

第三回

遍尝百草 药物科学集大成

炼金分支 医药化学起源头

——古代医药化学的发展

1538年，明朝嘉靖年间，湖北蕲州一个20岁的年轻秀才去武昌赶考。这个年轻人从小就体弱多病，由于科考的疲劳，再加上旅途的奔波，他从武昌回来之后便病倒了。开始只是感冒发烧，后来发展到咳嗽不止，日久不愈。这样一直迁延到了冬天，虽然经了几位医生之手，病情却始终未见好转。

年轻人的父亲也是一位医生，他遍查医书，终于发现一方，叫作“一味黄芩汤”。这是金元四大医家之一的名医李杲在他的医书里记载的一个方剂，治疗的症候正好与年轻人的症状相同。于是老父亲就抱着试试看的心态，按照方剂指导用黄芩煎汤，给年轻人服用。

没想到，连服几日后，年轻人的咳嗽竟然痊愈了，他恢复了健康。这件事情对年轻人震动很大。他想，这样棘手难治的病，多方医治，毫无效果，而一旦治疗的方药与病症相合，效果却又如此神奇。看来，诊病用药是一门博大精深的学问，必须认真地学习和研究，才能掌握治病的方法。从此以后，医药学引起了年轻人极大的兴趣，他开始钻研医书，跟着父亲学医。

在那个年代，行医济世并不受人重视，考取功名才是光宗耀祖的好出路。在父亲的督促下，年轻人又去参加了两次乡试，但次次都名落孙山。23岁那年，在第三次落榜之后，年轻人决定放弃功名，全身心地投入到行医用药的研究当中，悬壶济世、治病救人。老父亲拗不过他，只好同意，带着他行医看病。老父亲恐怕做梦也不会想到，自己的儿子将来取得的成就要比考取功名大得多。这个年轻人就是伟大的医药学家——李时珍(1518—1593)。

中医药的历史源远流长,从神农尝百草的传说,到第一部中医典籍《黄帝内经》,再到《神农本草经》《伤寒杂病论》《千金要方》等经典医学著作,是一座巨大的医学宝库。中药内容丰富、种类繁多,其中以草木类植物药占多数,所以讲药物的书多以“本草”命名。

到明朝时,历代所著“本草”已有几十种,其中有不少传抄错误或者记载矛盾的地方。李时珍逐渐发现了这些问题,于是在治病救人的实践之余,决心撰写一部集众家之长、去伪存真的医书。他收集了前人所著本草 41 种以及其他各类医学著作 277 种,苦心钻研,并结合自己的行医经验,剖析分辨其中正确的、有价值的东西。为了验证医典上各种模糊的记载,李时珍带领徒弟和儿子,背起行囊,走遍了大江南北,跋山涉水到深山老林、湖边水乡去考察、研究各种药草。在考察过程中,他遍尝百草,有时甚至冒着生命危险去采集和试验,以确定药材的药用价值。

经过几十年的研究与实践,李时珍终于在 61 岁那年完成了令他名垂青史的巨著——《本草纲目》。全书分 16 部 52 卷,约 190 万字;记载了植物 1181 种、动物 462 种、矿物 137 种,其数量之多、内容之丰富,在当时的世界上是独一无二的。在这部著作中,李时珍一改前人上、中、下三品的简单分类方法,对药物进行了全新的分类(图 3-1),使得整本书大纲清晰、内容繁而不乱。书中对植物和动物的分类方法,为现代的生物学分类奠定了基础。



图 3-1 《本草纲目》中药物的分类

然而《本草纲目》的成就并不局限于药理学,事实上它是一部包括药理学、矿物学、地质学、动物学、植物学、生物学和化学的百科全书。例如,书中对无机药物的化学性质,以及蒸馏、蒸发、升华、重结晶、烧灼等技术做了详细的记述。对金属和合金也做了区别。书中记载了许多复杂的化学反应和一些无机化合物的制取方法。

《本草纲目》中记载的各种物质提取方法,和近代化学使用的基本方法差异不大,在很多制备过程中,都采用了比较合理的设计和安排。李时珍甚

至还发明了某些专用的“化学仪器”，例如，第 29 卷记有一架密闭式搅拌加热器的制作和使用方法，这可以说是现代化学实验室中密闭式搅拌加热装置的始祖；第 35 卷记载了一个水浴加热的装置，从效果上来看，它并不亚于今天的恒温水浴锅；第 25 卷中烧酒制备所使用的器具，实际是近代蒸馏器的雏形。其他如升华、结晶、干燥、过滤等各种装置，在《本草纲目》中也都有记载。

《本草纲目》刻印刊行之后，不仅在国内迅速传播，还广泛流传于世界各国，影响深远。欧洲各国用拉丁文、德文、法文、英文、俄文等翻译出版，将其誉为“东方医药学巨典”，李时珍也成为举世公认的科学家。英国学者达尔文在《物种起源》中多次引用《本草纲目》的内容，并称赞其是 16 世纪中国的百科全书。

话分两头，且说在公元 7—9 世纪，大致在我国的隋唐时期，中国的炼丹术传入阿拉伯，发展成为炼金术。在现存的阿拉伯炼金术文献中，就有中国铜、中国盐（即硝石）及多种药金、药银的记载，特别是中国炼丹术中的硫汞理论对阿拉伯炼金理论影响巨大。

东汉炼丹家葛洪在《抱朴子》中有如下记载：“丹砂烧之成水银，积变又还成丹砂。”丹砂就是硫化汞，是一种红色的矿物，把它加热分解即得到汞（水银）和硫（硫黄）两种物质。反过来，汞与硫化合又能生成硫化汞。这就是化学中的分解与化合反应。这种神奇的一分二、二合一的物质变化引起了阿拉伯炼金术士的极大兴趣，他们认为各种金属都可由硫和汞合成，唯一的区别是它们所含的硫汞比例不同，可以通过调整硫汞比例，使其他金属都变成黄金。

随着阿拉伯与欧洲战争和交流，炼金术通过阿拉伯传入欧洲。欧洲人对黄金有莫大的兴趣，很快，他们对于炼金术的狂热就超过了阿拉伯人。12 世纪初，炼金术在西欧兴起，并于 13 世纪进入高潮。教会和封建贵族在教堂或宫廷升起炉火，驱使炼金术士像矿工一样为他们炼金。例如，德意志国王亨利六世（1190—1197 年在位）就曾雇佣 3000 多名炼金术士为其变炼“黄金”。

英国早期哲学家罗杰·培根（Roger Bacon，约 1214—1293）以百科全书式的《大著作》《小著作》和《第三著作》成名。在其著作中，他把炼金术列为七大自然知识之一，认为汞是金属之父，硫是金属之母，炼金术应是制备某

些灵药的科学。他做了大量的炼金试验,并提出:唯有实验才是炼金术的真正出路。有趣的是,后来出现的化学(chemistry)一词就是由炼金术这个词演化而来,而实验正是化学的灵魂所在。

到1350年,欧洲已有70多本炼金术著作问世。在大量的炼金尝试中,有些人开始了新的思考。他们发现,炼金是很难成功的,但是可以炼丹——研制药物。于是,炼金术士中出现了一个新学派——医药化学派。

医药化学派的出现并非偶然,从1347年至1353年,短短几年间,黑死病席卷整个欧洲,夺走了2500万人的生命,占当时欧洲总人口的1/3左右。这样的瘟疫让人们认识到,医药是比黄金更重要的东西,因此,有识之士开始研究医药。

医药化学派的早期代表人物是瑞士的霍恩海姆(Hohenheim, 1493—1541)。他声称炼金术的目的不应是炼金,而应是制药,而且认为凡是将自然原料转变为对人类有用的物品的活动,都可以称为炼金术。由此可见,他研究的“炼金术”实际上就是化学。

霍恩海姆为了从理论上解释和指导用药,在炼金术硫汞理论的基础上增加了“盐”,提出了万物都由硫、汞、盐所构成的三要素说。他将硫、汞、盐与人体联系起来,认为硫、汞、盐对应着人体的灵魂、精神和肉体。他认为,人体小宇宙和自然大宇宙是相似的,都由三要素构成,医生的任务就是促使人体内的三要素恢复平衡。因此,他力主采用某些矿物药。为了研究矿物药的化学性质,他做过不少实验,完成了很多无机物的转化和分离提纯。他大胆地使用了一些铅、汞化合物作药物,在获得偶然成功的同时,也治死了不少人。

继霍恩海姆之后的代表人物是德国医生李巴乌(Libavius, 约1540—1616),他与李时珍差不多是同一时代的人。他对“炼金术”的定义是:炼金术是通过从混合物中析出实体的方法来制造特效药和提纯洁净精华的一门技术。这显然是朝着化学的方向继续前进。李巴乌在1597年出版了一本书叫《炼金术》,该书力图将当时分散在炼金术、制药学、冶金学以及相关学科中的化学知识都包罗进来,可以说是一本“化学教科书”。

1650年,德国的格劳伯(Glauber, 1604—1670)写了一本书——《新式炼金炉》,书中对金属冶炼和一些酸、碱、盐的制备做了介绍,包括浓硫酸的制

备,以及用硫酸来处理食盐,然后通过蒸馏而制得盐酸的方法。

历史发展到这一步,虽然还没有出现“化学”这个名词,但事实上人们已经开始研究化学了。现在化学方程式中所使用的加热符号“ Δ ”,就是炼金术中表示火的符号。这时候,化学作为一门学科已经呼之欲出了。正是:

化学脱胎炼金术,物质变化待寻踪。

点金旧梦虽难成,造物玄机却无穷。

第四回

怀疑旧说 波义耳开创化学

燃烧新说 拉瓦锡奠基化学

——化学学科的产生

17 世纪,英国出了一个著名的学者——波义耳(Boyle,1627—1691)。波义耳出生在一个贵族家庭,家里很富有,他从小就受到良好的教育,长大以后,就在自家庄园里弄了一个实验室,雇了几个助手,整天做实验。著名的物理学家胡克(Hooke,1635—1703)年轻时就是波义耳的助手。

如前所述,当时的炼金术已经不单单是炼金术了,已经有了化学的雏形,波义耳对此很感兴趣,整天在实验室里鼓捣酸、碱、盐,研究这些物质之间的变化。

有一次,波义耳在做实验时,不小心把盐酸溅在了花瓶里插着的一株紫罗兰上,他赶忙把紫罗兰用水冲洗了一下,重新插在花瓶中。过了一会儿,波义耳无意中转头一看,发现深紫色的紫罗兰花瓣出现了红色的斑点。这不就是刚才溅上盐酸的地方吗?波义耳立刻意识到,正是盐酸的作用使花瓣变了色。

他试着把其他几种酸也滴到紫罗兰的花瓣上,果然,花瓣都变为了红色。“看来,使这种花瓣由紫变红是酸的特征。”他暗暗想道,“那么,如果把碱液滴到花瓣上面会怎么样呢?”他赶忙找了几种碱液滴到紫罗兰的花瓣上,结果发现,花瓣会变成蓝色。这一发现让他大为兴奋,这不就是一种判断酸碱的好方法嘛!

酸和碱的溶液大多是无色透明的,从外观上很难分辨。最初,人们是根据味觉来区分酸和碱的:具有酸味的物质是酸,而有苦涩味、滑腻感的物质是碱。显然,这种方法既危险又不可靠。而波义耳在发现花瓣变色的秘密

后,立刻意识到,他找到了一种新的区分酸碱的方法。

波义耳让助手找来各种植物的叶片、花朵、树皮和根茎,进行了大量的实验,他发现很多植物都具有区分酸、碱溶液的作用。其中,又以一种叫“石蕊”的地衣植物效果最好。它遇酸变红,遇碱变蓝,颜色变化显著。波义耳用石蕊制成浸液,这就是石蕊试液,酸和碱分别能使石蕊试液变成红色和蓝色,他就给石蕊试液取了个名字叫酸碱指示剂。

为了便于携带和使用,波义耳把石蕊浸液用滤纸浸透并烘干,制成了方便好用的石蕊试纸。把待测溶液滴到石蕊试纸上,根据试纸颜色变化就能判断溶液是酸性还是碱性。这一发明给后世的化学家们带来了极大的便利。

在进行酸碱指示剂的实验过程中,波义耳还有一个意外的发明。他发现,把一种叫“五倍子”的植物的水浸液和铁盐溶液混合在一起,会生成一种黑色溶液。这种黑色溶液久不变色,这又给了波义耳一个启发,能不能用它做墨水来写字呢?他拿来鹅毛笔,试着蘸着这种溶液写字,结果发现写出来的字迹既顺滑又牢固。这令他大喜过望——他发明了一种好用的墨水!在那时候,欧洲人用烟灰和着含树胶的水作为墨水,如同水中放入黑黑的锅底灰,写起来很滞涩,不知给多少人带来过烦恼。波义耳的发明一经问世便广受欢迎,这种墨水几乎用了一个世纪才被更好的墨水取代。

从上面的例子可以看出,波义耳是一位优秀的化学家,具有敏锐的观察力、善于思考的头脑和勤于动手的实验精神。他在实验中还有很多其他发现,比如要想鉴别溶液是硫酸还是盐酸,可以用加氯化钡或硝酸银后是否生成白色沉淀来鉴定,等等。

要说波义耳对化学最大的贡献,还在于他对物质组成的思考。他发现,把食盐溶解以后,食盐水可以全部透过滤纸,而透过滤纸的食盐水经过蒸发又可以把食盐析出来,这让他猜测:物质是由数目众多的微粒所构成,这些微粒可以分开也可以聚合,而不同的微粒决定了物质的性质。

波义耳的微粒说并没有得到大多数人的赞同。当时的大科学家中,只有牛顿(Newton,1643—1727)接受了波义耳的观点。牛顿对化学也很感兴趣,进行了大量的炼金术和化学研究,断断续续长达30多年,企图从中探寻物质的奥秘。但是,牛顿是一个非常严谨的人,他知道他的化学理论并不成

功,因此生前没有发表任何关于化学和炼金术方面的著作。

牛顿去世以后,留下了近百万字的炼金术手稿。后人研究发现,牛顿试图从一大批炼金术士的实验结果以及自己亲自做过的实验中,归纳出一套物质转化和结合的基本原则。换句话说,牛顿试图归纳和猜测出化学的“公理”。当然,他没有成功。

其实在波义耳和牛顿时代,科学家们对物质的性质基本上一无所知。地壳中最丰富的三种元素——氧、硅和铝,以及空气中的氮气和氧气,都尚未被发现。当时也不知道水可以分解成氢气和氧气,对燃烧现象也没有正确的认识。因此,相比于数学和物理,化学研究更为困难。即使是牛顿,也没有做出任何有意义的化学贡献,虽然他倾毕生精力努力尝试过。以至于直到现在,还有很多人以为牛顿一直在搞神秘的炼金术,甚至提出“科学的尽头是神学”的荒唐观点。

波义耳关于物质组成的另一大贡献就是他意识到了单质和化合物的区别,但当时他称之为元素和混合物。毕竟在那个时代,还没有规范的化学名词。

1661年,波义耳出版了一部著作——《怀疑派化学家》。他在这本书中批驳了当时流行的关于物质组成的错误观点,包括古希腊的“水、火、土、气”四元素说,以及医药化学家的“汞、硫、盐”三元素说,提出了自己的新的元素概念,其实就是单质的概念,还分析了单质和化合物之间的关系。这是人类对物质认识的巨大进步。

《怀疑派化学家》的出版在化学史上具有极其重要的意义,它标志着化学学科的正式诞生。波义耳把化学从炼金术和医药化学中剥离出来,正式将其确立为一门学科。

但是,同样从历史角度来看,虽然化学学科诞生了,但其发展却相当缓慢。

燃烧是一种重要的化学现象,无论是炼金术士还是化学家,都对“燃烧是什么”这个问题格外关注。人们做了大量的关于燃烧的实验,却依然搞不明白燃烧的本质。波义耳认为,火是由“极细小的微粒”(即“火微粒”)所构成。在此基础上,化学家们发展出一种燃素学说,认为物质之所以能够燃烧,是由于其中含有“燃素”。当燃素逸出到空气中时,就会引起燃烧现象,

逸出的程度越高,就越容易产生高热、强光和火焰。物质易燃和不易燃的区别,就在于其中燃素的含量不同。

燃素学说占据了近百年的统治地位,这个错误的学说让化学家们举步维艰,对各种实验现象的解释似是而非、矛盾重重。

波义耳之后的一百年间,化学方面最突出的成就是各类气体的发现。在此期间,人们发现并区分了二氧化碳、氢气、氧气、氮气、甲烷、氨气等许多具有不同性质的气体。出现了舍勒(Scheele, 1742—1786)、卡文迪什(Cavendish, 1731—1810)、普利斯特里(Priestley, 1733—1804)等多位研究气体的化学家。但是,由于燃素学说的误导,这些研究者并没能正确认识这些气体的化学本质。正是:

燃素迷途误化学,百年讹谬陷苦研。

谁人能知前路错,科学进步待新篇。

在波义耳之后近百年的发展中,化学家们逐渐养成了一个习惯,那就是通过称量物质发生化学反应前后的质量变化来研究化学反应。但是,几乎所有化学家都犯了同一个错误,就是他们的称量都是在敞开的容器中进行的。也就是说,他们完全没有意识到空气质量的变化。而这一点,正是揭开燃烧秘密的关键。到了18世纪中后期,终于有一个化学家意识到了这一点,开始在密闭容器中称量反应前后的质量变化,从而导致了化学史上的惊天大发现,这个人就是被后人称为“现代化学之父”的法国化学家拉瓦锡(Lavoisier, 1743—1794)。

拉瓦锡发现,只要在密闭容器中进行化学反应,反应前后容器的总质量一定是不变的,由此,他得出了化学反应中一条极为重要的定律——质量守恒定律,即在化学反应过程中,无论物质如何转化,其总质量自始至终保持不变。这条定律为人们定量研究化学反应奠定了理论基础。

1773年,拉瓦锡做了这样一个实验。他在一个容器内盛上水银,把一块红磷放在水银上。由于水银密度很大,所以红磷会漂浮在水银面上。他用一根烧红的金属丝将红磷点燃,然后迅速用玻璃罩将其罩住。很快,红磷的燃烧就自行熄灭了,玻璃罩内的水银面上升到上方空间大约 $1/5$ 的高度处。这意味着有约 $1/5$ 体积的空气被消耗了。

如果在敞开的空气环境中,红磷会燃烧殆尽,而在玻璃罩内只燃烧了一

点就熄灭了,这意味着空气对燃烧至关重要。拉瓦锡称量了燃烧产物的质量,发现增重与玻璃罩里失去的空气质量基本相等。

接着,拉瓦锡又研究了硫的燃烧。他惊奇地发现,硫燃烧时也只与约 $1/5$ 体积的空气化合。看来,燃烧与空气中 $1/5$ 的成分密切相关,燃素说并不正确。拉瓦锡心中有了基本的判断。

1774 年,拉瓦锡做了另一个实验。他把称好质量的金属锡放在曲颈瓶中,将瓶口密封,称量瓶的总质量。然后对瓶底加热 2 小时,使锡灰化。待瓶冷却后,进行称重,发现焙烧前后瓶的总质量并没有变化。当他把瓶口打开时,只听“噗”的一声,空气带着声响冲进瓶内。这时候再称瓶的总质量,发现质量增加了一点,显然这就是冲进来的空气的质量。他把反应后的锡和锡灰倒出来,仔细称量它们的质量,发现质量比原来的金属锡有所增加。巧合的是,增加的质量正好和冲进来的空气质量是一样的^①。

接着,拉瓦锡又用金属铅做了相同的实验,也得到了相同的结果。这时候,他已经可以确定金属的灰烬是金属与空气的一部分相结合的结果。也就是说,金属的燃烧照样离不开空气。

通过上述磷、硫、锡、铅的燃烧实验,拉瓦锡已经可以确认燃素说是错误的。但是,他还不知道空气中这 $1/5$ 体积的助燃成分到底是什么。

巧合的是,1774 年 10 月,英国化学家普利斯特里利用透镜把日光聚焦在氧化汞上使之分解,发现氧化汞分解出了一种助燃气体,他称之为“脱燃素空气”。得知这一消息后,拉瓦锡立刻设计了多个实验进行验证和分析。两年之后,拉瓦锡终于确定了这种“脱燃素空气”就是他苦苦寻找的空气中助燃的那一部分,他将其命名为“氧气”。空气中的另一部分后来被命名为“氮气”。

1777 年,拉瓦锡向巴黎科学院提交了一篇题为《燃烧概论》的报告,指出物质只有在氧气存在时才能燃烧,并指出物质在空气中燃烧时,吸收了其中的氧气,因而增重,所增加的质量就等于吸收的氧气质量。他还发明了“氧化”和“还原”两个专用术语来代表“物质与氧结合”和“物质除去氧”的过程。

《燃烧概论》的发表,是化学史上最重要的事件之一。它纠正了长达百

^① 严格来讲,这两个质量是不相等的。因为瓶内反应的是氧气,冲进来的是相同体积的空气,二者质量有很小的差别。当时拉瓦锡的实验条件还不能分辨这么小的质量差别。