考入了北京大学化学系就读。

1955—1960 年，在北京大学就读本科生期间，他刻苦攻读专业知识，取得了优异的学习成绩，从而继续留在北京大学读研究生至 1961 年。在大学期间，他不仅注重自然科学知识的学习，还广泛涉猎文学、哲学、历史等诸多学科。他那时还是北大学生会文化部副部长，曾领导一个五人文创作小组，写出了四幕七场的《时代的芳香》剧本，并发表在当时有影响的刊物《剧本》上，后来还出了单行本。杨频在大学时代知识的进一步拓宽和加深，抽象思维训练和形象思维训练并举，对他后来在科学领域的创造发现起了重要的作用。

1961 年，他被组织分配来到了山西大学化学系，从此开始走上了事业的征途。他一方面开展教学工作，另一方面结合教学从事科研工作，几十年如一日，孜孜不倦，刻意进取。即便是在科研条件十分不利的十年“文革”动乱期间，他也坚信科学知识是人类智慧的结晶，在闭目塞听的条件下搞科研，并自学了德语和日语。他在 1974 年至 1977 年发表的多篇科学论文当时就受到了我国著名化学家卢嘉锡、唐敖庆、徐光宪等人的称赞和指导。

“文革”结束后的 1978 年他被破格晋升为副教授，1981 年晋升为教授，1982 年招收第一届硕士研究生，1990 年被批准为博士生导师 1983 年

他主持创建了我国第一个分子科学研究所——山西大学分子科学研究所，并任所长至今。在杨频教授的直接领导下，分子科学研究所十多年来取得了丰硕成果，出版学术著作 10 部，发表学术论文 300 余篇，获得国家、省、部级科研和教学成果奖 30 余项。1998—1990 年杨频教授曾出任山西大学副校长。1993 年至今任山西大学学位委员会主席。他还历任第五届、第六届全国人大代表，山西省政协委员兼教育工作委员会副主任。他是中国化学会第 21、22 届理事，山西省化学会副理事长，《分子科学学报》、《化学通报》、《无机化学学报》编委。

杨频教授积极参与国内外各种学术活动，1987 年任“第 25 届国际配位化学会议”学术报告主席；1988 年任“全国首届配位场理论及其应用学术讨论会”领导小组组长；1990 年和 1992 年两次任“国际应用生物无机学术讨论会”组委成员和学术报告主席；1994 年参与组织“全国生物无机化学前沿讨论会”。

80 年代以来，杨频教授出访了许多国家，进行学术交流与讲学。1983—1985 年；他应邀访问了美国南卡大学、哈佛大学、麻省理工学院等 5 所高校；1985 年还应邀访问了日本京都大学和分子科学研究所；1988 年应邀赴香港、英国、德国和法国 5 所大学进行学术访问与讲学；1990—1992 年两次应邀赴英国撒赛克斯大学进行定点合作研究，并顺访了比利时和荷兰几所大学；1993—1994 年赴新西兰奥克兰大学和澳大利亚西澳大学进行定点合作研究和讲学，并顺访了悉尼大学、墨尔本大学等 5 所大学，做学术交流和讲学。

## 二、致力培养年轻学子

杨频从 1961 年至今，一直在山西大学化学系任教，先后给 10 届本科生和 11 届研究生主讲基础和专业课程 9 门，包括物质结构、结晶化学、物理化学、量子化学、配位场理论等。这些课程大都理论性强、抽象程度高，与化学前沿十分接近，常常使用较多的数学手段。这些特点使化学专业的学生学习起来相比其它课程感到抽象、生疏，理解困难，不易接受。杨频教授一方面有着深厚的化学理论和数学、物理等学科的知识功底，另一方面又善于把抽象的化学概念和理论深入浅出地传授给学生，因此，他在这些课程的教学上表现得游刃有余，教学效果获得师生们的一致好评。

他从指导本科生的毕业论文开始，到带硕士生、博士生，一贯都精益求精，严格要求。他先后培养硕士研究生 50 名，博士研究生 8 名。他的学生有的考取了国内外著名大学的博士生，有的成为高校和科研部门的学术骨干，有的已破格晋升为副教授、教授，并指导研究生工作。在他的精心指导下，学生们取得了一大批令人瞩目的成就。因此，杨频教授 1989 年获山西省优秀教学成果一等奖，1993 年获全国优秀教学成果二等奖，1990 年被南京大学聘为兼职教授和兼职博士生导师。

### 三、科学研究硕果累累

杨频教授多年来一直从事结构无机和生物无机化学等方面的研究，出版专著 5 部，译著 1 部，在国际和国家级期刊发表学术论文 150 余篇，获国家、省、部级科研成果奖 13 项。

杨频教授曾在一篇论文中谈到：“纵观人类对物质结构的认识史可以看到，人们常常是通过观察、思索和建立模型的方法发展物质结构理论，揭示隐藏在自然深处的奥秘，说明形形色色的自然现象”。他正是顺着这条思路开始他的科研工作的。早在 1974 年 12 月他的一篇关于“物质结构与性能关系”的报告被列为全国晶体会议上 3 项有创造性的理论成果之一。1978 年他的“化学键理论和材料设计”课题获全国科学大会重大科研成果奖和重大贡献的先进工作者奖。

在结构无机方面，杨频教授的主要科学贡献包括：(1)从 1977 年正式提出，此后一直不断加以发展和完善的“双原子三中心键合模型”和“双层点电荷配位场模型”。本成果使 50 年前就已提出的 Hellmann-Feynman 定理和“力”的概念第一次广泛用于含重金属化合物的物性规律研究，为此建立起自己的表征方法和抽象模式。1992 年出版的 62 万字的专著《化学键理论在配合物中的应用》标志着形成了他自己有特色的理论体系和广泛应用的有效性。这一成果受到英国皇家学会会员 Murrell 教授的高度评价，先后获山西省科技进步一等奖、二等奖和国家教委科技进步三等奖。(2)在双原子三中心键合模型的基础上，建立起 10 余种具有创造性的物性的计算方法和规律，发展了预示材料性质的唯象理论。如他提出的热力学性质计算方法优于前苏联权威卡拉别杨茨的“比较算法”；他首次建立起完整的原子、离子抗磁化率新系统和不同键型化合物抗磁化率的统一算法，填补了该领域的空白。他的这些成果汇总在专著《性能—结构—化学键》和《分子中的电荷分布和物性规律》两本书中，其中第一本专著曾获 1992 年全国学术专著优秀奖。

在生物无机方面，杨频教授的主要贡献包括：(1)在我国最早开展了将“离子探针”和“分子力学”方法用于生物、药物分子构效关系的研究上，并首次导出了用荧光探针研究含几个键合部位的生物大分子与配体结合的新的理论方程，充实了荧光探针理论，进行了广泛的应用研究。为此，国家自然科学基金委员会资助出版了专著《离子探针方法导论》，其它成果收入《生物无机化学导论》一书中。(2)在开展多类金属抗癌剂的合成和构效关系研究的基础上，提出了“两极互补理论”，使 20 多年来除顺铂外金属抗癌剂的合成长期处于盲目性的状态得以改变，进而设计并合成了数十种新的金属抗癌剂，并业已证明，大部分都有预期的活性。

### 四、注重理论联系实际的应用研究

杨频教授不仅在理论研究方面硕果累累，而且注重联系实际开展科

学研究，这在上面已有论述，事实上，早在 70 年代他就为解决工业生产中的实际问题进行应用研究。1975 年他对气敏元件的研究，改进了化工厂和煤矿所用气敏元件的性能，到 80 年代中期，山西电子厂利用这个成果多年来生产的防爆产品，年产值达 18 万元。1976 年他主持进行了“从铜阳极泥萃取分离贵金属”的课题研究，解决了电解铜厂从阳极泥湿法提取金的问题。这一成果 1982 年被长沙冶金研究所引用，并被推广到银川用于从镍矿中提取金。

杨频教授 80 年代以来的理论研究也是与实际应用紧密联系在一起。如他将“双原子三中心键合模型”理论用于催化剂活性和催化过程的研究。他从晶型和键型过渡入手，研究了单质和 AB 型、AB<sub>2</sub> 型等 6 种晶体的结构—性能关系，得出了明确的区分，为预示半导体、超导、磁性、激光、压电等 10 余种特殊功能材料的性能和开发提供了依据。又如，他研究了金属离子与 β-内酰胺类、抗结核类、抗病毒类等抗菌药物的配位化学和活性规律，发现了一些特殊结构及一些活性更高的新体系，为降低药物毒性，开发新药提供了新的思路。

杨频教授是教学和科研并重，理论与实验并行，基础研究与应用研究兼顾。他凭着渊博的知识，深厚的功底，使研究工作系统、深入且涉及面广，甚至在化学史、化学哲学和科学方法论等方面的研究都有所建树，而他的教学工作也卓有成效，在出成果出人才两个方面都做出了突出贡献。为此，1985 年他荣获山西省劳动模范称号；1988 年获“有突出贡献的国家级专家”称号；1990 年获国家教委和科委颁发的“全国高校先进科技工作者”称号。杨频教授的名字还先后被收入多种有影响的国际性传记中。

### 13. 《本草纲目》中的化学

尚元胜

(安徽芜湖市九中 241000)

《本草纲目》是明代杰出科学家李时珍(1518—1593)的名著。书中有关化学方面的记载，对于研究我国化学发展史有重要价值。

《本草纲目》全书 52 卷，载药 1892 种，其中无机化学药物占 6 卷，收载无机物达 276 种。

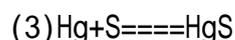
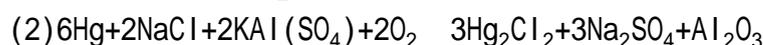
《本草纲目》(以下简称《纲目》)是在宋代《证类本草》的基础上编纂而成的。《证类本草》收录的无机物，并不分类。但《纲目》却能将 276 种无机物独创性地归纳为四大部。即水部(卷五)、火部(卷六)、土部(卷七)、金石部(卷八—卷十一)。而且，其相邻排列在一起的无机

物，所含的化学元素居然基本上是相同的。例如：

石、砒石、石黄、砒霜等含有砷元素的物质均被列在《纲目》卷十；赤铜、自然铜、铜矿石、铜青等含有铜元素的物质均被列在《纲目》卷八。这种分类法，能够产生于 400 多年以前，无疑是十分进步的。

### 一、《本草纲目》中的化学实验

我国是世界上最早用含汞物质治病的国家。《纲目》卷九水银粉条下记有：“水银乃至阴之毒物，因火煅丹砂而出，加以盐、矾炼而为轻粉，加以硫黄升而为银朱。”这段话将水银(Hg)、轻粉( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )、银朱( $\text{HgS}$ )等制备所用的化学原料、方法作了极为精辟的概括。所涉及的化学方程式为：



《纲目》卷十石胆条，时珍总结前人的记载曰：“石胆出蒲州石穴中……涂于铁上，烧之红者真也。”又云：“铅山有苦泉流为洞，挹水熬之，则成胆矾，所熬之铁釜内，久亦化为铜也。”这里所说的石胆涂于铁上，烧之红以及熬胆矾铁釜化为铜的现象，就是铁置换出硫酸铜溶液里铜的反应。 $(\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{Cu})$

除此以外，《纲目》还记载了黄铜及铅丹的制法。

《纲目》卷八赤铜条，时珍曰：“赤铜，以炉甘石炼为黄铜，其色如金。(校点本《纲目》465页)。按：炉甘石的主要成分为碳酸锌( $\text{ZnCO}_3$ )，炉甘石、铜加木炭共炼，则产生黄色的铜锌合金。

《纲目》卷八铅丹条，时珍曰：“按独孤滔《丹房镜源》载有炒铅丹法：用铅一斤，土硫黄十两，消石一两。熔铅成汁，下醋点之，滚沸时，下硫一块、少顷下消少许，沸定再点醋，依前下少许消、黄待为末，则成丹矣”。文中所言“消石”即硝石  $\text{KNO}_3$ 。国外荷兰人所制铅粉，其法同此，但比中国晚了 100 多年。(1925 年 Mellor

《Modern Inorganic Chemistry》，815 页)。

### 二、《本草纲目》中论及的化学工艺

1. 李时珍总结了从植物燃烧后的灰烬中可提取碱。

《纲目》卷七冬灰条：“冬月灶中所烧薪柴之灰，令人以灰淋汁，取碱浣衣，发面。”又石碱条，“彼人采蒿蓼之属，晒干烧灰，以水淋汁，久则凝淀如石，浣衣发面，亦去垢发面。”按：草木灰的主要成分之一为碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )，用水淋取后，当水被蒸发后，碳酸钾则可析出而成石碱。

2. 李时珍记载了试金的方法

《纲目》卷八金条，时珍曰：“金有山金、沙金二种。其色七青、八黄、九紫、十赤，以赤色为足色。和银者性柔，试石则色青；和铜者

性硬，试石则有声。”(校点本《纲目》460页)。按：根据李时珍记载的此种方法，把欲试的金子，在试金石上一划，便可估计出金的品位。

### 3. 李时珍转录了利用太阳能的原理

《纲目》卷六艾火条，时珍曰：“火镜也。以铜铸成，其面凹，摩热向日，以艾承之，则得火。”(校点本《纲目》420页)。按：此即利用凹透镜将日光聚于一点而产生高温，它是今日利用太阳能的基本原理。

## 三、《本草纲目》对某些化学现象的记载和总结

### 1. 对“鬼火”现象的总结

《纲目》卷六阳火阴火条：“野外之鬼磷，其火色青，其状如炬，或聚或散，俗称鬼火，实乃诸血之磷光也。”(校点本《纲目》416页)。按：人或动物死亡后，其身体中含有的磷在某些细菌的作用下，变成磷的氢化物( $P_2H_6$ )，它像白磷一样能在空气中自燃，发出蓝绿色的火光，俗称鬼火。当然，在当时的历史条件下，李时珍还不可能知道“磷火”实质上是 $P_2H_6$ 的燃烧。

### 2. 对汞溶解金属的记载

《纲目》卷八银屑条，时珍曰：“银用水银煎消，制银成泥入药。”

### 3. 对汞化物毒性的记载与总结

《纲目》卷九水银粉条，时珍曰：“水银粉善劫痰涎，涎从齿龈而出，服之过剂，毒入筋络筋骨，莫之能出，变为筋挛骨痛，遂成废痼，其害无穷。”又丹砂条，时珍曰：“本经以丹砂为无毒，故多炼治服食，鲜有不为药患者，当以为戒。”按：丹砂( $HgS$ )既难溶于水，也难溶于稀盐酸，生服本来是无毒的。但经过炼治后， $HgS$ 即可转化为 $HgO$ ，服入胃中后，在胃酸的作用下又转化为 $HgCl_2$ ，而可溶性的二价汞盐却是很毒的，如 $HgCl_2$ 口服0.1—0.5克即可致人死亡。故李时珍强调指出，丹砂只宜生服，不能炼服。

### 4. 对砷化物毒性的记载与总结

《纲目》卷十砒石条，时珍曰：“砒石，生者名砒黄，练者名砒霜，砒霜毒尤烈，鼠雀食少许即死，猫犬食鼠雀亦殆。”按：“砒黄”是不纯的砒石(主要成分是 $As_2O_3$ )。

《纲目》卷十砒石条发明下，时珍曰：“凡头疮及诸疮见血者，不可用，此其毒入经，必杀人。”

余家父在幼年时目睹村上来一过路郎中，出售砒石一小包，谓能治痢痢头(即秃疮)。其法将砒石塞入鲫鱼肚内，黄泥包起，炭火烧焦，去泥，研为极细末，再将痢痢头发及白屑剃掉，然后用麻油调细末搽之。某位家长依言而行，待其两子(一个8岁，一个10岁)剃头后，其头上痢痢破处皆出血，下午搽之，至黄昏时而死。观李时珍所说，绝非虚言。

唐敖庆 1915 年生于江苏宜兴县。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,历任北京大学副教授、教授、吉林大学教授、校长、名誉校长兼理论化学研究所所长,国家自然科学基金委员会主任。1955 年受聘为中国科学院数理化学部委员;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等。

唐敖庆在中国建立了理论化学学科,形成了具有自己特色享誉国际的中国理论化学学派。他连续四次获得国家自然科学奖,今年又获 1994 年度陈嘉庚奖。

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 年国家教委科技进步二等奖。70 年代他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。

## 15. 戴安邦

陈荣三 戴襄错误!未定义书签。

(江苏南京大学化学系 210093)

戴安邦 1901 年 4 月 30 日生于江苏丹徒。无机化学、配位化学、胶体化学。

戴安邦出生于农民家庭。童年时随家人务农。1906—1911 年读私塾。1912 年入镇江润州中学。1919 年 9 月考入南京金陵大学农科。翌年下学期去南京成美中学兼课,半工半读。两年预科毕业,改学化学。1924 年 6 月大学毕业,获理学士学位,以全优成绩荣获金钥匙奖,并被选为中国斐陶荣誉学会会员。同年留校,任化学助教。1926 年晋升讲师。

1928 年,戴安邦获中国医学奖学金赴美国哥伦比亚大学化学系深造。由于成绩优秀、次年即获硕士学位,并被选为美国荣誉化学学会会员,荣获金钥匙奖。他还被选为美国荣誉科学学会会员,再度荣获金钥

匙奖。在该校继续攻读博士学位时，导师 A. W. 托马斯(Thomas)教授是胶体化学家。他指导戴安邦用配位化学观点进行氧化铝水溶胶的研究，戴安邦充分利用其扎实的化学功底和精湛的实验技术，使论文工作很快有了创造性的结果，受到导师的称赞。1931 年 6 月戴安邦获博士学位，博士论文“氧化铝水溶胶的本性” [4]在《美国化学会会志》(J. Am. Chem. Soc.)上发表，受到学术界的瞩目。托马斯所著的《胶体化学》(Colloid Chemistry, 1934)和 J. C. 贝勒(Bailar)主编的《配位化合物化学》(The chemistry of the coordination compound, 1956)，都直接引用了这篇博士论文的研究结果。

1931 年 9 月戴安邦回国，任金陵大学副教授。1933 年任教授。在教学工作之余，他作为发起人之一，全力投入创立化学会和出版化学刊物的筹备工作。1932 年 8 月中国化学会在南京成立，1934 年 1 月，中国化学会《化学》杂志(《化学通报》前身)创刊，他任总编辑兼总经理，主持此刊工作达 17 年。

从 1933 年起，金陵大学理学院举办理科教师暑期讲习班，年年他都在讲习班讲授化学教学法。1936 年应福建省之邀，曾到该省暑期教师讲习班讲过课。

1937 年 11 月，日本侵化战火蔓延江南，戴安邦随校西迁成都。当时各学校仪器、药品奇缺，实验教学难以维持。1940 年初，他为四川省教育厅创办了四川省科学仪器制造所，并兼任该所副所长，负责生产中学化学、物理和生物教学所需的仪器、药品、模型和标本，使学校的实验教学得以进行，他还结合当时的实际条件编写了实验教程。

1947 年 8 月，戴安邦作为访问学者，赴美国伊利诺大学分析化学系，主要研究无机沉淀的晶化作用。他应用 x 射线衍射法进行晶体结构的测定，阐明了磷酸铬的多晶现象。该系主任 G. L. 克拉克(Clark)教授对他十分常识，曾挽留他继续工作，他婉言谢绝，按期回国。

新中国成立后，戴安邦继续在金陵大学以及院系调整后的南京大学任教。他先后任校工会主席，江林省科协副主席，金陵大学理学院院长和化学系主任，南京大学化学系主任，南京大学配位化学研究所所长，《高等学校化学学报》副主编，《无机化学学报》主编，中国化学会常务理事，高等学校理科化学教材编审委员会副主任兼无机化学组组长，江苏省化学化工学会理事长。他是第三届全国人大代表，第五，六届全国政协委员，中国民主同盟中央委员。由于他对我国化学事业的卓越贡献和学术成就，1978 年荣获江苏省劳动英雄称号。同年 12 月被聘为国家科学技术委员会化学组组长。1980 年当选为中国科学院学部委员。1981 年被聘为国务院学位委员会理学学科评改组成员。

#### **重视实验教学和教学法研究**

戴安邦讲课的特点是内容丰富，重点突出；语言生动，深入浅出；

条理分明，生动活泼。学生和教师都反映听他的课是一种享受，不仅学到了知识，还学到了获取知识的方法。他的一位在美国从事造纸工业的学生在给他的信中这样写道：“每当回忆自己的青年时代，都会想起1937年您教授无机化学课的情景。您只带一支粉笔，在黑板上写一个化学方程式，然后提问题让我们思考，启发大家自由讨论，……，这使我们终生受益”。

戴安邦一贯重视实验教学。他认为化学是一门实验科学，化学的感性知识主要靠化学实验提供，通过实验课能使学生学到各种操作技能，由实验结果可以得出结论，解决问题，这是实施全面化学教育的一种最有效的教育形式。为此，他把近年获得的国家自然科学奖的奖金、稿酬等作为奖励基金，于1983年设立了“学生实验优秀奖”，每年表彰应届化学系本科毕业生中实验成绩优秀者，1989年他又设立了“化学实验教学先进奖”，用于奖励化学实验教学先进的教师、从事化学实验教学管理的科技人员及管理人员。到1996年为止，历年来获奖的学生和教师共109人。

戴安邦不仅在教学上有突出成就，他在教学理论研究方面也做出了重要贡献。他在年逾八旬时，仍壮心不已，孜孜不倦地写出一些有关教学方法的文章，供后人效法和借鉴。1985年他针对国内高等学校化学教学存在的缺点，发表了“基础化学教学启发式八则”一文，提出教师讲、学生听的注入式教学法应予废止，应倡导启发式教学。至于如何采用启发式教学？他归纳为八条：引导学生有学习要求；诱导和启发学生始终专心；以学生为学习主体；使教学符合认识规律举一反三；学思结合；重视实验教学；重视教学的思想性；发挥教师的主导作用。他以两句名言说明了启发式教学的重要性，即“授人以鱼，不如教人以渔”；“舜教师给人奉送真理，好教师教人发现真理。”他这篇论文的意义不仅是提倡启发式教学，更深一层的内涵是教师在掌握专业知识的同时，尚需掌握教学规律，并按此规律进行教学，才能提高教学质量，取得较好的教学效果。

早在1934年，他就在《科学教育》杂志上提出：“科学教学不单只传知识，而要进行全面的教学，包括人的科学思想和品德的培养。”这反映了他早期的教书育人思想。经过数十年的教学实践，他总结成“全面的化学教育和实验室教学”一文，指出只传授化学知识和技术的化学教育是片面的，全面的化学教学要求既传授化学知识和技术，更训练科学方法和思维，还培养科学精神和品德。学生在化学实验室中是学习的主体，在教师指导下进行实验，可训练由实验解决化学问题的能力，使各项智力因素皆得以发展，故化学实验是实施全面化学教育的一种最有效的教学形式。

戴安邦在70年的教学生涯中，一贯重视教学法研究，上述两文发表

之后，曾引起国家教委的重视，在教育界产生了深远影响。我国高校的化学教材，在民国时期采用英美课本，新中国成立后采用翻译的苏联教材，这些教材均不适应我国化学人才培养的需要。1956年戴安邦受教育部委托，主持编写高等学校无机化学教材。他作为主编，和我国无机化学家尹敬执、严志弦和张青莲共同编写出我国第一部无机化学统编教材《无机化学教程》。该书开宗明义的第一章阐述化学的起源是金丹术，而金丹术的发生和发展，我国均为先驱。接着叙述学习化学和化学研究的科学方法，即由实验观测而得的化学感性认识，经推论而得的理性知识。化学内容包括了感性知识的化学事实和理性知识的化学定律和学说。以后各章则根据理论分别讨论各无机化合物的性质和结构等。摒弃了当时苏联教材中普遍存在的“新生态”等陈旧概念。该书1958年由高等教育出版社出版，深受读者欢迎。1964年出第二版，以后又多次重印，至今还是我国公认的重要化学基础教材和参考书。

戴安邦除了主持和亲自编写教材与参考书外，还组织和支持中青年教师编写、翻译书籍。在他倡导下，南京大学化学系近年出版的十多种教材和教学参考书中，多倾注了他的心血。

#### 创建配位化学机构，开展学术活动

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门新兴边缘学科。早在20年代末，戴安邦就以配位化学的观点进行高价金属羟化物水溶胶的研究。50年代末，他看到了新型配合物的大量涌现，以及这些化合物结构和反应机理的研究进展，特别是配位场理论的创立，使瑞士化学家A·维尔纳(Werner)在1893年提出的配位理论有了新的发展。戴安邦请来苏联专家，召集全国各高校和研究机构的一些优秀无机化学教师，在南京大学举办了全国络合物比学(即配位化学)讲习班，为我国培养了一代配位化学的学术带头人和骨干力量。以后他连续几年为化学系本科高年级学生讲授“络合物化学”课程，还指导开设实验课。经国家批准，1963年他在南京大学创建络合物化学研究室，并于1978年扩建为南京大学配位化学研究所，1988年又创建了南京大学配位化学国家重点开放实验室。1987年7月第25届国际配位化学会议在南京召开，这是一次有44个国家和地区代表共约1000人参加的化学界的盛会，戴安邦被推举为大会主席。苏联科学院普通及无机化学研究所给他颁发了秋加也夫(Щукачев)奖章，以表彰他在配位化学领域的贡献。经戴安邦的倡议和指导，1989年12月全国第一届配位化学会议在南京大学召开，有300多人参加会议，提交学术论文500多篇。

#### 带领学术梯队进行理论联系实际的科研工作

戴安邦的科研工作要追溯到20世纪30年代。1934年金陵大学成立化学研究所，他任主任。次年他受江苏省建设厅的委托，组织进行了土壤肥力的调研，分析综合大量结果后，编写成《江苏土壤肥力》一书，

提出因地制宜的施肥条件，对农业生产发展起到指导作用。抗日战争期间，金陵大学迁至成都，该校化学研究所研制出碱式碳酸铜并投产，成功地防治了四川北部山区农田小麦黑穗病。这些都体现了戴安邦在确定科研方向时，着重理论联系实际的思想。他始终认为：“科学家到生产实践中去找研究课题，把我国现代化建设搞上去是当务之急。但同时要求对有关的基础理论有所发现、有所创造，再回到实际中去，使生产不断改进和革新。这样，实际问题既能得到解决，基础理论也增加了内容，对学科发展就会有所贡献。

### 多碱的研究

多价金属离子水解聚合形成多碱的研究是戴安邦研究工作的一个重要内容。1932年他发表在《美国化学会杂志》的博士论文“氧化铝水溶胶的本性”指出，用铝汞齐与水反应所生成的羟化铝是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，用氢碘酸使之胶溶而产生铝溶胶，胶粒的化学式为 $[(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 。他还指出这种溶胶的羟化铝胶粒，是由配位数为6的铝离子相互以羟桥联结而成的一种组成不定的多核配合物。他较早应用配位化学观点说明了胶粒结构，这种见解被以后的实验所证实。由于聚合离子的聚合度增加，电荷也增加，故通过测定聚合离子的电荷，即可推知其聚合程度。他根据大量多种价的金属离子实验结果，推出了正离子聚沉值 $C_f$ 与它们所带电荷 $Z$ 的关系式。

$$pC_f = 1.596Z - 0.634$$

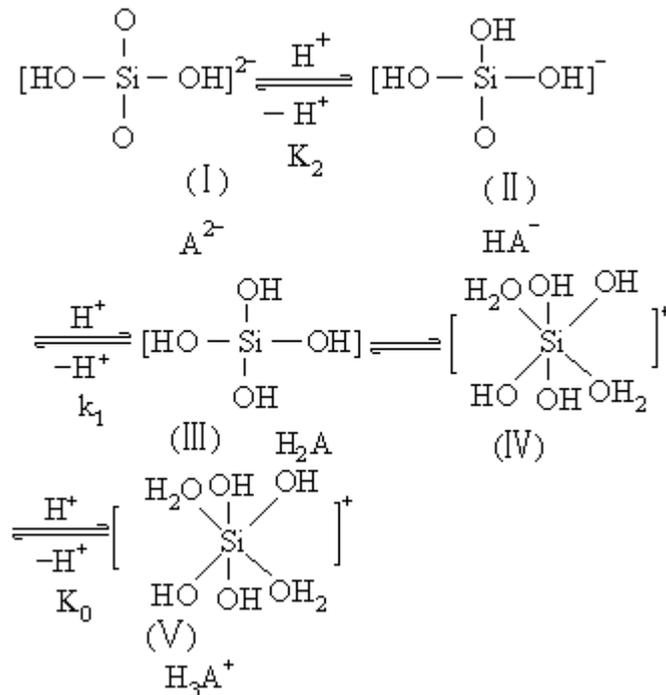
此式由测定高价离子的聚沉值，求得所带电荷，从而建立了研究多碱的新方法——聚沉值法。用这个方法研究 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 等多价金属盐的溶液，所得出的定性结论是很快被他人的定量实验证实。80年代后，他又重新组织研究 $\text{Cr}^{3+}$ 在不同浓度和不同pH溶液中的水解作用，并亲自制定实验方案。他们用静置平衡pH法代替传统的连续滴定PH法，共测定了5000多个数据，经计算机处理，结果表明：温度恒定，水解作用随溶液的碱度和稀度增加而增大，水解产生的聚合离子以式 $\text{Cr}_q(\text{OH})_p$ 表示，根据 $p/(q-1)=t$ 值， $t$ 值可分为恒定和改变两类， $t$ 值恒定的聚离子，符合“根+节”组成，可按该理论处理； $t$ 值改变的，则不符合“根+节”理论，需另行处理。这样，他们对国际上西它(Sellen)学派的“根+节”理论作了重要的修正。继后他们又用同样的方法研究稀土金属的水解作用，所得结果除验证了三分组规律外，又导出有效核电荷、离子半径与水解常数间的经验方程。以上研究结果，均已在国内外杂志上发表，引起国际同行们的重视。“多价金属离子水解聚合作用的研究”荣获1987年国家教委科技进步二等奖。此项 $\text{Cr}^{3+}$ 水解聚合的研究，是在70年代后期解决了碱式富马酸铬偶联剂的合成和作用这个基础应用问题后进行的。碱式富马酸铬偶联剂的合成和作用这一研究课题，是邮电部器械四厂为生产全塑电缆需要一种碱式铬( )盐偶联剂

而提出的。戴安邦组织人员进行研制，很快获得成功。鉴定投产后，取代了进口。为此，“塑料通信电缆粘结护层”这项成果荣获了1978年全国科学大会奖。

### 硅酸的研究

1955年，西北黄土高原的土壤加固研究工作需要找出影响酸胶凝材料作用的因素。这是一个古老的课题，国际上已研究了一个多世纪，虽然积累了大量资料，但多为片面、分散的结果，而且不少还是相互矛盾的。当时，南京大学科研的设备条件还不理想，戴安邦却欣然承担了这个问题，他带领助手较全面地研究了酸度、浓度、温度和外加盐等因素对硅酸聚合作用的影响，根据所得结果提出硅酸聚合作用理论。该理论首次说明了各种因素对硅酸聚合而成凝胶作用的影响，尤其是酸度的影响。图1是硅酸钠溶液以乙酸为胶凝剂的胶凝时间  $t$  (分) 的对数  $\lg t$  与溶液起始 pH 的关系曲线。由此图可见实验值和理论曲线符合一致。

根据硅酸聚合理论，溶液中的单硅酸负离子  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  酸化时，在聚合之前，视加酸量的多少，经历以下各步反应：



$\text{H}^+$  与硅酸根的 O 结合，使 Si—O 键增长，在 Si 周围的 O 全部质子化后，配位数即由 4 增至 6，也即( ) ( )，但均仍属  $\text{H}_2\text{A}$  中性分子。继续加氢离子，即由( ) (V)，得正硅酸离子(V)。后者已由电迁移实验所证明。上式的  $\text{K}_0$ 、 $\text{K}_1$  和  $\text{K}_2$  是各相应酸的解离常数。戴安邦的这一理论改正了国际上流行的单一聚合机制，他认为硅酸聚合是以两种不同的机制进行的，在碱性或中性溶液中，主要是硅酸分子和硅酸负离子的氧联反应，由单酸生成双酸，双酸又以氧联反应生成多酸，继续反应直至胶凝；在酸性溶液中，主要是硅酸分子和硅酸正离子的羟联反应，由单酸

生成双酸，双酸又以羟联反应生成多酸直至胶凝。他根据这两种机制得出了硅酸胶凝时间与溶液 pH 关系的动力学公式。

图 1 的理论曲线就是按这个公式计算所得。根据上述理论，在  $[H_2A]=[H_3A^+]$  时，聚合速度最快，即在  $\lg t$ —PH 曲线的酸方还应有一个最低点，即理论推测不止是图 1 的 N 形曲线，而应是 W 形曲线。不久他的助手和学生用实验测得了这一最低点(图 2)，从而验证了理论的真实性和真实性。这是前人从未观察到的。他们由实验结果还求出了上述硅酸的解离常数  $K_0$ 、 $K_1$  和  $K_2$  的表观值和真实值。这些都表明硅酸聚合作用理论的正确性，是对硅酸及其盐的化学的重要贡献。迄今硅酸的研究论文已发表 30 余篇，得到国内外学者的高度评价。该理论和有关数据已被国外专著及一些国些性手册所引用。这个理论为硅溶胶生产，建材、铸造、电能贮存、萃取分离和硅肺发病机制等有关硅的应用提供了理论依据，对生产和科研均有重要的指导意义。“硅酸及其盐的研究”获 1978 年全国科学大会奖，“硅酸聚合作用理论”茶获 1982 年国家自然科学二等奖。

图 1 以乙酸为胶凝剂，硅酸钠胶凝时间和溶液 pH 的关系曲线

图 2 胶凝时间和硅酸溶液 pH 的关系曲线

溶液浓度( $SiO_2$  mol/dm<sup>3</sup>)

(1)0.0582 (2)0.0713 (3)0.0855

(4)0.113 (5)0.129 (6)0.194

### 改进盐冰点降低法

盐冰点降低法是用于测定饱和盐溶液中相异溶质的分子量和分子数的经典方法。但过去因测定数据采取不当，所得结果亦不可靠。戴安邦使用十水硫酸钠和无水硫酸钠的转变点，即冰点降低曲线的外推法，取得了正确的数据。他首次对聚钨酸和聚钼酸的聚合度进行了研究，测定出钼酸聚合为多酸的聚合常数为  $2.63 \times 10^{52}$ ，钨酸聚合为 12 酸的聚合常数为  $3.16 \times 10^{115}$ ，并证明两酸代表同一类酸，其聚合度是有定数的，不象硅酸代表另一类酸，聚合度是无定数的。

### 化学模拟生物固氮的研究

该课题的研究目的是为了改变高温、高压，以达到在较温和条件下合成氨。这是与农业生产密切相关的课题，其中包括合成机理等基础理论问题。戴安邦亲自参加调研，动手实验，在 1973 年全国固氮会议上，从实验和理论上指出，当时在国际上流行的“铁催化剂为电子授受体(EDA)”的概念不恰当，并提出—铁原子组成的中心在起着主要作用的想法。他与同事们对氮、氢及所研究的金属钾—活性炭—铁类催化体系进行了系统的研究，终于在 1975 年提出了含成氨催化剂活化氮中心的

七铁原子簇模型，受到同行的赞许。

关于固氮酶活性中心，他分析了固氮酶对各种底物的催化性质后，提出了与当时流行的单一钼中心相悖的见解。他认为固氮酶应具有双活性中心，即钼是活化分子氮的中心，铁是还原中心，固氮功能是通过双中心活化来完成的。该成果“化学模拟生物固氮”荣获1978年全国科学大会奖。

### 抗癌铂配合物研究

戴安邦既重视生产实际中的理论和应用研究，也十分注意国际上无机化学的新动向，及时开拓新兴学科的基础与应用研究。自从1969年发现顺铂具有强烈抗癌活性，并于1978年正式用于临床治疗以来，顺铂的抗癌作用及其机理的研究，成为当前无机化学研究的热点。在国内，戴安邦最先指导和开展了这方面的工作，他们首先系统地研究和总结了铂配合物的结构与抗癌活性及毒性间的构效关系，在此基础上设计和合成了一系列新的铂配合物，并发现在多种抗癌活性较高、毒性较低的化合物中，有一种叫辛铂的配合物，其活性和顺铂相当，且肾毒性极低，有待临床进行试验。在抗癌作用机理方面，他们发现顺铂不仅能与癌细胞的DNA同股两个相邻鸟嘌呤的 $N_7N_7$ 结成链内交联，且能与 $N_7N_1$ 结合，也即可能形成 $N_7N_1$ 链内交联。他们用实验证明了 $N_7N_7$ 交联不能完全阻断G-C对氢键的形成，而 $N_7N_1$ 交联却能完全阻断G,C配对。由此可见， $N_7N_1$ 链内交联机理比国外所提 $N_7N_7$ 交联，更可能是顺铂阻断DNA复制作用的机理。关于“顺铂的作用机理及构效关系”这一课题的研究荣获1987年国家自然科学三等奖。

### 新型功能性配合物的研究

为使基础研究和应用研究密切结合，戴安邦还指导开展了新型功能性配合物的合成和结构的研究。

他们首先发展了混合三聚反应，据此合成了一系列新的西符碱，并将该反应推广应用到不对称及多核有机金属化合物的合成。这类化合物对研究电子传递和磁交换等基础研究有着重要意义。鉴于簇状配合物的特殊结构和功能，以及它在新型材料中的应用，他们较早地开展了这方面的研究工作，尤其是锯木架式金属簇化合物的合成和结构测定，引起国外同行专家的注意和好评。

在配合物的谱学和成键理论方面，他们发展了谱学的计算方法和实验，对配合物的结构和性质进行了深入系统的研究，并得出若干重要规律。这项成果荣获1991年国家自然科学三等奖。

戴安邦是我国化学界的老前辈，他治学严谨，勤奋好学。他总结的治学经验为：勤学习，多动手，深思考，自强不息。”年逾九旬的戴安邦，在古稀之年仍惜时如金，不论严寒酷暑，风霜雨雪，甚至生病住院，对学习和工作从不松懈。他业务功底深厚，为了把经验留传后代，笔耕

不辍。

戴安邦作风民主，品德高尚。一生奉行的格言是：“立身首要是品德，人生价值在奉献。”他为科学的发展，社会的繁荣，祖国的进步奉献了一切。为了扶掖后进，对中青年教师和学生，既严格要求，又爱护备至，常常付出大量的时间为他们修改论文和书稿，自己从不计较任何荣誉和报酬，而且在个人经济不宽裕的情况下，总是把所得的稿酬和奖金留作公用。他以自己全部的心血和精力点燃了知识和道德的火炬，将一批批教师和学生，带入科学的殿堂，使之成为祖国四化建设的栋梁。这种无私奉献精神，堪称楷模。

他自 1983 年起与研究生副导师共同培养了 14 名博士研究生，其中 6 名博士生的论文在国内获奖。多数博士毕业生获得各种基金或奖学金到美国、加拿大、德国和日本做博士后研究员。戴安邦与同事合作发表的科研论文有 260 篇，曾受到多种奖励。由于绝大多数论文的研究工作是在新中国成立后进行的，他借用了宋朝朱熹的一首“泛舟”诗：“昨夜春水江边生，艨艟巨舰一毛轻，向来枉费推移力，此日中流自在行。”表达了他对新中国成立后，科学事业蓬勃发展的喜悦心情。

## 16. 味精

### ——吴蕴初与中国的民族化学工业

褚廷夫

(黑龙江虎林市高级中学 158400)

在 20 世纪的 20 年代以前，我国的民族化学工业十分落后，所需的化学产品几乎完全依靠进口，就连煤油、火柴等一些日常生活用品都不能够自己生产，更谈不上酸、碱等其它化工产品了。

我国的民族化学工业是从 20 年代开始起步的，至 30 年代，形成了支撑我国民族化学工业的两大支柱。其一是由吴蕴初创办的上海“天字号”化工企业集团；其二是由范旭东(当时与著名科学家侯德榜合作)创办的天津“永利”化工企业集团。二人素有“南吴北范”之称。他们是我国民族化学工业的先驱，为我国民族化学工业的创办和发展做出了卓越的贡献。而对作为支柱之一的吴蕴初来说，他是由研制和生产味精而起步的。

味精(主要成份是谷氨酸钠)，这种能够起到使汤、菜味道鲜美的调味品，最初是由一个德国人于 1866 年从植物蛋白中发现的，19 世纪末，日本营养专家池田研制这种调味品获得成功，取名“味素”，并大量

应用于生产。20年代初，日本生产的调味品“味素”大量涌入中国。上海等各大城市布满了“味素”的巨幅广告，再加日本人的骄横跋扈，大有千军万马不可挡之势。日本人的宣传和行为极大地刺伤了具有强烈民族自尊心和责任感的吴蕴初先生，他发誓：“我一定要研制出自己的调味品，将“味素”从中国赶出去”。

吴蕴初(1891~1953)凭借早年毕业于上海兵工学堂化学专科的基础，不分昼夜、寒暑地进行着他的研制工作，经过无数次的失败，一年以后，他硬是靠酒精灯，试剂瓶等一些简单的不能再简单的化学仪器，在非常简陋和艰苦的条件下，终于研制出了我国自己的调味品——味精(参照糖精而得名)。

1923年，吴蕴初与人合作使我国第一个味精生产厂——上海天厨味精厂正式建成投产。产品投放市场后，在国内抵制日货的影响下，广大市民争相购买国产味精，生产效益渐好。随后吴蕴初又不断增加资本扩大再生产；改进工艺，提高产品质量，使天厨味精多次在国内外获奖，大大提高了产品的信誉，因此，天厨味精不仅畅销国内，还远销南洋各地，以致产品数量供不应求。吴蕴初看准时机进一步扩大生产，很快将日本的“味素”赶出了中国市场。吴蕴初为之振奋，国人为之振奋。工厂取得了很大的社会效益和经济效益。1928年，上海天厨味精厂已具有相当的规模和影响。同时工厂还能兼营淀粉、糊精、葡萄糖、饴糖等产品。

生产味精的成功并没有使蕴初感到满足，他立志向更高、更大的目标努力，为我国民族化学工业做出自己的贡献。由于天厨的扩大再生产需要大量的盐酸，当时国内尚无力生产，完全靠日本等帝国主义国家进口，而日本人为了报“味素”之仇，对供应中国的盐酸实行了严格控制。况且，盐酸属于危险品，用耐酸陶器盛装，笨重易碎，运费也十分昂贵，为了解决这些问题，迫切需要建立自己的盐酸厂。中国人自己办厂，势必要影响帝国主义国家的在华利益，他们对吴蕴初极端进行了经济和技术等的封锁和阻挠。吴蕴初起誓：“小辫子不能捏在别人手里”。再次克服重重困难，于1929年建成了我国第一个电解食盐生产盐酸的天原电化厂，日产盐酸2吨，使天厨味精真正做到了“完全国货”。这在当时做到完全国货是件很了不起的事情。

盐酸的自行生产，填补了我国电解食盐工业的空白，对我国的氯碱工业做出了重大贡献。它不仅为国家争了光，长了中国人的志气，它还证明了：“外国人能做到的，中国人也一定能够做到”。

随着天原电化厂的产品产量不断增加，所需的耐酸陶器已远不能满足需求，且在此之前所用的耐酸陶器都是日本货，更激起了吴蕴初生产自己的耐酸陶器的决心。他凭借早年制造硅砖的经验，建起了我国第一个耐酸陶器厂——天盛(Chéng)陶器厂(取意天原制造的盛器)。又一次填补了我国化学陶器的空白。

吴蕴初用他自己的实际行动证明了他自己的信念：“做一个中国人，总要对得起自己的国家。”1937年，上海淞沪抗战爆发，吴蕴初收购了大批的核桃壳，烧制活性炭，制造防毒面具，为支援抗战，准备无偿送给当时驻扎在上海的十九路军(后因十九路军撤离上海而未能如愿)。

1938年，吴蕴初又以天厨味精厂的名义，花12万元购买战斗机一架支援抗战，成为当时家喻户晓的“献机爱国”的抗日模范。

至1936年，天厨味精的产量已达22万公斤，天原、天盛也都得到了相应的发展。此时，他又办起了我国第一个氮气(合成氨)厂——天利氮气厂，结合天原电化厂生产的氢气合成氨，并在此基础上，利用氨氧化法生产硝酸(后来又生产硝胺炸药支援抗战)，至此，吴蕴初已构成实力雄厚的“天字号”化工企业集团，形成了支撑我国民族化学工业的一大支柱。(另一大支柱几乎与此同时形成)。

抗战期间，吴蕴初的工厂冒着日本侵略军的炮火几经搬迁，即使在达种很苦环境下，仍积极创造条件生产，全力支持抗战。同时，将他的企业向香港发展，打开了美国的味精市场。

1945年9月17日，毛泽东借“重庆谈判”之机，在重庆招待了吴蕴初，范旭东等工商界上层人士。号召他们为把我国建设成为一个独立、民主、富强的国家做出自己的努力。

全国刚刚解放，1950年10月，吴蕴初急忙从美国返回祖国。周恩来总理高兴地对他说：“味精大王回来了，欢迎欢迎！”并希望他为新中国化学工业继续做出自己的努力。

正当吴蕴初筹躇满志地投入新中国的化工事业之时，不料，回国仅3年的吴蕴初因糖尿病复发，危及心脏，不幸于1953年10月逝世，终年62岁。临终前，他立下遗嘱，将“蕴初基金会”的全部财产交给国家，并叮嘱儿子说：“你们今后总要照国家指引的道路走下去”。

吴蕴初的事业由研制和生产味精而步入民族化学工业的道路。在这条道路上，他进行了艰苦的跋涉和努力，做出了卓越的贡献。吴蕴初的每一步成功，无不是在内忧外患，极端艰苦、困难重重的条件下而起步的，这需要勇气和魄力，需要奋斗和进取，需要有大无畏的精神，更重要的是他有强烈的民族自尊心和责任感，他能够将自己的事业和国家的利益紧密地联系在一起，为发展我国的民族化学工业做出了不懈的努力。

## 参考文献

1. 人物.1987.(5)
2. 化学教学.1992(1)

## 17 . . 铁匠的儿子

人们曾这样评论戴维：戴维一生的主要功绩不在化学上，而在于发现了法拉第！

这放并不夸张。

英国皇家学会有位名叫巴里的医学博士，曾向过法拉第关于与戴维初次见面时的情景。一八二九年十二月二十三日，法拉第给巴里博士写了如下复信——

巴里先生：

采信敬悉。你要我把最初江供戴维先生的情景告诉你，我是很高兴的，因为从那件事情中，足以看出戴维先生是一个很善意的人。

当我在印刷厂当订书学徒的时候，我就很喜欢做实验，而不高兴做生意。有一次，一位皇家学会的会员带我到阿永培马尔街，去听戴维先生在那里的最后演讲。我作了详细记录，回来后誊写出来，装订成十六开本的一册书。

我想做生意是自私自利的丧德之事，而科学能够使人公正宽厚，我极愿逃出商界而进入科学界。

科学既引我入胜，我便终于不揣冒昧，毅然直接给戴维博士去信，说明了我的志愿，而且希望如有机会他能帮助我。同时我还寄去了那本笔录的讲演稿。

他的回信对于我信中提出的问题，都一一答复。现在我把原件寄给你，请你注意保存，阅毕赐还。因为我是如何珍视这封戴维的信，你可想而知。

这是在一八一二年年底的事情。在一八一三年年初，戴维约见我，告诉我皇家学院实验室有个助手的位子，正好空缺。

他告诉我，这么一来，你服务于科学的夙愿，可以实现了。不过，他提醒我说，科学是一位很苛刻的主妇，对于尽力为她服务的人，所给的报酬是很少的。我说，科学家的道德是很高尚的。他微微一笑，冰你先干几年，慢慢的就会懂得了。

经戴维先生的大力推荐，我在一八一三年三月初，终于来到皇家学院实验室充当助手。这年十月初，我跟随他出国，做他的实验助手和文书。在一八一五年四月，我同他一起回国，在皇家学院做事，一直到现在，这些情况想必你是知道的。

法拉第谨上

上面的这封信，是化学史上极为珍贵的文献。从这封法拉第的亲笔信中，可以真实了解戴维“发现”法拉第的经过。

法拉第出生在一个穷苦的铁匠之家。在他五十诞辰时，曾这样回忆

道：“我很喜欢铁匠铺以及关于铁匠的种种事情，因为我的父亲就是一个铁匠。”

法拉第十二岁的时候，就被布兰福街书店雇佣充当报童。那时候的报纸很贵，除了很有钱的人家订得起报纸之外，很多人家都只能“租报”。报童的职责便是把一家看完了的报纸，“租”给另一家，不停地跑腿。

有一次，法拉第送报，来到一家“租户”门口。那家人家门口装着栏杆，他把上半身朝前倾，伸手去敲门。

就在这一刹那，法拉第的脑海之中忽然闪现了这样的问题：“我的头在栏杆的那一边，而我的身体却在栏杆的这一边，我应该说我究竟是在栏杆的哪一边呢？”

他顿时象被“定身法”定住似的，站在那里一动不动，上半身依旧朝前倾。一直到那家“租户”开门，门“砰”的一声撞在法拉第那朝前伸的脑袋上，这才使他从遐想中惊醒。

法拉第从小就是这么个喜欢动脑筋的孩子。他好学，好问。他穷，没钱买书，就在印刷厂里看自己正在装订中的书。就这样，这位订书徒工在戴维的推荐之下，走上了科学之路。

当法拉第头一次来到皇家学院实验室时，管理员从头到脚把他打量了一番，说：“叫他洗洗瓶子吧，也许他还有点用处。”

很快的，戴维就发现，这位青年不光是会洗洗瓶子，而且“富于进取心，为人和蔼，举动聪明”。

法拉第的主要贡献在于电学。他在一八三四年发现的电解定律，被命名为“法拉第电解定律”，这条定律奠定了电化学的基础。

法拉第有着敏锐的观察事物的目光。他喜欢记日记。在他的日记中，常常可以见到很精辟的观察记录。

他曾把老人和夕阳联系在一起，写道：“我把落日的景象，与他联系在一起。尤其是在暮色苍茫的寸候，使我不能不想起这位垂暮的长者……”

当他在公墓中散步，看到富人的墓前竖立着硕大的石碑，而穷人墓前只插著一块木牌，便这么写道：“穷人没钱建立雕刻铜碑，甚至连油漆一下木墓碑也做不到，只好用钢等把墓中人的生卒年龄，写在纸上，贴在木板上，用一根木杆竖立在墓前，上加一小盖，使纸不受雨淋。这是多么简单的纪念。然而，大自然却在木牌上留下自己的哀思——纸片下面，有一条毛虫蜷伏着，交成蛹，化为飞蛾飞了出去，而把蛹壳残留于此……”

法拉第在日记中，还非常真切地描写了彩虹：“雨过天晴，彩虹不论从什么角度看过去，都是异常夺目的。尤其是站在飞泻而下的瀑布前，那水沫左冲右突，迸射到岩壁上，而水沫中的彩虹却一动也不动。她犹如信仰甚坚的人，即使在百感交集的时候，也能站稳脚跟，安然不动，

总是满怀希望地守在那些岩石旁。至于那些左冲右突的水珠，一闪而过，便消逝了……”这段话，读起来多么象优美的散文，而又寄寓着深刻的哲理。它，竟出自一位订书学徒出身的化学家之手！

法拉第终生勤奋。他是坐在书房的椅子上工作时，溘然长逝——那是在一八六七年八月二十五日。

## 18．闪光的足迹

### ——记分析化学家耿信笃教授

本刊记者 杨辉祥 王军翔

本刊主编杨建华编审早就让我们采访耿信笃教授，把他的科研成就和奋斗精神介绍给读者。耿信笃教授潜心研究，惜时如金，我们几次登门采访，都未能如愿。只好留言：请耿老师约定时间，我们再访。

一天下午，应耿信笃教授之约，我们去采访他。耿教授在书房里接待了我们。耿教授的几个书架上大多是化学方面的著作，有中文版的，也有外文版的。对于耿教授从事的研究领域，我们知之甚少，自然对这些高深的专著兴趣不浓，我们的注意力集中在书架上《中国当代自然科学人物总传》、《当代中国科技名人成就大典》、1993年《中国人物年鉴》、《中国当代科技精华丛书》等书刊中，在这些书刊中均有介绍耿信笃教授的传略或文章。

《中国当代自然科学人物总传》既是一部自然科学综合性人物传记著作，又是一部自然科学学术著作。入传对象为中国当代自然科学领域具有学术贡献的高级知识分子。它是我国第一部完整、系统、全面地记载中华人民共和国成立以来在自然科学界作出学术贡献的专家学者的总传。客观地叙述了入传学者的主要学术活动、学术思想和学术贡献。在总传的第二卷中共收入712位专家学者的传略，其中有中国科学院院士朱景润、王淦昌、曾昭伦等著名科学家。

1993年《中国人物年鉴》共收录各界人物1039人，其中包括中国共产党和国家、政府、军队的领导人，各民主党派领导人，获得全国性重大荣誉称号的英雄模范人物，在农工商各条战线上做出突出贡献的企业家、改革家和优秀代表人物，在科学技术方面有重大发明创造的专家，在学术上有重要成就的学者，发表有影响的著作或作品的理论家、文学家……

《中国当代科技精华丛书》由卢嘉锡任主编、宋健作序，该书主要介绍中国科学院院士、中国工程院院士、国家科学大奖的主要获得者及部分贡献突出的青年科学家的有代表性的高新科研成果。在该丛书的化

学卷中记载了赵玉芬、唐敖庆、耿信笃等 37 位化学家。

耿信笃，陕西省山阳县人，1941 年 4 月生。山阳县位于陕西省东南部的秦岭南坡，山大沟 69 多，地貌复杂。家乡的自然环境铸就了耿信笃顽强拼搏的意志，蕴藏着岩石中丰富的物质，使他中学时代对化学这门科学就情有独钟。上中学时，他的课外读物大多是有关化学的参考书，这使他从此于化学结下了不解之缘。化学这个丰富多采的世界独有魅力吸引着他一步一步地深入，并渐入佳景。中学毕业时，他考取了西北大学化学系。他发奋苦读，勇于探索，1960 年以优异的成绩毕业于西北大学化学系，留校从事教学与科研工作。1978 年晋升为讲师，1986 年破格晋升为教授，1990 年被评为博士生导师。现任中国色谱学会常务理事、上海交通大学生物工程与技术系兼取数授、《色谱》杂志编委、美国普渡大学客座教授并为美国大学教授会成员。耿信笃教授曾先后为本科生和研究生讲授分析化学、无机及分析、高等分析化学、现代分离科学、表面物理化学等课程，并给博士生用外语开设现代分离科学研究课程。耿信笃教授讲课重点突出，逻辑性强，深受学生的欢迎，他已培养和指导硕士生 11 名、博士生 8 名。

我们再看以下耿信笃教授经历中的一些片段：

1981 年 5 月～1984 年 6 月先后在美国明尼苏达大学做访问学者并任教授会成员和在普渡大学讲学。

1987 年 6 月被国家教委委派，作为现代科学仪器考察团团长带团赴日本考察。

1989 年 6 月在瑞典斯德哥尔摩参加第 13 届国际液相色谱会议，并为特邀中心发言人。

1991 年 10 月在美国华盛顿参加第 9 届国际高效液相色谱分离蛋白质、多肽及核酸国际会议，并作大会报告。

1992 年 9 月在法国参加第 19 届国际色谱会议，并作大会报告。

1994 年他研究的“基因工程生产治疗蛋白复性及同时纯化技术”在美中匹兹堡召开的第 10 届国际发明与新技术大会上获金奖。

1995 年 1 月～1996 年 2 月在美国普渡大学任客座教授，为研究生讲授现代分离科学。

耿信笃教授在科学研究方面成绩卓著。60 年代从事微量分析中环炉技术研究，首创了多孔环炉仪，提出了疏水栅柱环及自动持续冲洗技术，使我国在环炉技术研究方面居世界领先地位。近 10 年来，他跟踪现代科学的前沿领域，开展现代分离科学研究，开展生物大分子的分离和纯化的研究。先后承担国家“七·五”科技攻关、国家“863”高技术、国家自然科学基金中的高技术新概念项目、国家教委优秀年轻教师资助项目等 10 项重大科研任务，在基础理论及高新技术研究方面均取得一系列重大的创新性成果。

1952年,英国生物化学家马丁和辛格因提出液-液色谱分配机理而获诺贝尔化学奖。随着现代科学技术的进展,探索各种高效液相色谱的保留机理已成为各国色谱学家的目标。1983年耿信笃与他在美国的合作者普渡大学的F.E. Regnier教授,根据体系中溶质、流动相、固定相分子间多种相互作用的热力学平衡,在世界上首次提出了反相高效液相色谱溶质的计量置换保留机理——在溶质分子被固定相吸附的同时,在溶质与固定相接触界面上必然释放出一定数目的置换剂分子。并将其发展到除尺寸排阻色谱外的各种色谱领域,提出适用于全浓度、多组分的各类色谱的统一保留模型;他所提出模型中的Z值使液相色谱的应用从一般分析提高为研究生物大分子构象变化的新方法。著名色谱学家E. Soczinski认为该模型是对置换机理的“intensive development”。国外的杂志评价为“耿所提出的模型是几十年来最激动人心的结果”。它已被取代液相色谱奠基人之一的L.R. Snyder博士等国内外著名学者验证、承认和应用。国内专家也对该模型作出了很高的评价:周同惠教授评价“本项工作有创新性见解,有一定学术价值和实用意义”;陆婉珍教授的评价是“由于Z值的提出对反相液相色谱中的保留机理的认识是有推动作用的”。

耿信笃在美国的合作者Regnier教授以这一模型为核心曾先后获DalNogare奖及1988年美国化学会奖,而耿信笃教授也因此成果而获国家教委1988年科技进步一等奖。国家教委评奖委员会专家组的评价为:“此项研究提出的液相色谱中计量置换模型,是目前得到国际公认的最佳模型,考虑到了溶质、溶剂、吸附剂三者间各种效力学平衡,思想新颖,观点全面,推导严谨,应用于各种色谱体系,理论与实践均很好符合,在学术上、理论上均具有独创性,达到国际领先水平,被国际色谱学界权威肯定和应用。此项研究的合作者普渡大学Regnier教授已获美国化学会奖,从Regnier给西北大学校长来信中,表明他们合作所取得的成果,耿信笃是发现者,发表论文耿均为第一作者。因此,耿在我国也应予以奖励。”

1992年《J.Chromatogr.,》主编来函特约耿信笃教授撰写有关“反相高效液相色谱保留机理”方面的评论文章,这不仅说明国际学术界已承认该模型并认定耿教授是保留模型的主要提出者,而且表明耿教授在国际色谱学界的地位。

回国之后耿教授将他与Regnier合作提出的仅造于一定浓度范围的二元组分的反相色谱保留模型发展到全浓度多组分的反相色谱体系,并将这一模型推广到正相色谱、薄层与纸色层及疏水相互作用色谱,并进而发展成为液相色谱中除排阻色谱外的一个统一的保留模型,深入地揭示了各类色谱的保留过程的本质是相同的计量置换过程,进而解释了以前许多难以解释的现象,如溶质的结构与保留的关系、固定相与保留的

关系、反相色谱的收敛点、镧系元素四素组效应的表征等，并提出了色谱中一些新的表征参数，拓宽了该模型的应用范围。他们所提出的对基因工程产品的分离与纯化极有效的疏水相互作用色谱中的保留机理尤为重要。

耿信笃教授建立了物理化学中液-固吸附体系定量模型，并将其与液相色谱计量保留模型一起来。液-固体系统中溶质在固体表面上吸附机理是现代液相色谱及表面物理化学的基础理论之一，长期以来，人们将气-固吸附机理用于液-固吸附体系。后者远较前者复杂，习惯上简单的搬用实际上出现了较大的偏差，在很大程度上阻碍人们对液-固吸附本质的了解及实际应用。耿信笃教授所提出的“液-固体系统中溶质计量置换吸附模型”，提出了溶剂化的溶质分子被溶剂化的吸附剂吸附时，在二者之间必然释放出一定计量数目  $Z$  的溶剂分子。这一模型的推导过程考虑了各种分子间的相互作用，客观地表达了吸附机理。该论点的意义在于：

特 70 多年来广泛应用的 Freundlich 经验公式从理论上推导出来，阐述了式中各项参数的物理意义，对用该公式线性作图斜率小于 1 的原因进行了解释；将所提出的计量吸附模型与 Langmuir 模型比较，发现不仅其理论模型与实验结果的线性回归要比 Langmuir 模型为好，其线性参数  $q/Z$  和 溶质性质之间有着内在联系。而且该模型可适用于多种吸附体系(不同溶质、不同溶剂和不同吸附剂)的吸附；对液-固吸附中的 Trauble 规律及反 Trauble 规律进行了解释；液相色谱的计量置换保留模型，其实就是液-固吸附定量模型理论推导过程中的一个公式。这样，用计量置换机理将长期以来物理化学及色谱领域中各自地立进行的吸附及保留机理研究统一起来。耿信笃教授所著《现代分离科学理论导引》是世界上有关分离科学的两部理论著作之一。耿信笃教授在《现代分离科学理论导引》专著中，全面、系统地阐述了现代分离科学的基础理论，提出现代分离科学理论组成的骨架。集中介绍了近年来国际上分离科学领域中获奖的有突出贡献的一些化学家的最新成就，以及作者自己在这一领域中的最新研究成果。梁树权教授认为该专著“阐述了现代分离科学中的一些理论问题，提出一系列新的见解，弥补了我国色谱界理论进展较贫乏的缺陷，它是‘文革’以来最佳化学著作之一，给学者以指路明灯。”

耿信笃创立了全国第一个现代分离科学研究所，该研究所被列为陕西省重点实验室。西北大学化学系被确定为全国理科培养人才基地、分析化学博士后流动站，这与耿信笃教授创新的研究工作分不开。

耿信笃教授不仅在地论研究上取得了重大成果，而且在生物大分子特别是某因工程产品的分离机理、介质合成、纯化工艺及交性蛋白的复性等高新技术研究中取得了突破性成果。

耿信笃教授创建的我国第一个专门从事生物大分子分离和纯化的研究室的设备及能力已具备从一般分析、测定实验转向研究生物大分子构象及生物大分子，如多肽、蛋白及其他基因工程产品的分离、纯化和制备生产，基因工程产品发酵、细胞培养及生物活性测定。已承担 10 项国家有关生物大分子分离和纯化理论及应用方面的重大研究课题，基本上能保证在生物大分子分离和纯化研究方面跟踪世界先进水平。

在蛋白质的分离与纯化研究方面，“七·五”及“八·五”期间耿信笃教授均承担了国家“863”生物高技术领域中有关“目标产品的制备色谱及纯化工艺研究课题”，用疏水介质直接对生物工程产品——重组人 $\alpha$ -干扰素盐酸胍提取液进行分离、富集和复性，分离效果相当于通常基因工程后处理的 5~6 步(省去了沉淀、过滤、离心分离、复性及除去其他杂蛋白等过程)，我国病毒基因工程国家重点实验室等四个单位还用于重组人 $\alpha$ -型干扰素，白细胞介素-2、病毒转移因子的分离和纯化。这是对基因工程产品分离的一项突破性进展，解决了基因工程产品与包涵体中杂质分离的生物工程中长期难以解决的问题，在国际上是首创，该成果已被列入《中国高等学样重大科技成果与研究进展选编》中。

在蛋白体外折叠及复性研究上，耿信笃教授承担了国家自然科学基金中的高技术、新概念项目——用色谱法对蛋白折叠的研究。蛋白折叠是当前分子生物学研究的前沿课题，但迄今为止的折叠研究均是基于 Anfinsen 的观点，即除去变性条件后的变性蛋白的随机折叠。耿信笃教授等首次在国际上采用色谱法完全除去变性剂，并在液-固界面上(即疏水色谱填料表面)，在分子水平上给已变性的蛋白分子提供能量，不仅使水合变性蛋白分子瞬时脱水并瞬时固定在固定相表面上，在疏水界面上形成微区及中间体，加速折叠进程。并提出了蛋白质在疏水介质上折叠的机理，使蛋白的体外人工折叠成为可能。用于基因工程产品如 $\alpha$ -干扰素的复性，可使活性回收率提高 2~3 倍，大大简化纯化工艺。

在基因工程产品分离介质研究中，耿教授圆满完成了国家“七·五”科技攻关的三个项目：首次合成了硅胶基质上 $\alpha$ -淀粉酶专一性亲和填料；合成了国内从未合成过的 $\alpha$ -干扰素单克隆抗体填料；在国际上首次合成了改性醚键硅胶介质高效疏水色谱介质，通过了国家科委委托国家教委主持的鉴定。鉴定专家组评价是“很好完成了‘七·五’攻关项目的任务，未见国内外报道，为首次合成，为立足国内技术替代进口介质，有应用推广价值。”其中“高效疏水色谱填料”还被国家科委选为技术出口项目。该成果获 1992 年陕西省科技进步一等奖。

上述的贡献也提高了耿信笃在国际学术界的知名度，他曾多次被邀在美国、欧洲及亚洲的国际学术会议上做 Keynote lecture，英国皇家学会主办的《Analytical Abstracts》杂志主编 J. Gordon 曾特邀耿教授对该杂志的质量、内容等进行全面的评估。国际著名的

《J.Chromatography》,《Chromatographia》和《J.Liq.Chromatography》杂志主编均来函特邀耿信笃的稿件及写专题进展的评论。耿信笃被收入英国剑桥国际传略中心(IBC)名人录中,他被美国传记研究所(ABI)评为1996年有成就金奖获得者。

耿信笃教授有献身科学事业的精神,从1964年起,他先后在《中国科学》、《化学学报》、《高等学校化学学报》及《Journal of Chromatography》等国际国内著名杂志上发表学术论文130余篇。他吃苦耐劳,艰苦奋斗,热爱党,热爱社会主义,治学态度严谨,学术思想活跃,富有创造力及拼搏精神,是一位做出重大贡献的年富力强的优秀中青年科学家。他的科学研究受到了党和政府的充分肯定,他的研究成果曾获全国科学大会奖、国家发明三等奖、国家教委科技进步一等奖、陕西省政府科技成果一等奖等10次重大科技成果奖。1990年耿教授被国家教委和国家科委授予“全国高校先进科学工作者”称号,被国家劳人人事部授予“国家级有突出贡献的中青年专家”称号;1991年被国家教委及人事部评为“有突出贡献的回国留学人员”;1992年被评为“陕西省劳动模范”。

## 19. NO 的逆去与现在

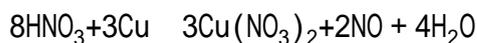
黄佩丽

(北京师范大学化学系 100875)

在224年前,普列斯特里(Priestley)发现了NO,并用于他所做的燃烧及光合成实验以后,NO逐渐被广泛地用于制造硝酸、化肥、炸药等。NO在造福人类的同时,又严重地污染空气,亦给人类带来了灾难。最近由于意想不到的其在生理学及神经生物学中的奇妙作用,因而使这个古老的分子再度引起人们极大的兴趣。每年全世界发表有关NO方面的论文数以千计,美国“Science”杂志曾称NO为“明星分子”,成为当前生命科学的研究热点。

### 历史的回顾

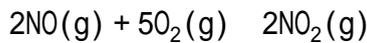
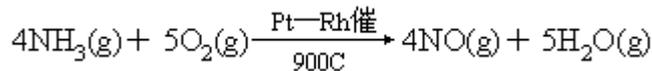
在1772年普列斯特里用 $8\text{mol/L HNO}_3$ 和金属铜作用首次制得无色气体NO:



暴露于空气中即转变为 $\text{NO}_2$ ,此后人们用还原剂还原硝酸、硝酸盐及亚硝酸盐溶液都制得了NO。

商业上,用氨催化氧化法,使氮转化为NO,NO转化为 $\text{NO}_2$ ,溶于水

制得硝酸成力制取硝酸的重要方法：



1903年，采用伯克莱特—艾迪反应(Birke-land - Eyde)。由空气中 $\text{N}_2$ 和 $\text{O}_2$ 通过放电反应制得 $\text{NO}$ ：



然后再转化为硝酸。由于该法产量低，耗费大，故一般不采用这种制法。理已证实，当闪电时，空气中的 $\text{N}_2$ 和 $\text{O}_2$ 合成 $\text{NO}$ ，特化为 $\text{HNO}_3$ ，随雨水降至地面为植物所利用，是土壤氮的重要来源，亦是自然界固氮的一种方法。 $\text{NO}$ 可用于制硝酸、肥料及炸药，为高新技术、工农业生产立下了汗马功劳。

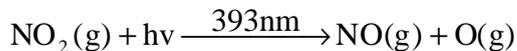
### 空气污染的祸根

近年来， $\text{NO}$ 所以交得“臭名昭著”，是由于它严重污染空气，上述伯克莱特—艾迪反应是空气污染物 $\text{NO}$ 的重要来源。

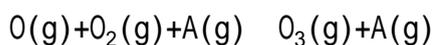
#### 1. 光化学烟雾

一般由汽车及飞机排出的废气中的 $\text{NO}$

(内燃机中空气燃烧所生成)，然后在空气中转变为 $\text{NO}_2$ ，在日光中， $\text{NO}_2$ 分解为 $\text{NO}$ 和 $\text{O}$ ：



生成的 $\text{O}$ 可转化为 $\text{O}_3$ ：



( $\text{A}$  = 任何第3种物体，如 $\text{N}_2$ 或 $\text{O}_2$ )

$\text{O}_3$ 是一强氧化剂，对眼睛有强腐蚀作用，危害呼吸系统，在对流尾(距地球表面10km)存在，危害植物生命，它能使 $\text{NO}$ 再转变为 $\text{NO}_2$ ：

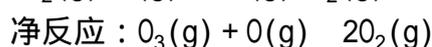
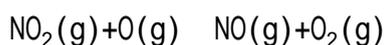


在对流层的 $\text{NO}$ 能与碳氢过氧游离基( $\text{RO}_2$ )反应转变为 $\text{NO}_2$ ，与烯烃、醛类(由烯烃与 $\text{NO}_2$ 或 $\text{O}_3$ 反应生成)。 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、硝酸过氧乙酰 $\text{RCO} - \text{OONO}_2$ 等一起组成混合物，形成蓝色烟雾，称为光化学烟雾，如有名的洛杉矶、伦敦光化学烟雾事件，近年来我国上海也有这类事件的报道。它严重污染空气，刺激眼睛、呼吸道，危害及大。

#### 2. 臭氧空洞

在平流层(距地球表面10~50km)有一臭氧层，它能吸收太阳的紫外线辐射( $< 300\text{nm}$ )，保护地球上的生命免受紫外线的辐照，然而处于平流层的 $\text{NO}$ 能与 $\text{O}_3$ 作用生成 $\text{NO}_2$ 和 $\text{O}_2$ ，然后 $\text{NO}_2$ 与 $\text{O}$ 反应再产生 $\text{NO}$ 和 $\text{O}_2$ ，反应式如下：





平流层的超音速飞机排出的 NO 废气降低了 O<sub>3</sub> 的浓度，破坏臭氧层。紫外线不断辐射到地面，对人类是一种威胁。南极上空臭氧层遭破坏，形成空洞，使紫外线照射强度比一般高出 10 倍左右，致使更多人患皮肤癌。

### “明星分子” NO

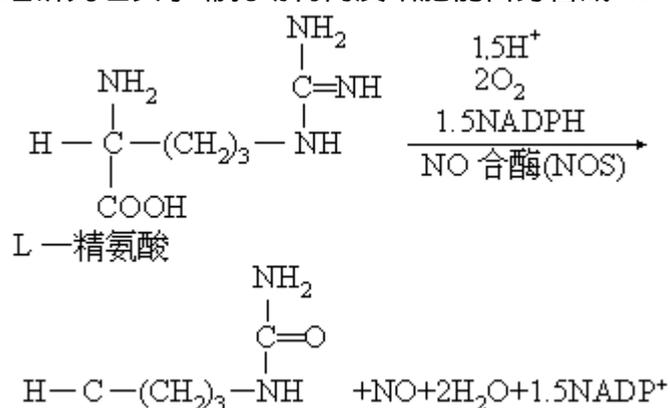
80 年代末，发现了 NO 在体内许多组织中存在，它有扩张血管、免疫、增强记忆等功能。且与多种现代病、多发病，如心血管病、老年性痴呆等病有关。其生物学作用是令人瞩目的。

#### 1. NO 与血管扩张

1987 年 Palmer 等人研究动脉血管平滑肌的松弛作用时，在动脉内皮细胞中发现有一种能发出信号使肌肉松弛的新物质 NO，这是目前体内发现的最小、最轻、最简单的生物信使分子。

NO 是无色气体，在水中溶解度小 ( $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) 是具有未配对电子的自由基，反应活性高，极易被氧化为 NO<sub>2</sub>，在生物体内该反应也能同样进行，不过很快形成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 而失活。因而在生理条件下，NO 存在的寿命很短，半衰期的力 6s。NO 具有脂溶性，分子量小，极易穿过细胞膜，扩散性强，因此几乎遍及机体各个部位，在细胞之间发挥信息传递的重要作用。

经研究证实了哺乳动物内皮细胞能自身合成 NO：



此反应较复杂，NADPH 为还原型辅酶，提供电子，这种内源性的 NO 可与平滑肌内的鸟苷酸环化酶作用生成活化的鸟苷酸环化酶，平滑肌内的三磷酸鸟苷(GTP)在活化鸟苷酸环化酶作用下转化为环鸟苷酸(CGMP)，从而使平滑肌松弛，引起血管扩张、血压下降。并能抑制血小板凝集和粘附到内皮细胞上，有抗血栓作用。在医学上很多疾病，如心绞痛、高血压等都与心血管内平滑肌的松弛机能有关，这些疾病的病理一般是由于病人存在 NO 生成缺陷，传递发生了障碍。

对于心绞痛、心肌梗塞等心血管病，人们使用硝酸甘油

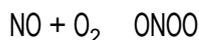
(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、硝普钠 Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)]·H<sub>2</sub>O 等药物治疗已有 100 多年的历史。长期以来，人们对其确切机理所知甚少。近年由于 NO 的生物学作用的研究，已清楚表明，这些硝基血管扩张剂是非酶学途径产生的外源性 NO，可提供适量 NO，以缓解病痛。实际上，硝酸甘油、硝普纳是通过与体内半胱氨酸及谷胱甘肽反应，产生一种不稳定的 S—亚硝基硫醇，它自行分解释放 NO，连续使用这类药物可导致冠状动脉和静脉产生耐受性。与此类药物在生化转化产生 NO 的消耗巯基，导致 NO 生成减少有关。另外，硝酸甘油为一强烈的炸药，携带使用不甚安全。目前人们已开始研制能自发释放 NO 的安全新型供体药物。

NO 所表现的血管扩张，控制血流量的信使作用，正是由于在溶液中 NO 的浓度很低，与 O<sub>2</sub> 的反应非常慢，否则这种生物学作用未必能够发生。

## 2. NO 与免疫

人体中有一种抗衡微生物入侵的巨噬细胞，它是在机体感梁时遭受微生物内、外毒素、肿瘤坏死因子或白细胞介素等刺激后产生的。这种细胞若在健康人中发现则是不正常的。

巨噬细胞可以激活 NO 合成酶，合成大量的 NO，它对细菌、真菌、寄生虫、肿瘤细胞有杀伤作用。这是由于 NO 在生理 PH 条件下，可与体内 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 反应生成过亚硝酸根离子(ONOO<sup>-</sup>)：



过亚硝酸根离子可质子化，生成过亚硝酸，过亚硝酸不稳定，易裂解：



生成羟自由基(·OH)和 NO<sub>2</sub>，它们成为细菌、致病原菌、肿瘤细胞的毒剂。O 的抗肿瘤作用是抑制肿瘤代谢和封锁其生成，在免疫系统中发挥细胞间信息传递的作用。

## 3. NO 与记忆

NO 是一种特殊的生物信使分子，它不仅在内皮细胞、巨噬细胞中，在脑中也可合成。脑化学研究者 John Craithwaite 发现脑内有从内皮细胞产生的 NO，他曾用电刺激脑细胞发现在神经突触及神经细胞分叉处产生 NO。此后，又有大量研究证明 NO 能传导记忆的建立，与学习、记忆有关。

人脑内海马有长期记忆和学习的技能，海马中一些区域在重复刺激后可产生一种持续增强的突触效应。称为 LTP(Long-term Potentiation)长时性增强。它是神经元学习和记忆机制的模式，是在突触后由 Ca<sup>2+</sup> 通过 NMDA(N-甲基-D-天氨酸)受体的离子通道内流引起，但 LTP 的推持与突触前有关，而脑中的 NO 就是从突触后释放，通过扩散作用于突触前的 LTP 的逆行性信使。NO 作为逆行性信使具备两个条件：它能从突触后至突触前自由地通过细胞膜；另外它的半衰期很短，不影响其它的突触。

如果我们用硝普钠产生外源性的 NO，可使海马的突触效应持续增强。因此 NO 是脑中贮存记忆时关键的化学物质。它作为信使从突触后(接受信号)细胞反馈到突触前(发出信号)，告诉信号发出者增大信号发出。它是一种神经递质，是中枢神经系统中一个新的重要的气体性信使分子。

必须指出：在讨论 NO 对人体的生理作用时，一定要注意 NO 的量，NO 到达靶细胞的数量决定了 NO 细胞效应类型。如果 NO 产量为  $10^{-9}$  mol 水平时，一般是发挥信息传递的作用；若达  $10^{-3}$  mol 水平时，则主要表现为毒性作用。如，过量 NO 导致血管过分扩张，血压下降，组织器官受损及损害中枢神经系统，导致脑细胞死亡，引起爱滋病性痴呆症等等。

综上所述，古老的 NO 分子具有两重性。对人类有利又有弊。我们在全面认识它的性质以后，应加强对 NO 的治理，防止它污染空气。并正确地使用，以更有效地发挥它的生物学作用，使小小的 NO 给人类带来巨大的福音。

### 参考文献

- 1 Eric W. Ainscough and Andrew M. Brodie. J. Chem. Educ., 1995, 72(8): 689—692
- 2 岸本治郎，驹野微，化学，1995，50(5)：38
- 3 冯群光，沈士弼，生命的化学，1996，16(1)：25—27
- 4 周泉生，阮长耿，生理科学进展，1995，26(2)：169—171
- 5 刘耕陶，中华医学杂志，1996，76(8)：563—564

### 20. 第一艘轮船与化学之家

贵州省遵义南白师范(563100)张仁强

贵州遵义县一中(563100)梅正康

生于一八一八年的徐寿，系江苏无锡人，五岁时父亲去世，家庭经济不太富裕的他，受了太平天国的影响，放弃了科举考试的八股文，转而研究自然科学，大约在一八五五年之后，徐寿到了上海，在一本叫《博物新编》的书里，看到了记载有氧气、氢气等方面的知识，使他学到初步的化学知识。

从接触化学开始，徐寿就十分重视化学实验。他回到无锡的老家，找了一些仪器和药品，不但做了《博物新编》里所介绍的实验，还触类旁通地另做了一些化学实验。

一八六二年三月，清朝皇帝要曾国藩推荐“能晓制造与格致之事考”

(当时还没有科学一词，格致就是指现代讲的科学)，徐寿就是其中的八人之一，几年后，他在安庆制造了我国的第一艘轮船。

徐寿具有科学的信念，又是一个诚实朴素的人，生活很节俭，但买起伙器和药品来，却又舍得花钱，一八六七年，他被派到上海的江南制造局，八四十九岁到六十六岁逝世的十七年间，做了大量的编译工作，除了十五部译著以外，还写了许多论文发表。

一八七四年，徐寿与几个爱好科学的朋友一起，在上海成立了“格致书院”，举办讨论会，讲演会，还演示过一些实验，专门研究科学，很象现在的科学学会。

对于我国现代化学的发展，徐寿有四个方面的贡献：

首先是用音译，解决当时已经知道的六十四种元素的中文名称，为我国的元素命名打下了基础。除了少数元素的名称有变动外，大多数元素的名称一直沿用到今天(如钠、钾、钙、镁、锌、钴、镍、锰等)，对有机化合物，他也采用了音译的方法，在化学术语方面，当时将现代的“原子”称为“质点”“元素”称为“原质”；“原子量”称为“质点率”等等。

其次是他将零星的化学知识系统化，他最早编译出版的《化学鉴原》是一部普通化学方面的书，专讲化学的基本原理和重要元素的性质，这部书的影响最大，曾风行了三、四十年之久，《化学鉴原续编》专讲有机化学，《化学鉴原补编》专门讨论无机化合物，《化学考质》的内容是定性分析，《化学求数》的内容是定量分析，《物体遇热易改记》系物理化学方面的初步知识，加上徐建寅译的《化学分原》和汪振声译的《化学工艺》这八部书，已经概括了十九世纪七、八十年代化学知识主要内容。

徐寿的译著，传播了当时已经发现的系统的化学知识。当这些新兴的化学知识传到了日本，引起日本科学界的重视，还先派了柳原、前光等人前来向他学习。

十九世纪末期，清朝的政治腐败到了极点，徐寿为代表的一些人传播的科学知识，给一些抱着改良主义幻想的知识分子灌输了科学道理，有助于我国社会思潮的进步，当时，改良派的急进分子谭嗣同著的《仁学》一书，就引用了徐寿翻译的原质和质点的理论来说明他的哲学思想，这应是徐寿的第三项贡献。

徐寿传播的新兴的自然科学知识，有助于中国近代工业生产技术的形成，理应是他的第四项贡献，特别是轻工业方面，有些青年资本家看到了徐寿编译的化学新书后，在上海从事肥皂、火柴、化妆品方面的生产，于是，一些小型的化工生产在中国开始。

徐寿是自学成才而又很有成就的知识分子，他编译的百多卷科技书籍，推动了近代化学在我国的传播，他的次子徐建寅也是学习和传播西

方科学知识的，是他的主要助手，又是我国第一中研制无烟火药的人，不幸的是，在一次试验中被炸死，他的第三个儿子徐华封，也在江南制造局任职，并在其父的倡议下成立的“工艺学堂”（我国最早设有化学专业的学校）里任教，他的学生中有许多人成了我国的知名的实业家，他本人也曾在山东淄川矿厂提炼局提炼过铅，后来又在上海开设广艺公司制造肥皂，最后在格致书院任教，主要讲授化学知识，在格致书院，保存有徐寿大量的科学仪器和机器，“黄鹄”号机动船模型，自制的照相机以及他们父子三人的遗著稿，不愧为中国的化学之家。

徐寿的后代中，有很多人都是科技人员，分别在北京和上海工作，一九八四年中国科技史学会在无锡举行纪念徐寿逝世一百周年学术研讨会时，有些徐寿的后代前来参加了会议。

## 21．沈括在化学方面的成就

郑事慎

（江苏盐城广播电视大学）

沈括(1031—1095)字存中，北宋杭州钱塘县(今浙江杭州)人，是我国历史上一位文武兼备的政治活动家，多才多艺的学者，11世纪时世界第一流的科学家。

沈括一生的大部分时间从事政治活动，但它刻苦治学，“博闻强记，一时罕有其匹”，“于天文、方志，律历，音乐，医药、卜算无所不通”。他在自然科学、社会科学、哲学各个领域，都有高深的造诣和杰出的成就。沈括在自然科学上有很多新的发现和创见。沈括的著作很多，见诸记载的有37种，可惜大多失传，比较完整地保存下来的是他晚年的科学名著《梦溪笔谈》。

《梦溪笔谈》是一部研究我国古代科学技术发展的珍贵文献，《笔谈》中关于自然科学的内容涉及到天文、数学、物理、气象、化学、冶金、地质、地理，水利，建筑，生物、医疗等十分广阔的领域，《笔谈》记述的科技成就极为丰富，显示了我国古代高度发展的生产技术和科学水平，充分表现出“中国是世界发达最早的国家之一”，对人类社会发展产生过深远的影响。

闻名于世的指南针和活字印刷术，是我国古代四大发明中的两项，马克思曾高度评价说：“火药、罗盘针和印刷术的发明，这是资产阶级发展的必要的先决条件”，《笔谈》对活字印刷术的发明及指南针技术作了完整的介绍。

铁能从胆水中置换铜的现象，早在西汉时期有了记载，这是湿法冶

金技术的起源，是世界化学史上的一项重大发明，建立在此基础上的胆水浸铜法，在北宋时期已用于铜的大规模生产。而在欧洲，直到 1670 年才发现胆水可被置换出铜的事实，这是我国劳动人民对冶金化学的杰出贡献。

1080 年沈括出使察访河北，曾到磁州锻坊参观炼钢，看到“灌钢”，利用生铁含碳量高和熔点低，可以在温度较低时先熔化，让生铁的铁液灌入四周盘绕的熟铁中，和留存在熟铁内的氧化渣紧密地发生氧化还原反应，较快地去除渣滓和向熟铁内渗碳，使含碳量达到适当的分量而成钢。因为这种钢的冶炼方法的主要特点是生铁液灌注熟铁，所以称为“灌钢”。灌钢冶炼法是我国劳动人民独创的一种半流态的较快速的炼钢法，早在南北朝时我国就发明了“灌钢”炼钢法，到北宋时已成为炼钢的一种主要方法，这在我国已有一千五百年的历史，而西方出现将生铁与熟铁混炼成钢的技术，距今只有二百多年的时间。

沈括是世界上最早发现晶体解理性的人，他曾观察到硫酸钙晶体解理之后的“最小单元”，都具有相同的晶形，比西方最早认识晶体的解理性的法国科学家阿羽依早七百年之久，是在研究各种外形的方解石打碎之后的碎块特征时，才发现晶体的解理性。硫酸钙晶体即石膏，白色透明，六边的单斜系棱晶，出产于解池盐卤中，可由盐卤流经的沟渠中得到它，大的象杏叶，小的象鳞片，全都是六角形的，形状规整象龟甲。敲打之后，硫酸钙晶体沿着它的纹理有规律地裂开，用现代科学术语来说，就是晶体的解理性，即晶体沿着一定方向的面裂开的性质。他又发现：楚州盐城在盐仓下的土中也有一种物质，六棱形，似马牙硝，象水晶一样明亮，润泽可爱，是结晶硫酸钠，很容易潮解，如盐碱一样。

沈括比较重视吸取劳功人民的智慧和创造，他在进行科学活动时能经常深入民间调查研究，注意群众的实践经验。公元 1080—1082 年，沈括曾做杖邱延路技略史(迤防军事使官)到达陕北，发现“麟延境内有石油”，石油这一科学名词就是沈括最先提出来的，一直沿用至今。指出石油产于水边沙石中，与泉水相杂，慢慢地渗出来，当地人用野鸡翎把石油沾起来，放在瓦罐里，很象纯漆，燃烧起来油烟很大，推想油烟(炭黑)可以利用，用以制墨，又黑又亮，在墨上标有‘延川石液’四个字的，就是这种用石油炭黑制成的墨。他是第一个用石油炭黑代替过去一直沿用的松烟制墨的人，表现了沈括勤于思索，勇于突践，敢于创新的精神。

古代道家多用朱砂采炼丹，曾有不少人误以为长生不老药，封建统治阶级用以欺骗和愚弄劳功人民，沈括在‘朱砂转化’中指出：丹砂“既能变而为大毒，岂不能变而为大善？既能变而人，则宜有能生人之理”。这段话，体现了沈括可贵的辩证法思想。

沈括在《梦溪笔谈》中记录了大量的材料，总结劳动人民的生产实践，是劳动人民智慧的结晶。他以严谨治学的精神，坚持实事求是的态

度，探索科学规律，好学深思，仔细观察认真记录，进行分析研究，从感性认识提高到理性认识上来，值得后人学习。他的著作作为历代各门学科和专家经常引用，为科学史作出了极大的贡献。英国剑桥大学教授李约瑟博士，专门研究中国古代科学史，对《梦溪笔谈》给予极高的评价，称之为“中国科学史上的座标”。我们必须认真总结和继承这份珍贵的历史遗产。

### 参考文献

- [1]沈括“梦溪笔谈”明马元调刊本。
- [2]“梦溪笔谈迭注”上海古籍出版社。
- [3]张家驹“沈括”上海人民出版社。

## 22. 化学史教育思考题

赵大增

(山东淄博市博山第二职业中专 255216)

1. 第一个批驳中国贫油论，用地质力学理论揭示我国几条贮油构造带的科学家是谁？
2. 以中国命名的物品是什么？产地在我国什么地方？
3. 我国人民是掌握冶炼、使用铁最早的国家之一，请你说出下面三个时间：认识和使用铁。开始人工炼铁。冶炼技术相当成熟。
4. 世界上最早发现石油，并最早利用石油的是哪一个国家？
5. 金丹术开始于我国公元前二世纪的什么时期，到了公元三世纪从我国传入哪里？
6. 我国历史上，也是世界历史上最早记载火药合成成份的是谁？他是那个朝代的人？
7. 在汉朝时，法律上规定不准使用“伪黄金”，“伪黄金”指的是什么？其中含什么元素？
8. 我国的万丈盐桥在哪里？
9. 根据可靠的文献资料和出土铜器，可以肯定在殷商时期我国对青铜的冶炼和青铜器的铸造就已达到相当高的水平，青铜的成分是：  
A. Cu—Zn B. Cu—Fe C. Cu—Sn
10. 左边是朝代，中间是科学家，右边是著作，请用直线把左中及中右边接起来。

(一). 未汉 A. 孙思邈            a. 《梦溪笔谈》

- (二) . 初唐 B . 沈括                      b . 《伏硫法》  
(三) . 北宋 C . 魏伯阳                    C . 《周易参同契》

11 . 我国是世界上最早使用天然气的国家，那是在哪个时代哪个著名的地方用天然气熬制食盐？

12 . 我国西汉时期已发现把铁加入铜盐溶液中，有铜生成，这种炼铜法在我国最早应用是湿法冶金的先驱。这种变化属于哪类反应？

13 . “千捶万凿出深山，烈火焚烧若等闲。粉身碎骨浑不怕，要留清白在人间。”这是选自明代爱国将领谁的七言诗句？题目是什么？发生的是什么反应？

14 . 我国石油史上，最早开采的是什么油田？

15 . 1935—1937 年我国哪位化学家测定了什么元素的原子量，并被国际纯粹和应用化学联合会原子量与同位素丰度委员会决定采用？

16 . 我国哪一位著名科学家在人工固氮方面取得了很大成就？

17 . 我国哪一位化学家于 1931 年发明了联合制碱法？

18 . 公元 284—364 年我国著名炼丹家葛洪用水银和硫在加热下制得辰砂，葛洪是世界上研究化学变化最早的名人之一，试问辰砂的成分是什么？这个反应是什么类型？

答案：

1 . 李四光

2 . 瓷器、欧洲人誉为 china。景德镇

3 . 三千多年前 春秋时期 唐宋时期

4 . 中国

5 . 西汉时期、阿拉伯和欧洲

6 . 孙思邈、唐朝人

7 . 黄铜、铜、锌合金，含铜、锌两元素

8 . 在柴达木盆地里察尔汗盐湖里，有一条横跨全湖用盐桥修成的长 31 公里的公路

9 . Cu—Zu

10、(一)—C—C、(二)—A—b、(三)—B—a

11 . 东汉在现今四川打了世界第一口天然气井、宋代开始在四川自贡市用天然气熬制食盐

12 . 置换反应

13 . 于谦、《石灰吟》、分解反应

14 . 玉门

15 . 梁村权、铁元素

16 . 卢嘉锡

17 . 侯德榜

18. HgS、化合反应

高表 2 《几位化学家》

1. 维尔纳“冒失”论配位
2. 铬与铍的发现者沃克兰教授
3. 钷及其元素符号 Pu 的来源
4. 在元素和核裂变发现中的女科学家
5. 高分子化学之父  
——施陶丁格
6. 第 109 号元素的荣誉给了莉泽·迈特纳
7. 锗的发现者 C. 温克勒教授

## 1. 维尔纳“冒失”论配位

凌永乐

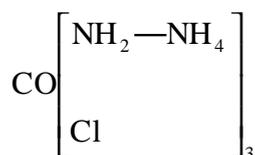
(北京化工学院 100013)

19世纪50年代里元素的化合价概念被提出后得到了广泛承认和展。当时的化学家们纷纷用各种原子联结的图解式、化学式来表示各元素的化合价以及化合物的分子组成。这在有机化合物中是成功的，但是在无要化合物中却遇到困难，特别是一些稳定的、复杂的化合物，例如  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ，它是1798年法国化学家塔萨厄尔(Tassaert, B. M.)将氯化钴( )的氨水溶液在空气作用下制得的一种橙黄色物质。在这个化合物中，Co、Cl、N和H的化合价都已经得到了满足，怎样解释  $\text{CoCl}_3$ 和  $\text{NH}_3$ 不能结合成稳定的化合物？！怎样用原子联结的图解式、化学式表示所含各元素的化合价和整上分子的组成？！只能用表示它们组分计量的化学式了，在组分中间用一个黑圆点隔开。

接着德国化学家格梅林(Gmelin, Leopold 1788—1853)从草酸钴的氨溶液中获得黄色草酸钴和氨的化合物晶体  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$ 。1851年法国化学家弗雷米(Fremy, Edmond 1814—1894)制得氯化钴和5分子氨结合成的红紫色化合物  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 。还有一些化学家制得铬、铂等金属化合物和氨、酸根结合成各种化合物。英国化学家格雷厄姆(Graham, Thomas 1805 - 1869)早在1836年发表一篇《论水作为盐的一种组分》(On water as a Constituent of Salt)的论说，提到一些盐的晶体中含有一定量的水，一个盐的分子和几十水的分子结合在一起，形成盐的水合物。这些水合物在受热时分步分解，最后总有一个水分子和盐分子结合得比较紧密，不易分解，例如硫酸铜的水合物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

其实，这类化合物很早就制得，例如德国柏林一位染料制造商人狄斯巴赫(Diesbach——他的名子已被人们遗忘，只留下他的姓了。)早在1704年制得普鲁士蓝  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。这些化合物只是到19世纪下半叶，它们的化学组成逐渐弄清和它们的化学式逐渐建立，随着化合价、分子中原子联结理论等相继建立后，才引起化学家们的注意。

化学家们纷纷先后对这些化合物的组成提出各种不同论说。1851年德国化学家霍夫曼(Hofmann, August Wilhelm von 1818 - 1892)提出一种铵盐理论，将这些氨的化合物看成是铵盐的取代物。他认为氯化铵中的氢既然可以被金属取代，也就可以被铵根取代。按照这一理论，他将橙黄色的  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 用下式表示：

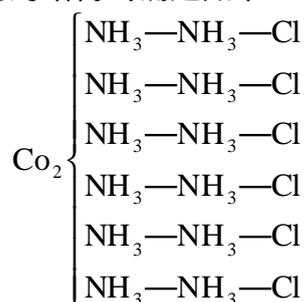


在这个化学式中，第个 N 的化合价是 5。Co 是 3，Cl 和 H 分别是 1，是符合它们的化合价的。但是无法解释硝酸银只能使其中部分氯沉淀成氯化银的事实，而在这个式中每个氯原子都同样地、无任何差别地和氮原子直接联结着。

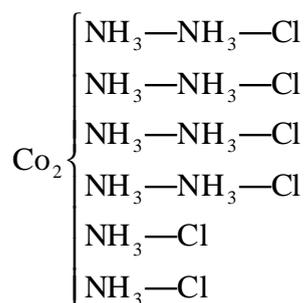
1864 年德国化学家凯库勒( Kekule' ,Fridrich August 1829—1896) 提出这些化合物属于分子化合物，将这些化合物统统用黑圆点在两分子间隔开，正如上面所书写的那样。他说：化合物中所有元素的原子被原子的亲和力联结在一起并彼此饱和的称为原子化合物，另一类称为分子化合物。

另一些化学家称它们为双重化合物、复杂化合物。是两个化合物加合而成，每一个单独存在，并把这种化合价称为剩余亲和力或隐蔽化合价等等。

1869 年瑞典伦德(Lund)大学化学和矿物学教授布隆斯特兰德(Blomstrand, Christian Wilhelm 1826—1897)根据氯化铁( )蒸气密度测定的分子量而确定的化学式  $Fe_2Cl_6$ ，认为氯化钴的化学式是  $Co_2Cl_6$ 。他认为橙黄色氯化钴的六氨化合物的分子式是  $Co_2Cl_6 \cdot 12NH_3$ ，将这个化合物的结构式确定如下：



显然，式中各元素的化合价是正确的。这个六氨化合物在受热失去  $1/6$  氨后，生成紫色五氨化合物  $CoCl_6 \cdot 10NH_3$  的结构式就是：

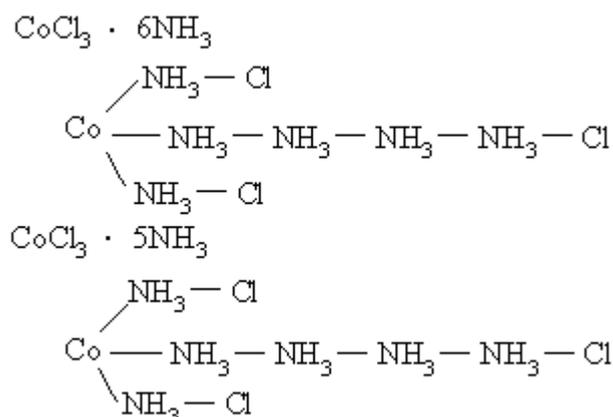


在这个式中有  $1/3$  的氯原子和其余氯原子联结的方式有所不同，能够解释这个五氨化合物中有  $1/3$  氯能被硝酸银沉淀。

但是，这些化合物的分子最经过精确测定，证明这些式子都是不能成立的。这样，这种解释又失败了。

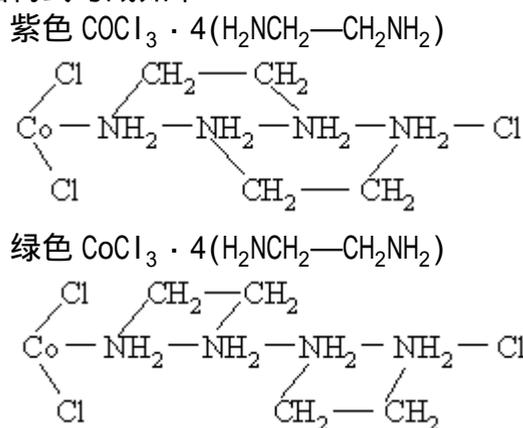
丹麦哥本哈根大学无机化学教授乔根生(Jorgensen, Sophur Mads 1837—1914)从 1878 年起就对钴、铬等金属化合物与氨结合的化合物进

行了深入研究。他引用了布隆斯特兰德的这种链式理论加以改进，以说明大量氨合物的组成和性质。他将上述两种氯化钴的氨合物列成下式：



这两个式子表明这两个化合物分子中氯原子、氨分子相互联结的情况不同，使这两十化合物表现出不同的性质。

乔根生在 1890 年还得了两个乙二胺(通常用 en 表示, 化学式是  $\text{H}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 分子 取代氯化钴的四氨合物  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  中四个氨分子的两种同分异构体，一种是绿色，另一种是紫色，二者性质很相似。他将它们的结构式写成如下



还有一些化学家对这些化合物提出另一些组成结构的论说。

1893 年瑞士苏黎世(Zürich)工业学院一位 27 岁的讲师维尔纳(Werner, Alfred 1866—1919)在德国《无机化学杂志》上发表一篇题为《对无机化合物组成的新贡献》(Beitrag ZurKonstitution anorganischer Verbindungen)的文章，对这些化合物的组成结构提出新的论点，提出这些化合物的配位理论。

他的理论概括起来主要有下列四点：

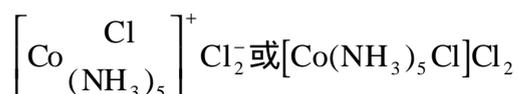
(1) 金属有两种化合价，一种是主价或离子价，另一种是副价或非离子价。

(2) 每一金属有一固定的副价，或称配位数，或者是 4，或者是 6(现在已知一金属的配位数不是固定不变的，配位数最常见的是 2、4 和 6，也可能是 3、5、7 和 8，也可能是 9、10、11 和 12)。

(3)主价由负离子满足，副价由负离子或中性分子满足。

(4)副价有方向性，如副价等于 6 时，指向正八面体的六个角；副价等于 4 时，有两种情况，一种指向正方形的四个角，一种指向正四面体的四个角。

维尔纳将此类化合物称为配位化合物。他将配位化合物的分子组成结构分为内界和外界，内界由中心原子与称为配位体的离子或中性分子给成，外界由离子组成，例如  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  的组成结构是：



方括号内为内界，方括号外为外界。内界中的配位体  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NH}_3$  与中心原子钴紧密联结，不易解离，因而其中的  $\text{Cl}^-$  不被硝酸银沉淀，其中的  $\text{NH}_3$  在加热时也不易被释放，而外界的  $\text{Cl}^-$  可被硝酸银沉淀。在这个化合物中，金属钴的主价是+3，由负离子  $\text{Cl}^-$  满足，副价或配位数是 6，由负离子  $\text{Cl}^-$  和中性分子  $\text{NH}_3$  满足。

根据维尔纳的朋友、德国化学家普菲费尔(pfeiffer, paul 1875—1951)的叙述，维尔纳发表他的论说情况是这样。1892 年一天清晨 2 时，他被长期寻求解决停留在脑子里的问题惊醒。立即起床一直写到第二天下午 5 时完成配位理论的基本要点

但是他所提出的配位化合物结构是否正确，特别是按照他的论说，两个乙二胺分子取代氯化钴的四氨合物中四个氨分子的化合物的两种同分异构体应当相互是立体异构，而不是如乔根生所提出的构造异构。它们的结构式按照维尔纳的论点应当表示如下：

这些都还缺乏这验证实。因此他的一位同事认为他提出配位理论是冒失的。

事实上，几年后，1907 年维尔纳就发表了他和他的以前的学生，后来成为他的朋友，意大利都灵(Turin)大学化学教授为奥拉蒂(Mio - lati, Arturo 1869—1956)在 1893—1896 年间进行一系列实验的结果。他们共同测定了一系列钴和铂的配位化合物的导电率，如下列两图所示：

钴系列配位化合物中的导电率以  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  最高，铂系列化合物中以  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  最高。说明它们分子中的氯离子  $\text{Cl}^-$  都处在外界，都能在水溶液中电离。 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$  和  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  的导电率都最低，说明其中的亚硝酸根离子  $\text{NO}_2^-$  和氯离子  $\text{Cl}^-$  全都处在内界中。这就证实配位化合物分子中存在内界和外界这一论点。

同年维尔纳又发表紫色  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  的合成和结构，证明它与以

前已知的绿色化合物的异构体是互为(立体)顺反异构体，绿色的为反式，紫色的顺式。这就证明配位化合物的立体异构理论。

到 1911 年，他指导的一位美国博士研究生 King, Victor L. (1884—1950) 将顺式钴的乙二胺比合物拆分成两个互为镜像的立体对映异构体。

这就充分证明了配位理论。根据配位理论，钴的乙二胺化合物不仅有紫色和绿色，即顺式和反式两种(立体)顺反异构体，而顺式还可以拆分成两种不同的旋光异构体，即两种不同的互为镜像的(立体)对映异构体，现在实验证实了，也就充分证明配位理论中所说价键八面体排列的正确。

在这期间里，维尔纳领导的实验室里先后又有其它含钴、铬、铁等金属作力中心原子八面体构型的 40 多个系列具有旋光性的对映异构体被合成和拆分成功。引用维尔纳自己的话说：金属原子可以作为稳定的不对称结构分子的中心原子，因而得出和不对称碳原子所产生的现象一致。

这些实验结果远远超过乔根生链理论的设想，在经过十多年的争论后，乔根生终于接受了钴的六配位体化合物为八面体构型的概念，心悦诚服地承认配位理论的优越性和真实性。

维尔纳因此获得 1913 年诺贝尔化学奖。

说维尔纳提出配位理论是冒失，是因力提出此理论时还缺乏实验成果，但是后来实验结果证实了他的理论，说明他不是鲁莽的冒失，而是机智的“冒失”猜测。科学技术的发明创造往往需要有一种“冒失”精神，维尔纳正是在研究前人的成果中抓住一点敢于打破当时化合价概念的框框而获得成功的，他的前人却固守化合价概念不敢“冒失”而未能取得成功。

维尔纳于 1866 年 12 月 12 日出生在法国东北部工业重地阿尔萨斯 (Alsace) 省米卢斯 (Mulhouse) 城。1870—1871 年普法战争后，阿尔萨斯和洛林 (Lorraine) 割让给德国，第一次世界大战后归还法国。维尔纳的父亲是一位铸造工人。维尔纳在 1872 年六岁进入一所法国学校学习，直至 13 岁，1878 年进入一所职业学校，受一位染料化学家校长诺尔廷 (Noelting, E.) 的影响，爱好化学，两年后离学，在自己家庭的车库里建立小小化学实验室，开始化学实验。1885 年，维尔纳 19 岁，入德国军队服役，驻扎在德国卡尔斯鲁厄 (Karlsruhe)，因志向化学，得到机会进卡尔斯鲁厄工业大学学习有机化学，一年后离开军队定居在瑞士苏黎士，进入苏黎士工业学院学习无机化学，1889 年毕业，1890 年以关于含氮有机化合物分子中原子的空间排列论文获得哲学博士学位，然后又赴

巴黎，跟从法国化学家贝特洛(Berthelot, Mar - cellin 1827—1907)进行热化学方面研究，1891年返回苏黎士，进苏黎士工业学院。最初是不领正式工资的国家非正式聘请的讲师，1893年起任副教授，1895年升任教授，直到逝世，一生撰写论文170余篇，关于配位理论的论说总结在《无机化学新概念》(Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganische Chemie)一书中，在1905年出版，1911年被翻译成英文。维尔纳在1894年与一位苏黎士居民、耶苏教牧师的女儿吉斯克(Giesker, Emme)结婚，于是成为瑞士公民。他在1919年11月15日因动脉硬化病逝世，终年不足53岁，留有一子一女。

### 参考文献

- [1] Kauffman, George B., Inorganic Coordination Compounds, (1981).
- [2] Bemal, Ivan and Kauffman, B., The Spontaneous Resolution of Cis-Bis[ethylenediamine]dinitrocobalt( ) Salts, J. Chem. Edu., 64, (7), (1987).
- [3] Mickey, Chem. Edu., 64, (7), (1987) istry, J. Chem. Edu., 58, (3), (1981).
- [4] Ihde, Aaron J., The Development of Modern Chemistry, (1964).
- [5] 戴安邦, 配位化学创建人——韦尔纳, 化学能报, (10), (1992).

## 2. 铬与铍的发现者沃克兰教授

刘景清

(地质矿产部河南中心实验室 450053)

赵元芳

(河南平顶山高等师范专科学校)

沃克兰教授是18—19世纪之交的法国知名化学家。他生活在法国社会结构及学术思想都发生剧烈变革的伟大革命时代。

“一个学者的历史，就是他所从事的事业的历史”(A. W. 霍夫曼)，我们在这里介绍沃克兰教授的生平和他的工作，即反映那个时代化学发展的部分面貌。

### 一、从农村少年成长为化学家

路易·尼克拉·沃克兰(Louis Nicolas Vauquelin)于1763年5月16日生于法国北部卡尔瓦多斯地区(Calvados)的一个农民家庭，父亲尼克

拉(Nicolas Vauquelin), 母亲卡特琳(Catherine Le Chartier)。幼年在家乡学校读书, 十分勤勉, 颇受当教师的教士的喜爱。

十三四岁到鲁昂(Rouen)的一家药店做学徒。药店主人办了一个讲授化学知识的学塾, 沃克兰也私自听了主人的并授, 而且记了笔记。为此事受到店主人的申斥, 乃离开鲁昂赴巴黎谋生, 时为 1780 年。

在巴黎的前三年, 曾经在几家药店工作, 业余时间学习拉丁文, 植物学。有一位药店主人很赏识沃克兰的人品和才干, 把他介绍给当时初任皇家植物园化学教授的富克劳 (AntoineFrancois de Fouroroy)的实验室做工人和助手(始于 1784 年)。在这里, 沃克兰继续勤奋地学习物理学、化学、哲学, 1790 年已能以合作者身份与富克劳联名发表研究报告了。

沃克兰于 1791 年进入巴黎科学院, 1793 年 7 月 31 日当选为院士, 但未及政府任命, 科学院即于 8 月 8 日被解散。沃克兰离开科学院奉派到默伦(Melun)担任军事医院药房主任, 1794 年下半年重返巴黎任矿业视察员并任新建的综合工艺学校教授(至 1797 年)及矿业学校试金教授。

1795 年, 沃克兰被选举为重新组建的法国研究院院士。1801 年起任法兰西学院教授, 1802 年被任命为国家造币厂试金师, 1803 年任新建的药物专科学校校长, 1804 年离开法兰西学院任巴黎植物园化学教授。

1811 年接替富克劳任医学校化学教授至 1822 年解职。1823 年退休回到久别的故乡定居, 还从事一些学术活动。1827 年曾被推选为卡尔瓦多斯地区的议会代表, 能尽心尽力为社会谋利益, 受到人们的信任和尊敬, 后经长期卧病, 于 1829 年 11 月 14 日逝世。

## 二、为近代化学的发展而奋斗

沃克兰教授勤奋求实, 埋头苦干, 在 40 多年的学术生涯中, 通过自己的教学科研活动, 为近代化学的发展做出了重要贡献。

他这里是一个学者的摇篮, 不少有志青年在他的教育指导下, 走向科学攀登之路, 成为知名的化学家, 把前人的事业发扬光大。其中著名的如泰纳(J. Thenard, 1777—1857), 席佛罗维(M. E. Chevreul, 1786—1889), 毒物学家奥尔非拉(J. B. Orfila, 1787—1835), 以及德国的斯特罗迈耶(F. Stromeyer, 1776—1835), L. 格梅林(L. Gmelin, 1788—1853), 格梅林(C. G. Gmelin, 1792—1860)等卓有成就的学者。

其次, 沃克兰教授这里还是一个试剂工厂, 生产销售优质合用的化学品, 为精确的科学研究提供物质保证。

沃克兰教授有如下几种专著: (1)《植物燃烧指导》(1794, 1799, 1803), (2)《植物液汁试验》(1798), (3)在“化学记事”上发表了指导化学分析的论著(1799), 1800 年出了德文单行本, (1)《财政部审定试金手册》(1812)。

沃克竺教授是一位技术高超的实验化学家, 一生中共发表研究论文

376 篇，研究内容涉及化学的许多领域。择其要者例举如下：

应列入无机化学的工用有：对钨酸盐的研究(1795, 1796)；确认明矾中除硫酸铝外，还含有钾或铵的硫酸盐，后二者可互相代替(1797)；加热硝酸钡制得氧化钡(1797)；以硫与亚硫酸钠共沸制得硫代硫酸钠(1799)；研究铈化合物并制备金属铈(1805)；以铅丹与稀硝酸共沸制备纯的地氧化铅并研究其组成(1807).....

属于有机化学领域的工作有：对果胶的研究(1790)，对滑榆胶(1797)、苯六甲酸盐(1801)、植物白蛋白(1802)的研究，从天冬属植物种芽中发现后来被称为天冬酰胺的物质(Asparagine, 1805)，研究了金鸡纳树皮并制得奎尼酸(1806)，研究过颠茄(1809)，从白瑞香皮制得后来叫做瑞香苷的物质(Daphuin, 1812)。对精液(1791)、羊毛粗脂(1803)、头发(1806)、大脑物质(1811)、关节液(1817)进行研究，从母羊的羊水中发现一种后来叫做尿囊素的晶体物质(1800)，从鸟粪中发现尿酸(1822).....

在沃克兰教授的全部工作中，对岩石矿物的分析研究占很大比重。他曾发现玄武岩(1797)或冰晶石(1801)等不同矿物中含有钠的成分；研究陨石的成分(1802—1803)；分析过硅铍钇矿(1801)；证明金红石与锐钛矿同属二氧化钛的变种(1802—1807)；分离铂、铈、铈、铈、铈，有了“沃克生盐” $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ (1814)；证实瑞典学者阿尔费得松(J. Arfvedson, 1792—1841)发现锂土的工作，对锂的发现做出有力证明(1817)；分析过墨西哥产的天然碘化银。化学史家柯普教授(H. F. M. Kopp, 1817—1892)评价他的工作是始终处在科学发展的前沿当代科学水平这上，认为克拉普罗特(M. H. Klaproth, 1743—1817)与沃克兰的矿物分析，大大有助于定组成定律的确立。

最不朽的成就是他分析红铅矿发现铬并对其化合物的主要特征所做的研究(1797)，再就是分析祖母绿(绿柱石)而发现铍(1798)。

据文献记载，对西伯利亚红铅矿(又名铬铅矿， $\text{PbCrO}_4$ )最早的分析是1766年进行的，以盐酸溶解红铅矿，溶液呈美而绿色，并发与其中含有铅。此后，莫斯科的宾海姆(Bindheim)以及沃克兰教授等也分别做过分析，但几份结果不一致。

1797年，沃克兰教授重新进行精确的分析。他取粉碎的红铅矿样品与两份碳酸钾共沸，得到碳酸铅沉淀和含有一种未知酸的钾盐的黄色溶液。此溶液与汞盐溶液生成美丽的红色沉淀，与铅盐溶液生成黄色沉淀，加氯化亚锡则溶液交成绿色，沃克兰教授报告认为：它不似前人宣称的那样含有砷，或含有钼酸、钴、镍和铜，也不含铁，而是含有一种新金属，其性质与所有其他金属都不同，他继续对铬酸钾、重铬酸钾、氧化铬、铬酸铅等铬化合物的性质做了认真的研究，由于铬的许多化合物都有颜色，按富克劳及矿物学家阿雨(R. J. Hauey, 1743—1822)的建议，

命名此新元素为“Chromium”(中译名铬,是徐寿于1872年译出的),是一种有广泛工业用途的重要元素。克拉普罗特验证了沃克兰的这一发现。一种与红铅矿共生属于次生矿物的磷铬铜铅矿( $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{CrO}_4)(\text{OH})$ ),西文即以沃克兰教授的姓氏命名为Vauquelinte。不久,沃克兰教授证实,祖母绿和红宝石因分别含有不同价态的铬化合物而呈不同色泽。同年,他以炭粉还原氧化铬的方法制得灰色针状的金属铬。

分析祖母绿及绿柱石而发现新元素铍,充分显示了沃克兰教授分析化学家的素养:周密的思考,严谨的态度,过细的观察,娴熟的技巧。在18世纪中后期,人们还不知道祖母绿就是略含铬的低价化合物达到宝石等级的绿柱石,学者们分别做过不少研究。直到阿雨比较研究了二者的晶体结构、硬度、密度之后,才认定二者实乃同一种矿物,并请沃克兰教授再做进一步化学分析。1798年2月15日,沃克兰教授向法国研究院报告了他化学分析的结果,指明二者的化学组分相当一致,还进一步指明原来认为是铝土的组分中,都含有一种新的土质,它的性质与铝土不同:不能溶于过量的苛性钾溶液,但可溶于碳酸铵,它的硫酸盐也不能与硫酸钾形成明矾,前人分析时未发现这一差别。由于此土带有甜味,当时著名的化学家们建议名之为glucina(意力甜土)。后来克拉普罗特为了与也有甜味的铋土相区别,以Beryll(绿柱石)为根名之为“earth Beryllia”,新元素即命名为beryllium(译名为铍)。沃克兰教授这一发现,曾经克拉普罗特及J.F.格梅林(J.F.Gmelin,1748—1824)证实。

1828年,德国化学家维勒(F.Woehler,1800—1882),法国化学家伯塞(A.A.B.Bassy,1791—1882)以钾还原氯化铍的方法分别制得金属铍。纯铍的制备、铍的工业化生产,则是以电解氯化钾(钠)与氟化铍的混合物(1898)或氟化钡与氟化铍的混合物(20世纪20年代)的熔盐的方式实现的。

由于铍在机械工业、核工业、航天工业上的广泛用途,现已被视为重要战略资源,绿柱石仍不失为铍的重要来源之一,绿柱石的化学组成是 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 。

### 三、结束语

沃克兰教授一生未婚。从年轻认识富克劳之时起直到晚年,都由富克劳的两位姐妹照料他的生活。对沃克兰教授个人的其它记载不多,但做为科学院院士的形象,曾被著名作家巴尔扎克(Honors de Balzac,1799—1850)写入描述19世纪初年巴黎市民生活的小说《赛查·皮罗多盛衰证》(1837年出版)中。对我们了解沃克兰教授或可有一定参考价值。

巴尔扎克笔下的这位化学家,是“真正的哲人”并记下了他的助手和关于头发的研究工作情况。巴尔扎克以他“老是呆在书房里或实验室里。”“学者们只知道做学问”,学者们“只有头脑、没有别的”这样

的笔触，描述了这位学者的勤奋和专注。

对这位化学家的平易近人，俭朴随和，小说记下了他认真接待来访者，耐心地向他们讲述头发的组织和生长过程，赠给化妆品商人新的化妆品配方，也接受他们恳切的邀请，等等。巴尔扎克还写道：“真正的学者真正了不起的地方，是暗暗做了许多伟大的工作而生前并不因此而著名，他们对头脑简单的人，差不多都和颜悦色，乐于相助”。

沃克兰教授“是一位真正的化学家，他把自己生活中的每一天，每一天中的每一刻都奉献给了化学”(G.居维叶)。他本人的成就是巨大的，他还为后来人开拓了前进的道路，促进了近代化学的发展。

今天已经是例行操作的化学分析技术，有些是那时的创造发明，当时从动植物体分离提纯有机物还比较困难，化学试验的条件还比较原始，科学的分子原子学说等重要化学理论尚待形成，他还不能如我们今天这样运用科学概念进行思维，可知沃克兰教授完成上述工作的艰巨性。

富克劳(AntoineFrancois de Fouroroy)，1755年6月15日生于巴黎。1785年，进巴黎科学院，先从事自然历史和解剖学研究，后从事化学研究。有50多项论著(如对多种亚硫酸盐、笑气、氯酸钾的氧化反应、天然铂的王水残渣的研究、制备过磷酸钙，从尿中制得尿素、对多种体液的研究，对于醇生成醚的反应以及尿石和多种有机物组成的分析研究等等)是共同完成的。1809年12月16日逝世。

### 参考文献

- 1 C. C. Cillispie. Dictionary of Scientific Biography, 1980, 13; 596—598
- 2 J. R. Partington. A History of Chemistry, 1961, 3: 535—557
- 3 F. D. G. Bugge. Das Buch der grossen Chemiker, 1929, 350—368
- 4 M. E. Weeks 原著. 黄素封等译. 化学元素发现史, 商务印书馆页有文库版, 1937: 151—183, 366—373
- 5 巴尔扎克著, 傅雷译. 塞查. 皮罗多盛衰记. 人民文学出版社, 1978

### 3. 钷及其元素符号 Pu 的来源

诸 平

(陕西宝鸡市文理学院化学化工系 721007)

原 因

(宝鸡市金台区教研室 721001)

94号元素钚是美国核化学家，1951 诺贝尔化学奖得主之一西博格(G.T.Seaborg)等人于 1940 年发现的。半多世纪以来，钚的应用给人类带来过“为难”，也为人类带来了幸福。本文在已有文献报道的基础上，对钚的命名及元素符号的选取语源含义进一步深入详细、全面地加以论述，供读者参考。

钚从发现到 1942 年，一直处于保密状态，主要发现者西博格更是守口如瓶，就是在 1988 年纪念核裂变现象发现 50 周年时，西博格仍保留有不愿透露的细节。1942 年以前，除了发现者之外，没有几个人知道 94 号元素的存在。因此，发现者之间一直用“94 号元素”称呼这种新元素。为了便于提及，又不会造成泄露机密，有人建议用“银”代替 93 号元素，西博格小组决定用“铜”代替 94 号元素。由于他们把 94 号元素伪称为“铜”，在一些不得不吐真情的场合，又称 94 号元素为“地道铜”或“真铜”(Honest—to—god—copper)。

钚是由 Plutonium 音译而来的，而 Plutonium 是在西博格小组 1942 年 3 月 21 日给华盛顿铀委员会的 94 号元素研究情况报告中首次出现，但到第二次世界大战结束后，Plutonium 一直没有公开。后来，西博格在回忆 94 号元素命名之事时，他说他清楚地记得，在他们小组内有很多争论。但是大家都追随麦克米伦(E.M.McMillan)从事超铀元素研究，1939 年克拉普罗斯(M.Klaproth)把他发现的 92 号元素铀与 1781 年发现的天王星(Uranus)联系起来，而麦克米伦把这一命名法延伸至海王星(Neptune)。将他发现的 93 号元素命名力 Neptunium(镎)。因此，按照这种命名习惯，94 号元素应该以海王星之外的另一颗行星——冥王星(Pluto)作为命名基础，但是，选用 plutium 还是 plutonium 小组成仍有争论。最后，因为发音原因，考虑到后者比前者易于上口才决定选用了 plutonium 作为 94 号元素的英文名称。西博格后来回忆此事时谈到[3]，他们当时选用 plutonium 作为 94 号元素之名是一明智的选择，并认为在语源上也是正确的选择。

既然 plutonium 来自冥王星(Pluto)，而冥王星的命名则来源于希腊神话。Pluto 在希腊神话中又称 Pluton，指冥国，也就是亡灵的住所，还指冥王[5-7]。冥王普鲁托(Pluton)是普西芬尼(Proserpina)的丈夫，是克罗诺斯(Titans Cronus)和瑞亚(Rhea)的儿子，与宙斯(Zeus)，波塞冬(Poseidon)，德墨特尔(Demeter)等都是亲兄妹。冥王最初不叫 Pluton，而称为哈得斯(Hades)，希腊语 A'ides 是“看不见”的意思，

传说哈得斯与宙斯，波塞冬三兄弟划分权力时，宙斯当了天堂国王，波塞冬成了海王，只留下冥国归哈得斯掌管。哈得斯为了占有普西芬尼为冥后，给人世带来了“灾难”。

普西芬尼是哈得斯的侄女，谷物女神德墨特尔的女儿。由于德墨特尔主管农业有方，世界上总是气候温暖，花木繁茂，五谷丰登。哈得斯抢走普西芬尼之后，其母极为痛苦，再也无心管理农事。于是，大地荒芜，人类面临死亡的威胁，大神们吃不到贡物，宙斯命令哈得斯把普西芬尼送回。可是，哈得斯却强迫普西芬尼吃了一粒冥界的石榴子，使她不能完全离开冥界。每年只有 3 / 4 的时间回到地上同母亲生活在一起，其余时间刚住在冥界。她回到地上时，其母便高兴，于是大地春暖花开，万物生长；而离开母亲回到冥界时，其母又被哀愁笼罩，于是大地百物凋零，一片萧瑟。使人类失去了四季如春的美好的光，导致了一年四季的变化现象。

虽然说哈得斯掌握冥国大权，但他并不是一位公正廉洁，秉公办事的冥王，对阳世作恶的亡灵他并不亲自处罚，而是指派伊里逆司(Erinyes)复仇三女神惩办。对于祈祷和祭献冥王表现出冷酷无情，天动于衷。因此没有专门供奉哈得斯的神殿，为其提供祭献时，情境十分凄凉，只有黑色动物可供使用。尽管如此，哈得斯还对冥后表现不忠，爱沾花惹草，爱上了自然女神明托，结果明托被冥后化力薄荷草；哈得斯又爱上了琉刻，琉刻死后被变成白杨。据说哈得斯后来痛改前非，变得更富有人情味，成了一位慈善神，加上欧洲人忌讳说 Hades，因为它又是地狱的同义词，哈得斯又住在地下，他保护一切从地下生长出来的东西，包括地下矿藏在内，故才为哈得斯起了一人普鲁托(Pluto, giver of wealth)即财神的美名。

哈得斯除了指冥王之外，又指善恶阴魂同住的地方，与希伯来语的 sheol 一词相当。在基督教《圣经》的钦定译本中，sheol 一词常译为 Hell(地狱，冥府)，故哈得斯(hades)又是地狱(hell)的婉语。其实这是一种误解，hades 虽然指看不见的，黑暗的，但它并非地狱的同义词，不一定是折磨，惩罚阳世作恶亡灵的场所，仅是指亡灵，无论善恶，共同的归宿。

因此，从希腊神话的角度讲，普鲁托既是大地生育神，因为万物生于地；又是死亡之神，因为万物死后又归于土。西博格选择了一个有如此背景的词作为 94 号元素的命名基础，是他对该元素的性质研究和应用前景预见而作出的符合语源逻辑的明智选择。迄今为止，钷的应用事例足以说明，它既可以使人类毁灭，也可以使人类起死回生。如 1945 年 8 月 9 日投于日本长崎市的原子弹，其中装有钷核燃料 60kg，几乎毁掉了整市长崎市，造成三万多人死亡，四到六万人受份，毁坏房屋 19587 所。但对尽快结束战争，减少伤亡：“所能挽救的美、日两国的生命，特会

超过它所杀死的”。失控核裂变就像希腊神话中的死亡之神普鲁托降临一样，会对人类带来灾难。但在受控状态下，人们可安全地利用它造福人类。1982年底，全世界有核电站293座，1986年增加到306座，1994年已达430座。早在70年代，美、英、法、德、日等国就有钷氧化物和铀氧化物混合使用的核电站。由于核电事业的发展，为钷的生产提供了更多的原料，据有关文献报道，目前全世界每年钷的总产量至少有9万公斤。装有半克钷—238的同位素热电式发电机(RTG)，用于心脏起搏器，可连续使用10年。继1970年5月劳伦斯(Paul Laurens)和皮夫尼卡(Armand Piwnica)成功地为一位58岁的女士移植RTG供能心脏起搏器之后，已有无数名心脏病患者重获新生。另有导航卫星，气象卫星，海盗号宇宙飞船，阿波罗11号，12号等先后也使用了PTG。由此不难看出，plutonium(钷)的应用与语源含意的一致性。

关于钷的元素符号Pu的选择，也同样经历过一番争论。按照习俗似乎应该选用Pl，但考虑到Pl与Pt容易混淆，选用Pu不仅易读，而且“也是为了开玩笑地造成一种注意”。因为P.U.在古老俚语中有两层含意，其一是“发恶臭”(It stinks)，其二是pew发音的扩展，而pew是表示人闻到腐烂物发出恶臭气味时发出的“呸”。这就是西博格“为了开玩笑地造成一种注意”而起择Pu作为94号元素钷的元素符号的原因所在。

#### 4. 在元素和核裂变发现中的女科学家

(美)约瑟夫·L·斯普拉德利 著  
钱世容 苏丽安 编译

(宁波海洋学校 315040)

50年前，人类在自然界中发现了最后一个天然元素，恰好在同一年，核裂变也宣告于世了，科学史由此揭开了崭新的篇章。在这两项发现中，每一项都包含了妇女所做出的重大贡献，它们使得20世纪女科学家所起的作用分外引人注目。

回顾一下女科学家在发现新元素和核研究中的工作，可以发现一个值得注意的历史现象——妇女在开创现代科学的这个重大领域中举足轻重。首先，人类在自然界发现的最后十几个天然元素中，有五个——钷、镆、镎、镅、钷是女科学家们发现的，还有起码十几个同位素的发现，也要归功于女科学家；此外，有三个女科学家参与了发现核裂变的工作。这些女科学家中最杰出的几位是：居里夫人，莉斯·迈特纳，爱达·诺达卡，伊雷娜·约里奥—居里，以及玛格丽特·佩雷·玛丽亚·乔帕特·迈

耶和吴健雄。她们中有三人获得诺贝尔奖，有两人则与另两次诺贝尔奖密切相关。

### 一、玛丽·居里及其影响

玛丽·居里的业绩是举世闻名的。她和丈夫皮埃尔·居里一起从事放射性和核研究，于 1898 年发现了放射性元素钋和镭，1903 年他们与亨利·贝克勒尔一起分享了诺贝尔物理学奖，此后她又成功地提炼出了纯金属镭，1911 年她还因发现两种新的元素获得了诺贝尔化学奖。她是迄今为止在各种不同学科领域中唯一一个两次获得诺贝尔奖的人。她的奋斗和成功，也给妇女树立了一个事业上的榜样。

虽然玛丽·居里多少受了点她实证经验论的限制，这束缚她进一步创立放射性本质的理论，但她对其他科学家在这一领域内的影响是毋庸置疑的。她的同事安德烈·德比尔纳用她的方法于 1899 年发现了镭，德国的弗雷德里克·多恩采用她的技术发现了氡，她有好几个助手也先后在放射性和核研究中做出了贡献。玛丽·居里还特别慷慨地为其它研究者提供镭的样品，包括当时在加拿大工作的欧内斯特·卢瑟福，使他通过实验发现，氡能够形成三种连续蜕变的产物——镭 A、镭 B、镭 C，后来它们分别被鉴定为钋、铅和铋的同位素。值得一提的是，玛丽的影响特别表现在她对女儿伊雷娜的培养上，她使女儿在她之后取得了辉煌的成功。

### 二、三位女性在核裂变发现前的工作

德国的莉斯·迈特纳、爱达·诺达卡和法国的伊雷娜·约里奥·居里都参与了元素或同位素的发现，为核裂变的发现起了前驱的作用。

莉斯·迈特纳于 1906 年完成了她的学业，是当时维也纳大学第二个获得物理学博士的女学者，随后她到柏林在迈克斯·普朗克手下搞研究，开始了与奥托·哈恩长达 30 年的合作。她和哈恩曾从沥青铀矿中分离出放射性物质，1917 年他们发现了元素镤—钍的放射性先行元素。她用了十几年的时间来研究 和 射钱之间的关系。1931 年她听说费米在研究超铀元素，就说服哈恩与她一起搞铀中子轰击的实验，从而鉴定衰变的生成物。在实验室中，他们发现了一系列的 衰变，5 年以后他们判断说，这是由于发生了核裂变。

同一时期，第一个提出核裂变看法的人，是另一位女科学家爱达·诺达卡。她于 1921 年在柏林大学获得博士学位，1922 年开始与沃尔特·诺达卡和奥托·伯格的合作研究，1925 年他们通过对钒铁矿作系统地浓缩发现了最后一个稳定的元素，并以她的诞生地莱茵河而命名它为“镱”，后来他们又发现了半衰期很短的 43 号元素。1926 年，爱达与沃尔特·诺达卡结婚，并继续在柏林从事研究，制出了第一克镱，测定了它的特性。1934 年，他们夫妇被请求测试一种据认为含有超铀元素的铀矿样品。他们的测试证明对该样品的设想是不对的。爱达对费米关于超铀元素的判

断缺乏令人信服的证据提出批评，她提出一种可能性，即费米也许已经使铀发生了分裂，并产生了较轻的元素。

伊雷娜约里奥是居里夫人的女儿，她曾在母亲主持的镭研究所担任助手，曾与 C·夏米一起用一种新的方法测定了气体氦的半衰期，曾对拍摄一束射线的径迹进行了分析。随后她与物理学家费雷德里克·约里奥合作研究放射性并结了婚。他们做了大量的工作，可是两次失去作出重大发现的机会。詹姆斯·查德威克以他们的粒子轰击产生强穿透辐射的研究结果为基础，于 1932 年发现了中子，他们还先于卡尔·安德森发现正电子之前，在云室中观查到过正电子。1934 年，他们终于做出了最重大的贡献——发现人工放射性，为此他们获得了 1935 年的诺贝尔化学奖。他们用粒子轰击铝、硼、镁，产生中子和新的放射性同位素，他们把这些同位素分别鉴定为磷、氮、硅，其半衰期范围是 3—14 分，并且每一次衰变都伴有正电子的发射。

### 三、核裂变发现中女科学家的贡献

1935 年，即核裂变正式问世的前四年，爱达诺达卡曾在一篇发表了论文中进一步阐明了核裂变的大胆设想，即重原子核被中子素击后分裂为一些较大的碎片，这些碎片毫无疑问是已知元素的同位素。遗憾的是，诺达卡虽然是提出核裂变看法的第一人，但她本人却没有做过证明她的假设的实验。

1937 年，伊雷娜和南斯拉夫科学家萨维奇合作，试图寻找超铀元素。在实验中，他们发现了一种放射性同位素，其化学性质与镭相似，但镭比铀轻，绝不可能是超铀元素。假如当时他们认识到这实际上是镭的同位素，他们也许就发现了核裂变。

莉斯迈特纳可以说是核裂变的助产士。她是奥地利人，在德国从事超铀研究，她在祖国被纳粹政权侵吞后逃离德国。她的研究工作由哈恩和弗里茨斯特拉曼继续了下去，他们重复伊雷娜等的实验，在用中子轰击铀的生成物中发现了几种始料不到的元素。后来他们应迈特纳的要求鉴定了这些生成物，意外的在其中发现了放射性钡(钡比铀轻)，在它的子产物中发现了伊雷娜和萨维奇所观察到的镭的同位素，这进一步的证实了反应所生成的是钡，然而这些现象与当时所知的放射性衰变过程正好相反。迈特纳收到他们的信后，立即意识到解释这些现象的唯一方式是铀核分裂为两大块，产生了象钡那样的轻元素。她和侄儿费里希一起用玻尔的原子核液滴模型解释质子相互排斥使铀原子核分裂成两块的现象，他们在 1939 年发表了一篇论文，介绍了“裂变”这一名词的概念并提出了论据。

1945 年，哈恩由于发现核裂变所做的贡献而获得 1944 年的诺贝尔化学奖，而爱达、伊雷娜和迈特纳的杰出思想和工作，则为他的发现作了铺垫，与他的成就息息相关。

#### 四、裂变发现后的三位女科学家

伊雷娜·约里奥夫妇的工作，为以后发现元素周期表上最后一个空缺元素以及许多新的同位素开辟了一条道路。与另两位女科学家发现钋和碲几乎同时，玛格丽特·佩雷于1939年在居里研究所发现了自然界中最后一个天然元素。她20岁开始就在该研究室工作，为时约十年。她用射线轰击钋的某个衰变产物，发现其半衰期很短，结果生成镭的同位素，该同位素也可以直接从原来的钋得到。佩雷提纯了这种元素，并把它取名为“钷”，之后好几年，她继续研究钷的特性及其生物作用。

吴健雄是另一位在核研究方面有卓越贡献的女科学。她出生于中国上海，1940年在美国获得物理学博士学位，她和另一个物理学家袁家骝结了婚。早期她与赛格雷一起，从铀裂变中获得较多的钷，1942年，她用回旋加速器进一步确证了几种稀土元素，包括后来被命名为“ $\text{Pr}^{140}$ ”的元素，她还通过核分裂和加速器实验发现了其它几种同位素，成为 $\beta$ 衰变的主要专家。1957年，她作为加利福尼亚大学放射性钴 $\beta$ 粒子发射实验小姐的负责人，做出了她最重要的贡献，他们用实验表明，发射出的电子具有特别的自旋取向，即总是与原子核自旋方向平行，从而证实了在 $\beta$ 衰变中宇称不守恒。这种作用曾被李政道和杨振宁论断过，他们由于做出的成就而获得1957年的诺贝尔物理学奖。

美国的玛丽亚戈帕特迈耶则把居里夫人的事业在50年后推上了一个高峰。1930年她在戈丁根大学取得理论物理学博士学位，不久与化学家约瑟夫迈耶结了婚。他们夫妇先后在雷普金斯大学和哥伦比亚大学做 $\beta$ 衰变的理论分析及从事分离铀同位素的研究。她还与爱德华忒勒一起研究用一种“碰撞”理论来解释宇宙间元素之所以丰富的原因。1946年她在芝加哥大学对原子核的特性作了系统的研究，提出了用以解释某些同位素具有不寻常稳定性的原子核壳层模型。由于这一成就，她和德国做出相似结论的汉斯詹森共享了1963年诺贝尔物理学奖。

综上所述，女科学家在发现新元素和核研究方面曾经做出过巨大贡献。她们的成就表明，妇女在传统上由男人统治的领域中完全有潜力做出意义重大的成就。还有值得一提的事实是，在以上所提的女科学家中，有五位都与同事结了婚，他们和丈夫共享合作研究的成果，同时，她们和其他著名科学家的合作，又显示了自己的独立性和能力。她们向世人证明：妇女在推动科学进步的进程中是一股不可低估的力量。人们期待着有更多的科学女性脱颖而出。

编译自 Physics Teacher (12) (1989)

#### 5. 高分子化学之父

——施陶丁格

朱诚身  
(郑州大学化学系)

1930年，德国胶体学会在Frankfurt召开了以“有机化学与胶体化学”为题的年会，与四年前只施陶丁格一人为高分子观念孤军奋战不同，此次会议普遍接受了“高分子”概念，从而标志著一门新的学科——高分子化学的诞生。1990年是在门科学建立60周年，并适逢其创始人施陶丁格逝世25周年，仅以此文作为纪念。

### 一、早年的工作

1881年3月23日，赫尔曼·施陶丁格(Hermann Staudinger)出生于德国莱茵兰—法耳次州的沃尔姆斯(Worms)，其父弗郎兹·施陶丁格(Franz Staudinger)博士是新康德派哲学家。1898年，施陶丁格毕业于沃尔姆斯的Gymnasium学校，先就读于哈勒(Halle)大学，不久转到其父任教授的达姆斯塔特(Darmstadt)技术大学。虽然施陶丁格希望去学习植物学，但有人劝告他的双亲，他应先通过化学训练，为将来学习植物学作准备。这个绝妙的建议被接受了，施陶丁格开始学习化学。谁知这一准备工作竟花费了他终生的时间，使他在化学领域不断开拓创新，成为一代巨匠，真多亏了他父母的这位朋友。此后他继续在慕尼黑(Munich)和哈勒大学学习，在D. Yoländer教授的指导下，于1903年8月3日完成了“不饱和化合物丙二酸酯”的学位论文，获哈勒大学博士学位。但他的第一个也是意外的发现——高反应性乙烯酮，是在Strasbourg由Johannes Thiele指导下完成的。他还研究了咖啡芳香化合物，这些在1907年成为他任职资格的主要内容，于当年11月被卡尔斯厄鲁(Karlsruhe)工学院任命为副教授。在该校工作的五年间，他完成了一个新的简单的合成异戊二烯的方法，此前他曾用异戊二烯合成了聚异戊二烯(合成橡胶)。与此同时，与Lautenschlager合作，合成了聚甲醛，并把它看做是天然聚合物纤维素的模型物质。这些发现帮助了他后来在聚合物化学方面的研究。

1912年，施陶丁格应聘接受了著名化学家Willstätter教授在瑞士苏黎世(Zurich)联邦工学院的取位，直到1926年。除继续研究聚合物外，1921年他与瑞士著名化学家，诺贝尔奖得主L·路茨卡合作，测定出除虫菊素的化学结构；与著名化学家赖因施泰因合作测定出糖基硫醇的化学结构。此时他已获得了很高的声誉，特别是在烯酮和脂肪族重氮化合物方面的研究，使他在世界上最著名的大学里都占有一席之地。

### 二、大分子概念的提出

1920年，年已39岁的有机化学家施陶丁格决定就身于高分子化合物的研究。对于象他这样年龄的许多科学家来说，早已超过了在科学上作

出贡献的高峰期。而他在其他领域的文章只占他 1922 以后在 高分子方面发表的文章的 20%，他一生中四分之三的工作是在 高分子领域，从而可以说他是大器晚成。

在 1920 年间，存在着两种聚合物结构概念：S·Pickles 和 K·Frendenberg 认为，这些物质是由主价键连接起来的长链分子；而 C·Harries 和 R·Pummerer 及其他一些权威认为，聚合物是由低分子不饱和化合物的余价力结合所形成的物理缔合体，这些次价键力导致明显地偏离化学计量比和奇怪的物理性质——粘度与浓度之间的非线性关系，倾向于形成胶体溶液而无法结晶等。

施陶丁格反对有机胶体是分子间缔合的假设，于 1920 年收集了支持共价键的论点，写出了《关于聚合反应》的论文。他的许多朋友劝告他避开象聚合物化学这样一个如此困难的研究领域，但他没有象当初改学化学那样听从劝告，他相信，用聚异戊二烯他能设计出一个决定性实验，由此可以确定聚合物结构是缔合体还是长链分子。Harries 当时认为，在天然橡胶中将异戊二烯分子连在一起的次价力，归因于不饱和键的存在，若将橡胶氢化，将使分子内亲合力饱和，破坏了分子的次价力，特产生一个低沸点产物。1922 年，施陶丁格和 J·Fritsch 制出了氢化橡胶，发现其性质与天然橡胶差别很小，特别是象橡胶一样不能蒸馏，生成胶体溶液。在这年的论文中，他们首次使用了“大分子聚合作用”这一术语。1924 年施陶丁格将大分子明确定义为：“这种分子间形成的胶体粒子与主价键粒子是等同的，换句话说，胶体分子中的每个原子都是由普通价键作用联接在一起的，我们称之为大分子(Makromolekul)。”他进一步指出，由于远些胶体粒子是真正的分子，要与其他溶剂生成典型的小分子溶液是无法成功的。他接着研究了聚苯乙烯和聚甲醛。这一工作在三个重要的会议上进行了说明：1924 年在 Innsbruck 举行的德国自然科学研究者会议，1924 年苏黎世化学学会会议，和 1926 年在 Dusseldorf 举行的德国自然科学工作者研究会。特别是在后两个会议上，施陶丁格受到了来自缔合理论代表人物的有力的反对。1926 年的会议更象是低分子说获胜的庆祝会，会上 Bergmann, Mark, Pringsheim 和 Hess 都主张低分子说，施陶丁格成了孤家寡人。1926 年起，施陶丁格到弗赖堡任教。

### 三、大分子概念的确立

从聚合物纤维的 X 射线衍射图推算出的晶胞，对适应于大分子来说是如此之小，以致矿物学家 P·Niggli 向施陶丁格保证，不存在大于晶胞的分子。但就在低分子学说取胜的阴影下，高分子学说仍在进行着基础性的工作。

在这个关键上 T·Svedberg 和 R·Fahraeus 第一次用超速离心机成功地测量了羟基和羧基血红蛋白的平衡沉降，结果表明分子量是由元素

分析的最低值 16700 的 3.73 ~ 4.25 倍，从而奠定了蛋白质化学中确认高分子化合物的基础。施陶丁格希望在弗赖堡大学安装一台超速离心机，以便独立获得合成天然聚合物大分子结构的证据，但 1929 年德国经济复苏组织拒绝向他提供资金。因此他全力以赴转向用粘度法测定分子量的研究。

只要没有一个关于非球形粒子(非牛顿流体)的粘度与分子量之间的理论关系，粘度法数据作为大分子存在的证据就无法使人满意。施陶丁格于 1930 年导出了聚合物稀溶液的增比粘度  $\eta_{sp}$ ，和分子量之间的失系，即著名的施陶丁格定律从而获得成功。公式中的溶剂常数  $K_m$  用已知分子量的溶质计算出，然后应用到未知分子量的聚合物，为预防误差，外推到无限稀释时的情形。这是一个简单快捷获得分子量的方法，它不象超速离心法需要昂贵复杂的设备。虽然后来指出了该法的一些缺点，但基于施陶丁格定律的粘度法仍被广泛采用。为了通过各种独立的证据建立长链分子的概念，施陶丁格请 R·Signer 测定溶液中大分子的形状。Signer 用流动双折射技术完成了这一任务，他设计了一个简单设备，用于快速测定长链分子的近似长宽比。

同时施陶丁格的大分子概念得到了进一步的支持 X 射线晶体学家发现沿纤维轴向拉伸的分子链的纤状胶束长度远超过单个晶胞，甚至超过单个微晶区。此外在美国，W·H·Carothers 通过缩合反应得到了分子量 20000 以上的聚合物。这样在 1930 年，大分子概念得到了确立，1932 年施陶丁格发表了第一部高分子专著《有机高分子化合物橡胶与纤维素》，标志着高分子科学体系的建立。

#### 四、分子生物学的先驱

早在 1926 年，施陶丁格就体会到了大分子化合物在生命组织中的重要性，看到了传统的有机化合物离析和鉴定方法是如何阻碍了对这些灵敏又难好理的化合物的研究，从而使化学家仅仅“站在有机化合物的入口处”。他论述说，生命过程是与以蛋白质和酶的形式存在的高聚物相联系，并在 1936 年指出，“每个基因大分子，具有一个十分确定的结构样式，这决定了它在生命中的作用。”就在这一年，他认识了拉脱维亚植物生理学家 Magda Voit，后者于 1927 年成为他的妻子和助手，这样在他妻子身上实现了他早年从事植物学研究的愿望。

1947 年在《高分子化学与生物学》一书中，施陶丁格再次设想了未来的分子生物学。后来 Linderstrom-Lang 搞清了蛋白质中氨基酸的顺序，从而实现了他所提出的第一个愿望，这是他晚年想解决而没找到合适方法解决的问题。在这本书中，施陶丁格计算了细菌的分子量，由此可以看出，他对大分子的热情将他带到偏离事实多么远，因为 C·Robinow 早就指出远样一个有机体未必能代表单个的大分子。同时他对由核酸转变成蛋白质的信息本质缺乏任何了解，实际上这些信息是贮存在核酸而

不是蛋白成中。后管如此，他在大分子化学上的先驱工作，构成了建立在其上的分子生物学的主要基础。

施陶丁格试图得到大分子存在的可看到的证据，并用紫外相衬显微镜和电子显微镜完成了这项工和。Magda STaudinger 于 1937 年开始这项工作，1939 年她和 G·Kausche 观察到了粮原的球形分子。1942 年，施陶丁格的同事得到了 10m $\mu$  直径糖原分子的电子显微镜照片，并用渗透压法测得其分子量为 150 万。这一工作于 1944 年因实验室被轰炸而突然结束。

### 五、晚年的工作

实验室被毁给施陶丁格带来很大困难，但他一如既往，花费了旺盛的精力继续从事大分子的研究工作，于 1947 年编辑发行了《高分子化学》(Makromolekulare Chemie)杂志，这一杂志今天仍在出版，友表了许多高分子方面的重要文献。

1951 年 4 月，70 岁的施陶丁格辞去了弗赖堡(Freiburg)大学的教授和实验室主任的职位退休时，他所在的系变成了国立大分子化学研究所。三年后他在高分子化学方面所做的贡献终于得到了来得过晚的承认，于 1953 年以 73 岁高龄登上了诺贝尔化学奖的领奖台。此外他还获得了菲舍尔奖，康尼查罗奖和米希尔里希奖，想到许多大学的名誉学位。在其垂暮之年，仍孜孜不倦地从事科研和著书立说。1965 年 9 月 8 日，高分子化学之父施陶丁格走完了他波澜壮阔，不断进取的人生旅程，在弗赖堡逝世。但他所开创的事业却不断发展，为人类和科学的进步起着越来越大的推动作用。

- [1] Dictionary of Scientific Biography, Vol .13 ,1—4。(1973)
- [2] “诺贝尔奖获得者传”，湖南人民出版社，3，222—224，(1984)
- [3] H.Morawetz ,Polymers :The Origins and Growth of a Science , John Wilev and Sons, New York(1985).
- [4] 化学发展简史编写组，“化学发展简史”，科学出版社，319，(1980)
- [5] 张家治主编，“化学史教程”，山西人民出版社，512，(1987)
- [6] 汉斯-乔治·伊利亚斯著，复旦大学材料所译，“大分”上册，第一章，上海科技出版社，(1986)
- [7] [日] 高分子学会编，“高分子科学基础”，第一章，化学工业出版社(1983)
- [8] 钱保功，化学通报，2，54(1987)。

吴国庆

(北京师范大学化学系 100875)

1994年5月IUPAC(国际纯粹化学与应用化学联合会)通过一项决议,建议把第109号元素命名为Meitnerium,以纪念核物理学家LiseMeitner(莉泽·迈特纳,1878—1968)。

莉泽·迈特纳是女科学家!是一位需要重新被发现,需要被公正对待的伟大女性!以莉泽·迈特纳命名109号元素正是对这位伟大女性对科学事业作出的贡献的充分肯定。而与大家熟知的居里夫人不同,这种肯定是在这位伟大女性度过了她曲折漫长充满歧视的90个春秋告别世间后的四分之一世纪。莉泽·迈特纳早就应该得到她应得的崇高荣誉,如果世上不存在歧视的话。

1907年秋天,莉泽·迈特纳刚刚获得物理学博士学位,抱着求知的强烈愿望,从她的故乡奥地利维也纳来到当时的普鲁士帝国的首都柏林,加入了奥托·哈恩(Otto Hahn, 1879—1968)所在的柏林大学研究所工作。值得一提的是,当时这个研究所是不准许妇女进入工作的,只因用化学反应确定糖的结构而于5年前获得诺贝尔化学奖金的著名科学家、柏林大学化学教授埃米尔·菲舍尔(Emil Fischer, 1852—1919)慧眼识才,她才被安排在装满辑射检测仪器的楼外木结构工作间里,进出还只能走外面的大门。迈特纳才工作不久就以哈恩的助手的名义与哈恩一起发表了若干篇论文。不久爆发了第一次世界大战,哈恩奔赴前线参战,正是在此时,物理学博士迈特纳做了实实在在的化学实验,其结果是惊人的——分离并发现了新的放射性元素镤(Pa, 91号)。可是,这个伟大成果是以哈恩为第一作者于1918年报道的,莉泽·迈特纳只是哈恩的“助手”!

许多人都把哈恩尊为原子能之父,并把发现裂变的功绩几乎完全记在哈恩头上。可不是吗?1944年,为了表彰哈恩于1938年首次用中子轰击铀使铀裂变,哈恩独自一人获得了诺贝尔奖金。人们惊奇地发现,作为哈恩助手,与哈恩一起做裂变实验的弗里茨·斯特拉斯曼(Fritz Strassmann, 1902—1980)却没有与之分享。更没有人也为曾是哈恩助手的莉泽·迈特纳对裂变作出的贡献,呼吁诺贝尔奖金应当由哈恩、斯特拉斯曼和迈特纳共享!

1938年,有部分犹太血统的莉泽·迈特纳从希特勒德国逃亡到荷兰,随身仅仅携带两个小箱子、10马克以及哈恩的母亲送给她“以备急需”的一枚钻戒。迈特纳的日记告诉我们,她接着怀着极端恐惧的心理终于1938年8月被准许进入挪威。经过多次的商谈,莉泽·迈特纳终于在斯德歌尔摩的诺贝尔研究所谋到了一个职位,做物理实验。但在这里远比

她在柏林的待遇差得多，她不受她的老板 Manne Siegbahn 欢迎，她的感受是整个地被隔离在科学研究基础设施之外，不能激励起智慧来。不久，她的外甥奥托·罗伯特·弗里施(Otto Robert Frisch)来斯德歌尔摩度全诞节，发现她正在读哈恩寄来的信，信中描述了用中子作用于铀发现产物具有钷的放射性的惊人事件。于是莉泽·迈特纳跟弗里施一起对这一实验结果做出了理论解释，并以来信的形式发表在 1939 年元月出版的《自然》杂志上，在这篇著名的文章里，莉泽·迈特纳跟弗里施一起提出了一个物理学上的新概念——一类新的核反应——裂变。在这篇刚过一页的小文里，他们描绘了铀裂变的基本图景。后来，迈特纳又用实验验证了裂变。

莉泽·迈特纳没有得到诺贝尔奖金，但仍是许多重要荣誉的得主，包括 1966 年与哈恩和斯特拉斯曼共享费米奖金。美国女核科学家 Darleane Hoffman 认为，作为核科学的先驱者的莉泽·迈特纳之所以能有这样的成就，其原因之一是她既是物理学家又是化学家，她既利用物理又利用化学。她假设道：emilio Segre 本应当发现第一个超铀元素镎，如果他不是缺少足够的化学知识而把  $^{239}_{93}$  错认作稀土元素的话；与此相似，Enrico Fermi 本应该发现裂变，如果他的研究小姐的化学分离技术不是这样不甚适当的话。

莉泽·迈特纳一生没有嫁人，过独身生活。但她并非孤僻冷漠。她与许多科学家建立长期良好的关系，是许多科学家及其妻子们的密友。她与被她当作父亲般爱慕和崇敬的马克斯·普朗克有着长期的富有成果的通讯联系。她还经常到哥本哈根去玻尔家作客。莉泽·迈特纳深受德国纳粹法西斯的迫害，还受到某些物理学家的歧视。她确立了裂变的概念，但不得不面对裂变被用来生产大规模杀伤武器的事实，她一直拒绝参与研制核武器。

### 参考文献

- 1 Darleane C.Hoffman, C & EN, JULY 8, 1996:40
- 2 R.L.Sime, "Lise Meitner: a Life in Physics", Univ. California Press, 1996

### 7. 锆的发现者 C·温克勒教授

赵元芳

(河南平顶山高等师范专科学校 467000)

刘景清

(地质矿产部河南省中心突实验室 450053)

尊重历史，对某些重大事件进行纪念活动，是化学界的优良传统之一。通过了解分析事件发生的历史材料，回顾促成事件发生的学者的生平和成就，师生们可以温故知新，教学相长，可以收到更好的育人效果。

本刊 1994 年 12 月刊出的陈青川、杨惠芬所撰《锆与人类》的文章，曾提及锆的发现。发现锆的人是克雷门斯·亚历山大·温克勒教授 (Clemens alexander Winkler, 1838—1904)，他是 19—20 世纪之交的著名化学家。他在无机化学、分析化学和应用化学领域，在培养人材方面，颇多建树。1996 年恰值锆被发现 110 周年，本文在这里记述 C·温克勒教授的生平，介照他为化学的发展奋斗的事迹，以资纪念。

### 一、从矿山一少年到热爱化学的冶金技师

C·温克勒 1838 年 12 月 26 日生于德国的夫赖贝格(Freiberg)。他的父亲，库尔特·亚历山大·温克勒(Kurt Alexander Winkler)，1825—1826 年曾奉派赴瑞典学习先进的冶金技术，就学于贝尔则留斯 (J.J.Berzelius, 1779—1848) 及塞夫斯特朗姆(N.G.Sefstroem, 1787—1845, 钒元素的发现者) 等大师，回国后被任命为“高级仲裁试金师”。他与夫人(Elmonde Schramm) 共美育了 3 子、3 女，C·温克勒行二。后 K·温克勒因担任私营蓝色颜料联合企业的领导职务，举家迁往矿山，并仿照贝尔则留斯的模式为企业建立了试验室：分析原料和产品，开展试验研究，制备多种化学品，还以此为基地开办了学习班培训青年员工。

颜料联合企业座落在荒僻山林间。C·温克勒在这样的环境里度过了自己的童年和少年，12 步进夫赖贝格、德累斯登(Dresden)等地中学学习。每逢假日回到父母身边时，最爱去父亲的实验室逗留，很早就受到化学的启蒙教育。

两年以后，C·温克勒进入开姆厄茨(Chemnitz)的技术学校学习。1857 年进入夫赖贝格矿业学院之前也参加了他父亲开办的学习班，因而入学后获准在一年级即可进入化学实验室。C·温克勒在矿业学院学习进步很快，1859 年就发表了《论杂砷铜矿(Condurite)的组成》的论文，他的分析技术已相当熟练，并能参考罗塞教授( .Rose, 1795—1864) 及格梅林教授(L.Gmelin, 1788—1853) 编著的两种《手册》解决疑难，在专业方面已初露头角。

在矿业学院学习二年以后，C·温克勒被安排在皇家颜料工厂从事生产与经营工作。直到 1862 年 5 月 K·温克勒逝世，C·温克勒才调入其父亲原来领导的企业里。同年结婚(夫人为 Minna Pohl Groitzsch)，共生有 4 子，2 女。至此他才得以投入他热爱的科学研究活动，在分析方法改进和无机化学小型试验、化学工艺学方面(如钴与镍的分离，镍和砷存在下容量法测定钴，关于钴酸的研究，精制石墨，碘氢酸的制备等)做了大量工作，并以《论硅合金与硅砷金属》一文(1864)获莱比锡大学博士学位

位，几年后晋升为冶金技师。其它重点研究工作则有：对 1863 年新发现的元素铟做了系统研究，1865—1867 年连续发表了 4 篇论文全面报告对铟的自然存在，制备方法，理化性质，当量及其硫酸盐、草酸盐、氧化物、卤化物等多种盐类的研究成果。他测得铟的当量为 37.8，以此为基础确定的原子量 113.4(1870)，曾被视为标准原子量沿用的 40 年。

1867 年开始对钴与镍的原子量测定问题进行研究：他分别以纯钴、纯镍与中性金氰酸钠溶液作用称量析出的金，求测其当量进行推算，二者的原子量十分接近。C·温克勒坚持此项研究达 30 年，在 1889、1893、1898 年仍有新的成果发表，取得与本世纪初理查兹(T.W.Richards, 1868—1928)的 58.97(Co)、58.68(Ni)及现代通用的 58.9332(Co)、58.69(Ni)日趋接近的数值，后并担任 1899 年成立的国际原子量委员会委员。

为了解决所在工厂燃放二氧化硫污染环境的问题，他对铅室法制硫酸的技术问题做了深入研究，写成《对硫酸生产中给·吕薛克凝聚装置中化学过程的研究》(1867)，为改善德国硫酸生产状况铺平了道路。

基础性的《论工业气体分析》长篇小说(1872)，总结了阶段成果，引起学术界的极大关注。

## 二、重视分析化学教育的化学教授

经科尔贝教授(A.W.H.Kolbe, 1818—1884)推荐，C·温克勒于 1873 年 9 月 1 日受聘于矿业学院任化学教授，迁来夫赖贝格。开始在没有助手的条件下，照料 50 个学生的实验并主讲无机实验化学(理论化学)、分析化学、化学工程 3 门课程。

C·温克勒教授十分重视分析化学教育。他认为分析化学实践除有其实用价值外，还可以教会学生实验操作和计算技能，学会对现象的精确观察，特别是可以培养起学生爱整洁、有条理、追求准确的好习惯、好作风。这是每个化学家必备的素质，它不是与生俱来的，只能通过分析化学实践这样的必要途径后天培养。在他的实验室里，地板上找不到一根火柴棒，一丁点滤纸片，没有待洗的器皿，没有堆放的无用器物。他不但亲自洗涤自己用过的器皿，有时还挽起袖子帮助不够整洁的学生清理台面，擦洗拭剂瓶，以无言的督促代替训斥和批评。他要求学生试验要有计划，操作必须规范。他的实验室从来不许报出未经校核的数据，一贯天细成风，反映着一种现代化学的新精神。他说“一项真正成功的无机化学课题的实施，要求人不能只是理论化学家。不能是只会机械操作的人，而应是肯于思维有组织能力的专家，对每一步骤都能做出理论的阐述，还要十分熟练地掌握化学运算，要以敬业的态度，整洁条理的作风，尤其是追求真理的精神对待一切要做的事”(1900)。

C·温克勒教授深受学生的敬爱，对自己的工作共味专注，能特枯燥的东西讲得津津有味。声音不太洪亮略带一点沙哑，一节课讲下来毫无倦容，他以自己对科学的热情感染着听众，配合讲演的实验总是十分成

功。矿业学院的环境对热心研究工作的 C·温克勒教授是如鱼得水，学术不断取得新进展逐步走向成熟。

19 世纪 60—70 年代，由于焦油染料工业的发展，社会呼唤发烟硫酸生产的工业化，为此而攻关的人不少。其中 C·温克勒教授参照一份英国专利(1831 年，铂催化法生成  $\text{SO}_3$ )以裂解普通硫酸为原料完成《接触法实现亚硫酸向硫酸酐的变换以制备发烟硫酸的试验》(1875)及《制取发烟硫酸》(1877)，影响很大，学术界认为他是德国催化法硫酸工业的先行者和推进者之一。

工业气体分析是 C·温克勒教授长期耕耘的领域之一，对仪器装置，对分析方法都做有不少改进、完善和创新。继 1872 年长篇论文之后，又写出总结性的《工地气体化学研究导论第一册定性分析》(1876)及《工业气体化学研究导论第二册定量分析》(1877—1879)两部专著。为大学写的《工业气体分析教本》(1885、1898、1902 年，一、二、三版)，曾被译成多种文字广泛流传，并不断关心这一领域的进展。他用这些方法研究了萨克森许多煤矿的矿井气体，非常有利于生产的安全，由于他在远方面的成就被授予以主管大臣德水泊吕克(M.F.R.VonDelbrueck, 1817—1903)命名的金质奖章。由于他在工业气体分析与烟气污染环境保护方面的权威，受聘担任萨克森矿山煤气委员金委员多年。

C·温克勒教授在工业气体分析及环境问题方面另有不少重要论著(1875—1896)有巨大的经济意义和社会意义。人们认为 C·温克勒教授是“工业气体分析的创建者”。

岩矿分析在 C·温克勒教授的学术生涯中占有很大比重。从学生时代以来，他分析过不少矿物样品，研究他们的化学组成，如砷酸铋矿(Rhagid)和砷钴钙石(Roselit)、砷铋铀矿(Walpurgin)、砷铀矿(Troegerit)、磷铍钙石(Herderite)、铁陨石、以他的名字命名的水钴镍矿(Winklerit)，以及在夫赖贝格附近发现的硫银锗矿(Argyrodite)等。当然，最辉煌篇章是 1886 年 2 月在分析硫银锗矿的组分时发现新元素锗。“锗的发现，使人想起海王星的发现。它恰巧也是在埃达姆斯(J.C.Adams, 1819—1892)及勒维尔(U.J.J.Leverier, 1811—1877)以计算为依据预言其存在于前(1845)，由加雷(J.G.Galle, 1812—1910)实际发现于后的(1846 年 9 月 23 日)……是以门捷列夫也指明，锗的发现是对元素周期律的正确性的一次重要证明”(C·温克勒, 1897)，显示出伟大的理论力量。

大量的分析工作和他创制的不少合用的实验仪器，不但丰富了教学，也丰富了分析化学的理论和实践。C·温克勒教授较早地接受电离学说，尝试以离子方式表示分析结果。他为重量分析增添了不少分离与测定金属的方法，较早引入铂网电极，大大改善了工作条件。容量分析方面，他进行过氯量法的研究，也曾设想制定用于容量分析的新滴定体系。1888 年他编著的《容量分析实验练习》一书，内容丰富，3 次再版，其

中包括由他研制的不少适用于工厂实验室的方法，有的一直保留到本世纪四五十年代出版的分析化学典籍中。

90年代初，C·温克勒教授开展了镁对周期表上前四族元素(33种)的含氧化合物的还原研究，连续发表6篇论文(1890, 1891)，获取广泛的元素化学性质周期性知识。C·温克勒教授的实验操作，直到老年还象年轻时那样机敏、精确，他那通过简便的措施就能解决复杂疑难问题的能力，屡屡让人想起贝尔则留斯及本生教授(R.W.Bunsen, 1811—1899)。

### 三、一代学者的风范长存

C·温克勒教授在有机化学大发展的时刻坚持在似乎有些冷落的无机化学及分析领域，独立发表论著120多篇(部)。纵观他全部学术生涯，充分体现了理论结合实际和科学为社会服多的原则。在繁重的教学与科研活动之外，他还担任政府(特别是矿务局)和几家冶炼工厂的顾问，任内政部技术代表团代表20多年。

他是德意志矿工联合会的热心会员，还是普鲁士科学院、萨克森、瑞典、荷兰不少学术团体、维也纳国家地质研究所、德国化学会的正式成员，多次被选入德国化学会领导机构，1895年、1896年曾担任副会长要职。他始终服多于矿业学院，并于1896—1899年间担任该院院长。C·温克勒教授的学问和人品，受到广大公众的敬重，被授予夫赖贝格荣誉市民的光荣称号。政府授以勋章表彰他的功绩。1903年在柏林举行的第五次国际应用化学大会推荐他任大会名誉主席。

C·温克勒教授的德文素养极好，笔下颇具文采，并素有诗才。一生中除研究论文外，还写过不少如《化学在冶金实践中的地位》(1872)，《论最近25年来新元素的发现及有关问题》(1897)，《硫酸生产在刚刚结束的本世纪里的发展》(1900)，《无机化学在德国高等学校》(1901, 1902)，《燃烧时代何时结束》(1900)等内容广泛的议叙性文章。

C·温克勒教授喜欢打猎，玩九柱戏，尤其喜欢音乐，擅弹吉它。他诙谐健谈，人称只要有他在，谈话绝不会冷场。他为人谦虚坦城，热心欢迎每一位来访者，慷慨对待他人的求助。他始终关心他的学生们的成长，平等对待每一篇请求指点的论文，不少素昧平生的青年人，会从他这里得到指点，受到启发，找到新路。

C·温克勒教授的学术成就，主要来源于勤奋。他上午教学，下午和晚上在实验室从事自己的研究活动，夜间或星期天伏案写作，午夜时分开启信箱。对官方的、商业的咨询问题，与朋友们的广泛通讯，他是做为调剂精神的休息来做答的。他嗜好吸烟，斗室之内总是烟雾缭绕，但最终损害了健康，不得不于1902年辞去教授职务，6月25日上了最后一课，这一天讲演大厅座无虚席，讲台前摆满了鲜花，C·温克勒教授以动情的话语与自己的学生告别。几星期后迁德累斯登定居。因肺癌于1904年10月8日与世长辞，葬于德累斯登。C·温克勒教授风范长存！

## 参考文献

- [1]O.Brunck , “ Clemens Winkler ” , “ Ber.deut.Chem.Gesell. ”  
Band 39, S, 4491—4548(1906).
- [2](美)M.E. 韦克思著 , 黄素封译 , “ 化学元素的发现 ” , 商务印书  
馆 , 327—333(1965)。
- [3]陈清川、杨惠芬 , “ 锗与人类 ” , 化学教育 , 12(1994)。

