

无机分析化学原理

无机分析化学原理

葉

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本書共分十二章，首先概述原子之構造，化合价，電解質與非電解質之區別，酸、鹽基及鹽。其次舉例以示化學反應之種類，方程式之平衡，及關於濃度與當量之計算。然後對於電解質溶液中種種平衡關係，例如游離平衡、溶度積、pH 值與緩衝溶液、複游子及氧化還原等，均經闡述無遺。

書中介紹了許多分析化學方面的較新理論，特別對於氧化還原理論中採取之電位符號及方程式，糾正了一般系統紊亂之弊。本書與著者早年所著最近修訂的「半微量定性分析」一書，有相得益彰之效，且均可供大學作為教材及參考用書。

無 機 分 析 化 學 原 理

叶 治 鑑 編

上海科學技術出版社出版

(上海南京西路2004號)

上海市書刊出版業營業許可證出093號

新華書店上海發行所發行 各地新華書店經售

上海市印刷五廠印刷

開本 850×1168 1/32 印張 12 20/32 插頁 I 字數 283,000

(原中、科、技版印 14,520 冊 1953 年 7 月第 1 版)

1959 年 2 月新 1 版 1960 年 4 月第 3 次印刷

印數 8,001—13,000

統一書號：13119 · 17

定 價：(十四)2.10 元

序 言

科學方法，首重實驗。然缺乏原理為指導之實驗工作，往往事功半，殊鮮效果。故輒近教學之趨勢，與其令學者默記無數支離事實及片斷之知識，毋寧使其熟嫻基本原理。蓋惟有透澈了解基本原理，乃能提綱挈領，融會貫通，並擴大而發揮之，使其成為解問題之有力工具。

電解質溶液中之種種平衡關係，為無機化學及無機分析之重要基本原理。顧此一部門之專著，殊不多觀。作者昔年授課，不得自多種參考書籍蒐集教材，耗時極多。因思若能充實歷年教材，以“電解質溶液”為主題，擴編成書，則於化學教育，或不無貢獻。故於1946年即着手著述。徒以人事栗碌，中輟者屢，荏苒數至去年始能完稿。現值整理付梓，特名之曰“無機分析化學”。

此書共分十二章，以化學平衡律為出發點，討論電解質溶液中種種平衡關係，例如溶度積、游離、酸鹼平衡、pH值、緩衝溶液、游離、及氧化還原等，均經闡述無遺。書中並介紹若干較新之見解，如(1)酸鹼之新定義，(2)強電解質完全游離說，(3)活動性係數，(4)鹽效應與游離強度，(5)複游離之幾何形態，(6)藉坐標說解電解質溶液，(7)兩性氫氧化物之新見解，(8)同電點等。至若氧化

還原理論一章中，採取之電位符號及方程式，則糾正普通化學文獻中系統紊亂之弊。

化學原理，苟不藉實例加以闡明，或以數字計算證實，則讀者不免印象模糊。故每章中大都列有代表性之例題若干則，詳示其解法。章末並附有習題，其中難易不一，有若干為涉及平衡常數之計算題。著者深信，電解質溶液中之種種平衡關係，惟有藉定量的習題，以數字精密計算，與實驗結果相印證，乃能使之深入學者腦海焉。

著者多年教學，深知學者困難之所在。故於內容之介紹，力求說理淺顯。較難瞭解之處，或設比喻，或附圖解，俾讀者心目中獲有清晰之印象。初學者對於方程式之書寫與平衡，以及化學計算，每視為畏途。今多舉例題，俾熟習之後，舉一反三，其他難題，自可迎刃而解。

此書適合以化學、化工、礦冶、物理、醫藥等為主科者用作課本或參考。拙著“半微量定性分析”側重實驗，因限於篇幅，對於所涉原理，除略舉綱要外，未能詳加論列。若與此書聯用為課本，使原理與實驗密切聯繫，則增加教學效果，當匪淺鮮。

對於此書之付梓，顧世楫先生協助頗多。華東化工學院程瀛章先生審閱全稿，並轉倩該院助教代繪插圖。黃慎予、李英高二君襄助譯校。並誌謝忱。

葉治鏞

一九五三年六月

目

錄

第一章 物質之構造.....1

1-1 原子之構造.....	1	1-6 合價化合物之極性.....	20
1-2 電子層與能位.....	4	1-7 偶極力矩.....	21
1-3 週期表與電子分佈.....	8	1-8 介質常數.....	23
1-4 化合價之電子觀.....	12	1-9 極性與非極性溶劑.....	25
電子價.....	13	1-10 溶劑之作用.....	26
合價.....	14	1-11 酸與鹽基.....	27
長週期中之化合價.....	16	1-12 鹽類.....	33
坐標合價.....	16	1-13 習題.....	36
1-5 電解質與非電解質之區別.....	18		

第二章 反應、方程式及計算.....38

2-1 反應之種類.....	38	1-4).....	49
(1) 因游子併合而起之反應.....	38	(b) 游子—電子法 (例	
(2) 因原子價變易而起之反		5-9).....	50
應.....	40	2-3 化學計算.....	54
反應產物之預測.....	41	化學單位.....	54
2-2 化學方程式之平衡.....	42	濃度.....	56
(1) 原子價不變之方程式.....	44	關於濃度及當量之計算 (例	
(2) 原子價改變之方程式.....	45	題1-9).....	56
(a) 原子價—電子法 (例		2-4 習題.....	61

第三章 電解質溶液.....66

3-1 氣體之解離.....	66	(2) 電解質溶液之導電性.....	71
3-2 電解質之特性.....	67	Faraday 氏定律.....	75
(1) 電解質對於溶劑之異常		(3) 電解質性質之可加性.....	76
影響.....	68	3-3 Arrhenius 游離說.....	77

3-4 各類電解質之游離.....81	3-10 完全游離說.....97
3-5 決定游離之因素.....83	3-11 Debye-Hückel 游子互吸說 98
3-6 弱電解質之游離度.....87	3-12 活動性係數..... 100
3-7 導電係數.....87	3-13 活動性與游子強度..... 103
3-8 Kohlrausch 氏定律.....93	3-14 各種游子之活動性係數.... 104
3-9 游離度之測計.....96	3-15 習題..... 106

第四章 反應速率與化學平衡..... 109

4-1 控制反應速率之因素..... 110	4-6 平衡常數之測定..... 120
(1) 溫度之效應..... 110	4-7 影響平衡點之因素..... 121
(2) 濃度之效應..... 111	4-8 改變濃度之效應..... 121
(3) 觸媒之效應..... 112	4-9 Le Chatelier 原理..... 123
4-2 異相及同相反應..... 113	4-10 溫度對於平衡之效應..... 125
4-3 可逆反應..... 113	4-11 觸媒不能改變平衡點..... 126
4-4 化學平衡..... 114	4-12 習題..... 128
4-5 質量作用定律..... 115	

第五章 化學平衡與弱酸及弱鹽基..... 131

5-1 總酸度、游子酸度及後備酸度..... 131	5-5 強電解質不能援用平衡律.. 148
5-2 游離常數..... 133	5-6 鹽效應與活動性..... 150
5-3 鹽效應..... 137	5-7 弱酸之游離常數表..... 153
5-4 游離常數之應用..... 138	5-8 涉及二種弱酸之平衡..... 155
(1) 游子濃度之計算..... 138	5-9 弱鹽基..... 156
(2) 稀釋之效應..... 141	5-10 分析化學上之應用..... 159
(3) 同游子效應..... 142	5-11 關於游離常數之計算(例題 6-8)..... 159
(4) 中和效應..... 146	5-12 習題..... 162
(5) 弱酸鹽之溶解於強酸.. 147	

第六章 溶度積原理..... 166

6-1 鹽類晶體之溶解與重建..... 166	(a) 鹽效應..... 173
6-2 溶度積方程式之演出..... 168	(b) 同游子效應..... 173
6-3 溶度積常數之計算..... 171	6-5 溶度積原理準確之限度..... 177
6-4 溶度積原理與鹽效應..... 173	6-6 溶度積常數表..... 179

6-7 溶度積原理之應用..... 179	6-10 分沉澱..... 188
(1) 沉澱生成之條件..... 179	6-11 溶解沉澱之法則..... 190
(2) 沉澱反應之靈敏度..... 184	6-12 分配定律..... 193
6-8 過飽和..... 186	6-13 涉及溶度積之計算(例題8則) 195
6-9 分細晶粒之溶解度..... 187	6-14 習題..... 202
第七章 多元酸——硫化物沉澱之原理..... 207	
7-1 多元酸..... 207	7-7 硫化物溶解之原理..... 219
7-2 硫化氫之平衡..... 208	(1) ZnS之溶解於鹽酸..... 219
(1) 氫游子濃度之計算..... 209	(2) CuS難溶於鹽酸..... 221
(2) 硫游子濃度之計算..... 210	(3) CuS之溶解於硝酸..... 222
(3) H_2S 之溶度積..... 211	(4) HgS 之溶解於王水..... 223
7-3 硫化物之沉澱..... 213	7-8 碳酸與碳酸鹽..... 224
7-4 硫化物之溶度積常數..... 215	7-9 關於多元酸及硫化物沉澱之 計算(例題5則)..... 226
7-5 硫化物之分組..... 216	7-10 習題..... 230
7-6 硫化鋅、硫化亞鐵及其他硫 化物之沉澱..... 217	
第八章 水之游離——pH 值——緩衝溶液..... 233	
8-1 涉及水之反應..... 233	(1) 指示劑..... 241
8-2 水及其游子間之平衡..... 234	(2) 比色測定..... 244
8-3 氫游子指數與 pH 值..... 237	8-5 緩衝溶液(例題3則)..... 246
(例題5則)..... 238	8-6 銀與鋇之分離..... 251
8-4 氫游子濃度之測計..... 240	8-7 習題..... 252
第九章 鹽類之水解..... 256	
9-1 水解作用..... 256	9-7 水解之實例..... 267
9-2 弱酸與強鹽基所成之鹽..... 257	(1) 水解與鹽類之沉澱..... 267
(1) 水解何以中止..... 258	(2) 水解與氫氧化物之沉澱..... 269
(2) 關於水解之計算..... 259	(3) 鹼性醋酸鹽之沉澱..... 271
9-3 強酸與弱鹽基所成之鹽..... 261	(4) 其他實例..... 272
9-4 強酸與強鹽基所成之鹽..... 262	9-8 中和反應..... 274
9-5 弱酸與弱鹽基所成之鹽..... 263	9-9 關於水解之計算(例題5則) 278
9-6 多元酸鹽..... 265	9-10 習題..... 284

第十章 複游子之平衡..... 287

10-1 游子之水化.....	287	10-11 複游子離解常數之測定.....	305
10-2 Werner坐標說.....	289	離解常數表.....	306
10-3 坐標系之化合價.....	292	10-12 涉及複游子之平衡.....	306
10-4 複游子及坐標化合物之命名	293	10-13 複氫游子之生成.....	309
10-5 重鹽與複鹽.....	294	10-14 各種複氫游子.....	311
10-6 水化物.....	295	10-15 其他複游子.....	313
10-7 坐標化合物之電子構造.....	297	10-16 錯形化合物.....	316
10-8 複游子之幾何形態.....	300	10-17 膠態溶液.....	317
10-9 複氫游子.....	302	10-18 涉及複游子之計算(例題8則)	319
10-10 氫氧化物之沉澱與複氫游子	304	10-19 習題.....	325

第十一章 兩性物質..... 328

11-1 陽電性與陰電性元素.....	328	11-6 兩性氫氧化物之溶度積常數	341
11-2 兩性氫氧化物.....	329	11-7 分析化學上之應用.....	342
11-3 兩性氫氧化物與複氫游子	333	11-8 兩性硫化物.....	343
11-4 陽游子與複氫游子間之平 衡.....	337	11-9 涉及兩性氫氧化物之計算(例 題4則).....	345
11-5 兩性氫氧化物之沉澱.....	338	11-10 習題.....	348

第十二章 氧化還原理論..... 352

12-1 電極反應.....	352	12-9 Daniel 電池.....	372
12-2 電池.....	353	12-10 濃差電池.....	376
12-3 電池 e. m. f. 之測計.....	355	12-11 pH 值之電位測計法.....	377
12-4 標準氫電極.....	357	12-12 氧化還原反應之平衡(例題 2則).....	381
12-5 標準氧化電位.....	358	12-13 除去反應產物之影響.....	384
標準氧化電位表.....	362	12-14 氫游子濃度對於氧化還原之 影響.....	386
12-6 標準氧化電位之應用.....	363	12-15 習題.....	389
12-7 濃度對於電位之影響.....	367		
12-8 數項推論.....	371		

對數表..... 393

國際原子量表(1952年)..... 395

週期表

第一章

物質之構造

原子之構造，以及原子與原子如何化合，爲化學上之基本問題。吾人今日對於原子構造學說，以及化合價之概念，已有深刻之瞭解。許多化學上之事實，均可賴以解釋。本章所述，一部份或在普通化學中已略有論及。

1-1 原子之構造 原子之構造，頗似一太陽系之渺小雛形，雖野馬塵埃，不足喻其微渺。其中心爲一帶有陽電荷之原子核。核之四週則有若干電子依循一定之軌道轉動不息，如行星之繞日然。原子全體之質量，幾全部集中於其中心核，蓋核外之電子，與核之質量相較，固極爲輕微也。苟以其直徑比較之，則原子核之於原子全體，相形之下，極爲渺小。

關於核之構造，晚近由放射性元素原子核之蛻變，以及由飛動極速之質點，撞擊各種元素之原子核使其解體之實驗中，已發現之質點，至少有六種：(1)陰電子(electron, e^-)；(2)質子(proton, P 或 H^+)；(3)中子(neutron, n)；(4)陽電子(positron, e^+)；(5)雙質子(Deuterons)；(6) α -質點(α -particle)。質子與中子之關係如下：

$$n + e^+ = H^+ + \text{能} \quad (1)$$

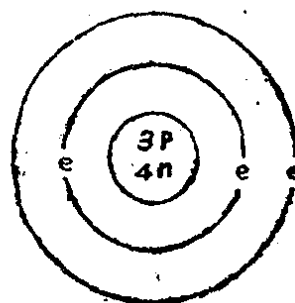
$$n = H^+ + e^- + \text{能} \quad (2)$$

陰電子負有一單位之陰電荷(-4.80×10^{-10} 靜電單位)。電子之質量僅為氫原子質量之 $1/1837$ 。質子為氫原子之核,負有一單位之陽電荷($+4.80 \times 10^{-10}$ 靜電單位)。其質量幾與氫原子相等,相差僅一電子之重量耳。質子為構成各種原子核之基本質點之一。中子為 Chadwick 在 1932 年所發見,乃質量為一單位(實際幾與質子相等),而電荷為零之質點。因其不帶電荷,故在電場中不生偏轉,而難以察見。中子不帶電荷,且體積又極小,與質子相仿,故有極大之穿透力,能貫穿極厚之鉛板。中子與原子序數為零之元素符合,可視為氦以上之怠緩氣體之原子。同年(1932), Anderson 發現陽電子,其質量甚微,與陰電子相等,而帶一單位之陽電荷。陽電子單獨存在之時間甚為短暫。倘陽電子與陰電子結合,則電荷彼此中和,兩種質點同時消失,而變為與兩電子質量相當之輻射能。雙質子即重氫(氫之同位元素)之核。 α -質點(氦原子之核, He^{++})或為由質子與中子各二所組成之穩定集團。多種安定之原子核,或由整數之氦原子核所組成。

以上所舉各種質點,在未充份了解其彼此間關係之前,吾人尙未能確定何者為構成原子核之基本單位。中子或係質子與陰電子所組成。在放射性原子核蛻變時,中子或分裂,放出 β -射線(陰電子),而遺留一質子於核中,使其陽電荷增加一單位。以高速之質點撞擊原子,可使其放射質子。反之,加速飛動之氫原子,能射入其他原子核,而使其增加一質子。吾人今已公認原子核為質子與中子所組成,藉以解釋核之總質量及其所負之電荷。

若已知一元素之原子序(atomic number, Z),及其質量(mass number, A)或原子量(atomic weight),即可知其原子之構造,

原子序數者，爲 Moseley 氏藉 x 射線譜測定之數字，標記元素在週期表中之雁序者也。某元素之原子序數，與其原子核所負陽電荷之單位數相等，故亦即指示核內所含質子之多寡。由原子序數亦可覘知核外之電子數，因原子全體固爲電性中和者也。且原子之質量幾即爲核之質量，而核之質量則爲質子與中子質量之和。由此觀之，一元素之質量與其原子序數之差 ($A-Z$)，即爲其核內中子之數。此可舉例以明之。銦， Li^7 之原子序數爲 3，而其原子量爲 7。故其核內含三個質子及四個中子，共負有 3 單位之陽電荷，而質量爲 7 單位。核外並有 3 電子，繞核運轉，如第 1 圖所示。



第 1 圖
銦原子之構造。

綜合原子構造學說，可得下列結論：

- (1) 每一原子中有一原子核，原子核負陽電荷，其質量實際幾等於原子全體之質量。與原子全體之體積相較，核之體積極爲渺小。
- (2) 原子核所負之陽電荷，與週期表中該元素之原子序數相同。核外之電子數與原子核所負之陽電荷相等，故原子之全體電性中和。
- (3) 原子核外電子之分佈，一如量子力學所推測。原子之半徑，事實上等於最外層電子與核心之平均距離。
- (4) 原子核爲質子與中子所組成，一元素之原子核中含有與該元素之原子序數相等之質子數(陽電單位數)。此外，核中並含有中子，其數字相等於該元素之質量與其原子序數之差。同位元素(isotopes)之所以化性相同而質量各異者，僅

因其原子核中所含之中子數不同耳。

(5) 某一元素之一切原子，均有相同之原子序數(核之陽電荷及核外之電子數)。原子之一切化學性質，視其電子數及其分佈而定。

(6) 各種原子之相對質量，均為近於整數。某一元素之“原子量”，實代表其所含同位原子之平均質量耳。

1-2 電子層與能位 為應用量子學說以解釋元素之光譜(spectra)，丹麥物理學家 Bohr 於 1913 年提出有關原子構造學說之兩項重要假說：(1) 一原子中之電子系，能存在於若干種不同之能位(energy levels)，每一能位相當於一固定之能量 E 。若原子中之電子系由某一能位變為另一能位，則必同時吸收或發出相當於此兩能位能量之差之幅射能。(2) 一原子之電子系，由原有之能位 E_1 變入另一能位 E_2 時，放出(或吸收)幅射之頻率，如下列方程式所示：

$$E_1 - E_2 = \epsilon = h\nu \quad (3)$$

式中 ϵ 為幅射能(量子)， ν 為幅射之頻率， h 為 Planck 常數。可見幅射之頻率，與兩能位所有能量之差成正比。

依據 Bohr 氏理論，核外之電子，不特循一定之橢圓形或圓形軌道，以幾近光之速率繞核轉動，且亦自行旋轉不已。一原子中電子運動之狀態，及其所具之能位，視其四種量子數(quantum numbers)而定。茲撮其要略於下：

n = 主量子數(principal)，定其電子軌道之主軸(電子距核心之距離)。

$$n = \quad \quad \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

其相當之電子層爲 $K \quad L \quad M \quad N \quad O$

l = 軌量子數 (orbital), 別其軌道之形式, 亦即電子繞核而轉之角動量 (angular momentum), l 可能爲較主量子數爲小之任何整數, 換言之, l 不能大於 $(n - 1)$ 。

$$l = \quad \quad \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$$

其相當之電子狀態爲 $s \quad p \quad d \quad f$

m_l = 磁量子數 (magnetic), 表其依磁場之方向, 角動量動徑之若干分力, 因迅速飛動之電子, 其作用似一小磁石。 m_l 視 l 而定, 其數值可能爲 $+l$ 與 $-l$ 之間, 包括零在內之任何整數。故 m_l 可能有 $2l + 1$ 個數值。

m_s = 旋轉量子數 (spin), 誌其電子自轉之方向。電子之自行旋轉, 可能有兩種方向, 故 m_s 僅有兩種數值。因量子數均以整數改變, m_s 之可能數值爲 $-\frac{1}{2}$ 與 $+\frac{1}{2}$ 。

在某一能位, 電子所有之能, 視其主量子數及軌量子數而定。化學家以 K, L, M, N, O 及 P 標記之電子層, 實與各項 n 之數字相當。例如電子之 $n = 1$ 者均在 K 層, $n = 2$ 者在 L 層, $n = 3$ 者在 M 層, 餘依次類推。在每一層中, 軌量子數具有下列數值 $0, 1, 2, \dots, n - 1$ 。故在 K 層中 $n = 1, l = 0$; 在 L 層中 $n = 2, l$ 之值爲 0 或 1 ; 在 M 層中 $n = 3, l$ 之值爲 $0, 1$ 或 2 。電子之 $l = 0$ 時, 謂之 s 狀態; $l = 1$ 時謂之 p 狀態; $l = 2$ 時謂之 d 狀態; $l = 3$ 時謂之 f 狀態。故一電子層中, 又可能分成 s, p, d, f , 等電子小組。每一電子之能位, 可藉其 n 及 l 兩種量子數加以規定。例如 $2s$ 電子, 即屬於 L 層之 s 小組, 其量子數爲 $n = 2$ 及 $l = 0$; $-3p$ 電子

則屬於 M 層之 p 小組，其量子數為 $n = 3$ 及 $l = 1$ 。此種組合關係，見下列第一表之第 1-4 縱行。

第一表 電子層與能位之分佈

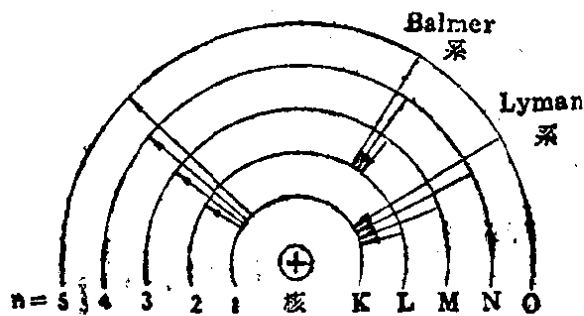
電子層	主量子數 n	電子小組	軌量子數 l	磁量子數 m_l	$2l+1$ 之數值	旋轉 量子數 m_s	各層各組 之總數 $2(2l+1)$	各層組合 方式總數 $2n^2$
K	1	1s	0	0	1	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	2	2
L	2	2s	0	0	1	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	2	8
		2p	1	+1 0 -1	3	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	6	
M	3	3s	0	0	1	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	2	18
		3p	1	+1 0 -1	3	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	6	
		3d	2	+2 +1 0 -1 -2	5	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	10	
N	4	4s	0	0	1	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	2	32
		4p	1	+1 0 -1	3	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	6	
		4d	2	+2 +1 0 -1 -2	5	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	10	
		4f	3	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	7	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	14	

K 層 ($n = 1$) 之電子最近原子核， n 之值增加，即其電子離核心愈遠。在某一電子層中 (即指定之 n 值)，其電子之能量，隨其 l 之值而增加。例如一個在 $3p$ 狀態之電子具有之能量較一個在 $3s$ 狀態者為高。

若以能量施於一原子，則其中某一電子可能受刺激，而由內層躍至能位較高之外層。苟一電子完全失去，則原子即變為游子。若一電子自動的由外層跌落至內層，則放射之能量等於該兩能位之差。第 2 圖即顯示氫原子中電子能位之變化。因此變化，發生不同之光譜。此為最簡單之例，因氫原子之構造最為簡單也。

若一原子受 x 射線或其他質點之刺激，而使其 K 層中一電子飛

逸，則次外層之一電子可能跌落至 K 層，同時放射 x 射線，相當於兩層能量之差。一電子由 L 層跌入 K 層時，生 x 射線譜之 $K\alpha$ 線。一電子由 M 層跌入 K 層時，生 $K\beta$ 線。Moseley 於研究此等 x 射線光譜後，測知若元素之原子序數依次增加時，某一特殊線條（例如 $K\alpha$ ）之頻率，亦作有規則的增加，顯示原



第 2 圖 氫原子中電子之改變能位。

子核之陽電荷依次增加時，其吸引電子之力亦漸次增強。

磁量子數， m_l ，視 l 之值而定。每一指定之 l ， m_l 之值可能為 $\pm l, \pm (l-1), \pm (l-2), \dots, 0$ 。故 m_l 之總數，可能有 $2l+1$ 個。例如 $l=3$ 時， m_l 可能為 $\pm 3, \pm 2, \pm 1$ 及 0 ，共有七種可能性。如為 s 電子， $l=0$ ， $(2l+1)=1$ ；如為 p 電子， $l=1$ ， $(2l+1)=3$ ；如為 d 電子， $l=2$ ， $(2l+1)=5$ ；如為 f 電子， $l=3$ ， $(2l+1)=7$ 。（參看第一表中第 5-6 縱行）。

一電子之自轉，僅有兩種可能方向，故旋轉量子數僅有兩個數值， $+\frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ 。故在第 n 層中，一電子之四種量子數，共有 $2n^2$ 種不同之組合方式。例如在 L 層中， $n=2$ ，計有 2 個 s 狀態，6 個 p 狀態，共 8 種組合方式。（參考第一表第 8-9 縱行）。

Pauli 指出每層中最多電子數，與該層（各組）各種可能組合方式之總數之關係。依 Pauli 氏原理，同一原子中決無四種量子數完全相同之二電子。苟有二電子焉，屬於同一電子層，及同一小組，其磁量子數亦相等，則其自轉之方向必相反。如此二電子，稱為成對的電子 (paired electrons)。

可見根據四種量子數之各種可能組合方式，可以證明原子核外之電子，必由中心向外分佈而成電子層。因上述之限制，每層之電子數最多不得超過 $2n^2$ 。質言之，由內至外，各層之主量子數 n 分別為 1, 2, 3, 4……，故每層之電子數最多分別為 2, 8, 18, 32……，適與週期表內各週期中元素之數目相等。

1-3 週期表與電子分佈 週期表中第一元素為氫，其核外僅有一個電子，此一電子尋常必居於能位最低之 $1s$ 狀態。第二元素為氦，其核外有 2 電子，適足完成 K 層之 2 個 s 電子，故氦為怠緩氣體，幾無化性可言。至此完成週期表之第一週期(H-He)。讀者可參考第二表。

第二週期(Li-Ne)自鋰始。鋰之核外有 3 電子，因 K 層中僅能容 2 個 $1s$ 電子， L 層中勢必有 1 個 $2s$ 電子，故其原子價為 +1。自鋰以下，按原子序數依次前進，每進一位， L 層加一電子，直至第 10 元素氖，完成 L 層之 8 電子。氖原子中計有 2 個 $2s$ 電子及 6 個 $2p$ 電子，故亦為一怠緩氣體。

第三週期(Na-A)。以鈉為首，其 M 層開始有一電子。至氯為止， M 層增至 8 電子。注意氯之外層有一安定之電子組，然並未達到 M 層之最高電子數。

第四週期(K-Kr)。鉀與鈣之原子中， N 層開始加進 $4s$ 電子，蓋如此可使原子之能量較諸加進 $3d$ 電子者為低。一般言之，能量最低之狀態，亦為最安定之狀態。故原子核外之電子亦依能量最低之方式排列也。次一元素為鈦，可能加進一 $4p$ 電子，然此電子加入 M 層作為 $3d$ 電子，則需能位較低。注意，第 3 層之電子數不