

關於氣態物質相互化合的回憶錄

約瑟夫·路易·給呂薩克

Memoir on the Combination of Gaseous Substances with Each Other

Joseph Louis Gay-Lussac

Mémoires de la Société d'Arcueil 2, 207 (1809)

翻譯者：游文綺、胡景瀚*

國立彰化師範大學化學系

*chingkth@cc.ncue.edu.tw

無論是固態、液態還是氣態下的物質，有一些與內聚力無關的特性；但是這些物質似乎受到某種力量的影響，影響的程度並不確定，也沒有明確的規律。雖然不同物質在受到相同壓力作用下體積改變量是不同的，但是當我們對所有彈性流體施加相同的壓力時，它們會呈現相同的體積減少，這類結果也適用在熱量對物質膨脹的特性。這個現象暗示著物質在不同狀態下對壓力或熱量的反應不盡相同，且受到其他因素的影響。可能包括分子間的相互作用力、分子排列的結構性特徵以及物質的物理性質等等。我們對於這種力量的影響程度仍需進一步的研究和瞭解。

固體和液體中分子的吸引力是改變其特殊性質的原因，只有當吸引力完全被破壞時，如在氣體中，或是類似條件下的物體，才會服從簡單而有規律的定律。我打算解釋氣體中的規律性來支持這一點。藉由說明物質以非常簡單的方式彼此結合，它們在結合時經歷的體積收縮也遵循規律，使人們瞭解氣體中的一些新特性。希望藉由這種方式來證明一些傑出化學家提出的先進觀點，也許離能夠把大部分化學現象提交給「計算」的時候不遠了。

「確定化合物是否以各種比例形成？」這本身就是一個非常重要的問題，也是化學家之間討論最多的問題。普魯斯特先生 (M. Proust) 是第一個注意這個問題的人。他認為金屬只有兩種氧化程度，即最小和最大氧化程度。但是在這個假設下，他被迫接受與物理學相反的原則，才能將同一種金屬的所有氧化物僅僅化約為兩種氧化物。另一方面，貝托萊先生 (M. Berthollet) 從一般的狀況下和他的實驗中推理：「化合物的形成往往以非常不固定的比例進行，除非受到特殊因素的影響，如結晶、不溶性或彈性。」最後，道耳頓提出這樣一個觀點：「兩種物質的化合物是以這樣一種方式形成的：一個原子與另一個原子的一個、兩個、三個或更多原子結合。」若按照這種方式來看化合物的話，就會發現它們是以恆定比例形成的，且不存在中間體，從這個角度來看，道耳頓的理論就與普魯斯特的先生理論相似，但貝托萊

先生在為湯姆森的《化學》(Thomson's *Chemistry*) 撰寫的引言中強烈反對這一點。我們將會看到，實際上它不是完全正確的，它仍然未得到解決，我希望現在要陳述的這些事實，是一些被化學家所忽略的事實，將有助於闡明這個問題。

根據洪堡先生 (M. Humboldt) 和我的觀察，我們已經確定水蒸氣的比例為 100 份氧氣對 200 份氫氣結合，我懷疑其他氣體也可能以簡單的比例結合。為此，進行以下實驗，我準備氟硼酸、鹽酸和碳酸氣體 (fluoboric, muriatic, and carbonic gases)，分別將它們與氨氣結合。100 份鹽酸氣體體積恰好飽和 (saturate) 100 份氨氣體積，它們所形成的鹽是完全中性的，無論哪一種氣體使用過量都是如此。相反地，氟硼酸氣體以兩種比例方式與氨氣結合。其一：如果先將氟硼酸氣體放入刻度管中，然後再通入氨氣，可以發現兩種氣體以相等體積結合，所形成的鹽也是中性的。其二：如果我們先將氨氣放入刻度管中，然後在單一氣泡中引入氟硼酸氣體，第一種氣體將會相對於第二種氣體過量，所以得到的鹽就會帶有過量的鹼，它由 100 份氟硼酸氣體和 200 份氨氣組成。

如果碳酸氣體和氨氣接觸，不論先通入碳酸氣體或氨氣管中，最後都會形成由 100 份碳酸氣體和 200 份氨氣組成的亞碳酸鹽 (sub-carbonate)。然而，可以證明的是，中性的碳酸銨由相等體積的這兩種成分組成。貝托萊先生將碳酸氣體通入亞碳酸銨中進行分析，發現它的組成重量為 73.34 份的碳酸氣體和 26.66 份的氨氣。現在，如果我們假設它由等體積的成分組成，根據已知的比重，我們可以計算出它的重量百分含量為碳酸氣體約占 71.81；氨氣約占 28.19，這與前述的比例僅有些微的不同。

如果碳酸氣體和氨氣的混合可以形成中性的碳酸銨，那麼其中一種氣體和另一種氣體將被等體積吸收，但事實上只能藉由水的介入來獲得中性的碳酸銨，因此得出結論，水與氨的親和力競爭，克服碳酸氣體的彈性。只有透過水的介入，中性的碳酸銨才能存在。

因此我們可以得出結論鹽酸、氟硼酸和碳酸氣體皆需要相等體積的氨氣來形成中性鹽，而氟硼酸和碳酸氣體可以由兩倍的氨氣來製成亞鹽 (sub-salts)。可以看到不同的酸能夠與相等體積的氨氣中和。因此我懷疑，如果所有的酸和所有的鹼都能以氣態形式獲得，那麼相等體積的酸和鹼結合將導致中性化。

還可以看出一個有趣的現象，無論得到一個中性鹽或者是亞鹽，它們的元素都是以簡單的比例結合在一起，這可以被視為對元素比例的限制。因此，如果接受由比奧先生 (M. Biot) 和我確定的鹽酸氣體比重，且由比奧和阿拉戈先生 (M. Biot and Arago) 所提供的鹽酸氣體和氨氣的比重可以發現氨的中性鹽的氨氣體對鹽酸氣體重量比為 100.0 : 160.7，與貝托萊的結論 100.0 : 213 相差甚遠。

同理，可以發現氨鹽類的重量比為

氨鹽類	氨重量比	碳酸氣體重量比
亞鹽	100.0	127.3
中性鹽	100.0	254.6

根據前面的結果，可以很容易確定氟硼酸、鹽酸和碳酸氣體的容積比 (ratios of the capacity)。因為這三種氣體飽和相同體積的氨氣，考慮到鹽酸中含有的水，這些氣體的相對容量與它們的密度成反比。根據上述可以得出結論：「氣體以非常簡單的體積比相互結合」。

根據貝托萊先生的實驗，氨氣的組成的體積比為 100 份氮氣加上 300 份氫氣。我在《阿爾斯日爾曼學會論文集》第一卷中發現，硫酸 (sulphuric acid) 的組成為 100 份含硫氣體 (sulphurous gas) 和 50 份的氧氣。當 50 份氧氣和 100 份碳氧化物 (藉由鋅氧化物與高溫鍛燒的木炭蒸餾製成)，這兩種氣體被消耗，並產生 100 份碳酸氣體。因此，碳酸氣體可被視為由 100 份碳氧化物氣體和 50 份氧氣組成。

戴維 (Davy) 從對氮氣與氧氣的各種氧化物中分析，找出以下重量比。

氮氧化物	氮氣重量比	氧氣重量比
氧化亞氮 (Nitrous oxide)	63.3	36.70
亞氮氣體 (Nitrous gas)	44.05	55.95
硝酸氣體 (Nitric acid)	29.50	70.50

我們可以承認下表內數字表示氮氣與氧氣的化合物的體積比：

氮氧化物	氮氣體積比	氧氣體積比
氧化亞氮 (Nitrous oxide)	100	49.5
亞氮氣體 (Nitrous gas)	100	108.9
硝酸氣體 (Nitric acid)	100	204.7

這些比例中，第一項和最後一項的結果與整數比 100 : 50、100 : 200 只有微小的差異；只有第二項的結果與整數比 100 : 100 有些偏差。不過這差異不是很大，符合這類實驗的標準誤差，而且我向自己保證，這種差異實際上是 0。當 100 份體積的亞氮氣體在來自新可燃物質中的鉀燃燒時，產生 50 份體積的氮氣。根據測量的亞氮氣體(由阿爾克伊的貝拉爾先生(M. Berard at Arcueil) 精確測定) 的重量，減去氮氣的重量，實驗結果表明：這種氣體由等體積的氮氣和氧氣組成。

因此，我們可以接受以下數字，即氮氣與氧氣的化合物的體積比例：

氮氧化物	氮氣體積比	氧氣體積比
------	-------	-------

氧化亞氮 (Nitrous oxide)	100	50
亞氮氣體 (Nitrous gas)	100	100
硝酸氣體 (Nitric acid)	100	200

根據我的實驗，含氧鹽酸 (oxygenated muriatic acid) 的重量百分比由氧氣比鹽酸氣體為 22.92 : 77.08 組成，這與舍內維克斯先生 (M. Chenevix) 的實驗幾乎沒有什麼不同。上述重量換算成體積，我們發現含氧鹽酸是由以下物質形成的。

氮氧化物	氧氣體積比	鹽酸氣體體積比
含氧鹽酸	103.2	300.0
含氧鹽酸	100	300

我們可以得出結論：氣體在相互作用時總是最簡單的比結合。在前面的所有例子中，我們看到體積結合的比例是 1 : 1、1 : 2 或 1 : 3。非常重要的觀察是，在考慮重量時，任何一種化合物的元素之間沒有簡單和有限制的關係。在相同元素之間出現第二種化合物時，已加入元素的新比例才是第一種數量的倍數。相反地，無論氣體以什麼比例結合所產生的化合物的元素體積為彼此的倍數。

氣體的結合體積不僅以非常簡單的比例，正如我們剛才所看到的那樣，而且它們在結合時所經歷的體積外觀收縮也與氣體的體積有關係，或者至少與其中一種氣體的體積有著簡單的關係。

上述曾提到，根據貝托萊先生的研究，當由蒸餾鋅氧化物和強鍛燒木炭製備而成的 100 份碳氧化物氣體與 50 份氧氣結合，會產生 100 份碳酸氣體。由此可以得知，這兩種氣體的收縮量正好等於添加的氧氣體積。因此，碳酸氣體的密度等於碳氧化物氣體的密度加上氧氣密度的一半；或者反過來說，碳氧化物氣體的密度等於碳酸氣體氣體的密度減去氧氣密度的一半。以空氣密度為單位，我們發現碳氧化物氣體的密度為 0.9678，而不是由克魯克尚克斯 (Cruickshanks) 實驗測得的 0.9569。我們還知道，相同體積的氧氣可以產生相同體積的碳酸氣體。因此，氧氣體在與碳結合形成碳氧化物氣體時體積雙倍。由於氧氣可以產生相同體積的碳酸氣體，而且碳氧化物氣體的密度是已知的，因此可以容易地計算這元素的重量比例。藉由這種方式，我們發現碳酸氣體的碳：氧重量百分比為 27.38 : 72.62；碳氧化物氣體的碳：氧重量百分比為 42.99 : 57.01。

進一步研究，我們發現若硫需要 100 份氧來製造亞硫酸 (sulphurous acid) 氣體，則需要 150 份氧來製造硫酸 (sulphuric acid) 氣體。實際上，根據克拉普羅斯、布霍爾茨和里克特先生 (M. Klaproth, Bucholz, and Richter) 的實驗，硫酸氣體由 100 份硫重和 138 份氧重組成。

也可以說，2 份硫酸氣體是由 2 份體積的亞硫酸氣體和 1 份氧氣組成。2 份的硫酸氣體的重量與 2 份亞硫酸氣體重量和 1 份氧氣的重量相加應該相同，即 2×2.265 加上 1.10359 ，得到 5.63359 。；亞硫酸氣體比重為 2.265 ，是根據基爾萬 (Kirwan) 的說法。但是從硫酸氣體的 100 份硫與 138 份氧氣的體積比中，硫酸氣體重量包含 3.26653 份的氧重，如果從中減去 1.10359 的氧重，那麼還剩下 2.16294 亞硫酸氣體重量，此重量為亞硫酸氣體中的 2 份氧重，或者在 1 份亞硫酸氣體重中含有 1.08147 份氧重。

由於這最後一個量只比代表氧氣密度的 1.10359 少了 2%。因此得出結論，氧氣在與硫結合形成亞硫酸氣體時，只會經歷其體積的 $1/50$ 的減少，如果使用的數據更精確，這可能為零。在這最後一個假設下，使用基爾萬對亞硫酸氣體密度之值，我們發現亞硫酸氣體是由 100.00 份的硫重和 95.02 份的氧重組成。但是，如果我們採用前述的硫酸氣體比例，並假設 100 份亞硫酸氣體中含有 100 份氧氣，並且產生亞硫酸氣體後，還需要再加入 50 份氧氣才能轉化為硫酸氣體，那麼我們可以得出亞硫酸氣體的重量比為 100.0 份的硫重和 92.0 份氧重。以相同假設計算其比重，並參照空氣比重，得到亞硫酸氣體比重是 2.30314 ，而不是基爾萬直接測得的 2.2650 。

磷和硫有非常密切相關，因為它們的比重幾乎相同。磷在轉變為亞磷酸 (phosphorous acid)，需要吸收的氧氣量是亞磷酸轉變為磷酸 (phosphoric acid) 所需氧氣量的兩倍。根據羅斯 (Rose) 的實驗，磷酸的組成為 100.0 份的磷重和 114.0 份的氧重，亞磷酸氣體包含 100.0 份的磷重和 76.0 份的氧重。

我們已經看到，100 份體積的氮氣需要 50 份體積的氧氣來形成氧化亞氮 (Nitrous oxide)，而需要 100 份體積的氧氣才能形成亞氮氣體 (nitrous gas)。在第一種情況下，體積收縮量略大於添加的氧氣體積。根據這假設計算氧化亞氮的比重為 1.52092 ，而戴維給出的密度為 1.61414 。但是從戴維的一些實驗中可以很容易地證明，體積收縮量恰好等於添加的氧氣體積。當 100 份氫氣和 97.5 份氧化亞氮的混合物通過電火花時，氫氣被破壞，留下 102 份氮氣，包括幾乎是與氫氣混合的那些氮氣，以及一些逃逸的未燃燒的氫氣剩餘物，在所有的修正後，幾乎等於所使用的氧化亞氮的體積。同樣地，當 100 份磷化氫 (phosphorated hydrogen) 和 250 份氧化亞氮的混合物通入電火花時，生成水和磷酸 (phosphoric acid)，恰好留下 250 份氮氣。另外明顯的證據表明，氧化亞氮的元素外觀收縮量等於添加氧氣的全部體積。由此看來，與空氣相比，氧化亞氮的比重為 1.52092 。

另一方面，亞氮氣體 (Nitrous gas) 的元素外觀收縮似乎為零。如果我們假設它由氧氣和氮氣的等量組成，那麼在假設不存在收縮的情況下，其密度應為 1.036 ，而實際測得的密度為 1.038 。氮氣是由三份氫氣和一份氮氣組成，與空氣相比，氮氣的密度為 0.596 。但是如果我

們假設其元素的外觀收縮量是整個體積的一半，我們會發現氮氣的密度為 0.594。因此，這種近乎完美的一致證明，其元素的收縮量恰好是總體積的一半，或者說是氮氣體積的兩倍。

我已經證明含氧鹽酸氣體是由 300 份鹽酸氣體和 100 份氧氣組成的。如果我們假設這兩種氣體的外觀收縮量是整個體積的一半，那麼它的密度就是 2.468，而實驗值為 2.470。我還進行幾個實驗來確認含氧鹽酸的元素比例，發現它與金屬形成中性鹽。例如：如果我們通過氧化鹽酸氣體 (oxygenated muriatic gas) 在銅上，就會形成微酸性的綠色鹽，而且還會沉澱出少量的銅氧化物，這種鹽不能完全中性化。由此可見，在所有的酸鹽中，例如在氧化鹽酸中，酸與氧氣的體積比為 3:1。對於碳酸鹽和氟化物來說也是如此，它們的酸在相同體積下具有與鹽酸相同的飽和容量 (saturation capacity)。

透過這些各式各樣的例子，我們可以看到：「兩種氣體在結合時經歷的收縮與它們的體積幾乎完全相關，或者說與它們其中一種氣體的體積相關。」計算所得化合物的密度與實驗結果之間只存在非常微小的差異，而且有可能在進行新的研究時，這些差異會完全消失。

回顧化學親和力的偉大定律，即每一種組合都牽涉到基本分子的近似性 (approximation)，很難理解為什麼碳氧化物氣體 (carbonic oxide gas) 會比氧氣輕。事實上，這是導致貝托萊先生假定氮存在於這種氣體中，並因此解釋其低密度的主要原因。但是我認為，困難來自於假設基本分子在氣體中的近似性是由它們在結合時體積收縮的變化來表示。這種假設並不一定每次都成立，我們可以舉出幾個氣態化合物的例子，它們的分子組成非常接近，有些體積不僅沒有減少，甚至還會膨脹。例如：亞氮氣體 (nitrous gas)，無論我們認為它是由氮氣和氧氣直接形成，還是由氧化亞氮 (nitrous oxide) 氣體和氧氣形成。在第一種情況下，體積不會減少；在第二種情況下，混合 100 份的氮氧化物和 50 份的氧氣會產生 200 份的氧化亞氮，因此會有膨脹。我們也知道，碳酸氣體 (carbonic gas) 代表完全相同體積的氧氣，並且其元素結合的親和力非常強大。然而，若我們承認元素的凝聚 (condensation) 與體積的凝聚之間存在著直接關係，則與實驗結果相反的結論是，碳酸氣體並不會經歷凝聚。否則，我們將不得不假設如果碳處於氣態，那麼它與氧以相等的體積 (或其他比例) 結合，而且外觀收縮量等於整個氣態碳的體積。但是如果我們對於碳酸氣體做此假設，也可以對於碳氧化物 (carbonic oxide) 做出同樣的假設，例如：假定 100 份的氣態碳與 50 份的氧氣結合會產生 100 份的碳氧化物。儘管這些假設能夠使氧氣與固體物質結合產生比自身輕的化合物變得可行，我們仍必須承認一個經過多次觀察而成立的事實，那就是在兩個物質，特別是兩種氣體結合時，對體積的凝聚沒有直接的關係。因為我們經常看到其中一個變化很大，而另一個變化很小甚至沒有變化。

根據道耳頓巧妙的想法，即結合是從原子到原子形成的，兩種物質可以形成的各種化合

物，由一種物質的一個分子與另一種物質的一個分子，或兩個或更多的分子的結合而產生。但是始終沒有中間化合物。事實上湯姆森 (Thomson) 和沃拉斯頓 (Wollaston) 已經證實這理論的實驗。湯姆森發現鉀氧化物的超草酸鹽 (super-oxalate of potash) 含有的酸是使鹼飽和所需酸的兩倍；另一方面，沃拉斯頓認為鉀氧化物的亞碳酸鹽 (sub-carbonate of potash) 含有的鹼是使酸飽和所需鹼的兩倍。

在這篇論文中，我提出的很多結果也非常有利於這一理論。但是貝托萊先生認為結合是連續形成的，他引用酸式硫酸鹽、玻璃合金、各種液體混合物等來證明他的觀點——這些都是比例變化很大的化合物，並且主張產生化合物和溶液有相同的結合力。因此，這兩種看法都有大量事實支持，儘管它們表面上是完全相反的，但很容易加以解釋。

首先，我們必須像貝托萊先生一樣承認，無論物質的數量和比例如何，化學作用都是無限持續地在物質的分子之間發生，並且通常我們可以得到具有非常多變比例的化合物。但是我們同時也必須承認，——除了不溶性、凝聚力和彈性之外，這些傾向於形成固定比例化合物；——當元素之間以簡單的比例或倍數比例存在時，化學作用會更加強烈，並且產生較容易分離的化合物。藉由這種方式，我們調和這兩種觀點，並且維護重要的化學定律，即當兩種物質相互存在時，它們會根據其質量在它們的活性範圍內進行作用，通常產生具有非常多變比例的化合物，除非這些比例由特殊情況所確定。

結論

我在這篇《回憶錄》論文中表明氣態物質之間的化合物總是以非常簡單的體積比例形成，以致可以用統一術語來表示其中一項，另一項比例數值為 1 或 2，或至多 3。這些體積比例在固體或液體物質中無法觀察到，當我們考慮重量時也不會有這種情況，這證明只有在氣態狀態下，物質處於相同的環境並遵守這個定律。值得一提的是，氨氣體恰好能中和其自身體積的氣態酸；而且如果所有的酸和鹼都處於彈性狀態，那麼它們將以相等的體積結合形成中性鹽是可能的。藉由體積測量，酸和鹼的飽和容量將會相同，這也可能是測定酸和鹼的真正方式。氣體在結合時所受到的外觀體積收縮也與其中一種氣體的體積有簡單的相關，這種特性同樣是氣態物質所特有的。