



《亚泉杂志》之气体液化传播研究

陈镜文,姚 远

(西北大学 学报编辑部 编辑出版与传播科学研究所,陕西 西安 710069)

摘要:目的 研究晚清民初时期《亚泉杂志》对近代西方物理化学中气体液化理论的传播。方法 采用原始文献考证法。结果 《亚泉杂志》对气体液化的定义、发展及其应用作了较为清晰的介绍。结论 《亚泉杂志》首次对近代低温物理中的气体液化这一重要部分在中国进行了传播。

关键词:《亚泉杂志》;气体液化;永久性气体

中图分类号: K81 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 (2009)06-1094-04

1813年以后,各种气体的液化和更低温度的实现一直是实验物理学的重要课题^[1-4]。但是,当时汉译书的译本所采用的原本均为19世纪上半叶的西方著作,19世纪后半叶的新理论大多没有介绍进来,对一些定律解释也不甚清楚^[5-7]。本文将详细阐述《亚泉杂志》传入气体液化理论的内容,研究其在中国近代化学史研究领域占有重要地位。

1 气体液化

《论气质之凝结》刊载于《亚泉杂志》第3期《化学理论》^[8]部分,属于物理化学中物态的相变理论。其内容侧重于气体的液化,这与19世纪70年代后“永久气体”液化取得突破进展有关^[9]。气体液化问题是19世纪物理的热点之一。1894年荷兰莱顿大学实验物理学教授卡麦林·昂内斯(Kamerlingh - Onnes, 1853—1926)建立了著名的低温试验室。1908年昂内斯成功地液化了地球上最后一种“永久气体”——氦气,并且获得了接近绝对零度(零下273.2摄氏度,标为0K)的低温:4.25K(相当于零下摄氏度)。气体的液化是与气体分子运动紧密相关的问题之一。其研究始于18世纪末,早在1799年,已经通过降温和压缩的方法使氨和二氧化硫液化。

物体有“定质”、“流质”、“气质”3种状态,这是

与其“微点结力”的大小不同有关。物质会因其所受的温度和压力的不同发生状态的改变,就像例如“水受热百度则化气,零度则为水是也”。文中给出了关于相变的一系列概念。“定质变流质”称为“熔融”,其“温度曰融界(Schmelzpunkt)”。“流质变气质”称为“沸散”,其“温度曰沸界(Siedepunkt)”。“升散”又称“飞散”,是“定质变气质”。“气质变流质,流质气质变定质”均称为“凝结”。

1.1 气体液化的突破

对气体液化的问题是有一个认识过程的。早在19世纪以前,曾认为气体本质上就是气体,不能使之改变。1823年3月,法拉第用冰冻的混合物使加压的气体降温液化了氯气,他由此认为,一切气体在低温高压的情况下都是可以液化的。到了19世纪40年代,法拉第本人已经液化了当时已经发现的除氧气、氮气、氢气、一氧化碳、二氧化氮、甲烷6种气体之外的所有气体。正如文中所述,“凡气体受酷寒兼受强压,无不能凝结者”,“如亚莫尼亚气受零下四十度之热,加七气压即变流质”。当时以气体是否能液化为标准,进行化分,“如轻气养气淡气等,虽遇极低之热度,最强之压力,不能凝为流质”的气体称为“永久气质”,“如亚莫尼亚等,可以凝结流质之气质”的气体称为“浓缩气质”。此时,气体液化已经发展到一定程度,甚至当时还成功进行了

收稿日期:2009-04-11

基金项目:国家社会科学基金资助项目(07XXW004);中国高校自然科学学报研究会基金资助项目(JT0603);西北大学科学研究基金资助项目(09NW31)

作者简介:陈镜文,女,陕西西安人,从事中国科学传播史研究。

通讯作者:姚远,男,西北大学编审,博士生导师,从事中国科学传播史研究。

气体的凝华。1835年,法国蒂洛勒尔(Thilorier)制得了大量的液态和固态的二氧化碳,并把固态二氧化碳和乙醚混合起来获得了更低的温度。当时气体凝华的方法是,气体“于受强力之流质中,减其压力,则其流质之一分,速欲沸散。其时将余一分之热夺去,以助其沸散时所需之热,则其余一分,即凝为定质”。

但是,永久气体的液化一直未得到解决。文中指出,“轻气、养气、淡气……皆曰永久气质”。1845年,法拉第恢复研究液化气体的工作,在低温和高压的结合效应下,使用固态二氧化碳和二乙醚作为冷却混合物。尽管使用同种混合物,且使用的压力比以前高,仍有6种气体不能被液化,它们是氢、氧、氮、一氧化碳、氧化氮和甲烷,他称之为永久气体。此外,还有5种法拉第当时并不知道的气体,氟、氦、氖、氩、氙。但是,对于氢、氧、氮、一氧化碳这几种气体,直到19世纪60年代,科学家们尽管已经尝试了一切当时采用的手段(当时压力已可加到2790大气压),都没有能使它们液体,文中也记有“一千八百五十二年英国内台而(Naterer)氏,曾将各气施三千六百气压,而不能达其化液之地位”,即1854年维也纳的拿特勒(Johann Natterer)曾把氧加到3600大气压,仍未将氧液化。

然而,永久气体的液化在19世纪60年代末取得了极大进展。“一千八百六十九年间英人恩俗留司(Andrews)能查知一种公理。名曰极期状态 Hritischer Zustand。据此定理。可得明气质之一种性情。盖各气必有一定之温度。在此温度以下施压力。方可凝为流质,如在此温度以上。无论加若干气压。决不能凝。此温度名曰极期温(Hritische Temperat-ure)。”恩俗留司是爱尔兰物理化学家安德鲁斯(Thomas Andrews, 1813—1885)。“极期状态 Hritischer Zustand 是指物质的临界状态,即纯物质的气、液两相平衡共存的极限热力状态,英文为 critical conditions。“极期温”是日本译名,指物质的临界温度,即每种物质都有一个特定的温度,在这个温度以上,无论怎样增大压强,气态物质不会液化,这个温度就是临界温度,英文是 critical temperature。安德鲁斯1835年在爱丁堡大学获得医学博士学位,1845年,被贝尔法斯特地区的北方大学聘为化学教授,他最重要的工作是气体液化,用了近10年的时间研究气体的压缩性。安德鲁斯用二氧化碳进行实验。在室温下,加压使二氧化碳液化,并达到气液平衡。安德鲁斯将液态二氧化碳逐渐升温,发现必须增加压力才能使二氧化碳继续保持气液平衡状态,

但是气液两相密度差在减小。当他不断增压、升温时,液体的二氧化碳和它上面的二氧化碳蒸气之间的界限越来越模糊不清了,在31时,这个界限消失了。二氧化碳始终呈气体状态。安德鲁斯称此为“临界点”,其含义即以此为界,对每一种气体都存在一个确定的温度,超过这一温度,单纯增加压力便不可能使它液化。

对于临界点的压力,称为“极期压”(日本译名,当时英文为 Hritischer Druck),也就是临界压力,即“气质于极期温时,施以压力,该气质既受此压力,则但再低减其温度,即可凝为流质”。这一压力是一定值,“若不到极期压之地位,则温度无论如何低减”,气体“不能凝结”。气体处于临界点的体积,当时日本译名为“极期容”,英文翻译为“Hritisches Volum”,其大小与其“同重之流质等积”,即其“浓缩气质”的体积。

气体在临界点时的性质是,“气质与流质已无分别,但其时微点之动力,尚胜于其微点之摄力”。在这时使气体液化,应“再低减其温度,或增其压力”。

安德鲁斯将这一发现在英国皇家学会作了题为《论物质液态和气态的连续性》的报告,这是一个具有决定性的发现。因为它指出了液化永久气体的途径,即在加压以前必须使温度降到临界点以下。这个新观点使得杜瓦(James Dewar, 1842—1923年)和卡麦林·昂纳斯在半世纪之内就把所有已知的气体都液化成功。文中对安德鲁斯的实验大意进行了介绍,“在当时即用炭养_二气试验,知炭酸在三_九度以下之热,七十气压时,能凝为流质。三_九度以上,虽增若干压力,决不能凝”。

此后,永久气体液化的问题得到一一攻克。“近来法国化学士伽叶特(Cailletet)试验,得养气轻气均能凝结。故永久气质之名,遂废而不用”。1877,凯泰(Louis Cailletet)运用快速减压和低温,将氧气、氮气及一氧化碳液化。同年,R·皮克特(Raoul Pictet)用级联法(一种采用临界温度不同的气体逐级蒸发冷却而获得较低温度的技术),在-140(-133K)和500个大气压下使氧液化,永久气体的液化有了突破性发展。他们的液化方法虽然不同,但其原理应用至今。文中尤其对皮克特液化氧气的过程介绍的极为详细,“一千八百七十七年丕胎氏(Pictet)与化赖台氏(Faraday)将发气之质,如发养气用钾_二绿养_三,发轻气用蚁酸等,置于坚固之铁制曲颈甑中而加热。发气时藉其自己之压力,其气质浓缩于与甑相接之铜管中。又于管外包围炭

养之定质,置于抽气罩中。则炭养飞散之时,热度降至百四十度。于此时开附于铜管之活塞,其浓缩之气质,速欲涨发,夺热颇甚,而其气质之一部分,成浓雾及小滴之形”。

1.2 气体液化的应用

1883年乌罗布列夫斯基 (von Wroblewski S F. 1848—1888)和奥耳舍夫斯基 (Olszewski K S. 1846—1915)用林德制冷机使氧气和氮气大量液化。1875—1880年,德国物理学家林德 (K. Linde, 1842—1934)利用焦-汤效应,并采用循环对流冷却,制成了气体压缩式制冷机,可得到更低的温度。1895年,英国化学工程师汉普森 (Hampson)和 K·林德独立地设计了一种大规模液化空气的方法。首先将空气压缩,并冷却至常温。再让它膨胀,在此过程中,气体会变得很冷。该冷空气用作装有压缩空气容器的气浴,直到容器中的气体也变得相当冷,然后让压缩空气膨胀,使空气变得更冷,重复这一过程,空气变得愈来愈冷,直到液化为止。1898年杜瓦发明了低温液体容器——杜瓦瓶,并成功地实现了氢的液化,它在 1 大气压下的液化温度是 -253。19 世纪末达到的最低温度是 -259。卡麦林·昂内斯在 1908 年成功地实现了有重大影响的氦的液化,从而消除了最后一种“永久性气体”,并达到了 4.3~1.15K 之间的低温。

文中对乌罗布列夫斯基 (“物来斯基”) (S Wroblewski, 1845—1888)、奥耳舍夫斯基 (“奥才斯基”) (K Olszewski, 1846—1915)、杜瓦 (“齐夺槐

尔”)等人的成果作了阐述,并指出,可将“蒸气”凝华成“白色之颗粒”。这些都是对当时最新科学进展的准确报道。此外,文中罗列了一些气体的临界温度和临界压力,如图 1 所示。将表 1 中所列数据与其标准值进行比较,可以看出,文中所列气体临界点的数据是准确的如表 1 所示。

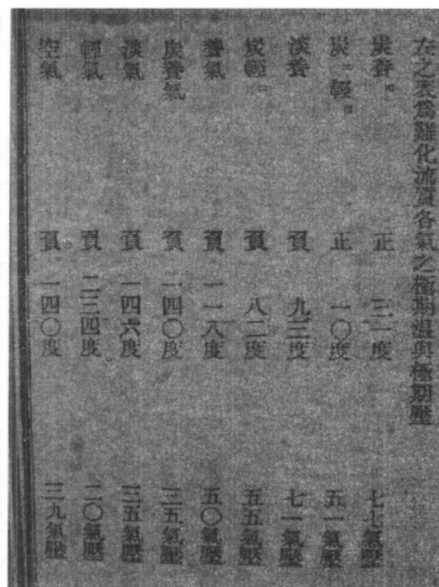


图 1 《论气质之凝结》中气体临界温度和临界压力

Fig 1 Critical temperature and critical pressure of gas 更是令人惊异的是,在文中提到了超临界这一在 20 世纪 50 年代才开始理论和应用研究的现象,并将其与安德鲁斯的实验联系起来。安德鲁斯的二氧化碳液化实验中产生了一种特殊的物态——超临界流体。

表 1 《论气质之凝结》中的所列气体临界温度和临界压力

Tab 1 The comparison of critical temperature and critical pressure and its reference value

气体	临界温度 /	临界温度 (标准值) /	临界压力 (大气压)	临界压力 (标准值) (大气压)
CO ₂	31	31.1	77	73
C ₂ H ₄	10	9.2	51	50
NO	- 93	- 92.9	71	64.6
CH ₄	- 82	- 82.1	55	45.6
O ₂	- 118	- 118.4	50	50.1
CO	- 140	- 140.0	35	34.6
N ₂	- 146	- 147.0	35	33.5
H ₂	- 234	- 239.92	20	12.8
空气	- 140	- 140.7	39	37.2

温度及压力均处于临界点以上的液体叫超临界流体 (supercritical fluid,简称 SCF)。超临界流体由于液体与气体分界消失,是即使提高压力也不液化的非

凝聚性气体超临界流体的物性兼具液体性质与气体性质,具有较好的流动性和传递性能,二氧化碳的临界点就是 31.4, 7.4MPa。这一现象“在一千八百

二十一年间, Cagniard de la Tour 氏已知其大概, 当时谓之对沸界。其所知者, 谓诸流质虽在强压力之下, 苟在对沸界以上之热, 必仍化为气质, 意亦相同”。其中, “英人开乃特提来他尔”是法国医生 Cagniard de Latour (1777—1859)。1822 年, 其首次报道超临界现象的存在时指出, 在密封容器内, 当温度上升到一定程度, 气液之间的界面就会消失。

2 结 论

19 世纪末, 近代化学学科体系中的两个基本分支——有机化学和无机化学, 都取得了长足的进步和发展。永久气体的液化是低温物理的重大发展。从 1857 年《六合丛谈》韦廉臣 (Alexander Williamson, 1829—1890) 在《真道实证》第 1 篇中论及定组成定律, 1868 年丁韪良在《化学入门》中较为系统地引入质量守恒定律、定比定律、当量作用定律、定组成定律等化学基本理论, 到 1871 年伟烈亚力、玛高温 (Daniel J. Macgowan, 1814—1893)、傅兰雅与徐寿、华蘅芳等合译的《金石识别》不仅引入了定组成定律等化学基本定律, 还引入了原子学说, 1871 年傅兰雅与徐寿合译的《化学鉴原》比较全面地引入了化学基本原理, 包括原子学说、酸碱理论、质量作用定律等。1871 年嘉约翰与何瞭然合译的《化学初阶》第 1, 2 卷也对化学理论有所阐述^[5]。然而, 永

久气体的液化是 19 世纪 50 年代后物理化学的重大发展。在此之前的旧译书中没有将这一发现过程详细介绍给国人, 《亚泉杂志》将这些重要理论引入, 弥补了这一缺憾。

参考文献:

- [1] 郭保章. 中国化学史 [M]. 南昌: 江西教育出版社, 2006: 377-380.
- [2] 朱有. 中国近代学制史料 (第一辑上册) [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1983.
- [3] 赵匡华. 中国化学史 (近现代卷) [M]. 南宁: 广西教育出版社, 2003.
- [4] 周嘉华, 张黎, 苏永解. 世界化学史 [M]. 长春: 吉林教育出版社, 1998.
- [5] 吴宣易. 京师同文馆史略 [J]. 读书月刊, 1933, 2 (4): 1-15.
- [6] 吴国盛. 科学的历程 [M]. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [7] 山冈望. 化学史传: 化学史与化学家传 [M]. 廖正衡, 译. 北京: 商务印书馆, 1995.
- [8] 杜亚泉. 化学理论·论气质之凝结 [J]. 亚泉杂志, 1900 (3): 4-7.
- [9] 彦华. “永久气体”液化的发展过程 [J]. 制冷, 1984 (3): 50.

(编辑 亢小玉)

A study on the spreading of gas condensation by Journal of Yaquan

CHEN Yi-wen, YAO Yuan

(Editorial Department of Journal/ Institute of Education and Communication, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: **Aim** To study the spreading of modern western physical-chemical theory of gas condensation by *Journal of Yaquan* in the period of late Qing dynasty and early republic of China. **Methods** Literature analyzing and researching were used. **Results** The definition, development and application of gas condensation were clearly introduced in *Journal of Yaquan*. **Conclusion** It is *Journal of Yaquan* that firstly introduced the gas condensation in modern low-temperature physics into China.

Key words: *Journal of Yaquan*; gas condensation; permanent gas