

自然科學小叢書

力 合 化

水島三一郎著
舒貽上譯

王雲五 周昌壽主編



商務印書館發行



自然科學小叢書

化 合 力

水島三一郎 著
舒 貽 上 譯

王雲五 周昌壽 主編

商務印書館發行

化合力

今日吾人既知之物質，爲數之多，不可勝數。然此等物質，苟憑化學工作，一爲之分解，則其所由成立之成分，僅居意外之少數也，明甚。故將此種成分稱爲元素，計其種類，則九十有餘耳。

化學上之實驗研究，行之已久，因此之故，吾人藉令遇有頗形複雜之物質，亦能知其究由此等元素如何結構而成，固已。然某種元素，果因何故，乃與餘者化合而作一新物質，易詞言之，即關於化合力本體之問題，則洎乎最近，猶未能答焉。

前於十九世紀，吾人既視物質之分子爲質點，復以力學之原理，研究分子之運動，結果竟能圓滿說明氣體所示之諸性質。不寧唯是，即熱力學之第二法則，吾人實際因使熱力學函數(entropy)與確率，發生關聯之故，亦嘗得從分子運動說方面，說明之也。然在分子之間，所以恆起化學反應之故，易言之，即元素原子所具化合力之問題，則迄今依然視爲神祕，惟有留待今後之研究焉耳。

原子誠爲元素之最小粒子，然此決非物質之終極。至若某元素之原子，則常自然變化，而爲另

一元素之原子。例如鎘之原子，則經種種階梯，遂成鉛之原子。不僅此也，又有以人工方法，進而破壞某種原子者，則爲今所盛行之實驗。而此等原子分解產物之所得者，今已知其終不外乎帶有陰電之陰電子（通常但稱電子）與夫帶有陽電之陽電子（亦稱質子）而已。是以所有一切元素之原子，皆由此二種電子之不同結合而成也，可想而知矣。

假定原子果不外乎陰陽兩電子之結合，則將二原子所以互相吸引而作化合物之原因，求之於電力者，蓋當然應有之嘗試也。然欲達此目的，卻非首先得知陰陽兩種電子於原子內，具有若何之配置不爲功。

至於原子之中心，則有因陰陽兩電子，集於極小處所而成之核。核之周圍繞一集團，僅由陰電子而成者。至此集團內之陰電子數，則就各元素之原子觀之，恆有一定之限制，故於氫則其數爲一，於氦則爲二，於鋰則爲三。此陰電子之數，名之曰原子序數。就原子全體而論，則在電爲中性之物，故核之陽電荷，乃與陰電子之電荷乘以原子序數者相等。

試將所有一切元素，循其原子序數以排列之，即得所謂元素之週期表焉。

第一表 元素之週期表

	(II)								
H ₁	Li	Be	B	C	N	O	F		
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
	Ca	Zn	Ta	Mo	As	Se	Br	Ni	
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Mn	Ru	Rh
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Pd	
Xe	(s)	La	La*	U	Ta	W	Re	Os	Ir
	An	Hg	U	Pb	Bi	Po	Am	U	Pt
Nt	Va	Ra	Ac	Th	Pa	U			

*La =

La

Ce Pr Nd P Sm Eu Gd

Th Dy Ho Er Tm Yb Cp

至於此表，則每一短週期（八箇元素）或長週期（十八箇元素），必有化學上乃全然類似之元素現出。而幾經研究之結果，陰電子集團之構造內，有與此全同週期之變化一事，今已闡明。易言之，即元素之化學性，乃由核之周圍所繞陰電子集團之構造所定者也。

(有原子量相異，而化學上卻又具有全然相同性質之元素，即所謂同位素者存在，此吾人所夙知者。易詞言之，此乃核之質量相異，而陰電子集團之構造全然相等者也。當週期律發見之初，元素乃循其原子量之順序以爲排列，顧其結果，嘗於二三處所，發生逆位。此即因有同位素存在，而發生之情形，故將元素不按其原子量之順序，但依原子序數之順序，以行排列，始得不相矛盾之週期律。)

各週期之始，皆有稀有之元素 (He, Ne, Ar, Xe, Rn) 存焉。凡此皆化學上全不活潑之元素也。故此等元素所有之陰電子集團構造，必極安定無疑。而實際此事乃從光譜之研究，亦得直接證明者。因而所有其餘元素之原子，皆有欲取此種安定構造之趨向一事，乃不難於想像之事耳。例如週期表內，凡稀有元素之前一位元素，恆有一鹵素元素 (F, Cl, Br, I) 存焉。故其原子若從外部取一電子，即能變成與稀有元素同樣安定之構造。凡鹵素所以動輒即可變爲一價陰離子之理由，端在乎此。不寧唯是，稀有元素之次一位，必有鹼族金屬 (Li, Na, K, Rb, Cs) 又於次二位，則有鹼土族金屬 (Be, Sr, Ba) 存焉。故此等金屬元素，分別放出一或二電子時，即得變成安定之構

造，故鹼族金屬元素有欲變成一價陽離子之傾向，又鹼土族金屬元素有欲變成二價陽離子之傾向一事，皆能由此說明之也。

唯其如此，故鹼族金屬若與鹵素相遇，則自前者之原子，立即有一電子移入後者之原子。夫如是所生之鹼性陽離子與鹵素陰離子，則根據靜電學顧羅姆之法則而相吸引，以造鹽之分子。吾人既從別項研究得知，鹼性鹽內兩離子中心間之距離，大致恆為 10×10^{-8} 公分。故若鹼性之鹽，果如上述，恆由於離子之結合而成立者，則於其分子內，恆有電子之電荷大小相等之陰陽兩電，於此距離，以行對立也，必矣。雖然，電子之電荷，卻與 4.77×10^{-10} 靜電單位相等，故此鹽之分子所具有之電能率，即電荷與陰陽兩電之距離二者相乘之積，則等於

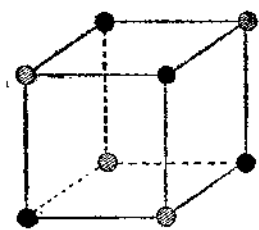
$$4.77 \times 10^{-10} \times 2 \times 10^{-8} = 10^{-17}$$

此數實與吾人由分子線實驗所求得之鹼族金屬鹽電能率之大小，頗能一致。然欲施行正確之計算時，則一離子因別離子之故所受之分極影響，亦須加入考慮，自不待言。

此分極問題，頗為複雜。然在結晶之具有等方性離子配列者，吾人卻能避此難點。何則，就此種

情形言，隣近離子對於某一離子之影響，適與反面所有離子之影響完全相殺故也。是以於此情形，則將分極置諸度外而行之精密計算，自亦不無關係，若是之理論的考察果得憑實驗有所證明否？苟欲試驗，卻有一適宜之情形在焉。例如 NaCl 類結晶之構造，因 X 光線分析之結果，業經有所闡明。因而於此結晶內， Na^+ 離子與 Cl^- 離子，既從顧羅姆法則而相吸引之後，究有幾許之能 (energy)，自能易行

計算。不寧唯是， Na^+ 離子與 Cl^- 離子，不論如何吸引，終亦不能無限制以行接近，此則緣於二者一經接近，即有驟然增加之反撥力之故。至此反撥力，乃憑博隆之研究，業經闡明者，然若結晶構造業經知之甚悉，則基於此之能 (energy) 果為幾許，亦能計算而知之也。此引力之能，與反撥力之能，既經依照代數方法相加者，即與結晶所具之能，完全一致，抑即所謂格子能 (lattice energy) 是也。就各種鹼族金屬算得之格子能量，分別記之於下表之計算值項下。吾人卻又能用絕不相同之別項方法，即由於種種實驗值之組合，以求格子能，記之於同表之實驗值項下。以言計算值與實驗值



NaCl 之結晶構造 ● Na⁺ 離子 ● Cl⁻ 離子

之一致，固足以令人十分滿意者也。唯其如此，故欲說明所謂無限大分子之結晶內各原子之結合
力時，能以其電的構造所可發生之電力，爲之說明也必矣。

第二表 格子能（大卡）

計 算 值	F		Cl		Br		I	
	實驗值	計算值	實驗值	計算值	實驗值	計算值	實驗值	計算值
Li	—	250	191	206	178	196	162	182
Na	224	220	184	183	174	177	160	166
K	198	197	166	168	158	164	147	154
Rb	185	189	158	163	151	159	142	149
Cs	172	181	148	157	141	153	138	145

博隆與海真伯爾克^①則又更進而就鹽類分子，計算其分子能M焉。當是時也，卻如前述，因有
離子之分極問題而形複雜，然二氏則依光譜之研究，以解決之矣。以言鹽類自結晶狀態，移作由單

① Z. f. Physik, Vol. 23 (1924), p. 388.

分子而成之氣態時，所起能之變化，則與昇華熱 S 相等，故吾人又能將此分子能，作為該物質所造結晶格子能 U 與昇華熱 S 兩者之差，以表現之也。格子能既能用如前述之方法求出，而昇華熱則又能由實驗直接以求之者。至於第三表，則 M 與 $U-S$ ，皆就鹼性鹽類有所表示，顧兩者之所示，殆無二致焉。

第 三 表

U-S		U-S		U-S		U-S	
M		M		M		M	
NaF	140 161	KF	125 140	RbF	126 132	CsF	117 129
NaCl	137 139	KCl	115 124	RbCl	113 119	CsCl	105 115
NaBr	136 133	KBr	113 120	RbBr	110 115	CsBr	101 110
NaI	135 126	KI	108 113	RbI	105 110	CsI	97 105

由是觀之，至少鹼族金屬之於鹵素鹽，則不論在結晶內，抑在單一分子內，皆能視原子間之合力為電力，以資說明者也。易言以明之，即在化學現象之說明上，凡與餘者有別而作另一因子存在之合力，皆可包括於電力之中矣。

雖然，此種思想，果得適用於所有一切之情形否？例如意謂 H_2 , O_2 , N_2 等之分子內亦係同原子之一變爲陽離子，餘者則變爲陰離子，而藉電力以爲結合之推想，果爲可能之事否？

以言若是之二原子分子，若係恆爲前述離子結合之物，則該分子非與 $NaCl$ 內之情形同樣有雙極子不可。然從實驗之結果，既知若是之二原子分子，若除特別例外（即如 I_2 ）而外，則雙極子能率皆爲零耳。

幾經研究之結果，今日吾人卻已得知，對於化合力之原因，誠不能不將顧羅姆之電力以外之力，加入思考之中也。所可驚者，此第二力，乃依量子力學之根本方程式，絕無物理化學上之假定，所導出者也。吾人乃稱其結合由於顧羅姆電力者，曰離子結合，又稱其由於次所擬述之第二力者，曰原子結合，以示區別。

對於原子結合之極定性的思想，則自量子力學現有體系完成以前，即有之矣。西紀一九一六年，婁威斯（Lewis）主張對於一原子之結合，恆有二電子發生關係。詳言以明之，若就一種之離子結合而論，乃有一電子將一原子全然放棄，而入於他原子之圈內，夫如是所生之二離子，即藉顧羅

姆電力以行結合者，至於婁威斯之原子結合，則二原子對一結合，分別各出一電子，此二電子即爲二原子所共有，藉以成其化學結合者也。

對於離子結合之思想，乃由柯瑟爾 (Kossel) ①所首倡，且嘗根據此種思想，以行對於化學結合之計算如上所述者。然若逕以婁威斯之原有主張，作爲根據，則若是之定量討論，卻非所能爲也。例如對於極形簡單之化合物，而計算其分子能一事，甚至亦有所不能。至若對於原子結合之定量的說明，則惟有求之於量子力學，舍此則末由也矣。

如前所述， NaCl 等皆能作爲慣行離子結合之化合物，而圓滿說明之矣。不寧唯是，如後所述， H_2 , O_2 等，則又皆能視之爲因原子結合而生之化合物矣。然則吾人果能截然區別一切化合物，斷其屬於離子結合及原子結合二種類中之孰一否乎？例如試就週期表第二列元素之氟化合物



考之，果能在孰一處所，畫其界線否？乎是誠不能也。至此二大種類之化合物間，所有推移變化，卻爲

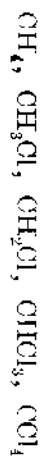
① *Ann. Phys.*, Vol. 49 (1916), p. 229.

全然連續不斷之轉變，若就定性上之關係而論，則吾人固能說明此種情形如次焉。

當計算 N_1 等分子能之際，則舍 N_2 離子與 (二) 離子間之顧羅姆電力而外，各離子因他離子之電場而受分極影響一事，亦非顧及不可，前已略言之矣。此分極即離子所受之歪斜，實不外乎向爲一離子所屬之電子，而又侵入他離子所佔勢力範圍之情形，故若分極長此擴大不已，則結局該電子，勢非對於孰一原子，亦有同等程度之隸屬關係不止，此固吾人所能設想及之者也。本乎斯義，吾人乃能以原子結合，視同離子結合內分極之大極限焉。

若離子結合與原子結合二者之推移變化，全然連續不斷，則通常認爲近乎代表的原子結合之有機化合物內，不拘多少，亦非得以發見離子結合之特徵不可。然實際吾人卻於多數之有機化合物內，得見電之非對稱體，即雙極子存焉。

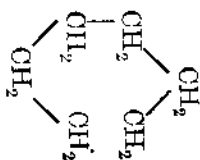
今姑考究甲烷 CH_4 之氯衍生物，以作最簡單之例。



至於 CH_4 與 CCl_4 則 C 與 H，或 C 與 Cl 間之結合，在電固屬非對稱性，然以分子全

體之構造爲對稱性之故，其雙極子能率，卻等於零。至於二者中間所存之三箇化合物，則概行具有 1.2×10^{-18} 靜電單位程度之雙極子能率，已有實測可憑。不寧唯是，視此等化合物內之結合爲離子結合，復以各離子之分極加入考慮，因而算出之雙極子能率，其值竟與此實驗之值結果大致相等^①云。

至於鏈狀化合物之飽和烴，則藉令主鏈變長，又藉令作成異構化合物，顧所實測之雙極子能率之值，卻常爲零。此則理應認爲碳之四箇原子價之方向常保四面體之關係者也。曰環己烷

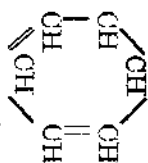


，曰以甲基 CH_3 取代其氫之化合物，顧雙極子能率，則皆零也。故環己烷之六箇

碳，乃仍有四面體之關係者，因而六箇在同一平面上，則非所能也。

① Smyth: Dielectric constants and molecular structure, p. 75.

苯



之情形，卻與此時迥異。以言苯核，則由種種情形，恆被認為有平面之構

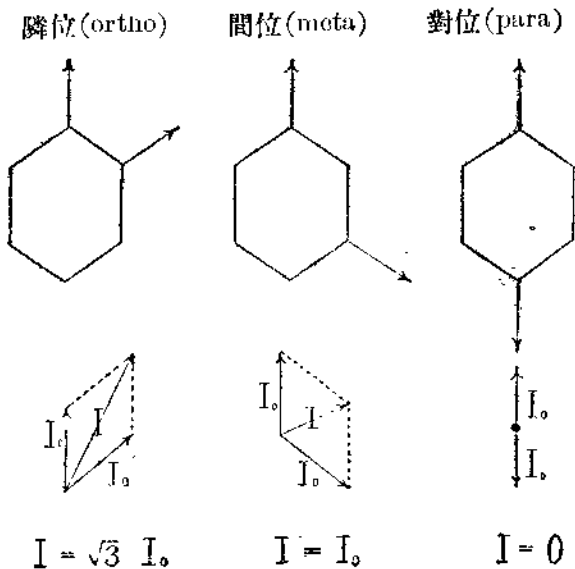
造者，故以一箇甲基取代其氫時，所生之甲苯  則在電得成非對稱性物。至實驗之

結果，則已證明其然矣。至於對位二甲苯  即復以甲基取代對甲苯之甲基立於

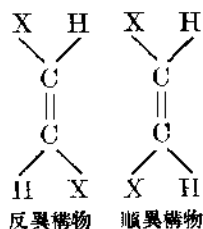
對位位置之氫，而得之物，則其分子必再變成對稱性也，彰彰明甚，固無可疑。然實際所就此測定之雙極子能率，其值卻為零耳。

以言苯之對位取代物，則大都能率為零。此卻非如以上所述謂其分子一切恆由對稱結合而成之意義，不過因分子全體而有對稱的構造之故，電的非對稱性，恆互相抵消，因而相合云爾。唯其如此，故其異構物之隣位 (ortho) 或間位 (meta) 化合物內，大都顯現相當之能率。不僅此也，設有一方向量 (vector) 與一取代物內之雙極子能率，大小相等，至於二取代物之隣位異構物，則此方向量成為二箇 90° 度之角，於間位異構物，則為 120° 度之角，於對位異構物，則為 180° 度之角，夫

如是所能求得之合成方向量，設其值與由實測而得之能率值，大略相等時，則其關係如次：



同是之現象，於乙炔之順、反（cis, trans）異構物，亦復有之。當是時也，反異構物，則以分子全體成爲對稱性構造之故，如苯之對位二取代物之情形，能率爲零。至於順異構物，則有大能率生焉。



由是觀之，分子構造與其雙極子能率之值，乃有極饒興味之問題，存乎其間，固無論已，然此卻非是篇之本論，故適可則止，不必多言。總之，有機化合物內，亦復得賂電之非對稱性存在，而其存在則由於雙極子能率之測定，得有確實證明，且在某種情形，則就分子全體言，能率縱令爲零，但仍應有互相抵消而合之部分能率存在，此等事理，茲則略有所述耳。

吾人至是，依照順序，理應進而論述原子結合，應如何自量子力學之立場以爲說明之問題矣。爲求達此目的，則首先自以關乎量子力學其物之紀述爲必要，顧此苟無相當之數式以資輔助，卻