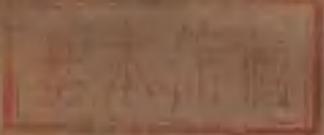


134350



32

(18) T

原



理

360

乙酉學社叢書第一集

化 學 原 理

PRINCIPLES OF CHEMISTRY

BY

J. H. HILDEBRAND

曹惠羣編譯

一九五一年七月增訂三版

大學用書

化學原理 (全一冊)

◎ 定價人民幣三萬二千元

編譯者 曹惠

原書名 Principles of Chemistry

原作者 J. H. Hildebrand

原出版者 Macmillan Co.

五三

上海河南中路二二一號

中華書局股份有限公司

上海澳門路四七七號

中華書局上海印刷廠

三聯中華商務開明聯營聯合組織

中國圖書發行公司

羣

各地分店

聯商中華聯務

印書書書書書

店店館局店

總頁數(13496) (2起)印數2,001—4,000

譯序

吾國化學教育始於初中。由高中而升入大學之學生對於化學之基本知識，皆具有相當程度矣。獨於各種原理及定律雖略有所知，而未能澈底瞭解，蓋亦思想尚未成熟，偏重記憶者多，責以理解，憂乎其難。

科學之進步與工業之發達實有賴於科學原理之深切瞭解，不僅在東鱗西爪多知散漫無紀之事實。故在大學初年學生基本訓練重在說明原理，得正確之觀念，造成對於所觀察所經驗所熟知之事實，有應用原理解釋之能力。如是循序漸進，至分習無機、有機、理論、分析化學各門，自收融會貫通之效，不致有扞格不入之弊矣。

本書除化學命名法一章就吾國文字之慣例改編外，餘均取材於J. H. Hilderbrand 之 *Principles of Chemistry*。該書在美國加利福尼大學自1912年始，操作大學一年級教本，達三十餘年之久，經四次之修訂，成績斐然可觀。若取以為吾國大學一年級化學之教材，必於教學大有裨益，故不揣陋陋，遂譯之以備從事化學教育者之採擇。

本書全稿先經楊季璠教授詳加校訂，排版時由朱劍寒博士校閱，同時又承中華書局編輯部助校，特此誌謝。

曹惠羣

一九五〇年四月

原序大意

作者之意以爲化學教本莫善於分成二部，一部專論原理，一部詳述物質。敍述元素及化合物之書不乏善本。本書之作專就化學原理加以闡明，盡量使有伸縮，隨時可插入引證之實例，且不必定依章節之次序講授也。

單獨討論原理，不特可使有伸縮性，且可使學者注意化學原理之重要。一切自然科學之初期歷史均偏於敍述及分類，當時之專家必爲具有觀察及記憶能力之人而不一定爲能推理及演繹之人。及化學日趨發展，乃有不少基本原理發見，可爲演繹之助。近代化學研究性質上之變遷，證明求因測果能預測及指揮現象之科學家有增無已。因有此變更，故初步之教本亦增添電離論、相律、化學平衡等章以合時代之潮流，但插入各章每與書中其他各章不相配合，以致與學者亦有扞格不入之虞。化學一科雖尚未達到成爲正準科學之地步，然進步已確有可觀，在教學上不可忽視。理論與應用方面之進步常藉原理之助能預測新事實，得以有所成就，非僅熟知已存之事實所可得也。

本書並不具備普通化學應學習之材料，故學者必須參 究述性之標準書籍。書中譬喻每採科學以外之問題以助學者易於瞭解，並使知科學方法之應用不限於化學已也。

末章溶度及其他章中小一號字所印之部分對於初學均屬次要。

本書內容提要

化學原理的深切瞭解與化學研究的進步和工業的發達，二者都有重要的關係。本書注重於初步原理的簡要說明，同時強調原子與分子的構造與一切變化都有基本的關係，故不拘於依照化學發展歷史的順序而敘述。關於原理之重要應用亦隨時指出，但有伸縮性，並可逐時插入引證之實例，不必定依章節之次序而學習。化學術語及重要人物均有西文註釋。

化學原理

目 錄

譯序

原序大意

第一章 質之種類.....	1
第二章 化學反應中重量之關係——原子與分子.....	13
第三章 氣體動力論.....	22
第四章 分子量.....	34
第五章 化性、物性與原子構造之關係.....	44
第六章 濃度、酸定量法與鹼定量法.....	58
第七章 熱化學.....	65
第八章 電離論.....	71
第九章 化合比例.....	83
第十章 無機化學命名法.....	88
第十一章 化變速度.....	94
第十二章 化學平衡 濃度之效應.....	103
第十三章 平衡之種類.....	114
第十四章 壓力與溫度對於平衡之效應.....	139
第十五章 氧化與還原.....	147
第十六章 原子之組織.....	166
第十七章 元素之週期系.....	183
第十八章 分子構造.....	196
第十九章 濑散系.....	219
第二十章 溶度.....	232
第二十一章 酸鹽基系.....	241

附錄 I 原子中電子之配置表 249

附錄 II 章末習題之答案 251

索引

化學原理

第一章 質之種類

1.1. 何爲化學 凡人之由人指引，欲作長途之旅行者，必皆甚顧知其所往之地。若所遊者爲一種科學之境界，則常取界說⁽¹⁾或定義之形式以滿足其好奇心。然其結果，每使初學以爲：強記寥寥數語即足以包舉一種至廣至複之科學之範圍矣。夫可測之量如長度、速度、密度⁽²⁾，誠可以一一與以簡單之界說，惟欲以一語道盡化學之能事，其難無異於欲以數言喻美人之儀態萬方而期其形容盡致也。人苟低估其知識程度之淺陋，不但無益，且有害焉。知識固應廣博，但於所不知者亦應明辨之。夫能預知股票市場之價格上落，未嘗非有利之事，但既爲不可能，則應深明其事實固如是也。

1.2. 欲答何爲化學之問題，姑在此時於其範圍作一甚不完備之概念，惟循序漸進有待繼續拓展。在讀者或以爲此種懷疑定義之態度，似與各章末習題中之責學者以舉出定義相觸觸。然習題意在訓練學者就已知之範圍，能運用文字構成一種定義而已，非以責備求全也。

1.3. 在吾人四周之物質各有其性狀足以引起吾人之注意，如適宜之用途，美妙之形色，或其所由成之質料。惟此末者獨爲化學家所注意。自外表美術上言，二瓶可絕不相似，瓶與碟之爲用可不相同，然自化學觀點而言，瓶碟均屬一類，以其均爲瓷器所成也。化學所注意者，不在物件或物體，如用椅、筆、瓶、硯等名所表示者，而在此類物件以及其他物件所由成之物質⁽³⁾或質料，如用木、玻璃、鐵、銅、粘土、糖等名所表示者。化學家之一種工作，即爲考查每種物質之一切特性或性質⁽⁴⁾，應可藉此以辨認或分別無數之不同物質。

(1)definition (2)density (3)substance (4)property

化學家之另一種工作為決定如何可取得此類物質，與既得之後如何可以保持不變。物質在自然界⁽¹⁾每不單獨或自由存在。例如鐵之自由存在者甚希見，必自鐵礦石入鼓風熔鐵爐⁽²⁾加焦煤⁽³⁾或木炭共熱乃可得之。礦石幾何應配以焦煤幾何，應得鐵幾何，此乃不可不知之事，以鐵值之高下亦半由此而定。是故化學家不特須考核鐵之本質及特性，亦且注意於自礦石中提出之情形，煉冶時質料之用量，與防止腐蝕⁽⁴⁾之損失焉。

廚娘在利用發酵粉⁽⁵⁾及酸牛乳製作餅乾時，每覺所用酵粉過少，所製餅乾即不鬆脆；若所用過多，則餅乾色黃而味不甚佳。故彼不特應知酵粉與酸牛乳相調時發生一種氣體使麵團多孔，且預知如何調整相配合之量，以期收最良之效果。

1.4. 在上舉之變化中，顯然有新物質之產生。鐵礦與焦煤明為與鐵不相同之質料。酸牛乳調以充量之蘇打，即失其酸味，且發生一種與原用之兩種物質不同之氣體。任何此類有物質改變之變化名為化學變化（簡稱化變）⁽⁶⁾或化學反應⁽⁷⁾。鐵抽成絲或造成釘，仍不失其為鐵，並未起有化（學）變（化）；但若生鏽，則不復為鐵，而為一種與鐵絕不相同之棕色粉。大理石經切割為各種形狀，仍不失其為大理石，不問其所表現者為人像，為桌面，為壁磚，一切所謂大理石之特性未嘗稍減也。但若熱之至高溫度，外狀即變，重量亦減，成為一種新物，生石灰⁽⁸⁾。此又為一種化變。若加水於生石灰，更進而起一種化變。淡灰色變而為白，同時發熱，體積浮腫，碎而為粉；水或過多，則成漿狀。所成之物名為消石灰⁽⁹⁾，乃與大理石或生石灰性質絕不相同之物也。

1.5. 在考查化變時吾人所常注意者，不盡在有關各物之性質或其相配之重量，而在其變化中所消耗或發出之能量。油燃燒時係與空氣中之物質相結合，因自其不可缺少空氣而知之。所成者為氣體產物，除

(1)Nature (2)blast furnace (3)coke (4)corrosion (5)baking soda

(6)chemical change (7)chemical reaction (8)quicklime (9)slaked lime

必須令其散逸外，恆不起人之注意也。在此種化變中，最重要之事為有可供作光、熱、或動力之能⁽¹⁾。在一乾電池中，鋅量消耗而生電能。每不問鋅之何在，而問自若干量之鋅可得若干電能。

1.6. 由此可知化學所專究者，為物質與其特性；為其他物質所由化成之化變或反應；為引起或阻止此種化變所必需之狀況；以及連帶之質與能之比量。

1.7. 各人研究化學之動機不一，農學、各科工程學、醫學、生物科學以及多數製造工業，均須應用一種化學知識。凡有思想之人，皆對於其環境感覺有甚強之好奇心。此環境乃社會的與經濟的，且亦為物理的與化學的。又化學若作為一種科學而切實研究之，則於科學方法⁽²⁾（人類之偉大知識成就之一）上可給予吾人以無上之訓練。一則化學之進步已超過幾種其他科學，不僅限於敍述及分類之工作，二則化學與物理學、天文學同受算學的嚴肅規律，而同時探索過於複雜尚不容算學處理之現象，又非用如生物學所採取之定性方法作進一步之研究不可。科學方法，亦如化學本身，不僅受簡約確定之界說之限制，且包括實驗之計劃與實施，謹慎佈置以求真正之事實與關係；運用思力以成假說，再以精審誠實之態度，令假說經過事實與論理之考核。此種訓練於德育、智育二者均有價值，學者難不易由一科所習得之知識轉而施之於他科，然在其他方面發生之問題，尤其為社會的、政治的、經濟的，甚為迫切錯雜，故有取科學方法以解決之之欲望與能力，更屬十分重要也。作者甚望讀者不僅於研讀本書之後，感覺對於物質及其轉變⁽³⁾具有相當之知識，且覺對於一切問題，不論其為化學的與否，凡合於受科學的處理之問題，皆起用科學方法處理之傾向以及解決之能力焉。

1.8. 用以辨物之性質 莫多物質有其顯著之特性，可使與其他物質絕不致有混淆莫辨之錯誤。銅之色與其他金屬絕異，可辨也。橡膠之彈性，糖之味，醚⁽⁴⁾之臭⁽⁵⁾，皆可以與日常所見之其他物質分辨，雖

(1)energy (2)scientific method (3): transformation (4)ether (5)odor

無更進之考驗而已足。吾人常應用此類明顯之考驗法，如色、光澤⁽¹⁾、硬度⁽²⁾、臭與味。吾人甚易辨固、液、氣之三態。然吾人亦常須精取觀察之方法以得準確之測量，或須利用不甚明顯之性質以辨明物質。吾人不僅以知鉛重於鐵為滿足，且欲表明此重度或密度係由測定每單位體積之重量而得，其數常為每 c.c.（立方厘米）之 g（克）數。一透明物體之折射率⁽³⁾可以十分準確測定者，亦為一種最有價值之辨物法。其他性質包括膨脹率⁽⁴⁾、導電率、導熱率、沸點、烊點、比熱⁽⁵⁾、熔解熱⁽⁶⁾、汽化熱⁽⁷⁾、表面張力⁽⁸⁾與粘度⁽⁹⁾等等*。

物質所起之化學變化亦為重要之辨物方法。金之外狀或與數種黃銅難於分辨，但硝酸遇之立即可辨，以其可溶黃銅也。在擦面粉中之滑石粉與澱粉甚易以澱粉之在沸水中浮腫與溶化，或其易起燃燒而分辨之。

1.9. 有關化學變化之物質品性名為化(學)性，餘則名為物(理)性。此種辨別常為人所重視，其實無須過於認為重要也。在今日物理學與化學之間幾無從劃分界限，且亦不宜劃分。在此二科學之教本及研究中每多互相踰越之事也。

1.10. 軟雜混合物 當吾人應用數種驗法以辨物質之際，每見有物質不顯確定之結果。一片花崗石⁽¹⁰⁾之色，密度或硬度將何以說明之？在細察之後，吾人知其為數種礦物所成，各有不同之硬度，不同之色與不同之一般性質。吾人雖可測定所取花崗石片之密度，然不能據此以為一般花崗石之密度，因在不同取樣中花崗石之成分比例不一致也。花崗石顯為一種混合物而非一種純物，其性質隨處而異。凡有同性質之部分即成為一相⁽¹¹⁾。以花崗石而論，共有三相：石英⁽¹²⁾、雲母⁽¹³⁾及

*參考 Latimer 及 Hildebrand 所著 Reference Book of Inorganic Chemistry 中之字義以得種種性質之定義。

(1)luster (2)hardness (3)refractive index (4)coefficient of expansion
 (5)specific heat (6)heat of fusion (7)heat of vaporization (8)surface tension
 (9)viscosity (10)granite (11)phase (12)quartz (13)mica

長石⁽¹⁾是也。用製冰淇淋之冰凍劑亦為三相所成：所有冰粒合成一相，食鹽之晶粒為又一相，而鹽之溶液為第三相。合金中有貌似勻整如鑄⁽²⁾之類，目接之若含一相者，然若以酸液腐蝕之，用顯微鏡以反射光觀察之，即知此合金之駁雜⁽³⁾有多於一相之存在矣。一混合物含有多於一相者名為駁雜混合物⁽⁴⁾。

在考察與類分物質之第一步工作，顯為將駁雜混合物分開為各成分之純勻⁽⁵⁾相。此可以取純然機械方法，視離分之性質而異。液體中混懸⁽⁶⁾之固體可以濾過法⁽⁷⁾移去之，氣體中之霧（液點）或煙（固點）亦可用相同之方法移去之。二固體固可以用手揀分，但此種手續常不合實用。在二固體有不同之密度時，有時即可利用一種液體，其密度恰使一固體上浮，其他一固體下沈，例如以沙與木屑之混合物投入水中是也。不相混合之二液體，如火油⁽⁸⁾與水，甚易用撇掠⁽⁹⁾或相似之手續而分離之。在一種和入他種成乳狀⁽¹⁰⁾時，一種之高度瀰散⁽¹¹⁾之細珠常可在分離前使之併合，如自乳酪中取得白脫油。

1.11. 溶液 在分駁雜混合物為各單相後，第二步即為此種相之考察。於是又可覺察一相可為一種純物所成，或為多於一物所成，是為溶體或溶液⁽¹²⁾。例如調糖於水，本係二種純物，而所得溶液之性質則全部一致，糖粒雖用顯微鏡觀察亦不得見，且不能濾出，外狀與一純物無稍異，但可由其性質之隨各成分純物之相對量而變者以辨別之。一純物之性質，在同一溫度與壓力，常屬相同，純水常有相同之密度，祇須量定密度時之溫、壓不稍改變。冰常在同一溫度炸成水，但須不改變壓力，且在每一種壓力下亦有一確定之炸點，水之沸點亦端隨大氣壓力而變。惟溶液之性質即隨其組成又隨溫、壓而變。糖溶液之性質不盡為溫、壓二者所可確定，如純糖或純水之情形。若欲預知糖溶液之密度或甜度或

(1) feldspar (2)solder (3)heterogeneous (4)heterogeneous mixture

(5)homogeneous (6)suspended (7)filtration (8)kerosene (9)skimming

(10)emulsify (11)dispersed (12)solution

其凍結或沸騰之溫度，必先知其組成⁽¹⁾，即在某定量之水中有若干糖質。是以概括言之，一種溶液之性質不但隨溫、壓而異，且隨組成而異。

1.12. 當被溶質⁽²⁾（被溶解之物）不揮發時，用實驗辨別一純物與一溶液，法至簡單，因在溶劑⁽³⁾蒸發之後，被溶質即剩餘矣。然若遇二者均易揮發，即不易辨別，則必須知其於物態改變時有無組成上之改變，亦即有無性質上之改變。所謂物態之改變，即指在固體、液體、氣體之間有何種變化，如凍結、沸騰、凝結、昇華⁽⁴⁾、溶解、或結晶⁽⁵⁾之類。

舉空氣為例以言之，假定欲決定空氣是否純物抑為溶體⁽⁶⁾。一種方法即取某種量使之液化，於是察其徐徐蒸發時有何變化。當其蒸發進行之際，所可察知者為(a)淡藍色漸變漸深；(b)液體溫度逐漸上升，(參看圖1.1)；(c)液體與氣體之密度均變；尚有液體逐漸受磁鐵吸引之現象；(d)所發出之氣體先後取得不同之樣，各有支持燃燒之能力，愈後愈強。凡此諸端之一以及其他可能之觀察，皆足以證明空氣必為多於一種之物質所成、其性質於蒸發時起有變化，以致察出因各成分性質上之不同如色、揮發性⁽⁷⁾、密度、磁極化性⁽⁸⁾、化學性等而產生之異點。尚有其他性質亦可利用之。

1.13. 溶體一名不僅限於液體之溶液，惟液態溶體（即溶液）最為普通而已。一切氣體均可互相融和，止成一相，以致一切氣體混合物皆為溶體。金與銀之合金不問此二金屬之相對量何若，祇含一種晶體⁽⁹⁾，其性質如密度、色、導電率、烊點，均隨組成而變。此為固溶體⁽¹⁰⁾可與銅銀之合金相比較，後者在某種組成之範圍內含有二種晶體。

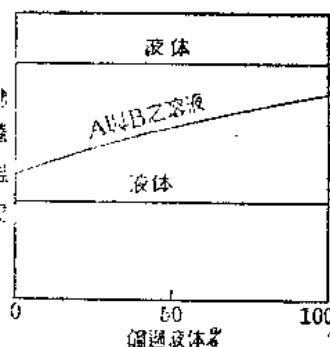
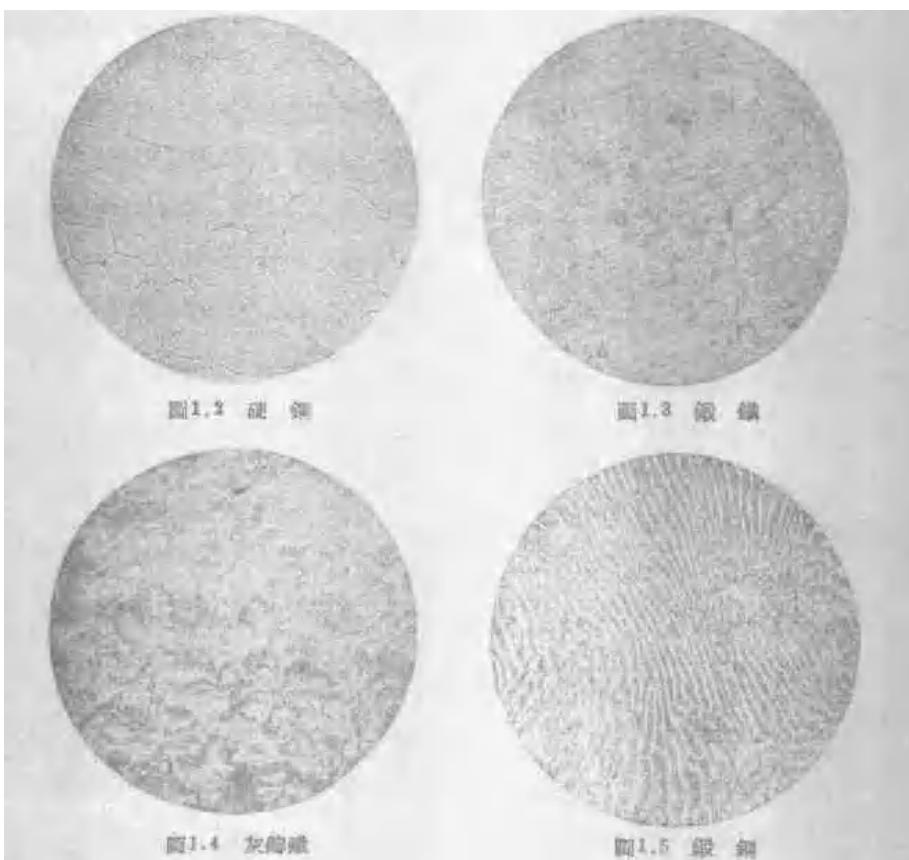


圖1.1 由實驗所見純液與溶液之分別。

(1)composition (2)solute (3)solvent (4)sublimation (5)crystallisation
 (6)solution (7)volatility (8)magnetic susceptibility (9)crystal (10)solid solution

此可先以顯微鏡察出之；次以此種合金雖有不同之組成而均在同一溫度開始烊解之事實以證明之。其所以如此者，因金屬比例之改變在二晶體之性質上不發生變化，但在其相對量上改變而已，物質之烊點與沸點絕不隨所用物之多寡而異。

1.14. 健硬之鋼⁽¹⁾ 為一固溶體，因雖含碳而在顯微鏡下祇顯一種晶體如圖1.2所示，與幾乎極純之鍛鐵⁽²⁾（圖1.3）無異。灰鑄鐵⁽³⁾則



含石墨⁽⁴⁾ 晶體，如圖1.4所示，顯為駁雜無疑，與純鐵（如圖1.3所示）及碳化鐵混合所成之鍛鋼⁽⁵⁾ 無異（圖1.5）。

(1)hardened steel (2)wrought iron (3)gray cast iron (4)graphite

(5)annealed steel

1.15. 液態空氣若置一合於科學構造之蒸餾器⁽¹⁾ 中蒸餾⁽²⁾，即能分成二種幾純之成分，猶如水與酒醇之可分。其成分之一為氮⁽³⁾，較空氣略輕，可凝為無色之液體，沸點 -194°C ，變化極不活潑，所與起反應者僅少數物質而已。其他成分為氧⁽⁴⁾，略重於空氣；在低溫度時凝成一藍色之液體，沸點 -182.5°C ，易與多數物質起變化。尋常可燃之料在其中燃燒甚熾烈。

1.16. 再取一例以言，假如有一固體金屬，在顯微鏡下視之，似十分純勻。欲決定其為溶體抑為純物，可取熱炸之，浸入一適當之溫度計，任其徐冷，每隔若干時記錄其溫度，以溫度為縱軸，時間為橫軸，標繪⁽⁵⁾曲線。金屬若為純物，所得之曲線似圖1.6中之a，若金屬含有二種成分則曲線似b，因凝出之固體每有與液體不相同之組成而凝固溫度乃隨組成而變也。

1.17. 化合物與元素 既知如何分離混合物為各純成分，則可進而討論如何可知純物之組成，此可以適當之化變解此疑問。或則用物質直接化合以得所需之物，此一種名為合成即綜合⁽⁶⁾之方法；或則分離物質為更簡單之成分，此一種名為分離即分析⁽⁷⁾之方法。熱炸之鉛，若暴露空氣中，面上即成浮渣⁽⁸⁾。再若繼續將此浮渣移去，鉛即全變為另一種物質，名為密陀僧⁽⁹⁾，重量較原鉛增加不少，可見其從空氣中有所吸收。空氣之二種主要成分之一即氧氣，為變鉛成他物之惟一原因。由此種事實即可斷定密陀僧為鉛與氧所成，或用化學術語表之，即密陀僧為鉛與氧之化合物⁽¹⁰⁾。此即

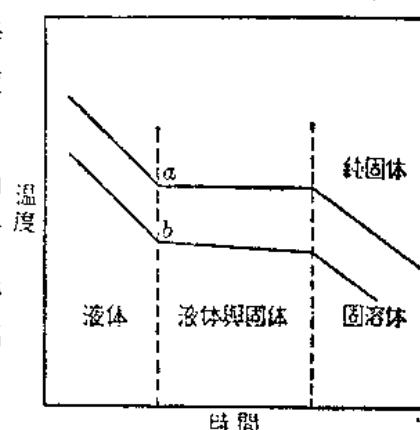


圖1.6 由實驗所見純固體與固溶體之分別

(1)still (2)distill (3)nitrogen (4)oxygen (5)plot (6)synthesis
 (7)analysis (8)scum (9)litharge (10)compound

爲密陀僧之綜合法。

1.18. 然若更置密陀僧於一坩堝中，熱至發紅，再使燈用煤氣（1）通過其上，即可使密陀僧變爲鉛，重量亦復減輕。密陀僧顯爲於含鉛以外尚有一種可用煤氣除去之成分。進一步之實驗更可證明此成分爲氧。此即爲密陀僧之分析法，由此法亦可斷定密陀僧爲鉛與氧之化合物。

1.19 再若以電流通入水中，取白金或黃金爲電極，即有氣體在電極上發出，同時水亦減少。若將陰電極所發之氣聚集之，即知其爲甚輕，盛入皂泡中，可上升如氣球然，且此氣可在空氣中燃燒，有微明極熱之火焰。此氣爲氫（2）。其餘一種氣較空氣略重，在空氣中不燃，惟將已燃之物投入此氣則繼續燃燒，且益爲熾烈而光明。此氣爲氧，亦空氣成分之一。由此析水法即可斷定水爲氫與氧之化合物。分析方法尚有其他多種。更可使氫與氧化合成水，因二者均易於相化也。

1.20. 欲更使鉛、氧、氢分開成爲更簡單之物尚不可能。此類物質以及其他一切未經尋常化變所可分離爲更簡之物，皆名爲元素⁽³⁾。現今所知者約共有九十六種。元素幾可無限互相化合；已知之化合物超出十萬種以上，新製者尚日進不已也。

元素表見次頁，其中多種爲熟知之物。其以少量存在者，即稀見之元素，亦復不少。

1.21. 符號 表中各元素均綴有一數，其意義當詳於後章，此外各有一種符號⁽⁴⁾，當爲西文名之第一字母，或再加一字母以辨別之。有數種元素之符號係由拉丁名而來，爲各國所通行，如鐵之爲 Fe，出於拉丁名 ferrum，金之爲 Au，來自拉丁名 aurum。

1.22. 元素之分類 元素可取各種方法以類分之，亦各有其用處。在尋常溫、壓時有爲固體，有爲液體，有爲氣體，然此非基本的分別。因每一元素皆可用適當溫度與壓力之改變而使存在於任何一態。最有用之分類法爲週期系⁽⁵⁾所供給，乃排列元素成族⁽⁶⁾或屬⁽⁷⁾，可顯示

(1) illuminating gas (2) hydrogen (3) element (4) symbol
 (5) periodic system (6) family (7) group