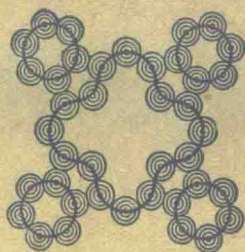


分子及其結構

M. B. 沃里肯斯坦



科学出版社

分子及其結構

M. B. 沃里肯斯坦著

劉 普 和 譯

科 學 出 版 社

1 9 6 5

M. B. ВОЛЬКЕНШТЕЙН
МОЛЕКУЛЫ И ИХ СТРОЕНИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1955

内 容 简 介

我们知道,分子是由原子组成的。但是,原子靠什么东西结合成分子呢?原子在分子中又是怎样分布着的呢?同数目的同一种原子为什么会结合成性质截然不同的分子呢?分子的结构与其电学的、光学的、磁学的性质又有什么关系呢?所有诸如此类的问题都是每个求知欲旺盛的读者希望了解的。为了满足这种要求,本书作者用轻松流畅的笔触,深入浅出地一一予以阐明。读者在看完这本小册子后,对分子的奥秘将有进一步的认识。

分 子 及 其 结 构

M. B. 沃里肯斯坦 著

刘 普 和 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 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

*

1958 年 11 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32
1965 年 11 月 第四次印刷 印张: 6 3/16 插页: 1
印数: 10,265—13,500 字数: 140,000

统一书号: 13031·888

本社书号: 1482·13—4

定价: [科六] 0.80 元

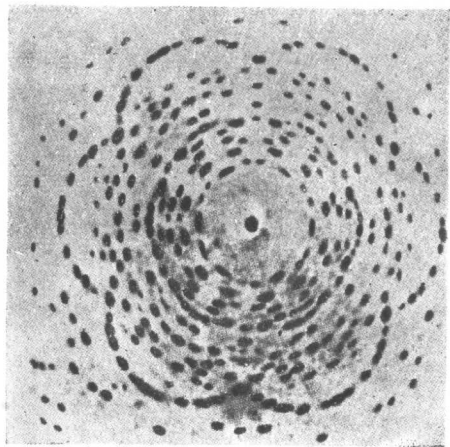


圖 36. 石英晶體的勞厄衍射圖

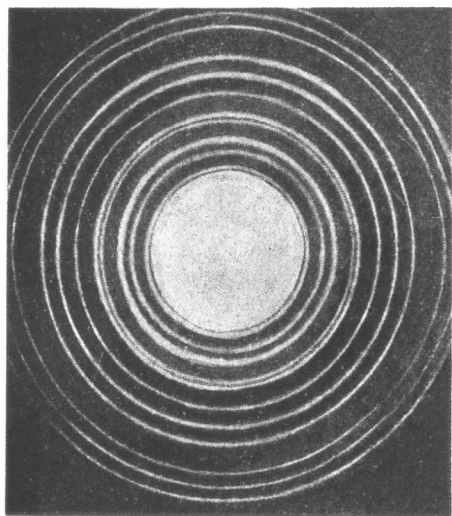


圖 37. 晶體粉末的德拜衍射圖

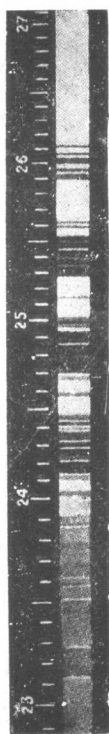


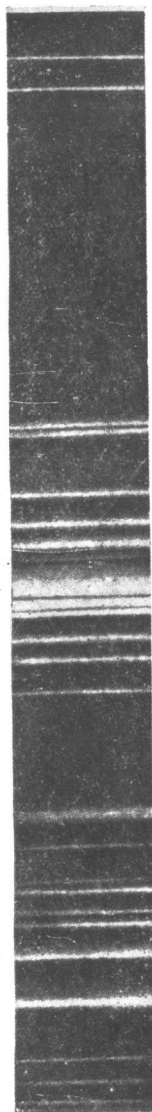
圖 75. 苯的吸收光譜

4916埃

4358埃

Hg

4047埃



313 218 218 313 459 760 459 313 218 218 313 459 760
反斯托克斯 反斯托克斯 反斯托克斯 反斯托克斯 反斯托克斯 反斯托克斯 反斯托克斯 反斯托克斯
790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹ 790厘米⁻¹

激發譜綫

激發譜綫

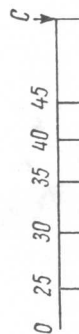
圖 85. CCl₄ 的複合散射光譜

圖 95. 碘蒸汽的吸收光譜

5483埃

4995埃

序 言

本書要講到現代物理學與化學中一個最重要的問題——分子的結構。任務是：向不專攻這一門的讀者介紹分子結構的基本概念以及研究分子結構時所用的物理方法。分子的物理性質是本書的重點，不理解分子的物理性質就不可能通曉化學反應本領的問題，關於這問題將另外介紹。有關分子結構的問題是複雜的，因之通俗解說就遭遇到極大的困難，本書在克服這種困難上達得何種境地將由讀者去判斷。關於更詳細的說明，請參考蘇聯科學院出版社所出版的、供物理學家與化學家使用的拙著“分子的結構及其物理性質”一書*。

謹向閱讀過本書手稿以及提過寶貴意見的同志們致謝。

M. B. 沃里肯斯坦

* 此書中譯本即將由科學出版社出版——編者註。

目 錄

第一章 原子與分子	1
1. 概論	1
2. 羅蒙諾索夫的化學與物理學	4
3. 化學的基本定律	8
4. 物理學中的分子	11
第二章 布特列洛夫的化學結構理論	18
1. 有機化合物	18
2. 分子的化學結構	21
3. 分子的結構與物理性質	32
第三章 門捷列夫元素週期系與原子結構	36
1. 門捷列夫週期律	36
2. 電子與原子	41
3. 微觀粒子的特性	47
4. 原子的結構	55
5. 原子的結構與週期律	63
第四章 化學鍵的本質	68
1. 分子與原子	68
2. 離子與離子鍵	70
3. 同極化學鍵	74
4. 原子價	80
5. 原子價的方向性	85
6. 化學鍵的多樣性	87
第五章 分子的空間結構	92
1. X射綫照相術與電子射綫照相術	92
2. 分子的骨架	96

3. 分子的空間結構·····	102
4. 分子與晶體的對稱性·····	105
第六章 分子的電學性質與光學性質·····	110
1. 電場中的分子·····	110
2. 偶極矩·····	115
3. 偶極矩與分子結構·····	119
4. 分子折射度·····	122
5. 分子間的相互作用·····	126
6. 分子的各向異性·····	129
7. 分子的旋光性·····	132
第七章 分子光譜·····	138
1. 概論·····	138
2. 光的複合散射·····	141
3. 分子的振動·····	145
4. 分子光譜分析·····	151
5. 分子的電子光譜·····	154
6. 複合散射光譜中譜綫的增強·····	162
第八章 分子中原子與鍵的相互影響·····	164
1. 化學結構以及原子的相互影響·····	164
2. 分子的生成能·····	165
3. 鍵的感生相互作用·····	169
4. 共軛效應·····	170
5. 關於苯結構的對話·····	173
6. 關於電子共振學說和共振學說·····	180
7. 芳香族化合物的磁性·····	183
8. 分子和金屬·····	185
9. 絡合物中的反位影響·····	188
10. 旋轉異構體·····	189

第一章 原子與分子

1. 概 論

物體或者說物質要素，
都是由原始粒子集合而成；
雖有雷霆萬鈞之力，
要破壞物質要素也不可能。

.....

原始物質，由此可見，是既結實又單純，
由極小粒子之力牢固抱緊，
但又不是粒子的堆集，
其特徵在任何情況下是無窮地單純。
不能從它奪取什麼，
也不許縮小其本性，
原始物質，
世世代代，永遠長存。

羅馬詩人兼哲學家留克利西阿斯¹⁾ (Lucretius, 紀元前 94—51 年) 在描述物質的最小粒子(原子)時，就這樣以極其美麗的詩篇闡明了古希臘唯物主義者-哲學家德謨克利圖 (Democritus) 和伊壁鳩魯 (Epicurus) 的原子觀點。

一切東西都是由一些最簡單最小的堅硬粒子(原子)與空虛組成，並且原子在空虛中運動着。留氏的“原始物質”賦有永恆運動。原子的這種不可見的運動就是那些爲人們所感覺的物體運動的原因。

1) Тит Лукреций Кар. О природе вещей, перевод Ф. А. Петровского.

原始物質，
在無邊無際的真空，
當然不會靜止，
反而被迫不斷地作着各種各樣的運動。
它們有些飛得遠，
並互相碰擊，
有些又只在短程內來來回回，
正是這種複雜運動把它們緊緊纏在一起。
沉重的石塊之根和原始物質，
組成了堅硬的鐵礦，
所有其他相似之物，
其堅固性也一樣。

.....
要知道，所有運動都來自原始物質，

它們首先自行運動，
由其結合之最小之物，
也將追蹤而動。

它們，譬如說，由於原始物質之力，
從後者得到隱蔽的推動，
它們不僅自己會動，
也將迫使較大之物運動。

這樣，運動就由原始物質起，
慢慢地，
觸及我們的感覺，
變為可見的。

在陽光下飛舞的灰塵，
儘管推撞不可見，
但其運動，
的確是由推撞而實現。

在留氏的詩篇中反映出古代思想家的天才臆測。但是在用準確的實驗成功地證實原子和分子的實際存在以及進而研

究其結構之先，科學走過一段多麼漫長的道路，摸索而又鬥爭的道路！涉及實物本質的原子論，其發展貫串着物理學與化學的全部歷史。原子論是在唯物主義與唯心主義鬥爭中成長起來的。在分子與原子的結構及其性質的領域中，每一巨大的發現都標誌着唯一科學的唯物主義世界觀的新的勝利。

古代的原子論者承認一切物體都由最小粒子(原子)組成，而原子是客觀的、物質性的存在。古代學者認為原子是不可分割的。不同實物的原子，其大小和形狀不同(德謨克利圖的意見)，重量也不同(這一特徵首先由伊壁鳩魯所指出)。此後好幾世紀古代的科学成就爲人們所遺忘，人們的思想受到神學的桎梏，真理的微波爲神秘論與經院哲學的暗無天日的氾濫所淹沒。在整個封建社會的時代，自然科學發展得極其緩慢。一直到十七世紀，化學還不是一門真正的科學。煉金家們的個別發現湮沒於當時的無數次地尋找哲人石或其他魔物的狂熱中。古代原子論在這長達千年以上的期間完全被拋棄了。在中世紀暗中偷換科學的神學，抬出了亞里士多德的自然哲學，因爲他否認原子的存在。只是在文藝復興時代才興起了自然科學、物理學與化學，原子的觀念也隨着得到了復興，但並不是在理論上而是在新的、實驗的基礎上復興起來的。

十七世紀的大物理學家與化學家——伽桑狄、波義耳、牛頓——又回到德謨克利圖和伊壁鳩魯的原子觀點，這觀點承認實際存在有不可分割的與永遠不變的原子，這些原子有一定的形狀(球形)與質量，並且能作機械運動。波義耳曾試圖利用這些觀念來說明物體的化學性質，而牛頓則用來說明光的本性。但是在科學向前邁進之中，又發現了一些新現象，這些現象僅僅根據原子的機械運動是無論如何都無法解釋的。爲了說明這些現象，曾假設過多種多樣沒有重量的流體，例如，熱質、電液體、以太等。在十八世紀物理學中所討論過的這

些實物都缺少物質的一個最重要的性質，即缺少質量。而十八世紀的化學家試圖用來說明燃燒與氧化反應的燃素，甚至好像有負的質量。

物理學在十八世紀初葉遭遇到嚴重的危機，物理學中同時有幾個觀點、幾個世界觀在鬥爭着。其中之一是原子觀點，這觀點的局限性是用其機械的形而上學的觀點來解釋新發現的現象。這種機械原子論妨礙了我們正確理解各種物理現象在質方面的特徵。另外有一種與上述機械論相反的流體論，這見解雖然注意到各現象在質方面的特徵，但它對每一種現象都假設一種特別的沒有重量的流體，因此割斷了各種物理運動相互間的聯系。而當時的唯心哲學則用極小的不可分割的精神實質“單子”(賴布尼茲的意見)來代替物質的原子。

但是十八世紀的科學，由於放棄了中世紀的教條主義，並遵循着實驗是認識的泉源這一原理，終於給這一危機找到了出路。

當時技術的發展迫切地要求正確理解機械現象的本質。不僅如此，它還要求正確理解熱的、進而電的、甚至化學現象的本質。十八世紀的學者們在物理學與化學領域內做過大量的工作，這些工作為科學的進一步發展奠定了基礎。在科學的這一階段中，羅蒙諾索夫佔着極其重要的地位，他在其著作中非常清楚地說明了物理與化學現象的原子-分子的觀點。

2. 羅蒙諾索夫的化學與物理學

羅蒙諾索夫是徹底的唯物主義者。他以承認原子的客觀存在為出發點，認為它們的本性是可以認識的，以及原子賦有永恆的運動。這些原理自身並不比古代思想新，但是在羅氏的原子論中却含有本質上新的原理，這些原理是現代科學的基礎。

羅蒙諾索夫發現了化學的基本定律，即實物的質量守恆定律。這一原理與原子觀念一道是解釋極其多種多樣的化學與物理現象的鎖鑰。再者，羅氏在其研究中還進一步發展了原子-分子的觀念，他認為分子是由許多原子組成的極小粒子，是實物的化學性的攜帶者¹⁾。

羅蒙諾索夫在 1741 年寫過一篇“數學化學入門”的論文，他在這篇論文中極其精確而清楚地說明了原子-分子學說的基本原理，這些原理一直到現在還保有其重要性。

“原子*是物體的一部分，原子不能由任何其他更小的與它不同的東西組成”。

“分子*是原子的集合，僅構成很小質量”。

“如果分子是由同數目的某一種原子以相同的形式構成，那麼這些分子就是同種分子”。

“如果構成分子的原子不同，結合的方式不同，或者是數目不同，那麼這些分子就不同種，物體的無限多樣性就在於此”。

“混合物是這樣一種物體，它由兩種或兩種以上的要素組成。這些要素的結合方式是：物體的每一個別分子與組成該分子的要素部分間的比例，相同於整個混合物與各整個要素間的比例”。

“化學是一門研究混合物中所發生的變化的科學”。

“混合物……藉助於運動而發生變化”²⁾。

羅蒙諾索夫與其同時代工作者的研究為過渡到化學中的科學原子論奠定了基礎。

與原子不同，分子可在化學過程中分割開，化學過程的主

1) “分子”的概念最初是由伽桑狄引入的。

2) М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 1, М.—Л., 1950, стр. 65, 79, 81.

* 羅氏當時把原子叫做 элемент, 把分子叫做 корпускула——譯者。

要結果是一種分子轉變為另一種分子。分子在質上不同於原子，由原子過渡到分子意味着本質上的變化。“……物質純粹是由分子構成的，但它是在本質上不同於分子的東西，正如分子在本質上不同於原子一樣”¹⁾。“分子是無限分割的“轉折點”，轉折點並不意味着分割的終止，而只是確定進一步的分割將引起質上的區別。原子以前被看作是分割的極限，現在則只是相對的”²⁾。

羅蒙諾索夫以物質與運動守恆的淵博思想，以及物體的原子-分子結構的概念為出發點，始終不渝地發展着關於固、液、氣、三態特性的說明以及熱現象的理論。羅氏是熱之分子運動論的創始人之一。這位天才學者在其“論冷與熱的原因”論文中寫道，“熱在於物質的內在運動”。這概念與僅在二十世紀才直接從實驗得到的結果完全相符。“我們以為內在的運動是按照下列三種方式進行的：1) 不能感覺到的粒子（原註：不能由人的感覺直接認識的粒子）在不斷地改變着位置，或2) 在原地轉動，或最後3) 不斷地來回振動……”³⁾。羅氏認為熱主要決定於粒子的轉動；我們現在知道，所有三種運動形式都決定熱現象。

羅蒙諾索夫在研究化學變化時，有意識地以物質的最重要的性質（質量）為指導思想，他利用精確的秤量，發現了物質守恆定律。“試用新製堅固玻璃容器做實驗，研究金屬是否因受熱而變重的問題”，羅氏寫道，“著名科學家波義耳的有關意見是錯誤的，因為沒有外面空氣的進入，燃燒金屬的重量仍和以前一樣”。

1) Ф. Энгельс, Диалектика природы, М., 1952, стр. 40 [恩格斯：自然辯證法，41 頁（人民）]。

2) К. Маркс и Ф. Энгельс, Избранные письма, 1949, стр. 187 (馬克思與恩格斯：書信集)。

3) М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 2, 1951, стр. 15.

這裏所說的是鉛的氧化實驗。羅蒙諾索夫首先指出：“毫無疑問，當有空氣在燒烤之物的上方不斷流過時，空氣就有一極小部分與物體化合，因而物體變重”（摘自羅氏給愛列爾的信）。

就這樣說明了氧化過程，同時還從化學中剷除了虛構的“燃素”。

在羅蒙諾索夫研究以前，人們以為氧化是燃素的分離過程，而鉛是氧化鉛與燃素的化合物，氧化鉛是“去燃素”的鉛。在燃素論中實物間的實際關係被倒置了。而直到羅氏才正確地說明了這些關係。

羅蒙諾索夫用這些實驗還證實了普遍的守恆定律。

“大自然中發生的一切變化是這樣進行的：從某一物體取出的就是給予另一物體的。例如，某一物體的物質增加多少，另一物質就損失多少。……因為這是大自然的普遍定律，所以它也適用於運動規律。當一物體以自己的力使另一物體運動時，這物體失去多少運動，它使之運動的另一物體就得到多少運動……”¹⁾。

羅蒙諾索夫的化學與物理學建築在統一的分子-原子論的基礎上。這使他能够預言現代的、溶液的物理化學的成就，並能解釋許多早先不可理解的現象。

當羅蒙諾索夫以其所譯的高拉契的詩句而言志時，他是正確的。

我為自己建立了不朽的標誌，
它硬過銅牆鐵壁，高過金字塔，
猛烈的北風搖撼不了它，
海枯石爛，永恒光輝。
儘管我的生命結束，

1) М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 2, 1951, стр. 183—185.

但我絕不會死亡；
因為我的事跡，
早已獻給人類。

3. 化學的基本定律

羅蒙諾索夫走在時代的前面，他的思想遠超過同輩的科學概念。只有現在才能給這個卓越學者的著作以崇高的評價。

在羅蒙諾索夫的研究之後，在拉瓦錫在其著作中進一步發展原子-分子學說之後，化學隨之而蓬勃發展起來。正是原子-分子學說使這種發展有了可能，並提供了指導性的科學思想。化學的第一基本定律是羅蒙諾索夫所發現的物質守恆定律，即質量守恆定律。在羅蒙諾索夫的著作中還包含有化學的第二基本定律——定比定律——的表述。這定律是：在某一化合物中諸元素重量之比保持一定，與獲得這化合物的方法無關。用原子論的語言，這就是說某一物質的分子總是由一定數目的固定的原子所組成。

在創立理論化學以及進而發展原子-分子學說方面向前跨了一大步的是道爾頓所發現的倍比定律。這定律是：如果兩元素可組成兩個以上的化合物，則在這些化合物中，與一定量的甲元素化合的乙元素的諸重量應互成簡單的整數比。例如，氮同氧組成五種不同的氧化物。在這些化合物中，與 16 重量單位的氧組合的氮

在一氧化二氮中計為	28 重量單位
在氧化氮中	14 重量單位
在三氧化二氮中	$28/3$ 重量單位
在過氧化氮中	7 重量單位
在五氧化二氮中	$28/5$ 重量單位

在這些化合物中與同一數量的氧化合的氮，其諸重量之

比爲 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$.

道爾頓是在原子-分子學說的基礎上發現上述定律的。的確是只有用原子與分子的概念才能理解倍比定律。一元素在其不同化合物中諸重量成簡單整數比這一事實意味着：在化合物中某元素的一個原子可能與另一元素的一個，兩個，三個等原子相化合。上述氮的五種氧化物的比值表明，這些化合物的組成是這樣的（用現代的符號）：



元素重量的比值同時能表明它們的相對原子量。儘管從倍比定律求出的原子量只準確到某固定的位數，可是後來化學家學會更準確地測定原子的相對重量。道爾頓指出，原子量是原子的最重要特性之一。

道爾頓的原子論在化學發展上向前跨了一大步。恩格斯說，“在化學中，特別是由於道爾頓發現了原子量，我們找到了秩序……已經能夠有系統地、差不多是有計劃地向還沒有被征服的地方進攻，就像計劃周密地圍攻一個堡壘一樣”¹⁾。辯證法的普遍原理——從量向質轉化的定律——在倍比定律中找到了反映。“化學可以稱爲研究種種物體由於變化了的量的構成而發生的質的變化的科學”²⁾。上述氮的氧化物的例子就是這一規律的最好說明。“如果把氧和氮……按各種不同的比例化合起來，那末其中每一種化合都會產生出一種在質的方面和其他一切物體不同的物體！笑氣（一氧化二氮 N_2O ）和無水硝酸（五氧化二氮 N_2O_5 ）是如何地不同！前者是氣體，而後者在普通溫度下是結晶的固體。然而兩者在構成上的全部區別是：後者所含的氧爲前者的五倍，並且在這兩者之間還

1) Ф. Энгельс, Дialectика природы, М., 1952, стр. 83 [自然辯證法, 86 頁(人民)].

2) 同上, 41 頁—42 頁(人民).