

06-015

5

社

# 原子量的测定

凌永乐 编著

科学出版社

# 原子量的测定

凌永乐 编著

科学出版社

1985

## 内 容 简 介

本书较系统地介绍了化学元素原子量测定的历史过程和一些有影响的化学家在其中所起的作用，主要的贡献；评述了测定原子量的各种方法；讲述了原子量的定义、符号、原子质量、原子（重）量、相对原子量、绝对原子量、敛集率和质量亏损等概念；扼要地讲到原子—分子论的建立、原子量传到我国和在全世界统一的过程。书中附有各个时期的主要的原子量表，最新的各元素同位素的丰度表，1983年刚发表的“1981年标准原子量表”。

本书既是一本化学史话，也是一本化学知识读物。它可供广大中学化学教师、学生、知识青年和化学史爱好者阅读和参考。

## 原 子 量 的 测 定

凌 永 乐 编 著

责任编辑 王玉生 姚平琰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1985年4月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1985年4月第一次印刷 印张：5 1/2

印数：0001—7,850 字数：111,000

统一书号：13031·2683

本社书号：3693·13—4

定价：1.10 元

## 目 录

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 1. 原子-分子论的建立 .....    | 1   |
| 2. 测定的最初时期 .....      | 11  |
| 3. 有了一些途径 .....       | 20  |
| 4. 从化学式到原子量 .....     | 31  |
| 5. 从分子量到原子量 .....     | 40  |
| 6. 由当量着手 .....        | 51  |
| 7. 精益求精 .....         | 58  |
| 8. 利用物理方法 .....       | 63  |
| 9. 在元素周期律建立过程中 .....  | 72  |
| 10. 传到我国 .....        | 80  |
| 11. 全世界统一起来 .....     | 86  |
| 12. 一次重大变革 .....      | 95  |
| 13. 应用质谱仪 .....       | 100 |
| 14. 敛集率和质量亏损 .....    | 109 |
| 15. 选定碳-12作为基准 .....  | 116 |
| 16. 原子(重)量和原子质量 ..... | 123 |
| 17. 摩尔原子质量和原子量 .....  | 144 |
| 18. 相对原子量和绝对原子量 ..... | 146 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 19. 原子量是不变的常数吗? .....    | 150 |
| 20. 最近的原子量定义和符号 .....    | 153 |
| 21. 近年来的国际原子量表 .....     | 157 |
| 22. 原子量的测定与近代化学的发展 ..... | 171 |
| 附录 .....                 | 174 |

## 1. 原子-分子论的建立

关于原子的学说，即关于物质是由许多微小的、单个的粒子所组成的学说，早在远古时代就有人提出来了。

公元前五世纪间，我国古代著名学者墨翟（约公元前480—前420年）在他的著作《墨经》里说：“非半弗斲，则不动，说在端。”这里的“斲”就是“斫”。全句的意思是：不能分成两半的物体是不能斫开的，也就不能对它有所动作，它便是端，就是组成物质的最小单位。

差不多在同一个时期里，在古印度有康纳德，在古希腊有琉西巴斯和德漠克里特等人，都提出了相类似的说法。他们都认为物质是可分的，但是有极限的。

德漠克里特被马克思和恩格斯誉为“实验自然科学家和第一博学多才的人”<sup>①</sup>。在欧洲，一般认为他和琉西巴斯奠定了古代的原子学说，他用希腊文中“不可分割”（ατομς）一词表示组成物质的最小粒子，成为今天欧洲各国“原子”这一词的来源，如英文中的 atom，德文中的 das Atom，法文中的 atome 以及俄文中的 атом 等。

---

<sup>①</sup> 马克思、恩格斯：《德意志思想体系》，《马克思、恩格斯全集》，第三卷，126页，俄文本第二版。

公元前三至四世纪间，希腊的伊壁鸠鲁继承并发展了德谟克里特的原子学说。他在德谟克里特认为大小和形态是原子的主要特征这个基础上，提出了重力应当包括在内的论说。恩格斯在反驳那些忽视古代唯物主义和原子学说的观点时写道：“伊壁鸠鲁已经认为各种原子不仅在大小和形态上各不相同，而且在重量上也各不相同，就是说，他已经按照自己的方式知道原子量和原子体积了。”<sup>①</sup>

到公元前一世纪，古罗马的唯物主义者卢克莱修写下了著名的哲学诗篇《物性论》，全面系统地叙述了古代的原子论。在卢克莱修看来，“构成自然界一切物体的‘原初物体’（原子）是永恒不变和不可破坏的。它们具有密度和重量，小得看不见。”<sup>②</sup>

这些古代自然哲学中的原子学说是后来自然科学中原子学说的胚胎。

这些古代的原子学说在欧洲延续了一千多年，在摆脱了神学的专横统治后，随着自然科学的产生，到了十七世纪，由于伽里略和伽桑狄等人的提倡才得到复兴。这个时期的欧洲，整个自然科学都是以力学为基础，各种自然现象也都用力学来解释，因而当时的原子学说也被采取了机械的形式。例如，在说明原子与原子之间为什么能够互相连接时，就假设在原子上有特殊的小钩、尖刺等存在，原子和原子能借助

---

① 恩格斯：《自然辩证法》，28—29页，人民出版社，1971年。

② 卢克莱修著，方书春译：《物性论》，商务印书馆，1962年。

这些钩、刺而连接起来。这种情况，正如把普通物体利用机械装置连接在一起一样，原子被看作是纯机械的，也就成为一些没有特定性质的粒子了。

到十八世纪末，在十七世纪中“波义耳把化学确立为科学”<sup>①</sup>后，欧洲的化学家在研究物质的组成和物质的化学反应中，已经从定性走向定量，确定了物质的组成成分间有一固定量的关系，同一成分在不同物质中在重量上有一定倍数的关系，参加化学反应的物质的总重量和反应后生成物质的总重量相等。这些想法在后来就逐渐构成定组成定律、倍比定律、物质不灭定律。这些从化学实验逐渐建立起来的定律，十分明确地显示出组成物质的微粒是具有一定重量的。倍比定律表明组成物质的同一成分在不同物质中其重量上成简单整数比，表明组成不同物质的同一成分的粒子数也成简单整数比。为了说明这些定律，必须创造一套论说。

在这样的历史条件下，不少的科学研究者们提出了关于物质结构的颗粒学说。英国教师道尔顿是其中的一个。他通过对气体的物理性质的研究，1803年10月21日在英国曼彻斯特文艺哲学协会上宣读了一篇论文——《论水对气体的吸收》。<sup>②</sup>第一次提出关于这方面的论说。他认为这种吸收与压力与组成气体颗粒的轻重、大小以及简单和复杂有关。1804年苏格兰化学家T·汤姆逊拜访了道尔顿，详细倾听道尔顿的论说。T·汤姆逊是当时一位很活跃的化学普及工作

---

① 恩格斯：《自然辩证法》，163页，人民出版社，1971年。

② *Theory of the absorption of gases by water.*

者。他在1807年出版的他的《化学体系》(*System of Chemistry*)一书中,叙述了道尔顿的观点。后来道尔顿又发表论说,补充了一些新观点,这些都收集在他自己的著作《化学哲学新体系》(*A New System of Chemical Philosophy*)一书中。此书第一部分第一卷在1808年出版,第二部分在1810年出版。1827年又出版了第一部分第二卷。他的论说在今天看来是平庸无奇的,但在当时却总结了十八世纪末化学中开始的重量测定实验的结果。他的论述要点如下:①

1. 原子是物质真实的不连续的粒子,用任何已知的化学方法不能分割;

2. 相同元素的原子彼此相同,重量相等;

3. 不同元素的原子具有不同的性质——重量、亲合力等;

4. 不同元素的原子按简单数目比——1:1、1:2、2:1、2:3等组成化合物;

5. 元素的化合量表示原子的化合量。

元素的概念在欧洲最初是在1661年由英国物理学家、化学家波义耳提出的。当时元素是指用化学方法不能再分的简单物质,相当于今天的单质概念。

这样,道尔顿把古代自然哲学中的原子概念移植进化学中,把波义耳建立的元素概念和原子概念联系起来,赋予一定元素的原子具有一定重量的特征,指出了原子按简单的比

---

① J. W. Mellor, *A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, Vol.1, 1922, p.104.

例组成各种不同的化合物，提出了原子相对重量测定的方法，绘制了各种原子的图像，使化学进入了一个新的时代。恩格斯说：“化学中的新时代是随着原子论开始的。”<sup>①</sup>

道尔顿在化学中提出的原子论解释了当时确定的一些化学定律，但是在解释某些化学现象时却出现了矛盾。

在1805年，法国化学家盖吕萨克和匈保尔特发表了他们研究氢气和氧气化合成水时体积比的实验结果：2体积氢气和1体积氧气化合，生成2体积水蒸汽。

接着，盖吕萨克又对其他一些气体物质化合时的体积比进行了实验，得出的结果是：1体积氢气和1体积氯气化合，生成2体积氯化氢气；3体积氢气和1体积氮气化合，生成2体积氨气；2体积二氧化硫气和1体积氧气化合，生成2体积三氧化硫气；2体积一氧化碳气和1体积氧气化合，生成2体积二氧化碳气；等等。

于是，盖吕萨克在1808年作出结论：在相同状况下，参加反应的各气体的体积间以及与反应后生成的气体的体积间互成简单整数比。这称为气体反应体积简单比定律。

道尔顿的原子论，提出了原子是组成物质的最小颗粒的观点。既然气体物质在反应时体积间相互成简单整数比，那么它们的原子数也必然成简单整数比。盖吕萨克根据这一点合理地提出假说：在相同状况下，相同体积的不同气体，不论是单质还是化合物，都含有相同数目的原子。

---

<sup>①</sup> 恩格斯：《自然辩证法》，269页，人民出版社，1971年。

按照这个假说，解释实验结果，就是：

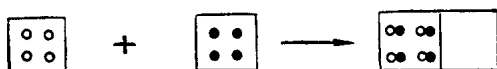
1 体积氢气 + 1 体积氯气  $\longrightarrow$  2 体积氯化氢气

$n$  个氢原子 +  $n$  个氯原子  $\longrightarrow$   $2n$  个氯化氢原子

1 个氢原子 + 1 个氯原子  $\longrightarrow$  2 个氯化氢原子

但是，1 个氢原子和 1 个氯原子结合，只能形成 1 个氯化氢原子，怎么能形成 2 个氯化氢原子呢？！

再用下面的图式来说明：



1 体积氢气

1 体积氯气

2 体积氯化氢气

图中“。”表示氢气的原子；“·”表示氯气的原子；“●●”表示氯化氢气的原子；一方块表示一体积。这里假定每一体积中都含有相同的 4 个原子。这样，要生成 2 体积氯化氢气，氢气和氯气的原子数就不够，如果只生成 1 体积氯化氢气，又是和实验结果不符合的。

当时欧洲不少的科学家对这个矛盾进行了分析和研究。意大利科学家阿佛加德罗意识到，如果组成物质的最小粒子都是一个一个不能分割的原子，那么它们就永远不能生成原子数目超过它们本身数目的化合物。同样地，气体相互化合后生成气体的体积也永远不能超过原来气体的体积，也就是说，只可能是 1 个整的加上另 1 个整的，合起来只能还是 1 个整的，不可能为 2。只有假定组成物质的最小粒子是可分的，才能和实验结果不悖。

于是，阿佛加德罗提出组成物质最小颗粒的分子论说，代替道尔顿的原子论说。当时 atom (原子) 和 molecule (分子) 都是指的微小粒子，而前者具有不可分割的含义，后者具有可分割的含义。

阿佛加德罗还把分子分为综合分子 (integrate molecule)、组成分子 (Constituent molecule) 和基本分子 (elementary molecule)，前二者分别相当于今天的化合物分子和单质分子，后一个相当于今天的原子。

阿佛加德罗根据盖吕萨克提出的气体物质反应时体积成简单整数比的实验事实，提出假说：①

1. “必须承认，气体物质的体积和组成这些气体的简单分子或化合物分子的数目之间也存在很简单的关系。把它们联系起来，第一个，甚至是唯一可容许的假设是任何气体中，综合分子的数目对于相同的体积来说总是相等，或者和它们的体积总是成比例。”

2. “任何简单气体的组成分子无论如何都不是由单个基本分子组成，而是由一定数目的基本分子依靠吸引力结合而成。而且当一个物质的分子和另一个物质的分子形成一个化合物的分子时，由一个物质的组成分子分裂成  $1/2$ 、 $1/4$ ……数目的基本分子和另一个物质的组成分子分裂成  $1/2$ 、 $1/4$ ……数目的基本分子相结合，形成综合分子，因而形成

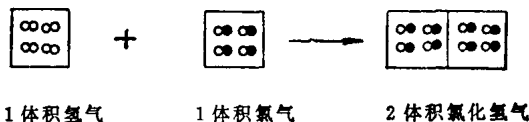
---

① Henry M. Leicester and Herbert S. Klickstein, *A Course Book in Chemistry* 1400—1900, 1952, pp.232—234.

化合物的综合分子数目就变成两倍、四倍……。这是满足于形成气体的体积所必需的。”

前一个假说就是今天的阿佛加德罗定律：在同温同压下，同体积的任何气体中都含有相同数目的分子。

后一个假说用今天的话说，就是分子由不止一个原子组成，气体物质的分子在进行化学反应中用下列图式表示就十分明确了。



按照阿佛加德罗的假说，假定氢气和氯气的每个组成分子都是由 2 个基本分子组成，在进行化学反应时分裂成  $1/2$ ，相互结合，因此形成氯化氢气体的体积是它们的二倍。

阿佛加德罗用组成物质最小颗粒可分割的分子说代替道尔顿的不可分割的原子说，解决了原子说和气体反应体积简单比定律之间存在的矛盾，完善地解释了化学中气体反应体积成简单比的现象，把物质组成的论说向前推进了一步。

阿佛加德罗的论点在 1811 年以《测定物质基本分子的相对质量和它们进入化合物中数目比例的一种方法的尝试》<sup>①</sup>

① 这篇论文题目的英文译文是：Essay on a matter of determining the relative mass of the elementary molecules of bodies, and the proportions in which they enter into these Compounds, 俄文译文是：Описание Способа Определения Относительных Масс Элементарных Молекул Тел и Отношений, В Которых они Входят В эти Соединения.

为题发表。这个题目用现代话表示就是“测定原子量和化合物分子式的尝试”。因此这篇论文对于原子量的测定和分子式的确定起很大的作用，在这本书的后面还要谈到它。

1814年，法国物理学家安培独立地发表了相似的论说，没有超越阿佛加德罗观点的范围。

但是，由于道尔顿和瑞典化学家贝齐里乌斯等人的反对，使分子论遭受到冷落的待遇。道尔顿坚持他自己的原子论；贝齐里乌斯从他的电化二元论出发，认为组成物质的粒子是由于所带电荷的不同而相互吸引结合，同一元素的粒子是不可能结合的。贝齐里乌斯是当时欧洲化学界的权威人士。

从十九世纪四十年代末期开始，由于法国化学家热拉尔和罗朗等人的研究，才使分子论在化学中逐渐取得地位。罗朗提出，分子是由原子组成，在进行化学反应时可以分开，而原子是组成物质的最小粒子。这就把原子论和分子论二者初步统一起来，使二者不再成为对立的论说。

1858年，阿佛加德罗的同国人康尼查罗发表了《化学哲学课程大纲》(*Sketch of a Course of Chemical Philosophy*)的论文，明确引用阿佛加德罗的假说，精确测定了一些化学元素的原子量和一些化合物的分子量，区分了原子和分子。到1860年，他参加了在德国卡尔斯鲁厄 (Karlsruhe) 召开的欧洲国家化学家的会议，也是世界国际间的第一次化学家们的聚会，把他的著作用小册子的形式分发给到会的许多化学家们，得到不少化学家的赞赏。

从此确定，分子是组成物质的最小颗粒。它保持着物质

的化学性质。相同的或不同的元素的原子组成物质的分子。原子不能再分割。保持着元素的性质。于是物质组成的原子论和分子论合并成为原子-分子论。

原子-分子论的建立过程，和整个化学以及其他一切科学的形成和发展一样，始终贯穿着新与旧、辩证法和形而上学、唯物主义和唯心主义的斗争。一切唯物主义者普遍认为原子是物质的、客观存在的，并且是可以认识的；唯心主义者却相反，并加以攻击和诬蔑。甚至是迫害。1600年2月17日，到处宣传唯物主义世界观的、提倡原子学说的意大利杰出思想家布鲁诺被宗教裁判所活活地烧死在长满鲜花的广场上。1626年9月4日，法国巴黎国会颁布一条法令，企图用死刑来恐吓从事研究微粒学说的人们。十七世纪中叶，著名的英国科学家波义耳虽然在物理和化学领域内是一位唯物主义者，但是在哲学领域内他又力图调和宗教和科学，他认为德谟克里特和伊壁鸠鲁的唯物主义原子论是“坏的原子论”，因为这种原子论不承认自然界中神的本原。十八世纪末和十九世纪初的“动力论”的拥护者们又提出，力是连续的，任何原子都是不存在的。就是到十九世纪中期，道尔顿和阿佛加德罗先后提出原子说和分子说后，1855年著名的法国化学家德维尔还说：“我不能接受阿佛加德罗的假说或原子和分子的概念，因为我绝对拒绝相信我看不见或想象不出来的东西”。<sup>①</sup>

---

<sup>①</sup> Charles-Albert Reichen, *A History of Chemistry*, First edition 1963, p.67.

再看看恩格斯是怎样对待这个问题的。他在《自然辩证法》中写道：“虽然如此，大批自然科学家还是束缚在旧的形而上学的范畴之内，而且在必须合理地解释这些最新的事实（这些事实可以说是证实了自然界中的辩证法）并把它们彼此联系起来的时候，便束手无策。而在这里就必须用思维，因为原子和分子等等是不能用显微镜来观察的、而只能用思维来把握。”<sup>①</sup>

十九世纪末、二十世纪初、电子、物质的放射性等相继被发现后，原子和分子结构的研究得到迅猛的发展。今天原子和分子已经不是什么论说了，而是被科学实验所证实的具体实物，原子已经不是不能再分割的，分子也不唯一是一切物质组成的最小颗粒，原子和带电荷的原子——离子同样也不是组成一些物质的最小颗粒。

## 2. 测定的最初时期

道尔顿提出的原子论的核心是一种元素的原子具有一定的重量和不同元素的原子按一定简单数目比组成化合物。他在1808年出版的《化学哲学新体系》第一部分第一卷第三章中讲道：“这项工作的一个重大任务是要弄清楚简单物质和化合物的基本粒子的相对重量、组成一个化合物粒子的简单的基本粒子数目和组成一个较复杂的化合物粒子的较简单的

---

<sup>①</sup> 恩格斯：《自然辩证法》，182页，人民出版社，1971年。

化合物粒子数目，才能表现出它（原子论）的重要性和优越性。”<sup>①</sup>用现代的话说，就是要测定不同元素原子的相对重量，要确定组成单质和化合物分子中元素原子的数目，才能表现出原子论的重要性和优越性。

接着他就说：“如果有两种物质A和B，它们按下列规则，从最简单开始进行结合，就是：

1 原子A + 1 原子B = 1 原子C，二元的；

1 原子A + 2 原子B = 1 原子D，三元的；

2 原子A + 1 原子B = 1 原子E，三元的；

1 原子A + 3 原子B = 1 原子F，四元的；

3 原子A + 1 原子B = 1 原子G，四元的；

等等。

我们在研究一切化学的结合中，可以采用下列一般规则作为指导。

第一，当两物质只有一种结合时，没有相反的理由，必须假定是二元的；

第二，当有两种结合时，必须假定其中一种是二元的，另一种是三元的；

第三，当有三种结合时，我们可望其中一种是二元的，另两种是三元的；

.....”

---

<sup>①</sup> Henry M. Leicester and Herbert S. Klickstein, *A Course Book in Chemistry 1400—1900*, 1952, p.217.