

· 科学技术史 ·

1826–1856年的苯胺实验研究与合成染料工业兴起

Experimental Research on Aniline and the Emergence of Synthetic Dyestuffs Industry (1826-1856)

张晔 /ZHANG Xian

(南开大学历史学院、科技史研究中心, 天津, 300350)
(Faculty of History, The Research Center for the History of Science and Technology, Nankai University, Tianjin, 300350)

摘要: 自1826年起, 不同化学家相继从天然染料靛蓝、工业煤焦油等来源发现苯胺, 后由霍夫曼完成其鉴定工作。在此基础上, 霍夫曼围绕苯胺开展的一系列研究推动了胺化学的发展, 为氨类型学说的理论突破提供有力支持, 更为合成染料工业的兴起奠定科学基础。珀金师承霍夫曼进入该领域, 在实验中发现具有染色性能的新产物苯胺紫。出于商业动机, 他探索出大规模生产苯胺的多步合成路径, 继而实现苯胺染料的首次商业化生产, 拉开了合成染料工业的序幕。

关键词: 苯胺 染料 煤焦油 霍夫曼 珀金

Abstract: From 1826, aniline was discovered from natural dye indigo, industrial coal tar, and other sources by different chemists, and its conclusive identification was completed by Hofmann. On this basis, a series of studies carried out by Hofmann into aniline advanced amine chemistry, underpinned the theoretical breakthrough of the ammonia type and laid the scientific foundation for the emergence of the synthetic dye industry. Having entered this field under Hofmann's mentorship, Perkin discovered mauveine, a novel aniline derivative with dyeing properties. Driven by commercial motivations, he developed a multi-step process for large-scale production of aniline, leading to the first commercial production of aniline dyes, which marked the commencement of the synthetic dye industry.

Key Words: Aniline; Dye; Coal tar; Hofmann; Perkin

中图分类号: O6-3; N09 DOI: 10.15994/j.1000-0763.2026.05.009 CSTR: 32281.14.jdn.2026.05.009

引言

苯胺染料是19世纪化学工业发展的一个里程碑。英国人珀金(W. H. Perkin)在1856年发现苯胺紫染料, 一年后实现商业化生产, 由此拉开合成染料工业的序幕。在化学界与制造业的活跃互动之中, 新兴产业得以快速发展, 取得举世瞩目的成就。在合成染料工业形成之

初, 来源于煤焦油的苯胺是最重要的染料母体, “苯胺染料”与“煤焦油染料”“合成染料”几乎一度被用作同义词。

合成染料是科学、技术与工业交织的领域, 化学史与染料史研究从多个角度展开。^{[1]-[10]}例如, 特拉维斯(A. S. Travis)著书描绘19世纪欧洲合成染料业的发展图景, 将苯胺紫、品红、茜素、靛蓝等重要合成染料视为里程碑。^[1]霍尼克斯(W. J. Hornix)着眼于化学工业与

收稿日期: 2025年5月18日

作者简介: 张晔(1992-)女, 河北正定人, 南开大学历史学院、科技史研究中心博士研究生, 研究方向为化学史。
Email: zhangxian@mail.nankai.edu.cn

技术, 阐述19世纪50年代末到80年代末染料生产工艺和设备及其标准化趋势。^[2] 比尔(J. J. Beer)在博士论文中论述英国凭借苯胺染料获得早期领先地位, 重点探讨造就德国染料制造业后来居上并形成垄断的科学体制优势。^[3] 上述叙事多以珀金的苯胺紫作为合成染料的起点, 而对于染料母体——煤焦油苯胺的早期科学进展关注较少。本文探讨19世纪上半期化学家在合成胺领域的实验研究与发现苯胺紫及制造苯胺染料的关联, 反映这一时段有机化学发展及其为新型化学工业形成奠定科学基础的特征。

一、发现与鉴定苯胺

19世纪初, 有机化学尚未完全脱离动植物学和医药学而形成一门独立的科学, 正如维勒(F. Wöhler)所说, “在我看来, 有机化学就像热带的原始森林, 充满了最奇特的东西”。([11], p.233) 这一时期, 化学家们通过传统的蒸馏或化学降解手段从动植物有机体中分离得到有机组分, 其中, 药用植物和染色植物是常见的研究对象。有机物分子量较大, 性质复杂且不易结晶纯化, 初期很难得到一致结果, 因此, 有机物分离鉴定进展较为缓慢。随着离析手段的改进和分析方法的完善, 对天然产物化学组成的认识越来越清晰。在此过程中, 靛蓝这种历史悠久又被广泛使用的植物染料成为化学家最为关注的课题之一, 原本不存在于自然界中的苯胺也通过这样的方式进入了人们的视野。

最早明确地分离并发现苯胺的是温弗多尔本(O. Unverdorben)^①。1826年, 他通过干馏靛蓝得到一种容易与酸形成结晶盐的有机物, 将其命名为“krystallin”(意为“结晶物”, 下

文称温弗多尔本的苯胺)。([11], p.183) 1840年, 弗里茨舍(C. J. Fritzsche)^②在苛性碱的存在下蒸馏靛蓝得到了一种碱性产物, 将其命名为“anilin”(意为“靛蓝衍生物”, 下文称弗里茨舍的苯胺), 并研究了其草酸盐和盐酸盐的性状与组成。^[12] 弗里茨舍的实验结果被《实用化学期刊》(*Journal für Praktische Chemie*)转载时, 主编埃德曼(O. L. Erdmann)在附言中指出, 该产物和温弗多尔本的苯胺很可能是同一种物质。([11], p.184) 之后, 弗里茨舍继续研究靛蓝的分解产物, 发现靛蓝的另一种酸性分解产物(邻氨基苯甲酸)加热到熔融状态也能转化为苯胺, 从而加深了对苯胺的认识。等到1842年, 喀山大学的化学教授齐宁(N. N. Zinin)^③用硫化氢作用于硝基苯得到一种新的产物“benzidam”(意为“来源于苯的胺”, 下文称齐宁的苯胺), 弗里茨舍立即指出齐宁的苯胺和他从靛蓝中得到的苯胺是一致的。^[8]

弗里茨舍和齐宁的研究引起了正在吉森大学(Universität Gießen)任教的李比希(J. Liebig)的注意。李比希曾先后在德国波恩大学和埃尔朗根大学学习化学, 1822年赴巴黎进入盖-吕萨克(J. L. Gay-Lussac)的实验室工作, 1824年返回德国进入吉森大学授课。在这里, 李比希创办了集教学和研究于一体的化学实验室——吉森实验室, 开创了通过系统教学使得学生从实验训练走向独立研究的教学模式, 对德国乃至世界范围的化学教育产生深远影响。同时, 他还改善了系统有机分析法, 测定了大量有机物的化学式, 并相继提出基团理论和多元酸理论, 有力地推动了有机化学的发展。^[13] 当李比希了解到弗里茨舍等人对苯胺的研究, 他认为这对于揭示天然靛蓝的化学成分很有意义, 便在吉森实验室重复了弗里茨舍的实验, 确认了靛蓝和弗里茨舍的苯胺存在着转

①温弗多尔本生于德国勃兰登堡州达默镇, 曾在埃尔福特和柏林学习化学, 早期研究过树脂、氟化物、铝酸盐和靛蓝等物质, 1829年转向制造业后不再活跃于化学研究领域。

②弗里茨舍生于德国诺伊施塔特, 1833年获得柏林大学植物学博士学位, 次年移居俄国, 1838年进入圣彼得堡科学院工作, 1852年成为常驻院士。他的研究涉及靛蓝、尿酸、生物碱和氮的氧化物等, 其成果大多首先发表在圣彼得堡科学院的出版物上。

③齐宁, 有机化学家, 俄国化学学派领导人。早年在喀山大学学习, 1837年赴西欧游学期间曾进入吉森大学跟随李比希学习化学, 1840年回国后在喀山大学担任化学工艺学教授, 1855年当选圣彼得堡科学院研究员, 1865年成为院士。

化关联。于是，从靛蓝中得到的有机碱苯胺成为吉森实验室关注的对象之一。^[12]

在天然动植物之外，煤化学工业的发展也为化学界提供了丰富的有机物来源。进入19世纪后，随着煤气照明在欧洲主要城市的推广，煤气生产带来了一种新的工业副产品——煤焦油。1834年，德国化学家龙格（F. F. Runge）^①通过一系列复杂的蒸馏操作和酸碱解析处理，从煤焦油中得到几种新的有机碱和有机酸（主要是苯胺、喹啉和苯酚）。他注意到其中一种碱在少量氯化石灰的作用下会变成蓝紫色，与其他试剂反应也能产生颜色，并带有一定的染色能力。龙格将这种油状的碱命名为“Kyanol”（意为“蓝色的油”，下文称龙格的苯胺），并且明确描述了它的性质和特征。但是受限于当时还不完备的有机分析方法，他没能确定具体的化学成分。^[7]十年后，在吉森实验室工作的霍夫曼（A. W. Hofmann）在李比希的指导下进入煤焦油化学领域，对龙格发现的两种煤焦油碱性组分（苯胺和喹啉）展开研究。^[14]彼时有机分析方法已经在李比希等人的改进下取得了长足进步，霍夫曼得以详细考察煤焦油产物的化学性质和元素组成，从中注意到龙格的苯胺和弗里茨舍的苯胺几乎完全相同。至此，几种不同来源、被不同化学家先后独立发现的苯胺之间都产生了关联。

于是，霍夫曼综合考查前人的研究结果，将此前相对孤立的实验事实联系起来，确认来源于天然靛蓝和工业煤焦油的苯胺是一致的：“现在我所呈现的事实似乎令人满意地证明了龙格的苯胺、齐宁的苯胺与靛蓝和邻氨基苯甲酸干馏所得的碱（即温弗多尔本的苯胺和弗里茨舍的苯胺）是同一种物质。”^[14]在鉴定苯胺的工作中，霍夫曼对它进行了比较全面的研究，确定了苯胺的化学组成为 $C_{12}H_7N$ （ $C=6$ ），明确指出其物化性质、生理毒性以及多种苯胺盐的性状，确认与氯化石灰反应呈现蓝紫色是苯胺的特征显色反应，且详细描述苯胺在氯、溴、

碘等试剂作用下发生的化学变化。

苯胺被霍夫曼喻为“初恋”，这是他涉足化学研究最早接触到的研究课题，也是研究得最为透彻的物质之一。^[15]在他完成苯胺的鉴定之时，化学界对有机碱的研究方兴未艾，化学家们已经从植物中分离出奎宁、吗啡、咖啡因、尼古丁等天然生物碱，希望以此来揭示生物碱的化学组成。霍夫曼认识到，苯胺是一种人工制备的有机碱，但它表现出许多与天然生物碱相似的特征，而且分子构成简单，性质明确，和多种化学试剂发生的反应也已明确，还容易形成结晶产物以便提纯和分析。^[16]因此，霍夫曼以煤焦油苯胺为起点开启了他对有机碱的系统研究，并逐渐在学界崭露头角。

二、氨类型学说和发现苯胺紫

1845年，为提振英国化学发展，英国政治家、实业家以李比希的吉森实验室为蓝图，捐资创办皇家化学学院（Royal College of Chemistry，下文简称化学学院），并邀请李比希的得意门生霍夫曼前来伦敦就任院长。化学学院的学生规模在50人左右，实验室的开放程度很高，研究课题也相当广泛，这为众多想要学习化学的年轻人提供了机会。1848年，霍夫曼在提交给化学学院委员会的报告中无不骄傲地描述了形色各异的学生们从事化学实验研究的场景：

第一年后学生人数在40到50人之间浮动，本学期有52人入学。学生中有不同年龄、不同社会阶层和不同职业的人。实验室中几乎聚集了各个阶层的代表——以化学为职业或出于科学兴趣的绅士、化学家和药剂师、医科学生和从业医生、军官、牧师、农学家、各个化学分支的制造商、冶铜匠、染色工匠、油漆匠、清漆制造者、肥皂制造商、酿酒师和制糖商都在并肩工作。其中也不乏上流人士；有趣的是，可以看到贵族和医学生、国会

^①龙格，德国化学家，1819年在耶拿大学获得医学博士学位后转向植物与药物化学领域，1828年开始在布雷斯劳大学讲授技术化学，1832年进入柏林奥拉宁堡化学制品厂担任技术主管。自1822年开始研究靛蓝染料起，他长期保持对有色物质和染色问题的浓厚兴趣，其发表物大多与此相关。

议员和药剂师学徒同桌共事。^[17]

可见,霍夫曼并不排斥有机化学的实际应用,甚至抱有鼓励的态度。化学学院向制造业敞开怀抱,营造出浓厚的实用氛围。

在繁忙的教学和管理工作之外,霍夫曼仍继续开展有机碱研究,从而将欧洲大陆的有机化学传统带到了伦敦,并在这里发扬光大。在一系列关于挥发性有机碱的分子组成的研究中,霍夫曼将“合成实验”^①作为主要的研究策略,通过基础的简单胺(如苯胺)与不同试剂反应得到对应的取代产物,以此来认识有机碱的分子组成。在此基础上,将那些已经成功掌握的转化途径应用于原始反应物的衍生物和类似物,从而扩展该反应的适用范围。^[18]通过这样的方式,他相继得到了苯胺的氯、溴、碘卤代物以及乙基苯胺、二乙基苯胺和甲基苯胺等衍生物,这些有机碱中的氮表现出与氨(NH₃)中的氮相似的性质。苯胺取代反应的实验事实在一定程度上揭示了其分子构成的本质,帮助霍夫曼形成了比较合理的理论解释。他认为,

苯胺可以被视为氨的一个氢被苯基(phenyl)取代的产物,氨中剩余的氢仍然可以被其他基团继续取代,形成类氨有机碱。在这个有力的基础之上,霍夫曼将李比希的类型论和武兹(C.-A. Wurtz)对脂肪胺的研究结合起来,将有机碱划分为以无机氨为母体、氨中的氢被其他基团逐级取代而形成的有机物。^[19]这十分接近于现在所说的一级胺、二级胺、三级胺的分类(图1)。

霍夫曼提出的氨类型为类型学说的发展做出了重要贡献。1853年,热拉尔(C. F. Gerhardt)系统阐述了类型学说,将有机物划归为氨型、水型、氢型、氯化氢型四种类型。作为19世纪中期最有影响力的有机化学理论,类型学说承担了有机物分类系统的功能,使人们能够比之前更加清晰、有序地认识各类有机物和它们之间的相互转化,从而在一定程度上指导化合物的制法,同时也为经典有机结构理论的建立提供了线索^②。

随着氨类型学说的发展,霍夫曼主持进行的有机碱研究的对象逐渐从苯胺扩展到更加广

名称	霍夫曼的实验式 (C=6)	霍夫曼的类型式 (C=6)	现代键线式 (C=12)
氨 Ammonia	H ₃ N	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$	
苯胺 Aniline	C ₁₂ H ₇ N	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$	
乙基苯胺 Ethylaniline	C ₁₆ H ₁₁ N	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$	
二乙基苯胺 Diethylaniline	C ₂₀ H ₁₅ N	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$	

图1 霍夫曼的氨类型化学式图示

①这一时期“合成”(synthesis)的概念比较宽泛,意在通过化学手段实现物质转化,而非明确地用简单小分子经过化学反应转化为复杂目标产物。

②1858年,凯库勒(F. A. Kekulé)和英国化学家库帕(A. S. Couper)分别独立提出有机结构理论中关于碳原子四价和链状连接的重要概念,为有机结构理论奠基,此后类型论逐渐失去指导作用。

泛的有机胺，甚至有机胺的类似物。1853年，珀金慕名来到化学学院跟随霍夫曼学习化学(图2)，不到两年之后，深得霍夫曼赏识而被晋升为研究助理，参与到这项核心课题当中。珀金的工作包括从煤焦油中分离出蒽、萘等芳香族化合物，经过硝化和还原反应制备对应的有机胺，并进行相关取代反应的研究。^[15]与此同时，法国化学家卡乌尔(A. Cahours)来到伦敦与霍夫曼合作研究有机磷与烯丙基化合物的取代反应，将氨类型的适用范围扩展到含磷碱，珀金协助两位化学家做了大量的制备实验。^[20]

在探究和完善氨类型学说的过程中，实验室不断涌现出新的有机碱，在客观上为制备生物碱提供了丰富的实验资料。彼时人们对人工合成生物碱有着浓厚的兴趣，特别是具有医药价值的奎宁。霍夫曼也积极回应了这一话题。1849年，他在总结化学学院的工作时提到，实验室取得的有机胺研究进展对认识自然界中的有机物很有意义，也为人工合成天然碱提供了诱人的前景。“如果发现一种人工制备金鸡纳树皮中清热解毒成分(奎宁)的简单方法，将为人类带来真正的福音。”^[21]两年后，他在论述有机碱分子构成的文章中再次提到，氨类型理论表明人工碱和天然生物碱在构成上存在关联，因此有可能用煤焦油有机胺合成奎宁——即使不成功，也至少能为认识奎宁分子构成提

供新的信息。^[22]

作为一名满怀抱负的年轻人，珀金对这个既有科学意义又有应用价值的课题跃跃欲试。1856年，他在霍夫曼的启发下设计了反应路线，想要通过甲苯胺的烯丙基取代反应和重铬酸钾氧化反应来合成奎宁，并在这一年的复活节假期大胆地付诸实验。他向烯丙基甲苯胺的盐溶液中加入重铬酸钾，却未得到期待的无色奎宁晶体，而是观察到红褐色的沉淀。为一探究竟，珀金又用更简单的苯胺重复氧化反应，结果产生了颜色更深的沉淀。幸运的是，珀金原本就对有色产物饶有兴趣^①，而且之前也有过相似的研究经验。^[23]于是，珀金从深色沉淀中提纯得到一种相当稳定的有色产物，发现它具有非常出色的染料特性，能给丝绸染上漂亮、牢固而又耐光的紫色。就这样，珀金发现了苯胺紫。^[15]

三、苯胺染料工业的诞生

早在1834年，龙格就在论文中提到自己注意到煤焦油苯胺有染色趋势。他不仅发现苯胺在氯化石灰溶液中能够呈现出蓝紫色，还观察到苯胺的草酸盐能将松木板染成深黄色，苯胺的盐酸盐能够在经过铬酸处理的棉布上印染绿色或黑色的图案。^[6]在龙格之后的苯胺研究者



图2 化学学院师生合照(前排中间为霍夫曼,后排右起第5位为珀金)

^①此前，珀金和同事用二硝基苯的同系物和类似物制出一系列具有浓郁色彩的新物质，其中一种产物的醇溶液呈现出浓郁的红色，可以将棉布、亚麻、纸张等染成持久的橙红色。

也几乎都观察到,苯胺的氧化反应常常伴随着颜色变化,其中一些产物是不稳定的。不过,他们也得到过某些能够稳定存在的有色产物,如苯胺与铬酸溶液反应产生蓝黑色沉淀,与浓硫酸和重铬酸钾混合生成的蓝色产物。^[23]然而,这些发现距离商业化生产尚有不小的距离,如必须找到低成本制造苯胺的方法。

龙格当时处理煤焦油制苯胺的产率非常低,甚至得不到足够的产物完成后续的实验分析。^[25]在初步探究煤焦油组分之后,龙格本人转向了其他领域。后续研究者往往对其处理煤焦油和提取苯胺的繁琐操作望而却步,致使煤焦油苯胺在之后近10年内被学界所忽视。直至40年代初,李比希的学生塞尔(E. Sell)开办的焦油厂积极为吉森实验室提供大量的煤焦油样品用于研究。霍夫曼借用塞尔焦油厂的蒸馏罐,花费相当大的力气,从超过一千磅工业原料中分离出近四磅的粗制苯胺,才得以完成苯胺的鉴定工作。据粗略估计,他使用的工业煤焦油中苯胺的含量几乎不到1%。^[14]到了50年代,化学学院的助理们依旧需要用靛蓝制备苯胺以供霍夫曼使用,即便几盎司的产量也足以获得称赞。^[26]可见,这时苯胺仍然是稀有的化学试剂,仅能在实验室中得到很少的剂量,工业应用的条件尚待成熟。

尽管从煤焦油中直接提取苯胺并非行之有效的办法,霍夫曼仍未停止对煤焦油组分的探索。在吉森,他用定性方法证明了煤焦油中不仅有苯胺,也含有苯,但没有将苯分离出来。到化学学院之后,他指导学生曼斯菲尔德(C. B. Mansfield)^①继续这方面的研究,经过更精细化的分段蒸馏操作,终于成功地从煤焦油中分离出纯苯。这项研究成果不仅证实了煤焦油中苯的存在,扩展了人们对煤焦油组分的认识,更推动了煤焦油的开发与利用。曼斯菲尔德在发表物中对苯的应用前景做出前瞻性的判断:一方面,苯是很多有机物的良溶剂,可以替代乙醚用于实验研究,或者用于干洗、制造清漆

等商业用途;另一方面,煤焦油苯为制备芳香族有机物提供了廉价易得的来源,“由于母体材料比较昂贵,以前诸如硝基苯、硝基苯胺等有机物只能得到很少的剂量,现在可以大批量制备了。”^[27]在接下来的工作中,曼斯菲尔德又改善了苯的硝化工艺,用硝酸和浓硫酸的混合物替代之前使用的发烟硝酸,降低了制备硝基苯的难度和成本。随后,他离开化学学院专职从事化学品制造,霍夫曼也成为他的客户之一。^[28]

随着这些煤焦油产品的应用推广,至50年代中期,已经出现小规模生产苯、硝基苯的工厂,这为制取苯胺带来新的可能性,即从工业苯出发经过硝化和还原两步反应得到苯胺,但仍需突破还原反应的障碍。齐宁于1842年发现硫化氢对硝基苯的还原作用,霍夫曼在鉴定苯胺时验证了这种方法的可行性,随后通过与曼斯菲尔德的合作,成功用煤焦油苯制出了苯胺。^[27]但是,齐宁还原法在实际操作中存在一定的缺陷,该反应非常耗费时间,用硫化氢气体做还原剂操作不便,想必气味也让人很难忍受。因此,尽管硝化还原法行得通,霍夫曼始终倾向于传统的蒸馏靛蓝制苯胺的方法。直到1855年,贝尚(P. J. A. Béchamp)改进的还原法引起了他的重视:“贝尚使用的只是铁和醋酸的混合物,这一方法适用于所有硝基化合物,并在化学学院的实验室中进行了广泛尝试,取得了巨大成功。这种方法操作便利,反应迅速,而且在大多数情况下产量很高,对挥发性有机碱的研究有着重要的帮助。”^[29]

霍夫曼的态度反映出实验室制备苯胺的价值取向。在以科学研究为目的进行的实验探究中,操作困难与否、试剂成本高低是次要的,关键在于通过行之有效的方法获得种类更多的目标产物,为扩展有机碱的研究范围而服务。因此,霍夫曼非常关注贝尚的还原法对硝基化合物的普遍适用性。诚然,他也注意到这一方法在操作性上有很大进步,但并没有意识到其

^①曼斯菲尔德生于英国汉普郡,1847年进入化学学院学习,随后成为霍夫曼在学院最早的英国助手之一,从事煤焦油组分的研究,1850年后离开化学学院专职从事制造业,1855年因蒸馏器起火被严重烧伤,不幸离世。

在工业生产上的实用优势——这并不是霍夫曼的研究动机。

促使苯胺从实验室走向化工厂的重要契机是珀金发现苯胺紫并决心将其商业化。作为霍夫曼的助理，珀金熟知实验室制取苯胺的几种方法，对煤焦油蒸馏、硝化和还原操作得心应手，并掌握了最新的贝尚还原法。^[30]出于强烈的商业动机，他的实验重心是找到经济可行且能够量产的苯胺制法。于是，他放大反应规模，重新考察不同方法的生产成本和效率。依靠分解靛蓝来大量获得苯胺显然是不现实的，而从煤焦油中直接提取苯胺在反复实验后也很难达到令人满意的产量、纯度和价格。最终，珀金以商用的煤焦油苯为原料，通过贝尚还原法以足够低的成本制备出大量的苯胺，为苯胺紫的商业化铺平了道路。^[31]在此基础上，他凭借着非凡的进取心和实业天赋，开发出从煤焦油苯到苯胺紫的多步合成工艺，创办了染料工厂——珀金父子公司（Perkin & Sons），在1857年底成功实现了苯胺紫的量产，到1859年初已在纺织品染料市场中占据一席之地，其产品被冠以专属名称“mauve”（淡紫色）。（[1]，pp.49-53）

苯胺染料的首次商业化生产不仅是煤焦油染料的起点，更是整个合成染料工业的开端。一方面，苯胺紫开辟了染料大批量生产的新道路，从煤焦油制备苯胺的工艺路径保证了持续、稳定、大宗工业原料供应，促进近代有机化学工业的兴起；另一方面，苯胺紫的生产工艺有很大的衍生和创新的空間。制造商纷纷尝试改变苯胺的氧化剂和工艺条件来降低成本，提高生产效率和产品质量，同时巧妙地规避专利保护。更重要的是，苯胺紫的商业成功让制造业看到了苯胺的工业应用潜力，苯胺终于从稀有化学试剂发展成具有经济价值的染料中间体，从而引发更加广泛的苯胺染料开发。例如，法国里昂的维尔金（F. E. Verguin）用四氯化锡处理苯胺，得到了品红（fuchsine）。以品红为中间体又得到里昂蓝（bleu de Lyon）、霍夫曼紫（Hofmann violets）等新产品。^[32]

苯胺染料制造业的繁荣拉近了化学研究和

染料制造的距离。制造苯胺染料的精细化程度较高，对从业者的专业背景和技术能力提出了更高的要求。大多数成功的苯胺染料制造商都有化学背景，品红染料的发现者维尔金曾在里昂医学院学习化学，伦敦的苯胺染料制造商梅德洛克（H. Medlock）、尼科尔森（E. C. Nicholson）和珀金一样，都是霍夫曼的学生。正如当初塞尔向吉森实验室提供煤焦油样品一样，尼科尔森为化学学院实验室提供各种染料样品用于分析研究。霍夫曼显然是研究苯胺染料的最佳角色，他对这些新类型的有机物充满兴趣。于是，霍夫曼与尼科尔森开展了卓有成效的合作。霍夫曼确定了品红化学式，发现它由苯胺和甲苯胺共同形成，这些认识大大有助于优化现有工艺。他还发现，品红的烷基取代反应可以形成紫色产物，控制烷基化程度可以得到不同的紫色调，尼科尔森据此制成新染料，也就是霍夫曼紫。霍夫曼的工作突显出化学研究对于染料业的重要价值，也提高了化学界对苯胺染料的关注度。（[1]，pp.76-79）

1862年，在珀金发现苯胺紫仅几年之后，共有29家来自西欧的煤焦油染料制造商参加了伦敦世界博览会，可见这门新兴产业已经取得长足发展。（[3]，p.47）在博览会的化学工艺与制品展区，与散发着刺鼻气味、黑色粘稠的煤焦油相映成趣的，是用煤焦油染料印染而成的精美的丝绸、羊毛纺织品，吸引众人驻足围观，赞叹不已。从高贵的紫色到沉静的钴蓝，从温柔的玫红到热烈的绯红，前所未见的绚丽色彩向世人宣告着有机化学应用领域的非凡变革。对此，霍夫曼不无骄傲地说道，煤焦油染料是“这个时代最辉煌的化学成就之一”。（[24]，p.120）

结 语

19世纪上半叶，有机化学催生了合成染料工业，并为其发展奠定了科学基础。霍夫曼首先认识到苯胺对于有机胺研究的重要价值，推动有机化学理论的突破，从而让化学界“看见”苯胺。珀金师承霍夫曼进入有机胺领域，在实

验中发现具有染色性能的新产物,抓住契机将其从实验室推向化工厂,终于让工业界“看重”苯胺,开启合成染料工业。对苯胺性质和制备方法的充分认识是这门新兴产业得以建立和快速发展的重要条件,这一条件在以科学为目的而进行的实验探究中逐渐成熟。

合成染料是科学与工业结合的产物。拥有化学背景的制造商们通过对有机化学实验成果与技能的直接应用,推动了苯胺染料工业的早期繁荣,也吸引了化学界的关注。随着霍夫曼这样具有学术影响力的有机化学权威的加入,化学研究在应用领域发挥了越来越大的作用。相应地,煤焦油芳香族化合物的大量应用和合成染料的快速发展也对有机合成的科学依据提出更加迫切的需求。于是,制造业和学术界的交流互动愈发活跃起来,实验室、化工厂以及大大小小的纺织染坊产生更加紧密的连接,交织出一幅绚丽多彩的科学画卷。

苯胺的科学发现、实验研究和应用的历史,生动反映出19世纪前期有机化学家开展科学活动的三条线索:一是从天然动植物有机体中离析有机组分并探究其化学成分,随着离析手段、分析方法和实验方式的进步,对有机物的认识逐渐深入和系统化;二是研究和利用工业生产中新出现的有机物,随着技术手段的发展和应用领域的扩展,对工业原料的利用程度不断加深;三是将基于实验的知识与应用联系起来,尝试人工合成具有实用价值的有机物。尽管在经典有机结构理论建立之前,有机合成的学理依据是非常有限的,有目的地合成有机物收效甚微。但是,化学家们乐此不倦地积极探索,积累了丰富的实验资料,优化了物质转化的经验方法,为有机化学的工业应用开辟了道路。

[参考文献]

- [1] Travis, A. S. *The Rainbow Makers: The Origins of the Synthetic Dyestuffs Industry in Western Europe* [M]. Bethlehem: Lehigh University Press; London: Associated University Presses, 1993.
- [2] Hornix, W. J. 'From Process to Plant: Innovation in the Early Artificial Dye Industry' [J]. *The British Journal for the History of Science*, 1992, 25(1): 65-90.
- [3] Beer, J. J. 'The Emergence of the German Dye Industry to 1925' [D]. Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 1956.
- [4] Mellor, C. M., Cardwell, D. S. L. 'Dyes and Dyeing 1775-1860' [J]. *The British Journal for the History of Science*, 1963, 1(3): 265-279.
- [5] Welham, R. D. 'The Early History of the Synthetic Dye Industry' [J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1963, 79(4): 146-152.
- [6] Anft, B. 'Friedlieb Ferdinand Runge: A Forgotten Chemist of the Nineteenth Century' [J]. *Journal of Chemical Education*, 1955, 32(11): 566-574.
- [7] Maar, J. H. 'Friedlieb Ferdinand Runge (1794-1867)—An Unusual Chemist' [J]. *Substantia*, 2025, 9(1): 73-87.
- [8] Brooks, N. M. 'Nikolai Zinin and Synthetic Dyes: The Road Not Taken' [J]. *Bulletin for the History of Chemistry*, 2002, 27(1): 26-36.
- [9] Travis, A. S. 'Perkin's Mauve: Ancestor of the Organic Chemical Industry' [J]. *Technology and Culture*, 1990, 31(1): 51-82.
- [10] 刘立. 德国化学工业的兴起 [M]. 太原: 山西教育出版社, 2008.
- [11] Partington, J. R. *A History of Chemistry* [M]. Vol.4. London: Macmillan Education, 1964.
- [12] Sheibley, F. E. 'Carl Julius Fritzsche and the Discovery of Anthranilic Acid, 1841' [J]. *Journal of Chemical Education*, 1943, 20(3): 115-117.
- [13] 乐宁. 李比希: 振兴德国化学工业的巨擘 [J]. 自然辩证法通讯, 1983, 5(3): 69-79.
- [14] Hofmann, A. W. 'A Chemical Investigation of The Organic Bases Contained in Coal-gas Naphtha' [J]. *London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1844, 24(157): 115-128; 24(158): 193-205; 24(159): 261-267.
- [15] Perkin, W. H. 'Hofmann Memorial Lecture: The Origin of the Coal-Tar Colour Industry, and the Contributions of Hofmann and His Pupils' [J]. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 1896, 69: 596-637.
- [16] Hofmann, A. W. 'On the Metamorphoses of Indigo. Production of Organic Bases Which Contain Chlorine and Bromine' [J]. *Memoirs and Proceedings of the Chemical Society*, 1845, 2: 265-300.
- [17] Chambers, T. G. (Ed.) 'Register of the Associates and Old Students of the Royal College of Chemistry, the Royal College of Mines and the Royal College of Science' [G].

- London: Hazell, Watson, and Viney, Ltd., 1896, LI.
- [18] Jackson, C. M. 'Synthetical Experiments and Alkaloid Analogues'[J]. *Historical Studies in the Natural Sciences*, 2012, 44(4): 319–363.
- [19] Hofmann, A. W. 'Researches Regarding the Molecular Constitution of the Volatile Organic Bases'[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1850, 140(1850): 93–131.
- [20] Hofmann, A. W., Cahours, A. 'Researches on the Phosphorus-bases'[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, 147: 575–599.
- [21] Hofmann, A. W. *Reports of the Royal College of Chemistry and Researches Conducted in the Laboratories in the Years 1845-6-7*[M]. London: Schulze and Co., 1849, LX–LXI.
- [22] Hofmann, A. W. 'Researches Into The Molecular Constitution of The Organic Bases'[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1851, 141: 357–398.
- [23] Church, A. H., Perkin, W. H. 'On Some New Colouring Matters, Derivatives of Dinitrobenzole, Dinitronaphthaline, &c. &c.'[J]. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 1857, 9(1): 1–8.
- [24] Hofmann, A. W. 'Chemical Products and Processes'[A], *International Exhibition of 1862 Reports by the Juries on the Subjects in the Thirty-Six Classes into Which the Exhibition Was Divided*[C], London: Willian Clowes & Sons, 1863, 123–124.
- [25] Runge, F. F. 'Ueber Einige Producte der Steinkohlendestillation'[J]. *Annalen der Physik und Chemie*, 1834, 107(33): 524.
- [26] Abel, F. A. 'The History of the Royal College of Chemistry and Reminiscences of Hofmann's Professorship'[J]. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 1896, 69: 580–596.
- [27] Mansfield, Charles Blachford. 'Researches on Coal Tar'[J]. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 1849, 1(3): 244–268.
- [28] Travis, A. S. 'Mansfield, Charles Blachford'[OL]. Complete Dictionary of Scientific Biography, Gale In Context: World History. <https://link.gale.com/apps/doc/CX2830905891/WHIC?u=nankai&sid=bookmark-WHIC&xid=05522b20>. 2024–06–03.
- [29] Hofmann, A. W. 'Contributions To the History Of Aniline, Azobenzole and Benzidine'[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1856, 7: 444–445.
- [30] Perkin, W. H. 'Action of Chloride of Cyanogen on Naphthalamine'[J]. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 1857, 9(1): 8–15.
- [31] Perkin, W. H. 'On Aniline or Coal Tar Colours. Lecture I: Coal Tar, Benzol, Nitrobenzol, Aniline and Aniline Purple or Mauve'[J]. *Journal of the Society of Arts*, 1869, 17(841): 100–105.
- [32] Perkin, W. H. 'On the Aniline or Coal Tar Colours. Lecture II: Mauve, Magenta, and Some of Their Derivatives'[J]. *Journal of the Society of Arts*, 1869, 17(842): 110–114.

[责任编辑 王大明 柯遵科]