

分子的結構及物理性質

M. B. 伏肯斯坦 著

分子的結構及物理性質

M. B. 伏肯斯坦 著

张乾二 韓德剛 沈文建 沈联芳 等譯

刘 若 庄 校

科学出版社

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН
СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Издательство АН СССР
Москва, Ленинград, 1955

內 容 簡 介

本书介绍了分子结构的物理学研究中所得到的实验成果和理论方法,叙述了分子的许多目前已为大家所熟知的物理性质,并且特别注意了分子的光学性质(如折射、散射、分子光谱等等)。

书中以相当大的篇幅讨论了分子中原子相互作用的问题,因为这个问题是现代分子结构学说中的最重要的问题之一。同时,书中还批驳了近代化学中唯心主义的共振论,指出了共振论的错误根源。

本书的特点是在叙述中尽量地少用数学工具,而把主要注意力放在各种原理的物理意义上。因此,对于在数学上没有得到深造的读者来说,本书的内容也是不难接受的。

本书适于物理学和化学科学工作者、研究生和高等院校师生阅读。

分子的結構及物理性質

М. В. 伏肯斯坦 著
张乾二 韓德刚 沈文建 沈联芳 等譯
刘 若 庄 校

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 4 月第 一 版	书号: 2149
1960 年 4 月第一次印刷	字数: 636,000
精: 1—5,500	开本: 787×1092 1/18
(京) 平: 1—5,000	印张: 30 2/9 插页: 11

定价: 精装本 4.45 元
平装本 3.85 元

原 序

九十多年以前，A. M. 布特列洛夫提出了分子的化学結構理論的一些基本原理，这个理論的发展促成了物理学中一个广闊的領域——分子物理学的建立。这是一門与化学接壤的边緣学科，它一方面以化学結構理論为基础；另一方面又建筑在二十世紀实验物理学与理論物理学的巨大成就之上，因为这些成就使人們能够对亚微观系統(分子和原子)的性質进行直接的研究。关于分子結構和分子的物理性質的学說，对于固态、液态、气态物質的现代物理学以及理論化学和实验化学都有极其重要的意义。归根到底，对分子結構及其性質的研究不仅仅为进一步深入認識自然規律所必需，并且也为应用这些規律所必需，这就有着完全肯定的实际意义。

本书的任务是向广大的讀者——化学家和物理学家——介紹分子結構的物理学研究中的一些实验的和理論的方法。书中叙述了分子的許多目前已为大家所熟知的物理性質，并且特別注意到分子的光学性質。这种做法一方面是由于光学方法具有极其重大的理論的和实践的意义，另一方面则因为这些问题是本书作者所从事的专业。

一本书要闡述一个如此复杂而且范围广闊的問題，当然就不可能写得通俗。然而，作者还是力图在闡述所有的材料时儘少地牽涉到数学工具，而把主要的注意力放在这些或那些原理的物理意义上。这样的叙述无法強求其完全，书中所引的数据和具体实例主要只是为这些或那些原理提供一些例証而已。

分子物理性質的研究恰恰應該在化学結構理論的基础上进行。可以完全肯定地断言，分子物理学是这个理論的进一步的发展。

我們曾试图从上述的原則出发来研究分子物理学。

近代分子結構学說中的重要問題之一是原子相互影响的問題，尤其是那些彼此不是直接借价力結合的原子。用物理方法来研究這個問題是十分重要的。因此，本书用相当大的篇幅討論了这个問題。

分子結構及其物理性質的研究本身絕不是目的。这些研究的最終目的首先在于闡明化学反应能力，在于創造有意識地控制化学反应的可能性。因为这本书談的是分子物理学，因而就几乎不涉及这些問題。在这个意义上本书應該只能看成是理論化学的一个入門。

第十四章“复杂分子的发光”的大部分是白俄罗斯苏维埃社会主义共和国科学院院士 Б. И. 斯杰潘诺夫写的。

最后，我对所有读过本书手稿并提出许多宝贵的批评意见的同志表示衷心的感谢。

M. 伏肯斯坦

(沈文建译)

• • •

目 录

原 序	
第 一 章 化学結構理論	1
化学与分子結構	1
布特列洛夫的化学結構理論	3
相互影响的問題	6
分子的結構和物理性質	8
分子的物理学理論方法	11
第 二 章 Д. И. 門捷列夫周期律及微粒子的性質	16
Д. И. 門捷列夫周期律	16
光的本性	19
电子的性質	23
光与电子的衍射	23
实物的波动性	25
薛定諤波动方程	28
最简单系統量子力学	31
原子中电子的能量	34
原子中电子的性質	38
多电子原子	43
Д. И. 門捷列夫元素周期系及原子結構	46
第 三 章 化学鍵的本質	52
引言	52
鍵的类型	53
晶体中的离子鍵	56
离子型分子	59
同极鍵	62
同极鍵的理論	64
理論的物理函义	69
价	74
原子的价态	77

价的方向性·····	79
杂化·····	81
定位电子对法和化学結構理論·····	84
分子軌道法的概念·····	85
鍵的极性和电負性·····	90
第四章 分子的空間結構·····	93
气体分子运动論中分子的大小·····	93
原子对伦琴射綫和电子波的散 射 作 用·····	95
自由分子对伦琴射綫和电子波的散 射·····	97
晶体的結構·····	99
分子中的原子間距及鍵角·····	106
某些分子的結構·····	115
內旋轉及旋轉异构体·····	121
分子的对称性·····	125
不对称分子·····	127
立体化学的基本原理·····	133
分子的大小及表面現气·····	135
第五章 多原子分子中的化学鍵·····	137
多原子分子的能量·····	137
鍵能及不以价鍵連結的原子的相互作用·····	139
共軛鍵·····	148
苯与芳香族化合物·····	151
多原子分子的量子化学·····	157
共軛系統与芳香族系統·····	160
电子共振理論及中介論·····	164
公共化 π 电子的性質和分子的金属模型·····	167
分子中电子的分布·····	174
电子密度、鍵級及自由价的指数·····	182
有机化合物的反应·····	186
单鍵的共軛·····	188
絡合物的結構·····	191
第六章 分子的电学性質·····	199
介电常数·····	199
分子的极化度·····	202

极性分子	204
分子的偶极矩的测定	208
分子的偶极矩	210
偶极矩以及原子和键的相互作用	212
偶极矩和分子的内旋转	216
在交变电场中物质的介电性质	218
液体和晶体的介电性质	221
分子间相互作用	225
分子中内旋转的阻碍	232
吸附	233
氢键	234
液体的性质	237
第七章 分子的光学性质	242
分子光学	242
光的折射现象和色散作用	242
克分子折射度	247
克分子折射度和键的相互影响	253
离子折射度	255
光的散射	260
极化度的各向异性和散射光的去偏振作用	262
极化度的各向异性与分子结构	265
光被液体和晶体散射的情形	267
瑞利线的精细结构	270
光的联合散射	275
电致双折射	280
光学价图式	284
天然旋光性	287
旋光性和分子结构	294
第八章 分子的磁性	301
物质在磁场中的行为	301
反磁性	302
顺磁性	305
分子的反磁性	307
反磁磁化率的各向异性和芳香族化合物的结构	309

原子和分子的順磁性	313
磁共振	316
絡合物的磁性質	320
磁光現象	321
第 九 章 双原子分子的光譜	328
分子光譜	328
双原子分子的振动	330
振动的非諧性	333
双原子分子的轉动	334
紅外振动光譜	336
轉动及振动-轉动紅外 光 譜	341
联合散射光譜	345
同位素分子的光譜	350
仲氫及正氫	351
双原子分子的电子状态	353
电子-振 动 光 譜	355
分子的离解及鍵的本性	359
联合散射譜綫的强度及其与电子光譜的关系	361
离解能的測定	363
預离解与漫射光譜	366
电子光譜的轉动結構	368
火焰、恆星及行星的光譜	369
第 十 章 多原子分子的振动和轉动	371
导論：耦合系統的振动	371
振动的对称性	372
振动的力学	374
XY_2 分子振动的計算	376
分子的簡正振动	379
动力系数	382
飽和碳氢化合物及其衍生物的分子	384
振动的特性	387
振动頻率 and 化学鍵的本性	391
振动光譜、异构作用和互变异构作用	396
振动光譜和旋轉异构化作用	398

振動光譜和分子間的相互作用	400
分子間的振動	402
氫鍵的光譜	404
振動的非諧性	406
氨分子中隧道效應	408
振動光譜的強度和偏振作用及對稱性質	409
振動光譜中強度和偏振作用理論	414
在聯合散射光譜中的“反常”強度現象	421
分子的光譜分析	423
多原子分子的轉動	425
分子的射電波譜學	426
第十一章 物質的熱力學性質與分子結構	430
統計和	430
振動統計和	435
分子的能量	436
熱容和分子結構	440
焓和自由能	441
內旋轉	445
第十二章 化學反應理論的某些問題	449
化學反應速度	449
活化能	451
過渡狀態或活化狀態	455
分子的電子結構和反應速度	459
化學反應的過程	463
應用示踪原子研究化學反應	467
第十三章 多原子分子的電子光譜	471
引言	471
有機化合物的吸收光譜	474
電子吸收光譜的結構	477
化合物的顏色	480
多烯烴的光譜	485
電子光譜中的偏振作用	491
分子晶體的電子光譜	494
稠芳香族化合物的電子光譜	497

分子間的相互作用对电子光譜的影响	501
分子光譜分析	502
第十四章 复杂分子的发光	505
原子和分子的发光	505
复杂分子的基本特性	506
复杂分子的吸收光譜和荧光光譜	509
荧光衰减定律, 激发状态的持續時間和荧光的量子产額	513
外来物质引起的荧光猝灭	518
偏振发光	520
发光的浓度猝灭和浓度去偏振	522
发光的分析应用	524
第十五章 大分子的結構及物理性質	527
高分子化合物	527
橡胶的热机械性質	528
类橡胶弹性的分子运动論	531
聚合物中的阻碍內旋轉	536
綫型聚合物的結構	539
綫型聚合物的旋轉异构理論	540
聚合物的三态	544
聚合物的光弹性	546
聚合物的光譜	549

第一章

化学结构理论

化学与分子结构

分子结构是近代自然科学中的主要问题之一。研究分子的结构和性质，我们可以了解各种各样的化学的和物理学的现象。在生物化学中分子的结构与性质的知识也是必要的。

分子结构的问题最初是由化学提出的，并且化学也找到了解决这问题的良好途径——确定分子结构的途径。化学的历史在很大的程度上是我们认识原子和分子的发展史。恩格斯说：“化学中的新时代是从原子论开始的”¹⁾，而实际上，只有在了解原子组成分子的规律的基础上，理论化学才得以发展起来。科学的对象不是这种或那种不运动的物体——这种物体在自然界中是不存在的，而是运动和发展着的物体；科学是物质的一定运动形式在人类意识上的反映。化学变化的特征是原子及分子间相互影响的特殊过程，在大多数情况下，过程导致新分子的生成。化学正是研究这些过程——化学反应及其与物质结构的关系。化学研究方法的特点是由化学过程的特殊性所决定的，它与应用在物理学上的研究方法有本质上的差别。

在化学的历史发展的早期就已经有了物质的原子-分子结构的概念。但是十分明确的概念是 M. B. 罗蒙诺索夫首先提出来的。罗蒙诺索夫他是把化学科学化的创始者之一，揭露了燃素说是毫无根据的。在罗蒙诺索夫发现物质守恒定律以前，任何有关原子-分子的概念是停顿不前的。早在1739年，罗蒙诺索夫在其第一篇学位论文“关于混合体的区别”中，就已经给出原子-分子学说的基本概念。在这篇文章中罗蒙诺索夫写道：“混合体是由密集在一起的微粒组成的……”；“如果微粒的质量、形状或结合的关系不同，则所组成的混合体就不一样……”；“一切可观察到的物体都是由微粒组成的；一切可观察到的物体都是混合体”²⁾。

在罗蒙诺索夫的著作“关于感觉不到的物体微粒”中，也提出了同样明确的观点。

1) 恩格斯，自然辩证法，人民出版社，1955年，248页。

2) M. B. Ломоносов, Полное собрание сочинений т. 1 Изд. АН СССР М.-Л. 1950, с. 31, 35.

在“数学化学初步”这本著作中,罗蒙諾索夫給化学的本質下了非常明确的定义:“化学的理論部分是对混合体的变化的哲学認識”¹⁾(重点是我加的——伏肯斯坦)。

罗蒙諾索夫虽然正确地理解了原子-分子学說的基本原理,但还没有掌握足够多的实验資料以准确地解决“混合体”的結構問題,即分子結構問題。

实验事实的累积使化学得出一个重要而又特殊的量的概念——化合价。道尔頓发现的倍比定律,以及随后在給呂薩克、阿佛加德罗、劳伦和热拉尔的作品中关于分子概念的发展工作在这里起了主要的作用。在他们的工作中把分子看作是由单质的原子組成的,是物质化学性质最小的体现者,这些工作使理論化学得到最大的成就——建立門捷列夫周期律。門捷列夫的发现就是建立原子的物理及化学性质(当时已知的和未知的事实),首先是它們的化学价的联系的普遍規律的发现。門捷列夫不但概括和說明了已知的現象,并且指出将来預言新元素的性质的方法。

十九世紀是化学蓬勃发展的时代,是实验上和理論上发现最卓越的时代。在几十年間有机化学发展到可能以十分具体的方式建立有机結構的問題。在无机化学中也产生同样的問題。

問題的复杂性鮮明地表現在十九世紀伟大的化学家热拉尔对它的态度上。在布特列洛夫的名著“理論观点发展概論”²⁾中指出热拉尔的观点。一方面热拉尔設想分子具有确定的結構,确定的构型。在一切場合下热拉尔正是在这意义上应用“构型”这术语的。

另一方面,热拉尔认为,这結構、这构型是不能借化学方法認識的。根据布特列洛夫的話:“热拉尔否定根据物质的化学性质以断定其結構的可能性。他认为化学現象仅当物质变化时,即物质不存在时才产生,因此按照他的說法,化学的特征只使我們有可能知道过去与将来的物质。

“不同的物质在不同反应中生成同一物质的情况使热拉尔更进一步指出,根据物质生成的方法作出关于其构型的結論是不可靠的”。

在布特列洛夫时代以前的其他伟大化学家也站在同样不可知論的立場上。如古柏认为,应用化学研究方法一定不能对分子中原子相对排列得到明确的概念。

在化学所研究的分子相互作用的过程中,反应开始前存在的分子由于組成新分子而不存在了。相反的,用物理方法(光譜法、伦琴射綫譜法等)来研究分子,被研究的分子沒有发生根本的变化。粗略地說,化学家改变了他們研究的对象,而物理学家則不这样做。但是在化学反应过程中分子的改变同时是它的“解剖”。化学家認識了

1) М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений т. 1 Изд. АН СССР М.-Л. 1950, с. 69.

2) А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, 1951, с. 18.

被研究物质的化学反应,找到了它的合成方法。正是这样,化学方法使人们能够详细研究分子的结构。化学家不但能够破坏分子,而且能够重新制造它。通过物质的过去与未来,能够认识它的现在。从上面的叙述很明显可以看到,这种知识绝不是不重要,而探求它的方法是非常困难的。化学结构理论已经解决了这问题,它是了解有机化学的许多秘密和分子结构的钥匙。

布特列洛夫的化学结构理论

十九世纪中叶有许多学者首先是凯库勒和古柏,从不同的道路出发,向建立化学结构理论前进,但是完整与彻底地建立这理论的功绩是属于布特列洛夫的。布特列洛夫在理解理论化学基本规律性及创造性地应用它的方面,与他的先贤有显著的差别。就象人们不管洛伦兹和普恩卡莱工作的卓越意义,而把爱因斯坦当作相对论的建立者一样,我们应该认为化学结构理论的创始者是布特列洛夫,而不是凯库勒和古柏。

布特列洛夫理论的基本原理首次在他的论文“关于物质的化学结构”(1862)中作如下的阐明:“复杂微粒的化学性质决定于其组成部分的化学本质、它们的量和化学结构”¹⁾。在这论文中布特列洛夫给化学结构下了如下的定义:“物体中每个化学原子都参加这物体的组成,并以一定大小的化学力(亲和力)相互作用,从这意义出发,我们称化学结构为这种力的作用的分佈,由于这种分佈,化学原子直接或间接地相互影响,而结合成化学粒子”。

因此,布特列洛夫认为物质的化学结构是它的一切化学反应的原因。分子的结构决定了它的化学性质。所以研究分子的化学性质可以知道它的结构。布特列洛夫指出了这种研究的具体方法。这方法首先是化学合成。

在布特列洛夫以前化学研究的主要方向是分析。热拉尔写道²⁾:“毫无疑问,化学家在一些情况下可以把含碳的微粒复杂化,由两个或三个生成一个新的化合物;但是这种组成的方法是很少成功的,而且不象把复杂微粒分解为十个,二十个,三十个及更简单的微粒那样实用”。

这个方向对于确定分子结构的可能性有很大的限制。首先元素分析只能给出分子的实验式——在这里结构的特征几乎没有表现出来。

有机化学的新时代提出化学合成是研究结构的主要方法。正是由于合成,有机化学才成为辽阔无边的知识领域,增进人类幸福的最宝贵的新资源。化学合成的成就具有巨大的理论意义,很明显,它说明了人类认识客观自然规律以及应用这些规律

1) А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, стр. 72.

2) Ш. Жерар, Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб., 1859, с. 167.

的无限性。恩格斯引用茜素的合成——应用人工方法制成的茜素染料——作为驳斥康德的不可知論的令人信服的例子,在这意义上絕不是偶然的。恩格斯写道:“在动物植物躯体上所形成的种种化学物质,当有机化学还没有开始把它们——制造出来时,便始終是这类‘自在之物’;而当有机化学已开始把它们——制造出来时,‘自在之物’就变成了为我之物了。例如……茜素”¹⁾。

很明显,分子内部结构的特征能够最准确地表现在它的建立过程中,而不是分解过程中。我們引用布特列洛夫的話:“关于物质的化学结构的結論最好是根据其合成方法的研究,并且首先是根据在較低温度下并且可以注意到把化学质粒逐步复杂化的条件下完成的合成的研究”²⁾。合成的主导作用的确定以新的方式說明了分析的可能起的作用。布特列洛夫写道,“另一方面,分析反应也可以帮助确定分子的结构。例如,如果分子受到任何小能量的影响都会发生分解,那末必須認为分离出来的最簡單物质或它的基,是处于准备分解的质粒中”³⁾。

布特列洛夫从结构理論的观点,即从每个分子具有完全确定结构的观点出发以討論化学合成和分析,从而消除了仿佛是不可穿透的烟雾,这种烟雾在他的同时代人的头脑中掩盖了化学反应的秘密。事实上,布特列洛夫以前的观点(最突出的代表是热拉尔),对于同一物质在不同的反应中給出不同的式子。根据热拉尔和其他化学家的不可知論观点,这些“反应式”只是物质相应反应的符号,但是并不表现它的真实结构。相反地,布特列洛夫的指导思想和深刻的唯物观点認为应用在结构理論中的结构式是有现实意义的。“反应式”可以有許多个,而结构式只能有一个,因此,分子的结构,象人的組織器官的结构一样,是有具体的现实性的。关于这一点,布特列洛夫說明如下:“如果現在试图确定物质的化学结构,如果我们成功地用式子来表示它,那末这些式子虽然还不是完全正确的,但是在一定程度上是真正的合理的式子。在这个意义上,每个物体只能有一个合理的式子,而当物体的化学性质与其化学结构的关系的普遍規律发现后,那末这式子应该表现出物体的所有性质”⁴⁾。

很明显,在談到关于合理式子时,布特列洛夫所指的是分子真实结构的反映。不应该把合理式子这个概念和用近代化学中有限的表示方法写出来的结构式相混。布特列洛夫所談的合理式子是要能反映物质的化学结构和它的一切性质的。但是,一般的结构式也具有深刻的、唯物主义的意义:它是不完整的(这是由于我們的知識在其每个发展阶段都具有相对真实性和由于表示方法的局限性),但是,它是客观现实

1) 恩格斯,馬克思恩格斯文选,苏联外国文书籍出版局,1955年,第二卷,363頁。

2) A. M. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, с. 73.

3) 同上。

4) 同上。

的真实反映。布特列洛夫对结构式的理解与凯库勒和古柏不同。布特列洛夫写道：“凯库勒关于原子在空间中的位置绝不能用平面图表示的看法是很难令人同意的；要知道，空间点的位置可用数学式子来表示，因此当然就应该希望支配化合物的组成和存在的规律有一天将表现在数学式上，……如果原子实际上是存在的，那末我们不明白，为什么会象古柏所想象的、所有企图确定原子的空间排列是徒然的？为什么未来不会使我们提出类似的定义呢？”¹⁾。

在这里布特列洛夫预见到立体化学——关于分子的性质与空间结构的科学的出现。现在我们知道，这个预测已完全被化学和物理学的进一步发展所证实了。

在布特列洛夫及其后继者的手中，化学结构理论是有机化学、特别是有机合成的有效工具和真正的理论。结构理论直接解释了同分异构和互变（异构）现象，化学的基本规律性和概念，例如同系物的概念。在结构理论的指导下，布特列洛夫实现了新的合成，这些新合成是可能的这种思想在结构理论产生以前的概念领域里是不会产生的。同分异构现象的解释是结构理论具有决定性意义的成就，因为应用任何其他方法以解释同分异构现象是不可能的。

科学理论的意义的一个重要标志是它的预见性。概括并解释已经确定的事实后，真正的科学理论要能预见新的事实。一切可能的同分异构体的数目和类型的科学预见是结构理论的伟大成就。

布特列洛夫得出具有更广泛意义的科学预见。他把化合物理解为动的系统，它的一切组成部分都处于不断的运动中。上世紀的科学还没有直接研究这种运动的方法。化学尤其是物理学的最近发展，完全证实了这些概念的正确性。它们在思想上的意义是很大的。在分子结构的领域中，实际上它们说明了辩证唯物主义的普遍原理——物质是处在不断运动和变化的状态中的。布特列洛夫对化学物质的观点具有这种特征。他写道，“我只要提醒一下就够了，现在我们不把化合物看成任何死的、不动的东西；相反地，我们认为它内部的最小微粒在不停地运动着，这些粒子之间的相互关系应该不断地变化着……”²⁾。

这些原理已被具体化地应用到个别的问题上。谈到关于同分异构现象，布特列洛夫这样写道³⁾：“我们可以直截了当地说，含有相同基本粒子和数量上相同的物质可以是不同的，这是由于在不同情况下这些组成部分的原子间运动的相互关系的分布是不一样的”。

1) А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, 85—86 頁。

2) 同上书, 412 頁。

3) 同上书, 431 頁。

关于分子内部的不断运动,关于分子内相互影响的动力性质的深刻意义,使布特列洛夫解释了互变(异构)现象。

化学结构理论是属于有机化合物的,但是它具有普遍的意义,因为这概念也是无机物结构的近代知识。实际上,维尔纳的络合物理论是以化学结构理论的普遍原理为基础的。

相互影响的问题

布特列洛夫认为直观地表示分子结构的问题是次要的。他写道¹⁾，“建立首要的问题后,现在讨论次要的问题(关于写式子的问题)就不是多余的了。如果记住,问题不是在于形式,而是在于本质、概念和思想,并且考虑到表示同分异构物的式子在逻辑上应该反映出现在的质粒,即表示在其中存在的某些化学性质,便不难相信,每种标记方法都是好的,只要它能方便地说明这些方面”。

应用两种类型的符号——化学元素符号和价键——的表示法是最普遍采用的图示法。大家知道,这些非常简单的标记足以表示大量化合物的结构,并且直观地说明同分异构和互变(异构)现象。毫无疑问,化学中采用的表示法是很有价值的,因为借助于这方法表明了分子中原子间的真实的相互关系,表明了客观的、最主要的价键相互作用的分配。但是,不能用写结构式的方法来取代化学结构理论。

化学结构理论是关于分子中各组成部分的相互作用、关于分子的结构与其任何物理及化学性质的联系的包罗万象的学说。

化学结构理论中所采用的分子结构式,借助于价键只反映出原子的价键相互作用。在许多场合下这些相互作用是有决定性意义的,化学结构式——“价键式”(即价键相互作用的图解)——很好地反映出分子的真实性质。例如,“价键式”充分地表达了同分异构现象。但是分子中原子间的相互影响并不限于这些相互作用,化学结构理论充分地考虑到所有的相互影响。许多化合物的性质不能用“价键式”——根据一般方法写出来的结构式——表达出来。

有时候把化学结构理论和写结构式的方法混为一谈。这种混淆引起极严重的后果,在简单的问题上引起混乱并把研究者引入迷途。

崇拜“价键式”——写结构式的方法——引起重大的错误。举例说,反映苯的性质的最好“价键式”是凯库勒式,但是,大家知道,苯的真实性质与这式子矛盾。在苯分子中没有单键和双键的交替——所有6个C—C键是一样的。因此,在这种情况下便不能采用通常表示结构式的方法(根据这方法,一切类型的化学键可以用同样的价

1) А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, 455 页。