

萬有文庫

第一集簡編五百種

王雲五主編

化學分子

(下)

勒斯皮俄著

關實之譯

商務印書館發行

化學分子

(下)

著俄皮斯勒

譯之實關

書叢小學科然自

編主五雲王
庫文有萬
種百五編簡集二一第

化 學 分 子
冊 二

La Molécule Chimique

究必印翻有所權版

中華民國二十六年三月初版
中華民國二十八年十二月簡編印行

原 著 者

R. Lespiau

譯 述 者

關 實 之

發 行 人

王 長沙南正路五

印 刷 所

商 務 印 書 館

發 行 所

各 商 務 印 書 館

◆ G 四九七四

壽

(本書校對者張叔介)

第十章 Gerhardt 對於 Berzélius 符號之改正

Dalton 以水爲 HO , Berzélius 書爲 H_2O 。贊成前式者甚多,而以式之簡單爲其論據;當時尙無可以指出此式爲劣等之化學的推論。Berzélius 爲支持自己所提出之符號式,只能援用分明不甚正確之容積之學說而已。在符號上熱中於二元說之此瑞典化學家,更提出非常奇妙之假說;即氫氮氯之原子,常爲兩個之結成物。伊以爲不但其遊離之物質如是,即其存在於化合物中時,亦莫不皆然。其表示方法,係於 H 上加一線以表示 H_2 之全體;水之表示,則除用加線之 H 外,仍與 Dalton 式相同。伊亦如當量論者,以氯化氫酸爲 HCl ,以氨爲 NH_3 ,但於此等符號上,均曾加以引線,故實際上等於 H_2Cl_2 及 $\text{N}_2(\text{H}_2)_3$ 。此真奇妙之思想;若氫原子二個相結合,而不能用化學方法分離之,則化學家分明不能不認其爲一原子。

一八四二年中,Ch. Gerhardt 曾指示,在有機化學方面, Berzélius 所用之符號式,其大部分

應改爲一半。此種改正之反動的結果， H_2Cl_2 ， N_2H_6 等之符號式，亦自然成二分之一。

Gerhardt 氏所主張之理由，爲簡單劃一，常謂此不過由尊重 Avogadro 之學說，而導出之結果，但在歷史上並不真實。讀伊之種種著作，即可知伊常專心努力於選用與化學性質相調和之符號式。而於由蒸氣密度所得之推論，與化學的考察不相容時，Gerhardt 以爲前者對於後者，不得不退讓一步；今可示於次：

Berzelius 採用 H_2O 之符號以表示水，但於鹽基氧化物，則仍保存 MO 之符號式。伊並書氧化銀爲 AgO ，氧化鉀爲 KO 。此等符號式，對於有機化合物，有甚大之反響。如醋酸式之決定，人多研究其鹽類，尤以醋酸銀之研究爲多。由 Berzelius $NH=1$ ， $O=16$ ， $C=12$ ， $Ag=216$ (註) 之體系言之，醋酸銀不得不寫爲 $C_4H_6O_3AgO$ (依當時習慣，鹽基性氧化物與其鹽之殘基，須分別寫之。) 在此式中， Ag 之指數爲 1，故不能採用較此更小之符號式。由此醋酸銀之式，移行於醋酸式之法，仍依慣例，即於鹽式中之鹽基性氧化物的分子，代以水之分子。故醋酸即寫爲 $C_4H_6O_3H_2O$ ，可知此式正相當於現今慣用之式之二倍也。

此式及同樣決定之其他之符號式，更影響於他種符號式，例如酒精之符號式即爲一例。由此可知種種有機化合物之符號式，其由 Berzélius 所決定者，均爲吾人現今所用之式之二倍。

Gerhardt 氏於一八四二年對於此等符號之重大的異常處，予以注意。在有機化學之反應中，屢有放出二氧化碳 CO_2 及水 H_2O 之反應；但由 Berzélius 之符號觀之幾無可以放出奇數分子之 CO_2 及 H_2O 之反應之例。僅有少數例外，Gerhardt 以爲係由於非論理的選定。例如，Berzélius 將草酸書爲 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ；由此符號以表示此酸之熱分解，則



在此方程式中，只有 1CO_2 及 $1\text{H}_2\text{O}$ 。

然 Gerhardt 氏察知爲表示他種有機化合物而採用之符號式，並不如草酸式之簡單。伊之議論中有云：種種之酯俱保有相當於蒸氣四容積之符號式（ H_2O 佔二容積），何以只有此酸之酯（例如，草酸酯爲 $\text{C}_2\text{O}_4\text{C}_4\text{H}_{10}$ ）與碳酸之酯，其符號式爲相當於二容積之酯耶？此分明非出於希望種種之符號式均相當於同一之容積，而由於有對於酯等之化學性類似的物質，欲賦以類似之

符號式之意志故也。因此 Gerhardt 氏立即發表其依據於草酸之化學的性質，而導出之美滿的推論：

(1) 此酸爲二鹽基酸。其銀鹽含有 Ag_2 而並非 Ag ，因此應寫爲 $\text{C}_4\text{O}_3\text{Ag}_2$ 而非 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}$ ，故酸之符號式即成爲 $\text{C}_4\text{O}_8\text{H}_4$ 。

(2) 凡含有 O_4 之已知之有機酸，皆不分解而揮發。而草酸並不如此，故此酸應相當較 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 更爲複雜之符號式。

(3) 蟻酸之符號式寫爲 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4$ 。草酸如加熱，則分解而生成蟻酸及碳酸，且如加硫酸，則有 CO 、 CO_2 及 H_2O 生成，但蟻酸則只能生成 CO 及 H_2O 。故草酸較蟻酸爲複雜。如將上述之全部事實，放入考慮之中，而賦與符號，則不得不將草酸寫爲 $\text{C}_4\text{O}_8\text{H}_4$ ；而其分解則可寫如次式：



如此則方程式中之 CO_2 與 H_2O 已非奇數矣。

其他例外，Gerhardt 又舉酒精爲例，酒精變爲乙烷氧化物 (oxyde d'ethyle, 今稱 ether)

時，只失去1分子之 H_2O 。然 Gerhardt 氏確信氧化乙烷須有4容積生成，並應認為係2分子之酒精之生成物。

此為當時伊實際上所主張之惟一的議論，其目的只在於希望例外之消失，並非希望各種物質均相當於四容積。伊又舉樟腦酸 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 為例，而稱其為二鹽基性物，且與樟腦 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 有關係，故應二倍其符號式。

(註) Berzélius 以 $\text{O} = 100$, $\text{H} = \frac{100}{16}$ 等，故有一定之因數關係。

* * * * *

如果在有機化學方面之各種反應方程式中，只有 $2n\text{CO}_2$ 及 $2p\text{H}_2\text{O}$ ，則其最少限度為 C_2O_4 ，與 H_2O_2 ，而一方在無機化學方面，則常只有 CO_2 及 H_2O ，是則豈非無機化學與有機化學未採用同一之單位耶？為使之一致起見，除非將無機化學方面之各式，改為二倍；否則須將有機化學方面之各式，化為二分之一。Gerhardt 氏於稍躊躇之後，即採用第二方法，此又似由於 Laurent 氏之忠告而然。

然仍有一種困難存在。即醋酸銀之仍爲 $C_4H_6O_4Ag$ 也。此式不得分之爲 11 而其實由現在言之，此種困難對於吾人並不成爲障礙，因吾人可毫不費力，寫醋酸鈣爲 $C_4H_6O_4Ca$ 。然在彼時尙無二價金屬之概念。Gerhardt 爲刪除此種困難，主張將 Ag 之原子量，由 216 改爲 108。伊且附言云，此種改變（註一）由於氧化銀與水 H_2O 相類似，故改爲 Ag_2O 則諸多便利。由此改正，而醋酸銀成爲 $C_2H_3O_2Ag$ ，與 $C_2H_4O_2$ 之式正相一致。

Gerhardt 之此種改正，頗爲妥善，而卽在現今，亦仍通用未變也。（註二）

（註一）Berzelius 明知銀之比熱爲 1.08，有此妥證，而終不信此數之可以採用者，其理由已述於前。

（註二）Gerhardt 將銀、鈉、鉀之原子量，均改爲半數，此誠甚善，惜伊將鈣與銀等亦改爲半數。後 Cannizzaro 始又改鈣等爲二倍。

*

*

*

*

*

Gerhardt 氏所到達之符號，皆採用相當於零度，一氣壓，二二·四公升之蒸氣的容積之符號式。Wurtz 稱，『正如支配長蝕後之星，Avogadro 與 Ampère 之論者，又重現於天空。而在 Gerhardt 則不得謂爲當時之惟一之嚮導。Gerhardt 所主張之主要思想，無寧爲化學的整理。』其

實『惟一』『無寧』等語，大可不用。讀 Gerhardt 所寫之著作，即可知於 Avogadro 之主題，並未提出有何改變。今可舉一證左以明之：一八四四年中，在其提要之五五頁中，關於應賦予酸之符號式，Gerhardt 曾提明製作酸之銀鹽而分析之。然必須知其應書爲 Ag 或 Ag_2 ，即酸之應爲一鹽基或二鹽基，始能由分析導出酸之符號式。『爲決定此問題，必須調查酸之性質，及其生成與分解之形勢，並分析他種鹽類而考慮之。如酸不分解而揮發，則一當量之銀，確可置換一當量之氫。』酸爲揮發性，故 Gerhardt 氏如真重視 Avogadro 之法，則必將測定或已測定其蒸氣密度，以解決此問題。

今由酸移於他種物質討論之。『對於中性及酸性之揮發性物質，氯與溴之作用，正如金屬之能與氫相置換，能發生同樣之置換作用，而生成氯及溴之化合物，分析之亦可供決定當量之有效的參考。』（五七頁。）對於蒸氣密度則常不提及。『最後決定一物質之當量時，調查其分解生成物，爲最確實之方法。對不揮發性物質，或不易變化之物質，幾無他法可以解決。』（五八頁。）

今由一八四四年，移於一八五三年討論之。

Gerhardt之化學汎論第一卷中，有『有機化合物之化學式之決定』一章，今述其梗概於次：此章計共九頁半，提示由已知物質之符號式，誘導一化合物時，如有類似點時，應如何解決；又由何等反應，能以問題中之物質，移於已知之物質時，應如何解決。其一二五頁及次頁中所引用之文章，即係有關於此點之證據。在此章之末，只有一〇行係關於蒸氣密度之使用者。『有機化合物不分解而揮發時，由其蒸氣密度即可決定其符號式。由實際上，知此蒸氣密度常與其組成，成爲非常簡單之比例。由已採用之符號觀之，有機物質之符號式，常相當於蒸氣之二容或四容。即以其組成此物質之元素之蒸氣密度之和，用二或四除之，即得此物質由實驗而得之蒸氣密度之同數。今稍回顧前節（七二節），以討論此問題。』在七二節中，只會舉承認碳之蒸氣密度爲 $0 \cdot 829$ 之例而已。但其計算，分明並不正確，此因伊假定各種原子，均等於各種分子之共通容積之二分之一。如應用此種假定於乙烷汞（Mercury-ethyl）及砷之化合物，則必得錯誤之結果。

然吾人感有興味者，爲其語句之影響：即認爲蒸氣密度常與其組成，成爲非常簡單之比。Gerhardt雖並未說出何故如是，但吾人讀其所著之汎論，即知關於此點，其思想如何，已有所指示。關

於水之符號式，此後或尚有討論之機會。

如 Gerhardt 氏之著作中，常有關於氣體容積之問題，亦不過因化學家所採用之符號式，大概非相當於二容積即相當於四容積之物，不合於其希望調和之意故也。伊只喜用一種容積單位。但伊提出改正之主張，則均爲化學的議論。每遇化學的推論之要求時，即採用相當於他式之二倍之容積。於是，伊不顧硫酸之蒸氣密度，不採用 $S = 16$ 之 SO_4H 之符號式，而採用 SO_4H_2 之符號式，因前式雖將分子容積之單位，放入考慮之中，而不能說明此酸之爲二鹽基故也。（註）

（註）其後，漸知硫酸成爲蒸氣時即解離，Gerhardt 之認爲蒸氣密度者，並非真酸而爲 $SO_3 + H_2O$ 之混合物。故其內並無矛盾存在，Avogadro 之法則仍爲真實；然 Gerhardt 並不知此，故不能斷念於表現化學的事實，而反信此法則爲不確也。

Laurent 亦有同樣思想，『決定分子即已化合之原子之重量時，若不成爲小數，則應取 2 容積，若成爲小數，則採取 4 容積』（化學方法，102 頁）。特於硫酸時欲保存 $S = 32$ ，而書之爲 S_2O_4H ，拒絕採用上式。

第十一章 Avogadro-Raoult

Avogadro 之假說，係發端於關於化合氣體容積之 Gay-Lussac 氏的研究。關於此問題，有人謂『除氣體膨脹之法則之一致性外，並無他種理由，而此化學家即承認各種氣體之同一容積，在一定溫度與壓力之下，含有同數之分子。』(F. Perrin 原子)此實一廣範圍之錯誤；在 Avogadro 之記錄中，膨脹之法則並未成爲問題，而卻以氣體相化合時，由觀察而得之容積之簡單的比例爲問題。今觀其最初之著作中有云：

『在 M. Gay-Lussac 之有興味的記錄 (Mémoires de la Société d'Arcueil 第11卷) 中，曾指示氣體之相化合，其容積常互爲非常簡單之比，又其由化合之結果而生成之物質如爲氣體，則其容積亦與其成分之容積，成爲簡單之比。而化合物中之物質之量之比，似單由於化合時分子之比較的數量，與由化合而生成之化合物之分子之數目而定。故不得不認爲氣體物質之容積，

與組成此物質之單質之分子，及其與化合分子之數目之間，有非常簡單之比例存在。關於此點，其較為妥當，而又似為惟一可以採用之假說，即無論組成何種氣體之分子，在同一容積中，其數目常相同，換言之，即假定其數目與其容積為比例是也。在實際上，如假定在一容積中所包含之分子數，如因氣體之種類而異，則支配分子距離之法則，殆決不能認其能決定由上述事實所認定之分子容積與分子數內之簡單的比例。』（物理會誌，第三十三卷五八頁，一八一一年。）

其推論有如下述：有 A 與 B 二物質，設使其分子於氣體狀態時，並在同一溫度與壓力之下，其容積為 V_1 與 V_2 ，且此二物質相反應，而化合成第三物質 C。C 之一分子之生成，需要 A 之 n_1 分子及 B 之 n_2 分子。則干與此化合之容積之比為 $\frac{n_1 V_1}{n_2 V_2}$ ，Gay-Lussac 曾指示此為其簡單之比例。但 $\frac{n_1}{n_2}$ 的比例，常認為是簡單比；而 $\frac{V_1}{V_2}$ 又當然不得不為簡單比。然則 $\frac{V_1}{V_2}$ 安得不等於一乎？

此分明未受物理思想之影響。以上絲毫無 Avogadro 獨創之見解，Dalton 已完全敍說於前。但 Avogadro 曾努力除去妨礙 Dalton 思想發展之困難：即就單質言之，不可不設立分子與原子之區別，而認為分子係由原子之集合而組成者。

二容積之氫與一容積之氧相化合，生成二容積之水蒸氣。如認為反應生於分子之間，而其分子則無論何種氣體皆為同容積。則可謂為二分子之氫與一分子之氧化合而生成二分子之水。因如可認為氧之分子，在此反應中，曾分裂為二。故氧之分子為在化學反應中可以分離之二質量之結合物。『吾人之假說並不矛盾，說明此等事實之方法，純係出於自然。此即假定組成氣體之分子，根本上並非由單一分子所生成。』氧之分子並非不能分割，而實由二原子所組成。

調查鹽酸及氧化物 N_2O 等之組成，認為氫與氮之分子，亦係由二原子相結合而成之物。又此種概念，對於當時原子理論所提供於物理學家之便利，毫未加以制限。

物理學家欲認氣體為同樣之粒子所組成，且互相離開使其形體間之引力的影響，僅止於不能感覺的程度。Avogadro 之思想，亦許容此種假說之採用。（註）

以上關於 Avogadro 的敘述，均屬於一八一一年者，至一八一四年而 Ampère (*Ann de chim.* 第四十卷，四三頁) 承認粒子之數與氣體之容積成正比例焉。伊謂此雖為一種假說，但其結果如與實驗相一致，則即『能有近於物理學上所謂確實之程度之確實性。』此伊於考慮氣體

之膨脹及收縮之法則時，如此認定者。

認 Avogadro 與 Ampère 所主張者爲相同之假說，固無不當，但認爲主張化學推論的 Avogadro 之記述，似非常明快，而由物理學的考察出發之 Ampère 的記述，則反覺曖昧，亦爲正當。吾人對於此偉大學者 Ampère 之感佩，雖不因此而減少，但並非由於其有優越之研究也。

(註) 注意，Gerhardt 氏亦知氯等之分子中有二原子，此係出於 Avogadro 之假說乎？曰否。此係由化學的事實而產生。即 Benzöile Cyanogene 溴、碘之氯化物，與鹽基相作用，即生成含氧鹽與不含氧鹽之二種鹽而分爲二部。在此二種鹽中，不含有氧者即氯化物也。又氯氣亦與鹽基相作用，而生成二種鹽，其一爲含有氧即次亞氯酸鹽，其一爲氯化物。茲因反應相類似，故其符號式亦須類似。此等各物質之分子，同具有 XCl 形，生成含氧鹽者爲 X ，即相當前四例之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ， CaZ ， Br ， I 。第五例之氯氣，爲使其與他例，列入同一規則，則必須 $\text{X} \equiv \text{Cl}$ 。故遊離之氯氣，即氧之氯化物 Cl_2 也。

此語不過敘述 Gerhardt 偏重化學推論之證明而已。覺其所主張者，興味頗深。

*

*

*

*

*

化學家可以創設假說乎？假說如附加以確實之結果引導化學家的條件，則並無疑慮之必要。茲所謂結果云者，或屬物理上者，或屬於化學上者，均無不可。在物理上之結果，曾得顯著之證明，而