

## 五、化学键的电子理论

在每一种原子模型之后，就会有一种相应的化学键理论，在本章所描述的是化学史上 1903—1927 年间流行的各种化学键的电子理论。而自 1927 年海特勒—伦敦开创性工作以后的各种化学键理论则在量子化学一章中阐述。

1903 年 J·J·汤姆逊 (Thomson) 提出化学键的电子理论。他认为两原子之间的吸引是由于其中一个原子将其所带的一个电子给予了另一个原子，于是给出电子的原子带正电荷，接受电子的原子带负电，带相反电荷的两个原子由于静电引力而结合，从而形成化学键，这被称为正—负理论。美国的许多化学家接受了汤姆逊的这一观点，1909—1917 年间，他们发表了许多论文，对正—负理论作了系统的应用。如氯化钠中的钠原子给氯原子一个电子，从而使带正电荷的  $\text{Na}^+$  与带负电荷的  $\text{Cl}^-$  相互吸引而结合成  $\text{NaCl}$ 。又因  $\text{NaCl}$  在水溶液中能电离出  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的事实，使许多化学家认为汤姆逊的理论对所有化合物的化学键都适用。但是，当人们试图用正—负理论去解释非极性化合物（主要是有机物）的时候，却遇到了困难，因为想确定非极性化合物中也存在带正电荷和带负电荷的离子的任何努力都失败了。这促使包括路易斯在内的化学家们，必须正视正—负理论不能解释非极性化合物的证据，并认真分析这两种化合物在物理性质和化学性质上的明显区别，从而去推断极性化合物和非极性化合物在结构上的不同。也就是说，去推断非极性化合物不具有与极性化合物相似的化学键。然而，只有路易斯提出的共享电子对理论，才对这个问题做出了进一步的明确回答。

路易斯的共用电子对理论中的一个重要组成部分，是他的“立方原子”模型。早在 1902 年，他在哈佛大学给学生解释价键理论时，就把原子想像成一个同心的系列立方体组成，电子处在立方体的顶点，如图 1-3 所示。

这种立方模型能够解释元素周期表的八元素循环排布，也与化学键是由于原子之间发生电子转移才使每个原子的价电子数达到 8 电子完全组的想法一致。但当时的哈佛大学化学系因循守旧，十分保守，致使路易斯的新想法受到冷落，他不但没发表论文，也没继续深入这方面的研究。直到 1913 年，W·C·布雷 (Bray) 等人发表的论文才重新激活了他早期的猜想，他同布雷一起，首先提出了关于化学键的二元论观点。认为有两类化学键，一类是汤姆逊的极化键，由于电

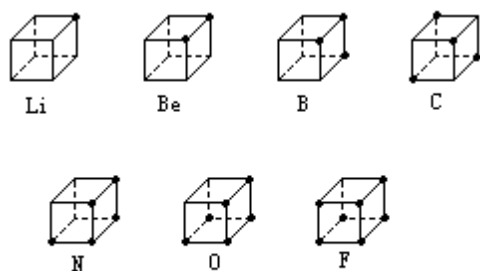


图 1-3

子的转移而形成；另一类是非极化键，没有发生电子的转移。当时，汤姆逊的理论非常流行，没有什么人注意路易斯的观点。况且，按照路易斯的观点，非极化键不产生电子转移，就不存在带相反电荷的两原子之间的静电吸引，如何形成化学键呢？路易斯当时也无法回答。一年之后，汤姆逊本人也假设了两电子的非极化键的存在。1915 年路易斯受 A·帕森 (Parson) 的论文启

发，使他深入研究非极化键的兴趣倍增。他注意到许多化合物包含的价电子数是偶数，如  $\text{NH}_3$  含 8 个价电子； $\text{CH}_4$  含 8 个； $\text{CO}_2$  含 16 个； $\text{SO}_3$  含 24 个； $\text{CCl}_4$  含 32 个等等。路易斯根据他的立方原子模型设想，共享两个电子，则可形成一个化学键，并能满意地描述这些分子的成键情况。现以氯分子的成键情况为例，详见下图：

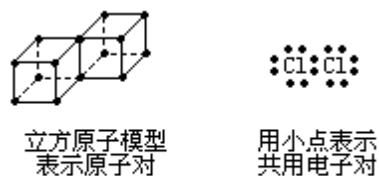


图 1-4

从  $\text{Cl}_2$  的成键描述，可清楚地看出路易斯的立方原子模型与他的共享电子对之间的联系。后来人们普遍接受了用小点代表原子的外层价电子来描述分子的电子结构，并称其为路易斯结构式。又如： $\text{NH}_3$  的路易斯结构式

为  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \text{H}$ 。在提出共享电子对键以后，路易斯把极化键视为这种键的一种

极限情况，即不等的共享电子对，以至于电子对完全偏向一个原子而成为极化键。他从此放弃了原先提出的关于化学键的二元论观点。

虽然路易斯在 1916 年就发表了关于化学键是两个原子共享一对电子的论文，但这个理论却到了 1919—1923 年间才逐渐被人们接受和熟悉，这还应当归功于 I·朗缪尔 (Langmuir) 的宣传。在此期间，朗缪尔关于共价键 (这个术语由朗缪尔提出) 理论的一系列极生动的演讲和论文，无疑是对路易斯的电子对键作了广泛的宣传和进一步阐述。由此，朗缪尔声名大振，尽管他每次都提到路易斯，但仍有不少人却把共价键理论直称为朗缪尔理论。于是，在科学贡献的归属问题上，路易斯和朗缪尔发生过争执，产生了一些不愉快，但后来他们相处得仍然很友好，因为朗缪尔一直承认路易斯在共价键理论上的原始创见，而路易斯也承认朗缪尔对他的思想的进一步发展。后来，人们才把这个共价键理论改称作路易斯—朗缪尔理论。

应该指出的是，路易斯在他 1916 年的论文“原子和分子”一文中使用了互变异构现象 (tautomerism) 这一术语，但当时他的互变异构现象并不指两个异构体之间的互变现象，其实际含义是后来 L·鲍林 (Pauling) 称之为共振杂化的雏型。由此可见路易斯当时的思想深度。

1923 年，路易斯的《原子、分子的价和结构》(Valence and the structure of atoms and molecules, 1923) 一书问世，这是新一代有机化学家的教科书。这样一来，他的表示法中电子对“ $\cdot\cdot$ ”键就相当于化学结构式中的短线“—”，从而说明了过去的结构式中“短线”的本质。

1916 年，德国柏林坦泽 (Danig) 工业大学教授 W·柯塞尔 (Walther Kossel, 1888—1956) 也设计了静态的原子结构模型，提出了类似的电子层结构方案。柯塞尔提出的电子层模型是环状的，中心思想认为，金属原子和非金属原子化合时，在结合的瞬间，金属原子的外层电子跑到非金属原子的外层上，于是它们都成为外层电子数为 8 的离子，而靠静电引力结合在一起。由于柯塞尔在这方面的描述格外清晰，于是他被公认为离子键的创始人。

## 第二章 放射化学和核化学

尽管放射化学和核化学密不可分，然而其研究对象大体上还是有所分工。放射化学主要研究放射性元素和核素的制备、分离、纯化、分析及其应用。核反应化学则主要是用放射化学和核物理的方法研究核的性质及核反应的机理。同位素化学研究同一元素由于核内中子数不同引起的电子能级改变所关联的化学效应，其研究对象主要是稳定同位素。

### 一、放射化学的开端

尽管 1896 年，贝克勒尔 (Alexandre Edmond Becquerel, 1852—1908) 发现铀盐有放射性,1898 年 G·C·施密特 (Gerhard Carl Schmidt, 1865—1949) 发现钷盐也有放射性。然而对放射化学来说，它的开端应该从 1898 年 7 月 18 日居里夫妇发现放射性元素钋 (Polonium) 算起。对物理学和化学来说，真正有革命意义的发现是居里夫妇于 1898 年 12 月 26 日在巴黎发现了镭。这是他们在资金不足、设备简陋的困难条件下，加工许多吨沥青铀矿才从中提炼得来的。

镭的发现极具革命意义，1903 年鲁迅在《说钋》一文中说此事。钋就是镭。他说：“自 X 射线之研究，而得钋线；由钋线之研究，而生电子说。由是而关于物质之观念倏一震动，生大变象。最大涅伏，吐故纳新。败果既落，新葩欲吐，虽曰古籀夫人之伟功，而终当脱冠以谢 19 世纪末 X 射线发现者林达根氏。”古籀夫人即居里夫人，“林达根”今译为伦琴。对于居里夫人的贡献还应再加上一条，即她发现了原子能，因为镭元素自发地不停地放出热量，尽管说不出其原因。

接着各放射性元素相继被人们发现。1899 年德比尔纳 (André Debierne, 1874—1949) 发现了钷，1901 年 A·W·霍夫曼和施特劳斯发现了放射性铅，1902 年吉塞尔 (Friedrich Oskar Giesel, 1852—1927) 发现了镭射气 (Rn)，1903 年马尔克沃德 (K. Marckwald) 发现了放射性碲，1906 年博尔特伍德 (Bertram Borden Boltwood, 1870—1927) 发现了放射性钷 (钷)，而在 1906—1907 年哈恩 (Otto Hahn, 1879—1968) 发现了放射性钷和新钷。这些发现使一门新的科学——放射性学得以建立起来。参加继续发展这门科学的，除了上面提到的人以外，在巴黎还有居里夫人 (这时她的丈夫已不幸逝世)、德比尔纳和他的学生，在英国有关鲁克斯、拉姆赛、E·卢瑟福、索迪，在奥地利有法扬斯 (Kasimir Fajans, 1887—1975)，在德国有多恩 (Friedrich Ernst Dorn, 1848—?)、亨里希 (Henrich) 等。中国的放射化学也是从法国居里实验室——放射化学策源地传来的。1929 年秋，居里夫人接受我国清华大学物理系第一届毕业生施士元到居里实验室研究钷的放射化学性质。1932 年 12 月，她主持了施士元的论文答辩。我国受到居里夫人指导的还有郑大章，郑于 1934 年回国后主持国立北平研究院镭学研究所，为中国带回了放射化学。

P·居里 (Pierre Curie, 1859—1906)，法国物理学家，以对压电现象和许多重要研究而著称。在化学史上，他的名字与钷和镭的发现联系在一起。这两种元素是他和他的妻子 M·S·居里 (Marie Skłodowska Curie, 1867—1934) 共同合作发现的。他是一位谦虚而具有坚强性格和自由观点的人。由

于经济条件差，他在发现镭的过程中不得不克服许多困难（他们的实验室就设在一间小棚里）。在索邦附近他不幸被马车撞倒身亡。

M·S·居里出生于波兰，在巴黎求学，认识了P·居里，后来结为夫妇。她同丈夫一起发现了钋和镭，大大推动了放射性的研究。在巴黎成立了镭学研究所，这是对两位科学家不朽的纪念。居里夫人对放射性的研究工作是很多的。著有《放射性教程》（2卷，1910年）、《同位现象和同位元素》（1924年）以及其它关于放射性的著作。1903年，居里夫妇同贝克勒尔获诺贝尔物理学奖，而1911年居里夫人单独获得了诺贝尔化学奖。

如今居里夫人已成为有史以来20位科学伟人之一，但很遗憾在她生前未能成为法兰西科学院院士，在她逝世之后60年被获入先贤祠。1995年初，居里夫人的灵柩迁葬法国国家公墓，成为获此殊荣的第一位女性。同时也是对她的遗体的辐射量进行分析的机会。所以掘移其灵柩的工作是在法国防致电离辐射局（ORPI）指挥下进行的。居里夫人的遗体被置于一口木棺中，木棺外由一套铝棺包裹，而外面又套在一木棺中。防致电离辐射局发现，在内棺中的镭所产生的辐射水平，为每立方米360个贝克勒尔，比在墓穴入口处所发现的每立方米13个贝克勒尔明显要高。但是这一水平还是远远低于暴露于每立方米7000个贝克勒尔镭条件下的承受极限。镭的半衰期是1620年，尽管居里夫人的实验室被镭严重污染，但是ORPI断言，居里夫人在世的时候，不可能一直处于暴露在镭的致命辐射量之下，镭只有通过嘴或皮肤被人吸收下，才可能有此危险。因此，ORPI推测，居里夫人的死因很可能与第一次世界大战期间使用X光照相有关，而当时对X射线尚无预防措施。

放射性物质放射出的三种射线，即 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 射线，是经过了几十年的时间由各国科学家才弄清楚了的。其中， $\alpha$ 、 $\beta$ 射线具有明显的粒子性质，而 $\gamma$ 射线则具有波的性质。 $\alpha$ 射线由氦原子构成，带有两个正电荷，它们能使磷光物质放光。 $\beta$ 射线是带负电的粒子，是具有很大速度的电子，与阴极射线相似。 $\gamma$ 射线是高频率的电磁波，与X射线相似。

到了1912年，已经发现的放射性元素接近30种。详细序列混乱不清，不能在此详述。值得一提的是，如E·卢瑟福和索迪在1902年指出的，放射性元素是由不稳定的原子构成，它自发地蜕变成新元素同时放出 $\alpha$ 、 $\beta$ 或 $\gamma$ 射线，从而使问题清楚了。镭是镭蜕变系列中的一部分，直接前身是Th（钍—232），后身是氡，在达到稳定状态以前，氡进而蜕变成几种连续的元素，从镭A一直到镭G。钍盐和钍盐的衰变情况相似。原子可分的概念同原子是不可分的终极粒子的旧观念在每个细节上都进行着斗争，但不可能有其它解释。放射现象证明了在放射物质中产生了物质的转变，E·卢瑟福和索迪提出用原子蜕变的理论来解释。这是一种创新的革命思想。