

道耳吞原子學說

——高中化學基本六定律之三

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

生長在二十世紀後半葉的各位讀者，能夠自然而然地接受「原子」或「分子」的概念，一點也沒有抗拒感。然而，人類篤信原子學說或分子理論，其實只不過是大約 100 年前的事。在此之前，原子學說不是完全被否定，就是僅僅以假設而承認其價值而已。

原子學說可以追溯到古代希臘的哲學家德謨克里脫。可是，古代原子學說可以說是思考上的一種產物，沒有近代原子學說實驗上的基礎。

1808 年，道耳吞首創包括「原子量」的原子學說，同時發表所謂「最單純性原理」，主張「化合物是不同種類元素的原子以最簡單的數目比而結合的」。

道耳吞的這個最單純性原理，與 1805 年給呂薩克所發表的「氣體反應定律」互相矛盾。「氣體反應定律」不啻不否定道耳吞的原子學說，反而輔助加強原子學說。雖然如此，道耳吞無法接受這種想法。

原子學說本身是正確的，可是要應用

在實際物質時，需要「分子」的概念。分子理論登場之前，一片混亂繼續存在。

二、古代原子學說及其復活

人類究竟何時開始認為「物質是由小粒子所組成的」，不得而知。根據記載，古代希臘哲學家列烏開波斯（Leucippus, 450 B.C. 左右）與其學生德謨克里脫（Democritus, 460 B.C. ? ~ 362 B.C. ?）是最早的原子論者。他們主張，繼續分割物質的結果，最後可以得到再也不能分割的小粒子，把這最後的小粒子叫做「 $\alpha\tau o\mu\alpha$ 」，意思是「不能分割」。我們以原子（atom）來繼承這觀念。

不論原子是怎樣的東西，要承認物質由原子所組成，就是等於要承認原子外側什麼也沒有。換言之，要承認空虛（真空）。

以古代到中世，一直以學術界的最高存在而擁有絕對權威的希臘哲學家亞里斯多德（Aristotle, 384 B.C. ~ 322 B.C.），他不承認真空的存在。亞里斯多德主張，「大自然不喜歡真空」。

由於亞里斯多德的強烈反對，從古代到中世，人們幾乎不知原子學說的存在。然而，古代羅馬哲學家及詩人留克利希阿斯（Lucretius, 95B.C. ? ~ 55B.C. ?）在其長詩「關於事物的本性（De Rerum Natura）」中，介紹了德謨克里脫以來的古代原子學說。留克利希阿斯在詩中敘述如下。

還有，常常看見葡萄酒快速通過濾紙。相反地，黏糊糊的橄欖油緩慢通過。這是因為由大原子所組成的或因爲彎度太大，彼此纏在一起原子不能分散出來各自通過細孔的緣故。

除此而外，蜂蜜與牛乳等液體

進入口中可使舌頭感到愉悅。

相反地，苦艾與令人討厭的矢車菊其苦味足夠使人皺眉。

可見由光滑圓形原子所組成的東西才能令人感覺舒暢。

相反地，苦辣的東西都是彎曲纏繞勉強擠進人體，使人感到痛苦。

（留克利希阿斯著，田中美知太郎、宕田義一譯「宇宙論」河出書房新社）

各種物質（例如葡萄酒與蜂蜜）的再也不能分割的最後粒子，留克利希阿斯把它叫做原子。其實，這是比較接近今天我們所謂的分子。無論如何，「關於事物的本性」似乎以抄本的形態而廣泛流傳，印刷機發明以後，更加普及，深深影響那些不滿亞里斯多德思想的人們。

到了近代，隨着亞里斯多德權威的衰微，古代原子學說也逐漸甦醒起來。原則上，英國數學家、物理學家及天文學家牛頓（Sir Isaac Newton, 1642 ~ 1727）與英國化學家及物理學家波以耳（Robert Boyle, 1627 ~ 1691）也可以說視原子學說作當然的前提來接受的。然而，古代原子學說是所謂的「哲學（想法）」，而近代原子學說卻需具有科學的基礎。換言之，截至當時已知的物質之性質，反應，以及其數量關係，近代原子學說必須能夠完滿說明清楚。這樣一來，原子學說就不是普通一般的假設，而是根據事實來驗證過的理論，可以普受承認。

從亞里斯多德喪失權威，到近代原子學說的成立，需時長達3世紀，其主要理由之一是，身為原子學說的基礎之化學本身，在近代初期並不十分發達。

拉瓦錫的「質量守恒定律」，其確立確實鞏固了近代化學的基礎。此外，有關氣體的化學知識，在十八世紀後半葉急速增加。化學家已知，空氣不是像亞里斯多德所想的那種元素，而是一種混合物。同時，氧、氫、氮等元素，一個接着一個被發現了。以這些進步當做背景，化學反應時各成分間的數量關係，逐步得以闡明。

三、定比定律與倍比定律

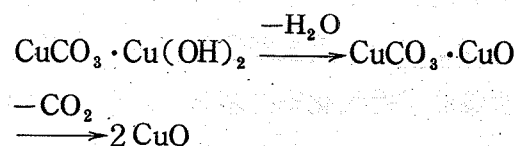
拉瓦錫確立質量守恒定律後不久，法

國化學家貝耳脫列 (Claude Louis Berthollet, 1748 ~ 1822) 發表他對物質組成的看法。

貝耳脫列認為，某一個化合物的元素組成，要受到生成時的條件之支配。例如，就鐵的氧化物而言，他主張「與一定質量的鐵化合之氧，其質量作連續變化。」

貝耳脫列舉例的那些化合物，法國化學家蒲魯斯特 (Joseph Louis Proust, 1754 ~ 1826) 仔細加以分析，證明純粹物質是，「一種物質有一定組成。」例如，他確認，無論是天然出產的抑或人工製造的鹼性碳酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，都有相同的組成。

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 經過緩慢加熱，可以放出水分，更加激烈加熱，就放出二氧化碳，而最後剩下黑色一氧化銅 CuO ，即



蒲魯斯特分析放出來的水與二氧化碳及剩下的一氧化銅，確認天然與人工的兩種試樣都是顯示同一結果。

就氧化鐵的情形而言，組成確實改變了。然而，如果使用十分精製的試樣，則可以發現其變化是「不連續的」。氧化鐵有一氧化鐵 FeO 與四氧化三鐵 Fe_3O_4 等不同的物質。把這些氧化鐵加以比較，便知與一定量鐵化合的氧，其質量雖然各不相同，但其變化是「不連續的」。這一點與

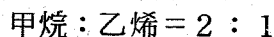
貝耳脫列的看法及證明事項，完全相反。

貝耳脫列與蒲魯斯特的爭論從 1799 年開始，持續了數年之久，結果，不斷提出更正確實驗數據的蒲魯斯特，終於獲得最後的勝利。

特別是對於天然出產的物質，蒲魯斯特強調，即使外觀不同，或出產地點不同，其成份比都是一定的。例如，日本出產與西班牙出產的銀朱 Hg_2S ，或西伯利亞出產與秘魯出產的氯化銀 AgCl ，其組成都是一樣的。

1799 年，蒲魯斯特提出的定律是，「特定化合物的成分元素，其質量比恒為一定」，叫做「定比定律」或「蒲魯斯特定律」。定比定律的英文 the law of constant composition，其直譯是「一定組成的定律」，這名稱可以說比較清楚地表達這定律的內容。

定比定律普受承認之後不久，英國化學家及物理學家道耳吞 (John Dalton, 1766 ~ 1844) 在求甲烷 (CH_4) 與乙烯 (C_2H_4) 的分子量時，發覺與一定量的碳化合的氫之質量，甲烷是乙烯的 2 倍。換言之，與一定量的碳化合的氫，其質量是



對這規律感到興趣的道耳吞，進一步調查由其他兩種元素所組成的一對化合物一氧化碳 CO 與二氧化碳 CO_2 。他發現，與一定量的碳化合的氧，其質量是



道耳吞想，既然有這麼簡單的關係，應該有什麼定律才對。後來，他就一群氮的氧化物來研究所得到的結果，果然成為鐵的證據了。

如表 1 所示，氮有組成不同的好幾種氧化物。就這些化合物而言，與一定量的氮化合的氧，其質量是

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5$$

成為簡單的整數比。

「2 種元素 A 與 B 化合成為 2 種以上化合物時，各化合物中，對一定量 A 的 B 之量，成為簡單整數比」，道耳吞發現的這關係，叫做「倍比定律 (law of multiple proportion)」。

四、道耳吞原子學說

前已提到，物質由小粒子所組成的想法，早在古代希臘就萌芽了。道耳吞以前的近代化學家，也或多或少持着原子學說的物質觀。然而，他們心目中的原子是，具有運動、碰撞、質量、體積等特性的所

謂物理型原子。

道耳吞的構想，其獨特性可以說在於能夠根據原子的存在來說明化合物的結構。道耳吞心目中的原子與「物理型原子」不同，是能與他種一定數目的原子化合的「化學型原子」。

「道耳吞原子學說 (atomic theory)」的要點如下：

- (1) 一切元素均由一定質量與大小的原子所組成。
- (2) 化合物乃是不同種類的元素之原子以最簡單的數目比而結合者。

道耳吞想到原子學說的經過情形，有許多歷史學家研究過。據說道耳吞在研究氣體時，他把各種氣體視作具有一定大小與質量的粒子（物理型原子）。然則，各種粒子的質量（雖然太小，不能逐一測定），究竟成為怎樣的比例？這樣思考的結果，道耳吞想到原子質量的比值，即相對質量，亦即「原子量」這概念。道耳吞以前的人所想的原子與道耳吞所想的原子，其最大差別可以說在於有沒有原子量這一點。

表 1 氮的氧化物

名 稱	分 子 式	1 莫耳的構成 氮 (g) 氧 (g)		與氮 14g 化合的氧之質量 (g)
二氧化二氮	N_2O	28	16	8 (1)
一氧化氮	NO	14	16	16 (2)
三氧化二氮	N_2O_3	28	48	24 (3)
二氧化氮	NO_2	14	32	32 (4)
四氧化二氮	N_2O_4	28	64	32 (4)
五氧化二氮	N_2O_5	28	80	40 (5)

要決定各種原子的原子量時，道耳吞面臨了兩個問題。

第一個困難是原子量的問題。由於各個原子的質量無法測定，原子的質量只能比較。換言之，只能求出比值（相對值）。因此，需要某種基準。當時已知是最輕的氫，道耳吞取其原子量為1來當做基準。現在，原子量的基準是 $^{12}\text{C} = 12$ ，但是原則是沿用了道耳吞的方式。

第二個困難是，兩種以上的元素結合生成的化合物，這兩種元素究竟以怎樣的比例來化合，沒有適當的實驗方法可以明瞭。能靠實驗來瞭解的是，成分元素的質量組成而已。

這個困難，道耳吞想用後人所謂的「最單純性原理」這種錯誤的假設來解決。

根據這原理，兩種元素A與B結合時，原則是生成由A，B各1個所組成的化合物AB。當時已知的氫與氧的化合物，只有1種——水。道耳吞給水指派了分子式HO。例如碳與氧，已知2種化合物（CO，CO₂）時，其原子數是1：1及較簡單的整數比1：2。

如果承認這種假設，原子量的計算就簡單了。根據拉瓦錫的研究，水是由氧85%與氫15%所組成的。因為水是二元化合物（HO），所以氧的原子量是 $85 \div 15 = 5.66$ 。後來經過更加正確的分析數值之修正，氧的原子量改為7。（依照今天的計算，設 $\text{H}_2 = 1$ ，則 $\text{O} = 8$ ）。

表2 1803年道耳吞製定的原子相對質量

物質	道耳吞所想的化學式	相對質量
氫	●	1
氮	①	4.2
碳	●	4.3
氨	●①	5.2
氧	○	5.5
水	●○	6.5
磷	⊕	7.2
一氧化碳	○●	9.8
二氧化碳	○●○	15.3
甲烷	●●●●	6.3
乙烯	●●	5.3

如此，道耳吞決定了原子與化合物的粒子之相對質量。根據道耳吞所想的最單純性原理來求出的化學式，不一定是正確的，因而其原子量與今天的數值頗有出入。雖然如此，道耳吞想到原子的重量（雖然是相對值），又認定物質是以一定數目與一定種類的原子化合而生成的，就憑這些事實，道耳吞值得稱為近代原子學說——也可以說是化學型原子學說——的創始者。

※ ※ ※ ※ ※ ※

【道耳吞以前的原子論者】

近代原子學說確實由道耳吞來確立，但是另一方面，他也受到他以前的原子論者之想法的影響。

近世初期的英國作家及哲學家培根（Francis Bacon, 1561～1626）對歸納法的普及頗有功勞。他知道大自然是由原子所組成的。

波以耳也是原子論者，但他想到的，不是一個元素有一個原子，而在他腦海裏的是，像留克利希阿斯所想那樣，有各種大小形狀的原子。

具有質量的粒子，牛頓把這種想法適用在各種物體，大至天體，小至原子。如果牛頓稍微埋頭於化學研究，說不定他也想到原子量的問題。

古代與中世的煉金術士，他們不是爲了流傳而是爲了害怕別人知道他們的化學知識，而採用一種化學符號。拉瓦錫等近代化學家也多少使用了化學符號，但只是當速記法或備忘而已。道耳吞使用圓形符號，可是這種化學符號與普通的速記法根本不同。一個圓形符號不僅代表一種元素，而且與該元素的一個原子互相對應。因此，就化合物而言，把構成要素的不同原子，照其數目畫出來表示。

圓形符號在書寫上很麻煩，而且印刷上也有問題，所以不太普及。雖然如此，

用簡單符號來代表原子，道耳吞的這種構想，後來被採納在瑞典化學家柏濟力阿斯（Jons Jakob Berzelius, 1779～1848）的體系了。1811年被引進而現在仍然沿用的元素符號與化學式，其基礎是柏濟力阿斯建立的。

五、給呂薩克氣體反應定律

道耳吞原子學說，逐漸獲得了支持者，因爲可能成爲這理論的有力證據事實，法國物理學家及化學家給呂薩克（Joseph Louis Gay-Lussac, 1778～1850）發現了。早在十八世紀末葉以前，加文狄希與普里斯特利就已知， H_2 體積與 O_2 體積化合可以生成水。

氣體的一切反應，是否保持整數比？給呂薩克研究這個問題。他調查的兩個反應顯示，

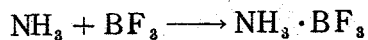
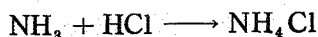
氮：氯化氮 = 100：100

表 3 早期的元素符號

	煉金術士所用的符號	相關天體	道耳吞的符號 (1808年)	柏濟力阿斯的符號 (1813年)
金	☉	太陽	Ⓔ	Au
銀	☾	月	Ⓢ	Ag
銅	♀	金星	Ⓒ	Cu
水銀	☿	水星	⚹	Hg
鉛	♄	土星	Ⓕ	Pb
鐵	♂	火星	Ⓘ	Fe
錫	♁	木星	Ⓣ	Sn

氨：三氟化硼 = 100 : 100

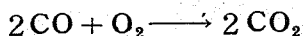
兩者都是氨 1 體積與酸性氣體 1 體積化合生成鹽。用今天的化學式，可以寫成如下



由一氧化碳與氧來生成二氧化碳的反應中，氣體體積之間的關係是

一氧化碳：氧：二氧化碳 = 100 : 50 : 100

這反應可以表示如下：



道耳吞用來當做原子學說的證據之氮化合物，也出現同樣的情形。氮的一些氧化物生成時，參與反應的氧與氮的體積比，如表 4 所示。

表 4 氮的氧化物中，氧與氮的體積組成

	氧	氮
一氧化二氮 N_2O	100	$49.5 \approx 50$
一氧化氮 NO	100	$108.9 \approx 100$
二氧化氮 NO_2	100	$204.7 \approx 200$

根據這些事實，1805 年給呂薩克發表所謂「氣體反應定律 (law of gas reaction)」，主張「在化學反應中，就氣態反應物及生成物而言，在同一條件之下測定的體積，恒成為簡單的整數比，例如 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 等。」

有關定比定律的爭論——即與一定量的鐵化合的氧，其質量是連續的，抑或不連續的——給呂薩克的氣體反應定律澄清了這爭論的關鍵。此外，他又想，這定律是否可以提供給道耳吞當做原子學說的

證據？

然而，道耳吞不但不歡迎給呂薩克的提議，反而予以攻擊。氣體反應定律表示，縱然是不同種類的氣體，只要在同一條件之下，一定體積中含有相同數目的粒子，道耳吞就是不能接受這種想法。

如果承認這種想法，氣體反應定律與道耳吞原子學說就會發生矛盾。

根據給呂薩克的觀察，由一氧化碳與氧來生成二氧化碳時，各氣體的體積比是一氧化碳 + 氧 → 二氧化碳 (觀察)

2 體積 1 體積 2 體積

可是，如果用道耳吞的化學式來表示這反應，則



1 體積 1 體積 1 體積

即一氧化碳與氧各 1 體積應該生成二氧化碳 1 體積。

同樣的矛盾，也出現在各種情形。就氫與氧生成水蒸氣的反應，或氮與氫生成氨的反應，希望各位讀者自己去確認，道耳吞的想法無法順利說明。

參考資料

1. 安田德太郎編譯：「大自然科學史」，共 12 卷，（三省堂）。
2. 鎌谷親善等譯：「現代化學史」，（みすず書房）。
3. 久保昌二：「化學史」，（白水社）。