



萬有文庫

第一集編五頁

王雲五主編

化學分子

(上)

勒勃皮俄著

賈實之譯



商務印書館發行

藏典圖書館大台

化數位圖書館國家由

萬有文庫

第一集簡編五百種

總編者

王雲五

商務印書館發行

化學分子

(上)

著俄皮斯勒

譯之實關



自然科學小叢書

目錄

緒論.....	一
第一章 Berthollet——Proust——混合物與化合物.....	九
第二章 當量說.....	四一
第三章 A. Joly 爲求原子記號而採取之途徑.....	四七
第四章 簡單比例.....	五三
第五章 Dalton之理想.....	六一
第六章 Berzélius 與 Dalton 之理想.....	七九
第七章 Gay-Lussac 之發見對於 Berzélius 之影響.....	九一
第八章 Mitscherlich 之思想對於 Berzélius 之影響.....	一〇一
第九章 符號式須能表示反應.....	一一一

第十章	Gerhardt 對於 Berzelius 符號之改正	一一七
第十一章	Avogadro-Raoult	一二七
第十二章	基	一四三
第十三章	基型之概念	一四九
第十四章	原子價	一六一
第十五章	符號式與原子價可不用分子說而由反應之研究推論之	一八五
第十六章	碳素之立體化學	一九七
第十七章	構造式之缺點與原子價概念之不完全	二一七
第十八章	Werner 氏錯化合物之化學中所得結果之概略	二五三
結論		二六三

化學分子

緒論

今日有機化學之非凡的進步，須歸功於在其整理及發展之過程中，曾採用非常武器——原子記號——之結果，此殆無人可以否認。因此種記號，實能正確導吾人入於科學之正路者也。

此種原子記號之成立，其主要之概念有二：即分子量與構造式是也。然分子量之重要性，盡人皆知，而於構造式則尙多漠然，此其故安在耶？蓋構造式之概念，常人理解較難，而強欲理解，則非與創設此種理論者有同等之努力不可。即使其人於物理學及物理化學之實際知識已有相當造詣，而在此種概念之理解上，亦未必有充分之裨益。物理化學，雖已多少採用細密之研究形式，而與構造式之真理相接觸，但在此種概念之理解上，則仍嫌不足。

今爲評論以上所述兩項概念之比較重要性，而判定其在科學的發展上之各自的影響，試將三十年前之無機化學與有機化學一比較之。三十年前之無機化學，只有少數物質，依據研究者的興趣，而賦以構造式，但多數無機物質，則根據於另一較大之理由，僅賦以一定之分子量。然在同一時代中，有機化合物之大部分，則已以構造式表示其特徵。在此時期中，能多表示人類有支配物質之力者，果爲無機化學乎？抑有機化學乎？其能依預定之方案，以人力從事於創造者，又屬於此二者中之何方乎？

學生以學習無機化學爲研究之起點，但三十年來，學生所習得者，不過若干不相關聯之事實的斷片而已。因而使彼等懷疑今日尙在流行中之「化學不過爲記憶之學」一語爲公理。故當學生畢業於中學方將離校之際，每存一「此種科學無教育之價值」之觀念。然此後如得從原子論者學有機化學，則彼等之思想必一變，因必能發見若干互相關聯之事實，知其一端即不難推知其全體故也。故原子論爲一種啓發式之理論。無論爲學生，或爲專門學者，採用構造式以整頓秩序，即可使記憶容易，預測可能；一言以蔽之，原子理論，實賦與化學以科學之特質者也。

關於構造式之功效可舉最近之例以明之。即在錯化合物 (des complexes) 研究方面 Werner 氏構造之成功是也。Werner 氏應用示性構造式 (des formules rationnellement développées) 於此等領域中，能說明種種異性體之關係，並能預斷種種化合物之有旋光性，而從無一誤。

以前錯化合物之理論，只常用之於鈷鉑等之化合物，而不用之於碳之化合物，自有 Werner 之提倡，而此風一變，故雖謂之爲第二種有機化學之誕生，亦非過言。今日各方論者始承認有機化學與無機化學之區別，並不繫於碳元素之有無。而所謂有機化學者並非碳元素之化學，而爲分子殿堂內，大部分能保持原狀不變之反應之學也。今如使此分子殿堂之各部完全破壞，則即成爲無機化學矣。Werner 之此種思想雖新，但已獲得許多結果。

故無論化學之何種部門，如能將構造式之概念導入其中，則此種部門之學問立由荒僻而變爲豐饒矣。學問領域中之希望豐收，有無重行申明之必要？化學研究上之豐收，其利益如何，有無估計之必要？吾人以爲似仍有申明與估計之必要，因世人之評價，每難確當而接近於真價故也。世人

每謂有機化學之枝節的研究太多，而十之九均無何等特殊興味，只增加文獻之混亂而已。然枝節之研究果過多乎？夫由枝節之研究而得之新知識，非與已知之知識略有不同乎？實際方面之新應用，非與純科學方面之新研究互相適應者乎？如吾人欲滿足吾人無數之慾望，則誰能承認實際方面之應用，與純科學方面之新研究，二者不期其材料豐饒，而能達到目的乎？

試就營養之問題論之，化學絲毫未能製造可以合於經濟原則而能保養吾人身體之人造食物，為維持吾人之生存，常不得不毀滅多數之動植物。然食物之作用，非但同化而已，食物如無美味以娛吾人之味覺，則吾人不得不勉強下嚥。餅乾咖啡中如無砂糖，則尚有幾人能嗜食之乎？患糖尿病者必禁用砂糖，其因生活上之變動與不自在而獲得之痛苦為何如乎？其所以感覺苦痛者，非因糖為營養物而然也，因糖有甘味故也。但化學能以甘味二百倍於砂糖之合成品代替砂糖而滿足吾人之味覺。此在戰時軍人及平時之糖尿病患者方面，所認為重要品物者也。

法國每年所產之葡萄酒，有真正之“Bordeaux”，有上好之“Bourgogne”，有芳醇之“Cognac”，

此皆舉世贊為佳釀者也，然其產量則有限。然則因少數屬於特權階級之人，其食桌上能有

此等貴重酒類之陳列，用以鄭重表示紀念日之歡喜，或用以娛貴客耶否。利用化學可以粗製之酒爲原料，而和其他工業製品及人造芳香物質，而模造天然之佳釀，而能使飲用者大抵皆認爲真物而滿足焉。人工不能模造之調味品，其數在今日已不甚多，而綜合化學再進步時，即完全可以人工造成矣。

由味覺而移於嗅覺，則吾人更有偉大成功之記錄在，香料製造家，不必待堇之開花，而不論如何季節，如何氣候，均能使吾人有堇花之香料可以應用，此盡人皆知者也。

至於視覺方面，則今日之人造色素，有無數種類，其可以使吾人滿足者，幾無際限。現今吾人已知之人造色素之數，無慮數千，而其實即使種類增多倍，又豈不可能耶？試觀美術家如何利用之於流行色及裝飾品，非即可知色素種類之豐富乎？用色選擇之自由，非漸漸擴大耶？每日新色彩之發見，可使畫家對於色之運用更加自如，非大可以減少其困阨耶？

有機化學如忽宣告不能製作何物，則醫生不知將如何感覺困苦。治病之信用勢必因而掃地無存。舊醫術不只能拯亡救死，抑且不能醫可治之症，殆可信爲當然。吾人皆知規那皮能治洪水

熱，而不能醫其餘之熱病，石碳酸能消毒而有害於身體，水楊酸能防腐而亦有危險性。如招致醫生於久病者之牀頭，聲言無可用之藥，則病人之病態，必將急變，可以斷言。幸而有機化學日新月異，能創製種種解熱藥、麻醉藥、消毒藥，如認為一種藥不足用時，則雖創製十種有同樣效力之藥劑，以代之亦非難事。

藥品、香料、色素等，都是可以買賣的商品，一國能產出此等物品者，必國富而民榮，且其國際的地位，亦必趨於強固。能生成此等好果之研究，無論如何獎勵，亦決不嫌其過多。夫此等實用之物，對於純科學為無用乎？否，此種種者亦正為科學家所需要，比之醫生與藝術家，殊無二致。即以對於純科學最為熱心之物理學家而言，如於一定性質之物，例如，有某種屈折率及某種分散力之物質，能隨意念之所至，袖手而得，自當快意也。製出之物質，種類愈多，則其中可以滿足吾人希望之物亦愈多；即使其間並無吾人所期待之物質，而因準備已足，着手製作，自較為容易也。

由物理化學 (Physico-chemistry) 言之，如物理化學之支配化學，直無異於馬爾薩斯人口論 (Malthusianisme)，則物理化學，早已無存在之餘地矣。

其次未知之物質，有如何可驚異之性質，何人能預知之乎？當煇聯礳 (Phenylthylarsine) 之發見也，吾人於其物質之本身，直接並不感有何等興趣，故化學雜誌中並未譯載此物發見之經過。然如無此物，則糖類綜合法之成功，以及由於糖類綜合法成功後，所成立之關於立體化學之確證，均將無由表現矣。未知之一種色素之發現，未必能使組織學及細菌學有非常之進步，誰能斷言之乎？又此等新化合物之發見，未必能使吾人對於光譜赤外部之研究更得深入，又誰能斷言之乎？余茲所欲提示者，為吾人如何能達到構造式，即如何能深入於化學分子之本質之問題。化學史實之一，今已漸為人所忘卻。現今之學生，皆以為分子學說，係由物理學者所單獨導入於科學領域者，且以為分子學說之確證，須歸功於物理學者。甚至雖 Dalton, Couper, Kekulé 熱心研究而得之偉績，亦無人追究。

中學校雖稍教以 Proust 及 Dalton 之學說，然已全失其本義。到大學則已不再談此二人之學說，而亦不講述 Berzelius, Gerhardt 及 Couper 等之業績。吾人所教之學生，幾已不知有此三人之姓名。

以下本文中，爲何要引用上述諸學者之論文？此則因恐學生並不知有此種論文存在，或不知其載於何書；即使欲索一讀，而近旁無此必要之文獻，則仍屬無可如何也。其次更有一理由，即因其非屬於實驗科目之問題，吾人殊不願其浪費許多時間於此項研究故也。

本書之目的，在說明關於分子之化學的構造，使自倡此說以來以迄今日，學者研究思想之經過，能歷歷展開於學生之目前。余以爲討論此種事蹟，在現今實至爲便利。因吾人所將追本溯源而追究之概念，其影響既已確定故也。此非謂此種概念已失其較大之效用，而謂其已無新機軸可資發展也。近代之發見，大抵不出乎將已往吾人之思想略加修正之程度而已。吾人試即利用時間，返觀過去而檢討之。

第一章 Berthollet——Proust——混合物與化合物

由現在公認之意見言之，物質之全體，無非原子之集團而已，而原子普通不能成爲獨立狀態而存在。此種集團，即稱爲分子。此種集團，有時化學家認爲係由同一性質之分子所構成；有時認爲係由不同性質之分子所構成。前者化學家稱之爲化合物，後者稱爲混合物。在未討論吾人之題目——分子——以前，似有探討混合物與化合物之區別，依據於何種根據之必要。

當吾人觀察一塊塊花崗岩時，吾人必立即認出其不均一性。實際吾人無需借助於機械，只用肉眼觀察，即不難認知花崗岩係由三種物質所構成，即礦物學家所謂長石、雲母及石英是也。此三者之職別，毫無困難，長石爲白色半透明之塊狀物，雲母爲黑色而甚有光輝之片狀物，石英則爲無色近於透明之玻璃狀物質也。

任何花崗岩之石塊，均含有此三種物質，故吾人得稱此石爲長石、雲母及石英之混合物；只含

有一種物質之部分，如較爲粗大者，吾人得附言此混合物甚粗，以標識之。

吾人知如何製出較爲緻密之混合物，如黑色火藥卽爲一例。此由硫黃、木炭、硝石三者，在石臼中長時間粉碎混合而得。三種物質之外觀雖互異，但全體粉碎篩過後，再用肉眼觀之，不過黑色粉末而已。又如混在於照像乾板之感光膜中之動物膠 (gelatine) 與溴化銀，吾人亦無由識別。然黑色火藥與溴化銀之膠質乳劑，均不過不均一性之混合物而已。肉眼雖不易看出此類物質，然如借助於放大鏡或顯微鏡，則頗易看出。於是各物體中之種種物質之混在，已不難識別，而火藥及乳劑之爲混合物，似已無懷疑之餘地矣。

由定義言之，凡由肉眼或因必要而借助於顯微鏡，能認出全體中有種種異質物混在者，稱之爲混合物。關於此點，當已無異議。故不均一性爲普通所採用以識別混合物之一標準也。

無此化學之不均一性時，卽無論用肉眼或光學的器械觀察，均只有一種物質存在時，吾人卽稱此物爲均一性。在均一性物中，有決不能認爲含有數種物質者，其爲物不能由分析或綜合之法

製出之；換言之，除其本身之物質外，決不能析出何物，亦決不能以他物質合成之。此種物質，稱之爲單質或元素。反之，均一性物，有可由數種物質合成一體者，又有能由均一性物質中，析出數種物質者，例如，溶液之存在即爲一例。

過錳酸鉀之結晶，溶於水即成一完全透明之水溶液，而蒸發之，即又得過錳酸鉀之結晶。試將此水溶液，放於顯微鏡下觀察之，不問其形狀與質量有何異同，被檢視者無論爲如何小滴，均爲同一之物；紫液之旁，決不容無色液體之存在；又一滴之內，紫部之外，亦決無無色之部分存在。即此溶液爲均一性物也。

此均一性，是否由於吾人觀察法之不完善，單止於外觀上之均一性乎？假定一滴溶液之內部形狀可以擴大，譬如一滴之內部形狀，可依比率充分放大之，如幾何學圖形之模寫圖，則此水與過錳酸鉀之二種物質，是否可以識別之耶？此吾人自課之一問題，而迄今尙未得解決者也。

一問題之解決如遲延時，科學亦並不因此而不得進步，此其證據甚多，可不必旁徵博引者也。吾人實際可由實驗之方法以達識別之目的。即吾人可先分物質爲二種，由肉眼能認知有多種物

質存在者，謂爲不均一；不如是者，即謂爲均一。他日光學的檢查法進步時，已認爲均一體之物質，或將屬於不均一體亦未可知。大多數之合金，實際均屬於此例。

若干均一性之物質，至少在新學說未成立之前，可謂爲單質。單質以外之均一性物質尚多，但不得稱之爲單質。然則如何稱之乎？此在古代化學家，大致認爲混合物者，在今日，慣例上分爲兩類，即一爲化合物，一爲均一性之混合物也。後者又常稱爲溶體。（註）然此種新識別法並未無討論而接受之；因由偉大化學家之眼光識之，全然爲一任意之識別規定故也。例如化學家 Berthollet，即拒絕承認此項識別法。在現今，萬人所採用者，即爲真理；然如教授法惡劣時，則關此項問題之種種意見，當然不斷發生。單是一種便利的問題，常易爲吾人所忘懷；論其效用之大小雖無不可，而認爲論理上的名詞則殊爲不可。

註（溶體有固體、液體、氣體之三種）

Berthollet 不承認在溶體與化合物之間，有何隔壁之存在；但在伊所寫成關於此項問題之

著作中論理與事實互相矛盾之處，頗不爲少。

由 Berthollet 之意見言之，凡若干物質之有構成均一體之作用者，皆爲化學作用，皆屬於化合物之問題。茲特引用 Berthollet 之著作「化學力學」(La Statique chimique) 中之文句，以明白表示伊之思想。但爲眉目清楚起見，可以省略之文句，在引用文中均以點代之，料可無妨也。

原書五九面。「二種不同物質間之種種化學作用……此等物質間有能結合，或有結合之傾向者……此種結合生成體，吾人稱之爲化合物，而其作用爲二物質之化合。」

「如是，則當然成立溶解爲一種化合之結論……同樣理論，亦當然適用於氣體之溶解。」

然而「大多數之溶解，單只是微弱之化合，而未失卻溶質之特性。」

原書三九面。「化學家震於發見多數化合物中有定比例之關係，而認爲係普遍之事實，因而以爲中性鹽中加以過剩之鹽基或酸而生成之均一性物，爲中性鹽溶解於過剩之鹽基或酸中之現象。」

「此實不過基於混合物與化合物之區別而成立之假說而已。」

此項識別法，如前文所示，Berthollet 並不認爲必要。伊並舉一例以說明其理由：即酸中漸次加鹼，可知隨鹼量之增加，酸性即漸次減少；一次經過中性狀態之後，鹼性即漸次增大。

原書六二頁。「由是可知酸與鹼互相飽和，而雙方的分量，得任意超過此化合物生成時之比率而無礙。即伴於此化合之飽和之進行，既不因一方之過剩而發生阻礙，亦不因此而中止其飽和。」

依 Berthollet 之說言之，凡多種物質相結合而生成均一體時，均得稱之爲化合物。水溶液、合金、玻璃皆此類也。

原書三三七面。「吾人如注意於由溶解而生成之微弱化合之現象，即可知一固體如鹽類之溶解於水，至最大限度，即飽和爲止，其間可以種種比率溶解之……」

「混合之金屬，其比重及熔融性之差如不至使互相之溶解性至中絕之程度，即可以任何比率相溶合。」

「玻璃質之物質，如其中無不溶性物而溫度已至不妨礙於均一透明及具備化學化合之

共通的特性之溶解時，亦可以任何比率而結合。」

如是即可認出如下之意義：即凡種種性質成爲共通時，即爲化合是也。

以上爲 Berthollet 寫於一八〇三年時之著作。在距此三十三年後，Henri Sainte Claire

Deville 又與 Berthollet 同樣而有更正確之說明；即伊於巴黎化學會席上之講演中有云：

「余先發見化合物之定義中應包含溶體，只混合物須除外。實際，溶解與化合之二現象，爲一連鎖而存在，而不容於其中間之某點切斷之。」

吾人如採用 Berthollet 之意見如上文所述，而使液體，氣體之溶體及均一之合金，玻璃等亦歸入於化合物之內，則吾人得有如下之申明，即二物質之互相結合，可謂爲不限於有一定之比率，而常以種種之比率（能完全互相混合者），或由〇%以至最大限度之間，以種種比率（例如鹽之於水）互相結合。由此種定義言之，則凡二種可以互相混合（miscible）之物質，不問其是否可完全混合，而亦可構成無數之化合物也。——實際吾人在一〇〇公分之冷水中，可以完全溶解 P 量之食鹽，而 P 之數字爲一種條件，即三三公分以下之任意量也。（註）

(註)如承認分子及原子為不可分割之物，則雖不得謂為無限，而至少可成立極大數目之化合物也。

然而關於此種事實，當然無人可以支持之，任何人不能承認二種化合物能有同一之性質，且亦無人曾承認之也。二物質以不同之比率結合時，不能生成性質相同之同一化合物，此吾人一向認為當然者也。一化合物之物理的性質及化學的性質，非單由於聚合其間之各個物質之本性，而由於其結合分量之比率而決定，殆無疑義。(註)

今吾人試一檢化學教科書中關於此類問題之記述，則知並未書為自明之理，而依 Proust 之法則記述之，此其故何耶？今余舉教科書中已有之文句而摘記之如次：

某書中有云：「一種化合物之形成，二物質必常以同一之比率結合之。」另一書謂：「二種物質形成同一化合物時，必常依同一比率而化合。」

此種表示法深合於法國中等教育科要目編纂者之意見，殆無疑義。但此係自明之理，則不可不指明者也。且使初學者注意凡一物質，無論由定性言之抑由定量言之，均有一定之組成，意誠甚

善也。然不當使學者誤會真義，否則猶如打毀已啓之門戶，殊無謂也。又關於此點，特於混合物與化合物之間樹立隔壁，似亦未嘗。

今仍歸到本題。一般人之意見，均以爲溶解與化合，須有區別，正與 Berthollet 氏之意見相反。今吾姑不論是否普遍妥當，試單就均一質之溶體與化合物之實際的區別，一討論之。然在未討論之前，吾人不得不先努力了解 *Proust* 氏之思想。

Proust 以爲二種物質只能形成一種或二種之化合物，而不能構成無數之化合物。而尤以同一金屬與氧之化合爲最著。*Proust* 氏謂，*Berthollet* 承認氧化作用係由開始以至達於最高限度間之一種漸進的作用，雖不爲不當，然不能因此卽謂有無數之化合物存於其間。因：

「在氧化最高度之氧化物，除並非毫無揮發性，則必可借高熱之助力，漸次減少其分量；或由連續加熱，使一金屬漸次氧化以達於最高度，而在其氧化進行時，吾人亦得中止其氧化作用；然吾人又安得謂其各段之氧化作用不同，而能提出可信之論據耶？否，當然爲不可能。余以爲此種推想，斷乎不合於自然界一般的過程，而余深信各階段之氧化物，當然不過爲低級氧化與高級氧化

物之混合物焉。」

此種見解，在今日雖無人不承認，然在 *Proust* 時代則不易爲人所理解，故 *Berthollet* 又提出注意點如次：

「希望 *Proust* 氏能於其所提出之關於溶解與化合之區別，有所說明；因此種區別之曖昧，姑置之不論，吾人得以數語質之於觀察者：即設使吾人能證明，高級氧化物與低級氧化物之間，有種種成分比率不同之物質存在，而人得解答之曰：此高級氧化物中有低級氧化物溶解於其中，低級氧化物中亦有高級氧化物溶解於其中之故；如是則豈非溶解即化合，而更爲簡便易解也哉。（*物理雜誌*第五十四卷三四八面。）

Berthollet 氏如此所要求之區別，*Proust* 氏終於未能解答，這是在化學上最微妙的問題之一，而竟未能有充分之研究。今擬避免皮相之討論，但非謂可以解除困難，特不隱避困難，爲探討此問題一努力焉。

（註）由同樣比率形成之混合物及化合物之比較，正如異性體或重合體之存在，其性質不能單由其集合體之定量的組成以決定之，而有待於他種項目以區別之也。

許多化學書，讀過之後，即可知著者大概認為混合物在本質上為不均一體。其論法大致如次。設有鐵粉與硫黃之混合物，則用顯微鏡可以認出為二種物，或用二硫化碳，亦得使二物質分離。於是附以解釋云：

「由前述之事實，可知混合物與化合物易於區別。且混合物可借顯微鏡之助力以識別其成分，或用適當之溶劑以分離之；反之，化合物則任何部分均為均一質之物也。」

混合物之成分，可利用溶劑使之分離，如上文所述，確為事實，但伴於本文之其他例證（註）中，則僅指出混合物為不均一質，而未依前文中之「或可分離之」之原意，而附加「可以分離」之文句，頗為可惜。今再就 Boyle 之著作觀之，則謂：

「混合物者，其成分能各保有其特性，而易於互相分離；而化合物則其組成之各成分之特質已失，而分離亦屬困難。」

如此說明，則更近於事實。

可知 Berthollet 之見解似並未與吾人近代書籍中所引用之定義相反，特其記述之後半，與近代所指出之定義，略有矛盾而已；其著作中亦稱空氣五〇度之硫酸，及酒類等之均一質物為混合物，而並未猶疑，且亦未加以別種定義也。

（註）本文中曾舉硫黃與銅之混合物為不均一質，及化合物之硫化銅為均一質，以互相對照。

然則均一質之混合物與均一質之化合物，應如何區別之耶？

或謂混合物能保有其各成分之性質，而化合物則成立一種新性質；此種區別法，正以 Boyle 之定義為依據者也。

然而說者何竟覺察其與事實矛盾耶？不均一質之混合物，確可以如此說明而未錯誤。在二硫化碳中可以溶解之硫黃，與碳及硝石混合後之硫黃，其性質確無二致。然非常緻密之混合物，亦為不均一質，由理論上言之，當係有其原來成分之特性，而由經驗上言之，則每每不然。如二種固體之金屬，各有其一定之融點，而構成其共融混合物後，則其融點且較二成分中之低融點金屬之融點

爲尤低。如無別種解釋，則此混合物中之二金屬，豈非已不保有其原來之融點耶？Spring 曾證明，硝酸鉀與醋酸鈉，其融點均在三〇〇度以上，而此二物之混合物則加熱數小時後，僅百度即已融爲液狀，此其故何耶？然熔融現象較爲複雜，吾人不妨先就瀰散現象（des phénomènes de diffusion）以討論均一質混合物之問題。

夫食鹽水者混合物也，然能謂其於互不相似之水與食鹽之性質外，另有其特異性耶？水於一氣壓之下，在 0°C 時融解， 100°C 時沸騰，而食鹽於 790°C 融解，在溫度極高時沸騰。然此類性質，均未存於食鹽水。人嘗謂食鹽水保有食鹽與水之中間性，實毫無意味。由水之融點 0°C 及食鹽之融點 790°C ，不能用數學方法以推算其混合物食鹽水之冰點。伴於原有性質之消失，當然有新性質之出現。故食鹽水有種種性質，均爲水與食鹽之所無，此類性質，今日皆歸於游子化現象（phénomène d'ionisation）。

謂食鹽水爲混合物者，其最方便之議論之一，即食鹽水有鹽味，與全然無水之食鹽之味相同是也。然化合物之中，能得有其成分之性質者亦甚不少。例如，鏷之化合物均有鏷之放射性，此原子

之性質之得存於化合物中者也。又如種種之氮之氧化物，均常有氧之助燃性，能使已熄而保有火燼之火柴再燃。

更較為意味深長者，為化合物組成一定，而混合物之組成無定之對比的說明。實際化合物與混合物之問題，在某種程度以內，均賴此點以為解決，然不可因忘記某種混合物亦如化合物，完全有一定之組成，而流於盲信。一種議論之提出，往往成為一種不易承認之形式。例如，有謂二容積之氫與一容積之氧之混合物中，如通入電流火花，則化合成水者。水恰為二容積之氫與一容積之氧之構成物，無過無不及，即使加入過量之氧，亦屬無用，對於水之組成毫無影響，然如此實驗而生成之物，吾人雖稱之為水，但上述之證明，則並不正確。蓋二氣體成分中，如有一種過量，則水之生成當時如為蒸氣狀態，則過量之氣體即與水氣混合。如生成之水已成液體，則水上之氣體，必有一部分溶解於水。如是則不得謂水之組成不變矣。此等實例，尚望讀者勿謂為毫無足取。吾人所謂組成不變云云，實際不能成立，反須信其有變化。水與過量氣體之一部，構成溶液，吾人即不得稱之為化合

物，其理由則仍在於問題之本身也。

Berthollet 氏未忘記述對於氣體中之一種爲過量時之結果，伊稱此種過量，可以一種較弱之條件分離之（化學力學三六八面）。

水之化合生成時，如將二種氣體任意變爲種種比率，則雖依然冷時爲液體，熱時爲氣體，而其組成則並不一定，恰與組成一定之論斷相反。如此構成之一列均一質物，其組成與性質各自不同，而依次變化，使其成分變化之程度，幾於無法識別，如此則在此等許多組成不同之物質中，將稱何者爲化合物乎？又何故可單稱其中之一部爲化合物認爲與其他各部迥不相同乎？且水在諸種化合物中爲一特例，即氫與氧均難溶於水，故水之化合生成，似可自其初期，即得純粹狀態之水。然而實際吾人所得者，常自始至終爲一溶體，欲提出純水，必須經過適當之處理。

先生成溶體之例，即在固體化合物之製作時亦常見之，而在液體化合物之生成時爲尤多，氣體化合物之生成時，則幾乎無一例外。最後化合物之單離，當然須借直接分析（Analyse immédiate）之助。實際最初重要標準之摘出，即依據於直接分析，因實驗室即據此而應用之爲一般化

之標準故也。

化學家如遇一不知將算入混合物中抑算入化合物中之物，則將如何乎？

人或將謂可檢視此物質中原來之成分，察其原來成分之性質是否尚存，以爲識別。然此必假定此物之綜合已實現後，乃爲可能；否則既不知其原來之成分爲何物，其性質亦當然無由而知也。今假定已知其原來成分之性質，並假定此新混合物其性質與原來成分之性質不同，而檢索之，則仍如前文所述，爲毫無意義。如強賦以重要意義，則亦只能得一如次之結論，卽由原來之成分，可生成種種之化合物，此刻所生成者究爲其中之一種，抑爲多種化合物之集合體，則依然無從判定，問題依然爲問題也。

其次，人或提出如次之論斷：卽生成最後之物質前，如變更其原來成分之使用法、稀釋度、溫度、壓力等爲種種不同之條件，而仍生成同一之物，卽可認爲係化合物。此說似較爲正確。然吾人果能常採用如是之方式乎？否，不然。因第一、只用一種方法，吾人尙常虞其結果不明，遑論用多種方式乎。

第二、即採用種種方法，亦必須設法使生成物單離，成爲純粹狀態，而不與他物構成溶體，乃可供吾人之檢查，此等事亦大不易也。

往者 Le Chatelier 嘗謂，使金屬銅與硫酸共熱而又溶解之，或溶銅之碳酸鹽，或氧化銅於冷稀硫酸中，或使硫化銅在空氣中成暗赤熱狀態而氧化之，均可得同一之硫酸銅，且附言云：「於是溶於水即成溶液，蒸發之使之結晶，即得硫、銅、氧、氫之化合物，其製法不論反應物質之濃度、狀態、溫度如何，結果常得一具有同一組成之藍色硫酸銅結晶。其物理性亦莫不相同。」

可採用種種不同之出發點以資識別者，當然不限於硫酸銅。在鹽酸中，可溶解金屬鈉、或氧化鈉、或過氧化鈉、或氫氧化鈉、或碳酸鈉、或鈉加熱而使氣作用於其上，然後溶解於水中，蒸發之均可得化合物食鹽；又均可得此化合物之水溶液或一定滴定量之溶液。在此等操作中，亦正如硫酸銅能得同一之溶液。無論爲何種食鹽溶液，其確定性在溶液蒸發後，即得一定組成之結晶。在蒸發時即變更其溫度或氣壓，其組成亦不變，但今茲所謂蒸發，實亦即直接分析之一操作，吾人仍歸着於同點也。

化學家於不得不決定所遇之均一質物，應算入化合物，或應算於混合物中時，須着手於直接分析之試驗。而一檢實驗之方式，即得如次之結論：

「組成之物質，必能分解；即互相結合而成之均一質之物質，可以分離。某物質之為混合物或化合物，吾人之可以認知者，全由於分離法或部分的分離法之性質如何而定。」

關於此點所制定之規約，雖純為實驗的，而有其已充分證明之根源；但此種規約並不能如明文所規定之精確。其規約有如下述：

「吾人如用下文所述六種操作中之任何一種，能將某物質分為二種不同之部分時，則此種物質為混合物；依此定義，凡不能分開之物，如非單質（un corps simple），即為化合物。」

至於六種操作，即凝結（La congélation）、熔融（La fusion）、凝縮（La condensation）、蒸發（La vaporisation）、透析（La dialyse）、濾過（La filtration）是也。但均須分開施行，即每種操作須停止於未達終點以前。除此六種操作外，更附加第七種操作，即分別溶解（La dissolution

fractionnée) 是也。但上述之六種操作，無論採用任何一種，均係不另添加任何他種物質，而使物質分爲二部分之法；而第七操作則不然（須用溶劑），故須特別注意也。

舉例言之，如分離凝結是。此法常用之於液體物質。液體如冷卻之，有漸次變爲黏稠，而並不分爲二相 (*Deux phases*) 者，則採用此法，當然毫無意味。反之，有遇冷而生成固相，且由液體之減少而固相次第增加者。此時，如液固二相之成分不同，則當然可斷定爲混合物，檢查二相之是否爲同一成分，並無用分析之必要，單由經驗即可料定，即二相之成分如不同，則隨固化相之進行，溫度必連續爲降下。故單只觀察固化中之物質之溫度如何即已足。如由分別凝結所得之固液二相，其成分相同，則在固化進行中，溫度當一定不變。然不能因此即斷之爲化合物。因如更採用六種中他一種分離法時，有時結果爲否定故也。此種情形在實際雖並不多見，但確實有之。爲共融合金 (*alliages eutectiques*) 或冰晶體 (*cryohydrates*) 之共融混合物 (*mélanges eutectiques*) 卽爲好例。此類混合物在熔融狀態時爲均一質，冷凝之則固化溫度一定不變，液固二相之成分相同。然如用顯微鏡觀察固相，卽可知其爲不均一質之混合物，固相如爲合金，則又認出爲二種金屬，固相如爲

食鹽水之冰晶體，則可認出鹽與冰之分別存在，故其融體不得稱為化合物。

分離熔融為與分離凝結相反之操作。如熔融之全過程中，溫度表上所示之溫度不變，則係始終液固二相並無組成之差之明證。

在一定氣壓之下之分餾，亦正如是。氣壓對於熔融雖幾無影響，但於分餾則影響甚大。有時在某氣壓時蒸餾，不能分離之混合物，而在他種氣壓之下蒸餾之，則能分離。舊例為含有四分子之水之硝酸，只在一氣壓之下，能依一定溫度而沸騰。

關於物質為液體時，利用半透膜之透析，及物質為氣體時，利用細孔之透析，無特別說明之必要；今人當不至謂化合物因透析而變為混合物，如前此某化學家之討論氯化銨之解離時之所為也。

由一般狀況言之，有須保留者：即六種分離法中之各項操作，須斟酌被檢物質在吾人工作條件中之情況，而施行是也。故在一附帶條件，即此類分離法均在溫度不太高之狀況中施行之，則水為化合物之斷定，方合於事實。否則冒然從事於使水過於赤熱狀態素燒筒之實驗，則其結果，水即

爲混合物矣。此非有矛盾存乎其間，雖爲化合物而如安排於某種情況之下，亦得變爲混合物故也。此則吾人於下結論時，不得不顧慮者也。反之，溫度過低時，亦有同樣之弊端。故不得謂溫度爲可任意變更者。此雖因物質而異，但普通在超過一定溫度時，化合物即變爲混合物；由非常高溫着手，而漸次冷卻時，常見有混合物變爲化合物者。

研究一種物質之是否爲化合物，上述之六種主要方法，實際無全部採用之必要。由經驗上言之，只用一法即已足。但須於幾分稍有不同之氣壓或溫度之下行之，則爲不可少之附帶條件。故在範圍稍廣之溫度內，由於部分的蒸發，不能分離爲二種組成不同之部分者，即得認爲化合物。如由蒸發而不能分離，則雖用其他之五種方法中任何一種以察之，在此等範圍內之溫度或壓力之下，亦決然不能分離，此均實驗上之事實也。然做此類實驗時，總以試用二種方法爲宜。因二法中或有一方爲不易得正確之結果者故也。例如含有四分子之硝酸，在一氣壓之下，溫度達 123°C 即沸騰，然如在他種壓力之下，蒸餾之，實行部分的分析，而欲得混合物之正確的分離，則非在較 760mm 極高之壓力下行之不可。

上述之六種分離法，再加以分離溶解，合計七種方法已如前述，但此外有無他法，則尙未記明。即前述之方法，實亦不過就其最普通者而言，另外尙有若干變形之方法在也。例如，用蒸餾法分離困難之二種物質之混合物，有時加入第三種物質而蒸餾之，則易得滿意之分離。但此時既有第三種物質加入，當然與分離溶解之問題相同，有特別注意之必要也。分離溶解者，係於被檢物質中，加入一種液體，此項液體，即所謂溶媒。用少量之溶媒，或稍多用溶媒，俟其已完全溶解而充分冷卻之，或由蒸發逐出一部分之溶媒，即可得二相之物質。如由溶液析出之相，其組成不與被檢物質之組成相同，則可斷為混合物。又或溶媒除去之後，一相之殘留物，不與他相之殘留物之組成相同，或與最初之被檢物質之組成不同，亦可斷為混合物。不消說，溶媒當然可變更其使用量以考察之。但實際亦有因溶解過度，或不易溶解，或不易逐出而發生困難之不便。

然有時溶媒對於被檢物質有化學作用，則又不可不注意。且事前不得不確知溶媒之是否容易逐出，及最初之物質或其成分是否能回復原來之狀態。

如是，吾人所遇之物質，究爲化合物抑混合物，雖不難決定；但必須在能適用直接分析之試驗之附件下，乃爲可能。

然在吾人研究之過程中，吾人知有時一物質在低溫時不能成爲混合物，而在高溫時則爲可能。今假定有二氧化錳若干，試將此礦物委之於分餾之實驗而觀察之，則知其在此十分高溫時，分解爲氧及氧化錳之二物。故得此物在高溫時爲混合物之結論。然此種結論不能適用於此種溫度以外之溫度。所苦者二氧化錳既不能熔融，冷時無可測之蒸氣壓，亦無適當之溶媒，可使於蒸發之後仍得二氧化錳。即普通吾人常用之試驗法，對於解決此問題，在實行上均極困難，然而種種方法皆不能適用之物質，畢竟不甚多見，尤其是氣體或液體物質，決不至於此。無溶解性，且無蒸氣壓之困難點，除均一質之固體外，不常遭遇之。實際確有此等固體。如不能將此種物質放置不問，則吾人前此由化合物與混合物之比較而得之種種之特徵中，試檢索有無何等新標準可資利用。

今先試想吾人已認爲混合物者，其中有均一質之固體否？

此種實例，確乎不少。當研究由二物質合成之混合物之固化時，析出之結晶，其成分在液中時

既互異，而於結晶固化之進行，又漸變其組成，此為吾人常見之事實。例如，銀之熔於金中而成之合金，即為一例。冷卻之，即有結晶析出，而結晶之組成，與殘存之溶相之組成不同，故不得不認為混合物，此物正與液體之溶液相似，故稱之為固溶體（*solution solide*）。但此固溶體之組成，隨固化之進行而變化。其組成由於固溶體冷卻之際，液相成分之濃度而異，已如上述。故此種固溶體，在未達其他和度以前，當然亦如溶液，一方之成分可與他方之成分，成為種種比率而相溶合。

今吾人所欲利用者，即混合物之組成可以變更之一點。不消說，某混合物，如不變其混合之比率，當然有一定之組成。例如吾人如欲製一混合物，可用種種之方法構成之。如吾人欲製一〇%之食鹽水，或九五%之酒精，而所製得者為較稀薄之食鹽水及較淡之酒精，則吾人為達到原來之目的，即須再着手重製。

然此時如就事實上不能溶解，或不能熔融，或全然無揮發性之固體觀之，則此等物質常於經過某種化學反應而生成之際，自然而分離焉。今如二氧化錳，無論為實驗室製成之物，抑各處天然產出之物，均有一定之性質及一定之組成。吾人未嘗遭遇有與二氧化錳之性質及組成非常近似

之他種均一體，且亦不能單由人力創造之。今如以二氧化錳爲固溶體，則此溶體之生成時，其條件之影響於溶體之組成者，率皆一致，條件既定之後，決無變更之可能，此則不難想像者也。然此等溶體，在實際上爲稀有之物；假令有之，則吾人亦無由而知也。故由此等理由言之，二氧化錳不得不歸類於化合物。

今舉 Proust 氏之論述，以證上文所述之非誤。Proust 氏用 1000 分之錫與 1000 分之硫黃共熱熔融後，蒸去殘餘之硫黃，即得一三五分之硫化物；又一 00 分之錫與 1000 分之辰砂共熱，亦得一三五分之硫化物。此一三五分之硫化物，單獨加熱一小時，分量亦不見減少；又與硫黃共熱，分量亦不見增加。天然之硫化錫亦莫不如是。故此種硫化物，當然爲一種化合物。（註）

實際，吾人知有二種或三種之硫化錫，而其性質與組成互異，由直接分析之見地言之，並無混合物之性質存在，亦未見有性質與組成互相近似之物存在。此三種物質之被認爲化合物，其理由即在於此；即如 Sb_2S_3 ，用分離蒸餾即可確認之也。

（註）Proust 附註云：「錫合於硫黃與種種金屬結合之法則。天然與一定不變之硫黃量相結合，人力不能使之增減。」

(物理雜誌第五十五卷三二五面)

遇光學作用相反之二種物質，其混合物之識別即又發生困難，因利用分離蒸餾、分離溶解、以及分離凝結之操作，均不能使之分離故也。(註一)但亦有時使混合物結晶時，竟能因而分離，而證明其為混合物者，此亦事實，但不多見。就酒石酸銨鈉之舊例言之，吾人知有 *Pastor* 氏之研究。*Pastor* 氏使右旋光與左旋光之酒石酸鹽混合物，在 37°C 以下結晶時，即分離而生成二種結晶。此二種結晶，其組成雖完全相同，但晶形與旋光之方向不同，故不充分證明其為混合物。然普通光學的異性體，其混合物均不易如此簡單分離，而此外又缺乏妥善之分離法，故不得不試委之於化學操作焉。

步行於陷穽甚多之地，而能不陷入者，除例外而外，必屬於僥倖。*Proust* 於研究之進行中，雖亦不免於迷惘，而幸未失敗。人如精明，則雖遇不慣之事例，荆棘滿途之難關，亦必能安然通過。雖其理由大多不易了解，而實例具在。

Berthollet 氏曾於化學力學第二卷第三七面中論鉛在空氣中加熱時之色之連續的變化，而欲認爲係○%之氧以至最大限之氧與鉛連續化合之結果。而 Proust 則謂實際由綠色、黃色，以至最後之成爲紅色，均不過氧化鉛之混合物而已。故帶綠色之氧化物，不過爲氧化鉛 PbO 與鉛之混合物。實際如將此氧化鉛溶於稀硝酸中，則必發見有鉛之細粒殘留。如承認此等證明，則鉛丹之溶於硝酸，氧化低銅 Cu_2O 之溶於硫酸，即不得不推論爲 PbO 與 PbO_2 之混合物，及 CuO 與 Cu_2 之混合物之作用也。Proust 之說誠非誣，但所舉理由則尙未正確，因伊應利用顯微鏡考察之也。如用顯微鏡考察，即可知綠色之氧化鉛並非均一之物，而有細微之鉛粒混於其中也。Proust 氏又曾採用水鍍之法，亦足資鑑識。此法會應用於檢驗錫之漸進的氧化，亦獲得同樣之成功。因用此法可使未變之金屬，與其氧化混合物分離故也。

均一物質之成爲疑問者，如採用化學操作，而不得分離時，則如上所述，檢視其經過某種操作時之作用，如爲混合物則其作用自當有若干差異性，否則可斷言其不爲混合物矣。然有時因化學操作而發生化學變化，而即因化學變化之發生，致使化合物變爲混合物者有之。鉛丹之溶於硝酸，

即類於 PbO 與 PbO_2 混合物之作用。如假定有此等溶體，則此物不啻為 PbO 溶於 PbO_2 中之固溶體也。即如分別分解 (atragne fractionne) 亦大體如是，殊無二致，鉛丹溶於硝酸之作用，在其作用尙未完畢時，假定其作用已停止，加水稀釋後，更加苛性鉀溶液洗滌之，則吾人最後所發見者，仍為鉛丹，故如此操作之結果，決不能使 PbO 與 PbO_2 分離，猶如表面被氟化氫侵蝕之玻璃，其中心並無變化也。

左旋性酒石酸與右旋性酒石酸之等分混合物，常具有化合物之性質，今如將此物之水溶液蒸發之則得帶有一分子結晶水之結晶 $C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ 即 $(C_4H_4O_6)_2 \cdot 2H_2O$ 。然如使左旋性酸與右旋性酸分別結晶，則不帶有結晶水，而其鹽類之溶解度亦互異。

此種區別至為微妙。此二種酒石酸，雖可利用旋光性植物性鹼類 (Vitaloids) 之作用而使之分離，然亦不能由此而證明此物非化合物而為混合物，只表示在植物鹼類存在時為混合而已。故吾人今已進入於混合物與化合物不能明瞭區別之域，且已到達於採用以前種種有效法則以解決此難題之域矣。

各光學異性體，各有其一定之溶解度，與其等分子之混合物之溶解度不同，但其化學的特性之差，則並不如消旋酒石酸之顯著，例如消旋原藻醇其各成分雖各有其不同之融點，但消旋體、左旋性、右旋性之三者，一種結晶均能妨礙他二種結晶成立時之過冷現象。

同樣用冰點降下法以測定分子量，則用醋酸為溶媒時，由其分子降下，測得其分子量為 170，而用他種溶媒時，則雖濃度相同，而由其分子降下，測得之分子量僅為 85。然並未溶解時有何化學反應發生，實際如蒸發溶媒則仍得醋酸或其他並未變化之溶媒。然而如有一溶媒能使重合之物質分子解離，而他種溶媒則並無此種作用時，則雖謂前者已營化學作用亦無不可。如是則此物質在第二溶媒中，其分子係單獨存在，未與溶媒結合，而在第一溶媒中，則其分子係與溶媒分子成對結合而存在。

種種之物理化學的研究，使吾人之識別，得擴張其範圍。即由此種研究知失旋酒石酸水溶液之冰點降下測定，在稀薄水溶液時，其作用為混合物而非化合物。要約言之，失旋酸在稀薄水溶液中，右旋酒石酸與左旋酒石酸分離，遂得由冰點法而測知其作用。又此左右兩旋性酸之等分子混

合物，常呈一混合物之性質者何耶？蓋如已變成化合物，則冰點降下之情形必不同故也。然此不過能說明水能使此化合物在稀薄溶液狀態時解離而已，此外即毫無所申明。（註二）

依上述之事實，由十分正確之定義出發，以物理狀態的變化之研究為根據，即可知如何能使識別法確立，而可分門別類，謂某物質為混合物，某物質為化合物矣。然對於他種物質，其識別之標準如何，則尚未嘗昭示於吾人。故吾人雖能就已分離之物質互相比較，而擴大識別之方法，而欲覓一清楚劃一之標準，則不可得。故一種困難雖已解除，而他種困難，即又發生於吾人之目前。

此種事實均為研究自然科學，必然遇到者。截然的分類既便利，正確的定義尤使人愉快。有分類有定義，吾人始得創造具有簡單明瞭之性質之科學。然而不免單只包含事實之一部，因而不免有不充分之缺陷。以下吾人將漸次擴大吾人之思考。但範圍愈大，則正確度自不免隨之而減少，且問題必將由簡單而趨於複雜，此實無可如何之事。

（註一）利用有光學活性之溶媒以區分難溶解，雖有可能之希望，然為一種有嚴格限定之嘗試，迄今尚未見有若何結果。

（註二）在已知之二成分混合物中，如加其三分之一，因而使凝固點降下者，則此時如加入他一成分時，其凝固點必反

面上昇，故由 A B 二物質組合而成之液體，其凝固點曲線知有最高點，則此點即相當於一種化合物。有利用某種特別之研究而發生效果之事實如次。

在平衡之問題中，以 V 爲變數， ϕ 爲相數，C 爲獨立成分數，則其相關式爲：

$$V = C + 2 - \phi$$

今述其可能的利用法如次：

如已知 V 及 ϕ 之值，則可知 C 之值。此屢能利用之爲有用之指示者。然與其談實際，不如論其理論之可能性。正如勒侯特利 (Le Chatelier) 所說：「在所有使用相律之嘗試之前，必先慎重決定其存於實際研究體系中之物質」(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 第一七一卷，一六三六面。)

第二章 當量說

定量分析之實行，無待於化合物觀念之明白確定；此因即使單為一混合物，亦同樣需要定量分析故也。然而重量分析如遇一列試料，其混合成分之比率為一定不變時，其興味必因而增大。

化學記號之導出，適當解釋之，無非分析之結果。蓋過程如不同，則當然不能終始合於一定形式之系統，惟結果雖相同，而採用之推理有時或異。

所謂當量 (equivalents) 之說，在各國間採用已久。法國傑出之化學家 *Sainte-Claire Deville* 及 *Berthelot* 等即曾堅決支持此說，因而中等教育界及高等教育界之大部分，均大受此說之支配。凡贊成此說者，均謂此說並非假說而與事實完全一致，且具備科學之真實性，此為僅類於「巧妙自在之物語」之原子說中所無者。

然吾人如比較 *Fremy*, *Doville*, *Berthelot* 及其門下之關於當量之議論，則立即發見矛

盾而驚異之矣。當量之定義，因著者而異。不獨彼等所下之定義決不一致，與吾人熟知之事實亦多不一致之點。Ed. Grimaux 在其所著之『學說與記號』(Theories et Notations)中，曾對於此種矛盾，加以正當而嚴格之評論，而無人能予以答辯。此等評論，在論爭時代出現之當時，頗為有用，但無須吾人贅述，讀者如感有興趣，只參照原著而批判之足矣。

在原子論已得論爭之勝利的今日，吾人對於當量說自不妨予以優容。且讀者縱讀Grimaux之著書，而欲其存一絕對不偏不黨之印象亦不可能。然而無論如何，此書確能指出當量說中有幾多之矛盾存在。例如，讀者對於前述之傑出的學者，讀其熱烈的議論，雖不免氣為之奪，而忘其矛盾之所在；但對於其門人之因盲信而不能由誤謬超脫者，則不易承服。然在當量論者中，有認真努力以求記號之滿足的表現者。雖其努力不能認為完全成功，而至少亦有誠實之感。其中有 Debray 著之『化學初階』(Cours élémentaire de Chimie, 1876年)一書，書中即有此例。茲就余於一九一三年中，為『每月評論』(La Revue du mois)而摘錄之概略，述之於次：

第一吾人須先記清當量論者之所謂『鹽基』(Base)係指鹽基性氧化物(oxyde basique)

而言，所謂「酸」係指酸酐（acide anhydride）而言。Debray 氏係由下述之事實出發，即取氧化鉀四七公分（grammes）以石蕊為指示藥，可使四〇公分之硫酸達於中和；此時如改用他種鹽基，使此四〇公分之硫酸中和，則其使用量即相當於四七公分之氧化鉀之量，吾人即可稱之為此等鹽基之當量。此種說法雖極明瞭，而其意義則極有制限。氧化鉀、氧化鈉、石灰（氧化鈣）之當量為 47, 31 及 28。

在此等當量之鹽基中，各含有氧八公分。故純金屬之量為鉀三九公分、鈉二三公分、鈣二〇公分。實際三九公分之鉀，與二三公分之鈉，構成鹽基時，均恰為一當量，而各與八公分之氧相平衡。

又硝酸五四公分，或硫酸四〇公分，各能與此等鹽基之一當量相中和。因此稱硝酸之當量為 52，硫酸之當量為 40。（註）在此當量中，除氧外，硝酸尚含有氮一四分，硫酸尚含有硫黃一六分；故稱 14 為氮之當量，16 為硫黃之當量。故所謂當量云者，不得不認為係「存在於酸與鹽基間之實驗的比例」。在如此限定之後，即可由硫黃 16，氮 14，與鹽基 35.5 並非當量之反對中，解脫出來。以上所述，均載於 Debray 氏之著述中。不消說，吾人可提出一種元素，可以構成二種中性鹽，即同

一元素可以有兩種當量之說，以反對之。蓋吾人今日既認為元素可以有 2、3、4 等之多種原子價；則對於同一元素之能保有兩種當量之說，自不得不予以承認也。但在 Dobray 氏，則必答謂同一元素有二種當量之說，在伊用石蕊為試藥之中性鹽中，並未見到也。

(註) 同量之酸，中和時所需要之二種鹽基之量的比例，與酸之種類無關，此由 Wenzel 及 Richter 之研究可以知之。

對以上提出之當量說，依吾人之見解，則有下述之二種重要的非難。第一、此說不能望其能導出普及於全部化學之記號。而對於記號之創立，則此說亦只供獻一種事實而已。且尤有進者，吾人即使進一步而承認此說，則對於此說之好隱蔽他種事實處，亦決難承認之也。實際石蕊試藥所表示之中性鹽，為數甚少，並不足以支配化學界之全體。

第二種之非難，則略如下述。如因此類中性鹽為數甚少，因而選以說明當量者，只止於基本原則者，則多數之元素，皆無當量可以表示矣。如此則不能作成完全記號之系統。然則如之何則可？硫酸銅常使石蕊變紅，而硫酸銅中之硫黃與氧之比，實與其他之完全中性鹽無殊，故不得不認為中

性鹽。(註一)偏磷酸只有一種，固可稱之為中性，而鹼類之碳酸鹽則有三種，即重碳酸鹽、半重碳酸鹽、中性碳酸鹽之三種，中性碳酸鹽常使石蕊變藍色，然為天然分佈最廣之碳酸鹽，故不得不謂為中性 (Dobray 七七面)。如此論斷，則基本之思想盡失，概念既不明確，又無連續性，究竟目標何在，如何追從，全然莫明其妙。如此，則所謂記號者，不過為毫無相互關係之一列實驗的結果，只能利用之以導出不調和之結果而已。

Dumas曾在所著之化學哲理 (philosophie chimique) 中論云：「化學如求得酸、鹽基及鹽之當量，即已求得實驗之結果。」(註二)然求金屬與非金屬元素之當量，則無正確之規則可資利用，只可由酸、鹽基及鹽間接導出之。」

如謂求當量之記號，無異於鞭撻死屍，或非過言。

(註一)如此則鐵有二種當量，因現今吾人寫為 Fe_2O_3 及 $Fe_3(SO_4)_2$ 之二式硫酸鹽，與其他石蕊中性之碳酸相同，

即對於一公分之鐵質，含有二公分之氧。

(註二)吾人即對於此等當量，實難期其正確，其中如碳酸與磷酸，亦不易得正確之結果。

第二章 A. Joly 爲求原子記號而採取之途徑

在當時的化學家，無不感受當代化學思想之影響，獨 A. Joly 氏，能至少脫卻此等影響之一部分。A. Joly 知當量記號之學說，遲早必不免於滅亡，而又知原子記號之利益，然伊不承認原子記號之假說爲必不可少之物。故嘗聞 A. Joly 評假說爲障礙之石焉。伊以爲如不用假說，而即能達到原子記號之目的，則必能克服一切之反對論者，且伊相信只有由實驗的事實，可以達到原子記號之目的。在一八九二年頃，A. Joly 氏所採用之方法，約略如下：

爲便利計，以 $H=1$ ，而以其餘之元素爲 X ， X 元素與氫一公分相化合之公分數，作爲 x 。如是，則某元素與氫之化合物，可寫爲 XH_x ，如其指數各爲 1，則爲此化合物中之簡單者。x 稱爲 X 之比率數 (nombre proportionnel)，用以表示實際與氫化合之某元素之比率量。

然在如此規定之後，首先發見之不定 (indetermination) 如次：即同一元素與氫之種種化合

物，如有 n 個時，則吾人如只研究其中之一種化合物， X 之數值或為 x_1 、或為 x_2 、……或為 x_n ，因此同一元素，或保有 n 個之比率數，而此數值 n ，實體於化學之進步，與化合物之數同時變化者也。

A. Joly 亦尊重當時稱為化學界之柱石之 Dalton 氏法則，Dalton 曾斷言：

「二種物質，如以種種比率化合時，對於一方之一定量，他方之化合量常為簡單之比例，即可以此二項為小整數之分數表示之（某著者為更正確表示起見，曾斷定此整數不能超過 7）。」

假使對於物質 X 之 n 個比率數，不能斷定採用某比率數，則可任取其比率數中之一作為 x ，而使其他之比率數均包含於 $\frac{p}{q}x$ 之一般式中。 p 與 q 雖非一定，但為小整數，而此式為包含實際上已知之種種 x 及由 Dalton 之法則認為可能之種種 x 之全體。今先拋開與 x 成簡單比率之 X 之比率數有採決之自由的問題，而試探求為決定吾人之選擇，此外有何必要之事項否？不拘如何選擇，氫化合物之式，全部認為係 XH 型，已與事實不合，但只成為 XH_n 時，為簡單合理。

化合物中亦有不含氫者，故不如以 X, Y 表示兩種元素，如其化合比率為 x ，則此等二元素之化合物中之一式為 $X_p Y_q$ ，而 $\frac{p}{q}$ 當為簡單之比，由 Richter (註) 之法則言之，則 p 與 q

爲小整數（ x 與 y 各表示一元素之同一數量，即與氫一公分化合之 X 元素與 Y 元素之量，故實際 x 與 y 當然成簡單比率。）

從同一物質之比率數中，表示如何抉擇之法，則有 Gay-Lussac 之法則如下：

「二種氣體正確化合時，在一定溫度及一定壓力之下，其化合容積爲簡單之比例。」

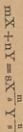
如以 x 表示在一定溫度及一定壓力之下，與氫一公分化合之某物質之氣體容積，其容積如與氫一公分之容積相同，則依上述之法則， X 物質與氫結合之公分數亦當爲簡單之比率，由前頁所述，則 x 亦當認爲 X 之比率數之一。吾人之所將採用者即此也，因較他種比率數爲更佔優越之地位，且由 X 物質之蒸氣密度即可確定之，尤爲優點。如此，則比率數之決定，單止於一種簡單之物理的測定，無論物質爲何，而

$$x = Kd$$

之式，可以完全成立，用 K 以表示常數， d 則表示某物質之密度。

惜 $Joly$ 之研究至此而止，伊所求得之比率數，實際爲分子量之二分之一。如二倍之，則恰等

於分子量。如能完成其記述，則必可求得原子量。其實此問題並不困難。各物質各取其 1·2 公升之重量，則 X、Y 二元素之化合反應，可以次式表示之：



X、Y 與 $X^{\frac{m}{s}} \cdot Y^{\frac{n}{s}}$ 之三者各表示一物質，其化為蒸氣時各為 1·2 公升。

然由經驗上吾人知因數 $\frac{m}{s}$ 與 $\frac{n}{s}$ 屢為分數，欲避開分數，則採用下述之方法。第一種種化合物之比率數，各取其一定容積之重量。例如 O_2 及 1 氣壓時，各取其 2·2·4 公升之重量（此即分子量）。第二、在各化合物之式中，各取其元素之重量之最大公約數，以表示元素之記號之價數。依前述 Gay-Lussac 之第一法則， m 、 n 為小整數，又由關於氣狀化合物之 Gay-Lussac 之第二法則 1——化合物之容積，與其成分各容積間，如為氣狀時，應成為簡單之比例。1 則 $\frac{m}{s}$ 與 $\frac{n}{s}$ 亦當為簡單之比例。由此觀之，可知此處所謂最大公約數，依前頁之定義，當然為 $\frac{D}{q}$ 之一部。故 s 常為小整數，實際上常在 1 與 4 之間也。

由此規約即可達到普通所謂原子量之數值。如此則原子記號不借原子說之力，亦可以作成

之單只根據於「化學之基本法則」而已。

(註)此又可稱為比例數之法則(Loi des nombres proportionnels)。

Joly的方法，尚多不完全之點，故在中等學校教員間，雖獲得成功，而在化學家間，則不甚重視。此因其重大之缺點有二：第一、使吾人感覺除上述之比率數外，即使採用他種比率數，對於化學亦似乎無礙。採用他種比率數，式之簡單性，亦可達同等之程度，由上述之比率數出發，則蒸氣密度之計算，對於元素雖頗簡單，但化合物則稍複雜。且此等計算，化學家亦只感覺附屬的興味而已。但此僅少之不便，對於當量之使用，並無妨礙。(註)然由純正化學之立場觀之，則究竟是否為有效之學說，則頗為疑問。例如，水為 HO 乎？ H_2O 乎？酒精為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 乎？ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ 乎？何者為正確，幾乎不能決定。

第二、缺點如次。即種種化合物，其比率數皆等於 $\frac{1}{d}$ ， d 為其標準境遇時之密度。然 d 不能測定時，則如之何耶？Joly 對此問題之答案為「無蒸氣密度之物質即無分子量。」此雖明白而合

於論理，但實未考慮化學之實際狀態。化學家對於無揮發性之物，亦承認其有分子量而不躊躇。無論何人，不會對此分子量之數值，一筆抹殺之。否，此等化學家既已有其分子量必然存在之證明矣。Joly之嘗試為避開原子說之最後的研究。此種嘗試只呈示一研究者之正當的努力，而並無何等暗示，且亦能展開局面。

在上述之簡單比例以外，即非簡單的比例，按照 Dalton 及 Richter 之法則，為決難成立者。然如次章所述，則非簡單的比例，固亦常常遭遇也。

(註) 設以 E 為一元素之當量，則 $\frac{E}{d}$ 中之 d 之蒸氣密度 (K 因物質而異) 為 $\frac{E}{d}$ 之二倍至四倍。因此知各物質之重量當量等二至四之容積當量。

第四章 簡單比例

A. Joly 之種種議論，無非關於二物質之化合時之獨特的定理，即簡單比例，換言之即關於所謂 Dalton 氏法則之議論而已。此均已述於前章。

為支持此種法則，自古即引用氮之氧化物，及鐵與錳之氧化物，以證明之。甚至在證據表中，插入迄今尚未為吾人發見之 FeO_3 及 MnO_3 。此亦不過使證據表熱鬧而已。

然於碳氫化合物，則全然避開，而不肯引用。此其間雖大有理由在，然而不得不謂為意外。第一，因 Dalton 所引用之例證中，原有碳氫化合物；第二，因碳與氫為構成化合物最多之二元素，故應於碳氫化合物中，發見多數關於 Dalton 氏法則之證左，然則何故不引用碳氫化合物以為例證？又何以不能於此中發見例證乎？

此間非於規定簡單比例之定義以後，不能作答。或謂簡單比例云者，為既約分數，且各項為小

整數之比例之謂也。此種意義雖為吾人所熟知，但小整數云者，有無制限耶？著者則不憚倡言曰：小整數不能超過7以上。

此種論調，余雖不能斷言首倡者為誰，但其人大約必曾讀一八三一年 Berzelius 所著之化學汎論 (Traité de chimie) 之五四〇頁至五四三頁之內容。蓋 Berzelius 於此數頁間論二元素間之化合物時，曾謂二元素之化合物，為一方元素之1原子與他方元素之1、2、3、4原子化合物；或為一方元素之2原子與他方元素之3、5、7原子化合物。

然吾人不得不謂 Berzelius 並未說定數值須有限制。因伊用意大利文如此寫成之著作，未必即包含其思想之全部。茲考其原文云：「一元素之1原子與他元素之1原子、2原子、3原子等化合。吾人未知與一元素之1原子可以化合之他元素之最大原子數為幾何」（原書第四卷第五四〇頁，一八三一年）。又在原書五四一頁上有云：一元素之1原子與他元素之4原子以上相化合者，在無機界甚為少見。然與4原子以上化合者伊未嘗認為無有。因伊曾援用砷之硫化物為例，伊信此硫化物為1砷原子與12硫黃原子化合而成者。此外，伊又認為有機化合物之原子結合

數必更爲複雜。

試檢碳氫化合物表，知由此部門中援例，實困於範圍太大，但余於一九〇一年，提出於物理學會者，有下述之數例：

Acetylene Ethylene Penta-triactane Diphenyl-methane Dimethyl-triphenyl ethane

C_2H_2

C_2H_4

C_8H_{12}

$C_{12}H_{16}$

$C_{24}H_{28}$

即與一二公分之碳相化合之氫，爲一公分、二公分、三五分之七二公分、一三分之一四公分及一四分之二三公分也。吾人如將此數值兩兩對照，則最初之二數值最爲簡單，即 $\frac{1}{2}$ 也。第二與第四則稍複雜，爲 $\frac{6}{13}$ 。第一與第三之比更爲複雜，爲 $\frac{72}{32}$ 。第四與第五之比爲 $\frac{168}{169}$ 。

由以上數例觀之，恰似余有意由多數簡單之比例中，故意尋出稀有之數例，以供問難者。即使果真如此，而不簡單之比例之存在，亦爲實情，故不足因此而削弱吾人所欲探求之問題。實際以上數例不過就余最初想到者，隨意提出而已，此外類似之實例固甚多也。自余主張此點以來，余不相信其他著者能將此等重要事實，葬於暗中，且亦決不至有抄錄余之成例之愚，即使另外探求種種

實例，亦當非難事。舉例言之，有 $C_{20}H_{42}$ 與 $C_{21}H_{44}$ 之二化合物，其比例數為 $\frac{441}{140}$ ，此不比余所舉之 $\frac{169}{169}$ 之例更為複雜耶？余今可更舉 $C_{21}H_{40}$ 與 $C_{20}H_{38}$ 之二化合物，其比例數為 $\frac{1,769}{1,800}$ ，則更甚於前例矣。此等實例甚多，如於 Richter 氏之大化學書中尋之，則余可保證，任何人均可得相當之滿足也。

實際簡單之比例，為數亦至夥，例如 C_2H_2 與 C_2H_4 之例，而稍複雜者亦不少，例如 $C_{20}H_{42}$ 與 $C_{21}H_{44}$ 之例。統計其全體，是否可認為簡單比例較複雜比例為多的比較，且止於此種比較？如不限定何者為小整數，則此種比較即亦無從着手。余嘗從事於此，而結局毫無效果。且即使能做比較之證明，而由化學記號之見地觀之，亦毫無興味，只可做以下之推論而已。即記號說，只在小指數之式多於大指數之式時，方能成立。然而學問進行之結果，大指數之式或將反較小指數之式為多，亦正未可知也。

吾人前曾提出 Berzelius 之思想，指出複雜比例之可能性。Sainte-Claire Deville 亦不信

化合物式只限於簡單比例之說。伊於否認原子說之利益時，亦曾利用複雜比例之存在以難之。伊所提出之問題，略如下述。

Dalton 氏如以爲自己所知之事實，均已由原子說說明之，則伊所遭遇者，或單只簡單比例之化合物而已。然化學家如由原子說以導出簡單比例之法則，則爲理論上之錯誤。在一八七六年之師範學校年報中，曾著論如下：

[Dalton 氏之所欲論者，均以簡單之言語表示之。伊將論題化爲簡單形式之分數，即以兩項爲小整數之商表示之。Dalton 之法則，當然不得不謂爲簡單比例之法則。如此推論，則伊之法則，當然並非原子說（不能分割之粒子之說）之必然的結果（原書二〇三頁。）Dalton 氏不得不承認如下之兩項公理。其一、物質係由不可分割之粒子而成。其二、化合爲以簡單數（小整數）之原子相會合而發生者。由此假說出發，所成就者只倍數比例之法則而已（二〇二頁）。] 由所謂原子爲不可分割之說所導出者，只化合物非在原子之整數倍之間，不能生成之一語而已。例如鐵之含氧化合物（protoxyde）爲鐵原子 399 與氧原子 1,000 而成之物之類。而原子之不可

分割性固依然未變也。故此假說雖值吾人之尊敬，但定比例定律，則不能由此說產生。或更可謂此說已不能由實驗證明，亦不能由分析確定之也（1101頁）。

如以 $\frac{\text{Fe}}{\text{O}_x}$ 爲鐵原子重量與氧原子重量之比，則 $\frac{999}{1,000} \times \frac{\text{Fe}}{\text{O}_x}$ 何以因 $\frac{\text{Fe}}{\text{O}_x}$ 而不能一定不變？又何故 $\frac{999}{1,010}$ 爲不變，而 $\frac{\text{Fe}}{\text{O}_x}$ 不能接近於一定不變？此則吾人之所不能理解者。此蓋因 Deville 以爲吾人所能達到之近似的程度，不能使 $\frac{999}{1,010} \times \frac{\text{Fe}}{\text{O}_x}$ 與 $\frac{998}{1,000} \times \frac{\text{Fe}}{\text{O}_x}$ 有何區別之故歟？然今茲吾人所感覺之興味，不在此處，可更一檢下列之引用文而思索之。

「氧化高鐵亦完全確實合於原子說，即可認爲係 1,000 鐵原子之二倍，與 998 氧原子之三倍（或與此相近之他一整數；但不合於倍數比例之定律，或者殊途同歸，兩皆合理，而無法可以證明之）」（1103頁）

Deville 亦謂化合物有此複雜性，而不否認之。

「有機物質與有機化合物中之元素組成式及其比例，在已洞曉其複雜性之今日，原子說將如何乎？Dalton 如知原子說不得不適用於此類複雜多端的條件，則其定律之發表，或不免躊躇

矣（二〇四頁）

如上所述，Deville 完全承認複雜比例之存在，且認為複雜之實例甚多，且以為原子說之價值，均將因此複雜比例之存在而喪失焉。

Deville 氏之論法，不外為：吾人如承認 Dalton 所述之二假設（見前頁）則與一定量之某物質相化合之他物質之重量，不限為簡單的比例亦為事實，不免互相矛盾。如單承認第一假設，即承認原子之存在，則只得如下之一結論。即用二整數之商以表示之簡單比例，不限為小整數。然而在實驗上吾人知由實測而得之二數之比，常認為可以約小者，係因測定只求其近似值之故。此 Deville 之論法也。

第五章 Dalton 之理想

已證明爲不正確而於競爭試驗之順序中，仍佔一名譽地位之一法則，即簡單比例之法則，（註一）今皆謂爲 Dalton 所首倡而不稍疑。在一八八〇年頃最流行於中等教育界之 Troost 的著書中，曾稱此法則自一八〇七年即被稱爲 Dalton 氏之法則。在近年之新版書中，亦如此說明，而 Deville 氏則已如上述，認爲 Dalton 氏之思想，均表現於此法則之中。

然他人之思想，間接傳達於吾人者，常不免變更形態。如經過二、三人而傳達於吾人者，則各人已經其不愜己意者，削除之，而同時添入自己意見之一部，故如此傳達之後，已失原意。

斯所謂「凡讀他人之著作，往往將自己所不解之語句，用自己之思想變形而引用之。」（註二）

故參看原著，乃有絕對之必要。今翻閱吾人手中所有之 Dalton 之著作，則所謂簡單法則云

者，吾人實未能尋出其痕跡。然此實不足為怪，緣 Dalton 之未曾言及簡單比例法則，殆早以為吾人所確認也。即如 Berzelius 與 Wurtz 二氏，即均不會以此為問題。此二氏者，均熟知 Dalton 之著作內容，故彼等於記述此 Manchester 學者對化學進步之影響時，並無錯誤之引用也。獨 Deville 以為顯示 Dalton 之思想，必須用簡單比例，而殊不知 Dalton 氏本人則決未言及簡單比例也。

Dalton 之思想，吾人得隨意解釋之，惟不可使之變形。將伊之大思想，縮狹變小而稱之為簡單的比例，終於通行之記述，雖無不可，但謂為代表 Dalton 之思想則不可。

對於原子量決定之可能性，Dalton 氏最初之說明，係存於一八〇三年在 Manchester 之文學與哲學協會席上所讀之論文之中。(New Series 第一卷二八三頁。)此文為關於氣體溶解於水之論著，Dalton 以為種種氣體溶解於水時，其溶解度之不同者，係由於此等氣體之原子數與質量不等之故。為知此問題之有何根據，有先調查氣體原子質量之必要。因此伊附言云：「關於物質極限粒子之比較的重量的研究，在余所知之範圍內雖尚為全新之問題，但最近此問題之研

究，已獲得非常之成功。余雖不能將其原理，揭載於此記錄之中，但願根據余之實驗，將其結果之認為正確者，記述於此。」

次即揭出二種原子（對於化合物，雖應稱分子，但當時尚無此區別）之比較重量表，此即最初之原子量表也。此表將載於後節。

（註一）見第三章。

（註二）La Bruyère 語。

一八〇八年提出「化學哲理之一新體系」(A New System of Chemical Philosophy)之大論文，始將其抱懷之思想完全發表。在吾人未分解其思想以前，應先述其論文之第二章即題為「物質之構造」之一章中，Dalton 氏對於物質之終極粒子之觀念如何，讀此章即不難洞悉，故宜先說明之（一四一至一四三頁）。在物質之中，吾人所最熟知者莫過於水，水有氣體、液體、固體之態。水之蒸氣顯示為完全彈性之流體之型，液體之水，則為完全之液型，固體之水亦為完全之

固型。由此觀察，即不難導出，認為可以通用於一般物質之結論。即所有固體、液體之物質，其各部分均由極小之粒子之莫大的數量所構成。雖因情況之不同，其構造有多少強弱之差，而均由原子互相結合而成，有防止離散之力。原子之防止離散之力，即為凝聚力。水之終極粒子，其形式與質量等皆為同一（註）無粒子不同一之理由可尋。故粒子之成分不得不認為同一。

流體之因熱而變為稀薄，Dalton 認為係各終極粒子之互相遠引，而由流體之雰圍氣圍成之物。此種事實伊以為可由撤熱後，物質容積之充分減少以充分證明之。今將 Dalton 氏如何記述關於終極粒子之比較重量之測定，略述於次（二一一至二一六頁。）Dalton 於終極粒子，無論其為單質或化合物，均一體稱之為原子。以前重視決定化合物之組成，雖極合理，但由組成本可導出單質或化合物之粒子之比重重量，惜只測定組成而中止，實為大不幸。然確定原子之比較重量，實最為有用，因可由此而知化合物之粒子，為幾多原子所構成，可以助研究者之易於進行工作，必要時，且予研究者以檢查研究結果之便利也。

如何方能達到此種結果？Dalton 即提出用現在吾人所周知且常得優異結果之方法，即在

未舉反證之前，試行搜索現象中之最高的單純的方法。關於此點，Dalton 至為明瞭。伊先着手於 A 與 B 相結合而成之化合物表的排列，而以最簡單之化合物肇其端。所謂「從最簡單者開始」(beginning with the most simple)也。

最簡單者分明為化合物之由 A 1 原子與 B 1 原子二相結合而生成之物，如此即構成化合物之 1 原子，Dalton 稱之為 2 元原子 (binary atom)。其次 A 之 1 原子與 B 之 2 原子；或 A 之 2 原子與 B 之 1 原子相結合而構成之物，Dalton 稱之為 3 元 (ternary) 原子。茲舉 Dalton 之化合物表如下：

- A 之 1 原子 + B 之 1 原子 = C 之 1 原子…… 2 元
- A 之 1 原子 + B 之 2 原子 = D 之 1 原子…… 3 元
- A 之 2 原子 + B 之 1 原子 = E 之 1 原子…… 3 元
- A 之 1 原子 + B 之 3 原子 = F 之 1 原子…… 4 元
- A 之 3 原子 + B 之 1 原子 = G 之 1 原子…… 4 元

等等。

此等等二字爲 Dalton 所用者。

將此表無限延長，A 與 B 之各種化合物，當然皆包含於其中，但吾人所探求者，爲其中之某一化合物，則爲問題。Dalton 曾提議從其最簡單者着手研究，然並未斷言，此爲惟一之好研究法。例如，A 與 B 之化合物，吾人如只知其一種，則吾人即不得不推定此化合物爲 A 1 原子與 B 1 原子所構成。Dalton 所謂「如無何等反證的原因存在，即不得不推定其爲二元化合物」。

此雖爲可以成功之推定，但無確實把握。因即 Dalton 自身，亦因有些須理由，認爲此種方式有時未能盡合實情。例如有二種化合物，則只可認一方爲 2 元，他方爲 3 元；或有三種化合物，則認一方爲 2 元，他二者爲 3 元；或四種化合物，則不得不期待其爲 2 元者一、3 元者二、4 元者一焉等。原文稱「吾人期其爲 2 元者一、3 元者二、4 元者一等」(We should expect one binary, two ternary, and one quaternary etc.)。

此法實非常自然。次察其事項之是否如此簡單，如發見所推定者有何不當之處，則當然加以

訂正。然世人多誤會 Dalton 之真意，因見 Dalton 之原子表之排列，中止於 4 元化合物，於是即以爲 Dalton 認爲無論何種化合物，決不含 4 個以上之原子。且誤以爲 Dalton 將所有整數，均已列成二個一組，而排列淨盡。

Deville 謂「Dalton 之所欲言者，惟簡單比例一語可以表示之，」此實毫無根據之判斷。不過，如 Dalton 如只考慮分子中包含多數原子之化合物，則其見解必不易由實驗而證明，因而使人感覺實證之無力而已。總之，Dalton 之見解，似未能有簡單之說明，此則不能輕易放過者。吾人之可以批評者，只此一點而已。

然 Deville 於 Dalton 之列舉化合物表最後之等等二字作何解乎？伊幾認此二字爲障礙物，而公然謂此二字之存在爲絕無理由。伊謂「一化合物之原子數之比，不得以 1、2、3 以上之數值表示之，此爲 Dalton 之信念。伊確於伊之「化學哲理」一書中，在 4 之數字之次，以點線表示之；如能如吾人今日之研究以表示原子之構造，則注意以察伊所列之圖表，則必知其不能超越於 4 之上也。」(Deville 原著。)

Dalton 如實際相信此種制限，則何故當時不肯明言？又何故於化合物表之末，不用點線而用等等二字以表示之耶？Deville 之判斷，至少亦奇妙而不可解矣。

F. Tannery 曾於其一著作中有云：『星學家用七行之數字，幾為惟一之物。』吾人又安得有承認此種數字者只有星學家之結論耶！

Gay-Lussac 氏之記述，亦與 Deville 氏之解釋不同。伊稱『Dalton 氏發表，二物質間之化合物，一方之1原子與他方之1原子，2原子，3原子或更多之原子相結合而成。』(Mém. de la Soc. d'Arcueil, 第二卷, 110九頁。)

一化合物分子所能包含之原子數，認為確有限制之 Berzelius 氏，於其敘述 Dalton 之思想時，亦不將制限之思想歸諸 Dalton。此種思想之表現，可由其『一元素之1原子能與他元素之1、2、3等原子相化合』之記述證實之。

較 Dalton 之著作，更為廣汎者，為『化學體系』(Système de Chimie) 一書，此書之著作者非 Th. Thomson 氏耶！而 Thomson 氏關於 Dalton 之記事謂『Dalton 氏頗驚單體互相

化合之比例數之小及其比例之一定不變…… Dalton 以此比例數表示化合物質各原子之重量，而認一物質之 1 原子，與他物質之 1 原子、2 原子或 3、4、5、6 原子等相化合，尤見其思想之妥善。』（由 Riffault 譯一八一七年原著第五版。）Thomson 氏謂 Dalton 頗驚比例數之小，此種斷言，吾人能相信之耶？最初將 Dalton 氏之妥善思想縮小者，是否為 Thomson 氏乎？伊果以何原文為據，而如此斷言之耶？

「化學哲理新體系」(Nouveau système de philosophie chimique) 中，雖未載此等原文，但其中所記述者，今日亦尚未失其價值，吾人可於下文中證實之。

(註) 今日認為液體水中，含有種種程度不同之重合分子。

Dalton 之方法本已完備而充分，單只用 Dalton 之方法，即可以導出原子量之體系無疑。實際上雖尚有其他方法，與此法並用，但此等方法之出現，或因過遲，或因相隔太久，世人雖承認其可以利用，然此等新法，對原子量體系之設立，則並無若何貢獻。

現今一般人所認定之思想，則多與上述之事實不合，即普通以為原子記號出自 Avogadro 之假說，如無此假說，則由 Dalton 之方法，只能求得毫無意味之結果而已云云。然由化學史考察之，即可知此等俗論之頗多誤謬。吾人今欲指出其錯誤之所在。對於一般人之以為於種種場合，利用 Avogadro 之假說，即可以速達其目的者，可以如下之比喻答覆之。

人之行路，可以徒走而行，但行遠路，則需要較長之時間。然其所獲之利益，則亦正可以補償其不便。蓋步行則當然有眺望風景之餘裕及便利。因而對於風景能得深刻之印象。且步行者，行止皆可自由，在進行之間，得自由止步，以展望附近之風景，而於到達某地之時，對於本身已通過之路程，當然有完全正確之觀念。

自機械運輸之方法已發見之後，旅行方法因之一變。即在步行安步當車，緩緩進行之際，而新來者，已藉機械之力，向前突進，於是一〇〇小時之路程，費一小時而達，因而能追及前方之步行者。步行者雖無意與新來者爭任何權利，然而不能不憫其後來者之未能看清其所經過之路程，因而對於本身較為熟知一路之情景一點，不得不有所爭持。

Dalton 不得不就其已知之事實，用論理的方法，對於自己所處理之物質，予以簡單之化學式。然而伊不得不考慮若干化學式只為臨時的的存在，隨科學之進步，即不得不予以修正。而實際化學式之成立，亦無不如此。

Dalton 以水為 HO ，氮為 NH ，此因伊當時未知他種氮與氧（註）及氮與氮之化合物故也。但碳素氧化物，則知有二種，因而導出 CO 與 CO_2 之式。然有一不定之點，即伊亦得書為 C_2O 、 CO 是也。同理，知有甲烷及乙炔之二種碳氫化合物，因而導出 CH_4 、 CH_2 之式，但亦有同樣之不定點。對於碳之氧化物，用 AB 記號代表者，為氧較少之一方，碳氫化合物之用 AB 代表之者，為氫之較少之一方。若當時 Dalton 知有過氧化氫，則伊於過氧化氫與水之二者中，必有一方予以 HO 之記號。

茲有 Dalton 之原子量及種種化合物式如次表所列，吾人觀此表知由一八〇三年至一八〇八年，又由一八〇八年至一八一〇年有重大之變化，但當時 Dalton 所用者為不完全之分析，

結果之不正確，實無足怪。然此種思想，在當時正當發表之初，縱播種者當然不能即望有收穫也。表中採用今日通用之元素符號；Dalton 所用者，非金屬為圓中加以各式圖形，而金屬則用其物質之頭文字以代表之。表中右端所列者，係表示 Dalton 之分析如更為正確，則其所得之數字，應如此列。然亦有不能訂正者。例如水銀有二種氧化物，Dalton 究竟係以 HgO 與 Hg_2O 表示之歟？抑以 Hg_2O 與 HgO 表示之歟？Dalton 氏既未曾明白宣示，則實際 Dalton 所求得之 Hg 之

Dalton 之原子量

依規約 $\text{H} = 1$

符號	1803	1808	1810	訂正值
O	5.5	7	7	8
S	14.4	13	13	16
N	4.2	5	5	4.56
P	7.2	9	9	10.3
As	—	—	42?	—
Sb	—	—	40	—
C	4.3	5	5.4	6
K	—	35	—	39
Na	—	21	21	23
Ca	—	16	17	20
Ba	—	61	61	68.5
Sr	—	39	39	48.5
Mg	—	13	10	12
Zn	—	56	56	65
Fe	—	38	50	56
Ni	—	—	25?50?	58
Co	—	—	55?	59
Mn	—	—	40?	55
Pb	—	—	95	103
Cu	—	—	56	63
Ag	—	—	100	108
Au	—	—	140?	—
Pt	—	—	100?	—
Hg	—	—	107?	—
Sn	—	—	50	60
Bi	—	—	68?	—
U	—	—	60?	—
W	—	—	56	—
Ti	—	—	40	48
Ce	—	—	46	—

數字，係以何式為據，吾人實無由而知之也。

實際所用之分析法，欲求正確之結果，實感覺太不完全。一方關於氮之氧化物的組成，他方關於氮之組成，其易致錯誤處，全原因於 HO ，因 Dalton 必須同時決定 N_2O 之化學式與 NH_3 之化學式也。然分析方法當然日漸接近於完全之域，Dalton 不得不將此三式之矛盾處使其後繼者了解之。例如，採用 HO 與 N_2O 之式，則 NH_3 不得不改為 N_2H_3 。因常有此類矛盾出現，故改正即有必要，而漸次改正之結果，即漸次接近於完整。在所經過程之體系中，在一種種可能之化學式中，不得不採用其中最簡單之一種。試檢 Berzelius 氏在其研究進行中，如何獲得成

Dalton 之化合物式

現在之化學式	Dalton之化學式	現在之化學式	Dalton之化學式
H_2O	HO	N_2O_5	NO_2
H_2S	HS	SO_2	SO (1803) SO_2 (1808)
NH_3	NH	SO_3	SO_2 (1803) SO_3 (1808)
PH_3	PH	CO	CO
N_2O	N_2O	CO_2	CO_2
NO	NO	CH_4	CH_2
N_2O_3	N_2O_3	C_2H_4	CH

功，即可知之。

(註) 由水之分析，伊知水為氫 1 與氧 7 之化合物，當時所確知之氫與氧之化合物只此一種，故稱之為 2 元化合物，此與原著二一四頁之第一規約一致。換言之，即為 1 原子之氫與 1 原子之氧相結合而成水，故書為氫與氧之比較重量為 7:1 (Dalton 二七五頁)。

Dalton 於一八〇三年即抱有上述之思想，而欲其立即實現。遂於一八〇八年訂正其最初發表之結果之一部。最初伊根據於其不完全之分析，而竟信之不疑，規定無水亞硫酸與無水硫酸之化學式為 SO 及 SO_2 ，但此二式深合於伊所定之第二規約，故不得不信此二式為真實。然至一八〇八年，更由妥善之分析，而導出 SO_2 與 SO_3 之二式，遂不得予以訂正。此二式原與 Dalton 之規約，即「二物質間，只有二化合物時，一方應以 AB ，他方應以 AB_2 之式表示之」之規約不合，然而伊竟毅然予以更正。此蓋因伊以為「觀察二化合物時，吾人不得想不到其或為 2 元與 3

元之物各一。

故伊於伊之規約並未變更只表示下述之意見而已。由二元素成立之二化合物常試其是否為 AB 與 AB_2 或 AB 與 A_2B 而屢次獲得非常的成功。但余並未稱其永久成功不誤。此種意見正可應用於上例。即由分析之結果，所求得之應採用之各式，應採用其中最簡單者，在必須更正之理由未成立以前，不得變更之。Dalton 之方法之真髓即在於此。但此種精神未必即為一般人所了解。

Berzelius (第四卷五九〇頁，一八三一年) 氏關於此英國化學家 Dalton 之記述中有云：「一物質之只有一級化合物 (省略「與他物」語) 者可認為係由各元素之各 1 原子相化合而成……然只有一種化合物時，不考慮此化合物是否為他種比例之化合物而遽認為係各元素之各 1 原子所生成，似不免曖昧，故今日知其不盡然者甚多。」然 Dalton 之申述，亦並無若何與 Berzelius 語相背之處。為避免忘却，今不得不重述 Dalton 氏語，「在無何等理由以示其非是以前，」此語無異斷言 Berzelius 之所述者，亦當然可能也。

Dalton 氏實為富於理解而又賢明之士，伊既未認為所有可能之化合物，均已知悉，且亦未曾

認爲凡化合物之發見必須按照 AB , AB_2 , A_2B , AB_3 等之順序。而同時伊所書關於化學式製作之規約，亦並非無制限，且伊又已實行其制限也。

今更由純論理之見地，以考察 Dalton 之思想。

第一、因爲有原子的存在，故就決定物質公式之各物質言之，如爲真實的公式，則當然只有一個，而爲構成分子之原子所組成。

第二、如有可以 AB 表示其原子之二物質，而同時含有此二物質之各化合物，無論其爲只含此二物質之物，或更含有此二物質以外之物質，可以 $A^{\alpha}B^{\beta}C^{\gamma}$ ……之式表示之。此處 α, β, γ ……爲整數。今若比較此類化合物中之 $A^{\alpha}B^{\beta}C^{\gamma}$ ……與 $A^{\alpha'}B^{\beta'}C^{\gamma'}$ ……則 B 與上述之二元素中之 A 之一定量相結合而成之兩化合物中之 B 量，其比例必爲 $\frac{\alpha\beta'}{\beta\alpha}$ 。分子分母俱爲整數，故可以相約。

此爲 Dalton 氏理論必然之結果。然用實驗方法，以證明原子說之此種結果，分明爲不可能。

Dovillo 之不滿於 Dalton 之說即以此也。

實際 $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ 之間，只有一同次方程式，故此四個之未知數之決定為不可能。

然若 Dovillo 能於幾何學之精神之外，記憶尚有巧妙之精神在，則下述之推理為可能矣。即二化合物中之 $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ 所代表者為小的數值，則 $\frac{\alpha\beta'}{\beta\alpha'}$ 之比，即成為簡單之比例。反之， $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ 所代表之數值如甚大，則 $\frac{\alpha\beta'}{\beta\alpha'}$ 之比成簡比之可能性甚少。吾人由實驗確定 $\frac{\alpha\beta'}{\beta\alpha'}$ 之比為簡比時，(註)當然即想像 $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ 等大約為小數值。但如遇發見不能不廢棄此式之理由時，則當然可以廢棄之。

吾人不得不於其在他處亦能為同樣合理之解釋中，採用其最高而簡單者。更正確說明之，則在化學上最重大者非各個孤立之化學式，而為可供利用之化學式之全體，其間尚含有反應式在也。何則，反應式為表示反應物質間之比例之公式故也。化學的化合物有親族之關係存在。由他物質可以誘導而生成化合物，同時由化合物亦可誘導而生成他物質。欲力求表示法之簡單化，則成為問題者，為此誘導關係之全體。Laurent 所謂成為全化學符號之基本的原則，即用最簡單之

方式以表示全化合物之一團之物也 (Methode de Chimie, 四頁。) 但吾人須注意此「一團」之一語。伊對於乙炔之化學式，說明 CH_2 ，雖較 C_2H_2 爲簡，但就簡單地想起此氣體之化學的性質言之，則 CH_2 較 C_2H_2 爲劣，使吾人感覺於求簡式之外，更須注意有何方法，可以助其確定。又伊於其原著之第六頁，亦曾表示此種思想：「更有須附言者，比例數之決定，不可單以用最簡之法表示化合物爲目標。何則，各物質間屢有須注意之比例存在，比例數之決定，如單考慮其化合物之組成，則有時有到底不能發見之比例故也。」

(註) 卽由分析所得之數值，與簡比之差，十分細小，其程度可歸諸測定法之不完全時。

第六章 Berzelius 與 Dalton 之理想

使 Berzelius 有如下之記述者，非直接源於 Dalton 之理想乎？伊謂：「欲決定原子之比較數量，其最簡單、最通用、且最能確實達到目的之方法，為決定一元素與氧相化合時之種種的比例數。如對於此元素之同一量，氧量互為 1、2、3 之比，則吾人可以十分確信，承認在氧化各階段上之氧化物，含有 1、2、3 之氧原子。」（法文版第四卷，四九七頁，一八四七年）。

其成為分數之比時，原子之小數即不成為問題，故可即利用既約分數以表示其比例數，用以解釋所得之結果。例如，硫黃在無水亞硫酸中，如認其為氧 1 化合物，則在無水硫酸中為與氧 $1\frac{1}{2}$ 化合物，而 $\frac{1\frac{1}{2}}{1}$ 之比等於 $\frac{3}{2}$ ，故吾人得認無水硫酸含有氧 3 原子，而無水亞硫酸含有氧 2 原子。

如是由一八四七年 Berzelius 氏之首先聲明，並由此瑞典學者下文之證言，而知此規約純

爲 Dalton 氏所發表者。Berzelius 氏……某有種種之氧化程度時，則 Dalton 氏以爲氧之原子數等於其最低氧化物中所含氧原子之若干倍。例如，一氧化碳爲碳素 1 原子與氧素 1 原子之化合物，則 2 氧化碳爲碳素 1 原子與氧 2 原子化合而生成之物。又認爲無水亞硫酸爲 1 原子之硫黃與 2 原子之氧，無水硫酸爲 1 原子之硫黃與 3 原子之氧化合生成之物。（法文版第四卷，五九〇頁，一八三一年。）

此種規約，以其十分堂皇，因而亦不免有不充分之處。如代替 SO_2 與 SO_3 而寫爲 S^mO^n 及 S^mO^p ，且以 $\text{P}^m = \text{m}nq$ ，則其重量組成並未變更，而此四數中之數，可以任意變更之而無礙。故 Dalton 與 Berzelius 氏，實於無言之中，對於規約有所追加。即可以努力用簡單之化學式的意志，附加於其上也。故求得之式，如無可使之化爲複雜之理由發見，則認爲 m, n, p, q 各等於 1。如後日發見他種理由時，則化學式或將趨於複雜，亦未可知也。

對於此方法之價值，無所用其懷疑。此不過爲盲探之法。以現在認爲最妥善之化學式，應用此法，以爲選出之例，實甚爲容易。Dalton 求得之 CO 與 CO_2 與 SO_2 、 N_2O 與 NO 等例，可以爲證。

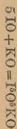
今試應用之於氫之含氧鉀鹽。與鉀之一定量相化合之氣均為同一量，而各化合物中之氧，則成爲 2、3、4 之比例（只論已確定之鹽。）故此等鹽可用 $\text{Cl}_a\text{O}_b\text{K}_c$ 表示之。而爲使之簡單起見，使 $a = b = 1$ ，則即達到實際之化學式，即 ClO^2K ， ClO^3K ， ClO^4K 。反之，如不由鹽推測，而由相當於此等鹽之無水酸作同樣之推論，則得 ClO^2 ， ClO^3 ， ClO^4 之式，而與實際之化學式不合矣。

故 Berzelius 氏規約中，所給與氧元素之偏重，是否正當，不能不使吾人懷疑。例如，應用於氫與氧之化合物時，則應以水爲 H_2O ，以過氧化氫爲 H_2O_2 ，然即寫爲 H^2O^2 與 HO^2 亦何能斷其爲不妥。

吾人曾稱 Dalton 氏之方法，爲盲探之方法。故應用此法於少數場合時，不能要求其必得決無曖昧之結果。但考察之場合愈多，可以放棄之式即愈多。比較考察之結果，即知其有不能兩立之式，因而知用某等式之後，即不免於非常之複雜化。如是，則選擇漸有制限，遂得漸次到達於惟一之體系矣。

何爲不能兩立之式耶？今如檢查氯之氧化物，卽爲一例。若求其簡單，不得不於一方將其鹽類列爲 ClO_2K , ClO_3K , ClO_4K ，他方將酸之無水物，列爲 ClO_2 , ClO_3 , ClO_4 ，則只將兩方比較之，卽可知此兩羣之化學式，勢難兩立。單只就關於此類化合物之少數事項考慮之，卽可知吾人對於此六式選用之自由，卽已大受限制。

何謂以後之複雜化耶？此可借 Berzelius 之例以明之。此人確知碘之氧化物卽無水碘酸只有一種。嚴用 Dalton 氏規約，卽不得不列爲 IO 。又於鉀之氧化物，Berzelius 亦與 Dalton 之意見相同，列爲 KO 。此無水酸與鉀之氧化物化合時，卽生成一種碘氧酸之鹽。此鹽含六倍於氧化鉀之氧。今採用 IO 式，下列之公式表示真反應時，毫無滯礙。



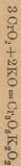
然 Berzelius 感覺此式不免複雜。因而更求簡單之解釋。卽無水碘酸，既能使此鹽之氧增多五倍，則其分子中應含有 5 原子之氧，故應列爲 IO_5 。因此碘氧酸鹽之生成，應以下式表示之。



此較之前式，即大見簡單矣。

鉻亦予吾人以教訓之一例也。何則，知在鉻之氧化物式中，鉻之指數更爲正確。『鉻酸中之氧與氧化鉻中之氧，對於其分子中鉻重量之比，爲2:1，故想像其氧化之階梯時，則其結論爲：氧化鉻爲1原子鉻與1原子之氧，鉻酸爲1原子之鉻與2原子之氧所生成。然此酸於成爲中性之鉻鹽時含有三倍於其鹽基之氧。』(註)又氧化鉻在其氧化之階段中，結局亦不得不以3原子之氧與2原子之鉻表示之。』(法文版第十卷，四九九頁，一八四七年)。

此其文意含有理解 Dalton 之思想，而使之簡單化之意志。鉻酸式中之 Cr 的寫法，即所以表示此種意志也。又對於此種化合物，不願保存 Cr_2O_3 式，亦係此種意志之表現。如無此種意志，則此酸與氧化鉀之反應，或將強列爲下式亦未可知也。



不過較之次式，則不免複雜而已。



同樣理法，Berzelius 又會應用之於礬土，「鋁之氧化物，只知其有一種。Dallou 認為係由 1 原子之基（金屬）與 1 原子之酸而成。然如考察礬土與鉀之硫酸鹽，則發見礬土保有三倍於鉀之氣，並能與三倍之硫酸相結合。故結論為礬土含有 3 原子之氧。」（法文版第四卷，五〇〇頁，一八四七年）。

Berzelius 曾勸告增加研究之數量，使一研究之指示，能由他一研究之指示檢查之，確為至當。然同樣研究應用於複鹽時，則有熟慮之必要，最緊要者為採用種種之酸，而儘量變化其比例。（第四卷，五〇〇頁，一八四九年）。

（註）即絡酸鹽含有其鹽基性氧化物之氧之四倍。

一重要化學整理之理論，亦係 Berzelius 所主張。即類似之物質，須予以類似之化學式是也。所謂類似，自然為漠然而不清明之概念。何謂相似，亦不免成為問題；但吾人常聞有以下之問答：一人謂此孩頗似其母，而他人答曰，否，此孩大類其父。而此對話者之二人，並未於其父與母之間，找出

有何類似之點，欲求化學的類似之絕對的標準，固不易真確，而化學家之欲以此種概念或精神，利用之於一種要望，則尤不易防止。

Berzelius 常承認現在吾人決不能承認之類似。例如，伊認為硫黃與氧非常之相似，但就相似點言之，則吾人今日雖亦與伊有同樣的意見，而其理由則大約未必相同（法文版，第一卷，一七五頁，一八四七年。）茲有其理由之概略如下：硫黃與金屬，能生成磺酸鹽基，能生成帶陰電之單質與硫化物，而硫化物具有酸之特性。磺酸鹽基與硫化物之結合，正如鹽基與酸之結合，而生成真鹽，即「類於其組成中含有氧之鹽」之磺酸鹽。故磺酸鹽可認為含氧鹽之氧，代以硫黃原子而成之物。又決定硫黃之原子數，似不得不依從決定氧原子數之規約，故亦得同一之結果（法文版第四卷，五九五頁，一八三一年）。

吾人曾稱 Berzelius 有專心於化學的整理的先見，今更例證其一二於次：鉛與銅之鹽基性氧化物，何故須寫為 PbO 與 CuO ，以 Cu_2O 表示之氧化低銅之低級氧化物，當時既已知之，何故不將此低級氧化物列為 CuO ，而將問題之鹽基性氧化物列為 PbO_2 與 CuO_2 耶？Berzelius

之返答爲氧化低銅與酸相互作用時，不生成其相當之鹽類，而生成高銅鹽及銅之沈澱。寫爲 Cu_2O 與 CuO ，則事項較爲簡單，而可書爲 $Cu_2O \equiv Cu + CuO$ ；但如採用 CuO 及 CuO_2 之形式，則不得書爲 $2CuO \equiv CuO_2 + Cu$ 。且 Berzelius 以爲金屬之原子，因欲氧化與此原子氧化程度相等之他金屬之原子，而放出一原子之氧，爲決無之事（法文版第四卷，六〇一頁，一八三一年。）

此種事實，在今日似已完全逸得一般之承認，今應乘便一注意之。例如，氯酸鉀於生成過氯酸鹽之反應時，即失去其一部分之氧是也。

* * * * *

根據以上吾人所贊揚之思想，及後節追述之思想，Berzelius 氏遂製成一原子量表。此表曾經其本人屢次更正，以下所列，爲其最後之法文版原著中所載者。惟稍有不同者，爲 Berzelius 表係以 $O \equiv 100$ ，而茲所列者則基於 $O \equiv 16$ ，即曾就原表，以 0.16 乘得之數也。數值之太不正確者，特以粗大之字體表示之，又除 Berzelius 採用之數值外，並將今日認爲妥當之數值，列入其中，以資比較焉。

原子量表 (Berzélius)

	Berzélius	現在		Berzélius	現在
Al	27.3	26.98	Mn	55.14	54.93
Ag	215.8	107.83	Mo	67.37	96.0
As	75.0	75.0	Na	46.35	23.00
Au	196.6	197.2	Ni	58.08	58.68
Az	14.004	14.01	Os	198.8	190.9
Ba	134.8	137.3	O	16.	16.
Be	13.9	9.1	Pd	106.45	106.7
Bi	214.8	208.	P	31.3	31.04
Bo	21.7	11.	Pt	197.1	195.2
Br	79.96	79.92	Pb	207.1	207.1
Cd	111.4	112.4	Rh	105.3	102.9
Ca	40.26	40.07	Se	79.29	79.2
C	12.01	12.	Sb	117.6	119.
Cl	35.46	35.46	Si	44.4	28.3
Cr	52.6	52.1	Sn	117.6	119.
Co	58.98	58.97	Sr	87.31	87.62
Cu	61.29	63.57	S	32.1	32.07
Fe	56.08	55.84	Ta	183.7	181.5
F	18.8	19.0	Te	128.27	127.5
Hg	200.16	200.6	Th	119.	232.
H	0.998	1.008	Ti	48.2	48.1
I	126.88	126.92	U	77.05	238.5
Ir	197.1	193.1	Va	137.	51.
K	78.21	39.	Tu	190.	184.
Li	13.06	6.94	Zn	65.05	65.37
Mg	25.30	24.32	Zr	134.3	90.8

閱此表有使吾人不能不驚訝者，即自 Dalton 以來之進步是也。實際只經過四〇年，而 Berzelius 之數字，其正確之程度，真足以喚起吾人極大之驚歎。為求得此等數值，Berzelius 必先作多數之分析工作，不得不改良舊法使之完全，繼屢次創立新分析法焉。然而使吾人驚訝者，並非分析之方法。分析結果，不能指示原子量大小之程度。水無論寫為 HO 或寫為 H_2O ，其組成並無變化。但 Berzelius 於不得不決定此大小之程度外，竟能毫無錯誤。前表中所列之原子量數值，有 $\frac{4}{5}$ ，由此點觀察均為正確。且一一個數值之中，至少有五個數值相當於當時之研究之尚未進步之元素。例如， V_2O_5 在當時曾誤認為 V_2 之元素。

Berzelius 之所持以為嚮導者何耶？為能自動的導於正確結果之嚴密規約乎？否，決無此理。只由於伊具妥善之化學思想而已。用種種考慮，互相考核其所得之結果，而即於此中抉擇焉。化學家容易追隨 Berzelius 之精神而進行，而在不懂化學實驗室者，則終止於不可解而已。

以上所敘為 Berzelius 氏所用之純化學的方法。此等方法，又謂不過為 Dalton 氏規約之

擴張而已。然此瑞典之化學家，除此以外，又會利用物理的及結晶學的論據。論此論據之重要性者，往往不免於誇張，故以下特說明此等論據，爲 Berzelius 所利用之程度。以上所謂論據，係指比熱、蒸氣壓及同形之場合 (les cas d'isomorphisme) 而言。

Dulong 與 Petit 之法則，在此處無十分考察之價值。此法則自成立以來，雖博得異常之好評，但在實際上的效用，並不如此之甚。然今茲因 Berzelius 之原子量數值問題，如問此法則之效用如何，則 Berzelius 自身當較他人更爲熟知之。

Berzelius 因欲測定原子量，乃採用如下之方式：伊於測定化合物中含有之種種原子數後，乃注意着手於分析（法文版第四卷，四九七頁，一八四七年）。只有此等論據，即已充分，爲獲得此等論據，伊並未利用 Dulong 與 Petit 之法則。此法則分明於此問題之分析方面的解決，並無助力；且伊又曾聲言（五〇四頁），此法則對於分子內原子數之測定，亦並無效用；即「單質之比熱，雖尚有若干不能解釋之例外，但可供原子量測定之參考，然比熱因單質之溫度及同素體而異，故用此法而欲得正確之數值，實至爲困難。故此法因此不能應用，惟可常資參考而已。

最後一語係表示讓步，意欲由學說以判斷不可解之事實，更由不可解之事實以判斷學說也。其次，吾人應注意，Dulong 與 Petit 之法則，亦有幾多之效用。例如，Regnault 由測定銀之比熱，而得 $A_g = 108$ ，其理由不為不當，而 Berzelius 雖明知之，仍聲言 Dulong 與 Petit 之法則為可疑，而採用 $A_g = 216$ 之數值。

實際，吾人已感覺混亂；為保留妥善之印象，本已有充分一致之點，而在事實上一方仍有非常不妥之處，他方比熱之變化亦甚大，故不得不認為 Berzelius 氏之意見，仍有保存之必要也。蒸氣密度之問題，已得有重大之進步。吾人將於次章中考慮之。

第七章 Gay-Lussac 之發見對於 Berzelius 之影響

Gay-Lussac 於一八〇八年發表其關於氣體在化學反應中之容積的研究結果。伊認二氣體相化合時，其正相結合之容積，為簡單之比例。（Mém. de la Soc. d'Arcueil, 第一卷，二一三〇頁）。

今可於最顯著之例中，舉氯化氫、水及氮之反應，以說明之。此等物質各為其一元素之1容積，與他元素之1、2、3容積相結合而生成之物。

今將此論據與關於化學結合之 Dalton 之思想比較之，則確有下述之類似點：由 Dalton 之學說言之，則一物質之1原子，常與他物質之1、2、3、4原子等相結合。由 Gay-Lussac 方面言之，則一氣體之1容積，常與他氣體之1、2、3容積等相結合。正如 Berzelius 所謂「在化合之階段中，此二說全然一致，一方呼為原子者，他方稱之為容積。」

因此而發生意義如次之假說，即所謂原子與所謂容積二者，豈非同義之語，換言之即在同溫同壓之下，氣體之各原子豈非佔有同一之容積耶？此種假說，Berzelius 證爲至當。

抱有此種假說之思想者，不止 Berzelius 一人。在此人以前，Dalton 於聞知 Guy-Lussac 氏之發見時，即曾如此想象之。最初以善意稱「實際容積之思想，與余於原子所抱之思想類似，如能證明彈性液體之同一容積中均有同數之原子，或能證明其保有 1、2、3 等之比例之原子數，則此二假說直可合而爲一矣。但余之假說爲普遍的，而今此假說則只能應用於氣體也。余雖贊同原子佔有同一容積之假說，然知其不能常此保持，故不得不放棄之也。」（化學哲理新體系，第二卷，五一六頁。）伊何故稱其不能保持，則有下述之理由在。若氧化物 N_2O 之「原子」（今稱分子）與氮及氧之原子，俱佔有同一之容積，則不得不承認「 N_2O 之容積 = N_2 之容積 + O 之容積」生成 2 容積之 N_2O 。然原子爲不可分割之物，故不能承認 1 原子之氮，可以分割而生成 2 原子之 N_2O 也！

「一氣體之某重量或容量，其中存在之粒子即分子之數量，分明不能與他氣體之相等量中之分子數相同。因氮與氧之各 1 容積，其互相混合之瞬間，如互相化合，則生成 2 容積之亞硝酸氣，

(註) 其重量雖與化合前之 2 容積相同，但此終極粒子之數目，只不過為結合前之半數。『(物理化學新體系第一卷第七〇頁)』

因此 Dalton 不承認上述之假說。在一八一一年中，答覆 Dalton 之反對者，為 Avogadro 氏，但當時學者間並未承認 Avogadro 氏之思想。(本書第一章)

(註) 關於氧化物 NO

* * * * *

Berzelius 氏曾於一八一三年承認單質氣體之同容積，含有同數之原子，已如上述。伊更欲本於此種思想以決定元素之原子量。伊如利用所謂容積之假說，則原子量應與氣體之密度成正比例。

伊由此容積之假說所得者何耶？實際只考慮式中之數值，獲益甚少，只不過 Dalton 之 H_2O 式，曾代之以 H_2O 而已，其理由因「一八一三年 Berzelius 所已知其密度之單質氣體，只氮與氧二者故也。」(Wurtz 原子學說，三三三頁) 伊實際又相信氮與氧為化合氣體。故於一八三一年，

伊合計此二氣體與上述之二氣體，而稱：『吾人所能測知之氣體容積，只有四種而已。』（法文版第四卷，五五〇頁，一八三一年。）

但氧為測定原子量之標準，故雖測知四種氣體之容積，而所求得之原子量，則只不過三種而已。然對於氮素則 Dalton 所採用而由 Berzelius 保存之 N_2O ， NO ， N_2O_3 等之式，曾做為氧之原子量函數，而確定氮之原子量。蒸氣密度只能供確證之用而已。

此假說之無大信用，實因受 Dalton 氏反對之影響。又關於水銀（一八一七年）硫黃及磷（一八三二年）之蒸氣密度測定的 Dumas 之有名的研究，亦大足削弱此假說之力量。Berzelius

以氧化汞之式為 Hg_2O ，又由化學整理之思想（Witts 原子學說，第三版，五一頁）伊認硫化氫

為 H_2S ，無水硫酸為 SO_3 ，又書無水磷酸為 P_2O_5 。但如採用 Dumas 之蒸氣密度測定之數值，

則各式皆不與『容積之假說』一致。水銀之蒸氣密度，就此假說言之，小至二分之一以下，而硫黃之密度則大過三倍以上，磷則大至二倍。如使之與 Dumas 之測定值一致，則 Berzelius 必須寫之為 H_2O ， SO_2 ， PO_3 。確為事實。然而化學家之 Berzelius 以為化學之推理，可立腳於他項事

項之上，上述之三式，伊並未認爲可解決此問題。

故 Berzelius 於熟慮之後，毅然於一八四八年放棄由蒸氣密度以決定氮與氫之原子量之法。反之，氮之原子量，以他法測定之，知其所發見之數值，恰與容積之假說所要求者一致，因而成爲其假說之有力的論證，並得應用於氮原子量之測定焉。即伊主張過錳酸鉀與過氯酸鉀爲同形，因此欲將無水過錳酸與無水過氯酸列爲同樣之化學式。由錳之氧化物之化學的研究，而列無水過錳酸爲 Mn_2O_7 ，因而無水過氯酸應爲 Cl_2O_7 。然而 Cl_2O_7 恰爲 Cl_2O_7 之化合物中之氮與氧化合之容積之比。故氮與氧之原子，在氣體狀態時，應佔同一之容積。

伊如何從此種事實應用之於氮乎？有機化合物之氮，用氮置換時，爲一容積與一容積之交換；據伊之記述，置換生成物，與未置換之物爲同形，（註一）又由 Berzelius 言之，同形即含有同類之原子，故氮之原子與氯之原子，保有同一之容積，因此如上文所述，氧原子亦必保有同一之容積也。（法文版第四卷五〇三頁，一八四七年。）

在如此漸次進行之中，Berzelius 對於容積假說之主張，即漸次減少。在一八一三年時，伊除

此假說外，幾無所考慮；即在一八三一年時，伊尚謂：「導於無疑問之結果，其惟一之方法（註二）即測定組成物質之元素於其已成氣體狀時之比較的容積是也。」（法文版第四卷五九一百，一八三一年。）但如前述，此惟一之方法，因未知他元素之密度，故除 H, Cl, 及 N 外，未能應用。且由 Dumas 之研究，知水銀、硫黃、磷等，均不合於 Berzelius 之假說，只認永久氣體為有效而已。至一八四七年，而伊之出版物，將伊於一八三一年列於首位之此種假說，已遠列之於第四位，即恰在於 Dulong 及 Petit 之「不能應用」之方法之前。此假說即於求 H_2O 之式時，亦不再利用之矣。結局蒸氣密度之使用，Berzelius 遂認為無聊；由此假說之使而求得之結果，只採用優於 H_2O 之 H_2O 式一事而已。然即此式之採用，亦蒙甚大之不利，因於知容積之假說為不正確時，大部分之化學家，皆將摒棄 Berzelius 之原子量而不用故也。

不用容積之假說，能達到 H_2O 之式否乎？關於此點，實並無疑問，化學之推論，終將導吾人於此式也。Gerhardt 氏，即示吾人以若干之化學推論者，其價值隨化學之進步，而愈見其重大。然其價值，於 Berzelius 氏著作時，尙未能為人所了解，蓋欲了解 Gerhardt 氏之思想的價值，當時之

科學的進步，尙嫌不足故也。

(註一) Berzelius 所謂同形，實際不過化學性質之類似而已。

(註二) 測定化合物一分子中之原子數之方法。

Berzelius 氏曾試行由容積之假說導出他種事項。伊由盲探之結果，而到達原子量。然科學中的盲探，不免有浪費時間的感想，而在本能上，必欲求一嚮導。不拘好壞求得嚮導之後，則好壞雙方必有相當之效果。正如 Berthollet 所謂「在今日或者以爲是滑稽的事，然在以前曾費去若干勞力之多少不免於錯覺的推理與空想，尙且爲化學搖籃時代必需之物也。」(化學力學，第一一卷緒論，四百) Berzelius 嘗主張原子之慣例，而以爲伊所遭遇之組成，即常常存在之組成。其推論如次，吾人所遭遇之組成，因爲吾人所遭遇，始爲可能；如可能的組成只有少數，則必常遭遇同樣之物。茲有應用於氣體者：

水之生成時，2 容積之氫與 1 容積之氧相化合，而得 2 容積之水蒸氣。如此發生之縮合狀況，

在他種場合亦常發生。化生成物之 2 容積，保有其一方成分之 2 容積，而同時他方之一成分，在化合前非佔有 1 容積乎？*Berzelius* 認此為非常近於真實。然二氧化碳、亞硫酸氣及硫化氫之 2 容積，保有 2 容積之氧或 2 容積之氫，故此等化合物中應含有 1 容積之碳，或 1 容積之硫黃，似頗真實，而依容積之說，則應列其式為 CO_2 、 SO_2 及 SH_2 ，而 *Dumas* 曾發表硫黃之蒸氣密度並非 2.2，而為 6.6 時，*Berzelius* 聲言 6.6 相當於硫黃同素體之 1 變種，故 2.2 亦當為其一種變種。此等想像自不得謂為不佳。

惟此外尚有 1 變種，為伊所未知者，即如以碘之蒸氣壓評論未知之蒸氣密度，或如硫黃之場合，以相反之實驗，結果論斷蒸氣密度，只不過表示其大膽而已。實際上，「惟大膽者為有幸運」
(*audentes fortuna juvat*)。

然 *Dalton* 所主張之化為簡單之議論，就 C_1O_2 、 S_1O_2 及 H_2S_1 之三式言之，似較 *Berzelius* 所利用之學說，遙為優越。且在一八四七年之後，即 *Berzelius* 本人，亦不再主張此等假說。而在我們輩則不能完全認為伊所進行者為盲探之方法矣。

余茲附言 Berzelius 之容積之假說，如在高溫大約可望其正確；換言之，在所有元素之分子，實際似已化為原子之時；（註）且吾人知 H₂, O₂, Cd, Zn, I 之四元素，確實如此。然而此種意見，對於現在欲解決之問題，則並無影響。即若在高溫分子化為原子之意見為正確，而在如此高溫，如不能測定其密度，則當然無影響也。

（註）但茲假定結合於一個分子內之原子，其分離時為吸熱反應。

Berzelius 不只關於容積時如此想像，即在關於重量時，亦嘗利用原子之習慣。因是，伊由化學上之理由、簡單化之理由、或容積之理由，尚承認若干氧化物保有相當於下述之一的組成；

即 1 物質之 1 原子與氧之 1、2、3 或 4 原子相化合，

或 1 物質之 1 原子與氧之 1、3、5、7 原子相化合。

欲得第二式之實例，則只考察氯之氧化物 Cl₂O, Cl₂O₃, Cl₂O₅, Cl₂O₇ 或硫黃之氧化物 S₂O₃, S₂O₅（無水次亞硫酸及無水硫酸）即已足；欲求第一式之實例，則有 SO₂ 及 SO₃ 之氧

化物可以滿足之。於是 Berzelius 每遇新氧化物，則伊常非常努力欲分類於上述之二系統中。

伊以 $S \parallel SO_2$ ；若以 $S \parallel SO$ ，則硫黃之氧化物，大部分將列入第二系統中，而無水次亞硫酸即成爲 S_2O_3 矣。然而在無機界並無此種氧化比例。此 Berzelius 氏之所以列 $S \parallel SO_2$ 而不躊躇者也。（法文版第四卷五九五頁，一八三一年。）然於一八四七年發見四硫硫酸鹽，其酸之無水物恰爲 S_4O_6 ，故 Berzelius 此後在其新版著作中，即已將此推論刪除之矣。

第八章 Mitscherlich 之思想對於 Berzelius 之影響

吾人非欲於此處普遍討論同形之問題。且關於此問題，Wurts 之辭典中，在同形 (isomorphisme) 之條項下已載有 G. Friedel 氏之論說，又 Wallerant 氏之結晶學之書中，亦有助吾人理解現今關於同形概念之一章。

茲吾人所欲研究者，只 Mitscherlich 之思想，Berzelius 會如何利用之。一問題。Mitscherlich 之關於「同形」之定義為：「一物質之結晶形，由構成分子之簡單原子數及其結合方法而定。異種原子之同數，如其結合方法相同，則必成爲相同或極相似之結晶形。因此若某元素之一種原子晶形，爲他種元素所置換，而無顯著之變化時，則仍爲同形之一種，故雖組成不同，而成爲同一晶形之物質，即可稱爲同形體。」（法文版第一卷，三二頁，一八四七年。）

然 Berzelius 之所欲利用者，爲含於此定義中之斷定之反面。即「此種事實之科學的重要

性，在於若知一列同形物質中之一種原子數及其排列方法，則即推知他種同形物質之原子數及排列方法也。」（法文版第一卷，三二頁，一八四七年。）Berzelius亦知此種逆定理，未必正確。因「有時原子數與其排列方法雖不一致，而仍為同形者。」（頁數同上。）此等例外，可舉與鉀鹽同形之銨鹽，以說明其重大之差異。不待說，1 原子之氮與 4 原子之氫之原子集團，可以 NH_3 表示之，以便使銨鹽與鉀鹽可用同樣之記號揭出；但採取此種方法，實毫無意味。由化學的整理之非常重大的推理，明示此式中之原子團為 NH_3 ；此等符號式，已明顯說明此原子團在銨鹽中之地位與效用，與鉀在鉀鹽中之地位與效用相同，舉凡此等原子團之非由 1 原子而係由 5 原子成立者，並無可認為障礙之理由。但因此而同形為 Berzelius 所利用時，則需要有保證。Berzelius 曾聲言，此等場合之為何物，雖易於辨清，但在他種場合，則並不如是之分明云。此固吾人常聞之對此問題毫無成見之議論也。

Berzelius 如何利用同形，又曾附與何等要點耶？關於此點，伊於第三之場合，即做為測定 1 分

子內所含之原子數之法，而於種種氧化程度之比較及鹽之研究之後，曾做如下之敘述。

茲有伊曾做過之最重要的應用：吾人前曾說明氧化銻及其硫酸鹽，如何依化學的方法，應列為 Cr_2O_3 與 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 之符號式。此硫酸鹽即為明礬，而硫酸高鐵亦同樣能構成明礬。此二種明礬互為同形。此等鹽類並能顯示 Berzelius 所要求之特性。即結晶為同形，而以不定之比例，顯示其同晶 (synoristallisation) 之性質。銻明礬為由 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 構成之物，此物質可以硫酸高鐵置換之而為同形，故硫酸高鐵必與硫酸銻同，含有同數之原子，因而應寫為 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 。故氧化高鐵應從 Fe_2O_3 式。

對於同量之鐵，此金屬之二種鹽基性氧化物，其所含有之氧為 1:1.5 之比。以前 Berzelius 對於硫黃之二種氧化物，曾列為 SO_2 及 SO_3 ，同理為求其簡單，即列鐵之氧化物為 FeO_2 及 FeO_3 ，依同形之理論予以訂正後， FeO_2 即成為 Fe_2O_3 ，而 FeO_3 即成為 FeO_4 。

此種改正，實予他種原子量之數值以重大之反動。鹽基性氧化物，Berzelius 率書之為 XO ，而以氧化低鐵為例，應書之為 FeO ，以如上述。對於銅而言，則較氧化高銅含氧為少之氧化低銅

之寫爲 CuO 的事實，正與此互相調和。今 FeO_2 已成 FeO ，故與此對應之他種鹽基，均將成爲 NO 。同時與此對照之各金屬原子量，即不得不改爲二倍。因此自一八二六年以來，*Berzelius* 已實行改爲二倍。實際上此種更正，除鹼金屬及銀外，均幸而的中。

此外，*Berzelius* 由此而得 CuO 與 Cu_2O 二式之反證的化學論據，當爲吾人所不能忘懷者。吾人已敘之於本書八五頁矣。

由氧化物而移植於全體之鹽基，則不免於論理之錯誤。何則，鐵之鹽基性氧化物，有 FeO 及 Fe_2O_3 之二者，但 *Berzelius* 曾表示吾人全體之鹽基未必皆爲同型。故移植不當，則吾人不免犯與 *Gerhardt* 氏相同之錯誤。*Gerhardt* 氏曾相信 *Berzelius* 之 NaO 式既改爲 Na_2O ，則鈣之氧化物應爲 Ca_2O 。

Berzelius 曾於一八四七年，對於種種原子量之決定，主張同形論。其主張如先就砷而言，其種種化合物，均與磷之化合物爲同形。然吾人有不能忘記者，砷之原子量在 *Mitscherlich* 之發見以前，*Berzelius* 即已確定，磷酸鹽與砷酸鹽，其原子之數相同，又結晶形亦相同，此等同時之一致，遂

使此結晶學者 (Mitscherlich) 吃驚，而轉入於伊所走之路中也。

在砷素之後，Berzelius 曾指示銻與砷為同形，鎢與鉬為同形，鎳 (Ni) 與錫同形，鉑及鈀 (Pd) 與鐵 (Os) 為同形。

鎢與鉬由其數值大小之程度言之，其數值不能謂為正確；伊對於此二物質，及對於鎳與錫，其數值不單根據於結晶形，亦根據於其氧化物之類似。

要之，同形與 Berzelius 所得之結果之一部分，雖確有關係，惟此部分稍嫌誇張言之而已。

* * *

Berzelius 常感覺同形導於矛盾之結果。關於此點，銀之事實頗有興味：Berzelius 曾書硫酸鈉為 SO_4Na ，因硫酸銀與此鹽為同形，故寫為 SO_4Ag ，而於是 $Ag = 216$ 。然有一種困難發生，即硫化銀似與 Cu_2S 式之硫化銅為同形，故應寫為 Ag_2S ，而 $Ag = 108$ 。關於此值，又有金屬之比熱，可資辯護。倘如今日列硫酸鈉為 SO_4Na_2 ，而鈉為 Na_2O ，則以上之困難，皆早已免除。然 Berzelius 則頗嫌以大部分之鹽基為 XO ，而獨以鈉為 Na_2O 。故有二種同形同時存在時，伊常曖昧地

依據一方，而捨棄他方焉。

今乘便一述 Mitscherlich 氏所發表，關於同形問題之思想的概略。伊以下述之事實為出發點。即磷酸與砷酸之鹽，當其與同一鹽基，於同一飽和度化合之時，即全然有同一之化學性質。此等鹽為同數之原子所構成，其不同處只磷原子為砷原子所置換之一點而已；且此等鹽類又呈示同一之結晶形。

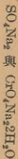
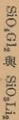
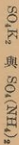
Mitscherlich 遂以為在一分子之中，其原子數確定後，即可以充分決定其結晶形，與其原子之種類無關。（參看 *Ann. Chim. et P.* 第一類第十四卷，一七二頁，及次節。）

一種種之元素與一種或多種之同數原子相化合，非具有同樣之結晶形耶？所謂結晶形之相同，非單由原子數而決定者耶？此類結晶形，非與元素之化學性質無關係耶？（*Ann. Chim. et P.*，第十九卷，三五〇頁。）

對此種種問題，伊之答案如下，有同一物質而有二種結晶形者，如碳酸鈣即是，但其重大之原

因，不在於原子之性質，而在於原子之排列。第二項之結論如下：「同數之原子，如其結合方法相同，則其結晶形亦相同；而結晶形與原子之化學的性質無關係，單由原子之數及位置而決定。」

若果常能如此，則結晶學對於化學的助力必甚大；因除角度之差之過小者外，一旦認為其結晶形為同一時，則即得二物質之原子為同數，且為相同之排列之結論。然除形態相同之外，更將比例不定而有做成同一晶形之能力之物，算入其中，對於同形論確固基礎之設立，亦尚多例外。今就其對於 Mitscherlich 規則，屬於例外者，略舉數例如次：



此等化合物，均為同一之結晶形，且以不定之比例，結成同晶。

現今之結晶學者，有廢止 Mitscherlich 之聲明之傾向。

故 Wallerant 要求所謂同形須於二物質間，有下列之諸性質，共存於其間：

——有同一之結晶形。

——於不定比例中，成爲同晶。

——有相似之化學的性質。

且即 Mitscherlich 本人，吾人亦知其曾考慮所謂性質之類似一點。伊曾謂（Ann. Chim. Phys., 第一類，第十九卷，三五—一頁。）假使一種同一之鹽基，與種種酸之化合物，含有同數之原子，其結晶形亦未必類似，元素亦尚有選擇之必要也。而元素有分類於「同形之元素」（Elements isomorphes）羣之必要。然現今所轉載之 Mitscherlich 之記錄，閱其末尾之記錄，即可知其記錄之初頭與其記錄之末尾，思想似已略有變遷。

吾人結局甚願採用 Wallerant 氏之定義。然而因此欲斷定同形，即不得不證明其有化學性質之類似點。然而考證化學性質之類似點，則從符號式之本身着手，即已足與結晶學之參考全無

關係；故結晶學之參考，對於此點而言，不啻贅疣而已。

吾人現在已知，同形未必與吾人所採用之式一致，然則是否同形將被放逐於化學領域之外耶？吾人謂為不然。因有當然之理由在也。卽一物質之研究，由化學之見地觀之，尙未達於充分進步之地位時，如證明此物質，不以一定比例，結成同晶，或結晶為類似形態，則其化學的性質是否有類似性，已大有研究之理由，因屢有此種實例故也。假令不合，亦不得列為類似之符號式。如若不然，則是關於此點，同形之概念，必毫未放入考慮之中也。最後之有效的決定，實仍為化學。

Berzelius 之堅拒採用 $\text{Ag} = 108$ ，亦正因有此理想，卽伊有最後的決定，須根據於化學的思想之故。因伊如採用此式，則鹼鹽與他鹽基之類似點，將全被隱蔽故也。

因此 Berzelius 所考慮之種種方法，卽化學反應與組成之研究，蒸氣密度、比熱及同形之使用，在此四者中，第一方法最為有效，第二方法幾乎無效，第三方法則全然無效，第四方法則因伊為

優越之化學家故能有用。

然而吾人承認 *Forzalius* 曾正確地測定大部分之原子量。

結局吾人已看清，吾人今日慣用之原子量，有歸其啓示之功績於物理的測定之傳說，實太遠於事實。關於此瑞典化學家所採用之分子量，尙多奇妙之事件。吾人今茲將一察化學如何漸次進步，以打消奇妙之事件。

第九章 符號式須能表示反應

化學式須採用其能使吾人想出此物質之可以發生之反應者。此種思想，自化學家採用化學式以來，即同時發生，而隨時代之演進，益趨於重大化。Gornhardt 曾表示此種思想如次：

「化學式……以最簡單最正確之方法，明白表示物質間變化之關係為目標。全體之變化，全體之化學反應，由反應物質及生成物質間之方程式 (Equation) 表示之，以示性式 (Formule rationnelle) 表示一物質者，取一物質以為比較之單位，以符號總括地表示其所包含之種種物質之方程式者也。故所謂示性式者，不外為縮小之方程式而已。」(化學汎論，第四卷，五六六頁。)

此為自 Dalton 以來，將已採用之原則，明白說清者也。Berzelius 以硫酸鉛為 PbO_2 (註) 而即書為 $PbOSO_3$ 者，為易於想起此鹽為氧化物 PbO 與酸 SO_3 之反應生成物故也。此即示性式，在今日則即所謂構造式 (Formule développée) 也。

符號式須使人想起反應的思想，會導出卓越之結果。同樣之啓示，在教育中所啓示者，惜不甚充分，且亦不多。關於此點，化學家則有一致之意見，可以引用之實證亦甚多。

Laurent 與 Gerhardt 之思想，非常密接一致，彼等之抱有同一之意見，原不足驚異。Laurent 之思想，可由 Eiot 之評論知之，伊謂 Laurent 欲於各個物質「單只一見其符號式，即能預想此等化合物可以喚起之各種反應及由此等化合物可以誘導生成之多數生成物。」(Laurent, 化學之方法，序文，一八五四年。)

「從事於有機化學之研究的偉大的化學家，除於解消未加工之符號式，如 $C_6H_{10}O_4$ 之毫無啓示之符號式，以表示其爲草酸酯 (ether oxalique) 之 $C_2O_3H_8C_2H_2O$ 之示性式代替之，以外，即無目的可言。」(Thénard, 化學汎論，第五卷，四九五頁。)

「示性式於用圖示法，明顯表示反應之類似性時，乃爲有用。」(Gerhardt, 提要，第一卷，一一一頁。)

Wurtz 於初發見 glycol 時，即提出構造式，而稱「此式……僅不過表示若干 glycol 可以接

受之變化而已。」

Praxidius 用稍省略之語言表示之云：「不得不決定一物質之分子量時，必將採取最能滿足反應及變化之實體之分子量。」

(註)符號上之點，表示其所有之氧原子。

然如符號式須能使人想起反應，則列各物質為如何之符號式，方為妥善乎？關於此點之指示，只有了解反應而已。求一物質之符號式，須「歸到物質之變化，又其物質之構成，係以其母體及誘導體，求其與已知符號式之他物質之構成相關聯之簡單反應反應，而解決之問題也。」(Gerhardt, 第一卷，六六頁)。「一種物質，如變化之研究愈多，則其分子式之確定，亦愈容易。」(同上七四頁)由此種原則而生之直接的結果如次。符號式必一見即能想起其反應，且若二物質有共同之反應，則其符號式之形式，須有共通之處。同樣之反應，即須相當之同樣的符號式。反應之類似，須由類似之符號式表示之。

茲有須遵守之重要規則，概述如次：

(一) 選擇能想起反應之符號式；

(二) 就自己所發見之各符號式中，選用其能想起多數反應之符號式；

(三) 選符號式之全體之最能簡單說明其化學反應者，無論何處之任他物質皆須如此；

(四) 物質之有類似的化學性質者，須予以類似之符號式。

其中第一規定已詳述如上。對於第二規定，Gerhardt 稱一種符號使吾人腦中能想起多數類似，並暗示多數豐富之思想者最善。(第四卷，五六四頁。)

Kekulé 又重述此義稱「在多數示性式中，其最能同時表示多數之變化者，最為合理。」(Ann. der Chem. u. Ph., 第一百零六卷，第二冊，一四九頁。)

就第三規則而言，則有 Gerhardt 之意見：「互相變移之物質，其符號式關係之簡單者，常能保證此等符號式之採用為正當。」(第一卷七四頁。)

化學家對於符號式之不可不表示反應一點，大家意見均極一致。符號式能表示反應否否認

其能表示反應者，即等於表明其全然不懂現代之化學。符號在現今，表示反應已至如何程度，擬於後章敘述之。

國立臺灣大學圖書館



0704509

14
0
7-468

544.2/9070