

大學叢書

化學史通考

下 冊

丁緒賢著

商務印書館發行

中華民國二十五年三月初版

(52757A)

大學叢書
（教本）化學史通考二册

裝平每部定價國幣叁元貳角

外埠酌加運費匯費

版權所
翻印必究

著者 丁緒賢

發行人 王雲五
上海河南路

印刷所 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

*D三八二

第十四章 電氣化學和其相關問題

211. 兌飛的傳略(Davy, 1778—1829)——兌飛名 Humphry, 英國人, 木器雕刻者之子, 1778 年十月二十七日生於 Cornwall 的 Penzance 地方。他幼而聰慧, 四五歲時, 即入某校讀書, 七歲時改入 Grammar School; 但性情不定, 喜歡遊戲, 最好釣魚和做詩。他後來回想其經過事體, 自說道:

“我當幼年時, 能隨我自己的便, 沒有一定呆板工課逼我; 又我在 Mr. Coryton 的學校中, 安享許多閒耍。我以爲這是一件幸事。”

他十五歲就離開學校, 十六歲閒耍一年。但是從十七歲以後, 他就發奮用功, 自定一種功課計劃; 除科學外, 凡宗教學, 語文學, 歷史學, 地理學, 名學, 演說學, 無不包括在內。當他不到二十歲時, 他的父親死了, 他就在當地一外科醫生處幫着配藥。但他如此喜歡試驗, 也不怕炸裂, 以致他的主人反而不敢用他。有位他的朋友將他介紹給牛津(Oxford)大學化學教授 Dr. Beddoes; 他以後的事業, 就於此起點。且說當時因有許多氣體新經普力司列等發現, 醫生們就想試驗氣體對於生理上的作用, 好知道那些氣體可以治病。Dr. Beddoes 就在 Bristol 立個 “Pneumatic Institute,” 專門做這種試驗。1798 年, 兌飛不過二十歲, 被派管理那裏的試驗室。他就製備各種氣體自己

吸之。有些試驗幾乎送命！但他不久即發現亞氧化氮的麻醉性，於是有所謂笑氣之名（126頁），兌飛的聲名，也隨這笑氣之名而顯著！他又察知氧化氮，過氧化氮，硝酸，和阿莫尼亞的成分。他在 Pneumatic Institute 的工作，即他在皇家講學社（The Royal Institution）得他的地位的張本。

現在講皇家講學社的歷史：有一位伯爵雷福（Count Rumford）在當時倫敦科學界中，頗有勢力，曾聯合同志成立個皇家講學社，以講演科學和藝術上最近發現為目的。社中設有試驗室和教授席。試驗室中的設備，非常完備，歸教授全權管理，除預備講演時試驗外，並供給教授專門研究之用。教授所限資格很嚴，故從其初到現在，在其中當教授的，全是著名化學家。第一個化學教授是 Dr. Garnet，第二個就是兌飛。兌飛先當其中的講師，時在1801年，他纔二十二歲，然而他講演所得的成功非常之大。他的同時人說得好：

“他的第一種講演令人所生的感覺，及其所得熱烈的稱贊，在這個時期幾出乎想像之外。頭等知識階級的人——文學家或科學家，實驗家或理論家——有學問的女士，和時髦的婦人，無老無少，都擁擠，而且急切的擁擠，於講演室中。他的少年，他的單簡，他的天然口才，他的化學知識，他的快活引證和精巧試驗，驚動普遍的注意和無限的贊賞。恭維他的，請他的，送他禮物的，滔滔不絕，從各處都來了；所有聚會都少不掉他；大家似乎都以認

識他爲光榮。”

他不久就升爲皇家講學社的教授。他常以上午十點鐘或十一點鐘到試驗室，如果沒有耽誤，總到下午三四點纔走。他晚上幾乎一定在外邊吃大餐，吃了以後，還到晚上的聚會 (evening party)。所以他的晚上時間，總是如此混過。1803 他做皇家學會 (The Royal Society) 的會員。1807—1812 做該會書記，及1820 年就做該會會長。1812 他被封爲 Knight，1818 升爲 Baronet。他的名譽自然可想而知了。

不但名譽，經濟上他的運氣也好。1813 年他的講演錄，農業化學大要 (The Elements of Agricultural Chemistry)，所賣版權的價，就是1000 個 guineas (等於1050 鎊)，每次再版時，還有50 guineas。因爲他在 Dublin 兩種講演，人家就送他1170 鎊。1817 年因爲他的保安燈 (safety lamp) 的發現，礦產主人送他個紀念盤，值2500 鎊。

他的名譽和貲財，既然如此，他似乎可以“安富尊榮”了。要知他的名譽和貲財，係用實在工作掙來的，掙來以後，他仍去實在工作！然而他非爲要名譽和貲財起見，纔去工作，他的名譽和貲財，無非“實至名歸”和“祿在其中”的結果！原來兌飛以科學爲職業，以造福人類爲本分，自始至終，兢兢業業的做去。他自己日記中，每有自省自警的格言。以下摘錄的幾條，是他的人生觀，和高尙人格問題，也是古今大學問家所能給我們的大教訓。

(1)“我沒有金錢,沒有權力,沒有貴族的父兄;雖然,如果我生在世間,我相信我將效用於人類和我的朋友之處,不能比生下來就有這些利益的人所效用的少了。”

(他很早時自記)

(2) “我的實在的和醒時的生存,是在研究科學目的之中。”(1803年)

(3) “人當有榮耀 (honour) 之實,不當有榮耀之名。”

(4) “不是榮耀值得有,乃沒有榮耀是可羞。”

(5) “值得榮耀而沒有,比有了榮耀而不值得好些。”

(6) “我願每年使我成個更好的一個人,用處多些,自私少些,並更致力於人道主義和科學些。”(1821年)

(7) “我的惟一目的,是爲人道主義服役;如果我成功,我心中以能達到目的爲喜,這就是我所受的莫大報酬。”

兌飛平生不朽的工作都在十九世紀頭十年做的。最重要者,一個是用電解法分離鹼金屬(1807)和鹼土金屬(1808),一個是承認氯氣是原素而非化合物(1810)。他一方面既然勤於工作,一方面又是 Society 中必不可少的人物,未免忙於酬應,他的身體早就受了影響。1813 他不過纔三十五歲(頭一年結的婚),就因病離開英國,到大陸上去休養。可是 1820 年回國後,他仍舊工作,專門研究火焰,其結果就發明了他的大名鼎鼎的保安燈,不知救了勞動界幾百萬的性命! 及至

1826年,他又病了,1827又出洋養病.那知1829正在回國的時
候,竟死於瑞士之 Geneva,年紀不過五十一歲.

212. 電流對於化學反應的應用 —— 大家只知道十九世紀是電氣時代,而不知其是電氣化學時代,只知道1800的前十年是電流發現的時期,而不知1800的後十年是電氣化學盛行的時期和1801年是電流化學應用的開始.原來十九世紀第一年, Nicholson 和 Carlisle 察知若以連於電池(voltaic pile)兩端之兩白金絲,浸入一玻杯水中,則被浸之白金絲上,圍有氣泡.進而察之,則知在正電極收集者是氧氣,在負電極收集者是氫氣,又於十三小時收集之氧氣,計 72 grain measures, 氫氣計 142 grain measures, 幾等於水中容量成份的比例率.一個化合物,以前須用熱或另一化學物質方能使之分解,單用電流即能使之分解者,名為電解 (electrolysis).水是最早的電解例子 (1789 曾有人用 static machine 將水分解).電流之力,於是可勝過化學愛力.這還不足希奇,所奇者,為什麼氫與氧各繞一個電極而發生呢?在什麼地方的水曾被分解呢?如果是在負極的水,氧氣何以跑到正極去了呢?

1803 白則里和 Hisinger 用電流試之於鹽類溶液,其現象乃更特別.因發生於正電極周圍者,氧氣之外,尚有該鹽的酸;發生於負電極周圍者,氫氣之外,尚有該鹽的鹽基.例如電解硫酸鉀時,苛性鉀生於負極,硫酸生於正極,雖用強鹼性的溶液,正極附近不久即有酸性.

講到兌飛：當他尙未離開(1801) Bristol時，他已用電池做試驗，一聲到了倫敦，有了設備很好的試驗室，他就繼續他的工作，成立個電氣化學的學說。他又自己造成空前大電池(battery)，係用12平方英寸的銅片和鋅片24個，6平方寸的片子100個，和4平方寸的片子150個連合而成。電池中放明礬和硝酸溶液。他又發明一種電池，可單用一個金屬和兩個溶液造成。有了強有力的電池，他於是纔能爲所欲爲，竟於1807—1808年之間，發現金屬原素至於六個之多，真可算發現個空前絕後的大發現呀！

213. 1807 兌飛發現原素鉀和鈉的方法——雖然五十年前(1754) 卜拉克博士已說明苛性鹼質與和平鹼質的關係(101頁)，而苛性鹼質的實在成分，這時仍全不知道。一般人當鹼質和鹼土質——potash, lime, 和 magnesia——有原素的性情，不能使之分解。惟賴若西埃則已證明與土質相似的氧化物例如錫石(tinstone)，三仙丹(mercuric oxide)等，既可分解爲氧與金屬，他於是就認苛性鹼質也是氧化物。兌飛頗採用賴若西埃的觀念。又據他的電氣化學的學說，似乎無論什麼物質，都可被利害的電流分解。他既有了這種電流，於是想拿苛性鹼質等來試試。

他先用苛性鉀和苛性鈉的飽透水溶液，其試驗結果，與電解清水一樣，只得氫氧二氣，與他要電解鹼類的目的，似乎毫無影響。雖然，“失敗者成功之母。”兌飛從這個結果，認爲水

的存在,足以妨礙鹼的電解。於是他改用乾燥苛性鉀,熔解後通以電流。那知仍無效果,因為太熱的關係。等到他一直用電流來熔解並電解苛性鉀時 (electricity as the common agent both for fusion and decomposition), 則居然有金屬顆粒現於負極,氧氣現於正極。他的1807年特別紀念講演中,說他的最後成功如下:

“一塊純潔苛性鉀先露置大氣中數分鐘,使表面有(較好)傳電力,然後放於隔電的(insulated)白金盤上,盤連於電池之負極,電池係4和6的250所成^①,很利害的;使連於正極的白金絲與鹼質上面相接觸,全套器具,都擺在空氣中。

“在這種情形之下,不久即呈活動的反應,那苛性鉀起首在兩電極處熔解,在上面有劇烈的發泡 (effervescence); 在下面或負極面沒有氣體發生;但見有富於金屬光澤的並看起來恰似水銀的小珠,有些一經生成就燃燒,帶有爆炸和光亮火焰,別的剩下來,不過光澤失掉了,並且後來被生成於其表面的白膜(film)遮蓋。”

兌飛於是當1807年十月六號發現一個新金屬,命名為鉀。幾天之後,他又用相似方法發現一個金屬,命名為鈉。

214. 1808 兌飛發現鎂,鈣,鎳,和鋇——鉀和鈉發現之次

^① 4和6的250,指250個金屬片子做成的電池,每片係4英寸寬和6英寸長。

年，兌飛又用類似方法，想電解 magnesia, lime, strontia 和 baryta。其初的困難，比分解鉀時更大，然他卒告成功，發現金屬的鎂，鈣，鎳和鋇。他的論文中有一段說：

“令那土質 (the earths) 稍帶潮氣，並與三分之一的紅氧化汞混合，再將混合物放在白金片上，這片上面做有一窩窰好接受水銀，重可五六十 grains。將全部器物，用一薄層石腦油 (naphtha) 遮蓋起來，以白金片爲正，水銀爲負，與電池爲相當之連接。”

如此試驗，先得汞膏 (amalgam)；將汞膏蒸溜，使大部分的汞去掉，即得鎂，鈣，鎳，或鋇，不過稍不純潔罷了。

215. 兌飛考察鹼金屬和鹼土金屬的性質 —— 兌飛又進而考察其所發現的鹼金屬和鹼土金屬的性質，例如物理性質上的狀態，色澤，傳導性，比重，加熱時的變遷等等；化學性質上的氧化，使水分解，使氧化物還原，與氯，硫，磷，汞化合等等。他的考察甚詳。他所下判斷，與現在普通所知者，大略相同。

216. 鉀和鈉含氫與否的問題 —— 因兌飛這發現的重要，和那些新原素奇異的性格，他的名譽立刻就布滿於全世界。他的工作，激動蓋路賽和戴納也做此等試驗。他們二人不久也取得鉀，而且結果好些（法用苛性鹼質與鐵燒至白熱即得： $4\text{KOH} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 + 4\text{K}$ ）。惟兌飛認其負極發生之金屬爲原素，這觀念卻無立刻的承認；蓋其實兌飛自己尙且疑惑這些金屬含有氫氣，在蓋路賽和戴納證明苛性鹼質

物)。鉀，鈉，鎂等的用處，從此一天多似一天，令人更忘不了兌飛的偉大發現。

218. 兌飛的電化學說 (Davy's Electro-chemical Theory)

——兌飛既從 1800 年起首做電的試驗，他自己的和他人的電解各化合物，又證明電學與化學有密切之關係，於是兌飛將他的電化學說成立起來。Nicholson 和 Carlisle 和他人雖然察知電解水時，兩電極處有酸和鹼發生，然不知如何解釋。兌飛則用許多試驗表明尋常所得的酸總是鹽酸，係從不潔之水常含食鹽得來；尋常所得的鹼，總是從玻璃得來。他於是又表明若用純潔的水，在金器皿中電解，則只得氫氧二氣，並有其當量之比例。

從這種試驗，他就想出個學說：物質之有化學愛力者，必有異電性，正極吸引液中有負電荷 (charge) 之成分，負極反之。電流愈強者，其吸引力和驅逐力亦愈大。例如氧和各酸能被正極吸引，即在正極放出；故有負電性。氫和金屬被吸引於負極，然後放出。他進一層說，化合物的電性是中和的，因其成分有相等的異電，化合時相中和的原故。但電通過化合物時，其成分之異電，各被電流中和，故不復能彼此吸引，故化合物因之分解。

有個實驗的事實，他當作這學說的根據，即互相化合的原素，例如銅和硫，隔電後 (insulated) 用接觸法 (contact) 所得之電異性，加熱則其電位差 (potential difference) 更大。惟

若彼此相化合，則電位差消滅。兌飛以爲化學反應與電位中和，是同時的事。化合前電位差愈大者，化合之愛力亦愈大。一個化合物加上電時，其成分所得之電，與其化合前所有者相同。

兌飛之意，傾向於一個假定，即電的程序和化學愛力有一公共的道理。他的電化學說，有一特別之點，即有化學愛力的物質，其質點只於用接觸法時始有異性電。但據後來的研究，白則里不以此點爲然，將牠廢去。至於其餘的地方，白氏的學說，與兌飛的大略相同，不過繼長增高，將牠格外發達的很多。

219. 白則里的電化學說 —— 白氏的電化學說的概要，發表於1812，但其詳細全部，載在他所著“化學比例的學說上和電的化學反應上的論文”(Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität)。這論文第一次出版於1814，用瑞士文，又於1819用法文，1820用德文出版。這學說根據事實，牠的範圍包括全部無機化學，在化學界有很大影響。

白則里的學說，有一根本上的假定：即原素的原子自己是電的。所以原子的重要性質在有一種電極(polarity)，而且每一質點各有兩極，其電量往往不同，或優勝於正電，或優勝於負電。所以原素可分爲正負兩種，正者當電解時，在電池之負極析出，負者則在正極。依同理，白氏假定化合物也有正負

兩種，雖化合物中的成分的異電，當化合時已互相中和，然有時不能恰好抵消，故一化合物仍可偏於正電或負電。故化合物與化合物，仍可彼此再相化合(221節)。又因愛力視溫度而異，故電性也是熱的函數。

據白氏則二原素或二化合物，或一原素與一化合物之化合，由於異極質點之相吸引，其結果是異電之中和。但如果原來物質中正電占優勝，則所生成之化合物，電性為正(electropositive)，反之則為負。如原來之異電恰好中和，則產物為中立性。白氏因各原素中氧最有負電性，故拿氧為標準，以測定其餘原素的電性的正負。凡與氧能生鹽基性氧化物的原素(雖然只其最低氧化物是鹽基性)，其電性都作為正。凡原素的氧化物是酸性者，其電性都作為負。用這個原理，他將原素列成一排，以氧為首，其次是別的非金屬，再次是金屬，最後一端是鉀，氫氣則介乎非金屬和金屬中間。這種排列，實即電位系(potential series)的一個式子，不過是從化學上得來的。所以白氏嘗說一個原素對於某某原素是正電性，對於其他原素，可變為負電性。例如硫對氧是正電性，對於氫或金屬，則是負電性。惟白氏當氧氣是絕對負性的原素，因其異於任何其他原素，從來沒有正電的性質。

據以上所述，則知白氏的電化學說，實以一個臆說為起點。這臆說即電性是原子的一個性質。然他將這臆說發達起來，居然全部無機化學，都可拿牠來說明，無怪當1820年，這學

說是普遍的被人承認了。白則里雖不是這學說的發起人，而其詳細統系，都出自白氏一手，他也就從這學說享有相當的名譽。

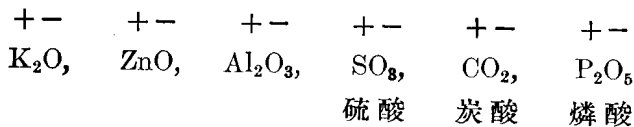
220. 白則里對於電解的解釋——利用以上學說，當時許多現象，都有圓滿的解釋。關於鹽類的電解，白氏說電流不過使鹽之成分分開，使各得其本來的電性，因之其成分各依其電性而歸於兩極。又據白氏酸質只加增水的傳電性，而不被電分解，水則被電分解為氫與氧。但鹽類如硫酸鉀，則被電分解為氧化鉀和硫酸（即今之無水硫酸），二者各與水化合，放出氫和氧者，完全是因為同時水被分離之故（參閱 223 節）。

221. 白則里的兩性系統 (Dualistic System) ——先是賴若西埃所著 *Traité Élémentaire* 書中，包括的大約有九百個物質，就中除原素外，不過三十個不能類別為酸、鹽基，或鹽，而其餘的都可以賴氏的概念，以為鹽是酸和鹽基的相加產物（這與他的先生 *Rouelle* 的觀念相同）；酸是氧和非金屬，鹽基是氧和金屬，相加的產物。可見物質都是一對一對的化合，暗中含有兩性統系。不過當時許多鹽基，尚未證明是氧化物，所以賴氏未將這個統系立出來。及兌飛發現了鹼金屬和其鹽基的品性時，除酸中的鹽酸和基中的阿莫尼亞仍是費解外，兩性統系幾乎可以通同適用。

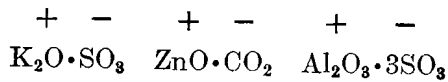
既然鹽基中，猶之酸中，都含有氧，而賴氏竟以氧為酸之

原素,不以爲鹼之原素者,因當時許多鹽基的品性尙未發現的原故.現在則知氧爲酸素之說,不能成立,有二個原因.一則鹽酸,硝酸等中無氧,二則許多鹼質如 K_2O , CaO 等,猶之 SO_2 , P_2O_5 等皆含有氧.

至於白則里的兩性統系,則係以其電氣化學的學說爲基礎.照這學說,每一化合物,必是電性相異的兩部分所成.若電性不異,即不能有化合物之生成.又一化合物之組成可由其正負成分定之.白氏乃用氧之化合物——酸,鹽基,和鹽——成立其兩性統系.凡與氧化合之原素,如鹽基性氧化物中之金屬,和酸中之類似金屬 (metalloids),其電性都是正的.例如



這些化合物中,前三者有鹼性,嘗優勝於正電;後三者有酸性,嘗優勝於負電;故能再相化合成鹽.例如



但這些鹽仍非恰好中和, $K_2O \cdot SO_3$ 以正電勝, $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$ 以負電勝,故能彼此化合成雙鹽.

又據白氏之觀念,水之電性,在含水酸中則爲正,在金屬氫氧化物中則爲負,不過都是很弱的.例如



然則兩性學說，驟然觀之，似乎到處適用，而不知牠有三大缺點。第一，對於三原子的 (ternary) 化合物，兩性學說不能適用。第二，照兩性學說，鹽中之兩個氧化物，仍是繼續的獨立存在，例如硫酸鉛中氧的四分之一，仍可當作與鉛化合，其餘的四分之三，則當作與硫化合。第三，有機化合物非常複雜，請問如何能將每一分子分爲正負兩部份呢？這都是兩性學說不能存在的地方。

222. 酸的學說和氯、碘、氟是否原素的問題——賴若西埃以氧爲酸素的觀念，誠然錯誤，惟其錯誤本有兩種原因：(1) 與酸質相反的鹽基中，固然也含有氧，然當時鹽基的化學品性，尙未發現。(2) 不含氧的酸如鹽酸、硝酸等，尙未發現。當十九世紀頭十年之末，賴氏的觀念，已覺搖動；到了 1810—1820 年中間，大多數化學家，都不用這個學說。惟白則里不但篤信那觀念，並且於 1815 年做有 100 頁長的論文，替賴若西埃辯護，好像一味守舊的樣子，要知白則里不過是不肯苟同，不輕易改變原理而已，等到時機成熟，他何嘗不折服於真理？

原來鉀和鈉等的分離，和氯爲原素的發現兩件事，能使酸的學說上有根本的革命。不過其初雖兌飛自己，尙疑鉀和鈉中含氫，蓋路賽和戴納方證明其非，所以必須等到 1811 以後，大家纔漸漸的承認鉀和鈉是金屬原素。明白了鉀和鈉的