



## 化学趣史（四） 关于玻璃的传说和一些不靠谱的实验

从前，有一个叫做腓尼基的地方，也就是现在的地中海周边，那里的人熟谙航海术，拥有经商的天赋。

有一天，一艘满载苏打的腓尼基商船在航行时遇到了风暴，为躲避风暴来到了一个小港湾。小港湾里物资匮乏，水手们只好搬来苏打块作为支架，在沙滩上支起大锅做饭。简单的晚餐过后，众水手就开始围着火堆就寝了，没有任何一部书籍记载了他们睡前是不是谈了些什么高中男生寝室里经常会谈的那些不能让女楼长听见的话题，总之他们躺下之后好像睡得不是很老实，因为夜间居然有冒失的水手踢翻了苏打块，倒在了火堆上。

翌日，风也平了浪也静了，水手们收拾行囊继续开始说走就走的旅行，一位好奇的水手惊异地发现，居然同时看到了两个日出，天上一个，熄灭的火堆旁还有一个，看上去碎碎的。众人闻讯都聚到火堆边，寻到了一堆亮晶晶的石头。这些石头是那么奇特，如同宝石一般晶莹剔透，一下子让腓尼基人兴奋了起来。这种可爱的石头便是现在我们所说的玻璃，狡黠的腓尼基人将这个过程进行研究，发现只是将苏打和沙子混在一起加热就可以得到玻璃，于是在那个还没有诞生专利保护法的年代，他们将配方作为一种秘密口耳相传，由此生产玻璃并进行贸易，在地中海地区发了大财，雄霸好几百年。



腓尼基人航海技术超群



这个故事流传极为广泛。在 20 世纪八九十年代的中国，电视才刚刚普及，当时有一类给小孩子们看的科普类动画，其中就有这段发明玻璃的逸事。笔者小时候也是颇受这个故事启发，幼小的心灵里刻着这么两个化学反应方程式：粘土灼烧得到陶瓷，沙子灼烧得到玻璃。为此，曾经瞒着家里自己学会了使用火柴，然后开始实验，最后两个反应只成功了半个——第一个得到了陶，但怎么也烧不出碗和盘子的质感，不过烧出的陶制球在很长时间里成为小伙伴们玩具，尤其装在弹弓里威力无穷，比起形状不规则的石子好用很多（现在想想当时没被作死真是幸运），至于用沙子烧玻璃的实验，火焰里的沙子根本纹丝不动，实验结果惨不忍睹。

在完全不懂化学时做过的化学实验只有这两个，直到多年以后才发现原来问题出在没有掌握腓尼基人的配方，没有加入苏打——原来玻璃的化学成分是硅酸钠盐，沙子提供二氧化硅，而苏打则是碳酸钠，两者发生了化学反应产生二氧化碳，固体部分就是玻璃。当知道了这一点之后，自以为是觉得既然已经深谙诀窍，也就没必要再去自己尝试了。

又过了多年，阅读某些书籍时看到，其实很多人都曾尝试过验证这个传说，结果都以失败告终，看起来曾经的失败不是因为配方。如果这个传说是真的，那么可想而知腓尼基人是多么幸运地获得了一次偶然的的结果并将其发扬光大。无论如何，学术界都已对这个玻璃被如此发明的说法产生了强烈的质疑。

### 烧制玻璃的诀窍

根据考古的一些资料，真正能够称为玻璃的古代玻璃应该是在 2000 年前左右被发明出来，当时的罗马帝国是这一技术的拥有者，他们不仅具有高超的烧制



技艺，还发展出了各类吹制技术，这就相当于现代的塑料工业中，他们不仅会合成，还会加工，太了不起的天赋了。虽然也因各种因素有过衰退，但罗马人还是把这技术的优势一直保持到了近代，甚至直到现代，威尼斯的玻璃还是为世人所称赞。

早在罗马帝国之前，大约 3500 年前，埃及人就已发明了所谓的玻璃，但本质上只是具有釉面的陶器。至于腓尼基人的贡献，更大的可能性是他们在埃及人和罗马人之间起了一种承上启下的作用。



埃及人的玻璃

之所以说罗马人发明玻璃的说法更为可信，最主要的原因是玻璃烧制过程的诀窍是烧制温度，在此之前，人类对火的掌握还不够成熟，并不能提供足够高的温度来烧制品质优良的玻璃。要想使成品呈现晶莹剔透的状态，需要在  $1200^{\circ}\text{C}$  以上的条件并保持较长时间，所以在野外环境一次打翻炉火就产生晶莹剔透的可能性几乎为零——除非那炉火是被雷劈倒，瞬间产生了局部高温——这并非单纯是调侃，自然界存在的黑曜石就是一种黑色玻璃，是由于火山的高温而产生的二氧化硅结晶。水晶固然也可以看作是一种玻璃，但天然水晶的形成过程是晶体生长，与玻璃烧制截然不同。



长期以来，西方人认为神奇的中国人并没加过有关玻璃的技能点，只是在汉朝某个时期通过与西域交流，掌握了玻璃烧制技术，然后玻璃就成为贵族与宗教的专属材料，没有得到什么发展。不过现代化学证明，瓷器与玻璃有着非常密切的关联，瓷釉就是一种玻璃，而中国人烧制的琉璃则是一种有别于西方钠钙玻璃体系的铅钡玻璃体系，总之，在玻璃发展史上，中国也是有着原创性贡献的，但乏善可陈。

中国人对瓷器热衷而没太怎么关注玻璃，很大程度上因为中国的玻璃透明度不高，模模糊糊的还不如瓷器的素肌玉骨来得更好，而且铅钡玻璃的实用性很低，所以在过去的两三千年里，我们的祖先不断地在瓷器这一棵技能树上乱点，却忽略了玻璃这个宝藏，这实在很可惜。



琉璃在中国发展缓慢

### 玻璃的透明特质

玻璃拥有很多宝贵的性能，比如耐腐蚀、绝缘等等，但最重要是的光学特征。在继续下文之前，我们首先搞清楚一个小问题，非晶体的玻璃为什么会是透明的？

从外观上看，玻璃和水晶很像，从结构上说，它们也都是以二氧化硅为主，但二者却有着非常本质的区别——玻璃是非晶体而水晶则是晶体。结构化学理





论认为，晶体都是有序排列的，就像阅兵时的部队方阵，而非晶体则是无序的，就像阅兵时的群众方阵。区分有序和无序的方式是这样的，假设阅兵方阵足够大，大到无穷大那么大，那么如果平移或者旋转某个角度之后，这个方阵看上去和原来一样，那就是有序，反之则是无序。玻璃从微观结构上不具备这样的特性，因此它就是非晶体，从宏观上表现出没有固定熔点，这个知识点好像初中就普及了。

玻璃之所以透明，正是拜其非晶体的特性所赐，而水晶之所以透明则是因为它是晶体——听起来是不是特别矛盾？这个就需要慢慢解释了。

实际上，透明的本质是光可以穿透，比如空气中的分子间隔很大，对于光波而言与真空差不太多，所以空气是透明的。但液体和固体的分子间隔比较小，光波就比较容易受到原子和分子的阻隔，如果在这个过程中，原子或分子对光波中的能量产生了兴趣，事情就不太好玩了，它们就会吸收掉相应波长的光波，有色透明物质就是吸收了一部分可见光而透过了其他可见光，而金属特殊的电子海洋结构使得可见光遇到金属更是被全波段吸收。水晶中的二氧化硅成分并不会强烈吸收可见光，所以光波如入无人之境，除了界面反射的那一部分以外，都透射出来了。

等一等，我们是不是说到界面发生的反射现象？这一点很重要，研究发现，水晶对光波的反射率大约只有 8%，也就是说 92% 的光可以透射过去。界面的反射作用会累积，所以当晶体界面越多，晶体的透明度就会越低，因此当我们抓一把水晶块放在一起看，它们就变得不透明了。



晶体与非定型结构示意图

可以想象，如果这些水晶块之间不是空气，而是无定型的二氧化硅，那么由于界面仍然存在，这样半结晶的水晶也将是不透明的。如果这些水晶块足够小，小到比光波的波长还要小，可以视作无定型时，这时的界面又消失了，这块无定型的水晶就又透明了，但结构却从部队方阵变成了群众方阵。玻璃其实就是这种无定型的水晶中掺杂了一些金属氧化物，像氧化钠这些对光波没有什么影响，但过渡金属的氧化物却多数对光波有吸收，蓝色钴玻璃便是这个原理。

这样一个简单的原理却在高分子合成中扮演着极其重要的角色。水晶和玻璃都可以看作是无机高分子，它们都透明的案例说明高分子如果本身对光波没有吸收，那么要想做成透明物质，最重要的任务就是取消界面的存在——这样就有两种做法，要么像水晶一样慢慢生长成单晶，要么像玻璃一样干脆长成无定型。日常生活中，HDPE（高密度聚乙烯）没有透明产品，其原因就是结构规整的聚乙烯太容易结晶，但又结不成单晶那样，于是结构中就是一些小晶体掺杂着无定型，最终便不透明了。PP（聚丙烯）结晶度稍微低一些，所以正常情况下都是半透明，如果这时加入一些助剂让PP的结晶变得更小，那么透明的PP材料便出现了，现在市面上的透明PP便是采用的这一原理。至于为何不用长单晶的方式来做透



明高分子——只能说现阶段条件不过是个美好的梦。这样也就不难理解像 PET（聚酯）、LDPE（低密度聚乙烯）、PC（聚碳酸酯）、PS（聚苯乙烯）这些塑料都是透明物质了，它们都不太容易结晶，长出来就是无定型的。

气泡的引入也是形成界面，把玻璃做发泡工艺处理就可以得到陶，陶便是不透明的，所以就不必问为什么泡沫饭盒也是聚苯乙烯为何却不透明的事了。

### 玻璃与科技文明

说了这么多关于玻璃透明的原理，却远远地跑了历史的题。玻璃的化学结构简单，从诞生到现在，化学层面上没有太大的改变，但玻璃的透明属性却改变了人类历史的进程。

抛开政治因素不说，如果古代的中国人也发明了高透明度的玻璃，那么北宋的科普读物《梦溪笔谈》中是否会出现放大镜这样的小物件，还真的很难说。但事情现在大家都知道了，古代的玻璃之都一直在意大利，而最先用玻璃造出望远镜看星星的也是一个叫什么伽利略的意大利人，那还是在 400 年前，他在望远镜里看到了都敏俊 xi 坐着飞船降临到了朝鲜半岛，感慨宇宙真奇妙呀人类真渺小，然后，bang！欧洲的天文和物理跟疯了一样发展了起来。

化学的发展史中玻璃也是居功甚伟。早期的化学反应还指望不上现在那些 XRD（X 射线衍射仪）、NMR（核磁共振）、MS（质谱）这些高大上的仪器，反应过程都是靠肉眼观测，换句话说，拉瓦锡要穿越到现在可能觉得现代人弱爆了，离开这些仪器估计连中国国内的 SCI 期刊上都发不了文章。靠肉眼观察的年代，容器选择就很重要，玻璃透明度高，加工起来也比较容易，更重要的是除了有些怕碱以外还特别耐腐蚀。如果没有玻璃，只有铜器和陶瓷，我们的化学实验大概



就是像太上老君那样，先是很神棍地确定把孙悟空练成丹药需要七七四十九天，实验条件是三昧真火，然后终究因为观察不到反应的情况判断失误，最后酿成火焰山的悲剧。



拉瓦锡制氧的示意图

生物学的发展同样离不开玻璃的作用——没有玻璃就没有显微镜，没有显微镜哪来的现代生物学。还有搞互联网的不要偷笑，把这个世界用互联网串起来的真正功臣是光纤，说白了就是一堆玻璃丝。毫不夸张地说，玻璃支撑了现代科技文明的基础。

这就是为什么要说，我们的祖先们没有去点玻璃的技能树真的是太可惜了。

又到了该死的结尾了

这一次实在想不出什么结尾的灵感了。人类历史上诞生的很多材料，我们把荣誉给了石器、青铜还有铁器，却没有给玻璃留下一席之地。可是这种物质，不需要费力去找什么矿，硅酸盐在地球上到处都是，连沙漠都没有被遗忘；两千多年来，玻璃保持着其诞生之初优秀的透明品质，直到现代也没有被来势汹汹的复合材料取代，对此而言，这篇小传不过只是 nothing，结尾什么的，早已不重要了。（信息源自:科学松鼠会）