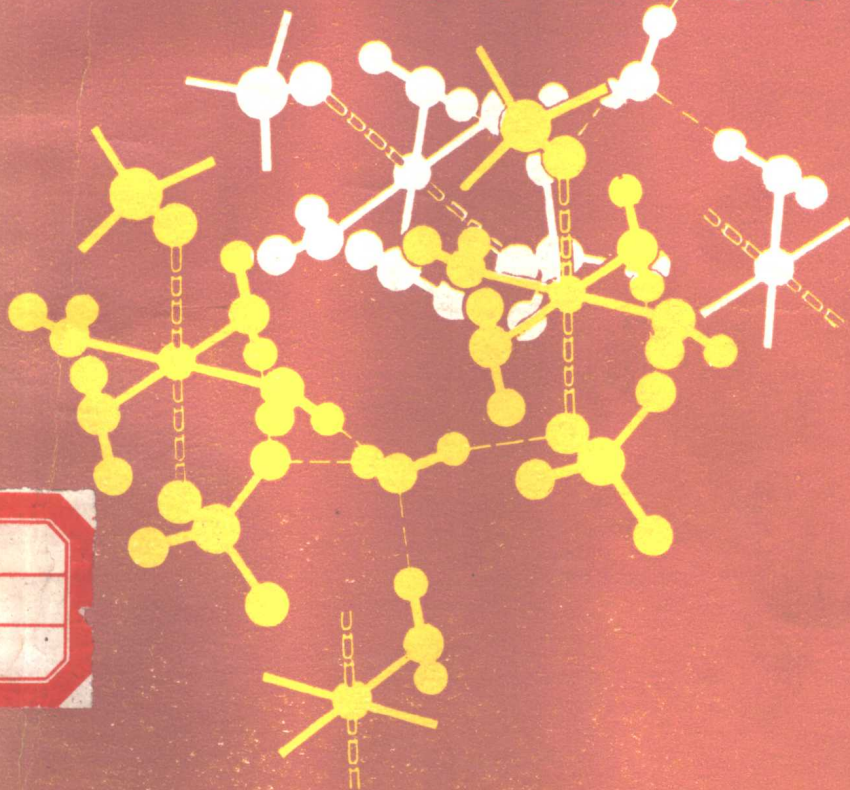




自然科学史话

物质结构的探索



北京出版社

自然科学史话

物质结构的探索

Wuzhi Jiegou de Tansuo

凌永乐 李华隆 编著

★

北 京 出 版 社 出 版

(北京北三环中路6号)

新华书店北京发行所发行

德 外 印 刷 厂 印 刷

★

787×1092毫米 32开本 5.875印张 116,000字

1988年7月第1版 1988年7月第1次印刷

印数: 1—1,400

ISBN 7-200-00269-0/N·2

定 价: 1.60元

前 言

我们在化学教学中，在课堂讲授中添加一些化学史的内容，教师讲来娓娓动听，学生听来津津有味，不仅可以使学生把化学概念和理论的来龙去脉弄清楚，加深理解，更重要的是可以培养学生的逻辑思维和启发学生对科学研究的兴趣。我在多年化学教学中深有此体会，因此喜爱收集化学史资料，也曾编辑成册，交付出版社出版，供诸同业。好友赵匡华同志为这套《自然科学史话》编著出版了《107种元素的发现》后，荐我编写此册，我颇踌躇，因关于物质结构方面的知识涉及学科较广，幸得四川绵阳师范专科学校化学系李华隆同志协助，得以完稿。我虽力求按出版社在编辑说明中提出的“力求深入浅出，通俗易懂，做到科学性、知识性和思想性统一”，但是否做到，唯请读者鉴定。

凌永乐

1986年秋于北京化工学院

编辑说明

《自然科学史话》是按数学、物理、化学、生物、地学、天文等学科编写的。这套《史话》较系统地介绍上述学科的发展历史和某些科学原理或定律的渊源，以及人们对自然界由浅入深、由表及里的认识过程。编写上力求深入浅出，通俗易懂，做到科学性、知识性和思想性的统一，以便于有兴趣探索自然科学发展史的大、中学生和广大读者阅读，特别是帮助广大中学理科教师扩大知识面，更好地做好教学工作。

目 录

一、探索从这里起程·····	(1)
(一) 古代哲学家们的学说·····	(1)
(二) 科学实验奠定了探索的基石·····	(5)
(三) 卓越的假说·····	(12)
(四) 在斗争中前进·····	(17)
二、原子结构的探索·····	(21)
(一) 撬开原子的大门·····	(21)
(二) 放射性的发现·····	(25)
(三) 有核原子模型的建立·····	(31)
(四) 修正有核原子模型·····	(38)
(五) “抓到”了质子·····	(42)
(六) 建立质子-中子核模型 ·····	(47)
(七) 核外“电子云”·····	(51)
(八) 核外电子的排布·····	(53)
(九) 揭开原子核内部的奥秘·····	(58)
三、分子结构理论的建立·····	(64)
(一) 由亲合力到电力·····	(64)
(二) 基团论和类型论·····	(67)
(三) 化合价概念的确立·····	(73)
(四) 原子联接理论·····	(77)
(五) 化学结构学说的形成·····	(83)

(六) 发现了相同组成的不同物质·····	(86)
(七) 分子从平面上站立起来·····	(92)
(八) 正价和副价·····	(101)
(九) 离子键和共价键理论·····	(107)
(十) 现代化学键理论·····	(113)
(十一) 价层电子对互斥理论·····	(118)
(十二) 分子结构的测定技术·····	(121)
四、分子间的聚集·····	(128)
(一) 分子间存在引力·····	(128)
(二) 分子间引力本质的研究·····	(132)
(三) 氢键出现·····	(137)
(四) 揭示水合物的本质·····	(141)
五、探索晶体结构的历程·····	(147)
(一) 从几何学开始·····	(147)
(二) 自光学方面研究·····	(159)
(三) X射线的功绩·····	(165)
(四) 晶体结构与化学·····	(172)
后 记·····	(178)

一、探索从这里起程

(一) 古代哲学家们的学说

关于自然界中千千万万的物质是由各种相同或不相同元素的原子组成的假说，早在远古时代已经萌芽。古代人们在他们的生活和生产实践中已经观察到，水在篝火上受热化成汽，遇冷结成冰；木材燃烧后成为炭；绿色的孔雀石变成黄色的铜；花香从远处缓缓传来，烟雾袅袅散失在空气中。……这些物质的变化和扩散现象使古代的哲学家们推测到，物质是由几种原始的东西组成，由许许多多微小的粒子组成。

公元前900年前后，我国西周时代有一本著作，叫《易经》，就从人们生活中经常接触的自然界中选取了八种东西作为组成一切物质的根源。它们是天、地、雷、风、水、火、山、泽，即所谓八卦。

公元前722年至221年间，我国的春秋、战国时代，是我国学术上百家争鸣和百花齐放的时代，物质组成的各种学说纷纷出现。《老子·道德经》中说：“道生一，一生二，二生三，三生万物。”《管子·水地》中说：“水者，何也？万物之本原也。”《庄子》中说：“故曰通天下一气耳。”

这里的“道”、“水”、“气”等等都可以看作是说明组成一切物质的元素，但是又都具有抽象的表现形式。我国的五行学说是具有实物意义的，不过同时又表现为物质的基

本性质。我国的五行学说最早出现在战国末年的《尚书》中，原文是：“五行：一曰水，二曰火，三曰木，四曰金，五曰土。水曰润下，火曰炎上，木曰曲直，金曰从革，土爰(曰)稼穡。”这里的“润下”、“炎上”……都是表示物质的基本性质。就是说，水的性质润物而向下，火的性质燃烧而向上，木的性质可曲可直，金的性质可以熔铸改造，土的性质可以耕种收获。在稍后的《国语》中，五行较明显地表示了万物起源的概念。原文是：“夫和实生物，同则不继。以他平他谓之和平，故能丰长而物生之。若以同裨同，尽乃弃矣。故先王以土与金、木、水、火杂以成百物。”译成现代的话是：

“和谐”创造事物，“同一”不能连续不断。结合许多不同的东西在一起叫做和谐，因而能使物质丰盛，产生新物质。如果将相同的物质结合在一起，就会被抛弃。所以先王用土和金、木、水、火相互结合造成众多物质。

公元前七至六世纪间古印度的哲学家卡皮拉(Kapila)也提出和我国“五行”相似的“五大”，在印度加尔各答大学化学教授累埃(P.C.Ray)所著《古代和中古印度化学史》

(A History of Chemistry in Ancient and Medieval India)中记述着：akasa(空)、vayu(气)、tejas(火)、ap(水)、kshiti(土)。

西方自然哲学来自希腊，生于公元前六世纪二十年代，死于五世纪四十年代，被尊为希腊七贤之一的唯物主义哲学家泰勒斯(Thales, 公元前624?—547?)认为水是万物之母；在公元前五世纪中叶活动的思想家安拉克西米尼(Anaximenes, 公元前585—528)认为组成万物的是气；被列宁称誉为“辩证法的奠基人之一”的赫拉克利特(Heraclitus, 公元前533?—475?)认为万物由火而生；公元前四世纪的

医生、哲学家安培杜克列 (Empedocles, 公元前 493? — 433?) 综合了他以前哲学家们的见解, 在他们所提出的水、气和火之外, 又加上土, 称为四元素。著名的哲学家亚里士多德 (Aristotle, 公元前 384—322) 采用了另一种综合的方式, 提出自然界万物是由热、冷、干和湿四种相互对立的“基本性质”所组成。它们不同的组合, 构成火 (热和干)、气 (热和湿)、水 (冷和湿)、土 (冷和干) 四种元素。“基本性质”可以从原始物质中取出或放入, 从而引起物质之间的相互转化。这样, 宇宙的本源和世界的基础便不是物质实体, 而是可以离开实物而独立存在的性质了。性质第一性, 实物第二性, 这就导向了唯心主义。

十三到十四世纪, 西方的炼金术士们相信一切物质的基本原质是硫、汞和盐。这里的硫并不是我们今天所说的硫黄, 而是指任何物体中可燃烧的部分。同样, 汞是指可蒸馏的部分, 盐是指留下的残渣部分。到十六世纪, 西方药物化学的代表人物——瑞士医生巴拉塞尔苏士 (Paracelsus, 约 1490—1541) 提出, 物质是由三种元素——盐 (肉体)、汞 (灵魂) 和硫 (精神) 按不同比例组成的, 疾病产生是因为人体中缺少了上述三元素中的任一种, 为了医病, 就要在人体中注入所缺少的元素。这就把古代朴素的唯物主义引向无稽之谈。

关于原子的学说, 差不多和元素的学说同时出现。公元前三至四世纪间, 我国著名学者墨翟 (公元前 479—381) 死后, 他的学生们编集了他的言论《墨子》, 其中讲到: “非半弗斲则不动, 说在端。”、“端, 体之无序最前者也。”等。前一句里的“斲”就是“斫”, 意思是说: 不能分成两半的物体是不能斫开的, 也就不能对它有所动作, 它便是端; 后一句话的意思是: “端”是组成物体 (“体”) 的不可分割

（“无序”）的最原始的东西（“最前者”）。这就是说，一切物质都是由最小的单位——“端”组成。

差不多在同一个时期里，古希腊的留基伯（Leucippus，公元前500—440）和德谟克里特（Democritus，公元前460—370）等人都提出相类似的学说。德谟克里特说：“一般所说的甜的、苦的、冷的、热的以及有色的，其实都是许许多多原子和一种空虚。”又说：“原子诚然是自然界的实体，一切都从原子产生，一切也分解成原子。现象世界的经常不断的毁灭并没有任何意外结果，新的现象又在形成，但是作为一种固定东西的原子本身却始终始终是物质的基础。”他引用了希腊文中 $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ （不可分割的）一词表示原子，今天英文中的atom、德文中的atom、法文中的atome以及俄文中的атом都由这一词而来。

公元前四至三世纪间，希腊的伊壁鸠鲁（Epicurus，公元前342?—270?）继承并发扬了德谟克里特的原子学说。他在德谟克里特认为大小和形态是原子的主要性质的基础上，提出了重量应当包括在主要性质之内。恩格斯在批评那些忽视古代唯物主义原子学说意义的人们时，在《自然辩证法》中写道：“伊壁鸠鲁已经认为各种原子不仅在大小和形态上各不相同，而且在重量上也各不相同，就是说，他已经按照自己的方式知道原子量和原子体积了。”

公元前一世纪，古罗马的唯物主义者卢克莱修（Lucretius，约公元前99—55）写下了著名的哲学诗篇《物性论》（De Rerum Natura），全面系统地叙述了古代的原子论。卢克莱修认为，构成自然界一切物体的“原初物体”（原子）是永恒不变的、不可破坏的。它们具有密度和重量，但小得看不见。

印度加尔各答化学教授累埃在他的书中也谈到古印度的

“原子”概念，他说在纪元前五世纪间，古印度哲学家塞拏陀（Kanada）提出了和德谟克里特相似的学说，从纪元前二世纪起在佛教和耆那教的著作中曾得到发展。把原子的梵文名拼成拉丁字，先名为anu，微小之意，后来又名为 paramanu，是极微小的意思。

这些都是古代哲学家们的学说。

（二）科学实验奠定了探索的基石

不论是古代的自然哲学家，或是炼金术士，或是古代的医药学家，他们对元素和原子的理解都是通过对客观事物的直觉观察或是臆想的方式解决的。只是到了十七世纪中叶，由于科学实验兴起，积累了一些物质变化的定性和定量测定的资料后，才初步获得关于组成物质的元素和原子的正确概念，为探索物质结构奠定了科学的基础。

在欧洲，在中世纪后期，资本主义生产方式在封建社会内部逐渐发展起来。1640年英国继尼德兰革命之后，进行了资产阶级革命，随之而来的是工业革命。生产得到发展，农民和手工业者在长期辛勤劳动中积累了丰富的生产经验，改进了生产工具，发明和制造了许多仪器，天体望远镜和显微镜的发明以及湿度计、温度计、气压计等的创造为人们打开了许多前所未见的奥秘，使人们能够进行科学实验。

十七世纪，欧洲各国在哥伦布发现新大陆和麦哲伦环球航行以后，继续进行探航活动，促进人们不再停留在中古时期的有限材料和各种荒谬的观点上，开始对大自然进行直接观察，促使自然科学打破经院哲学的牢笼，以大量实际材料和科学实验为基础，获得广泛和系统的发展。

新的资产阶级哲学思想以实验的自然科学成果为依据，力图从世界本身说明世界。英国哲学家培根（Francis Bacon, 1561—1626）在他的《新工具》一书中大声疾呼：“科学是实验的科学，科学就在于用理性方法去整理感性材料。归纳、分析、比较、观察和实验是理性方法的主要条件。”

近代科学实验由此兴起，十七世纪的欧洲各国纷纷建立了科学团体，一些学者定期聚会，讨论自然科学和哲学问题，形成了“无形大学”。贵族和资本家在他们自己的住宅里建立起实验室，化学实验表演员成为当时社会上的一种职业，在广大群众中进行实验表演。英国的牛顿（Isaac Newton, 1642—1727）、波义耳（Robert Boyle, 1627—1691）等人正是从科学实验中有所发现而成为著名科学家的。

牛顿在研究天体力学和光学问题时，假设各个天体间的宇宙空间是空虚的，由此他曾设想物质的内部结构，也可能是由原子与空隙构成。

波义耳抱着怀疑古哲学家的“四元素”和炼金术士以及古药学家的“三元素”的态度，在1661年发表《怀疑派的化学家》（The Sceptical Chymist），提出了元素的定义：

“为了避免发生误解，我必须向你们说明，我所指的元素就是那些化学家们讲得非常清楚的要素，也就是某种原始的、简单的或完全未经混杂的物体，它们既不由任何其他物体构成，也不是彼此相互构成，它们是一切被称为真正复合物体的直接结合成分和最终分解的成分。”不过，波义耳没有指出哪些物质是他所指的元素，只是到1789年，著名法国化学家拉瓦锡（Antoine Laurent Lavoisier, 1743—1794）发表了《化学初阶》（Traite Elementaire de Chimie），明确指出元素是不能用任何方法分解的物质，并列出三十三个当

时他认为的化学元素。虽然他把光、热和一些化合物也列入元素，但毕竟提出了近代化学元素的明确概念。不论是波义耳的元素定义，还是拉瓦锡的元素概念，指的都是今天的“单质”。现代元素的概念是随着原子结构的研究建立起来的。

到十八世纪末，在欧洲，随着工业革命的发展，产生了较大规模的化学工业，要求制定合理的工艺制造过程。这首先必须确定各种物质的组成和化学反应过程以及在反应过程中各物质间量的关系。

虽然这个时期欧洲各国的化学家们在科学实验的基础上进行了定量的研究，相继提出物质进行化学反应的（相）当量、物质质量守恒、物质定组成等定律，为解决上述任务提供了一定条件，但是对物质化学成分和化学反应过程的研究只有深入到物质结构方面，才能进一步获得成效。

在这样的历史条件下，不少科学研究者从科学实验的基础出发重新提出古代自然哲学家们关于物质结构的颗粒学说。英国道尔顿（John Dalton, 1766—1844）是其中著名的一个。道尔顿自幼在一个乡村学校接受教育一直到11岁，12岁就开始在这个学校当教师，27岁到曼彻斯特（Manchester）学院任数学和自然哲学教师，后来在爱丁堡（Edinburgh）、格拉斯哥（Glasgow）、伯明翰（Birmingham）等地从事教学工作，1822年成为英国皇家学会会员，1832年获博士学位。他很早就对气候和空气的研究发生兴趣。他制作了简单的气压计、温度计等仪器，分析从乡村、城市、高山、深谷等地收集到的空气样品。他甚至搞到当时法国科学家盖-吕萨克（Joseph Louis Gay-Lussac, 1778—1850）乘坐气球冒险上升到7000米高空收集到的空气样品。虽然他不是一个分析化学家，但是他却从他的实验结果得出所有来自不同地

方的空气组成都是一致的这一结论。

当时他已经知道空气是氧气、氮气和少量二氧化碳气、水蒸气的混合物，并且知道这些气体的密度不同。可是，他向他自己提出了这样的问题：水和油混合后，油比较轻，浮在上层，水比较重，沉在下面。但为什么空气中不同重量的气体能够均匀混合呢？他认为这是由于空气不停地流动，从一个地方流向另一个地方。由此他想到古代自然哲学中物质组成的原子说，用铅笔在纸上画出各种气体和空气的组成图，用不同形状的粒子表示各种不同气体的“原子”。如图1.1所示。

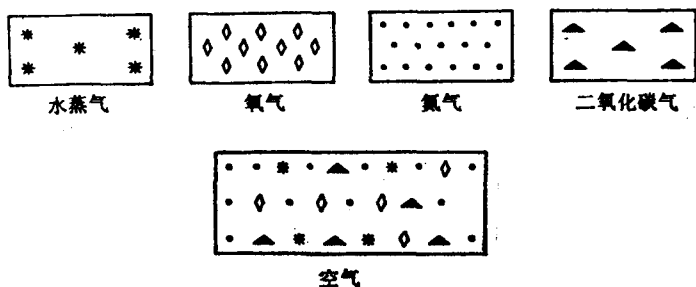


图 1.1 道尔顿绘制的各种气体的“原子”

这是道尔顿把古代自然哲学中的原子学说移植到近代化学中最早的设想。

1803年10月2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》，正式提出这一方面的理论，后来详细地发表在他的代表作《化学哲学新体系》

(A New System of Philosophy)中。此书第一部分第一卷在1808年出版。就在这第一卷中，他提出化合物组成的一系列“最简单规律”，列出一些元素原子和化合物原子的原

子量，画出一些元素和化合物原子的符号，组成了他的原子论，主要有两点：

(1) 化学元素由大量非常小的、不可分割的粒子——原子组成。相同元素的原子的所有性质都完全相同，不同元素的原子性质不同。

(2) 化合物是由不同元素的原子以简单数目比结合成化合物的原子组成。

第2点就是他提出的化合物组成的一系列“最简单规律”。原文是：

下列规律可以作为我们研究化学组成的指导。

第一，两种元素只有一种结合时，除非出现相反的情况，必须假定是二元的。

第二，如果有两种结合时，必须假定一种是二元的，另一种是三元的。

第三，如果有三种结合时，可望一种是二元的，其他两种是三元的。

……。

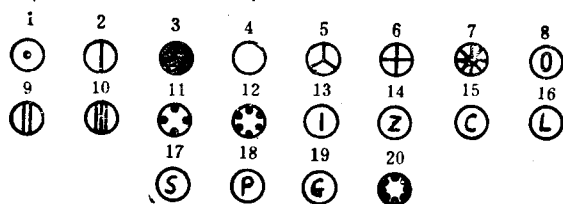
例如，他认为氢和氧只有一种结合，得到一个二元的水的原子。他用○代表氧的元素符号，⊙代表氢的元素符号。水的符号就是○⊙。他以氢的原子重量为1，按照法国化学家拉瓦锡对水的重量组成分析结果，氢占15%，氧占85%，据此计算： $15 : 85 = 1 : x, x = 5.5$ 。这样就得出氧的原子量为5.5。后来，他又按照其他人对水的重量分析结果，根据计算，把氧的原子量改为7。他把当时已知的元素及化合物用原子图形象地表示出来，如图1.2所示。

图1.2 摘自他的《化学哲学新体系》一书。图的说明如下：

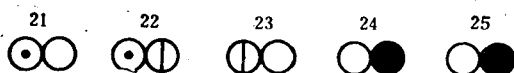
1. 氢 它的相对重量	1	11. 氧化锶 Strontites	46
2. 氮	5	12. 氧化钡 Barytes	68
3. 碳	5	13. 铁	38
4. 氧	7	14. 锌	56
5. 磷	9	15. 铜	56
6. 硫	13	16. 铅	95
7. 氧化镁 Magnesia	20	17. 银	100
8. 生石灰 lime	23	18. 铂	100
9. 碳酸钠 Soda	28	19. 金	140
10. 碳酸钾 Potash	42	20. 汞	167
21. 水 1 个氧原子和 1 个氢原子组成			8
22. 氨 1 个氮原子和 1 个氢原子组成			6
23. 亚硝气 (nitrous gas) (一氧化氮) 1 个氮原子 和 1 个氧原子组成			12
24. 成油气 (Olefiant gas) (乙烯) 1 个碳原子和 1 个氢原子组成			6
25. 一氧化碳 1 个碳原子和 1 个氧原子组成			12
26. 氧化亚氮 2 个氮原子 + 1 个氧原子			17
27. 硝酸 (二氧化氮) 1 个氮原子 + 2 个氧原子			19
28. 碳酸 (二氧化碳) 1 个碳原子 + 2 个氧原子			19
29. 增碳化氢 (Carburetted hydrogen) (甲烷) 1 个碳原子 + 1 个氢原子			7
30. 含氧硝酸 (Oxynitric acid) 1 个氮原子 + 3 个氧原子			26
31. 硫酸 (三氧化硫) 1 个硫原子 + 3 个氧原子			34
32. 硫化氢 1 个硫原子 + 3 个氢原子			16
33. 乙醇 3 个碳原子 + 1 个氢原子			16

ELEMENTS

Simple



Binary



Ternary



Quaternary

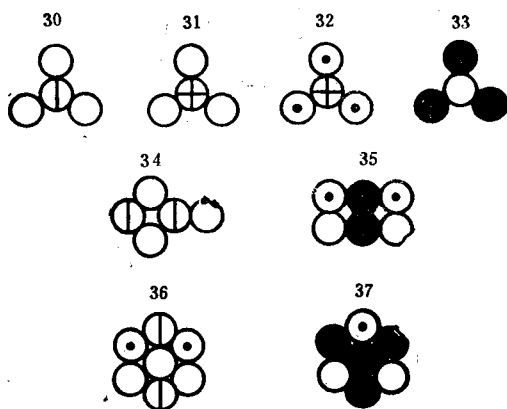


图 1.2 道尔顿的原子图