

正中科學知識叢書

# 化學史話

張汝訓編譯

正中書局印行



趣味中心

正中科學知識叢書

# 化 學 史 話

張汝訓編譯



正中書局印行

版權所有  
翻印必究

中華民國二十六年一月初版

A HISTORY OF CHEMISTRY

化學史話

全一册 ~~定價~~ 定價  
(外埠酌加運費)

原著者 JAMES F. MOORE

編譯者 張汝訓

發行人 吳秉常

印刷所 正 南京河北路本局  
中 書局

發行所 正 南京河北路童書巷口  
中 書局

上海福州路

(628)

## 卷頭語

大凡研究一種學術，都要踪跡牠演進的歷史。有人說歷史已成陳迹，似乎無足重輕。其實這話是不對的。古語說得好：‘鑑往知來’，欲求學術的進步，先須明瞭牠的史跡。

化學之有今日，論牠的真正歷史，爲時不過二三百年。在國人說起來，也不過是清初的事跡，如何便算悠久呢？中國科學的落伍，已成爲大眾的口頭禪，其實急起直追，爲時正還未晚哩。

化學史的文獻，汗牛充棟。本書大體用摩爾的化學史(F. J. Moore: A History of Chemistry, 1931 2nd Edition) 作藍本，取牠的篇幅和編制，都尙適合罷了。不過本書以暑假中一個多月的功夫寫成，不妥的地方，當然很多，還望讀者諸君加以指正。

張汝訓於南通寓次

二十五年八月十二日

## 目 次

一	化學在古代	1
二	中世紀的化學——鍊金術	11
三	文藝復興時代的化學——醫藥化學	23
四	近代化學的胚胎和燃素說的興起	29
五	燃素說的就衰和氧的發見	40
六	近代化學的始祖 <u>拉發西挨</u>	56
七	定比定律和當量問題	69
八	原子學說和氣體的理論	77
九	電化學的萌芽和 <u>得維</u> 的貢獻	94
一〇	<u>柏齊利阿斯</u> 的偉業和二元論的興起	113
一一	二元論在有機化學中	130
一二	新事理的發見和二元論的瓦解	143

- 
- 一三 該爾哈特和化學的改造… …… …… .. 155
- 一四 從方式論說到原子價 …… …… …… .. 168
- 一五 週期律的沿革… …… …… …… …… .. 181
- 一六 本生, 柏特羅, 和巴斯忒… …… …… .. 195
- 一七 1860 年後的有機化學 …… …… …… .. 210
- 一八 1860 年後的無機化學 …… …… …… .. 225
- 一九 理論化學的興起 …… …… …… …… .. 239
- 二〇 元素的放射性和其他新發見… …… …… .. 253

## 化學在古代

人類之有化學知識，必遠在有史以前。例如釀酒製醋，簡單的冶金術，瓦器和玻璃的製造，以及染色術等，這些重要化學工業，有史以來，即為人類所熟習的技術。這些技術的首創者為何人？在何時？歷史上已屬無可稽考了。古人關於這些技術的傳授，無論是父子世代相傳，或是師弟傳授衣鉢，大抵皆由口授，因為那時的匠人們，是不識字的。所以古人的化學知識，雖然也會隨着時代而增進，終於因為缺乏記載，不免湮沒失傳。所有後人關於古代情形的一些考據，無非靠着當時人作品中偶爾的記載，和考古家零星的發掘罷了。

埃及人的金屬製作術 遠在埃及石器時代的金銀飾物，曾經發掘過，據考古家的研究，最初銀的產量，似乎較金為少，價值也較金為高，直至公元前三千年，還是如此。公元前三千



年的銅器和純錫所製的壺嘴，也曾掘得。這些都是先史時代的古物。此後，從歷史上的記載，知道鉛鐵和古銅的使用，大約在公元前二千五百年左右。在公元前一千五百年前後，埃及已有水銀。中國和印度關於水銀的考據，論時代也不相上下。在公元前一千三百年左右，埃及人和希臘人已知用鋼。以上是人類最先使用的幾種金屬。

金屬之外，聖經上所引前人的書文中，已有醋和硝的記載。又聖經上不少記載諾阿（Noah）關於酒的故事，可見酒的釀造，也在有聖經以前。此等關於古物的零星考據，在考古學上和歷史上，有不少的實例，原不必都舉出來。總之，先民雖有些零星的實際化學知識，學理恐怕是很少的。彼時的化學，祇可說是一種技藝，還不能說是學術哩。

**希臘哲學家的理論** 古希臘的哲學家們，卻和埃及的匠人們相反，他們有不少關於物質原始和變化的理論。但因這些士大夫階級的哲學家們，和彼時有實際知識的匠人們，是老死不相往來的，所以他們的理論，都是但憑玄想，完全離開事實，在今日科學家的目光看來，未必全可信奉。雖則如此，他們의思想和理論，直至中世紀為止，在西方的學術界裏，卻有莫大的勢力。便是二十世紀的科學思想中，恐怕也未嘗找不

出這些古代思想的遺跡來。所以幾個大名鼎鼎的希臘哲學家，以及他們關於科學的理論，似乎不能不簡略地說幾句。

塞利斯(Thales of Miletus) 歷史上可考的希臘哲學家，恐怕要推塞利斯是第一人，他大約是公元前 640 年到 546 年這個時代的人。他並無著作流傳下來，所有關於他的事跡，是從亞里斯多德(Aristotle)的著作中考據出來的，這原不僅塞利斯一人是如此。所以此輩的生死年份，均不甚可靠。塞利斯對於天文學與幾何學，相傳有不少的貢獻。就化學論，他曾說水是萬物的原始。有人說塞利斯本是一個小島的土著，他對於水的認識，當然比旁人格外親切。加以水是一種流動不息變幻無常的東西，最容易成為哲學家思想的象徵，所以他會發出這種妙論來。

安那克西美尼斯(Anaximenes) 又主張氣(Air)是一種原始物質。同時又有人主張土(Earth)也是原始物質。這種主張究竟創自何人？卻因希臘古詩的費解，以致傳說不一。大概不外乎塞諾法尼斯(Xenophanes)，斐累賽提斯(Pherecydes)，埃姆培多克利斯(Empedocles)，和安那克西曼得(Anaximander)這幾個人吧。

赫拉克來丟斯(Heraclitus of Ephesus) 赫拉克來丟斯

(540—475 B. C.) 更主張火也是原始物質。赫氏之所謂火，也和塞利斯對於水的觀念一樣，無非是一種變幻無常的象徵罷了。赫氏以爲人類的五官是不可靠的，五官所覺察的事物，未必能真實而永久存在，不過是心靈上不絕變換着的一批幻象罷了。這種色卽是空的虛無哲學思想，在西方哲學界裏，赫氏可說是首創者。本來火之爲物，一方面好像物質，因爲牠也有形狀位置溫度等等的形象；一方面可又是變幻無常而虛無所有的。人們靜坐觀火，最易發生種種幻想。赫氏之所以說火是一種原始物質，也許就是這個原因吧。

挨姆培多克利斯 (Empedocles) 挨姆培多克利斯 (490—430 B. C.) 集前人學說的大成，而始作所謂水火氣土之‘四元’ (Four Elements) 論。氏以爲四元素可由愛與惡 (Love and Hate) 的關係而配合。相傳他曾說血和肉乃由等量的四元素配合而成；而骨的成分，則是半量的火，四分之一的土，和四分之一的水。像這種輕率而不求徵信的空論，本是古希臘哲學家們的慣技，其實他們對於所說的事物，可以一無所知。後人卻因震於他們的威名，就不免有盲從的流弊，這實在是科學發達過程中的一大障礙。

提摩克利塔斯 (Democlitus) 沒有學習化學的人們，往

往說原子學說是提摩克利塔斯(470—360 B. C.)所創的。平心而論，二千多年後化學中的真正原子學說，至少也不能說是和提氏的學說，毫無淵源。當時的哲學家們，慣好辯論物質之是否可以無限分割，當然兩方面的主張都有。提氏和琉西巴斯(Leucippus)便是主張物質不能無限分割的代表人物。他們對於這種無法再行分割的微粒，命名為‘原子’(Atom)。提氏說原子是充實而無孔，不可壓縮，形態一致的微粒，簡直像說原子便和幾何學中的點差不多。提氏又以為原子儘可以有形態性質和質量上的區別，因為各種物質本是如此的。他曾說水的原子是圓而滑，可以滾動，所以水是液體；鐵的原子是粗糙而堅硬，所以鐵是堅硬的固體。提氏并想作種種理論，來說明人體如何由原子構成。例如他曾說人類的呼吸，是吸入新原子，而呼出舊原子。相傳提氏還提倡實驗，以為實驗才是求得新知識的真正途徑。雖則他自己曾否作過實驗，並無記載可考，至少他的主張，是很值得佩服的。可惜當時的學者們都不以此為然。

亞里斯多德(Aristotle)。關於蘇格拉底(Socrates)和柏拉圖(Plato)的科學思想，記載很少。亞里斯多德(384—322 B. C.)卻不然，他的思想和理論，在科學史上，實有極重要的

地位。亞氏的根本思想，是認為凡物都有‘形’(Essence)和‘質’(Matter)的二方面。所謂質，是不論形態性狀的，差不多就是後來赫胥黎(Huxley)所說的‘幾何形體的死物’(Geometrical Ghost)。至於物之形態性狀，亞氏以為可以單獨存在，特稱為形。為便於區別起見，亞氏曾自舉一個例證。他說同種族的各個人，是具有相同的形，而不具有相同的質，所以個人雖有生死，而種族卻連綿不絕。依亞氏的意思，是質雖亡而形尚存的道理。

關於質的方面，亞氏也採用挨姆培多克利斯的四元論。如此，他所主張的形，次列第五，所以形的原文“Essence”又作“Quintessence”。但是亞氏的主張，不僅是形質並重，並且還是重形而輕質。他以為凡物的質，無不相同，這就叫做‘原質’(Hule)。同一原質，而具有不同的形，即為不同之物。便是水火氣土四種元素，也是如此，可用圖形來表明如下。



所以照亞氏的意思，與其說水火氣土是四種元素，不如說冷 (Coldness) 熱 (Hotness) 燥 (Dryness) 溼 (Wetness) 是四種元素。這種思想，在古代很為通行。例如今人對於土壤之所以帶紅色的原因，必然說是由於土中含有氧化鐵，古人卻會說是由於土中含有紅 (Redness)。此種思想，愈演愈烈，漸漸地變為形質混為一談，直到後來，還是如此。相傳亞氏更以為原質所具有的形，還可以除舊換新，好像雕刻家把舊像磨去，另刻新像一樣。此種思想，也許就是中世紀鍊金術 (Alchemy) 的先聲吧。

阿基米得 (Archimedes) 和 挨拉托斯塞尼斯 (Eratosthenes)

亞里斯多德曾說開過的礦坑，如停止開掘，礦石仍會生長得和未開時一樣；裝滿灰的桶，能和空桶容有同樣多的水。這些奇特的議論，可以代表希臘哲學家的一般的思想，所以雖則博學深思如亞氏，也不能例外。但是例外究竟不是絕對沒有的，阿基米得 (287—212 B. C.) 和 挨拉托斯塞尼斯 (276—194 B. C.) 二人便是此中代表人物。他們二人才可說是真正的科學家，專靠觀察和實驗去研究自然現象，而從不妄發不顧事實的空論。學過物理的人，都知道阿基米得原理；學過天文的人，應該知道挨氏曾經測過地球的圓周。因為二氏的建樹，

和化學的關係較少，這裏也就不多說了。

普利尼 (Pliny the Elder) 作化學古代史的敘述，而不提到普利尼 (23—79 A. D.)，總不能認為完備。因為吾人對於羅馬時代之化學的認識，全靠普氏的許多著作。其中特別和化學有關係的一部書，便是他的自然史 (Natural History)。相傳這部書原有一百六十冊，但是流傳到現在的，只剩三十一冊了。普氏在這書的序文裏，聲明他是從二千種書籍中，羅列得事例二萬則。雖然其中不免有許多錯誤，但是論到古代科學方面的文獻，這當然是空前的巨著了。相傳當未修維阿斯 (Vesuvius) 火山爆發，而毀滅了赫叩雷尼阿姆 (Herculaneum) 和蓬培宜 (Pompeii) 兩城的時候，普利尼正做着羅馬的海軍總督。他因為營救難民而走近火山，遂致為公捐軀。關於這事以及他的生平，有他侄兒 (Pliny the Younger) 的許多有名書信，記載得很詳細，可資後人考據之用。

中國的陰陽五行說 科學在中國古代的情形，也和在西方一樣。所以類乎希臘哲學家的理論，在中國的古籍裏，隨處可以看到。古書中和化學最有關係的，要算易經和老子。因為這兩部書，都講到自然和變化，可以代表中國哲學家們的物質觀。易經上說：‘古者包犧氏之王天下也，仰則觀象於天，

俯則觀法於地，觀鳥獸之文，與地之宜，近取諸身，遠取諸物，於是始作八卦，以通神明之德，以達萬物之情。’老子上更說得清楚：‘人法地，地法天，天法道，道法自然。’可見古哲學家們的中心思想——所謂道，乃取法乎自然，亦即自然之至理。

老子上說：‘道生一，一生二，二生三，三生萬物。’又說：‘萬物負陰而抱陽，盅氣以爲和。’一是物質，二便是陰陽，即是說自然界物質之生成，乃由陰陽所配合。陰陽配合而生一物，連陰陽爲三，以此類推，而至萬物，也無不如此。抱負是指兩方面。盅氣以爲和，便是配合而成之意。易經上也說：‘易有太極，是生兩儀，’兩儀是指天地。又說：‘有天地，然後有萬物，’意思也是如此。本來易經上所謂天地男女乾坤，無非兩個對待的敵體，其實便是陰陽。例如‘乾陽物也；坤陰物也；’又如‘乾道成男；坤道成女。’所以簡單地說一句：便是萬物皆由陰陽配合而成。易經上不是明白地說：‘一陰一陽之謂道’麼？這種理論，和近代的原子構造說，若合符節，真不能不贊嘆古聖賢思想之偉大！

講到原子構造學說，易經上還有講變化的理論，也可參會。例如‘闔戶謂之坤；闢戶謂之乾；一闔一闢謂之變。’又如‘夫變化者，進退之象也。’這些言語，和近人用電子論（The



electronic theory of matter)來解釋游子(Ion)和顯極化合物(Polar compound)的生成,那有兩樣?這些古代的理論,近來歐美的科學家,也漸漸地知道。不過他們往往附會陰陽卽是氮氧二氣,這卻不知是那個中國通或洋進士的誤解了?

五行二字,最初見書經‘有扈氏威侮五行’。疏‘五行謂水火木金土也,分行四時,各有其德。’後來這金木水火土五個字,就漸漸地流爲醫卜星相的口頭禪。方位,可用牠們來代表,例如‘西方屬金,南方屬火’之類;季候,也可以代表,例如‘秋行金令,夏行火令’之類;甚至顏色,口味,聲音,品性,容貌,以及其他一切,無不可用這五個字來代表了。不但如此,五行的‘相生相尅’,簡直可以解說一切自然和人事的變化。依這班人說起來;其中奧妙無窮,真是‘玄之又玄’,‘神乎其神’哩。總之,中國的陰陽五行之說,至少可以和希臘的原子說與四元論,東西媲美,互相輝映,皆不失爲先民的重要科學理論。

## 二

### 中世紀的化學——鍊金術

**中世紀文化的中落** 古代文化，在希臘的培利克利斯 (Pericles) 時代，或羅馬的奧古斯都 (Augustus) 時代，可稱最盛。彼時的學術思想，也和近代一樣，能完全不為迷信和偏見武斷所束縛。但是到羅馬帝國漸漸地衰落以後，文化也就隨着軍事和政治的勢力一落千丈，社會裏只充滿着懶惰和不景氣的空氣。後來再經過野蠻部落的征服，古代的文化，更不絕如縷，直至十五世紀為止，這整千年的期間，學術幾乎毫無進步可言。本來在這種不安定的狀況之下，人們想畢生從事於學問，是不很可能的，除非你是僧道。即使如此，可又有苛嚴的教條，在在束縛着你的自由思想。所以在中世紀的僧道院中，即使還潛伏着碩果僅存的文化種子，也就十分的可憐了。科學在這個時期中，其命運，較文藝還要不如，除掉天文和數

學算是例外，或許還有相當的進步。吾人對於這時期的化學，應當另用一種眼光來看待才是。

**鍊金術 (Alchemy)** 科學在古代所以進步遲緩的原因，由於理論和實際的分離。中世紀的情形，雖不如此，但因彼時的學者們學識平凡，結果科學的進步，也未見其速。他們的手術，大抵笨拙；論思想，也極簡陋，即使記載不是不忠實的話。就化學論，鍊金術的興起和傳播，當然是這時期中最重要史跡。所謂鍊金術，便是把不值錢的金屬變為黃金之法術，所以有人又叫牠點金術。從這句定義，我們便可窺見這班人的虛偽荒誕和欺騙行爲，至少後來的鍊金家不能不說是如此。他們以爲這種法術，不僅是化學方法，實在還是道術的修鍊。誰能鍊出這種‘金丹’或‘點金石’ (Philosopher's Stone or Stone of the Ancient Sages) 來，便有成仙得道的希望。當然，這種心理，不能代表所有的鍊金家。利俾喜 (Liebig) 曾說：‘在一種人看來，科學是神聖，所以人們情願終身服役；在另一種人看來，牠是一頭牛，能供給奶油罷了。’中世紀人心目中的鍊金術，也是如此吧？

從另一方面看來，鍊金術也並非有什麼根本的錯誤。化學變化，本是能把這種物質，變為那種的。密陀僧既可變為

鉛，朱砂也可變爲水銀，怎見得別種金屬便無法變爲黃金呢？也許這是個方法問題吧？在中世紀的人看來，必然有此種見解。這其中的根本不同，他們那裏會知道？更進一步說，近世人不是明明能從鐳中取得氦；把氮變出氫來的嗎？化學既是實驗的科學，一切能與不能的疑難，只能決之於實驗。中世紀的鍊金家們，誰不是終身的做着實驗？可惜他們的方法，既不高明，而彼此又保守祕密，以致必無成就的實驗，旁人還反復地試驗着，所以整千年無數人終生的堅苦工作，只落得勞而無功！

**鍊金術的發源** 鍊金術的發源，已不易考據了。相傳化學這名詞的原文（英文Chemistry，法文Chimie，德文Chemie），同出於Chemia（或作Chemi）一字。後來又添上阿剌伯文的指示詞el（或作al），遂成鍊金術的原文Alchemy。論Chemia這字的原義，本是黑或焦。因爲埃及的土壤是黑的，又成爲古時宗教中對於埃及的尊稱。由此看來，鍊金術可說是中世紀化學的特稱，也就是‘埃及的金屬製作術’（Egyptian Black Art）——本來鍊金術的定義，是有此一說的。既如此，埃及大抵就是鍊金術的發源地了。

鍊丹之說，在中國古代也很盛行，尤其是在道教中。秦

始皇遣使求長生不老之藥，可說便是由於這種思想的衝動。至於鍊金術在中國古代的情形，也大致和西洋中世紀相彷彿。論時代，或許比西方還早些。不過以彼時東西洋的交通而論，恐怕兩方無甚淵源吧。

既然埃及的金屬製作術，便是中世紀鍊金術的先聲，那麼論時代，至少也在公元前一千年以上。所以鍊金術的最古文獻，竟有人推到阿雷桑德利阿（Alexandria）的著作。上埃及（Upper Egypt）的索西馬斯（Zosimos），相傳是中世紀最早的埃及作家。他大約是 350—420 A. D. 這時代的人。不過他的著作多數散佚，所有鍊金術的主要文獻，還是靠着後來人的記載居多。綜覽此類書文，大抵迷離恍惚，尤其是很深刻地籠罩着宗教的色彩。往往在許多藥方之中，夾雜些符籙和咒語。依歷史家的意見，這些書籍中所記載的法術，多半出於埃及教士們的口授，所以脫不了宗教的氣息。

關於鍊金術的考據，法國化學大家柏特羅（Berthelot）獨持異議。柏氏對於所謂‘來頓的埃及草紙’（Leiden Papyrus），曾大加研究。這是從西布斯（Thebes）地方古墓中發掘出來的古物。根據他的研究，這些紙上記載着許多鍊金家的藥方，其中並無點鐵成金的思想，不過是怎樣地把金屬混和或是著

色，使牠形像黃金，可用以製作廉價的首飾罷了。依柏氏的意思，像這些匠人們是根本不懂化學的，他們既精於此術，不免自以為能把他種金屬變為黃金。這樣地以訛傳訛，終致發生鍊金術的荒誕思想，也是有的啊。

依鍊金家們自己說起來，鍊金術的發源，還遠在聖經所載諾阿時代的洪水(The flood)以前。所以多數的神人，連阿丹(Adam)在內，都被認為他們的祖師。此種以古為貴的心理，在中世紀的時候，當然比現在還甚。所以他們往往將自己的著作，托名古人，提摩克利培斯的大名，是他們所最喜歡借用的。

赫美斯·特利斯美基斯塔斯(Hermes Trismegistos)也是鍊金家們所奉為祖師的一個人物。關於這人的時代和籍貫，傳說不一。有人說他便是埃及的智慧之神托特(Thoth)，畫家常把他畫成一個手拿盤着蛇的棒之神像。依鍊金家們的傳說，他曾把鍊金術的主要祕訣，刻在一塊翠玉上，把牠獻給阿布拉罕(Abraham)的妻子塞拉(Sarah)。後來這塊玉展轉地遺失掉，不過上面所刻的文字，還流傳到現在。下面便是這所謂翠玉文的英譯，編者不再譯成中文，以免展轉翻譯失去真相，讀者們仔細地玩味着吧。

## The Emerald Tablet

It is true and without falsehood, certain and most true, that which is above is even as that which is beneath. And that which is beneath is even as that which is above, for accomplishing the miracles of one thing.

And as all things were from one by the meditation of one, so all things were born from this one thing by adoption.

Its Father is the Sun, its Mother is the Moon. The wind carried it in its belly. Its nurse is the earth. This is the father of all the knowledge of the whole world. Its virtue is unimpaired if it should be turned toward the earth.

You will separate the earth from the fire, the subtle from the compact, gently, with great skill. It ascends from earth to Heaven, then descends again to Earth and receives the force of those above and those below.

Thus you will possess the glory of the world whole and all obscurity will flee from you.

This is the strong strength of all strength, because it will overcome every subtle thing, and penetrate every solid.

So the world was created.

There will be wonderful adaptations of which this is the mode.

Therefore am I called Hermes Trismegistos having three parts of the philosophy of the whole world.

It is finished what I have said concerning the operation of the Sun.

**鍊金家的基本觀念** 鍊金家們似乎都沿襲古代的思想。他們以為凡物皆含有相同的‘原素’(Materia Prima)，不過往往為雜質所混罷了。這些雜質，可以設法除去，尤其是用火來燒鍊，例如煨燒，昇華，和蒸餾等法。如此，便得純淨的原素，這便是點金石，也許就是亞里斯多德所說的‘形’(Essence)，因為在中世紀，也還是形質混為一談的哩。

鍊金家們所主張的元素，除掉水火氣土之外，還有汞硫和鹽三種。汞(Mercury)是一切金屬所含有的元素；硫(Sulphur)是一切可燃物所含有的元素；鹽(Salt)便是煨燒後所生的灰分。不過他們對於這三種元素，似乎並沒有很明顯而嚴密的界說。相傳一個著名鍊金家巴西利阿斯·發楞聽納斯(Basilius Valentinus)曾有下面一段記載，可作例證。



‘……當超出宇宙的造物(Creator)創造阿丹(Adam)的時候，阿丹並沒有生命。等上帝輸入了生氣以後，大地才急速地轉動起來。大地裏面所有的是鹽，這是肉體；輸入的氣是汞，才是精神。這種氣再發生熱力，這便是硫，也就是火。……’

至於鍊金術的根本思想，卻與這新創的汞和硫兩元素有密切的關係。他們以為金銀都含有純淨的汞和硫，——金中的硫是黃色，銀中的硫是白色；而他種金屬，只含有些不純淨的。這不純淨的汞和硫，只要用點金石一點，也就變為純淨的了，所以凡是金屬都有變為黃金的可能。

古代的人們，常把日月星辰，來代表通用的金屬：例如日代表金，月代表銀，木星代錫，土星代鉛，火星代鐵，金星代銅，水星代汞之類。中世紀時，當然這種傳說很盛。所以鍊金家們對於金屬的提鍊與製作，除了靠符咒之外，星辰的位置，認為也是很有關係的。在吾人想來，他們對於溫度壓力這些足以影響變化的狀況，既缺乏調節的方法，所用的材料，又多不精純，其實驗結果，自然難免變幻莫測了。他們於無法解釋之中，就不得不造出這些玄妙的議論來。

總之，鍊金家們의思想和理論，雖則對於化學的進展，無甚關係，他們的實驗方法和結果，卻大有造於化學。許多重要

元素和化合物，是中世紀時所發見的；許多物質的製取方法，至今還沿用着。可惜他們的記載，多數迷離恍惚，不免使堅苦卓絕的功蹟，爲之減色不少。

**著名的鍊金家** 鍊金術的文獻，雖則汗牛充棟，但因記載多不詳實，而又矛盾紛歧，以致真正的歷史，反無從說起。不得已，略述幾個著名人物的事跡吧。

阿剌伯人該柏 (Geber) 可說是中世紀鍊金術的始祖。他大約是第八世紀 (720—800) 的人，其籍貫，已無可考了。他的著作很多，除阿剌伯文的原著外，還有許多拉丁文的譯本。不過據柏特羅考證譯本和原著的內容，深信所謂譯本，其實是後人所托名偽造的。其人大約是十三世紀的一個牧師，因姓名已無可考，化學史上就叫他假該柏 (Pseudo Geber) 或拉丁該柏 (Latin Geber)。依柏特羅的意見，這人的著作，論內容，反較該柏的原著爲佳哩。

該柏之後，十三世紀 (1193—1280) 的阿爾柏塔斯·馬格那斯 (Albertus Magnus) 也是一代的大家。他是德國的一個著名僧侶，對於哲學文學科學，以至星相魔術，幾乎無所不精。相傳他對於亞里斯多德的著作，尤有獨到的研究，所以一時有中世紀亞里斯多德之稱。馬氏有不少關於鍊金術的著

作，不過據近人的考證，恐怕也是多數出乎後人所偽造。至於鍊金術的理論，他的主張，凡物都含有相同的‘原素’，而金屬都含有汞和硫。依他的見解，硫是燃燒和揮發的要素，而汞則為水和土兩種元素所構成的。

同時(1214?—1294)在英國方面，有羅澤培根(Roger Bacon)。他也是一個僧侶。關於科學方面的貢獻，要算他對於實驗和數學演證方法的提倡為最大。在他的著作中記載着許多重要事實，例如火藥的配合，望遠鏡的製造，和對於虹的研究之類，不過近人主張培根的著作也是偽造的。

十四世紀(1235—1315?)的累蒙德·律勒斯(Raymund Lullus)乃西班牙一個貴族。他不單是著名的鍊金家，同時又是浪漫派的藝術家，哲學家和詩人。他把鍊金術當做文人雅事，以為須靠各人的天才，而並非可以學而能的。在理論方面，他主張汞和硫是萬物的主要成分，在實驗方面，他也有許多貢獻。相傳他曾從酒石製出碳酸鉀；也曾研究硝酸對於金屬的種種作用。

十五世紀(1406—1490)意大利人柏那特·累維桑(Bernard Trevisan)，又是一個傑出的人物。他以為金為金屬之尊，也好像人為萬物之靈一樣，所以那希世之珍的點金石，也

許就存在於人體之中。因此他對於血液和小便等物，曾做過不少的實驗，這也許便是有機化學的萌芽。

在十五世紀之末，相傳有個僧侶名叫巴西利阿斯·發楞 聽納斯 (Basilius Valentinus)。他便是鍊金術文獻中最負盛名的錫之化學 (Triumphal Chariot of Antimony) 的作者。

這人的籍貫事跡，無可考據，並且這書也不像出諸一人之手，所以近人都以為十五世紀時並無此人，而這書乃十六世紀末葉幾個學者所托名偽造的。就內容和文辭論，這書卻是鍊金術文獻中最可徵信的一部著作。



巴西利阿斯·發楞聽納斯

(Basilius Valentinus)

**鍊金術的衰替** 中世紀的鍊金家們，幸運的寄食於朝廷，

以其荒誕之術，欺騙那貪戀財富的君主或世子；不幸運的，在民間也各有其安身立命的去處，真可說是風靡一時。但是到十五世紀之後，一方面科學的曙光，已漸漸地開朗；他方面鍊金家們的技倆，也慢慢地失去信用，終於由浮茲堡（Würzburg）的夫累得利克（Frederick）來宣告了鍊金術的死刑。相傳夫氏曾專設一種絞臺，為處治鍊金家之用。自此以後，鍊金術者就日就消聲滅跡了。

雖然，鍊金術的思想，便在現代，也並未能完全絕跡，不過不復像中世紀時能獨占化學的領域罷了。法國至今還有個鍊金學會存在着。德國更甚，相傳在數年之前，還發生過一次數十萬元的點金術大騙案。這點金家名叫夫朗茲·道桑特（Franz Tausand），曾公開地試驗而告成功。還是到後來才被人發見他所鍊得的黃金，原是從香煙灰中混入的。不久的過去，報紙上也曾喧傳着日本的化學家能從汞鍊金。總之，這盛極一時的古代思想，依舊在人們的心靈中潛伏着，所以還不時有些餘波啊。

### 三

## 文藝復興時代的化學——醫藥化學

**學術的中興** 凡事總有個否極泰來的時候，所以西洋的文化，在經過了千餘年中世紀的黑暗時期之後，也會復興起來。論到文藝復興的原因，說者不一。總之最主要的，當推自由思想之復活，和宗教束縛的擺脫。相傳這種新文化運動，在十四世紀，即已萌芽。意大利的學者們，最得風氣之先，他們早就在提倡非宗教的希臘和羅馬的文化了。到1453年東羅馬帝國滅亡之後，這種運動，更風起雲湧，蔓延各地。所以在1517年，德國的蘆忒 (Luther)，竟公然把反宗教的文字，榜諸威頓堡 (Wittenberg) 禮拜堂的大門上。此外，印刷術的發明，和新大陸的發見，對於文藝之復興，當然也各有相當的影響。

在這個時期中，各種學術，皆有新的動向和進展。例如在天文學方面，哥白尼 (Copernicus) 發見了太陽是太陽系的中

心，而改正了從前地球爲中心之說。就化學論，鍊金術的衰替，和‘醫藥化學’ (Iatrochemistry) 的興起，當然是這時期的重要史跡。不過若和他種學術比較起來，卻要算化學的進步爲最少，因爲彼時所謂醫藥化學家們的思想，還脫不了鍊金家們迷信和誤解的積習。有人說這其中最大的不同，不過把點金石換成‘長生藥’ (Elixir of Life) 罷了。

**巴拉塞爾薩斯** (Paracelsus) **巴氏** 1493 年生於瑞士的愛恩西頓 (Einsiedeln)。十六歲時，曾就學於巴塞爾 (Basle)，後來遊學各處。1527 年，再回到巴塞爾，擔任母校的教職。其時他的醫道，已大有聲望，所以他就利用這個地位，來宣傳他的新理論



巴拉塞爾薩斯

(Paracelsus, 1493—1541)

和新方法，同時對於旁人，不免多所指謫。因此，就引起了許多人的反感，終於在兩年之內，受了同事們的傾軋，不得不憤

然辭職他去。自此以後，他又過着遊蕩的生活。1541年，死於薩爾斯堡 (Salzburg)，身後非常蕭條。巴氏著作等身，據歷史家的統計，爲數不下二百三十四種。其中有關於鍊金術和醫藥的，也有關於神學星相魔術之類的。

至於巴氏的學理，他似乎主張人類的生活現象，即是化學現象；而人體乃由汞硫鹽三種元素所構成。在健康的時候，三元素的配合量必然適當；在疾病的時候，三元素中，必有爲量不足的。因此，他的處方用藥，每摒棄當時醫師們所慣用的湯頭藥草不用，而好用無機鹽類來治病。據說汞及其化合物在醫藥方面的使用，巴氏實開其端。因爲處方用藥的不同，以及對於生理和病理的見解之歧異，在文藝復興時代，醫學就分爲新舊兩派，巴氏當然是新派的首領和祖師。兩派互相攻擊，在十六十七兩世紀中，呈極混亂的狀態。

巴氏對於化學的貢獻，和他關於醫藥的建樹有關。一方面他誘導鍊金術士們改變方針，來從事於新藥的製造，甚至長生藥的探覓；他方面又鼓勵醫師們去研究化學。在巴氏那時代，做醫師的，比較鍊金家們，學識當然豐富得多，所以他這種倡導，對於化學的進展，厥功甚偉。

**阿格利科拉** (Georg Agricola) 自巴拉塞爾薩斯以後，



醫學上新舊派之爭頗烈。就學理論，舊派固不足道，然而新派的立論，也未見健全。即以新派的始祖巴氏的理論而言，人體由汞硫鹽三元素所構成，這事能用實驗證明嗎？阿格利科拉 (1490—1555)，雖是和巴氏同時代的醫師，他卻無意於這種無謂的門戶之爭，而獨致力於冶金術的探討。他的名著金屬學 (De Re Metallica)，直至不久的過去為止，還被奉為冶金學的寶笈。所以他在化學史上的地位，雖則似乎不如巴氏，其實論到真正的貢獻，卻遠在巴氏之上哩。

凡黑爾蒙特 (Van Helmont) 十七世紀 (1577—1644) 的凡黑爾蒙特，是比利時的一個醫師。他有許多事跡，很值得敘述的。他不僅信仰鍊金術，並且還自言曾經鍊得點金石



凡黑爾蒙特

哩。關於元素，他不僅否認 (Jan Baptista Van Helmont, 1577—1644)

汞硫和鹽，並且也和牛頓一樣，認火是燃燒氣體的形象，而並非物質。惟有對於水，他的主張似乎比塞利斯還要堅決。他曾把重五磅的柳樹，種在二百磅的泥土中，時常用水灌溉着。五年之後，再來稱樹和土的重量，發現泥土依舊是二百磅，而柳樹卻已長到一百六十九磅了。從這樣的結果，他便堅決地主張水為物質的本原。在今人看來，他的論斷，當然是很可笑的。不過退一步說，在十七世紀那時候，空氣中之有碳酸氣，本來那裏便會知道啊。別說碳酸氣，便是在空氣中比牠多二十倍的氫，試問何時才發見的？但是事有奇怪，這碳酸氣，卻偏偏地就是凡黑爾蒙特所發見。他發見在木材燃燒，石灰石和酸作用，以及發酵作用時發生出來的一種不能助燃的氣體，無疑地，這便是碳酸氣了。相傳‘氣體’ (Gas) 這名詞，也是他所創用的。至於醫學，他主張生活現象，皆是發酵作用，又把疾病分為酸性和鹼性兩類，而主張治療即是中和。這種理論，在醫學史上，頗能成一家言。

格勞柏 (Glauber) 格勞柏 (1604—1670) 是德國的一個藥劑師，對於化學工業的貢獻，可說是空前所未有。西洋人把芒硝叫做格勞柏鹽 (Glauber Salt)，便是紀念他對於這化合物的發見和應用的功績。在他的書籍 (Miraculum Mundi) 中，

記載着這化合物不僅可供藥用，並且還能溶解炭粉。我們都知道硫酸鈉和碳共熱，便變為硫化鈉和碳酸氣。不過在格氏那時候，碳酸氣的散失，是不會注意到的，所以他會說碳是被硫酸鈉所溶解掉。至於硫酸鈉的製造，格氏也是用食鹽和硫酸共熱。他對於這類所謂雙分解作用，深有研究，所以他能利用這類作用來製造硝酸等物。在格氏的著作中，又記載着如何從木材乾餾以提取醋酸，還有其他許多化學工業的方法哩。

## 四

### 近代化學的胚胎和燃素說的興起

西哲孔德(Comte)曾說：科學的歷史，都有三個時期，即所謂神話時期，哲學時期，和科學時期。化學，當然不能例外。上文已述的埃及時代，可算化學的神話時期；希臘時代，是哲學時期。至於中世紀，卻又是前兩期的混合時期了。化學的科學時期，要到十七世紀，方才開始，且待下文慢慢地講來。所以化學在今日，雖則已很昌明，其實牠的真正發展，也不過二三百年中事。在我國人說起來，近代化學，清初方始萌芽，真還不能算是悠久哩。不過這二三百年之中，牠的進步，一日千里，遂令墨守着‘中學爲體，西學爲用’的中國人們，至今自嘆望塵莫及。其實欲發奮圖強，急起直追，也還爲時未晚。

波義耳(Robert Boyle) 化學史上，每尊波義耳(1627—1691)爲‘近代化學的始祖’(Father of Modern Chemistry)。

此其原因有二：第一，他是爲化學而研究化學的，絕非像前人有點金石或長生藥的夢想；第二，他很嚴正地以觀察與實驗爲探討新知的工具，而一洗前人妄發空論，不求徵信的積習。這兩種治學的態度，對於近代化學的發展，有極密切的關係。所以有人說設使從前沒有波義耳，化學決不會有今日的繁榮，至少也要遲後若干年，這話真不算過譽呀。



波義耳

(Robert Boyle, 1627—1691)

波義耳是科爾克伯爵(Earl of Cork)的第七個兒子。八歲時，便到伊吞(Eton)地方去就外傅。三年後，又到歐洲大陸去遍訪名師，直至1644年才回國。回國後，他最先住在多爾塞特(Dorset)，便在那地方，加入了一個科學團體。這團體也許因爲集會的地點無定，所以他們自稱爲‘無形大學’(The

Invisible College)。爲了加入這團體的緣故，波義耳曾兩度遷居。1644年，自多爾塞特遷往牛津；1680年又從牛津遷到倫敦。說起這無形大學來，牠起初並不著名，可是到英王查爾茲二世 (Charles II) 極力提倡科學之後，就一變而爲至今舉世知名，公認爲世界學術團體之權威的英國‘皇家學會’ (The Royal Society) 了。波義耳是當時皇家學會的中心人物，他畢生致力科學，連婚都沒有結過。

**波義耳對於氣體的研究** 波義耳之前，學者們對於氣體的習性，不很明瞭。例如他們對於抽水機的原理，以爲是‘自然厭惡真空’，所以當活塞上移的時候，水便直湧上去。後來有人發見抽水機不能把水抽過三十四呎的高度，於是這自然厭惡真空之說，才不攻自破。至於空氣壓力之說，這是後來托里拆利 (Torricelli) 所創。托氏根據他的新理，在1643年又發明水銀氣壓計。稍後，巴斯噶 (Pascal) 更發見在高處，這氣壓計的水銀柱要降低些。1654年，該利開 (Guericke) 發明抽氣機。這些都是對於波義耳的偉大發見，有直接關係的。1659年，波義耳製成一架改良的抽氣機，遂發見把氣壓計裝在抽氣機的鐘罩裏，當抽氣的時候，水銀柱便逐漸低降。他把這事實，記載在1660年出版的空氣的彈力 (On the Spring

of the Air)上。不想就遭受當時一個著名聖芳濟派僧侶來那斯(Linus)的詰難。來氏以為氣壓計中的水銀柱，內部必有一種無形的繩索維繫着。這種理論，波義耳當然不以為然，所以他在答覆來氏詰難的論文裏，又加上他的偉大貢獻——波義耳定律，以證實空氣壓力之說為不謬。他把實驗方法，也寫在這篇論文裏。他是把空氣裝入U管封閉的一端，而在開口的一端，逐漸注入水銀，以改變壓力。

氣體定律之外，波義耳的貢獻，還有許多。他推翻古代的四元論，以及汞硫鹽三元素之說，而主張元素是無法分解的物質。對於化學分析方法，他也有一番整理和改良的工作。波義耳的著作極多，以上的貢獻，見他的名著多疑的化學家(The Sceti-



茂 欲

(John Mayow, 1615—1679)

cal Chemist)中。

茂欲(John Mayow)和黑爾斯(Stephen Hales) 關於空氣對於燃燒的關係，波義耳也有所論列，不過他的見解，還不如茂欲。茂欲(1645—1679)主張金屬煅燒時，空氣中必有一種物質和牠化合，這種物質，能使靜脈血變為動脈血，也就是硝石中所含有的。因此，他便命名‘硝氣’(Spiritus Nitro-aerius)。茂欲之後，黑爾斯也是對於氣體深有研究的人物。所以茂欲和黑爾斯(1677—1761)，都可以說是普里斯特利(Priestley)的先鋒。

肯克爾(J. Kunkel)，培赫(J. J. Becher)，和勒麥雷(N. Lemery) 波義耳之時，歐洲大陸方面，也有幾個有名的化學家，即是肯克爾，培赫，和勒麥雷。肯氏(1630—1703)歷充各國王室的化學師，最後在瑞典查爾茲十一世之朝，曾受封贈。相傳他對於玻璃製造，具有專長，其名著“Ars Vitraria”，至今猶為玻璃工業的重要文獻。他發明吹管分析；發見腐敗和發酵是類似的變化；又與波義耳和布朗德(Brand)先後各自獨立地發見磷元素。培赫(1635—1682)的重要事跡也很多。煤的乾餾工業，相傳是他所首創的。雖則這種工業，在那時原還不會成功，但他已能指示煤焦油可供防腐之用；煤



氣可用以冶金了。他又曾用銀和荷蘭出產的砂混和，希圖提煉黃金，這當然又是一個終歸失敗的試驗。從他的著作裏，還可以看到他對於元素的主張。他主張土有‘金屬性’，‘玻璃性’和‘燃燒性’的三種，可說便相當於前人所創的汞鹽硫三元素。有人說這‘燃燒性土’ (Terra Pinguis) 的主張，實開斯塔爾 (Georg Ernst Stahl) 燃素說之先河。至於法人勒麥雷 (1645—1715)，乃首先劃分植物化學和礦物化學的人，所以也就是有機化學和無機化學劃分疆域的始祖了。

**斯塔爾和他的燃素說** 斯塔爾 1660 年生於安斯巴赫 (Anspach)。1683 年，卒業於耶拿 (Jena) 大學。1687 年，任淮馬公爵 (Duke of Weimar) 的醫師。1694 年，在哈雷 (Halle) 大學



**斯塔爾**

(Georg Ernst Stahl, 1660—1734)

任醫學教授。1716年，榮任普魯士王的御醫。死於1734年。他的名著，有化學原理(Fundamenta Chemiae)等書。

化學史上盛極一時的燃素說，公認乃斯塔爾所創。根據這學說，凡屬可燃物質，都含有所謂‘燃素’(Phlogiston)，當燃燒時，燃素便散去。推想這種觀念的發生，恐怕也極平凡。當燃料燃燒的時候，總見火焰上升，因此古人便以為是燃素的散出，也並非什麼不合情理的推斷。依照燃素說，木材和硫磷的燃燒，可簡示如下式。

木材 = 木灰 + 燃素

磷 = 磷酐 + 燃素

硫 = 亞硫酐 + 燃素

金屬的煅燒和生鏽，也可簡示如下。

錫 = 錫灰 + 燃素

鐵 = 鐵鏽 + 燃素

至於金屬的冶鍊，又可用燃素說來說明。

金屬礦 + 碳(富有燃素) = 灰 + 燃素 = 金屬

甚至溶液中的變化，例如鐵溶於膽礬水而沉積銅，亦無不可用燃素來解釋了。

鐵 + 膽礬 = (綠礬 + 燃素) + (銅 - 燃素) = 綠礬 + 銅

後來的燃素說學者，更主張所溶去的鐵，和所沉積的銅，必是含有同量的燃素，如此，燃素說又能解釋量的問題了。他們又認定生活現象和燃燒無異，所以還主張人的肺部，也不絕地在呼出燃素哩。

燃素說的謬誤 可以解釋多數事實的理論，不見得就頗撲不破，燃素說可算是一個明證。燃素說的謬誤之點頗多。第一，燃素究為何物？其性狀如何？從來無人道及。這還不是最嚴重的問題哩，因為近代物理學中所假設的以太(Ether)不也是如此的嗎？第二，燃燒必需空氣，如果燃燒即是燃素之放散的話，又何必需要空氣呢？有人以為這也不成問題，因為燃素的散出，也許必需空氣和牠化合，當然沒有空氣，便不能燃燒了。第三，波義耳等人已經證明金屬煨燒之後，要比以前重些，如果是燃素放出，只應該變輕啦。這個詰難，可算是燃素說的致命傷。但是聰明而狡滑的燃素說信徒，依舊能曲為辨護，不過這種辨護，終歸於事無濟罷了。有的把重量和比重混為一談，來曲解重量的所以會增加；有的更老實地主張燃素不但沒有重量，並且還有負的重量(Levity or negative weight)，所以火焰總是違抗地心引力而往上升起的。在今人看來，燃素說的謬誤，固然不成問題，不過在二百多年以前，

這話又豈可同日而語呢？

荷夫曼 (F. Hoffmann), 部爾哈末 (H. Boerhave) 和 馬格拉夫 (A. S. Marggraf) 荷夫曼, 部爾哈末 和 馬格拉夫, 都是和 斯塔爾 同時的大化學家。荷氏 (1660—1742) 任 哈雷大學 的教授多年, 著作很多, 以分析泉水, 著稱當時。他曾指出 硫酸鹽 和 硝酸鹽 的不同, 明礬 和 白堊 煨燒所得的灰也有分別, 這些都是前人未經道及的事實。部氏 (1668—1738) 相傳是化學親和力學說 (The theory of chemical affinity) 的始祖。他很明白地把化學親和力譬諸結婚要素的愛情。至於燃素說, 他似乎不很主張, 而對於鍊金術, 卻不無相當的信仰。他曾把水銀繼續灼熱十五年, 以試驗水銀在高溫度的變化; 又把水銀反復蒸餾過五百次, 試驗牠的揮發性有無變更。這種毅力, 真夠人佩服的了。部氏 乃 來頓大學 的醫學及化學教授, 其名著 化學發凡 (Elementa Chemiae) 一書, 很多年被推爲此類書籍的權威。

馬格拉夫 (1709—1782) 多年擔任 柏林科學研究所 的主任, 發見極多, 擇要列舉在下面。

鑑別氧化鎂和氧化鋁。

首創碳酸鈉和碳酸鉀的焰色反應檢驗法。

發見石膏，重晶石，和硫酸鉀都是硫酸鹽。

發見磷經燃燒重量增加。

藉顯微鏡發見甜菜中含有蔗糖。

製取氯化鉀并得普魯士藍。

佐拉夫 (Geoffroy)

和盧挨勒(Rouelle) 在法國方面，和斯塔爾同時的化學大家，有佐夫拉氏。氏為法蘭西大學的名教授。他的最大貢獻，便是親和力表，這是1718--1720年，他向法國科學研究所提出的論文。佐氏(1672--1731)以為親和力的大小次序，可從變化中推定。



佐夫拉

例如就某種鹽基論，如 (Etienne Francois Geoffroy, 1672--1731)  
果 A 酸和牠所成的鹽，能和 B 酸作用，而又把 A 酸置換出來，那麼 B 酸對於這鹽基的親和力，必定較 A 酸為大。同理，就某

種酸論，也可推定各種鹽基親和力的大小。下面便是這種表的一部分。

不揮發性鹽基	硫 酸
硫 酸	不揮發性鹽基
硝 酸	揮發性鹽基
鹽 酸	土質鹽基
醋 酸	鐵
硫	銅
	銀

在今人看來，化學變化之能否發生，和溫度壓力濃度等等因素，俱有關係，原不能單以親和力的大小來決定。不過在當時，這已是化學事實的檢討上一種重要貢獻了。

盧挨勒也是十八世紀(1703—1770)法國的一個化學大師。相傳十八世紀化學泰斗拉發西挨(Lavoisier)，便是他的弟子。不過盧挨勒的聲望，並不僅靠這一點。他曾指出鹽乃酸和鹽基的加成物；又切實地闡明酸性鹽，鹼性鹽，和中性鹽的區別。此種區別，便是在近代，初學者也還感覺有些困難哩。

## 五

### 燃素說的就衰和氧的發見

布拉克 (Joseph Black) 布拉克 (1728—1799) 以及其同時的化學家們，雖則都是燃素說的信徒，但是他們的貢獻，卻在在適以顯示燃素說的謬誤，而促其消滅。布氏乃蘇格蘭人，而誕生於法國。十二歲時，才回到祖國的培爾法斯特 (Belfast)。其後，就在格拉斯哥



布拉克  
(Joseph Black, 1728—1799)

(Glasgow) 大學習醫，據說是仰慕化學教授卡楞 (William Cullen, 1712—1790) 的緣故。後來他自己也任爲母校的教授，在職時對於物理學曾有相當的貢獻，例如關於比熱和潛熱的闡發之類。在化學方面，他對於碳酸鎂 [Magnesia alba,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ] 的研究，最爲著名，這載在 1754 年他的博士論文裏。現在先把他的實驗結果寫在下面，爲便於明瞭起見，所有物質，一律改用現代的名稱。

甲、碳酸鎂經強熱，失去近乎一半的重量，而變爲氧化鎂 (Magnesia usta)。

乙、碳酸鎂和硫酸作用，生成瀉鹽，同時有氣體發散。

丙、氧化鎂和硫酸作用，也生成瀉鹽，不過沒有氣體發散。

丁、瀉鹽水中加入碳酸鉀溶液，發生碳酸鎂沉澱；蒸發濾液，又得硫酸鉀。

戊、碳酸鉀和酸類作用，有氣體發散；而苛性鉀則否。

己、碳酸鉀和氧化鎂作用，就變爲苛性鉀。

在布氏那時候，所用的化學名詞，決不能啓示變化的真相。但是布氏根據上列實驗結果，卻能獲得下列很正確的結論來。

子、從乙丙兩款，可見碳酸鎂和氧化鎂的不同，便在‘化合



氣體'(Fixed Air)的有無；而甲款中所失去的重量，也就是牠。

丑、從乙丙丁三款，氧化鎂依舊能變為碳酸鎂，只須加入碳酸鉀使得，可見碳酸鉀含有這化合氣體。

寅、從戊己兩款，可見碳酸鉀和苛性鉀的不同，也就在化合氣體的有無。

由己款，布氏更知古時用石灰和碳酸鉀製造苛性鉀的方法，實相類似。因此他又用石灰石來重作上列的實驗，結果他很欣然地明瞭燒煉石灰，便是排除這化合氣體罷了。

上述布氏的推理，可說是完全合理的科學論斷。所以用科學思想來討論化學問題，拉發西埃不必是第一人。若照當時風行的燃素說來解釋，石灰石的燒成石灰，必說由於在密中燃素的加入；而用石灰和碳酸鉀製取苛性鉀時，又將說燃素由石灰中移轉到苛性鉀中去了。

卡文提什 (Cavendish) 英國的富翁和貴族，很多是有名的科學家。波義耳之外，卡文提什 (1731—1810) 又是一個。卡氏是得封羣公 (The Duke of Devonshire) 的侄兒，所以他在中年，曾承繼得巨量的遺產，而成爲當時英國的富豪之一。卡氏的性情和事跡，很有些古怪，有許多極饒趣味的歷



卡文提什

(Henry Cavendish, 1731—1810)

論酸類和金屬的作用，巴拉塞爾薩斯，凡黑爾蒙特和波義耳皆有所論列，不過卡氏的研究，最為精密罷了。卡氏以為這可燃氣體便是燃素，因為照燃素說，金屬本是燃素和灰分的化合物，那末既是灰分和酸化合成鹽，所游離的，當

史，記載着他對於女人的嘗試；和後來的厭惡心理。因為厭惡女人的緣故，他慣於獨處，而以研究科學自娛。當然他沒有名利的念頭，所以他有許多貢獻，到他身後，人們才漸漸地知道。卡氏對於天文，氣象，和物理，都有許多建樹。就化學論，關於氫的研究，要算其中最重要的了。這氣體，在他 1766 年所發表的論文中，命名為‘可燃氣體’(Inflam-

然是燃素無疑了。

在1783年左右，那時氧已發見了，卡氏曾利用電花使氫與氧化合，因而明瞭水的組成。1785年，他又試知氮與氧在水面上經電花爆發後，能變成硝酸。於是他使用這種方法來吸除空氣中的氮。在多次試驗之中，卡氏看出總有約占全體一百二十分之一的氣體，始終吸除不了，這當然便是後來發見的稀少氣體了。但是稀少氣體的發見，雖有卡氏的暗示，卻仍遲延至百餘年之久。

卡文提什雖則知道拉發西挨關於燃燒的理論，並且還承認拉氏的理論，也能解釋他的實驗結果，但是他對於燃素說的信仰，卻始終牢不可破。加以他曾贊同普里斯特利 (Priestley) 認氧為‘失燃素



柏格曼

(Torbern Olof Bergman, 1735—1784)

氣體' (Dephlogisticated Air) 的見解,所以卡氏認為燃燒便是這失燃素氣體和燃素的化合罷了。

柏格曼 (T. O. Bergman) 瑞典化學家柏格曼 (1735—1784), 也是十八世紀的化學大師。相傳 1767 年, 他獲得烏普薩拉 (Upsala) 大學的講席, 曾經一番熱烈的努力, 因為以前他的研究, 是偏於植物學, 昆蟲學, 物理學, 和數學者居多。柏氏對於分析化學的改進, 貢獻最多, 尤其是在吹管分析方面, 所以後人每尊他為 '分析化學的始祖', 其實他自己的礦物分析, 並不見得十分準確啊。

柏氏又曾製作親和力表, 其內容大致和六十年前所刊布的佐夫拉氏之表無甚差異。

舍雷 (K. W. Scheele)

舍雷是 1742 年 12 月 19 日生於瑞典斯特拉爾松德 (Stralsund)。其祖先本是德國籍。十四歲時, 他從哥頓堡 (Gothenburg) 一個藥



舍雷

(Karl Wilhelm Scheele, 1742—1786)

劑師習藝，直至廿二歲時才他去。他的化學研究，便在這個時期中開始。1765年，他旅居馬爾麥 (Malmö)。1768年，又遷到斯丹克荷爾姆 (Stockholm)。1770—75年，他住在烏普薩拉。自此以後，他便長住在科賓 (Köping)，開設一個小小的藥舖，繼續地從事他的化學研究，死於1786年。舍雷的觀察力之敏銳，實驗手術之精巧，科學家中能如他的人很少。但是因為終身不得志的緣故，他的偉大貢獻，往往無人注意。他有許多論文和著作，雖經投稿，往往被出版家束之高閣，直至他身後，才漸漸地刊布出來。

在烏普薩拉，舍雷認識了當時瑞典的化學大師柏格曼。據說他們初相識的時候，舍雷便能替柏格曼解決許多困難問題。例如硝石和醋酸，在平時是無甚變化的，但一經加熱，便會發生紅色的蒸汽出來。這事柏氏迄今未能解釋，舍雷則以為當加熱時，燃素被從火上吸入，所以加酸之後，燃素復成紅色蒸汽而放出。舍雷之應用燃素說所作的解釋，大率都是如此。

**舍雷的重要發見** 舍雷對於錳氧鏽 (Magnesia nigra,  $MnO_2$ )的研究，是一件最重要的事跡。從這種研究中，他發見了氮和氧；並且能辨別錳和鋇。從二氧化錳，他曾製得他種

錳的化合物。在這些變化中，雖然錳元素的原子價每有變化，可是舍雷卻仍能應用燃素說，有條不紊地一一加以申說。吾人試檢閱他的著作，但把得燃素作用 (Phlogistication) 和失燃素作用 (Dephlogistication)，換成還原和氧化兩個近代名詞，則全部記載，都了然可解。這真是一件不容易的事呀！

從舍雷死後所刊布的實驗記錄中，可見他用以製氧的方法，共有三四種之多。論時代，確實在普里斯特利之前，可惜普氏的發見，刊布反較早啊。錳和鉬的化合物，舍雷又是最先研究的人。舍雷之前，石墨和硫化鉬礦 (Molybdaena nitens,  $\text{MoS}_2$ )，一直混淆不分，到舍雷才能明白區別，並且還證明石墨是碳的一種同素體。關於硫化氫的詳細研究，舍雷也是第一人。他又從關於砷化合物的研究之中，發見砷化氫氣體，和所謂‘舍雷綠’ (Scheele's Green)，這便是亞砷酸的銅鹽。

在有機化學方面，舍雷的貢獻，也很不少。他發見甘油和尿酸，又首創至今廣用為提取有機酸的方法，即先製其鈣鹽，然後加濃硫酸蒸餾。應用這種方法，舍雷曾製出草酸，酒石酸，蘋果酸，檸檬酸，五倍子酸，和乳酸等。他又從關於普魯士藍的研究中，首先製取氫氰酸，並研究牠的性質。不過氫氰酸的毒性，舍雷似乎並未提及。有人說舍雷用那樣簡陋的實驗

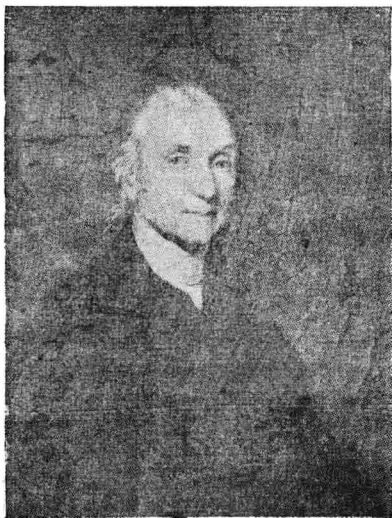
設備，來試驗砷化氫和氫氰酸這類的烈性毒物，而能毫無危險，真是吉人自有天相了。

**舍雷對於空氣和火的研究** 1777年，舍雷有一部名著出版，名字是空氣和火 (On Air and Fire)。從這書裏，可以看到他對於燃燒的見解。舍雷從多次實驗後，知道空氣中含有二種氣體。一種是能助燃的，他命名‘火氣’ (Fire-air)；另一種，他稱為‘廢氣’ (Spoiled-air)。在一定體積的空氣中，燃燒各種物質，而觀察空氣體積之縮減，由此舍雷能測定這兩種氣體的體積比。同時他又知道有多種方法，可用以除去空氣中的火氣，除燃磷燃硫之外，還可用‘硫鹼液’ (Liver of Sulfur)，或新製的氫氧化亞鐵沉澱來吸收。

至於燃燒的究竟，他是從水面上封固的空氣中燃硫之試驗推斷而得。結果空氣縮減，足見火氣已經除去；而在水中，只找到硫的酸類，這個在當時卻認為是硫的一種成分，而不是硫和火氣的化合物。那末火氣究竟到那裏去了？舍雷很自信地主張當燃燒時，火氣是和燃素化合，成光和熱而散去。關於熱是含有燃素的，在當時這本是公認的見解，可以不必證明。至於光中也含有燃素和火氣，舍雷卻以為至少燃素的一端，是有事實可資證明的。上文已經說過硝酸中所生的紅色

氣體，舍雷認爲便是燃素。因此，他以爲既是見過光的氯化銀能和硝酸發生紅色氣體，而未見光的氯化銀則不能，那末這燃素當然是來自光中無疑了。至於氯化銀的感光作用，舍雷也是首先認識的人。

普利斯特利 (Joseph Priestley) 氧之發見者  
普利斯特利，1733年三月十三日生於英國約克羣 (Yorkshire) 的飛爾德合特 (Fieldhead)。少年時，體弱多病，因此他的教育，多半由私人教授，并且還時常間斷。但普氏是個好學不倦的人，所以他對於文學和科學，都能有相當的修養。普氏立志要做牧師。



普利斯特利

(Joseph Priestley, 1733—1804)

1755年，他首先在尼達姆市場 (Needham Market) 佈道，這是他的牧師生涯之開始。普氏口訥不善言語，他當然不是個優良的佈道者。所以有時他改做教師，由此，他就漸漸地對於



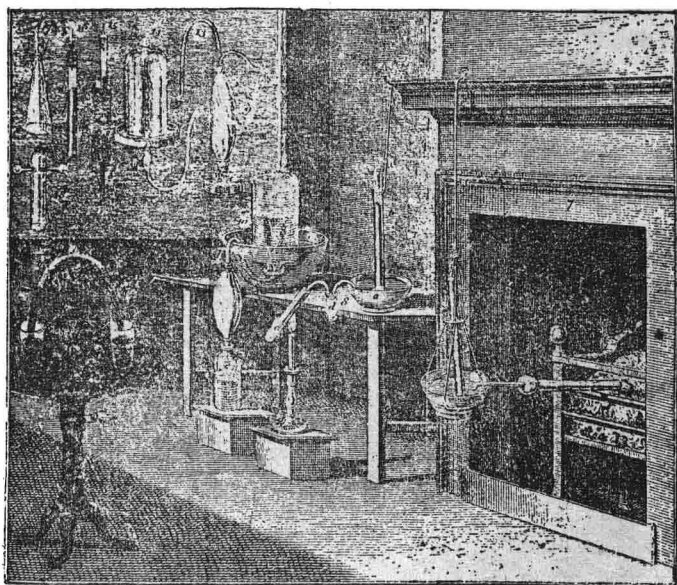
化學實驗，感覺興趣，尤其是氣體方面，他本有天賦的靈巧手術。在這方面，他卻漸漸地著名起來，1766年，任為英國皇家學會的會員；1772年，又任為法國科學院(The French Academy of Sciences)的外國會員。同年，舍爾柏恩勳爵(Lord Shelburne)聘他做圖書管理員和研究助理。其後，他曾隨舍氏旅行歐陸，因此結識了拉發西埃等法國科學界名流。1780年，由舍氏的資助，他在柏明罕(Birmingham)再做牧師。在法國革命的時候，普氏曾熱誠地擁護革命思想。1791年，更因他的社會活動，嚴重地激怒了當地的民衆，以致他的住宅，為羣衆所搗毀；他的教堂，也被焚去。自此以後，普氏也自知他的牧師生涯，已近末日。終於在再度嘗試之後，不得不快然捨祖國而遠赴美國(1794)。在美國，他卜居賓夕法尼亞(Pennsylvania)的諾薩姆柏蘭德(Northumberland)，他死於1804年2月6日。

普利斯特利關於神學等的著作很多。在化學方面，則有1774—86年間所出版的關於氣體的觀察和實驗(Experiments and Observations on Different Kinds of Air)一書，允稱不朽之作。在這書裏，普氏每自謙他的發見是偶然的機遇。而當時的學者，竟因此批評他的工作，是真正無計劃的。吾人試

思，古往今來，曾有幾個偉大的科學發見者，是不學無術的人啊！

普氏關於氣體實驗的最大改進，要算集氣槽中的不用水而用水銀。用這種方法，他能取得多種氣體，而是前人所從未取過的，因為可溶於水的緣故，例如氨，氯化氫，和二氧化硫這幾種。普氏稱氨為‘鹼性氣體’(Alkaline Air)；稱氯化氫為‘鹽酸氣’(Marine Acid Air)。他想把牠們混和，以製‘中性氣體’(Neutral Air)，不想所得的卻便是久經使用的氯化銨。他又在氨中通過電花，而發見有氫生成。不過氨的組成，要到柏托雷(Berthollet)才算正式確定。普氏又把螢石和硫酸共熱，因而製得氟化矽氣體。相傳舍雷也曾做過這個實驗，不過因為通過水的關係，他所得的卻是氫氟矽酸( $H_2SiF_6$ )啊。

燃燒和呼吸的相似，普氏很確實地知道。1772年，其時他還沒有發見氧，他便能用實驗來表演動植物生活現象的相互為用。他實驗得一定量空氣中燃燭以至熄滅之後，若把植物放進去經過相當的時間，這股空氣重新又能助燃，或是供給動物呼吸。他所用來試驗的動物，大都是鼠類。在普氏的原著中，此類記載，頗饒趣味。因為篇幅的關係，這裏不能引證了。



普里斯特利的實驗室

**氧的發見** 1774年，普里斯特利利用一大凸透鏡，來照熱各種物質，希圖如有氣體發生，便可設法在水銀槽中收集起來，以便研究牠的性質。氧的發見，便是這種工作的偉大收穫。那年的八月一日，他如法用大透鏡照熱三仙丹即氧化汞（*Mercurius calcinatus per se*），而發見這種新氣體。隨後他

試驗得這氣體不甚溶解於水。他又試驗知在這氣體中燃燭，比在空氣中明亮而熾盛得多。他更作許多其他試驗，而確認這是一種新氣體無疑。

最初普氏並不自知他所發見的氣體，便是空氣中所含有的一種成分，雖則茂欲早就知道一氧化氮遇空氣即變紅色，而他自己也曾利用這紅色氣體的易溶於水，做過簡陋的空氣分析。後來他既明瞭此點，便設法試驗這新氣體的生理作用。在用兩個小鼠試驗過之後，他又親自去嘗試。他覺得初呼吸的時候，和空氣並沒有什麼差別，不過吸過之後，呼吸方面，確實覺得輕快而舒暢許多。因此他認為這氣體的對於病人，也許格外地有益於健康，而可作藥劑之用；但是像燭火那樣地容易燃燒，他又認為生活現象必然加快進行，容或壽命也因之而縮短(We might live out too fast……)。所以普氏很贊美自然給吾人準備的空氣，真可謂盡善盡美，確能適合吾人的需要。

普氏把他所發見的氣體，稱為‘失燃素氣體’(Dephlogisticated Air)，因為當燃燒時，燃素便和牠化合而成‘得燃素氣體’(Phlogisticated Air)之故。而這所謂得燃素氣體，普氏又以為即是空氣的另一成分氮氣。這種見解，和燃素說學者們

的其他謬誤思想，初無二致，原無足怪異。不過普氏較之旁人，更多無可寬恕之處。一則當燃燒時，空氣體積之縮減，是他親目所見的事實；二則稍後拉發西挨關於燃燒的正確說明，他非不知道，何以竟無所覺悟呢？普氏的固執己見，自以為立於不敗之地，在公元 1800 年他寫給友人的一封信裏，便可一目了然。

“..... I have well considered all that my opponents have advanced, and feel perfectly confident of the ground I stand upon ..... Though nearly alone I am under no apprehension of defeat.....”

在今日看來，燃素說的謬誤，原很彰明較著，不過在化學史上，卻始終不失為一種重要理論，尤其是在氧化還原之理論的演進上，更有莫大的影響。燃素之失去，即是氧化，可說相當於被氧化物質之失去電子。燃素之收進，即是還原，也可說相當於被還原物質之收進電子。但是燃素不能始終作為電子看待，例如所謂得燃素氣體之氮，何嘗便是得電子的氣體 (Electronized air) 呀？

自燃素說衰替以後，化學乃日進而深入於科學的領域，不復是一種技藝了。所以浮茲 (Wuriz) 在他的名著化學辭典

---

裏，稱化學爲拉發西挨所創的法國科學。但是燃素說的流風餘韻，在此後的化學思潮中，還隱約地徘徊着。

## 六

### 近代化學的始祖拉發西挨

拉發西挨 (Antoine Laurent Lavoisier), 1743年8月26日生於巴黎。在馬薩朗 (Mazarin) 大學求學的時候，他結識了許多著名的學者，尤其是化學教授盧挨勒。1766年，他便有一篇關於城市燈火問題的論文，曾經法國科學院大加贊許，特頒給金質獎章。1768年，被任為科學院的特約研究員，此後他便時



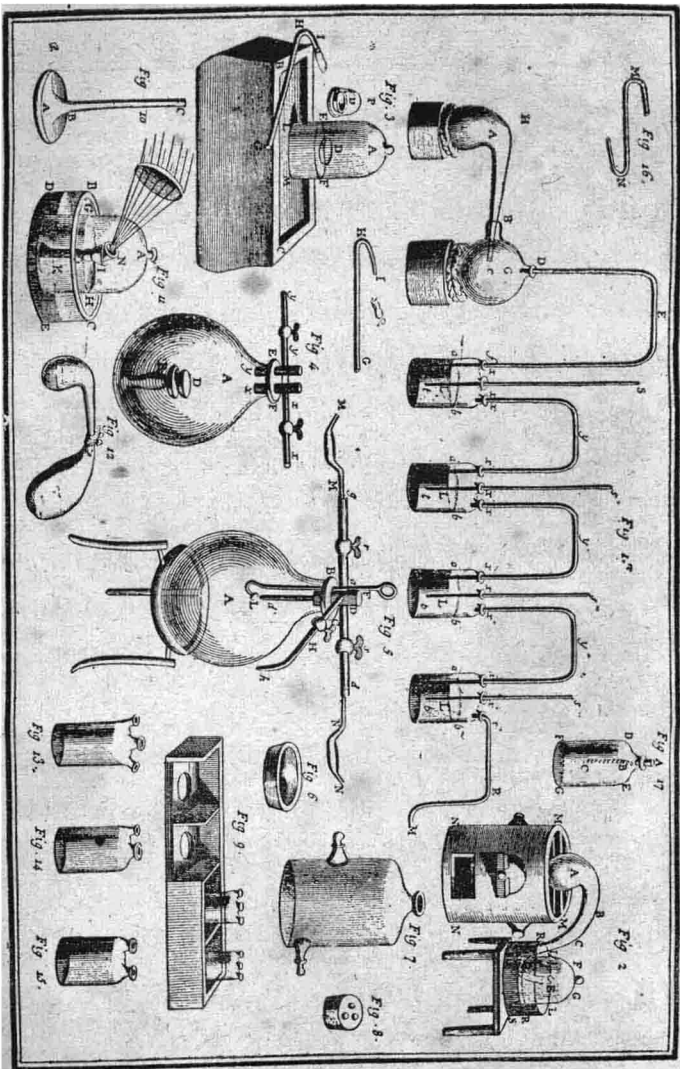
拉發西挨

(Antoine Laurent Lavoisier, 1743—1794)

常有論文或報告，提交該院。1769年後，他又從事於政治工作，先後在國家和地方各機關內，擔任職務，對於賦稅，銀行，幣制，農業，和慈善事業，都有許多建樹。在法國大革命爆發的時候，拉氏所在的機關，被人猜疑侵吞公款，一時流言很盛。1791年，流言雖稍息，而拉氏又遭受馬拉(Marat)的猛烈攻擊。1793年的11月中，拉氏和他的同事，卒被逮捕而拘禁。次年五月，由所謂革命法庭加以審訊，遂把他們預定的罪名，加諸拉氏，而於二十四小時之內斬首。拉氏的罪狀(La République n'a pas besoin de savants)，在1794年5月8日公布。據說把水放在兵士的煙草之中，也是他被控的主要條款之一。後世對於此種亂命的評論，有拉格隆日(Lagrange)的名言，可作代表。‘他們割去那顆首級，不過是剎那之間的事，不知百年之中，能否再產生那樣一個呢？’

**拉氏的研究方法** 自古鍊金家們便知道在瓦器或玻璃器中煮過若干時的水，蒸餾時不免有沉澱發生。他們以為這是水受火而變為土的緣故。這種事實，波義耳，部爾哈未等人，都證明過。1770年，拉發西揆從下面所說的實驗，證實這種見解的謬誤。他用一個類似近代還流冷凝器的玻璃瓶，稱好重量之後，把一定量的水放進去，繼續蒸餾一百天。結果瓶





拉登四埃所用的各種儀器

和水的總重量不變，足見並無任何物質從火上跑進玻璃瓶。而瓶的重量減少，水和沉澱的重量增多，足見沉澱物是來自玻璃瓶，而並非來自水中。從前舍雷也曾獲得這同一的結論，不過他的實驗方法，和拉氏的完全不同。舍雷不用權重的方法，只從定性分析驗知沉澱物中含砂，石灰，和碳酸鉀等，這些舍雷已知道是玻璃的成分無疑。兩人的殊途而同歸，很可表明化學研究的方法，似乎本有此二種，實亦無分優劣。古代的化學家，往往或擅這種，或擅那種。今人比古人進步，每能相互為用，兼收並蓄罷了。

拉發西揆的研究方法，大抵如此。所以拉氏研究的目的，雖不在製備新物質和發見新反應，然而他但靠稱和量等物理方法，一樣能窺探變化的究竟，有時他的成就，反在旁人之上。此種用物理方法來研究化學，近代益見盛行，拉發西揆可說是實開其先河了。

**對於燃燒的研究** 拉氏對於燃燒的研究，也是用上述研究方法，即是在燃燒的前後，都秤定各物質的重量。1772年11月1日，他致送下列報告與法國科學院。

‘在八天之前，我發見硫經燃燒，生成物的重量，不單不較硫的重量減少，反而增加。譬如說一磅的硫，可以燒成不止一

磅的硫酸。把磷來試驗，結果也是如此。這所增加的重量，由於有巨量的空氣，當燃燒時和燃燒物化合所致。

‘我從這些可靠的實驗所獲得的結論，自信對於一切物質的燃燒，無不適用。即是金屬經煨燒而增加重量，一定也是這個緣故。實驗曾完全證實了我的臆想。我照黑爾斯裝置儀器，把密陀僧放在封固的瓶裏加熱，看到當密陀僧變成金屬的時候，同時有一大股氣體放出。其體積較所用密陀僧的體積，約大千倍以上。’

**燃燒的理論** 拉發西還做過許多其他關於燃燒的實驗。1774年的秋季，他把煨燒錫的實驗結果，刊布出來。他是取一定量的錫，封固在一個稱過重量的大燒瓶中加熱，直至錫似乎完全煨燒為止。冷卻下來再稱，總重量不增不減。他繼將封固之處弄破，便看到有空氣很急速地衝入瓶中。於是他再分別稱定全體和錫的重量，發覺雙方重量的增加確為相等，足見煨燒為空氣和金屬的化合無疑。他又試驗過倘用過量的錫放入瓶中，結果瓶中雖還有許多空氣留着，可是錫卻不能完全煨燒，更可見煨燒所需的，並不是空氣的全部，只不過其中的一部分罷了。稍後，他再用水銀來試驗，觀察容器中有紅色粉末生成，而空氣的縮減，最後也有個最大限度。他更

學着普里斯特利，把這紅色粉末加熱，因而證實其所生氣體的性質，尤其是牠的助燃性質。

1777年，拉氏乃歸納他燃燒理論爲下列四點。

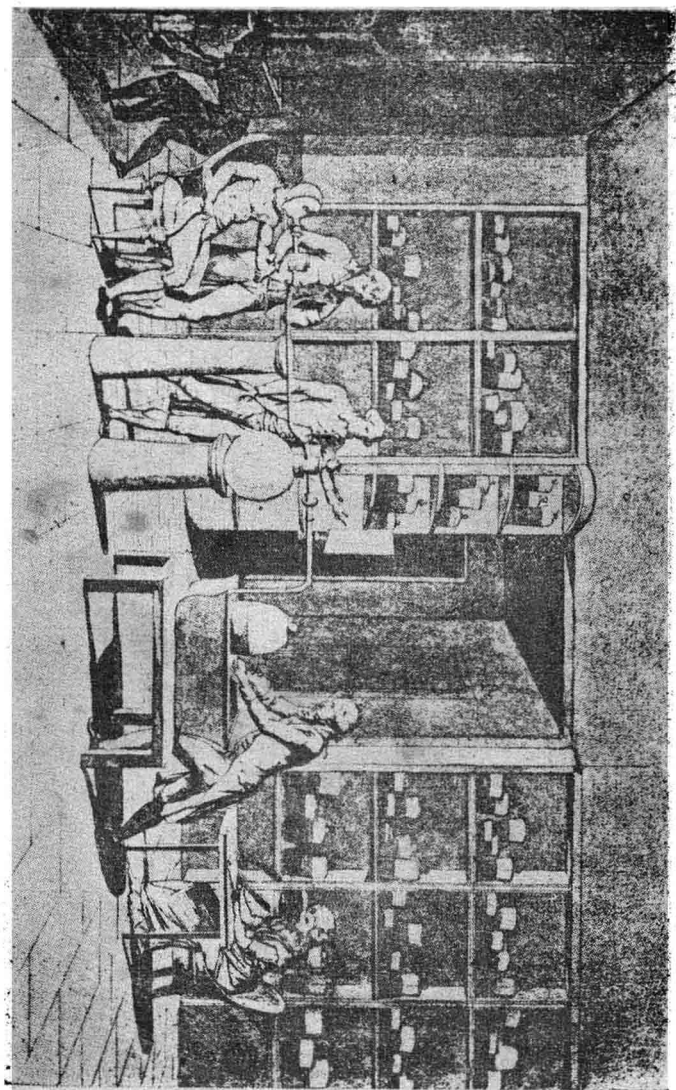
(一)燃燒時必有光和熱放出。

(二)物質只能在‘純空氣’(Air Eminement Pur)中燃燒。

(三)這純空氣在燃燒時即被用去。所以燃燒物所增的重量，適等於空氣所減的重量。

(四)燃燒後，燃燒物往往即變成酸，惟金屬則不過經過煅燒罷了。

**化學思想的革命** 1782—83 這兩年之中，拉發西揆又做過不少的實驗。關於水的組成，他雖是宗法卡文提什，不過他卻能解釋卡氏所不能解釋的事實。他先定量的研究水汽通過紅熱鐵屑的變化；他又研究氫和氧的合成水。其後，他用相類的方法，研究碳酸氣的組成。約在1785年左右，拉氏所有層出不窮的實驗結果，漸漸地動搖了當時的化學思潮。到1789年，拉氏的名著化學概論(La Traité Élémentaire de la Chimie)出版，化學思想，遂發生重大的革命。一方面徒托空言的燃素說，既根本推翻；他方面質量不減律，又因之而證



拉發阿提關於呼吸的實驗

實。從這定律，便產生了定量分析和化學方程式。關於化學方程式，拉氏曾有下列一段記載，所以拉氏可稱為化學方程式的創造者。

‘假使我把硫酸和一種鹽共同蒸餾，而得到硝酸和硫酸鉀，那末我便可確證所用的鹽是硝石無疑，因為根據質量不滅律，我心中不啻有下列方程式在那裏啊。

設 X 為生成那種鹽的酸

Y 為生成那種鹽的鹼

那末  $(X + Y) + \text{硫酸} = \text{硝酸} + \text{硫酸鉀}$   
 $= \text{硝酸} + (\text{硫酸} + \text{鉀的鹼})$

所以  $X = \text{硝酸}$ ，  $Y = \text{鉀的鹼}$

而那種鹽必是硝石。

拉發西埃又是有機分析的始祖。他把有機物在氧或空氣中燃燒，而設法測定所生碳酸氣的重量。他又和普里斯特利一樣，很主張呼吸和燃燒的相似。他還定量的測定過動物體內的氧化速率，這種變化，他假定是發生於肺部。這些研究，可說是輓近生理化學的胚胎。

這時期以前的化學知識 在拉氏之前，物質的組成，極不重視，而元素和化合物兩個名詞，似乎也沒有多大的意義和區

別，因為根據燃素說，金屬反認為灰分和燃素的化合物，而這化合物的重量，卻又較其成分為輕。但是合理的化學知識，究竟也很不少。第一酸、鹼，和鹽的區別，已屬明瞭，並且還明瞭酸性鹽，鹼性鹽，和中性鹽的區別，是在乎化合成鹽的酸或鹼之是否過量。第二金屬和酸類的作用，已能解釋，雖然還脫不了燃素的窠臼，但是已能自圓其說了。燃素說學者們認為鹽是酸和鹼所加成，所以金屬和酸類作用，不是發生氫（燃素），例如鹽酸和鋅；便是酸被還原（得燃素），例如銅和硝酸或硫酸。第三氧化程度不同的物質，也能辨別，例如硝酸鹽和亞硝酸鹽，錳鹽和錳酸鹽之類皆是。

在有機化學方面，知識較差。多數的有機物，往往只能從產出的原料命名，例如松節油之類。至於牠們的組成，還不是很知道，所以有的書上，竟會把牛酪和‘錒酪’（Butter of Antimony,  $\text{SbCl}_3$ ）列在一處。雖則如此，多種有機物的性質，卻已有相當的認識，尤其是舍雷關於植物酸類研究，至今還推為難能可貴的貢獻哩。

**新命名制的創立** 1782年，該敦（Guyton de Morveau, 1737—1816）在一種物理雜誌（*Journal de Physique*）上發表他對於改訂化學名詞的芻議。從拉發西埃的新理問世以後，

DES SUBSTANCES SIMPLES.  
TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

拉發西挨的元素表

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes. &amp; qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.....	Lumière.
	Calorique.....	Chaleur.
		Principe de la chaleur.
		Fluide igné.
	Oxygène.....	Feu.
		Matière du feu & de la chaleur.
		Air déphlogistiqué.
		Air empiréal.
	Azote.....	Air vital.
		Base de l'air vital.
Gaz phlogistiqué.		
Hydrogène.....	Mofète.	
	Base de la mofète.	
<i>Substances simples non métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Soufre.....	Gaz inflammable.
		Base du gaz inflammable.
	Soufre.....	Soufre.
	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique..	Inconnu.
	Radical boracique..	Inconnu.
	Antimoine.....	Antimoine.
	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
	Cobalt.....	Cobalt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
<i>Substances simples métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
		Mercure.....
	Molybdène.....	Molybdènes
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
	Plomb.....	Plomb.
	Tungstène.....	Tungstène.
	Zinc.....	Zinc.
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>	Magnésie.....
Baryte.....		Barote, terre pesante.
Alumine.....		Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
Silice.....		Terre siliceuse, terre vitrifiable.



這種需要，更覺迫切。於是該敦，柏托雷，拉發西挨，和夫隆薩(Antoine Francois de Fourcroy, 1755—1809)等化學家，被推舉組織一個委員會，專門從事於這種工作。1787年，乃有化學命名法(Méthode d'une Nomenclature Chimique)的刊行。書中把以前無意義的名詞，皆擯棄不用，而一一代以能表明組成的新名詞。所以這種工作，可說實奠樹現代萬國通行的化學命名制的初基，真是厥功甚偉了。

拉氏的元素表 拉氏的化學概論，在在宣揚着當時的化學新名詞。書中特將新舊名稱列表對照，這些表為近人閱讀古代化學文獻的唯一祕鑰。其中有一張元素表，尤其是拉氏一生研究的結晶。他認元素為不能再分解的物質，恰如波義耳的見解，不過他能更進一步，使牠們分為四大類。第一類包括光，熱，和氮，氫，氧共計五種。第二類是硫，磷等能由氧化而成酸的許元素，其實即是今日之所謂非金屬。第三類是各種金屬。第四類包括五種所謂‘土’(Earths)類，即是砂，石灰，和現在所謂氧化鎂，氧和鋇，和氧化鋁。這五種氧化物，本來在彼時尚無法分解，所以拉氏都列為元素，原不足怪。不過奇怪得很，氧化鈉和氧化鉀，他倒又堅決地認為是尚未發見的‘根’(Radical)的氧化物，而不把牠們列入元素之內。

光和熱的列爲元素，在近人看來，雖很奇怪，但是在拉氏那時候，科學家尚不知能 (Energy) 爲何物，焉得不把能和物質，混爲一談哩。拉氏深知光和熱都無重量，不過和化學變化，卻形影不離。他認爲熱是蘊藏在物體的內部，包圍着每個微粒，使牠們互相推拒，所以會有受熱即膨脹的現象。他又因爲固體變爲液體，和液體變爲氣體，都是耗熱的，於是認定這些都是熱和物質的化合作用。至於光，銀鹽之能吸收光，和植物成長時的不能沒有光，這些久已是十八世紀的化學家們所認爲毫無疑義的事實了。

燃素說，本是以前化學中的中心思想。自拉氏闡明燃燒的機構以後，氧遂取而代之。以前的得燃素作用，拉氏更名爲還原；失燃素作用，則改叫氧化。便是拉氏對於元素的分類，也無非根據牠們對於氧的關係。從前認爲是鹼和燃素之化合物的金屬，其實是能與氧化合而成鹼的元素；而非金屬則爲與氧成酸的元素，所以拉氏所提氧之原文 (Oxygen)，其義本作‘成酸元素’ (Acid Former) 解。

酸類之含氧說 拉氏認爲凡屬酸類，無不含氧。所以他認硝酸是一種尙未發見的‘根’的氧化物，這原不錯。他又認爲鹽酸和氫氟酸也是如此，這就引起後來許多誤解了。最初

他還有一個困難問題，即是酸類既是含氧的，而燃素一物又已根本否認，那末金屬和酸作用，何以會有氫氣生成呢？這個問題，他不久就有了解答。他認為當金屬和酸作用之時，水也同時分解，所以有氫發生；而所餘的氧，則先和金屬變為鹼，再和酸變化而成鹽。關於水的理論，化學史上，一何其多啊！

對於有機酸類，拉氏也持這種見解。他知道多種有機酸皆由氧化而生成，例如醋酸之從酒精，草酸之從蔗糖。所以他認有機酸類都是所謂‘化合根’（Compound Radical）的氧化物。這類化合根，大抵皆含碳和氫，有的也許還含有氮硫磷等元素，例如醋酸和酒石酸，他便認為是含氮的。至於拉氏之所謂‘根’，他認為是能和氧化合的元素羣。這個名詞，此後在化學史上，牠的涵義，不知經過多少次的變易呢。

## 七

### 定比定律和當量問題

上文已經說過拉發西的研究工作，實為定量分析的理論基礎，而拉氏自己并做過這類實驗。稍後法國的佛奎倫 (Vauquelin, 1763—1829)，和德國的克拉普羅特 (Klaproth, 1743—1817)，在技術方面，又各有很多的改進。先前對於化合物的組成，早認為一定不變，而與其生成方法無關。不過這種假設，直至十八世紀的末葉，迄無實驗根據，卻又無人對之發生疑義。迨定量分析的方法漸漸進步以後，這允稱化學理論之柱石的定比定律，才由柏托雷的嚴重非難，而由實驗證實，成為定論。

柏托雷 (Claude Louis Berthollet) 柏托雷 1748 年生於薩發 (Savoy) 的塔洛雷 (Talloire) 地方。二十四歲時到巴黎 去行醫，便頗負時譽。1780 年，被任為法國科學院 的研究員，



柏托雷

(Claude Louis Berthollet, 1748—1822) 封贈, 1822年, 死於阿蘇爾(Arceuil)。在工業方面, 他的最大貢獻, 要算氯為漂白劑的創用, 這個發見, 據說他曾放棄他的專利權。

**柏氏的化學靜力學** 1799年, 其時柏托雷旅居埃及, 他曾向開羅(Cairo)學院提出關於化學親和力之定律的論文, 這便是後來他的名著化學靜力學(Essai de Statique Chimique)的精髓。論佐夫拉的親和力表, 雖則缺點很多, 可是也有不少的用處。後來又經過柏格曼的改良, 效用更著, 所以拉發西挨的化學概論裏, 常常引用牠。但是柏托雷卻認為這種表在理論上是根本錯誤。他認為假使A酸的親和力大於B酸, 那

此後便專心從事於學術研究。後來他曾做過大學教授, 並和拉發西挨等改訂過化學名詞。當學術研究的中心, 從意大利移到法蘭西的時候, 他便為拿破崙所賞識, 擔任他的化學教師, 後來還隨他到過埃及。柏氏先後受過很多的



柏托雷拜訪拉發西於巴黎大學的實驗室

末A酸應能從B酸的鹽類中把B酸完全置換出來，然而事實卻不是如此。加以鐵的分解水汽，和氧化鐵的能被氫還原，這類適相反悖的變化，柏托雷能舉出許多例來，足見化學變化之能否發生，

和‘量’(Quantity)之多寡的關係很大。因此他便主張當兩種鹽溶液相混時，兩種酸成分，和兩種鹼成分，必互相成立平

衡。至於化學變化之能否發生，除掉親和力大小的關係之外，量之多寡，和物質之可溶性與揮發性等等，也都有關係。例如硫酸能從碳酸鹽中置換碳酸，不必因為硫酸的親和力較大，而其實是碳酸容易揮發的緣故。又如硫酸和氯化鋇的作用，親和力大小的關係，恐怕也遠不敵硫酸鋇的不易溶解為多。這些見解，和近代可逆反應及化學平衡的理論，已很近似。若使柏托雷能把量的觀念，換成濃度的話，那末質量作用定律，也許早就為他所發見了。

關於定比定律的爭論 在另一方面，柏托雷卻又不免鑄成大錯。從他的分析結果，元素似乎能以各種比量相化合，而這種比量，似乎與化合時量之多寡有關。雖然他也承認有的化合物，組成確是一定的，不過他以為這是由於在結晶時，各種組成不同的化合物的可溶性大小不同的緣故。他還認為化合和溶解，也無甚區別，尤其是合金和玻璃的溶解現象。說句笑話，假使柏托雷的組成不一定的理論，是建築在合金和玻璃這類溶液上的話，他的錯誤，也許不至於被人揭穿得如此之快，可惜他卻偏偏地又選用鹽類和氧化物來引證啊。

和柏托雷互相詰難的人，是法國的一位極有天才的大化學家普勞斯特 (Joseph Louis Proust, 1755—1826)。普氏其

時任馬德利德(Madrid)大學的教授，他極力主張組成一定之說，終於在和柏托雷在雜誌上互相詰難了八九年之後，獲得最後的勝利。凡是柏氏所認為組成不一的一系化合物，普氏都能指證出來那些仍是數種化合物的混合物，而其中的任何一種，無不有一定的組成。所以組成一定之說，雖不知何人所創，而定比定律的確定，卻不能不歸於普氏。即是說普氏是定比定律的發見者，也未嘗不可。

普勞斯特不僅是發見了定比定律，他幾乎又發見了倍比定律。他曾分析兩種銅的氧化物，而獲知和百份銅化合的氧是十八份和二十五份。若使不是實驗錯誤的話，他應可得到 12.6 份和 25.2 份，那末倍比定律的發見，也許不待道爾頓(Dalton)了。

惠靈吞公爵(The Duke of Wellington)曾有一句名言：‘除掉重大的失敗，再沒有比偉大的勝利更壞的事。’這話對於柏托雷的事功，尤覺貼切。因為和普勞斯特爭論而失敗，竟埋沒了他對於化學平衡的偉大貢獻。但事雖如此，科學理論的成敗，有時似乎也各有定數。定比定律假使在 1799 年還不能成立，化學的進展，不知要遲延到如何地步；而質量作用定律，以彼時物理和化學的成就而論，本來尙未至成熟時期，所



以又遲延了五十多年。

**中和現象的定量研究** 在另一方面，關於中和現象的定量究研，也由來已久。在該柏那時候，已經知道酸和鹼中和時，必有一定的重量比。1699年，荷姆堡 (Homberg) 更想測定能和一兩氧化鉀中和的各種酸之重量。1775年左右，柏格曼和刻爾望 (Kirwan) 也想測定這類數值，以及能和一定量酸中和的各種鹼之重量。都因實驗方法的尚欠精密，所以未能獲得任何結論。再說以前格勞柏曾經說過：兩種中性鹽的混合溶液，無論有無變化發生，必然仍是中性的。因之柏格曼既觀察得把銅浸入中性硝酸銀溶液之後，銅溶解而銀澱積，溶液還是中性的，他便認為這銅和銀的重量，必然是含有同量燃素的重量，或是依拉發西拔說起來，這是能和同量氧化合的重量。

**利赫忒** (Richter) 利赫忒 (1762—1807) 集這些觀察結果的大成，而加以概括的申說，其時他擔任柏林皇家磁器廠的技師。關於這個問題，他有兩部名著 (Anfangsgründe der Stöchiometrie, 1792—1794; Ueber die Neueren Gegenstände in der Chemie, 1792—1802)，闡發得很詳盡。利氏對於上節所說格勞柏的主張，最表贊同。所以他主張假使硫酸鉀和硝酸鈣作用而成硝酸鉀和硫酸鈣，那末這從硝酸鈣變為硫酸鈣

的石灰，和這從硫酸鉀變為硝酸鉀的氧化鉀，必須互為化學的當量，否則不能維持溶液的仍為中性。如果吾人測定得和一定量硫酸化合的石灰與氧化鉀的各自重量，那末這兩個重量的石灰和氧化鉀，必定和一定重量的硝酸或其他任何酸，也都恰能中和。利氏因之製作很多的表，用以表明能和一千份每種酸中和的各種鹼的重量；以及能和一千份每種鹼中和的各種酸的重量。他并能看出這一組許多表中所列各種鹼之重量的次序，完全相同，並且所成的連比也相同；那一組許多表中所載各種酸的重量，也有如此的關係。所以當量和定比定律，化學史上，大家公認為利赫忒所發見的。

斐西耶(G. E. Fischer) 利赫忒的著作，文辭晦澀，又夾雜些無謂的幻想，因之他的貢獻，在當時竟無人注意。所幸斐西耶在他所譯成德文的柏托雷之化學靜力學，把利氏的要旨也編進去，才得免於湮沒。斐氏的著作裏，不單是敘述得明白而曉暢，他并把利氏的許多表，彙成一個總表，這一來格外能顯出牠的應用來。假設我們在記載能和一千份硫酸中和的各種鹼之重量的表上，又添上和一千份硫酸相當的各種酸之重量，那末無論是酸或是鹼的當量，豈不是可以一望而知麼？斐氏的表裏，共列二十一種酸和鹼，現在只略節錄些在下

面。其中各當量的數值，除斐氏的原來數值之外，又附載着現今所認為準確的數值。至於這些準確數值的計算，乃是把鹼算成氧化物，而把酸算成酐，因為照那時的理論，鹽類原是做牠們的加成物(Addition product)的。

酸和鹼的當量表

鹼	原值	準確值	酸	原值	準確值
氧化鋁	525	425	硫酸	1000	1000
氧化鎂	615	503	碳酸	577	550
石灰	793	700	草酸	755	900
氧化鉀	1605	1180	磷酸	979	888
氧化鈉	859	775	硝酸	1405	1350

**當量問題** 雖則利赫忒和斐西耶二人，都不曾提過當量這個名詞，可是上面的表，不能不說是化學史上第一個真正當量表。利氏曾主張這種金屬澱積那種金屬的兩個重量，即是當量，那末吾人但從一種酸和一種金屬的作用，找出牠們的重量關係來，各種金屬甚至各種元素的當量，都可以從此確定了。這些數值，表面上雖似乎和原子量毫無關係，其實只須各乘以一個整數，立刻就可以看出牠們間的連比，和原子量之比，完全相同。我們現在是從原子學說發生當量或化合量的觀念，實則從歷史上說起來，這種觀念，卻從中和現象的定量研究中發生，完全無需乎任何關於物質構造的學說。

## 八

### 原子學說和氣體的理論

**原子觀念的由來** 原子的觀念，由來已久。上文曾經說過提摩克利塔斯可算原子觀念的首創者，其實他還不必便是第一人。提氏之後，在物理學方面，關於這觀念的發揚光大，要推牛頓為最早。他有一段精闢的敘述如下。

‘在我看來，上帝的創造萬物，最初似乎是造成許多至堅至剛而可以運動的固體微粒，牠們的形狀，大小，以及其他性質，亦必各如其式。這些微粒的至堅至剛，沒有一種實際的物體，能和牠們比擬；同時牠們這種金剛不壞之體，在上帝既經造成之後，人們也永無方法去分割牠們。既是這些微粒永遠如此，牠們所構成的物體，也永遠有相同的本質和構造，萬一牠們會破裂的話，牠們所構成的物體，亦必不隨着改變其本質了。’

這種像想之說，在化學方面，至多不過是一種玄妙的理論罷了。至於化學上真正的原子學說，卻有待乎道爾頓的發見哩。

道爾頓(John Dalton) 道爾頓曾自己寫過一段小史，現在先把牠翻譯在下面。

‘作者誕生在卡姆柏蘭德(Cumberland)的科刻毛斯(Cockermouth)地方西面二哩的伊格爾斐爾特村(The Village of Eaglefield)上。自小便在這村上和鄰近的幾個鄉村學校裏讀書，學些測量，航海等等科目，約到十一歲的光景。此後在他的母校裏做過二年的教師，中間有時



道爾頓

(John Dalton, 1766—1844)

也會輟教而業農。十五歲的時候，他就聘肯達爾(Kendal)地方一個學校做助教。三四年後，被舉為該校的校長，又在職八年。在這個時期之中，他便充分地利用他的餘閒時間，去研究

拉丁文，希臘文，法文，數學，和自然哲學。1793年，改就曼徹斯特 (Manchester) 大學的聘，擔任數學和自然哲學的導師，在職又六年。此後他便在曼徹斯特，但是有時也被邀請到倫敦，愛丁堡，格拉斯哥，柏明罕，利茲 (Leeds) 等等地方去，擔任私人或是公共講師，教授各種數學，自然哲學，和化學等等功課。’

道爾頓的生日，大約是1766年9月6日。1844年7月27日，他死於曼徹斯特。從他的自傳裏，可看到他是個好學不倦，貧苦而能自立的人。道氏沉默寡言，作事極有規律。有的傳記上甚至說他的鄰居，可從他的起居動作，去校對他們的時鐘。對於學問，他常抱着懷疑態度，而不肯以耳食為心得。在歷史上比起來，他當然不是一個精擅實驗的人。因為經濟的關係，他無力置備精密的儀器，甚至有許多儀器，竟是自己製造的。但是物質的限制，究不足以阻礙一個人的發見天才。

**關於氣體的研究** 道爾頓是個色盲者，所以對於色盲的研究，是他的研究工作之發軔。關於氣象的觀察，他也很感興趣。從1787年起，直至他的末日，他每天必有關於天氣的忠實記載，統計起來，一共有二十萬件之多。每逢假期，他還帶着些儀器去登山，想藉此比較各種高度的空氣之狀況。這些工作，自然會引起他對於氣體的深切探討。在十九世紀的

第一年上，向曼徹斯特的文哲學會(The Manchester Literary and Philosophical Society)，宣告他所發見的許多氣體定律。第一，溫度之升或降相等時，各種氣體之脹或縮亦相等。第二，在沸點的上下相隔相等的間隔時，液體的汽壓亦相等。第三，體積不變時，氣體混合物中各成分氣體的壓力，和牠獨占時所生的壓力相同。這便是所謂道爾頓的分壓定律。第四，混合氣體的溶解度，各與其分壓力之大小成正比。此外，道爾頓又觀察到空氣的組成，和距離地面的遠近無關。此其原因，他認為不僅在風的擾動，氣體的擴散現象，這本是他所實驗過的，所以他認為也是很有關係的。

**原子學說** 道爾頓的原子學說，便發生於此類研究。在他的名著化學新理(New System of Chemical Philosophy)出版(1808年)以前，他曾非正式地把一張原子量表，附載在1803年他所擬關於混合氣體溶解度的演講稿上。後來羅斯科爵士(Sir Henry Roscoe)在曼徹斯特文哲學會的卷宗裏，又搜羅出許多道爾頓的實驗記錄本和筆錄來，由此更可看到原子學說在他的思想中發生的經過。其中最具有價值的，是他在1810年的一篇演講稿。因為篇幅的關係，現在只節譯一部分在下面。

‘牛頓主張氣體 (Elastic fluid) 由微細的粒子或原子所構成，這些原子，會互相推拒。但是近人的發見，又證明大氣中含有數種比重各別的氣體，而這些氣體，卻又彼此混和得和一種氣體一樣。……依法國許多化學家的意見，這些氣體，彼此有親和力，好像牠們便存在於化合狀態。……但是把氣體彼此混和，卻又看不出化合的徵象來。……爲了想調和這兩種意見，我曾設法在紙上繪圖來研究。……終於不得不放棄空氣是化合狀態的見解。……在 1801 年，我得到一個假說：同種的原子，才會彼此推拒，不同種的就不是如此。這樣的假說，可以解釋任何氣體的擴散現象，不問牠的比重大小如何，並且又和牛頓的理論，毫不矛盾。……

‘……假設一定體積的空氣中所含氧原子的數目，和其中所含氮原子的數目不同，那末氧原子的大小，也必定和氮原子的大小不同。……

‘……不久我便看出各種氣體原子的大小，必然是不相同的。……

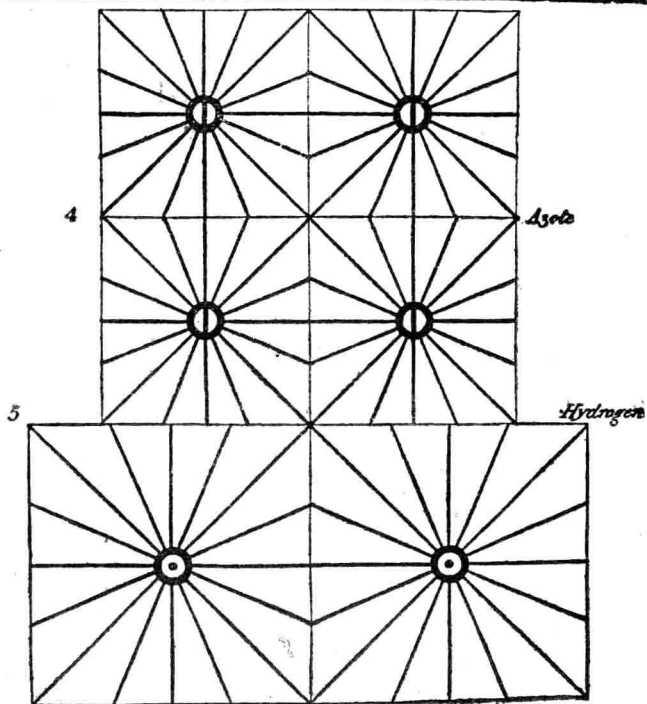
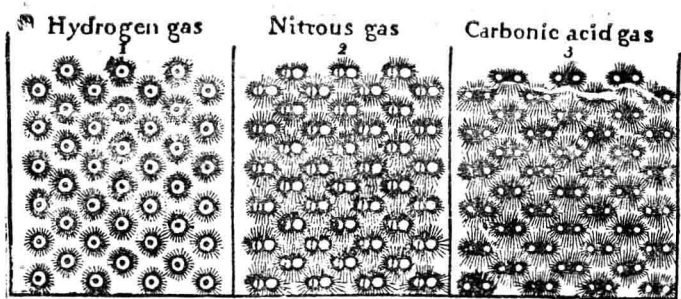
‘在相同的溫度和壓力之下，氣體的微粒既是大小不同的，那末一定體積中，各種氣體原子的大小，輕重，和數目，便可設法測定了。如此就該研究氣體的化合作用，和化合時各氣



體的原子數，關於這事的詳細情形，以後再說。氣體之外，液體和固體與氣體的化合作用，我也曾研究過。……’

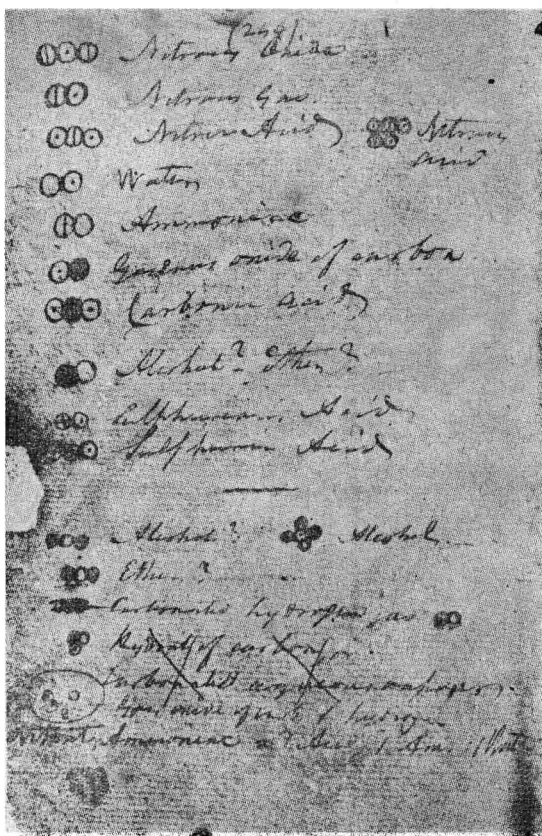
**道爾頓的理解** 從上文可以看出道爾頓的獲得原子觀念，完全靠繪圖，而並非像利赫忒的根據化學分析。在他的化學新理中，這類圖形原很多，現在只略舉幾個例罷了。他先在正方形的中心，畫一個圓圈，代表原子；從圓圈向外，畫許多輻射線，代表原子周圍的‘熱勢力圈’(Atmosphere of Heat)；而正方形的大小，便代表原子的大小。然後他把同樣大小的正方形拚在一起，看到彼此的輻射線一一碰遇；若是用不同大小的正方形，便不是如此。因此他主張原子大小相同的氣體，會互相推拒，即是不能互相擴散；而原子大小不相同的氣體，卻可以互相擴散。既經知道各種氣體的相對密度，道爾頓曉得只須再求得牠們的相對重量，便可計算牠們的原子之相對大小了。所以他除掉研究旁人的分析結果之外，又親自做許多，希圖可由此測定各元素彼此化合時的重量比。

**倍比定律和原子量** 便從此種研究，道爾頓發見了本是他向所預料的倍比定律，即是能和他種元素依數種比量相化合的某元素的數種重量，必彼此成簡單整數之比。道爾頓又假定氫為標準，設法計算各元素的原子量。不過他當前又要



幾個道爾頓的原子圖形

遇見一個困難問題：各元素的原子數，究竟是多少呢？例如拿破時所知氫與氧的唯一化合物水來說，吾人雖知其中氧的重量八倍於氫，但是假設水的化學式是  $\text{HO}_8$ ，那末氧和氫的原子量恰相同；假設水的化學式是  $\text{HO}_{16}$ ，那末氫的原子量，反要二倍於氧。道爾頓無法決



道爾頓筆錄的一頁

定這類數目，就不得不假定各原子的數目都是一個。如其同樣元素能化合成幾種化合物的話，他把最普通的一種假定如此，而其餘的再另行假定別的數目，總之使算出來的原子量不致矛盾。因此他假定水的化學式是  $\text{HO}$ ，而氧的原子量是 8；氨的化學式是  $\text{NH}$ ，而氮的原子量算起來是 4.5；乙烯和沼氣的化學式是  $\text{CH}$  和  $\text{CH}_2$ ，而碳的原子量同是 6。至於以上所寫各化合物的化學式，那却不是道爾頓所用的，他另有一套他自認為很完善的符號，而反指謫近代所用的字母符號為‘非科學’(Unscientific)的！

**當時人對於原子說的意見** 當時的化學家們，對於利赫忒的貢獻，雖則很少注意，可是對於道爾頓的理論卻不然。他們認為要研究物質構造的究竟，有原子學說，總比沒有的好，不過他們認定道爾頓所得的數值，恐怕多數是錯誤的，還有待於後人的校正罷了。對於道氏的假定化合時各原子都是一個，多數人認為尚缺少合理的根據，不過他的倍比定律，大家卻公認為很有價值。根據道爾頓的這些貢獻，他們認為化學變化，起於原子的結合。而化合時各元素的重量，是某一單位重量的倍數。所以各元素的原子量，必定是利赫忒或道爾頓所定各元素的當量之倍數或分數。究竟是幾倍或幾分之一，

他們相信總有可以決定的方法。

**給呂薩克** (Joseph Louis Gay-Lussac) 給呂薩克, 1778 年生於聖雷俄那特 (St. Leonard)。他在巴黎受過很良好的教育, 曾做過柏托雷的助手, 因此加入其時著名的阿蘇爾學會 (Société d' Arceuil)。後來他又在巴黎大學 (Sor-



**給呂薩克**

(Joseph Louis Gay-Lussac, 1778—1850)

bonne)等處做過教授。在 1850 他去世的那年,更被推舉為上議院議員。給氏關於科學的貢獻很多,他的氣體反應體積定律,尤其是化學理論的基礎。1802 年,他宣布他所發見關於溫度對於氣體體積之影響的定律,不過他很謙抑地把這個功蹟,歸讓給前人查理 (Charles)。他發見無論何種氣體,當溫度每上升一度時,體積的膨脹,都是零度時體積的 $\frac{1}{273}$ 。此外,他對於銀鹽溶液的滴定法,和標準酸濃度的測定法等,至今都

還沿用着哩。

泰那爾 (Louis Jacques Thénard, 1775—1857), 是和給呂薩克同時的人。他對於過氧化氫及其鹽類的實驗, 對於臭氧, 發酵作用, 和糖尿病等的研究, 以及關於荷蘭法製造鉛粉的研究等, 都有名於當時。

**給氏的氣體反應體積定律** 1805年, 給氏和哈姆菩爾特 (Humboldt) 共同實驗氫和氧經電花爆發而化合時的體積比。結果他們找到無論氫或氧有無餘剩, 一百體積的氧, 必定和二百體積的氫相化合。後來給氏又單獨實驗他種氣體的反應, 而獲得類似的結果。1808年, 他發表一百體積的氮, 和一百體積的鹽酸氣相化合; 一百體積的氮, 和五十體積的氧, 化合成氧化亞氮; 和一百體積的氧, 化成一氧化氮; 和二百體積的氧, 化合成二氧化氮; 一體積的氮, 和三體積的氫, 化合成氨; 兩種氧化硫中氧的體積比, 為二比三。給氏綜括此類實驗結果, 而得氣體反應體積定律, 即是氣體反應時, 各氣體的體積, 常成簡單整數比。

**給氏定律對於原子量的關係** 上文說過元素各以其當量的簡單倍數相化合, 給氏的定律又謂氣體各以簡單的體積比相化合, 那末等體積各氣體的重量, 必然和各氣體的當量,

有極簡單的數學關係可知。氣體中原子所佔據的空間，遠不敵原子間的空隙空間爲大，因之不妨假定各氣體中每一原子所占的體積皆相同。既如此，等體積各氣體的重量，必和牠們的原子量成比例無疑了。給氏雖不曾借此校正道爾頓的原子量，不過他卻正式承認他的方法是道氏理論的證佐，而又比道氏的方法更爲合理。這種意見，很引起許多人的注意。所以柏齊利阿斯(Berzelius)，和道氏的至友托姆松(Thomson)，皆曾向道爾頓鄭重地提起過這事。

**道爾頓的態度** 道爾頓對於這種見解，卻不以爲然，一部分因爲他向來主張氣體的微粒，是不同大小的。1812年，他寫信給柏齊利阿斯說：‘法國理論以爲氣體以等體積相化合等等，依我看來，這些數值，恐難置信。同時，我卻承認這些數值，已很近似罷了。’1807年，他所寫的演講稿上也說：‘在同一壓力之下，同體積的任何氣體，都含有同數的微粒麼？不，各半的氧和氮化合成一氧化氮(Nitrous gas)後，體積雖不變，其中所含的微粒，只有以前的一半了。’

道氏關於數值的懷疑，由於他誤認給氏的實驗結果，不如他自己的，和他的朋友亨利(Henry)的爲可靠。至於第二種辯論之點，卻是當時公認爲不易了解的困難問題。一方面一

氧化氮的體積，確等於氮和氧的體積之和。而他方面，依當時的原子說，氮原子和氧原子既化合成一氧化氮原子，那末一氧化氮的原子數，必然是氧和氮總數的一半無疑啦。

阿佛加德羅 (Avogadro) 的假說 丟林(Turin)大學的

物理學教授阿佛加德羅 (1776—1856)，1811年在物理雜誌 (*Journal de Physique*) 上發表他的永垂不朽的假說。他首先區別原子 (Molecules élémentaires) 和分子 (Molecules intégrantes)。然後指明在同溫度同壓力下，同體積任何氣體中所含同數的微粒，是分子而不是原子。他又



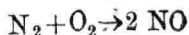
阿佛加德羅

(Amadeo Avogadro, 1776—1856)

指示單質氣體的分子中，可任意假定為含有若干原子，不過就普通的單質氣體論，以假定含有兩個原子，最覺適當。這樣，上節所說的困難問題，便可迎刃而解。用現代通用的化學方



程式表示起來，更覺一目了然



1814年，名物理學家翁培（Ampère）也曾提出類似的見解，不過翁培的觀念，似乎遠不如阿氏的清晰而正確。翁培假定單質氣體的分子中，含有四個原子，而不是兩個。他又很無意義地把固體的結晶形狀和原子構造混為一談。

**阿氏假說的影響** 以阿氏的假說在近代化學理論中的地位設想，誰都不會相信，這理論在當時人的心目中，竟毫無印像，而事實竟是如此。直至1860年，康尼乍羅（Cannizzaro）在卡爾斯蘆揆（Karlsruhe）所舉行的化學會議席上，宣讀了他關於化學理論的鴻文以後，阿氏的假說，才漸漸為人所重視。在下文中，吾人可以隨時看到如果道爾頓和給呂薩克，能接受阿佛加德羅的假說的話，許多不幸的歧誤，自然不會發生，而原子說和分子說，也該早就在化學思想中占有今日的地位了。

有人猜想這事的原因，或許在阿氏的但憑理想，而無實驗佐證。也許當時的學者們誤解阿氏的意見，以為阿氏在主張當時人所稱的原子（其實是分子），是可以分割的。但是真實的理由，還不是這些。科學家所認為真有價值的假說，必須不僅能解釋已知的事實，還要能藉此預言新事實，和已知事實

的新關係。試問當時的阿氏假說，那裏能夠如此呢？所以不免於爲人所忽視啊。總之，因阿氏假說未能即見通行，原子學說的充分利用，也因之遲延了五十年之久。

**武拉斯吞 (Wollaston) 的當量** 當時英國的學者們，對於上述理論，尤其抱着懷疑的態度，武拉斯吞(1766—1828)，便是其中的代表人物。武氏分析過幾種酸性鹽和中性鹽，因之證實倍比定律，不過他對於原子說，卻始終不敢信任。他深切地了解化合量的重要性，所以他在1814年，很努力地從事於他所謂當量的測定。當量這名詞，乃武氏所創用。不過至此爲止，除利赫忒所定的才是真正的當量之外，武氏所定的許多數值，多半是真正當量的倍數或分數，其實也無異於道爾頓所定的原子量啊。

**普勞特 (William Prout) 的假說** 普勞特(1785—1850)本是英國的一個醫師，生平對於生理化學，最感興趣。1815年，他發表一篇不具名的論文，昭示着當時所測定各元素的原子量，都能近似整數。於是他便主張氫是元素的原素，而別種元素的原子，無非是氫原子的集合體罷了。這種假說，一時引起了許多人的贊同。本來元素共有幾十種，便在近人，不免也厭惡着牠們的爲數太多，這也許就是普勞特假說的所以容

易博得信仰的原因吧。照普勞特原來的假說，氯的原子量是35.5，卻是一個有力的反證。不過他的信徒，立刻感覺到這理想的單位，應該減小為氫原子量的一半，後來更減小到十分之一。關於這類改進，現在且不去討論牠。不過普勞特的見解，前有鍊金家們的‘原質’(Materia Prima)之說，後有近代的電子說，前後輝映着，總之在化學史上，是一種不可磨滅的偉大思想啊！

其他著名的化學家 英人亨利(William Henry, 1775—1836)，最初本想業醫，後來因為身體的關係，才改變志趣，從事於學術研究。1803年，刊布他所發見的定律，即是在沒有化學變化發生的時候，氣體在水中的溶解度，和壓力的大小成正比例。

托姆松(Thomas Thomson, 1773—1852)又是一個英國的醫師，而後來以化學成名的人。在1779時得到醫學博士學位之後，就教過十二年的化學。自1817年起，直至他的末日，他擔任格拉斯哥大學的教授。據開爾文勳爵(Lord Kelvin)說起來，自托姆松起，格拉斯哥大學才有學生實驗室。托氏是道爾頓和普勞特的信徒，生平著作極多。大英百科全書(Encyclopedia Britannica)，他也是編者之一。

哈姆普爾特 (Humboldt, 1769—1859) 是自然地理學和氣象學的始祖。二十歲時，便著書詳論萊茵低地 (Rhine Valley) 的地質狀況。後來在柏林擔任礦務調查員，因此常有機會遍遊歐洲和南美洲 (1792—1804)。1808—27年，常川駐在巴黎，他的科學研究的成名，便在這時期中。

格美楞 (Leopold Gmelin, 1788—1853) 自 1813 年起，終其生為海得爾堡 (Heidelberg) 大學的教授。1827 年，他發見赤血鹽。1817—19 年，他有一部名著出版。這書的改訂本，至今還奉為無機化學參考書的權威。

克拉普羅特 (M. H. Klaproth, 1743—1817) 在 1810 年柏林大學創立的時候，被聘為第一任化學教授；其時他已經六十七歲了。和舍雷，利俾喜 (Liebig) 一樣，他也是個製藥師的藝徒出身。在德國方面，他是推翻燃素說的第一人。他的貢獻，在分析化學方面為最多。他從瀝青油礦 (Pitchblende) 中發見鈾元素；又發見氯化鐵容易溶解於醚中，這事後來便成為有名的羅泰 (Rothe) 分離法的基礎。在錯，鈾，鈦，錳，鉍，碲等元素的化學方面，克氏各有不少的重要貢獻。他的名著中，有一部是關於礦物的化學，共計有六本之多，真不愧是一代的化學大師了。

## 九

### 電化學的萌芽和得維的貢獻

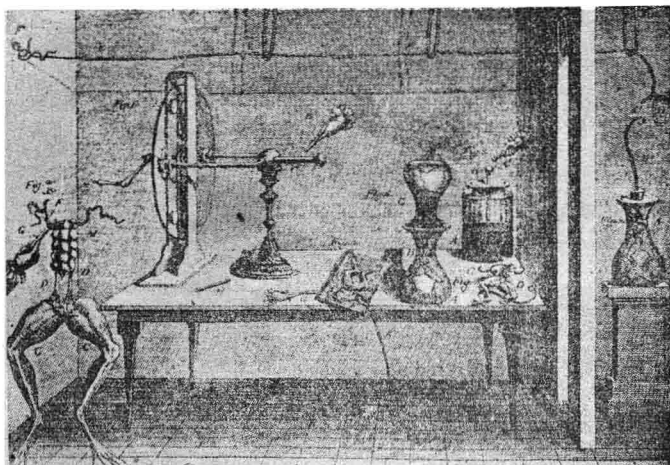
電池的接觸說和化學說 加爾發尼 (Luigi Galvani, 1737—1798), 是意大利 善隆雅 (Bologna) 地方一個有名醫師。

一天，他在實驗室中，看到當起電機上正在發生一個電花的時候，他的助手偶然拿小刀接觸一個解剖過的蛙的神經，忽然這死蛙的腳竟抽動起來。加爾發尼繼



加爾發尼

(Luigi Galvani, 1737—1798)



加爾發尼的蛙足實驗

續研究這種奇怪現象，最後提出動物性電 (Animal Electricity) 的假說來。自 1791 年，加氏刊布他的研究論文之後，一時引起了許多科學家的研究興趣。巴維阿(Pavia)大學的物理學教授伏打 (Alessandro Volta, 1745—1827)，心得要算獨多。他最後研究得任用兩種金屬和一種潮溼的導體，都可以發生電流。至於這類現象的原因，伏打也有一種假說。他以爲各種固體都含有所謂‘電液’ (Electric Fluid)，而這電液所受的壓力，各種固體中是不相同的。當兩種固體接觸的時候，電液便從高壓力處，流到低壓力處。如果兩種金屬的中

間，又夾着一個潮溼的導體，那末這導體就好像一種‘半透牆壁’ (Semipermeable Wall) 一樣；電液會從這牆壁中又流回去。這便是伏打的電之接觸說 (The contact theory of electricity)。伏打又試驗得兩種金屬接觸後再行分開，一種便帶陽電，而他一種帶陰電。因此很早



伏打

(Alessandro Volta, 1745—1827)

在 1792 年，他便刊布一張電勢次序表，表中把越是比較陽電性的物質，越是放在上面。

在伏打創電的接觸說之後，不久利忒 (J. W. Ritter, 1776—1810) 又提出所謂電之化學說 (The chemical theory of electricity) 來。利氏注意到兩種金屬互相接觸地放在潮溼的地方，其中一種金屬便生銹，並且比單獨生銹時，格外快些。他認為這是電的現象，並且主張電流發生於一種金屬的氧化

作用。因之他并認上述伏打的電勢次序表，也就是各物質對於氧的親和力次序表。這些見解，實在是現今電化次序表理論的先聲。

**最初的電解理論** 1800年3月20日，伏打寫信給班克斯爵士 (Sir Joseph Banks)，說明他如何裝置他的著名電堆 (Voltaic pile)。他先把鋅片放在銀片上，再把一片浸過水或鹽水的布或硬紙，放在鋅片上，如此重疊到任意的高度。根據他的理論，電從第一片銀上，流到第一片鋅上，再經過布或紙，又流到第二片銀上。所以從第二片銀上流到第二片鋅上的電流，不僅是牠們自己所發生的，還有從第一組所流來的哩。

利用這種裝置，1800年的5月裏，尼科爾松 (Nicholson) 和卡來爾 (Carlisle) 首先發表他們電解水的結果。不久，酸，鹼，和鹽的溶液，也一一依法實驗過。水的能被電解，當時倒還不覺得奇怪，因為1789年，有人 (Van Troostwijk 和 Deimann) 已經用強起電機試驗過了。最引以為異的，是氫和氧的分別發生於陰極和陽極。究竟那一部分的水，是被分解的呢？鹽類溶液的電解現象，更覺得奇怪。有人曾經做過上列的試驗。他把陽極浸在水裏，把陰極浸在硫酸鉀溶液裏，中間放一杯強鹼溶液，用虹吸管把牠們連接起來。通電之後，浸陽極



的水杯裏，便有硫酸發生。怎麼硫酸會從陰極經過鹼到陽極，而不被鹼所中和呢？

1805年，格羅喜阿斯 (Ch. J. D. van Grotthuss) 才提出一種合理的理論來。他主張當電解時，電解質中的分子，連續地在發生分解作用，接着又重新化合起來。拿水的電解來說，陰極奪取最接近牠的水分子中的氫原子，而把牠釋放出去。這留下來的氧原子，再從接近牠的水分子上奪取氫。依舊變成水分子。這樣地過去一直到陽極，那最後留下來的氧原子，就被陽極抓住，也把牠放出去。這便是盛行多年的格氏之電解理論。

此類關於電解的發見和理論，很足以證明電池之化學說的價值。但是在伏打，他不但不曾道及，並且在人家告訴他之後，還認為這是偶然發生的副作用哩。因此這兩派學者，從此就各立門戶，互相地非難着。所謂‘化學派’ (Chemists)，他們堅持電流通過溶液，必定發生氧化和還原作用；而化學變化停止的時候，電流也停止通過了。在另一方面，所謂‘物理派’ (Physicists)，也有牠們的堅強信仰。一則兩種乾燥金屬接觸的時候，也會發生電勢差。二則劇烈的化學變化，不必都發生電的現象。三則化學變化發生在通電之後，足見牠不是發生

電流的原因。這些長時間爭辯的詳情，很有趣味，這裏不能多說了。

**得維爵士**(Sir Humphry Davy) 得維，1778年12月

17日，生在英國空窩爾 (Cornwall) 的彭桑斯 (Penzance)。他的父親 (Robert Davy)，本是一個雕匠，不過1776年結婚後，就專靠種田度日。得維自小就很聰明，但是因為他有特殊的性情，並且喜歡運動，所以在學校裏的成績，卻不見得很好。他曾有一次寫信給他的母親說：‘總



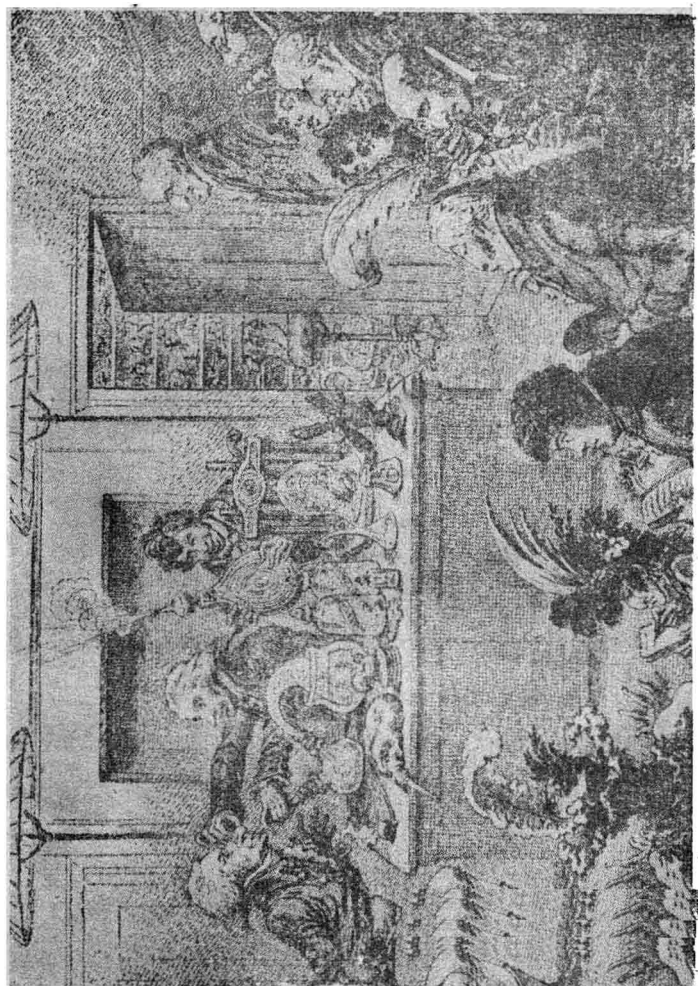
得維

(Humphry Davy, 1778—1829)

而言之，學校裏教我們拉丁文和希臘文的方法，不能夠影響我們的心靈。……我做我自己所支配的工作。’得維生平有兩種嗜好——釣魚和吟詩，的確的，他有許多詩，很為當時人所傳頌。在1794年，他

父親去世的那年上，得維幫助一個醫師製藥，不過不久因為他好做有危險性的爆發等類試驗的緣故，就被人辭退。得維有個朋友，聽到他喜歡研究化學，就把他介紹給培多斯博士(Dr. Thomas Beddoes)，這是他的新生活之開始。當時的醫師們，對於新發見的物質，都要去試驗牠們在醫藥上的效用。所以當普利斯特利等發見許多新氣體以後，培多斯便在布里斯托爾(Bristol)設立一個‘氣體研究院’(Pneumatic Institute)。1798年，得維便被請到這個機關裏來，專門探討新氣體以及牠們的生理作用。有幾次試吸氣體，幾乎把生命都犧牲掉，到後來才發見了笑氣的可貴的生理作用。這個發見，引起當時社會人士的極大興趣，一時呼吸笑氣，竟成爲一種風尚。得維因此很受社會人士的推崇，結果在1801年，竟被聘爲皇家學院(The Royal Institution)的教授。

得維彼時不過二十二歲，但是因爲他的辯才無礙，又擅長實驗，結果他的演講，竟無不受人歡迎。同時他又是個和藹可親的人，所以倫敦的人士，也和布里斯托爾的人士一樣，個個都推崇他。1812年，他被封爲爵士；六年後，更晉封男爵。因爲科學研究和社會活動的工作過繁，得維漸漸地感覺精力不繼，終於在1826年大病起來。屢次到歐陸去遷地療養，也很



德維時代的皇家學院

少功效，1829年5月29日，病沒於日內瓦。

**皇家學院和得維的貢獻** 皇家學院，乃拉姆福德伯爵 (Count Rumford) 所手創，專以講授科學和技術的新發見為職責。凡是院裏的教授，無論為私人研究，或是公共演講之用，都可以隨意設置一個設備很完善的實驗室。皇家學院對於教授的物色，自來標準極高，所以直至今日，那裏面的教授，無一不是鼎鼎大名的科學泰斗，而皇家學院，也永遠是英國的科學中心。

就化學史的立場上說起來，得維最偉大的功蹟，要算他對於元素的辨認。在拉發西挨的元素表裏，很多明明不是元素。此種錯誤的指出，卻不能不歸功於得維爵士啊。

在得維初任皇家學院教授的時候，伏打的貢獻，正是科學界中很風行的研究問題。得維既有那樣設備很好的實驗室，他便首先從事於這類研究。他先研究發生電流的各種裝置，於是發見電池中可以只用一種金屬，而卻可用兩種溶液。在這個發見之後，不久他便又有個驚天動地的新發見，接踵而來。

**鹼金屬的發見** 得維用強有力的電堆，從事於鹼類的電解。最初他用濃溶液，後來他又改用融熔液體，都未能成功。

1807年，他有一次重要的演講 (The Bakerian lecture)，宣告他的最後成功如下。

‘一小塊的氧化鉀，先把牠放在空氣裏，好讓牠的表面上得到些傳電的能力，然後放在一個絕緣的小白金盆裏，這盆連接在一個包含二百五十對金屬片的電堆的陰極上。另把一根白金絲，一頭接在那電堆的陽極上，一頭插在氧化鉀的面上。這全部的儀器，都暴露在空氣裏面。

‘不久，便看到很顯著的作用，已經在開始了。接近兩極的固體，先融成液體。在陽極方面，氣體發生得很厲害。在陰極方面，並沒有氣體發生，不過看到許多像水銀一樣光亮的小珠兒，有的立刻發爆聲和明亮的火焰而燃燒，有的慢慢地變暗，最後在表面上生成一層白色的薄膜。’

得維不久又同樣地發見鈉，並且研究牠們的性質和變化。此類發見，給予當時化學家們一個極強烈的刺激。不久，法國的給呂薩克和泰那爾，就發見鈉和鉀又可用鐵去還原而製得，這兩個法國人，是得維在科學方面的勁敵啊。

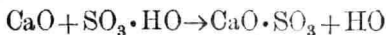
因為和氧化鉀等有類似的性質的緣故，得維便很錯誤地認為氨也是一種氧化物。他竟說其中含有百分之七八的氧哩。這種錯誤，引起很重大的不良結果，有許多人竟盲從他，

而反認以前柏托雷所測定的組成是錯誤的。得維又研究過鉍汞齊，看到牠是很容易分解成氫和氫的，因此他又懷疑着鈉和鉀中是否也含氫，因為照牠們的可燃性揣度起來，這也許是可能的啦。給呂薩克和泰那爾也曾有過這種懷疑，不過後來他們證明過這種揣度是錯誤的。他們把鉀在乾燥氧中燃燒，並沒有看到有水生成。如果說氫又存在於過氧化鉀裏的話，他們又讓碳酸氣和過氧化鉀作用，結果只得到碳酸鉀和氧，足見鉀裏面是不含有氫的了。

得維又想利用同樣的方法去分解鹼土類。最初很感覺些困難，後來還是採用柏齊利阿斯的建議，用氧化汞混和起來再電解，才得到鹼土金屬的汞齊。從這些汞齊裏，得維又很費力地才把鎂鈣鋇鋇等金屬提出來。

他更想電解硼酸和砂，但是毫無結果。不過給呂薩克和泰那爾，不久使用鉀和硼酸共融，而把硼發見出來。柏齊利阿斯用鐵炭和砂共熱，也發見了矽。鉛是1827年才發見的，在發見以前，竟無人懷疑過氧化鋁是氧化物。自此以後，拉發西埃的元素表裏，只留着‘鹽酸根’和‘氫氟酸根’沒有證明了。這兩個根並不是氯和氟。根據拉氏的假設，牠們的氧化物，是鹽酸和氫氟酸啊。

**鹽酸的含氧說** 盧挨勒最先主張鹽是酸和鹼的加成物，拉發西挨也贊同這種見解。彼時的所謂酸，其實是現今的所謂酐，而現今的所謂酸，彼時卻以為是酸的含水物。如果拉氏懂得現代的符號的話，那末他必定把  $\text{SO}_3$  代表硫酸，而把今人所說的硫酸，用  $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$  (根據道爾頓) 去代表了。如此，硫酸和石灰的作用，便當用下列方程式來表記才對。

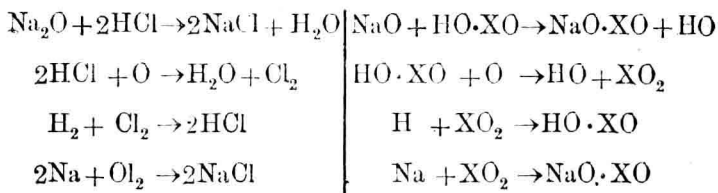


從這方程式，可見酸和鹼都是氧化物，所以拉氏主張凡是酸類必須含氧。不過這話對於鹽酸卻怎樣講呢？

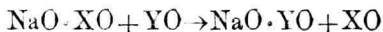
因為乾燥的鹽酸氣和乾燥的氧化物如石灰作用時，有水生成，當時人的見解，鹽酸氣中不僅含氧，並且還和硫酸一樣地含水。於是他們主張那真正不含水的酸，應該是一種未知根的氧化物，那未知根，他們題名叫做‘鹽’(Murium or Muriaticum)。這便是化學史上的所謂‘鹽素說’(The Muriaticum Theory)。假設我們用 X 來代表牠，那末所謂真正無水鹽酸應是  $\text{XO}$ ，而鹽酸氣是  $\text{XO} \cdot \text{HO}$  了。不過氣氣又是什麼呢？舍雷本叫牠‘失燃素鹽酸’(Dephlogisticated Marine Acid)，自氧發見後，柏托雷改稱為‘氧化鹽酸’(Oxidized Muriatic Acid or Oxy-muriatic Acid)，足見牠應該是‘鹽’的過氧化物了。



當時人對於氯中含氧，尤其深信不疑，因為氯水中會放出氧來，而漂白粉也是個很強烈的氧化劑啊。為明瞭起見，現在揀幾個重要變化，同時用‘鹽素說’和近代觀念，把牠們的方程式並列出來。



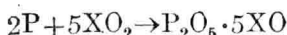
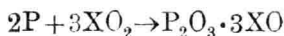
從上列方程式裏，誰都看不出‘鹽素說’的謬誤來，所以在1808年左右，得維也很主張這種理論。不過他卻很失望地宣稱他無法製取那理想的無水鹽酸。任何強吸水劑，不能吸出鹽酸氣中的水來。用各種乾燥的鹽酸鹽(Muriate)和砂或無水硼酸(硼酐)共熱，也不能如下式所示而得到 XO。



如果再加些水進去，變化是有的，不過所得的卻是鹽酸氣，這是他所認為含有水分的化合物。

**氯為元素的確定和酸的含氫說** 得維曾多方設法從氧化鹽酸氣中得氧，而終歸失敗。關於這事，他有一段記載如下。

‘以前我曾經說過磷在氧化鹽酸氣中燃燒，生成一種液體，和一種固體。根據通行的見解，這液體應該是鹽酸和亞磷酸的化合物；而這固體是鹽酸和磷酸的化合物。



如果真是如此的話，那末我不難從這固體中得到磷酸，同時也可以證明氧化鹽酸氣中確是含氧的了。

‘於是我把多量的那種固體，放在一個充滿了氨的玻瓶裏加熱，看到變化發生得很厲害，放出很多的熱，而生成一堆白色不透明的粉末。這粉末該是銨的鹽酸鹽和磷酸鹽了。銨的鹽酸鹽是很容易揮發的。磷酸銨在紅熱狀態之下，也要分解出氨，而留下磷酸來的。於是我便把這所得的粉末來強熱，但是奇怪得很，這粉末既不會揮發，又不能分解，結果一些氣體也沒有。……因此我深信這個試驗決不能從氧化鹽酸氣中得出任何含氧的物質來。’

以上所說的實驗，不過是許多同類中的一個。因此得維主張為簡單計，不如假定氧化鹽酸是一種元素，於是他便命名為氯(Chlorine)，因為牠的顏色的緣故。不過得維並未能證明這氣體決不是化合物，他假定牠是元素的唯一理由，是氯不能

分解成他種元素罷了。這種主張，當時的化學家們，多數不敢輕信，給呂薩克和泰那爾尤其是如此。但是得維主張的必須在彼時成立，竟好像是一種定數。1813年，給氏發表關於碘的研究論文，這元素還是庫爾特瓦(Courtois)新近才發見的。次年，給氏又發表關於氟的著名研究。這些研究顯示着碘化氫，氟化氫和鹽酸氣是類似的化合物，又證實了氟化氫中決不含氧，那末鹽酸氣的不含氧，給氏自己反加以證明了。

基於這些研究結果，得維很自然地提出酸類必須含氫，而不必都含氧的假說來(The hydrogen theory of acids)。不過拉發西挨的大名，和傳統觀念，都很有力地阻遲了當時人的信仰。還是給呂薩克所提出來的折衷主張，能博得多數人的贊同。給氏主張把不含氧的各種酸另成一類，而題名為含氫酸類(Hydracides)。氫碘酸，氫氟酸等等名稱，便成立於這時候。

**得維的化學親和力說** 對於道爾頓的原子學說，得維抱着懷疑態度。至於電的理論，最初他本是‘化學派’，不過後來不僅改為‘物理派’，並且還好用‘接觸說’來解釋化學現象。當時的化學家們，慣於把化學親和力和地心引力比擬，甚至有人竟想設法證明牠們的相同。於是得維也就從而主張電和親

和力的相似,甚或相同。得維以為兩種物質相接觸的時候,便發生相反的電,而後來的化合作用,便是電的中和。所以在電解的時候,化合物的兩種成分元素,必須分別在兩極上得到各個在化合以前所原有的電,方才能再存在於游離狀態。這種見解,得維雖未能充分發揮,而不料日後卻成為柏齊利阿斯許多重要理論的基礎。

以上是得維在理論方面的許多貢獻。在實用方面,1817年,他發明礦工用的安全燈。1825年,他又提議彼時所通用包裹船底的銅中,如果和入少量的鋅,格外可以防禦侵蝕。這個提議,曾經有人採用過,後來因為水生植物,因此格外容易寄生,終覺這個辦法,還不切實用哩。

得維和法拉第(Michael Faraday) 世人常是這樣地說:法拉第是得維的最大發見。法拉第 1791年生在英國薩利(Surrey)的紐因吞(Newington)。他出身寒微,1804年,開始在書坊裏做藝徒。他一面訂書一面讀書,竟因此很得到些學問,尤其是關於科學方面。關於他和得維結識的始末,可細看下面的信,這是1829年12月23日,他寫給巴黎博士(J. A. Paris, M. D.)的。

‘先生:你叫我告訴你我最初認識得維爵士的經過,這是

我所極願意做的，因為這事可以證明他老人家的良善心腸。

‘當我做訂書藝徒的時候，我便很喜歡實驗，而厭惡做商人。有幾次，偶然皇家學院裏有一位先生，帶我到阿爾培馬爾街 (Albemarle Street) 去聽爵士的演講。我把他的演講記錄下來，後來還把牠用四開本印出來。

‘我想跳出工商界，這原不免有些自私，而從事於科學研究，這個我想起來，一定是很高尚而可羨的。這個心思，終於使我很勇敢而簡捷地就寫了一封信給得維爵士，表明我的興趣和願望，同時把我所記的演講記錄也寄了去。

‘他的回信，一一答覆了我的請求，現在我把原信附寄給你，希望你加意愛護，看過就寄還我，因為你可以想像到我是怎樣地珍貴牠啊！

‘你可以看到他那回信，是 1812 年年終寫的。在次年的年頭上，他叫我去見他，就告訴我他的實驗室裏，正有個助手的位置還空着哩。

‘一方面他既經滿足了我希望科學工作的要求，同時他又說了許多勉勵的話，告訴我研究科學是最堅苦的工作，即就金錢而論，所得的報酬也最少。他向我微笑地流露着科學家最高貴的情感，說：他讓我在數年之中慢慢地學習起來吧。

‘終於因爲他的美意，我在 1813 年 3 月裏，到皇家學院去做他的助手。在那年的 10 月裏，又隨他到外國去，幫助他實驗和著作。1815 年 4 月，我和他同回來，仍舊在皇家學院裏供職，直到現在，這是你所知道的，還在那裏。你的忠實的法拉第。’

法拉第在初任職的時候，只有二十五先令一星期的薪水，因爲他不曾受過正式的科學訓練。可是他的奇偉天才，竟使他在兩三年之內就在化學和物理方面，有許多不朽的發見，簡直可以和得維並駕齊驅。誰都知道法拉第關於磁和電之關係的偉大貢獻，這是近代電機工程的基礎啦。

在化學方面，許多近代通用的電化學名詞，都是法拉第所手創的：電解質(Electrolyte)，電解(Electrolysis)，電極(Electrode)，陽電極(Anode)，陰電極(Cathode)，游子(Ion)，陰向游子(Cation)，陽向游子(Anion)。這些名詞，法拉第在 1834 年公布於世，相傳在文字方面，他得力於休拔爾(Whewell) 不少。在物理學方面，電容的單位法拉(Farad) 和電量的單位法拉第(Faraday)，都是紀念他對於電學的貢獻的意思。此外關於氣體的液化，關於苯和萘的兩種磺酸之發見，以及其他關於化學的貢獻等等，以後還要詳細說明。法拉第對於宗

---

教的信仰很深；他爲人慷慨，所以有人說他的德性的足以爲人所欽佩，甚至過於他的科學造詣。1825年起，法拉第繼得維爲皇家學院的教授，直至1867年他去世爲止。

## 柏齊利阿斯的偉業和二元論的興起

柏齊利阿斯 ( Jöns Jakob Berzelius ), 1779年8月20日生在瑞典的發費松達 (Väfersunda)。他父親是林刻平 ( Linköping) 地方一個教師，在1783年便逝世；他的母親，再嫁後不多年又死去。因此這可憐的大科學家，自小生長在親戚的家庭中，備受着世態炎涼之輩的白眼。及



柏齊利阿斯

( Jöns Jakob Berzelius, 1779—1848 )



至進中學以後，他的處境，依舊是很窘困。他不喜歡研究古典文學，而卻對於自然歷史很感興趣，加以他又不是個善於趨奉，先意承志的人，因此在他離開那學校的時候，當局竟給他一張證書，說他不堪造就（……justified only doubtful hopes），這真不能不佩服那些教師們的獨具隻眼了！

柏氏後來在烏普薩拉（Upsala）大學習醫，覺得那裏的功課也很平常，同時和教授們又不免隔閡。當柏氏被考試化學的時候，那教授竟說他是應該失敗的，不過那人又好像很仁慈地表示如果他的物理學能考得好些的話，他還可以被原諒他這個短處。幸運得很，柏氏的物理，還考得不差。

其時柏氏進行化學研究，或在實驗室裏，或在他自己的屋子裏。1802年畢業之後，他到斯托克荷爾姆（Stockholm）一家醫院裏去服務，空閒的時間，繼續地研究化學。他的工作，漸漸地引起那裏一個醫學校的注意，最後竟被聘為化學教授。自此以後，柏氏的聲名日盛，榮譽，頭銜，獎章、獎金，紛至沓來，很深刻地反映着他早年的刻苦生活。死於1848年8月7日。

**十九世紀初葉的化學問題** 從上文看來，十九世紀初葉，化學中久懸待決的問題很多。舉其犖犖大者說，化合物如何表記？原子量（和化合量不同）可以測定的麼？酸類的主要

成分是什麼？電流何自而來？電解時電流的作用之機構如何？親和力是什麼？能否作量的測定？凡此種種，柏氏都能根據巨量的實驗事實，而各有相當可靠的見解。

柏齊利阿斯是化學史上繼往開來的功臣。化學能成爲一種有系統的科學，柏氏真是厥功甚偉。他對於化學理論，能拾遺補缺，而一以貫之，其思想之博大精深，前人無出其右。這些貢獻的發表，一部分由他的著名雜誌(Jahresbericht)，那是1810年他所創辦的，他繼續編輯到他的末日；一部分由他的著名教本，那是1808年初版，後來又改訂過四次，曾被譯成好幾種文字。柏氏生平的不朽論文不下三十篇，討論着各種化學問題。他的實驗事實之廣博，而又發人所未發，其實驗結果的準確無匹，以及其思想的健全，在在使柏氏在學術界裏，占有曠古未有的地位。所以自1820年以後，他簡直可說是一言而爲天下法的大師，社會上對於他的一句空話，往往認爲比旁人證實過的事實，還要有價值些。無疑地，此後在化學思想方面，他無異是個獨裁者，旁人幾乎不敢贊一辭。因此下文對於柏氏的各種主要見解，至少不得不簡略地說一說。

柏氏發明至今沿用的字母符號，這事完全是他的創作。他又採用拉發西挨的化學名詞，而修訂成一種有系統的化學

命名制度。這些對於化學的討論和計算，不知要便利了多少。在化學史上說起來，柏氏一生，不單在完成拉氏的未竟之功，並且還在把拉氏的功蹟，發揚光大。而對於後世，他的思想和事蹟，又有莫大的影響。所以說柏齊利阿斯是化學史上繼往開來的一大功臣。

關於化合量的研究 柏氏最先的研究，是屬於電學方面的，以後再說吧。在1810—1818年間，他有好幾篇論文發表，題目是‘測定無機成分互相化合時的一定而又簡單的比例之嘗試’。這種工作，在1807年他便開始，在另一方面說起來這本是他終身的工作啊。他對於道爾頓和利赫忒的觀念，有很深刻的印像。不過他卻明白像他們二人的分析技術，恐怕還不能獲得很可靠的結果。於是他自己對於元素化合量的測定，十分地謹慎從事。在十年左右的時期中，他親手製取、精鍊和分析過二千多種的化合物，而從此定出四十三種元素的化合量來。吾人該可想到柏氏那時的實驗設備，恐怕比一個普通廚房的，好不了多少；而所用的試藥，又多要自製或精鍊；尤其是分析方法，多數還要自己創造出來哩。但是他卻能排除萬難，而獲得很精確的結果。只此一端，就夠我們的景仰了。下面並列着幾個1826年柏氏所發表的原子量，和1931

年萬國原子量公會所公布的數值，這就可當柏氏天才的紀念碑了。

	<u>柏氏</u> 的原子量	1931 的原子量
鉛… … … … … … … … … …	207.12	207.22
氯… … … … … … … … … …	35.41	35.457
鉀… … … … … … … … … …	39.19	39.10
硫… … … … … … … … … …	32.18	32.06
銀… … … … … … … … … …	108.12	107.88
氧… … … … … … … … … …	14.05	14.008

柏氏的原子量標準本是  $O = 100$ ，上面表裏的數值，已經依照  $O = 16$  的新標準換算過了。

**關於原子量的研究** 以前說過道爾頓曾假定最普通的化合物，都有最簡單的化學式。這種假設，柏齊利阿斯深以為不可靠，於是他不得不設法探求別的準則。從給呂薩克的氣體定律，他得到一種新假設，即是單質氣體的原子量，必和等體積各氣體的重量成比例。至於化合物氣體，他卻不敢冒昧從事，所以這種假設的效用，實在有限得很。那末關於其他元素，他又有何種準則呢？因為氧最能和多種元素化合，而氧元素在化學史上，本又有特殊的地位，即如柏氏自己也就說

過‘氧是化學的中心’，於是柏氏便又找出一種新準則來。他從鹽類分析的結果，看到中和時酸中所含的氧，和鹼中所含的氧，似乎都是簡單整數的比。

舉一個具體的例來說明吧。他曾用硝酸去氧化硫化鉛，而得硫酸鉛，那末硫酸鉛和硫化鉛中，硫和鉛的比量，該是一樣的了。依當時的理論，硫酸鉛是氧化鉛和硫酸（其實是硫酸酐）的加成物，而氧化鉛中，氧和鉛的重量比，又是已知的數值，那末其餘三倍於和鉛化合的氧，該是和硫化合的無疑了。既如此，和硫化合的氧原子數，必是三的倍數。如果假定便是三個，那末依據現在  $O=16$  這標準，硫的原子量應該是 32 無疑。更從這個例推廣出去，和十六份氧化合的鉛之重量，既是鉛的原子量，鈣鋇等金屬的原子量，也就可以如法測定出來了。從上文看來，柏氏的理解，雖則似乎比道爾頓等人的略覺高明些，但是還不能完全脫離無甚根據的假設。他自己，也明白這個缺點，所以他的一生，無時不在設法訂正他所定的原子量。

**度隆 (Dulong) 普替 (Petit) 定律** 1819 年，歐洲大陸上，有兩篇論文發表，都是對於原子量的測定極有關係的。一篇是法國工業大學 (École Polytechnique) 的兩位物理學教

授——度隆(1785—1838)和普替(1791—1820)——所著。他們測定過許多物質的比熱，因而發見多數固體元素的比熱和牠們的原子量的相乘積，都能近乎是一個相同的數目。這便是現今化學上所說的度隆普替定律。換句話說，他們又說：‘各種元素的原子，都有相同的熱容量。’他們覺得這又是測定原子量的一個新軌範，並且這個軌範完全根據實驗測定的物理常數，當然比較道爾頓和柏齊利阿斯的假設為佳。

不過在現在說起來，這個定律，也有許多缺點：一則比熱隨着溫度變遷，我們不容易選擇適當的溫度；二則對於原子量過小的元素，這定律不知什麼緣故，始終不能適用；至於他們原來的實驗錯誤，更不用說了。柏齊利阿斯對於這個發見，也始終抱着懷疑的態度。雖則他曾因此把他所定銀的原子量減半，但是對於碳的原子量，他卻堅持着不能依據這定律而變更，因為那樣一來，碳的氧化物便要寫成  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}_4$ ，這卻和許多化學事實不能吻合了。

密特射利赫 (E. Mitscherlich) 定律 密特射利赫 是柏齊利阿斯的弟子，後來繼克拉普羅特做過柏林大學的教授。他對於蒸汽的密度和苯的簡單化合物，都有很有價值的研究。不過他的最重要貢獻，卻在化學和礦物學與結晶學有關係的



密特射利綜

(Eilhardt Mitscherlich, 1791—1863)

幾方面。上節所說的兩篇論文中的另一篇，便是他的傑作。不同種物質而有類似，甚或相同的晶形，這是前人已經宣稱過的。但是密氏並不知道。他首先研究磷酸鹽和砷酸鹽，看到不論是何種金屬，這些鹽類的結晶形，溶解度等等性質，都完全相似，連結晶水的多寡，也是如此。他又研究礬類(Vitriols)和明礬類(Alums)，覺得也有同樣的情形。因此他便提出他的定律說：‘同數原子依同種情形相化合，發生相同的結晶形。結晶形與原子的種類無關，只與原子的個數和結合方式有關係。’

至於這定律的應用，現在舉個例來說明吧。從鉀明礬的化學式  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ，可以知道鐵鈉明礬的化學式是

$\text{FeNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。既如此，鈉和鐵的原子量，就這化合物論，該是能與六十四份硫化合的重量無疑了。

柏齊利阿斯對於這個定律，比對於度隆普替定律多注意些。從下面一段記載，可以看出他所受的影響來。

‘這是已知的，氧化鉻中含三個氧原子；而鉻酸（鉻酐）中含加倍的氧。從鉻酸鹽的分析，知道酸中所含的氧，三倍於鹼中所含的，而很多含三個氧原子的酸像硫酸等，卻也是如此。爲求上列事實的吻合起見，應可假定鉻酸中含一個鉻原子和三個氧原子；氧化鉻中含兩個鉻原子和三個氧原子。錳，鐵，鋁等金屬的氧化物，既是和鉻的氧化物同晶形，而牠們的氧化物中，又已知道也各含三個氧原子，那末其中必須各含兩個金屬原子了。氧化鐵的化學式既是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，氧化亞鐵的就該是  $\text{FeO}$ ，而凡是和氧化亞鐵同晶形的氧化物，都該是含一個金屬原子和一個氧原子了。’

**柏氏的二元論** 上文已經說過柏氏的化學思想，有許多是脫胎於拉發西挨。拉氏在他的化學概論裏，囊括着九百種物質，其中元素除外，其餘不屬於酸，鹼，和鹽的，不過三十種左右。所以這是很自然的，他要把一切化合作用，都看作和鹽的生成相類。他認爲鹽是酸和鹼的加成物，而鹼又是金屬和氧



的加成物，酸又是非金屬和氧的加成物。足見化學變化，無非是兩種物質的加成罷了。

拉氏似乎沒有明白地說鹼中也要含氧，也許是因為當時有許多鹼，還沒有能證明牠們是氧化物的緣故。上節說銨和少量的氧化合則成鹼，和多量的氧化合又成酸，這事又將如何解釋呢？自得維發見鹼金屬之後，這種疑團才冰釋，於是在酸方面，例外只有鹽酸和氫氟酸，在鹼方面，例外只有氨罷了。

柏氏對於氯為元素的意見 柏氏最初很固執地擁護舊觀念。到1815年，他還有一篇一百多頁長的論文，末了的結論說：‘我所需要的，化學中每一理論，都要和主要的原理一貫而不矛盾。直至這原理根本發生動搖的時候，我才放棄這些理論哩。’柏氏自恃名震一時，而晚年的思想，又日見偏執，當時他對於許多新觀念，往往如此。不過柏氏也有虛懷若谷的地方。直到1836年，酸之含氫說，忽然又發生過一次問題。柏氏卻寫信給羅斯 (H. Rose) 說：‘關於無水硫酸和氯化物的實驗，使我感覺無上的興趣。這些實驗指示着強硫酸不單不是  $\text{SO}_3$ ，並且也不是  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，牠直是  $\text{SO}_4 + \text{H}_2$ 。而相同的理論，也適用於氯化物，好像牠適用於含氧酸的鹽類一樣。’二年後，他寫信給利俾喜，也有同樣的主張。因為這種懷疑，

不久就消滅，所以柏氏關於這問題，不會有什麼論文。相傳柏氏在 1820 年的放棄舊觀念，是受了給呂薩克和度隆的影響。上文說過給氏調和新舊觀念，而主張酸有含氧酸和含氫酸的二類。最初柏氏對於這種區分，還不很滿意，後來因為這卻有助於他的二元論，才肯正式承認的。照二元論說，含氧鹽固然依舊是酸和鹼的加成物，而鹵素化合物，卻也是金屬和鹵素的二元化合物啦。

**氮中是否含氧** 1808 年得維曾說過他發見氮中也含有氧。雖則亨利和柏托雷曾發見過氮能定量地分解為氮和氫，但是柏齊利阿斯的擁護得維見解的主張，仍不為所動。不僅如此，柏氏還很多年地認為氮是某種尚未發見的元素之氧化物，這元素他定名為‘氮’ (Nitricum)。直到 1822 年，他才放棄這錯誤的信仰，據說由於安培的建議，他信任氮的生成鉍鹽，必先和水化合成氧化鉍，然後再和酸成加成物。

雖則如上文所說，柏氏到後來，曾放棄過他許多原來的主張，但是對於二元論，他卻堅持到底。無機物質，除去元素，都可看作由兩種成分所加成。二元化合物（氧化物之類）和鹽類不必說了，酸性鹽可看作酸和鹽的加成物；鹼性鹽，看作鹼和鹽的加成物；重鹽，看作鹽和鹽的加成物。

但是元素爲何不能以他種方式化合呢？況且許多三元化合物，那時並非沒有，並且還不能否認啊。關於二元論之理論的解釋，不能不歸功於電和親和力的關係，下面再說吧。

**化學作用之電的解釋** 柏氏在畢業後不久，就和他一個朋友(Hisinger)，共同做過許多鹽類電解的實驗，這是他對於電之認識的發軔。以前得維曾經主張過當不同種原子接觸的時候，牠們就分別帶相反的電，其強弱隨元素而不同。柏氏的主張，比得維的還要更進一步。他假定原子各有兩極，好像磁鐵一樣，一個極帶陽電，一個極帶陰電。但是一個原子的兩極上所帶的電，強弱不必相等，例如氮原子的陰電多於陽電，而鹼金屬原子的情形恰相反。柏氏認爲氧是‘絕對陰性’的，而鉀是另一個極端。因此他排列一張表，其實便是以前所說的電勢次序表，不過柏氏是根據化學性質排成的罷了。這表中，氫近乎占在中央。

**二元論之電的解釋** 從上節所說的解釋看來，二元論的解釋，便可不言而喻了。硫對於氧爲陽性，所以牠們化合成硫酸（硫酐）；鈣和氧的化合成石灰也是如此。硫酸中含氧過多，依舊是陰性的，而石灰中鈣的陽性力較強，所以石灰和硫酸再化合而成硫酸鈣。有許多時候，就是這二次作用所成的

鹽，也不必便是絕對中性的，所以鹽和鹽往往還能加成重鹽。至於三元化合物，也可看作第三元素和二元化合物所加成的。關於這種解釋，柏氏有一段記載如下。

‘……因此每一化合物，無論牠含有幾種元素，都可分為帶陰電和帶陽電的兩部分。例如硫酸鈉，並非含有鈉硫氧的三部分，其實含有氧化鈉和硫酸的兩部分，這兩部分又各由陰陽兩種成分所加成。同樣地，明礬也不能看作直接由各種元素所構成，其中的硫酸鋁好像是陰性元素，而硫酸鉀好像是陽性元素’。

**柏氏對於電解的解釋** 根據以上所說的見解，電解時，電流不過把鹽類分成原來的陰陽二成分，而在兩極上游離罷了。如果另有其他作用發生的話，這兩個成分，也許就不能直接釋放出來。依柏氏的意見，酸類不能被電分解，不過增加水的傳電力罷了，而被電分解成氫和氧的卻是水。鹽類像硫酸鉀電解時，先分成硫酸和氧化鉀，這兩個成分又各與水化合，所以實際被電解的還只是水。不過鹽類像硫酸鋅被電解時，卻又不同，硫酸和水都不被分解，被分解的是氧化鋅，所以一個極上發生氧，而另一極上發生鋅。當時有人主張硫酸鋅的電解，其實也和硫酸鉀一樣，不過陰極上發生的氫，又把氧化鋅

還原成鋅罷了。柏氏對於這種主張，卻不以爲然，因爲就普通情形而論，鋅反能分解水而發生氫啊。至於柏氏對於電之來源的見解，他也和得維一樣，先信仰化學說，而後又主張接觸說。其理由何在，等將來說到法拉第定律時再說吧。

以上是 1820 年以後，柏氏所主張的二元論之概況。這學說確曾風行一時，雖則不久牠便要遇見許多嚴重的打擊，而終歸屈服。便是在近代，礦物質的分析結果，依舊算成酸性和鹼性的氧化物；氧化和還原的方程式之等衡法中，依舊有一種是應用這理論的，足見歷史上的事實，都有個前因和後果的啊。

弗勒(Wöhler)的柏氏之回想錄 有好幾年，柏齊利阿斯常歡迎一兩個有志的青年化學家，去到他的實驗室裏實習一二年。這些幸運的人，後來每多是成名的學者。弗勒在斯托克荷爾姆的時期，是 1823—4 年的冬季。他有一篇文字(Jugenderinnerungen eines Chemikers)，可當柏齊利阿斯的回想錄，現在節譯一部分在下面。

‘我立在柏齊利阿斯的門前，按着鈴，心裏跳個不住。門開了，一個服裝整齊，儀容修潔的人走出來，這便是柏氏。他很和藹地歡迎我，說他已盼望我多時了，問我一路平安否，這

都用德語說的，他對於德語，和法語英語一樣地熟練。當他同我走進他的實驗室，我彼時如在夢中，不信我竟能跑進這無上高貴的屋子，而達到了我的目的。

‘第二天早上，我便開始工作。我得到一個專用的白金坩堝，一座天平和法碼，一個洗瓶，此外還有一個吹管，這吹管的用途，他老人家十分地注重啊。燈裏用的酒精，和噴燈需用的火油，我須自備；普通的試藥和器具，我和他公用；像黃血鹽之類的特殊藥品，斯托克荷爾姆沒有出賣，我必須到律培克 (Lübec) 去寄來。彼時這實驗室裏的實習生只有我一個；在我之前，有密特射利赫和羅斯弟兄 (H. and G. Rose)；在我之後，有馬格那斯 (Magnus)。這實驗室包括兩間普通的房間，佈置非常簡單：沒有爐子也沒有烟櫥，沒有水管也沒有煤氣。在一間裏，放着兩張松木做的通用長工作桌，一張旁邊坐着柏氏，另一張便是我的。靠着牆壁，安放幾個藥品櫥，櫥的中間，有一張放水銀槽和噴燈的桌子，噴燈上有個出氣管，一直連到火爐的煙突裏。除此之外，還有一個沖洗水槽，上面是一個石製的貯水盆，盆下裝一個龍頭，下面便是一個缸。在這水槽裏，每天那守規律的廚子安娜 (Anna)，必須來洗滌儀器。在另一個房間裏，放着天平和幾頂放儀器和工具的櫥。靠近這

間屋，另有一個小工場，場裏有一張車床。在附近的廚房裏，有一個難得用到的小爐子，和一個一直燒着的砂盆。

.....

‘氰酸的研究，在我是第二次試驗，柏氏卻非常感覺興趣。他很滿意地給我看，他在他所創辦的雜誌(Jahresbericht)裏，所寫關於我對於氰酸的首先幾次實驗的論文。他又表示他的意見說：這類實驗，對於氮為元素的可能性，有很大的幫助。我聽到他現在口稱氮，而不說氧化鹽酸，很覺得奇怪，因為直至這時為止，他一直是舊觀念的頑強捍衛者啊。有一次安那正在洗一個蒸發皿的時候，她說那裏面氧化鹽酸的氣味很重。柏氏便說：“聽着，安那，你不能再叫氧化鹽酸了。叫牠氮，這比較更好些。”

.....

‘……柏氏常常是很愉快的，在工作的時候，一面又做着各種嬉戲，遇到有趣味的故事，便狂笑起來。如果他在不高興，眼睛發紅，我便知道他又在發週期性的頭痛老毛病了。每逢病發，他便整幾天地關在自己的屋子裏，不吃也不見客。每遇一個新奇的觀察，他必然非常高興地喊叫我：“喂，博士，我已經找到些有趣味的事情哩。”

‘有些時候，他和我作夜談，題目大概是關於他到法國和英國的旅行，關於給呂薩克，泰那爾，度隆，武拉斯吞，得維，和當時其他科學名人的居多。這些人是我們後輩的模範，柏氏和他們都很熟悉，各人的個性，他都能描模盡致。他所最敬重的，要算給呂薩克和得維；得維的天才，他尤其羨慕不置。他常和這些人通音問，他們的信，他都保藏着。我很高興地能獲得他的允許——拜讀，後來他還把雜誌上所載關於他的旅行一段記載給我看，那裏面詳記着的巴黎和敦倫的巡禮。’



## 二元論在有機化學中

在討論應用二元論於有機化學中的情形以前，先須把和這事有關係的三位化學家來說一說。

**弗勒**(Friedrich Wöhler) 1800年弗勒生在近法蘭克福(Frankfurt)的埃斯射爾斯哈因姆(Eschersheim)。他先在馬爾堡(Marburg)和海得爾堡習醫，後來由化學教授格美楞(Gmelin, 1788—1853)的介紹，才到柏齊利阿斯那裏



**弗勒**

(Friedrich Wöhler, 1800—1882)

去。在柏氏那裏，他得到極豐富的經驗，而成爲一個有技巧的分析技師。1824年，他回到德國，先後擔任各學校的化學教授，最後在革丁根 (Göttingen) 大學，從 1836 年起，直至 1882 年他去世爲止。

弗勒的科學工作，範圍很廣，以後將時常說到。就歷史價值較小的先說，1857年，他發見鋁；他研究過氰酸鹽和尿酸；他首創現代製磷的方法；他差不多研究過所有已發見的元素。弗勒是個極負盛名的教師，外國學生慕名到革丁根大學去從他的，不知多少，尤其是美國人。他的名著，有 1875 年出版的化學教本 (Lehrbuch der Chemie)，先後共有十五版之多。

利俾喜 (Justus Liebig) 1803 年利俾喜生於達姆斯塔特 (Darmstadt)。他父親是個藥商，所以利俾喜對於化學，可說是自小就耳濡目染了。他常替父親到國家圖書館去借書，因此得畢讀那裏所有的化學書籍。十六歲，從製藥師習藝，不久便被辭退。他小時留心看賣藝者的製造雷酸銀，便學會了，於是在製藥師那裏，他又實驗起來，結果據說把屋頂竟炸去了一部分。此後他懇求他父親送他進大學。1820 年，先進波昂 (Bonn) 大學；一年後，又隨開斯特納 (Kästner) 教授到挨爾

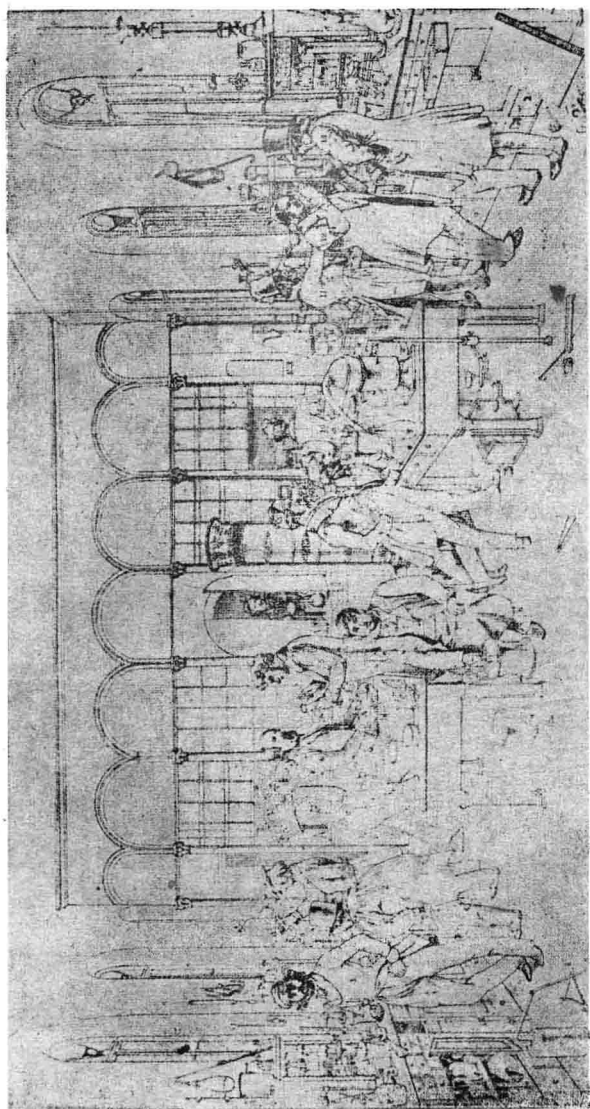
蘭根 (Erlangen)。在那裏他因為加入一個學生團體，是政府所嚴禁的，同時他也感覺在德國恐怕沒有什麼可學的，於是他又離開埃爾蘭根。1822年，大半由於開斯特納的幫助，他取得公費到巴黎去留學。在巴黎，他先認識了哈姆善爾特 (Humboldt)，因此獲見給呂薩克。給氏允許他在他的實驗室裏工作，關於雷酸的研究，便是在那裏做的。不多時，埃爾蘭根大學特贈他博士學位。1824年，他便回到德國去，擔任那規模很小的歧孫 (Giessen) 大學的教授。



利俾喜

(Justus Liebig, 1803—1873)

歧孫大學的實驗室 利俾喜採用一種實驗室教學法，此後就成為各實驗室的模範。學生先須熟鍊定性和定量分析，再製取幾種有機化合物，然後才由教授提示問題，以供研究。利氏的實驗室雖極簡陋，可是因為那裏面研究成就之多，和利



歧孫大學中利俾登的實驗室

氏的學邃善教，不久就有名於世，環球學生，趨之若鶩。利氏自己最初的工作，屬於純粹有機化學，後來他的興趣，又移轉到生理，農業，和食物等應用問題上去。因為早年的操勞過度，利氏晚年的身體，不甚強健，所以 1852 年牟尼克 (Munich) 大學聘請他的時候，他竟聲明不擔任指導實驗的工作。1873 年利俾喜死於牟尼克。

利俾喜對於有機分析的貢獻 有機分析，肇端於拉發西、柏齊利阿斯，和給呂薩克，也各有改進的地方，但是利俾喜的貢獻，要算獨多。現在所用的燃燒法，就是利俾喜所用的方法。這方法的簡捷而易於從事，相傳利氏曾自誇一個靈巧的猴兒也能操作，你就可想而知了。利俾喜的為人很有些古怪，熱心而自信力很堅，不甘讓步。他自己固然自甘為學問而犧牲，對於學生和助手，也時時以此勉勵他們，遇見有懈怠的時候，便立刻加以斥責，這種教訓，他們後來很感謝他。

弗勒和利俾喜的友誼 簡單地說，弗勒是個拘謹謙抑，而世故很深的人；利俾喜是個熱情奔放，而剛愎自用的人，他們怎會交誼很厚呢？這也是俗話所謂不打不成相識啊。1823 年左右，利俾喜分析雷酸銀，發覺牠的組成，和弗勒所認為氰酸銀的恰相同。不同種物質，而有相同的組成，這是彼時所從

未聽過的事，因此利俾喜就直捷地說弗勒的分析不可靠。經再度分析之後，利俾喜究不能讓偏見和武斷蒙蔽了實驗事實，結果同分異構(Isomerism)現象，反藉此彰明，這名詞是1830年柏齊利阿斯創用以解釋酒石酸的。自此以後，兩人時常共同研究許多有機化學問題，因之交誼就隨着篤厚起來。兩人常有書信往還，這些信現在都已經刊行於世。從這些信裏，我們不僅可以看到他們的治學方法，同時也可看出各人的風度來。下面是弗勒勸導利俾喜的信裏的一段。

‘和馬香(Marchand)這起人爭執是沒用的。你徒然耗損你自己，發怒會毀壞你的肝腦。你設想已到了1900年吧，那時我和你都已重新分解成水，碳酸氣，和氨，我們骨骼裏的石灰，也許已屬於一條狗，牠便是發掘我們的墳墓的。……彼時誰還記得你的科學辯論——你的為科學而犧牲健康與和平呢？一個也沒有啊；但是你的正確觀念，你的發見，卻會從那些無關緊要的事物中分離出來，永垂不朽。不過我又怎樣能勸獅子吃糖啊！’

下面是利俾喜為另外一件事的回信。

‘波根多夫(Poggendorff)是個蠢才，便是你也是半個，雖則你所有的意見，我很原諒，因為你是好意。……所有的膽

汁，這是我對於這事蓄積已久的，我現在完全向他傾注出來，……但是在另一方面，我不得不堅持我的主張，至死不變。我便是這樣的。’

**杜馬**(Jean Baptiste André Dumas) 杜馬 1800 年生於

阿雷(Alais)。他最初學古典文學，後來因為喜歡科學，人家告訴他必須先補習數學，這個他是在圖書館裏自修的。

1815 年他父親送他從製藥師習藝，一年後又改從日內瓦一個製藥師。

他自小對於生理問題便感覺興趣，這時他對碘

對於甲狀腺炎(Goiter) (Jean Baptiste André Dumas, 1800—1881)

的治療，毛地黃(Digitalis) 的生理效用，紅血球的功用等等問題，都有許多重要研究，這些研究，很引起柏齊利阿斯的好評，和哈姆普爾特的注意。後來哈氏勸杜馬到巴黎去，1823 年，杜馬便離開日內瓦。在巴黎，杜馬不久便成名，最後在巴



杜馬

黎大學做教授。他和柏齊利阿斯和利俾喜，也常有科學方面的辯論，杜馬往往能自圓其說。他的名著(Traité de Chimie)，共計八冊，在1828—48年間，先後出版過很多次，還被人譯成德文哩。

有機物中氮之測定法，蒸汽密度的測定法，和有機化學中，取代作用的闡發，這些都是杜馬的貢獻中，我們所最熟悉的。1848年後，杜馬常參與社會事業，他還做過關員。1884年，死在一個名叫康(Cannes)的地方。

有機化學在1852年 到這時為止，有機化學有許多已知事實，還沒有什麼原理可說。拉發西認有機酸是‘複基’(Compound radical)的氧化物，而‘複基’含碳和氫。1815年，給呂薩克發見氫根。得維又確認過鉍根。不過根和基在當時尚未有明白的界說和概論。1825年左右，醇類，醚類，酯類等雖已很熟悉，但是牠們的化學式，還諸多謬誤，且不一致。

根據二元論，既是硫酸的化學式可從硫酸鈣是 $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$ 而定為 $\text{SO}_3$ ，那末從醋酸鈣的化學式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$ ，也當定醋酸的化學式是 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ 了。當時的習慣，凡是從分析結果所得酸中的氫和氧，必除去在成鹽時所可失去的水，這水如果酸經加熱即可放出，那末叫做結晶水；否則叫做‘組成水’(Water



of Composition)。同時阿佛加德羅的觀念，既經道爾頓和柏齊利阿斯等所否認，蒸汽密度，當然也認為和化學式無關。醋酸的化學式既然如此，那末酒精和醚的，就該是  $C_4H_{12}O_2$  和  $C_4H_{10}O$  了。同理，沼氣和乙烯，常寫作  $C_2H_8$  和  $C_2H_4$ 。當時有機物化學式的歧誤，還不止如此，有人從武拉斯吞主張  $C=6$  而  $O=8$ ，更有人主張  $C=6$  而  $O=16$ ，由此所算的化學式，又和上面所舉的不同了。綜上所說，可見有機化學進展的阻遲，受前人對於酸類見解之錯誤的影響，委實不小啊。

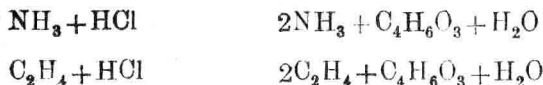
**柏齊利阿斯原來的態度** 柏齊利阿斯最初並未遽然應用二元論於有機化學中，他認為有機物根本和無機物不同，牠們是由於‘生命力’(Vital Force)所造成的。但是1828年，弗勒蒸發氰酸鉀和硫酸銨的混合溶液，誰想卻不得氰酸銨，而得尿素，於是‘生命力’之說，才不攻自破。相類的發見，後來又有許多。因之有機物的生成，也假定由於化學親和力，即是二元論也適用於有機化學中了。不過像多數有機物的不是電解質，這學說的能否應用，卻是個很費推敲的問題。

**乙烯是基的理論** 便在1828年，杜馬又有一種新理論出來。他認為許多和酒精有關係的有機物，如果當作乙烯的加成物的話，牠們的關係，可以格外明顯。現在先舉例如下。

現代化學式	杜馬的化學式
氯乙烷..... $C_2H_5Cl$ .....	$C_2H_4 + HCl$
乙醇..... $C_2H_5OH$ .....	$C_2H_4 + H_2O$
二乙醚..... $(C_2H_5)_2O$ .....	$2C_2H_4 + H_2O$
醋酸乙酯..... $CH_3COOC_2H_5$ .....	$2C_2H_4 + C_4H_6O_3 + H_2O$
硫酸氫乙酯..... $C_2H_5SO_4H$ .....	$C_2H_4 + SO_3 + H_2O$

這便是杜馬的‘乙炔基’(Etherin Radical)學說,這名詞卻是柏齊利阿斯所創。又上面表裏的化學式,並非杜馬所原用,杜馬是根據  $C=6$  和  $O=16$  去計算化學式的。至於這理論,缺點雖多,也不無實驗根據,例如乙炔可由酒精失水而成,而乙炔和硫酸化合,便成硫酸氫乙酯了。

根據這理論,杜馬又主張氮和乙炔同樣地也是一種有機基,例如氯化銨和醋酸銨的化學式,便很容易證明與氯乙烷和醋酸乙酯的相類如下。



杜馬對於這種類似,主張很力,甚至他竟說乙炔如果能溶於水的話,一定能使紅色試紙變藍哩。

苯甲醯基(Benzoyl Radical)的發見 上述杜馬的理論,雖和二元論也還符合,但是柏齊利阿斯卻是疑信參半,因為杜

馬沒有注意到根和氧的關係。誰想在另一方面，杜馬的理論卻生出個佐證來。1832年，利俾喜和弗勒，從苦杏仁油的研究，發見苯甲醯(Benzoyl)是多種化合物所含有的基。吾人知苦杏仁油中含有苯甲醛。利俾喜和弗勒觀察牠能變為下列許多物質(用近代化學式)： $C_6H_5COOH$ ， $C_6H_5COCHO$ ， $C_6H_5COCl$ ， $C_6H_5COCN$ ， $C_6H_5CONH_2$ ， $C_6H_5COOC_2H_5$ 等。根據那時的化學式(近代的加倍)，各化合物中，豈不是都含有 $C_{14}H_{10}O_2$ (即 $C_6H_5CO$ )這個所謂苯甲醯基嗎？依他們二人的見解，這些化合物，都是這種基的加成物，例如苯甲醛是 $C_{14}H_{10}O_2 + H_2$ ，苯甲酸是 $C_{14}H_{10}O_2 + O$ ，氯化苯甲醯是 $C_{14}H_{10}O_2 + Cl_2$ 等。柏齊利阿斯贊許這種發見實開有機化學的新紀元。因此，他對於這基，另定一個名稱(Orthoin)，同時對於杜馬的學說，也就深信不疑了。

柏齊利阿斯的乙基學說(Ethyl Theory) 拉發西本主張複基應和元素一樣，牠們的氧化物便該是酸。後人引用基這名詞，卻忽略此點，例如氰基，銨基，乙烯基，苯甲醯基，都是這樣。自1833年起，柏齊利阿斯重申拉氏的定義，因此對於乙烯基和苯甲醯基都根本否認。他主張乙烯基應改為乙基 $C_4H_{10}$ ；苯甲醯基其實是 $C_{14}H_{10}$ 的氧化物，而苯甲酸是含氧更

多的氧化物罷了。這種見解，對於鈹基也同樣適用。現在舉幾個實例如下。

乙基	$C_4H_{10}$	醋酸乙酯	$C_4H_{10}O \cdot C_4H_6O_2$
醚	$C_4H_{10}O$	氧化鈹(理想的)	$N_2H_8O$
酒精	$C_4H_{10}O \cdot H_2O$	硫酸鈹	$N_2H_8O \cdot SO_3$
醋酸(理想的)	$C_4H_6O_2$	醋酸鈹	$N_2H_8O \cdot C_4H_6O_2$
冰醋酸	$C_4H_6O_2 \cdot H_2O$	硝酸鈹	$N_2H_8O \cdot N_2O_5$
醋酸鈣	$CaO \cdot C_4H_6O_2$	苯甲酸	$C_{14}H_{10}O_2 \cdot O$

利俾喜採取這種見解，曾和杜馬作過學術上的辯論，到了1837年，杜馬也放棄他原來的主張。這時期是柏齊利阿斯的最後黃金時代，他的二元論，不僅是無機化學中，並也是有機化學中的金科玉律，無往不合啦。不過凡事盛極必衰，二元論的末日也就不遠了。

**利俾喜的醋基學說** 以前累諾 (Regnault) 曾從鹼和氯化乙烯的作用，得到氯代乙烯，彼時他寫作  $C_4H_6Cl_2$ ，因此便有人懷疑  $C_4H_6$ ，恐怕也是一種基。1839年左右，利俾喜從而主張這種見解，並定名為‘醋基’ (Acetyl Radical)，因為醋酸可看作牠的氧化物如  $C_4H_6O_2$ 。不僅如此，乙烯基也可看作牠和氫的加成物如  $C_4H_6 + H_2$ ；乙基也可看作  $C_4H_6 + H_2 + H_2$  或  $C_4H_8 + H_2$ 。因此利俾喜對於他這理論，深自滿意，因為他相

信無論乙烯基學說，或乙基學說的信徒，皆不致反對他的主張啊。不過他似乎沒有想到他這主張，卻完全違反了拉發西挨的基之定義啦。

**結論** 上文所說的，是化學史上最先關於基的學說。從乙烯基說起，基似乎可以游離存在的，乙烯和氯便是這種實例；而化合物的性質，也似乎和基的性質不無關係。到乙烯基轉變為乙基，杜馬便嘆惜爲了思想的一貫，卻捨真實存在的化合物不用，而改取理想的元素羣。最後乙基又變爲醋醯基，於是基的定義，去拉發西挨的見解愈遠，而和近代的觀念愈近，所謂基乃是元素羣，便於尋求相互產生的關係罷了。

## — 二 —

### 新事理的發見和二元論的瓦解

**有機化學中的取代作用** 據荷夫曼 (Hofmann) 的考證，杜馬對於取代作用的最初注意，由於他在參與推勒利斯 (Tuileries) 地方所舉行的大典禮時，看到蠟燭上發生窒息的烟霧。經他的研究，發覺蠟燭的外貌雖並沒有什麼奇特，但是燃點時便發生氯化氫。後來知道這是製燭所用的蠟，曾用氯漂白過的緣故。不久杜馬又把許多他種有機物用氯和溴來處理，也發見總有一部分的氫，能被氯或溴所取代，但是性質卻可無甚變更。

**羅隆** (Laurent) 的**核心說** 1836 年左右，法國人羅隆根據杜馬的研究，創出所謂**核心說** (The Nucleus Theory) 來。這學說也是一種基的學說，不過新基可由舊基的被取代而生成罷了。格美楞曾採用過這學說；但是利俾喜就實驗方面卻大

加攻擊；柏齊利阿斯在理論方面指謫更多；杜馬則不加注意，因為他也正是想另創一種類似的新理論哩。

**最初的方式論** 1839年，杜馬從氮和醋酸的作用得三氯醋酸。二者的組成雖異，而性質卻很相似。把牠們和鹼蒸餾，又得沼氣和三氯甲烷。後二者的關係，和前二者的關係也相同。因此杜馬首創後來所謂方式論(The Type Theory)。他主張化合物有二種方式：一種叫化學方式，例如  $C_2H_2Cl_6$  和  $C_2H_2Br_6$ ；一種叫機械方式，例如  $C_2H_2H_6$  (沼氣)， $C_2H_2O_3$  (理想的蟻酸)， $C_2H_2Cl_6$  (迷蒙精)， $C_2Cl_2Cl_6$  (氯化碳)等。至於原子在化合物中的關係，他認為和行星之在太陽系中無異。化合物的性質，全看其中所含原子的個數和牠們的排列——即是方式，而和原子的種類無甚關係。所以關於二元論，杜馬很認為未必盡然。

取代作用的實例，一天一天多起來，杜馬的新學說也一天一天地風行。他不單看到氫可被取代，鹵素，氧，甚至碳，也無不可被取代。同時代入的也不限於元素，根也未嘗不可以。有些地方，杜馬也不免言過其實，以致引起旁人的諷刺。1840年，弗勒托名文特羅(S. C. H. Windler)，著文描寫那作者如何把醋酸錳用氮來處理。那文字上說那作者依次用氮去取

代氫氧碳錳，結果得到一種只含氯和水的化合物，而性質仍似醋酸錳。因此那作者更進而宣傳在巴黎新出一種纖維，可製睡帽，那纖維和棉花無異，但是完全用氯製成的！雖則如此，杜馬的學說，在當時，一般人都認為也不無可取之處，不過柏齊利阿斯當然是例外啊。

**柏齊利阿斯的態度** 柏齊利阿斯對於羅隆的核心說，認為毫無價值，因為照他的意思，鹵素和硫都是陰性元素，至多只能取代陰根裏的氧，決不能取代陽根裏的氫。對於杜馬的理論，那根本推翻二元論的理論，無疑地他認為更是邪說。他認為三氯醋酸和醋酸並無相似之處。但是1842年，美爾孫 (Melsens) 又發見從三氯醋酸，可反製醋酸，因之杜馬的見解，無可非議了。柏氏不得已，只好改認醋酸是  $C_2O_3$  (彼時的草酸) 和  $C_2H_6$  (他定名為 Copula 基) 的化合物，而認為這  $C_2H_6$  中的氫是可被取代的。例如醋酸是  $C_2O_3 \cdot C_2H_6$ ；三氯醋酸是  $C_2O_3 \cdot C_2Cl_6$ 。然而這也不過是一時的權宜之計罷了。

另一方面，1837年，利俾喜和杜馬又共同給予柏氏的酸之含氧說一個重大打擊。這件事的前因，便是四年前格累姆 (Thomas Graham) 的一大貢獻。

**格累姆** 格累姆 1805年生於格拉斯哥，1824年，在那裏





格累姆

(Thomas Graham, 1805—1869)

任第一任倫敦化學會 (The Chemical Society of London) 的會長。據說 1862 年，荷夫曼所創的德國化學會 (Die Deutsche Chemische Gesellschaft)，便是模仿這個組織的。

1854 年起，他繼赫舍爾爵士 (Sir John Herschel) 任造幣廠長，至 1869 年他去世為止。他的貢獻，最早的 (1829 年研究起) 是擴散定律，即氣體的擴散率，和密度的平方根成反比

的大學畢業。1837 年，開始任倫敦大學的教授。1841 年，他的名著化學論概 (Elements of Chemistry) 出版。這書在 1908 年拉姆塞爵士 (Sir William Ramsay) 曾大加贊許，又曾由俄托 (Otto) 譯成德文，即是著名的格累姆俄托教本。

1836 年，格累姆任皇家學會會員；1841 年，

例。其次他關於液體擴散現象的研究，又是後來滲透理論的基礎；同時他又創結晶質和膠質的區別，所以後人每尊他為膠質化學的始祖。最有歷史價值的，是他關於磷酸的研究（1833年發表），下節中再細說吧。

**多鹽基酸類的確認** 至1833年為止，酸類都認為是單鹽基酸。近代化學中對於多鹽基酸類的認識，主要由於牠們有酸性鹽類。不過我們應知道，單鹽基酸也可以有酸性鹽，氫氟酸便是最好的例；而況依二元論寫化學式，更無從辨別正鹽和酸性鹽，如硫酸鉀和酸性硫酸鉀是  $K_2O \cdot SO_3$  和  $K_2O \cdot 2SO_3$ ，又如小蘇打是  $Na_2O \cdot 2CO_2$  和近代化學式對照起來，酸性鹽中少去一分子的水，這便是以前所說的組成水。因為酸性鹽中含二倍的酸（即酐），所以  $K_2O \cdot 2SO_3$  和  $Na_2O \cdot 2CO_2$  叫做重硫酸鉀和重碳酸鈉，至今還是如此。再說彼時酸性鹽和縮合鹽不分，例如酸性硫酸鉀是寫作  $K_2O \cdot 2SO_3$ ，而二鉻酸鉀寫作  $K_2O \cdot 2CrO_3$ ，便是到現在，二鉻酸鉀也還可叫重鉻酸鉀哩。

另外還有一個困難存在着，彼時鹼金屬的原子量是現在的二倍，因此硫酸鉀和硫酸鈉便寫成  $KO \cdot SO_3$  和  $NaO \cdot SO_3$ ，竟和硫酸鈣  $CaO \cdot SO_3$  相類，當然更看不出酸性鹽來了。至於原子價的觀念，那時本來還談不到哩。

格累姆研究得  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (逕用近代符號) 的區別; 例如前者和硝酸銀生白色沉澱, 後者則生黃色沉澱。如果依二元論寫化學式, 那末同是  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  罷了。格累姆把後者加熱, 發見牠失水而變為前者 (從沉澱的顏色看出)。這所失的水不能是結晶水, 因為二者的溶液, 性質是不相同的。格累姆又發見  $\text{NaPO}_3$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的種種關係, 完全和上述二者的關係相同。他又製備磷酸的重鹽 (Double salt), 發見重鹽的性質和單鹽不同, 更可證明兩種鹼, 乃同和一分子磷酸化合的了。他更同樣地研究砷酸鹽, 又得相同的結果。因此他主張酸類是氧化物和所謂 '鹼性水' (Basic Water) 的化合物, 而並非便是氧化物。他又主張上述磷酸鹽的不同, 便在含水的多寡上。所謂鹽, 便是把鹼性水換成金屬化合物所成的物質罷了。為明瞭起見舉例如下。

	<u>格累姆</u> 的化學式	近代化學式
磷酸	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
磷酸鈉	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$
磷酸氫二鈉	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
偏磷酸鈉	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
焦磷酸	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
磷酸二氫鈉	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$

偏磷酸鈉	$P_2O_5 \cdot Na_2O$	$NaPO_3$
偏磷酸	$P_2O_5 \cdot H_2O$	$HPO_3$
小天地鹽	$P_2O_5 \cdot Na_2O \cdot (NH_4)_2O \cdot H_2O$	$Na(NH_4)HPO_4$

**利俾喜對於有機多鹽基酸的研究** 1837年，利俾喜和杜馬，更採取格累姆的見解，去研究有機酸。他們只共同發表過一篇論文，次年利俾喜即單獨進行。利氏根據重鹽的能否生成，來決定酸的是否為多鹽基。由此他決定檸檬酸，酒石酸等都是多鹽基酸。細說起來，他的研究結果，也不無錯誤的地方。例如他把硫酸和鉀鈉兩種鹼中和，結果不得重鹽，而得兩種鹽的混合物，因此他使認硫酸是單鹽基酸。不過這些小錯誤，不足以影響他的理論的大體罷了。

利俾喜否認格累姆的酸是氧化物和水的化合物之說，因為有機酸類除去結晶水之後，委實無法可以從所有的氫和氧中，鑑別出組成水或鹼性水來。因此他覺得不如說酸是含有能被金屬置換的氫的化合物，倒來得簡捷而美滿。總之，無論利俾喜，或是格累姆，對於拉發西揆的酸之定義，同樣地是抱着反對的態度。得維也曾主張過酸之含氫說，因為柏齊利阿斯的反對，所以信仰未廣。便是利俾喜，最初也懷疑這主張，因為照得維的主張，下列兩方程式所示的同一中和作用，倒好

像不同似的。



誰想後來他自己也有同樣的主張出來呢？

柏齊利阿斯對於利俾喜的主張，當然不敢苟同，無奈柏氏終久不能左右多數的意見啊。自此以後，二元論的信仰，日見削弱；而杜馬，格累姆，和利俾喜等的新主張，則日見其不脛而走。取代作用一名詞，當時竟成爲化學界裏一種新口號。

**蒸氣密度和分子量的關係** 上述柏齊利阿斯所受到的打擊，還不是最早的。1826年，杜馬似乎有過和阿佛加德羅假說類似的見解，他並想用實驗來證明，因此才創至今沿用的測定蒸氣密度的方法。他想一定可以找出蒸氣密度和化合量的直接關係來。他試驗過汞和硫，結果卻大失所望。於是他反過來主張分子量不能從蒸氣密度中求得。上文說過柏齊利阿斯應用給呂薩克定律，曾主張過氣體元素的原子量，和牠們的密度成比例。誰想對於這事，柏氏倒又因此自信不堅起來了。

**同質多形現象** 以前所說的測定原子量的其他兩個準則——同形性律和原子熱定律，同樣地也發生了動搖。當測定

比熱的方法逐漸地進步以後，度隆普替定律也逐漸地顯出牠不適用於原子量過小的元素。同時密特射利赫又發見了同種物質，可以有數種結晶形——同質多形，因此以前所發見的同形性律，在原子量的測定上說起來，也便沒有多大用處了。

✓法拉第定律 最後柏齊利阿斯還有個打擊，這便是法拉第關於電化學的貢獻。

1831年，法拉第想設法證明靜電和電流的相似。他發見當一串來頓瓶放電的時候，一張澱粉碘化鉀紙和電極接觸，便立刻發生藍色斑點。他又用已知電流強度的電池來試驗，看發生同樣結果時，須通電多少時間，因為他知道這兩種電量應該是相等的。這個實驗之後，他又繼續電解過很多種物



法拉第

(Michael Faraday, 1791—1867)

質，精密地測定電極上發生各物質的重量，並且一一和一個串聯的稀硫酸杯中所生的氫來比較。結果他發見同量電所電解的各物質的重量，都和牠們的當量成正比例。這便是至今著名的法拉第定律。

法拉第因此主張親和力便是電，而電解是測定原子量的最好方法，因為這時他認為可以電解的物質，都含有一個陽原子和一個陰原子。法拉第所得的數值，和柏齊利阿斯所得的不同。柏氏定氧的原子量為 16，因之水的化學式是  $H_2O$ 。法拉第的電解結果，氧的重量八倍於氫，因之氧的原子量定為 8，而水的化學式是  $HO$ 。法氏所得碳鈣等元素的原子量，是柏氏數值的一半；鹵素等的，則彼此相同。其實法拉第的原子量，和 1813 年武拉斯吞所定的當量，相同罷了。

法拉第關於電的研究 法拉第的名著電的實驗研究 (Experimental Researches in Electricity) 是電化學的最重要文獻。在這書裏，他已能指出電解時傳電的物質，便是游子了。對於電流的來源，法拉第根據他的研究，深信所謂化學說。柏齊利阿斯對於他這主張，當然不能贊同。他的理由如下。照化學說，鋅、銅和硫酸所裝置的電池中，電流的發生，當然由於鋅和硫酸的作用。現在如果另裝一個電池，讓銅起作用，而鋅不起

作用，那末電流的方向，就該和以前的相反才對。這事他曾實地的試驗過。他把鋅浸在硫酸鋅溶液裏，在硫酸鋅溶液上面，很小心地注入一層硝酸，然後把銅浸在硝酸裏，最初銅當然是要起變化的，但是當銅和鋅用導線連接過以後，電流的方向，卻依舊和通常情形相同，並不如他的預料而相反。因此柏氏深信電流是化學變化的原因，而並不是牠的結果。這便是柏氏所以反對化學說的理由。

還有一點，柏氏當然更覺得不解。柏氏以為各元素的原子，應各有不同的電荷。而法拉第卻主張既是變化的量和電量成正比，那末各原子都應荷同量的電，所不相同的，不是電的量，是電的強度，這強度便是化學親和力。所以柏氏在他的著作裏說：‘……同一電流，會把一個銀原子從一個氧原子上分離，也能把一個鉀原子從一個氧原子上分離，而我們卻明明知道氧化銀是最不穩固的結合，氧化鉀是最穩固的結合啦。’柏氏極力反對法拉第的理論，不過事實畢竟勝於雄辯。

**結論** 柏齊利阿斯本是個不可一世的人物，他的一貫的理論，自認為顛撲不破，誰想到了晚年，卻四面楚歌，各種新發見，在在威脅他的貢獻，以致他不得不嘆惜此後的化學思想，恐怕又將反於混亂了。的確的，就思想的一貫論，柏氏的理



---

論，可說超過一切。而自柏氏的二元論崩潰之後，一時化學中竟缺乏中心思想，直到後來才有新理論代之而興。在這新理論中，柏氏所反對的各種學說，卻都有相當的位置。

## 一 三

### 該爾哈特和化學的改造

自二元論崩潰後，化學思潮又經過一個混亂時期，新的原理，一時尚未能產生出來。和將來的新原理之產生有重大關係的改造運動，發軔於該爾哈特 (Charles Frédéric Gerhardt) 和羅隆 (Auguste Laurent) 二人。這兩人最富於革命性，他們都重視新事理，而不以墨守陳規為能事。

**羅隆** 羅隆 1807 年生於法國近隆格爾 (Langres) 的拉福里 (La Folie)，最初就學於巴黎礦業學校 (École des Mines)。因為喜歡化學的緣故，1831 年起，改從杜馬 於中央技術學校，(École Centrale des Arts et Manufactures)，1837 年，得博士學位。次年，任菩爾多 (Bordeaux) 大學的教授，直至 1848 年，再回到巴黎 去任造幣廠的試金師。1853 年去世。

**該爾哈特** 1816 年該爾哈特 誕生在斯特拉斯堡 (Stras-

bourg)。1831年起，先在卡爾斯蘆挨 (Karlsruhe) 習化學，1834年，在來比錫 (Leipzig)。在這樣早年的求學時期中，他便從事於矽酸類化學式的校訂和分類，這事很為柏齊利阿斯所贊賞。他的父親希望他兒子幫助他造鉛粉，但是該氏不喜歡這個，所以他又從利俾喜一年，也很為利俾喜所賞識。



該爾哈特

(Charles Gerhardt, 1816—1856)

再度從事於鉛粉製造的嘗試之後，他決意到巴黎去。在巴黎，他漸漸地成名起來。1841年，到蒙培利挨 (Montpellier) 去任教授。1848年，和羅隆合創化學專門學校。1855年，任斯特拉斯堡大學的教授，次年便逝世。

在歧孫的時候，他曾向一個同學說他的理論是‘將來的化學’。確實地，他和羅隆關於基之理論的改造，很受當時人

的藐視和攻擊。因此他們兩人站在一條戰線上，自 1843 年以後，他們的工作，大都是共同從事的。兩人都富於整理組織的天才，可惜他們的實驗手術，比較地欠缺些。這點時常受旁人的攻擊，連帶影響他們的理論很多。

和杜馬的意見一樣，羅隆很主張取代之說。1836年，他所創的化學分類，便將有機物看作某某幾種基的取代物，很有些像近人把脂肪系化合物都看作烷族碳化氫的衍生物一樣。這便是以前所說的核心說。

**1840 年的化學表記法** 1840 年，有機化學尚無系統可言，名稱和表記，都極不一致。多數有機物的化學式，都是根據所謂‘四體積標準’（Four-Volume Basis），即是一式量牠們的蒸氣體積，和四原子量氫的體積相同。例如醋酸是  $C_4H_6O_2$ ，酒精是  $C_4H_{10}O \cdot H_2O$ ，鹽酸是  $H_2Cl_2$  之類。另有些化學式，卻又根據二體積標準，例如醚是  $C_4H_{10}O$ ，硫化氫，碳酸氣，水等的化學式也是如此。雖有杜馬的蒸氣密度測定的結果，然因有氯化銨，五氯化磷，以及硫和汞等等的反常現象，這事實當時竟無人重視。至於柏齊利阿斯用  $H_2Cl_2$  表鹽酸，卻還有個理由。他把氧化鉀和氧化銀寫成  $KO$  和  $AgO$ ，而認為酸的化學式，應該是能和一分子的氧化物中和的才是。

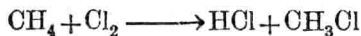
同時柏氏的原子量漸失信仰以後，武拉斯吞的當量，反日見通行，因此有許多化學式，又是根據  $C=6$  和  $O=8$  而寫成的，所以當時的文獻，委實紊亂不堪。例如柏氏把水寫成  $H_2O$ ，所謂‘劃線式’(Barred Formula)既可代表一當量氧和一當量氫相化合，又可代表一體積氧和二體積氫相化合。這種橫線，就好像是二的意義。

**該爾哈特的原子量** 該氏想統一寫化學式的標準。直至 1842 年，他還採用四體積標準，便在這時期中，發見了二元論的不合。彼時醋酸寫作  $C_4H_6O_8 \cdot H_2O$ ，依四體積標準，水該寫成  $H_4O_2$  才對哩。後來他和羅隆看出所有有機物的化學式，都可以被二除，因此才採用二體積標準。由此算出的原子量，大致能和阿佛加德羅的假說相符。同時累諾 (Regnault) 關於比熱的研究結果，也儘可足為佐證，不過該氏似乎不曾想到這層。至於他的見解，似乎去近代尚遠，1842 年，他的論文上還說：‘原子，體積和當量，都是同義的名詞’，便可想而知了。不過在當時，這也不僅他一人是如此啊。

**羅隆的原子量和當量的區別** 當量這名詞，一直是化學史上阻礙進展的暗礁。利赫忒主張當量是變化中元素相互置換的重量，原很近乎近代的定義了。可是武拉斯吞卻以為牠

是‘實際最簡單的化合量’。這兩種定義本有些相通的地方，因此當時人便很錯誤地認為當量便是原子量，而一原子（其實是分子）的酸必然中和一原子的鹼。這種觀念，又引出酸類都是一鹽基酸的謬解來。雖有前述格累姆和利俾喜的改正，當量和原子量的區別，還不明顯。直到1846年，羅隆的議論才刊布出來。羅隆指明當量是根據變化的重量關係；而分子量和原子量等，須從蒸氣密度求算。由此他又指出像氮氫氧等氣體的分，都是兩個原子所構成（他稱為 *Dyadide*）。在我們看來，這種見解，是何等的透澈，可是當時竟無人注意，化學思想的紊亂，也就可想而知了。

該爾哈特對於氣體分子含兩個原子的主張，當然贊同。因為他向來主張兩種有機物的作用，必是生成一種簡單的無機物，和一種有機物的。根據羅隆的主張，他更可把氮的取代作用之類，也併為一類了。舉例如下。



該爾哈特的殘餘物說 以上便是該爾哈特的殘餘物說（The theory of residues）的事實。這學說又稱為第二基說（The second radical theory），因為他的所謂殘餘物，很多

便是前人的所謂基。不過該氏極力否認這種相似，他認為他的所謂殘餘物，是與電無關的，不是能在分子中獨立存在的，更不能設法游離出來。該氏這學說是近代構造式的基礎，雖則他自己卻認為真正的構造，永遠無法推定。他只主張他的化學式，可以表記生成分解等等的變化，因之從各種變化，也不妨寫出不同的化學式來。例如從硫酸鋇的生成，可以寫作  $BaO \cdot SO_3$ ,  $BaS \cdot O_4$ , 和  $BaO_2 \cdot SO_2$ 。

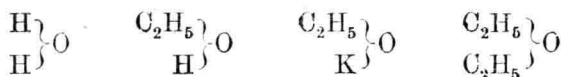
**酸類的鹽基度** 該爾哈特稱雙分解作用的生成物為‘成對化合物’(Conjugate Compound)。他看到酸類經過這種作用，鹽基度(Basicity)往往減小一，於是他應用這個規則去討論硫酸氫乙酯從硫酸和酒精的作用而生成，因而推定硫酸是二鹽基酸。他又認明有酸性鹽生成，並不是多鹽基酸的確證，因為鹽可以再和酸起加成作用的啦。他更注重多鹽基酸能生成酸性酯類，酸性胺類等事實，這些以後再說吧。

**該爾哈特的有機物分類法** 該氏主張有機物間有三種關係：一是同系(Homologous)，例如甲烷和乙烷；二是同性(Isologous)，例如醋酸和安息酸；三是同級(Heterologous)，例如酒精和醋酸。同級的化合物，性質雖不相同，而卻有相互生成的關係。該氏又認為任何有機物，至少有兩種關係。此

類關係一經確定，牠的化學性質，也就從而確定了。這便是該氏的有機物分類法，在有機化學上，是個重要史蹟。

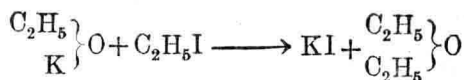
**胺類的發見** 以上是至1848年（柏齊利阿斯去世的那年）為止，各種重要貢獻的大概情形。便在那年，浮茲（Wurtz）發見脂肪系的第一胺類（Primary aliphatic amines），並注意到他們和氨的相似。次年荷夫曼又從氨和鹵化烴類的作用，製得第一，第二，第三胺類，更見牠們都是氨的取代物，或照那時的名詞說起來，牠們都屬於氨式（The ammonia type）了。

**威廉孫**（Williamson）對於醚類的研究 威廉孫對於醚類的研究，始於1850年。他希圖仿照荷夫曼製備胺類的方法，用乙醇鉀和碘代乙烷來製備酒精的取代物，但是結果他卻得到醚。最初他自然覺得奇怪，可是後來轉從此發覺出這變化的重要性來。彼時多數人主張酒精是  $C_4H_5O \cdot HO$ ，鉀的取代物是  $C_4H_5O \cdot KO$ ，醚是  $C_4H_5O(C=6, O=8)$ 。羅隆和該爾哈特卻根據蒸氣密度而主張牠們都是水的取代物如下。

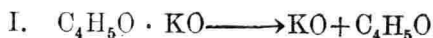


威廉孫立刻看出他的實驗，最好是採用後者來表示如下。

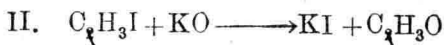




但是威廉孫的實驗，也儘可用前者來表記，只要假定變化分兩步進行好了。



威廉孫所以取彼而舍此，卻大有理由。他改用碘代甲烷來試驗過的。如果舊理論是對的，那末應該得到甲醚和乙醚的混合物。



如果新理論是對的，那末應該只得甲乙醚。



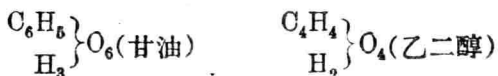
結果事實證明了新理論，而推翻了舊理論。羅隆和該爾哈特自己曾研究過幾百種變化，都不曾有這樣可靠的證據，威廉孫的發見，當然可以不朽了。至於蒸氣密度和化學式的關係，這至少是一個有力的佐證無疑。

水式 威廉孫繼續上述發見，先研究他種醚類，然後又看

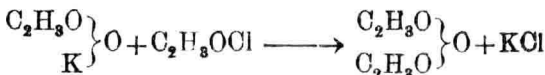
出不僅醚類，醇類，酸類，和酯類，都屬於水式(The water type)。他更引申他的見解，將多鹽基酸也看作兩個或多個水分子的代成物如下。



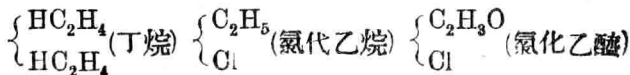
這種觀念，後來的應用更廣。1854年，柏特羅 (Berthelot) 指出甘油和酒精的關係，與磷酸和硝酸的關係相同。由此浮茲更發見乙二醇，並把甘油和牠寫成下面的化學式 (C=6, O=8) 哩。



**該爾哈特的方式論**    該爾哈特不久便仿照威廉孫的方法，來進行下列一類的實驗。



這可說是他在實驗方面，最偉大的成就了。除去上面所說的氫式和水式之外，他又添出氫式和氯化氫式來。烴類和烴化金屬，屬於氫式；鹵化烴和鹵化醚，屬於氯化氫式，舉例如下。



這便是化學史上第二次的，也是正式的方式論。該氏將這理論應用於一切有機物，都能適合。所以雖則利俾喜在多方面是該氏的反對者，然而在這方面，卻很推崇該氏。該氏在他的名著有機化學 (Traité de Chimie Organique) 裏充分地表揚着他的新理論。可惜他自信不堅，有時似乎被脅迫着依舊採用舊的化學式和原子量，難道竟是照他自己的話，爲了恐怕‘那樣就沒有一個人買我的書’了嗎？該氏的理論，在化學史上有極重要的地位，可惜他未能目睹牠的不脛而走啊。

威廉孫 (Alexander William Williamson) 我們知道自該爾哈特創方式論之後，繼續對於這理論有特殊貢獻的，有威廉孫，浮茲，和荷夫曼三人。威廉孫 1824年



威廉孫

(Alexander William Williamson,  
1824—1904)

生於倫敦。他初從格美楞，繼從利俾喜於歧孫，最後在巴黎從孔德(Comte)學過三年的數學。1849年起，他擔任倫敦大學的教授很多年。他最重要的貢獻，便是上面所說的關於醌類的研究，時期在1850—60年。威廉孫死在1904年。

浮茲(Charles Adolphe Wurtz) 1817年，浮茲誕生於斯特拉斯堡。他和該爾哈特是同學，曾從過利俾喜，後又做過杜馬的助手。1853年，

他繼杜馬任醫科大學(École de Médecine)的教授，1875年，又改就巴黎大學的聘請。除去上述關於胺類和二元醇類的研究之外，他的重要貢獻，還有我們所熟悉的浮茲合成法，對於金屬氫化物的研究，有機



浮茲

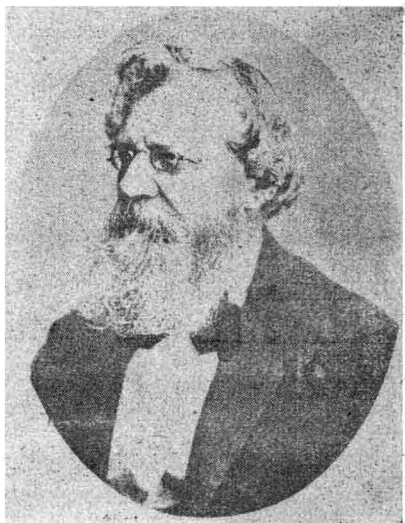
(Charles Adolphe Wurtz, 1817—1894)

磷化物的研究，和羧基酸類的研究等。浮茲又闡知蒸汽密度的反常，由於分離作用。他的著作很多，最有名的是他的化學史(Histoire des Doctrines Chimiques)。這書裏他開首便

說：‘化學是法國的科學，始創於名垂千古的拉發西揆。’其次是他的純粹和應用化學辭典 (Dictionnaire de Chimie Pure et Appliqué) 和生理化學 (Traité de Chimie Biologique)，這書也可稱一時(1880—1885)的代表作品。浮茲死於1894年。

在他和柏特羅，泰那爾等名流游歷埃及歸來未久，普法戰爭便爆發了。他是個國家觀念最深的人，所以在戰時對於糧食供給和醫院等事業，曾做過不少的工作。

荷夫曼 (August Wilhelm Hofmann)  
1818年，荷夫曼誕生在歧孫。1836年，他本想在歧孫大學習法律的，後來受了利俾喜的影響，才改學化學。1841年得博士學位；1843年，



荷夫曼

(August Wilhelm Hofmann, 1818—1892)

任利俾喜的助手；1845年，任波昂大學的講師；不久，就被英國新創的倫敦皇家化學院（Royal College of Chemistry in London）請去。彼時英人很敬仰利俾喜對於農業化學的貢獻，所以才由利氏的推薦而請荷夫曼。荷氏在英國的貢獻很多，他自己的研究，大抵是關於苯胺（Aniline）的居多。所以1856年，柏金（Perkin）製備第一種苯胺染料，便在他的實驗室中。他的高足，除柏金之外，還有克洛克斯（Crookes）和阿培爾（Abel）。這是可以說的，荷夫曼的貢獻是煤焦油工業的化學基礎。德國人論到他們足以誇耀世界的煤焦油工業，往往從1864年說起。這年荷夫曼回到祖國任柏林大學的教授，直到1892年他去世為止。

## 一 四

### 從方式論說到原子價

當羅隆和該爾哈特在奠樹方式論的基礎的時候，另有幾個人又在創造他種新學說哩。

科爾培 (Adolph Wilhelm Hermann Kolbe) 科爾培 1818年生在近革丁根的挨利哈孫 (Elliehausen)。二十歲才從弗勒習化學；1842年，在馬爾堡任本生 (Bunsen) 的助手；三年後，又到倫敦去幫助普雷腓爾 (Playfair)。從1847—51年，他主要從事著述，後來才繼本生在馬爾堡的位置。1865年起，一直任來比錫大學的教授，死於1884年。科氏的化學教學，注重實驗工作，也和利俾喜是一樣的。

佛郎克蘭 (Edward Frankland) 佛郎克蘭 1825年生在近蘭卡斯忒 (Lancaster) 的徹赤湯 (Churchtown)。在做過六年製藥師的助手之後，他才從普雷腓爾習化學。在那裏，他

認識了科爾培，因此才到本生那裏去做助手。1847年，他回到英國去，四年後任俄恩斯 (Owens) 大學的教授。1863年，他改任皇家學院的教授；二年後，又繼荷夫曼任礦科大學 (The School of Mines) 的教授，這學校便是皇家化學院所併成的。佛郎克蘭 1899年死在挪威。他生平的貢獻，除下文要說的外，還有許多。1868年，他和羅克頁爵士 (Sir Norman Lockyer) 共同研究過太陽的光譜，因而發見太陽中的氦元素。至於他和科爾培關於原子價觀念的闡發，那是由於他們認為方式論的過屬人為，因此才轉從舊的基之學說中尋求真理的啊。

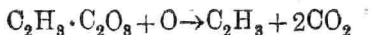
**加成化合物** 上文說過在杜馬發見三氯醋酸之後，柏齊利阿斯把醋酸當作‘無水草酸’和‘甲基’(他稱為 Copula) 的‘加成化合物’(他稱為 Conjugate Compound) 如  $C_2H_3 \cdot C_2O_3$ ；而三氯醋酸是  $C_2Cl_3 \cdot C_2O_3$  ( $C=6, O=8$ )。科爾培和佛郎克蘭覺得如果醋酸中所含的草酸和甲基能設法證明的話，柏氏的理論，當然也正未可厚非哩。

**科爾培合成法** 科爾培以為他從醋酸的電解，確已證明這事。依現代的見解說，這變化是

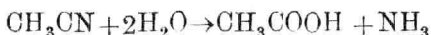




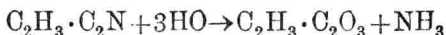
但是科爾培卻以爲在電解時,甲基便放出,而草酸則被氧化成碳酸如下。



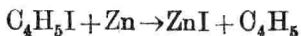
他種變化,似乎也可得同樣的結論。科爾培和佛郎克蘭是下列變化的發見者。



他們知道氰代甲烷是甲基和氰的化合物,而氰是能水解成草酸的,因此他們以爲既有醋酸生成,那末便可證明醋酸中確是含甲基和草酸的了。

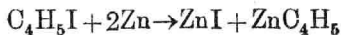


**金屬烴化物** 1849年,佛郎克蘭用鋅和碘代乙烷作用,曾以爲已得到自由乙基(其實是丁烷)。



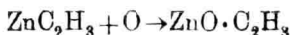
當時人對於這種見解,當然沒有異議,所以佛氏和科爾培很信奉以前的基之學說,因為他們自信確已得到游離的甲基和乙基了。

佛氏又發見鋅化烴(Zinc Alkyls)是上述變化的副產物。

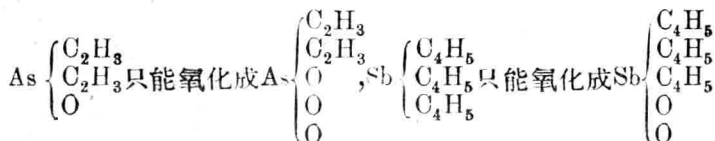


這類物質,不但組成和性質特異,在有機合成法中,牠們的用

途也很大。繼續對於這類物質的研究，卻引起佛氏放棄舊觀念，而接近方式論。依照舊觀念，煙根不該影響金屬和氧的化合啦，但是



上列變化卻竟沒有。佛氏並知每一煙根既和金屬化合，氧和金屬化合的原子數就減少一，例如



了。如果依方式論說起來，上列物質，無非是砷和銻的氧化物的代取物罷了。佛郎克蘭的成名，由於此類的研究也不少。

**原子價觀念的發生** ‘一看到無機化合物的化學式，誰都會感覺到牠們形式上的關係之簡單。例如拿氮磷砷銻四元素的化合物來說，牠們的原子，似乎都需要三個或五個他種原子，來滿足牠們的親和力。三數的一組裏，有  $\text{NO}_3, \text{NH}_3, \text{NI}_3, \text{NS}_3, \text{PO}_3, \text{PH}_3, \text{PCl}_3, \text{SbO}_3, \text{SbH}_3, \text{SbCl}_3, \text{AsO}_3, \text{AsH}_3, \text{AsCl}_3$  等；五數的一組裏，有  $\text{NO}_5, \text{NH}_4\text{O}, \text{NH}_4\text{I}, \text{PO}_5, \text{PH}_4\text{I}$  等。無須任何假說來說明牠的原因，上面的例子已夠證明這決不是偶然的事實了。總之，無論原子是何種，能滿足某元素的化合力

(Combining power)的個數，大概都是相同的。’

上面是佛郎克蘭在 1852 年所發表的論文中的一段，後世公認為關於原子價問題的最早的敘述，至少是關於原子價的觀念的。不過這觀念須待鑑定原子價的方法創出來以後，才有真正的價值可言哩。

**科爾培的意見** 科爾培似乎比佛郎克蘭的保守性要大些，但是最後他也信仰方式論，並且還把有機物都看作碳酸的取代物哩。應用這種見解，他往往能預測未發見的變化和化合物，例如第二和第三醇類，以及牠們的被氧化情形，科氏的預言，尤覺不爽毫厘，這裏不打算多說了。

從大處說起來，科氏和佛氏的最大貢獻，在能注重根的實際存在，而不取僅憑形式。這種意見，使該爾哈特的信徒，對於方式論的引用，謹慎了許多。以下吾人將敘述方式論如何演變為原子價的理論，在此種運動中，開庫勒（Friedrich August Kekulé）要算是個代表人物了。

**開庫勒** 1829 年開庫勒誕生在達姆斯塔特（Darmstadt）。自小擅長圖畫，所以他初進歧孫大學，本想學建築的，後來受利俾喜的薰陶，才決定學化學。有好幾年，他每天只睡三四小時，當然是極度勤奮的緣故，這事利俾喜曾屢次勸告他。開庫



開庫勒

(Friedrich August Kekulé, 1829—1896) 1856年，他回國任海德爾堡大學的講師，在那裏他有許多重要貢獻。1858年，改任根特 (Ghent) 大學的教授；十年後又到波昂大學去，一直到1896年他去世為止。開庫勒對於有機化學的貢獻獨多，所以很可說他是近代有機化學的大功臣。

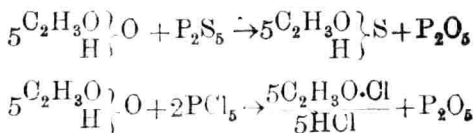
**複式化合物** 威廉孫的提出‘複式’ (Multiple Types) 觀念來，實為方式論之初步的拓展。依他的意見，硫酸是兩個水分子的取代物如下。

勒曾在巴黎住過一年，結識了該爾哈特等名流，後來又回到德國去。

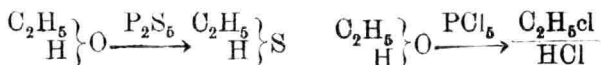
第二年，他又到倫敦去做斯頓好斯 (Stenhouse) 的助手，因此認識威廉孫，佛郎克蘭和俄特林 (Odling)。他的最初著作，關於有機物中元素的原子價的著作，便是用英文寫的。



1854年，開庫勒應用這見解來表記上列二變化，他並說明‘前者的生成物所以不分解，而後者的生成物，卻要分解為氯化乙醯和鹽酸的原因，是相當於兩個氯原子的硫原子，不能分割的道理啊。’



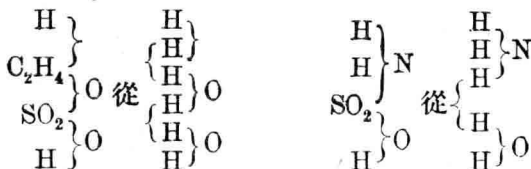
他又舉出酒精所起的類似變化如下。



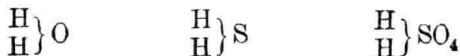
因此開庫勒說：‘這不僅是形式上的不同，恐怕還是事實吧：一原子的水含兩個氫原子和一個氧原子；相當於一原子氧的氯，可分為兩個原子；硫和氧是相同的，所以一原子的硫，也相當於兩個氯原子。’ 氧是二價，威廉孫似乎已知道了。

**雜式化合物** 1857年，開庫勒又創所謂‘雜式’（Mixed Types）之說，其情形和複式相似，不過雜式化合物所從出的

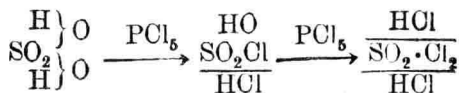
數個分子不同種罷了，其例如下。



至於開庫勒之基的定義，可從下文看出。‘依我們看起來，基不過是變化時未受變化的殘餘物罷了。所以在不同的變化中，同一物質，也不妨有不同的基。例如就硫酸的成鹽作用論，可說牠含有  $\text{SO}_4$  根，而屬於水式。

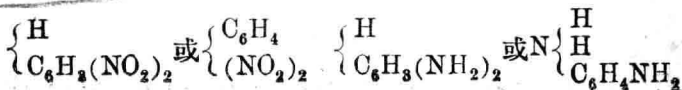


但是就下列變化論，又該說牠含有  $\text{SO}_2$  了。

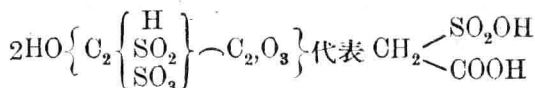


所以在這些變化中不受變化的根，在那些變化中，依舊是可以變化的。

開庫勒似乎還主張同一化合物儘可屬於幾種方式，即是基儘可隨着變化而有不同。



根據開庫勒的雜式見解，當時有許多化學式非常怪異，科爾培因此很譏諷這種意見，不過他自己所作的化學式，也未見得怎樣的簡明啊。



1857年，開庫勒開始研究杜馬的沼氣式。1858年，他發表沼氣式的重要性，同時指明沼氣上每代去一氫，所留的基的原子價便遞加一，例如下式中 $\text{CH}_3$ 是一價， $\text{CH}_2$ 是二價，餘類推。

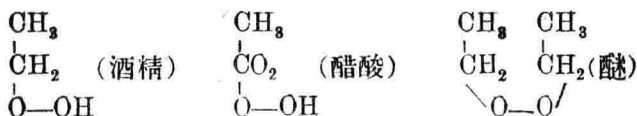


他更從烴類和烴基中氫和碳原子數的關係，研究知一分子中數個碳原子必互相連接着，這是多麼重要的一種見解啊。雖則如此，開庫勒自己卻並未隨即創作構造式，對於這事，他似乎很保守似的。至於他對於構造式的觀念，以前該爾哈特的讜論，可說恰不謀而合了。

‘依現在的化學知識論，示性式便是變化式(Umsetzungsformeln)。一方面牠能表明化合物中含有何種基，一方面又能表明化合物屬於何種方式，示性式確是可以表示物質的化學性質的了。凡是足以表明有些變化的化學式，都可以叫做

示性式。示性式中，最能表明多種變化的，當然最足以示性了。

**最初的構造式** 1858年，庫柏(Couper)也獨立地研究有機基中各原子的排列，因而寫出構造式來。庫柏所作的構造式，根據 $O=8$ ，但是他卻又指出有機物中氧原子數都是偶數。現在舉幾個例在下面。



1861年，開庫勒的教科書開始與世人相見，書中所載的構造式，不下數百個，這當然是近世有機化學的基礎無疑。這年份另外還有個歷史上的重要意義。化學中的電性二元論，因為不能解釋有機變化的緣故，既從此崩潰無餘，他方面方式論的演進不息，又漸漸地在醞釀出有機物的一元構造說來了。

**阿佛加德羅假說的復活** 當時有機化學家的貢獻，還不止於此，他們又漸漸地完成了原子學說。道爾頓創原子學說不久，便遇着一個難題：原子量究竟是什麼？要解決這個問題，必須知道幾種簡單物質的化學式。可是水，氨，沼氣等的化學式又如何呢？道氏和當時的化學家，都不能解決這些問題。



阿氏的假說，既因種種關係，不能得多數人的信仰；密特射利赫和度隆普替二定律，後來又逐漸地減縮了牠們的適用範圍。因之這類問題的解決，竟好像是特意地留給方式論學者們來顯本領似的。威廉孫從甲乙醚的製法中，證明了水的化學式不能比  $H_2O$  再簡；荷夫曼和浮茲從胺類的研究，指明氮的最簡化學式該是  $NH_3$ ；開庫勒等從多種有機物的研究中，也決定了沼氣的化學式應是  $CH_4$ 。如果拿這三種物質的蒸汽密度核算起來，都可看出用二體積標準寫化學式是不錯的，也就是說阿氏的假說是確實可靠的了。

**困難的逐漸解除** 當然這學說還有許多困難，待人解除：第一，氯化銨和五氯化磷等無機物的蒸汽密度是反常的；第二，硫和汞的蒸汽密度，和氧和氮的情形不符；第三，游離存在元素的最小質點，依舊可以分割，這尤其是多數人所不敢相信的事。依二元論說起來，兩個同種原子能夠結合，本是一件奇事。便就普通經驗說，同種元素的親和力，當然也不會很強的吧。

但是 1846 年，法布爾(Fabre)和西爾培曼(Silbermann)發見碳在氧化氮中燃燒，比在氧中能生多量的熱。因此假定氧分子分裂時，較氧化氮分子分裂時，需要較多的熱。足見

氧分子中決不止一個原子了。

高溫度時，硫的蒸汽密度之減小，較查理定律為甚，當時人也知這是表明密度較大的硫分子中，決不止一個原子。再說元素在新生態，化學性質便格外活潑，這事他們也以爲祇有用新分裂所成的原子狀態來說明，最覺得合理些。

氯化銨和五氯化磷的蒸汽密度之反常，後來也知道是分離的緣故，並且還能用實驗來證明。阿氏假說的困難，便這樣地一一解決，而化學的前途，也因之逐漸開朗了。阿氏雖曾假定氮氧氫氯等元素的分子，都是兩個原子所造成的，但是他並未將此推及一切單質氣體，這更可見他的思想之獨到，因爲這種推論，不必是合理的啦。

康尼乍羅(Stanislao Cannizzaro)的貢獻 以上的事實，在1858年，都已知道，但是無人能綜合起來，藉以維持阿氏的學說，同時自1840年以後，原子量和化學表記法的混亂情況，也毫無進步可言。1860年的9月裏，由浮茲，開庫勒，和韋爾察因(Weltzien)的提議，在卡爾斯盧埃召集了一個化學會議。會議時，由杜馬任主席，康尼乍羅(1826—1910)也是出席的一人。康氏歷任熱那亞(Genoa)，巴勒摩(Palermo)，和羅馬等大學的教授。二年前他著有一篇論文，題名化學哲學(Sunto

di un Corso di Filosofia Chimica)。文中詳論阿氏的假說，如何可以解釋一切事實，並可解決當時化學中的種種紛爭。在這會議散會的時候，康氏便散發他這篇鴻文。當時人對於他這傑作的印像和態度，邁爾(Lothar Meyer)的話，可作代表。

‘我也收到一本，這個我放在衣袋裏，在歸途中細讀。到家以後，我又重讀過幾遍。……懷疑都沒有了，祇覺得實在地確定。如果將來我自己對於這方面有些貢獻的話，我所受康尼乍羅的教益，實在不少啦。其餘與會人的感想，一定也和我一樣。……柏齊利阿斯的原子量，應該漸漸地消滅。康尼乍羅既經調整了阿佛加德羅定律和原子熱定律的關係，此後便各有各的用處。並且測定原子價的基礎，也已奠定，沒有原子價，物質構造的理論是不會發展的。’並不是過譽，近代化學，自1860年起，才算走入正軌哩。

## 一 五

### 週期律的沿革

自從威廉孫等確定水的化學式之後，氧的原子量應該是 8，還是 16，各人的意見，還不一致。別種元素的原子量，也是如此。到 1860 年，決定此等數值的資料，都已齊備，原子量這問題，才漸次趨於確定。

**原子量的測定** 原子既是元素存在於化合物中的最小量，而原子量又是各原子的相對重量，那末要測定原子量，必先解決兩個問題。第一，各元素互相化合時的重量是那些數值？第二，各原子量究是這些數值的幾倍？或幾分之一？柏齊利阿斯一生的心血，便在解決第一問題。杜馬曾讚美他說：‘任何人在和他相同的情形下工作，必定得相同的結果，否則這人的結果便是錯的。’但是時代不同，情形也不同，實驗技術既隨時改進，實驗結果當然也日新月異了。

**斯塔斯** (Jean Servais Stas) **斯塔斯**關於原子量的工作，可說是前無古人。1813年，**斯塔斯**生在比利時的羅文 (Louvain)。他本是習醫的，後來卻在杜馬的實驗室裏，和杜馬共同測定過碳的原子量。1840年起，在布魯塞爾 (Brussels) 的軍事學校裏，任職二十五年。後來又在造幣廠裏服務，1872年退休，1891年逝世。**斯塔斯**本是普勞特假說的信徒，所以他的畢生工作，便想在實驗方面尋求佐證。他用最純淨的藥品，最精密的天平和其他儀器，加以他的手術又多麼的靈巧，實驗時多麼的謹慎，所以他至今還被認為測定原子量的權威。**斯塔斯**從他自己的實驗結果，才知道普勞特假說的不可靠。

**斯塔斯**的實驗數據，都是化合量。至於以上所說的第二問題，這時也有解決的辦法了。阿佛加德羅的假說，可以確定氣體和蒸汽的分子量。便是無法應用這假說的元素，也有原子熱定律和密特射利赫定律可以用得啊。

**得培賴納** (J. W. Döbereiner) 的三素族 關於各元素原子量的數值之關係的研究，由來已久。鹵素和鹼金屬的各成一類，很早就有人注意到的。1815年，普勞特主張鐵鉛錳三元素化學性質的相似，由於牠們有相同的化合量(28)。1839

年，得培賴納(1780—1849)發見類似的元素，往往三個一類，而牠們的化合量，並且成爲等差級數。例如氯和溴和碘，鈣和鎂和鋇，鋰和鈉和鉀，硫和硒和碲，鉛和錫和鐵，都是得氏的所謂三素族(Triad)。得氏以爲銀和鉛和汞(103, 104, 100)也是一族，這是錯誤，但也有種種原因。後來得氏還活用他的理論，以爲元素也可以兩個成爲一族，如磷和砷，硼和矽；或是四五個成爲一族，也未嘗不可。得氏生於巴未利阿(Bavaria)，死在耶那(Jena)，曾任耶那大學的化學，製藥學，和工程學教授，對於催化作用，有獨到的研究，著述也很多。

培頓科斐(Pattenkofer)和杜馬的貢獻 1850年培頓科斐看到類似元素的當量之差，往往是八的倍數：如鋰 7，鈉  $23 = 7 + 16$ ，鉀  $39 = 7 + 16 + 16$ ；鎂 12，鈣  $20 = 12 + 8$ ，鋇  $44 = 20 + 24$ ，和鋇  $68 = 44 + 24$  都是。培氏德人，1818年生，1901年卒。在歧孫曾隨利俾喜研究，後來也擔任教授，對於膽液中所含酸類的研究，和氣體混合物中碳酸氣的測定法，是他最著名的貢獻。

1852年，杜馬曾有一篇論文，在一個會議(The British Association)中宣讀過。他的意見，是擁護普勞特假說，而反對三素族說。他認爲類似元素的當量間，有一種有規律的數

學關係存在着，也好像有機化合物中的同系物系 (Homologous series) 一樣。元素性質的遞變，和牠們當量數值的遞增，冥冥中好像有一定的準繩支配着似的。舉例如下。

a	14	氮	14
a+d	14+17	磷	31
a+d+d'	14+17+44	砷	75
a+d+2d'	14+17+88	銻	119
a+d+4d'	14+17+176	鉍	207

杜馬又指出各個這種元素系中間，也不無一定的關係可尋，例如磷與氮，砷與溴，銻與碘，各對的當量之差，差不多都是五之一數啊。

格蘭斯頓 (J. H. Gladstone), 庫克 (J. P. Cooke), 和俄特林 (W. Odling) 的貢獻 1853 年, 英國化學家格蘭斯頓 (1827—1902) 曾說類似元素的原子量間, 可有三種關係存在: 第一, 彼此近乎相同, 例如鈷與鎳; 第二, 彼此近乎是倍數的關係, 例如鈹屬 (53) 鉑屬 (99) 和金 (197); 第三, 彼此近乎成等差級數, 例如以上所學的許多例證都是。

次年哈佛大學的化學教授庫克 (1827—1894) 又發表許多表格。他把元素分成六類, 每類元素的原子量, 都有一定

的數學關係存乎其間，很像上面杜馬的研究結果，現在不細說了。

1857年，牛津大學的俄特林教授(1829—1921)又發表元素可分成十三類，其中很多便是三素族。1864年，他又指出如果把元素依原子量的次序排列，便可看到相似元素的原子量，往往相差48。16, 40, 和44的間隔，也不無有相類的關係存在，因此他相信原子量的公差大概便是四。

得香庫爾特瓦 (De Chancourtois) 的元素螺旋 氏乃巴黎礦業學校 (École des Mines) 的地質學教授。1863年，他發表元素依原子量的次序排列，性質相似的元素必顯很有規律的循環。他又設法用圖形來表示。他把圓柱體的面上先畫十六根等距離的鉛直線(0=16的緣故)，然後從柱底依45°角的斜度向上作一螺旋形。螺旋形和各直線的每一交點，作為原子量的一個單位，然後依原子量的大小，把各元素排列在螺旋形上。如此，他便看到類似的元素，往往近乎在一條鉛直線上。他又把這螺旋形上各元素的位置，任意連成許多新螺旋形，在這些新螺旋形上的元素，化學性質方面，也都有許多相似之處。氏更主張元素的性質便是數的性質。他曾經將 $n+16n'$ 作為原子量的公式，其中的 $n$ 等於7或16。至於他



那系統中的空隙，他不認為是有新元素尚未發見，卻以為是同一元素不妨有數種原子量的緣故罷了。例如碳，他相信原子量是 12 的一種之外，還有一種的原子量該是 44 哩。

### 紐蘭德 (John Alexander Reina Newlands) 的音階律

1865 年，英人紐蘭德 (1838—1898) 將元素依牠們的原子量順列，並且一一編號，發見‘類似元素的號數，相差七或七的倍數。’例如第九號鈉和第十六號鉀，恰與第二號鋰相似。依這種關係，他曾指出少數元素的位置應該更動，到後來這些元素的原子量訂正以後，方知他的更動，確有理由。這種關係，他自名為‘音階律’ (The Law of Octaves)。據說當他初向倫敦化學會提出這理論的時候，曾有一位名化學家譏諷他說：‘你有沒有研究過牠們的名字之第一字母的關係呢？’即此可見當時人的態度了。紐氏的表裏，不留空位，至多他意想或許有整個的八個一組尚未發見罷了。

邁爾 (Julius Lothar Meyer) 和原子體積曲線 邁爾 1830 年生於俄爾頓堡 (Oldenburg) 的發累爾 (Varel)。他本是習醫的，1854 年，在海得爾堡大學受本生和刻赫荷夫 (Kirchhoff) 的薰陶，不久他便到刻尼格斯堡 (Königsberg) 大學去學數學物理。畢業後，歷任大學教授，1876 年起就聘丟平根 (Tübingen)。



羅泰爾邁爾

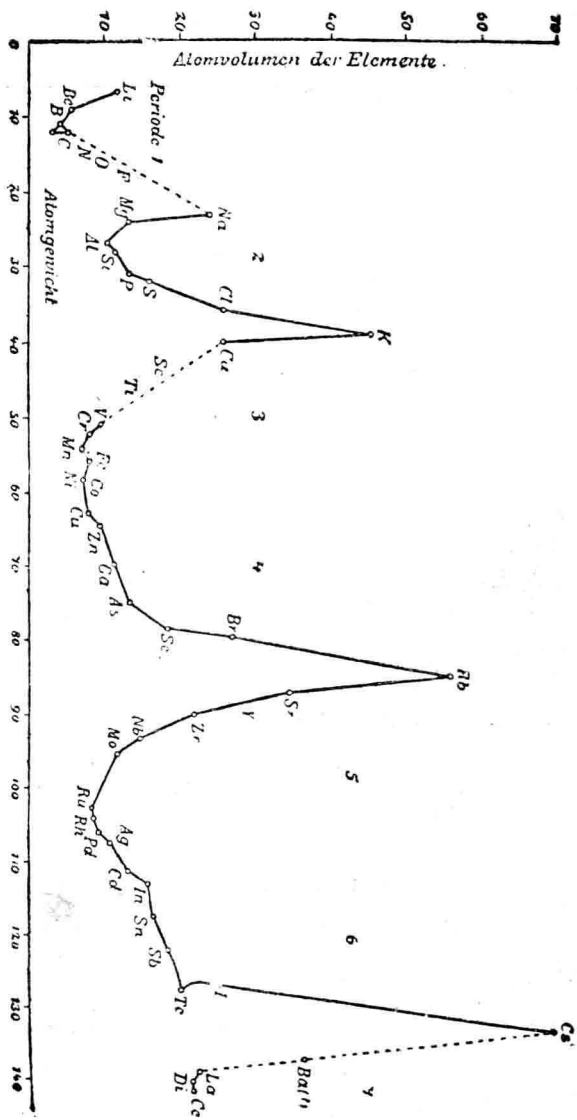
(Julius Lothar Meyer, 1830—1895)

gen)大學,直至1895年他去世為止,邁爾的名著近代化學原理 (Die Modernen Theorien der Chemie),可說是理論化學的前奏。他的元素性質爲原子量的函數一文,刊行於1869年。

邁爾對於元素週期性的研究之結晶,要算他的原子體積曲線(The atomic volume curve)。

這曲線以原子量爲橫坐標;以原子體積爲縱坐標。類似的元素,在這曲線上,都占有類似的位置。這曲線的價值,不僅在牠本身所表示的種種關係上,最大的價值,卻在牠是一種可貴的圖解法。我們可以將元素或其化合物的硬度,壓縮度,沸點,以及其他各種性質,和原子量——作曲線,無一不能表示元素性質的循環週期性。

門得雷耶夫(Dmitrij Ivanovi ch Mendelejeff) 1834年



透射的原子體積曲線



門得雷耶夫

(Dmitrij Ivanovitch Mendelejeff, 1834—1907)

門得雷耶夫誕生在西  
比利亞的托菩爾斯克  
(Tobolsk)。小時並  
不很勤奮，且最不喜  
歡古典文學，所以他  
一生反對學校裏強迫  
學拉丁文。1850年，  
他考取培特羅格拉德  
(Petrograd)的師範學  
校，那裏他曾取得津  
貼。1855年畢業時，  
他關於異質同形現象  
之研究論文，尤為當  
局所賞識。畢業後，他又有一篇224頁長的論文發表，那是關  
於比體積的研究，於是培特羅格拉德大學，特准他在1856年  
應學位考試。此後他便在那裏任理論和有機化學的講師，三  
年後資送出國留學。他本想赴巴黎從累諾，但是結果卻到海  
得爾堡從本生和刻赫荷夫。在海得爾堡，門氏所有的實驗，  
都是在自己的小實驗室裏做的，據說因為在那公共實驗室裏，

他旁邊有人在研究硫醇類，他怕聞那氣味的緣故。1863年，他回國任培特羅格拉德一個工業學校的教授，三年後又改任那裏大學的教授，直到1890年。1893年，門氏曾任度量衡局的主任，死於1907年。

門氏爲學，不以耳食爲心得，在他的名著化學原理裏，隨處可以看到他的獨立見解。即如游離說，他始終堅決反對，便可看出他的風度了。

週期律的發見，門得雷耶夫和邁爾，究屬誰比較早些，這個問題，本有許多意見。平心而論，這種觀念，本屬由來已久，

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
			Zn = 65,2	Cd = 112	
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197,2
	B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sn = 118	
	C = 12	Si = 28	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128,2	
	O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127	
	F = 19	Cl = 35,5	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
Li = 7	Na = 23		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
			? = 45	Ce = 92	Pb = 207
			? Er = 56	La = 94	
			? Yt = 60	Di = 95	
			? In = 75,6	Th = 118,2	

門氏第一次的週期表

即是論牠的發揚光大，兩人的功蹟，恐怕也難分軒輊吧。1882年，英國皇家學會，將得維獎章，同時頒給他們兩人，這可說是極公允的措置了。考據起來，1868年，邁爾確曾寫過這種論文，但是在1870年所刊布的論文裏，卻又有引證門氏著作之處。至於門氏的最初論文，乃刊行於1869年，最詳細的一篇，在1871年8月裏發表的。在這論文裏，門氏指明元素及其化合物的性質，可一一從週期表中的地位上預測，並且非常靈驗。

現代的讀者，對於週期表的價值和效用，可說已耳熟能詳，現在可以不必細說了。不過門氏的見解，如果不引證一點他自己的著作，似乎總不能有充分地認識。

	I Gruppe	II. Gruppe	III. Gruppe	IV Gruppe	V Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe	VIII. Gruppe zur I. Gruppe über- gehört
Typische Ele- mente	H = 1	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	P = 19	
erste Reihe 1 Periode 1	Li = 7	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5
Zweite Reihe 3 Periode 2	K = 39	Ca = 40	-- = 44	Ti = 50.7	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59 Ni = 59, Cu = 63
Dritte Reihe 5 Periode 3	(Cu = 63)	Zn = 65	-- = 68	-- = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	Rb = 104, Rh = 104
Vierte Reihe 7 Periode 4	(Ag = 108)	Cd = 112	La = 113	Sr = 87	(? Yr = 88?)	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96 -- = 100
Fünfte Reihe 9 Periode 5	(Au = 197)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	U = 240		Pd = 104, Ag = 106
Sechste Reihe 10 Periode 6								
Form der O-Verbindung	RO	RO <sub>2</sub> oder RO	RO <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> od. RO <sub>3</sub>	RO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub> od. RO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> oder RO <sub>3</sub>
Form der B-Verbindung			(RE <sub>2</sub> D)	RE <sub>2</sub>	RE <sub>3</sub>	RF <sub>3</sub>	RE <sub>3</sub>	

門氏第二次的週期表

‘因為和銻同列的鎘和錫是很容易被還原的，所以銻也可以依法製取。因為銀比鎘難熔，銻也比錫難熔，所以照銀鎘銻錫銻的順序看來，銻的熔點應該不過高，實際是 176 度。銀鎘錫都是銀白色，銻本來也該如此。鎘比錫重得太多，論理銻的比重本該比鎘和錫的平均值要小些，實際  $Cd = 8.6$ ,  $Sn = 7.2$ ,  $In = 7.42 < 7.9$ 。銀和銻不易被氧化，鎘和錫也必須在紅熱狀態才能夠，銻當然比鎘和錫要容易些，事實恰是如此。將銻和鋁與銻比較，也得到同樣的結論，例如就比重說， $Al = 2.67$ ,  $Tl = 11.8$ , 而  $In = 7.42$ 。

‘現在再來討論氧化物的性質，和鹽類的變化。銻一系列金屬的高級氧化物，不能是強鹼。 $In_2O_3$  的鹼性，應該比  $CdO$  和  $Tl_2O_3$  弱，而比  $Al_2O_3$  和  $SnO_2$  強。這些推測，可由下列事實證明。鋁和錫的氧化物，溶於鹼而成化合物；鎘和銻的氧化物不溶於鹼；銻的氧化物雖溶於鹼，而不成組成一定的化合物。五種氧化物都是難熔的粉末。 $In_2O_3$  的含水物能成無色的膠質，恰和預料相符。 $Al_2O_3$  和  $SnO_2$  能在溶液中由碳酸銻而沉澱， $In_2O_3$  也是如此。硫化氫能在酸性溶液中沉澱鎘和錫 銻也是如此。以上所有的推測，都一一和實驗事實相符。’

門雷雷耶夫的預言 門氏 不僅能就已知元素，作上述種

種的論斷，並能就他的表裏的空位，預言未發見元素的一切。最著名的例子，便是**鎢**（他本命名 Ekaboron），**鎔**（他名爲 Ekaluminum），和**鍍**（他名爲 Ekasilicon），現在把最後一例列表如下。

	預言的性質	觀察到的性質
原子量	72.0	72.3
比重	5.5	5.469
原子體積	13.0	13.2
氧化物的比重	4.7	4.703
氯化物的沸點	100°	86°
氮化物的比重	1.9	1.887
乙基化物的沸點	160°	160°
乙基化物的比重	0.96	1.0

預言和事實能如此地吻合，真是難得的事，而週期律的所以容易獲得信仰，也許便是這個原因吧。

**週期律後來的改進** 自從門氏公布週期表之後，一直很引起許多人的研究興趣。有的設法重排；有的僅改換表的形式，安特羅百夫 (Antropoff) 和哈金斯 (Harkins)，便屬於後一派。至於週期表的缺點，最初受攻擊的，便是原子量位置的顛倒。在現代說起來，還有氫與鉀，鈷與鎳，和碲與碘這三對哩。



此外稀土族的位置，也是個很嚴重的困難問題。門氏的信徒，當然會立刻歸咎於原子量的不準確。因此又引起許多堅苦的實驗，但是結果困難還是困難。直到1913與1914兩年，摩斯利 (Mosely) 發表原子序數的新研究，這些困難，才算有了根本的解決。關於這事，以後再說吧。

此外，週期表還經過幾次波折，而結果反見牠的顛撲不破。自從累利 (Rayleigh) 和拉姆塞 (Ramsay) 發見了稀少氣體以後，一時很感覺到表中沒有適當的位置。但是後來想出新添零族的辦法以後，反拓展了週期表的領域。再說鐳的發見，也曾引起表中的位置問題，但是一研究鐳的普通性質，便知道銀底下的空格，本是牠的歸宿之處啊。至於輓近電子說的日見昌明，更映托着週期律有莫大的價值，這點也留到後文再說吧。但是週期律和普勞特假說有無關係？有何關係？這個問題，門氏自己似乎便沒有肯定的答案。

## 一六

### 本生柏特羅和巴斯忒

以上吾人已踪跡化學進展的史跡到 1870 年，所有現代化學的理論，大體已規模粗具了。現在且補敘三位大化學家的事跡和貢獻，然後再繼續往現在說下來。這三人雖性情各別，貢獻不同，但是他們的不偏執一事一理，不囿於前人的窠臼和流行思潮，卻初無二致。

**本生** (Robert Wilhelm Bunsen) 本生 1811 年 5 月 31 日生於革丁根。他父親便是革丁根大學的教授。1828 年，他肄業革丁根大學，兩年後，得博士學位，論文是關於各種溼度計的研究。此後他又遊學巴黎，柏林，和維也納。1834 年，回國任母校的講師。1836 年，繼弗勒在卡塞爾 (Cassel) 大學的位置。三年後，改任馬爾堡大學的教授。1852 年，應海得爾堡大學的聘請，直至 1889 年才退休。1899 年 8 月 16 日卒於

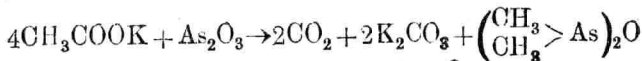


本 生

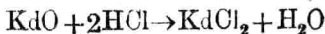
(Robert Wilhelm Bunsen, 1811—1899)

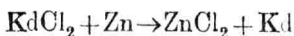
海得爾堡。

關於甲基砷化物的研究 這個研究，是本生在卡塞爾大學時代的貢獻。以前法國化學家卡特(Cadet)曾把砒霜和醋酸鉀蒸餾，而得到一種能自燃而又有劇毒的液體。經本生的研究，知道這可怖的液體中主要含有一種有機砷化物，牠的性質，極像金屬氧化物。用現代的化學方程式來表記，當如下。



但是本生那時候卻認  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2$  是一種複雜的金屬根，他用  $\text{Kd}$  (Cacodyl) 這符號去表記牠。於是這氧化物的成鹽作用和其鹽類的置換作用，他表記如下。





雖則這游離的物質，不便是真正的基，可是本生卻認為便是如此，並且認為和當時流行基能游離存在的見解，竟相符合理。

本生的成名，和此類研究的關係當然不少，可是他的代價也不小。一次試驗這基的氯化物時，忽然大爆發起來，竟使本生的右目因之失明，同時因為呼吸這毒氣過久，又病了好幾個星期。自此以後，他的研究，就偏於無機方面居多了。

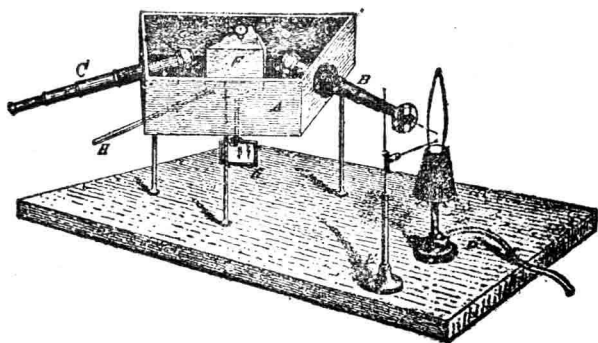
**對於氣體分析的研究** 1841年，本生首創鋅碳電池——本生電池，這電池本是格羅夫 (William Robert Grove) 的設計，本生又改用活性碳棒代替向用的白金絲。1845年，本生和普雷腓爾 (L. Playfair) 同被委托研究英國的生鐵冶鍊方法。本生的研究結果，表明還原劑只用去百分之十五，所餘的一氧化碳還儘可設法利用哩。此類研究，改進並擴充了氣體分析的方法很多。1857年出版的氣體計量法 (Gasometrische Methoden)，便是這種工作的結晶。

1846年，本生曾在冰洲住過三四個月，從事研究那裏的岩石，尤其注意間歇泉的成因，結果也有很有價值的貢獻，這裏不多說了。

**關於光化學的研究** 本生研究氣體的火焰，因而發明本

生燈。利用這種研究，他曾分析過不少的礦物，後來有專書 (Flammenreaktionen) 刊布行世。

1850 年後的十餘年中，本生的貢獻算最多。1854 年，他發表碘的定量分析法。不久他又和他的學生羅斯科 (Roscoe) 共同進行光化學的定量研究。他們將氯和氫的混合物，在特製的儀器裏，用光來照射，光的強度，和照射的時間，都一一設法來測定。結果他們看到所生成氯化氫的量，與光的強度和照射時間都成比例。本生還注意到這類化學變化未曾開始之前，或停止後再重新開始之前，必須經過相當時間的露光，這個他認為是‘光化學的誘導作用’，其實牠的原因，至今還不很明瞭哩。



最初的分光鏡

1854年，刻赫荷夫到海得爾堡大學裏來任物理學教授，不久本生便和他共同做許多光學實驗。以前本生曾觀察到數種元素同時在火焰中揮發的時候，隔稜鏡看起來，幾種顏色不同的光線，成條分立，火焰越狹，分離得越清楚。經他們兩人的研究改良，結果發明了分光鏡，這個儀器，對於物理和化學的發展，都有極重要的關係。刻氏利用分光鏡，表演過蒸氣能吸收同物質所放射的光線，因此解釋太陽光帶中的夫勞恩荷斐線（The Fraunhofer Lines）的成因。本生不久也利用牠來分析幾種泉水，因而發見銣和銻，並研究牠們化合物的性質。

**本生的教澤** 丁達爾（Tyndall）曾推崇本生是理想的大學教授。確實的，就學生數目之多，人才之衆比起來，恐怕祇有利俾喜和弗勒能比得上他。有人統計過，在1856年，下列科學家都是他實驗室裏的實習生：週期律的發見者邁爾，表面張力的權威昆克（Quinke），有機工業的始祖培頁（Adolf Baeyer），此外還有羅斯科，俾爾斯泰恩（Beilstein）等人。同時開庫勒也在那裏做講師，那裏的科學研究空氣，當然是很濃厚的了。本生不僅是學邃善教，他的實驗技巧，也遠非旁人所能及。略學過些物理和化學的人，都該知道本生燈，本生電

池，冰熱量計，油斑光度計，本生活塞等等吧。

柏特羅(Marcellin Pierre Eugène Berthelot) 1827年10月29日，柏特羅生於巴黎。他初進亨利第四大學，繼入法蘭西大學(Collège de France)習醫，後來受杜馬，累諾，柏那(Claude Bernard)，和巴拉(Balard)等人的薰陶，才改治化學。畢業後任巴拉的助手，很多餘閒可作私人的研究。1859年起，任一個藥學院(École Supérieure de Pharmacie)的教授，直至1876年。1860年，他同時兼法蘭西大學的教授，這是爲他專設的位置，規定的工作不過每年四十次的自由演講，並且還有個專用的實驗室，以備他的自由研究之用。

柏特羅自1863年起，被舉爲醫學會會員；1873年起，爲科學會會



柏特羅

(Marcellin Pierre Eugène Berthelot,  
1827—1907)

員；1876年起，任高等教育視察員。1881年，他又被舉為終身參議員，自此青雲直上，先後擔任教育部長(1886—1887)，外交部長(1895—1896)等要職，科學家而如此顯貴的，柏特羅要算是有數的人物了。1907年3月18日，他暴卒於巴黎。

**關於有機合成法的貢獻** 差不多柏特羅的最初研究，便啓示他後來工作的趨勢。1851年，他把酒精，醋酸等簡單物質，通過燒熱的管子，因而製得苯，酚，和萘等物質。自從弗勒自氰酸鈉製得尿素之後，有機合成法的發見，本時有所聞，不過柏特羅的貢獻獨多罷了。合成(Synthesis)這名詞，便是他所首創的，自此以後，人們將益信自然界中的一切有機物，也許遲早都有人造的可能吧。其次柏氏又從甘油和脂肪酸合成油脂。他還繼續研究甘油，並發見許多甘油的衍生物。他認甘油與酒精的關係，和磷酸與硝酸的關係相同。以前曾說過浮茲且由此發見二元醇類哩。柏特羅對於糖類的研究，又引起他關於發酵作用的研究興趣。他從酒母中發見轉化酵素(Invertase)，還指明糖變為酒，必定由於酒母中另外一種酵素的作用。但是四十年後，彪赫納(Buchner)才發見酒精酵素(Zymase)的哩。

再次，他依照法拉第的觀察，用乙炔變為硫酸氫乙酯再



合成酒精。他又從二硫化碳，經過甲烷，氫甲烷兩步，合成甲醇。這兩種醇本是無數合成法的原料。更次，他又在電弧中用碳與氫合成乙炔，更把乙炔加熱合成苯等複雜碳氫化物。乙炔並非柏特羅所發見的，不過命名和性質的認識等等工作，卻不能不歸功於他。

**關於酯化作用的研究** 1860年以後，柏特羅的興趣，漸漸地從有機化學方面移轉到理論化學方面去。1862年，他和歧雷斯 (Gilles) 共同發表一篇論文。他們研究得酸和醇混和以後，酯化作用決不能達於完成，最後達到一種平衡狀態罷了。他們更研究知任何時期中所生成酯的量，和酸與醇的有效質量的相乘積成正比，簡直就是質量作用定律的實例啊。

**對於熱化學的貢獻** 1869年以後，柏特羅利用熱量計，測定過許多變化的反應熱。至今他和托姆孫 (Julius Thomsen of Copenhagen) 的實驗結果，同被認為可靠的常數。柏氏從此類實驗，證明了黑斯 (Hess) 定律；他又提出所謂‘最大功原理’ (The Principle of Maximum Work) 來。這原理的大意是最易發生的變化，往往含有放出最多量熱而生成的生成物。就熱力學的立場說，這原理未必便能成立，但是對於多數情形，卻不失為預測變化的南針啊。

**關於爆炸物的研究** 在普法戰爭時，柏特羅任科學委員會的委員，專門研究防禦巴黎的種種問題，因之對於炸藥才發生研究興趣。他不僅注重實用方面，並且也注重爆炸的一般情形。他研究知封固在長管裏的氣體混合物爆炸時，傳遞的速度，與壓力和管的直徑無關，全看氣體混合物的種類罷了。這種情形，柏氏創名為爆炸波浪。

1883年，柏特羅在法蘭西大學的有機化學實驗室旁邊，建築一個小實驗室，從事農業化學的實驗，特別是關於植物的氮素供給的研究。所以關於農業化學的貢獻，利俾喜之後，當推柏特羅了。

**關於化學史料的研究** 1869年柏特羅因為參加蘇彝士運河開通典禮而到埃及，因此對於古代化學和鍊金術的起源，發生好奇心。自此以後，他常常努力去收集並翻譯許多珍貴的手錄原稿；去校勘鍊金術的書籍；並且來分析考古家發掘的貨幣和其他古物。他的鍊金術的起源（*Les Origines de l'Alchimie*）和中世紀的化學（*La Chimie au Moyen Âge*）等等著作，都是這類研究的結晶。柏特羅生平的著作極多，除去雜誌上發表的論文不計，書籍也還有二三十種之多哩。

**柏特羅的研究態度** 學者每譏諷柏特羅的實驗工作為

不澈底，甚至不準確。的確的，他對於任何問題，只着眼大處，而向不拘泥於小節。他遇事好直覺地了解，而不喜旁搜遠引以爲精博。卽化學式一端論，便可看出他的治學態度了。柏特羅對於有機合成法貢獻雖多，可是他到晚年才漸漸採用構造式的，以前他都只用舊時的當量去計算實驗式罷了。

柏特羅屢歷當時化學中的種種臆說，連原子說和分子說也在內。對於宗教，他當然是個懷疑者。他曾說‘就有機化學論，這些研究的目的，在解除生活力這種解釋’，卽此可見他的自由思想了。

**巴斯忒**(Louis Pasteur) 巴斯忒 1822年12月27日生在法國的多爾(Dôle)，不久他全家又遷居阿菩挨(Arbois)。他進過阿菩挨大學和培宗松(Besancon)大學，1840年，得文學士學位；後二年，又得理學士學位。次年，他又進巴黎師範大學(École Normale)，三年後，任巴拉的助手。先後他又做過提仲(Dijon)和斯特拉斯堡兩大學的助教，1854年任利爾(Lille)大學的教授和理學院長。三年後，才回到師範大學，那裏他一直任職到退休爲止。巴氏是法國科學會(1866)，醫學會(1873)，和法蘭西學會(1882)等學術團體的會員。1895年9月28日卒於巴黎。



巴斯忒

(Louis Pasteur, 1822—1895)

對於酒石酸的研究 在巴拉的實驗室裏，巴斯忒認識了羅隆，因此引起了用顯微鏡研究結晶體的興趣。他學着密

特射利赫，先研究磷酸鹽和砷酸鹽，然後才研究兩種酒石酸的各種鹽類。根據密氏的研究，這兩種酸的鈉鉍重鹽，結晶形狀完全相同，但是在溶液中，一種是右旋的，一種是左旋的。經巴斯忒的精密研究，才發見兩種鹽的結晶形並不完全相同。他看出左旋的酒石酸鹽中，實含有兩種結晶形不同的結晶體，於是他便揀出來分別用旋光鏡來觀察。他看到一種便是右旋酒石酸鹽；另一種是左旋的，並且牠的旋光角度恰和右旋鹽的角度相等，不過方向分左右罷了。這種發見，卻並不新奇。以前豪挨 (Hauey) 觀察過石英的結晶形也有如此的情形；俾俄 (Biot) 並且試驗過石英結晶有的是左旋的，有的是右旋的。但是巴氏的研究，是在溶液中，不久他還知道有機物在氣體狀態，也有旋光現象哩。巴斯忒從此類研究，推想旋光作用的原因，必由於分子的不對稱。

巴氏此種研究，曾當俾俄的面試驗過。結果俾俄很讚美地說：‘我的好孩子，我一生愛好科學，所以你的實驗，竟使我心盪不置。’自此以後，巴斯忒很得俾俄的推崇和提攜，這個對於他將來的功績，很有關係。

巴氏彼時對於不對稱分子的究竟，當然無甚知識，但是他已能研究出酒石酸共有四種，並且能創出三種把混合鹽類分

爲左旋和右旋的方法來。第一種方法，便是上面所說的用手揀選。第二種方法，利用左旋和右旋酸，和有旋光作用的鹼所成的鹽，溶解度有大小。第三種方法，他利用特種微生物（例如 *Penicillium glaucum*），這微生物能毀滅右旋化合物，而留下左旋的來。這種方法，更顯示着左旋和右旋化合物的普通性質雖一樣，但是牠們的生理性質卻不同。

**對於發酵作用的研究** 在利爾大學的時候，巴斯忒聽到一個酒廠裏曾失敗地把糖釀成乳酸。於是他專心研究，終於發見這敗酒中含有一種細菌，把牠移植到新鮮的糖汁裏，也能使糖發酵成乳酸的。他因此主張發酵作用，完全由於微生物所引起，但是這完全和當時的意見相反。當時人多數信奉傳統的觀念，以爲生物是自然生長的。古時凡黑爾蒙特不是說過飯和汚布混和，便能生長出小老鼠來的嗎？

發酵和腐敗，固然是人類所最早熟悉的事實。在十七世紀，也已經有精密的顯微鏡，可以觀察微生物了。但遲至1803年，泰那爾才指出微生物是許多化學變化的原因來。泰氏的見解，不久又爲柏齊利阿斯和利俾喜所否認。他們都不承認酒母是一種生物。柏氏以爲酒母是一種催化劑，這倒還和近來的酵素（Enzyme）說有些相符。利氏的意見，更奇特了。

他以爲原子擺動的振幅大過一定限度之後，便發生變化，而振幅的增加，可以是受了他種原子擺動的影響，也好像音叉的共振一樣。酒精等物，大概是含有擺動得很利害的原子的了。

但是巴斯忒的實驗結果，卻非常地可靠。他研究知正在發酵的液體中，必定含有微生物；把微生物除去，發酵作用必定停止；不同的發酵作用，由於不同的微生物所引起。論巴氏關於微生物的貢獻，本遠在他的化學貢獻之上。像霍亂 (Chicken-chole: a)，瘋犬病 (Hydrophobia) 等等的病原菌，都是他所發見的。所以他儘可說是近世醫學的始祖。利斯特勳爵 (Lord Lister) 不是曾說外科手術的消毒法，完全是巴斯忒理論的應用的麼？這話真不算是過譽啦。法國的巴斯忒學院，自 1888 年成立至今，一直是細菌學研究機關的權威。不過巴氏這類貢獻，和純粹化學的關係較少，這裏不能細說了。

舍夫勒爾 (Michel Eugène Chevreul) 舍夫勒爾 (1786—1889) 生於翁熱 (Angers)，死在巴黎。他的壽命，在科學家中，要算最長，所以他的一百歲誕辰，曾有一個極隆重的典禮。他擔任法國博物院教授的時間算最長，此外他還任過花氈廠的廠長等職。他的貢獻，以關於脂肪酸的研究，爲最有名。

雖則舍雷就研究過甘油(1783),佐夫拉便知是肥皂加酸後所生的固體,不是原來製肥皂的油脂,可是在舍夫勒爾的研究之前,人們還認定肥皂是油脂和鹼的化合物哩。舍夫勒爾曾從硬脂和油脂製出硬脂酸和油酸來,因之闡明製肥皂的鹼化作用的究竟。所以油脂工業的基礎,乃是他所奠定,從他之後,市面上才有脂蠟脂(Stearin)燭出售的。



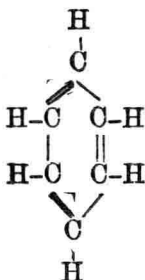
## 一七

### 1860年後的有機化學

自1860年以後，阿佛加德羅的假說既經復活，原子學說，也永為化學中經天緯地的原理，有機化學中，於是產生出原子價學說，為整個研究的南針。多數有機化學家，或從事於新化合物的製備，或從事於新反應的探討，孳孳不休。再說煤焦油工業的興起，一方面是此種新動向的結果，一方面又是牠的原因，至今還和這種運動相互為用地演進着。即是就整個化學史的立場說，也還有許多重要事跡，不得不簡略地說一說。

開庫勒的合鍊說 此中最先要說的，當推1865年開庫勒所提出的芳香族化合物的合鍊說。此類化合物有許多普遍的性質，例如易受硝化和磺化，而不易受氧化劑的作用。當然牠們是應該自成一類的。至於牠們的構造，卻不易決定，因為牠們雖則含碳極多，但是又沒有不飽和的徵象。後來漸知牠

們中的多數，和苯的關係極深，因之苯的構造，成爲一個先決問題。終於由開庫勒假定下面的構造式：



這問題才算有了解決。此後關於芳香族化合物的研究，日新月異，在在適以證明開氏思想的偉大。關於這假設的發生，他自己曾有一段很有趣味的記載，現在把牠譯在下面。

‘我正在忙於編我的教科書，可是寫不下去，我的心思在想着另一件事情。於是我移椅近爐，且小睡一回兒。許多原子，成羣地還在我的目前。我心靈裏的眼睛，那受過訓練的眼睛，很能夠辨別一切。長的原子鍊條，這裏或那裏，結合得很牢固，並且在像蛇一樣地盤旋着。忽然一條蛇咬住牠自己的尾巴，那所成的圈，就急劇地在旋轉不停。我好像觸電一般地驚醒了，於是便在這殘餘的晚上，想出我的假說來。如果我擅於夢想的話，也許我便發見了真理。但是讓我在發表夢境

之前，先把清醒時的理智來審察一番才是。’

更進一步，關於立體構造式的貢獻，是1874年凡特荷夫 (Jacobus Henricus Van't Hoff)所提出的，他是理論化學的權威者。

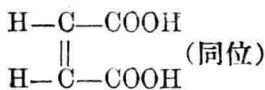
凡特荷夫 凡氏 1852年8月30日生在羅忒達姆 (Rotterdam)，自小就嗜好數學和拜隆 (Byron)的哲學。他在得爾夫特 (Delft)工業學校的時候(1869)，還沒有一定的志向，後來來頓去，才決定終身從事研究化學(1871)的。此後他先後遊學波昂 (1782—1783)和巴黎 (1783)。在波昂，他的研究，完全師法開庫勒，但是無所成就；還是在巴黎，得力於浮茲的薰陶比較多些。1874年，他回到荷蘭，先在攸特累克特 (Utrecht)榮膺學位，然後便在那校裏的獸醫科任職兩年。在獸醫科裏，他教授過主任的化學，後來這人說他所教的，和數學物理等差不多，這便是理論化學的曙光在升起了。1877年，他任阿姆斯特丹 (Amsterdam)大學的教授，對於理論化學的研究，尤為努力。1896年，被聘專任柏林大學的研究教授，一直到去世(1911)為止。

大科學家往往在早年便有不朽的貢獻，凡特荷夫也是其中的一個。1874年，他發表一篇簡短的論文，那便是現代立

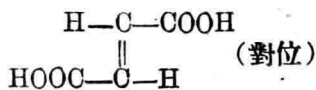
體化學(Stereochemistry)的基礎,稍後他又寫成一本專書(*La Chimie dans l'Espace*)。

**立體同分異構現象 (Stereoisomerism)** 以上說過巴斯忒曾指出像左旋和右旋酒石酸一類的現象,由於分子組織的不對稱。最初人們都以爲這種現象的究竟,非至分子組織能真實地目睹,決不能有所解說。凡特荷夫,他是構造式主張者開庫勒的弟子,乃主張碳原子的四個鍵,必須等距離地排列在空間,便是從正四面體的中心,各連一根線到牠的頂角上。這樣一來,立刻就可看到四角上的原子或根如果各不相同,那末便有兩種立體同分體可以存在。並且這種同分體的個數,必恰是這不對稱碳原子個數的二倍。凡氏爲驗證他的理論起見,曾一一研究過這樣物質,無例外地發見牠們中至少含一個不對稱的碳原子。而如果經過變化,此種不對稱現象會消滅的話,旋光現象也隨着就消滅掉。

**同位對位同分異構現象 (Cis-trans Isomerism)** 同時凡氏利用上述理論,又解釋了另一種向無解釋的同分異構現象。如果兩個碳原子中間是個雙鍵,而牠們另兩個鍵上所連接的,又是兩種不同的根或原子,那末就有所謂同位 (Cis) 和對位 (Trans) 兩種同分體發生。



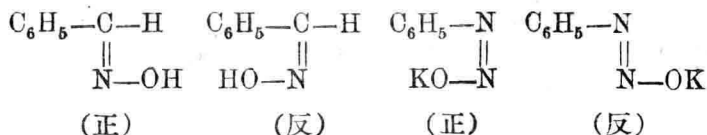
異丁烯二酸



丁烯二酸

這類分子並不是全不對稱，所以沒有旋光作用。但是由於分子組織的不同，牠們的一般性質，當然很多差異。這類的例證極多，不多舉了。

**正反同分體** 凡特荷夫的名著出版未久，科爾培即認為‘邪術’，恣意攻擊，但是當時贊同這見解的人也很多（Wislicenus等）啊。1890年，雷培爾（Le Bel）更引申立體構造說，去解釋五價氮化合物，和四價的錫和硫的化合物的旋光作用。同時也有人（Hantzsch和Werner）引用同位異位同分異構現象，另創出正反同分體（Syn-anti isomers）的新名詞來，舉例如下。



當凡特荷夫的簡短論文發表未久，雷培爾也獨立地提出相同的見解來。他們兩人在浮茲那裏是同學，早就各有這種見解，所以並不爭持這發見的誰先誰後啊。

**二價和三價的碳** 從歷史上說起來，方式論的轉變為構

造說(原子價說),其中最重要的關鍵,是開庫勒的引用沼氣式。那末碳是四價,是無疑義的了。但是這見解的例外卻很多,一氧化碳更不用說了。1892年,芝加哥大學的內夫(Nef)教授發覺雷酸鹽( $\text{MeONC:}$ )和異氰化物( $\text{RNC:}$ )等物質中的碳原子只有二價。詳細的論斷,這裏不能細說,但是這意見,現在卻多數承認是對的。

還有一種例外,是1900年密喜干大學教授哥姆堡(Moses Gomberg)所最先發見的。哥氏本想從鋅和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ ,製出應該是惰性的六苯乙烷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 來。但是他所得到的,卻是一種極活潑的化合物,能和許多物質造成加成物,還能和氧化合而成穩固的過氧化物哩。雖則根據分子量的測定,應該寫成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,但是哥氏依據牠的性質,卻毅然用 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ 去表記牠,而命名為三苯甲基(Triphenylmethyl)。這種發見的足以引起驚異和探討,當然是意料中事。直至1910年,什倫克(Schlenk)也有相類的實驗結果發表以後,人們才漸信至少在溶液中,連接三個苯基的碳原子,是不能自相結合的,然而對於其他物質,卻又極易起加成作用。在目前說起來,這類物質,原可說已屬司空見慣了。

**互變同分異構現象** 有些化合物,似乎該用兩種構造式

來表記才對，有些性質該用這種，有些性質又該用那種，醋醯醋酸乙脂便是實例。牠的性質有些和  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  符合；有些可又和  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  相符合。這種現象，便是現代所謂互變同分異構現象 (Tautomerism)。這現象的解釋之發生，是由於理論化學中的平衡理論。在平時，明為一種物質，實際是不等量兩種物質的平衡混合物，牠們間相互變化的速度極高；在變化時，其中的一種一面徐徐消滅，那種一面又徐徐變來，直至作用完全為止。這種解釋，自布律爾 (Brühl) 等人研究醋醯醋酸乙酯的光學性質以後，已有相當的佐證了，到 1911 年克諾爾 (Knorr) 又分別提得這兩種同分體，並測定牠們相互變化的速度，乃格外覺得可靠。這當然是化學史上的一大事跡。

**其他特種研究的貢獻** 有機化學方面，其他特種研究的貢獻還很多，現在擇要說幾種吧。斐西耶 (Emil Fischer) 關於糖類 (1883 年起)，尿酸的衍生物 (1892 年起)，蛋白質 (1839 年起) 等等的貢獻，允稱為化學史上不朽的盛事。培頁 關於合鍊族化合物的組織，靛青的構造等研究，也是空前的豐功偉蹟。此外邁爾 (V. Meyer) 關於  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  的衍生物 (1883 年起)，窩拉克 (Wallach) 關於  $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$  類等等研究 (1884 年起)，當然

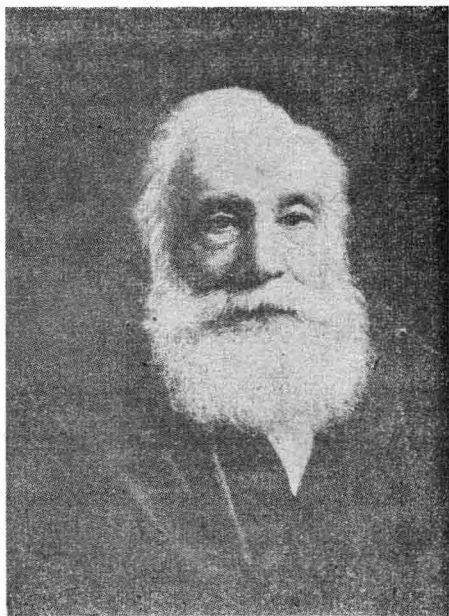
也均可留名千古。最後還有威爾斯塔推爾 (Willstätter) 對於葉綠素的不朽研究(1906年起)哩。

**煤焦油工業的發達史** 直至十九世紀的中葉為止,煤焦油可說還無甚用途,至多有些人間或用牠做燃料和塗護木材罷了。荷夫曼先後在煤焦油中發見苯胺(1843)和苯(1845)之後,1856年,柏金又從粗製苯胺的被氧化,製出一種染料(Mauve)來。於是他便從事於染料的製造,不久旁人也聞風興起。所以1859年,又有一種新染料(Fuchsin)製出來。同時(1858—1866)格利斯 (P. Griess) 對於重氮化合物(Diazo compounds)的研究,又是氮素染料(Azo dyes)的基礎。1867年,格累培(Graeb)和利柏曼(Liebermann)發見茜草染料是蒽的衍生物,可以從蒽中製造出來。最後培頁創人造靛藍法。1894年後,這種染料,可從蒽中製造出來,並且能戰勝天產品。染料之外,藥材,香料,炸藥等等,許多極有用的工業品,也都可從煤焦油中製造出來。簡單地說一句,煤焦油工業是人類戰勝自然,心靈戰勝物質的偉大勝利啊。

**格利斯** 1829年,格利斯生在德國近卡塞爾的刻赫荷斯巴赫 (Kirchhosbach)。雖則自小就像是很有希望的,可是在大學時代,他卻似乎不會能安心向學過。先後在卡塞爾,



耶那，馬爾堡，牟尼克等大學，最後又回到馬爾堡，在第十二個學期中，才開始注意功課。1856年，經科爾培的介紹，到一家苯胺廠（Ohlersche Anilinfarbenfabrik）裏去工作，可惜不久那廠遭了火災，格利斯也就失業。於是他回到馬爾堡去做科爾培的助手，卻不像以前的遇事疏慢了。1858年的秋季，荷夫曼到馬爾堡去拜訪科爾培，科氏便把格利斯介紹給荷氏，於是格氏就跟荷氏到英國去。1862年，他離開皇家化學院，到一個酒廠裏去任事。那裏他每天不過六七小時的工作，所以很有餘閒，做自己的實驗。格利斯的工作，是染料化學的基礎，他是個有名的精於實驗者。他死在1888年。



柏 金

(William Perkin, 1838—1907)

**柏金**(William Henry Perkin) **柏金** 1838年生於倫敦, 1853年進皇家化學院肄業, 後來做荷夫曼的助手。他晚上回到家裏去, 又自己做許多實驗。他本來想從事人造金雞納(Ouinine)的研究, 但是當他把苯胺用重鉻酸鉀來處理之後, 卻得到一種黑色沉澱, 從那沉澱裏, 他製出苯胺藍(即 Mauve)來。這是英國煤焦油工業的發軔。

**柏金**對於人造茜草染料, 也有許多貢獻。1874年後, 他拋棄染料製造, 重新致力於純粹化學。於是他又發見醛類和脂肪酸類的縮合作用等反應。1906年, 他受爵士的封號, 1907年去世。



培 頁

(Johann Friedrich Wilhelm Adolf von  
Baeyer, 1835—1917)

**培頁**(Johann Friedrich Adolf von Baeyer) **培頁**1835年生於柏林。十二歲時，即發見一種碳酸銅鈉的重鹽。次年開始研究靛藍經二十多年的工作，結果能在實驗室裏人造這種植物染料出來。**培頁**本在柏林大學習數學和物理，中途又服過兵役一年，而後他才到海得爾堡去從**本生**。**本生**彼時已改治無機化學了，所以開庫勒事實上乃是**培頁**的導師。當時海得爾堡大學對於從開庫勒的學生，不能給予多少便利，所以**培頁**的研究，大都在私人的小實驗室中進行。有一次，他發見可怖的一甲氫化砷的那一次，幾乎喪失他的生命。不久他又跟開庫勒到比利時的根特(Ghent)去。1860年，**培頁**回到柏林，在一個規模較小的學校(Gewerbe Schule)裏任事。那裏的實驗設備還好，所以**培頁**一直在那裏十二年，對於靛藍，尿酸和生理化學，很多闡發。1872年，他任斯特拉斯堡大學的教授，斐西耶便是在那裏從他的。1875年，利俾喜去世，牟尼克大學乃請他去繼任，直至1917年他去世為止。

**維克托邁爾** **邁爾**1848年生於柏林，1897年，因不堪病擾而自殺。先在柏林大學從荷夫曼一學期(1865)，即轉學海得爾堡從**本生**，同時從埃爾倫梅頁(Emil Erlenmeyer)習有機化學。十九歲得博士學位後，又跟**本生**做過一年的助手，



維克托邁爾

(Victor Meyer, 1848—1897)

然後回到柏林去跟培頁研究有機化學。1871年，任斯圖加特 (Stuttgart) 工業學校的有機化學教授；次年應祖利克 (Zurich) 工業學校的聘請。那裏，他對於有機化學的貢獻很多， $C_4H_4S$  的發見 (1882)，不過是其中的一例罷了。1876年後，漸漸對理論化學發生興趣，二年後，便創測定蒸汽密度的新方法。應用這方法，他由研究知道砒霜的蒸汽是  $As_4O_6$ ；汞和鎘的蒸汽分子，便是原子；鹵素分子在高溫度時有分離作用等事實。1884年，他和美國化學家特累德韋爾 (F. P. Treadwell, 1857—1918) 合著定性分析表出版。次年，邁爾應革丁根大學的聘請，以繼休布納 (Hübner, 1837—1854)。休氏是弗勒的繼任者。邁爾是上述立體構造說的最初贊助人之一，所以他的

然後回到柏林去跟培頁研究有機化學。1871年，任斯圖加特 (Stuttgart) 工業學校的有機化學教授；次年應祖利克 (Zurich) 工業學校的聘請。那裏，他對於有機化學的貢獻很多， $C_4H_4S$  的發見 (1882)，不過是其中的一例罷了。1876年後，漸漸對理論化學發生興趣，二年後，便創測定蒸汽密度的新方法。

思想，很能順應潮流。

1888年，本生想退休，同時極力推薦邁爾，於是邁爾便離開革丁根而到海得爾堡去。他在這最後的九年中，發表了許多重要的貢獻(如  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$  的平衡之類)。1892年，他發見那奇特的亞碘化合物 (Iodoso compounds)，和碘化合物 (Iodo compounds)。邁爾的名著，除上述定性分析表之外，還有有機化學 (Lehrbuch der Organischen Chemie) 等書，這一本是他和雅科布孫 (Paul Jacobson, 1859—1923) 所合著的。邁爾在將死的幾年中，因為用腦過度，每晚非服藥不能安眠，所以他終於要自殺。

### 斐西耶 斐西耶

1852年生於攸斯刻亨 (Euskirchen)，1919年7月15日卒。中學(Bonn)



斐西耶

(Emil Fischer, 1852—1919)

Gymnasium)畢業後(1869),他本想進大學學習物理和數學的。但是他父親硬叫他習商,經一年嘗試之後,才知道他是個只配讀書的人。他在波昂大學從過開庫勒,因為心得很少,又到斯特拉斯堡去從培頁,才深深地引起了他對於有機化學的興趣。得學位(1874)後,隨培頁到牟尼克去任過八年的助教。此後,先後任過埃爾蘭根(1882),浮茲堡(Würzburg, 1885)兩大學的教授。1892年起,繼荷夫曼任柏林大學的化學教授,直至去世為止。

斐西耶對於有機化學的貢獻,直可說前無古人。他重視實驗,而不尚空論。他最重要的貢獻如下:苯肼( $C_6H_5NH-NH_2$ )的發見(1875);玫瑰色素(Rosaniline)(1878—1879);尿酸(1882—1884),嘌呤(Purine,  $C_5H_4N_4$ )(1894起),糖類(1883起),和蛋白質(1899起)的研究,及葡萄糖的合成(1890完成)等等。1902年,他受得最榮譽的諾貝爾獎金。他雖則對於德國的參加歐戰不表同情,但是在戰時,關於油脂,食料,橡皮等等日用品和軍用品的研究,他對於他的祖國,卻可說厥功甚偉。

其他著名的有機化學家 埃爾利赫(P. Ehrlich, 1854—1915)生於布累斯勞(Breslau)。他雖是個醫師,但是他對於

臨症，反不如對於醫理研究，來得有興趣。所以中年後，他常喜專做教授，對於醫藥雙方，很多貢獻。六〇六便是他所發見的聖藥。醫學家常稱他為化學治療學 (Chemicotherapy) 的鼻祖。

普累格爾 (F. Pregl)，是奧國格拉茲 (Graz) 醫化學院的主任，死於1930年12月13日，享年六十一。他最重要的貢獻，要算他所創的微量有機定量分析法 (Quantitative organic microanalysis)。用這方法，只需數毫克的試料，即可得很準確的結果了。

內夫 (John Ulric Nef, 1862—1915) 生於瑞士。四歲時，他的家庭便遷到美國。在哈佛大學畢業後，他又留學車尼克，所以他也是培頁的高足弟子。他先後任美國柏都 (Purdue)，克拉克 (Clark)，和芝加哥等大學的教授。對於有機化學的最大貢獻，當然是二價碳化合物的發見。其次他關於互變同分體，和糖類的分離現象等研究，也有名於世。

## 一八

### 1860年後的無機化學

十九世紀的後半期(1870—1890)中,有機化學,突飛猛進,相形之下,無機化學,幾乎無甚進步可說了。比較重要的事跡,雖然也有新元素的發見,原子量的校訂,分析方法的改進等等,但是這些都和原理與思潮無關,就整個化學史的眼光看來,不能算十分重要的史跡。

**麻桑**(Henri Moissan)的貢獻 **麻桑**(1852—1907)的發見氟,和創用電爐,要算這時期中重要事跡之一。拉發西挨的元素表裏,本假設有一個和氫氟酸有關係的理想元素,不過他所指的,卻不是氟罷了。自從得維發見氮以後,人們才意想到元素裏面,應該有氟的存在之可能。但是氟的性質,是多麼的活潑啊,一經在電極釋放,牠便會立刻和容器電極,或溶劑作用,所以他的發見,遲遲乎難能。直到1887年,麻桑用螢





麻 桑

(Henri Moissan, 1852—1907)

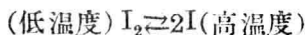
石做電解槽，用白金做電極，在低溫度時，才算把氟電解出來，並且精密研究得牠的一般性質。

麻桑所創的電爐，在原理方面說，也很簡單。在一個耐火物如石灰等所製的匣裏，插着兩根通常都用碳做的電極，然後通過強電流便是了。利用這器具，能達到通常所不能達到的

高溫度。麻桑曾用牠來還原許多氧化物，而製得許多別種方法不易製出的金屬來；同時他又藉此製取許多碳化物或其他物質。例如碳化鈣便是在電爐中製造出來的。

碘蒸氣的分離作用 自阿佛加德羅的假說復活以後，有機化學家便充分利用牠來從蒸氣密度定分子量，然後根據分子量去研究物質的構造。以前杜馬的方法，需較多的試料，並

且不很適用於高溫度。荷夫曼和邁爾於是各創新法，以期能適用於此等情形。1880年，邁爾觀察到 $800^{\circ}$ 時碘蒸汽所膨脹的體積，遠過查理定律所算得的，雖則在 $1468^{\circ}$ 時，牠的密度還沒有降到通常的半數。邁爾的解釋，認為是一種可逆反應罷了。



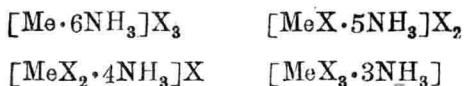
\* 弗納(A. Werner)對於金屬氨化物的研究 這是1892年吧，祖利克的弗納開始發表他對於金屬氨化物的研究。重金屬如鈷、鎳、銅、銻、鐵、鉑等的鹽類，往往能依各種比例和氨變成加成化合物，或分子化合物。這類化合物，有些常有特殊的顏色，例如銅鹽在過量的氨水中。對於這些物質，前人雖製備或分析過許多，但是無人能有所說明。

弗納看到三價金屬的鹽類，有下列各種氨化物。

$\text{MeX}_3 \cdot 6\text{NH}_3$     $\text{MeX}_3 \cdot 5\text{NH}_3$     $\text{MeX}_3 \cdot 4\text{NH}_3$     $\text{MeX}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

從導電性，或是X代表鹵素的話，從硝酸銀的沉澱作用，可以看到第一種能成三個陰游子；第二種，兩個；第三種，一個；第四種，沒有游子的存在。因此弗納認為金屬能和氨成複陽游子如下。

\* 參看編者所著的化學計算原理第六章第十二節。



進一步說，含氮分子數更少的分子化合物還有哩，其中的複游子便是陰游子了。



從上面末式看來，鉍亞硝酸鉀 $[\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 便是一個實例。

現在再把氯化鉑的氮化物，和牠們導電係數的比較值，列表在下面。

$[\text{Pt} \cdot 6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$	• • • • •	522.9
$[\text{PtCl} \cdot 5\text{NH}_3]\text{Cl}_3$	• • • • •	—
$[\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$	• • • • •	228.0
$[\text{PtCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3]\text{Cl}$	• • • • •	96.75
$[\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3]$	• • • • •	0.0
$\text{K}(\text{PtCl}_5 \cdot \text{NH}_3)$	• • • • •	108.5
$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	• • • • •	256.0

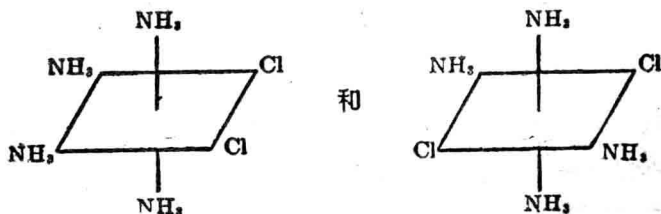
這些化合物中的氮分子，可由水分子等或多種基所代替，所以結晶水一問題，也因此有了相當的解決了。

**配位數** 讀者試看上節所舉的許多例，該可看出不論金屬的原子價是何數，所加的基或分子是何種，那方括號所表的

‘核’(Inner Sphere)裏,都含有一個金屬原子,和六個基或分子。這個數目,弗納稱為‘配位數’(The Coordination Number)。多數分子化合物的配位數都是六,但是也有是四,或是別的數目的。

弗納的新理論,不僅有助於化合物的分類和命名,他還自信為較該爾哈特的方式論為佳,並且能和有機化學中的構造說一樣,可用以解釋構造的或空間的同分異構現象哩。

**無機化學中的立體同分異構現象** 不用說,一個原子在核內或核外,例如  $[\text{CoCl}\cdot 5\text{NH}_3]\text{Br}_2$  和  $[\text{CoBr}\cdot 5\text{NH}_3]\text{ClBr}$ , 當然是不同的。同時立體方面的同分異構現象,也有可能。論圖解的方法,本有六角形和八面體的兩種,弗納當然是採用八面體一法的。例如



便是同位和對位同分異構體的一例。

至於旋光同分體,1911年弗納也發見過。他發見分子化

合物中六個氨分子，可用三個  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$  分子代替，這所成的化合物  $[\text{Co}\cdot\text{en}_3]\text{Cl}_3$  (弗納的原式)，卻可以分得兩種旋光同分體出來。那兩個核可表記如下。



$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$  雖沒有旋光作用，但恐人們還要懷疑旋光作用是由於碳原子，1914年，弗納又發見  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3\text{X}_6$  也有旋光作用，這是不含碳的了。

弗納的見解，自然會引起許多問題，例如配位數是什麼？配位數和原子價有何關係？等等。弗納把原子價分為主副兩種，主原子價連結原子，用實線作鍵；副原子價連結分子，則用虛線作鍵。雖則這種理論的前途，還難預料，不過至少牠不失為一時代的重要貢獻吧？

**大氣中的稀少氣體** 累利助爵和拉姆塞爵士的發見大氣中含有稀少氣體，當然是近來無機化學中最偉大的貢獻了。近乎一百年以前，卡文提什曾實驗知空氣中除去氮和氧之後，

還有近乎  $\frac{1}{120}$  體積的殘餘物，這是上文所說過的。後來的化學家，卻無人注意這事，直到 1893 年，累利助爵才注意到從空氣中提得的氮，比從化學變化製出的，要重到  $\frac{1}{200}$ ，這個數值，大概比可能發生的實驗錯誤大到五十倍哩。這事實的解釋，似乎可有四種：‘大氣氮’中還含有氧；‘化學氮’中或含有氫；‘大氣氮’中含密度較大的同素體如  $N_3$  之類；或是其中含密度較大的別種氣體。前兩種解釋的不能成立，極容易證明。他們把氧和氫分別與化學氮先混和，然後再設法除去，氮的密度，卻毫無變化。

氫 他們又把大氣氮多次通過高熱的鎂，結果所餘留的氣體，密度是氫的十九倍。然後把這氣體所生的光譜來研究，看到雖則還有氮的光譜線，可是其餘部分，卻表示着有新的物質存在，足見不是氮的同素體了。然而也許這是在實驗過程中所生成的化合物吧？他們為解除這個疑團起見，曾把大氣氮放在包圍在真空中的擴散器裏，發見擴散出來的氣體，密度總比較小些，這證明空氣中原有密度較大的成分無疑了。於是他們用兩種方法來提取牠，一種是把大氣氮通過灼熱的鎂和石灰的混合物；一種便是卡文提什的老方法。如此他們製出幾升的這種新氣體來，定得牠的分子量是 39.88。他們又

多方試驗牠的化學性質，結果知道牠是絕對的‘惰性’(Idle)元素，所以命名為氩(Argon)。

氩的能否發生反應，拉姆塞等人不知做多少實驗，結果都證明牠確是惰性的。在金屬方面，他們用過鉍銻鈉鎂鈾鈦等；在非金屬方面，用過氟氯磷氧氫碳硫磷等；在化合物方面，用過苛性鈉，過氧化鈉，四氯化磷等；在混合物方面，用過王水，蘇打石灰(能侵蝕鉑)，氧和融熔的硝石，鈣和多硫化鈉(能侵蝕金)等。最高的溫度，用過電弧；最低的溫度，用過液態空氣。結果氩始終是不會有作用的。

氩既沒有化合物，他的原子量，便不能從分子量中求算了。所好從氣體動力論和事實，都可以知道由一原子構成分子的氣體，定體積的比熱和定壓力的比熱之比，大約是 1.6；由兩原子構成的分子的氣體，這種比值便是 1.4。氩的兩種比熱之比，曾定得是 1.6，所以氩的原子量，便是 39.88。這種結果，和一般理想也相符。氩原子既不能和任何他種原子結合，當然牠也不能自相結合才對啦。

氦 1868 年有一次日蝕，羅克頁 (Lockyer) 和 佛郎克蘭 看到分光鏡中所見太陽的光譜中，有幾條新奇線。他們認為這是一種新元素存在的表現，因此命名為氦(Helium)。稍後

美國地質調查所的希雷布朗德 (W. F. Hillebrand, 1853—1925), 又發見一種礦物 (Cleveite) 中含有鈍氣, 他還以為是氮。直到拉姆塞後來從光譜的研究, 才發見地球上也含有氮, 更後, 又發現好幾種礦物和礦泉裏都含有這氣體。經詳細的研究, 知道氮也沒有化學變化, 牠的原子量和分子量都是四。

**氖, 氬和氙** 1897 年左右, 拉姆塞相信鈍氣決不止已發見的氮和氬兩種, 因此他繼續探求, 而終於成功。最先他從礦物和礦泉中探覓, 未有結果, 最後還是從液態空氣中才次第發見氖, 氬, 和氙。氖 (Neon) 是新 (New) 的意思; 氬 (Krypton) 是隱藏 (Hidden) 的意思; 氙 (Xenon) 是新奇者 (Stranger) 的意思。北極光的光譜中, 有氬的光譜綿可見, 這是一件很值得注意的事。至於鈍氣之發見的詳情, 這裏當然不能細說, 總之, 是一件極難能可貴的事罷了。

空氣中這五種氣體所占的體積 (1900 年定出) 如下。

氮	245300 分之一
氖	80800 分之一
氬	106.8 分之一
氪	20 0 萬分之一
氙	17000 萬分之一



由此可見空氣中的氫，實際上比海水中的金，還要少得多哩。這五種氣體（還有氫），在週期表上自成一屬，恰和拉姆塞的理想相符。而這所謂零屬的原子價固然是零，並且又恰是強金屬和強非金屬的過渡。自然的美妙，真是不可思議的了。

克盧克斯 (William Crookes) 現在敘述幾個有功於無機化學的大化學家的史略如下。克盧克斯 (1832—1919) 生於倫敦，十六歲進皇家化學院，十九歲任荷夫曼的助手。十八歲時，他從德國一個硫酸廠裏，曾得到約莫五克含硒的沉澱，所以他最先發表的論文，便是關於氰化硒的研究。1859年，他又在這沉澱中發見鉍，並定得鉍的原子量是 204.04，這數值和現在的數值，簡直相差無幾了。1871年，他出版精選定量分析法 (Select Methods in Quantitative Analysis) 一書。

克氏對於稀土族和放射元素，都有相當的貢獻。此外他對於真空管的實驗，做過很多。他關於真空中放電現象的研究，尤為近世電子說的基礎。

文克羅 (Clemens Winkler) 德國夫賴堡 (Freiberg) 地方有個世界上最古的採礦工業學校，叫做柏格學院 (Bergakademie)。文克羅 (1838—1904) 便是在那裏從舍雷爾 (Scheerer, 1813—1875) 學分析化學的。礦物學家布賴特豪普

特 (August Breithaupt, 1791—1873) 常送新發見的礦石給他分析。1864 年, 他得來比錫大學的博士學位, 論文是關於結晶矽之性質的研究。1873 年起, 他繼舍雷爾一直任柏格學院的教授。來比錫, 革丁根等大學雖一再請他, 他始終沒有去。文氏和冶金學教授雷得部爾 (Adolf Ledebur, 1837—1906) 共同做過許多研究工作。雖則由於當時有機和理論化學的急速進展, 文氏不免是個落伍的守舊者, 但是就無機分析論, 他卻不愧為十九世紀的權威。

文克羅的發見鍍 (1886), 大有一說的價值。礦物學家維斯巴克 (Weisbach) 發見一種新礦物 (Argyrodite), 就送給他分析。多次的分析結果, 各成分的百分率合併起來, 只有百分之九十三。又經過好幾個月的研究, 才發見了鍍。

蘭格 (Georg Lunge) 蘭格 (1839—1923) 生於布累斯勞, 而死在祖利克。1859 年, 他在布累斯勞大學得博士的論文, 是關於酒精發酵的研究。這年他便到海得爾堡去從本生和刻赫荷夫。次年他任西利喜阿 (Silesia) 一個肥料廠的化學師。二年後, 自己又設廠製造黃血鹽, 氯化銨, 酒石酸, 和鉛鹽等藥品。1865 年, 就任英國紐卡斯爾 (Newcastle) 一個化學工廠的廠長。在那裏他創立一個學會, 後來便改組成今日英

國的化學工業學會。最後(1876—1907)他任教祖利克工業學校(Polytechnischen Schule),凡三十一年。

蘭格是十九世紀無機工業的權威。他對於鉛室法的貢獻,尤為有名。在他之前,工廠裏只知珍重藥方,而絕不注意製造的原理,這個有益的矯正,不能不歸功於蘭格。蘭格的著作極多,連八十六種書籍計算,共計有六百七十五種之多哩。

拉姆塞爵士(Sir William Ramsay) 爵士 1852 年生於格拉斯哥。十四歲就進大學。中途因為踢球跌斷了腳,在休養的時期中,他細讀格累姆的化學,對於科學,才發生興趣。十七歲時,開始在格拉斯哥大學學習化學;次年,留學德國從本生;二十歲時,在丟平根(Tübingen)大學從過腓蒂克 Fittig) 而得博士學位。此後他回國在母校任事,直至 1880 年,對於有機和理論化學,都有深切的研究。後來他又先後任布里斯托爾(1880—1887)和倫敦大學的教授(1887 年起)。在前處,他的研究,多數屬於理論化學的範圍。在後處,他繼威廉孫的位置,關於稀少氣體的研究(1894 年起),要算那時期中的最大貢獻了。

拉姆塞至少能說五國語言,是個典型的英國紳士和學者。對於科學,思想敏銳,手術靈巧。晚年四海知名,和斐西耶,俄

斯特發爾特 (Ostwald) 等世界名流，交誼都很厚。1916年，因研究鐳射氣而致病，竟致不起，享年六十有四。

利查茲 (Theodore William Richards) 利查茲 1868年1月31日生於賓夕法尼亞的澤曼敦 (Germantown)。十四歲插入哈佛福德 (Haverford) 大學的二年級；畢業後(1885)，又進哈佛大學；一年後，得博士；又二年後(1888)，成博士。此後他又被遣派赴德留學，從過邁爾等人。一年後，回國任哈佛大學的分析化學助教。1894年，德國革丁根大學請他擔任無機化學，他被母校留任，於是也升為教授。此後他一直在哈佛，祇有到柏林大學，做過一次交換教授(1907)，1928年4月2日去世。



利查茲

(Theodore William Richards,  
1868—1928)

以前斯塔斯所定的原子量，一直認為毫無錯誤，經利查茲的校對，才發見許多錯誤出來。利氏是二十世紀原子量測定

的權威，經他校對或測定過的原子量，不下三十種。至於他生平的榮譽，當然很多。他先後受哈佛，耶魯，牛津，劍橋，柏林等十幾個大學的榮譽學位。他得過得維獎章(1910)，法拉第獎章(1911)，歧布斯獎章(1912)，法蘭克林獎章(1916)，以及法國的勒布隆獎章和拉發西獎章。他還得過最榮譽的諾貝爾獎金(1914)。他任過許多學會的會長，真不愧為美國化學界的泰斗啊。

## 一九

### 理論化學的興起

自來化學的進展，有賴乎物理學的幫助的事跡很多，波義耳的推翻鍊金術，拉發西的顛覆燃素說，尤其是彰明較著的例證。但是嚴正地說，近代理論化學的興起，不過是近四五十年中事，雖則推溯思想的源流，也許有些由來已久了。例如關於化學平衡的理論，上文說過柏托雷就幾乎發見了質量作用定律，可惜他對於定比定律的誤解過深，竟連帶埋沒了這重要原理發展的動機。此外，給呂薩克，度隆，累諾，和本生等人的貢獻，有許多可說完全屬於理論化學的範圍。化學史專家科普（Kopp），對於有機物物理性質和分子組織的關係，也曾有所闡發。便是下面所說的幾種理論，也未見得都是驟然發生的事理吧？

**質量作用定律** 1850年，海得爾堡大學的講師威廉密

(Ludwig Wilhelmy),發表他對於蔗糖轉化作用的研究論文。他利用旋光鏡,實驗知轉化作用的速率,和酸的多少,酸的種類,糖的多少,以及溫度等等的數學關係。他還指出別種相類的變化,也有相同的關係存在着。1860年左右,柏特羅和歧雷斯(Péan de St. Gilles)又研究知酯類水解的速率,和未分解酯類的量成正比。1863年,挪威的科學家古爾德堡(Guldberg)和發格(Waage)更從實驗推得反應速度,和作用物濃度的相乘積成正比。現在摘譯1867年他們所發表的論文的一段在下面吧。

‘假定A和B兩物質經雙分解作用而變為A'和B',同時A'和B'也能再變為A和B,那末這兩種變化都不能完成。結果四種物質都有存在,生成A'和B'這變化的原動力,恰和生成A和B那變化的原動力勢均力敵,即成立平衡。

生成A'和B'這變化的原動力,一方面和這變化的親和力係數( $k$ )成正比;一方面根據我們的實驗,又和A與B的質量( $p$ 和 $q$ )的相乘積成正比。即是這原動力等於 $kpq$ 。……同理,生成A和B那變化的原動力 $=k'p'q'$ 。所以在成立平衡的時候,

$$kpq = k'p'q'$$

‘實驗測定了  $p, q, p', q'$  的數值，便可以求得兩親和力係數的關係。既經求得這關係，無論最初所用這四種量爲何數，這四種量的最後數值，都可以依式求得的。’

**歧布斯** (J. Willard Gibbs, Jr.) 和他的相則 歧布斯 (1839—1903) 生在美國的新黑文 (New Haven)。他在耶魯大學畢業(1858)後，便在那裏任事。後來他又留學巴黎，柏林，和海得爾堡等處 (1866—1869)。1871年起，一直擔任耶魯大學的數學物理教授。歧氏並不是個化學家，但是他所闡發的‘相則’ (The Phase Rule)，卻永爲理論化學的重要原理之一。他的這篇論文 (On the Equilibrium of Heterogeneous Substances)，分兩次(1876 和 1878) 出版，當然是一種不朽的文獻了。

相則 ( $F = C - P + 2$ ) 的道理，學過理論化學的人，當然耳熟能詳，至於一般的讀者，似乎還沒有知道的必要，所以這裏不多說了。至於牠的價值，俄斯特發爾特的評語，最爲切當，現在略引幾句在下面吧。‘關於非均一相平衡這問題，那裏面討論得非常周密而詳盡，除去通常注意的溫度和壓力等影響之外，還討論到重力，彈性，表面張力和電等等影響哩。……應用着多量的數學，全文共計有七百個公式，所以每一頁都需要



審慎的細讀，才可通曉，同時著者又不很舉例以示應用。’俄氏曾讚美柏托雷的化學靜力學為該‘多欣賞而少閱讀’的文獻，這也是如此的啊。

**阿累尼烏斯**(Svante August Arrhenius)和他的游離說  
阿氏 (1859—1927) 是瑞典近烏普薩拉地方的人。他在烏普薩拉大學的博士論文(1884)，和後來(1887)又發表的一篇裏，都是關於游離說的研究。和他共同研究過的人很多：他和俄斯特發爾特在利加(Riga)和來比錫；和科爾勞赫(Kohlrausch)和納恩斯特(Walther Nernst)在浮茲堡(1886)；和普爾茲曼(Boltzmann)在格拉茲(Graz)(1887)；和凡特荷夫在阿姆斯特丹(1888)。他辭謝過歧孫大學的聘請(1891)，一直在斯托克荷爾姆任職，後來升任物理學教授(1895—1905)。他得過英國的得維獎章(1905)；又得過諾貝爾獎金(1903)；生平關於理論化學的著作很多。

阿氏初提出游離說來的時候(1887)，舉世都認為十分新奇似的。但是等他把這學說一一和前人的許多研究溝通了之後，才知道這是個集大成的一貫理論哩。現在未說游離說之前，先得把這些研究的因果和沿革，簡略地先說一說。

**希托夫**(Hittoff)關於電解的研究 上文已經說過法拉

第的定律了。法氏很正確地知道電流由電解質所析成的游子所傳導，不過他認為游子的析出，卻由於電流罷了。同時電極上所析出的物質，既是化學當量的比，這又使他深信陽向游子和陰向游子的移動速率相等。直到1853年，希托夫才從實驗研究知道這是不對的。希氏并指出他的見解，可用實驗證明，即是電解時，在兩極附近游子的濃度，是不相等的。他說：‘假定陽向游子移動 $\frac{1}{3}$ 的距離，而陰向游子移動 $\frac{2}{3}$ 的距離，那末電解後陽極附近的液體中，必增多 $\frac{1}{3}$ 當量的陽向游子，而減少 $\frac{2}{3}$ 當量的陰向游子；陰極附近的情形適相反。’他曾電解過許多鹽類的溶液，結果都證明他的理想是不錯的。後來他還從游子的移動速率，創出‘遷移數’(Transference Number)一名詞來。

實驗之外，希托夫又有幾種理論方面的主張。他主張電解的難易，和物質的生成熱的大小無關。他主張電解時物質所析成的根，和雙分解時所析成的相同。所以他有‘電解質即是鹽類’之說。但是所有希氏的貢獻，都不為當時人所贊同，雖則同時還有一種理想，也和他的見解相同啊。

克勞齊烏斯(Clausius)的理想 以前(1851)威廉孫曾主張過分子並不是牢固不可破的，同類的分子也許不絕地在交

換牠們的成分原子，即是分子和成分原子間，成立着一種活動的平衡。克氏在 1857 年所發表的論文裏，便引用這種理想來說明電解現象。他認為如果電解質的分子不是如此的話，那末必須電壓力大過一定的數值，大過那足以分裂分子的數值，電流才會通過哩。但是事實卻不是如此。事實告訴我們，分子的分裂，無需電流；電解時電壓力的大小，對於電流的影響，完全和歐姆(Ohm)的定律相符。所以克氏認為電解是可以用威廉孫的見解來說明的。

當電流通過電解質溶液的時候，克氏說：‘游離的部分分子 (Part-molecule)，不再像以前的無規律地亂動了。陽性的順着一個方向運動；陰性的又順着相反的方向運動。順應着這種電力的變化，可由部分分子和分子的作用，或分子和分子的作用而發生。反悖着這種電力的變化，當然就不能發生了。……這種變化的發生，不必要電力已有相當的大小。雖則很小的電力，也可以使這種變化發生的。不過變化的量，由電力的大小而定，完全和歐姆定律相符罷了。’

科爾勞赫的貢獻 科氏研究多種溶液的導電係數，最初很感覺困難，因為當直流電通過溶液之後，極化作用便發生，導電係數也就不容易測定了。後來他改用交流電，才免除了

這種困難，於是發表他的研究結果（1876），竟完全和希托夫的貢獻相符。他指出含有共同游子的鹽類，牠們的導電係數恰和共同游子遷移數成反比。他更從這些數值，研究知游子各有移動速率和導電係數，並且不問是從那種電解質中分裂出來的。所以電解質的導電係數，但從牠的游子的導電係數加起來即得。這些事實，無形中便暗射着溶液中的游子是游離存在的。不過科氏卻未曾有此結論，所以游離說的產生，還要靠着其他知識哩。

拉烏爾（F. M. Raoult）對於溶液冰點的研究 卡文提什的助手布拉格屯（Blagden），早就研究知溶液冰點的降低，和濃度成正比。直到1881年，格累諾布爾（Grenoble）大學的教授拉烏爾才加以更深切的探討。拉氏獲知各種溶質在同一溶劑中，溶劑冰點的降低，和溶質的分子量成反比。不久他又發見沸點的升高，情形也相同。這類觀察，立刻就引起有機化學家的注意，因為他們對於不揮發的物質，正感覺無法測定牠們的分子量哩。所以在實驗手術方面，這些方法又得到培克曼（Beckmann）不少的改進。但是拉烏爾的實驗結果，仍有許多例外，彼時不能解釋。這便是鹽類和大多數的酸和鹼的稀溶液，牠們的冰點降低和沸點升高，總比較計算的數值要大

些啊。

**滲透壓力** 1748年，諾雷特 (Abbé Nollet) 便發見了滲透現象。他把酒精放滿在一個小管裏，管口用一種皮膜封起來，不留一些空氣在管裏，然後把這管浸在水裏。結果他看到皮膜鼓脹起來，用針一戳，液體‘衝出來一呎左右’。吾人知道這是溶質所生滲透壓力 (Osmotic pressure) 的結果。學過化學的人，都該曉得滲透壓力是什麼，這裏不用再贅了。至於滲透壓力的測定，最初很感覺困難，因為天然的皮膜，大都不能完全不透過溶質。自特勞培 (Traube) 創用亞鐵氰化銅所成的半透膜以後，波昂大學的植物學教授普腓斐 (Pfeffer) 才能做出許多可靠的測定來(1877)。

以後阿姆斯特丹的夫利斯 (Hugo de Fries) 又實驗過植物浸在水裏，便脹大；浸在濃溶液裏，便萎縮。於是他便製備許多和植物汁同滲透壓力的鹽類溶液 (Isotonic solutions) 出來，即是植物浸在裏面，可以既不脹大，又不萎縮。結果他觀察到牠們的冰點相同。

**凡特荷夫的說明** 1884年，夫利斯偶然把他的實驗結果告訴凡特荷夫。於是凡氏便設法求出滲透壓力和蒸氣壓，沸點和冰點的關係來。他又研究滲透壓力的一切關係，終於發

見溶液中溶質所生的滲透壓力，其大小，和這溶質揮發成氣體，而占有和溶液同大體積時的壓力，往往相等。所以下列氣體方程式，竟完全適用於溶液。

$$PV = nRT$$

凡氏當然也遇見許多例外，而這些例外，和上面所說拉烏爾所遇見關於冰點的例外，當然同一原因。鹽類和大多數酸和鹼所成溶液的滲透壓力，都較同分子濃度他種溶液的滲透壓力為大。凡氏彼時也想不出什麼解釋來，他只在氣體方程式裏引進一個常數  $i$ ，這常數是隨着物質而不同的(1885)。

$$PV = inRT$$

阿累尼烏斯最初的見解。同時阿累尼烏斯也向凡特荷夫提出他關於電解的見解，其時阿氏只二十四歲，在斯托克荷爾姆大學畢業還未久。這見解分明是根據克勞齊烏斯的貢獻，大體上錯誤還很多。但是在這論文裏，他已主張能傳電的，不過溶液中溶質分子的一部分。而對於各溶液中，這種部分數值的大小，他新創出活動係數(Activity coefficient)一名詞來表記牠。現在我們知道他這係數，和上節凡特荷夫所創用的係數  $i$ ，是很有因果關係的。換句話說，溶液越是容易傳電，牠的滲透壓力，也越是特別地大。

**俄斯特發爾特對於親和力常數的研究** 俄氏的所謂親和力常數 (Affinity-constant), 指糖的轉化或酯類的水解, 所受酸類的催化作用而發生的速率而言。他測定過三十多種有機酸的親和力常數和導電係數, 發覺牠們的親和力常數和阿累尼烏斯的活動係數, 恰成正比。依現在的游離學說說起來, 游子越多, 導電係數當然愈大; 滲透壓力也愈大。而就酸類的催化作用論, 當然是氫游子的關係, 那末氫游子越多, 當然轉化和水解作用也發生得越快了。

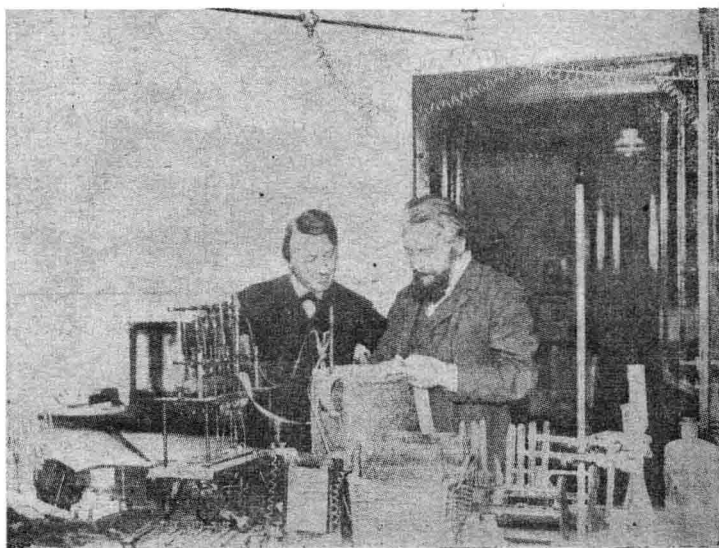
**阿氏最後提出的游離說** 基於上述這些事實的恰相符合, 阿氏才正式提出他的游離學說來(1887)。他并指出能完全游離的物質, 像大多數的鹽類, 牠們的性質, 便是所生游子的性質。他又指明一切強鹼和強酸的中和熱所以都相等的原因, 由於一切這類中和作用, 實在是同一的反應如下。



如果酸和鹼中有一種不能完全游離的話, 那末中和熱的數值, 就不能和上面的相同了。

**游離學說的成立** 自阿氏提出游離說之後, 雖則牠所根據的事實, 千真萬確, 可是當時多數的化學家, 不免還認為這是一種革命思想。例如食鹽的生成熱是很大的, 所以食鹽很

不容易分解，怎樣一經溶解，就會分裂呢？這種誤解，當然很容易點破。氯游子不是氯原子，從顏色氣味等等方面，便可以看出；鈉游子也不是鈉原子，牠不是不能和水發生氫的嗎？至於游離說的堅強擁護，那末俄斯特發爾特，凡特荷夫和阿累尼烏斯，都可以留名千古。而前兩人的創刊物理化學雜誌 (*Zeitschrift für Physikalische Chemie*) (1887年起)，對於這理論

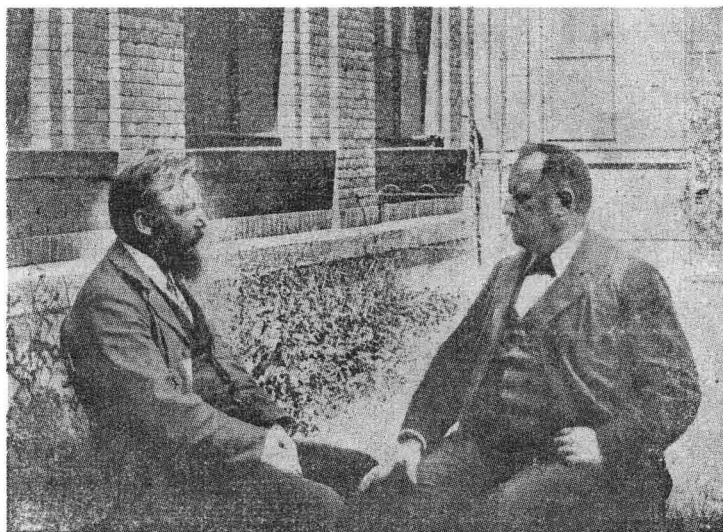


俄斯特發爾特和凡特荷夫



的發揚光大，厥功尤偉。在現代說起來，這理論已屬頗撲不破的了。結晶體構造的新研究，證明在未溶解以前，已經便是游離的游子了。不過這理論日有改進，已漸失阿氏見解的真面目。例如近人漸信完全游離之說；而游子的水化說，也日見其風行了。

**俄斯特發爾特 (Wilhelm Ostwald) - 俄氏 1853 年 8 月**



**俄斯特發爾特和阿累尼烏斯**

21日生於利加。他的中學(在 Realschule)時期,便比規定年限多二年(1864—1871),主要因為課外研究太多的緣故。在大學(Dorpat 大學)裏,最初他專門致力於學生活動,後來他才改致力於學問的,可是他便有驚人的進步和收穫。畢業後(1875),即在母校裏任物理學助教。後來升任利加大學的教授(1881—1887),在那裏,他發表對於親和力常數的研究。此後,他改任來比錫大學的理論化學教授,這更是他一生的黃金時期了。這時的來比錫大學,一時有世界理論化學教授製造廠之稱,五十年前利俾喜時代的歧孫大學,不能專美於前了。俄氏著作等身,範圍且不限於理論化學。

俄氏爲了掃除化學中一切無用的假說起見,曾主張所有基於不連續質點的學說,甚至連原子學說也在內,都不足信。這種見解,雖然也自有其獨到的地方,可是二十世紀以來,物質不用說了,能量如光和電,也漸漸知道是不連續的,可見智者千慮,也有一失的。

**理論化學對於全部化學的關係** 學過化學的人,都該曉得理論化學對於全部化學的關係。無機化學和分析化學,不用說了,游離說和質量作用定律,固然是全部知識的命脈。就工業化學說,理論化學對於製造方法的改進,對於產物的質,

量，和成本等等的關係，也不可勝言。便是有機化學，雖則因為變化的類多複雜，而不易控制，關係似乎比較少些，可是理論有機化學 (Physico-organic chemistry) 的前途，也正方興未艾啦。所以五六十年以前，化學與數學和物理學的關係較少，這話在目前不能說了。不僅如此，物理學和化學的分野，越變越不明顯，說不定要有合併的趨勢哩。

**電池中電流的來源** 以前說過關於電流的來源，本有化學說和物理說兩派。這種意見的分歧，雖有法拉第的寶貴貢獻，依舊不會有一致的定論。1870年，雷盧 (Le Roux) 和挨得隆特 (Edelund) 先後從熱電學的測定，發見乾燥金屬接觸後的電勢差，遠不如佛爾塔所意想的那樣大，恐怕決不是電池中電流發生的原因。後來(1885)黑爾姆荷爾茲 (Helmholtz) 又創用汞滴的方法，來測定金屬和電解質間的電勢差。終於在1887年，才由俄斯特發爾特宣告了物理說的死刑，同時判決了化學說的最後勝利。

## 二〇

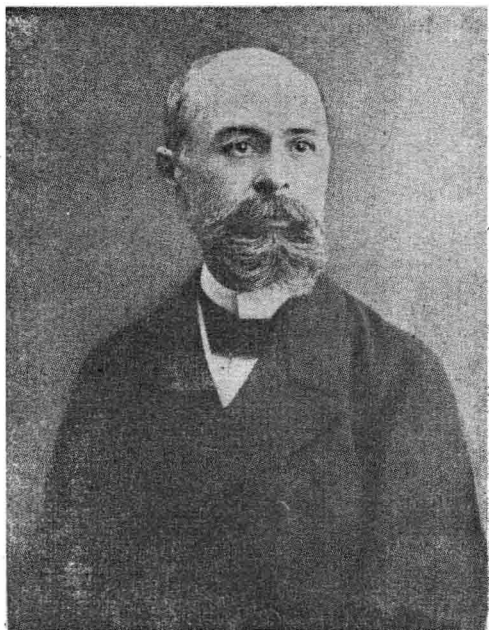
### 元素的放射性和其他新發見

十九世紀的末葉，物理學方面，有許多新發展，因之化學方面，也發生了重大的影響。本書限於篇幅和程度，對於這些新事理的詳情，無法一一敘述，不得已，只好把各個的沿革，和彼此的因果關係，簡略地說一說吧。

**X射線的發見** 1879年，克魯克斯爵士便發見了陰極射線。他把高壓電流通過所謂真空管，發見光線從陰極上發出，直線進行，但是能受磁鐵的吸引而改變方向。1895年，倫琴（Röntgen）又發見陰極射線衝擊在固體上，這固體又發射一種新光線出來。牠能透過通常所認為不透明的物體；牠能使照相乾片發生感光作用；牠能使閃鋅礦等物質發生螢光；牠能使空氣變成導體。這些性質，都顯示着牠是一種新奇的放射線，一時沒有名稱，便暫叫牠 X 射線。

### 元素放射性

**的發見** 1896年柏克勒爾(Henri Becquerel)又發見一種相關的現象出來。柏氏(1852—1908)對於螢光現象，研究有素，並且家學淵源。從倫琴的研究，他便設想有螢光作用的礦物，也許自身能發射光線的。



柏克勒爾

(Henri Becquerel, 1852—1908)

一次他把一種鈾鹽放在一張用黑布包好的乾片上，然後把牠們放在日光中。結果他發見乾片上有鈾鹽放在上面的部分，經沖洗之後，就像已經感過光了。後來他偶然不把鈾鹽放在日光中曬，發見所有的現象，也和曬過一樣。因此他想鈾鹽必定能自動地

發射光線出來的。經多次相類的實驗，獲知這種光線的強度，和鈾的百分率成正比。最後他又發見約阿希姆斯塔爾 (Joa-chimsthal) 所出的鈾錳瀝青礦 (Pitchblende)，此種性質，比金屬鈾還強得多。這是很自然的推斷，鈾錳瀝青礦中，必定含放射性 (Radioactivity) 更強的物質無疑了。

**鐳的發見** 居利夫人 (Madame Skłodowska Curie) 便從事於這種探求。她先發見鈷 (Polonium, 紀念她的祖國 Poland 的意思)，稍後才發見鐳。鈷的普通性質和銻相似；鐳的，和鋇相似。後來她定得鐳的原子量是 226，而牠在週期表上的位置，恰和牠的性質與所生的光譜



居利夫人

(Madame Skłodowska Curie)

線完全吻合。

鐳能不絕地并不減弱地發射光線和熱，一克的鐳，每小時能釋放 133 卡的熱。細細研究牠的放射線，共有  $\alpha$ ,  $\beta$ , 和  $\gamma$  三種。 $\alpha$  射線的穿透能力和感光能力最弱，但是使氣體成導體的能力最強。 $\gamma$  射線的穿透力最強，牠的性質，和 X 射線無異； $\beta$  射線則和陰極射線相類似，所以  $\beta$  射線是荷陰電的，能在磁場裏向一方向彎曲； $\alpha$  射線則稍向反對的方向彎曲，可見牠是荷陽電的； $\gamma$  射線卻絕不彎曲。關於這三種射線的詳情，以後還要再說哩。

拉忒福德 (Ernest Rutherford) 對於鈾的研究 1900 年拉忒福德爵士 (其時任 Montreal 大學的教授) 開始研究鈾的放射性，於是這種新研究又開一新紀元。他根據俄恩斯 (Owens) 的觀察，發覺空氣通過鈾化合物之後，也有放射性，而這放射性的減弱，和時間有下列公式所示的關係。

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\lambda t}$$

式中的  $t$ , 表時間;  $e$  是自然對數的底;  $I_0$  是最初的強度;  $I_t$  是  $t$  時的強度;  $\lambda$  是個隨物質而不同的常數。這公式, 這唯一的公式, 適用於一切放射物質。他又觀察到鈾不絕地發生一種仍有放射性的氣體出來, 他命名為鈾射氣 (Thorium emanation)



拉忒福德

(Ernest Rutherford, 1871— )

用氨水沉澱出來的氫氧化物，經過濾而乾燥後，不顯放射性。可是濾液經蒸乾并強熱以除去硝酸銨之後，卻留得一些固體，完全有原來的放射強度。一個月後，這固體的放射性消失掉，同時那氧化鈾卻代之而興。這是較複雜的一種變化，且不去說牠，不過放射物質能發生新物質出來，是無疑義的了。

tion)。把這氣體封固在一個瓶裏，若干時後，瓶壁上便有一層有放射性的澱積物，他稱為放射澱積物(Radioactive deposit)。如果把一根荷陰電的絲懸掛在瓶裏，那末澱積物都集在這絲上。總之，足見鈾射氣依舊能發生別種放射性物質出來的。

爵士和索提(Soddy)還發見一種新現象(1902)。硝酸鈾溶液中，



**原子蛻變學說** 於今通用為解釋元素放射性的原子蛻變學說 (The theory of atomic disintegration), 乃拉忒福德和索提所創 (1902)。這學說的大意是原子並不是不可分割的質點, 而是構造極複雜的集合體, 不過原子內部的結合力, 遠過原子間的結合力罷了。所謂放射元素的原子, 內部的結合, 比較地要欠牢固些。所以牠們會不絕地發射光線出來, 而留下來的, 又是一種新元素, 可以仍有放射性, 或是便沒有放射性了。

**鐳的蛻變** 既是鐳只存在於含鈾的礦物中, 根據原子蛻變的學說, 鐳大概是由鈾變成的。同時有放射性的礦物中, 往往含氡, 氡大抵也是一種蛻變生成物了。1903年, 拉姆塞和索提研究得鐳射氣和普通氣體無異, 牠服從波義耳定律, 能液化成液體, 更凝固成固體。拉姆塞定得牠的原子量是 222, 恰適合氡下的空位, 這便是氣 (本名 Niton 後改 Radon)。他們又觀察到鐳射氣幾天後便消失, 而忽然有氡發生出來。無疑地氡是鐳射氣的蛻變生成物了。

同年, 拉忒福德指出氡並不是鐳射氣的唯一生成物, 另外還有能放射的澱積物哩。他便假定鐳射氣等所發射的  $\alpha$  射線, 是荷電的氦原子, 後來 (1909) 他還用實驗證明過這假說。

**單個原子的放射情形** 吾人意想起來，各個原子的發射各種射線，大概是不連續的。這個臆想，有兩種證明。第一，拉忒福德和該革(Geiger)設計一種‘游離室’(Ionizing Chamber)，能覺察極微量電流的通過與否。這室主要的便是兩片荷高壓電的電極，牠們間的空氣如由一個 $\alpha$ 射線質點的經過而成導體，那末驗電計上的指針便跳動一下。他們用這種儀器，觀察到指針是跳動不止的，並不是一直移動到一個新位置上去，足見 $\alpha$ 射線的發射是不連續的。

第二，克魯克斯看到硫化鋅經鐳射線的照射而生螢光，總是閃爍不定的。他也設計一種新儀器(Spintlariscope)，利用顯微鏡，可以計數一定時間內閃爍的次數。所得結果，恰和上法所測定的大致吻合。如果再知道這時間內這些射線所傳導的總電荷，那末我們很容易計算每個這種放射質點的電荷了，那是多麼重要的數據啊。

**原子的大小和質量** 幾年之前，托姆松(J. J. Thomson)和威爾遜(C. T. R. Wilson)等人曾深切地研究過真空管中的傳電現象，發見陰極射線和陽極射線都是荷電的質點，牠們每個所發的電都相等，不過就質量說，陰極射線質點的質量極小，比氫的原子量還要小到千多倍哩。這便是吾人所稱的電

子。拉忒福德和該革用這種見解，於是假定  $\alpha$  射線便是荷兩個單位陽電的氦原子。根據這種假設，他們能計算許多數值，結果都和事實相符。

拉忒福德的著作上說：假定  $e$  是單位電荷， $n$  是一克物質中所含的原子數，那末根據法拉第的實驗， $ne = 9647$  電磁單位。現在知道  $e = 4.65 \times 10^{-10}$  靜電單位，或  $1.55 \times 10^{-29}$  電磁單位， $n$  的數值，應該極易算得的了。由此再應用阿佛加德羅假說，又可算出一定體積中的分子數來。下面便是幾個最重要的此類常數。

$\alpha$ 質點所荷的電	$9.3 \times 10^{-10}$ 靜電單位
一克氦中所含的原子數	$6.2 \times 10^{23}$
氦原子的質量	$1.6 \times 10^{-24}$ 克
標準狀態時 1cc. 任何氣體中所含的分子數	$2.78 \times 10^{19}$

……這是已知的，一克的鐳，每秒發生  $13.6 \times 10^{10}$  個氦原子。如果再除以每 cc. 氦中所含的原子數，便可知一克的鐳，每秒能發生  $4.90 \times 10^{-9}$  cc. 的氦，……’

**原子的構造** 上節所列算得的許多常數，物理學家用其他方法所算得的，往往能不謀而合。所以原子，甚至電子的真實存在，毫無問題。而原子構造的臆想，也自然會由此發生。

此種新理論，目下還正在發展中，還沒有能成爲定論哩。物理學家所理想的原子構造，可說和太陽系的情形相似，化學家心目中的原子構造，似乎又不同些。再說電子一觀念，此後在化學中也有極重要的地位。例如我們所知道的游離，電解，原子價，和氧化還原等理論，均須借重牠。不過在有機化學中，電子一觀念，目前還無甚應用可說罷了。

**元素放射性和宇宙原始論** 一立方厘米鐳射氣完全變去的時候，所生的熱量，近乎一千萬倍於等體積氫和氧化合時所生的。放射元素既廣佈於地球的表面，或者深層也有，那末牠們所生巨量的熱，當然能抵償輻射所失去的大部分啦。因此地球的冷卻時期便該延長許多，而生物演進時期的推測，也該和從前所推測的不同。依現在一般的推測，這時期大概至少在十六萬萬年左右。

**放射元素的蛻變生成物** 除上述的許多研究之外，另一方面的研究，目的在發見新的放射物質。以前所認爲均一相的放射澱積物，經精密的研究之後，知道都是幾種放射元素的混合物。統計起來，放射元素，一共有三十種左右，分屬於三個系統：第一系包括鈾鐳和釷；第二系自釷開始；第三系中，似乎錒是出發點。三系的最後生成物似乎都該是鉛，不過還

沒有完全證明過。

**原子蛻變的機構** 以前說過的， $\alpha$  質點是帶兩個陽電荷的氦原子； $\beta$  質點便是電子； $\gamma$  射線是  $\alpha$  或  $\beta$  射線衝擊在物質上所生的，和 X 射線相類似。一個原子蛻變時，似乎不同時發射  $\alpha$  射線和  $\beta$  射線，每次只發射一種並且祇一個質點罷了。如此說來，母原子每發射一個  $\alpha$  質點，牠的原子量便減小四；牠的原子序數減小二；牠在週期表上的位置，向前移動兩位。如果發射一個  $\beta$  質點的話，牠的原子量無甚變更；牠的原子

↑ This is only one place in the Periodic Table

	III B Thallium	IV B Lead	VB Bismuth	VIB Polonium	VI B (Iodine)	O (Xenon)	IA (Caesium)	II A Radium	III A Actinium	IV A Thorium	VA (Tantalum)	VIA Uranium
Atomic Numbers	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
	RA-C <sub>2</sub>	RA-B ↓ 213 End	RA-C <sub>2</sub> <sup>213</sup>	RA-A	RA-EM		RA			UR-X <sub>1</sub> ↓ IO		Start UR-1 ↓ UR-2
		RA-D ↓ End	RA-E	RA-F								
	TH-D	TH-B ↓ 213 End	TH-C <sub>2</sub> <sup>213</sup>	TH-A	TH-EM		MS-TH ↓ TH-X			Start TH-1 ↓ RA-TI		
		AC-B ↓ End	AC-C	AC-A	AC-EM		AC-X		Start AC	RA-AC		

←  $\alpha$ -ray change indicated      → Indicates  $\beta$ -ray (or rayless) change

### 放射元素的三系

(Soddy's Chemistry of the Radio-elements)

序數增加一；牠在週期表上的位置，向後移動一位。這種見解，可以解釋一切蛻變現象，沒有不符合的。

**同位元素** 原子蛻變機構的說明，夫勒克 (Fleck)，羅素 (Russell)，和法容斯 (Fajans)，都厥功甚偉(1913)。應用這種見解，任何放射生成物，但知牠的母元素在週期表上的位置，和發出的射線是那一種，牠的性質，便一一可以預測了。

依這種說法，週期表上常有幾個元素同占一個位置，牠們的性質都相同，不過原子量和與質量有密切關係的少數性質不同罷了。這些元素，稱為同位元素(Isotopes)。同位元素的個數，似乎沒有一定的限制，例如鉛的同位元素，至少該有四個哩。

**X射線光譜的研究** X射線光譜的研究，產生許多重要結果。其中最重要的，要算結晶體構造的闡明，和原子序數的發見。1913年，祖利克大學的勞挨 (Max von Laue) 看到X射線透過結晶體而照射在照相乾片上，沖洗以後，片上顯着中心是一個黑影，四週有規律地羅列着許多小點，勞挨主張這是繞射(Diffraction)的結果。英國布拉格父子 (W. H. Bragg 和 W. L. Bragg) 關於X射線繞射光譜的研究，便以此為出發點。這事的詳情，這裏不能多說了。

結晶體的構造，是布氏父子關於此種研究的結果。牠們對於岩鹽等少數結晶體的研究最精，發見在此等結晶中，原子是游離地存在着，足見電解質的游離說，是無可置議的了。

**原子序數** 原子序數的發見，是摩斯利 (Mosely) 兩年 (1913—1914) 中的研究結晶。他利用布拉格的 X 射線分光鏡 (X-ray spectrometer)，把可能使用的各種元素一一做對陰極 (Anticathode)，而測定牠們所生光譜的各相當特殊線的波長。如果把各元素的原子序數，和各個的特殊線之頻率 (Frequency) 的平方根作曲線，所成的曲線，是一條直線。在這直線上，各元素皆占連續而等距離的位置。這種發見，有三個要點可說。第一，這線上各元素的次序，和週期表上排列的次序相同，並且氫鉀鈷鎳銻碘六元素的次序，還不反悖。第二，稀土族各金屬在這直線上，各有獨立的位置。第三，這直線上還顯示着幾個尚未發見的元素。三點比較起來，第一點最為重要。所以新週期律是改用原子序數來說的，比較舊週期律格外確切。元素的性質，是原子序數的週期函數，而不一定是原子量的週期函數。

**摩斯利** (Henry Gwyn Jeffreys Mosely) 摩斯利 1887 年 8 月 23 日生在英國的韋馬斯 (Weymouth)。他的祖父，是

天文學家，數學家，和物理學家。他父親是牛津大學的比較解剖學教授。摩斯利在牛津大學畢業後，跟隨拉忒福德（其時在曼徹斯特大學）研究，一年後，他便研究出每個鐳原子蛻變時，平均只發射一個電子。其次，他和法容斯（現任牟尼克大學化學教授）又定出銻的一種射氣的平均生命，祇有 0.002 秒，這當然是很精密的實驗工作了。更次，他又研究得鐳放出電子而荷陽電，這電荷的電壓，最高可到十萬伏特（Volts）。至於他的發見原子序數，論時期，也和上一研究不相上下。所謂原子序數，用原子構造的術語說起來，即是原子核外電子的個數，當然也就是原子核上的陽電荷數。依原子序數說，元素共有九十二種，不過在摩氏那時候，還有五六種（43, 61, 72, 85, 87），尙未發見哩。

法國化學家烏班（Urbain），曾送一塊礦石給摩斯利，其中含極微量的多種稀土族元素。摩氏只經過幾天的研究，便獲得和烏班二十年堅苦工作同樣的結果。歐戰的時候，摩氏也服兵役，1915年，竟陣亡在達達尼爾（Dardanelles）的蘇夫拉灣（Suvla Bay），享年僅二十八歲。他所有的不朽貢獻，不過是四年之中的事。以這樣有為的青年，而斷送其無價的生命於鎗林彈雨中，兵凶戰危，真是萬劫不復的罪惡了。諾貝爾



物理學獎金的受取者美國密利根博士 (Dr. Millikan)曾說：  
‘便是歐戰沒有其他的結果，只不過斷送了這一條性命，即此  
一端牠的罪惡已夠萬劫不復了。’

有人說二十世紀是科學的黃金時代。這是一定的，現在  
活着的化學家，應該在化學史上各占有光榮的一頁的，為數一  
定很多。不過本書於活着的大化學家們，只敘述他們的貢獻，  
至於他們的生平事跡，一概從略，這也是蓋棺論定的意思罷了。