

戴志松 饶定軻 编著
白锦会 朱传方

化学基石史略

——化学概念、定律、学说的
形成和发展

科学出版社

化学基石史略

——化学概念、定律、学说的形成和发展

戴志松 饶定轲 编著
白锦会 朱传方

科学出版社

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书以人类认识元素、原子、分子、离子、基团和它们变化的过程所提出的概念、定律和学说为主线,从化学史的角度论述其形成和发展的历史过程,并分析其产生条件和在化学发展中的作用。全书分 3 篇:第一篇化学元素,第二篇原子和分子,第三篇化学变化,共 11 章。本书史料丰富,内容全面,史论结合,汇思想性、科学性、知识性、通俗性于一体,可读性较强。

本书可供中学化学教师、大专院校化学专业师生参考,也可供科学史尤其是化学史的教学和研究人员参阅。

化 学 基 石 史 略

——化学概念、定律、学说的形成和发展

戴志松 饶定柯 编著
白锦会 朱传方

责任编辑 朱寅华

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

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

*

1992 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1992 年 7 月第一次印刷 印张: 11 5/8 插页: 2

印数: 1—580 字数: 263 000

ISBN 7-03-002028-6/O·385

定价: 11.60 元

前 言

在化学研究和教学中学习一些化学史，对于培养化学人才的科学素质很有作用。通过化学史的学习，可以确立辩证唯物主义和历史唯物主义的观点，认识科学与生产、理论与实践的辩证关系，得到必要的科学思维方法训练，了解科学家在科学发展中的创造精神和作用，培养严谨的治学态度。正由于此，化学史的研究与教育引起了许多国家的重视。我国的科学界和教育界现在虽注意到化学史研究和教育的重要性，但由于种种原因，化学史的研究和教育尚未得到应有的重视。忽视化学史教育可能造成的不良后果是：学生得到的只是现成的结论，而对于结论形成过程中那些活生生的事实却一无所知；他们不能深入了解治学的艰辛，受不到必要科学思维方法的训练。我国著名的化学家傅鹰（1902—1979）教授曾说过：化学可以给人以知识，化学史可以给人以智慧。

20世纪以来，化学有了惊人的进展，已深入到工业、农业、交通、国防、通讯、文化艺术、人民生活等各个领域。详细探讨20世纪化学科学各个方面的发展非我们力所能及。化学研究的对象主要是元素、原子和分子，化学变化，以及与此有关的概念、定律、学说。如果把化学比作一座华丽精致的知识大厦，那些概念、定律和学说就好像是构成这座大厦的基石。出于这种考虑，我们把本书定名为《化学基石史略》。

本书既不同于一般的化学史，也不同于一般化学教材和

化学知识读物，而是从历史的角度探讨化学中最基本、最重要的概念、定律和学说（或理论）的形成和发展，同时，对它们的基本内容作必要的阐明和展开，力图史论结合。全书分3篇，共11章。第一篇化学元素，主要介绍化学元素概念的形成与演变，以及化学元素发现和分类的一些规律；第二篇原子和分子，主要介绍原子、分子概念的建立与发展；第三篇化学变化，讨论化学反应的分类和一些化学反应理论的发展。在内容取舍上，力求紧密结合我国当前中学和大学化学教学的实际，用比较丰富的史料，把历史过程叙述清楚，并使其有一定的哲理性，汇思想性、科学性、知识性和通俗性于一体，以供读者学习参考。

在本书的编写过程中，得到了华中师范大学任定成副教授的关心和支持，他们从本书的构思和内容的选取等各方面都提出了建设性意见，任定成副教授还为我们提供了不少资料。华中师范大学化学系杨先昌教授为本书审稿，并提出了宝贵意见。华中师范大学科研处对本书的编写和出版给予了支持。在此，我们谨向他们表示衷心感谢。

本书第一、二、三章由饶定轲编著，第四、五章和前言由戴志松编著，第七、九、十、十一章由白锦会编著，第六、八章由朱传方编著。戴志松负责全书的统稿工作。由于我们经验不足，水平有限，书中难免存在缺点和错误，恳请读者批评指正。

目 录

前言

第一篇 化学元素

第一章 化学元素概念的产生和发展	1
第一节 古代的元素概念	2
第二节 化学元素概念的建立	4
第三节 原子论的元素概念	13
第四节 现代化学元素概念	14
第二章 化学元素发现史述略	19
第一节 化学元素发现的分期	19
第二节 化学元素发现规律的探讨	52
第三章 化学元素分类学说的产生和发展	58
第一节 化学元素科学分类的基础	59
第二节 化学元素周期律的发现	69
第三节 化学元素周期律的发展	83

第二篇 原子和分子

第四章 原子论的建立和发展	95
第一节 古代的哲学原子论	95
第二节 近代原子论产生的条件——几条经验定律的 发现	98
第三节 道尔顿的原子学说	105
第四节 原子的组成与结构	113
第五节 原子核外电子的排布规律	131

第六节 原子的基本性质	142
第五章 分子学说的建立与发展	154
第一节 分子学说的建立	154
第二节 分子结构理论	161
第三节 络合物化学键理论的建立和发展	173
第四节 金属键和氢键	176
第五节 分子的性质	179
第六章 有机分子结构	187
第一节 早期的有机分子结构学说	187
第二节 经典的有机结构理论	192
第三节 碳链分子的结构	197
第四节 共振杂化与共轭效应	200
第五节 碳环分子结构	204
第六节 有机分子结构的异构现象	213
第七节 天然有机物的分子结构	223

第三篇 化学变化

第七章 化学反应类型	237
第一节 化学反应分类的思想萌芽	238
第二节 化学反应分类思想的新发展	243
第三节 化学振荡反应	258
第八章 有机化学反应	262
第一节 取代反应	263
第二节 加成反应	269
第三节 消除反应	274
第四节 氧化还原反应	275
第五节 分子重排反应	278
第六节 立体选择反应——不对称合成	280
第七节 聚合反应	282
第八节 周环反应	285

第九章 化学平衡	288
第一节 化学平衡概念的建立	288
第二节 热力学基本定律	290
第三节 化学平衡的热力学表述	299
第四节 化学平衡移动原理	305
第十章 化学反应速度	311
第一节 化学反应速度定义的变迁	311
第二节 质量作用定律的建立	315
第三节 温度对反应速度的影响	317
第四节 化学反应速度理论的发展	321
第五节 催化剂对反应速度的影响	328
第六节 链反应动力学的建立	335
第十一章 溶液中的化学反应	337
第一节 非电解质溶液理论的形成	337
第二节 阿累尼乌斯电离理论	342
第三节 电离理论的发展	346
第四节 酸碱理论的建立和发展	350
第五节 溶液中化学反应的基本特征	355

第一篇 化学元素

第一章 化学元素概念的产生和发展

化学元素是化学中最基本的概念，也是化学研究最重要的客体。它随着化学科学的建立和发展而产生和演变，随着化学科学的发展不断变换着自己的形式，反映了人们对化学元素的认识不断深化。

在当今通用的化学教科书中，人们往往把化学元素简称为元素。其实，严格地讲，元素和化学元素并不是一回事。元素概念远比化学元素概念出现得早。元素包含的意义更为广泛，与其说是化学概念，不如说是哲学概念。

关于元素概念的起源究竟如何？化学史家们对这个问题的看法并不一致。有人认为“元素”一词来自拉丁字母表中的字母 l, m, n 和 t，它们的发音是“el”——“em”——“en”——“te”（拉丁文是“elementum”）。古代科学家（或者说是哲学家）们用这样的方法创造“元素”一词，大概是强调不同的化合物可以用构成它的元素来表示，正像词可以用字母组成一样。这种说法不无道理。

化学家们一般认为元素概念古已有之，但科学的化学元素概念则是在1661年由英国化学家玻意耳建立的。经过了原子论的元素概念，确立了近代化学元素概念，后又发展到现代化学元素概念。基于上述情况，我们在叙述化学元素概念的产生和发展时，不能不从古代的元素概念谈起。

第一节 古代的元素概念

元素概念最早出现在古代哲学家的学说中。古代一些朴素唯物主义学者，从承认统一的物质本原出发解释各种自然现象，提出了“万物始原”的问题，即自然界的万事万物是由什么东西产生和构成的？这就是古代的元素观。由于受着当时生产发展和科学技术水平的限制，人们对这个问题的回答只能是直观的察觉和“天才的”猜测。

我国古代的“五行说”中含有古代的元素的概念。“五行说”始于何时，目前还无从考究。春秋（前770—前476）《国语·郑语》记载有：“先王以土与金木水火杂，以成百物。”战国末年（约前475—前221）的《尚书·范洪》有：“五行，一曰水、二曰火、三曰木、四曰金、五曰土。”战国时“五行说”颇流行，有“木生火、火生土、土生金、金生水、水生木”和“水胜火、火胜金、金胜木、木胜土、土胜水”的相生相克等说法。

古代西方的哲学家也提出了一些元素说。古希腊哲学家泰勒斯（Thales，约前624—前547）说万物由水生成。他认为，有一个时期曾到处是水，大地和万物是经过一个自然过程从水产生的，就像尼罗河三角洲由淤泥沉积而形成那样。所以水是万物之源，而万物必复归于水。

古希腊哲学家阿那克西米尼（Anaximenes，约前582—前525）说万物由空气生成。他认为，空气经常进行着疏散和凝聚两种相互对立的运动，受热疏散就变成火，遇冷凝聚就变成水和土。正是空气的不断疏散和凝聚产生了自然界的千变万化，所以，空气是万物之源。

古希腊哲学家赫拉克利特（Herakleitos，约前540—

前480)认为万物由火生成。他明确提出,世界不是什么神创造的,火就是万物之源,火的变化能生成万物。

古希腊哲学家恩培多克勒(Empedokles,约前490—前435)认为,火、气、水、土是一切自然现象的基础,万物都是这“四根”的不同结合。

最明确提出元素概念的是古希腊哲学家亚里士多德(Aristotle,约前384—前322)。他在《形而上学》第一卷第三章中写道:“一切现存赖以存在者,一切现存由之产生的最初根源,一切现存又复归于其中的最后归宿,乃是始终如一的本体(οὐσία),它只在它的各种规定(πάθεσι)中变化;这便是元素(στοιχεῖον)。这便是一切现存的本原(ἀρχή)。因此他们认为,没有一个事物生成(οὐτε γίνεσθαι οὐδέν)或消灭,因为事物总是永远保持其同一本性的。”¹⁾ 亚里士多德在这里明确提出,元素是组成宇宙的简单物质,它不能再分成其它物质。但宇宙的元素究竟是哪些?对这一问题,亚里士多德按照自己的哲学观点作了回答。亚里士多德是古代最伟大的思想家,在哲学观点上,动摇于唯物主义与唯心主义之间。他一方面承认物质世界是客观存在的,认为自然界是实物的总和。因此,他继承了恩培多克勒的“四根说”,认为万物由四种元素——土、水、气、火所组成,且强调这四种元素是永恒存在的,既不能产生,也不能消灭。另一方面,他又认为物质的基本性质(他称之为“原性”)是比元素更基本的东西,“原性”构成“元素”。他认为最基本的性质是:热、冷、湿、干。把它们相对地组合,就得出以上四种元素。热和干组成火,冷和湿组成水,热和湿组成气,冷和干组成土,由此再构成万物。他还认为,制造一切物质的方

1) 恩格斯,自然辩证法,第34—35页,人民出版社,1984年。

法都可以归结为把一些性质加于另一性质，也就是说，只要把这些“原性”从物质中取出或加入，物质就会随心所欲地转化。这样，他就把“性质”当成了万物的“本原”，把万物当成了“性质”的产物。这种错误的“原性说”对化学的发展产生了很大的影响，成了统治化学1000多年的“炼金术”的主要理论依据。“点金”化学家们又在亚里士多德的“四元素”基础上提出了“三原质”，认为硫、汞和盐是构成金属的三种成分。

古代元素说，与其说是一种自然科学概念，不如说更具哲学意义，是古代哲学家一种自然观。他们试图从某种具体的物质形态（如水、空气），或某些常见的自然现象（如火），或人们的感觉器官对物体常有的直接感知（如冷、热、干、湿）去寻找自然现象的统一“本原”，试图对复杂的自然现象作出统一的解释，这仅仅是对自然现象的一种直觉和猜测。所以，其所谓的“元素”，并不是今天我们所知的真正的化学元素。但是，把元素理解为组成自然界一切实在物体的最初和最简单的“基原”，无疑具有合理的因素，对后人有所启迪。

第二节 化学元素概念的建立

建立科学的化学元素概念，是近代自然科学产生之后的事。近代自然科学是和资本主义生产方式一起诞生的。15世纪下半叶以后，欧洲各国的资本主义生产方式在封建社会内部迅速发展起来，特别是地理大发现和世界贸易的形成促进了资本主义的发展。生产的需要推动着自然科学的发展，资本主义的发展提出了发展自然科学的课题，而劳动人民的生产实践提供了研究自然科学的丰富材料和实验工具。

与此同时，在意识形态领域也发生了巨大的变化，新兴的资产阶级在宗教、文艺、哲学各方面都进行了反对封建文化，创造新的资产阶级文化的斗争。在宗教改革中，教会的精神独裁被摧毁。在文艺复兴运动中，恢复古希腊的自由精神，宣扬资产阶级人道主义的文学艺术繁荣起来了。在批判封建的经院哲学斗争中，一些早期的资产阶级哲学家接受了古希腊唯物主义哲学的遗产。所有这些都起了思想解放的作用，启发和推动了当时的自然科学家突破宗教神学的精神枷锁。在自然科学研究方面，提倡用新的认识方法，即用经验的方法，进行观察、归纳、分类和科学实验。总之“现代自然科学……是和封建主义被市民阶级所粉碎的那个伟大时代一起开始的”，“也就在这个革命中发展”。¹⁾

化学随着采矿、冶金等生产的发展和医学的发展而发展，15世纪后逐渐冲破了炼金术的束缚，经历了一个工艺化学和医药化学时期，积累了大量关于金属的冶炼、铸造、加工和分离的知识。在制药的研究中，还掌握了一套蒸馏、挥发、溶解等实验操作技术，在理论上对于元素问题也有了新的认识。

医药化学学派的重要代表人物布鲁塞尔的医生兼化学家赫耳蒙特(Helmont, J. B. van., 1577—1644)提出了复合物的真正组分(元素)的问题。他反对当时占统治地位的亚里士多德的“原性说”和炼金术的“三原质说”。他认为只有复合物分解时所得到的物质才是简单物质。他断言，真正的元素是空气和水，这两个元素谁也不能变成另外一个，每种元素也不能还原成更简单的状态。另外两个所谓元素——土与火不配得此头衔，因为火根本没有物质的外形；土可由水生成。他描述有名的“柳树实验”，以证明“所有植物都只

1) 恩格斯，自然辩证法，第24页，人民出版社，1984年。

由元素水生出”；

“我取一个瓦盆，其中盛上已经在炉中干燥过的土200磅，用雨水浇湿，然后栽种上重5磅的柳树干；5年之后，终于长成树，重169磅3两¹⁾余，但我用雨水或蒸馏水（需要时就用）浇这个瓦盆，瓦盆是很大的，固定在地上，为了使飞散的尘粒不致与土混合，我把瓦盆的边缘用有许多孔洞的覆锡铁板盖起来。我没去计算4个秋天落叶的重量。最后，我又把瓦盆中的土加以干燥，发现原来的200磅只差大约2两，所以164磅的木头、树皮、树根只能是由水产生的。”²⁾

作为他的学说的进一步证明，赫耳蒙特说，用酒石盐仔细地去掉粘液（脱水）的酒精，燃烧则只得到水。还说，水中养鱼，鱼的脂肪物质只能在它们游泳于其中的水生成。他还把各种物质联系在一起，证明它们都是水生成的。

当然，赫耳蒙特并没有找到真正的元素。但是，他认为只有复合物分解时所得到的物质才是简单的物质的观点，无疑具有合理的成分。他的这个观点，对玻意耳的影响很大。玻意耳曾仔细地研究过赫耳蒙特的著作，并且常常把其当作权威来援引。

首先提出化学元素概念的是玻意耳。在赫耳蒙特的影响下，玻意耳首先对举世公认的亚里士多德的“四元素”和“四原性”说以及炼金术的“三原质”说产生了怀疑：难道亚里士多德的学说真的正确吗？构成一切物体当真只有四种元素吗？如果事实确是如此，那么，为什么炼金术炼不出点金石？为什么点金术不能把一切物质变成黄金？他认为应该通过实验来解决。通过大量实验，玻意耳认识到，黄金这种

1) 1磅 = 16两 = 453.6克。

2) J. R. 柏廷顿，化学简史，第59—60页，商务印书馆，1979年。

物质，无论怎样处理，都从来没有分解出盐、硫、汞“三原质”来，更没有得到过什么冷、热、干、湿的“原性”。这使他确信，无论是“三原质”也好，“四原性”也好，都不配称为构成万物的“元素”。因此，人们有权利对它们怀疑。于是，在1661年，他出版了《怀疑的化学家》。在这本名著中，他逐一阐述了各次实验，做出了相应的结论，全面驳斥了炼金术士的“三原质”说，彻底推翻了延续近2000年的亚里士多德的“四元素”说，充分阐述了他的化学元素观念。他是这样说的：“我说的元素的意思和那些讲得最明白的化学家们说他们的要素（principles）的意思相同，是指某种原始的、简单的、一点也没有掺杂的物体。元素不能用任何其他物体造成，也不能彼此相互造成。元素是直接合成所谓完全混合物的成分，也是完全混合物最终分解成的要素。”所谓“完全混合物”，是指与机械混合物不同的化合物。而“元素及要素”的意思是指“那些原始的和简单的物体，混合的物体由它们组成并且最终分解成它们。”¹⁾

从这元素定义我们可以看到，玻意耳明确地把元素表达为物体分解的极限，是用化学方法不能再分解的简单物质。从现在的观点看，玻意耳所定义的元素实质上是单质，他以这一定义把单质与化合物和混合物区别开来。当然，玻意耳关于化学元素的讨论，没有像我们所希望的如他那个时代所能达到的那样清楚和确定。而从他的一些言论中，似乎可以看出，他仍然认为各种元素是由某种原始物质造成，而原始物质在本质上是没有什么差别的，各种元素的性质的差别仅仅是由于原始物质的粒子的形状和运动不同所造成的。况且在当时的状况下，任何化学家（其中包括玻意耳本人在内）

1) J. R. 柏廷顿，化学简史，第77—78页，商务印书馆，1979年。

实际上都还不能利用他所给出的定义。要想实际运用这个定义，就应当学会准确地确定在什么样的情况下发生化学化合，在什么情况下发生化学分解。然而，18世纪的燃素论化学家也都没有解决这个问题。从他们的观点来看，燃烧和氧化（煅烧）是分解（复杂的物质分解成元素），而相反的过程，例如金属的还原，是氧化物（灰烬）同虚构的燃素的化合。因此，他们把实在的元素（金属、碳、硫、磷）当成了化合物，而把灰、酸类和水这类复杂的物质当成了元素。正因为如此，玻意耳从来没有说过那些东西是元素。但是玻意耳毕竟是第一个用化学的语言给元素以明确定义的人。并且，他认为元素是用化学方法不能再分解的最简单的物体这个思想，迄今也是正确的。所以，玻意耳作为化学元素概念的创始人，是当之无愧的。

玻意耳是在化学史上作出了重大贡献的科学家，他1627年出生于爱尔兰一个富有的家庭，父亲理查德·玻意耳是伯爵。玻意耳幼年在家中读书，8岁入伊顿学校，11岁时即能操法语和拉丁语，其后到欧洲大陆旅行和学习，先后在法、意和瑞士居住数年。1644年回国。这时父亲去世，于是退隐到多尔塞特郡的斯塔尔布里季的家宅中，过着十分简朴的生活。1654年起又先后移居牛津、伦敦等地。玻意耳深受英国哲学家培根（Bacon, F., 1561—1626）的影响，十分重视实验在科学中的作用。他数次在自己的住宅内建立实验室，同他的助手一起埋头从事物理和化学实验。他还经常同当时一些有名的科学家聚会，讨论各自的实验结果，并从理论上作出必要的结论。他把这个小集体称作“无形学院”。正是这个“无形学院”为1663年的伦敦皇家学会——英国科学院的创立奠定了基础。玻意耳被一致推选为皇家学会委员会的委员。1680年，玻意耳当选为皇家学会主席，但他谢绝就职，

而潜心从事科学研究，在晚年则特别注重对哲学的研究。玻意耳一生孜孜以求地探索自然的奥秘，进行了大量的实验工作，写下了大量论著，反映出各种研究成果。他出众的才华、敦厚的品格、对人温文尔雅和与人为善的态度，使周围的人们无不深深敬佩，大家一提起玻意耳，就不禁肃然起敬。

玻意耳一生中科学，特别是对物理学和化学作出了巨大的贡献。他批判了亚里士多德的“性质”元素说，建立了唯物主义的“物质”元素理论。从此，化学就从寻找亚里士多德的第五种元素——哲人石的迷雾中逐渐转移到分析研究物质的元素和化合物的方向上来。这样就明确了化学的研究任务，并同医学研究有了分工，进而从医学的附庸下分化出来，并形成了一门独立的科学。正是在这个意义上，恩格斯说：“玻意耳把化学确立为科学。”¹⁾

谈到化学元素概念的建立，不能不提到法国著名化学家拉瓦锡 (Lavoisier, A. L., 1743—1794)。拉瓦锡 1789 年在他的《化学教程》中是这样叙述元素的，“如果用元素名称来表示构成物体的简单的、不可分的分子，那么，我们也许不会认识它们；相反地，如果我们把分析所达到的最终界限的观念与元素或物体基元的名称联系起来，那么，对于我们来说，所有还不能用任何方法分解的物质都是元素。”²⁾对这个定义，我们可以说，元素是用任何方法都不能分解的物质。

这个元素概念，在本质上同玻意耳的元素概念没有什么不同，都是把元素理解为物体分解的极限。但是，他表述得

1) 恩格斯，自然辩证法，第28页，人民出版社，1984年。

2) B. M. 凯德洛夫，化学元素概念的演变，第4页，科学出版社，1985年。