

从物质本原到现代化学元素: 汞元素概念的 形成与发展*

伍雨菲 袁振东 侯 燕** (河南师范大学化学化工学院 河南新乡 453007)

摘要 公元前4世纪,古希腊最早记载了液态汞的制取;中国则在先秦时期出现制汞工艺。炼金术时期,"硫汞论"与"三要素说"均将汞视为物质本原。17世纪,倡导微粒哲学的波义耳认为,汞微粒是"同质粒子"的凝结物,保持着汞的特性。18世纪,按照燃素说范式,汞是汞灰与燃素的复合物;但反对燃素说的拉瓦锡认为汞是由汞元素组成的简单金属物质。19世纪,道尔顿的原子论认为,汞由汞原子构成,其原子量是汞元素的特征性质。20世纪,随着同位素化学的兴起,汞元素被认为是质子数为80的一类原子的总称。总之,汞元素概念从古代的物质本原发展为现代的汞元素,经历了从宏观到微观、从定性到定量的不断变化。汞元素概念的发展史对化学研究和化学教育均有启示作用。

关键词 物质本原 汞元素 汞微粒 汞原子 汞的同位素

DOI: 10. 13884/j. 1003-3807hxjy. 2022040021

录(hydrargyrum)俗称水银,是古人较早发现的金属之一,常温常压下以液态形式存在。虽然,汞在自然界中分布量极小,但易于提炼,在元素观念形成以前,汞单质就已经被发现。汞元素的概念是在化学观念的发展中形成和发展的。汞的鲜明特性——流动性、蒸发性、可还原性等赋予了古人充分的想象空间,对化学思想的起源产生了特殊的影响。因此,汞元素概念的发展史是化学史中重要的研究课题。迄今为止,已有的关于汞的发现史的研究,主要关注了汞及其化合物的发现历程,例如:Mercury and its compounds in ancient times [1],The Chemistry of mercury [2],但未见关于汞元素概念发展史的专门研究。本文拟通过历史考证的方法,对汞元素概念的发展历程进行系统的梳理和分析。

1 汞单质的提取:中西制汞工艺的起源

1.1 古希腊、罗马时期汞的提取与应用

汞的化学性质较为稳定,在自然界中常与硫结合形成稳定的化合物,少量会以游离态存在于金属的矿脉中。朱砂(cinnabar)又称丹砂、辰砂、赤丹、汞沙,为硫化汞(HgS)的矿物,是古人唯一所知的汞的天然化合物[1]。朱砂在空气中缓慢氧化会生成天然汞(硫化汞与氧气反应生成汞和二氧化硫),中西方古代的文献中均有天然汞的记载[3-4]。

但是,天然汞生成慢,产量少,而朱砂经由简单加 热就可以分离出汞,中西方都广泛的将朱砂用于制 取汞单质。

已知最古老的水银标本可追溯到公元前 16 世纪,来自于 19 世纪德国考古学家海因里希·施里曼 (Heinrich Schliemann, 1822—1890) 在埃及坟墓中发现的一小管装满汞的容器^{[5]6}。但这并不代表当时的人们已经了解这种金属。

西方制取汞的第一个证据,来自于古希腊的植物学家提奥夫拉斯图斯(Theophrastus,公元前约371-前287)的记载,他在《论石》(on stones)一书中描述了将天然朱砂纯化的过程,以及从朱砂中获取汞的方法:"将沙子收集起来,并在石制容器中彻底捣成非常细的粉末,然后在铜容器中清洗,取出沉淀物,捣碎并再次清洗……水银(quicksilver)的获得,则是将朱砂与醋混合后,用黄铜杵在黄铜臼中研磨"[6]。

就其文字记载而言,此方法存有疑点。首先, 醋酸不易与硫化汞反应,其次,汞与铜可能会反应 生成铜汞齐。但至少证明,在此时已经在有目的地 制取汞。

古罗马的作家马尔库斯・维特鲁威・波利奥 (Marcus Vitruvius Pollio, 约公元前1世纪) 在

^{*}河南省基础教育教师发展研究创新团队项目"依托'U-G-S-T-S'学习共同体促进化学教师专业发展(2022,02)";河南省教师教育课程改革重点研究项目"基于师范专业认证的见习研习实习一体化方案设计——以化学专业为例"(2020-JSJYZD-053)

^{**} 通信联系人, E-mail: houyan@htu.edu.cn

《建筑十书》(de Architectura)^[7]中记载了焙烧法,利用汞的低沸点,将朱砂在空气中焙烧,使汞先气化再凝结,从而获得较纯的汞单质。

公元 1 世纪,古希腊医学家戴奥斯科瑞德 (Dioscorides,40-90)在《药物学》(De Materia Medica)^[3]中提到了另一种制汞工艺,选用铁作为容器(铁几乎不与汞反应生成汞齐),并在密闭环境中制汞,这种方法要比在开放体系中制汞更为安全,产率更高。

德国矿物学家格奥尔格·阿格里科拉(Georgius Agricola, 1494—1555)的著作《论金属》(De re metallica, 1556)中,总结治炼汞的5种不同的工艺方法,并配有精美的装置插图,这5种方法原理类似,但使用了不同的器具和工艺流程^[8]。17世纪上半叶,此书由德国耶稣会士汤若望(Jean Adam Schall von Bell, 1591—1666)与我国学者共同翻译并收录在《坤舆格致》中,促进了中西文化的交流。

西方在古希腊、罗马时期,就已经发现汞能与金反应,并能利用汞的低沸点,将汞从中去除,从而获得黄金或镀金制品。从证据上可以肯定,古人熟悉相当数量和种类的汞合金,包括简单和复杂的汞合金。除此之外,在提取、应用汞的过程中,还发现了汞的毒性。

1.2 中国古代汞的提取与应用

据考证,中国早在春秋战国(公元前770-前221)时期,就将水银用作器物鎏金和墓葬防腐。并且根据水银用量推断,当时的制汞工艺已经被手工业者熟练掌握,并在工业规模上进行生产^[9]。

中国古代将制取水银的工艺称为"升汞",意为将朱砂加热升华至气态。最早的记载源于西汉时期的《淮南万毕术》(约公元前2世纪),其中提到了"朱沙为澒"[10](《说文解字》里有:"澒,丹砂所化为水银也。后来演化为"銾",现在已经把金字旁去掉,为"汞"),但没有详细的提炼过程。成书于公元7世纪的《黄帝九鼎神丹经决》辑录了唐代以前的炼丹资料,其中的卷十一"明水银长生及调炼去毒之术"中记载了水银的冶炼方法,第1种为常见的焙烧法,第2种则是炼丹家孤刚子的密闭抽汞法[11]。

汞是不朽的象征,其气化等特性又为炼丹家所神往,关于汞的记载大多来自于炼丹的著述。炼丹术的发展促进了汞的实践活动,但同时也将汞带向神秘化,最终与科学背道而驰。中国古代汞的制取工艺是在炼丹术、医药学、冶金工业等的相互影响

和促进中发展的[12]。

从朱砂中提取汞的工艺是在生产实践中逐步形成,经由经验累积,不断改进完善。中西方汞单质的制取几乎是在同一时期进行,并有着异曲同工之处。首先,无论是古希腊的"流动的银"还是中国古代的"水银",皆以汞的物理性质来命名;其次,关于汞的制取工艺,都从最初的焙烧朱砂矿石到密闭环境下蒸馏制取,不断探索完善制取工艺;最后,均掌握相当程度的汞合金以及镀(鎏)金工艺。在实践方面,中国古代的制汞工艺无疑是先进的,但理论方面,炼丹术中强调主体的感觉和想象,被动地模拟自然,而没有试图建立一套解释物质变化的理论,也就不可能形成科学的元素概念^[13]。而希腊人以科学假说来发展他们认识自然的方式,产生了"元素说"和"原子论",从而逐步发展为现代元素观念。

2 汞元素概念的萌芽:基于自然哲学的物质本原

古希腊哲学家亚里士多德(Aristotelees,公元前 384-前 322)认为万物的基础是单一潜在的"原初物质"(Protehyle),只要将"冷、热、干、湿"4种固定的"原性"结合起来赋予到原初物质上,就形成了"水、火、气、土"四元素,四元素相组合以形成万物[14]。在亚里士多德的著作《天象论》(Meteorologica)中,汞被称为"液态的银"(fluid silver),亚里士多德用"四元素说"分析物质时,认为金、银、铜、锡、铅等物质,主体是"水",而水银则和油一样,虽内含有"水",实则以"气"为主体,是不可固化的[15]43,365。

在亚里士多德的自然哲学的范式之下,汞并非物质本原,不在"四元素"之列,而是以"气"为主要构成的物质,并且与金属之间有着本质上的区别。

此后,随着炼金术的兴起,汞被广泛用于黄金的提炼,其"流动性"和"蒸发性"为炼金术士所珍视,逐渐被视为物质本原。其中,阿拉伯炼金术士贾比尔·伊本·哈扬(Jabir ibn Hayyan,721-815)提出了"金属硫-汞论",认为"汞"和"硫"以不同比例结合后产生不同的金属[16]206。这里的"汞"承载着"四原性"中的"冷"和"湿",同时代表着金属的高密度、可熔融性和特殊光泽,决定了金属的"金属性"。显然,他所说的"汞"并不是现代所说的具体的汞元素,而是抽象的原性载体。

炼金术士中更有将"硫汞论"演绎到极致的——即将汞视为原始第一物质。叙利亚的炼金术士

认为:"在温度足够高时所有的金属都会熔化,转变为水银样的状态,因此水银被视为所有金属的本来成分"^{[16]183}。14世纪后半叶中期流传的《论物种多样性》(De multiplication species)中更是将汞视为核心,坚信只有汞才是纯粹的精神,世界上没有任何东西能像汞那样发挥自己的特征^{[16]306}。

瑞士炼金术家帕拉塞尔苏斯(Paracelsus,1493—1541)将贾比尔针对金属的"硫汞论"变为推广到万物的"硫、汞、盐"三要素说(即一切物质都是由这3种要素构成),"汞"作为物质本原,代表着"可溶性"或"金属性"的要素或精神[17]55。"三要素说"对传统的"四元素说"发出了猛烈冲击,推进了元素理论从非实体的性质到实体的物质的演进。

17世纪,德国药剂师约翰·约阿希姆·贝歇尔(Johann Joachim Becher, 1635—1682)在《土质物理学》(Physicae Subterranene, 1669)中,将"空气、水、土质"看作是构成物质的初始元素,土质分为 3 类:"油状土质"(terra pinguis)、"汞状土质"(terra mercarialis)和"玻璃状土质"(terra lapidia),"汞状土质"代表了"流动性"和"挥发性"[17]68—69。

可见,将汞视为物质本原,是基于自然哲学思考的结果。虽然不同学者的提法不同,但都是将物质所具有的"流动性"和"蒸发性"等共性抽提出来,使汞成为承载这些性质的物质本原,认为物质表现出来这种特性,都是因为含汞元素(要素)。这种观点得到了一代又一代学者的认可和传承,对当时的思想观点和实践活动产生了重要影响。

17世纪,还存有一种与元素、要素学说不同的理论,是从古希腊的"原子论"演变而来的"微粒说",由英国化学家罗伯特·波义耳(Robert Boyle,1627—1691)提出。波义耳认为,物质的基本微粒是相同的"同质粒子"(particle),"同质粒子"在凝结时以不同比例混合,构成结构、形状不同的"第一凝结物",再经过逐级凝结成为最大微粒,最终组成物体[18]。在"微粒说"的范式中,汞由汞微粒组成,汞微粒则是"同质粒子"的凝结团,可称之为"元素性的微粒(elementary corpuscles)",保持着汞的性质或特征。他在《怀疑的化学家》(The Sceptical Chymist,1661)中,利用汞的"可还原性"印证他的微粒观点:"我们的命题中曾提到的那些微小的粒子第一凝结物或凝结团,即便它们在嵌入各种各样的凝结物的结构

时,仍能保持为整体而不被分散······汞的微粒······可以广泛地参与构成许多截然不同的物体,而不丧失它们本身的性质或结构"[19]。

波义耳的微粒理论将自然哲学与实验结合起来,构建了一种既充分运用人类易谬的理智又高度 尊重实验探索的自然哲学研究纲领^[18]。

3 汞元素概念的发展:基于化学观念下的 金属元素

18世纪以前,西方一直存有"七"的观点,只承认7种金属的存在,分别与7颗行星相对应,其中汞常与水星(mercury)相对应^{[20]16}。由于汞具有流动性,与其他金属有所不同,因此对于汞是否属于金属,一直颇具争议。在当时所流行的观点中,有时把锡和汞看作同一种金属,甚至有时不把汞当作金属看待。希腊时期并没有把汞列为一种金属,在贾比尔派著作中,有些文本把汞列入金属,有些则没有。在后来的阿拉伯炼金术和拉丁炼金术中,汞一般被认为是金属^{[20]51}。

化学家们一直认为"流动性"是汞的基本属性。直到1759年,圣彼得堡科学院的约瑟夫•亚当•布劳恩(Josef Adam Brown,1712—1768)和罗蒙诺索夫(Mikhail M. V. Lomonosov,1711—1765)尝试用人工手段降低温度时,将水银温度计放在硝酸和雪的混合物中,发现当温度达到一38℃时,水银迅速下降并凝固,锤击水银时,其像铅一样坚硬有弹性^[21]。固态汞的发现是科学技术进步下的必然结果。这是世界上首次记录汞的凝结现象,这证明汞除了熔点低之外,具有与其他金属相似的特性,汞是金属无疑。

"燃素说"时期,德国医学和化学教授乔治·斯塔尔(Georg Ernst Stahl, 1660—1734)认为,金属由"燃素"(Phlogiston)与金属煅灰组成,金属在煅烧时放出燃素,而金属煅灰又能与燃素结合生成金属[17]69。按照燃素说的范式,汞是汞灰(Mercuius calcinatus)与燃素结合的复合物(compound)。

1774 年,英国化学家普利斯特里(J. Joseph Priestley, 1733—1804)发现,在加热汞灰时有气体冒出,并有汞珠出现^{[17]76}。随后,法国化学家安托万·拉瓦锡(Antoine Lavoisier, 1743—1794)在普利斯特里实验的基础上,打破"燃素说"的观念,建立了"氧化学说"。金属煅烧从一种金属释放"燃素"的"分解反应"变为金属与氧气化合的"氧化反应",金属不再是含有燃素的复合物,而是

一种简单物质。拉瓦锡将元素定义为"分析所能达到的终点",并在简单物质表中将汞列为17种金属元素之一^[22]。在拉瓦锡的观点下,金属汞是由汞元素组成的简单物质。

19世纪,英国化学家约翰·道尔顿(John Dalton, 1766—1844)基于元素观提出的化学原子论认为,化学元素由非常微小的、不可再分的原子组成,原子在所有化学变化中均保持自己的独特性质。原子的重量是每一个元素的特征性质^[23]。道尔顿的原子论对元素进行了微观表征,即汞由汞原子构成,汞原子的原子量可用于区分汞元素与其他元素。在其著作《化学哲学新体系》(A New System of Chemical Philosophy, 1810)中,认为汞原子的重量可以依据它的氧化物、硫化物以及它与酸形成的各种盐类来测定,得出汞的原子量约为 167(H=1)。除此之外,道尔顿还描述了汞的物理性质,精确测量了汞的比重和熔沸点,并概括了汞的化学性质^[24]。这表明,对汞元素的认识从定性走向定量。

1911年,荷兰莱顿大学的物理学家海克·卡麦林·昂尼斯(Heike Kamerlingh Onnes,1853—1926)将汞冷却到零下 269 ℃ (4.2 K) 附近时发现,汞的电阻突然消失了^[25]。汞所处的这种以零电阻为特征的状态就是超导态(Superconducting state),这开拓了超导技术的新领域。从液态到固态再到超导态,汞的存在状态不断被补充,发展了人类对于汞的认识。

自道尔顿提出原子论之后,人们一直认为一种 元素只对应一种原子,直到同位素(isotopes)的 发现才打破了这种观念。1913年,英国化学家弗 雷德里克·索迪 (Frederick Soddy, 1877—1956) 明确提出了同位素的概念:"具有相同的净核电荷, 但核中正电荷和负电荷总数不同, 在周期表中占据 同一位置的化学性质相同的元素"[26]。同位素概念 的出现,预示了汞原子不止一种。英国物理学家弗 朗西斯·威廉·阿斯顿 (Francis William Aston, 1877—1945) 先后发现了汞的 7 种稳定同位素,并 用质谱仪测定出相对丰度: 196 Hg (0.1%)、198 Hg (9.89%), ¹⁹⁹ Hg (16.45%), ²⁰⁰ Hg (23.77%), ²⁰¹ Hg (13.67%)、 202 Hg(29.27%)、 204 Hg(6.85%) $^{[27]}$ 。 现 已发现汞的 40 种同位素,质量数为 171 至 210。其 中包括7种稳定同位素、26种富质子同位素和7种 富中子同位素,根据 HFB-14 模型预测,还有 66 种同位素未被发现[28]。

从汞元素、汞原子到汞的同位素, 汞元素的现

代化学概念逐步清晰——汞元素是质子数为 80 的一类原子的总称。道尔顿将元素与原子相联系,建立宏微间的联系,而同位素的发现,又加深了对原子结构的认识。人们对元素的认识从宏观走向微观,从定性走向定量,使得化学元素的概念逐步完善,逐渐科学化。

随着科学技术的进步,人们认识了汞的不同化学形态——元素汞、无机态和有机态。汞被广泛应用于制造科学测量仪器、电子电器产品,制备化学药物、催化剂等。但是,汞及其化合物对人类具有很高的毒性,环境中不同形态的汞经由岩石一水一大气一生物圈的转化循环,构成了复杂的汞的生物地球化学循环,给人类及环境带来不可逆的、持久性的危害^[29]。1955年前后,日本爆发的水俣病显示出汞污染的严重性,引起了世界各国的重视,为减少人为排放和释放的汞及汞化合物,含汞产品也将逐步被取代。从广泛应用到污染防治,体现了人类在关注科技发展的同时对生存环境的逐步重视。现在,有关汞的研究大都集中在汞的检测和防控上,汞污染的防治依旧是现在亟需解决的问题。

4 结语

经过以上的分析, 汞元素概念的形成可分为 3 个阶段。(1) 汞单质的制取阶段: 古希腊和古中国 用朱砂制取汞单质, 在实践中认识到汞的性质, 为 理论的产生做铺垫; (2) 汞元素概念的萌芽阶段; 基于自然哲学的思考下,由古希腊元素说、原子说 发展而来的汞元素、汞微粒,被视作物质本原; (3) 近现代汞元素概念的形成阶段:基于化学观念 下,元素、原子概念的重新定义以及同位素的发 现, 使得汞元素的概念变为——质子数为 80 的一 类原子的总称。从汞单质的制取到汞元素科学概念 的产生, 历经千载。汞单质的制取较早, 对于汞元 素的认识难免被带向神秘化, 汞的"流动性""蒸 发性""可还原性"一开始就是学者们关注的焦点。 从物质本原到现代元素, 汞元素的概念经由古代哲 学过渡到现代科学,经历了从宏观到微观、从定性 到定量的不断变化, 在科学思想、科学方法的发展 中逐步形成。因此, 汞元素概念的发展史实际上也 是科学方法与科学思想的演变史。

参考文献

- [1] Caley E.R. Journal of Chemical Education, 1928, 5 (4): 419
- [2] Mcauliffe C A. The Chemistry of mercury. London: The Macmillan Press Ltd, 1977
- [3] Dioscorides P. De materia medica. Trans by Beck L Y.

- Hildesheim: Olms-Weidmann, 2005: 374-375
- [4] (宋)周去非.岭外代答.屠友祥,校注.上海:上海远东出版社,1996:163
- [5] von Lippmann. Entstehung und Ausbreitung der Alchemie.Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1918: 601
- [6] Caley E R, Richards J F C. Theophrastus on stones. Columbus: The Ohio Sate University, 1956: 57-58
- [7] Vitruvius M P. de Architectura (10 Books on Arcitecture) [EB/OL]. (2021-02-27) [2022-03-23]. http://www.mlahanas.de/Greeks/PDF/Vitruvius.pdf, 85—86
- [8] Georgius Agricola. De Re Metallica. Trans by Hoover H C, Lou Henry Hoover. London: The Mining Magazine, 1912: 426-432
- [9] 孟乃昌. 大自然探索, 1984 (1): 162-167
- [10] (汉) 刘安. 淮南万毕术. 民国商务印书馆, 1939: 18
- [11] 黄帝九鼎神丹经诀(卷十一)[EB/OL]. [2022-03-27]. https://ctext.org/wiki.pl? if=gb&-chapter=977893&-remap=gb
- 「12〕 郭宝发, 李秀珍. 秦文化论从, 1999 (00): 407-420
- [13] 朱晶. 山西大学学报: 哲学社会科学版, 2009, 32 (5): 134-
- [14] 崔博雅, 袁振东. 化学教育 (中英文), 2021, 42 (11): 103-108
- [15] Aristotle, Meteorologica. Trans by Lee H D P. Harvard

- University Press, 1952
- [16] (德) 舒特. 寻求哲人石: 炼金术文化史. 李文潮, 萧培生, 译. 上海: 上海科技教育出版社, 2006
- [17] 赵匡华. 化学通史. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [18] 袁江洋, 冯翔. 科学文化评论, 2011, 8 (2): 5-18
- [19] (英) 波义耳. 怀疑的化学家. 袁江洋,译. 北京: 北京大学 出版社,2007:25-26
- [20] (美) 劳伦斯·普林西比. 炼金术的秘密. 张卜天,译. 北京: 商务印书馆,2018
- [21] Weeks M E. Discovery of the Elements. 6th ed. New York: Princeton University Press, 1956; 52
- [22] (法) 拉瓦锡. 化学基础论. 任定成,译. 北京: 北京大学 出版社,2008:66
- [23] (英) 柏廷顿. 化学简史. 胡作玄,译. 桂林:广西师范大学 出版社,2003: 141-142
- [24] (英) 约翰·道尔顿. 化学哲学新体系. 李家玉, 盛根玉, 译. 北京: 北京大学出版社, 2006: 94
- [25] 王伟智. 物理教学探讨, 2009 (36): 60
- 「26] 张清建. 大学化学, 1991 (3): 56-60, 63
- [27] Aston F W. Mass-spectra and Isotopes. London: Edward Arnord LTD, 1942; 183
- [28] Meierfrankenfeld D, Bury A, Thoennessen M. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 2011, 97 (2): 134—151
- [29] 王萌, 丰伟悦. 化学教育 (中英文), 2020, 41 (2): 9-12

From Material Origin to Modern Chemical Elements: Formation and Development of the Concept of Mercury Element

WU Yu-Fei YUAN Zhen-Dong HOU Yan**

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract In the 4th century BC, ancient Greece first recorded the preparation of liquid mercury, while China appeared the mercury preparation process in the pre-Qin Dynasty. During the alchemy period, both the "sulfur-mercury theory" and the "tria prima" regarded mercury as the material origin. In the 17th century, Boyle advocated the particle philosophy, believed that Mercury particles were the condensate of "particle" and maintained the characteristics of mercury. In the 18th century, under the paradigm of phlogiston theory, mercury was a compound of mercuius calcinatus and phlogiston. But Lavoisier, who opposed the phlogiston theory, believed that mercury was a simple metal substance composed of mercury element. In the 19th century, Dalton's atomism believed that mercury was composed of mercury atoms, the atomic weight of mercury was a characteristic of mercury element. In the 20th century, with the rise of isotope chemistry, mercury element was considered to be the general name of a class of atoms with 80 protons. In short, the concept of mercury has developed from ancient material origin to modern mercury element, and has experienced continuous changes from macro to micro, from qualitative to quantitative. The development history of the concept of mercury has implications for chemical research and chemical education.

Keywords material origin; mercury element; mercury corpuscles; mercury atom; isotopes of mercury