

大學用書

化學史

陳志瀛譯述

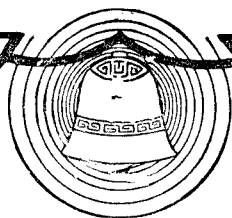
正中書局印行

大學用書  
化學史

陳志瀛譯述



正中書局印行



版權所有  
翻印必究

中華民國三十三年五月初版  
中華民國三十六年十月四版

A. History of Chemistry

化 學 史

全一册 定價國幣九元五角

(精裝本定價另加五元)

(外埠酌加運費匯費)

|   |   |   |       |     |      |
|---|---|---|-------|-----|------|
| 原 | 著 | 者 | Moore | and | Hall |
| 譯 | 述 | 者 | 陳     | 志   | 瀛    |
| 發 | 行 | 人 | 吳     | 秉   | 常    |
| 印 | 刷 | 所 | 正     | 中   | 書    |
| 發 | 行 | 所 | 正     | 中   | 書    |

(1549)

## 初 版 序

本書係著者在馬薩諸塞工藝學校 (Institute of Technology) 歷年連續講演所得之產物。聽講者為專修化學之四年級生，故於其中較為重要之事實與原理並皆熟悉。講演包括科學之基本概念；其起源、其哲學的基礎、其發展過程中之非常時期、以及傾其全力於此種發展之偉人之人格，惟皆直接以非正式之方法出之。

既經編纂成書，則材料自不免有所增益，而於表出方面，亦不得不採取一種較為正式之格調，並希語語出乎自然。惟聽講者既為化學系高年級生，則書中必有少許部分使一般閱者深感難解。本書以造成今日之科學之事實與影響為重，故於古人之化學功績以及鍊金術之歷史等題材，儘量節略，務使不隨著者之所好而增益。即於近人之作，亦必擇有歷史的重要性者論之，其但具實際上之重要者，則悉略而不計。蓋吾人之意，惟其曾否建立一種新的基本概念是問，非欲求其本身之價值也。試舉一事明之，弗納 (Werner) 之鑷氮研究，曾經相當討論，而揆密爾斐 (Emil Fischer) 之糖類研究，則以一語了之。至於新穎之題材，如上述弗納之研究工作，或布拉格 (Bragg) 之 X 射線譜研究，亦各有詳細之敘述，蓋此皆非一般大學肄業生所知者也。

本書對於先後問題，並不注重。蓋偉大之發見，事先必經多次之

觀察。此項觀察之總和，或即已含有該新發見之全部重要事實，亦未可知。是以間有細心之學生，問蒸汽機爲何人所發明，或發見美洲者究係何人，而困難隨即產生矣。雖然，此種困難，吾人固可得而解脫者。當知根據歷史立場，所謂發見家者，乃藉一己之努力，首先使一種偉大之真理予人類以利益之人也。

書中所有插圖，皆由蒐集而得，選擇之標準，一本歷史的興趣，而不計其藝術上之價值。是以從後一方面觀之，其間雖大相徑庭，然殊未足爲奇。同校得爾教授 (Professor Derr) 從著者請爲攝影製片，技術精巧，殊深感荷，又各出版所慨然以版權所有之材料見惠，特一併於此誌謝。

關於應用歷史方法以研究人類各部思想，其價值已經一致公認，毋庸贅述。惟較爲年輕之學生，尙須知正確之思想，乃由觀察已往之錯誤與誤解而得；研究偉人解決問題之法，然後知如何應付本身問題；又觀察同一事物在連續的理論下所產生之不同局面，而後能洞悉宇宙（此絕非其他方法所可致），並各種理論之範圍及其固有之功用。末則吾人當研究人類之認識自然，如何隨時代而增加、而轉於深刻時，對於自身所處時代之思想的趨向，以及每一新發見與舊者之確切之關係（科學上屢屢復生之問題不在此例），自必知之較稔。今日之化學，其發展之速與夫興趣之厚，斷非前代所可比。著者竊期即此化學小史一冊，亦將助讀者追隨此種發展而更能深切了解其重要性焉。蓋必究既往，而後能知現在，明斷未來，斯爲至言。

摩爾自識

1918年4月於馬薩諸塞工藝學校

## 再 版 序

本書爲摩爾博士所著，問世後深荷讀者贊許，十二年來，求者日衆，實有再版之必要。此時期中，化學歷史之研究，似有復興之象，例如 *Journal of Chemical Education* 曾連續登載歷史著作多篇，又化學史之撰著亦復不少，G. Bugge 之 *Das Buch der grossen Chemiker*，其尤著者也。摩爾博士之意，顯欲將本書加以修潤，蓋其遺稿中除所集論據之外，尙言明令編者爲之訂正也。

第二版大體如舊，惟材料約增百分之五。內容方面，有因新論據之發見而不得不重爲闡述者，亦有數處，如中國鍊金術之盛行與埃及實係同時，又所謂巴西利阿斯發楞泰那斯 (*Basilus Valentinus*) 者，殆無其人，其著名之作確係後一百年中諸學者努力之結果。

此十二載中，已故之大化學家亦各有簡略之傳記。此外更專闢一章以敘有功於祖國(指美國)化學發展之美人。惟於存者則未加提及。

摩爾生平事蹟之經公布者，僅 *Tenney L. Davis* 之史家摩爾傳 (*Moore, the Historian*) 而已。吾人似宜於此一敘其在科學及教授方面之事功，且刊其像於卷首焉。

威廉豪爾(William T. Hall)

1931年識於馬薩諸塞工藝學校

## 譯 者 序

是書之譯，始於去歲三月，歲終畢其全稿。近更詳爲校刪，務就力之所及，期其盡善，以免貽誤讀者。

書中人地譯名，一律採自商務標準漢譯外國人名地名表。理化名詞，則以最近教育部公布之物理學名詞及化學命名原則爲歸。

譯者於指陳缺漏，修設標號，頗得閩友童秀珍女士之助。不幸珍於月初病歿，至不及見此書之出。譯者既感其合作之誠，復傷其死之未盡年。愴然爲述梗概，聊當一哭，兼以誌念爾。

民國二十六年夏五月譯者識於上海滬江大學

## 摩爾小傳

福累斯求埃得摩爾 (Forris Jewett Moore) 以 1867 年 6 月 9 日生於馬薩諸塞之彼茲非爾德 (Pittsfield, Massachusetts), 1926 年 11 月 20 日卒於該地之開姆布利治 (Cambridge)。幼居新罕普什爾之克雷爾蒙特 (Claremont, New Hampshire), 克雷爾蒙特者, 其葬地也, 其家族亦多埋骨於此。

1889 年, 氏畢業於阿麥斯特專校 (Amherst College)。在校酷嗜哲學, 初擬以此爲主修, 後爲伊來查巴多克哈利斯 (Elijah Paddock Harris) 所感, 遂決擇化學。卒業後, 留校講授一載。次歲赴德, 從海得爾堡 (Heidelberg) 之加忒曼 (Gatterman) 及維克托邁爾 (Victor Meyer) 學, 得哲學博士學位。時有愛丁堡 (Edinburgh) 之恩瑪托德女士 (Miss Emma Tod) 者, 亦在該校肄業, 攻音樂與德語。氏遂與之稔識。1892 年, 兩人結婚於蘇格蘭。

氏在德學既成, 復於科內爾 (Cornell) 任講師一載。1893 年, 氏在芝加哥之世界博覽會 (World's Fair) 中, 作化學分析甚多。1894 年秋, 入馬薩諸塞工藝學校 (Massachusetts Institute of Technology) 任分析化學助教。旋升教授, 直至 1921 年始以羸弱辭歸。

俄斯特發爾特 (Ostwald) 常言傑出之人, 大抵不外二類 (見其 Grösse M nner 及其在 Bagge 之 Das Buch der grossen Chemiker



內所作傳記)。一類爲浪漫派，早歲聰穎可一生精粹之作完成於三十以前者屬之。化學家之逮於此類者，在學生時代最有希望，畢業未久，即公布其偉大之研究結果。及乎年近四十，反鮮成就。第二類爲磨礱者，其學業之新進取，求其學於經驗之中，故傑作多成於晚歲。吾輩磨礱者，當日之爲第二類。氏一生好學，兼導師、化學家、哲學家、及歷史學家之才，至老而愈以顯溢焉。

茲集摩爾生平之著作，依其年次，羅列如下：

1. A Method of Isolating Aromatic Sulfo Acids, *Dissertation*, Heidelberg, 1893.

2. Cleavage of a Sulfo Group by a Reducing Agent, *Ber.*, Vol. 33, pp. 2014—2015 (1900).

3. Some Derivatives of *p*-Sulfocinnamic Acid (with L. A. Salinger), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 25, pp. 622—629 (1903).

4. Piperonal and Hydrogen Chloride: A Two-component, Three-phase System, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 28, pp. 1188—1190 (1906).

5. Benzoyl-*p*-bromophenylurea: A By-product in the Preparation of Benzbromamide (with Miss A. M. Colarholm), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 28, pp. 1190—1198 (1906).

6. The Colored Salts of Schiff's Bases: A Contribution to Our Knowledge of Color as Related to Chemical Constitution; I, The Hydrochlorides of Bases Formed by Condensing *p*-Aminodiphenylamine with Aromatic Aldehydes (with R. D. Gale), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 30, pp. 394—404 (1908).

7. The Colored Salts of Schiff's Bases; II, The Hydrochlorides of Bases Formed by Condensing *p*-Aminodiphenylamine with Aromatic Aldehydes (with R. G. Woodbridge, Jr.), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 30, pp. 1001—1004 (1908).

8. The Colored Salts of Schiff's Bases; III, The Salts of Bases Formed by Condensing *m*-Aminodiethylamine with Aromatic Aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 32, pp. 382—388 (1910).

9. Note on the Preparation of Benzophenonimide Derivatives, *Ber.*, Vol. 43, pp. 563—565 (1910).

10. *Outlines of Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1910, 1914, 1924.

11. *Experiments in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1911.

12. Recent Synthetic Studies in the Tannin Group, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 6, pp. 450—452 (1914).

13. The Periodides of Acid Amides and Their Addition Products with Metallic Salts: Substances of Exceptionally High Molecular Weights (with Ruth M. Thomas), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 36, pp. 1928—1937 (1914).

14. Constitution of Xanthogallol (with Ruth M. Thomas), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol., 39, pp. 974—1011 (1917).

15. Hydrogen Peroxide as a Reagent in the Purine Group; I, Cyanuric Acid as an Oxidation Product of Uric Acid; Its Probable Identity with Tetracarbonimide (with C. S. Venable), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 39, pp. 1750—

1755 (1917)

16. Hydrogen Peroxide as a Reagent in the Purine Group; II, Action of Hydrogen Peroxide upon Uric Acid (with Ruth M. Thomas), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 40, pp. 1099—1121 (1918).

17. Hydrogen Peroxide as a Reagent in the Purine Group; III, Allantoxanic Acid as an Oxidation Product of Uric Acid (with Ruth M. Thomas), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 40, pp. 1120—1132 (1918).

18. *History of Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1918.

19. Constitution of the Secondary Products in the Sulfonation of Cinnamic Acid (with Ruth M. Thomas), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 44, pp. 367—369 (1922).

20. Hydrogen Peroxide as a Reagent in the Purine Group; IV, Action of Hydrogen Peroxide upon Certain Phenyl Substituted Uric Acids (with Elizabeth Gatwood), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 45, pp. 135—145 (1923).

21. Renewed Study of the Sulfonation of Cinnamic Acid: A Proof That the Secondary Product Is *m*-Sulfocinnamic Acid and Action of Sodium Bisulfite on Cinnamic Acid Derivatives (with G. R. Tucker), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 49, pp. 258—266 (1927).

22. Unsymmetrical Phenanthridones, I, The Synthesis of 2-Nitro and 7-Nitrophenanthridone (with E. H. Huntress), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 49, pp. 2618—2624 (1927).

若欲論其所作之科學價值，勢必須將全部有機化學，加以深究；惟其內容之詳盡與夫抉微探鉅之精慎，則實有獨到之處。氏每立一說，未嘗不先多方試之，必盡然而後可焉。

就其出版物之時期觀之，居海得爾堡完成研究後十年中所著不多。其時氏方講授初等分析化學。氏與另一講師暨助教一人所共掌班級，人數皆在一百廿五人以上。實驗室開放時間係上午八時半至下午五時，而摩爾接見學生之時間，每日亦不止六小時。雖至無片刻暇，而於講解之事，仍能泰然處之。氏恆於每日下午，徐步實驗室中，徘徊於各桌間，逐一向學生善言勉慰，或予以勸告。其於定性分析諸生也，則又時時授以確定試法，皆書本之外者，且示之以實驗。又重實驗室試驗，俾學者知循實驗論據，而以正當方法推求其理。利查德托爾曼博士 (Dr. Richard C. Tolman) 嘗謂彼之初知如何構思與運用其想像力者，實始於摩爾之啓導。

摩爾在此十年中之所以不能多為研究工作者，除此課室教務之外，尚有其他原因焉。氏雖有意於研究，而限於職務，不得不從事於定性及定量分析。氏精於分析，有良師之稱，然不喜其日常工作。每授一法，必先自試之，即授予學生之試樣，亦無不加以分析。

就其體質而言，氏實不堪兼任研究與教授。豈知彼以酷好有機化學，更費無數光陰以閱讀科學書報乎。嘗謂斐西耶 (Fischer) 之醣類與各種蛋白質之研究，「其興味之厚與感人之深不啻小說」。培克累爾 (Bequerel) 之作品，俄斯特發爾特之哲學化的著作，以及琉伊斯 (G. N. Lewis) 之理論的學說，尤為氏所愛悅。

1912年，摩爾任馬薩諸塞工藝學校之有機化學教授，兼該系主

任。處事愈覺貞剛。其講演殊娓娓可喜，至有願不計學分，而重聆其全部課程者。1910—1911年氏任哈佛 (Harvard) 之有機化學講師，1917—1918年及1918—1919年重又任之。

.....學會 (Deutsche Chemische Gesellschaft) 及美國化學學會 (American Chemical Society) 會員，又受聘為美國藝術科學學會 (American Academy of Arts and Science) 及國家研究院 (National Research Council) 會員。

吾儕與摩爾同事，咸視之如友，且多目為模範教師。至其行為之和善，尤可以多例明之。其於助理者之工作，頗感興趣，若父視其子之所業焉。晚歲執教於 M. I. T. 時，常有助手為之代勞，然彼等至少有一人之俸給係不由校方支出。又氏之為人，未嘗有求譽之心，更不為利慾之圖，是又其超絕之處也。

氏不獨好化學及執教，即於其他科學亦多涉獵，如天文學、航海學、游艇駕駛術、象棋、算學、理論化學及有機化學等書籍，莫不覽徧。又精通經學及法德兩國文學。氏既學識豐富，復具化學家之傑出才能，重以幽默之感與夫友好之情，宜其可為非常之教師，而得人之敬愛也。

# 目 次

## 第 一 章

古代化學 …… 1

古代學術；哲學家之理論；塞利斯；安那克西美尼斯；赫拉克來去斯及挨姆培多克利斯；提摩克利塔斯與原子論；亞理斯多德與四元素；阿基密提與挨拉託斯塞尼斯；普利尼。

## 第 二 章

中古時代之化學。鍊金術 …… 9

中古時代知識之墮落；鍊金術之起源；鍊金術傳說；基本概念；實際功績；著名鍊金家；鍊金術之衰滅。

## 第 三 章

文藝復興中之化學 …… 19

文藝復興；巴拉塞爾薩斯之功績；氏之基本觀念；阿格利科拉；凡黑爾蒙時；格勞柏。

## 第 四 章

波義耳及其同時代者。燃素論 …… 25

波義耳；美約與黑爾斯；空克爾、培赫及勒麥利；斯塔爾與燃素論；燃素論之優點與缺點；初評；荷夫曼，部爾哈末，馬

格拉夫；夫拉及其親和力表；雷挨爾。

### 第 五 章

後期燃素學說 氧之發見 …… 34

研究；卡文提什；舍雷之生平及其工作；其較負盛名之研究；關於空氣與火之著作；普利斯特利；氏之發見氧。

### 第 六 章

拉發西挨 …… 45

生活與個性；量儀之研究；燃燒掛重秤；真正之燃燒論；命名委員會；化學知識之狀況；拉發西挨之元素；氏之酸說。

### 第 七 章

定比定律 …… 55

柏託雷與化學靜力學；氏與普勞斯特之爭論；當量之觀念；利赫忒與斐爾耶。

### 第 八 章

道爾頓與原子論 …… 61

原子論之起源；道爾頓之生活與個性；氣體實驗；原子論之構成；倍比定律；道爾頓之原子量；其數字之不適切；該律薩克；氣體化合定律；道爾頓之加以反對；阿佛加德羅之假說；翁培之見解；假說之接受；武拉斯吞之當量；普勞特之假說；亨利·託姆松·哈姆普爾特·格美楞及克拉普羅特。

### 第 九 章

加爾發尼電流之初史 …… 75

加爾發尼；初期實驗；佛爾塔之解釋；接觸說；利忒之化學的解釋；佛爾塔電堆；其化學作用；水之分解；格羅特薩斯之電解機說構；電之“物理的”與“化學的”二說之對立。

### 第十章

哈姆夫利得維 …… …… …… …… …… …… …… 81

生活與個性；電解之研究；水電解時酸與鹼之生成；鹼金屬之隔離；對於氮之錯誤見解；氮之元素性質；酸類之氫論；氫酸類；得維對於電之理論及原子論之態度；邁克爾法拉得。

### 第十一章

柏齊利阿斯 …… …… …… …… …… …… …… 92

生活與個性；其原子量；其在文壇上之活動；丟隆格柏提定律；密特射利赫定律；柏齊利阿斯對於化學組成之概念；二元系；柏齊利阿斯對於電解之解釋；弗勒與柏齊利阿斯共同研究之回憶錄。

### 第十二章

有機化學中之二元論 弗勒，利俾喜及杜馬 …… …… …… …… 107

弗勒；利俾喜之生活與個性；歧孫之實驗室——化學界生氣蓬勃之中心點；有機分析；利俾喜與弗勒之友誼；杜馬；一八二八年有機化學之狀況；脲素之生活力及其合成；最初之根說；乙烯；苯甲醯基；乙基及乙醯基說；根說之漸見動搖。

### 第十三章



|             |     |
|-------------|-----|
| 柏齊利阿斯所受之反動力 | 119 |
|-------------|-----|

有機化學中之置換；三氯乙酸之製取；杜馬及模式說之觀念；柏齊利阿斯之反感；其共軛化合物之理論；格累姆與利傳喜之多元酸研究；氫論之復興；杜馬之蒸氣密度研究；氏之不能接受阿佛加德羅理論；多形性與同形性；比熱之不規則；法拉得定律；電化學之基礎；其於電流起源之關係；柏齊利阿斯之批評。

#### 第十四章

|               |     |
|---------------|-----|
| 該爾哈特與化學改革，威廉松 | 131 |
|---------------|-----|

羅隆；該爾哈特之生活；一八四〇年之化學表式法；該爾哈特之原子量；原子與當量之區別；第二根說；酸之鹽基性之準則；該爾哈特之教科書；威廉松醚類之研究；第二模式說；威廉松之生活；浮茲與荷夫曼。

#### 第十五章

|              |     |
|--------------|-----|
| 自模式說至原子價說之轉變 | 143 |
|--------------|-----|

科爾培；佛郎克蘭；柏齊利阿斯之共軛化合物之發展；煙基錳；佛郎克蘭於價說之預料；開庫勒；複疊模式及混合模式；甲烷式；碳之四價；碳原子間之直接聯結；庫柏之第一圖解公式；開庫勒之教科書；阿佛加德羅假說之證明；解離說明反常之態。

#### 第十六章

|      |     |
|------|-----|
| 週期定律 | 156 |
|------|-----|

斯塔斯重訂原子量；得培賴納之三元素組；培頓科斐與杜

馬之排理元素; 格蘭斯頓、庫克、俄德林與得香庫多阿之系統; 紐蘭德之第八元素定律; 羅泰爾邁爾與門得雷耶夫之生活; 門得雷耶夫之系統; 其預測; 理論之反常處。

### 第十七章

本會、柏特羅、巴斯忒、與舍夫勒爾 … … … … 172

本會之生活; 雙二甲胂之研究; 氣體分析, 愛斯蘭德之地質研究; 間歇噴泉之理論; 碘分析術; 光化學研究; 分光鏡; 本會教師; 柏特羅; 有機合成之研究; 酯化之速度; 乙炔; 最大工作定律; 爆發劑; 歷史的研究; 宗教的觀念; 巴斯忒; 分子不對稱性之研究; 發酵; 自然發生; 蠶疫; 獸疔; 犬瘻病; 巴斯忒研究所; 舍夫勒爾脂肪之研究。

### 第十八章

一八六〇年後之有機化學 … … … … 190

開庫勒之苯環理論; 凡特荷夫; 立體異性; 二價碳; 三價碳; 互變異性; 專門研究; 焦油工業; 彼得格利斯, 柏金, 培頁, 埃密爾斐西耶, 保羅埃爾利赫, 及夫利茲普累格爾之傳說。

### 第十九章

一八六〇年後之無機化學 … … … … 204

此時期初年之停頓狀態; 摩桑鐳之研究; 電爐; 維克託邁爾之高溫蒸氣密度研究; 碘之解離; 弗納之鑷氮研究; 無機化合物之立體異性及光活性; 累利與拉姆塞之大氣中稀氣之研究; 新元素在週期系中之地位; 克盧克斯, 克雷門斯文克勒, 佐治倫歧, 凡特荷夫, 拉姆塞, 阿累尼烏斯及摩斯利之

傳記。

## 第 廿 章

物理化學之興起 … … … … … 221

古代物理化學家；質量作用定律；威廉密；柏特羅；革爾德堡與威歧；威拉德歧布斯與相則；前人對於電解機構之觀念；法拉得之離子；希託夫與科爾勞什之研究；拉烏爾溶液法點之研究；滲透壓；凡特荷夫對此之解釋；俄斯特發爾特之有機酸類親和力常數；阿累尼烏斯對於電解離定律之陳述；物理化學對於全部化學之影響；俄斯特發爾特之生活與作業；其於加爾發尼電流之化學說之辯護。

## 第 廿 一 章

放射性及其對於原子說之影響 … … … … … 237

X 射線；培克累爾之實驗；即利夫人發現釷與鐳；拉武福德鈾之研究；其原子說變說；產物之性質；鐳生氦；放射性變化詳論；放射性解釋原子之性質及大小；放射性元素之原始的關係；同位元素；X 射線譜；其於研究結晶體中原子之排列之助；摩斯利各種射線譜之比較；原子序數與週期定律。

## 第 廿 二 章

美國化學界 … … … … … 256

哲姆斯武德豪斯；託馬斯庫柏；約翰馬克蘭；拉姆福德伯爵；西利曼父子；羅伯特黑爾；鄧斯；勞楞斯斯密斯；武爾科特歧布斯；庫克；昌德勒；摩爾利；威拉德歧布斯；哲姆斯美

松克拉夫茲; 累姆孫; 古赤; 希雷布郎德; 挨德加法斯斯密  
斯; 內夫; 利查茲。

## 目 次

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 圖 1.  | 拉發西揆之 <i>Traité Élémentaire</i> 一書上表明新命名法之表 | 51  |
| 圖 2.  | 拉發西揆之元素表                                    | 52  |
| 圖 3.  | 道爾頓原子圖之一部分                                  | 66  |
| 圖 4.  | 伏打電堆  | 78  |
| 圖 5.  | 格羅特薩斯之電解機構                                  | 79  |
| 圖 6.  | 一羣典型的同分異形質素                                 | 98  |
| 圖 7.  | 柏齊利阿斯用以辯護接觸說之加爾發尼電流起源之實驗                    | 128 |
| 圖 8.  | 週期系之一現代週期表                                  | 167 |
| 圖 9.  | 羅泰爾邁爾之原子體積曲線之一現代表示法                         | 169 |
| 圖 10. | 本曾氏用於光化學研究之一部分儀器                            | 176 |
| 圖 11. | 分光鏡之最初形式                                    | 177 |
| 圖 12. |   | 209 |
| 圖 13. | 希託夫之離子遷移圖                                   | 225 |
| 圖 14. | 放射性元素之原始關係                                  | 246 |
| 圖 15. | 同位元素之關係                                     | 246 |
| 圖 16. | X 射線折射之機構圖解                                 | 248 |
| 圖 17. | X 射線譜與原子序數之關係                               | 251 |
| 圖 18. | X 射線譜與原子序數之關係                               | 252 |

# 第一章

## 古代化學

實用化學方面之知識，有史之先，必已產生甚多。酒與醋之製取，陶瓷初步，冶金術，玻璃製造，以及顏料染色等法，皆太古時人所熟習者，其時從事於是者，固未知此中有可以聯結之處焉；是以若有人爲之分門別類，而加以歸納，當能使彼等稱奇不止。染師、陶工、及冶金匠等，或由家傳，或承師授，經數載之學習而成其術。要之，二者於實際的製作法則，必皆得諸口授；蓋其時技藝者流，固均未嘗受有教育也。類此授受順利之工藝，其中所含化學現象之知識，綜合之，必甚可觀，惜已無從細考。關於昔時情況，僅賴同代作者之偶示一二，或古物學家得自土中之古物而加以辨識耳。

埃及當石器時代，已有金銀飾物。其初，約在公元前三千年或稍後，銀似較金爲少，故更受人珍視。銅器之經發見者，有公元前三千年時物；又有一年代相若或更久之壺嘴，驗爲幾純屬錫質。青銅之採用，始於公元前二千五百年。時鉛與鐵亦經發見。埃及與希臘在公元前一千三百年始取用銅。汞則在公元前一千五百年首爲埃及人所知。印度及中國古籍，亦載此物，惟似不知其爲金屬耳。其實金屬二字，在昔時埃及人之意，僅指出自礦中之物也。聖經於「醋」「硝石」，及「洗衣皂」之譯義，是否與原本相符，不得而知。但悉其於上列數物，有所提及，且示於寫作聖經時始用之者。又聖經記載諾阿

(Noah)生活說明醉性飲料之製法，在創世記寫作之先，已爲人所知，益證前說之不誤。

類此零星史料，不可勝計，惟皆不足以助吾人推理溯源；蓋關於某人對於所作之步驟與方法有若何考研，早已失傳。大抵於學理方面，闡發不多，因各人所研究之範圍，均甚狹也。

希臘哲學家——苟藝工無學理流傳，則窮理之哲學家，不能亦在此例。據諸史載，吾人知古代有大思想家數人，孜孜於考究物質之基本本性以及數種實物之變化 (transformations)，後者在今應入化學範圍。

吾人可首先作如是語，即此等人絕無足爲化學哲學之基礎之事物流傳。彼等無關於化學變化之直接知識。又因其所處社會地位之不同，遂與可給予彼等以實用知識者相隔絕。且當時風氣，視實驗若手藝之同其可鄙。希臘哲學家遂至單憑純粹之思想以創奇境於數學及形而上學方面。是以因其無所憑藉而專恃不合理之自信力，以研究自然科學之疑題，誠不足怪。此後數世紀中可貴之經驗，專在示人以不恆以實驗校正之思想，祇能產生不可靠之結果。

雖然，在前述情形之下，希臘哲人仍予其時人以絕大之影響。其勢至中世紀猶足左右當代思潮。實際上即欲一究二十世紀科學思想所受希臘人之影響，亦非難事。因此之故，希臘哲學家之觀念，必須約略述之於後。

塞利斯——希臘哲學家之首有史錄可考者，爲邁利塔斯之塞利斯 (Thales of Miletus)。其生約在公元前 640—546 年間(註)。無遺著

(註)此乃古人近似年表，有差逾十年者。

流傳。吾人之得知氏與其他古代思想家之傳略者，當歸功於亞里斯多德 (Aristotle)。

塞利斯似曾在幾何學上創立數種重要之定理，並作天文觀察；故人謂其曾定一年中之日數，又估計日球之角直徑，至黃道(zodiac)之 $1/720$ 之精度，氏又有預測日蝕之功。其尤使人難忘者，即萬物以水為祖之說；然在實義上吾人不能以此說為然。雖然，哲學家常喜論萬物之短促生命性，以水象此流動不息之常態也固宜。且氏本一小島居民，自必習知海之為物，及其延綿不絕之生命，故信萬物必源於此。

安那克西美尼斯 (Anaximenes) 以空氣為萬物之源，此外尚有主張以土為始者，塞諾法尼斯 (Xenophanes) 斐利賽提斯 (Pherecydes) 埃姆培多克利斯 (Empedocles) 及安那克西曼得 (Anaximander) 是也。首立此說者，究係何人，似須視某數段文字之釋義若何而定。吾人大抵祇能求之於主要詩句中。

赫拉克來丟斯——挨腓薩斯之赫拉克來丟斯 (Heraclitus of Ephesus) (公元前 540—475 年) 以火為最初之物體。此人亦堪重視。於此又可見火被用為生命短促者之象徵，西方思想家之首先本系統的方法，示人以感覺為不可靠者，當推此人。又氏謂無論何物，雖視若不變，而在吾人心靈中，固一組連續的狀態變化之活動影片也。火光能引起人之反省，若有人專神注視燭光或氣焰，則於燃燒之機構，雖略識些微者，亦有相當重要之結論可獲。火焰具有剛性物體之特質，如外形、位置、溫度、與慣性，然仍由無數恆變之單體構成，此種單體之出入於火焰之間也，無人能見。然則何以整個吾人之世界，不



能成爲一無永久性或無不變的物質之「焰景」？類此概念，後世爲多。惟未足以增進昔人之化學知識。

埃姆培多克利斯 埃姆培多克利斯 (Empedocles) (公元前 490 - 430 年) 集前人之見而首作地、水、火、空氣「四元素」說。氏以爲此四物隨愛與憎 (吸引與排斥) 之勢而互相作用，嘗言等量之四質，合之印成血肉。骨則半爲火，餘半爲等量之土與水，似已用此數詞聯成一純正的化學意識。此種言論顯係出乎輕率與自恃。是卽當時哲學家對於己所不知之事物之態度也。因握有大哲學家盛名之權威，故後世頗蒙其害。

提摩克利塔斯——提摩克利塔斯 (Democritus) (公元前 470 - 360 年) (註) 爲一般未習化學者所常稱之「原子說」首創者。氏確表立一種心意態度，卽其後二十餘世紀眞化學原子說中亦含此意。

辯證學家常喜討論物質之是否可以分至無窮，某種人假定物質流動而連接不斷，故不論分至若何程度，每一零片仍可再分。以爲解釋自然現象，如此最能使人明瞭。另一種人則主分至一定程度時，所得小粒不可再分，否則至少亦當變其性質。以爲此說較近自然。是偏向於以物體之分粒 (Component particles) 之性質解釋質量性質，並以粒子之運動或交互作用說明質量中之變化。今日吾人確切辨明所謂「熱力學的」(thermodynamic) 與「動力學的」(Kinetic) 學派之別，覺兩者實有相互補充之功。提摩克利塔斯似爲動力學派之首先確立此種觀察點者，故其基本概念能使吾人發生相當興趣。氏與琉西巴斯 (Leucippus)，俱以爲萬物皆由原子造成；名之爲

(註) 此種年期多不可靠。

原子者，示不可再分之意也。又稱原子皆絕小、絕充實、絕不可壓縮，無空隙而又均勻。如此性質，實與「數學之點」所具者無異。氏認原子可變其形式、地位、與大小。至其性質，則又稍能解釋較大質量之性質，如水因其原子皆圓滑而易自相滾移，故為液體，至若鐵之原子，則必堅而粗糙。氏屢苦思原子最初構成物體之理論；其見解多有耐人尋味者，例如呼吸有新陳原子代謝之作用。氏與當時多數學者，俱盛稱實驗為求知之南針，惟氏曾否自作實驗，則不可考。吾人當視其言為與此種事命運相同之一種「卓志」耳。當時風氣，固對此力肆攻擊者也。

亞理斯多德——蘇格拉底與柏拉圖之自然現象見解，今傳甚少。亞理斯多德 (aristotle) (公元前 384—322 年) 對於此種事，甚為注意。其觀念影響於後世至鉅，歷久不衰。氏區別物體內之物質 (matter)，與其所謂之精質 (essence)，是與後世思想家之區別質素 (substance)，與其屬性 (attributes) 之和，或即一事。吾人無待於空為形而上學之對於此點之研討，或提出赫胥黎 (Huxley) 所謂去屬性之物體之「幾何學之魅」 (Geometrical ghost)，即知氏所謂質素，可分為物質與精質，此種名詞之意義，可更以例明之。氏以為同類 (species) 之各個體，其物質雖異而精質則同。由是更進而可解釋個體絕滅而種永存之理。在物質方面，氏從埃姆培多克利斯之四元素，故精質為第五元素——本體中之第五精質 (quintessence)。事實上氏並不採取四元素，而視物體為適當之屬性之組合，若組合極為複雜，即生自然性質。氏所選定之基本屬性，在今視之，並不足以概括萬物，又其選擇之法亦不特別謹慎。屬性有四，曰寒熱濕乾。火

燥而熱，水潤而寒；土乾而冷，風溫而濕。此種分類，風行一時，其後煉金家且爲列圖表無數以解之，良以其中所含對義(antitheses)頗爲明顯之故也。可見其論抽象元素之處多，而記近代化學元素之處少；是又當時風氣使然也。某種泥土因含氧化鐵而色紅，而希臘人則稱內有「紅色」。在日常語句中，吾人恆用此種詞藻，如言勇夫，卽指其人膽壯。然此際吾人固明知是乃由於念及無數勇士而得之抽象詞也。希臘人似未充分了解其抽象概念之來源，故任意使之單獨存在；或擬之爲人，或竟視若神聖，如神話所載。總之，抽象性質與元素之不能辨別，歷時有數世紀之久，

阿基密提與挨拉托斯塞尼斯——亞里斯多德之著作，示吾人以停採之礦，能恢復原有藏量，又滿貯灰之桶，仍能容納與空桶時相等之水。如亞里斯多德者，誠得入大思想家之列，然則對於類此未經證實或驗核之言論，於理自當加以傳遞，當時所謂「科學精神」，蓋作如是解者也。若欲掃盡封閉一整個時代之各種通則，而謂爲合理，則決不可能。阿基密提(Archimedes) (公元前 287—212 年)與挨拉托斯塞尼斯(Erctosthenes) (公元前 276—194 年)實爲本現代之精神而進行研究者。其所爲雖無化學意義，毋須贅述於此；然挨拉斯塞尼斯曾作地球圓周之驚人精算，又阿基密提在力學及流體靜力學上亦有重要之發見。槓桿與測定比重原則之發見，皆彼之賜。又設計造「螺旋升水器」(screw)及其他鮮爲人所知之機械器具極多，所作幾何學基本研究亦復不少。

普利尼——古代化學史，若言不及大普利尼(Pliny the Elder) (公元後 23—79 年)，不可謂爲完本。吾人受惠於氏所遺關乎同時

人之實際的科學造詣之史錄實多。氏與泰塔斯 (Titus) 及未斯培西安 (Vespasian 二帝友善。爲人好學不倦，著作尤富。最著名者有自然歷史 (Natural History)，原計一六〇冊，今存共三十一。序中言陳事二萬，參考書二千。其中自以因襲虛構，與舛誤者爲多，然頗能暗示當時之化學知識及化學工業上之實驗細則，故足珍貴。未修維阿斯火山 (Vesuvius) 爆發時，氏適爲羅馬艦隊隊長。赫印雷尼阿姆 (Herculaneum) 及蓬培宜 (Pompeii) 二城已毀，氏行近火山以作較詳細之觀察並救助災民，遂喪其生。詳細記載，見其姪小普利尼某書翰。另一函且述其叔之品性及其勤勉不輟之素習。

### 參 考 文 獻

章末所列各書，爲便利讀者專究某一時代而設，其不能得者概不列入，遺漏自所不免。

凡志切於直探化學之發達與進展者，自應於書報之原文，兼加研讀，所幸近年來較鮮流傳之著作，多經重刊以問世。在另一方面，不事拘謹之讀者，將常願讀名家節刪之綱要。

今假定惟有專門家留意於研究古人之原音以深波等對科學事物之體裁，下列二書於古代及中世紀時之化學均進展，論述至爲詳盡。

Hofse : Histoire de la Chimie, Paris, 1842.

Kopp Geschichte der Chemie, Braunschweig, 1813.

1813 年時人之觀點自異於今人，然在科學發展之研究中，此困難直至拉發西埃 (Lavoisier) 時始經發覺。

普利尼之 Natural History，有普斯塔克 (Bostock) 與賴利 (Riley) 之英譯本，共六冊，現存倫敦之漢氏經典圖書館 (Bonn's Classical Library, London) 1893 年。

The Story of Early Chemistry by J. M. Stillman, New York, 1922. 全書 53 頁。內容自最古時起之化學發達狀況，至拉發西揆之工作止，文筆流暢，即素無化學常識者閱之亦易領悟，其敘中世紀則以整個及連續之意識出之，尤非他書所可及。確為研究古代及中世紀化學之最善導本，著者特誠意為之介紹於此。

Die Entwicklung der chemischen Technik bis zu den Anfängen der Gross-Industrie by Gustav Fester, Berlin, 1923. 書共 211 頁，追溯上古至十九世紀初葉化學工業之發達狀況，近年來考證古代化學上重要之改進之結果，漸次顯示至少至波義爾 (Boyle) 時為止，其間藝工所貢獻者實較哲學家之成就為多，此書之出，適逢其時。

A History of Magic and Experimental Science during the First Thirteen Centuries of Our Era by Lynn Thorndike, New York, 1923. 書分上下二冊，上冊 78<sup>2</sup> 頁，下冊 984 頁。著者特以此書介紹於有志精讀化學史之讀者，是書有詳細分析魯利尼之「Natural History」，然後題徵博引，列舉所論時期中各名作家於二論題 (The two subjects) 之工作，不稍簡略。具有科學頭腦之讀者，觀於此二界域曾如何密聯，其後又如何漸形分離，將加以驚奇。此書作者為一歷史家而非從事實驗者，故其於幻學之歷史所感興味，自必較厚於實驗的科學。然若是則更能增此書之興趣，因其從新處剖明科學史上聞名者之心意態度也。

## 第二章

### 中古時代之化學——鍊金術

中古時代知識之衰落——希臘當培利克利斯 (Pericles) 時與羅馬當奧古斯都 (Augustus) 時，文化在智一方面已達最高階段。一般知識階級中人亦一如彼等今日之絕不存偏見或作虛誕之想。

然至羅馬帝國喪失軍權及政權時，各省及各諸侯國之政治日趨腐敗，人民之德智亦隨之衰落，且因世風之式微而漸至好逸務怠，無心爲學。蠻族游民窺帝國之積弱，遂取而代之，扁遏民智。直至十五世紀文藝復興，始稍稍見建設的科學工作或思想。當時局勢混亂，欲求專志於學，非在寺院中不可；然猶受制於頑固獨斷之神學，除抄錄遺稿或煩瑣哲學派 (Scholastic philosophy) 之無用細款外，鮮能得知識上之自由活動。此時科學之遭際，更較文藝爲蹇；因除算學及天文學外，其發軔爲尤不幸順也。是以吾人當隨情形之不同而轉變其觀點。

鍊金術——古代科學進步遲緩之原因，由於理論與實踐之分離，用腦者與用手者從不接觸。至中世紀時，則實驗與理論，皆一人兼攻；惟類多學智較遜者，所作拙劣，其思想雖非盡僞，要亦無邊幅可言。

此時期最重要之智慧徵示，以化學家立場觀之，厥爲鍊金術之肇始與傳播。吾人皆知此爲點鐵成金之幻術。就此定義視之，已見其

含有偽冒與圖營私利之性質。事實上，鍊金術士確以騙子居多，後世尤甚。雖然，吾人若對此統予詛斥，或疑前人因卑鄙的貪慾之衝動而尋求哲學家之寶石(philosopher's stone)者，則誠屬大錯。蓋鍊金術文學，富於侈誇之修辭的及玄妙的象徵。變賤爲貴，非僅關化學，亦且有道德上之意義。探得此「古聖之寶石」者，將兼充其智慧，高其德性，是爲鍊金術文學中惟一之意念。又有進者，吾人當初識化學變化之後，其樂於求距真正科學興趣不遠之奇妙事物也爲何如。總言之，鍊金術爲當時僅有之化學，故務此者各有其不同之目標，與今人無異。利俾喜(Liebig)云：「樂願其一生爲科學效勞者，視科學若聖女，另一種人則以之爲供給乳油之母牛。」斯言甚善，鍊金者亦猶是。

鍊金術與科學之關係——此外尚有一點亦須確切明瞭，免致引起誤會。鍊金家所設之問題，本身並不荒謬。一物與其所具之性質皆失，而性質不同之他物出，乃化學變化之主性。又依當時知識而論，無人可斷言鉛之成金，難於密佗僧(litharge)之成鉛，或硃砂之成汞，證之以近事，鑪中取氫示鍊金家所爲，確全合論理，蓋化學乃實驗科學，欲知點鉛是否可以成金，端賴試之耳。此則又當歸功於鍊金家，因彼等曾親爲之也。其法雖拙而行之不已。無謂之反覆試驗亦多。又彼等之努力，皆空耗於祕不示人，故整千年中所得有價值之結果無幾，誠屬可惜。

鍊金術源始——鍊金術不知始於何時。化學(Chemistry)一名或源自古埃及聖名 Chemia (眼黑)，埃及或即因土黑而得此名。加以“el”二字母，即成 alchemy 亦稱「埃及黑術」(Egyptian black art)。

埃及雖被視爲鍊金術之發源地，然近有人謂中國古代亦有類是

之思想(註)。中國哲學家研究硃砂等類之礦物，冀獲得哲學家之寶石。因信以金盤盛着，食之可以益壽，故思以他物製金之法。其目標極有似於後來希臘、阿剌伯、及中世紀時之鍊金術士所主。彼等之理想與道教之法術及幻想部分關係至切。又其著作亦示對於精神及物體有同樣之混纏見解；此足以示鍊金術派之特點。

關於物質之組成，公元前六百年以前之中國人有五行之說；又有五德、五色、五音、五味、五季爲之喻，木爲春，正東，味酸；金爲秋，正西，味辛；火爲夏，正南，味苦；水爲冬，正北，味鹹；土爲冬夏之交，正中，味甘。

二種意義相反之原則，至少當在公元前十二世紀時已有其科學的概念，除中國外，最初可靠的鍊金文學，產生於亞歷山大城(Alexandria)上埃及巴諾波利斯之索西馬斯(Zosimos of Panopolis in Upper Egypt)似爲埃及著作最多者之第一人，其生卒約當公元後150—420年間。今傳其遺著甚少，然吾人仍可於若干後世鍊金術著作中獲悉其要點。所論皆侈誇玄妙，出之以宗教的熱狂。其中化學方單之原文，皆不可通曉，且雜以誇張之呼告，祈求等語氣。雖然，吾人於此種無意義之隱語中，有時亦可得真有卓見之辭句，或切口的幽默語以資欣賞。

歷史家之傳統觀念，以爲最古書籍因與宗教儀式有關，故在某一時期中，牧師及祭司等曾任口授之務。法著名化學家柏特羅(Berthelot)所主則不然。氏曾專攻得自西布斯(Thebes)一墓中之所謂

(註)參閱 Dava, T. L. and L. C. Wu, 科學月刊第三十一卷第二五頁，一九



〔來頓書卷〕(Leiden papyrus) 譯後方知此爲某工廠之單方集。其中僅有製仿金之金屬配合法及染色法，用以製廉價寶飾者；而毫無關於物體變質(Transmutation)之思想。惟氏深信雖精巧之金銀匠，設不知合金中之成色，或將自疑其真得變金之術。此術一得必可獲利無窮，故流傳之方單皆辭句難解。人有獲之者，先度其文義，次加實驗，成則各按其暗語抄錄之；由是而鍊金術之文學遂盛。

鍊金家之傳說——吾人如盡採鍊金家關於鍊金術原始之傳說，將見所得結果，極不一致，或謂始於洪水前人神交通之時，且列無數族長如阿丹(Adam)等爲鍊金家。此其意固在利用人類之趨向力而發揮其尊古之義。亦有棄其聲名而託其著作於古之哲人如提摩克利塔斯者。此種心理今已漸少。

有赫美斯特利斯基斯塔斯(Hermes Trismegistos)〔似與手執巨蛇盤繞之杖之埃及文曲星托特(Thoth the Egyptian god of wisdom)有關〕者，鍊金家傳說中輒盛道之。惟稽其生卒年月及住處，則又各不相符。有言彼曾盡刻鍊金之重要祕術於一純綠寶石(emerald)之上，而以之贈與阿布拉罕(Abraham)之妻塞拉(Sarah)。此石數經傳遞，後遂失所在。惟其上之文尙存，赫美斯者乃歷來一般鍊金家奉爲風格與簡潔之表率，故當附此文於下。吾人至今尙用其名於言語中，如密封瓶塞(sealing a vessel hermetically)。

### 純 綠 寶 石 牌 八 仙

此乃真而非假，確而最實，上者竟一如下者，下者竟一如上者，以完成某物之奇蹟。又萬物因多悟一物而得自一物，故萬物生於此一物。

其父爲日，其母爲月。風懷之於其腹。其乳媪爲地。此乃全世界總知識之父。旋之向地而其德不損

汝將柔然以至精之技巧分離土與火。疏鬆者與稠密者。其離地而上升至天，下降而復抵地也。感上下之力。

於是汝將據有全世界之榮耀，萬種異味皆離汝而遠矣。

此乃衆力之強者，因其能制勝每一詭事。且可洞穿任何堅物。

遂創造世界。

此係範式；另有其他妙用

故人稱我爲赫美斯特利，斯美基斯，有天地間哲學之三分。

言盡於此，余所說者關乎太陽之運用方法。

**鍊金家之基本觀念**——此種語文實難表其有任何合理思想，自彼等之較明坦之著作觀之，似主萬物雖恆各爲雜質所混，然其中仍含有原質(materia prima)。鍊金家冀以精製法去其雜質，尤重用火(煨烘、昇華、蒸餾等)，以得純「精質」或「加於物體之質」(tincture)，即哲學家之寶石也。此物一得可行無數奇事。賤金屬祇須經其一觸，立即變金，又能治百病，重新幸運之發現者之德性。原質(Materia prima)一詞，或即源自亞理斯多德之第五精質，鍊金家雖已有其自添之元素如汞、硫及鹽，惟亦採納彼之四元素說。彼等輒慎重示人以所替代者爲「聖人之」汞、硫及鹽，而非常用者，汞似象金屬與揮發物之通性；變質之機妙，則以汞之固定(Fixation of mercury)解釋之。硫象可燃性質；鹽象味鹹及如土之性質，特在火焚不壞。吾人須知此數名詞，彼等實以最疏忽，最無定之方法應用之；詳例如錄自意指爲巴西利亞斯發楞泰那斯其人著一書中之一節，其言曰：

宇宙間動植物之生殖與復活，全賴四質合力經營。上帝創造阿丹，始爲土偶，這吹以

生氣，然後栩栩而動。土中有鹽，此其軀幹；吹入之氣爲汞或精氣，以生溫和之體熱，是爲硫或火。於是阿丹動矣，自其動力觀之，已具生命精氣。無空氣則無火，無火則無空氣（註）水與土相團結。故活人爲四質諧和時之混合物。阿丹生自土、水、氣與火，生自靈，神與實體，生自汞，硫與鹽。

鍊金家著作中之製法及方單等對於月之盈虧，行星之位置，及適用法術呪語等之使用法，頗爲重視，良以其時溫度、壓力等重要條件無法可以調節，故此等事無足爲奇。且彼等所用試驗物質，幾無純粹或均勻者可得；又無分析物質之法。職是之故，實驗結果皆怪悖異常，自不得不轉其勢於論瑣屑及與化學無干之事矣。

行星尤生困難，古時「七星」與「七金」相聯，書寫時星名兼以名金屬。日金，月銀（又註）木錫，土鉛，火鐵，金銅，水汞是。故彼等遂謂金屬與他物起化學作用時，其「衛星」必居適當位置。

鍊金家之實際功績——科學界雖有重重阻礙，然知識仍逐漸積聚不已。混合種種可得之物加熱或蒸餾之，以冀得哲學家之石，其結果乃察知無數重要之反應，且製成甚多重要之化合物。不幸鍊金家多不肯直以可解之文字述其發見經過，遂使大部歸於徒勞。

鍊金術無歷史可言——因此之故，鍊金派雖產生鉅量之文學，亦不能謂其有真正之歷史。彼等著作中片段的實驗細則誠明示十五世紀之精斯術者，其化學知識較五世紀時人爲多；然其理論及基本觀念則殊矛盾乖謬，一無真進可跡，

（註）著者顯已察知，「無空氣則無火」惜其下半句誤於對任何觀察所得事實，喜作對義

（又註）用以名硝酸銀之「lun r caustic」一名詞，始於此時。

全然自相抵觸之論中，有祕密存焉。

智者莫之能解，愚者亦莫之能解。

(Dem ein vollkommner Widerspruch

Bleib: gleich geheimnisvoll für Kluge wie für Thoren.

著名鍊金家——吾人宜於此處略提一二聞名之從事鍊金者，亞歷山大城學派後最著名之鍊金家爲八世紀時一阿刺伯人，其全名爲 Dschabir ibn Hajjan，惟後世拉丁著作中俱稱之爲該柏 (Giaber or Geber)。傳該柏爲鍊金術之始祖並最偉大之代表人物。其生約自紀元後 720—800 年間。居處不確，惟因其著作之多，當時頗負盛名。今存者爲阿刺伯文，拉丁文本之盛傳爲其作品者，今存歐洲各圖書館中。註明作期約自十三世紀起。經柏特羅以兩種相較，斷定拉丁文諸篇，係他人所作，而託諸該柏，藉以增彼等之聲名者。惟據柏特羅依化學立場觀察，則拉丁文者反覺超優，斯可奇矣。

餘如阿爾柏塔斯馬格那斯 (Albertus Magnus)，羅澤培根 (Roger Bacon)，及雷門盧律斯 (Raymund Lullus) 亦鍊金家之荷盛名者。傳今存極多論述，皆彼等所作；惟近年最卓越之見解，則不信其爲真。

十三世紀之末，有撒多該柏 (Pseudo Geber) 者，後於真該柏約五百年，初無聲名，其著作今皆誤認係出于真該柏者。其中有精詳的鍊金儀器之敘描，其人似一精於科學之傳道者。

阿爾柏塔斯馬格那斯，(1193—1280年)，亦稱普濟博士 (Doctor Universalis)，爲鍊金派首要代表人物之一。同時又爲牧師、僧士、科學家、哲學家、神秘教徒、及星相學家。其人資質之卓越，學識之淵

博，在當時德國，無出其右者。人又稱彼為中古之亞理斯多德，因其能運用智慧以從事於整理及類分希臘名著也。1260年時，彼為累根斯堡之主教(Bishop of Regensburg) 丹泰(Dan e)言其與托馬斯阿奎那 (Thomas Aquinas) 友善。著作殊多，惟今存多偽。彼為修道士時，遊歷各地，遂假機學習鍊金術。彼以為任何金屬，皆組成不同之汞與硫所成。故液態而金屬性之汞示土與水；硫示揮發而可燃(含油脂)的物質。又主萬物由一原質(prime material)構成。以金屬能吸引硫解釋此兩者之關係，其於化學的親和力之觀念若是。又言火為燃著之烟。其著作中有柏拉圖之同性相吸論，彼亦略知冶金術。以為惟自然為真正之鍊金家，彼並承認真能完成物之變質之鍊金家尙未曾有。

羅澤培根(Roger Bacon)(1214?—1294年)，亦稱神祕博士(Doctor Mirabilis)，一聖芳濟僧士(Franciscan monk)而又英之鍊金先導也。其人富有創造之天資，且能藉算學之研究，以實地增進知識，此則尤非時人所可及。其實驗之發明甚多，惟缺乏證明者亦不少。著作中有火藥製法，天文鏡造法，及虹之研究等；據云後者之闡述，尤為卓絕。

培根認識實驗與算學演繹法之價值，以為愈能以算學作生命及知識之基礎者，愈可避免錯誤、躊躇、遲疑、及徒勞之工作。彼信仰神感(Divine inspiration)，故主世間無不可為之事，而日試其所祈求之物。其著作頗富，惟今存多偽。

雷門盧律斯(Raymund Lullus)(1235—1315年)，亦稱光明博士(Doctor Illuminatus)，一西班牙之浪漫貴胄也。其人又係詩人、哲

學家、神秘教徒、鍊金家、藝術家、及偏嗜幻象 (Mythical picture) 甚於實事之街頭歌唱詩人 (troubadour)。彼盛讚鍊金術，因其足代表糾正及改善事物之自然哲學之一部也；故視鍊金術為高雅之事，不可學授。又主汞與硫為萬物之基本組成質。曾自酒石中製取木灰 (碳酸鉀) 並熟悉硝酸與金屬之反應。後以奉差遠行宣道，為七人亂石所擊斃。

柏那特累維桑 (Bernard Trevisan) (1406—1490年) 為意大利一層紳。此人耗其一生之精力資財以從事於探變質 (Transmutation) 之秘。其意以為金屬之中，金為最貴，動物之中，人為最靈；故人身之中，必有藏金。因此屢以人之血及尿試之。

錦之勝車 (Triumphal Chariot of Antimony)，為諸鍊金書籍最著之一，傳係十五世紀末一黑衣僧名巴西利阿斯發楞泰那斯 (Busilius Vaulentinus) 者所著。此人歷史經多人之稽考而一無所獲，今多信實無其人。其同時者亦未言及之，是否居於寺院，不得而知。又其著作中亦註明彼等實出諸十六世紀下半期多人之手筆。此數著作又較其前者闡述詳晰，所舉試驗今皆可覆驗證之。其言錦之性質及其重要化合物，尤屬難能可貴。

鍊金術之衰滅——十五世紀後化學漸趨科學化，狹義之鍊金術遂形消滅，且因務此業者之不道德而愈蒙惡名。其聞名者獻技於各地小王宮中，賴欺彼等之貪而維其不穩固之生計；至於運蹇者祇能在下級社會中行相似之騙術。情況至後愈劣，至有浮茲堡之夫累得利克 (Frederick of Wurzburg) 者，竟特製絞架一具，以待鍊金家，彼等之行為有時極形浪漫，惟此後即與化學史無關矣。

讀者勿以爲此後變質思想，亦一併消滅。蓋此舉僅失其爲化學理論進展中之統治思想耳。法國至今尚有鍊金學會。德國近有夫郎茲道桑德 (Franz Tausand) 者，宣稱能點鐵成金，顛倒無數人民，一二人，亦在其內，竟合資十萬求一觀其術。彼即當衆自廢物中煉出純金一粒。事後方悉係混金於雪茄煙灰中以愚人者。今日猶有無數化學家信變質爲可能之事，惟不認其能於商業上謀利之事業之基礎矣。

鍊金家以爲萬物皆源於一，由一演化而成。故其要質一而且同，長存而不滅，而表體或外形則恆朝興暮枯。此種信仰足見哲學之淵深。彼等確已攬得基本真理，然終曲解其說而使所作怪謬百出焉。

### 參 攷 文 獻

下列諸書爲柏特羅所著 可與 Hoefler 及 Kopp 二書同閱：

*Les origines de la Chimie*, 1883.

*Collections des Anciens Alchimistes Grecs*, 1887-8.

*La Chimie au Moyen Age*, 1893.

A. E. Waite 曾將各種古代鍊金著作譯成英文而付印公世，如巴西利阿斯發楞泰那 斯之 *The Triumphal Chariot of Antimony*, Bonns of Ferrara 之 *The New Pearl of Great Price* 及一頗饒趣味之古著作集，名曰 *The Hermetic Museum* 各書皆歸 Elliott of London 獨家出版。

### 第 三 章

## 文 藝 復 興 中 之 化 學

羅馬帝國傾覆後，知識遂形蒙蔽，已詳前章。中世紀時，除直接受庇於教會外，智力之活動甚少。即此處亦各集中於解釋聖經及天父之書。其他非神聖書籍之得與聖徒或殉道者之記述享同等之尊重者，惟亞理斯多德一人之著作而已，亦奇事也。

文藝復興——十四世紀時，因反響宗教權勢且為確立個人自由言之權利，而有新知識運動之發端。最初因意大利學者對古希臘羅馬時之通俗文學發生興趣，遂認識古時知識取得之較為自由，並熱誠摹仿其文藝作風。君士坦丁堡之傾覆使東帝國之學者偏布於西帝國，由是更助長運動之推進，又同時印刷術之發明亦使書籍之產量陡增，而助文學創作以新動力。且此時又為事物之大發見期，哥倫布及斯科達加馬（Vasco da Gama）之航行，於探險方面創闢新徑，其本科泰斯（Cortez），彼薩羅（Pizarro），及馬哲蘭（Magellan）之精神以謀利及探奇於新大陸者，又有數千人。其時德國又起反叛教權之舉動；1517年路得（Luther）且張其言論於威登堡（Wittenburg）教堂門上。又科學亦從是稍露復興之象：中以天文學在古時遭遇最優，因其與幾何相關至切，故最先感新生命之衝動力。十六世紀初葉，哥白尼（Copernicus）論定太陽系之中心實為太陽而非地球，此新紀元發見於1580年摘要公諸世界。



化學無此幸運，幾經鉅艱方脫離鍊金術之神祕與迷信。於是有巴拉塞爾薩斯 (Paracelsus) 者始以革命的醫學促進化學之發展。

巴拉塞爾薩斯——非利普 奧雷俄勒斯 巴拉塞爾薩斯西俄夫拉斯塔斯蓬巴斯塔斯·荷恩挨姆之挨累密特 (Philippus Aureolus Paracelsus Theophrastus Bombastus, Eremita of Hohenheim) (此名可特寫其人) 約以1493年生於瑞士之愛恩西頓 (Eiensidein)。十六歲時求學於巴塞爾 (Basle)，其後徧遊各地。1527年由挨拉斯馬斯 (Erasmus) 之薦而任巴塞爾 醫學院之講師。時氏已有神醫之名，愈專其教務於創立革命化藥理，並排斥頑固醫士。氏既以功成而遭同事之惡嫉，復因行事若此而忤惹他人。未及二載，遂因醫費問題與中央會堂某名牧師交鬩而不得不迅離巴塞爾。從是挾無定資產，始其遊蕩生活，終至於1541年貧死於薩爾斯堡 (Salzburg)。氏酷嗜寫作，生平之付印者，今傳二百三十四種，內容則鍊金術，醫學之外，兼有星學，巫術，及神學。下節可見其簡潔活潑之風格，並其特質與觀點：

但在解釋教法之前，應請先論本人 巴塞爾 諸執事以厚俸聘余將所著實踐與理論之醫學，物理學，並外科術，每日公開詳解二小時，使聽衆能得最大之利益，余經未曩希波克拉提斯 (Hippocrates) 該楞 (Galen)，並其他任何人之模式，草草了此數書，僅賴經驗——偉大之教師——及勞作以編成之。故欲證一物，經驗及常理爲余大助 是以最優越之讀者乎，如有樂於阿波羅尼阿藝術 (Apollonian art) 之玄妙，或祈求而願仿之者，或渴望於短時間窺其全豹者，請即居此，則日後所得，將遠非余片言能盡 古人於疾病命名，頗多誤謬，故今之醫生之真知病名、病源、並起病、變症、病危之時日者實少 此證雖欠明晰，足自余說。君等在聆得西俄夫拉斯塔斯 言論之先，務請勿對彼等遽作批評，畢矣。請懇重興醫學之順利試行。

又云：

同時，余又用應得之頌辭，讚飾鍊金派醫士(Spagyric Physicians)彼等從不荒逸，更無佩指戒，荷柔滑之手套，腰纏銀帶，身披羅綺，高視闊步者；惟一心勤勞，日夜揮汗於爐側，不以空談耗時，但以所作自悅，衣皮服，圍抹布；拾煤、塗泥、壅糞，皆出諸手，不戴金戒；又滿身污黑，一如鐵匠煤工，無絲毫高傲之氣。其於病者，更不以神術自誇；因彼等深信惟工作增榮工人，而非其反也。甘言巧語無補診治，故棄此一切虛浮而倚爐習鍊金之步驟；此一類中，計有蒸餾、分解、腐爛、提取、烘燥、返熱、昇華、固定、分離、還原、凝冰、攪染等等。

氏視人生如化學程序。假令人為一化合物(時人信之)，由汞、硫、及鹽造成，則康健者乃三物配合適當之結果，身體不適者，必有一二不足；故當取其所缺，製成易消藥劑，以投病者，方為正論。因此氏遂棄當時醫者所用之藥草，浸膏而開用無機鹽，汞及其化合物之得列為名藥者，實自氏始。

讀此論後吾人將不免沮然自問療治學既有如此改良，則在十五世紀時其勢究竟若何！實則新舊醫業界別嚴分，巴拉塞爾薩斯之徒視其師若神聖，談及治疾之神，莫不傲然自尊；而讎之者則斥為庸醫。此種爭辯交謫，及氏對於生理之趣觀，今皆勿贅。氏於化學之工作大致為絕鍊金家求金之念，而導彼等專作藥劑；又強令醫者稍讀化學，如此則二方獲益。其時醫士幾盡為讀書人，遠勝同時之鍊金術士，亦有利於化學者也。今以氏之名言銘，結束全節，「苟可獨立自持者切勿輕從他人」。

阿格利科拉——佐治阿格利科拉(Georg Agricola 1490-1555)實巴拉塞爾薩斯生平第一大敵。此人常住於約阿希姆斯塔爾(Joa-chimsthal)及開姆尼茲(Chemnitz)，雖亦醫士而實精冶金。因無意於參與紛擾之爭論，故一心沈其所好而作有價值之觀察，所記皆精詳。

論其實際貢獻，實多於巴拉塞爾薩斯。雖然，在當時欲發人思智，則善辯如後者確不可少。阿格利科拉之偉作 *De Re Metallica* 爲冶金手冊之佳者，直至近年而用者始鮮，作者之心意態度，時人疑者甚少。其時巴拉塞爾薩斯及其反對者兩派之爭辯，猖獗正甚。托爾得馬顏 (*Torguet de Mayerne*) 與阿德利安得明西什 (*Adrian de Mynsicht*) 擁護 巴拉塞爾薩斯，而安德利阿斯利培維阿斯 (*Andreas Libavius*) 則爲反對新派之最烈者。強辯與痛斥竟屈實驗，以致不能爲科學獲應得之勝利。巴拉塞爾薩斯派確不敢盡試自己之意見，蓋彼等首領之基本學說——人由硫、汞、與鹽造成——固不可以分解人成此三元素爲證也。

凡黑爾蒙特——楊巴普提斯塔凡黑爾蒙特 (*Jan Baptista Van Hellmont*) 者，比之醫士也，所作頗值一記。此人必具有奇特之個性，因其不惟觀察精確，思慮周詳，且其天賦酷嗜玄妙與隱秘之感覺，是以論多自駁。氏深信變質之可能，且稱曾亦成之。其他迷信傳說，亦無一不信。今舉其藉以駁巴拉塞爾薩斯三元素說而自創水爲物原之實驗以見二人之異趣。氏植五磅小柳一枝於二百磅土中，日潤以水。五年，權其土重如故，而樹則已一百六十九磅矣。由此氏結論至少此一百六十四磅得諸水，因除水之外，並無其他肥料也。在當時此舉確係破格的完善科學研究工作。縱氏不諳植物吸收二氧化碳之現象，有此結論，吾人亦將笑頷矣。空氣中，氫氣多於二氧化碳二十倍，而尙於十九世紀末年始發見，則氏之忽視二氧化碳，固無足怪。然另有耐人尋味者，卽此種錯誤，亦卽發見二氧化碳者所爲。首識焚木酸與石灰作用，及發酵時有一種不助燃之氣體產生者，固氏本人也。氏且

爲著作家之首用「氣」之一字者，並辨其與蒸氣之不同乃由於前者之難於液化。氏與牛頓(1648—1727年)咸否認火有具體之存在，謂火僅極熱氣體之外形耳。醫學方面，氏視生理程序大都由於發酵作用；且不如前人之留戀於假想的元素而較注意於身體中之實質。由是彼遂分疾病爲酸鹼二性，而以中和法解之。繼氏者有夫隆薩勒普伊西爾維阿斯(Francois le Boe Sylvius)(1614—1672年)及俄托塔舍尼阿斯(Otto Tacchenius)(卒於1675年)二人於醫藥與化學之貢獻，與氏同途。

格勞柏——佐罕盧多爾夫格勞柏(Johann Rudolph Glauber)(1604—1670年(註))在其諸先輩中似趨近於化學工程。氏賴出售製藥秘方以維生。其著作富有鍊金家之種種迷信傳說，極怪奇談諧。然其目光仍屬精銳，處處不失己意。著作甚多，中有德國之幸福(Deutschlands Wohlfahrt)一書者，實似政治經濟學。內言德國如何發展其本源，尤於化學一道，使能不復仰給於他國。著者之名因晶體硫酸鈉，稱爲格勞柏鹽而永存。於其 *Miraculum Mundi* 中又稱因此鹽不有醫學上之功用，且性能溶炭，故特名之爲 *Sal Mirabile*。吾人今固知炭與硫酸鈉共同鎔灼，並非真成溶液，實爲硫酸鹽還原成亞硫酸鹽而放出二氧化碳耳。格勞柏不知此理，以爲炭既失所在，必溶無疑，氏又示食鹽加硫酸製硫酸鈉之法，並依同理製其他酸類。著名者如硝酸。又於化學轉換作用(Metathesis)，道前人所無，解釋極善。當時

(註)格勞柏死於阿姆斯特丹(Amsterdam)。科普(Kopp)及其他多人謂其死於1668年，惟據佐利孫(Jorissen)查審，則其日實爲1670年3月10日

大規模之木材或他物製醋酸設備，其法亦本諸格勞柏。斯時與化學聯絡之各項工業亦皆有改進，巴利西 (Palissy)改良陶器並稜穉之事，威尼斯之玻璃匠 (Venetian glass-makers)更有最精巧之作品產生。阿格利科拉樹冶金術之基礎，並首作分析試驗，皆可貴。染術亦累經改良而漸臻完善，其第一部手冊於1540年出版。

### 參 考 文 獻

巴拉塞爾薩斯之傳記有Hartman之英文本，倫敦，1887年。另見Waite, *Hermetic and Alchemical Writings of Paracelsus*, 二冊 倫敦，894年。

格勞柏之拉丁與德文本原版著作今尚存，惟外間殊少見之。

Herbert Hoover以高妙之筆法，將阿格利科拉之*De Re Metallica*譯成英文，其中無數奇怪有趣之釋例，皆一如原文。

## 第 四 章

### 波義爾及其同時代者——燃素論

十七世紀時，化學發展猶緩，惟自此時起，已有人本加利略(Galileo)，海根斯(Huyghens)，及開普勒(Kepler)專考天文，物理之精神以研究之矣。

波義爾——首出者爲羅柏特波義爾(Robert Boyle)(1627-1691年)。此人學識最博而仍以化學自娛。爲科爾克公爵(Earl of Cork)之第七子，行列第十四。八歲時父送之赴伊吞(Eton)。三年後又赴歐洲大陸以卒所學。1644年始返英國，宅於多爾塞特(Dorset)之斯泰爾布利治莊園(Stalbridge)，加入當地先進人物所組織之科學社，該社因集會無一定地址，故名「無形學社」(The Invisible College) 1644年氏移居牛津，1680年又至倫敦。該社創設伊始，初無聲名；蓋無論何種組織，如其目的在「尋求新事物」(Seek new things)，則初起時固皆如是者也。孰知天賜佳運，查爾茲第二(Charles II)忽思涉獵科學；於是宮中盛行實驗，無形學社遂蒙寵費而改爲皇家學會(Royal Society)，嗣後遂成發展科學之主力軍，氏爲該會中主要人物。

氏一生未娶，專志於科學及宗教。以在氣體方面之研究，多有貢獻，故被稱爲近世化學之祖(Father of Modern Chemistry)。氏且有功於樹立分析化學之基礎，時人皆專在故字紙堆中求知識，獨氏

示人以實驗之價值。而對古人于化學現象之怪謬抱懷疑的精神與真正科學的態度。

氣學上之貢獻——氏之所作於氣學 (Pneumatics) 一項最負盛名。吾人於詳其價值之時，當知其時進步極少，即並吸氣唧筒之作用亦不知如何解釋。僅云「自然忌真空」(Nature abhorred a vacuum)，是以活塞抽去空氣而水入代之。有欲藉此法以舉水於高過三十四呎之處者，獲知在此情形時，「憎忌」之力已不足產生實效。最後有托利徹利 (Torricelli) 者，謂是乃由於空氣壓迫液面，使其上升入管之故，此說果確，則大氣壓力將與比水柱較短之汞柱相抵衡。托利徹利遂于 1643 年試之而發明氣壓計。不久巴斯卡爾 (Pascal 又察知置氣壓計於高處而汞下降，此又托利徹利所見不謬之鐵證。波義爾稍異其法以研究此問題，氏觀 1654 年俄托封該利閣 (Otto von Guericke) 所發表之抽氣機發明經過一文後，遂決自製一強力抽氣機。此機成於 1659 年，氏賴之完成實驗甚多。氏又置氣壓計一具於抽氣機受器中，喜得見汞之逐漸降落，遂斷言支持汞柱者，實係大氣壓力。1660 年氏作 *On the Spring of the Air* 一文，論此數實驗。此書引起一名夫郎西斯斯來那斯 (Franciscus Linus) 者之攻擊，其人獨創異說，堅稱汞柱為無形之隱索所牽。波義爾稱其說全無根據，令人反覺難明，不如無之之為妥。因此以其著名定律答覆之云：氣體之體積與壓力成反比；並附創此定律所用之實驗，即注汞於一端封閉之 U 管中，而壓縮其中空氣。

此外波義爾專在化學上之功作尙有甚多。氏首本現代意義以用「化學分析」一詞。於各種定性分析法之整理及規分所作最多。其全

部工作，數量殊足驚人，因其爲愛好柏拉圖對話者而又喜巨篇長論之作者也。其 *The Sceptical Chemist* 一書確有實際貢獻。書中攻擊鍊金家之「元素」而以現代之意義定之爲尙未分解之物體。

美約及黑爾斯——波義爾著有空氣對於燃燒之功用一文，結語似遜于其同時青年學者約翰美約(John Mayow)所作，後者主金屬因烘煅而與空氣中之一質結合。此質存於硝石中，能使靜脈血變成動脈血。故氏稱之爲 *Spiritus nitro-aerius*。若使美約(1645-1679年)遲辭人世，則或能發見氧，而使人對於燃燒之理有較確之概念，不致耽延若干年矣。其後不久而有斯提文黑爾斯(Stephen Hales)(1677—1761年)。以牧師而樂於氣體研究。多種氣體操縱法，皆氏所設計。斯二人者，實普利斯特利之直接先驅也。

空克爾培赫及勒麥利——如專從化學上言，波義爾與其合作者對於求知之態度，在英國足表其高出歐人之上。歐洲方面，與波義爾同時者有佐罕空克爾(Johann Kunkel)(1630—1703年)及佐罕約阿希姆培赫(Johann Joachim Becher)(1635—1682年)。前者爲宮廷化學家，精玻璃術，著有 *Ars Vitrarya* 一書，詳論其法。歷經遷易而終獲瑞典查爾茲第六之恩爵。氏創吹管分析法，示腐爛即發酵作用，並發見磷元素。波義爾與布郎德(Brand)亦約在其時發見此質，惟皆獨力爲之。培赫性喜活動，不稍寧息，規定何時教書，何時研究化學之理論，何時爲各種社會的及經濟的計畫之推進工作。應用化學於工業中，故首得煤礦乾餾之註冊證，又云焦油可用以保藏繩索，煤氣則宜於鍊礦，因其能生「十呎之長焰」也。然焦油工業之發展，尙非其時，故結果並其他嘗試，咸歸失敗。於是向之投資於其計畫中者皆與



絕。當無人控其有欺詐之罪，而氏仍不得不離國數次。氏之著作極為風行。大部虛誕而不脫鍊金家陳習，惟中有一點頗使十八世紀之人受其影響。氏以三種土——性如汞者，能溶成玻璃狀者，及可燃燒者——為元素。第三種，terra pinguis，為斯塔爾燃素論之基礎。1673年培赫圖以適量之銀混和上品荷蘭細砂作造金之科學實驗，說巴登之赫爾曼親王 (Prince Herman of Baden) 給以原料。同時最著名之法國化學家有勒麥利 (N. Lemery) (1645—1715年)。所著 Cours de Chymie 有拉丁、英、德、荷蘭、西班牙譯本，當時頗生相當影響。氏又首辨別植物化學與礦物化學或有機與無機之不同。

斯塔爾——佐治埃恩斯特斯塔爾 (Georg Ernst Stahl) 於1660年生于安斯巴赫 (Aaspach)。1683年卒業於耶拿大學 (University of Jena) 為淮馬公爵 (Duke of Weimar) 之侍醫于1687年。1694年任哈雷 (Halle) 之醫科教授。1716年為普魯士王御醫，卒于1734年。

燃素論——斯塔爾首創一種化學哲學體系——自氏時起，陸續統治化學界思想之第一種宏博理論，所論甚趣，蓋非惟本題而已，抑且使吾人有所知於一般之統治理論焉。

燃素論 (the phlogiston theory) 之要義為可燃物體常含一種成分，物燃則逸。於此，斯塔爾申其感謝培赫之意。雖然，此觀念似已過舊，因鍊金家所謂「硫」者亦復如此。鍊金家僅知有此定箴而不思更進，至於輕意棄去之；斯塔爾則不然，以燃素為有定之化學成分，每日實驗，視為指針。

用燃素解釋之反應——燃素論以最尋常之燃燒的觀察作其明顯之根據。木片焚燒時，有火自細隙中出，冉冉上升，木漸黑而裂。火

既熄，猶微灼以成灰，然則除言一種火質即燃素，逸去而灰存外，尚有何說視此更爲自然？故木者灰與燃素所成，由此更可廣推以及其他。設易之以磷，則其灰呈白色而易吸水，呈酸性反應。故磷者磷酸與燃素所成。硫不存餘燼，故如無窒息之氣體產生，吾人將謂其即係純燃素。此氣能溶於水，所生之硫酸 (acid of sulfur) 必能與燃素合而成硫。錫與鉛在空氣中烘煨後，產生大量之灰。故金屬乃此種礦灰 (calces) 與燃素所成。鐵因徐徐燃燒而生銹，故爲鐵銹與燃素所成，設此礦灰與炭 (此物富有燃素) 同熱，則炭所以有燃素與礦灰化合而成金屬。鍊礦法由此得一簡明之解釋。推演之範圍尙不止此。濕法反應亦可應用其說。置鐵於藍礬 (blue vitriol) 液中，鐵溶而銅沉，是由於鐵棄燃素而產銅。吾人更進而可探其量的關係，因所溶之鐵與所生之銅，必爲合同量之燃素者也，後之信燃素論者遂致力於此點，且認生理機能之運用即燃燒，故人體因肺部不時放散燃素而衰耗焉！

燃素論之缺點——觀於上列釋例，可知一理論縱能解釋無數事實，亦未必可靠。今有一理論於此，所鑄錯誤，雖覺可笑，然仍能給與化學家以聯貫之事實，使彼等用其知識以解決問題。燃素論實似之，其中瑕疵固多不爲善思之觀察者所取，而用之以進行偉大之工作，則至爲相宜，蓋自有其普遍之功用者也。

此種缺點本身實含啓迪之義。第一從未有人曾見燃素，或於言其在燃燒時逸出之外另述他種性質。故燃素乃一由於單純動機而產生之假想物。惟此端尙不至引起困擾；蓋以太 (luminiferous ether) 之遊離與燃素之探求，此二事固無人爲之也。

其次則燃燒必需空氣。此則該柏知之，又巴西利阿斯發楞泰那

斯所著書中亦言之，即不論何人凡欲燃一物者，亦必知之。難解之點蓋在燃素非僅逸出而已，且與空氣或其一部分結合。設無空氣則火即熄，因無物與燃素結合也。

此外尚有更難解之點，據波義爾、美約、及累氏(Rey) (註)之觀察，金屬煨成礦灰後，其質反重。既云燃素已去，理應較輕。在吾人視之，此說殊難扳駁，而時人則漠然置之，間有一二人作定量試驗，惟皆混重量與比重一談，默認一磅之鉛重於一磅羽毛，更有善辯者，蒐集重要之事實而另創更大膽之假說，以護其所愛好之燃素論。火離物則上升，故知其有輕浮性或負重量(The quality of levity negative weight)。又不為地心所吸引，且反逆之以獨異於萬物。是以物體含燃素愈多，則其質愈輕。物不受地心吸力之約束之見解本無背謬，惟若謂祇此燃素一物，有此獨特之性質，則不能令人無疑。不幸偉大之假說乃有禁人對之思考之力。

荷夫曼部爾哈未馬格拉夫——斯塔爾同時之名家有夫利德利赫夫曼(Friedrich Hoffmann)(1660—1742年)者，曾執教於哈雷(Halle)。一生勤於寫作。其實驗大部為礦泉水之檢驗。因是對於當時分析術，亦多所矯善。又辨別硫酸鹽與硝酸鹽，及鋁之鹽基(或礦灰)與得自鈣者之不同。氏以前人皆信此種礦灰為一物。另有赫爾曼部爾哈未(Hermann Boerhave)(1668—1738年)者，亦斯塔爾時人，任教於來頓大學(University of Leiden)，以兼授醫學及化學而聞名。

(註)累氏有時亦被譽為幾近發見燃機原理之人。其佳作 The Increase in Weight of Tin and Lead on Calcination (1680年)經 Alembic Club 再版。見者皆喜費半小時之光陰讀之，惟無人信其能為任何重要之發見。

其鉅著 *Elementa Chemioe* 出版於 1724 年，久被視為化學概論之權威作品，部爾哈未不提及燃素，惟言硫為硫酸與一種可燃油 *pabulum ignis* 之化合物。氏又信鍊金學，曾熱汞至十五年之久，以覘其有何變化，其耐心可見。又連續蒸餾少量之汞達五百次以察其揮發性。近代化學化合力之概念，實始於氏之見解。

德國燃素學家之最著者，有安得利阿斯 西基斯蒙德 馬格拉夫 (*Andreas Sigismund Marggraf*) (1709—1782年)，為柏林科學學會 (*the Academy of Sciences*) 實驗室主任。其重要發見有氧化鎂與氧化鋁之辨別，並應用焰色以區分碳酸鈉與碳酸鉀等。氏知石膏、重晶石 (*barytes*)，與硫酸鉀等皆硫酸之衍生物。又悉磷燃後重量增加；然此猶未足以撼其忠於燃素論之心。氏又知利用顯微鏡，藉此察得甜菜中有糖質，後人遂廣植此物以用於工業。氏又製取氰化鉀，留意其水溶液於金屬鹽之溶化力而得普魯士藍。

佐夫拉及其化合力表——此時期中，法國化學家如 挨提恩 夫隆薩 佐夫拉 (*Etienne Fraecois Geoffroy*) (1672—1731年) 特堪一述。氏亦稱大佐夫拉 (*Geoffroy the Elder*)，以別於其弟，後者亦性喜科學。氏為皇家花園 (*Jardin du Roi*) 及法蘭西研究院 (*College de France*) 之講師。所著化合力表在 1718—1720 年間於科學學會 講解。大意為：鹽基類如苛性鍋灰者，吾人知其能與他物多種發生劇烈反應，尤以酸類為最，究之何物能與之生最大化合力，則所當知之事也。氏之解答甚善，即令酸與鹽基中和後之產物與另一酸相和，設此酸與中和之鹽基之化合力較前酸為強，則必將其排斥，取而代之。故每一鹽基性物，可附一列酸類，依其與此鹽基之化合力之漸弱序排

列。由此即得一某鹽基與酸類之親和力表 (A table of affinity)。此外或酸或其他物皆可列表，式如下：

|                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| 固定鹼 (Fixed alkali)   | 硫酸 (Vitriolic acid)    |
| 硫酸                   | 固定鹼                    |
| 硝酸 (Acid of nitre)   | 揮發性鹼                   |
| 鹽酸 (Marine acid)     | 吸收性土 (absorbent earth) |
| 醋酸 (Acid of vinegar) | 鐵                      |
| 硫                    | 銅                      |
|                      | 銀                      |

氏之假定，極為動人，因吾人如已知其他各物與某物之親和力並其強弱，則關於物質一部之化學，似已全備。今日固知溫度，壓力，溶解度及介質之性質等與化學反應關係至切。此種圖表，絕少可靠；而時人以其簡明易檢，多樂用之。

盧挨爾——此外威廉夫隆薩盧挨爾 (Guillanne Francois Rouelle) (1703—1770年) 亦係法國著名化學教師。氏以拉發西挨為其生徒，僅此一事，已應附述於此。氏為一卓越之科學家，於鹽為酸與鹽基(非酸與金屬)中和後之加成物之說，加以固定，明晰勝於前人；又區別中性，酸式及鹼式鹽類，此數事即今之初學者尚不能窺其奧秘。

### 參 考 文 獻

Thomas Birch 出版波義爾學生著作，凡六鉅冊，第二版出於 1772 年。其生平及工作之有趣記載則在 Therpe's Essays in Historical Chemistry 第二版，倫敦 1902 年。The Sceptical Chemist 見 Everyman's Library

美約之 Spiritus Nitro-aerius 之研究見 Ostward's Klassiker Eder xakt:n Wissen-

schaften, 126 號 又見 Alembic Club, No. 17 及 Alembic Club Reprints, No. 11  
Jean Rey 所作之文,

## 第 五 章

### 後期燃素學家——氧之發見

布拉克之於碳酸鎂(Magnesia Alba)——自約瑟布拉克(Joseph Black)(1728—1799年)始,著名之化學家多致力於推翻燃素論,然對於其中最重要之點,仍不免有所蒙蔽不明。布拉克乃蘇格蘭人,生於法國,有兄弟七,姊妹六。幼時其母授以英語,十二歲赴培爾發斯特(Belfast)後學醫於格拉斯哥大學(University of Glasgow),頗受名化學教師威廉卡楞(William Cullen)(1712—1790年)之薰陶。及任格拉斯哥大學教授後,於物理學上曾有重要發見,又獨自研究比熱與潛熱,惟結果未經正式公布。氏於1754年為博士學位發表Magnesia alba之研究一文,因以聞名於一般化學家。氏於研究時,認吾人今所謂碳酸鎂為一新質素,加以研究而得重要之結論。今將全文節成條款,以便閱者:

A Magnesia alba 強熱後,約失半重而生 magnesia usta (氧化鎂)。

B 加硫酸 (Vitriolic acid) 則發泡而生 epsom salt (硫酸鎂)。

C 如易以氧化鎂(magnesia usta),亦生 epsom salt,惟不發泡。

D 弱性鹼(mild alkali)(碳酸鉀)在 epsom salt 液中,能使 magnesia alba 沉澱而出。蒸發餘液可得硫酸化之酒石(Vitriolated tartar)(硫酸鉀)。

E 弱性鹼加酸能發泡，苛性鹼不能。

F 弱性鹼加 *magnesia usta* 可成苛性鹼。

觀於此種格式，可知前人僅恃不足以解釋化學反應之術名，實感困難；又反應中是否各物俱有關係，亦無從探知。雖然，布拉克尚能述其結果，絲毫無誤。自 B, C 兩條氏斷定 *magnesia alba* 與 *magnesia usta* 之不同，在前者加酸能放出氣體（「固定之空氣」），又此氣體即 *magnesia alba* 熱時失重而得者（A），自 B, D 可知 *magnesia alba* 得弱性鹼之助，能自 *magnesia usta* 中復生，故弱性鹼必含有固定之空氣，E 更證實弱性鹼之所以異於苛性鹼，在其中有固定之空氣。F 完成以氧化鎂使鹼成苛性之說。布拉克立覺此種反應與古法以生石灰製苛性鹼者相似。由此氏更以石灰石代 *magnesia alba* 作同樣之實驗，於是確斷煨燒石灰亦係排除固定之空氣。

此結果與是時流行之說全不相容。後說以爲煨燒石灰於爐中則與燃素結合而呈煤苛性，如和以弱性鹼則燃素捨生石灰而就此，使成苛性鹼。

氏之思考方法既若是容明，不失吾人所望，其後一經拉發西之指示，果首納新見。

卡文提什——英國最多專考科學之富家人士，波義耳即一顯例，此外則有亨利卡文提什（Henry Cavendish）（1731—1810年），爲得封郡（Devonshire）第三公爵之姪。氏性情古怪，其奇特嗜習與乎羞惡女子之故事甚多。氏終身獨處而考研不輟。中歲時雖承得資產，成英國之大富人，然其儉約之習與慣常之工作，則仍不稍變。本若是之特性以從事研究，自不足以聞於人，故氏之大部精作，皆在其卒後



多年始爲人知。氏首詳細研究氫之爲物，於 1766 年發表一文中稱之爲「可燃空氣」(inflammable air)。前人早知金屬溶於酸中能生可燃氣體，如巴拉塞爾薩斯、凡黑爾蒙特是，而波義耳且曾分出之。卡文提什混燃素與氫爲一物，純係時派見解。以金屬爲鹽基與燃素之化合物，鹽基與酸化合而成鹽時，其所放出者當爲燃素無疑。

約在 1783 年氧已發見，卡文提什。氧與氫藉電花化合而制定水之組成。1785 年氏作此類實驗時，獲知氧與氫在水上藉電花之作用，能得硝酸；遂應用此見解大氣中之氮全行吸收。乃見尚剩少許惰性氣體不能復去；其量約爲全部之  $\frac{1}{12}$ 。有此紀錄忠實之可貴線索而氫並其他稀有氣體直至百餘年後方始發見，誠屬趣事。

吾人殊不解氏何以能用燃素論述其結果，惟氏確取普里斯特利之氧即「脫燃素之空氣」(dephlogisticated air)而燃燒時能與燃素結合之假說以達此目的。氏亦知拉發西埃之所作，且坦然稱後者之見解亦「差堪」說明其結果。惟經考慮二方之意見後，氏竟仍從舊說，實令人驚奇。其言云：

「有一境況焉，雖人多視之若無足輕重，然吾意又適與之相反。蓋植物幾全自水、固定空氣，及加燃素空氣 (dephlogisticated air) 中取得滋養，而一經燃燒，則仍歸原成此數物，故似有理可斷言，不論彼等變異如何，要之皆含有水、固定空氣及加燃素空氣之不同成分。其結合則本諸關於燃素見解之一說，其謬則即使脫燃素之空氣之說。依據諸後說，則植物之質素應前於燃燒後之混合物；故在較複雜之物中尋求變異，自屬更爲有理。」

近代有機化學家無須燃素，固自能得十分複雜之化合物也。

卡文提什有若干物理學精作，晚歲研究潛熱與比熱，並憑其智巧以計算地球之密度。在當時確稱極精。氏又喜天文，氣象諸學。

托柏恩俄羅夫柏格曼 (Torbern Olof Bergman) (1735—1784年) 爲與布拉克與卡文提什同時之瑞典名家。1767年氏力請補烏普薩拉大學 (University of Upsala) 化學教席之缺，雖其以前之工作多在植物學、昆蟲學、算學、物理學方面而終得允准。氏改良化學分析法，尤重吹管分析。氏自作之礦物分析，雖非盡善，但極普及，分析化學中今日所用之分離方法，如在有鎂存在時之沉澱草酸鈣等，氏皆知之。故有分析化學之祖之稱。其論著如理化論文集 (Opuscula Physica et Chemica) 凡六卷，卽其研究之心得也。所作化合力表，極似六十年前佐夫拉所作，柏格曼雖非顯赫之科學發見家，然人亦視之爲抱負真科學精神之權威者。

舍雷——卡爾威廉舍雷 Karl Wilhelm Scheele 於1742年12月19日生於斯特拉爾松德 (Stralsund) (其時屬瑞典)。其先爲德人，氏爲十一子女中之第七人。其觀察事物與實驗精巧之本能在任何時代中實稱罕有。十四歲學於哥頓堡 (Gothenburg) 某藥號內。有暇極覺化學書籍讀之，並自作實驗。如是者八年。1765年移至馬爾麥 (Malmo)。1768年由此地遷往斯托克荷爾姆 (Stockholm) 1770—1775年間居烏普薩拉。晚年自設小藥肆於刻平 (Koping)，繼續工作，1786年卽卒。掙扎於貧弱交併之中，艱難可知，而早歲之偉大造詣又不獲善沾，所作之送交各學術團體者，多爲人束諸高閣，既不印行，亦不歸還。

舍雷經其友甘氏 (Gahn) 之介紹，識瑞典最著名之化學家烏普薩拉教授托柏恩柏格曼氏，情況遂轉佳。據云二人初識時，舍雷竟能解釋柏格曼尚未解決之問題，後者固知硝石加醋酸，必待熱而生紅煙。

舍雷解之云：硝石加熱則火中燃素入與結合，剩餘者（即今稱亞硝酸鉀），與弱酸相和即放出此紅煙狀之燃素。氏之解釋大抵如此，惟吾人當注意其主要點——燃燒後所得之物表原物之較低級氧化（舍雷之語集中稱之為較高加燃素作用）。舍雷在此點實明確無誤。

軟錳礦 (Magnesia Nigra)——氏作有名之 Magnesia Nigra (註) 研究亦絕不疏忽，其中初論鋇與錳之性質，由是而發見氧與氮。氏以二氧化錳所製取之錳化合物，皆吾人所常用。讀之者無時不感其所論之堅確，並其如何能隨事從性以判審試驗之如何繼續，又雖惑於燃素論之荒謬，未作定量分析，而如何仍能依此石龍子態 (Chameleon like) 之元素追其原子價之變更，不亂思智。又氏於每一反應之要點，無不熟瞭，吾人如以還原與氧化代其加燃素 (phlogistification) 與脫燃素 (dephlogistification)，則非惟全部易讀，抑且絕準也。

舍雷之發見物——氏之發見氮與氧，前已提及。吾人自其卒後若干年之筆記中得知氏曾以三四種不同方法製氧，事在 1774 年普利斯特利實驗之先。後者固自有其獨力工作，先期公布，並因此影響同時人之功績。其他元素之化合物為氏所首加研究者有錳及鋇。氏於 Molybdaena nitens (註) 中得鋇，此礦物人恆誤認為石墨。氏辨二物之不同，且示石墨為碳之另一形態。又徹研硫化砷，於砷之化合物工作上，則發見今稱之「舍雷綠」顏料與可藉以察出微量之砷之砷化氮，極毒性砷化氮氣體。

(註) Magnesia nigra 即軟錳礦 式為  $MnO_2$ ，亦稱錳之黑色氧化物，Magnesia alba 為  $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 。

(註)即分解砷礦  $M_2S_2$

氏在有機化學中之探考，亦不稍遜。曾發見甘油及脲酸，並創精製及游離有機酸類之法，至今仍多用之。法係先製取此等酸之鈣鹽，而以硫酸分解之。氏廣用此法以製草酸、酒石酸、蘋果酸、檸檬酸、及沒食子酸。又自酸牛乳中製乳酸，氧化乳糖而得粘酸。此外最著之工作則有自普魯士藍得氫氰酸之製法。氏敘此酸甚詳——其臭，其奇特之味及入口之覺熱；惟文中未言此物有毒。此藥劑師無現代實驗室之設備，以發見砷化氫與氫氰酸而未傷其生，冥冥之中，其真有神護者矣！

**空氣與火**——氏所著空氣與火論 (On Air and Fire)，出版於1777年，對燃燒之觀念，詳闡無遺。吾人宜於此處擷其理論之要點，以見燃素論存在之最後期中，忠其說之最有權威者之所想為何如。

氏先以一組實驗證實空氣係由二種氣體造成。其一助燃，稱之為含火空氣 (fire air) 另一則稱為「廢氣」 (spoiled air)。氏在已測之體積之空氣中燃燒物體，察其體積之減小，而以適當確度，求得此二氣體之相對比例。又探知含火空氣不特可藉燃燒硫或磷以吸收之，即其他試劑，尤以含硫鉀 (“liver of sulfur”) 及新沉澱之氫氧化亞鐵等為最適用。

氏又試作燃燒機構之解釋，注意硫於有限空氣中作水上燃燒。含火空氣變成何物？此物並未溶於水中，因經檢驗水中僅含硫酸（視之為硫之一種成分！），似亦未逸至空氣中，因空氣之體積已減。然在燃燒時光與熱確已離器而去（氏首辨輻射熱與對流傳熱之不同），故氏自告奮勇，斷言含火空氣已與燃素合成光與熱，逸出瓶外矣。熱中有燃素之說，在當時確被認為不言自明之理，如上文所述硝石之

試驗，已足佐證（參閱第 59 頁），氏僅示光中有含火空氣及燃素耳。前者氏未試行，後者氏以下列精良之原法，得圓滿之證明。確信硝酸所生之紅煙爲燃素，故以硝酸處理銅之礦灰（Calx）（氧化銅）時不生此煙，惟金屬銅（中含燃素）則盛生之。氏又置氯化銀於陽光下，得微量之銀（氏首知此反應），復加硝酸使生煙而證銀之存在。其不發光之銀鹽則不能。氏推究此理，以爲銀自光中取得燃素（！），因光使之生此種變化也。此之謂燃素論！

普利斯特利——約瑟普利斯特利（Joseph Priestley）之發見氧也，不啻一化學史上之重要記里石。此人生於約克郡之飛爾德黑德（Fieldhead, Yorkshire），時爲 1733 年 3 月 13 日。幼時體孱弱，大部學問皆得之自修，猶時輟學；然好學之心不衰，漸通古代、近代、及東方語言，又略習當時之自然哲學。終於決爲牧師，1755 年布道於尼達姆市（Needham Market）—異教小集會中。此係牧師之初步職務，惟氏實未能稱職，因其素有口訥之患故也。遂以暇時教書，漸喜化學實驗，中以氣體尤有研究，此於操作技巧之精絕如彼者誠屬相宜。此種實驗漸引人注意，至 1766 年氏遂爲皇家學會會員，後六年復爲法蘭西科學學會外國會員。晚年因意氣相投而與舍爾柏恩王公（Lord Shelburne）結爲文友。相偕游歷歐洲，得與法國諸最著名之科學家如拉發西埃等晤識。1780 年氏得舍爾柏恩之資助而再行布道於伯明罕（Birmingham）。當法國大革命暴發時，氏竭力擁護其原則。1791 年參加巴斯提爾破獄年慶（the anniversary of the fall of the Bastille）聚餐，事聞於同邑居民，盛怒之下，相率掠其居處，且縱火焚其傳道教堂，普利斯特利即藉此辭職。此後雖再爲牧師而終自覺無人

歡迎，因於1794年決離英赴美，居賓夕法尼亞之諾薩姆柏蘭德 (Northumberland, Pennsylvania) 於1804年2月6日卒於該處。

氏在神學及其他方面之著作甚多，惟其得名之作，則為：出版於1774—1786年間之各種氣體之實驗與觀察 (Experiments and Observations on Different Kinds of Air) 一文。氏輒以其發見歸諸幸運，遂有人據此而斥其所作皆事前毫無計畫而徼倖成功者。雖然，率性之拙工決不能成此種發見，是則可斷言者。吾人如言氏之為此由於其在學問上之好自謙抑則將愈近真義，蒙坦 (Montaigne) 亦有此好，其言至善，如下文云：

余常以之與狩獵之戲相較，此舉固非完全侮辱實踐哲學派事業也。每見擅此道者，遊戲未始而心已厭倦；而偶過其地者，策鞭一試，則反覺與趣蓬勃。故獵罷而自詡所獲最多，殆理所不許者也。

普利斯特利以汞代水盛於集氣槽中，為當時氣體手術之最著改善。氏用此法後，得將以前因溶於水中而失卻之多種氣體，一一分出，如二氧化硫、氯化氫、及氮等。氏分別稱後二物為「鹽酸氣」及「鹼性空氣」(“Marine acid air” and “alkaline air”) 因混合此二物以冀得「中和空氣」，遂合成氯化銨，此鹽在數百年前固已知之，氏又通電於氮而得氫，稍後有柏托雷者，首定氮之組成。氏又以硫酸與礬石同熱而得氟化鈣，舍雷亦曾試之，惟導其氣體入水而成氫氟矽酸。

氏了然於燃燒與呼吸之相似，1772年氧尚未發見，氏已能以實驗證明動植物間最重要之交互關係 (reciprocal relation)。蓋氏知燭在空氣中燃燒至自熄時，移植物於此空氣中，則不久即恢復其助燃力。此種工作常以動物如鼠等為試，彼並曾記述其手術方法如下：

作此種實驗最好以線製圈套捕鼠。若是則捕得之後，易於鬆縛取出。於是擡其後頸，自水底入貯有氣體（air）之器中。水面上安設數物，令之止息其上，不致即死，如氣體良好，則此鼠須臾即復原狀，毫不覺適逆水上升之苦。如氣體有毒，則自當（設實驗者將留此鼠以待後用）先擊其尾，察其陷入帶蹶狀態時，立即即牽出。然使氣體甚毒，而已經其能吸嚥口，則此鼠縱尚未至全然無救，此法亦已失效矣……。余曾見雖在食物豐足時，一鼠將另一撕成碎片；惟在同一容器內亦可二三相處，安然無事。

**氧之發見——1774年普里斯特利盡搜可得之物，藉大發火鏡一加以焚燒而集其氣於汞面，冀求得新氣體而察其性質，遂獲氧，其言云：**

用此器具經種種實驗後，予決於1774年8月1日自mercurius calcinatus perse（氧化汞）中提取氣體，今知利用此鏡，其中氣體放出甚易，各種實驗將另詳他文。俟所積得之氣體三四倍於吾之物鼠時，如摻以水，亦不為所吸。其最令予驚奇者，即在由氣體中燃燭，光亮逾恆，極似在含硝空氣（nitrous air）中燃點蠟燭以及露置，鐵或硫肝而生之火焰；然除此特製之含硝空氣外，予在其他體中，從未應見如此顯著之現象；且予製mercurius calcinatus時，又自知未用亞硝酸，是以究不知應作何解釋。

在普里斯特利認知其所分出之氣體，實係大氣成分能維持生命與燃燒之若干時以前，美約已早知此氣如與「含硝空氣」（氧化氮）相合即能生紅煙，普里斯特利藉此煙（二氧化氮）能溶於水之理，將空氣粗加分析。此新氣體自能顯極強之反應。關於其在生理上之作用，氏作下說：

自蠟燭在此純淨氣體中所生之焰觀之，如普通空氣不足以勝任驅除燃素之濁氣（參閱第27頁）時，則此氣或於肺部有相當之裨益。惟由實驗結果推想，此純粹之脫燃素空氣雖可用作藥物，然或不適宜於常人；因燭在脫燃素之空氣中燃燒迅速，則吾人亦勢將陷於度生過速之境，蓋動物之精力將迅耗於此純淨之空中故也。道德家至少可言造物所供給之空氣，實甚適合吾人之所需要。

予既釋鼠及其他實驗確定此脫燃素空氣之莫大效能。遂亦爲好奇心所驅而自加嘗試。讀者將勿引以爲怪也。予卽吸氣以遂其好奇之心。自虹吸管取用一大缸。直達尋常空氣之標準。此氣入肺時，無特殊感覺。惟予自覺此後呼吸特別輕鬆者久之。孰知此種氣體他日不被視爲一種流行之奢侈品？惟迄今僅二鼠與予已先極吸取此氣之特權耳。

普利斯特利稱其所發見之氣爲脫燃素空氣，其意以爲此氣乃大氣之一種成分，當燃素自燃着之物中逸出時，卽與之結合。氏又稱氮爲「加燃素空氣」，此命名暗示其爲此種結合之產物，是則氮當由燃燒而得，惟此種矛盾竟被忽視，一如與燃素論相抵觸之各事實然。氏一若舍雷竟完全不識其發見之真義何在。二人俱確信燃燒時常有物逸出，至於不能自主，縱目覩大氣之漸失而仍不信燃着之物體係與大氣中之一氣相結合。如此輕率，在氏尤不可恕，蓋非惟彼對其所作實驗不能作準確結論，卽拉發西埃於稍後所完成之全部輝榮工作，亦未能使彼信服；致至死尤忠於燃素論，如其 1800 年致友書云：

予深知吾敵皆有進境。然自覺所主絕無弊謬……縱成孤立之勢。亦決不畏失敗。

燃素論雖有上述疵訛，然終係科學的理論，對於流行之化學知識曾盡不少調整之工作，在氧化還原理論之發展上自成一時期。燃素之喪失爲氧化或被氧化物之原子失其電子，燃素之獲得爲氧化物或被還原物之原子取得電子。電子一名自不能常代燃素，如稱加燃素空氣絕非指“電子化之空氣”也。

燃素論時期以後，卽爲嚴格的定量時代，使化學由藝術轉入科學。故浮茲化學辭典稱化學爲「拉發西埃所創之法蘭西科學」。此後吾人將見燃素觀念，卽有名望之化學家亦尙未能立即放棄也。



## 參 考 文 獻

布拉克之 Experiments upon Magnesia Quicklime and some other Alkaline Substances 經 Alembic Club 再版。其講稿經 John Robinson 於 1803 年再版，附傳序。Sir William Ramsay 在其 Essays Biographical and Chemical 中專闢一章論布拉克，1908 年倫敦出版。

A Life of Cavendish, George Wilson 著，1851 年倫敦卡文提什學會出版。另 L. Thorpe 之 Essays。其空氣之實驗見 Alembic Club Reprints, No. 3。

舍雷之 Chemical Essays 於 1789 年經 Thomas Beilsons 付印。又其 Air and Fire 經 J. R. Foster 於 1785 年付印，皆英文本。後書 Ostward 之 Klassiker, No. 58 亦翻印之。舍雷發見氧之記載見 Alembic Club Reprints, No. 8。Nordenskiöld 集其實驗記錄並其他備忘錄於 1892 年付印，書名 Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen von Karl Wilhelm Scheele。

普里斯特利之 Experiments and Observations on Different Kinds of Air 今尚存諸圖書館中，皆極饒趣味之作。其專論之一部見 Alembic Club Reprint, No. 7。Thorpe 之 Essays 中，專闢一章述普里斯特利生活，1906 年倫敦。

Prisletley in America, 1791—1804, 係 Edgar S. Smith 所作，74 頁，1909 年，菲列得爾非亞。此小冊敘氏最後十年之生活，並及其品格、個性，描寫至美麗動人。

## 第 六 章

### 拉 發 西 挨

翁團羅隆拉發西挨 (Antoine Laurent Lavoisier) 於 1743 年 8 月 26 日生於巴黎。始學於馬薩郎專校 (College Mazarin)，得與著名教師相接觸，其在化學方面者為盧挨爾 (Rouelle) 氏。1766 年拉發西挨作關於大城市之燈火問題一文，即榮獲科學學會所頒給之金質獎章。1768 年任該會化學助理員，嗣後常提出各種報告，論題廣泛。1769 年，氏充掌理當時國稅之 Farmers General 之助理，未幾即為該團體中之一員，1775 年受任為火藥管理員，於產品之改良，頗多可貴建議，惟以上所述僅其從事社會活動之一小部耳。氏不避煩勞，歷任事於國家及地方之各部局中，用其智能以解決，如在稅務、銀行、貨幣、公共慈善事業及科學化的農業等方面之行政上之困難問題。革命初起時此項活動雖增加，然 Farmers general 漸成衆疑之的，且謠傳此中人有侵吞公款之行爲。1791 年謠言雖經鎮遏而拉發西挨之火藥局突遭馬拉 (Marat) 襲擊，拉發西挨不幸曾起而與之相抗拒。1793 年 11 月 Farmers general 亦就逮，次年 5 月彼等被送往革命法庭受審，拉發西挨被控之主要理由為氏曾以水攪入士兵之烟草中。審判結果自不脫先前常例，拉發西挨遂被判在二十四小時內押赴斷頭臺就戮。審判官且作輕傲之激語云：「共和國無需乎博學之士」 (La Republique n'a pas besoin de savants)。死刑執行於 1794 年 5 月 8 日。

後人傷其死之無辜，遂有拉格隆日 (Lagrange) 者作沉痛之語曰：「彼等斷此頭顱固僅一刹那間事；然欲產此同一頭顱，則恐需百數年之時光耳。」

**研究之資質及方法——拉發西揆**具有當時研究化學最需要之條件——即具有訓練之物理學家之素習與智能。吾人將時見化學因受一般專事物理觀察者之影響而大放光彩，蓋此輩不以發見新反應及製取新化合物為能事，而注重於權衡度量，由是可更進而窺見已熟知其性質之化學變化之機構。拉發西揆即為其顯例，而舍雷則適居其反。觀二氏各施展其特質以解決同一問題，實尤饒興趣也。

鍊金家習觀煮水於玻璃或土器中，必生渣滓，繼續蒸發則器底將結沉澱物一層，遂以為火可變水為土。此種基本事實已先後經波義耳、部爾哈末、並其他多人所證實，惟此種解釋則拉發西揆似極不信其為可能。約在 1770 年，氏遂以下述實驗證明其偽。彼曾煮已秤定重量之水於一已秤定重量之塘鵝式蒸器 (Pelican) 中，此種蒸器係具有長頸而向下彎曲以代今之回流冷凝器之器具，百日後，容器與所貯物之總量未變，可表明火並未與以損益也。但容器稍輕而水與沉澱物之重略增，得失恰相抵消，由是知所生成之固體物實得諸玻璃而非得諸水。舍雷則不然，彼亦曾煮水甚久惟不秤量而以定性分析法分析其沉澱物，知中有碳酸鉀、二氧化矽、及石灰，彼已知此皆為玻璃之成分。故其結論遂亦與拉發西揆相同。二法之優劣，孰能判別？吾人今日在必要時自以二法相輔而行。彼時則罕有從事多方面之研究者，故此二種不同方式之探究家始終各樹一幟。

**燃燒之研究——拉發西揆**自舉行上述實驗後，即開始研究燃燒

之理。氏仍燃定量物料而細權其產物之重。自此結果又得更進步之結論，1792年11月1日氏袖一紙密文交科學學會之秘書內云：

約八日前，予發見硫燃時，不獨不損失重量，且反而增加。卽一磅之硫，燃後可得一磅以上之硫酸，惟略沾空氣中之水氣而已。磷亦同此。所增之重，實得自鉅量空氣。蓋空氣於燃燒時，卽被固定而與蒸汽相結合故也。

予自以可惡信之實驗得此發見後，覺凡燃燒或焙煨後增重者，皆與硫及磷之情形相同。故使予相信金屬礦灰所增之重亦由此。予之所度全經實驗確證無訛，予曾置密陀僧於密封器中，應用黑爾斯(Hales)儀器以還原之。則見恰當密陀僧轉成金屬時，有鉅量之氣體放出，其量積幾大於密陀僧一千倍。

因此係斯塔爾後最有趣味之發見之一，故予思應將此報告暫藏秘書處，待予能發表其實驗時，再行公布。

燃燒之理論——觀於上文，可知拉發西揆實已深明，如確能證明燃燒為燃燒質素與空氣或空氣之一部分相結合時，所必然發生之重大效果。此後氏加緊實驗工作，卽於1774年秋季公布錫之煨燒研究。氏以已知重量之錫，密封於一已秤定重量且足貯大量空氣之燒瓶中，加熱令錫全部煨徧。冷後發見其全部重量與前無異，遂啓封其器，因空氣立即侵入，故可證明其中已有一部真空，復權燒瓶重，則所增之重適等於錫所增者。可知燒煨結果，顯係令空氣中之氣體進入金屬中。又獲知如增錫量，則餘剩之氣終不足以產生燒煨效果。由此氏斷言祇有一部分空氣能參與燃燒反應。其後氏又在普利斯特利實驗後之同一年內熱汞於有限空氣中，得適量之紅色氧化物，而觀氣體之縮小終達極限。又依普利斯特利法，單熱氧化汞，以精密方法察所生氣體之性質並其助燃能力。

1777年氏綜合其燃燒理論如下列四條：

1、燃燒均能生熱與發光。

2、物體僅能在超淨氣(Air eminent pur (此係氏第一次給與氧之名)中燃燒。

3、後者因燃燒而漸耗，質素燃燒時所得之重量適等於空氣所失之重量。

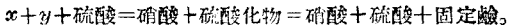
4、用燃燒方法，常可使可燃質素變為酸類，而金屬則被煅成礦灰。

**化學革命**——拉發西埃雖有清晰之貢獻與支持其結論之精細實驗，然其見解則直至氏於1782—1783年間續作一組實驗，而獲得同樣之結論時，方漸為人所注意。氏又轉其研究點於水之組成，其法雖亦本諸卡文提什，然能解識卡氏之所不能解識者。氏首作水蒸氣通過熱鐵而分解之實驗；又混氫氧二氣，燃之成水，一一加以計量。稍後，又依同法以試碳酸，知其由於氧與礦結合而成，遂以計重法定其組成。氏又證實布拉克之石灰苛性化法。此種探考之累積效應，使大多數之法國化學家在1785年中突生轉變。1789年拉發西埃之偉大教科書 *La Traité Élémentaire de la Chimie* 出，而新觀念遂確立。此轉變即稱為化學革命，因化學觀點已全部改變故也。神秘之假想質素之燃素，既不遵守萬有引力，又隨理論的斟酌上之支配而任意變其性質，自應逐出科學之外，而質量不滅定律遂可斷然確立。如此則定量分析與化學方程式方為可能。後者為一種極便利之表達方式是，蓋受諸拉發西埃之賜，氏於說明及解求化學問題時，常利用之，如其言云（註）

註：此即由意譯法文原書而成，節刪極多。

『予如以一種未知鹽與硫酸蒸餾，察得受器中有硝酸而殘餘物中有硫酸化鹽，則可斷言此鹽爲硝石。根據總量在試驗前後不變之假定而寫下列之方程式以結論。

如  $x$  爲未知鹽之酸， $y$  爲未知鹽基，則：



故  $x = \text{硝酸}$ ， $y = \text{固定鹼}$ ，而原有之鹽爲硝石。』

前此之化學文獻中，從未見有如是者。故迷信與神秘之霧，遂被其一掃而空矣！

拉發西揆 爲有機分析之先導。氏燃此類物質於空氣或氧中，而測定其所生碳酸之重。氏之吸收儀器誠屬粗陋，進行實驗不無困難，然其所作仍絕佳。氏又繼普利斯特利之呼吸與燃燒相類似之說而作定量分析實驗，以決定動物身體中之氧化速度。氏假定此作用行於肺中，此種工作實即生理化學之起源也。

**新命名法**——1782年，該頓得摩爾佛(Guyton de Morveau)(1777—1816年)於物理學雜誌 *Journal de physique* 中著文建議化學命名法之改革。因拉發西揆所作已使此運動之時機成熟，遂有考慮此全部事宜之委員會成立，摩爾佛主之，而以拉發西揆，得孚克拉(Antoine Francois de Fourcroy)(1755—1809年)，及柏托雷爲之輔。其商酌結果係於1787年以化學命名法(Methode d'ime Nomenclature Chimique)一標題公布於世，昔日怪幻無定之名稱多被廢除，而以基於化學組成者代之。廣言之，稱其爲近代國際命名法之所本，亦非過甚也。

**革命前之化學知識**——以燃素立說之書，如令吾人讀之，必覺困難之極，而生輕視其時化學知識之念。但一觀拉發西揆之 *Traite*

Elementaire 中新舊名詞對照各表，便知其矯正功夫。化學組成一事，前此確陷於最淆混狀態。蓋如言金屬爲其礦灰與燃素之化合物而又輕於二物之和，則元素與化合物等辭，豈非盡失意義；據諸事實此二名詞似未經充分考較焉。雖然，若干事項則頗清晰。酸、鹽、及鹼之辨別，實不容忽視也。鹽者乃鹽基與酸之加成物，最新及不常見物之已用此名稱者亦有。因成分有一過多，而生酸式或鹼式鹽類亦經辨明，又自直接加入法成鹽者實係鹽基而非金屬。金屬溶於酸中，必先放出燃素（氫）而後成鹽，如鋅與鹽酸；或酸類自身有加燃素作用（還原），如銅與硫酸或硝酸，吾人今所謂氧化程度之不同，彼時亦已知之，如硝酸鹽異於亞硝酸鹽，錳酸鹽異於亞錳鹽等。

關於有機化合物則當時尚無合理之系統可見。日用品如糖與酒精已有今名，惟與化學意義不合。此種化合物之名稱大抵視其來源而定，如「松節油」(oil of turpentine)或「硝石香精」(sweet spirit, of nitre)。其弊如何，請以舊說（著者絕不知應如何證實之）明之，據云當時某書曾以牛乳油與「銻乳油」(butter of antimony)即  $SbCl_3$  同列。雖然，質素之定性研究則進行頗盛，自舍雷在植物酸類作研究後，而範圍更廣矣。

拉發西挨之元素表——拉發西挨原爲解釋及宣傳其新命名法而作 Traite Elementaire，其中最饒興味者莫如元素表，因其能充分顯示作者之觀點也。氏依波義爾說，定元素爲不能再分之質素，又分之爲四類。第一類包括元素態氣體如氫、氧、氮諸氣並光與熱。第二類則係氧化後可以成酸之元素如硫磷等——此種元素今列爲非金屬類(Metalloids)。在第三類內爲各種金屬。第四類爲土質(earths)：





DES SUBSTANCES SIMPLES.  
TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES

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

即石灰、氧化鎂、氧化鋇、氧化鋁及二氧化矽等。此數物因當時尙未經分解，故自不可以別法分之。鹼類如碳酸鈉、碳酸鉀者，似宜列入此類中，然拉發西挨深信此皆係根或基之氧化物，故坦然拒絕列入。

讀者觀表中有光與熱，將引以爲奇，然當知現代之能及其變化之概念，時人實絲毫未悉，故舍雷等猶以光與熱爲實質而解釋各種現象。拉發西挨則不然，氏知此二物並無重量，惟覺其恆隨化學變化而生，故視熱若一種氣質 (atmosphere)，圍於物體之最小粒子四周，因生斥力與膨脹力，氏又熟悉固體或液體或氣體或氣體時，外熱恆失，遂謂此由熱與質素化合之故。光亦同此，觀於銀鹽吸光之說可知，又植物亦需光，蓋移置暗處，便易枯萎或變性故也。

吾人已知舊說如何盛稱燃素之重要，至以之爲各種化學解釋之中心。自拉發西挨以還原氧化易加燃素與脫燃素後，昔時燃素誇張之地位，似惟新元素氧足奪之。證之事實，亦果然。拉發西挨體系中各元素咸視其與氧之關係而定位。金屬昔爲鹽基與燃素之化合物，今爲與氧化合而成鹽基之元素。金屬則爲與氧化合而成酸之元素，所謂氧或“成酸質”(acid former，實欲用以表其義者也。

酸類之氧說——由此推想，酸中必含有氧，拉發西挨作此結論時毫不猶豫，氏以礬酸爲一種未知「根」之氧化物，而列此根於其元素表中。氏本此法以處置其他，對鹽酸及氫氟酸，仍不易前說，此則後世已證明其實屬不幸矣。其初稍覺困難者，即設酸中無燃素而氧爲其主要成分，則何以遇金屬而反生氫？不久即得一種解釋：水同時亦被分解，將氫放出，而氧則與金屬化合而成鹽基，故可加酸而成鹽，化學理論家所負於水者，其鉅爲可如乎！

拉發西埃固不能作有機化學之體系，惟亦以同理類別有機酸，知其常可以氧化法製取之，例如由酒精以製醋酸、由蔗糖以製草酸等。氏以爲此種酸類實係「複根」(Compound radicals)之氧化物，而複根則常爲碳與氫所成，有時亦含磷、硫、及氮；更疑醋酸及酒石酸中亦含有氮，實則無之。吾人應注意氏所用根字之意義。氏以爲此乃能與氧結合之元素或元素團。且此字之意義自氏時始，時有變更。

### 參 考 文 獻

Grimaux 之 Lavoisier (1743—1794) d' apres sa Correspondance ses Manus Crites, etc. (1889 年在巴黎出版)敘拉發西埃之平生甚詳，惟在化學方面則談略。拉發西埃全部工作得民衆教育部部長之襄助，出版於 1834—1893 年間，凡六冊。其他譯作甚多，尤以 Berthelot 之 La Revolution Chimique (1890 年)及不事誇獎之 Thorpe 之 Essay 爲最佳。

## 第 七 章

### 定 比 定 律

拉發西揆之工作實樹定量分析之理論之基礎，而彼自身復在此部門內完成若干先導工作。

專門技術自經法之佛格倫(Vauquelin)(1763—1829)及德之克拉普羅特(Kraproth)(1743—1817)引用後，改進極速。當時尚無人考及一公認的假定，即化合物不問來源如何，其百分組成皆相同。此通則今稱定比定律，實乃化學之基石(corner stone)也。十八世紀之末，實驗尙未能充分維護此說，故柏托雷之攻擊，頗有裨益。

柏托雷——克勞德路易柏托雷(Claude Louis Bertholet)於1748年生於薩發之塔拉爾(Talloire Savoy)。年二十四，赴巴黎習醫學，藝銳進。1780年為科學學會會員，同時棄其所學而專為政府效力。吾人已見氏如何囊助拉發西揆以完成命名法之改革。氏後為師範學校(Ecole Normale)教授。當藝術工作自意大利遷移至法蘭西時，氏識拿破崙，並教彼化學，後又隨入埃及。拿破崙執政及稱帝時，氏累蒙褒榮，光復後更與部蓬(Bourbons)皇族諸貴爵同儕。1822年氏卒於阿瑟伊(Arceuil)其在工業上主要之貢獻為引用氯為漂白劑——氏且思專利其發見。

Statique Chimique —— 1799年氏在埃及作關於化學親和力定律一文呈開羅首都研究所(Institute in Cairo)。此後氏更闡發基要

之見解，列入其名著 *Essai de Statique Chimique* 中。氏先從親和力表（參閱第 52 頁）著手攻擊，吾人已見佐夫拉之創此表並其缺點矣，然一般固無不視為記載化學知識之簡法也。拉發西挨在其 *Traite Elementaire* 中隨處用之。瑞典之柏格曼且為擴充而使之能適應於更廣之實驗情形之下。柏托雷則斥其原則已誤。因所言果有真理，則親和力當具絕對性，一酸須自鹽中排盡另一酸；然證之以實驗，則罕有遵之者。反之，量之多寡卻負一重要任務。反應之方向能隨一物之增加而變。熟稔之反應如鐵之分解水蒸氣及氫之還原氧化鐵等皆是。惟氏尚能廣舉其他例證。氏稱二鹽相混後，酸與鹽基之成分在液內適相平衡。反應之產生皆有賴於親和力、各物質量、並其他在相當反應中能決定變化之次要情況，如一組結合物之溶解度及揮發性等。故硫酸之自碳酸鹽中逐出其酸，非由親和力之較大，實以碳酸極易揮發，不及反應完畢，即行逸出之故。又如以硫酸分解氯化鋇，亦非親和力大小之問題，而由於硫酸鋇之難溶也。此種見解距吾人今日平衡與可逆反應等觀念，可謂近矣。果令柏托雷對於濃度之重要能稍分清，而不僅計其量之多寡，則可與質量作用定律，更接近一步。後來彼竟覺其觀察所得之結論並不與事實盡合，此實為其己身所作假定之不幸，而實為科學進展上之一幸事也。故彼遂自然趨向於認為在適當限度內，元素可不拘重量多寡，任意結合，且公布其證明此說之分析結果。由此觀察，則銅與硫，似亦能視其用量之多少而生不同之結合。氏認一二具有特性之化合物確有一定之組成，然以為由係於數種結合物之不溶性及其奇特之結晶能力之故。最後氏稱吾人所謂化學的結合與溶液實無嚴格之分別，尤以後者為合金及玻

璃時。假令柏托雷集中其注意力於後者之化合形式，則其堅持所主，為時將更久。事實上，在鹽及氧化物之組成方面，氏備受攻擊，而坦然起作爭辯。

與普羅斯特之爭辯——約瑟路易普羅斯特 (Joseph Louis Proust) (1755—1826年)者，法之才人也，時任馬德里 (Madrid) 之教授，起而攻之。兩方藉報紙作筆戰，各出之以最雄偉之宏論與最不傷和氣之態度，相持達八年之久。終而普羅斯特勝，因柏托雷每製一組無一定組成之物，普羅斯特必能證其常係由兩種於純態時各具有不同性質與一定化學組成之質素所成的混合物。故普羅斯特被認為定比定律之發見者(註)。

惠靈吞公爵 (Duke of Wellington) 之言甚善：「惡劣有過於大勝利者，僅為大失敗而已」，此在科學的爭辯上恆確。柏托雷之失敗，意即並其可採處亦併予駁斥，遂使化學平衡與質量作用消沉五十餘載。然此事亦無足為憾，因時機尚未成熟也。必待物理學與化學俱經一番改進後，柏托雷之意念方能實現。在另一方面，定比定律之出，適應時需。假令此定律在 1799 年受毀，則科學之進展，不知又將遭若干阻礙矣。

中和現象——普羅斯特與柏托雷爭辯前，德國亦有人從另一觀點向化學成分一題作有趣之探考。燃素論雖使定量分析之思想消沮，然最古化學家，亦曾作定量觀察。遠在該柏時，已知欲中和一已知量之鹽基，必需適量之酸。1699年荷姆堡 (Homburg) 試定中和一

(註)氏進求二種氧化銅中能與一百分銅結合之氧量 其近於倍比定律之發見可覩。確數為 12.6 與 25.2，足啟示此定律。惜普羅斯特之分析法過劣，是以所得為 18 與 25。

兩碳酸鉀之各種酸量。格勞柏則有創立重要言論之功，即兩中性鹽相和後，不論其反應可見與否，其溶液終屬中性。1775年柏格曼與基爾汪 (Kirwan) 共求中和一已知量之鹽基所需各種酸量，並其反；惟以試驗方法粗劣，竟不能獲得通則。然柏格曼尚知浸銅於中性硝酸銀液中，則銅溶銀沉，而溶液仍為中性。故斷言溶解之銅及沉澱之銀即係含有同量之燃素者（參閱第29頁）。拉發西揆反陳其說，稱溶解於一已知量之酸中之二種金屬，其重即係與同量之氧結合者。

利赫脫——將此種觀察合成一體系者，其功當歸諸哲累密阿斯本哲明利赫忒 (Jeremias Benjamin Richter) (1762—1807年)。氏此時方任職柏林皇家瓷廠 (“arkanist” at the royal porcelain factory, 彼曾著二書以討論此問題，一為 *Anfangsgründe der Stochiometrie*, 陸續成於1792—1794年，另一為 *Ueber die Neueren Gegenstände in der Chemie*, 成於1792—1802年間。氏特覺二中性鹽雖生反應而不失中性。又知假令硫酸鉀與硝酸鈣反應，則應使自硝酸移至硫酸之鈣量在化學上相當於自硫酸移至硝酸之鉀量，方能保其中性。如吾人分別測定與已知量硫酸結合之石灰及碳酸鉀之量，則知硝酸或任何酸將以其他有定重量以中和同重量之此二種鹽基，故如所用之酸對於一鹽基之量經實驗測定後，即亦可適用於另一鹽基。利赫忒遂作表無數，以示中和一千分已知酸之各種鹽基量，並其反。又示中和各酸之不同鹽基，其排列之先後皆同，數亦按比例，中和各鹽基之酸類同此。

斐西耶——利赫忒書中，可貴之見解與虛構之空論多混雜不分。文既古弛，體復似出諸發明化學量法 (Stoichiometry) 一詞者。

因此之故，鮮爲時人所重。設無 G. E. Fischer 於譯柏托雷之工作爲德文時，增利赫忒結要語於 *Statique Chimique* 中，則其工作或至全部棄絕，亦未可知。斐西耶不惟善於表辭，且將利赫忒各表合而爲一，以增其效用。如表中有與一千分硫酸結合之各鹽基量者，則增入其他中和力相當於千分硫酸之酸。結果可得一同當量之酸及鹽基全表。斐西耶之表載酸及鹽基二十一種。下表示其一部，並附現在已定確值，以資比較。計算後者時，讀者當知鹽基與酸各依其氧化物及酸酐推算，蓋本諸當時流行之鹽爲加成物之說也。

| 鹽 基 類 | 確 值   |       |
|-------|-------|-------|
| 氧化鋁   | 五二五   | 四二五   |
| 氧化鎂   | 六一五   | 五〇三   |
| 石灰    | 七九三   | 七〇〇   |
| 碳酸鉀   | 一，六〇五 | 一，一八〇 |
| 碳酸鈉   | 八五九   | 七七五   |
| 酸 類   | 確 值   |       |
| 硫酸    | 一，〇〇〇 | 一，〇〇〇 |
| 碳酸    | 五七七   | 五五〇   |
| 草酸    | 七五五   | 九〇〇   |
| 磷酸    | 九七九   | 八八八   |
| 硝酸    | 一，四〇五 | 一，三五〇 |

當量——利赫忒與斐西耶俱未用此字，惟就其所及，吾人已悉此係一真正化學當量表或質素化合重量之比例，類是之表，當以此爲首出。吾人知此種意念縱無任何新原則爲之助，亦將更行闡發。利



赫忒熟知金屬之此溶彼沉，其間重量必合同一當量；故祇須求得一酸及一金屬間之量的關係，餘者悉可入表。依此法逐步擴充，則可包括每一元素；而化合重量之全表可得。其中數值固不稍貌似今之原子量，然乘之以一簡單因數，即可使其成爲每一數值即原子量簡比之表，任何化學當量之計算，皆可用之。

吾人讀化合重量之概念，大抵必先經原子說及各種氣體定律。觀此應覺別具興趣。蓋上述關係，非僅言其可以求得而已，且證之以歷史的事實，確爲實地的自探究中和現象而得，絲毫不假助於原子說或任何關於物質分粒極限之假說也。

### 參 考 文 獻

柏克雪之 *Essai de Statique Chimique* 出版於 1803 年 其在埃及京中所作一文見 Ostward's *Klassiker* No. 74.

Kopp 之 *Die Entwicklung der Chemie in der Neuere Zeit*, 宰尼克, 1873 年. 詳論自拉發西揆起至書出時止. 中間之化學的發展狀況

在此時期中, Ladenburg 之 *Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie* 亦絕佳. Doffin 所譯此書之英文本, 其較早諸版有一歸 A embic Club 承印.

## 第八章

### 道爾頓與原子論

原子概念——以任何物理現象歸諸極微粒子之機械的運動，其趨勢由來已久，所以使各種進程序了然於吾人腦際，不致速忘也，此種人類思想之傾向遠在提摩克利塔斯時已具，而氏顯然尚非其首創者也。舉凡物理科學，無不隨時採用其說。牛頓所主，尤有一定之形式，如其言云：

予覺最初之時，上帝以固重學不可穿，及能動之粒子造物，其大小形式諸如此類之性質及所定比例等，似皆力求合其本意，此種原始粒子，其質之堅於所成疏聚物體，奚止萬倍，故絕不至毀損。蓋上帝第一次所創造之單質，非並力所能分者也。粒子累積而成物體，年代雖殊，其性則一，結構亦同。若容有耗損或破碎，則所屬之物之本性當有變更。

！節係重伸提摩克利塔斯見解之美論，可適應於物理學；亦可用之於化學，惟泛然似近於哲學化耳。1800年前，孰知其竟能如是發展，至於萬物之組成及其交互反應之量的關係，亦可藉此得解乎。此即化學家所稱原子論，而創之者約翰道爾頓（John Dalton）也。

道爾頓——道爾頓曾自寫傳略一篇，因其文短而具特色，故全附於此：

著者生於伊格爾飛爾德村（Village of Eaglesfield）東距卡姆柏蘭德之科刻毛斯（Cockermouth, Cumberland）約二哩，幼時就學本村及隣村塾中。畢量度、測地、航海諸科，十二歲在村塾中執教。二年後又輒教農學年餘，十五歲移居肯達爾（Kendal），任

某公立小學校助教，歷一四載，升任校長。此後八年中，暇即攻拉丁希臘法蘭西諸文，並自然哲學與數學。1798年赴曼徹斯特，任新學院之數學與自然哲學講師凡六載。期滿後，常受聘為當地私人或公家講師，授數學，自然哲學及化學。其他之來邀者，多自倫敦、愛丁堡、格拉斯哥、柏明罕、及利茲(Leeds)等處。

此外所須補充者則為生於1766年，約為9月6日。以1844年7月27日死於曼徹斯特。父為窮苦之朋友教織工(Quaker weaver)。誠如傳略所云，氏甚幼時即自覺生機。然仍極堅忍。每有小暇，必專志於學。為人殊落落，沉默寡言，一如吝於財者(然氏本質不失慷慨謙和)。作息尤有定時，鄰居恆視其作何事以正鐘之遲速——蓋一不信任他人所作之結果，而萬事求諸己之人也。氏決非天才實驗家，又因經濟上之原因，常使其以最粗劣，且多係其自身所製作之儀器作實驗，然盡此所有妨礙，終不能禁其發見各種基於科學之定律。

**色盲**——氏之完成各種工作，常由近以及遠，如首先研究其色盲及氣象是。以色盲作有系統之研究者，實自氏始，雖其結果未見重要，而勤勉之特性可見。氏之所患必係極劇者，因其在與友人書中致皇家研究所(Royal Institution)演講云：「講授光學時，予觀六帶——藍、緋、淺紫、與紅、綠、及櫻——配色極和，因以告好奇聽衆」。

**氣象研究**——觀察氣象，在道爾頓視之，實有莫大樂趣。氏自1787年始，記每日氣象及其聯帶現象，至死不輟，分別觀察不下二十萬起。暇憩湖區(Lake District)時，好以爬山為務，攜力能勝負之儀器與之俱，以計不同高度之大氣狀況。凡此皆足增氏對於氣體之興趣，而研究其性質於實驗室中。十九世紀元年，氏先後在曼徹斯特文社(Manchester Literary)及哲學學會(Philosophical Society)中述其

發見氣體主要定律之論文。其中有在溫度升高某度時，各種氣體之膨脹相同；又在沸點上下各同溫度間距時，各種液體之蒸氣壓相同；又如體積不變，混合氣體中之各氣體之壓力與單獨存在時同，故混合氣體之溶解度與其部分壓力成比例。氏又察知大氣組成與高低無關。由重氣體可向上擴散至輕氣體中，而輕氣體可向下擴散至重氣體中之實驗，可示其非僅由機械的攪和使然，蓋此現象即在極細管中，亦可見之故也。

**原子論**——自研究氣體而得之原子論，其發展迄至近年止。輒較舊說為自然。1808年，道爾頓公布此論於其 *New System of Chemical Philosophy* 中。此前數年，氏亦曾以其重要見解作非正式之宣示。首次為一原子量表，係附於1803年混合氣體溶解度一文後者，除表外絕無其他註解。亨利羅斯科博士於後者之貢獻殊可貴，自曼徹斯特文社及哲學學會之藏卷閣中覓得道爾頓之實驗筆記簿及他種手稿等，使吾人得知原子論在其腦中生長之狀況。案卷中最重要者有1810年之講演要錄，舉其一部如下：

予作氣象觀察並研思大氣之性質與組織久矣。每奇異此複雜(Compound)之大氣，或二種以上之彈性流體之混合物，何以能顯然全部均勻，自任何機械的關係上觀之，與單純大氣絲毫無異。

牛頓之 *Principia* 第二冊第二十三款明示彈性流體乃物質之原子或粒子所成，其間排斥之力，隨距離之減少而依比例增加。惟近代發見之結果，則確知大氣含有三數種不同比重之彈性流體。牛頓此說，自不能適應於彼所未知之境況中，普里斯特利博士發見大氣之複雜性質，故亦遭同樣之阻礙，不解何以氧之比重最大，氮(azotic gas)之比重最小，而不各分別據天空之頂底，自成一層。歐洲之化學家——予信當係在法國——有得其解者，彼等自以為然，稱其由於化學親和力。兩種氣體相和，如溶質之於溶劑然，而

前者又使水溶其中，故有蒸發，下雨等。水溶於空氣中之見解，向係佔優勢者，則順其步武。自應納後來之說——兩種氣體相溶，至於相溶時何以竟無化學結合之顯迹可見，則以親和力極弱，非可比於多數力強能覓見者之說以解釋之，予謂在歐洲之化學派中，此說直至近時，或竟適合，猶不失其優勢。為修正——或寧謂為改合——此化學大氣說於生頓之原子或粒子互學理論起見，予遂畫紙作原子結合研究。先取水、氧、及氮之原子各一，結合之而圍以熱氣(atmosphere of heat)成一 diagram(註)。逐一構繪，忽覺水分子已盡(大氣中僅有少許水氣)。次以氧氮各一合之，又感氧之不足。遂以餘氮攙雜其間，觀其如何造成平衡。予之水氧及氮之三元化合物比重最大，力圖下沉；氧與氮之二元化合物居中；而氮浮游於上。予遂增長重粒之翅，即多與以熱，使之能在器中隨處浮游，以補救此弊。惜經此變更後，整調之混合氣體，其比重與氮無異。此景況片時不能容可。一言以蔽之，前述大氣之化學組成假說既不復能符於實際，予惟有盡棄之而已。僅存者——以熱繞水、氧、氮各原子，成斥力中心，使單獨時與混合時無異而已。此假說不脫前弊，仍為氧下沉，氮次之，而水蒸氣上浮。1801年予另立一說，絕無此種妨礙，即假定推同類原子能互相排斥。此說於比重不同之氣體之擴散混和現象最有效，使任何氣體混合物皆符生頓之理論。混合物中二種或多種之氣體原子，各為臨其側之同類粒子之排斥中心點，他種原子與之無關。各氣體復合力以距大氣壓，或其他壓力之侵入者。

此假說不論其應用如何可觀，難免有不可信之處。吾人本假定有幾種氣體，即生幾種排斥力；又以熱在任何例中——作熱固未可預知——並非排斥力，此外予在「曼徹斯特筆錄」(“Manchester Memoirs”)中得見所載一組實驗，示氣體之由擴散而相和，其進行甚緩，蓋殊需相當之力也。

待考慮此題後，予覺前此從未思及彈性流體中各粒之大小不同之效應。所謂大小者，蓋指中心之堅實粒子並其周圍之熱也。例如在一已知量空氣中，氧之原子數不與氮之原子數相等，則氧粒子之大小必異於氮。大小既異，則——假定排斥力為熱——互相傾軋之大小原子間自無平衡可言。(參圖)

(註)此節所稱 diagrams, 早經廢棄不用。

此觀念之入于腦中也，在1805年(註)。予驟覺彈性流體之粒子，大小必不均一。蓋一體積之氧與一體積之氮約生二體積之亞硝酸氣。然此二體積中之原子實不多於氧或氮之原子。故生不同之氣體，其原子大小亦異之議。於是吾人僅知素悉之熱之排斥，即得氣體因擴散而相和之理矣。此係予最近之見解，籍以探彈性流體混合物之組織者也。

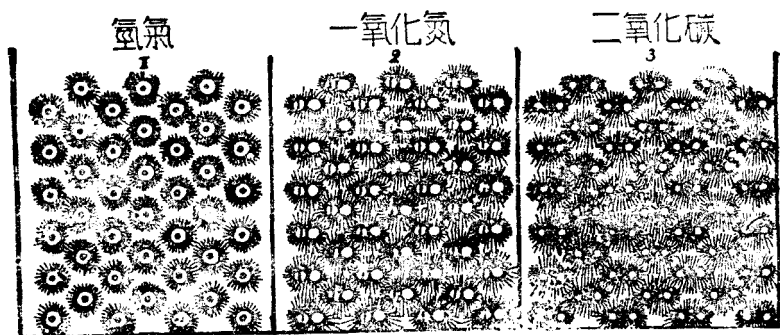
\* \* \* \*

彈性流體粒子之大小在同溫度，壓力下探得後，則已知體積中，各原子之相對大小重量並相對數值皆可由此決定。且進而可窺氣體結合及結合時原子進入之多寡矣，詳論見下。除彈性流體外，其他——如液體與固體——因與彈性流體結合之故亦逐加研究。如此則決定一切化學基要原則中各種結合之數與重量之一組研考即得著手進行矣。

**道爾頓之推理法**——上文敘道爾頓思想之機械的傾向，及其賴以獲得結論之歷歷如繪之方法，可謂詳晰之至矣。道爾頓不似利赫忒之由化學分析，以獲倍比定律而進取原子概念。彼恰好相反，係常以原子假設為其腦之工作機械之一部，繪各個原子於紙上而聯合之，以解決其問題。其New System中諸圖示之最詳。氏描堅實粒子於方格中央，而以發自原子之各線分布餘處以代「熱氣」，若蛛網然。然後疊置兩種氣體，若其大小相同，則應全部符接，每一射線與另一原子之相對線銜結。氏因此斷稱同類之氣體無擴散相和作用。若氣體原子不一，則各射線接觸不能一致，因而不運動，使氣體互相滲和。設知各氣體之密度，則僅須再採其相對重量，氏信各原子之相對直徑亦可推算。故氏攻最完善之分析法，並自創數法以求元素結合之重量的比例。

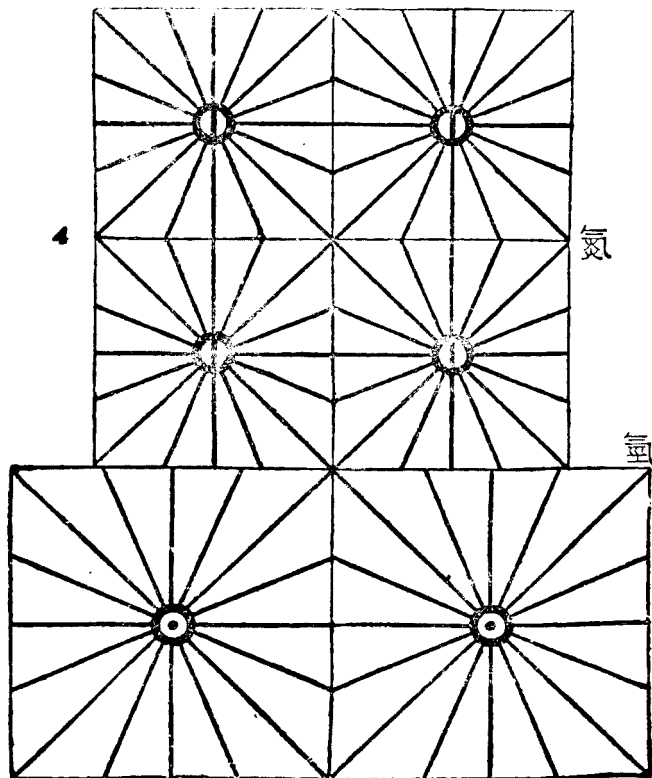
**倍比定律**——因氏之逆料，而倍比定律得以產生，即一元素與

(註)羅斯科稱道爾頓之原子量表，於1803年，此處所指日期必有誤。



道爾頓原子圖之一部分

(註意以原子與氮原子所占體積之差異)



另一元素以各種重量比例結合者，其間恆有一簡比。氏據此爲其原有假說之更進確證，以氫爲參考之標準，而求各原子量，於此氏又遭阻礙，其嚴重性殆爲其始料所未及。

道爾頓之原子量——當氏之時，氫氧二氣之化合物，知者惟水而已。此物分析結果，爲氧之重八倍於氫，吾人今所選定氧之原子量，隨引入與之化合之他種原子數量而變。如式爲  $\text{HO}_8$ ，則二氣之原子，其重相等；如爲  $\text{HO}_{16}$ ，則氧原子之重，僅及氫之半，餘依此類推。道爾頓無決定此種問題之論據，然自知所發見者實有莫大之功用，因選取經其辯正之假定之最簡者，元素結合之比例僅一，則各元素中祇一種原子有關。如結合之比例不止一種，則假定最普通之化合物，其構成之比例最簡。此說固已爲源自同元素之二種或以上之化合物之原子量不變之論所更改。道爾頓因此以水爲  $\text{HO}$ ，此示氧之原子量爲八。依同理氮爲氫與氮之僅知化合物，故式爲  $\text{NH}$ 。得氮之原子量爲四·五；又碳之原子量將爲六，假令乙炔爲  $\text{CH}$  而沼氣爲  $\text{CH}_2$ 。道爾頓所得之值與此相差甚遠，實緣當時定量分析之法過陋。氏所用符號皆係自創。氏未嘗輕棄之，且稱吾人今日所用之字母符號爲「不合科學」。

對此種理論之異議——利赫忒著作之讀者不多，而道爾頓之理論已因致化學思考及計算之法於簡易而大博歡迎。雖然，在頭腦清楚者，則瞬知以最簡單之式給與最常見之化合物，其說殊無合理根據。彼等聲稱迄至其時，在一已知反應中，所參與之原子數尚無已知之準則可以決定。又估計倍比定律之價值，以爲道爾頓之發見，除其思考的上層建築外，僅爲：元素依重量之比例而結合，此重量係一適



當單位之倍數。彼等認此定律祇在本諸原子產生結合，及各原子之相對重量必須係道爾頓及利赫忒之化合重量之簡倍數或次倍數二說時方可用。彼等否認可有決定應取何種倍數之法。忠於道爾頓之理論者，則以為如原子假說果真，必能使人於物質之組織有更深之洞察，非常人所可知。故雖目覩氏所求得之數值多誤，尚信將來之記載猶能辯明其根本之意見焉。

該律薩克——1808年，即道爾頓印其 New System 之初部時，該律薩克 (Joseph Louis Gay-Lussac) 發表原子量問題之重要數據。此大科學家於1778年生於聖雷俄那得 (St. Leonard)，受優良之教育於巴黎，曾任柏托雷助手，得後者之許，入其有名之阿瑟伊學會 (Société d'Arceuil)。氏委質優超出衆，先後任巴黎大學及植物園 (Jardin des Plantes) 教授。卒之年(1850)復蒙賜為貴爵。在吾人所討論之時期中，氏方始其科學事業。1802年作溫度對於氣體體積之效應一文，推演其著名定律，即每升高一度，氣體增其在零度時體積之 $\frac{1}{273}$ 。今即以其名名之。然氏則以首創研究之功讓諸查爾茲 (註)，氏之酸類濃度及銀液滴定諸法，至今尚多以其精確而用之。

泰那爾 (Louis Jacques Thenard) (1775—1857年) 曾與該律薩克共同研究。氏於二氧化氮及其鹽類、臭氧、鋁之劣點諸實驗並發酵、糖尿病、及荷蘭鉛白之研究皆堪於此一提。氏著有化學論文一篇，有德譯本。

**化合體積**——1805年該律薩克與哈姆部爾特共測在電花感應

(註)1792年阿蒙同 (G. Amontons) 有關於此定律之見解，佛爾塔復於1798年描敘之。道爾頓熱氣膨脹說所論未見精確，而1787年查爾茲之實驗又復粗陋異常。

下，氮氧二氧化合體積之確比。獲知實驗縱稍有差誤，而不問何者過量，一百體積之氧恆與二百體積之氮發生反應。該律薩克覺其間關係甚簡，因繼續以他種氣體試之。結果相似。1808年氏宣稱一百體積之氮需鹽酸氣同量；一百體積之氮與其半量之氧成氧化亞氮，等量則成氧化氮，倍其量則成二氧化氮。氮由一體積之氮與三體積之氮合成；氧在二種氧化硫中之體積，其比為三對二。氏以適度之方法述其結論，即氣體之化合以體積之簡比出之；如反應後體積減小，則所少之體積與原有者亦成簡比。

與原子量之關係——化學反應既須出之以化合重量之簡倍數，而氣體化合之體積又互為簡比；則同體積之各氣體重量亦必與化合重量造成簡比。氣體中原子間之空隙，按比例必大於原子自佔者，故似可言不論何種氣體，其中一原子所據之體積（勢力範圍）(Sphere of influence) 相同；於是可斷言同體積之各重量皆與其原子量成嚴格之比例。該律薩克未嘗思以此為根據以修正道爾頓之原子量，惟稱彼之所作誠有確證後者之基本概念之價值，且於倍數之選擇亦較道爾頓原有假說為謹嚴。此觀念曾經多數學者之公論；道爾頓之好友如格拉斯哥之教授托姆松(Thomson)及柏齊利阿斯等俱德悉氏採納之。

道爾頓之態度——然道爾頓則以其原子論之創立本基於氣體分子大小不一之信仰，故不肯利用此觀念，1812年致柏齊利阿斯書云：

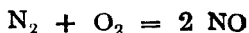
法國之等體積氣體化合學說，自數學意識上觀之，實無可採之處，而同時予覺近似值類數之中却有神祕在焉。

又其在1807年演講稿錄有云：

在一已知體積及壓力下，任何彈性流體之粒子之數豈皆相等耶？非也，氧氮二氣以等體積相混而祇得半數之含氧氣體，體積似前。

道爾頓所示「數學上」之異議，蓋由氏信任該律薩克實驗結果之力弱於其自己及友人亨利者所致。亨利與以較複之比，第二種議論所造成之困難尤使時人不解。氧化氮確佔氧氮二氣之原有體積，然其中「原子」數則固為二氣之半，以吾人言之，即氮氧二氣之原子僅能造成及其半數之氧化氮分子。尙有他種氣體亦足產生此種困難。

阿佛加德羅之假說——丟林 (Turin) 之物理學老教授阿佛加德羅 (Amades Avogadro) (1776-1856年) 得其解決之法。1811年氏於 *Journal de Physique* 中為文述其假說，即今本諸其名者也。文中言如假定道爾頓所設想之最小粒子自身仍為複雜，一若所謂混合氣體，則適所提及之矛盾皆可消弭。氏區別全部分子 (Molecules intégrantes) (決定體積等之物理學單位，至今沿用其名) 與單純分子 (Molecules élémentaires) (化學單位，即今原子)。祇前者在同體積時其數相等。單純氣體分子所含原子數已知者雖最多不過二個，然氏以為與以任何適宜之數均可。氏又示昔時解釋反應僅由簡易之加成者，今當視為先行分解，然後生加成或轉換 (Metathesis) 作用，如適所提及之特殊反應，可依今法寫作：



1814年，著名物理學家安培 (Ampère) 亦本相似之見解進行；惜以假定單純氣體分子由四原子造成，且作無益之嘗試，以固體之原子組織與其結晶形體相聯，使結果混淆，故所示不及阿佛加德羅之

明晰。

理論之接受——阿佛加德羅及安培之意念於近代化學理論所任至重，幾使吾人難信當其初行問世之時，竟至無人顧問。自1860年，康尼乍羅（Cannizzaro）於卡爾斯盧埃（Karlsruhe）之化學家大會中讀 A Course in Chemical Philosophy 一文後，化學家方知康尼乍羅之先師阿佛加德羅所示意念之重要。

吾人將常覺如道爾頓與該律薩克俱採納阿佛加德羅之建議，戮力同心以公布其意見於世人者，則不幸之混淆不知可避免幾許矣。原子與分子說本可乘機早日取得其如現在化學思想中之地位。乃究其實則直等歷史中極平常的生活關係之記載之毫不生效果，吾人僅能發問，何以阿佛加德羅之見解若是其不受注意於同時學者乎。

或謂此或係由於阿佛加德羅好務幻想，而不以實驗樹立其理論所致。吾人又知著名化學家亦有因其意念中有所謂原子之碎片而加以指斥者，蓋原子一字，義為物之不可復分者（希臘文 α - Privative 及 τεμνω 分割）。惟吾人決不宜深信在十九世紀初期，科學者竟純據字原學之立場而拋棄有用之假說，蓋其中固別有真實之原由存焉。科學世界中，各種假說，皆經相當公正而完美之嚴格的標準審考後，方可成立。凡屬假說，不惟須能解釋造成此假說之各組事實，即其較疏遠者，亦當能加以敘述，且為發見新事實新關係之機紐；總言之，須能使人可以預測事實。當時阿佛加德羅之假說，殊未足以勝任此數事，是以其遭人忽視也亦宜（即令其為不幸）。結果，此原子論直至五十年以後方纔完成。

武拉斯吞之當量——特在英國，有力之懷疑派突興，其最重要

之代表者爲武拉斯吞(William Hyde Wollaston)(1766—1828年)。氏分析中性及酸性鹽，由是更確證倍比定律，然仍拒納原子論，其原由已見第一〇三頁，氏熟稔化合重量之實際價值，1814年努力於決定其所謂「當量」。本化學意識以用此字者實始於氏，其引人注意，非僅一時，蓋自定名日始，歷逢爭辯，其義已不知經幾許重要之改變矣。今已多受制限，專指互相平衡或中和之試劑重量而言，如酸之於鹼基，或金屬之互相沉澱等。故利赫忒所定之相對重量，以今義視之，實即當量。武拉斯吞之當量，祇係全以最簡單與最恆定作基礎而選定之化合重量之倍數或次倍數而已。在原則上，實即道爾頓之原子量，但無其理論上之重要性耳。

普勞特之假說——原子論既有反對者，亦有極熱誠之友人。此輩中有威廉普勞特(William Prout)(1785—1850年)者，爲英之醫士，好生理化學。1855年，爲匿名文一，特述大部分已求得元素之原子量，極與整數相接近。氏不即以此爲止，更謂氫爲萬有質素，其他元素之原子皆由氫聚結而成。遂有多人被其感化，道爾頓之友托姆松者，亦在其列，此蓋由氏當吾人俱信物質有七十餘種之際，獨創異說故也。自氫之原子量經定爲35.5後，此假說本身即感動搖，然熱烈之擁護者則立減小其中單位，先減爲氫原子之一半，後復減至十分之一；恆令其不超越實驗差誤。自然吾人亦無意於多爲此種討論。自歷史觀之，能發吾人之興趣者，厥惟自鍊金家之 *Materia prima* 至於今日之電子，普勞特假說中之根本概念從未衰微，其於無數達人之工作及思想之影響殊大也。

亨利與托姆松——另有二英人頗值一述。威廉亨利(William

Henry)(1775—1836年)初擬業醫，惟得學位後，以身體孱弱，遂罷。由是專志於研究，以氣體爲主。1803年，刊布其現以其姓氏爲名之定律；卽如不生反應，則氣體在水中之溶解度與壓力成比例。托馬斯托姆松(Thomas Thomson)(1773—1852年)亦學醫。1779年得醫學博士學位後，教化學十二年。氏爲大英百科全書及哲學年史(Annals of Philosophy)刊物之副編輯。後者於1827年歸併於哲學雜誌(Philosophical Magazine)。自1817年起，氏終其身任事於格拉斯哥大學。據開爾文(Lord Kelvin)言，校中第一所學生化學實驗室係由氏所創立。氏爲道爾頓學說之主要代表者，偏於採納普勞特之假說。著書甚多，內有化學史一部。

普姆哈爾特——哈姆普爾特(Friedrich Heinrich Alexander von Humboldt)(1769—1859年)之爲學也，本以致用於德之政治事業。1789年，氏著文論萊茵河流域(Rhine Valley)之地質。氏任柏林礦產估價史時，常於1792—1804年間歷遊歐洲南美，自1808—1827年以巴黎爲其行事中樞。此時期中，氏直似一科學探測家。就大體言，氏尙不失爲物理地理學與氣象學之祖。

格美楞——格美楞(Leopold Gmelin)(1788—1853年)於1813年始執教於海得爾堡(Heidelberg)，如此以終。1827年發見赤血鹽，其初版標準手冊(Handbuch)於1817—1819年出書。此書之訂正本至今猶爲無機化學中諸最有權威之參考書之一。

克拉普羅特——克拉普羅特(Martin Heinrich Klaproth)(1743—1817年)任柏林大學(創設於1810年)之化學教授時，年已六十有七矣。氏與利俾喜、舍雷同，亦以藥徒始其業。初信斯塔爾之燃素論，

後首起排斥之。又改良分析化學諸法，今之實驗室專述多有本諸氏者。所作礦物分析不知凡幾，於鈾礦中發見鈾元素；此外於銻、銻、鋇、鈦、及碲之化學，均有重要工作。氏又獲知氯化鐵甚易溶於醚中，樹著名羅泰 (Rothe) 分離法之基礎。著有礦物化學凡六冊。氏爲人謙抑，於糾正他人之錯誤時尤極和順。

### 參 考 文 獻

道爾頓之 *New System of Chemical Philosophy* 出版於 1808 年。關於氏之生活，有其友人亨利之卓越敘述，1854 年 Cavendish Society 出版。此外有 189 年出版之 Sir Henry Roscoe 所著 *John Dalton and the Rise of Modern Chemistry*。Roscoe 與 Harden 之 *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*，出版於 1896 年，殊堪一讀。

道爾頓該律薩克阿佛加德羅與武粒斯吞諸人之原子與分子理論見 *Alembic Club Reprints Nos. 2 and 4*。又見 *Ostwald's Klassiker No. 3 及 No. 8*。前敘道爾頓與武粒斯吞之工作，後敘阿佛加德羅與安培之工作。

## 第 九 章

### 加爾發尼電流之初史

利赫忒、道爾頓之輩方致力於純粹化學之時，意大利有研究一種新能力之顯現者起焉。此乃加爾發尼電流——素爲人所漠視——然此後則非獨化學，即生活中任何部分亦莫不受其最大之影響焉。

加爾發尼之發見——加爾發尼（Luigi Galvani）者，普隆雅（Bologna）之著名醫士也。1791年曾爲文敘述引起其注意此題之意外事件。氏稱某日在實驗室中，因靜電機旁桌上置有一部分割碎之蛙若干，助手中以解剖刀偶一蛙外露之腿神經者，適當靜電機放火花時，立見蛙腿陡然一抽。氏對此深加注意，即開始一組有系統之實驗。結果知此神經如與任何金屬相接不離，則此效應亦常存。又如使蛙腿聯於地面，則抽動更劇。氏因此牽起於電花，非神經與絕緣物接觸時可見，故斷言此係電的現象。更廣爲其他實驗，以覘其能否受雷雨時天電之感應。行此數實驗時，因各蛙鉤懸式之不同，又生意外事件；示產生此效應時，近處無需平靜電機之電花或電光。祇以金屬聯腿神經與腿端即足；如電路係二種不同金屬所成者，則作用更強。又有進者，則二種金屬之性質於筋肉抽縮之力亦生顯著之差異。就加爾發尼之解釋觀之，氏於此點之研究似尚未盡力。神經與筋肉間之關係，在氏視之，直一來頓電瓶耳。氏且確證之以愜其志，即以錫箔分蓋神經與筋肉之上以重其效應。由是遂稱此新力爲動物電。



信其源於動物器官中，於生理過程有重要任務。

伏打之解釋——加爾發尼之文既出，時人大為注意，遂有無數科學家起而反覆行其實驗。巴維阿(Pavia)之物理學教授伏打 Alessandro Volta)(1745—1827年)者，其一也。氏之結論迥異於加爾發尼者，蓋氏以為欲產生痙攣，金屬線路兩端必須互異，此其一。僅用一種金屬亦可，惟至少其表面須不盡同，否則決無效應可見。再者，祇以金屬線路接神經二處，亦能生效，示筋之部分並非主要，其所以能抽縮者，由於神經感受刺激而產生之副效應耳，故不足以代來頓瓶之一部，今就神經與二金屬觀之，使前者代以任何濕導體，似應亦可，按之實際果然。蓋當1760年蘇爾則(J. G. Sulzer)已注意於以舌觸兩片另一端相接之金屬，能感特殊味覺。可見此感覺猶之蛙腿之抽縮，實即一極靈敏之驗電器耳。其於微量電流之偵察力，遠非時人用者所能及——當時所製俱供高電位靜電之用。氏以各種金屬及濕導體作多組實驗，盡其思智以解釋新生現象實屬諸電，最後賴其自製之容電器得以增強電量，使驗電器亦生相似效應，遂斷稱其所以不同於靜電者，實在量較多而電位較低。結果伏打全反加爾發尼由觀察彼之現象而立之動物電源說，而專在兩種金屬僅相接觸一點上求電之來源。氏次求乾燥金屬間之電的關係，先合而後分之。驗以靜電計，則常二金屬接近時，其荷電狀態為一正一負。早在1792年，氏即刊印一表，其中質素各依對其在後者為正而對其在前者為負之序而排列，是為最初之電位系，其用途在預測以濕導體分離二相觸金屬時所生電流之方向。

接觸說——伏打之物質的理論概念至為簡單。即每一固體含有

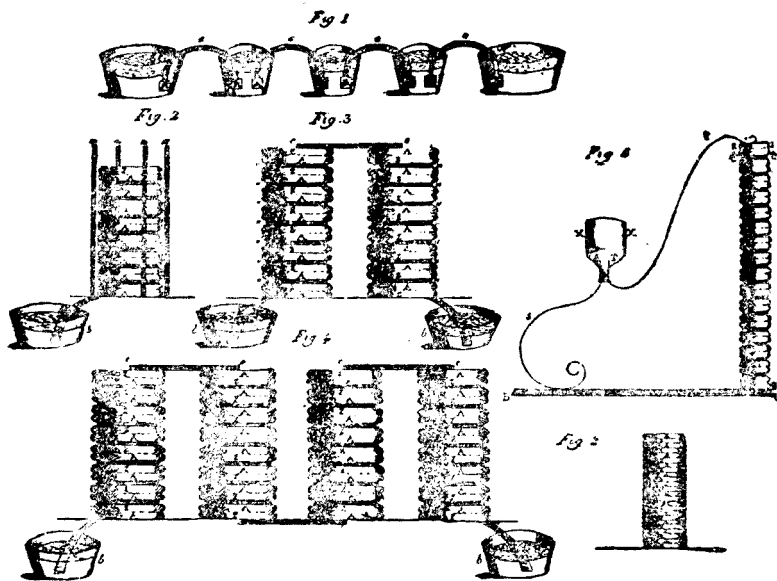
「電流體」，其張力各不相同。若使二者相觸，則此流體即自張力高者入於其低者。如更加一濕導體於線路之中，即作用——「其狀態尚未深明——如一層「半透壁」，使電流體可過此而復歸原所。此爲伏打有名之電接觸說 (Contact theory of electricity)。其中深言永動之可能，蓋吾人今之能力不變觀念在當日科學思想界殊無立足地也，無怪伏打輒引此以自滿矣。氏實有可炫耀處，因所論雖根本有誤，然簡而自信，故其爲最實用之工作假說 (Working hypothesis) 也，垂數十年之久。

**化學說**——在居於對立地位而以化學爲主之利忒 (J. W. Ritter) (1776—1810年) 所創之理論產生之先，伏打之理論殊難正式成立。利忒注意於二金屬於濕時相觸。其一腐蝕之速度較單獨存在時爲大。氏公然稱此係電的現象，以爲電流乃金屬中有一種被氧化所致；故無氧化則無電流。伏打之電位系同時亦可作物體與氧之相對親和力表之用，是尤其鐵證也。

**伏打電堆**——是時伏打正勤於試獲較強電流 (註)，氏應用其接觸說之論理以達此目的。氏述其理如下：電流體自銀而至鋅，如有濕導體時，則流體復能經此而反於銀。故如依同序益以第二組金屬片，則第二銀片令流質通過而至於第二鋅片，其強力除原有者外，復增以來自濕導體者。氏依法置銀片一於鋅片之上，銀片上置曾浸於水或鹽液中之布或紙板一方，如是逐次增加，則電流因組數漸多而漸強，終至非惟使驗電器直接現其效應，即通常靜電之震撼或電火現象亦可由此產生。此即伏打之著名電堆 (volta's pile)。氏曾於 1800

(註) 1792年發利 (Valli) 串聯十四枚蛙之腿與神經，冀得相似效果，結果未明。

圖 4 伏 打 電 堆

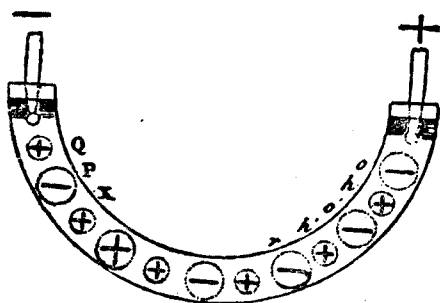


年 3 月 20 日致班克斯(Sir Joseph Banks)書中詳敘之。

**首次電解**——此訊激起絕大興趣，各處實驗室盡皆以此新儀器為試，無不感所生化學效應之顯著，同年五月尼科爾松 (Nicholson) 與卡來爾 (Carlisle) 敘電解水之方法；其後不久，即續行電解多種鹽、酸、與鹽基。化學現象在吾人視之多若順乎自然，而時人引為奇事。水之可電解，非偶然之事，蓋 1789 年凡特羅斯特維克 (Vantrootst-wijk) 與代曼 (Deimann) 已藉強力靜電機之助完成之。所令人驚愕者，乃氫氧二氣何以竟能分別放出。水果在何處分解乎？如在正極分解，則氫何以能潛渡而抵負極？鹽液之難解點同此，如電解硫酸鉀，則液

與鹼各據一極。縱液之鹼性甚強，而正極之鄰近瞬即變為酸性。已作之實驗有：電池之負極圍以硫酸鉀液，正極置於水中，二者以一貯強鹼性溶液之器相通。硫酸須臾即生於正極。何以其能經過鹼液而不為所中和耶？

圖5 格羅特薩斯之電解機構



格羅特薩斯(註)之電解說——此種猜測所引起之困難，直至1805年封格羅特薩斯(Ch. J. D. von Grothuss)以電解液中分子之連續的分解與復合解釋此現象後始行消除，以水為例，負極自鄰近一水分子中取得一氫原子，使以氣態放出。餘存之氧原子遂攫取另一分子之氫以代其原有者。若是繼續推移以至他極，而最末一個氧原子被吸至正極，以氣體狀態逸出。此解釋歷時甚久，尚稱適用。

接觸說與化學說之對立——此種發見大增崇仰化學電源說者之信心，然伏打於此方面則仍茫然。氏在實驗時，常有觀察其電池中化學效應之機會，而於首次發文中則隻字未及。例如氏設置兩極

(註)氏在各書報上發表之大部分作品，俱用此名。現今諸名著中至少可另見三種不同拼法。

於同一容器之水中，不言有氣體放出。待後既獲知有此現象，則對之大生驚奇與興趣，稱其電池之爲物殊屬神妙，竟至物理學與化學之顯著效應俱可窺見，惟於後者則仍以爲僅關次要且屬偶然。是以二派對峙多年，一如預定應然者。當時所謂「化學家」以爲接觸說於所作之工未加解釋，又無氧化與還原則決無電流通過溶液，又化學之作用止，則電流亦息。「物理學家」以乾燥金屬間之電位爲其主要理證。彼等向反對者宣稱電流之強度與電池中之化學作用殊無一定關係，如極猛烈之化學反應輒不生電的現象。末則當有此種化學作用之時，作用常始於線路閉合之後，故不可視爲致電之由。此種長篇爭辯，其詳文頗饒興趣，惟僅係電化學之特史而已。此後所論，皆於整個化學之發展有顯著之影響。上述備其端緒，蓋所以利於進論得維之工作也。

### 參 考 文 獻

Ostwald 之 *Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre* 不宜過事介紹於電化學生。作者追溯其題之整個之發展，自加爾發尼之最早觀察以迄 1875 年，清晰可觀。書中引證原研究者之記述頗多，聯以清楚與有用之流利的註解。全書絕鉅，然實繁博史學之模範作。

加爾發尼之原本小書重印於 Ostwa'd 之 *Klassiker No.52*，伏打之最早著文見 Nos.114 and 118，格羅特薩斯者見 No. 152。

## 第 十 章

### 哈 姆 夫 利 得 維

哈姆夫利得維 (Humphry Davy) 以 1778 年 12 月 7 日生於英之空窩爾 (Cornwall), 彭桑斯 (Penzance) 附近。其父羅伯特得維 (Robert Davy), 精於木刻, 於 1776 年結婚後即以務農爲其主業。膝下有八子, 哈姆夫利得維 其長焉。氏夙慧, 而素因性活潑, 且喜運動, 故在校成績殊劣。數年後, 上書稟其母云: 「若是教授拉丁與希臘文, 畢竟於吾等思想之主構, 無甚影響……兒已自成爲現在之我矣」。氏生平有二種嗜好——釣漁與詠詩——其晚歲所作之詩, 頗獲佳譽。父死之年 (1794), 氏爲當地某醫士之配方員; 以好爲驚人之實驗與爆炸等, 致爲主人斥退。其友人有知其喜化學者, 引之見托馬斯培多斯 (Thomas Beddoes) 博士。此舉實爲氏一生之轉變點。性質殊特之新質素之發見, 常能鼓勵醫者, 使施之於病人; 普利斯特利 諸人之探究, 使培多斯設立其所謂「氣學研究所」(“pneumatic institute”) 於布里斯托爾 (Bristol), 專製新氣體並實驗其生理作用。1798 年, 得維 受委掌此實驗室, 卽行製取氣體並吸入腹中以試之。氏險因此傷其生者數次, 然仍耐心爲之, 遂發見今稱笑氣之氧化亞氮之生理作用。此試驗普及一時, 甚有以吸此氣爲狂嗜者, 得維 遂以聞名, 於 1801 年任皇家學院 (Royal Institution) 教授。

皇家學院——事前不久, 倫敦科學界 聞人有拉姆福德 (Rum-

ford) 伯爵者，說其同道友人，共創此校。其宗旨在講解科學與藝術上最近之發見以利有志於是者。其中教授各有專為己設之完美實驗室一所，以應講解之需，惟亦可藉以從事於私人之研究。選委素主嚴格，故迄至於今，其中教授俱係一時聞名科學家，而此學院遂永為英國科學生活之重要中心。

得維被聘時年僅二十有二。然以其吐辭之美妙與乎實驗之精巧，故所講解獲歡迎。同時氏又善與人洽，是以頗孚衆望。於是時流社會人士遠頌之於布里斯托爾，盛筵禮邀之於倫敦，敬之若名人然。氏於1812年為爵士，後六年封男爵。終因科學與交際二重生活之任負過艱，遂於1826年積勞成疾。此後常旅行歐洲，得稍恢復。1829年5月29日卒於日內瓦。

科學工作——得維之科學工作之歷史的重要性，蓋在決定何種質素應為元素，拉發西已取得最緊要之一步以求解答此問題，然所成殊欠圓滿。其元素表(見第50頁)未見完全，且尚有賴於相當之假定，此在吾人視之，乃雖具天資之啓迪，而於實驗之基礎則付闕如也。例如氏以石灰與氧化鋁歸於元素類中，因彼以為此數物雖或係氧化物，然尚未能更行分解，而於鹼類則確認之為氧化物，而不列表中。氏以二氧化矽為土，而鹽、硼砂、與螢石各酸等皆為氧化物，表中並列此類酸之根，此處所舉各項問題，半由得維之努力，半由受其研究所策勵者之工作，大都已獲確切之解答，誠得維之鉅業也。

電之研究——801年整個科學世界充滿研究伏打電流之興趣。得維既已有完美之實驗室，故亦致力於研究此現象。其初氏所作多屬臆解，尤重於聯接各種質素以產生之電流，重要之結果有以一金

屬與二溶液製成活性電池之發見。然此不久即因氏本人在培刻講演 (Bakerian lecture) 中述其另一工作而被蒙蔽，是為 1806 年事。氏以考慮一較不重要之問題始其探究，此問題因在其極度之謹慎與精巧之手術下獲得解答而備受重視。

鹼金屬之分離——尼科爾松與卡來爾諸人研究水之電解，觀於酸鹼之生於二極而斷稱其分解之實況，決非若此簡單。得維示淨水之爲物也，其稀罕實遠過於吾人心目中所設想者；又方經電解而成之氣體，混有來自空氣或容器之雜質。故又示電解淨水於金質器中，所得氫氧二氣適各合其化學當量。氏已自電解鹽類以得酸與鹽基，今即以此新力施之於尚未分解之質素。先試以碳酸鉀溶液，次熱焙乾鹼試之，俱無所得，惟下列其 1807 年培刻講稿中一節敘其最後之勝利：

露小片淨碳酸鉀於空氣中片時，使其表面生傳電能力，然後置絕緣鉢中，盤接六與四強力二百五十(註)之電池之負端。另以鉑線一聯電池之正端與鹼之表面。儀器全部露於空氣中。

未幾而活躍之作用起矣。碳酸鉀即熔解於兩感電端處。其上上部生劇烈之氣泡，而下部即負表面則不產生彈性流體；惟見有小丸數粒，銀包輝煌，外形極似汞，或始成即自燃，雜以爆炸，或光澤漸消，終蒙白膜。

鉀之分離既已竟功，即進而分鈉，得維於二者之性質及其間化學之關係等曾深加研究。此發見之重要與乎新金屬性質之奇特，引起時人最大之興趣，於是一日之間而得維名馳全球。他人之致力於類似之研究者亦爲所激勵。不久該律薩克與泰耶爾即獲知如應

(註)此係指一組由二百五十對六吋長四吋闊之金屬片所構成之電池。



用金屬鐵還原方法，則獲量更富。此後得維與法國之科學家競相爭長，考其實，蓋皆有利於所關之全部者也。

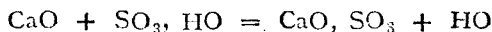
得維與拉發西挨同，亦視苛性鹼類為氧化物，又以其與氮相似，故思將後物加以分解。不幸氏稱此乾燥氣體中約含百分之七或八之氧，誠屬大謬。此論與其他最精確者平列，理論方面遂以生不良結果，蓋當時有無數科學家為其所惑，竟使得維所獲，取數年前柏托雷確定氮之組成之結果而代之。得維又研究鉍汞齊，覺此物極易分解為氮與氫，因疑淨鉀與鈉中得毋亦含氮。此則其可燃性似可以為之斷定。得維之外，該律薩克與泰那爾亦嚴審此題，二人終以最確定之證據明其非真。燃鉀於純氧中，無水可得。又設鉀中有氮。則過氧化鉀中亦必有之，然此物易為二氧化碳所分解。成氧與碳酸鉀，而二者俱不含氮。

得維次完成鹼土金屬分解，惟此事更難。氏遵柏齊利阿斯之議，混鹼土金屬於氧化汞中而使受其電池之作用。結果得各種汞齊。又自此中可復得金屬，惟不甚易耳。由此方法而鋇、錫、鈣與鎂遂列入自由態元素表中矣。

得維然後試驗電流對於硼酸及二氧化矽之效應，未有所得。不久而該律薩克與泰那爾以硼酸與鉀同熱熔而使之分解，柏齊利阿斯又以二氧化矽與鐵，同熱而得矽。氧化鋁至1827年始行分解，惟時人已無疑其非氧化物者矣。至此拉發西挨表中之根僅存鹽酸與氫氟酸者而已。此二物者，吾人決不能使與氮及氟元素同視，彼等實係在拉發西挨之酸類性質之錯誤概念領導之下入於化學理論中之假想的實物。此概念素佔優勢，致使後生惡果；吾人對之，當摒棄今日所

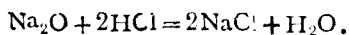
謂合理之意見，而度其自身之意義焉

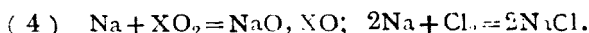
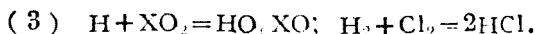
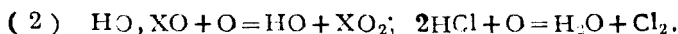
**拉發西挨之酸類學說**——自盧挨爾奠定鹽類為酸與鹽基之加成物之意念後(參閱第 32 頁)，拉發西挨即酌採其義而入於其系中，「酸」在當時實係指一般之酸酐而言，而今所謂酸，乃此酸另加適量之水而成——猶之結晶水。如拉發西挨應用現行符號以表硫酸，則其式將為  $\text{SO}_3$ ，而今所謂硫酸者將為  $\text{SO}_3, \text{HO}$  (道爾頓之原子量)。此物與石灰反應，生硫酸鈣與水，後者全得自酸，如下式：



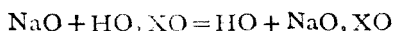
此處酸與鹽基俱成氧化物，拉發西挨深信是乃常例，但鹽基之未經分解者尚多，故碳酸、硫酸、及磷酸之皆為氧化物，固毫無疑問者也。是以氏信氧為酸之主要組成物，因此以今名之，今但須舉鹽酸為例，觀其如何能適存於此系中，是蓋以下述之妙法出之：

**鹽素論**——酸皆含氧，鹽酸自不能例外，又此氣乾燥時與乾氧化物如石灰反應而生水，故亦必含有後者一如硫酸。真正之鹽酐必係某種根之氧化物，通常名之曰鹽素 (murium or muriaticum)。如以 X 表此，則無水鹽酸應為 XO，而此素稔之氣體為  $\text{XO}, \text{HO}$  矣。然則氣物何歟？舍雷嘗以鹽酸與錳之黑色氧化物相反應而發見之，故稱之為「脫燃素海酸」，柏托雷改名之為「氧鹽酸」，此後遂用是名，當時人咸信其中含有氧，因漂白粉之氧化作用，氯水之放氧，與乎其他未詳加研究之各種反應，皆足佐證也。今請以近代之方程式表鹽素論所謂之氣與鹽酸之反應，以見當時之觀點：

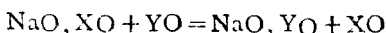




鹽素論在量及質上解釋此數種反應，異常圓滿，得維雖試作無水鹽酸，未見成功，然於1808年培刻講演中，則可見其見解完全與此相同。通常此酸與乾燥鹽基相和，極易失水：



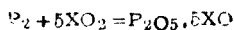
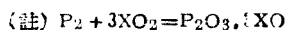
然其氣態者，則縱用脫水劑亦不能吸取其中水分，故氏次以另一酸YO分解一乾氯化物，冀得鹽酐，義如下式：



然此反應在任何情形之下終不能進行，又以各種氯化物(muriates)分別與無水硼酸及乾燥二氧化矽同熱，仍未見絲毫分解之象。直待器中潤濕後而反應始生。於是鹽酸確逐漸放出，然氏自知此氣固仍係含有水分者也。

**氯之元素性質**——設鹽酸中有氧，則氧鹽酸(氯)中之氧將更多，然得維試之屢次，終不可得。氏又思氧鹽酸果屬含氧者，磷當能除之，於此其言云：

余前此已敘磷作用於氧鹽酸上之性質，又言當其燃燒之時，生成二種化合物，一為流體，一為固體。據氧鹽酸性質之普通理論而言，前者必係鹽酸與亞磷酸(Phosphorous acid)之化合物，後者則係由鹽酸與磷酸所成(註)。余思磷之二種酸如確存於此二化合物中者，則提取之當非難事。由是而氧鹽酸中含氧之證據可滿矣。



於余遂利用燃燒，製成大量之氧鹽酸與磷之固體化合物。置之於一適當之容器中，與氮共熱，使飽吸是氣。作用時起極烈之能力變化，隨生大熱。終而成白色不透明粉末。假令此物為乾燥氯化物與氮之磷酸鹽所成，按氮之鹽化合物本極易揮發，又磷酸中之氮未達紅熱，即自逸去。則如密所得產物，剩者應為磷酸。余遂取此粉末少許，置綠色玻璃試管中，以酒精燈熱之，達於紅熱，並使不與空氣接觸；結果使余大愕。蓋在此熱度，此物全不發揮，且絲未被分解無一氣體物質可得。……余遂斷斷不能依此方法自氧鹽酸以製取含氧質素。因以此論自慰。

氮(氧鹽酸)或乾燥鹽酸中決無氧可得，故在含有此數物之反應中，氧之顯現應以他法解之。證實此事之實驗至多，上述僅其一耳。得維於是以為視「氧鹽酸」為元素者，實較妥切，因依其色而名之曰氮。得維並未明證氮非化合物，又且此種證明亦不可能，是則足值吾人注意者也。氮中或仍含氧(以此之故或亦含鈦)，然如氮中終無他物可得者，則所謂化合物之性質，亦徒等臆說而已。無數欽慕拉發西之化學家，其重視合於論理之體系也，較實驗之證明為尤甚，是以寧從此說，該律薩克與泰那爾等皆最難折服者也。彼等確有維護鹽素論之智巧實驗。然不久彼等即起而以圓滿之反證自攻其論，一若命運使然者。1813年該律薩克著文論庫爾特瓦(Courtois)所新發見之碘元素，次年又論氮，俱屬名作。其中包括氮碘酸與氮氯酸之研究；並二者與鹽酸相類似點之探求，又確證氯化氮中實不含氧，有此數端而諸般含氧之疑團乃頓釋矣。

酸類含氮說——得維據此數種結果下其合於論理之結論，稱酸中主要之成分實係氮而非氧。不幸震於拉發西之名與乎受制於傳統勢力，此觀竟不入人心，科學家所接受者乃該律薩克所建議之妥協論調。即另設一類化合物，定其名曰氮酸類(hydracides)，以概括

酸之不含氧者。氯化氫、碘化氫與氟化氫諸酸今日之名稱，皆定於斯時。

自歷史觀點言，上述者實得維一生最重要之工作。至於實用方面，則有 1817 年所發明之礦用安全燈，又 18 年氏增小片鋅板於鑲嵌船底之銅片上，謂如此可防銅被腐蝕。孰知銅雖不遭侵蝕，而各種海生物之積聚，其量遠過於前，故此計畫終不切於實用。

化學親和力學說——對於道爾頓之原子論，得維所取懷疑態度與武拉斯吞者同。氏既數為電學上之試驗，遂創立化學親和力學說，亦此時期之一表蹟也。氏初主「化學」說，惟自以電位計反復作伏打之試驗後，即改從接觸說，且為之闡發而成一化合通論。例如氏知銅於硫輒為正，其間極性之差異因溫度增高而愈顯，終至此二元素結合而放熱，以生成硫化銅。此現象氏稱之為電荷之中和。前此化學家常以化學親和力與萬有引力相比，甚至謂二力相同，是則今之使化學親和力與電歸併為一物者，自非得維與同時諸家莫屬矣。得維主當二種質素持近時，其原子各據正負電荷，終則由電荷之中和而結合。此於電流之電解法可予以一適合之說明。構成質素之各元素在化合前自電池之二極上取得電荷，故嗣後能恢復其自由存在態。得維有此觀念而不加以擴充，使成一完全之體系，其後遂有柏齊利阿斯出，根據其說而發明各種理論。

得維與法拉第——常聞人言得維之最大發見，蓋為邁克爾法拉第 (Michael Faraday) 法拉第於 1791 年生於薩利之紐因吞 (Newington, Surrey)，系出寒門，始於 1804 年以訂書為生。此後氏非僅精於此業，且隨訂隨讀（此語出諸 Ostwald），漸通各科學術，尤好自

然科學。下函述其與得維初會之經過。

1829年12月23日呈

皇家學院醫學博士。

巴黎(J. A. Paris)先生足下：

敬覆者，大函敬悉。承問余與得維先生初次會晤事，自當樂願奉告，以見其善心也。

余初為訂書匠學徒時，已極喜實驗，而於經商則頗為憎惡。曾有皇家學院會員某君者，導余往聆得維先生在阿爾培馬爾街(Albemarle Street)之最後講演。余錄其所言，歸而讀之，成十六開本書一冊。

余思經商終屬自私喪德之事，而科學能使人轉為公正寬詔，每圖棄彼而就此，故終毅然直上書於得維先生，自陳素志，且稱如果遇佳機者，冀其亦能嘉許余之所見。同時又告以曾錄其講辭。

今附其覆書於此，是乃余所求之要點，懇妥為保藏，以便取閱，余之重視此物，足下可想見者也。

余於1812年歲底自廩，而翌年即蒙召見，告余以皇家學院實驗室助理員之職務，其時適逢空缺。

氏既允余以科學職務見委，復時規以勿棄目前所業，如以重視金錢之眼光觀察時，則科學猶苛刻之女主，雖忠為彼役者，亦僅得薄酬。於余之科學家至上之道德意識之觀念亦加嘉納，將使余於數年之中先獲經驗，而後正對此點進行。

經得維先生之提攜，余即以1813年3月入皇家學院任實驗室助理員。同年10月隨其出國，助理實驗與寫作。1815年4月隨返，仍復原職，以迄於今，想足下亦知之也。

法拉第頓首

法拉第任職於此，每星期獲酬二十五先令，並得據用樓房二間。氏前此所學，殊屬有限，蓋除稍涉基本之知識外，他物從未染指，且於科學亦乏正常之訓練。孰知任職後未及二三載而已能從事於物理學及化學上之發見，所獲者論其質與乃師竟無分軒輊。其天資之卓

越於斯可見。氏後研究電與磁之關係，樹現代電機工程之基礎，是則吾人所盡知者也。

溶液的電化學中，大部名詞皆本諸法拉第（註）氏以中性名詞電極代昔日之極。物之可由電流之作用而行分解者，皆謂之電解質。分解之程序謂之電解。正電極為陽極而負電極為陰極。又鹽類之成分為離子，電解時趨於陽極者為陰離子，趨於陰極者為陽離子，電磁單位法拉第（farad），及相當於克原子上一單位電荷之電量，法拉第等名詞，皆得諸法拉第之名者也。氏於氣體液化有先導工作，其他如磁性光旋轉之發見與萘之二種磺酸及苯之游離，皆能深博化學家之重視。氏之氣格完美，在其友人視之，實優於其科學之成就焉。氏於化學上其他之貢獻，將於後文敘之。1825年氏繼得維職，終其身於皇家學院，研究不輟，卒於1867年。

氏好宗教，十八世紀時，有長老會牧師約翰·格拉斯（John Glas）之婿羅伯特·桑提曼（Robert Sandeman）者，組織禮拜會於英國各地，稱桑提曼或格拉斯教派。每一教堂由長老一人主其事，一若古之基督教會。法拉第自幼感受此派之影響，故長而娶某長老之女。1840年氏被選為長老，每二星期講道一次，如是者凡三載有半。

### 參 考 文 獻

The Works of Humphry Davy (計九卷) 由其弟 John Davy 於 1824 年印行。卷一為

（註）氏於 1833 年曾親往訪名學者神學博士威廉·休埃爾（Rev. William Whewell）（1794—1866）年，懇為助理編纂新名詞。故其成此詞彙也，得力於休埃爾獨多。實則各種名詞皆彼所定，氏僅陳意見而已。事竣於翌年。

傳記。T. E. Thorpe 亦著有氏之傳略一書，名 *Henry Davy, Poet and philosopher*，倫敦，1866年。得維之研究選作由 *Alumnic Club* (No. 10) 重版。此數文應與同組第十三號者同閱。後者於舍雷，柏托雷，該頓得摩爾佛 (Gayton de Morveau)，該律薩克，及泰那爾諸人對於氣之性質之觀念俱有簡要之敘述。得維發見鹼金屬之研究與工作見 *Alumnic Club Reprints*, No. 6.

關於法拉第之記述，較佳者有 *Bence Jones* 之 *The Life and Letters*，倫敦，1870年，及 *John Tyndall* 之 *Faraday as a Discoverer*，倫敦，1870年。

*Ostwald* 在其 *Größe Manner* 中專闢二章，分別論得維與法拉第，來比錫 (Leipzig) 1870年。Thorpe's *Essays* 中有一章專敘法拉第。



## 第 十 一 章

### 柏 齊 利 阿 斯

柏齊利阿斯 (Jöns Jacob Berzelius) 於 1779 年 8 月 20 日生於瑞典之發麥巽他 (Vatersunda)。父爲林刻平 (Linköping) 之一教師，1783 年即卒。母再嫁，又早卒。氏幼失怙恃，遂寄居親屬家，主人以其承產無幾，未嘗善視之焉。氏幼年生活既甚悲苦，而於高等學校 (gymnasium) 中又深嗜博物學，無心於經學，故不爲教師所喜。氏殊不願務其所惡，以博師長之歡，故當其離校之際，校方與以證書一紙，內註稱其「殊少希望」——如此趣評，在教師方面固以爲洞察學生才性者也。

氏次學醫於烏普薩拉 (Upsala) 覺該校於各項科學，並不注重，且其在高等學校時之命運，猶復追踵而至，使其與諸教授時起誤會。此大抵由師生間拘泥禮節所致，彼等殊不願有悅誠之友誼也。氏應試化學，教授稱其成績拙劣，未能合格，然如於物理學之解答能較佳者，則此點疏忽可宥——氏幸未負其言。此於一般以不能及學校之標準成績爲憾者，或亦有所勉乎。

氏是時輒在實驗室或自己室中作科學實驗。1802 年，各科應試已畢，氏即赴斯托克荷爾姆 (Stockholm) 任醫務工作，以餘暇專攻化學，因此瞬獲醫學專校諸人之注意，而氏逐漸與該校接近，初入爲助教，終則任教授矣。氏名既漸著，於是榮譽、獎章、爵號、俸給——加

諸其身，綿綿不絕，蓋亦所以補其早歲生活之艱苦也。氏卒於1848年8月7日。

化合量之研究——氏初期之研究，多關電學，將於後文敘之。氏自1810—1818年間不斷有著作發表，總其名曰 *An Attempt to Determine the Definite and Simple Proportions in which the Constituents of the Inorganic World are Combined with Each Other* (無機化合物之組成之定比與簡比測定試驗)。彼之工作實早在1807年即已開始進行。總而言之，柏齊利阿斯之研究此問題也，實引以為畢生之務，氏受道爾頓及利赫忒之影響頗鉅，然深知彼等所主，若無實驗為據，實不足以樹立體系，而實驗根據，則絕非彼等之拙於分析之技巧者所能得者也。故氏遂以決定各元素之化合量 (combining weights) 為己任，盡其所能以達於最精確之程度；十載之後，所完成者凡四十有三，悉以一人之力，由製備提煉與分析其化合物二千餘種而得。此時尚未知有所謂定量分析，使氏於大部工作不得不忙於自創新法，以利進行。當時所用試劑，大抵須自行製備，並細加精製，而氏之實驗室設備，誇言之亦不過略勝於尋常廚房之所有耳，此則吾人

|   | 柏氏原子量  | 國際原子量  |
|---|--------|--------|
| 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 |
| 氮 | 14.05  | 14.008 |

所不可不知者也。結果何如，顯而易見。今選列 1826 年柏齊利阿斯所公布之原子量與 1931 年萬國原子量相比（氏之參考標準為氧等於一百，表中諸數乃由應用近代化學式重量依氧等於十六而得。此與氏所用者間有不同，其原由將於後文述之）。罕見之元素，差誤似應較大，而氏所得，與今俱甚相符，雖由零誤雜錯之恰相抵消，然其成功要亦足誌其天資獨厚也。此後定量分析遂奠定新基，而凡違其規準之理論，乃悉不復存矣。

文壇上之活動——此數年中，氏之所作不僅即此而已。氏任教師時，於化學上各種問題之論著，所公布不下三十篇。又成一化學哲學之完全體系，其序次之一貫與乎包羅之宏富，實非前此所能及，其中一部由氏於其 1810 年創辦之著名年報（*Jahresbericht*）中陸續刊載不輟，一部則見諸其開始作自 1808 年之偉大之教科書中。此書已經五版，譯文亦有多種。其中字裏行間所流布直接由實驗而得之精密知識，並氏所得結果之準確，與乎其為人之正誠敦厚，咸使氏冠絕一時，至 1820 年遂一躍而為定律之創制者矣，其意見足左右輿論，使他人所確定之事實或記錄反不見稱。氏既據有若是之位勢，則其在晚歲之擅逞私見殆為無疑之事。然吾人所重則在其對於科學每一部分所給與之鉅大影響，故於此必須詳細論之。

十九世紀初期之化學問題——十九世紀初葉，化學理論方面爭辯未決之點，吾人已有所知。可概括於下列諸問題中：化合物應如何表之以式？原子量（以別於化合量）可決定否？酸之主要組成物為何？加爾法尼電流由何而得，電解時其作用之機構若何？何謂化學親和力，可定其強弱乎？柏齊利阿斯於此等問題皆有以實驗證據為基礎

之堅決主見。

氏證明今之字母式化學符號，於化學上之討論及計算，俱有莫大之便利。又成化學命名體系一，是則但就拉發西揆者譯為德文而已。柏齊利阿斯何以有此種勇於爲事之精神乎，實緣其欽慕拉發西揆，思有以繼之，以完成此偉大法人所遺未竟之化學體系爲其終身之業務故也。

原子量——氏隨處顯其意志，即於原子量一事中亦可見之。氏立知道爾頓所謂最普通之化合物其式爲最簡說之無望，思代之以他種理論。及習該薩克之氣體體積化合定律，乃得之焉；因以元素氣體之原子量與其同體積之重量成比例之假定作其主要標準。然氏此時尚未能善用是說。道爾頓早稱同體積之化合物氣體中決無同數原子，此中稍許差異似可利用阿佛加德羅假說以除去之，然氏雅不願容納其說，以爲說明而必欲假助於分碎原子之悖論者，不足取也。故僅氏以元素之氣體爲限，雖然，此種氣體爲數甚少，似可爲定則之例外者。此外大多數之元素亦應有輔助之標準，而柏齊利阿斯得之於能與多種元素化合之各不同量之氣中。此雖由氧之幾能盡與其他元素化合，而其實則氏之念念不忘於拉發西揆所遺過誇氧之重要之見解有以致之也。氏曾書云：「氧爲全部化學之中心」。類此之語，其著述中甚多。氏由研究化合量及分析鹽類，進而創作其定則，稱酸與鹽基結合時，酸中之氧與鹽基中者，其比爲一簡單整數云。

氏之創此規律也，其所用特殊方法，足資稱述。氏以硝酸使硫化鉛氧化而得硫酸鉛。以定量法示上部液中並不剩過量之鉛與硫酸。故無論在硫化鉛或硫酸鉛中，鉛與硫之比不變。硫酸鉛者，氧化鉛與

硫酸(即今硫酸)之二元化合物。今既知在氧化鉛中與一已知量之鉛結合之氧量，則其平衡量——三倍此重——必為在硫酸鉛中與硫化合者，而硫酸中氧之原子數亦必為三或三之倍數。氏因見無需乎較大數值之必要，遂假定之為三。吾人今乃得依其論據而定硫之原子量，因氧之原子量已由其密度而定為十六，則由  $\text{SO}_3$  之式，即得硫之原子量為三十二，再就硫酸鉛中之鹽基成分而言，若鉛之原子量為與十六個單位氧結合之量，則鋇與鈣等亦必同此。然在此處，基本假定及所舉相似點之生效或否，實有賴於與此相似之其他憑證。柏齊利阿斯 推理之法自非道爾頓 所可及，然氏實以最簡單之法應用後者之原則，且其他次要假定亦悉予取納，故當各種假定能共同造成一絕無矛盾之體系時，吾人於其結果自可充分加以信任。柏齊利阿斯 未能竟此體系，且亦自知其中不無瑕疵，故時時反復加以修正，終身不輟。

**丟隆格與柏提定律**——1819年公布以新準則 (criteria) 論此題之著述有二篇。一為丟隆格與柏提 所作(註)，述原子量與比熱之顯著關係。二人於後者常數之探求，所試之物至多，覺在大多數固體元素之中，如以原子量乘比熱，則所得為一常數。彼等又以另說表其結果，即「任何元素之原子，其熱容量皆同」；換言之，使六十三克之銅

---

(註)丟隆格 (Pierre Louis Dulong) (1785—1838年) 初在巴黎 貧民區為醫，後為柏托雷 之助手，教化學於阿爾封 (Alfont) 諸師範學校中。1820年任 *Ecole Polytechnique* 物理學教授。後十年升任主任。1815年發見氟化氫，誤喪一目。


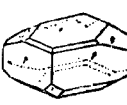
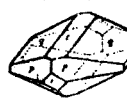


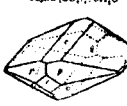
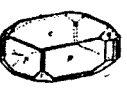
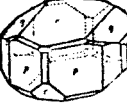
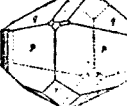
柏提 (Alexis Therese Petit) (1791—1820年) 為 *Ecole Polytechnique* 之物理學教授。

升高一度之熱，加之於五十六克之鐵，其結果正同。常數之積無須實求，通常以一簡因數乘或除原子量即得。二人致力於是，以爲已得一新標準矣。此新標準以一可量之物理常數爲基礎而無柏齊利阿斯與道爾頓假定之繁。

吾人今知此定律殊未能離其他足資參酌者而獨存，蓋二人所測定者，固不盡確也。諸質素中，亦有因溫度之升降而比熱大變者，對於同等情形之選擇，不無困難。且此定律不能適用於原子量極低之元素。其原因至今尙未完全了解，柏齊利阿斯本人對於此事之態度謹慎而又固守。氏初疑彼等所測或不精密，繼則悟服而以二除所制定之銀原子量。然仍拒改其碳之原子量以應丟隆格與柏提定律之所求，因若是將使碳之氧化物爲 $\text{CO}_2$ 與 $\text{CO}_4$ ，不復與化學上之理由符合矣。氏之主張，其後果經證明無誤。

**同分異形性**——另一文爲密特射利赫 (Eilhard Mitscherlich) (1794—1863年)所作。氏受學於柏齊利阿斯，後繼克拉普羅特任柏林大學教授。於苯之蒸汽密度及其簡單化合物(此時苯尙係罕物)多所研究。其主要工作，則與礦物學及晶體學有關，就中以同分異形性之工作爲其最順利之肇端。昔人於不同質素之能生相似晶體以及混合結晶物之生成，亦加注意。氏此時尚茫然不知，蓋一初攻晶體學者也。氏努力於擴大前人觀察之範圍，以爲同分異形現象乃由化學組成之相似而然。氏先以磷酸鹽與砷酸鹽爲試，知不論以何種金屬替入，其鹽之性狀皆極相似，非僅結晶之狀態而已，抑且其他如溶解度等，至於並所含之結晶水亦復相似。復以各種明礬及礬試之，立覺此實非單獨之現象，於是作結論云。

圖 6 一羣典型的同分異形質素

|   | 鉀  | K, Rb                 | Zn, Mg<br>Cu, Zn<br>間的差異 | 銻  | Rb 和 Cs           | Zn, Mg<br>Cu, Zn<br>間的差異 | 銻  | Zn, Mg<br>Cu 和 Zn<br>間的差異 |
|---|--|-----------------------|--------------------------|--|-------------------|--------------------------|--|---------------------------|
| 錳 | $A_2V_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均   | 37<br>59<br>111       |                          | $Rb_2Mg_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 | 111<br>133<br>244 |                          | $Cu_2Mg_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 |                           |
| 鎳 | $Li_2Ni_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 | 30<br>52<br>82<br>113 |                          | $Rb_2Zn_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 | 113<br>135<br>244 |                          | $Cu_2Zn_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 |                           |
| 鋁 | $F_2Ca_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均  | 14<br>21<br>36        |                          | $Rb_2Co_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 | 44<br>66<br>110   |                          | $Cu_2Co_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$<br><br>量度數 界限 平均 |                           |

同數之原子以同樣之方法化合者，其結晶狀態亦同。此狀態與原子之性質無關，僅視其數之多寡與化合之方法而定。

吾人將見如僅就原子量之選擇而言，同分異形性質非如此熱之能成爲完全獨立之準則，僅資由相似說而爲推論之助耳，例如：普通明礬爲  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ，如鉀與鋁之原子量爲已知重量，則在鐵鈉礬  $FeNa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  中，鈉與鐵之量將爲能與六十四分之硫結合者矣。

柏齊利阿斯寧取此說而舍丟隆格與柏提之結果，故更改其對於銻及其他數元素之原子量之見解。欲明其理論，莫如引據原文，蓋此於其全部之推究原子量方法，皆有明白之解釋也（註）

吾人皆知銻之氧化物含有三氧原子銻酸中銻原子數如前而氧原子則倍之。然在中性鹽時，銻酸僅需含有三分之一其量之氧之鹽基即能中和；是則凡屬有三個氧原子之酸皆具此通性者也（例如硫酸與硫酸鹽）。欲譜合氧化銻及銻酸中氧量之倍數關係，莫如以酸中之銻原子一與三氧原子合，而氧化物中之銻原子二與三氧原子合。與氧化銻屬同形者，有氧化鐵與鋁之氧化物，此數者亦俱含有三氧原子，故必須以二個銻原子之根表之。然如氧化鐵為  $2\text{Fe} + \text{O}$ ，而亞鐵為  $\text{Fe} + \text{O}$ ，則與此同形之亞鐵氧化物應含一原子之根與一原子之氧矣。……不幸吾人對於此類事實之知識尙遠在水準以下，未可加以確定，惟有循其最可能之路線以進行而已。

二元素——柏齊利阿斯對於化學組成，及酸類本性之見解，最受拉發西揆之影響。拉發西揆之 *Traite Elementaire* 中列素質之數達九百。其中可分類為酸、鹽基、或鹽者，約有八百七十。可見其所謂化合者，終不外乎鹽之生成。其主張前已述及，鹽為酸與鹽基之二元加成物。而後二者又各為金屬與氧及非金屬與氧之二元化合物。既係成對結合，則此系自屬二元。

拉發西揆既以氧為成酸元素，復稱鹽基亦不可無此。其中僅微有抵觸之處，即氧雖可視為有常呈酸性之傾向，然亦可受另一元素之影響而改變，如銻與適量之氧結合而成鹽基，增氧則生酸矣。拉發西揆亦因其時尚有多種鹽基未經證實為氧化物，故於所論不能加以合理之結論。自得維發見驗金屬後，此點之困難遂消，除酸中之鹽酸與鹽基中之氮尚生阻礙外，拉發西揆之化學組成體系大致可稱已

（註）語見 *Ida Freund: The Study of Chemical Composition.*



全。得維力證氫中無氧時所感受之困難，前章述之備矣。

柏齊利阿斯與氫說——柏齊利阿斯爲擁護舊說而頑抗最力者，遲至 1815 年氏尙爲百頁長文，竭其辯才以證舊說之可用，且力懇其時化學家對此善加保存，以維持科學之完整。文末言：

余要求每一化學原則應與化學理論之總和相協合。非然者，余必竭力加以反對至產生不容爭論之證據，使整個之體系必須因此重鑄而後已。

科學猶政治也，亦需一保守集團，俾有人常出而作上列之語。然以柏齊利阿斯之絕大威權與其晚年之更形頑固，則徒令無數新而有益之見解盡遭擯斥耳。氏之偏執性情，凡曾敘述其人者悉能道之。若僅賴觀其善辯之文或他人傳說而識之，必以爲氏非品性寬溫坦率者矣。1836 年酸之氫說 (Hydrogen theory of acids) 復自另一點進行討論，而氏致書於其友亨利克羅斯 (Heinrich Rose) 云：

余於硫酸及氯化物之實驗甚感興趣，蓋所謂強硫酸者，非  $\text{SO}_3$  亦非  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  而爲  $\text{SO}_4 + \text{H}_2$  也。此令人久待之結論今乃得見矣。鹵化物亦可以此說明之。

二年後又致書利奧喜論前題云：

舊說佐以新解，殊爲美妙。吾人意見縱多紛歧，究之除藉以解釋外，豈復有他用哉？

氏雖取氫說，而意未堅，故於此點未嘗有所述作。就較早之爭辯而言，該律薩克於氯化物及碘化物之工作，已明示柏齊利阿斯以舊說之不足恃，故至 1820 年氏遂息爭而從該律薩克與丟隆格所建議之折中說，即酸有二種，一爲含氧酸，加金屬氧化物即成鹽，一爲鹵酸（或氫酸），由以金屬置換其氫而成鹽。柏齊利阿斯殊不願畫分其他性質太多相似之質素爲二類，然非此則不足以存其二元系，使含氧鹽爲酸與鹽基之二元化合物，而鹵鹽爲鹵素與金屬之二元化合物。

氮之假定含氧量——關於氮之實例，應於此一述。此物有強鹽基性而不含氧，是其異於其他鹽基之點。故當 1808 年得維自認已發見其中含有氧時，柏齊利阿斯立即攔住此見，擁護多年。雖有亨利與小柏托雷發見氮可依量分解為氮與氫，仍不足以驅其舊念。氏又假定氮自身為氧化物。其假想根 Nitricum 之原子量曾有一時徧載於其原子量各表中。其辯證雖皆精妙，然乏歷史的重要性。至 1822 年氏完全屈服，無疑地賴安培(Ampere) 建議之助而改變其主見，以為氮成鹽時，先與水接觸而生氧化銨，然後一本常例，與酸結合而生加成物。

二元系雖一再稍示退讓，然大體上仍無變動。無機質素依然可分為元素，元素之二元化合物(如氯化物硫化物及氧化物)，及鹽類，最後者則或為元素的，或為氧化物(酸或鹽基)的二元化合物。鹽類更能與酸化合而生其他吾人稱為酸式鹽之二元化合物，與鹽基而生鹼式鹽，與他種鹽而生重鹽。

當拉發西挨之世，此普及於整個無機類之二元說尚乏任何理論解釋。至於何以不能有他種化合方法，則殊少理由；頗有多種三元化合物經認明而另歸一類。然至十九世紀之初，突有一種新力產生，至今凡屬化學家，幾盡以為電即化學親和力，或與之有深切之關係。

化學作用之電的解釋——柏齊利阿斯卒業於大學未久，即與其友希星哲(Hisinger) 合營一組實驗，以彼等所能製造之最大電池電解鹽溶液而觀鹽之分成酸與鹽基。氏深受此種實驗之影響，故創電與氧俱為其化學體系之基礎。至其所據意念則與得維無異，唯氏不厭求詳，更恃特殊之能力對此大加擴充，而獲較深刻之認識焉。得維

假定異元素之原子相持近時，充反對電荷，強度之較大或較小，視物之性質而定。柏齊利阿斯之概念則更機械化，以爲每一原子皆如磁鐵之有二極，一聚正電而一聚負電。電荷之量或強度在同一原子上（柏齊利阿斯對此似欠明瞭）決不相等。譬如氟具過量之陰電而鉀金屬適得其反。氏以爲氧乃「絕對陰性」者，故置於一組之末，而組首則爲鉀。兩端間其他元素排列之次序皆視其相對之位置，氫最近中性處。蓋亦電位系之一式也，惟係導源於化學者耳。

二元論之電的解釋——上述與二元系至爲諧合，無異爲之作一詳盡之解釋也。硫於氧爲正，故能合而成硫酸；惟後者因含氧殊多，故非中和而顯呈陰性，同理正鈣與負氧合而爲石灰，其中金屬之電性勢強，故呈陽性，終則硫酸與石灰亦能自相化合而成鹽，硫酸鈣  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ，雖近中性，然未必絕對無偏，因重鹽（如礬）之生成，非電荷有差異，不能致之也。

此說有一限制，即三元化合物不復存在。物之結合既由於正負，則必以對，而如氟化鉀之顯係三元者，則應視爲元素與二元化合物所成之化合物矣。

柏齊利阿斯於此題之要義，見下節原文：

設此種電化學之見解果皆無誤者，則每一化合物將全有賴於正負電之二相反力；因無第三力之存在，故複雜物質皆含有二個部分，藉電化學特性之作用而結合。因此之故，任何複雜物質，不論其成分有若干，終可分爲正電與負電二部分。如打之硫酸鹽非由硫酸與打，而由硫酸與蘇打組成，此二者又各可分爲正與負之成分。同理，礬不直接由其元素組成，而爲負元素之硫酸鋁與正元素之硫酸鉀相作用而生之產物。

此處所示礬之化學式爲  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{SO}_3$  +  $24\text{H}_2\text{O}$ ，二元表式法之應用，至此已趨其極。其式如此，亦足發讀者之興趣矣，吾

人將見在此數例中，二元論終隱示鹽類中之氧化物有繼續的獨立存在性。例如硫酸鉛中，尚以爲四分之一之氧與鉛化合而餘則與硫化合也。

柏齊利阿斯對於電解之解釋——上舉化學成分理論之大概，殊宜於解釋當時所知關於電解之事實。根據此說，則電流僅在將鹽分爲原來之正負二成分，而使彼等分聚於二極。此效應在特殊情形之下可以第二反應蒙蔽之。柏齊利阿斯以爲電流並不使酸分解，酸之功用祇在增強水之導電性，使其分解爲氧與氫。至於鹽類之如硫酸鉀者，則先分解爲氧化鉀與硫酸，然後二物與水化合。氧與氫之發生於二極，全由於水之同時分解。若金屬鹽之如硫酸鋅者，則電解後分解者非酸亦非水，而爲鹽基。故金屬鋅及氧各據一極。氏之同時人有以爲硫酸鋅之作用初如硫酸鉀者——由分解水而得之氫還原初成之氧化鋅於陰極上。氏本人則反對此種觀念，蓋在常況之下，鋅常能使水徐徐分解而放氫也。言電之來源，氏與得維同，初亦信「化學」說，後則傾向於另一方面，其理由將於後文論其對於法拉第定律之態度時節述之。

1820 年後，柏齊利阿斯之二元的電化學體系即已全臻完備。上述可爲其大要。其說間亦有可疑之點，而以其能用圓滿忠實之解釋應付無機類中一切已知反應，故早經普徧採納。此後雖終至屈服於後來之猛烈攻擊之下，然其爲化學理論最重要之唯一要素，則歷年甚久。其中片段尚有用於今之措辭中者。即在今日一般年事較長之化學家尚藉此論以平衡氧化與還原之方程式。吾人分析礦物或無機鹽時，大都亦應用二元論以表其結果。柏齊利阿斯縱未創此全部之

基本觀念，然終不失為獨力經營而予以統一性與效力者，氏又享有相當之權威，則吾人所知者也。

弗勒之回憶錄——夫利德利赫弗勒(Friedrich Wöhler)著有柏齊利阿斯最享盛名時之私人生活與境遇錄。柏齊利阿斯恆喜邀一二熟練與有厚望之青年化學家至其家庭實驗室中逗留年餘，如此者凡數載。此舉確為奇妙之教育機會，凡受此利益者鮮不聞名於日後。當1823—24年之冬，弗勒居於斯托克荷爾姆，故得於其一化學家之少年時代回憶錄(Jugenderin nerungen eines Chemikers)中敘其經驗(註)。本應錄取全文，惟以限於篇幅，故節抄之如下：

余立柏齊利阿斯私宅門首而按鈴，心怦怦然當時一衣冠整潔，態度嚴肅，而容貌清健者出。蓋即柏齊利阿斯也。氏竭誠延余入，自其久待之意，並問余旅程經過。探德語，而英，法語亦如是流利。余從之入實驗室時，幾疑如在夢中，不覺己身之處於是室而達其所冀之目標矣。

次晨余開始工作。得鉛坩堝。天平附法碼。洗瓶，並吹管各一，以備特用。吹管尤為柏齊利阿斯所重視。燈用酒精與噴燈用油則須自費。其餘器物與試劑悉公用；然如鉀之亞鐵矽鹽者，則斯托克荷爾姆當地無之。須向盧培克(Lübeck)訂購。此時實驗室中祇余一人，其前為密特利赫與羅斯兄弟(H. & G. Rose)，余之後則有馬格那斯(Magnus)，實驗室有二所，即尋常屋宇。佈置至簡：通氣管，鑄爐，煤氣，及水流裝置俱無，一室中有尋常松木製長工作桌二張。柏齊利阿斯與余各據其一，倚牆則有壁架數具，雜貯藥物，中央有承槽及噴燈桌，桌上煙道與火爐煙突相通，此外尚有水漏斗，係置於有活塞之石承水器而成。賤婢之安娜(Anna)(女廚司)日洗盤碟於此。另一室則置天平，壓榨機，儀器，及器具等。附設小工作所一，具車床，安娜治餐之廚房中有一不常應用小浴爐，並一常熱之沙鍋浴。

\* \* \* \*

(註) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vol. 8, p. 878 (1875).

余第二次研究氯酸，柏齊利阿斯對之大感興趣，謂其在年報 *Jahresbericht* 中述余先時於此酸之實驗，覺殊有助於其氣說之可存性，故深為自滿，彼今已改稱氧鹽酸為氯，此舉實使余大愕，蓋彼先時固力護舊說者也。一日，安那正洗盤碟，言其氣味極似氧鹽酸，柏齊利阿斯即曰，聽我言，安那，今後毋得再言氧鹽酸，以言氯為較妥。」

\* \* \* \*

余等屢次製取純鉀，所得之量為前此所不及。其時用於分析之純氧氧化鉀，乃由燃鉀於水上而得，柏齊利阿斯常呈愉快之態：在工作時尤喜諧談；聞人趣語，輒報之以歡樂之笑。如心緒不佳，雙目紅色，則是頭痛復發之象；至此彼必沉然數日，不食亦不見人。每有新觀察，便欣然告余曰，「善夫，博士，余又發見新事物矣。」

彼時或召余夜談，述其旅行英法之經過，並論及該律薩克，泰那爾，丟降格，武拉斯吞，得維以及其他同時著名之科學家，凡此於吾輩後生實有大助，氏悉識之甚稔，並善道諸人之個性。該律薩克與得維尤為彼所深重，常極稱得維之資質。氏與諸人魚雁互通，所收信件俱加珍藏。余蒙彼之允許，亦得一讀諸人手筆。後氏又以自作之旅行錄示余，皆富有興趣，述其遊歷巴黎與倫敦之事甚詳。

文末有得維小記，亦可誦，蓋得維時方乘假作瑞典之遊也。

## 參 考 文 獻

柏齊利阿斯之自傳 *Selbstbiographische Aufzeichnungen* 之德譯本為 *Kahlbaum* 之第七號之化學史中之專題小冊 (*Monographien aus der Geschichte der Chemie*)。Leipzig, 1907 第三號有 1821 年前柏齊利阿斯之生活史，著者 *Sölderbaum*

弗勒回憶錄見 *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, vol. 8, p. 838 (1875) 柏齊利阿斯在 1812 年以前之原子量研究，見 *Klassiker* 第三十五號。

讀者此後應多注意於定期刊物之記載。十九世紀前期最重要者有柏齊利阿斯之 *Jahresbericht*，又 *Annales de la Chimie et de la Physique* 多關乎法國化學家，至利俾喜之 *Annales der Chemie und Pharmacie* 則以德人之著作為最多。

1820—1860 年間，化學上最重要發展偏於有機方面。下列二有機化學史佳構，尤

宜加以注意：

Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart, by Edv. Hjslt, Brunswick, 1916, 537 pages.

Geschichte der Organischen Chemie, by Carl Graebe, Berlin, 1920, vol. 1. 403 pages. 此第一冊所包括時期約自 1770—1880 年, 第二冊亦佳, 惟爲 Kurt Hoesch 所作。

較晚之著作, 則有: Sir William Tilden 之 Famous Chemists (1921), 敘過去最著名之化學家之生活, B. Jaffe 之 Crucibles, New York, (1930) 敘各時代諸人之事業至爲趣諧, 且以小說家想像之體裁出之。G. Bugge 之 Das Buch der grossen Chemiker (1930), 書計二冊, 內容詳晰, 由德, 俄, 瑞典, 瑞士, 與意之博學化學家二十七人以論文之體裁與特殊的德國語之透徹風格成之。書末附圖書目錄五十七頁, 示前代化學家資料之來源。

## 第十二章

### 有機化學中之二元論——弗勒利俾喜與杜馬

吾人於考慮柏齊利阿斯二元論應用於有機化學後之命運之先，應一按於今所論有重要之關係之青年化學家三人，即弗勒、利俾喜、與杜馬是也。

弗勒——夫利德利赫弗勒 (Friedrich Wohler) 於 1800 年生於埃射斯黑姆 (Eichersheim)，地近法蘭克福 (Frankfurt)。氏習醫於馬爾堡 (Marburg) 及海德爾堡 (Heidelberg)。深受利俄波爾德格美楞之影響 (1788—1853)，漸喜化學。因後者之誠意介紹，得助柏齊利阿斯。常聞格美楞言，聽講徒耗光陰，故生平殆未嘗一聆化學講演，其在斯托克荷爾姆之生活，前已述及。經驗所得，使之成爲敏捷之分析家。氏後譯柏齊利阿斯之教本爲德文。1824 年返德任教於柏林之職業學校 (Gewerbeschule) 至 1831 年。是歲氏另入一創設於卡塞爾 (Cassel) 之同業學校爲教授。1836 年任革丁根 (Göttingen) 之化學教授，自此以終。卒年八十有二。

弗勒之科學工作範圍甚廣，吾人將於後文論之。其無多大之歷史重要性者，有 1827 年鋁之發見，並礬砂及鈦之工作。至在有機方面，則予吾人以氰酸鹽及屬於此類之物之知識甚多；其於尿酸之研究，實爲後來繼續工作之所本。氏爲極有名之教師，各地學生之負笈來受教者甚衆，尤以美人居多。其製取純磷之法，至今用之。弗勒研



究範圍之廣，殊堪驚異；當時已知之元素幾盡爲一一試徧。其化學教科書 (Lehrbuch der Chemie) 成於 1875 年，已經十五版。

利俾喜——利俾喜 (Justus Liebig) 於 1803 年生於達姆斯塔特 (Darmstadt)。父以小本營油類、顏料、及普通化學藥品諸業，藥品多屬自製，氏久處此種實驗室中，且日與鄰近藝工相稔，故於化學現象及其後來所謂之「視的記憶」 (Visual memory) 頗感興趣。氏嘗爲其父租借化學書籍，得入宮廷圖書館，遂盡讀所有關乎此類之著作，據其本人云，架上之書，曾依其排列之次序，一一閱讀。年十六，肄業於某藥鋪，既嫻於化學方面之習作，而突遭與得維相似之惡運，蓋氏幼時常觀術者製取雷酸銀，夙受此物之誘引，至是遂在其新居試之，不幸發生爆炸，據云屋頂之一部亦毀，因被斥退。氏於是懇其父送入大學。經多方設法，得於 1820 年受教育於蓬 (Bonn)。越一載，隨師開斯特納 (Kastner) (氏於其師，終不愜意) 至埃爾蘭根 (Erlangen)，獨自加入當地因有政治作用而遭政府禁絕之學生團體，終至脫離大學。氏此時更深覺在德學習化學未能遂願，因請求黑斯政府 (Hessian government) 與以留學獎學金，以便繼續赴巴黎求學。賴開斯特納之助，略經困難，即於 1822 年批准所請。因才能與幸運之與俱，得與亞歷山大封哈姆善爾特相交甚善。後者常居巴黎，好以激發有厚望青年之興趣爲己任。利俾喜賴之以識該律薩克，而習作於其實驗室中，繼續研究雷酸。此時氏更受埃爾蘭根大學頒給之博士學位。1824 年返德任歧孫大學 (Giessen) 教授。迨同系另一教授路易齊麥曼 (Ludwig Zimmermann) (1780 -1825 年) 卒後，氏即兼其職，然俸給仍舊，而一切化學設備亦皆拙劣。

歧孫大學之實驗室——歧孫大學之第一所實驗室實即空廢營房所改造。其中所定之化學課程，向為各校視作規範。就學者先使熟習定性及定量分析，自行製取數種有機化合物，然後進行教授所指定之某種研究。該所範圍雖屬有限，然以各種研究工作成功之優，與利俾喜之誨人不倦，故學生多不遠千里而來受教焉。利俾喜本人所作殊多，初僅專志於純粹有機化學，後則轉務農業、生理、及食物諸項問題，故至今尚以其著名「牛肉汁」聞名於非化學界。氏早歲之過度努力，已使其體力大虧，而實驗室之指導尤為其重任，是以當1852年被聘赴慕尼黑（Munich）任教授時，祇允以完全不理此種工作為條件——首創實驗室之指導於德國者，其態度乃如是奇特。1873年卒於慕尼黑。

有機分析——完成有機分析法為氏早歲化學研究之一。吾人已見拉發西埃已在此方面肇其端，繼之以柏齊利阿斯與該律薩克之相繼改進，然使有機燃燒能具今日之規式者，功實在氏。彼更肆意誇張，謂此法經其節刪後，即聰慧之猴亦可仿行無誤。雖然，大部學生皆以為苟彼語果然者，則達爾文之理論必有錯誤。利俾喜之個性極奇，實足代表德人所謂之火精（Feuergeist），急切熱烈，且願犧牲一己（以及任何他人），以求真理；其激勉他人也，亦出之以同等之熱望。彼要求其生徒與助手各盡全力（彼等後皆感其所賜），人或有以同等之情緒與彼作意見上之衝突者，彼絲毫不能容忍。傳彼所厭惡之人嘗有獲讚譽者，如為彼所聞，則云：「就余所知，此人或尚良善，然彼僅予余以軟弱如棉毛之抗力」。

利俾喜與弗勒之友誼——弗勒與利俾喜性情互殊而友誼至深。

可謂趣極，二人之相識，蓋始於爭論。1823年利俾喜因分析雷酸銀而知其組成與弗勒之氟酸鹽相司。物異而組成同，尚屬當時創聞。氏素自信，故稱弗勒之分所有誤。二人會商之下，遂反復重試；蓋利俾喜雖固執，然未嘗以私見亂實驗之真知。茲所發見乃同分異構性 Isomerism 之創例，自屬重要。此名詞至柏齊利阿斯分別酒石酸與消旋酒石酸時始用之。以視前例，其異構性更明，而柏齊利阿斯固未之覺也。此點既明，二人遂共同進行數種有機化學上之研究，因是漸生最誠懇之友愛焉。嗣後信札往還不斷，皆經收印而公於世。所論多關科學，於若干問題之研究方法及應有之態度咸有所商榷。至在人的方面，則顯示二人之趣性，並皆坦達、循理、而無私，以專志於真理及科學。然於其他，悉不相符——利俾喜遇事憤激，尤惡人之逆己，情緒緊張時，至不暇以言語作爭辯；而弗勒則殊為和藹，不稍言過其實，然具深識，性詭黠善諛，故足以巧制其友之暴躁。

1831年利俾喜始任化學與藥物學雜誌 (Annalen der Chemie und Pharmacie) 之有力編輯，此刊物之聲譽由此大震，而氏亦視摘示一般思想與實驗上之錯誤以保真理為其主要任務之一。此舉厥功甚偉，堪與蘇格拉底相伯仲。然由此與衆為敵，常生爭辯。至此則氏每不能自制，暴怒猝發，使弗勒之技亦窮，縱有動人如下節之溫語規勸，亦不足以鎮遏之矣：

奧馬香 (Marchand) (或為此事而與任何人) 爭吵有何益乎。徒耗元氣耳，怒則傷肝，腦——終至服摩利松藥片 (Morison's pills)。試念至1900年，余等將復化為酸液，水，與氮，而石灰質之骨亦將為野犬掘墓而竊噬之。然則至於此時，尚復有計及吾等生時之平安與多事者耶？尚復有願知汝之科學的爭論——為科學而犧牲汝之健康與安樂——者耶？悉不可得矣；惟汝之卓見並汝由瑣事中所發見之新事實，尚能永留，然何

以余又來此以甘言規勸獅哉！

此數語實未能奏效，吾人於利俾喜之覆泐與密特射利赫息爭函中可見之。

波根多夫 (Poggendorff) 真一笨伯，我友乎，即君亦半似之，然余於君之建議仍悉予嘉納，蓋余固知君意甚善也。——彼今知所須知者為何矣——遂戰慄不已。余不願復贅，即此已足。余已將因彼之故而久黏於胸之滿腔膽汁傾諸其身。故覺不復知此悲慘而中止之關係已公然成爲懼恨之念。余之認定一惡人而加以射擊也，其志願無有過於予者，然余必竭力維護余之判斷，至死勿意。余已爲此，亦僅止於此。

杜馬——杜馬 (Jean Baptiste andré Dumas) 於 1800 年生於阿雷 (Alais)。初在注重經學之某校肄業，成績殊優。漸喜自然科學，人告以應多習數學，因拉丁或希臘文無補實際，遂自學之於圖書館中。氏有遠涉重洋之志，以覘世界之大，然以父重實利，故終於 1815 年就學於阿雷某藥鋪中。越一載，入日內瓦某號，得與當地科學家如彼克泰 (Pictet)，得拉利夫 (de la Rive)，得空多爾 (de Candolle)，得素緒爾 (de Saussure) 等諸人相識。氏早歲即喜探考生理問題，至是遂研究礦之用以消除甲狀腺腫，毛地黃藥之生理效應，及身體內流體之分析與紅血球之功用。此種生物化學之研究深得柏齊利阿斯之好評，其後又博得亞歷山大封荷姆善爾特之注意。後者以事赴日內瓦，特不辭辛勞，往訪杜馬，察其姿質不凡，因固請移居於巴黎，以得較佳之科學環境。杜馬於 1823 年納其意，遂始在大都會創立事業，此後氏之命運極似利俾喜，其在巴黎之得竟全功，爲時無幾，先後爲學術協會 (Athenaeum) 及巴黎大學 (Sorbonne) 之教師，同時兼任他校實驗指導師。氏精於實驗，而思想有條理，能爲想像，尤擅闡發，故敢創爲通則。此種特性常使利俾喜及柏齊利阿斯增添煩惱。二人之坦達勝

之，然未能及其才華。至其結果則彼等藉累積事實之力，思有以制之，因是爭論不息，然杜馬終未爲所屈。其化學通論 (Traite de Chimie) 計八卷，成於 1828—1848 年間，有德譯本。

有機化合物中氮之定量法，蒸氣密度檢定法，及當時認爲已達準備標準之氮氣比實際測定法等，今皆用杜馬名。氏於有機化學其他方面，亦多研究，尤重置換現象，此點將於後文述之。1848 年後，氏專志於公益問題，如教育公共衛生等，故大妨其教務與實驗工作。氏曾爲內閣閣員，處理事務甚多。1884 年卒於康 (Cannes)。

1825 年之有機化學——1825 年有機化學之狀況殊不能據完全一致之觀察點而敘述之，且當時實並無此種觀點也。重要之事實已知甚多，然所有通則悉極迂泛不完。拉發西擴充其酸說以適應於有機類，彼以爲此種酸類乃複根之氧化物，而非無機類之簡根（元素）者。此種根雖假定其含有碳與氧，然尚無通則以論及之。其他元素決不在摒棄之列，故 1815 年該律薩克讀氰化合物而稱 CN 團爲根。銨根之稱，亦始於得維之時。至 1825 年，醇、醚、與酯（或稱複醚）之通常化學特性大致俱知；然其化學式則以惑於某種理論的考慮，故頗多混淆。理論若何，則吾人所急欲知者也。

根據二元系，無水酸之化學式應由鹽基之鹽之化學式推演而得；如在硫酸鈣  $\text{CaO}, \text{SO}_3$  中，酸之式爲  $\text{SO}_3$ 。又在醋酸鈣  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$  中，其酸爲與石灰化合者，名曰  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ 。致於冰醋酸中尚存較一分子爲多之水，則在所不計；故當分析某酸時，輒自式中抽去足數之氫氧原子以解釋成鹽時之「失」水。如加熱而此水易與酸脫離者，謂之結晶水；否則謂之「組成水」，或以其他意義相若之名稱之。蒸氣密度無

關乎化學式之決定，因自道爾頓與柏齊利阿斯排斥阿佛加德羅之觀念後，化學家對此性質之重要，仍多持舊時態度。如以上式為醋酸，則乙醇（醋酸由此物之氧化而成）自當為  $C_4H_{12}O_2$ ，而由醇之失水而得之醚將為  $C_4H_{10}O$  矣。同理，沼氣應為  $C_2H_8$ ，乙烯應為  $C_2H_4$ ，惟以上所述，於當時所有之混淆情形，仍未能使讀者有整個之認識。屬武拉斯吞（見第 71 頁）理論派之化學家，多以  $C=6$  及  $O=8$  為當量；更有持折衷說者，取  $C=6$  及  $O=16$  為有機式寫法之所本。總之吾人可信在 1825 年時，以今日之意義決定有機化合物之組織者，實為全不可能之事。上述酸之本性之錯誤觀念，蓋純由欲得一一貫之系統而起，竟強令有機化學接受，使化學家不辨明顯而簡單之關係，更至並事實之自然的歸類立系，亦感束手。吾人將見此不幸之趨勢，愈演愈烈；除此例外，更無其他可以顯示具有破壞力的理論之阻礙科學進展。

柏齊利阿斯之秘態——以上大意雖以二元學說為主，然柏齊利阿斯固未擬專重此點，亦未思以其體系概之於有機類也。氏忽覺凡屬有機化合物，皆為動植物之產物。故以為彼等之所以能產生與夫生存，皆有賴於「生活力」，因使之暫去其電化學定則之束縛，以為如此可避免爭論矣。然至 1828 年，弗勒首破此種希冀，氏混硫酸銨與氰酸鉀以求得氰酸銨，結果則溶液蒸發而剩尿素！氰酸鹽此時屬無機類，其後不久得其自元素以製取之法，是則動物有機體中人所熟知的有機產物之合成，已全部成功矣。此後又發見他種合成產物。所「謂生活力」之假定至此遂失所憑依。可知有機化合物正與無機者同，其存在亦必由於化學親和力。關於化學親和力之特質，柏齊利阿斯早加研究，蓋即示「正負電之二相反力\*\*\*因並無第三力也」（見第

102 頁)。欲應用此理論於有機化合物，必須視彼等如鹽之由正負成分組成，然此類化合物大抵皆非電解質，故其成分之本性及組成亦僅能藉基於他種化學經驗的事實之假定而斷定之矣。

以太林說——杜馬於 1828 年，即弗勒之發見之年，宣稱凡與乙醇相關之質素悉可視為乙 之加成物，若是則更深之認識可得。杜馬之碳與氧，其原子量各為六及十六；若直取其化學式，將使吾人費無謂之曲解，故改援今用原子量以釋明其意。

杜馬稱凡屬乙基鹵化物皆可視為乙炔與鹵酸之加成物：醇為乙炔與水；而醚為乙炔與較少之水之化合物；乙酸乙酯為乙炔、水、與乙酸；乙基硫酸則為乙炔、硫酸、與水之加成物，見下表：

|      | 今 式             | 杜 馬 式                        |
|------|-----------------|------------------------------|
| 氯乙烷  | $C_2H_5Cl$      | $C_2H_4 + HCl$               |
| 乙醇   | $C_2H_5OH$      | $C_2H_4 + H_2O$              |
| 醚    | $(C_2H_5)_2O$   | $2C_2H_4 + H_2O$             |
| 乙酸乙酯 | $CH_3COOC_2H_5$ | $2C_2H_4 + C_4H_6O_3 + H_2O$ |
| 乙基硫酸 | $C_2H_5SO_4H$   | $C_2H_4 + SO_3 + H_2O$       |

此種化學式，視似牽強，然未嘗無充分之實驗證據為之維護。其於醇之由脫水劑作用而生成乙炔及醚，酸之作用於醇而生成酯，以及硫酸之作用於醇或乙炔而生成乙基硫酸也，解釋殊妥。

杜馬以為此說尚有一種優點。蓋此表之乙炔且與氮相似也。吾人已見因氮與他種鹽基之顯有差別，致令得維冀自此中求氧（見第 84 頁），而柏齊利阿斯且疑氮之非元素焉。然依杜馬說，則氮可在有機根中取得適當位置。氯化銨  $NH_3 + HCl$  與氯乙烷相比，乙酸

鉍  $2\text{NH}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  堪與乙酸乙酯相比，餘依類推。氏大爲此特點所惑，至稱乙烯爲真鹽基，苟其入水可溶，當使石蕊變藍！

**苯甲醯基**——柏齊利阿斯以謹慎之保守態度接受新見。凡此皆具二元之本質，特忽於氧之重要——其體系中之生命點——耳。氏謂杜馬已覺得一有趣之建議方法，以表所論之化合物之關係；然各物之組織實未嘗即若是者也。雖然，從此說者仍衆。1832年利俾喜與弗勒刊彼等名著，即關於杏仁油之文。此物之主要成分，吾人知其爲苯甲醛，實爲此重要類中之首經詳細研究者。二人觀察其氧化爲苯甲酸，轉變成安息香，又藉氯之作用而得苯甲醯氯，再由此物之複分解，可得其碘化物，溴化物，氰酸鹽，及苯甲醯胺與苯甲酸乙酯等。研究之理論的結果可概述之，即在此諸化合物中，顯有一公共根存焉，其式爲  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ，名之曰苯甲醯基。吾人可見此係二倍今之苯甲醯基而成者，蓋由理論的考慮使然，與前論者相若。二人以爲苯甲醛乃此根與氫之加成物， $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2$ ；苯甲酸則此根與氧， $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{O}$ ；苯甲醯氯則此根與氯， $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{Cl}_2$ ，餘類推，此諸化合物互有深切之關係，其存在不容爭辯。柏齊利阿斯觀此卓絕之成功，爲之心移神往，遂乘輿馳函白二人，請以 *Orthroin* 名新根，以示此發見乃科學之新曙光。彼同時又自認乙烯確爲醇團之真根，可名之爲以太林 (*Etherin*)。因此之故，杜馬之原說至今仍稱以太林說。

**柏齊利阿斯與乙基說**——柏齊利阿斯之熱誠歷時無幾。以太林說論氧之重要，未能盡如彼所冀。拉發西揆所定複根之義爲作用如簡根之一團元素，與氧結合則成酸，彼以爲此種措辭其實皆一，因元素之主要功用爲與氧結合也。及至近年，此一部分之定義已經忘卻。



今所重於氰，銨及以太林者，非在其能與氧結合，而在其固之有恆久性。早在 1833 年柏齊利阿斯即決意維護前點，以能與氧結合者謂之根；故根不能含氧。此舉使氏與以太林及苯甲醯基二說決裂，而另立他根以符其體系。氏爲之覓其理由於一殊鮮重要之問題中，以太林說中之乙基硫酸之銨鹽及  $\beta$  羥乙磺酸(isethionic acid)之銨鹽，其式皆爲  $2C_2H_4 + 2SO_3 + BaO + H_2O$ 。氏以爲既不能使一鹽與水互煮沸而變爲他鹽，則此鹽自不含預先生成之水。故另假定一種新根，爲乙基  $C_4H_{10}$ 。乙基之氧化物爲醚；醚與無水酸結合而成酯，猶之金屬氧化物與無水酸結合而成鹽。乙酸乙酯爲醚與乙酸之二元加成物  $C_4H_{10}O + C_4H_6O_2$ ，全與乙酸鈣相似。氏又摒棄苯甲醯基，視之爲眞根  $C_4H_{10}$  之氧化物，而苯甲酸更爲其較高氧化物。氮亦得列入系中，因按照第 101 頁之論辯，如假定成鹽時氮先吸取酸之過剩水分而成氧化銨，然後與酸合，則仍能保存氮與他種鹽基之相似性。以此爲律，則硫酸銨應書爲  $NH_3O + SO_3$ ，硝酸銨爲  $N_2H_5O + N_2O_5$ ，而乙酸銨爲  $N_2H_5O + C_4H_6O_2$ 。

今列舉 茲特式於下，以見其見解之大要：

|                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| 乙基, $C_4H_{10}$        | 乙酸鈣, $C_2O \cdot C_4H_6O_2$   |
| 醚 $C_4H_{10}O$         | 乙酸乙酯, $C_4H_{10}O, C_4H_6O_2$ |
| 乙醇, $C_4H_{10}O, H_2O$ | 氧化銨(註), $(NH_4)_2O$           |
| 乙酸(註), $C_4H_6O_2$     | 硫酸銨, $NH_3O \cdot SO_3$       |
| 冰乙酸, $C_4H_6O_2, H_2O$ | 乙酸銨, $N_2H_5O, C_4H_6O_2$     |

利俾喜從其意見，稱醇爲醚與水之化合物， $C_4H_{10}O + H_2O$ 。因此

(註) 此係假想的。

一事，氏與杜馬大起爭論，惟吾人無暇細道其詳。杜馬於 1837 年轉變舊見，遂與利俾喜共同研究有機化學。此「好感時期」(era of good feeling) 實狂風暴雨前之一瞬恬靜耳，然局勢尚有趣，因其所示乃柏齊利阿斯最後之大勝利也。當此之時，電的二元論以正負元素或根之與氧化合為據，雄踞於有機及無機化學界中，絲毫不容他說有爭辯之餘地。然而此種情況豈能久乎？

利俾喜之乙醯基說——1839 年利俾喜又重行修正己見。此前不久，累諾曾以鹼處理氯乙烷而得二氯乙烷，因以  $C_4H_6Cl_2$  表之。此物含氫過少，不足為一以太林化合物，自應採  $C_4H_6$  為根。利俾喜名之為乙醯基，其意以為醋酸可為此根之氧化物。醋酸與醇得自同一觀點以式表之，因以太林今可視為乙醯基與氫之化合物，而乙基則由以太林與氫或乙醯基與較多之氫所成。利俾喜稱其諸說中，惟此最晚創者能協調以太林與乙基二說，言下意頗自滿。然彼又安知外表雖臻和諧，而根之原則已盡為所摧殘乎。

復習——適所概陳之理論的概念，常統稱為第一根說。以太林說居首，而根之實有性為其主要觀念之一。又假定根先存於化合物中，其獨有之行為可決定此物之化學性質。此說曾一度為根能自由存在說之要義。乙烯即其一例，而氫及游離之雙二甲砷尤為真複根自由存在之確證。及至為求一致起見而以乙基代以太林後，則有機及無機之結合在形式上雖尚相似，而真化合物已為假想之團所壞，誠如杜馬之言。至於以乙醯基代乙基，則更祇為諧和及便利計矣。此時根已成人造物，其義亦改，應解為追探原始關係之便利而設之元素團，蓋漸具今之雛型矣。此說雖時人贊納者少，但並未犧牲實義以

全巧說，此後惟柏齊利阿斯尚信其主要原則爲真，而奮起對杜馬突施之猛烈攻擊作有效之抗禦焉。

### 參 考 文 獻

此時期中所論諸人之特質，詳見同事者之手札。其最佳者有：Mitscherlich, *Gesammelte Schriften*, Berlin, 1836, 有柏齊利阿斯手書數篇。*Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler*, 1901, 著者高拉什, Leipzig; 及 *Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler*, 1838, 著者荷夫曼, Leipzig Frederich Wöhler, ein Jugendbildniss in Briefen, Liebig, 1900 爲弗勒幼年函集，歸 Kahlbaum 印行。

利偉喜個性極動人，Volhard 所作，Leipzig, 1904 述其權威生活，Athenstone 著，New York, 1895 所述較簡略，爲英文本。Ostwald's Grosse Männer 詳論其性情，1875 年荷夫曼在倫敦化學會之講辭，於翌年分別印行，書名 *The Life and Work of Liebig*。其德譯本見 *Zur Erinnerung an Vorangegangene Freunde* (3 vols.), Braunschweig, 1868。此集中並有關於弗勒及杜馬之紀念講辭。Thorpe's Essays 亦論及二人。

上章已言欲得科學工作之資料，莫如求諸刊物報章。如無此種書報可得，請讀前示 Kopp 與 Ladenburg 所著。利偉喜與弗勒所作關於苯甲酸根之文見 *Ostwald's Klassiker No. 22*

## 第十三章

### 柏齊利阿斯所受之反動力

有機化學中之置換——相傳杜馬之研究置換現象，其動機蓋由推勒利斯 (Tuleries) 某盛大交際儀式爲蠟燭之窒息氣體所敗壞而起。其事已經荷夫曼證實，杜馬察知此燭外形如常，惟燃時則發鹽酸之霧。證明所用之蠟係經氯漂白者，故氯得參與化學作用。氏立取有機化合物多種，分別以氯與溴處理，結果則皆係氫被相當量之鹵素所置換。此律雖非普遍，要亦普通。又此種置換於性質之改變，大抵甚微。

核心說——約當 1836 年，法人羅隆 (Laurent) 曾擴充此意以成一能機變而可理解之系統，名之爲核心說 (Nucleus Theory)。實則卽係一種根說，惟規定若置換易於進行時，可隨時產生新根，故此說幾在任何情況之下，可以通行。用作分類體系，其功尤著，因此格美楞之偉大手冊 (Handbuch) 中，亦採納之。吾人於此無暇道其詳，蓋以其悉由人爲，未常爲化學泰斗所許也。利俾喜於實驗方面竭力加以攻擊，柏齊利阿斯竟斥其不足爲理論，而杜馬則置若罔聞，蓋彼正亦有類此之意也。

第一模式說——1839 年杜馬以氯處理醋酸而得三氯乙酸。此新生酸之組成雖大異於前，而性質幾無差別。兩者之鹽基度相同，混鹼蒸餾，則一生三氯甲烷而一生沼氣，示此二物之關係與其酸同。氏據

此數反應而創其後來著名之第一模式說。述化學的模式與機械的模式之不同，前者以三氯甲烷與三溴甲烷之極相似者屬之，後者則形式上較為相似而其關係仍為置換者屬之。第二類之例見下表：

沼氣…………… $C_2H_2H_6$

甲酸…………… $C_2H_2O_3$

三氯甲烷…………… $C_2H_2Cl_6$

氯化碳…………… $C_2Cl_2Cl_6$

由上可見，書寫化學式，以未能免俗，故仍援二元舊例，然二元之精神已盡亡矣。杜馬以化合物中原子之關係與太陽系之行星相較，氏以為化合物之構成從化學模式，其性質隨造成此式之原子數並彼等之相對位置而定。原子自身之本性殊鮮重要。氏又切陳前此諸根說之共有弊病，即不論某物在化學行為上是否需分為二部，皆一律如此分之，誠屬無謂。故主任何化合物皆為一體，即當其生成時有電力現象，亦非必為二元，且各特殊原子上亦無定數電荷。

此新創之理論因例證激增而流行漸盛。時杜馬方興高采烈，恣意運用之，致多識者皆深奇之焉。彼渴冀置換現象見於每一反應。認知非僅氫可置換而已，即鹵素、氧、甚或碳亦無不可。——且皆不變原有模式，置換物則元素與團，兼而有之。故他人心目中的不相關物，唯杜馬知其有聯繫焉。全部思想險為此種極端見解形成笑柄，如1840年有署名文特勒(註)(S. C. H. Windler)者，發表一文於年報(Annalen)上。敘彼以氯處理醋酸錳所得之特殊結果。先置換其中之氫，次氧，次碳，末錳，所得產物與原有之醋酸物相似，而成分則僅氯

(註) 文為弗勒所作。

木耳。又稱巴黎所產某種織物，質係純氫，而具棉之性狀，可作睡帽！

化學界先導對此種善意嘗試，雖多加以譏嘲，然猶深信新說頗多健全可採之處。至於柏齊利阿斯，則吾人可知其非惟態度嚴峻，且誓死反對之也。

柏齊利阿斯之態度——羅隆之創核心說也，柏齊利阿斯痛斥之，不稍容忍，因其言根中之氫可為氧所置換也。氏以為鹵素與硫皆為負元素，使之替代複合體(Complex)中陰電部分之氧固可，蓋猶之鹽中之金屬可互相替代也，若謂其竟能替代正根中之氫而不變化學性質者，則誠有不可思議者矣。故杜馬對二元論施總攻擊之意見，在柏齊利阿斯之視為非可言喻之偽說者，自不言可明矣。僅就三氯乙酸言，氏凡可加否認者，悉拒絕之，並力主二酸之毫不相似。然至1842年美爾孫斯(Melsens)使氯化之酸復歸於醋酸而完成反逆置換後，此相似性即無容再辯，至是柏齊利阿斯遂另作新式，以避其鋒。醋酸非復昔之 $C_4H_6$ 之簡單氧化物，而為與 $C_2H_6$ 團結合之草酸 $C_2O_3$ 之「共軛」化合物。此團名為聯繫物(copula)，杜馬與羅隆所稱之置換，蓋在其中行之——顯以此團非酸之性質之所寄也。

醋酸…………… $C_2O_3, C_2H_6$

三氯乙酸…………… $C_2O_3, C_2Cl_6$

此種犧牲半個分子以保全另一半於二元素之奇巧試圖，後大為科爾培(Kolbe)所用。然在當時，無不視之為不自認輸之權宜之計也。

1837年利俾喜與杜馬予柏齊利阿斯之另一學說以打擊。此次係以酸之氧說為的，其理由則取自四年前格累姆之研究論著。

**格累姆**——**格累姆**(Thomas Graham 以 1805 年生於格拉斯哥，年十九卒業該地大學。旋入愛丁堡之荷普(J. C. Hope)實驗室，越二載，返故居教數學與化學，初為私人教師，後始任教於機械研究所(Mechanics Institute)及安得松學院(Andersonian Institution) 1837 年被聘赴倫敦之大學專校(University College)，1841 年其 Elements of Chemistry 成，拉姆塞爵士(Sir William Ramsay)於 1908 年譽之為此類著作中最佳之一。有俄托之德譯本，為著名格累姆俄托一書之藍本。

1836 年氏任倫敦皇家學會會員，1841 年任倫敦化學學會第一任會長，荷夫曼於 1862 年繼之為德國化學學會會長(Die Deutsche Chemische Gesellschaft)。

1854 年氏繼赫舍爾爵士(Sir John Herschel)為造幣廠廠長，以此自終，卒於 1869 年。早在 1829 年氏已攻氣體之擴散，由是發見其著名定律，即擴散速度與密度之平方根成反比。繼又攻液體擴散而奠定滲透現象之基理，並區別品質與膠體溶液。稱氏為膠體化學之始祖，實可當之而無愧。關於磷酸之研究，發表於 1833 年，吾人即將論及之。其科學論著經揚格與斯密斯(Young and Smith)二氏於 1876 年蒐集印行，全集計八大開本紙 660 頁。拉姆塞爵士以之比波義耳而對卡文提什與得維。

**多元酸**——二十世紀之化學家所最難置信者，無過於 1833 年間之視酸皆為一元，即硫酸、草酸、與碳酸亦在內。此數種酸在吾人視之，幾可自明其為二元，因其可生酸式鹽也；然應知一元酸之如氫氟酸者，亦有酸式鹽，且二元系之以式表此種化合物也，全不與今之

見解相符。如以鉀之中性鹽與酸式鹽為例，二者之式各為  $K_2O, SO_3$  與  $K_2O_2 \cdot 2SO_3$ 。後者稱過硫酸鹽，以示鹽基與二倍中性鹽中之酸結合。此式確未計及今  $KHSO_4$  所示之附加水，惟為符合吾人已知之觀點起見，故視之若結晶水。此外，如重碳酸鉀  $K_2O, 2CO_2$ ，過鉻酸鉀  $K_2O, 2CrO_3$  等，其名皆尚存民間，而未例且示二元論之隱匿酸與焦鹽 (pyro-salts) 之差異焉。

此時之化學家多取鹼金屬之原子之量二倍數值，故書  $KO, SO_3$ ， $NaO, SO_3$ ，及  $CaO, SO_3$  等，蓋亦一障礙也。當時雖因原子價之概念尚未成立，又無立足之論據，致縱有原子價之暗示，亦將導趨歧徑，然彼等此舉，實使一價與二價金屬之區別，全部混淆。水之應書為  $HO$  或  $H_2O$ ，決非時人之所能定，故在此物能之下，即言及氧之原子價，亦為背謬也。

格累姆研究磷酸時，已知之磷酸鈉有二。一為今之焦磷酸鹽  $Na_4P_2O_7$ ，一則通常之磷酸二鈉  $Na_2HPO_4$  也。讀者應知後者對於酚酞及其他指示劑為中性。二者之殊異性質為一之溶液與硝酸銀相合而生白色沉澱物，一則黃色。柏齊利阿斯觀察在後者之情形中，沉澱既竟而液呈酸性，顯係利赫忒定則例外之證（見第 58 頁）如不計其水分，則雖有此種性質上之差別，二物似皆可以  $2Na_2O, P_2O_5$  一式概之，其間關係蓋一異構性之實例也。格累姆之基本的實驗發見為加熱於通常磷酸鹽，則失去其所含之水，餘物轉成焦磷酸鹽，此時若加以硝酸銀，自能得白色沉澱物。其間之差別自在所失之水，此水且決非結晶水，否則二鹽之溶液將為一物。氏又續行製取其偏磷酸鹽，而示其與酸式磷酸鈉  $NaH_2PO_4$  之關係，適符於焦磷酸鹽之與（所謂



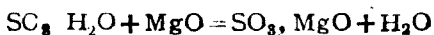
之)中性磷酸鹽。再者,磷酸之重鹽,其性質與二種各含一金屬之磷酸鹽不同者,亦可製取,於是結論即爲此處有二或二以上之鹽基結合於同一分子中,而格累姆且能示彼所發見之關於磷酸者,試之於砷酸亦然,氏遂斷定此種酸之主要物爲水量。故其視酸也,非復拉發西與柏齊利阿斯之金屬之氧化物,而實爲此種氧化物與適量之水(氏該之「鹽基性水」)之化合物矣。鹽之生成,蓋由於金屬氧化物之置換此鹽基性水也。下表示數種通常磷酸鹽之組成分,以格累姆式與今式對照,足爲釋明此種見解之助。

|       | 格 累 姆 式                          | 今 式             |
|-------|----------------------------------|-----------------|
| 磷酸    | $P_2O_5, 3H_2O$                  | $H_3PO_4$       |
| 第三磷酸鈉 | $P_2O_5, 3Na_2O$                 | $Na_3PO_4$      |
| 通常磷酸鈉 | $P_2O_5, 2Na_2O, H_2O$           | $Na_2HPO_4$     |
| 焦磷酸鈉  | $P_2O_5, 2Na_2O$                 | $Na_4P_2O_7$    |
| 焦磷酸   | $P_2O_5, 2H_2O$                  | $H_4P_2O_7$     |
| 酸式磷酸鈉 | $P_2O_5, Na_2O, 2H_2O$           | $NaH_2PO_4$     |
| 偏磷酸鈉  | $P_2O_5, Na_2O$                  | $NaPO_3$        |
| 偏磷酸   | $P_2O_5, H_2O$                   | $HPO_3$         |
| 磷酸氫鈉鉍 | $P_2O_5, Na_2O, (NH_4)_2O, H_2O$ | $Na(NH_4)HPO_4$ |

由上可知格累姆之結論尙未能破沿襲之酸論。祇其言遊離酸及酸式鹽中「鹽基性水」之代行正成分之任務爲新奇耳。

利俾喜之於多元有機酸——1837年利俾喜與杜馬獨究多元有機酸以廣格累姆之所作。吾人尙能憶及此時彼二人已宣告妥協,並稱此後共攻有機化學。然不久嫌隙復生,共營之結果祇發表短文一

篇而已。翌年，利俾喜即與杜馬絕，自行研究檸檬酸、酒石酸、 $\beta$ 己二烯二酸 (muconic acid) 及三聚氰酸，斷其皆為多元酸。氏用以決定所處理者處理是否為多元酸之準則，為含有鹽基達二或二以上者之鹽類之生成；例如以碳酸鈉與氨之混合劑中和酒石酸，則得與酒石酸銨或其鈉鹽不同之重鹽，氏以為此乃酒石酸必中和二個鹽基原子之證。其結論固正確，然所用之方法則不無瑕疵，因其使氏於硫酸一例誤入歧途也。此酸與相當量之碳酸鉀及碳酸鈉之混合劑相和，則得二種硫酸鹽之混合物。致令氏誤認之為一元酸。氏所作中尚有類此之小錯誤甚多，凡此與其自此中取得之有力結論相比，即顯見重要。氏先棄格拉姆施用於磷酸及砷酸之組成說。在此數實例中，自一酸之鹽得他酸之鹽，祇逐去其水即得。然在有機類中，則試一思酒石酸或檸檬酸蒸餾時所生複雜反應之多，即見兼採此理之難。若有機酸中之結晶水已去，則酸中尚剩之任何特殊水分實無法令其別於其他之氫氧原子，且除為求理論上之一律外，亦無理由可假定此種水之存在。就事實言，利俾喜對於為二元論所加諸有機化合物上之各種假想的水之形式、瞬感厭倦，終覺不如棄酸之氧說之為簡妥，因另定此種質素之義為「化合物之含有能為金屬所替代之氫者」。吾人尙憶多年前得維曾對此點有所推進，然以遭柏齊利阿斯之壓迫，故其見解之應用祇限於無氧之酸，而柏齊利阿斯尚否認氮為元素至最後一瞬間，以維持諸酸說之一致。氏力辯苟氮酸可存，則如硫酸之作用於氧化鎂者：



當與鹽酸之作用於此鹽基全異：



然終寧棄拉發西挨之氧說以納此矛盾，而不欲復以僅有之論理的方法保其完整。利俾喜則取此步驟，而以殊力之語表之：

吾人以二組形式解釋同一現象；以最繁多之性質予水者，蓋出於不得已；今已有鹽基性水半水化水 (allyhydrate water) (註)，結晶水；吾人見其入於化合物而停止行上述任何機能，所以如是者，無非爲使吾人有所別於鹵素鹽及氧鹽耳，實則此區別非化合物自身所有者也。無論自彼等何種關係視之，皆有相似之性質焉。

柏齊利阿斯之竭力抗拒，自在讀者意中，然利俾喜之見解終冠絕於時，時人雖仍援舊法書含氧酸之鹽，而實非心之所願，徒爲習俗所騙耳。舊觀念在命名法中根深蒂固，今之著作中猶偶或見之。

讀者應知利俾喜之發見，實未全與酸及鹽之二元概念相違。前者仍可書爲氫與如  $\text{SO}_4$  等根之化合物，然如此則此觀念之歷史的聯繫已斷，何異於全部毀棄哉。當時傾向咸注重於後者，一元之概念迅取代舊有諸二元說，吾人已見杜馬正蘊釀其有機化合物皆棄於一元模式及彼此以「置換」相關聯之觀念。「置換」一語遂成當時口號，而鹽之定義亦始改爲金屬「置換」氫後時之酸矣。

蒸氣密度之用於計算分子量——柏齊利阿斯之受挫於此種攻擊，已非一次，吾人尙憶氏用以選擇原子量之基本準則爲該律薩克之氣體化合體積定律，卽同體積之元素氣體含有同數之原子，1826年杜馬或阿佛加德羅理論之趣，設計作今稱杜馬氏蒸氣密度決定法以試之，結果失敗，氏本冀在蒸氣密度與化合量之間有嚴格之比例可得，及至蒸發汞與硫，則所獲之值殊與簡單如是之假說不符。彼自可假定元素氣體分子之原子數爲一常數，如吾人所爲，然當時此種

(註) 利俾喜用此名詞代表如  $\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$  等酸鹽之「鹽基性水」。

假定似尚無其他獨立之憑證以爲之辯明，故杜馬祇得更易其結論，謂蒸氣密度於分子量之測定，並非可恃，即柏齊利阿斯亦不得不允納之，然仍限制該律薩克假說，使僅能適用於在常態下爲氣體之元素。誠然，此通則一經若是制抑，已幾至毫無價值可言。

**多形性**——餘如同形性及原子熱諸定律，所遭亦蹇。蓋自比熱可用較準確之方法測定後，漸見至少在常溫界限內，丟隆格與柏提定律已不能施於低原子量之元素。又有進者，密特射利赫之發見多形性，亦足減弱其前所有同形性之理論的結論。苟同一質素能成多種結晶形體者，又何貴乎有根據事實(或僅係巧合)之不同化合物有時亦生同形之結晶體之假定哉？

**法拉第定律**——柏齊利阿斯更受困於法拉第定律。1834年法拉第正覓其他證據以明加爾法尼電即靜電時，偶思得一分解碘化鉀之標準比較法。氏藉萊頓瓶放電於一曾經澱粉及碘化鉀溶液潤溼之濾紙，則見正極接觸之處即現藍斑。更另以一小加爾法尼電池，試其產生同深度藍色所需之時間。推究其理，以爲二例之中，所經電量必一。氏既有此觀察，遂繼之以一組長而堪注意之實驗，以電流分解多種不同之質素，而比較電極上所生之物量與串聯之稀硫酸液所生之氫量。獲知在諸例中，其電量皆與物之化合量成比例。

由此結果，氏深信化學親和力與電流爲一事，且以爲已得前所未有之原子量決定之最佳方法，因此時氏覺祇一正一負之二原子所成之鹽能爲電流所分解焉。然據此假定所得之值，未能與柏齊利阿斯之原子量相符。就元素氣體而言，柏齊利阿斯信該律薩克同體積含同數原子之說。以氫爲單位，則氧之原子量爲十六，而水之式爲

$H_2O$ ，然水每產氧八克，則氫生一克，故法拉第謂水之式應為HO，而氧之原子量為八，此論復可推之於碳、鈣、及其他諸元素之原子量，使之皆為柏齊利阿斯者之半，而鹵素之量則如舊，此各數值大致與1813年武拉斯吞所創之「當量」相同。惟大陸方面，尚為柏齊利阿斯之盛勢所凌，未獲採納，然頗流行於英，且此後為用愈廣，不知其適足以戕賊科學也。

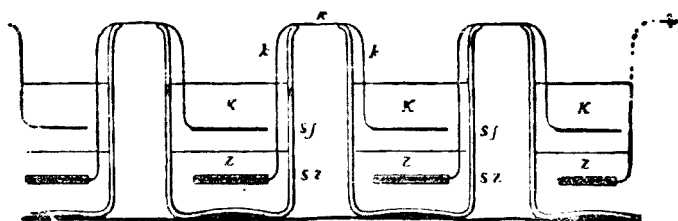


圖 · (柏齊利阿斯用以辯護接觸說。加發正電流之起源之實驗。)

法拉第電之研究——適所概舉法拉第之著名電學中之實驗研究(Experimental Researches in Electricity)之一部為電化學特殊範圍上最重要之貢獻，且使後來之大發展直進無阻，氏之引用「陽極」「陰極」「離子」等在今電解說上極佔重要之名詞，皆在此時。彼固未知電解質僅賴簡單之溶解即能解離，且其離子在個別情形下亦不全似吾人所假定者。雖然，彼確認離子為已溶之質素在電解時能帶電之部分。凡此皆使其概念流行於後世者也。

無論何時化學當量為電流所轉變，常有一定量之電流隨之，此點立見重要，頗足示法拉第之聰明。電源說之舊時爭論，由此得以顯明(見第76頁)，氏了然知此蓋電池中化學作用之結果耳。然恃此以制柏齊利阿斯，則毫不見效，蓋後者自轉從接觸說後，無時不稱

有一絕對決定之實驗足證之焉。其中理由，大概如此：簡單電瓶由銅、鋅、與硫酸所成，信化學電源說者必以電流之生，歸功於酸與鋅之作用。若能另造一種電池，使作用不生於鋅而生於銅，則電流應改其方向。氏遂浸鋅於硫酸鋅溶液中，徐注稀硝酸於此液之上，不加攪動，然後置銅於上液。其初銅固遭侵蝕，惟待二金屬片以一線聯接後，電流立即依慣常之方向進行，而鋅漸溶矣，氏以爲此乃確證電流爲電池中化學作用之因而非其果，且竟至能倒逆此種作用之自然動向也。

法拉第定律再度攻擊柏齊利阿斯，使其神經更形過敏，因由牽涉作用，似對氏以不同電荷由不同元素負帶之假定爲基礎之化學作用說，全部加以恫嚇。法拉第確已明示當電量與變化量成比例時，產生一已知分解所需者，乃電流之強度也，此分解乃用以計量所論之親和力者。迄今能明別此二種概念者絕少，而柏齊利阿斯之不逮學此，自更無論矣。在氏之教科書中，彼曾依法拉第之見解對此作不平之鳴云：

．．．自一氧原子中分離一銀原子之電流即爲使一鉀原子與一氧原子分離者，然無論二物之化合，則前者最疏而後者最固，是則吾人所共知者也。

柏齊利阿斯自不贊同此見解，故雖自知反對無效，仍痛加詆毀。法拉第實驗折服人心之力殊偉矣。

攻擊柏齊利阿斯之聯合勢力——柏齊利阿斯晚年之生活爲痛苦與殘酷所襲，誠屬不幸。氏曾耗其一生之力，專志科學，其造就之深，爲前此所未有；又恃其大才與不倦之精力，爲科學樹無可動搖之基。熟知至於末年，乃日擊自己苦心創成之通則，一一動搖，爲人

棄絕，而此世界竟滿充彼所視為僅足敗事之新學說耶！

於某種意義上，氏固無誤。新發見誠混淆舊說所有之單純與有秩序。例如同形性定律為多形性之發見所損，丟隆格與柏提定律又殊多例外。蒸氣密度亦經證明不足以測定分子量，乃根本由於解離——此現象未明。法拉第之發見更進而對決定原子量之準則悉加懷疑，且直襲素受撫護之電的化學親和力說。利俾喜於多元酸之所作，復自拉發西與柏齊利阿斯努力經營之化學統系中逐去中央寶座上之氧，及至最末——惡劣壞敗至極——電二元論全部傾覆於有機界中，而邪道之魁之杜馬竟創一元論以代之，詔示化學家以電流在化學反應中無重要職務。設柏齊利阿斯易其性情者，當能以其偉大之實驗工作自慰，而毋躁急，然氏自有視其理論的體系至高無上，故不惜耗其晚歲之光陰，以劇烈之直接攻擊施諸其敵。此偉大體系之崩潰實造成使一般人懷疑應用極廣之通則之真可能性之時期，然另一有優於舊者之體系漸排混淆之狀態而出，其中柏齊利阿斯所擁護之重要原則仍各得其所焉。

### 參 考 文 獻

Robert Angus Smith 著有格累姆之生活，格拉斯哥，1884年。Thorpe's Essay 曾闡一章論之。Hofmann's Zur Erinnerung 亦敘及之。其磷酸研究見 Alem. C. Club Reprint No. 10，利俾喜之多元有機酸一文見 Ostwald's Klassiker，No. 26。

法拉第之 Experimental Researches in Electricity 一書印於 1824—1847 年間，再版新本存 Everymans Library 中，研究之大部具見 Klassiker，Nos. 86, 87, 134 & 136。彼等與化學之關係及其影響於時人之思想，詳見 Ostwald's Elektrochemie 所論。

## 第十四章

### 該爾哈特與化學改革——威廉松

二元系既全部崩潰，遂導入一混淆與懷疑時期，當此之時，實無一包含豐富之理論的體系能獲人注意焉。此後探求此種體系之試圖，接踵而起，其初固悉未邀普徧之採納，然間有一二，頗含為後來所重之真理成分。此種運動之最要者，當推羅隆與該爾哈特所創。此二位友人乃彼時革命精神之代表。熱心倡行新法，知已往之不足恃，故奮勇為戰，終使有機與無機之範圍得以分清焉。

羅隆——羅隆 (Auguste Laurent) 以 1807 年生於法國隆格爾 (Langres) 附近之拉福力 (La Folie)，初攻科學於巴黎之礦產學校 (Ecole des mines)。以化學成績優良，於 1831 年得中央藝技學校 (Ecole Centrale des arts et Manufactureres) 之低級位置，繼續在該校受業於杜馬。旋以與其師爭辯，故暇輒從事於工業習作以避之。六載，得博士學位。翌年任波爾多 (Bordeaux) 教授，至 1848 年返巴黎，任造幣廠化驗師。卒於 1853 年。

該爾哈特——該爾哈特 (Charles Frederic Gerhardt) 以 1816 年生於斯特拉斯堡。初赴卡爾斯盧埃 (Karlsruhe) 於 1831—1833 年間學習化學，次年改居來比錫 (Leipzig)。此時氏雖年幼，已試作天然矽酸鹽公式之分類與訂正，而獲柏齊利阿斯之揄揚。其性之所好，於此可見。不久其父命之習鉛白業，然氏殊不耐於工業方面，旋度軍隊



生活，又感厭煩，更赴歧孫與利俾喜同處一載，其天資與熱誠大為後者所悅服。待二次試就鉛白業後，遂據理與父力爭而隻身赴巴黎。因其才能之優，漸為杜馬及其他諸人所重，然所作根說及其敘述諸說時之堅決態度，則在在使較為守舊者視之如仇。181年氏任蒙培利埃 (Montpellier) 教授，七載，返巴黎與羅隆合創一化學學校，成效殊拙。1855年任斯特拉斯堡教授，次年即卒，時幸運之神方臨之而笑也。

有一故事，大意謂在歧孫時，某日該爾哈特方挾巨帙手稿一束，有同學友見而詢之，答稱此乃「未來之化學」。以此擬諸羅隆，正亦適當。二人皆生而為根說之改革者，又當估計同時之科學家及其野心時，咸不得不屈意容忍。一如其他之務此改革者，因此二人乃得相合，1843年後，遂至事事皆共營矣。故吾人於彼等之為科學共同服務，實不能有高下之判也。二人於揭發隱於不相關事物間之重要關係，皆具非常能力。惜乏實驗技巧，而又重其實驗論據，不知其為不可恃。是以反對之者但直毀其結論，而不答其所辯焉。

羅隆之研究置換也。蓋在杜馬之先，其於此原則之運用，亦勝於後者：早在1836年，氏即試作一有機化合物之分類，視其中諸物為數種基本複合體 (complexes) (氏稱之為「根」) 之置換產物，略似今人之自甲烷系之碳氫化合物中推求脂肪化合物。此體系稱為核心說，其中頗多優點，然自經利俾喜與柏齊利阿斯之排斥後，已不復流行於世矣。

1840年之化學表式法——1840年有機化學界黯然有體系缺乏之感。各教本中化合物之分類仍悉依其自然來源，而命名與表式之法混淆尤甚。吾人已見二元論嘗醋酸為今之酞  $C_6H_4O_2$ ，因此，醇與醚

自各成  $C_4H_{10}O$ ,  $H_2O$  與  $C_4H_{10}O$ , 利俾喜 亦二倍酒石酸之公式, 以見其鹽基性, 而有機化合物由是遂多依四體積之原理表式。意即一公式重量在氣體狀態時, 與四單位氫所據之體積相同。最普通之易揮發化合物, 其蒸汽密度之測定, 功在杜馬, 然因有氯化銨、五氯化磷、汞、及硫之反常實例, 故不覺其有權威之重要焉。據四體積書醇與醋酸、而二體積書醚、硫化氫、水、與二氧化碳之矛盾方法, 雖流行於時, 而終無感之者。雖然, 化學家仍多依柏齊利阿斯 普鹽酸為  $H_2Cl_2$ , 氏視酸之分子量為與一分子之氧化鉀或氧化銀結合之量, 故決表二者之式各為  $KO$  與  $AgO$  此法更產生其他弊病, 即硫酸之二元性為所隱蔽也。

上述祇及當時混淆狀態之一部分耳。與柏齊利阿斯 原子量並駕齊驅者, 有武拉斯吞 之當量, 後者因前者勢衰而漸臻普及。然選擇當量之僅有準則, 在表式之最大簡易, 故人人得隨意選擇之。武拉斯吞 書  $C=6, O=8$  者固多, 然應用其他聯合者亦不少。總之, 當時之刊物, 讀之殊令人費解。柏齊利阿斯 不密可否, 為之折衷, 而其事愈壞。當時有所謂橫貫公式 (barred formula) 者, 即氏所造, 畫一線於符號之上, 以示其為雙原子。例如  $HO$  可釋為一當量之氧與一當量之氫合而成水, 或一體積之氧與二體積之氫結合, 以讀者之好惡為準而無一定。

該爾哈特之原子量——該爾哈特 之試行改革也, 化各種化學公式使適於一公共體積基礎。1842 年前, 氏以四體積為標準, 且附作一機敏之辯論, 以攻擊二元論之應用於酸類。時人書醋酸為一真的假想醋酸與水之化合物  $C_4H_6O_3, H_2O$ 。然據之四體積基礎, 水應為

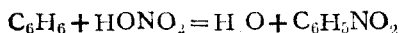
$H_4O_2$ ，則醋酸縱依上法書寫，亦不能含與根相離之水，故二元表式法實不可取。此後不久，羅隆與該爾哈特有機化合物之組成確經證實不誤者，悉加校正，覺各物均可以二除之，遂取二體積為標準。由是而大致與阿佛加德羅假說相符之一組原子量乃得產生。約在是時，累諾於比熱之研究方獲得可貴之結果，大可利用之以維護此種見解，然該爾哈特以專重有機，故物理化學未足發其興趣。彼所切求者，乃一化學比較之標準，曾徧求之於無數化學反應中。以吾人之新觀點視之，其造詣究達何種程度，請讀其 1842 年之名作結語：「原子、體積、及當量皆為同義詞」。即此一點，其所造成之錯誤已與同時諸人無異，

**原子與當量**——當量一語之為障礙也，歷時已有一代矣。吾人當能見利赫忒稱之為在一已知反應中，元素之可以替代或代表另一元素者之重量，其善用此見以符於今義為何如乎。然武拉斯吞之引用此語，則以表一固定之量，吾人可定其義為「最簡之可用之化合量」。此二觀念頗多相同之處，使應用此語者恆兼採其義，致生原子即當量，而一鹽基原子必中和一酸原子之混淆見解。由是而助成酸皆一元之偏見者，固必然之理矣。待格累姆與利俾喜出，而其勢稍殺，然猶未能達其合理之結論焉。原子與當量之最初明別，蓋見於 1846 年羅隆一文。內示當量為依賴於所論反應之本性之一種關係，而原子量之標準則必求之於蒸汽密度。由是而得之結論，乃氫、氧、及氮之氣體分子必含有二原子。氏稱之為二原子體 (dyadides)。此在吾人視之，可謂至簡而至為合理，然時人則無問津者焉。拉頓堡 (Ladenburg) 之評該爾哈特原議，敘當時奇異之混淆狀態，至為佳

妙，當全錄於此。

任何不執成見之人，對該爾哈特為元素而提議之「當量」除去一二例外，即與 1826 年柏齊利阿斯之原子量相同一事，必甚以為奇。又有足述者，該爾哈特並未言及柏齊利阿斯，且不知其所取者，正柏氏之數值也。至於柏齊利阿斯則肆力攻擊該爾哈特之文，是又不知此二意見為一致之證。其尤屬顯著者，則該爾哈特有此提議之時，多數著名化學家（余僅指利俾喜及其生徒而言）已應用氏所認為新原子量（至少包括最重要之元素）之比例，而數年之後，遭該爾哈特攻擊之格美楞當量，又盛行於世矣。

該爾哈特嘉納二原子氣體之意見，因若此則以氮置換氫可視為轉換作用，而得與其他有機反應一致。氏擴充此見，遂成一可理解之化學化合說。以為兩物當反應時，主要之事為數種簡單無機化合物之生成，其餘之原子團則依常法化合：



剩餘說——上述乃該爾哈特剩餘說 (Theory of Residues) 之所本，此說亦稱第二根說，因如上例，剩餘物常與二元論之根有相同之公式。然氏堅決否認其相似性，以為此種剩餘物既無電的特性，又不假託辭以得游離，故根本異於舊根。其所作雖確能為近代結構公式之先導，而氏則深信真正之結構必無可決定。又企圖以公式表示生成或分解之反應，故主同一質素可視其應著重之關係為何而給以不同之公式；如硫酸鋇之式繫於三種不同之生成法，故書  $\text{BaO}, \text{SO}_4$ ； $\text{BaS}, \text{O}_4$  或  $\text{BaO}_2, \text{SO}_2$  咸宜，柏齊利阿斯體系之大錯，即在抑其二而揚其一。

酸之鹽基度——硝基苯類之轉換產物，該爾哈特予以特別名稱，為「共軛化合物」(此語前經柏齊利阿斯用於他義中)，且謂如反

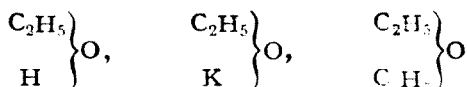
應物有一爲酸性者，則至反應終止時，則其鹽基度必喪失其一。氏以此定則應用於醇與硫酸之生成乙基硫酸，復藉以辯硫酸之二元酸特性，又認知酸式鹽之生成，未可視爲多元酸存在之確證，因鹽類可另取一分子之游離酸也。氏更力稱此種酸類能產生酯、醯胺、及其他酸性物等，並列舉新事實多則以維護此見。

分類體系——該爾哈特所最重視者，莫如一貫的有機化合物合理分類之獲得，故分系排列以試之，其中有同系、等系、及複系 (homologous, isologous, & heterologous 之分。同系之義，喜爾(Schiel)創之，而杜馬用之，等系化合物，在該爾哈特之意，乃指功用相似之質素，如醋酸與苯甲酸，其公式除  $\text{CH}_2$ ，外另有其他差別。至於複雜系化合物，則爲功用不同而有原始之關係爲之聯接者，如醇與醋酸，其中碳原子之數未必盡同。氏以爲每一有機化合物應至少見於不同二系之中，待位置既定，則其整個之化學特性即由此而決。誠如其自作之釋例所云，撲克牌之價值，須視牌色與點數而定。

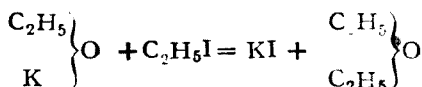
胺類——前述示 1848 年(是歲柏齊利阿斯卒)前之成就，此時新運動已獲意外之擁護，是年浮茲發見第一脂肪胺類，言其與氨之性質極爲相似。其初尚有以二者之組織不同而意見紛紜者，然至翌年則荷夫曼並第二與第三胺類亦皆藉氨之作用於鹵基鹵化物而製成，嗣後無論何人，皆深信此種新化合物乃氨之置換產物，苟依今之通用語，應歸之於氨式。

威廉松對醚類之研究——1850年威廉松開始其醚類之研究，而供給該爾哈特以搜求甚久之比較名詞(terme de Comparaison)。時威廉松方試行製備新化合物，觀荷夫曼以氨處理鹵基鹵化物而得置換

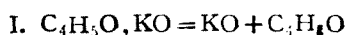
醇。故冀以碘乙烷處理乙醇鉀而獲置換醇。結果則得尋常之醚，初固不無驚奇，後瞬知此實驗確為解決化學上疑難問題之一捷徑。時化學家多書醇為  $C_2H_5O$ , HO。乙醇鉀為  $C_2H_5O, KO$ ，而醚為  $C_4H_{10}O$ 。(C=6, O=8) 惟羅隆與該爾哈特已本諸蒸汽密度，書之為水之置換產物：



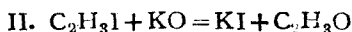
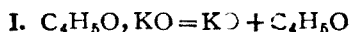
威廉松立見末後之見解，殊與其實驗結果相符，故作方程式：



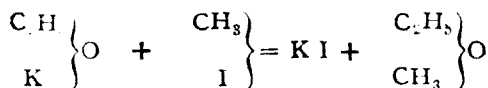
然若假定此乙醇鎊首先分裂為氧化鉀與醚，而後此氧化物與碘化物相反應，則舊說之用以解釋此反應，亦未為不可：



威廉松以極優美而簡潔之方法，說明其為不可能。法以碘甲烷處理乙醇鉀，苟上列解釋為不誤者，則此反應當產生等量之甲醚與乙醚：



在另一方面，如羅隆與該爾哈特對於醚之組織之見解為不誤者，則甲乙醚為反應中僅有之新有機產物：

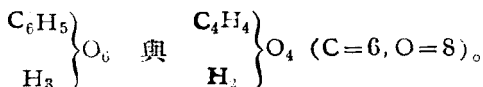


實驗之結果，證後者爲是，新說之第一可接受之證據，由是遂備矣。羅薩與該爾哈特研究各種反應，何止數百，雖能示其體系之合理與可以自恃，然以他種解釋亦能生效，故結果終難令人深服。今則威廉松之不可抗之化學佐證已得，其功用至少可示化學公式須依蒸汽密度而定。新說有此實驗基礎，遂始其感化之任務矣。

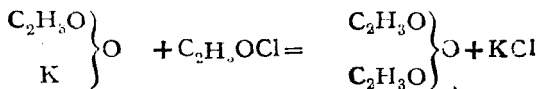
水式——威廉松繼續追求此數實驗之理，先研究他種醚類，次示明非獨醚類爲然，即醇酯與酸亦屬水式。又擴充其見解，並其以爲源自二或二以上之水分子之多元酸亦包括之，例如書硫酸與磷酸爲



此見解待柏特羅出而更形發展。氏示甘油之於醇及磷酸之於硝酸，其間關係實同。浮茲由此發見最簡單之二原子醇——乙二醇，以公式表二物爲

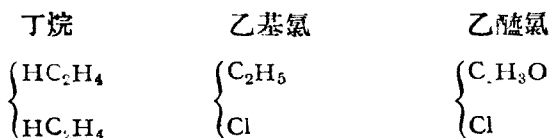


模式說——威廉松之發見，大足激發該爾哈特，後者因其例以醚基氯化物處理鹽類而得一元酸之酐：



此可謂爲其最有價值之實驗工作。吾人已知體系之構造爲其擅長，今除水與氨二式外，氏復益以氫 HH 與鹽酸 HCl 二式，更自前者推求氫化合物與經基編，自後者得經基及醚基之鹵化物與有機鹽基之

鹽類。



是為第二模式說之始，此體系較杜馬者為更明確而通達，凡屬有機化合物靡不載列其中。即保守派中亦有與之為友者，因置換於模式中固皆屬舊根也，故雖對之攻擊甚烈如利俾喜者，於此亦加稱賞。然該爾哈特始終否認根為客觀的實物，且視其模式皆為虛擬形式，蓋用以說明反應及便利分類者耳。其至今流傳之有機化學通論 (Traite de Chimie Organique) 亦採納之。此書於敘述方面，仍不得不用舊有公式及原子量，故不無遺憾，蓋氏雖耗其一生精力專志於是，亦不敢信其辯證能深服人心也(註)。然讀是書者，皆能有深切之了解，故轉從其說者頗衆。書成而氏卒，遂並其最後一分之勝利亦失之矣。

威廉松——該爾哈特之創模式說也，得力於威廉松、浮茲、及荷夫曼最多，具見前述。威廉松 (Alexander William Williamson) 以 1824 年生於倫敦。先後受業於格美楞及在岐孫之利俾喜。末從巴黎之空姆特 (Comte) 攻數學三載，1849 年任倫敦大學專校教授，此後活動一生，輒與該校有所聯絡，重要研究皆次第成於 1850-1860 年間，大都為關於醚之模範工作，如前述。卒於 1904 年。

浮茲——浮茲 (Charles Adolphe Wurtz) 以 1817 年生於斯特拉斯堡，父時方為鄰村佛爾菲斯黑姆 (Wolfisheim) 牧師，1826 年始歸

(註)其友人曾詢以何不用自作之公式，俾得簡潔多多，則笑答曰：「若是將無聯余書者矣！」



故里。浮茲曾與該爾哈特同窗，從學於利俾喜，後為杜馬之助手，此則有似於該爾哈特者矣。以與諸人之友誼較為深誠，故物質上得較高之成功。1853年繼杜馬於醫學學校(Ecole de médecine)之職，1875年任巴黎大學教授。所作除前文略示之胺類及乙二醇之研究外，尚有沿用其名之碳氫化合物合成法，及關於金屬氫化物磷之有機化合物，與羧酸之有價值貢獻。又對於因解離而產生不正常的蒸汽密度之降低的觀念，亦加補充。氏與柏特羅、泰那爾、及其他著名法人曾作埃及之遊，返國未幾，而普法戰起。氏以系出阿爾塞喜阿 (Alsation)，故忠於事法，因脂肪之供給不繼，而完成使燈用菜油為可口食料之法。其服務多屬糧食之供給及醫院之管理方面。氏又勤於習作，縱在研究時期，亦兼著作及稿件。其在文學上之活動範圍頗廣，所作有化學學說之歷史 (Histoire des Doctrines Chimiques)，其首語「化學為法國之科學，其基礎乃永垂不朽之拉發西埃所定」實為抱極端國家觀念之化學家所以常生不和之根原。其較早作品有所譯該爾哈特之 Precis de Chimie Organique。名作則有 Doctionnaire de Chimie Pure et Applique 及 Traile de Chimie Biologique，後者為此時期(1880—1885年)生理化學之代表作。氏卒於1894年。

荷夫曼——荷夫曼 (August Wilhelm Hofmann)以1818年生於岐秣，1836年入大學，擬習法律，後感利俾喜之影響，遂決專志於化學，終造成非常之事業。

1841年氏得博士學位，繼續從利俾喜學，1843年為其助手，1845年任蓬城大學講師，同年應倫敦新創皇家化學專校 (Royal College of Chemistry)之聘，返任教授。利俾喜於農業化學之研究，

在英國頗負盛名，故此新校之創辦人思以利俾喜之高足長其校。荷夫曼遂膺是選，而空索爾特 (Censor) 親王對此委任斡旋亦力。氏研究不倦，蓋一幹練不可多得而善於啓迪之教師也。其在英國之生徒，有克盧克斯、阿培爾 (Abel)、及柏金諸人。氏以苯胺始其研究，一生所作大抵與此類之化合物有關。1853年柏金之製備第一苯胺染料，助手彼得格利斯之重氮化合物初步研究，皆完成於其實驗室中，重氮化合物於後世之染料化學極爲重要。總而言之，氏之工作雖鮮有直接關於工業問題者，然對於此種成爲焦油工業基礎之重要有機化學原則，仍不斷有所論及。因此之故，今之德人頗熟於追溯白荷夫曼返國後，在此特殊範圍內，有卓越開始之時期。是蓋始於1864年，入蓬未幾，即被聘赴柏林，在該地繼續努力研究，卒於1892年。

荷夫曼兼擅著作及講演。任德國化學學會會長時，輒以作追悼講詞或草訃聞爲務。凡此悉經其編爲有真傳記價值之作品。Zur Erinnerung an Vorangegangene Freunde 集其大部，堪爲化學回憶錄與價值認識之可靠寶庫。

### 參 考 文 獻

Charles Gerhardt, sa Vie, son Oeuvre, sa Correspondence 爲其子 Charles Gerhardt 及 E. Grimaux 所作，巴黎，1900年。此書爲一權威傳記作品。然以恆言該爾哈特及犧牲於同時代人之手，故印象不免悲痛。Ostwald's Grosse Männer 亦有其有趣記載，然事實皆據諸於前書。Le Centenaire de Charles Gerhardt by Marie Tiffenau 經法國西化學協會 Société Chimique de France 出版於1916年，於該爾哈特之工作有同情之記載。

威廉松之研究經 Alambic Club, No. 16 再版。浮茲 二醇之研究見 Klassiker

No. 17). Hofmann's Zur Erinnerung 及 1888 年 Bulletin de la Societe Chimique 中 Friedal 所作，於紋浮茲，皆極富興趣

The Chemical Society Memorial Lectures, London 1901 有 Playfair, Abel, Perkin 及 Armstrong 之講辭，德國化學學會於 1900 年亦刊一紀念冊，名為 August Wilhelm von Hofmann, ein Lebensbild 係由哲科布，佛爾哈德 (Jacoo Volhard) 作傳記部分，埃密爾斐西耶 (Emil Fischer) 作化學之部。

## 第十五章

### 自模式說至原子價說之轉變

當該爾哈特與羅薩方奠模式說之基時，另有化學家二人——科爾培與佛郎克蘭——自另一方面經營與此完全不同之思想。

科爾培——1818年科爾培(Adolph Wilhelm Hermann Kolbe)生於革丁根附近之埃利豪孫(Elliehausen)，年十二始從弗勒攻化學。1842年在馬爾堡(Marburg)爲本曾(Bunsen)之助手凡三載，復赴倫敦而就學於普雷腓爾(Playfair)。

1847—1851年間，氏專務各種化學刊物之著述工作。次年繼本曾於馬爾堡之職，1865年任來比錫教授，直至卒於1884年時爲止。初，埃爾德曼(Erdmann)卒後，氏主編應用化學雜誌(Journal für Praktische Chemie)，時爲1869年。氏非惟善於教誨，抑且具創造之天才，此與其見解之卓越及其辯論式作品之嚴酷與惡毒，俱見稱於時。又與利俾喜同，亦主張教授化學須注重實驗工作。

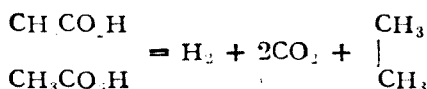
佛郎克蘭——1825年佛郎克蘭(Edward Frankland)生於蘭卡斯忒(Lancaster)附近之徹赤坦(Churchtown)。初入藥舖爲徒凡六載，繼赴倫敦從普雷腓爾作有系統之研究。識科爾培於其地，因亦續爲本曾助手。1847年返倫敦，任教某校，1851年任曼徹斯特之俄恩斯專校(Owens College)教授。後六載爲聖巴托羅牟醫院(St. Bartholomew's Hospital)講師。1863年就皇家學院教授凡二載。繼荷夫曼

任皇家化學專校教授。時該校已與礦產學校 (School of Mine) 合併。1899 年作諾威 (Norway) 之遊，卒於途中。其有機化學之貢獻多可注意者，如倫敦飲水供給之實地工作，價值甚大。1868 年與羅克頁 (Sir Norman Lockyer) 共究太陽之光譜時，發見非地球上諸元素所有之光線，因名此未知物質為氫。

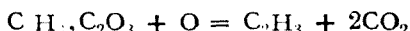
佛郎克蘭與科爾培皆不以該爾哈特之見解為然，以其模式過於造作，未可為真正化學體系之基礎也。故二人返而求諸舊根說，自其中另建他物，思有以勝之。

韋化學物——自杜馬之發見三氯乙酸及其與母酸之相似性出 (見第 119 頁)，而舊有根說傾覆。時柏齊利阿斯正書「無水」醋酸  $C_4H_3O_3$  ( $C=6, O=8$ ) 為負氧與正根  $C_4H_3$  之化合物。自不願接受此氯之化合物之相對公式  $C_4Cl_3O_3$ ，因此舉將使根中混有負元素也。計惟有更正其式，書之為  $C_2H_3, C_2O_3$ ，使成「無水」草酸與其所謂聯繫物之「甲基」之「共軛」化合物 (加成物——見第 135 頁)。當氯化時，草酸——真實的電化學化合物——不變，而聯繫物 (此名詞實為此目的而創) 則為所置換。此蓋常人視為權使前有諸說失效之計。然柏齊利阿斯則決不承認此點，而科爾培與佛郎克蘭覺果能證明醋酸含有甲基與草酸者，則此說前途有光明焉。

科爾培合成法——科爾培自信當電解醋酸時，確已示明此點。嗣後此反應即成一重要合成法，吾人解之如下：醋酸  $CH_3CO_2H$  分離為 H 與  $CH_3CO_2$  離子。電解時，氫見於陰極， $CH_3CO_2$  分裂於陽極，生成二氧化碳與乙烷，後者之產生，由於二氧化碳放出後所餘二甲游基團之結合：

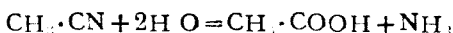


科爾培之解釋似更簡明。氏以爲醋酸爲甲基加草酸，故電解時，後者氧化而成碳酸，而甲基乃得游離矣：

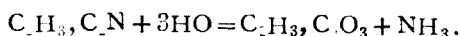


吾人今固知科爾培所獲者，實爲乙烷而非甲基。此證明乃得之數年之後，故科爾培之結論似極爲合理。

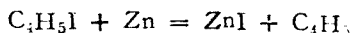
其他反應之可用同理解釋者，亦經觀察。佛郎克蘭與科爾培首先試驗乙腈之水解作用，今表其式爲：



二人視此物爲甲基與氰之化合物  $\text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{N}$ ，此點與吾人同，又因氰經水解而生成草酸，故以醋酸之生成爲其見解之證實：

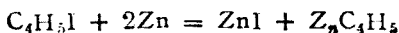


經基鎊——終至 1849 年 佛郎克蘭以鋅處理碘乙烷而得丁烷。惟氏視之爲乙游基：



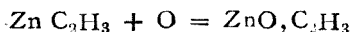
其情形一如科爾培之自視其電解產物爲甲游基。惟此時尚無駁斥之者，故佛郎克蘭奉之爲辯證其見解之最善理由，蓋信舊根說者，咸以根之隔離爲其存在之最佳證據也。

佛郎克蘭視經基鋅類之生成，在前一反應中爲副產物：

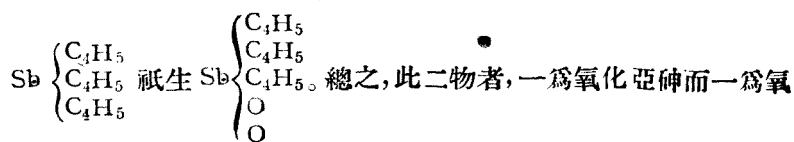
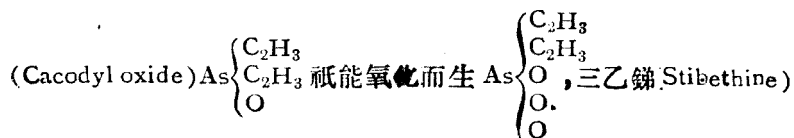


此類質素因其組成之出於意外，及其物理學性質之殊特，以及合成

反應之得藉此完成，故大獲注意。佛郎克蘭之得名，恐即因此，氏更進而研究，遂放棄電化學見解。因如按後說，則聯繫物對於一化合物之另一組成質之化合能力 (combining capacity)，將不生影響，而例如甲基鋅者，氧化之後，應產生甲基氧化鋅：



然此種反應決無產生之理，佛郎克蘭知在每一與金屬結合之烴基羣中，金屬與氧結合之能力，通常均減少一倍 (註)。如氧化雙二甲肷



化錫，其中之氧，已有一部爲他根所置換，然此實與模式說之觀察點無異，其式雖不盡似羅蓬與該爾哈特者，而於有機化合物一若無機化合物之可以根置換其中元素者，則氏之意見亦與彼等一致。其大概議論見下：

佛郎克蘭論原子價之研究——試一察各種無機化合物之公式，即一淺識之人，亦能見其組織之勻稱；氮，磷，錫及砷之化合物顯呈有與三或五當量之其他元素結合之趨勢，由此比例而求此數物之親和力，最爲可靠；如在三原子團中，有  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NI}_3$ ,  $\text{NS}_3$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SbO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{I}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AsO}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  等，在五原子團中有  $\text{NO}_5$ ,  $\text{NH}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{PO}_5$ ,  $\text{PH}_4\text{I}$  等。是數例也，無需此種對稱的原子集團原因之假說，即足

(註) 一倍者，蓋以其原子量 C=6, O=8 等爲據。

示其趨勢或定律之有力，且不論結合之原子，其特性為何，以余觀之，此元素之化合能力可常以此種原子之相同數決定之。

此一節乃佛郎克蘭於 1852 年所書，為原子價說之第一聲，所論至少於原則上並無錯誤。然原子價之觀念，則直待真可決定一已知元素之原子價之原則訂立後，方具價值，此處自無一致之意見可得，上表於公式之考檢，至為浮泛，可見佛郎克蘭此時毫無準備，至於並氧之原子價亦不能決。故此說之不能即時產生效果，乃自然之理也。

科爾培之表式法——科爾培之保守性重於佛郎克蘭，故不即放棄其電化學觀念。然最後覺有機化合物，最妥莫如視為無機化合物之置換產物，故創一複雜之體系，書任何有機化合物為碳酸之置換產物。此處不能細道其詳，因除氏與直接受其影響之人外，鮮有採用之者，然氏藉其助以解釋多種反應，其簡明有過於浮茲與該爾哈特者，甚至能預測未知化合物及反應等。常資引證之實例有第二及第三醇，氏不獨預言其發見，且先斷其氧化之行爲。一時莫不頌之為大勝利，苟原子價說之不接踵而至者，則其體系當能普遍施用矣。

總之，佛郎克蘭與科爾培在化學理論上之主要工作乃專重根之實現。此舉強使該爾哈特之生徒自視其模式若表白化學之組織者，且亦稍禁彼等將僅在組成上略有相同而實則互異之質素併為一類焉。

吾人今當追溯模式說轉為原子價說之步驟。此運動不乏偉大領袖，開庫勒(Friedrich August Kekulé)即其一焉。

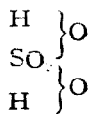
開庫勒——開庫勒以 1829 年生於達姆斯塔特。幼工繪畫，入歧孫大學擬習建築學。然以受利俾喜之影響，終決攻化學。越一載，利



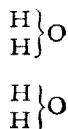
俾喜告以苟欲眞以化學家自期者，必損其康健，故此數年中，開庫勒僅日得三四小時之安眠。氏居巴黎一載，識該爾哈特及其他著名法國化學家。返德後，任普蘭塔 (V. Planta) 之助手於什羅斯賴黑惱 (Schloss Reichenau)。

翌年，赴倫敦，爲斯坦豪斯 (Stenhouse) 之助手，得與威廉松、佛郎克蘭、及俄德林相識。其最初之出版物爲一英文本，係關於有機化合物之原子價者。1856年任海得爾堡 (Heidelberg) 講師。其一生最重要之工作，於此得完成數事，1853年就根特 (Ghent) 教授職，後十載任蓬城大學教授，直至1896年卒時爲止。氏專攻有機化學，頗以思想之新穎與勇敢著稱，此一部分科學之基本假定，多出諸氏之所賜。

複疊模式——威廉松之發表其所謂「複疊模式」(Multiple-types)，爲模式說之合理擴展之第一步序。吾人已見之例，有自二分子水中，導出硫酸者(見第138頁)。其全式爲：

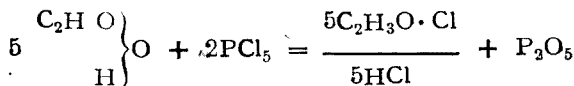
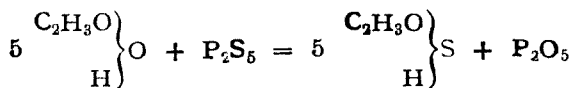


威廉松示明雙原子團 $\text{SO}_2$ 實代水中氫之位置，使二分子之水得以合併：

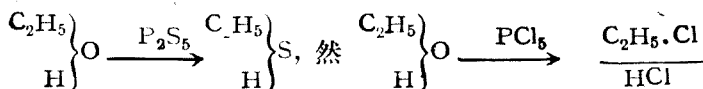


當時採取類此之另一種表式法者極多，開庫勒於1854年以稍異尋

常之方法，應用此見解於五硫化磷之作用於醋酸而生硫代醋酸。且示此與用五氯化磷者類似，惟氧在前例爲氧所置換，在後例則爲氯所置換。然後一例中「產物分解爲乙醯基氯與鹽酸，反之，如用磷之硫化物，則各團仍併聚一處，因與二原子之氯相當之硫量不能復分故也」。故氏書：



又以前物之作用於醇爲另一例證：



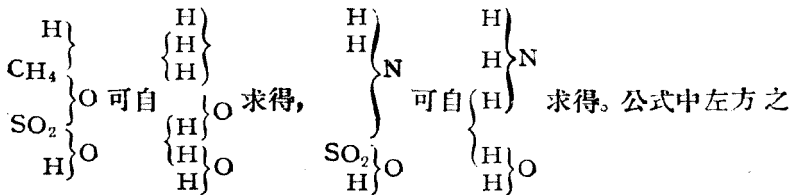
此固以另一方法，單獨著重威廉松之言氧能與二種不同根結合之事實時所示者耳。開庫勒續謂：

一原子之水含有氧一原子及氫二原子，又與一不可分之氧原子相當之氣量，可自除以二，至於硫則與氧同，亦爲二元，故一原子之硫相當於二原子之氧，此非表式稍異，事實如是也。

混合模式——1857年開庫勒重用杜馬之沼氣式，益以氫、水、與氨，是爲模式說之二次擴展。「混合模式」(Mixed types)之觀念，約於此時創立。其式似複疊者，而同時應用各種模式。如此則例如

乙基硫酸

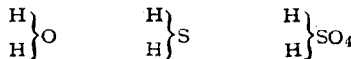
氨基磺酸



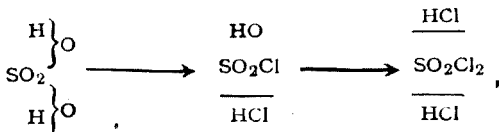
括弧，示其中之氫為多原子根所替代。由此關係以觀開庫勒於根之定義，當覺其趣：

依吾人之觀點而言，根者，未遭一已知分解襲擊之剩餘物耳。是以在同一質素中，嗚人得視被襲擊原子團部之大小而假定一較大或較小之根。

例如硫酸之生成鹽類，其中必含  $\text{SO}_4$  根。是則此酸可視為以  $\text{SO}_4$  根以易氧後之水，又可與硫化氫相比。

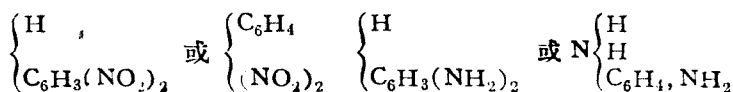


然吾人如考慮五氯化磷之作用，將見  $\text{SO}_4$  團含有可為氯所置換之氧原子二個；故有

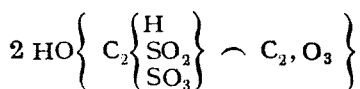


是以必須假定硫酸中含有  $\text{SO}_2$ 。故一更敏銳之分解，顯示吾人以在其他分解中不變之團(宛似一根)，實則僅為他根之化合物(根之組織)而已。

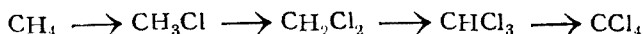
此根之組織一辭語，明示時人對於以根之分原子(Component atoms)之排列解釋其變化有半自覺之趨勢。開庫勒歷若干時研究，尤未至於此，然示若書化合物為各式之衍生物，則有趣之關係可見，例如二硝基苯與苯二胺，可各有二式如下：



讀者當知在經過中，混合模式說竟造成數種繁雜至於怪奇之公式，而科爾培亦以此使整個之見解成爲笑柄。其自作之公式未爲最簡，苟此種批評非出諸彼者，當能得較深之印象。例如其書乙磺酸爲：



1858年開庫勒著文再論甲烷式之重要，內稱無論何時甲烷中氫如被置換，濃與剩餘之氫組成一根，其原子價即增高一價：

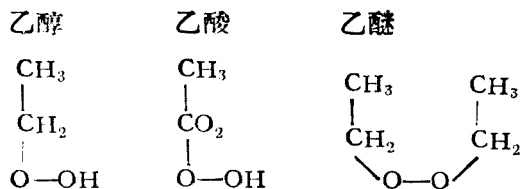


甲基爲一原子的，次甲基爲二原子的，以此類推，又取求  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，諸根及各碳氫化合物中氫與碳數值之比，然後結論謂複根中諸碳原子皆順次一一聯結，此見解在今似成公理，而當時實係出於創作。且非舊說所兼容，故未可與彼時之觀察點等視。一經了解其意，即得求知有機化合物組織之秘訣。然開庫勒不即開始作圖解公式，但以極保守之語，如出諸該爾哈特者，表其意云：

在今日科學狀況之下，有理公式者，變化公式 (Umsetzungsformeln) 而已。此種公式，一方示在某數種反應中未遭波及之諸原子團(根)，另一方示常行循環變態之諸原子團(模式)，故得一幅質素之化學本性圖，任何公式，凡能示一化合物之數種反應者，即屬有理。各種不同有理公式，其在同時表現變態之數最多者，即最有理。

第一圖解公式——同年庫柏(Couper)不假開庫勒之助，首成自有機根類之全部分析至其組成原子之排列之試圖。氏之所書，蓋具

近代意義。其意實以爲氧之原子量，以取其一半爲宜，惟因其假定此元素在任何有機化合物內輒以對聚，故其式大致與今同。下列諸例，足明其義：



1861年開庫勒大教本之第一部分出而問世。其中對於新見之解釋及應著重處，所用例證，不下數百。近代有機化學之基礎，由是遂定，其尤可重視者，則有機化學之對整個科學之歷史的發展之偉大貢獻，其年月亦詳載無遺。電化學之二元論已因不能解釋有機化學中之反應而傾覆。而一元素結構說則徐起於有機化學之間，經模式說時期，奮勉不息，終至優勢獨佔矣。

阿佛加德羅假說之剖白——雖然，前此在有機化學上實際之貢獻，固有更偉大者也。原子論之完成蓋得力於是。方道爾頓之陳其基本觀念也，即逢此問：何謂原子量？此似須隨簡單化合物之組成而定。水、氨、與甲烷之式應各爲何？此非道爾頓所能知，即其他化學家在此五十年間亦不能作圓滿之答覆。惟阿佛加德羅假說似於此有助，然以夙被視爲僅堪適用於預期之一二實例，故廢棄已久。密特射利赫及丟隆格與柏提定律多可採處，而於實用則奏效殊鮮，蓋有待於專家之更有力之辯證焉。威廉松甲乙醚之製備，爲首先以化學方法證明水之公式不能更簡於  $\text{H}_2\text{O}$  者，荷夫曼及浮茲於胺之研究，又示氨之公式不能更簡於  $\text{NH}_3$ ，而開庫勒等研究多種有機質素後，定

甲烷之式爲  $\text{CH}_4$ 。今則凡此諸物之蒸氣密度悉經徧究，證明皆屬二體積公式，而阿佛加德羅假說遂得恢復舊勢矣。

**障礙之消除**——矛盾或反覆之說存者自必仍多，亟待清除。阻止此假說獲得普徧採納之主要障礙，當有數事，一、無機化合物中有與氯化銨及五氯化磷等之蒸氣密度相似者；二、汞、硫等元素之蒸氣密度似與氧及氮者不相和諧；末則人多不願信元素之最小（物理的）粒子本身爲複合體。一般之經驗，似示化學親和力存於二種不同元素中者爲最強，又成分不同之化合物最爲穩定。然則例如氮之分子，何以可由二個完全相同之原子構成？柏齊利阿斯之生徒對此見解特感憎惡，蓋其說以任何化學親和力歸諸電荷；同電荷之二原子，何能結合哉？

然實驗事實之累積，則與時俱進，以挽護此信用已失之觀念。法柏（Fabre）與西爾柏曼（Silbermann）於1846年獲知燃碳於氧化氮中所發生之熱較於純氧中者爲多。除言所生之熱由於碳與氧之結合外，別無其他解釋之法。而能吸收此熱者，唯第一例使氧與氮相分時所需之能，及第二例使氧自分者耳。換言之，氧分子必爲複雜者。

硫之蒸氣密度之減小，亦視溫度之增加而遠超過於該律薩克定律之規定，此蓋至少與密度較大之形體之複雜本性有關。末則元素當游離一瞬間時——即所謂初生態——加強之反應性，又非假定單獨原子之暫時存在不足以解之。

化合物之不正常蒸氣密度亦可得一解釋。其原因乃由於解離。氯化銨當昇華時，分解爲氮與鹽酸，在常況下遇冷則復合。然如昇華於多孔器中，則氮以較輕，故逸出器外之速度高於鹽酸，示在此溫度

## 第十六章

### 週期定律

自威廉松及其同事決定水之公式後，氧原子量爲8抑爲16，其見解方得一致，而關於其他原子量定則之有此類似之不確者，亦由是而決，前者欲討論原子量中各種數之關係者，可謂徒勞。及至1860年，決定此種數值之數據皆備，而其間共同之關係始漸獲注意焉。

原子量——吾人如定原子爲存於任何化合物中之元素之最小分量，而原子量爲此種原子之相對重量，則決定此值時有二種顯著之問題生焉。其一專爲分析，乃關乎決定與他物結合之一已知元素之重量比例，其二則爲決定當用何種化合量倍數或次倍數，以履行上述條件。吾人已見柏齊利阿斯以解決第一問題爲其一生要務，對之徹底加以研究；故杜馬有言云：「無論何人在與柏齊利阿斯相同之情形下進行研究，必得與之相同之結果。否則其人之所作必有誤」。然時代既易，情形亦新，專術貴有改進，故一切科學計量法皆有重行修正之必要。杜馬曾作類此有價值之工作，其水中氫氧比之測定，向被視爲傑作。

斯塔斯——斯塔斯(Gean Servais Stas)者，一比利時化學家也，於原子量研究之精，爲前此所不及。氏以1813年生於羅文(Louvain)。





## 第十六章

### 週期定律

自威廉松及其同事決定水之公式後，氧原子量爲8抑爲16，其見解方得一致，而關於其他原子量定則之有此類似之不確者，亦由是而決，前者欲討論原子量中各種數之關係者，可謂徒勞。及至1860年，決定此種數值之數據皆備，而其間共同之關係始漸獲注意焉。

原子量——吾人如定原子爲存於任何化合物中之元素之最小分量，而原子量爲此種原子之相對重量，則決定此值時有二種顯著之問題生焉。其一專爲分析，乃關乎決定與他物結合之一已知元素之重量比例，其二則爲決定當用何種化合量倍數或次倍數，以履行上述條件。吾人已見柏齊利阿斯以解決第一問題爲其一生要務，對之徹底加以研究；故杜馬有言云：「無論何人在與柏齊利阿斯相同之情形下進行研究，必得與之相同之結果。否則其人之所作必有誤」。然時代既易，情形亦新，專術貴有改進，故一切科學計量法皆有重行修正之必要。杜馬曾作類此有價值之工作，其水中氫氧比之測定，向被視爲傑作。

斯塔斯——斯塔斯(Gean Servais Stas)者，一比利時化學家也，於原子量研究之精，爲前此所不及。氏以1813年生於羅文(Louvain)。

初得醫學方面之學位，因好研究具有生理重要性之質素，故入杜馬實驗室。除固有之有機工作外，復與杜馬合求碳之原子量。1842年氏執教於布魯塞爾斯(Brussels)之軍校，凡二十五載，終以患病後言語艱難，不堪續教而去職。次任職造幣廠，至1872年辭去，休居布魯塞爾斯，1891年卒於其地。氏幼喜普勞特假說，決竟其一生以可能的最精確之化合物測定法試之。精修定量變化之法，一時無出其右者，所用材料皆經精製，殊鮮雜質，又應用特別質素之砝碼，以及最精密之天平，實驗尤異常謹慎。惟據諸近年利查茲及其同事在哈佛實驗室所得比較精密之數值以觀，斯塔斯之預防法(Precautions)，就其對於結果之響響言之，不免有虛妄之處，雖然，彼之所作仍可代表人類施於定量分析之最大忍耐心。氏審其所得，乃信所謂普勞特假說者，除有人願假定最初質素之原子量小於其測定中之實驗誤差外，別無他物，是又有需於作整個問題之假定矣。

第二問題：原子量爲化合物之何種倍數或次倍數，今應予以答覆。自阿佛加德羅假說接受後，此問題在大多數實例中似已解決，因此說固定化合物之分子量爲氣態時與二當量之氫體積相等之重量也。然元素亦有不能造成揮發性化合物者，在此等例中不能應用上說時，即可利用原子熱或同形性定律以固定一更可靠之數值。是以對於全部原子量中間之數的關係，今乃得作有益之考慮矣。

得培賴納之三元素組——此題早經引起人之興趣。某數屬元素如鹵素及鹼錳等，其物理的與化學的性質極爲相似，即最疏忽之觀察者亦能見之。最初認知此種相似性或與原子量有關者爲普勞特。氏於彼其著名假說一文中述鐵、鈷、與鎳有化學之相似性，因三物之

- 化合量皆相同也(28)。1839年得培賴納(Döbereiner) (註) 製成一範圍更廣之通則。注意於類似之元素常以三聚之事實，稱其屬為三元素組 (Triads)。又示其化合量有數字上之特殊性，即其中有一為餘二之平均數。氯、溴、與碘；鈣、鋇、與鋇；鋰、鈉、與鉀；硫、硒、與碲，皆依此則，差不逾一。鉑、銻、與鐵另成一組，又銀、鉛、與汞亦然 (108; 104; 100)。讀者可見鉛與汞之真原子量，其有損於此種關係為何如，得培賴納鑒於如此分類之失敗，遂採取不全三素組，例如磷與砷及礬與矽，亦得各為一屬。更有他種元素當盡歸較大屬中。

培頓科斐與杜馬——1850年培頓科斐(又註)注意於當時盛行之相似元素之化合量，其間數值之差恆為八或八之倍數之事實，如在鹼礬中，鋰為7，鈉23(7+16)，鉀39(23+16)；在鹼土礬中，鎂12，鈣20(12+8)，鋇44(20+24)，鋇68(44+24)。

1852年杜馬於不列顛協會(British Association)發表其擁護普勞特假說一文，引起非常之興趣。氏認知在三元素組中，中間一物之真值與計算所得者較，其差蓋甚於測定中之實驗誤差，惟主此種元

(註)得培賴納 (Johann Wolfgang Döbereiner) 以1780年生於巴維利亞之荷夫(Hof)，1849年卒於耶拿(Jena)。1810年後，任耶拿之化學製藥學，及工藝學校教授。舒曾克造醋速法(Schutzenbach Quick Vinegar Process) 蓋本諸其接觸劑實驗，1822年氏創鉛紙發火法。著作有文一七〇篇，及氣體化學與發酵諸書。

(又註)培頓科斐(Max Joseph von Pettenkofer) 以1818年生於德國那堡(Neuburg)附近之利克頓海恩(Lichtenheim)。1843年得牟尼克之醫學博士學位，從利俾喜學於歧孫，即於1847年任歧孫大學教授，所作如膽酸之研究及混合氣體中二氧化碳之測定法皆負盛名。特喜究實用衛生之道，為首創取用清水，新鮮空氣，及適當的溝渠處理方法者，卒於1901年。

素可以與有機化學之同系物相似之定律論之，其中僅須一含有二三不同元素之簡式一，即可定他系內各物之組成。又證明一組較簡元素中，普通化學特性為最低一物之當量重所固定，至其較高者之性質，則可以化合物中某數種有序之增率(increments)測定之。如在氮屬內可有

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

氏又示明二種不同屬內某數種關係，磷與氮間，其差為五，而砷與溴及銻與碘之間，差亦若是。原文中另有精修其見之釋例，從略。

格蘭斯頓、庫克、與俄德林——1853年格蘭斯頓(註)稱相似元素之原子量可用三法論之：彼等或幾盡同，如鈷與鎳，及銻、鉍、與鈦；或為倍比，如鈹屬(53)、鉑屬(99)、與金(197)；或則其別在公共增率，如前列諸例。

(註)格蘭斯頓(John Hall Gladstone)以1827年生於倫敦，學於倫敦之格累姆及歧孫之利俾喜。1847年得該校哲學博士位。1850年任聖託馬斯醫院(St. Thomas hospital)化學講師。其後廣為研究五十載，獲皇家學會得維獎章於1897年，終成名家。卒於1902年。

次年哈佛學院之庫克 (註) 亦作一分類表，視前所有者更爲完備，頗多別饒興趣之處，惜不能在此加以討論。氏分元素爲六列，各列中特殊之數的關係及彼此間之相似性，皆以圖表示明之，尤重結晶形式。氏與杜馬同，亦以爲觀察所得之關係之根源必有似於同系者。

俄德林 (又註) 於 1857 年發表一十三屬之分類表，大致如三元素組法，惟後者所無之元素亦在其內。至 1864 年，氏又示苟依數之次序書寫原子量，則有一顯著之連續性可見，即相似之元素，其間隔之數常爲 48，餘如 16, 40 及 44 等亦屢可見。因此氏信其公差之單位應爲 4，此種猜度，頗見重於今之原子構造說。

香庫多阿之螺線圖——巴黎礦產學校地質學教授香庫多阿 (A. E. Beguyer de Chancourtois) 曾連續爲文，依原子量之次序，排列各元素後所生之結果，謂如此則元素之性質相似者能循序再現。其第一篇發表於 1863 年，各文所論皆視前此所有者爲明晰。氏取圖解方法以表之。畫等距離之直線十六於一直立之圓柱體之凸面上，令與軸平行 (氧之原子量爲 16，故取此數)。自柱底向上取 45 度角勢作螺旋線。如此則凡有螺線與垂直線相交之點，即爲一單位原子量，而每一元素之原子量遂可以螺線上之一點代之矣。就事實言，排列既

(註) 庫克 (Josiah Parsons Cooke) 以 1827 年生於波士頓 (Boston)，1894 年卒於紐波特 (Newport)。1850 年後任哈佛化學教授。所著有 *Elements of Chemical Physics* (1860), *First Principles of Philosophy* (1894), *The New Chemistry* (1872, 1884)，其他之貢獻於科學刊報上者不知凡幾。

(又註) 俄德林 (William Odling) (1829—1921) 年 牛津化學教授 始創畫線於元素符號之上以表其原子價。

竟，垂直線上諸元素之相似性果甚明顯。不僅唯是，即曲線上任何二點，亦可加以聯接，以產生另一或二次螺旋圈，香庫多阿信一切元素，其原子量之屬於此種線者，彼此之間之有規則的化學關係皆可示明。其見解固饒風趣，而不見重於時，氏稱元素之性質即數之性質。以爲原子量第於  $n+16n'$  在其體系內  $n$  之值常爲 7 或 16。其原子量皆用整數，蓋從普勞特之假說者也。氏視其體系內空位不爲未如元素而爲異類人體元素，如其信碲除原子量爲 12 者外，另有一種，其原子量爲 44。

紐蘭德之八元素定律——時英國有紐蘭德（註）者，方連續發表其論原子分類諸文，第一篇對於先輩之說無所增益。然至 1865 年，前人據爲比較之舊當量已被原子量所取代，而紐蘭德覺即用最簡方法將後者排列，亦能生最顯著之結果。氏依原子量之次序，作元素表，爲便利計，逕順序標明其號數，然後置原子量於不顧，單以號數作比較，遂發見「相似元素之號數若不連續，則相差之數必爲 7 或 7 之倍數」。是以第九與第十六極似第二（鋰、鈉、鉀）。氏又覺欲保上述之關係不敗，須變易少數元素之位置，然用更精密之方法，重行測定某數種原子量，則其能證明此種移置爲不誤者，似亦非無理。氏稱其定律爲八元素律，其軼事有當氏首次向倫敦之化學學會發表此律時，某著名會員詢以「曾否依各元素字上爲首字母之次序而加以研究」，此一語可示時人對於此見，其興趣之厚薄。雖然，氏之指示爲各性質相

（註）紐蘭德（John Alexander Reina Newlands）以 1818 年生，1898 年卒。爲英之化學家，母本意大利人。1860 年氏自起，加利巴爾提（Garibaldi）效勞作戰。所著各文聚爲 *Discovery of the Periodic Law* 一書。884 年即於倫敦，其定律初頗遭譏斥。

似之元素之週期的再現，實視前此爲明晰。且體系中不留空位，故除另有全部七種元素之發見外，無容納一二新元素之餘地。究之空位應居何處，此明慧之意識乃使羅泰爾邁爾與門得雷耶夫更完備之體系，所以殊於其他者也。

**羅泰爾邁爾**——羅泰爾邁爾 (Julius Lothar Meyer) 以 1830 年生於俄爾頓堡之發累爾 (Varel, O denburg)。初於祖利克 (Zurich) 及浮茲堡 (Würzburg) 習醫學，1854 年赴海得爾堡，大受本曾及刻赫荷夫 (Kirchhoff) 之影響，至捨彼從此，不久即居刻尼格斯堡 (Königsburg) 攻數學物理學，1858 年得布累斯勞 (Breslau) 之學位後，即任該地大學講師。旋又於紐挨柏斯發爾得 (Neue Eberswalde) 某森林學校及卡爾斯盧埃 之工科大學 (Polytechnicum) 任教，至 1866 年遂就丟平根 (Tübingen) 教授之職，直至卒於 1895 年爲止。氏以善於教誨著稱，最佳之作有現代化學原理 (Die modernen Theorien der Chemie) 一書，出版於 1864 年，爲物理化學興起前各種化學通則上之標準著作，其 The Nature of Chemical Elements as Function of their Atomic Weights 一文見 1869 年利俾喜 之年鑑上。

**門得雷耶夫**——門得雷耶夫 (Dmitrij Ivanovitch Mendelejeff) 以 1834 年生於西伯利亞之託善爾斯克 (Tobolsk)，爲其父母之第十四兒，最幼。少不甚好讀書，於經學尤感乏味。一生致力於廢除學校之強迫教授拉丁文。喪母後，於 1850 年入培達哥歧研究所 (Pedagogical Institute)。獲該校之獎學金，因患咯血甚劇，曾瀕絕境，故消耗於醫院中之時日頗多，然終以 1855 年所作同形性一文宏博而妙，畢業時且蒙褒榮。惟以既享獎學金之優惠，例須在校任教八載，後雖經

委派爲赴俄得薩 (Odessa) 高等學校之代表, 以病勢險惡, 一若死期不出八九月者, 於 1855 年之冬仍被召回。氏遂另作論文一, 印成專

門 得 雷 耶 夫 之 第 一 表

|      |        |          |          |          |        |
|------|--------|----------|----------|----------|--------|
|      |        | 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   |        |
| H=1  |        | Cu=63.4  | Ag=108   | Hg=200   |        |
|      | Be=9.4 | Mg=24    | Zn=65.2  | Cd=112   |        |
|      | B=11   | Al=27.4  | ?=68     | Ur=116   | Au=197 |
|      | C=12   | Si=28    | ?=70     | Sn=118   |        |
|      | N=14   | P=31     | As=75    | Sb=122   | Bi=210 |
|      | O=16   | S=32     | Se=79.4  | Te=128?  |        |
|      | F=19   | Cl=35.5  | Rs=80    | J=127    |        |
| Li=7 | Na=23  | K=39     | Rb=85.4  | Cs=133   | Tl=204 |
|      |        | Ca=40    | Sr=87.6  | Ba=137   | Pb=207 |
|      |        | ?=45     | Ce=9     |          |        |
|      |        | ?Er=56   | La=94    |          |        |
|      |        | ?Yl=60   | Di=95    |          |        |
|      |        | ?In=756  | Th=118?  |          |        |



冊，長凡224頁，因得參與1856年培特羅格拉德 (Petrograd) 大學考試，任該校理論及有機化學講師，同時發表無數可嘉論文。至1859年，遂得留學獎金，出國攻習二載。氏本擬從巴黎之累諾，旋赴德學於本曾及刻赫荷夫，時同室某君方營硫醇類實驗，氏因惡其氣味，故一切工作皆於海得爾堡自設之實驗室中行之(1860—1861年)，結果發表理化著述甚多。1863年任培特羅格拉德某工藝學校教授，三載後，易任當地大學教授迄至1890年。1893年任度量衡局 (Bureau of Weights and Measures) 監督。卒於1907年。

門得雷耶夫具有創造新穎思想之頭腦，其大作 *The Principles of Chemistry* 為一代中研究者探求暗示的觀念之可靠富源，即通常所引為最固定可靠之處，作者亦加以己意。在其他方面，則氏為電離說之大敵，其他見解亦多近異端。

羅泰爾 邁爾 與 門得雷耶夫 之友輩，某一時期曾為二人孰先發見週期律之問題而彼此意見紛紜。此種問題吾人可以不贅。元素之性質為其原子量之週期的函數，此一基本概念蓋非成於一朝者，二人不相假借而各與之以永久而表現方式。為承認此事實起見，1882年皇家學會特以得維獎章並贈二人，彼等協調之精神實堪為吾人效法。羅泰爾 邁爾 早在1868年已將元素之排列入於著作中，此蓋有文件可資證明者。其最初關於此題之刊物出於1870年，內論及門得雷耶夫 之第一篇著作。

此文始見於1869年，稍後則1871年8月亦有一文，對於其體系有一長而完備之展示。氏詳示表內元素之位置可作為預言化學的及物理學的性質之指南，非僅限於元素，即其化合物亦然，有時所測

門 得 需 耶 夫 之 第 二 表

|      | 第一屬              | 第二屬                  | 第三屬                           | 第四屬  | 第五屬                           | 第六屬  | 第七屬                           | 第八屬   |
|------|------------------|----------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|---|
| 輿範元素 | H=1              | Be=9, 4              | B=11                          | C=12   | N=14                          | O=16   | F=19                          |   |
| 第一週期 | Li=7             | Na=23                | Al=27, 3                      | Si=28  | P=31                          | S=32   | Cl=35, 5                      |   |
| 第二週期 | 2列 K=39          | Ca=40                | —=44                          | Ti=50?   | V=51                          | Cr=52  | Mn=55                         | Fe=56, Co=59                                    |
| 第三週期 | 3列 (Cu=63)       | Zn=65                | —=68                          | —=72   | As=75                         | Se=78  | Br=80                         | Ni=59, Cu=63                                    |
| 第四週期 | 4列 I b = 85      | Sr=87                | (Yt=88?)                      | Zr=90  | Nb=94                         | Mo=95  | —=100                         | Ru=104, Rh=104                                  |
| 第五週期 | 5列 (Ag=108)      | Cd=112               | In=113                        | Sn=118   | Sb=122                        | Te=28  | J=27                          | Pd=104, Ag=108                                  |
| 第六週期 | 6列 Cs=133        | Ba=137               | —=137                         | Ce=138?  | —                             | —  | —                             | —   |
| 第七週期 | 7列               | —                    | —                             | —  | —                             | —  | —                             | —   |
| 第八週期 | 8列               | —                    | —                             | —  | Ta=182                        | V=184  | —                             | Os=99?, Ir=193?                                 |
| 第九週期 | 9列 (Au=197)      | Hg=200               | Tl=204                        | I b = 201  | Bi=203                        | —  | —                             | Pt=197, Au=197                                  |
| 第十週期 | 10列              | —                    | —                             | Th=232   | —                             | U=240  | —                             | —   |
| 第十一期 | —                | —                    | —                             | R <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>或<br>RO <sub>2</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup><br>或<br>RO <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 或 RO <sub>4</sub> |
| 第十二期 | R <sub>2</sub> O | R <sub>2</sub> O 或 O | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (RH <sub>6</sub> )?  | KH <sub>4</sub>               | HR <sub>3</sub>  | R <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | RH  |

註 說 照

得者，且能達定量之精密度。

現代讀者於週期表自所熟稔，故若彼門得雷耶夫所著重之各項細則，反覺有添足之嫌，如各列與各屬之重要性，電化學特性及原子價在各屬中之漸進的變異，奇偶列之差別，第八屬之特性，以及其他特點等皆是。其銘誌於讀者之心者，蓋在作者能徹底擁護其見解，以為元素之一切大抵皆有賴於其在系中之位置。關此吾人必須引證原文，方能明瞭，下節論錮之位置，目的即在於此。讀時參閱週期表，當有助於推究其理論也。

與鎳相似之原子有鎳及錫，極易使之還原（即在溶內亦可用鋅以使之還原），故欲得鎳，依此必可。銀（第一屬，第七列）之融解難於鎳，錫之融解難於錫，則自銀、鎳、鎳、錫、鎳五相似原子觀之，必視鎳為易於融解。其融點為 176 度。銀、鋅、與錫，其色皆白（灰白色）。此種性質又屬諸鎳。鎳之比重小於錫，故鎳之比重必較鎳與錫置之平均值為小，試之果然。鎳為 8.6，錫 7.2，鎳之比重須小於 7.9。觀察所得之值為 7.42。又鎳與鎳不生銹於空氣中，紅熱時方能氧化，故鎳亦具此性質，惟其程度應次於鎳及錫，因錫與鎳更難氧化也。上述一切皆與實驗相符。今鎳與鉛及銻二物較。結果亦同。鉛及銻之比重各為 2.67 與 11.8 平均值為 7.2。

吾人今可稽其氧化物之性質以及鹽類之反應。鎳及其相似之原子皆屬奇列，故其較高氧化物不能成為鹽基。就鹽基性而論， $\text{In}_2\text{O}_3$  必弱於  $\text{CdO}$  及  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ，而強於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{SnO}_2$ 。此種結論蓋有下列之事實為之證實，上述鉛及錫之氧化物溶解於鹼液之中而生成一定之化合物，然鎳及銻之氧化物則否。故  $\text{In}_2\text{O}_3$  應溶解於鹼液之中而不產生一定之化合物。鎳、錫、鉛、及銻之氧化物皆為難於融解之粉，與鎳無異。 $\text{In}_2\text{O}_3$  之含水物，誠如預測，為無色膠凍體。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{SrO}_2$  可以磷酸銨使之自溶液中沉澱而出， $\text{J}_2\text{O}_3$  亦然。硫化氫自酸液中沉澱鎳與錫，故知鎳亦可。凡此俱經實驗證實。

門得雷耶夫之預言——氏雖能為此種小部分類，而意猶未足，故大膽創作預言。表內空白之處甚多，因視其位置，預言佔據某空

圖 8 週期系之一現代週期表

|       |           | 屬 0            | 屬 1       | 屬 2            | 屬 3                | 屬 4                | 屬 5                | 屬 6                | 屬 7                | 屬 8                             |
|-------|-----------|----------------|-----------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| 化合物模式 |           | E <sub>0</sub> | EO        | E <sub>0</sub> | EH, E <sub>0</sub> | EH, E <sub>0</sub> | EH, E <sub>0</sub> | EH, E <sub>0</sub> | EH, E <sub>0</sub> | EO,                             |
| 原子價   |           | 0              | +1        | +2             | +3                 | -4, +4             | -5, +5             | -2, +6             | -1, +7             | +8                              |
| 1     | He, 4     | Li, 7          | Be, 9.1   | B, 11          | C, 12              | N, 14              | O, 16              | F, 19              |                    |                                 |
| 2     | Ne, 20.2  | Na, 23         | Mg, 24.3  | Al, 27.1       | Si, 28.3           | P, 31.0            | S, 32.1            | Cl, 35.5           |                    |                                 |
| 3     | A, 39.9   | K, 39.1        | Ca, 40.1  | Sc, 44.1       | Ti, 48.1           | V, 51.0            | Cr, 52.0           | Mn, 55.9           |                    | Fe, 55.8; Ni, 58.7; Co, 59      |
| 4     | .....     | Ca, 63.6       | Zn, 65.4  | Ga, 69.0       | Ga, 72.6           | As, 75             | Sr, 79.2           | Ba, 79.9           |                    |                                 |
| 5     | Kr, 83.9  | Rb, 85.4       | Sr, 87.0  | Y, 88.7        | Zr, 90.6           | Co, 93.5           | Ko, 96.0           |                    |                    |                                 |
| 6     | .....     | As, 107.0      | Cd, 112.4 | In, 114.8      | Sr, 118.7          | Sb, 120.3          | Ta, 127.5          | L, 126.9           |                    |                                 |
| 7     | X, 130.3  | Cs, 132.8      | Ba, 137.4 | Tl, 139.0      | Ce, 140.3          | Nd, 144.3          |                    |                    |                    |                                 |
| 8     | .....     | .....          | .....     | .....          | .....              | .....              | .....              | .....              |                    |                                 |
| 9     | .....     | .....          | .....     | Yb, 173.5      | .....              | Ta, 181.5          | W, 184             | .....              |                    |                                 |
| 10    | .....     | Au, 197.2      | Hg, 200.6 | Tl, 204.0      | Pb, 207.2          | Bi, 208            | .....              | .....              |                    | Os, 194.9; Ir, 198.1; Pt, 196.2 |
| 11    | Nt, 223.4 | .....          | Ra, 226.0 | .....          | Th, 232.4          | .....              | U, 238.2           | .....              |                    |                                 |

間之新元素之原子量，且及各元素與其化合物之物理學之性質。銳之發見爲此種預言之顯著證實，示氏之假想「類矽」“ekaboron”——錄——與其「類鋁」之性質，並銻與其「類矽」之性質。後例證明其預言之精確幾堪驚人，如下表所示：

| 預言的「類矽」之性質      | 觀察所得的銻之性質 |
|-----------------|-----------|
| 原子量.....72.0    | 72.3      |
| 比重.....5.5      | 5.469     |
| 原子體積.....13.0   | 13.2      |
| 氧化物之比重.....4.7  | 4.703     |
| 氯化物之沸點.....100° | 86°       |
| 氯化物之比重.....1.9  | 1.887     |
| 氯化物之沸點.....160  | 160       |
| 氯化物之比重.....0.96 | 1.0       |

如此奇妙之符合，在他例中，實所罕見，必須視之爲一部分出於偶然之事，然因此大得普遍之注意，而促進週期律之採納，使爲基本化學通則之一焉。

邁爾之原子體積曲線——羅泰爾邁爾於其著名之原子體積曲線內首先展示一週期律之圖表，巧妙異常。其原理即尋常之作圖法，包括一長方座標，以元素之原子體積對其原子量。由是而得之曲線，產生無數有趣之點。曲線之形如一組畫分極清之「波浪」，相似之元素得相似之位置於其上。上升之斜線含有負電元素，下降者則含有正電元素。其主要之興趣恐非屬諸曲線本身，而在建示的圖表方法欲作圖示任何物理的性質爲原子量之函數者，皆可應用此法，不論其性質爲硬性、壓縮性、相似化合物之沸點及其他等，吾人於作圖之

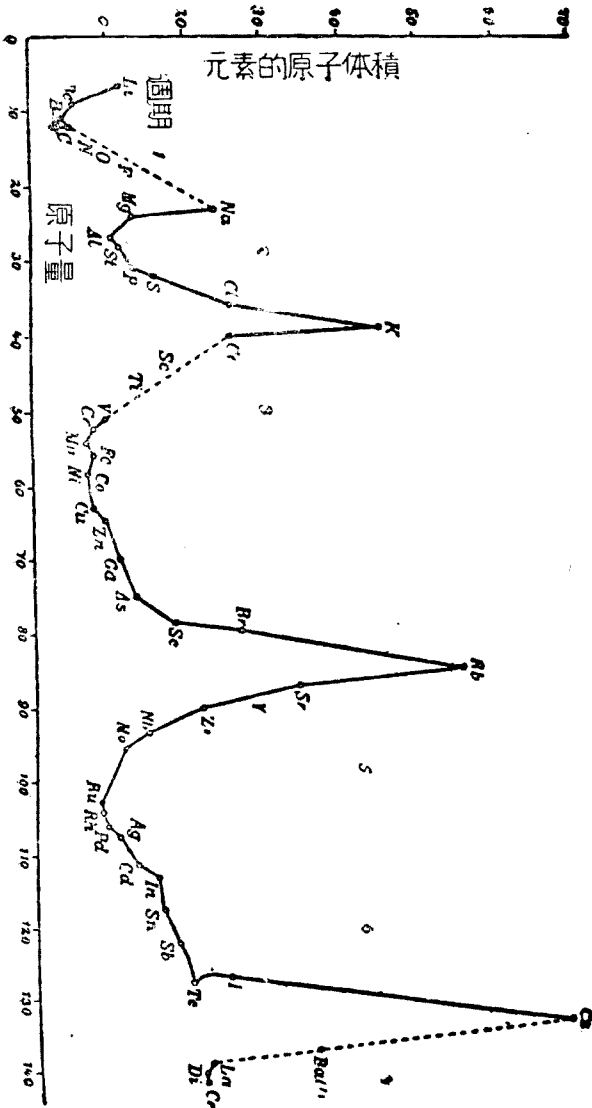


圖 9 羅 泰 爾 邁 爾 之 原 子 體 積 曲 線 之 一 現 代 表 示 法

際，常能見彼等具有同樣之再現的週期性。

較近之發展——聰明之化學家，常建議他種表解之法，有重排其屬者，至如安特羅波夫(Antropoff)及哈爾金斯(Harkins)則僅易其式而已。無論何時，苟有涉及元素之週期關係之問題者，無不以門得雷耶夫之表為討論之根據。然此表有一原始的異議，即某數種元素之位置，似未見十分適當。如氫之原子量，今值為39.94，鉀為39.10，前者誠為零價之稀有氣體，而鉀則與鋰、鈉、銣、及銫為同屬，毫無疑義。又第八屬中，鐵、鈷、及鎳之原子量各為55.84, 58.94, 及58.69，然鈷之似鐵，確甚於鎳之似鐵。末則第六第七二屬內，碲之原子量為127.5，碘為126.93，然碘在化學方面，與氟、氯、及溴為同屬，而碲則與第六屬之硒相似。原子量為140.2, 及175.0之稀土金屬，其位置亦不妥。

此說之熱烈代表者立即假定此種困難蓋源於原子量測定之不精密，故重行審查，以期有所修正，然其結果則最謹慎之分析工作，大部反使障礙加重。直至1913及1914年間摩斯利發表原子序數之工作後，此種外表上之矛盾方得真正圓滿之解釋。詳見後文。

在另一方面，週期律除用為指示多種未知元素之或有的存在外，且經數種極嚴厲的試驗之有力證明。應用此律，可預言尚未發見之諸元素之性質。自拉姆塞與累利於空氣之稀有氣體中發見一整族之新元素後，如許元素應安置於週期分類中何處之問題遂臻成熟。不久即證明此種元素另成一零價新屬，其存在殊難預言，然一經發見，則與週期律之本旨適相符合。是以鐳之發見亦大發人興趣，以為性質如此神奇之元素，究應歸之何所，然一旦測定其原子量之方法

成功，立見此物安居於鎂之下，是蓋化學的性質使然也。

吾人當問此通則與本乎普勞特假說初旨之元素的性質問題及其他理論果有何關係。門得雷耶夫發見一切顯著之關係，然始終拒絕制定任何結論，更不信其定律對於如此混惑之問題能有所解決，直使與如波義耳者之通則等視焉。吾人行將見近代電子說自另一觀點解釋週期系，此處尚非其宜，當於後文論之。

### 參 考 文 獻

斯塔斯之著作有 *Recherches sur les Rapports Reciproques des Poids Atomiques* Brussels, 1830, 及 *Nouvelles Recherches sur les Lois des Proportions Chimiques, sur les Poids Atomiques et leurs Rapports Mutuels*, 1855。

羅泰爾邁爾及門得雷耶夫之論著見 *Klassiker*, No. 68. 其第六六號則有培賴納及培賴科斐之早歲工作。又見 *Garrett, The Periodic Law*, London 1909, 及 *Venable, Development of the Periodic Law*, Easton Publishing Company, 1899。化學學會紀念演詞有敘羅泰爾邁爾者一，*Thorpe's Essays* 內有一篇敘門得雷耶夫者。



## 第十七章

### 本曾，柏特羅，巴斯忒，與舍夫勒爾

科學之發展至 1870 年時，近代較爲重要之各種觀念可謂俱經確立，吾人追溯至此，似宜返而一述前文略及之三大化學家。三人者，可視爲稍後於利俾喜與弗勒之同時代人，然其從事於當時理論上之爭辯，則殊不若後者之爲甚也。

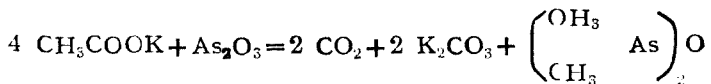
民族史應敘民族特性之發展，然最簡捷之法，則莫如列舉其圍城爭戰之事而作年表。科學史亦猶是也，應記載數種特殊範圍內知識之進步，然易於變爲各種權威學說互相取代及衝突之史。雖然，間有二三偉人出焉，不忠事於任何學說，以耗其生，唯供給科學以種種事實，此則欲證實任何學說或理論時所不可或缺者也。

本曾、柏特羅與巴斯忒者是其例矣。三人之氣質不同，活動之範圍又異，然於不切實用之假說之厭棄，其工作對於人類之根本價值，與夫用力之勞及服役之忠則一。

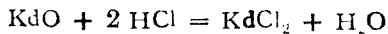
本曾——羅伯特威廉本曾 (Robert Wilhelm Bunsen) 以 1811 年 5 月 31 日生於革丁根，父克利斯於本曾 (Christian Bunsen) 爲該地大學之圖書館主任兼語言學教授。氏卒業於荷爾上明頓 (Holzwinden) 之高等學校後，於 1828 年入革丁根大學，越二載得博士學位，所作拉丁論文敘各式溼度計。1831—1833 年之間，氏居巴黎，其後徧游各地，而於柏林及維也納多作勾留。1834 年任革丁根講師，1836 年

繼弗勒於卡塞爾(Cassel), 越三載任馬爾堡教授, 迄至 1851 年, 乃小遷至布累斯勞, 次年即應海得爾堡教授之職, 致力教誨, 至 1889 年退休。卒於 1899 年 8 月 16 日。

雙二甲胂——本會既入卡塞爾, 即從事於砷之有機化合物之研究, 其時對此類物體有確切之認識者, 僅氏一人耳。多年之前, 法國化學家有名卡得(Cadet) 者, 以氧化亞砷與醋酸鉀同行蒸餾而得一氣味極惡之液體, 其物非惟劇毒, 抑且可燃。因此之故, 多年以來, 未有作更進一層之研究者。今則本會起而爲之, 覺此毒液之主要組成質乃一砷之有機化合物, 其性質大部有似於金屬氧化物。吾人今書其生成之反應爲:



當時, 尙未知有所謂有機結構之測定法。然氏知複合體  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2$  者, 乃一複鎊, 名之爲惡水 (Kd, Cacodyl), 以含有此物之化合物大抵皆有惡臭也。此氧化物與酸類相合, 則生鹽類:



氟化物、氯化物、溴化物等皆是。又此種鹽以如鋅之金屬處理時, 其中之鹵素即被除去:



而當時所謂游離基者遂行游離矣。吾人固知此乃如二聚氟之具有真根之分子量之二倍者, 然當其發見時, 則柏齊利阿斯據之爲擁護根說真理之最重要辯證之一, ——在此方面可與該律薩克之氟、利俾喜與弗勒之苯甲基同列。

此種質素之研究成功而本曾遂以精於化學手術得名，然右日已因其氰鹽之爆炸而盲，且氏以吸入其氣，故臥病達數星期之久。此後氏遂致力於無機化學矣。

本曾電池——氣體分析——1941年本曾計畫一鋅碳電池之實用形式，以高活性碳極代物理學家威羅柏特格羅夫 (William Robert Grove) 之鉛條，1845年氏奉命與英人萊翁普雷腓爾 (Lyon Playfair) 合究英國之生鐵製造。氏前於1838年時，對此已有相當研究，賴丟降格所發表熱之論據之助，示明燃料化成動力後，所利用者祇百分之十五，餘皆存於逸去之一氧化碳中，此氣尚可利用。同時氏又示副產物如銻與氟之鹽類皆可獲得。經此一番研究，氏遂重修氣體分析全部，並加擴充，故其 *Gasometrische Methoden* (1857) 一書，至今猶為從事此學之參考。其他較捷之法，此後續有發明，然數十年來竟無一精確勝之者。

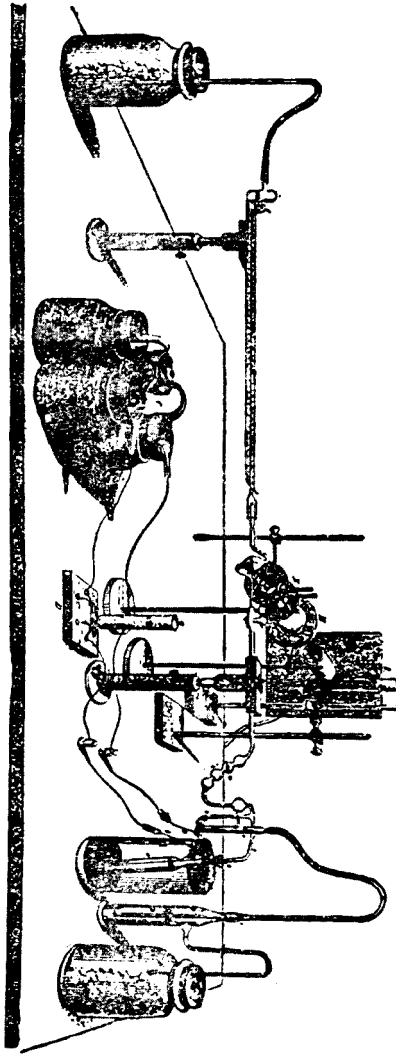
氏研究無光氣焰之各部，遂發明今用其名之煤氣燈。又利用火焰各部以證明礦物內大多數普通組成質，其 *Flammenreaktionen* 一書出版於1860年，再版於1884年。

在愛斯蘭德研究地質——1846年本曾居愛斯蘭德 (Iceland) 三四月，專攻巖石，於間歇噴泉之作用大感興味。法定之審斷者已定本曾於巖石之研究，為近代巖石學 (Petrology) 之基礎，而其研究間歇噴泉之問題時，所取之方法亦似足發普徧之興趣，應略述於此。其先地質學家多信噴泉之水起於火山。然本曾以雨水與當地之石俱煮沸，即得與此組成相同之水，故斷其必源於地球之表面。又獲知僅鹼性泉能溶解二氧化矽，亦僅此種泉水能造成間歇噴泉。氏以為間歇

噴泉者，乃一深入地底之管或裂隙，其中貯有鹼水，四周較熱之石則對之作不均勻之加熱。在此種長，狹，且近乎垂直之管內，欲求水之自由流通，自不可得，故大致可謂下部之水較上部為熱。在另一方面，水柱之壓力視深度之增加而竭力將水之沸點升高。氏沉自錄溫度計於管之不同深度下，獲知在噴出前傾刻間，各處溫度與該深度下之沸點極為切近。吾人苟假定上下均達此沸點，則其第一效應必為使水柱上升，高過於最初使蒸氣發放之點。壓力一經減低，水流愈下，溫度更高出沸點之上，遂轟然而沸，直至全部皆噴騰於上層空氣之中而後已。已失之水自能逐返原地，重滿全管，而復行噴射。又水當高熱之際，挾溶解之二氧化矽與俱出，散積待冷，即成噴泉口，泉管內部之砂石層，亦由是而成。

光化學之研究——1850年後十二或十五年間為本曾一生成就最多之時期。1854年氏發表一關於碘分析術之論文，極為重要，內敘「極合普通應用」之各種體積分析方法，未幾又與其學生羅斯科共營光之作用於化學反應之量的研究。以鹽酸之合成為主。氫與氯依分子比例混置於一特製之儀器內，使在各種時間受已知強度之光的作用。獲知所成鹽酸之量與光之強度及露光時間成比例，其尤足引起普遍之興趣者，蓋在通過此種反應介質時所吸收之光與所產生之化學變化亦成比例，故知光化學的吸收亦依照通常吸收之定律。本曾又注意於一未能十分圓滿解釋之現象，即在反應取得一恆定速度之先，應預為露光，無論何時，即使作用暫停片時，此步手續亦須重複。氏稱之為「光化學的誘導」時期，如此簡略之敘述，殊未足以副其研究之範圍與性質，俄斯特發爾特稱其所作為物理化學研究之模範。

圖 10 本 曾 氏 於 光 化 學 研 究 之 一 部 分 儀 器



**分光鏡**——1854年刻赫荷夫任海得爾堡之物理學教授，即與本曾同究光學上之問題。其前本曾嘗注意於定性分析中之火焰試驗，又常示火焰內多種元素同時揮發時，自稜鏡中觀之，則諸色析離甚明，一一可辨。火焰愈狹，所見愈確，故第二合理步驟應為令火焰射過狹隙，次以望遠鏡導此光線直達稜鏡，鏡藏箱內，以避擴散光線，然後自另一望遠鏡觀察所生之光譜。此即分光鏡也，自其日始，此器不斷以知識灌輸人類。刻赫荷夫用之以證明質素之發射各種輻射者，其蒸氣能吸收之，由是遂可以日球四周有氣體元素之存在解釋日球光譜中之黑色夫勞恩荷斐線。本曾則立用之以分析泉水，結果發見鈷及鉍，並其重要化合物之特性。

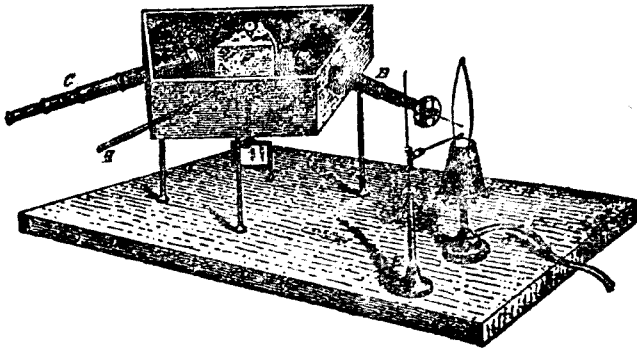


圖 11 分光鏡之最初形式

充任教師之本曾——上述僅本曾之較著名研究之一小部分耳，他如特殊的實驗手術與巧妙的實驗儀器等等皆著名，其效率之大與乎構造之簡可謂相等。化學家靡不知有此數物：本曾燈，電池、冰量熱計、本曾節氣瓣（具有切縫之橡皮管），光度計（紙上着—油點），皆

足示此大家之創造力與務實之心。此外，氏尚爲一著名教師，慕名而就學於其實驗室者，其數之衆及若輩學識之優秀，除利俾喜與弗勒之學生外，無足與比。氏素以務實著稱，殊難爲新說所動。其性格之淳樸，視學生如子之懇摯，不足羈勒之談諧之感，使氏爲人人所欽慕。丁達爾(Tyndall)特譽之爲理想的大學教授。據載 1856 年中，未來化學家入其實驗室爲學生者，有下列諸人：俾爾斯泰恩(Beiltsein)(著有名作 Handbuch)、羅泰爾邁爾(研究週期律者)、昆克(Quincke)(海得爾堡之久任物理學教授，及表面張力之泰斗)、蘭多爾特(Landolt)(以其包含豐富之表著名)、羅斯科(著有 Roscoe-Schorlemmer 教本)佛爾哈德(Volhard)(以二種著名分析法著名)、及阿多夫培頁(繼利俾喜於乍尼克，爲綜合成法之英雄)。其時開庫勒亦爲該大學之講師。科學之風氣誠充溢乎其地矣。

柏特羅——柏特羅(Marcellin Pierre Eugene Berthelot)以 1827 年 10 月 29 日生於巴黎，爲一醫生之子。氏早歲入亨利第四專校(College Henri IV)，1846 年獲法蘭西全國中學校(lycees)哲學競賽獎金。

次入法蘭西專校習醫漸喜化學，乃從柏盧斯(Pelouze)、杜馬、克勞德柏那(Claude Bernard)、累諾及巴拉德(Balard)學。未爲巴拉德助教，得以充分時間自作研究。1859 年任高等藥學學校(Ecole Supérieure de Pharmacie)教授迄 1876 年。1860 年兼就法蘭西專校教授職，此席蓋專爲彼而設，頗多研究之機會，在當時法國，可稱僅有。氏據有實驗室一所，例行之職務，祇爲年作公開講演四十次，舉行考試與否，及應擇何種講題，悉聽其意。事實上彼所講者，多關乎其研

究工作。

1863年氏爲醫藥學會 (Academy of Medicine) 會員，1873年又爲科學學會會員，後三載任高等教育督察員。1881年受任爲上議院終身議員，1886—1867年爲民衆教育部長，1895—1896年任外交部長。以科學家而兼獲政治上之榮譽者，幾氏一人耳，1907年3月18日驟卒於巴黎。

有機合成——柏特羅最早之著作已揭示其後來研究之一般的趨勢。1851年氏以乙醇、醋酸、及其他單質通過熱管經火化作用後，得苯、酚、及萘。當時已知用極爲簡捷之法合成醋酸，故此反應之即爲吾人闢前此依照是法所不能獲得之整類質素之合成法矣。

1857年弗勒以氰酸鉍製成脲素之後，用元素製取游離化合物者，已偶有所聞；然至柏特羅進行研究時（氏推廣其研究之範圍甚速），始證實每一化學家所懷自然界中一切複雜化合物均可產生於實驗室之希望。氏熱烈專志於實現其理想，合成二字亦彼所首先應用者，此則足有一記之價值，其次成功者，有藉甘油之作用於脂酸類，在玻璃器中生成脂肪。是乃研究甘油之一部分工作，大規模研究之結果，發見與丙烯類化合物相似之重要衍生物甚多，且知甘油乃一種三原子醇。爲表明此點起見，氏稱甘油之於乙醇猶磷酸之於硝酸。吾人知浮茲發見二元醇類時，此種觀念已經如何擴充（見第138頁）。其時柏特羅於松油精類 (terpene series) 之研究使松節油 (oil of turpentine) 與烯茨 (Camphene) 及樟腦相關，而其糖類之工作又發其對於發酵之興趣，因以發見酵母中之轉化酵素，此物具有水解蔗糖之性質，氏以爲糖之變爲乙醇，必由酵母中其他之酵素所



致此一建議至彭赫納 (Buchner) 發見醇酵素 (Zymase) 時，方經證實，則幾越四十載矣。

氏繼續其合成研究，證明法拉第之觀念不誤，即經乙基硫酸步驟後，醇可得自乙烯。氏自成功以二硫化磷製取甲烷之著名方法後，復自甲烷中先取得氯甲烷，次甲醇，由是一切製自此二種醇之質素之合成，於理論上遂成可能。此一番研究，費時約十載，結果公布於其重要著作 *Chimie Fondée sur la Synthèse* 中。

酯之生成研究——1860年後，柏特羅對於純粹有機化學之發展漸感乏味，轉而注意於支配一般的化學反應之勢力。1862年氏與聖歧爾斯 (Fean de St. Gilles) 合著一文，論酯化之速度，極為有名。獲知酸與醇相混後，反應決不趨於完成，祇達一定之平衡時即止，又無論何時，所生成之酯量與酸之活性質量及所剩之醇之積數成比例。吾人知此蓋大致為現代質量作用定律應用於單純反應之例，用算學方式以表出此種關係者，則尚屬創舉云。

乙炔——其時柏特羅方繼續合成研究，於乙炔化學方面之貢獻頗有可觀。氏雖非此物之發見者，然乙炔之名及其性質等皆彼所定。餘如藉電弧法由元素以製乙炔及強熱後聚合為苯之試驗亦創於氏。末一觀察為後來用火化方法合成其他複烴之先導。如乙炔苯、萘、及萘駢乙炔等。

熱化學之研究——柏特羅對於化學反應內吸收或放出之熱量素有興趣，1896年後遂作大規模之研究，尤注重其量熱彈內有機化合物之燃燒及其他反應等，科彭黑根之朱利阿斯託姆桑 (Julius Thomsen of Copenhagen) 亦以此類研究為其一生工作，故吾人關

於此題所有之論據，泰半出諸二人之賜。此類研究所包括觀察之多，不可勝計，應用計算之處亦復不少。結果有普偏之興趣者，厥為一重要原則（非柏特羅所發見）之徹底的證實，即在任何化學變化內，已給一組反應中所吸收或放出之熱量，祇以質素之初始與終止之狀況為依據，與中間之步驟毫無關係。如在一定溫度下，以鹽酸、氨、與水起始，而得氯化銨之水溶液；或使此二種乾燥氣體互相反應而後溶之於水；或分別溶解鹽酸及氨於水而混合之，三者之結果蓋毫無差異者也。

柏特羅又以研究所得，演成一假想的定律，此律氏頗加以重視，惟未經現代評論之試驗耳。氏稱之為最大工作原則（Principle of maximum work），內示化學反應中之產物乃在生成時發熱最多者。此自熱力學上言之，未見圓滿，然可為在大多數實例上有效之實用定則。

炸藥方面之工作——普法戰爭之際，柏特羅為科學委員會委員之一，職在保護巴黎；遂於炸藥發生興趣，不惟專重實際，抑且研究一般爆炸反應之性質。其詳情自不能敘述於此。氏以特別之謹慎，研究氣體混合物在密閉長管中爆發之傳播，獲知於此種情形下，傳播之速度與壓力及管之直徑無關，實此種氣體混合物獨具之特性也。柏特羅稱之為爆發波動（Explosion wave）。

1883年柏特羅得巴黎附近墨敦（Meudon）皇宮之土地一方，即另營邊屋一所，使之附屬於法蘭西專校有機化學實驗所，以供農學實驗之需。氏晚歲居其地繼續研究，耗時甚多，尤重在植物生長中氮之供給。

歷史的研究——柏特羅除化學及政治上之動外，又以餘暇從事於歷史研究。1869年氏赴埃及參加蘇彝士運河通航典禮，遠征中見聞所及遂激起其對於古人化學知識及鍊金術起源之好奇心。嗣後時得乘機致力於蒐集及翻譯罕本手稿，即東方文字者亦在其內，比較並校訂鍊金術原文，以及分析考古學家所獲之古代錢幣及其他器皿等。其 *Les Origines de l'Alchimie* 與 *La Chimie au Moyen Age*，以及流行較鮮之著作等。對於此項工作均有記載。其實柏特羅在文學上之生產能力殊不遜於其實驗工作，除貢獻於各種科學刊物之論著外，氏之手作，其數超過二十五鉅冊。

性情——誹謗者流評柏特羅之實驗工作未見徹底，且有差誤，然吾人須知氏之從事於一種問題，初僅注意其大體。其重視孤立的事實或觀察之故，非由於後者本身之價值，而在因其有助於全部問題之解決也，故未嘗滯留於每一反應之前，而定其最佳之狀況，甚或即以最密慎之分析方法證實其化合物者，亦不肯為。氏間或逞其天才，信賴直覺，然鮮有自悔其勇之時。至其恃以解決問題者，又完全本諸自創之觀察點，因此對於他人跡近不公之研究，置若罔聞。此種獨立的特性，可於其公式中見之。現代學生將以為結構式乃專攻有機合成者所不可不備之助導；然柏特羅至晚歲方採用之，莽然以舊有當量代原子量，故得大體如實驗式之公式，所異者，已經氏設法改更，所著重之特別關係得以示明耳。吾人無須細論此種公式，因時人亦無用之者，然柏特羅思想之保守與創造之特殊的聯合，以及其夙惡含有一切原子與分子的構造觀念之假想元素之心理，因此皆得解明。某日柏特羅之友曾告以毋過於重視原子，蓋用之以利於思想之

進行者，未必即暗示其有客觀之存在也，氏面帶悲痛之容，答曰「淫茲已目擊之矣！」。

此種厭惡假說之心理，爲柏特羅真哲學之一部分，似對於其工作有強迫之激勵。氏當求學時代，與埃恩斯特勒魯 (Ernst Renan) 結爲知己，二人皆經當時流行於法國之懷疑宗教的精神渲染殆徧，義見後者之 *Life of Jesus* 一書。就柏特羅方面言，氏似已示明有機類中一切顯著之變化皆由於簡單的化學與機械力，以機械的方法從事活動之故。如其言云：「無論何處，凡有關於有機化學者，此種研究之目的即在廢除用生命作解釋」。此種目的在吾人視之可謂甚奇，今則縱承認其全部爭點，似亦難以證實，然柏特羅之爲人，固有奇妙與超常之處，爲逆流所激，遂產生多量積極的與建設的結果。

巴斯忒——路易巴斯忒 (Louis Pasteur) 以 1822 年 12 月 27 日生於法國得爾 (Dole)。生後未幾，家移阿布瓦 (Arbois)，氏年少時恆居是地。先後肄業於阿布瓦及培宗松 (Besancon) 之專校，1840 年成文學學士，1842 年得科學學士，而化學成績僅得中等——是又爲學校標準之一有趣說明。1843 年入師範學校，三載，爲巴拉德之助理，遂得乘機作獨立之研究。初被委任爲教授於提仲 (Dijon) 未幾即易任斯特拉斯堡之助教。1854 年任利爾之 (Lille) 教授兼科學教員會會長。三載，返於巴黎之師範學校，嗣後活動，終身與該校有關。氏又於 1866 年爲科學學會會員，1873 年加入醫學學會，1882 年入法國學會 (French Academy)。卒於 1895 年 9 月 28 日，地在巴黎。

酒石酸之研究——巴斯忒首先注意之科學問題，確經證明極爲重要。氏在巴拉德之實驗室時，已與羅隆相識，頗喜其顯微鏡下之結

品研究，遂重究密特射利赫於砷酸鹽及磷酸鹽之所作，並觀察酒石酸與消旋酒石酸二物之鹽類。據密特射利赫觀察，此種酸類之鈹重鹽，其結晶形狀皆完全相似，然為溶液時，則酒石酸鹽旋轉偏極光面於右，而消旋酒石酸鹽則無旋光性。經巴斯忒作更詳徹之研究後，始知二者之結晶形式，實不全似；酒石酸鹽之結晶，其半面體之面(hemihedral faces)見於右側，而在消旋酒石酸鹽中，則此種半面體之面，其位置左右無定。氏遂析離此二種結晶，分別以偏極光鏡考驗之。覺右面者實即通常之酒石酸鹽。至左面者則代表一種未知酸之鹽，旋轉偏極光面向左，角度之大小與向右者同，其他方面皆完全相似。可見光之旋轉與半面體形間之關係實無新奇之處。豪埃(Hauey)曾觀察石英結晶之半面體之面，俾俄(Biot)亦注意此種礦石標本之旋光之可左可右。赫舍爾(Herschel)融會二人之觀察，示幾何的形式與旋轉之方向並行。今者，巴斯忒之觀察更顯見進步，因酒石酸鹽類在溶液中能旋轉偏極化光面，不久竟發見旋光性的揮發有機化合物在氣態時，亦有此性質。由此氏下其勇敢而正確之結論，即此種化合物分子本身即不相對稱。

關於俾俄對於此種研究之興趣，見巴斯忒之有趣記載：

上述之事實宣布後，余自即與俾俄互通，至其精確與否，則彼亦未敢決定。氏既應學會之召，報告此事，即邀余入其室，令面作此決定的實驗，復生其偏酒石酸(Paratartaric acid)(註)示余，此物已經其特別小心研究，知在偏極光中確無變化。余遂當其前以磷酸鈉與氣製備此重鹽，此種原料蓋氏所樂於供給者。所得之溶液徐徐在其一室中蒸發。待結晶約得三四十克時，余即應彼之求，召之自法蘭西專校返，以觀余收聚其物，並辨明彼等之晶體學特性，即結晶之左右，而析離之。氏且要求余二次確認置於其座右者，必屬於

(註)此係消旋酒石酸之較舊名稱，

右，左者必左，余作此既竟，氏即從事其餘。小心衡取諸量，製成溶液，當其準備於偏極光儀器中考驗之時，復邀余入，先以較有興味之溶液，即旋光向左者，置諸器中。尚未有所測計，即藉分析器中普通與特殊二種影像之色彩之顯現，而見其向左偏斜甚鉅，此著名之老人視此大為感動，前執余臂曰：「吾視愛之童子乎，余一生愛好科學，今竟快樂至使余心亦跳動矣。」

此事乃二人訂為知己之始，於巴斯忒誠有極大裨益。

分子構造觀念之本乎現代意義者，此時尚未發展，故巴斯忒不如吾人之以分子之不對稱性 (Asymmetry) 係緣於負此責任之特殊原子。然確說明酒石酸之四種形式，且創三種析離消旋酒石化合物之方法，至今作此研究時，仍有賴乎是。機械的挑剔法已見前述，惟氏又益以二法。如氏見右旋酸與左旋鹽基化合物，其性質異於左旋酸與左旋鹽基之化合物，本乎此見，遂創今法，以另一活性複合體加於一消旋酒石化合物中，使有鹽之生成。氏又察知消旋酒石酸鹽溶液中，如殖有藍青菌 (*penicillium glaucum*) 時，則右面式能漸漸消滅，而左面式不變。此觀察極為重要，非惟為取得消旋酒石化合物內一種成分時常用之法，抑且證明一重要原則，即光學上相反之物，雖在其他各點上皆極相似，然當受生理的影響時，立即發生顯著之差異。

發酵之研究——嗣後巴斯忒遂專務細菌之研究。任利爾教授時，頗注意於當地某釀酒所甜菜糖發酵時所生之困難，蓋發酵完畢後，竟產生不需要之乳酸。經氏略加研究，即知發酵液內雜有數種不適宜於健全的酒精發酵之細菌，一經置入新鮮糖液內後，立誘起乳酸之再生。可見發酵乃有機體所致，此種觀念為吾人所共知，然與當時一般之見解，則有直接之抵觸。

發酵與腐爛二法，昔人知之甚稔，尤以酒精發酵為數世紀來工業上所應用，然於其性質則茫然不知，縱有可以解決此種問題之證據甚多，亦不為所取。顯微鏡製作至十七世紀而大精，即酵母與微生物之形態亦皆可見，然直至 1803 年始有泰那爾者，稱此種有機體為所論化學反應之起因。此說在當時尚能引人注意，然以遭柏利阿斯與利俾喜之反對，故未能成立。二人之武斷，於此遂產生極劣之結果。雖不可謂皆全然不知其實，然於酵母即為有機體一事者，則絕鮮注意。柏齊利阿斯以為酵母之作用於糖液，乃接觸作用之極佳例證，其於此字之義也，所識多於今人，視之為一種接觸力。利俾喜之說更見精妙，彼以為質素僅在其中原子之振幅不逾一適當程度時，方為穩定，蓋越此範圍，則非化學親和力作用所能及，而化合物遂行分解矣。今設以在腐爛中之質素（利俾喜之視酵母也，蓋亦猶是）與一確屬穩定的質素相觸，則前者所逸出之分解產物，作用於此穩定質素之原子上，如音叉之影響於另一同音調者，而使此化合物分解矣。

柏齊利阿斯之見解，其一部分已經近年之研究證實，蓋吾人知酵母含有酵素，即醇酵素，促成乙醇之發酵，與其言由於酵母本身之生命變化，無寧謂為醇酵素之存在所致。至於利俾喜之說，實際上僅為一揭示接觸作用之機構之粗陋的企圖，並無充分之實驗證據。然以作者為人之有力與頑固，縱其理由之力量與此適成反比，此說仍得保存——此種事實未必能使任何有人性之學生驚奇。

巴斯忒之實驗具有決定能力。氏示當發酵時，有數種細菌滋生液中，又若導之入另一未發酵之相同液內，則立引起此液之發酵；又發酵之種類視所用之細菌而定；末則細菌嚴行消滅後，即不發酵。

自然發生——巴斯忒爲維護上節末項，引起激烈爭論，爲時甚久。爭論之點爲數世紀來議論紛紜之各式自然發生問題。腐物中藏有各種生物之觀察蓋始於有人種之時。古人之假定自爲腐物產生動物，即觀察之精銳如凡黑爾蒙特者，亦稱粗粉與破布相和則生鼠。凡黑爾蒙特如此，尙可寬恕，至於十九世紀中葉以後，依舊有此原則上視前不稍進步之見解，則幾難令人置信矣。今固有信自然發生之說者，然祇限於較鼠類小甚之動物，而關於此題之哲學上的爭論則按時發生，且常極形劇烈，因正反兩方皆始終圖以此題爲宗教討論上之要點也。而自然發生在此問題兩方面，皆交替佔重要位置，其不適切有如是者。佛爾泰爾(Voltaire)尤洞悉之。凡曾觀斐奈(Fenay)禮拜堂門首之題句(Deo erexit Voltaire)者，率能憶及作者有時在正教方面亦願引起爭論，其對於當時懷疑基督教者應用自然發生之辯論以證實彼等之無神論之一事，作有力之批評云：「人類既否認造物主宰，而又私自僭取創造鱷之能力，不亦怪乎」。

對於宗教之態度——巴斯忒雖非宗教之激進派。而信之甚篤，此則異於柏特羅。又與法拉第(氏亦一虔誠之基督教徒)同，從不允許學說上之偏見對於其實驗之精確有稍微影響，認知自然科學有相當限制，決不能有所踰越。其範圍爲意識現象之觀察及相互關係，至於宗教的真理，則不屬諸意識現象，必須「心領神會」之矣。

巴斯忒研究自然發生，值爭論時，所援用之偏見(或竟爲誣言)未嘗少於前輩。彼獨具有前此諸人所無者，即無可指摘之實驗專術是也。其結果終確示在實驗室中任何可行之狀況下，活細胞之產生，除由於另一活細胞之作用外，別無他源。自爲此數種研究後，巴斯忒



於細菌之經驗，大有增進，故凡有營發酵方法者，靡不求助於彼，氏且被召赴英國，爲所謂酒與啤酒之「疾病」開陳藥方。

傳染病之研究——巴斯忒有若斯成就，尙不自滿。甚古之時，醫者與化學家已注意於發酵及傳染病之相似性。今則氏致力研究此點，引以爲服務之良機。彼之所以博得造福人羣之美名者，要以此也。吾人無須追跡其詳，蓋此舉徒使氏與純粹化學之研究隔離愈甚也。1868年氏研究霍疾，法國之絲業竟賴以保存。1877年從事於撲滅大害法國家畜之獸癰症亦慶成功，1880年後數載間，研究雖與猪之霍亂症，其價值不在前二者之下，同時又從事於癩犬之研究，因此名聞遐邇。

1888年巴斯忒荷其友人及慈善家之資助，得建巴斯忒研究所，以擴充其研究之範圍。該所至今仍本創辦者之初衷，繼續研究各種傳染病症。

雖然，此研究所決非僅在擴展巴斯忒私人之工作者。氏之影響，盛及後世，故有里斯忒爵士（Lord Lister）者，誇稱彼所創行於英國各地醫院之外科手術防腐法，乃由直接應用巴斯忒之見解而得。當吾人念及此種方法之延長生命，與乎現代細菌學之勝利及預防並抵抗疾病之血清治療法之際，得問安有以一夫之力，實際爲人類服務，而其功乃甚於巴斯忒者乎。

舍夫勒爾（Michel Eugene Chevreul）以1786年生於翁熱（Angers），1889年死於巴黎，恐爲耶穌公元中科學家之享年最長者。1804年入佛克林（Vauquelin）實驗室任助理，兼任植物園內之博物館陳列館助理，1813年任查理曼中學校（Lycee Charlemagne）教授，後

爲哥布蘭繡帷工廠(Gobelins Tapestry Works)指導,在該地作顏色對照實驗(1839年)。1830年繼佛克林爲該博物院教授,1863年兼爲主任。是年,辭後職,單任教授一席。其百歲壽辰之慶祝,可謂盛極。成名之作發表於1823年,爲 *Recherche Chimique sur les Corps Gras d'Origine Anima'le*。至此時止,雖有舍雷曾於1783年研究甘油,佐夫拉曾察知酸與皂作用後所生之脂酸異於原有脂肪,然化學家仍視皂爲鹼與脂肪之化合物。舍夫勒爾製取硬脂與油脂,使二種酸游離,名之爲硬脂酸及油酸。鹼化程序之正確而科學的理論,最初見於舍克勒爾之文,至其對於脂油類之化學,解釋尤爲明晰。此種研究之結果,遂使市上出售之可厭牛油燭,盡易爲硬脂製成者矣。

### 參 考 文 獻

本會全部研究經 Ostwald 與 Bodenstein 印行,書名 *Gesammelte Abhandlungen von Robert Bunsen*, Leipzig, 1904。凡三冊。其中有紀念講辭數篇,尤以羅斯科於英國倫敦化學學會所講之經德譯者爲著, *Chemical Society Memorial Lectures* 亦載之。又有一小冊,爲 *Debus* 之 *Erinnerungen*. Cassel, 1901。

拉姆塞之 *Essays Historical and Chemical*, London, 1908。內有一文論柏特羅,又 *Graebe* 於 *Beichte*, vol. 41, p. 4805 (1908) 敘記柏特羅。詳盡堪稱罕有。

巴斯忒之婿 *Vallery-Radot* 作巴斯忒傳 爲諸作之最佳者。其最近之英文本歸 *Doubleday, Page and Co. of New York* 於1916年出版。巴斯忒之分子不對稱研究見 *Alembic Club Reprints*, No. 14。

## 第十八章

### 1860年後之有機化學

1806年，阿佛加德羅假說之凱旋聲起，原子論於時亦經證實，而堅持於有機方面之長期爭論，遂告結束矣。爭論之頂點，蓋在以原子價說為有機化學之指導原則之際。此於該支科學之重要，似稍涉誇飾——化合物可想像為以真鍵聯結真原子而成之各種團，無論如何，此觀念確具有顯著之魔力，故無數青年化學家開始專務合成研究，思一方面自元素製取自然界中最複雜之產物，另一方面則窮究各種新的化合，以求化學親和力與分子穩定性之最大限度。煤焦油工業之興起，以及由此製取如許實用化合物之可能性，蓋半為此現今仍在進行不斷之偉大運動之因，而半為其果。

然吾人如一問自1860年始，有機化學對於整個之科學究有何種直接貢獻，則殊不宜如此重視之。故吾人應認此一支科學乃為其一己而生存者，當時既已發展其本身之真實歷史，於專家有感人興趣，其在化學上之重要之歷史任務即以威廉松、該爾哈德、與開庫勒之研究為最高點矣。

此現代有機化學之特別史殊為重要，不可無一言為之敘述，然此處僅論其影響之產生新的基本觀念者，或展示有非常興趣之整族化合物之組織者。開庫勒於1865年陳其芳香族化合物之理論，首先造成此種偉大進展之一。

**開庫勒關於苯之學說**——此種質素本即有此名稱，因彼等之代表物皆具有一種特臭也。其後乃知化合物用此法分類者，大抵俱呈數種共同的化學性質，如易於硝化及磺酸化，以及對於氧化劑之穩定性等。彼等所含之碳，又常視醇與醋酸等物為多。其結構遂產生特殊困難，因除言有重鍵羣集，使所論質素完全失其飽和行為外，實難說明碳與氫相較時所占之高成數。後漸覺此種化合物大多數皆與苯有密切之關係，於是此物之組織遂形重要。終則開庫勒思得一完善之解釋，假定苯之六碳原子以交互的單鍵與雙鍵聯結成環，每一碳上附有一氫。五十餘年間，世界各地實驗室對於芳香族化合物不斷之研究，祇在證實此假說，故後者在今已被視為經過最詳徹的試驗之通則之一矣。開庫勒作一別饒異趣之記載，敘其初次如何擱住此種觀念云：

余方忙於著書，然毫無進步——心不在焉。乃旋倚椅爐火，酣然入夢。斯時原子又現目前，各小羣則謙然引退，余心中之目，素善觀察相似形式，此時能識辨各種更為複雜之結構矣。長鏈處處緊接，皆盤旋而轉動如此，諸蛇中忽有一自銜其尾，所成之環，愈轉愈急。余立醒，即乘長夜未盡，草成此假說之合理的結論。吾人苟能常夢，或將發見真理，然當謹記所夢者必待醒時之意識試驗後，方可發表。

1874年凡特荷夫更大膽擴充此構造觀念，使能顯示原子之立體的排列實況。氏後被公認為物理化學之先導。

**凡特荷夫**——凡特荷夫 (Jacobus Henricus van't Hoff) 以1852年8月30日生於羅忒達姆 (Rotterdam)。求學時，即以善數算見稱，又一生讚慕拜隆 (Byron) 之著作及其哲學，以一專志於科學之人而有此種熱誠，寧非可奇。1869年入得爾夫特 (Delft) 之工藝學校，氏斯際對於其將來事業之計畫，尚未確定。1871年入來頓，始決攻

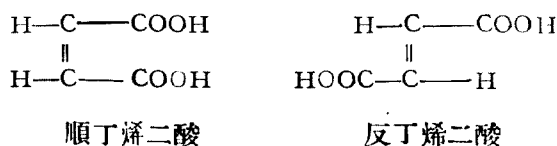
化學。結果於 1872—1873 年之冬，在蓬從事研究，據其函中所言，氏此時對開庫勒極佩服。然其工作及私人之關係盡皆失望，使氏於教師及同學方面，絲毫未留顯著之印象。次年從巴黎之浮茲學，空氣確較為融洽。1874 年返荷蘭，未幾得攸特累克特 (Utrecht) 學位，任職於該大學之獸醫學校凡二載。校內主任時邀其作私人之化學講授，常稱此青年教師之授一課也，其法大致如講解數學物理學之一章——此觀察點足表新時代之特性，而凡特荷夫乃其中之重要人物也。1877 年阿姆斯特丹設一教授席，凡特荷夫思在該校兼地質學、礦物學、及化學，其後漸多專志於物理化學之機會。末於 1896 年就柏林研究教授職，有自由講授之權。以此終於 1911 年。

在科學上達到最高之成功者，常於事業未創時產生數種足以示其最大能力之工作，關於此點，讀者必皆知之，無煩贅述，凡特荷夫者，其一例也，氏於 1874 年行將獲得學位之時，發表一小冊，詳述今稱立體化學之一切要則。此即其後不久名作 *La Chimie dans l' Espace* 之所本。

**立體異性**——吾人已見巴斯忒如何示明右旋與左旋酒石類等質素，其間差異必由於所論化合物之分子構造缺乏對稱，惟自巴斯忒以來，對於不對稱位置之確定未有進步。通常之構造式，就其外表視之，於異構體之差異，無法表出，故其初咸以為必真日視分子時，此問題方能解決，然凡特荷夫就學於開庫勒時，已熟知物質組織之極機械化的概念，以為碳之四價之相等（已經各種證據試驗屬實），可僅在結構上本彼等以等距排列於原子表面之義解釋之。如以圖解，則應自原子中心作直線四，引至外圍四面體各頂點上。此假定一經

成立，則當某一碳原子之四鍵與四種不同之元素或團聯結時，分子構造決不對稱，又每增一原子，異性體之數必增一倍，此蓋必然之結論也。凡特荷夫檢查各種已知旋光性質素，以試驗其結論；示明彼等各至少具有一個不對稱碳原子，又此種碳原子不論經過何種化學反應，皆能變為對稱而失其旋光性。間有一二例分見於論著。然更徹底的實驗研究立證其亦從此規則。

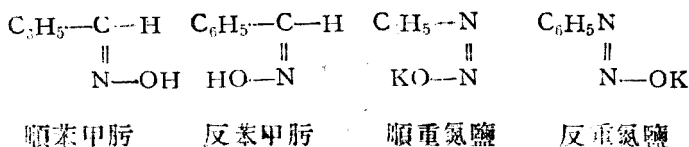
順反異性——凡特荷夫本碳價之四面體的排列之觀念，又解釋另一完全不同而亦生困難之同分異性式，設有二碳原子為一雙鍵所聯，使原子在公共軸上不能自由旋轉，又當碳上之其餘二鍵與不同之團聯結時，則視某數團之同在雙鍵一邊或取相對位置，可得二種異性體。同邊者為順，相對者為反。



此種分子並非不對稱者，故無旋光性；其物又視置換團之相對的位置而異，故其性質與穩定性亦必不同。同分異性之如所舉順反丁烯二酸之例，以及二種巴豆酸、羌活酸、與第二巴豆油酸，並其他為今日讀有機化學者所熟知之質素等。皆可藉此得極佳之解釋。

理論之擴充——凡特荷夫之書發表時頗感困難，蓋以遭科爾培最劇烈之攻擊也，後者素以厭棄機械的概念聞名，立即表出此觀念之特性，謂分子中原子之空間排列，祇為「離巫術與拘魂術之信仰不遠」之事，雖然，此新觀念初起時，即得維斯利最努斯（Wislicenus）

之竭力擁護，氏之工作於此說之結論頗加擴充及證實，此後即其他有機研究亦如此；其最著者爲埃密爾斐西耶之糖類組織研究。此基本觀念又隨時之增進而擴展，包括磷以外之元素。1890年勒培爾 (Le Bel) 示當五價氮與五種不同團聯結時。光學同分異性亦可見，四價錫與四價硫皆然。更有罕茲什 (Hantzsch) 與弗納 (Werner) 者，自三價氮取得一與順反同分異性極爲相似之實例，爲脞與重氮鹽。



凡特荷夫之小册問世未久。而勒培爾亦發表相似之見解。二人同學於巴黎之浮茲時，已思得大致相同之觀念，惟未互道及之耳。此事之先後問題，毫未損壞二人之友誼，誠可喜也。

二價碳——自歷史方面觀之，由該爾哈特之模式說轉變至構造說，其間最重要之一步當爲開庫勒之創用甲烷式，此舉使碳之四價成爲新哲學中之基石。然自此說確定後，證明此四價並非普遍之證據累積漸多。如一氧化碳者，其例固已衆目昭彰，惟以祇此一事，故人皆忽視之焉。及至1892年，芝加哥之約翰攸爾利克內夫 (John Ulric Nef) 及其他諸人之研究，示明有多種有機化合物，尤以異脞類  $\text{RNC:}$  及雷酸鹽  $\text{MeONC:}$  爲著，其碳有二鍵未用，惜所用例證皆繁複異常，故未便列舉於此，惟今之化學家多信此種化合物內之碳，確爲二價。

三價碳——1900年密喜干大學 (University of Michigan) 之摩

西工堡(Moses Gomberg)首先觀察一更可驚人之例外。氏擬以鋅之作用於三苯氯甲烷( $C_6H_5)_3C \cdot Cl$ ，製取六苯基乙烷( $C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ ，由相似性而預料此鈍化合物當能產生，結果則出其意外，所得之物有相同之實驗式的組成，而極易發生反應，能與多種質素化合為加成物，即在空氣中亦吸收氧而生成穩定過氧化物。氏根據此種顯著性質，置其分子量測定於不顧，即以六苯基乙烷式之半予此質素，稱之為三苯甲游基。此結論似極與常理不合，故立即引起普遍之興趣。遂有多數化學家企圖示明此非常現象，應如何以更習用之方法解釋之。然而時間前進無已，尤其自1910年什楞克(Schlenk)之相當的聯苯化合物之著名研究以來，漸見至少在溶液中時，已聯結三苯環之碳原子，實際上對於聯結相似之另一碳原子，其親和力完全消滅。同時於他物則有顯著的不飽和性質。今者，此種化合物之全族皆知，證明吾人在此所論之質素，其中之碳實為三價。

**互變異性**——另一擾人之困難為某數種化合物顯然於二種構造式幾有同等之要求。其行為則有適於以某種假說說明者，有適於以他種者。此現象稱為互變異性(Tautomerism)，而丁酮 $\gamma$ 酸 $\alpha$ 乙酯為其模例，因此物反應時，一若其有 $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ 式或 $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$ 式者。解決此種困難者，無疑地感有理性的考慮之影響，假定在此一切例中，確有二種質素存在(雖其量殊不相等)，其間有力的平衡，換言之，即以高速度交互變換，使在反應中一式將盡時，另一式立即變化以補充之。布律爾(Brühl)及餘人研究丁酮 $\gamma$ 酸 $\alpha$ 乙酯之光學性質，而此物為一平衡混合物之觀念得以成立，1911年克諾爾(Knorr)完成此二形式之游離，且計其交互轉變



之速度，此說遂得顯明之證實。故互變異性者，實係一種同分異性，惟其中二物互變殊速，在常態下不能分別使之游離耳。

專門研究——更有較此種普通討論為重要者，當推整理全族化合物之組織、關係、及合成之大組研究工作。此種研究之範圍甚廣，殊難列舉其數。其成就最偉者，有埃密爾斐西耶於 1883 年關於糖之研究，1892 年之於尿酸衍生物，1899 年之於蛋白質，因其實驗工作之浩大，與乎所論質素之具有生理的意義，故特見重要。此外則有培頁於苯之組織及旋之研究，後者引起有機化學上各方面之附屬問題，而一一為之設法解決。又維克託邁爾始於 1883 年之噻吩（一硫二磺五圓）之衍生物研究，及窩拉（Wallach）於 1884 年後進行不斷之松油精類研究亦皆足一記。末則有近人威爾斯塔忒（Willstätter）於 1906 年開始之葉綠素研究。

焦油工業——吾人如述有機化學之發達史而言不及焦油工業上之數則大事，則未可謂為已全。十九世紀中葉以前，煤焦油為各煤氣工廠中最惹人厭惡之副產物。有用之作燃料者，有以之保存木材者。至其沸點較低部分，則用作溶劑，然此數種用途實未能使此盡其利。荷夫曼於 1843 年自焦油中取得苯胺，遂作大規模胺類之研究。1845 年氏又自煤焦油中發見苯，由是而大量製取苯胺及相似鹽基之法得行，1856 年其徒威廉柏金又以研究氧化劑之作用於粗苯胺油而製成一種染料，稱之為摩夫紫（Mauve）。柏金不聽乃師規勸（荷夫曼以為柏金應專攻純粹化學），脫離皇家化學專校（Royal College of Chemistry）而始以商業規模製造此物及其他產物。一時從其例者甚多。洋紅（Fuchsin）於 1859 年見於市上，1858—1860 年間，荷夫曼

之同事彼得格利斯研究重氮化合物，應用各種化合，製成偶氮染料，其數竟至不可勝計。1867年格累培(Graebe)與利柏曼(Liebermann)賴一幸運之反應，得見茜草中之色素，即茜素(1,2-二烴基蒽醌)者，實為茜之一種衍生物，故可自此中製取之，且較經濟。此一發見有二重影響，煤焦油中之蒽既得一出乎意外之用途，法國地方栽植茜草之處，又可改使出產糧食。終則華曼(Heumaun)及巴提什公司(Badische Company)之化學家承培貢於靛之研究，以1894年完成自蒽製取此重要產物之法，因其價值之廉，故得與天然產物競爭，稍後製造之量激增，竟可供全球之需矣。工業上染料雖為煤焦油之最重要產物，然尚有無數化合物之宜於用作藥品、香水、爆發劑、以及其他等等者，亦皆出於同一來源。化學家對於此項工業，其盛趣所繁，蓋為此程序中，每一步驟皆有待於關乎此種問題之最高級科學研究之應用，此為以智勝物之確證。

格利斯——彼得格利斯(Peter Griess)以1829年生於德國卡塞爾附近之刻赫荷斯巴赫(Kirchhosbach)，雖為一前途有望之青年，而待其在德國大學中能專志於學時，已歷盡不少困難矣。氏初求學於卡塞爾、耶那、馬爾堡、及牟尼克，旋復返馬爾堡，至第十二學期時，始稍稍注意於其所學，時亦在化學實驗室中工作。1856年獲科爾培教授之介紹，略經困難，得入阿勒什苯胺染料工廠(Ohlersche Anilin-farbenfabrik)任事未久，一工人不慎，引火及屋，遂毀全廠。格利斯既失業，返馬爾堡助科爾培，向本一無懷無慮之學生，今則突成勤勉者之表率，師長咸加驚奇。1858年之秋，荷夫曼游於馬爾堡，聆科爾培讚格利斯雖有父卑賤，無力使之再入大學，然終為一有望之青年等

語，大感興趣。

格利斯隨荷夫曼赴倫敦，任皇家化學專校助教。1862年離去，入某釀酒廠。在該處日居實驗室中工作六七小時，實驗之結果則一概禁止公布，然氏每得餘暇，即在其私人實驗室中從事於重氮化學之反應。此蓋當氏在馬爾堡及皇家專校時，已經着手進行矣。氏卒於1888年，爲一精巧實驗家，所作於染料工業之發展，至關重要。

柏金——威廉亨利柏金 (William Henry Perkin) 以1838年生於倫敦，1853年入皇家學院，未幾即爲荷夫曼助理，與格利斯情形相同。晚年居家實驗。漸喜金雞納 (quinine) 之人造法，當其進行研究 (此次未達其所求之目的) 時，試驗以過鉻酸鉀處理苯胺應生之效應，得苯胺黑沉澱，復自此中得一種顏料，即苯胺藍或摩夫是也。此在英國，可謂煤焦油顏料工業之發端。

關於人造茜素之製用，柏金亦與有大力焉。1874年氏棄染料製造業，專志於純粹化學之研究，脂肪與醛之縮合反應乃氏所發現者之一。1906年受爵士位，次年卒。

培頁——培頁 (Johann Friedrich Adolf von Baeyer) 以1835年生於柏林 母爲猶太人，據挨密爾斐西耶言，其子阿多夫實爲容和日爾曼與閃族 (Semitic) 人種之優美的情性與能力後之結晶品。年僅十二齡時，已發見一種新的銅鈉之複碳酸鹽，翌年作靛之實驗，引起其對於此種染料之興趣。經二十載之研究，培頁始完成於實驗室製取此植物染料之方法，是爲有機化學上合成工作之最偉大者之一。培頁於柏林大學攻讀物理學及數學，中間在軍隊中服役一載，事畢後，赴海得爾堡從本曾學。時後者對於適投培頁之好之有機化學，

興趣已全消失，故培頁改師開庫勒，然其於1858年在柏林大學獲得學位時，所作論文 *De arsenici cum Methylo conjunctionibus*，其題仍為本曾所擬。居海得爾堡時，就學於開庫勒者，機會殊少。故培頁祇能在其簡陋的私人實驗室進行研究。當發見可怕之二氯化甲腫時，幾自喪其生。此後未幾，開庫勒被聘赴比利時之根特(Ghent)，而培頁從之往焉。1860年培頁返柏林，未能在該地大學謀得工作，賴其父之勢力，得在柏林之職業學校(Gewerbe Schule) 獲一下級位置，氏守之十二載，其地實驗室之設備甚佳，故氏於靛 脲酸、及生理化學上之研究，完成甚多。1872年培頁被委為斯特拉斯堡之化學教授，凡三載，為學生如挨密爾斐西耶等所敬慕。1875年應牟尼克之聘，遂往焉，時利俾喜已卒，氏得居其地，度閒逸生活以終於1917年。培頁及其學生挨密爾斐西耶之工作，於德國之有機分析及合成，頗多發展，蓋非徒在訓練學生，而特重於化學工業之發展也。培頁為人，務實際而重實驗，非專事夢想理論者也。

維克託邁爾以1848年生於柏林，1897年自殺身死。雖為猶太籍，而自幼不從猶太教信仰及其教儀。終經維新猶太教會證明其國籍，而所娶仍一基督教徒，其後所生子女皆令信奉此教。氏之父母，初未冀其研究化學，惟自1865年荷夫曼主持柏林大學之化學系後，許其往受教焉。氏居該校半載，即赴海得爾堡從本曾學，聆挨密爾挨爾楞邁頁(Emil Erlenmeyer)之有機化學講授。1867年，氏年十九，得博士學位，時本曾尚未以研究工作為必修課也。氏任其助教，分析礦水凡一載，同時助學生溫習考試功課。此後遂專攻有機。就學於柏林職業學校之培頁。1871年任斯圖加特(Stuttgart) 工藝學校之

有機化學教授，次年應聘赴祖利克之工藝學校，其地學生常年長於教授 氏即在該處完成無數有機化學上之研究，皆以具有創造能力為其特色，例如苯中之發見噻吩（一硫二肅伍圓）（1852年），非僅此物為一般實驗家所未見，即靛反應亦被視為苯之特性的試驗。1876年氏開始研究物理化學，於1878年設計成氣體密度測定新法，邁爾賴此簡便方法，得知氧化亞砷之蒸氣具有 $As_2O_3$ 之式，汞與錫皆放出一原子蒸氣，至於鹵素則受熱而解離為原子，氏繼續研究此種現象，至死不輟。1884年氏與美人特累德韋爾（F. C. Treadwell）（以1857年生於新罕普什爾之波茲毛斯（Portsmouth, N. H.）1918年卒於祖利克）合作定性分析表（Tables for Qualitative Analysis），次年應聘赴革丁根，時弗勒之繼任者休布納（Hübner）已卒。從邁爾學者頗多，原有舊實驗室不敷應用，新屋之建築，自所急需。邁爾首先從凡特荷夫之不對稱碳原子說，又於氮之立體化學及罕茲什弗納理論之試驗，皆感興趣。

1888年本會決辭海得爾堡教授職而退休，因命維克託邁爾繼之，略經困難後，邁爾即離革丁根赴海得爾堡，此後九載中，與其學生作成優美之工作甚多，一部分關於氣體，如氫、碘、與碘化氫間之平衡研究等，其餘皆屬有機化學方面。

1892年邁爾發見氧碘化合物，引起化學界之驚奇，此物因其 $IO_2$ 團之易於變為 $IO_2$ 團，故在此方面具有極大之反應性。氏發見隣位碘苯甲酸後，即注意於其所謂空間阻礙（steric hindrance）；苯甲酸之置換部分在隣位者。如以鹽酸與醇混合液處理之，可使其酯化，惟極困難。氏之有機化學讀本（Lehrbuch der organischen Chemie）一書

爲其與保羅雅科布孫 (Paul Jacobson) (1859—1923年) 合印者，乃現有此類書籍中最佳者之一。氏富有動人之處，其講解亦大受稱佩。孰知勞苦過度，晚歲多病，常服麻醉劑以求安眠。終至神經系統受創過鉅，使氏不能復支，遂行自殺。此享年四十有九之人有顯著之成功，對於十九世紀後半期化學之發展，影響甚大。

埃密爾斐西耶以1852年生於攸斯刻成 (來因省) (Euskirchen (Rhenish Prussia), 1919年7月15日逝世。1869年斐西耶離蓬城高等學校，擬攻數學及物理學，父未之許，令經商以試其能，及一載，知此子即並賈人事亦不善爲，祇宜讀書。斐西耶常習作於蓬城大學，惟開庫勒終不能引起其對於化學之興趣；及至斯特拉斯堡，從培頁學，乃奮讀有機化學。1874年得學位後，爲培頁之助教於牟尼克凡八載。1882年就埃爾蘭根 (Erlangen) 化學講席，1885年應聘赴浮茲堡。後七載，繼荷夫曼任柏林大學化學教授，以迄於終。斐西耶不主空講理論，但以實驗室所得之結果爲其觀念之根據，此則恐非其他化學家所能及。氏一生專志於發展有機化學。所作皆富有創造性、機智、以及實驗上之技巧。無論何物，一入彼之手中，則或分析或合成，俱不覺其複雜難成。

糖與蛋白質等類之重要化合物，自經氏之研究後，即易了解。氏有關於罌爾登自蝕 (Walden reversal) 之說，足示其識力，研究之結果，於實體化學之重要性甚加注重。大戰時，氏雖絕不以爲此次衝突乃爲德國人民最大之利益而起 (氏因心存此見，其社會地位頗爲危險)，然其碳、橡皮、煤焦油之組成質、油脂類、鞣質、糧食、等等之研究，於德國頗有裨益，氏之願爲其祖國出力如是者，誠堪注意。1875

年氏發見苯胼，1878—1879年專攻洋紅。其早歲於脲酸之研究作於1882—1884年間，其後嘔哈之研究則始於1894年。糖類研究始於1883年，葡萄糖之合成，約在1890年成功。蛋白質研究始於1899年。「其長處在進入他人基礎已覆之範圍中。」1902年氏獲諾貝爾獎金，其在柏林之實驗室，世界各地優秀學生不斷趨之若鶩。

保羅埃爾利赫(Paul Ehrlich)以1854年生於布累斯勞附近。1915年卒於來因河邊之法蘭克福(Frankfort-on-the-Main)先後肄業於布累斯勞、斯特拉斯堡、夫賴堡、及來比錫諸大學，於第十及第十二學期應醫學博士學位試驗。論文作於1878年，敘組織學的著色法之理論與實際。於此乃有二十三歲之醫學學生對於染料之固定作有趣之推論。氏以其一生繼續從事於此類研究。雖身為醫士，而對於臨診視疾之興趣，則不如科學的藥物之發展遠甚。其側鏈說——據諸此說，生物原形質內之相似的化合物，其化學組成中含有「側鏈」，隨物而異，且對於生命，在營養、毒害、及疾病方面，有重大之影響——已經詳慎之討論。氏與柏林之第一慈善病院( Erste medizinische Klinik der Charité)頗有聯繫，1887年受教授稱號，其在柏林私人實驗室之研究已引起人之注意，更於1896年應聘赴斯第格利茲(Steglitz)，1898年應召赴來因河邊之法蘭克福，以促進所作。氏可謂為化學治療法之始祖，其最大之發見為鹽酸二氨基聯砷酚(即六〇六)(Salvarsan)，治梅毒用之。前此所有藥劑，從未有經過如此詳徹之研究者。

夫利茲普累格爾(Fritz Pregel)為奧國格拉茲城(Graz)醫藥化學研究所(Institute of Medical Chemistry)所長，卒於1930年12月

13日，享年六十一。氏為現今全球通行之有機定量微量分析法之創始者。初受醫學訓練，旋專喜生物化學問題，與荷夫曼(K. B. Hofmann)、阿布得哈而登(Abderhalden)及挨密爾斐西耶共營膽酸、蛋白質之組成，及澱粉之研究。當研究膽酸時，材料頗感缺乏，苟不能發明精密分析重祇千分之幾克之質素之方法，則惟有放棄此種工作。普累格爾賴一極佳之天平，並改良之儀器，遂思得其法，使時間及材料皆大得節省。學生之登門從其學此專門技術者，各國皆有，咸以與共習作為慰。

### 參 考 文 獻

關博勒之生活及其工作見 Chemical Society Memorial Lectures 其論芳香族化合物之主文見 Klassiker No. 145。惟其有機化學貢獻上之最佳見解，仍請參閱其 Lehrbuch der organischen Chemie 首二冊，第三冊發表甚晚，潦草異常。

Ernst Cohen's Jacobus Henricus van't Hoff, sein Leben und Wirken, Leipzig, 1912。此書頗富興味。凡特荷夫之 La Chimie dans l'Espace 累經重版，至今不失為極佳之作。

讀者如喜究有機化學之較近發展，請閱 J. B. Cohen's Organic Chemistry for Advanced Students 2 vols. London, 1907 and 1913。

及 F. Henrich Theorien der organischen Chemie, Brunschweig, 1912。

兩書引據刊物上之著作處甚多。



## 第十九章

### 1860年後之無機化學

1870—1890年間，有機化學發展殊速，日以顯著，使無機化學不免相形見絀。後者特似正向一種完備的科學之沒落的地位漂泊而去，且有人預言此一支科學將來更少進展者。無機方面似缺乏有機化學家所迷戀之觀察點。除碳外，無論何種元素，概不能自行結合，故構造說縱不為可變原子價所攔斥，於此似亦屬不可能。又有進者，製取新化合物之可能性幾僅限於鹽類，殊不足以發人興趣。欲使之真有進步，對於電解當加研究，然人多忽之，蓋自柏齊利阿斯之二元論傾潰以來，化學親和力與電之間之一切聯絡，咸被視為欺人之談。是以無機化學家之興趣，此時皆集中於分析法之改良、新元素之發見、以及原子量之修正。此種研究固具有偉大價值，然據諸歷史觀察點，則可資記載者殊鮮，良以關於新的重要原則方面，收穫甚少之故也。

氟之離析——此時期中、無機工作之傑出代表作有摩桑(Moissan)於氟之離析及電爐。拉發西埃知氟化物內必含有未知元素，故置此酸之根於其元素表中。在氏之意，此名詞自非指氟元素而言，但示其為與鹽酸之根相當之物，以諧合其關於此種質素之性質之不幸的理論耳。自得維定氟之元素性質後，氟亦歸於元素之列，惟其離析則遷延多年，始告成功。苟應用電解法，可使此物放出，然一轉瞬

間，容器之內壁、電極、或溶液等，皆遭侵蝕，其反應性之強烈有如是者，故終不能使其離析。迨至1887年，摩桑利用低溫及鉑極，竟能得此極易反應之物少許，更設計特製不為氟所侵之透明螢石容器，以求一觀此氣。氏作實驗時，極為審慎，故能精密測定此特殊質素之大部分之物理性質。

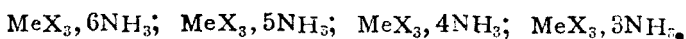
電爐——摩桑於化學上所另貢獻之一種儀器，即為電爐。此爐原理甚簡，以電極二枚（通常為碳製）置於一極能耐火之箱（通常為石灰製）內，而通以強力電流。至其詳細則隨所需要者為直接熱力或略帶還原作用而異。賴是爐所生為前此所不及之溫度，摩桑遂一方面還原各種氧化物而得金屬，排除以前困難，另一方面製成碳化物及其他質素甚多，其中如碳化鈣，在實用上極為重要，今亦用此法作大量生產，為製取乙炔及氰氨基化物——近年較重要之肥料之一種——之用。後者之生成為空氣中取氮另創一法，在現代國家經濟方面，實為一重要條目。

碘蒸氣之解離——自阿佛加德羅之假說成立以來，蒸氣密度遂為一般之興趣所注，尤以有機化學家為甚，莫不欲得分子量之知識，蓋此實測定結構時所不可或缺者也。杜馬法雖稱精確，而不宜行於高溫度時，且所需質素之量甚多，在大多數有機研究中，殊無庸提及。故荷夫曼與維克托邁爾皆完成較為合宜之法，後者對於高溫度之蒸氣密度尤感興趣，非僅化合物而已，即元素亦加研究。1880年邁爾試驗碘時，觀察此蒸氣過八百度時，其膨脹速率大於該律薩克定律之所需，惟至1468度即當時觀察之最高溫度時，密度尚未降至理論值之半，此觀察甚為重要。邁爾之解釋為在低溫度時，碘之蒸氣含有

二原子之分子（如氧與氮之分子皆是），及至此最高溫度時，分子中僅存一原子。此實驗雖在阿佛加德羅假說成立之後，然不失為其卓越之證實。其他元素亦有相似之性質，惟皆不及此物解離之近於完全。

弗納之鑷氨研究——1892年，祖利克之弗納開始發表一組論文，陳其關於所謂鑷氨之組成之概念，對於今之化合的普通概念，所生之影響在今似稍覺空泛，然甚顯著，重金屬之鹽類，能與氨依各種比例生成加成物者甚多，如鈷、鎳、銅、鉻、鐵及鉑屬諸元素者皆是。此種化合物多呈有顯著性質，尤其在顏色方面。銅鹽在過量氨中時，即含有此種複合體。遠在弗納作此研究之先，此種化合物之經人製取及分析者，已有甚多，然無人曾自一單純觀察點對此嚴加考慮，大抵皆本諸吾人書鹽含有結晶水之不可藥救之法而為之表式。

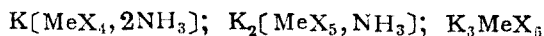
弗納更進而為已知各物立表，並製取其餘，以竟全組。覺三價鑷鹽，如  $\text{MeX}_3$ ，常與氨以自三至六間任何比例化合，故在此實例中，應得一組如下：



吾人如考察此種化合物之化學的性質，立見數種顯著之關係，第一物之酸根，全部成為離子。此可以導電性或根據如 X 為一鹵素，其全皆可為硝酸銀沉澱之事實證之。第二物則不然，其中僅三分之二之酸成為離子，至第三物則祇三分之一。第四物保持中性，無導電性。由此事實，弗納結論謂第一物中三酸根皆為陰離子，而其金屬與六氨則成一錯陽離子。其餘各物中，酸根以次入鑷複合體與氨結合，終成中性化合物，故弗納表此組之化學式為：

$[\text{Me}, 6\text{NH}_3]\text{X}_5$ ;  $[\text{MeX}, 5\text{NH}_3]\text{X}_2$ ;  $[\text{MeX}_2, 4\text{NH}_3]\text{X}$ ;  $[\text{MeX}_3, 3\text{NH}_3]$ .

此說可更進一層。化合物含氮較此更少者亦可製取，惟同時須另加鹼錫鹽，則錫複合體成爲陰離子，而全組成：



末一物表示化合物之一種，著名  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  爲一常見之例。

吾人如表列以  $\text{PtCl}_4, 6\text{NH}_3$  爲始之一組化合物並其相對的導電性，則可得更爲具體之觀念：

|  |       |
|--|-------|
| $[\text{Pt}, 6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$     | 522.9 |
| $[\text{PtCl}, 5\text{NH}_3]\text{Cl}_3$   | 未知    |
| $[\text{PtCl}_2, 4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ | 228.0 |
| $[\text{PtCl}_3, 3\text{NH}_3]\text{Cl}$   | 96.75 |
| $[\text{PtCl}_4, 2\text{NH}_3]$            | 0.0   |
| $\text{K}[\text{PtCl}_5, \text{NH}_3]$     | 108.5 |
| $\text{K}_2\text{PtCl}_6$                  | 256.0 |

此誠與前例相同，錫氮依此表式，可使彼等之組成與著名之一組複鹽諧合，且使後者之組成更易了解。此種化合物內之氮大抵可以水置換之，至一組之末數時，即得通常含有結晶水之鹽，故此說即對該困難之題，亦有所解釋。

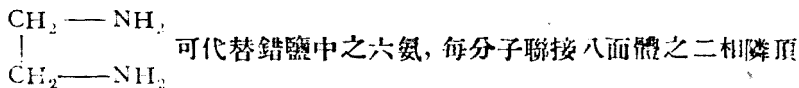
同跨數——讀者試以適所提及之銻及鉑二組作一比較，如不計金屬之價並置換團之性質，將見所謂「內球」(inner sphere) (錯離子者，含有金屬及其他六成分，此數決非金屬之價，惟確定與金屬作空間的結合之團之多少。弗納稱之爲同跨數(coordination number)，通常爲六，惟亦有爲四者，故就吾人所知，或更有其他數值也。

吾人將見此新系之蒙人嘉納爲分類的原則之用，且瞬即成爲命名之根據及其所由出之鑷氮特殊範圍之研究之引導。弗納初意即滿冀其理論有勝於該爾哈特之一組模式之處，使最複雜之化合物亦得根據其實驗式而爲之分類。今者，在此新說中，苟氮與他根之集團圍一金屬於中央，而真成空間之排列，一若有機化學之構造說之價值在於解釋同分異性，如一幅真狀況之圖者，則構造的同分異性與空間的同分異性，應早加以觀察，實際固然也。

無機化學中之立體異性——吾人首先應知一已知原子在內球抑在外球之不同，即化合物如  $[\text{CoCl}_2, 5\text{NH}_3]\text{Br}_2$  者應有別於  $[\text{CoBr}_2, 5\text{NH}_3]\text{Cl}$ ，此乃事實。惟立體異性亦可通行。設有六根圍一中央原子，則可得二種排列，六角形與八面體是也。弗納決取後者，蓋如此則苯之雙置換產物，其數爲二而非三。其表式之例，在吾人視之，實爲順反之同分異性。



此類化合物之光學同分異性，經久方知，蓋半由於含有六種不同置換體之化合物，製取時發生實驗上之困難故也，然至 1911 年弗納察知殊無有待於製取此種化合物之必要，氏悉三分子之乙二胺



角。於是

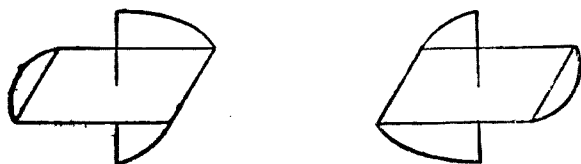


圖 12

八面體模型之研究遂洩示離子能造成互相爲不對稱鏡像之形式之事實，此後之實驗又證明如  $[\text{Co}, \text{en}] \text{Cl}_3$  (用弗納之縮寫) 之鹽，可分裂爲各強旋光活成分。乙二胺本無活性，然爲欲與「複合體之活性或由該質素之碳所生」之說作不時之對抗起見，弗納於 1914 年覺得一可以置換乙二胺之無機根，證明由是所得化合物，雖乏碳而確具光活性，其式爲  $\left[ \text{Co} \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{pmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_3 \text{X}_6$ 。

弗納之見解引起各種極有興趣之問題。例如，同跨數之意義何在，其於金屬之原子價有何關係？弗納假定原子價分布之廣，有非各單獨鍵所可備示者。依諸氏之慣例，正原子價用以聯接原子，副原子價用以聯接分子，後者常以虛線表之。凡此皆足以說明其餘之吸引，且受因置換體之排列而得之空間之大小的限制。此種觀念對於科學之未來的影響，未可預測。弗納已自創一銨鹽理論，其形式在今去圓滿之境尚遠，然部分的、分裂的、副原子價之各種觀念，其能常應用於今之有機並無機化學者（尤其在表分子化合物之化學式時），大部實由於氏之研究也。此觀念之爲用，今雖尚鮮一致，然其能產生重大之影響，則固顯然者也。

大氣中之氦氣——累利 (Lord Rayleigh) 與拉姆塞發見多種前

此所未認知之大氣成分，爲現代無機化學最著名之研究之一，距此時約一百年前，卡文提什曾以空氣與過量之氧之混合物，令受電花之長期作用，待除去反應產物及過量之氧後，常剩有餘氣少許，其體積終不因繼續行同樣之處理而減少。氏計其量，約爲原有空氣體積之  $\frac{1}{120}$ ，嗣後無利用其觀察者，或以後人對於卡文提什工作之如何精密，無切實之想像也，故迄未發生關於剩餘物之性質之問題，直至1893年累利稱除去空氣中其他組成分而得之氮，較之以化學方法製於實驗室中者，約重  $\frac{1}{20}$  倍——此差異爲測定中實驗誤差之五十倍。解釋之法有四。得自大氣之氮或含有氧；「化學的」氮（製自氮者）或含有氫；大氣產物或含有較重之同素異形氮（恐爲  $N_2$ ），與臭氣相似；末則其中或含有少量比重較大之鈍氣。首二項之可能性之有無極易解決，分別以氧及氫與二種氮相混，復除去此雜質，將見產物之比重絲毫未受影響。

氫——於是令大氣之氮通過燃著之鎂，使大部分爲所吸收而生成氮化物，餘氣少許，殊不爲鎂所成，其比重顯較原有之氮爲大。因反覆處理之，終得一種氣體，重於氫十九倍。乃導之入普律刻管（Plücker），而察其電花光譜。氮線依舊可見，惟另有一種前此所未見之光譜存於其中，顯爲含有新元素而非氮之同素異形物之確證。然此新質素或係由進行其游離時所生成者，此點似亦屬可能，爲解決此問題起見，令大氣之氮通過一長組之多孔磁管，管外使成真空。擴散於管外之氣體較之留於管中者確爲稀薄，證明原有空氣中必已有一較重之成分。是時以較大規模製造此新氣者，其法有二。一爲使大氣之氧通過鎂與石灰之混合物，另一則應用卡文提什之原理，俟氮

經氧化後，吸收其產物。若是可得多升不雜有氮之新氣體，其密度為 9.88 (氧為 32)。發見此氣體者，名之曰氫，即「怠惰」之意，示其缺乏化學親和力，為前此所未見者也。氮本亦有鈍氣之稱，然今者此質素則絕對無參與化合之能力。拉姆塞對此有記云。

用以製取不含氮之氫之方法——即使混合之氣體於電花中受氧之作用，然後通過紅熱之鎂——證明此氣體不能誘使與一種負電性最強之元素——氧——及一種正電性最強之元素——鎂——化合。又在電花之中，亦拒絕與氮或氟化合；使之與磷、硫、鎢、或鈉之蒸氣混和後，通過紅熱管，而蓋積如舊。紅熱之氫氧化鈉或紅熱之蘇打與石灰之混合劑，足以侵蝕抵抗力極強之鎢，而於氫則不生作用。熔解之硝酸鉀或紅熱之過氧化鈉具有氧與氫之聯合勢力，亦無效應。金能抵抗此種作用，然不耐下劑之侵蝕。即鈉與鈣之高硫化物，以此紅熱之混合物露置於氫中，仍無結果。得自硝酸與鹽酸之混合劑，及高錳酸鉀與鹽酸之初生氮，即在初出一瞬間之氮，對之亦無作用。首先完成製取大量之純氣之著名化學家摩桑先生，以氫與活性最大之氟元素之混合物露置於一簇盛放之電花中，亦未見有化學化合之徵象。

又以磷棒二，放電弧於氫中，使氫與磷化合。事畢後氣體之體積稍有增加，初以為已發生化合也；待續加試驗，方悉附著於磷棒上之氧與磷化合而生成其氧化物，故體積遂見膨脹。此氧化物經尋常吸收劑，即氮與氯化亞銅之混合物，吸收後，即見氫並無變化。

\*                     \*                     \*                     \*

拉姆塞教授又曾作無聲放電對於氮與四氯化碳蒸氣之混合物之作用之試驗；後者分解時，所產生者為六氯化苯與自由氮而非樹脂狀物；然氮之體積如舊。此氣全部沃復。次以稀元素鈉與鎢於氫中熱至於紅，而此氣仍無變化，亦未被吸收。最近又試以正電性極強之元素鉍與鈉，使揮發於氫中，使彼等化合。又以一切極易獲得之元素作電極，使電花通過以液體空氣冷卻之氫，如是試驗多次，終無結果。

\*                     \*                     \*                     \*

氮之化合物之製取，既盡失敗，則欲自其化合物之研究獲得關於其原子量之知識者，誠不可能矣。



上述於此研究進行時之透徹，有一極佳之想像。關於原子量之困難，如其末句所述，確屬異常嚴重。此新元素因有此非常之性質，故其在週期表中之位置，極遭人注意。其分子量已由密度為 39.88 而經測定，然以不能生成化合物，故分子中原子數之僅有端倪，當求之於物理學常數中。所幸有一可用，乃已經在已知元素諸例中詳加研究者，故能供給一可靠之相似點。此即恆定體積時之比熱對恆定壓力時之比熱之比是也。在一切二原子氣體如氧、氫、與氮之例中，此比之值極近似 1.4，至於一原子元素（汞蒸氣為最簡便之例），則其值為 1.6。更有進者，此實非實驗上之巧合也，蓋自動力論中，確可推得相當理由以證明何以此種差異必須存在。氫之兩種比熱之比，驗為 1.6，故知其為一原子者，此結論與其他性質，亦復諧合，因質素之不能與他元素化合者，亦必難以自行化合也。故其原子量即為分子量 39.88，此值極與鉀近似。

地球上之氦——因此氦得獨異於眾，無與倫比，然為時未能久焉。1868 年日蝕時，日球色層 (Chromosphere) 之光譜展示數線，為其時地球上已知各種元素所不能適合者，羅克頁與佛郎克蘭遂以之歸諸一新元素，就其初次觀察之變況，名之為氦。稍後有合衆國地質測量局 (U. S. Geological Survey) 之希雷布郎德 (William F. Hillebrand) 者，熱富鈳複鈾礦 (cleveite) 而得一種無關重要之氣體，彼其與氮相若，故後來者鮮加注意焉，迨至拉姆塞求氦之化合物時，重行製取此氣，以鎂除氮，然後觀察餘氣，則顯見有氦之光譜焉。其後知各種礦石，尤如單晶礦砂，以及礦泉等，亦多含是氣。除氦以外，各種已知氣體，以此為最輕，其他性質，實際上無異於氫，其原子量與分

子量同，皆為四。

**氦氖與氫**——1897年拉姆塞鑒於此二氣體，深信必有一種含此二物之新元素族在焉。遂開始徹底探求其餘，終獲成功。先熱多種礦石，未得結果；次慎察礦泉中水，所得除通常之氣體而外，仍氫與氦而已。終獲知所求之元素，大氣中亦含有之，惟為量殊微。因蒸發大量液體空氣，分餾餘物，遂得另一種不活性氣體，其名為氦「新」也；又分餾粗氫，得一更重之鈍氣，其名為氖，「藏」也。此氣更有一極能引起注意之點，即其光譜線可於北極光(aurora borealis)中見之。最後用特大量之液體空氣，乃得氫及另一種鈍氣，其名為氬，「新奇」也。關於此番研究之詳細情形，此處不暇敘述，惟讀者應知此為氣體上最佳之實驗工作。此數種新氣體在大氣中相對之量，以體積計，約如下表：

|   |                  |
|---|------------------|
| 氦 | 245,300 分之 1     |
| 氖 | 80,800 分之 1      |
| 氫 | 106.8 分之 1       |
| 氬 | 20,000,000 分之 1  |
| 氩 | 170,000,000 分之 1 |

大氣中所含氫量，依比例計，尚遠不及海水中金之量，即此可以概見欲使此物游離，雜質盡除，所需之精細與忍耐為何如矣。研究工作於1900年進行至是。新元素之原子量自經比較後，即見1897年拉姆塞之預言絲毫不謬，各物自行組成一族，於門得雷耶夫之表中另闢一週期，原子價為零，所居位置適次於一價元素類。其中和之性質成為一自陽電性最強之元素至陰電性最強者之合宜的轉變。今特

自表中選取一部分，以見其關係之重：

|        |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|
| 氫 1    | 氮 4   | 鋰 7   | 鈹 9   |
| 氟 19   | 氖 20  | 鈉 23  | 鎂 24  |
| 氧 35.5 | 氫 40  | 鉀 39  | 鈣 40  |
| 溴 80   | 氫 82  | 銣 85  | 鋇 87  |
| 碘 127  | 氫 128 | 鉍 133 | 鋇 137 |

此種結果固屬顯著，然讀者將見如嚴按原子量之大小以排列元素，則氫與鉀之位置應加以對調。此種變異非由實驗誤差所致，顯係與早經察知之碘與銻之相對位置者同，一時尚未能予以充分之解釋，及摩斯利出 研究原子序數，對於此種實例始有新穎之解釋方法 詳見後文

以下為數著名化學家之傳略，諸人皆逝世未久而專攻無機化學者。

克盧克斯——威廉克盧克斯(William Crookes)以1832年生於倫敦，年十六，入倫敦化學專校，1851年於該校任荷夫曼之助教。先一年氏自某德國硫酸廠取得五千克含硒之沉澱，其首次所發表之著作即關於得自此種剩餘之氟化硒者。1859年氏復自此中發見鉍元素 其 Select Methods in Quantitative Analysis 一書出版於1871年。克盧克斯研究鉍之原子量，耗時多載，為後來研究之軌範，其所得之值為204.04，現今認可者為204.4。

克盧克斯注意於衡質素時天平之不規則運動，而構造輻射計，初以為此物可使光變為運動，後知其實有賴於熱之效應。此工作大部分在抽去空氣之管中之行之，因此產生其後來之著名高度真空管放電現象實驗。

氏發表「放射物質」理論，結果則演進而成今之電子說。Chemical News 爲氏於 1859 年所創，氏卒後停刊。氏於稀土金屬及放射性元素之研究皆足稱道。晚歲好顯靈之術。卒於 1919 年。

☞ 克雷門斯文克勒 (Clemens Winkler) (1838—1904 年) 初入德國夫賴堡 (Freiberg) 之礦山學校 (Bergakademie) 肄業，該校爲全世界創立最早之工業學校，各地學生之有志於採冶者多往受教焉。文克勒從舍累爾 (Scheerer) (1813—1875 年) 習於其地，後者雖擅礦物分析，而對於學子，則似甚少注意焉。故文克勒處處全恃己力，又善解決化學問題，其同學者皆以此詢之。時有奧古斯特布賴特豪普特 (August Breithaupt) (1791—1873 年) 者，礦物學者也，常以各種礦物，令其分析，由之耗費大部分之時間，居該校二載，擬改從科爾培學；而遠出不爲乃父所許。遂任事某顏料廠，越三載，父死，乃爲鍋柄 (Pfannenstiel) 化驗師，工作甚忙，無暇完成科學研究。氏攻結晶矽之性質，結果於 1864 年得來比錫 (Leipzig) 哲學博士學位。1873 年繼舍累爾於夫賴堡之礦山學校，以此爲其終身任務，得累斯頓 (Dresden) 來比錫、沙爾羅頓堡 (Charlottenburg) 及革丁根召之，既辭不就。未幾，說校方以阿多夫雷得部爾 (Adolf Ledebur) (1837—1906 年) 擔任冶金學教授，二人遂得共同工作多年。文克勒爲一機智而精巧之分析家，足爲每時代所不可少之謹慎與分析派之科學家之代表。當大多數熱心化學之青年惑於有機化學進步神速之際，氏決改其一生之力從事於無機質素之分析，及物理化學興起而博得大多數人之注意時，氏又被視爲保守而不顧潮流之人。一生所著，除投於各種科學刊物之論文至少有一百二十五篇外，另有體積分析及工業氣

體分析等諸書。文克勒石 (winklerite) 者，即布賴特豪普特依氏命名之礦石也。

文克勒專重實際研究，不務理論。於重量、體積、及電諸分析法皆有可貴之改良。其銻元素（即門得雷耶夫表中所缺之類砂）之發見，堪為軌範。礦物學家淮斯巴克 (Weisbach) 曾發見一種新礦物，其名為硫銀銻礦 (argyrodite)，請氏為之化驗，屢經分析，結果各物總計僅達百分之九十三，然氏不肯半途而廢。繼續耐究數月，終於1886年初確稱有一種新元素存在，其氧化物或硫化物能與水生成膠體溶液，遂難認明。鎳及鈷之原子量之測定，更證氏為一精巧之分析家。氏又為欲多識於元素之週期性起見，特首先製取鎂、鋁、錒、銻、鈦之氟化物。獲得副產物氧化亞鋁  $AlO$ ，氏發表此研究工作，多言其理論及實際二方面之觀察，使罕斯哥爾德什密特 (Hans Goldschmidt) (1861—1923年) 受其激勵而完成以鋁還原氧化之重要工作。硫酸工業之發展，氏亦與有大力焉。

佐治倫岐 (Georg Lunge) 以1839年生於布累斯勞，1923年卒於祖利克。1859年得布累斯勞大學哲學博士學位，論文為 *De fermentatione Alcoholica*。是歲，赴海得爾堡從本曾及刻赫荷大學。1860年任西利喜阿 (Silesia) 某肥料廠之化學師，又二載，設廠自製氰化鉀 (prussiate of potash)、碓砂、鉛鹽類、及酒石酸。1865年棄此，任英國紐卡斯爾某化學廠經理。又任創設於該地之紐卡斯爾化學學會 (Newcastle Chemical Society) 會長，該會後改為化學工業學會 (Society of Chemical Industry)。1876年氏應聘赴瑞士祖利克之工藝學校，1907年辭去。卒於1923年。

倫歧在三方面從事活動。爲工業化學教師之最著名者之一。又精於研究化學工業上之問題。更善著述。在氏之前，大多數之化學廠皆以姆指定則之方法施行管理。珍藏化學單方而忽視其所含化學反應中之理論。氏盡易其例。因其於化學工業方法所知之博，故對此大加改良。所發表之著作有 675 種，內 86 種爲專書，有包含極富者。如其化學工業分析法 (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden)，全書四冊，1910 年已達第六版，又蘇打工業手冊 (Handbuch der Soda Industrie) 在 1879 年尙祇二冊，其後屢行擴充，第四冊見於 1916 年。所著英、法、德文字皆備，其最鉅之作，有一爲英語本，氏精通此國文字無異於其本國語。分析化學上有多種標準方法之改良以及新法之創用，皆其研究之結果也。所成酸及鹽基之水溶液比重表，尤足見其忠於所事，雖瑣屑亦必盡力爲之。又作應用於硝酸鹽量氣分析之氮計，亦著名。陳鉛室造酸法之種種理論，使吾人對於此重要工業之知識，大有進步。氏賴其教導之方法與乎各種工業上之研究，頗能實踐使化學爲人類服役之企圖。

• 拉姆塞——拉姆塞 (Sir William Ramsay) 以 1852 年生於格拉斯哥。年十四始入該地大學。爲足球戲，誤折一腿，乃居家讀格累姆之化學，以求煙火製法。1869 年始入該大學攻科學。次年(時僅十八齡耳)赴德從本曾學，又學於丟平根 (Tübingen) 之腓蒂克 (Fittig)，得該校博士學位，爲時祇二載耳。乃返格拉斯哥，與該大學聯絡，專攻吡啶(一氮三烯陸圍)鹽基類，未二年兼從事於理化工作，研究氫氧化鏷之解離現象及有機化合物之生成熱。1880 年離去。

是歲應布利斯托爾 (Bristol) 大學專院之聘，就化學講席。1889

年膺主任職，時年二十有九。斯時常作理化研究。1887年應聘赴倫敦大學專校以繼威廉松。1894年開始從事於大氣內氣體之研究，發見整列稀氣元素——氫、氦、氫、氦及氫，並慎重研究其性質。

氏目光異常銳利，富有實驗技巧。爲人有吸引力，名聞各國。與威廉俄斯特發爾特 (Wilhelm Ostwald) 及埃密爾斐西耶友善。後以研究鐳之放射，致中毒而卒於1916年。氏非僅爲著名科學家，抑且有大雅君子之風，至少亦精通五國言語。

阿累尼烏斯——阿累尼烏斯 (Svante Arrhenius) 以1859年生於瑞典烏普薩拉 (Upsala) 附近，1927年10月卒。初就學於當地及斯托克荷爾姆，1884年得烏普薩拉之學位。所作論文及1887年發表之短文敘其電解離說，其後此說在水溶液理論中，頗形重要。氏與利加 (Riga) 之俄斯特發爾特浮茲堡之科爾勞許 (Kohlrusch) (1886年)、格拉茲 (Graz) 之普爾茲曼 (Boltzmann) (1887年)、阿姆斯特丹 之凡特荷夫 (1888年) 及來比錫 之俄斯特發爾特 進行研究。在浮茲堡 時識發爾忒納恩斯特 (Walther Nernst)。1891年氏絕歧孫大學 教授之聘，而任斯托克荷爾姆 之物理學教授，自1895至1905年。1903年獲諾貝爾 獎金，後二載，獲倫敦 之得維 獎章。著有物理化學書籍甚多，有經譯爲他國語者，其文體簡約難誦。

摩斯利——摩斯利 (Henry Gwyn Jeffreys Mosely) 以188年8月23日生於英國多爾塞特 曬爾 (Dorsetshire) 南部韋馬斯 (Weymouth)，其地爲一海港，蓋避暑之勝所也。父爲牛津大學 比較解剖學教授，祖則倫敦 金斯專校 (King's College) 之著名數、理兼天文學家。摩斯利 先後卒業於特林尼提專校 (Trinity College)，得自然科學

學位；於文學方面，成就亦佳。卒業牛津後，與曼徹斯特(Manchester)之埃內斯特拉忒福德(Ernest Rutherford)合作，後者令其求鐳於蛻變時發射之電子數，氏費一載之研究，宣稱每鐳原子平均僅產生一個電子。

摩斯利次研究鐳每次射氣之壽命，知其為時極促，非有特製之器，不足以偵察之。與時任牟尼克化學教授之法揚斯(K. Fajans)，共同測得此種射氣之壽命，平均不過千分之二秒。

氏次研究電荷在一含鐳之游離質素上之強度限制。鐳既漸失負電子，自必愈形正充電。摩斯利增強其電荷至十萬伏特，使鐳之射氣終至全行消滅。其時祖利克大學之馬克斯封勞(Max von Laue)發見鹽之結晶可用作 X 射線之繞射光柵，鹽結晶原子間之微小空隙可使 X 射線產生一種光譜，與應用尋常光柵，由波長較 X 射線長多倍之日光，所生之太陽光譜相似。氏賴其 X 射線譜之研究，得清除元素週期分類所逢之困難。且使每元素有一原子序數，假定其為元素之原子核周圍電子之數。既得原子序數以代原子量，則如碘與碲，其原子量之不居於週期表中適當之位置者，此種困難，盡行消滅。摩斯利之分類中，稀土金屬皆列一處(57—91)，可能之元素凡 92 種，當時尚少其 6，惟迄至於今，所發見者，仍祇二種耳。

法國化學家烏班(Urbain)以一種含有少量稀土金屬(其種類多寡未知)之礦石請氏分析。氏於數日之間，即作成報告一分，證實烏班慎重工作二十年所得之結論。大戰時，氏投身英國軍隊，以 1915 年陣亡於達達尼爾(Dardanelles)之蘇爾發灣(Sulva Bay)。其劃時代之工作，皆完成於四載之中。加利福尼亞工藝學研究所(California



Institute of Technology)之密利干博士(Dr. Millikan)有言云:「苟大戰除消滅此青年人之生命外,並無其他結果,即此一事,已足使入於歷史上最可憎且最難贖之罪惡之列。」

### 參 考 文 獻

在前所屢稱之英文集中關於維克托邁爾之紀念講辭一篇,其兄爲之作一有趣之傳略,見1908年之 *Berichte*, vol. 41, p. 4505。

摩桑之 *Le Four Electrique* 問世於1897年,至 *Le Fluor et ses Composes* 則於1900年。Gutbier's *Zur Erinnerung an Henri Moissan*, Erlangen, 1908, 專論摩桑一人之科學工作。

弗納之 *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie* 3rd Edition, Braunschweig, 1913, 對於無機化合物之原子價之見解,有充分之展示。然關於此題之最明晰之淺說,仍當推其自作一文,見 *Zeitschrift für anorganische Chemie* 1892; vol. 3, p. 267。

拉姆塞之 *The Gases of the Atmosphere*, 4th edition, London, 1915, 文筆通俗,極饒趣味。

## 第二十章

### 物理化學之興起

化學一科，自得有訓練之物理學家之素養與見解應付其問題者之扶助以來，獲得利益甚大，前此已屢述之矣。此種服務之實行，蓋在波義耳及其同事拯救此門科學於包藏禍患之神祕與迷信之中，以脫離鍊金術之封蔽；以及拉發西揆駟撥燃素論之空想所藉以籠罩燃燒現象之迷霧之際。在此一切情況下，凡尋求新現象者，前此必握有過甚之勢力，且曾恣意空想，故須另有人從事於衡量及定義，以控制彼等之觀察，且以正確的數學方式表出之關係聯絡其所發見之事實。

近代物理化學之興起，即爲此種新運動之表徵，十九世紀最後十年以來，物理化學於科學上實有極大之勢力。一言以蔽之，其產生之時期，非在晚近。拉發西揆之後，著名研究家之專攻化學與物理學之交界者，代代有之。如柏托雷於十九世紀之初提出重要事實數則，即化學反應之過程有賴於其親和力及反應質素之質量；又化學反應可達於平衡；末則產物之物理學的性質，如溶解度與揮發性，對於反應之過程有重要之（有時或爲決定的）影響。氏本思藉此震撼時人之漠不關心者，孰知其所憑之理由竟產生與定比定律相違之結論，致使其結論與觀察點並遭棄絕，誠不幸哉。是以關於此類問題之討論，多年未經提及。

該律薩克、丟隆格及累諾之大部分工作，謂爲屬於物理化學者，則「見適切」本會對於此方面之影響亦頗顯著，尤如其光學分光鏡、及光對於化學反應之影響等之研究。故氏常喜言云：「某種事物，物理學家備之，而爲化學家所無」(Der Chemiker der kein Physiker ist, ist gar nichts)。化學史大家科普(Kopp)對於有機化合物之物理性質爲其組成之函數亦有可貴之研究，因其直接可應用於結構問題，故早得認識。

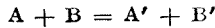
其他通則之幾爲吾人單獨應用於近代物理化學者，至少就其普通原則言之，實亦皆博人注意，且在較久之前，已經精密敘明。此對於物理化學主要基石之一之質量作用定律方面之應用，尤爲有力。

質量作用定律——1850年路易威廉密(Ludwig Wilhelmy)(時任海得爾堡講師)發表簡文一篇，論酸類之使糖轉化，自敘應用各種酸類，增減酸量、糖量、及溫度，藉偏極光鏡以研究水解作用之程序，且列數學方式以表明反應之速度，於前此各因子有完全而正確之陳述。氏又稱同類之反應，研究結果，亦產生相同之方程式。此係事實，然威廉密獲譽殊薄，蓋此種問題之研究，於時已見普遍，故氏所爲者，人皆忘之矣。柏特羅與聖歧爾斯於1860年作酯類水解作用之重要研究，獲知無論何時，反應之速率與所剩未分解之酯之量成比例，此則吾人前已見之矣。因柏特羅聲望之高，所作遂引起一般人注意。於是於1863年，有挪威化學家革爾德堡(Guldberg)與威歧(Waage)者，感於柏特羅之研究，乃使此觀念得一更普通之形式，又作擴大之研究，陳述其定律之普遍可用性，即化學反應之速度有賴於各反應質素之濃度之乘積。1867年二人發表其主文如下，其中所有推

論之步驟，與現有者之特點完全吻合：

吾人苟假定 A 與 B 二質素由復分解而變成新質素 A' 與 B'，又在同狀況之下，A' 與 B' 倘得變為 A 與 B，則無論 A' 與 B' 之生成或 A 與 B 之再生成 皆不能低於完全；而當反應終止時，此四種質素，當俱存在。至於生成 A' 與 B' 之力，則與使 A 與 B 生成者，造成平衡狀態。

使 A' 與 B' 生成之力，隨反應之親和力係數作比例之增加



然亦兼須視 A 與 B 質量而定，吾人已本諸實驗，斷言此力與 A 及 B 兩物之活性質量之乘積成比例。如以  $p$  與  $q$  代 A 與 B 之活性質量， $k$  表親和力係數，則此力等於  $k \cdot p \cdot q$ 。

\*                      \*                      \*                      \*

如  $p'$  與  $q'$  為 A' 與 B' 之活性質量，而反應



之親和力係數為  $k'$ ，則使 A 與 B 再生成之力為  $k' \cdot p' \cdot q'$ 。

此力與前者造成平衡，故

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q'$$

活性質量  $p$ 、 $q$ 、 $p'$  及  $q'$  用實驗測定後，即可求得親和力係數間之關係。在另一方面，此種關係既得，則於初始時不論選擇四物之任何比例，反應之結果可以預先算出。

此一篇要文之末節，似須摘錄於此：

此種研究，較之現今大多數化學家所注意者，即新的化合物之發見，自屬煩雜而少有成就。然吾人則以為捨此道外，更無其他能使化學入於正確科學之列而神速如是者。吾人倘能賴此工作，指示化學家之永久注意，正對此本世紀來臨遭人過分輕棄之一門科學，則所願廣矣。

相則——相則亦其一也，此在近日用以證明複雜平衡中之重要關係，可謂至宜。1876 年耶魯大學 (Yale University) 之威拉德歧布

斯(Willard Gibbs)用抽象方法構成其中之主要原則，氏爲人不務聲名，故顯然置時人對於其認識之深淺於不顧，此次結果，不惟不加注意，且發表之於科內提卡特學會之議事錄(Transactions of the Connecticut Academy)中，直等隱藏，關於其中所含材料之重要性，俄斯特發爾特有言云：

當時物理化學上所發見之定律及關係等，其極重要之部分之使前十年(註)內有賢人之發展者，大約皆詳細陳述於此文中，由此可以概見其工作之重要性。關於複雜平衡之問題，此處所論，更見詳盡無比；且除通常所考慮之影響，如溫度與壓力外，重力、彈性、表面張力，及電等效應，亦皆有詳細之討論。實驗上之研究方開始依此工作所示之方向與目標，緩緩上道；故無數科學寶藏，尙有待於實驗之處置，其簡而易爲者，自亦不少。

凡面對此種狀況者，必問：何以此種工作不能獲得與其重要相稱之勝利？何以當其顯現之際，用他法復得之。種效應不即繼起。答覆甚多。總之，必須歸咎於作者之應用令人憎惡之方式以談其結果。作者股本數學家之態度，一氣直陳方程式七百，全文除一二用以解釋其結果之建議的敘述外，無處不需讀者之敏捷的合作。其緊湊有如是者。

總之，歧布斯此文可謂與柏托雷之化學靜力學(Statique Chimique)，連氣同枝。後者俄斯特發爾特曾特稱其「多獲讚譽而鮮經閱覽」。

電離學說——因有其他類比之理由，故在1887年阿累尼烏斯提出電離理論之前，化學在物理學方面之興趣，未能廣播。此通則初次宣布時，科學界尙無準備，然其所據之連續證據，則確經長時期之發展。凡此皆屬諸化學上各種極不相同之部分，阿累尼烏斯之功即在追跡此種事實間之關係，鍛接之使成爲一廣博之個體。吾人宜細

(註)此爲俄斯特發爾特於1896年所作。

跡此種運動之歷史數則。

希托夫之電解研究——無論何時，電流通過一電解質，後者即行分解，若電量已知，則必有一定量之依化學當量比例之分解產物見於兩極，此種事實即法拉第定律之所據，法拉第等結論謂電解質之成分乃電流之荷負者(carriers)，名之曰離子。氏以為此乃電流所生，無疑其對於當時普遍採用之格羅特薩斯之說之機構，已加以解釋。因見於兩極之物量皆為化學相當者，故格羅特薩斯之默然假定陽離子與陰離子(此二字當時尚未通行)遷移之速度相等，實全順乎自然之勢者也。此在希托夫於1853年開始作一組非常研究而證明事實並不如此之前，乃一普遍之假定。希托夫稱苟其速度不等，則此事實必容許實驗之證明，即兩極周圍之濃度有不同也。氏言云：

苟此二種離子行動之速度不一，又不相遇於中途，則液體中含有游行較速之離子之一邊將增多此種離子之半當量，而減少他種離子之半當量。下圖即用以解釋此等離子橫越三分之一之距離而為離子三分之二之假定。陽極旁之液體，分解後混合陰離子較前多三分之一之當量，陽離子少三分之二之當量。陰極旁之液體則示相反之關係：

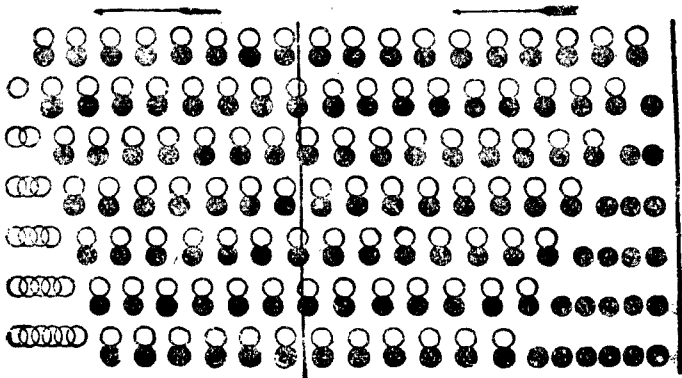


圖 3 希托夫之離子遷移圖

希托夫更使多種鹽類在避免機械的攪和溶液之狀況下進行電解，以試驗其結果，獲知離子之速度常不一律。氏稱 $\frac{u}{u+v}$ 及 $\frac{v}{u+v}$ 二比為遷移數，其中 $u$ 為陽離子之速度，而 $v$ 為陰離子者。

除此可貴之實驗工作外，希托夫又發表重要之普通討論，述電流之易於分解電解質，與同物自其元素生成時之熱無關；又此種分解，通常皆本諸同樣之分裂方法，所產生之成分即為在複分解中交互作用者，氏為欲著重此點，故宣傳其獨斷之說，即「電解質為鹽類」其結論之所假定者，自為荷負電流者非溶液而為電解質，此則未經時人普遍採納。吾人如嚴守此種觀念，將見在稀溶液中，離子一經取得自由，其與他種可行化合之離子相隔之距離必較與溶劑之離子相隔者為大，換言之，即其行程之大部必不逢障礙。希托夫並未注重此一結論，惟此在歷史上亦未生若何差別，因其工作雖稱卓絕，而實驗方面，人莫能解。理論方面，則又大受攻擊，故直至多年以後，方獲得適當之認識。其時克勞齊烏斯(Clausius)之理論的思考始產生勢力。

克勞齊烏斯之見解——1851年威廉松討論成酯之機構，發表一種見解，稱在任何化學體系中，原子與分子間必常有一種動力平衡，又一分子常不斷與隣近分子互易其對應部分之原子，而非為由各同原子造成之剛性結構物也。1857年克勞齊烏斯發表之文，即利用此見解以解釋電解現象。氏稱荷電解質之分子果為剛性之集合體(aggregate)者，則兩極間勢差低時，當不見有電流通過。必待電動力達於某種強度，足以分裂此種集合體時，方突然產生一強電流。然分子之解離為離子，尚有需乎電流者，此種徵兆，可謂絕無。除電勢過弱時外，不論勢差低至若何程度，恆有少量電流通過，而增高此電

勢差，亦即使電流依比例加強，與歐姆定律一致，克勞齊烏斯覺如應用與威廉松相類之見解，將更能使此種事實，易於了解。

吾人如想像以一已知電勢，加之於如上述分子在進行中有交互變化之溶液中之二極間，則引克勞齊烏斯之語：

一游離的部分分子(part-molecule)將不復依照熱的運動所生之不規則變更方向，而改從正在作用中之力之運動的方向，故在極不規則之正部分分子運動中，必有一佔優勢之一定方向，同理負部分分子亦將以反對之方向運動。又有進者，此種分解由於部分分子對於整個分子以及後者之自相作用，而進行遂易，因若是則部分分子能以彼等之運動，隨從電力，使分解更速。故雖在分子之位置不適於使此種分解自行產生之狀況下，而電力所及立見分解。反之，使部分分子抗拒電力之分解，將以此力之存在而愈形困難，更解逆行之機。\*\*\* 電力對於此自發而不規則之分解及分子運動之影響，非必待電力達相當強度時而起，蓋當其力緣能依上式更變此數事時已具之矣，此種作用之力必與電力俱增，是乃易解者也。全部程序與歐姆定律，極相一致。

科爾勞什之貢獻——此後未幾，科爾勞什 (Friedrich Kohlrausch) 開始作一組溶液之導電性實驗，使此題又多一貢獻。其初因缺乏精密方法，故進行殊緩。蓋以直流電流電解溶液，片刻間兩極即行極化，致無法可得正確數值。直至 1876 年科爾勞什發表要文，充分證實希托夫之工作時，始易以交流電流，而剷除此種困難。文中稱鹽類之具有公共離子者，如氯化鈉與氯化鉀，其導電性與二鹽之公共離子之遷移數成反比例。依此論據，氏進而證明每一離子，不問其化合而成之鹽之性質為何，必有一確定之遷移率，或相對之遷移速度，此速度不以化合之不同而有變異，故一已知鹽之導電性，可自其組或離子之遷移率，應用加法以求得之。此種事實，祇與當電解時，離子在進行中完全自由之假定相合。近代電離說稱雖無電流通過時，溶



液內亦常存有離子。科爾勞什未下此結論，爲求認識其後使阿累尼烏斯下此結論之證據起見，吾人必須重溫現有關於溶液其他性質上之知識之歷史的發展。

**拉烏爾對於溶液之冰點**——首先對於鹽水冰凍時之溫度較淨水爲低之通常現象，有嚴重之注意者，爲卡文提什之助手布拉格登 (Blagden)，氏深加研究，竟知同化合物之各種溶液，其冰點之下降與濃度成比例。嗣後鮮有更行研究者，直至1881年格累諾布爾 (Grenoble) 教授拉烏爾 (F. M. Raoult) 始在此一方面努力實驗。結果產生重要之附加知識，即在同溶劑而不同質素之溶液中，冰點之下降與溶質之分子量成反比例，或如拉烏爾所言：「使冰點下降量相等之不同質素之量即化學家所謂分子量 (molecular quantities) 是也。」未幾拉烏爾又獲在沸點之上升與此有完全相似之整一性。有機化學家素無測定揮發性質素之分子量之可靠方法，故對此觀察立即加以注意，而培克曼 (Beckmann) 更將應用於此法之測定專術，大加改進 (註) 焉。拉烏爾所得之結果，恆憑經驗，其更嚴重者，則例外極多，大致可以下語概括之，即在鹽及大多數之酸與鹽基之水溶液中，所觀察之冰點之下降 (及沸點之上升) 實較定則所需者遠甚。此種例外以及此定則之根本原因，最後由研究一初視以完全異於此類之現象而得。

**滲透壓**——1748年諾雷 (Abbé Nollet) 試爲下列之實驗。小圓筒

---

(註) 凡特荷夫言曰：「數年前，余居巴黎時，曾乞拉烏爾之機械師菩丹 (Baudin) 作溫度計一，式樣須一似拉烏爾者，乃彼竭力諫余勿爾，且曰：『拉烏爾所用之溫度計，乃亂式者也！』雖然，備此『舊式溫度計』者，竟征服世界矣！」

中滿貯酒精，筒口覆以薄膜一層，以防空氣混入，全體浸入水中。乃見水漸自膜入，至後者膨脹甚巨而後止；試以針刺之，杯中溶液「直上約一呎」，氏深奇之，此可謂滲透現象之第一次科學的觀察，若依今之解釋，則大致為：在任何溶液中，溶解之質素施壓力於液體表面而使之膨脹。在通常容器內，此恰為表面張力所抵消，故無效應可見。動植物之膜，具有一種特殊性質，即水可自此滲過，而大多數可溶於水之質素則不能。在一如諾雷者之實驗中，液體可以膨脹，因溶劑得透膜而入也。造成此種膨脹之力，稱為滲透壓，隨溶質而變，與溶劑無關，蓋隨前者之性質與濃度而變者也，此種力之大小，其初以天然膜或非絕對不容溶解質素滲過者，故難於計量。然特勞培 (Traube) 使膠體沉澱如亞鐵氰化銅生成於多孔黏土杯細隙中，竟得滿足此種條件之液囊數事，而 1877 年蓬城大學之植物學教授普腓斐 (Pfeffer) 遂用之以測量此力，頗為精確。其力之大，實有出於意外者。蓋例如百分之一之糖溶液，竟能產生約及大氣壓三分之二之滲透壓也。滲透壓一題，即生理學家與植物學家，對之亦特感興趣，良以凡有細胞組織之處，皆為其施行重要職務之所也，植物之樹汁流通與生長，亦賴乎此。1880 年前，阿姆斯特丹之夫利斯 (Hugo de Vries) 曾從事於植物枯萎之研究。獲知在淨水中，植物有欣欣向榮之象，如溶液過濃，則其中細胞產生一種脫水作用，而植物即行枯萎。在此二極限間，可以製備所謂等滲溶液 (isotonic solutions)，其於植物之細胞，無水分去取之作用，換言之，即二方之滲透壓相等也。夫利斯自不同鹽中製取此種溶液極多，知凡其滲透壓相同者，冰點亦同，此觀察頗為重要。

凡特荷夫之貢獻——1884年時，夫里斯之研究進至此期，氏偶以其結果示凡特荷夫，立為後者審知其在物理學與化學方面之重要遂進而求得滲透壓與蒸氣壓、沸點、及冰點二方面之關係，更對於滲透壓之普通性質作大規模之研究，獲知其中關係之簡，實遠過於吾人所假想者。質素溶解於液體內後，其分子對於後者之表面施有一種壓力，與此質素苟為氣體而被閉於同體積時所產生之壓力相似，且在大多數實例中，二者之數值亦同。吾人如書氣體狀態之方程式為：

$$PV = nRT$$

其中 P 為壓力，V 體積，n 分子數，T 絕對溫度，而 R 即所謂之氣體常數，雖達 R 之數值，溶液中之質素仍可應用此式。

例外亦所不免，因滲透壓可決定冰點，故此種例外實即拉烏爾所觀察者，大多數之鹽與少數之酸及鹽基，其溶液之冰點下降極大，使氏無法觀釋，是示彼等之滲透壓過高，遠非常規所可限也。此則可以「在此種質素之溶液中所含分子較多，非常時理論所可說明」之說解釋之。凡特荷夫此時對之尚不知應如何解釋，故書此種質素之狀態方程式如下以自慰：

$$PV = inRT$$

其中 i 表一常數，隨各質素之性質而異。是式見於 1885 年氏呈交瑞典科學學會 (Swedish Academy of Sciences) 一文中，該文今頗著名。

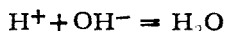
阿累尼烏斯之最初見解——時阿累尼烏斯年僅二十有四，方畢業於斯托克荷爾姆，亦以所作電解之研究呈交該會。其中見解經後人之審查，發見略有錯誤不完之處，雖然，作者之從事此題也，大致

一本克勞齊烏斯之觀察點。結論謂在任何導電溶液中，確負導電之責者，祇一部分之粒子，溶液之導電性，各隨此種粒子與餘者之相對量而成比例。此時阿累尼烏斯尚不知分別此種粒子與溶液中其他分子之性質，但使每一導電溶液得一所謂活性係數，以表參與電解之粒子之比。試以阿累尼烏斯之活性係數與凡特荷夫應用於滲透壓之係數；一較，立見二者互嚴為比例！換言之，溶液導電愈佳，則其滲透壓愈遠常規所限，或如上節所言，在一濃度已知之溶液內，所含之分子似愈多，苟分子能自解離，則此種效應顯能產生。

俄斯特發爾特之於親和力常數——俄斯特發爾特研究所謂有機酸之親和力常數已有若干時日，因對此提出一種完全獨立之議論。此名詞蓋示有機酸當促進酯之水解或糖之轉化時，以速度計之強弱也。俄斯特發爾特曾以有機酸三十餘種，測定此種常數，今更量其導電性，乃知親和力常數實與阿累尼烏斯之活性常數互成比例。苟溶液中本有離子者，則若是之一致自屬意中必有，蓋離子愈多，則導電性愈大，而滲透壓亦因自由粒子之數增多而愈大，末則一切之酸既能促成水解作用，又此種效應必起於一切酸所共有之一物——氫離子，則離子愈多，水解之速度自必愈大矣。

理論之最後陳述——因此一致之力量，阿累尼烏斯遂於 1887 年宣傳電離說，其式大致與今相似，且除已舉各種議論外，復稱凡實際上解離完全，如大多數鹽類之溶液，其物理學的性質必為各個別離子之物理學的性質之加成函數。氏證明此非僅於前述諸種性質確為事實，即於其他如比重、比體積、折射率、及毛細作用等，亦無不然。又示以新說敘明在稀溶液中，各種強酸與強鹽基之中和熱皆同

之簡易，此事乃前此所引爲迷惑不解者。吾人如接受其說，則此一切反應所共有之一事當爲酸之氫離子與鹽基之羥離子之生成不解離水。其他離子依舊自由存在。若是則在一切實例中，所發之熱應卽爲下列反應之熱：



然設酸與鹽基皆弱(僅稍解離)，則熱之效應有異。

理論之接受——大多數之化學家皆以爲新說具有革命性。故一時雖無可攻擊其所根據之事實之處，而其所受之消極抵抗則殊烈。接受此說者，須具一新的心意態度，例如氯化鈉素被視爲極穩定之化合物，良以其生成熱甚大之故也。而新學說則稱欲分解此物以得其元素，祇須溶解之於水卽得，然氯既不以色、臭自顯，鈉又不遇水生氫。此種異議自起於誤會。因如氯離子者，實非元素而爲原子加一定量之電荷也。爲克除此種誤會起見，與此新理論之創立最有關係之三研究家持組一攻守同盟，以從事於新信仰之傳布。聯盟之達到勝利，似最得力於俄斯特發爾德與凡特荷夫成於 1887 年之物理化學雜誌 (Zeitschrift für physikalische Chemie)，以及前者此後二十年之從事教誨與文壇活動。電離說之信仰逐時增強。X 射線之研究更示卽未溶於水而尙爲結晶時，各離子亦依對稱排列，一一分開。又溶液內之解離常較得自導電性計量者爲完全，此點亦經證明。故活性因子亦須考慮。再者，鹽溶解於水後，生成之離子大抵含水，非如吾人通常所假定爲簡單者也。

俄斯特發爾德——俄斯特發爾特 (Wilhelm Ostwald) 以 1853 年 8 月 21 日生於利加，1864 年入當地之理科中學 (Realschule)。氏

耗時七載，始畢校中課程，而大多數學生祇需五載，此非以氏缺乏能力，實由其多才多藝，異乎尋常，且除功課之外，尤好多方從事於智力活動並自修之故也。昆蟲之採集、煙火之製造、業餘照相學、木工、釘書術、油畫以及私人實驗室之設置，自營非學校中所可得之高深化學研究，凡此皆其課外作業也。

1871年入多爾巴特大學 (University of Dorpat)，初惟以學生生活之瑣事為要務，後以感父訓之刺激，專志於學，未幾即獲學位，凡與之相稔者皆不信此事為真也。卒業之年(1875)，氏任多爾巴特之物理學助教，1881年應召轉赴利加任教授。其物理化學工作，尤其於酸類之視和力常數，即在該處獲得盛譽，1887年任來比錫 (Leipzig) 物理化學教授。此日期在化學史上頗為重要，與利俾喜應召赴歧孫時相彷彿，因俄斯特發爾特、阿累尼烏斯、及凡特荷夫三人之工作至是已極獲注意，非惟使從電離說者增多，抑且引起全世界學生之潛興趣。使彼等知當以物理學的觀察點研究化學故也。斯際來比錫之俄斯特發爾特實驗室中學生紛集，恍如五十年前之歧孫實驗室，蓋已成一所足供全球之需之物理化學教授製造廠矣。凡疇昔肄業於其地者，一致聲稱空氣之奮激，達於極點。實驗室之設備，初至簡陋，然師生合處，共行切磋，又以所論範圍甚新，故重要之發見，逐一產生殊速。尤以俄斯特發爾特本人最為努力。除例行之教授工作、研究之督察、實驗結果之發表、以及雜誌之編輯職務外，氏尚以餘暇著書，計有電化學 (Electrochemie) (偉大歷史研究作)，包含六冊之大教科書 (Lehrbuch)，與化學教授法書籍多種，以及關於哲學傳記、及油畫者等，氏又為改革德國學校及一種國際語言之著名運動者，亦

爲油畫名家。勤勞若此，無怪其以「Energie」命其故居也。

俄斯特發爾特浩瀚之著述，使其影響遠越其實驗室之外，多數教師因得以自正其教授化學之方法——此事著者樂願致其謝意。氏又力與當時趨勢違逆。氏因切圖除去化學上一切非必需而假定的元素，故依法挫折動的觀察點，又教化學家毋以分開的粒子之假定，解釋一切自然現象，即道爾頓之原子亦所勿許。於此，氏之影響，不可謂非一可貴之矯正物，然自二十世紀以來，證明原子之客觀的存在與夫能之形式之重要者如光與電之間斷性之證據，累積不已，故當俄斯特發爾特開始其運動時，完全不雜原子空論之近代物理學，今亦已改從此觀察點矣。

物理化學之其他貢獻——物理化學對化學全部之貢獻，其詳細殆今日之學生所共知，無需乎贅述之也。其所引進之觀念，已深入一切化學教材之中，使化學任何部分皆受其影響。無機化學爲一種新的觀察點所激勵而重擴其研究之熱誠。物理化學因包括溫度、壓力、濃度、及接觸劑對於化學反應之影響，故於一切化學變化之機構有新的洞識，且可使一已知效應獲得最適宜之狀況，是則前此所不可得者也。分析方法此後愈臻精密，實驗專術亦有普遍之改進。又一切工業方法，俱受其惠，因憑乎物理化學之推理，可預先計其最經濟之狀況也。製造硫酸之接觸法即一佳例，其他之例正多，不勝枚舉。有機化學至今所獲裨益，尙屬最少，良以反應之雜有煤焦油狀副產物以及副反應者極多，殊難精密測量之也。然物理化學曾自有機質素之研究而創立最重要之通則數事，如化學反應之可逆性、質量作用定律、及以弱酸爲例之解離定律等皆是，故吾人尙冀有真正之利益

可得焉。

加爾發尼電流之起原——吾人在離此論題之先，宜略誌數語以結束關於加爾發尼電池內電流起原之長期爭論。佛爾塔持有電堆實驗而棄化學現象，且稱電流之起源，由於金屬片間之勢差。氏聯接乾燥金屬片，分離之而以靜電計(electrometer)加以計量，以證所言。遂生電荷之差異，即氏所謂電流是也，氏乃根據此點，作電位系。稍後有主電流之化學作用者，稱電流所完成於外者，其能必出諸電瓶內之化學作用，且兩者互成比例，故一因而一果。法拉第定律確定前說首項，毫無問題，而「物理學家」猶不願承認末項，因佛爾塔應用靜電計以測乾燥片間之勢差之實驗，固屢試屢驗者也。然此數實驗，自經慎重覆行後，知所觀察之電勢頗有賴於金屬片之表面狀況，惟有價值之結論，則終不能得。1870年間，先後有勒盧(Le Roux)與埃得倫德(Edelund)，以熔解金屬間接觸之電熱計量，證明乾燥金屬間之勢差遠小於佛爾塔所推測者，其量之微，殊不足以解釋佛爾塔電池內之作用。可見金屬既不能自行發生電流，則後者必起於金屬與液體間之接觸，然於此吾人當問接觸於何端，例如在丹尼埃爾電池中，鋅溶解而銅沉澱，必此二種程序同時進行，電池方能發生效力，故不可分取其一面計量之。此種困難終經戰勝。1885年黑爾姆荷爾茲(Helmholtz)根據其由鐳汞之電勢與表面張力之交互關係之實驗(有趣而初視為毫不相干)所得之理由，結論謂當一下降甚速而游離之汞粒與一電解質接觸於下降點時，汞與電解質俱不呈差異。「故一粒正在下降之汞，」如俄斯發爾特所云，「乃一可使一靜電計與各液體聯接而不變電勢之電極也」。是以賴此可計量電池中其他勢差。



應用此法，俄斯特發爾特於 1887 年制定電流之化學起源說。

### 參 考 文 獻

本章所舉各文多見於俄斯特發爾特之 *Klassiker*。威廉密者見 No. 29，柏特羅及塔安得聖歧爾斯者見 173，革爾德堡與威歧者見 104，希拉格登者見 56，凡特荷夫者見 110，希托夫者見 21 及 23，阿累尼烏斯者見 163。

前已提及之 *Cohen's life of Van't Hoff* 對於後者如何感覺滲透壓之興趣有美妙之敘述，而俄斯特發爾特之 *Electrochemie* 則論電離說之發展，清晰異常。

*Walden's Wilhelm Ostwald* 尙屬僅有之傳記。其中屢次引用俄斯特發爾特本人之著作甚多。

## 第二十一章

### 放射性及其對於原子說之影響

十九世紀末年，證明物理學上有數種顯著之發展，其影響於前此認為屬諸化學範圍之多種基本概念甚深，如原子之本性與物質之最微組成等。此種發展蓋與某數類新而異乎尋常之輻射之發見與研究有關焉。

X 射線——早在 1879 年時，克盧克斯使高電勢電流通過含有氣壓極低之氣體之管——即所謂真空管是也，察知在此境況下，有數種與前此所研究者迥然不同之光線自陰極或負極發出。其進行皆依直線，然有可被磁鐵使之偏斜之顯著性質，可見其似為一極細之物質粒子之急流。此種現象與時隔絕甚久，1895 年楞特根 (Röntgen) 獲知此陰極線如衝擊於固體之上，能產生一種新射線，此射線透過玻璃壁而向空間進行，所生效應在當時雖稱新奇，然今已知大多數新式輻射，皆能如是。例如彼等能使多種質素，如閃鋅礦 (zincblende)、矽鋅礦 (willemite)、鉛氟化鋇等，發生螢光，其於照相軟片之影響，與光相似，又能透過不透明介質，及使氣體游離。末指經此種射線通過之氣體可成為導電體，故如以之入於驗電器中，則後者漸失其電荷，因其相對之速度，可以測知各種射線之相對的解離效應。

放射性——此新式輻射稱為 X 射線，因其間接能使吾人「透視」

前此所認為不透明的質素，故激起最大之普遍興趣。然皆未以為此與化學問題有極重要之關係也，翌年培克累爾(Henri Becquerel)發見一與此略似之輻射，惟來源則全異。培克累爾先世本以研究螢光常有貢獻而著名，至氏又繼先人之業。氏習見 X 射線之生成，由於其真空管之陰極射線，又螢光生於真空管之玻璃上；故疑螢光物質或具有使光波生相似變化之性質。其初次實驗即增強此種信仰。照相軟片裹以黑紙，使不透光，置鈾鹽於其上，其曝露於日光中。待軟片顯影後，果見覆鹽之一部分已受影響。某次，各物設置皆妥，而事起不測，鈾鹽竟未獲露光。然軟片仍一部分感光如前，證明雖不露置光中，鈾鹽亦能不斷發射射線以感應軟片。經以多種鈾化合物作實驗後，遂證實此事。各物皆具此作用，且察知其強度與質素內所含鈾之成數為比例。惟來自約阿希姆斯塔爾 (Joachimsthal) 之瀝青鈾礦 (pitchblende)——此礦為前此製取鈾之主要來源——則屬例外，殊堪疑惑。此物活性大於金屬數倍，示其中必含有其他放射性較後者為強之質素。居利夫人 (Madame Sklodowska Curie) 因培克累爾之意，遂擔任瀝青鈾礦（此物極為複雜）之考驗工作，冀求此活性特大之成分。

鐳之發見——首次所得放射性較鈾為大之質素，與銻相似，居利夫人名之為針，以尊榮其祖國。此物迄今未能精製純淨。稍後夫人又於鹼土金屬中發見一種放射性特高之新元素。此物與鋇極為相似，然可以藉某數種鹽之部分結晶而使之分離，不甚困難。名之為鐳，實屬適切之至，屢經精製，已能測定其原子量。所得之值為 226，可列於週期表中鋇下之空位內，二者之光譜與化學性質皆相諧合。

鐳之性質頗堪注意。其鹽類皆自能發光，且不斷發出輻射線。以產生與 X 射線相似之效應。此種射線經察知乃秉不滅之能而久發不息者，此外，又能發熱——1 克之鐳每小時放熱 133 卡。輻射之性質經詳微研究後，知有三種不同射線可以區別，即通常所稱  $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  射線是也。 $\alpha$  射線之透射力最弱，故於軟片之作用亦然，惟在另一方面，氣體之解離則得其力最多。 $\gamma$  射線之透射力最強，故在性質方面與 X 射線最為相似。至於  $\beta$  射線雖速度較高，然非與克盧克斯管之陰極射線為一物，即與之極有關係。其所帶之電荷為負，故在磁場內能生偏斜。 $\gamma$  射線則不能， $\alpha$  射線亦僅少許耳。然後者之方向相反，可見其必帶有陽電荷。彼等之主要性質，將於後文論之。

拉忒福德對於鈾之研究——在昔除鈾之外，鈾尚係僅有之放射性元素，自經拉忒福德（時方任蒙特累奧爾（Montreal）之教授）於 1900 年專行研究其放射性後，而放射性一題遂步入一新階段。氏依俄文斯（Owens），觀察放射性產物所生之效應為空氣所改變，獲知通過於活性鈾調製物上之空氣亦得活性，惟其隨時間而消失甚速，如下式：

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

其中  $I_0$  表初始強度， $I_t$  表  $t$  時之強度， $e$  表自然對數之底數， $\lambda$  則隨物之特性而異之常數也。一切放射性物質嗣後經察知乃皆本此漸衰定律（law of gradual decay）者，於放射性論題中，此恐為最重要之單獨通則。各實驗證明鈾不斷產生極稀薄而放射性甚高之氣體，氏名之為鈾射氣。又獲知此種氣體如閉於任何容器中少時，則器壁為

活性物質所塗。氏稱之爲放射性澱積。是物有數種非常之性質。如以帶陰電之線懸於含有射氣之器內，則所有澱積皆密集其上，爲量之微，有非賴其活性不可認知者，然其爲附着於此線上之固體也，則經充分證明，因無論加熱或用砂紙摩擦，皆能逐除之也。是以由於射氣之分解，更能另得一種質素，其活性及衰消時間皆異於原物。1902年拉忒福德與索提(Soddy)陳鈦化合物另一種之性質略似之分解。例如，以氫沉澱硝酸鈦溶液，濾取氫氧化鈦，乾後驗之，幾無活性。然若蒸發餘液使乾，復加熱除硝酸鈦，則所得剩餘物，雖爲量極微，而實具有原調製物(preparation)之活性，絲毫未損。繼續研究後，證明適所提及之變化，實際上更爲複雜，然此種實驗足證放射性有新物質之產生與俱。是以任何單獨程序，不能永久綿延。

原子蛻變說——因此證據之力，拉忒福德與索提於1902年創作原子蛻變之理論，此說素用以解釋一切已經觀察之現象，今又爲放射性之資用假說(working hypothesis)。其基本原則如下：化學原子勿視爲不可貫穿或不可分之點，應視爲一種極其複雜之結構，又決定其成分部分諸關係之各力，以視任何得自原子間之化學化合物，其大誠有無可比較者矣。吾人所稱具有放射性之質素，其原子並不穩定，其用以顯示此種不穩定性之方法甚爲奇特，有若干數(純由所論<sup>化</sup>原子之總數而測定)不斷行強烈分解，且以極大速度射出組成各種如上述之射線之物質，而自變爲一性質不同之新化學元素，其放射性或有或無。

氫之生成於鐳——鐳祇存於含鈾之礦中，故據諸前說，鐳爲後者之產物，又活性礦物如磷鈾礦砂等大抵含氫，故此氣可視爲類

是活性產物之一。第二點自 1903 年拉姆塞與索提詳細研究鐳之射氣後，遂確切成立。此氣完全遵守波義耳定律。可使之與其他氣體分離，縮合成液，而凍結之。拉姆塞自其密度測定其原子量為 222。歸之於氫屬而名之為氮(niton)。此氣貯藏數日，即行消失而產生氦，是為二人所作最顯著之觀察。是乃變一元素為他元素之首次發見，似已實現鍊金家之夢想矣。其引起普遍注意之力也，幾與 X 射線之發見同。未幾而各實驗室重複此實驗，咸告成功。

同年拉忒福德稱氮必非鐳之僅有產物，其實果然，因鐳射氣與鈾同，亦產生一種活性澱積，此物似佔分解產物之大部。拉忒福德以為此射氣所發出之  $\alpha$  射線以及其他放射性質素，或皆為帶電之氦原子所成。1909 年氏竟以極精妙之實驗證明其言。密封鐳之射氣少許於一極薄之玻璃管中，以利  $\alpha$  射線透出。然後置於另一與光譜管相連之管內。抽去外管空氣。越二日。察其能呈氮之主光譜線，又六日而氦之光譜全齊。又以氮代鐳射氣作相似實驗以資參驗。結果此氣不能透出內管。

斯時其他放射性變化之發出  $\alpha$  射線者，經人示明甚多，足證氮之產生非鐳射氣特有之性質，而為大多數此種變化所常有者。

單獨原子所產生之效應——在此種變化中，氮斷續放出，且挾分離之粒子與俱，此則更能發人對於物質性質之普通概念之興趣。今請以直接之觀察證明之， $\alpha$  射線能使經其通過之氣體導電。故拉忒福德與該革(Geiger)遂設計造一「解離室」(ionizing chamber) (註)，

---

(註)解離室乃一處於二勢差極高之金屬板間之密封空隙，非在板間之空氣解離時，決無電流通過。

當施高電壓時，卽至微之電流，亦可賴靜電計內針之移動而探測之。今若使弱活性調製物之 $\alpha$ 射線少許入室，則當每一粒子之入也，針必爲之驟然一躍，故入室之粒子，其數可以精密計出。苟此輻射爲不斷之急流，則針之偏斜自當一定不變。

應用另一方法，在實質上亦能得此結果。當鐳初經發見後，克盧克斯獲知此物之所以能生光於結晶硫化鋅之上者，實由鐳所射出之粒子，衝擊於結晶上而發閃光所致，遂構造其著名儀器，卽閃爍鏡是也。今若易解離室爲結晶硫化鋅或金剛石，以作上述之實驗，則藉一顯微鏡之助，卽可計出在某一時間內閃光次數。二法所產生之結果，極爲符合。在已知時間內，任何調製物所放出之粒子之數，二法皆能計得之。吾人如知此時各射線所帶之總電荷，卽可自數據決定每一粒子所帶之電荷，是爲放射性研究上之一重要常數。

**原子之質量與大小**——在此類測定前數年時，托姆松 (J. J. Thomson)、威爾遜 (C. T. R. Wilson)、及諸人努力研究克盧克斯管及其他類似儀器內氣體之導電性，結論謂微小粒子所帶電流，陰陽皆備，又二組粒子之帶電量皆同（如電解時氫離子所帶者），然此二種粒子之質量則相差殊遠，帶陽電者，重如原子，帶陰電者（在陰極線中），其質量祇及氫離子之十分之一。吾人今稱後者爲電子。拉忒福德與該革應用此種推論於彼等之實驗結果，稱放射性物質所驅出之 $\alpha$ 射線爲氦原子所成，每原子帶有二單位電荷。據此假定，二人遂能正確斷言一克之鐳每年所發之氦之體積，而所假定之關係，由是乃得一簡而有力之證據矣。拉忒福德所記：

吾人既已測定鐳所發出 $\alpha$ 粒子之數以及單位電荷之值，則立能演算多種重要的原

子與放射性大小之值 如  $e$  爲電解中氫原子所帶之電荷單位,  $n$  爲一克重原子之數, 則自法拉第實驗,  $ne$  等於 9547 電磁單位, 因  $e=4.56 \times 10^{-10}$  靜電單位, 或  $1.55 \times 10^{-20}$  電磁單位, 故  $n$  之值立可決定, 由此採用阿佛加德羅之定律, 以推演任何氣體在標準之溫度與壓力下每一立方厘米內之分子數, 誠易事耳。爲便利計, 茲舉數種較爲重要之原子與放射性常數如下:

|                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| 氫原子所帶之電荷.....              | 4.65 $\times 10^{-10}$ 靜電單位 |
| $\alpha$ 粒子之 $e/m$ 之值..... | 5070 電磁單位                   |
| $\alpha$ 粒子所帶之電荷.....      | $9.3 \times 10^{-10}$ 靜電單位  |
| 一克氫中原子之數.....              | $6.2 \times 10^{23}$        |
| 氫原子之質量.....                | $1.6 \times 10^{-24}$ 克     |
| 任何氣體在標準壓力與溫度               |                             |
| 下每立方厘米內分子之數.....           | $2.78 \times 10^{19}$       |

賴此數據立可推演自氫任何質素中產生之速率, 例如雷, 每秒鐘所發射之粒子之數已經測定。一克之雷, 在平衡時, 每秒鐘產生氫原子  $13.6 \times 10^{10}$  個。除以每立方厘米內氫原子之數, 則得每秒鐘產生氫  $4.90 \times 10^{-9}$  立方厘米, 或每年 158 立方毫米。計算所得之值與實驗者極爲一致, 證明計算所根據之數據, 實屬正確。

原子之構造——吾人如暫棄歷史的觀察點, 視此問題爲須用今有之數據解決者, 則此用以辯明原子客觀存在之推論, 其力量或能更博認識。數量之可以直接計測者, 計有已知某重量在已知某時間內所發之粒子之數, 已知若干粒子所帶之總電荷, 已知鑷某量於已知某時間內因輻射而輸送之總電量, 以及所發之氫之總量。有此數種數據, 祇須作簡單之計算, 即得一立方厘米內氫粒子之數。其尙有待於解答者, 僅爲此種粒子是否實即吾人前此所謂之化學原子耳。當吾人見此種粒子所帶電荷, 及其多寡與大小, 與物理學家用更間接之方法所得之值, 完全相符時, 即不復更疑原子之非真矣, 且信所



謂電子者，或亦實有此物。由是而關於原子自身構造之推考遂爲之一振。放射性現象似指氦之電子與原子爲其最重要之成分，然其他可包括者尙有。迄今關於此數事，理論家之意見互異。物理學家視原子爲動力極大之複合體，與太陽系相似；化學家則取原子緊聚於固體分子內之概念。

電子一詞，在化學字彙中之地位，亦漸見重要。非惟用以解釋電解作用及金屬導電性；卽化學化合亦以電子在原子間之遷移說明之，剩餘之力仍使游行電子附着於本有原子之上，其作用一如原子價之鍵。通常價之電子說自始於是，此種假說之已提出者甚多，固皆含有真實之元素；然在有機化學上，則以原子價說之勢力最強，故其用途迄今未顯。

放射性與宇宙原始論——另一論題，於吾人所論者無關而極饒趣味，爲鐳之發見對於地質學基本概念之影響。鐳不斷所發出之熱量與其體積以比例計時，其大誠不知幾許矣。射氣一立方厘米所發之熱至變化終止時，約爲同體積氫與氧之化合所發者之一千萬倍。放射性物電徧布於地殼之內，地球內層恐亦含有之；故其所發之總熱必大致與不斷因輻射而失者互相抵消。總之，吾人前此所有關於地球冷卻時期之概念，自當予以修正。動植物之演化程序，以及其他地質變化，其時間可大加增長。又放射性元素當互相平衡時，變化之速率亦爲吾人所確知，蓋活性物質之最低年齡，可就其組成而計之甚確也。結果所得，有在十六萬萬年之前者。

放射性蛻變之產物——除上述之工作外，尙有以新放射性物質之發見爲目的者與之同時進行，此自化學立場觀之，實更能博人與

趣。此種物質大抵須於已知諸元素之變化求之。其初發見產物甚多，以爲皆均勻一如活性澱積者也。稍後知彼等實爲混合物，各由多種質素交互貫越而成。其間關係，始視如極爲錯綜，探求無望，然應用漸衰定律，即可認知各種元素之活性。縱其層層相疊亦無妨。由是遂發見數種元素，其「平均生命之時期」有時須以數秒計之。此常數之變異殊甚。鐳者 2,440 年，射氣 5.55 日，鈾則達數百萬年。放射性物質之已經發見者，共約三十種，分歸三列，亦稱族。首族包括鈾之蛻變產物，又有鐳與釷。次族爲釷之分解產物所組成。末族則錒之分解產物所佔，此物乃一種與鐳相似之天然放射性元素，1899 年爲得俾爾恩 (Debierne) 所發見。據之推測，總此三族，結果皆變爲常鉛，是固非無理由者，然迄今未能加以證明。

放射性變化之機構——一元素生於另一元素之程序，其機構引起絕大之興趣。吾人已見放射性變化常同時有三種射線發出。其中  $\alpha$  射線爲帶電之氦原子。物理學家作精密之比較後，稱  $\beta$  射線與陰極射線實係一物，俱由電子組成，而  $\gamma$  射線之原始則屬第二次。當  $\alpha$  或  $\beta$  射線衝擊於物質上時，即行產生。彼等與 X 射線相似，不含物質粒子。原子視其在一已知變化中所發射者爲一  $\alpha$  粒子抑或一  $\beta$  粒子，而失卻一氦原子或一電子，在任何單獨變質中，此二者例祇發生其一。其結果之一致殊極簡單。一元素如失去一氦原子，則自必減少四單位原子量，又失二單位價，所生之新元素在週期表中居原有元素前二位。鐳卽其顯例也。此物隸於鹼土金屬，與鋇極爲相似，其原子量爲 226，其原子價爲 2，發射  $\alpha$  射線而變爲射氣。其原子量爲 222，其價爲零，在週期表中居氫下空位內，列鈍氣族。反之，如原有



元素失去一電子( $\beta$  輻射), 則原子量不變, 而所得之元素, 在週期表中位於原有元素之外一點, 性質使然也。

同位元素——讀者將以為如應用此種定律, 結果必使數種較新之放射性元素列入已經佔據之位置中。此在吾人根據前有之概念視之, 誠屬神妙, 然其實絲毫無異! 是二元素也, 雖其一有顯著之放射性性質, 又其間原子量亦有相差至數單位之多者, 然除放射性外, 無論物理學與化學性質皆相似; 且二者凡有足供實驗之量可得, 即能證其一經混合, 即不能復分。有此關係之質素謂之有同原子序數者, 名曰同位元素(註)。又有進者, 其數似無限制之必要。常鉛恐不止四種。

1913年, 夫勒克(Fleck)、羅素(Russell)、及法揚斯(Fajans)之研究, 對於上述關係之簡單, 有所陳述, 直至近年始獲切實認識。因三人之助, 不問放射性元素之生命如何短促, 吾人祇須知其原有元素在週期系內之位置, 以及其生成時輻射之種類, 即可預言其性質。由是而新元素在週期系內之位置遂定。如此處本已佔有他物, 則新元素之性質與其佔據者同。如尚係空位, 則新元素之性質可自同屬其他諸物預言之, 其精密之程度如常。

X 射線譜——近年來 X 射線之研究, 對於原子在結晶內之排列以及週期系之關係, 頗能使人獲意外之了解, 吾人討論至是, 理宜彼此以為結束。

鼓勵此種研究者, 始於 1913 年勞(Laue)氏之觀察。氏獲知使一

---

(註)同位元素自可直接因質量之不同而使其性質稍變, 如擴散速率。哈爾金斯(Hatkins)與牟利肯(R. S. Mulliken)利用此點, 曾分離水為密度微有不同者數分。

狹小之X射線錐(pencil)通過一結晶，而後垂直射於照相片上，則在所接觸處，射線即生一中央黑影，其四周有對稱排列之點，氏以為此乃由繞射所致。X射線之不能產生反射、折射、及繞射，為當時佔有優勢之武斷見解。實則繞射光柵，非其各線間之距離與所論之振動之波長相近，不能生效，X射線之波長，約祇鈉光之萬分之一。故所需之光柵，其諸線間距離之大小，應似結晶中分子間者。利茲之布拉格(W. H. Bragg of Leeds)與開姆布利治之布拉格(W. L. Bragg of Cambridge)遂利用此種分子間之距離以達其目的，實驗後知當一柱X射線以某角度衝擊於一結晶之表面時，即有一種反射產生，內含多數表面層。略與乳光質素反射光線時之情形相似。此間自以引用其原文為最善：

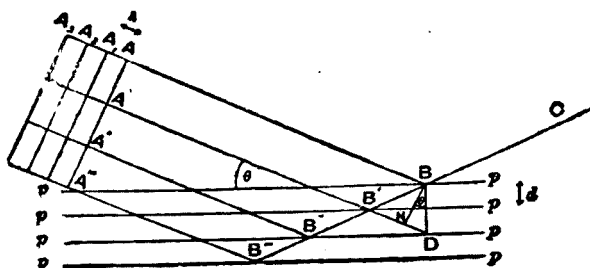


圖 16 X射線折射之機構圖解

含  $P, P, P, P$ 、一組平面代表結晶之結構； $d$  為彼等之公共相隔之距離或「間隔」。A,  $A_1, A_2, A_3, \dots$  為進行中之波列，其波長為  $\lambda$ ，今請考慮此反射後聯合沿  $BC$  進行之波，並比較其未抵  $C$  時，必須自某線如  $A A'''$  前進之距離。彼等所經之路為  $ABC, A'B'C, A''B''C$  等。作  $BN$  垂直  $A'B'$ 。延  $A'B'$  至  $D$ ，於此  $D$  為有  $B'$  點之平面上  $B$  之像。因  $B'B = B'D$ ，又  $A'N = AB$ ，故  $A'B'C$  與  $ABC$  間之差為  $ND$ ，即  $2d \sin \theta$  是也。同理， $A''B''C$  大於  $A'B'C$  之距離亦如前，為類推。

若  $DN$  與此波長相等，或為其整倍數，則所有波列，經  $p, p, p$  平面反射後，皆取同相，而總加其振幅。若  $DN$  與波長稍有差異（如僅千分之一），則數千不同反射產生種種相之交互關係，振幅之總和為零，是以吾人可知當一單色波列衝擊於結晶面上時，其偏斜角度須有某數種足以產生反射之數值方可。此種數值生於

$$\lambda = 2d \sin \theta_1$$

$$2\lambda = 2d \sin \theta_2$$

$$3\lambda = 2d \sin \theta_3, \text{等。}$$

$\theta_1$  角所生之反射稱為第一階反射， $\theta_2$  角之反射稱為第二階反射，餘以類推。

若逐漸旋轉此結晶，使偏斜之角度徐增，則通常無反射光柱。然當此角之數值為  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  時，此種射線即生反射。若旋至結晶之另一面時，間隔為  $d'$ ，則單色射線祇在如下列情況時方能發生反射

$$\lambda = 2d' \sin \theta_1$$

$$2\lambda = 2d' \sin \theta_2, \text{等。}$$

是以吾人若計量產生反射之角  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ ，可得一波長  $\lambda$  與光柵常數  $d$  間之關係，應用同一結晶面，可比較各種單色振動之波長。又應用同一波長，且可比較不同結晶以及同結晶各面內之距離  $d$ 。

**結晶內原子構造**——二人為試驗此推論起見，遂造一 X 射線分光計。此物布置方面，與反射測角計相似，惟射線經結晶反射後，通入解離室，藉其傳於室中氣體之導電性，即可計其強度。若已知某輻射含有一切波長之振動，則結晶上每一位置，自能使室中發生解離。此正與一連續光譜相合。反之，若此輻射由少數單色射線造成，則至相當角度時，解離將驟然劇增。如為之作圖，將與一線狀光譜相合。據諸事實，當有二種效應。有一弱而無特質之連續光譜；至相當角度時，有線二三為羣，皆常緊聚，且隨射線之來源而異。在尋常 X 射線球內，陰極射線衝擊於傾斜金屬片（即對陰極，通常為鉑或鎢）上而

生 X 射線，此則吾人所知者也。對陰極之質料不同，所產生之射線亦異，此事知之未久。巴克拉(Barkla)用多種對陰極，獲知所得射線，其吸收係數相差甚鉅，二布拉格氏之實驗明示其有不同之譜，故由此可下關於發射此種射線之非常結論數則。吾人於討論此後點之先，應一察前有基本方程式：

$$\lambda = 2d \sin \theta。$$

此式顯有二未知量，即  $\lambda$  與  $d$ ，然吾人持有數據，至少可決定後者大小之序。吾人若知一氫原子之質量(第 243 頁)、質素之分子量、及其密度，即易於計算每一分子所據之平均空間。然如欲精密計量波長，則須有一更精確之數值，因結晶內粒子之距離，恐隨方向而變也。現已經證明如欲完成此事，可研究結晶之化學組成簡單而形式極為對稱者。立方系之巖鹽結晶即為此目的而大得採用。二布拉格氏苦心比較幾何模型(複述過於辭費，茲不贅)，證明在立方體系中任何結晶構造必依照三空間格子之一，又示其可賴實驗以分別之，蓋如使 X 射線反射生於結晶主面，即 {100}、{110} 及 {111}，第一階反射角之正弦，在三面將有不同之比，如下：

$$\text{立方格子者，} 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$\text{立方中心之格子者，} 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : 3$$

$$\text{面中心之立方格子者，} 1 : 2 : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

KCl、NaCl、FeS 及 CaF<sub>2</sub> 之結晶皆屬立方體系，其空間格子蓋如是：各物中 每半個分子，與名為「單元立方體」者相聯。故粒子間之間隔，可於下式求之：

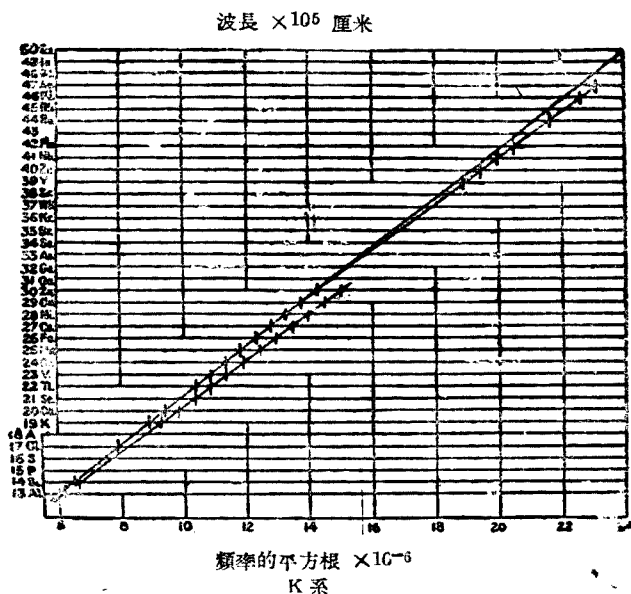


圖 17 X 射線譜與原子序數之關係

$$\left(\frac{1}{2}M\right)m = p(d_{\{100\}}^3)$$

其中  $M$  為分子量， $m$  一氫原子之質量， $p$  結晶之密度， $d_{\{100\}}$  則與  $\{100\}$  結晶面平行之粒子層間之距離。試以由此方法所得上述四物之  $d$  之值代入基本方程式中，則可得相同之  $\lambda$  之值，是誠示吾人所論各假定為正確無誤之可貴的證符(check)也。

有一已知波長之 X 射線，即可由測定與已知結晶面平行之諸層間之深度而探究各種結晶之構造，此則前已述之矣。有若干研究家今方實行此種工作，有趣之結果頗有所獲。例如，射線之反射，已知為每種元素之原子之單獨職務，而彼等相與化合而成之化合物若何，則不之顧也，故結晶內縱雜有他種原子，一已知元素之原子仍可



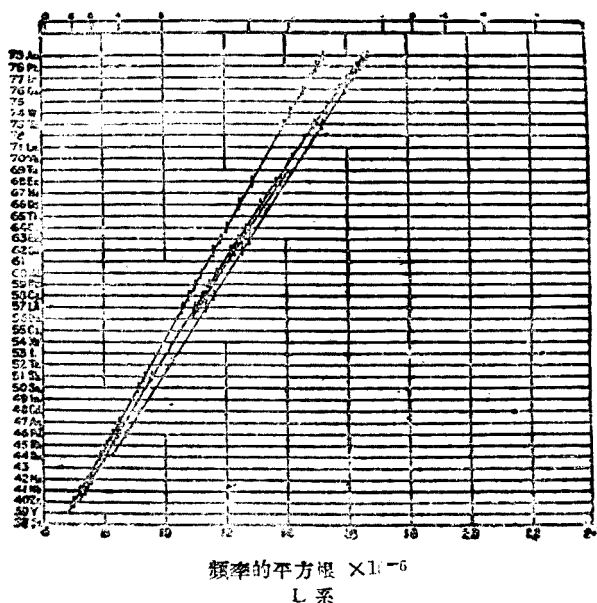
波長  $\times 10^5$  厘米

圖 18 X 射線譜與原子序數之關係

加以獨立研究，一如幾何圖形(引用布拉格之解釋)之可用以聯接糊壁紙圖樣上之循環點而不計其他瑣屑也。此又時或用結晶中分子無個別存在之說以表明之，因如以巖鹽為例，每一鈉原子對於若干氯原子持有相同之間隔關係也。由此種種研究，須下一更重要之結論。在結晶內，諸原子必皆固著不移，或至少亦當不致自由振動，後者固前此認為任何會集狀態所必具者也。其趣特厚，因利查茲研究壓縮性，波普(Pope)與巴羅(Barlow)考慮構造，俱得相同結論，即至少在固體內，原子必皆密擠。然至今關於詳細之處，各人所主仍鮮一致。

摩斯利對原子序數之研究——化學家所認為興趣更富者，厥為

1913——1914 年間摩斯利之研究。氏比較來源不同之各種 X 射線，凡元素之可用作對陰極者，靡不取之，且應用與布拉格同式之儀器以測定所發射各種射線之波長。待作圖表以比較其結果時，遂顯見其有合乎規律之處，殊堪奇異焉。若以原子序數為縱坐標，其對應線之振動頻率之平方根（波長之倒數）為橫坐標，則所得曲線幾成直線，其上各元素間之距離皆等。此實為週期系中元素次序之完全獨立之證符，且實有前此諸週期函數所無之優點。結果頗可。所得結論凡三，足值一敘：現有元素之次序與根據化學相似性而採取者完全相同，即氫與鉀之倒置亦然，一也；稀土屬元素分處曲線之上，故在週期表中可得相似之認識，而不能如若干理論家之將其總歸一處，二也；元素依此法排列，間距相等，其明晰為前此所不及，可以預測之新元素之數及其特性皆準確，三也。據諸事實，空位尚餘其二（85 與 87），故不勞孜孜於多種元素之尋求也。至於同位元素，則以其原子序數皆同，數之多寡，自未可加以限制。

結論三則，首最重要，示吾人以若元素平行甚密，則原子序數之預言元素性質也，勝於原子量，此數值必隨與質量極相似而並非相同之物而定，故吾人須以下語重述週期律曰：元素之性質，為其原子序數之週期函數。

### 參 考 文 獻

關於放射性及類似主題之書籍，其最佳者如下：

Thomson, J. J.: *Conduction of Electricity through Gases*, 2d edition, Cambridge, 1906 應用數學之處極多。

Rutherford E.: *Radioactivity*, 2d edition, Cambridge, 1905, *Radioactive*

Transformations, 2d edition, New York, 1911.

Soddy: The Interpretation of Radium, 3d edition, London, 1909. 用通俗文字寫成。

The Chemistry of Radio-elements, 3d edition, London, 1914.

Bragg, W. H. and W. L.: X-rays and Crystal Structure, 2d edition, London, 1916.

Pierre Curie 爲居里夫人所作，英譯極佳 計 242 頁，1923 年出版於紐約。

下列諸書俱在 1920 年後出版，包括放射性以及近代原子構造之稍涉衝突之見解。其中有主靜力概念(Lewis-Langmuir)者，有主動力(Bohr)者，要之，作者皆領袖人物或與此等人有密切之關係者，故各書俱稱名著，又皆淺顯易曉，蓋專爲略諳物理學及化學並初步數學之人而設也。

Kristalle and Röntgenstrahlen by P. P. Ewald, Berlin, 1923, 327 pages,

Isotopee by F. W. Aston, 2d edition, London, 1924, 182 pages,

Vale. zkräfte und Röntgenstrahlen by W. Kossel, Berlin 1921, 70 pages.

Radioactivity and the Latest Developments in the Study of the Chemical Elements by K. Fajans, 譯自德文原書 1921 年之第四版本，至今印行不輟，1923 年紐約，138 頁。

Valence and the Structure of Atoms and Molecules by Gilbert N. Lewis, New York, 1923, 165 pages, 此爲美國化學學會之專論，極佳。

The Atoms and the Bohr Theory of its Structure: an Elementary Presentation by Kramers and Holst, New York, 1923, 210 pages, 係英譯本。著者爲 Bohr 實驗室之研究者。

The Electrons in Chemistry by Sir J. J. Thomson, Philadelphia, 1923, 144 pages. 發表於法蘭克林研究所 (Franklin Institute) 之五篇講辭。此書初學者採用較少。

Materie, Elektrizität, Energie: die ecklung Entwicklung der Atomistik in den letzten zehn Jahren by Walther Gerlach Leipzig, 1923, 195 pages 盛荷稱道

**The Electronic Theory of Valency** by Nevil Vincent Sidgwick, Oxford, 1927.

## 第二十二章

### 美國化學界

浮茲雖稱化學爲奠基於拉發西挨之法國科學，而英德二國人對此定義，則從未予以接受。德國大學兼容外籍學生，考英國各專校教授之卒業於德國大學者至多，其視德國爲化學之真領導也，自無待言矣。美國學校自幼稚園以上，皆襲德國教授法。十九世紀末葉，化學家猶喜以研究之結果，發表於德國刊物內。德國大學，專重講授而不務背誦。此種制度今已爲美所取。試一究二十年來美國化學學會出版物激增中刊物之著作，即顯見在化學、物理學、數學並工業方面，德、英、法之領袖地位，已生動搖。此後無須復赴德求一模範化學實驗室，或抄襲其研究、學習、以及教授之方法矣。是以於此略述少數著名化學家畢生事業之軼事，以爲追跡美國化學發展之助，當可發生興趣。

菲列得爾菲亞化學學會 (the Chemical Society of Philadelphia) 爲 1792 年武德豪斯 (James Woodhouse) 所創立，恐爲全球最早之化學學會，持續凡十七載。會議之紀事錄似已亡失，惟若干演辭則尚存。如 1798 年斯密斯 (Thomas P. Smith) 講 A Sketch of Revolutions in Chemistry (註)，追敘化學之經過，上始太古，下終拉發西挨，

(註)見斯密斯之 Chemistry in America。此章數據有取自基利斐(D. H. Killifer) 之 Eminent American Chemists 者，其中多所述諸人之肖像，今尚在世之美國化學家者亦有。

又 1801 年巴斯卡利斯博士(Dr. Felia Pascalis)發表每年演辭,概述研究化學所得之進步。

武德豪斯——武德豪斯以 1770 年生, 1809 年卒。畢業於賓夕法尼亞大學(University of Pennsylvania), 任教該校, 著有 Young Chemist's Pocket Companion 一書, 爲化學學生實驗指南第一本。1794 年普利斯特利辭謝賓夕法尼亞大學之化學講席一職後, 氏即應聘就任。大西利曼於 1802—1804 年間, 曾聽武德豪斯之講。

普利斯特利之移居美洲也, 前已述之矣。此舉激勵他人赴美研究化學。庫柏其一也, 氏覺在英情況惡劣, 不得已而逃赴美國。

庫柏——庫柏(Thomas Cooper) 以 1759 年生於倫敦, 入英國牛津之大學專校習法律, 卒業是校。氏爲哲學之實利主義者, 及宗教之自由思想家。因其有反對君主政體之信仰, 故在恐怖時代, 氏被選爲法蘭西國會之會員, 惟任事之日無多。某次會議時, 氏對於羅培斯彼爾(Robespierre)之言論, 頗露憤怨之意, 因向之挑戰。羅培斯彼爾雖予以拒絕, 而陰謀刺殺之, 或誘執而梟其首。庫柏知之, 遂遁逃奔英, 終與其友普利斯特利同覺非移居美國不可。氏漸喜政治學, 遂受任爲賓夕法尼亞某法庭推事, 不久即被彈劾。然其聲望未衰, 得任賓夕法尼亞提金松專校(Dickinson College)之化學教授。三載後, 赴非列得爾菲亞任賓夕法尼亞大學之化學與礦物教授, 同校有羅柏特黑爾者, 任教於醫科。後氏應聘赴南卡羅來那(South Carolina)之科拉姆俾阿專校(Columbia College), 不久即長其校。普利斯特利之發見, 雖多於庫柏, 而後者則以思想之新奇見勝, 且涵養亦較深。氏以 1841 年卒於南卡羅來那之科拉姆俾阿。所著關於法律、科學、醫

學、以及政治、經濟學之書甚多，其於 1795 年所出某書，稱美政府爲「屬諸人民，且爲人民而設」，此語阿布拉罕林肯 (Abraham Lincoln) 在該提斯堡 (Gettysburg) 演講時亦一用之。

十八世紀之末，普林斯吞 (Princeton) 之馬克蘭 博士 (Dr. Maclean) 被視爲美國最著名化學家之一。

約翰馬克蘭 (John Maclean) 生於蘇格蘭，1795 年受委爲普林斯吞 大學 (Princeton) 第一任化學教授，以迄於 1812 年。西利曼 稱其心思精敏，全備蘇格蘭人之優點。西利曼之成爲化學家，氏與有鼓勵之力焉，嘗爲文論燃燒現象及燃素學說之錯誤教授法，卒於 1814 年。

普利斯特利、庫柏及馬克蘭皆美國昔時之化學家，生於國外，學於異域，而常居祖國。同時又有一人，乃生於馬薩諸塞 (Massachusetts) 者，亦堪注意，此人恆居國外，然設重要化學講席於哈佛專校 (Harvard College)，於該校化學方面，頗多貢獻。

拉姆福德伯爵——本哲明托姆普松 (Benjamin Thompson) 以 1755 年生於馬薩諸塞之窩柏恩 (Woburn)，1814 年卒於法國之奧忒厄 (Auteuil)。畢業於哈佛。年十九，娶一富孀，賴此女之助，得登成功之途。氏雖身爲民軍少校，而鄰人不加信任，故當 1776 年英軍退出波士頓時，氏即應總督文特渥斯 (Wentworth) 之訓令，持公文赴英。在英任次長職，未嘗以政治職務妨其科學研究，戰後聯絡奧軍，合擊土耳其人，於斯特拉斯堡遇馬克西密利安親王 (Prince Maximilian)，因從其請，就巴未利阿之文武官職，功績殊偉。佐治三世 (George III) 卽於是時授氏爲爵士。1791 年氏爲聖羅馬帝國之伯爵，以其妻故鎮之名爲稱號，曰拉姆福德，卽今美洲新罕普什爾 (New

Hampshire) 之空科德 (Concord)。氏後返英度其私人之生活多年。

氏研究機械能之變熱而定能不滅定律之基礎，又反對熱為實體之說，但視之為運動之結果。1799年氏與約瑟班克斯爵士 (Sir Joseph Banks) 合創皇家學院，為得維與法拉第久居之地。又設拉姆福德化學講席於哈佛，因挨本荷蘭斯福德 (Eben Horsford) 與武爾科特歧布斯 (Wolcott Gibbs) 而著名。喪偶後續娶寡居之拉發西挨夫人。後者喜務交際，而氏則以花卉與自然為重，故二人婚後之生活殊鬱鬱寡趣，終至仳離焉。

西利曼——以本哲明西利曼 (Benjamin Silliman) 為名者，有二人焉，誼屬父子。耶魯大學化學科之得以發展者，二人之力也。其為父者即大西利曼，以 1779 年生於科內提卡特 (Connecticut)，1864 年卒於其地之新黑文 (New Haven)。氏 1796 年卒業耶魯大學，1802 年被委為化學及礦物學教授，任職至 1853 年止。為耶魯大學第一任化學教授。1818 年創 American Journal of Science and Art，為美國第一種真正科學的雜誌，此其盛名所繫。此外，氏又著書甚多。在美首行製造鹽酸，又自美洲鹽水中發見溴元素。氏為偉大教師並講師，善以科學演講博得任何聽衆之注意，又其所作諸實驗之載於講辭者，亦皆極為動人。

其子以 1816 年生於新黑文，1885 年卒。1837 年畢業於耶魯大學，任其父助教，1847 年為舍非爾德科學學校 (Sheffield Scientific School of Yale) 應用化學教授，此科為該校中心課程。1849—1864 年間，氏為肯塔基 (Kentucky) 盧伊斯維爾 (Louisville) 之藥物化學及毒物學教授，繼其父在耶魯之職。又助其父編輯上述刊物。1845



—1846年氏在新奧利安斯(New Orleans)講農業化學，此在美國似尚為創聞。著書甚多，發表科學之論著亦不少，又作有重要之專門研究。

羅柏特黑爾(Robert Hare)(1781—1858年)為美國電化學之祖。首先應用電爐以製取碳化鈣、石墨、及磷，及電解氯化鈣而得金屬鈣。氏又創氫氧吹管，以含鉛石棉為氮之合成之接觸劑，終身居於菲列得爾菲亞，任教於賓夕法尼亞大學，蓋一著名之教育家也。

鄧斯(James Ourtis Booth)(1810—1887年)置美國鋼鐵工業於化學管理之基礎上。1832—1833年間氏從弗勒學，1883—1884年間則從馬格那斯(Magnus)，美人之在德習分析化學者，似當以氏始。氏設實驗室一所於菲列得爾菲亞，以教分析及工業化學，又設第一所商業試驗實驗室。氏任美國化學學會會長凡三屆。

約翰勞楞斯斯密斯(John Lawrence Smith)(1818—1883年)本一醫科學生，惟某次自巴黎出發作徒步旅行時，偶過歧孫利俾喜之門，遂漸喜化學焉。氏為礦物化學家，實驗儀器皆置籠中而挾之與俱，故隨地可作分析。測定鹼類之先，須用碳酸鈣及氯化銨分解矽酸鹽，此法創始於氏，至今尚為全球所採用，以資標準。氏為美國化學學會第二任會長。居盧伊斯城大學(University of Louisville)最久，為該校化學教授。

以歧布斯為名之科學家，有二人焉，與西利曼者可謂無獨有偶。二人一任教於哈佛，另一於耶魯。

俄利佛武爾科特歧布斯(Oliver Wolcott Gibbs)以1822年生於紐約城，1851年得紐約科拉姆俾阿大學之學士學位。任賓夕法尼

亞大學羅柏特黑爾之助教凡一載，1845年得醫學博士學位，然從未行醫，氏乃與柏林之累美爾斯堡(Rammelsberg)及亨利克羅斯(Heinrich Rose)並歧孫之利俾喜研究化學。居巴黎時，常聽羅隆、杜馬、及累諾之講，1848年返里。翌年受委為紐約城專校之化學教授，任職至十四年之久。1863年任哈佛專校之拉姆福德教授，管理勞楞斯科學學校(Lawrence Scientific School)之實驗室凡八載，1887年辭哈佛教職，然以榮譽退職教授(professor emeritus)終其生。卒於1908年。氏介紹德國研究概念入美國各專校，以為化學教授之法，其功最大。一生未嘗著書，亦不作演講，然著有重要文字七十六篇，所論範圍甚廣。氏雖精於無機，而於尿酸及其衍生物亦加研究。又修正化學分析法，特重氣體分析，發展剩餘親和力之見解，後經弗納改良，並應用其理論於鈷之錯鹽方面。氏研究鉑類金屬之分析化學，於複無機酸之含有與鎢酸或鉬酸相混之矽酸或磷酸者，頗有顯著之研究。斯密斯(E. F. Smith)稱氏所作云：「歧布斯為一先鋒，將道路打成一片荒野；然今則諸途皆闢，有志追隨者得償所願矣」。

庫克(Josiah Parsons Cooke)以1827年生於波士頓，入拉丁公學(Public Latin School)以準備升學，1848年卒業於哈佛，旋旅行海外一載，返國後，任哈佛數學教師。1850年任化學及礦物學教授，終身不離哈佛，1894年卒於紐波特(Newport)。氏幼時嘗於羅埃爾研究所(Lowell Institute)聆西利曼之講，遂返家設置實驗室一。故當其入哈佛時，已具化學之工作知識矣。氏在校繼續努力自修，所聆演講不過五六次，皆瑣屑支離，化學講授之劣，蓋有如是者也。氏居巴黎時，聆累諾與杜馬之講。哈佛化學科經氏接理時，確已入於崩潰

狀態，而氏重振之，使入前導之列。氏素重實驗室教授化學法，就職未幾，即說校方增設定性分析選修科。卒之年，化學與礦物學科之成立者，爲數已達十六，學生三百有餘，教授教師各三人，助教八人，1873年氏研究銻之原子量，此其傑作。氏因攻讀銻及其化合物而創晶體學法(Crystallographic method)。對於原子量與元素性質間之數的關係，氏之見解可預示門得雷耶夫及羅泰爾邁爾之週期系。所著有書八種、文七十三篇，論題自純粹化學以至於宗教。氏爲傑出而通俗之演講家。當時已經發展之各項理化原則，其概念皆顯見於氏之作品中。氏又有使化學成爲正確而有規律之科學之功。

查理茲夫累得利克昌德勒(Charles Frederick Chandler)，以1836年生於馬薩諸塞之蘭卡斯忒。其父經商於紐培德福(New Bedford)。氏就學於高等學校後，入哈佛大學之勞楞斯科學學校，以未習拉丁與希臘文，故不能升入專校。卒業於科學學校後，氏決出洋求學，因任某商船之管貨員，隨舟出發，得涉重洋。先從革丁根之弗勒學，旋又從著名分析化學家亨利克羅斯學於柏林，且爲其助手一載。於1856年返革丁根以獲得哲學博士學位。其後復續得名譽學位五次。返美後，聞攸尼翁專校(Union College)教授昭挨(Joy)正需一助教，遂往應焉。既合昭挨之意矣，而校方不願供給俸金。昌德勒固非虛特驕矜者，因早晚爲人司關，日間則任教務，一載，得資四百金。次年升任教師，即以1857年始居留校中，1864年應召赴科拉姆俾阿。氏在其地襄助礦產學校之成立，任該校之教授凡三十六載，教務長三十三載。此校當時在美尙屬創見。氏又助立科拉姆俾阿之醫士及外科醫士專校(College of Physicians and Surgeons)並紐約藥學專

校(New York College of Pharmacy),且受委爲後校教授,其後又任其校長。氏以其科學知識應用於公衆幸福方面,故爲紐約衛生部最先任用之化學家。氏之研究,又與硫酸製造、煉糖、石油精煉,以及煤氣工業有關。凡此俱可證明氏乃美國最早顯著之工業化學家之一。

氏創礦噸衡制(assay ton weights),爲現今全球所採用。依礦噸單位衡礦石之重,復權前一金屬之鈕之重,至米制中一毫克之百分之一之最近似值,而化驗者即可不賴計算,立知一常衡噸之礦石內含有金屬若干金衡噸。氏因身爲化學專家,故所入殊豐,然氏輒以之散給貧困學生。美國化學學會以及紐約化學家俱樂部之組成,頗賴氏之力。氏擔任不少編輯工作,所著短文甚多。1925年卒於科內提卡特之東哈特福德(East Hartford)。

摩爾利(Edward William Morley)以1838年生於紐澤爾西之紐阿克(Newark, New Jersey),乃牧師子也。幼時體頗孱弱,延師授業於家,年十九始輟。氏年未及三齡,即始誦讀,六歲習拉丁文,七歲習希臘文。年十二,盡出所蓄購置材料器物,以備爲化學實驗之用,又二載,讀問世未久之西利曼教科書。1860年得文學學士學位於威廉專校(Williams College),入安多弗神學校(Andover Theological Seminary)至1864年,1863年復返威廉專校讀文學碩士學位,嗣後又得五名譽學位。1866—1868年間任教於馬薩諸塞之馬爾巴羅(Marlboro)某私立學校,旋應聘入牧師團,於俄海俄(Ohio)某公理會教堂傳道數次。同年(1868),氏任俄海俄哈德松(Hudson) 西部預備專校(Western Reserve College)之化學教授,該校後移赴克蘭夫蘭德,即西部預備大學之阿得爾柏專校(Adelbert College of West-

ern Reserve University) 是也，氏繼續任教，至 1906 年始退休。1873—1878 年間氏又為克蘭夫蘭德醫科專校(Cleveland Medical College)之化學教授。1923 年卒於科內提卡特之西哈特福德(West Hartford)。摩爾利一生工作不輟，尤精實驗技巧。所著科學論文凡五十五篇。

摩爾利積十二載之研究，發表氫，氧密度以及二者化合之比之測定結果，其精確為前此所不及。邁開爾松摩爾利(Michelson-Morley)之光學實驗，雖對於因地球之運動而生之以太流動方面，結果相反，而實為愛因斯坦(Einstein)相對論之所本。氏所作皆示其鄭重注意一切瑣屑。氏喜為困勞之研究工作，如艱難之化學分析等，又好教誨，嗜文學，即俄國文字亦加以學習焉。

威拉德歧布斯(J. Willard Gibbs, Jr.)實非化學家，然其相則之發見殆為十九世紀物理化學上之唯一最大貢獻。氏以 1839 年生於科內提卡特之新黑文，為佐寧阿威拉德歧布斯之獨生子，而行列第四。父以 1824 年始任耶魯神學校(Yale Divinity School)之神聖文學教授，1861 年終於是任。其子約瑟威拉德，於 1858 年卒業於耶魯，繼續研究於校中，1863 年受委為教師，擔任拉丁文及自然哲學科目。1866 年氏赴歐洲，學於巴黎、柏林、及海得爾堡，三載始返。1871 年受委為耶魯數學物理學教授，以 1903 年終於此。氏之論著頗多，中以 On the Equilibrium of Heterogeneous Substances 最為重要，文分二部，先後發表於 1876 年及 1878 年。已經威廉俄斯特發爾特譯成德文，雷沙特雷(H. le Chatelier)譯成法文。其向量分析之草稿，未經發表，乃於 1881—1884 年間授予學生者，為其先時學

生名威爾遜(E. B. Wilson)者於1901年所印教本 *Vector Analysis* 之藍本。氏卒於1903年。

克拉夫茲(註)以1839年3月8日生於馬薩諸塞之波士頓。幼年環境殊佳，因聆阿加西(Agassiz)、庫克、及羅澤斯(Rogers)之演講，且與末一人相識而漸喜科學。此君蓋馬薩諸塞工藝研究所之創辦者，並其第一任校長也。氏設置實驗室一所於家而自作實驗，黑爾之Chemistry中亦敘之。氏入勞楞斯科學學校時，該校尙成立未幾，1858年獲科學學士學位。

氏又入馬薩諸塞之開姆布利治(Cambridge)肄業一載後，即於1859年入夫賴堡攻礦物學及採冶工程，爲美人之最先學於該著名礦產學校者之一。氏居夫賴堡時，漸喜化學，遂移赴海得爾堡從本曾學，二人相交甚密。時本曾與刻赫荷夫方開始用分光鏡進行研究，克拉夫茲爲前者之助手，示瑙海姆(Nauheim)之水含有鈹元素。

1861年克拉夫茲赴巴黎從浮茲學於醫藥學校(Ecole de Medecine)，居其地四載。1865年氏返美國，察驗墨西哥礦產，游於加利福尼亞。科內爾大學(Cornell University)創立後，氏受聘爲化學系主任，乃發展實驗室教授之法。

1870年，氏任馬薩諸塞工藝研究所普通化學教授，於該校化學系之創設，經營頗力。1874年，以疾辭，然猶荷不居職所之教授之名，以迄於1880年。自1874—1891年間，氏常居於巴黎之礦產學校中，完成醴類與矽之他種有機化合物以及著名之氯化鋁合成有機

(註)此處所敘採自近年 H. P. Talbot 所作之傳略，見 Proc. Am. Chem. Soc., 1917。

化合物法之一組有價值之研究，半由己力而半與夫利得爾 (Friedel) 合作。克拉夫茲於巴黎所作重要之研究殊多，致使大多數德國化學家咸認其為法人焉。

氏於高溫度時鹵素之密度，亦有研究，其在計溫學方面，所成尤見精密，至今尚被目為卓越之作。因此氏於 1885 年獲得巴黎科學學會 (Paris Academy of Science) 之日開爾 (Jecker) 獎金二千佛郎，法政府授之為榮譽團爵士 (Chevalier of the Legion of Honor)，1911 年美國科學藝術學會 (American Academy of Arts and Sciences) 授以拉姆福德獎章。

1891 年氏返馬薩諸塞工藝研究所 1893 年擔任該校有機化學課程，後總授全系各科。1891 年，校長窩刻 (Walker) 謝世後，氏當選為教職員會主席，不數月即長是校。1898 年氏得哈佛之法學博士學位。1900 年氏辭職退休，然仍保留其對於化學之興趣，為故校設立研究實驗室一所。

氏在科學上之活動雖常為疾病所困，然對於美國之化學與物理學方面科學之發展，則頗為盡力。為人極自謙抑，而文質彬彬，求助者咸稱其大度焉。

累姆孫——累姆孫 (Ira Remsen) 以 1846 年生於紐約城，1927 年卒於加利福尼亞之卡美爾 (Carmel)。初肄業於各公立學校中，旋入自由學校 (Free Academy) (即今紐約城專門學校是也)，1865 年畢業。後二載，得科拉姆俾阿大學醫士及外科醫士專科之醫學博士學位。然後出國，從利俾喜學於牟尼克，至其實驗工作，則從該地之佛爾哈德學。旋游於荳丁根，納弗勒之言，從腓蒂克 (Fittig) 習作。

1870年得革丁根哲學博士學位，其後任腓帝克之助教，時後者已應聘赴丟平根矣。1872—1876年間累姆孫任威廉專校 (William College) 之物理學及化學教授。氏感適宜教科書本之切需，遂譯弗勒之有機化學 (Organic Chemistry) 爲英文，稍後更自行著作。其理論化學原理 (Principles of Theoretical Chemistry)，出版於1876年，內容異常明晰，德、意文譯本皆有。1876年氏應聘爲約翰荷普金斯 (Johns Hopkins) 之化學教授。1879年創辦美國化學雜誌 (American Chemical Journal)，主筆多年，後與美國化學學會雜誌 (Journal of the American Chemical Society) 合併。1901—1912年間累姆孫任約翰荷普金斯之校長。氏善於教誨而又爲傑出之化學家。所得名譽學位，至少有六種之多，其講演從無沉悶乏味之感，論理簡而有力，故學生之受其感動者頗多。所著教科書凡八種，俱稱佳構，科學論著亦富，大抵關乎有機化學上之研究。氏對於十九世紀下半期化學思想之定型，亦頗著勞績。

古赤——夫郎克奧斯丁古赤 (Frank Austin Gooch) 以1852年2月2日生於馬薩諸塞之窩忒坦 (Watertown)。1872年得哈佛文學學士學位，逾五載得文學碩士及哲學博士學位。又十一載得耶魯文學碩士名譽學位。於哈佛時，爲庫克之助教，復學於武爾科特，然後出國求學，1878年返國。歷任美國第十次戶口財產調查、北部橫斷大陸測量局及美國地質測量所之分析化學家，1885年就耶魯化學教授職，直至卒於1929年8月12日爲止。古赤在耶魯之根特化學實驗室 (Kent Chemical Laboratory) 時，與其學生於分析化學之發展方面，貢獻極多。其坍塌之具多孔底者，化學家莫不知之，體積分



析中磷分析法之發明，足證其有創造能力；其他標準分析方法之創始於氏或經其改良者甚多。氏又以旋轉電極，作重要之電解研究。所著除科學短文多種外，書本亦在五種以上。其 *Methods in Chemical Analysis* (1912) 及 *Representative Procedures in Quantitative Analysis* 皆極值一提。

希雷布郎德——希雷布郎德 (William Francis Hillebrand) 以 1853 年 12 月 12 日生於檀香山，乃醫士子也。肄業於檀香山、加利福尼亞之俄克蘭德 (Oakland) 及科內爾 (1870—1872 年)。在德攻讀六載，於 1875 年得海特爾堡之哲學博士學位。又入斯特拉斯堡大學 (University of Strasbourg) 及夫賴堡之礦產學校 (Mining Academy)。1879—1880 年間，氏任科羅拉多雷德維爾 (Leadville, Colorado) 之化驗師，1880—1908 年間則為美國地質測量所之化學師。嗣後遂終身為美國標準局 (U. S. Bureau of Standards) 之主腦化學家。1906 年氏任美國化學學會會長，發起出版 *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 運動。氏除常以短文投諸各科學刊物外，復自著關於巖石之定量分析之書甚多。又以善作礦物分析而博得美名，標準局在其指導之下，對於標準方法之制定，成績頗為卓越。氏以 1925 年逝世。與倫得爾 (Lundell) 合著之教科書權威作品，則在其卒後出版。

按德加法斯斯密斯 (Edgar Fahs Smith) 以 1856 年 5 月 23 日生於賓夕法尼亞之約克 (York)。1874 年卒業於該提斯堡之賓夕法尼亞專校 (Pennsylvania College)。赴德學於革丁根之弗勒及休布納，1876 年得哲學博士學位。是歲，氏受委為賓夕法尼亞大學之道

恩科學學校 (Towne Scientific School) 根斯 (F. A. Genthe) 之助教，1881 年任賓夕法尼亞牟楞堡專校之化學教授，1883—1888 年間任俄海俄威頓堡專校教授。1888 年復應賓夕法尼亞大學之聘，歸校繼根斯為分析化學教授，1920 年退休，然終其身與該校相通。1911—1920 年間氏為其校長。嘗譯利赫忒關於無機及有機化學之書籍，是為其最初文學工作之一。所得名譽學位，數凡十九。氏善於著作，發表科學及歷史方面之短文甚多，此外又著書二十種。有屬諸分析化學者，特重電解方法。氏對於銅之研究，並鈹、鋇、銻、錫、鉍、銻、鉀、硼及銻諸元素之原子量之測定，頗引人注意。其任教之才能，可稱卓絕，又善演說，個性動人。故當時有言云：「氏以熱情賦給該校」。卒於 1928 年。

內夫——內夫 (John Ulric Nef) 於 1862 年 6 月 14 日生於瑞士黑利騷 (Herisau)。四歲被攜赴美，因就其地求學，並進行大部之研究焉。1880 年氏入哈佛，擬攻醫學，然不久即醉心化學，完成卓絕之研究，故當 1884 年卒業時，遂獲得刻爾克蘭德 (Kirkland) 研究津助，出國留學。氏赴牟尼克，從培頁學。培頁研究數種碳化合物內碳之不飽和價，其能定內夫在其指導下所行工作方向者，殆無疑義；內夫對顯呈互變異性現象之化合物，多加研究。1886 年，得牟尼克哲學博士學位，其論文述醜碳酸類。

1887 年氏任柏杜 (Purdue) 化學教授，後二載，應聘入克拉克 (Clark University)。1892 年轉入新創芝加哥大學 (University of Chicago)，主持化學，終於是任。

氏動作敢思，蓋美國最卓著之有機化學家之一也。

仲斯 (L. F. Jones) (註一) 分內夫之重要工作爲五時期，第一時期 1885—1991 年，氏研究互變異性化合物，特重酮烯醇式及硝化石蠟鹽類。結論謂此種化合物之鹽中之金屬與氧結合，又游離酸爲羥基化合物。第二時期，1891—1895 年，氏開始研究含有二價碳之化合物，應用異氰化合物類、雷酸鹽類、氫氰酸、及亞乙炔基化合物。第三時期，1895—1899 年，試行分離次甲 ( $\text{CH}_2$ ) 及其他含有二價碳之烴。此數年中氏闡演關於加成反應及解離之理論。在第四時期中，即自 1899—1904 年，氏將此種理論應用之於鹵素酸、硝酸及硫酸諸物之酯類化學，並及一元醇類、醛、酸、酮等。第五時期，即最末一時期，係自 1904—1915 年，大部爲有氧化劑或鹼類存在時，糖類之解離之研究。

內夫之著作頗不易讀，固由大部爲德文所致，而要以理論之出於自創爲其主因。除此種根說外，內夫又參與先導工作，美國有機化學之發展，與乎外人在該國所成工作之逐荷重視，得力於氏頗多。1915 年之夏，氏患心病，入舊金山某療養院居數週，似已痊愈，不料於啓程赴得爾蒙 (Del Monte) 時，竟暴卒於加利福尼亞之卡美爾 (Carmel-by-the-Sea)，時 1915 年 8 月 13 日也。

利查茲 (註二) —— 利查茲 (Theodore William Richards) 以 1868 年 1 月 31 日生於賓夕法尼亞之澤曼敦 (Germantown)，行列第五。父爲藝術家而母則精於寫作，一朋友教之教徒也。氏幼受教於母，1882 年始入哈佛專校，爲二年級生。攻化學，師來曼豪爾 (Lyman B.

(註一) Proc. Am. Chem. Soc., pp. 44—72, 1917.

(註二) 此處所有論據，取自 G. P. Baxter 之傳略，頗饒興趣。

Hall), 後者夏季居羅德島 (Rhode Island) 紐波特時, 與庫克為鄰, 二人頗能引起利查茲對於科學之興趣。氏以1885年畢業哈佛, 時年十七, 決更繼續在該校肄業。惟須經希臘文測驗後方可, 氏賴母之助, 費時僅六星期, 即得合格。1886年獲哈佛文學學士學位, 後二年獲文學碩士及哲學博士學位。是以氏年及二十時, 已得四種專校之學位矣。嗣後至少有十三大學, 贈以名譽學位, 此十三校者, 即耶魯、哈佛、開姆希利治、牛津、曼徹斯特、普林斯吞、哈弗福德、彼茲堡、賓夕法尼亞、普累格 (Prague)、克利斯奧那 (Christiana)、克拉克、及柏林是也。

氏卒業於哈佛後, 領得榮譽留學津貼, 學於德之雅那什 (Janasch)、維克托邁爾、黑姆培爾 (Hempel) 及餘人。1889年受委為哈佛之分析化學助教, 終身與該校相通, 卒於1828年4月2日。

1894年, 氏應德國革丁根大學無機化學講席之聘, 美人之學於該校者頗多。哈佛之實驗室設備, 殊不完齊, 故此種聘請頗足動氏心。然凡於此時一游哈佛者, 無不驚奇利查茲在此種情形下所成之多。氏忠於母校, 故經謹慎之考慮後, 決拒革丁根之請。時已為哈佛之正教授, 年祇二十六耳。庫克有志於研究原子量, 利查茲曾從其工作, 故其初次之研究為氫與氧之原子量之測定。斯塔斯之原子量測定, 本為前此所認為精確者, 乃自利查茲將其加以查核後, 竟發覺有誤。利查茲與其學生在哈佛實驗室測定元素之原子量不下二十八種, 故氏被視為全世界原子量之先進權威者。1907年, 氏以交換教授資格, 赴德講演於柏林。氏人格動人, 和藹可親, 謙抑而不矜持, 且無時不談諧與發。又好網球及高爾夫球戲, 嗜駕游艇。

除上述名譽學位甚多外，氏尚得其他榮譽，因其有顯著之才能也。1910年得其維獎章，1911年得法拉第獎章，1912年得歧布斯獎章，1916年得法蘭克林獎章，1914年得諾貝爾獎金，美人之得此者，以氏爲第二。若以美國化學家論，則第一也。法國頒給以勒布隆 (Le Blanc) 獎章、拉發西埃獎章，又授爲榮譽團爵士。氏除任全球各地多數科學會之名譽會員外，又歷任美國化學學會、美國藝術科學研究會、美國科學促進會 (American Association of the Advancements of Science) 之會長。氏於精密的分析方法之發展，工作頗力，而於計算上有效數值之適當用途尤有敏銳之解悟。學於氏，受其勉勵，而爲成功之化學家者，不下數百。著名者如洪內什密特 (Honigschmidt)，現居牟尼克，又歧爾柏特流伊斯 (Gilbert N. Lewis)，爲加利福尼亞大學化學系主任。

在美國方面，與利查茲生於同代而至今尚存者甚多，就彼等對於化學發展之推進而言，自應予以敘述，惟此處無在世之科學家之傳略。習化學而出國留學，自多方面觀之，誠屬佳事，然此後而復欲求學外國，可謂並非必需。何則，美國今已有不少之傑出化學家及教師，且其給予化學學生之機會亦與其他諸國絲毫無異。此非以純粹化學方面爲然，即化學工程上亦如是也。

# 英文索引

(頁數下曲線者, 示傳略或詳細討論)

## A

- Abel (阿培爾), 141.
- Acetic acid, Glauber (格勞柏醋酸), 24.  
Substitution by chlorine (氯置換),  
119, 144.
- Acetyl theory (乙醯基說), 117.
- Acid salts (酸性鹽), 101.
- Acids, basicity (酸之鹽基性), 122, 124,  
133, 136.  
nature of, views of Berzelius (柏齊  
利阿斯對於酸類之性質之觀念),  
113.  
of Davy (得維對此之觀念), 87.  
of Graham (格累姆之觀念),  
124.  
of Lavoisier (拉費西埃之見解),  
53, 84, 112.  
of Liebig (利俾喜之見解), 126.  
polybasic, organic (多元有機  
酸), 124.
- Active deposit (活性潑積), 240, 241,  
245.
- Activity coefficient (活性係數), 231.
- Adam, reputed to have been an alchemist  
(阿丹, 有鍊金家之稱), 12.
- Adrian de Mynsicht (阿德利安得 明西  
什), 22.
- Affinity, chemical, idea of Berthollet  
(柏托雷對於化學親和力之觀念)  
56.  
of Berzelius (柏齊利阿斯對此  
之觀念), 100.  
of Dalton (道爾頓對此之觀念),  
64.  
of Davy (得維對此之觀念), 87.  
of Geoffroy (佐夫拉對此之觀  
念), 31.  
constants (親和力常數), 231.  
tables of (親和力常數表), 31, 32.
- Agricola (阿格利科拉), 21, 24.
- Air, alkaline (鹼性空氣), 41.

- and fire (空氣與火) 39.
- dephlogisticated (脫燃素空氣), 25.
- fixed (固定之空氣) 3.
- inflammable (可燃空氣), 36.
- marine acid (鹽酸氣), 41.
- neutral (中性空氣), 41.
- Air, as primordial substance (空氣, 物之始), .
- Air pump, discovery (抽氣機, 其發現), 26.
- Albertus Magnus (阿爾柏塔斯馬格那斯), 15.
- Alchemy (鍊金術) 9, 10, 13, 14, 17, 8, 31, 182, 241.
- Alembic Club reprints, 53, 44, 60, 74, 91.
- Alizarin (茜素), 197, 198.
- Alkali metals, isolation (鹼金屬, 其隔離), 83.
- Alkaline earth metals, isolation by Davy (鹼土金屬, 其游離——始自得維), 8.
- Alloys, views of Berthollet (合金, 柏托雷之見解), 36.
- Aluminum, discovery (鋁, 其發現), 107.
- Alums, dualistic idea of (礬之二元論的觀念), 10.
- isomorphism (其同形性), 97.
- Amines, discovery (胺, 其發現), 136.
- Ammonia, composition of (氨之組成), 41.
- supposed oxygen content of (氨之假定含氧量), 84, 101.
- type (氨式), 136, 149.
- Ammonium amalgam (銨汞齊), 84.
- Ammonium chloride, synthesis by Priestley (氯化銨, 其合成——普里斯特利), 1.
- vapor density (氯化銨之蒸氣密度), 133, 153.
- Ammonium radical (銨根), 112.
- Amontons (阿蒙同), 68.
- Ampère (安培), 70, 74, 101.
- Analysis, improvements (分析術, 其改良), 23, 23, 49, 55, 56, 57.
- Anaximander (安那克西美尼得), 5.
- Anaximines (安那克西美尼斯), .
- Ancients, chemistry among (古代化學), 1, 182.
- Anhydrides of acids, Gerhardt (酸, 該爾哈特), 15.
- Aniline (苯胺), 195.
- Animals and plants, reciprocal relations, Priestley (動物, 互易關係, 普

- 利斯特利), 41.
- Anion and anode (陰離子與陽極), 90,  
128.
- Antimony, early use of (錫在古代之用途), 1.  
Triumphal chariot of, 17, 18.
- Aquinas, Thomas (托馬斯阿奎那), 16.
- Archimedes (阿基密提), 6.
- Argon (氬), 36, 210.
- Aristotle (亞里斯多德), 5.  
of Middle Ages (中古時代之亞里斯多德), 16.
- Aromatic compounds, Kekule's theory (芳香族化合物, 開庫勒之理論), 191.
- Arrhenius (阿累尼烏斯), 218, 224, 228,  
230, 233, 236.
- Asymmetry, molecular (分子之不對稱性), 185, 192.
- Atomic disintegration, theory of (原子蛻變說), 240.
- Atomic heats (原子熱), 96, 127.
- Atomic numbers (原子序數), 247, 251,  
22.
- Atomic theory (原子說), 3, 4, 61, 63,  
67.  
influence of radioactivity (放射性對  
於原子說之影響), 241.
- Atomic volume curve (原子體積曲線), 178.
- Atomic weights, work of Berzelius (柏齊利阿斯對於原子量之研究), 93, 94, 156.  
of Dalton (道爾頓之研究), 65.  
of Dumas (杜馬之研究), 156.  
of Gerhardt (該爾哈特之研究), 13.  
of Richards (利查茲之研究), 167, 271.  
of Stas (斯塔斯之研究), 157.
- Atoms, arrangement in crystals (結晶內原子之排列), 249.
- Dalton's picture of (道爾頓之原子圖), 66.  
dimensions (原子之大小), 242.  
distinction from equivalents (與當量之差別), 134.  
from molecules (與分子之差別), 70.  
effects produced by single (單獨原子所生之效應), 241.  
origin of name (原子名稱之起源), 4, 71.  
structure of (原子之構造), 240,



243.

Avogadro (阿佛加德羅), 70, 74.

Avogadro's hypothesis (阿佛加德羅之假說), 70, 95, 113, 126, 134, 154, 155, 190, 205, 206.

## B

Bacon, Roger (羅傑培根), 15, 16.

Bacteria, relation to fermentation (微生物與發酵之關係), 185.

Baeyer (培頁), 78, 106, 197, 198, 201.

Balard (巴拉德), 178, 183.

Banks (班克斯), 78, 250.

Barkla (巴克拉), 250.

Barlow (巴羅), 252.

Barometer, invented by Torricelli (托利徹利所發明之風雨表), 25.

Barred formula of Berzelius (柏齊利阿斯之橫貫公式), 133.

Basic salts (鹽基性鹽), 101.

Basicity of acids (酸之鹽基性), 122, 133, 135.

Basilus Valentinus (巴西利亞斯發楞泰那斯), 17, 18, 28.

quotation from (巴氏語錄), 13.

Becher, Johann Joachim (佐罕約阿希姆培赫), 27.

Beckmann (培克曼), 228.

Becquerel (培克累爾), 238, 233.

Beddoes (培多斯), 44, 91.

Beef extract of Liebig (利俾喜之牛肉汁), 109.

Benzene theory (苯說), 191.

Benzoyl (苯甲酰基), 115.

Bergman (柏格曼), 37, 56, 58.

Bernard (柏那), 118.

Berthelot (柏特羅), 172, 178.

on alchemy (於鍊金術之考證), 11, 15, 18.

on ester hydrolysis (於酯之水解研究), 79, 222.

on glycerol (於甘油之研究), 128.

on writings of Geber (於該柏遺著之研究), 15.

Berthollet (柏托雷), 41, 55, 59, 60, 84, 85, 91, 224.

controversy with Proust (柏托雷與普羅斯特之爭論), 57.

Berzelius (柏齊利阿斯), 69, 84, 88, 92, 97, 99, 100, 102, 103, 105, 107, 109, 110, 111, 113, 115, 117, 118, 123, 124-128, 129, 133, 135, 153, 155, 173.

attitude toward Faraday's law (柏

- 齊利阿斯對於法拉得定律之態度), 127.
- first type theory (對於第一模式說之態度), 121.
- barred formula (柏齊利阿斯之橫貫公式), 133.
- combining weights (其化合量), 93.
- dualistic system (二元系), 101.
- early views on organic chemistry (氏對於有機化學之初見), 113.
- electrical explanation of chemical action (化學作用之電的解釋), 101.
- ethyl theory (乙基說), 115.
- interpretation of electrolysis (電解之解釋), 103.
- reaction against (攻擊氏之反動力), 129.
- reminiscence by Wohler (弗勒之回憶錄), 204.
- views on fermentation (於發酵之見解), 186.
- Everaeges, early use of (古時飲料之用途), 2.
- Biot (俾俄), 184.
- Birch, book on Boyle (Birch 所著論波義耳之書), 32.
- Bivalent carbon (二價碳), 294.
- Black (布拉克), 34, 35, 44, 58.
- Boerhave (部爾哈未), 23, 45.
- Bonus of Ferrara, 18.
- Booth (部斯), 160.
- Borax, studied by Wöhler (硼砂, 弗勒之研究), 107.
- Boric acid, reduction of (硼酸之還原), 84.
- Boyle, Frontispiece (波義耳, 卷首插圖), 6, 28, 35, 46, 50, 171, 211.
- Boyle's law (波義耳定律), 26, 241.
- Bragg (布拉格), 248, 250, 252, 253.
- Breithaupt, A. (布賴特豪普特), 215.
- Brühl (布律爾), 19.
- Buchner (彪勒納), 8).
- Bugge, Book of Great Chemists, 105.
- Eunsen (本曾), 143, 162, 172, 174, 200.
- C
- Cacodyl (雙二甲胂), 173.
- Cadet (卡得), 17.
- Calcination of metals (金屬之烘煨), 13, 3.
- Cannizzaro (康尼乍羅), 71, 154.
- Carbon, assimilation of (碳之同化), 22.
- asymmetric (不對稱之碳), 113.

bivalent (二價), 194.  
 trivalent (三價), 194.  
 Carbon dioxide, discovery (二氧化碳, 其發現), 22.  
 Work of Black (布拉克之研究), 35.  
 of Lavoisier (拉發西揆之研究), 49.  
 of Van Helmont (凡黑爾蒙之研究) 22.  
 Carlisle (卡來爾), 78, 83.  
 Catalysis (催化作用), 186.  
 Cathode (陰極), 90.  
 rays (陰極射線), 238, 245.  
 Causticization of lime (石灰之苛性化), 35, 48.  
 Cavendish (卡文提什), 35, 37, 33, 44, 48, 210.  
 Chancourtois, de, helix of (得香庫多阿之螺旋圈), 160.  
 Chandler, C. F. (昌德勒), 262.  
 Charles (查爾茲), 68.  
 Chemical action, electrical explanation of), 101.  
 Chemical affinity, views of Berthollet (柏託雷對於化學親和力之見解) 56.  
 of Berzelius (柏齊利阿斯之見解),

102.

of Dalton (道爾頓之見解), 64.  
 of Davy (得維之見解), 88.  
 of Geoffroy (佐夫拉之見解), 31.

Chemical analysis, improvements by  
 Fergman (化學分析, 經柏格曼之改良), 37.  
 by Boyle (波義爾之改良), 26.  
 by Bunsen (本曾之改良), 177.  
 by Hoffmann (荷夫曼之改良), 30.  
 by Klaproth (克拉普羅特之改良), 55.  
 by Lavoisier (拉發西揆之改良), 48.  
 by Liebig (利俾喜之改良), 109.  
 by Proust (普羅斯特之改良), 57.  
 by Richter (利赫忒之改良), 59.  
 by Stas (斯塔斯之改良), 156.  
 by Vauquelin (佛格倫之改良), 55.  
 Chemical equations, used by Lavoisier (化學方程式, 拉發西揆所用), 48.  
 Chemical notations of alchemists (鍊金家之化學表式法), 14.  
 of Ferthelot (柏特羅之表式法), 182.  
 of Berzelius (柏齊利阿斯之表式法), 133.  
 of Dalton (道爾頓之表式法), 65, 67.  
 in 1840 (1840年之表式法), 132.  
 of Frankland (佛耶克蘭之表式法),

- 149.
- of Gerhardt (該爾哈特之表式法),  
33.
- of Kekulé (開庫勒之表式法), 149.
- of Kölbe (科爾培之表式法) 147, 151.
- of Williamson (威廉松之表式法),  
138.
- Chemical reformation (化學改革), 131
- Chemical revolution (化學革命), 48, 54.
- Chemical theory of electricity (電之化學說), 70, 79, 103, 128, 235.
- Chemistry, origin of name (化學, 名稱之起源), 10.
- Chimie dans l'Espace, 192.
- Chinese history of alchemy (中國鍊金術史), 1, 11.
- Chlorine, discovery by Scheele (氯, 舍雷所發現), 18.
- elementary character (其元素的性質)  
83.
- named by Davy (得維名之), 87.
- supposed oxygen content (其假定含氧量), 85, 83, 100.
- theory (氯說), 19.
- Chromic acid, constitution of (鉻酸之組織), 99.
- Clausius (克勞齊烏斯), 226, 231.
- Coal-tar industry (焦油工業), 27, 141,  
18), 95.
- College, Invisible (無形學社), 25.
- Colloidal chemistry, Graham (膠體化學, 格累姆), 112.
- Color blindness, Dalton (色盲, 道爾頓),  
62.
- Combination by volume (體積化合), 38.
- Combining weights (化合量), 93.
- Combustible earth (可燃土), 27.
- Combustion, according to Lavoisier (燃燒, 拉瓦西說), 47.
- according to Mayor (美約之說), 27.
- according to Priestley (普里斯特利之說), 42.
- according to Scheele (舍雷之說), 39.
- according to Stahl (斯塔爾之說), 28.
- Conjugate compounds, Berzelius (柏齊利阿斯之共軛化合物), 21.
- Gerhardt (該爾哈特者), 135.
- Kolbe and Frankland (科爾培與佛耶克蘭者), 144.
- Constitution of radicals (根之組織), 150.
- Contact theory of electricity (電之接觸說), 76, 79, 83, 128.
- experiment of Berzelius (柏齊利阿斯之實驗), 123.

- Contrary principles (意義相反之原則) 11.
- Controversies, scientific, service of (科學的爭論之使命), 57.
- Controversy between Berthollet and Proust (柏托雷與普羅斯特之爭論), 57.  
concerning origin of electric current (電流起源之爭論), 79, 88, 129.
- Paracelsian (巴拉塞爾薩斯派之爭辯), 22.
- Cooke, J. P. (庫克), 159, 261, 271.
- Cooper, Thomas (托馬斯庫柏), 257.
- Coordination number (坐數), 207.
- Copernicus (哥白尼), 19.
- Copula, use of term by Berzelius (聯繫物, 柏齊利阿斯創此名詞之目的) 121, 144.
- Copper, early use of (古代銅之用途), 1.  
represented by Venus (金星表銅), 14.
- Cosmogony, influence of radioactivity (宇宙論, 放射性之影響), 244.
- Couper, graphic formulae (庫柏, 圖解公式), 152.
- Courtois (庫爾特瓦), 87.
- Crafts, J. M. (克拉夫茲), 265.
- Cream of tartar (酒石), 17.
- Crookes (克盧克斯), 141, 214, 242.  
tube (克盧克斯管), 237, 239, 242.
- Crucibles, book by Jaffe (Jaffe 著作), 1.6.
- Crystals, atomic structure (結晶, 其原子之構造), 249.
- Curie, Madame (即利夫人), 238.
- Cynamide (氰胺物), 205.
- Cyanic acid (氰酸), 10.

## D

- Dalton (道爾頓), 61, 74, 93, 93, 97, 113.  
and atomic theory (道爾頓與原子論), 61.  
note book, page from (其記錄簿之一頁), 61.  
pictures of atoms (其原子圖), 66.  
selections from (原文數節), 63—65.  
writings (著作), 74.
- Davy (得維), 81, 82, 83, 90, 99, 103, 105, 108, 112, 118.  
safety lamp (其安全燈), 87.  
studies of alkali metals (鹼金屬之研究), 83.  
in electricity (電之研究), 87.  
on elementary nature of chlorine (氯之元素性質研究), 86.  
theory of acids (其酸), 87.

- of chemical affinity (其化學親和力說), 125.
- Debie ne (得俾爾恩), 245.
- De Candolle (得空多爾), 111.
- Decay of radioactivity, law of (放射性漸衰定律), 240.
- Definite proportions, law of (定比定律), 55.
- Feimann (代曼), 78.
- De la Rive (得拉利夫), 111.
- Democritus (提摩克利塔斯), 4, 12 61.
- De Mynsicht (得明西什), 22.
- Dephlogisticated marine acid (脫燃素之鹽酸), 85.
- Deposit, radioactive (放射性澱積), 239, 241, 245.
- De Saussure (得索緒爾), 111.
- Disease, according to Paracelsus (巴拉塞爾薩斯之疾病說), 22.
- Diseases, contagious, Pasteur (傳染病, 巴斯忒), 188.
- Disintegration, atomic, theory of (原子蛻變說), 240.
- radioactive, products of (放射性蛻變之產物), 244.
- Dissociation, electrolytic (電解離), 224, 231.
- of iodine (碘之解離), 205.
- of vapors (蒸氣之解離), 151.
- Distillation (蒸餾), 13.
- Divisibility of matter (物質之可分性), . . . . .
- Dobbin, translator of Ladenburg (Ladenburg 著作之譯者 Dobbin), 6.
- Dibereiner, triads (得培紹納之三元素組), 157.
- Double salts, view of Berzelius (重鹽, 柏齊利阿斯之見解), 100, 1 . . . . .
- of Lavoisier (拉發西埃之見解), 99.
- of Werner (弗納之見解), -67.
- Eschäbir ibn Hajjān, 15.
- Dualism, electrical explanation of, (二元論之電的解釋), 102.
- Dualistic system of Berzelius 柏齊利阿斯之二元系), 99, 115.
- Dualistic interpretation of alum (礬之二元說), 102.
- Dulong (丟隆格), 100, 105, 127, 222.
- and Petit's law (丟隆格柏提定律), 95, 127, 130, 152.
- Dumas (杜馬), 111, 113, 114, 1 7, 118, 120, 26, 130, 133, 136, 139, 154, 156, 168, 1 8, 241.
- attitude toward ethyl theory (杜馬

對於乙基說之態度), 117.

contribution to periodic law (氏對於週期定律之貢獻), 118.

determination of nitrogen (氮之測定), 112.

of vapor density (蒸氣密度之測定), 112, 126.

studies in substitution (置換之研究), 119.

Dyadides (二原子體), 135.

Dyes (染料), 1, 24, 197.

## E

Earth, as element (土, 視為元素), 3, 16.

rate of cooling (地球冷卻速率), 144.

supposed formation from water (假想的由水生成), 46.

Earths, three (三種土), 28.

Edelund (埃得倫德), 235.

Egypt (埃及)<sup>1</sup>, 10.

Ehrlich (埃爾利赫), 202.

Electric current, origin (電流, 起源), 76, 77, 103, 128, 235.

Electrical explanation of chemical action (化學作用之電的解釋), 101.

of dualism (二元論之電的解釋), 102.

Electricity, galvanic, early history of

(加爾發尼電流之初史), 75.

Electrode (電極), 89.

Electrolysis, studies, by Arrhenius (電解——阿累尼烏斯之研究), 230.

by Berzelius (柏齊利阿斯之研究), 103, 129.

by Clausius (克勞齊烏斯之研究), 226.

by Davy (得維之研究), 85.

by Faraday (法拉得之研究), 89.

by Crothuss (格羅特薩斯之研究), 78.

by Hittorf (希托夫之研究), 224.

by Kohlrausch (科爾勞什之研究), 227.

by Nicholson and Carlisle (尼科爾松與卡來爾之研究), 78.

by Ostwald (俄斯特發爾特之研究), 23).

of water, Nicholson and Carlisle (水之電解, 尼科爾松與卡來爾), 78.

Electrolyte (電解質), 89.

Electrons (電子), 43, 72, 242, 244, 245.

Elements, according to alchemists (鍊金家心目中之元素), 13.

according to ancients (古人心目中之

- 元素), 2.
- according to Aristotle (亞理斯多德心目中之元素), 5.
- according to Becher (培赫心目中之元素), 28.
- according to Boyle (波義爾心目中之元素), 27.
- according to Lavoisier (拉發西揆心目中之元素), 50.
- according to Paracelsus (巴拉塞爾薩斯心目中之元素), 22.
- four (四元素), 4, 13.
- radioactive, genetic relation (放射性元素, 其原始之關係), 245.
- Emanations, radioactive (放射性射氣), 239.
- Emerald Tablet (綠柱玉碑), 11.
- Empedocles (埃姆培多克利斯), 3, 4.
- Enzymes (酵素), 186.
- Equations, chemical, introduction to Lavoisier (化學方程式 拉發西揆所採用), 49.
- of state (狀態方程式), 230.
- Equilibrium, Berthelot (平衡, 柏特羅), 180.
- Berthollet (柏托雷), 57.
- Guldberg and Waage (革爾德堡與威歧), 22.
- Equivalence, chemical, Richter (化學當量, 利赫忒), 58, 59.
- Equivalents (當量), 71, 100, 128, 132, 133.
- distinguished from atoms by Lauren (與原子之分別——羅隆), 134.
- Erasmus (埃拉斯馬斯), 20.
- Erdtosthene. (埃拉托斯提尼斯), 6.
- Essence (精質), 0.
- Esterification, studies by Berthelot (柏特羅之酯化研究), 180, 222.
- Esters, called compound ethers (酯, 又稱複醚), 113.
- Etherin theory (以太林說), 111, 115.
- Ethers, compound (複醚), 112.
- work of Williamson (威廉松於複醚之研究), 133.
- Ethyl theory (乙基說), 115.
- Ethylene, supposed basic character (乙烯內假想的鹽基性), 11.
- Explosives, work of Berthelot (柏特羅之爆發劑研究), 181.

F

- Fabre (法柏), 153.
- Fajans (法揚斯), 247.



Farad (法拉德), 90.  
 Faraday (法拉得), 88, 89, 90, 103,  
 127, 128, 129, 135.  
 researches in electricity (對於電之  
 研究), 128.  
 Faraday's law (法拉得定律), 90, 127,  
 235.  
 Fatty material (含脂物質), 15.  
 Fermentation Berthelot (麥醇, 柏特羅),  
 178.  
 Pasteur (巴斯忒), 18).  
 Van Helmont (凡黑爾蒙特), 22.  
 Fester, history of technical chemistry  
 (Fester 之工藝化學史), 9.  
 Fire as element (火元素), 3, 39.  
 Fischer, E. (斐西耶), 194, 195, 203.  
 Fischer, G. E. (斐西耶), 78.  
 Fixation of mercury (汞之固定), 13.  
 Flame, attributes of (火焰之特質), 3.  
 Fleck (夫勒克), 247.  
 Fluorescence and X-rays (螢光與 X 射  
 線), 218.  
 Fluorine isolation by Moissan (摩桑之  
 隔離), 204.  
 Formula, graphic (圖解公式), 152.  
 Four elements (四元素), 4, 14.  
 Frankland (佛郎克蘭), 144, 145, 148.

observations on helium (氏於氦之觀  
 察), 211.  
 Fraunhofer lines (夫勞恩荷斐綫), 177.  
 Freezing-point lowering (冰點之下降),  
 228.  
 Freund, Ida, 97.  
 Frog's legs, Galvani's experiment with  
 (加爾發尼應用蛙腿之實驗), 75,  
 76.  
 Fuller's soap, mentioned in Bible (洗  
 皂——字出聖經), 1.

## G

Galen (該楞), 20.  
 Galvani (加爾發尼), 75, 76, 8.  
 Galvanic electricity, early history of  
 (加爾發尼電流之初史), 76.  
 Gases, compound (化合物氣體), 93.  
 ionization (氣體之游離), 37.  
 liquefaction (液化), 90.  
 studies of Avogadro (阿佛加德羅之  
 研究), 70.  
 or Berzelius (柏齊利阿斯之研  
 究), 93.  
 of Loyle (波義爾之研究), 18.  
 of Bunsen (本曾之研究), 174.  
 of Cavendish (卡文提什之研

- 究), 35.  
 of Dalton (道爾頓之研究), 63.  
 of Gay-Lussac (該律薩克之研究), 68.  
 of Hales (黑爾斯之研究), 27.  
 of Priestley (普利斯特利之研究), 40.  
 of Ramsey (拉姆塞之研究), 209.  
 of Rayleigh (累利之研究), 209.  
 of Scheele (舍雷之研究), 38.  
 of Van Helmont (凡黑爾蒙特之研究), 22.  
 Gay-Lussac (該律薩克), 68, 71, 83, 81, 91, 100, 105, 109, 112, 127, 153, 205, 222.  
 on chlorine (該律薩克氯之研究), 87.  
 on alkali metals (於鹼金屬之研究), 83, 84.  
 Gelber (該柏), 15, 58.  
     pseudo (假該柏), 15.  
 Geiger (該革), 242.  
 Generation, spontaneous (自然發生), 167.  
 Genth, F. A. (根斯), 269.  
 Geoffroy (佐夫拉), 31, 56.  
 Geometrical ghost (幾何學之魅), 5.  
 isomerism (幾何的同素異性), 19.  
 Gerhardt (該爾哈特), 131, 146, 147, 151, 190, 208.  
     acid anhydrides (酞類), 139.  
     attitude to structure (對於構造之態度), 135.  
     system of classification (分類體系), 136.  
 Germanium and ekasilicon (鐳與一合體砂), 168.  
 Geysers, studies by Bunsen (間歇噴泉, 本曾之研究), 174.  
 Gibbs, J. Willard (威拉德茲布斯), 124, 164.  
 Gibbs, O. Wolcott (武爾科特茲布斯), 260.  
 Gladstone, contribution to periodic law (格蘭斯頓, 對於週期定律之貢獻), 159.  
 Glassites (格拉斯教徒), 9).  
 Glass-making (玻璃製造), 1, 23, 28.  
 Glasses, nature of, Berthollet (玻璃之本性, 柏雷), 56.  
 Glauber (格勞柏), 23, 58.  
 Glycerol (甘油), 118, 179.  
 Glycol (乙二醇), 38, 179.  
 Gmelin (格美憐), 74, 107, 119, 135, 139.

Gold (金), 1, 14.  
 Goldschmidt, reduction with aluminum  
 (哥爾德什密特 鋁還原劑), 216.  
 G m b e g (工堡), 9.  
 Gooch, F. A. (古赤), 267.  
 G e b e (格累培) 19.  
 Graham (格累姆), 12, 13, 130, 134.  
 on polybasic acids (多元酸之研究),  
 122.  
 Graphic formulae of Couper (庫柏之圖  
 解公式), 151.  
 Greek philosophers, chemical opinions  
 (希臘哲學家 化學觀念), 2.  
 Griess (彼得格利斯), 141, 197.  
 Grimauz, life of Lavoisier, 54.  
 Grotthuss (格羅特薩斯), 79.  
 Guericke, Otto von (俄托封該利開),  
 16.  
 Guldberg and Waage (革爾得堡與威岐),  
 222.

H

Hales (黑爾斯), 27, 47.  
 Hantzsch (罕茲什), 195, 200.  
 Hare, Robert (羅伯特黑爾), 257, 260.  
 Hartmann, life of Paracelsus, 24.  
 Heat, atomic (原子熱), 126.

evolved by radium (由所發出之  
 熱), 239.  
 latent (潛熱), 34, 36.  
 nature of, Lavoisier (拉發西拔之熱  
 之本性), 3.  
 Scheele (舍雷之熱之本性), 9.  
 of neutralization (中和熱), 231.  
 specific (比熱), 34, 36, 27.  
 as criterion for atomic weights  
 (比熱作為原子量之準則), 93.  
 Helium (氦), 240, 243.  
 discovery of terrestrial (地球上氦之  
 發現), 212.  
 observed in sun (日球中觀察所得之  
 氦), 144.  
 from radium (得自鐳者), 9, 241.  
 Helix of de Chancourtois (得香庫多阿之  
 螺線圖), 160.  
 Helmholtz on dropping electrode (黑爾  
 姆荷爾茲之落下電極), 255.  
 Henry (亨利), 70, 72.  
 Heraclitus (赫拉克來丟斯), 3.  
 Hermes Trimegistus (赫美斯特利斯基  
 塔斯), 1.  
 Herschel (赫舍爾), 122, 184.  
 Heterologous compounds (複系化合物).  
 13.

Heumann (華曼), 197.  
 Hillebrand, W. F. (希雷布耶德), 212, 268.  
 Hindu history (印度史), 1.  
 Hippocrates (希波克拉提斯), 20.  
 Hisinger (希星哲), 101.  
 Hitto f (希托夫), 224, 227.  
 Hjelt, history of organic chemistry, 105.  
 Hofer, history of chemistry, .  
 Hoesch, history of organic chemistry, 103.  
 Hoffmann (荷夫曼), 30.  
 Hofmann, A. W. (荷夫曼), 118, 119, 132, 140, 151, 193, 200, 224.  
 on amirés (胺之研究), 137.  
 on vapor density (蒸氣密度之研究), 205.  
 Hornberg (荷姆堡), 57.  
 Homologous compounds (同系化合物), 136.  
 Hönig Schmidt (洪內什密特), 271.  
 Hoover, Herbert, translator of Agricola (阿格利科拉著作之譯者), 24.  
 Hop: (荷普), 1, 2.  
 Hosford, Eben (挨本荷爾斯福德), 119.  
 Hübner (休布納), 100.  
 Humbolt (哈姆部爾特), 8, 73, 108, 111,

Huxley (赫胥黎), 6.  
 Hydracides (氫酸類), 88, 100.  
 Hydrochloric acid, supposed oxygen content (鹽酸之假定含氧量), 81.  
 typ: (鹽酸模式), 138.  
 Hydrocyanic acid, study of Scheele (氰化氫, 舍雷之研究), 39.  
 Hydrogen, studies by Cavendish (氫, 卡文提什之研究), 33.  
 supposed presence in alkali metals (假想的在鹼金屬中), 84.  
 theory of acids, Davy (得維之酸之氫說), 86.  
 Liebig (利俾喜之酸之氫說), 125—126.  
 Hypotheses, attitude of Berthelot (柏特羅對於假說之態度), 182.  
 standard for (假說之標準), 26, 71.  
 Hypothesis of Avogadro (阿佛阿德羅假說), 70, 134, 205, 206.  
 of Prout (普勞特假說), 72, 1, 7, 18.

I

Illness, cause of (不康健之原因), 20.  
 Incantations, used by alchemists (鍊金家所用之咒語), 14.

- Indigo (靛), 147.
- Inorganic chemistry since 1850 (一八六〇年後之無機化學), 204.
- “Invisible College” (無形學社), 25.
- Ionization of gases (氣體之游離), 238.
- Ions (離子), 90, 128.  
 complex (錯離子), 237.  
 migration of (離子之遷移), 225.
- Iron, represented by Mars (鐵, 火星表之), 15.
- Isologous compounds (等系化合物), 135.
- Isomerism, first cases (異性, 其創例), 110, 192, 237.  
 stereo (立體異性), 97, 127
- Isotopes (同位元素), 246.
- J
- Jaffe, Bernard, book on chemists, 106.
- Jahresbericht of Berzelius, 91.
- Jones, Bence, life of Faraday, 97.
- Jupiter, symbol for tin (木星, 錫之象徵), 13.
- K
- Kastner (開斯特納), 108.
- Kekulé (開庫勒), 147, 149, 151, 154, 173, 190.—191, 211.
- Killifer, D. H. (基利斐), 256.
- Kinetic school of thought (動力學學派), 4.
- Kirchoff (刻赫荷夫), 162, 178.
- Kirwan (基爾汪), 58.
- Klaproth (克拉普羅特), 55, 73, 97.
- Knorr (克諾爾), 195.
- Kohlrausch (科爾拉烏什), 218, 227, 228.
- Kolbe (科爾培), 122, 14, 147, 150, 21.  
 criticism of stereo-isomerism (立體異性之批評), 194.  
 of type formulae (模式公式之批評), 150.  
 synthesis (科爾培合成法) 144.
- Kopp, history of chemistry, 7, 60.
- Krypton (氬), 211.
- Kunkel, Johann (佐罕, 空克爾), 27.
- L
- Laboratory instruction, methods of Liebig (利俾喜之實驗室教授法), 109.
- Ladenberg, history of chemistry, 60.
- Lagrange, comment on execution of Lavoisier. (拉格隆日評拉發西挨被害語).
- Lardolt (蘭多爾特), 78.
- Laue (勞), 247.

- Laurent (羅隆), 19, 131, 132, 134, 146, 183.  
 distinctions of atoms and equivalents (原子與當量之區別), 3.  
 and nucleus theory (羅隆與核心說), 119.  
 on substitution (置換研究), 132.
- Lavoisier (拉發西埃), 3, 39, 44, 45, 49, 56, 58, 82, 87, 98, 109, 113, 115, 204, 21.  
 experiments on respiration (呼吸實驗), 56.  
 theory of acids (酸說), 85.  
 theory of organic acids (有機酸之理論), 112.
- Law of Boyle (波義耳定律), 26.  
 of definite proportions (定比定律), 55.  
 of Dulong and Petit (丟隆格與柏提定律), 93, 127.  
 of Faraday (法拉得定律), 127.  
 of isomorphism (同形性定律), 96, 127.  
 of mass action (質量作用定律), 222.  
 of multiple proportions (倍比定律), 67.  
 of octave (第八元素定律), 161.  
 of periodic (週期定律), 156.
- L. ad. represented by Saturn (鉛. 土星表之), 14.
- Learning, revival of (文藝復興), 19.
- Le Bel (勒培爾), 19, 194.
- Le Boz Sylvju (勒普伊西爾維阿斯), 23.
- Le Chatelier (雷沙特雷), 264.
- Ledebur (雷得部爾), 215.
- Leiden Papyrus (萊頓書卷), 11.
- Lemery (勒麥利), 28.
- Le Roux (勒盧), 23.
- Leucippus (琉西巴斯), 4.
- Lewis, G. N. (琉伊斯), 71.
- Libavius, Andreas (安德利阿斯利培維阿斯), 22.
- Liebermann (利柏曼), 197.
- Liebig (利俾喜), 10, 100, 106, 108, 111, 119, 121, 124, 130, 159, 140, 147, 173, 178.  
 on acetyl theory (於乙酰基說之研究), 116.  
 friendship with Wöhler (與弗勒之友誼), 69.  
 laboratory at Giessen (歧孫大學之實驗室), 19.  
 on polybasic organic acids (於多元有機酸之研究), 124.

views on fermentation (發酵之見解), 8.

and Wöhler, benzoyl (利俾喜與弗勒·苯甲醯基), 11.

Life of radioactive elements (放射性元素之壽命), 24.

Life processes, views of Paracelsus (巴拉塞爾薩斯對於生命程序之見解), 4.

Light, action on silver chloride (光, 其於氯化銀之作用), 59.

nature, according to Lavoisier (拉發西挨之光之本性), 53.

according to Scheele (舍雷之見解), 48.

Like seeks like (同性相吸), 6.

Lime, causticization of, Black (布拉克之石灰苛性化), 35.

Lavoisier (拉發西挨之石灰苛性化), 48.

Linking of carbon atoms (碳原子之聯結), 151.

Linus, Franciscus (夫耶西斯克斯來那斯), 16.

Lockyer (羅克頁), 144.

Lullu. (盧律斯), 16.

Lunar caustic, 14.

Lunge, Georg (佐治倫歧), 216.

## M

Maclean, J. (馬克蘭), 258.

Magnesia alba (礬發鎂), 35, 37.

Magnesia nigra (二氧化鎂), 8.

Magnesia usta (氧化鎂), 53.

Magnus, Albertus (阿爾柏塔斯馬格那斯), 16.

Magnus, Gustav (加斯塔夫馬格那斯), 104.

Man, chemical compound (人, 化學化合物), 2.

Marchand (馬香), 110.

Marggraf (馬格拉夫), 31.

Mars, symbol for iron (火星, 鐵之象徵), 14.

Mass action law (質量作用定律), 57, 222.

Materia prima, 13, 72.

Matter, composition of (物質之組成), 4, 11.

divisibility of (物質之可分性), 4.

Maximum work, principle of (最大工作原則), 181.

Mayerne, Torquet de (托開得馬顯), 22.

Mayow (美約), 25, 27, 30, 31, 42.

Medicine, reform by Paracelsus (藥材,

- 巴拉塞爾薩斯之加以改革), 21.
- Melsens (美爾係斯) . . .
- Mendelejeff (門得雷耶夫), 162, 164, 170, 21, 232.
- Mercurial earth (如汞之土), 27.
- Mercury, as element (汞, 元素), 13, 16.  
introduction as remedy by Paracelsus (巴拉塞爾薩斯用之作藥劑), 21.
- Metal, alkyls (烷基), 144.  
ammonias (鎊基), 205.  
original meaning (金屬之本義), 1.
- Metallurgy among ancients (古人之冶金術), 1.  
studies by Agricola (阿格利科拉之研究), 22.
- Metathesis, Berthollet (轉換作用柏托雷), 56.  
Gerhardt (該爾哈特), 1, 3.  
Glauber (格勞柏), 24.  
Richter (利赫忒), 58.
- Meteorology, studies by Dalton (氣象學 道爾頓之研究), 62.
- Methane type (甲烷模式), 150, 194.
- Methyl ethyl ether (甲乙醚), 138.  
supposed isolation by Kolbe (甲乙醚之隔離 科爾培之推測), 145.
- Meyer, Lothar (羅泰爾邁爾), 152, 178, 202.  
atomic volume curve (原子體積曲線), 168.  
on services of Canizzaro (論康尼乍羅之功績), 154.
- Meyer, Victor (維克托邁爾), 193, 99.
- Mice, Priestley's experiments with (普利斯特利用鼠所作之實驗), 42.
- Microorganisms, studies by Pasteur (微生物, 巴斯德之研究), 187.
- Middle Ages, chemistry in (中古時代之化學), 9.
- Migration of ions (離子之遷移), 225.
- Millikan (密利干), 220.
- Mirabilis, Doctor (博士), 15.
- Miraculum Mundi, by Glauber, 23.
- Mitscherlich (密特射利赫), 92, 104, 111, 118, 127, 152, 181.  
on isomorphism (於同形性之研究), 97.
- Mixed types (混合模式), 149.
- Moissan (摩桑), 204, 205, 210.
- Molecules, distinction from atoms (分子, 與原子之區別), 70.
- Molybdenite (硫酸鎢), 39.
- Moon, symbol of silver (月, 銀之象徵), 1.



Morley, E. W. (摩爾利), 263.  
 Morveau, Guyton de (該頓得摩爾佛),  
 49, 9.  
 Mosely (摩斯利), 214, 218, 252.  
 on atomic numbers (原子序數研究),  
 252.  
 Multiple proportions, law of (倍比定  
 律), 57.  
 Multiple types (複重模式), 143.  
 Muriatic acid (海酸), 57.  
 Muriaticum (鹽素), 87, 83.  
 Murium (鹽素), 88.  
 Mynsicht, Adrian de (阿德里安得明西  
 什), 22.  
 N  
 Nascent state (初生態), 153.  
 Natural history of Pliny (普利尼之著  
 作), 7.  
 Nef, J. V. (內夫), 194, 269.  
 Neon (氖), 213.  
 Nerst, W. (納恩斯特), 218.  
 Neutralization phenomena (中和現象),  
 88.  
 New System of Chemical Philosophy, 8.  
 Newlands (納蘭德), 161.  
 Newton (牛頓), 23, 63.

views on atoms (對於原子之見解),  
 61.  
 Nicholson (尼科爾松), 78, 83.  
 Niton (氮), 2, 1.  
 Nitre, mentioned in Bible (硝石, 字出  
 聖經), 1.  
 Nitronium (一種假想根), 100.  
 Nitrogen, Priestley's views (氮, 普利斯  
 特利之見解), 43.  
 Nitrogen chloride (氯化氮), 9.  
 Noan (諾阿), 1.  
 Nollet (諾雷), 229.  
 Nomenclature of Bezelius (柏齊利阿斯  
 之命名法), 90.  
 of chemistry (化學命名), 90.  
 of electrolysis (電解命名), 90.  
 of Lavoisier (拉拔西埃之命名法),  
 49.  
 Notation, chemical in 1840 (一八四〇年  
 之化學表式法), 132.  
 Nucleus theory (核心說), 119, 132.  
 O  
 Octaves, law of (第八元素定律), 161.  
 Odling (俄盧林), 160.  
 Ohm's law (歐姆定律), 227.  
 Optical isomerism (光學的同素異性),

- 193.
- Optical rotation (光旋轉), 90.
- Organic acids, Lavoisier's theory (有機酸 拉發西挨之理論), 113.  
 polybasic (多元有機酸), 124.  
 studies of Scheele (舍雷之研究), 39.
- Organic analysis, Lavoisier (拉發西挨之有機分析), 49.  
 Liebig (利俾喜之有機分析), 109.
- Organic chemistry, history of (有機化學史), 107.  
 Status in 1825 (一八二五年有機化學之狀況), 112.  
 since 1860 (一八六〇年後有機化學之狀況), 190.
- Organic compounds, Cavendish on their composition (卡文提什於有機化合物之組成研究), 37.  
 Lavoisier's nomenclature (拉發西挨之有機化合物命名法), 50.  
 studies by Scheele (舍雷之研究有機化合物), 9.
- Orthoïn, name suggested for benzoyl (苯甲基之專稱), 15.
- Osmotic pressure (滲透壓), 228, 230.
- Ostwald, Wilhelm (威廉俄斯特發爾特), 175, 213, 224, 231, 233, 24, 261.
- on affinity constants (氏之親和力諸數研究), 231.
- books (著作), 32, 71, 118.
- comment on Faraday (氏於法拉得之評語), 88.  
 on Willard Gibbs (於威拉德茲布斯之評語), 224.  
 on origin of the electric current (氏於電流起源之研究), 235.
- Owens (俄文斯), 29.
- Oxidation and reduction, phlogistic explanation (氧化與還原, 燃素論之解釋法), 2, 9, 53.
- Oxygen, assumed to be in ammonia (氧, 被假定為存於氨內), 84, 100.  
 atomic weight (氧原子量), 93.  
 discovery by Priestley (普里斯特利之發現氧), 40.  
 exaggerated importance, Berzelius (柏齊利阿斯之過於重視氧), 95, 101.  
 Lavoisier (拉發西挨之過於重視氧), 53.
- Work of Mayow (美約拿之研究), 27.  
 of Scheele (舍雷之研究), 9.
- Oxymuriatic acid (氧海酸), 8, 86.

## P

- Pallissy (巴利西), 24.
- Papyrus, Leiden (來頓書卷), 11.
- Paracelsian controversy (巴拉塞爾薩斯派之爭辯), 21.
- Paracelsus (巴拉塞爾薩斯), 19, 20, 30.
- Pascal (巴斯卡爾), 20.
- Pasteur (巴斯忒), 172, 182, 192.
- Patron planets (衛星), 14.
- Fear of Great Price, 18.
- Pelouze (柏盧斯), 18.
- Periodic law (週期定律), 16, 25.
- Ferkin (柏金), 141, 191, 193.
- Petit (柏提), 93, 127, 13, 152.
- Letter-keeper, contribution to periodic law (培頓科斐, 於週期定律之貢獻), 154.
- Pfeffer (普腓斐), 220.
- Phase rule (相則), 223.
- Phericyle (斐利賽提斯), 3.
- Philosophers, Greek (希臘哲學家), 2.
- Philosopher's stone (哲學家之寶石), 10, 11, 13.
- Philosophy, scholastic (煩瑣哲學), 9.
- Phlogiston, conception of Scheele (舍雷於燃素之概念), 19.
- and electrons (燃素與電子), 43.
- Identification with hydrogen by Cavendish (卡文迪什之視氣與燃素為一物), 34.
- in metathesis (轉換作用中之燃素), 29, 57.
- theory (燃素論), 27.
- overthrow by Lavoisier (拉發西揆之推翻燃素論), 8, 53.
- Phosphoric acids, work of Graham (磷酸, 格累姆之研究), 123.
- Phosphorus pentachloride, vapor density (五氯化磷, 蒸氣密度), 133.
- Photochemical investigations, Bunsen (光化學研究, 本曾), 171.
- Physical chemistry, rise of (物理化學之興起), 221.
- Physicists, service to chemistry (物理學家, 對於化學之貢獻), 46.
- Physiological chemistry, Dumas (生理化學, 杜馬), 111.
- Lavoisier (拉發西揆), 49.
- Lebig (利俾喜), 109.
- Pictet (皮克泰), 111.
- Pile of Volta (佛爾塔電堆), 78.
- Pinguis, terra, 28.
- Placets, alchemical notions concerning

- (鍊金家對於行星之觀念), 14.
- Plants and animals reciprocal relations, 1 Regl, Fritz (夫利茲普累格爾), 202.
- Priestley (動物與植物, 交互關係, 普利斯特利), 41.
- Priestley (普利斯特利), 35, 38, 40, 42, 44, 47, 63, 81, 28.
- Plato (柏拉圖), 9, 16.
- Pneumatic trough, improvement by Priestley (氣槽, 普利斯特利之改良), 41.
- Pneumatics, work by Boyle (氣學, 波義耳之研究), -6.
- Selections from (原文), 41—43.
- Poggendorff (波根多夫), 111.
- Polarity (極性), 38.
- Polonium (鉷), 238.
- Polybasic acids, Graham (多元酸, 格累姆), 122.
- Priestley's laboratory (普利斯特利之實驗室), 42.
- Liebig (利俾喜), 124.
- Polymorphism (多形性), 127.
- Pope (波普), 252.
- Potash (碳酸鉀), 17.
- Potassium, isolation (鉀之隔離), 81, 105.
- Potential series, Berzelius (電位系, 柏齊利阿斯), 91.
- Pottery among ancients (古代之陶器術), 1.
- Principles, contrary (意義相反之原則), 11.
- Proportions, law of definite (定比定律), 51.
- of multiple (倍比定律), 57, 57.
- Proust, controversy with Berthollet (普羅斯特, 與柏托雷之爭辯), 57.
- Prout's hypothesis (普勞特之假定), 72.
- Prussian blue, studies by Scheele (普魯士藍, 舍雷之研究), 39.
- Principles, contrary (意義相反之原則), 11.
- Proportions, law of definite (定比定律), 51.
- of multiple (倍比定律), 57, 57.
- Proust, controversy with Berthollet (普羅斯特, 與柏托雷之爭辯), 57.
- Prout's hypothesis (普勞特之假定), 72.
- Prussian blue, studies by Scheele (普魯士藍, 舍雷之研究), 39.
- Q
- Quantitative analysis, contribution of Bergman (柏格曼於定量分析之貢獻), 37.
- of Berzelius (柏齊利阿斯), 93, 94.
- of Boyle (波義耳), -6.
- of Bunce (本曾), 174.
- of early chemists (古代化學家), 57.
- of Hoffmann (荷夫曼), 30.

of Klaproth (克拉普羅特), 55.

of Lavoisier (拉發西揆), 49.

of Liebig (利俾喜), 109.

of Proust (普羅斯特), 57.

of Richard (利查茲), 271.

of Richter (利赫忒), 58.

of Stas (斯塔斯), 156.

of Vauquelin (佛格倫), 55.

Quincke (昆克), 178.

Quintessence (第五種精質), 5.

## R

Racemes, work by Pasteur (失旋酒石  
酸物, 巴斯忒之研究), 184.

Racemic acid (失旋酒石酸), 110.

Radical theory, first (第一根說), 117.  
174.

second (第二根說), 135.

Radicals, according to Berzelius (根,  
依柏齊利阿斯說), 115.

according to Frank and (佛郎克蘭  
說), 145.

according to Gerhardt (該爾哈特說),  
138.

according to Kekulé (開庫勒說), 149.

according to Kolbe (科爾培說),  
143, 147.

according to Laurent (羅隆說), 131.

according to Lavoisier (拉發西揆之  
說), 50, 53, 82, 112.

compound (複根), 54, 112.

Radioactive disintegration, products of  
(放射性蛻變之產物), 244.

Radiactivity (放射性), 237-253.

Radon, discovery (鐳, 其發現), 10.  
18.

Ramsay (拉姆塞), 17, 209, 211, 212, 241,  
217.

Rauot (拉烏爾), 228, 29.

Rayleigh, Lord (羅德累利), 170, 201.

Rays, cathode, X., etc. (各種射線),  
23-252.

Reformation, chemical (化學改革), 131.

Regnault (累諾), 117, 134, 178, 222.

Remsen, Ira (伊拉累姆森), 235.

Renaissance, chemistry in (文藝復興中  
之化學), 19.

Residues, theory of (剩餘說) 156.

Respiration, according to Lavoisier (呼  
吸, 拉發西揆之說),

according to phlogistons (燃素學家  
之說), 29.

according to Priestley (普利斯特利  
之說), 41, 42.

Revival of learning (文藝復興), 19.  
 Revolution, chemical (化學革命), 48, 54.  
 Rey (累氏), 39.  
 Richards, T. W. (利查茲), 157, 252,  
     270.  
 Richter (利赫忒), 59, 60, 67, 72, 93, 135.  
 Ritter, chemical theory of electricity  
     (利忒, 電之化學說), 77.  
 Röntgen (楞特根), 2, 7.  
 Roscoe, G. (羅斯科), 175.  
 Rose, G. (羅斯), 104.  
 Rose, H. (羅斯), 100, 104.  
 Rouelle (盧挨爾), 32, 45, 85.  
 Royal Institution (皇家學院), 81, 89,  
     159.  
     seance at (皇家學院之集會), 81.  
 Royal Society (皇家學會), 25.  
 Rumford, Count (拉姆福德伯爵), 81,  
     159.  
 Russell (羅素), 247.  
 Rutherford (拉忒福德), 140, 148.

S

Sages, stone of (聖人之寶石), 10.  
 St. Gilles (聖歧爾斯), 180, 222.  
 Sal mirabile, 23.  
 Salt, as element (食鹽, 視作元素), 13.

Salts, according to Graham (鹽類, 據格  
     累姆說), 12 - 124.  
     according to Hittorf (依希托夫說),  
         225.  
     according to Lavoisier (依拉發西挨  
         說), 99.  
     according to Liebig (依利俾喜說)  
         126.  
     according to Rouelle (依盧挨爾說),  
         32.  
     first electrolyses (首次電解), 78.  
     haloid and oxygen (鹵鹽及氧鹽),  
         125.  
 Sandemanians (桑提曼教徒), 90.  
 Sarah, w. f. of Abraham (塞拉, 阿布拉  
     罕之妻), 12.  
 Saturn, symbol of lead (土星, 鉛之象  
     徵), 14.  
 Sceptical chemist of Boyle, 27, 32.  
 Scheele (舍雷), 37, 38, 43, 46, 50, 91.  
 Scheele's green (舍雷綠), 38.  
 Schlenk (什楞克), 195.  
 Scholasticum (煩瑣哲學), 9.  
 Science, relation to alchemy (科學, 與  
     鍊金術之關係), 10.  
 Silbermann (西爾柏曼), 153.  
 Silicon, isolation by Berzelius (矽, 其隔

- 離 — 柏齊利河斯成之), 84.  
 studies by Wohler (弗勒之研究),  
 107.
- Silliman, B. (西利曼), 257, 258, 259.
- Silver, early use (銀, 古時用途), 1.  
 symbol of the moon (月球, 銀之象  
 徵), 14.
- Silver chloride, action of light on (光之  
 作用於氯化銀), 40.
- Smith, Edgar F. (埃德加斯密斯), 257,  
 261, 268.
- Smith, J. Lawrence (勞得斯密斯),  
 260.
- Smith, T. P. (托馬斯斯密斯), 257.
- Socrates (蘇格拉底), 5.
- Soddy (索提), 210.
- Söderbaum, Life of Berzelius, 105.
- Sodium, isolation (鈉, 其隔離), 83.
- Solutions, view of Arrhenius (溶液, 阿  
 累尼烏斯之見解), 230.  
 of Berthollet (柏雷之見解), 57.
- Specific gravity, Archimede: (比重, 阿  
 基密提), 6.
- Specific heat, 比熱, 93, 127, 133.
- Spectra of X-rays (X-射線譜), 247.
- Spectroscope (分光鏡), 17.
- Spintharoscope (閃爍鏡), 242.
- Spiritus nitro aerius, of Mayow, 28.
- Spontaneous generation (自然發生), 187.
- Spring of air (著作), 26.
- Stahl, Georg Ernst (佐治埃恩斯特斯塔  
 爾), 18, 28, 47.
- Stas (斯塔斯), 156.
- Statique chimique, 55, 59, 59.
- Steel, early use in Egypt (鋼, 古時埃及  
 用途), 1.
- Stereoisomerism in inorganic chemistry  
 (無機化學中之立體異性), 208.  
 Van't Hoff (凡特荷夫), 191.
- Stillman, Story of Early Chemists, 8.
- Stoichiometry, Richter, 58.
- Stone, the philosophers (寶石, 哲學家),  
 10, 11, 14.
- Structural formula, Couper (構造公式,  
 庫柏), 151.
- Structure, of crystals, atomic (結晶之原  
 子構造), 249.  
 in organic chemistry (有機化學中之  
 構造), 191.
- Sublimation (昇華), 13.
- Substance (物質), 4.
- Substitution, Dumas (置換, 杜馬), 119,  
 121.  
 Frankland (佛耶克蘭), 114.

in salt formation (鹽生成時之置換),  
123.  
Sugar inversion, Wilhelmy (糖之轉化,  
威廉密), 222.  
Sulfur, an element (硫, 一種元素), 14,  
16.  
Sulzer (蘇爾則), 76.  
Sun, symbol of gold (日球, 金之象徵),  
14.  
Sylvius, François le Boe (夫隆薩勒菩伊  
西爾維阿斯), 23.  
Symbols, of Berzelius (柏齊利阿斯之符  
號), 94.  
of Dalton (道爾頓之符號), 66.  
syntheses, Berthelot (合成, 柏特羅), 179.  
Wöhler (弗勒), 114.

T

Tables of affinity (親和力表), 31, 32.  
Tablet, the Emerald (綠柱玉碑), 12.  
Tacchiniius, Otto (俄托, 塔舍尼阿斯), 23.  
Tartaric acid, is merism of (酒石酸之異  
性體), 110.  
Work of Pasteur (巴斯忒之研究),  
183.  
Tautomerism (互變異性), 195.  
Terrapungus of Pecher, 28.

Tervalent carbon (三價碳), 94.  
Thales of Miletus (邁利塔斯之塞利斯),  
2.  
Thénard (泰那爾), 68, 83, 87, 91, 105,  
183.  
Theophrastus (西俄夫拉斯塔斯), 20.  
Theory, acetyl (乙醯基說), 117.  
of acids, Berzelius (柏齊利阿斯之酸  
之理論), 100.  
Davy (得維說), 87.  
Lavoisier (拉發西挨說), 84.  
Liebig (利俾喜說), 125-126.  
atomic (原子論), 4, 61-67, 241.  
of atomic disintegration (原子蛻變  
說), 240.  
benzene (苯說), 193.  
chlorine (氯說), 100.  
of electrolytic dissociation (電解離  
說), 224, 231.  
ethyl (乙基說), 115.  
etherin (以太基說), 114.  
muriaticum (鹽素論), 83.  
nucleus (核心說), 119, 132.  
of organic acids, Lavoisier (拉發西  
挨之有機酸理論), 112.  
of phlogiston (燃素論), 28.  
radical, first (第一根說), 117.



- second (第二根說), 135.
- of residues (剩餘說), 135.
- type, of Dumas (杜馬之模式說), 119.
- of Gerhardt (該爾哈特之模式說), 159.
- Thermo chemistry, studies by Berthelot (熱化學, 柏特羅之研究), 180.
- Thermodynamic school of thought (熱力學派), 4.
- Thompson, Benjamin (本哲明托姆普松), 38.
- Thomsen, Julius (朱利阿斯托姆森), 180.
- Thomson, J. J. (托姆松), 242.
- Thomson, T. (托姆松), 69. 72.
- Thorium, radioactive transformation (鈾, 放射性變化), 259.
- Thorndike, history of magic and science, 7.
- Thorp, essays, 32.
- life of Davy (得維之生活), 91.
- of Dumas (杜馬之生活), 118.
- of Lavoisier (拉發西挨之生活), 54.
- of Priestley (普利斯特利之生活), 44.
- of Wöhler (弗勒之生活) 118.
- Thoth, Egyptian God of Wisdom (托特埃及文曲星), 12.
- Tilden, famous chemists, 105.
- Tin, calcination of, Lavoisier (拉發西挨之錫之烘煨), 47.
- represented by Jupiter (木星表之), 14.
- Titanium, studies by Wöhler (鈦, 弗勒之研究), 167.
- Torquet de Mayerne (托開得馬顏), 22.
- Torrucelli, discovery of barometer (托利徹利, 氣壓計之發明), 26.
- Transference numbers (遷移數), 225.
- Trevisan, Bernard (柏那特累維桑), 17.
- Triads of Dobereiner (得培賴納之三元素組), 118.
- Trichloroacetic acid (三氯乙酸), 119, 144.
- Triphenyl methyl (三苯甲基), 191.
- Trismegistos, Hermes (赫美斯特里斯美基斯塔斯), 12.
- Trivalent carbon (三價碳), 194.
- Tyndall, life of Faraday, 91.
- Type, ammonia (氨式), 116, 150.
- hydrochloric acid (鹽酸式), 138.
- hydrogen (氫式), 158, 150.
- methane (甲烷式), 150, 194.
- water (水式), 158.

Type theory (模式說), 119, 118, 143.

Type, mixed (混合模式), 149.

multiple (複疊模式), 148.

U

Unitary theories (一元理論), 120.

United States, chemistry in (美國之化學), 256.

Urbain (烏班), 219.

Urea, synthesis by Wöhler (弗勒之尿素合成), 113.

V

Valence, Frankland (價, 佛郎克蘭), 146.

theory transition from type theory (自模式說至價說之轉變), 143.

Valentinus, Basilius (巴西利亞斯發楞泰那斯), 13.

Valli, experiment with frogs (發利, 蛙作實驗), 77.

Van Helmont (凡黑爾蒙特), 18, 22, 32, 187.

Van't Hoff (凡特荷夫), 191, 218, 230, 232, 233.

on osmotic pressure (滲透壓研究), 230.

Van Troostwijk (凡特羅斯特維克), 78.

Vapor density (蒸氣密度), 133, 205.  
as measure of molecular weight (用作分子量測定), 112, 126, 134, 136, 152.

Vauquelin (佛格倫), 55.

Velocity of hydrolysis (水解之速度), 231.  
of ions (離子之速度), 227.  
of sugar inversion (糖之轉化速度), 231.

Venus, symbol for copper (金星, 銅之象徵), 14.

Vinegar (醋), 1.

Vital force (生活力), 113.

Vitrefiable earth (玻璃狀之土), 28.

Volhard (佛爾哈德), 118, 178.

Volta (佛爾塔), 74, 76, 77, 88, 233.

Volta's pile (佛爾塔電堆), 78.

Volume. atomic, curve (原子體積曲線), 13, 6.

of combining gases (化合氣體之體積), 8.

Vries, de (得夫利斯), 229.

W

Waage (威波), 222.

Waite, A. E., books, 18, 24.

- Walden reversa' (翠爾登自蝕), 201.
- Wallach (高拉)
- Water, basic (鹽基性水), 124, 125.  
 composition, Cavendish (水之組成, 卡文提什), 36.  
 Dalton (道爾頓), 67.  
 Lavoisier (拉發西拔), 48.
- of crystallization (結晶水), 112, 125.  
 Werner (弗納), 207.
- electrolysis, Nicholson and Carlisle (水之電解, 尼科爾松與卡來爾), 78.  
 Davy (得維), 83.
- hydrate, 126.  
 proof of formula (其公式之證明), 138.  
 as primordial substance (作為萬物之始), 3, 16, 22.  
 supposed change to earth (水之變為土之猜測), 46.  
 type, Williamson (水式, 威廉松), 138.
- Weisbach (淮斯巴克), 216.
- Weltzien (未特才恩), 154.
- Werner (弗納), 191, 200, 208, 209.  
 on metal ammonias (其銻氨研究), 201.
- Whewell, some culture of electrolysis (休埃爾, 電解之命名), 99.
- Wilhelmy, on sugar investigation (威廉密糖之研究), 222.
- Williamson (威廉松), 127, 139, 148, 151, 2.7.  
 work on ethers (醚之研究), 136.
- Willstätter (威爾斯塔特), 196.
- Wilson (威爾遜), 242.  
 Life of Cavendish, 44.
- Windler, C.H. (Wöhler, 文特勒), 120.
- Wine, early preparation of (酒, 古時之製取), 1.
- Winestone (酒石), 17.
- Winkler, Clemens (克雷門斯文克勒), 215.
- Wislicenus (維斯利曼), 193.
- Wöhler (弗勒), 104, 105, 107, 114, 118, 143, 173, 178, 200.  
 and Liebig, benzoyl (弗勒與利俾喜, 苯甲基), 115.  
 friendship (二人之友誼), 109.  
 reminiscences of Berzelius (柏齊利阿斯之回憶錄), 104.  
 synthesis of urea (尿素之合成), 113.
- Wollston (武拉斯吞), 72, 105, 113, 128, 153, 134.

equivalents (其當量), 72.

Woodhouse, J. (武德豪斯), 255, 257.

Work, principle of maximum (最大工作原則), 81.

Wurtz (浮茲), 139, 147, 154, 162, 194, 256.

on amines (胺之研究), 136.

on glycols(二元醇之研究), 136, 179.

### X

Xe.on (氙), 213.

Xenophanes 塞諾法尼斯), 3.

X-rays (X-射線), 237, 241, 245.

spectra (X-射線譜), 248, 251.

### Z

Zinc alkyls (鋅基鏷), 145.

Zosimus of Panopolis (巴諾波利斯之索西馬斯), 11.

Zymase 醱酵素), 18), 86.

