

化学实验 发展与原理 (一)

文强 编著

目 录

化学实验发展史概述	1
早期化学实验	1
近代化学实验	5
现代化学实验	13
化学实验的要素	24
化学实验	24
化学实验的要素	33
化学实验中感性认识的生理机制	51
神经系统	52
感觉的生理机制	59
知觉和表象的生理机制	68
化学实验的类型	79
化学实验在化学科学认识中的地位	80
化学实验的认识功能	85
化学实验的类型	101
化学实验与实验观察	110
化学实验问题的确定	111
化学实验设计	117
化学实验条件的控制	121
化学实验观察与记录	133
化学测定	139
化学实验结果的处理	142
化学实验事实	145
化学实验事实的含义	145
化学实验事实的特征和认识论功能	147
化学实验事实的获得及表述	149

化学实验事实的理论解释	152
-------------------	-----

化学实验发展史概述

化学实验是化学科学赖以产生和发展的基础，从其发展过程来看，大致经过了早期化学实验、近代化学实验和现代化学实验等三个发展时期。

早期化学实验

从远古时代开始到 17 世纪，化学实验在向科学道路迈进的过程中，经历了一段漫长的发展时期。

一、化学实验的萌芽

人类最初对火的利用距今大概已有 100 多万年了。火是人类最早使用的化学实验手段。人类最早从事的制陶、冶金、酿酒等化学工艺，都与火有直接或间接的联系。在熊熊烈火中，烧制成型的粘土可获得陶器；烧炼矿石可得到金属。陶器的发明使人类有了贮水器以及贮藏粮食和液体食物的器皿，从而为酿酒工艺的形成和发展创造了条件。

制陶、冶金和酿酒等化学工艺，已孕育了化学实验的萌芽。例如，在烧制灰、黑陶的化学工艺中，工匠们在焙烧后期便封闭窑顶和窑门，再从窑顶徐徐喷水，致使陶土中的铁质生成四氧化三铁，又使表面覆上一层炭黑，因此里外黑灰。这表明当时已初步懂得了焙烧气氛的控制和利用。

二、原始化学实验

古代的炼丹术，是早期化学实验的主要和典型的代表。炼丹的主要目的，一是希望得到能使人长生不死的“仙药”；二是想把一些廉价的金属借助于“仙药”的点化，转变为贵重的黄金和白银。由于炼丹活动符合帝王、贵族长生不死、永世霸业的愿望，因而受到他们的大力推崇，于是从古代到中古时代，这种活动很快地得到开展并兴盛起来。

焙烧是炼丹术士经常采用的一种基本的化学实验操作方法。例如在空气中焙烧方铅矿(即硫化铅)等贱金属矿石，把铅放在灰皿或骨灰造的盘子中加热，铅烧掉之后，可以得到一点银；把黄铁矿(从外表看有点象黄金)与铅共熔，铅用灰皿烧掉之后，可以获得微量的黄金。

除焙烧之外，炼丹术士还经常使用一些液体“试药”来对各种金属进行加工。液体试药通常是一些能在金属表面涂上颜色的物质。例如，硫黄水(多硫化合物的溶液)能把金属黄化成黄金；汞能在其他金属表面留下银色。在制造液体试药的过程中，炼丹术士发明了蒸馏器、烧杯、冷凝器和过滤器等化学实验仪器，以及溶解、过滤、结晶、升华，特别是蒸馏等化学实验操作方法。蒸馏方法的广泛使用，促进了酒精、硝酸、硫酸和盐酸等溶剂和试剂的发现，从而扩大了化学实验的范围，为后来许多物质的制取创造了条件。

蒸馏是早期化学实验中最完整的一种重要实验操作方法。到了16世纪，出现了大批有关蒸馏方法方面的书籍，如希罗尼姆·布伦契威格(HieronymusBrunschwygk, 1450—1513年)1500年出版的《蒸馏术简明手段》及其增订版《蒸馏术大全》(1512年出版)等。这些著作对蒸馏方法作了较详细的叙述。蒸馏在早期化学实验发展史

上占有重要地位，它至今还在基础化学实验中被经常运用。

三、向化学科学实验的过渡

到了十五六世纪，炼丹术由于缺乏科学基础，屡遭失败而变得声名狼藉。化学实验则开始在医学和冶金等一些实用工艺中发挥作用，并不断得到发展。

在医药化学时期，最具代表性的人物是瑞士的医生、医药化学家帕拉塞斯(P.A.Paracelsus, 1493-1541)。他强调化学研究的目的是不应在于点金，而应该把化学知识应用于医疗实践，制取药物。他和他的弟子们通过对矿物药剂的性质和疗效的研究，以及在制备新药剂的过程中，探讨了许多无机物的分离、提纯方法，进行了一些合成实验，并总结出这些物质的性质。因此，有人认为帕拉塞斯“从根本上改变了医疗和化学的发展道路”。

安德雷·李巴乌(Andreas Libavius, 约 1540-1616)是德国的医生、医药化学家，他极力强调化学的实用意义，为推进化学成为一门独立科学做出了重要贡献。他编著的《工艺化学大全》(1611—1613 年问世)，总结了他多年的实验经验。书中叙述了硫酸和王水的制备方法；证明了焙烧硝石和硫黄所得到的硫酸与干馏胆矾所得到的完全是同一种物质；首次提出将食盐与胆矾一起在泥坩埚中焙烧制取盐酸的方法；讲解了用金属锡与氯化汞一起加热、蒸馏获得四氯化锡(后来被称为“李巴乌发烟液”)的方法；描述了含铜的溶液遇氨水变为翠蓝的现象，并建议用这种方法检验水中的氨。这部著作的问世，使化学终于有了真正的教科书。他还设计过一所实验室的建筑详图，但直到 1683 年，这所实验室才在阿尔特多夫(Altderf)修建起来。

继帕拉塞斯、李巴乌之后，对后世影响较大、对化学实验的发展贡献卓著的医药化学家还有赫尔蒙特(J.B. vanHelmont, 1597-1644)。他工作的最大特点是对化学进行定量研究，广泛使用了天平，并萌生了初始的物质不灭的思想。他所做的“柳树实验”和“沙子实验”，是早期化学实验发展史上著名的两个定量实验。此外，他在无机物制备方面取得过空前的成果，曾对燃烧现象提出过颇有独到之处的见解。因此，他常被尊为从炼丹术到化学的过渡阶段的代表。

化学实验在冶金方面也曾发挥过重要作用。德国著名化验师埃尔克(L.Ercker, 约 1530—1594)在其编著的《主要矿石加工和采掘方法说明》(1574 年出版)一书中较为系统地论述了当时对银、金、铜、锑、汞以及铋和铅的合金的检验技术；制取和精炼这些金属的技艺；以及制取酸、盐和其他化合物的技术。这部著作被认为是分析化学和冶金化学的第一部手册。

四、早期化学实验的特点

早期的化学实验还只能算做是化学“试验”，具有很大的盲目性；还没有从生产、生活实践中分化出来，成为独立的科学实践。最早的制陶、冶金和酿酒等活动，是低级的、缺乏理论指导的、不自觉的实践活动；作为化学实验原始形式的炼丹术，其实验目的也只是追求长生不老药或点金之术，变贱金属为贵金属。

尽管如此，还应该肯定从事早期化学实验的工匠和炼丹术士们是化学实验的先驱和开拓者。他们发明了焙烧、溶解、结晶、蒸馏、过滤和冷凝等化学实验操作方法；制造了风箱、坩埚、铁剪、烧杯、平底蒸发皿、沙浴、焙烧炉等化学实验仪器和装置；发现和制取了铜、

金、银、汞、铅等金属，酒精、硝酸、硫酸、盐酸等化学溶剂和试剂，以及许多酸、碱、盐，甚至意识到了一些粗浅的化学反应规律。后人正是从他们的经验教训中，才找到了化学实验的真历史使命，建立了化学实验科学。

近代化学实验

17—19 世纪，是近代化学实验时期。在这一时期，随着欧洲资本主义生产方式的诞生和工业革命的进行，以及天文学、物理学等学科的重大突破，化学实验终于冲破了炼丹术的桎梏，走上了科学的康庄大道。为此做出巨大贡献的化学实验家当推波义耳(R.Boyle,1627—1691)和拉瓦锡(A.L.Lavoisier, 1743—1794)。

一、化学科学实验的奠基人——波义耳

“波义耳把化学确立为科学”。作为近代化学科学的确立者，波义耳也是化学科学实验的重要奠基人。他认为，只有运用严密的和科学的实验方法才能够把化学确立为科学。他明确指出：“化学，为了完成其光荣而庄严的使命，就不能认为到目前为止的研究方法是正确的。而必须抛弃古代传统的思辨方法”，只有这样，化学才能象“已经觉醒了的天文学和物理学那样，立足于严密的实验基础之上”；“不应该把理性放在高于一切的位置，知识应该从实验中来，实验是最好的老师”^②，“没有实验，任何新的东西都不能深知”，“空谈无济于事，实验决定一切”^③，“人之所以能效力于世界者，莫过于勤在实验上做功夫”。他的这些观点和主张，奠定了化学实验方法论的基础。

不仅如此，波义耳还是一位技术精湛的出色的化学

实验家。他一生做过大量的化学实验，获得了许多重要的发现。他是第一个发明指示剂的化学家，他把各种天然植物的汁液或配成溶液，或做成试纸(“石蕊试纸”就是波义耳发明的)，并根据指示剂颜色的变化来检验酸和碱；他还发现了铜盐和银盐、盐酸和硫酸的化学检验方法，并在 1685 年发表的“矿泉水的实验研究史的简单回顾”一文中，描述了一套鉴定物质的方法。因此，他还常被尊为定性分析化学的奠基者。

二、定量化学实验方法论的创立者——拉瓦锡

拉瓦锡“是明确提出把量做为衡量尺度对化学现象进行实验证明的第一位化学家”^②，他把近代化学实验推进到定量研究的水平。

拉瓦锡从一开始从事化学科学研究，就非常善于发挥天平在化学研究中的作用，重视对物质及其变化进行定量测定。他 21 岁时所做的第一个化学实验，就是定量地测定石膏在加热和冷却过程中水分的变化。他一生做过很多定量化学实验，并依据实验事实揭示了“水变成土”以及“火粒子”学说、“燃素说”的谬误。

“水变成土”是赫尔蒙特根据他著名的“柳树实验”提出来的，后来又得到波义耳和牛顿(J. Newton, 1642—1727)的赞同。为了检验这一观点的科学性，拉瓦锡进行了如下实验：将收集到的被认为是最纯净的雨水连续蒸馏了 8 次；然后将这些水倒入一个特制的玻璃蒸馏器中，加热驱去其中的空气，并加以密封；用沙浴在 60—70℃之间加热 101 天。结果发现其中确有悬浮的小片固体物出现。这似乎是水变成了土的证据。然而，拉瓦锡仔细称量了加热前后水的重量、容器的重量、以及水和容器的总重量，终于查明，水和容器的总重量在加热前

后并没有变化,而且密封在瓶中的水的重量也没起变化,只是玻璃容器本身变轻了,而减轻的重量又恰好与固体悬浮物的重量相当。这样,拉瓦锡查明了那些悬浮物来自玻璃容器,从而以坚实的实验数据否定了“水变成土”的错误观点。

“火粒子”学说,是波义耳为解释金属煅烧后重量增加的原因而提出来的。为了检验这一假说,拉瓦锡重复了波义耳在密闭的烧瓶中煅烧金属锡的实验。他与波义耳不同之处在于,在打开烧瓶之前对整个密闭体系进行了称量,结果发现整个体系在加热前后重量没有变化。这就证明波义耳曾经设想的在加热过程中火的微粒透过玻璃壁进入烧瓶内与金属锡结合而增重的观点是错误的。

拉瓦锡还通过对硫和磷等一些物质燃烧现象的定量实验研究,否定了统治化学长达百年之久的“燃素说”,建立了氧化学说,并确立了“质量守恒定律”。

拉瓦锡的定量实验研究,极大地丰富和发展了化学实验方法论。对物质及其变化,不仅要用定性分析方法,而且还必须运用定量分析方法,只有二者的有机结合,才能正确认识物质及其变化在质和量两个方面的性质和规律;化学实验是建立化学理论的基础和检验化学理论的标准。他曾明确指出:“在任何情况下,都应该使我们的推理受到实验的检验,除了通过实验和观察的自然道路去寻求真理以外,别无它途。”

拉瓦锡的化学实验方法论思想,对化学实验从定性向定量的发展,产生了积极和深远的影响,成为近代化学实验发展史上的重要里程碑。正是在此基础上,近代化学实验才得以蓬勃发展,从而拓展了化学科学研究的

领域，导致了许多重要化学理论的建立和发展。

三、化学实验是化学科学理论建立和发展的基础

道尔顿(J.Dalton, 1766—1844)原子论就是在化学科学实验的基础上建立起来的。他通过化学实验，研究了许多地区的空气组成，发现各地的空气都是由氧、氮、二氧化碳和水蒸气四种重要物质的无数个微小颗粒(道尔顿称之为“原子”)混合起来的。他进一步分析一氧化碳和二氧化碳、沼气(CH_4)和油气(C_2H_4)的组成，发现前两种气体中氧的重量比为 1 : 2，后两种气体中与同量碳化合的氢的重量比为 2 : 1。这使道尔顿发现了倍比定律。这个实验定律成为他确立化学原子论的重要基石。

1805 年，法国化学家盖·吕萨克(J.L.Gay-Lussac, 1778—1850)在研究氢气和氧气的化合时发现，100 个体积的氧气总是和 200 个体积的氢气相化合；在进一步研究氨与氯化氢、一氧化碳与氧气、氮气与氢气的化合时，居然发现都具有简单整数比的关系。于是，他于 1808 年发现了气体化合体积定律。为了对这个实验定律进行理论解释，意大利化学家阿佛加德罗(A.Avo-gadro, 1776—1856)引入了“分子”的概念，提出了著名的分子假说。

1824 年，年仅 24 岁的德国化学家维勒(F.Wöhler, 1800—1882)做了一个在化学实验发展史上非常著名的实验，即用氯化铵(NH_4Cl)水溶液同氰酸银(AgCNO)作用来制取氰酸铵(NH_4CNO)。然而，当他滤去氯化银(AgCl)沉淀，并对溶液进行蒸发时，并没有得到所期望的氰酸铵，而得到了一种白色结晶状的物质。为了确定这种白色结晶物，维勒又用了 4 年的时间，采用不同的无机物和不同的方法，对其进行了一系列的定性和定量实验研

究，最后终于完全确认实验中所得到的这种白色结晶状物质，正是动物机体内的代谢产物尿素。1828年，他发表了“论尿素的人工合成”的论文，以雄辩的实验事实公布了这一重大成果。这一实验成果，意义重大，动摇了传统的“生命力论”的基础，开辟了用无机物合成有机化合物的新天地。1845年，德国化学家柯尔柏(H. Kolbe, 1818—1884)用木炭、硫黄、氯水等无机物合成了酒精、蚁酸、葡萄糖、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸等一系列有机酸，进而还合成了油脂类和糖类物质；到了19世纪后期，有机合成更加蓬勃发展，先后用人工方法合成了染料、香料、药物和炸药等。

维勒不但用氰酸铵人工合成了尿素，而且还分析了氰酸银的化学组成，结果竟与李比希(J. von Liebig, 1803—1873)对雷酸银的化学组成的分析结果相当地吻合。而氰酸银和雷酸银确是两种性质不同的化合物。为此，维勒与李比希又共同研究了氰酸、雷酸和三聚氰酸，发现他们的化学组成完全相同，而性质却不相同。化学大师瑞典的贝采里乌斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)在这些实验事实的基础上，提出了“同分异构”的概念，认为之所以性质不同，是由于它们的化学结构不同。这导致了有机化合物经典结构理论的建立和发展。

1800年，历史上第一个电池——提供稳定、持续电流的电源装置，即伏打(A. Volta, 1745—1827)电堆诞生了。它是近代化学实验发展史上非常重要的实验手段之一。应用这种实验手段来引发化学反应，推动了电化学的诞生和发展。1800年3月，英国化学家尼科尔森(W. Nicholson, 1753—1815)和卡里斯尔(A. Carlisle, 1768—1840)就用电堆电解了水；1807年，英国化学家戴维(H.

Davy, 1778—1829)又用电解熔融盐的方法制出了金属钠、钾、镁、钙、锶、钡和非金属元素硼和硅。至此,电解法成了一种经常被采用的重要的化学实验方法。戴维的助手法拉第(M. Faraday, 1791—1867)对电解过程进行了深入的研究,在他 1834 年发表的《关于电的实验研究》这篇论文中,提出了著名的“法拉第电解定律”。他的工作,使电化学的研究从定性走向了定量,对电化学的发展作出了重要贡献。

此外,近代化学实验还开辟了化学热力学和化学动力学两大研究领域,推动了物理化学的完善和发展。

四、近代化学实验方法

近代化学实验的蓬勃发展与近代化学实验方法论的发展有着十分密切的关系。在这一时期,人们创立或发展了诸如系统定性分析法、重量分析法、滴定分析法、光谱分析法、电解法等很多经典的化学实验方法。

1. 系统定性分析法

系统定性分析法是为了检验矿物质中的微量甚至痕量元素,克服传统的湿法定性检验法和吹管检验法的局限性而被创立的。德国化学家浦法夫(C. H. Pfaff, 1773—1852)在他 1821 年出版的《分析化学教程》中提出了“初步试验”和“分组”的思想。1829 年德国化学家罗斯(H. Rose, 1795—1864)在他编著的《分析化学教程》中,首次明确地提出和制订了系统定性分析法,但该书内容过繁,条理不够清楚。1841 年,德国化学家富里西尼乌斯(C. R. Fresenius, 1818—1897)在他出版的教科书《定性化学分析导论》中对罗斯的系统定性分析法提出了修订方案。这本书内容清晰,颇受欢迎,再版 16 次,被译成中文、英文出版。他提出的分组法与目前通

用的定性分析教科书中所采用的方法基本相同。

2. 重量分析法 重量分析法在 19 世纪得到了很大的完善和发展,主要表现在分离和测定方法以及操作技术方面。罗斯在其编著的《分析化学实验综论》一书中提出了很多有效的新的分离方法,尤其是应用了缓冲溶液和配合掩蔽剂,这在分析化学发展中是一项重要的进步。贝采里乌斯是当时最享盛誉的分析化学家,他曾测定了 2000 多种化合物的化合量,使用了很多新的测定方法、试剂和仪器设备,使定量分析的精确度达到了空前的高度,对定量分析法的完善和发展做出了重大贡献。富里西尼乌斯在其 1846 年编著的《定量分析教程》中,介绍了灵敏度已达 0.1 毫克的天平;介绍了各种元素的重量测定方法;解决了一系列复杂的分离问题。他们所运用的分离和测定方法以及操作技术,至今大都仍被采用。

运用这些分析方法,在 19 世纪人们发现了锆和钛、铍、铀和钍、硒和碲、钼、钨、铬、镉、锗、铌、钽、钒、钇、铯、钡、锶、铷等元素及一些稀土元素。

3. 滴定分析法

滴定分析法是在 18 世纪中叶从法国诞生和发展起来的。它最初的含义只是一种对化工原料及产品的纯度进行简易、快速测定的方法。1729 年,法国化学家日夫鲁瓦(C.J.Geoffroy, 1685—1752)第一次利用滴定分析的原则,以碳酸钾为基准物,测定了醋酸的相对浓度;1750 年,法国化学家文耐尔(G.F.Venel, 1723—1775)在滴定实验中运用了指示剂,1767 年,英国化学家 W.路易斯(W.Lewis, 1708—1781)在滴定实验中不仅采用了指示剂,而且还提供了分析的绝对结果,但他测量滴定溶液消耗量的方法采用的则是称重法;法国化学家德克劳西

(F.A.H.Descroizilles, 1751—1825)较早地在酸碱滴定中采用体积量度,他发明了“碱量计”可以说是最原始的滴定管。随着人工合成指示剂的出现,到了19世纪30—50年代,滴定分析法的发展达到极盛时期,其应用范围显著扩大,准确度大为提高,接近了重量分析法所能达到的程度。在这一时期,盖-吕萨克发明的银量法,大大提高了滴定分析法的信誉;滴定分析法的种类更加繁多,除酸碱中和滴定法外,人们还发明和发展了沉淀滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法等一些具体的滴定方法。到了19世纪50年代,又出现了带有玻璃磨口塞和用剪式夹控制流速的滴定管,使这种方法更趋完善。

4. 光谱分析法

光谱分析法是利用光谱线来分析某种元素存在与否的一种方法。它是由德国化学家本生(R.W.Bunsen, 1811—1899)和基尔霍夫(G.R.Krichhoff, 1824—1887)共同创立的。1855年,本生为克服当时的煤气灯的缺点,发明了著名的“本生灯”。金属及其盐在本生灯火焰中能产生特殊的带有颜色的火焰,据此可以鉴别这些金属。为了使产生的光谱具有更好的观察效果,他们两人合作研制成了分光镜,并用这种新的实验仪器发现了铯、铷等元素。随后人们又用这种方法发现了铊、铟、镓、钪、锆等。

五、近代化学实验的特点

随着欧洲资本主义生产方式的建立和发展,近代化学实验作为一种相对独立的科学实践活动,从生产实践中分化出来,历经两百多年,取得了突飞猛进的发展。

1. 明确了化学科学实验的性质、目的和作用

化学实验不再是服务于炼丹术等封建迷信和宗教神

学的婢女，不再是从属于观察的附带的东西，而是一种独立的化学科学实践、重要的化学科学认识方法。只有通过化学科学实验，才能达到对物质的本质及其变化规律的正确认识。同古代化学实验相比，近代化学实验已不仅仅是获得化学实验事实的重要途径、手段和方法，而且还具有验证化学假说和检验化学理论、发现和合成新的化学物质、推动化学分支学科建立和发展的作用。

2. 建立和发展了化学实验方法论

波义耳和拉瓦锡有关化学实验的思想和主张，对化学实验方法论的建立起到了重要的奠基作用。此后，许多化学家又创立了一系列化学实验方法，丰富和发展了化学实验方法论。正是这些先进的方法论思想，提供了近代化学科学发展的思想条件。

3. 发明和研制了较先进的实验仪器和装置

如精密天平、伏打电堆、光谱分析仪、“弹式”量热计、磨口滴定管等等。这些先进的实验仪器和装置把化学科学研究带入了一个又一个崭新的领域，为近代化学科学的发展奠定了先决的物质基础。

现代化学实验

19 世纪末 20 世纪初，以震惊整个自然科学的电子、X 射线与放射性等三大发现为标志，化学实验进入了现代发展阶段。同近代化学实验相比，现代化学实验具有如下特点。

一、实验内容以结构测定和化学合成实验为主

1. 结构测定实验

结构测定实验源于人们对阴极放电现象微观本质的

探讨。早在 1836 年,法拉第就曾研究过低压气体中的放电现象。1869 年,德国化学家希托夫(J.W.Hittorf, 1824—1914)发现真空放电子阴极,并以直线传播。1876 年,戈尔茨坦(E.Coldstein, 1850—1930)将这种射线命名为“阴极射线”。1878 年,英国化学家克鲁克斯(Sir W. Crookes, 1832—1919)发现阴极射线能推动小风车,被磁场推斥或牵引,是带电的粒子流。1897 年,克鲁克斯的学生英国物理学家 J.J. 汤姆生(J.J. Thomson, 1856—1940)对阴极射线作了定性和定量的研究,测定了阴极射线中粒子的荷质比。这种比原子还小的粒子被命名为“电子”。电子的发现,动摇了“原子不可分”的传统化学观。

1895 年,德国物理学家伦琴(W.C.Röntgen, 1845—1923)在研究阴极射线时发现了 X 射线。1896 年,法国物理学家贝克勒(A.H.Becquerel, 1852—1908)发现了“铀射线”。次年,法国著名化学家玛丽·居里(M. Curie, 1867—1934)又发现了钍也能产生射线,于是她把这种现象称为“放射性”,把具有这种性质的元素称为放射性元素。居里夫妇经过极其艰苦的努力,于 1898 年先后发现了具有更强放射性的新元素钋和镭。随后,又花费了几年时间,从两吨铀的废矿渣中分离出 0.1 克光谱纯的氯化镭,并测定了镭的原子量。镭曾被称为“伟大的革命家”,克鲁克斯尖锐地评论说:“十分之几克的镭就破坏了化学中的原子论”。可见这一成果意义的重大。为此,居里夫人获得了 1911 年的诺贝尔化学奖。

1898 年, J.J. 汤姆生的学生 E. 卢瑟福(F. Rutherford, 1871—1937)发现铀和铀的化合物发出的射线有两种不同的类型,一种是 α 射线,一种是 β 射线;2 年后,法国化学家维拉尔(P. Villard, 1860—1934)又发现了第