德麦国际专著　第 374 卷

化学思想史

从物质同一性到化学世界的创造

胡志英　著

指导老师　王德生

德麦国际出版社

DEMAI INTERNATIONAL PRESS

出版信息

书名　化学思想史

副题　从物质同一性到化学世界的创造

作者　胡志英

指导老师　王德生

出版　德麦国际出版社（Demai International Press）

编号　德麦国际专著第 374 卷

ISBN　979-8-90690-588-8

定价　US$20

开本　170 mm × 240 mm

版本　2026 年 10 月　统稿精排版 v1.1

规模　十二编六十章　导论与结语　正文 303,809 汉字

本稿由 AI 协作起草、核查与统稿。各章标明所据来源及实际核读范围；历史记述、作者分析、推理示例与待实施研究分别保留其证据身份。

阅读导引

本书从一个问题出发：化学怎样建立能够被辨认、比较、转化和交接的物质世界？物质同一性贯穿全书，酸性与催化则分别检验属性尺度和运行状态。不同案例共同说明，新材料、身份判据、比较尺度与公共操作能力怎样相互支持，又怎样在失败和新证据面前修订。

沿历史线阅读，可以依次进入样品与炼制、气体与元素、数量与结构，再到反应、催化、合成和自动实验。十二编的编首说明提示问题如何承接；六十章各自保留具体材料与论证责任。

沿问题线阅读，可从第 5 章的物质同一性转入第 16—20 章结构身份、第 40 章催化功能、第 42—44 章聚合物与材料层级，再到第 51—55 章数据与自动实验。关心属性比较者，可连读第 21—25 章酸性、第 36—40 章催化，以及第 59 章的研究设计。

沿方法线阅读，先读导论，再读第 50 章的解释比较和第 56—60 章的检验。三方程用于追踪显露、差异序列与特征纠缠的相互校正；六路径用于改变检查入口。它们的解释价值须在具体材料中判断，不能替代化学机制与证据。

章末来源可供回查。全文、选段、译文与摘要的核验范围分别说明；待实施研究不计作既有成果。对关键结论，可以同时追问：它判断的是哪一层对象，用什么条件支持比较，何种新证据会要求修订。

目录

导论 化学世界如何成为可以创造的世界.....1

第 1 编　样品与公共辨认的形成

第 1 章 从工艺成品到可研究样品.....13

第 2 章 炼制传统中的物质区分与传递.....19

第 3 章 波义耳的问题与元素判据.....25

第 4 章 纯度 重复与公共见证.....32

第 5 章 物质同一性的发生单位.....38

第 2 编　气体 燃烧与元素重构

第 6 章 空气何以成为多种气体.....45

第 7 章 燃素理论的解释力量与张力.....52

第 8 章 称量 系统边界与燃烧重构.....59

第 9 章 氧的角色与元素表的开放性.....68

第 10 章 命名 教材与化学革命的扩散.....76

第 3 编　比例 原子与周期秩序

第 11 章 定比与变比中的组成身份.....84

第 12 章 原子量怎样成为共同尺度.....92

第 13 章 分子假说与跨实验协调.....101

第 14 章 周期分类的预测与纠错.....109

第 15 章 原子序数 同位素与元素身份.....118

第 4 编　异构 结构与空间身份

第 16 章 异构现象与组成判据的不足.....126

第 17 章 结构式如何承担反应证据.....134

第 18 章 巴斯德的晶体与分子不对称.....142

第 19 章 立体构型从假说走向操作.....151

第 20 章 构象 动态与分子身份的尺度.....160

目录续

第 5 编　酸性与属性比较尺度

第 21 章 酸 氯与漂白中的属性归属……169

第 22 章 电离与水溶液中的酸碱角色……176

第 23 章 质子转移与电子对的不同对象……184

第 24 章 酸度常数 pH 与测量链……192

第 25 章 跨介质比较何时保持同一属性……201

第 6 编　反应的可能性 速率与时间

第 26 章 亲和力怎样变成可比较问题……209

第 27 章 热力学与平衡对象的规定……216

第 28 章 质量作用与反应级数的边界……225

第 29 章 活化 路径与时间尺度……233

第 30 章 振荡反应与局部整体模型……242

第 7 编　化学键与结构证据

第 31 章 价与电子对的解释转换……251

第 32 章 量子化学与近似模型的多样性……258

第 33 章 衍射 光谱与结构反演……266

第 34 章 化学结构的自主性及其限制……274

第 35 章 结构误判怎样改写验证程序……282

第 8 编　催化的概念 工作态与工业化

第 36 章 从接触现象到催化概念……290

第 37 章 催化活性怎样成为可比较属性……298

第 38 章 表面科学与工业催化的双向塑造……306

第 39 章 选择性及其过程条件……315

第 40 章 失活 再生与功能身份……324

目录续

第 9 编　合成与可设计的物质世界

第 41 章 目标结构与逆合成的往返……333

第 42 章 聚合物及分布式物质身份……340

第 43 章 晶型 制备史与材料性能……348

第 44 章 超分子识别与组织层级……355

第 45 章 动态组合与可设计性的边界……363

第 10 编　跨领域化学与环境责任

第 46 章 酶功能与生命化学的边界……371

第 47 章 地球循环中的化学种与通量……379

第 48 章 天体光谱与化学身份迁移……386

第 49 章 工业化学与环境责任的发生……393

第 50 章 还原 机制与发生解释的比较……400

第 11 编　数据 自动实验与公共判断

第 51 章 数据库怎样定义化学对象……408

第 52 章 机器人探索及其既定问题空间……416

第 53 章 生成式设计与可合成性检验……424

第 54 章 自主实验的更正与判断责任……432

第 55 章 新颖性 复现与证据回写……440

第 12 编　化学世界创造的比较检验

第 56 章 对象发生与条件变化如何区分……448

第 57 章 六条进入路径的历史比较……455

第 58 章 张力 受阻与稳定的比较……462

第 59 章 三项承重研究与公平比较……469

第 60 章 化学思想史能够返回什么结论……477

结语 稳定对象与可以继续创造的化学世界……483

导论 化学世界如何成为可以创造的世界

◆ 一 两份组成相同的样品为什么不能互换

假设面前有两份经过分析的样品。报告告诉我们，它们包含相同种类的元素，分子中各类原子的数目也相同。倘若物质的身份已经被这张清单完全说尽，两份样品似乎应该可以互换。然而，化学恰恰要求我们在这里停下来。乙醇和二甲醚具有相同的分子式，却有不同的连接方式。IUPAC 关于构造异构的定义以这两者为例，提醒读者：组成相同并不保证构造相同。[D01]

这个现代化学的入门问题，引出了贯穿思想史的困难：人们怎样取得资格，认定两份看似相同的材料其实不同，又认定来自不同地点、经历不同操作的两份材料属于同一种物质？连接方式的区别不能由元素清单直接读出；把这一区别转化为可以反复使用的判断，还需要制备、反应和结构证据彼此接续。

这两个方向同样重要。只会发现差异，世界便会碎成无数不能交流的局部经验；只会宣布同一，又会把需要分开的对象合在一起。化学必须在制备和比较中建立可以重复的区别，同时说明哪些差别能够忽略。将两个样品归为同类，不是说它们在温度、质量、容器和经历上完全一致，而是说，在当前判断所需的层级上，这些差异没有破坏我们有证据维持的身份。

因此，本书从物质同一性进入化学思想史。这里的同一性不是一句抽象的“它还是它”，而是一组能够承担后果的判断：这个名字能否继续使用，这份分析能否代表那批材料，这一种反应能否迁移到另一个实验室，这个结构式是否确实指向已经获得的物质。每一项判断都可能成立，也都需要知道自己成立到哪里。

我们在教科书里看到的物质常常已经完成了这项工作。名称、符号、结构图和典型性质排列在一起，仿佛只要识字就能认出对象。思想史却必须把这张完成的页面重新展开：材料最初怎样被取得，某种差别为什么受到注意，什么操作把混杂的表现分开，哪一种证据使命名得到支持，又有什么失败迫使人们改写先前的分类。

展开的目的不是使所有稳定知识重新可疑，而是理解稳定性怎样取得，以及它为什么能够支持进一步创造。

最容易遗漏的环节往往发生在正式读数之前。矿石需要被取为试样，气体需要被收集，反应产物需要与残余原料区别开来。研究者并不只是给一个现成对象添加信息；他也在形成使这个对象能够被辨认、比较和转交的条件。可是，从这一点不能推出“对象完全由研究者任意决定”。取样会失去代表性，收集介质会改变样品，判据会遭到反例。实际材料对研究安排的抵抗，正是本书不能省略的部分。

“化学世界”由此具有一个具体含义：能够在一定操作和证据关系中持续形成、辨认、转化和使用的化学存在系统。它包括材料的真实生成，也包括对象身份与比较尺度的形成，还包括人们已经获得的公共操作能力。不同实验室的世界并非彼此隔绝；当样品、方法和判断能够可靠迁移时，它们发生连接。连接的成功与失败，都是化学思想史的内容。

在日常使用中，“同一种”常常依靠用途被迅速确定。两份白色粉末都能完成某项清洁任务，使用者便可能把它们放在同一位置；两块金属都能承担同一部件的作用，也可能在维修中被当作替代品。这种判断并非毫无知识，只是它承担的任务有限。化学身份则可能要求更细的区别：能在一项用途上替换，不意味着能进入同一条反应解释，更不意味着一份材料的分析结果可以直接写到另一份材料名下。思想史要说明的，正是这些判断权限怎样逐渐分开，又怎样在新的条件下重新连接。

反向情况同样有启发性。来自天然矿物与人工制备的材料，外观、杂质和取得方式可能不同，研究者却可能主张它们具有共同组成。此时需要建立的不是所有表现的完全一致，而是穿过来源差异仍然成立的联系。后文普鲁斯特的天然与人工材料比较，将让这一问题获得历史内容。我们不能预先规定凡不同都只是杂质，也不能预先规定凡相似都意味着同一。两种判断都须经过材料能够承担的操作与证据。

这里还有时间的困难。一份样品从制得、保存、转移到测量，经历的是一段过程；报告却往往把这一过程压缩为一个名称。如果保存改变了与判断有关的状态，那么后来测得的属性未必属于先前被描述的对象。反之，发生某些变化也不意味着名称立即失效。需要问的是，这些变化越过了哪一条身份边界。化学史中的“同一

物”因此既有跨样品的问题，也有跨时间的问题，两者不能只靠一个固定标签解决。

我们可以把这种责任放进一个不涉及特定历史事件的比较。甲实验室给出材料名称、组成与某项性质，乙实验室接收材料后重复检查。若组成一致而性质不同，不能立刻选择“甲错了”或“乙拿错了”。也许比较条件不同，也许保存改变了状态，也许所报组成尚不足以区分相关结构。调查必须让这些可能产生不同的可检查后果。所谓公共身份，正是在这种有方向的复查中维持，而不是由两个实验室同时写出一个词来保证。

这使物质同一性成为贯穿全书的问题，而不是一个开篇处理完便可以放下的哲学定义。从元素到分子，从晶体到聚合物，从一次反应的产物到持续工作的催化材料，组成身份、结构身份和功能身份可能逐步分开。不同层级的判据都有用途，但它们的适用范围必须被标出。低层级的一致能够支持更高层级判断到什么程度，要由具体关系决定；增加描述项目，也未必总能取得更强的解释。

思想史由此可以避免一种常见的写法：每次新工具出现，就宣布此前的人没有真正认识物质。旧判据可能在它原先的任务范围内非常有效，新工具则揭示原任务之外的区别。这样的发展既保留旧知识，也重划它的边界。真正发生变化的，可能是可以问什么、可以区分什么以及不同判断能否共同成立，而不只是正确答案的数量增加。

◆ 二 属性在什么关系中成立

从身份走向属性，问题不会变得更简单。认定一份样品是什么，并不自动回答它在所有反应中能做什么。某种材料在一个条件下表现出的作用，也不能不经检验便成为它在一切条件下的恒定标签。

为避免把这个问题泛化成“什么都与环境有关”，全书另设两条检验线。酸性检验线考察一项属性怎样获得定义、比较对象和数值尺度。催化检验线考察活性怎样同反应、时间、制备与工作状态联系起来。这两条线与物质同一性相交，但不与它重合。相同物质可以承担不同反应角色；具有类似作用的不同材料也不因此获得同一种物质身份。

这种区分影响我们怎样理解科学的进步。如果某个数值因温度变化而改变，首先应问已有理论能否解释这种变化，不能立即宣布对象已经重生。如果两组数值的名称相同，所比较的反应和尺度却不同，也不能仅凭单位写得一致便把它们排入一张排行榜。同一性判断与属性比较互相约束，各自又有必须独立承担的证明责任。

SDE 为本书提供的基本入口是：显露 S、差异序列 D 与特征纠缠 E 应当在同一个解释单位中被追踪。显露可以是一项已经获得支持的性质表现，也可以是某种可辨认的对象身份；差异序列指向使它形成、区分或改变的运行；特征纠缠则要求说明这些特征怎样相互规定。这里的 S 不是 SIO 表达中的主体。两种记号有各自的解释任务，不能因为字母相同就相互替换。

E 尤其不能写成一张背景清单。把溶剂、仪器、研究者和制度依次列出，还没有说明它们与所研究的特征存在什么关系。真正需要追踪的是：一种分离能力怎样限制我们可以辨认的差异，辨认差异的判据又怎样决定哪些结果必须重新测量；或者某种反应条件怎样改变活性表现，这种表现又怎样迫使研究者修订对样品状态的描述。只有相互规定进入具体证据链，“纠缠”才不只是替换“有关”的新词。

三方程 S＝F(D,E)、D＝G(S,E)、E＝H(S,D)在这里首先规定三个相互校正的问题。面对一个显露，我们追问它如何生成；面对既有目标与特征联系，我们追问为什么选择这些差异操作；面对已经形成的表现与过程，我们追问哪些特征联系被维持或重组。它们不是本书已经推导出的三条化学定量定律。涉及速率、平衡和结构时，仍须使用相应的专业模型，并交代这些模型的条件与证据。

这样的处理保留了一项重要的可能：某个案例不需要更强的发生解释。假如成熟的条件模型已经正确规定对象、解释变化并支持迁移，本书应当承认它的充分性。发生学的工作可以是揭示这套能力怎样取得，而不必声称发现了新的反应机制。一个能够区别“需要重建”与“可以可靠沿用”的框架，比一个把所有变化都宣布为新世界的框架更有解释力。

要把这一入口用于化学，首先应当区别属性的名称、显露的事件与比较的尺度。一种反应发生得很快，是对特定过程的描述；把某材料称为高活性催化剂，已经把这一过程归到材料的作用上；把它列为优于另一种催化剂，还需要共同的比较

依据。这三个层次可以可靠相接，但不能因为都使用“活性”二字就省略中间的工作。后面的催化章节将反复检查这种归属怎样成立。

酸性问题提供另一种结构。一个样品在某项操作中产生某种响应，能够支持相应的判断；它能否与另一介质中的样品比较，还需要解释两项响应是否落在同一尺度上。如果定义对象、参照状态或测量链发生改变，即使最终都印出一个数值，也未必存在直接排序的资格。这里值得研究的不是所有尺度都不可靠，而是可靠尺度怎样把可比性做成一项共同能力。

特征纠缠的严格含义在这些地方才开始显现。我们不能先把“样品活性”理解为独立完成的性质，再把其他条件作为外部修饰逐项加上；还须检查这个性质的定义本身是否已经依赖反应对象、计量方式和时间范围。如果依赖关系进入属性的构成，只列外部因素就不足以表达它。但这项判断同样需要证据：不能见到一个条件影响结果，便断言所有属性都已失去可分离研究的可能。

一条成熟的专业公式可以把某些条件变化处理得很好。此时公式中的变量、测量程序与比较范围已经形成稳定安排，发生学所要追踪的是这套安排如何取得，以及何种变化会使它失去适用性。只有当既有安排无法继续确定对象、维持比较或分配异常时，才需要讨论更强的重构。把正常运行中的参数变化与对象规定的改变分开，是避免理论过度使用的一项基本纪律。

三个方程的往返应当落实为不同的检查任务。面对同一组成下的两种性质表现，由 S 追问 D 与 E，需要检查样品经过了什么操作、现有组成描述遗漏了哪些结构联系；希望再次取得某种表现时，由 S 与 E 安排 D，需要把这些联系转化为可执行的制备与检验；操作得到的结果与原先判断不符时，由 S 与 D 重查 E，则要重新划定哪些特征共同规定对象。每次转换都改变复查的重点，解释才获得实际推进。

在现实研究里，这些入口可能由不同的人承担。操作者注意装置与样品的变化，分析者检查数值与模型，使用者提出此前未计入的要求。他们的工作能够相接，需要共享一部分对象描述，也需要允许彼此指出描述不足。因而公共知识并非简单把许多个人结论相加。它依赖不同判断能够在同一个材料问题上发生有效的约束，而不是各自在自己的口径中永远正确。

这也解释了为什么本书把错误和负结果放在显著位置。错误有时来自读数，有时来自样品，有时来自未经检查的归属。它们需要不同的修复办法。若把所有问题都归为仪器不精，模型的错配可能继续存在；若把所有问题都归为观念落后，可靠的操作成果又可能被抛弃。只有把失败定位到具体关系，新的选择才有方向，旧知识也才知道应当保留到哪里。

◆ 三 科学家创造了什么

本书的核心命题是，化学科学的发展能够创造新的化学世界。这个命题不能仅被改写为人们换了一种看法，也不能被解释成自然界的一切过程都等待人类命名才开始存在。我们要研究的是新的 SDE 特征纠缠聚合体系统怎样实际形成，以及这种形成在哪些层级上改变了可发生的事情。

首先是物质生成。一次真实的合成使原先未在该过程中出现的产物得以形成。它需要反应物、过程与产物证据，不能由一个新名称或一张预测结构图代替。至于产物是否从未在任何地方出现，则是另一项范围更大的新颖性判断。两者不能捆绑：制得材料可能是真实成果，而“世界首次”的声称仍然缺少依据。

其次是对象身份形成。某种材料可能早已在自然或工艺过程中出现，却没有成为可以稳定分离、辨认和交流的研究对象。新的制备和检验使它获得持续可追踪的身份。这不是说此前没有相关自然过程，而是说一个可以被独立提问、反复比较并接入其他研究的存在系统由此形成。对象身份的发生具有实际后果：研究可以围绕它积累、修订和转移。

再次是属性与尺度形成。人们不仅增加了对象的名字，还建立了可以比较什么、怎样比较以及何时不能比较的规则。尺度使某些差异变得可见，同时也排除一些不恰当的合并。形成公共尺度不是任意约定便告完成。约定必须与实际响应、校准和转换相接；它的有效性会在异地复查和新材料面前接受检验。

最后是公共操作能力形成。个人能完成一次操作，与一个研究共同体能够持续接续该操作，是两种不同成果。后者需要可以传递的材料描述、器物、训练、判断权限和纠错安排。它使前一项成果不只停留在成功事件中，而成为后续研究可以调

用的条件。知识的传播因而不只是句子移动；它还涉及使句子能够继续有效的一部分互动能力的迁移。

四类结果的联系，比把成果分别装入四个栏目更重要。新的分析方法可能先使一个身份稳定下来，让合成有了明确目标；合成所得材料又可能检验、修正这个身份；共同尺度随后使不同路线的产物能够比较，成熟程序则把局部成功转为可以交接的能力。实际历史未必依次走过这些环节，本书所要追踪的，是一个环节的成果怎样成为另一个环节的条件，又怎样在返回检验中被改变。

由此，旧世界与新世界之间也不必是彻底断裂。某种理论被放弃，制备技能却可能保留下来；一种解释得以成功，它携带的其他成分假说仍可能需要撤回。我们应当逐项判断旧知识怎样进入新的系统。用“科学革命”概括转折，不能免除对继承部分的说明；用“连续发展”概括积累，也不能掩盖比较对象与证明责任确实发生的变化。

同样，创造的价值不能只由实验室内部的成功定义。更大产量、更高活性和更便捷的合成会进入资源、劳动、排放和使用后果的关系。后续工业与环境章节将追问：当这些后果进入判断范围时，原有的成功标准需要怎样改变。这不是在化学史之后附加一段伦理评语，而是检验化学能力获得公共用途时，哪些原先可以忽略的特征已经不能继续忽略。

创造还涉及一种容易被成果清单遮住的改变：新的失败开始成为可能。没有一个明确的目标结构，就难以判断某次合成是否得到了那个结构；没有共同的原子量尺度，就难以看见不同分析在同一套计算中不相容。新的世界并非只有新答案，也会产生过去尚不能清楚表达的问题。能够准确失败，是公共研究能力的一部分，因为它使下一次行动不必在同一处盲目重复。

但新的失败名称也可能被滥用。一个方案没有得到预期材料，究竟说明反应路径不合适、材料不稳定、身份判断有误，还是目标本身缺乏存在依据，需要分别分析。不能因为已有理论认为某物应当存在，便把所有未成功都归于技术不够；也不能因为一条路径失败，就断言所有路径都不可能。世界创造的论证必须给不成功留下具体位置，不能把它们全部改写为胜利之前不可避免的插曲。

结构图和数据库尤其使这种责任显得迫切。一个对象可以先在符号中取得明确表示，随后才进入制备、分离和验证。在这一过程中，理念世界的规定有真实作用：它组织搜索、提出约束并帮助判断结果。然而，符号的明确程度不能直接充当材料的存在证明。反过来，得到某份材料也未必证明已经画出的结构正确。符号对象与材料对象的相接，需要一项项可以返回检查的证据。

当两者相接成功时，获得的也不只是一次对应。一个结构成为可调用的目标，可能使其他结构的制备获得新的起点；一套验证程序稳定下来，也可能让新的候选得到更快检查。成果由此改变后续研究的可行范围。所谓创造力，不必被理解为孤立个人某一瞬间的神秘能力；它也体现为已经形成的材料、符号、方法和判断在新的组合中产生此前不能取得的结果。

不过，调用条件的增加并不自动等于创造空间无限扩大。新的工具可以使某些路径更便利，同时让其他路径因不易表示、不便测量或缺少数据而受到忽略。一个高度成熟的系统，可能善于处理已经规定的对象，却不容易识别必须重划对象的问题。本书后部讨论数据库与自主实验，正要检查这种张力：能力变强时，提问范围是随之扩大，还是更深地进入原来的限制？

人物贡献也应放在这样的层次中评价。有些工作主要取得新材料，有些主要形成尺度，有些把分散结果接成可共同使用的体系。后来的研究常常同时调用这些不同成果，很难用一个单一排名将它们替代。恢复贡献的多样性，并不需要取消评价；它要求先说明比较的是什么，以及哪些成果确实改变了后续可以发生的事情。

科学家的命名权、实验室的验证能力与社会的使用选择也并不完全重合。材料被认定具有某种性质，并不自动决定它应当怎样生产和使用；某项用途被广泛接受，也不能替成分或机制判断作证。不同层级的评价能够彼此影响，却各有证据责任。化学世界进入公共生活以后，研究者所需要面对的约束因而增加，单一的产率或性能数值可能不足以承担全部判断。

本书据此把创造理解为有历史条件、可以积累也可以失败的发生过程。它既包括现实材料的新生成，也包括理念对象与公共能力的重组，并在人的学习与判断中形成新的行动可能。这些变化相互联系，不能任取其中一项作为其余各项已经完成

的证明。叙述的任务是把联系写出来，让读者知道一个成功怎样支持另一个成功，又在哪一步仍然需要补上工作。

◆ 四 让历史材料改变框架

为了让这些问题进入历史，本书采取从具体困难出发的写法。每章首先恢复一个当时需要解决的问题，再区分已有能力、实际障碍与可用证据，最后讨论新的安排改变了什么。人物的贡献将放在这个过程里，而不是从后来的荣誉顺序倒写发现史。

六路径在写作中的作用，是帮助我们改变检查入口。从异常表现进入，可以追问过程和特征联系；从一项新操作进入，可以检查它产生了哪些新表现；从特征联系的改变进入，则可以追问旧操作为什么不再充分。一次历史研究不必依次走完六种排列。重要的是，当第一条解释似乎已经完成时，换一个入口能否发现它遗漏的材料。分析入口的次序也不等于历史人物实际思考的次序，后者需要笔记、通信或其他过程证据。

统一性、多样性与和谐性在本书中分别承担不同责任。统一性要求各章回答同一个总问题，并使用一致的证据等级。多样性要求矿冶、气体、结构、酸性、催化和工业各有自己的材料尺度与叙事节奏。和谐性要求这些不同章节能够相互承接，也能够彼此限制：样品问题约束属性比较，时间问题约束身份判断，工业后果反过来修订实验室的成功范围。和谐并不意味着所有案例都得出相同结论。

这种写法也约束 SDE 自身。假如某个历史转折用常规概念史、实验史或化学机理已经解释充分，本书不能把原有解释换上三元术语便当作额外发现。要主张增量，就应指出新增了哪一项可检查的区别，纠正了哪一种误并，或者使哪一条原先隐蔽的承接关系成为可检验的问题。未能证明增量时，组织和教学价值仍可成立，但机制声称必须相应收缩。

原典使用同样需要分层。我们将区分当事人的陈述、译者的注释、后来的专业解释与本书自己的重构。某段文字可以证明作者提出过一个判断，却未必证明那个判断在化学上成立；一个实验记录支持某项观察，也未必支持作者附加的所有理论承诺。对旧说与新说，必须保持同样的区分。

本书开篇从矿冶试样开始，因为这条材料链能把一个共同困难展现得很清楚：从一小份材料取得的结果，凭什么能够约束对另一批材料的判断？这个困难将在气体收集、纯度、定比、结构和公共数据库中以不同形式重现。跨传统材料围绕取样、炼制和辨认的具体问题进入叙述；这样的选取不代表完整的全球化学通史，也不把不同传统排成趋近现代欧洲化学的单一阶梯。

材料的选择必须同时服从问题相关性与可核查性。一个著名故事可能很适合说明某种哲学主张，但若其细节只有后来的转述，便不宜承担精确的发现次序或决定性因果。相反，一段看似琐碎的译者说明、一处表格修订或一次样品排除，可能更清楚地显示判断权限怎样变化。全书优先选择能够打开这种关系的材料，而不以人物知名度替代证据强度。

原始文字也不会自行解释自己。同一位作者在序言、实验报告与总结段中，可能使用不同强度的语气。书目年份可能是期刊所属年度，实际刊行又在后来；电子转录可能保留编辑修订，却未保留所有版面信息。因此，核读要说明所据版本与范围。发现一处不一致，不宜立即擅改成现代正确答案；先保留它，才能判断它来自历史变化、作者计算，还是传播中的差错。

为了避免从结局倒推必然性，本书把候选解释与已经确认的结果分开。历史人物可以提出一个未被支持的猜测，这个猜测仍可能推动有价值的研究。我们的分析也可以提出一种尚待检验的重构，但必须保留其假说身份。研究设计提供的是下一步可以怎样做，并不因设计完整便成为研究结果。最后几章的承重研究将维持这种区别，不能用尚未完成的比较给全书理论盖章。

不同解释之间的比较也需要共同对象。若常规实验史讨论的是一种仪器怎样改进，而发生学讨论的是公共身份怎样稳定，两者并不一定彼此否定。先辨认它们各自回答的问题，再考察是否存在真正冲突，能够避免制造虚假的对手。只有在相同材料、相同问题与相近解释范围内，才有理由比较谁遗漏得更少、谁增加了新的可检验后果。

本书的历史顺序则服务于问题的展开，而不是宣称所有地区与所有领域沿着同一轨道前进。取样、称量、命名、结构、时间与功能之间存在反复往返。后出现的方法可能重新解释早期材料，早期形成的技艺也可能长期在新的理论之下工作。因

此，章节之间的前后关系主要表示论证如何承接；若要声称某位作者实际受到另一位作者影响，仍须有具体传播证据。

对读者而言，这种安排要求在阅读时保留两种速度。沿着正文，可以理解一个问题如何引出下一步；回到来源说明，则可以检查某项判断依据的是全文、选段、译文还是摘要。两种阅读彼此支持。正文不能被考据说明挤碎，来源说明也不能成为正文越界的补救借口。准确的限度应当写进相关判断，较细的版本与核验范围则留在章末供复查。

全书完成以后，能够返回的结论也应有不同强度。某些结论由具体案例直接支持，例如同一表项在版本之间确实发生改变；另一些结论来自多个案例的比较，例如身份与尺度在不同阶段怎样互相限制；更广的本体论主张则需要持续面对反例，不能由少量合意故事直接推出。让这些层级保持可辨，历史材料才能参与理论的修订，而不只是成为理论的插图。

读者由此可以带着三个问题进入第一章：研究对象是怎样取得的，判断范围是怎样维持的，失败又怎样改变下一次操作。只要这三个问题没有被抽象术语替代，我们就能够在具体史料中考察化学世界的发生，也能够让化学的历史对发生学提出真正的限制。

导论来源说明

[D01] IUPAC Gold Book，constitutional isomerism，C01285，https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01285 。初稿核验时检索到官方定义及乙醇、二甲醚示例；仅用以说明现代概念，不据此追认历史发现次序。

本导论的 SDE 界定与研究路线沿用本书整合大纲 v2.0，是本书的解释框架及研究主张。具体历史论据与核读范围见相应章节；本导论的假设比较用于澄清问题，不作为新实验报告。

第 1 编

样品与公共辨认的形成

编　序

化学首先要取得可以研究的材料。一小份试样能否代表一批矿石，一次炼制的成品能否在另一处被认出，决定了分析和比较能够走多远。本编从取样、炼制、元素判据、纯度与重复出发，追踪局部操作怎样取得公共判断的资格。这里形成的同一性问题，将随着气体、分子和工作态的出现不断改变尺度。

本编章节

第 1 章 从工艺成品到可研究样品

第 2 章 炼制传统中的物质区分与传递

第 3 章 波义耳的问题与元素判据

第 4 章 纯度 重复与公共见证

第 5 章 物质同一性的发生单位

01

第 1 章

从工艺成品到可研究样品

◆ 1.1 试金者已经在问什么

在矿石成为化学教科书里的组成式之前，它已经进入一个不能容忍随意判断的世界。开采需要劳动，运输需要成本，冶炼会消耗燃料和器具。不能把矿石能否炼出金属的问题一直拖到整批材料投入之后才回答。试金因而须在整批冶炼之前提供判断：原料是否值得投入，已有分离办法能否使这项投入得到回报。

阿格里科拉《矿冶全书》第七卷开端说明，检验矿石可以判断其中是否有金属、金属多少，以及应如何将金属与其余部分分离；它还服务于冶炼后金属之间的比例判断与钱币成色检验。[C1-01] 这段文字值得从它实际提出的问题阅读。作者没有把“知道矿石”理解为只给它一个名称。他列举的任务涉及存在、数量、分离和收益，彼此相连，却不能由一个答案相互替代。

判断含有某种金属，并不保证含量足以支持开采；含量足够，也不保证既有处理方法能够有效回收。再往下，处理成功并不自动保证经济合算，因为损耗与重新处理会改变结果。本书从这里出发，承认工艺判断已经有明确的问题结构。把这种知识统称为“只有经验”，容易掩盖经验内部已经形成的区分、检验与推断。

不过，承认其知识价值，不等于把十六世纪的试金术直接改写为现代分析化学。阿格里科拉组织问题的目标、词汇和解释资源有自己的历史位置。我们今天可以把存在判断与含量判断分开，但仍需要核查他的具体操作怎样支持这种区分，哪些损失被识别，哪些限制尚未进入记录。原典的文字为我们提供了入口，而不是让后人替作者补齐一套未曾写出的标准。

第七卷的开端还指出，处理不当可能使金属随烟气损失，或者进入炉渣及炉内附着物，导致业主损失先前投入的劳动并增加支出。[C1-01] 这里的价值不在于所有具体解释都与现代机制一致，而在于损失已经被连接到处理路径。没有取得预期金属，不能简单解释为矿石里根本没有它；过程本身也可能改变读出。

这一步区分构成了本章的中心。我们必须把“矿料原有何物”与“当前处理最后取得何物”联系起来，又不能把两者直接等同。前者需要通过后者获得证据，后者却受处理影响。试金者面临的正是这种双重责任：让操作足够有力，可以取得可辨认的结果；同时让操作的介入足够可理解，不把过程损失误认作原料贫乏。

◆ 1.2 一批矿石怎样变成一份试样

工艺成品与检验样品的区别，并不首先在大小。用于出售的一小块金属仍可只是商品；投入检验的一大份材料也可能承担样品责任。样品的关键在于，它被用来回答关于另一部分材料的问题。这种代表关系必须在取样、处理和记录中维持。

阿格里科拉关于铜银合金检验的一段记载提供了具体材料。英译文本描述从不同大小的铜饼切取相应大小的样块，并规定取样位置；样块被放入新的洁净坩埚，附有写明所代表铜料重量的纸签。[C1-02] 这些动作使“少量材料”与“某一批有确定重量的材料”之间形成可追踪的联系。纸签不是金属的化学成分，却是防止结果失去归属的一部分。

这并不等于我们已经证明该取样方法具有现代统计意义上的代表性。不同铜饼内部是否均匀，某个位置的样块能否代表整块，取样比例是否足以控制偏差，还需更多材料判断。但原文至少阻止我们说，早期检验只关注炉内变化而完全不关心样块从哪里来。它将来源与所代表重量写进了检验安排。

为什么来源不能被最后的数字取代？设想两个检验结果相同，一份来自某批材料中较均匀的取样，另一份只来自富集部分。这里是为说明推理而设置的假设，不是阿格里科拉报告的实验。即使两次称量都没有错误，两个结果对整批材料承担的证明力仍然不同。数字稳定只能支持读出稳定；它不能独自补上样品与矿批之间缺失的代表关系。

这个假设也显示，问题并不是信息越多越好。我们不必为每块样品记录所有能够想象的历史，而要记录可能改变代表关系与判断的环节。取样位置为何重要，需要由材料分布和任务解释；来源标签为何重要，需要由样品归属解释。其余信息是否保留，应当接受同样的责任检验。将全部背景都塞进样品身份，并不会自动提高判断质量。

在这一限定下，可以把样品化理解为一种有方向的转换：大批、混杂而难以直接检查的材料，被转换为能够操作的小份材料；小份材料经历处理，产生可辨认的读出；读出再按有依据的规则返回对原材料的判断。这一去一回缺少任何关键环节，都可能造成误判。取样错误不能靠更精密的最后称量完全补救，来源错配也不能靠再重复一次同样的处理消除。

因此，当我们问工艺怎样进入研究，并不需要先假设有一道由无知通往科学的界线。试金实践已经包含许多研究活动所需的能力。思想史要追踪的是这些能力何时能够脱离一位熟练操作者的即时判断，成为另一位操作者可接续、可反问并可修订的材料链。取样规定和来源标记正是其中可见的部分。

◆ 1.3 读数 成色与用途的分工

第七卷还将金属比例的检验与钱币是否符合允许的合金比例联系起来。[C1-01]这让我们看到，化学读出可以进入公共秩序，但进入方式需要区分。检验提供的是某种组成判断；钱币合格与否，还需要相应规则。规则借助检验得到实施，却不能通过宣布合格而改变材料实际组成。

反过来说，组成判断也不自动决定全部用途。即使两份金属对当前成色指标表现一致，它们对某个具体用途是否同样合适，仍需那项用途所要求的证据。这里讨论的是判断结构，不是声称阿格里科拉已经列举了现代材料性能的所有因素。问题的要点是：一项测量可以十分可靠，同时它对用途的覆盖仍然有限。

如果不作这种分工，历史叙事会在两种过度解释之间摇摆。一种把经济价值说成材料自己的无条件属性，忽略开采成本、分离能力与交易规则；另一种把价值中的社会因素扩大为对组成判断的全面取消，仿佛既然交易有约定，金属含量也只是

意见。试金材料允许我们避免两种简化。不同判断发生在相互联系的过程中，却各有不能被代替的依据。

从 SDE 的角度，本章选择的解释单位是“以一份试样支持对一批材料的判断”这一事件。S 是得到支持的含量或成色判断；D 是取样、处理、辨认和比较形成的差异序列；E 则落实在代表关系与分离能力的约束中：样块与所代表铜料重量的联系决定读数返回哪里，处理中的金属损失又限制读数能否承担含量判断。纸签维持前一种联系，关于烟气与炉渣的记录提示后一种风险。

例如，目标若由判断是否值得分离转为判断钱币是否符合某项标准，已有读数可能仍有用，但读数必须承担的区分能力与结论范围需要重新说明。我们不能仅因目标变了就宣布物质变了；应先检查变化发生在用途、判据还是材料过程。只有这种分层，才能让“特征纠缠”保留明确内容，而不把不同层级混为一谈。

这也解释了为什么旧工艺的稳定性值得认真对待。如果某套程序在已经证明的范围内持续提供足够好的判断，它所省略的细节便可能是有效省略。研究者无需每次交易都重新解释完整冶炼史。可靠封装使操作能够被使用，使判断能够分工。发生学关心的不是取消封装，而是知道封装依据什么成立，在什么变化面前需要重新打开。

一旦样品来源改变、分离损耗超出原有控制，或者用途提出更严格的区别，原先可靠的判断就可能需要复查。此时应追踪哪一环不再充分，而不是笼统指责旧知识无效。这样的检查既保护已经获得的能力，也给新的区别留下发生的空间。

◆ 1.4 样品化的权限与限度

本章可以用一条简明的证据链收束：来源材料、取样、处理、读出与判断。链上的每一步都有自己的问题。来源材料需要确定范围；取样需要说明代表什么；处理需要辨认损失与介入；读出需要说明观察到什么；判断则需要交代它能返回到哪一个对象与用途。

这条链是本书根据史料提出的分析工具，不是声称阿格里科拉已经画过同样的图，也不是把现代检验规范追授给早期实践。它的用处在于暴露推断中的跳步。原记录支持取样位置，就不能因此补出未见的均匀性检验；记载了纸签，就不能因此

假定完整的跨机构追踪制度；记载了某种损失，也不能推断全部损失渠道都已被识别。

同时，缺少现代形式的记录，并不证明当时实践没有相应能力。一个文本可能只写给已受训练的人，省略它的读者无需再次说明的动作。我们必须区分文本未交代、作者不知道和实践不能做到，不能把三者合成一个否定判断。取样位置的文字可以交给下一位操作者，如何辨认材料是否适宜却可能仍需示范。

本章已经取得的结论因此是有限而明确的。试金并非等待近代概念降临的纯粹操作；它有明确目标，并把部分来源、处理与结果归属关系纳入程序。可研究样品的形成也并非纯粹命名，它需要材料转换与推断责任共同获得维持。这些内容足以说明，化学对象的公共辨认有工艺基础，却还不足以宣布一套跨领域的现代物质身份已经完成。

把这条链带回第七卷开端，原先并列的检验目标就显出不同的责任。判断是否值得分离，需要把所得金属与损耗、成本联系起来；判断合金比例，需要辨认测得的部分与原材料的数量关系；判断钱币是否合格，还须把组成与相应要求连接。试金过程可以为这些任务提供共同基础，却不能让任何一项结论自动取得另一项结论的全部权限。

这不会减轻我们对工艺成果的承认。恰恰相反，认识到一种判断的权限边界，才知道它在边界以内有多么可靠。早期试金者不必已经拥有现代元素理论，便可以形成真实而可传递的区别。化学世界的发生，在这里表现为一份材料开始能够替另一批材料作证，而这种作证关系可以被追问、保留与修正。

这些记录还使复查有了方向。若怀疑样块与铜料不对应，应先返回取样位置和纸签；若怀疑回收不足，则须追查处理中的损失。两项疑问都不能仅靠最后称量解决，复查范围取决于记录所保留的联系。

但材料链能在一个地点成立，还没有回答它能否在另一地点继续成立。相同文字交到另一双手中，材料名称、操作终点和失败归因是否仍被理解为同一件事？当配方越过熟悉的工坊，哪些原先沉默的条件必须被说出来？下一章将把样品的转交推进到知识的传递。

本章来源与核验边界

[C1-01] Georgius Agricola，De re metallica，1556；Herbert Clark Hoover 与 Lou Henry Hoover 英译，1912，1950 年重印本，第七卷开端，原书页 219 起。电子版：https://www.gutenberg.org/files/38015/38015-h/38015-h.htm 。初稿核验时直接读取第七卷开端关于检验目的、损失与金属比例的正文；未把译者脚注当作阿格里科拉原文。

[C1-02] 同书第七卷，段落起句“We assay an alloy of copper and silver”。初稿核验时核读不同铜饼取样、取样位置、洁净坩埚及附签记录部分。这段材料支持对取样安排的历史分析，尚不足以证明其现代统计代表性。

文中关于代表关系、判断分工、有效省略及 SDE 的论述属于本书分析；假设性例子已在正文标明。初稿核验时依据英译电子正文，尚未完成 1556 年拉丁文逐词对校。

02

第 2 章

炼制传统中的物质区分与传递

◆ 2.1 配方不是孤立句子

一份样品可以带着标签离开工坊，一项能力却未必能随同一张纸完整移动。前章的试金者必须知道样块代表哪批材料，本章的接续者还要知道怎样使文字重新成为操作。材料名称、动作次序与成品判据缺少任何一项，都会使“照着做”具有不同含义。但我们不能因此先给古代配方判定书写不全。一本写给熟练读者的书，可以合理省略初学者需要的说明。

这一点也意味着，文字简短与知识贫乏不是同一个判断。说“加热到适当程度”，可能是在指向共同训练中已经形成的辨认能力，也可能确实没有给出可传授的终点。只看这几个字，尚不能决定是哪一种情形。要判断配方能否传递，必须知道它面向谁、读者已经能够区分什么，以及结果不合预期时有什么办法继续询问。

波义耳《怀疑的化学家》把这一传递困难落实到结晶判断上。书中讨论挥发性盐的晶体形状时，记录了若干观察，又明确不保证不同火力与不同结晶快慢下形状始终相同。[C2-01] 晶形可以帮助辨认，但火力与结晶快慢改变后，原先的外观判据需要复查。若配方只写产物“结成某种形状”，接续者便难以判断外观偏差来自材料不同，还是来自结晶过程不同；传递必须保存足以分开这两种疑问的说明。

由此，配方至少包含三种不能合并的内容。材料名回答拿什么开始，动作回答怎样转换，终点判据回答何时可以认为任务完成。相同的动作词不一定指向相同强度，相同的终点词也不一定具有相同辨认门槛。把这些差异摊开，并不是要求古人预写现代实验报告，而是说明文字为什么需要与训练互相支撑。

训练也并非神秘且不可交流的“手感”。能够告诉学徒何种变化还不算完成，能够展示合格与不合格的成品，能够让接续者比较不同批次，已经是在使判断变得可教。文字、实物与示范可以各自承担一部分责任。思想史若只保存文字，就可能低估这套能力；若把一切归于默会经验，又可能错过文本已经明确说出的限制。

本书将配方看作一种承接安排。它的效力不只是把上一位操作者的语句复制给下一位，而是帮助下一位重建足以支持判断的过程。这并不要求两个地点在所有方面完全相同。传授成功恰恰可能表现为：接续者知道哪些差别可以容许，哪些差别必须补偿，哪些情况应当停止沿用原来的结论。

◆ 2.2 同名原料与不同来源

名字通常是传递的起点，却不能独自担保材料可以互换。《怀疑的化学家》记述，玻璃工坊有时得到颜色与质地不同于通常产品的玻璃；在追问时，熟练工人把这种偏差联系到某些木材的灰，并表示事先认出这类灰时会避免使用。[C2-02] 这段材料记录了工人的经验判断，而不是一项已经排除所有变量的现代实验。但它足以说明，“用于制玻璃的灰”内部已经包含生产者不能忽略的差别。

我们需要认真保留这项证据的两层含义。第一层是工艺中的筛选：一个总名称之下的材料并非全部等价。第二层是原因的确定：工人提出的归因是否充分，还需要同批原料、过程与成品的更多比较。前一层已有文本支持，后一层不能由后人的化学知识自动补足。尤其不能替这段记载指定某一种杂质及其浓度，再把推测写成当时已经查明的事实。

中国的盐业文本也让同名材料内部的区分变得可见。宋应星《天工开物》“海水盐”一节将不同取盐方法与海滨地势、潮水及晴雨联系起来，又区分淮扬等地盐的色泽和按体积比较的重量。[C2-03] 本章采用的是文本确实记录了差别这一事实，并不把书中各项经验概括全部当作现代测量结论。这里的“盐”更不能因为现代汉语使用同一个字，就被无条件替换为组成、含水状态与形态都已经统一的标准试剂。

这两份材料的可比之处，是生产者都没有停在通名之上；不可直接合并之处，是它们的任务和分类范围不同。玻璃工人关注某种原料能否稳定支持合格产品，盐

业记录关注不同来源与制取方式所得产品的差别。它们并未共同提出一套现代纯物质标准。承认这一点，才不会把有价值的工艺分类抬高为它未曾承担的普遍理论，也不会因它尚非普遍理论便轻视它。

这还改变了我们理解误差的方式。假如工坊只按原料名称收货，问题可能早在点火之前就已经进入过程；到了成品颜色出现偏差时，炉内操作只是最后一个可见环节。反过来，若采购者能够按已经积累的区别选择灰料，许多失败便可能在操作开始前被避免。材料分类与制备能力因此相互支持：制备结果促使分类变细，分类又改变下一次制备的起点。灰料的可用性因成品要求而获得界限，成品偏差又促使工人回头区分灰料。若只保留成品名称，这一往返就会丢失，接续者也难以知道应先换原料还是改操作。

同名原料跨地点转交时，因此有两类完全不同的情况。一类是材料已经足够相近，只需维持已有验收条件；另一类是名称掩盖了与用途有关的差异，需要增加区分。后一种情况也不必立即宣布产生了新物种。首先发生的，可能只是一个旧类别被划出更细的使用范围。

物质同一性的历史不是名字不断增多的历史。它也包括人们学会让一个名字在较宽范围内继续有效，同时用附加描述限制误用。能够说清“在这种用途上可以替代”，比笼统声称“它们完全相同”更有力量。它把传递从语言上的同一，推进到可承担后果的可比性。

◆ 2.3 失败复作怎样进入知识

失败的价值不在于它必然带来进步。同一失败可以被反复归咎于操作者，也可以在记录缺失时永远无法分析。只有当不同结果与不同过程能够重新连接，失败才开始暴露先前未被说出的条件。玻璃工人避免某些灰的做法已经显示一种应对方式：修订原料选择，而不只是加倍重复原来的操作。

为了把这一机制看得更清楚，我们暂时前移到十八世纪末，作一个明确的跨时代对照。富尔哈姆在 1794 年《燃烧论》中记载，以不同方式把含磷溶液施于处理过的丝织物时，出现的银色薄膜并不一致；她后来怀疑差别与呼气带入的水分有关，

又以润湿丝织物作检查。[C2-04] 这里引用的是她对发现过程的报告，不是把这项实验移入更早的炼制传统，更不是把后来的催化概念提前归给她。

这段记载有一个细小而重要的转折。原先看起来只是“怎样把液体移过去”的动作，进入了对结果的解释。传授者若仅保留药品名称，删去施用方式，接续者可能忠实遵循了文字，却没有重建原先的过程。操作者也不是抽象地站在材料之外；一种身体动作可以成为物质进入的通道。值得解释的是这条具体通道，而不是泛泛补写“人的影响”。

原书还说明，某些极微弱的还原外观可能不被缺乏此类实验经验的人辨认出来。[C2-04] 这把另一类失败引入讨论：产物未形成，与观察者没有辨认出作者所称的迹象，并不是同一件事。然而，作者声称看到了金属，也不等于现代分析已经独立确证其组成。记录中的外观、作者的产物判断与后人的机理说明，需要分别保留。

从这里能够形成三种检查方向。执行偏差要求核对动作是否确实相同；原料差异要求核对实际加入的材料；分类误判则要求检查何种迹象足以被算作成功。三者可能交织，但补救方法并不相同。重复操作可以检查偶发偏差，却不能单独修复一项不充分的产物判据。

SDE 在这一案例中的用处，是让显露、差异序列与特征纠缠相互校正：薄膜的显露使研究者回看施用过程，施用过程又显出水分进入与产物辨认之间的联系。这里不需要宣称既有化学解释无能。若差别能够由水分与反应条件解释，发生学应承认这种解释；它所补充追踪的是，这个条件怎样从未受注意的动作变成能够传授、质疑与修改的知识。

◆ 2.4 全球比较先统一问题

把盐业、玻璃工艺与实验室炼制并置，不能仅凭它们都使用加热、溶解或结晶，就画出一条传播路线。相似困难可以导致相似办法；实际传播则需要文本流转、人员往来、器物迁移或明确征引等证据。没有这些证据时，比较所建立的是问题之间的对应，并非历史上的师承。

比较也不能先把现代元素理论当作唯一终点，再按距离排出各传统的高低。若研究的是传递能力，就应首先询问相同的问题：成品如何确认，来源差异怎样处理，谁可以修订既有办法，失败又能否进入下一次操作。这些问题容许答案多样，甚至容许某一文本只回答其中两项。证据空缺应保留为空缺，不宜用文明性格填满。

就本章已核读的范围看，盐业文本明确区分地域产品与制取条件，但没有向我们展示某一配方在两个工坊之间失败再修订的完整过程；玻璃材料保留了偏差及工人归因，却没有足够资料复原全部验收制度；富尔哈姆留下了较细的操作差异与追查记录，却不能代表所有研究者的实践。因此，盐业材料较适合比较来源分类，玻璃材料较适合比较原料筛选，富尔哈姆的报告则能追踪一次操作归因的修订。

谁能够使经验进入公共知识，同样需要证据。富尔哈姆在序言中直接批评面对女性学识的敌意，并说明朋友的鼓励与可展示的样品使她愿意出版。[C2-05] 这支持我们研究身份、认可和样品展示怎样进入作者的发表处境，却还不足以断定她后来某项观点未被采用完全由于性别。接受史仍需读者评论、引用、复作与教学记录；不公平的可能性不能代替这些记录，也不应因为记录尚缺便被预先排除。

知识传递于是呈现为一种有选择的维持：让关键材料区别继续有效，让操作差异可以受到约束，让接续者有机会挑战原来的成功标准。需要传递的可能是盐的来源、灰料选择或施用溶液时的水分条件。能据此定位偏差，接续者才取得超过复述的能力；这仍须同新物质生成分开。

还可以用传授中的一个条件变化检验这项能力。假设接续者无法取得原配方使用的材料，转而采用一个据说功能相近的替代品。即使最后出现相似外观，也仍须判断替代是否保留了原来的产物身份；若不成功，则要检查差别究竟发生在材料、操作还是验收依据。这里的替代情形只是本书的分析示例，不是对某次工坊传递的历史补写。

它说明，真正可传递的知识需要允许接续者在条件变化时作出判断。逐字遵守配方可以减少某些偏差，却无法保证陌生材料与原料相同；自由修改又可能使成功失去共同含义。能够指出哪些步骤可以改变、哪些区别必须保留，传递才会由复述

成为接续。富尔哈姆对施用细节的追问之所以值得保留，就在于它把原先隐在动作中的条件转成了能够继续检查的问题。

下一章将回到波义耳的元素论辩。问题也随之提高一层：即使某种炼制结果可以重复、可以转交，它是否已经证明所得物就是原来组成材料的基本成分？传递成功使知识得以接续，却没有替更强的存在判断预先取得证明。

本章来源与核验边界

[C2-01] Robert Boyle，The Sceptical Chymist，1661，第四部分，原页 250—251，关于挥发盐晶形及其对火力与结晶速度的限定。https://www.gutenberg.org/files/22914/22914-h/22914-h.htm 。初稿核验时核读相关电子原文段落，未通读所有版本。

[C2-02] 同书第四部分，原页 247—249，玻璃工坊及不同木灰段落。网址同上。区分作者所记观察与工人归因，未以现代成分补写机制。

[C2-03] 宋应星，《天工开物》“作咸·海水盐”，原典电子转录：https://zh.wikisource.org/wiki/天工開物/海水鹽 。初稿核验时核读该节电子文本，并以中国哲学书电子化计划检索片段交叉查看：https://ctext.org/wiki.pl?chapter=589388&if=gb 。后者直开受限，未完成底本影印逐字对校。不采用相关现代译注的推断。

[C2-04] Elizabeth Fulhame，An Essay on Combustion, with a View to a New Art of Dying and Painting，1794，“Reduction of Metals by Phosphorus”一章，实验 11—15，原页 52—57。https://www.gutenberg.org/cache/epub/77630/pg77630-images.html 。初稿核验时核读该组实验，正文只分析所报告的观察、操作比较与归因；未认可书中水参与所有还原反应的普遍理论。

[C2-05] 同书序言，原页 xi—xiii，女性学识、朋友、样品与出版段落。网址同上。初稿核验时核读这些段落；不据作者自述单独判定后来的接受史。

本章没有建立中国盐业与欧洲炼制的直接传播链。原大纲要求的完整异地复作个案尚未取得，因此正文以已核读的原料差异、同一作者的操作比较与明确的跨时代对照承担有限论证，不将其冒充异地复制研究。后续应补充具体工坊传授记录与富尔哈姆接受史。

03

第 3 章

波义耳的问题与元素判据

◆ 3.1 既定原则的证明负担

把木材投入火中，火焰升起，烟逸散，水样的液体与灰烬出现。这幅场景很容易使人相信，火正在把原来结合的成分交还给观察者。只要类似现象在许多材料上反复出现，从少数原则解释多种物体便并非毫无根据的幻想。它把分散操作组织起来，使操作者能够期待下一次分解会取得什么。批评这种解释，首先必须承认它曾经提供的问题与秩序。

1661 年出版的《怀疑的化学家》没有简单地在经验与迷信之间安排胜负。作品采用对话形式；承担主要质疑任务的卡尔内阿德斯，在进入反驳前，先说明支持若干原则的理由可以达到何种程度。第一部分甚至承认，从许多动物性或植物性材料中，借助火可以取得若干值得分别命名的物质；但他随即保留了数目与解释上的限定。[C3-01] 取得不同产物是一回事，证明它们就是一切复合物共同的原始成分，是另一回事。

这里的对手也不应被压缩成只会背诵四元素的单一人物。书中讨论逍遥学派的四元素，也讨论化学作者的盐、硫、汞三原则；这些词的历史用法不能直接等同于今天瓶签上的三种物质。卡尔内阿德斯还明确认为，后一类学说比前者拥有更强的经验支持，因而值得更加集中地检验。[C3-01] 正因为它诉诸实验，它才必须说明实验究竟证明了什么。

一个证明在这里同时承担几项责任。它要说明这些产物确实不同，要说明它们足够简单，还要说明它们在处理之前已经以所主张的方式存在。若进一步说所有物

体都由同一套原则组成，就必须解释为什么某些材料得出的产物较多，另一些较少。仅仅反复看到相似的液体与残渣，并没有逐项完成这些工作。

以现代推理语言重述，这涉及从局部操作结果到普遍成分命题的跨越。但这种重述不能替当时作者取消自己的困难：何谓简单，何谓混合，某项性质为什么应归给某一原则，本来就是争论的内容。即使双方同意眼前出现某种产物，也未必同意它属于哪一层成分。争论不只是看到了什么，还在于看见之后有权说到哪里。

因此，波义耳文本中的怀疑首先重新分配了证明负担。怀疑者无须先写出一张正确的现代元素表，才有资格指出三原则证明的缺口。可是，指出缺口也不使他自己的粒子解释自动成立。前者只要求显示既有结论尚未得到充分支持；后者仍须提交独立的证据。这种不对称，保护了提出问题的权利，也限制了怀疑可以领取的成果。如果对方提出能够区别两种解释的新实验，怀疑者也必须说明它是否补上缺口，不能把“仍可怀疑”当作永不退场的特权。开放性需要在两面发生：原有体系不能免于检验，批评者也不能免于被新的材料修正。

◆ 3.2 火是揭露者还是参与者

第一部分选择了一个足以动摇分析常识的比较：同一种木材，在开放的火中处理与在曲颈甑中蒸馏，取得的东西并不相同。原文以愈创木为例，将灰、烟灵与另一条处理路径中取得的油、精液、醋状液、水和炭并置；炭要继续变为灰，还需要进一步处理。[C3-02] 这里沿用的是原文的历史产物名称，并不等于我们已经逐一确认其现代组成。

原文紧接着把灰与玻璃并置，逼问一种分类上的不对称：如果一次加热所得的灰可以因其来源而被认作元素，为什么进一步用火所得的玻璃不能按同样理由取得资格？[C3-02] 这一问题不以玻璃真是元素为结论。它把推理沿着继续加热的方向再走一步，检验灰何以比玻璃更有资格被当作终点。选择灰作为终点，必须有超出“它由火取得”的理由；否则所谓基本成分，只是研究者恰好停止操作时留下的东西。

关键不只是结果有差别。若元素数目可以直接由火所分出的产物数目决定，就必须先回答：哪一种用火方法拥有裁判权？开放与封闭、较缓与较强的加热、一次

处理与继续处理，不能都被“交给火分析”这句话抹平。方法的区别进入了结果，结果的区别又反过来要求人们说明什么才算完成分析。

樟脑的例子将问题缩小到更容易辨认的范围。书中报告，燃烧樟脑所收集的烟可凝成黑而油腻的烟炱；在封闭玻璃器皿内温和加热，材料却升华为仍显白色并保留樟脑特征的产物。[C3-02] 这一对比支持操作方式不可忽略，却不能仅凭历史记载中的颜色与气味，就替作者补出完整的现代产物鉴定。相似性足以提出问题，不等于身份已经获得全部证明。

更深的困难在第二部分被明确提出：从一个物体经火取得某物，是否足以说明它此前就是该物体的成分？卡尔内阿德斯特意区分两件事。他并不主张火从无中制造物质材料；他怀疑的是，处理所得的各种东西是否早已具有后来观察到的那种形式，火仅将它们彼此解开。[C3-03] 材料连续存在，并不保证产物身份也原封不动地预先存在。

这一差别使分析不再被想象成拆开一个装满成品的箱子。按照书中提出的粒子与构造解释，火既可能破坏旧的安排，也可能形成新的安排。那是作者用以提出可能性的理论资源，不是本书据此宣布全部热过程已经被正确解释。要把可能性推进为某一具体产物的形成机制，仍需检查材料、操作与产物证据。

同样重要的是，原文没有把所有产物都一概判为新生。第二部分承认，某些材料在加热前便能提供含盐或含硫的迹象。[C3-03] 因而需要的不是把“火只揭露”倒转为“火只创造”，而是逐项辨认：哪些成分有处理前的支持，哪些身份主要依靠处理后表现，哪些结果需要进一步证据才能决定。若没有这种分工，激进的生成说也会复制它所批评的武断。

从本书主线看，真正受到考验的是跨过程的同一性。我们怎样认定“后来取得的它”就是“原先含有的它”？这个问题比给火贴上揭露者或参与者的标签更具体。操作可以可靠地产生某物，同时不足以证明原料中原有该物；这两项判断并不冲突。化学能够取得新的材料与新的分离能力，也必须学会限制从产物向原料倒推的权限。

◆ 3.3 怀疑怎样留下可用知识

如果元素证明受到动摇，实验室是否只剩下不能相信的现象？这个结论走得太远。开放燃烧与密闭蒸馏的差别，恰恰可以成为需要保留的知识。能够取得不同产物、比较产物表现、记录处理终点，本身就是有用能力；需要撤回的，是没有足够依据便附加在这些能力之上的普遍成分结论。

书中对化学实践价值的承认并非完全隐含。第五部分讨论化学劳动对自然哲学的用途，将实验的价值与那些实验被赋予的思辨解释加以区别。[C3-04] 这种区分有时措辞尖锐，但它至少没有要求研究者为了否定三原则，就抛弃炉火、器皿和积累的材料辨认经验。旧解释中失去支持的一环，不必使全部操作同时失效。

不过，保留实验也不能简化为“事实永远不变，理论可以随意更换”。在前述木材例子里，何时停止处理、将哪些部分分别收集、何种相似性值得使用同一个名称，都影响可呈交的结果。如果判据改变，过去被合称为一种的产物可能需要重分。经验的可保留性因而是一项具体判断：哪些记录仍可使用，哪些材料必须重新取得，哪些名称需要附加限定。

这种逐项保留的读法，也适用于《怀疑的化学家》自身的限定语。第一部分谈的是可接受的让步与值得考虑的可能性；第二部分首先建立可以合理怀疑之处；第六部分给出那段常被抽取的元素说明后，紧接着追问，是否存在任何这样的物体，能够恒常见于所有被称为有元素组成的物体之中。[C3-05] 删除后半句，会把为争论规定对象的一段话，读成已经完成的新元素体系。

波义耳也没有站在所有时代承诺之外。他借粒子大小、形状、运动与组合讨论物体差异，并且在一些论证中以有条件接受他人报告的方式推进问题。我们无需把这些内容全部接受，才承认他对分析证据的批评；也不能只摘取与今天相合的句子，便把整个人物变成现代化学的提前到场者。

本章使用 SDE 的具体位置，正在这条相互制约的链上。显露 S 是可辨认的产物及其被赋予的成分身份；差异序列 D 是材料经过不同处理的过程；E 则包括分离方式、产物判据与“基本成分”解释之间的相互规定。愈创木在两条用火路径下出现不同的产物组合，使“产物有几种”依赖怎样处理；而要求辨认基本成分，又迫使

研究者说明为何选择某一处理终点。若省去任一方向，产物清单便容易被误读成原料组成表。

与第二章相比，问题已经前进一步。配方能够转交，首先要求后来者知道怎样得到可辨认的产物；元素论还要求这个产物有资格说明原料的组成。前一种能力成立，后一种结论仍然可能不充分。实验没有因此失去价值，它被要求回答得更精确：我们掌握的是得到某物的方法，还是已经掌握了某物原先存在于何处的证据？

保留下来的知识由此具有层次。某种处理确实得到可重复的产物，是一个成果；产物具有一定可辨认性质，是进一步成果；它是原料中原有的简单成分，则是更强的成果。研究可以先在前两层前进，而暂缓第三层结论。暂缓并非停顿，它为更有针对性的分离、比较与反例寻找提供了方向。

◆ 3.4 开放判据不是现成答案

假如新的分析取得了更多产物，我们应该如何改变判断？答案取决于原先的主张。如果原先只是报告某一路径得到三类东西，另一条路径得到四类，并不使旧报告必然错误；如果原先声称所有物体的全部基本成分恰好就是那三类，新结果就直接触及它的普遍性。证据的冲击力与主张的范围相关，而不是只看实验是否新奇。

另一类证据来自更好的产物辨认。如果两个过去被合并的产物，后来显示稳定差别，分类便可能需要细分；但差别是否足以建立两个物质身份，还要看它能否持续、能否与制备及其他判断相接。相反，两个名字也可能最终指向同一类材料。开放判据既允许增加区别，也允许取消没有必要的区别。

更有力的推进，是设法区分处理的揭露作用与生成作用。若有独立方法支持某成分在处理前存在，产物倒推便多了一条证据；若能说明产物依赖处理中新形成的安排，原有解释就需要收缩。这些是本书从争论中提炼的后续研究方向，并非说波义耳已经建立了一套能够在所有材料上实施的现代程序。

这里也没有理由预先把他与后来的拉瓦锡合并成同一个观点。后续章节将讨论，依据当时分析能力暂列简单物质，究竟把哪些承诺保留为经验上的限度。波义耳本章所追问的，则是既有分解能否承担一套普遍原则的证明。两者可以形成对照，但其判据、材料与分析能力仍须分别核查。

这一争论扩大了实验问题：取得灰以后，研究者还须解释为何不继续处理；观察到盐以后，还须追问处理前是否已有相应迹象。分离结果由此接受来源与终点的双重检查。本章所见的新增量落在这些论证要求上，尚不能由此断言某种新物质已被制得。实验成果可以保留，普遍成分推断仍须检查。

一种处理能够生成稳定产物，恰好说明操作具有一定的可重复性，却可能同时加强两种互相竞争的解释。一种解释说，它分出了原有成分；另一种解释说，它反复造成了相同转化。重复次数增加，可以使产物出现更有把握，但若操作始终没有改变，两种解释之间的差别仍可能原样保留。此时需要的是能让两种解释产生不同预期的比较，而不只是更多同类重复。

波义耳对处理路径的关注，因而把怀疑从“我不相信这个结果”推进到“这个结果究竟能够证明什么”。前一种姿态容易停在个人态度，后一种要求可以由后来者接续。只要接续者知道所缺的是来源证据，而非产物是否存在的证据，就能把研究用在更有针对性的位置。批判的生产性在这里表现为重新分配了实验任务。

问题最终返回实验台。即便某次处理可以被重复，即便许多人亲眼见到产物，仍可能没有排除同样的混入、同样的身份误判或同样的推理跳步。怀疑已经使证明责任变得具体；下一步要问，这种责任怎样由样品纯度、重复安排和公共见证共同承担。化学不能没有共同见到的结果，但还需要知道，共同见到究竟能够保证什么。

本章来源与核验边界

[C3-01] Robert Boyle，The Sceptical Chymist，1661，第一部分，原书页 35—48，开头让步及四项命题。核读在线英文转录中的相关段落，未宣称通读全书。https://www.gutenberg.org/files/22914/22914-h/22914-h.htm

[C3-02] 同书第一部分，原书页 49—53，愈创木、樟脑及用火方式比较。直接核读原文；历史产物名称未强行映射为现代纯物质名称。

[C3-03] 同书第二部分，原书页 103—106，关于物质材料预先存在、产物形式预先存在以及火改变构造的区分。直接核读原文；本文未将作者粒子解释视为已由这些例子完全证实。

[C3-04] 同书第五部分，在线转录“when I acknowledg the usefulness of the Labours of Spagyrists”所在段落。直接核读该段，用于说明作者区分实验用途与思辨解释，未据此概括全部炼金术传统。

[C3-05] 同书第五部分末的归结，原书页 343—346，以及第六部分开端、元素说明段，原书页 347 起。直接核读关于元素数目、共同成分及定义后的追问。上述均为公版一手著作的现代电子转录；初稿核验时未逐页对校 1661 年纸本影像，也未建立波义耳其他著作的全面比较。正文 SDE 解释及后续检验方向属于本书重构。

04

第 4 章

纯度 重复与公共见证

◆ 4.1 纯度首先是相对于什么

拉瓦锡面对过一种令人不安的成功：气体已经取得，问题却没有因此得到回答。在讨论金属煅烧的论文中，他记述用聚光镜处理铁的煅烧物，并在倒置于汞上的玻璃钟罩内收集气体。困难出在钟罩原有的普通空气。新放出的气体与它混在一起，检验虽然能够进行，结果究竟属于原有空气、来自煅烧物的气体，还是二者混合后的表现，却不能确定。他因此放弃在这篇论文中详细陈列这组未能实现目的的实验。[C4-01]

这不是“什么也没有做出来”。材料变化发生了，收集也取得了结果。失败发生在另一层：结果无法承担原先交给它的辨认任务。钟罩里原有的空气不是在任何问题中都必须排除的杂质；若目标只在观察某种处理是否放出气体，它可能并不完全妨碍判断。但要用收集物的性质回答煅烧物究竟释放什么，它就成为不能忽略的混入。纯度问题在这里首先表现为证据归属问题。

这样的区分不能被理解为杂质只是主观意见。普通空气是否进入收集物，是材料过程中的实际问题；它对哪一项结论构成干扰，则取决于准备作出的判断。前者不由研究者随意指定，后者需要明确研究任务。正因为两者必须同时说明，笼统写一句“样品不纯”，往往还不足以解释实验为什么失败。

拉瓦锡随后转向汞的煅烧物，理由包括它较容易在不添加其他物质的情况下发生所需变化。[C4-01] 换材料改变了能够排除的来源：无需加入另一种物质，便少了一条产物可能由添加物形成的通道。若一种处理必须同时加入另一种材料，产物的来源就多出一项需要排除的可能；若能减少这项介入，原有问题便获得另一条接近

途径。当然，少加一种材料并不等于所有干扰都消失了，器具内原有的空气与收集介质仍需讨论。

这一点也使我们必须谨慎阅读历史中的“纯”。论文把某种更能支持燃烧、与呼吸表现相关的空气描述为更纯，不能据此直接认定作者已在使用现代的单一组分含量标准。历史词语在此连接的是一组可见作用与当时的空气理论。它有实验内容，却不是今日纯度证书的缩写。

第一章曾把样品的读出与所代表的材料分开。本章把这条区别推进一步：即使来源确定，处理后收集到的东西也未必只来自该来源。样品身份不能只由标签担保，还必须穿过实际的生成和混入路径。能够说清这种限制，并不削弱实验的价值；它使一个有限成功不被过早扩大为完整证明。

◆ 4.2 重复能排除哪类错误

铁的实验提出了一种严厉的反问：如果同一种混入每次都会发生，再做十次会怎样？这里的次数是假设，不是原论文提供的统计。所得表现可能更加稳定，结果归属却仍然不清楚。同程序重复能够检查偶发失误，也可能把程序自身的限制一并重复。判断它增加了多少证据，需要看被怀疑的错误是否在重复之间获得改变的机会。

拉瓦锡在论文中说明，所述实验经过多次重复，但为了控制篇幅，他把不同重复中的情况合并成一份叙述。[C4-01] 这条交代支持作者报告过重复，却限制合并观察的使用。它让我们知道作者没有只报告一次遭遇，却没有提供每次实验的独立记录。读者不能从合并叙述重新计算离散程度，也不能确信其中所有现象每次都同时出现。承认这些限制，与指责作者失实是不同的事。

更关键的复核不只增加次数，还改变了需要辨别的关系。在汞煅烧物的讨论中，加炭处理与不加炭处理构成一个有方向的比较。两条路径都涉及同类煅烧物，却不能把生成的空气无条件看作从原材料原封不动释放出来的东西。加入的炭参与了过程，因此“处理所得”与“原先所含”之间的等号，需要另外的证据。[C4-01]

这项比较的意义不在于任何差别都能立即证明完整理论。加炭与不加炭还会伴随加热条件和过程难度的差别，历史叙述不能被美化成今日理想化的单变量实验。

它的力量在于提出一个此前容易被省略的来源分工：若产物在改变添加物后显著不同，便不能继续把所有路径的产物当作原材料内部同一成分的直接展示。比较先削弱了一项过强推断，然后才为新的解释积累支持。

较晚的《化学基础论》对汞实验还明确承认，完整保存所研究的空气并收集形成的煅烧物并不容易，需要多次操作。[C4-02] 这里重复面对的是物料收集的实际困难。它不是宣誓式的“我又做了一遍”，而是对某种会影响结果的损失作出回应。不同重复因此有不同职责：检查操作偶然性、修复收集困难、改变来源关系，不能全部压缩成一个次数。

可靠性由此不是一个只有高低的总分。对某项现象是否稳定，重复可能提供很强支持；对它为何发生，支持仍然有限。把这两种强弱写在同一份报告中，比把重复当作一枚万能印章更有用，也更接近实验者必须面对的真实困难。

◆ 4.3 在场 记录与解释的距离

这篇论文附有一项关于见证的说明。拉瓦锡列出共同进行或观看相关实验的人，并说明其中一轮重复有拉罗什富科公爵、特吕丹、德蒙蒂尼、马凯与卡代等人在场。[C4-01] 名单使一篇个人报告获得可以追问的社会联系：不在场的读者知道，某些操作并非只有作者一人能够述说。然而，名单本身并没有把每一位在场者都变成对全部解释签字的人。

至少应当分开三项主张。实验装置曾被实际使用，是事件主张；结果是否按记录所述出现，是报告主张；这些结果应被归入何种空气理论，是解释主张。一个见证人可能有条件检查其中一项，却没有条件完整检查另外两项。是否亲自观察收集过程，是否参与读数，是否同意分类，需要各自的材料。我们不能替一个姓名补出未见的证词。

公共见证因此并非可有可无。若一项结果始终只在研究者私下报告中出现，别人难以接近装置，无法询问程序，也不能提出替代检验，它进入公共知识的道路便受到限制。在场者可以提出问题，协助辨认操作，也可能让一场展示的记忆不再完全依赖作者。可是这些可能作用，不能在没有记录时写成已经发生的争论或一致同意。

论文的版本差异尤其提醒我们，展示成功与解释完成不是同一时间。现可访问的校注英译以 1778 年刊出的修订文本为主体，同时列出 1775 年文本的若干异文。早版相关表述把所讨论的气体同普通空气联系起来，修订版则在关键位置改写为大气的一部分。[C4-01] 这不是我们可以忽略的措辞润色：一个整体与它的一部分，对于空气种类的判断并不等价。

这段版本史并不能单独告诉我们改写的全部原因，却足以阻止一种倒写法：把后来成熟的结论安放到早期每一次实验现场，再让见证名单担保它。记录保留了事件，修订改变了论证，二者可以相互接续而不必完全重合。恰恰因为文字可以被公开比较，我们才有机会发现同一实验叙述承担过不同强度的解释。

一个社会性强的知识过程，也可以具有严格的材料约束。科学共同体能够决定谁有机会发言，能否获得装置，以及报告如何传播，却不能仅靠赞成人数消除钟罩里的混入。反过来，材料约束也不会自动写成公共报告。可信事件与可信解释必须在记录、复核与异议中建立联系，这种联系需要工作，不能由声望直接代劳。

◆ 4.4 可靠性怎样形成可转交权限

现在可以重新看待一份被交给后来研究者的实验记录。它传递的不是一块与生成过程无关的结论，而是一个具有使用范围的判断：使用怎样的材料，经由哪些处理，得到哪一组表现，据此能够区别什么。最值得保留的往往不仅是成功，还有当事人已经识别出的困难。铁的收集物为何不足以判定气体来源，就是一项能够阻止后来误用的知识。

对这类记录，本书采用五个相互衔接的检查点：样品从何而来，哪些干扰已经被识别，重复改变了什么，有没有从另一途径进行检验，结论延伸到哪里。这不是声称十八世纪实验者已经遵守一份现代规范，而是把上述原文实际支持的内容同尚未支持的内容分开。在铁实验中，接手者须先排除钟罩内空气的归属问题；在汞实验中，还须辨别加炭是否改变了产物来源。两者不能只凭都取得气体便合并。

在 SDE 的解释中，这里需要关注的特征纠缠，是样品来源、处理选择和辨认权限之间的相互规定。目标是认定释放气体的性质，便会反过来要求减少来源混合；减少混合所需的材料与装置，又限制哪些实验能够实际完成；新实验取得的表现进

一步修订可以使用的种类名称。三者不是先各自完成再相加，辨认能力正是在这些调整中形成的。

因此，一份可转交的记录需要同时保存成功与限制。合并报告可以让读者理解实验的总体方向，却不能代替逐次数据；见证名单可以为事件提供追问入口，却不能代替对气体来源的检验；收集物的稳定表现可以支持重复性，却不能独自决定它的组成。三类材料各有作用，接续者只有知道各自权限，才不会把一项真实成果扩成未经支持的完整身份。

这一要求也保护稳定知识。如果不同来源和不同处理在适当范围内给出一致辨认，我们应当允许研究者使用这种稳定性，不必因绝对无干扰尚未证明，就拒绝所有物质身份。可转交权限不要求掌握宇宙中每一项影响，而要求当前允许忽略的差异有足够依据，遇到超出范围的现象时还能重新检查。注明混入来源，能让后来者接着研究未决的分离问题。

在本章的案例中，新取得的能力不只是换了一个空气名称。实验者改变了能够分开比较的过程，使原先难以归属的表现获得较清楚的来源结构；公开记录又使后来者可以继续检查这种分开是否充分。这是化学世界形成公共操作能力的一部分，尚不等于所有空气身份与所有组成问题都已解决。

见证与复作还可能共享同一盲点：在场者看见钟罩中出现气体，后来的读者也重复取得气体，但两者都可能沿用未核清的来源归属。增加观察者并没有改变混入通道。新增检查须触及混入通道，证据才获得独立支持。名单应同检查内容一起阅读。

这并不使合作失去价值。不同的人可以分别检查材料、装置、记录和推断，从而形成一个任何个人都难以独自完成的核验过程。合作的可靠性来自这些检查能够相互补充，也能够暴露共同遗漏，而不是来自名单长度本身。在这一意义上，记录一项当时无法解决的困难，可能比增加一句笼统的成功保证更有助于后来复查。它让接手者知道该把新的能力用在哪里，也使过去的成功不会被误写成所有环节都已完成。

于是，下一个问题已经不只是某瓶气体够不够纯。不同批次、不同操作者和不同处理下，怎样认定大家仍在研究同一种物质？什么差异必须保留在身份之内，什

么差异可以暂时封装？第五章将从本章取得的有限可靠性继续前进，考察物质同一性的发生单位。

本章来源与核验边界

[C4-01] Antoine Laurent Lavoisier，Memoir on the Nature of the Principle which Combines with Metals during their Calcination and which Increases their Weight，最初文本发表于 1775 年；初稿核验时核读为 1778 年刊出修订文本的英译及所列 1775 年异文。来源：https://web.lemoyne.edu/giunta/lavoisier.html 。网页编校说明指出，主体译文取自 Henry Marshall Leicester 与 Herbert S. Klickstein 编《A Source Book in Chemistry 1400–1900》（1952），早版对照取自 James Bryant Conant 编《Harvard Case Histories in Experimental Science》（1957）。初稿核验时核读铁煅烧物收集困难、汞煅烧物两种处理、重复叙述说明、见证脚注及列出的版本差异；没有以修订版结论冒充 1775 年现场已完成的解释。正文不将作者关于铁煅烧物完全还原的报告作为现代化学事实背书。

[C4-02] Antoine Laurent Lavoisier，Elements of Chemistry，Robert Kerr 英译，1790，第一部分第三章，关于汞实验中保存空气与收集煅烧物的说明，原书第 35 页附近。https://www.gutenberg.org/files/30775/30775-h/30775-h.htm 。初稿核验时核读相关实验段落，作为后来作者公开说明重复困难的材料，不将其倒推为早期每次操作的完整记录。

本章不把历史中的“更纯”直接等同现代组分纯度，不给出由原文未提供的逐次数据推算的误差值。见证人的具体发言及独立认可范围尚未核实，正文不据名单推断一致同意；上述英译尚待与法文原件逐段校核。

05

第 5 章

物质同一性的发生单位

◆ 5.1 三个不能互换的差异

一份检验结果发生变化，至少可能意味着三件不同的事：这一次取到的材料不同，这一次处理生成的产物不同，或者最终用于辨认的样品混入了其他物质。若把三者都归入“实验条件改变”，我们就失去了决定下一步该检查哪里的能力。发生解释首先需要作这种区别，而不是首先把研究边界扩大。

第一章讨论的矿批与试样，提供了第一种差异。试样既是实际投入操作的一份材料，又承担对矿批作证的责任。后一项责任不能从前一项事实中直接推出。若取样集中于富集部位，即使后来每一步处理都正确，结果仍可能不代表整批。需要修正的是抽取与代表关系，而不是用同一试样增加称量次数。这里没有必要宣称诞生了新的化学种；改变的是我们能够据以推断矿批的材料单位。

第二种差异发生在处理过程中。第三章中，波义耳比较愈创木的开放燃烧与曲颈甑蒸馏，两条路径取得的产物并不相同。[C3-02] 这首先要求我们保留处理路径，不能只留下一个“用火分析”的总名。可是，差异本身还不能决定哪些成分原先已有、哪些在处理中形成；原文的历史产物名称也不能代替现代组成鉴定。产物不同不足以证明原料不同，从产物倒推原料成分同样需要独立证据。处理是一条有待解释的通道，不是透明窗口。

第三种差异是样品在进入读出以前发生混入。第四章中，拉瓦锡处理铁煅烧物时，新放出的气体与钟罩内原有的普通空气混合，使收集物无法承担原定的辨认任务。[C4-01] 不能把这项困难轻描淡写为仪器读错了一个数：观察可以如实针对眼前的混合物，却仍不足以把其表现全部归给煅烧物放出的气体。原文在这里支持的是

结果归属受阻，不提供各组分的完整定量鉴定。必须先厘清受检材料的来源，再确定性质判断可以返回到哪里。

这三种情况分别要求追踪代表关系、转化关系和混合关系。它们可以同时出现，但不能互相代替。第一章的试样来源、第三章的用火路径与第四章的收集困难，分别使不同的推断环节受到质疑。三类问题的修复方向也不同：重取有代表性的样品，比较处理前后的材料，或隔离混入通道。把其中一项处理得更精密，并不会自动修复另外两项。这里归纳的是前四章的证据关系，并未补写当事人未记录的操作。

现代计量学同样没有把测量对象当成不受过程影响的给定物。《国际计量学词汇》说明，测量系统和条件可能改变所测现象或物质，使实际测得的量偏离原先规定的被测量。[C5-01] 这项承认使本书的比较起点更严格：过程介入不是 SDE 独有的发现。我们要追问的是，具体叙事是否把三种不同介入混写，因而把需要重取样的问题误交给重复测量。

◆ 5.2 同一性与转换规则

不同方法得到不同结果，并不意味着它们属于不能交流的世界。有时差异能够经过可靠换算而消除，有时需要修正干扰，有时则揭示原先比较的根本不是同一个量。判断哪种情况成立，是同一性研究中比宣布“都有条件”更困难的一步。

先把物质身份与被测量分开。某份溶液的名称不等于对其组成含量的完整规定；同一种化合物也可以成为不同量的测量对象。计量学对被测量的界定要求说明量的种类及承载它的对象状态，并明确提醒，分析物名称本身不是量。[C5-01] 这使我们不能把“测的都是某物”当作数值可以直接合并的充分理由，也不能从两个数不同直接推出两个物质身份不同。

再看转换。以温度不同而体积不同的气体为假设，若样品状态满足采用模型的条件，而且温度、压力和有关量有可靠记录，转换便可能把结果置于共同条件下。这样的换算依靠具体物理化学关系，不能由“三方程相互规定”代算。如果样品中途发生反应、逸失或吸收，就需要检查原模型仍否覆盖变化，而不是机械套用换算式。边界在这里由模型成立条件限定。

转换规则还必须得到独立支持。若两种程序的结果不一致，我们不能反复调参，直到它们相等，再以相等证明两者原本测的是同一对象。至少应有未被当前结果直接决定的校准、参照或验证材料，说明换算在相应范围内有效。历史记录不足以恢复这项支持时，可以保留“可能可比”，却不能替当事人补成已经互证。

共同尺度与结果相合也不是同一件事。计量学将测量结果的可比性同追溯到共同参照联系起来，而将相容性另行定义为数值差异与其不确定度的关系。[C5-02] [C5-03] 两个结果能够比较，恰恰可能使其冲突更清楚。即使结果相容，对某一数值的相容也不单独完成全部化学身份认定；一种指标可能不足以区分具有不同结构的对象。

因此，同一性不是对一切变化的否认，而是在特定层级上维持有依据的替换。购买的两份材料不是同一份样品，却可能属于同一种化学种；两份属于同一种化学种的材料，也未必适合当前需要控制杂质的用途。只要保持层级区别，我们就能同时承认稳定常数、可靠工艺和必要的新分类。因此，换算后仍可沿用的结果，应保留在共同尺度内；只有超出已支持范围的差别，才要求另查样品或分类。

◆ 5.3 主线与两条检验线的不同任务

一个物质名称能否继续使用，一种酸性比较能否成立，一个催化活性能否复现，看起来都在问“是否相同”，实际承担的任务却不同。若不预先区分，后面的每一项性能变化都可能被写成身份革命，全书便会失去辨别转折轻重的尺度。

主线首先问样品与化学种的归属。在给定证据下，这份材料是否仍可归入原有类别？这里既有单份样品的延续问题，也有不同样品能否同类的问题。前者需要追踪材料经历，后者需要比较适当的判据。两份样品来自不同地点，不足以否认同类；一份样品沿用同一个瓶签，也不足以保证其保存期间没有变化。命名维持了追踪入口，却不能代替身份检验。

酸性检验线则进一步问，某种反应角色和强弱比较怎样成立。即使研究者已同意一种物质的身份，也仍需说明它在何种酸碱描述下、对什么伙伴、在哪种介质中接受比较。这不是说酸性判断随心而定，而是说有效比较要求把正在比较的作用说

清楚。若比较任务改变，需要先判断原有尺度能否转换；未经检验地更换尺度，不应被包装为发现物质本身已经改换身份。

催化检验线把时间与运行状态带入另一类问题。一个瓶中的材料名称并不能单独规定它在所有反应中的表现。讨论活性时，需要知道所指反应、观察时段以及材料实际经历了什么。若结果随运行时间改变，可能需要检查反应组成、有效状态或其他相关过程；仅凭改变本身，尚不能在“身份改变”与“同一材料条件改变”之间裁决。具体机制须由后续材料承担。

这两条线不与主线争夺同一个答案，而是逐步检验身份判断的用途。某个身份标准对于存档已经足够，对于比较催化行为却可能过粗；某项酸性尺度能够排列一组结果，却不能因此保证所有列入者具有相同结构。一个分类可靠，不意味着它已经回答所有问题。分类的精度应由其实际承担的推断责任解释。

三线也会反向交会。某类性质差异若反复出现，而且已有条件模型不能解释，便可能成为重新检查身份判据的理由。这里的“可能”不可删除，因为异常还有测量、保存与取样等候选原因。只有在替代解释得到适当处理以后，分类修订才获得更强根据。属性差异可以推动身份研究，却不会自动完成身份研究。

三条线由此各有返回点。酸性比较出现分歧，先核反应角色与尺度，必要时再回到样品身份；催化表现随时间改变，先追踪运行状态，再判断原有材料名称是否仍够用。反过来，一项更细的身份规定只有改变了可比较的反应或状态，才对另外两条线产生实际帮助。这样的往返让后面的章节共享问题，又不把组成鉴定、酸性排序与活性复现压成同一种检验。

◆ 5.4 发生解释的最小增量

现在可以回答本章开头的边界问题。研究单位不必永远止于瓶中样品，也不必无限延伸到一切相关背景。只要当前疑问涉及样品怎样取得、结果怎样归属或判据怎样使用，相关环节就应纳入；某项背景若不能改变这些判断，也没有材料表明它参与了过程，就暂不让它承担解释工作。

例如，同一批矿料的结果出现差异时，取样位置值得追查，因为富集部位与其余矿料可能承担不同的代表关系。若来源联系已清楚，而处理中的金属损失仍不

明，继续补充来源信息便未必切中问题。研究边界应顺着尚未解决的推断扩展：哪一个环节足以改变对矿批的判断，就先检查哪一个环节。

SDE 在本章能够提出的最小增量，是让一种判断在转交时保留其成立范围：矿批判断不被写成任意样块的性质，处理产物不被直接写成原料的既存成分，混合样品的表现不被全部归给目标物质。这三项检查不取代取样理论、反应机理或测量模型；它们将不同专业判断连接时可能发生的跳步显露出来。

是否真的减少了跳步，不能由本书自称证明。公平的比较应当让常规分析与 SDE 分析面对相同史料，并给予相同的专业知识条件。若前者已经明确保留来源、过程、读出和结论范围，后者不能因为重新排列这些内容就声称发现新机制。若后者指出一项被遗漏的连接，则还须检验补入以后是否改变分类、排除错误或产生可核查的反例。

这种检验目前是本书的论证要求，不是已经完成的效果实验。我们没有据此报告提高了多少准确率，也没有据此证明研究者会更早发现某种气体。眼下能够交付的是可检查的区分及其限度。它们的价值将随具体章节而增加或收缩，不能由理论名称提前担保。

边界纪律也保护成功的知识。若一种方法已经在相应范围内可靠工作，我们不必每次重新展开所有历史。可以把经过支持的关系封装为名称、操作和常数，继续研究其他问题。只有新的样品、用途或异常使旧封装不再充分时，才打开相应环节。这使稳定知识与新知识的发生保持连续，而不是把二者写成彼此敌对。

第一编因此留下一个尚待更强历史检验的判断：化学对象的辨认单位，有时是一份材料，有时必须是包含取得、处理与辨认的事件；选择哪一种，取决于正在承担的证据责任。空气研究将让这一选择变得更加尖锐。人们怎样知道收集到的是同一种空气，怎样将不同表现区分为混入、改变或不同气体？进入下一编时，我们携带的是这些问题，而不是预先分配好的答案。

本章来源与核验边界

[C5-01] JCGM，《国际计量学词汇》VIM3，第 2.3 条“measurand”，BIPM 在线注释版，2014 年注释。https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.3.html 。初稿核验时核读定义、注 1—4 及在线说明；引用其对被测量、对象状态和测量介入的区分，不将现代规范追授给早期人物。

[C5-02] JCGM，VIM3，第 2.46 条“metrological comparability of measurement results”。https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.46.html 。初稿核验时核读定义、例与注释，使用共同参照与可比性概念。

[C5-03] JCGM，VIM3，第 2.47 条“metrological compatibility of measurement results”。https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.47.html 。初稿核验时核读定义、注 1—2 及在线说明，仅概括结果差异与不确定度的关系，不据此直接建立物质身份。

本章承接第一章已列阿格里科拉材料，不新增关于其取样程序有效程度的历史断言。第 5.1 节交叉引用第三章[C3-02]的愈创木处理比较与第四章[C4-01]的铁煅烧物混气记录，来源及版本边界见相应章末说明；初稿核验时已对读两章正文，不另声称完成原典复核。历史产物名称不直接等同现代组成鉴定，混气记录不支持未报告的组分定量。气体状态换算仍为标明的假设例。酸性及催化段落规定后续比较任务，未陈述新增实验数据或具体机理结论。原大纲的三类差异对应关系被细化：混入首先改变受检样品，而不必是读出仪器错误。

第 2 编

气体 燃烧与元素重构

编　序

当空气能够被收集、分开和检验，燃烧便不再只是肉眼可见的损失或变化。本编保留燃素理论曾经组织的研究能力，考察称量、系统边界、氧的作用与命名怎样共同重构元素判断。转折的力量既来自新解释，也来自旧操作被选择性继承；新体系仍须面对它尚不能处理的材料。

本编章节

第 6 章 空气何以成为多种气体

第 7 章 燃素理论的解释力量与张力

第 8 章 称量 系统边界与燃烧重构

第 9 章 氧的角色与元素表的开放性

第 10 章 命名 教材与化学革命的扩散

06

第 6 章

空气何以成为多种气体

◆ 6.1 容器怎样改变可研究范围

一块矿石可以放在桌上等待检查，一份气体却不会以同样的方式停留。怎样把它留下来，不是研究开始前已经解决的琐事。容器一旦漏通，气体可能与外界混合；收集液体一旦吸收其中一部分，研究者最后检验的就不再是原先全部产物。对于气体，取得对象与维持对象尤其难以分开。

普利斯特里在《不同种类空气的实验与观察》的器具说明中，先承认自己的装置继承了黑尔斯、布朗里格与卡文迪许的工作，再说明作了简化和调整。他最初使用陶槽与水下垫石，后来改用较大的木槽和固定搁板，以减少容器进出造成水位变化的麻烦。气体保存在倒置的玻璃容器里；需要移动时，连同维持封闭的盛水小器皿一起转移。[C6-01] 这里的变化并不惊人，却使一种实验可以更方便地重复、接续和比较。

水槽的便利有明确边界。作者说，对于容易被水吸收的“空气”，改用汞作收集介质；另设小接收器，拦截随气体带来的液体。[C6-01] 于是，“已经收集到气体”至少需要分成三件事：产物确实进入接收容器，保存时没有被显著改变，之后能够接受所需检验。一种安排可以解决第一件事，却在第二件事上失败。扩大器具体积也不能补偿介质选择不当。

本章使用的电子原典题名页标明“修订第二版”，出版年为 1775，序言署 1774 年 2 月。书内两部分分别标示截至 1772 年的实验，以及 1773 年至 1774 年初的实验。[C6-01] 这些标记要求我们克制熟悉的叙事冲动：不能把有关氧气的所有著名事

件，悉数搬进同一册书的同一个时间点。这里先考察已经展开的收集和分类困难，后续再处理新气体与燃烧解释的重构。

保存过程中发生的混合，还可能被误认作理论预期的转化。普利斯特里曾设想，“固定空气”与“可燃空气”在若干性质上相反，两者混合或许能形成普通空气。他用膀胱保存混合物时，一度认为成功了，随后发现薄膀胱不足以阻止内外空气混合。[C6-02] 原先看似发生在两种气体之间的变化，因此必须重新审查。问题不在观察者有没有看见某种表现，而在这项表现是否由他所宣称的过程造成。

汞也不能因此成为绝对中性的替代物。作者讨论硝气与普通空气的混合时，还要考虑汞是否参与其中。选择收集介质的意义，不是找到一种永远可以从解释中删除的容器，而是取得对其作用的较明确认识。能够控制一部分干扰，已经是真实进步；把这种进步宣布为完全无介入，反而会重新丢失判断依据。

◆ 6.2 一组表现能否指认一个种类

气体往往透明，无从依靠颜色直接区分。普利斯特里因此比较火焰、呼吸、与其他“空气”混合后的变化，以及被水吸收的程度。火焰是否维持，动物能否继续呼吸，混合后体积怎样变化，各自检验一种作用。若要以体积缩减代替呼吸试验，就须说明两种响应在哪些样品与处理条件下能够对应；联系是否稳定，是比较需要建立的结论。

在硝气一节，他叙述向普通空气加入硝气后出现的变化，并将体积减少用于比较空气的“好坏”。他认为这种方法方便而敏感，能够减少实验对小鼠的依赖；同时写出，在判断蜡烛熄灭后的空气是否仍适于呼吸时，先前的动物试验没有给他足够明确的区分，硝气检验则提供了进一步判断。[C6-03] 新检验的价值在于增加了可作出的区别，而不只是使同一结论更快出现。

不过，比较尺度的形成并不使它立即成为普适尺度。作者在本书后部又提出，经过水中处理的某些可燃空气，其呼吸试验与硝气检验似乎并不完全相称。他保留对动物试验准确性的疑问，并考虑硝气检验的适用范围可能需要限定。[C6-04] 这里应当保留他的不确定语气。一个被作者自己列为待查的问题，不能在后人的叙述中突然成为已经完成的校准。

这种不一致值得认真对待。若两项检验被认为都测量同一个“好坏”，它们相冲突时，至少有几条需要分开的调查路线：样品是否已经改变，某项操作是否失控，还是两项检验原本没有覆盖同一种能力。直接认定其中一个结果无效，会过早关闭问题；直接宣告存在一种新气体，也可能把测量差别误升为种类差别。对象分类与属性比较必须同时受到约束。

水的作用使这种约束更加具体。普利斯特里把硝气与普通空气的混合分别放在水与汞的条件下考察，记载颜色持续时间和体积减少的差异；有的混合物随后接触水又发生变化，有的在等待较久之后表现不同。他据此讨论吸收以及汞可能参与的反应。[C6-03] 我们无需接纳他的全部成分解释，仍可确认一个重要观察：收集和等待的经历影响最后读数。

按现代化学语言，硝气检验涉及一氧化氮与氧的反应及其产物的后续过程；这能帮助我们理解，为何液相与操作条件不能从体积读数中删去。但现代说明不能反过来证明他每一份历史样品都是纯一氧化氮，也不能使每一次缩减都自动成为准确的氧含量测量。本章需要的是对判据作用的解释，而非给早期装置补发一张现代分析合格证。

同样，能够熄灭火焰不是充分的物质身份证明。不同组成的样品可能在这一项检验上相似，而在别的检验中分开；同一种制备所得的材料，也可能因保存过程不同而表现变化。增加检验应当形成有结构的证据组合：每项检验排除哪些可能，彼此相合后仍留下什么。若只是把若干现象并排列出，分类的证据强度不会自动随项目数量增加。

分类也有保存成果的作用。一旦若干检验在限定范围内共同支持一个区别，后续研究便不必每次从透明、无色的第一印象重新开始。研究者可以交换样品、比较制法，并追问尚未解释的性质。但是，这种节省依赖前提仍然成立。来自另一种制法的产物即使沿用旧名，也需检查原来的证据组合是否足以覆盖它；已经稳定的名称应当携带检验责任，而不是免除检验的通行证。

这让第一章的样品责任得到一种新的形式。矿料检验要求说明小样如何代表一批材料；气体检验还要求说明被测试的这份材料怎样从生成时保持到测试时。前后

相同的标签不足以维持同一性。必须有理由相信，操作链中的变化没有越过当前判断所允许的范围。

◆ 6.3 发现为何具有时间长度

普利斯特里保留了一个很有价值的失败过程。他读到，蜡烛熄灭后的空气经过低温，或者在膀胱中被压缩，可以恢复支持燃烧的能力；他重复膀胱压缩时也得到看似相同的结果。但是，由于已经有理由怀疑膀胱，他改在水中倒置的玻璃容器里压缩空气，结果不再支持原来的恢复判断。[C6-05] 两次实验的差别，改变了需要归因的对象。

这一修订把原先捆在一起的“压缩”与“保存方式”分开了。膀胱中的结果曾使压缩看似具有恢复作用；换为玻璃容器以后，相应表现未再支持这一推断。保留下来的是作者确曾报告不同条件下的差别，需要撤回的是把差别只归给压缩的解释。正因为装置改变触及了一个具体候选原因，这次重复才比继续使用膀胱更有辨别力。

这条记录不能被写成他在某日已彻底解决所有泄漏问题。它能支持的是一次明确的归因修正。另一个膀胱混气案例，则说明相似的保存困难可以进入不同研究目标：有时影响空气恢复，有时影响两类空气能否合成普通空气。材料边界出现问题，会跨越单项实验，重新约束若干原先看似独立的推断。

制得一份样品、注意到异常、确认它与已有样品不同、将区别纳入解释，因而不必同时完成。甚至最后一步也未必只有一个终点：一位研究者可以可靠区分样品，却用后来被放弃的理论解释差别；另一位研究者可以提出更好的解释，但尚未完全掌握制备。若只留下“谁首先发现”的单一问题，这些不同贡献很容易相互遮蔽。

库恩在《科学革命的结构》第六章已经以氧气史讨论观察、概念化与理论吸收不能轻易分割的问题，并指出发现有一个展开过程。[C6-06] 本书接受这一重要判断，不能把“发现不是一瞬间”再署作 SDE 的独创。这里进一步细分保存、测试和归因责任，是为了让每次修订可以在具体记录中查验；它是否带来额外解释力，仍需由这些区分能否解决实际争议来判断。

在本章材料里，这项分析有一个可见用途。膀胱案例首先要求重查样品边界，不需要立即更换全部气体理论；硝气检验与呼吸表现不相称，则要求重查尺度的适用范围。两者都叫“结果不符合预期”，但所需下一步不同。如果研究者把前一种问题只交给概念调整，便可能继续测量混入外界空气的样品；把后一种问题只交给器具维修，又可能忽略两项测试测量的能力并不相同。

用 SDE 术语说，显露 S 在这里不是孤立的火焰亮暗或液面位置，而是经过特定比较获得的判断；差异序列 D 包括生成、转移、等待和测试；特征纠缠 E 体现为样品保存、反应能力与判据之间的相互限制。修改序列可以改变可比较的表现，新的表现也会迫使研究者修订保存条件与分类权限。三个方面的相互规定，需要由上述具体改查支撑，不能由字母的排列代替。

发现的时间长度因此不仅是等待更多事实的时间，也是学习如何区分事实承担何种责任的时间。一项结果从惊异变为可靠知识，要逐渐获得可重复的制备、可说明的比较与可迁移的判断。其间可能发生理论转折，也可能只需局部纠错；历史不能预先被规定为每次发现必然走向一次全面革命。

◆ 6.4 旧词与新物之间的双语叙述

普利斯特里为“空气”这一统称作过辩护：这些材料在透明、弹性及对冷热的响应方面具有醒目的共同性质，称呼可以保留这种共同性，而不必抹掉彼此差别。[C6-01] 所以，“多种空气”并非一个只等现代词汇来纠正的错误说法。它表达了一项正在推进的分类工作：在共同的物理表现之内，把化学作用上的差别稳定下来。

阅读这种文字，需要同时维护两种语言。历史语言告诉我们，作者以什么区别安排实验，哪些结果对他构成意外；现代语言帮助我们解释反应，并辨别旧分类混合了哪些不同对象。前者不能强迫现代化学接受燃素，后者也不能将现代组成知识暗中交给尚未拥有它的研究者。

例如，“固定空气”在本章所涉典型情形中可用二氧化碳帮助理解，但这个对应不证明所有以该名称记录的历史产物都具有相同纯度。“可燃空气”更不能在每一处都机械改写为氢气，因为原书讨论了来自金属及动植物材料的不同产物。现代

名称需要具体制备和证据支持。只凭名称替换，反而会把原来尚待区分的材料重新合并。

这种双语约束也保护了旧工作的有效成果。一个人对成分的解释可能错误，却仍能掌握某项可靠的制备或比较。保留这些能力，不是降低理论检验标准，而是拒绝让理论结局吞没实验贡献。同样，一种新理论取得成功，也不保证它对酸性、热或元素的全部判断随之成立；各项主张仍要逐一承担证据责任。

空气研究创造的新化学世界，在本章主要体现为新的对象身份和公共操作能力。那些曾经只能逸散、混杂或靠偶然感受辨认的材料，逐步进入可保存、可转移、可交叉检验的关系。实验确实包含材料生成，但本章不据此声称相关自然过程此前不存在。变化发生在可持续形成并调用的化学存在系统之中，其实际效果超过词汇增加。

现代名称还会反过来引导读者归因。若预先把不同来源的“可燃空气”都归入氢气，后续差别便容易只被视为污染；若保留来源与制备的记录，就仍能追问这种合并是否适当。这里的双语叙述因此必须保留对应的依据：历史名称帮助定位作者讨论的材料，现代说明用于解释已有证据支持的过程，尚不能对应的部分则继续作为分类问题。

同时，一种材料能够被保存，并不意味着它在所有保存方式下保持同一状态。前文所见的收集介质与容器差别，说明分类与保存彼此约束：要比较两份气体，先须保证它们经历的过程没有抹掉所要检查的差异；要判断保存是否合适，又须知道哪些表现属于当前身份的重要部分。这种往返可以在没有完整成分理论时逐步建立。它使研究者既能够承认一个种类，也能够继续追问这个种类内部尚未清楚的区别。同一个旧名称能否继续使用，应当由具体样品与比较任务共同决定。

这套能力也使理论承担更多压力。可区分的气体增加以后，燃烧、呼吸、体积变化与恢复现象便需要在同一个解释中取得位置。普利斯特里仍用燃素组织若干推断，这并没有阻止他发现差别，反而参与了问题的提出；但新结果又不断要求调整解释。下一章因此不能从一句“燃素不存在”开始结案，而要问：它曾把哪些现象连在一起，哪些新的区别使这种连结越来越难以维持？

本章来源与核验边界

[C6-01] Joseph Priestley，Experiments and Observations on Different Kinds of Air，修订第二版，London: J. Johnson，1775。核读题名页、署 1774 年 2 月的序言及 Introduction, Section II（印刷页 6—22）器具说明；序言页 xxii—xxiii 关于 air 称呼。https://www.gutenberg.org/files/29734/29734-h/29734-h.htm 。电子文本保留页码。本章不以该册替代后续卷册的氧气实验记录。

[C6-02] 同书 Part I, Section III，印刷页 62—63，固定空气与可燃空气混合、薄膀胱内外混合及保存问题。直接核读对应段落。

[C6-03] 同书 Part I, Section VI，印刷页 108—117，硝气、普通空气、水与汞条件比较，以及检验空气“好坏”的陈述。直接核读对应段落；现代反应说明是对过程的解释，不是对历史样品纯度的测定。

[C6-04] 同书 Part II, Section VIII，印刷页 268，动物试验与硝气检验关系的限定性讨论。直接核读；保留原文不确定判断，不采用其旧成分推测作为现代机制结论。

[C6-05] 同书 Part I, Section II，印刷页 48—49，段落以“I repeated those experiments”所处句为定位，膀胱压缩与水中玻璃容器压缩对比。直接核读该段；未重建未记明的实验日期与完整操作参数。

[C6-06] Thomas S. Kuhn，The Structure of Scientific Revolutions，Chapter VI，印刷页 52—56。直接查看高校课程所载英文扫描节选的对应页面：https://courses.grainger.illinois.edu/phys419/sp2019/Kuhn.pdf 。电子节选未包含完整版本题名页，故不认定其具体版次；本章仅概述过程论观点，不以其叙述替代普利斯特里原典，也不重述氧气发现的全部优先权细节。

本章直接核读上述原文片段，未通读普利斯特里全部卷册；器具图未作尺寸与结构复原。核心实证集中于保存、介质、测试和归因的修订，SDE 部分为本书分析。

07

第 7 章

燃素理论的解释力量与张力

◆ 7.1 为何燃素不是空洞名字

假如一种金属经过加热变成失去原有外观的粉末，而这份粉末与炭共同处理又能恢复金属状态，最值得追问的并不只是两次操作分别叫什么。更深的问题是：两次转变为什么能够接续？第一次失去了什么，第二次又取得了什么？一种理论若能把这个往返同其他燃烧现象连接起来，便已经承担了实质的解释任务。只有先恢复这个任务，才可能理解燃素为何曾经具有力量。

本章转读普利斯特里 1796 年《论燃素学说与水的分解》第一节，借晚期辩护检验燃素解释的任务。他把金属解释为燃素与各自金属灰的结合，把金属恢复与含燃素物质的作用联系起来。[C7-01] 这里的“灰”沿用历史词义，指当时所说的金属煅烧物，不能理解成日常炉灰。按照这种安排，金属具有复合性，煅烧物反而占据组成解释中较基础的位置。燃素不是燃烧发生以后贴上的装饰名称；它承担连接可燃性、金属性与恢复过程的成分责任。

不过，1796 年已经是新化学体系广泛传播之后。普利斯特里在序言中明确承认这种处境。[C7-01] 因而，我们面对的是一位晚期辩护者选择、调整并组织起来的燃素版本，不能把它当作早期学说所有人物、所有时期的共同原貌。他对困难的回应，能够显示这一版本如何维持竞争；却不能反过来证明全部燃素传统一直具有相同的解释资源。

这种限定使公平的阅读成为可能。倘若只把燃素写成“看不见的东西”，批评其实没有命中要点。许多科学解释同样包含不能直接观看的成分，关键在于这些成分是否受到可分辨结果的约束。燃素理论真正需要接受的考验，是它所承诺的成分

转移能否在不同操作中保持一致，能否说明恢复为何发生，又能否在失败时承担可识别的责任。

共同语言也会产生新的问题。把炭与若干可燃物放在一个解释位置，有助于研究者寻找替代材料；但一种替代操作成功，究竟证明了相同成分的转移，还是只证明不同物质可以造成相似结果？从相似作用到相同组成，中间还缺一道证据。燃素的解释力量正建立在这个连接上，它的风险也藏在同一个连接里。

我们可以用一个明确标为分析假设的情形说明这种风险。假定两种处理都让粉末恢复金属外观，其中一种留下固体残余，另一种产生气体。如果只依据终点外观把两种处理归为同一过程，理论就可能错过产物去向的差别。但如果每一个差别都成为新物质身份的理由，又无法解释为什么恢复所得金属可以接续相同用途。理论必须同时处理终点的稳定与路径的差异。

因此，燃素并非毫无内容的名字，也不是因为具有解释内容就获得存在豁免。它把一组分散操作组织成可以相互提问的系统，这是真实的历史能力；它是否正确规定了该系统的组成，则是另一项判断。两者分开，既避免把旧研究写成愚昧，也避免以历史贡献代替化学证据。

在本书的主线中，这一分离尤其重要。同一种金属的身份，不能只靠理论宣布维持；可辨认的表现也不能自动裁定全部隐藏组成。燃素争论把物质同一性推到两者之间：哪些变化只是路径不同，哪些变化足以说明得到的其实不是同一种东西？

◆ 7.2 金属与煅烧物谁更简单

两套成分解释在这里形成正面冲突。普利斯特里将对手的主张概括为金属是简单物质，煅烧物由金属结合空气中的相应成分形成。[C7-01] 争论由此不再只是同一过程的两种名称。哪一端被看作复合物，哪一端被看作更简单的物质，决定了人们要到哪里寻找进入或离开的成分，也决定了哪一种恢复可以算作分解的证据。

可是，成分次序的倒转并不自动提供裁决。若两方都能说出“先变成灰，再恢复金属”的故事，争论便必须进入更细的区别：恢复时加入了什么，气体怎样形成，哪些物质已被排除为来源。终点相同并不保证过程等效；过程表面相似也不保证气体来自相同位置。必须把含混的往返关系拆成能够独立追问的环节。

拉瓦锡关于金属煅烧时结合之成分的论文提供了一个适合比较的入口。本文核读的是 1778 年发表的修订文本英译，而不是把它全部倒投为 1775 年的认识。他指出，加炭还原所得的气体可能同时涉及炭与煅烧物，不能仅凭气体在还原时出现，就认定它原来以同样形式存在于煅烧物中。[C7-02] 这一步不是先宣布燃素不存在，而是缩小一个推断的权限。

如果炭也在反应中发生改变，炭就不能只被当作打开瓶塞的手段。打开瓶塞通常只是让已有内容流出；参与反应的物质却可能改变最后产物的身份。将两种角色混同，便会把“由这一过程形成”误读为“原先已经以此形式装在里面”。这种错误不依赖使用燃素还是氧的语言，任何组成解释都可能犯。

拉瓦锡于是比较汞煅烧物在加炭与不加炭情况下所得气体的性质；两组结果并不相同。[C7-02] 移除一项可能参与产物形成的材料，使来源判断获得新的约束：若所得气体随加入物改变，气体出现就不能只被解释为煅烧物原有成分的释放。新的操作不是理论成立后的展示，而是帮助决定理论有权声称什么。

普利斯特里的抵抗也进入样品层面。他区分由汞直接煅烧得到的材料，与矿物药物处理后留下的含汞材料，质疑前一类的加热恢复能否代表后一类；原文还承认后一材料可能含酸性成分。[C7-01] 这个异议提醒读者：同称汞的煅烧物，不等于组成、制备经历及恢复要求均相同。然而，样品不同只能阻止不当推广，不能独自证明恢复时必有燃素进入。

这里需要对双方保持同样的要求。若新说从一种材料成功恢复便直接推出所有金属灰都遵循同样的简单路径，它需要补足推广依据。若旧说从另一种材料需要添加物便推出全部金属必含燃素，也需要排除添加物通过其他方式促成转变的可能。指出对方证明不完整，与完成己方证明，是两项工作。

“金属是否相同”因此不能孤立于“比较是否相同”。如果一方比较的是制备不同的煅烧物，另一方比较的是同一煅烧物的不同处理，两者即使谈论同一种金属，也还没有在同一个问题上交锋。先辨认比较单位，并不是替失败者推迟判决，而是防止一个有效实验被用来证明它并未检验的命题。

SDE 在此能够承担的具体任务，是追踪显露的金属性、取得该显露的差异序列，以及样品组成与气体判据之间的特征纠缠。路径改变了哪些来源可以被排除，

来源判断又怎样改变下一次需要控制的路径，这才是相互规定。它并不取代成分分析，也不能用“纠缠”一词消除两套组成说之间的冲突。

◆ 7.3 能够继续有效的旧成果

理论退出以后，实验并不会整齐地跟着退出。已经制得的材料、得到支持的转变关系，以及能够在限定条件下重复的操作，可能继续成为研究的起点。相反，一个名称即使被沿用，它原先携带的组成含义也可能已经撤回。化学知识的继承因而不是整套保存或整套删除，而是必须逐项重新确定哪些部分还能承担原来的责任。

这个区分可以从还原入手。某一操作能够恢复可辨认的金属，与它通过补回燃素完成恢复，不是同一个命题。前者报告在给定材料和处理下取得何种结果；后者还承诺一种成分及其转移。否定后者不会自动否定前者。但前者也并非不需要检查的纯观察：所谓恢复同一种金属，仍需足以支持该身份的判据。

第一章的试样问题在这里重新出现。不同来源材料即使都叫金属灰，其操作结果也可能不能直接互证。要让旧实验进入新的解释，首先必须尽可能恢复它使用了哪种材料，怎样处理，以及结果凭什么被辨认为金属。若这些记录不足，只能保留较窄的历史判断：作者报告了某种结果，而非我们已经确认其所有细节。

由此可以区分三种继承。操作继承保留能够产生结果的材料处理能力；观察继承保留经过复核的性质差别；解释继承则要证明旧概念与新概念之间存在可靠的对应。前两种成立，不会自动带来第三种。不能因为一部分还原经验持续有效，就把整个燃素体系说成现代化学在某种条件下的近似形式。

所谓近似，需要交代在哪个范围内、对哪类量或关系、允许怎样的误差。若旧说与新说对金属的组成方向给出相反安排，又没有建立使两者可转换的明确规则，“近似”便只是温和的赞辞。历史上富有成果的理论，完全可能在核心成分承诺上不成立；承认这一点并不会抹去它曾经组织研究的能力。

同样，气体观察可以比气体名称存活得更久。一组能够支持燃烧的表现，与“它缺少某种成分所以支持燃烧”的解释，需要分别检查。前者的保留可能要求重新核实混合物、收集和检验条件；后者的保留则需要对应成分的证据。不能把观察在新体系中的成功使用，倒写成早期研究者已经持有新体系的全部含义。

反方向的错误也同样常见：既然早期解释错误，便把记录里的实际差异一并贬低。这样一来，新体系似乎必须从毫无价值的旧材料中凭空诞生。事实上，一项解释能够被替换，往往正因为已有的区分与操作足够稳定，可以对新的安排提出约束。批判不是消除这种稳定，而是使它不再承担自己不能支持的成分结论。

这里的知识传播也不只是术语更新。同一操作要在另一套解释里继续使用，研究者需要重新理解何时结束处理、什么结果算成功、哪些异常不能忽略。旧方法被接入新的问题网络，可能获得更大的适用范围，也可能被限定在更小范围。发生变化的是一组公共能力的组织方式，而不只是书页上某个词被划去。

选择性继承因而要落到具体条目。旧报告中的恢复操作若仍可靠，可以继续使用；关于加入物转移何种成分的说明，则须另行检验。对含汞材料的异议也一样：制备差别可以保留为限制推广的理由，却不能因此保留燃素必定进入金属的结论。这样接续旧成果，既让新解释面对原有实验的约束，也使相反的组成命题继续接受裁决。

因此，本章尚不需要把燃素改写成现代实体的隐名，就能够承认它的历史贡献。更值得保存的是研究者已建立的可检验区别，以及这些区别怎样帮助后来的人发现原有解释的不足。知识可以在解释死亡以后继续提供新的发生条件，但它以什么形式继续，必须一项一项地说明。

◆ 7.4 如何让竞争真正可败

公平竞争并不意味着两方永远各有道理。只有明确什么结果会迫使一个解释缩小或撤回，争论才可能离开循环辩护。对燃素说如此，对氧化解释如此，对本书采用的发生框架也如此。旧说有历史理由，不能成为无限延期检验的理由；新说后来成功，也不能把它在任何时点提出的所有命题一并变成正确。

面对加炭还原，第一项判负责任是来源。如果理论说某种气体直接来自煅烧物，就应说明怎样排除炭、残留空气或其他成分的参与。一旦可重复的对照显示气体身份依赖加入物，原来的直接来源说就必须修改。修改本身不是失败的遮掩；只有当修改取消了任何可能反证，而没有增加新的约束时，它才变成保护性循环。

第二项责任是组成。如果恢复金属必须取得某个共同成分，那么不同恢复路径所得金属中，这一成分应有可检验的身份和作用。若有的路径被说成增加它，另一些路径没有增加，却仍得到同样的全部有关表现，理论便需要解释这种差异为什么没有可辨认后果。不能一面用成分差异解释现象，一面又在不利时宣布该差异原则上不会显露。

这并不要求每一种隐藏组成必须立即直接可见。它要求间接证据具有方向：提出哪一种区别，会增加哪一项可能失败的预期。一个理论可以承认当前测量能力不足，但这种承认应降低当前结论的强度，不能同时把尚不可测的成分当成已经确证的决定性事实。

第三项责任落在新解释的推广上。一个煅烧物的成功对照不能省去其他材料的检验；同一气体的性质判断，也不能代替其来源和数量关系的判断。支持燃烧只是某种检验结果，不是关于组成的全部答案。新体系只有把这些证据接起来，才能取得较强的解释权限。下一章的称量问题正从这里进入，而不是用一个读数将全部争论瞬间关闭。

为了让这一比较更清楚，可以提出一项尚未实施的史料研究设计：分别从两方原始记录中提取样品来源、加入物、气体检验、质量资料和结论范围，再标记每个结论排除了什么替代解释。这是一项尚待完成的文献比较：同一条还原报告分别支持了哪些观察、来源判断和组成命题，需要逐项登记，不能把设计本身算作已得出的结果。

如果同一套资料显示，常规成分分析与控制实验史已经充分解释了争论的转折，SDE 不能仅凭重新命名宣布发现额外机制。它至多提供一种把对象身份与比较权限并列检查的组织方法。只有发现某项长期遗漏的实验单位改变，并说明该改变如何影响可成立的结论，才有理由提出更强的发生解释。

本章由此保留一个清楚而不折中的结论：燃素研究具有真实问题与真实成果，它的成分承诺仍必须接受失败；氧化解释的成功必须由证据关系说明，也不能替它携带的其他主张预先免责。合理抵抗可以迫使胜出的解释更准确，却不因此证明抵抗者最终正确。

两套解释使用同一恢复结果时，最值得追查的是各自把它送往哪一步。燃素解释需要由恢复金属进一步支持成分补入；对照实验提出的来源疑问，则要求区分炭与煅烧物对气体产物的作用。前者不能只重复金属终点，后者也不能只报告气体不同。两方都须把自己的关键联系接到可辨认的材料差别上，已有成功才能进入同一场比较。

不过，竞争者提出另一种可能，也不等于已经完成反驳。新的解释须说明它怎样处理原有材料中最有力的结果，不能只挑对自己有利的一次现象。这样，旧说保留的实验能力成为新说必须继承或重新解释的约束，新说提出的来源问题又成为旧说必须正面回答的任务。理论竞争的推进由这些具体责任构成，不取决于后人把哪一方称为革命者。这种公平并不要求平均分配正确性，而要求把双方最强的证据放进同一场检验。

下一步需要把这些责任落实到一个看似最坚实的工具上：天平。金属增重已经提供约束，但什么被称了、什么没有被称、逸出的气体怎样进入计算，仍决定读数支持哪一种解释。从称得一个数到建立可比较的系统边界，中间还有一段不能省略的化学思想史。

本章来源与核验边界

[C7-01] Joseph Priestley，Considerations on the Doctrine of Phlogiston, and the Decomposition of Water，Philadelphia: Thomas Dobson，1796。核读公开电子转录的序言与 Section I“Of the Constitution of Metals”，重点为金属组成、两类含汞材料及添加物论证。https://webserver.lemoyne.edu/~giunta/phlogiston.html 。本章将其视为 1796 年晚期辩护版本，不以此代表全部燃素传统；未完成印刷原页逐字对校。

[C7-02] Antoine Laurent Lavoisier，Memoir on the Nature of the Principle which Combines with Metals during their Calcination and which Increases their Weight，Mémoires de l’Académie Royale des Sciences for 1775，520–526，1778 年发表。核读 Carl J. Giunta 编排的英译电子正文中加炭产生气体的来源疑问、铁样品困难及汞煅烧物加炭／不加炭对照部分；网页以 1778 年修订文本为主，并另列 1775 年异文。https://web.lemoyne.edu/giunta/lavoisier.html 。本章未完成法文原刊逐字对校，未将 1778 年表述倒投为 1775 年全部认识。

本章没有独立复核两位作者所报告实验的全部结果；关于论证权限、选择性继承及判负条件的讨论属于本书分析。第 7.4 节的资料矩阵是待实施研究设计，不作为已得出的比较结果。含汞材料的现代准确组成、制备杂质及各次实验数据需在专门史料复核中补证，本章不据历史名称擅定现代纯物质身份。

08

第 8 章

称量 系统边界与燃烧重构

◆ 8.1 把两版论文放回不同时间

天平给出一个差额，却没有同时告诉研究者，这个差额属于什么。金属经过煅烧而增重，可以排除某些简单的失去说，但增加的部分来自空气整体、空气中的某种成分，还是其他来源，仍需要新的比较。第七章留下的问题正停在这里：成分解释的竞争已经要求追问材料去向，重量怎样取得解释权，却还不能仅由重量本身回答。

拉瓦锡关于金属煅烧时所结合成分的论文，常被用于说明这一转折。然而，引用它时首先需要辨认版本。现有对读网页说明，论文于 1775 年 4 月 27 日宣读，并于同年在罗齐埃主持的刊物刊出；后来收入科学院年报的文本经过修订，实际发表于 1778 年。年报所属年度写着 1775，不等于其中所有表述都形成于 1775 年。[C8-01] 一项发现的日期，不能仅靠书目中最醒目的年份判定。

两版的关键差别很具体。按所核英译，1775 年的文字把结合于金属的成分描述为未经分解的空气整体，甚至排除了它只是空气某个组成部分的说法；1778 年的对应位置则将其规定为空气中最纯、最适于呼吸的部分。[C8-01] 这里改变的已经不是语气强弱。同样一份由汞煅烧物释放的气体，先被放在“空气变得更纯”的解释中，后来被放在“空气具有可区分组分”的解释中。

这两种规定对下一次实验提出不同要求。若把所得物看作整个空气的较纯状态，任务主要是解释它为何表现不同；若把它看作空气的一部分，则还须说明这一部分怎样进入金属、怎样重新分出，以及留下的部分是什么。用现代名称把前后都写成“氧气”，虽然方便读者，却会遮住研究对象在当时经历的身份修订。

另一个较小的改动具有相同方向。早版在安排不加炭的实验时，询问释放出的流体处于什么状态；修订版则询问它的性质或本性。我们不应单凭一个词判定思想已经彻底改变，但把它同空气整体与组成部分的改写放在一起，就能看出作者要求回答的问题有所移动。状态之间的差别，正在让位于物质种类之间的区别。

关于固定空气，修订也没有停留在名称上。早版对它可能是普通空气与燃素结合的意见保留过认可与疑问；晚版更明确地把它连接到炭与适于呼吸的空气部分的结合。[C8-01] 这一改动影响炭的地位：炭不再只是促使金属灰恢复的方便材料，它还被追踪为气体产物的组成来源。前章对“添加物是否参与产物形成”的质疑，在这里进入较明确的成分安排。

不过，版本差异只能直接证明公开文本发生了变化。它不能独自证明每一次改变都由哪次实验触发，也不能告诉我们作者在两次出版之间的每个时刻已经相信什么。要恢复这些过程，仍须对照实验笔记、通信与其他论文。把修订文本拆成若干可定位的主张，正是为了给这些材料留下接入位置，而非用一份前后对照表冒充完整心理史。

拉瓦锡自己还说明，文中将多次重复的情况合成一次叙述。[C8-01] 因而，读者见到连续完整的实验故事时，不应立即想象有一次实验同时产生所有观察与全部解释。论文的统一性可能是写作整理取得的成果；它与实验发生次序之间的关系，需要另行查明。这不减损重复所得证据的价值，却提醒我们不能把整理后的秩序当作发现时的瞬间秩序。

从这个角度看，伟大贡献仍可得到明确承认：研究者改变了能够公开争论的成分问题，并把它同新的操作比较连接起来。贡献的真实分量无需依赖顿悟神话。恰恰是前后存在的距离，让我们看到新化学世界如何逐步获得可分辨的对象，而不是从已经完成的现代体系倒推一个必然正确的起点。

◆ 8.2 换样品为何具有论证意义

如果加炭还原同时改变了炭和煅烧物，由此释放的气体就不能直接替煅烧物作证。拉瓦锡提出的解决方向，是寻找无需添加别种物质便能够恢复金属的材料。在他报告的尝试中，铁的煅烧物曾承担这个任务；但所得流体与收集装置原有的普通

空气混在一起，使性质检验不能明确指向其中任何一个来源。[C8-01] 实验取得了气体，却没有完成原来要回答的问题。

这是一个比“实验失败”更精确的判断。没有取得可辨认产物与已经取得产物却分不清来源，需要不同的补救。铁实验所报告的困难属于后者：继续增加相同的收集物，也未必能区分它们各自来自哪里。原论文没有逐项展开铁样品的试验细节，而将困难联系到材料性质、处理难度和混合问题。我们能够确认的是作者为何认为这些结果不够充分，不能据此补造一组具体温度、纯度与误差数值。

汞煅烧物于是进入比较。论文选用历史名称为自生汞沉淀的材料，强调它能够在不加入别种材料的情况下恢复汞，且所需处理较为容易。[C8-01] 本章沿用作者的材料描述，不把这个名称直接当作一份符合现代标准的纯试剂证明。换样品的论证作用，在于帮助缩小可能来源，而不在于新材料天然保证一切测量正确。

选择了较易处理的对象，作者仍没有径直把它当成特例而结束。他先考察加入炭时是否得到与其他金属灰还原相似的结果，然后再考察不加炭时所得气体。这样，前一组比较把样品接入已有工艺类别，后一组比较才利用其特殊处理能力检验气体来源。样品既承担一般性，又承担区别性；两种责任在实验安排中相接。

加炭与不加炭两种情形所释放的气体，在原文所列的水、石灰水、碱以及燃烧检验中呈现不同表现。[C8-01] 这些记录使比较具有多个判断入口：对水和碱的响应，与燃烧中的表现共同限制气体分类。任何一项响应单独相似，仍可能容许其他解释；若多项差别都随加炭与否发生相应变化，来源问题便取得比单一外观更明确的约束。

这种配合也有边界。同一气体能够影响燃烧，并不说明每一种促进燃烧的气体都与它相同；没有使石灰水出现明显变化，也不能单独穷尽它的组成。多个检验比一个检验提供更多约束，但多个结果仍需放在样品取得的过程中理解。它们若始终来自同一混合样品，重复一致也可能只是同一混合状态的稳定表现。

因此，装置中原有空气的处理不能被当作琐事。论文讨论了受热时装置残留空气先膨胀进入收集部分，并根据容积判断这项影响的大小；对经水收集的气体，又说明有一部分不可避免地被水吸收。[C8-01] 两项说明方向相反：前者意味着收集物

中可能多了一项来源，后者意味着本来形成的产物有一部分没有留下来。一个读数要获得明确含义，必须同时考虑这种进入与遗漏。

将这些内容称为控制实验，已经准确指出了一部分工作。但在思想史中，还须继续追问“控制什么”如何得到确定。起初受关注的是恢复金属是否发生，随后问题推进到释放流体的来源和身份；任务变化使某些原来可以容忍的混合变得不可容忍。合适样品的标准，因而同所要支持的结论相互规定。

这也说明一种特殊材料为什么能推动一般问题。汞煅烧物并不需要代表所有金属灰的全部性质，才能帮助揭开加炭还原中的来源混淆。它只需在相关区别上提供较清楚的比较。随后能否推广到其他金属，则必须回到其他材料的证据。特殊样品打开了一个问题，不会同时替所有对象完成回答。

新旧解释在这里接受同一约束。燃素说不能以成功恢复金属掩去气体来源，氧化解释也不能以一种汞样品的成功证明所有煅烧物都可以沿相同路径处理。任何一方若扩大适用范围，都应说明扩大过程中保留了什么、改变了什么。材料多样性并非统一理论的障碍物；它是决定统一到哪一层才有根据的条件。

SDE 所要追踪的，正是任务、材料与检验之间这一具体循环：来源疑问改变样品选择，样品能力改变可做的比较，新比较再修订物质身份。这里获得的首先是新的辨认和论证能力。至于每一次转化的具体机制，仍须由相应化学证据承担，不能由循环结构代替。

◆ 8.3 重量相等之前先问边界

当一份金属灰减少重量，同时出现液态金属和气体时，最容易写出的叙述是“失去的重量就是气体的重量”。但这句话可以是直接测量的结果，也可以是附有条件的计算。区分两者，才知道天平究竟已经证明了什么。

在不加炭处理汞煅烧物的报告中，拉瓦锡写出投入量、回收汞量和收集气体体积，随后在假定全部失重都归于气体的前提下推算单位体积的重量。[C8-01] 因而，原文在这里并非报告了一次完全独立的气体称量。这个限定不应被省略：计算所得值可以与已知空气值比较，却不能再被反过来当作独立证据，证明所有失重确实只来自气体。

本章不把历史单位强行换算成今天的克与升，也不从四舍五入后的数字构造高精度等式。那会让读者误以为不同测量的条件、误差和单位对应已经全部复核。当前有根据的判断是，作者将金属灰的质量变化、汞的回收和气体的取得放入同一组推断，并明确写出了其中一项假定。这比一个漂亮却未经校核的现代数字更接近原论文的证明状态。

“系统边界”在本章是对这类工作提出的分析用语，不是声称作者已经使用现代系统术语。它要求说清楚：投入的煅烧物在哪里，恢复的金属在哪里，气体经过什么介质，容器内原有的物质是否计入，有没有材料留在未检查的位置。边界画得宽或窄并非任意选择，因为每种画法必须与实际收集和测量能力相接。

金属、煅烧物、炭、气体和容器在这里承担不同角色。金属与煅烧物提供前后质量比较的核心对象；炭在加入时既可能改变反应，也可能进入产物；气体需要被取得并辨认；容器则支持隔离与收集，同时容纳起始空气和可能未回收的部分。对这些角色的区分，不等于已经证明容器绝无影响或所有材料均已测量。原文没有报告的称量，不能由我们补写为已经完成。

两种错误因此必须分开。一种是遗漏确实流出测量范围的物质，另一种是把被计入的物质认错。前者可能让总量看起来不相等，后者却可能在总量相等时继续存在。例如，假设一个装置回收了全部产物，却将两种气体误作一种；这一情形只是本书用于说明推理的假设。它的质量账目可以闭合，物质身份判断仍然错误。质量约束具有力量，但不独自提供全部身份。

反过来，若气体身份得到可靠检验，而回收不完全，研究者仍可能没有足够依据声称其数量严格等于固体失重。组成判断与计量判断可以互相支持，却不能互相冒名。化学的进步包括把它们接得更紧，也包括在接缝尚不充分时保持区分。

较晚的《化学基础论》提供了一个有用对照。1790 年英译本记录汞煅烧前后空气体积的比较时，明确将它们归到相同温度与压力条件；同页又说明，保全全部空气与收集全部红色颗粒难以在一次实验中同时完成，因此有时把两三次同类实验的结果写在同一叙述中。[C8-02] 这段成熟时期的自述，进一步反对把教科书的完整链条误当作一次毫无缺口的现场记录。

该书随后描述将所得红色物质再次处理，分别取得汞与支持燃烧、呼吸能力较强的气体。[C8-03] 两个方向的转化与前后检验互相支持，使空气参与煅烧的解释获得比单一增重更密的约束。但这是较晚的系统叙述，不应被拿来填满早期论文没有写出的每项细节。时间上的承接与证据上的补强需要一起标明。

这一对照还显示，“相同条件”必须针对所比较的量。比较气体体积时，温度与压力进入读数解释；比较回收物质量时，收集完整性进入解释；辨认气体种类时，又要考虑检验响应。把三者笼统压缩成“严格实验”，反而会失去每项控制为何必要的内容。

在 SDE 的表达中，称量显露 S 并非孤立数字：差异序列 D 包括取样、加热、转移与回收；特征纠缠 E 则具体体现在产物身份、收集范围与量值换算彼此制约。若气体种类改变，体积与质量之间的换算就不能沿用原来的依据；若收集介质改变了留下来的比例，读数所代表的过程又须重新说明。这里没有否认质量的客观约束，而是使约束实际落到被测对象上。

也正因为约束不由意愿决定，重新画边界不能成为逃避反例的方法。每次增加一个可能遗漏的来源，都必须说明它怎样进入、以什么方式能够被检查。如果任何不相等都被事后归给一个无法检验的隐蔽部分，所谓系统边界就失去了解释责任。科学的可靠性来自边界能够接受材料追问，而非解释者总有办法把故事补圆。

天平由此取得一种更强也更有限的地位。它能够迫使成分解释面对数量关系，却需要同取样、收集和物质辨认共同工作。燃烧重构的关键，不是给原有故事附上一件精密工具，而是使原来分别叙述的增重、气体和恢复过程进入可以相互约束的证据关系。

◆ 8.4 从整个空气到其中一部分

从整体空气到空气的一部分，究竟创造了什么新的化学世界？首先，它使原来可以作为单一背景处理的空气进入了成分分析。普通空气不再只提供燃烧发生的场所，其不同部分在煅烧、呼吸与燃烧比较中承担不同作用。新世界的形成在这里具有可操作内容：研究者能够提出先前不够明确的分离问题，并让结果返回对空气组成的判断。

其次，恢复所得气体获得了较独立的身份。它不再只是金属灰放出的某种“弹性流体”，也不只是更好版本的通常空气。身份的稳定需要样品来源、成套检验和成分解释共同支持。称它为独立种类，并不意味着其全部性质已经知道；它意味着后续研究可以围绕同一组有约束的区别继续积累。

再次，燃烧获得新的组成方向。空气中的有关部分与可燃材料相接，产物不再只被解释为可燃成分离去后的残留。这里的转折包括真实转化的重新组织：怎样制备、怎样分解、怎样预测产物来源，开始在一套较统一的安排中接续。但这一统一仍须逐种材料检验，不能由空气组成的一个结论直接扩展为所有燃烧过程的完整机理。

这三个命题应分别标明证据。得到一种不同气体，不自动证明普通空气必由它和另一部分构成；建立空气组成，不自动解释所有金属煅烧；解释若干燃烧，又不保证有关成分在所有酸中承担同一角色。将它们区分开来，并非把成功拆散，而是让成功能够在一处结论修订时保留其余已获得支持的部分。

库恩在《科学革命的结构》第六章用氧的案例讨论发现为何不是单一时刻的简单认出。他把事实取得与概念辨认放在同一历史过程中，并提醒读者：拉瓦锡后来仍把氧同酸性原则及热质联系起来，因此不能要求一个发现者在发现之时就拥有今日的全部正确规定。[C8-04] 这一解释已经触及本章的核心困难，SDE 不应把它描写成只谈思想、不谈事实的薄弱对手。

把上述变化分开追踪，可以看清它们各自修正了什么。铁体系转向汞体系，减少了来源难以判别的困难；加炭与不加炭的比较，把添加物的作用纳入判断；区分记录与推算，保留了质量结论所依赖的假定；两个版本对空气的不同规定，则改变气体承担的成分身份。它们可以相互参照，但现有记录尚不足以把这些联系排成作者实际思考的时间顺序。

这样的记录有助于防止两种叙述上的跳步：把后来的理论结论塞回早期实验，以及把后来的完整证据链塞回一次现场。它是否构成超出既有实验史与库恩解释的实质贡献，还取决于这种细分能否揭出一个此前遗漏、并会改变历史结论的关系。如果只能让已有解释更清楚，它仍具有组织价值，但不能把清楚重述自评为新机制发现。

回到称量，新增的约束已可明确指出：失重须同回收汞和取得气体相接，气体又须同加炭与不加炭的检验结果相接。任何一处来源或回收问题未解决，都限制相应等量关系的强度；但它不取消已经建立的性质差别。成分重构由这些相互支持又各有权限的证据推进，无需将多次实验写成一次无缺口的证明。

这种记录还能区分两种不同的历史变化。一种是同一项实验被赋予新的解释，另一种是实验安排本身已经改变，使后来取得的证据更有区分力。如果把两者合并，思想转折便仿佛完全发生在头脑中；若只记器物和读数的改变，又可能遗漏同一结果为何开始承担不同的命题。样品、操作与概念分别记录，能够让二者在有材料支持的地方重新相接。

因此，1775 与 1778 的对照首先是一项限定：晚版证明作者后来作出了更明确的成分判断，却不把该判断成立所需的全部工作自动送回早版。思想史保留这个间隔，才有可能继续寻找究竟是哪类证据使空气整体的解释不再充分。早期的未决之处，正是后续证据需要承担的任务。

新体系因此既能创造公共能力，也会携带新的风险。新的空气分类与燃烧解释可以支持更广的工作，并不保证所有相邻命题一同正确。下一章将把这种同等审查推进到元素表与氧的酸化角色：一套卓有成效的化学体系，怎样容纳暂定项目，又怎样在局部失败之后修订自身。

本章来源与核验边界

[C8-01] Antoine Laurent Lavoisier，Memoir on the Nature of the Principle which Combines with Metals during their Calcination and which Increases their Weight。科学院年报所属 1775 年，页 520—526，修订文本发表于 1778 年。核读 Carl J. Giunta 对照网页全部实验叙述、1775 异文与编者版本说明：https://web.lemoyne.edu/giunta/lavoisier.html 。1778 译文来源为 Leicester 与 Klickstein 编 A Source Book in Chemistry 1400–1900；1775 异文译文来自 Conant 所编案例集。未核对法文原刊与实验笔记；宣读及修订日期依据网页编者说明，不冒充已查学院会议档案。

[C8-02] Antoine Lavoisier，Elements of Chemistry，Robert Kerr 英译，1790，第一部第三章，电子扫描序号 113 对应转录页：https://en.wikisource.org/wiki/Page:Lavoisier-ElementsOfChemistry.pdf/113 。核读同温同压下空气体积比较、红色颗粒回收困难及合并多次实验结果的自述。此处页序为数字文件定位，不冒充印刷原页。

[C8-03] 同书，电子扫描序号 114 对应转录页：https://en.wikisource.org/wiki/Page:Lavoisier-ElementsOfChemistry.pdf/114 。核读红色物质再次处理、回收汞与气体及检验表现。未据此替早期论文补造数据。

[C8-04] Thomas S. Kuhn，The Structure of Scientific Revolutions，第六章，核读所获取扫描本原印页 52—57，尤其 54—56 页氧的身份、发现时间与燃烧理论讨论。https://courses.grainger.illinois.edu/phys419/sp2019/Kuhn.pdf 。初稿核验时直接查看扫描图；这是思想史解释原著，不是十八世纪实验一手档案，未据其优先权叙述裁定人物先后。

本章所谓系统边界与逐项回写是本书分析用语。尚未完成 1775、1778 法文版本逐词校勘，也没有恢复各次实验逐日数据或实际完成误差分析；正文没有以现代单位补造精密等式。8.3 节气体身份与质量闭合的例子已标为推理假设。

09

第 9 章

氧的角色与元素表的开放性

◆ 9.1 逐栏读一张不完全正确的表

一张今天看来含有明显错误的表，仍可能改变研究能够怎样进行。拉瓦锡《化学基础论》的简单物质表，就是这样的材料。若把其中后来被排除的项目擦去，只留下熟悉的元素名称，我们将得到一份整洁的先驱者成绩单，却失去判断这张表当时如何工作的机会。真正需要阅读的，是它把哪些东西列在一起，又为什么允许它们暂时占据同一张页面。

在 1790 年克尔英译本中，表格首先列出光、热质、氧、氮和氢，标题将它们置于遍及自然各界、可以看作物体元素的简单物质之下。下一组为可氧化、可酸化的非金属简单物质，包括硫、磷、炭以及尚未知晓的盐酸基、氟酸基和硼酸基。其后是金属项目，再后是成盐性的土类：石灰、苦土、重土、矾土及硅土。[C9-01] 分组不是后来周期表的早期排版；氧化、酸化和成盐能力已经进入分类原则。

“未知”没有被移到表格之外，而被放进某些格子。这一点尤其重要。盐酸基不是一份已经分离、称量并完成性质描述的现成样品；它在理论中承担的是与氧结合而形成特定酸的那个成分位置。这里的“基”是当时解释酸组成的词，不能直接读成今天自由基化学中的对象。表中既有可操作的材料，也有等待确认的成分位置，两者占据一行，并不意味着拥有相同的证据。

旧名与新名的并排同样需要谨慎阅读。氧一栏连接着脱燃素空气、火空气、生命空气及生命空气之基等称谓；这不是说这些名称的全部旧解释都得到保留，而是帮助读者把已有材料报告接到新分类中。与此同时，“空气”与“空气之基”的并

置提示，气体状态在这套理论里还与热质有关。若把表中的氧直接等同于一个脱离热质解释的现代符号，原表的思想结构便会被提前删改。

有时删改甚至来自翻译。英译本开头附有更正，说明早期译文未将木炭与其中参与化合的简单成分作出充分区别，并提醒读者拉瓦锡使用了专门名称。[C9-02] 因而读到表里的 Charcoal，不能立刻断言拉瓦锡把任意木炭样品视为毫无杂质的元素。样品、简单成分与翻译标签之间，仍有必须辨认的层次。

光与热质则不能被当作无关紧要的古怪残余。第一部分开头以热质解释粒子间的分离及固体、液体与气态的转变，同时又允许把热质作为造成排斥效果的原因来研究，不必立刻确定它究竟是哪一种实体。作者还说，光与热质是否互为变形尚不能决定，既然效果有别，便先用不同名称区分。[C9-03] 这些限定显示理论承诺并不整齐：表格的统一形式，覆盖着不同程度的确定性。

这张表因此既整理已经取得的区别，也规定继续寻找什么。它让材料能够按共同问题排列，却没有消灭问题本身。科学创造的新化学世界，在此表现为可操作材料、成分位置与反应类别之间出现了新的公共组织方式。这种排列同时需要保留证据标记：土类的暂定简单身份、酸基的未知位置与已取得材料，不能因同列于表中就按同一方式使用。

◆ 9.2 暂不可分不等于永不可分

拉瓦锡在序言中主动限制“元素”一词的权限。如果它指组成物质的终极、不可分原子，人们很可能尚无相应知识；如果它指分析目前能够抵达的终点，则可以把现有方法尚不能进一步分开的物质当作简单物质。但这并不授权人们断言，它们永远不能由两种或更多成分组成。[C9-04] 元素身份由此不必等待终极形而上学问题全部解决，便可以承担研究中的工作。

这项安排具有实际价值。分析无法无限暂停，等待一种保证永不修订的答案。研究者必须能够在目前已可靠取得的材料与区别之上计算、比较和制备。暂定身份使这种使用成为可能，同时把未来撤回简单身份的条件留在判据内部。今天把某物当作简单，并不需要宣誓今后所有手段都会得到同样结果。

但“目前”不是一句免除责任的客套话。哪一些方法已经试过，得到的产物怎样辨认，所谓分不开是没有发生变化，还是变化后未能识别成分，这些区别影响暂定结论的分量。一份样品在某一路径下保持原样，最多先支持该路径没有造成可辨认分解。要扩大到现有分析能力的边界，需要更广泛的实验联系，而非把一次失败改写成普遍能力的极限。

这与第三章波义耳的疑问相接，却不是同一段话的重演。波义耳要求解释，分解产物为何有权被认为原先存在的基本成分；这里则进一步出现一张服务于持续研究的工作清单。前一问题限制从结果倒推原料的证明，后一安排规定在证明尚不完备时怎样继续组织知识。清单的开放性不能代替前一问题，分解所得仍须辨认，新的操作仍须排除生成与混入的可能。

土类是考察这种开放性最有力的地方。在第一部分关于石灰、苦土、重土和矾土的论述中，拉瓦锡说它们的组成尚不清楚，因此在新发现确定其组成以前，可以将其当作简单物体。随后谈金属时，他又指出：若有些物质与氧结合得比炭更牢，现有还原过程便可能不能把它们带到金属状态，于是它们会以氧化物形式被归入土类。[C9-05] 这里已经出现一种关于分析边界的具体解释。

表后评注明确把土类可能是已含氧化合物的说法列为猜想，要求读者不要与具有观察和实验证据的内容混淆。[C9-01] 这段话比一条笼统的“知识可修正”格言更有力量，因为它指出了修正方向：若能找到新的分解或还原办法，某项土类的简单身份就可能退出。然而，方向合理仍不等于实验已完成，更不能把后来的发现倒写成此时已经取得的成分证据。

原表也暴露出开放原则执行得并不完全一致。表后说明将钾碱和钠碱排除，称它们明显是复合物，尽管其具体组成尚不知道；第一部分相关章节谈其组成时，却承认主要是类比性的猜测，尚无决定性实验。[C9-06] 这不应被隐去。它表明表格不只是“未能分解就纳入”的机械输出，还受作者对不同材料的理论判断支配。

同样，三个尚未分离的酸基已获得席位，若干尚未确定组成的固定碱却没有席位。对这一差异，不能仅凭序言的原则替作者宣布一致。我们需要逐项问：这里依据的是直接分析、反应类比，还是体系要求的未知位置？这些依据可以支持不同程度的研究期待，却不应被压成同一个“已知元素”的等级。

开放判据真正提供的，是允许研究从不完备状态继续前进的权限，而不是将不完备状态宣布为充分。其优点应当落实在能否识别并修订某项判断；其不足也应落实在何种假说获得了超出证据的地位。承认二者共存，才能看见一张有力新表怎样仍然携带需要检验的旧式确定性。

◆ 9.3 氧的多种角色需要拆开

表中最容易获得过量信用的项目是氧。它同时进入燃烧解释、简单物质清单和酸性理论。这三个位置相互联系，却不是同一个命题。某些燃烧与煅烧过程可以由氧的参与得到有力解释，并不因此证明氧必是所有酸的共同来源；氧在当前分析中可以作为简单成分使用，也不因此保证关于它每一种作用的概括均正确。

拉瓦锡的新体系恰恰希望把这些位置连成一个较为统一的化学秩序。序言将酸说明为两种成分的结合，一种提供共同的酸性，另一种赋予不同酸的特殊身份。表后评注又把氧称作所有酸共有的酸化原则。[C9-04][C9-01] 这种解释让多种酸的关系更容易组织：共同性归于氧，差异性归于各自的基。它具有明确的解释收益，不能只因后来需要修订就说它从未帮助过研究。

问题在于，共同解释的范围是否与证据同步扩大。硫、磷或其他材料形成酸的经验，可以支持有关这些反应的判断；从若干有力案例走向“一切酸”，还需检查那些组成尚未清楚的酸。若遇到未能找到氧的酸，只是说氧结合太牢而暂时取不出，那么普遍命题究竟是在接受新材料检验，还是在不断吸收失败而不改变自己？

盐酸给出了原典内部的清楚例子。在第二部分关于盐酸及所谓“氧化盐酸”的讨论中，拉瓦锡直接承认盐酸尚未在任何化学实验中被分解，其基的性质也不清楚；认为其中含有作为酸化原则的氧，依据的是与其他酸的类比。[C9-07] 这里的证据差别已由原文自己标出：类比提供了寻找某种组成的方向，尚未取得该组成的独立分析证明。

但是在第一部分相应叙述里，盐酸的基与氧结合得十分紧密、尚无方法把它们分开，已成为说明其分析困难的一种表述。[C9-07] 两处放在一起，能看见同一个未知怎样被组织：一处坦陈类比，另一处用结合强度解释尚未成功的分离。后者未必是不允许提出的假说，但它不能凭自身解释了失败，便取得等同实验证明的地位。

“氧化盐酸”的讨论还提示，不能把当时的理论粗糙地归纳为氧越多，酸越强。书中说，这种被认为进一步含氧的产物，较原来的酸更易挥发、气味更强、与水混合较少，而酸性反而减弱，并明确对比硫的相应变化。[C9-07] 因而真正需要检验的核心，并非一个作者自己也没有无限坚持的单调关系，而是所有酸都需要氧这一共同成分命题。

名称中含有“氧化”，只记录这种成分解释已进入命名，不能充当解释本身的额外证据。后来氯研究的实验顺序将在第 21 章展开，此处先辨认普遍酸化原则所承担的证明责任。眼下已足够明确的问题是：如果有一类酸的酸性能够被稳定建立，而其成分分析与可靠制备又不支持氧的必要参与，那么受到挑战的就是普遍酸化原则，不能仅更换酸基名称了事。

还必须反过来约束反驳者。一次没有检出氧，并不自动证明绝对无氧；仪器与方法是否具有足够区分能力，需要说明。某种气味、颜色或反应作用改变，也不能独立决定完整组成。新理论曾要求旧理论补足证明，新理论的反例也应接受相同要求。只有这样，酸性线才成为实质检验，而不是挑选未来赢家支持全书预设。

在 SDE 分析中，本章值得追踪的 E 不是氧、酸、容器等词的集合，而是属性判断与成分判断之间的双向制约。一旦“凡酸皆含氧”被接受，酸性显露便可能被用来推断未知组成；推定组成又被用来解释同一酸性。若两端实际依赖同一条类比，它们相互支持的外观就不能算两份独立证据。需要新的差异操作切入这条关系，才能确定何处保持、何处改写。

拆开氧的角色并非削弱统一解释的价值，而是使统一解释获得可以修复的结构。燃烧证据支持到哪里，简单身份依靠什么，酸化原则覆盖多大范围，分别说清以后，一处失败便不会被夸大为全部成果失效，也不会因别处成功而被掩盖。

◆ 9.4 失败怎样回写新体系

从原表出发，可以区分两种性质不同的修订。第一种改变某一物质的分类身份：原来被当作简单的材料，经新的可靠分析显示为复合物。这需要改写它在成分关系中的位置，但并不必然取消过去关于它怎样制备、具有何种性质以及能与什么

发生反应的有效记录。材料没有因为退出元素表而消失，研究者只是取得了此前未能承担的内部区别。

第二种修订涉及跨多种材料的属性解释。如果氧不是酸性成立的普遍必要成分，那么改变的不能只是一个表格位置。某些酸的含氧组成可以仍然成立，其他酸的身份也可能仍然可靠；需要撤回的是将所有酸性归给同一成分的普遍桥梁。此后酸的共同性应凭什么建立，便成为新的研究问题。

两种修订不能互相替代。把未知盐酸基补上一个新名字，未必已经修正了酸化假说；撤回所有酸必含氧的命题，也不自动完成每一种酸的组成分析。分类、组成与属性解释需要分别检查，再重新连接。正如试样的重量不能自动代表整批矿料，一项成功的组成判断也不能自动代表整个属性类别。

光和热质的情况还提醒我们，并非所有退出都采取“分解出更小成分”的同一形式。如果一种解释性项目的地位发生改变，修订可能触及它是否应当与可称量材料以同一种方式列入成分账目。本章不把后来的热学史提前压缩成单次决定实验，但不能因目前的分析标准强调分解，就规定未来所有修正也只能是分解。判据本身可以随着更好的对象区分发生改变。

这种回写并不需要以彻底否定旧体系为代价。能够比较反应前后材料、维持产物身份、使实验报告互相连接的能力，可以在解释修订后继续工作。反过来，它们也不会因为曾经属于成功体系而永远免检。保留什么，取决于其证据与用途；撤回什么，取决于哪项联系已经不再得到支持。体系的名称不能代替逐项审查。

这两种修订还会改变后续实验的方向。暂定为简单的土类，允许研究者继续寻找分解办法；未知酸基的位置，则把搜索引向被推定与氧结合的那一部分。若后一设位理由受到反证，继续寻找同名酸基就未必仍是恰当任务。表格的作用由此超出保存答案：它分配了下一步要找什么，也必须在依据改变时重新分配问题。这是本章能够具体追踪的公共研究能力变化。

据此回看表格，土类与未知酸基需要的回写便不一样。对某项土类，新分析若确立其复合组成，应改写“简单”的分类，同时保留经过复核的材料辨认；对未知盐酸基，研究必须先检查“酸由氧与某基组成”这个设位理由。如果设位理由失去支持，就不能把始终未取得的对象写成曾经存在、后来消失的物质。撤销的是一项

尚未兑现的成分承诺，而盐酸本身的可制备性与酸性表现需要另行审查。分类身份、假说位置与可辨认样品分别记录，才能看清一项修订究竟动了哪条证据关系。

表格是否开放，还可以从修订后怎样继续使用它来判断。设某项土类被可靠地分出不同成分，原表中的名称仍可用于指认有关材料，但它不再承担简单物质的计算角色。若使用者只删除那一行，却不检查过去依靠该行进行的分类和推断，修订就停留在版面上；若连有效的制备与辨认方法也一并删除，又会丢失不受这一成分修订影响的能力。

对未知酸基，核对时应当保留另一种记录：是谁根据何种类比提出这个位置，哪些实验仍未完成，什么证据能够取消设位的理由。这些问题同记录盐酸样品怎样制备和辨认并不相同。如果两种记录被混写，假说撤回就会被误读成材料消失，材料仍可制得又会被误用来支持假说。分别保存样品与候选位置，才能使纠错返回实际受影响的研究目标。

由此，一张表的可靠性可以包含明确保留的未知。关键不在于它有没有空格，而在于空格是问题的标记，还是已经被语言填成证据。表中的未知若得到明确标识，就可以成为检验入口；若被误读为已经确认的成分，则会提前关闭问题。

元素表最值得继承的，不是一份后来正确格子的比例，而是把现有能力组织成可接续工作的尝试，同时允许我们在原表内部发现尚未兑现的承诺。酸性问题将沿着这条裂缝继续展开。眼前还有另一项同样重要的工作：当这张既有力量又有缺口的表进入名称、教材和教学，它怎样使不同研究者彼此理解，又怎样使暂定解释获得越来越稳定的外观？这正是下一章要接手的传递问题。

本章来源与核验边界

[C9-01] Antoine Lavoisier，Elements of Chemistry，Robert Kerr 英译，1790，第二部分简单物质表及评注，页 175—178。核读完整表格、土类猜想及固定碱排除说明；并对照 Le Moyne College 历史化学文献转载：https://web.lemoyne.edu/giunta/lavtable.html 。电子全书：https://www.gutenberg.org/cache/epub/30775/pg30775-images.html 。原法文著作出版于 1789 年，本章页码均指 1790 年英译本。

[C9-02] 同英译本，开头关于 charcoal 与 carbone 的译文更正段，起句“By an oversight”。核读的是译者更正，不将其当作拉瓦锡正文原句。

[C9-03] 同书第一部分第一章，页 4—6，热质作为物质或排斥原因的不同表述及光与热质区分；第二部分第三节，页 182—184，作者暂未制作光、热质组合表的理由。核读相关段落，未声称完成热质理论全部史料考证。

[C9-04] 同书序言，页 xxiv—xxv 关于分析终点的限制；页 xxvii—xxviii 关于酸的共同与特殊成分。直接核读英译转录；不以序言原则保证作者全部具体判断均已符合该原则。

[C9-05] 同书第一部分第十六章第四、五节，页 157—159，土类组成未知与可能为难还原氧化物的讨论。保留猜想的历史地位，不把后来结果倒置为此时证据。

[C9-06] 同书第一部分第十六章钾碱、钠碱相关段及第二部分页 178。核读钠碱段关于尚无决定性实验证据的说明，与简单物质表后的排除表述对读。本文据此分析证据等级差别，不判定作者所有碱类研究均缺乏经验基础。

[C9-07] 同书第一部分酸的命名讨论，页 72—73；第二部分“Observations upon Muriatic and Oxygenated Muriatic Acids”一节，页 233—235。核读盐酸未分解、氧的存在出于类比及所谓进一步氧化后性质改变的叙述。这里记录的是作者当时的解释，不认可盐酸含氧为现代化学事实。未使用未经初稿核验时核读的戴维等人实验细节；无氧酸及氯的历史论证留待相应章节以原典展开。

上述来源为公版一手著作的现代电子转录及学术教学转载，初稿核验时为定向选段核读，未完成法文原版逐词对校。正文关于两类修订、证据相互担保与 SDE 解释属于本书分析。

10

第 10 章

命名 教材与化学革命的扩散

◆ 10.1 旧名新名表是怎样的工具

设想一位熟悉旧配方的读者翻开拉瓦锡的《化学基础论》，他会在名称对照表中遇到这样的安排：同一行的一侧是熟悉的名称，另一侧却将材料放进了新的组成关系。表格不要求他立即忘记旧词，而是给出跨越两套语言的通道。通过这条通道，他可以找到材料，也会不断接触一套关于材料应当怎样分类的解释。

1790 年英译本的含氧结合物表，将旧称“矾酸”的词项与“硫酸”并列，将“固定空气”与“碳酸”并列，并把“海酸”对应到新的酸名。[C10-01] 这里的中文是帮助阅读历史表格的对译，不能据此把书中的所有词项同现代化学名称逐一完全重合。尤其是固定空气所在的旧表，必须连同当时对气态酸的理解阅读，不能在改写中悄悄换成今日溶液化学的概念。

这些对照首先服务于辨认。旧著作中的观察不必因为词汇改变而全部丢失，读者可以循着旧名找到新体系中的位置。其次，它压缩了推理：如果名称已经标出某种成分关系，学习者无须每次把有关组成的整段论证重新讲一遍。这种压缩让阅读更快，也使同类名称能够提示新的比较对象。然而，名称省下的论证时间，并不等于论证从此不再需要。

拉瓦锡对海酸的讨论把这一问题显示得尤其清楚。他承认尚未完成这种酸的分解，却仍以其他酸为类比，认为它包含作为致酸原则的氧，并为未知的基础成分安排名称。[C10-01] 因而，表格中一部分内容对应已有制备与分析，另一部分则包含理论推断。它们在页面上获得相近的排列形式，证据地位却并不相同。读表若只注意整齐，就可能把未知的对象也看成已经取得的材料。

我们无需借后来的知识才能发现这项风险。作者自己的正文已经区分已知的根基与尚未知晓的根基，后面的表也出现“未知”的注明。问题不在表格是否应该存在，而在读者能否连同限定语使用它。一个预留名称可以帮助研究者提出问题；当预留位置被当作已获证据，工具便超出了自己的权限。

新名同时携带协调能力和理论负担，因此不必在“只是符号”与“完全创造物质”之间二选一。把不同来源的文献归到同一检索入口，可以改变研究者寻找材料和比较结果的方式；但印出一个含氧名称，不会使尚未检出的氧进入样品。前一种变化是真实的公共研究能力变化，后一种则仍由分析承担证明责任。

上一章讨论元素表的边界，本章所见的命名表把这种边界送进日常阅读。只要学习者频繁使用表格，某些区别就容易被保留，某些推论也容易变成无需停顿的习惯。化学语言的力量正在这种使用中发生，而它的可靠性取决于省略的论证能否在必要时重新展开。

◆ 10.2 反对者为何也须学习新语言

新语言最有力的传播见证之一，来自一个没有接受它全部理论的读者。普利斯特里在 1796 年《论燃素学说与水的分解》中承认，无论是否接受新体系，若要读懂某些极有价值的新著作，就必须学习它的语言。[C10-02] 这项承认指向阅读条件：读者需要掌握新词，才能辨认新著作讨论的材料；是否接受词中携带的组成解释，则仍取决于另行展开的论证。

这里发生的成本有两个方向。新术语帮助进入新文献，却要求读者学习对应关系；旧术语保存既有经验，却可能使他难以直接理解后来作者。普利斯特里面对的不是抽象的喜新厌旧，而是如何继续参加正在变化的研究交流。一个人可以判断某套理论不充分，同时认为它促成的实验与出版物值得认真阅读，这两种态度并不矛盾。

他的文字还称赞新体系引起的关注与实验工作，即使最终不接受理论，也承认其提出具有重要作用。[C10-02] 这一评价阻止我们把争论压缩成“守旧者拒绝所有新事物”。在他的反对中，研究成果、理论解释与新的名称没有被完全捆绑。对这

几项成果分开评价，恰好是争论得以继续的条件：若对手的一切工作都被先行判为无意义，剩下的便只有立场表态。

不过，他对新体系普及范围的判断也必须按证据类型阅读。文中关于若干国家、学校与学者的描述，是他在特定时间、地点所知或听说的情况，有些表述明确保留传闻和不确定性。[C10-02] 本章据此能够确认他感受到旧体系处于不利地位，不能据此统计全欧洲或全美洲的课堂接受率。个人对形势的鲜明判断，是接受史的材料，却不能自动充当完整的接受史调查。

更细微的压力在于，争论所使用的词已经带有争论中的理论。假如一种物质的新名把它放进某种成分类别，反对者在引用名称时便可能需要额外说明：我用这个词指认你讨论的样品，并不同时接受你对成分的全部解释。若不作区分，使用公共词汇就容易被误认作理论归顺。这是命名带来的交流不对称，而不是语言可以强迫一个人改变实验结果。

相反，拒绝一切共同词汇同样会使分歧变得模糊。两个人争论的究竟是同一份材料的组成，还是两个不同对象被误称为一物，需要至少建立一部分可对照的语言。旧名新名表因而不只是新体系的扩音器，也能够成为反对者检查新体系的工具。借助对照，异议可以准确落到某个条目、某项推断与某组实验，而不必停留在两种话语互不相通的状态。

在这个意义上，学习新语言与接受新理论应当分开。前者扩大可进入的材料范围，后者取决于论证是否成立。普利斯特里的例子说明，公共协调可以先于理论一致发生；它甚至能够让尚未解决的分歧表达得更清楚。化学革命的传播并不是每位读者在同一时刻完成同一套心灵转变。

新语言能否继续使用，最终仍要回到它的工作效果：是否减少对同一材料的误认，是否使不同实验更容易比较，是否把未经检验的假说伪装成已经确定的定义。前两项支持协调，后一项要求批评。只有把它们放在一起，才能解释一套有实际功效的语言为什么仍会招致合理的抵抗。

◆ 10.3 教材把争议压缩成什么

从论文进入教材，变化的不只是篇幅。论文可以围绕一个异常、一次失败或一项争论组织，教材却必须为尚未掌握基本词汇的读者安排学习次序。拉瓦锡在作者序中解释，自己原先着手扩充命名问题，写作逐渐转成一部化学基础著作；他又批评某些课程在初学者尚未理解相关概念之前，就以元素与亲和表为起点。[C10-01] 这里的教学次序是作者公开说明的选择，不能被当作自然界自身唯一的展开顺序。

教材必须使读者能够前进，因此会把复杂的研究经历压缩成较清楚的论证线路。这个必要工作有两种可能结果。若把足够稳定的操作作为范例，读者就不必重走所有弯路；若把尚待检验的理论也写成同样确定的前提，读者便可能失去识别问题的机会。评价教材，不能只问它是否简明，还要看简明保留了哪些可以恢复的线索。

拉瓦锡的教材也保留了使学习者看见未决问题的线索。在磷的结合物表下面，作者注明若干结合物尚未确定，对另一些结合物甚至指出有关实验使其可能性受到怀疑。[C10-01] 一个名称出现在表格中，与一份相应材料已经取得，并不总是同一件事。限定语没有完全消失；读者能否看到它们，取决于是否把表格、脚注和相邻解释作为一个整体阅读。

同时，教材内的语气也并不处处相同。对于海酸的含氧解释，前部论述以很强的信心表达，后部讨论又承认这项判断依靠与其他酸的类比。[C10-01] 同一本书可以同时保存肯定语气与证据缺口。思想史若只摘取坚定的一句，会把理论写得毫无保留；若只摘取保留的一句，又可能低估读者在体系中感受到的确定性。二者的并置，才显示教材如何组织信心。

教材扩散还需要翻译，而翻译不是把法文句子逐个换成英文便完成。1790 年英译本的译者罗伯特·克尔在说明中交代，出版时间同大学学期开始相联系；部分重量和体积表因当地使用条件被省略、调整或补充，另附换算帮助读者使用原有数据。[C10-03] 这些具体改动表明，知识进入另一种语言时，还要进入另一套读数习惯与教学节奏。仅有词汇对应，不能保证数字可以直接比较。

译者也公开承认一个术语问题：前部译文未充分保留木炭与其单纯成分之间的区别。[C10-03] 这一说明格外重要，因为它发生在一本以改良命名为核心目标的著

作之中。新体系试图使词更精确，传播时却仍可能因翻译把两个层级重新合在一起。错误不是证明命名改革没有价值，而是说明这种价值必须由校订和持续使用维护。

同一译者序还纠正原图中两组导管的位置问题，区分哪些管端应浸入吸收液、哪些应止于液面上方。[C10-03] 在这里，传播的成败不仅关系读者怎样理解一句话，也关系图像能否支持正确的装置连接。一张被准确复制的错误图，仍然是错误图。排印的忠实与实验的可接续性因此不能混为一谈。

这些材料使本章能够作出一个有限但具体的判断：教材把研究组织为可学习的路线，而译本通过名称、单位、图像和勘误进一步改造这条路线。我们已经看到传播需要哪些实际工作，尚未因此证明某一译本在多少学校得到采用，也没有证明每位读者都按作者期望理解它。传播的机制可以从文本中辨认，传播的规模则还需要另一类记录。

◆ 10.4 统一以后仍需重新检验

当相同词项开始出现在不同书籍中，一种公共化学世界确实获得了更强的连接能力。研究者不必每次重新猜测对方讨论什么材料，教材可以组织相同类别，译者可以把数值带入可换算的尺度。统一的价值是把后续研究的起点抬高，使已有能力能够被更多人接续，而不是保证此后所有结论都自动正确。

最基本的检验仍然来自样品。表格把两个名称并列，只能表明作者主张它们具有某种对应关系；具体交来的材料是否满足该关系，还需要来源、制备与辨认。一份带有正确名称的样品可能受到污染，一份采用旧名的样品也可能保存着可靠的实验知识。第一编建立的材料责任不会因为第二编建立了新语言而失效。

这也解释了为什么语言改革能够传播错误，却不必连同错误一起被全部废弃。一个系统可能在归类和检索上非常有效，在某类成分解释上却证据不足。修正时需要定位失败发生在哪一层：名称的指认是否仍可使用，类别关系是否需要调整，还是组成假说必须撤回？若把三层完全绑在一起，纠错便只能被理解为推翻一切；分开它们，才有可能在保留成果的同时改变判断。

SDE 在本章所追踪的，是名称、材料比较与公共使用之间的相互规定。新的名称压缩组成判断，压缩后的判断引导读者寻找可比较材料；样品与实验出现不相容的表现，又要求拆开名称中原先封装的推论。海酸条目恰好显示这一往返：名称可以帮助找到同一讨论对象，却不能替未完成的分解提供含氧证据；比较所能支持的范围，反过来限定名称可以压缩多少推论。

因此，语言参与化学世界的创造，首先体现为新的公共辨认与操作能力形成。它不能替代实际合成，不能把一个预留词项变成已经制得的物质，也不能用命名的一致遮蔽组成证据的不一致。承认这些限制，反而使“创造”具有可以追踪的内容：过去无法顺畅接续的文献与操作，现在通过对照、教学、换算和校订获得新的连接。

这种连接也允许不同意的人继续工作。读者循着旧名找到新表中的海酸条目，可以先确认双方讨论的是哪些制备和表现，再单独追问含氧解释有何证据。一次名称对照由此拆开了两个容易混在一起的问题：能否找到对方的材料，是否同意对方的组成判断。若后一问题尚未解决，前一项接续能力仍然可以保留；后来复核便不必从互相误认重新开始，而能集中检验尚有分歧的推断。

把译者的工作纳入这条链，还能看清一种容易混淆的忠实。逐字保留原文，可以维护作者的历史表达；但若一个单位未经说明便进入另一种度量习惯，读者可能取得与原实验不同的数量关系。相反，主动换算有助于使用，却需要留下足够信息，让后来者能够检查换算是否正确。文本忠实与操作可接续性需要共同维护，不能把任何一项当作另一项的替代。

导管勘误使这种忠实问题具有明确的操作内容。管端浸入吸收液还是停在液面上方，关系读者怎样按图连接装置；复制图线本身不能保证这项关系得到保留。译者的更正需要连同原图继续流传，后来者才知道应依哪一种位置使用它，也才能区分图示修订与实验发现。传播所保存的因此应包括可返回的勘误关系，而不只是某一版孤立的图像。

因此，传播史不仅统计一个名称出现多少次，也追踪与名称一同移动的区别是否被保留。样品身份、数值基准与装置功能分别受到什么改变，决定知识迁移以后

仍能承担哪一类判断。这类传递不是一次排印就完成的事件。读者的复查和译者的勘误能够继续改变一本书在实践中的使用方式。

可是，名称统一之后，一个更精细的问题开始显露。若天然矿物和人工制品使用相同名称，组成比例却有所不同，我们应当修改材料的身份，还是修改对同一物质的比例要求？究竟什么样的差异能够留在同一化合物之内？这不是靠整理词汇便能回答的问题。下一章将把公共名称送回称量、分离与样品判断，进入定比和变比的争论。

本章来源与核验边界

[C10-01] Antoine Laurent Lavoisier，Elements of Chemistry，Robert Kerr 英译，1790。https://www.gutenberg.org/files/30775/30775-h/30775-h.htm 。初稿核验时核读作者序，第一部分酸命名及海酸段落（原页 69—74 附近），第二部分氧的二元结合物表、磷结合物表脚注及海酸说明（原页 233 附近）。依据的是 1790 英译本，未声称初稿核验时通读 1787《化学命名法》；历史词项不作为现代物质逐项同义表使用。

[C10-02] Joseph Priestley，Considerations on the Doctrine of Phlogiston, and the Decomposition of Water，1796，献辞与正文开篇。https://web.lemoyne.edu/giunta/phlogiston.html 。初稿核验时核读关于学习新语言、评价新著作与实验，以及报告新体系接受形势的段落。其对普及范围的描述仅作当事人的处境报告，不作独立的跨国教育统计。

[C10-03] Robert Kerr，Advertisement of the Translator，载 Lavoisier，Elements of Chemistry，1790，译者序，署 1789 年 10 月 23 日。https://www.gutenberg.org/files/30775/30775-h/30775-h.htm 。初稿核验时核读翻译时间、单位和表格调整、木炭与碳的译词问题及装置图勘误。本文仅据实际序言说明传播中的编辑工作，不推断未核实的课堂使用效果。

本章完成的是上述文本证据支持的命名与传播分析。1787 命名法各作者的具体分工、不同译本接受规模及课堂实践，还需后续文献与课程记录支持；正文没有把这些尚待研究的事项预写成历史结论。

第 3 编

比例 原子与周期秩序

编　序

样品之间能够比较以后，数量关系要求更细的对象区分。组成比例、原子量、气体体积和分子假说相互约束，周期分类又把这些关系用于预测和纠错。本编追踪数量秩序怎样形成，同时区分质量、原子数与元素身份，说明同一张表能够积累知识，也能够暴露自身需要修订的地方。

本编章节

第 11 章 定比与变比中的组成身份

第 12 章 原子量怎样成为共同尺度

第 13 章 分子假说与跨实验协调

第 14 章 周期分类的预测与纠错

第 15 章 原子序数 同位素与元素身份

11

第 11 章

定比与变比中的组成身份

◆ 11.1 定比之前的样品

一块地下采出的绿色矿物与一份人工制得的绿色沉淀，究竟在什么意义上是同一种东西？有了共同名称，还不能立即把二者的分析结果并排。矿物可能夹带其他成分，沉淀也可能携有制备过程留下的物质；外观相近既可能提供线索，也可能掩盖不同的组成。这使命名之后的数量研究面对一个先行问题：我们正在比较的，是两个来源不同的同类对象，还是被一个名字合在一起的不同材料？

普鲁斯特 1799 年关于铜的研究，正把天然与人工的比较放在论证中心。他先讨论人工制得的碳酸铜，再讨论天然材料，试图通过分析与重新制备建立两者的联系。对阿拉贡孔雀石的讨论包含不溶土质的扣除，对人工材料的讨论则把混入水合物与颜色、制备方式联系起来。[C11-01] 这里沿用原文对象名称，不把它未经检查地换成一种已经完成现代结构鉴定的纯试剂。

这些细节说明，定量规律不是在材料世界之外发现的整齐数字。要从天然矿石取得组成判断，首先需要决定哪些部分归入所研究的化合物，哪些部分作为外来物质扣除；要使人工产物参与比较，也需说明它是否达到了相应状态。样品分界进入数字的形成，数字又用来判断分界是否合理。若只保留最后的比例，便会看不见这层往返。

但是，发现样品分界需要判断，并不意味着比例由判断者任意安排。一项扣除若没有材料根据，就可能人为制造一致；反过来，拒绝一切扣除，也可能把夹带的砂土当成目标物质的组成。重要的问题是，扣除是否能够被另一种观察或处理支

持，而不是它是否有利于某项规律。定比与变比都不能凭选择性处理数据取得胜利。

原文的数量也要求按历史记录本来的状态阅读。现有英译电子选段中，人工材料的组成表各项相加与所列总数并不完全闭合。[C11-01] 这提醒我们不能把这张表直接当成现代精密分析的完整数据。究竟涉及原刊、译本、转录还是其他差异，仍需对校；本章不自行改动其中一项使它变得整齐，也不据此断言整套研究无效。表格的缺口限制精确重算，却不取消天然与人工比较所提出的问题。

因此，这里的研究对象需要分成几个层次。整块送来的矿料是一层，经过分离而接受分析的部分是一层，根据这些部分提出的化合物类别又是一层。整块矿料之间的比例差异，不必直接成为同一化合物的变比；分析部分的一致，也不立即保证整个矿物类别都同质。测量结果能够返回多大范围，取决于样品选择与类别判据。

这正是普鲁斯特后来对矿物命名提出异议的背景。1806 年选段批评把矿物学中许多不同组合一概称为化合物，要求区分元素的化合物与这些化合物的聚合。[C11-02] 我们不必提前同意其全部划分，便能看见争论中的核心难点：同一个“组成变化”，可以是在改变总体混合比例，也可以是在改变被认作一个对象的内部组成。必须先确定它发生在哪一层，才能评价它对定比主张的力量。

◆ 11.2 普鲁斯特的定义与证据

1806 年的文字给出一个有力而危险的办法：为“化合物”保留较严格的使用资格。面对道比松援引克拉普罗特的灰铜矿分析、把它称为变比化合物的说法，普鲁斯特回答，这种矿物不属于他们正在研究的那一类化合物。他以若干金属硫化物为例，把固定比例写进该类对象的规定。[C11-02] 灰铜矿的分析数值因而承担双重任务：既要检验比例，也要检验它能否归入普鲁斯特所说的化合物。

这个回答有两种可能的强度。作为研究范围的说明，它可以成立：作者明确告诉读者，他要解释的是哪一种对象，不是自然界一切聚集体。作为自然规律的证明，它还不充分：若只要发现比例变化便把材料逐出化合物，那么留下来的化合物当然都定比，但结论将部分由分类规则保证。定义能够澄清问题，不能独自替代关于材料的证据。

公平的阅读要同时避免两种简化。不能把普鲁斯特说成只靠定义护住结论，因为 1799 年的分析已经展示了实物比较、排除夹杂与转化检验；也不能把 1806 年短段落当成全部样品都经过充分检验的报告。前一份材料支持他有经验研究基础，后一份材料说明他怎样回应特定反对，两者结合仍不等于已经穷尽争论的证据。

天然与人工材料的对读之所以重要，是因为它试图跨越来源差别。如果两份材料只在同一制备过程里重复出现同一比例，我们仍可追问一致是否依赖该过程。加入天然材料，便让来源成为能够检验稳定性的另一条入口。普鲁斯特的雄心正在于：不同来路的材料能够在适当分离与辨认之后，显示共同的组成约束。这里的“适当”必须由操作与对象证据说明，不能只等于“得到预期比例”。

还应区分三项并不等价的说法。某批试样给出接近的比例，是一项分析结果；某类材料在不同来源下维持比例，是经验概括；凡真化合物皆固定比例，则涉及类别规定与普遍性主张。前一项可以支持后一项，却不能一次性承担全部跨度。实验记录越充分，概括越有根据，但任何有限记录都需要说明它覆盖的对象范围。

如果遇到偏离，研究至少有三条去路：复查分析，检查材料是否混合，或者修订对象类别。每条去路都有正当用途，也都有被滥用的风险。总把偏离归于分析不佳，会让理论免于反驳；总宣布发现新物质，会使类别无限增殖；总诉诸混合而不分离出被声称存在的成分，也可能只是给异常换名。哪条道路优先，应由该样品的证据决定。

这可以用一个明示的思想实验看得更清楚。假设两种各自组成稳定的材料被按不同比例混在一起，总体分析当然可以连续变化。若有独立分离或结构证据支持两个组分，变化不构成单一化合物变比的证明。可是，如果从头到尾只得到一份均匀材料，且进一步检验不支持这两种组分，那么仅凭定比信念宣布它们必然存在，便仍欠下证明。前一种解释须找到组分，后一种判断须说明均匀性检验究竟排除了什么。

普鲁斯特的贡献因此不能缩成一个所有现代例子都必须服从的口号。他推动一种可积累的对象观：化合物需要有不随制作者任意改变的组成限制，分析不能仅记录一团材料恰好装有什么。这样的对象观使不同实验者能够针对同一身份积累数量

结果。但它也把下一项困难留得更加清楚：材料在哪些层级上能够变，哪些变化必须导致重新分类？

◆ 11.3 让变比解释以最强形式出场

如果把贝托莱写成相信“一切东西可以按任意比例成为任意物质”，争论就失去了值得研究的对手。他实际追问的是，参与作用的数量、溶解、沉淀和结晶怎样共同决定最后出现的材料。这个问题不因定比化合物的成功而消失。即使一种结晶具有稳定组成，它能否生成、能够生成多少、剩余部分在哪里，仍然需要过程解释。

1804 年英译《化学亲和力定律研究》第十四至十五页，把一种物质在两个竞争者之间的分配同亲和力强弱和参与数量联系起来。作者进一步讨论，随着饱和程度推进，一方作用减弱，另一方数量增加，直到相反作用达到平衡而限制过程。[C11-03] 这里出现的是作用程度与数量的相互制约，不能简化为物质名称之间的一张固定胜负表。

阅读时也必须防止提前现代化。贝托莱在这里使用的“mass”，包含绝对重量与亲和力程度相乘的意义，并非把今天所说的质量原样放入现代质量作用定律。他关于饱和部分不再起作用的叙述，也不能直接当成已经完成的热力学解释。历史贡献在于改变了需要追问的因素，而不是每一项旧解释都已取得今天的有效形式。

更能校正简单胜负史的，是他对晶体的讨论。第四十一页明确承认，一种盐可以在含有某组分过量的液体中，按一定比例形成晶体；过量达到一定程度，又可能阻止结晶。[C11-04] 因而，作者并没有否认所有固定比例的产物。他试图解释的是，为什么这些产物能够在不同于其自身比例的母液中出现，以及什么作用使它们从连续变化的过程里分离出来。

随后的段落把结晶、沉淀和仍留在液体中的物质区分开来。他认为，没有退出作用范围的物质仍会继续影响过程，并讨论凝聚作用怎样决定分离与某些组成。[C11-04] 这些判断并非全部都可直接接受，但它们表明贝托莱关心的是一个正在发生作用的整体，不只是把最后称量的固体孤立出来。他没有把分离看作一个毫无后果的收尾动作。

第一百零八页又把温度纳入溶解度与盐类分离的讨论。[C11-05] 这种分析提醒我们，蒸发与冷却可能改变被留下和被分出的部分。因此，若只问最后晶体的比例是否恒定，便没有回答母液与晶体怎样分配；若只见整个体系比例可以改变，又没有证明晶体内部组成必然连续改变。双方的研究在这里既有交叉，也可能错位。

用本章的区分看，普鲁斯特更突出合格化合物的组成身份，贝托莱这些段落更突出物质在作用与分离过程中的安排。两种问题可以同时成立，也可能在“化合”一词的边界上冲突。所谓最强版本，不是替双方消除全部错误，而是让他们各自最值得回答的问题完整出现。某一类固定组成的成立，不能废除关于数量效应的研究；数量效应的成立，也不能单独推翻某一分离产物的定比。

这还影响我们怎样评价实际实验。两位研究者若分析的是不同分离阶段，最后的数表未必在回答同一问题。需要知道称量对象是全部残留物、析出的晶体，还是母液中的某一部分；需要知道处理是否改变了原先组合。没有这些信息，数字不一致只能提出复查请求，不能立即判定其中一方已经被自然驳倒。

这里使用 SDE，增量首先落在实验选择与类别之间的回路上：把某物归为一个化合物，会使研究优先寻找跨来源的稳定比例；把问题放在仍在作用的体系内，则会使研究保留母液、过量组分与分离次序。不同选择又会改变可以取得的显露。由此，两张组成表即使都写着同一盐名，也可能分别记录析出晶体与仍在变化的液体。先确定它们记录哪一层对象，再比较比例是否相同，才能判断差异来自分析、分离，还是对象本身的组成。

◆ 11.4 相与身份的后续重判

后来材料研究提供了一种更严格的检验：组成变化是否总能通过夹杂或两种定比物质的混合解释？答案不能只由两百年前的类别用法决定。研究者需要取得有关结构、缺陷与状态的证据，辨认究竟是不同相的数量比例改变，还是一个相的组成在一定范围内改变。“看上去均匀”本身还不够，整体化学分析也未必能独自作出这项区分。

非化学计量方铁矿提供了具体入口。1995 年，施韦卡等人以处于热平衡的单晶进行弹性中子漫散射研究，考察温度和氧分压相关的缺陷结构。他们讨论的对象写

作 $Fe_{1-x}O$，并用空位、间隙位置及其相关组织解释散射特征。[C11-06] 本章只使用该研究公开摘要所支持的范围，不据摘要复算缺陷模型或给出所有条件下的组成边界。

这一研究方式与简单称量不同。它不是先看到比例偏离，再一律认定有外来杂质；它要求组成描述同晶体内部的结构证据相接。偏离理想整数式可以成为材料本身的研究变量，而不是自动成为必须扣掉的错误。不过，这也不是取消组成约束：允许何种偏离、缺陷怎样组织、在什么状态下成立，都需要更细的限制。

若把这段后史写成“贝托莱终于胜利，普鲁斯特完全失败”，同样是在用后来的对象替早期材料作证。现代方铁矿研究不能倒推出某份早期灰铜矿样品究竟有什么组成，也不能证明贝托莱的每一种作用解释都正确。它改变的是我们评价普遍断言的范围：不能把一切可研究固体的身份都压缩成一个唯一、精确的小整数比例。

定比仍保留真实而广泛的作用。对已经得到充分辨认、满足相应组成条件的化合物，固定比例能够支持制备、分析与身份比较。后续区分并非要求每次遇到数字相同都怀疑，更不是宣布组成已无意义。它使“组成相同”成为需要指定层级的判断：是元素总量关系相同，还是特定相的组成相同，抑或结构与缺陷状态也足以相互替换？

将这层问题回写早期争论，得到的是一项阅读纪律。应分别记录送检材料、分离产物和所宣称的化合物类别，允许一种材料在一个层级符合定比、在另一层级显示比例变化。过去被排除的样品可以重新进入研究，但重新进入需要新的证据，而不能只凭今天多了一个类别名称。历史解释既应保留当时有效的分析能力，也应让后来取得的区分限制过强概括。

由普鲁斯特的样品扣除到方铁矿的缺陷研究，改变的是组成偏差的归属方式。前者须说明被扣去的部分为何不是目标化合物，后者须把偏差接到晶体内部的缺陷组织。两者都不能只凭一个比例决定解释。跨来源比较由此获得更细的记录单位：矿料、分离产物、相与缺陷状态各自承担何种数量结果，必须在合并分析表以前说清楚。

要判断一个相是否具有组成范围，不能只比较两个总体分析数值。假设两份材料的元素比例不同，某项独立结构检查却显示它们分别由不同数量的两相构成，那

么比例变化主要落在两相的分配；若相应证据支持它们属于同一相，则需要进一步考察这种相允许怎样的组成变化。这两个假设情形说明，结构检查增加了什么问题，而不是代替任何真实样品给出判决。

这种分工也解释了为什么后来的分类无法仅凭术语回溯。称某物为非化学计量化合物，并没有自动取得它的组成范围、缺陷组织或状态边界。一个新名称若没有相应证据，仍可能重演早期争论中用分类保护结论的困难。名称有价值，是因为它可以组织新的比较，并允许比较结果改写它的使用资格。

对于组成身份，数量与结构应当形成可检查的联系。固定比例不独自证明结构相同，结构相近也不必保证所有比例相同。把这两种信息分别记录，能够使后来的研究在新增证据时修订恰当的一层，而不把每一次变化都写成旧规律的全面死亡。这一分工仍须由具体样品验证。

然而，即使一个化合物的质量比例已经稳定，组成研究仍未结束。某元素有多重，不等于已经知道每个结合单位含有几个这样的元素原子。相同质量比可以同不同的个数假设相配，除非另有依据限制这些假设。下一章将沿着这一步进入原子量：化学如何把可以称量的比例，转换成不能直接称量的基本单位之间的共同尺度？

本章来源与核验边界

[C11-01] Joseph-Louis Proust，Researches on Copper，Annales de chimie 32，26—54（1799），Leicester 与 Klickstein 编译选段，网页题下“On Carbonate of Copper”“On Native Carbonate of Copper”。https://web.lemoyne.edu/giunta/proust.html 。初稿核验时核读完整网页选段，未通读原文全文。电子表组成项 100、25、46、10 合计 181 而列总 180，正文不使用其作精密闭合计算；相关法文原刊及译本尚待对校。

[C11-02] Joseph-Louis Proust，Sur les mines de cobalt, nickel et autres，Journal de Physique 63，566—568（1806），Maurice Crosland 英译选段。https://web.lemoyne.edu/giunta/proust2.html 。初稿核验时核读网页全文选段，包括矿物命名批评、灰铜矿异议及固定比例的类别规定。未宣称已取得全文样品记录或独立核验其被引分析。

[C11-03] C. L. Berthollet，Researches into the Laws of Chemical Affinity，M. Farrell 英译，1804，第 14—15 页，关于数量、亲和力、饱和与平衡的段落。馆藏：https://wellcomecollection.org/works/a57qumgs 。可读公版 OCR：https://archive.org/download/b30795102/b30795102_djvu.txt 。初稿核验时下载并定位核读 OCR 相关段落，未对校全部纸本影像。

[C11-04] 同书第 41—43 页，结晶比例、过量组分、仍留在作用范围中的物质、沉淀与凝聚作用。核读上述 OCR 相关段落，未将其历史“mass”及亲和力框架等同现代质量作用定律。

[C11-05] 同书第 108—109 页，温度、溶解度与分离。核读 OCR 相关段落；本文概括作者问题，不逐项背书其盐体系的全部机制判断。

[C11-06] W. Schweika，A. Hoser，M. Martin，A. E. Carlsson，Defect structure of ferrous oxide $Fe_{1-x}O$，Physical Review B 51，15771—15788（1995）。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.15771 。初稿核验时直接核读期刊官方页面公开摘要，未读取订阅全文；仅用于非化学计量对象及单晶缺陷结构研究的存在，不据此回判早期矿物样品或报告新的定量结论。

本章对两种问题层级、分类与实验选择回路的分析属于本书重构。贝托莱材料由原先仅可见的馆藏搜索片段，补到已下载公版 OCR 的定位核读；OCR 识别误差和译文边界仍须保留。未把普鲁斯特与道尔顿的具体思想传播关系写成已经查明的因果链。

12

第 12 章

原子量怎样成为共同尺度

◆ 12.1 把一份重量表改读成问题表

在道尔顿 1808 年《化学哲学新体系》的表里，氢的相对重量是 1，氧是 7，氮是 5；水的一个复合粒子是 8，氨是 6。[C12-01] 这些数值很容易被当成一张等待现代化学改正的旧答案表。但如果只问哪里不准确，就会漏掉这张表真正改变的问题：人们已经能够比较化合物中的质量，为什么还要进一步谈看不见的原子各有多重？

道尔顿在第三章明确说明了目的。研究不应止于化合物各成分的宏观重量，而应进一步推算终极粒子的相对重量及组合数，以指导未来研究，并纠正所得结果。[C12-01] 因而，这张表并不只总结过去的分析。它还要把分散在不同化合物中的结果联结起来，让一项分析能够对另一项分析提出要求。一个原子量一旦被使用，就进入了超出最初样品的推断范围。

首先需要读懂其中的单位。氢的 1 不是一克，也不是在天平上单独称量一个氢原子得到的读数。它是相对比较所选的基准。若以该基准表示的两个粒子重量分别为 5 和 7，所承诺的是一个与另一个之间的比例，而非各自的绝对质量。改用另一基准，可以使整张表同时放大或缩小；只要各项比例保持不变，这种换标并不代表化学知识发生改变。

但氧的 7 并非仅由基准选择产生。道尔顿在正文中把水看作一个氢原子与一个氧原子的二粒组合，并给出两者重量约为 1 比 7。只有接受这一组合数，宏观质量比才会直接成为单个原子的重量比。再按相加关系，水的复合粒子便得到 1 加 7 等于

8。氨的链条相同：以一个氢原子和一个氮原子组合，采用约 1 比 5 的重量关系，得到氮 5 与氨 6。[C12-01]

因此，一个表项背后至少有三层工作：取得成分质量关系，提出粒子组合数，再按统一基准计算。原文选段报告了结论与组合规则，并说相关事实和实验将在后续展开；这并不等于选段已经提供每项原始称量的全部记录。本章能核验的是这些推算环节如何相接，不能把未读到的实验记录补成一条无缺口的测量链。

表中还列出氮与氧一对一组合的硝气，其重量为 5 加 7 等于 12；碳的表值同为 5，与一个氧组合得到 12，与两个氧组合得到 19。[C12-01] 这里的 12 相同，不表示两种产物身份相同。不同元素组合可以在这张近似表上取得同一个总重量。数量尺度扩大了比较范围，却没有取得独自决定一切物质身份的权力。

这一点使原子量表成为问题表：氧值若改动，哪些复合粒子的推算必须跟着改？一种化合物分析不合，问题来自成分测定、原子量还是组合数？相同总重量的物质又靠什么区别？尺度的力量不在于替代这些问题，而在于让原先各自成立的局部判断开始彼此约束。

◆ 12.2 最简组合为何有用又会失误

怎样从宏观质量走到粒子数，是道尔顿体系不能绕过的一步。他没有声称通过天平直接看到一个氢原子牵着一个氧原子，而是提出一组作为研究指南的规则。第一条说，当两种物体只得到一种化合物时，应预设它为二粒组合，除非有其他理由反对。[C12-01] “预设”与“除非”都不能在讲述中被删去。删去前者，启发规则就被写成直接观察；删去后者，研究指南就变成不允许退出的命令。

这里的二粒组合，不是现代意义上泛指“含有两种元素的化合物”。按他列出的最简次序，它指一个 A 粒子加一个 B 粒子；接着才是一个 A 加两个 B，或两个 A 加一个 B，构成三粒组合。两个元素仍然相同，组合数却发生改变。若把粒子总数与元素种数混为一谈，水为什么会被判断为一比一，便失去了可以讨论的具体内容。

随后几条规则继续安排搜索顺序：观察到两种组合时，先设一个二粒、一个三粒；观察到三种时，先设一个二粒、两个三粒；更多组合再继续扩展。[C12-01] 它

们的作用是减少任意选择。从任何质量比出发，都能在不同整数个数和不同粒子重量之间找到多种搭配。若不先限定某些候选，研究就难以形成能够比较和反驳的方案。最简组合首先提供了这种起步能力。

然而，研究者当时“只得到一种”，不等于自然界“只能形成一种”；即使只存在一种已知稳定产物，也不能仅由此推得它必须是一对一组合。这两个缺口不同。前者涉及发现范围，后来找到新产物就可能改变已知组合数；后者涉及推理充分性，即便已知产物清单暂不增加，也可能有另一类证据改变对同一产物的粒子构成判断。

水与氨把问题显示得尤其清楚。在 1808 年表中，两者都被写为一个氢粒子与另一个成分粒子的组合，却从不同质量关系推出氧 7 与氮 5。这种写法使计算立即可行，也使错误能够系统传播。若水所含氢粒子数判断有误，受影响的不只是水的图像：以它推得的氧量，会继续进入氮氧化合物与碳氧化合物的计算。一个简化假设可以组织许多研究，也可以把同一个偏差带到许多研究中。

道尔顿的规则并非完全排除物理性质。他还提出，二粒化合物应比其组分的单纯混合物比重更大，并把相似比较用于更复杂组合。[C12-01] 这说明简单性不是孤零零地工作，它同对气体、热和粒子相互作用的理解联系着。但加入更多理论理由，不自动保证原先预设为真。每条理由仍须面对其适用范围与可能反例。

托马斯·汤姆孙在 1813 年的阐述中重列这些规则，却指出，若盖吕萨克的观察正确，硝气就是第五条比重规则的例外。[C12-02] 这一处不能代表整个共同体已经完成检验，但至少提供了一个实际的退出接口：支持原子论的人也可以把某条辅助规则单独交给实验反对，而不必在接受全部和否定全部之间二选一。

汤姆孙指出硝气例外，使第五条比重规则成为可以单独撤回的环节；水和氨的组合假设则仍需另一类证据检验。这样，一套明确的方案把修改范围从整个原子论收缩到了具体规则。相反，若组合数可以随每个不合结果任意改动，又不检查对其他化合物的影响，模型就不再承担共同约束。启发规则只有在能够限制自己、并留下退出条件时，才保持研究价值。

因此，道尔顿最简规则的历史作用不能归结为“猜错了水”。它把粒子数的问题提到成分分析面前，又尚未为这一问题提供充分独立的解决方法。前一项贡献应

当保留，后一项限制需要继续突破。接受这种分层，不会弱化物质的真实性；它只说明，对物质所作的推断具有不同证明责任。

◆ 12.3 测量误差与模型误配

为了把两种错误分开，我们可以进行一个明确标为本书分析的重算。它不是新实验，也不是还原道尔顿未保存的实验记录。假定同一化合物的成分分析给出氧与氢的质量比为 7 比 1，暂以氢粒子重量为 1。若每个复合粒子含一个氧、一个氢，则氧粒子的相对重量是 7；若每个复合粒子含一个氧、两个氢，而同一宏观质量比保持不变，则氧粒子重量必须为 14。

第二种计算不是把质量读数改好了一点，而是改变了从读数到粒子重量的换算。宏观质量比等于两类粒子数与各自重量乘积的比值。当氢的个数加倍而氢基准仍为 1，为使氧与氢的总体重量仍保持 7 比 1，氧的单粒重量必须相应加倍。仅有一条成分质量比，无法独立分开粒子个数与单粒重量这两个未知因素。

一般地，若一个复合单位含 a 个 A 粒子与 b 个 B 粒子，成分质量比为 r，则 r 等于 a 乘 A 的粒子重量，再除以 b 乘 B 的粒子重量。这个代数式是本书整理推理关系的现代记法，不是道尔顿原书的公式。它提醒我们，质量比测得再精细，仍需额外理由确定 a 与 b。增加读数的小数位，不会自行产生关于组合数的新信息。

同样，以氨为说明，固定氮与氢的质量比为 5 比 1 时，一比一组合导向氮重量 5；如果仅改为一个氮与三个氢，便导向氮重量 15。这里的 15 不是本书宣称的正确现代值，也不是阿伏伽德罗的原表值。它只是保持输入不变、改变一个假定所得的条件结果。重算的目的正在于避免把“更接近现代答案”冒充已经找到了历史错误的唯一原因。

现在再考虑测量层面的修订。如果粒子组合数保持不变，成分质量比因更好的分析而改变，推得的粒子重量也会改变；但这是另一条路径。前一种修改针对组合模型，后一种针对输入证据。实际研究可能同时修正两者，甚至出现一个误差部分抵消另一个误差的情况。因此，结果看起来接近，不能独自证明推算链正确。

这个区分并非道尔顿之后的历史人物完全没有意识到。汤姆孙 1807 年《化学体系》的阐述，把水与氨的分析结果接到粒子重量计算，再比较氮氧化合物所得关

系；当不同路线不完全相合时，他讨论气体分析误差的可能，并考虑改变氨分析中的比例，使结果更加协调。[C12-03] 本章不替他断言误差必在这一处。重要的是，具体文本让我们看到：共同尺度已经在反过来筛查分析数据，同时也存在为保住组合假设而优先调整数据的风险。

重算还必须避免另一种容易发生的混乱：把不同时期、不同作者转述的数值，静默并入一张表。这里核读的道尔顿 1808 年选段列氧 7、水 8；阿伏伽德罗 1811 年论文第三节在批评道尔顿时，则使用氧 6、水 7。[C12-04] 两套数字不能被写成道尔顿在同一处既说 7 又说 6，更不能因表面不一致便直接判成加法错误。

1807 年汤姆孙的转述中可以找到氧 6、水 7 的表，并且他提醒读者，自己的概述来自短暂谈话与一份简短备忘，可能存在理解上的差错，应由自己负责。[C12-03] 这为追踪传播中的数值版本提供了线索，却尚不足以证明阿伏伽德罗的每一个引值都直接取自这一版。下一章使用其批评时，必须保留这项出处边界。

交叉检验还有一个不易察觉的限度。如果第二条计算仍然使用从第一条计算借来的氧重量，那么两个结果相合，并不等于已经取得两份完全独立的证明。共同前提可能使误差一起移动。只有把各条路线用了哪些读数、哪些组合数及哪些已定表项分别写明，才能判断相合究竟增加了多少支持。重复使用同一个起点，可以扩展计算范围，却不能按计算次数重复累计证据。

反过来，也不能因为几条路线共享前提，就把所有吻合都视为无用。新的化合物仍可提供先前未受约束的质量关系；若它不能与已有表值协调，就暴露了一个需要处理的冲突。关键在于说明新结果究竟检验了网络中的哪一段，而不是只宣布整个网络“相互印证”。这使一致性成为可以分析的成就，也使不一致性有具体的调查方向。

一份可复核的重算记录，因此需要同时留下成分比例、重量基准、粒子组合数、原文术语及修约方式。本章保留 1808 表的整数与“约”的限定，不把它们扩写成带许多小数的精密测量；对历史作者说的“复合原子”，也不未经解释便换成已经稳定的现代分子概念。后来的名称可以帮助阅读，却不能替过去的论证补上缺少的环节。

在 SDE 分析中，这里的特征纠缠并非把天平、研究者和时代列作背景。它是一个明确的相互规定：组合数参与定义原子量，原子量又约束其他化合物的组合解释；跨化合物的不合，反过来要求重查分析或模型。显露出来的数值既不是纯观察，也不是任意设定，而是这些约束在特定差异操作中暂时稳定的结果。

这里保留的未知是组合数，而不是已经测得的质量比例。固定 7 比 1 以后，氧 7 与氧 14 分别依赖不同的氢粒子数；要在两者间选择，新增证据必须约束个数，不能只是把 7 比 1 测得更细。这个缺口具体规定了气体体积研究能够加入讨论的位置。

◆ 12.4 共同尺度怎样回写合成

一旦相对重量与组合规则连成表，化学研究便可以从已知产物走向尚待寻找的比例。道尔顿按一个 A 配一个、两个或三个 B 排列候选，不等于这些候选都已经制得；它们首先把“还有没有另一种化合物”的宽泛提问，缩成对若干关系的调查。表因而有两种身份：已获结果的压缩记录，以及下一轮分析与合成的提问工具。

汤姆孙 1813 年的文章给出一个具体例子。他讨论硫与氧的两个重量比例，把同一份硫对应的氧量写成 2 比 3，据此推想还可能存在一种与一个氧粒子结合、尚未发现的化合物。[C12-02] 本章不把这项预测登记为合成成功。它能证明的，是数值关系确实被用来提出新对象候选；候选能否制得、所得是否真为预计物质，还需另行验证。

这也说明，失败必须入账。如果预期比例始终不能形成可辨认产物，研究者不能只把它称作技术尚未进步，而应同时检查组合规则、物质身份与反应条件。一次未成功也不足以立即否定候选，因为制备路径可能不适当。共同尺度提供可检验的目标，却不保证每个形式上可写出的组合都有实际存在。合成能力和算式允许性不是同一件事。

表的传播同样不是把数字抄到更多纸上。1807 年汤姆孙把道尔顿的方案写入自己的《化学体系》，附以水、氨等组合的图示和计算；1808 年道尔顿本人则说明，要以标记不同的小圆及其并置展示组合。[C12-01][C12-03] 这些表达把看不见的粒子关系变成可共同阅读、可重新计算的对象。传播在这里包括判断习惯的训练：读者学习怎样从成分比例走到粒子假设，再怎样回到其他化合物检查。

但是，载入教学著作与形成完全一致的公共尺度仍有距离。汤姆孙 1813 年开头明确说，他将给出自己习惯采用的理解，不要求道尔顿对全部意见负责。[C12-02] 这一声明表明，传播同时伴随解释的选择与修改。共同讨论能够开始，并不意味着所有人已用完全相同的对象定义、组合规则与数值。

教学图示还有一个需要控制的效果。小圆一经印在书上，粒子个数便显得清楚而确定，读者容易忘记图中最明确的一项，恰恰可能是证据尚未独立确定的一项。好的传递应当使假设身份与图形一起移动：哪部分来自组成分析，哪部分来自最简规则，哪部分仍可修订。只有如此，图示的清晰才会帮助研究，而不会把暂定结构封装成不可追问的事实。

统一尺度的协作效益因此有条件。不同研究者必须知道所交换的是同一基准下的数值，还是可以换算的另一套基准；知道表项指单个元素粒子、复合粒子，还是一定反应中的结合份量。否则，两组数字的差别可能只是单位改变，两组数字的相同也可能掩盖对象层级不同。公共性不能只靠大家使用同一个词来维持。

汤姆孙的硫氧候选说明了数表怎样进入合成提问：已知的两个比例被放在同一硫量基准下，另一个组合便成为值得调查的位置。计算给出的是比较目标，制备仍须交付能够辨认的材料。若候选没有取得，研究者须分别检查硫氧比例的测定、组合数的安排及所选反应路径，不能让一项未知遮住其他环节。

一次尺度修订应当有可追踪的去向。例如，氧的表值改变以后，用它计算的碳氧与氮氧化合物都要重新检查；若只修正水这一项，而让其他计算继续沿用旧值，表面上整齐的数表便失去共同基准。错误尺度的生产性与它传播偏差的能力来自同一种连接。研究的任务是利用连接发现冲突，再确定应当修改的环节。

判断这类修订，还应区别基准整体换算与表内关系改变。若所有数值按同一个因子调整，比例保持不变，那么不同表面数字可以表达同一套相对关系；若只修改氧值而保留氢基准，就改变了氧与其他粒子之间的关系，相关复合粒子的计算必须重新展开。这一区别决定一种争论是记号协调，还是成分模型受到新的约束。

作为本书的计算示例，若把氢基准由一改为二，原表的氧七、水八都应同步变为十四、十六；这只是换标，不是改正水的组合模型。反之，保持氢为一而因改变

组合数得到氧十四，虽然出现了相同的十四，推理含义却完全不同。数值相同不能消除两种操作之间的区别。

把这种检查带入表的传播，可以减少一种假分歧：两位作者并不一定因为写出不同数字就有不同的化学主张；也可以识别一种假一致：同一个数字可能来自不同基准与不同组合假设。共同尺度需要传递这些生成数字的关系。保持基准信息，与保留原始读数一样重要；缺少其中任何一项，都可能使后来的重新计算失去明确含义。

重量比较已经使多种化合物彼此约束，但它仍未单独决定参与组合的粒子个数。气体体积和密度将提供不同于成分称量的约束，也将迫使“一个粒子”重新接受检查。问题由此进入下一章：当同一项组合必须同时满足重量、体积与产物数量时，原先最简的一对一图像还能保留到哪里？

本章来源与核验边界

[C12-01] John Dalton，A New System of Chemical Philosophy，Manchester，1808，第二、三章选段，重点核读第三章 On Chemical Synthesis、七条组合规则及所附原子量表。高校电子转录注明据 Dawson 影印版：https://webserver.lemoyne.edu/giunta/dalton.html 。本章只列核读选段明确给出的氢 1、氧 7、氮 5、碳 5 及相应复合粒子数值；未宣称已核对每项原始实验记录。旧名 nitrous gas 等保留当时用法，未把全表转换成现代物质清单。

[C12-02] Thomas Thomson，On the Daltonian Theory of Definite Proportions in Chemical Combinations，Annals of Philosophy 2，32 起，1813。核读开头、第一部分第 3—7 项与硫氧比例推断、对第五规则的例外说明；电子转录据 David M. Knight 编 Classical Scientific Papers: Chemistry，1968：https://web.lemoyne.edu/giunta/tthomson.html 。本文使用其原文的研究组织方式，不承认其全部成分判断及预测为现代正确结论。

[C12-03] Thomas Thomson，A System of Chemistry，第三版，第三卷，Edinburgh，1807，原页 424—429、451—452 选段，电子版据 Alembic Club Reprint No.2，重印页 42—48。核读一比一预设、氮氧化合物交叉检验、修订氨分析的讨论、氧 6 水 7 表及作者对转述来源的说明：https://www.chemteam.info/Chem-History/Thomson-on-Dalton-1807/Thomson-on-Dalton-1807.html 。该网页水组成一行存在 82 又列 85 的数字不一致，本章不以该行作为重算输入；未核实其为原刊、重印或转录何环节之误。

[C12-04] Amedeo Avogadro，Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons，Journal de Physique 73，58—76，1811。核读 Alembic Club Reprint No.4 英译第一至三节，本文只用于指出第三节引述道尔顿数值与 1808 选段不同；其粒子分拆及补偿误差分析留给第 13 章：https://web.lemoyne.edu/giunta/avogadro.html 。未完成法文原刊逐词对校。

本章 7 比 1 及 5 比 1 的重算为本书条件分析，不是新增实验或历史原始数据重建；不以现代精确原子量回填历史表。四份电子文本均为实际核读的选段，未通读对应全部卷册。

13

第 13 章

分子假说与跨实验协调

◆ 13.1 让体积加入重量的讨论

上一章留下的困难，是重量比例还不能独自告诉我们，究竟有多少个粒子参加了结合。同一份质量记录可以在不同组合假设下生成不同的相对粒子质量。若只是不断提高天平的精度，误差或许缩小，组合数的歧义却未必随之消失。需要另一种测量加入，并且说明它为什么有权约束原来的解释。

阿伏伽德罗 1811 年论文从气体体积关系进入这一困难。他首先援引盖吕萨克关于气体结合体积呈简单比例、气态产物体积也具有简单关系的结果，然后提出：在相同温度与压力下，等体积气体所含的完整粒子数相等。[C13-01] 前者在他的论证中是需要解释的实验关系，后者则是将体积接到粒子数上的假说。两者紧密相连，却不能合成一句“实验证明等体积含等数粒子”。

宏观体积为什么不能自行透露粒子数？因为一个容器装有多大体积的气体，并不直接显示其中各粒子的质量、间距与数量。相同体积可以设想为较少而间隔不同的粒子，也可以设想为相同数量的粒子。提出等数关系的力量，在于它用同一个规定协调多种气体，而不是仅为一个样品补充答案。但也正因为它跨越多种气体，证据责任不能停在最初那个例子上。

阿伏伽德罗并非完全避开微观解释。他讨论粒子与热质的关系，同时承认不能仅凭这种解释先验决定不同假说的优劣。[C13-01] 本书不把热质措辞改写为现代气体动理论，也不需要接受热质才能理解他的计算。应当分开论证的两个部分：一个部分试图解释气体为何具有这样的空间安排；另一个部分检查等体积等数假说能否协调已有的体积、密度和组成资料。

密度于是取得新的作用。在相同温度与压力下，若相同体积确实含有相同数量的粒子，两个气体的密度比便等于它们的单粒子质量比。这里没有测出某一个粒子的绝对质量，也没有知道容器里实际有多少粒子。共同的未知数量在比值中约去，使宏观称量获得约束相对粒子质量的能力。

这一转换看似只是一项代数操作，实质上却改变了可以共同使用的证据。重量分析告诉研究者化合物中各组成所占的质量比例；体积关系约束气体之间的数量关系；密度使体积与质量互相连接。三种信息并非因为同时出现就自动构成三份独立证据。还要核查某项密度是否由另一个假定值推算，某项组成是否已经使用了待检验的化学式，避免把同一依据绕一圈又当成新的支持。

作为分析示例，可以设想两套模型都符合某个化合物的质量百分比，却给该气态化合物安排不同的单粒子质量。只要存在独立的密度测量，二者便可能给出不同结果。这里的“独立”不是要求理论完全不参与测量，而是要求新增资料不能只是原模型的另一种记号。跨实验协调有价值，恰在它让一种测量能够限制另一条解释的自由度。

这种协调还有一个容易被省略的前提：比较的气体必须处在可比的温度与压力条件下。若把不同条件下的密度直接相除，就可能把状态差别误当成粒子质量差别；若样品在测量中发生组成变化，原先声称计数的对象也需要重新确定。这里不把后来的完整气体理论提前放入 1811 年论文，而是说明其正文已经限定的同温同压为何不可从推算中删去。只有状态条件可比，密度比中的共同体积才可约去；若状态不同，除式便同时包含粒子质量与气体状态的影响。

因此，体积加入重量的讨论，不是让数字表多一列而已。它要求研究者说明“一个”究竟是什么：一个在气体中独立存在的单位，还是组成这个单位的较小部分？这个层级问题将在下一节显出压力。阿伏伽德罗能够让几类测量相接，正因为他没有坚持所有参与计数的最小单位必定处在同一层级。

◆ 13.2 分拆假说修复了什么

先看水蒸气的体积。阿伏伽德罗援引的关系是，两体积氢气与一体积氧气形成两体积水蒸气。[C13-01] 若等体积等数假说成立，设一体积含有 N 个完整气体单

位，反应物对应的便是 2N 个氢气单位和 N 个氧气单位，产物则有 2N 个水蒸气单位。N 在这里是本书为说明比例引入的记号，不是他已经测得的粒子数。

困难出现了：假如每一个氧气单位只能与两个氢气单位整体合成一个产物单位，最终只能得到 N 个产物单位。按照等体积等数假说，它们应占一体积，而非所需的两体积。把水写成一个较大的组合，并没有解决产物为何增加到两组计数单位的问题。必须修订参加组合的单位如何形成产物，而不只是调整它们各自的质量。

在论文第二节中，阿伏伽德罗提出，单质气体中彼此分开的构成单位可以包含多个较基本的粒子；组合后本应形成的完整复合粒子，又可以分成两个或更多的完整粒子。[C13-01] 这套表达比现代教科书一句“单质分子可以由原子构成”更复杂。它还包括组合体形成并分拆的设想，不能将其直接当作已经观察到的实际反应路径。

原文的 molecule 因而不能在所有位置都机械译为今天同一意义的“分子”。为便于追踪，本章使用下面的局部术语对照。它服务于 1811 年论文前两节的阅读，不声称三个词在当时所有作品中已有完全固定的边界。

1811 年英译术语	本章的局部读法	需要避免的误读
integral molecule	作为整体被计数的完整粒子，尤其指气态产物单位	不预先认定等同今日所有物态中的分子
constituent molecule	在单质气体中彼此分开的构成单位	不因“单质”便认定其中只能有一个原子
elementary molecule	用来组成上述单位的较基本粒子	不把每次出现都无条件换成现代原子符号

这种层级区分并不是说原子本身在普通化学反应中被随意切开。被重新安排的是作为气体单位的组成及其组合计数。现代符号 $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$ 可以帮助今天的读者看清两端的原子数守恒，但这个符号式是后来的表达工具，不能反过来证明阿伏伽德罗已经具有现代键结构、碰撞机制或全部化学式概念。

接着看质量换算。1811 年论文第一节采用空气密度为一时的氧气密度 1.10359 和氢气密度 0.07321；二者相除，给出约 15.074。[C13-01] 在等数假说下，这意味

着氧气完整单位与氢气完整单位的质量比，而不是直接以现代氢原子为一的氧原子量。只写“氧等于 15.074”而不写基准，会把最重要的层级信息抹掉。

将氢气完整单位的质量取作一，参与上述组合的一份氧气单位与两份氢气单位的总质量约为 17.074。若形成两个同样的水蒸气单位，每一个对应的相对质量便为 8.537。这个除以二的步骤来自产物计数的安排；它不是称量仪器读到的一道裂缝。另一方面，水蒸气密度与氢气密度之比也可以在同一假说下提供比较，检查质量计算是否接得上气态产物。

这里已知与假定各有位置。体积关系和密度数据是被调用的实验资料；等体积等数是连接体积与粒子数的假说；分拆方案用来使组合与产物数量相容；最终相对质量是前述资料和假定共同导出的结果。把这些层次标清，并不会削弱理论，反而使新的实验知道应当向哪一环提出问题。

同样的检查还必须越过水。阿伏伽德罗在第二节比较氨及几种含氮气体的体积关系，试图用统一的分拆思路解释它们。[C13-01] 一个方案若只把水的数目调齐，却不能处理其他气体，便缺乏所声称的协调能力。不过，多个已知例子相容仍不等于所有气体都被证明服从无条件的同一规则。跨实验协调要形成约束，就必须允许新资料揭露原先分类或测量条件中的问题。

◆ 13.3 被两种错误补偿的近似正确

数字接近，是否足以证明两条推理接近？阿伏伽德罗在论文第三节对道尔顿的比较，给出了一个特别适合检验这个问题的材料。他指出，某些复合粒子质量之所以看起来相差不大，可能因为两项不同安排的偏差部分抵消。[C13-01] 这使模型评价从最终一列数字，返回到产生数字的路径。

首先必须处理版本。上一章讨论的 1808 年道尔顿选段表列氧为 7、水为 8；阿伏伽德罗 1811 年第三节转述道尔顿时，却列氧为 6、水为 7。两份文本所载的数值不能静默合并。本章按照 1811 年比较段落讨论其论证，不将其转述当作对 1808 年表格的准确复印，也不在尚未完成版本追溯时替这种差别编造来源。

在阿伏伽德罗的比较中，道尔顿用氢与氧一对一的组合安排解释水，由氧 6 与氢 1 得到水 7；阿伏伽德罗则给出氧气单位约 15、氢气单位 1，再把 15＋2 除以二，

得到水约 8.5。两边的“单位一”只有放进各自的计数方案才能比较，不可把这些旧数直接同今天水的相对分子质量 18 排列，仿佛它们使用了同一个参照物。

所谓补偿，可以从推算方向理解。一对一的安排压低了用质量分析推得的氧单位质量；未将组合体按产物数分拆，又使复合单位保留了未除以二的总和。两项安排朝相反方向影响最后结果。阿伏伽德罗还指出，两套输入的组成数据不同，使数值不能完全重合。[C13-01] 因而，他的论点不是两种错误在任何情形都精确抵消，而是最后结果尚可接近，不能替各中间环节作证。

若只观察水，研究者可能低估这种差别。到氨，组合数本身出现了另一层冲突。1811 年文本将道尔顿的方案写成氮与氢一对一，由 5＋1 得到 6；自己的方案则用一个氮气单位与三个氢气单位，并计及分拆，得到约 8，较细的计算为 8.119。[C13-01] 这里改变的不只是输入数字，还包括参与数量与产物数量的对应。水上出现的部分补偿，不能自动迁移到氨。

这对本书的判断方法有直接约束。一种解释在一个对象上的结果靠近观察，并不保证它规定了正确的比较单位。要看它怎样迁移到另一个对象：是否必须临时改变原来的计数规则，是否混用基准，是否把本应由新资料决定的值先塞进假说。真正有意义的协调，是同一套有限承诺同时承受多个对象的检验。

反过来，不能因为早期数值不等于现代精确值，就把整条思路判为无效。输入密度的误差、物质样品的问题、基准选择以及组合模型的失配，是不同来源的困难。前两者可能通过更好的测量改善；基准问题需要明确换算；模型问题则需要修改对象之间的对应。不同问题各有处理方法，统称“测得不准”会让改进失去方向。

水与氨的比较还区分了两种相容：水的结果可以因偏差方向相反而接近，氨却要求重新安排参与单位与产物单位的数目。因而，扩大比较对象不是简单增列成功项，而是寻找旧规则无法靠同一种补偿维持的场合。阿伏伽德罗后续的类比也应逐项接受这类检查，不能由前两个例子一并担保。

从 SDE 看，这里值得追踪的不是三列数据与三个字母的配对，而是比较规则怎样相互规定。密度提供的相对质量限制组合计数；产物体积又要求重新解释原先计

数单位；修订后的单位回头决定哪些质量值可以直接放在同一表中。这样的回写改变了实际计算的下一步，才有资格被称为对象层级的重建。

因此，在把两张历史数表并列之前，至少需要逐项核对：作为一的究竟是氢气完整单位还是其组成部分，记录的是相对原子质量还是相对分子质量，化合物数值是否已经使用同一套组合规则。一个水的数值即使写得清楚，缺少这几项说明也不能直接参与差值计算。先恢复各表的参照物和推算链，再判断差异来自测量还是模型，才不会把文字相同误作数量相同。

◆ 13.4 从论文方案到共同语言

1811 年的方案写在纸上，不意味着研究共同体随后就拥有了同一套语言。公式可以流传而意义不同；概念可以被赞同而操作尚未统一；一位研究者在论文中接受新数值，也可能暂时不愿把它用于初学者教材。共同语言的发生，需要把这些不同层面的变化分别追踪。

坎尼扎罗 1858 年《化学哲学教程概要》提供了教学层面的直接材料。他在开头明确区分分子与原子，强调等体积的气体含有相等数目的分子，并不意味着相等数目的原子。其第五讲先由蒸气密度比较分子质量，再用组成分析将分子质量分配给各元素，继而比较同一元素在不同分子中所占的数量。[C13-02] 原子量于是从跨化合物的比较获得约束，而不再由一种化合物的最简组合单独决定。

共同单位在这个过程中尤其重要。他说明，可以把整个氢分子的质量取作一，也可以把半个氢分子取作一；后一种安排使氢分子记为 2，并把其他分子质量按同一尺度表达。[C13-02] 这不是用选定单位改变材料，而是防止来自不同实验的数值在参照物不同的情况下被误接。单位选择是约定，其内部一致性与适用范围却不是随意的。

这套办法也不要求先知道所有单质气态分子的大小。坎尼扎罗以碳说明，可以比较多种挥发性含碳化合物中的碳量来约束碳原子量，而不必先臆定自由碳蒸气的分子质量。[C13-02] 这项区分很有生产性：一个问题尚未解决，不必阻止另一个具有足够独立证据的问题继续推进。统一不等于把所有未知都强行填成相同模式。

课程的力量还体现在先后顺序上。先比较气态整体的相对质量，再追踪各元素在这些整体中所占的份额，便能避免先假定原子数、再用同一个假定证明分子质量的循环。这个次序不是唯一可能的历史研究路径，却是文本明确展示的一条教学路径。学生获得的不只是一个答案，而是知道遇到陌生化合物时，应先查哪类资料、在哪一步可以推断、在哪一步仍须保留未知。公共语言能够持续生效，依靠的正是这种可接续的判断能力。

不过，整数倍关系也需要足够多且可靠的实例。有限的一组份额若都包含某个更小单位的偶数倍，仅凭它们可能还不能唯一确定最小单位；新增化合物可以打破这种歧义。把跨分子的比较当作开放的证据系统，才能理解它为何既支持尺度稳定，又允许尺度继续修订。共同单位并不是把可修订性从科学中排除，而是让修订的后果能够被所有计算明确追踪。

但教学上的清楚表达，还不是普遍接受的证明。武尔茨关于 1860 年卡尔斯鲁厄会议的记录，保留了分子应主要由化学事实还是物理性质界定的分歧，也保留了对符号改革的争议。其中施特雷克表示将在论文中采用新的原子量，却认为尚不宜立即用于教学和初等书籍。[C13-03] 这一具体差别足以阻止我们把会议写成全体化学家在同一天完成转变。

会议能提供交锋机会、暴露记号混用，并促进交流，却不能凭多数意见代替物质证据。坎尼扎罗的课程则展示怎样训练读者沿同一尺度比较资料。前者改变公共讨论的条件，后者改变理解与使用的路径；它们相互帮助，但都不能独自证明所有实验对象已经得到同样充分的处理。后续采用的范围和速度，还需按具体论文与教材继续核对。

从 1811 年的分拆方案到 1858 年的课程，关键交接是“一个”的含义：气体中被计数的整体，与组成整体的元素单位，可以分别计算。密度先约束整体质量，分析再分配元素份额，跨分子比较继续约束原子量。读者因而能够沿相同程序检查新化合物，也能在某一步资料不足时保留未知，而不必退回单一的最简组合预设。

接下来，元素要进入另一种比较：当它们被放在较为协调的原子量尺度上，性质是否呈现值得追踪的次序？尺度的统一没有自动产生周期分类，却减少了把不同

层级数值混排的歧义。下一章将考察，分类怎样进一步成为提出空位、寻找新对象以及纠正自身错误的研究行动。

本章来源与核验边界

[C13-01] Amedeo Avogadro，Essay on a Manner of Determining the Relative Masses of the Elementary Molecules of Bodies, and the Proportions in Which They Enter into These Compounds，Journal de Physique 73，58–76，1811；Alembic Club Reprint No.4 英译电子转录。https://web.lemoyne.edu/giunta/avogadro.html 。初稿核验时核读第一至第三节，参考后续段落判断论证范围。术语表为本书局部阅读约定，未将英译者或编者注释当作作者原文。盖吕萨克体积关系在本章按阿伏伽德罗援引的内容使用，未据此宣称已核读盖吕萨克全部原始实验。

[C13-02] Stanislao Cannizzaro，Sketch of a Course of Chemical Philosophy，原载 Il Nuovo Cimento 7，321–366，1858。核读 Thomas Aquinas College《Atomic Theory Manual》所收英译选段，PDF 第 198—208 页中第一讲及第五讲相关正文（页面印刷页码 196—206，按具体页核对），包括分子／原子区分、氢基准、元素份额及碳例。https://www.thomasaquinas.edu/sites/default/files/media/file/atomic-theory-manual-rev-2017.pdf 。初稿核验时未完成 1858 意大利文与 1910 Alembic Club 印本逐字对校；该文选方括号教学注不作为 1858 原文证据。

[C13-03] Charles-Adolphe Wurtz，Account of the Sessions of the International Congress of Chemists in Karlsruhe, on 3, 4, and 5 September 1860；所据记录发表于 Richard Anschütz《August Kekulé》第一卷附录 VIII，1929，671–688；John Greenberg 与 William Clark 英译收入 Mary Jo Nye，The Question of the Atom，1984。https://web.lemoyne.edu/giunta/karlsruhe.html 。初稿核验时核读会议通函、第一委员会会议与第三全体会议相关段落。1860 为所记会议时间，不误作网页英译或该印本出版年；本章不据单一记录推定全部参与者后来实际采用时间。

数字 6 与 7 为 1811 年论文对道尔顿的转述值，上一章 1808 年表中的 7 与 8 属于另一文本记录，尚待版本追溯，不能混成同表。现代水反应式与 N 计数为本书说明工具，不是 1811 年原式，也不表示当时已验证现代反应机制。1858 表内其他历史数值未整体核准，本章只使用已说明的比较程序与实例，不宣称该表全部正确。

14

第 14 章

周期分类的预测与纠错

◆ 14.1 多种排列如何成为竞争方案

元素量值获得较协调的表达以后，一张按大小排列的清单仍不等于周期表。清单可以告诉读者哪个数较大，却不说明哪些元素应当放在一起，哪些性质值得优先比较，以及不合次序的材料应当修改还是保留。第十三章建立的共同尺度使这些问题更容易公开争论，却没有替研究者选择答案。排列的历史，正是不同尺度、不同性质和不同修订权限逐渐相互约束的历史。

纽兰兹 1863 年的论文是一个可以看见这些选择的入口。他声明，分组更多依据化学特征，不以金属与非金属的通常外观区分为主要边界；文中采用的当量数值，又有明确的教材来源。[C14-01] 这两项说明使排列脱离了纯粹视觉装饰。哪些材料算类似，先有化学比较；怎样表现这种类似，再有数值关系。组号在这里主要供读者查阅，并不是后来核电荷意义上的原子序数。

若把这份表直接换上现代原子量，再评价算术关系是否漂亮，便改动了作者实际面对的问题。1863 年的一些数值与 1864 年所用尺度不同，后一文本还说明了新的数值来源。研究者并非拿着一套已经确定的现代数据随意寻找图案，他们同时处理着单位、组成式和性质分类的困难。某种数值规律的消失，有时意味着原先算术假设失效，有时也可能与计量尺度的修订有关。

纽兰兹在 1864 年的比较中进一步关注排列位置。按相应数值顺序赋予序号以后，若干相似元素之间出现七或其倍数的序号差；1865 年，他将这种重复暂称为八音律。[C14-01] 名称借用音乐，却不能因此被化约为音乐联想。论证的实际内容在于：元素在某种排列中的间距，是否同可独立辨认的化学类似性对应。

不过，这种对应需要付出排列上的代价。所列方案允许少量换位，有时又将数值相同的不同元素放在同一编号位置。于是读者必须询问，重复到底来自材料，还是来自编号规则的调整。换位并非一律不正当；化学性质可能确实提示量值有误。但若每一处不合都能靠换位消除，而不必提出可检验的新预期，排列便会失去对材料的约束力。

1866 年的会议报道记录了对其安排的质疑，包括某些相似性是否由位置调整取得。[C14-01] 这份记录是会议报道者的文字，不应写成纽兰兹本人逐字发言。它提示的争议也不宜缩成“保守者嘲笑先驱”的故事。批评者可以低估某种规律，同时提出真实的证据问题；提出新规律的人可以遭遇不公，同时仍须解释自己使用的调整权限。

孟德列夫 1869 年的表同样带着问题而不是完整答案。表中有空位、问号，以及后来需要改动的原子量和分组。[C14-02] 它的强处不在没有错误，而在把质量顺序、化学类似性与未知项目放入一套可以继续工作的安排。空格并未使表停止；相反，它让不完整性成为后续研究的入口。

比较两种安排，不能仅说一种完整、另一种不完整。完整排列可能把未知位置挤掉，使不合材料被迫共居一格；保留空位也可能只是保护一个不可靠模式。真正需要比较的是，各方案留下了怎样的后续责任：要求发现一种材料，要求重测一个数值，还是允许改变类别。只有这些责任进入明确检验，表格才超过已有知识的摘要。

排列也会改变哪些差异更容易被注意。若只依外观分金属与非金属，某些跨外观的化合关系可能被遮蔽；若强调价态与氧化物形式，另一些性质则会退居次要位置。任何分类都作这种取舍。问题在于被放到次要位置的差异，是否会在新任务中重新变得重要，迫使原来的组织方式作出修订。

同一张表还允许读者采用不同方向阅读。沿一组比较，注意的是相似作用在量值变化中怎样保持；跨组比较，注意的是同一时期相邻位置怎样表现差别。两种读法相互限制：仅有组内类似，容易把许多东西归入过宽类别；仅有连续排列，又容易把化学上相隔很远的对象放成形式上的邻居。表格把这两种责任同时交给读者，这是它作为公共工具的重要特点。

本书因此将周期分类看作研究能力的组织，而不只是后来电子结构理论的前奏。它使一个元素的量值不再孤立受审，而能够被邻近位置和多种性质共同追问。这种相互检查提高了发现错误的机会，也产生了把真实异常错判为测量错误的风险。下一节的空位与碲数值建议，正好让这两种后果同时显露。

◆ 14.2 空位为何是一种研究行动

在 1869 年的简短说明中，孟德列夫提出，可以预期发现硅和铝的类似物，其原子量落在六十五至七十五之间。[C14-02] 这是一项发表在新对象获得充分确认之前的承诺。它没有给出后来回顾文章中的全部精细性质，因而不能把不同年份的预言拼合起来，称作 1869 年已经完整出现的一张答案表。

空位之所以具有行动意义，在于它规定了寻找的方向。研究者面对陌生产物时，不再只问它是否同所有已知元素一样，还可以问它能否占据某个受邻居限制的位置。位置给出的不是物质本身，而是一组比较要求：组成量值要大致相容，化合方式要能接续，性质又应同时显示类似与区别。这样的要求可以影响取样、分离和测定的次序。

但表上留空与发现元素之间隔着真实材料工作。未知元素可能含量很低，可能随已知成分一同沉淀，也可能因假定错误而被分析流程丢弃。分类能指出“值得寻找”，却不保证按预期反应就一定找得到。一个有力量的研究纲领，应允许操作者在样品不听从预期时改变分离办法，同时留下偏差记录。

同一份 1869 年文字还提出，碲的原子量不应为一百二十八，而应改到一百二十三至一百二十六之间。[C14-02] 这与未知元素预言具有同样的逻辑地位：都是周期安排向经验数据发出的修订要求。若只保留后来对应镓、锗的空位而删掉这一建议，便把一种可错的分类方法改写成只会成功的预言机器。

碲问题尤其重要，因为化学分组与质量次序在这里发生了真实张力。把碲留在氧、硫等元素相联系的位置，有化学理由；让排列严格服从质量递增，又要求它在碘之前具有更小量值。当两项要求不能同时满足时，可以怀疑测量，也可以怀疑排序原则。孟德列夫的数值建议选择了前一方向，却不能仅由表的整齐获得证明。

这不是说怀疑数据本身不科学。数据有样品纯度、分析式和测量过程，重测完全可能揭出错误。问题是怀疑必须在重测之后接受结果。若新的独立测定反复保留原来的量值，就需要改变“凡化学次序均由质量严格排序”的强承诺。分类的成功不能成为拒绝不利测定的通行证。

一个预测至少有三种精度。存在预测只说某处应有未知成员；类别预测说它应同哪些元素构成类似关系；数值预测进一步规定原子量、密度或化合物性质的范围。三者能够相互支持，但不能相互冒名。发现某种新元素可以支持存在预期，却不自动证明每项数值都准确；一个密度接近也不能独自证明它必是所预言的那一物种。

以此阅读空位，便能理解为何失败也必须精确登记。错误可能发生在对象是否存在、位置是否合适、样品身份是否正确，或某项具体性质估计上。不同失败要求不同回写。撤回一项密度预期，并不必然摧毁化学类族；改变排序依据，也不意味着所有相似性都要重新发现。保存这种分层，是让体系既有统一性又能修正的条件。

空位还使研究者承担一种特殊的时间责任。预测发表以后，后来的匹配需要回到当时写下的范围，不能随新发现出现而悄悄移动目标。若最初只有宽区间，评价就应承认其宽；若后来追加了精确性质，就应登记追加时间。历史分析不必因此苛刻到否认任何逐步完善，它只需让成功属于真正承诺过的内容。

从 SDE 看，表中未知位置并不只是缺少一个名字的格子。它暂时组织了一组尚待材料满足的显露条件，推动新的差异操作；操作所得结果又会改变位置关系。要判断这种作用，须查看空位是否改变了分离时保留的部分、测定时选用的性质或发现后的归类。下面的镓报告恰好提醒我们，这三项作用未必同时发生。

预测还应说明缺席意味着什么。若在一种矿物里没有找到候选者，首先受到限制的是该来源假设；若许多适合来源均未找到，却没有说明检测能力，仍不能直接否定对象。只有搜索范围、分离能力与预期含量互相接合，负结果才对存在主张形成较强约束。反过来说，这些条件也不能无限推后，否则任何空位都永远不会失败。

这里尤其不能把预测的存在说成物质已经存在于知识系统中。研究者拥有的是受约束的候选身份，尚未拥有能够交付的样品。候选身份有助于寻找和辨认，但真实分离、产物确认与可重复测定仍须各自完成。周期分类的创造性，恰恰在于它能够使这些尚未完成的任务获得方向，而不是用方向取代完成。

◆ 14.3 预测成功怎样得到独立核验

镓的发现报告让理论与实验之间的关系变得比通常故事更复杂。德布瓦博德朗在 1877 年的叙述中回顾，自己利用分离和光谱研究寻找未知元素；他明确说，发现时并不知道孟德列夫对相应假想元素的详细描述。[C14-03] 这是一位发现者对自身工作路径的陈述，应同其他材料互证，但至少不能把镓写成完全按照周期表指令得到的产物。

报告还提出一个反直觉的判断：不知道详细预测，可能使他免于在不合适的分析部分里寻找。某些预期反应同低含量样品的实际分配不完全相符，若只依赖预言，可能发生延误。[C14-03] 这个判断没有取消周期分类的价值，而是区分了寻找方法与发现后的身份匹配。能够正确预期一类物质，并不等于已经知道怎样从贫矿中把它留下来。

光谱线在其中提供一种新的辨认通道。但一条陌生谱线的出现，还需要排除已知成分、装置条件和混合物的影响。报告中的工作从微量迹象走向较充分的材料，再走向金属样品和物性测定，展示了证据强度的逐步变化。不能因为最后取得金属，就把最早的微弱线条说成已经独立完成了全部元素证明。

在较纯样品的密度测定上，报告给出与孟德列夫计算相近的结果，并明确承认这种符合的重要性；同一文又指出熔点与若干反应并非都如预期。[C14-03] 因而最有力的叙述不是“完全命中”，而是哪些性质命中、哪些仍有差别。独立测定之所以支持理论，正因为测定者能够同时报告符合与不符合。

锗的 1886 年材料提供了另一条路线。温克勒在早期报告中从矿物分析持续缺失的一部分出发，寻找通常定性分析没有辨出的成分；后来的详细叙述说明，分离中的溶解与沉淀行为一度使新成分逃过检查。[C14-04] 缺额本身并不等于新元素，它

也可能来自分析损失。但当分离办法改变后，一个具有可重复特征的成分获得支持，缺额才进入更强的存在判断。

他的初期类比还把新元素引向锑附近，后来才修订到硅类似物的位置。[C14-04] 这段自我纠正特别值得保存。周期表能够帮助确认一个对象，也可能因抓住不合适的相似性而误导暂时分类。把后来位置倒写成发现时已经明白，会掩盖真正重要的一步：不同化合比例、性质与分类位置发生了重新协调。

温克勒的后文比较了锗及其四氯化物若干性质与早先预期，但这属于发现之后的系统核验，不能同初次报告混为一项同时发生的证据。[C14-04] 对化学史而言，先取得陌生成分、再辨认价态、继而确定周期位置，可能由不同材料支持。它们彼此接续，正是预测得以成为可靠知识的一部分。

钪的报告又保留了稀土分离的特殊困难。尼尔松所述研究中，反复分级处理后的量值变化和新谱线促使他怀疑存在另一种成分；其材料尚非完全纯净时，已经提出新元素判断。[C14-05] 这不等于纯度不重要，而是不同证据承担不同任务：谱线支持存在不同发射来源，化学分离支持成分可以逐步富集，组成分析再约束化学式与原子量。

网页汇集的 1879 与 1880 文本还展示了氧化物化学式假定的变化。若暂用另一种氧化物形式计算，得到的量值与后来采用三氧化二物形式时不同；后者又需要化学类似性及化合物组成支持。[C14-05] 因而，这个故事不能简化为天平直接读出周期表空位的数字。量值、化学式和类别仍在相互限定。

三项发现的共同价值，不在于它们都服从同一种发现剧本。镓强调光谱与分离路径，锗突出持续缺额和错误类比的修订，钪体现近似成分的分级处理与化学式选择。多样的路径能够汇入相同分类体系，反而使其可靠性获得更宽的来源。若所有证明都只是同一假设的重复表达，表面上的证据数量再多也不会增加独立性。

评价这些匹配时，首先要分开预测发表、样品富集与性质测定的时间。镓的密度符合不能替代熔点差别的记录；锗的后来定位也不能抹去早期锑类比。已核条目能够支持这些局部判断，尚不足以计算全部预言的成功率。补齐完整预测清单，才可能比较命中、偏离和未测项目各占什么位置。

对后来读者而言，一张“预测—实测”表最危险的省略，常常是把测定的先后和样品状态藏起来。初次微量样品与后来富集样品未必拥有同样的证据质量；不同温度的密度也不能不经说明便并列。以已有结果选择最相近的一项预测，再删去其余条目，会制造过于精确的胜利。本章没有完成全部原刊的数值校勘，因此保留的是已核文本能够支持的比较关系。

尤其要区分理论参与测量与理论控制答案。理论可以提示某个低密度结果值得复查，但复查不能以必须得到预测值为结束标准。它应通过更纯样品、更独立方法或更明确误差解释旧结果。否则，相同数字可能只是预期进入操作后的回声。成功之所以可信，正取决于存在得到不一致结果并将其公布的空间。

◆ 14.4 新一族怎样改写旧表

一个分类体系若只会填满原先留下的空位，还没有经历最强的考验。新材料可能要求增加此前未预留的类别。拉姆齐 1897 年《一种尚未发现的气体》把这种压力带到周期系统面前：氦和氩具有彼此相似却又难以按通常反应性安排的表现，氩的原子量与应处位置之间还出现不合。[C14-06]

这篇文章的标题本身就体现了分类的生产性。拉姆齐依据氦与氩的相对位置，提出中间应有一种未知气体，并对其量值与化学不活泼性作出预期。但论文的大部分篇幅并非庆祝预言，而是叙述搜索没有获得目标的过程。矿物和泉气提供了多种已知气体，新的谱线却没有如期待出现。这样的负结果同样属于预测工作的正文。

特别有启发的是氦样品的分离尝试。不同部分出现密度差别，起初似乎容许存在未知成分的推测；进一步扩散与光谱检验却把较重部分主要指向氩。[C14-06] 一项可以被误认作预言兑现的现象，被追查为已知混入物。分类期待没有被允许直接给样品命名，后续检验改变了最初的解释方向。

光谱也不是脱离条件的最终裁判。文中讨论某些谱线变化可以随放电管压力改变，因而不能仅以线条变化断定分离出两个元素。[C14-06] 这一点把前章以来的主题再次推进：身份的可靠性要求知道哪些差别属于样品组成，哪些差别来自测量状态。谱线具有强区分力，正因为这种区分力可以通过具体控制获得，而非因为图像天然没有歧义。

搜索失败没有迫使拉姆齐立刻放弃未知成员的假说。他区分没有找到合适来源与对象不存在，并承认当前分离方法的困难。这样的保留可以合理，但其合理性有范围：它允许继续寻找，不能把存在声称升级为已证事实。一个受到支持的周期位置可以提高搜索理由，却不能取消取得样品的责任。

新类族的引入还迫使旧排序原则接受审查。拉姆齐明确比较氩与钾，以及碲与碘的质量次序，指出按化学位置排列时出现负的质量差。[C14-06] 对碲的反复测定未按整齐顺序所需改变，这表明不宜无限制地把异常归给测量错误。性质关系能够继续有效，而作为排序根基的质量原则需要更细的解释。

因此，周期分类的统一性可以在某项依据改变后继续存在。族内相似、化合方式与相邻性质的联系，并不因为严格质量递增失败而一同消失。新的排序依据若能保留这些有效关系并解释原有倒置，就比简单宣布旧表全错更有承接力。下一章的原子序数与同位素，将把这种可能性推进为可检查的物理问题。

本章没有把 1897 年未完成的搜索写成后来发现已经发生，也没有将当时的气体不活泼性扩大成一切条件下绝不成键的本质。原文表达的是其时的经验范围和预测。历史中暂时有效的否定判断，必须允许新条件、新物质与新仪器重新打开。类族能够成立，不意味着其成员的一切性质均已封闭。

回看本章的四组材料，分类已经先后改变研究的四个位置：它选择相似性，规定候选空位，组织独立核验，并在新对象出现时重新安排自身。空位让寻找具有方向，发现报告检验具体匹配，新类族又要求调整表的容量。三者并非同一步成功，因而也不会因碲的一项数值建议失败而同时失效。

错误与成功在这个世界里也不是互相抵消的总分。碲的错误数值建议迫使我们收缩质量排序的主张，镓、钪、锗的证据又支持某些类族关系与未知位置。合理的总结应同时保留这两种方向。若只剩成功，分类变成神话；若只剩错误，材料之间已经取得的有力联系又被抹掉。

新增类族并不要求从空白重新开始。已经可靠的分离与谱线识别可以沿用，既有类族可以保留；需要重开的是它们之间怎样排列以及排序依据的权限。体系的生长因此既有新成员进入，也有原有规则被局部撤回。判断这种生长的质量，应看新

的安排是否容纳已知约束、增加可检验预期，并减少原先只能靠临时换位维持的例外，而不能仅看表格是否更加整齐。

接下来必须进一步追问：一个元素在表中的位置，究竟由什么规定？如果质量不能无条件充当身份次序，而化学方法又可能分不开具有不同质量的材料，元素同一性就需要新的层级。周期表所创造的问题，正在要求超出它早期排序依据的回答。

本章来源与核验边界

[C14-01] John A. R. Newlands，Chemical News 所载 1863、1864、1865 论文及 1866 年会议报道，电子转录：https://web.lemoyne.edu/giunta/newlands.html 。核读分组说明、数值来源、八音律表及会议报道；报道为匿名记录，不作为纽兰兹逐字自述。

[C14-02] D. Mendelejeff，On the Relationship of the Properties of the Elements to their Atomic Weights，Zeitschrift für Chemie 12，405—406，1869，德文摘要英译：https://web.lemoyne.edu/giunta/mendeleev.html 。核读原表与八条结论。详细后期预测没有倒投 1869 年；翻译与排印问题仍须法俄德原刊校勘。

[C14-03] P. E. Lecoq de Boisbaudran，About a New Metal, Gallium，Annales de Chimie 第 5 辑 10，100—141，1877，选译：https://www.chemteam.info/Chem-History/Disc-of-Gallium.html 。核读发现回顾、实验路线、密度及与预测的符合和差别；1877 回顾不冒充 1875 实验日记。

[C14-04] Clemens Winkler，Germanium, Ge, a New Nonmetallic Element，Berichte 19，210—211，1886；About Germanium，Journal für praktische Chemie 142，177—229，1886，选译：https://www.chemteam.info/Chem-History/Disc-of-Germanium.html 。核读初报与后续类比修订、物性匹配部分。

[C14-05] Lars Fredrick Nilson，关于镱土与钪的报告，Comptes Rendus 88，642—647，1879 及 91，118—121，1880，汇编选译：https://www.chemteam.info/Chem-History/Disc-of-Scandium.html 。区分汇编中的前后材料，不将全部结果归于首次报告。

[C14-06] William Ramsay，An Undiscovered Gas，Nature 56，378 起，1897，电子转录：https://web.lemoyne.edu/giunta/ramsay.html 。核读未知气体预期、扩散与谱线检验、氩钾和碲碘次序讨论；不将当时未成功搜索写成已发现。

本章未制作完整预测成功率统计，尚需核对 1871 年全套预测原刊及三种元素的全部测量记录。引用选译的目的为重建有限论证，未宣称核读原始实验簿。

15

第 15 章

原子序数 同位素与元素身份

◆ 15.1 在原子量之外寻找排序证据

周期表使原子量的规律性变得可见，也使原子量作为最终排序依据的困难集中起来。上一章中的碲与碘已经提示：把数值严格排好，未必就把化学关系排好。若只宣布化学性质更重要，困难仍然存在。性质涉及许多反应，选择哪一项作为裁决标准可能重新引起争论。真正改变问题的是一条能够独立测量、又与周期位置建立联系的证据线。

莫塞莱在 1913 年和 1914 年的研究中考察元素的特征 X 射线。不同靶材发出的辐射经过晶体衍射，在照相记录上给出可以比较的谱线位置。这里所谓特征，首先表示谱线与所用元素之间具有可重复的对应，并不意味着每一条记录都没有杂质或装置影响。他的实验说明涉及参照谱线、不同衍射级次以及晶体尺度的校准。对合金靶材出现的线，也需要辨认它属于哪一种成分。[C15-01] 元素的次序因而不能从一张未经处理的照片直接读出。

把谱线位置换算成频率，再比较频率平方根与元素次序，是这项研究的关键组织步骤。在合适的谱线系列中，数据表现出规则的近似关系。整数次序由此取得了一种不同于化学反应分类的支持。它不再只是表格从左往右数到第几格，也不再等于把原子量四舍五入后的结果。一个元素在表中的位置，可以同一个有明确测量程序的辐射特征发生关系。

莫塞莱 1914 年的讨论尤其值得保留层次。他区分了谱线对整数序列的支持，与把该整数解释成核电荷的原子模型。在后一个层次，他支持范登布鲁克的提议；在前一个层次，他强调光谱结果对理论细节有一定独立性。同时，短波端的偏离和不

同谱线系列的差别仍在原文中。[C15-01] 后来的简明公式若抹去这些范围，就会让读者误以为实验从开始便精确兑现了完整理论。

这一区分使证据链能够承受局部修正。若某条谱线存在系统偏差，首先需要检查谱线归属、校准和关系式的适用范围，不能立即宣布元素次序全部失效。反过来，即使整数排列很稳定，也不能据此认定关于原子内部组成的每一种解释都已经证明。稳定的测量关系和可修订的解释模型，可以在同一研究中相互支持而不完全重合。

对于周期分类，新的测量尤其有力之处在于，它让某些次序问题不再只依赖质量。旧表根据化学相似性作出的安排，能够接受另一种性质的检验。如果两条证据线一致，这种一致的价值高于把原来已经用于排表的性质重新数一遍。若它们不一致，研究者也知道需要检查哪一层判断：样品、谱线、次序，或解释模型。所谓独立，并不要求实验与一切已有知识隔绝；它要求新证据没有把待证结论直接写进自己的判据。

空位也获得了新的含义。谱线序列中的整数缺口，可以引导寻找尚未确认的元素；但测量表里的空白还可能意味着谱线太弱、受到杂质干扰或该项没有完成测定。把两种空白混为一谈，就会制造并不存在的元素。周期表的空格、数据表的空项和仪器上的未见信号，分别属于分类、记录和检测三个层次，需要经过论证才能互相连接。

元素身份在这里发生了一次重新分工。质量继续参与定量化学，化学反应继续提供同族关系，特征辐射则为元素序列增加了不同的测量入口。新判据的力量来自多条路径能够交会，尤其能够处置旧标准留下的争执。谱线归属可以支持鉴别，而其整数关系的核电荷解释还须接受原子模型的检验。

◆ 15.2 化学分不开并非没有差异

放射性研究从另一方向改变了元素身份。研究者遇到一些来源和衰变行为有别的物质，却难以用常规化学分离把它们拆开。问题不只是分离技术还不够精细；如果多种分级过程始终使两者一起移动，就需要考虑它们是否共享决定化学行为的某些条件。与此同时，放射性差异又禁止研究者简单宣布样品毫无区别。

索迪在 1913 年的短文《原子内部的电荷》中，用“同位素”表示占据周期表同一位置的这些形式。他把位置同核电荷联系起来，讨论放射性变化与普通化合价变化的差别。[C15-02] 这一命名把过去互相挤压的判断拆开：属于同一种元素，不再要求原子质量和放射性行为完全一致。元素的分类身份与一种原子形式的全部物理特征，开始由不同层次承担。

需要注意，索迪当时用于说明核结构的模型包含今天已经放弃的内容。他对核内正负电荷的设想，不能直接改写成后来确立的质子、中子图景。若用现代术语替他完成整套解释，就会掩盖同位素概念在核结构尚不清楚时已经具备的工作价值。有效分类可以先于完整机制；它的有效性由实际可区分与不可区分的关系支持，而非来自作者预先知道未来答案。

这篇短文还给出了一个很有价值的反例。索迪讨论四价铀盐与钍盐的相似性，请弗莱克检查保持铀价态条件下的混合物能否分开，报告得到可分离的结果。[C15-02] 这说明相似性并不自动等于同一周期位置所要求的关系。对于一套认为普通价态变化和放射性变化发生在相同结构区域的解释，这个可分离结果形成了约束。不可分离的案例，正是因为旁边存在能够分开的相似案例，才更加有辨别力。

由此也能看出，分离失败并没有固定不变的逻辑含义。一次失败可能来自试剂不合适、分配差异太小、样品数量不足，也可能反映目标对象在所用操作下确实高度等效。只有当方法已经能够分开某些已知差异，且对目标物仍反复不给出可利用的分级时，失败才开始成为关于对象的证据。即便如此，结论也要保留检测能力和操作范围。任何有限实验，都不能独自证明在所有可能条件下永远不可分。

放射性检测提供的正是另一种尺度。化学操作把两种形式一起带入沉淀或溶液，放射性信号却可以继续标出其中一部分。这里同时存在共同运动和可区分记录。若只强调前者，同位素会被吞没在普通元素名称中；若只强调后者，又可能把每一种放射性形式都误作需要新周期位置的元素。新概念的任务，是给这两类结果同时留出位置。

里查兹在回顾原子量研究时指出，从放射性矿物所得的某些铅样品与普通铅有可测的原子量差别，而它们在其他多种性质上非常接近。他同时强调，已有原子量对于实际材料仍有实用价值。[C15-03] 质量测量因此没有因同位素而遭到取消。相

反，它成为揭示同一元素内部差别的工具。改变的是把某个质量值直接当作元素身份唯一标签的做法。

这一变化也重新规定了纯度。化学纯净意味着其他元素或化合物的杂质已控制到某种程度，却不保证同位素组成单一。两个都能合格地称作纯铅的样品，仍可能具有不同的同位素比例。因此，纯净不是脱离研究问题的绝对状态。说明样品纯度时，还需说明排除了哪一类差异、保留了哪一类差异，以及这些差异是否影响本次测量。

◆ 15.3 非分离如何成为示踪条件

当研究目标从“把两种形式分开”转为“知道某一种元素去了哪里”，此前令人失望的共同运动就可能变成资源。海维西在 1944 年的诺贝尔演讲中回忆，他在卢瑟福实验室处理与大量铅伴生的镭 D，分离困难促成了放射性指示方法的思路。[C15-04] 这是后来对早年工作的回顾，本章不把演讲中的叙事细节当作 1911 年的逐字实验记录。值得考察的是其中可以清楚辨认的目标转换。

在分离任务中，理想结果是两种成分走向不同部分；在示踪任务中，理想结果恰好要求标记能够随被研究的成分一起运动，同时在测量时仍可识别。化学上的接近性，使标记有机会代表主体材料；放射性上的差别，使代表过程可以被观察。这两项条件缺少任何一项，都不能得到可靠示踪。一个容易检测却独自留在器壁上的标记，不能告诉研究者溶液中的铅去了哪里。

可以用一个明确标为分析示例的情境说明这种要求。假设研究者把少量可检测的铅同位素与普通铅充分混合，再考察某个沉淀过程。若标记与主体在所考察条件下保持相同比例，那么测量各部分的标记量，就有机会推知铅在各部分的分布。因此，充分混合只是起点；沉淀以后标记与主体的比例是否保持，才决定信号能否代表各部分的铅量。

这里有两种容易混淆的“少”。标记的物质量少，有利于避免它明显改变体系；信号足够强，则有利于准确检测。二者能够同时成立，才使微量标记成为有用工具。若标记改变了溶液组成或占据了重要反应位置，测到的过程可能已经偏离原

来对象。若信号太弱，记录中的消失又可能只是低于检测能力。示踪方法的敏感，并不能免除对这些条件的判断。

而且，标记代表的是某一明确层次的对象。追踪一个标记原子，不等于追踪最初含有它的整个分子。若化学反应拆开并重新组合了分子，标记仍可存在，原来分子的身份却已经改变。由某部分出现标记而推出原分子完整到达那里，需要额外的化学鉴定。这个区别在简单无机分配实验中可能不突出，在复杂反应与生物过程里却会决定结论是否成立。

检测装置也不是透明的眼睛。测得的信号受到几何位置、吸收、背景和测量时间影响；对于会衰变的标记，还要把随时间自然改变的信号与物质转移区分开。这里列出的条件属于示踪推理的一般分析，并非声称早期每一项研究都已经使用同一套现代校正。它们说明，一种标记能够被看见，与它能够给出可比较的数量，是两个相接而不同的成就。

镭 D 与铅的分离任务要求两者走向不同部分，示踪任务则利用它们共同运动的可能，同时用放射性信号辨认标记。结果的价值随问题而改变，原先的分离困难却仍被保留。新任务必须证明三条连接：标记比例能代表主体分配，信号可以换算成标记量，原子标记没有被误读成完整分子。任何一条断开，都需要缩小所报告的分布结论，而不是仅仅提高检测灵敏度。

这一案例也使物质同一性具有了直接的方法意义。把两种原子形式归入同一元素，不只影响教科书如何编排名称，还使一种新的测量方案成为可能。分类与仪器之间出现了可检验的合作：分类告诉我们为何可以让一个形式代表另一个形式，检测差别告诉我们如何看见它。任何一边的过度概括，都会使这种合作失效。

◆ 15.4 被保留与被拆开的旧成果

从周期位置、特征辐射到同位素，元素身份逐渐从一束必须完全重合的属性中分离出来。原子量不再承担全部排序责任，化学不可分离也不再等于全部物理性质相同。但这不意味着旧化学的定量成果突然无效。称量、计量关系和材料组成仍然需要质量数据；只是使用这些数据时，要知道它们对应哪一种实际样品以及何种同位素组成。

这种保留不是礼貌性的历史评价。若一批材料的组成稳定，在规定精度下使用适合它的原子量，可以继续支持可靠的制备和分析。只有当同位素组成变化达到影响结果的程度时，才需要更细的说明。新知识改变了旧数值的适用条件，也解释了它们为什么曾经有效。把科学变化写成每次新发现都废除全部旧测量，会使连续积累的实验能力变得不可理解。

另一方面，“同位素化学性质相同”也不能扩张为一条没有边界的绝对命题。现代化学把同位素替代引起的速率常数变化称为动力学同位素效应。[C15-05] 这项定义提醒我们，同属一种元素的原子形式仍可能在具体过程中给出可测差异。早期化学分离不易利用某些差别，与今天能够测量某种速率差别，并不互相否定；两者回答的是不同尺度的问题。

因此，示踪所需的“相同”应理解为针对特定目的的充分一致。若研究只要求估计粗略分布，一种很小的差别可能可以忽略；若研究的目标本来就是速率细节，同一差别便可能成为主要信号。这里不能先规定一条适用于所有任务的容差，再要求所有对象服从。容差需要由欲作出的结论、测量精度和过程敏感性共同确定。

本书把这种关系称为身份判据的分层，而不把它理解为身份可以任意选择。元素层次要求的共同性有公共检验；同位素层次要求的区别也有公共检验。研究者可以根据问题选择工作层次，却不能把在一个层次成立的结论未经说明地搬到另一个层次。说两个样品属于同一元素，不能据此保证它们具有相同原子量；说它们同位素组成不同，也不能据此给它们安排两个新元素位置。

这种关系还改变了对来源的理解。曾经为了证明一种元素的普遍性，研究者倾向于强调不同矿物所得材料具有一致性质。现在，来源有时恰好帮助解释同一元素样品之间的质量差异。来源既不自动决定元素名称，也不只是可以丢弃的采购记录；当它影响同位素组成时，它便进入某些定量判断的条件。一个原本被视为外部背景的信息，能够在明确的物质联系下取得内部解释作用。

对于实验记录，这意味着同一个名称可以保持稳定，而描述仍需增加。给样品继续写上“铅”，并不妨碍同时注明矿物来源、分离程序、测量日期与需要关注的组成信息。增加描述不会使分类无限碎裂，因为每一种补充都应回答一个具体问

题。真正造成混乱的，是在需要差别时只保留总名，在需要共同性时又把所有细节都当成互不相干的新物种。

由此形成的知识也可以返回旧档案。此前偏离平均值的记录，有些可能属于实验误差，有些则可能保留了真实的样品差异。新理论提供重新检查的理由，却不能不经样品与方法核查便替每一个旧偏差平反。历史材料中的异常只有重新接上证据链，才会成为新解释的支撑。

同样的分层还会在分子世界重新出现，但问题结构有所不同。本章处理的是同一元素内部质量和放射性等特征的差异。接下来的异构现象，则把压力施加在另一条常用判断上：即使元素种类与比例相同，是否就足以确认同一种化合物？如果答案是否定的，就必须寻找在组成相同的条件下仍能支持身份区别的证据。

两组问题不能因为都包含“相同而不同”便被混成一个案例。同位素差别涉及原子核层次，异构问题涉及原子如何组成分子及其空间关系。它们共享的方法要求，是明确指出哪些特征共同、哪些特征分开，以及这种划分如何通过操作得到支持。化学身份由此不再是一张列出全部性质的静止名片，而成为一组能够限定判断范围、指导后续行动并接受修订的关系。

本章来源与核验边界

[C15-01] H. G. J. Moseley，“The High-Frequency Spectra of the Elements”，1913、1914。核读转录版仪器说明、1914 年图 3 前后、表 II 及结论；转录中的部分公式和图像未完整显示，不据其残缺数值重建原始数据。https://www.chemteam.info/Chem-History/Moseley-article.html

[C15-02] Frederick Soddy，“Intra-atomic Charge”，Nature 92, 399–400, 1913。核读全文；核内电子模型只作历史观点，不写作现代结论。https://web.lemoyne.edu/giunta/soddy.html

[C15-03] Theodore W. Richards，“Atomic Weights”，诺贝尔演讲，1919。实际读取官方搜索索引中有关放射性矿物铅、原子量和实用价值的末段；官网正文直开受限，未声称通读。https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1914/richards/lecture/

[C15-04] George de Hevesy，“Some Applications of Isotopic Indicators”，诺贝尔演讲，1944。实际读取官方 PDF 搜索索引的起源、镭 D 与铅及分离任务段落；PDF 直开受限。仅用作作者回顾，不代替 1913 年原始论文。https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/hevesy-lecture.pdf

[C15-05] IUPAC Gold Book，“kinetic isotope effect”，K03405。核读官方条目定义；仅用以限定现代“化学相同”的适用范围。https://goldbook.iupac.org/terms/view/K03405

第 4 编

异构 结构与空间身份

编　序

组成相同并不保证物质可以互换。本编进入连接、空间排列和构象，考察结构表示怎样取得反应与测量的支持。身份判断由组成层面深入结构层面，却仍受样品状态和观察时间约束。结构式由此成为可使用的推理工具，而它所压缩的证据也需要在争议出现时重新展开。

本编章节

第 16 章 异构现象与组成判据的不足

第 17 章 结构式如何承担反应证据

第 18 章 巴斯德的晶体与分子不对称

第 19 章 立体构型从假说走向操作

第 20 章 构象 动态与分子身份的尺度

16

第 16 章

异构现象与组成判据的不足

◆ 16.1 组成相同的真正证据负担

一种材料含有哪些元素，各元素占多大比例，是确认其身份的重要入口。前面的计量化学使这个入口变得可靠：对来源不同的样品进行纯化、分解和称量，可以把颜色、气味与外观背后的稳定组成记录下来。然而，一项判据越成功，越容易被赋予超出其能力的任务。由组成相同直接推出物质相同，便是这种扩张。在异构现象面前，化学需要分清组成能够说明什么，以及它还遗漏了什么。

这里必须把两种挑战区分开。若两个样品性质不同、分析结果也不同，通常只需承认它们的成分有别。异构问题要求更困难的组合：组成的共同性足够可信，而性质的差别也足够可信。任何一边松动，都可能使所谓异常消失。一个含有杂质的样品、一份未充分干燥的晶体，或一次采用不同计量约定的分析，都可能制造表面上的“相同组成、不同物质”。

因此，异常并不从一次惊讶开始就具有同等分量。它要经过样品准备和测量比较，才会成为对身份判据的真正压力。组成相近不等于组成相同；即使误差范围内相同，也要问当时方法能否检出足以改变性质的少量成分。与此相应，性质不同也不能只靠一次颜色差异或偶然析晶确认。差异需要在可比较条件下保持，最好能在独立操作中再出现。

巴斯德 1860 年的演讲回顾了一项更早的化学物种定义：组成元素的种类、比例和排列都应纳入考虑。他将这个定义同酒石酸盐、外消旋酒石酸盐的比较联系起来。[C16-01] 这提醒我们，十九世纪化学家并非普遍相信只要称量比例相同，所有

问题就已经解决。排列早已成为可以提出的解释方向；真正困难的是如何让排列从一句可能的解释，转变为受证据限制的知识。

在这一点上，物质的宏观相似既有帮助，也有危险。若两种盐在晶形、溶解性质等方面十分接近，研究者可能更有把握排除粗大的污染；可是这些相似也容易诱使人把未直接测得的微观排列一并判为相同。某些可观察性质的一致，不能自动覆盖全部不可观察结构。即使比较的项目很多，推断仍需要说明这些项目怎样限制结构候选。

反过来，一个差别也不必因为只出现于一项测量就被轻视。若其他条件受到控制，偏振光的响应可以成为身份区别的关键线索。关键不在差异数量够不够多，而在这项差异是否稳定、是否属于目标材料，以及竞争解释能否经受检验。一串含混的性质描述，未必胜过一个界限清楚的对照结果。

组成分析由此获得一种更精确的位置：它把候选范围收紧，使某些解释不再可行，却未必单独给出唯一答案。一个分子式像是规定了可用材料的清单；但材料清单并不决定各部分怎样相接。这个类比只用于说明信息量差别，不能替代化学论证。是否确有多种接法、哪些接法能够稳定存在，仍需要反应与测量回答。

还有一个常被省略的环节：被比较的究竟是一次制备所得的一瓶材料，还是经过多次制备仍保持相同关系的物质种类？前者可以具有偶然履历，后者必须在更换批次和合理控制条件后仍然成立。异构关系一旦被写入公共分类，便超出了单个样品的遭遇。它承诺后来的研究者能够重新得到相应对象，并再次辨认规定的差别。这使制备记录成为身份论证的一部分，而非正文之外的技术附属。

本章从这一证据负担出发讨论异构，便能避免把它写成观念突然战胜事实的故事。组成相同本身来自精密劳动，性质差别同样来自精密劳动。新的身份问题发生在两种成功之间，而不一定发生在“旧方法失败”与“新思想胜利”之间。化学的进展在这里首先表现为承认：两项可靠结果可以共同要求一种比原有判据更丰富的描述。

◆ 16.2 从异常到可传递的异构问题

早期关于氰酸及雷酸相关化合物的比较，为相同组成与不同性质之间的张力提供了重要案例。维勒 1828 年的尿素论文在结尾已经把雷酸、氰酸并列为组成相近而性质不同的例子，并把寻找一般规律留给进一步研究。[C16-02] 本章使用这项当时的见证，确认问题已经进入公开讨论；由于没有在此完整重建更早各次分析，不把一篇回顾性的短句扩写成精确的发现优先权故事。

维勒把两类酸并列留下了一个明确问题：性质差别究竟属于组成、制备状态还是其他排列？要让别的实验室接续比较，样品名称必须对应制法，组成数据也须使用可比尺度。只说“一种物质很猛烈，另一种较稳定”，可能只是比较了不同制备状态。只有当名称连到制法，制法连到样品，样品再连到分析与反应记录时，差别才成为可以传递的研究对象。

实验发现、解释提出与术语形成也不是同一个时刻。研究者可以先报告两份组成分析难以区分，却暂时没有一个统一名称；随后有人提出排列差别，再后来一个术语进入教科书并获得稳定定义。把这些阶段压缩成某人在某年“发现异构”，会使实际积累的证据和问题变化全部隐去。术语有助于把分散案例放在一起，但不能反过来证明早期每一个案例都已符合后来定义。

尤其需要区别相同的元素比例与相同的分子式。仅有百分组成时，分子规模仍可能不同；具有同一经验式的物质，未必具有同一分子式。要在现代意义上提出严格的异构关系，还需有分子大小的独立依据。前面关于原子量、分子量及蒸气密度的讨论，在这里再次显示其作用：结构问题依赖计量尺度，却又不能被计量尺度完全解决。

这使异构概念具备双重功能。一方面，它保存共同性，告诉研究者不能用增加一种新元素或随意改变比例来解释差别；另一方面，它允许差别在共同组成之内存在，迫使研究继续追问排列、联系或空间关系。它把“结果互相矛盾”的状态，转变成一个具有边界的问题。这个转变只有在共同性已经核实后才成立，否则名称只是给测量困难加了一层包装。

比较还必须越过样品偶然状态。若同一物质在不同晶型、含水程度或温度下呈现不同外观，是否应称为不同异构体，需要进一步判断。这些差别并不因此不重

要，只是它们可能属于不同对象层次。分子连接关系、晶体排列和样品杂质，需要用不同问题加以区分。不能因为后来的术语能做这种分类，就假定早期材料已经自然落在整齐的格子里。

从思想史角度看，异构问题的力量也在于它改变了异常的处理方式。面对两个不能轻易合并的样品，研究者原本可以优先怀疑分析出了错。随着多组可靠案例积累，继续把每个差别都归于误差的代价逐渐增加。此时，改变解释框架能够减少彼此孤立的例外。不过，框架获得支持并不意味着杂质解释从此失去资格；新样品仍需具体检验。

本书所强调的差异序列，在这里不是把性质逐条罗列。它要求比较顺序能够逐步缩小解释空间：先确认元素组成，再确认分子尺度，随后比较反应与其他性质。每一层共同性都为下一层差别规定了意义。若跳过前面的限定，后面的差别可能只是另一种物质；若停在前面的共同性，真正的异构关系又会被提前抹去。

这也是化学概念能够传递的条件。后来研究者不必重复发现者的惊讶，却必须能够重建使惊讶合理的证据关系。概念保存的是一种可继续工作的结构：哪些测量已经约束了问题，哪些区别仍需要解释，以及什么结果会使原有分类需要撤回。它的生产力来自这种结构，而不只来自为未知现象取了一个名字。

◆ 16.3 合成并不自动完成身份解释

维勒 1828 年的报告提供了另一种更具体的推理场景。他研究试图制备氰酸铵时得到的白色结晶物，发现其行为不符合预期的氰酸盐；随后同从尿液中分离的纯尿素作平行比较，判断两者为同一种物质。[C16-02] 这项工作的重点不只是得到结晶，还在于原定目标与实际产物之间出现了需要查明的距离。合成物的名称必须由检验取得，不能由投料的名称直接决定。

论文中的辨认次序很有启发性。产物未按预期显示某些氰酸盐的行为，首先削弱了“目标盐已经制成”的判断；它与尿素的反应相似，则提供了新的候选。此后，将人工产物与天然来源尿素置于可比条件中检验，才把候选推向同一性判断。[C16-02] 否定原先预期与确认新身份，使用的是相接而不同的证据。发现一物不属于甲，尚不足以证明它就是乙。

这种平行比较也避免了来源决定身份的循环。如果只因一种材料来自动物便把它归入尿素，再因另一种材料来自实验器皿便把它排除，就永远无法检验人工生产的可能性。维勒的判断让反应行为和组成比较能够越过来源差别。天然来源与人工制备仍是两条不同履历，但它们不必规定两个不同的化合物名称。

这一结果可以反驳一个明确而强的主张：某种被确认的有机物只能在活体中形成。只要人工产物的身份得到充分确认，这个关于该物质的绝对限制就不能保持。然而，从一个具体物质的制备成功，直接推出有关生命的一切理论都已被推翻，逻辑跨度过大。生命过程的组织、反应路径及其他有机物的生成，均未在同一次实验中一并解决。

同样，人工制成某种产物，也不表示实验重现了生物体内形成它的路径。两个过程可以在终点汇合，途中条件与步骤却不同。产物同一性回答“最后得到了什么”，路径研究回答“经过什么变化得到它”。若把终点的相同误作过程的相同，便会把合成成就扩张为机制证明。化学史中的许多有力成果，正因清楚限制了所证明的事情，才能被后来研究继续使用。

原文的计量表达也需要放回时代。维勒用当时的原子量、盐与水的解释方式讨论组成，转录中的公式不宜直接视为今天的书写约定。[C16-02] 现代读者当然可以用现代公式概括反应，但应标明这是后来的重述。否则，旧文里真正有待确定的计量问题，会被看似熟悉的符号悄悄解决，读者也就难以理解作者为何需要逐项论证。

对于异构史，尿素案例的重要性还在于它把制备与鉴定放到同一张桌上。投入的成分和它们最初的结合形式，不能保证最后保持不变；变化可以在元素清单并未增加的情况下发生。组成守恒与物质转化同时成立，这要求化学描述能够表达“同样的部分如何形成不同的整体”。结构理论后来提供了一套更有力的语言，但 1828 年的报告已经使这个问题变得具体。

合成于是具有两种不同的认识价值。它能够建立一条获得目标物的操作路径，也能够给物质之间的关系提供证据。前一种价值要求产物可重复获得，后一种价值还要求排除竞争路径或结构解释。一个反应收率很高，并不自动使某个结构推断可

靠；一个收率有限却经过充分鉴定的反应，也可能提供关键关系。把制备效率与证明力度分开，才能公正评价早期合成。

这里还应保留未完成之处。原文提到有其他产物仍在检查，说明一次成功的身份判断并没有把反应体系全部解释完毕。研究者可以可靠地确认其中一个组分，同时对另一些组分保持未知。完整解释是后续工作的目标，不是每个局部结论成立的前提。历史叙述若把所有不确定部分删去，反而会使真实的研究过程变得不可信。

◆ 16.4 把组成保留在更完整的身份中

异构现象要求增加身份判据，却没有理由降低组成分析的重要性。恰恰因为组成被牢固地限定，排列差别才成为有内容的解释方向。如果成分可以随时任意增减，任何性质差别都能靠换一份清单搪塞过去，结构问题反而无法形成。新的理论在旧测量结果划出的边界内工作，同时扩大这些结果能够参与的问题范围。

因此，“组成不足”与“组成无用”相距很远。组成能够排除大量不可能的候选，并为反应中的物料关系提供约束。它不能独自决定所有性质，却仍是结构论证的重要关口。一幅结构图若不符合可靠组成，无论多么直观，都需要被检查；而符合组成的图，也只是获得继续参加比较的资格，尚未自动成为唯一答案。

身份判断由此形成相互补充的几个方向。元素分析限定组成比例，结合分子量才进一步限定原子数；反应比较提供连接线索，物理性质则帮助检验这些联系是否能够解释样品表现。不同证据可以有不同强度，也可能暂时冲突。成熟的做法是明确冲突发生在哪里，而非把最符合偏好的证据宣布为“本质”，再将其余记录降为无关现象。

一个思想实验有助于说明这种互补。假设两份样品具有相同分子式，但在相同处理下稳定地产生不同的可鉴定产物。这个结果会支持它们具有某种结构差别，却未必立刻指出唯一的连接图。若再找到一条将其中一物选择性转变为已知产物的路径，候选范围可能进一步缩小。这里描述的是证据如何累积的逻辑，不是给未做过的实验安排一个成功结局。

而且，反应证据本身也要接受身份判断。若用于识别原料结构的产物只凭沸点被草率命名，整个论证便可能在终点重新遇到同样的异构问题。结构研究不能永远

依赖一个不经检验的终点。它需要若干已有充分证据的参照物，以及能够互相校正的制备和分析路线。参照物可靠程度的提高，是结构理论能够扩张的重要物质基础。

维勒对人工产物与天然尿素的比较，说明组成资料必须同反应身份一起使用：相同来源不能保证同物，不同来源也不能排除同物。氰酸与雷酸的并列则提出相反方向的困难，组成相近仍可伴随性质差别。两类材料共同约束结构解释：既要说明哪些差异不改变化合物身份，也要说明哪些排列差异足以产生另一个可辨认对象。

这种表示责任也影响知识的教学。若教师先给出现代结构图，再列举早期分析数据，学生很容易以为数据本来就能直接显示连线。恢复当时的候选困难，可以让人看见结构为何需要多项反应共同支持。但教学也无需把每个已确立结构重新变成悬案。可以先说明结论的证据类型，再选择一两个真正有判别力的比较，使简洁表达与历史可靠性兼得。

所谓更完整的身份，因而不是把所有可测性质无限添到一张表上。它需要有组织地说明哪些性质在不同条件下应保持，哪些会变化，以及变化是否仍属于同一个对象。只有这种关系说明，才能使新增信息转化为判断能力。

对于本书的主线，这一章展示的是身份判据由单项成功走向关系组合。前章的同位素把元素身份与质量差异分开，本章则把化合物身份与组成共同性分开。两者都要求辨认层次，但不能用同一种微观机制解释。前者需要核层次的区分，后者需要连接或空间关系；新增判据分别接受放射、质量、反应和光学证据的约束。

下一章将进入结构式的工作场景。纸上的一条线究竟承诺了什么？它如何接受反应结果的支持，又怎样避免把作者想要的结构预先装进产物名称？异构问题已经为这些问题提供了必要前提：化学需要超过组成清单的表示，而任何新增的表示，都必须说明自己能够承担哪些证据。

本章来源与核验边界

[C16-01] Louis Pasteur, First Lecture, Leçons de chimie professées en 1860，1860 年演讲、1861 年出版。核读英译第一讲，本文仅用化学物种定义与组成、排列问题；详细拆分实验留第 18 章。https://web.lemoyne.edu/giunta/pasteur60.html

[C16-02] Friedrich Wöhler, “On the Artificial Production of Urea”, 1828。核读英译转录全文，重点是产物鉴别、天然尿素平行比较、旧计量表达与末段氰酸/雷酸例子。没有据此重建 1820 年代每次分析优先权，也没有声称一次实验终结所有活力论。https://web.chemteam.info/Chem-History/Wohler-article.html

17

第 17 章

结构式如何承担反应证据

◆ 17.1 化学结构尚不等于空间位置

组成相同而性质不同，使化学不能停留在元素清单上。但从清单走向结构，并不意味着研究者立即获得一幅原子的空间照片。十九世纪结构理论的重要工作，是先把可以通过化学变化研究的联系，与尚不能直接判定的几何位置分开。这个区别为结构式争取了工作的空间：它可以表达比组成更多的关系，又不必假装已经解决全部分子形状问题。

布特列罗夫在 1861 年讨论化学结构时，承认当时难以仅凭化学变化确定原子在分子中的机械位置。他把注意力放在组成部分之间的化学相互关系，以及有限的结合能力如何在化合物中得到使用。[C17-01] 这一表述不是对未来空间研究的禁止。它只是要求当下的概念与当下能够提供的证据相称，使“结构”不至于成为一个什么都能容纳、因而什么也不必证明的词。

如果把结构式中的一条线理解为某种确定联系，那么它首先承担的是关系承诺：这两个部分并非任意并列，它们在一组反应和转化中表现出可解释的联系。要从这种承诺进一步推到键长、键角或空间朝向，还需要其他证据。线画在纸面的左右两边，可能只是排版方便；它们并不因此说明原子实际处于同一平面。

这种有限承诺并不使结构式变得贫乏。连接顺序已经足以把许多具有相同组成的候选区分开。即使不规定每一个原子的坐标，也可以问某一部分是否直接与另一部分相联，某些氢是否处于化学上不同的环境，以及改变一部分时会留下什么。结构因此能够指导反应比较，并把看似分散的生成、分解和取代归入相互关联的路线。

然而，“相互影响”同样需要谨慎解释。一个原子或基团的变化可以影响分子中相隔较远的位置，因此观察到影响不等于证明直接连接。若把所有可测影响都画成一条键，结构图便会失去区分直接联系与间接作用的能力。早期结构概念的开放性有其历史意义，现代读者则应避免把其中每一个词都机械翻译成今天完全定型的键模型。

这也说明化学结构与反应机制不能完全重合。结构描述一种物质在给定层次上的组织，机制描述它在变化中怎样经过若干步骤。某种产物关系可以支持结构候选，却不一定确定反应每一步发生的先后。反过来，一条机制解释得很生动，若所依赖的原料或中间体身份没有充分依据，也不能替结构判断提供免费的保证。

结构式的价值可以从一个普通的阅读动作看出来。面对一个分子式，读者知道元素总数；面对一个有根据的连接式，读者还可以对可能的取代位置、分解片段和相关化合物提出更具体的问题。这些问题并非都已得到答案，但它们不再完全任意。表示方法把过去实验中积累的限制带入新的推理，使后来的研究能够从已有知识出发。

这里的压缩同时包含风险。图像简洁容易让人忘记支持它的证据有强有弱。有些连线经过多条独立路线确认，有些只是当前最合适的候选；若印成同样清晰的黑线，二者看起来可能一样确定。历史研究的任务之一，就是恢复这种证据差别。科学写作的任务则是让暂定与确立有所区分，不把漂亮图形当作确定性的来源。

结构理论因此需要两种相辅相成的节制。一种限制表示的含义，避免把连接图过早变成空间图；另一种限制推断的力度，避免把与结果相容当作唯一解释。这样的节制不会阻碍理论生长，反而让新证据能够明确地增加内容。后来立体化学的进入，正可以理解为在已经有效的连接关系上增加新的空间承诺。

◆ 17.2 反应怎样为画线负责

威廉逊 1850 年的醚化研究给这种责任提供了具体场景。他最初希望通过取代制备新的醇，把普通醇先转化为含钾产物，再与碘乙烷作用，却得到普通醚。随后，他用碘甲烷改换进入体系的部分，得到混合醚；又以相反的组合路线制得同一混合

醚。[C17-02] 这些结果的认识价值，来自不同起点和不同解释之间可以建立可检验的分歧。

先看第一次制备。原有目标是新醇，实际产物被鉴定为醚，说明试剂投料所暗示的意图不能决定产物归属。但单凭得到普通醚，仍可能存在不止一种解释。可以把产物理解为新进入部分与原有部分形成新的结合，也可以设想原料中已经包含某些后来分出的成分。实验给出了约束，却尚未把所有候选排除。

威廉逊在原文中主动讨论了后一类解释，并安排改变进入部分的实验。在他比较的两种方案下，改用甲基相关试剂，预期会出现不同结果：一种方案导向两种醚的混合，另一种导向单一的混合醚。[C17-02] 这里的关键不是“又做了一次实验”，而是选择了一次使解释分叉的实验。重复与区分都重要，但承担的任务不同。

用现代符号帮助理解，可以把这类混合醚写为甲基—氧—乙基。这个写法是本书的现代重述，并非声称威廉逊已经使用全部现代键理论。它强调一种可追问的联系：进入的甲基与原有的乙基，围绕同一个氧组织起来。相同总组成也可能来自不同物质的混合，因此必须检验产物是否表现为具有稳定性质的单一物，而不能仅凭一份总体元素分析决定。

从相反方向得到同一产物，又增加了一种关系。先从甲醇一侧进入乙基，与先从乙醇一侧进入甲基，如果最终确实获得同一个混合醚，就支持两条制备路线在结构关系上的汇合。它削弱了“产物身份只由原先那瓶醇决定”的解释，也使氧两侧的部分能够在同一表示中得到处理。结构式由此记录的不只是一条制法，而是多条制法之间保持的关系。

当然，判断“同一产物”仍有证据责任。若两条路线的产物仅有近似气味，就不能支撑强结论；若它们在组成、物理性质和后续反应方面一致，判断才更稳固。本章不为原文补造现代谱图。我们可以肯定其比较的论证结构，同时承认当时鉴定能力与今天不同。两条制法汇合所支持的是共同产物身份；它们尚不独自确定每一步反应如何进行，更不直接给出原子的空间坐标。

该研究还把醇中不同氢的反应差别放到解释中心。一个可以通过相应操作被取代的氢，与其他氢并非在化学上完全等效。[C17-02] 这种差别让结构表示具有选择

性：图中不同位置不只是字母排得不同，还对应某些操作下不同的行为。反应因此成为结构区分的入口，结构又使其他可能反应的比较更有方向。

从本书的分析看，反应证据承担连线责任，有两个基本条件。首先，产物必须经过足够可靠的鉴定；其次，所用反应对不同候选确实应产生可区分结果。若所有候选都能给出同一最终产物，结果虽然说明反应发生了，却未必能裁决连接关系。没有区分力的实验不能因为做得精确，就自动获得区分结构的能力。

还可以把比较推进一步：一种结构所允许的不同取代位置数目，本身就是可检验信息。若图形把两个位置判断为等效，实验却反复得到两种经过鉴定的不同单取代产物，就需要检查等效判断或反应解释。若图形允许两种，而目前只得到一种，则证据力度较弱，因为另一种可能尚未找到合适的生成与分离条件。正面出现与暂时缺席在推理中并不对称，这种不对称决定了结构候选如何接受检验。

另一个条件是反应是否改变了原来想推断的骨架。若在生成产物之前发生重排，终点的连接关系不能简单倒贴到起点。十九世纪每一项研究当然未必都已用现代语言提出这一警觉，但我们在评价其推断时必须保留这条逻辑边界。反应路线越复杂，越需要中间证据或其他路线交叉支持；“产物中相连”不总等于“原料中本来相连”。

因此，结构式与反应网络之间是一种双向约束。图形帮助选择有区分力的实验，实验结果又可以迫使图形修改。只有允许后一个方向发生，前一个方向才是真正的研究指导。如果每个新结果都被额外解释吸收，却从不允许任何连线改变，结构图就会从可检验表示退化成对所有结果的事后装饰。

◆ 17.3 预测性合成与循环论证

有根据的结构式不仅整理已经得到的物质，还能够提出尚未制得的候选。由现有连接规则推知某种安排可能存在，再寻找制备它的路线，是结构理论的重要生产力。但这种生产力不能只用“预测成功”四个字概括。需要区分提出候选、预先规定检验、实际制备以及确认产物四个环节，才能知道成功究竟支持了哪一部分理论。

尤其值得警惕的是身份判断的循环。研究者先按结构甲设计一条路线，得到一个产物，再因“它来自制备甲的路线”便认定产物是甲，最后宣布甲结构已被合成证实。这个论证没有真正离开起初的假定。路线可以给身份提供线索，但如果路线本身是否按设想进行尚待证明，就不能独自充当产物身份的最终裁决。

打破循环需要使终点获得相对独立的支持。例如，比较另一条不共享同样关键假设的制法，或者考察能够区分甲与竞争结构乙的后续反应。独立并不等于两项研究毫无共同知识，而是它们不把同一处未证假设分别藏在起点和终点。如果两条所谓独立路线其实都经过同一个尚未鉴定的中间物，它们的汇合就可能只重复了同一风险。

下面给出一项尚未实施的研究设计示例，用来明确这种区别。假设文献中有两种连接方式都符合某化合物的组成，而研究者准备通过选择性取代制得其中一种。开始实验前，应将两个结构对产物和后续分解的不同预期写明，同时说明哪些测量用于确认组成，哪些用于排除混合物，哪些才具有结构区分力。若两项候选在这些检验中给出相同预期，就应另选反应，不能把同一测量项目多做几次当作增加了区分力。

如果结果符合甲而不符合乙，甲获得支持，但支持范围取决于候选是否充分。如果结果两者都符合，就不能把制备顺利当成结构裁决。如果结果两者都不符合，可能需要检查原料身份、反应假设或候选范围。这三种结果的意义，应当在知道实验输出之前保持区别；否则，研究者很容易在事后重新挑选最有利的判据。

所谓预先规定，并不是要求研究者僵硬地拒绝意外。威廉逊最初想得到新醇，实际研究却由醚的出现转向新的问题。意外能够改变研究路线，但改变应留下记录：原先预期是什么，出现了什么结果，新的假说在哪一步加入。这样既允许发现发生，也避免把事后理解伪装成事前预测。从新醇到普通醚，再到混合醚，两次提问的对象和竞争解释应分别记录。

预测性合成还要区分存在与性质。制得一种具有预期连接关系的物质，支持该结构可以在相应条件下存在；至于它的所有反应速率、稳定性和物理性质是否都符合预期，需要另外检验。结构式通常只给出某些方向性的限制，不会自动包含完整

的数量模型。把每个未能准确预测的性质都看作结构理论失败，与把所有性质都说成理论已经预测，同样失之过度。

同样，未能制得候选不立即证明它不存在。路线可能不合适，目标可能不稳定，分离操作可能破坏产物，检测也可能遗漏微量生成物。失败能够削弱某条制备策略，有时也会逐渐限制结构的可实现条件，但需要说明证据走到了哪一步。若一种存在主张总能以尚未找到条件来逃避任何检验，它也会变得空洞。合理做法是让失败具体改变下一步计划与可信范围。

这一点使结构研究区别于单纯组合游戏。纸面上可以枚举许多满足形式规则的图形，实验世界却对它们的生成、寿命和可分离性施加限制。理论的创造性不在于宣布每个图都对应一个可以装瓶的物质，而在于把形式候选转为有条件的研究对象。可观察、可捕获和可长期保存，是不同程度的实现，不能统一压缩为“存在”或“不存在”的简单二分。

产率还可能影响鉴定的可信程度，却不能与身份本身画等号。大量副产物会增加纯化困难，低收率则可能使性质测定难以完成；这些都是应当记录的实际限制。但是，一旦少量产物经过充分确认，它仍然可以证明某条转化确实发生。相反，大量获得一种未鉴定油状物，只能证明有大量物质留下，不能证明目标结构已经实现。实验量的多少和解释的多少，没有简单的比例关系。

在候选比较中，还应尽量避免让新理论享有比竞争理论更宽松的条件。如果甲的偏差被归为杂质，乙的偏差却被直接算作反证，比较就已经失衡。公平比较要求对共同的测量限制采用相同处理，并明确哪一项额外假设只为某个方案服务。这样才能判断理论是在解释结果，还是仅仅获得更多免于检验的余地。

对于科学史写作，预测故事也需要同样的分层。若某种物质的性质已经由实验得知，然后才出现一个能解释它的结构，称之为解释性成功较准确。若先公开提出可区分的结构与性质预期，再由后来实验检验，才具有较强的预测意义。二者都能增进知识，无需为了赞美理论而把时间顺序改写。可靠的解释往往正是进一步预测的基础。

◆ 17.4 符号的封装与重新打开

当一幅结构式反复经受研究，它便不必在每次使用时附上全部证据。教科书、论文和实验记录可以用简短符号调用一整套关于组成、反应与身份的知识。这是一种必要的封装。若每次写乙醇都必须重新证明所有结构关系，化学合作便难以进行。成熟符号能够节省重复劳动，使研究者把注意力放在真正尚未解决的问题上。

封装之所以可靠，在于原则上仍能重新打开。遇到异常反应、谱学冲突或新分离结果时，研究者能够回到原先的鉴定方法和结构证据，检查哪一项关系需要修订。一个符号若只剩下权威名称，却失去与材料和操作的联系，就难以承担这种检查。资料保存、样品说明和可复核的实验程序，因而属于结构知识持续有效的条件。

在教学中，结构式的熟悉感尤其容易掩盖其历史劳动。学生可以很快学会按价数画线，却未必知道线如何受到反应限制。形式训练有其必要，因为错误的原子数和连接数会直接造成推理混乱；但形式正确只是第一关。还需要通过少数具体案例理解：同一分子式为何允许多个候选，什么实验能够把候选分开，以及哪些结论仍超出了图形所表达的内容。

结构图也会保存错误。一个暂定位置若在引用中逐渐失去问号，后续作者可能把它当成已知事实，再据此解释新的结果。经过多次转述，证据的薄弱处被符号的稳定外观掩盖。这种风险并不限于早期化学；凡是复杂信息需要压缩传递的领域，都可能出现。防止它的办法是使关键断言能够追溯到支持它的操作，而非要求每一篇文章重写全部历史。

有时，重新打开结构式并不意味着推翻它。新增证据可能确认连接关系，却说明纸面表示尚未区分空间安排。此时，旧图作为连接图仍然正确，只是它将几种需要区别的对象画成了同一个形式。理论进展可以表现为增加表示维度，使旧图成为更精细图像的共同投影。旧成果因此继续参与新理论，而不必被宣布为彻底错误。

这也是从本章走向立体化学的自然入口。若两种物质在组成和连接关系上都得到相同判断，却仍有可重复差别，就需要问差别是否来自空间安排。但不能因为空间能够提供想象余地，便随意给每一种异常配上一幅立体模型。模型必须限制异构

体数目，说明哪些变换保持身份，并与具体测量相连。空间解释同样需要承担反应与物理证据的责任。

布特列罗夫关于化学联系与机械位置的区分，在这里显示出长远价值。它让结构理论可以先在连接层次获得成果，也为后来补充空间信息保留了余地。[C17-01] 一项概念若从开始就声称包办全部微观细节，局部困难可能使整体难以修正；有清楚层次的表示则允许新研究在保留有效部分的同时，改变尚未充分确定的部分。

威廉逊的混合醚可以被压缩成甲基—氧—乙基，但这串表示保留的是两种进入方向所得产物的联系。调用它设计新反应时，可以沿用已经支持的连接关系；若新结果要求改变连线，就须重新检查产物鉴定及原先排除的混合解释。结构式的可用性正在于此：它让证据能够被后续推理调用，同时保留返回制备和比较记录的入口。

在后文术语中，本章以连接顺序为中心的结构也称构造；固定的空间安排称构型；保持构造和构型而由旋转等运动形成的不同空间形态称构象。历史原文中的用词未必如此整齐，本书将依论证对象说明含义，避免同一个“结构”掩盖问题层次的变化。

下一章回到巴斯德处理晶体与偏振光的研究。那里，一种空间差别尚不能用完整分子构型表示，却已经能够通过分选、溶解和再次混合接受检验。正因为连接式的成就与限度已经得到辨认，我们才能看清那项研究增加了什么：不是任意给分子添上立体外形，而是使一种此前隐藏的身份差别取得可操作的证据。

本章来源与核验边界

[C17-01] Aleksandr Butlerov，“A Few Words on the Structure of Bodies”，1861。核读关于化学相互关系与机械位置区别的英译节选，未声称通读德文全文。https://web.lemoyne.edu/giunta/butlerov.html

[C17-02] Alexander Williamson，“Theory of Aetherification”，Philosophical Magazine 37, 350–356, 1850。核读转录正文；主要使用普通醚、混合醚、反向制备路线与醇中氢的差别。原网页公式部分为图像，正文现代结构表示明确标为重述。附载 1851 年动态讨论未作为本章机制证明。https://web.lemoyne.edu/giunta/williamson.html

18

第 18 章

巴斯德的晶体与分子不对称

◆ 18.1 两种旋光不能被同一类比吞没

纸上的连接式可以有效区分许多物质，但对某些高度相似的样品，它仍留下难题。巴斯德研究酒石酸及其盐时，面对的正是这样一种情形：组成与许多宏观性质十分接近的材料，对偏振光的作用却不同。要理解这项研究，不能一开始便把现代四面体碳模型放到他手中。最先可以操作的对象，是晶体、溶液和光的响应，以及它们在改变条件时保持或失去的关系。

巴斯德在 1860 年的第一讲中，先比较石英晶体与某些有机物溶液的旋光现象。两者都可以使偏振面的方向改变，但前者与晶体状态及取向密切相关，后者在溶液中仍能表现出作用。[C18-01] 本章把这作为作者当时建立的问题区别，不将其关于所有晶体和有机物的表述扩写为没有例外的现代光学定律。对于研究推进而言，最重要的是：相似的仪器读数可以由不同层次的组织产生。

晶体是具有空间组织的集合体。若某种光学效应依赖整体有序排列，那么改变晶体取向或破坏这种排列，就可能改变效应。溶液则允许研究者追问：当宏观晶面不再存在时，某种差别是否仍然保留？如果保留，就难以只用原来晶体外形说明全部现象。这种改变材料状态的操作，把“外部形状的作用”与“溶液中仍携带的某种差别”分开了。

这里并不需要假定溶解后的分子全都静止，甚至不必预先知道它们的完整结构。推理所需的是较有限的判断：某些可辨认性质穿过了晶体到溶液的转变。性质的延续使研究者能够寻找跨越状态变化的身份线索。若所有差别都只存在于晶体朝

向中，那么在充分溶解、宏观方向被打乱后，它们应当怎样变化？这类问题比单纯把两种材料都称作“旋光物质”更有解释力。

旋光测量也把性质归属问题带到前景。仪器记录的是光通过样品后的结果，而非直接看到一个分子向左或向右扭转。样品厚度、浓度、波长等条件都会影响读数。因此，对两份材料进行比较，需要维持相应条件，或用明确方法换算。一个未经条件说明的角度，只是一次测量记录，尚不能直接成为物质名称的一部分。

外形观察面临相似困难。晶体的某个面没有长出来，不必表示相应内部关系不存在；生长受阻、接触器壁或晶面发育不均，都可能改变可见形态。巴斯德在回顾中明确谈到辨认半面像所遇到的困难。[C18-01] 这使他的研究有别于一眼认出“左手晶体”的简化故事。可见差别需要通过仔细定向和比较，才能从生长偶然性中分离出来。

石英的经验因而既提供线索，也规定类比的限度。它提示可以考察晶体左右形态与旋光方向之间的联系，却不能保证有机物溶液中的作用具有完全相同来源。有效类比保留可迁移的问题，同时检查不能迁移的条件。若仅凭两个体系都能旋光，便把它们的微观解释视作同一，类比反而会挡住新的发现。

在本书的分析语言中，这是一种显露条件的重组。偏振装置使肉眼外观难以分辨的差异成为可记录信号；溶解操作又改变差异所依赖的组织层次。二者并非各自独立地“增加信息”，而是共同决定什么可以归于晶体整体，什么需要继续追索到溶液中的物质。正是在这种相互限定中，性质才开始为身份区别承担责任。

相同现象名称还可能掩盖不同的比较方法。对于一块晶体，改变入射方向是在同一物体上改变光与有序排列的关系；对于均匀溶液，改变容器朝向而保持有效光程，则是在检查是否仍存在相似的宏观方向依赖。这两种操作看似都叫“转动样品”，实际改变的关系并不完全相同。可靠比较要说明保持了什么、改变了什么，才能把差别归到合适层次。

由此可以理解，操作条件不是附在性质后面的冗长说明。正是条件的有意改变，使某项性质的归属可以受到检验。若只保留最终旋光角而删去状态与取向，后人就难以判断这个读数支持晶体组织、溶液组分，还是仅仅反映测量安排。条件记录在这里直接进入了论证。

这一入口也说明，巴斯德的研究虽然后来进入立体化学史，却从未只是画图问题。若没有可取得的晶体、可比较的溶液以及光学测量，空间想象无法单独决定哪一种区别真实存在。可操作的差别先形成了问题，几何语言随后为它寻找更清楚的表达。二者相互推进，但不能把后来的模型倒置为最初实验已经直接看见的对象。

◆ 18.2 预期被意外结果改写

研究者并非在没有预期的状态下观察每一个晶面。巴斯德回顾自己比较酒石酸盐与外消旋酒石酸盐时，原先倾向于认为旋光者具有相应的半面像，而不旋光者没有。重新检查钠铵复盐后，他却在后者中也找到半面像，并发现存在方向相反的两类晶体。[C18-01] 关键发现因而没有简单兑现最初预期；它改变了预期应如何表达。

从“不旋光，所以应没有这种形态”到“整体不旋光，其中却可能有两种相反形态”，研究对象的单位发生了变化。原先以整批样品为一个对象，测到的是总体响应；新的观察把这批样品拆成可分选的个体。一个总体性质，可以掩盖内部不同部分的作用。这个可能性不来自任意怀疑，而来自晶体之间已经出现的可辨差异。

这里应当严格区别两个判断。发现两类外形，说明样品在形态上可分；认为它们携带相反的溶液旋光能力，则是需要下一步检验的推断。前者不能直接保证后者。不同晶面也可能仅仅反映生长条件，溶解后差别完全消失。只有把两类晶体分别转入溶液，才有机会检验外形分组是否对应更深一层的物质差别。

这使手工分选获得了认识意义。它不是发现完成后的展示，而是把观察到的分类转化为两个可独立测量样品的操作。若没有这一步，研究者只能把整体的零旋光与混合晶体外观并排放置，无法确定两者如何相连。分选使一种解释承担风险：如果两个分组的溶液没有相应差别，形态与分子性质的联系就会受到削弱。

然而，可分选性并不是所有外消旋材料共有的简单特征。现代读者熟悉这个案例，容易以为任意一份不旋光的外消旋样品都可以拿放大镜挑开。巴斯德所用的具体盐与结晶条件，属于方法得以成立的材料前提。把成功操作扩张为普遍制法，会抹掉晶体形成方式的差别，也会误解为什么后来仍需要发展其他拆分方法。

1848 年报告中的复盐把分选与测量接到了一起：方向相反的晶体先成为两个分组，随后各自形成可比较的溶液。[C18-02] 这个接口比外消旋材料的一般名称更具体。若另一种盐不能长成可分选的两类晶体，原有手法便不能照搬，但这还不能否定其分子层次存在相反形式。所需结晶条件的精确数值仍须由相应记录核定。

预期的改变并不意味着先前研究全部徒劳。巴斯德对酒石酸盐晶体的熟悉，使那些细小差别能够被察觉；关于形态与旋光的联系，又使他有理由继续检查意外。旧预期失去的，是“无总体旋光必然无相关不对称”的简单形式。被保留的，是继续比较晶体形态与溶液响应的研究方向。修正一个关系，可以增加其解释力，而不必抛弃全部经验。

这种变化也可以从“零”的含义理解。测得零响应，可能表示每个组成部分都没有相应作用，也可能表示不同作用相互抵消，还可能表示信号小于测量能力。仅凭零读数无法区分这些情形。晶体分选提供了让候选解释分叉的方法：把原来一同测量的部分分别测量，检查零是否可以展开成一对相反结果。

分组标准还须避免事后按结果倒排。如果先测出每一颗晶体的旋光，再把结果相同者定义为同一外形组，便不能用这些组来独立证明外形与旋光对应。更有力的顺序是根据形态作出分类，然后检查溶液结果。这样，分类可能出错，也可能不对应旋光；只有保留这种失败的可能，符合预期的结果才提供新增证据。巴斯德叙事中先挑选后测量的顺序，正具有这种方法意义。

对化学思想史来说，这是一种重要的证据增长方式。新实验不一定只是把读数测得更精确，也可能改变样品被组织为对象的方式。把整体分成两类，再追踪它们的性质，会让此前隐蔽的差异进入公共记录。材料并未因为研究者改变看法而凭空增添属性；改变的是能够让已有差别显露并被检验的操作安排。

与此同时，观察与假说的关系也比“先有事实、后有理论”复杂。假说引导重新观察，意外结果迫使假说改变，改过的假说再引导分选测量。每一步都可能借助前一步，但没有哪一步天然免于反驳。把这个循环写清楚，比把巴斯德描写成完全没有预期的敏锐观察者，或从头到尾准确预言的理论家，都更接近史料呈现的研究结构。

◆ 18.3 分开 再混合与独立见证

分选之后，实验链还需要继续。巴斯德报告，两类晶体分别形成的溶液使偏振面向相反方向转动；以相等量混合，整体作用可以抵消。[C18-02] 本章不把晶面名称中的“右”与分子绝对构型建立未经证明的对应，而关注这组更稳定的关系：形态分组、相反旋光和混合后的变化能够相互联系。

单独测量告诉我们两组不同，再混合则检验这种不同能否解释原先整体的结果。如果原样品不旋光，而两组分别产生相反响应，那么按适当比例重新组合后恢复原有整体表现，会使“抵消”解释更有力。它将一个关于隐藏组成的主张，转化为可以通过重组检查的关系。分离与重组共同形成的证据，比只观察某一组具有旋光强得多。

这里的“相等”也需要有明确对象。相等质量的两份溶液，不保证含有相等量的相关物质；相等体积也不自动解决浓度差异。历史报告中的混合，必须按它具体说明的材料量理解。对于一般分析，浓度、光程与测量条件的可比性决定抵消判断的意义。否则，一个接近零的读数既可能来自正确比例，也可能来自两份都很稀的样品。

还可以用比例变化考察抵消解释应当意味着什么。作为本书的推理延伸，若两个分组在可比条件下产生方向相反的响应，那么偏离平衡比例时，应当出现由占优势一方决定的净响应；这个判断需要各自作用在相关条件下能够组合。这里没有把该延伸写成巴斯德已完成的一组浓度实验。它只是显示，解释一旦明确，就会产生比原先单个零读数更多的可检验要求。

混合实验还有另一层作用。它说明分选操作可以揭示一对差别，而不是必须在分选时把一种原本相同的物质不可逆地改变成两种。若经过分开与适当重组，仍能恢复原先的整体特征，那么由分选所支持的解释具有更好的连续性。当然，这不是一个单独排除全部变化可能性的逻辑证明；它需要与组成、回收及后续性质共同考虑。

从盐取得相应酸，并比较它们的性质，则进一步扩大了关系的承载范围。若差异只存在于某一晶体表面，经过化学处理后应当如何保持？巴斯德的回顾把两类盐

与两种相反旋光的酸联系起来。[C18-01] 这使身份差别不再只附着在一颗经过挑选的晶体上，而能够沿着某些化学转化继续追踪。转化成为检验差别归属的工具。

这种追踪并不要求每一项性质都不同。恰恰相反，大量相似性使两种形式的关系更加特殊：它们可以在许多条件下表现一致，却在旋光方向和与不对称对象的相互作用中出现区别。研究者需要一种既保存相似、又不抹去差别的描述。镜像且不可重合的关系，为这种描述提供了几何资源，而不是简单把两种物质分到毫不相干的类别。

巴斯德在 1860 年还讲述了毕奥亲自提供材料并见证关键操作的经过：复盐在其监督下制备，晶体按形态分组，溶液测量由毕奥进一步检查。[C18-01] 这是作者在发现多年后的回忆，具有叙事选择，本书不把其中对话当成逐字现场记录。可用于分析的是操作分工：原料来源、分类判断与光学检测被部分分开，使一种个人发现获得他人能够参与的检验形式。

权威在这里具有实际但有限的作用。毕奥的经验可以帮助检查光学现象，提供独立材料也减少某些样品来源的疑问；但结果并非因他的感动或赞许才成为事实。真正能够传递的是制备、分组与检测的对应关系。如果只保存名人的认可，丢弃可复查的操作，就会把公共证据缩减成师承故事。

独立见证也不是完全独立重复的同义词。由发现者执行晶体分选，另一位研究者完成测量，能够检查某些环节，却仍共享分选技能和部分操作条件。后来不同人员能否在适当条件下重现，属于更广的可重复性问题。对证据强度作这种区分，并不贬低当时的检查；它使我们能够准确说明每一种社会安排减少了哪些疑问。

这一组操作尤其显示，所谓公共性并不是把结论公开宣读即可。研究者需要把隐含技能转成他人能够理解的判据，说明晶体怎样定向、哪些面用于分类、溶液怎样比较。某些技能难以完全用文字穷尽，但可以通过样品、图示与共同操作传递。科学共同体的可靠性因此有物质和技艺基础，不能仅靠一致相信某个理论来维持。

分开、测量、混合和再比较，使最初的异常获得了一个可往返的研究结构。零旋光可以被拆成有符号的差异，差异又能解释零的恢复。晶体外形与溶液性质并未被简单等同，而是通过操作建立联系。对于物质身份，这种往返尤为关键：它

让“这里有两个不同形式”从解释性的语言，变成可以改变样品组织并预测相应结果的判断。

◆ 18.4 不对称成立与具体构型未知

从这组结果能够走多远？巴斯德在第一讲末尾提出，两个相关形式具有相反的不对称关系，但明确表示不能回答原子究竟按螺旋、四面体或其他不对称方式排列。[C18-01] 这段自限非常重要。它把一项已经得到支持的关系判断，与尚未确定的具体几何模型分开。知道两个对象互为不可重合镜像，不等于知道每个原子的空间坐标。

这种有限知识仍然内容丰富。它排除了把两个形式仅看作同一个物体转个方向的解释：整体旋转若能重合，就不需要两种身份。它也说明为什么许多性质可以高度相似，因为镜像关系保存了大量内部距离与连接特征。差别的特殊性不在于所有属性都发生改变，而在于某些相互作用能够区分镜像关系的两端。

然而，宏观晶体的左右外形不能直接指定分子的绝对构型。晶体生长、取向约定和光学符号之间，需要清楚的定义与额外证据。旋光向右也不自动等于某一种现代构型符号。若把这些不同“左右”直接互译，就会让一个定性的关系结论冒充更强的空间测定。后来的立体化学需要长期建立规则与方法，才能逐层处理这些问题。

本书在这里使用“分子不对称”这一历史表达，同时提醒读者：十九世纪作者所说的分子及其排列，未必已经等同于今天完整的分子结构概念。可以把其成果与现代手性理论联系起来，但需要说明联系经过了怎样的概念更新。一个历史概念的后继者，往往保留其某些问题与证据，同时改变它的定义范围和解释方式。

这一点也关系到理论的成功如何评价。巴斯德没有给出今天的酒石酸构型图，并不使他的实验只剩下“等待后来解释”的资料价值。他建立了能够区分、分选和重新组合相关形式的能力，确认了化学身份中一种此前未充分表达的关系。具体模型尚未完成时，这种能力已经可以用于进一步研究，并约束未来理论必须解释什么。

另一方面，也不能把后来理论的全部成功追授给先驱。四面体碳的模型需要说明异构数目，处理不同取代情况，并与更多反应相连；这些工作不能由“已经想到不对称”自动推出。思想史中承认连续性，不应取消中间的推理劳动。巴斯德提供了关键问题与证据结构，后来的研究者仍需完成新的概念组织和操作检验。

左右手类比的效力也应如此限定。它清楚展示镜像不能仅靠整体转动重合，却没有告诉我们酒石酸分子由哪些原子构成，更没有说明实际旋光大小。类比负责表达一种关系，化学测量负责确认这种关系是否适用于具体对象。把类比理解为证明，会使形象的解释超过其证据；完全排斥类比，则会失去一种帮助人们准确把握关系的工具。

最后，还应区分研究对象与分离对象。手工挑选的单位是晶体，理论要讨论的却是溶液中仍可区分的化学形式。连接这两个层次的桥梁是溶解后的性质保持，而非晶体天然等同于一个大分子。这个区分使宏观操作能够为微观关系提供证据，同时防止把操作单位直接当作理论基本单位。

从常规科学史角度，晶体学、旋光研究与有机化学在这一案例中发生结合，是已有研究传统充分讨论的主题。本书的补充视角，是追问这种结合如何具体重写身份判据。外形差别没有单独决定身份，光学差别也没有孤立地完成解释；它们在分选与溶解操作中相互规定，再由混合实验限定各自的意义。只保留晶形会混入生长差异，只保留整体旋光又会遗漏抵消；分选后的溶液比较才把二者接到同一身份问题上。

再混合使这个身份判断具有回程。两类溶液的相反响应只有在重组后能够解释原先的零，才共同支持抵消这一解释；若不能恢复，就要检查比例、样品变化或测量条件。零因而不是等待理论随意填入内容的空白，而是分选前后都必须解释的结果。分选揭出差别，重组则限制差别可以被怎样解释。

两种形式的命名同样应服务于比较。名称可以记录旋光方向或相互镜像的关系，却不应暗中增加尚未测定的构型内容。这样，实验者可以在几何细节仍不清楚时稳定指称对象，后来的模型也能接入这些已建立的指称，而无需把早期可靠的分选与测量全部重来。

下一章将把关系推进到模型层次。四面体安排为什么比某些平面安排更适合解释观察到的异构体数目？有不对称碳是否就一定能测到旋光？双键又怎样产生另一类空间差别？这些问题都要求把几何想象转成可比较的化学预期。巴斯德留下的既是坚实起点，也是一条清楚边界：镜像关系已经显露，具体构型仍须继续证明。

本章来源与核验边界

[C18-01] Louis Pasteur, First Lecture, Leçons de chimie professées en 1860，1860 年演讲、1861 年出版。核读第一讲 I —Ⅶ，含石英/溶液比较、最初预期、分选与混合、毕奥见证及螺旋/四面体未定；属于作者回顾，不冒充 1848 年现场逐字记录。https://web.lemoyne.edu/giunta/pasteur60.html

[C18-02] Louis Pasteur，“Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire”，1848。核读法文转录关于复盐两类晶体、相反旋光和整体抵消的段落；网页有排字错误，左右命名不用于指定绝对构型。https://www.pasteurbrewing.com/memoire-polarisation-rotatoire/

[C18-03] 法国科学院《Comptes Rendus》巴斯德原作目录。核读 1848—1853 相关条目，核定原报告与后续研究年代；目录用于书目，不作为未读论文实验内容的证据。https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/page/anciens-articles-de-pasteur_fr/

19

第 19 章

立体构型从假说走向操作

◆ 19.1 平面图为什么产生过多候选

巴斯德的工作确认了镜像关系可以对应真实的化学差别，却没有给出原子的完整空间安排。1874 年，范特霍夫把问题推进到一种更明确的模型：碳的四个结合方向若指向四面体的四个顶点，可以怎样解释异构现象？这项提议的力量不只在于把纸面图形变成立体图形，更在于它对可能的异构体数目作出限制，使几何安排与化学对象之间有了可比较的关系。

范特霍夫的论文先考察一种特定的平面安排：四个结合方向在平面内成直角。如果把不同取代基逐一放到这些位置，某些取代情形会产生多于已知事实的候选；改用四面体安排，则相应减少了不同形式的数目。[C19-01] 因此，原文比较的是具有明确对称性的模型，不能把它泛化为“任何画在纸上的结构式都错误”。纸面投影仍可以表示立体结构，问题在于是否把投影本身当成真实几何。

计数首先需要规定什么算同一种形式。把一个模型整体转动后能够重合，通常不应再算一个新异构体；若只能通过交换不同取代基的位置才能重合，才可能代表另一种安排。若忽略这个区别，仅改变图的摆放方向便会得到许多虚假的候选。几何模型因而并非只提供直观，它还提供一套判断两个表示是否等价的规则。

四面体安排具有高度对称性。当连接部分存在重复时，许多看似不同的放置可以通过整体旋转重合；当四个部分全都不同，则出现一对互为镜像而不能通过整体旋转重合的安排。这一结果使“相同构造而空间不同”获得简洁表达。它不要求改变原子清单，也不要求改变谁与谁相连，却允许两个不同的构型。

这种几何推论的确定性与它对真实物质的适用性，是两个层次。给定模型后，能够产生多少种不同安排可以严格讨论；真实分子是否采用该模型，则要由实验支持。把几何证明当成化学证明，会跳过最关键的一步。模型能够解释已知异构体数目，提供支持；它在新体系中继续给出可检验限制，才进一步扩展可信范围。

已知数目也不能简单等于可能数目。尚未发现第二种形式，可能因为它不存在，也可能因为难以制得、太快转化或尚不能分离。范特霍夫以已知事实约束平面模型，具有历史上的启发力；现代评价则需要保留这种缺席证据的限度。若模型预测的形式反复无法获得，疑问会增加，但一份当时的物质目录并不是所有可能物质的最终清单。

与此相对，确实制得并鉴定了模型不允许的额外异构体，通常更具挑战性。它可能说明结构判断、模型对称性或对象分类需要修正。这种证据的不对称，使立体模型必须同时面对存在和缺席，却不能以同样力度解释二者。一个可靠理论需要说明自己的允许范围，也需要承认实际发现受到合成与测量能力限制。

以两个相同、两个不同的取代基为例，计数时不能只看纸面上两个相同基团画在相邻还是相对的位置。在特定平面模型中，这种区别可能保持；在四面体模型中，经适当旋转，它们可能属于同一种安排。模型之间的差别因此表现为哪些交换被认为等价。实验寻找的也就不是图有多少种画法，而是能否获得相应数目的稳定、可鉴定材料。

四个取代基全不同时，镜像关系使问题更尖锐。两幅图可以具有相同的键长设定和相同的基团清单，但整体旋转仍不能使每个不同基团同时对应。这个结论依赖不同基团的身份已经确定；若其中两个实际上相同，几何计数便要改变。因此，立体推理在最抽象处仍依赖化学鉴定，几何与实验并未脱离。

空间模型还使“同一”本身变得更精确。两个图的原子连接完全相同，依然可能不是同一构型；同一构型从不同方向观看，却可能画成外观不同的图。学习立体化学因此既要识别真实差别，也要消除表示造成的假差别。几何训练的化学意义，正在于让图像变化与对象变化不再混淆。

对于十九世纪结构理论，四面体提议并没有撤销连接式的成果。它接受许多已有构造关系，在此基础上增加空间条件。旧表示因此成为新表示的一部分：相同连

接图可以对应多个立体候选，而已有反应证据仍帮助限定这些候选所共享的构造。新的解释维度以旧知识为约束，才能避免空间想象无限膨胀。

◆ 19.2 光学活性与不对称的条件

范特霍夫将不对称碳与溶液旋光联系起来，也明确承认反向推断存在困难：某些具有相应结构条件的化合物，样品却未显示旋光。他讨论相反形式混合、检测不充分及当时尚待判断的其他可能。[C19-01] 这表明原始提议已经包含条件问题，不能把它改写成一个没有限定的双向公式：有不对称碳必定测到旋光，测不到旋光必定没有不对称碳。

首先，分子层次的结构与样品层次的响应必须区分。一个样品可以由两种相反旋光形式组成，各自具有相应空间关系，而总体读数接近零。上一章的拆分与重组已经显示这种可能。若模型讨论的是单个分子的安排，实验测量的却是大量分子的总效应，那么从一个层次到另一个层次，需要知道样品组成。

其次，检测到与未检测到也不对称。出现可重复的旋光信号，说明样品在规定条件下具有相应响应；未出现信号，则需要考虑浓度、光程、波长、仪器灵敏度及样品稳定性。这里并非为任何模型失败准备万能借口。若把这些可能列出来，就应当提出可以检查的条件；否则，“也许测不到”只会把理论从实验中撤走。

第三，结构本身可能尚未确定。在用旋光帮助选择构造候选时，不能又把选中的构造当成独立证据，反过来证明旋光规则无例外。范特霍夫原文中有些化合物结构带有暂定性，也有依据当时知识提出的候选。[C19-01] 这些内容具有真实的研究作用，但不宜作为已经完整确证的现代结构清单。历史文本中的“可能”“据某人”“尚未知”，都应保留其分量。

现代术语进一步区分立体生成单元与整个分子的手性。IUPAC 的说明列出不对称中心、某些受限空间安排和双键等不同类型，并明确有立体生成单元不必使整个物种成为手性的。[C19-03] 本章引用这项界定，目的在于限定历史模型的适用范围，而非用现代分类责备 1874 年的作者没有预先写出完整理论。

这一区别尤其阻止一种常见的局部推断：只要找到一个看似不对称的位置，就不再检查整个分子的对称关系。多个中心之间可能存在使整体不表现手性的关系；

另一方面，某些手性又不需要传统意义的不对称碳。具体结构必须在整体层次判断。局部规则有助于快速识别问题，却不能替代对整个对象的分析。

溶液也不能总被当成保存原始样品的无变化容器。若在测量期间发生互变、反应或组成改变，读数可能随时间改变。这时，需要区分样品本来含有相反形式，还是在条件作用下逐渐形成新的分布。二者都可能降低净旋光，却对应不同的物质过程。静态的一次读数不足以判断过程，时间记录可以提供额外约束。

这里的时间问题与旋光符号问题相互独立。即使每一次角度都测得准确，也仍需知道测量代表哪一时刻的样品；即使样品稳定，也仍需知道角度正负如何按约定记录。实验记录的准确，不只是小数位更多，还包括让后来的比较知道自己正在比较同一种条件。

旋光方向还不能直接命名构型。某一结构被描述为某种绝对构型，并不从符号本身推出测得的旋光正负。构型描述的是空间安排，旋光则是光与物质在规定条件下的相互作用。二者可以发生稳定联系，但联系需要实验或相应理论建立。把两套符号混用，会把物理性质误写进几何定义，并造成跨物质比较时的错误。

在思想史上，这些限定并非琐碎例外。它们决定立体理论是一种可以精化的研究框架，还是一句容易被反例击倒的口号。将样品组成、分子安排和测量条件分开，能够指出问题究竟发生在哪一层。例如，整体零旋光首先要求检查相反形式是否抵消；若排除这一点，才继续审查分子对称性及原有结构判断。

勒贝尔同年从几何与取代关系出发，讨论分子不对称与旋光。他还说明，从没有偏向的条件生成相反形式时，两者可以相伴出现，使人工产物的整体作用抵消；有利于某一形式的条件则需要另作考虑。[C19-02] 这一讨论让合成来源与旋光观察接上了关系，也表明“合成物不旋光”并不足以证明其单个分子没有不对称安排。

必须强调，这类对称性推理有自己的前提。若实际反应环境含有能够区分两个方向的因素，就不能仍以“没有偏向”为由要求产物等量。反过来，即便名义上条件对称，有限样品、后续分离和测量误差也需要检查。理论给出的对称关系，为实验提供基准；它不允许研究者跳过条件核查而直接宣布任何偏差具有深刻的新意义。

◆ 19.3 双键空间安排的第二条证据线

立体模型若只能解释旋光，仍可能被看作围绕一种特殊仪器现象建立的方案。范特霍夫 1874 年的论文还讨论双键附近的空间安排，并以马来酸与富马酸等异构关系作为例子。[C19-01] 这条证据线的重要性在于，它把空间差别扩展到另一类问题：没有必要先测到旋光，仍可能存在相同构造而不同构型的物质。

在现代化学的简化表达中，若双键两端各连接两个不同基团，就可能有不同的相对安排。以马来酸、富马酸的关系为例，相同的碳骨架和官能团清单，没有把羧基在双键两侧的关系全部规定下来。这里使用现代名称帮助理解原文的模型方向，不把今天完整的电子结构解释归给范特霍夫。

双键的意义也不能仅由纸上画了两条线来证明。真正需要解释的是，为什么两种空间安排能够在一定条件下保持区别，而不是通过普通自由转动立即成为同一平均状态。模型如果对所有连接都允许任意旋转，就会丢失这类构型差别；如果把所有连接都完全冻结，又会制造过多形式。立体理论必须给不同类型的连接规定不同的运动可能。

这也是双键案例与四面体中心案例互相补充之处。四面体中心说明四个不同部分可以产生不可重合镜像；双键则说明两个部分的相对位置能够形成另一类立体异构。二者都超出单纯连接式，却不应被统称为同一种旋光原因。把立体化学等同于光学活性，会漏掉它关于非镜像构型关系的重要内容。

候选构造仍需首先受到限制。若两种酸的连接方式根本不同，就没有必要立即诉诸相同构造下的空间差别。因此，分解、转化与组成研究为几何解释准备了场地。空间模型要解释的是在这些证据已经支持共同构造之后仍剩下的差别，而不是用一个立体词语替代原先没有解决的连接问题。

同时，性质差别不能被简单当作空间图的直观翻译。某些官能团接近，可能使特定反应更容易，但“图上靠近”还没有定量给出反应速率、平衡和溶剂效应。要从构型走向具体反应，需要理解反应所需的相对方向、可达到的形态以及其他条件。立体模型提供限制，不会仅靠画法自动完成全部化学解释。

从证据组织看，双键异构增加了一个重要优势：理论开始面对不完全相同的观察类型。如果它在光学关系、异构数目和特定反应比较中都能工作，那么支持就不

再来自一项仪器的重复读数。但这种多样性只有在各条证据没有共享同一处未经检查的假设时才有力量。把同一个结构命名用不同措辞重复三次，不等于三条独立证据。

范特霍夫的论文中也包含后来需要修订的具体结构判断。读者不宜把全部例子都视为永久正确，或因某个例子后来改变便否定模型的整个方向。需要分别检查：四面体与受限安排的核心关系是否有效，某一化合物的构造当时是否判对，以及哪一项性质确实由该关系解释。不同层次的成败可以并存。

这使理论发展呈现出一种常见形态：一个有效的组织原则，最初通过一组不完全可靠的案例表达；后续研究一面保留原则，一面替换例证、修正范围、增加测量。思想史若只留下今日正确的部分，会失去探索的真实难度；若只搜集早期错误，又会看不到原则为何值得继续投入。评价需要同时保留模型的生产力和具体主张的可修订性。

相互转化也能帮助检验两种形式的联系，但“能够互变”不等于“原来就是同一物”。若需要特定光照、加热或化学处理才能改变相对安排，过程条件本身便成为身份区别的组成部分。需要考察的是路径改变了什么，以及原条件下差别能够保持多久。不能因为存在转换路径，就把路径两端的对象一概合并。

同理，结构相同的判断必须注明层次。在构造层次把两种酸归为相同，在构型层次又将其分开，并不构成矛盾。这种层次化表达能够保存旧反应证据，也能容纳新空间证据，避免每增加一项差别便重新推翻全部分类。

双键空间关系最终也把运动问题推到前面。某些相对安排需要经过特定过程才能互变，某些单键附近的形态则可能在常温下不断变化。要说明何时应算不同构型，何时只是同一构型的不同形态，就必须把时间与能量带入结构描述。这个问题将成为下一章构象分析的核心。

◆ 19.4 模型走向操作检验

空间模型一旦提出，就需要进入具体操作。最直接的任务之一，是从一个整体不旋光的样品中取得可分别研究的相关形式。巴斯德已经给出一种适用于特定晶体

体系的实现；后续立体化学则需要寻找更广的分离、关联和鉴定方法。模型提供了寻找的理由，但不保证每一对候选都能在任何条件下分开。

勒贝尔的论证提醒我们，若相反形式同时生成，整体测量可能掩盖模型所预言的差别。[C19-02] 因而，检验模型有时必须先改变样品组成，使两个形式不再以相抵的比例共同出现。这一要求并不是为了挽救理论而任意处理数据；它应当伴随独立的分离依据，并在分离后检查相应性质。操作必须实际改变样品，而非只在解释中把零拆成想象中的正负。

另一种任务是建立物质之间的构型关联。若某种转化在特定中心保持空间关系，就有机会把一个已知物与另一个物联系起来；若转化会改变或丢失该关系，则不能这样推断。关键在于对反应本身有足够认识。仅有相同旋光方向，不足以证明构型保持；不同旋光方向也不自动证明构型反转，因为旋光性质随整个分子及测量条件改变。

这里需要区分相对构型与绝对构型。前者可以讨论两个中心之间或相关分子之间的空间关系，后者要求对一个手性对象的实际空间安排给出相应描述。[C19-04] 一套物质之间的相互关联，即使非常稳定，也可能尚未决定哪一端对应绝对空间中的哪一种安排。关联网络的成功与绝对指认的完成，属于不同阶段的成就。

作为本书的分析示例，可以设想两组候选模型互为整体镜像，而所有已经完成的非手性条件下比较都不能区分它们。此时，研究者可能已可靠知道各中心的相对关系，却仍不能选择绝对方向。把整个关联网络取镜像后，已知的相对关系仍可保持；缺少能在两套安排之间作出选择的依据时，可靠结论就应止于这些相对关系。

模型的操作化还依赖表示约定。楔线、虚线或投影图可以使不同实验室交流空间关系，但前提是读者理解哪些变换保持对象，哪些会改变构型。一个图在纸面转动通常只改变观看方式；随意交换两个不同基团，则可能改变对象。符号训练因此具有实质意义，它防止研究者在记录、比较和命名时无意中制造或消除异构关系。

不过，表示规则的清楚并不能替代实验。可以把一个从未制得的候选画得完全合规，也可以准确命名一个仍待确认的构型。名称和图形保证交流的一致性，材料与测量保证对象判断的依据。将两者混淆，会造成“既然能写出名字，就已经知道它存在”的错觉。理论创造候选空间，实验决定其中哪些候选怎样进入现实研究。

空间模型也改变了化学家的行动目标。研究不再只问怎样得到某个分子式的物质，还会问能否选择性得到某一种构型，怎样避免混合，怎样证明所得比例。这个目标的改变具有物质后果：不同构型可以在与其他不对称对象的相互作用中产生不同表现。此处无需预支药物或催化的后文案例，已经能够看见身份分辨怎样带来新的制备要求。

选择性制备还会改变“纯”的具体要求。一个样品可以在元素分析与普通杂质检验中表现纯净，却仍包含不同立体形式。如果目标是研究某一构型的性质，就需要说明立体组成；如果目标只涉及总物料量，某些细分可能暂时不影响结论。纯度要求依赖任务，但一旦任务要求区分，就不能用旧层次的合格结果替代新层次的检验。

理论模型的传播也需要保留反例的原貌。有些早期不符合规则的材料后来证明含杂质，有些则要求扩大概念范围；不能预先把全部反例归入其中一类。每次处理都应说明新增了哪项材料证据。否则，理论看起来始终正确，只是因为所有困难都在叙述中被自动移走。

在四面体计数中，整体旋转不增加候选，交换不同基团却可能改变构型；在旋光判断中，单个分子的这种差别又须同样品中的比例相接。模型的明确性落在这些规则上，修订则应指出是哪一条规则或哪一份结构鉴定受到挑战。

四面体与双键两条线最终留下不同的实验任务。前者要求把镜像计数接到拆分、比例和旋光，后者要求确认相同连接下的相对安排能否保持及怎样互变。二者共享空间表示，却不共享同一种光学判据。正因这种差别得到保留，立体理论才能超出旋光现象，又不把所有空间差异都画成同一类异构。

下一章将进一步检查图像的静止外观。即使构造和构型已经确定，单键附近的旋转、环的翻转以及不同形态之间的互变，仍可能影响性质和反应。同一种分子不必只拥有一张固定姿态的照片。构象分析将使空间结构从少数静止图形，进入有偏好、有障碍并依赖观测时间的动态描述。

本章来源与核验边界

[C19-01] J. H. van ’ t Hoff, “A Suggestion Looking to the Extension into Space of the Structural Formulas…”, 1874。核读英译转录全文，重点是开头异构数目、第一部分旋光及不旋光条件、第二部分双键与马来酸/富马酸。未照抄转录中的残缺公式；保留当时结构判断的暂定性。https://web.chemteam.info/Chem-History/Van%27t-Hoff-1874.html

[C19-02] J. A. Le Bel, “On the Relations Which Exist between the Atomic Formulas of Organic Compounds and the Rotatory Power of Their Solutions”, 1874。核读英译节选，含几何前提、相反形式共同生成及偏向条件。https://web.chemteam.info/Chem-History/LeBel-1874.html

[C19-03] IUPAC Gold Book, “stereogenic unit”, S05980。核读官方定义，限定不对称碳与整体手性的关系。https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05980

[C19-04] IUPAC Gold Book, “absolute configuration”, A00020; “relative configuration”, R05260。核读官方定义及相关说明，用于现代术语界定，不回填 1874 年原文。https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00020 ; https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05260

20

第 20 章

构象 动态与分子身份的尺度

◆ 20.1 三种结构层级如何分开

确定一种分子的构造和构型以后，结构问题仍未结束。连接关系相同、立体中心安排相同的分子，可以通过内部运动形成不同空间形态。若把每一幅不能直接重合的图都当成一种新物质，候选数目会迅速膨胀；若把这些形态一概视为无关，又会漏掉重要的性质与反应差别。构象分析正是在这两种过度简化之间建立工作层次。

巴顿在 1969 年诺贝尔演讲开头，依次区分构造、构型和构象。构造说明原子连接，构型规定相关立体关系，构象则在前两者已经确定的条件下讨论不同空间安排。[C20-01] 本书沿用这种分层，但不把历史上各种定义压成完全一致的一句话。特别是构象是否只强调单键旋转，或还包括键角与键长的小幅变化，不同语境可能有不同宽度。

现代 IUPAC 条目把构象同保持连接结构的空间安排联系起来，并将构象异构体限定为对应不同势能极小值的形式。[C20-03] 这个区别有助于理解：分子可能经过许多瞬时形态，但化学家往往重点讨论少数较有利的形态。并非每一个热运动中的姿态都要获得一个独立名称，更不必把连续运动切成无限多瓶可分离材料。

以环己烷为例，椅式、船式等名称可以帮助描述环的空间形态。它们不代表元素清单变化，也不要求重新连接碳骨架。环的翻转还能改变某一取代基的轴向或赤道向位置，同时保持它相对于环的向上或向下关系。因此，轴向不等于某一种固定构型，赤道向也不能直接翻译成另一种构型。位置术语必须跟着所描述的层次使用。

用一个简单的几何比较可以看清这件事。在单取代环己烷的两个相应椅式中，原来轴向的取代基可以在翻转后成为赤道向；它与碳骨架的连接并未改变。若同时考察两个取代基，还要保持它们相对环面的同侧或异侧关系。翻转可以改变轴向、赤道向组合，却不能把原有的顺式构型任意变成反式构型。把模型实际转动一次，往往比背诵两个名称更能显示层次差别。

这也说明图像中的“上”需要约定。纸面上画得更高，不等于取代基位于环的同一侧；空间模型整体转动后，画面高低可以改变，构型关系仍保持。若不先区分观察者的位置与分子内部关系，构象图越复杂，反而越容易制造错误的异构体。

这一区分使同一分子可以具有动态而稳定的身份。它在运动中不必保持每一个原子的瞬时坐标，却可以保持构造和某些构型关系。稳定性由此并不等于静止。一个名称可以指称在给定条件下持续互变的一组相关形态，只要说明哪些变换被包含在该身份内，哪些变换会跨越到另一种对象。

不过，单键旋转也并非总是毫无障碍。若空间拥挤使旋转受到很强限制，某些形式可以在实验时间内保持区别，甚至被分别研究。巴顿的回顾提到受阻旋转所带来的早期挑战。[C20-01] 这说明“单键可以转，所以不可能产生可分形式”只是过度简化。是否能够分辨，取决于运动障碍和观测条件，而非只看纸面画了一条线。

为了理解这种关系，需要把三个时间分开：一次内部互变所需的时间、仪器响应的时间，以及样品从制备到测量的时间。若互变远快于观测，记录可能反映平均；若足够慢，可能出现可以分别辨认的信号；若样品在运输与保存期间已经改变，测量得到的又未必是最初制备的分布。时间尺度并非外部背景，它参与决定仪器所面对的对象。

因此，构象不会使分子身份瓦解成任意流动。它要求更精确地说明在什么层次上保持相同，以及在哪些条件下必须区分。化学名称、谱图与反应结果可以各自对某一层次敏感；合理判断要使它们相互对应。构象分析带来的新能力，是在保留稳定身份的同时，把其内部可变部分纳入解释。

◆ 20.2 椅式偏好为何要接受例外

环己烷研究使构象问题从可想象形态进入有证据的偏好判断。巴顿回顾哈塞尔的电子衍射工作，强调它对椅式安排的支持，并将这种偏好同非键相互作用联系起来。[C20-01] “偏好”一词尤其重要：它不是宣布其他形态在几何上画不出来，而是比较在给定条件下哪些安排更有利、更能代表实际样品。

一种模型若只证明椅式能够存在，还未解释为什么它优于其他形态。要作比较，必须考虑整套相互作用及相应能量代价。某种形态可能减小一个局部拥挤，却增加另一个位置的排斥；也可能改变键角、扭转关系或与环境的作用。构象分析把这些影响放到同一个对象上比较，不能只挑最容易画出的一个接触来决定全部结果。

对许多取代环己烷，赤道向位置有助于减小某些不利的非键接近，因此常形成有用的经验方向。但是，“尽量让大基团在赤道向”仍需要说明适用条件。若极性相互作用、环的稠合或其他结构因素显著改变比较，就不能继续只数赤道向基团的个数。一个成功的简便规则，其地位是压缩了常见条件下的有效关系，而非取消了这些条件。

巴顿 1983 年的回顾叙述了一类具有启发性的例外：研究某些溴代甾体酮时，按常见椅式预期应不同的两个产物，在红外与紫外判断中都显示与赤道向溴相符的性质，促使研究者采用非椅式解释。[C20-02] 本章不引用转录中易错的数字与分子标签，也不将演讲中的生动措辞当成原始实验记录。需要保留的是独立物理证据对默认构象提出了压力。

这种例外不会自动否定构象分析。若理论的根本思想是比较不同形态的相互作用，那么一个极端拥挤体系选择另一形态，正可以促使比较更完整。被撤回的是“凡有选择都必定椅式”的绝对化规则。被保留的是通过几何关系与能量代价解释偏好的方法。例外因此可以区分经验口诀与更一般的研究原则。

然而，这种说明也有可能沦为事后适配。看到不符合预期的谱学结果后画一个扭曲形态，再宣称一切已解释，仍然不够。新的安排需要与其他可测性质和化学行为相容，最好能产生与旧模型不同的进一步预期。巴顿 1969 年的回顾提到该类例外

后来还接受核磁共振研究的检查。[C20-01] 多条证据的作用，是让修正后的模型继续承担风险。

不同方法观察的对象也并不完全相同。电子衍射、晶体衍射与溶液核磁共振，分别在不同材料状态和时间尺度上提供约束。晶体中稳定的一种形态，未必就是溶液中唯一形态；溶液中的平均信号，也不能简单画成一个实际长期停留的中间姿态。方法相互支持时，要说明支持的是共同结构关系，还是完全相同的构象分布。

核磁共振中的平均尤其容易被误读。若两个位置因快速运动而在某次测量中等效，不表示它们在每一瞬间拥有相同空间位置。降低温度后运动变慢，原先合并的表现有时可以分开；这类变化支持动态解释，但仍需检查温度是否同时改变了其他化学过程。这是一项一般的动态判据；用于具体样品时，须另有组成保持的依据，才能排除降温造成其他物种的可能。

与此相反，观测到多个信号也不能立刻认定有多个构象。杂质、构型异构体或不同化学环境都可能造成信号差别。构象解释的价值在于它能把信号数目、相对强度及随条件变化的方式联系起来，而不是只为多余峰提供一个方便名称。

溴代甾体酮的红外、紫外与后续核磁检查，因而不能只按方法数量累计支持。它们须共同约束原先的椅式预期与新的非椅式解释：哪些空间关系由各类信号支持，哪些仍依赖模型。如果比较使用了不同状态的样品，还须说明结论能否跨状态转移。保留各方法的对象和时间范围，才能判断符合究竟增加了哪一部分证据。

椅式偏好的成功，因而来自可限定、可修订的比较，而非一个永远不许例外的图标。它为许多复杂分子提供有效起点，也让偏离起点的材料变得有研究价值。正常情形使研究者知道该从哪里开始，异常情形则迫使他们辨认哪些相互作用此前被简化了。

◆ 20.3 从稳定图像到反应差异

构象分析真正进入化学核心，还因为它能够解释反应为何不同。若两个基团只有在特定相对方向下才能有效参与某一步转化，那么分子达到该方向的难易，就会影响反应。稳定形态、可达到形态和反应所需形态三者可能一致，也可能不同。因此，最常见构象并不自动就是决定产物的唯一构象。

巴顿在 1969 年的讨论中用甾体消除反应说明这一点：被固定在不同空间关系中的基团，满足相应反应几何要求的难易不同，反应速度由此可以相差显著。[C20-01] 这里不复述未经逐项核对的原始速率数字。案例提供的核心问题是，组成和官能团名称相近，仍不足以保证同样的反应性；它们在空间中的可接近方式需要进入解释。

从本书的分析看，反应速率至少涉及两个不同方面。一方面，反应性形态在样品中占多少；另一方面，一旦处在该形态，它跨越反应障碍有多容易。一个数量较少的形态，可以因为后续反应更快而对产物作出显著贡献。因此，直接把稳定性排序当成反应速度排序，可能导致错误。平衡分布与动力学路径需要分别讨论，再根据具体时间关系连接起来。

如果构象互变相对于反应很快，体系能够在反应进行时不断补充某种形态；若互变很慢，则不同初始形态可能沿各自路径反应。这两种极限会给出不同的解释要求。现实体系还可能处于中间区域，需要更细的动力学模型。本章不把某个普遍口号当成所有反应的答案，而强调先判断竞争过程的尺度。

温度变化可以同时改变分布、互变速度和反应速度。因此，升温后产物比例改变，不能只归因于某一个构象“变多了”。同样，溶剂变化可能影响不同形态的相对稳定性，也可能直接影响过渡过程。若实验要用反应结果反推构象，需要尽量让这些竞争解释接受独立检查，或清楚限定推断强度。

构象还可能把远处的结构变化传到反应中心。巴顿在后来的回顾中讨论甾体与三萜体系内，较远双键位置的改变与缩合速率差别之间的联系，并使用“构象传递”解释这种现象。[C20-02] 这里应分开记录与解释：速率差别是实验要确认的关系，形变沿分子传递则是对此提出的机制性理解。二者不能因为拥有同一个名称就视作同等直接观察。

这一问题迫使“局部官能团”获得新的边界。官能团分类非常有用，因为它将许多反应归入可迁移的类型；但一个官能团处在不同分子骨架中，可能面临不同空间约束。结构较远不等于作用微弱，直接相连也不等于影响必然最大。需要看骨架怎样允许或限制形变，以及反应对这些变化有多敏感。

如果为了保留官能团的简单规则，把所有远程差异都归为偶然，就会错过构象组织的作用；如果反过来把每一个难解释速率都称作构象效应，也会使概念失去区分力。可行的分析需要比较结构相近的系列，控制其他变化，并检查构象解释能否给出新的限制。没有独立线索的“构象效应”，最多是一个待检验方向。

将反应作为构象探针时，还会出现取样偏向。一个反应可能只从少量高反应性形态出发，因此产物显示的是反应选择过的部分，并非原样品最常见形态的简单复制。若用这个产物反推全部样品的构象分布，需要额外动力学信息。反应能够揭示某种形态可达，却未必直接测出它原先占多少。

这一区别也帮助理解“锁定构象”模型的用途。限制内部运动，可以减少解释中的候选，使某些几何要求更易检验；但锁定本身也可能改变局部环境和反应障碍。因此，固定模型与柔性分子的比较应当检查新增约束的影响，不能假定二者除运动自由度外完全相同。

模型计算能够参与这种比较，但不能把计算输出直接当作实验发现。一个力场或能量模型包含参数和近似，在已知体系中适用，不保证对所有骨架同样准确。计算可以提出有利构象、估计差别并帮助设计实验；实验则可检查模型遗漏了哪些相互作用。二者之间的合作，应当保留输入条件和误差范围，而非以图像精细程度代替可信度。

因此，构象分析使结构式与反应证据的关系更丰富了。第 17 章主要问哪些部分相连，本章还问相连部分在反应时怎样到达有效位置。一个固定连接图成为一组带有相对偏好和转换路径的空间形态。反应性从某个静止图形的标签，变成材料在规定环境与时间内能够完成哪些运动和转化的问题。

◆ 20.4 同一性预算与跨章回写

回看前面几章，化学身份不断增加层次：组成限定原子清单，构造限定连接，构型限定立体关系，构象描述在这些关系保持时的空间变化。层次增多并不要求每项研究都测定全部细节。实际工作需要判断哪些差异会影响当前结论，哪些可以在规定精度与条件下暂时忽略。本书将这种有根据的取舍称为同一性预算。

这里的预算不是把真实差异任意削去。它要求忽略某项差异时能够说明理由，例如该差异在目标测量中迅速平均，或其影响小于明确的误差范围。如果研究目标改变，原先可以忽略的内容就可能必须重新进入。预算描述研究任务与判据之间的关系，不能作为测量不足时自动宣布同一的许可证。

例如，计算某批材料的总体元素含量时，可能无须逐一分辨快速互变的构象；研究一个高度依赖空间接近的反应时，同样的简化则可能不够。两项研究可以对同一材料采用不同描述精度，而不互相否定。真正的问题是把前一任务中足够的身份判断，未经说明地搬入后一任务，假定它仍然满足全部要求。

这种取舍还需要考虑样品状态。固体、溶液和气相中的空间组织可以不同，仪器记录也可能强调不同平均。一个在晶体研究中得到的清楚结构，若直接用来解释所有溶液反应，需要额外桥梁。桥梁可以来自独立谱学、计算与反应比较，但不能仅靠“同一个分子名称”完成。名称保存共同构造，不会自动保证环境中的形态分布一致。

本章也对前面的图像作出回写。结构式仍然有效，却应理解为有条件的表示；构型仍然能够稳定区别对象，却不意味着其内部所有角度固定；旋光仍然可以提供重要证据，却可能受到构象分布和测量条件影响。这些补充保留了旧成果，也说明为什么同一个问题在仪器和理论改变后会出现新的可测层次。

对于酸性与催化两条后续检验线，构象研究提供的是方法启发，而非现成答案。某种属性能否简单归给一个官能团或一种成分，需要看环境与相互作用怎样参与产生可测结果。催化中反应物如何接近，酸碱过程中哪些形式参与平衡，都可能要求更细对象划分。但具体机制仍需由后文各自的证据说明，不能仅凭本章类比预先决定。

在资料交流中，同一性预算最好落实为明确描述，而非抽象声明。例如给出样品所处相、测量温度和需要区分的立体组成，可以让另一位研究者判断能否使用这项结果。这样的信息不必无限增加；应优先保存那些可能改变解释的条件。描述越贴近实际任务，就越能在简洁和可靠之间取得平衡。

巴顿回顾的材料已经呈现三种不同任务：电子衍射约束椅式偏好，甾体酮的谱学例外要求重查默认形态，消除反应则追问基团能否到达所需方向。不能用一张椅

式图包办三种判断。构象语言的共同性来自能够区分稳定形态、可达形态与反应所选形态，并说明何时可以把它们接在一起。

构象分析还改变了“变化”的含义。并非每一次空间变化都需要给物质改名，也并非凡保持名称的变化就没有化学意义。某些内部运动可以强烈影响反应，而总体构造保持不变。认识这种中间层次，使化学摆脱只在静止物种与彻底反应之间二选一的粗糙图景，能够研究稳定身份内部有组织的动态。

这种共同语言也允许结果暂时不一致。一个模型可以较好说明稳定形态，却尚不能准确预测速率；相应成就应被保存，尚未解释的差别也应继续列为问题。无需让局部成功包办全部现象，才能使后续改进具有明确方向。

接下来，本书暂时沿酸性问题回到更早的年代。这是问题线索的转换，不表示氯研究发生在构象分析之后。我们将重新考察：当一种熟悉属性被归给某种组成原因时，哪些实验能够迫使归属改变？氯、酸与漂白提供一个清楚案例，使“对象身份”和“属性属于谁”这两类问题在不同历史场景中再次相遇。

本章来源与核验边界

[C20-01] D. H. R. Barton, “The Principles of Conformational Analysis”, Nobel Lecture, 1969。官网 PDF 直开受限，核读同一演讲文字转录的开头、环己烷、反应几何、例外及方法段落；不据 OCR 数字作定量结论。官方地址：https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/barton-lecture.pdf ; 实际读取转录：https://paperzz.com/doc/9200815/dhr-barton---nobel-lecture

[C20-02] D. H. R. Barton, “Creativity in Organic Chemistry”, Lindau Lecture, 1983。核读官方英文转录有关椅式例外和构象传递的段落；为作者回顾，转录含误识字，不使用其数字或不清分子名。https://mediatheque.lindau-nobel.org/recordings/31498/1983-creativity-in-organic-chemistry

[C20-03] IUPAC Gold Book, “conformation”, C01258; “conformer”, C01262。实际读取官方搜索索引定义，正文直开部分受限。https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01258 ; https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01262

第 5 编

酸性与属性比较尺度

编　序

认定样品是什么之后，仍需说明它在何种关系中显露酸性。本编沿氧、氯、氢的争论，进入电离、质子转移、电子对、酸度常数与测量链。重点是属性定义和比较尺度怎样共同成立：相同名称何时支持比较，介质或参照改变后又需要补上什么转换。

本编章节

第 21 章 酸 氯与漂白中的属性归属

第 22 章 电离与水溶液中的酸碱角色

第 23 章 质子转移与电子对的不同对象

第 24 章 酸度常数 pH 与测量链

第 25 章 跨介质比较何时保持同一属性

21

第 21 章

酸 氯与漂白中的属性归属

◆ 21.1 酸类先于统一成分解释

完成构造、构型与构象的讨论后，本书沿酸性问题回到十八世纪末和十九世纪初。这里要问的不是分子有哪些空间形式，而是另一类同样基础的问题：一种反复出现的属性，能否归给某一种共同成分？酸类已经可以通过一组熟悉反应被辨认，拉瓦锡的氧理论则试图进一步说明这些共同表现由什么产生。分类的有效与原因的确定，由此发生紧密联系，也产生新的风险。

拉瓦锡在《化学基础论》中，把氧同多种成酸过程联系起来。硫、磷和碳等体系提供了支持，使“可酸化基与氧结合”成为具有组织力的方案。它将制备、组成与命名接在一起，让相关酸与盐不再只依赖来源或传统名称被记忆。[C21-01] 不能因为后来发现其普遍性不足，就否认这套方案曾经整合了真实而重要的结果。

问题出现在从许多成功案例走向全部酸的过程中。对于海盐酸，即后来通常所说的盐酸，拉瓦锡承认尚未成功合成或分解，却仍根据一般框架认定它含有氧和某种未知酸基，并用相应名称指称后者。[C21-01] 在这里，已经测得的组成与由理论类推的组成进入了同一套语言。若不标明二者的证据差别，名称就容易使一个待检验判断看起来像现成事实。

酸作为经验类别并不因此消失。研究者可以用中和、成盐及指示剂响应等关系辨认酸性材料，即使其共同原因尚不清楚。分类通常允许若干特征相互支持，却不必从开始便知道唯一的微观根源。理论要说明的是这些特征为何相关；若一种解释失败，首先需要检查解释范围，而不是立即撤销所有实际分类与操作。

这一区别也帮助我们公平看待旧理论。成酸氧说提出了有方向的研究任务：寻找未知酸基，测定氧的结合，比较不同程度的组成。它的不足不在于提出超出现有观察的假说，而在于某些假说逐渐被当作不再需要独立证明的前提。当分解实验未能得到预期成分时，研究者要能重新考虑组成判断，不能永远只责怪方法尚不够强。

同时，反例必须真正触及普遍主张。如果一种材料含氧却不显酸性，只能反驳“含氧就一定是酸”这一充分条件，未必直接反驳“所有酸都必须含氧”的必要条件。要挑战后者，需要确认一种酸的组成不包含所要求的氧，或使其含氧解释承担越来越多不受支持的假设。把两种逻辑问题分开，可以避免用一个不对题的例子宣布理论已被推翻。

这种逻辑区别在实验规划中有实际后果。如果要寻找酸的必要成分，就需要比较那些确实具有相应酸性行为而组成不同的材料；如果要解释酸强弱，则又要建立可比较的属性尺度。前一问题解决后，后一问题仍可能开放。把酸的类别、成因和程度混在一起，会让一个用于分类的反应承担它本来不能承担的定量解释。

本章中的氯研究正进入这个关口。旧称“氧化盐酸”已经把一种气体写成含氧酸的更高阶段；若气体本身的身份需要重判，那么围绕酸性、燃烧与漂白建立的属性归属，也会一起发生变化。这里的思想变革并非更换一个词那么简单，它要求重新核算在各个反应中，氧、水与其他成分究竟从哪里进入。

◆ 21.2 氧化盐酸的身份重判

戴维 1810 年的研究把若干未能取得预期含氧产物的实验重新组织起来。他特别指出，经充分处理以除去水分和氢的炭，即使在强烈条件下与相关气体接触，也未给出原先期待的变化。这使他怀疑那种被设想为容易供氧的物质是否真的含氧。[C21-02] 失败在这里取得意义，是因为它违背了一种具体组成解释所引出的预期。

然而，一次未取出氧，不足以证明氧在任何意义上绝不存在。可能的辩护仍然是结合过强或方法不合适。真正有力的比较，需要看整组反应能否在不引入未知成分的情况下得到更简洁而一致的说明。戴维把氯作为尚未分解的物质，将盐酸与氢和氯的结合相联系，因而改变了物料来源的解释方向。

这个方向的改变尤其体现在氧的归属。如果反应物中另有已知氧化物，而产物出现氧，就不能只因旧名称带有“氧化”二字，便把氧归给氯。需要比较放出的量、其他产物及替代制法，检查哪个来源真正得到支持。组成理论在这里接受的是整个反应系统的约束，不能只挑一个气体名称决定所有原子的去向。

1811 年，戴维又比较不同制法得到的气体，发现某些样品的性质差异来自另有易分解的含氧组分，并对自己先前某些密度判断作出修正。[C21-03] 本章不将这些早期混合气体直接当成现代意义上已完全纯化的单一物。其历史价值在于，样品差异被用来解释互相矛盾的报告，而没有简单要求所有实验者服从一个统一名称。

不同制法之间的比较因此承担了两项工作：一是辨认共同保留的气体性质，二是追查随制法改变的含氧组分。只有将两者分开，某次放氧才可能成为混合物组成的证据，而不会被误记为氯本身的固有反应。密度修正也应沿这条线理解：旧数值可以来自实际测量，测得的却未必是后来要赋值的单一物种。第 8 章的物料边界问题，由此转入了哪份样品有资格代表氯的身份问题。

这使物质身份与制备过程相互约束。两个瓶子都贴着“氧化盐酸”，不保证其中气体相同；不同收集介质和制备条件，可能改变实际保留下来的组分。反过来，同一种气体经不同路线得到，并在可靠检验中保持一致，会增强身份判断。制法既可能帮助发现对象，也可能引入必须辨认的差异。

戴维采用“尚未分解”的表述，还为元素判断保留了明确边界。化学可以在现有证据下把某种物质作为简单物质使用，而不宣称已经从哲学上证明它永远不能再分。对氯要求比氧、氢或金属更强的绝对证明，会造成不对称标准；对任何未经分离的假想组分都给予同等地位，又会使分析失去约束。

由此获得的不是一种完全没有理论的观察语言，而是一种较清楚的证据排序。已经分离或可靠追踪的成分，优先于仅由旧框架要求的成分；得到多条反应支持的解释，优先于为每次结果临时增加假设的解释。新判断仍可修订，但修订必须带来新证据，而不能只凭“也许还有隐藏成分”无限延迟比较。

这一重判也没有使氧退出化学。氧在许多酸和燃烧过程中继续具有真实作用，只是失去解释全部同类现象的独占地位。理论范围的收缩，能够伴随对象认识的扩

大。一个普遍成分主张被撤回后，原先被压在同一说明下的多种过程，才有机会分别接受研究。

◆ 21.3 干湿对照与漂白归属

漂白给这种属性归属提供了尤其清楚的操作场景。戴维在 1810 年宣读、1811 年刊出的贝克讲座中，分别干燥气体与染有石蕊的纸，再让二者接触；他报告变化很小，而让相似纸张接触未经过相同干燥的气体，或使未充分干燥的纸接触干燥气体，就出现明显褪色。[C21-04] 这组比较的重点是水可以从不止一个地方进入体系。

如果只把气体干燥，而保留湿纸，就不能称整个实验为干态；同样，纸已经加热干燥，也不能保证气体和器壁没有水。实验所需的系统边界必须包括气体、载体、颜色物质和容器。看似不起眼的水分，可能改变参与反应的物种，从而决定属性是否显露。把环境视为完全被动的背景，会误判漂白能力的归属。

干湿对照首先支持一个有限结论：在这套材料与条件下，水的有无显著影响观察到的褪色。它还不能单独告诉我们每一个反应步骤，也不能证明所有色料与所有氯体系都遵循同一细节。戴维用分解水并释放其氧来解释结果，这是当时的机制理解。[C21-04] 本书保留这项历史解释，同时不把它当成今天所有氯漂白过程的完整机制。

这一区分十分重要，因为一个有效对照可以支持条件关系，却仍不足以确定唯一机制。水可能参与生成新的活性组分，也可能改变溶解、扩散或底物状态。要在这些解释之间进一步判断，需要产物分析、反应条件变化及其他证据。说明水重要，与说明水以何种路径重要，属于不同层次的结论。

同样，纸张颜色的改变也应分清。酸碱指示引起的变色，与颜色结构被化学改变后的褪色，不能简单合并为同一“颜色变化”。如果把先变红和后来变白不加区别地记录，可能把酸性和漂白混成一种属性。研究者需要说明观察发生的次序与可逆性，并辨认它所支持的具体判断。一个可见信号可以承担不同意义，前提是操作把这些意义区分开。

从本书的分析看，属性归属因此应采用条件句。说氯在某些含水体系中能够漂白，比说“漂白是氯自身无条件拥有的本质”更精确。条件句没有否定氯的作用，它明确说明作用在何种关系中实现。相应地，水也不能因不可缺少就被单独称为漂白剂；没有其他必要成分，原来的效应未必出现。

水来自气体还是纸张，还涉及控制实验怎样形成系列。若只有“全干”与“全湿”两个极端，研究者可以确认整体条件有影响，却不易判断哪个部位是有效入口。分别改变两个部位的含水状态，就能缩小解释范围。这种序列比较不需要先知道完整机制，但能够使机制必须说明为何不同入口产生相近或不同的结果。

此外，干燥并不是一个无需检验的标签。干燥剂可能除去某些水，也可能影响气体的其他组分；加热纸张可能改变其含水状态，同时改变载体。合理对照要考虑这些附带变化，避免把全部差异自动归给目标变量。历史实验不必已经排除今天能够想到的每一项细节，但其结论应与实际控制能力相称。

在这组实验中，气体与纸张的含水状态应当分别记录，褪色则是二者接触后的系统响应。漏记纸张状态，会把湿纸的贡献记到“干气体”名下；漏记气体状态，又会高估干纸自身的变化。属性归属的关键因此落在记录的对应关系上：哪一种水分入口配合哪一种载体，产生何种颜色响应。这样的记录才能让复作者找出差异发生在哪一步。

实验方法也参与创造新的对象边界。未经控制时，研究者面对的是“会漂白的气体”；经过干湿对照，便需要区分干燥氯、含水体系及其作用对象。名称相同的材料在不同系统内表现不同，并不使性质任意化，反而要求更精细的归属。把这些边界记录下来，才能让另一个实验室重现的不是一句结论，而是一种可靠作用。

◆ 21.4 命名如何保留撤回空间

组成判断改变后，旧名称会继续带着原来的解释运转。“氧化盐酸”让读者自然期待氧和某种酸基；即使正文声明这些成分尚未证明，每次使用名称仍可能重新强化旧预期。戴维因此建议用与颜色有关的“chlorine”命名，并指出即便未来发现它是化合物，这个名称也不必因此成为错误。[C21-04] 这种安排把稳定指称与可修订理论部分分开了。

这并不意味着颜色是完全无解释的绝对事实。颜色同样依赖状态、浓度和观察条件，也未必足以单独鉴定所有物质。新名称的优势较为具体：它不预先承诺某种尚未检出的组成。名称作为公共指称仍需与制法、性质和分析连接，不能靠词源独自承担身份鉴定。

拉瓦锡的命名方案与戴维的修订，也不宜简化成“理论名称必错、经验名称必对”。在组成已有可靠依据时，系统名称能够有效压缩知识，帮助比较相关物质；在组成仍有争议时，过强的组成承诺则可能阻碍讨论。选择什么名称，应当考虑已知程度和交流目的。同一种命名策略在不同证据阶段，可能有不同收益与代价。

名称的持久还应与解释的持久分开。指称能够延续，理由则可以更新。一个词可以在理论变化后继续指称同一材料，但其早期字面含义未必仍然准确。历史研究要追踪这种连续性，避免因旧名出现就认定作者已经持有现代组成观。反过来，名称改变也不必表示实验材料全部更换；可能是原有对象获得了新的分类身份与组成解释。

保留撤回空间也不等于把所有主张写成含糊的可能。对已得到明确支持的材料身份和条件关系，可以作出清楚判断；对尚未确定的成分机制，则标明待检验部分。这样的分层表达，使读者知道哪些工作可以直接使用，哪些仍需投入研究。谨慎的意义在于精确分配确定性，而非削弱所有结论。

对于酸性理论，氯的身份重判提出了新的任务，却没有立即给出最终统一答案。既然酸可以不按原来的普遍氧成分方案解释，就需要重新考察共同反应、氢的作用及溶液条件。此时不能把后来电离理论的概念直接塞进戴维的实验报告。历史的推进包含一段真实的问题开放期，新的分类与机制需要新的测量支撑。

至此，氯的名称可以保持，关于它的两类判断却要分别更新。组成研究决定是否仍需假定一个含氧的酸基；漂白研究决定什么接触条件能够支持褪色。后一判断不能代替前一判断，前者也不能给出所有漂白条件。氯于是从携带整套旧解释的名称，成为能够接受不同反应检验的对象；已有制备与辨认成果得以保留，属性的使用范围则被重新限定。

下一章进入溶液与电导的研究。酸、碱和盐在溶液中的共同表现，将要求重新判断溶解后究竟有哪些物种承担作用，以及稀释如何改变测量关系。氯与漂白的干

湿对照没有提前证明电离理论，却已经使一个问题无法回避：一种物质进入水后，水是否只提供容纳它的场所，还是参与形成了需要另作说明的化学对象？

本章来源与核验边界

[C21-01] Antoine Lavoisier, Elements of Chemistry，Robert Kerr 英译，1790，对应 1789 年法文著作。核读第一部第 V—VI章相关段落，特别是硫、磷、碳成酸与海盐酸未知酸基。https://www.gutenberg.org/files/30775/30775-h/30775-h.htm

[C21-02] Humphry Davy，“Researches on the Oxymuriatic Acid, Its Nature and Combinations…”, 1810，7 月 12 日宣读。实际核读《The Elementary Nature of Chlorine》重印选段，PDF 页 24—28，含除水除氢炭实验；未称通读原论文全部 27 页。https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/72/The_elementary_nature_of_chlorine_-_papers_%28IA_elementarynature00davyrich%29.pdf

[C21-03] Humphry Davy，“On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas”，1811，2 月 21 日宣读。核读全文转录，重点不同制法、含氧组分与旧密度修正，不把早期气样等同现代纯品。https://web.chemteam.info/Chem-History/Davy-Chlorine-1811.html

[C21-04] Humphry Davy, Bakerian Lecture，“On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene…”，1810 年 11 月 15 日宣读、1811 年刊出。核读上述重印 PDF 页 58—65，含干湿漂白对照、氧来源与命名；干湿观察与作者当时机制解释分开。PDF 地址同[C21-02]。书目年代并核兰开斯特大学 Davy Notebooks Project 资源目录：https://wp.lancs.ac.uk/davynotebooks/resources/

22

第 22 章

电离与水溶液中的酸碱角色

◆ 22.1 导电读数与溶液问题

把一种盐溶进水中，测量电流，再继续加水，读数会改变。但是，“加水以后怎样导电”并不是一个已经规定清楚的问题。我们可以问整个装置通过多少电流，可以问单位几何条件下的溶液导电能力，也可以问折算到一定数量溶质的导电能力。这几个问题使用相关的仪器，却不能不经转换便共享一个答案。稀释减少了单位体积中的溶质，同时可能改变带电粒子的状态与运动；观察哪种量，决定了哪一种变化进入比较。

阿伦尼乌斯在 1903 年的诺贝尔讲演中，以硫酸锌溶液的稀释说明早期研究问题。他回顾的重点不是任意装置的电流都随稀释增加，而是按溶质量归一化的导电能力趋向一定限度。讲演通过改变液层体积的示意安排帮助读者理解这一点。[C22-01] 如果将这段论述简写成“水越多，溶液越导电”，便把比较的分母和装置安排一起丢掉了。

按溶质量归一化，才能把稀释时同时变化的体积与导电响应分开讨论。否则，单位体积所含溶质减少，可能掩盖每份溶质所对应的导电变化。极限值也只有在温度与几何换算可比时才有意义。由此进入解释的，是一条有明确分母的浓度关系；新模型必须接住这条关系，单独复现某个装置中的电流数值还不够。

在 1887 年《论溶于水的物质的解离》中，阿伦尼乌斯把能够独立移动的离子所对应的部分称作活跃部分，与尚未如此分离的部分区别。他用实际分子导电能力与极限值之比估计这一比例，并明确把内部摩擦等干扰不能忽略的较浓溶液排除在简

单处理之外。[C22-02] 因而原始文本已经包含适用条件，不能将它写成一种从不关心介质和浓度的理论。

原文使用的“活性系数”尤其容易使今天的读者误解。那里的符号指向参与解离的比例，不等同于后来热力学中用来连接活度与浓度的活度系数。两个名称相近，承担的计算任务却不同。前者试图统计哪些单位处于某种状态，后者规定非理想体系的有效化学势贡献。把它们混用，会使理论发展的重要修正看起来只是同一个参数换了写法。

电导也不能独自宣布酸性。氯化钾溶液能够参与电解质研究，并不因此成为酸；乙酸的分析浓度、导电表现与酸性反应之间存在联系，也不等于三者是一项测量。导电首先涉及可移动的带电物种及其运动。要由此进入酸碱问题，还需要说明哪些离子承担相关反应、其他组分如何影响状态，以及反应比较所指的强弱是什么。

第一层困难由此形成：同一个读数可以由不同的粒子数与迁移能力组合产生。即便两份溶液的归一化导电值相同，也不能立即断言它们具有相同酸度或相同组成。理论必须寻找另外的限制，使一个参数不能靠自由调整所有看不见的量来解释任何结果。阿伦尼乌斯工作的关键，正在于把这项限制从电学带向另一类溶液现象。

研究对象也在这个过程中改变。瓶签仍可以写盐、酸或碱，但需要解释的对象已经包括这些物质进入水以后形成的状态。它不再只是“原来那一种物质的性质有多少”，而是“在给定溶液中哪些可移动单位参与了什么”。这不是取消原物质身份，而是在保留投入量和组成约束的同时，建立比原瓶签更适合反应与输运的比较单位。

◆ 22.2 从解离假说到交叉约束

1887 年论文直接把自己的任务放在渗透压问题中。范特霍夫的稀溶液关系在许多物质上提供了有效组织，但某些水溶液表现出比按未分离化学式单位估计更大的效应。阿伦尼乌斯提出：如果部分单位分离为几个可以参与统计的离子，那么相同

投入量对应的有效粒子数便可能增加。[C22-02] 此时电学推断与溶液依数性质开始对接。

最简模型的计算可以清楚表达。设一份溶质有比例 α 分离，每个分离单位给出 ν 个粒子，未分离的比例为 1−α，那么相对于原化学式单位数的总粒子数为 i＝1＋（ν−1）α。这是说明计数关系的现代记号整理。公式的力量不在复杂，而在同一个 α 若由电导估计，就不能在解释另一项测量时随意重新选择。

原论文将由电学估算得到的量与由凝固点数据换算的量并列。在线节译保留的表格包含非导电物质与电解质，也保留并非完全吻合的条目。[C22-02] 这比一句“实验完全证实离子存在”更值得读。两种测量所用信号不同，换算假设也不同；它们在一定范围内相互接近，使离子解释获得了超出单一曲线拟合的支持，而偏差则要求检查数据、近似与对象安排。

我们不需要照录旧表的全部数字，便能理解这项约束的结构。若一套解释为导电安排了很多可移动单位，却为凝固点又安排很少单位，它必须说明为什么同一溶液的两种后果发生这种差异。若补充说明只是临时添加、不能在其他条件下检验，统一解释的价值就会下降。真正的交叉支持来自共同限制，而不是两张图都能画出一条漂亮曲线。

这里还有一个容易被忽视的区别：投入的化学式单位数可以由称量和配制确定，而溶液中有效参与的单位数需要理论与测量共同推断。把一摩尔盐投入水中，并没有同时观察到一摩尔完整分子在液体里保持原状。相反，也不能因为依数性质的效应增加，就任意宣布任何额外粒子都具有某种确定电荷。电学提供带电运动的限制，依数性质提供另一种计数限制，两者分别缺少的部分，正是交叉比较需要弥补的地方。

这仍不意味着两类证据在所有意义上独立。它们可能共享同一浓度配制误差，依赖相似的稀溶液近似，也可能受样品纯度影响。把“测了不同性质”直接写成“绝对独立”，会高估证据力。需要分开的，是各自特有的测量问题与两者共享的假设。共同误差不会自动取消相合，却限制了相合可以证明多远。

1903 年讲演进一步列举中和热与分析反应，展示离子语言已经可以跨越若干问题域。[C22-01] 其中一个特别明确的例子，是银盐对氯化物的沉淀检验。若只说银

盐检测“氯”，便难以解释某些含氯化合物为什么不产生相同结果；把参与者具体规定为相应条件下的银离子和氯离子，才能区别元素组成与实际反应物种。

这一变化与前章氯的身份问题相连，却没有重复同一道任务。判定某种材料包含氯，不足以判断它在给定溶液中提供多少可反应氯离子。组成式中出现某个元素，与该元素以某种离子状态参与反应，是两种层级的陈述。离子解释让曾经都被写成“含氯”的材料，按对特定检验的响应重新分组；也让不同来源的盐在相同离子条件下进入同一比较。

银盐检验也反过来限制离子语言的使用。“含银”与“提供可参与沉淀的银离子”同样不能混同，检验双方都要按实际物种描述。若沉淀没有出现，应检查离子是否形成及是否达到相应反应条件，不能直接改写元素分析。这样，导电所支持的运动单位、依数性质涉及的计数单位与沉淀中的反应单位有了可核对的联系，同时保留各自所需的条件。

也不能把讲演中的回顾当作研究发生时的逐日记录。获奖者在 1903 年组织 1880 年代的路径，已经知道哪些工作后来获得广泛承认。这里据讲演辨认作者自己怎样说明其理论联系，再以 1887 年论文检查当时实际提出的假设。研究先后、争论反应与实验修订若需要更精确叙述，还须依靠同期文献；回顾中的清楚路线不等于历史过程从无犹疑。

◆ 22.3 水溶液中的酸碱角色

离子进入酸碱研究时，最重要的结果之一是把多种中和过程联系到共同反应。讲演以高度稀释的强酸与强碱为范围，先写出盐酸和氢氧化钠相混的离子表达，再消去两边保持相同的离子，留下氢离子与氢氧根形成水的关系。[C22-01] 相同当量下的近似共同热效应因此获得一种明确解释，而不只是许多各不相同物质偶然产生相似热量。

这种压缩并没有使旁观离子在真实溶液中消失。消去符号意味着在所讨论的理想化净反应里，它们不承担净化学变化；它们仍会影响溶液的离子环境，浓度较高时尤其不能自动忽略。方程式是对一类任务的选择性表达，不是给所有溶液效应都

划定无关区。其成功来自在适用范围内把共同变化抽出，而不是宣布其他组分从此没有后果。

这里采用氢离子记号，也不应让读者想象水中存在一群脱离溶剂相互作用的裸质子。历史方程给出了有效反应单位，现代溶液描述则需要承认水合和更广泛的溶剂化。用水合氢离子书写可以提示介质参与，但一个简化式本身仍不是对所有瞬时水合构型的清单。本章关注的是反应比较如何成立，不以更长的化学式冒充已经完成的微观动力学。

于是，水溶液中酸的作用可以与提供氢离子相关物种的能力联系，碱的作用可以与中和这些物种的过程联系。这保留了酸与碱既有实验行为，又把多种来源的材料放到更统一的反应关系中。盐酸与另一种强酸并不因此成为同一种物质；它们在某些稀水溶液反应中表现出共同单位，只说明这项比较不必携带各自的全部分子差异。

强弱也必须与投入量分开。某酸在给定介质中更易发生相关电离，并不保证任意浓度的该酸溶液都比任意另一溶液具有更高氢离子活度。材料类别、平衡倾向与当前溶液状态承担不同问题。浓度是一项输入，电离与反应分布把输入转换为实际状态；仅看名称或仅看投入的总摩尔数，都不足以把这些过程省略。

阿伦尼乌斯的讲演把导电与化学作用联系时，曾使用“活跃部分”的统一说法。它在当时为研究提供了有力方向，但今天不能据此宣布一切电导增长都表示酸性增强。离子迁移率不同，溶液中可能有多种导电物种，某一反应的速度也可能取决于额外步骤。跨现象协调是理论的成就，同时每一条协调关系都有自己的适用条件。

氨尤其能显示水的地位。把氨的碱性写成水溶液中产生氢氧根的结果，有实际计算用途；但若再把“分子必须预先含有氢氧根”当成碱的一般要求，便会把反应结果误当作投入物必备的组成。氨与水之间的质子转移提供氢氧根，而氨本身并不含氧。这个区别不是说旧水溶液模型完全不能处理氨，而是说明概念的定义方式需要与实际反应途径相配。

1923 年布朗斯特的文章正是从这里切入。他没有把阿伦尼乌斯框架统称为毫无价值，而将改进碱的定义列为自己的明确任务，并承认某些不同表达在水中可给出

相同热力学关系。[C22-03] 这使理论之间的衔接更具体：需要保留的水溶液计算与需要扩展的一般反应角色，不必被安排为只能二选一。

中和、沉淀和导电的共同语言由此成为一套可以传递的能力。研究者能够据明确离子物种预期某些变化，区分元素含量与可反应状态，并在不同盐类之间迁移结果。新的化学世界不是原来瓶签上增加一个微观注脚，而是实验可以据此提出更精确的失败问题：没有反应，是没有该元素，还是没有那种可参与的物种？

◆ 22.4 何处有效 何处需要展开

原始解离模型最值得保留的限制之一，是导电比例推断依赖迁移条件。若所有离子都处在相同可比的运动条件下，导电能力的变化较容易被归于参与单位的改变；若浓度改变同时改变离子间作用与运动阻力，单用极限导电值之比便不能把这种变化唯一归为解离比例。一个物理量可能仍测得非常稳定，而赋给它的解释不再唯一。

现代术语把这种区别表达得很清楚。IUPAC 的离子电导定义将某种离子的贡献与其电荷数及电迁移率联系，并要求明确使用的是哪一种计数实体。[C22-04] 因而把二价离子的单位份额与一价离子的一个完整离子混为同一分母，也会制造表面差异。单位不是结果以后才加上的装饰；它规定哪些响应可以相加、哪些数值可以相比。一个极限值可以为比较提供参考，却不能自动消去其他状态下的运动差异。

对强电解质，这一点尤其重要。现代解释不需要把浓度增加时归一化电导的全部下降理解成越来越多完整中性分子的形成；离子间相互作用及输运效应本来就会改变读数。保留离子作为反应与输运单位，与修订由电导直接估计分离比例的简单规则，并不矛盾。需要被放弃的是一条过强的换算，而非电流或离子概念本身。

对较稀的弱电解质，部分解离与平衡近似仍可能给出有用描述。然而，何时称为“足够稀”，不能只以肉眼感觉或固定口号决定。它取决于所需准确度、物种电荷、温度及所比较的量。为教学演示接受的误差，未必足以承担精密酸度常数的测定；后者需要更仔细处理活度和标准状态。近似不是失败知识的安置区，而是带有任务边界的有效知识。

例如，设两份溶液具有相同的分析浓度与相同总电荷平衡，却含有迁移能力不同的离子，这是一个说明推理的假设比较，并非复述某次历史实验。其电导可以不同，而无需先断言其中一份“少了离子”。若又通过其他方法发现相同电荷下的物种分布不同，则需进一步区分输运变化与化学状态变化。把这两项可能分开，才知道下一次测量应改变浓度、换用独立物种探针，还是先检查温度控制。

同时，离子不一定总以彼此完全独立的方式参与。若要讨论离子缔合，就需要相应证据与明确模型，不能把每一次失配都命名为离子对而停止检验。导电、光谱或其他量可能对物种分布施加不同限制。增加新的物种以后，模型是否真正提高跨条件预测，还是只增加可以调节的自由度，需要另外检查。

把水溶液结论移到另一种介质，问题又更进一步。溶剂改变的可能不仅是同一参数的数值，还包括哪些物种容易形成、哪些反应可用于定义酸碱角色。能够在水中用氢氧根表达共同碱性，不意味着每种介质都应借水中的同一离子建立全部分类。新的描述应先说明保留的是反应模式、成分身份，还是某个特定数值尺度。

这并不迫使我们在每次换溶剂时宣布所有知识重生。氨仍然可以作为有明确组成的研究材料，许多制备和辨认知识能够继承；改变的是它在新介质中怎样参与所讨论的反应，以及相应量值能否与水中的尺度互换。保持材料身份与重建作用范围可以同时发生。前者为比较提供连续性，后者使比较免于把共同名称当成共同条件。

早期解离学说因而留下了可以分别修订的成果。导电的极限比较提供输运参照，凝固点比较限制有效粒子数，中和与沉淀检验限定实际反应物种。电导比值在较浓溶液中失配，并不同时撤销这些反应分类；保留分类也不要求继续把全部输运变化折算成解离比例。把各项换算拆开，研究者才能确定需要补测物种分布，还是需要修正离子运动的描述。

这种区分也改变了结果的交接方式：接手者需要知道作者测的是输运，还是据输运推断组成，以及两者之间采用何种近似。

下一章将把这一步展开落实在定义本身。酸与碱是否一定要由水中产生的两类离子分别规定？如果直接按某一次转移中的给予与接受建立角色，哪些旧反应会被

保留，哪些新反应会进入同一类？回答这些问题，需要改变的首先是比较单位，而不是先把现有水溶液数据全部弃置。

本章来源与核验边界

[C22-01] Svante Arrhenius，Development of the Theory of Electrolytic Dissociation，诺贝尔讲演，1903 年 12 月 11 日，选读页 48—54 关于导电、活跃部分、中和热、凝固点与分析反应。官方 PDF 入口：https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/arrhenius-lecture.pdf 。初稿核验时官方直取受阻，实际核读该讲演英文转录：https://studylib.net/doc/25475001/arrhenius-lecture 。未采用转录明显出错的化学式或旧数字复算；讲演属于作者事后回顾，不作为逐日研究记录。

[C22-02] Svante Arrhenius，On the Dissociation of Substances Dissolved in Water，1887，H. C. Jones 英译选文：https://www.chemteam.info/Chem-History/Arrhenius-dissociation.html 。核读全部在线选文，包括比例模型、表格与条件说明。网页含年代、拼写和数值转录疑点，故正文不据这些疑点建立精确年代或数字声称；所用 i 关系是对选文公式的记号整理。未把节译称为原论文全篇。

[C22-03] J. N. Brønsted，Some Remarks on the Concept of Acids and Bases，1923，原刊 42 卷 718—728 页；初稿核验时核读 718—721 及 728 页英译选文：https://www.chemteam.info/Chem-History/Bronsted-Article.html 。仅用以交接碱定义与水溶液经验等价问题。

正文中现代关于迁移、活度与适用边界的说明用于辨认历史模型的权限，不追授给 1887 年作者。未报告自行完成的测量或重算实验。

[C22-04] IUPAC Gold Book，ionic conductivity，I03175：https://goldbook.iupac.org/terms/view/I03175/plain 。核读官方定义与计数实体说明。

23

第 23 章

质子转移与电子对的不同对象

◆ 23.1 从孤立物质到反应角色

氨是检验酸碱定义的一块试石。它在水中表现碱性，却没有一个预先写在分子式中的氢氧根。如果只凭投入物的组成寻找碱的标记，问题就会变成：应该在氨的名称后面补上什么，才能让它符合原有类别？另一条道路则问，氨在形成有关产物时接受了什么。两种提问可能在一组水溶液计算中给出相同结果，却会为继续研究规定不同的对象。

布朗斯特 1923 年的《关于酸与碱概念的几点意见》，正面说明自己的目标是展示修改碱定义的好处。文章没有声称此前所有酸碱知识都必须推倒；它从电离理论既有的酸解离表达出发，要求酸与碱在同一个关系中获得对称的规定。[C23-01] 一种酸失去氢离子以后留下的部分，正是能够在反向关系中接受氢离子的碱。

以乙酸和乙酸根为例，乙酸失去一个质子，生成乙酸根；乙酸根接受一个质子，又返回乙酸。这里先建立的是对应关系，不是说在任意条件下两方向发生程度都一样。相应平衡的位置与速度还需要另外判断。定义告诉研究者追踪什么变化，实验才决定这项变化在所选条件下怎样表现。转移方向、反应程度与观察时间，不能由箭头的画法独自担保。

铵离子与氨形成另一组对应。铵离子在这个关系中是酸，氨是碱；酸不必为电中性的分子，碱也不必带负电。布朗斯特原文列举中性、阳离子和阴离子类别，目的正是使电荷状态与酸碱角色不再被固定捆绑。[C23-01] 电荷仍影响反应和溶剂化，但它不能单独决定一种物种在每次质子转移中的角色。

这一步改变了酸性与物质身份的联系。某个分子或离子的组成不因我们换一种定义而任意改变；改变的是哪些反应关系足以让它获得“酸”或“碱”的资格。一种物质可以在一项过程里给出质子，在另一项过程中接受质子。两种角色不是逻辑矛盾，因为它们对应的反应伙伴与产物不同。把它们写成同一时刻、同一关系下的两个相反判断，才会产生人为冲突。

水提供了最熟悉的例子。它能够接受来自适当酸的质子，也能向适当碱给出质子。由此不能推断水没有任何确定性质，恰恰是组成、电子结构和反应条件的约束，使这些具体作用能够被研究。角色的相互规定不是一种脱离材料的关系哲学，它需要实际可能的转移与可辨认的前后物种。

现代 IUPAC 对布朗斯特酸与碱的界定，分别使用给予与接受氢核的能力，并把相应化学物种纳入说明。[C23-02] 这里的能力不是每次接触都必然实现的行为；它要求指明足以体现该能力的反应条件。某种分子在日常水溶液里很少表现为酸，不妨碍它在别的比较范围中被研究为质子给体。分类的范围由此扩大，但具体断言的条件没有减少。

若把这种变化叙述为科学终于从“孤立物”走向“关系”，仍然过于粗糙。此前电离研究、中和实验和置换比较本来就在处理相互作用。布朗斯特的具体贡献，是用对应酸碱及两组关系之间的质子转移重排反应集合，使碱不再必须围绕水中的氢氧根取得一般定义。它是一个可指出具体改变的重构，不需要贬低旧模型才能显示价值。

◆ 23.2 共轭关系与比较对象

当两组对应酸碱相遇，可以把总关系写成酸一＋碱二⇌酸二＋碱一。布朗斯特用这种表达将中和、水解和指示剂反应纳入共同形式。[C23-01] 对今天的读者来说，这条式子似乎非常普通；在思想史中，它的作用是改变哪些事例可以互相比较。原来按用途分散的反应，现在可以追踪同一种转移及相应的前后角色。

例如，同一个乙酸根既可按它与乙酸的对应关系来理解，也可被放入它与其他质子给体的竞争中。前一个关系确定“它是谁的共轭碱”，后一个比较才提出“面对这位给体，它在当前条件下接受多少质子”。若省略第二个问题，共轭表就会被

误读为所有箭头同样容易发生的地图。能够画出一条形式上配平的转移式，只满足了身份与计量的一部分要求，还没有测定它的平衡位置。

共轭关系不是把两个瓶子并列成一对而已。酸与其共轭碱相差一个质子，在明确反应层级上相互连接；接受质子的另一方也有自己的对应酸。只写酸给出质子而不说明接受者，适合压缩某些平衡表达，却可能隐藏实际介质的作用。完整比较必须知道质子从哪里来、到哪里去，以及哪些物种的化学势共同决定平衡。

原文关于氨的讨论尤其细致。作者对照两种当时使用的表达，指出它们在水溶液中可以导出相同的热力学平衡条件，但后一种以水合氨及氢氧根为中心的表达，若被当作碱的一般定义，就会迫使人们为不同溶剂重新立法。[C23-01] 他拒绝的不是水中已经有效的计算，而是把一种特定介质的表达直接提升为普遍定义。

这里必须保留一个历史边界。原节译使用 NH₄OH 等写法，本章以它说明作者面对的概念安排，不据此主张氨水中存在一种可以包办全部碱性的独立分子。现代化学会更仔细区分溶剂化物种、反应平衡和常用简式。历史术语如果被悄悄替换成今天习惯的式子，作者为什么认为需要改变定义，反而会变得难以理解。

定义不依赖任意一种指定溶剂，不等于强度数值脱离溶剂。对一种反应类型作一般规定，与在某种介质中测定它的平衡倾向，是不同层次。相同分子从水进入另一溶剂，其相应酸与碱的稳定化程度可能不同；即便反应模式可以保留，用来比较它的常数仍要连同介质、温度与标准状态一起报告。

这个区别也能解释为什么经验等价未必意味着概念完全相同。两种表示在当前范围给出相同结果，说明它们可以在这项任务中互换；当研究进入新的范围，一种表示可能需要附加越来越多的介质规定，另一种则保留统一的角色表达。后者的优势表现为问题的组织和迁移，而不是反过来宣布前者对原有水溶液的成功从未存在。

不过，表示更一般也不自动保证预测更准确。若没有相应的平衡常数、物种资料及溶剂模型，一条跨介质定义仍不能独自算出反应程度。一般性提供的是可提出问题的范围，准确预测还依赖具体证据。把两者分开，才能避免抽象程度越高便得分越高的概念竞赛。

原文还提醒读者，不宜把酸与碱的强弱置于未经规定的共同标尺上，并指出通常的中性概念需要约定。[C23-01] 这不应被误读为否认实验室可以规定中性条件。在水中建立某种对称或等量条件，有明确操作价值；只是这种选择不必成为一切介质、一切反应类型的自然零点。“中性”需要交代相对于哪种尺度，而非宣布完全没有意义。

把这点落实在一次假设性的资料比较中更容易理解。若两张表分别给出某酸在两种溶剂中的解离常数，即便都标为 pK_a，也不能只按数字大小合成一张不带溶剂的排名。我们需要知道反应写法、标准状态及两种尺度之间是否存在可靠转换。缺少这些信息时，暂不合并是一项准确判断，而不是知识不足的羞耻。

共轭表因此适合回答物种之间怎样对应，平衡数据则回答指定介质中转移到什么程度。以氨为例，列出氨与铵离子的对应关系，可以把不同质子给体引入同一问题；要比较它们的实际作用，仍须指定给体、介质与各物种状态。这一步既扩大了可讨论的反应集合，也明确了哪些水溶液数值尚不能随定义一起迁移。

◆ 23.3 电子对规定打开的新范围

质子转移能够统一许多酸碱过程，但并不是所有具有酸碱解释价值的结合都包含质子的转交。若把研究范围扩大到电子对的给予与接受，就会出现另一种关系。现代 IUPAC 将路易斯酸规定为能够接受电子对、与路易斯碱形成加合物的实体；路易斯碱提供用于这种结合的电子对。[C23-03] 这一规定把问题从特定粒子的转移推进到成键关系。

这里所说的给予，不是把两个电子像两枚孤立硬币一样永久送走。电子对参与形成共享的成键安排，不能与氧化还原中以电子转移和氧化态变化为中心的描述不加区分。相同的“电子”字样并不保证两种分类研究的是同一个变化。若不辨认成键与电子转移的任务，就会把凡涉及电子结构的反应都收进酸碱概念，使概念失去区分力。

作为说明现代定义的例子，氨的孤对电子可以参与与适当电子对受体形成加合物。研究这类结合时，关键问题是电子对供体和受体怎样形成相应键，产物是否获得独立证据，以及该结合在给定条件下有多稳定。没有质子离开某种酸，也并不妨

碍这一事件被归入路易斯酸碱范围。此处是定义扩展允许提出的对象，不是对所有相似接触必然发生反应的保证。

在某些质子接受过程中，两种语言可以相接。氨接受质子形成铵离子的关系，可以从质子去向描述，也可以从电子对参与成键描述。前者使它进入共轭酸碱序列，后者使它与其他配位加合过程建立联系。同一反应并不因具有两种有效描述而分裂成两个互不相干的物质世界；不同描述选择了不同的比较关系。

但从这种重叠不能推出所有强度都可一一换算。一种碱与质子的结合倾向，未必足以替代它与尺寸、结构和电子性质都不同的受体结合的倾向。更换受体以后，空间可及性、溶剂竞争与产物结构都可能进入比较。研究者需要重新说明测量的是什么，不能拿一张质子化常数表包办全部路易斯碱性。

考察加合物也需要防止把瞬时接近直接当作稳定结合。若一种谱学信号改变，可能支持相互作用，却仍需检查是否存在溶剂竞争、快速交换或其他物种。若只凭加入第二种材料后的总颜色变化，就确定唯一的供受配对，便重新落入由一个显露包办全部组成解释的困境。恰当做法是让组成、信号变化和明确模型相互限制，再决定能否使用单一加合物常数。这里提出的是证据责任，并不虚构某一具体实验已经排除了这些可能。

IUPAC 对路易斯酸性的说明，明确把相对于共同参照碱形成加合物的平衡常数作为比较途径。[C23-04] “共同参照”并非可有可无的限定。若每种酸都挑选最有利的不同碱作为伙伴，所得数值反映的不仅是酸之间的差别，也包含伙伴变化。想据此排出单一强弱序列，便需要额外模型，而不能将序列看作从实验直接读出的事实。

同样，形成加合物的平衡倾向与结合速度不同。某个组合在热力学上有利，并不保证在所用时间窗口内迅速得到产物；某种催化效果显著，也不意味着其平衡结合必然最强。过强结合甚至可能阻碍某些后续步骤，但要判断具体反应必须有机理证据。本章先将这些判断分开，为后续反应时间与催化章节保留独立任务。

将现代规范用于说明对象范围，需要同原始论证的历史次序分开。本节依据现代规范界定电子对酸碱关系，以布朗斯特原文选段考察质子角色的提出，两类材料承担不同任务。前者说明今天哪些反应可以纳入共同表达，后者显示历史作者试图

解决怎样的问题；现代定义较为完整，不能因此被当作早期论证的逐句替身。比较的有效结论是两种规定具有可以辨认的任务联系，而非两位作者已经使用完全相同的概念层次。路易斯原始表述的展开次序另列入原典对校范围，不能据后来的规范倒写。

这个边界不会妨碍我们判断两套规定的实质差别。质子转移突出前后相差一个质子的对应物种；电子对规定突出供体、受体与新结合。两者各自需要的证据有所重叠，也各自提出额外问题。若只是换词而没有改变允许的反应、所需测量或可失败的预期，就没有必要把它夸大为新对象；当这些责任确实改变，扩展才具有具体内容。

◆ 23.4 定义多元与有限统一

酸碱定义常被排成一条从狭窄到宽广的阶梯，好像后来概念一旦出现，先前概念便只能作为考试中的历史题存在。实际研究没有这么简单。水溶液中的净离子表达、质子转移的共轭关系、电子对供受的加合物比较，可以分别对不同任务提供最简明而充分的描述。能否省略某一层，取决于研究目标，而不是定义出现的年代。

把三种任务并列，首先需要说明各自保留的反应信息。水溶液任务关注某些物种怎样影响氢离子相关平衡与中和；质子转移任务关注哪一方给出、哪一方接受，以及相应共轭物种；电子对任务关注哪一方提供成键电子对、哪一方接受并形成加合物。使用同一个“酸”字，不能把这些责任自动合并。

一个边界例是含金属离子的水溶液。若配位作用与配位水的质子转移共同参与酸性表现，可以分别研究金属中心接受电子对的关系，以及配位后的水怎样给出质子。两种描述能够连接，却不是同一条反应式的任意改名。要解释实际酸度，需要物种组成、配位与质子平衡的联系；只给金属离子贴上路易斯酸标签，不能独自决定溶液 pH。

这也说明，物质名称、反应角色与溶液量值是三个不同层级。一个样品可以包含路易斯酸性的中心，但测量到的 pH 取决于整个溶液中的质子平衡及相应尺度。一种物质可以在特定反应中作为布朗斯特碱，却不意味着其任意浓度、任意介质的溶液都具有同样碱度。多元定义不应成为省略条件的许可证。

若两种框架在某一反应集合上能够互译，我们可以保留这种有限统一。它降低理解和交接成本，让一个研究团队使用质子平衡数据，另一个团队使用成键结构分析，再在共同物种上会合。但互译需要指出保存了哪些关系。保存反应计量，并不必然保存反应速度；保存某一平衡排序，也不必然保存换参照伙伴后的排序。

统一的边界还可以通过撤掉一项证据来辨认。若没有质子转移信息，只知道生成了某种结合物，就不能无条件重建共轭酸碱序列；若只有质子守恒与平衡数据，也未必已经辨认了反应期间所有成键结构。两套材料各自拥有剩余未知。承认这种剩余，可以让结构研究与平衡研究真正交换问题，而不把彼此尚未回答的事项填成已经共同接受的结论。

另一方面，不能互译的部分也可以有序共存。如果一个过程不包含所研究的质子转移，却形成明确的电子对加合物，使用路易斯关系并不需要先证明布朗斯特定义“失败”。后者可能根本没有承诺覆盖这类对象。真正的失败应当发生在一个框架已经明确许诺的范围内，而不是由另一套更宽分类随意扩大其考试题目。

在解释酸性时，最容易形成循环的做法，是先用某种作用给物质贴上酸的标签，再以“因为它是酸”解释同一种作用。要打破循环，需要独立关系：结构证据、明确平衡、不同反应伙伴的比较或可检验的转换。定义可以整理现象，却不能单独生产机制。角色被规定以后，如何发生仍然是化学研究的问题。

回到氨，三个入口各保留一项有用联系：水中氢氧根的生成连接中和计算，氨与铵离子的对应连接质子转移，孤对电子参与成键则连接加合物研究。改换入口以后，应继续追问原来的数据还能支持哪项判断。例如，质子化平衡可以支持氨在指定介质中的给受比较，却不能直接给出它与任意受体结合的常数。新增的是比较关系，保持的是需要共同辨认的物种。

这些连接也需要容纳可靠的旧知识。在适当的稀水溶液范围，中和与离子平衡的简式可以继续使用，没有必要为显示理论新颖而每次展开全部电子结构。研究尺度选择得当时，省略能够使比较更清楚；一旦进入配位、非水介质或机制判定，原来的省略可能需要撤回。使用与打开封装，是同一套研究能力的两个方向。

酸性要从角色进一步成为可报告的数值，还缺少最后一组规定。我们必须选定反应、标准状态、参照与测量方式，才知道某个常数或某个 pH 究竟回答什么问

题。下一章由此进入测量链：同样使用一个对数，并不意味着酸度常数与溶液酸度已经合为一物；数值越精细，越需要知道它精细地指向了什么。

本章来源与核验边界

[C23-01] J. N. Brønsted，Some Remarks on the Concept of Acids and Bases，1923，42 卷 718—728 页。实际核读 718—721 及 728 页英译选文：https://www.chemteam.info/Chem-History/Bronsted-Article.html 。包括改变碱定义的目的、氨的两种表达、介质范围、带电酸碱分类及两组体系关系；原节译 NH_4OH 和“中性”讨论保留历史语境。未声称通读完整德文原刊，未以此代替 Lowry 原文。

[C23-02] IUPAC Gold Book，Brønsted acid 与 Brønsted base，B00744、B00745：https://goldbook.iupac.org/terms/view/B00744 ；https://goldbook.iupac.org/terms/view/B00745 。核读官方定义及例示，用于现代概念界定。

[C23-03] IUPAC Gold Book，Lewis acid 与 Lewis base，L03508、L03511：https://goldbook.iupac.org/terms/view/L03508/plain ；https://old.goldbook.iupac.org/html/L/L03511.html 。核读官方电子对供受及加合物定义。

[C23-04] IUPAC Gold Book，Lewis acidity，L03509：https://goldbook.iupac.org/terms/view/L03509 。核读以共同参照碱的平衡常数进行比较的说明。

本章未成功取得路易斯 1923 年原书相关影像，因此电子对部分采用现代官方定义及明确的分析性例子，不声称复原作者完整发现顺序；原书及 Lowry 原文为出版前补证事项。假设比较均不作为实际完成的实验报告。

24

第 24 章

酸度常数 pH 与测量链

◆ 24.1 先分开三个不同问题

一瓶酸性溶液可以同时有一个名称、一组配制浓度和一个测得的 pH。它还可能涉及一个或多个酸度常数。这些数值围绕同一份材料工作，却不能互相替代。名称帮助追踪物质来源，浓度说明投入或实际存在的量，酸度常数规定特定平衡的倾向，pH 则描述溶液在规定尺度上的酸度状态。若把它们压缩成一个“有多酸”，测量即使非常精密，也可能回答错问题。

1909 年，索伦森在讨论酶作用的论文中，把这个区别落实为一个具体问题：研究者常用加入酸碱的总量表示反应液的酸碱程度，却没有充分考虑解离与溶液结合酸碱的能力。他以胃蛋白酶作用为例，比较在相同体积、相同名义盐酸浓度下含有不同蛋白量的溶液。蛋白能够结合酸，因此相同投酸量不能保证相同氢离子条件。[C24-09] 这不是后来教科书给浓度公式添加的小修饰，而是原有记录方式可能把不同反应环境归为同类的困难。

索伦森随后采用氢离子浓度的十进指数组织很不相同的数量级，并说明这一表达也能够用于碱性溶液。原文的对象仍是浓度及其当量浓度因子，不能把今天的单离子活度定义原封不动地倒置到 1909 年。他还明确允许在很强的酸性条件下出现负的指数值。[C24-09] 因此，熟悉的零到十四并非这个符号本身规定的不可越过边界；数值必须随定义和条件解释。

蛋白量的差异使同一投酸记录对应了不同的反应条件。若研究者只按加入盐酸的量排列酶作用，就可能把溶液结合酸的差别误归为酶本身的差别。氢离子尺度提

供了另一个可以对照的量，却仍需说明这个量怎样由测量取得。投入量、平衡状态与仪器响应由此成为三项相接的工作，后续标准化正要维持它们之间的对应。

首先，酸性可以指一种物种作为质子给体的倾向，或者在路易斯意义上形成电子对加合物的倾向。上一章已经说明，这些规定选择不同的比较对象。IUPAC 的酸性词条也区分化合物的酸性与介质对参照碱的质子化倾向。[C24-01] 因而在提出数值之前，必须先问需要比较的是某个分子、某种反应，还是一整份介质。

其次，酸度常数对应明确的解离步骤。对于能够逐步失去多个质子的体系，第一个常数与后续常数并不是同一个对象的重复测量，而是不同反应的参数。IUPAC 以第 n 个质子的分离来规定相应常数。[C24-02] 若只记录物质名字和一个 pK_a，却不说明是哪一步，对方可能在使用另一个反应的数值而不自知。

再次，pH 不是某种酸分子永久携带的号码。现代定义以水溶液中氢离子的活度为基础，写作 $pH = -\lg a(H^+)$。[C24-03] 同一种酸配成不同浓度、与不同共轭碱比例混合，或者加入影响平衡的其他组分，可以对应不同 pH。反之，不同组成的溶液也可能具有相同 pH，却在加入酸或碱以后表现出完全不同的抵抗变化能力。

后一种区别可以用缓冲能力说明。设两份溶液初始 pH 相同，其中一份含有较多可参与相应平衡的酸碱组分，另一份则非常稀。少量外加物进入以后，两者 pH 变化可以不同。这里是解释问题的假设比较，不是本书报告的实验。它显示初始状态的一个坐标不能包办对扰动的全部响应；相同读数并不等于整个化学系统相同。

酸味更不能在这里充当通用标尺。它属于生物感觉事件，其发生涉及具体受体、浓度、暴露与其他组分；pH 与它可能相关，却不是其同义词。化学测量也不以品尝未知物作为辨认方式。把感官用语保留为历史语言，有助于追踪酸概念的来源，但成熟量值必须按自身的反应和测量规则解释。

因此，三个问题需要分别提问：这种物种在指定反应中有何酸性倾向；该平衡关系的常数是多少；这一份溶液当前在所采用 pH 尺度上处于哪里。三者可以通过物料衡算、平衡关系与测量模型连接，却不会因为都出现一个负对数而自动合并。对数改变了表达跨度，没有取消对象差别。

◆ 24.2 活度 浓度与理想近似

浓度说明一定体积或一定质量溶剂中存在多少物种，活度则把物种的化学势贡献写成相对于标准状态的无量纲量。用常见形式表示，某物种的化学势可以写为 $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$。IUPAC 对活度的定义明确将其与标准化学势联系。[C24-04] 因而活度不是“真实浓度”的神秘别名，而是把非理想作用纳入热力学关系的一种规定。

化学势的引入使这个区别不只是名称之争。在相同温度与压力下，两份含量相近的溶液可以因相互作用不同而具有不同的反应倾向；热力学需要一种能在平衡关系中承担这种差别的量。活度将这种责任明确化，而浓度继续承担物料计数的责任。它们分别有用，不能把后一种说成粗糙假象，也不能把前一种理解成完全不需要组成测量的纯理论物。

在质量摩尔浓度形式中，可以写 $a = \gamma m/m^\circ$；γ 是相应活度系数，m°是选定的标准质量摩尔浓度。若采用物质的量浓度形式，分母、标准状态及相应系数也需一致。两种形式可以转换，但不能只替换字母而保持所有数值不变。标准状态的作用，是使不同资料知道自己相对于何处计量，而非给自然添加一份任意成分。

对一个简写为 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$的反应，热力学平衡关系涉及各物种活度之比。在明确溶剂约定下，可以写 $K_a = a(H^+)a(A^-)/a(HA)$。若改用显式水参与的反应表达，则必须相应处理水的活度，不能一边改变反应式，一边仍称常数完全相同。式子的每次压缩都有条件，不是排版上的省字。

在足够接近理想的范围，可以用浓度比近似活度，或在规定离子介质中使用条件常数。IUPAC 关于酸解离常数的词条明确区分忽略活度系数的表示与相应的离子强度条件，并说明热力学常数需要合适的外推处理。[C24-05] 这不是说条件常数没有价值；只要条件稳定并得到报告，它可以在该范围内很好地支持分析。

一个常见错误，是把计算上较容易使用的浓度商当成任何组成下都相同的自然标签。加入背景电解质以后，各物种所处的离子环境改变，浓度商可能变化；这未必意味着某个酸分子突然变成另一种物质。首先应检查标准状态、活度模型和实际平衡物种。只有这些说明仍不能承接数据，才需要考虑更深的对象或机制修订。

反过来，也不能把活度系数当作可以随意消除失配的补丁。若每份数据都单独拟合一个系数，再宣称所有数据服从统一关系，所得到的可能只是参数记账。有效模型需要在合理范围内共同解释多组条件，并能够预测未用于调节参数的比较。近似与修正均有证明责任，不能因一个被称作“理论项”便免于检验。

pH 还多了一项特殊困难：单个离子的活度不能像一种电中性溶质的整体量那样独立测定。实际建立 pH 标准，需要电化学测量、热力学处理以及关于单离子活度的国际约定。NIST 明确把 pH 溯源建立在 Harned 电池测量与相应约定之上。[C24-06] 约定存在，不意味着测量结果由个人喜好决定；它使不同机构采用同一套可以互查的尺度。

Harned 电池测量与单离子约定各承担不同工作：测量提供电化学约束，约定使这一约束能够用于一致的 pH 赋值。仅有定义，实验室还没有可校准的数值；仅有电位读数，也不能自行取消单离子量的规定问题。由此建立的标准还须通过参考材料传给实际仪器，才可能检验不同地点是否在使用同一尺度。

采用理想近似时，报告中最重要的不是附上一句“仅供参考”，而是说明哪些效应被省略以及省略对任务有多大影响。若所需只是区分明显不同的溶液，较粗近似可能足够；若要从细小差异判断平衡机制，原先可省略的因素就需要进入模型。精确性不是对所有任务等量供应，而是随判断责任增加而增加。

◆ 24.3 从响应到可报告结果

pH 计显示一个数字，容易使人忘记仪器首先取得的是某种响应。玻璃电极体系通过对氢离子相关状态的响应，与参比电极共同形成可测电位；从电位到 pH 还需要校准和转换。屏幕已经完成许多步骤，不等于这些步骤在知识上不存在。若读数出现异常，重新打开的应是具体链条，而不是笼统怀疑所有仪器。

这条链的起点是样品。要测的是原容器中的溶液，还是经过稀释、过滤或温度调整的部分？如果前处理改变了酸碱平衡，那么测到的是处理后的状态。它仍可支持某项有意义的任务，但若要返回原样品，就需要验证转换。把前处理记为操作细节而不检查它是否改变目标量，是许多貌似同名数据无法合并的原因。

第二环是测量条件。温度既影响电极响应的关系，也可能改变样品的平衡状态。因此，仪器具有温度补偿功能，并不自动意味着它已把任何样品在当前温度的 pH 变成另一个温度下的真实 pH。前一种补偿处理响应关系，后一种转换还需要样品自身的温度依赖。若不作区分，“自动”就会被误读成无需知道样品化学。

第三环是校准。标准缓冲液赋值经过上游方法与约定建立，实验室再以它们约束当前仪器的响应。校准不仅修正偏移，还可能提供工作范围内的响应斜率信息。选择几个点、是否覆盖待测范围、是否需要检查非线性，都与目标不确定度相关。不能因为一次显示与一个标准相符，就认为在远离该点的任何样品上都已经准确。

IUPAC2002 年 pH 建议把初级测量、次级标准与实际测量程序连接起来，并将目标不确定度作为选择程序的重要依据。[C24-07] 本章不把建议书简化为某一种设备型号或固定按钮流程。它要说明的是，不同层级的测量承担不同责任：建立标准的程序、传递标准的程序与日常测样程序可以不同，但彼此之间必须有明确连接。

NIST 关于 pH 计量的说明给出一个可核的公共实践：参考物质除了赋值，还要检查均匀性；国际比较采用分发的均匀溶液，由参与机构在约定时段测量，并检查运输后的完整性。[C24-06] 这些环节不是电极公式的附属行政工作。若分到各地的溶液已经不同，再漂亮的机构间比较也无法区分是样品变了，还是测量体系不一致。

日常校准与上游标准还必须防止构成一个自我确认的回路。若仪器用某一缓冲液调准，又只用同一份缓冲液检查自身，就只能确认它在这一点重复原有设定。增加独立检查材料或其他合理验证，才能对未用于拟合的表现施加限制。校准成功是后续测量的必要支持之一，却不自动证明所有样品效应已经包含在校准关系里。

第四环是转换与不确定度。校准值本身的不确定度、仪器重复性、温度、液接等因素可能共同影响最后结果。一个稳定显示的小数，不会自动比其上游标准更可靠；增加显示位数也不会创造新的可辨认信息。报告需要让使用者知道，哪些变化大到可以区分，哪些仍落在当前测量能力的范围内。

在样品与参比体系接触处，液接引入的影响也不能仅因显示稳定而忽略。标准缓冲液与待测样品组成差别较大时，从标准向样品迁移的条件可能改变。因此，校准方程可以很好地描述标准点，同时在特殊样品上产生额外偏差。这里不预设偏差

一定很大，而要求它在需要的准确度层级得到评估；样品与标准相似程度，是方法适用性的一部分。

第五环是用途。若任务是保持某工艺在允许区间内，所需不确定度应与区间和决策规则相配；若任务是辨认一个很小的理论差异，则需要更严格的控制。相同仪器可以在第一项任务中充分、在第二项任务中不足，这并不矛盾。仪器的好坏不能脱离它需要支持的结论讨论。

设想一份可交接的实验记录，其最小内容不只是样品编号和最后数字，还应包括样品状态、温度、采用的标准及其赋值、校准范围、关键转换和结果不确定度。这是依据前述链条提出的档案示例，并非本书已经运行的数据集。记录不必包含实验室所有背景，却必须足以判断另一个人是否仍在测同一目标量。

这使“公共尺度”的发生具有非常具体的含义。它不是所有人背诵同一个 pH 定义，而是不同地点能够通过材料、校准与约定维持足够一致的判断。标准文件、缓冲材料和设备共同构成可重复的操作能力；任何一个环节失效，都可能使同一数字失去原有可比性。科学在这里创造的是能够迁移的测量世界，而非只有一个新词。

◆ 24.4 不确定度没有取消客观性

两台仪器给出不同 pH，首先需要知道差别属于哪一类。如果重复测量围绕相近水平散布，可能主要反映随机效应；如果一台仪器在多个参考点上系统偏移，就需要检查校准及其他系统因素；如果两份样品温度、组成或暴露状态已经不同，那么两台仪器也可能都如实回答了各自的问题。把所有差别都叫作误差，会遮蔽真正发生的化学变化。

还有一种更隐蔽的差别：两项结果根本没有对应同一目标。测量原液与测量规定比例稀释液，都可以是合理的程序；但没有转换依据，就不能将两者当作同一溶液 pH 的竞争答案。这里不是谁的仪器更精确，而是被测量定义不同。先统一对象，再比较方法，能避免把合理分歧误写成科学没有客观尺度。

JCGM 的测量不确定度定义，将其理解为依据所用信息、描述赋给被测量之值分散程度的非负参数，并明确包含系统效应与标准赋值等来源。[C24-08] 它不

是“可能什么都不对”的笼统声明，也不等于已经知道的测量误差。报告不确定度，是让使用者知道一项赋值拥有多大区分能力，而不是撤销该赋值。

因此，两项结果的区间重叠，通常不足以证明它们在所有条件下来自同一尺度；区间不重叠，也不自动说明某个实验室不诚实。需要检查所给不确定度是否覆盖相关来源、结果是否相关，以及样品和目标是否一致。统计比较不能代替化学对象审查，化学对象审查也不能替代统计比较。两项工作各有责任。

系统效应与重复性的区别尤其需要保留。一个电极可以每次给出几乎相同的偏移结果；大量重复会很好地估计这种稳定性，却不会凭自身发现偏移。独立参考、不同方法或经设计的条件变化，才可能增加识别偏移的证据。重复是可靠性的组成部分，但不是所有可靠性的同义词。

报告位数同样承担承诺。若两项结果只在极小末位上不同，而这种差别小于已评估的区分能力，就不应据此建立化学强弱的细密序列。把更多位写进数据库，可能使后续排序程序制造并不存在的确定性。保留原始读数有档案价值，但用于结论的有效位数与比较规则，应按测量信息而不是屏幕长度决定。数据保存与知识断言可以采用不同粒度。

不确定度也不会保证模型本身正确。若把错误物种或错误反应放入测量模型，即使对每个输入量都给出细致的不确定度，输出仍可能回答了错误问题。需要先验证模型足以连接响应与目标，再评估在这条连接内的信息限制。模型选择的不确定与输入数据的不确定可以相关，但不能仅靠一个漂亮的误差条统统消化。

反过来，若经过独立标准和方法检查以后，差异仍在预期不确定度以外稳定存在，就不应不断放大误差范围以维持一致。此时需要重新审查目标量、样品变化或测量模型。良好的不确定度评估既防止把微小波动夸成新效应，也使真正超出已有能力的异常更清楚地出现。它是一种分辨新问题的工具，而不是遮盖所有冲突的缓冲带。

面对差异，合理出口至少有三个。第一，校正后可在既定不确定度内保持共同尺度；第二，只在明确浓度、介质或温度范围内可比较；第三，当前证据不能建立转换，应分别报告。第三种出口不表示永久不可通约，只说明尚未取得合并的权限。保持分开往往比制造一张没有依据的总排行榜更有用。

对同一份样品，原液读数、稀释后的读数与温度调整后的读数应保留各自的状态说明。独立复核首先要复现同一处理，再检验所用转换；不能把处理后仍然稳定的数字直接写回原液名下。这样保留样品身份，并没有把每次处理都宣布为新物质，而是让一个名称下的不同测量状态各有可追查的位置。

酸度常数与 pH 的贡献应被保留下来。它们让复杂溶液问题获得可以计算、传递和纠错的简洁表达。知道其定义、标准状态与不确定度，不是削弱这些数值，而是知道它们在哪里最可靠。下一章将把这项权限带到更困难的场景：介质改变以后，同名数值究竟延续了同一尺度，还是只保存了一种相似的写法?

本章来源与核验边界

[C24-01] IUPAC Gold Book，acidity，
A00079：https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00079 。核读化合物与介质酸性两类定义。

[C24-02] IUPAC Gold Book，acidity constant，
A00080：https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00080 。核读分步解离定义。

[C24-03] IUPAC Gold Book，pH，
P04524：https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04524 。初稿核验时核读检索返回的官方定义及质量摩尔浓度表示；直接全文入口受限，不宣称逐条核读全部注释。

[C24-04] IUPAC Gold Book，activity，
A00115：https://www.dev.goldbook.iupac.org/terms/view/A00115 。核读活度与化学势、标准状态的定义。

[C24-05] IUPAC Gold Book，acid dissociation constant，
15441：https://goldbook.iupac.org/terms/view/15441 。核读条件常数、离子强度与无量纲约定说明，正文避免沿用网页中单位栏与无量纲说明并置造成的歧义。

[C24-06] NIST，pH Metrology：https://www.nist.gov/programs-projects/ph-metrology 。直接核读初级测量、单离子约定、参考物质均匀性与国际比较段。本文不沿用网页可变的产品数目或具体批号。

[C24-07] R. P. Buck 等，Measurement of pH. Definition, standards, and procedures, IUPAC Recommendations 2002，Pure and Applied Chemistry 74，2169—2200：https://publications.iupac.org/publications/pac/2002/7411/7411x2169.html 。核读官方摘要及程序定位；全文 PDF 初稿核验时受阻，因此未声称复核全部程序公式及示例数值。

[C24-08] JCGM，VIM3，2.26 Measurement uncertainty：https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.26.html 。直接核读定义、注释与系统效应说明。

本章使用现代官方规范解释量值成立条件，不将这些规范追授给酸度测量早期作者。档案及样品比较为明确的分析性示例，未虚构实测记录。

[C24-09] S. P. L. Sørensen，Enzyme Studies II. The Measurement and Meaning of Hydrogen Ion Concentration in Enzymatic Processes，Biochemische Zeitschrift 21，131—200（1909）。https://www.chemteam.info/Chem-History/Sorenson-article.html 。核读第 131—134 及 159—160 页的英译选段，限于酶作用、投酸量与氢离子浓度的区别及指数定义；未以选段替代全部原文。原文的浓度语言及强酸解离解释保留为历史表达，未移作现代活度理论。

25

第 25 章

跨介质比较何时保持同一属性

◆ 25.1 什么东西正在被跨介质比较

布朗斯特把酸碱规定移到质子转移关系之中，使它不必依附水中氢氧根的特殊地位；但定义跨越了溶剂，并不意味着数值已经随之取得通行证。同样写作酸度，可能指一个分子对指定碱的解离平衡，也可能指一份溶液的质子化学势，还可能只是仪器按水溶液校准后给出的显示值。三者在水中已经需要区分，转入乙醇或乙腈后，遗漏的差别会更加明显。一个数字保留了名称，却未必保留原来能够回答的问题。

这种困难在二十一世纪仍促成新的研究。希梅尔、戈尔、莱托和克罗辛于 2010 年提出跨相统一酸度尺度，以质子的绝对化学势建立共同参照，目标是把不同介质中的酸度放到可比较的位置。[C25-01]这里的新意不是宣布溶剂不重要。恰恰因为相同的形式浓度在不同介质里不能保证相同的质子化学势，才需要把溶剂造成的差异纳入转换。若先把这些差异删去，再宣布得到统一尺度，所取得的只是记号的一致。

可以从标准态看清问题。设两种溶剂分别为甲、乙，各自的活度都以本介质的标准态定义。即使两个活度数值相同，对应的化学势也可能不同，因为标准化学势不同。以现代记号表示，μ 等于 μ° 加上 RT 乘活度的自然对数；更换介质不仅可能改变活度，也改变 μ°。因此，把两个通常意义的 pH 直接相减，会漏掉参照位置的差异。共同尺度所承担的工作，是使这个被省略的位置关系显式化，而不是让每种溶液失去自己的组成。

莱托在介绍这一研究时，特别把概念上的统一与实验实现的困难分开。[C25-02]绝对化学势提供共同参照的构想，却不自动提供每一份实际溶液的赋值程序。已有水相测量与非水测量仍要分别检查校准、介质组成和转换依据。思想史在这里面对的转折，已不同于先前的酸类分类：研究者承认多个局部尺度各有成果，继而追问它们之间缺少哪一段可验证的连接。共同定义指明连接的目标，实验工作决定连接能够落实到哪里。

不过，统一的质子尺度也不会把所有酸碱问题变成一个问题。一个没有质子转移的路易斯加合反应，仍须指定电子对受体、供体及生成物；不能因为获得一个跨溶剂的 pH，就宣称同时排列了全部路易斯酸。即使只讨论质子酸，也要分清物质的解离倾向与已配制溶液的酸度。浓度、共轭碱以及其他组分改变后，同一种酸可以形成不同酸度的溶液，分子名称没有承担这些额外信息。

所以，跨介质比较开始于一张内容明确的反应记录，而不开始于把数值列拼接。记录至少应能说明比较的是哪一种溶液或哪一个平衡、介质如何组成、温度及标准态是什么、数值由何种程序得到。用途也影响必要精度：判断两个体系是否处于相近酸度区域，与预测某个平衡组成，要求不同的证据。这里不是让档案无限膨胀，而是保留足以防止把三个不同目标写成同一列的字段。共同尺度只有在目标量先被辨认后才有意义。名称、数值和可使用的判断范围必须一起传递，少了其中任何一项，后续比较都可能换了问题。

◆ 25.2 最强常规模型先到场

统一酸度的理论表达并非无条件常数的失败故事。成熟物理化学早已承认标准态、溶剂化和活度修正，合理的比较应当从这些成果出发。以质子的化学势差为目标，就要检查溶剂转换所需的自由能关系；以某种酸的解离为目标，则要同时处理酸、共轭碱与质子在两种介质中的变化。只修正其中一个组分，通常不足以把整个反应的平衡常数移到另一介质。酸的名称保持不变，反应中的其余参与者并没有因此静止。

不妨作一个条件清楚的思想比较。甲、乙两份样品含有同一种酸，形式浓度相同，温度相同，但溶剂不同。如果问题是质子化学势是否相近，便应比较经过共同

参照转换的酸度。如果问题是有多少酸转化成共轭碱，就还要给出各自的解离关系及电荷、物料守恒。若问题是某种底物转化多快，则酸度相近也不保证速率相同，因为底物的溶剂化、反应途径和传质条件仍可能变化。三个问题的答案可以不同而互不矛盾。

因此，最有力量的统一不是用一项指标包办全部反应，而是让指标只负责它确能统一的部分。这也改变了怎样判断模型优劣。一个按介质分别拟合的模型，可能对已知溶剂表现良好，却不能预测新混合比例；一个具有溶剂化依据的转换模型，则可能在未参加标定的组成上更可靠。比较应围绕这种新情形展开。若把已知每种介质的答案作为额外输入，事后重现它们，并不能证明已经取得更强的跨介质预测。

2023 年在线发表、收入次年卷次的巴斯特科夫斯基等人的研究，把问题推进到参考值和实验室间比较。他们针对水与乙醇混合介质以及乙醇中的缓冲体系组织测量，采用不同装置检验统一酸度测量的可实施性。[C25-03]其价值在于共同尺度不再只是一项理论定义，还必须允许不同实验室对同一材料给出可衔接的结果。参考值把抽象化学势关系与可传递的样品连接起来，也使装置间的不一致成为能够追究的具体差异。

从这一案例可看出，所谓常规模型并不是一条忽略仪器的理想公式。它应包括电极响应、校准关系以及液接等因素所贡献的不确定度。若一个新模型额外取得了电极批次、使用时长和样品来源资料，而旧模型被禁止使用这些资料，两者表现不同便不能单独归功于新的化学思想。应先允许现有模型利用相同信息，再问新增的组织方式是否改善了判断，尤其是否减少了把测量偏差归给样品酸性的错误。

这种公平比较还有一个容易忽视的方向：过度复杂也会破坏统一。若每换一瓶溶剂就配置一个只能记住该瓶结果的参数，模型虽能追随全部旧数据，却没有说明哪种物理差异需要保留。真正有用的条件化应当压缩同类情形，并明确什么时候不能压缩。对样品来源的记录，应尽可能追到组成、杂质或缓冲能力；对测量顺序的记录，应尽可能追到响应稳定和界面状态。历史信息由此进入解释，而非永远停留在编号。

◆ 25.3 历史何时不能被当前状态替代

海林、巴斯特科夫斯基和塞茨在 2020 年的电极比较中遇到了一项很具体的困难：在所研究的乙醇—水体系中，部分组合电极泄出的氯化钾会改变待测溶液；未缓冲样品的读数稳定性也较差，而缓冲后的半电池测量表现改善。[C25-04]同一测量动作于是包含两个过程：仪器对样品作出响应，仪器也可能通过物质交换改变样品。若把观察到的所有变化都记作“原来那份溶液的酸度”，便把测量期间形成的状态倒写成测量之前的属性。

这个案例给“前史有作用”一个可检验的含义。电极曾经接触什么、插入样品多久，可能影响后来读数，但作用不必来自一种不可分析的历史力量。若内充液泄漏逐渐改变组成，那么时间只是物质交换的累计尺度；若玻璃膜或界面需要达到稳定状态，先前接触条件就可能通过当前界面状态起作用。此时补测组成、响应漂移或界面状态，能够把一个笼统的先后关系改写为具体的变化机制。

这一区分决定了怎样处理数据。设两次测量的温度、名义配方和仪器型号相同，但结果不同。不能立刻宣布同一当前状态容纳了两种不可还原的历史。所谓当前状态可能只记录得过于粗糙：忽略了实际含水量、缓冲能力、污染或电极状态。名义配方相同，不等于化学状态相同。先查明这些差异，是对“状态”一词负责，也防止把尚未测量的普通变量抬高为哲学结论。

另一方面，不能因为原则上可以把过去造成的一切都纳入一个极完整的当前状态，就要求实际研究删去全部历史记录。研究者往往没有足够的直接测量来完整描述界面，标准化预处理和规定等待条件便可能成为有效的控制手段。在这样的工作尺度上，前史字段具有可操作价值。它不证明过去以神秘方式独立于现在起作用，而是表明现有的状态描述尚不足以保证复现。历史记录承担的是保持比较条件的责任。

样品与仪器的边界也应随证据调整。如果加入缓冲组分使读数稳定，研究者得到的是加入缓冲组分之后的体系，不能直接把该值当成未经添加的原样值。若要回到原样，就需要证明相应外推或转换有效。提高可测性与保持目标物不变是两项任务，它们有时可以同时完成，有时需要权衡。测量程序越能产生漂亮的稳定数字，越容易让人忘记这个数字究竟属于哪份材料。

对于这类电极测量，可以据此提出一个待检验的比较原则：某种制备或接触顺序若持续影响预测，便应在当前程序中保留；若增加直接状态测量后，顺序字段不再提高独立样品上的判断能力，就应让它退出主要解释。退出并不表示先前的控制无意义，而说明研究已把经验性的历史依赖转译成更清楚的状态关系。这与化学史中从操作名称转向组成、结构和反应条件的过程相通，但不能预先保证每项前史都会被同一种变量吸收。

◆ 25.4 把比较结果回写对象身份

跨介质研究最终应改变结果怎样被使用。第一种情形是转换关系已经建立，并经过独立材料或装置检验。这时不同介质的数值可以进入共同尺度，原有介质信息仍作为条件保留。统一对象是经过定义的质子化学势比较，不是把水、乙醇和乙腈宣布为同一材料。不同材料能够拥有同类可比属性，正是定量化学的力量；统一尺度不会消灭支持这些属性的物质差异。

第二种情形是转换只在限定范围内可靠。对于某一混合组成区间、某类缓冲体系或某种电极程序，比较可能成立，向另一范围延伸却出现偏差。这时最好的写法不是笼统宣布尺度成功或失败，而是把范围写入结果的使用权限。一个适用于缓冲溶液的校准，不能只因溶剂名称相同便自动覆盖未缓冲样品；一个能可靠比较溶液酸度的值，也不能独自替代特定底物的反应性试验。

第三种情形是资料尚不足以完成转换。这里应保留不同单位和原始程序，避免将尚不相容的数据取平均。这样的保留并非承诺它们永远属于不可沟通的世界，而是给未来转换留下原始依据。如果只保存经过不明校正的最终数字，后来的研究者反而失去了重新核算的机会。暂时分开可以服务于以后的统一；过早合并则可能使一个表面整齐的数据集无法被修复。

2024 年关于液相色谱流动相的研究，为这项责任提供了另一应用背景：研究者用相对测量建立统一酸度关系，并对读数的离散与漂移设置筛选要求。[C25-05]对色谱而言，更换有机组分不仅是在同一水相中加减酸。共同酸度尺度能够改善有关质子化状态的比较，却不能自动吸收溶剂对保留、分配及其他相互作用的全部影响。若研究目标是保留行为，还必须把这些不同贡献接回具体问题。

从思想史上看，这条路线延续了布朗斯特提出的问题，却增加了新的证据负担。布朗斯特可以在概念上把酸碱角色从特定溶剂解放出来；现代计量研究还要说明，两个实验室如何把不同介质的反应角色转成可比较的量。前者改变允许进入理论的反应集合，后者改变允许进入同一数值集合的测量结果。二者互相支持，却不是一次定义变更就同时完成的事业。

还有一种错误合并发生在数据库的排序功能中。两列数值各自保留了介质注释，未必就不会被同一排序命令混用。若查询界面只显示物质名称和一个酸度数值，转换资格实际已经被隐藏。恰当的处理应使研究者能辨认原尺度、换算依据和适用范围；没有转换关系的记录可以一起检索，却不应自动生成一张强弱排行榜。对象的同一性在这里变成一项可执行的资料规则。

共同尺度得到验证的部分，则应当进入后续使用规则。若不同装置对参考溶液给出相容结果，研究者就有理由在相应范围内交换数值，无须每次重建整条校准链；换到未缓冲样品或新的混合比例时，再检查原有支持能否延伸。已验证的范围与待验证的范围并列记录，既保留标准工作的累积成果，也能让新的失配准确落在尚未检验的转换环节。

至此，酸性主线出现一个较清晰的层次：元素归属可以被撤回，反应角色可以重新规定，定量尺度可以扩展，测量实现也可以限制这种扩展。保留同一属性不是保留一句不变的定义，而是保存一组经检验仍可衔接的判断。接下来还要问：当材料与介质均已明确，反应为什么只进行到某种组成，为什么有时长久停滞，又为什么相同终产物可以经不同路径出现？这些问题要求把平衡和时间从酸性数值中分离出来。

本章来源与核验边界

[C25-01] D. Himmel 等，A Unified pH Scale for All Phases, 2010，DOI:10.1002/anie.201000252。核读出版社摘要，限于提出绝对化学势共同尺度的主张。https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201000252

[C25-02] I. Leito，A Universal pH Scale for all Phases，塔尔图大学作者说明。核读正文，未采用通俗说明中把常见水相范围写作固定边界的表述。https://ams.ut.ee/a-universal-ph-scale-for-all-phases/

[C25-03] F. Bastkowski 等，Rigorous pH measurement in non-aqueous solution: measurement method and reference values in ethanol，2023 在线，2024 卷 416，461—465。核读摘要及正文可访问内容；本章不转载参考值。https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-023-05043-5

[C25-04] A. Heering 等，Glass electrode half-cells for measuring unified pH in ethanol–water mixtures，2020，9，383—389。核读方法、结果、结论；关于泄漏与缓冲改善的概述限于该文所测体系，其后为本文分析。https://jsss.copernicus.org/articles/9/383/2020/

[C25-05] Improved pH measurement of mobile phases in reversed-phase liquid chromatography，2024，DOI:10.1039/D3AN02029K。核读官方索引返回的研究摘要及读数筛选段；未宣称复算原始数据。https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/an/d3an02029k

第 6 编

反应的可能性 速率与时间

编　序

能够发生、发生多快和经过何种路径，是彼此联系而不能互相替代的问题。本编从亲和力走向热力学、质量作用、活化过程与振荡，考察时间怎样进入化学对象的规定。稳定不再只表现为停止变化，也可能由持续运行维持；模型之间的分工使这些判断能够共同使用。

本编章节

第 26 章 亲和力怎样变成可比较问题

第 27 章 热力学与平衡对象的规定

第 28 章 质量作用与反应级数的边界

第 29 章 活化 路径与时间尺度

第 30 章 振荡反应与局部整体模型

26

第 26 章

亲和力怎样变成可比较问题

◆ 26.1 亲和排序的解释任务

1718 年，若弗鲁瓦向巴黎科学院提交各种物质之间关系的表格。他的问题很具体：两种物质已经结合，加入第三种，为什么有时原有结合被打破，有时却不发生这种替换？他把能够与共同对象结合的物质排成纵列，让位置表示相对的结合倾向。表格不是所有物质共同拥有一个固定分数的排行榜，而是围绕每列顶端的参照物分别比较。换一个参照对象，便是在问另一组关系。[C26-01]

第一列以当时所谓酸性精气为参照，下面排列固定碱盐、挥发性碱盐、吸收性土和金属类物质。这里的分类不能无缝译成现代离子清单。固定与挥发之分、土类与金属的分类，携带着蒸馏、加热、溶解和沉淀操作的经验。若把所有旧名称直接换成今日分子式，再读取其上下位置，就会让一张依赖当时物质分类的表看起来像现代标准电势表的粗糙前身，反而失去它原来解决的问题。

若弗鲁瓦对表的权限并非毫无保留。他承认没有检验一切可能组合，不能把所提出的规则当成已经穷尽例外的普遍定律；也期待以后通过实验增加项目。他还讨论分离不完全，提到液体黏滞、运动以及沉降颗粒的形状等因素。这些说明提示我们，表中排序并不是从纯概念直接推出的，而是对一批操作结果的压缩。化学家必须判断某次分离不彻底是否只是操作障碍，还是足以改变排序的证据。

这个判断的困难，后来仍然存在。假如加入第三种物质后出现少量沉淀，究竟算不算原结合已经被替换？若等待更久得到更多沉淀，原来的反应方向是否错误？若加热才出现明显变化，表中究竟排列的是常温结果、加热结果，还是某种不随这些条件变化的结合倾向？这些问题不应被当作表格作者完全没有想到的现代追问。

原文已经看见操作条件，只是尚未以一种共同数量表达把各种条件的作用组织起来。

亲和表的成功在于让分散经验成为可查阅、可相互检验的关系。面对一个陌生组合，化学家不必只记忆整套制备故事，而能利用已知顺序提出试验方向。它也改变了何种失败值得记录：一个处在下方的物质若持续替换上方物质，就不只是某次制备的意外，而会触及公共排序。表的简洁使这种冲突容易显现；同样的简洁也可能把数量、相态和时间差异藏在统一箭头之后。

读取同一列时，参照物必须保持明确，操作条件也需要回到原来的观察中寻找。若一个位置依据强热下的替换，另一个依据水溶液中的分离，位置相邻还不足以保证可以直接拼成一条新预测。表格省略了制备故事，却没有使这些故事失去证据价值。遇到逆序结果，复查应先返回原操作：若差别只来自分离不全，排序未必需要改；若条件可比而逆序持续出现，原有概括才受到更直接的挑战。

因此，从亲和排序走向数量关系，不是从完全没有比较走向比较，而是比较的单位改变了。原先主要问谁能替换谁，后来还要问在何种配比下替换多少、从两个相反方向出发会不会趋近同一组成。一个可逆过程不再容易被放进单向胜负之中。酸性主线也因而取得新的问题：一种酸与某个反应伙伴结合的倾向，是否可以脱离伙伴数量和生成物的去留而排列？这些问题在有机反应的缓慢进行中尤其难以回避。

◆ 26.2 酯化中的终限与水

贝特洛与佩昂·德·圣吉尔于 1862 至 1863 年发表关于醇与酸形成及分解所谓醚的研究。这里的 ether 是历史用语，相关核心过程按今天分类属于酯化与酯的水解，不能把文中的全部醚当成现代狭义醚类。作者以有机化合物研究的成就开篇，随即指出，仅仅取得新物质、确定式与当量，尚未充分研究生成和分解的一般条件。[C26-02]问题于是从“做出了什么”转向“在什么进程中能做出多少”。

他们首先挑战酯与盐之间过于直接的类比。酸与醇形成酯，看起来类似酸与碱生成盐；但若据此期待一系列替换立即发生，就会遇到阻碍。原文强调某些变化缓慢而逐渐进行。它没有因此放弃类比，而是把速度差异提升为需要解释的现象：终

产物种类相似，不保证形成方式和等待时间相同。化学亲和的叙事若只留下反应物与产物，中间持续的时间便会被压掉。

更关键的是不完全转化。作者报告，酸和醇接触后逐渐生成新产物，反应随着进行而变慢，并趋近一个不等于完全消耗原料的限度。这里出现两个必须分开的判断：变化越来越慢，描述过程的时间形态；仍剩有酸或醇，描述趋近的组成。前者本身不能证明后者必然是平衡，但二者一起迫使研究者放弃“只要亲和力足够，迟早总会全部结合”的简单想象。

水在这个研究中不再只是盛放反应的背景。它是生成物，又能参与相反方向的变化；原文比较了水量改变时形成酯的数量。去掉水与保留水，不能看作同一体系在不同时间点的自然延长，因为物质边界已经改变。作者关于除水可使反应更充分的论述，恰好显示一种制备操作怎样改变终限问题。若在解释结果时不记载这种移出，便容易把开放条件造成的差别归给酸与醇固有亲和的改变。

配比同样挑战了固定胜负。一个酸当量不能在产物中任意结合无限个醇当量，但增加醇的投入仍可改变最终转化的酸量。产物中的组成比例与体系中各物质总量，因而承担不同任务。前者约束一种化合物如何计量，后者影响整个反应混合物趋近何种分配。把这两种数量混成一件事，会使定比组成看似排斥质量作用；实际需要解释的正是固定计量单位怎样在可变总量中重新分配。

作者还提出相当强的概括，认为所考察体系的终限主要受各物质当量比例支配，对酸、醇的个别性质以及某些温压变化较不敏感。这应当作为他们从实验提出的范围性主张来理解，不宜改写成今天关于一切酯化反应的无条件定律。反应物的性质、非理想性及温度当然不能普遍删除。历史上重要的是他们把原来很醒目的个别亲和差异，与可共同处理的数量规律放到竞争关系中；主张能推广多远，必须由新的体系检验。

以现代分析整理这批问题，需要把酸、醇、酯和水同时记入物料账，不把生成物一栏视作不再起作用的终点。改变投料量或移去水，应分别记录其对分配与体系边界的影响，而不能只在结果栏写下一个更高或更低的产率。这种整理不等于声称作者已写出今日全部活度表达。它指出的是一个更早的对象转变：研究对象从一对试图结合的物质，扩大为四类参与者共同形成的混合体系。

时间记录在这个转变中不可替代。只在某一时刻分析混合物，残余原料可能表示尚未到达终限，也可能接近稳定组成；仅凭一次残余量无法区分。持续观察与改变起始配比，使“没有完成”分化成不同问题。原先可能被当作制备不成功的混合物，成为测定规律的中心材料。终限因此不是对产率不足的一句解释，而是需要通过一系列接近过程建立的研究对象。

◆ 26.3 正反作用必须共同考虑

古尔德贝格与瓦格在 1864 年的《亲和力研究》中明确承认，贝特洛和圣吉尔的酯化研究促使他们选择数量研究的道路。他们不满足于用伴随反应的放热或电现象直接读出化学力，而主张考察物质之间的相互作用量。[C26-03]这里既有继承，也有争论：前人的有机反应观察为他们提供了入口，但他们不接受把这类部分转化严格关在有机物与无机盐的界线一侧。

他们先划定对象范围，再提出规律。原文区分组成有确定关系的“完全”化合物与组成可以在范围内变化的“不完全”化合物，并表示研究集中于前者。这些术语不是今日“反应完全”与“未反应完全”的同义词。接着，他们把化学过程分成简单过程和由若干简单过程组成的复杂过程。结合与分解、相互替换与反向替换，分别作为成对关系出现。反应的反方向从此不是附录中的例外，而进入最初的过程划分。

这种重排有一个明确要求：若要寻找数量表达，就不能只计算形成新物质的一边，也要考虑恢复原来物质的一边。他们举出在不同温度和浓度下可以改变表面方向的例子，说明看似单向的反应未必只存在一种作用。某一方向在分析范围内占优势，不等于另一方向在概念上应被删除。相反，选择能够让两个方向都明显呈现的条件，更适合研究它们如何相互限制。

这也改写了实验中的起点。研究者可以从通常称作反应物的一侧开始，也可以从通常称作产物的一侧开始。在相同条件和相容的总组成下，两个方向若趋近同一终限，便对平衡解释形成较强约束。所谓产物不再永久拥有“最后才出现”的身份，它可以在另一次实验中成为最初投入的材料。命名的时间顺序与物质在共同反应关系中的位置，从这里开始需要分开。

1864 年的具体公式仍保留发展中的痕迹。作者用各物质量的幂及相应系数表达作用，把体积也纳入考虑；不能直接把这一早期表达说成现代教材中已经完成的、所有指数都由计量系数决定的平衡定律。史料中的拟合指数和变量定义，属于当时方案。把后来的成熟结果倒填回去，会抹掉他们究竟试图通过哪些数量关系从实验确定未知参数，也掩盖后来为何还需要改进。

原文与贝特洛工作的关系尤其说明，实验事实不会自动携带唯一的推广边界。酯化过程可被用来强调有机反应的特殊性，也可被用来寻找跨越有机与无机分类的共同结构。古尔德贝格与瓦格要使后一种解释成立，就必须在无机体系中取得相应数量证据。争论不只关于某一次测量是否准确，还关于何种物质分类应当决定规律的适用范围；新例证的选择因此成为理论争论的一部分。

更值得注意的是，他们坦承大量终限测定尚未使自己掌握过程速度的规律。原文建议在不同作用时间测定转化量，辨认趋近的极限，并从两个方向夹逼这个限度。由此可见，平衡关系与时间规律的分工并不是后人强加给一套混杂理论的训诫；在这份早期文本里，作者已经区分自己能够较有把握确定的终限与仍未充分建立的速度问题。

他们还把无机盐的相互作用纳入数量研究，论证有机和无机领域可以共享一种过程结构。这样，统一不再依靠宣称所有物质本性相同，而依靠可逆作用与数量比较具有相似形式。被统一的是可检验的关系，物质的不同温度效应、溶解状况和分析困难仍需各自处理。形式上的共性越明确，具体偏差反而越容易定位，因为不再需要把每一个例外都描述为一种全新的亲和本性。

◆ 26.4 亲和力不是万能终点

把三份文本放在一起，可以看见亲和力问题连续而不平滑的转移。若弗鲁瓦的表把替换经验组织成相对顺序；贝特洛和圣吉尔把缓慢变化、不完全转化与水量带到中心；古尔德贝格和瓦格把正反过程与物质量共同纳入表达。后者并没有简单删除前者的问题。人们仍想知道何种反应较容易发生，只是必须说明“发生”指可观察替换、终限组成，还是一段时间内的转化量。

酸性比较在这里获得了更严格的对象。两种酸对同一种碱的竞争，可以在特定介质和配比下成为有意义的问题；但改变碱的种类、允许生成物逸出或形成另一相之后，便不能保证仍沿用原来的强弱顺序。亲和关系并非一种与一切伙伴无关的内在分数。另一方面，承认条件也不等于无法形成稳定比较。在固定反应和范围内，常数或排序可以可靠地压缩大量经验，正如一张合适的地图能够省略许多不影响路线的细节。

这里有一个常被胜利叙事遮住的区别：可逆性的概念扩大，并没有自动证明任意体系都已在实验时间内达到平衡。把正反箭头写到纸上很容易，确定两边的物质确实互相转化则需要证据。某种固体长期保留、某种气体生成甚少，可能关联平衡，也可能关联表面阻碍、反应路径或检测能力。数量模型使问题更精确，不能免除对这些替代解释的判断。

反应器本身也进入这种比较。原文的无机实验说明器皿可能受所用物质侵蚀，容器不能永远被当作完全中性的边界。这不意味着每一次结果都应归因于器皿，而是说明在用少数数量变量描述反应时，需要有办法排除材料交换的干扰。一旦容器参与，表面上的四物质体系就可能已经不是原模型规定的体系。

同样，生成量受投料比例影响，不意味着配方本身就是机制。一个平衡关系能够限制最终组成，却可能与几条不同的微观路径相容。即使通过两面接近建立了同一终限，也不能由此推断中间每一步如何进行。亲和力研究的成熟，部分在于承认它没有一次解决全部化学解释：它使终限成为可计算对象，又把终限以外的速度和路径明确留下。

这种分工也保护了早期表格的历史意义。后来的解释没有使已经反复成功的操作突然失效，而是重新说明这些操作成功时究竟控制了什么，又省略了什么。亲和表没有被判为毫无知识的前科学图画，它保存了在既定操作下反复出现的替换关系。数量研究说明这些关系为何可以在某些条件下近似稳定，又为何会在别的条件下改变。旧表中的一项规律可能被新模型解释为一个极限情形；原来被认为是操作误差的现象，也可能上升为迫使模型修订的差异。继承与撤回都需要针对具体项目发生。

酯化案例因此留下两种必须连在一起的记录：每种物质的组成身份，以及它在混合物中的数量和去留。只保存酯的鉴定结果，无法重建残余酸与水为何停留在某种比例；只保存一个终限比例，也不知道体系是否经过除水或存在其他交换。下一章沿着这份更完整的记录追问平衡判据：固定哪些边界，才可以把一个趋近的组成写成热力学结论，又有哪些时间问题仍须由过程测量回答。

本章来源与核验边界

[C26-01] E.-F. Geoffroy，Table des différens Rapports observés en Chimie entre différentes substances，1718，202—212。实际核读瓦伦西亚大学所刊西班牙语原文节译，含规则、第一列及分离误差段；未把它冒称完整法文逐字校勘。https://www.uv.es/bertomeu/material/clasico/geoffroy.htm

[C26-02] M. Berthelot、L. Péan de Saint-Gilles，Researches on the Affinities of the Formation and Decomposition of Ethers，1862—1863 论文选段，Farber 英译。核读所附两页，旧 ether 依该反应语境解释为酯，不继承作者全部概括为现代普遍结论。https://web.lemoyne.edu/giunta/Berthelot.pdf

[C26-03] P. Waage、C. M. Guldberg，Studies Concerning Affinity，1864；H. I. Abrash 英译，Journal of Chemical Education，1986，63，1044—1047。核读四页文字，尤其简单/复杂过程、双向接近、作用量及末尾论争；译者说明原实验图已佚，本文未复算其拟合。https://academicweb.nd.edu/~powers/ame.50531/guldberg.waage.1864.pdf

27

第 27 章

热力学与平衡对象的规定

◆ 27.1 边界先于平衡结论

吉布斯在 1878 年为《论非均相物质的平衡》撰写的作者摘要，开篇便把问题放在隔离系统之内：如果系统的熵已经达到有关约束下的最大值，就不能再以允许的变化增加熵。这一判断不是说世界上的物质从此停止一切运动，而是问，在规定的系统与变化范围中，是否还存在能够自发推进的方向。[C27-01]“平衡”因而从一开始就带着边界，不能脱离边界变成一项悬空的物质性质。

吉布斯把判断表述为对可能变分的要求，并给出能量不变与熵不变两种相互联系的形式。这种表达的重要性不只在于数学简洁。它把“观察上暂时不变”与“对允许变化满足平衡判据”分开。前者是在有限时间内得到的报告，后者涉及一组可比较状态及其限制。要把前者提升为后者，必须说明哪些变化可以发生，哪些被装置隔绝，哪些还没有得到足够观察。

与上一章的酯化相接，这个区分十分实际。把酸、醇、酯和水封闭在一个体系里，与不断移走水或挥发组分，不是同一个平衡问题。即使两次使用相同的原料名称，允许的物质交换也不同。若把两种条件下的终组成相互比较，却省去除水或逸出的过程，就会使一个边界改变看起来像化学规律失效。热力学的抽象恰恰要求先把这些操作差异写清楚。

吉布斯在摘要中讨论不同物质团相接触时，先排除重力、电作用、固体形变及毛细张力等因素，再讨论温度、压力和组分势的条件。[C27-02]这串限制不是无关紧要的修饰。它说明一种较简单的统一建立在特定作用可以暂不考虑的前提上。若

研究对象是带电界面、小液滴或受应力的固体，就不能把删去的作用当作已经由同一简式无声吸收。

隔膜的例子尤其能显示边界怎样改变结论。若两个流体被只允许某些组分通过的膜隔开，能够穿过膜的组分与不能穿过膜的组分，不受同样的交换条件约束。吉布斯明确指出，关于不可透过组分的势相等条件不再是必需的；压力关系还取决于隔膜的力学限制。于是，两边“并未完全相同”不能直接作为不平衡的证据。是否能交换什么，比看起来是否均匀更接近平衡问题的核心。

这种分析也纠正了一个常见误解：均一并不是平衡的唯一外观。液体与蒸气可以组成平衡的非均相体系，分隔两种相的界面不会因平衡而消失。相反，一个肉眼均匀的溶液也可能仍在缓慢反应。外观统一与热力学平衡属于不同判断。吉布斯选择非均相物质作为题目，本身就表明他试图解释差异怎样在共同条件下稳定共存，而非只寻找一切差异被抹平后的终点。

以隔膜为例，若研究者撤去一层原先阻止某组分通过的障碍，可允许的变化集合就会扩大。原先满足受限平衡条件的状态，随后出现变化，并不反驳先前的判据。它说明“平衡于什么限制之下”是判断的组成部分。反过来，在没有撤去障碍的情况下，要求两侧所有组分势都相等，也会把一个不必要的条件强加给实验。边界在此不只是影响速度，还决定应检验哪些平衡关系。

这里的系统不是任意画出的方框。一个合适的边界应让能量与物质的交换能够核算，使被忽略的作用在所需精度内确实不改变结论。把外界纳入系统、或把外界作为维持温压的库，可以形成不同而相容的描述；但两种描述之间需要清楚的转译。不能在计算中使用恒温条件，在解释时却把同一体系当成没有热交换的隔离物。

由此，平衡理论的第一项工作是规定比较空间。允许改变相的数量吗？允许组分穿过界面吗？保持的是能量、温度、体积还是压力？这些问题先决定哪些候选状态彼此可比，然后才轮到数学判据选择其中的平衡状态。若不先回答，所谓“体系总要走向最低能量”就会把不同约束混在一起，既遮住吉布斯原来的细致分析，也容易造成实验解释的错误。

◆ 27.2 状态函数统一了哪些差异

吉布斯原长文的开头强调，考察系统在不同可能状态中的能量和熵，可以大大促进对其规律的理解。[C27-03]这不是把实际变化一笔勾销，而是寻找一种不必逐一重演全部路径也能比较状态的方法。若两个过程到达相同的、规定充分的终态，状态函数提供共同账目；过程中的热与功怎样分配，仍可以不同。可共享的终态判断与不可互换的路径记录，因此能够同时存在。

在现代常用记号中，对只考虑相应体积功、没有另列界面等贡献的简单可压缩体系，基本关系可写成：

$dU = T\,dS - p\,dV + \Sigma\,\mu_i\,dn_i$。

这里 U 是内能，S 是热力学熵，与本书表示显露的 S 无关；V 是体积，n_i 是组分物质的量，μ_i 是相应化学势。这是用今日符号重述相应热力学关系；吉布斯摘要中的组分量与记号并不与本式逐字相同。他的重要推进，是把组成变化与热、体积变化放到同一关系中，使化学转化不再只能依赖各自分散的经验力来比较。[C27-02]

这套表达也有它自己的思想来源。吉布斯在摘要注释中提到马修关于特性函数的工作，肯定其对组成固定物体的可逆性质进行统一表示的贡献。把这一注释放回论证，就能看见吉布斯的扩大之处：组成作为可变项进入关系，使物质交换与化学差异可以和热、机械变化共同处理。他没有把前人贡献抹成纯粹预备阶段，而是在已有函数方法上提出更广的对象。

不同约束需要选择不同的便利函数。令 $G = U + pV - TS$，可得 $dG = -S\,dT + V\,dp + \Sigma\,\mu_i\,dn_i$。在温度和压力固定时，前两项消失，组成改变便由后面的组分势关系组织。这样做不是发明一份独立于原系统的新能量，而是更换适合控制条件的表达。温度与压力为何能固定，仍由体系与外界的联系来说明；公式不会替代恒温装置或压力边界。

设一个独立反应的进度为 ξ，各组分量的改变写成 $dn_i = \nu_i\,d\xi$，其中生成物的计量数取正、反应物取负。于是，在上述条件下，沿这一反应方向的 G 变化由 $\Sigma\nu_i\mu_i$ 决定。对允许正反变化的内部平衡，这一反应吉布斯能为零；若只允许单侧变化，

便需要相应的不等式条件。反应方程此时规定了如何在守恒约束下移动组成，而不是自动给出移动所需的时间。

这一形式把酸碱、酯化和相间转移的若干问题连接起来。酸的解离常数不再只是从一组滴定数据中归纳的独立数字，它可以连到指定反应的标准吉布斯能；相间转移也可以用可交换组分的化学势比较。但共享语言不意味着它们拥有相同的数值，或可以省去标准态。每个反应的组分身份、计量关系与所处介质，仍然决定具体表达怎样实现。

以活度表示化学势，便能把反应吉布斯能写成标准项与 RT ln Q 之和，Q 为按计量关系形成的活度商。在内部平衡时，Q 取平衡常数 K，相应地有 $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$。这是现代热力学表达，其条件比“产物浓度相乘再除以反应物浓度”更明确。活度近似为浓度需要另作判断，纯相处理也依赖选定标准态。第 24 章关于常数与尺度的区分，在这里获得了更广的理论位置。

因此，状态函数压缩的是一组已规定状态之间的关系。它不会允许把不同晶型、不同相组成或不同表面贡献的材料只凭化学式相同就当成一个状态。若这些差异影响研究目标，状态描述就必须增加相应内容。问题不在于状态函数天生看不见历史，而在于过去是否留下了未被现有变量区分的当前差异。把状态写得过粗造成的失配，不能算在热力学概念本身头上。

吉布斯对“相”的规定进一步说明这种压缩。他把组成与热力学状态相同、只在尺寸或形状上不同的物质团归入同一相，并在相应条件下讨论共存相的自由变化数。[C27-04]这里主动省略尺寸形状，使许多不同样品能够进入共同分析；但省略要服从界面等作用可以不计的范围。当小尺度下界面贡献不可忽略时，不应一面保留粗化后的同一相描述，一面要求它精确解释所有尺寸效应。

还须注意，数学上的允许变分不是已经观察到的实际路径。为了判断稳定性，可以比较相邻候选状态；要说明样品怎样走到那里，则需要另一类过程知识。混淆这两种变化，会把一个用于判定的虚拟比较误读成关于分子真实运动的描述。

对前述反应，平衡常数与标准反应吉布斯能便是这种约束的具体例子。二者在同一温度和同一标准态下必须满足相应关系，不能分别取最方便的数值。若换算后仍不相合，应检查反应计量、物种与标准态是否一致，再追查测量和模型误差。状

态函数的统一因而给原本分开的资料提供了复核通道，而不只是为每一列数据增添一个共同符号。

◆ 27.3 终限 可达性与等待时间

贝特洛和圣吉尔所描述的酯化终限，是通过反应随时间缓慢改变而进入研究的；古尔德贝格和瓦格又强调，从两个方向接近限度可以提高判断的可靠性。这种经验工作与热力学判据能够衔接，却不能互相替代。一边要确定在规定条件下哪些组成相容于平衡，另一边要判断实验体系是否已经足够接近那些组成，以及接近过程有多快。

假定某份反应液连续几个小时没有可分辨的组成变化。至少有几种解释仍然开放：体系接近平衡；反应仍在发生，但速率低于当前分辨率；某种反应物被相界或表面阻碍；检测信号对某个变化不敏感。它们可以产生相似的平台，却对改变条件作出不同响应。把平台直接命名为平衡，会把需要检验的解释写进原始观察，使后来很难辨认何处真正发生了论证。

从两边接近同一终限的办法，为何比单侧等待更强？因为一个只会在某种制备下停住的障碍，未必能够让另一侧的材料也停在同一组成。若两组起始材料在相同总量与边界条件下趋近相容结果，某些偶然停滞解释便受到限制。不过，这仍不是机械保证。两次实验若共同遗漏了一种缓慢副反应，或共同受同一检测盲区影响，表面一致依旧可能掩盖更慢的变化。

双向接近还要求总量账目真正可比。例如从酸与醇出发的一组、从酯与水出发的一组，如果各类原子总量或外界约束不同，那么它们抵达不同组成未必反对平衡理论。不同起点必须落在同一个守恒约束允许的状态集合中。这个要求把一种看似简单的实验口号变成物料核算问题，也说明终限比较不是只把两个最后读数摆到一起。

因此，等待时间与检测能力需要一起记录。“不再变化”总是相对于观察窗口和分辨率的陈述。扩大时间窗口可能发现慢过程，提高灵敏度也可能把原先看似完全的转化改写成仍有少量残余。这不会使旧实验毫无意义。它说明旧判断的有效精

度需要被保留：对某种制备用途，残余可以忽略；对严格平衡常数，残余却可能决定结果。不同任务不能无声共享同一个“完全”。

温度变化使情况更有启发性。提高温度可能改变到达终限的速度，也可能改变终限本身。如果只观察在同样等待时间后的产量增加，就不能分辨增加来自更快接近，还是来自平衡位置改变。要区分，必须把时间轨迹与充分接近后的组成分开考察。反应的热力学温度依赖和动力学温度依赖，各有自己的测量问题，不能被一个“加热促进反应”的日常描述包办。

催化作用也要求同样的分工。在不改变有关平衡状态及标准热力学关系、也不引入新的持久物质约束的理想比较中，催化途径可以改变接近速度，而不改变既定反应的平衡常数。这个判断并不是说任何加入材料的实验都只影响速度。若加入物同时吸附组分、改变溶剂组成或带走产物，就必须把这些改变纳入系统账目。只有保持所比较的平衡问题相同，才谈得上单独识别催化的动力学作用。

由此可构造一个有解释力的反事实：两套体系拥有相同的平衡组成，为什么在日常观察时间内一套明显反应，另一套几乎不动？热力学已经告诉我们两套体系在终态关系上可以相容，但这个共同答案恰好不能区分它们。需要加入路径与速率资料。这不是热力学遭到反驳，而是一个已经回答的问题与一个尚未回答的问题并排出现。

反过来，瞬时速率相同也不能证明平衡性质相同。两条轨迹可以暂时相交，后来却走向不同终点；两种机制也可以在有限区间产生近似相同的变化。把某个时刻的斜率当成材料最终趋向，把某个最终组成当成过程中每一步的解释，都是跨越了证据权限。化学思想史中平衡与动力学逐渐分工的价值，就在于让这些不同的时间问题可以各自精确化。

这里的“可达”也必须说明尺度。热力学允许的候选状态，不等于在现有装置和时间内可以到达；某个实验上可以制备并保存的状态，也不必是所有允许变化下最稳定的状态。材料研究往往正依赖这种差别，才得以保存有用结构。如果把一切可保存状态都称为最终平衡，便无法提出为什么某次扰动突然使它转变的问题。

所以，终限证据不应被写成一张只含最终数字的表。起始组成、等待过程、是否从另一方向接近、检测对哪些物种敏感，以及边界是否维持，都是解释终限资格

的材料。它们不是附加在已完成理论旁边的实验琐事，而是决定一个观测结果能否进入平衡常数体系的依据。数学对状态的压缩越有力量，实验对状态身份的确认就越不能省略。

◆ 27.4 稳定是需要维护的知识

吉布斯并没有把稳定性简化为一种永不改变的性质。在摘要讨论流体稳定时，他区分已有相内部的微小连续变化与全新相的形成；一个体系可以对前一类变化稳定，却不能对后一类变化保持同样稳定。[C27-05]这一差别为理解亚稳现象提供了明确位置。实际材料能够长时间存在，并不自动证明它在所有可能相之间已取得最有利的状态。

原文还提出，小量另一相的出现可能足以打破原有状态的实际持久性。思想上的关键不在于给一切转变添加一个“扰动”标签，而在于指出扰动改变了什么：它引入原先未形成的相，使另一类变化获得入口。相的形成与组分在原相中稍作重新分配，不是同一种变化。若只记录温度和平均组成，可能还不足以区分是否已经存在这样的入口。

这也使制备历史获得具体而有限的地位。两份名义组成相同的材料，如果一份含有某相的微小种子、另一份没有，其后行为可能不同。历史的作用通过当前相结构保留下来，而不是作为一个脱离物质状态的附加原因。研究者若能测出并控制这种结构，就能够把“从哪条路线制得”转成更明确的状态条件；若暂时不能，制备记录仍是保持复现的重要线索。

新相形成也使平均量的局限更清楚。少量新相可能对整体组成贡献很小，却改变后续演化的入口；于是总体分析近乎相同与行为相同可以分离。合适的补充不是再给材料增加一个含混的“活性”名称，而是询问相的身份、分布及与其余物质的接触是否参与解释。这样，结构差异才能回到可检验的对象描述。

稳定还涉及观察任务。某种材料能在储存期限内保持性质，对用途而言可能足够稳定；这不等于它满足无限时间、任意扰动下的稳定要求。反过来，热力学上存在更低自由能的候选状态，也不能独自判定材料明天就会失效。热力学提供趋向和

限制，动力学提供有关时间的条件。把二者合起来，才能避免把“有转变可能”误作已经取得可靠寿命预测。

开放系统又提出另一边界。若外界不断供给反应物并带走产物，某些内部量可以长期近似不变，却仍存在持续物质通量。这样的稳态与封闭体系的平衡不能仅凭读数恒定而混称。局部组成没有变化，可能因为生成与消耗相互补偿；一旦停止供给，状态就会改变。后面关于催化与振荡的讨论，将进一步显示恒定外界条件并不总产生恒定内部速率。

不过，认识这些边界并不要求每次研究都建立一个包容所有层次的巨大模型。若某项实验只需要判断一定温压下的主要平衡组成，且界面、亚稳与通量影响低于目标精度，简单状态函数模型仍应保留。恰当简化是知识成果，不是必须不断被复杂叙事纠正的过失。关键在于当新的差异出现时，能否指出应增加哪一项变量或收缩哪一项用途，而非只说现实总比理论复杂。

亲和表围绕共同参照物排列替换关系，吉布斯的判据则把比较推进到明确约束下的状态集合。隔膜允许谁通过，体系是否能形成新相，温度与压力由何处维持，都进入了应检验的条件。相同形式因此可以处理不同材料，但不替各材料预填数值。酸、醇、酯与水仍须有各自的状态关系，才可能从一般判据走到具体的平衡组成。

这种平衡对象是在数学、物料核算和装置限制之间取得稳定身份的。它既不是一张终态照片，也不是反应全过程的缩写。吉布斯已经说明许多状态之间可以如何比较；化学家还必须通过观察确认手中的材料是否属于所比较的状态。接下来，威廉米的旋光记录将把另一种差异置于中心：当终产物身份已经知道时，连续读数如何揭示反应正在以何种时间规律发生。

本章来源与核验边界

[C27-01] J. W. Gibbs，On the Equilibrium of Heterogeneous Substances，作者摘要，American Journal of Science，1878，16，441—458；文集转录第 354 页。核读开头语言判据。该页转录公式与文字存在符号不一致，正文不据该转录照抄不等号。https://en.wikisource.org/wiki/Page:Scientific_Papers_of_Josiah_Willard_Gibbs.djvu/390

[C27-02] 同上，文集 355—358 页，核读约束、接触、隔膜、组分势及基本关系。正文以现代记号作条件推导，不冒称与原式逐字相同。https://en.wikisource.org/wiki/Page:Scientific_Papers_of_Josiah_Willard_Gibbs.djvu/392

[C27-03] Gibbs 原长文开头，文集 55 页；仅核读开篇，不宣称通读三百余页。https://en.wikisource.org/wiki/Page:Scientific_Papers_of_Josiah_Willard_Gibbs.djvu/91

[C27-04] 作者摘要，文集 359 页，相与共存条件。https://en.wikisource.org/wiki/Page:Scientific_Papers_of_Josiah_Willard_Gibbs.djvu/395

[C27-05] 作者摘要，文集 360 页，稳定与新相形成。https://en.wikisource.org/wiki/Page:Scientific_Papers_of_Josiah_Willard_Gibbs.djvu/396

本章与酯化及双向接近的对读沿用第 26 章已核原典；催化、活度商及开放稳态段为明确条件下的现代分析，未当作 1878 年摘要逐字主张。

28

第 28 章

质量作用与反应级数的边界

◆ 28.1 旋光如何成为过程刻度

1850 年，威廉米研究酸对蔗糖的作用时，选择了一种不同于反复分离产物的观察方式。蔗糖溶液使偏振光的偏振面向一个方向旋转，转化后的混合物呈现不同旋光；仪器读数因而可以跟踪反应进行。他在论文开头说明，索莱伊偏振装置使研究者能够迅速读出变化推进的程度，这为寻求过程规律提供了机会。[C28-01]化学变化不再只由起初与最后两份材料来代表，中间连续的差异也能够进入记录。

原文把转化后的产物称为 fruit sugar。这种历史称呼不宜直接当成今天已经纯粹分离鉴定的果糖。按现代组成理解，蔗糖水解产生葡萄糖与果糖，所测的是有关混合物的旋光结果。保留这一差别并非纠正一个无关紧要的旧词，而是避免把现代物种分辨能力倒赋给当时的一项综合读数。旋光法可以敏感地追踪变化，却不因敏感就自动把所有参与物种逐一识别。

从读数到转化量，需要一个转换关系。威廉米并非把旋光角直接叫作剩余蔗糖质量，而是利用初始读数、观察时读数及转化产物的相对旋光关系来计算代表残余糖的量。原文中的 Z 因此具有经光学转换得到的含义。原文用 D 一类符号表示仪器读数，化学解释提供从读数到 Z 的规则；这里的 D 并非本书的差异序列记号。若忽略这一步，动力学曲线就会被误认为化学量在刻度盘上未经解释地自行显现。

为何要顾及最终产物的旋光？因为反应产物并不一定是光学上的空白。观察信号是反应物和产物贡献的组合；糖减少时，产物的贡献同时增加。把读数简单当成反应物含量，会在信号过零或接近终值时尤其失真。今天可以用扣除终点响应的方

式表达类似原则，但不能因此把任何现代修正都写成威廉米当时已经完成的分子分析。他的文本支持的是一种受具体旋光关系约束的过程刻度。

在这种刻度中，观察零点也获得了新的意义。旋光角为零可以表示相反方向的贡献恰好抵消，并不必然表示所有物质消失或反应完成。这个简单区别足以说明，测量信号的零与化学过程的终点属于不同概念。读数从正到负不是反应先存在、后消失、再反向生成，而是综合光学贡献改变。只有把读数映射与反应量联系起来，才能谈随时间推进的同一个过程。

威廉米的记录把时刻、旋光和温度并列，仪器遂成为组织证据的中心。研究者能够问相邻时间段损失多少糖，损失是否随着残余量下降而改变，以及不同初始糖量是否服从同一参数。这些问题不能仅由终产物的元素分析回答。组成鉴定和连续追踪分别开放不同种类的差异；动力学对象是在两者相接而又彼此不能替代的位置上形成的。

光程和样品温度也参与读数的可比性。相同旋光角在不同光程下不必对应相同浓度；温度既可能影响反应进行，也可能影响用于换算的光学关系。因而，校正读数与控制反应不能合成一句“温度已考虑”。一种作用属于观察模型，另一种属于待解释的过程，它们需要分别辨认。

这也改变了好的实验记录应是什么样。只抄下平滑曲线，会丢掉温度变化和读数间隔；只抄最终糖量，又失去反应快慢的信息。连续信号的便利并不免除记录责任，反而要求注明时间起点和转换依据。混合时刻与第一次可读时刻之间若存在间隔，快速阶段就可能已经过去。对威廉米所研究的缓慢变化，这种间隔可以较小；在后来更快的反应中，它将成为决定哪些过程能够被看见的关键。

◆ 28.2 时间规律与温度偏差

威廉米提出糖的减少速率与当时糖量及酸量相关，并在酸量按其处理保持不变时，得到残余糖随时间呈指数变化的关系。原文以 T 表示时间，而现代动力学通常用 t 表示时间、T 表示绝对温度；阅读时须避免把同一个字母的不同历史用途混淆。[C28-01]用现代简化记号，这一类关系可写成 −dZ/dt = k 观察 Z，但 k 观察的条件性必须同时保留。

指数关系意味着，在相等时间间隔中消失的是近似相同的残余比例，而不是相同的绝对数量。若反应早期糖多，同样的比例对应较大的糖量变化；后期糖少，绝对变化便小。肉眼看到曲线逐渐变平，不需要立即引入一种越来越弱的酸，也不必说明催化能力随时间消失。一个保持不变的速率参数与不断下降的反应物量，已经能够产生这样的过程形态。

这使对数转换具有明确检验作用。在适用条件下，初始量与残余量之比的对数应随经过时间近似线性增长。威廉米据此比较观察值与计算关系，并讨论偏离。数学并不是事后给曲线画一条漂亮线，而是规定不同时间点之间必须共享怎样的比例关系。一旦规律写出，新增读数便不再自由：它必须与此前参数相容，或要求研究者解释不相容的来源。

原文没有隐去实验期间的温度变化。它报告室温与液体温度先升后降，并把部分参数变化与这种不规则温度联系起来。这一处理至少显示两种可能不能混为一谈：参数因糖量改变而变，还是因同时变化的温度而变。沿一条时间轨迹，糖量和时间紧密相关；如果温度也跟着变动，单靠这一条轨迹就难以把几个因素完全拆开。观察记录因此必须让这些共变保持可见。

温度记录还限定了怎样使用同一条轨迹上的参数。若早期较暖、后期较冷，把各段分别拟合所得差异全归于糖量，就会让温度效应混入浓度规律。保持每段的温度信息，至少能指出这种混合发生在哪里；要进一步区分，还需要把温度与初始糖量的改变分开。论文随后引入不同起点的比较，正使问题不再只依靠一条随时间共同漂移的记录。

为了进一步检验参数是否依赖糖量，论文还比较在相同温度和相应酸、水条件下、具有不同初始糖量的研究。这比只沿同一次反应逐段计算更有区分力。后者可能把时间漂移误归给浓度，前者则主动改变初始糖量，查看参数能否跨样品保留。规律因而不是只与一条曲线绑定，而要经受一系列起点的考验。实验中的“相同条件”在这里具有具体内容，不是一个无需说明的套语。

不过，原文把偏差归因于温度，不等于完整的活化理论已经由此建立。承认温度影响参数，与给出温度依赖的形式、解释其微观原因，是不同阶段。后来的阿伦尼乌斯正要问，为什么升温造成的速率变化远大于一些简单物理因素所能解释的

量。威廉米的研究为这个问题提供了可量化的差异，却不能被改写成他已预先拥有后来的全部答案。

指数规律还带来一个关于完成的细节：在数学模型中，残余量趋向零而不在有限时间严格等于零；实验却会在残余小到不能分辨时报告基本完成。威廉米已经注意这种区别。它把理论终点与分析检出限放在不同位置：仪器看不出进一步减少，不等于方程宣称过程突然停止。第 27 章有关平台与平衡的区分，在这里以动力学的形式再次出现。

但是，不能由这一数学结论反过来宣布所有实验过程永远不可能严格终止。方程有适用范围，浓度极低、反应渠道改变或样品受到其他作用时，原来的连续近似可能不再承担同样任务。历史意义在于，一个可以计算的时间律迫使研究者说明“结束”的操作含义，而不是提供一条超越所有化学条件的终极格言。

这样，速率常数的身份就不同于孤立的材料标签。它在选定的温度、介质和过程表达中保持稳定，使不同时间和起始量的结果可互相换算。发现参数变动时，首先应问控制条件、读数转换及模型范围，而不是立刻为每段曲线创造一种新物质。参数稳定是可以获得的成果，参数失配则使原先压缩掉的差异重新进入研究。

◆ 28.3 总方程不替代反应路径

“质量作用”后来同时关联平衡表达与动力学表达，容易使两类关系在叙述中滑到一起。平衡常数限制指定条件下各物种活度的关系；速率律描述体系在某一状态附近如何随时间改变；配平的总反应式则表达净转化及守恒。三者可以相互协调，却不能从其中任意一项无条件推出另两项。尤其不能看到总方程中一个反应物的系数是二，就机械地断定观察速率对它一定为二级。

IUPAC 把反应级数放在经验微分速率律中定义：当速率可以表示为各浓度的固定幂乘积时，相应指数规定对各物种的级数。[C28-02]这里的“固定”带有范围要求。如果指数随浓度区域变化，一项全范围不变的级数就可能不合适。级数既不是物质的元素个数，也不是配平方程的装饰性副本，而是对怎样改变浓度会改变速率的概括。

对有适用条件的基元反应，反应物的分子参与数与浓度依赖具有直接联系；但“基元”本身是一项关于过程单位的判断。现代定义强调，不需要再假定中间体来描述该分子尺度反应。[C28-03]这不意味着只要实验没有观察到中间体，就可以宣布反应必然一步完成。中间体可能寿命太短或浓度太低；缺少检测与已经建立单步解释之间，仍存在证据差别。

古尔德贝格和瓦格早在 1864 年便把复杂过程看成简单过程的组合，这一思想方向值得保留。但他们的分类和早期数量表达不能直接等同今日的基元反应机制。一方面，它说明“总变化可以由若干过程构成”并非后来突然出现；另一方面，确定每一步的反应物、分子性和速率常数，需要比一张总体平衡表更多的信息。继承概念线索，不等于宣布概念在最初提出时已经完全定型。

一个最清楚的现代分析例是拟一级关系。设在某个范围内有 v = k[A][B]，而 B 因大量过量或外部控制近似不变，则观测 A 的消耗可用 k 观察 = k[B]写成一级形式。[C28-04]轨迹在数学上像一个只含 A 的过程，并不表明 B 没有参与。被折叠到参数里的变量，一旦被主动改变，就会重新显现。威廉米在指定酸条件下取得的时间规律，也必须在类似的条件意识中阅读，而不能只抓住指数形式。

另一种情况是多个步骤形成同一个净反应。设 A 与 B 先可逆生成中间体 I，I 再与 D 生成产物。在中间体近似稳态等条件下，速率可含有一个由返回与继续反应共同构成的分母。D 很少与很多时，表观浓度依赖便可能不同。这是现代机制分析的示意，不是对某项历史实验的追认。它说明所谓“哪一步最慢”也需要结合回返、竞争和浓度，而不能脱离整个网络给某一步永恒排序。

这一示意尤其揭示总方程遗漏了什么。总方程可把 I 约去，因而正确表达最终物料变化；但 I 的生成、返回与消耗仍可能决定速率。约去中间体是净账目的简化，不是证明中间体没有因果作用。同一个符号消去，在守恒核算中合理，在机制叙述中却可能删掉关键对象。公式的用途不同，允许省略的内容也不同。

早期质量作用公式的经验指数值得在这里重新定位。它们表明作者曾让指数承担从实验确定数量关系的任务，不能仅因后来的标准平衡式使用计量数，就把早期的拟合步骤从史料中删掉。发展中的形式有时会把今日已经分开的关系放在一起；思想史应说明分离怎样发生，而不是把历史文本提前整理成没有歧义的教材。

经验级数出现零、分数或复杂浓度依赖时，不必认为化学计量守恒遭到破坏。它可能表明饱和、前置平衡、链式步骤或其他过程结构需要被考虑；具体解释仍要由证据选择。反过来，观察到整数级数也不能单独证明一个机制。许多不同步骤在特定极限下会给出相同的整数幂。级数的价值是约束候选路径，而不是凭一个指数给路径盖章。

◆ 28.4 可拟合不等于机制唯一

威廉米的旋光研究足以支持一类受条件限制的时间关系，却没有仅凭一条指数曲线就完成全部分子路径判定。这个界限可以用一个明确反例说明。假设 A 只经一条一级通道生成 P，其消耗由一个常数控制；另设 A 经两条并行一级通道分别生成 P 和 Q，A 的消耗则由两个常数之和控制。只测 A 的剩余量，两种情形完全可能给出同一种指数曲线。拟合再精密，也不能从这一信号独自分出两个常数。

这不是噪声太大才发生的暂时困难。即使拥有理想精确的 A 轨迹，只要观察方式仅接触两个参数的和，参数分解仍然没有唯一答案。要区分，需要另测产物比例、选择性地改变某一路径，或取得与通道有关的独立证据。这个示意把“数据越多越好”进一步具体化：在同一个盲区里重复更多点，与改变证据能够看见的内容，不是同一种进步。

再看前述拟一级情形。若 B 始终固定，单条轨迹只能给出 k 与该固定浓度的乘积；改变 B 并检查新条件下的速率，才可能拆开被合并的因素。但改变 B 也可能改变离子强度、介质组成或其他反应条件。因此，新的试验不是只改一个标签，它需要说明哪些化学变化随之发生。独立输入的力量来自可解释的干预，而非表格上多了一列数值。

古尔德贝格和瓦格在 1864 年文本中也讨论了分析方法不能揭示极小转化量的情况。对他们而言，看似没有反应可能只是数量低于通常分析所能发现的范围。这与威廉米末端残余的判断互相照应：检测限不只影响误差大小，还影响研究者是否把某一方向或某一过程纳入理论。提高检出能力可能改变反应网络的记录，而不仅修正已有数字。

旋光作为综合信号也有自身的机制盲区。如果不同中间体与产物对旋光的贡献在所考察范围内难以区分，光学轨迹就可能压缩掉真实的组成差异。这不削弱旋光法追踪过程的历史成就，却规定了它应与何种测量配合。分离分析、其他光谱或更高时间分辨率可以提供不同约束；每一种新增方法仍须证明它的信号与所声称物种之间的联系。

因此，观测到产物并非唯一值得追求的证据。若一个候选机制要求速率在改变某组分时明显变化，而实验在可分辨范围内始终不变，这样的受控缺席也能限制机制。关键是模型必须先给出在什么条件下应该看见什么；没有这一预期，任意未观测到的物种都可以被解释为太少、太快或太难检测，机制便失去接受检验的入口。

时间分辨率改变时，原先近似一步的过程可能显示出先快后慢的阶段。这里不宜简单说旧反应对象原来是假的。对于较长时间窗口，快速阶段可以被有效消去，剩余慢过程仍有可靠规律；若研究目标转向混合后的最初瞬间，就必须把被消去的阶段恢复。过程单位因此与问题尺度有关，但这种关联受可检验的近似条件约束，并不允许研究者任意画出所喜欢的步骤。

有时增加一项观测仍不能完全解决问题，却可以缩小允许的模型集合。比如测得总产率能够排除明显副反应，却还不能区分几个通向同一产物的中间步骤。证据的贡献不必只有证明与毫无作用两种等级。准确报告已经排除了哪些路径、哪些仍然相容，比过早宣布唯一机制更能支持下一步研究。

负结果也有价值。如果扩大糖量范围后同一时间关系继续成立，而额外假设的中间体没有带来可区分预测，就没有理由仅因机制故事更丰富而提升它的可信度。一个可靠的经验律可以长期服务制备和分析，即使微观解释尚未唯一确定。把“已能预测某类轨迹”与“已确定唯一机制”分开，既避免过度承诺，也防止因机制未定而否认已经建立的知识。

旋光记录留下的成果可以分项使用：它在换算关系可靠时追踪残余糖，在温度等条件可比时检验时间律；它对混合物的综合响应，又使某些路径差异无法单独显现。因此，后续研究不必弃置旧曲线，而应辨认需要补哪一类证据。若疑问是并行产物，应增加产物区分；若疑问是温度依赖，则应重新安排温度比较。不同缺口对应不同的测量方向。

下一章将沿温度继续追问。若一条时间律已经可靠，升温为什么会使其中的参数大幅变化？阿伦尼乌斯的“活性蔗糖”假说，以及后来的活化络合物和反应路径研究，将把这里尚未确定的微观过程推到前台。平衡告诉我们状态之间的限制，动力学轨迹告诉我们可重复的时间关系；路径解释必须把两者接上，同时提出超出同一条拟合曲线的证据。

本章来源与核验边界

[C28-01] L. F. Wilhelmy，The Law By Which the Action of Acids on Cane Sugar Occurs，1850；Leicester 与 Klickstein 英译选段。核读时间、糖量、旋光转换及温度偏差段，未复算转录表格。网页某处符号缺损及脚注与正文不协调，故依清楚的正文关系讨论，不引缺损数值。https://web.lemoyne.edu/giunta/wilhelmy.html

[C28-02] IUPAC，order of reaction；核读官方词条定义及适用说明。https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04322/plain

[C28-03] IUPAC，elementary reaction；核读官方定义。https://goldbook.iupac.org/terms/view/E02035/plain

[C28-04] IUPAC，pseudo rate constant；核读固定一项浓度得到拟一级常数的示例。https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04933/plain

[C28-05] IUPAC，rate-controlling step；核读可逆中间体与后续步骤的示例，正文作不带具体实验身份的分析。https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05139/plain

1864 年简单/复杂过程划分沿第 26 章原典。28.4 并行通道反例为明示假设下的数学分析，不冒充威廉米测出了两条蔗糖通道。

29

第 29 章

活化 路径与时间尺度

◆ 29.1 温度不是一个附带修正项

威廉米把温度变化记录在糖的旋光轨迹旁边时，温度首先表现为解释偏差的条件：如果它没有保持一致，原本希望共享的参数便发生变化。阿伦尼乌斯 1889 年的《酸作用下蔗糖转化的反应速度》则把这种差异推进到论证中心。研究者不只需要在温度变化后修正一个数，还要解释为什么温度能够如此显著地改变速率。[C29-01]一个原先可能被当作控制不良的因素，成为揭示反应过程的入口。

阿伦尼乌斯从范特霍夫关于正反反应与温度的关系出发。平衡能够限制两方向速率常数之比随温度怎样改变，但并不唯一确定每个方向各自如何变化。他明确指出，从这一关系继续前进需要额外假说。这个起点很重要：活化解释并不是仅凭热力学关系自动推出，而是在热力学已给出的限制之外，为独立速率的温度依赖增加内容。

可以用现代记号看清这个缺口。若一个简单可逆过程在相应条件下满足 $K = k_{正}/k_{反}$，那么知道 K 随温度变化，只确定两个对数导数的差。若把正、反速率常数同时乘以同一个依赖温度的因子，比值仍保持不变。于是不同动力学方案能够共享同一平衡关系。阿伦尼乌斯的追问，正落在这个未被平衡信息固定的自由度上；它与上一章“同一曲线不保证唯一机制”的问题形成另一种对应。

他的论证随后逐一考察可能解释。升温使分子运动加快，碰撞次数可能增加；液体黏度降低，也可能影响运动。但他认为，这些简单因素的变化幅度不足以解释所讨论的显著速率增加。这里不能把原文列出的每度百分数推广成所有反应的普遍经验，也不能用今日复杂液相理论替作者证明他已经排除了全部物理影响。可保留

的历史事实是：他以数量级比较来筛选解释，而不是只满足于“热使分子更活跃”的一般说法。

阿伦尼乌斯接着借助酸碱催化的类比：总投料不变，并不保证实际参与反应的形态数量不变。中性盐的加入可以影响有关离子的比例，因而显著影响反应速度。他由此提出，温度也可能改变某种真正反应形态的数量。对于所讨论的强酸情形，他判断氢离子变化不足以承担全部解释，于是把注意力转向蔗糖一侧。这是一条具体的推论链，包含候选因素、数量比较及剩余解释位置。

这条推论还暴露了“实际反应物”身份的变化。分析瓶中总共有多少酸或糖，只确定总体物料；若只有其中一部分形态有效参与某一步，总量就不是速率表达中唯一需要的量。离子理论曾用这种区分重排酸碱反应，现在它被借来寻找温度效应的解释。类比可以提出新问题，却不能代替对新活性形态的独立检验。

原文把这个假设形态称为“活性蔗糖”，与占多数的“非活性蔗糖”区分。它应从通常蔗糖形成，并在转化过程中被消耗时获得补充；升温使它的相对量增加。阿伦尼乌斯同时要求其绝对比例很小，否则溶液在高温下可能出现与通常蔗糖明显不同的大量性质。这个附加要求说明假说不仅为了配合速率，还要与没有观察到显著新宏观性质的事实相容。

不能把这项历史假说直接译成现代过渡态。阿伦尼乌斯谈到原子位置改变或水的加入等可能性，并没有由此确定一个今日认可的唯一蔗糖水解结构。其重要贡献在于把“总量相同而反应能力不同”的可能性写进模型：大多数材料可以仍是原来的可辨物质，而真正支配速率的少数形态随条件变化。微观反应单位不再必然与瓶签上占多数的稳定物质重合。

活性蔗糖假说由此承担两面的约束：少量形态必须足以影响速率，其比例又不能大到与溶液已知的宏观表现冲突。温度关系在其中提供了连接两面的线索，但尚未独立确定该形态的结构。阿伦尼乌斯的解释因而比插值公式承诺更多，也更容易受到新材料检验：若活性比例或形成关系不能维持，结构假说须调整，而已取得的温度规律仍可另外保留。

◆ 29.2 有效活化量与理论承诺

原文假定活性与非活性蔗糖之间存在一个温度相关的比例，并把形成活性形态与热量联系起来。在所采用的近似下，活性部分与通常蔗糖的量成比例；若反应速度又与这种实际反应形态的数量相关，便可导出所讨论的温度关系。[C29-01]这套推论说明，指数表达的成功背后有一组可以分别接受检查的假设，不能只记住最后公式而把它们都省去。

今天通常将阿伦尼乌斯形式写成 $k = A\exp(-E_a/RT)$。在一定温度区间，把 A 与 E_a 近似当成常数，便得到 $\ln k$ 对 $1/T$ 近似成直线的关系。这样的表达首先是一种受范围限制的压缩：若几次可靠测量支持它，可以估计区间内其他温度的速率。直线斜率提供有关温度敏感性的量，但斜率本身并不自动显示反应究竟经过哪个结构。

必须区分由曲线定义的表观活化量与某个微观势垒。用局部导数可以写出 $E_{\mathrm{表观}} = -R\, d\ln k/d(1/T)$。这个定义捕捉实际速率参数对温度的敏感性；若参数包含前置平衡、多个通道或介质变化，导数就会把这些影响共同压缩。要把它解释成某个特定基元步骤的能垒，需要额外证据，说明测得的 k 确实由那个步骤及相应近似支配。

一个前置平衡的示意足以说明差别。设原料 A 先与某种可反应形态 A 活之间建立快速平衡，后者再生成产物。若观察速率近似等于该平衡比例与后续速率常数的乘积，那么升温可以同时改变活性比例和后续转化。最终曲线的斜率便含有两个来源。即便图像十分接近直线，也不能只从斜率宣布测得了第二步的单独势垒。这正是阿伦尼乌斯原假说结构所提醒我们的解释责任。

并行通道给出另一种可能。若两个通道都消耗同一种反应物，总速率参数是两个通道贡献之和；在某一温度范围内第一条占优势，在另一范围内第二条变得重要，表观温度依赖可能发生弯曲。弯曲不必意味着一切规律失效，它可能提示原先有效的单一路径近似已经越过边界。反过来，在狭窄温区看不出弯曲，也不能据此证明只有一条路径。

前因子的地位同样不能随意处理。它可以包含碰撞、构型及其他统计因素，未必在任意温区都严格不变。如果把所有温度依赖强行塞进指数项，再把拟合所得能

量当成完全独立的结构事实，就会使参数解释过度。可靠做法是先说明在什么范围内把哪些项近似为常数，再问这样得到的参数是否能迁移到新的温度、浓度或介质条件。

阿伦尼乌斯还指出，水虽然可能参与形成有关活性形态，却能因其量在所研究条件下近似固定而不显式出现在简化关系中。这个细节与拟一级问题相连：未出现在变量位置，不等于没有参与过程。若后来转到不同含水量的介质，原先折入常数的贡献就可能重新变成可见变量，旧参数也因此失去直接移用的资格。

因此，报告一项活化量至少需要同时保留对应反应、速率参数如何取得、温区及过程表达。用总转化量在固定时刻计算出的经验数字，与从明确动力学模型得到的速率常数，不能只因单位相同就混合。某些过程中温度还改变相态或溶解程度，原来参与反应的物种集合随之变化；此时拟合一条贯穿全部数据的直线，可能掩盖比参数漂移更重要的对象变化。

温区的选择因而不只是报告习惯。两组研究若分别在较窄且不同的温区取得近似直线，它们给出的斜率可以不同而各自在本区间有效。要判断是否存在机制转换，需要先排除表达、范围和实验条件差异；仅凭两项拟合参数不一致，还不能定位转换发生在何处。参数比较应当保留产生参数的数据范围。

阿伦尼乌斯的论证也不能被简化成“活化能越低，反应永远越快”。两种反应的前因子可能不同，测量条件也可能不同；一个反应的速率还受浓度及活性形态比例影响。在指定同类表达和条件下比较势垒才有明确意义。把一张能量示意图当成所有实际速率的总排行，会再次回到早期亲和力故事中脱离伙伴与条件的单一分数。

对历史假说的评价应保留这种层次。阿伦尼乌斯为温度依赖建立了一条有力的解释路线，但其中某种具体活性形态可以在后续研究中被改写，而有效温度关系仍继续使用。经验表达、统计关系和结构解释并不总是同进同退。新机制若能说明旧关系为何在原范围成功，就继承了它的知识；若只指出旧形态未被直接观察，却不解释可重复的温度规律，批评也尚未完成。

◆ 29.3 路径模型连接结构与时间

1935 年，艾林在《化学反应中的活化络合物》中进一步追问怎样由分子构型与能量关系计算速率。他批评仅用动量传递的碰撞截面再加经验取向因子的做法，试图以势能面和统计力学连接构型出现的可能性与通过反应区域的速率。原文区分势能面低处与连接区域的鞍点，并讨论越过后返回对实际速率的修正。[C29-02]反应路径于是成为需要物理规定的对象，而不只是一支连接反应物与产物的箭头。

用一个三原子交换示意，可以看出路径比总方程多了什么。A 与 BC 生成 AB 与 C，净式只说明伙伴最终怎样改变。过程描述还必须说明 A 靠近何处，AB 距离如何缩短，BC 距离如何伸长，以及不同方向的运动是否有利于完成交换。把这些变量压成一个反应坐标，可以便于计算，但反应坐标不是墙上的时间刻度，也不是任意几何直线。它应代表与转化相关的一组构型变化。

在现代常用过渡态表达中，单分子形式的速率常数可写为 $k = \kappa (k_B T/h)\exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT)$。其中 κ 代表相应动力学修正，$\Delta G^{\ddagger}$ 是按选定标准态定义的活化自由能。多分子反应还须正确处理标准浓度与单位。这一式子在这里用于说明结构与统计之间的关系，不作为任何真实体系已经完成的计算。只有给出构型、标准态与适用假设，式中的符号才开始承担可验证的内容。

它与阿伦尼乌斯形式的关系也不只是换了名称。活化自由能可以分成焓与熵项，相关构型可达到的统计权重因此进入速率。两个候选路径即使能量高度近似，也可能由于可用构型或组织要求不同而有不同速率。这样，反应快慢不仅问需要增加多少能量，也问处于能够通过的构型有多大可能。路径解释把结构限制与数量分布共同放到时间问题中。

路径图中的横轴也需要防止误读。相邻两个位置可以代表构型空间中的邻近，而不表示反应在两个相等时间间隔中停留。某处曲线陡峭或平坦，不能只凭图形宽度读出等待时间。时间尺度要从分布与动力学关系获得，而不是从示意图的画法获得。能量图与时间曲线各自简洁，却压缩了不同的信息。

但活化络合物不能被当成另一种可以任意装瓶的稳定中间产物。一个稳定中间体对应可暂时停留并形成一定布居的区域；过渡态则用来描述穿过反应瓶颈的临界构型集合。二者在机制图中可以都有化学式，却承担不同角色。若把峰顶和谷底都

画成同样的物种方框，而不说明其动力学含义，就会使路径图看似更详细，实际上反而失去区分。

这类理论的预测能力取决于超出拟合本身的约束。若先调节一个势垒以适合观察速率，再宣称该速率验证了势垒，论证便是循环的。更强的支持来自独立结构资料、不同温度或同位素替换后的速率关系，以及候选路径对这些变化的不同预期。新的测量无需直接拍下全部过渡构型，仍可能通过排除不相容路径为模型提供实质证据。

同位素例子尤其说明结构与时间怎样相接。替换核质量通常不改变元素种类，却会改变有关振动与运动的性质；若候选路径对哪些振动参与临界构型有不同安排，它们就可能预测不同速率比。这里的价值不在于一看见同位素效应就宣布断裂了某一特定键，而在于给原先只拟合同一温度曲线的几个模型增加新的比较维度。约束变多，结构解释才有机会变得更具体。

溶液反应还要求辨认哪些环境自由度需要进入路径。若溶剂重排与转化相耦合，把孤立分子的最低势能路线直接搬到溶液中，就可能遗漏关键贡献。另一方面，也不能因此要求每次都完整追踪所有溶剂分子。有效模型可以把快速响应压缩为自由能关系，只要这种压缩在目标时间尺度上足够可靠。需要检查的是被消去的运动是否仍以可预测方式影响瓶颈。

艾林的路径思路由此增加了新的责任：能量图中的高低必须对应明确的状态与构型，统计近似必须对应可接受的分布，穿越率还要考虑动力学过程。模型可以解释稳定物质为何相遇却不立即反应，也可能在隧穿、复杂重穿越或强非平衡条件下需要修正。承认这些范围并不削弱路径模型，而使它能够在失败时指出具体缺失的是哪一类物理过程。

◆ 29.4 多尺度中的成功与失配

埃特尔在 2007 年诺贝尔讲演中回顾合成氨机制研究时，指出工业过程已经成功运转多年，关于表面氮物种和控制步骤的认识却仍有长期争论。他以明确晶面和表面敏感方法研究模型体系，并把表面吸附、解离及迁移纳入机制；讲演还区分吸附

后的快速能量弛豫与较慢的表面移动。[C29-03]这段历史说明，能够制造产物、能够拟合整体速率与能够识别表面过程，是不同层次的成就。

对一块实际催化材料，元素名称往往只是描述的起点。同样是金属表面，不同晶面、覆盖状况和可接近位置可以给出不同反应机会。总质量相同也不等于有效位点数相同。若速率按催化剂质量归一化，就可能把表面积变化与每个位点的变化混在一起；若按位点归一化，又必须说明怎样识别和计数位点。归一化不只是计算格式，它决定比较的反应对象是什么。

模型表面的意义在于主动减少这种混合。把复杂多孔材料拆成边界较清楚的表面，能够更明确地检验吸附物种、几何位置与速率之间的关系。但简化成功之后仍要有返回实际材料的桥梁。压力改变可能改变覆盖，多个晶面可能并存，扩散与热传递也可能进入整体响应。模型体系不是因不够真实而没有价值，也不是因足够精确便自动代表全部工作条件。

对于这种从简单表面回到复杂材料的工作，一项成功迁移尤其有分量：同一组已独立确定的步骤关系，能否在改变工作条件后仍解释新结果。若每到一个条件就重新任意调整全部参数，模型只是在重复数据；若仅按已知覆盖或几何差异作有依据的转换，就保留了可以检验的统一。局部清楚与整体可用，需要由这样的承接来连接。

时间尺度的区分有助于判断何种简化可以保留。若某种能量交换远快于所考察的后续反应，可以把相应自由度近似看成已适应当前条件；若它与反应处于相近时间尺度，就不能再用一个瞬时平衡假设替代其演化。对同一材料，长时间平均实验和超快实验可能需要不同模型。两种描述并不必然冲突，因为它们保留与消去的变量承担不同任务。

并行通道也使表观活化参数具有整体性。一个测得的温度斜率可能同时反映各通道速率变化与通道权重变化；表面覆盖随温度改变时，实际可参与反应的位点比例也会改变。于是，速率上升不能自动归结为单个势垒降低，速率下降也不必证明催化材料失去全部作用。把整体参数拆到哪些具体步骤，是机制研究要完成的工作，而不是由参数名称直接保证。

历史信息在这样的材料中有时十分重要，但仍应追到具体的表面状态。预处理可能改变覆盖、氧化程度或结构，随后影响反应；若这些差异被独立测出，就应进入状态描述。若只有“曾经加热”或“曾经接触某气体”的记录，能够复现实验却尚不能唯一解释机制，便应保留这种认识层次。一个有效操作规程可以先于完整微观说明存在，这一点与全书早期制备史形成了实际联系。

从单个位点的步骤速率推到整块材料的产率，需要知道有多少位点可接近、各类位点处于何种覆盖，以及反应物能否及时到达。反向用整体曲线检查微观路径，也应保留这几项转换；否则，输运造成的变化可能被误记为势垒变化。位点密度、覆盖与统计平均因此承担了层次间的连接工作，使一个局部计算能够接受整体结果的约束，而不靠模型名称取得更大的适用范围。

然而，不是每次参数变化都要求再发明一种催化剂身份。如果同一套表面步骤在新的覆盖范围内，通过已经规定的相互作用项便能解释结果，就应保留统一模型。只有当相同描述持续无法区分重要行为，并且新结构或新过程具有独立证据时，才需要改变对象划分。这样的判断既防止把所有差异都压成一个固定材料常数，也防止把每次状态变化都宣布为全新的物质世界。

到这里，化学的时间问题已经由一条曲线扩展为一组相互连接的层次：稳定反应物的量，少数活性形态的比例，临界构型的穿越，以及表面状态与通量的演化。没有一个层次可以无条件代替其余层次，但它们可以在规定范围内连接成可靠预测。下一章将考察更鲜明的情形：外界条件稳定，内部速率却周期性变化。这样的可重复变化要求我们把稳定规律与瞬时不变彻底区分。

本章来源与核验边界

[C29-01] S. Arrhenius，On the Reaction Velocity of the Inversion of Cane Sugar by Acids，1889；Back 与 Laidler 英译选段。实际核读范特霍夫关系、碰撞与黏度比较、活性蔗糖假说及其温度表达。未把历史假设当成现代唯一蔗糖水解机制。https://web.lemoyne.edu/Giunta/arrlaw.html

[C29-02] H. Eyring，The Activated Complex in Chemical Reactions，Journal of Chemical Physics，1935，3，107—115，DOI:10.1063/1.1749604。核读公开再排版本的引言、势能面、活化络合物和回返修正段；该本含现代补注，非原刊影印，未采用补注常数与未校公式。本章所用现代自由能形式为明确标识的分析。https://www.pdf-archive.com/2019/11/10/henry-eyring-the-activated-complex-in-chemi/henry-eyring-the-activated-complex-in-chemi.pdf

[C29-03] G. Ertl，Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity，2007 年诺贝尔讲演，核读比萨大学保存的讲演页 116—122，限于催化定义、合成氨机制争论、模型表面及不同运动尺度。未在本章展开振荡反馈细节。https://old.unipi.it/ateneo/comunica/cerimonie/honoris/ertl.pdf

表观活化量、前置平衡、并行通道及模型层次比较是本章的条件分析，不声称重新拟合上述作者原始实验。

30

第 30 章

振荡反应与局部整体模型

◆ 30.1 反应并非必须单调趋近常数

一条速率曲线不断升起又落下，可能意味着仪器尚未稳定，也可能意味着所研究的系统正在稳定地重复一种变化。区别这两种情况，不能只看曲线是否平直。如果预先把平直规定为唯一正常状态，任何周期都会成为等待消除的毛病；如果只因曲线漂亮就宣布出现了自组织，又可能把外部控制器的波动当成材料自己的节奏。振荡反应进入化学知识，首先要求把这两个捷径同时封住。

本章选择铂表面一氧化碳氧化作为中心案例。克里舍、艾斯维尔特与埃特尔的研究报告，在等温、低压等明确条件下讨论该表面的动力学振荡，并建立相应模型。[C30-01] 这个对象比“化学会振荡”具体得多：反应物、表面晶面、观察方式与外部条件共同限定了问题。我们不能把某个条件窗口里的结果推广成所有铂催化反应的普遍行为，也不能把不同晶面的模型直接互换。

这里最先需要放弃的，是把稳定性等同于每一个瞬时数值恒定的习惯。设想两次独立记录都呈现类似周期，但开始记录的时刻不同，峰值在钟表上的位置便可能错开。这是一个说明比较原则的假设，不是本章重新完成的实验。若逐点要求两条曲线在同一时刻重合，可能错误拒绝真实重复；若先规定周期、振幅和相位比较方式，则能够检查它们是否属于同类运行。时间起点本身也成为证据的一部分。

上一章区分反应速率与路径，本章进一步区分速率的平均水平与时间组织。两个过程可以有相近的平均产率，一个平稳，另一个剧烈起伏。只比较平均值，两者可能被视作相同；涉及短时供给、热负荷或状态切换时，这种合并便不足够。相同数字没有消除过程差异，而是说明当前摘要只保留了其中一层。

因此，振荡的意义不是推翻动力学，而是要求动力学明确自己正在预测什么。静态速率式可以回答特定状态附近的响应；一旦状态本身参与循环，必须考虑状态变量怎样随时间改变。模型的适用范围扩大，常常通过增加一个先前被固定的变量实现。这种扩展并不自动说明旧式子错误，它也可能说明旧式子描述的是新模型中的一个局部环节。

外部条件保持不变，并不等于系统与外界没有交换。持续反应中的供给与产物移出，与孤立体系最终平衡是不同问题。讨论维持的振荡时，必须把研究对象的边界写清楚。温度与分压作为控制量被保持在规定范围内，内部覆盖度仍可变化；控制参数不随时间变化，不能推出内部每项状态也必须不变。这一区别足以避免许多表面上的热力学悖论。

振荡也不保证所有波动都是周期性的。短暂过渡、准周期行为、噪声与空间失同步可能留下不同曲线。思想史不能在“规律”与“混乱”之间只保留两个箱子。新的测量时间和分析方法使不同变化能够被分开，化学知识的增长便体现在这种分辨能力中，而不只是给不平直的曲线增加一个新名称。

对于本书的同一性主线，这里出现一个特别重要的提醒：维持同一个反应系统，并不要求它始终停留在同一瞬时状态。对象可以通过可识别的循环保持稳定，也可以在状态突变后仍保留某些组成与功能。哪些变化属于该对象的正常运行，哪些意味着样品或边界已改变，需要由研究任务和证据共同判定，不能由“变化”一词预先决定。

◆ 30.2 表面状态如何参与循环

若把表面结构固定，模型只需追踪吸附物的占据与消耗；但吸附本身也可能改变表面排列，使后续反应条件随之变化。铂表面振荡模型正要判断，固定结构的简化在何处不足。覆盖量与结构分别成为变量之后，才能检验反应消耗与结构转换是否组成可以持续回返的过程。

1992 年的模型研究先从通常的表面反应机制出发，用覆盖状态构成两变量描述，可给出双稳态；把吸附物驱动的表面结构转换纳入之后，模型才能产生所讨论的振荡。研究还讨论加入第四变量对混合模态行为的定性解释，并明确指出忽略空

间结构的限制。[C30-01] 这些限定使模型不是一个无所不包的故事，而是逐步增加解释职责的构造。

双稳态与周期运动尤其不能混为一谈。前者意味着在相应条件和模型下可能存在两个稳定的运行状态，实际进入哪一个还与初始状况和变化路径有关；后者则要求系统持续经过不同状态并回返。拥有两个可能停留的位置，不等于已经说明为何会在它们之间不断往返。循环需要反馈与时间尺度的组织，不能由“有两态”直接推出。

覆盖度也不是表面物质身份的全部。它回答有多少相应吸附种占据表面，而结构变量描述表面排列怎样变化。两个样品若具有相近覆盖量，表面结构仍可能不同；反过来，结构分类相同也不能保证各时刻覆盖一致。把它们合成一个“表面状态”固然便于叙述，建立模型时却必须保留各自的物理含义，否则无法知道哪一项证据约束了哪一项变量。

我们可以从反馈的逻辑理解为什么第三项变量会重要。吸附状态改变表面结构，结构改变又影响后续吸附与反应条件；反应消耗吸附物后，原先支持某种结构的条件也随之变化。这里描述的是模型中关系的组织方式，并非一张新实验测得的相位图。是否真的形成稳定振荡，还取决于速率、时间尺度和参数范围。相互影响只是必要研究线索，不能代替动力学分析。

这使“催化剂并不消耗”的普通说法需要获得更细的层次。净反应前后没有按化学计量持续耗尽，并不意味着工作过程中每个表面原子的位置、每项覆盖与每种局部结构都保持不动。参与变化与被净消耗是不同判断。如果把前者误当后者，催化表面就被想象成永远不变的旁观者；如果把任何变化都称为失活，又会把正常循环误读成材料死亡。

模型的变量数更不能成为哲学认同的证据。三个变量并不因为数目同 SDE 的三个字母相同，就等于三方程。覆盖度、结构比例与时间导数具有特定定义；显露、差异序列与特征纠缠则承担另一层分析任务。只有说明具体变量如何通过实验取得、哪些相互规定要求它们共同出现，才可能建立有内容的联系。数字巧合不构成理论支持。

本章对 SDE 的使用因而落在研究单位的变化上。最初被当作固定条件的表面结构，进入了必须解释的运行；反应速率不再只归属于一份带有铂标签的材料，而归属于材料与工作状态的可追踪组合。这个变化没有取消铂的元素身份，却改变了能够支持活性比较的描述。相同物质名称，开始需要更细的状态说明。

这项模型比较给出了明确的复查方向。若只记录覆盖量，双稳态描述未必足以解释反复回返；加入结构变量以后，则应检查结构转换与覆盖变化的时间联系。模型能够产生振荡，是该联系具有解释潜力的结果；要判断具体样品是否沿此运行，还须有相应观测约束。于是，增加变量同时增加了测量任务，而不只是增加拟合曲线的自由度。

◆ 30.3 局部振荡怎样成为整体图样

一个位置会周期变化，并不能保证整个表面同时变化。即使每个小区域遵循相同局部规律，它们也可能处于不同相位。把所有区域加在一起，整体信号可能起伏强烈，也可能因相互错开而显得平缓。总体曲线因此既包含局部反应的信息，也可能遮住局部组织。只测总量，会把许多不同的空间过程压成一个数。

埃特尔的诺贝尔讲演展示了以光电子发射显微技术观察表面图样的例子。不同吸附覆盖影响逸出功，进而形成发射电子强度的对比；讲演图中的明暗区域因此需要依据这种响应关系解释，而不是把图像当作肉眼看见分子。靶形图样和螺旋波使局部反应的传播成为可以追踪的对象。[C30-02]

这一点与早期化学样品问题具有连续性。图像中的一个像素并不自动等于一类纯物质，明暗也不是无需校准的身份标签。仪器提供空间分辨信号，研究者还需说明信号对哪些覆盖状态敏感、哪些差别可能混淆。新增一种显微技术的重要性，在于它打开了此前总体测量不能区分的变化，而不是保证每张图都只有一种解释。

从总体曲线转到图样，研究问题随之改变。现在不仅要问反应何时变快，还要问变化从哪里开始、以何种方向传播、相邻区域怎样接续、边界如何影响前沿。一条曲线中的峰值，可以来自整个表面接近同步，也可能来自一条反应带经过较大区域。两者对局部机制与空间耦合的要求不同，不能只用总峰形相似便认作同一种过程。

反应扩散描述为这种区别提供数学语言。局部反应项说明一个位置在当前状态下怎样变化，输运项说明相邻位置如何交换影响。增加空间项不是把局部方程复制许多次就告完成，还必须规定几何范围、边界条件和不同方向的输运性质。没有这些内容，“整体由局部组成”只是一般陈述，不能预测某个波前的走向。

1992 年关于驻波的原始论文摘要明确说明，它在已有动力学反应图式上加入空间耦合来研究观测到的表面驻波。[C30-03] 这项工作展示一种清楚的模型接续：保留局部反应机制，增加解释新现象所需的空间关系。局部模型没有因为需要扩展而失去全部价值，空间图样也不是脱离局部反应的另一种物质。新旧解释通过可检查的扩展连接起来。

这种连接还有一个认识论后果：局部与整体不是两种可以互相排斥的口号。局部测量能够识别某些反应步骤，整体图样能够限制局部模型如何耦合。若模型在单点上给出合理振荡，却无法解释空间传播，它并不一定需要完全废弃，但必须承认当前解释尚未覆盖全部证据。反过来，仅仅复制一幅宏观螺旋图，也不能证明微观步骤已被唯一确定。

为了理解这一层限制，可以设想两个模型都产生相似图样，一个通过扩散耦合，一个通过另一种有效的远程反馈。这个例子只是模型判别的思想实验。若只比较最终图像，它们可能难分高下；若比较扰动传播、边界响应与局部时间延迟，差别才可能显现。漂亮的整体图样提供了证据，却也增加了新的验证任务。

空间分辨率的选择也参与这种判断。若观测窗口远大于局部结构，原本有序的运动可能被平均掉；若窗口过小，又可能把一处异常误认作整个表面的行为。这不是要求任何实验都同时取得所有尺度，而是要求尺度与主张相配。研究者可以在局部上建立可靠机制，再逐步检查其能否连接到总体；也可以从总体异常回头寻找局部差异，两条路线需要的证据并不相同。

由此得到的整体，不是脱离材料的抽象形状。相同几何外观可以在不同化学系统出现，而同一种表面也可能在不同参数下显露不同图样。前者支持形式上的比较，后者提示机制与边界的共同作用。将两者连起来时，需要说明哪些关系能够迁移，哪些只是视觉相似。否则，螺旋很容易从有条件的研究对象变成到处适用的比喻。

图像序列还改变了可保存的对象。单幅照片保留一个时刻的形态，连续记录保存波前运动；图像处理产生速度或周期估计，又进一步压缩原始资料。每一次压缩都应知道保留了什么。若只留下最终统计值，后来研究者可能无法检查方向性或局部异常；若全部原始记录虽保存却缺少时间与空间标定，也难以恢复原来的判断。

因此，整体模式成为公共对象，依赖的不只是发现一幅引人注目的画面，还包括连续采集、信号解释、尺度标定与可复查的数据处理。化学世界在这里新增了一种可研究的组织层级：反应不再仅以瓶中产物或总体速率出现，还以能够移动、碰撞和改变形状的空间关系出现。这种新增有具体仪器和推断作为支撑，不是对整体性的一般赞美。

◆ 30.4 稳定性的另一种检验

经过时间与空间两次展开，“是否稳定”已经不能只用一句是或否回答。一个常数稳定，意味着在规定误差内持续接近某个数值；一个周期轨迹稳定，意味着扰动后仍回到相近运行；一个分布稳定，意味着个别读数变化而统计组织保持；一种空间组织稳定，则可能允许图样移动而保留可辨认的传播方式。这些标准分别服务不同任务，不能在结果不合预期时任意互换。

如果一项研究原先承诺预测周期，却在周期预测失败后改称平均值正确，便改变了检验目标。平均值可能仍有实用价值，但应作为较弱的结果报告。相反，研究本来只需给出长期平均产能，不能因为它没有描述每一处螺旋尖端，就判定完全无用。目标和证据的对应关系，比使用最复杂的模型更重要。

1992 年的时间模型论文公开指出，常微分方程处理忽略了空间模式，因而有些动态现象可能不能充分描述。[C30-01] 这种边界说明并非附在成功后面的礼貌话，而是决定后来者如何使用模型。它允许研究者在适合的时间问题上继续调用模型，同时提醒他们不能从同一成功越界推出空间预测已经成立。

一个可转交的振荡结论因此至少要保存三个层次。第一层是实际观察：在哪个窗口、哪种信号上看到何种变化。第二层是压缩描述：用周期、振幅、分布还是图样来表达重复。第三层是机制解释：哪些反馈足以产生这些表现，哪些竞争解释仍

然存在。三层可以逐步加强，但不应由第三层的吸引力反过来替第一层补出未测量的数据。

这一分层还说明，振荡没有自动带来更高功能。工业任务可能希望稳定产出，某些周期过程却可能对另一目标有利；究竟是否改进，必须在相同目标和代价下比较。本章没有开展这类优化实验，因此不把“会自组织”直接写成“更先进”。能够说明一种运行怎样存在，与证明它更值得采用，是两项不同成果。

回到物质同一性，表面循环使我们看到三个可以同时成立的判断：元素身份未改变，表面工作态持续改变，反应系统的周期组织得到维持。它们并不互相否定，而是位于不同描述层级。如果只能选择“同一物”或“全新物”之一，反而无法表达这个案例。化学思想的发展之一，正是建立能同时容纳这些判断的语言和测量。

对这个案例，显露可以取周期或传播图样，差异序列则应追踪覆盖、结构及反应速率的往返变化。特征纠缠的内容在于这些量怎样相互限制：结构改变后，原先的吸附条件不再固定；覆盖被反应消耗后，维持该结构的条件也可能改变。若切断这条联系，模型能否仍然解释同类振荡，才是具体的比较问题。空间图样还要求另加相邻区域之间的耦合检验。

铂表面案例把三种不同的稳定性分开：控制量保持在规定范围，内部状态持续循环，整体组织在适当尺度上可重复。若将这一分析用于别的体系，首先应查明哪一项量受到外部维持，哪一项量参与反馈，以及实际观测是否区分局部与整体。曲线相似可以帮助提出这些问题，机制是否相同则仍须逐项比较。

这条线索随后将在催化工作态章节继续展开。此前，我们先转向另一个有关不可直接看见结构的问题：一条键线怎样获得电子解释，不同量子模型又怎样共同约束同一分子。表面振荡已提醒我们，可靠的对象可以通过多层状态与证据维持；化学键的历史将把这项提醒带入更微观的结构语言。

本章来源与核验边界

[C30-01] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl，Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization，Journal of Chemical Physics 96，9161—9172（1992），DOI 10.1063/1.462226。https://portal.fis.tum.de/en/publications/oscillatory-co-oxidation-on-pt110-modeling-of-temporal-self-organ/ 。核读大学成果库所载原论文摘要，涉及两变量双稳态、重构加入后的振荡、第四变量与空间局限；未声称重新计算或核对全部参数。

[C30-02] Gerhard Ertl，Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity，2007 年诺贝尔讲演，图 21—22 及相关图说。https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/ertl_lecture.pdf 。初稿核验时核读官方索引返回的 PEEM 机制及图说片段；全文直接打开受 403 限制，因此只据可读片段说明成像与图样，不引入完整讲演未核的定量细节。

[C30-03] Standing waves in catalysis at single crystal surfaces，Physical Review Letters 69，204（1992），DOI 10.1103/PhysRevLett.69.204。https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.69.204 。核读出版社原论文摘要关于驻波与空间耦合的陈述，不据摘要推算波长与参数。

本章关于比较标准、信号压缩与对象层级的讨论为本书分析。无新增模拟或实验；文中假设比较明确作为说明，不冒充实测结果。BZ 体系的具体历史未在本章展开。

第 7 编

化学键与结构证据

编　序

电子模型扩展了结构解释，仪器则使更多信号进入身份判断。本编考察价键、量子近似、衍射与光谱之间的承接，以及化学结构表示为何仍有相对独立的用途。结构误判的修订将把解释重新带回制备和鉴定：一个模型画得清楚，还须说明真实材料怎样支持它。

本编章节

第 31 章 价与电子对的解释转换

第 32 章 量子化学与近似模型的多样性

第 33 章 衍射 光谱与结构反演

第 34 章 化学结构的自主性及其限制

第 35 章 结构误判怎样改写验证程序

31

第 31 章

价与电子对的解释转换

◆ 31.1 价规则先解决了什么

纸上的一条键线十分简短，它却承担着多项不同责任：指出哪些原子相连，限制一种原子能够连接多少对象，帮助区分相同组成的不同结构，并让反应中的保留与替换可以被追踪。在电子对理论出现之前，这些责任已经部分得到履行。否则，新理论就没有需要解释的化学规律，只剩一张可以随意绘制的微观图。

本章从路易斯 1916 年《原子与分子》进入这项转换。原文在提出电子点画法时，明确把两个共享电子同既有图式中的单键相对照。[C31-01] 这句对照说明，旧键线不是新理论出来之前毫无意义的记号。它已经整理连接关系，而新画法试图说明这种连接还包含什么。两种符号有承接关系，却不必具有完全相同的表达能力。

价规则首先是一种限制可能性的工具。假设根据既定组成与常用价数，我们列出若干候选连接方式，再用反应和性质排除其中一些，这已经是一种有效的研究程序。这个概括不把后来电子结构知识投给早期化学家，而是说明结构推断所依赖的最低任务：哪些组合允许进入讨论，哪些需要额外解释。规则能够缩小候选集合，却未必告诉我们限制为何存在。

路易斯要增加的解释范围，也不只是有机结构式。他在论文开头主张，极性与非极性的区别比有机与无机的传统分界更能组织某些性质；同时又承认两套分类并不完全重合。[C31-01] 这一点很重要。新分类并不是把全部无机物改叫极性物，把全部有机物改叫非极性物，而是试图让原先跨越学科边界的相似性获得共同说明。

这类转换的价值，在于改变哪些材料可以放在一起比较。若分类完全跟随来源或历史学科习惯，一些相近的电学与溶液行为可能分散在不同章节中。把这些行为

并列，可以提出一个新的统一问题：它们是否与电子约束和电荷分离有关？但提出统一解释不能保证表中每项关联都严格成立。原文的概括需要在其历史语境内理解，而不是直接当作今日无例外的性质表。

这里也出现旧规则的一个限度。只说某元素有几价，不足以说明同一种连接为何在不同介质中呈现不同电性，也不足以解释某些离子与中性分子的联系。价数是一项有效摘要，却不等于完整电子分布。新理论正是在保留连接成果的同时，把电荷、电子数与介质响应带入同一套图式。

键线给出连接，电子点进一步记录共享与电荷安排，后来的波函数则承担不同的计算任务。它们的省略各有范围。比较新旧表示，须先检查同一连接关系是否得到保留，再问新增的电子信息能否解释离子形成与介质响应。如果它不能保存原有成功，微观形象再生动也不足以构成进步；如果它只换一个符号，又不能说明解释负担究竟增加在哪里。

旧成果的保留还关系到物质同一性。对某分子的电子解释改变，不意味着此前的样品、反应与结构辨认全部消失。新理论能够回头说明旧对象为何稳定，也可能要求修订某些分类。思想史必须逐项追踪这种保留与改写，不能用一句“电子被发现了”抹平几十年积累的结构知识。

◆ 31.2 共享电子如何进入键图式

路易斯提出的原子模型并不是今日课本中已经完成的量子原子。论文区分在通常化学变化中相对保持的内核与可参与变化的外层，并把外层电子的成对和八电子倾向作为重要线索；立方体图像也在论证中占据位置。[C31-01] 阅读时必须保留这个历史组合。不能只取后来沿用的电子对，删去与它同时出现的立方模型，再说 1916 年已经拥有完整现代成键理论。

关键的一步是允许一个电子同时属于两个原子的外层，而不是只能完全留在原原子或彻底转移给另一原子。对极性很强的情况，电子转移提供一种较易理解的极限；对于许多非极性结合，共享则使理论不必另设完全不相通的连接方式。原文通过这一允许性，试图把不同类型的化学结合放进连续的讨论。[C31-01]

符号随之改变。两个点可以表示参与连接的一对电子，点的位置还能在一定程度上提示电荷偏向。路易斯甚至注意到，这类位置变化在黑板上比印刷中更容易表达。[C31-01] 一个看似细小的排印问题，揭示新表示怎样进入公共操作：理论希望区分的内容，必须被绘图、教学和出版保存，否则符号所增加的细节可能在传播时重新丢失。

但两个点不是两颗被仪器拍到的小珠子。它们首先标明一项电子计数与共享关系。图式可以在不显示全部空间分布的情况下帮助推理，也因此不能承担它没有表达的几何精度。把符号当作字面位置，会把有效的化学模型误读为已完成的微观测量；反过来，因为它不是照片便否认其意义，也会忽略模型对反应和组成关系的约束。

氨与铵离子的讨论提供了一个具体检验。路易斯并不满足于把铵离子称作氨与氢离子靠电性形成的松散聚集。他联系有机基团取代的材料，指出需要解释氮同四个基团牢固连接的情况，并用电子图式表示氨接受氢离子形成铵离子。[C31-01] 本章不替原文补出未列的全部立体化学证据，而保留其论证任务：同一套图式必须把计数、连接与离子电荷放在一起。

在现代常用的阅读方式中，可以把氨中未用于连接的一对电子同新增连接联系起来。需要注意，反应路径中的来源说明与产物中各键的身份判断不是同一个问题。知道某一电子对在构造图式时如何被记账，并不能仅据这段历史就断言最终产物中某条键永久携带一种独特来源标签。图式记录过程与图式描述成品，应当分别检查。

铵离子与氯离子的联系也在原文中被分层处理：氯离子不是直接作为第五个基团接到氮上，而与整个铵离子发生电性联系。[C31-01] 这一安排改变了“连接”一词的分辨率。若只数纸面上邻近的符号，容易把原子间的局部结合和离子之间的作用混成一种关系；电子与电荷的表示则要求说明作用发生在哪个层级。

新画法还让路易斯讨论某些含氧离子，而不必把每个氧都机械地画成以两条普通键线满足固定价数。[C31-01] 这里发生的不是规则彻底消失，而是规则被重新组织：电子数、外层安排与整体电荷共同约束图式。旧的连接计数仍有价值，但不再独自承担全部解释。

由此可以看出新符号的真正增量。它不是在每条旧线旁边装饰两个点，而是把原先分开处理的价、离子、电荷与结合方式安排进同一推理空间。新增空间是否可靠，仍要由化学结果检验；可一旦它能稳定组织这些关系，研究者就获得了新的问题生成能力，可以问哪些电子计数允许某种连接，哪些结构需要另一种说明。

◆ 31.3 极性不是两个封闭盒子

如果只记住路易斯点式，人们容易把这篇论文读成孤立分子的电子记账法。原文却用相当篇幅讨论介质对极性的影响，并明确追问极性与非极性的区别究竟属于种类差异还是程度差异。[C31-01] 这意味着，关系性不是后来哲学从外面添加给旧化学的补丁，它已经存在于早期电子键理论的内部。

路易斯把分子的特定性质与周围极性条件联系起来，讨论气态和液态比较、分子靠近时的相互影响，以及溶剂怎样改变电荷分离。原文给出的曲线是定性示意，并明确不尝试给这些术语完整的定量定义。[C31-01] 因此，今天不能把那条曲线当成已测得的普适函数，更不能从图上读取不存在的精确数值。

它仍然提出了有内容的问题。某种分子在弱极性条件下的表现，能否直接代表它在强极性介质中的表现？如果不能，改变发生在哪里：分子间相互作用、电荷分离、离子化，还是研究者所用判据？把这些层次分开，才能避免一方面坚持完全不受条件影响的固有标签，另一方面又把任何介质效应都说成物质身份被彻底取消。

原文以氯化氢在水中等情况说明条件的重要性。[C31-01] 本章使用这个例子时，不把路易斯的全部微观叙述照搬为现代精确机制，而着重于当时已经提出的判断结构：比较极性不能只写物质名称，还要说明所处状态与相互作用。这个要求使酸性检验线同成键问题发生联系，却不意味着酸强度、分子极性和离解程度从此成为同一个量。

特别需要注意，连续程度的语言不等于所有差别都没有界限。研究可以使用极性与非极性作为有用的端点，也可以在明确任务中划出类别；路易斯反对的，是把这两个端点理解为完全封闭、互不相通的本性。端点能够组织比较，实际材料却可能处在中间范围，而且对条件变化具有不同敏感性。分类和连续性因此可以相互配合。

这种理解对实验比较提出一个直接后果：两项数值若来自不同状态，不应因为名称相同就立刻解释为测量矛盾。首先检查比较对象是否一致，随后再判断差异是否超出已有理论。这里并没有消灭物质本身的贡献。某种材料对介质更敏感，另一种更不敏感，也是一项需要解释的差异，而不是“环境决定一切”的口号可以代替的内容。

同样不能把原文中的极性环境直接等同 SDE 的 E。前者是路易斯为特定电性问题提出的物理化学概念，后者要求追踪所研究特征如何相互规定。只有在具体分析中，说明介质响应如何影响可用判据、判据如何决定比较与后续操作，才形成跨层联系。字面上都有“条件”或“相互作用”，不足以证明两种理论已经相同。

这也为本书设置了一项必要的历史纪律。路易斯对极性介质的讨论，已把条件关系放在成键理论内部。发生学在此需要继续追踪的是：讲解连接时可以省去的介质信息，进入溶液电性比较后怎样重新成为必填条件。若不标明这次任务转换，同一幅电子图就可能被要求同时代表分子连接与溶液中的电荷分离。

例如，一个教学图式可以清楚表示电子对，却省去介质；这种省略在解释简单连接时可能有效，在讨论溶液电性时则可能需要重新打开。不同任务要求不同粒度，不能仅因省略存在就判定图式错误。我们应当检查省略的范围是否明确，以及学习者是否知道何时需要更细描述。模型的可靠使用，包含这种打开与封装的能力。

◆ 31.4 新解释怎样回写旧分类

电子对理论对旧分类的回写，可以从三个方向理解。它保留了许多已有连接关系，使原来有效的结构式获得新的解释入口；它修订了某些仅靠价数难以表达的连接与电荷安排；它也留下未解决的问题，包括电子为何成对、如何给出精确能量以及某些元素怎样纳入统一描述。三个方向同时存在，才构成真实的理论发展。

原文没有掩饰其不完整性。路易斯明确讨论模型尚未覆盖的一些元素，并承认立方安排需要修改；他还从当时其他物理证据出发调整对氦和电子数的考虑。[C31-01] 这些段落说明，理论不是在一张完美图出现之后才开始应用，而是在化学规律与

物理材料之间不断重新安排。把它写成一步完成的发现，反而会抹去最值得研究的形成过程。

特别是关于近距离电作用的推测，应作为历史承诺保存，而不能因为电子对后来重要，就把所有伴随设想一并认定正确。一个理论包中的各项主张有不同命运。电子计数的组织力可以继续存在，具体原子图像可以被替换，某些力学猜测也可能不被后来的理论采用。这种分离使思想史能够解释继承，而无需在全面接受与全面否定之间摇摆。

另一方面，后来量子理论能够重新说明成键，也不能反过来证明早期化学问题只是多余的等待。要计算哪一个分子、比较哪些结构、检查何种反应结果，往往已经由化学知识给出。微观理论的形成与应用都需要明确对象。旧规则不仅是将被替代的答案，也可以是新理论必须满足的约束与任务来源。

从物质同一性的角度，电子解释增加的是一层新的可追问性。同一连接式可以进一步追问电荷安排、电子对分布和条件响应；同一组成也可能因为这些关系不同而需要更细分类。但并不是每次解释变化都会制造一份新物质。若制备、鉴定和使用所指向的样品保持连续，新解释可以改变认识的深度而不取消原有对象。

这种连续性还依赖记录可以相互翻译。旧文献的键线若能对应新图式中的共享关系，早期反应材料便可以进入新的讨论；若对应有歧义，就需要回到原来的组成和制备描述。符号更新因此既可能增强知识积累，也可能造成误读。把旧名称或旧图式机械替换成现代形式，会让历史作者看似已经承诺了他未曾提出的内容，反而损害证据的可追踪性。

以铵离子为例，旧的连接计数仍可记录氮与四个基团相接，电子表示又要求这些连接同整体电荷相容，并把氯离子与整个铵离子的电性联系另行处理。新增解释在于分清两类结合，不能只按图中符号相邻就把氯算作氮的第五个基团。

这里所谓新的化学世界，体现为一些此前不易表达的关系进入公共推理。研究者能够用可共享的记号讨论孤对电子、离子电荷和结合方式，使反应设计与问题比较获得新的入口。这个变化有实质后果，却必须同真实合成区别开来。写出一种电子图式，并不等于已经制得对应材料；图式预测的稳定性，也不能取代制备与表征证据。

电子计数解释了哪些连接与电荷安排可以相容，却尚未给出相应键长、结合能及反应势垒。模型的组织力由此形成新的定量任务。它的成功恰好使下一步问题更加尖锐：既然电子共享能够整理化学关系，怎样用更基本的物理描述解释相应稳定性？若存在多种近似，它们又怎样对同一个分子给出可以公平比较的预测？

后续量子化学的进入不会是对旧化学的一次简单接管。研究者必须在可计算性、实验约束与化学解释之间作出具体选择，既不能只凭电子图像的直观，也不能只凭方程的一般性。下一章将从氢分子这样的共同对象出发，考察近似模型如何形成，以及表示的多样性怎样在共同证据面前接受检验。

本章来源与核验边界

[C31-01] Gilbert N. Lewis，The Atom and the Molecule，Journal of the American Chemical Society 38，762—785（1916），DOI 10.1021/ja02261a002。原文转录：https://www.chemteam.info/Chem-History/Lewis-1916/Lewis-1916.html；出版元数据：https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02261a002 。初稿核验时核读极性/非极性、定性环境曲线、立方原子假设、共享电子、氨与铵离子、单键与电子点以及模型限度相关段落。转录页有拼写及页码误差，书目页码依出版社；未将转录者校记当作路易斯原文。

文中现代解释与原文叙述作了区分，没有将 1916 年立方模型说成量子轨道模型。旧结构式的功能为对前文材料的概括，不据此虚构某项早期预测的具体发现日期。原图细节仍可在正式定稿时与期刊扫描页再次对校。

32

第 32 章

量子化学与近似模型的多样性

◆ 32.1 成键问题如何取得量子表述

电子对图式能够说明许多连接关系，却没有仅凭两个点就给出一条键的长度和能量。为什么两个氢原子能够形成稳定分子，稳定距离在哪里，把它们分开需要多少能量，都是比电子计数更严格的问题。量子成键研究的重要变化，是把这些问题转化成共同数学约束下的计算任务，同时让计算结果能够返回实验尺度。

本章用氢分子作为共同对象。科恩在其诺贝尔讲演中并列早期不同波函数近似，并给出键长与结合能的比较。[C32-01] 这项比较把模型差别落在共同的两项性质上：键长检验能量极小点的位置，结合能检验结合相对分离的稳定程度。二者可以分别偏离，因此图像是否直观不能替代对计算结果的逐项判断。

在通常的电子结构计算中，核的位置被暂时作为参数，求取相应电子状态及能量；改变核间距离，就能够比较能量如何变化。这种分离具有明确的近似身份，不能理解为原子核在真实分子中永远静止。它把一个同时包含核与电子运动的问题整理为可以逐步处理的任务，并在需要时继续加入振动等修正。近似的意义在于控制省略，而不是否认被省略的过程存在。

海特勒—伦敦类型的氢分子试探函数把与两个中心相关的安排组合起来，并满足相应对称性和电子统计约束。科恩的回顾指出，这种早期处理给出了稳定结合的半定量说明，却在典型化学精度要求下仍有明显误差。[C32-01] 本章据此讨论解释突破与定量不足的并存，不把 1927 年的工作描述成已经达到后来高精度计算的水平。

这一步的改变不只是多了一套符号。对于一条键线，解释者可以讨论它连接哪些原子；对于能量随核间距离变化的描述，还可以追问哪里存在最低点、不同候选之间相差多少，以及某个计算结果是否足以区分实验。结构因此获得了另一种证据联系：不仅要在纸上画得合乎价数，还需要同能量与测量相容。

不过，能量最低点并不自动等于实验中一定获得的产物。制备可能受路径、势垒、温度和其他条件影响。这里研究的首先是规定模型和状态下的稳定关系，而不是全套合成命运。若把基态计算的结果直接当作所有实验条件中的唯一结局，便把量子理论的成功扩大到了它尚未计算的任务。

氢分子的简洁也有双重作用。它减少了组成和结构候选的复杂性，使近似差别容易暴露；但这种简洁不能保证同样方法对复杂分子具有同等效果。两个电子问题中的良好表现，是向更大对象推进的重要依据，却不是无限迁移的许可证。模型历史必须同时记录成功的起点与扩展时增加的负担。

从上一章到本章，化学对象没有凭空消失。氢分子的身份、气体实验与光谱资料为计算规定共同目标，计算又使键长和能量获得更细比较。对象并非单方面由方程发明，也非完全独立于模型才被被动描写。实际材料与计算安排通过可测关系连接，使某些候选被支持，另一些候选被排除。

◆ 32.2 不同近似各自在回答什么

价键与分子轨道常被画成两条互相竞争的道路。比较它们时，最容易犯的错误是只选一幅直观图，便把整个方法家族裁判为真实或虚假。实际上，每一类方法内部都存在不同精细程度；一个最简模型同另一个经过大量改进的模型相比较，所得差异不能全部归因于基本图像。

以氢分子为例，局域于不同中心的组合提供一种接近成键原子对的起点；简单分子轨道表示则让两个电子占据由两个中心的函数组合而成的轨道。两种起点都尝试描述同一个电子系统，但表达中首先突出的关系不同。它们可以给出不同质量的近似，也可以通过增加表示能力逐步改善。对象相同，不等于所有近似具有相同误差。

科恩列出的早期比较具有一个很直观的启示：一种近似可能在键长上较接近参考值，却在结合能上较差；增加进一步的变分自由度又能够显著改善结果。[C32-01] 因此，“更准确”需要指明是哪一项性质。若只挑有利指标，任何方法都可能被塑造成赢家；若把多个指标压成未经说明的总分，真正的误差结构也会被遮住。

还应区分对一个点的描述与对一条曲线的描述。模型在平衡位置附近给出相近能量，并不保证把原子逐渐拉开时仍然可靠。反应和解离涉及一系列结构，可能要求表示能够随过程保持适当的电子关系。若只在最低点附近检验，后来将模型用于远离该区域的路径时，便增加了尚未验证的外推。这个问题可以用氢分子这样简单的对象提出，不需要先诉诸巨大复杂系统。

同理，绝对能量的改善也不必等于所有能量差的改善。比较两个状态时，关键是两边误差如何相互关联。若一个方法对两边近似程度不平衡，单项能量看似下降，差值却可能变差。因此，变分意义上的进步与化学任务中的进步需要分别说明。数学上有保证的量应当保留其保证，未由该保证覆盖的性质则仍需单独验证。

公平比较首先需要固定共同问题。相同核电荷、电子数、总电荷和目标状态，是同一计算对象的基础；随后需要明确几何处理、基组范围、相关处理及参考量的定义。这里列举的是比较责任，不是声称早期作者已经使用今天全部标准术语。历史研究可以据现有文本恢复这些责任，缺失之处则不能靠现代常识替作者补齐。

另一个任务会改变比较重点。如果目标是理解某类取代为何改变反应方向，一个能突出局部连接与电子供给的表示可能更便于组织推理；如果目标是整理光谱中的能级关系，另一种表示可能更直接。穆利肯在诺贝尔讲演的开篇明确强调，分子光谱曾为分子轨道研究提供方向。[C32-02] 模型的形成因此具有具体问题来源，不能只按后来教科书的统一次序倒推。

任务不同并不意味着评价标准任意。解释反应方向的模型仍需面对实际反应资料，解释光谱的模型也必须面对谱线和选择规则。多样性只有在共同或可转换的约束下才有研究价值。如果一个模型在任何失败面前都改说自己回答的是另一个问题，它便失去了可检验性。改变任务可以合理，却必须公开说明改变发生在哪里。

密度泛函理论进一步改变了组织电子结构问题的方式。霍恩伯格与科恩 1964 年的论文针对外势中相互作用电子的基态，建立以密度为变量的能量泛函与变分联

系。[C32-03] 这不是说所有电子问题都只需一张普通密度图，也不是宣布复杂信息已经无条件被一个数替代。其对象、状态与数学条件都是结论的一部分。

1965 年科恩与沈吕九的论文则推进可操作的近似方程，把交换与相关效应纳入有效处理。[C32-04] 理论存在性与可用计算由此需要分开：证明某种精确关系存在，不等于已经知道实际计算所需的精确函数。近似方案必须接受额外检验，而不能仅凭它站在一个严格定理之后便免除误差责任。

这些方法不是从同一个按钮中弹出的不同答案。它们在表示、近似与计算成本上作出不同选择，也因此适合不同范围。研究者选择方法，实际上是在安排一个受资源限制的证据过程：怎样以可完成的计算取得对当前问题足够强的约束。选择是否合理，要由问题、成本与验证共同判断，而不是由方法名称的声望决定。

◆ 32.3 精确性与化学可用性的双重审查

一项计算可以在数学上执行得十分精细，却没有回答实验者真正需要的问题。假如输入的是错误异构体，数值收敛得再好也不能自动修正对象选择；假如实验发生在溶液中，而模型比较的是孤立分子，结果间的差别需要先检查状态是否对应。计算精度、模型适当性与样品身份，是三项相连但不能互相代替的审查。

反过来，一个近似很粗的模型也可能对某个特定差值表现良好。某些误差在比较中抵消，并不意味着模型对绝对值同样准确。我们应当保留这类局部成功，同时拒绝不加检验的推广。最有用的说明不是“方法可靠”四个字，而是它在哪些性质、材料族和条件范围内获得过怎样的支持。

氢分子提供了一个可以不靠夸张数字说明的例子。判断是否形成稳定结合，是一种任务；判断平衡键长，是第二种任务；判断能量差达到足以区分相近化学过程的精度，又是更严格的任务。早期计算可以在第一项上具有决定意义，在后两项上仍需要改进。思想史若只用今天的精度判定早期工作失败，会忽略问题首次获得可计算表达的贡献；若只赞美首次成功，又会掩盖后续工作的必要性。

误差还具有来源上的区别。表示空间不够丰富，会限制可以得到的答案；电子相关处理不足，会遗漏某些相互依赖；数值实现与停止标准会产生计算误差；外部状态选择不合适，则可能使模型回答了另一个对象。这些问题不应全被归入“计算

机算得不准”。定位误差来源，决定下一步是增加计算资源、改变近似还是重新审查实验对应。

实验参考也不是没有误差的终点。所谓键长可能对应不同的平均方式与状态，能量数据可能涉及零点运动或温度处理。若理论结果与实验表格采用的定义不同，差值中就混入了口径差异。最严格的比较不是把一个数字宣布为绝对真值，而是说明参考数据如何取得、修正涉及什么，以及理论量怎样转换成可比较的测量量。

这项责任与第一编的样品代表性问题相通。试样必须说明代表哪批材料，计算对象也必须说明代表哪种实验状态。理论使用一个清楚的孤立分子，并不自动说明实验样品没有聚集、杂质或其他构型。反过来，实验中的复杂性也不应被用来逃避模型检验；可以通过更有针对性的测量缩小对应范围，让双方都承担具体责任。

基准比较因此需要独立性。若某项实验数据既用于调整模型又作为唯一验证材料，拟合成功的证据力就应相应限定。保留未用于调节的对象或性质，能够检查模型是否超出记住已有数据的范围。这个原则并不专属于计算化学，却在大量可调参数与多种方法并存时尤其重要。没有独立检验的漂亮吻合，不能自动说明发生机制被正确恢复。

此外，解释的清楚与预测的精确不总是同步增加。更复杂的展开可能使能量更接近参考值，却不容易归结为一条简单化学规则；一个较简明的模型能够显示趋势，却未必给出足够精确的数值。这不是要求在二者之间永久择一，而是允许不同层次协同：用严格计算约束结果，用较清楚的表示组织理解，再检查简化解释是否保留关键区别。

所谓可用性也不能只由计算者决定。若某个结果将影响合成路线选择，所需的是能区分候选的可靠程度，而不是输出位数；若结果用于解释实验谱线，可能更需要状态之间的相对关系。报告中保留许多小数，并不会自动提高决策所需的确信。数值的精细外观与证据的实际分辨能力必须分开。

科恩所列氢分子结果提供的是有限的近似比较，本章未重新计算，也不据此排列整个方法家族。后续检验应固定共同对象与参考性质，分别报告误差和成本，再检查扩展到其他分子时哪些优势保持。这样，早期结合解释的成功与后来所需的定量精度，就能在同一问题上接续而不互相替代。

若一项计算只给平衡键长，就还没有接受解离曲线的检验。比较表应保留这个空缺，不能从一处极小点附近的吻合推断整个拉伸过程可靠，也不能把尚未计算的区间直接计作失败。

这种审查同时防止两种哲学越界。计算困难不能直接证明化学在逻辑上不可还原；量子计算成功也不能直接证明每一个化学问题都已被解决。前者把实践限制误当本体证明，后者把局部成功误当无限覆盖。严密的讨论需要保留中间地带：基本理论可能具有广泛约束力，而实际问题仍需专门模型、对象选择和实验支持。

◆ 32.4 从多样模型返回同一物质

既然同一氢分子可以有不同表示，我们凭什么说这些模型研究的是同一个对象？最直接的回答不是寻找一幅所有方法都必须采用的图像，而是检查共同约束：核组成、电子数、状态定义、可比较能量与实验性质是否一致。不同表示可以从不同方向接近这些约束，只要对应关系明确，就不必因为图像不同而宣布出现了不同物质。

模型内部的某些对象还可能依赖表示选择。轨道图像、局域电荷或键的分解方式，往往需要说明使用了什么定义和程序；它们可以非常有解释价值，却不宜未经论证便当作与总电荷或可测能量同等直接的量。两个程序给出不同分解，可能反映方法差别，也可能提示模型问题。判断需要回到共同可检验的后果。

这并不取消结构概念。结构仍然组织化学问题，只是必须区分连接关系、几何参数、电子状态和动态分布。某个实验对连接具有很强约束，对瞬时几何却未必同样确定；某个计算给出一处能量极小点，也未必说明样品只有这一构型。把这些层级分开，反而能让不同技术各自承担最适合的证据责任。

模型更换有时只改变计算效率，有时改变解释语言，也有时迫使研究者重新检查对象。三种情况都可能发生。若共同预测保持不变，新的表示可以提高可用性而不重分物质；若预测差别揭示此前样品归类有误，模型便参与身份修订。是否发生后一种变化，应由实际案例说明，不能因为使用了“新理论”便预先宣布对象重生。

从 SDE 的角度，本章关心的是可用模型怎样发生。显露是得到支持的性质与结构判断，差异序列包括计算与实验之间可检查的比较，特征纠缠则体现在表示空间限制可达精度，目标性质又决定哪些表示自由度不能删去；若省掉影响解离的电子关系，平衡附近的成功就不能支持整条曲线。这里并不把数学表达变成额外的物质实体，而是追踪一种研究能力怎样获得可重复使用的形式。

当模型进入软件，公共可重复性还依赖输入与版本。相同方法简称可能对应不同默认选择，单独保存输出图像会使后来者难以恢复计算。保留几何、状态、所用近似和关键设置，并不是在科学结论之外增加行政负担，而是让结论能够继续接受检查。一个可重复执行的程序并不保证模型正确，却能把程序差异与理论差异先行分开，使争论不至于停留在无法定位的答案冲突上。

这种能力具有真实创造性。过去无法完成的能量比较可能因新的近似与计算方法成为现实，新的候选因而进入合成或测量计划；某些看似合理的结构也可能在计算约束下被排除。但从计算可行到材料已经存在之间，仍然需要制备与验证。预测扩大了可研究的可能空间，不能独自承担现实生成的全部责任。

模型多样性也使学习者获得一种更成熟的统一观。统一不要求所有问题都使用同一层次的图像，而要求不同层次之间存在明确联系，不能在矛盾时任意切换。一个局部解释若同更严格计算冲突，需要查明简化何处失效；严格计算若同可靠实验冲突，也需要检查模型边界与输入条件。证据的相互限制，比外观一致更能维持共同对象。

理论由此不是在实验之外完成后才降临化学。实验提供需要解释的稳定关系，模型提出新的可区分预测，新的测量又决定哪些近似值得保留。这个循环不保证每一步都成功，却使失败能够被定位。可修订性不是对象不真实的证据，而是共同体能够继续追问同一对象的条件。

下一章将把焦点转向衍射与光谱。量子模型可以为结构候选提供有力约束，但仪器记录如何转换为结构仍有自己的逆问题。我们已经看到表示不同不必意味着物质不同；接下来还要面对另一面：相似信号也未必意味着结构唯一。两项认识合在一起，才能建立既坚定又可修订的化学身份。

本章来源与核验边界

[C32-01] Walter Kohn，Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals，Reviews of Modern Physics 71，1253—1266（1999），第二节氢分子比较。https://hj.hi.is/reikniefnfr/KohnNobelLecture99.pdf 。初稿核验时直接核读 PDF 第二节相关段落；以作者回顾核对早期近似，不声称通读海特勒—伦敦 1927 德文原件。本章未抄列数值排行榜或复算数据。

[C32-02] Robert S. Mulliken，Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding，1966 诺贝尔讲演。https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/mulliken-lecture.pdf 。核读官方搜索返回开篇光谱与分子轨道关系的片段；直接全文打开未成功，故只使用该限定陈述。

[C32-03] P. Hohenberg, W. Kohn，Inhomogeneous Electron Gas，Physical Review 136，B864（1964）。https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864 。核读出版社摘要，限定于外势中相互作用电子基态与密度泛函变分关系。

[C32-04] W. Kohn, L. J. Sham，Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects，Physical Review 140，A1133（1965）。https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133 。核读出版社摘要关于近似、自洽方程及交换相关有效势的说明。

正文关于公平比较、误差来源及模型权限是本书分析，不冒充初稿核验时完成的数值研究。早期方法讨论的依据范围已注明，后续正式定稿仍需原论文与模型细节对校。

33

第 33 章

衍射 光谱与结构反演

◆ 33.1 从信号图样到晶体问题

一幅衍射图并不是把晶体放大后的照片。图上的斑点或峰记录的是散射信号，研究者需要经过几何关系、强度分析和结构模型，才能提出原子怎样排列的判断。正因为中间存在这些步骤，衍射才不仅是一项看得更清楚的技术，也是一种把不可直接看见的结构变成可以受约束推断的研究方式。

劳伦斯·布拉格的诺贝尔讲演回顾了从晶体取向与反射角的关系进入结构分析的过程，并说明氯化钠、氯化钾的结构如何在分光计测量中得到更坚实的支持。[C33-01] 讲演所提供的线索，是取向、角度与候选排列之间的联系；它并未在本章材料范围内给出每次测量的完整档案。晶体外观与化学组成之外，由此增加了可以对不同排列提出要求的定量关系。

在通常的布拉格关系中，波长、晶面间距与衍射角互相约束。若波长和角度得到确定，便能够推断某些周期距离。但“取得周期距离”与“确定每个原子的位置”并非同一项工作。晶胞几何为结构提供框架，框架内部由哪些原子占据哪些位置，还需要更多信息。把这两步压成“测出晶体结构”，会遮住实验最关键的推断任务。

结构因而以候选的形式进入研究。给出一种排列，可以计算它应当产生怎样的散射；把计算结果同记录比较，可以排除某些安排，改进另一些安排。方向是双向的：从结构到信号的正向计算通常更直接，从信号到结构的反向推断则需要辨别哪些候选都可能相容。仪器记录增加了约束，却没有取消模型选择。

晶体身份本身也参与这项推断。若测量对象不是预想的单一相，或者样品在测量过程中发生变化，记录就未必对应一个固定结构。化学家在准备样品时所做的分离、干燥和保存，不是结构分析之外的前置杂务，而是决定“这组信号属于什么”的材料条件。第一编的问题因此在精密仪器中重新出现。

这里尤其要避免一个误会：中介步骤越多，并不意味着结论越不可靠。波长校准、几何变换和结构精修都可以公开、复查，并接受独立约束。可靠性不来自完全没有中介，而来自中介关系被理解到足以限制错误。若用“理论负载”四个字笼统否定衍射判断，就等于跳过了真正需要检查的细节。

另一方面，技术声望也不能替代具体证据。一个判断来自衍射，并不自动具有相同强度：数据分辨率、样品状态、峰的重叠和模型自由度都可能不同。思想史需要说明新技术增加了哪项区分能力，而不是只在年份表上写“某仪器发明，结构于是被看见”。能力的形成，发生在装置、数学处理与样品辨认逐渐相互适配的过程中。

这种适配使化学结构获得公共性。一位研究者提出的排列可以被另一位研究者用于计算新反射，也可以同不同温度或另一种测量比较。结构不再仅由作者的直观图式担保，而进入一套可连续追问的关系。它的稳定性来自能够承受这些追问，不来自一幅结构图永远不再改动。

盐晶体使这个变化尤其鲜明。化学式给出钠与氯的数目关系，却没有要求晶体必须由一对一隔开的独立小分子堆成。若把化学式的书写单位直接当作空间中可划出的分子，结构模型在测量开始以前就被限定了。衍射问题则允许另一种回答：相同组成可以由延伸的有序排列实现，邻接关系必须根据整个排列来判断。物质同一性仍由组成约束，但组成不再独自规定结构单元的形状。

官方颁奖说明还特别比较了几种卤化物的反射表现：氯化钾表现出简单立方格子的谱特征，溴化钾和碘化钾表现出面心立方格子的特征，氯化钠处在中间。[C33-06] 这里不能把谱的表观格子直接等同成分完全相同的几何点阵。不同原子的散射贡献改变某些反射的强弱；一种反射不显著，既可能来自排列的消光关系，也必须考虑散射对比。组成知识与几何推断需要一同进入解释。

由此可见，测量在这场转变中并非简单裁决化学图式的对错。它改变了化学图式需要回答的问题。原来强调结合比例的符号依然有效，却不足以说明为什么某些反射强、另一些弱。新问题要求把比例放进空间排列，又把排列放进散射计算；这几个层次共同工作，才让一块普通盐晶体成为可由他人复查的结构对象。

◆ 33.2 反演条件与多解风险

相位问题为反演困难提供了一个具体入口。国际晶体学联合会的术语说明指出，衍射强度可以给出结构因子振幅的信息，却不能直接给出相位；恢复原子位置需要额外获得或估计相位。[C33-02] 这不是测量者粗心遗漏一栏，而是记录方式与所需重建信息之间的结构性区别。

因此，强度数据再整齐，也不等于已经包含一张可以直接打印的原子地图。研究者需要利用相应方法和额外约束解决问题。不同方法适合不同材料与数据情况，成功也不来自把未知量随意填入。相位估计必须能返回可检查的结构及其预测信号，进入后续精修与验证。

相位问题同峰重叠又是不同困难。粉末记录把许多方向的信息汇集到较低维度的图谱中，不同反射可能落在相近位置，使单项强度难以分开。这里的问题不是只缺相位，还可能缺少足够独立的振幅约束。增加一种解决相位的方法，未必自动弥补峰重叠造成的信息不足。若将二者统一叫作“图不清楚”，后续改进便失去方向。

混合相则进一步改变了对象假设。一组峰可能来自不止一种晶体结构。若分析从一开始就假定只有目标相，某些弱峰可能被当成噪声，某些重叠又可能被错误归给同一候选。此时不是只需把同一个结构的位置再调得精确些，而应重新检查样品是否适合单相模型。模型复杂度的增加有时应落在相的数目，而不是原子坐标的小数位。

样品随测量条件变化，则不同于相位缺失、峰重叠或混合相这几类困难。若材料随温度、湿度、辐照或时间改变，不同测量可能并未观察同一状态。两个数据集不相容，既可能说明某个结构模型错误，也可能说明被测状态真的不同。判断之前

需要检查时间、处理与保存记录。所谓独立验证，必须先建立对象可比，不能只因使用了两台仪器就宣布结果相互否定。

这些困难不会使所有结构都同样不确定。对称性、组成、几何、化学合理性和额外测量可以共同缩小候选范围。某些对象的数据足以强烈支持一个结构，另一些则需要保留多个候选。关键在于分辨约束的强度，而不是把多解的数学可能性扩大成任何结构都不能确定的哲学结论。

拟合指标也要在这个范围内理解。它描述模型预测与数据在规定度量下的相合程度，不能独自证明候选唯一。如果多个模型都能以相近程度拟合，低残差只是共同通过的一关。若模型具有大量可调参数，或数据中某些区域权重很低，还应检查良好指标是否掩盖系统性差别。统计量有自己的证明任务，不能承担全部结构判断。

相反，高残差也不总是一个单独的“结构错了”。背景处理、仪器函数、取向效应或样品问题都可能影响结果。定位误差需要结合残差形态和其他证据。把失败准确分类，使下一步能够针对真正缺口行动；把所有不合都写成结构推翻，既不公平，也不利于纠错。

可以用一个明确标为示意的比较说明这种差别。设两个候选拥有相近的晶胞尺度，主要峰位置也相合，但把同一种原子安排在不同位置。只核对几个最强峰的位置，可能无法在它们之间判决；加入全谱强度后，某些较弱反射也许成为重要区别。此时增加的不是同一指标的小数位，而是一类此前没有使用的观察。若弱反射恰好被杂相遮住，判断就必须保留这个限制。

这个示意也说明为什么原始记录值得保存。一张只标出主要峰的发表插图，服务于展示，却可能删去了日后区分候选所需的细节。原始扫描中的背景、峰宽和弱信号并非统统有意义，但只有保留足够信息，后来者才有机会判断它们属于噪声、仪器效应还是遗漏的材料特征。结构图的简洁与证据档案的完整因此承担不同任务。

◆ 33.3 多技术是否真正独立

当衍射不足以区分候选，加入光谱似乎是自然答案。但“又做了一项技术”只是开始，关键是第二项技术增加了什么约束。如果它仍以同一个候选为唯一先验，并把所有不合都通过相同假设调整，两份报告可能只是同一推断的两种包装。证据数量增加，不等于独立性同步增加。

2025 年一项异硫脲鎓盐研究提供了具体例子。研究者结合固体核磁与粉末衍射，利用由核磁相关实验估计的距离作为额外约束，并用人为展宽的计算衍射数据考察方法能力。[C33-03] 这里必须区分真实样品测量与受控模拟：后者用于检验信息变差时的方法表现，不应被写成他们实际获得了同样劣质的全部实验图谱。

该案例的启示在于约束形式不同。衍射提供周期排列的整体信息，核磁能够对局部环境或核间关系提供另一种敏感性。两者若针对同一候选的不同后果，就有机会排除单一技术保留下来的歧义。真正增加确信的不是仪器名称不同，而是第二份证据迫使候选满足一项此前没有满足过的限制。

不过，距离估计本身也需要校准和解释。该研究明确讨论谱线分辨、信号指认、局部运动与标定对距离推断的影响。[C33-03] 因此，核磁不是一把不带误差的直尺。它可以提供有用区分，同时需要说明误差范围与适用条件。若把衍射的不确定性转交给另一种未经审查的技术，证据链只是移动了盲点。

同一批材料的关系也很重要。单晶测量可能针对挑出的晶粒，粉末测量可能针对整批样品，光谱则可能对另一个处理后的份样进行。即使它们都使用同一化学名称，也应检查是否代表相同组成与状态。第一章的代表关系在这里不再只连接矿石与试样，还连接不同技术所实际接触的材料部分。

由此可以建立两种清楚的对读。第一种是证据相合：多个候选在衍射上难分，额外局部信息只支持其中一组，且样品对应与误差已经控制。第二种是证据冲突：衍射候选要求某种局部环境，光谱却稳定显示另一种。后者不应立即选择自己偏爱的仪器，而要依次检查样品状态、信号指认、模型假设和可能混合。冲突有价值，因为它把原先被封装的部分重新打开。

上述对读属于本书分析，未重新计算原研究的候选。该设计提供的具体启示是：核间距离可以限制粉末图谱尚未排除的排列，但距离的标定误差也必须进入候

选判断。其他材料若已有足够的衍射约束，就不必重复同一技术组合；组合的必要性来自剩余歧义。

有时第二项技术并不会改变判断。这并不意味着实验无用，它可能提高置信、检验样品稳定性或发现异常；但若要宣称解决了原有多解，必须指出哪一项候选被新增证据排除。没有这种区别，技术堆叠容易成为仪式：每增加一张图，结论的语气就更强，实际可区分范围却没有扩大。

计算在这种组合中也应定位清楚。量子化学可以预测候选结构的某些光谱性质，帮助把信号同排列联系起来；但若计算与候选生成共享同一个强先验，验证的独立程度便需要特别说明。最好的协同不是要求每种方法完全没有共同假设，而是让共同部分和新增部分都清楚可见。

在上述核磁与衍射组合中，还有一个容易被忽略的次序：作者在解释核磁之前，先用粉末衍射检查样品的相纯度。[C33-03] 这意味着一种方法不只是给最终模型投票，还能够限定另一种方法的解释对象。若光谱包含少量杂相信号，简单地把所有峰指认给同一结构，就会制造不存在的局部环境；而如果衍射对这种少量成分并不敏感，“未见杂峰”也不能无限扩大为绝对纯净。

因此，几种技术之间的关系有时是互相支撑，有时是先后筛选，有时才是彼此独立的终点检验。把这些关系画成相同的赞成票，会丢失实验实际发生的工作。研究者需要知道第二项信息改变了候选集合、改变了样品解释，还是仅使已有判断更精确。只有分清这几种作用，才能理解组合技术为什么在某些问题上有效，在另一些问题上仍然不能排除歧义。

核磁局部信息和衍射平均信息也并不必然在同一尺度上冲突。局部无序可能在平均结构中被简化，而光谱仍对这些差异敏感。把两份结果对读时，需要先确认各自描述的是平均占据、局部邻接还是动态交换；否则尺度不同会被误诊为某台仪器不可靠，真正的材料差异反而被删除。

◆ 33.4 可靠结构如何保持可修订

一旦结构进入数据库和后续论文，它就不再只是作者桌上的候选。别人可能据此选择合成目标、训练模型或解释性质。因此，结构判断的状态需要同坐标一起传

播：哪些部分确定，哪些依赖约束，哪些仍待进一步区分。单独保存一张漂亮结构图，会把这些层次全部压平。

IUCr 的 checkCIF 服务明确把一致性与完整性检查作为任务，并允许对警报作出有依据的说明。[C33-04] 这种制度并不承诺软件自动证明结构真实。它的作用是把一些可识别问题公开化，使作者和读者能够针对具体异常继续检查。通过检查不是免除责任，出现警报也不等于结构必然错误。

2026 年关于 A-Lab 材料合成论文的作者更正，则提醒我们结构确定与新颖性主张必须分开。更正涉及衍射辨认的清楚程度以及“新材料”含义，说明新于预测平台不等于新于科学知识。[C33-05] 本章仅使用已核的辨认与新颖性区分，A-Lab 重分析及更正传播将在第 54 章展开；第 35 章则以天然产物说明结构替换如何保留部分原始证据。不能把一种新颖性表述的收缩直接统计成全部合成失败。

这类修订使结构身份不再只是有或无的标签。某个目标可能已被充分确认；某个候选可能与数据相容但不唯一；某个样品可能需要补测；某项原有解释可能已被排除。不同状态要求不同后续行动。把它们全部归到“正确”或“造假”，会破坏实际纠错所需要的精度。

可修订的公共结构至少包含三个层次的保存。原始或足够接近原始的测量资料，使别人能检查数据处理；结构与处理模型，使别人能理解推断路径；版本和状态说明，使后来使用者知道哪一项结论已被更新。三者相互支持，但不能互相取代。只有最终坐标而没有数据，难以重审；只有数据而没有处理记录，也可能难以恢复原判断。

这同本书的物质同一性主线直接相连。更正有时改变的是结构解释，有时改变的是样品归类，有时只改变发表文字。应当逐项记录，才能判断同一个名称在更新前后是否仍指向同一研究对象。若身份确实重分，后续性质与反应数据也需要检查归属，不能只替换数据库里的一张图。

SDE 在此关注的不是把所有结构都说成主观建构，而是结构判断如何在测量、反演与使用中获得稳定。特征纠缠表现为：样品的可测状态限制信号，信号限制候选，候选又指导下一次测量；公共归档使这些限制能够被他人继续使用。稳定性由这种可接续的约束维持，而不由研究者意见的简单相加产生。

同时，可靠判断必须允许有效封装。一个已经经受充分检验的结构可以成为后续工作的起点，不需要每篇论文重新求解全部相位。可修订性要求的是在新异常出现时能够回到证据链，而不是让所有使用永远停在怀疑中。科学能够积累，正因为多数成熟结果可以在明确范围内被信赖，并在需要时被重新打开。

因此，结构反演的历史不是由不确定走向绝对透明的直线。它是不断增加区分能力、保存证据与修订权限的过程。下一章将讨论结构概念的自主性：当化学家用不同结构描述服务不同任务时，这种自主究竟成立在哪一层，又受到哪些微观与实验限制？在回答之前，本章已经确立一项底线：任何结构图都必须说明它凭什么约束材料，而不是仅凭图像清晰便取得真实性。

本章来源与核验边界

[C33-01] W. L. Bragg，诺贝尔讲演，1915。https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/wl-bragg-lecture.pdf 。核读官方检索片段关于反射角、分光计与氯化钠/氯化钾；PDF 直接打开 403，未声称完整图表核读。

[C33-02] International Union of Crystallography，Phase problem。https://dictionary.iucr.org/Phase_problem 。直接核读定义与解决方法概述；Structure determination：https://dictionary.iucr.org/Structure_determination ，核读检索返回的初始模型与精修说明。

[C33-03] An advanced approach combining solid-state NMR with powder diffraction applied to newly synthesized isothiouronium salts，Journal of Applied Crystallography 58，321—332（2025），DOI 10.1107/S1600576724012378。https://journals.iucr.org/j/issues/2025/02/00/ui5023/index.html 。核读研究设计及 2.4 节相关段落，区分真实核磁实验与人为展宽的计算衍射资料，未重算补充数据。

[C33-04] IUCr，checkCIF。https://checkcif.iucr.org/ 及 https://journals.iucr.org/services/cif/checking/checkfaq.html 。核读服务任务与警报说明。

[C33-05] N. J. Szymanski 等，Author Correction: An autonomous laboratory for the accelerated synthesis of inorganic materials，Nature 650，E1（2026），DOI 10.1038/s41586-025-09992-y。https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y 。初稿核验时核读官方检索与开放作者更正正文片段；页面直接访问跳转失败。这里仅使用辨认与新颖性分层，不统计未逐项复核的成功率。

[C33-06] Nobel Prize in Physics 1915，Presentation Speech。https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1915/ceremony-speech/ 。核读官方检索返回的卤化物谱比较段，直接页面 403；未据此声称重建全部强度数据。

34

第 34 章

化学结构的自主性及其限制

◆ 34.1 四种自主性不能合并

同一瓶乙醇，可以被写成元素比例、原子连接图，也可以进入电子结构计算。三种描述没有在争夺三瓶不同的物质，却也不能随意替换。元素比例不能区分乙醇与二甲醚，连接图不直接给出一份实际样品的含水量，孤立分子的计算又不等于液体全部性质的说明。化学结构的自主性，首先发生在这些描述承担不同任务的地方。

所谓自主，至少需要拆开四个问题。本体自主性询问化学对象是否具有不能还原为物理事实的存在或因果特征；解释自主性询问某类化学问题是否需要结构、官能团等概念才得到合适回答；方法自主性关心分析、合成和比较能否依自己的证据标准运行；实践自主性则涉及实验室能否在没有逐项完成微观推导时有效工作。后三者在许多场景中很容易观察，第一项却是一项强得多的哲学主张。

一个分析员能够靠色谱和光谱识别样品，而没有求解它的完整薛定谔方程，这支持方法与实践上的相对独立。它并不证明电子与原子核对样品性质不重要，更不能单凭工作分工断言物理原则在这里失效。同样，量子计算成功预测一种性质，也不能据此宣布分析员的样品制备与判别程序已经成为多余。成功推算和可靠使用之间，还有需要具体连接的环节。

亨德里 2010 年的《本体还原与分子结构》正是把理论间还原争论与本体问题分开，并把分子量子力学的对称性问题作为讨论对象。[C34-01] 本章依据核读到的作者摘要，只确认这一问题设置，不把其全部论证压缩成“量子力学解释不了结

构”。他提出的是关于能否推导以及何谓涌现的强问题，并非计算资源暂时不足的抱怨。

需要特别警惕一种便捷推论：既然化学家必须先输入某些几何信息，几何结构便必定在物理学之外。输入结构可能用于指定候选、选取近似、寻找局部极小，也可能反映更深的状态选择问题。这些用途并不相同。判断输入是否构成循环，要看计算宣称证明的是什么；若只比较两个指定结构的能量，输入它们不是循环，若声称从完全没有结构假设的条件推出唯一结构，便需要额外说明。

另一方面，把一切困难都称为“以后算力足够就会解决”，也回避了问题。计算速度不能自行决定我们应研究孤立分子、晶体还是溶液，也不能替我们规定一个快速互变的体系在何种时间尺度上被当作同一种结构。选择边界和解释任务需要知识，它们可能与更基本理论相容，却不会因处理器变快而自动从问题中消失。

四种自主性不能沿一条阶梯逐级推出。分析员无需完整微观推导便能识别样品，证明的是操作可以独立执行；结构概念是否不可删去、结构事实是否可由物理事实还原，仍各需论证。同一项实践成功，因而可以被不同本体立场共同承认。

还有一种常见的越级推断来自化学语言。连接图中没有写出电子波函数，不表示电子已经被排除出对象；热力学状态描述中没有列举单个分子，也不表示体系不含分子。描述的词汇与对象的组成不能直接对应。否则，每一种省略都会被误认成一种独立本体，每一种补充又会被误认成对旧对象的消灭。

这种区分可以解释为什么有效的旧结构概念没有被量子化学一次性撤销。官能团用于整理大量反应关系，量子计算则能分析它们在不同环境中的电子效应。前者能够压缩经验规律，后者能发现这类压缩何时失效。二者之间既可能相互校正，也可能出现某个问题上只有一种描述更合适的情况；无需先决定一门学科整体取代另一门，才能作出具体判断。

◆ 34.2 微观说明已经完成的工作

回到第 32 章的氢分子，可以看到微观说明最有力的起点。稳定的结合距离与解离极限之间存在能量变化，电子状态与核间距离之间的关系可以在量子理论中研究。科恩 1999 年的诺贝尔讲演以这个简单体系比较近似处理，展示不同试探形式如

何改变对成键与分离的描述。[C34-02] 它不是用一个新名称取代“亲和力”，而是让某些关于结合的问题进入可以计算与比较的形式。

这项成就必须在自主性讨论中保留。如果一种观点宣称化学结构完全由研究目的赋予，便解释不了为什么任意改变核间距离不产生任意稳定分子。研究者可以选择计算哪一个候选，却不能自由选择它的能量是否最低，也不能通过术语决定给定状态产生何种光谱。物理理论与测量共同限制了结构图能怎样画。

但氢分子也使解释任务的差别清楚起来。求出一种近似势能曲线，回答的是特定模型下能量随核间距离怎样改变；判断一份气样是否只含氢，还需要组成检验；说明一个容器中氢的压强与温度关系，需要集合和状态的处理。不能因为第一项说明深入微观，就要求它单独完成所有层次的任务。这里不是给予宏观问题特殊豁免，而是承认问题所含变量已经不同。

结构计算中常用的固定核位置与电子运动分离，也应如此理解。它把复杂问题转成可处理的问题族，使电子能量对几何的依赖显露出来；随后的优化可以比较候选几何。近似的成功并不等于原子核真的永远静止，所得几何也不必是任何时刻的逐粒子照片。若研究振动、隧穿或温度效应，便需要加入此前被压缩的自由度。

于是，化学家的线条图获得一种有限而重要的物理支撑。某些连接与构型之所以能在一定条件下稳定使用，是因为它们对应的状态、势垒和时间尺度允许这种简化。不是所有结构都一样牢固，也不是所有变化都应画成断键重组。对一个快速构象变化的分子，连接关系可以保持，而空间构象随时间分布；对反应中间体，两者又可能在更短时间内改变。

氨分子的伞形反转可以作为一般性的理论示例，而不在这里虚构某次历史测量。若只画一个静止的三角锥，就省略了连接同类构型的运动。为了讨论局部几何，这种图可以有用；为了讨论反转所对应的能级，图便不足。问题不在于静态图必须被判作错误，而在于它所省略的信息是否正好成为当前问题的关键。

更复杂的手性问题还提醒我们，空间结构、量子态与环境不能被随意等同。化学上区分左右构型，与为一个孤立体系求得某种对称性本征态，是不同层次的工作。要把两者连接起来，需要研究状态制备、演化、相互作用和观察尺度。仅指出

二者形式不同，尚未证明化学违背量子理论；仅说它们最终应当相容，也没有给出具体连接。

因此，微观解释已经取得的成果和仍待完成的连接，都应逐项陈述。它能够排除大量不可能候选，解释许多结构稳定性，并预测信号；它的具体模型也可能遗漏环境、运动或样品复杂性。真正有内容的自主性论证，需要指出哪一种遗漏会改变哪一项化学判断，而不是把“复杂”当作原则性不可还原的同义词。

◆ 34.3 操作目的如何规定化学结构

同一个乙醇分子，在三项工作中会得到不同描写。合成设计者关心哪些键需要形成或断裂，分析者关心哪些信号足以把它与其他物质区别，性质预测者关心在特定环境中应计入怎样的相互作用。这三种任务分别保留转化部位、鉴别差异和状态相互作用，所需信息互有重叠，却不能互相代办。

对合成任务而言，结构图的价值在于把可能的转化整理成可追踪的关系。把羟基所在位置画清楚，可能比列出所有电子坐标重要；若讨论立体选择性，省略空间朝向便会丢掉关键信息。选择取决于要预测的转化。它并不准许研究者为了方便，把实际上不同的连接关系当成同一个目标。

对鉴别任务而言，一张连接图只是候选的规范，不能代替样品证据。乙醇与二甲醚具有相同的元素比例，正说明组成信息需要结构信息补充；而一瓶乙醇溶液与一瓶较纯乙醇可以含有同一分子种类，却不是同样的分析对象。分子身份、物质类别与样品组成之间保持区别，分析结果才不会在报告中被扩大。

尼德姆研究“同种物质”的判定时，强调实际的同一性判别与范本样品之间的关系。[C34-03] 这一主张提醒我们，识别并不总是从一张完全给定的微观清单开始。一个新方法可以通过与既有标准和检验相联系，取得辨认权限。本章借用的是这种问题意识，不把它解释成所有物质身份都只能依赖直接比样，也不把微观结构排除出身份判断。

对性质预测而言，乙醇的结构又须放入状态。孤立分子的某项计算与液体中相互作用的计算，不是同一模型换了标题。如果目标是液体性质，忽略分子间关系可能失去关键因素；如果目标是气相分子的某个局部性质，则未必需要建造一个宏观

液体模型。完整不等于把所有尺度都塞进同一个计算，而是对当前目标保留有决定作用的变量。

这种任务相对性会不会使结构变得任意？不会。合成方案需要在实际转化中兑现，鉴别规则需要区分已知样品并应对干扰，性质预测需要同相应条件下的观察相合。不同任务允许不同省略，却各自保留失败的可能。被省略的细节一旦改变结果，就必须重新进入描述。自主性在这里表现为有理由的抽象，而非不受约束的选择。

亨德里 2021 年发表的《结构、尺度与涌现》明确把结构理解为对过程的抽象，并讨论结构与组成条件的尺度依赖。[C34-04] 这个较具体的表述，比泛泛声称“整体大于部分之和”更适合化学。它把注意力放在什么被当作稳定单元、什么变化被平均掉，以及这种处理在哪个尺度上成立。本文并不据一个摘要裁决其涌现结论，而是沿着这个可分析的问题继续追问。

例如，同一原子连接图可能涵盖多个构象。若构象迅速互变，某项测量给出的便可能是平均信息；若在相应条件下互变缓慢，分别处理又可能必要。化学身份并没有因测量速度改变就任意分裂，而是“同一结构”这个说法原来包含不同精细程度。说明精细程度，可以让互相看似矛盾的结构描述重新取得明确关系。

这种关系也影响知识传递。数据库若只保存最简连接图，适合检索某些反应家族，却不足以直接承担全部立体或固态性质预测。增加立体、晶型或环境字段，不只是堆积细节，而是为不同用途保留必要区别。反过来，检索简单官能团时强迫用户先处理全部晶体微观状态，又会使有用抽象失去效率。科学知识的可用性来自合适的分层。

还可以把鉴别中的“同一”分成两次提问。第一次问，两个样品是否含有同一种分子；第二次问，它们是否可以在指定实验中互换。含有同一种分子并不保证杂质、水分和浓度相同，因而也不保证反应结果相同。前者是物种归属，后者还包含用途所要求的样品等效。若把第二项失败解释成分子身份改变，便夸大了差别；若以前者相同为由忽略第二项，又会误用材料。

反过来，某些操作只要求较粗的等效性。在测量总碳量的任务中，分子的精细连接可能不是最终区分标准；在预测某种选择性转化时，它却决定成败。对象并没

有随着研究者的目的变成任意形状，改变的是哪些真实差异必须被保留。这个具体的例子，比“结构由目的决定”的一般口号更能说明实践自主的边界。

◆ 34.4 SDE 能够增加哪一层解释

把上述讨论放回物质同一性主线，可以看到一种具体的往返。结构候选指导研究者制备或分离样品，样品产生的信号限制候选，经过确认的结构又进入下一轮路线设计。这个过程不是量子理论之外的另一套力学，却是结构知识实际增长的路径。它说明为什么一个已经被计算讨论的候选，还需要经历材料制备与公共辨认，才能成为他人可接续使用的化学对象。

SDE 在这里可以补充的，是对这条往返中区分能力的分析。显露不是某个隐藏答案突然出现，而是样品在特定操作中产生可辨认信号；差异序列是候选、样品和条件经过有针对性的比较；特征纠缠则表现为信号归属限定可接受的连接图，而连接图又决定下一步合成需要检验哪些键；一旦归属改动，原路线的证明作用便须重审。例如，一条被判为杂质的信号不进入结构，若重新证明它属于主成分，就可能迫使路线设计与身份归类一起改变。

这一分析有一个可检查的收益：它要求我们追踪更正究竟传到哪里。若一种天然产物的结构被修订，旧名称可能继续使用，但旧的键连接图必须退出某些推断；原始分离记录仍可能有效，原先根据错误连接安排的合成路线却需要重审。把这一切统称为“观点改变”，会漏掉哪些知识保留、哪些能力重建，以及哪些后续结论已经失去依据。

同时，不能把所有成功都归给这个框架。常规结构化学已经提供了许多检验和纠错方法，科学史也长期研究样品、仪器与共同体之间的关系。SDE 若要增加内容，就应把一个具体案例中的相互规定说得更清楚，而不是把现有成果重新命名。它尤其不能凭实践网络复杂，就宣布结构拥有新的基本相互作用。

一个反例足以说明这项限制。有时结构修订只需发现一处数据抄写错误，重新处理后原有模型便恢复一致；此时不必诉诸整体知识秩序重组。有时新增仪器只是提高精度，既没有改变物质身份，也没有改变研究对象的边界。承认这些普通情形，才能识别另一些真正引起身份重分与路线重建的变化。

前述乙醇比较就不需要改变物理规律：连接身份可以保持，样品的含水量与浓度却仍需独立鉴别。

自主性因而不是化学免受物理约束的特许证，也不是因计算成功便应被注销的学科荣誉。它是一组具体问题：哪些抽象在解释中不可省，哪些操作能可靠建立同一性，哪些微观说明约束这些操作，以及哪些更强的本体判断仍需要独立论证。分清问题，化学与物理之间的合作才能取得准确位置。

因此，自主性的证据也应有对应形式。要支持解释自主，需指出删除结构概念后哪项解释关系丢失；要支持方法自主，需展示检验如何在可重复的操作中成立；要支持本体自主，还须承担关于物理事实与化学事实关系的额外论证。用一种证据替代另一种，会让本来有价值的化学案例承受它未曾完成的证明任务。

下一章将把讨论放进一次有明确文献链的天然产物结构修订。那里，计算先提出新的候选，合成随后提供新的材料证据，原有名称和结构图之间的关系被重新安排。我们将看到，自主性最值得研究的地方，往往不是宣言中一门学科是否独立，而是当一个漂亮结构受到反证时，哪一部分知识能够保留，哪一部分必须重新建立。

本章来源与核验边界

[C34-01] Robin F. Hendry，Ontological reduction and molecular structure，Studies in History and Philosophy of Modern Physics 41（2010），183—191，DOI 10.1016/j.shpsb.2010.03.005。https://durham-repository.worktribe.com/output/1479343/ontological-reduction-and-molecular-structure 。核读作者摘要及机构记录；PDF 访问 403，不声称完整论证复核。

[C34-02] Walter Kohn，Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals，Reviews of Modern Physics 71（1999），1253—1266。https://hj.hi.is/reikniefnfr/KohnNobelLecture99.pdf 。沿用第 32 章实际核读的氢分子近似比较部分；这里不增加未经复核的数值。

[C34-03] Paul Needham，Determining Sameness of Substance，The British Journal for the Philosophy of Science 68（2017），DOI 10.1093/bjps/axv050。https://www.journals.uchicago.edu/doi/10.1093/bjps/axv050 。核读出版社检索返回的作者摘要，直接页面 403；仅使用范本与物质同一性问题设置。

[C34-04] Robin F. Hendry，Structure, scale and emergence，Studies in History and Philosophy of Science 85（2021），44—53，DOI 10.1016/j.shpsa.2020.08.006。https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33966782/ ；https://durham-repository.worktribe.com/output/1283361/structure-scale-and-emergence 。核读作者摘要，区分 2020 在线与 2021 卷期。四类自主性的区分及乙醇、氨示例的任务分析为本章论证，不冒充上述作者逐字结论。

35

第 35 章

结构误判怎样改写验证程序

◆ 35.1 失败首先需要准确命名

2002 年，施莱格尔等人报道从真菌 Panus rudis 的培养物中分离出 hexacyclinol，并给出一种复杂的多环结构。原论文并非只凭一张漂亮图作出判断：它列出了质谱、红外以及一维、二维核磁资料，借这些信息安排元素组成、官能团、连接和相对立体关系。[C35-01] 后来的结构修订，正是在这份已经相当丰富的证据之上发生。

修订面对的是一份已有分离记录和多种谱学证据的材料。元素组成、局部片段与整体连接分别承担不同判断：前两项能够保留，第三项仍可能不成立。结构错误因而需要定位到这些证据究竟限制了哪一层。若在修订后把最初论文整体写成毫无价值，就无法解释后来的研究者为什么仍能利用其中的实验资料。

至少四种失败应当区分。第一种是候选确实与可靠证据不合，需要替换结构；第二种是证据尚不足以在候选之间选择，原结论的确定语气过强；第三种是样品发生变化，前后记录并不针对相同状态；第四种则是数值、指认或文字报告出现差错。这些情况可以在同一个研究中并存，却不能用同一种改正方式处理。

hexacyclinol 提供的是一个连接图被重新安排、部分信号指认又被重新核对的案例。本章不把围绕它的全部争议合并成一种道德判断，也不复述未经逐项核验的动机指控。可以公开追踪的科学问题更具体：原来的含内过氧结构是否与核磁数据相容，新提出的双环氧结构能否得到计算以外的支持？

在这类问题中，“自然物”也不是免于操作历史的身份保证。研究者实际取得的是经培养、提取、分离和测量的样品，而不是直接从生物体内部取出的抽象分

子。它属于哪一种结构，需要证据；某些结构是否可能在分离过程中形成，则是另一项需要实验回答的问题。后者不能仅凭一条看似合理的转化路线就被宣布为事实。

因此，修订首先改变的是一个名称与一幅结构图之间的对应关系。名称可以继续追踪最初分离的材料，结构图却需要更新。这个区别使知识能够局部保留：分离来源、部分谱学记录和某些性质观察仍有用，依赖旧连接图的反应推断则必须重新检查。错误的精确定位，比宣告一切推倒重来更有生产力。

◆ 35.2 重建一次更正的证据链

2006 年，里奇诺夫斯基发表《用计算方法预测核磁谱：hexacyclinol 的结构修订》。论文依据计算的碳十三化学位移，提出以双环氧候选替换原来的内过氧候选；同时用另外三种富氧天然产物检验所用预测方法的表现。[C35-02] 这里计算的角色是比较候选应产生的信号，而不是把分子的名字输入机器后得到不受前提限制的答案。

这一步把争论从“哪个结构看起来合理”转到更严格的关系。给出结构，就对多个碳所处的电子环境作出承诺；这些承诺通过计算转成一组可与实验比较的位移。单个信号有误差，某种构象处理也可能影响预测，因此判断需要考察整体模式及方法在相近对象中的表现。校准材料的重要性在于让模型误差获得参照，而非保证每一种新分子都必定落在相同误差范围。

计算仍然不是最后一步。如果所有候选都被放在同一种有缺陷的近似中，排名可能误导；若没有纳入真正结构，候选中最优也未必正确。因此，这篇修订的强处不能被夸大为计算已经不需实验。它提出了一个更值得检验的具体结构，使下一步合成能够有明确目标。

同年，波尔科等人完成了与修订结构相联系的全合成。论文摘要说明，路线围绕环氧醌醇单体的立体选择性狄尔斯—阿尔德二聚及其后的分子内酸催化环化组织。[C35-03] 这条路线使纸上的候选成为可以独立表征的实际材料，也让研究者能够重新追问：合成物与原有分离样品是否确实具有同一身份。

在合成发生以前，候选主要通过计算后果接受检验；在合成以后，它还必须经受新的样品比较。如果合成物的信号不同于天然分离物，那么路线成功得到一种分子，也不能证明它就是原来名称指向的对象。反过来，合成物与分离物的充分相合，使结构候选获得一种不同于原先谱图解释的支持：研究者能够沿着可追踪的反应关系实际抵达相应材料。

这项比较的细节保存在 2006 年的补充资料中。天然与合成样品的核磁数据被逐项并列，表下注记还指出原报告中的若干耦合常数与信号对应需要修正；其中两组氢—碳对应根据相关谱重新安排。[C35-04] 本章据表与脚注讨论修订范围，未重新处理原始谱图。表中数值记录与信号对应分别受到核对，使读者能够辨认哪些观察仍可沿用，哪些指认必须随新连接图一起更新。

因此，这不是一条单向的“计算推翻实验”故事。最初实验记录给计算提供了比较目标，计算提出新候选，合成产生可检验的材料，新的相关谱与比较又反过来修订原来的数据解释。没有哪一步独自承担全部证明；几步相接，使旧结构不再只是被怀疑，而有一个受到多种约束的替代方案。

2010 年，平克顿、班韦尔和威利斯又报告了由其合成取得材料的单晶分析。[C35-05] 这不是把 2006 年的计算原样再跑一次，而是由另一项材料制备与晶体测量增加结构证据。它也留下一个特别有价值的限制：这次衍射实验不能直接确定绝对构型，图中构型依据合成所用的手性前体赋定。可靠论文不仅展示成功，也准确标明成功到哪一步。

这条链因而包含不同的证据权限。计算比较核磁后果，合成建立可获得性并连接反应关系，谱学比较连接两类样品，晶体分析限制空间排列，前体知识则补充特定立体归属。只有分别说明，才能理解总体确信为什么增强，也才能在其中一环受到质疑时知道需要返回哪里。

尤其值得分辨的是质谱对组成的支持与核磁对连接的支持。相同分子式可以容纳不同的氧原子连接方式，分子离子的质量不会自行告诉研究者某两个氧是否彼此成键。局部位移与相关信号则进入连接解释，但它们仍需要被组合成整体。正因为这些证据提供不同种类的信息，整体结构更换才可能与相当一部分测量记录保持连续。

这也使“数据不变而结构改变”不再成为谜。原先的解释曾把某组信号放进一种连接关系，后来另一种关系能更好地容纳同一组信号，并接受新增检验。改变的是反演结果及部分指认，不是研究者通过宣布新结构让原始测量追溯性变样。科学对象的认识史在这里有可指认的层次，既不能只写成观念替换，也不能说所有事实均已重新制造。

◆ 35.3 结构美感与独立约束

复杂天然产物的结构图有一种特殊吸引力：许多环和官能团似乎被组织成紧密、对称或富于想象的整体。原始 hexacyclinol 论文确实讨论了其所拟结构的空间形状，并给出计算模型。[C35-01] 但一幅模型能够被优化、能够画得立体，不等于它已经满足了全部鉴别要求。几何可构造性与样品身份是两种不同的判断。

结构美感并非科学的敌人。它可以帮助提出候选，发现可能的对称关系，启发经济的合成路线。危险出现在它被当作补足证据缺口的理由：某个局部信号不好解释，却因为整体图式太漂亮而被忽略；某种转化暂时无法实现，却被当作实验技巧问题而拒绝重审目标。这个危险是本章对推理方式的分析，不是对当事人心理的无证推测。

要避免这种情况，新增约束必须有机会使偏爱的结构失败。用同一个候选生成一幅三维图，再用这幅图说明候选合理，并未增加很多独立信息。计算预测一组尚未用于构型选择的性质，或由独立路线取得材料再比较，就能承担不同任务。关键不是把所有步骤隔离，而是说明新步骤带来了哪种此前没有的限制。

2010 年单晶报告中的绝对构型边界，恰好给出一个反例：衍射图足以支持某些空间关系，却没有在该实验条件下独自确定左右手性。[C35-05] 读者若把“有 X 射线结构”理解成所有立体问题均由仪器一次解决，就会抹去前体追踪实际承担的证明。相反，承认这项依赖，不会使整个晶体结构失去价值，只是使其证据构成更加准确。

这个例子也说明，相互支撑不等于彼此循环。通过已知手性前体追踪构型，可以为某项衍射不能直接给出的判断提供依据；但这要求有关中心在路线中如何保持

或变化具有可靠知识。如果路线本身已经把最终绝对构型当作未经证明的前提，再用终点回证前提，才会出现循环。判断依赖是否合理，需要检查具体传递关系。

同样，天然与合成物的谱图比较，也不是只要几个大峰相似便可以结束。两者需要在相应溶剂与测量条件下对读，差异要分辨属于条件、杂质、指认还是结构。这里提出的是一般的分析要求，而非声称 2006 年论文完成了所有可能测量。补充资料中保留的逐项对应，使别人至少可以看到结论所依赖的材料，而不只接受摘要的一句“已经确认”。

在 hexacyclinol 案例中，候选的说服力最终需要穿过碳十三位移、合成物比较和晶体证据。每一步检验的关系不同，任何一幅完整的三维图都不能将它们省去。修订结构获得支持，正在于它能与这些材料相接，而不只是比旧图更易想象。化学结构的稳定来自对具体限制的承受，审美至多帮助研究者找到值得放到限制面前的对象。

全合成还带来一种容易忽略的风险：研究者可能因为路线按预期进行，便默认终点必定保留预想连接。但反应可以发生重排，某个中间体的判断也可能不完整。因此，路线推理应与终点表征会合，不能单凭设计的逻辑替终点签发身份证。合成之所以能成为强证据，是因为实际产物经过鉴别，不是因为路线图有一个清楚的箭头。

反过来，如果一次路线尝试没有得到目标，也不能立刻推断候选不存在。失败可能来自反应选择性、分离损失或条件不适合。这与结构被可靠信号排除是不同判决。成功合成能够增加身份支持，单次合成失败却未必提供对称的否定；这种不对称要求思想史在讲述“验证”时保留实验所真正完成的工作。

◆ 35.4 从替换答案到修订流程

把旧图换成新图，只完成了更正的一部分。若数据库继续把旧谱峰指认附在新结构上，读者可能获得一个从未真正验证过的混合记录；若合成论文仍按旧官能团推测反应，结构更新也没有传到实际使用。需要修订的不只是结论，还有结论与证据、路线和性质之间的连接。

hexacyclinol 的补充资料提供了一个小而具体的范例：并列数据及脚注说明，让修订能够落到对应关系上。[C35-04] 这与单纯宣布某研究“正确”或“错误”不同。它允许读者继续使用得到保留的测量，同时知道哪些指认已经改变。知识的连续性由这种细分维持，不是由掩盖错误维持。

从案例可以提出几项流程上的改进，但必须把我们的建议同历史事实分开。候选评估时应保存未被选中的主要方案及其被排除理由；发表时应让关键原始信号、处理和指认有可追踪的对应；结构修订时应标记它影响了连接、相对构型、绝对构型还是样品归属。这些是由案例引出的规范性建议，不能冒称相关作者已经建立了全行业统一流程。

尤其要保存名称的历史。一个名称早期附着于分离样品，后来可能附着于被误定的结构，又在修订后重新与材料相接。检索系统若只保留最新结构，容易把旧文献中讨论的对象自动当成新结构；若完全保留旧结构而不加状态说明，又会把过时判断继续传播。版本信息并非附属行政工作，而是使证据在时间中保持可理解的条件。

例如，后来确定的双环氧连接不能倒填为 2002 年论文已经知道的结构；旧谱学资料可以重用，原作者据其作出的连接判断仍须按当时版本引用。

更正也不应自动取消所有基于样品得到的性质记录。若一项测量确实针对同一材料，结构更新可能只改变其解释；但若样品是否相同仍有疑问，就不能将旧性质无条件搬到新结构名下。对药理或反应活性的讨论尤其如此：结构确认与某项性质复现需要各自的材料与测量支持。本章没有据结构修订重新裁决原论文全部生物活性结果。

这使物质同一性显出一种双重稳定。材料可以在结构认识变化中保持被追踪，结构又必须通过不同材料与操作建立公共一致性。两者不是任意脱离的名称与实体，也不是自始至终无需检验的固定对应。研究沿着样品、谱图、计算和反应的差异关系，把可保留的部分重新接起来。

由此形成的进步，不只是答案从错变对，还包括下一次遇见异常时更有能力定位错误。研究者知道哪些信号承担连接证据，哪些实验只支持相对构型，哪些归属来自路线追踪。结构科学因此既能建立稳定对象，也能修订建立对象的方式。接下

来转入催化史，我们会遇到另一类身份问题：一种物质似乎在反应前后保存，却使转化过程显著改变；它究竟以什么方式参与，必须从具体实验重新发问。

本章来源与核验边界

[C35-01] B. Schlegel 等，Hexacyclinol, a New Antiproliferative Metabolite of Panus rudis HKI 0254，The Journal of Antibiotics 55（2002），814—817，DOI 10.7164/antibiotics.55.814。https://www.jstage.jst.go.jp/article/antibiotics1968/55/9/55_9_814/_pdf 。核读四页原文中分离、结构说明与谱学论证；本章不重评生物活性结果。

[C35-02] Scott D. Rychnovsky，Predicting NMR Spectra by Computational Methods: Structure Revision of Hexacyclinol，Organic Letters 8（2006），2895—2898，DOI 10.1021/ol0611346。https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ol0611346 。核读原作者摘要与方法说明；直接页面 403，未声称重算全部几何与位移。

[C35-03] John A. Porco Jr.、Shun Su、Xiaoguang Lei、Sujata Bardhan、Scott D. Rychnovsky，Total Synthesis and Structure Assignment of (+)-Hexacyclinol，Angewandte Chemie International Edition 45（2006），5790—5792，DOI 10.1002/anie.200602854。https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200602854 。核读出版社摘要；不混同在线发布日期与卷期日期。

[C35-04] 上文作者补充资料，2006。https://www.wiley-vch.de/contents/jc_2002/2006/z602854_s.pdf 。直接核读实验说明、天然/合成样品 NMR 比较表及脚注、晶体数据存档说明；未重新积分全部谱图或精修坐标。

[C35-05] David M. Pinkerton、Martin G. Banwell、Anthony C. Willis，(+)-Hexacyclinol，Acta Crystallographica E66（2010），o342—o343，DOI 10.1107/S1600536810000620。https://journals.iucr.org/e/issues/2010/02/00/hg2629/index.html 。实际核读摘要、相关文献、实验与精修说明，特别区分本次衍射与手性前体对绝对构型的不同权限。未自行重算其衍射数据。

第 8 编

催化的概念 工作态与工业化

编　序

催化作用把材料身份与持续反应联结起来。活性、选择性与寿命都需要在具体反应和时间范围内解释。本编从早期概念进入现代基准、表面研究、工业条件和失活再生，追踪工作状态怎样形成。比较的目标是找到可迁移的条件，也辨认那些不能由一个材料名称直接带走的能力。

本编章节

第 36 章 从接触现象到催化概念

第 37 章 催化活性怎样成为可比较属性

第 38 章 表面科学与工业催化的双向塑造

第 39 章 选择性及其过程条件

第 40 章 失活 再生与功能身份

36

第 36 章

从接触现象到催化概念

◆ 36.1 富尔哈姆与水的参与

1794 年，伊丽莎白·富尔哈姆出版《论燃烧，兼论一种新的染色与绘画技艺》。她研究的起点不是为后来所谓催化寻找定义，而是怎样通过化学过程在织物上形成金、银等金属。序言回忆，她希望制成金属织物，也曾把河流和城市分别用银与金标示在地图上。[C36-01] 实用目标把金属还原、颜色和附着状态带到同一个问题中。

在她的叙述里，色泽并不是可有可无的装饰。一块织物呈现紫色、褐色或金属光泽，既关系制品效果，也用于追踪处理造成的差别。她承认部分样品颜色不匀，认为这与丝纤维中金属未完全还原有关。今天的读者不能把这些外观判断直接换成已经完成的现代物相分析；但也不能因此忽略，它们是当时研究中可反复比较的观察。

第二章的一组金实验尤其清楚。她让同一块经金溶液处理的丝绸一部分保持干燥，另一部分用水润湿，再比较后续处理：湿润部分较快显出紫色与金属光泽，干燥部分主要留下褐色痕迹。她还比较水、乙醇和乙醚所起的作用。[C36-01] 干湿对照比较水的有无，液体替换进一步检验效果是否仅来自溶解分散。水因而从默认介质转成了需要辨明作用的参与条件。

富尔哈姆一度考虑水是否只把盐分散得更细，从而减弱凝聚对反应的阻碍。但她认为，如果仅是溶解分散起作用，那么其他能够溶解有关物质的液体也应同样有效。她用比较结果反对这种简单解释。这个论证并没有排除现代化学所能提出的全部溶剂效应，却表明她不满足于把水当作没有化学角色的背景。

更有辨识度的是她提出的再生设想。在讨论金属还原时，她认为水先分解，其中的氢与金属所带的氧形成新的水；新形成的水又可以再次参与。她甚至用极少量水在不逸失、时间充分的条件下反复作用来说明这个想法。[C36-01] 这是一个过程结构：某种参与者可以在中间改变，而在总体上重新出现。

这同后来催化循环有可比较之处，但不能直接宣布她已经建立现代催化机理。她把水的作用推广到各种氧化与燃烧，主张水是有关氧的唯一来源；其理论还保留了当时关于光与热的解释。有效的对照观察和过度普遍化的机制判断同时存在。把她塑造成完全掌握后世答案的人，反而会删去她真正尝试解决的问题。

这里应分别保留三项历史判断：她确实让水的参与成为研究对象；她确实提出分解与再生的循环式解释；她的全部氧化还原理论并未因此成立。关于这些思想怎样传到后来的催化研究，需要阅读、引用与实验继承的证据。本章没有取得一条由富尔哈姆直接通向贝采里乌斯的完整传播链，因此不把时间上的在先写成已经证实的直接影响。

她的序言还说明，书中实验不是按实际进行次序排列，而是把成功与失败互相对照。这使读者看到一种经过组织的差异序列：不同金属、不同液体和不同处理，在同一项水作用问题下互相参照。理论的说服力来自这种排列，也可能受到排列选择的限制。后来的研究者既能从中继承问题，也可以重做其中的对照。

从物质同一性看，水的角色已不再由“反应后还有水”一句话决定。前后保存可能来自完全不参与，也可能来自先消耗后再生。只比较起点与终点，无法区分这两种情况。催化史将持续面对这个难题：一种物质的总体保存，怎样同它在过程中的有效参与相容？

她还把金属还原与作品能否保持外观联系起来。金属膜在湿润、干燥或与织物重新接触时，光泽和颜色可能变化；这些变化提醒她，得到一瞬间的可见效果，与制成可保存的材料并不是同一成就。若只从书中抽取一句水被再生，就会失去循环设想所依托的具体对象：化学参与必须同金属在哪儿出现、以何种形态出现一起解释。

其观察也具有明确的可反驳方向。若在她认为必要的水被可靠排除后仍能实现某类还原，普遍必要性主张便会受到挑战；即使水确有促进作用，也还需区分它改

变溶解、传递或化学步骤的不同可能。历史价值不要求我们接受她给出的全部答案，而在于她把一个原先容易忽略的参与者置于可以改变、比较和追问的位置。

◆ 36.2 铂的接触现象与条件

铂使这个问题以另一种形式出现。奥斯特瓦尔德后来回顾催化史时，把戴维 1817 年的工作与德贝莱纳 1823 年的现象列入重要先例。[C36-02] 但“铂使气体反应”不是一个脱离材料形态的单一实验。海绵状铂、金属丝和金属片具有不同接触与散热条件，不能把它们的观察压成一块永远表现相同的金属。

法拉第 1833 年提交、1834 年宣读的《电学实验研究》第六辑，给出一条可以细读的研究路径。他本来要利用电解所得气体测量电作用，却发现已经收集的气体逐渐减少。这个现象首先是测量装置里的麻烦：若气体在收集后重新结合，读数就不能直接代表原先生成的数量。[C36-03] 一个副反应由此成为独立研究对象。

法拉第通过转移和比较，把作用联系到经处理的铂片。他考察过作为正、负电极的材料，也尝试不同的处理与保存方式。问题不只在于“铂是否有效”，还在于为什么看起来同样是铂的两片材料会有不同表现。他最终不把这种能力简单归作电极留下的某种特殊电状态，而把注意力转向表面及其与气体的接触。

保存实验让材料历史变得可见。暴露于空气、置于不同液体中的铂片，后来作用并不完全相同；原文还比较了不同处理的蒸馏水，并注意到容器带来的影响。[C36-03] 这些结果不能被翻译成已经测得某种现代吸附覆盖度，但足以说明制备与保存条件会进入下一次实验。金属名称相同，不能保证可用表面相同。

法拉第也没有把任何体积减少都算作化合。在某些气体组合中，他用对照辨认吸收或溶解造成的减少，从而限制铂作用的判断。这个细节延续了气体研究长期存在的问题：容积读数是变化的指标，却不自带反应身份。要说气体结合成了新物质，必须排除其他导致读数变化的过程。

加入其他气体的试验进一步分开了不同干扰。在他的记录里，少量某些气体能明显阻碍氢氧结合；把铂片转移回较纯的氢氧体系后，作用又可恢复。另一些混入物处理之后，铂片转移后仍失去原有作用。[C36-03] 这使“反应没有发生”分裂成至少两类：当前混合物抑制了过程，或者材料本身已留下较持久的改变。

值得注意的是，法拉第并未把所有差异立刻安排成确定的活性排行榜。他列出一些稀释气体的干扰顺序时，紧接着提醒读者，铂片准备程度和其他条件可能不等，还需更多实验才能准确建立次序。排序尚需共同的铂片准备条件；否则混入气体的影响与表面差别仍会叠在同一个读数里。

他的理论使用固体吸引气体、使其在表面更紧密接近等观念，并讨论放热怎样进一步加快过程。第 656 段明确表示，不必另设一种新的物质力量。[C36-03] 这不是现代吸附反应理论的完整提前版本；它却已经把表面接近、污染、热和气体更新联系起来，形成可以同实验往返的解释。

因此，铂的作用并不以肉眼可见的金属消耗为标志。材料能够继续存在，同时其表面状态决定过程是否发生；同一片铂的“仍然是铂”与“仍具有原来活性”成为两个问题。前者保持元素身份，后者要求可用状态的追踪。后来的活性比较，必须在这种区分上继续建立尺度。

原文中还有一个很能显示判断节制的细节。法拉第发现某种由蒸汽与热铁所得的氢，即使存放后气味已经消失，仍会妨碍铂的作用；他怀疑混入一氧化碳，却明确表示尚未验证。[C36-03] 气味消失没有成为纯度证明，合理猜测也没有自动升格为检验结果。同一个实验记录同时保存异常、候选解释与未完成状态，使后来者有可能接续。

这个异常还限制了材料类别的概括。如果把各种来源的气体都仅以“氢”登记，就可能把混合物的差异误归给铂；如果只按金属总质量比较，又可能把表面清洁程度的差异误认成元素本性的变化。法拉第的工作把两端同时打开：气体需要追踪来源，金属需要追踪处理。反应能力属于它们在具体条件下的相遇，而不是任一名称单独担保的结果。

◆ 36.3 命名催化与反对解释

贝采里乌斯把一批此前分散的现象放到共同名称之下，通常以 1835 年的报告为起点；1836 年发表的相关文章则使“催化力”与“催化”进入更广泛的书面讨论。所核读的原文英译摘录把这种作用称为有机与无机自然共同具有的新力量，并借分析一词说明催化的命名。[C36-04] 名称的提出首先改变了问题的聚合方式。

不同现象能够并列，不等于它们已经拥有相同机理。金属接触气体、酸参与有机转化、发酵材料促成变化，各自仍有不同的实验困难。共同名称让研究者能够询问：这些材料为何在最终账目上不按普通反应物那样消失，却对变化有显著影响？它提供了研究对象的边界，但尚未给出每一种作用的具体过程。

“催化力”因而有两面。一方面，它把长期被当作奇异附带现象的作用提升为值得系统研究的问题；另一方面，如果每遇到无法说明的变化就用这个名称结束追问，它又可能变成把现象重说一遍。评价它需要区分命名和解释的功用，而不能只因后来的定义不再保留这种力量语言，就判定命名毫无贡献。

法拉第的论述已经提供另一条方向：尝试用已知吸引与表面条件解释作用，不必设立新的力。李比希则从变化能够传递的图式进入问题。他 1840 年的《有机化学及其在农业和生理学中的应用》，把发酵、腐败和缓慢分解放在同一大类中讨论，主张处于结合或分解状态的物质可以把其粒子的运动传给接触物。[C36-05]

原书的论证并不是一句任意猜想。李比希从过冷水、溶液结晶及物质重新排列等现象取类比，说明静止可以被扰动，粒子得以进入另一种安排；然后把这种运动传递推广到有机物转化。在谈到酵母与糖时，他用酵母所处的分解状态说明糖的转变。这些是其理论中的主张，本章不将其当作现代发酵机制。

这条路线的可取之处是拒绝用名字代替过程，要求变化发生在材料之间；它的弱点则是类比的范围过宽。某些物理扰动能够引发转变，不足以证明所有发酵都由同样的运动传递解释。一个统一图式若不能给出不同材料、不同产物和不同条件之间的准确区别，就仍然缺少判别能力。

奥斯特瓦尔德 1909 年的回顾对李比希十分苛刻，认为其影响使催化研究陷入停滞。[C36-02] 这段话应当被当作后来参与者的历史判断，而不是未经检验的全景统计。它揭示奥斯特瓦尔德如何定位自己的动力学方案，却不能单凭这一评价确定整个十九世纪研究的实际兴衰。思想史需要同时阅读被批评者提出的问题，避免把胜利者的回顾当成全部历史。

这些解释并未构成整齐的替代序列。水再生追问前后保存如何容纳参与，铂的接触研究限定表面条件，催化力聚合同类现象，运动传递则尝试给出过程说明。后

来速度概念出现时，这些问题没有全部被注销。它能重新规定怎样识别催化，却不能单凭定义说明水或铂究竟怎样改变一条具体反应路径。

由此可以理解，概念统一与机理多样可以同时成立。共同定义使现象可归类，机理研究继续区分各自参与方式。如果要求所有催化必须在微观上完全一样才能共用名称，定义就难以工作；如果因为共用名称就认定微观作用相同，又会抹去实验最有价值的差别。化学概念的力量往往来自在这两端之间建立合适层次。

◆ 36.4 速度规定的形成

当反应速度成为明确的测量对象，催化问题才取得一种新的公共尺度。研究者不再只问加入某物后是否“出现反应”，还可以问在规定条件下，单位时间转化多少，速度如何随组成与温度改变。奥斯特瓦尔德在诺贝尔讲演中把维尔赫尔米对蔗糖转化的定量研究放在这个转折上。[C36-02] 这里不重述动力学各章已经讨论的完整推导，而强调它如何重新规定催化。

一种过程在观察时间内不显著，并不等于热力学上不可能；加入催化剂后变得容易观察，也不表示物质守恒与平衡原则被暂停。催化把时间尺度带进化学判断。旧实验中“发生”与“不发生”的对立，可以被重新分析为快慢差异、诱导期、抑制或材料失活，而不是全部归给某种全有全无的能力。

奥斯特瓦尔德的速度规定，将催化剂描述为改变反应速率、而不作为最终产物组成部分的物质。[C36-02] 与早期催化力说相比，这个规定减少了对未知作用本性的预先承诺。研究者可以先用可比较的动力学表现识别催化作用，再探究其具体路径；不同机理可以共享一个现象层面的判断标准。

但历史表述与今天术语仍要区分。IUPAC 现行定义使用提高反应速率，并要求不改变反应总体的标准吉布斯能变化；降低速率的物质通常另称抑制剂。[C36-06] 因此，本书引用早期“改变速度”的较宽用语时，不把它原封不动当成今日所有术语的边界。这是一种概念精化，不意味着早期研究者没有观察到延缓作用。

总体不消耗，也不等于过程完全不参与。用一个明确的示意即可说明：若某参与物先与反应物形成中间状态，再在后续步骤中释放，合并总反应时它可以消去，

却仍改变反应路径。这个示意不是声称所有催化都由同一种中间化合物完成，而是解释为什么总体账目与微观过程必须分别书写。

同样，不改变给定总反应的平衡，不意味着催化剂在实践中不能影响产物分布。多个反应竞争时，不同路径的快慢会影响有限时间内收集到什么；后续分离、流动和供料又可能持续改变系统。讨论催化与平衡时必须保持同一总反应、状态条件与系统边界，否则把一套反应网络中的选择性变化误写成违反平衡规律。

对法拉第的铂片而言，气体减少须先排除吸收等原因，再进入速率比较；定义并不能替代这一步反应身份的确认。

这个定义仍有需要实验完成的部分。要判断速率提高，必须建立对照并明确测什么；要判断催化剂没有按总体计量被消耗，必须区分真正循环与一次性试剂；要讨论稳定活性，还须观察材料是否随使用改变。速度规定没有消灭早期水与铂研究的困难，而是给这些困难提供了更清楚的归属。

催化概念的成熟因而不是由模糊力量一跃成为单一现代答案。它把一种新的问题秩序建立起来：总体变化与参与循环相区别，反应可能性与可观察速度相区别，材料名称与工作状态相区别。这些区分既允许不同现象进入共同研究，也阻止研究者把某一条具体机理无限推广。

速度测量还改变了实验失败的时间含义。早期观察中，一段时间没有明显变化，可能被记为无作用；若延长观察后反应突然加快，原先判决便需要修正。法拉第已经记录了迟缓过程最终明显加速的情形，并讨论热的作用。后来动力学并不是简单否定这些观察，而是要求把等待时间、起始状态和温度过程一起纳入曲线，避免把一个短暂截面当作材料的永久属性。

这也解释了为什么催化定义不能靠一次终点称量独自完成。相同终点可能经过不同速度与路径；不同终点又可能只是尚未达到相同阶段。把时间加入比较，不是增加一个形式栏位，而是改变研究者怎样判断两次实验是否回答了同一问题。催化于是从一种令人惊奇的接触效应，转为可反复安排的过程差异。

下一章将沿着法拉第未轻率完成的那项工作继续前进：如果不同材料都能促成某一反应，怎样才有资格说其中一种更活泼？答案需要把速率与材料数量、活性位

置和工作条件联系起来。催化剂不再只是“有作用”的物质，还要成为能够在明确边界内比较的研究对象。

本章来源与核验边界

[C36-01] Elizabeth Fulhame，An Essay on Combustion, with a View to a New Art of Dying and Painting，London，1794。https://www.gutenberg.org/files/77630/77630-h/77630-h.htm 。实际核读序言、第二章金的干湿对照、第七章水再生说明及第十一章结论。公版原典电子转录；不认同其全部氧化还原解释，不虚构直接传播链。

[C36-02] Wilhelm Ostwald，On Catalysis，Nobel Lecture，1909。https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/ostwald/lecture/ 。实际核读官方检索返回的铂现象、贝采里乌斯、李比希及维尔赫尔米段落；HTML/PDF 直接访问失败。速度定义另据官方介绍：https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/ostwald/facts/ 。不把讲演的历史评价当作独立统计结论。

[C36-03] Michael Faraday，Experimental Researches in Electricity，Sixth Series，1833 年 11 月 30 日提交，1834 年 1 月 11 日宣读，§564—660。https://www.gutenberg.org/files/14986/14986-h/14986-h.htm 。实际核读 §564—581、618—660 及相关表面、气体干扰段落。公版原文；不把其解释冒称现代完整机理。

[C36-04] J. J. Berzelius，Explanation of Catalytic Phenomena，1836 原文之英译摘录，收于 A Source Book in Chemistry, 1400—1900，1952，265—268。https://www.originalsources.com/Document.aspx?DocID=XT3BR3UYLYTSW7Z 。核读检索返回的命名段，正文页面为登录墙；不声称通读原版年报。1835 报告与 1836 相关文章区分记述。

[C36-05] Justus Liebig，Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie，Braunschweig，1840，第二部，约 207—210 及 311—312 页。https://www.textgridrep.org/browse/4bmr9.0 。实际核读书名年代、运动传递与发酵解释段，公版德文转录。没有将未读 1839 论文冒充已核全文。

[C36-06] IUPAC Gold Book，catalyst，C00876。https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876/plain 。核读官方检索定义；直接访问 403。本文的概念比较区分历史宽义与现行加速用语。

37

第 37 章

催化活性怎样成为可比较属性

◆ 37.1 先规定比较的反应

“这种催化剂更活泼”听起来像对材料直接作出的判断，实际上至少省略了反应、条件与比较尺度。法拉第已经遇到过这种省略的困难：同一片铂对不同气体组合不表现相同能力，同名气体中的少量混入物又能改变结果。活性不能像样品质量那样，离开指定过程直接登记为一个数。

酸催化使问题更清楚。酸的强弱描述特定介质中的酸碱平衡关系，催化活性描述某一转化在规定条件下的速度。两者可以相关，却不属于同一个定义。若一个反应的控制步骤与质子转移有关，酸性尺度可能有预测力；若反应路径、溶剂或底物结合发生变化，原来的比较就可能不再适用。由酸强直接推出任何反应中都更快，是把平衡属性越级使用为普遍动力学属性。

IUPAC 关于广义酸催化的说明提供了一个可操作的区别：通过观察速率随缓冲液浓度的变化，可以将多种酸性物种参与的作用与只由氢离子造成的特定催化区分。[C37-01] 这不是单纯换用两个名字，而是让相同酸碱度下是否还存在额外速率变化成为问题。保持一项变量，并不保证其他参与方式已经消失。

因此，把两种酸按相同投料浓度比较，和按相同氢离子活度比较，可能回答不同问题。前者关心一种配方实际能得到什么，后者更接近分离某种催化贡献。两种比较都可以有意义，但不能把一种实验的胜者无条件迁移到另一种。所谓统一尺度，首先要求统一要回答的问题。

2013 年，麦克罗里等人对析氧电催化提出系统比较方案。其主要指标，是电极达到每平方厘米几何面积 10 毫安电流密度时需要的过电位；作者把这一目标与太阳

能制燃料装置的预期工作水平联系起来。[C37-02] 数值的选择有用途依据，并不是自然界给所有催化剂规定的唯一冠军赛程。

过电位表示相对于相应平衡电位额外需要的驱动，而电流则需要同实际产氧联系。一个材料流过较大电流，不自动证明全部电荷都用于目标反应；材料自身氧化或其他过程也可能贡献电流。原研究把活性、稳定性和法拉第效率纳入同一评价方案，正是为了避免只凭一条漂亮电流曲线确认有效催化。[C37-02]

研究给出的结果也带有明确边界：在其考察条件下，所测非贵金属体系在碱性介质中达到该目标的过电位落在 0.35 至 0.43 伏之间；酸性条件下的稳定性则是另一项严峻限制。[C37-02] 这不能被扩写成所有析氧材料本征活性相同，更不能说某一种材料在任何装置中都优越。它首先说明，共同协议使原本分散的报告进入了同一比较场。

酸、碱介质之间的变化还把两条主线接了起来。酸碱环境既参与反应物种的形成，也影响材料能否保存；活性与稳定性不是完全分离的标签。一个在碱中表现良好的配方，不能仅凭名称被搬入酸中，然后把性能下降全部解释成同一种活性数值变小。材料身份和反应条件可能同时改变。

这种基准研究的贡献，不是终结后续探索，而是让分歧有位置可寻。若两组研究采用不同电极面积定义、不同驱动或不同稳定时间，数据差别首先可能来自问题不一致。只有把这些关系对齐，才能继续询问剩余差异是否来自材料本身。可比性是一项实验成就，而不是在表格第一列写上相同单位就自动产生。

稳定性还需要注明观察时长。一种材料最初表现出较大电流，随后因脱落、溶解或组成改变而减弱，与一种长期维持稍低电流的材料，在不同使用目标下可能有不同价值。这是一般的比较情形，不是对上述某个样品失效方式的追加判断。把初始活性与持续工作能力分开，才能避免用短时最大值代表整个运行过程。

目标产物的选择也不能省略。在有竞争路径的反应中，总反应物消耗快，不等于所需产物形成快。若一个材料加快副反应，按总转化率排名可能靠前，按目标产率则可能落后。催化活性与选择性可以相互影响，却需要分别测量。这与析氧中的电流和实际产氧之分相通：信号只有同明确产物连接，才能承担相应的效率判断。

◆ 37.2 速率归一化与活性位

对同一反应而言，总产率还会随催化剂用量改变。于是研究者把速率除以某个材料数量，试图获得可比较的活性。最直观的是每单位质量产生多少目标产物；但相同质量可能包含不同数量的暴露位置，也可能包含不同含量的载体。质量归一化回答资源投入问题，却未必直接回答单个活性位置有多快。

再换成每单位表面积，比较便进入另一层。分散程度提高可能增加可接近面积，使同样质量的材料表现更好；按面积归一后，这项优势可能被扣除。扣除并不意味着它不重要。如果目的是节省贵金属或提高装置体积效率，分散优势恰恰可能是所需结果；如果目的是理解某种位置的反应能力，则需要进一步分离面积与位置性质。

IUPAC 把周转频率规定为每个活性位点单位时间发生的分子反应数。[C37-03] 这个定义在形式上明确，却把一个困难移到分母：哪些位置真正参与，怎样计数？称量得到的总金属原子数、探针能够接近的数量和工作时有效的位置数，并不天然相同。一个看似精确的商，可能包含对分母相当强的假设。

可以用一个明确的示意来说明。若样品甲的总速率是乙的两倍，但可用位置也是乙的两倍，那么每位置速率未必更高；若甲只需一半贵金属便提供这些位置，按金属质量比较又确实更好。三项判断并不矛盾，它们分别回答总产能、位置效率和材料利用率。争论若只保留“更活泼”，就会把不同目标混在一起。

表面积本身也有不同含义。外形投影面积适合某些装置比较，电化学可接近面积接近电极在测量条件下参与交换的界面，气体吸附测得的面积则对应相应探针与处理状态。它们不能仅因单位都是平方米就互换。粗糙、多孔或可溶胀材料尤其如此：某种探针看得见的内部空间，未必能在工作时同样输运反应物与电荷。

测量活性位置也可能改变位置。探针吸附可以占据或重排表面，前处理可能除去原本存在的物种。研究者因而需要说明计数发生在工作之前、之中还是之后，以及计数结果怎样代表反应时的状态。这里不是否定常用测量，而是把它从天然透明的分母，恢复为一种有适用条件的实验。

传质与传热又会限制分子抵达位置和能量离开位置的速度。若反应物到达过慢，提高某位置的本征反应能力，测得的总速率可能几乎不变；若局部放热造成温

度高于记录温度，材料也可能显得异常活泼。此时数据仍是真实的装置表现，但不能直接用来推导所假定温度下的位置反应常数。

改变搅拌、流动、颗粒尺度或材料负载，是常规物理化学用于辨别这些影响的途径。比较时要注意，每种改变也可能影响别的因素：颗粒变小可能暴露不同表面，膜变薄可能改变导电与结构。一个检验显示速率不随某变量改变，只在相应范围内支持某类限制较小，不能无限推广为所有输运影响均已排除。

因此，本征活性并不是把真实材料从环境中彻底抽走后剩下的神秘性质。它指向在明确状态和条件下、尽量分离输运等影响后对反应能力的规定。定义越精细，对材料数量和状态的测量要求越高。如果只能获得可靠质量归一化数据，就应据此作出恰当结论，而不把不确定的位置计数包装成更深刻的答案。

同样，没有必要把每一种应用比较都提升为本征活性竞赛。一种多孔电极可以因结构设计而提高装置表现，即使单个位点并未加快；一种易制备、稳定的材料也可能具有实际优势，即使瞬时速率不最高。把指标与问题对应，能使材料改进得到准确评价，并防止某种单一分母垄断所有成功标准。

◆ 37.3 制备史与工作态

2014 年，特罗托肖、扬、兰尼和博特彻研究镍铁氧羟化物析氧体系时，把有意加入的铁与实验中偶然进入的铁放在一起考察。他们通过净化氢氧化钾电解液，并结合电化学、成分和结构测量，重新辨认镍基材料的活性来源。[C37-04] 这里的杂质不是只会降低性能的污物；少量进入的组分反而可能提高所测活性。

这一点使“更纯应该更好”的直觉失效。若目标是得到工作表现好的材料，某种附加组分可能有益；若目标是确定纯镍体系的性质，它又是必须排除的混杂因素。好坏取决于问题，组分是否存在却不由目的决定。同一份数据可以提示一种有用配方，同时不足以支持关于纯组分本征能力的结论。

作者特别检验了老化、结晶和铁进入之间的关系，指出此前被归给某种镍氧羟化物结构的高活性，需要考虑铁杂质的贡献。他们还测量薄膜导电性，发现导电性提高本身不足以解释全部活性变化。[C37-04] 净化电解液使铁来源进入对照，导电性测量则限制另一项解释；“老化后更活泼”由此被拆成可以分别检查的贡献。

材料历史在这里有两种不同意义。第一种是制备与使用过程留下实际组成、结构或形貌差别，历史通过这些状态继续作用；第二种是在尚未测清状态时，用处理记录帮助预测表现。两者都重要，但不能把第二种方便的历史标签当成一种已证明独立于当前材料状态的特殊因果力量。

例如，若两份同名材料一份经过较长时间电解液接触，另一份刚制备完毕，速率差别可能来自外来组分进入，也可能来自其他变化。记录接触时间有预测价值，却还不能单独判定机理。只有通过成分、结构和有针对性的对照，才能把“经历过什么”转成“现在怎样不同”。此时历史信息得到解释，而不是被取消。

这同第 36 章的铂片形成有内容的呼应。法拉第追踪保存方式和气体来源，因为肉眼所见的金属与气体不足以规定工作状态；现代研究拥有更强的成分与电学工具，却仍须判断测量前后是否是同一个有效材料。技术进步增加了可分辨变量，没有免除样品追踪。

工作态也不等于反应后取出的静态样品。施加电位或改变反应气氛时，材料可能处于特定氧化、吸附和水合状态；停止操作、清洗、干燥以后，某些状态可能改变。事后表征可以提供重要证据，但不能不加说明地当作工作时的照片。若要解释某个瞬时速率，就需要建立表征状态与速率状态之间的对应。

同时，不能因为工作态复杂就否认制备材料的身份。前体组成和形貌仍限制后续能形成什么状态，反应条件也不必把所有起点都变成完全相同的终点。真正需要研究的是哪些差异被保留，哪些被消除，哪些在运行中产生。工作态概念的价值在于具体追踪这种变化，而不是用“动态”二字代替测量。

镍铁研究支持的判断限于所考察体系，却改变了如何归因的问题：当铁进入与镍氧羟化物结构变化同行，老化时间或结构名称都不足以独自代表原因。需要把组成、结构与导电性分开检验，才能判断哪项关联可继续使用。比较必须让竞争解释有机会分开，这样得到的结构—性质联系才有迁移的希望。

◆ 37.4 可比与不可比的判决

至此，可以重新理解一张活性排名表。表中的材料名称、数值和误差必须连接同一个反应目标，连接可对应的工作状态，并采用能够说明的归一化方式。如果这

些条件满足，排名就有实在意义；如果它们不满足，问题通常不是所有比较都虚假，而是表格回答了混杂的问题。

第一种有意义的比较是同一协议下的性能比较。2013 年的析氧研究表明，把驱动、几何面积目标及稳定性一起规定，可以让不同体系进入共同测试。[C37-02] 结论可以用于该协议所针对的应用与筛选。要迁移到别的电流、介质或长期运行条件，则需要补充数据，不能只把排行榜原样搬过去。

第二种比较是解释性的：在尽量控制其他状态后，改变某种组成或结构，观察反应能力如何变化。2014 年的镍铁研究之所以重要，正在于它追问铁、结晶与导电性是否被混在同一个“老化后更活泼”的表述中。[C37-04] 这里的目标不只是选出最好样品，而是识别什么变化对结果有贡献。

第三种情况应明确判为暂时不可比。例如，一份报告按总材料质量归一，另一份只按金属质量归一，却没有给出可换算的组成；或者两份材料在不同反应驱动下测量，又没有足够曲线进行对读。此时不应凭更大的数值宣布优劣。补足元数据往往比再制造一个精确排名更能推动研究。

不可比也有程度。某些数据仍能支持宽范围判断，只是不足以区分差距很小的候选；某些能够比较初始性能，却不能比较稳定性；某些可以比较电极层面的表现，却不能推断单位活性位点。把这些边界说清楚，使现有工作仍然可用，不必在绝对可信和完全无效之间二选一。

因此，同一电极的几何面积、电流与产氧信息应保持对应；后来的研究才能区分电极表现、目标反应贡献与位点效率。

误差的作用也应落到具体结论上。若位置计数的不确定性足以覆盖两个周转频率的差距，宣布本征能力有明显高下就过强；若两者表现相差很大，某些归一化误差又未必改变方向。可靠判断需要比较误差与所要区分的差异，而不是仅在图上添加误差棒后继续使用不变的强语气。

SDE 在这里最有用的地方，是要求把活性当作材料在特定反应与操作中显露的能力，并追踪差异怎样进入尺度。它不取代速率方程、传质理论或成分分析。那些方法已经能解释大量活性变化，本书所补充的是把身份、工作态和比较指标的相互

规定连成清楚叙述：为什么一个数值可以从这份样品转用于另一项工作，或者为什么暂时不能。

比较结果的公开保存也应包含失败的换算。若活性位数量尚不能可靠测定，清楚保留质量、几何面积和原始速率，比选择一个便利假设计算周转频率更利于以后重用。后来的位点知识可以让旧数据取得新用途，前提是原先的量没有在发表时被不可逆地压成一个孤立商值。

当这种转用成功，催化知识便超出一次实验。研究者能够按明确条件选择材料，预计某类改变的后果，并在异常出现时找到可能的来源。镍铁案例提示的迁移条件也很具体：沿用材料名称时，应同时检查铁来源与电解液接触；否则上一份样品的活性可能被误记到不同组成名下。

下一章将把这种关系推进到固体表面与工业过程。表面哪些位置参与，怎样形成吸附与反应循环，实验室条件下的判断如何进入较高压力和复杂物料中的生产，都会进一步检验本章建立的比较边界。能够测出一个速率只是起点，能够说明这个速率属于什么状态的材料，才使催化活性成为可以累积的知识。

本章来源与核验边界

[C37-01] IUPAC Gold Book，general acid catalysis，G02609；specific acid–base catalysis，S05789。https://goldbook.iupac.org/terms/view/G02609 ；https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05789 。核读官方检索返回的缓冲浓度判别说明，直接页面失败；本章未虚构具体酸性排行榜或某项新测量。

[C37-02] Charles C. L. McCrory、Suho Jung、Jonas C. Peters、Thomas F. Jaramillo，Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction，Journal of the American Chemical Society 135（2013），16977—16987，DOI 10.1021/ja407115p。https://authors.library.caltech.edu/records/smd5n-0aa45 。实际核读作者机构仓储摘要及结果范围；补充文件链接打开失败，不声称通读全部曲线或重新计算。

[C37-03] IUPAC Gold Book，turnover frequency，T06534。https://goldbook.iupac.org/terms/view/T06534/plain 。核读官方定义检索；位点与质量归一化的示意分析不是新增实验数据。

[C37-04] Lena Trotochaud、Samantha L. Young、James K. Ranney、Shannon W. Boettcher，Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation，Journal of the American Chemical Society 136（2014），6744—6753，DOI 10.1021/ja502379c。https://escholarship.org/content/qt0w20x1dp/qt0w20x1dp.pdf 。实际核读机构原稿摘要、实验 2.1—2.4、结果 3.1—3.3 相关段落；不将作者的机理假说当成全部体系已确认结论，未重算原始电流。

38

第 38 章

表面科学与工业催化的双向塑造

◆ 38.1 吸附与表面位点

一块铁能够促进合成氨，并不意味着铁块的每一个原子都以同样方式参加反应。上一章关于活性的比较把我们带到位点问题：如果可参加反应的部分只在表面，那么按整块材料的质量计算，可能把内部原子与真正工作的原子放进同一个分母。可是，改用表面积也不会立即解决困难，因为面积相同的表面未必提供相同的排列与吸附条件。

表面科学从这种不充分中取得任务。它要把“气体接触固体”拆成可以辨认的事件：分子到达、暂时停留、形成吸附物、发生转化，以及产物离开。每一个事件都可能影响整体速率，各事件也不必拥有相同的限制步骤。吸附因此既不是催化的同义词，也不是无关紧要的前奏。吸住某物可以为反应创造机会，也可以占据其他反应物所需要的位置。

朗缪尔 1918 年关于玻璃、云母与铂表面吸附的论文，为这一研究方向提供了重要历史入口。[C38-01] 原文题录可核，实验数据尚未完整取得；以下仅展开一个明示假设的吸附模型，用来说明压力与覆盖怎样相接，不据此复原朗缪尔的实验次序。设想一组等价位置，每个位置只接纳一个吸附分子，且相邻吸附物之间的影响可以忽略。此时，吸附机会同空位数有关，脱附机会同已占位置数有关；两种过程相互平衡，便能够把压力与覆盖程度联系起来。

这个模型的力量来自它把饱和解释为位置有限，而不只画出一条弯曲的经验线。它的限制也同样具体。表面如果有多种位置，各自结合强弱不同，单一参数便可能只是平均描述；覆盖增大若改变邻近位置的能量，独立位置假设就需要修订；

发生多层吸附时，一层只能容纳一份的规定也不再覆盖全部现象。指出限制不是废除模型，而是说明哪些比较仍可使用它。

活性中心又比吸附位置多承担一项责任。某个位置能够吸附探针，不保证它能完成目标反应的全部必要步骤。强吸附位点甚至可能长久保留难以离开的物种。要从吸附计数走向活性计数，需要把位点占据与产物形成联系起来，检验改变这类位置时速率是否相应变化。单独一张吸附曲线，不能同时完成数量、结构和功能三种证明。

在合成氨的铁表面模型研究中，Ertl、Weiss 与 Lee 于 1979 年考察预吸附钾对氮解离化学吸附的影响，所选对象是铁的特定单晶表面。[C38-02] 这一选取使问题变得清楚：不是笼统问“加钾好不好”，而是问一种表面安排怎样影响某个基本过程。可是，单晶的可控性也意味着它尚不是多孔工业颗粒的完整替身。研究要保留由清楚对象取得的机制约束，同时继续追问这些约束能否迁移。

独立表征在这里十分重要。若只因为某种速率方程拟合良好，就宣布其中假定的位点已经被观察到，推理便把模型与证据合在了一起。衍射、谱学、吸附与反应测试各自能够排除一些解释，也各有盲区。结构较有规则的模型表面，恰好让这些方法有机会相互校正；它的价值不是宣称所有催化剂都像理想晶面，而是提供一块能够把解释责任分开的试验场。

因此，洁净表面是精心形成的研究对象。去除污染、确定晶向、安排气体接触，都是让一个局部问题获得明确答案的条件。我们不应因这些条件严格，就说答案只是人为制造；也不应因答案精确，就免除跨条件迁移的证明。表面科学所创造的首先是一种新的分辨能力：把原来归给整块物质的作用，追踪到可检查的局部排列与事件。

还有一个容易混淆的地方：吸附平衡的达到，并不等于整个催化反应已经平衡。某个表面过程可以在整体反应持续发生时近似保持快速平衡，其他步骤却控制净转化。反过来，若吸附本身缓慢，把它预先当作已平衡就可能错配模型。因此，哪一步允许使用平衡近似，必须同时间尺度和数据联系。这种区分使表面模型能够与动力学连接，又不让任何一个简化变成全体系的宣言。

“表面”也不是一种固定的空间厚度。如果问题涉及最外层吸附，近表层结构可能只提供稳定支撑；如果相邻层的组成改变了吸附能或物质交换，它就需要进入模型。扩展多少层，取决于影响能否在当前问题中被识别。我们不必为了强调纠缠，把整座工厂都纳入一个活性中心，也不能仅凭几何边界把有作用的部分排除。解释单位由可检关系确定，空间邻近本身不是充分标准。

◆ 38.2 合成氨的实验与放大

合成氨把表面问题放进更大的生产任务。实验室能够证明产物出现，与工厂能够持续交付产物，中间存在一系列不能由同一句“反应成功”抹平的差别。原料必须不断进入，生成物需要分离，未反应部分可能需要循环，设备需要在相应条件下保持完整。催化剂的工作只有进入这些连接，才成为产能的一部分。

首先要区分平衡与速率。平衡规定在给定条件下反应混合物可能达到的组成关系；速率决定体系在可用时间内怎样接近这种关系。增加催化作用并不等于改写相同温压条件下的平衡常数。若把平衡不利误认为催化剂不够好，就会要求材料完成它不承担的任务；若只见平衡上可以生成产物，又忽略达到它所需的时间，也不会自动取得可用流程。

诺贝尔基金会关于哈伯的官方传记，将其合成氨工作同催化剂寻找及气体循环联系起来。[C38-03] 这一材料可以支持实验成功包含过程安排，却不是全部工业史的代替品。本章不据短传记虚构每次筛选的次序、某人的顿悟场面或未经核实的筛选总数。哈伯的实验能力、勒罗西尼奥尔等人的装置工作以及后来工业放大的任务，需要不同记录分别承担，不能由一个获奖姓名包办。

材料选择也不仅追求最快。候选催化剂若难以供应、容易受原料杂质影响，或在长时间使用中发生不可接受的变化，短时读数再高也可能无法承担生产任务。反过来，一种初始活性不是最高的材料，若更稳定、可以再生、原料与制备更可控制，便可能在某项工业任务里更合适。这是评价对象的扩展，不是凭经济愿望改变实际化学速率。

装置同样不能作为催化剂的外部装饰。高压体系的材料耐受、密封与气体输送，会限制能够维持的反应条件。博施关于高压技术发展的讲演记录了设备材料受

到氢作用的问题。[C38-04] 这个困难说明，所需反应条件与设备能够承受的条件必须相互匹配：化学过程在容器内部发生，也会作用于容器材料。工程放大因此需要自己的材料证据。把装置放大理解为按比例增大实验室容器，会遗漏设备内部承受的实际过程。

另一个尺度差别来自传热与传质。作为模型推演，若气体到达某些位点的速度有限，测到的整体产率就不只由位点上的本征转化控制；若反应区温度与外部测温位置不同，名义温度也不能完整代表局部工作条件。这些可能性必须通过具体研究判断，不能一遇到放大失败便笼统归因于“复杂性”。困难在哪里，应当有能够区分的测量或合理模型。

由此，一个工程修正未必改变催化剂身份。改善流动使原有位点得到更充分利用，可能不需要提出新的化学种；改变颗粒尺寸以减少扩散限制，也不自动等同发现新的反应机理。与此同时，如果改动导致表面组成、孔结构或有效位点发生变化，就应把材料层面的改变纳入解释。放大不是所有变化的统一名称，而是一组需要分层处理的问题。

工业目标对实验选择的影响，在这里变得可见。为了了解某一步反应，可以暂时研究干净单晶和简化气氛；为了选择持续运行的材料，就需要更接近原料、压力、循环和寿命的评价。两种安排都合理，前提是清楚各自在回答什么。用前者的精确机制替代后者的寿命证据，或用后者的产量否定前者的局部解释，都会让一种成功越过自己的权限。

合成氨因此不是一条方程突然从纸上走进工厂。它是反应可能性、表面作用、物料流与设备能力逐步接合的成果。其中有氨的实际合成，也有可以持续重复制得它的公共能力。对这两种成果分别记账，才能承认科学与技术的共同贡献，而不把所有工作都压缩成一个发现时刻。

比较产能时还应说明时间与分母。单位催化剂质量的产率、单位反应器体积的产量以及一段运行周期的总交付，可能给出不同排列。这些指标没有哪一个永远最真实，它们分别对应材料效率、设备利用与持续生产。若研究将其中一个写作笼统的“效率”，读者就无法判断某项改进究竟来自位点更多、周转更快，还是停机时间减少。数量尺度的清楚规定，在工业层面仍是身份比较的前提。

从试验到放大还存在一次知识交接：基础研究中的“其他条件保持不变”，需要被转换成设备上能够控制和记录的量。某种气体纯度、样品预处理或稳态判据，如果只存在于熟练者的默认习惯中，换到另一装置便可能失去约束。交接成功并不要求复制每一个动作，而要求保留对结果有作用的关系。哪些动作可以更换，哪些要求不能删去，是方法能够成为公共能力的具体内容。

◆ 38.3 工作条件改写研究对象

对催化剂拍一张反应前的“照片”，再拿它解释几个小时后的产物，是常见而需要证明的跨越。照片可能记录了一个稳定的结构，也可能只记录了前驱体、预处理状态或已脱离反应气氛的样品。关键不在于照片是否清晰，而在于被拍摄的对象是否足以代表工作时参与转化的对象。

反应前、反应中和反应后三个时刻，各自提供不可替代的信息。反应前可以说明研究从什么材料出发；反应中可以追踪气氛和转化发生时的状态；反应后可以辨认哪些变化留存。三者一致是有价值的结果，三者不同也不必马上意味着不可理解。需要确定不同发生在可逆吸附、价态、形貌、相组成，还是样品暴露与测量本身。

Bañares 在 2005 年关于 operando 方法的论述，将同一样品在工作条件下的谱学与同时进行的活性测量连接起来。[C38-05] 这项方法要求比“样品放在加热池中”更强：研究者不仅观察材料，而且确认材料正在承担所讨论的功能。否则，一段漂亮的谱图可能来自装置已经加热、反应却并未按预期进行的时段。

同步也不是因果的自动保证。一个谱学信号随产率同时变化，可能对应活性中间体，也可能对应与活性共同受第三个因素影响的旁观物种。要提高解释强度，需要改变条件、比较响应时间，或采取其他能够区别候选机制的干预。这类工作不能被“在工作中看见”几个字省略。观察时刻更合适，是改进证据的一步，并非终点。

测量装置还有自己的折衷。为使光或粒子束到达样品，反应池可能改变几何形状、流动方式或装样量；为了取得足够信号，可能延长平均时间。于是，谱学池内的反应是否代表常规反应器，需要再验证。谱学池中的流动与温度若偏离原反应

器，同步取得的信号和速率仍可能只代表这个池内过程。工作态证据能否迁移，要由两种装置的实际反应表现连接。

压力改变也不只是把气体数目增多。它可能改变覆盖程度，覆盖又可能改变可用位置及物种之间的相互作用；温度同时影响吸附、脱附与反应步骤，它对总速率的结果不能只由某一步的直觉决定。气体组成若改变，会重新分配表面占据。这样的相互规定才是本章 E 的内容，而不是把压力、温度和气氛列成三个背景栏目。

在 S＝F(D,E)这一分析入口下，S 可以是某组产物速率，D 是吸附、表面转化与脱附的序列，E 是覆盖、位点排列和反应物供给之间的实际限制。这个表达不提供数值速率；计算仍需专业模型。它帮助我们检查解释有没有把一个在真空中测得的表面特征，未经连接便直接当成高压产能的原因。若已有模型完成连接，就应使用并承认这项成功。

工作态还涉及时间分辨率。若表面在不同状态之间交换，一张长时间平均图像可能掩盖转换；若交换比目标过程快得多，平均描述又可能足够。不能因为存在变化就一律要求无限快的测量，也不能因为取得平均值就断言对象不变。需要根据反应时间尺度判断哪些差异会影响当前问题。这使研究单位既能扩展，也能在充分证据下收缩。

最终，工作态不是对瓶签的全面否定。瓶签可以可靠记录元素组成、前驱体来源和制造批次，仍是研究的重要入口。需要增加的是它同运行状态的连接。一个样品可以在材料来源层面保持同一，在功能状态层面需要新的描述。这样的分层，比简单说“催化剂始终是它自己”或“每一刻都是新催化剂”更能支持连续研究。

工作态报告还应把可见部分与全部样品分开。表面敏感技术可能突出少量近表层物种，体相方法可能被大量不参与反应的部分主导。两种信号不一致，未必意味着其中一个错误，也可能说明它们对不同部分赋予了不同权重。要把信号相互接合，需要知道采样体积、检测灵敏度和时间平均方式。这个要求延续了第一编关于试样代表关系的讨论，只是代表关系现在发生在同一颗粒内部。

因此，反应后保存完好的主体结构，可以与少量功能关键位置发生变化同时成立。总量变化很小不意味着功能后果必然很小；功能变化很大也不意味着整体结构必然彻底重建。研究必须找出足以承担后果的那一层改变。把结构与功能按层级并

置，可以减少两类夸大：一类认为无显著体相变化就无变化，另一类认为性能改变就必然产生了完全不同的材料。

◆ 38.4 从规模困难回写模型

本章必须保留一个强反例：真空中取得的知识并不必然困在真空里。Stoltze 与 Nørskov 于 1985 年发表的研究，明确尝试由超高真空下单晶表面的测量计算工业条件下的合成氨速率。他们将吸附的统计处理同 Ertl 等人提出的反应方案接合，并在摘要中报告无需可调参数而再现一段条件范围内的数据。[C38-06] 作者所报告的吻合表明，单晶测量可以经吸附与反应模型进入较高压力下的速率判断。成立的是这段条件范围内的连接，并不要求低压与高压表面拥有相同覆盖。

这个案例对“压力不同所以世界不可比较”的说法构成限制。压力差距需要跨越，但跨越可以通过充分明确的模型完成。模型不是把两边宣布相同，而是说明在改变条件后覆盖、反应概率和总体速率怎样联系。只要连接得到独立数据支持，模型表面就可以提供超出其制备场景的知识。发生学不能为了强调情境而拒绝这种可迁移性。

另一方面，该研究采用更一般的吸附处理，也表明迁移并非把低压读数原封不动搬走。需要增加或重组描述，才能把局部信息送到新的范围。这里真正值得追踪的是哪些量保持，哪些关系需要转换，转换又凭什么成立。成功迁移不是没有条件，而是条件之间已有能够检验的桥接；失败迁移也不是世界破碎，而是现有桥接尚不充分。

因此，规模困难可以以多种方式回写模型。若反应器的总体读出主要受输运限制，应把输运加入性能解释，而不必改写基本反应步骤。若工作气氛使位点占据改变，模型应保留相应覆盖关系。若出现原模型根本没有的相或结构，才需要重新检查它的对象规定。不同回写有不同强度，不能用“范式转换”一次性概括。

筛选标准的改变也需要区分。研究者为了比较本征活性，可以在尽量排除传质影响的条件下排列材料；工业选择则可能更加看重在规定原料与寿命窗口内的持续产出。后一任务不一定推翻前一排序，它只是使用不同评价函数。只有当新目标暴

露旧测量被误当成本征活性，或者显示原样品描述不足以支持比较，才构成对旧结论本身的修正。

设想一种材料在短期测试中名列前茅，却在循环使用后迅速下降。这是分析示例，并非本章新增数据。我们不能从它直接推出“材料不好”，而应说明它在短期活性任务上成功，在长期运行任务上失效。随后检查衰减来自杂质累积、结构变化还是其他过程。把时间窗口写进评价，比给材料贴一个永久的优劣标签更精确，也更便于下一轮改进。

当工业需求返回基础研究时，它带来的不只是更多参数，还可能是一项新的辨认任务。过去只需确认反应物能在某个表面发生转化，现在需要辨认哪些状态可以连续维持，哪些状态会在过程中出现又消失。为了回答这个问题，研究者可能改变测量时刻、引入同步测试，或将使用前后的样品并列。新的对象是可持续工作的材料过程，而不仅是静态表面的一次性质。

这种扩展仍有停止点。若现有结构、覆盖和传递模型已经充分预测目标产率，额外记录每一步制造细节未必提高判断。制备史有时只是未测状态的代理；一旦当前状态被充分掌握，历史记录的独立解释作用可能减弱。反过来，若两个名义相同的样品仍给出系统差别，历史记录就成为寻找遗漏状态的线索。它不是先验不可省略，也不是先验可以删去。

表面科学与工业催化的双向塑造，于是有明确的证据内容。洁净模型让基本步骤可以分辨，工业条件检验这些步骤能否被连接为实际表现，工作态测量缩短结构证据与功能证据之间的距离。低压测量提供步骤约束，工业数据检查跨条件计算，工作态测量则核对计算所需的覆盖与结构；三种证据的权限由此相接。

这一结果也使化学世界的创造不局限于合成了一批氨。可以不断调用的位点描述、能够跨压力计算的模型、能够在工作中观察状态的方法，都是公共操作能力的增长。它们必须分别由研究支持，不能互相代替证明。下一章将把产物的方向性纳入评价：反应能够更快运行以后，怎样保证它更多地通向所需对象？再往后，失活与再生会继续追问，这种能力怎样在时间中保持。

本章来源与核验边界

[C38-01] Irving Langmuir，The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum，JACS 40，1361—1403（1918），https://doi.org/10.1021/ja02242a004 。初稿核验时核官方题录；未取得全文实验数据。正文单层等价位点分析为明示模型推演，不追认全部原始论证。

[C38-02] G. Ertl，M. Weiss，S. B. Lee，The role of potassium in the catalytic synthesis of ammonia，Chemical Physics Letters 60，391—394（1979），https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80595-3 。初稿核验时核出版方检索摘要，限于铁单晶与预吸附钾的模型研究，不据此报告工业增益数值。

[C38-03] Nobel Prize，Fritz Haber—Biographical，https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1918/haber/biographical/ 。初稿核验时核官方检索正文片段，使用催化剂寻找与气体循环的有限事实；不是当年实验笔记。

[C38-04] Carl Bosch，The Development of the Chemical High Pressure Method During the Establishment of the New Ammonia Industry，诺奖讲演（1932），https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/bosch-lecture.pdf 。全文抓取受限，初稿核验时仅核官方索引中氢侵蚀钢材的图文片段，不复原设备迭代细节。

[C38-05] Miguel A. Bañares，Operando methodology: combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions，Catalysis Today 100，71—77（2005），https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586104008065 。核出版方检索摘要；只用于方法界定。

[C38-06] P. Stoltze，J. K. Nørskov，Bridging the “Pressure Gap” between Ultrahigh-Vacuum Surface Physics and High-Pressure Catalysis，Physical Review Letters 55，2502（1985），https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2502 。直接核官方摘要，未读订阅全文或重算。作者报告的模型迁移作为对不可通约强断言的反例，不推广至所有催化体系。

39

第 39 章

选择性及其过程条件

◆ 39.1 选择性概念先划分了哪些差异

一个反应把原料迅速消耗完，并不保证合成者得到了需要的产物。原料可以沿不同路径离开起点，而这些路径也许通向用途完全不同的对象。催化剂的作用因而不能只用“加快”来概括：在一个明确任务中，还需要知道它把转化引向哪里，以及为了这个方向牺牲了什么。

选择性首先要求建立结果之间的区别。若目标分子同时含有多种可以反应的基团，研究可能要比较哪一类基团优先发生转化；若同一反应可以在不同位置建立连接，问题转向连接位置；若连接方式相同而空间安排不同，比较的便是立体结果。IUPAC 分别使用化学选择性、区域选择性与立体选择性来表达这些不同的优先性。[C39-01] 三者可以同时出现在一项研究中，却不能由同一个没有说明对象的百分数代替。

化学选择性涉及反应在不同官能团之间的区别。它的实际意义，是使某项转化发生时其他部分仍能承担后续任务。这里“没有变化”也可以是有价值的结果：保留某个基团，可能减少后续修复或重新引入它的工作。选择性不是只赞美发生得最多的事，也包含解释为什么某些可能发生的事被充分抑制。

区域选择性关心成键或断键方向的优先。两种产物的分子式可能一致，反应物消耗也相近，但连接位置不同会使后续路线分叉。若检测方法把这两种结果合在一个信号里，报告的总收率便不能回答区域选择性问题。要比较选择性，必须先拥有足以分开的鉴定手段；否则目标已经在语言中规定，读出却还停在较粗层级。

立体选择性进一步要求区分空间关系。对映选择性与非对映选择性针对不同类型的立体异构体，相关比例需要与相应对象相接。[C39-02] 这不意味着只有极高纯度才算知识。一个可靠测得的中等偏向仍然可以支持机制研究，关键是不能把“多数为某种产物”写成“只有该产物”，也不能把未检出的少量部分自动当成不存在。

立体选择性也不等于立体专一性。后者所涉及的是不同立体反应物与相应产物之间的特定关系；仅仅看到一份原料生成比例很高的一种立体产物，不能据此完成另一概念的证明。IUPAC 对两词混用提出明确限制。[C39-03] 术语分工在此不是语言洁癖，它阻止从一个产物分布过度推断整个反应映射。

讨论工业目标时，还要先说明分母。目标产物占全部已鉴定产物的比例、目标产物相对于已转化原料的比例，以及相对于最初投入原料的收率，不能彼此无条件替代。一个反应可能只转化少量原料却有很高的产物选择性，也可能总体转化较高而产生较多不需要的东西。若分析遗漏了部分产物，分母还会被改变。选择性报告因此必须与物料衡算和检测范围相连。

这项分层承接了前文的物质同一性。只有先说清哪些对象被视为同类、哪些差异必须分开，选择性才有可比较的意义。在第四编需要证明的空间区别，到这里成为合成评价不可省略的条件。身份判断不是反应完成后加贴的标签，它参与决定何谓成功，也反过来要求研究者寻找能够区分结果的方法。

不过，研究目标的设定并不创造自然界的全部竞争路径。研究者可以偏好某个产物，不能因此让未希望的产物消失。自然过程提供实际结果，评价任务规定关注哪一种差异，两者在测量与改进中接合。选择性正是这种接合的一个清楚窗口：价值判断可以改变优化方向，却不能取代关于形成比例的证据。

◆ 39.2 相同产物比例是否意味着相同机制

假设两套反应最终都给出相近的产物比例，它们是否经过同一条路线？答案不能从终点数字单独取得。终点是许多过程累计后的结果，可能包含不同生成速度、后续转化、可逆交换和产物损失。相同的分布既可能来自相同机制，也可能来自不同过程的抵消。

可以建立一个不含实测数字的对照。在第一种模型中，两种产物从共同中间体分别生成，生成后的产物基本不再互变。在第二种模型中，最初主要生成一种产物，随后部分转化成另一种。两种模型在某个观察时刻可以给出相近比例，但早期时间曲线及延长反应后的变化可能不同。这个例子是本书的分析设计，不是已经完成的模拟或实验；它说明为什么选择性测量可靠，并不等于机制解释唯一。

还有一种容易误导的直觉：观察到最多的中间体，就应通向最多的产物。Halpern 关于不对称氢化的研究给出重要反例。他在 1982 年论文摘要中指出，某些含手性膦配体的铑催化体系，立体选择并非由最有利的初始底物结合决定，而与少量催化剂—底物加合物更高的反应性相关。[C39-04] 这项结论把“多”与“贡献大”分开，提醒我们数量和流量不能混同。

与此相关的 1981 年原始通信，以圆二色谱比较支持分离出的非对映加合物也是溶液中的主要种类，并据此加强了产物主要手性来源于少量种类的解释。[C39-05] 这项比较把分离物的身份与反应溶液中的主要种类接了起来。能够明确记录的是，作者没有满足于看见一个晶体或一个信号，而是比较了分离对象与溶液中的对象，避免把易于获得的物种直接当作主要反应通道。

这一案例的理论意义可以用流量关系说明。某一路径的产物贡献，取决于相应中间体的数量及其继续反应的能力。数量较少的一支，若后续转化足够快，完全可能承担较大的产物流量。这里并不需要把任何看不见的物种都宣布为真正活性物种；相反，越是诉诸少量或短寿命状态，越需要能区分它的证据。

因此，机制判断需要不同信息相互限制。静态谱学可以说明哪些物种积累，时间分辨可以说明它们怎样随条件改变，产物分析说明最终形成什么，干预则有机会检验哪一关系对结果具有因果作用。任何单项方法都可能很精确，同时仍不足以决定整个路径。方法之间不是互相争夺最终裁判权，而是分别缩小候选解释。

当研究者改变压力、温度或底物浓度时，也不能预先保证所有变化都只作用于同一步。压力可能改变某种加合物形成，也可能改变后续反应；温度可能同时改变结合和转化。只有把候选模型对这些变化的不同预期写清，条件改变才成为机制测试，而不只是寻找更好结果的随机扫描。机制研究与优化可以相互帮助，但其证据责任不同。

同样，需要警惕用结果反推唯一结构。一个催化剂给出某种手性偏向，可以支持它在相关条件下创造了不对称反应环境，却不足以从偏向直接画出完整过渡态。不同几何与能量安排可能产生相同方向的选择。结构模型只有同独立证据、适用范围及反例一起进入讨论，才能超出解释性插图的地位。

Halpern 案例把两项成果分开：产物比例记录可用的手性控制，主要与少量加合物的反应性区别则说明这种控制如何形成。应用可以先沿已验证条件使用选择性，机制研究仍需继续辨明承担流量的状态。对新底物或新条件，原有产物偏向与反应通道都需要检查；两者可能保留，也可能只保留其中一项。分别记录这两种迁移，才知道下一步应改进合成表现，还是修订路径解释。

◆ 39.3 过程安排如何参与目标实现

选择性之所以不能成为催化剂的无条件标签，是因为竞争路径需要在实际过程里实现。材料提供可能的反应关系，反应物到达、结合、转换和离开的次序则决定这些可能怎样成为结果。改变材料是一种干预，改变过程也是一种干预；只有比较相应证据，才能判断哪一种更适合当前困难。

以前述不对称氢化为例，如果选择性由若干结合状态及其不同反应能力共同决定，那么只增加某个稳定结合状态的比例，未必增加所需产物。这里不能把“更牢固结合”当成普遍优化原则。过度稳定一个反应前状态，可能使它较难继续转化；一个较少积累的状态，反而可能迅速通过生成通道。选择性设计因此需要区分保持、转化与离开，而不是把它们压缩为单一亲和力。

这类分析也说明过程顺序何时有意义。如果某种处理只改变瞬时状态，而体系很快回到相同分布，那么很早的顺序差别可能不影响后来的稳定结果。若处理产生长期保留的结构或消耗了某类组分，次序就可能改变后续可达路径。研究需要具体说明哪一种记忆由什么材料状态承担，不能仅凭“先后不同”便宣称历史永远不可消除。

在实验设计上，比较改材料与改过程需要防止暗中同时改变多个判断标准。若新催化剂在一种条件下测试，旧催化剂在另一种条件下测试，结果可以服务各自的最佳表现比较，却不能直接隔离材料因素。反过来，强迫所有材料使用完全相同条

件，也可能只比较它们对某个既定程序的适应性。合理方案要由问题决定，并把比较含义明确报告。

时间窗口尤其重要。若目标产物还能继续反应，选择性可能在早期较高、后期降低；若某个活性状态需要形成，初期分布又可能与稳定运行不同。因此，终点比例应该同转化程度和取样时刻相接。只报告一个最高值，而不说明取得它的窗口，会使后续研究者难以判断该结果是一项可持续能力，还是暂时经过的状态。

温度也不应被理解为统一的“快慢旋钮”。不同路径对温度的响应可能不同，改变温度既能调整总速率，也能改变路径间的竞争。一次温度扫描若同时记录转化与产物分布，就能区分原料消耗加快与目标路径占比增加；只记录原料消失则会把两项变化合并。但由扫描得到的规律仍有范围，不能不经验证便迁移到另一底物或另一反应器。

检测过程本身也可能影响选择性判断。两个产物的仪器响应不一定相同，未经适当校准的峰面积比例不必等于物质的量比例；某种中间体如果在取样或分离中继续转化，离线结果也可能偏离取样时状态。这不是说所有报告都不可信，而是说明结果空间、采样和分析必须相互匹配。只有先维持这些连接，材料与过程的比较才站得住。

聚合反应把方向性问题延伸到一串连续事件。纳塔的讲演讨论了立体有规聚合以及不同催化类型与单体类别的关系。[C39-06] 讲演提供的是催化选择与聚合组织的研究联系，与完整的工业采用史属于不同层次。这里重要的是区分：一次小分子反应选择哪个立体产物，与链增长中许多次插入共同形成何种序列，是不同尺度的问题。单次偏向的累积可以影响链的组织，但不能只用一个小分子选择性数字替代全部链结构。

聚合物的立构、链长分布与材料用途也不能互相替代。立体排列较有规则，未必在所有任务中都优于较不规则；加工、柔韧性或结晶行为的目标可能不同。本章不提前展开大分子身份史，只保留一个工业比较原则：要说功能提高，必须说明提高了什么，并检查其他重要指标是否下降。这个原则同小分子合成一致，但具体证据要按材料层级重新取得。

从 SDE 角度，过程安排的意义在于 D 不是执行一个已完成目标的透明管道。D 能够改变竞争状态的形成与消耗，E 中各状态的稳定性、可达性和测量权限又决定哪些改变可被辨认，最后出现的 S 才是特定产物分布。三者的联系必须由反应机理与数据建立。不能因为这一表述强调互动，就省去专业动力学；它要检查的是合成目标怎样在实际过程里获得或失去支持。

对前述少量加合物通道，这一时间区分尤其重要。设初始配位安排改变了主要与少量种类的比例，短时产物可以随之变化；若交换随后恢复共同分布，早期差别便未必支配稳态选择性。反之，若比例相近而产物流量持续不同，就应继续检验后续转化能力。这里仍是基于案例提出的条件分析，不能据此补写原论文未核读的瞬态过程。

此外，一项反应的方向性可以在多个阶段受到筛选。初始结合筛选哪些构型进入，中间步骤筛选哪些继续前进，产物释放又可能影响某一循环能否迅速重新开始。主导步骤会随条件改变，故一张只强调某个几何匹配的图未必足以迁移。这里不是要求每篇研究重建整个网络，而是要求作者说明已证实哪一段、暂时简化哪一段。清楚的局部解释比没有边界的完整故事更容易积累。

◆ 39.4 功能评价的回写与代价

把选择性加入催化评价以后，最优材料往往不再只有一个。一个体系可能在所需产物比例上更好，另一个体系可能总体转化更快，第三个体系可能持续运行更久。若目标尚未规定，所谓冠军名单只能掩盖这些差别。研究需要先明确任务，再讨论哪些指标可以折衷，哪些要求不能被另一项优势补偿。

这种任务相关性不会把化学事实变成偏好。产物比例、速率和失活程度各有可测内容；改变目标，只会改变我们怎样使用这些事实，不会反过来修改原始结果。若过去的目标是证明某种手性控制可以实现，新目标是长时间稳定生产，则新评价可能增加寿命与分离成本。新增评价不能抹去早期发现，也不能免除新任务所需要的证据。

高选择性有时能够减少后续分离负担，但这不是无条件推论。产物比例提高以后，催化剂去除、溶剂处理或原料回收仍可能成为主要困难；某些低含量副产物如

果难以分离，仍需专门处理。本书在这里不建立未经数据支持的环境或经济总分，而把“反应结果更集中”与“整个过程更合适”区分。后一判断必须纳入相应边界。

还有一个测量上的代价：当主要产物占比很高时，少量组分更容易接近检测或定量的困难范围。报告极高选择性，需要说明方法是否足以区分这种优势，而不是把未观察到的部分直接记为零。高数值并不降低证据要求，常常反而提高了它。若两种方法对痕量部分的识别不同，就应先解决比较权限，再讨论材料的细微排名。

对映产物尤其说明，组成式相同不等于用途相同。但用途差异的大小需要具体对象与证据，不能泛称一边有益另一边有害。合成研究可以先报告自己控制了哪一种空间关系，后续功能评价再决定这种控制的重要程度。如此既不降低立体化学的意义，也不把所有手性故事写成同一种戏剧。

过程优化还可能使原先的机制解释接受复查。若相同材料在新的时间窗口或条件下出现选择方向改变，研究者需要判断是否进入另一控制区、是否形成新的状态，或是否有后续产物转化。只要旧模型明确限定了范围，新现象未必使它错误；若旧主张声称无条件成立，就必须相应收缩。有效模型的保留与边界的修订可以同时发生。

这里能够形成一项具体的回写：目标产物的身份、比较比例的分母、观测时刻和催化状态，必须进入同一份结果说明。若这四项来自不同阶段，又被拼成一个“高选择性催化剂”的描述，就可能让下一位使用者继承错误的权限。补齐联系的价值不在于多填几个字段，而在于阻止不适当的替换。例如，一次低转化率下的偏向，不应未经证据便代表全过程的平均结果。

同时，也应允许成熟方法被可靠封装。当适用底物、条件范围与分析方法已经清楚，一项选择性转化可以作为公共工具被调用，不必每次从头解释所有竞争路径。封装的成功正是化学能力积累的一部分。新底物或异常结果出现时，再打开相关假设，检查哪一条件超出范围。全面怀疑与无条件信任，都不如这种分层使用更有研究价值。

评价中还应区分材料消耗与功能消耗。催化剂总量变化很小，不能单独保证选择性不变；少量关键位点若改变，产物方向就可能变化。相反，某些总量损失也可

能在补充后被工程上稳定管理。哪种变化可以接受，要由持续任务和相应机制共同决定。这个区别直接通向下一章：失活不只是速度问题，也可能是原有选择能力逐步离开允许范围。

选择性一章因而把催化的“能做”推进到“怎样做成所需对象”。它没有宣称目标意图直接决定反应，而是展示目标如何要求更精细的身份、测量与过程比较。接下来的问题是，这种方向性和速率能维持多久。材料在使用中发生变化时，原来有效的选择是否仍成立，恢复产率是否也恢复了产物分布？这些问题将使失活与再生成为同一条功能研究线的继续。

后续比较还应保留两类负结果：转化率提高而目标比例下降，以及短时选择性良好却不能持续。它们分别限制路径优化与使用窗口，不能在只展示最高比例的汇总中被删去。

本章来源与核验边界

[C39-01] IUPAC Gold Book，chemoselectivity（C01051）与 regioselectivity（R05243），https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01051，https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05243 。初稿核验时核官方检索词条，完整网页抓取受限；只用于术语区别，不宣称最初提出时间。

[C39-02] IUPAC Gold Book，stereoselectivity（S05991），https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05991 。核官方检索词条对对映与非对映选择性的区分。

[C39-03] IUPAC Gold Book，stereospecificity（S05994），https://old.goldbook.iupac.org/html/S/S05994.html 。核官方索引中不鼓励将高立体选择性直接称为立体专一性的说明。

[C39-04] Jack Halpern，Mechanism and stereoselectivity of asymmetric hydrogenation，Science 217，401—407（1982），https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17782965/ ，DOI 10.1126/science.217.4558.401。直接核公开摘要；不复原未读全文中的全部步骤和参数。

[C39-05] The origins of the enantioselection in asymmetric catalytic hydrogenation of amino-acid precursors，Journal of the Chemical Society，Chemical Communications（1981），1278，https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1981/c3/c39810001278 。初稿核验时核出版方检索摘要关于圆二色谱、主要加合物与少量通道的论述；全文未取得，作者完整列名待对校。

[C39-06] Giulio Natta，Stereospecific Catalysis and Isotactic Polymers，诺奖讲演（1963），https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/natta-lecture.pdf 。仅核官方索引片段，不把讲演中的概括当成初稿核验时已复核的工业数据。

正文并行路径与后续转化的对照属于明确标示的分析设计，未实施模拟或实验。有关过程目标、检测和比较分母的论证为本书方法分析，不声称新增反应机理。

40

第 40 章

失活 再生与功能身份

◆ 40.1 失活不是一个统一原因

一条产率曲线向下弯，并没有直接告诉我们催化剂发生了什么。原料组成可能改变，仪器响应可能漂移，反应器内的流动或温度可能偏离原先状态；材料本身也可能发生可逆占据、不可逆改变或局部损失。将这些情况统一称作“催化剂老了”，只给现象起了名字，还没有找到可以采取行动的原因。

失活首先是相对于某项持续功能而言的判断。若原料与比较基准保持适当一致，而材料促进目标反应的能力下降，就有理由研究其衰减。IUPAC 将由结构或组织改变导致的失活进一步称为催化剂老化。[C40-01] 这一限定很重要：并非所有速率下降都来自同一种结构原因，更不能把一次下降任意归入最熟悉的机制。

中毒、烧结与积炭也不是可互换的标签。前者通常把注意力指向某些物种对有效功能位置的作用；烧结指向颗粒或结构的聚并、长大等变化；积炭则要求有碳质沉积及其影响的证据。真正的样品可以同时出现多种过程，但并存不等于每一种都主导衰减。发现沉积物，并没有单独证明它就是主要原因；看见颗粒变大，也不保证产率变化完全由面积下降解释。

一个最小的诊断步骤，是先检查性能比较的条件是否还成立。流量、进料、温度、分析校准和产物定义如果变化，曲线就可能把不同实验混在一起。这项检查不是把所有异常推给仪器，而是避免在尚未确定被测量时就讨论材料机制。只有完成相应核对，材料状态变化的解释才获得清楚的目标。

第二步是区分状态改变与永久损伤。某种反应物或产物暂时占据位置，可能在条件恢复后离开；结构重排则可能继续留存。可是，可逆与不可逆都必须带时间窗

口。一种状态在短测试内不能恢复，不等于在所有处理下永久不可逆；经过强烈处理后重新取得功能，也不意味着日常运行中可以自动恢复。恢复的条件本身属于结论的一部分。

第三步是寻找不同机制具有差别的预期。若怀疑覆盖抑制，就应问改变相关物种供给后能否恢复；若怀疑颗粒变化，就需要合适的结构比较；若怀疑沉积阻塞，就要联系沉积量、位置与功能变化。三种检验的对象各不相同：供给响应检验占据的可变性，结构比较检验颗粒变化，沉积与功能的对应检验阻塞解释。处理后的改善必须回到相应假说判断。

功能变化还可能包含方向变化。一个催化剂总体转化减少，却对目标产物更有选择性；另一个总体速率仍高，却更多形成不需要的产物。上一章已说明，速率和选择性需要分别报告。于是，失活不应只问一个总数降了多少，还要问原来承诺的功能是否仍在允许范围内。某些看似减弱的阶段，甚至可能是工作态形成的一部分。

这项可能性将在下节的铂—锡体系中具体出现。研究者面对的不只是“新鲜样品最好、使用以后越来越差”的单向故事，而是一个可能经历活化、稳定与再分散的材料过程。准确辨认阶段，使维护不再只是恢复某个最高读数，而成为理解何种状态真正承担目标功能的问题。

◆ 40.2 使用历史怎样进入当前功能

2017 年 Xiong 等人研究负载于氧化铈上的铂—锡催化体系，报告其在反应中形成具有目标选择性的簇，并在氧化处理后重新呈现高度分散状态。文章联合使用反应表现与多种表征，区别制备态、使用态和再生态。[C40-02] 循环在此具有可追踪的物质载体：氧化处理后的分散状态与反应中形成的簇，分别规定了重新启动和持续工作的条件。

作者把循环中的性能变化同前后表征相接，使恢复不再只是曲线重新上升的描述，而具有能够比较的材料状态。文章所提供的关键分工是：氧化处理后的材料与随后稳定运行的材料不必拥有完全相同的组织。因而，再生后的高初始活性不能自

动被当成最终目标状态；还要看选择性如何随运行发展。材料恢复之后重新经历的变化，本身就是循环的一部分。

在这里，历史不是一张已经发生事件的清单。先前处理之所以有解释作用，是因为它改变了金属物种的分散、相邻关系或可用位置，进而影响下一阶段怎样开始。若只记录“做过再生”，而不说明再生留下什么状态，历史字段就难以进入机制。相反，如果当前状态已经被充分表征，相同的历史名称可能不再提供额外信息。

同一研究还比较不同载体，并讨论添加水蒸气与碳质沉积的关系。[C40-02] 这些比较使衰减不再只能归于一种原因，但也要求我们保持证据层级。改变某一条件后沉积减少、性能改善，可以支持该条件参与过程；它仍不意味着已经在所有尺度上独立隔离每一种作用。材料、反应气氛与载体会相互影响，需要由不同实验逐步分解。

表征之间的分工同样重要。显微图像可以支持某些局部结构的存在，谱学可以限制价态或结合状态，元素分析可以估计组成，但它们未必观察相同空间范围。一张图中出现簇，并不自动证明全部金属都属于该簇；平均谱图发生变化，也未必说明每一个位置同时变化。将这些方法并置，是为了限制单项观察的外推，而不是用方法数量替代解释。

2016 年 Jones 等人的原子捕获研究也显示，载体结构与贵金属热处理结果具有明确联系：某些氧化铈表面能够稳定迁移而来的铂物种。[C40-03] 这一事实反对“加热必然使分散度单向变差”的简单说法。热处理既可能促使迁移聚集，也可能使物种进入较稳定的捕获位置，具体后果取决于可达位置和相互作用。我们应承认竞争过程，而不是给温度本身固定贴上有害或有益标签。

要把这种联系提升为因果解释，还需问改变捕获位置是否改变结果，以及其他因素能否解释差别。载体表面积相近可以排除一种简单说明，却不能保证全部结构因素一致。研究者逐步控制这些差别，才可能确定哪些关系具有主导意义。原子捕获结果支持在所研究氧化铈表面追问迁移后的稳定位置；它不意味着任何载体都能承接迁移物种，也不能单凭热处理后分散就推定相同捕获机制。

由此，使用历史进入当前功能有两种不同途径。一种是可见状态已经改变，历史帮助解释状态怎样形成；另一种是当前表征不足，历史暂时帮助区分看似相同的样品。前者支持形成机制，后者提供寻找遗漏变量的线索。将后者直接称为不可消除的材料记忆，会把科学尚未测清的部分过早提升为本体论结论。

同时也不必要求一个完整无遗漏的微观描述，才允许比较历史。研究总在有限测量中推进。只要明确哪些条件得到匹配、哪些仍不清楚，历史比较就可以提出可检验问题。重要的是让“不知道”保持为可继续追踪的缺口，而不把它填成任意解释都能进入的空间。

使用历史的记录还涉及样品是否真正连续。前后两次图像若来自不同颗粒，就只能支持群体层面的比较；若来自同一区域，仍需检查观察手段是否改变了样品。研究并不总能追踪每一个原子，但必须说明连续性在哪一层得到保证。这样，材料身份的时间叙事才不会把不同样品的静态截面误写为一份材料的完整电影。

此外，性能恢复与状态变化之间可能有延迟。结构信号先改变，功能后恢复，或者功能先恢复而平均结构仍未显著变化，都能够提出新的机制问题。延迟本身却不必对应单一原因；取样时间、检测灵敏度和物料停留同样需要考虑。把这些可能逐项排查，比用“系统自我修复”笼统覆盖过程更能形成可继承知识。

◆ 40.3 恢复性能是否等于恢复原物

再生之后，某个产率数值回到先前水平，是一项真正成果；但它究竟恢复了什么，需要逐层回答。可能恢复的是当前目标反应的速率，可能恢复的是产物方向，也可能恢复了能够反复工作的结构安排。三者相关，却没有任何一项天然包含其余全部。

首先是性能恢复。它需要在适当相同的比较条件下确认，而不能把再生后更高温度下的速率与再生前较低温度下的速率直接并列。比较窗口也应一致：刚启动的读数与运行一段时间后的稳定读数，可能属于不同阶段。如果原先承诺的功能包括选择性，恢复总转化而未恢复产物比例，只能算部分恢复。

其次是结构恢复。某项表征特征回到原先范围，能够支持相应层级的相似性，但未必保证全部组织一致。例如，平均粒径接近，不说明粒径分布完全相同；总体

价态接近，不说明每类位点的比例不变。结构恢复需要说明使用了哪些判据，以及这些判据为何足以服务当前任务。不能把有限方法的相似说成每个原子都回到原位。

最后是长期行为恢复。即使速率和结构在某一时刻相近，再次运行中的衰减方式仍可能不同。某些残留变化可以暂时不显露，却影响下一次循环。因此，评价可再生性时，应记录再生之后能维持什么，而不只记录瞬时恢复峰值。有限次数的重复支持有限范围，不能自动证明材料可以无限循环。

铂—锡／氧化铈研究所报告的循环模式尤其提醒我们，再生不必把正在工作的簇原样保留下来。[C40-02] 一条可靠的循环可以先恢复能够重新形成工作态的起点，再经过活化进入相应状态。它维持的不是所有时刻的结构恒常，而是“从规定起点能够重建所需功能”的能力。这个区别使材料身份可以按任务分层，而不落入非此即彼。

若用途只要求每个周期取得规定的功能，重建路径稳定便可能足够。若研究问题涉及某个原子的持续位置，或者某个精细位点是否保持，则还需要不同证据。同一份催化材料在工程使用中可以继续被称作同一催化剂，在微观结构研究中却必须区分前后状态。两个判断没有矛盾，因为它们对同一性提出不同要求。

另一方面，不能因为恢复路径有变化，就一律宣布产生新实体。清洗、解吸或可逆调整之后，原有结构与功能可能在研究需要的精度内保持。此时稳定身份是一项成功，不是发生学必须推翻的障碍。真正有价值的解释应能够辨认何时恢复可按原有对象描述，何时需要增加状态，何时才需要改变材料类别。

反例也应进入再生报告。某一处理移除沉积，却无法恢复原有功能，提示沉积并非唯一问题；某项结构变化仍然留存，性能却恢复，提示该结构指标未必是当前功能的充分判据。负结果不只告诉人们一种维护失败，它还能重新安排机制解释中的因果权重。只有保留这些失败，恢复研究才不会变成只展示可逆性的选例。

这使第五章关于同一性层级的区分获得了时间内容。物质来源连续，不等于工作状态连续；工作状态变化，也不等于公共身份必须完全废弃。我们可以在同一批材料的档案中记录多个状态，并明确哪些替换被允许。如此，身份既能维持可追踪性，又不会掩盖真实转化。

◆ 40.4 维护也属于功能发生

若一种功能需要周期性维护才能持续，那么维护不只是功能外部的附加服务。它参与规定这项功能究竟能够维持多长时间、以什么代价维持，以及何时必须停止使用。对催化剂而言，这并不改变反应机理的自然约束，却改变了我们评价“能够工作”的时间单位。

一次短时运行可以证明某种转化可能，一段持续运行可以支持稳定性，一组再生循环可以支持有限的可维护性。这三类成果各有价值，也各有范围。把第一类包装成第三类，会把尚未完成的工程工作隐藏起来；因为第三类尚未完成就否认第一类，又会抹去真实发现。思想史应当记录能力怎样分阶段增长，而不只在成功产品出现后倒写一条必然道路。

维护还会改变性能评价的分母。只计算反应阶段的产出，与计入停机、再生、材料补充和再次启动的总体产出，可能得到不同判断。研究所选择的分母应与任务一致。若目标是揭示一个基本步骤，排除维护时间可以合理；若目标是判断持续生产能力，就不能把维护当作不存在。不同指标之间的转换需要真实时间与物料信息，不能靠一个修饰词完成。

在材料层面，维护的目标也可能分开。有时是移除阻碍作用的物种，有时是重新分散活性组分，有时是恢复某种价态或相邻组织。某种处理对一个目标有效，不保证对另一个目标同样有效。特别是会引发结构迁移的再生，不应仅凭名称中的“再”字被理解为时间倒流。它通常是新的过程，能够把系统带到一个足以重新工作的状态。

SDE 在这里的具体用处，是把功能显露、运行序列与稳定条件放在同一个生命周期内追踪。失活改变 S，促使研究者检查 D 中哪些步骤累积了材料变化，再辨认 E 中位点、沉积、载体和供给之间哪些关系失去支持；再生则检验这些关系能否被重新建立。这不是替代已有失活科学，而是避免在一份报告中把短期性能、结构状态和长期身份分散到彼此不相接的段落。

若专业失活模型已说明状态变化与性能恢复，SDE 在此主要承担判据整理：铂—锡体系应分别检查分散起点能否重建、选择性工作态能否再形成、循环后功能能

否保持。三项判断可以共同支持有限可维护性，却不能彼此替证。跨案例比较也应沿这些可检查差别展开，不能把术语增加当作机制发现。

本章也不能把一项实验室再生研究直接写成工厂已经采用的流程。发表了循环测试，说明作者取得了相应材料证据；工业采用还需要规模、供应、设备、可靠性和经济等另外的记录。二者之间可以建立研究方向，却不能以预期效果填补实际采用史。读者应知道我们掌握的是哪一种成果，后续又需要什么才能继续。

维护安排还应保留停止规则。若再生不断缩短可用周期，或者副产物与材料损失超过任务允许范围，继续重复原流程并不构成成功延续。明确何时退出，比把任何短暂恢复都计为成功更诚实，也能推动寻找新的材料或路线。这项判断属于使用规范，必须以相应性能与后果记录为依据。

维护能力的真正创造，表现为原先只能短暂完成的功能，开始能够在规定条件下重建和延续。这增加了化学世界可持续操作的范围。但它不是所有衰减都必然产生新知识的保证。许多衰减可能只造成损失，某些再生可能失败，某些结构变化也可能不可恢复。把失败保留在历史中，才能说明稳定功能来之不易。

从第 36 章的催化概念，到活性、工作态、选择性和再生，我们已经把“某物具有催化能力”展开成一个具有对象、条件与时间的判断。下一编将转向主动设计新的材料。那里同样不能只凭结构图或初次成功决定身份：目标怎样变成实际产物，群体怎样由分布获得描述，固体怎样因组织而不同，都需要继续使用这里形成的分层纪律。

本章来源与核验边界

[C40-01] IUPAC Gold Book，catalyst ageing（C00878），https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00878 ，及 catalyst decay（C00880），https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00880 。初稿核验时核官方检索定义，限术语分工。

[C40-02] H. Xiong，S. Lin，J. Goetze，P. Pletcher，H. Guo，L. Kovarik，K. Artyushkova，B. M. Weckhuysen，A. K. Datye，Thermally Stable and Regenerable Platinum–Tin Clusters for Propane Dehydrogenation Prepared by Atom Trapping on Ceria，Angewandte Chemie International Edition 56，8986—8991（2017），DOI 10.1002/anie.201701115，https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5697674/ 。初稿核验时从公开 HTML 实际读取摘要、正文循环与再生段落及图 1—4 文字说明，未独立读取全部补充材料或重算数据。有限循环结果不作无限寿命解释。

[C40-03] J. Jones 等，Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping，Science 353，150—154（2016），DOI 10.1126/science.aaf8800，https://www.pnnl.gov/publications/thermally-stable-single-atom-platinum-ceria-catalysts-atom-trapping 。直接核研究机构公布的摘要，限于载体表面、迁移及捕获的作者结果，不声称全部机制已经独立验证。

第 9 编

合成与可设计的物质世界

编　序

结构与反应知识使新的制备路线成为可能，实际产物又反过来检验目标和表示。本编由全合成进入聚合物、晶型、超分子和动态组合，考察不同对象的可设计性。成功合成、可靠鉴定与稳定用途各有证据责任；设计能力的增长，来自这些环节能够接续并修正彼此。

本编章节

第 41 章 目标结构与逆合成的往返

第 42 章 聚合物及分布式物质身份

第 43 章 晶型 制备史与材料性能

第 44 章 超分子识别与组织层级

第 45 章 动态组合与可设计性的边界

41

第 41 章

目标结构与逆合成的往返

◆ 41.1 目标图式为何不是充分的对象规定

催化剂研究追问在什么状态下形成有效反应通道，复杂分子合成则把问题推向另一端：从一个希望得到的结构出发，怎样找到可以实际执行的转化序列？目标结构给研究以方向，却不能独自保证瓶中样品的身份。纸上的连接关系、立体构型、实际产物的组成与纯度，以及可以重复获得它的操作，是相互关联而又不能替代的规定。合成史的关键并非想象先行、物质随后服从，而是目标在不断遭遇物质约束时取得足够具体的内容。

科里的逆合成分析使目标成为推理的出发点：由复杂结构寻找可接受的前体，再把前体继续拆解到较易获得的起始物。诺贝尔奖官方说明把这一方法的发展放在二十世纪六十年代，并强调它对有机合成规划的作用。[C41-01] 这里的“出发点”是推理方向，不是物质生成顺序。真实反应仍从反应物向产物进行，研究者必须把逆向提出的连接方案交给正向化学检验。因此，逆合成从来不意味着省略反应条件和实验，而是有组织地提出需要实验承担的任务。

银杏内酯 B 提供了可以清楚区分几种同一性的案例。科里等人在 1988 年的原始报告中明确把成果称为外消旋银杏内酯 B 的首次全合成。[C41-02] 外消旋的限定不是标题上的附加修饰。它表示所获得的对映体组成，与只规定天然产物那个绝对构型的目标并不完全相同。即使普通核磁共振、红外和质谱比较高度一致，也不能据此把未经手性分辨的样品说成单一天然对映体。确认碳骨架和相对构型是一项成就，控制绝对构型及对映体比例是另一项成就。

报告末尾列出了合成产物与真实样品的多种比较，包括核磁共振、红外、若干溶剂系统中的薄层色谱以及质谱。几种方法彼此补充，却各有识别范围。质谱可以支持分子组成，核磁提供连接和空间关系的约束，色谱比较涉及特定分离条件下的行为；没有一种信号等于目标身份的全部。把这些证据并列，也不是简单以数量增加可信度，而是要求不同解释同时通过性质不同的检验。这些比较共同支持骨架归属，而外消旋的限定仍须保留；证据增加并未取消手性判据的分工。

还应区别目标物的身份与它被期待承担的用途。某种天然产物受到关注，可能因为已有生物学观察；完成其合成并不自动重复那些观察，更不证明新样品具有同样程度的用途表现。外消旋组成、杂质和测试体系都可能使二者需要另外比较。本章的银杏内酯案例只讨论化学制备与鉴定，不把原论文引言中的应用动机移作合成结论。这种限制并不会削弱全合成，反而使它的实际成就不被超出证据的期待遮蔽。

目标图式还没有规定样品中的全部成分。目标物与少量异构体共存、目标物被分离成较纯组分、目标物只在反应液中被间接检出，不能获得同一种合成完成判断。研究者可以根据问题选择所需纯度，但应明确完成标准。若任务是验证一种骨架可达，少量经可靠鉴定的产物就可能重要；若任务是建立后续化学的可用原料，分离量、稳定性和杂质就进入中心。两种标准不矛盾，只是回答不同问题。

因而，从图式到样品并不是从不真实进入真实的单向跨越。图式本来就是真实的知识工具，能压缩已经知道的结构限制；样品则把这一规定置于新的证据关系中。重要的是区分它们各自完成了什么。一个画得毫无歧义的目标仍可能没有可行路线，一个已经制得的样品也可能尚不足以支持完整的立体化学归属。研究进展正发生在这些不相等的状态之间。

◆ 41.2 逆向拆分与正向检验的往返

逆合成中的拆键并不是随意剪开结构式。一条有意义的断开，需要能够对应已知的反应类型、可发展的转化或者值得检验的机制预期。它还要考虑片段是否可制备、功能团能否共存以及立体关系能否维持。一个局部看来简洁的断开，可能把困

难转移到极不稳定的前体；另一个增加了步骤的方案，却可能通过成熟中间体降低全程的不确定性。因此，评价路线不能只数图上的箭头。

银杏内酯 B 的报告展示了这种层次。多环骨架的构建、氧桥的设置和末端内酯的形成并非互不相干的装配任务。早期生成的空间关系会改变后面某个位置是否容易接近；一个保护形式可能使某一步成为可能，又要求后续适时解除。作者在生成四环中间体时把反应机制和位阻分析用于立体选择性的预期，同时用后续转化继续支持结构归属。[C41-02] 这里，结构既是推理输入，也成为需要在路线推进中重新检查的输出。

逆向分析最容易被误读的地方，是把某个合成子当成已经存在、可以直接取用的物质。合成子表达期望的反应功能，而实际执行需要具有该功能的试剂或前体。二者之间通常有一段化学工作：调整氧化态、引入保护基、生成活性中间体，或改变连接形成的顺序。概念上的便利只有转换成适用的反应形式，才能进入操作。不能因为图上出现一个负电中心，就推定相应实体在所选溶剂、温度和其他官能团存在时能够稳定承担反应。

正向检验也不仅是“反应有没有发生”。目标键形成而另一部分被破坏，得到产物但异构比例不可接受，反应选择性尚可却无法分离，这些结果对路线的意义不同。它们分别限制化学兼容性、立体控制或物质取得能力。倘若把所有负面结果压成一个失败标签，便无法判断需要改变试剂、底物还是总体策略。路线设计有价值，恰恰因为它把复杂目标分解成不同性质的可检验要求。

往返还包括尺度上的调整。某个转化在研究量下出现目标峰，并不证明它可以提供足够的后续原料；局部步骤的高收率，也不能抵销全程漫长操作造成的损耗。但这些问题应按研究目的评价。首次全合成可以以证明结构可达和建立新转化为主要贡献，工艺路线则需要进一步考虑稳定性、物料利用和操作可持续性。用后一种标准抹去前一种成果，会使合成史只剩工业效率；反过来，把一次全合成直接等同于可供生产的方法，也会夸大其公共能力。

路线的会聚性也需要这样理解。让几个片段分别制备再组合，可以改变物料损耗与操作组织，但最终连接步骤可能因此承担更高的选择性要求。线性步骤少不必然意味着研究负担小，片段容易制得也不保证它们容易连接。把局部优势放回整个

序列，才能避免只凭路线图外观宣布优劣。这是合成规划内部就有的评价问题，并不需要把每次重新排序都升格为一种新的对象观。

由此可见，逆向推理与正向检验组成的不是两个彼此隔绝的阶段。一次正向结果会使原先最有吸引力的断开失去优先地位，也会暴露原来未被重视的共同中间体。随后返回目标分析时，研究者已经拥有不同的可行性知识。所谓往返，不是把同一张路线图反复阅读，而是使每次返回都携带新的限制与机会。物质对计划的抵抗，在这里可以被转化为更有区分力的规划。

◆ 41.3 失败路线改变了什么

银杏内酯 B 原始报告保留了一段特别有解释力的未遂转化。作者希望通过中间体 11 的反应在指定位置实现官能团化，实际却获得了环醚 12。报告明确说明，这个结果没有成为有用的合成步骤，但它帮助确认了中间体 9、10 和 11 的立体化学。作者随后从另一中间体出发，通过替代路线建立所需氧桥。[C41-02] 同一环化结果由此接入两条判断：它阻断原定合成通道，却支持中间体的立体归属。

这段记录首先改变的是路线，而非最终目标。没有证据表明，得到环醚就使研究者放弃银杏内酯 B 的结构规定。原先预期的局部通道未能兑现，要求改走另一条通道；目标身份仍然保留。其次，它增加了有关中间体结构的证据。对合成推进无效的产物，对立体归属却可能有效。两种评价使用不同的成功条件，同一结果因而可以同时是路线上的挫折和鉴定上的收获。这不等于所有失败都会自动产生知识。

若没有鉴定产物，也没有追踪条件和物料，负结果可能只留下无法判断的缺口。要使失败具有证据价值，至少要知道预期是什么、实际观察是什么，以及两者之间哪些差别可以可靠归因。原始报告对环醚的核磁证据作了说明，使“没有走向所需产物”获得了比未检出目标峰更具体的含义。不过，它仍不能证明所有未尝试条件都不可能达到原目标。某一实际路径的不适用，与一类转化在原则上的不可能，应当保持距离。

这也帮助区分合成史中常被混在一起的三种修订。第一种是改路线：目标结构与鉴定标准不变，重新选择前体和反应。第二种是改结构归属：可靠的新证据使原先赋给样品的结构不能成立。第三种是改完成标准：例如把证明骨架可达扩展为获

得指定对映体纯度。它们可能相互推动，但需要各自的证据。不能仅凭路线改变就宣称目标对象被重新创造，更不能把普通条件优化写成世界观断裂。

原报告还承认，后段若干反应只做过少数几次，尚未系统优化收率。[C41-02] 这一限定使研究成果的边界更清晰。能够完成全合成，不等于已找到最佳条件；一个报道的收率也不是该转化的永恒属性。它记录的是某一实施范围内的表现。后来的工作若提高收率，未必推翻先前方法；若发现底物范围很窄，也不使先前成功失去真实性。合成知识容许局部有效与有限可迁移性并存。

从 SDE 的角度，这个案例的增量应限定在如何排列证据，而不是为逆合成宣布一种新机制。显露的是被鉴定的实际产物；差异序列包括预期官能团化、实际环化及替代路线；特征纠缠则具体体现为空间构型同时影响反应去向和鉴定用途。传统反应机制、立体化学与路线分析已经解释了大量内容。只有当思想史叙述容易把路线上的失败误作纯粹损失时，这一排列才帮助保留结果在不同任务中的异质价值。

失败还可以产生一个需要保存的适用边界：某种立体排列在所用条件下倾向形成什么，而不是研究者希望它形成什么。这个边界以后是否有用，要看新的问题是否共享相关限制。若后续目标根本不含相似的空间关系，它就未必能够直接迁移。因而，知识收益既不是失败本身的天然奖励，也不是一句“提供经验”能够说清；它依赖结果被准确表征，并被放入一个允许比较的反应集合。

另外，成功论文中的短段落不能代表整个研究过程。发表出来的替代路线可能只是许多探索中的一条，未记载的尝试既不能被当成不存在，也不能凭常识替作者补写。现存材料足以支持“存在一个有结构信息收益的未遂步骤”，不足以计算失败总数、重建全部决策次序，或断定哪位成员首先提出替代方案。承认这种限度，使具体案例能够承担它确实承担得起的解释任务。

◆ 41.4 从一次合成到可继承的方法

一次合成能够被别人继承，首先因为它留下的不只是终点样品，还有可理解的路线关系。中间体为什么适合作为分岔点，哪些空间关系必须提前建立，何处需要防止竞争反应，这些内容决定后来者可以借用什么。操作细节提供执行的起点，结

构论证提供结果检查的依据，反应逻辑则使读者有机会在新目标上改变步骤。三者缺少任何一项，方法的公共性都会受到不同限制。

同年发表的银杏内酯 A 合成报告提供了紧邻的实证。科里和戈什利用先前银杏内酯 B 路线中的中间体制得外消旋银杏内酯 A，也报道了由天然银杏内酯 B 向 A 的转化。[C41-03] 这表明早先路线提供了可再利用的化学入口，而不只是指向唯一终点的一次性序列。这里的“可继承”有明确范围：相关骨架中的中间体和局部转化得以继续发挥作用，并不意味着该方法已适用于任意复杂天然产物。

A 的报告同时保留了立体化学处理的必要性。路线先形成一个特定位置的差向异构体，再经后续转化达到所需产物。相关结构之间能够互转，不等于它们本来就是同一种物质；共享骨架也不取消局部构型的身份意义。合成路径使这种差别变得可操作：研究者可以把它变成一个明确需要完成和验证的步骤。这一能力比把两个结构画得相似更强，也比笼统宣称“控制物质”更为具体。

方法传承还有一个经常被忽略的层次：别人是否能区分对路线必不可少的限定与当时偶然采用的安排。温度、加料顺序、隔绝空气、分离方式有时直接决定结果，有时留有调整余地。原报告可以提供线索，却不能保证每一项都已经接受系统比较。后来的复现和拓展因而既继承程序，也继续研究程序。可继承性不是把实验变成没有判断的照抄，而是让必要判断具有公共的起点。

教学中的逆合成练习通常把目标、可用反应和评价标准预先固定。在这种范围内，较优路线可以通过熟练推理获得，未必涉及目标身份的新规定。研究中的困难则常在于某些转化尚不成熟，某些中间体尚未充分表征，或者最终样品的要求比结构图更严格。二者有连续性，但不能把训练中的纸面解题直接当作历史发现的全部过程。合理的训练也应说明：一张路线图是可检验的承诺，而非已经发生的实验事实。

可继承的方法还要容许合理的否定。别人如果在规定范围内不能重复结果，问题不能一概归于技巧不足；需要检查样品状态、试剂质量、测量标准和报告中未写出的差异。相反，一次偏离条件的失败也不足以撤销原报告。公开方法的价值，在于把争论从个人可信与否转为可检查的条件关系。方法因此比成功故事更耐久：它既组织继续使用，也组织有根据的修订。

公共方法的强度可以分层判断。一个被可靠鉴定的终点证明某种生成可能；一份可执行报告为复现提供入口；独立复现使这一入口更稳固；在不同底物上的成功与失败共同确定适用范围。相关银杏内酯之间的拓展，支持的是其中一个具体层次。没有独立复现资料时，不应把“已经发表”自动升级为“已被广泛证实”；同样，没有工业资料时，也不应据全合成报告评价实际供应能力。

从这一意义看，合成确实创造了新的化学世界，但创造的内容需要逐项指出。新样品进入可供比较的范围，新的中间体成为进一步转化的资源，新的路线使原先只能设想的对象取得实际可达性；它们又通过公开证据进入他人的判断。结构的意义由此增加了操作维度，而不会因为操作变化就任意变形。这里既有物质的生成，也有公共能力的扩展。

结构表示的作用由此可以落到具体中间体：银杏内酯 B 路线中的中间体既接受立体鉴定，又成为通向 A 的入口。后来的借用保留了骨架知识，却增加了局部构型处理的任务。能够迁移的是已经受检的连接与转化关系，而非整张路线图无条件适用于新目标。

然而，银杏内酯这样的目标仍允许把单个分子的确定结构放在身份中心。下一章将进入另一种情形：当样品中的分子拥有一系列链长，制备成功并不意味着所有分子都相同。聚合物要求合成化学进一步回答，如何在分布中规定一种材料，而不把平均值误当成每个分子的结构。

本章来源与核验边界

[C41-01] Nobel Prize，The Nobel Prize in Chemistry 1990，官方授奖说明及方法简介。https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1990/press-release/ 。核读官方检索可见说明；不据此重建科里个人全部研究过程。

[C41-02] E. J. Corey 等，Total Synthesis of (±)-Ginkgolide B，Journal of the American Chemical Society，1988，110：649–651，DOI：10.1021/ja00210a083。https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6746322/ 。实际核读公开作者稿正文和脚注，重点为 11→12 未遂步骤、替代氧桥路线、终产物比较和未系统优化的限定。未核读实验室原始记录，不推断未发表失败次数。

[C41-03] E. J. Corey、Arun K. Ghosh，Total Synthesis of Ginkgolide A，Tetrahedron Letters，1988，29：3205–3206。https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6781876/ 。实际核读公开正文；区分外消旋全合成、天然 B 向 A 转化及差向异构处理。未作医药效果评价，未声称独立实验复现。

42

第 42 章

聚合物及分布式物质身份

◆ 42.1 由巨分子主张到证据配置

复杂分子的全合成能够把一个结构目标落实为可鉴定的样品。聚合物却提出了不同的困难：同一瓶材料通常包含许多不同链长的分子，即使反应和纯化都很成功，这种差异也不必消失。若以每个分子必须具有同一确定分子量作为唯一完成标准，大量聚合物便只能被当成未完成的纯化对象。聚合物化学逐渐建立的，正是承认这种分布而仍能进行明确命名、测量和比较的能力。

在这一转变之前，首先需要回答那些异常大的物质单位究竟是什么。施陶丁格 1920 年关于聚合的论文，把大量小分子连接成长大分子的结构解释放到讨论中心。它与小分子通过较弱相互作用聚成胶体颗粒的解释不同。争议涉及共价连接的范围，不能简化为是否承认样品很大、很黏或者难以结晶。两种解释都可能容纳某些宏观现象，但对改变化学结构之后会发生什么，并不必然给出相同预期。[C42-01]

美国化学会的官方历史说明保留了一个具体比较。针对以双键相关的“部分价”维系小环单元聚集的橡胶解释，氢化去除双键应当破坏相应聚集；氢化后的橡胶仍保持与原橡胶相似的特征，因而给这一特定解释造成困难。该说明也提及后来关于化学改性前后分子量的黏度证据。[C42-01] 这里最值得保存的是比较的结构，而不是把一个实验写成对所有聚集模型的最终裁决。

单独测得很高的黏度，并不能无条件证明长链的共价结构。黏度也受浓度、溶剂、温度、形状和聚集影响。反过来，化学改性后某些性质保持，并不表示每个原子都没有变化。实验要区分的是：在改变一种被认为维系聚集的因素后，原有解释

是否还能承担观察结果。不同结构模型通过不同的变化预期接受检验，证据因此超过了对静态相似性的描述。

从材料的宏观反应到连接结构，中间仍需要推断。一个可靠的论证应说明试验是否真的改变了相关基团，是否同时断链，测量是否足以比较前后样品。若这些环节不清楚，保持或改变都可能有多种原因。后来的分子量测量、端基分析和其他结构证据之所以重要，正因为它们对不同环节提供约束。大分子概念的稳定不宜被描述成一位研究者看见真相、其他人突然承认，而应理解为竞争解释的余地逐步受到限制。

这一历史还包含一个容易被后见之明遮盖的差别：承认巨大的共价分子，并不等于认定一个材料中的巨大分子全都一样。前一个判断涉及单个链的连接，后一个涉及样品的组成分布。只有把二者分开，聚合物才既能够进入结构化学，又不必被强行压缩为一个固定分子量的纯化合物。将平均分子量写进材料说明，实际上已经承认单分子身份与批量样品身份不在同一尺度。

对于聚集解释，也应保留它在适当对象上的成功。小分子确实能够形成聚集体，长链本身也能够继续聚集。大分子理论的成立没有从化学中删除分子间作用，而是要求不要用分子间缔合替代已获支持的链内共价连接。两种组织层次可能在一个样品中共存。历史上受到反驳的是某种承担全部解释的结构假说，而不是一切有关聚集现象的知识。

因而，分布并非知识不足的一种委婉说法。有时更好的测量会显示样品比原来想象得更不均一，这仍然是身份认识的进步。研究者知道了哪些链长存在、各占多少，以及哪些变化与用途有关。确定链长比例以后，研究者可以分别比较短链、长链和整体平均量，而不必让一个数值承担所有判断。此时分布比单值更具体，下一节将检验这种具体性怎样取决于加权方式。

◆ 42.2 平均分子量掩盖了哪些差异

讨论平均分子量，必须先问按什么加权。数均摩尔质量把每个分子作为一个计数单位，质量平均摩尔质量则让质量贡献大的分子占有更大权重。传统聚合物文献常分别用 Mn 和 Mw 表示。前者可以由总质量除以总物质的量理解，后者对较长链

更敏感。两种平均值不相同，往往是样品分布的合理结果，并不自动说明测量互相矛盾。只有声称测量同一平均量时，才可以直接追问两结果是否一致。

一个纯粹的数学例子可以使差别变得清楚。设一份理想样品按分子个数各有一半摩尔质量为一万与三万，另一份只含摩尔质量为两万的分子。两份样品的数均值都是两万，但第一份的质量平均值为两万五千，第二份仍为两万。这里没有任何实际聚合实验，也没有借用历史测量数字；例子的作用仅是证明，相同数均值不蕴含相同分布。若只记一个平均值，前一种样品的内部差别就会消失在记录中。

即使数均值和质量平均值都相同，也不能唯一确定分布曲线。少数矩约束不能给出所有链长的比例，正如知道平均数和方差还不能重建任意统计分布。某一端的少量长链、两个峰之间的比例或者低分子组分，都可能在简化指标中不够突出。至于这些差别是否影响性能，则是另一个需要材料模型或实验回答的问题；数学上不同不等于在所有用途上都必须区别对待。

还须区分按个数画出的分布与按质量画出的分布。同一批长短链在前一种图中可能由短链占据主要位置，在后一种图中长链的贡献则更突出。图的横轴即使同为摩尔质量，纵轴含义改变也会使峰形和重心不同。因此，分布图应被看作带有明确加权方式的定量陈述；只比较曲线形状而忽略归一化方式，会把表示上的差异误判为样品变化。

IUPAC 关于分散度的建议，把相应平均量的比值作为明确术语处理，并以“分散度”替代容易引起误解的旧称“多分散性指数”。[C42-02] 术语规范有助于避免把不同类型的平均量混用，但这个比值仍不是分布的全部。分散度接近一说明相应分布较窄，不能独自证明链序列、支化方式、端基或立体规整性也一致。把一个便利指标推广成完整身份判据，会重复平均值本来需要纠正的压缩问题。

测量方法也决定哪些部分更容易显露。光散射、端基定量、尺寸排阻色谱和质谱提供的不是同一种原始信号。把信号转换为摩尔质量时，要使用相应物理关系和假设。尺寸排阻主要依照溶液中分子的有效尺寸分离，同一流出位置不必对应所有化学结构的同一摩尔质量。用一种标准物校准另一种架构，需要说明转换关系。仪器给出的整齐曲线，不应掩盖校准所承担的知识条件。

对于极窄分布的样品，两个平均量的差别可能小于测量不确定度。此时不能因为理论上比值应不小于一，就把任何略低于一的实验估计当成违反化学规律；首先应检查不确定度、方法配对和数据处理。反之，指标位数很多也不意味着分布已被准确描述。数值精度、估计准确度和对象信息的完整性，是三个必须分别评价的问题。

端基分析则依赖端基结构、每条链的端基数以及可定量信号。若发生支化、环化或端基副反应，原来的换算可能需要调整。端基信号能够换算为链的数目，正依赖每条链有多少可计量端基这一结构前提。不同方法的价值正在于彼此前提不完全相同：一个方法对极少量长链敏感，另一个强调链的数目，二者结合能够揭示只用一种方法时容易遗漏的问题。

测量差异因而至少有三种可能来源。样品本来存在分布，不同方法测到不同平均量；各方法名义上测同一量，但响应和校准存在偏差；不同取样或处理使实际接受测量的组分不同。三种来源必须通过实验记录区分。若预先把所有差别都当成材料“具有多重身份”，就会放过本可纠正的分析偏差；若预先都当成误差，又会抹去分布自身的真实内容。

◆ 42.3 材料批次与功能等价的边界

链长分布明确以后，材料身份仍没有全部完成。两个聚合物样品可以具有相近的摩尔质量分布，却在支化、共聚组成、序列分布或立体规整性上不同；同一化学样品又可以在结晶程度、取向或残留溶剂上不同。前一组差别属于分子结构，后一组更多涉及当前物态和处理结果。它们可能相互作用，却不宜合并成一句“制备史不同”。只有指出现存的差别，才能进一步解释性能。

例如，把一批材料分成两份并给予不同加工处理，是用于区分化学组成与物理状态的一种实验思路。若两份材料的链长与结构保持，而力学表现改变，就应检查取向、结晶或内部应力等状态变量；若处理同时导致断链或交联，便不能把变化仅归于形态。这个例子是方法论说明，不是某家工厂的历史记录。它要求把加工可能改变的多个对象拆开，再用合适证据确定实际发生了什么。

批次同一性因此通常是规定范围内的相同，而非逐分子完全复制。企业或实验室可以规定某些分布指标、成分和性能的允许范围，并据此判断两批材料能否替换。这种等价具有明确用途：适合某项加工，不保证适合另一种精密用途；在一种温度和载荷下接近，也不保证在另一种条件下接近。限定使用范围，能够使同一性判断更有力量，而不是使它变得随意。

同时，也不应走向相反的极端，把任何可检测差别都宣布为新材料种类。若一项差别没有改变研究问题涉及的结构判断、性能范围或测量可比性，保留原有分类可能完全合理。化学名称、产品牌号、批次编号和试样状态各有不同的分辨任务。前者不必承担批次管理的全部内容，后者也不能取代结构命名。采用多层标识，是为了让需要保留的差别出现在适当位置。

某些材料研究以功能等价为核心，但功能相同并不证明结构相同。两种结构可能在一个测试中给出相近结果，却在老化、溶解或另一项力学测试中分开。反过来，结构相似也不保证所有性能都相近。由此形成的是双向约束：用结构限定可能行为，用有针对性的性能测试检查这些限定，而不是选其中一方作为无需检验的最终裁判。性能规格的合理简化，依赖被验证的结构与用途关系。

材料老化使时间规定进一步变得必要。存放可能只改变可恢复的物理状态，也可能通过氧化、断链或交联改变化学结构；判断批次是否仍可替换，不能仅凭制造日期，更不能仅凭原来的认证结果。适当的稳定性检查应针对可能变化的量。若材料在所需时间内已证明稳定，重复叙述全部存放经历没有增加解释；若稳定性不足，时间与条件才成为当前身份记录的重要部分。

分布也不能脱离取样来理解。一大批材料若空间上不均匀，一小份样品测出的链长分布未必代表全部；若溶解和过滤损失某些组分，溶液分析就只代表保留下来的部分。对代表性的质疑应落实为物料去向和取样设计，不应停留在“任何测量都有限”的空话。因为有些批次经过充分混合和验证，简单取样已经足够；另一些才需要更细的空间或时间安排。

SDE 在这里能够帮助思想史叙述防止尺度混淆：显露的是某种取样及测量下的分布或性能；差异序列需要区分链长、结构和加工状态；特征纠缠则体现为分子分布通过取向、缠结或相态影响特定响应。但这些关系本来就是聚合物物理和分析化

学的研究内容。框架没有额外计算出一种性能。它的增量在于说明，为何“同一种聚合物”有时足够，有时必须追加批次和状态规定，而不是在每次加工后宣布物质身份重新从零开始。

◆ 42.4 分布对象如何进入共同规范

当分布成为认识对象，公共标准也必须有所改变。一个标准物不必是所有链长完全一致的理想样品；它可以因为分布、平均量及不确定度得到充分表征而具有标准价值。这使“不均一”和“不确定”分离开来：前者可以是材料的确定特征，后者才是我们对该特征认识的限度。标准化工作的目标并非总要消灭分布，而是让不同实验室能够围绕同一分布展开可检查的测量。

NIST 关于聚苯乙烯标准物 SRM 2888 的认证报告，是这种公共工作的具体例子。其官方摘要说明，质量平均摩尔质量由光散射确定，数均摩尔质量由端基核磁分析确定，并以红外及质谱检查端基；尺寸排阻色谱用于检查瓶间变化，质谱还参加了跨实验室比较。[C42-03] 这一安排把结构、平均量、分布和标准物均匀性分别纳入证据，而没有要求一种仪器独自完成全部任务。

尤其值得注意的是，该报告并未把方法比较写成毫无差异的一致。摘要指出，总体符合情况良好，但质谱所得值均低于经典方法的结果。[C42-03] 一个可用的标准物可以同时伴有需要理解的方法差别。公共稳定不等于数字完全重合，而是差别被记录、被置于不确定度和测量原理中讨论。质谱偏低因而应连同所用方法保留，使后续使用者能够区分材料分布与测量响应造成的差别。

另一项 NIST 工作把标准化推进到更充分的分布描述。以平均量为重点的既有标准与后来直接规定更多分布信息的标准，在任务上并不相同；2009 年的官方发布说明，SRM 2881 为一组明确链长提供分子质量及其累积质量贡献。[C42-04] 这不是宣布所有早期平均量标准失效。对于只需核对某个平均量的用途，较简要的标准仍可能足够；需要校验分布测量时，则必须有更细的参照。

这样的共同参照还使不同实验室的分歧具有可定位性。若各实验室测同一标准物时已有系统差别，便应先处理测量程序；若标准物一致而未知批次不同，则要进

一步检查样品的结构差异与方法适用性。两种诊断方向节约了争论所需的假设。标准物不是替研究者作出所有判断，而是使部分不确定性能够在共同起点上被隔离。

在这种实践中，命名规范与实物标准互相支持但不互相替代。IUPAC 术语使研究者知道自己说的是哪一种平均量和分散度，认证样品使他们能够检查测量装置是否给出预期结果。仅有名称，无法发现仪器对某段分布的响应不足；仅有一瓶材料，没有量值及其规定，也无法建立跨实验室比较。公共对象由词语、数值、样品和程序共同维持，其可靠性来自这些环节能够相互检查。

标准的适用范围仍需保留。用线性聚苯乙烯验证一种测量能力，不等于已经验证所有支化、带电或复杂共聚物的测量。标准与未知样品之间的关系越远，越需要额外的物理模型或独立方法。有限范围内的可靠标准并不因此失去价值；正因为范围清楚，它才可以成为逐步扩展的起点。把标准当成普遍通行证，与把所有标准视为任意约定，同样会削弱实验判断。

分布式身份给化学带来的变化，是把材料的可重复性从“每个分子完全一样”扩展到“重要分布与状态在规定范围内可比较”。这里没有取消单分子结构的意义：每条链的连接仍受化学规律约束，端基和局部序列仍然可以决定反应。新的样品规定建立在这些成果之上，却能够表达单个结构图无法装下的差异。化学因此获得了处理分子集合的精度，也获得了在不同材料尺度之间合理转换问题的能力。

下一章将把这一问题移到另一种材料差别：当分子本身及其组成相同，晶体中的排列仍可能不同。聚合物提醒我们不要以平均值代替分布；晶型研究则要求不要以分子式代替固态结构。二者都扩展身份规定，但扩展的具体对象并不相同。

本章来源与核验边界

[C42-01] American Chemical Society，Hermann Staudinger and the Foundation of Polymer Science，1999 历史地标说明。https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/staudingerpolymerscience.html 。实际核读官方历史说明，重点为聚集解释、氢化比较及后续黏度证据；它是官方历史叙述而非原始氢化报告。施陶丁格 1920 论文 Über Polymerisation，DOI 10.1002/cber.19200530627；RSC 英译载于 https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/py/c9py90161b ，仅核到官方检索片段，未据其补写试验细节。

[C42-02] R. F. T. Stepto，Dispersity in polymer science (IUPAC Recommendations 2009)，Pure and Applied Chemistry，81：351–353，DOI 10.1351/PAC-REC-08-05-02。https://publications.iupac.org/pac/81/2/0351/index.html；现行术语入口 https://goldbook.iupac.org/terms/view/12226 。核读官方检索定义和摘要，未声称通读 PDF；页面提示另有勘误，正文只采用比值与术语用途，不展开受符号版本影响的细则。

[C42-03] Charles M. Guttman 等，Certification of a Polystyrene Synthetic Polymer, SRM 2888，NIST SP 260-152，2003。https://www.nist.gov/publications/certification-polystyrene-synthetic-polymer-srm-2888 。实际核读官方原研究摘要，包含各方法、瓶间检查、实验室比较及质谱偏低限定；未核读完整认证数据表。

[C42-04] NIST，New Reference Material Supports Improved Quality Control for Polymers Industry，2009 年 3 月 10 日。https://www.nist.gov/news-events/news/2009/03/new-reference-material-supports-improved-quality-control-polymers-industry 。实际核读发布正文，只用于 SRM 2881 分布认证能力的历史说明，不作为当前产品供货或通用校准能力证明。正文数学例为自设示例。

43

第 43 章

晶型 制备史与材料性能

◆ 43.1 同组成判断的成功与局限

聚合物迫使化学在单个分子之外描述分布，晶型则提出另一种扩展：即使分子的组成和连接已经确定，它们在固体中的空间周期性排列仍可能不同。多晶型的存在没有推翻组成分析和结构化学。恰恰因为能够确认分子层面的相同，研究者才有理由把某些固体性质差别归入排列与相互作用。若连分子是否相同都未确定，便不能急于用晶型解释差异。

这里至少需要区分四种情况。不同构造或立体异构体是分子身份不同；同一分子的不同晶体排列属于多晶型；水或溶剂进入晶格，形成水合物或溶剂化物，必须把附加成分列入固体组成；晶体外观由针状变为片状，则可能只是同一晶型的晶习变化。这些差别可以相互伴随，但不能凭外观、一个热信号或者共同的化学名称就合并。每一种判断都有不同的分析负担。

利托那韦的固态研究使这种区分具有特别具体的历史内容。鲍尔等人 2001 年的原始论文把其两种晶体形式描述为构象多晶型，指出不同晶格具有显著不同的溶解性质。[C43-01] 相同分子并未丧失原有化学身份，但“利托那韦”这一名称不足以单独预告固体在特定介质中的行为。需要追加的不是另一个分子式，而是晶体结构与相应状态的规定。

2003 年，莫里塞特等人通过高通量结晶研究，在已知形式之外报告了新的无溶剂亚稳多晶型、甲酰胺溶剂化物以及水合形式。[C43-02] 这些结果说明，扩大制备条件的比较可以拓展已知固态范围。但三类新增形式不应全被写成“同组成的三个

新晶型”：溶剂化物与水合物的组成已包含额外组分，只有经过相应排除和表征，才能把新的无溶剂形式归为严格意义上的多晶型。

同组成判断的成功就在于缩小解释范围。元素组成和溶液中的分子鉴定若得到一致结果，能够帮助排除某些分解、衍生化或混入其他化合物的解释。然而，把晶体溶解后再测量，通常也会抹去原先晶格的信息。因此，溶液证据确认分子一致，与固态证据显示排列不同可以完全相容。让一种测量回答它无法保留的问题，才会制造表面的矛盾。

一个样品也可能同时含多种固态组分。主成分是某晶型，不等于样品是纯相；少量另一晶型可能低于某种测量的检出能力。这里的认识限度要通过具体方法和用途表达，不能把“没有检出”改写成绝对不存在。若研究只需判断主要相，已有结果可能足够；若微量组分可能影响后续结晶或稳定性，就需要更敏感的检验。身份的分辨率应当与待解释的行为相匹配。

无定形固体也不应仅因没有某些尖锐衍射峰，就被当作另一个已确定的晶型。它与晶体的长程有序程度不同，可能具有复杂的松弛和转变行为。识别非晶成分同样需要合适的证据与检测限。这样，固态分类就不仅是给观察到的每种外观另起名称，而是根据组织方式、组成和稳定行为，建立能够指导进一步试验的区别。

由此可见，晶型研究并不要求以材料整体的复杂性否定分子结构。它要求为不同问题选择恰当尺度：化学反应常以连接和官能团为入口，溶解和相变则可能需要晶格自由能及界面信息。两个尺度能够相接，是因为对同一批样品建立了相互支持的鉴定链。溶液鉴定守住分子身份，固态表征区分晶格与组分；两条证据链因此可以同时成立。

◆ 43.2 晶型鉴定与相变窗口

固态鉴定通常不能依靠单一外观。粉末 X 射线衍射提供有关周期结构的特征，拉曼或红外光谱反映振动环境，差示扫描量热显示热事件，热重分析追踪质量变化。它们共同使用时，能够区分晶格变化、溶剂脱出和其他过程。方法之间的联系应通过具体样品建立，而不是抽象地规定“仪器越多越可靠”。若几种方法都在不同处理后测量，首先还要确认它们面对的是同一种状态。

莫里塞特等人的工作先用拉曼光谱对结晶样品分类，再选取代表样品进行粉末衍射及热分析确认。新的无溶剂形式具有独特的粉末衍射图样，在相关升温区间没有显著挥发失重；溶剂化形式则显示不同的热行为与明显失重。[C43-02] 这些证据的关系，比只说“发现了新的峰”更重要：不同信号共同限制了把新形式当成原晶型、溶剂残留或另一固态组成的可能。

但热分析具有双重性：它一边测量，一边使样品经历温度变化。一个吸热峰可能涉及熔融，也可能伴随脱溶剂或结构重排；升温结束后的样品未必代表起始状态。因此，热信号与室温衍射的配合，需要带着时间顺序解释。不能把升温途中才生成的相，倒写成原先瓶中已经存在的相。所谓相变窗口，包含能维持某状态的条件范围，也包含测量能够捕捉它的时间范围。

水合形式的出现尤其能说明这一点。原研究将甲酰胺溶剂化物暴露于水后，观察到一个中间水合形式，随后又转变为形式 I。作者以溶液核磁未见甲酰胺、热重所示失水及其他表征支持中间体的归属；同时指出溶剂化物和水合形式的粉末衍射图样非常相近。[C43-02] 因而，仅靠图样相近便认定两者组成相同，会忽略溶剂交换；仅靠组成变化便推定晶格完全重建，也超过了证据。

对于短寿命固态，取样、过滤、洗涤和干燥都可能改变待测对象。研究者若在处理后才发现形式 I，需要说明它是原液中就存在，还是在分离过程中形成。最理想的证据不是不断增加事后分析，而是使相变的发生位置和时间变得可追踪。必要时采用原位观察，或以不同延迟时间的样品比较，但这些选择应由具体变化速度决定，不能成为每个稳定晶体都必须遵守的繁复仪式。

光谱分类也不是结构定名的自动机器。相似度算法可以把大量样品分组，帮助发现值得进一步检查的差别；分类结果仍需通过化学和物理表征解释。溶剂峰、基线处理和样品状态都可能影响分组。因此，高通量的价值不仅在样品数量增加，也在于把探索和确认适当分开。筛选负责扩大候选范围，后续鉴定负责说明候选究竟属于哪类固态对象。

若两个样品的熔融峰位置相近，也不能仅据这一点确认同一晶型。不同结构可能在测量分辨率内给出相近热信号，升温途中也可能先转为同一种相再熔融。相反，同一晶型的热曲线会受样品量、升温条件和杂质影响。热行为应当成为结构判

断的约束，而不宜被提升为无需其他证据的指纹。每项技术的适用性都来自它实际测量的过程。

对有限筛选的结论也应保持同样精度。两千次结晶尝试即使找到数种形式，仍不能证明所有可能晶型已经穷尽。它说明在所探索条件中取得了这些结果。未结晶的容器不等于不存在相应稳定相，某个形式出现频繁也不自动意味着它在全部条件下最稳定。把实验可达性、出现概率和热力学稳定性分开，才能使筛选结果成为进一步解释的可靠基础。

◆ 43.3 制备史进入当前状态的路径

“制备史影响性能”是一句正确而容易变空的话。它真正需要解释的是，过去的处理如何在当前样品中留下差别，以及这些差别怎样进入性能。若不同路径最后达到完全相同的组成、晶型、粒度、缺陷和其他相关状态，在同样测试下又没有可辨差异，就没有理由要求历史本身继续承担独立因果作用。历史重要，通常是因为状态尚未充分描述，或不同路径确实产生了不同状态。

利托那韦提供了一个可以把这条路径说清的实例。原研究报道，甲酰胺溶剂化物经过水合形式最终转为形式 I 时，所得晶体保留了小针状外形；这一外形与既有形式 I 样品常见的片条状晶习不同。[C43-02] 因此，同一晶型可以经不同制备路径获得不同粒子形貌。这里可追踪的是水合转变之后仍保留的针状外形：终态被归为形式 I，颗粒形貌却没有随晶型名称一并归同。制备路径因此留下了独立于晶型标签的比较项目。

对于溶解而言，晶型相关的热力学差别与粒度、表面积和界面过程所影响的速率应分别讨论。某样品较快进入溶液，不足以直接证明其平衡溶解度更高；溶解过程中若发生相变，测得的浓度也可能随时间改变其意义。原研究对溶剂化物转变过程中的表观溶解行为进行了时间比较，其后期结果趋近形式 I。[C43-02] 这一材料支持的是动态过程需要分段解释，而不是所有差别都可以归结为一种晶型标签。

这里，热力学与动力学构成必要的常规解释。更稳定的相不必在每次冷却中最先出现，形成速度和成核障碍能够使亚稳相保持一定时间；加入晶种、改变过饱和度或介质，也可能改变实际得到的形式。这些原则足以解释大量路径依赖现象。思

想史分析不应把它们写成旧理论无法理解的反例，而应追问这些已知原则如何通过具体表征变成对某材料的有效规定。

过去的处理还有可能只影响人们对样品的把握，而没有改变样品。制备记录缺失，会使研究者难以判断其状态是否已充分平衡；但记录缺失本身不会创造一个新晶型。需要区分物理上的差别与证据上的不确定。前者要求改变材料模型，后者可能要求追加表征或暂缓判断。将二者混为一谈，会使所有资料不全的样品看起来都具有不可化约的“历史性”。

SDE 可以在此承担有限而具体的整理工作。显露包括衍射、热事件和随时间变化的溶解行为；差异序列连接溶剂化物、水合中间体和最终形式；特征纠缠表现为溶剂交换、晶格保持或转变、颗粒形貌与测得性能之间的相互限制。但如果一个已知状态的热力学和动力学模型已经充分解释观察，这一框架不应声称又发现了独立的化学原因。它增加的是对身份判据何时需要扩展的说明。

同时，历史相同也不保证结果逐次相同。成核具有需要统计描述的因素，微小而未受控的扰动可能改变实际出现的形式。因此，程序复现与结果复现应分开记录：同样的名义步骤可以给出不同结果，而不同步骤也可以达到相同终态。只有对结果作直接鉴定，才知道程序在何种范围内提供可靠控制。过程规范的价值，应以这种控制能力评价。

制备史因此可以被逐步压缩，而不必永远完整复制。最初，研究者可能需要保留详细流程以稳定得到某形式；后来，若知道哪些状态量真正决定行为，就能以直接测量代替部分过程保证。反过来，当现有状态指标不足以区分性能时，过程记录仍是一种有用的约束。成熟的材料知识并非单向增加历史细节，而是在可控生成与可测状态之间寻找更可靠的连接。

◆ 43.4 材料规格与跨实验室传递

一种晶型成为公共对象，需要的不只是被命名，还需要别人能够辨认它，并在规定条件下取得或保存它。名称提供共同指向，参照图谱提供鉴别入口，制备与储存记录则帮助维持相应状态。若只转交一个结构名称，接受者可能收到相同分子却

不同固态的样品；若只转交一张粉末图谱，又可能缺少溶剂含量和粒子状态的必要信息。公共传递必须保留与任务有关的几个层次。

这种要求并不意味着每一份材料规格都必须包含全部已知性质。合理规格应从用途出发，识别哪些差别会影响预期表现，再建立相应判据。若主要风险是溶剂化物转化，就需要合适的组成与稳定性检查；若关键在粒度造成的处理差异，单独确认晶型不足。过度规定无关变量会增加负担，规定不足则把未知差别推给后续使用者。标准的质量在于判据与实际问题之间的证据关系。

在跨实验室比较中，参照样品也需要稳定性说明。运输中的温湿度变化、开封后的暴露和干燥步骤，都可能使比较对象偏离原先状态。但这些可能性不应被当成已经发生的事实。若复现结果不同，应先检查具体记录和样品表征，再判断是操作偏离、分析问题还是原报道的适用范围较窄。把所有差别解释成“晶型难以复现”，会失去能够纠正的原因。

2003 年的利托那韦研究不仅报告微量筛选，也将新形式放大到足以进一步表征的量，并说明了所得样品的检测方式。[C43-02] 这比单一筛选信号向公共制备方法前进了一步。不过，它仍是特定研究中的制备和鉴定，不能据此断定已经有独立实验室成功复现，更不能说这些形式都进入实际生产。论文提出的粒度和形貌控制可能性，应保持为研究结果支持的潜在策略。

把这些结果用于材料选择时，应比较的是已经测得的溶解行为、形貌及稳定范围。亚稳形式的出现扩展了候选集合，但选择哪种形式仍取决于具体用途；新增形式的数量并不构成性能排序。性能需要专门测试，规模化需要另外的过程证据，实际采用则需要实施记录。发现、表征、方法建立和公共采用，分别扩大化学能力，但不是一篇论文发表时就同时完成的四个事实。

晶型知识也必须容纳修订。新的更完整结构解析可能改变早期粉末索引的暂定判断，新的测试可能发现储存稳定性的限制。原研究对某些晶胞归属采用暂定措辞，这种措辞应随引用保留。[C43-02] 将初步索引写成已经确定的完整结构，会使后来的修订看似突然推翻全部结果。事实上，样品被可靠区分与原子排列被完全解析，原本就是不同强度的知识状态。

一个可辨别的负例可以校准本章的主张。若若干制备路径所得样品，经足够敏感的组成、结构和颗粒表征都相同，相关性能也在不确定度内一致，那么沿用统一名称和规格就是合理的。没有必要为了突出生成过程而保留每段历史的身份效力。发生路径应在能够解释差异、保证取得或界定有效范围时进入规定；一旦这些任务已由当前状态充分承担，它就可以退到辅助位置。

材料规格由此承担一项特殊任务：使某些差异在流通中保持可见，同时使无关差异不妨碍交换。它既不是脱离材料的行政标签，也不是材料自身会自动提供的完整说明。规格需要化学和测量证据支撑，并在新的用途和新问题出现时调整。通过这项工作，晶型、相含量、组成和形貌能够被安放在相互协调的位置，而不再争夺一个过于笼统的“物质名称”。

晶体展示了分子间组织如何改变固体性质，但它并不穷尽分子间组织。这种转向也要求新的实验比较，不能从固体案例直接推出溶液中的结合规则。下一章将进入溶液中的识别与超分子组装：对象不一定依靠长期固定的晶格维持，却仍可以具有可比较的结合、选择性和功能。从晶型到超分子，保留下来的问题是组织层级如何获得证据，发生改变的则是具体连接的方式、交换的时间和稳定性的判据。

本章来源与核验边界

[C43-01] John Bauer 等，Ritonavir: an extraordinary example of conformational polymorphism，Pharmaceutical Research，2001，18：859–866，DOI 10.1023/A:1011052932607。https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11474792/ 。核读原研究数据库摘要及书目信息，仅采用两种晶格、构象多晶型及溶解性质差别，未据此重建完整工业损失叙事。

[C43-02] Sherry L. Morissette、Stephen Soukasene、Douglas Levinson、Michael J. Cima、Örn Almarsson，Elucidation of crystal form diversity of the HIV protease inhibitor ritonavir by high-throughput crystallization，PNAS，2003，100：2180–2184，DOI 10.1073/pnas.0437744100。https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC151315/ 。实际核读全文方法、结果、表格文字和讨论；区分 III 溶剂化物、IV 无溶剂多晶型、V 水合形式与 I 的转变，不把暂定晶胞归属写成完整单晶结构。不声称本章实施实验、独立复现或证实工业采用；补充材料未逐项重算。

44

第 44 章

超分子识别与组织层级

◆ 44.1 从分子结构到分子间组织

晶体研究表明，同一分子的不同排列可以形成不同材料表现。超分子化学进一步把分子之间的结合、交换和组织本身放到设计中心。在这里，分子的共价结构仍然重要，却常常只是较高层级对象的组成部分。一个受体的空腔、配位位置和柔性，只有在与客体、溶剂及其他竞争者的关系中，才表现为某种结合能力。研究对象因而从“这个分子是什么”延伸到“这些分子怎样形成可辨认的组织”。

莱恩在 1987 年的诺贝尔演讲中，将分子识别、结合、运输、催化及更复杂装置置于超分子化学的发展视野。[C44-01] 这一方向并非宣称分子结构化学已经失效。受体依靠什么官能团结合、空间上是否允许客体进入，仍需要既有结构知识。新的研究重点，是把相互作用的选择性和形成的集合体当成可以合成、表征和改进的对象，而不仅当作单分子研究的外部条件。

冠醚和穴醚提供了清晰入口。若供电子原子在合适的空间位置围绕某个阳离子，结合可能得到稳定；但“空腔大小合适”只是解释的一部分。自由离子原先受到溶剂稳定，受体也有自身溶剂化和构象分布，结合还会改变熵及其他相互作用。实验测得的结合自由能反映这些变化的总结果，不能直接读成孤立空腔与离子之间的吸引能。一个形象的尺寸比喻只有放回这些竞争关系，才成为有效化学解释。

二十世纪七十年代的一项原始研究已经同时处理平衡与动力学。乔克在甲醇中测量二苯并三十冠十与一系列单价阳离子的结合，报告了平衡差别，并以弛豫数据讨论涉及冠醚构象变化的机制。[C44-02] 这说明识别并不是一张永远固定的孔洞

图：受体的可变形性和相遇过程同样可以进入实验。几何相配不是错误，却不能替代对实际结合过程的研究。

分子间组织也可以超过一个受体包围一个客体。莱恩等人 1987 年报道，具有多个联吡啶单元的配体与铜离子形成双股螺旋组织；核磁证据和配位几何支持相应结构判断，三核物种的晶体结构进一步确认双螺旋排列。[C44-03] 配体的连接方式与金属的配位偏好共同约束整个组织。任何一个局部单元都不单独等于最终螺旋，但最终结构也没有脱离局部化学凭空出现。

这些对象并不处在“真正分子”与“随意混合物”之间的模糊剩余地带。若组成计量、结构与交换行为受到稳定约束，就能够提出可检验的集合体模型；若只知道混合后某个信号变化，则还不足以赋予明确组织。超分子概念的价值，在于提供研究这种约束的语言和方法，而不是给一切复杂混合物授予统一身份。对象需要多强的组织规定，应由已有证据决定。

“自组装”由此获得一种严格含义：研究者准备组分与条件，使它们依靠相互作用形成组织，而不是逐一机械放置每个部分。它不意味着无需设计，也不意味着任何混合都会自动通向唯一最优结构。可能存在竞争物种、不完全组装或动力学陷阱。真正的成就是在一定范围内，使组分关系产生可重复、可鉴定的集合体；其范围应由证据说明，而不能由“自发”一词保证。

◆ 44.2 识别怎样得到可比较的证据

分子识别不是只要观察到结合就已经成立的充分判断。要说某受体偏好一个客体，通常需要有其他客体作为比较，并说明比较条件。在相同介质、温度和计量模型下，结合常数的差别可以表达选择性；若两个值分别来自不同溶剂或不同反应计量，直接相除便可能失去意义。识别首先是一种关系判断，而非受体名称背后不随条件变化的固有形容词。

绝对结合强度与选择性也不能混淆。一个受体可以对两种客体都结合很强，却只表现微弱偏好；另一个对两者都较弱，却具有更大的常数比。哪一种更有用，取决于任务。要从复杂介质中捕获痕量组分，绝对亲和力与竞争浓度很重要；若需要

快速释放或循环运输，过强结合又可能妨碍功能。选择性比值不能独自给出所有用途的排名。

浓度使这个区别更加具体。即使受体对客体甲的结合常数更大，若乙的浓度远高于甲，实际占据也可能主要来自乙。所谓“偏好甲”，必须说明指相同条件下的热力学比较，还是某一真实混合物中的占据结果。前者适合表达受体性质，后者需要同时考虑组成。把二者分开，能够避免从纯溶液滴定直接推断复杂体系的表现。

还应区分结合测量和信号放大。一个传感分子的荧光增加很多，可能来自结合引起的发光机制改变，并不直接表示结合常数更大；一个亲和力很强的受体若没有合适读出，信号也可能不明显。因此，比较传感表现时应同时考察受体占据与信号转换。把最大光强变化当成结合能力，会使结构设计得到错误方向，并可能掩盖没有结合的其他光物理变化。

光谱滴定常被用来取得结合信息，但信号变化与物种形成之间仍有模型。若采用一比一结合模型，必须考虑浓度范围内是否还存在其他计量关系、自聚集或化学反应。不同模型可能在有限数据上给出看似良好的拟合；增加一个参数后曲线更贴合，也不等于机制更真实。可信的模型需要物料衡算、独立结构信息或不同条件下的检验共同约束。可比性的基础是这些前提足够明确。

乔克的研究把一组阳离子放到同一冠醚和甲醇体系中比较，因而提供了比孤立报告“能结合某离子”更强的认识形式。[C44-02] 同时，弛豫观测表明研究不仅关心最终有多少复合物，也关心体系如何接近平衡。平衡测量比较客体占据的最终状态，弛豫观测则约束接近该状态的过程；两者相接，使结合偏好与形成速率能够分别接受检验。

溶剂效应还直接限制规则迁移。科尔托夫和尚图尼 1980 年的原研究比较了穴醚二二二及其复合物在不同溶剂之间的热力学关系，指出非质子溶剂间的某种关系不能简单推广到甲醇，并讨论了氢键溶剂化及水中自由能的差别。[C44-04] 这个案例使溶剂不再只是写在实验栏里的背景。它对自由受体、自由客体和结合态的相对稳定作用，共同进入测得的结合倾向。

在实际检测中，空白对照还承担排除其他原因的任务。离子加入可能改变酸度、离子强度或聚集状态，溶剂组成的微小变化也可能改变光谱。若相应变化不用

受体结合就能够产生，便不能只凭信号把它归为识别事件。适当对照并非越多越好，而是针对竞争解释选择：哪些解释在现有证据下仍可能成立，哪些实验能够有效区分它们。

当比较跨越溶剂时，标准态、活度和离子配对也可能需要检查。浓度常数在一定条件下是非常有用的操作量，不能因此被贬低；但它的适用范围应被保留。只有在条件关系清楚时，才能把不同文献的数字整理为结构规律。一个单位齐全的表格未必天然可比，正如多个不同条件下的高结合常数不能自动构成同一种识别能力的连续尺度。

◆ 44.3 结构层级与功能归属

超分子研究最常见的推论跨越，是从漂亮结构走向功能结论。某种孔腔存在，并不证明它已经能够选择性捕获客体；能够结合客体，也不证明它能完成运输、催化或信号转换。每一项功能都增加了特定过程要求。运输需要跨越空间边界并释放客体，催化需要加快反应而可继续周转，传感需要使结合可靠地转换成可读信号。结构为这些任务提供可能，功能仍需相应试验。

双股螺旋的案例可以给这种区分一个实物支点。原始报告确认三核体系的双螺旋结构，并提出进一步研究合作性、调节和其他发展的可能。[C44-03] 结构成果本身已经重要：合成配体与金属配位共同产生了有组织的多组分对象。但不能因为它在几何上让人联想到生物双螺旋，就给它附加复制、遗传或生命系统的其他能力。形态类比可以提出问题，不能代替功能证据。

同样，需要区分晶体中确认的结构与溶液中的组成。晶体结构提供原子排列的强证据，却对应特定固态；溶液中可能保持该集合体，也可能发生解离、交换或其他平衡。因此，溶液核磁、扩散或其他方法的作用，不是装饰一项已完成的晶体鉴定，而是回答不同环境下是否仍有相应对象。两类证据若一致，身份的适用范围才得到扩展。

集合体的计量与总体投料比也应分开。将两种组分按某比例混合，只能说明加入了多少，不能保证全部转变为唯一对应结构。未反应组分、不同核数的物种与沉淀，都可能改变实际溶液组成。若只从投料比例推断最终对象，层级分析便失去最

基本的物料依据。要讨论一个组织如何承担功能，至少应明确在所用条件下哪些物种占据主要位置。

动态交换并不自动使对象失去身份。某种集合体可以在不断交换组成单元的同时维持可重复的平均组成、结构分布和功能。但这种稳定性与一条共价链的连续保持不是同一种稳定性。实验需要说明关注的是单个结合事件的寿命、整体分布的稳定，还是长时间可持续的功能。若把三者混称为“稳定”，就可能误以为一个强结合常数已经保证了所有时间尺度上的完整性。

平衡常数与动力学常数的区别在这里尤其重要。相同的结合平衡可以由较快的结合和解离实现，也可以由较慢的两个过程实现；二者对响应速度和循环能力可能完全不同。一个最终分布相同的体系，未必在短时间操作中具有相同表现。因此，功能归属需要与实际时间窗口一致。以长期平衡测得的偏好解释快速过程时，必须检查体系是否来得及达到该分布。

组织层级也不是越高越具有解释优先权。若某项光谱变化可以由单个发色团的局部环境充分解释，就不应为强调超分子层级而强行引入整个集合体。若拆除组织而保持局部结构后功能仍在，则整体结构可能并非该功能的必要条件。相反，如果分离组分失去功能、恢复组织又恢复表现，便获得了支持整体贡献的比较方向。这里说的是鉴别原则，不是宣称这些试验已在每个案例中完成。

这种对照要求把功能缺失定位到被拆开的联系。分子结构描述局部连接，组装模型描述多个单元的组织，功能模型描述实际过程；只有撤去某层联系便无法解释结果时，该层才承担不可省略的任务。新的对象层级应因为解决了真实的解释困难而进入，而不是因为“整体大于部分”这一口号。超分子化学的成就，在于把某些整体关系转化为可设计和可测试的化学，而不是让整体永远免于分解。

◆ 44.4 设计规则如何形成又如何失效

超分子设计规则常从一组成功与失败的比较中形成。改变空腔尺寸、供体数目、连接长度或柔性，可以观察客体偏好如何响应。若只改变一项且其他条件相近，结果有助于识别该项的贡献；若一次改变许多特征，即使得到更强结合，也不

能直接判定是哪一项造成。材料设计当然不必永远逐变量前进，但形成可迁移规则时，需要说明比较支持到哪一步。

预组织是一个有启发性的设计思想：让未结合受体已经接近适合结合的几何，可能减少结合时需要支付的重排代价。然而，固定得过严也可能妨碍适应不同客体或改变溶剂化。柔性并非总是缺点，刚性也不是普遍优势。规则的力量来自在适当对象与条件内协调这些贡献，而不是从一个成功受体推出所有分子都应采用相同构造。

对设计规则的检验，也可以通过降低复杂度来进行。比较完整受体与缺少某个结合位置的结构，有机会判断该位置是否贡献选择性；比较相近柔性与刚性的配体，则有助于分析预组织。然而，这些结构改变也可能同时影响溶解性和其他相互作用。实验结果应先归属于实际改动，再在更多比较支持下抽取一般原则。简化对象是一种求证手段，并不保证天然实现单变量控制。

同一原则迁移到新介质时，可能出现三种情况。原来的趋势基本保持，说明规则在更广范围内有效；趋势仍在而强度改变，提示需要加入条件修正；偏好反转或物种改变，则说明原先的比较基础不再足够。三种结果分别对应扩展、修正和重新建模，不能一律当作设计失败。对失效方式的区分，比笼统声称“环境很重要”更能产生新的设计知识。

穴醚的溶剂比较已经表明，受体的空间构造并不能把外界完全隔离。[C44-04] 当溶剂对结合态与自由态的稳定作用改变，原有结合尺度就必须重新解释。这并不要求每次都重新定义受体的共价身份；需要修订的可能只是某条件下的亲和力及其预测模型。保持结构身份与改变性能规定能够同时成立，超分子关系因而没有把化学对象变成任意随语境漂移的名称。

SDE 在本章最有用的地方，是把“识别”拆回证据关系。显露必须是实际结合或组织的可读信号；差异序列要包括竞争客体、介质或结构变体；特征纠缠则是受体构象、溶剂化和客体占据对同一测量结果的共同限制。热力学、配位化学和动力学已对这些关系提供具体解释。框架的工作是防止思想史只留下一个孤立的设计图，或把所有条件写成毫无区分力的附注。

设计规则的公共性还取决于失败能否被合理记录。如果一种受体在某溶剂中不产生可测结合，应说明检测限及可能物种，而不能把它简写成“没有识别”；如果在竞争混合物中表现下降，则应保留竞争浓度与计量。别人才能判断这是否限制自己打算使用的场景。公共规则因此既包含可重复的成功，也包含具体到足以帮助选择的边界。

有些设计任务在固定受体和有限客体集合中已经能够完成。传统结构优化、结合常数测量和动力学分析足以提出有效方案，不需要把每一步都称为新化学世界的创造。更强的创造性主张应指向明确结果：获得原先没有的受体或组装体，建立新的识别尺度，或者使他人能够重复执行以前做不到的选择过程。只有把结果说清，创造性才不会变成对所有研究活动的同义赞词。

可设计性的边界还包括组分能否被可靠制得。一个理论上理想的受体如果合成困难、容易分解或无法在目标介质中溶解，就尚未形成完整的操作方案。这与前述复杂分子合成的目标约束相接：结构构想、物质取得和用途验证需要互相往返。超分子设计扩展了规划对象，却仍要经过真实合成和鉴定，不会因强调非共价组织就越过这些化学工作。

因此，空腔与柔性规则应连同客体范围和介质条件传递。若换客体后仍能预测偏好，规则获得扩展；若换成甲醇便出现原关系不能涵盖的差别，就要返回溶剂化比较。规则可迁移到哪里，取决于这些结构改变与条件改变能否在同一套解释中相接。

超分子化学也使另一种策略成为可能：不先独立合成每个最终受体或配体，再逐一筛选，而让可交换的构件在目标存在时生成不同组合。这样，识别可能反过来影响实际形成的组成。下一章将以动态组合研究检验这一策略。新的困难不再只是哪个固定结构结合更好，而是形成、交换、选择和检测能否被区分，以及一个所谓“库”究竟包含哪些实际可达的物种。

本章来源与核验边界

[C44-01] Jean-Marie Lehn，Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives: Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices，1987 诺贝尔演讲，1988 刊于 Angewandte Chemie International Edition，DOI 10.1002/anie.198800891。https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/lehn-lecture.pdf 。官方 PDF 直接访问受限，核读官方可检索片段与原出版摘要，只作研究范围说明，未声称通读演讲。

[C44-02] P. B. Chock，Relaxation Study of Complex Formation between Monovalent Cations and Cyclic Polyethers，PNAS，1972，69：1939–1942，DOI 10.1073/pnas.69.7.1939。https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC426836/ 。实际核读原研究公开摘要，包含甲醇、系列离子、一比一结合、扩散控制及构象变化机制相容性；未核算全文常数表，正文不提供未经核对的排序或数值。

[C44-03] J.-M. Lehn、A. Rigault、J. Siegel、J. Harrowfield、B. Chevrier、D. Moras，Spontaneous assembly of double-stranded helicates from oligobipyridine ligands and copper(I) cations: structure of an inorganic double helix，PNAS，1987，84：2565–2569，DOI 10.1073/pnas.84.9.2565。https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3472223/ 。实际核读原研究摘要及 PMC 摘要，区分核磁支持、三核晶体结构确认与作者展望，未把 DNA 类比当功能证据。

[C44-04] I. M. Kolthoff、M. K. Chantooni，Relationship between transfer activity coefficients of cryptate 2.2.2 complexes and their stability constant in various solvents，PNAS，1980，77：5040–5042，DOI 10.1073/pnas.77.9.5040。https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16592871/ 。实际核读原研究摘要，正文限于不同溶剂关系、甲醇氢键溶剂化与水中自由能解释，不假称获得完整热力学数据。

45

第 45 章

动态组合与可设计性的边界

◆ 45.1 虚拟库与实际可达空间

超分子识别通常从已经得到的受体和客体出发，比较它们怎样结合。动态组合策略改变了这项工作的次序：让一组构件通过可逆连接生成不同组合，同时使某种结合对象参与其中，考察结合是否能够影响实际产物的组成。这里的研究对象既包括个别分子，也包括生成与交换的集合。设计不再只规定一个终点结构，还规定构件、连接规则和允许发生选择的条件。

于克与莱恩 1997 年关于“虚拟组合库”的论文，提出并用实验考察了这一方向。[C45-01] 所谓虚拟，并不是说物质没有真实存在，而是指潜在组合不必预先逐一制备、分装并储存。构件通过适当反应能够生成不同成员，其中某些成员可在相互作用影响下变得更有利。一个库因此既有组合上的可能空间，也有特定条件下实际生成和可被检测的部分。二者不能直接画等号。

原研究以醛和胺为构件，利用它们形成亚胺的可逆反应，并选择碳酸酐酶作为结合对象。构件选择兼顾反应性、结构差异和分析可辨性，其中包含可能与已知结合特征相联系的芳香磺酰胺部分。[C45-01] 这不是将任意化合物混在一起等待系统自行找到答案。研究者已经通过构件和反应选择对可达空间施加了很强的限制，实验的探索性发生在这些限制之内。

潜在组合数目并不等于实际库的大小。某个形式可能在化学上能够写出，却因为反应太慢、溶解性不足或稳定性太低而不进入可观察范围；某些成员存在，却低于检测限；某些副产物则不在原先组合图中，却真实消耗原料。要判断库是什么，

必须同时注意生成条件和物料去向。仅以构件数相乘得到的数字，可以表达设计容量，不能单独证明已经实现同样丰富的化学集合。

“没有观察到”也有不同含义。如果分析方法对一个成员不够敏感，不能由弱信号断定它几乎没有形成；如果样品分离时丢失强结合组分，读出的分布可能偏离反应时的组成。原研究为释放可能紧密结合的产物，在分析前使酶变性，并设置了有关配体释放的对照。[C45-01] 这个对照把反应中的结合与分析前的释放分开；否则，紧密结合而未被回收的部分可能被误记为生成较少。

“库”的边界还受实验目标影响。若目的是寻找结合配体，可以把具有相关结合结构的产物作为主要候选；若目的是理解全部反应通量，则醇等副产物也必须进入物料记录。前一种筛选定义并不能把后一种真实存在取消。把候选集合与全体系组成分别命名，能够避免研究者因为只关心部分产物，就误以为其余通道对选择结果没有作用。

动态组合由此改变的不是化学事实是否需要证据，而是证据必须覆盖的层次。个别产物身份、它们的相对量、形成和交换的速度，以及模板在其中的作用，需要分别说明。只有这些关系能够衔接，才能从一组变化的色谱峰上升到有关选择过程的解释。一个新策略的提出，不等于所有层次已经由同一实验同时解决。

◆ 45.2 模板富集的竞争解释

有模板与无模板时的产物比例不同，是判断选择的一项重要起点，但不是终点。模板可能稳定某些结合态，也可能改变局部反应速度；蛋白质表面的其他基团可能消耗原料；最终产物还可能因回收率不同而显得富集。若只看到某峰增加，就宣布系统找到了最强结合者，便跨越了尚需检验的几个环节。竞争解释应与观察一起进入叙述。

于克与莱恩将有酶和无酶的反应进行比较，并进一步让一种醛与两种胺竞争，以减少完整混合物中的解释复杂性。某些磺酰胺相关产物的相对组成在有酶时发生改变；加入占据相关结合位置的已知抑制剂后，酶对竞争结果的影响明显减弱。[C45-01] 这一控制加强了结合位置参与的解释，使结果超过了“加了蛋白质后体系不同”的笼统观察。

然而，竞争抑制实验也不意味着所有其他作用都已被排除。它支持某个结合位置对结果有贡献，却未独自给出每个可逆中间体的结合常数，也不能证明所有产物比例完全由平衡亲和力决定。若抑制剂同时改变可用模板比例，反应通量和捕获过程仍要一并考虑。因此，最合适的结论是特定结合关系影响了组合形成，而非已经从终产物分布准确反演出完整亲和力排序。

原研究还记录了有酶条件下整体还原胺化产率降低，并提出醛与酶外围氨基反应可能解释部分物料损失。[C45-01] 这里应保留“可能”的性质。没有逐一鉴定所有损失去向，就不能把这一解释写成已证明的唯一机制。不过，这个观察本身足以提醒我们，相对富集和绝对产量不是同一回事。某成员占比增加，可能与其他成员减少并存，不一定意味着它的绝对形成量按同样程度增加。

检测响应也是竞争解释之一。不同化合物在同一紫外波长下的响应未必相同，因此色谱峰面积不能不经考虑就当作等摩尔比例。作者在构件选择和分析验证中注意了光谱与保留时间，并对部分产物分别制备和表征。[C45-01] 这种分析工作不是选择机制之外的技术附属品；它决定我们有无资格比较被认为发生富集的那些物种。

结果不变同样需要谨慎解释。某类产物在有无酶时比例相近，不足以证明它们完全不与酶结合：可能各成员受到相近影响，也可能结合对该反应与读出过程没有明显后果。反之，比例改变也不足以单独确定结合结构。动态组合的识别证据由若干不对称判断组成，不能用“变化等于结合、不变等于不结合”的二元规则代替。

富集还不应被理解为终点的唯一化。某成员得到偏向，仍可能与许多其他组分共存；进一步分离和独立结合测量可能仍有必要。动态策略减少了必须预先逐一制备的工作，并不自动完成候选验证。它提供的是发现或提高候选优先级的一条路径，其结果进入后续研究时，仍须接受与其他合成产物相同的身份和性能检验。

模板作用因此是一项需要逐步限定的因果判断。空白比较给出整体差别，简化竞争帮助定位结构关系，位点竞争提高解释的针对性，分析对照检查读出偏差。只有把位点作用、物料损失和分析响应分开，才能确定相对富集支持哪一种选择解释。由此仍留下一个问题：被比较的是可逆亚胺的瞬时分布，还是还原固定后的累积产物？

◆ 45.3 可逆性与时间窗口

这项早期研究有一个尤其不能略去的操作层次：亚胺形成具有可逆性，而最终分析的胺产物经过还原固定。原论文的方法说明将还原剂加入包含构件和酶的反应混合物，经过孵育后分析终产物。[C45-01] 因而，实验体系并非先得到一个完全独立、直接可见的平衡亚胺库，再由一张不扰动对象的照片记录下来。不可逆捕获参与了实际生成过程。

这一点并不使实验失去价值，却改变了能够从结果推出什么。最终胺产物积累了可逆形成、结合、还原及可能副反应的共同后果。即使某个亚胺在平衡时很少，只要不断形成并被捕获，也可能累积为明显产物；某个结合很强的物种若被保护而不易还原，其终产物也可能不按亲和力简单增加。因此，把最终比例直接等同于瞬时平衡浓度，需要额外条件和证据。

可逆性还必须落实到实验时间。一个反应在原则上能够逆向进行，不表示在观察时段内交换已经足够快；一个体系长时间没有明显变化，也不自动证明已经平衡，可能只是进入缓慢状态。若要支持热力学选择，可以考察不同初始组成是否趋向同一终态，以及交换是否在所用条件下确实发生。这些是进一步验证的思路，不能因为它们合理，就写成原研究已经实施的全部事实。

原论文报告，有无酶条件下某些过程完成所需时间不同，酶存在时某些反应受到减慢。[C45-01] 时间差别使模板不能只被理解为一个改写终态能量的静止装置。结合可能暂时隔离某个反应基团，改变其参与反应的机会；体系中的物料还可能沿其他通道转移。这里所需的解释是具体反应网络，而不是把“模板选择”当作能省去所有动力学问题的总名称。

研究还比较了结构位置不同的醛，观察到另一种底物在有酶时反应更慢，并以还原成醇的产物为主。作者提出结合位置中的空间限制可能妨碍亚胺形成。[C45-01] 这个结果为设计规则提供了边界：具备相似结合基团，不保证其余基团仍处在适合组合反应的位置。识别和反应兼容性必须同时成立，动态库才有机会把结合优势转化为可分析的组合优势。

对于本章的对象判断，时间窗口应分为至少三个层次：可逆构件交换所需时间、模板结合与释放的时间、不可逆捕获的时间。它们之间的相对快慢影响读出含

义。若某些过程足够快，简化模型可能成立；若尺度相近或相差方向不同，就需要更完整的动力学处理。提出这些层次并非证明复杂模型总是优越，而是说明何时不能未经检验地使用平衡图像。

捕获过程还有可能是策略的优点。可逆中间体不易储存或直接分析，固定为较稳定的产物，可以使分离和结构鉴定成为可能。问题不在于应当完全避免捕获，而在于不能忘记捕获改变了测量对象。只要说明转换关系及其局限，间接读出仍可以提供有力证据。要求所有过程必须无扰动地直接观察，既不符合化学实践，也不是可靠性的必要条件。

由此也能理解，动态并不等于永远处于无法规定的流动状态。研究者可以规定某时刻的分布、某时段的累积产物，或在持续条件下稳定的组成，每一种都能够成为明确对象。问题在于说明所采用的规定，而不是把不同时间意义压成一个没有限定的“最终库”。当读出对象得到精确界定，体系的变化反而可以成为可设计的资源。

◆ 45.4 库内选择与问题空间重建

动态组合展示了一种引人注意的能力：在给定构件和连接规则内，让相互作用参与实际生成的偏向。但它没有保证目标所需的最佳结构必然在库中，也没有保证可达空间覆盖所有值得寻找的化合物。若关键结构所需的构件没有加入，或者需要另一种连接化学，当前库无论怎样选择都不可能产生它。库内选择与改变库的构成，是两种不同的研究动作。

前者是在既定空间中重新分配实际组成，后者则改变问题空间。加入新的构件、调整连接方式、改变模板或评价目标，都会改变哪些对象可能出现以及什么被认为是成功。这些改变可以受到上一轮结果启发，却不是体系自动完成的同一种“进化”。如果把研究者重新设计库的工作也都归给库自身，就会抹去策略形成中的判断与实验劳动。

原论文在结论中提出，可以将思路扩展到人工受体、人工酶或运输体系等方向。[C45-01] 这些展望有助于说明作者看见了怎样的研究空间，但不应被倒写成当时已经实现的成果。本案例实证支持的是特定酶结合对象参与影响组合产物，不是

一个已经普遍建立的自我改进化学平台。展望之所以有价值，正在于它提出了还需要被实现和检验的问题。

SDE 可以在此保留一种具体增量。显露不是抽象的全部潜在组合，而是受分析流程支持的实际物种和比例；差异序列包括无模板、模板存在及位点竞争条件；特征纠缠则体现在形成、结合、捕获和回收对最终读出的共同限制。这个整理帮助辨别某个“被选择的对象”究竟是可逆中间体、累积终产物还是研究者的候选结构，而不声称提供了超越反应网络的另一种动力。

一个有价值的边界例是：若加入模板后组成变化全部可以由已知副反应和回收差异解释，而位点竞争又不支持特异作用，就没有充分理由使用识别驱动选择的强结论。另一种情形则是位点贡献明确，但平衡与动力学份额尚不能分开，此时保留较弱结论更合适。理论框架应允许这两种判断，不能只为成功的选择叙事安排位置。

科学创造新化学世界，在这里可以说得很具体。实验产生可分离或可分析的新组合，使结合对象成为生成策略的一部分，并把若干比较方法公开为别人可继续检验的程序。与此同时，未被生成的组合仍只是可能对象，未经确认的机制仍是解释候选，提出的广泛用途仍是研究方向。库的设计容量、已检出成员和已验证功能因此应分别报告，后续扩展才能知道还有哪一层需要完成。

下一章回到酶催化时，需要保留一个关键区别：本章的碳酸酐酶主要作为结合模板参与组合选择，其天然催化功能不是这些结果要证明的对象。结合能够影响产物形成，不等于已经证明酶催化了该合成过程，更不等于获得有效周转。酶的结构、动力学和催化能力将要求自己的证据。本章把识别与生成联结起来，也由此明确了进入催化问题之前还不能省略什么。

本章来源与核验边界

[C45-01] Ivan Huc、Jean-Marie Lehn，Virtual combinatorial libraries: Dynamic generation of molecular and supramolecular diversity by self-assembly，PNAS，1997，94：2106–2110，DOI 10.1073/pnas.94.6.2106。https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC20048/ 。实际核读公开全文的构件、反应条件、后处理、HPLC、结果与讨论及结论。明确区分可逆亚胺与不可逆还原捕获；本文不把终产物视为直接平衡分布。原文完整库结果段对 3b/3c 的文字与随后解释存在不一致，本章不依赖该处具体增减数值，只采用两胺竞争、位点抑制和定性结论，不擅自修正文献。

[C45-02] Huc 与 Lehn 上述论文的 Correction，PNAS 勘误。https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC56138/ 。实际核读勘误全文，两处修订涉及“Dynamic combinatorial chemistry”及结论中“connections”措辞，不解决上述 3b/3c 段落的不一致。章中假设检验建议均与作者实际报告分开，未声称重新实验、复算原始色谱或建立完整动力学模型。

第 10 编

跨领域化学与环境责任

编　序

化学对象进入生命、地球、宇宙与工业系统后，局部实验的判断需要重新说明其迁移条件。本编考察酶功能、循环通量、天体信号和生产后果，进而比较还原、机制与发生解释。扩大研究范围也扩大了成功的评价范围：材料可用之外，还需辨认边界、时间和后续影响。

本编章节

第 46 章 酶功能与生命化学的边界

第 47 章 地球循环中的化学种与通量

第 48 章 天体光谱与化学身份迁移

第 49 章 工业化学与环境责任的发生

第 50 章 还原 机制与发生解释的比较

46

第 46 章

酶功能与生命化学的边界

◆ 46.1 酶活性作为测量对象的成立

一份酶制剂能够分解蔗糖，并不意味着“酶活性”已经成为可以交换的数值。加多少底物、何时开始计时、用什么信号代表反应进展，都会进入这个数值的意义。前章的碳酸酐酶以结合模板身份参与组合，结合效应尚未证明催化周转。本章转向转化酶分解蔗糖，首先需要确定反应进展怎样读出，以及读数能否归为可比较的催化速率。

1913 年，米夏埃利斯和门滕研究转化酶作用时，蔗糖反应的进展通过旋光变化得到追踪。他们并非从一张已经完成的双曲线出发寻找配套数据，而是要检验酶与底物形成复合物、速率受这种复合物制约的解释。2011 年约翰逊与古迪对原文的翻译及重新分析，强调初速之外还有完整进程和产物抑制的处理。[C46-01] 这一提醒使历史对象比教科书里的一条公式更加丰富。

旋光读数不是产物数量本身。读数要成为反应速度，必须知道信号怎样随组成改变；如果产物在生成之后还发生影响旋光的变化，仪器看到的时间过程就不完全等于酶反应的时间过程。此时，重复测量得再密，也不能代替对读出机制的辨认。这是分析化学问题进入酶动力学的地方：我们需要知道正在测量的是生成过程，还是生成之后的另一过程。

选择初始时间窗口，有一个清楚的实验作用。底物尚未显著消耗、产物尚未大量积累时，某些随反应进行而增强的影响可以暂时压低。这样得到的速率较容易在不同初始底物量之间比较。但“初始”不是一个不需解释的瞬间。混合需要时间，

信号需要稳定，读数也有分辨限；只有实际窗口足以支持所作近似，初速才成为可靠对象。

这种处理同时具有力量和限度。力量在于，它把许多变化中的反应转换成一种可比较的局部关系；限度在于，局部关系并不自动覆盖反应终点。若已经积累的产物抑制酶，初速模型不加修改便外推整个过程，就会系统偏离。解决办法不必是丢弃初速结果，而是把适用窗口和新增作用连接起来。一个模型可以在开端十分有效，同时需要在后半程补充。

酶量也需要分层。当研究只能准确控制加入的制剂相对量，而不能确定其中活性酶的绝对摩尔浓度时，可以比较相对制剂条件下的速率，却不能无条件声称已经测定每个酶分子每秒完成多少次反应。约翰逊与古迪指出，1913 年的工作没有掌握今天意义上的酶浓度。[C46-01] 这不会取消其定量价值，却限定了哪些参数可以直接回读，哪些需要额外资料。

如果用现代简式把初速写为最大速率乘底物浓度，再除以底物浓度与某常数之和，形式上的简洁容易遮住这些操作责任。这个式子中的底物符号只是底物变量，不是本书 SDE 的显露 S；其中常数的机理含义，也依赖采用的是快速平衡还是其他近似。我们不应因曲线形式相同，就认为所有导出方式和所有微观速率都已被同一组数据唯一确定。

酶活性成为测量对象，因而需要反应、观察和近似一起成立。可迁移的不是一个孤立数字，而是一个有明确入口的判断：在这样的底物、时间和读出条件下，这份制剂表现出这样的反应能力。后来的研究可以改进制剂和仪器，也可以保留旧模型的有效部分；先说清楚原对象怎样成立，才能判断迁移究竟改动了什么。

◆ 46.2 酸度依赖与功能属性

把同一份酶放到不同酸度中，测得的速率可能改变。但一条酸度—活性曲线并不能独自告诉我们变化发生在哪里。可电离的酶基团、底物的形态、抑制剂的结合，以及测量信号，都可能参与。酸度是一个有用的操纵入口，却不等于已经找到唯一的作用机制。第五编的酸性问题在这里转成了功能归属问题。

一种必要的区分，是即时反应能力与经历某种酸度之后的剩余能力。前者在指定酸度下测反应，后者先让酶经历处理，再转回共同测量条件。如果处理后能力恢复，解释与不可逆失活不同；如果不能恢复，还需排查时间、聚集或其他损伤。两条曲线即使都以酸度为横轴，也不能被当作同一项性质。它们回答的是不同的材料历史问题。

除去处理前后能力的区分，同一测量时刻还须分清酶自身的反应能力与抑制剂占据。2010 年霍索恩等研究植物细胞壁转化酶与特异抑制蛋白的复合物，使后一问题获得了具体对象。论文报告结构和结合实验：抑制蛋白占据与底物作用相关的区域，结合及酶活性具有酸度依赖，并考察底物与抑制剂的竞争。[C46-02] 这里不只是一条“酸度改变活性”的经验曲线，而是把被改变的联系放到了可以检查的位置。

从这组材料出发，应把至少两项命题分开。一个是酶自身在某酸度下怎样催化；另一个是相同酸度下有多少酶被抑制蛋白占据。若只测整个体系的总速率，二者可能合在一个下降结果中。增加无抑制剂的比较，可以开始分辨这种合并；结构与结合测量进一步约束它究竟是不是单纯由酶量减少造成的读数差异。

因此，“最适酸度”也不是脱离研究安排的酶身份证。它可以指某一制剂在某一底物浓度、温度与时间下达到最高读数的位置。若抑制剂浓度改变，或者把即时活性换成保存后的残余活性，峰的位置和意义都可能改变。报告最适值时，应同时交代是哪一种最适，而不是把不同实验得到的峰统一排成酶本性的高低表。

这不意味着酸度依赖永远无法形成稳定知识。恰恰相反，认识作用基团、结合关系和可逆范围，可能使模型准确预测一组条件变化。在已经验证的范围内，研究者不必每次重新讨论完整细胞史。真正的问题不是简化是否存在，而是简化把哪些变化压缩了，遗漏部分在新任务中是否仍可忽略。

我们还应防止另一种因果跳步：结构上接近活性区域的残基，不因位置醒目就自动成为控制全部酸度响应的唯一原因。要把结构线索升级为机制，通常还需比较不同条件的结合、活性及有明确解释的干预。即使某次改动降低活性，也可能同时影响折叠或稳定性。改变一个部位与只改变一个功能，并不是天然等价。

这些区分说明，特征纠缠 E 在酶体系中的内容不是“酶受到环境影响”。它具体表现为：酸度改变可结合状态，结合状态改变有效催化份额，底物又同抑制剂竞争，从而重新规定酸度变化的读出。不同因素不只是同时出场，而是共同决定“活性”这个词在当前实验中究竟指哪一部分能力。

◆ 46.3 从纯化反应到细胞功能

能在试管中催化反应，不足以证明酶在细胞里以同样速率工作；但细胞更复杂，也不足以证明试管机制注定失效。迁移需要比较实际接触到底物的酶、底物可达性、竞争反应以及所观察的功能。把两边都只叫“活性”，会省掉最需要检查的桥梁。

一个值得保留的早期反例来自 1932 年威尔克斯与帕尔默的研究。作者在相同外部条件下比较活酵母与从中取得的转化酶溶液，报告酸度变化对蔗糖分解的作用在实验误差内相同，并据此提出酶作用部位可能接近细胞外部区域的解释。[C46-03] 这里可迁移的是指定条件下的酸度响应，位置解释则仍是由响应相似提出的线索。

同时，这个结果的证明范围也不能被无限扩张。两组酸度响应相似，不表示细胞的所有调节都已消失；某种反应在容易接触外界底物的部位发生，也不能代表所有细胞内反应。原研究提出的是位置和作用条件的线索。若把它推广到被膜运输、区室和复杂代谢控制的所有酶，就把一个有效反例变成另一种过度概括。

从试管返回细胞，首先应问浓度的含义是否一致。加入试管的底物总量通常容易知道，但细胞提取物中的总量不一定等于特定酶附近可利用的游离量。一部分可能与其他物质结合，另一部分位于别的区域。若直接把总体平均数代入局部反应式，计算不合时就很难知道是酶机制错误，还是输入对象已经换了。

其次，单一反应的生成速度不等于通路的净通量。产物可以被下一反应迅速消耗，也可以回到原反应，或者进入另一条支路。即使每个局部机理都正确，体系的持续输出仍依赖各步骤之间的连接。要把“能够分解蔗糖”转为“怎样分配碳资源”，就必须增加运输、产物去向和调节证据，而不是仅把初速常数乘上更多酶量。

第三，实验中提高某酶量后，整体产物没有按比例增加，并不立即证明酶没有作用。可能是底物供给已经限制，也可能是下游处理成为限制。相反，整体产物增加也不能单独证明该酶是唯一控制点。此处适合提出可比较的问题：改变其他步骤时结果是否相同，酶量变化是否真正改变活性份额，目标产物是否只是重新分配而非总合成增加。这些是机制生物化学内部已有的责任，不能冒充发生学独创。

植物转化酶的抑制复合物进一步说明这种层级转换。结构实验可以支持底物与抑制蛋白在结合区域上的竞争，却不能单凭一幅结构图算出整株植物把多少资源送往果实。由分子作用到个体后果，需要在相应层级检查表达、分布与可用底物。多一层证据不是对前一层的否定，而是扩大问题后增加的证明责任。

假如研究目标只是比较一批制剂的催化能力，稳定的体外试验就可能足够。假如目标是改变某种细胞功能，制剂排序便需要经过细胞内效果检验。两个目标都合理，但不能让前一个任务的高精度为后一个任务自动担保。跨层级的知识迁移应在任务改变处重新说明判据。

这种做法既防止用复杂性阻挡解释，也防止用成功的局部机理取消组织研究。我们不必先宣布生命拥有一种化学永远不能触及的神秘性质，才承认生命功能需要更多证据；也不必假定一份酶表已经包含完整生命单位，才肯定化学机制的力量。具体反应可以迁移到细胞，完整个体却不是一项反应能力的别名。

◆ 46.4 化学解释与生命单位的边界

无细胞发酵在这个问题上具有鲜明意义。布赫纳 1907 年诺贝尔演讲回顾了细胞外发酵，把能够进行发酵的压榨液与完整酵母细胞区别开来。[C46-04] 这个结果的锋芒在于：某些被归给完整活细胞的反应，可以在不以完整活细胞为条件的制备中继续发生。它改变了反应研究可采用的对象。

但是，“不需要完整细胞就能进行某项反应”与“已经用纯化的单一成分解释整个生命”是两项不同声称。压榨液仍可包含多种相互作用的组分；一次持续时间有限的反应，也不等于自我维持、复制和长期调节。若把前项成果直接写成后项结论，就会把成功拆出一个功能单位误当作已经完成全部生命还原。

反过来，复杂组分的存在也不削弱无细胞研究的贡献。研究对象不必首先达到化学绝对纯净，才有资格提供新知识。关键是其边界足够明确，可以通过分离、补回和比较追问哪类组分承担何种作用。拆分体系可能损失功能；把部分组分补回后恢复功能，又能使原先被整体遮蔽的依赖成为新的研究对象。

这里的“发生”具有可检查的含义：实验人员改变了能够维持反应的组织方式，使原本只能随完整细胞一起研究的过程获得新的操作入口。这个入口可以导致新的制剂、新的测量尺度和新的解释，但每一步都需要自己的证据。用同一个宏大词覆盖所有成果，反而会失去细胞外制备究竟创造了什么的历史精度。

同一反应在两种研究中承担的责任，可以据此明确。对纯化或分离体系，问题是某些成分怎样完成转化、速率怎样受条件约束；对细胞功能，问题还包括为什么这些成分会在此时此地相遇，产物怎样进入后续活动，以及这种活动如何被维持。第一个问题可以有完整答案，而第二个仍然开放。开放并不证明第一答案虚假。

一种有效的层级连接，应当使上层功能问题能够提出下层可检验的差别。例如，若抑制复合物被认为调节某种碳分配，便应检查相关条件下结合是否发生、活性是否相应改变，以及分配后果能否同其他机制区分。若观察不支持其中一环，应修改具体连接。仅把分子、细胞和个体画在同一张图上，还没有建立解释。

生命历史在这里也不是万能答案。细胞经历确实可能改变酶表达、修饰和分布，但如果这些当前状态已被充分测量，并能解释功能差别，就不应再把历史当作不可替代的额外神秘原因。历史研究仍有价值：它说明这些状态怎样形成，以及哪些状态被当成身份和功能判据。我们需要的是可追踪的形成路径，而不是用“有记忆”填补所有未知。

当一套体外机制准确预测体内变化时，本书应当承认这是成功的简化。它表明在该任务和窗口内，某些复杂联系可以暂时封装。若条件改变后预测失败，再把被封装的环节打开。这样的判断比预先宣布整体永远优先更严格，也更能保留科学已经获得的迁移能力。

还有一种实际的反检，是把失败恢复实验同成功恢复实验放在一起。如果分离后功能消失，而补回已知组分仍不能恢复，就不能把原体系的功能简单归于这些组分之和；但也不能立即推出存在无法分析的生命力量。分离可能破坏了组织状态，

补回可能未恢复比例或位置，材料也可能在过程中失活。这些备选解释要求进一步区分。恢复成功则提供另一类证据：至少在该窗口内，某项功能不要求完整原体系始终保留。成功与失败都应当约束对象边界，不能只有支持整体论的失败才被记录。

把这些结果并置，复查方向便可分开：旋光读出异常先查信号与组成的对应；反应仍在而通量未变，须查相邻步骤的供给和消耗；分离后功能消失，则要查组分与组织状态。三种情形各有下一步测量，不能统一归为酶活性降低。

酶史由此把化学世界创造与生命研究连接起来，却不把两者合并成一部无边界的生命通史。新世界的发生可以是一个可纯化的功能单位、一组可迁移参数或一套新的复合物判据；是否进一步涉及细胞身份改变，要由新的材料决定。下一章面对海水与地球循环时，也需要同样的区分：一个样品中的可靠反应关系，怎样取得解释开放体系的资格?

本章来源与核验边界

[C46-01] Kenneth A. Johnson、Roger S. Goody，The Original Michaelis Constant: Translation of the 1913 Michaelis-Menten Paper，Biochemistry 50，8264—8269，2011，DOI:10.1021/bi201284u。核读翻译说明、历史说明和重新分析正文：https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3381512/ 。1913 原文译本附件下载受阻，本章仅据该文直接展示的原文引述及作者重新分析，未声称通读德文原刊或完整译本。

[C46-02] Michael Hothorn 等，Structural insights into the pH-controlled targeting of plant cell-wall invertase by a specific inhibitor protein，PNAS 107，17427—17432，2010，DOI:10.1073/pnas.1004481107。核读原研究摘要及图 1—3 说明：https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20858733/ 。正文不提供未经初稿核验时复算的亲和常数或全植物通量结论。

[C46-03] B. G. Wilkes、Elizabeth T. Palmer，Similarity of the Kinetics of Invertase Action in Vivo and in Vitro. II，Journal of General Physiology 16，233—242，1932，DOI:10.1085/jgp.16.2.233。核读期刊页面列出的四项原研究结论：https://rupress.org/jgp/article-abstract/16/2/233/12614/SIMILARITY-OF-THE-KINETICS-OF-INVERTASE-ACTION-IN?redirectedFrom=fulltext 。未取得付费 PDF 全文，不将作者位置推测升级为已完成定位证明。

[C46-04] Eduard Buchner，Cell-Free Fermentation，诺贝尔演讲，1907 年 12 月 11 日。官方 PDF 入口：https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/buchner-lecture.pdf 。初稿核验时核到官方索引中关于压榨液与无细胞发酵的原文片段；全文访问失败，未写实验配方、定量结果或完整共同体接受史。

本章将原大纲要求的 1913 全文核读明确降为已核片段，并以 1932 及 2010 原研究补足迁移与酸度案例。条件比较、功能层级及补证逻辑为本书分析，不报告本书已经实施新实验。

47

第 47 章

地球循环中的化学种与通量

◆ 47.1 化学种与总量的不同身份

一瓶海水可以被带进实验室，整个海洋却不能。由瓶中结果进入地球碳循环，需要先问这份结果指向什么。它可能是某一化学种的含量，也可能是几种形态合在一起的总量；可能描述采样时的状态，也可能描述样品调整到测量温度之后的状态。若省略这些区别，精密数字会在跨场所移动时悄悄换掉对象。

《海洋二氧化碳测量最佳实践指南》将溶解无机碳总量同二氧化碳、碳酸氢根和碳酸根等形态区别开来。指南还把难以分析区分的溶解二氧化碳与碳酸合在一个约定的分析项中。[C47-01] 这样的总量不是一种新分子。它把若干能相互转变的化学种放在共同守恒关系内，是针对特定测量与计算任务建立的对象。

这种合并保留了形态转换中的共同计量依据。同一份碳可以在不同形态间重新分配，某个单独物种变化很大，总量却未必随之改变。若研究的是碳是否进出一个边界，总量往往比其中一个形态更适合；若研究的是矿物溶解、饱和状态或气体交换，物种分布又不能被总量替代。合并与分开各有任务，不能把分得越细当成无条件的认识进步。

总量的测定可以依靠有控制的化学转换。将不同无机碳形态转为能够统一检测的二氧化碳，取得的是原样品某种总体含量，而不是对原先每个物种的分别拍照。反应在这里承担分析工作：改变样品，恰好为了稳定一个与改变前有关的判断。只要转换的范围、回收与校准得到支持，这种介入并不降低结果的真实性。

但是，总量可靠不等于分布已经知道。仅有溶解无机碳总量，不能唯一确定各形态所占份额；还需其他参数以及相容的平衡描述。由多个观测和常数计算得到的

物种浓度，应当保留“计算所得”的身份。它可以具有很高可靠性，却与直接读出的仪器信号承担不同的证明责任。

总碱度又是另一种聚合量。它涉及酸碱体系中的质子接受与供给关系，并非“碱性物质总重量”，也不只是碳酸根浓度。名称相近不能使这些对象互换。把总碱度与无机碳总量一起使用时，恰恰因为它们约束不同关系，才可能对同一样品提供比单一参数更强的描述。

本章由此不把海水视为扩大了体积的纯水。盐度、温度和压力影响平衡描述，可参与酸碱关系的其他组分也可能进入计算。这些并非为了强调复杂而列出的背景。它们决定同一测量数值能够怎样转换为物种分布，以及两个地点的记录能否进入同一个比较。

化学种、分析总量与地球循环中的碳库因此构成连续而不相同的对象层级。一种形态可以在反应中消失，元素却转入另一形态；某个局部碳库可以减少，碳却只是跨过了人为划定的空间边界。思想史需要追踪的，不只是测量越来越准确，也包括研究者学会用什么对象回答不同尺度的问题。

◆ 47.2 海水 pH 与跨介质比较

pH 写成一个数，容易使人以为不同实验室只要仪器读数相同，样品酸性就已相同。海水测量展示了更严格的要求。所用酸度尺度、相应平衡常数以及温盐条件必须相互配套。一个缺少尺度说明的数值，可以在自己的实验记录里十分稳定，却不能直接同另一种约定下的数值比较。

指南讨论海水的总氢离子尺度时，把自由氢离子与相关硫酸氢根贡献之间的关系明确写入定义。[C47-01] 这并不是说酸性由语言任意规定。它说明在特定介质内，要从可实现的测量获得一致的酸碱计算，必须约定并维持哪些形态计入所报告的量。约定的正确使用仍受真实溶液关系约束。

于是，两个 pH 数不同，至少需要先分辨三类情况。它们可能确实来自不同样品状态；可能是同一样品在不同温度下测得；也可能采用不同尺度。前一类要求解释化学过程，后一类可能首先要求转换和元数据核查。若未区分就把全部差异解释为海洋发生变化，测量制度本身的变动便会被误记为自然趋势。

分光光度方法又提供一条具体链条。指示剂不同形态的吸收响应与其酸碱分布相联系，研究者由吸光度关系计算 pH。仪器直接测的是光学响应，酸度由校准和模型连接得到。指示剂加入样品并不是完全透明的观察动作：其纯度、加入量及相关校准都必须符合所用算法的条件。[C47-02]

2011 年刘学武、帕萨瓦斯与伯恩关于间甲酚紫的研究，专门处理指示剂纯化和表征，以减少商业来源杂质对海水 pH 测量的影响。[C47-03] 这项工作的重要性不是宣布旧方法全错，而是把一项原先容易封装在试剂名称中的差别重新打开。同叫一种指示剂，并不保证每批试剂对精密比较承担相同的责任。

这个例子允许我们分清精密度与准确性。同一瓶指示剂重复测量可以产生十分接近的结果，而若其中杂质稳定影响响应，重复性本身不能排除系统偏差。反过来，不同批次读数不合也未必意味着海水样品不同。需要独立检查试剂、校准和样品，才能决定哪一个环节应当修订。

跨年代数据比较尤其依赖这些记录。若早期数据没有保存试剂批次与算法版本，后人可能只能估计偏差范围，而不能逐条恢复真实值。正确做法不是伪造一个精确校正，也不是一概删除旧数据，而是标明可校正与不可辨别的部分，并使趋势判断承担相应不确定性。知识的可接续性在采样和记录时就开始形成。

本书在这里使用“属性尺度发生”，指的是一种可共同使用的酸度判断怎样与试剂、标样和计算规范一起稳定。它不意味着每换一批试剂就创造一种新的酸性。若纯化和校正后不同来源的结果归于一致，正说明原有物理化学对象得到更可靠的维持。发生解释应记录这一成功，而不是只寻找断裂。

海水 pH 也给酸性主线提供一项限制：相同名字下的数值必须先通过比较资格的检查，才能进入全球图像。这个要求并不反对大规模汇总；它使汇总有能力区分真实空间差异与操作差异。共同尺度越广泛，其隐藏前提越需要公开。

◆ 47.3 样品窗口与地球通量

一瓶海水离开原位之后，会经历减压、温度改变、与空气接触以及可能继续发生的生物活动。并非每项变化都以同样方式影响各碳参数。指南的采样规程因此分别规定参数所需的容器、密封与保存思路，并指出二氧化碳气体交换对这些量的影

响不同。[C47-04] 样品保持不是一句笼统的“尽快测量”，而是围绕具体判断安排的过程。

特别需要区别样品变化与原海域变化。假如两瓶水的测量间隔不同，第二瓶的数值偏移可能发生在瓶里，也可能反映采样点本身不同。只有时间、位置和保存记录完整，研究者才有条件分开这两种解释。样品标签因此不是材料之外的附属信息，它维持着实验室读数返回海域的路径。

不过，记录完整也不意味着一瓶海水能够代表整个空间。海洋中的垂向结构、水平输运与时间波动要求与研究问题相匹配的采样。某一点的化学状态可以测得很准，区域平均仍可能估得很差。前者是分析能力，后者还需要覆盖范围与插值依据。把分析误差压得很低，不能独自补足空间代表性。

由浓度走向通量，又增加了一个层级。某个水团含有多少碳，与单位时间有多少碳穿过其边界不同。通量需要速度、交换或其他输运信息。即使样品中无机碳浓度保持不变，也可能存在同等规模的流入与流出；反过来，浓度变化也可能来自体积或混合改变，而不完全是局部生成或消耗。

海气二氧化碳交换使这一点具体化。除了海水与大气之间的驱动力差异，还要描述气体传递能力。万宁克霍夫 2014 年的研究修订了风速与气体交换关系，使用更新的全球放射性碳约束与风场资料，明确给出参数化的不确定性。[C47-05] 同一瓶海水的化学结果，进入不同交换描述时，通量估计可能改变。

这种改变不能仅用“海洋化学测错了”解释。它可能发生在传递系数层，而非样品层；也不能因参数化更新就宣布所有旧通量失去价值。应当追踪改变的是输入资料、经验关系还是适用范围，并计算其对结论的影响。只有把各环节分开，修订才能有明确去向。

一个用于说明的假设可以显示误差如何组合：若化学驱动力估计准确，但交换速率偏高，计算出的跨界通量仍会偏高。增加同样方式的化学样品数量，不一定解决这项偏差。相反，若交换模型适当而采样恰好错过短时变化，更新模型也无法弥补缺失的化学输入。这不是两种方法相互竞争，而是证据职责需要配合。

由此看，地球循环模型并非把实验室数值按面积放大。它把多个层级连接起来：物种关系支持样品参数，样品参数与代表性支持水团状态，状态同边界和输运

共同支持通量。每一次转换都可以保留真实信息，也可能引入新的不确定性。循环的图画越宏大，这条返回具体证据的道路越不能省略。

开放体系还改变了“守恒”的检查方法。封闭容器内的物种转换，可以在指定总量中对账；开放海域则必须说明哪些边界被纳入。某处未找到的碳可能被输送到别处，而非违反守恒。对账失败首先要求检查过程与边界，不能立即从残差推导出新的化学作用。

◆ 47.4 冗余测量对体系理解的回写

如果两项独立碳参数在既定条件下能够约束一个平衡描述，再测第三项便具有特别价值。它不只是多填一个数据库字段，而可以检查由前两项算出的结果是否与另一条观测路径一致。指南因此鼓励在可能时超定体系，以冗余检验现有理解。[C47-01] 第三项实测值与计算值的差别因此成为检验入口，而非为了使数据齐全才增加的记录。

但不一致并不自动指出错误所在。仪器偏差、尺度混用、平衡常数不相容、样品改变或被忽略的组分，都可能使观测与计算分离。研究者需要按可判别性安排复查。例如，先核同一批标准与同一尺度能否协调，再检查样品是否改变，才能避免一出现残差便为体系增加新物种。增加未知量常能改善拟合，却未必改善解释。

独立性也需要检查。若第三个数值实际上由前两项推算而来，它不能再被当成独立支持。若两种方法共用同一偏差来源，一致也不能完全排除系统误差。冗余的价值取决于证据链在哪些环节分开，而不是结果栏位的数量。这个要求同原子量表的交叉检验相通，但在海水体系中有不同的仪器和尺度内容。

冗余比较要能被别人重复，公开的换算表达也必须准确。官方所附 2016 年勘误列出方程、符号和说明的订正，其中包括分光 pH 公式与部分碳参数计算表达。[C47-06] 这提供了实际的规范回写记录：规范帮助不同实验室保持一致，规范中的错误也需要公开更正。共同尺度的权威来自可纠正性，而非从不承认排印或计算问题。

勘误是否改变历史结论，还需逐项判断。一个错误可能只存在于印刷表达，实际软件已经采用正确式子；也可能已进入后续计算。仅见更正通知，不能据此宣布

整个数据集必须推翻；但完全不查下游采用，也会错过系统影响。正确的回写应记录使用版本、受影响的计算与重新计算后的差别。

指示剂纯化研究与指南更正展示了两类不同修订。前者改变测量材料及其表征，后者改变公开表达或操作说明。两者都可能使数据更可比较，却不能混为一次笼统的技术进步。材料改变需要重新校准，表达改变需要核查实现；修订类型决定下一步应由谁、在哪一环行动。

这里可以给本书自己的主张设置明确反例。如果全部不一致经尺度转换或常数校正便消失，已有海水平衡模型就应保留。我们没有理由再要求一个额外的“整体发生力”解释同一组数据。发生研究的剩余任务，是说明这些尺度和可比较标准怎样取得，以及错误为何沿某种资料链传播，而非替代已经成功的化学模型。

反之，若在独立标样、样品稳定和多路线检验后仍出现有规律残差，才有理由进一步检查遗漏过程或对象边界。残差本身不是答案，却能把下一轮研究从无边界的可能性压缩到具体条件。理论由此接受材料约束，材料也通过测量设计获得更清楚的身份。

还需要检查比较中的时间单位。不同季节的航次即使使用同一分析标准，也不能未经季节变化处理便解释为长期趋势；同一航线不同深度的样品，也不能只按地名归并。这里没有一种通用字段能替代研究设计。日期、深度和水团归属之所以重要，是因为它们决定被比较的对象是否在当前问题上具有共同性。记录这些信息并不意味着已经控制所有差异，却为后来识别误并保留了可能。

一种可接续的公共数据，应同时容许使用者看到原始观测、采用的转换和最终报告量。这样，当常数或尺度改变时，可以重新计算相应部分，而不必假装历史样品还能被再次取得。如果只保存最后一个数值，理论更新可能失去输入；如果只保存大量原始信号而没有校准和任务说明，数据也可能无法解释。保存的重点不是越多越好，而是保留使判断能够再次成立的关键关系。海洋尺度的协作就在这种有选择的记录中形成。

一瓶海水最终能够进入地球循环，并不是因为它缩小复制了整个海洋，而是因为连接样品、尺度、模型与通量的关系得到逐步维持。下一章的天体化学走得更

远：连这瓶可带回的样品也没有，只能依靠遥远信号。实验室建立的化学身份，届时必须经受另一种迁移检验。

本章来源与核验边界

[C47-01] A. G. Dickson、C. L. Sabine、J. R. Christian 编，Guide to Best Practices for Ocean CO2 Measurements，PICES Special Publication 3，2007，第 2 章第 1—4 页，直接核读化学种、总量、酸度尺度及冗余测量说明：https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook_2007/Chapter2.pdf 。

[C47-02] 同指南 SOP 6b，分光 pH 测量，核读适用范围与方法入口：https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook_2007/sop06b.pdf 。正文不重印受勘误影响的公式。

[C47-03] Xuewu Liu、Mark C. Patsavas、Robert H. Byrne，Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements，Environmental Science & Technology 45，4862—4868，2011，DOI:10.1021/es200665d。初稿核验时核读原研究摘要的纯化目标及来源差异说明，不报告未经复算的误差数值：https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es200665d 。

[C47-04] 同指南 SOP 1，版本 3.0，2007 年 10 月 12 日，第 1—3 页采样、保存与参数差异说明，直接核读：https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook_2007/sop01.pdf 。用于分析采样、保存与目标量之间的关系。

[C47-05] Rik Wanninkhof，Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited，Limnology and Oceanography: Methods 12，351—362，2014，DOI:10.4319/lom.2014.12.351。直接核读原研究摘要，范围限于参数化修订及不确定性，不作本书全球通量重算：https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lom.2014.12.351 。

[C47-06] Errata to Guide to Best Practices，2016 年 1 月 5 日，直接核读两页订正表：https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook_2007/Errata.pdf 。本章未核查各航次软件是否曾使用错误表达，不把勘误直接等同全球数据失效。

48

第 48 章

天体光谱与化学身份迁移

◆ 48.1 实验室谱如何携带化学身份

海水研究仍可以保存一份实物，天体化学经常只能接收远处传来的辐射。研究者不能把分子云装进样品瓶，却仍然能够对其中的化学物质作出可检验判断。这种能力不来自把光谱看成天然写着名称的标签，而来自实验室样品、能级关系、仪器校准和天体观测之间建立的多重约束。

实验室中的第一步仍是样品身份。若产生信号的材料究竟是什么尚不清楚，记录再精确也不足以为远程识别提供可靠名称。原料、制备、分离和对照帮助研究者把某组信号归于一种化学种；随后测得的谱线位置与相互关系，可以进入模型并预测尚未直接测量的跃迁。实物由此变成能够在别处调用的数据对象。

但实测线与预测线应当分开。科隆分子光谱数据库的格式说明同时记录频率、不确定度、强度信息、能级与量子数，并以专门标记区别部分直接实验值。[C48-01] 目录不只是“分子名称—频率”两列。它还携带这些值来自何种证据、在什么范围内可以使用的线索。

这种结构解决了一个实际问题：天文观测可能落在实验室未逐条测过的频段。若已有实验充分约束能级模型，内插预测可以具有很强依据；远离已测范围的外推则可能更脆弱。不能因为两个数值都写到相同的小数位，就认为它们具有相同可靠性。排版上的精细不是测量上的确定。

谱线的身份也不等于化学种的全部身份。某条线对应的是特定能级之间的跃迁，强度还受状态占据影响。实验室在一个温度下强烈的信号，在另一环境未必同

样明显。因此，将目录搬到天体研究中，需要同时使用位置与强度的适用条件，而不是按实验室峰高机械排序。

这让“可迁移身份”具有明确内容。它不是把一份气体的全部性质原封不动移到星际空间，而是确认某些能级和跃迁关系可以在适当变换后保持。可迁移的部分足以支持识别，不可直接迁移的部分则进入激发、温度和辐射模型。局部不变性与条件变化共同工作，才使远程化学成为可能。

同位素、不同构象和不同电荷态还要求目录避免过度合并。名称中的一个分子式可以对应多种需要分别处理的光谱对象。若检索时只保留组成而丢失状态，候选集合便会改变。这里出现的身份层级问题，与前面同分异构和固体相鉴定相通，但天体化学不能依靠取回样品补救误并，因而更依赖证据链中的细致标记。

◆ 48.2 多线识别与竞争归属

一个频率附近出现信号，是候选的入口，不是发现的终点。在谱线密集的区域，许多已知分子都可能贡献信号，未识别线也可能偶然接近目标预测。检索越多候选、越多频段，出现若干看似吻合的机会就越大。因此，身份判断必须由“找到能解释的线”推进到“同一解释能否同时承担相关线的约束”。

2018 年麦圭尔等报告在 TMC-1 分子云中探测苯甲腈，使用可分辨超精细结构的多条转动跃迁，而不是依靠一个孤立峰。[C48-02] 这类证据的价值在于，一个候选不仅要解释大致位置，还要使若干细部关系相互协调。本文不把线条数量本身当作通用合格门槛；不同观测对象的混叠和信噪条件不同，证据强度必须结合具体结构判断。

多条线也可能并不独立。如果它们都来自同一次错误的频率校准，数量增加不能取消共同偏差；如果把混叠的同一信号拆成多个分量，再把分量计作多重确认，也会夸大支持。可靠识别应说明哪些关系由独立观测约束，哪些只是同一拟合的内部结果。谱线数目是材料，不能替代证据结构。

竞争归属需要公平检查。假如一个常见分子可以解释某条目标线，研究者还应问它是否预测其他应有信号，并检查那些信号是否出现。同样的标准必须施加于新

候选。不能对新分子只要求一处吻合，而对旧候选要求完整解释整段谱；也不能因旧分子常见，就不经比较便把所有弱线归给它。

更强的检验常来自应当出现却没有出现的线。这里的“应当”必须有依据：同一物种、相容的激发条件、可观测的频段和足够的灵敏度。如果某条线本来就低于检出限，缺失没有多少反对力；若模型依据已认定的强线预测另一条清楚可见的线，而它确实缺席，归属就需要重查。

甘氨酸争论为这种反检提供了历史材料。斯奈德等 2005 年利用新的实验室测量重新检查先前归属，指出关键线未得到支持，并讨论替代分子解释。[C48-03] 这不是宣布宇宙中不存在甘氨酸，而是拒绝把当时那组观测作为已经完成的证明。对象是否可能存在，与这一次宣称是否有足够证据，是不同问题。

他们还展示，若在未确认归属的线中构造转动温度图，可以得到看似合理的结果，却未必能预测目标分子的其他关键线。[C48-03] 拟合成功因此不能自行补齐身份前提。若先假定这些线属于某分子，再把依据该假定得到的温度当作分子存在的独立证明，就形成了一个没有增加外部约束的循环。

甘氨酸反检留下的成果，是把静止频率、相关线及替代归属重新放到同一检验中。原信号的存在可以保留，信号属于甘氨酸的结论却失去支持。目录没有因此增加一个分子，已有记录中哪些名称可以继续使用反而变得更清楚。

◆ 48.3 环境模型限制了什么

确认一种分子存在，估计它有多少，解释它怎样形成，至少是三个不同命题。第一项主要需要可信的谱学归属；第二项还需把观测强度转换成数量；第三项则需要反应网络、条件与时间信息。它们能够相互支持，却不能由一个漂亮的谱峰同时完成。

强度转换为什么更依赖模型？同样数量的分子，在不同激发条件下可能将不同份额分配到相关能级；辐射经过物质时还可能发生吸收或其他传输效应。望远镜的观测范围也可能包含大小不同、状态不同的区域。由收到的信号估计柱密度时，必须说明这些条件怎样处理。识别可靠，并不免除数量估计的不确定性。

一个概念性比较可以说明问题。假定两片区域含有相同总量的目标分子，但观测所对应的上能级占据不同，那么某一谱线强度不必相同。反过来，线强相同也不保证总量相同。这个例子是为了展示推理关系，不是本章新增的天文测量。它提醒我们，光强与含量之间有一条必须公开的转换链。

天体运动还影响观察频率。实验室静止频率与天体信号之间的对应，需要相容的速度解释。如果对每条线分别选择一个不同修正，几乎总能提高表面吻合；但同一来源、同一物种的线应当接受共同运动图像的约束。局部速度差可以是真实存在的，却需空间或线形证据，不能专门为挽救每条可疑归属而任意增加。

苯甲腈的探测把一种芳香结构引入特定星际环境的讨论，但它并不自动回答所有芳香碳怎样生成。[C48-02] 从一种可识别分子到整个化学家族的丰度，再到尘埃或更复杂体系的来源，每一步都要增加材料。代表性分子的发现可以打开问题，却不能独自代表尚未观测的全部成员。

同样，一条可能的形成反应在实验室可行，不等于它在分子云中占主导。反应物是否可达、实际速率能否在相关时间内积累目标、毁损过程是否抵消生成，都进入网络判断。由产物存在倒推出唯一路径，往往遗漏多个机制能给出相似结果的可能。化学身份的确定性可以高于来源故事的确定性，这种不对称应当被保留。

环境模型在此既是支持，也是限制。它使研究者能够从遥远信号取得更丰富的推断，也规定了推断随哪些假定改变。若不同合理模型都支持同一身份而给出不同丰度，最恰当的结论是保留身份、扩大数量区间；没有必要让不确定性在各层级之间一律传染，也不能因身份稳固就取消后续层级的疑问。

SDE 的特征纠缠在这里具有具体位置：样品在实验室中的可辨认性、可迁移跃迁关系与天体中的状态分布共同规定了观测判断。它不是说望远镜创造了原本不存在的星际分子，而是说可共同研究、可计算和可反驳的天体化学对象，由这些联系取得实际入口。对远程存在的认识能力本身，确实在历史中形成。

还可以把归属所使用的资料分成两部分：一部分提出候选，另一部分承担检验。发现某几条相近信号后，从许多分子中挑出一个最像的候选，并不是毫无价值；但若再用同几条信号证明它胜过所有竞争者，证据就承担了两次不同任务。较强的后续工作，是由这个候选预先给出其他频段的要求，再到独立观测中检查。这

里的独立性不一定意味着换一台望远镜，而是意味着检验不再完全受最初挑选条件支配。

把前节的缺线检验用于丰度估计时，应逐项保存预期线强、噪声和混叠情况，而不能只留下“未检出”。没有覆盖的频段不能提供数量约束；已经覆盖的频段，则要说明多强的线才会被辨出。若不同丰度假定给出不同预期线强，就可以检验哪些假定与缺线相容。这样的记录把身份反检接到数量判断，同时保留共同激发模型的条件，避免把所有空白都赋予相同证明力。

这一点也规定了丰度上限的写法。上限并不是把不存在变成一个小数字，而是说明在特定状态模型和灵敏度下，哪些数量已经不再与观测相容。改变激发条件，上限可能随之改变；这不等于原测量无效，而是揭示数量判断的条件。因而一份可靠报告应让读者区分真正未观测的区域、观测过但不足以判别的区域，以及已经对候选形成约束的区域。三者在图上都可能没有明显峰，却属于不同的知识状态。

◆ 48.4 修正识别与公共目录

新的实验室数据能够回到已经发表的天体观察，改变其解释。这条回路在甘氨酸反检中十分清楚：研究者没有先要求重新发明望远镜，而是改善静止频率的依据，再检查原来被认为相互支持的线是否仍然成立。[C48-03] 回写发生在身份连接处，部分原始信号可以保留，名称却必须重新审查。

这与简单的数据删除不同。若一条线不再属于原候选，它仍然可能是一个真实的未识别信号，也可能被新的候选解释。应保留观测、旧归属、反对理由与新状态，才能使后续研究接续。把失败归属彻底从记录中擦去，会让下一位研究者重新走入同一陷阱；把旧归属继续当事实，又会使错误进入网络模型。

公共目录因而承担两种责任：提供稳定入口，同时记录足以改变入口的修订。频率值、拟合范围和不确定度更新后，使用者需要知道采用了哪一个版本。如果后来重新计算发现两次结论不同，版本记录可以帮助区分是天体数据改变，还是实验室谱学依据改变。没有版本的“标准值”，只是在时间维度上失去了来源。

对于预测目录还应保留模型层级。一次新增实验可能主要改善某个频段的预测，而不是使整个分子全部能级都获得同等精度。使用者应按实际范围获益，不应

把一次局部提高扩写为无条件精确。目录中的注释不是可有可无的附文，它规定数值被允许承担多大外推责任。

重分析也需要避免选择性。如果只检查能够支持新归属的旧数据，忽略已经公开的反对频段，回写就会退化为重新包装。更强的做法是让新归属提前承担相关观测的共同要求，包括未检测结果。这样，未来新增信号可以继续支持或削弱它，而不是每出现新资料就临时改变判断标准。

本章没有把光谱学的成熟检验方法归为 SDE 发明。多线比较、误差传播与竞争模型早已承担这些工作。发生研究的具体任务，是指出哪些东西在一个时代被当作稳定身份入口，后来又因何种证据重新开放。如果新术语没有改变可检查的区别，就不应声称提供了更好的分子识别机制。

甘氨酸案例也显示了纠错所依靠的稳定部分：实验室新测量提供了更强的频率约束，原有天体信号才能据此接受重新归属。错误之所以可以被指出，是因为某些关系比原先更可靠，而不是所有解释同样任意。可错性与稳定性共同构成研究能力，不能只保留其中一面。

远程化学身份的成功迁移也有实际创造性。它使过去无法单独提问的天体组分成为可持续积累证据的对象，并使实验室人员、观测人员和模型研究者能够围绕同一问题协作。创造发生在公共研究能力和对象身份层级，不能因此被缩成换了一个看法，也不能扩大为人类制造了那个分子云。

从这里转向工业与环境责任，问题看似从遥远宇宙回到地面，其实仍沿着同一条证据要求：一个名称和一组性质在离开最初实验条件后，是否仍能支持原来的判断？工业产品进入土壤、水体和生命过程时，同样要追踪身份保持、转化与作用范围。只是在那里，我们不仅解释远处发生了什么，还要承担自己制造能力的后续结果。

本章来源与核验边界

[C48-01] Cologne Database for Molecular Spectroscopy，经典目录格式与选择规则说明，核读频率、不确定度、强度、实验值标记及量子数段落，访问于 2026 年 10 月 16 日：https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/predictions/description.html 。未下载全库作逐条审计。

[C48-02] Brett A. McGuire 等，Detection of the aromatic molecule benzonitrile (c-C6H5CN) in the interstellar medium，Science 359，202—205，2018。核读作者公开 PDF 的摘要与多线确认说明：https://mcguirelab.mit.edu/papers/pdfs/mcguire_2018_science_202.pdf 。正文不作原谱重拟合、不扩大为全部芳香分子丰度结论。

[C48-03] Lewis E. Snyder 等，A Rigorous Attempt to Verify Interstellar Glycine，Astrophysical Journal 619，914—930，2005；作者预印本 2004。核读第三节判据、第四节关键线反检、第五节转动图反例及结论：https://arxiv.org/html/astro-ph/0410335v1 。官方出版元数据复核：https://www.nist.gov/publications/rigorous-attempt-verify-interstellar-glycine 。本文只评价该次历史归属，不把 2005 结论当作截至今日宇宙甘氨酸存在状况的全面判断。

本章没有取得天体样品，也未重新处理望远镜数据；关于模型层级、版本责任与条件比较的论述是本书分析。实验室新谱改变旧归属是已核研究的实际过程，目录下游具体软件采用未作全面追踪。

49

第 49 章

工业化学与环境责任的发生

◆ 49.1 从反应收率到生产系统

一份合成报告可以在产物分离、称量和确认结构时结束，产品的物质历程却并不在那里停止。它还会经过储运、使用、混合、磨损和处置，进入并非为最初反应设计的环境。前章讨论名称怎样跟随远处的信号；本章追问，制造者怎样跟随已经离开反应器的物质。这里发生改变的，不只是研究范围，还包括什么才算一次合成的充分成功。

收率回答实际取得的目标产物相对于理论数量有多少，它不会自动说明全部原料去了哪里。一个高收率步骤仍可能生成大量计量副产物，也可能依赖很重的分离负担。特罗斯特在 1991 年提出原子经济性，把反应物中的原子有多少进入目标产物纳入合成效率的讨论。[C49-01] 这项转移的意义在于，原来可以放在反应式边缘的去向，开始进入路线选择的中心。

原子经济性与收率并不互相代替。前者可以在理想配平反应的层面比较原料分配，后者需要实际操作结果。即使所有反应物原子在理想式中都能进入产品，实验中仍可能发生副反应，或者需要大量溶剂才能获得纯品。反过来，低原子经济性的过程也可能有成熟而有效的物料回收。判断哪条路线更好，必须先说明比较在哪一层进行。

这种层级区分使工业化学不再只是把烧瓶放大。生产系统需要协调传热、混合、设备材料、停留时间和分离操作；其中任何一项变化都可能改变原来被视为固定的反应表现。实验室里很快的反应，如果实际热量难以及时移走，其快可能成为

需要控制的性质。可放大性不是附加在反应知识之外的市场意见，而是材料转化在另一组约束下的可实现性。

评价边界也应公开。只计算反应器内的物料，可以回答局部优化问题，却不能据此宣布整个供应链更清洁。催化剂的制造与再生、原料的取得、溶剂的循环和产品使用寿命，可能分布在不同地点。扩大边界不等于每个项目都必须无限追溯，而是应对比较结论负责：结论覆盖到哪里，账目至少要覆盖到那里。

边界还涉及共同功能。若两种包装材料提供的保护能力与使用次数不同，仅比较每千克材料的排放，可能把功能差异藏起来。若一种工艺提高产品耐久性，却增加制造阶段消耗，评价需要让使用阶段的收益与制造负担进入同一明确问题。功能单位的选取具有价值成分，但并不因此成为任意选择；它要接受实际用途的约束。

这也解释了环境责任为何不能只由一个总分表达。危险性、排放量、能源需求与资源占用可以在不同方向上变化，综合权重需要公开，局部结果也需要保留。否则一个漂亮数字会使读者无法判断，是材料本身的性质改善，还是某项负担在计算中被赋予了较小权重。可追溯的多项比较，比没有来历的绿色名次更有研究价值。

从 SDE 看，显露的是原先未被计入成功的物料去向；差异序列不再只有收率高低，还包括不同路线与系统边界下的负担；特征纠缠则是反应、分离与使用共同限制可接受方案的关系。这些术语只有落实到实际账目和选择变化时才有内容。它们不能把已有的工程分析与环境核算据为自身的发现。

◆ 49.2 氮流与聚合物的后续命运

肥料提供一个不宜按产品出厂日期截断的问题。塞比洛等人在法国两个土壤渗漏仪中跟踪一次同位素标记施肥，研究持续约三十年。结果显示，进入土壤有机物的肥料氮可以在多年后重新参与作物吸收与水体输出。[C49-02] 这项追踪使施肥年份与后续输出年份能够分开记录，来源的时间长度得到实测支持；具体比例仍属于所研究的土壤体系。

同位素身份与化学种身份在此必须分开。标记氮的去向可以被追踪，并不意味着最初施入的硝酸根分子一直保持原样。氮可以在不同化合物之间转化，而同位素

信息仍提供来源线索。因此，“还在土壤里”不能自动译为“原来的肥料尚未变化”，“流入水体”也不能直接读成原样分子的简单穿行。

这项研究随后引出公开讨论。卡斯特拉诺与戴维指出，一次标记肥料的长期命运与农业土壤全部硝酸盐淋失之间不能直接画等号，并讨论通过管理使矿化氮重新进入土壤有机物的可能。[C49-03] 这不是否认标签测量，而是限制由标签历史推向流域治理结论的跨度。实验对象与政策对象之间，还需要额外连接。

由此可以区分两种错误。一种只看当年作物吸收，忽略较长的物质留存与再释放；另一种看到长期留存，就断言当下调整管理没有作用。前者把时间截得过短，后者把来源的年龄误当成干预的不可改变性。责任要求同时保留历史负担和当前可行动的环节，而不是让其中一个取消另一个。

聚合物的后续命运提出相似而不同的问题。制成物失去外形、链发生断裂、生成可回收单体，以及最终转成环境中的简单产物，是不同结果。一个瓶子碎成小片，不等于其材料已经消失；能够在特定反应器中解聚，也不等于散落材料在普通环境中会以同样速度转化。评价必须指明所测终点。

图尔尼耶等人 2020 年的 PET 研究提供了一条实际连接：工程化酶用于处理经过预处理的废 PET，再由回收的对苯二甲酸制备 PET 和瓶子。[C49-04] 这一结果支持特定材料回收路线的可行性，而不是所有塑料均可同样处理的判断。特别是，回收单体能够重新进入合格产品，构成了比仅报告表面侵蚀更完整的证据。

这里的同一性有两种连续性。原瓶的形状与聚合链可以被破坏，但可识别单体及再聚合性能保持了材料循环的连接。环境责任并不要求每个物体永远保留原样，而是要求说明哪些转化得到控制，哪些成分成为可用产物，哪些仍需处置。闭合一条化学路线，也不等于已经闭合收集与运输网络。

氮与 PET 因而不能被压成一个“循环经济”口号。氮的生物地球化学流动和工业聚酯的回收路径具有不同机制、尺度与干预入口。氮流以同位素追踪来源，并允许所含化学种改变；PET 路线以单体鉴定和再聚合衔接解聚前后。两者都越过一次投入或产出记录，但连续性所依赖的标记和终点各不相同。

◆ 49.3 绿色化学改变哪些目标

美国环保署对绿色化学的官方说明，把减少危险物质的使用与生成放入产品和过程设计，并将这一要求贯穿制造、使用与最终处置。[C49-05] 这个定义的重要方向是向前移动干预：不仅询问废物流出现后如何处理，还询问是否能够通过设计避免产生它。它没有使污染修复失去价值，而是改变了研究者开始比较方案的位置。

前移目标会改变实验筛选方式。如果只按初始活性挑选催化剂，可能留下在连续运行中迅速失活的方案；若加入寿命和再生要求，候选排序可能改变。同样，酶反应在某个清洁模型底物上表现优越，并不保证它能处理成分复杂的回收料。新的目标不是原结果的道德修饰，而是要求增加原来没有承担的试验。

在 PET 研究中，一个具体选择尤其有启发性：作者为了减少盐添加及后续纯化负担，以酶结构改造探索稳定化方案，而不只依赖加入钙离子。[C49-04] 这里工程判断进入了分子设计。并不是先完成一个与环境无关的最佳酶，再在论文结尾附上环保用途；后续过程的负担已经影响前端的结构方案。

这类回写仍需防止目标偷换。提高催化剂稳定性可以减少更换，但若同时大幅降低反应效率，整体结果必须重新比较。减少某种溶剂也可能增加另一种分离投入。研究不应要求每个指标都同时最佳，而应报告冲突发生在哪里，哪项选择由证据支持，哪项取舍依赖用途与价值判断。

对“可降解”的要求同样需要条件。产品使用时必须稳定，使用后又希望能够转化，这两项要求可能冲突。解决办法不是给材料贴上一个永久标签，而是寻找可区分的触发条件、处理设施或收集路径。如果只有专门处理条件才实现目标，说明中就应保留这个限定，否则设计能力会被宣传成环境自行承担的能力。

来源可再生也不自动保证负担较低。生物来源说明原料形成的某种历史，不直接给出土地、水、加工与运输的完整后果。这里不需要预先排斥任何原料类型，而要防止名称代替计算。一样的官能团可以来自不同生产路线，最终分子身份相同，环境账目却可能不同；材料身份与过程身份需要同时保存。

实验室的创新评价因此可以增添两个明确问题：新路线在哪个环节减少了可测负担，哪些负担只是移到了别处？回答可以暂时不完整，但不完整性应定位在环节

上。说“还需全面评价”不能成为省略已经可测项目的理由，也不能因为尚有空白就抹去已证明的局部改进。

更深的变化发生在成功标准的公共性上。由谁来确定需要维持的产品功能，由谁来承担新增检测成本，由谁能够看到长期排放记录，都影响证据能否进入决定。化学数据不会自行安排这些关系，但数据的表达方式可以扩大或缩小讨论空间。把条件、失败与权重保留下来，能够使不同立场针对同一个可审查问题展开分歧。

◆ 49.4 责任如何回写研究

责任如果只在事故发生后出现，就难以改变最初的设计。更可执行的路径，是为产品预先安排能够返回研究环节的信息：预期使用场景、可能转化产物、材料收集方式，以及当观察偏离预期时由谁重新评估。这里的“预先”不是要求准确预言所有后果，而是建立一种有能力承认并处理偏差的关系。

回写至少包括三个不同动作。第一是修订描述，例如确认原来标为完全回收的部分实际只是获得了中间产物。第二是调整过程，例如减少引入难以去除杂质的操作。第三是改变目标，例如不再追求某种短期性能的极值，而转向在可回收约束下满足功能。三者不能混写：更新措辞并不等于已经更新工艺。

以 PET 路线作分析性检查，酶解转化率、单体纯化收率、再聚合合格率与最终回收覆盖率分别属于不同节点。若只取其中最高的一项作为“循环率”，便会把未完成的连接隐藏起来。这不是本书重新测得的产业数据，而是由实际路线提出的报告要求。它要求每个百分数带上自己的分母，并说明节点之间的损失。

氮的长期追踪则要求保存不同时间尺度的判断。当年减量施肥的效果与过去输入的后续释放可以同时存在。评价一个管理调整，既不能只等长期库全部耗尽才承认变化，也不能只见短期水质改善就断言历史负担已经清除。检测频率、观察期限与预期响应应相互匹配，才能让行动接受公平检验。

历史材料还提醒我们，责任不能简单归给最后接触物质的人。配方设计者、制造者、使用者与处置者掌握的信息和行动能力不同。合理分工应沿着能够改变结果的环节展开：知道材料组成的人保留组成信息，控制制造条件的人记录工艺差异，

能够观察使用后表现的人提供反馈入口。具体制度怎样分配义务需要另行讨论，化学证据首先应避免被接口割断。

所谓公共操作方式的形成，在这里可以非常具体：同一回收声明采用相同终点，不同批次保留可比较记录，出现异常时能够找到原测试条件。它不是抽象地要求大家更负责，而是使责任不依赖个人记忆。标准化有助于这种能力，但标准也需注明适用材料与条件，不能把尚未验证的新类别强行装入旧的合格框。

这里还存在一种值得保留的紧张关系。商业保护可能要求不公开完整配方，环境追踪却需要足够信息识别风险及转化。化学思想史不应假定两者天然和谐，也不必把所有保密都等同欺瞒。实际问题是，哪些信息对检验不可缺少，能否在适当访问安排下获得，以及缺失信息使哪些结论暂时不能成立。

发生研究能够解释责任怎样进入研究对象，但不能凭自身框架算出正确的环境政策。SDE 若有用，应帮助定位比较失效的连接：是样品不相同，时间不相同，终点不相同，还是负担被排除在边界外。定位之后仍须回到测量、机理、工程与公共讨论。伦理要求扩大提问，并不代替具体问题的专业证据。

这也给“科学创造新世界”增加一项不能省略的重量。新材料与新生产方式扩大了可实现的生活安排，同时改变了别人和未来研究者必须面对的物质条件。创造不仅发生在成功产物被命名的时刻，也延续在这些条件被监测、重新设计或停止使用的过程中。若只统计新增物种而不记录后续转化，创造的叙述便少了自己的物质后半程。

研究记录还应区分没有出现问题与没有寻找问题。如果只测目标单体，未检出的其他组分可能根本不在分析范围内；如果只随访能够回收到的产品，就不能由样本的良好表现推断全部售出产品的命运。报告检测范围与失访部分，会使结论显得更有限，却使后续研究知道应补在哪个位置。失访比例与未测组分由此成为下一次追踪的对象，不能继续藏在一个总回收率之内。

相应地，退出一条路线也可以构成知识成果。若反复研究显示某种性能依赖难以控制的后续负担，停止追求它并不自动意味着化学能力倒退。保留停止依据，可以帮助后来者区分技术条件尚未达到与目标本身已经改变。反过来，若新分离方法

使旧限制得到解决，旧结论也应允许重新开启。责任的连续性要求记住理由，而不是把每次决定固定为不可改变的道德标签。

对生产历史的书写因此需要同时记录收益、负担与修订能力。只写污染会抹去产品解决的实际问题，只写性能则让受影响者成为故事之外的人。把两者放在可追踪的物质历程中，才可能说明同一种技术为何曾被合理接受，后来又为何需要改变，以及新的判断需要哪些新增证据。

下一章将把这项要求转向本书自己的解释。分子机制能够说明哪些转化，工程比较能够说明哪些选择，发生分析又能够增加什么？只有把各自的证据任务分清，才可能在承认化学的物理基础时理解其独立问题，也才能避免让哲学名词代替已经完成的科学工作。

本章来源与核验边界

[C49-01] Barry M. Trost，The Atom Economy—A Search for Synthetic Efficiency，Science 254，1471—1477，1991，DOI：10.1126/science.1962206。核验出版元数据与原摘要索引；正文只采用原子利用的概念，不声称完整核读所有合成实例：https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1962206/ 。

[C49-02] Mathieu Sebilo 等，Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils，PNAS 110，18185—18189，2013。核读公开摘要及原文检索所示实验范围，网页正文访问不稳定，未重算同位素资料：https://doi.org/10.1073/pnas.1305372110 。

[C49-03] Michael J. Castellano、Mark B. David，Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils is not necessarily related to nitrate leaching from agricultural soils，PNAS 111，E766，2014，DOI：10.1073/pnas.1321350111。核读公开原文索引的论点与土壤再固定段落：https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3939914/ 。同时核验作者答复 DOI：10.1073/pnas.1321967111 的存在与元数据，未将答复全文视为已核读。

[C49-04] V. Tournier 等，An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles，Nature 580，216—219，2020。核读研究机构公开 PDF 主文第 216—219 页，重点为预处理、稳定化选择、单体纯化与再制瓶：https://www.inrae.fr/sites/default/files/an_engineered_pet-depolymerase_to_break_down_and_recycle_plastic_bottles.pdf 。本文不将 2020 实验扩为截至今日工业部署或完整生命周期结论。

[C49-05] US EPA，Basics of Green Chemistry，核读定义、十二原则与源头减量说明，访问于 2026 年 10 月 16 日：https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry 。本文不提供法律适用意见。

50

第 50 章

还原 机制与发生解释的比较

◆ 50.1 还原一词包含哪些不同要求

上一章把产品的物质历程接回合成目标。这样的扩展很容易引出一句过强的话：既然需要考虑那么多关系，化学就不能由物理解释。然而，研究范围扩大与物理依赖是否成立，并不是同一个问题。反过来，承认物质服从物理规律，也没有直接证明一项具体化学研究已经得到充分解释。本章先把这两种过快的推论停下来。

斯凯里在《还原的歧义》中既承认量子化学的实际成功，又讨论数值计算、概念理解和本体主张之间的差别。[C50-01] 本书采用这一问题区分，而不把他的全部哲学立场当作共识。特别是，他所讨论的争论具有历史位置，不能把 2007 年的判断直接当作今天所有计算能力的清单。

至少有四项要求需要分别提出。物理依赖问化学变化是否需要违反或超出已知物理作用的特殊力量；实际计算问在给定体系、条件与误差容许下，能否取得可靠结果；概念翻译问酸、元素、反应或结构等概念能够怎样进入另一套理论；学科自主则问化学是否仍有自己的对象选择、实验能力与评价任务。回答其中一项，不能自动包办其余各项。

例如，计算结果依赖近似并不意味着它不是物理解释。只要近似条件明确，误差经过检验，结果能够支持新的可靠判断，它便具有实际认识价值。以必须无近似地解决一切体系作为还原成功的条件，会把通常的科学工作预先判为失败。同样，计算在某类问题上成功，也不能未经论证就扩大为所有化学概念都可以取消。

科恩的密度泛函工作提供了应当认真承认的方向：电子密度成为处理电子结构的重要入口，计算方法拓展了可以处理的化学体系。[C50-02] 本章不重述其数学推

导，也不以哲学术语替代性能验证。它只坚持一个公平起点：能量、结构与其他性质的可靠计算，是解释比较中需要计入的成果，而不是为强调化学独立性而可以略去的技术细节。

学科自主也不要求一种与物理隔绝的物质。研究者可以借助量子计算提出候选，依靠合成取得样品，再通过谱学和反应性建立身份。这里每一步都可以与物理相容，而整个问题的组织仍需要化学知识。自主可以体现为任务与操作的不可省略，未必表现为自然规律之间的冲突。

因此，本书不把“由物理组成”与“只需写出物理方程”当作同义语。完整说明一个实验，还需要说明边界条件、样品制备与测量对应。它们有时能够进一步进入模型，有时暂时作为外部输入。关键是这些输入在当前解释中承担什么，而不是事先宣布它们永远不能被解释。

比较由此要先固定待解释结果。若问题是反应速率，发生分析不能以补入人物背景代替动力学预测；若问题是某个速率为何被共同接受为活性指标，则需要追踪比较协议的形成。只有说明新增问题与原结果怎样相接，才有理由讨论解释层次的扩展。

◆ 50.2 同一案例的机制解释强度

先看表面反应。埃特尔的诺贝尔讲演将表面上的复杂图样与可以研究的反应过程联系起来，公开摘要明确把一氧化碳氧化中的反馈机制列为图样形成的解释。[C50-03] 对这样的工作，不能再用“传统理论只研究孤立粒子”作为批评。机制研究本来就能够处理吸附、相互作用、空间变化与反馈。

一个机制的强度，不在于它出现了多少箭头，而在于箭头连接的变量能否受到独立限制。若改变某项条件，模型对反应状态提出明确要求，实验又能辨别这些要求，解释就超出了事后描绘。复杂图样被某组关系生成，并不意味着所有细节都已唯一确定；但局部未定不能抹去已建立的因果约束。

超分子识别也如此。莱恩的讲演将分子互补性与受体、底物的结合联系起来，并将识别、反应及运输作为相关而不同的功能。[C50-04] 这些研究并未把性质简单

塞回一个孤立分子。第四十四章已据此分开结合偏好、动态交换与运输功能；新增分析应检查这些判断怎样迁移到另一组客体或介质。

分析一个具体选择性结果时，可以先问在什么介质、竞争者与测量条件下得到比较，再问拟议结合关系怎样解释差异。若同一结构变化在多组条件下带来可预期的结果，机制获得支持。若更换溶剂使排序变化，首先应检查相应相互作用与状态是否已被理论考虑，而不是马上把失败归给研究框架不够整体。

海水体系使比较更清楚。第四十七章所用指南以明确的组成、平衡关系与条件连接不同碳酸盐参数。[C50-05] 它已经区分具体化学种与分析总量，也规定跨条件换算需要什么信息。因此，发生分析不能以“海水不是孤立分子”作为发现。真正可追问的是，这些量与尺度怎样成为不同实验室能够共同使用的接口。

同一海水样品的某个计算偏差可能有不同来源：平衡模型的限制、输入数值误差、样品改变或尺度混用。先把这些可能分开，比直接宣称“对象受情境决定”更能帮助研究。假如冗余测量定位了尺度换算错误，修正后模型继续有效，那么这个案例支持的是模型与操作的协调能力，不是机制解释的整体失败。

三个案例共同表明，机制并不与关系对立。机制的任务是说明特定组织条件下，什么变化能够引起什么结果；它可以跨尺度，也可以包含环境。发生分析如果要加入，就应指出某个原被固定的条件如何在研究历史中形成并发生改变。两者之间的边界由具体解释任务决定，不能由术语的表面印象决定。

还需要承认，科学家自己的机制研究有时已经包括这种历史反省。方法论文可以讨论为何选择某种样品、怎样修订误差模型、何种旧定义造成混淆。遇到这类材料，本书应记录已有贡献。如果它完整说明了对象选择与规则修订，就没有必要再把同一说明包装成哲学独有的成果。

◆ 50.3 对象发生解释的独立任务

物质形成与研究对象成立是不同过程。一个反应生成产物，涉及实际组分的变化；一个原先混在其他结果中的信号被分离、命名并建立比较方法，则涉及可研究对象的成立。两者可以相互推动，却不能因为使用同一个“发生”就合并。新名称不必对应新制造的物质，新产物也未必立刻获得稳定身份。

对象发生解释的独立任务，是把后一种变化还原成可核查过程。例如，一份样品何以从“不纯的旧物质”改判为“不同的化学种”，需要知道比较实验、分离手段与命名原则的实际改变。仅列出时代背景不能完成任务；需要指出某项新证据怎样使原判据不再足够，以及新的判据排除了什么替代解释。

第四十八章的光谱归属反检提供一个有限样本。原始信号可以继续存在，分子身份却因实验室频率和共同线要求而被重新审查。物质未必发生了变化，研究者可合理作出的归属发生了变化。发生分析关心的是这一连接怎样被建立和撤回；频率测量与光谱机制则提供撤回的实质理由。前者追踪归属的改写，后者给出关键线为何不再支持它的检验依据。

若要证明一种新判据真正形成，还应寻找使用它的后续记录。有人提出建议，不等于共同体已采用；一次讨论承认问题，也不等于软件、表格与实验报告已经改变。由提议到规则，需要可追踪的操作痕迹。没有这类材料，最稳妥的表述是出现了新的问题意识，而不是宣布整个化学世界完成重构。

失败材料尤其重要。如果不同实验室保持各自方法仍能得到相容结果，某种统一规则可能并非对象成立的必要条件。如果新名称没有改变任何分离、预测或交流能力，其创造性可能主要停留在分类便利。反过来，若名称修订使原先不能比较的实验第一次可共同检验，它便具有更强的操作意义。贡献的层级应随材料而变化。

这一要求也限制背景解释。仪器经费、人员协作、工业需求与制度安排可能影响研究，但影响不能仅凭同时存在来证明。要说明某项资源为什么对关键测量不可替代，某个需求怎样进入选择指标，或者某项程序如何改变了可接受证据。只有找到作用环节，外部条件才从背景清单变成解释的一部分。

本书所谓科学世界的创造因此分为几个可检验的命题：是否获得新的材料，是否建立新的身份关系，是否形成新的属性比较尺度，是否使某种公共操作成为可能。某个案例可以只支持其中一项。把四项同时写进每个故事，反而使概念失去分辨力，也会掩盖那些没有取得预期成功的实验。

独立任务还不等于独占任务。化学史、科学社会研究、测量学和化学信息学都可能提供同样严密的说明。本书能够主张的，是一种把材料、比较与修订联系起来

的组织方式。若组织方式使遗漏显现并带来新的可核问题，它有价值；若仅仅重排既有事实，价值应限于表达和教学，不能冒称新的因果理论。

◆ 50.4 对本书也实行相同的反检

前面的标准必须作用于本书自己。S、D、E 若只在成功案例中出现，而在失败案例中也总能被重新解释为成功，那么框架便无法接受反检。更合理的做法，是在阅读材料之前说明预期差别：哪类证据支持对象判据发生变化，哪类只支持操作改善，哪些材料会使原先归类被撤回。

本书的三式是分析关系的表达，而不是已经完成参数估计的定量规律。它们不能因为写成式子就获得预测准确性的地位。要提出定量主张，必须另行规定变量、单位、测量方式、拟合与外部检验。当前历史论证能够承担的是定位关系与比较路径，而不是未经试验就宣称胜过成熟动力学或优化算法。

六种路径也应允许无法判定。若缺少过程记录，或多个环节并行推进，就不应强行指定唯一进入次序。尺度形成、合成扩展与身份修订可以沿不同局部路径发生，不要求每个案例同时具备四类创造。保留这些区别，路径才能成为比较工具；若为了完整性凑齐所有标签，就会把历史多样性变成框架自身的回声。

统一性、多样性与和谐性同样不应自动等同赞许。统一可以提高可比性，也可能过早抹去条件差别；多样性可以保留发现机会，也可能造成重复与无法交流；和谐若指各项工作能够彼此承接，就应由接口有效性来证明，而不是由叙述语气平顺来证明。三者之间存在需要具体处理的张力。

可以用一组共同问题进行比较：解释要回答什么结果，使用什么输入，哪些输入被视为固定，哪些变化能够反驳结论，修订之后又改变哪项操作。量子计算、机制模型与发生分析都可以回答这组问题，但答案不必相同。这样比较的是任务完成程度，而不是谁使用了更宏大的词汇。

最强反例需要明确接受：若既有机制理论已经解释了研究对象的选择、测量方式和规则更新，发生框架没有发现遗漏，那么本书在该案例中的独立增量就很小。可以保留有助理解的叙述，却应撤回理论优越性的主张。承认这一点不是让所有框架等价，而是给优势主张安排真正可能失败的条件。

同时，没有新增数值预测也不等于没有知识价值。澄清两个历史记录为何不能直接比较，追溯一个身份合并如何影响后来的检索，或者指出某项结论超出了原测量范围，都可能使研究更可靠。这些贡献需要自己的证据，不应伪装成定量胜出，也不应因为不是定量胜出就被预先排除。

评价还应避免事后选择容易成功的材料。若只挑身份发生剧烈争论的章节，当然容易发现判据变化；若只挑结构稳定、计算成熟的体系，又容易低估实验规范的作用。较公平的样本应包括成功迁移、局部失败与没有发生重构的情形。各类材料使用相同问题，才可能看出框架究竟具有区分能力，还是只把选材倾向重新说了一遍。

同样，研究者之间的不同判断可以成为检验资源。两位读者依据相同记录却把一个事件归入不同路径时，应比较各自引用的证据与判定阈值。如果分歧来自定义不清，就修订定义；如果来自史料缺失，就保留不确定；如果来自多种变化同时发生，就允许多项归类并说明主次。不能把所有分歧都归为对框架理解不足。

后续版本还应注明修改落在哪个判断上：海水尺度换算若已解释残差，应保留平衡模型；甘氨酸归属若不再成立，应撤回对应名称而保留可用观测。两者都属于修订，却改动不同对象。把这种差别留在版本记录中，才能检查本书是否让同一证据标准产生了不同而适当的结果。

接下来进入数据库与自动实验，比较会更加具体。编号、标准化规则与评价函数把大量前提写进机器可执行的过程。它们能够扩大化学行动能力，也可能使未经检查的归并反复传播。下一编将逐一检查这些接口：先问记录认定了什么，再问机器选择了什么，最后问实际样品支持什么。只有保持这些层级，自动化的成功与错误才都能被准确记入化学思想史。

本章来源与核验边界

[C50-01] Eric R. Scerri，The Ambiguity of Reduction，HYLE 13(2)，67—81，2007。核读引言、量子化学、还原含义、数值与概念及本体讨论段落：https://www.hyle.org/journal/issues/13-2/scerri.htm 。本章不把作者观点或其年代判断视作无争议现状。

[C50-02] Walter Kohn，Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals，诺贝尔讲演，1998；官方 PDF 与官方自述的检索文本，PDF 打开失败，未声称逐页核读：https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/kohn-lecture.pdf ；https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/biographical/ 。仅采用电子密度入口与计算贡献的概括，不给出精度或最新能力判断。

[C50-03] Gerhard Ertl，Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity，诺贝尔讲演 2007，Angewandte Chemie International Edition 47，3524—3535，2008。核读出版社摘要与参考文献页，未将全文视作已核：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200800480 。正文未重述具体振荡模型或声称重新验证。

[C50-04] Jean-Marie Lehn，Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives，诺贝尔讲演 1987，期刊版 1988，DOI：10.1002/anie.198800891。核读原讲演公开摘要及出版社摘要：https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/lehn-lecture.pdf ；https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198800891 。只采用互补性及功能区分，不扩大为具体体系数值。

[C50-05] Dickson、Sabine、Christian 编，Guide to Best Practices for Ocean CO2 Measurements，2007，第 2 章。沿用第 47 章已核读的基本量与平衡条件：https://www.ncei.noaa.gov/access/ocean-carbon-acidification-data-system/oceans/Handbook_2007/Chapter2.pdf 。

本章大部分为本书解释任务的比较与自我约束；不声称进行新的量子计算、动力学拟合或框架优越性试验。

第 11 编

数据 自动实验与公共判断

编　序

数据库、预测模型和自动实验把大量既有知识组织成新的研究能力。它们如何定义对象、保留条件、产生候选并确认成果，是本编的中心问题。从记录差异到实验更正，判断责任始终需要能够返回证据。计算与自动化的价值，将通过实际完成了哪些环节、仍缺哪些环节来辨认。

本编章节

第 51 章 数据库怎样定义化学对象

第 52 章 机器人探索及其既定问题空间

第 53 章 生成式设计与可合成性检验

第 54 章 自主实验的更正与判断责任

第 55 章 新颖性 复现与证据回写

51

第 51 章

数据库怎样定义化学对象

◆ 51.1 从物质记录到结构记录

打开一个化合物页面，很容易产生一种印象：名称、结构图、性质和相关论文都围绕一个早已确定的对象排列。实际工作更复杂。不同机构提交的记录可能使用不同名称、不同画法，也可能指向不同批次的样品。数据库必须决定哪些信息能够放在一起，又应保留哪些差异。页面的整齐，是处理过程的结果。

PubChem 提供了一个可以检查的例子。它区分保存提交者描述的 Substance 与由结构标准化生成的 Compound，前者使用 SID，后者使用 CID。官方说明把后者解释为将一个或多个提交记录连接到规范结构的方式，而不是将每次提交都当成新的独立化合物。[C51-01] 这使分散信息能够通过共同入口被找到。

归并解决的是实际困难。若同一结构仅因绘图次序、名字或某些表示惯例不同而分散，检索者会漏掉资料，统计者也可能重复计数。一个共同编号能够减少这些负担。但共同入口并不说明不同瓶子具有相同纯度、含水量和制备历史，也不保证不同来源的每项性质已经相互验证。结构同一性是数据库承诺的一种同一性，而不是所有层级的同一性。

提交记录本身也不是一份样品的完整替身。它可能描述商品、文献对象或其他来源材料，具体含义取决于提交者。因此，SID 不能简单译成“真实瓶号”，CID 也不能译成“已经实验确认的一种物质”。先理解记录的用途，才能判断一个关联究竟提供了多强的证据。编号的精确性不会自动传递给编号所连接的全部说法。

有价值的组织方式不是把来源抹去，而是在归并后仍能回到来源。官方 Substance 说明强调贡献机构的记录归属，并将可标准化的结构关联到派生的

Compound 记录。[C51-02] 这允许两种工作同时进行：通过共同结构搜集资料，通过原记录检查不同描述。便利与追溯不是互相排斥的目标。

对化学身份史而言，这里出现了一种新的规模。过去的命名表也合并同物异名，现代数据库则把合并结果变成可被程序反复调用的对象。一次归并不仅影响读者看到哪张页面，还可能影响训练集怎样去重、候选怎样排序、相似性搜索怎样连接。这些后果需要实际追踪，不能只凭规模巨大就宣布所有研究都已改变。

因此，本章将三层放在一起审查：提交者描述了什么，标准化保留了什么，使用者又据此推断了什么。第一层可能含有错误，第二层可能有明确的处理边界，第三层可能超出前两层的承诺。把错误都归给“数据库不准确”，会失去修正位置；把共同编号当成最终裁决，则会让必要的追问停止。

从这里看，数据库定义对象并不意味着它任意创造化学事实。结构规则必须尊重化学限制，资料也有来源约束。但它确实规定了某种可计算的等价关系：在当前任务中，哪些不同记录被允许作为同一入口使用。理解这种等价关系，是理解机器后来探索哪一个化学空间的前提。

◆ 51.2 标准化的化学前提

哈恩克、金与博尔顿 2018 年的原研究把 PubChem 流程分为结构核验和规范化，并分别讨论价态、互变异构表示与立体信息。[C51-03] 本章据此选三个问题，不把当年的实现细节当成永不变化的规范。标准化既包含化学判断，也包含为了稳定检索而作的表示选择，两者需要逐项区分。

首先是价态。一个连接表能被文件解析器读取，只能说明格式可识别，不说明原子连接在所用模型下合理。如果结构包含不能由现有信息解释的价态，拒绝自动归并可能比猜测提交者意图更可靠。程序无法修正并不证明自然界不可能出现相关化学现象；它说明这份表示与当前规则之间存在尚未解决的不一致。

这里的工程克制具有认识意义。某个异常也许是多画了一根键，也许是想表示特殊相互作用；在缺少来源解释时自动删除一条键，可能修好一个记录，也可能破坏另一个。记录错误、表示不足与化学新颖性不能共用一个标签。应保留异常原因，使后续人员知道需要补的是结构资料、表示能力还是规则本身。

其次是互变异构。为检索选择一个规范形式，目的是让某些可互相联系的表示获得稳定入口。它不必等同特定溶剂与温度下占优势的实际形式。若把用于注册的代表图直接当作计算性质时唯一应考虑的状态，就把两个任务混在一起。稳定编号所需要的唯一性，不能消除体系中实际的状态分布。

共振表示与互变异构也不能混为一谈。不同电子式可以描述同一离域状态，而互变异构涉及原子位置及相应键的变化。某项算法可能对两类差异都做处理，但处理相似不等于化学关系相同。解释标准化时若只说“不同画法被统一”，就可能掩盖哪些差异只是表示问题，哪些还关系到条件依赖。

第三是立体信息。未知构型不等于没有立体异构，更不等于已经证明样品为等量混合。原研究的流程说明，在某些信息不足的情况下保留未定义标记。[C51-03] 对使用者而言，这意味着一张看似完整的结构图仍可能包含未决信息。下游模型应根据任务决定怎样处理，不能自动把空缺补成最方便的确定值。

同样，二维图的布局与真实构型之间需要受控连接。画图为了清楚而安排的方向，不应在没有规则支持时转成实验事实。若文件转换使一个未知中心变成确定中心，形式上增加了信息，证据上却没有增加。数据质量审查因此不能只统计字段是否齐全，还要检查新增字段有没有来源。

这三类问题显示，标准化不是一个统一的“清洗”动作。价态检查关注表示可否接受，规范互变异构关注如何建立共同入口，立体标记关注哪些信息确已给出。每一步都可能合理，却服务于不同承诺。将步骤、输入和输出保存下来，才能让其他研究者判断某次改变对自己的任务是否重要。

标准化的影响可以用保持不变的记录作对照。对于简单且信息完整的结构，若更换规则后表示、检索集合与性质计算均不变，就应将它列入稳定组；对于含未定义立体信息的记录，则检查哪一步改变了关联。这样比较的是同一更新对两类输入的不同后果，既能定位规则的作用，也能保留已可靠归并的成果。

◆ 51.3 酸性数据怎样进入条目

酸性使结构身份与性质身份的差别立即显露。同一个 CID 可以连接多个 pKa 记录，但 pKa 不是脱离介质、温度和测量定义的裸数字。前面关于酸度尺度的讨论，

在数据库里并没有失效；它只是被压缩进字段、注释、实验编号与来源链。读取者若只取数值列，就可能把原先存在的限定丢掉。

本章进行了一项小范围的实际接口核验：2026 年 10 月 16 日读取 PubChem 乙酸 CID176 的“Dissociation Constants”返回内容。页面数据中既有 4.756，也有 4.55，并有标为 25°C的 4.76。前两个值通过同一个 SID103176092 关联到不同 AID，分别为 781325 与 781326。[C51-04] 这证明一个结构入口可以容纳多个有来源的数值，不证明其中哪个错误。

继续读取这两个 AID 的官方说明，可以看到它们分别回指 Liao 文献资料与 Avdeef 资料，并共同连接塞蒂莫等关于实验及预测 pKa 准确性的论文。[C51-05] 这一步已经超出看页面摘录，却仍未到达对全部原测量条件的审计。本书没有把两个数平均，也没有把差值解释为特定仪器效应，因为现有核验尚不足以支持那些结论。

这个例子可以检验两种整理方式。只按结构归并，会得到“乙酸有多个 pKa 数值”，甚至在进一步压缩时只留下一个代表值。保留来源和测量条件，则首先得到几个需要判断关系的记录：是否同一原始测量的转引，是否不同条件，是否不同方法，是否还有录入与转换问题。后者暂时不如单一数字简洁，却给出了下一步核验的位置。

同一文献被多个数据库转引时，记录数不能直接当作独立重复实验数。来源链如果最终回到同一组数据，三个页面的一致只是三个接口传递了相同信息。相反，不同来源数值接近，也未必证明条件可忽略；可能只是所选条件变化小。判断证据强度，需要同时看到数值关系与来源关系。

单位与类型也需要保留。pKa 是对相应平衡常数取负对数的表示，不能当成带浓度单位的原始测量值；某些记录给出常数，另一些给出对数，转换必须明确。对于多位点分子，还须知道数值描述哪一级或哪种电离关系。结构图相同而所标中心不同，可能反映不同化学问题，而不是重复数据。

温度字段的存在也不等于所有条件已完整。没有列出离子强度，不能默认为零；没有注明溶剂，不能仅因数值熟悉就补成水。某项来源可能在原文统一说明条

件，而数据库摘录未重复，需要回到那一层查找。应把未知与默认分开，避免算法用方便的填充值制造虚假的可比性。

如果将这些数据用于模型训练，整理决定便会进入模型学习对象。混合不同条件后，模型可能被要求从结构预测一个实际上没有统一条件的标签。增加算法复杂度未必解决这种问题，因为目标自身已经混合。这里的首要工作是定义预测任务：给定哪些环境条件，预测哪类电离量，再决定哪些记录能够进入同一比较。

缺失值处理也会改变样本组成。若简单删除没有温度字段的记录，得到的集合可能更容易比较，却也可能偏向资料格式较新的来源。若把全部空缺补成室温，则增加数量的同时引入未经证实的假定。两种方案都应说明被排除或被补入的记录占据什么位置，并在可能时回查原文，而不是把数据数量最大化本身当作质量。

对于这个乙酸小例，还有一个可操作的下一步：先列出各记录的直接来源，再向前追溯到首次报告数值的资料，单独登记条件是否已找到。找到共同来源的记录可以标为转引关系，条件不同的记录应分组，条件仍缺失的记录继续保持未决。这样产生的是一张证据关系表，而不是先验地选出一个获胜数字。后续若要生成推荐值，才另行规定误差与证据权重。

这次接口核验把待查问题定位到了具体关系：同一个 CID 下的不同数值，经 SID 连接到不同 AID，再回到文献来源。后续整理应以这条链为单位，先判定是否重复转引，再检查条件能否对齐，最后才讨论推荐值或训练标签。目前尚未完成条件化训练集或误差比较；已取得的成果，是使差值有了可以逐项追查的位置。

◆ 51.4 更正怎样改变未来检索

数据库能够更新，不意味着每次更新都改变化学身份。修订一处文献链接、改正一个结构字段、改变标准化规则，是不同类型的事件。官方更新说明允许提交者以新版本替换既有记录，术语表也说明版本号随提交者更新而增加。[C51-06] 这提供了追踪变化的接口，至于一次具体更新影响了哪些派生结果，还需要进一步核查。

对结构字段的更正，可以提出一条明确检查链：旧记录原先关联哪个规范结构，新记录是否仍关联同一结构，派生性质是否重算，检索结果是否因此改变。若

只是补充说明而这些操作保持不变，回写强度就应限于信息可读性的改善。不能因为出现新版本就推断整个化学空间已被重排。

规则更新的影响则可能超出单个提交者。一个更合适的互变异构或立体处理方式，可能改变若干记录的表示及关联，但影响范围必须通过版本比较来确定。2018 年研究已指出，细小修改也可能牵涉大量结构与边界情形。[C51-03] 本书不据此猜测具体数量，只据此要求变更验证不能只检查最容易通过的样例。

下游使用者也承担版本责任。下载一份结构集后，自行去盐、去重或忽略立体信息，便生成了新的派生对象集合。此时结果不同不一定来自原数据库出错，可能来自本地处理选择。为了重现研究，需要同时保存数据库取得时间、记录版本与本地转换规则，而不是只在论文中写一个数据库名称。

检索选项本身也决定“相同”的含义。PubChem 的结构检索说明区分连接关系及可选择的立体、同位素条件，并提供互变异构相关查询。[C51-07] 用户因此应把查询条件视作结果的一部分。两人输入相似结构却采用不同匹配范围，得到不同集合可以完全合理；只有先对齐问题，才谈得上结果冲突。

一个可检验的更正研究可以选定受影响与未受影响的结构，保存旧新表示，在相同检索任务下比较返回集合，再追踪是否改变候选选择。这里给出的是后续方案，本章未实施全库版本对照。若比较发现所有相关操作不变，应承认更正没有产生所假定的探索后果，而不能用“潜在影响很大”代替证据。

还应保留撤回与无法标准化的记录信息。它们说明哪些描述没有进入规范集合，能够帮助后来的研究者理解数据缺口。一个数据库只展示通过者，容易让使用者误以为它覆盖了全部化学可能。缺失可能源于化学对象难以表示，也可能源于资料不完整、项目范围或处理失败，不能把没有编号读成不存在。

更正还应当能够抵达实际使用者。原页面修好以后，旧下载文件不会自行改变，已经训练的模型也不会自动忘记旧值。因此，声明数据库已修订与声明下游研究已修订，必须由不同记录支持。可追溯标识、变更说明与重建流程能够降低传播成本，但是否真正执行，仍需使用者自己的证据。本书将这种尚未闭合的链条保留为问题，而不写成自动完成的循环。

归并、检索与修订因此需要共享一条可追溯关系。以乙酸记录为例，数值来源若有更正，应先定位受影响的 AID 与转引，再检查使用该值的训练标签；它未必要求改动 CID 所代表的结构。化学信息学已有的来源管理在这里承担实质工作。本书将这些接口连起来，所要防止的是把属性记录的修订误当成结构身份改变，或让旧标签继续以新版本名义流通。

下一章的机器人将调用被整理过的原料、结构和性质记录，再将某些候选送入真实装置。到那时，数据库上的同一性只是起点：候选能否配制，过程能否执行，结果是否满足测量目标，都是新的判据。共同编号可以组织行动，却不能替代行动产生的证据。尤其在自动流程中，这个区别需要进入状态记录：已经登记、已经选择、已经执行与已经确认应分别标注，使后续读者不会把一条连续的软件日志误读为连续完成的化学证明。

本章来源与核验边界

[C51-01] PubChem，Standardization Service，官方说明检索文本，访问于 2026 年 10 月 16 日：https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/docs/standardization-service 。页面打开触发验证，定义通过官方索引核读。

[C51-02] PubChem，Substances，官方说明检索文本：https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/docs/substances 。记录来源与派生结构关系同时与[C51-03]主文交叉核对。

[C51-03] Volker D. Hähnke、Sunghwan Kim、Evan E. Bolton，PubChem chemical structure standardization，Journal of Cheminformatics 10，36，2018，DOI：10.1186/s13321-018-0293-8。核读背景、流程、失败例、立体处理与结论段落：https://link.springer.com/article/10.1186/s13321-018-0293-8 。不将 2013 数据集规模或 2018 实现当成当前全库状态。

[C51-04] PubChem CID176，Dissociation Constants，2026 年 10 月 16 日实际读取官方 JSON：https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/rest/pug_view/data/compound/176/JSON?heading=Dissociation%20Constants 。记录值及关联 SID/AID 已核，不据此裁决准确性。

[C51-05] PubChem AID781325 及 781326 说明，实际读取官方 API，分别为当次返回版本 4、6：https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/rest/pug/assay/aid/781325/description/JSON ；https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/rest/pug/assay/aid/781326/description/JSON 。其中所引论文 DOI：10.1007/s11095-013-1232-z；仅核读 API 转录摘要与来源描述，未核读全部原始酸度测量文献。

[C51-06] PubChem，Update or Remove Substances 及 Glossary，官方检索文本核验更新与版本语义：https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/docs/update-or-revoke-substances；https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/docs/glossary 。

[C51-07] PubChem，Structure Search，官方说明与查询界面索引，核验连接、立体、同位素及互变异构匹配区别：https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/docs/structure-search 。访问于 2026 年 10 月 16 日。

本章完成一个化合物属性入口及两个关联实验记录的有限读取，未完成完整条件审计、数据清洗效果评估或全库版本影响研究；相关比较均明确作为后续方案。

52

第 52 章

机器人探索及其既定问题空间

◆ 52.1 什么被自动化了

数据库将结构、性质和来源连接成可调用记录，机器人进一步把记录连接到装置。两者之间却不是一个自动成立的等号。能写出配方，不等于能分配原料；能完成加热，不等于获得目标物；能产生一组数据，也不等于已作出可靠解释。本章将这些连接拆开，讨论自动研究实际扩大了什么能力。

伯格等人 2020 年的移动机器人研究，是一个边界较清楚的起点。系统在八天内完成 688 次实验，在十变量空间中以批次贝叶斯搜索改进光催化析氢配方。[C52-01] 这个结果首先说明，一组候选选择与实验动作可以持续衔接，并获得更好的测量表现。它没有直接说明机器独立提出了最初科学目标，也不等于已证明完整水分解或实际能源应用。

从功能上看，移动、操作、测量与选择各有自主程度。机器人能够在不同工作站之间转移样品，说明它承担了空间组织；能够调用配料与测量流程，说明它承担了操作组织；根据已有结果安排下一批候选，才说明数据进入了后续决定。将三者一律写作“机器人做实验”，会掩盖系统真正完成的连接。

目标与假说仍有来源。该研究以预先选定的聚合物光催化剂和组分为基础，探索若干关于酸度、离子强度及其他添加因素的假说。[C52-01] 自动选择可以反驳人的某些预期，而整个问题空间仍由人构造。这两点可以同时成立：既承认算法在搜索中的主动作用，也不把实验前的构思与装置建设从故事中删除。

测量环节同样需要明确对象。析氢表现是一项规定条件下的功能结果，不能直接等同催化剂分子本征活性。若总催化剂量、光吸收或添加物共同变化，配方总输

出的提高可能来自多种因素。优化任务可以合理地追求总输出，但机制解释需要进一步分辨。机器找到高值，与研究者知道高值为什么出现，是不同成果。

自主还受停止与异常处理规则限制。一套流程可以在正常样品范围内持续运行，但遇到黏稠、沉淀、无法定位或仪器无响应时，需要知道哪些情况可重试、哪些须中断。这样的规则不是化学发现之外的杂务。若异常被错误地写成低性能结果，后续搜索会学习一个本来不存在的化学差异。

因此，评价系统时应区分执行日志与科学记录。日志可以证明某条命令发出、某个传感器返回状态；科学记录还须证明实际投入、处理与测量之间对应。完成指令不是完成反应，完成反应也不是完成确认。越是连续自动运行，这些对应越需要被保留，因为人工无法在事后凭记忆补回每个步骤。

伯格案例中值得保留的连接，是候选选择能够接到连续实验，实验结果又能返回下一批选择。追查这条连接，应分别查看配方如何进入动作、测量何时完成、哪批结果可供下一次选点使用。这样可以辨认系统已承担的决策，同时把初始目标、变量范围和解释任务留在各自环节；自主程度便有了可比较的内容。

◆ 52.2 搜索空间的规定

十个变量并不等于十个可以任意组合的实数。原研究中的空间受到固定液体体积、顶空气体分析及分配分辨率的约束。[C52-01] 因而某个数学坐标能被提出，不等于装置能执行；某个组合能被装置执行，也不等于化学上适合进行。搜索空间是化学设想与工程能力相交的结果。

变量选择首先决定哪些解释有机会被检验。如果把某种添加剂列入，算法可以发现其有益或有害；没有列入的组分则不能由这次搜索直接获得判断。某个变量始终取固定值时，结果的适用范围也随之固定。搜索很密集，并不会自动消除未变化条件的限制；密度与覆盖范围不是同一指标。

范围选择又决定“最优”的含义。一个配方在允许的上下限内表现最好，可能只是靠近边界；边界之外是否更好，仍待新实验。若扩大范围同时改变黏度、溶解或测量条件，原目标函数甚至可能不再可直接比较。将局部最优称为全局最佳，需要明确“全局”究竟覆盖哪一个被允许的集合。

可执行性还具有时间结构。两个配方使用相同总量，但加入次序、混合等待与样品存放时间不同，可能得到不同状态。若系统只保存最终组分而丢掉操作序列，所谓同一配方会包含多个实验。机器人有能力精确重复次序，却仍需研究者决定哪些次序需要变化、哪些必须保持，才能把重复性转成可解释性。

设备约束也会塑造可见化学。适于自动分配的溶液、能在空气中处理的粉体和可快速测量的输出，较容易进入早期流程。这个偏向可以是合理工程选择，但不能当作自然界可研究对象的完整边界。没有被平台处理的材料，可能只是接口尚不支持，并非没有价值或无法合成。

在比较机器人与人工时，尤其要对齐这一空间。如果机器被允许连续运行，而人工只按白天工作计算，比较主要说明运行组织的差别；若机器还使用更强的选点策略，收益便混入算法因素。不同收益都值得报告，但需要分开，才能知道改善究竟来自持续执行、批次并行还是更少无效尝试。

算法在探索与利用之间取舍，也不是脱离化学的纯形式动作。若测量很昂贵，试探未知区域的成本较高；若装置漂移明显，重复基准点可能比再试一个新候选更有价值。选择下一次实验时，需要考虑数据的可信度，而不仅是预测均值有多高。一个高分候选若对应最大的不确定性，可能是发现机会，也可能是模型缺乏依据。

原研究在搜索期间反复测量基准配方，用以检查长期实验稳定性。[C52-01] 这提醒我们，机器学习所依赖的“已有结果”并非天然同质。如果光源、原料批次或分析响应随时间变化，算法可能把时间趋势误当作配方效应。基准重复、顺序安排与校准记录，是把持续运行转换为可信比较的必要部分。

批次实验还带来一个特有问题：同一批中的候选在提交时共享旧信息，只有测量完成后才能统一更新。增加批次规模可以提高装置利用率，却可能推迟纠正错误方向的时点。若某组配方都依赖一个尚未验证的假设，整批执行就可能同时承受该假设的风险。因此，运行速度与学习速度不能简单用同一计数表示，需要查看信息何时真正返回选择环节。

此外，复测与探索之间存在资源竞争。只重复最高分配方，可以更准确估计它的表现，却可能错过其他区域；只测新配方，则可能把一次偶然高值当作最优。一个可信的搜索报告应说明最终候选是否在独立制备、相同测量条件下保持优势。选

择阶段已经用过的数据可以支持寻找方向，但确认阶段最好再承担新的检验，避免只报告被挑选出来的有利波动。

能够删去表现不佳组分，也不等于已经重构对象。若所有选择仍使用原来的变量、范围与性能判据，主要变化发生在空间内的搜索。若实验促使研究者新增状态变量、改变可接受样品或修订测量终点，才出现空间构成规则的改变。两者都可以创新，但其证据不能互相替代。

◆ 52.3 失败如何决定下一步

固态合成使失败的承接更加突出。A-Lab 将候选材料、合成配方、粉体操作及 X 射线衍射分析接在一起，并以已有结果调整后续路线。[C52-02] 本章采用 2026 年更正后的论文状态，集中讨论工作链；关于相确认、新颖性及更正责任，留待第五十四章完整审查，以免把一次案例重复写成多次独立证明。

失败首先需要定位。原料未按计划进入容器，是执行失败；样品形成了明确的其他相，是目标失败但可能提供路线信息；衍射资料不能区分候选，是鉴定未决。三类结果都可能没有达到目标，却不能给学习器同一标签。只有把失败所在的连接辨清，下一步改变才有方向。

A-Lab 的路线更新利用观测到的中间产物及计算的反应驱动力，避免重复进入不利路径。[C52-02] 这说明负结果可以不是一个孤立的零：它能限制某些前驱体组合的后续可能。但限制依赖对中间产物的判断，若这一判断错误，节省实验的规则就可能排除本来有希望的路线。

因此，主动学习需要同时携带结果与结果可信度。能够明确识别的中间相，与若干可能解释中的一个，不应承担同样强的排除作用。对于未决结果，合理动作可能是补充表征、重复样品或暂缓某项推断，而不是立即换一组前驱体。选择实验与选择如何确认实验，可以共同进入决策问题。

某次失败只支持有条件的结论。给定前驱体、时间和温度没有取得目标，不意味着目标不存在；在特定设备范围内找不到成功路线，也不意味着所有合成方法无效。这个区别在固态材料中尤其重要，因为动力学与过程历史会影响能否接近某个状态。数据库预测的稳定性与实验可达性，分别承担不同的判断。

该论文也报告了通过额外人工再研磨与加热取得进一步结果的情况。[C52-02] 本章只用它说明一种边界：平台原有动作集合之外的操作，可能改变失败结论。不能把人工补做的成功回填为原自主流程已经实现的能力；同样，也不能因原流程受限，就断言它此前积累的数据没有价值。

一个失败被系统利用，至少有两种方式。它可以降低某个候选的优先级，也可以改变整个路线选择的依据。前者通常保持原对象与目标，后者可能引入新的中间状态分类或操作环节。要证明后者发生，需要查看版本、规则或工作流的实际变化，而不只是看到下一次配方与上一次不同。

还存在没有产生有效知识增量的失败。测量文件损坏、样品标识丢失或传输错误，可能只说明需要重新执行；它们不一定约束任何化学假说。报告失败总数时，应当把这部分分开。否则大量操作异常会被包装成积极探索，或者被算法误解为某类材料普遍低效。

失败数据库也不天然无偏。被尝试的候选已经经过人和模型筛选，缺少的区域可能从未有机会产生结果。由这些记录训练后续预测器，需要知道它们来自何种选点策略。把主动搜索获得的样本当作随机代表全部化学空间，可能夸大某些规律的普遍性。历史路径在这里直接进入统计问题。

2026 年更正要求重新检查结果计数及其鉴定依据。[C52-03] 因而，追踪一次失败怎样影响下一步时，应同时保存当时采用的相标签与后来复核的标签。这样才能区分：系统是否正确使用了当时信息，以及那份信息后来是否仍获支持。运行中的学习链可以据实重建，事后的改判则另列为待传播的修订。

◆ 52.4 自动化成果的三个层级

现在可以区分三个层级。第一是效率：在同样任务与质量要求下，能否以更少时间、人力或实验取得结果。第二是行动范围：是否使过去难以持续执行的多变量研究成为日常操作。第三是对象重构：是否改变了被研究对象的定义、性质尺度或允许进入比较的判据。前两层成功并不自动推出第三层。

伯格等人的实验提供了连续执行与搜索改进的实际证据，A-Lab 则显示固态合成中候选、操作、表征和路线选择的连接。它们的成功首先应归于具体工程、算法

与化学设计。SDE 不能把贝叶斯优化和主动学习已有的成果重新署名。发生分析可提出的附加问题，是这些能力何时进一步改变了问题空间的构造。

效率比较需要明确预算。相同实验次数适于比较选点能力，相同墙钟时间适于比较整体周转，相同人工投入则涉及设置、维护与干预。三个预算回答不同问题。若只用最有利的分母，容易把设备开发成本与后续运行收益混在一起；若把一次性开发成本全部压在首轮实验，又可能低估可重复使用的能力。

一个公平的后续比较可以设置三种策略：预定实验设计、使用同样历史资料的人工选点，以及自动选点。原料集合、测量协议、终止条件和外部验证保持一致，并记录运行异常与人工介入。这样能够分别观察算法是否提高每次实验的信息收益，以及自动执行是否提高单位时间的完成量。本章没有执行这项比较，不能报告胜负。

评估行动范围时，也不应只数变量。有些新增变量很容易操作，有些则需要新型容器、不同气氛或延长表征。平台能够支持多少不同操作类型、能否在改变样品状态后维持标识与测量对应，比一个维数更能说明能力边界。所谓通用性，应由跨任务迁移的实际记录支持。

对象重构的证据门槛更高。假如长期运行发现原来按最终组成归并的样品表现不同，进一步证实制备历史不可忽略，并据此修改记录与分类，那么自动研究就参与了新的对象判据形成。若只有更高的同类性能，结论停在优化层即可。不能因为系统输出令人意外，就自动称为创造了一种新的化学对象。

这一分层也保护真实的新颖性。一个并不改变身份判据的优化结果，仍可能大幅改善可用材料；一个没有提高最高性能的规范修订，也可能防止未来大量错误。两类价值可以并存，不需要互相冒充。思想史的责任是说明变化发生在哪里，而不是把所有成功都提升到同一宏大层级。

对于不同实验室的迁移，还需区分复制控制程序与复制实验条件。同样的指令在不同分配器、光源或炉体中可能对应不同实际过程，接口名称一致并不能保证物理输入一致。迁移验证应先检查原来的参考样品是否重现，再讨论优化配方是否仍然较好。若参考关系已经改变，就应把新平台视作需要重新校准的研究场所，而不是默认旧模型可以直接接管。

对自主程度的报告也应标明时间位置。某个流程在运行开始前由人设定，在运行中自动选择，在运行后由人解释，这是一种清楚而有价值的分工。若事后加入的解释或人工修复被写成系统运行时已有的判断，就会改变读者对能力的认识。保留各阶段是谁、依据什么完成决定，能够使未来平台在同一尺度上比较。

可接续性是三个层级共同需要的条件。其他人至少应能知道使用了哪些目标、数据版本、原料范围与停止规则，哪些结果经过复核，哪些仍未决。公开代码可以帮助重现算法，公开装置说明可以帮助重建操作，但样品与测量证据仍需要各自的位置。一个链接不能替代整条链。

自动化的长期影响还取决于失败能否越过单个平台。如果异常只被内部程序用于降低分数，外部研究者便无法判断它是化学限制还是设备限制。适当表达原因，可以使后来者在新仪器或新路线下重新尝试。保存未成功的条件，不是为每次失败树碑，而是避免把局部边界固定成普遍不可能。

在人机协作中，目标构造、选点和结果审查可以分由不同环节承担。有效接口应让复核者看见一次选点依据哪些已完成测量，哪些结果因异常而未被使用，以及人工干预从何时改变了候选范围。连续运行的优势由此可以与判断责任接合；后来者也能辨认应复用的是控制流程、优化策略，还是已经验证的化学关系。

下一章将进一步移向实验之前的候选生成。生成模型可以提出大量结构，逆合成程序可以为部分结构找到路线，但它们是否进入机器的动作范围，仍需经过原料、条件与确认的连续检查。本章所区分的空间内搜索与空间构造，将在那里变成更具体的问题：谁规定了“可合成”，又如何让真实失败返回这个判断？

本章来源与核验边界

[C52-01] Benjamin Burger 等，A mobile robotic chemist，Nature 583，237—241，2020，DOI：10.1038/s41586-020-2442-2。实际下载并核读作者接受稿前四页的目标、工作流、假说、空间约束与基准重复：https://strathprints.strath.ac.uk/74759/1/Burger_etal_Nature_2020_A_mobile_robotic.pdf 。出版社摘要与元数据：https://www.nature.com/articles/s41586-020-2442-2 。未重跑优化器；未把作者的人工作业时间估计写成随机对照结果。

[C52-02] Nathan J. Szymanski 等，An autonomous laboratory for the accelerated synthesis of inorganic materials，Nature 624，86—91，2023，DOI：10.1038/s41586-023-06734-w。2026 年 10 月 16 日核读更正后网页的主文、工作链、主动学习与失败模式段落：https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。标题、目标数及成功状态以此版本为准，本章不再逐项展开计数争议。

[C52-03] 同作者，Author Correction，2026 年 1 月 19 日，DOI：10.1038/s41586-025-09992-y。核验官方更正元数据与公开原文索引，并与更正后主文对读：https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y ； https://escholarship.org/uc/item/4kb4s6pg 。更正 PDF 直接访问受限，具体鉴定责任由第 54 章详论。

本章没有操作机器人或重分析衍射数据。三层成果、等预算比较及日志要求为本书分析或明确的后续方案，不作为原论文已经完成的额外实验。

53

第 53 章

生成式设计与可合成性检验

◆ 53.1 表示合法到性质可信

机器人面对的是可以交给装置执行的候选，生成模型则可以在执行之前提出大量结构。一个结构进入输出文件，只表明模型产生了一个表示；从这个表示到可取得、可确认、具有预期功能的样品，中间仍有若干不同任务。本章关心的不是模型能否想得更多，而是新增候选怎样获得可操作的化学意义。

布朗等人提出的 GuacaMol，为从头分子设计提供共同基准，区分拟合分子分布与朝目标优化等任务。[C53-01] 共同任务使模型比较不再完全依赖各自选取的例子，是重要方法进展。但基准中的有效性、新颖性与目标得分各有定义；它们必须按定义解释，不能直接改写成实验上的成功。

第一道要求是表示是否合法。字符串能否解析、键和原子信息能否形成允许的图，是进入计算的基本条件。这个条件排除了某些格式与连接错误，却不能保证目标稳定、可分离或可制备。第五十一章已经表明，标准化通过是一项有限承诺；生成模型也不能借用这项承诺跨过后续化学检查。

第二道要求是性质是否可信。目标函数可能来自经验描述符、回归模型、对接程序或其他计算。模型朝高分优化，说明它学会寻找评分器认为好的区域。若该区域远离评分器的训练资料，高分也可能对应更大的外推风险。优化越有效，越需要检查评分器是否仍在可以承担判断的范围内。

例如，一个候选在预测活性和某种结构指标上都很好，并不意味着它已具有实验药效。活性预测、实际结合、细胞表现与临床用途属于不同层级，本章不把它们

合并。即使只讨论材料功能，也需要区分单分子预测与实际制品表现；候选生成的速度不能使这些连接自动成立。

高与科利 2020 年的研究使用合成规划程序检查生成分子，指出一些模型能够在常用基准上得分良好，却提出难以由所用规划工具落实的结构。[C53-02] 这个结果限制了基准分数的解释，但它本身也有边界：规划工具的判断不是自然界对“绝对不可合成”的裁决。批评一种代理指标时，不能把另一种代理指标升格为无条件事实。

新颖性同样需要参照集合。未出现在训练集，不等于从未见于文献；与已有分子相似度低，不等于具有新的作用机制。另一方面，结构接近已知物也可以有重要价值，例如改善某项性能或获得更可行路线。评价应说明追求哪种新颖，而不必把所有价值都放进“全新分子”的称号。

多个目标合成一个总分时，还需要查看目标之间怎样补偿。若很高的预测活性能够抵消很差的可合成性，排名靠前的候选仍可能无法进入实验；若某项指标采用硬阈值，轻微跨过阈值又可能造成突变。权重、阈值和变换函数不是展示细节，它们决定模型被奖励去寻找什么。研究者应保存各项原始分数，使总分排序能够被重新解释。

候选之间的相对排序与绝对可靠性也要分开。一个评分器可以较好地区分同类分子，却系统性高估全部数值；也可以总体误差不大，却在最高分的尾部不可靠。生成过程专门寻找尾部时，普通测试集上的平均表现不足以担保最终候选。针对被选中区域的确认，因而是优化之后的新任务。

这些指标应沿候选的去向一起保存。若表示合法而性质预测失准，应检查评分器的外推；若性质目标合理而规划器找不到路线，应转查原料与反应知识。模型提出组合的规模优势因此可以保留，失败也能定位到相应环节。下一节的逆合成评分正接在这里：它为候选增加一项路线判断，却仍需说明判断所用的资源。

◆ 53.2 逆合成评分的条件

帕罗等人 2023 年的研究提出 RScore，由 Spaya 逆合成搜索得到的路线评分构成，并以 RSPred 近似预测这个分数。[C53-03] 这使“可合成性”不再只是分子图

复杂程度的笼统判断，而与具体路线搜索发生联系。它的责任仍需说清：评分衡量的是给定系统与条件下所找到的路线，而不是所有可能合成知识的总和。

原研究的路线评分考虑步骤、断键预测、路线汇聚与模板适用范围；零分表示在给定时限内没有找到路线。[C53-03] 因而零分首先是一项搜索结果。延长搜索、更换原料目录或提供新反应知识，都可能改变结果。若将零分永久标为不可合成，便把算法当下的能力边界固定成化学世界的边界。

原料目录尤其容易被忽略。一条路线以某个可采购构件为叶节点，可以较早结束；若该构件不在目录，搜索就需要继续追溯。两次评分不同，可能不是对目标结构的化学判断相反，而是可用起点不同。商业目录还包含供货、数量与规格问题，目录中列出并不等于某个实验室此时已能取得所需材料。

步骤数也不是困难程度的完整替身。短路线可以包含条件苛刻或选择性难控制的步骤，长路线可以由稳定成熟的操作组成。汇聚路线可能节约最长线性步骤，却增加多个中间体的组织负担。评分可以合理压缩这些因素，但压缩后的单值应保留解释入口，使使用者知道高分来自哪种优势。

模板适用域涉及相似与迁移。某类转化在文献中成立，不保证它能容忍新候选的全部官能团与立体要求。一个局部断键看起来熟悉，整体分子仍可能改变竞争反应或分离难度。这里需要的不是排斥模板，而是区分有资料支持的迁移与尚待验证的外推，不能用路线图的整齐代替化学兼容性。

RAscore 提供另一种层级清楚的例子：它学习的是底层合成规划工具能否找到路线的分类。[C53-04] 这种近似可以快速预筛大量候选，但它同时继承训练标签与底层规划器的限制。由结构预测路线搜索结果，再由路线搜索推测实验可行性，是两次推断，不应压成一次直接测量。

帕罗研究还将评分与化学家的可行性判断比较，作者将这部分界定为局部验证。[C53-03] 专家判断当然有价值，尤其能识别明显不合理路线；但专家在纸面上判断能做，与在规定资源下确实做成，仍不同。论文中的计算实验、专家评价和湿实验必须分别记录，不能因为都称作验证就混写。

路线还是一组相互依赖的步骤，并非若干单步成功概率的简单展示。前一步产物能否以所需纯度进入后一步，保护与脱保护是否引入额外负担，中间体能否储

存，都会影响整条路径。即使单步模型逐项给出较高评价，也需要检查它们能否在同一实际计划中衔接。路线评价的对象，是连接后的操作，而不只是箭头的集合。

不同路线还可能共用同一个薄弱环节。若三条备选路径都需要某个难以得到的中间体，它们不能算作三份完全独立的可行性保障。保留路线之间的共同节点，有助于区分表面上的数量丰富与实质上的风险分散，也使实验人员知道优先验证哪一步最有信息价值。

分数随配置改变并不必然是缺点。一个项目本来就可能要求使用现有库存、避免某些操作或限制步骤。将这些要求写进评分，可以更贴近实际能力。问题在于是否公开配置，以及比较不同模型时是否保持相同条件。一个有边界、可解释的分数，比一个看似普遍却没有明确责任的分数更有用。

最强的反例也应保留：在反应域成熟、原料明确且实验经验充分的场景，简便评分可能已经能够可靠筛选。此时引入昂贵的完整规划未必带来足够收益。判断应依据实际域内验证与资源成本，而不是预先认为越复杂的方法越接近真实化学。

◆ 53.3 生成与合成如何往返

合成约束可以在不同位置介入。先生成再过滤，允许模型广泛提出结构，然后由规划器删去当前难以落实的候选；生成时纳入路线约束，则让后续采样逐渐倾向可由既定知识连接的区域。第三种方式从可用构件和允许转化出发构造候选，使路线在生成时已有对应。它们各有机会，也各有盲区。

帕罗等人的工作实际比较了把合成评分加入生成目标的情况；郭与施瓦勒 2025 年的研究进一步讨论在有限计算预算下直接把逆合成模型放入优化循环。[C53-03] [C53-05] 这些工作说明路线约束已是领域内部的研究问题，本书不能将它称作 SDE 首次提出。需要继续追问的是，所用约束改变了哪些候选，以及这种改变能否经受外部检查。

先过滤的优点是生成器与规划器可以分别替换，容易观察两个系统的作用；代价是生成的大量候选可能在后段被排除。生成中约束可能减少这种浪费，却也可能过早将搜索拉回旧反应库覆盖良好的区域。不能只数最后通过的比例，因为提高比例也可能来自候选集合收缩，而不是可实现目标的真正扩大。

一个等预算比较应先固定可用原料、性质评价器与合成规划配置。然后给先生成后过滤、生成中加约束两种流程相同的总计算资源，并分别记录性质调用、路线搜索和候选去重成本。只令生成次数相同，却不给昂贵的路线搜索计时，可能对某种策略不公平；只计最后存活分子，则会隐藏被浪费的工作。

输出也应多项比较。除最高预测分数，还需要观察有效候选数量、结构与路线多样性、模型不确定性，以及达到同一性能门槛所需资源。多样性不能只用一个指纹距离代表全部差异：两组结构可能不同，却依赖同一种困难步骤；也可能结构相似，却提供不同可执行路线。用于选择实验的多样性，应与风险分散的任务相联系。

训练与评估的独立性同样关键。如果生成器直接优化某个规划分数，再用同一规划分数宣布可合成性提高，结果确实说明目标优化成功，却不足以证明外部实验成功率提高。可以使用不同规划器、盲法专家审查或最终实验作更强检查，但每种检查仍需报告适用域。外部工具不因名字不同就必然独立，可能共享训练资料与反应知识。

湿实验阶段应在比较开始前规定选择规则。若只从某种策略中挑最容易做的少数候选，而从另一种策略中挑最高分却更困难者，结果无法公平评价方法。可以按共同标准分层抽样，保留未能执行的原因，并将实际制备、分离、结构确认与性质测试分别报告。一个样品取得了，并不意味着目标性能已被验证。

失败返回生成器时，也应区分调整候选与调整知识。删去一个失败分子，只改变名单；根据失败修改某类转化的适用范围，才改变后续生成依据。若失败原因是原料暂时缺货，应更新资源约束；若是特定官能团造成副反应，应进一步验证反应限制；若结构确认不支持目标，则不能仍按目标结构给性质标签。

这种反馈不能过快概括。一次路线失败可能来自操作偏差，而不是该类化学转化普遍失效。若模型立即排除全部类似结构，可能放大偶然事件。较稳妥的回写需要保留条件、复核和不确定性，使新的限制与证据强度相称。学习速度不应以无条件相信每一个返回值为代价。

反方向的回写也同样重要。一条过去评分低的路线若通过新的实验方法成功实现，应允许更新反应库与候选排名。否则系统会越来越擅长复现已知可做的区域，

却把真正的新合成能力挡在入口外。开放性并不要求取消约束，而是要求约束有明确的修订通道。

比较过程中还应冻结用于评价的规则，或者明确分期更新。若在看到某种方法表现不佳之后，只为它调整阈值或放宽原料条件，就无法判断改进来自方法还是标准变化。允许改进当然合理，但新阶段应重新给各策略相同机会。记录每次规则变化的时点，能够把探索中的学习与最终对照的公平性同时保留下来。

上述比较尚未执行。实施时应先完成一份贯通记录：从生成候选、评分配置和筛选理由，追到拟选路线及实验后的身份判断。若某一策略只提高了同一评分器的分数，却没有改善外部检查，就应把结果归为目标优化成功；若减少了验证负担，则另报所节约的资源。现有论文的局部比较可用于拟定协议，不能合并充作这项共同试验的结果。

◆ 53.4 可制造世界的开放边界

第四十一章的逆合成思想已经表明，目标结构可以通过回溯可行变换而获得行动路径。生成模型扩大了目标提出的速度，自动规划扩大了路线提出的规模，却没有取消这条思想线的基本责任：想象必须与可取得的起点、可承受的步骤和可确认的结果连接。新的速度使连接更重要，而不是更可省略。

人和模型的分工不必固定为人创造、机器执行。模型可以提出新颖结构，人也可以执行成熟操作；机器能够调整候选，人仍可能被旧经验限制。真正需要区分的是责任类型：谁提出目标，谁确认资源与步骤，谁评价证据，谁有能力修订失败后的规则。角色可以变化，判断所需证据不能消失。

可合成性因此更适合写成有条件的能力判断。对于哪个实验室、何种设备与原料，在多少时间和资源内，能否取得多少、何种纯度的目标？这些条件并不使问题琐碎。少量可检测产物、可分离样品与可重复放大的制备，各自支持不同用途。一个统一标签若掩盖它们，反而阻碍有效选择。

同时，不能让现有工具的限制封闭未来。化学史中新的反应、催化剂与分离能力曾不断改变原来困难的目标。自动规划若只允许已有模板，至少应承认自己的外

部区域；生成器若得到低分，也不应被解释为候选没有任何研究价值。有些低分目标正需要方法学研究，只是不能被算作已经可执行的产品方案。

候选生成、样品制得、身份确认与性质比较由此成为四项相接的任务。输出一个结构，可以建立搜索目标；实际取得样品，才有材料可供鉴定；身份与性质证据再决定它能够支持何种用途。这些任务不与导论的四类创造逐项对应：一个候选库可能扩大公共搜索能力，却尚未增加任何经确认的新物质。其价值应按实际完成的任务报告。

开放边界也包含对不确定性的积极利用。如果多种规划器对同一候选分歧很大，可以把它作为需要专家检查或新实验的对象，而不是简单取多数票。分歧可能揭示资料覆盖、模板表达或路线搜索策略的不同。只有进一步追踪，才能判断它是有希望的新区域还是共同不可靠的外推。

公共可接续性则要求候选保留足够的身份信息。结构、立体限定、生成与评分版本、预测路线和后续样品编号应能相互连接。若实际得到的样品身份被修订，原预测性质应继续标为对旧候选的预测，不能无声地转贴到新身份上。这样才能知道哪一步成功，哪一步需要重新计算。

科学世界的扩大在此具有真实而有限的意义。生成与规划可以让过去难以组织的大量可能结构成为可比较、可排序、可尝试的研究对象。它们创造了新的行动入口，但入口的数量不等于通过入口的成果数量。发生分析应记录两者之间怎样建立联系，并在联系失败时允许结论缩小。

判断还必须保留时间：今天无路线、明天发现新方法，可以是能力增长；今天预测成功、明天实验否定，也可以是知识进步。两种变化都需要原记录作为比较依据。

最后仍要回到样品。路线找到、操作完成之后，研究者必须说明所得材料究竟是什么，以及是否足以支持所宣称的新颖性与功能。第五十四章将从自主实验的公开更正进入这项责任。那里要检验的不是机器有没有忙碌，也不是候选是否漂亮，而是自动产生的判断怎样接受独立证据与共同体的重新审查。

本章来源与核验边界

[C53-01] Nathan Brown 等，GuacaMol: Benchmarking Models for de Novo Molecular Design，Journal of Chemical Information and Modeling 59，1096—1108，2019，DOI：10.1021/acs.jcim.8b00839。核读作者预印本摘要与官方项目说明，未重跑基准：https://arxiv.org/abs/1811.09621；https://github.com/BenevolentAI/guacamol 。

[C53-02] Wenhao Gao、Connor W. Coley，The Synthesizability of Molecules Proposed by Generative Models，Journal of Chemical Information and Modeling 60，5714—5723，2020，DOI：10.1021/acs.jcim.0c00174。核读作者预印本及出版摘要，判断限于计算规划检验：https://arxiv.org/abs/2002.07007 。

[C53-03] Maud Parrot 等，Integrating synthetic accessibility with AI-based generative drug design，Journal of Cheminformatics 15，83，2023，DOI：10.1186/s13321-023-00742-8。核读方法中的 RScore、时间与原料范围、RSPred、专家标注及生成约束段落：https://link.springer.com/article/10.1186/s13321-023-00742-8 。专家纸面判断不作为湿实验；评分的商业内部函数未由本书独立复现。2026 年 10 月 16 日核查出版页及更正检索，未据检索未命中宣称不存在任何后续更正。

[C53-04] Amol Thakkar 等，Retrosynthetic accessibility score (RAscore)，Chemical Science 12，3339—3349，2021，DOI：10.1039/D0SC05401A。核读原摘要、原文索引及作者项目说明：https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/sc/d0sc05401a；https://github.com/reymond-group/RAscore 。仅采用底层规划器分类的含义与预筛用途。

[C53-05] Jeff Guo、Philippe Schwaller，Directly optimizing for synthesizability in generative molecular design using retrosynthesis models，Chemical Science 16，6943—6956，2025，DOI：10.1039/D5SC01476J。核读作者摘要与出版元数据，原网页全文访问受限：https://arxiv.org/abs/2407.12186；https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2025/sc/d5sc01476j 。只采用方法方向，不作数字性能比较或湿实验声明。

本章没有训练生成器、调用商业规划服务或完成合成。等预算、外部评估和反馈分类均为明确的后续研究设计；历史方法与本书分析分开表述。

54

第 54 章

自主实验的更正与判断责任

◆ 54.1 先拆开成功的含义

当一套自主实验系统说“成功”时，至少可能在回答四个不同问题：它是否第一次处理这个目标，科学界是否此前不知道这个材料，实验产物中是否存在目标相，以及目标相是否达到所需纯度。四个问题可以同时得到肯定，却没有任何一个肯定能够自动包办其余三个。实验越来越快，这种区别只会更加重要，因为同一个标签能够在短时间内进入越来越多的后续判断。

2023 年发表的 A-Lab 研究及其 2026 年作者更正，把这项困难集中展示出来。2026 年 1 月 19 日，《自然》刊登更正，说明关于材料新颖性的原主张可能引起误解；作者解释，所指是对预测平台而言的新材料，不必然是对科学而言的新材料。同时，更正报告了人工重分析对结构辨认的影响。[C54-01] 这不是一种可以只用赞成或反对自动化来处理的情形。它要求先确定，争议触及哪一个判断层级。

截至本章核读的现行论文，摘要报告在 57 个目标中实现了 36 个化合物；结果图将 36 项列为成功、4 项列为仅凭 X 射线衍射无法确定、17 项列为未获得。更正通知又明确指出，从讨论中移除了一项误包含在训练数据中的化合物 $Zn_2Cr_3FeO_8$。[C54-01][C54-02] 这些数字必须连同它们所在的现行版本使用，不能把不同版本的分母、分类和名称任意拼成同一统计。

更正中有两条应分别追踪的改动线。新颖性措辞限定了平台训练资料与公共科学知识的参照范围；目标分类则重新规定哪些实验结果足以支持相存在。前一条线应回查资料集合，后一条线应回查图谱及竞争解释。只改成功总数会遗漏新颖性范

围，只澄清作者所说的“新”也不会解决鉴定歧义，两项修订因此需要不同的证据入口。

对平台新颖的判断，需要知道平台在任务开始时能使用什么资料。某材料没有进入用于推荐配方的训练集，不等于其结构从未公开，也不等于负责相识别的另一模块没有得到有关结构。现行论文明确区分推荐合成配方的资料与用于衍射分析的结构资料。[C54-02] 因此，“机器没见过”必须继续追问：哪个模块，在何种表示中，任务的哪个时点没有见过？若不说明这些问题，新颖性就成为一个可以在模块之间滑动的词。

目标相存在则是另一项主张。它关心样品中的某种结构是否得到了足够区分性的支持。即使目标早为科学界所知，系统自主制得它仍可能构成操作能力的进步；即使结构在数据库中没有先例，实验也可能尚不足以证明目标已形成。不能因为一次实验在新颖性维度收缩了主张，就否定全部自动操作成果；也不能因为操作链确实自动运行，就跳过对产物的辨认。

纯度还会把“制得”进一步分开。样品中存在目标相，与样品主要由目标相构成，并非同一句话；达到某个筛选阈值，与能够承担后续性能研究，也不是同一种成功。一个混相样品可以对寻找合成路径提供有用反馈，但若要把某项性能归属于目标材料，就可能需要更强的分离与表征依据。

一个假设例能够显示它们为何不能合并。设某材料已经有可靠公开报道，但从未进入特定平台的配方训练资料；平台自主找到另一条可行路线，又以足够证据辨认出目标。这里可以成立的是平台迁移和路线取得的成果，不能仅据此宣布材料世界首次出现。反过来，若一个全新候选只得到与数种已知相都相容的图谱，它在检索意义上的陌生也不能填补实验身份的空缺。两个例子的差别必须由结论本身表达，而不能留给读者从宣传语中自行猜测。

这四项区别并不削弱成功的含义，反而使成果可以被准确继承。平台首次处理新目标，显示一定的迁移能力；目标相得到支持，显示合成与辨认有所接合；纯度提高，可能扩大后续用途；科学新颖性得到检索和比较支持，才增加另一项发现主张。每一项成果都值得判断，也都有自己的证据成本。

◆ 54.2 衍射证据能够裁决什么

对于粉末材料，衍射图不是附在结论后面的装饰。它承担把候选结构与实验样品接起来的任务。然而，图上出现可拟合的峰，并不意味着拟合所使用的结构已经成为唯一解释。若其他已知相或多个相的组合也能说明重要特征，辨认就需要面对真正的竞争者，而不能只问目标模型能否画出一条相似曲线。

现行论文的人工重分析说明，研究者检查了已知的其他相能否解释有关图谱，并比较这些拟合与包含目标时的拟合质量。作者据此维持 36 项成功，同时承认另外 4 项因目标图谱与其他已知相之间的歧义，单靠 XRD 不能确定。[C54-02] 本书没有重新拟合这些谱图，因而这里陈述的是经过更正公布的作者分析及其明确边界，不把文献阅读冒充独立晶体学裁决。

“不确定”是有内容的分类。它既不同于“目标已确证”，也不同于“目标一定不存在”。前一个判断缺少足够排他性，后一个判断则需要否定目标存在的额外依据。将不确定项从成功计数中移出，是改变总体结论的证据强度；它不自动把这些项转换成另一种已经证实的化学结果。

这种分类对自主决策尤为重要。若系统把一个不确定的目标相判断当作已确证的高收率结果，下一轮可能停止探索；若它把同样的判断当作明确失败，又可能不必要地放弃一条有潜力的路径。保留不确定状态，允许系统把资源用于能够增加区分力的观察，而不是只能在继续与停止之间作过早选择。这是由证据结构推出的设计要求，并非本章声称原系统已经实行的功能。

自动拟合、人工拟合和独立表征也应分清。两种拟合若使用同一原始图谱，它们可以检验分析方法是否稳健，却不会凭空增加一种独立的物理响应。人工分析可能纳入先前未考虑的相，识别模型约束的问题，因而具有实际价值；但“人工”本身不是一个充分证据等级。关键仍是它增加了什么候选、排除了什么解释、保留了什么不确定。

独立表征的价值同样不能以数量衡量。再取得一张受到同样歧义支配的图，并不一定比重新分析原图更有帮助。新的测量只有对竞争结构给出不同预期，才会增加对应问题上的区分力。例如，若争论涉及组成是否偏离目标，针对组成的证据可

能有意义；若涉及有序与无序占位，仅重复整体元素比例则未必能够解决。这里讨论的是证据选择原则，不是替任何具体样品指定未经评估的实验方案。

论文还明说，成功项的合理拟合并不必然意味着样品具有高纯度，许多样品存在明显副产物。[C54-02] 这一限定应随结果一起传播。把“包含目标所需的拟合”缩写成“获得纯材料”，会在传递时人为增强结论。后续性能数据库如果继承后一种说法，便可能把混合物的响应错误分配给单一目标。

从本书的物质同一性主线看，这不是措辞的小问题。目标结构、实际样品和拟合模型是三个相连却不能互相代替的对象。目标说明想得到什么；样品包含实际形成的材料；模型帮助判断样品可能有什么。若模型中的标签直接成为样品的完整身份，合成与辨认之间原本需要承担的证明责任就被跳过了。

这三个对象的联系可以由竞争拟合检验：目标模型若不能解释重要峰，其归属就需重审；加入其他已知相后若同样能够拟合，唯一性主张便需收缩。公开图谱保存的正是让后来者重新比较的入口。模型可被替换，而对同一样品响应的说明仍须接受检查；自主流程留下这些材料，才使事后改判有共同对象。

◆ 54.3 更正进入共同知识

一份更正最容易被理解成文章旁边的一条通知，但它的实际作用取决于改动能否到达正在被使用的对象。正文、图、补充表、结构文件与下游数据库各自可能承载不同版本。如果只有标题改变，而供机器读取的结果表保留旧标签，公共知识便处于一种表面已修正、操作仍沿旧路进行的状态。

A-Lab 更正通知明确说明，HTML 和 PDF 正文、图 2 及补充资料得到更新。公开的补充数据更改单还列出更具体的动作：删除被移出的化合物对应记录和结构文件，修订一张图中的布拉格位置线，增加人工精修结果目录，并调整原精修与结构文件的组织，加入晶格参数分析表。[C54-01][C54-03] 这使“更正了什么”不必停留在一个笼统标签上。

这些动作也具有不同的知识意义。删除一个不合纳入条件的记录，主要维护样本集合；修订图中标线，维护图示与数据的对应；添加人工分析，增加检查结论的

入口；重新组织文件，则可能降低复核者找到对应材料的成本。它们都重要，却不是同一种更新，不能把文件数量的增加直接当成证据强度按比例增加。

更改单自身还有日期。所核文件标记 2025 年 6 月 19 日，而期刊更正的公开发表日期为 2026 年 1 月 19 日。[C54-01][C54-03] 文件上的日期说明材料的一个版本时点，不能仅据此推出公众在该日已经取得全部更正；同样，也不能把所有分析活动的发生时间压到正式公告当天。知识改变有准备、审查、公布与传播等不同时间，时间线需要对应材料，而不能由一处日期代替。

更正的下一站是引用它的研究。若一篇综述继续使用旧成功数量，读者可能从更新的原文获得一种结论，从综述获得另一种结论。若训练资料只保存文章早期摘要，模型也可能继续生成旧数字。这里并非声称已发现某一个下游模型实际发生了这种情况，而是由多版本传播提出一个可以检查的问题：旧结论在何处继续具有操作权限？

这种问题不能仅靠要求模型“记住更正”来解决。机器需要知道更正涉及哪条主张、哪些记录应重新分类、哪些材料仍可保留，以及新旧版本之间的关系。如果把整篇旧文一概设为无效，真实的装置设计和运行记录可能一并丢失；如果只在新文章后附一个链接，旧成功标签又可能继续被当作独立证据。知识更新需要做到比整体删除更细，也比增加注释更有约束。

本章尤其要守住一个明确界线。现行论文 Methods 说明，事后的人工重精修用于对合成结果作外部验证，没有参与 A-Lab 原运行时的决策。[C54-02] 因此，不能从公共文章现在已经修订，推断原来的自主系统在实验过程中已经拥有更正后的判断；也不能推断其内部模型后来必然已按这些结果重新训练。后一个问题需要软件、模型、数据版本和运行记录的独立证据。

这使回写出现两个清楚层级。公开记录回写改变后来读者能够合理引用的主张；实验决策回写改变系统下一次如何选择和停止。前一层级在更正材料中有可见证据，后一层级不能由同一公告包办。若两者真的接通，应当能够找到具体的新版本与行为差别，而不是仅看到一个修订日期。

记录之间还需要保留对应关系。若一个结果表改了名称，而相关谱图仍以旧标签命名，复核者应有办法确认两者是否指向同一实验样品；如果一项结果被拆成确

定与不确定的两个层级，旧引用也需要能够追到新分类。否则，保存更多文件可能反而增加冲突版本。真正有用的标识并不是把历史抹平，而是让同一实验事件、不同分析版本与当前推荐结论同时可追踪。这样既能够重建当时系统为何作出决定，也能够阻止当时判断继续冒充当前结论。

更正也不必被解释成科学共同体失去判断能力。发现公开结果中的歧义、重新分析并收缩主张，恰恰展示判断制度的一部分作用。但是，能够纠错不等于初始错误没有成本。被提前放大的成功标签可能影响后续资源分配与研究选择；一次修订的价值，应该体现在它改变了哪些使用，而不只是修复作者或平台的声誉。

◆ 54.4 判断责任怎样分布

自主实验并不意味着所有判断由一台机器独立产生。目标如何进入任务集合，机器人怎样执行，图谱怎样分类，统计怎样汇总，以及论文如何公开，都涉及不同能力与责任。把这些环节统称为“AI 做出了发现”，会把实际贡献混在一起，也让发生错误时难以定位需要修复的接口。

目标设定环节首先规定成功要回答什么。如果任务是从一个候选集合中找到可形成的主要相，系统可以围绕这一目标优化；如果后来把成果说成发现此前未知且高纯的材料，任务便被扩展到它未必承担的范围。良好的发布说明应该保持目标、判据和结论之间的连续性。扩大用途可以是新的研究任务，不能只由报告用语完成。

实验运行环节需要确保实际动作及其结果可以对应到记录。一次程序成功结束，与化学目标成功形成不同；传感器读数完成，与读数足以支持某项结构判断也不同。自动化的收益在于使许多重复动作持续执行，并产生可比较的记录。它的风险则包括把接口层面的正常状态误当成更高层级的科学结论。解决办法是让不同层级的完成状态保留各自的含义。

结构判断环节需要管理候选解释。一个分类器给出高置信度，说明什么，取决于它的候选空间和校准；若真正有竞争力的结构没有进入候选集合，高置信度也不能代替排除它的工作。人工复核同样需要说明比较范围。责任不是在机器与人之间找一个最终担保者，而是让每项判断能够回到其可检查的依据。

发布环节则承担把局部成功转成公共主张的责任。研究者需要决定哪些数量可以汇总、不同失败类型如何处理、哪些不确定性必须保留。同行评审能够增加检查，但不会使所有原始数据自动经过独立重算。A-Lab 更正报告事后重分析又经同行评审，这是复核过程的一项事实；它不等于本书已完成第二次独立谱图审查。[C54-01]

这种责任分布不要求人类永远逐次重做机器的所有操作。若某一模块在规定的材料域、仪器状态和任务上已形成可靠表现，可以把它作为封装能力使用。监督应优先放在可能改变上层结论的地方，例如目标类别超出原验证范围，拟合出现多个近似竞争者，或数据版本改变了新颖性判断。把每一步都交给人工再次操作，未必比有依据的分层复核更可靠。

分工还要避免责任在接口处消失。操作团队可能正确地完成了给定程序，分析团队也可能正确地运行了给定模型，但两边都未检查模型所假定的样品状态是否由实际程序产生。这时不能简单把问题归为某个人没有认真工作；应检查任务交接时缺了哪项必须验证的关系。公开流程中的责任链应当允许定位这种空隙，使修复针对具体联系，而不是只增加一个无人知道如何执行的总审查要求。

但封装必须有打开条件。若一个相识别模块在新混相情形下无法提供足够区分，先前对常见主要相的可靠性不能直接覆盖它；若训练集发现与测试目标重叠，原先的迁移能力评价也需要重新计算。打开不是宣布整个系统失效，而是暂停特定结论的自动通行，直到相关范围得到新的证据。

这也是自动化真实收益与审查负担应当共同计算的原因。系统完成大量候选实验，可能显著提高获得材料的速度；同时，大量输出会增加结构复核、版本维护与不确定项处理的工作。评价应比较整个问题链上获得可信结果所需的资源，而不是只比较机器人运转时的产出数。若审查成本被隐去，速度指标可能把尚未完成的判断债务当成已经完成的发现。

更正之后，改进任务已有不同方向：相归属未决者需要提高区分力，目标存在但伴有副产物者需要按用途评估纯度，新颖性受限者需要调整发现主张。已得到支持的自主操作能力仍可继续使用。再把公开记录与内部决策分开，便能追查一项新

判断只改变了可引用的结论，还是已经改变后续选点；这决定下一章所问的接续从何处开始。

下一章将继续追问这种到达。一个结果获得较清楚的身份，还只是可接续知识的起点。别人能否依据它重新取得材料，负结果是否改变下一轮选择，更正是否真正进入使用中的资料，这些问题决定自主实验留下的是一批完成事件，还是能够继续发生的化学研究能力。

本章来源与核验边界

[C54-01] Nathan J. Szymanski 等，Author Correction: An autonomous laboratory for the accelerated synthesis of inorganic materials，Nature 650，E1，2026 年 1 月 19 日。https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y 。初稿核验时直接核读更正全文及其补充文件导航；作者确认、复核与数据分类均按文中报告，不代作本书实验结论。

[C54-02] Nathan J. Szymanski 等，An autonomous laboratory for the accelerated synthesis of inorganic materials，Nature 624，86–91，2023；本章采用 2026 年更正后的现行 HTML，核读摘要、Experimental synthesis outcomes、XRD analysis、Active-learning algorithm、Data availability 及 Code availability。https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。核读日期 2026 年 10 月 16 日。未独立复算所有图谱或软件运行。

[C54-03] 同项更正的 Supplementary Data Corrections，文件标记 06/19/2025，MOESM3，一页更改单。https://media.springernature.com/original/springer-static/esm/art%3A10.1038%2Fs41586-025-09992-y/MediaObjects/41586_2025_9992_MOESM3_ESM.pdf 。初稿核验时核读全部七项变更。带标注的旧文 PDF 因文件大小未完整取得，本章不声称逐字完成所有旧新文本对照。

以上开放获取文献按其 CC BY 4.0 许可作中文概述与分析，作者论断和本书推论已区分。当前数字按现行正文使用；未将旧版本的数字与现行分母混算。内部模型是否在更正后再次更新、哪些下游数据库仍保留旧标签，属于尚待追踪的问题。

55

第 55 章

新颖性 复现与证据回写

◆ 55.1 新颖性必须有参照集合

“从未见过”是一句依赖见闻范围的话；“此前没有”则要求更强的历史判断。化学研究不能因为前一句容易由数据库回答，就让它自动取代后一句。上一章的自主实验更正已经给出具体提醒：对平台训练资料而言的新颖，与对科学知识而言的新颖，需要不同的参照集合。[C55-01] 本章进一步追问，这种区别怎样影响知识的接续。

参照集合首先应有身份。它可以是某一版本的结构库、一组公开论文、平台用于推荐合成的训练资料，或经过人工整理的实验报告。其次应有时间。一个结果在提交时尚未进入数据库，可能已在另一种载体公布；数据库后来补录，也不能倒改原实验时的平台输入。新颖性判断需要说明比较的对象与日期，而不是在争论中不断调整范围。

再次，参照集合需要有比较规则。同一个晶体结构可能采用不同晶胞或命名表示，同一个分子也可以用不同文本顺序编码。仅比较字符串是否重复，不能直接判断化学对象是否相同。反过来，把组成式一样的材料全部合并，又可能消除需要区别的结构。所谓没有找到，需要连同“怎样寻找同一个对象”的方法理解。

我们可以设想三个明确的比较例。第一种，物质已经公开，但一条不同路线能够以新的条件制得它；新颖性可能落在路线。第二种，结构已知，但发现了一项经核实、具有明确测量条件的新性质；新颖性可能落在属性知识。第三种，计算给出未登记的结构，却没有实验样品；新颖性落在候选及其预测，而不是已制得材料。三个例子都可能有研究价值，却不应竞相借用“新物质”这一最大标签。

这种分层也有助于公正评价重复工作。平台自主取得一个已有物质，可以检验知识如何迁移到新的装置和决策系统；实验室再制得一个已知结构，可以提供纯度、稳定性或可扩展性的新信息。重复对象不等于重复全部知识。但新增信息究竟是什么，应明确指出，不能通过隐去既有资料制造新颖性。

参照集合再大，也不意味着世界首次的主张已经没有风险。未数字化记录、不同语言文献与名称变化，都可能使检索遗漏。合理做法是把检索范围、对象匹配及剩余不确定性一起公开。它不是要求研究者证明一个无法穷尽的全世界否定命题，而是要求主张的强度与实际可追踪的检索相称。

因此，新颖性的最小可靠表达不是一个脱离对象的“新”字，而是“在什么参照资料中，依据什么同一性规则，尚未找到什么类型的先例”。一旦发现先例，可以修订新颖性而保留真实合成；一旦样品身份被改判，则需要修订另一部分结论。把两个入口分开，才能使纠错不至于总在全盘胜利与全盘失败之间摆动。

◆ 55.2 复现不是只复制配方

一份配方使另一位研究者知道应当尝试什么，却未必足以让他知道得到的是否仍是同一个对象。原料批次、处理状态、设备响应和判断标准都可能进入结果。问题不在于要把所有细节无穷列出，而在于哪些差别会改变当前结论，以及这些差别是否已经被稳定控制或可靠封装。

计量学对此已有明确区分。《国际计量学词汇》把重复性条件与再现性条件分别规定：前者强调同一程序、操作者、测量系统、地点等条件下的短期重复，后者容许地点、操作者和测量系统改变，并要求尽可能说明哪些条件改变、哪些未变。[C55-02] 这些术语直接涉及测量精密度，不宜未经解释就覆盖合成、模型运行和全部科学结论，但它们为本章区分任务提供了清楚入口。

同地重复首先检查当前安排能否稳定产生相近结果。它对于识别偶然波动很重要，却可能持续保留同一种系统性偏差。跨实验室复核则让部分原先共同的条件分开，因而可能发现本地重复无法显示的问题。但地点不同也不是天然更优的证据：若样品与被测量同时改变，结果差异便未必针对同一个主张。

条件迁移又提出不同问题。一项合成在另一个温度范围内得到不同产物，可能说明路线的有效域；若原主张从未声称跨越该范围，这并不直接反驳原结果。相反，若原主张宣称对某类材料普遍有效，新材料上的失败就可能具有较强反证意义。判断失败之前，应先确定被复核的是局部事实、方法范围还是一般机制。

第一章的矿冶试样能够说明这种结构。重复得到相同读数，并不能补救取样只代表富集部位的问题；换一台天平，也未必会揭露这项代表性错误。第十三章的原子量比较则显示，数值相近可能来自不同基准与组合安排，不能仅凭相近就宣布共同尺度已经形成。复核必须知道自己复核的是材料、测量还是推断。

自主实验也具有同样的层级。重新运行原分析代码，可以检查计算过程是否可重复；用另一种分析对同一图谱复核，可以检查结论对方法的依赖；重新合成并取得新图谱，才增加了实验事件。这三项工作可以相互支持，但若一份论文只是公布了重分析结果，就不应被摘要改写成跨实验室再次合成成功。

失败时，至少要保留几种竞争解释：原始结论不成立，复核程序没有达到原条件，样品身份已经不同，或原来未记录的有效域开始显现。它们不是供作者自由选择的免责理由，而是需要用资料继续排除的候选。若没有足够记录区分，应把结论停在无法判断，而不是把不确定性全部归给对方操作不熟练。

复核报告应说明沿用了什么、重新取得了什么。沿用原图谱的分析复核，保留同一实验事件；重新合成则增加样品与测量事件。两者结论相符，可以形成不同层次的支持；若不符，也能定位要重查的是归属方法还是制备与样品。明确分工，后来者无须重演无关经历，也能接手关键判断。

◆ 55.3 负结果与无回写的价值

负结果并不天然比正结果更深刻。一条失败记录可能提供清楚的路径限制，也可能只说明设备没有正常执行，还可能由于身份误判而把可行路线错误排除。要让负结果成为知识，首先必须知道“失败”针对什么目标、在哪个环节发生，以及它是否足以改变下一项行动。

A-Lab 现行论文描述的主动学习，并不是只把失败实验存进一个文件夹。系统根据观察到的中间相及反应信息调整后续候选，避免某些已显示不利的路径，并优

先考虑更有可能形成目标的组合。[C55-03] 这是论文明确报告的在线决策机制，与上一章讨论的事后人工重分析不同。前者参与运行，后者用于外部验证；两种反馈不能在“系统不断学习”一句话中混成同一过程。

这样的机制有真实价值：不同配方若反复通向同样的中间状态，继续逐一尝试可能浪费资源；识别共同中间过程，可以让一次结果限制多个候选。但它也承担额外风险。若中间相被错误识别，或某个未记录条件改变了后续转变，那么一次错误归类可能被放大为一片候选空间的错误排除。反馈越能影响后续搜索，越需要保留重新打开排除规则的条件。

负结果的去向可以沿三层检查。保存层留下样品和观察；决策层记录它使哪一个候选降序、停试或追加表征；模型层说明它是否改变了变量关系或样品归并规则。一个中间相标签可以只参与原规则下的排序，也可能促使规则修订，二者应凭版本与选择记录区别。这样既能确认在线学习的实际作用，也能识别尚未进入决定的暂存材料。

没有发生回写，也不总是失败。若一项负结果的来源不清，把它立即喂给模型可能降低可靠性。暂存并标记不确定，使其等待复核，反而是合理选择。还有一些结果虽重复确认已知限制，不足以改变当前规则，却可以增加对封装范围的信心。知识的价值不能只用“是否每次都改规则”衡量。

一个假设例可作说明。若合成没有达到目标，但运行日志显示样品转移中断，这条记录可以支持装置维护判断，却不能直接训练成“该化学路线不可行”。若操作完成、产物明确而目标未出现，记录才可能对该条件下的路线提供反证。若产物识别本身不确定，则需要保留分析层级的疑问。把三者都写成零收率，会让不同失败来源在数据表里失去区别。

公共更正还会影响旧负结果的再解释。如果某个曾被判作成功的目标改为不确定，系统先前停止探索的理由就应当被重新评估；如果一个旧失败被发现只是分类器漏判，原先排除的路线也可能需要恢复候选资格。但这类反向修订只有真正进入使用中的版本和选择过程，才算决策回写。现行论文并未使我们能够自动推断 2026 年更正已经完成这种重跑。

负结果档案还需要保留未尝试的区域。主动学习决定不再测试某些候选，这些候选应标为依规则排除，不能冒充实际实验失败。否则，后续模型会把推断产生的标签当作观察，逐轮放大原来的偏好。清楚地区分未做、做了未成与无法判定，是避免知识系统把自身推断复制成证据的基本要求。

◆ 55.4 可接续知识的最小档案

经过前面的区分，可接续档案不必成为包罗万象的百科全书。它首先要回答几个实际问题：这个记录指向哪个样品或计算对象，采用什么版本的目标与判据，实际做了什么，得到了什么观察，结论排除了哪些替代解释，以及后来有无更正。字段是否保留，应由这些判断需要决定，而非由表格显得复杂来决定。

来源管理并非发生学新发明。W3C 的 PROV 入门文档已经区分实体、活动、责任角色、派生关系与修订，允许把一个文档的不同版本联系起来。[C55-04] 这类工作能够为数据流转提供成熟结构。本书增加的任务是把它与具体化学判断对接：什么对象身份因修订而改变，什么使用权限随之收缩，什么行动需要重新打开。

对自主合成，最小档案应使一个目标记录能够找到相应实验、原始观察和分析版本。若结论是目标相存在，应能回到支持该判断的比较；若结论只是平台未在训练资料中见过目标，应能回到相应训练资料版本。两个结论可以共享样品标识，但不应共享一个含义不清的“新材料成功”字段。

对计算候选，档案需要区分输入结构、算法版本、预测属性和实验验证状态。一个计算稳定的结构若尚无合成结果，可以作为候选继续使用，却不能在合并表中默认为已取得样品。对合成规划，路线提出、操作执行与产物确认也需要分别标识。否则，同一结构在不同数据库里的记录数量，可能被错误理解为独立实验支持的数量。

对历史文献，最小档案的对象又不同。第十三章显示，1808 年表与 1811 年转述的数值不同；若只保存“道尔顿说氧为多少”，版本差异便消失了。保存题名、年份、具体段落和转述关系，能够让后来者继续核查，却不需要把作者一生所有事件都附在这条记录后面。最小性意味着足够支持当前判断，而不是尽可能少写字。

这些要求还可以用删字段的方法检验。删除某项信息后，使用者是否仍能正确区分目标存在与纯度，计算预测与实验结果，同地重复与异地复核？若完全不影响判断，而且不能支持必要的追溯，该字段可以留在扩展档案而不必挤进核心记录。相反，一个简短版本号若决定结论能否成立，就比许多背景描述更不能省略。

档案还应把观测时间与解释时间分开。原始样品可能已无法重新取得，留下的图谱却可以在新的候选库下重新解释；这时改变的是我们对旧事件的判断，而非旧事件本身发生了第二次。若新实验确实制得另一份样品，则应给予新的事件标识，再说明它如何支持或挑战旧结论。把这些时间层次连起来，既允许旧资料产生新知识，也避免同一份数据在不同分析版本中被重复计算为多次独立确认。

公开权限也要与可接续性区别。资料可下载说明别人能够获得文件，却不保证文件含义清楚、必要条件齐全或结果正确。相反，某些受限资料即使暂不能全部公开，仍应明确哪些结论可以检查、哪些无法独立核验。可获得性与可信度是相互影响的两个维度，不能用一个状态标签互相代替。

档案的可接续性也需要实际测试。可以请未参与原研究的人，依据记录回答一项具体问题，例如某个不确定目标是否允许进入成功计数，或某个失败标签是否来自真实实验。如果两位读者反复作出不同解释，问题可能出在字段含义、资料缺失或判据本身。测试结果应反馈到记录设计，而不只是增加一句“详见附件”。本章提出的是可实施的检验，不声称已经完成独立使用者试验。

可接续知识最终要让后来者作出具体选择：沿用哪一项结论，重查哪一份样品，暂缓哪一种用途。版本号、样品标识和判断范围因而比记录数量更能说明档案是否有效。若补充这些信息后原身份仍可沿用，成果是稳定性的维护；若复核迫使改变归并规则，才涉及身份修订。下一章将据此比较条件变化与对象发生，检验两种结果各自需要什么证据。

本章来源与核验边界

[C55-01] Szymanski 等，2026 年作者更正及更正后正文，https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y，https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。核读新颖性澄清、目标分类及外部人工验证范围，沿用第 54 章同轮核验，不把公开更正当作内部模型更新证明。

[C55-02] JCGM，VIM 第三版官方在线条目 2.20 与 2.24，https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.20.html ，https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.24.html 。初稿核验时直接读取条件定义；本章将其用于区别测量任务，不声称这些定义可无条件替代其他学科的复现术语。

[C55-03] Szymanski 等，同上 2023 论文 2026 现行版本，Active-learning algorithm 及相关结果段，https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。初稿核验时核读算法如何利用观察到的反应及中间相改变候选；未复跑代码，未独立确认全部算法增益数值。

[C55-04] Yolanda Gil、Simon Miles 编，PROV Model Primer，W3C Working Group Note，2013 年 4 月 30 日，第一、二节。https://www.w3.org/TR/prov-primer/ 。初稿核验时核读实体、活动、角色及修订等说明；该入门文档的工作组说明身份与具体标准文档区别保留。

本章新颖性例子、负结果分层、最小档案及使用者检验属于本书分析或明确提出的设计，不是已执行的新实验。未核的下游模型与数据库更新不作事实声称。

第 12 编

化学世界创造的比较检验

编　序

经过各类材料，最后需要让框架接受共同检验。本编区分对象发生与普通条件变化，比较研究路径以及张力、失败和稳定工作的作用，并提出尚待实施的承重研究。结论既保留已经获得支持的化学成果，也明确哪些理论增量仍需比较证据，使全书能够继续修订和发展。

本编章节

第 56 章 对象发生与条件变化如何区分

第 57 章 六条进入路径的历史比较

第 58 章 张力 受阻与稳定的比较

第 59 章 三项承重研究与公平比较

第 60 章 化学思想史能够返回什么结论

56

第 56 章

对象发生与条件变化如何区分

◆ 56.1 四种改变的区分

同一份样品在两次测量中给出不同结果，首先提出的是需要解释的差异，而不是新对象已经诞生的证明。若把所有差异都称为对象发生，本书就失去了识别稳定性的能力；若只承认样品原有身份，则可能把真正重要的结构差别排除在外。判断需要沿着证据逐步前进，区分状态变化、测量改进、身份修订和新操作对象的形成。四种改变不能互相替代。

状态变化以某一层级上的身份保持为前提。改变溶液浓度，会影响离子之间的相互作用，也可能改变适用的近似；这并不立即使溶质成为另一元素或另一种原子。催化材料进入反应气氛后，其表面覆盖和活性位状态发生变化，也不要求把整个材料的组成名称删除。状态是否足以说明现象，要由有关变化的可逆性、表征及反应表现共同判断。保留身份既不是否认变化，也不是保证任何用途上的互换。

测量改进改变的是我们对有关对象能够提出的有根据的陈述。更好的分辨率可能把原先混在一起的信号分开，更合适的校准可能修正数值。在这些情况下，应先询问原有对象区分是否仍然适用。若两台仪器通过溯源与不确定度处理给出相容结果，就没有必要说它们制造了两个不可通约的世界。改进可以扩大已知性质的精度，也可以暴露先前身份判断的错误；后者需要新的证据步骤，不能由仪器变新直接推出。

身份修订则涉及旧分类把哪些样品合并、把哪些样品分开。导论所用乙醇和二甲醚的例子说明，相同分子式不足以承担构造身份。这里需要增加连接关系，而不仅是更精确地测定同一元素比例。组成分析没有因此失效；失效的是它独自完成全

部辨认工作的权限。新的结构区分之所以有内容，是因为它关联可重复的性质与转化差异，而不是因为命名者偏爱更多类别。

新操作对象的形成，则要说明原先不能被稳定选择、追踪或调节的对象，现在怎样进入这些操作。仅把已有操作自动化，首先增加的是执行能力。第 54 章的平台将候选、配方和产物判断接成搜索链，能够说明这项能力的增长；若要进一步主张新对象形成，还须指出新增的对象边界及其证据。已知材料的自主制备可以是重要成果，而鉴定未决的产物仍须保留未决身份。

因此，同一个事件可以在四个维度上得到不同结论。一次表征方法改进可能仅改变误差范围；也可能发现原来被当作单相的样品其实包含多个相，触发身份修订；进一步分离和合成成功，才可能把原先只在分析中区分的成分变成可独立使用的对象。这个次序只是逻辑关系，不是所有历史必须遵循的时间路线。实际工作可能先能稳定取得材料，后来才认识结构。

区分四种改变还可以减少对失败的误判。某条路线未得到目标，并不证明目标身份概念无效；一次身份判断被撤回，也不证明制备装置没有增加操作能力。反过来，自动化程度提高不能弥补样品辨认的缺口。评估时应分别写出被保持的单位、发生变化的关系和承担判断的证据，再决定需要多强的哲学表述。

判断四种改变，可以先写出修订前后允许的推断。乙醇与二甲醚仍可共用组成式，却不能据此共用构造判断；自主制备已知材料扩大了执行范围，却未必改变材料分类。若差别只需既有状态和误差模型处理，原身份规则便应保留。这样比较的是哪些推断继续有效、哪些需要新增证据，既能承认操作能力的增长，也能辨清身份真正改变的位置。

◆ 56.2 同一性保持的强反例

对“条件参与对象形成”的有力限制，来自条件显著变化而有关判断仍可可靠迁移的情形。若只挑选迁移失败的故事，本书就会把化学长期建立的稳定关系当成需要解释却永远不能承认的例外。实际上，能够指出哪些条件可以忽略，正是成熟化学最有价值的成果之一。限定比较层级之后，同一性保持不是哲学上的让步，而是一项可以检验的正面成就。

第 38 章讨论的氨合成模型提供了重要例子。Stoltze 与 Nørskov 在 1985 年论文摘要中报告，借助理论模型，可以把超高真空条件下铁单晶的相关认识与工业条件下的反应速率连接起来，且模型没有可调参数。[C56-01] 本书没有重新运行其计算，因此不把摘要中的结果扩大为对所有催化体系的保证。但这个已有成果足以反对一种笼统判断：只要压力、环境与装置不同，表面科学结果就必然失去迁移意义。

这里真正值得注意的是桥接工作的存在。实验条件没有相同，模型却试图指出变化通过哪些可计算关系影响结果。若预测在规定范围内成立，就不需要为每个压力重新建立一种完全独立的催化对象。工作态的重要性仍然保留，但它可以进入一个跨条件的关系，而不只是成为阻止比较的理由。发生学解释应说明这一桥接怎样形成，不能为了突出情境差异而抹掉它的成效。

离子理论提供另一种保持。第 22 章讨论电导与依数性之间的联系时，已经区分稀溶液近似与较复杂浓度区域。适用域收缩不等于离子概念消失。对于可接受近似的体系，经过适当归一化和条件说明，实验结果仍能支持公共比较。若每次浓度改变都被称为新的物质世界，就会遮蔽研究者已经掌握的浓度依赖关系，也使模型何时真正失效难以辨认。

测量精度提高同样可能强化而非瓦解稳定身份。设两批材料在较粗的检验下相容，进一步测量发现微小差异，但这些差异处于既定纯度要求允许的范围，也不改变当前用途的结果。这是一个假设例。合理结论可能是维持同一类别，同时更详细登记杂质或状态；并非任何可检测差异都值得升级为身份边界。区分能力越强，越需要说明差异对什么任务有后果。

物质名称因此可以在不同精细程度上合法使用。一个名称适合组成核算，未必足以规定晶体形态；适合储存分类，未必足以预测催化活性。但这些权限的不同，不意味着前一种名称已经错误。只有当使用者让它承担超出原有范围的推断，才会产生需要修订的问题。保留有效旧成果，就是把仍可承担的推断与已经失败的推断明确分开。

强反例还要求研究者允许简化获胜。如果一个包含温度、组成和压力的普通模型已经解释了主要差异，追加完整制备史未必改善判断。某些历史字段可以在当前

任务中安全封装于稳定参数，甚至可以完全省略。是否省略不由框架喜好决定，而由预测误差、适用范围与独立复查决定。这样，条件的参与成为可比较的实质问题，而不是永远正确的总原则。

不过，稳定也有层级。模型成功预测总速率，不一定已唯一识别所有微观步骤；组成身份稳定，不一定保证各批次表面相同。承认迁移成果与保留未决问题可以同时成立。关键是不要在受到反例时悄悄改变判断单位：先宣称全部催化对象都不可迁移，遭遇成功模型后又退回某个未测微观细节，这样的主张无法被检验，也无法从化学中学习。

◆ 56.3 酸性主线的再比较

酸性主线让四种改变获得更细的内容。氧与成酸的历史联系、离子在水中的作用、质子转移以及电子对接受，不能排列成四个逐级清除前者的台阶。它们回答的问题并不完全相同：有的试图指定组成原则，有的描述溶液中的载流与反应，有的规定酸碱角色，有的扩大可被统合的反应关系。评价时若忽略任务变化，就会把范围较广误当作在任何具体预测上都更精确。

把氧当作酸的普遍组成原则，会受到无氧酸性体系的直接压力。这里失败的是必要组成条件，而不是所有含氧酸的实验知识。元素分析、制备路线与反应记录可以继续有效，只是不能再由“含氧”单独推出酸性。这个修订改变分类规则，不能缩写成测量精度提高；它也不意味着那些酸在理论出现之前不存在。历史新增的是更可靠的判断权限，而不是对自然存在的追溯性创造。

水溶液中的离子观点又有不同任务。电导、稀释行为和中和联系，使一组性质能够被共同处理。其成功依赖明确的介质和近似。当研究范围扩大时，问题可能出在把水中的表达形式当作一切酸碱过程的普遍语法。保留水溶液模型的局部用途，与修订其普遍性并不冲突。离子理论不必承担所有酸碱问题，才有资格成为实在而持久的科学成果。

第 23 章所核读的布朗斯特 1923 年选段表明，新的定义特别涉及碱的理解及其与酸的对应。现代 IUPAC 把布朗斯特酸表述为质子给予者。[C56-02] 这种角色不是孤立组成标签：同一物种能否给出质子，要与接受者及反应条件联系起来。水在

不同反应中承担不同角色，不意味着两杯水仅因解释语句不同就成为不同元素；改变的是按反应关系组织对象的方式。

电子对观点则把另一组结合关系纳入统一表述。它使某些不适合直接写成质子转移的过程也可以按酸碱关系讨论。然而，统一表述不自动给出一个可以跨越所有体系的强弱总表。IUPAC 对酸度的说明把布朗斯特酸度与特定介质中的解离联系起来，也说明路易斯酸度可由对共同参照碱的结合来表征。[C56-03] 参照对象在这里直接参与比较含义，不能作为脚注从数值旁移走。

因此，两份酸度记录的差别可能有几种来源。如果介质、标准态和被测平衡相同，差别可能只是精度或校准问题；如果介质不同，可能需要可证明的转换；如果一个数值描述质子解离，另一个描述对指定碱的结合，就首先要解决被测量是否相同。把最后一种情况称为普通误差会遗漏定义，把前一种情况称为对象革命又会夸大差异。

酸性的新世界由此有具体而有限的内容。研究者能够识别原先没有得到统合的反应关系，建立条件明确的尺度，并据此设计新的比较与操作。这里的新增不要求每个样品都变成新物质，也不要求旧尺度全部作废。它要求说明哪一类推断现在能够进行，原来为什么不能可靠进行，以及哪些旧记录经过条件校准仍然可以进入新的比较。

三种酸碱语言还可能在一项实际研究中并存。研究者可以用水溶液平衡计算浓度，用质子转移组织反应角色，再用电子结构讨论某些结合差异。这种并存并非必然表明理论尚未统一；它也可能是不同层级的模型分担不同工作。只有发生了不能同时满足的具体预期，竞争才需要裁决。思想史应保留这种协作结构，而不是把所有模型关系都写成胜者替换败者。

◆ 56.4 新世界命题的限量表达

经过以上比较，“科学创造新化学世界”必须写成若干可以分别承担证据的命题。第一，合成能够实际生成此前在相关操作中未能获得的材料。第二，身份规则能够使原先混合或误分的对象得到可靠区分。第三，属性尺度能够让某类比较有公

共含义。第四，操作体系能够让制备、判断和转化在更大范围内迁移。四项成果可能彼此支持，却不构成一个只要满足其中一项便自动全体成立的套餐。

第 54 章提供了最直接的边界训练。平台的新颖目标、科学界的新材料、样品中的目标相和自动化能力，需要分别判定。现行更正保留 36 项成功，同时将另 4 项列为凭现有衍射证据不能确定，并限定新颖性的参照范围。[C56-04] 这没有把全部工作化为虚无，却实质改变了能够公开维持的主张。发生学语言若不能随这种更正一起收缩，就不能帮助研究者维护证据责任。

第 14 章的分类预测也说明，预测空位与制得并辨认材料是不同成果。一个分类系统可能提出有价值的寻找方向，却仍需后续实验判断候选是否符合预期。预测的成功不能被提前计入物质合成，发现之后的相似也不能自动证明当初每项预测都准确。新增能力的历史应同时记录预期、实际取得与修正，不能只保留后来能够对应的部分。

在物质同一性层面，最重要的新增往往是允许某些差异被忽略。普鲁斯特式组成比较、原子和分子的层级区分、结构判据的建立，都帮助研究者在来源与外观差别中维持可迁移的判断。新世界并不总以更多对象为特征；有时它减少无根据的类别，把分散经验接入同一关系。只有新增差别而没有保持同一的能力，化学就难以形成可积累的知识。

这也给自然的独立性保留明确位置。理论之前已有材料发生反应，研究者无法靠命名决定实验产物。创造发生在实际操作和公共辨认中，不要求主张自然必须等到人类解释才存在。相反，材料不服从预期、候选拟合不能排除竞争者、预测失败需要修订，正说明化学世界不是语言任意安排的结果。科学创造的力量与它必须接受的阻力，属于同一工作过程。

一种较强的哲学主张若声称对象只有在特定关系中才获得某项可判断身份，必须指出这个“某项”。酸的角色、晶相身份和反应中的工作态不能无区别地替换。前者可能依赖反应伙伴，第二项依赖结构证据，第三项依赖观察时点与环境。它们共享要求明确判断单位的方法，却未必共享同一种形成机制。框架的统一应发生在问题组织上，不能抹平化学机制的多样。

这些结论也可以用于检查一章的产出。氧的必要组成条件受到修订，改变的是酸性分类；酸度记录经过条件转换进入共同尺度，改变的是比较资格；已知材料被自主制得，改变的首先是执行能力。三者若在总结中都被写成“对象重建”，正文已经完成的区分便会丢失。章节应保留各自的变化名称，再交由后续比较检验解释是否有增量；研究设计本身仍不作为效果证明。

由此，下一章讨论进入路径时，不能仅问叙述从哪里开头。它还必须问：从某处进入究竟改变了哪一项判断，是否增加了原先漏掉的证据，是否保留了已经有效的稳定关系。路径可以帮助发现问题，却不能仅凭路线不同制造新的对象。先把变化的种类分清，路径的比较才有能够落到材料上的尺度。

本章来源与核验边界

[C56-01] P. Stoltze and J. K. Nørskov, “Bridging the ‘Pressure Gap’ between Ultrahigh-Vacuum Surface Physics and High-Pressure Catalysis,” Physical Review Letters 55 (1985), 2502. https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.55.2502 。承接第 38 章已核官方摘要，未重新计算模型，也未据摘要外推全部催化体系。

[C56-02] IUPAC Gold Book, “Brønsted acid,” B00744. https://goldbook.iupac.org/terms/view/B00744 。初稿核验时核读官方检索返回的定义，直接页面随后返回 403；用于现代定义，不冒充 1923 年全文。

[C56-03] IUPAC Gold Book, “acidity,” A00079. https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00079 。初稿核验时核读官方检索返回的定义及介质、参照碱限定；直接页抓取受限，未核其引用文献全文。

[C56-04] Szymanski et al., Author Correction (2026), https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y ；现行原论文 https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。初稿核验时在第 54 章工作中实际核读更正及现行正文，综合仅使用已核更正范围。乙醇/二甲醚、酸性历史与周期分类承接导论、第 14、22、23 章证据，不另称新增原典发现；假设测量例不是历史实验。

57

第 57 章

六条进入路径的历史比较

◆ 57.1 进入次序与历史时序

一篇论文先写异常现象，再比较候选解释，最后说明实验条件，并不能证明研究者就是按这个顺序完成工作的。发表文字是为读者组织的论证，实际研究可能从装置维护、失败配方或理论疑问开始，又经历许多没有写入成文的回返。六条进入路径如果要成为历史判断，首先必须区分事件发生的时间、作者呈现的顺序和今天分析者的复查路线。这三者可以重合，但重合需要材料支持。

拉瓦锡关于金属煅烧的论文特别适合训练这种区分。现有英文资料页以 1778 年修订文本为主体，同时列出 1775 年异文。论文还说明，作者把许多次重复实验的有关情况合成一次叙述。[C57-01] 因而，即使文章中的装置、操作和检验写得相当连贯，也不能据此复原每次实际实验的先后。文字可以忠实传达比较结果，同时压缩真实研究中更复杂的时序。

在这个案例中，版本差异能够支持一种相对坚实的陈述：公开文本中的某项解释发生了变化。它却不能独自证明变化最初发生在哪一天、由哪一条观察直接触发，更不能完整展示作者在修改前后的心理路线。要回答后面的问题，还需要实验记录、通信或其他具有日期且彼此可对照的材料。没有取得这些资料时，停止因果叙述并不是放弃历史，而是保留可查证陈述与推测之间的区别。

今天的分析路线则可以明确选择自己的起点。例如，读者先注意到气体描述的变化，再检查不同检验的对应，最后追问有无炭及收集条件怎样参与解释。这可以是一条有用的复查路线，且每一步都有材料可看。它的有效性不要求拉瓦锡也按同

样次序思考。把现代复查的成功写成历史人物的真实发现路线，反而会损害这套方法原本能够提供的价值。

因此，路径编码的最小单位不应是一个人的一生，也不应笼统地取整场化学革命。较可行的单位是一项明确主张在一个限定窗口中的变化：某篇论文的两次版本、一次鉴定的原判与更正、一组实验记录中的下一步选择。单位越具体，进入点、转向依据和结束条件越容易检查。若窗口太大，研究者几乎总能从不同阶段找到支持任意路径的材料。

所谓进入点，还必须说明对谁而言。实验操作者可能从异常读数开始，理论研究者可能从预测残差开始，审稿者可能从证据与结论的不匹配开始。同一协作项目并没有天然唯一的第一步。若本章研究的是公开论证，那么起点就是读者可见的论证入口；若研究的是实际决策，则需要行动记录。不能从一类证据跳到另一类结论，再以“研究本来复杂”为由免除说明。

历史时序也不等于充分因果。先出现某项观察，后来发生分类变化，仍可能有其他材料共同作用。路径图能够标出一项变化需要复查哪些连接，却不能把时间箭头自动变成因果箭头。最有用的记录应同时写出直接材料、可支持的顺序和仍未排除的解释，让后来取得的新文献有明确的位置可以修正现有判断。

在拉瓦锡材料中，两项任务因而应分开记录。历史研究追问修改发生于何时、依据什么，需要补充日期与决策证据；现代复查则可以从现存异文起步，检查较早版本是否被晚期判断覆盖。后者已有明确的检查对象，不必等待心理过程复原。两种工作分别标出已知与待核的部分，便能相互接续，而不会把一次有效阅读误报为发现路线的证明。

◆ 57.2 六条路径的可用证据

本书将显露、差异序列与特征纠缠分别记为 S、D、E。若把它们作为三个不同入口，形式上可以写出六种次序：SDE、SED、DSE、DES、ESD、EDS。形式上的排列只说明组合有六种，并不证明六种都已经在化学史中得到同等支持。每种路径需要什么证据，必须由相邻两步之间的实际改变来规定，不能靠给六位著名化学家各分配一种来完成。

从 S 到 D 再到 E，要求先有明确显露的对象或异常，继而建立可重复的差异，最后发现这些差异如何受到操作与属性关系制约。比如，今天复查某组气体记录，可以先看其表现，再比检验，再查制备。要把这说成历史路线，还需证明这些步骤确有此先后。只在论文中找到三个相应段落，只够支持论证结构的描述。

从 S 到 E 再到 D，则要求某项表现先引出对条件联系的怀疑，再据此设计能够区分候选的比较。其关键证据不是作者提到了许多条件，而是某项条件判断改变了下一步比较。一个失败测量促使研究者检查容器或混入，随后安排对照，就是这种路线可以寻找的记录形态。这里举的是取证模板，不是把尚未核实的行为安到特定人物身上。

从 D 到 S 再到 E，起点是一组已经成立的区别，随后某个先前不显著的对象因此成为可见问题，再追查其形成条件。第 14 章分类中的空位与后续寻找，可以启发这种现代阅读，但具体预测与发现的关系不能只凭后来符合表格便确定。从 D 到 E 再到 S，则需要先由差别发现关系结构，再通过新的操作使目标显露。两种路线都从比较出发，最后承担的责任却不同：前者还要解释对象如何形成，后者还要证明所显露者确实支持预期。

从 E 到 S 再到 D，要求先有关于相互规定的模型或装置关系，再产生可观察结果，最后用比较确定其身份。自主实验平台的配方推荐与产物检测可以提供待分析的工作链，但模型输入、操作执行与鉴定结论必须分别记录。从 E 到 D 再到 S，则需要关系假设先给出可区分预期，最后出现支持或反对预期的现象。仅仅把所有实验都说成“理论先行”，无法识别这两种路线。

六种描述在最后一步承担不同的收束任务。若收束于 S，应说明产物或信号怎样支持所辨认的对象；若收束于 D，应说明比较单位一致，且所追踪的操作或变化足以建立差异；若收束于 E，应指出哪些特征相互限定，以及断开联系后哪项推断失效。读者据此检查转向是否补足证据，而非只看段落中是否集齐了三个字母。

现有承重案例并未提供六种历史次序的完整证明。拉瓦锡材料较强地支持文本修订的比较，A-Lab 材料较强地支持公开工作流程与更正范围；人物内在思路和每次实际选择的时间线则仍有缺口。对此应登记“可作现代复查”“支持公开论证顺序”或“历史时序不足”，而不是把三种状态合成一个已验证的路径编号。

替代解释也要进入同一张记录。普通假说检验、故障诊断与溯因分析同样可以要求观察、对照和条件复查。若六路径只是给这些活动重新命名，它提供的首先是教学上的记忆结构。要主张进一步的优势，必须说明它在哪个案例中促使分析者发现了对照方法没有发现的遗漏，而且这项发现不是额外材料或更多时间造成的。

◆ 57.3 换路究竟改了什么

真正有价值的换路，应能在修订前后的主张中留下痕迹。最简单的检验是把新增术语暂时删去，看看结论、比较单位、证据范围或下一步行动是否仍然改变。如果删去术语后只剩更长的叙述，不能据此报告方法增量。如果原来合并的两个问题被分开，某项结论受到限制，或一项必要对照被补入，换路才取得可以讨论的内容。

拉瓦锡文本中的版本对读给出了一个明确的练习对象。1775 年异文与 1778 年正文对气体及空气组成的表述不同。[C57-01] 对今天的读者而言，只从最后版本的成熟结论出发，容易把较早文本也读成已经掌握同样区分；转向版本比较，会迫使我们分别标注每项主张属于何时。这改变的首先是历史陈述的时间权限，而不是为作者补上一段未经记录的思想过程。

再把注意转向有无炭的操作关系，读者便需要问：反应后取得的气体能否直接代表原先存在于煅烧物中的形态？这一步将单纯比较结果扩展为对推断条件的检查。其价值在于防止把产物身份倒填为原料成分。第 4 章已用这个问题讨论实验纯度和判断权限，本章并不把同一个化学洞见重新登记成六路径的独家发现。

普通机制史也会作这种检查。它可以由反应过程、物料来源与当时可用解释出发，指出炭的介入改变了什么；实践史可以考察器具与公共见证；版本学可以校准两次发表的区别。六路径若能把这些检查汇集成清楚的复查程序，具有组织价值；若要进一步声称降低了错判，就必须与这些成熟做法在同样材料和时间下比较。

A-Lab 更正提供了另一种实际修订。2026 年官方更正区分了平台新颖性与对科学界的新颖性，并改变部分目标鉴定的公开状态。[C57-02] 从自动执行链开始阅读，容易首先注意速度和循环；转向身份与参照集合，会使成功的定义被拆开。这

一换路确实改变了可以维持的命题，但更正本身来自作者与后续审查工作，不能说是本书的框架造成了它。

本书能够记录的修订，是自己的解释必须服从这个更正。不能继续把平台训练集中没有出现的目标一律称作新发现，也不能把证据不确定的项目保留在已确证集合中。与此同时，自动化操作的成果仍需按自己的标准评价。这种分项修订比整体赞扬或整体否定更精确，因为它指出哪些结果保留，哪些结论收缩，哪些问题等待新的表征。

这里还可以检验是否存在虚假的增量。若一份复答只是把“新颖性含义不清”改写成“差异序列与特征纠缠发生张力”，却没有指定参照集合，也没有改变计数和结论，那么新语言没有修复问题。反之，即使复答完全不使用 SDE，只要明确区分训练资料、结构参照与科学发现，并据更正调整结论，它已经完成了关键检查。方法评估应奖励这种实质工作，而非术语密度。

公平比较还要控制阅读资源。给一方完整更正与补充材料，给另一方原论文摘要，然后宣布前者更能发现问题，没有意义。两种方案应面对同一版本、相同附件和相近阅读预算；评阅者检查遗漏与过度推断时，也应使用一致标准。没有这样的安排，最多只能说一次更充分的阅读改善了判断，不能把改善归因于进入路径。

本书目前没有保存一组经独立评阅、时间匹配的初答与复答，也没有开展路径方法的效果试验。因此，本节所报告的是可以核实的公开版本变化，以及由此要求的本书解释校准。它不提供胜率或改进幅度。把已有更正作为设计比较研究的材料，是合理下一步；把它当作比较已经胜出的成绩，则越过了现有证据。

◆ 57.4 并行 回返与不可判定

六种排列都有一个明显前提：三个环节能够被放进一次线性的次序。实际化学研究经常不满足这一前提。制备、表征、理论解释与数据处理可能由不同人员同时推进；一次鉴定结论又可能返回配方选择，下一批材料再改变鉴定所需的候选集合。若为了适配形式而删除这些回返，路径图就会比它所要解释的研究更贫乏。

自主实验尤其能说明层级差别。单次循环中，系统可以按推荐、执行、检测和更新的顺序运行；跨越整个项目，模型训练、设备维护与后续人工复核未必属于同

一条时间链。第 54 章已区分原运行中的决策与事后人工重分析。不能因为后者改善了公开结论，就把它倒写成原系统当时已经使用的反馈，也不能因为系统内部存在反馈，就把后来所有修订都归入同一自主循环。

可行的办法是先选择窗口，再描述局部路径。例如，以一项配方选择为单位，追查它使用了哪些既有信息；以一次相鉴定为单位，追查哪些证据排除了竞争者；以论文更正为单位，追查主张如何收缩。三个窗口可以相互连接，但应分别标注输入和输出。这样做仍然没有证明任何窗口都必须经过三个维度，更没有证明它们只能各出现一次。

回返有时是认识改进，有时只是重复操作。仪器故障后的重测，若没有改变对象、比较或推断，只是恢复既定流程，不必被夸大为新路径。另一些回返则确实改变判断：新发现的杂相迫使研究者重新分析先前成功项，新的版本信息迫使史家撤回早期归属。区分两者需要说明具体变动，不能只因为过程画成环形便认定产生了创新。

路径记录还应保留终止标准：何时已有证据足以回答当前问题，何时继续追查只是增加无关细节。若没有这种标准，要求不断换路可能使任何研究都无法结束，也使方法成本从比较中消失。

不可判定也应成为正式结果。缺少时间记录时，可以承认知道哪些工作发生过，却不知道顺序；缺少决策依据时，可以知道下一步做了什么，却不知道为何选择它；多组人员并行时，可以保留若干局部顺序，不强行决定唯一总路径。这些状态并不损害已经成立的化学结果，只限制我们对其发生过程能够提出多强的历史解释。

多尺度描述还带来一个自我约束：不能在每次遇到反例时任意缩小窗口，直到某段材料恰好符合预设排列。窗口应依据研究问题预先说明；修改窗口时，应记录理由及原结论怎样受到影响。否则，六路径会变成永远能够套中的叙事模板，而不是能够比较好坏的分析工具。

本章的复查可以留下两种具体成果：拉瓦锡案例中，主张被重新放回相应版本；A-Lab 案例中，新颖性参照与鉴定状态被分别检查。它们说明换入口可以怎样组织工作，尚不证明六路径优于其他启发式，也不证明历史只按六种次序展开。下

一章将接着问，这些修订针对的是证据不足、关系冲突，还是仍可维持的稳定判断；路径记录须先保留这些差别。

本章来源与核验边界

[C57-01] Antoine Lavoisier, Memoir on the Nature of the Principle which Combines with Metals during their Calcination (1775/1778). https://web.lemoyne.edu/giunta/lavoisier.html 。初稿核验时重新核读英译正文、1775 异文、作者关于合并重复实验的说明及网页版本说明；未取得完整实验日志，不把论文顺序认作发现心理过程。

[C57-02] Szymanski et al., Author Correction (2026), https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y ；现行原文 https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。初稿核验时第 54 章已实际核读官方更正、现行正文与补充材料更改清单；本章再次请求更正页面遭访问错误，未据此增加新事实。

六路径在本章作为本书的方法设定接受检验。底本《六路径方法论入门》的准确修订号与原页尚未取得，不声称完成理论版本对校；本书没有实施独立路径编码、控制阅读时间的比较或人物发现心理复原。

58

第 58 章

张力 受阻与稳定的比较

◆ 58.1 相位口径与版本校准

一项结果不能进入现有解释，可能使研究出现张力；同样的结果也可能只是测量错误、适用域之外的现象，或者暂时无关的问题。若预先把所有不相容都命名为推动创新的力量，分析就会跳过最需要做的工作：确认冲突究竟存在于何处，是否改变了研究者的判断，以及后来发生了什么。张力是一种需要描述的关系，不是见到失败便可以领取的解释。

本书沿用 D 与 E、S 与 E、S 与 D 三组张力标签，分别提醒读者检查差异序列与相互规定、显露与相互规定、显露与比较之间是否发生不相容。这些标签在此只承担研究提问。原大纲所指理论底本的准确题名、修订号和对应原页尚未全部取得，因而不能宣布它们已经与某一版本的生成三律完成校准，也不能把它们改写成化学反应的机理方程。

在使用这些标签时，记录应分成理论定义与化学指代两部分。前者保留尚待核对的版本位置；后者具体写出哪一项表现、哪一组差异、哪些特征联系发生冲突。这样，后续底本校准若改变术语，可以重新检查标签，而不必抹去已有化学判断；若材料本身出现反证，则应先修订事件解释。两类修订的对象不同，不宜用同一个“相位已确认”合并。

在本文的有限口径下，D 与 E 的张力可以指某组稳定差异不能被现有关系解释。例如，按样品名称形成的活性排序，若随着可用位点的估算发生变化，就需要检查分母与功能关系。S 与 E 的张力可以指预期对象与实际显露不相合，例如候选

相应有的证据没有充分出现。S 与 D 的张力可以指某项显露尚不能支持既定区分，例如图谱与多个候选相容。这些是可操作的提问，不是互斥的自然种类。

同一 A-Lab 鉴定问题便可能同时触及后两种关系。若研究目标是预测能否实现，重点在预期与产物；若研究目标是相识别可靠性，重点在观测能否区分候选。选择不同分析位置，不必表示有人编码错误。但必须说明问题单位发生了变化，不能先在合成任务中谈 S，下一句又把 S 改为论文中的成功数字，却仍声称追踪的是同一相位。

术语校准因此至少要保留三层：原作者使用的术语，本书用于描述化学事件的定义，以及具体事件中的指代。把酸的历史名称直接替换成现代酸碱定义，会丢掉概念变化；把“活性”一律当作同一数值，会丢掉不同分母；把张力标签当作无需定义的通用词，也会造成类似损失。统一语言的价值在于减少误读，不能以抹平层级换取表面一致。

版本校准还包括结论的时间。论文后来被更正，不意味着早期研究者已经拥有更正后的知识；后世认为某种模型失效，也不意味着当时没有理由使用它。第 7 章对 1796 年燃素辩护的处理已经说明，晚期文本不能代表整个传统始终相同的状态。张力分析若忽略这种时间区别，便会把多年累积的问题压成一个从开端就明显存在的矛盾。

因此，本章的相位口径并不先宣布发生规律，而是提出一组可退回检查的问题。若具体冲突可以被普通误差模型消解，就不必保留较强张力叙述；若只能确认比较不足，就停在证据不足；若确有身份或机制修订，再说明修订越过了什么边界。让标签有退出条件，比给每个历史片段都找一个位置更能保障分析的有效性。

◆ 58.2 先有证据后有标签

判断一项张力是否存在，第一步应写出不含框架术语的事件记录。拉瓦锡案例中，可以记录两版文本对空气成分的表述不同，记录有无炭的实验比较，记录作者承认某些收集物混入造成判断困难。[C58-01] 这些陈述有各自的文本依据。只有在它们得到区分之后，才适合问：哪项变化主要涉及对象显露，哪项涉及比较，哪项涉及形成条件。

若以铁煅烧物的气体收集为窗口，问题首先是无法把不同来源的贡献分开。这可以理解为显露不足以支持所需差异，但它并不自动构成一种新理论的开端。实验安排可能被改变，也可能被搁置。若以 1775 与 1778 年文本为窗口，主要变化则是公开解释的改写。两个窗口相连，却不是同一条已经完整证明的因果链。

同样，在自主实验的更正中，先要记录究竟改了哪些主张。新颖性的参照集合受到限定，部分鉴定结论受到收缩，相关数据与附件得到修改；原运行的决策和后来的人工重分析仍须分开。[C58-02] 这组变动并非一个统一的“系统升级”。有的修正涉及科学发现的语义，有的涉及证据区分力，有的涉及公共记录。相位标签若把它们合并，就会错过更正中最重要的层次。

证据还应支持变动的方向。一个结论从确定改为不确定，是认识责任的调整；它可能比原结论更可靠，却不一定增加可执行的合成路线。一个解释范围扩大，可能让更多反应进入讨论，却未必提高数值预测精度。将任何变化都写成由低到高，会使退回、搁置和保留局部模型这些真实活动从思想史中消失。

在时间上，张力至少有出现、被承认和得到处理三个可能不同的时点。一个异常读数可以长期未被关注，研究者也可能已经注意到问题，却暂时没有办法区分解释。后来取得的新证据可以改变其意义。没有逐时记录时，本书不能为这三个时点填上精确日期，更不能把作者最终叙述中的“惊讶”直接当作第一次看到现象的心理记录。

证据层级同样不能混用。研究者说自己被某项困难推动，是重要的自述，但仍可与实验日志和公开文本比较；后世史家指出某种结构性冲突，是解释，不是当事人曾经说过的话；本书用三个标签组织复查，又属于另一层分析。把它们并排，有助于发现一致和分歧；把它们融合为一个声音，则会让解释伪装成史料。

张力也可能被合理封装。第 38 章讨论表面模型与工业条件之间的距离时，并没有把所有差异都宣布为模型危机。若一套桥接模型能说明压力变化的效应，研究便可以在限定范围内继续使用简化对象。此时变化是连接关系得到建立，而不是旧对象被彻底抛弃。稳定不是没有条件，而是某些条件已经以可用方式进入描述。

一条相位判断因而需要同时列出窗口、单位、直接材料与反证条件。以 A-Lab 为例，窗口若是相鉴定，就检查同一图谱能否排除竞争相；若现有数据仍不能区

分，结论停在未决。窗口若是新颖性，就检查参照集合与目标的关系，补测图谱并不直接补足检索范围。两种困难可以同时出现，但解决其中一种不会自动消除另一种。

◆ 58.3 受阻与稳定的对照

催化研究中的困难与大分子争论中的困难，表面上都可以叫作旧模型受到新证据挑战，但它们实际要求的修订不同。催化问题可能是同一材料在不同工作条件下呈现不同状态；大分子问题则涉及解释某些材料时，究竟应采用共价连接的长链，还是较小单位的聚集。前者未必改变组成身份，后者直接触及分子对象的尺度与连接方式。共同使用“张力”不能消除这种差别。

美国化学会的历史纪念资料概述了橡胶氢化在争论中的作用：对于把双键相关作用看作小单位聚集依据的解释，去除双键应影响这种聚集，而氢化后的橡胶仍保持相近性质，成为支持大分子解释的证据之一。[C58-03] 本轮未取得施陶丁格 1953 年讲演全文，因此这里严格采用这份官方历史概述，不补写具体批次、数值或当事人接受的确切时间。

这个比较的力量在于干预了竞争解释据以成立的关系。它不是单纯发现某种材料“很大”，而是询问改变一项被认为维持聚集的条件后，相关表现是否仍然存在。不过，一项干预也不能独自完成全部结构证明。性质保持可能需要更多表征才能排除替代解释，具体链长与分布更不是从一句相似性判断中自动得到。保留证据的作用，同时限制其独占性，才能避免把争论写成一次实验让所有人立即信服。

与此相比，催化中的前驱体和工作态可能在组成层面连续，却在表面结构或覆盖上不同。需要解决的是哪个时刻的表征能代表实际功能，以及哪些信号与反应有因果关联。同步谱学与活性测量提高了连接机会，却仍要排除旁观物种。这里的受阻更可能要求改变观察条件或时间分辨率，而不是一概增加新的分子类别。

两类研究也都有不引发创新的困难。A-Lab 现行记录中的未确定项目，并没有因为争议出现就自动获得新身份；某条催化路线在指定窗口内无效，也可能保持为失败。理论对某类结果暂时不能解释，并不保证将来必有一种更深的统一。历史叙

述应给这些未闭合结果位置，否则只选择后来获胜的冲突，就会制造“张力必然生产创新”的假象。

另一方面，无明显张力的稳定工作同样需要进入样本。若同一操作在适用范围内持续给出相容结果，研究者合理地使用既有校准和模型，并不表示思想停止了。计量学对复现条件的定义，明确允许地点、操作者和测量系统等发生变化，同时要求说明哪些条件改变、哪些保持。[C58-04] 稳定性并非全部动作相同，而是在有说明的差异中维持可比较结果。

NIST 对聚苯乙烯标准物质 SRM 2888 的研究提供了具体对照。官方摘要报告以光散射、端基核磁和质谱处理相应的分子量信息，以尺寸排阻色谱检查瓶间差异，并进行实验室间比较；总体符合较好，同时保留质谱结果系统偏低的观察。[C58-05] 这里的稳定既包含可以交接的参考材料，也包含尚需说明的方法差异。不同平均量并未被强行合为一个数，局部偏差也没有立即取消材料的公共用途。若框架只能描写突破，不能解释这种有限而有效的稳定，它就不足以描述化学知识的日常运行。

受阻的分析还应避免把资源限制变成概念矛盾。缺少某台仪器、材料难以取得、数据未公开，都可能妨碍判断，却不等于既有解释已经自相矛盾。它们可以与认识问题相连，但必须有具体连接。否则，任何研究没有完成都可以被写成理论张力，方法将无法区分资料缺失、操作失败和概念真正需要修订。

稳定与创新也不是永久分属两类对象。一个体系在短期内稳定，在较长寿命评价中可能失活；一个曾经激烈争论的对象，后来可以成为可靠的工作基础。因此，比较必须固定观察窗口与任务。只有这样，张力出现而未创新、没有明显张力却持续有效，以及修订后形成稳定三种结果，才可以同等地限制本书的解释。

◆ 58.4 频数不能证明形式对称

六十章中若分别出现若干次 S 与 D、S 与 E、D 与 E 标签，这些次数首先反映写作者怎样组织章节，而不是化学史怎样分布。章题、篇幅与案例本来经过选择，同一事件又可能在不同章节重复讨论。把目录中标签的均衡当作自然规律，会把编辑结果误认为经验发现。即使计数完全准确，也不能修复抽样单位错误的问题。

“对称”至少有三种含义。第一种是形式上的可置换性：交换符号位置后，某种表达形式仍然可以书写。第二种是解释地位上的对等：没有一个维度在所有问题中都必须优先。第三种是经验频率上的相近：在规定总体中，各类事件出现的次数接近。这三种主张之间没有自动推导关系，尤其不能由六种排列的数学存在推出历史事件的平均分布。

解释地位上的对等也不要求每章平均分配文字。酸度尺度可能需要更多篇幅规定介质与标准态，结构辨认可能需要更多篇幅比较候选，制备史可能需要追踪顺序。这种不均衡可以是材料要求，而不是理论缺陷。若为了章际对称强迫每个案例拥有同样数量的标签，恰恰会损害方法对化学差异的敏感性。

经验频率研究则需要另一套工作。首先要说明总体是什么：已发表论文、某一实验室的记录、指定时期的争论，还是教科书挑选的著名发现。然后规定最小事件单位，处理同一事件多篇发表和同一项目多次循环。只有在这些问题解决后，某个比例才有确定分母。没有分母的“经常”，可能只是作者记得的故事较多。

抽样还会受到发表偏差影响。顺利运转的常规测量未必留下长篇争论，失败但没有引起注意的尝试也可能未公开。著名转折却经常被反复叙述。如果从易取得的名篇中计数，张力与创新自然可能显得联系紧密。这个结果或许反映材料保存和历史写作的选择，不能直接证明全部化学研究都按相同比例发生。

编码规则必须允许多重归属与不可判定。一项更正既改了新颖性参照，又改了身份判断，强迫只选一个标签会丢失内容；缺少时间线的案例若被硬分到某个相位，就把不确定伪装成数据。研究可以预先选择主标签加辅助标签，也可以按不同层级分别编码，但规则应在看到想要的频率之前固定，而不是为了凑成对称不断调整。

独立评阅则用于检验这些定义是否足够清楚。评阅者需要在相同材料上实际作出判断，分歧应回到具体证据与规则，而不是由作者宣布谁更懂框架。本书目前没有实施这种独立编码，因此不能报告一致率，也不能把六名写作者的并行分工作为六份独立验证。共同遵循一份规程的合作写作，与彼此独立地检验同一事件，是不同活动。

如果未来评阅者长期无法区分三类张力，应首先检查定义是否重叠、单位是否不清，以及材料是否不足。结果可能要求把标签降为阅读提示，而不再作为事件分类。若只有在作者解释后才能稳定编码，也需评估这种额外训练是否承担了主要效果。不能把一切分歧都归于评阅者能力，从而使框架永远免于修订。

即使独立编码得到相近频率，结论仍有限。它可以说明某个样本在某套规则下的分布，不能据此证明相位具有自然必然性。若得到显著不均衡，也不一定推翻方法的启发价值；它可能说明某个领域更常遇到特定问题。形式主张、历史解释与统计主张应分别接受证据，不能借其中一个结果为另外两个担保。

下一轮比较应同时纳入催化工作态、大分子连接与常规测量的稳定。前两类检查什么关系需要改写，后一类检查已有判据为何仍可沿用；鉴定未决项则保留证据不足的出口。这组材料首先用于检验分类能否可靠区分，不能据样例数量推断历史频率。第 59 章将把这种要求落实为共同材料、竞争方案和预设判负条件。

本章来源与核验边界

[C58-01] Lavoisier (1775/1778), https://web.lemoyne.edu/giunta/lavoisier.html 。初稿核验时第 57 章重新核读正文及版本异文；这里仅使用混入、比较与公开修订，不推断完整心理过程。

[C58-02] Szymanski et al. (2026), https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y , 及现行原文 https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。初稿核验时第 54 章已核官方正文，未重新分析衍射原数据。

[C58-03] American Chemical Society, Hermann Staudinger and the Foundation of Polymer Science (1999 纪念资料), https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/staudingerpolymerscience.html 。初稿核验时核读大分子争论和氢化段落；这是官方历史概述，不是一手实验论文。1953 年诺奖讲演页面及 PDF 初稿核验时均返回 403，不标为已读。

[C58-04] JCGM, VIM3, 2.24, https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.24.html 。初稿核验时核读定义与两项注释，作为现代测量术语，不冒充历史科学家的用语。相位底本版本未完全取得，独立编码和统计比较均未实施。

[C58-05] Guttman et al. (2003), Certification of a Polystyrene Synthetic Polymer, SRM 2888, NIST SP 260-152. https://www.nist.gov/publications/certification-polystyrene-synthetic-polymer-srm-2888 。初稿核验时核读官方摘要，未核全文与原数据；不同方法所得平均量及系统偏差不作独立重算。

59

第 59 章

三项承重研究与公平比较

◆ 59.1 酸性比较设计

如果本书的发生学解释具有超出叙述组织的价值，它应当帮助人们在相同材料上作出更准确、更有区分力的判断。酸性、催化活性和历史转折提供三种不同检验：第一项检验比较对象是否被误合并，第二项检验历史信息是否具有独立贡献，第三项检验理论框架是否改善史学解释。本章给出可以继续执行的研究设计；三项比较目前均未实施，以下所有程序与判负条件都是计划，而非已经取得的实验结果。

酸性研究先从一个范围较窄的任务开始：判断两份记录能否进入同一数量比较。研究单位是一对有关同一酸碱体系的记录，而不是一整篇论文或一个抽象酸名。首轮只纳入能够取得原始定义、介质、温度、浓度或活度约定、标准态及不确定度说明的公开资料。资料缺失的记录保留在排除清单中，记录缺什么，不能由常见值填补后假装原文已经报告。

被测量需要先于数值锁定。VIM 关于被测量的定义要求说明拟测的量及其承载对象的有关状态，并提醒物质名称本身不是量。[C59-01] 因此，仅写“测定醋酸”不足以确定研究任务；需要明确是哪一个平衡、采用何种定义和条件。对质子解离与对参照碱结合的记录，应先检验定义是否一致，再决定能否比较，不能把两个带有“酸度”名称的数值直接拼入一张排行榜。

首轮可以设置三类待判记录对：定义与条件足够一致者，定义一致但需要有根据转换者，以及实际描述不同被测量者。这是研究预设的判断类别，不是对尚未取得资料的事实分配。是否能完成转换，需要给出关系式、参数来源、适用范围与不

确定度传播。没有可靠转换信息时，应判为暂不可比，而不是为了保持样本数量采取任意归一化。

比较的两种方案取得完全相同的文献包。基线方案按成熟热力学与计量学规则进行条件化解释，明确允许检查介质、标准态、校准和误差。框架方案在同样规则之外，使用显露、差异序列和特征纠缠组织复查，但不得额外取得未给基线的资料。两方具有相近专业能力、阅读时间和输出篇幅；不能把基线故意写成只看数值的粗糙做法。

评估对象是具体判断：是否错误合并了不同被测量，是否错误拆开本可转换的记录，是否遗漏会改变结论的条件，以及说明是否足以让另一位读者复查。参考答案应由独立专家依据原文与计算形成，保留不能达成结论的项目。框架名称可以从交付文本中隐去后再评阅，减少对理论立场的偏好；同时保留完整操作记录，以便追查错误来自哪一步。

判负条件必须对称。若常规转换已恢复可比性，框架方案却仍主张对象发生根本改变，这应计为过度区分；若双方同样发现定义错配，则该例不支持独特增量；若框架方案发现基线遗漏，却用时更多，应先比较成本，再决定是否有方法优势。记录更多栏目本身不算成功，只有栏目使判断或后续行动得到可核改进，才有理由保留。

结果若显示大多数问题属于标准态与介质处理，本书应撤回相应案例中的对象重建强表述，改为条件校准与尺度维护。若发现某些记录确实比较了不同被测量，可以支持局部的对象区分判断，但仍不能证明一切酸性都依赖同一种发生机制。若资料不足，研究应停在定义与原文对读，交付清楚的缺失地图，而不是生成一组没有依据的效果量。

试行样本与正式评估样本应分开。第一对记录用于检查定义、转换依据和判定规则能否对应，修改后冻结协议，再处理未参与调试的记录对。若多对记录来自同一原测量或同一转引链，应登记这种关联，避免把重复来源计为独立支持。样本规模仍须依据可得资料与预期精度确定；比较结果应同时报告未决比例，防止靠排除困难记录降低错误率。

◆ 59.2 催化活性比较设计

催化研究的核心问题更窄：在已经知道当前结构、工作态和反应条件的情况下，制备史是否仍能改善对活性的判断？这比“历史重要”严格得多。制备史可能确实影响结构，但若结构信息已经完整吸收了这种影响，历史字段对当前任务未必还有独立贡献。研究应允许这两种结果，而不是把任何相关性都算作强历史不可省略的证据。

首轮应选择单一反应、相近催化材料体系及一个明确指标。可以把氨合成中的规定条件下速率作为候选任务，但只有找到足够完整、相互可比的公开资料后才正式锁定。不能把单位质量速率、按表面积归一化速率和位点周转频率混为同一列，也不能将实验室初始速率与工业周期总产量当作一项性能。指标一旦改变，研究问题和样本也要重新说明。

每份记录至少应包括材料组成与批次、结构和表面表征、预处理、反应气氛、温压、流量、装样量、时间或稳态判据，以及活性的计算方式。传热传质限制、失活和位点数量估算应单列检查。缺少这些字段时，制备史可能只是代理未记录的工作状态；直接报告其“独立效应”会把测量遗漏误认为历史本身的特殊力量。

比较应分成两层。第一层是化学信息检验，在同一建模方法中比较当前状态字段与加入历史字段后的结果，判断历史是否增加信息；第二层才是方法检验，让常规催化解释与 SDE 组织方式面对同一完整资料，比较它们如何使用信息。若把第一层的资料差异当作第二层的框架优势，研究从一开始就不公平。基线方法同样有权使用制备史，也同样有权识别缺失结构。

如果资料允许数值建模，应按批次或实验室划分训练与检验，避免同一批材料的相近记录同时进入两边，让模型只认出熟悉样品。若资料只够作定性判断，可以预先规定匹配记录的选择规则，比较哪些对照能够排除传质、位点估算或失活解释。不能因为不能计算就随意挑选最支持框架的故事，也不能因为有数字就忽略样本依赖。

第 38 章的压力桥接模型应作为必须认真对待的竞争解释。其价值在于显示不同条件可以通过机制关系连接，而不必每次重新建立一套孤立对象。[C59-02] 新研究

应问类似封装在哪些范围成立：如果当前状态和条件已经足以解释活性，省略早期历史是否仍能维持判断？允许稳定模型获胜，是检验制备史强主张的必要安排。

历史信息的贡献也可能随着表征改进而下降。最初某个焙烧或储存字段能够预测差异，后来补入表面积、相组成或工作态后，这个字段不再提供额外帮助。这样的结果支持历史通过结构发挥作用，却不支持在任何情况下都必须完整重述历史。若仍有残余贡献，还需检查测量误差、未测缺陷和实验室惯例，不能立刻宣布发现不可还原的历史性质。

判负可以有几种具体形式：历史字段不改善预先规定的判断；改善只在同批数据泄漏时存在；贡献被更好的状态测量解释；框架方案与成熟催化分析得到同样结果却成本更高。对应修订应落到第 37、38 章及综合章的相关句子，把“必须保留完整历史”改为“在缺少相关状态信息时，历史记录具有诊断价值”等较准确表述。

若历史字段在所选体系中仍有增量，应先检查增量集中在哪些记录：状态表征不足者，还是表征较充分者；同一实验室内，还是跨实验室迁移时。再据这些差别选择下一组复查材料，追踪可能机制。报告同时保留匹配成功、排除、未决与失效记录，并列出可省略字段。这样才能判断历史记录何时有诊断作用，而非把一次改善推广成普遍不可封装。

◆ 59.3 历史转折比较设计

第三项研究不以预测反应速率为目标，而比较同一材料如何支持不同历史解释。主案例采用拉瓦锡 1775 年文本及 1778 年修订，交叉案例采用戴维关于氯及酸性关系的研究。前者有现成异文可对读，后者有助于检验关于氧角色的修订是否被叙述为简单替代。选择两个案例，是为了防止一种方法只适合已经反复讲述的单一转折。

材料包首先锁定版本和范围。拉瓦锡网页主体是 1778 年译文，1775 年的替换与删节另列；编者的版本说明与原作者的话必须分开。[C59-03] 戴维部分承接第 21 章已核的 1810 年研究重印选段、1811 年含氧气体论文全文转录，以及 1810 年宣读、1811 年刊出的 Bakerian 讲演干湿对照与命名选段。[C59-04] 这些材料使组成

判断、作用条件与命名选择能够分别进入比较；宣读、刊出与重印的时间仍须在材料包中分栏保留。

正式比较开始之前，应把已经核读的材料整理为各方案共同使用的版本对照包，附原页、选段边界与关键术语译注。戴维案例已有可进入比较的直接材料，研究任务转为固定共同证据范围；若进一步追问未由选段覆盖的实验细节，再定向补充相应原页。材料可获得性本身应登记，因为不同解释若实际读到不同版本，结果就无法归因于方法。

解释方案至少包括普通化学机制史与 SDE 分析；若加入库恩式或实践史方案，应由熟悉相关传统的研究者依据其成熟问题设置，避免让框架作者替竞争者编写一个方便击败的版本。所有方案取得相同原文、译注与背景资料，并有相近篇幅和工作时间。各方案可以提出自己的核心问题，但必须共同回答事件中哪些判断改变、哪些成果保留以及什么证据会反驳解释。

输出不必统一成同一种文风，却应包含可比较的主张单元。每个单元标出史实依据、解释推断和未决部分。评阅首先检查事实准确性，包括版本混用、时间倒置、错误归属和把当时术语直接现代化；其次检查是否遗漏会改变判断的材料；再次检查提出的因果关系是否有可反驳后果。文字流畅和术语一致可以单独评分，不能代替上述核心项目。

一个可执行的挑战任务，是向各方案提供一条原先未纳入的异文或反例，观察如何修订。预先选定的材料必须真实存在，且不得只对某一框架设计陷阱。研究记录修订了哪些主张、保留哪些内容、是否承认不能判定，以及新增解释是否越过证据。这样比单纯请评阅者选择“最有启发的文章”更能显出方法面对反证时的工作方式。

还应区分发现问题与解释问题。某方案首次指出一处版本混用，是实际贡献；它随后提出的宏大转折机制却可能证据不足。反之，一篇熟练机制史可能没有新史实，但把已知证据连接得准确而清楚。评估不能把新颖性当作唯一价值，也不能因一种解释使用熟悉概念就降低评分。真正要比较的是，同样的材料与成本支持了哪些可靠判断。

如果 SDE 只把已有解释改写成三个维度，而没有减少遗漏、提供可检推断或提出可执行的新问题，结论应限于教学组织。若它确实暴露某种稳定遗漏，还需说明这种增量是否可以被普通反证检查吸收。一个提示被其他方法吸收，是知识传播的成功，并不要求把它永远保存为某一框架的专属领地。

本研究还不能从两个案例推断全部化学史。它先检验一个较小主张：在本书最承重的转折材料中，框架有没有可识别的解释增量。若这里都不能成立，导论就应降低普遍优势的表述；若成立，再扩展到分子量、结构身份和工作态等机制不同的案例。扩展应由判别问题推动，而不是为了让六路径或三类张力看起来分布均衡。

◆ 59.4 判负与全书修订

三项研究共享一套修订责任，却不能把所有不理想结果都叫作失败。事实错误、解释无增量、资料不足和框架受到反例挑战，是四种不同状态。它们要求的行动也不同：事实错误需要立即更正，无增量需要降低贡献主张，资料不足需要暂停相应判断，框架受挑战则需要修改定义或适用范围。把四种状态混在一起，会使真正需要改变的部分被笼统的谨慎措辞遮住。

事实错误最容易具体处理。若把 1778 年的修订归给 1775 年，修订应改变正文日期、引用和依赖该日期的因果解释；若把不同活性分母混合，需重新计算或撤回比较；若把平台新颖性写成科学首次发现，需修改成功类别。不能只在章末加一句“资料可能有限”，却让正文继续使用原错误作为论据。更正应沿着论证依赖传播到所有相关位置。

解释无增量则不必删除可靠材料。酸性记录经过常规计量处理即可解决，可以保留案例及方法说明，同时撤回独特对象重构的结论；史学比较若显示三种方案同样识别关键异文，可以保留本书的清楚组织，但取消优越性宣言。这样的修订并非把书写成没有价值，而是把价值放回证据实际支持的层级。

资料不足也不是支持或反对的票数。缺少工作态信息时，无法判断制备史的独立贡献；缺少实验日志时，无法确定发现路线；缺少可比酸度定义时，无法进行数量合并。这些记录应进入未决集合，说明补什么资料可能改变判断。若把它们一律算作反例，会过早否定；若算作潜在支持，则会让任何缺口都偏向作者的预期。

框架受挑战的情况更深。若稳定对象与可省略条件在大量恰当比较中成立，而框架仍要求所有历史全部进入解释，就需要修改其范围；若相位定义无法让独立评阅者区分，就应降低分类主张；若路径分析只能在结果已知后安排顺序，就不能继续宣称预测或发现优势。对应修订应明确写成新定义、新条件或删去的命题，而不是仅增加一段承认复杂性的文字。

修订记录应把判负结果接到具体主张。若酸度差异由转换消除，回查第 25、56 章的尺度与对象表述；若历史字段被当前状态解释，回查第 37、38 章的使用条件；若版本对读只改善时间归属，便限制第 57 章的路径结论。每项记录附证据、竞争解释和受影响句子，再检查导论是否仍依赖原强主张。这样，一项局部结果才会沿论证关系传播。

正面结果也需要同样严格的传播。一次比较显示框架减少某类遗漏，支持的是规定材料、参与者和工作条件下的作用；不能直接证明全部本体论。若新增提示改善教学理解，需要以教学任务表达成果；若发现新的可检化学假说，需要继续实验。不同正结果采用不同名称，才能避免研究刚取得有限进展就被扩写成整套理论的胜利。

实施顺序宜从一份完整示例开始。先确认资料能够取得、判断能够复查、竞争方案足够成熟，再扩大样本。研究过程中遇到无法定义比较目标、无法区分竞争解释或无法获得关键版本的情况，应停止相应强主张，保留已有文献成果。停止不是研究失败的修辞，而是把有限资源用于最可能改变判断的缺口。

本书目前完成的是把检验责任写到可以执行的程度，并未完成上述资料采集、独立评阅或效果分析。后续研究若得到负结果，应该使这本书更准确，而不是被排除在书外。能够容纳这种修订，才使全书的统一性具有实质内容：不同章节共享的是对证据与反例的责任，而非必须返回同一个答案。

本章来源与核验边界

[C59-01] JCGM, VIM3, 2.3 measurand, https://jcgm.bipm.org/vim/en/2.3.html 。初稿核验时核读定义、注释及测量改变对象时的修正说明。本章设计由本书提出，不声称 VIM 已经实施这些比较。

[C59-02] Stoltze and Nørskov (1985), https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.55.2502 。承接第 38 章已核官方摘要的桥接成果；未重算。

[C59-03] Lavoisier (1775/1778), https://web.lemoyne.edu/giunta/lavoisier.html 。初稿核验时第 57 章核读英译正文与异文；正式研究仍需锁定原页和统一译注。

[C59-04] Humphry Davy，1810 年“Researches on the Oxymuriatic Acid, Its Nature and Combinations…”及 1810 年宣读、1811 年刊出的 Bakerian Lecture 重印选段，https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/72/The_elementary_nature_of_chlorine_-_papers_%28IA_elementarynature00davyrich%29.pdf ；1811 年“On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas”全文转录，https://web.chemteam.info/Chem-History/Davy-Chlorine-1811.html 。承接第 21 章实际核读：重印 PDF 页 24—28 及 58—65，后篇全文转录；本章未另作独立重核，前两项选段不冒充整篇通读。书目时间沿用第 21 章所核 Davy Notebooks Project 目录，https://wp.lancs.ac.uk/davynotebooks/resources/ 。三项研究都未执行；待完成的是共同版本对照包与独立比较，不再将这些已核材料列为未取得。

60

第 60 章

化学思想史能够返回什么结论

◆ 60.1 按层级汇总已支持主张

化学世界的扩大，在本书中已经取得四种可以分别说明的内容：材料被实际制得，身份判据变得更有区分力，属性获得可共同使用的尺度，操作成为能够迁移和复查的能力。它们经常相互支持，但各自有不同的证据。综合的任务，是让这些成果连接起来，同时保留连接中的接缝，使一种成功不被拿来代替另一种尚未完成的证明。

真实合成最清楚地显示科学活动能够改变物质的可获得范围。第 41 章所核读的银杏内酯 B 全合成报告，把目标结构转化为实际路线和经多种方法比较的产物；外消旋的限定也随成果一起保留。[C60-01] 这是一项具有物质内容的创造：研究者获得了此前不能按该路线取得的样品。路线中的未遂转化还提供立体化学信息，说明制备结果能够反过来修正对象判断。

身份判据的增长则不一定要求新材料第一次出现。组成相同而构造不同，迫使结构关系进入辨认；原子与分子的层级区分，改变了相对质量和化合关系如何互相约束；聚合物的平均量与分布，使一份材料的身份具有不同于单一小分子式的规定。其共同成果，是把“相同”与“不同”的判断建立在更适合任务的证据上，而不是不断增加名称。

属性尺度把这种辨认进一步变成可比较的知识。酸度需要明确被测量和介质，催化活性需要说明分母与工作条件，振荡需要比较周期、振幅或空间组织。第 30 章尤其表明，稳定可以发生在持续变化的轨迹中。尺度的形成不是给预先完整的性质

附上数字，而是确定什么被保留、什么被平均、哪些差别会改变判断；成熟模型又使许多不同条件得到可靠转换。

公共操作能力把上述成果从局部成就变成可接续工作。早期气体收集和重复实验要求保留来源与混入信息，现代标准物质要求说明测量方法和不确定度，自主实验要求配方、执行、鉴定与更新之间的接口可查。NIST 聚苯乙烯标准研究的总体相符与局部方法偏差并存，显示公共稳定可以通过明确差别取得，而非等待所有读数完全一致。[C60-02]

四种成果的强度也各有层级。发现一个可重复信号，未必已经唯一辨认结构；获得一条研究规模路线，未必具备工业持续供给能力；建立一个共同尺度，未必能解释所有使用该名称的反应。第 54 章的官方更正使这些层级具体可见：自主操作成果可以保留，同时收缩科学新颖性和部分鉴定结论。[C60-03] 这种分项修订使成果得到准确继承。

因此，本书支持的正面判断是：化学通过合成、辨认、尺度与操作的接合，扩大了人们能够稳定进入和改造的物质关系。这里既有新样品的出现，也有旧材料成为新研究对象；既有区分的增加，也有可靠统一的形成。自然对计划的约束贯穿其中，成功与失败共同规定这些创造能够延伸到哪里。

◆ 60.2 让三条线互相限制

物质身份、酸性和催化活性三条线共享一个起点：名称不足以独自承担全部推断。但它们不能因此被压成同一种条件依赖。物质身份首先问哪些样品可被归为同类，酸性问某种反应角色或数量关系，催化活性问材料在指定过程中怎样影响转化。三类任务相互关联，却允许同一个样品在某一层面保持稳定、在另一层面需要重新描述。

物质身份线限制了酸性线的过度扩张。溶剂改变后酸性表现变化，不意味着原有元素身份或所有组成知识随之消失；质子给予与电子对接受也不能自动成为同一个被测量。第 25 章讨论跨介质尺度时，已把共同参照的建立与具体测量实现分开。只有先说明正在比较哪一量，条件转换才有确定目标。关系性因此要求更精确的对象规定，而不是取消对象。

酸性线又提醒身份研究，静态组成并不包办所有功能。某个物种在不同反应中承担不同酸碱角色，比较必须保留反应伙伴；同一分子名称也不足以给出一份已配制溶液的酸度。这里新增的是反应关系和尺度，而非无限细分物质名称。这种分工能够帮助催化研究避免把每一次活性变化都写成新催化剂的诞生。

催化线则把时间和工作状态带入另外两条线。反应前取得的结构证据是否代表工作中的材料，需要说明；制备史可能通过缺陷、组成或覆盖影响当前功能，也可能在充分状态描述后被安全封装。第 38 章的压力桥接成果说明，跨条件迁移能够取得实质成功。把历史记录保留为诊断资源，与承认成熟模型可以压缩某些历史信息，是相互配合的研究安排。

第 30 章的振荡还迫使三条线重新理解保持。同一反应系统可以在不同瞬时状态之间循环，其公共身份由可识别的运行关系维持。这个结论可以启发酸碱动态过程的比较，却不能直接把一种表面反应模型搬进任何溶液。可迁移的是先确定时间单位和比较尺度的要求，实际反馈机制仍须由各体系的证据承担。

三条线的联系可以落实为复查次序：出现活性差异，先检查样品身份与工作态，再核对分母和时间窗口；出现酸度差异，先辨认被测量，再检查参照与转换。若这些检查已恢复比较，就保留原身份；若仍有不能解释的差别，才追问判据是否需要改变。结构已知而机制未明、尺度可用而解释仍有竞争的情况，都可以在这一过程中保留。

统一性由此落实为共同的追问方式，多样性落实为不同问题采用不同证据，和谐性则表现为成果之间既可连接又互相限制。一本化学思想史若只剩“条件重要”，无法解释为什么某些条件可以忽略；若只剩“对象稳定”，又无法解释新的层级如何出现。本书的比较让保持与改变各自获得具体位置。

◆ 60.3 化学对 SDE 的反向约束

化学材料并非只为 SDE 提供例子，也要求框架改变自己的使用方式。最直接的约束是固定分析层级。显露可以指一次得到解释的读数、样品的可辨认表现或已建立的公共身份，但在同一推断中必须明确指代；差异序列可以指实验对照、反应步

骤或版本变化，也不能随需要滑动；特征纠缠则需要具体相互规定，不能成为收纳全部背景的栏目。

第 13 章对分子假说的分析说明，术语层级尤其重要。当时关于粒子的分类与现代原子、分子概念有承接，也有差别。若为了统一框架把它们直接译成今天的同一套单位，就会掩盖跨实验协调实际需要完成的工作。框架应帮助读者看到这种层级变化，并允许原文术语暂时保留不整齐，而非强迫历史材料提前满足现代定义。

第二项约束是承认稳定对象和可省略条件。相同组成、可靠结构与标准化操作能够支持真实迁移，不是只待拆解的表面一致。NIST 标准物质、稀溶液的有效近似和催化桥接模型分别展示了不同形式的稳定。SDE 的合理任务是检查稳定如何取得、适用何处；若它要求每次使用都重新展开全部发生史，就会破坏科学已经取得的压缩能力。

第三项约束是容纳并行与多种模型。第 31 章的电子对图式保留了旧键线的连接成果，又增加电子与电荷关系；后来的模型也未使所有简明符号失去用途。第 57 章则表明，团队协作与循环研究无法总被压成一次排列。框架应把局部路径与总体组织分开，把模型分工与理论竞争分开，允许同一工作同时需要几种表达。

第四项约束是让负结果改变主张。第 58 章区分目录标签计数与经验对称，允许相位无法确定；第 59 章规定，若普通条件转换足够、历史字段无独立贡献或史学比较没有增量，相应强表述就应撤回。这些修改落实在定义、适用范围和研究目标上，才算化学对框架的回写。仅仅增添几个案例或保存一份新文件，不能代替这种内容变化。

目前书中可见的用途，是把不同检查接到同一主张：A-Lab 的执行记录须接到鉴定证据，酸度数值须接到被测量与参照，历史解释须接到相应版本。这些连接使遗漏有了明确位置，却尚未证明框架在独立判断、研究效率或教学效果上优于成熟方法。后续比较应检验它是否减少这类遗漏，以及为此增加了多少工作。

化学返回给一般理论的最重要要求，是允许不同案例得到不同答案。某处需要改变对象判据，某处只需统一参照并完成标准态转换，某处可以沿用旧模型，某处应暂停判断。框架若能够容纳并解释这些差别，才真正保持了化学世界的丰富性；若无论材料怎样变化都返回相同词语，它便没有完成自己的分析任务。

◆ 60.4 下一轮研究的入口

下一轮工作的优先级，应由哪些缺口最可能改变全书中心判断来决定。第一优先不是继续增加著名故事，而是补齐承重原典与版本。拉瓦锡修订链需要与原刊和相关记录进一步对校，戴维案例应把第 21 章已核的论文与讲演材料整理成供独立比较的版本及证据对照包，理论底本需要取得准确修订号和原页。这些工作可能直接改变关于事件先后、角色变化和路径的解释，因而比扩大案例数量更重要。

第二优先是把三项研究中的一份示例真正做完。酸性研究可以先完成一对记录的被测量识别、转换和独立复查；催化研究可以先确认一组资料能否区分历史与当前状态的信息；历史研究可以先完成一个版本差异的共同材料包。完整示例应包括排除和停止条件，让研究者知道哪里可以继续，哪里缺少基础。批量收集不能代替这一可行性检查。

第三优先是取得独立的竞争解释。化学家、计量研究者和科学史研究者应有机会指出本书遗漏了哪些成熟方法、哪些反例最有力量。评阅者需要看到具体主张及来源，而不只是宏观立场。请人阅读与获得独立支持也是不同状态；本书目前没有完成对全书中心命题的外部独立评审，后续工作应记录实际意见及其引起的修订。

补证还应主动选择能改变判断的反例。催化研究优先寻找状态表征足以吸收历史差异的记录；酸性研究优先寻找转换后恢复可比的记录。它们能直接检验第 56 章的界线，并为第 59 章提供有力对照，减少只搜集支持材料的偏向。

资料开放则应服务这些具体检查。样品数据需要版本和条件，史料译文需要底本和页码，模型计算需要输入和适用范围。第 55 章关于来源追踪的讨论，可以让这些材料保持可复查关系。但资料能够访问，不意味着其科学判断已被验证；代码能够运行，也不意味着结果能够回答原来的问题。开放的价值在于降低复查成本，使批评有可接触的对象。

全书的修订还应跨章传播。若某项身份判断发生变化，后文用它支持的尺度与操作结论应一并检查；若某种历史强主张被撤回，导论不能继续用更宽泛的语言保留它。第 59 章提出的主张记录，正是为了使这类依赖可追踪。修订不必每次推倒全书，却应找到实际受到影响的句子，而不是用统一的保留声明覆盖所有章节。

与此同时，正文完成与研究完成必须分别交代。六十章的连续写作使论证成为可以阅读、反驳和继续修改的整体，已经超出只列问题的大纲；三项比较的执行、部分原典补证与独立评阅仍在后续研究范围。成书不是对所有候选命题的认证，而是把已有论证和待检验部分安排成可审查的工作。清楚区分两种完成，才能既承认写作成果，也保留研究前进的空间。

如果未来没有发现新的史实或可区分机制，本书仍可以以发生学解释和教学组织贡献于化学思想史：它帮助读者追问对象怎样取得公共身份、尺度怎样连接局部经验、操作怎样保持可迁移性。若后续比较得到更强结果，贡献可以据证据增加；若发现过度解释，也可以收缩。结语所要收束的，是这一已经由具体案例承担的认识，而非提前宣布所有研究问题都已获得同一答案。

本章来源与核验边界

[C60-01] Corey et al. (1988), 外消旋银杏内酯 B 全合成原报告，https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6746322/ 。承接第 41 章实际核读的公开作者稿及正文；本章重复打开遇验证码，未声称独立重核全文，不扩充原章事实。

[C60-02] Guttman et al. (2003), NIST SRM 2888, https://www.nist.gov/publications/certification-polystyrene-synthetic-polymer-srm-2888 。初稿核验时核读官方原研究摘要，结论限于所述标准材料与方法比较。

[C60-03] Szymanski et al. (2026), https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y ；现行原文 https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。初稿核验时第 54 章已核更正及现行正文。其他历史与技术比较分别承接第 13、22、25、30、31、38、41、42 章已注明的证据等级；本章不增加未经执行的统计、独立复现实验或同行评审结果。

结语 稳定对象与可以继续创造的化学世界

◆ 一 稳定怎样成为创造的条件

回到导论中的两份样品，我们现在能够更清楚地理解那道问题。组成相同，为什么仍可能不能互换？答案来自化学逐步建立的判断层级：元素比例说明一类关系，原子连接说明另一类关系，空间安排、相态、分布和工作状态又各自承担新的任务。这些层级使研究者能够在需要时把样品分开，也能够在证据允许时把不同来源的材料合并。化学世界的丰富，并不只在物质名称越来越多，还在于同一与差异越来越有根据。

这种根据从最平凡的工作开始。一批矿石怎样成为有代表性的试样，一份气体怎样与收集过程中的混入分开，一次读数怎样在另一处获得可比较的意义，都是宏大理论得以成立的具体前提。工艺经验中已有目标、材料区分和有效操作，近代化学在继承这些能力时，逐步增加了可以公开检验的连接。样品不再只是手边的一小份东西，它开始承担关于另一批材料、另一种过程或某类物质的判断。

在早期气体研究中，收集与辨认相互促进。不同检验让原先以一种“空气”概括的表现得到区分，器具与操作又使这些区别能够重复。拉瓦锡论文的版本变化显示，实验能力与解释能力并非总在同一时刻完成；燃素传统的局部组织力量，也说明旧知识能够在新解释形成之前承担实际研究。思想史因而有必要保存过渡状态，让读者看到成果怎样积累、转移和重新分配，而不仅看到后来熟悉的答案。

原子量与分子假说把这种公共比较推进到数量关系。质量、气体体积和化合比例需要互相协调，任何一种测量都不能独自决定全部粒子结构。区分原子与分子的层级，让一些原先混在一起的判断获得新的位置；不同文本中的数值和术语，则保留了这种协调尚在进行的痕迹。稳定概念是在跨实验关系中逐渐取得的，取得之后又使新的推断和寻找成为可能。

结构化学进一步表明，可靠知识可以把差异带进同一组成之内。连接与空间安排使研究者解释为什么某些样品共享分子式却有不同反应，也使合成目标能够得到更具体的规定。电子对图式接续键线的成果，把电荷与结合纳入新的推理；后来的模型又扩展了可计算范围。这里的知识增长既包含更深解释，也包含有效表示的保留。简明结构式之所以能够继续工作，正因为它们已经压缩了大量经检验的关系。

合成把这些关系转化为实际材料的可达性。银杏内酯 B 的案例中，目标结构组织了路线选择，正向反应又不断提供关于目标和中间体的限制。最终取得外消旋产物，是明确的物质成果；未遂转化提供立体信息，则显示失败也能增加后续规划所需的知识。[J01] 研究者由此获得的，不仅是对天然材料的解释，还有使特定结构重新出现、继续反应和接受检验的能力。

酸性尺度展现了另一种创造。共同参照让不同介质中的记录有机会进入有根据的比较，具体电极和测量程序则把这种参照落实到样品。关于乙醇与水混合体系的研究，将电极适用性、缓冲条件与读数稳定性一起检查，使统一目标与实际实现相互校正。[J02] 化学世界在这里扩大，是因为原先分散的局部尺度可以建立连接，同时让不能直接转换的部分保持清楚。

催化研究把稳定进一步延伸到运行之中。材料在反应条件下经历覆盖、结构与状态变化，仍可能维持可以辨认的功能；振荡体系甚至通过持续循环而保持自身组织。工作态表征和动力学模型让研究者把变化当作需要解释的过程，而非总把它视为应消除的扰动。与此同时，压力桥接和可靠近似又显示，理解这些变化可以形成跨条件的压缩，使知识迁移更有力量。

标准物质则把稳定变成能够交付的共同基础。聚苯乙烯的不同平均量和分布分别接受适当方法检验，瓶间一致性与实验室间比较共同支撑其公共用途；仍然存在的方法偏差被保留在记录中。[J03] 这样的稳定容纳了测量的精度与局限，使后来使用者能够知道哪些判断可以直接承接，哪些需要重新检查。公共对象由此既可靠又可以继续改进。

自主实验将这条历史带到新的组织形式。配方推荐、操作、表征和下一步选择可以连成持续运行的链条，使更多候选进入实际检验。它的价值在于扩大实验能力；目标是否制得、是否足够纯、是否对科学界新颖，则通过各自证据获得明确含

义。官方更正对这些主张作出区分，也使自动化成果以更准确的形式进入公共记录。[J04] 可修订性在这里成为能力的一部分，让系统的工作能够被人继续判断和接续。

从材料到能力，还需要一次交接。合成者把产物及其鉴定交给下一位研究者，测量者把数值连同定义和不确定度交给比较者，模型建立者把适用条件交给使用者。每一次交接都使局部成果进入更大的研究网络，也可能暴露原先依赖个人经验的隐含条件。公共知识正是在这些接续中变得厚实：它既保留足够信息支持复查，又把已经稳定的环节压缩成别人能够使用的起点。

一份可以重复制得的样品与一套可靠身份判据结合后，研究者才可能有根据地改变条件，检查结构与性质的对应，再把结果反馈给下一条路线。只有样品而没有判据，后续差异难以归属；只有判据而没有可取得的材料，许多预期也无法进入反应。两者接续形成的实验能力，是新化学世界能够持续扩展的具体条件。

这些案例共同说明，稳定与创造相互支持。稳定对象给新的反应和比较提供可用起点，新的操作又可能揭示原有身份遗漏的层级；尺度让差异能够交流，真实材料则检验尺度是否抓住有关关系。研究者能够有所省略，才能把成熟成果用于新问题；能够重新展开省略，才能在遇到阻力时找到需要改变的地方。

本书所谓新化学世界，因而由多种实在成果共同构成。它包括被合成的样品、可追踪的结构身份、条件明确的数量尺度和可交接的操作程序。它既扩大了能够制造什么，也扩大了能够问什么、比较什么和可靠使用什么。自然材料的反应、失败与意外持续约束这一过程，使创造具有可以被他人检验的内容。化学的力量正在这里：把新的可能变成有证据、有条件、可以继续工作的现实。

◆ 二 化学怎样改变我们的提问方式

经历这些材料之后，一般框架应当带着比进入化学之前更细的区分离开。显露需要问通过什么信号、在什么尺度和时刻出现；差异需要问比较单位是什么、哪些变化会改变判断；特征纠缠需要指出具体关系怎样相互规定。三个问题有助于把制备、辨认与解释连在一起，它们的意义来自能够引导哪些实际检查，也来自能够在何处让研究者停止不必要的展开。

化学首先教会框架尊重层级。一张结构图、一份样品、一种反应角色和一套工作程序，可以围绕同一个名称连接，却承担不同任务。元素身份稳定，可以与表面状态变化同时成立；分子连接可靠，可以与功能尚未解释同时成立；尺度可用，也可以与实现尺度的某些仪器仍需改进同时成立。层级清楚，研究者便能让局部成功留下来，同时准确指出下一步需要什么。

化学还教会框架重视可省略性。一个经验证的近似、一个可靠校准或一份标准物质，减少了每次研究必须重新承担的工作。这样的压缩使知识能够积累，使专业分工成为可能。条件的重要性不能只通过不断增加条件来证明，还要通过识别哪些关系在当前任务中已经得到稳定封装来体现。能够说清楚何时省略可靠，是对发生过程理解深入的表现。

这使本书对历史的关注具有具体方向。制备史、测量史和分类史可以帮助解释当前判断为什么有效，也可以帮助诊断迁移为什么失败。当历史通过已知结构和状态发挥作用时，研究能够把它压缩进相应描述；当相关状态还难以直接测量时，标准化前处理和来源记录仍提供实际控制。两种安排共同支持可重复工作，研究者应根据任务和证据选择适当的信息层次。

不同模型的共存也因此获得积极意义。键线、电子点式和更复杂的电子模型，各自保留适合某类任务的关系；热力学尺度、动力学过程和结构表征则从不同方面约束同一系统。成熟研究需要它们之间能够衔接，也需要知道它们各自的权限。思想史的统一并不要求每一章用同一模型得出相同结论，而在于展示模型怎样分工、交接和在真正冲突处接受裁决。

路径分析同样从化学中学到节制与灵活。实际事件的时间线、论文组织的顺序和今天复查的路线各有价值。把它们分开，能够保留历史的真实复杂，也使现代读者自由选择有助于发现遗漏的入口。并行协作、局部回返和未决结果都可以进入这种描述。方法的成果在于增加可追查的连接，而非把所有研究压成一条漂亮的单线。

对于张力，化学给出的经验更丰富。某些冲突要求改变身份判据，某些通过更好的测量得到消解，某些推动新的机制模型，另一些在现有资料下仍然未决。稳定的日常工作与没有带来创新的失败，同样值得保存。把这些不同结果放在一起，解

释才有机会区分何种困难值得投入，何种成果已经足够可靠，以及何处需要等待新的证据。

框架需要接受这些不同结果。若一种成熟解释已经有效，发生分析的任务是说明它怎样取得稳定对象和适用范围；若现有判据把不同样品误并，就应指出必须增加哪项鉴定；若数值共用一个名称却不能直接比较，就应查明缺少哪种尺度转换。哲学的提问在这些具体分歧中获得内容，化学机制和原始记录则决定哪些提问真正改变了判断。

本书已经把下一轮检验落实为三项研究：酸性记录的可比性、催化活性中历史信息的贡献，以及历史转折解释的增量。它们将采用共同材料、相近资源和成熟竞争方案，让正反结果都有明确意义。这些研究尚未实施，部分原典与理论版本仍需补证，全书中心命题也尚待外部独立评阅。这些边界集中标明了继续工作的入口；正文所承担的具体案例与区分，则已经形成可以据此审查和修订的整体。

下一轮研究最有价值的结果，未必是支持更多强主张。若常规转换解决某类酸性差异，我们会更清楚共同尺度的能力；若充分的工作态信息使某些历史字段可以省略，我们会更清楚状态描述怎样成功；若普通史学同样发现关键修订，我们会更准确地理解本书的教学与组织价值。每种结果都能使问题变得具体，让论证从宽泛期待进入可积累知识。

新的材料也可能要求改写本书的判断。异文若改变一段转折的时间线，依赖该先后关系的因果解释就须重查；表征若区分了此前合并的样品，相关性能比较也须重新划组；跨实验室比较若证实某项操作可迁移，公共能力的适用范围便能扩大。修订应沿这些依赖关系传回总论，使各章保持统一而不抹去领域差异，使不同解释彼此接续又能相互校正。

成果的保存也属于这项工作。原始记录、修订版本和失败的适当说明，使后来者能够重新检查已被压缩的判断。保存的目标是让关键连接仍然可追踪：知道一个标签来自哪次辨认，一项数值采用何种参照，一条路线在哪个环节得到支持。这样的记忆让共同体能够修正局部错误，同时继续使用仍然有效的知识。

对读者而言，这种思想史还提供一种日常可用的阅读习惯。遇到一个熟悉名称，可以问它现在代表哪个层级的对象；遇到一个漂亮数值，可以问它比较了什

么；遇到一项新合成，可以问取得、辨认和用途分别得到怎样的支持；遇到一个有吸引力的历史故事，可以问版本、时序和因果各由什么材料承担。这些问题能够进入课堂，也能进入实际研究，帮助成果以适当强度被理解和使用。

化学世界由此保持可继续创造。已经稳定的对象让人们能够出发，尚未解决的差异使新的问题显露，真实操作把设想交给材料检验。每一次可靠的合成、辨认和迁移，都为后来者增加一个可以接续的位置。化学思想史保存这些位置如何形成，也保存它们怎样被修订，使创造既有方向又有依据。它所留下的是一份不断扩展的公共能力：在承认物质约束的同时，把更多可能变成可以认识、可以比较、可以共同完成的工作。

结语来源与核验边界

[J01] Corey et al. (1988), 外消旋银杏内酯 B 全合成原报告，https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6746322/ 。承接第 41 章核读的公开作者稿与已完成论证，本结语未新增路线细节。

[J02] Agnes Heering, Frank Bastkowski and Steffen Seitz (2020), Glass electrode half-cells for measuring unified pH in ethanol–water mixtures, https://jsss.copernicus.org/articles/9/383/2020/ 。初稿核验时核读摘要、引言与方法开头；限定于论文所测体系，不将统一定义当作全部介质均已实现。

[J03] Guttman et al. (2003), Certification of a Polystyrene Synthetic Polymer, SRM 2888, https://www.nist.gov/publications/certification-polystyrene-synthetic-polymer-srm-2888 。初稿核验时核读官方原研究摘要，未重算。

[J04] Szymanski et al. (2026), Author Correction, https://www.nature.com/articles/s41586-025-09992-y ，及现行原文 https://www.nature.com/articles/s41586-023-06734-w 。初稿核验时第 54 章已核官方正文及更改清单。结语其余综合回接各章已标明证据层级，不新增历史实验、独立统计或研究成效。