

# 回忆刘易斯

〔美〕L. 鲍林

我第一次知道G. N. 刘易斯(Gilbert Newton Lewis)是读他的文章“原子和分子”。1919—1920这一学年间,我由于经济拮据,未继续念大学,而令我高兴的是我有机会在俄勒冈农学院任教,当定量分析专职教师。我的办公室就在化学图书馆内,那里有《美国化学会志》及其他一些杂志可供利用,我的教学任务虽重,但还有点余暇去阅读这些杂志。当我偶然见到了I. 朗缪尔(I. Langmuir) 1919年的论文时,就以极大的兴趣阅读了它们,我还读过刘易斯的文章。当年,我在化学讨论会上(这种会开得很少,约每年一次)讲了化合价的电子理论。1922年我获得化学工程理学士学位后,我被推荐和接受了加州理工学院任教的聘请。那年九月,我从俄勒冈乘火车去帕萨迪纳,中途在海湾区(the Bay region)停留了几个小时,到过那里的化学大楼吉尔曼厅,发现一位青年化学家罗伊·牛顿(Roy Newton)正在楼下实验室中工作,他太好了,同我谈了约半个小时,谈了他的工作,也谈了化学研究生工作的性质。我那时没见到刘易斯,在那个楼里也没见到其他人,那天可能是周末。

1924年,我和我的妻子一起去伯克利探望我的老朋友L. A. 杰弗里斯(Lloyd Alexander Jeffress)(当我们13岁时,是他使我对化学产生了兴趣),我第一次见到了刘易斯。记得我和他谈了我用X射线衍射法测定晶体结构的工作,还在他的同意下谈了我向全国研究理事会申请研究基金,以便从1925年7月

开始去伯克利做这项工作。但是,最后我没有去伯克利,而是在来到帕萨迪纳的几个个月后,我放弃了这个申请,以便能够取得古根海姆研究基金到欧洲去。

1928年,刘易斯曾在帕萨迪纳住了一两天。约五十年后,我才得知那次他已开始为我谋求一个职位,但遭到加州理工学院化学化工系主任A. A. 诺伊斯(Arthur A. Noyes)的劝阻。

从1929年春起,一连五年,我每年总有一两个月作为物理学和化学客座讲师在伯克利度过。这样,在对伯克利多次访问中。我有幸与刘易斯在他的办公室里、家里和他的马林县乡村住宅里作了许多次长谈。那时我讲授的内容主要是化学键和分子结构的新概念;这些新概念部分是根据量子力学的理论,部分是根据物质性质的实验分析。刘易斯当时很关心这一工作。现在回想起来,那时我们没有合写一篇论文是令人颇为奇怪的。就我的记忆所及,当时我们讨论到了这些新概念的一些解释,但没有谈及任何重要的发现。

## 一个革命的理论

刘易斯1916年的论文介绍了共享电子对的化学键理论,它在化学中引起了革命。我经常把刘易斯的文章和同年发表的柯塞尔(W. Kossel)的文章加以比较。柯塞尔的文章(共133页)比刘易斯的文章(共22页)要长得多。我认为柯塞尔的文章没有什么重要的贡

献，大都是些无稽之谈。他对静电价作了冗长的讨论，但对共价却只字未提，尽管他提出了某些分子的电子结构，它们的电子与两个原子核有关。他还提到了尼尔斯·玻尔的假说，即在氢分子中两个电子占据着位于垂直于两原子核连线中点的平面上的同一圆形轨道，并且提出在氮分子中各自拥有一对K电子的两个原子核由10个电子结合在一起；这些电子间距相等，在位于两核中间并垂直于核间连线的平面上的同一圆形轨道上运动。另一方面，朗缪尔1912年发表于《美国化学会志》的两篇论文（共84页），其中除了对共享电子对化学键理论进行补充外，还有许多重要的贡献。由于某种原因，朗缪尔和刘易斯是对立的，我认为当时并没有给朗缪尔以应有的荣誉。刘易斯在1923年出版的《化合价与原子和分子的结构》一书中提到，他1916年的论文发表之后，曾打算在稍后一些时候更加详细地列出各种化学事实，用以证明他必须从根本上背离旧的原子价理论。他继续写道：

……但是，这个计划在战争的危急关头被中断了，同时这项任务却由朗缪尔博士的一系列卓越的论文（约有12篇）和在国内外的大量讲演中完成了，他所取得的成功比我能够达到的大得多。正是通过这些论文和讲演，这个理论得到了科学家们的重视。

使我感到非常满意的是，朗缪尔博士在他应用新理论的一系列论文中，表现出了极大的聪明才智，他并没有因不得已而改变我所提出的理论。他处处受到引诱，力图把某些定律和趋势看得更为普遍，超出了我在原来论文中和我现在所考虑的范围。至于这些问题，我们将还有机会进行讨论。这个理论有时被称为刘易斯-朗缪尔理论，这意味着某种合作，但事实上，朗缪尔博士的工作完全是独立的，而且，他对我文章中所明确陈述的或隐含的观点作了补充，也是应该归功于他的。

刘易斯对化学的主要贡献，在于他提出了化学键（朗缪尔称之为“共价键”）是始终在

两原子间共同结合的一对电子这种概念。他在把朗缪尔称做八隅体（ $s^2p^6$ ）的八个电子排在六面体各个角上后，还提出电子是成对地排在四面体的各个角上。这样，他就可以说乙炔分子有一个三键结构，三个共享电子对排列于两个碳四面体共面的各个角上。刘易斯在讨论共价键部分电离性质时写道，电子对位于两个全同原子正中间，但在两个非同原子之间时可以偏向其中任何一方。

朗缪尔的贡献之一是他提出了电中性原理这个重要概念，即分子中的原子拥有的电子数目恰好使每个原子的电荷接近于零。可是，他在应用电中性原理时，并没有对因部分电离特性而引起的电荷偏移做出修正。他曾用电中性原理证明，过渡金属可以具有高共价键，例如，在四羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 中的镍有8个，他把双键分配在镍原子与各个羰基的每个碳原子之间。

朗缪尔提出了电子等排的概念，他指出核子数和总电子数皆相等的分子一般具有几乎完全相同的结构。他断言 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NCO}^-$ 、 $\text{NNN}^-$ 及其他这样的分子都是线型的。S.亨德里克斯(Serling Hendricks)和我在后来通过对叠氮化钾、叠氮化钠和氰酸钠的X射线衍射研究，证明了叠氮化物离子和氰酸盐离子的线型性。朗缪尔还得出二氧化氮的线型结构是 $\text{NNO}$ 而不是 $\text{NON}$ 这个引人注目的结论。他在讨论含有锰、铜和少量砷、铝或其他元素的铁磁性霍伊斯勒(Heusler)合金时指出，“铜原子中有过多的电子。它给锰原子添加一个电子，使锰原子好象铁原子一样”。这一断言表明朗缪尔具有惊人的洞察力。

### 早期的概念

不过，朗缪尔也有过一些错误概念。他曾以为石英含有的 $\text{SiO}_2$ 分子类似于二氧化碳分子，并且说石英的硬度起因于剩余的硅-硅力的漏泄(leaking)。其实，刘易斯在其1916

年的论文中就曾提出类似的见解。直到1923年，他才认识到硅原子是通过桥键氧原子而结合的。

朗缪尔还给予 $P_4$ 分子以一个单双键交替的环状结构。他忽略了在磷原子之间存在单键的四面体的可能性。类似地，他的关于 $P_4O_6$ 的结构是一个由磷原子以单键结合在一起的正方形，其中两个磷原子各与两个氧原子连结，另两个磷原子各与一个氧原子连结，这不是一个很合理的结构。

刘易斯在他1923年的书中讨论了由W. 柯塞尔、J. 斯塔克(Stark)以及其他特别人特别是A. L. 帕森(Parson)提出的关于分子的结构学说的早期看法。A. L. 帕森在1915年还是一个学生，就发表了一篇有趣的题为“原子结构的磁子学说”的论文。帕森把电子看成是具有磁矩的带负电的旋转环，可称之为磁子。刘易斯说他曾亲自向帕森提出，如此自旋的电子的磁矩大小是不变的，而帕森却认为它是可变的。可见帕森和刘易斯提前10年就预见到了电子具有自旋和磁矩。但刘易斯后来又放弃了这种看法，他写道：“这种概念未被证实有效，电子除了当它是原子或分子的一部分时，要说它具有磁性质，虽不无可能，但可能性似乎不大。”

刘易斯由衷感激A. 维尔纳(Alfred Werner)，他写道：“他的《无机化学领域中的新观点》(Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1905)开创了化学的新时代，而且在努力澄清化合价的基本概念时，我感到再没有什么可以象维尔纳的工作那样受到我衷心感激。”但是1923年，刘易斯在讨论由维尔纳假设的配位型(八面体的、四面体的、平面正方体的)时，他并没有提及对含有这些配位络合物晶体的研究结果。而这些成果已在前两年间由R. G. 迪金森(Roscoe G. Dickinson)和R. W. G. 威科夫(R. W. G. Wyckoff)所发表，他们曾验证过一些晶体的结构，例如 $K_2S_nCl_6$ 和 $K_2PtCl_6$ 晶体

中的八面体排列， $K_2PaCl_6$ 和 $K_2PtCl_6$ 晶体中的正方体排列， $K_2Zn(CN)_4$ 和 $K_2Cd(CN)_4$ 晶体中的四面体排列等。当时伯克利的化学学院并没有开展X射线工作，刘易斯似乎还没有跟上X射线结晶学的发展。

刘易斯具有非凡的独创性，二十年代初，我读了他宣布发现 $O_4$ 分子的文章，就给我留下了非常深刻的印象。他曾问道：为什么溶于液态氮的氧的顺磁性会随氧浓度的增大而减小？他通过假定在顺磁的二氧分子 $O_2$ 和抗磁的四氧分子 $O_4$ 之间存在着一种平衡，得以说明氮中氧溶液的磁化率实验值，而且还根据这些顺磁磁化率，求出了标准吉布斯自由能变化和该反应的焓变化。

### 时间上的关系

每当我回顾化学键的历史时，我常问自己：三十年代量子力学时期所得到的一些发现，为什么不能出现得更早。元素的电负标就是一个例子，它是在1933年通过分析相同原子间的单键转化成不同原子间的单键这类反应(例如 $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl$ )时的焓减小而阐明的。1933年由量子力学推导出的一个基本概念是：键的部分电离特性使这种键比不同原子间的纯共价键更稳定(亦即具有较低能量)。这种概念在某种意义上不是量子力学概念，因为在量子力学建立以前，我们完全可以做出这样的结论：如果键实际上是具有部份电离特性的共价键，它必定比纯共价键更稳定，这是因为假如它不是更稳定，那么分子必定含有不同原子间的纯共价键结构。需要对二氧( $O_2$ )或二氮( $N_2$ )与单键元素反应生成单键产物时的生成热进行修正，这是一个复杂的问题，甚至在量子力学以前，化学家就已知道，这些分子中的键并非单键，并且知道这些分子可能具有比单键分子更大的稳定性。朗缪尔阐明了电中性原理，但他没有很好地利用它，而刘易斯则对它未予重视。原因很可能是，除非把键的部分电离特

# 物理学中的妇女

## ——从苦工到发现者\*

〔美〕 S.G.布拉什

科学史是人类的历史，从人类第一次取火到在月球上留下第一个足迹，都是如此。

——狄克西·李·雷(Dixy Lee Ray)

我们应该如何利用历史上的模范人物去促进妇女投身于科学事业呢？

让我们假定女学生们从教科书、杂志、通俗科学读物、电视、电影上所提到的或没有提到的女科学家们身上得到了某些启示，而这些启示对于决定女学生们是否把科学作为职业产生了一些影响。我们还假定，教过女学生们的男女教师也向她们提出过一些有关选择职业的忠告，并且在决定是否聘用和提升她们为科学家时也考虑过一些类似启示，这些启示可能会影响他们对于妇女能否在科学上取得成功的看法，那么，这些启示又是什么呢？

虽然近年来在宣传妇女模范人物上做了各种努力，我仍然发现了两个令人困惑的问

性考虑进去，该原理不是完全有效，况且在研究出电负标以前，是不可能满意的定量方法讨论部分电离特性的。再者，刘易斯没有利用共振理论，这个理论在1923年还尚未阐明，但可能已被提出，如R.鲁宾逊(Robert Robinson)和英戈尔德(C.K.Ingold)于1926年所做的工作。英戈尔德把该理论叫做中介论。刘易斯在1923年曾对下述问题表示关注：在碳酸根离子的结构中，一个氧原子被一个双键结合，另外两个氧原子被一个单键结合，这似乎与X射线衍射所表明的方解

题：第一个是过份地颂扬“第一位做X的妇女”，如果X是由一个男性做的，则X就不值得注意了。那么，激励第二位或第一百位妇女去做X的动力是什么呢？第二个问题含有这样的意思，即妇女在科学上所做的工作实际上是单调乏味的工作，极少会导致激动人心的发现，而且即使导致了，这发现也是由男性完成的。因而除了所有其他社会因素和文化因素阻碍了妇女从事科学特别是物理科学研究外，人们还有这样一种印象，即“现在为数不多的从事科学工作的妇女，可能还没有能在女学生们面前树立成功的榜样。”

本文将指出，可以找到一些成功的典型，即部分或全部地应归功于妇女在物理学上的重大发现。这些发现有许多在中学教科书中

石中该离子的表现三角对称性相矛盾。显然，在刘易斯的思想中当时尚未形成双键在三个位置中共振的概念。

刘易斯是二十世纪伟大化学家之一。他在化学热力学和其他领域中的工作，以及他对化学键理论基本原理——化学键是由两个原子共同结合着的电子对所组成的观点——的阐述，都有助于奠定现代化学思想的基础。

(曾友明译自CHEMTECH, June, 1983, pp. 334—337, 张大卫校)

\*原文标题: Women in Physical Science: From Drudges to Discoverers.