

阿 伦 尼 乌 斯

应 礼 文

(中国大百科全书出版社)

阿伦尼乌斯, S. A. (Arrhenius, Svante August) 1859
年 2 月 19 日生于瑞典乌普萨拉附近的维克; 1927 年 10
月 2 日卒于斯德哥尔摩。化学、物理学、天文学。

斯范特·奥古斯特·阿伦尼乌斯的父亲名斯范特·古斯塔夫 (Svante Gustav) 母亲叫卡罗利娜·克利斯蒂娜·通贝格 (Carolina Christina Thunberg)。古斯塔夫曾就读于乌普萨拉大学, 后来在维克经营地产, 1860 年, 全家迁居乌普萨拉城, 古斯塔夫出任乌普萨拉大学的学监。奥古斯特有弟兄 4 人, 他排行第二, 自小聪明过人, 3 岁时就会读书, 6 岁时在算术上表现出特有的天赋, 能够协助父亲算帐。奥古斯特在乌普萨拉的一所教会学校上中学, 在数学、物理学、生物学方面的成绩优异。1876 年中学毕业后进入乌普萨拉大学, 选读数学、化学、物理学等课程。1878 年通过了学士学位的考试后, 他选择了物理学作为攻读博士学位的主课。他的导师 T. R. 塔伦 (Thalén) 对光谱分析学有专长, 但其兴趣仅限于此。阿伦尼乌斯希望了解物理学的更多领域, 特别是实验物理学。于是, 他只得离开这所古老的大学, 于 1881 年前往瑞典首都斯德哥尔摩继续深造。他在瑞典科学院的物理学家 E. 埃德伦德 (Edlund) 教授指导下, 于 1882—1883 年进行电解质电导率的测定, 写成了“电解质的导电性研究”一文。1884 年, 他将该文作为博士论文送交母校乌普萨拉大学, 并于 5 月进行答辩, 获得四级的成绩, 按照当时流行的习惯, 大学当局只能授予博士学位, 而不能让他担任讲师。阿伦尼乌斯只得将论文寄给外国著名的科学家 R. 克劳修斯

(Clausius)、W. 奥斯特瓦尔德 (Ostwald)、J. H. 范霍夫 (van't Hoff) 等，希望得到他们的支持。奥斯特瓦尔德对论文给予很高的评价，并约请阿伦尼乌斯担任里加工学院的讲师。乌普萨拉大学当局迫于形势，于 1884 年任命阿伦尼乌斯为物理化学讲师。

在埃德伦德的帮助下，阿伦尼乌斯从瑞典科学院获得了出国深造的奖学金。他于 1886 年先后在里加工学院奥斯特瓦尔德的实验室和武尔兹堡 F. 柯尔劳希 (Kohlrausch) 的实验室工作；1887 年在格拉茨的 L. 玻尔兹曼 (Boltzmann) 的实验室工作；1888 年在阿姆斯特丹的范霍夫的实验室工作。1891 年，德国吉森大学约请阿伦尼乌斯任教授，尽管这一聘任将会给他带来极大的荣誉，但是热爱祖国的阿伦尼乌斯谢绝了这一美意，宁愿留在斯德哥尔摩工学院担任讲师。1895 年他被升任为物理学教授，1896 年被任命为工学院院长，他担任此职一直到 1905 年。1905 年柏林大学约请阿伦尼乌斯任教授，他再一次谢绝了聘任，担任新创建的斯德哥尔摩诺贝尔研究院物理化学研究所所长，一直到他逝世时为止。

由于阿伦尼乌斯在物理化学研究，特别是电离理论方面取得了光辉的成就，使他在后半生得到了不少荣誉，同时也使他在本国的学术地位有了进一步提高。他于 1895 年当选为德国电化学会会员；1901 年当选为瑞典科学院院士；1902 年获伦敦皇家学会戴维奖章；1903 年获诺贝尔化学奖；1905 年当选为德国化学会名誉会员；1911 年当选为伦敦皇家学会外国会员；1911 年在美国接受第一枚吉布斯奖章；1914 年获法拉第奖章。

阿伦尼乌斯的兴趣是多方面的，除了化学以外，在物理学上，致力于电学研究；在天文学上，从事天体物理学，如宇宙形成学说的研究；在生物学上，有生命起源的研究。但是，在他毕生的科学研究生涯中，最重要的贡献当推电离理论的创建。

关于电解质在溶液中产生离子的观念，并不是阿伦尼乌斯首先提出的。1805 年，德国化学家 T. von 格罗特斯 (Grotthuss) 在解释水的电解反应的机理时指出：在电流作用下，水分子变为带负电荷的氧原子和带正电荷的氢原子。带负电荷的氧原子与正

极接触，电荷被中和，变成氧气析出；带正电荷的氢原子与负极接触生成氢气。1834年英国物理学家 M. 法拉第 (Faraday) 在论文“关于电的实验研究”中的提法更为明确。他认为在电解时溶液中的电流是由带电荷的分解产物传输的，他把电解前未分解的物质叫做电解质，传输电流的分解产物叫做离子。带正电荷并向阴极移动的离子称为阳离子；带负电荷并向阳极移动的离子称为阴离子。格罗特斯和法拉第的观点可用一句话来表述：“离子是在电流的作用下产生的。”当时的科学界把这种观点视为金科玉律。1857年，克劳修斯指出格罗特斯的观点并不正确，因为假如果真如此的话，则在电解时就会有一部分电流被用来分解电解质，欧姆定律对溶液将不再适用，但实验并未证明这一点。克劳修斯是一位数学家，他对化学并不熟悉，只是在研究盐溶液的电导时，才提出电解质离解的看法。他和 A.W. 威廉森 (Williamson) 认为电解质的分子与形成它的原子都处在动态平衡之中，分子之间不断地交换着原子（或基），因此分子的离解和原子的化合永远在连续不断地进行。但是他们认为这些离解出来的原子只能存在于很短暂的时间内，而且克劳修斯只相信电解质有极小的离解，这种现象也并非一种普遍情况。这样，他们的结论的意义就被大大地削弱了。在这些科学家里，法国化学家 F.M. 拉乌尔 (Raoult) 的工作也许是最出色的。1882年，拉乌尔发表了凝固点降低的研究报告，他指出：在 100 克水中溶解了 W 克的分子量为 M 的有机化合物测得溶液的凝固点降低值 ΔT 为：

$$\Delta T = KW/M$$

对于绝大多数的有机化合物来说， $K = 18.5$ 。但对于强酸与强碱化合生成的盐，其水溶液的 K 值约等于 37 大约是有机物水溶液的 K 值的两倍。他指出：盐溶液的凝固点降低值比同克分子浓度的有机物溶液高，似乎可以解释为酸、碱、盐溶液中的溶质分子数要比同克分子浓度的有机物溶液多。拉乌尔还注意到，盐类水溶液表现出来的渗透压比范霍夫的理论计算值为高，所以他认为溶液中的盐类可能象气体的离解一样，也有某种程度的离解。显然，

拉乌尔的观点已经比较接近电离理论了。尽管如此，这些电离理论的先驱者并未明确地提出电解质在溶液中自动电离的结论，他们的看法也缺乏令人信服的实验根据，他们的结论中也没有定量的表述。所以这些先驱者的看法难以对抗根深蒂固的旧观念，以致法拉第的观点仍然在科学界占据统治的地位。

真正敢于，并以无可辩驳的实验事实向旧观念提出挑战的则是阿伦尼乌斯。这位生长在北欧的年轻人认识到：“在瑞典，人们想要尝试利用许许多多瀑布，而对瀑布的最好的利用，则是用它的力来获得电，然后再转变为化学能。因此，瑞典人对电化学相当感兴趣。”这种认识也促进了阿伦尼乌斯去研究溶液的电导问题。虽然关于电导的研究工作是很的，但是前人的研究对象只限于浓溶液，例如 E. K. 楞次(Lenz) 和柯尔劳希的研究工作的只是一般的稀溶液。阿伦尼乌斯的特色就在于他所研究的是极稀电解质溶液的电导率，当溶液的浓度达到极稀时，浓溶液的某些性质消失了，又出现了一些新的现象，这就使阿伦尼乌斯很容易去发现一些新的规律。他认为：所以产生这些新规律的原因是很简单的，应该相信克劳修斯和拉乌尔的观点，在高度稀释的溶液中，电解质分子离解这一现象显得更为明显和突出了。研究极稀溶液的电导乃是阿伦尼乌斯获得成功的关键，连他自己也说过：“我的一大幸运乃是研究了极稀溶液的电导。”

阿伦尼乌斯研究的是溶液的电学性质，但是他想到必须将电导率与化学性质联系起来，并用化学的观点来阐明自己所发现的新规律。他回顾了法国化学家 C. L. 贝托雷 (Berthollet) 关于电化学的研究，贝托雷指出：导电最好的酸是强酸，强酸能够置换导电能力很差的弱酸，在很多情况下，不同酸的电导率能相差一百万倍之多。阿伦尼乌斯又注意到，所有的酸在与同一种碱中和时，应该产生同量的中和热，当酸和碱都是 1 当量时 中和热是 13500 卡，但是这一点只对强酸和强碱的中和反应才是适用的，如果用弱酸代替强酸，中和热的值就会有一点偏差。他认为 产生上述现象的原因是由于强酸和弱酸的活化（即离解）程度不同。他在研究

亚铁氰化钾的反应性时发现，虽然亚铁氰化钾中含有钾、铁和氰，但是只能发生钾的反应和亚铁氰酸根的反应，而不能发生铁的反应和氰的反应。他在解释这一现象时，认为在亚铁氰化钾这种盐溶液中，只存在钾离子和亚铁氰酸根离子，而不存在着铁离子和氰根离子。由此他得出结论：“如果两种电解质相互作用时，只能是离子在相互作用，除此之外，再也不会发生其他反应。”这样，阿伦尼乌斯所考虑的活化分子（即离子）就不但是相对于电性而言的，也是相对于化学性质而言的。

1883年5月17日阿伦尼乌斯彻夜未眠，他的电离理论终于构思成功，随后又写出了论文，他准备将此文送交乌普萨拉大学进行博士学位论文答辩。但是他对于母校的教授们有很深的了解，如果他直截了当地在论文中指出，在高度稀释的溶液中盐类接近全部电离，论文肯定不会受到赞许，甚至不被通过。所以他在1883年写的论文中，对于离子的提法是比较隐晦的，他指出盐类在溶液中含有两种不同的分子，一种是活化的分子（指离子），另一种是未活化的分子。活化分子导电；未活化的分子不导电。按照他自己的话说：“这种说法看起来不那么危险。为了谨慎，才用活度系数代替了电离度这一术语。”

阿伦尼乌斯的论文题目是“电解质的导电性研究”，是用法文写成的，论文共152页，分为两部分，有56点假设。论文的前半部为实验测定和电导的研究，他测量了47种电解质（包括5种酸）溶液的电阻，溶液的浓度达到0.0005当量，甚至更低。他还测量了当溶液稀释一倍时，溶液的电阻增长的比例。论文前半部的主要假设有：在许多场合下，极稀盐溶液的比电导与溶液浓度成正比；两种或两种以上相同浓度的盐类稀溶液的电导率常常等于每一种盐溶液电导率的加和；电解质溶液的电阻随着粘度的升高而增大，介电常数则降低；离子的组成愈复杂，电解质溶液的电阻愈大。

论文的第二部分的标题为“电解质的化学理论”，这是阿伦尼乌斯从实验结果发展出来的理论，是论文的最重要部分。他假设

溶解于水的电解质分子，部分是活化的，部分是未活化的，例如酸碱的水溶液就由三部分组成：第一部分是水；第二部分是活化的分子；第三部分是未活化的分子，这三部分处在化学平衡之中。当溶液稀释时，活化分子增加了，未活化的分子减少了。然后他将这种假设扩展到其他可溶性的电解质——盐，并对电解质的活度系数（相当于现代的术语“电离度”）下了定义：“活度系数是电解质溶液中实际存在的活化分子数与当电解质完全变成活化分子时所存在的活化分子数之比。”他认为酸和碱的活度系数愈大，它们的强度愈大；在弱酸盐溶液中，强酸可以置换弱酸；在复分解反应中，强酸与强碱的中和反应最完全，弱酸与弱碱的中和反应则不完全；每一种溶于水的盐都部分变成酸和碱，酸和碱越弱，水越多，水解产物的量愈大。最后是论文的摘要：“现在研究表明，可以设想溶液中的电解质存在着两种形式：一种是活化的；一种是未活化的。在相同外界条件（温度和溶液稀释程度）下，活化部分的量是固定的。活化部分导电，是真正的电解质，未活化部分则不是。”

电离理论的发表对于解释拉乌尔关于电解质溶液的凝固点降低值远大于同浓度的非电解质溶液；柯尔劳希关于盐溶液的当量电导等于阳离子和阴离子的离子淌度的加和，以及 J. W. 希托夫（Hittori）关于离子迁移速度的研究起了积极的作用。但是由于“没有电流的作用，溶液中不存在带相反电荷的离子”这一概念很难被说服，电离理论也象其他许多科学上的伟大发现一样，在它诞生的第一天起，就不为多数科学家理解和接受，甚至还受到无理的攻击和非难。

当阿伦尼乌斯第一次构思出电离理论后，自然就想起要先告诉他的导师 P. T. 克利夫（Cleve）教授，他向教授介绍：“我发现了一种新的电导理论，可以阐明化学反应的本质。”教授回答说：“那是很有趣的。”但是教授又接着说：“再见！”教授为什么持这种态度呢？这可以用若干年后，当阿伦尼乌斯获得诺贝尔化学奖时，教授向这位杰出的学生表白的思想来说明。原来，在 19 世纪，克利夫和其他许多化学家一样，他们亲眼看到许多杰出的理论像

出现在天空的陨星一样，只放出短暂的光芒，最后都遭到殒灭的命运。这就使他们对各种新的理论持怀疑态度，认为这些理论几乎都是错误的，过不多久，它们都将销声匿迹。就连 Д.И. 门捷列夫(Менделеев)也说过：“电离学说不过是一种奇谈怪论，不值一提。它和燃素学说一样，肯定会破产的。”阿伦尼乌斯虽然用极其谨慎的口气写论文，但是受到的评价却是“不无可嘉”。

阿伦尼乌斯并未因此而灰心，他把论文寄给欧洲一些著名的科学家，以期得到支持。他收到了绝大多数科学家友好的答复，他说：“他们把我当作同事，而不是不懂事的小学生。”值得一提的是奥斯瓦尔德对论文作出很高的评价，认为其中某些部分是十分不寻常的，论文的一些新观点具有重要的意义，并立即写了论文的摘要在《物理化学杂志》上发表。奥斯特瓦尔德还亲自来到乌普萨拉，会见阿伦尼乌斯，还访问了克利夫，企图说服后者支持电离理论。但是，克利夫在实验室中指着—杯氯化钠水溶液问奥斯特瓦尔德：“在这个杯子里是氯化钠溶液，您是否相信钠和氯在其中游来游去。”当奥斯特瓦尔德作出了肯定的回答：“是的！”顽固的克利夫却向他投出怀疑的一瞥。和奥斯特瓦尔德一样，范霍夫也以高度的热情支持阿伦尼乌斯，人们把他们三人称为“离子主义者”和“物理化学三剑客”。一直要到 1887 年以后，电离理论才开始被普遍接受，当阿伦尼乌斯由于创建这一理论而荣获诺贝尔化学奖后，就连一直反对电离理论的克利夫也不得不作出了极高的评价：“从 J. J. 贝采里乌斯(Berzelius) 肩上卸下来的斗篷，现在正是由阿伦尼乌斯披上了。”诚然，最后胜利是属于真理的卫士阿伦尼乌斯的，但是，在这胜利之中，曾经经历了多少艰苦的斗争和辛酸。

在阿伦尼乌斯提出博士论文两年以后，范霍夫发表的论文“渗透压在阐明溶液和气体相似性中的作用”，对于阿伦尼乌斯提出更明确的电离概念起了重要作用。德国植物学家 W. 浦菲弗(Pfeffer) 在研究溶液的渗透压时，得出了以下公式：

$$PV = KT$$

式中 P 为溶液的渗透压 ; V 为溶液的体积 ; T 为绝对温度 ; K 为常数。上式与理想气体状态方程 $pV = RT$ 很相似 , 范霍夫经过计算 发现 K 等于 R 。他由此得出结论 认为稀溶液与气体之间存在着相似性 : “ 在一定的温度下 , 一定体积中含有一定数量的气体分子所产生的压力相当于在同样条件下许多物质溶于水中时所产生的渗透压或蒸气压。 ” 他还进一步指出 : “ 对于溶液来说 , 可以写出与理想气体状态方程相类似的方程 $PV = iRT$ 。 (式中 P 为溶液的渗透压 ; V 为溶液的体积 ; R 为气体常数 ; T 为绝对温度) i 是一个系数 , 在某些情况下 , i 等于 1 但对于酸、碱、盐来说 , i 则大于 1。 ” 范霍夫并不能解释为什么酸、碱、盐溶液的渗透压比从 $PV = RT$ 公式中计算得到的渗透压值要高。

阿伦尼乌斯读了范霍夫的论文以后 , 立即识别出范霍夫提出的渗透压公式 $PV = iRT$ 中的 i 值就是电解质溶液中离解出来的离子数或电离度。他在 1887 年 3 月 30 日写给范霍夫的信中说 : “ 如果假设溶液中氯化钠的行为是正常的 , 即它是一个普通分子 , 那么 , i 应当等于 1 但是实际上 i 大于 1。为了解释这一点 自然需要假设氯化钠是部分离解的 , 正如同碘分子在高温下离解的现象一样。我由此而得出了电解质部分离解的假设 , 电解质离解成为离子 所以 i 值应当是在 1 与离子数之间。例如 对于离解出两个离子的氯化钠、氯化钾、硝酸钾、氢氧化钠来说 , i 接近 2 ; 对于离解出三个离子的氢氧化钡、氯化钙、硫酸钾来说 , i 接近 3。 ” 按照上述假设 , 阿伦尼乌斯利用电解质溶液的电导率算出 i 值 并将它与根据凝固点降低的实验结果得出的 i 值作了比较 , 在绝大多数场合下 , 两种方法得出的结果是一致的 , 这一点更证明了电离理论的正确性。

在 3 年的时间里 , 阿伦尼乌斯创建的电离理论不但获得了更充分的实验依据 , 而且有了坚实的理论基础 , 即电学基础、化学基础和热力学基础。阿伦尼乌斯认为公开表明自己观点的时机已经成熟 , 于是他在 1887 年 5 月发表了电离理论的第二篇论文 “ 关于溶质在水中的离解 ” 这是经过修正和补充的电离理论 , 并加进了定

量的表述。论文第一次揭开了庐山真面目，首先，他在论文的题目中就理直气壮地提出“离解”二字来代替“活化”概念，在论文中也用了“电离度”代替“活度系数”。他在论文中指出：电解质水溶液由两部分构成，一部分是离解了的分子，另一部分是未离解的分子。在溶液稀释时，未离解的分子进一步离解；在无限稀释的溶液中，只有离解了的分子。电离度可以根据下式计算：

$$\alpha = \mu / \mu_{\infty}$$

式中 μ 为给定浓度的溶液的克分子电导率； μ_{∞} 为溶液在无限稀释时的克分子电导率。他又指出：范霍夫公式 $PV = iRT$ 对所有的物质都适用，而不仅仅是对于多数物质适用。 i 与 α 的关系为：

$$i = 1 + (n - 1)\alpha$$

式中 n 为电解质分子离解出来的离子数。对于离解出两个离子的电解质溶液来说， i 值接近 2。他从 12 种非电解质、15 种碱、23 种酸、40 种盐的电导率计算出 α ，又从凝固点降低的实验结果计算出 α 值，两者非常地吻合，这是电离理论的最有说服力的证明。

1888 年，阿伦尼乌斯访问了德国物理学家 M. K. 普朗克 (Planck)，后者对电离理论很感兴趣，同时又提出了一个问题，他对阿伦尼乌斯说：“我完全赞同你，但是发生了一件困难的事，如果我研究硫酸铜的电导率，就必须计算这种盐有多大的部分离解了，而且离解部分的量必须与 C. M. 古德贝格 (Guldberg) 和 P. 瓦格 (Waage) 提出的质量作用定律相一致，问题是我的计算结果表明，并不一致。”范霍夫也提出同样的问题：“电离理论是很好的，但是你是否可以让它与质量作用定律取得一致。我已经计算过氯化钾的电导率，发现从电导率算出的电解质离解部分与质量作用定律并不一致。”看来，电离理论又面临着新的考验。对此，阿伦尼乌斯向范霍夫作出了以下答复：“事实正象您所说的那样，但是您应该用醋酸进行计算，因为对于醋酸来说，当溶液稀释时，电离度可以从 1 增加到 100，但是对于盐类来说，电离度的改变是很小的。如果您要看到一种规律是正确的，您最好用最大

的变化来考察。”范霍夫立即开始新的实验，制备出很纯的醋酸，测定它的电导率，计算出来的离解部分完全符合质量作用定律。奥斯特瓦尔德也将质量作用定律应用到电解质的离解部分与未离解部分的化学平衡上：



他发现 如果 1 克分子 'AB' 溶解在 V 升水中，将有以下关系：

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$$

式中 K 是常数。该式称为稀释定律，适用于弱酸和弱碱。

1888 年，阿伦尼乌斯提出等氢离子溶液理论，即两种酸溶液混合时，它们的电离度不变。1889 年，他研究温度对电解质电离度的影响，计算了各种弱酸的离解热，发现电离作用是一个放热过程。1894 年，他又提出盐的水解理论，这些都是电离理论的发展。

电离理论创建以后，许多实验事实得到了合理的解释，例如：

1) 1 克当量的任何强酸与 1 克当量的任何强碱在稀溶液中反应时，都放出相同的反应热。根据电离理论，强酸在稀溶液中几乎完全电离成氢离子和酸根离子；强碱则几乎完全电离成氢氧根离子和金属离子。强酸与强碱的中和反应实质上都是氢离子与氢氧根离子化合成电离度很小的水的反应，酸根离子和金属离子仍然留在溶液中，没有发生变化。所以反应放出的热都是相等的，都是下列反应的反应热：



2) 不同盐类（强电解质）的溶液混合在一起，如果没有沉淀析出或气体产生，就既不吸热，也不放热，例如将氯化钠溶液与硝酸钾溶液混合就属于这一种情形：



根据电离理论，氯化钠和硝酸钾在稀溶液中都成为离子状态，这两种盐混合后实质上是将 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 NO_3^- 四种离子混合在一起：



这里并没有发生化学反应，也就不会产生热效应。

3) 电离理论解释了溶液的颜色，例如 CuCl_2 固体是棕黄色的， CuBr_2 固体是黑色的， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体是蓝色的。但将这三种物质溶于大量水中，溶液全是蓝色的。根据电离理论，它们溶解后，全产生蓝色的铜离子和无色的酸根离子，因此溶液就显蓝色。

4) 电离理论也对分析化学中的许多定性检验反应作了完善的解释。众所周知，定性分析中绝大部分利用的是离子反应，例如用硝酸银溶液检验氯化物，不论它是氯化钾、氯化钠、氯化钙或是其他氯化物，都同样析出白色的氯化银沉淀。根据电离理论，这一检验反应的本质是硝酸银溶液中的银离子与氯化物溶液中的氯离子化合形成氯化银沉淀的反应：



所以电离理论为当时的分析化学家揭开了一些不解之谜。

阿伦尼乌斯对于化学理论的另一重要贡献是提出“活化热”概念，现在称之为“活化能”。1889年，他提出了活化分子理论来解释温度升高对气体反应的反应速率的影响。他观察到温度每升高 1°C 反应速率增加 10—15%。他认为不能用一般的概念，即用温度升高对反应物分子的运动速度、碰撞频率、浓度和反应体系的粘度所产生的影响，来解释反应速率的温度系数会有这么高。他设想在反应体系中存在一种不同于一般反应物分子的活化分子，这些活化分子具有比平均能量要高的能量，它们对反应更为敏感，所以在一个反应体系中，只有活化分子才能发生反应。上述观点还意味着分子需要达到一定的临界能量才能发生反应，阿伦尼乌斯称这一能量为活化热，它是现代物理化学中的一个极其重要的概念。关于温度对化学反应速率的影响，阿伦尼乌斯还提出了定量的关系，这种关系称为指数定律：

$$k = Ae^{-q/RT}$$

式中 k 为反应速率常数； A 为指前因子； R 为气体常数； T 为绝对温度； q 为活化热。由非活化分子转变为活化分子所需要吸收的能量就是活化热。

阿伦尼乌斯的研究并不局限于很狭窄的学科范围，在他的后半生，他的兴趣开始转向其他科学领域，特别是天文学、气象学和生物学。其中比较重要的有 1896 年发表的论文“大气中的二氧化碳对地球温度的影响”他指出，二氧化碳能吸收从地球表面辐射出来的红外线，而大气中的二氧化碳的含量是可以改变的。在火山活动的频繁时期，大气中的二氧化碳含量增高了，因此地球的温度也相应地增高，从而解释了地球上气候变化的原因之一，这一理论至今流传甚广。

1903 年出版了《天体物理学教科书》(Lehrbuch der kosmischen physik, 1903)，这是第一部有关这一科学领域的教科书，书中阐述了光的压力对天体的效应。阿伦尼乌斯认为在光的压力影响下的宇宙间带电微粒是宇宙和大气中发生多种现象的原因，从而阐明了日冕、彗星、极光现象以及由这些带电微粒产生的黄道光。他认为日冕是由离太阳表面某种距离的最小尘埃造成的；彗星的尾部是由烃尘构成的；当这些带电微粒到达地球，受到地球磁场的影响而向地球两极运动，它们聚集在两极大气的上层，在两极形成负电集团，在一定的电压下放电，并伴随产生荧光，从而形成北极光。1905 年，阿伦尼乌斯把光压概念应用到解决生命的起源研究上，假定地球上的孢子都是被光压从星际空间中传递来的，以后就逐渐进化产生生命。

1924 年，阿伦尼乌斯在研究天体物理学时，提出太阳热辐射的能源来自两部分：1) 由于放热化合物的形成或吸热化合物的分解，这两种化学过程都会放热。2) 在电子与原子的正电荷重新结合时，产生很大的热量，例如氢原子凝聚成较重的原子时，就能放出大量的热。他还指出在氢变成较重的元素时氦是其中的一个重要元素。关于这一点已经为后来的科学家证实，4 个氢核结合成 1 个氦核，放出的能量足以使太阳在亿万年内维持恒温。

他在《免疫化学》(Immunochemistry, 1907) 和《生物化学中的定量定律》(Quantitative laws in biological chemistry, 1915) 两本书中，阐述了能引起动物和人中毒，甚至死亡的各种毒素的行

为，以及抗毒素与毒素的相互作用。他指出，毒素与抗毒素之间的反应就象弱酸与弱碱的反应，它们的反应产物部分离解，存在着化学平衡，因此毒素也能在动物机体中产生抗毒素。他把发生在微生物之间的极其复杂的反应归结为简单的中和反应，这种观点后来被证明是错误的。

他在晚年还出版了大量的科普读物，既具有严格的科学性，又很生动有趣，为化学知识的普及作出了重大的贡献。《化学与现代生活》(*Kemi och det moderna livet*, 1919)一书介绍了化学的巨大实用意义和在现代社会生产活动中的作用。如果没有化学，工业的进步、知识的普及、国家的发展都是不可能的。

瑞典曾经培育出许多杰出的化学家，但公认的、最值得称颂的两位化学大师当推贝采里乌斯和阿伦尼乌斯，后者提出的电离理论的基本观点在20世纪仍然是经典的。直到今天，每年仍然有很多化学家在中学和大学的课堂里详细地介绍它，几乎每一本普通化学和物理化学教科书都在一遍又一遍地阐述电离理论的观点、应用及其新发展，这就是阿伦尼乌斯留给世界人民最珍贵的遗产。

文 献

原始文献：

- [1] S. A. Arrhenius, Electrolytic dissociation, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, (1912), pp. 353—364.
- [2] S. A. Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes, *Bihang*, **8** (1884), 14, pp. 87—152.
- [3] S. A. Arrhenius, Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Z. Phys. Chem.*, **1**(1887), pp. 631—648.

研究文献：

- [1] J. R. Partington, A. History of chemistry, vol. 4, MacMillan, London, 1964.
- [2] Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский, Сванте Аррениус, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1959 (中译本：Ю. И. 索洛维耶夫, Н. А. 菲古罗夫斯基 阿伦尼乌斯传 商务印书馆, 1965).

康 福 斯

戴立信 周振华

(中国科学院上海有机化学研究所)

康福斯, J. W. (Cornforth, John Warcup) 1917 年 9 月 7 日生于澳大利亚海港城市悉尼。有机化学。

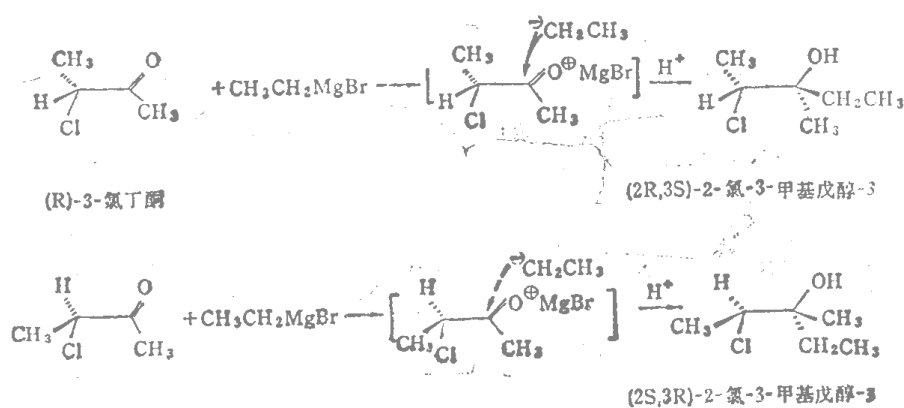
康福斯早年就学于悉尼大学化学系, 于 1937 年获得学士学位, 次年又获得硕士学位。1939 年离开澳大利亚到英国牛津大学攻读博士学位, 以著名有机化学家 R. 鲁滨逊 (Robinson) 为师。1941 年, 康福斯获得博士学位。此后留在牛津大学, 与鲁滨逊共事 5 年。1946 年, 进入英国医学研究委员会 (MRC) 的 M. 希尔 (Hill) 研究室, 在立体化学和酶过程的研究领域工作了 12 年。1962 年起, 赴伦敦附近的肯特郡, 任壳牌研究公司化学酶学米尔斯特德实验室副主任 (1962—1968 年) 和主任 (1968—1975 年)。1965 年到 1971 年间还受聘于英国沃里克大学分子学院任副教授, 1971 年起受聘于萨塞克斯大学任访问教授。1975 年离开壳牌公司, 接受萨塞克斯大学分子科学院皇家学会研究教授的职务, 并一直在该院工作。1941 年, 他与澳大利亚籍的丽塔·H·哈拉丹塞 (Rita H. Harradence) 结婚, 生有 3 个孩子。

由于在研究酶过程中立体化学机理方面的杰出贡献, 康福斯与瑞士 V. 普雷洛格 (Prelog) 共享 1975 年诺贝尔化学奖。1953 年当选为英国皇家学会会员。1967 年获得斯托夫奖, 1969 年获得美国化学会的冈瑟奖, 其它还有伦敦化学会的科尔代-马根奖、弗林托夫奖, 皇家学会的西巴奖和戴维奖等。1977 年入选澳大利亚科学院, 1978 年入选荷兰皇家科学艺术学会, 同年成为美国科学院外籍院士。1977 年被英国女皇封为爵士。

康福斯的研究领域主要是有机化学，涉及萜类化合物、甾族化合物、生物合成的基元反应、同位素技术以及酶等多方面。他对酶催化的生物合成及其立体化学进行了深入细致的研究，取得重大成就，成功地完成了角鲨烯的酶促生物合成，并解决了合成中的全部立体化学问题。

康福斯早在澳大利亚悉尼大学求学时就开始了他的研究生涯。最初与 J. C. 厄尔 (Earl) 一起从事澳大利亚植物物质结构的研究。留学英国后，进入鲁滨逊实验室工作，由于受环境影响，他对甾体化合物，特别是胆固醇的实验室合成产生了浓厚的兴趣。不久，第二次世界大战爆发了，一切服从战争需要，他卷入了研究青霉素的漩涡，对青霉素结构的确定，作出了一定贡献。同时，他继续研究甾体化合物的合成方法，并且解决了合成这类化合物的关键问题。战后，他进入医学研究委员会，继续与鲁滨逊教授合作，并于 1951 年首次成功地进行了表雄酮等化合物的全合成。几乎同时，另一位著名有机合成化学家 R. B. 伍德沃德 (Woodward) 也成功地合成了这个非芳香性的甾体化合物。

在医学研究委员会，他对格氏试剂与羰基化合物亲核加成反应的立体化学进行了比较深入的研究，于 1959 年提出了一条经验规则，即康福斯规则 (原始文献 [1])。他指出：在羰基化合物中，如果不对称的 α - 碳原子上结合着一个卤素原子，由于卤原子和羰



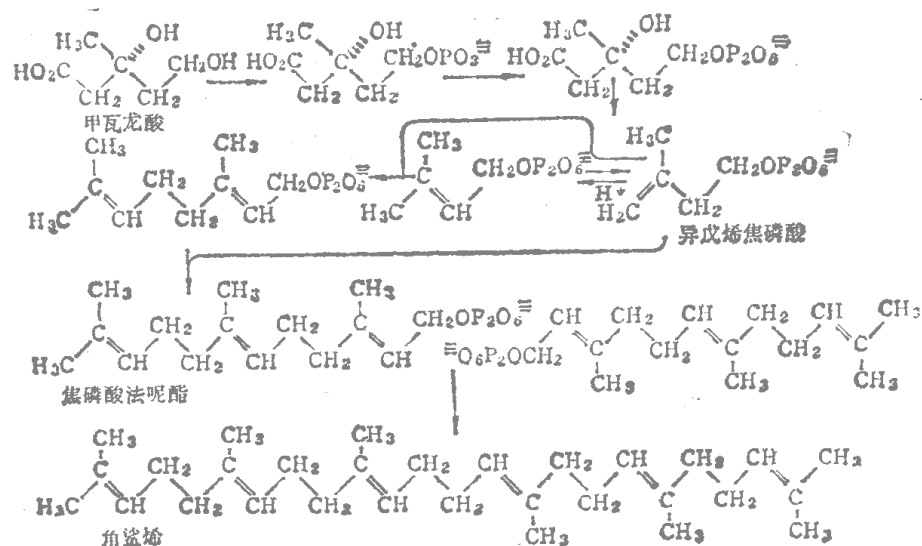
基氧原子电负性都很大，带有部分负电荷，具有相互排斥作用，形成所谓‘偶极模型’构象。当羰基接受格氏试剂发生亲核加成时，其加成方向就受这种优势构象的制约（见前页反应式）。

但是也有例外，如果使 α -碳原子上的烷基（上式中为甲基）增大至与氯原子的电效应差不太多的苯基时，加成产物的立体结构就可能发生变化（研究文献 [4]）。

从本世纪 50 年代开始，康福斯研究工作的重点转向下述两个方面：一是寻找可用于制造可的松的原料。他发现来自波罗麻的甾体皂基——核柯配基——是制造可的松的原料，后来经过发展，使之具有很高的商业价值；二是酶促生物合成的研究（研究文献 [5]）。在医学研究委员会，康福斯与生物学家有着广泛的联系，特别是 50 年代后期，开始了与生物化学家 G. 波普杰克（G. Popják）的紧密合作，他们的合作关系一直延续了 20 年。他们的合作是有机化学和生物化学的结合，结出了累累硕果。有人戏称他和波普杰克共同领导的实验室为爆玉米花（Popcorn）波-康实验室。战后的科学技术发展迅速，放射性同位素的应用，新的物理技术的开发以及仪器制造学的进步，都为他们提供了新的实验方法和手段。他们设计了更精巧更灵敏的实验，用碳同位素 ^{14}C 标记的乙酸，在老鼠肝脏内进行生物合成胆固醇的试验，首次确定了母体乙酸参与反应时的环状结构模式。而且康福斯的主要科学成就——从甲瓦龙酸生物合成角鲨烯，也正是从此时开始的。

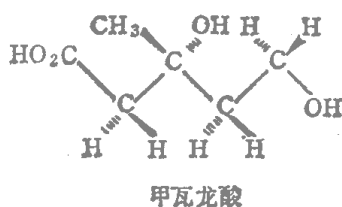
在酶催化合成角鲨烯的整个研究过程中，康福斯对其中的立体化学机制倾注了大量精力。刚开始是 A. G. 奥斯通（A. G. Ogston）于 1948 年发表的论文激发了他想象的智慧。奥斯通认为：大多数参与生命活动过程的分子包括酶等都是不对称的。酶对化学反应的催化作用是通过把底物结合在酶分子的特殊部位而发生的，并非所有底物都具有化学概念上的不对称性，而是看上去为对称的分子，当面临不对称的酶的时候，就会显示出不对称性能。奥斯通还指出：对于“隐含”不对称性的底物分子，用同位素取代其中的某一个原子，酶将接受被标记的底物，实验者就可以设计某种方

法去发现在标记的原子上所发生的变化。康福斯首次把奥斯通的设想付诸实施。合成角鲨烯的起始物甲瓦龙酸有三个亚甲基，在



角鲨烯合成图(原始文献[2])

反应过程中，这三个基团都发生了变化。而三个亚甲基中的六个氢原子都‘隐含’着立体化学上的不等性（即前手性）。



他设计了非常巧妙的实验，用氢的同位素氘或氚依次标记这些氢原子，在酶制剂的作用下，这些被标记的甲瓦龙酸发生一系列化学反应，跟踪每一个被标记的氢，就可以知道各个氢原子在反应中所发生的变化，最终就能确定酶促合成角鲨烯过程中各步反应的立体化学行为。从甲瓦龙酸到角鲨烯的生物合成，一共涉及 14 个立体化学控制的反应，在他和波普杰克的共同努力下，到 1969