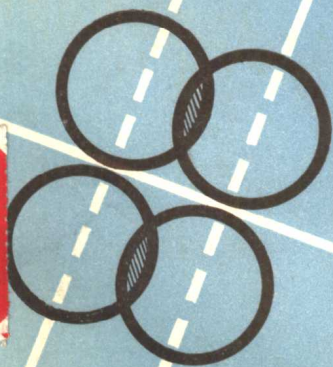


化学价键 理论的演进

凌永乐 著



科学技术文献出版社

封面设计：汪志洪

责任编辑：尚久方

化学价键理论的演进

凌 永 乐 著

科学技术文献出版社出版

北 京 印 刷 二 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

开本：787×1092 1/32 印张：5.5 字数：119千字

1984年9月北京第一版第一次印刷

印数：1—10,000册

科技新书目：74—55

统一书号：13176·170 定价：0.72元

前 言

十九世纪初，原子论和分子论在化学中建立后，研究化学的人们就开始探求下列问题：分子中的原子是依靠什么力结合的？原子与原子之间为什么有一定数量的关系？原子在分子中是乱七八糟地堆积还是有秩序地排列？这些就是化学价键的理论问题。

化学工作者们从事于这个理论问题的研究迄今已经有一百多年了。他们从事化学实验，总结现象，进行推理，一个人提出一点新的发现、新的论说；另一人得到启发，有所创造；另一个人又在这个创造的基础上有所提高，作出结论。一些人辛勤实验；一些人苦思冥想；一些人半途而退。一个人发表一个新的观点，有些人支持，加以赞扬；另一些人反对，甚至讽刺。最后它们经受科学的检验，有的得到证实，有的被人们遗忘了。

本书就是叙述化学价键理论这样演进的过程，也作了一些科学性的介绍。

了解一下过去，也许可以作为前进的借鉴。只是由于编者知识水平所限，书中错误和不妥之处在所难免，请读者批评、指正。

内 容 简 介

本书全面叙述了化学中一个最普通而重要的化学价键概念的形成和发展，是一本有趣味的科学史话；书中大量引用化学家们在建立和发展化学价键概念中提出的原始论说，内容包括物质化学式的确立，概念产生，原子联结理论，化学结构，电子理论，分子轨道，氢键，金属键等，是一本有价值的文献资料。

本书可供大、中学校化学教师、学生、知识青年和化学史爱好者阅读参考。

前言

1. 自定组成定律开始.....	(1)
2. 物质化学式的确立.....	(7)
3. 由亲合力到电力.....	(18)
4. 从基理论到类型论.....	(23)
5. 相同部分的物质.....	(32)
6. 概念产生.....	(39)
7. 原子联结理论.....	(45)
8. 化学结构.....	(54)
9. 得出与原子量和当量之关系的关.....	(62)
10. 旋光性的研究.....	(65)
11. 卓越的推理.....	(72)
12. 在元素周期系建立过程中.....	(86)
13. 配位数.....	(90)
14. 电子理论.....	(103)
15. 量子力学的兴起.....	(111)
16. 现代价键理论.....	(120)
17. 分子轨道.....	(133)
18. 奇数电子键和缺电子键.....	(137)
19. 氢键.....	(143)
20. 金属键.....	(147)

21. 范德华力.....	(151)
22. 氧化数.....	(158)
本书外国人名译名对照表.....	(163)

1 . 自定组成定律开始

十八世纪后半叶，欧洲化学家们在化学实验中开始使用天平进行称量。1757年英国化学家布拉克分别称量了石灰石煅烧前后的重量，发现石灰石在煅烧后重量减少44%，这是由于失去了固定空气（二氧化碳气）；1786年法国化学家拉瓦锡等人测定了水中氢和氧的重量比为1：6.61^[1]。这些使化学研究者们逐渐认识到，物质在化学变化前后总重量不变，而且物质的组成成分之间有一固定的重量比。

当时法国化学家普劳斯特在这方面进行了研究。他分析了一些化合物的重量组成，发现人工制成的碱式碳酸铜的组成成分重量比和天然矿物孔雀石中的碱式碳酸铜相同。他在1799年以《关于铜的研究》(Researches on Copper) 为题发表言论说道：“将100磅铜溶解在硫酸或硝酸中，然后用碳酸钠或碳酸钾使其沉淀，总是产生180磅绿色碳酸盐。如果将此量碳酸铜逐渐加热分解，……除去水和二氧化碳气后，在甑底留下125磅黑色氧化物，……这样，我们在每次分析中，由100磅铜都可得180磅碳酸盐或125磅黑色氧化物。天然碳酸铜的组成也按此比例。下面是人造碳酸铜的组成成分重量比：

铜	100	
氧	25	
二氧化碳	46	
水	10	
	180	”(2)

普劳斯特谈到的碳酸盐和碳酸铜，按今天的解释是碱式碳酸盐和碱式碳酸铜。

普劳斯特不仅分析了同一化合物天然的和人造的样品，得出具有相同的组成成分重量比，还分析了从不同地方取得的同一化合物的样品，也得出相同的组成成分重量比。于是他作出结论说：“按照我的意见，化合物是一种自然特许的产物，自然规定了它们固定的组成。自然即使通过人们，除非用天平称重和测量 (*pondere et messura*)，决不能产生一化合物。化合物的各个部分组成相同。它们的外观可能由于它们的聚集状态而不同，但是它们的性质不会变。北极和南极的铁的氧化物都无差别，日本的朱砂（硫化汞）和西班牙的朱砂都是一样组成；氯化银不论是来自秘鲁，还是西伯利亚，都是相同的；在世界上只有一种氯化钠、一种硝酸钾、一种硫酸钙和一种硫酸钡。每一步分析都证实了这些事实。”〔3〕

这就是定组成定律，或称定比定律，按照现代的说法是：任何纯净物质都有固定组成。

普劳斯特出生在一个药剂师的家庭里，年青时曾学习化学，从1789年到1808年应西班牙政府聘请，在西班牙的一所宗教学院任化学教授，能够在当时设备很好的化学实验室里进行化学分析研究，导致他得出上述结论。

但是，普劳斯特的结论在当时并没有得到普遍接受，首

先遭到他的同国人贝索莱特的反对。贝索莱特是巴黎工艺学校的教授，1798年间曾充当拿破仑的科学顾问，随法军远征埃及，1801年和1803年先后发表《亲合力定律的研究》(Recherches sur les lois de l'affinite)和《化学静力学理论》(Essai de statique chimique)两篇论文。这两篇论文的主要论点是：物质间进行化学反应不但决定于物质的亲合力，而且决定于物质的质量和性质。

贝索莱特强调质量对化学反应的影响。他认为两物质可以任何比例相化合，生成第三物质，例如A和B化合生成C，如果A的质量逐渐增加，则C中所含A的量也随之增加。这就和定比定律相矛盾。他以一些金属氧化物、合金、玻璃、溶液和一些碱式盐为依据，指出化合物的组成是可变的，并非固定的。

贝索莱特正确地指出某些化学反应是可逆的，一些反应物的产率随反应物的量而定，预见到十九世纪六十年代物理化学家们所发现的质量作用定律，但是他把溶液、合金等看作化合物就错了。至于金属氧化物和各种碱式盐，是各种不同的化合物，而不是同一化合物具有不同的组成，例如金属铅在空气中灼烧时，在铅的熔点温度（ 327°C ）以下，生成黑色 Pb_2O ；稍稍加热，可得到 PbO ；在 500°C 时持久加热，则可得 Pb_3O_4 。 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{HO})_2$ 等是不同的化合物或不同比例的混合物，而非组成不定的同一化合物。普劳斯特却证明在化学反应中改变反应物的量能改变生成物的量，但不能改变生成物的组成。

普劳斯特还正确地地区分了溶液和化合物。他认为硝石的溶液和硝石以及氨的水溶液和氨完全不同。

普劳斯特的观点在经过辩论后，获得了愈来愈多的化学家们的支持，于是定组成定律在十八世纪末和十九世纪初建立起来。

定组成定律的建立影响了也解释了十九世纪初建立起来的原子——分子论。由于化合物的组成是固定的，组成成分间的重量有一固定的比例，每一物质中所含原子种类和个数必然是固定的，每一元素的原子也必定具有一固定的重量。

因为物质的组成是固定的，所以一物质可以用一固定化学式表示。物质的化学式正是建立在定组成定律的基础上。没有化学式，原子价的最初概念是不会建立的。可以说，化学价键理论是自定组成定律开始。

不过，我们还看到，普劳斯特对物质分析的结果是不够精确的。这是受到当时称量仪器、化学药剂等条件的限制。按现代原子量计算，100磅铜应当生成174磅碱式碳酸铜 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，而不是他所计算的180磅。

1860年瑞士化学家马利纳克在研究稀土元素化合物的工作中又提出：化合物即使是纯净的，组成也可能稍有不同。这可能是由于稀土元素性质彼此很相似，往往混杂聚集，造成实验和计算中的误差。

1860年到1865年间，比利时化学家司塔斯进行了一系列测定物质组成的精确分析实验。他用四种不同的方法，在不同的温度下制备氯化银。他用100份重的银分别制得132.8425、132.8475、132.842、132.848份重的氯化银。四个量中相差最大的是0.006。于是他说：“如果承认稳定化合物具有固定的组成还需要更多证明，那么我认为我的结果几乎绝对一致，已足以证明了。”〔4〕这对于巩固定组成定律起了很大作用。

可是，随着物理、化学的不断发展，人们认清，并不是所有的化合物在一切状态下都是由分子构成的。这样，化合物分子的定组成定律就失去了它具有的普遍意义。

在同位素发现后，已经明确，同一种化合物中如果含有同一元素的不同同位素，那么组成成分间的重量比就会不同。例如普通水的重量组成为氢占11.1%，氧占88.9%；可是在原子反应堆中用于减低中子速度的水的重量组成是：氢占20.1%，氧占79.9%；二者是不同的。

现代还明确，有些金属与金属以及金属与非金属间的化合物的组成在一个小范围内是可以改变的，例如 γ 黄铜的理想成分，也就是符合定组成定律的成分，是 Cu_5Zn_8 ，相当于含62%的Zn，可是事实上Zn量为59—67%不等。1914年俄罗斯矿冶工程师、冶金学教授库尔纳柯夫把这类晶体结构称为贝索莱特体。这正如贝索莱特所主张的那样，一些物质的组成是可变的。一切有机物、盐类、水等符合定组成定律的晶体结构被称为道尔顿体，以纪念原子论的创建人英国化学家道尔顿。

参 考 文 献

- [1] J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. I, p. 129, 1922.
- [2] Henry M. Leicester and Herbert S. Klickstein, A Source Book in Chemistry 1400—1900, pp. 202—203, 1952. 原注: *Ann. Chim.*, 32, 26—54 (1799)。
- [3] 同[1], p. 79. 原注: J. L. proust, *Ann. Chim. Phys.*,

(1) , 32, 26 (1799) 。

[4] G. D. Parkes, **Mellor's Modern Inorganic Chemistry**,
pp. 53—54, 1952。

2. 物质化学式的确立

物质的化学式是建立在定组成定律基础上的，物质既然有一固定组成，当然就可以用一固定化学式表示。

物质的化学式是和原子-分子论以及元素符号同时建立起来的。

只是在近代分析化学兴起以后，物质的重量组成才得以测定，化学家们在测定元素原子量的过程中逐渐确立了各物质的化学式。

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，远古时代的早期唯物主义者就提出来了。

我国古代著名的学者墨翟（约公元前480—420年）在他的著作《墨经》中说：“非半弗斲，则不动，说在端。”这里的“斲”即“斫”。全句的意思是：物质到不能分成两半的时候，就不能斫开它了，它便是端。这个“端”就是组成物质的最小粒子。

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谟克里特等人，都提出相类似的说法。他们都认为物质是可分的，但是有极限的。

德谟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”。在欧洲，一般认为他和琉西巴斯奠定了古代的原子学说，用希腊文中“不可分割的”(ατομος)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 atom，法文中的 atome 以及俄文中的 атом 等。

古代的原子论在十八世纪初由英国教师道尔顿引进化学中。他从气象观测开始，研究空气的组成、混合气体的扩散和分压，总结出气体分压定律，推论出空气和其他物质是由原子组成的。1803年10月21日他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》(Theory of the Absorption of Gases by Water)，认为这种吸收与组成气体颗粒的轻重、大小以及简单、复杂有关，后来在1805年出版，并附加他正式发表的第一张原子量表，列出一些元素和化合物的简单的和复杂的原子的原子量。1808年他的著作《化学哲学新体系》(A New System of Chemical Philosophy)第一部分第一卷出版，提出化合物组成的一系列“最简单规律”，列出更多简单原子和复杂原子的原子量，绘出一些元素和化合物原子的图式(图2-1)，组成了他的原子论说。

把他的原子论说总结起来有下列几点^[1]：

(1) 化学元素由非常微小的、不可再分的物质粒子——原子组成。原子在所有化学变化中均保持自己的独特性质。

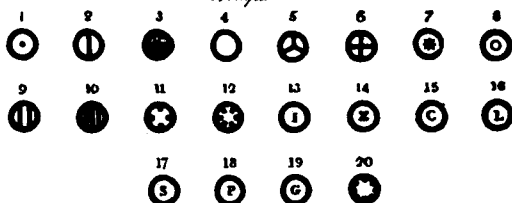
(2) 同一元素的所有性质，特别是重量，都完全相同。不同元素的原子量不同。

(3) 简单的原子结合成复杂的原子时，从最简单开始，就是 1 原子 A + 1 原子 B 得到 1 原子 C；1 原子 A + 2 原子 B 得 1 原子 D；2 原子 A + 1 原子 B 得到 1 原子 E 等等。

ELEMENTS

Plate 4

Simple



Binary



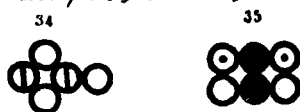
Ternary



Quaternary



Quinquenary & Sextenary



Septenary

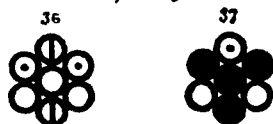


图 2 - 1 道尔顿的元素符号和化学式

图 2-1 是道尔顿的著作《A New System of Chemical Philosophy》第一部分中的第四图 (Plate 4)。标题“Elements”，按今天的译法是“元素”，但按意译应是“原子”。图中“Simple”是“简单的”，“Binary”是“二元的”，“Ternary”是“三元的”，其余顺序是“四元的”、“五元的”、“六元的”和“七元的”，也就是由一个、二个、三个、四个……原子组成的简单的原子和复杂的原子，即元素和化合物的化学式。文字注明：1 氢，2 氮，3 碳，4 氧，5 磷，6 硫，7 氧化镁（当时认为是元素），8 石灰（当时认为是元素），9 碳酸钠（当时认为是元素），10 碳酸钾（当时认为是元素），11 氧化锶（当时认为是元素），12 氧化钡（当时认为是元素），13 铁，14 锌，15 铜，16 铅，17 银，18 铂，19 金，20 汞，21 水，22 氨，23 一氧化氮，24 成油气（乙烯）；25 一氧化碳，26 一氧化二氮，27 硝酸（二氧化氮），28 碳酸（二氧化碳），29 碳化氢（甲烷），30 含氧硝酸（含氧的二氧化氮），31 硫酸（三氧化硫），32 硫化氢，33 乙醇，34 亚硝酸（三氧化二氮），35 醋酸，36 硝酸铵（二氧化氮 + 氨 + 水），37 蔗糖。

元素的概念，在欧洲一般认为是在1661年首先由英国科学家波义耳提出的。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，道尔顿开始把古代自然哲学中的原子论和化学中具体实物的组成联系起来；把波义耳建立的元素概念和原子概念联系起来；着手测定各元素的原子量；制定元素符号和化学式。

道尔顿测定原子量和确立化学式是这样：他按照他拟定

的物质组成最简单规律，认为1水原子是由1氢原子和1氧原子组成，就得出水的化学式 $\bigcirc\bigcirc$ 。他把氢的原子量定为1，作为比较其他元素原子量的标准，按照拉瓦锡对水的重量组成分析结果，氢占15%，氧占85%，通过计算： $15:85 = 1:X$ ， $X = 5.5$ ，就得出氧的原子量。把氢的原子量和氧的原子量相加就得到水的原子量为6.5。

道尔顿以武断的方式解决物质的组成，又完全采用别人的实验数据，是不可能获得正确原子量，也不可能确立真正的物质化学式的。不过，他毕竟是首先走上测定原子量的道路，开辟确立化学式的途径。今天一种物质的化学式正是根据它的重量组成分析、分子量和组成元素的原子量，经过计算后确立的。例如测得水的重量组成是：氢占11.1%，氧占88.9%，以氢的原子量为1和氧为16计算，则得出水分子中氢和氧的原子个数比为 $11.1/1 : 88.9/16 = 2:1$ ，得出水分子的实验式是 H_2O ，又根据测得水的分子量是18，因此这个水的实验式也就是它的分子式。

道尔顿的原子论还解释了当时出现的定组成定律等定律，但在解释某些化学现象时却出现矛盾。

在1805年，法国化学家盖吕萨克和德国科学家洪保德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；2体积二氧化硫和1体积氧气化合，生成2体积三氧化硫；2体积一氧化碳和1体积氧气化合，生成2体积