

中級科学技术丛书

现代化学键理论浅说

G. I. BROWN 著

張式之編譯

江苏人民出版社

中學科學技術叢書

現代化學鍵理論淺說

G. I. BROWN 著

張式之 編譯

江蘇人民出版社

A Simple Guide to
Modern Valency theory
BY
G. I. Brown B. A. B. sc.
Assistant Master Eton College
third impression 1955
Longmans Green and Co
London Newyork Toronto

化学科学技术丛书

現代化学鍵理論淺說
張式之編譯

江苏書刊出版營業許可證出〇〇一號

江苏人民出版社出版
南京湖南路十一號

新华书店江苏分店发行 江苏新华印刷厂印刷

开本 787×1092 耗1/32 印張 4 13/16 字數 105,000

一九五八年六月第一版

一九五八年六月南京第一次印刷

印數 1—9,000

譯 者 的 話

這本書是根据 Longmans 在 1954 年印行的 A Simple Guide to Modern Valency Theory 翻譯的。作者为 G. I. Brown。

原著的第十章 (Simple Examples of Resonating Molecules) 以及第六章的 1. (The Conception of Resonance) 和 2. (The Importance of Resonance) 兩节所述共振論，是屬於唯心主义的，因此譯者將其刪去了。

此外，原著的其他章节中有关共振論的字句，譯本中也一律作了必要的刪改。例如譯本在第六章的 § 1 中，則根据基列耶夫的物理化学来論述共价鍵的形成；又如在譯本第六章的 § 5 中，則参考涅克拉索夫的普通化学教程来論述共价鍵的极性。而在原著中，共价鍵的形成和共价鍵的极性都是引用共振論来論述的。

原 序

这本书的作者以为化学教科书中所作关于化学键的论述与专门论述化学键的比较高深的书籍之间有着悬隔，企图用这本书来作为桥梁，使其沟通。

这本书意在供给中学高年级学生、大学一年级学生，以及关心现代化学键理论的发展而没有功夫学习比较高深的书籍的年纪较大的化学工作者参考之用。

这本书取材简单、扼要，而且主要是定性方面的；数学的考察和实验的细节都精简到最低限度。目的是将现代化学键理论作一般的说明，使读者易于掌握，并希望有助于读者对全部化学能得比较充分的了解。

西治维克(Sidgwick)和鲍林(Pauling)对于现代化学键理论的发展，贡献很大，这本书常常引证到他们的著作，我在此对他们表示衷心的感谢。并非常感谢我的从前的导师苏登博士(Dr. Sutton)对于我不断的关怀和帮助。但是这本书中如果有错误和缺点，由我个人负责。

目 录

第 一 章	緒論·····	1
第 二 章	原子結構概要·····	8
第 三 章	原子中核外电子的排布·····	13
第 四 章	化学鍵·····	23
第 五 章	电价鍵·····	40
第 六 章	共价鍵·····	64
第 七 章	配价鍵·····	88
第 八 章	实验方法·····	103
第 九 章	晶体和分子的内部大小·····	116
第 十 章	氫和氫鍵·····	124
第十一章	分子軌道·····	130
附 录	氫原子中穩定状态的半徑和能級·····	139

第一章 緒 論

§ 1. 化合价的重要性

研究化学,特别是研究无机化学,很快就揭露出不同化合物的广泛种类和巨大数目。就学校中的水平說,化学学习往往会下降为一种企图学习不相关的事实似乎无穷尽的目录。一般地說,学生能够抓住的綫索是很少的,其结果要获得真正的了解是困难的。

近年来,对于获得化学反应的更基本的了解,有了巨大的进展。在过去,論述化学反应大多是实验方面的。例如,已知物质A与物质B化合而生成物质C,发生这一反应的条件相当细致地研究出来了,就认为是物质A、B和C的特性。但是,A与B为什么会化合而生成C,怎样化合而生成C,为什么A、B和C的性质各是那樣的,以及为什么X与Y就不会化合,所有这些更基本的问题一直到最近还没有解答,虽則并不是沒有提出过。

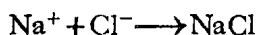
研究这些问题所引起的课题,现在称为研究化合价。这个名词是从原意为力量的拉丁字 *Valentia* 变化来的,化合价所大部分涉及的就是有关各种化学物质的化合能力的研究。

● § 2. 二元学說

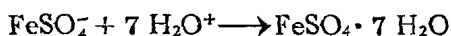
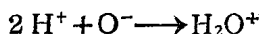
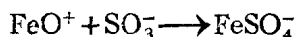
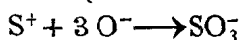
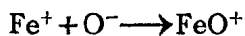
在解释已知事实方面有一定成就的最早的化合价理論,是柏齐利阿斯在 1812 年提出的。正如它紧随着 1800 年伏特

电池的发现以及新发现的电解早期实验的结果，这个学说是具有电的本性的，这也就不足为奇了。

当电解时，不同物质出现在两个极上，因而柏齐利阿斯就对每种元素的原子分配给一种电性，这样，有些原子带正电荷而有些原子带负电荷。他说带不同电荷的原子会起化合作用，例如，带正电荷的钠原子与带负电荷的氯原子会生成氯化钠分子：



要解释更大分子的形成，只须假定相反电荷的不完全中和，这样，例如水合硫酸亚铁就是按照下列过程而形成的：



按照这个学说，分子中的原子被电的吸引力保持在一起，这种观念仍然是现代化合价理论的主要部分（参看第四章 § 3）。

§ 3. 类型学说

利用从组份原子生成后保持在化合物上的残余电荷这一观念，显然二元学说是可能作可观的引伸的。但是，当有机化学在十九世纪中叶和末叶发展起来之后，柏齐利阿斯的理论就不得不被杜马在 1839 年首创的类型学说所替代。

二元学说不能解释化合物中假定为阳性的原子却可以被假定为阴性的原子所替代，而又不大改变化合物的性质。有如醋酸和氯代醋酸，或高锰酸和高氯酸，都并非不相似的，虽

則按照二元學說，氫原子或錳原子是根本不同於氯原子的：

CH_3COOH 醋酸

HMnO_4 高錳酸

CH_2ClCOOH 氯代醋酸

HClO_4 高氯酸

再說，接受了亞佛加德羅的假說，那就很清楚，許多單質的分子是多原子的，例如 H_2 、 O_2 、 Cl_2 ，這也需要一種理論來解釋相同原子的結合才行。

杜馬的觀念如此：化合物有某些基本類型，而這些類型中的任何元素或元素群可以當量對當量地被另一元素或元素群所替代。威廉孫和熱拉爾發展了這個理論，熱拉爾提出了四種類型，將已知化合物分配到每一類型，示例如下：

氫型	氯化氫型	水型	氨型
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \} \text{N}$
烴類，例如 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \}$	鹵代烴類，例如 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \}$	醇類，例如 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$	胺類，例如 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \} \text{N}$
醚類，例如 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{array} \}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Br} \end{array} \}$	醚類，例如 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \} \text{O}$	鹽胺類，例如 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \} \text{N}$
酮類，例如 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \}$		羧酸類，例如 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$	

又一次，這個理論顯然也可以包括巨大數目的已知化合物了，特別是當復型（威廉孫）、雜型（開庫勒）和更多的簡單類型被引入以後。

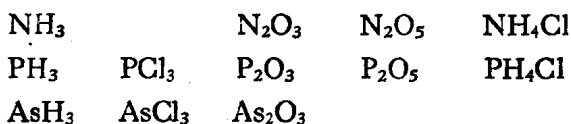
這個理論在有機化學領域中是非常成功的，並且事實上已經發展成為同類系的觀念。它的主要重點是放在分子的結

構上的。而二元學說則着重于化合質点的本性，較多于它們在分子內部的排布。

在這兩種敵對理論的代表人物之間，持續了長久的激烈的論爭。雖然當電的觀念由于阿累尼烏斯在 1887 年和以后的工作而居于前列時，二元學說又重新抬頭，但是現在覺得，這兩種學說所涉及的是不同種類的化合物。一般地說，柏齊利阿斯的觀念加以改進，适用于現在我們所稱的電解質，而杜馬所涉及的則是非電解質。在對這些古老的理論作評價時，必須記住這些理論發生于遠在確定水的化學式是 H_2O 之前，其時原子量還沒有精確測定。

§ 4. 化合價表示成數目

由于已知化合物的數目增多了，它們的化學式知道得更精確了，許多化學式的相似性就成為很明顯了。柏齊利阿斯的擁護者佛朗克蘭在 1852 年首先注意到這一點，特別是在下列氮、磷和砷的化合物中：*



這三種元素總是與某些其他元素的 3 個或 5 個原子化合。

佛朗克蘭提出了這樣的建議，即元素的原子各有其一定的化合能力，這種化合能力決定它將與別的元素幾個原子化合。例如，氮、磷和砷原子各需要某些其他元素 3 個或 5 個原子來滿足它們的化合能力。

這個早期建議引導出用數目來表示元素化合價的觀念，

* 上列化學式都是現代的化學式；其中有些化合物，佛朗克蘭曾經用了與此不同的化學式，但其相似性仍是很清楚的。

这种数目给出元素化合能力的定量衡量。而且选择氢为化合能力的单位,就使得与元素一个原子化合的氢原子的个数,有可能用来作为元素化合价的定义。下列关系的发展又加强了化合价表示成数目这一观念:

$$\text{原子量} = \text{当量} \times \text{化合价}$$

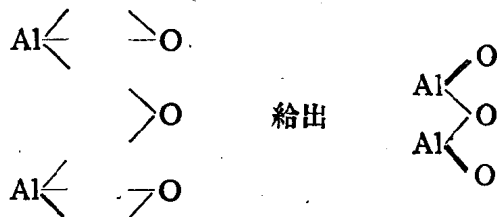
接着便对于元素的化合价是固定的还是可变的这个问题发生许多争论,在某些情况下承认了后一种观点,上述的这句话曾经是而且现在仍然是一个有用的定义。几乎在一切初级化学书中都可找到这个定义,通常是以此来向学生开始介绍化合价这个名词的。对每个原子或根配给了正确的价数(一种或几种),就有可能为许多化合物建立起正确的化学式来。这样,一般说,如果一种化合物的化学式是 A_xB_y , A 和 B 是元素或根,那么

$$x \times A \text{ 的化合价} = y \times B \text{ 的化合价}.$$

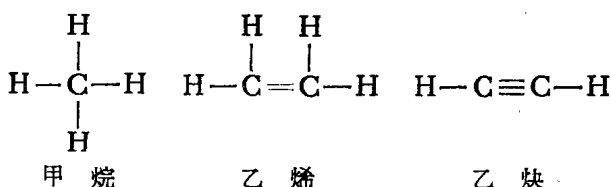
这个基本观念能够形象化地表示出来。只要想象每个原子都有一定数目的臂或钩,它们能各与别的原子的一个臂或钩連結起来。例如镁(二价)有两个臂或钩,氧(二价)也有两个臂或钩,所以一个镁原子就会与一个氧原子化合而成一个氧化镁分子:



铝(三价)有三个臂或钩,因此氧化铝就表示如下:



其他典型的化学式如下：



在最后两个化学式中，已经引用双键和三键的观念来满足有关原子的化合价了。

至于所示价键的本质或它们生成的机构，这些化学式并不提供任何知识。只有现代化学键理论才能解释它们生成的机构，并对键的本质给出许多知识。

化合价表示成数目的观念，虽然是有用的，但必须谨慎地来建立。把上述的化合价的定义应用于氮的氧化物，并将氧的化合价作为2时，还需要假设氮能有从1到5的任何价数：氧化物的化学式： N_2O NO N_2O_3 NO_2 N_2O_5 ；

氮的化合价： $\begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array}$

按照现代理论的观点，就不一定都可能用数目来表示元素的化合价。

§5. 周期表

研究无机化学的理论基础是周期表，它是已知元素按照它们原子量的顺序的分类。在这方面，纽兰兹和德勃列聶尔等人有过早期的贡献，但是，这一分类只有到1869年才由门捷列夫用十分清楚的方式把它系统化起来。一切必需的就是要按照原子量递增的顺序把元素排列起来；门捷列夫所建议的排列形式载在卷首。

在那个表上，元素分为九个族(纵的方面)，而同族元素具

有某些化学的和物理的相似性。橫的方面的各类称为周期，如表上所示。在这种形式的表上，有些族再分为分族，称为甲分族和乙分族。这种划分出现在后面的几个周期中，也就是应用于较高原子量的元素。在前面几个周期并在各族的顶部的那些原子量較低的元素，則称为典型元素，而并不分为分族。

第8族中的三組元素原来称为过渡元素。它們对在它們前面的元素和在它們后面的元素，都表现出某些相似性，就这样，它們將三个長周期的前半部和后半部連接起来了。过渡元素这个名詞現在被用在更广泛的意义上，来包括第8族以外的其他元素(参看第四章 § 1)。

周期表的原始形式曾經用許多方法加以改良，以期能显示出某些特点来。这里就順便提到湯姆孙和波尔的排列形式(見卷首)，在它里面，典型元素和相关的两个分族用垂直綫或斜綫連接起来。这种排列方法的重要性到第五章的 § 1 中再加討論。

周期表上有一个一望而知的特点，就是元素的价数往往是等于它所在的族的序数或等于8减去族的序数，如在前面举过的例子中，氮、磷和砷是在第5族中，而它們的价数正好是5和3。如果一种元素具有两种化合价，那么，这两种化合价的和会等于8，这是在1904年提出的，称为阿培格的八数規則(Abegg's rule of eight)。在后面几章中將會看到，为什么8这个数目竟占有如此重要的地位。

第二章 原子結構概要

§ 1. 发展历史

原子結構的闡明一方面导致了更完善地了解周期表分类的意义，另方面又导致了現代化合价理論的建立。从 150 年前道尔頓的观念发展到今天的观念，是科学成就的一个長期历史，但是在这里只要列举其中的重要时期，用不到象通常那样詳細介紹。單就了解化合价來說，重要的是原子結構研究工作的結果，而不是获得这些結果的方法。

历史上这一发展的主要时期可以概括如下：

(1) 1850—1897: 真空放电工作导致了电子的发现。测定了电子的質量（氫原子質量的 $\frac{1}{1840}$ ）、电荷（負电，等于一价离子的电荷）和速度（可变的）。

(2) 1895: 欒琴(Röntgen)的发现 x 射綫。

(3) 1896—1910: 发现放射性元素以及它們所发射的 α 、 β 和 γ 三种射綫。 α 射綫是帶两个單位正电荷的氦原子，即 He^{++} 的質点流； β 射綫是电子流； γ 射綫是象 x 射綫的光波。

发现电子也可以从其他来源产生出来，例如金屬加热，或光照射金屬（光电效应）。

觉察到电子是一切物質的組成部分之一。

(4) 1900: 蒲朗克(Planck)提出了量子学說。

(5) 1908—1911: 蘆塞福特(Rutherford)用 α 射綫和 β 射綫撞击物質的實驗, 引导出帶核原子的观念。在原子內有一个重的、荷正电的、位于中央的核, 核的周圍排布着足够数目的电子, 以中和核的正电荷。

(6) 1913—1914: 摩斯利(Moseley)对于x射綫光譜的工作引导他作出了这样的建議: 当从一种原子过渡到周期表上次一較重的原子时, 原子核的正电荷就要增大一个單位, 同时也增加一个核外电子。

(7) 1913: 波尔(Bohr)对于原子光譜的說明。

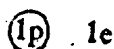
§2. 1914年的情况

在这个时期, 所有原子都被認為是由質子(氫核)和电子所構成的, 質子具有單位正电荷和單位質量, 而电子具有單位負电荷和可以略去不計的質量。質子和电子被看成是構成一切物質的基本質点。

	質量	电荷
質子	1	+ 1
电子	(0)	- 1

要解釋各种原子在周期表中的排列, 就必須假定原子核既含有質子又含有电子, 下列几个典型的原子結構显示出在1914年前后已經达到的发展阶段:

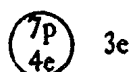
氫(原子量 = 1)



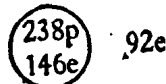
氦(原子量 = 4)



鋰(原子量 = 7)



鈾(原子量 = 238)



在所有的情况下，核上的淨正电荷总归等于核外电子的負电荷，因此整个原子是电中性的。再說，就任何元素的原子來說，核的正电荷單位数或核外电子的个数，就等于該元素在周期表中排列的序数。这种数目称为原子序数，將來会看到它們是具有巨大的重要性的。

虽然上面所說的一些观念，对于以前的任何建議來說，都成为一种极其确定的进展，但是兩個問題却仍然存在。首先，在一个原子的核內裝着不同数目的荷正电的質子与荷負电的电子，就电力來說，毕竟不是一种滿意的安排；其次，核外电子圍繞着核的实际排布情况仍然沒有知道。

这两个問題現在已經大部分解决了。核的結構在下节中討論；核外电子的排布在下章中討論。

§3. 原子核

科学家們已經能够如此成功地研究出誰也沒有看見过的原子的結構了，这是值得大書特書的成就。而且进一步的工作又已經做了如此之多，使得有关原子核的細致結構的研究正在飞跃的发展中。对于原子的稳定性和原子能工作的发展來說，这是具有巨大的重要性的，但是在这本書里却不需过分深入討論这个問題，因为决定原子的化学性質的大部分是核外电子。

在原子的核內紧密地包裝着荷正电的与荷負电的两种質点这一困难問題，在启德維克(Chadwick)于1932年发现了中子以后，已經获得解决。启德維克用来自放射性物質的 α 射綫撞击鈹元素，从而找到有在电场或磁场中不受影响，因而是电中性的質点放出。这些質点就是电荷为零而具有單位質量的中子。

現在承認構成原子的至少有質子、电子和中子三種質點。應該用來更正 § 2 中所繪圖形的現代原子結構圖形，將在 § 5 中繪出。

§ 4. 同位素

与原子核結構相联系的进一步的发展，是同位素的概念和同位素的分离。同位素是具有相似的化学性質而不同的原子量的原子。因为决定原子的化学本性的是核外电子，所以核外电子排布相同的两个原子就有相同的化学性質。但是，核外电子排布相同的原子不一定具有結構相同的原子核，就是这个事实才导致同位素生成的可能。

下面是氢的三种同位素的結構、名称和符号：

氕(${}^1\text{H}$)

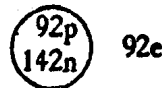
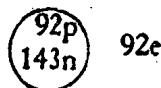
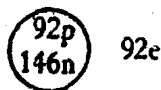
氘(${}^2\text{H}$ 或D)

氚(${}^3\text{H}$ 或T)



通常在實驗室中制备的氢，乃是氕(音卜)和氘(音刀或刁)大約为 6000 : 1 的混和物。氚(音川)并不存在于自然界中，但它能在實驗室中制出。

現在知道几乎每一种元素都有同位素，而如下所示鈾的同位素在目前更具有特殊的意义。



鈾 238 (${}^{238}\text{U}$)

鈾 235 (${}^{235}\text{U}$)

鈾 234 (${}^{234}\text{U}$)

同位素的分离是具有巨大的重要性的，但是在这里不能介紹所用的方法。