

很辛勤，循循善誘，誨人不倦。加之他善于辞令，解釋詳明，对于青年人具有極大的吸引力。自他任教以来，烏帕沙拉大学就成为欧洲学术重心之一。他的学生除瑞典外尚有来自东欧、西欧以及美洲、非洲的学生，他的桃李足迹走遍天下。

目前我国正在进行社会主义建設，要大力开发我們国家丰富的資源。要开发自然，必須先得了解自然，認識自然，必得大規模地从事于全国矿物动植物的普查，这一工作正期待着分类学家發揮巨大的力量。我們正要学习卡尔·林內以敏銳的眼光来观测事物，窺探宇宙的奥秘，闡發宇宙間事物的規律，要向卡尔·林內学习锲而不舍，誨人不倦，畢生从事于和自然界作斗争的精神，今天我們来紀念这位世界文化名人卡尔·林內誕生 250 周年是有十分重大意义的。

新中国的科学是为人民幸福服务的，亦是为世界和平服务的。我們要發展科学、保衛和平，需要加强世界科学工作者的联系和合作。卡尔·林內是第一个給世界上全体人类以一个称号，一个科学名詞 *Homo sapiens*，意思是“有智慧的人”。無論是白种人、黑种人、黄种人統是“有智慧的人”，無論信基督教或天主教，回教或印度教，道教或佛教，或者完全不信任何宗教者統是 *Homo sapiens*。这虽仅仅是分类学上

的称号，但是他的含义是很丰富而深远的。“四海之內皆兄弟也”这才配作为“有智慧的人”的理想，人类若是互相隔离歧視，互相猜忌殘杀，那还能称为“有智慧的人”么？卡尔·林內对于战争是非常痛恨的，他曾經说过“战争是罪恶当中最罪恶的，芸芸众生之中，惟有人自相殘杀，上帝將給制造战争者以極严勵的刑罰”。不錯，在动物中除出了螞蟥之外，只有人才大規模地自相殘杀，而且由于今天在若干国家內科学还被一小撮嗜好战争的人掌握成为屠杀的工具，所以科学愈进步，殘杀的規模也愈广大了。若是卡尔·林內今天还是活着，我相信他一定将成为世界和平运动的柱石。

同志們，我們在紀念偉大的科学先进——卡尔·林內誕生 250 周年的今天，我們十分高兴，有瑞典王国的大使布克先生以及許多国外来宾参加我們的这个紀念会，我們热烈地表示欢迎，并希望他們把我們的願望轉达給他們国家的科学家和人民。我們新中国科学工作者一定要和世界各国的科学家和爱好和平的人民一道，努力取消一切人为的障碍，促进国际間科学文化的交流，發展各国人民和科学工作者之間的友好合作，使和平永远克服战争。

近年来水溶液中非电解質的盐效应理論的發展*

黃子卿

(北京大学化学系)

如果把盐加入飽和的非电解質的水溶液中，非电解質的溶度就会改变。如果溶度下降，这个現象叫做盐析作用；如果溶度增加，就叫做盐溶作用。虽然盐析作用是最普遍的現象，盐溶作用的例子还是不少。这两个作用都叫做盐效应。

1889 年俄国化学家 Setschenow^[1] 首先提出盐效应公式

$$\log \frac{S_0}{S} = kC_s \quad (1)$$

在上式中， S_0 是非电解質在純水中的溶度， S 为它在盐溶液中的溶度， C_s 为盐的濃度。 k 叫做盐析常数。如果 k 是正的， $S_0 > S$ ，这就是盐析作用；如果 k 是負的， $S_0 < S$ ，这就是盐溶作用。公式 (1) 可以用在相当大的盐的濃度范围（从稀釋溶液到几个克分子濃度）。根据热力学 $S_0/S = f$ ， f 是非电解質的活度系数。因此上式可以写为

$$\log f = kC_s \quad (2)$$

若以弱酸或弱鹼代替非电解質，公式 (2) 仍屬有效，

得到下面公式

$$\ln f = a\nu n' \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \frac{\epsilon^2}{2D_0 b k T} \quad (3)$$

a 和 b 的定义来自下面两式，

$$D = D_0(1 - a n)$$

$$\frac{1}{b} = \sum_i \frac{1}{b_i}$$

只要我們了解弱酸或弱鹼的“活度系数”是以 S_0/S 来做定义的。

Debye 和 McAulay^[2] 首先提出靜电作用理論来解釋盐效应。他們的計算指出如果水的介电常数下降，盐的加入就会增加非电解質的活度系数，因而减低它的溶度 ($S = S_0 f$)。反之如果介电常数上升，盐的加入就会减小非电解質的活度系数，使溶度增加。他們

* 本文是作者講稿“非电解質盐析問題”的前面部分。这个講稿曾于 1956 年 11 至 12 月間在民主德国的 Leipzig, Jena, Dresden, Greifswald 四大学宣讀。本文稍加修改后又在 1957 年 5 月科学院學部大会宣讀。

在上三式中, n' 是每毫升中盐的分子数, $\nu = \sum \nu_i$ 是盐分子在离解后所产生的离子总数, n 是每毫升溶液中非电解质的分子数, D_0 是纯水的介电常数, D 是非电解质溶液的介电常数, b_i 是离子 i 的半径, e 是单位电荷, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度。在指定温度下, 除 n' 以外公式(3)右边各项都是常数, $\ln f$ 和 n' 成正比, 因此公式(3)和公式(2)有相同的形式和意义。在公式(3)里, 盐效应决定于参变数 α 的符号。如果 $\alpha > 0, f > 0$, 结果就是盐析效应; 如果 $\alpha < 0, f < 1$, 结果就是盐溶效应。

后来 Debye^[3] 根据同样的模型, 用比较严格的数学, 导出下面的公式

$$\frac{1}{f} = 1 - \sigma C_s \quad (4)$$

式中 σ 是一个参变数, 和溶剂的介电常数有关。如果非电解质降低介电常数, $\sigma > 0, f > 1$, 结果就是盐析; 如果 $\sigma < 0, f < 1$, 结果就是盐溶。

后来有许多人把 Debye 理论加以修改, 如 Scatchard^[4], Butler^[5], Gross^[6], Belton^[7], Kirkwood^[8] 和 Шапранов^[9] 等, 但是他们的盐效应机构仍不出 Debye 的静电作用范围。

Debye 理论的缺点是他只考虑静电力的作用而没有考虑他种力的作用。根据他的理论只要非电解质能够降低溶剂的介电常数, 任何的盐都应起盐析作用。实际上在同一非电解质的饱和溶液中, 有些盐起盐析作用, 有些盐起盐溶作用。备有大阴离子的盐往往能起盐溶作用。

有些人把盐本质的作用引入盐效应机构以求改善理论。Larsson^[10] 认为盐效应是阳离子效应和阴离子效应的总和。Gross^[11] 进一步假设阳离子只起盐析效应, 阴离子只起盐溶效应, 这两个相反作用的总和决定盐析或盐溶作用。实际上有些大阳离子起盐溶作用, 虽然这类的数据是很少的。

近年来盐析效应的重要发展是三个新的理论的建立, 代表三个不同的盐效应看法。第一个理论是 McDevit 和 Long 的内压力 (internal pressure) 理论^[12]。第二个理论是 Frank 和 Evans 的“冰山” (iceberg) 的假设, 也就是熵效应 (entropy effect) 理论^[13]。第三个理论是 van der Waals-London 色散力 (dispersion force) 作用的想法。第一个理论是热力学理论, 第二个关系溶液的结构, 叫做结构理论, 第三个是分子运动理论。

在内压力的理论里, McDevit 和 Long 假设当一非极性分子进入盐溶液时, 它的作用仅是占有体积, 因而影响离子和水分子的相互作用。假令 n_s 克分子的盐和 n_w 克分子的水混合, 盐溶液的理想体积是

$$V_0 = n_w V_w + n_s V_s$$

式中 V_w 是水的克分子体积, V_s 是在液体状态下纯盐的克分子体积。实际的盐溶液体积是 $V_0 + \Delta V^m$, ΔV^m 是混合容积的变化。若把盐溶液的 Helmholtz 自由能 A 围绕 V_0 展开成 Taylor 级数, 即得

$$\begin{aligned} A(V_0 + \Delta V^m) &= A(V_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, V=V_0} \Delta V^m + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T, V=V_0} (\Delta V^m)^2 \\ &= A(V_0) - p \Delta V^m - \frac{1}{2\beta V} (\Delta V^m)^2 + \dots \end{aligned}$$

式中 $A(V_0)$ 是恒容下的混合 Helmholtz 自由能, $\beta = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T / V$ 是溶液的压缩系数。若再引进中性溶质, 产生额外的体积变化 V_i , 同样地得到

$$\begin{aligned} A(V_0 + \Delta V^m + V_i) &= A(V_0) - p(\Delta V^m + V_i) - \\ &- \frac{1}{2\beta V} (\Delta V^m + V_i)^2 + \dots \end{aligned}$$

把此式对 V_i 微分, 并令 V_i 变为无限小, 即得

$$\lim_{V_i \rightarrow 0} \frac{\partial A}{\partial V_i} = -P - \frac{1}{\beta V} \Delta V^m + \dots$$

令 F 为 Gibbs 自由能, $\frac{\partial A}{\partial V_i} + p = \frac{\partial F}{\partial V_i}$, 上式化为

$$\lim_{V_i \rightarrow 0} \frac{\partial F}{\partial V_i} = -\frac{1}{\beta V} \Delta V^m + \dots$$

在无限稀释的盐溶液中, $\Delta V^m = n_s(\bar{V}_s^0 - V_s)$, 因此得:

$$\lim_{\substack{V_i \rightarrow 0 \\ C_s \rightarrow 0}} \frac{\partial^2 F}{\partial C_s \partial V_i} = \frac{V_s - \bar{V}_s^0}{\beta_0} \quad (5)$$

式中 $\bar{V}_s^0$ 是无限稀度下盐的偏克分子体积, β_0 是水的压缩系数, C_s 是盐的克分子浓度。对非电解质的体积来说,

$$\begin{aligned} V_i &= n_i \bar{V}_i^0 \\ \frac{\partial F}{\partial V_i} &= \frac{\partial F}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial V_i} = \frac{RT \ln f}{\bar{V}_i^0} \end{aligned}$$

代入公式(5)即得

$$\lim_{\substack{C_s \rightarrow 0 \\ n_i \rightarrow 0}} \frac{\partial \log f}{\partial C_s} = \frac{\bar{V}_i^0 (V_s - \bar{V}_s^0)}{2.3 \beta_0 RT} = k_s \quad (6)$$

公式(6)的物理意义如下: 在盐和水的混合过程中盐的体积的缩小 $V_s - \bar{V}_s^0$ 可以看作溶剂压缩的结果。这个压缩使非电解质分子的体积 V_i 不易插入, 因而产生盐析效应。换一句话说, 当盐加入非电解质的水溶液时, 离子和水分子的相互作用产生内压力, 把非电解质分子挤出溶液。这就是内压力的盐析理论。

从公式(5)的极限条件, $V_i \rightarrow 0$, 我们知道公式(6)仅能用在小的非电解质分子上。把苯的盐析数据来作比较, 从公式(6)计算出来的 k_s 值等于实验 k_s 值

的两三倍,但是不同盐的 k_s 计算值的大小次序和实验值的次序是相符的。

Frank 和 Evans^[13]从熵的变化来考虑盐析问题。利用热力学的处理,他们得下面公式:

$$\Delta F^0 = -RT \ln f \quad (7)$$

$$\Delta \eta^0 = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{p, c_s} = R \ln f + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{p, c_s} \quad (8)$$

ΔF^0 和 $\Delta \eta^0$ 的物理意义如下: 在一个假设的盐溶液里非电解质的浓度是每 1000 克水中有一克分子非电解质; 在另一个假设的水溶液里非电解质的浓度是每 1000 克水中有一克分子非电解质。如果把一克分子非电解质从假设的盐溶液挪到假设的水溶液, ΔF^0 和 $\Delta \eta^0$ 代表这个过程 Gibbs 自由能变化和熵的变化。公式(8)表示熵变化和非电解质活度系数 f 的关系。如果盐的作用只是减小溶液里非电解质能够利用的体积, 因而降低它的熵, 那么把非电解质从盐溶液迁到水溶液应该是一个增加熵的过程。在 Geffcken^[14] 的 N_2O 的盐效应数据里, $LiCl, KCl, RbCl, CsCl$ 四个盐的浓度是 0.5M 和 1.0M。Frank 和 Evans 利用这些盐析数据, 根据公式(8)计算 $\Delta \eta^0$, 得出表 1 的结果。

表 1 把一克分子 N_2O 从 0.5M 和 1.0M 的盐溶液迁到水溶液所引起标准熵的变化(单位是 e.u/克分子)

盐	LiCl	KCl	RbCl	CsCl
$\Delta \eta^0$	-0.24 -0.40	-0.12 -0.15	-0.05 -0.21	+0.04

表 1 指出除 $CsCl$ 溶液外, 把一克分子的 N_2O 从其余的盐溶液中迁移至水溶液中所引起的熵变化都是负的。但是从 Geffcken 的数据我们知道这些盐对 N_2O 的作用是盐析, 不是盐溶。显然的, “挤出”的假设是不能解释这个结果的。

为了解释这些负的熵变化, Frank 和 Evans 拟出一个“冰山”的物理图画, 大意如下: 当非电解质分子溶入水时, 围绕它的水层的结构产生变化, 趋向于更大的“晶体化”。这就是说这些水结成微观的冰山, 绕着非电解质分子。离子的存在影响冰山的形成。如果离子推进冰山的形成, 那么把非电解质从盐溶液迁到水溶液是一个减少冰山的过程, 熵的变化应是正的。如果离子阻碍冰山的形成, 那么把非电解质从盐溶液迁至水溶液是一个增加冰山的过程, 熵的变化应是负的。根据这个看法, Cs^+ 离子的作用是推进 N_2O 周围冰山的形成, 而 Li^+, K^+, Rb^+ 离子的作用是阻碍冰山的形成。

虽然这个理论只是定性的, 但是它可以用来解释某些别的理论所不能解释的盐效应现象, 因此它有一

定的作用。又它的物理图画, 如果有一天得到证实, 会使我们对溶液构造有深入一层的认识。

新的分子运动理论是, 除静电力的作用外, 引进 van der Waals-London 色散力的作用来解释盐效应, 特别是盐溶效应。1930 年 London^[15] 提出全面分子间力 (intermolecular force) 理论, 其中色散力是重要的部分。在两个不同分子 1 和 2 之间, 色散能 U 是

$$U = - \frac{3\alpha_1\alpha_2 h\nu_{01}h\nu_{02}}{2r^6(h\nu_{01}+h\nu_{02})} \quad (9)$$

在上式中 r 是两个分子间的距离, h 是 Planck 常数, α_1 是分子 1 的极化率 (polarizability), ν_{01} 是在非微扰态 (unperturbed state) 下分子 1 的特性频率 (characteristic frequency)。 α_2 和 ν_{02} 对分子 2 有同样的意义。 U 有下面的性质: (1) 它是吸引能 (因为 U 是负的), (2) 它随分子的极化率因而随分子的大小的增加而增加, (3) 它有加和性^[16]。

Kortum^[17] 指出盐溶液的光学性质不能用静电作用来解释, 因此必须考虑 van der Waals 引力的作用。黄子卿、朱汝蓉、韩树棠^[18] 从间硝基苯甲酸的盐效应的实验指出该酸的盐析作用随离子半径的增加而下降, 而盐溶作用却随离子半径的增加而上升。这显然和 van der Waals-London 色散力有关。Bockris, Bowler-Reed 和 Kitchener^[19] 利用(9)式导出一个盐溶效应公式。

我们考虑一个三元体系由电解质 A 、溶剂 B 和非电解质 C 组成。电解质离解为两种离子, 具有 z_+e 和 z_-e 的电荷, a_+ 和 a_- 的半径, p_{A+} 和 p_{A-} 的总分子极化 (molecular polarization), α_{A+} 和 α_{A-} 的电子极化率与 ν_{A+} 和 ν_{A-} 的特性频率。同样地, 对溶剂 B 和非电解质 C 来说, 令 ν_B 和 ν_C 为分子体积, p_B 和 p_C 为总分子极化, α_B 和 α_C 为电子极化率, ν_B 和 ν_C 为特性频率。令 D 为溶液的静介电常数, ϵ 为电子介电常数。在介电常数大于 1 的介质里, 根据公式(9), 粒子 1 和 2 的色散能应为

$$U = - \frac{3\alpha_1\alpha_2 h\nu_1\nu_2}{2\epsilon^2 r^6(\nu_1+\nu_2)} = - \frac{\lambda_{1,2}}{r^6} \quad (9')$$

在离离子有 r 距离的地方:

$$\text{库仑力} = - \frac{ze}{Dr^2} = X_c$$

$$\text{色散力} = - \frac{6\lambda_c}{r^7}$$

把溶液里一个非电解质分子从无限距离移至离子前所做的功是

$$W_c = \int_0^{X_c} p_c X_c dX_c - \int_0^a \frac{6\lambda_c}{r^7} dr$$

$$= \frac{p_c z^2 e^2}{2D^2 a^4} + \frac{\lambda_c}{a^6} \quad (10)$$

同样地,把同体积的 B 分子从离子前移开所做的功是

$$-W_B = \frac{p_B z^2 e^2 v_c}{2D^2 a^4 v_B} + \frac{\lambda_B v_c}{a^6 v_B} \quad (11)$$

总的功是 $W = W_c + W_B$ 。令 C_r^c 为离开离子 r 距离的地方非电解质 C 的浓度, C_∞^c 为非电解质在溶液里的浓度。利用公式(10)和(11), C_r^c 和 C_∞^c 的关系可以用 Maxwell-Boltzmann 分布表示出来。令 Γ_c 为离子附近非电解质 C 的浓度的增加总量,我们得

$$\Gamma_c = \int_0^a (C_r^c - C_\infty^c) 4\pi r^2 dr \quad (12)$$

从这个公式我们得到 1:1 价的电解质(浓度是 m 克离子/升)对非电解质所引起相对盐析如下:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = m \left[\left(p_c - p_B \frac{v_c}{v_B} \right) \frac{2\pi e^2 N}{1000 D^2 k T} \left(\frac{1}{a^+} + \frac{1}{a^-} \right) + \left(\frac{a_c v_c}{v_{A^+} + v_c} - \frac{a_B v_B}{v_{A^+} + v_B} \frac{v_B}{v_c} \right) \frac{2\pi N h}{1000 \epsilon^2 k T} \left(\frac{a_{A^+} v_{A^+}}{a^3} + \frac{a_{A^-} v_{A^-}}{a^3} \right) \right] \quad (13)$$

公式(13)仅是一个近似式,因为:(1)推导此式时所用的色散能的公式是最简单的(即气体的)公式,(2)在估计离子和溶剂的相互作用时没有考虑离子间力。把公式(13)用在碘化四烷基铵盐对苯甲酸的盐溶上,计算值和实验值的符合是定性的。

若把前人色散力和盐效应关系的工作总结起来,盐效应似乎是按照下面的机构产生的^[20]。

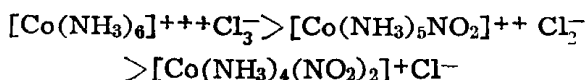
令水、盐和饱和的非电解质成三元溶液。在盐的正负离子中,我们假设一种离子是很大的。我们并假设非电解质分子大于水的分子。盐效应的产生是由于离子和分子间的静电作用加上色散力的作用。如果静电力是主要作用,结果是盐析;如果色散力是主要作用,结果是盐溶。通过离子和偶极子的吸引(静电作用),水可以集合在离子(主要是小离子)的周围。在这样情形下,可以做为非电解质溶剂的水量就要减少,盐析效应就会产生。但是大离子和非电解质分子间有很强的色散力,把非电解质分子吸引到离子的周围。因此在离子附近以外的水中,非电解质分子数量减少,让出空间给尚未溶入的分子。这就是盐溶作用。这两个作用之差就是观察的盐效应(盐析或盐溶)。

大离子可以分为对称性和非对称性的两种。如果大离子是对称的,例如 R_4N^+ ,我们可以把它看作带电荷的圆球。因为圆球中心和最接近的水分子之间有很大的距离,水和离子的静电作用也就很小。同时因为离子和非电解质分子都是很大,它们的极化率比水的高得多,离子和非电解质分子间有很强的色散

力。过了一定限度,盐溶作用就会产生。

如果大离子是非对称的,例如 $C_6H_5COO^-$,电荷只集中在极性部分,如 $-COO^-$,离子的其余部分,如 C_6H_5- 是非极性的。在这样的情形下,水就集中在极性部分,非电解质集中在非极性部分,盐溶作用就会产生。

一个重要因素是离子的电荷。电荷愈高,离子和水分子的静电作用就愈强,盐析效应就愈大。例如氨络钴盐对正戊酸的盐析次序^[20]是



这几个盐有相同的阴离子,而阳离子的晶体半径约在 2.5—3.2 Å 之间,相差不大。因此对正戊酸来说,我们相信离子电荷的差别是氨络钴盐产生不同盐析效应的重要原因之一。

大离子引起盐溶效应近年来已得到许多的证实。例如 Bergen 和 Long^[21]用八种具有大离子的 1:1 价盐对八种非电解质作盐效应实验,得到的结果都是盐溶。大离子盐是 NH_4SCN , $(CH_3)_4NBr$, $C_6H_5SO_3Na$, C_6H_5COONa , $(CH_3CH_2)_4NBr$, $(CH_3)_3C_6H_5NCl$, $p-CH_3C_6H_4SO_3Na$, $(CH_3CH_2CH_2)_4NBr$ 。非电解质是水杨酸,邻苯二甲酸,苯甲酸,苯酚,苯,苯胺,卞胺,一氮六圆。Bergen 和 Long 用内压力理论来解释这些盐析现象。

另一方面, Morrison 和 Johnstone^[22]研究了惰性气体和六氟化硫的盐析效应。他们的结论是纯静电作用理论或内压力理论都没有普遍性的客观真理。作为决定溶质(如 SF_6)的盐析因素,溶质的极化率和它的体积同样重要,尤其是盐有较大的离子时。小离子影响分子周围溶剂的构造,因而盐析作用和非电解质水溶液里熵的变化有一定的关系。

总结起来,目前的非电解质的盐析理论有下面情形:经典式的 Debye-McAulay 理论是太老了,不能解释盐溶现象。新发展的三个理论是(1)内压力理论,(2)冰山理论(或熵效应理论),(3) London 色散力理论。这三个理论各有所长,而且都是在定性的阶段,很难说谁是是非。作者的管见是内压力理论过于简单,恐怕不能作为普遍真理。关于“冰山”和色散力二理论只有积累更多的实验知识后才能选择。也许我们要创立一个新的理论把三个理论都包括在内,才能代表普遍的盐效应真理。

- [1] Setschenow, Z. physik. Chem., **4**, 117 (1889).
- [2] Debye und McAulay, physik. Z., **26**, 22 (1925).
- [3] Debye, Z. physik. Chem., **130**, 55 (1927).
- [4] Scatchard, Chem. Rev., **3**, 383 (1926); Trans. Faraday Soc., **23**, 454 (1927).

- [5] Butler, J. Phys. Chem., **33**, 1015 (1929).
 [6] Gross, Monatsh., **53**, 445 (1929).
 [7] Belton, Trans. Faraday Soc., **33**, 653(1937).
 [8] Kirkwood, Chem. Rev., **24**, 233 (1939).
 [9] Шахпаранов, Вестник Московского Университета, **8**, № 9, Серия Физико-Математических и Естественных Наук, Выпуск **6**, 93 (1953). 見 Chem. Absts., **48**, 9162 (1953).
 [10] Larsson, Z. physik. Chem., **153**, 299 (1931).
 [11] Gross, Chem. Rev., **13**, 91 (1933).
 [12] McDevitt and Long, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1773 (1952).
 [13] Frank and Evans, J. Chem. Phys., **13**, 507(1945).
 [14] Goffcken, Z. physik. Chem., **49**, 257(1904).
 [15] London, Z. physik. Chem., B **11**, 222(1930) 和其他文章.
 [16] London, Trans. Faraday Soc., **33**, 8(1937).
 [17] Kortum, Z. Elektrochem., **42**, 287(1936).
 [18] 黃子卿、朱汝蓉、韓樹棠, 清华大学科学报告, 第一种, **4**, 263 (1947).
 [19] Bockris, Bowler-Reed and Kitchener, Trans. Faraday Soc., **47**, 184(1951).
 [20] 黃子卿、楊文治, 化学学报, **22**, 69(1956).
 [21] Bergen and Long, J. Phys. Chem., **60**, 1131 (1956).
 [22] Morrison and Johnstone, J. C. S., 3655 (1955).

論煉鉄高爐熔煉法的新方向

叶渚沛

(中国科学院化工冶金研究所)

概 論

我对馬克思辯証法發生兴趣还是由于研究高爐所致, 通过这一研究, 才使我对馬克思辯証法获得进一步的認識。

我在研究高爐熔煉法的历史發展时, 使我深为惊异地發現了一个極好的从量变到質变——由量所导致的量的突变——的实例。奈尔逊(Neilson 气体学工程师但非高爐专家)在1828年倡議热风高爐熔煉法即将空气加热至 300°C 左右, 吹入高爐, 这样, 焦炭的燃耗量就自 3 吨减至 1.2 吨, 甚至减至 1 吨, 而将原料完全熔煉所需的时间, 也从两天到三天减到半天左右。至今, 我們对百多年前奈氏的这种热风高爐熔煉法所获得的显著效果再进一步予以提高, 确实做的很有限。

1933 年我遇見一位有名的美国高爐設計专家哈文("Bill" Haven)。我向他請教了一个問題: "我們为什么不将一倍的空气吹入高爐, 使它的产量也增加一倍?" 当我看到他臉上露出了惊愕之色, 我就明白了, 原来从没有人向他提出过这般"愚蠢"的問題。他向我解釋了一些"道理", 可是經過我仔細分析之后, 这些"道理"都是不成其为道理的。所以我只好独自埋头追究这一問題的答案。

辯証法啓發了我的思維。我这么想: 高爐熔煉法的种种內在"矛盾"必須施予某些革命性的技术措施来解决, 促使它再發生一次量变, 就像从前奈氏所創的成就一样。但是有一段时期, 我也和別人〔包括杜勒教授(Dürer), 甚至于还有布拉塞(Brassert)]一

样, 对高爐的前途丧失了信心。当1945年我再度到美国之后, 由于融会了某些新的体会, 终于在1949年找到了我那"愚蠢"的問題的答案。现在我坚信: 如果使用質量上好的矿砂, 就有十足把握将高爐产量增加一倍。

对我国的低級矿砂的熔煉問題如果不予全面的、慎重的研究, 則必将严重影响煉鉄的前途。假定, 我們不采取选矿这一費用浩大的步骤, 而使用低温直接还原法*以代替高爐熔煉法, 那末不管是采取有所修正的克罗潑兰(Krupp-Renn)"移动床"还原法, 或是采取我在十年前所从事的并已介紹到苏联去的"固定床"法, 在我国都是有可能实现的。

一九四五年前高爐熔煉法的發展情况

現代化的高爐, 由于它强大的生产能力, 以及鋼鉄在軍事上的重要性, 它在人們心中已成为現代工業文明的显著象征。而一个具有同样生产能力的現代化石油工厂, 或一个哈勃式(Haber)固定氮肥厂, 却很难引人入胜。的确, 一个鋼鉄厂, 外貌巍峨壮观, 数百工人在其間操作, 灼热的鉄水滾滾, 火光閃耀, 濃烟冲霄, 机器隆隆鳴吼等等, 足以动人心魄。而一个化工厂, 情况恰恰相反, 它既宁静又清潔, 秩序井然, 且由于广泛使用控制仪器, 只見寥寥無几的工人在其間工作。在一位从事科学或技术工作的大学生眼里, 把高爐的工作和化工厂的細致的設計和操作技术工作相比, 似乎前者是一种粗活兒。是的, 从机械工

* 不同于高爐熔煉法, 低温还原法的还原温度非常低, 以致矿砂仍呈固体状, 尚須再加熔煉, 將鉄分离出, 但总的焦炭燃耗量确实較低。