

论道尔顿的原子论中“最简规则”的合理性

蒋中国, 黄大生, 周小红

(西昌学院 生化系, 四川 西昌 615022)

【摘要】有些化学史书认为道尔顿在其原子论中提出的“最简规则”是人为的、武断的、甚至是不科学的。本文通过对近代科学原子论产生的历史背景的考察, 分析了道尔顿、贝齐里乌斯、康尼查罗等测定原子量的科学方法, 阐述了道尔顿提出“最简规则”的合理性、必要性及它对测定原子量的重要作用。

【关键词】道尔顿; 原子论; 最简规则

【中图分类号】O6-0 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2007)01-0032-04

1 道尔顿的原子论及原子论中的“最简规则”

英国化学家约翰·道尔顿 (John Dalton, 1766 - 1844) 于 1803 年提出了科学的原子论。在他的原子论中, 原子是元素的最终组成, 原子具有形状、质量及各种性质, 同一元素的原子, 其形状、质量和各种性质相同, 不同元素的原子, 形状、质量和各种性质不同; 原子分为简单原子和复杂原子, 简单原子即元素的原子, 是最简单的基本粒子, 同种元素的简单原子不能相互结合, 不同元素的简单原子可以以简单数目比彼此结合, 形成化合物的复杂原子, 简单原子的最重要的特征是质量, 复杂原子的质量为所含各种元素简单原子质量之总和。

道尔顿提出原子概念以后, 提出了如何测定原子量的问题, 他本人已经意识到, 对物体基本粒子 (即原子) 的相对重量的探索, 是一个全新的问题。他曾提出过一个假定: 相同体积的不同气体在相同条件下含有相同数目的原子。如果这个假定成立, 那么只要测出蒸汽的相对密度就可以求出原子的相对重量。但是, 他观察到一些反应, 如氢和氧发生反应生成水蒸汽, 产物的密度小于反应物的密度。因此, 测定蒸汽密度方法不能成为测量原子量的一般方法。道尔顿由此认为上述假定是不成立的。

道尔顿试图用测量蒸汽密度的物理方法测定原子量遇到了困难, 于是, 他转向了化学方法。在他之前, 许多化学家对气体化合物重量组成进行了实验

研究, 为道尔顿准备了许多定量分析资料。但是, 要从这些资料中计算原子量, 建立计算体系, 首先需要确定“复杂原子”的组成式。为此, 他在当时的条件下不得不大胆地提出一些假定, 即所谓化合物的“最简规则”的假定。

假设有两个倾向于化合的物体 A 和 B, 下面就是以最简单形式开始的许多可能发生的化合顺序, 即:

1 个 A 原子 + 1 个 B 原子 = 1 个 C 原子 (二元的)

1 个 A 原子 + 2 个 B 原子 = 1 个 D 原子 (三元的)

2 个 A 原子 + 1 个 B 原子 = 1 个 E 原子 (三元的)

1 个 A 原子 + 3 个 B 原子 = 1 个 F 原子 (四元的)

3 个 A 原子 + 1 个 B 原子 = 1 个 G 原子 (四元的)

……

在所有关于化学合成的研究中, 下列一整套规则可作为指导来应用:

第一, 当两物体 A 和 B 只有一种化合物时, 必须认为该化合物是二元的, 除非某些特殊原因使之不然。

第二, 当发现二种化合物时, 必须认为它们一种是二元的, 一种是三元的。

第三, 当发现三种化合物时, 可以认为一种是二元的, 另两种是三元的。

第四, 发现有四种化合物时, 我们可认为一种是二元的, 两种是三元的, 还有一种是四元的。

第五, 二元的化合物应该比二种组成的混合物重。

收稿日期 2007-02-18

作者简介 蒋中国 (1964-) 男, 副教授, 主要从事化学史和有机化学等课程的教学。

第六,三元的化合物应该比二元化合物和简单物质的混合物重。

第七,当两种化合物如 C 和 D, D 和 E 等化合时,上述规则亦同样适用。

从已知的化学事实出发,按这些规则,可引出下列结论:第一,水是氢和氧的二元化合物,这两种元素的原子的相对重量比接近于 1:7;第二,氨是氢和氮的二元化合物,这两种元素的原子的相对重量比接近于 1:5;第三,亚硝气是氮和氧的二元化合物,它们的原子分别重 5 与 7;硝酸按照它的制法是一种二元的或三元化合物,由一个氮原子和两个氧原子组成,重 17;亚硝酸是硝酸和亚硝气的二元化合物,重 31。氧化硝酸是硝酸和氧的二元化合物,重 26;第四,碳氧化物是二元化合物,由一个碳原子和一个氧原子组成,重 12;碳酸是一种三元(但有时是二元的)化合物,由一个碳原子和两个氧原子组成,重 19,等等。在所有这些情况中,重量是以氢原子的重量为 1 来表示的。

2 “最简规则”的合理性

从这些内容可以看出,道尔顿的原子概念是与化学经验事实密切联系、能够解释化学经验事实的一个化学基本概念,因此可以叫做化学论的原子概念或化学原子概念。这个概念的基本含义可以概括为组成化合物和参加化学变化的不可分割的最基本的粒子。以这个概念为基础,揭示了化学经验定律(如当量定律、定组成定律、质量守恒定律)的本质及其相互之间的内在联系,预言并且很快证实了倍比定律。

但笔者从有些化学史书上看到下列一些对上述“最简规则”的看法,觉得不妥。比如:“上述道尔顿确定化合物组成的原则,是没有什么根据的,显然也是过于主观、随意和武断了,因此很多化合物复杂原子的组成被道尔顿弄错了。例如水是氧 1 氢 2,而他便误认作氧 1 氢 1 了;氨应当是氮 1 氢 3,他也误认为是氮 1 氢 1。因此氧、氮的原子量也都计算错了。”

“这种主观、武断的假设,使他弄错了许多化合物复杂分子的组成,直接造成他推算原子量工作中的最大失误。也正是这些假设,引起了对原子论认识的争论,影响了其他化学家对原子论的信赖和传播。”

“道尔顿的原子分子学说的最大缺点,是上述第

⑧条关于分子式的假设。这就是说,根据人们事先已知某种化合物的存在来决定其化合物的分子式这种主张。换句话说,‘一个人的主观见解决定客观对象的本性’,这是典型的主观唯心主义的假设。”

“上述道尔顿确定化合物组成的原则,是没有什么根据的,显然也是过于主观、随意和武断了。因此很多化合物的原子组成被弄错,计算出的原子量当然也就靠不住。”

为什么说这些看法不妥呢?我们先来看一下道尔顿是在怎样的历史背景下提出原子论的:

公元十六世纪是科学突飞猛进的时期。新大陆的发现开阔了人们的地理眼界,印刷机的运用使知识得到传播。由此产生的后果是:各门科学都呈现出一片繁荣景象,基础比较雄厚的古老学科尤其兴旺发达。解剖学方面出现了维萨留斯(Vesalius, 1514 ~ 1564);天文学方面出现了哥白尼(Copernicus, 1473 ~ 1543)。当时的化学还远不是一门能进行独立研究的科学,也不象其它科学领域那样进展神速。但它毕竟以种种不太明显的方式,取得了一些重大进步。化学文献的大多数著述家开始全面、明确地阐述各种化学方法。从事化学操作的技术专家们不再全是炼金术士,他们开始关心怎样才能真正达到某种现实的目的。通过几个世纪的发展,在文艺复兴后期出现了许多化学著作,同时化学实验也有了一定的发展,先后发现了许多元素和化合物,掌握了一些分离物质和对物质的成分进行测定的方法,并对一部分物质的结构进行了比较精确的测定。古代原子论也得到了广泛的传播。使化学家们能够在较科学的水平上考虑物质的组成。伽桑狄、笛卡儿、波义尔、牛顿等学者们对原子的认识就是这样一个时代的产物。把原子看成是物理意义上的机械的微粒。

十七、十八世纪,随着化学分析,特别是定量分析的发展,化学计量定律陆续被发现。1789年,拉瓦锡用精确定量的实验证明了质量守恒定律;1791年,里希特(Richter)提出了酸碱反应的当量定律;1799年,普罗斯特(Joseph Louis Proust)发现并阐述了定组成定律。

有些气体单质及化合物的组成已陆续被发现:1772年瑞典化学家舍勒(Carl Wilhelm Scheele, 1742 ~ 1786)用硫磺和铁粉的混合物来吸收大气中的氧而取得氮气。1771 ~ 1774年,他用浓盐酸与软锰矿作用制得了氯气。1774年普利斯特里利用聚光镜给氧化汞加热制得了“脱燃素空气”;1777年拉瓦

锡正式将这种“脱燃素空气”命名为氧气,同年拉瓦锡建立了氧化理论。1766年,法国勒梅里(Nicolas Lemery, 1645~1715)用铁和锌与稀硫酸作用制得了氢气,并用排水集气法收集起来。1774年后不久,普利斯特里进行氢的研究,他曾使用电火花通过氢这种气体,发现它能分解为氢气和氮气;在分解后的气体中氮占 $1/4$ 体积,从而粗略地知道了氢是由1体积氮与3体积氢化合而成。1781年,普利斯特里将氢气和空气放在密闭玻璃瓶中爆炸得到露珠;同年,凯文第旭也做同样的实验,并确认了露珠是水。次年,拉瓦锡重复了这个实验,提出了水不是一个元素而是氢和氧的化合物。这些发现为道尔顿原子论的产生奠定了牢固的实验基础。

道尔顿提出的这个最简规则实际上是很合理的,这些假定把原子概念与化学组成和化学变化结合起来。在当时人们还无法检验一个一个的原子或分子,所以对分子式中原子数目的确定就象我们用解不定方程组的方法配平化学反应方程式一样,我们列出一个代表化学反应方程式中分子数或摩尔数的不定方程组后,先必须任意地假定某个未知数的值才能求解这个不定方程组。解出的结果再根据化学方程式的有关性质调整。假定哪个未知数是任意的,假定为多少也是任意的,但怎么假定都是合理的,不过我们将结果可能为最简单的未知数定为1或2等,对求解方程组往往能带来一些方便,那么这样的假定应该说是最合理的。

道尔顿的最简规则为1826年贝齐里乌斯制定“一些确定物质组成的规律”提供了基础。贝齐里乌斯这一“规律”的内容是:

1. $A + B$ 、 $2B$ 、 $3B$ ……极限可能是 $12B$,因为在一个球的周围与它接触的同样大小的球的个数最多是12。

2. $2A + 3B$ 、 $5B$ 或 $7B$,只知道少数这种化合物。问题产生了 $2A + 2B$ 是否和 $A + B$ 相同?有些情形可用实验决定。

他以氧等于100作为基准,根据这个规律,于1826年测出了49种元素的原子量,按氧为16折算后所得的原子量数据与现代原子量很接近。

在当时的历史背景下,道尔顿将水的组成定为氢1氧1和将氨的组成定为氢1氮1是错的,但是合理的。因为只有这样才能进一步测定,通过大量的测定,发现了许多定律和现象,这些定律和现象反过

来论证和推测了水和氨的真实组成。同时道尔顿测原子量先从组成简单的化合物的成分原子入手也是科学的,特别是他将从当时的情况来看,原子量可能最小的元素氢的原子量定为1,这也是很合理的。1803年以后,许多化学家都开展了对原子量的测定工作,比如T. 汤姆逊、贝齐里乌斯、普劳特和康尼查罗等。

康尼查罗在测定原子量的基础上,结合物质重量组成分析的结果,提出了一个合理确定组成元素原子量的方案。由于不同分子中所含同一元素原子的数目必定是整数1、2或3等等,因此不同分子所含同一元素不同重量必定是一定重量的整倍数。这一重量就是该元素的原子量。

爱尔兰化学家威廉·希金斯(William Higgins, 1763~1825)于1789年在其《燃素论与反燃素论观点的比较》一书中也阐述了原子的概念。提出各种元素的终极粒子各具有一定的重量,在成为化合物时仍保持不变。但他工作上的弱点是没有及时用分析实验来确证自己的设想,也没有计划求出各种原子的相对重量。

道尔顿的原子论同古希腊的原子论以及机械论中的原子论相比,它的特点是提出了原子具有重量。威廉·希金斯提出的原子论中也提到了原子具有重量,但他的不足就是没有计划求出各种原子的相对重量。与之相比,道尔顿不仅提出了原子具有重量思想,而且提出了最简规则,根据最简规则开始了对原子量的测定,所以最简规则才是原子论最大的特点,也是道尔顿原子论同以往原子概念的最大区别。

在原子量的测定中,道尔顿是有些失误,但不是提出最简规则,而是他应用了别人不太精确的实验数据,以致于得出了一些错误的原子量。

道尔顿提出的原子概念和学说中,也存在着混乱和矛盾。他一方面把原子看作为不可分的基本粒子,另一方面把原子分为简单原子和复杂原子。他只承认化合物的复杂原子(实质上是分子),不承认单质分子,即不承认同种元素的简单原子也能够相互结合成复杂分子。

1811年,阿佛加德罗提出了分子假说,建立了分子概念,特别是1858年康尼查罗《化学哲学课程大纲》的出版,使道尔顿的原子概念和学说中的混乱、矛盾得以澄清和解决,这才真正意味着化学新世纪的到来。

参考文献 :

- [1] 道尔顿著 [英]. 李家玉. 盛根玉. 潘道皓译. 夏炎校. 化学哲学新体系 [M]. 武汉 :武汉出版社, 1992.
- [2] 张嘉同著. 化学基本概念的演变 [M]. 太原 :山西教育出版社, 1998.
- [3] 《化学发展简史》编写组编著. 化学发展简史 [M]. 北京 :科学出版社, 1980.
- [4] 《化学思想史》编写组编著. 化学思想史 [M]. 长沙 :湖南教育出版社, 1986.
- [5] [日]原光雄著. 黄静译. 近代化学的奠基者 [M]. 北京 :科学出版社, 1986.
- [6] 赵匡华著. 化学通史 [M]. 北京 :高等教育出版社, 1990.
- [7] 《化学发展简史》编写组编著. 化学发展简史 [M]. 北京 :科学出版社, 1980.
- [8] 凌永乐著. 原子量的测定 [M]. 北京 :科学出版社, 1985.
- [9] 凌永乐著. 原子量的测定 [M]. 北京 :科学出版社, 1985.
- [10] 赵匡华著. 化学通史 [M]. 北京 :高等教育出版社, 1990.

Research on the Reasonableness of Dalton's "the Rule of the Simplest" in Atomic Theory

JIANG Zhong - guo, HUANG Da - sheng, ZHOU Xiao - hong
(*Biochemistry Department, Xichang College, Xichang, Sichuan 615022*)

Abstract: Some of the history books on chemistry hold such a view that the "the rule of the simplest", put forward by Dalton in his atomic theory, is personal, hurried, and unscientific. Through researching and studying the background of the latest scientific atomic theory, the paper tries to analyze the scientific method of measuring atomic weight by Dalton, Berzelius and Cannizzaro, etc, to illustrate the reasonableness, necessity of "the rule of the simplest" and its importance to measure atomic weight.

Key words: Dalton ; Atomic theory ; The rule of the simplest

(责任编辑 张荣萍)

(上接 31 页)

(*Physics Department, Xichang College, Xichang, Sichuan 615022*)

Abstract: From the formula of the collision, we can derive the formula of the interaction between the free falling object and the ground is $F = m \frac{H}{h} g$, H and h respectively stand for the height from the centre of mass to the ground for the moment of the object falling and touching the ground.

Key words: Free falling object; Ground; Interaction

(责任编辑 张荣萍)