



百 科 小 叢 書

化 學 小 史

程 李 胡
瀛 續 榮
章 祖 銓
著

王 雲 五 主 編

商 務 印 書 館 發 行



百 科 小 叢 書

化 學 小 史

程 瀛 章
李 續 祖
胡 榮 銓

王 雲 五 主 編

商 務 印 書 館 發 行

化學小史

目次

第一篇	化學之起源	一
第一章	古代化學	一
第二章	鍊金術	三
第三章	醫藥化學	四
第四章	燃素時代之化學	七
第五章	近代化學	一二

第二篇 分門化學史……………二〇

第六章 無機化學史……………二〇

第七章 分析化學史……………三四

第八章 有機化學史……………四〇

第九章 物理化學史……………四六

化學小史

第一篇 化學之起源

第一章 古代化學

上古哲學史中，嘗有物質構造原理之記載，雖散漫而無統系可言，然其影響於後世者則甚偉大。化學上最重要之見解發生於西元前五世紀，其時希臘有俺披鐸黎（Empedocles）氏，根據東方古學者之意見，立四原質——氣，土，水，火——之說。謂此四者各不相關，而宇宙萬物本之以生。厥後亞里斯多德（Aristotle 西元前三八四—三二二年）加入第五種原質，曰烏齊（ousia (ουσία)）謂此要素佔據無限空間而不可捉摸，存乎萬物之中而為其英華云。中古時代之學者，對此第五要素之意見分歧，莫衷一是。且有以為真正物質者。據亞里斯多德之意，四種原質並非絕對不同。祇因

所具不重要之性質有寒，溫，燥，濕之別，各得其一偏，遂成土，火，風，水。其實宇宙間真正之原質，一而已。自是以還，鍊金術士，因之而欲使金屬互變。但其結果則終成泡幻。雖然，一元論之淵源，不始於亞里斯多德而實始於德謨頡利圖（Democritus 西元前四六〇—三七〇年）氏。氏謂物質皆由一種相同之原子集合而成。而物質之所以呈不同之現象者，祇因所含原子之形狀大小有別耳。此種學說賴有今日原子電子等學之發達，始得其歷史上之地位焉。綜觀事實，可知古人對於化學科學上之建設，並無赫赫之功。蓋當亞里斯多德之世，人之智識未充，雖容量重量之別尚難判斷，吾人欲責其解釋化學之真理，何異緣木求魚哉！

雖然，古時號稱智慧之流，對於科學之哲學，既無多大成績，他如良工巧匠以及僧人醫師之輩，由經驗所得，撫取當然之現象，拾而存之，記錄於冊，反足為後世化學科學之羸淺基礎。此種當然之化學智識以埃及人為獨多，經猶太人，腓尼基人（Phoenicians），輾轉而入希臘，羅馬。金，銀，銅，鐵，鉛，錫，汞等金屬之冶鑄，以及數種合金之配合，其法由來甚古，無史可徵。埃及人早知製造玻璃之術，且能製顏色玻璃。用氟化金屬為玻璃顏料之法，即由其發明。於陶器上亦能上極光鮮之彩釉。用媒染

劑以染各種纖維之法，亦於古代發明。埃及，腓尼基，猶太等國人發見多種無機及有機染料。吾國與埃及則爲應用醫藥之首創者。

第二章 鍊金術

鍊金之術亦始於埃及。此係一種欺人之技，謂可以賤金屬而製金銀。此術之起，由於片面觀察及誤解學理而成，並利用世人惟利是圖之觀念，故人之被此騙術所誘惑者，凡數世紀；而科學之進步以及有用之技能乃無由發達。例如冶金染色等術，埃及發明，遠在太古，然至中世紀時尙未有所改進，此其證也。但就另一方面言之，此種虛幻的探討亦嘗有功於世。蓋術士於訪求金丹之際，偶得多種新物質之製造方法。各種手術，尤多改良之點，與後世學者以研究之捷徑，其功不可滅也。鉍，銻，二種原質；硫酸，鹽酸，硝酸無機酸；氫化銻，碳酸銻，硝酸鉀，硝酸銀等鹽類，皆爲鍊金術士之發明品。他如汞，銻等之多種化合物，皆由術士首先製造而詳明其性質，是爲術士對於後世絕大之貢獻。不過當時對於事實之解釋恆多錯誤，如謂物質多含硫磺等類之說，固屬荒謬，然當時佐證不全，其錯

誤自無足怪。鍊金術士對於炭化物亦致力不少，頗有欲爲後世有機化學立一基礎之傾向。彼等發明蒸餾法，以使醋酸液變濃。又製醋酸鹽數種，且能深明其反應。有數種由有機體衍化之物，在當時已曾用於醫藥。但遲至醫藥化學時代，製藥一門始爲醫學之附屬事務。鍊金家之惟一目的，即在點鐵成金與長生不老。此種妄想，直至中古醫藥化學之末期，尙未完全消滅。今之抱唯物觀者，素以漠視純粹科學爲務，於此亦應稍有感悟。一千六百餘年之化學史，已明言點金乏術，不老無方。夫黃金長壽，固利之至大者也，術士既不能力致，化學家乃轉而置實利二字於不顧。然不及三百年，純粹化學之基礎，竟與天文理算相埒；而無形之中又爲人類增無量之福利。實利家當知所從矣。

第二章 醫藥化學

歐西第一醫藥大家爲德人巴拉賽爾士 (Paracelsus, 1493—1541) 氏。謂化學之目的不在鍊金而應在療病。然氏與鍊金術士之意見，亦有相同之處，謂萬物皆由硫汞鹽三者集合而成。若三者於生物體內一失平衡，則疾病起矣。惟化學方法可以療之。巴氏遂置身於製藥醫病之事業中，結

果竟能妙手回春，名乃大震。惜無虛心應世之功夫，致遭人之疑忌。一般舊派醫師，反對之尤烈。氏之名譽與營業乃大受影響。雖然，其所志竟成，而金丹之說大受轟擊。藥學與化學之間遂生密切之關係。醫學乃自數世榛蕪而達於治隆之境。巴氏之功，不亦偉哉！

繼巴拉賽爾士而起者為馬顏 (Turquet de Mayerne, 1573-1655) 安德維 (Andreas Libavius, ?-1616) 克洛爾 (Oswald Croll) 凡明齊赫 (Adrian Van Mynsicht) 及著名之比人凡赫爾夢特 (van Helmont, 1577-1644) 諸氏。凡赫爾夢特不特深知人生之健康或疾病惟化學作用是賴，且放棄巴拉賽爾士硫汞鹽三素之謬見；採實驗法以研究醫藥真理，而促科學醫學之發達。氏更有一種重要之見解，謂氣體不能認為僅係空氣一種，如空氣，碳酸氣，氫氣，沼氣，二氯化硫氣皆各不相同。氏並以特例略言物質在世界中不生不滅之理。其言曰：『物質因種種化學變化而改其原狀，吾人或能以其所成之結果物，令之完全還原。』惟氏仍信黃金可由人造之謬見。且謂納敗布麵粉於吊桶之中，騾鼠可自然生出，其虛妄有如此者。在醫藥化學時期中重要人物應一提及者為錫爾維烏斯 (Sylvius, 1614-1672) 及塔社尼烏斯 (Otto Tachenius) 兩氏。錫爾維烏

斯氏，係闡發呼吸與燃燒爲相同作用之真銓之第一人。氏首先察出動脈及靜脈之區別，並知動脈之所以顏色鮮明實由於空氣作用之故。胃中消化亦由其說明爲一種化學反應。其門人塔社尼烏斯爲首先證明鹽爲酸與鹼配合之結果物者。塔氏研究多種物質以明其成分及性質，發明數種定性分析之方法，並亦有屬於定量分析範圍中者。氏固親自鑑定鉛被氟化後所增之重量。

醫藥化學時期，在化學史中佔有重要之地位。在此時期之初年，有多數富於思想之人能卓立己見，推翻前此之謬說；且具鑒別真偽之科學精神。故自醫藥化學時期以後，化學乃漸有進步。但今人對於此時期所應感激之處尙不僅此一端。蓋醫藥化學家因爲建立近代化學之基礎者，而同時致力於各項工業之人，與工業化學有密切關係，其功不可泯也。工業家之最顯著者爲德人阿基柯拉 (Georg Agricola, 1490—1555) 法人帕利栖 (Bernard Palissy, 1510?—1589) 及德人格勞柏 (Rudolf Glauber, 1604—1668) 諸氏。最偉大之功業在採礦及冶金兩門中。對於採礦一業，阿氏引用多種科學方法，在冶金術中亦有發明或改良之處。並著有專書，爲冶金學專書之始，復將各種礦物依其性質如顏色或硬度等，分類而成一適於實用之統系。帕利栖鑒於鍊金術士舉動之

妄誕無稽，乃躬自實驗，研究製盜之術。並發明數種有價值之彩畫及上釉之法。格勞柏改良染色法並製成數種有用之鹽類。其中最著名者為硫酸鈉（即格勞柏鹽）他如鋅，錫，砒，銅，鉛，鐵，等質之氫化物，及硝酸銹，吐酒石等，皆為其所創造。氏深明變化中反應之理。所可怪者固執鍊金之見以終其生。雖能理解反應而未能破除妄念，斯亦奇矣。在醫藥化學時期，玻璃器具之製造異常發達，而酒之釀造同時亦極有進步。蓋製酒工業已始於十五世紀之末葉，正醫藥化學肇興之時也。

十七世紀之中葉，醫藥化學突然衰落，此固意中事耳。蓋真正醫化學之發達斷不能在解剖學及生理學未發達之先，亦不能在化學未得穩固之基礎以前。若吾人細尋史乘，知當時醫藥術士對於近世化學之結構，所貢獻者甚少。雖彼等趨重實利，然其實實際上之成績，仍屬有限。此時期在歷史上之要點，在其對於前此謬見之革命精神及變更化學之研究方法已耳。

第四章 燃素時代之化學

在十七世紀，有英人波義耳 (Robert Boyle, 1627—1691) 者，發闡空前之理解，推見化學變

化內容之真詮。深知化學應爲一門獨立之科學，不得因其應用之處而加以區別焉。如是則一切化學現象可歸納於一途而相互之關係始明。氏嘗主張化學之原質，實爲竭人之能力方法而不能分爲更簡單之物質。此種界說，於實際上爲必須而亦足以應付科學之目的；但並非承認原質爲絕對之單體。其科學精神之所以受後世景仰者，殆爲此耳。雖然，氏固承認金屬爲原質者。由乾餾木材所得之物則爲化合物。當時一般學者皆以爲乾餾之結果物爲原質，而氏則以實驗之明證力駁其非；更進而言化合物與混合之區別。其言曰：『化合物之性質與其所含之各組成之性質絕不相同，而混合物中所含之成分，則未嘗因混合而失去其本來性質之絲毫。』氏常以誠意告誡一般化學家，勿自任意立說或杜撰原理。蓋理論雖爲不可少之工具，然必須以事實證明，方可持久。

波義耳氏之見解，現爲世界學者所推崇。設氏更進而創立定量實驗法，則世必尊氏爲化學之始祖矣。此氏之所未爲，而吾人今日爲之惋惜不已者也。然在當時各種氣體之性質尙未明了之前，固亦難於實驗，以致學者不能尊重氏之告誡而任意立說，與事實相左。有名之燃素說(Phlogiston theory)，乃自一千六百五十年以後，風靡於歐洲學界者，凡一世紀之久。在此黑暗時代中，化學家

固莫不注意化學變化中最重要之作用，即今日吾人之所謂氧化作用者。當時認氧化爲燃素作用。其解釋之法，謂有燃素者常存於物質之中，一經在空氣中燒熱，則離物質而去。若以金屬之燒過者還原，則燃素亦同時復返。此說之原，或出自鍊金家；而始用此名以解釋現象者，爲柏赫 (Becher, 1635—1682) 氏，柏氏所用名詞爲 *terra pinguis*。後由德人斯楊爾 (Stahl, 1660—1734) 氏改之爲 *phlogiston* (燃素)，並由玄想擬與種種性質，爲當時學術界所公認。

欲得燃素說之簡切敘述，極爲困難。蓋當時之迷於此說者爲一般優秀之士，不難以妙詞自圓其說。燃素派學者之弱點，在無定量的精密。定量觀念，已爲當時物理學者所推重，而化學家則尙莫解其爲何。設明乎物體真正重量及其比重之別，必知水汽雖輕於空氣，然若使之加入他種物體，則必使後一物體加重，蓋因水無論爲液爲汽皆有其重量也。斯楊爾氏謂欲使灰 (*calx* 卽今日之氧化金屬) 變爲金屬，必須加入燃素云云。至還原時之重量減少，氏亦深知之。但氏於解釋燃燒或還原諸現象時，僅言燃素較空氣爲輕。至於加入物質何以不使原物加重而反使之減輕，則氏不能詳其所以然。後有毛維歐 (Morveau)，馬愷爾 (Macquer) 諸氏，曾思所以補斯楊爾氏之缺點，謂燃素

之重量小於無量，誠奇談也。斯楊爾氏試驗炭與金屬灰同燒時，嘗見炭雖失去而金屬乃由是還原，是必炭所含之燃素加入金屬灰為無疑。因以炭為完全燃素所成。英人卡汾狄士 (Cavendish) 又嘗知金屬物溶於酸中則散出燃氣（其實為氫），乃唱言是即斯楊爾氏之燃素。蓋金屬遇酸乃將燃素放出，其原含有燃素，自無疑問。惟其所不能自圓其說者，在何以金屬變灰僅能於空氣內成之，若無空氣，燃燒則即行中止，又何故耶？斯楊爾氏之門人則謂欲令金屬散出燃素，必有相當之媒介物吸收之，若無空氣為其媒介，則自不能散出。然思想界中，終有不滿意於此者。荷蘭部耳哈味 (Boerhaave) 氏者，即反對斯楊爾氏之一也。部氏著有化學初步 (Elementa Chemiae, 1732) 一書，以申其說。世採是書為教本者凡數十年。氏謂金屬之成為金屬灰，係由於吸收空氣中某種物質所致。氏蓋深知變化時之增加重量及無空氣不生變化兩種事實，係一而非二。波義耳嘗謂增重之故，為燃燒時物質吸收熱量所致。部氏亦不依附其說。乃用天平以證明物質在冷時或熱時重量完全相同，故熱無重量。

欲革除燃素之說，有兩種事實必須澈底明晰，方為有效。第一為普通氣體之性質。第二為尋常

化學變化所附帶之重量變更。所謂普通氣體者，即碳酸氣，氫氣，空氣是也。至化學變化上之重量變更，欲求準確，則非用天平不可。碳酸氣一物在凡赫爾夢特氏時已知之，惟一般化學家尙不能明其真性，僅認之爲不潔之空氣而已。至一七五五年，布拉克 (Joseph Black) 始將其製出而說明其性質。柏格曼 (Bergman) 之研究，至一七七四年始完竣。氫之性質及其存在，波義耳，部耳哈味，馬約 (Mayow, 1669) 諸氏皆曾研究之；但其純淨體則於一七七四年爲美人普里斯特利 (J. Priestley, 1733-1804) 及瑞典人社勒 (K. W. Scheele, 1742-1786) 各自製出。氫氣係於一七七二年，經喇得福德 (Daniel Rutherford) 由空氣中分出。至氣體化學所用之器具及手術，係由波義耳，黑爾茲 (Hales)，得拉忙 (Moitrel d'Element)，布拉克與普里斯特利諸氏逐漸研究而得。在水銀面上集取氣體之法，則爲普里斯特利所發明。蓋氣體之能溶於水者甚多，不得不以此法補救其缺憾。但鑑定氣體成分最精確之器具以及倡用分析天平，則係法國物理家兼化學家拉瓦節 (Lavoisier) 之功。

吾人於敘述近代化學發達以前，須將燃素說時代中化學工業之成績，略爲記述焉。此時期中

雖有基本學說上之誤會，然化學與化學工業均有相當之進步。波義耳及康克爾 (Kunckel) 有改良冶金及製造玻璃等法。柏格曼，甘因 (Gahn)，林門 (Rimman)，累奧睦耳 (Réaumur) 諸氏則研究改良鋼鐵之製造，於工業上極有成績。斯楊爾，社勒，海勞特 (Hellot)，馬愷爾以及同時之化學家，於發明幾種新染料之外，並改良染法。鋅之提鍊，由馬格喇夫 (Marggraf) 爲之改良。其大規模製造廠則於一七四三年始設於布里斯它爾 (Bristol)。硫酸製造始於窩德 (Ward) 氏。鉛室之用，則爲洛巴克 (Roebuck) 氏所創 (一七四六)。一七四七年馬格喇夫發見甜菜糖，但製糖工業，則始於十九世紀之初年。在此時期中，有多種物質引爲療病之用，而社勒氏則發見多種炭化物焉。

第五章 近代化學

依一般化學史家之分期方法，則近世化學始於十八世紀之末葉，而燃素說時代則不在本期之中。然吾人於詳考燃素學說著述時，當覺吾人今日之原理，彼時人士並非完全不明。燃素學者深信物質不滅之性；即分子原子等解釋，亦未嘗無痕跡可尋。第當時之科學智識，不得視爲真正之科

學。蓋雖有提綱挈領之聰明與搜羅事實之技能，然尙乏數學觀念與夫科學方法，致不能使原理事實異途同歸，以構成有系統之科學。有以原質爲化合物，亦有以化合物爲原質。視分解爲化合者有之，視化合爲分解者亦有之。顛倒迷離，莫明真象。至拉瓦節氏出，始趨入條理之途而成科學的化學。

拉瓦節 (1743-1794) 天資聰穎，幼受數學及物理之訓練，養成準確權量之腦筋，並與當時大數學家大物理家互相磋磨，爲科學史罕見之人物。於一七七〇年，卽從事於整理化學上之數量問題焉。當時人知玻璃器皿容水而經久沸之後，則有砂土之沉澱見於器底；於是人恆視此爲水能變土之明證。拉瓦節氏乃重爲之試驗，預權其器，沸後又復權之，察出沸後之土及燒過之器之合量，與原來玻器之重量，無或少異。乃宣言土質之來，非自水中而實自玻璃器也。一七七二年，氏復用此法以研究金屬成灰之原由。其觀測之結果，於一七七四年印行於世。聲稱若以錫裝入滿貯空氣之瓶中封緊燒之，則錫可成灰；燒前燒後瓶與內容之總重量不改。若將燒瓶啓開，則空氣衝入，而瓶及其容物之量亦驟然增加；增加之量，適等於原用之錫與所成錫灰二者重量之差。由此種觀測，拉瓦節氏乃確定金屬之變灰，附有吸收空氣作用。所謂燃素云者，與此無關。氏深知天平之於化學家無異

望遠鏡之於天文家，蓋無此不足以明變遷之真象。賴天平所證明之質量不滅原理，應為化學之基礎。當普里斯特利及社勒二氏發明氧氣之時，彼等以為此氣即空氣中吸收燃素之原質。嗣經拉瓦節證明此氣雖在空氣中，惟金屬在變灰時，此氣並無燃素之吸收；而金屬所吸收者即此氣耳。氏並認定此氣能與硫，磷，炭，等一切可燃之物化合，因其結果所成之化合物皆帶有酸性，故名此氣為 oxygen（氧氣，希臘文酸素之義）。拉氏謂氧氣為酸中不能少之物（按此說經半世紀後始棄而不用）。氏並證明二氯化炭為炭與氧之化合物，同時卡汾狄士發明氫在氧中燃燒結果所成為水。拉瓦節即宣言水非原質而為氫氧二氣之化合物。氏又謂有機體燃燒所得之化合物為二氯化炭及水。而呼吸亦為有機燃燒之一種。

拉瓦節氏除去一切虛妄，本乎實驗科學之精神以解釋真理。然在當時並不受一般名流之嘉納。蓋以時人久習於丹氣燃素之說，固執夢想而不悟。學者中如普里斯特利氏雖發明氧氣，然堅持燃素成見，至死不附新說。但拉瓦節持衆醉獨醒之概，將其研究所得，宣傳於科學界中。終能親見其道之昌而紛紜以解。氏乃進而規定氧，氫，炭，硫，磷及一切單純金屬為原質，水及一切氯化金屬為化

合物。惟其規定中尚有未完善者。觀於一七八七年氏所定之表中，光熱，石灰，鉀鹼，鈉鹼等，皆認為原質，而以氫為氮之化合物等。是其缺點，亦無庸深諱。然此種缺點於化學進步上無甚滯礙，不能以一失掩大功也。逮十九世紀之初年，化學上前此之錯誤復大行更正。〔大部分皆英人德斐（Sir Humphry Davy）之功，〕基礎益形堅實。蓋在此時期中利希脫（Richter, 1762-1807）發明倍數比例定律。一八〇四年英人道爾頓（Dalton）用演繹法重行研究此律，且以實驗證明之。於是原子說與化合成分間之關係，始得成立。

自各種金屬與其所成氮化物之關係明確以後，拉瓦節及其他化學家，推想一切未經析出金屬之氮化物，思欲一窮其究竟，於是將氮化物分析以期發見新金屬。十九世紀之初年，德斐以電流治理化合物而研究之，一八〇七至〇八年間，氏獲得電解之結果而製出苛性鈉及苛性鉀。又由苛性鈉及苛性鉀分出金屬鉀及鈉焉。同時西貝克（Seebeck）以同一方法，分出鈣，鋇，鎂，鎂等原質，惟其所得出者，係與汞相組合而成之汞合金。德斐氏又由此種合金中分出此四原質之單純體，而命以今名。德斐於研求金屬物之餘，並及非金屬諸物體。氫之發明雖在一七七四年，但皆視之為氮化

鹽酸，而不知其爲原質。一八一一年，德斐氏始表明其原質性。未幾庫耳他 (Courtois) 發見碘。德斐證明碘與氫之性質十分相似，故亦認之爲原質。德氏又定氫氟二氣爲原質（因氟化氫及氫化氫或其他氟化物及氫化物性質之相同。）然氟之單純體於一八八七年始行析出者。綜觀德斐氏之貢獻極屬可貴，蓋氏所發明之物質皆係化學中之最普通者。設吾人不知其存在或不明其性質，則今日之化學果何如哉！

二元說 德斐氏本乎電解之觀察，倡一電化新說，即今日所稱之二元說是也。嗣後瑞典柏濟力阿斯 (J. J. Berzelius, 1779—1848) 因而擴充之。按德斐氏謂凡二原質之原子相遇時，各得相反之電荷 (charge)，因異性電荷之吸力，乃合成化合物。柏濟力阿斯之說，與此略有不同，謂原子本有電荷，並非因與別一原子相遇或化合而生。因原質之原子皆有電荷之故，各原質乃有一定之電化次序。氫爲極端之陰電質，鉀爲極端之陽電質，氫則介乎陰陽二者之間而性屬中和。氫與陽電原質化合而成鹽基，與陰電原質化合而成酸。但鹽基與酸並非中和者。鹽基顯陽電性，酸則顯陰電性，是以鹽基及酸二者在化學上勢不相容，必行化合而成鹽。若以強力電池之二極伸入鹽液之中，鹽

中之鹽基受陰電之引力較酸之引力爲大，而鹽中之酸所受陽電之引力較鹽基之引力爲強；於是電解作用發生，鹽基集於陰極之上，而酸集於陽極上矣。總括柏濟力阿斯之說而簡言之即：（一）氫爲鹽基，酸，鹽，三者所不可少之物；（二）鹽基，酸，鹽，三者之構造皆不外二部，一荷陽電，一荷陰電；（三）所謂親和力（affinity）者，即異性電荷之相吸而已。初時柏氏所持之理皆根據於拉瓦節氏之說，嗣因德斐證明氫及氧皆爲原質，且氫，氧，與氫所成之化合物，如鹽酸及碲精等物或爲酸或爲鹽基，而其中並不含氮。凡此種種皆與前此之說衝突。於是柏濟力阿斯學說遂根本搖動，而一般人皆以德斐氏之說爲準則，雖柏氏亦服從之（一八二〇年）。然柏氏之電化學說，並不完全失敗，而二元說乃得存在於化學界中，以解釋一切化合現象。不過十數年後，柏氏之二元說，又受新事實之攻擊。其最顯著者莫如鹽類之電解，依柏氏說，則鹽經電解應成爲二種氮化物。然此時證明分解之後，實成金屬及酸根兩部。例如硫酸鉀（ K_2SO_4 ）分解成爲 K_2 及 SO_4 而並非 K_2O 及 SO_3 。如柏氏所言者。硫酸鉀係由金屬鉀及硫酸根 SO_4 所化合而成者。化學家至是始得兩個結論：（一）酸並非由氮及一陰電原質所化合而成，乃係由氮及陰電酸根所化合而成者；（二）鹽並非由二種氮化物（如

K_2O 及 SO_3 之類) 所化合而成, 乃係由金屬原質與陰電酸根所化合而成。由第一個結論, 及德斐氏所發見鹽酸所含無氮有氫之事實, 可知氫實酸中所不可少之物, 此說後經格累姆 (Graham) 及利比喜 (Liebig) 二氏, 由研究多鹽基酸 (poly-basic acids) 之結果益信。但當時柏氏仍堅執其二元舊說, 不肯少改, 且以其聲望之隆, 影響所及, 足使上述之兩個結論不得人之承認者數年。舊說最後所受之攻擊, 係由於新起之有機化學, 蓋當時二元說亦嘗用以解釋有機物之構成也。在西元一千八百三十餘年間, 勞郎 (Laurent) 與杜馬 (Dumas) 發見一組事實, 在有機化學中極為重要。二氏謂氫或其他原質可以代有機物中之氫, 而衍化物之性質不致十分改變。在此種衍化物中, 氫與氫所荷之電有陰陽之不同, 而能與分子之同一部分化合; 然則此一部分分子之究荷陽電或陰電, 無區別之可能。故前之所謂化合物者由於陰陽二部結合而成之說, 更不足信矣。此種證明雖足使二元說失望, 然年高望重之柏氏仍固執其說而不屈。但不數年二元說終遭摒棄而無復問津者。因二元說之爭執, 化學家有持極端之一元說者, 謂化合物之分子, 其組織有若太陽系。各行星因引力而綴為一體, 其中無對峙不同之部分或賦有不同之能者。此種一元之見解, 至今日尙未完全消

。然時變事遷，吾人覺此種極端一元說之不適當處，正與二元說之弱點相等。夫各原質所具電性之不同，在今日已無疑義，並能以數量表之。原子電性雖與其引力有關，然與原子間發生吸引之能，絕非一事。至於一元二元之說，尙爲問題之未得適當解決者也。

第二篇 分門化學史

第六章 無機化學史

無機化學之最早發明遠在古代冶金，醫藥，及各種化學藝術中。埃及人由熔化各種鑽石而獲得銀，鐵，銅，鉛，鋅，錫等金屬；不過當時所得並非全為單純體，有係合金者。汞之發見則在西元前三百年以前。玻璃製造亦始於埃及，其製造所需之鈉鹼，於湖濱得之，其鉀鹼則於植物灰中得之。當時物質之用作顏料者，據普林尼 (Pliny) 所記，有白鉛，硃砂，銅綠，氮化鐵等；此種物質用於玻璃及瓷釉等極為適宜，故已有方法製備之。銹化物亦為當時所知；而明礬在古代已用為媒染之劑。埃及人最重視方鉛礦 (galena)，醫藥及化粧品皆用之。他如鷄冠石，雄黃，密陀僧，明礬，硝石，鐵銹等亦常用為藥劑。其後阿拉伯人及鍊金術士欲比較物質之性質，乃發明鹼鹽等名詞。無機酸如鹽酸，硝酸，硫酸，

以及王水（鹽硝二酸之混合物）皆為彼輩所發明。藍礬，硝石，氫化銦，碳酸銦，硝酸銀等亦皆漸聞於世。汞化物，如氯化汞，氫化汞，硝酸汞，硫酸汞，皆因醫藥上之重要而為世人所注意。銻，鋅，鉍，砒，等原質之性質及化合物，古時亦頗知之。此外許多原質及化合物，皆曾引起當時鍊金術士之研究，但以傳述龐雜，無確實證據可資考鑑。

迨製藥化學時代，術士方法漸趨改良而有所發明。格勞柏發明由石鹽及硫酸製造鹽酸法，與近世吾人所用者無異。格氏又由硝石及三氯化砒以製硝酸。立巴維發明用蒸餾法可由多種物質製出硫酸，如明礬，藍礬，硫磺等物與硝酸起作用皆可。鋅，錫，砒，銅等之氫化物，先時係由金屬與昇汞同熱而成；故當時有鋅，錫，等金屬含汞之說，後經格勞柏氏證明，此種氫化物，可以各該金屬溶於鹽酸中而成。自此時始，凡物質之有工業上或醫學上之價值者，皆引起科學之研究。特別注意者為鉀，鈉，銦三原質所成之鹽，不過當時不能區別鉀，鈉二原質之化合物。至十八世紀，茫梭 (Duhamel de Monceau, 1700-1781) 始檢定二物之異同。但當時對於鹼土金屬則未加以何種考慮，如認石膏為石灰化合物之類。硝酸鈣及氫化鈣二物，至十七世紀始有人知之。在此時期中，化學之趨勢係為

改進鍊金術而期其發展。因此而啓發之研究問題不少，惟除鹽類之見解何屬真確外，他無何種有價值之原理產出。

一六六九年，漢堡鍊金家布藍德(Brand)發見磷，此事引起化學家之驚異，同時波義耳及康克爾亦各自製備此物，是時布藍德尙未宣佈其法。十八世紀之中葉，又有二新原質之發見，布藍特(G. Brandt)發見鈷(一七四一)，喀琅斯塔得(A. F. Cronstedt)發見鎳(一七五〇)。此後繼續之發見有喇得福德之氫(一七七二)與社勒之氮及氫(一七七四)。同時普利斯特利亦獨自發見氮。社勒氏又研究鉬酸及錳酸。其後希爾姆(P. J. Hjelm)之鉬(一七八三)，狄路牙(Don Fausto d'Elhuyar)之單純鎢，甘恩之錳(一七七四)，皆此時期中之大發見也。在一七八四年，卡汾狄士研究氫氣而定其有原質性；且證明兩容積氫一容積氮可配合以成二容積水汽。

在此時期中盛行燃素之說，遂引起多數燒燬之研究；故氮化物及氮化作用之智識乃大爲發展。卡汾狄士以電花通過濕空氣，以製成硝酸，爲此時期內之著名實驗。蓋因此發生兩要點：(一)用以鑑定空氣之成分。(二)餘下之小部分空氣不能化合，乃於一世紀後，引起英國化學家雷姆

則(William Ramsay)氫、氮、等氣體之發見。

十八世紀，氣體化學有極大發展，開其端者爲凡赫爾夢、馬約、黑爾茲、波義耳諸氏。昔人皆以氣體祇爲一種，至是乃行區別，並有新發明焉。空氣經卡芬狄士之研究始證明其中含有兩種原質性之氣體；即氧、氮是也。氧、氮之發見前已述及。空氣中少量二氧化炭之存在則由布拉克證明之。普利斯特利在氣體化學中亦佔重要地位，因氏曾發明在水銀面上蒐集氣體之法，以補水面取氣法之不足。從此凡能溶於水中之氣體，如碲精、鹽酸、二氧化硫、氟化矽等氣，皆易取得。硫化氫及氟化氫亦於此時期中始製出。

七八九年克拉普洛特 (Klaproth) 由瀝青鈾礦 (pitchblende) 中發見鈾原質。柏立嘎 (Péligot) 證明其爲氟化物，並製備純淨之金屬鈾。復經洛斯科 (Sir Henry Roscoe) 親麥曼 (Zimmermann) 二氏之研究，鈾之化學漸明。至於瀝青鈾礦之重要，則在十九世紀末葉之兩大發見：(一)拉姆則於一八九六年，以硫酸治理此礦而得氣體氮，並證明與日球大氣中所有之氮相同。(二)法人居禮 (Curie) 夫婦因研究放射作用，疑此礦之含有新原質而發見銻。因銻與放射性

之發見，遂使前此之原質不變說，稍受影響，而於天體現象亦須加以考慮，如太陽能力之來源，及彗星尾光等問題是也。

克拉普洛特氏於發見鈾質之年又得氟化鋯，但未能將鋯之單純體提出。數年後，柏濟力阿斯以鉀分解氟化鋯鉀複鹽，始將原質之鋯取出。一七九五年，克拉普洛特氏又宣布一新原質鑷 (*Tantalum*)，惟單純之鑷則仍由柏濟力阿斯製出。

一七九六年，蘭巴提司 (*W. A. Lampadius*) 氏始製二硫化炭；其次年弗克林 (*T. N. Vauquelin*) 發見鉻原質；此後之無機化學史則偏在鉑及其相關之金屬中。鉑之一物早有烏略阿 (*Antonio de Ulloa*) 氏 (一七四八) 及瑟斐 (*H. T. Scheffer*) 氏 (一七五二) 之討論。一八〇三年，武拉斯吞 (*W. H. Wollaston*) 發見鈹 (*palladium*)，尤注意其吸收氣體之特性。證明其在尋常溫度下，可以吸收三百七十六倍其自身容積之氫氣；在九十度時，可以吸收六百四十三倍。次年氏又發見銻 (*rhodium*)，約在同時有騰南特 (*Smithson Tenant*) 者發見銱 (*iridium*) 及銻 (*osmium*)。其最近發見之鉑屬原質為鈳 (*ruthenium*)，此則為克羅茲 (*Claus*) 於一八四五年

所考定者。此類金屬之化合物，其性質曾經多人研究，成績甚富。研究之人物，最先為柏濟力阿斯，繼之者有本生 (Bunsen)，德韋勒 (Deville)，德博累 (Debray) 諸氏。厥後由克里甫 (Cleve) 於此項原質及其化合物作一有統系之研究。鉑類金屬所成之化合物，有數種特殊者應宜注意。如一氟化炭及氫化低鉑之凝合；鉑及五氫化磷可成磷鉑複化物；又碲精與此類金屬之氫化物，或他種鹽，可成銓複鹽等，凡此皆鉑族化合物之特點也。柏濟力阿斯雖曾鑑定此類金屬之原子量，但尚有未妥之處，故蘇柏忒 (C. F. O. Seubert) 重定鉑，銻，鉍等之原子量值；鉀之原子量為開則 (E. H. Keiser) 所定，而釘則為喬立 (A. A. Joly) 所定。

十九世紀之初年，有多種分析術及提取原質方法之發明。柏濟力阿斯以電流通過鹽液，即知此法可以分出鹽中之原質。德斐乃利用電解法以分出鹼金屬及鹼土金族各原質。一八〇八年，德斐分出鉀鈉二原質；嗣又注意及鈣，鋇，鎳，鎂等質之提煉。但在此項實驗中，氏曾感受種種困難，故當時所得者是否純淨則頗難言。一八〇九年，法人給呂薩克 (J. L. Gay Lussac, 1778—1850) 及德斐發見硼素，因而引起柏濟力阿斯白砂之研究。次年氏即證明其為氟化物。其中含有一種前所

未知之原質砂。惟初以之爲金屬原質，後始知其與炭礪等質之性相似。柏氏所獲之不純淨砂，由白砂、木炭及鐵在鼓風爐中燒熔而得。其純淨者，則於一八二三年製成。至是乃用同一方法更鍊別種原質。一八二四年，氏由氟化鉀銻複鹽中得銻，繼又發見不純淨之銻，一八二八年又發見鈦。一八二七年味勒 (F. Wöhler) 亦用相似之方法，以鉀與別種氫化金屬物同燒而分出原質之鋁（一八二七）次年又用同法分析氟化鋇，蓋鋇 (beryllium) 已於一七九八年爲弗克林所知。一八一二年庫耳他由海草灰中發見碘。碘、氫化學性相同之點，當時即有所知，後經德斐與給呂薩克二氏之研究益明。蜻 (O_2N_2) 之性質在化合物中與氫碘二原質極相似，初以爲同族之原質，於一八一五年，始經給呂薩克將其分出。因此發明乃引起『根』說，而對於此後化學成分之見解，影響極大。鹽酸之性質，亦於此時經德斐、法拉第 (Faraday) 給呂薩克等研究，而氫之原質性遂定。

一八一七年，斯脫洛邁爾 (Stromeyer) 由一種鋅礦中察出原質鎘 (cadmium)，此後又由他人重行發見，其與鋅相同之點亦經注意。同年柏濟力阿斯由硫酸鉛室中發見硒 (selenium)。其著名之研究並及硒之氫化物，氟化物，與別種化合物焉。硒酸係德人密折力喜 (E. Mitscherlich) 所

發明，密氏辨別硒酸化物與硫酸化物相同之點，並觀測兩種化合物之同晶體現象，以證明其異質同晶說。最近杜頓 (A. E. H. Tutton) 曾從事此項研究以充實其說。

一八一八年，戴納 (L. J. Thénard) 發明二氟化氫，是蓋重要無機化合物之一，故引起多人之研究。同年柏濟力阿斯門人阿爾飛生 (J. A. Arfvedson) 發見原質鋰。阿氏雖未得其單純體，但尙能知鋰與鉀，鈉相同。嗣於一八五五年經本生及馬替孫 (A. Matthiessen) 證實其說。兩氏又用電解法分出鋰之單純體，並研究其性質及所成之化合物。其在火燄內現榴紅色之性，則於一八一八年，爲格梅齡 (G. Gmelin) 所考得者。

一八二六年，巴拉德 (A. J. Balard) 發見溴，於是柏濟力阿斯所訂之氫族原質組乃成。惟其時尚未有氟，至一八八六年，摩阿桑 (H. Moissan) 始將氟化鉀溶於氫氟酸後通電分出。氫族原質至是乃克完全。溴、氫酸與碘、氫酸之化學，全賴給呂薩克及巴拉德二氏，而氫酸之研究則出自給呂薩克，戴納，柏濟力阿斯諸氏之手。自是以還，氟族化學之研究始克興起。一八三四年，巴拉德發見一氟化氫，因觀測其作用及性質；並因次亞氟酸及次亞氟酸鹽之研究，乃明漂白粉之成分，爲含等

分子量之氫化鈣，及次亞氫酸鈣，並少量之熟石灰。給呂薩克於此時研究氫酸。司台亭 (Stadion) 則發見過氫酸。此二物之詳細研究係經撒如勒 (Serullas) 及洛斯科兩氏。德斐及司台亭二氏以硫酸加入氫酸鉀，成過氟化氫而研究之。碘之氟化酸，始經德斐與馬格那斯 (Magnus) 所研究，過碘酸即為馬氏所發明。至其所成鹽之複雜情形，為啓明司 (Kinnings) 所提出。

一八三〇年，賽夫司通 (N. G. Sefström) 確實證明原質鈳之存在，蓋在其三十年前，即有人名達利啞 (A. M. del Rio) 者曾道及之。其後經洛斯科氏精細考察，遂將此原質之各種性質概行訂正。又由澤爾蘭 (B. W. Gerland) 發表幾種鈳鹽及鈳酸之性質。

與鈳極相類之原質有二曰鉭與鈇 (tantalum, columbium) 二者之化合物，在十九世紀之初年始為阿瑟特 (C. Hatchett)，易克堡 (A. G. Ekeberg)，武拉斯吞及柏濟力阿斯諸氏所知。雖經多人探討，但此二原質之化學，仍屬含糊。後又有洛茲 (H. Rose) 者加以考察，但其誤認氟化鈇為原質，故亦未得結果。於一八六六年，博浪司川 (C. W. Blomstrand)，馬利訥 (J. C. Marignac) 兩氏再加研究，始將此二原質之化學的關係尋出。對於二原質最後之研究，有德韋勒，脫路司脫 (L.

J. Troost) 克律司 (A. G. Kriss) 尼爾孫 (L. E. Nilson) 諸氏及晚近之荷爾 (Hall, 1904) 經此多人之研究，鉍、鉍二原質之特性，及其所成之化合物，始得大備。鉍在近年中又獲經濟的用途，與鎢同功，爲電燈泡中之纖維焉。

一八三三年，格累姆遵循克拉克 (E. D. Clarke) 給呂薩克、斯脫洛邁爾所研究之途徑，以考察磷酸及其所成之鹽，並以研究所得，公布於世。後爲利比喜引用以明酸之鹽基度說。當十八世紀之末，磷酸及亞磷酸之大概，已爲世人所知，而純淨之亞磷酸則於一八一二年始爲德斐所得，但尙不知有磷酸酐一物，逮曹柏 (T. E. Thorpe) 研究緩慢燒磷得有結果時，始發見之。磷之別種化合物，亦可略爲述之。根干波 (Gengembre) 於一七八三年發見氫化磷 (卽磷)，德斐卽指出其與碲精相同之點，而洛茲復贊助其說。液體氫化磷係於一八三八年爲戴納氏所製成。次亞磷酸則爲度隆 (Dulong) 所製成 (一八一六)。至磷與氫族之化合物，如三氫化磷，爲給呂薩克與戴納所發見，五氫化磷係德斐所發見。其餘如磷之氟化物、溴化物等皆繼續製成。磷之氫族化合物中，尙有三氟化磷及五氟化磷，前者爲摩阿桑所製，後者爲曹柏所製。

一八四〇年，順賓 (C. F. Schönbein) 研究臭氟氣。此物在五十五年前，已由馬勒姆 (M. Van Marum) 發見，以放電而由空中氟氣製成。順賓證明此物爲氟之一種異形體，後經學者承認其說，是謂單質異形 (allotropy) 說。一八四五年，又有士勒脫 (Anton Schrötter) 探討紅磷與黃磷之互變現象。此現象之首先發見者實爲柏濟力阿斯，即單質異形之名詞亦氏所訂者也。晶體碲爲味勒及德韋勒二氏所製，並證明其有異形體。然非晶之碲，則由給呂薩克及德斐二氏各自製成，其時同在一八〇九年。此外單質異形體尙有重要者數種，吾人於此不可不略述之。炭質有三形，金剛石，石墨，木炭是也。拉瓦節 (一七七二)，騰喃特 (一七九六) 以及斯條亞麥肯基 (G. Stewart Mackenzie) 等氏，皆先後證明，若以等量之金剛石，石墨，或木炭燒之，可得等量之二氯化炭；可見其中所含皆係相同之質。首先發見碲之異形體者爲柏濟力阿斯。逮一八五一年，喜託夫 (J. W. Hittorf) 考驗碲遇熱所發生之影響，乃益證實之。結晶之碲，有特殊之性質，若將其置諸光中，其導電性可漸增大。別種原質之具有異形體態者爲硫，其性質之探討近日已甚完備。對於此項研究最有心得者，爲密折力喜。黑色而能溶解於水之硫，係納帕 (F. L. Knapp) 所發見。膠狀硫係德步

(H. Debus) 所發見。其斜方晶形硫及單斜晶形硫二者間之活動平衡，首爲羅澤蓬 (H. W. B. Roozeboom) 所研究。關於金屬原質之單質異形性，則有李 (Carey Lea) 氏，司乃得 (E. A. Schneider) 並其他學者所證明之膠狀銀。同樣之金，銅，鉑等金屬之膠體，亦已發見。他如砒，銻二原質或有異形體。不過砒之互變，頗似非金屬中之磷與硫，不可與金屬原質並論。

一八五九年，德人克希荷夫 (G. R. Kirchhoff) 與本生二氏共同發明光系分析法。以各種原質之火燄而鑑別其在光系中所據之地位。因此種研究乃引起多種新原質之發見。在光系分析發明後二年中卽有銣，鎧 (rubidium, cesium) 二原質之發見。二者之性質與鋰，鈉，鉀，極相似。一八六一年，克魯克司 (Crookes) 發見銻 (thallium)。此字西文原意乃取自希臘文綠芽之義，蓋以其有綠色火燄故也。其發見之處，乃在硫酸製造廠內所產之含硒泥溜中。依拉美 (C. A. Lamy) 之研究，則此原質之化學性，與鹼土金屬各原質相似，而與鉛亦有相類處。一八六三年，賴西 (F. Reich) 及利希脫 (H. T. Richter) 發見銲 (indium)。一八七五年，霸鮑德郎 (Le coq de Boisbaudran) 由某種鋅礦中發見銻 (gallium)。此皆因光系分析法而始得發見之原質也。光系分析實爲發見

原質之一種重要工具，且於研究稀土原質之功尤偉。此類稀土原質，量既甚少，故有數種至今尙未能訂定其特性者。

稀土金屬皆與氟化合，而又彼此相雜以成混合之氟化物。其化合物之性質極相似，欲將其完全分開頗爲困難，故不得不用分別沉澱法或分別結晶法以治之。欲求此項分析之美滿結果，須有絕對的耐心，非從事於研究者不知其困難也。近有以有機物數種爲沉澱稀土原質之用，藉以減少許多工作。至所得化合物之純粹度如何，惟光系分析可以鑑察。除光系分析爲鑑定稀土族之可靠方法外，克魯克司更發明一法，以其氟化物或其鹽基性之硫酸鹽，在真空中，受負極放電作用，以其所發之磷光受分光鏡檢查而鑑定之。

稀土金屬之第一分出者爲鈦 (yttrium)，但其實非純淨之鈦，乃其氟化物耳。首得此土者爲葛都林 (Gadolin)。克拉普洛特及弗格林二氏後亦考驗此物，但仍未悉其爲複雜之混合物。至摩山大 (Mosander) 而始知之。第二種分出之稀土爲鈾 (cerium)，其實亦爲氟化物，係克拉普洛特，奚新格 (Hisinger) 及柏濟力阿斯三氏同在一八〇三年，各自單獨發見者。此後別種稀土原質皆由

氟化鈦礦或氟化鈾礦中分出。一八三九年，摩山大氏由鈾礦石中發見新原質銀 (Lanthanum)，後二年始將其分出。氏在同年又於鈦礦中得有鈺土 (didymia)。於是咸以爲必有原質名鈺者，然未幾即證明其爲一種混合氟化物，含有二種新原質曰譜 (praseodymium) 與鈹 (neodymium)。摩氏於一八四一年又宣言兩種新物質之發見，當時稱之爲鉶土 (erbia) 及鈹土 (terbia)，後證明鉶土中實含有數種氟化物如氟化鈳，鈦等 (thulium, holmium)，但終未明其究竟。一八七八年，馬利訥提出摩山大所謂鉶土者而考察之，乃知其中實含有新原質鐳 (ytterbium)，後經尼爾孫加以證實。其次年尼爾孫又得一種原質曰錯 (scandium)。錯之發見在化學史中，爲極有興味之一事，蓋於其發見之十年前，門對雷葉夫 (Mendelyeev) 在其所規定之週期律中，已預知其存在者。門對雷葉夫所預言之別種原質，尙有一八七五年所發見之鋤及一八八五年所發見之鍺 (germanium)。一八八〇年馬利訥又因治稀土而得兩種新原質曰鐳 (samarium) 與釷 (gadolinium)。後由克理甫詳細研究之。今吾人對此二質之智識，皆克氏之所賜也。無機化學最近之成績，則當推放射性原質之發見。因此遂有許多新進物理家及化學家成爲歷史上之名人者，如法人柏克勒爾

(H. Becquerel) 與居禮夫婦，英人喇得福德 (E. Rutherford)，索台 (F. Soddy) 及美人波爾得伍德 (Boltwood) 等，均為放射學家之最著者。此外如鎢 (hafnium)，銻 (rhenium) 及鐳 (masurium) 三原質，則於一九二五年間先後發見者也。

第七章 分析化學史

分析化學之萌芽，初發見於醫藥化學時期之藥劑師及化學家之論著中。物質近似之組成，則由塔社尼阿斯首先認為有鑑定之必要，然最初有系統之探討者，厥為波義耳，即分析一名之引用，亦始自波氏也。氏曾發見多種試藥能與某溶液發生沉澱；如硫酸與氫化鈣及鹽酸與硝酸銀，各能生白色沉澱；硃精與硝酸或鹽酸等之蒸氣即生白雲；及銅鹽與硃精水成深藍色之溶液等，均為氏所發見者。其中最要者，厥為應用植物漿汁（今之指示劑）以定酸類及鹽基類之區別。

當燃素學說時期中，對於化合物成分之檢查，有巨大之進步。其主要之作家可得而舉者，為德人賀弗曼 (Friedrich Hoffmann) 與馬格喇夫（馬氏曾發明鐵可藉其亞鐵精化鉀之反應而

察出之，及鉀與鈉可藉其火燄而證明之等，尤著名者爲社勒與柏格曼。社勒發見無數事實以充實化學之智識，然其系統的研究精神，則不逮柏格曼耳。柏氏建立定性分析之基礎，且發明金屬可按其與某種試藥之反應而分類之方法。此種分類法，在礦物分析中極爲重要，後經蘭巴提司（W. A. Lampadius）及格德林（J. F. A. Götting）二氏爲之改良。蘭氏著有礦物分析參考書一部（Handbuch zur chemischen Analyse der Mineralien, 1801）。格氏則發表其心得於所著之分析化學實用初步（Praktische Anleitung zur prüfenden und zurlegenden Chemie, 1802）書中。

吹管分析經喀琅斯塔得研究之後，乃列入乾法分析中。此法予實地試驗者以便捷之手續及精確之結果。後經柏濟力阿斯及奧斯曼（J. F. L. Haussmann）二氏爲之整理，最近則有普拉特涅（K. F. Platner）氏之改良，普氏所著吹管分析之手術（Die Probirkunt mit dem Löthrohr）一書，乃深窺底蘊之名著也。乾反應之其他表徵，卽爲火燄之顯色，已成獨立之標目，例如鉀之紫色燄及鈉之黃色燄，均爲馬格喇夫及社勒所發見，然其系統之整理，則直至卡忒美耳

(Carmell) 始告成立，而後爲本生及麥爾茲 (Gustav Merz) 完成之。與火燄顯色有密切關係者，則藉分光器以鑑定原質是也。其功用之偉大，業爲吾人所注意。鈷，鎧，鉛，錒及鈷等原質均藉此器而發見者。稀土金屬原質之研究，得此而益形便利。且夫天空星體之組成，非此更莫由問津焉。

定量分析在拉瓦節時代之前，雖有塔社尼阿斯，柏格曼及其他諸化學家，承認物體重量組成智識之緊要並指示研究之方法，但精確實驗之困難，佈滿前途，終不能多所發展。克拉普洛特謂沉澱在未權之前，須先經灼熱，惟其不爲此法所分解者始可耳。礦物分析亦爲普氏及弗克林二人共同研究而大加改良之。汾策爾 (K. F. Wenzel) 及利希脫則對於鹽類之定量組成，各有專長。然拉瓦節者，終不失爲定量化學之始祖。氏篤信化學之進步，當以化合物之重量組成爲起點。氏之聲名，起於其所發表之原則，爲化學科學所必須者，但其對於無機分析化學，在今日視之，實無多大貢獻之可言。氏潛心於氮化物中，有特殊之發明，測定二氮化炭中炭與氮之比，結果尙屬精確，但其對於水中氫氮之比及磷酸中磷與氮之比，僅得近似之值；至於金屬之鑑定及金屬之分析等，並無新穎之方法會爲其所計劃者。繼拉氏而起者當推普牢斯特 (Joseph Louis Proust) 氏。定數比例 1

律，得普氏之發明，乃益明顯而通曉焉。道爾頓原子說之方式，予定量分析以發展之新鮮勢力；柏濟力阿斯之化合量或當量之測定，乃完成重量分析之方法。夫試驗之情況，以及溶液所須之溫度既已明了，而所用物質之不宜過多，又爲克拉普洛特所指示，於是分析之結果，可期穩定一致矣。

自從柏濟力阿斯時代以還，分析家接踵而起，如洛茲及味勒二氏，均能繼承其師柏氏之業，而發明有價值之新法；在分析化學之進程中，具有絕大之勢力，蓋可得而稱焉。德人夫累塞尼阿斯（K. R. Fresenius）於一八六二年創辦分析化學雜誌（*Zeitschrift für Analytische Chemie*）。夫累塞尼阿斯爲分析大家，其所著之教科書，風行全球，至今不衰。定性分析一書，在一八四一年出版，而定量分析則在一八四六年出版，數十年中，固已疊板數十次矣。

金屬藉電流而沉澱之原理，雖爲法拉第所發明，然無人應用此法於分析化學。直至一八五六年，始爲美人季布茲（O. Wolcott Gibbs）藉電解以分析銅鹽。從此電解問題，遂引起多人之研究，而以克拉生（Alexander Classen）爲尤著。氏將研究之方法及結果，於一九〇三年彙集於其所著電解法之定量分析（*Quantitative Chemical Analysis by Electrolysis*）之中。因電流在冶

金及化學製造中之重要日增，此法亦隨之而盛行，且有取舊法之一部分而代之之概。

容量分析法雖爲德克洛齊爾 (F. A. H. Descroziiles) 及弗克林 二氏所發明，然因其成績潦草，世人恆以創始之功歸諸給呂薩克。一八二四年之氫定量法 (chlorimetry)，一八二八年之鹼定量法 (alkalimetry) 及一八三二年之氫與銀之容量鑑定法等，均給呂薩克之名著也，但其法雖良，然受各方之公認則非常遲緩。一八四六年，馬歸里德 (E. Margueritte) 始用過錳酸鉀以定鐵之成分，本生則用碘與亞硫酸爲銅及其他多種物質之試劑，以開容量分析發達史之新紀元焉。自此以後，進步極速，尤以摩爾 (Karl Friedrich Mohr) 及服爾哈德 (J. Volhard) 二氏之研究爲最著，而此法遂與較舊較煩之重量分析法並駕齊驅矣。

有機化合物中之炭及氫，經燃燒後所成之二氧化炭及水之鑑定法，首以拉瓦節知之最詳，而其測定此二物質所含之炭氫，不啻即發明有機化合物中炭氫之定量法也。其最初之試驗，以物質在一定體積之氮氣中燃之，而量其殘餘之氣體，以計算炭氫。至不易燃燒之物質，其採用之方法，迄今通行者，即以物質與氮化高汞，二氧化鉛，或氮化高銅等之氮化劑混合後燃之，而以苛性鉀溶液，

吸收其所成之二氯化炭。此法後經利比喜改良，其他學者亦曾議用不同之手續與程序。氫之測定，在一八三〇年，爲杜馬氏所發明，而尉爾（Will）伐倫特喇普（F. Varrentrapp）克爾達爾（J. Kjeldahl）及其他諸家均有稍異之新法。至測定造鹽族原質及硫之方法，則始自卡累斯（J. Carius）也。

分析化學之範圍甚廣，茲僅提其綱要以供參考耳。法化學（forensic chemistry）之進步，全賴普通分析及毒物反應之研究。而治毒物學之最著名者，有夫累塞尼阿斯，鶚圖（J. and R. Otto）及斯塔斯（J. S. Stas）等。工業化學之發達，亦與分析化學有關；蓋無論其爲工業上之原料，或成品，均須測定其純粹度而後可定其價值。故於糖之分析，則有旋光計之應用，於燃料分析，則有量熱器之發明。他如金屬，礦石，煤膏，染料等之價值，及一切商品之質地等，均引起饒有興味之研究。

無論何種技術化學，如衛生化學藥物化學等，總不能脫離分析化學而獨立。此類化學，在歐美各國均極注意。故有食物及藥材律之實施，而大學校中恆設有研究科以造就專門人才也。

第八章 有機化學史

普通化學原理成立之後，原子說又供給以極大之助力，於是化學家乃進窺有機物體之神奧，而竟得驚人之成績。有機體之化學的研究，約佔十九世紀之大半，其結果不特增進表面上應有之智識，且能建設多少概括的原則，以鞏固化學之根基，並開晚近化學工業之淵泉焉。

當十九世紀之初，世人公認有機體乃與生物俱存，不能以人工製造。降至近日，吾人知有機物質亦可以化學藥劑配製，更無恃乎天然能力。蓋化學家已由原質或無機化合物製成千百種有機化合物矣。前之僅能得之於動植物中者，今則由人力製成，其技亦神乎哉！在實驗室中所得之第一種人造有機物為尿素，一八二八年德人味勒氏之空前創作也。此物得出後，舊時見解，理應推翻，但仍有人以為尿素並非真正之有機物。厥後他種有機物相繼製成，前之疑團乃漸消釋。一八九三年攸耳 (Ure) 發明蟻酸製造，一八四五年柯爾柏 (Kolbe) 配製醋酸，同時由原質作成多種有機物，於是世人漸知有機無機兩種物質實無大別。不過所謂有機盡為炭化物而已。昔之染料等物，祇能

取之於植物，今皆由人工製造之；且有多種物品爲前人所不知者，今竟能製成而利用之。

當時雖因舊說之纏綿，致綜合有機化學不能速進，然遠見之化學家，固已求有機物構造之原理焉。一八二三年給呂薩克氏及利比喜氏發見爆發酸銀 (fulminate of silver) 與碲酸銀 (silver cyanate) 二物之成分完全相同，此事頗引起化學家之注意。又二年法拉第發見有一種具揮發性之炭氫化物，與二炭烯氣 (ethylene gas) 之成分，亦完全相同。柏濟力阿斯初以爲此種事實，尙不足以毀物各不同之陳說，嗣後柏氏本人又發見葡萄酸與酒石酸成分之完全相同，於是始悟物質之特性不但與其成分有關，且與其分子中之構造，亦有莫大關係存焉。所謂分子構造者，即分子中所含原子之安排法耳。於是遂開近代構造化學之端，根據原子學說以求分子內容之真象。

一八三二年利比喜及味勒兩氏發見多種屬於安息酸 (benzoic acid 即困酸) 一類之化合物，祇須將其分子中之一部分 (炭氫氫三物組成之原子團體) 更換，則可成幾種不同之化合物，而安息酸根或困基不因此種變更而變更，如困酸，困醛 (benzaldehyde)，氫代困 (chlor-benzene) 等分子中，皆有相同之困基，此部困基之作用有如一單獨原質。困基發明以後，利比喜又發見二炭烷

基(ethyl radical)在醇醚二物中共同有之。本生又發見二個一烷砒基(cacadyl)。此種基之發見，實為考求化合物構造式之首要步驟。「基」說在有機化學中佔一重要位置後，柏氏乃本其陰陽二元之說，擬基為原質，而應用電學以解釋有機化學中之作用。更有人以為此種基之為物，可以脫離而獨立，如無機化學中之原質然；但屢試之餘，終無結果。基說及二元說乃同受攻擊，且有人以推翻基說相號召者。一八三九年杜馬氏作多種試驗，以不同之原質，代入有機物質中以瞻其結果；因發見醋酸中之氫可用氫代，其所獲結果物——三氫代醋酸——與醋酸本體甚為相似。於是杜馬之代入方法，遂為一般化學家所注意，以求有機物體相互之關係。如醋酸及其氫代物，因其構造上及性質上皆有相類之點，故名為類似物，他種物質具同一情形者亦然。因有機物體中發現此種互相聯絡之關係，一般人遂以為若能將有機物體一概加以考定，則可不依附前之任何學理，而另立一清楚簡括之新說。於是杜馬氏乃倡類似說(theory of type)，此十九世紀之四十至五十年間事也。對於此說有最大之貢獻者為給耳哈特(Gerhardt)，符次(Wurtz)，何夫曼(Hofmann)，威廉生(Williamson)諸氏，給耳哈特氏深明杜馬說有開拓之價值，而欲其發展，又非求「基」

說爲助不獲成功。蓋氏固認「基」爲能獨立不變之單位，欲解釋類似說，非據此不可。如困酸 (C_6H_5COOH)，氯困酸 (C_6H_5COCl)，困醛 (C_6H_5CHO) 三物中皆有公用之基 (C_6H_5CO)。由此觀之，則由基之認識，可以發見相類之化合物；再以代入之方法，則可得有系統之全類化合物焉。一八九四年，符次及何夫曼兩氏得有一類與硃精 (即銓 Zn) 相似之化合物。若以各種基代銓中之銓，或一或二，可成類似而不相同之化合物。此類衍化物，氏等認爲皆係銓之類似體。一八五〇年，威廉生氏證明醇醚及酸類，均爲水之類似物，蓋尋常之醇其公式爲 C_2H_5OH ，而水爲 HOH ，是水之一銓原子爲二碳烷基所代入矣。醚之公式爲 $C_2H_5OC_2H_5$ ，是水之兩銓原子均爲二碳烷基所代入矣。醋酸公式爲 C_2H_5OOH (此式與今日所用之構造式不同) 是水中之一銓原子爲 C_2H_5O 基所代入矣。醇 (C_2H_5OH) 經去水劑治理而成醚 [$(C_2H_5)_2O$] 此爲已知之事實。威廉生因此推想醋酸若經同一之治理亦必可得醚。一八五二年，佛郎克蘭 (Frankland) 確用去水劑將此物得出，以證明類似說之非妄。給耳哈特於銓水兩類之外，又加銓及氯化銓兩類。當時頗有人以爲一切有機化合物，可盡歸納於此四類之中而不少遺。厥後又覺應加凝集類 (如凝集之水分子 $(H_2O)_2$)。

然，「混合類，及沼氣類等三項。十年之間，類似說乃日趨於繁雜，而對於有機化合物間相互關係之研究，亦漸乏其舊日之功用矣。

當時一般研究構造式之化學家，發覺一種頗堪引人注意之現象，即一炭烷或二炭烷等類之基，有能僅代一原子氫之地位者，有能代二原子氫之地位者。換言之，即有一種基能當一原子氫，而他種則能當二氫，其化合價各各不同是也。於是乃發生根價及原子價之說。價說本非新穎，研究者，早有柏濟力阿斯，格累姆，利比喜諸人，然都屬泛論而不普遍。佛郎克蘭於一八五二年固明言類似說之由來，實因不能澈底了解原子價而起。佛氏之言，在當時鮮有人注意及之。一八五八年，開庫勒(Kekulé)及庫柏(Couper)兩氏，各單獨表發其意見；二人之主旨則相同。庫柏主張以短畫連絡於公式原子之間，用作價標。開庫勒則注意於炭之四價性。並舉 CH_4 ； CH_3Cl ； CH_2Cl_2 ； CHCl_3 ； COCl_2 ；及 CO_2 ； COCl_2 等物以明其意。由前項各化合物，可知每原子炭當四原子氫；而一原子氫則僅當一原子氫，於 HCl 公式亦可明之。再如 COCl_2 中之氫，則為二價原子，於 H_2O 公式亦可證明之。開庫勒由此推言炭在有機化合物中，每一原子之合力皆當於四氫原子。此則與柯爾

柏之意見衝突，因柯氏主張原子在各化合物中，其化合價不必盡同，是與開庫勒之說迥異。一八六〇年，世界化學家正致力於有機化合物構造之研究，莫不以開庫勒之四價爲當。類似說原爲構造說成立之張本，並由基之觀念，同質異性之物，亦可因其有不同之基而得解釋。然無基可尋之同質異性體，則又難以解釋焉。構造說表示原子在分子中，因連絡安排之不同，以致雖屬相同原質組成之物，性質迥然各異。開庫勒氏初亦未敢自信其說，以爲分子構造未必即能因此而明，並謂此問題之解決，須待物理化學發達之後，始克濟事。氏之所慮亦屬不虛，蓋經歷半世紀以至今日，構造說雖大有進步，然尙不能解釋一般有機化學之難題；而化學家無日不在研求一個普遍之說。此說惟何，今尙不得而知。原子價之探討，亦時有報告。現時對於原子價之見解，已不似前此之固執，雖炭亦不必一定認爲四價。三價二價之證據，已有發見之者。如爆發酸(H—O—N≡O)中之炭，應爲二價。而三因基化炭[(C₆H₅)₃C]中之炭則顯係三價。時論中更有所謂加價(additive valencies)分價(partial valencies)等假設，蓋皆因其切於化學研究之便利而訂定者也。

第九章 物理化學史

原子價說之存在，實賴十九世紀中葉原子量之研究。設不知真確之比較原子量，則不能求分子中所含之原子數。若無此二者，則原子價亦何從而得耶？自道爾頓氏倡原子說以來，原子量屢經鑑定，屢經計算，厥後柏濟力阿斯乃專心致力於此中。由一八〇八年給呂薩克所發見之化合容量定律，柏氏即推想等容氣體中應含等數之質點。一八一九年，密折力喜發表異質同晶 (Isomorphism) 之說。柏氏利用此二大原則，從事分析不下二千餘次，研究多種化合物而定其所含原質之量，終乃計算各原質之原子量焉。然柏氏之所謂質點，即未化合之原子，而並非吾人今日之分子。蓋氏雖能區別化合物之質點與原質之質點，但尙不辨原質中原子與質點之不同。本其個人電化學說，祇明不同原子可以化合，而不能容納原質中質點，能含二個或二個以上之原子之理。柏氏之學說盛行數年，為科學家所信仰，其實意大利亞佛加德羅 (A. Avogadro, 1776-1856) 氏已於一八一一年，得有一種較為正確之見解，不過未為世人注意耳。然柏氏之結果亦無大錯；因大多數

氣體原質，每分子中所含原子之數相等，故其所算得之值，雖有錯誤，亦能正負相銷。柏氏既得一切普通氣體原質之正確原子量，因而根據異質同晶以及其他種種原則，以推求一般原質之原子量。例如汞之原子量爲二〇〇，磷爲三一，硫爲三二，等，皆與今日所承認者相同。一八二七年，杜馬氏發明氣體密度測量法，因用柏氏等容原理而求非氣體物之密度。於是察出汞蒸氣之重，等於同容量氫之一〇一倍，磷爲氫之六二·八倍，硫九六倍。杜馬氏乃定此三原質之原子量爲一〇一，六二·八與九六。是與柏氏所定汞爲二〇〇，磷三一，硫三二之數不同矣。杜馬氏雖尋出柏氏原則之誤點，但柏氏不肯更正其說，祇承認原質分子之說，而謂杜氏原則不可靠。自此以後，一般化學家乃不遵循真確原子量之說，甚或棄之不顧，而於應用上則以當量代之。所謂當量云者，乃係任一原質之量，此數恰能代替一單量之氫與別種原質化合，或即與一單量氫化合。例如前者柏氏之氮原子量較氫原子量重十六倍之說，既遭摒棄，於是求得八分重氮可與一分重之氫化合，即以八爲氮之當量以代十六。但當量之應用並非一致，有人用當量之值，有人用原子之數，因此有若干年中，化學著述所用之數目十分紊亂。一八四〇年時，有機化學之智識日漸增加，勞郎與給耳哈特兩氏深感無固定

原子量之不便，乃竭力以求之。由二氏之研究，遂得原質原子及原質分子之別；即亞佛加德羅氏原則之真意，亦經二氏求出，藉以測定分子之比較重量，因亦測定原質之真確原子量焉。一八五〇年，亞氏門人坎泥擦洛（Cannizzaro）以種種事實證明亞佛加德羅氏原則，因之原子價之說乃得到確實之途徑。逮週期律發明之後，此原則之基礎益形穩固。

週期律 (periodic law) 原質分類之題目，久惹世人之注意。曾有金屬原質及非金屬原質之分類；酸性原質及鹽基性原質之分類；陽電原質及陰電原質之分類；按原質之原子價而分類；及其他許多分類方法等。在此種分類系統中，一原質有跨數類者，或一類中諸原質僅有數種性質共同者；蓋分類所據之性質，隨觀察之情形而異焉。

在化學變化中，至少有一種性質不變；分類系統之稍見成效者，都本此性質而進行。此性質為何，即原質之原子量是也。昔嘗以原子量之未能確定，與分類以無窮之阻礙。後之化學家，藉道爾頓之原子說為張本，乃使原子量歸納於一致，而前途之希望漸趨樂觀矣。一八一六年及一八二九年間得柏賴涅 (J. W. Döbereiner) 於研究原質之原子量中，發見一定則，謂多數相關之原質，若以

三者排列成組，顯有一定遞變之次序，或竟顯出幾乎相同之原子量如鐵，鈷，鎳。茲由得柏賴涅表中摘出一組爲例以明其理：

原質之名	鋰	鈉	鉀
原子量	七	二三	三九
公差	一六	一六	

觀夫得柏賴涅氏之三質組 (Döbereiner's triads)，有人即直覺其僅爲某普通定律中之特例耳。在一八六三年及一八六六年之間，英人牛蘭 (J. A. R. Newland) 研究此題，並於一八六六年在英國化學會提出論文，謂若將原質依原子量遞增之序排列之，則每逢第八原質，可與第一原質排入一行，因其性質相似也。牛氏之表如下：

氫	鋰	鋅	硼	炭	氫	氮
氟	鈉	鎂	鋁	矽	磷	硫
氫	鉀	鈣	鉻	鐵	鐵	鐵
等等						

如是，則各原質均有相當之地位，猶音樂中之樂階然，故牛蘭即稱其原則為八音定律 (Law of Octaves)。夫八音定律之所以不能引起當時化學家之注意者，祇因原子量之數值尚有重大之缺點故也。一八六二年得香穀托 (A. E. B. de Chancourtois) 亦有藉原質之原子量以分類之相似學說。惟氏則按螺旋形以排列之。然其觀念為題外之猜想所糾纏，而真理為無用之空言所隱蔽，故其創作之埋沒不彰者，幾三十年。迨門對雷葉夫 (D. I. Mendel'ev) 之週期表盛行後，其著作始漸漸復活。

俄人門對雷葉夫及德人邁爾 (Lothar Meyer) 在一八六九年，各自獨立研究，所得結果超乎牛氏八音律之上。然二人固絕未與聞牛蘭及得香穀托之著作也。門對雷葉夫之言曰：『若按原子量之大小而排列原質，由原子量之最小者起，則各原質之性質中有一週期性在。』門氏稱其所發見之現象曰週期律。於是原質之性與其原子量相互之關係，始得適用於一般原質而無多大不妥處也。

化合物構造之解釋 物質之化學性與物理性間所存之密切關係，首為拉瓦節時代之化學

家所研究。自此以後，發見漸多。亞佛加德羅及給呂薩克之定律，即為偏於物理方面探討之證據；杜馬氏之推論（蒸氣密度之測定），度隆與柏第（Dulong and Petit）之比熱定律；及密折力喜之異質同晶說等亦如之。

然物理化學之實際開闢者，則屬哥布（Hermann Kopp）。氏嘗創用物理方法以測定化合物之構造也。

一八五〇年哥布發明一法以定液體之比積（specific volume）。此為物理化學之起點。比積者，液體之分子量被比重所除之得數也。雖然，哥布之發明並非新穎，不過為研究化合物構造之向前一步驟耳。氏發見許多物質之比積與構造成比例，而同質異性體則不在此例。如炭氫化合物在融點附近所測定之比積，因炭之增加而漸趨於定限。在同基系（homologous series）中，每增一個烷基（ CH_2 ），則比積之增加約為二十二單位。哥布因此思所以從化合物之分子體積而推演其成分中各原質之原子體積。如是，氏即求得十一為炭之值，五·五為氫之值。至所得氮與氧之值，變化無定，視原質化合之情形而定，當氮以雙價標與炭化合時，在任何化合物中，其體積為七·八；但以

單價標相連者其體積爲一二·二。哥布謂硫之值有二，即一二·二及二〇·六是也。其較低之值爲硫與二原質聯合時所有，較高之值則達飽和程度時有之。若以哥布之觀察而論，則在十九世紀之前六十年中，化學家固已開始測定有機化合物之構造也明矣。

厥後曹柏研究四價碳原子及其在化合物中之狀況，並以氫代許多化合物中之氫，試驗之結果，乃決定碳氫化合物之比積與沸點均因氫原子之加入而變也。

由曹柏及羅生(Lossen)之研究，則知哥布推論所得之結果，僅爲近似值耳。曹羅二氏發見許多同質異性體，在其未飽和之化合物中，有不同之分子值。碳與碳之以雙價標聯合者，則分子體積必增加。環狀化合物之分子體積，較未飽和之開練同質異性體爲小。曹柏及羅生證明物質之比積，爲原子聯合情狀所影響；若原子之聯合相似而爲同質異性者，則亦具有不同之分子體積也。二個氫1.2二碳烷(ethylene chloride)及二個氫1.1二碳烷(ethylidene chloride)，其分子體積之差爲四·七，由此可知有機體之分子體積，顯以二種勢力爲轉移：(一)加合性，爲哥布所發見者。(二)構造性，爲曹柏及羅生所發見者。此後化學家即以之爲基礎而開始研究焉。

哥布又首先指出沸點及化合組成間之關係。曾著論文以比較物質之沸點。然其試驗時所處地點之高度，或對於物質之壓力如何，均未必有校正之舉。

在哥布氏以前，化合物之研究，僅及其中原質之百分量，故不易推測化合物中原質存在之情況。逮比積鑑定之後，則對於氫氟基之存在，即證明醇中所有之氫並不全同，有一氫原子在烷基之外，不與炭素相聯絡。

哥布欲測定天然硫化物之比積，雖無成效，然氏既開其端，對於後學不無稍補。他日研究礦物分子之大小，或能因此而有所得。

又數年，化學家以物質分子屈折 (molecular refraction) 之測定，為研究化合物中有價值之智識。其結果乃闡發固體與液體之光學性及其組成間之關係，即化合組成及屈折率 (index of refraction) 之關係是也。

各原質在各化合物中之原子屈折率，初以為不變者。故蘭多爾 (Landolt) 謂物質具有相同屈折當量者，大概為相同之物質。又謂屈折當量全視乎分子中之原子數目，而不在原子之排列。幸

而化合物之分子屈折，略等於其所含原質之原子屈折之和。而液體炭化合物之分子屈折，竟等於原子屈折之和。

以多數化合物之屈折率相比較，漸知炭原子之地位與價標及氫與氟之存在等，均有關係。二烷醛 (acetaldehyde) 之屈折率為 1.06 而二烷醇 (ethyl alcohol) 為 1.12 相差僅二個氫原子，而其屈折率之差乃如此。醛與二烷酸之屈折率，相差為 2.5。

布律爾 (Brühl) 繼續研究此題，謂僅只單價原質具有一定之原子屈折，而多價原質如氟、硫、炭等之原子屈折則為其分子中彼此聯合之情狀所影響也。例如炭氟基 (CO) 所增化合物之屈折率，較大於單獨聯合之氟。炭以雙價標與他炭聯合者，則其屈折率較單價標聯合者多 1.78。故關於炭化合物分子中之組織，可藉分子屈折率之測定以研究之。

異質同晶說，在哥布之試驗時代，尙不能透徹明了，至一八一九年而始受學者之注意。次年，即有異質同晶之炭氫化合物之發見。一八三〇年柏濟力阿斯以組成相似之物而具有異性者，名之曰同質異性體。一八三一年，氏復區別分子量相同之同質異性體，與分子量不同之同質異性體。後

者謂之疊合體 (polymers)，前者則謂之變性體 (metamers) 云。

關於同質異性之意義，初則不能充分了解；然經久遠之研究，竟成立原子價標說 (theory of atom linking) 爲構造有機化學之基礎焉。

一八六〇年法人巴士特 (Pasteur) 發見『旋光性酒石酸』 (optically active tartaric acids) 而左右兩種旋光性酒石酸化合，則成無旋光性之混合酸。氏以旋光性或因分子內部不對稱所致，至結晶之形狀或亦有關焉。

一八七三年，威斯力西奴斯 (Wislicenus) 有言曰：『因原子在空間排列有不對稱之狀況，故構造式相同之物質，乃有異性分子之存在。』此題在一八七四年，爲荷蘭人凡特荷甫 (Van't Hoff) 及勒伯爾 (Le Bel) 所研究，各自單獨發見旋光性之原因，爲由於物質中有不對稱之炭原子故，卽一炭原子與四個不同之原子或基相聯合是也。

然則如何可以表示此四原子乎？凡特荷甫以四面體之四角爲價標，而以炭居其中心。此種原子在空間排列與旋轉之意義，後爲威斯力西奴斯所擴充，始成今日之立體化學。

此理論之發見，固足爲解釋炭化合物之助。然則竟不適用於無機化學乎？不盡然也，蓋錫，鉍，鎳，鉬，硫等所成之化合物，多顯有空間的同質異性者。

測定化學反應時所生之熱量，既已屢告成功，而物質反應親和力之概念，亦推演而出；然此種性質之確切關係，非俟反應熱準確量得後，不能明也。關於反應熱之定律，在一八四四年，爲赫斯(Hess)所發明，時在能量不滅律之前。然此實爲能量不滅之又一說也。

湯姆生 (Julius Thomsen) 對於反應熱之計量多所改良，並由熱化學之研究，發見許多鹽類之構造。

自柏濟力阿斯電化學說發表之後，電化學歷史名人之最重要者，厥爲英人法拉第。氏謂來源不同之電均相同；且藉電流以分解化合物，而明分解質量與所用電量之關係。終乃宣布其電化當量之定律，謂電解中經過導電體之電量，與所分解化合物之質量成正比。

法拉第以同量之電，通過許多不同之金屬鹽溶液。其所得之結果如下：『凡各種不同原質之量，爲同量之電所分解者，其彼此之比，猶諸原質當量之比，故單價原質所載之電量相同，二價原質

倍之，三價原質三倍之，餘類推。

化合物之電解，既由法拉第所發明。電化學之研究，乃漸引人注意。設浸弗打電池之二極於含有微量硫酸之水中，氫即在一極而氯則在另一極分出。德斐以實驗證明，謂所得之氫氯，不自同一水分子來。電流對於其他化合物之作用，亦漸發見。至於此種現象之原理，時有新說。最近之電離說 (theory of electrolytic dissociation) 則為阿累尼斯 (Svante Arrhenius) 所倡者。

阿累尼斯，瑞典人也，潛心研究凡特荷甫之溶液創作，乃於一八八九年德國物理化學雜誌 (Zeitschrift für Physikalische Chemie) 之首冊中，發表溶液之電離論文一篇。氏於此文中解釋鹽類，酸類，及鹽基類之特殊滲透壓力，蓋此種溶液所具之滲透壓力，較亞佛加德羅原則應用於稀溶液時所應有者為大。氏謂此種溶液中之分子為水所分解，而成殘缺不全之部分，不復如糖之溶解於水時之情狀也。阿累尼斯以為惟物質之能在水中如此離解為數部者，始能傳導電流。此種物質稱之曰電解物。其自行離解之現象曰電離。電解物之分子為溶劑所離解，而發生之質點似為顯著獨立之「分子」，阿累尼斯稱之曰游子。其載陽電者曰陽游子，載陰電者曰陰游子。

阿累尼斯謂鹽酸除中和之氫化氫分子外，尚有載陽電之氫游子及載陰電之氫游子，氫之陽游子在鹽酸中游泳無定，遇有相似之游子，當然不能化合而成氫氣者，僅在其電荷消失之後，始能再行化合也。如此所生之現象，則在電流輸入液體後爲然。依電流所經之路，氫陽游子乃集於陰極之上，而放棄陽電以成中和之氫原子，每二個原子復行化合而成分子氫氣(H_2)，後乃逃出。

陰陽游子之性質與原來之中和分子或原子，迥然不同。惟陰游子之總數，常等於同價陽游子之總數，蓋氫化氫在原來之狀態中，係完全中和無電者。而氫游子陽電之絕對值，應與氫游子之陰電等大。故氫游子及氫游子，不僅係化學的，並兼有電學的當量也。執此說以論溴化氫，碘化氫，以及一切電解物，均無不合。

三十年來物理化學之發展，乃漸由分子世界而轉入於原子之世界。化學家與物理學家更形接近，共任微渺世界之探險事業，其所研究者爲原子構造，電子，放射等問題；研究之成績，無一不足使吾人贊嘆觀止也。

電子(electron) 首先認識物質獨立存在之質點較氫之原子尤小者，克魯克司(Sir Will-

iam Crookes)也。氏發見真空管中因放電所得之陰極輻射，含有微小之質點，由陰極出發，如丸彈之潮湧然。惟不能以物理學固有之理論，解釋此種質點之真性；然其與尋常物質之分子截然不同，已可無疑。氏故以陰極射為物質之第四態。斯頓尼(Stoney)則名之曰電子。氏之觀察，初雖受時人之反對，然以後來之試驗，乃漸成牢不可拔之學說矣。

湯姆孫(J. J. Thomson)於一八九七年發見陰極射中之質點載有陰電，而一秒可行二萬至五萬英里之譜，其重量約為氫原子一千八百分之一。氏又以各種不同之方法製備相同之電子。如以紫外波注射金屬之板，或灼熱金屬之表面，或以電弧及火燄等法，均能供給電子也。然在放射性物質，如銻，鈾，鈷，等等，自能繼續放射電子，無須外界之刺激。電子中所荷之電，等於 4.77×10^{-10} 之靜電單位，與電解中之單價游子所荷之電子同。此其為自然界之電單位歟？

十數年前英國有少年科學家名摩茲力(Moseley)惜已於歐戰中陣亡，時年僅二十七耳。者，證明週期表中各原質依次序而遞增其組織之複雜程度。最奇之點，則為各原質核上所荷之陽電單位，依原質在週期表中之位置而定，如氫為一，氦為二，鋰為三，順序類推，以至於鈾為九十二。摩氏

之數曰原子數，爲原子學中極重要之發見。

晚近原子構造與輻射原理之融合，誠有巨大之裨益。吾人已深信原質有變遷之可能性，且原子之內部，廣儲能量。故或能因其崩解而利用原子內部之能。此正賴物理家化學家之研究以啓其富源者也。有愛因斯坦 (Einstein) 之質能相當與互變之說 (equivalence and interchangeability of matter and energy) 而仙女星座 (Cepheid) 中之特殊輻射始明。氦及氫之原子即有此種輻射之特性。氦之原子量爲四，而氫之原子量爲一·〇〇八。若氦爲四個氫原子所化合，則質量〇·〇〇八之四倍，即變作能量而遺氦之原子量爲四。此部分能量依愛因斯坦公式計算，爲數甚大，較諸任何已知之燃料。相去不啻天壤也。

若以一克重之氫氣，如是變作氦氣則可得二千萬瓩時 (kilowatt hours) 之譜。二十噸無烟煤所能供給之能亦不過如是而已。愛丁頓 (Eddington) 計算太陽之輻射，謂假定太陽之氫有百分之十能如是變遷，即能保持世界現狀一千兆年之久。他種能源，絕無與之相埒者。然應用物理學，將來或有啟發此種能源之方法。惟今日吾人尙無相當智識以解決之耳。

現代物理化學之進步，一日千里，其程度究至何若，誠難逆料。即以一九一九年論，一歲中之大發見凡三。其一爲近於天文之發見。愛因斯坦有預言謂星光經過太陽時，必受其吸引力而被彎曲。已於一九一九年五月二十九日蝕之時爲實驗天文家之攝影所證明。其彎曲之弧爲一·七五秒。其二爲美人蘭謀耳 (Langmuir) 根據考塞爾 (Kossel) 及留伊斯 (G. N. Lewis) 之意見，作立方原子之報告。蘭氏承認立方爲暫時假定，因立方之八角作電子之軌迹較爲平穩，而於原質之週期八系及原子價之升降均能符合。化學的化合可依此原則作成圖形，而氫族氣體之不能化合，無須特別之解釋，祇因其在週期表中之位置使然也。蘭謀耳原子予原質週期性理解以非常之便利，然於物理學中之一般難題，尙未能迎刃而解。第三著名之事蹟，爲英人喇得福德分裂氫原子之核。此爲原質在人力下變爲他種原質之創見。

嗚呼！茫茫世界，大自宇宙，小至原子，莫不爲科學家研究之資料。今日實驗觀測難題之解決，卽他年世界經濟改革之端倪。前途希望無窮，惟在吾人好自爲之耳！

民國二十一年一月二十九日
 敝公司突遭國難總務處印刷
 所編譯所書棧房均被炸燬附
 設之涵芬樓東方圖書館尙公
 小學亦遭殃及盡付焚如三十
 五載之經營墜於一旦迭蒙
 各界慰問督望速圖恢復詞意
 懇摯銜感何窮敝館雖處境艱
 困不敢不勉爲其難因將需用
 較切各書先行覆印其他各書
 亦將次第出版惟是圖版裝製
 不能盡如原式事勢所限想荷
 鑒原謹布下忱統祈垂督

上海商務印書館謹啓

版 權 所 有 翻 印 必 究

中華民國十四年七月初版
 民國廿二年四月印行
 國難後第一版

百 科 小 叢 書
 化 學 小 史 一 冊

每冊定價大洋貳角
 外埠酌加運費匯費

(五六二)

著 者

程 瀛 章
 李 續 銓
 胡 榮 銓

主 編 者

王 雲 五

發 行 兼 印 刷 者

上 海 河 南 路
 商 務 印 書 館

發 行 所

上 海 及 各 埠
 商 務 印 書 館