

無機化學原理

—大二化學—

SECOND YEAR
COLLEGE CHEMISTRY

BY
CHAPIN AND STEINER

嚴志弦 譯
金立藩

中華書局印行

民國三十年九月印刷
民國三十年九月發行

大學
用書
無機化學原理 (全一册)

◎ 實價國幣七元

(郵運匯費另加)

Chapin and Steiner

原著者

嚴志
立藩
金弦

嚴志
立藩

發行著者

中華書局有限公司

印刷者

上海
美商永寧有限公司

總發行處

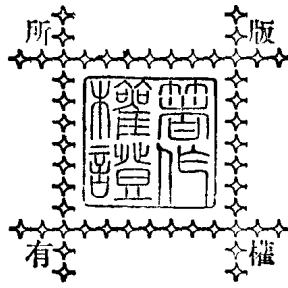
昆明

中華書局發行所

分發行處

各埠

中華書局



“爾所述之種種苟能加以測計而用數字標記之，則爾對此可謂已有相當認識，否則爾之知識即不能認為充分和滿意。爾所知者或係真實知識之發揚，但在思想上固尚未達科學之境地也。”

Lord Kelvin

序 言

本書原名“大二化學”(Second Year College Chemistry),內容以無機化學上之重要原理為主,故以“無機化學原理”名之。原書內容豐富,第四版之取材,較前更為新穎,惜其他教科書尚未更新,與本書難免有不盡銜接之處。但此並不足為本書之病。蓋準確的科學原理,前進的科學知識,必有一日為研究科學者所普遍接受。余敢信不出數年,其他各教科書亦將循此改進也!革新過驟,初學者不易吸收,確亦事實;但此亦有教者之善為誘導,學者之細心體會,固不必因噎廢食也。

本書之選譯,係金君立藩所發動,金君於二十八年冬即以其過半之譯稿,舉以示余。余於細讀金君之前半部譯稿後,遵金君之囑,賈吾餘勇,續譯下半部,延至今日,始告完成。全稿雖經一再修改(原書亦有數處錯誤加以更正),但匆促間仍難免有不合之處,尚希海內學者予以指正焉。

本書之譯成,荷東吳復旦兩大學化學系各教授之協助與指示,並承朱君翼振稿,特此誌謝。

三十年一月一日 嚴志弦

原著初版序

晚近純正化學與應用化學研究之趨勢，均指示原理較事實與方法更爲重要，此種趨勢，吾人在教學上亦應加以注意。然吾人承認若不先以事實爲背景，而即授以普通原理，學者亦不能得益，是故在第一年之學程中，必須偏重於敘述化學方面。在第一年中，學者確已獲得不少原理與定律；但因缺乏透切之研究，並拙於應用此等原理，所得者僅爲模糊之印象，所謂食而不化者是也。假期一過，腦海中所留存者已無幾矣。

現時，若吾人不承認此等普通原理爲科學之骨骼則已，否則吾人即不應令其長此遺忘，應加以反覆研究並擴大發揮之，並使成爲嫻熟而有用之工具。吾人具此觀念，則對於繼普通化學所應選習之學程，似爲一極重要之問題。在以前傳統之定性分析學程中，僅對於化學反應及分析“未知物”一再研習，循環不已，雖能使許多化學上之事實得一統系，與第一年之學程不同，但對於原理之如何發展及確定，則絕少注意。即在現代化之學程中，雖以游離學說與化學平衡之定律爲基礎，然其所得之效果若與所費之時間相較，則又微乎其微矣。究其原因，實因學者對於定性方面之複雜，或定性習題之應用，與實驗室中練習等，均不能得深刻之印象。學者所需要者，乃爲將原理重作準確之敘述，俾以定量的方式證實而應用之。

本書及其相輔之實驗教程，即欲準備將上述之種種付諸實施。學者或僅嫻於多數化學上之事實而對於普通原理殊少接觸。本書即以此項假定爲出發點，故將第一年中所得之原理一一重述而擴充之，並儘量採用精密的定量方式，此固非第一年化學之範圍所及也。本書並應用定量方面之習題與計算題以示注重此項原則。在實驗教程中亦以此爲根據；令學者自行證實此等原理，並作定量方面之應用，使之深入學者之腦海中。

吾人並不希望學者或教者對於本書中之所述，作忠實之接受。凡在

可能之範圍內，一切說明均以參考書籍與原著中之實驗記錄為依據，如此可消除初學者於第一年中所有之種種懷疑，並使對於某一題旨有特殊興趣者，不論學者與教者，均能於本書之狹小範圍外，求更詳盡之探討。此外，更謀養成參考文獻之習慣。

在多數極重要之題旨中，本書並述及其研究之沿革史。此事雖對於時間方面略有損失，然如此能將科學上之先進者介紹於學者，藉謀對於個人能發生興趣與注意。更於附註中將書內所提及之科學家介紹於學者，凡在其他書籍或著作中能得更詳細之報告者，亦予以列入以充參考。

本書處處謀使學者感覺化學為一種前進之科學。故目前尚未解決與正在研究中之問題本書亦常討論及之。而多數探討之問題其價值僅具暫時性質者亦與焉。

但題旨之選擇與討論，未必盡能適合於每一讀者。本書重視化學原理而此等基本原理解於每一不僅希望成一“分析專家”之讀者實甚重要也。一切原理之討論將使尚未登堂入室之第二年學生亦時時有能支配環境之感。但本書亦不欲越入正式理論化學之範圍，僅希望能使學者具有科學上必不可少之工具。本書亦可作為理論化學之初步，目的在使學者感覺此項學程之需要，並對於進修上視為一種必要之步驟。

下略。

William H. Chapin.

原著三版序

第二年大學化學一書第二版顯著之特色，即在膠體一章之增加及原子構造一章之重寫。其他變更亦隨新解釋之需要而隨時加入，此種增訂如書末之二百習題與各處約略之修訂等均屬之。

第三版中最重要之變更如下：

(1)同相平衡與中和指示劑二章之次序已改變先後，俾在討論指示劑時可用平衡關係之立場申說之，故指示劑一章已完全重寫。

(2)本書中將 pH 制之解釋提前研究，使應用方面更為便利。

(3)溶度積原理之推演亦已重寫，對於所謂“不游離部份”已不如以前之重視矣。

(4)對於化學上E. M. F. 方面之材料已簡化，並加以充份之發揮。

(5)膠體一章亦已增加，俾與滲平衡一章相銜接。

原著四版序

在改訂第四版大二化學時，吾人仍以第一版序言中所確定之原則爲依歸，故以敘述(或重述)並討論化學上之基本原理爲編次，俾學者得能就其所有之化學事實置於目前，作爲研究高深化學之基礎。本書係供着二年學生所用，故所有之討論均極淺顯。同時本書給予學生之各項概念均力求準確，俾彼等將來於進修學程中即可應用而擴充之，毋須加以徹底之修正。

化學進步之速，使本書中所有之重要部份不得不加以修訂。例如，電解質之溶液，現已不復能單獨應用 Arrhenius 氏之游離學說討論之。故吾人將酸與鹽基之一般概念，活動性與活動性係數之實際應用，加鹽效應，以及游子強度等介紹於讀者。水溶液中之“氫游子”並非一單純之原子，而爲質子之水化物，故本書採用氫游子水化後之化學式，並隨時採用鈦游子之名稱。在計算“氫游子”濃度之各種方程式中，均因鈦游子中之化合水而加以適當之調整。

本書與前數版相同，對於一切化學原理之實際應用，在正文及習題兩方面均有充份之例證。然吾人深感化學之範圍過大，對於一般概念及計算上究應費若干時間，始足敷應用，實難確定。因此，不得不將讀者在將來不甚有用之概念刪除之。當讀者在計算如電解質溶液中平衡關係等真實問題時，如由計算所得之數值與實驗之結果吻合，則彼將信賴化學原理之應用，而對於其自己之精習化學亦將有若干自信心矣。

第四版中較爲重要之更改可綜述如下

1. 關於電解質溶液之章節，已就現代學說之立場而重寫，與此項修訂有關者，竟擴充至數章之多。

2. X射線與放射性之一章亦已修訂，原子構造一章則已完全重寫。此外並加入原子之遞變一章，俾對於現代之發展亦可加以檢討。

3. 化合價一章之內容亦已重寫。化合價及化學結合對於原子之電

子模型已有更密切之聯繫。

4. 電化學一章亦經修訂。採用之體制均與現在理論化學家普通所採用者同。

其他各章，亦有更改。本書其他部份之修訂或重寫者甚多。複平衡與異相平衡二章已併成一章。各章所附習題中之計算題亦已增加，以便採用者得較廣之選擇範圍。除前數版所列之參考文獻外更加入進修用之參考書。

W. H. Chapin

L. E. Steiner

無機化學原理

目 錄

序言	
原著初版序	
原著三版序	
原著四版序	
	頁數
第一章 物質之構造	1
第二章 氣體定律	14
第三章 支配形態變化之定律	29
第四章 Avogadro定律及分子量	41
第五章 具定量關係之化合定律	49
第六章 原子說與原子量	59
第七章 符號、化學式及方程式：化學計算	73
第八章 原子價	80
第九章 元素之分類：週期系	102
第十章 真空管射線、放射性	120
第十一章 原子構造與原子價	140
第十二章 原子之遞變	170
第十三章 溶解度與過飽和：濃度	177
第十四章 溶液之凝固點及沸點：滲透壓力：Van't Hoff 之概說	195
第十五章 酸類、鹽基類及鹽類	204
第十六章 同相平衡	230

第十七章	中和指示劑與酸鹼之滴定	271
第十八章	異相平衡	286
第十九章	膠體	322
第二十章	電化學	339
對數表		386
索引		

無機化學原理

第一章 物質之構造

臚列於吾人目前之事物，大多可純用分子運動學說以解釋之。故本書即將以概述此項學說之假設為濫觴，同時並將引述此等假設所根據之數種實驗上之證據。

物質之分子構造——物質並非連續性，乃由相離或遠或近之許多微小質點所構成。此一概念已為一般識者所承認。分子觀念，初時僅根據於哲理之推考，但晚近因定量方面之證據逐漸增多，全世界科學家均感覺此項學說已毫無問題：即分子學說已公認為證明之事實矣。

此意並非謂吾人能窺見分子，或希望以後得窺見之，因吾人限於視覺，欲達此目的實屬永不可能。“但，”如 Millikan^① 教授所云，“吾人目睹之證據大概為證據中之最不可靠者，凡不能睹見其存在之物體，吾人亦得常見之，因準確之量度，大部份均甚可靠，由此所得合乎邏輯之推論，藉可使吾人之慧眼得見其關係耳。”故吾人雖不能窺見分子，但可作種種準確與可靠之計量，藉此預測分子在任何狀況下之動態。此實勝於直接窺見也。

關於分子概念所依據之明證甚多，蓋物質有固、液、氣三態時之一切物理性狀，捨此實無由得其解釋也。吾人於此，不擬詳細討論，此等證據，留待將來隨時提及而增益之可耳。但吾人不妨先舉一二顯著之事實，以資佐證。例如，氣體具有極大之壓縮性，足證其間必有空隙，否則一占

^①Robert Andrews Millikan(1868—)，為 California 工藝學院執行委員會主席及物理研究院指導員。彼以測定電子所荷之電量聞名於世。

有較大空間之物體，如何能迫使其占據較小之空間乎。如是則氣體構造之爲非連續性也明矣。又如一物溶解於他物及擴散於其間，亦爲另一強有力之證據。但當物體之大小縮減至某一限度時，某項性質即有顯著突變之一事，殆爲最佳之明證。例如，吾人已知若將一小粒碎屑樟腦(camphor gum)，置於純水之表面，即見其能在水面上跳躍旋轉不息，此由於表面張力變動而起。Lord Rayleigh^①發見若在水面上置一厚達 10×10^{-8} cm.之油層，此項作用即能停止，但若用 8×10^{-8} cm.厚之油層時，則旋轉如故，毫無影響。彼之解釋爲前者在水面上能形成一油層，而後者則僅爲單獨分子之散播，在分子間仍留有暴露之水面也。

吾人可注意，以前所用測量分子之方法，大多爲統計性質。吾人預測分子領域內之變化與情形，適與預測人類社會上之變化與情形相同。例如，一保險公司能預測一年內爲汽車所輾斃之人數，極爲準確，或能估計美國男女在某一年齡之準確平均體重。關於各個人之事實，固知者甚少，但若被估計之人數愈多，其預測之結果亦必愈爲準確。在分子領域內，分子之數極多，其預測及平均值均極準確。依Millikan教授之言：“吾人能估計每一立厘米內氣體分子之個數，其精密度遠勝於紐約城內推測所得之居民數”。同例，吾人能推測氧分子之質量，較之推測印地安人之平均體重更爲準確。

此後吾人將敘述分子之性狀及大小，並將用極淺近之方法說明如何求得之方法。

分子運動及動能——分子常在作急速之運動，其動能與絕對溫度成正比。

在氣體中，吾人相信壓力乃由於震動分子之撞擊而生。而氣體並不能若塵埃之下沉，此點僅可用分子常在遊動不息及相互激動之假說說明之。

^①*Phil, Mag.* (5)30,479(1890). [Lord Rayleigh (1842—1919), 爲世界上最著名物理學家之一，大氣中稀有氣體之共同發現者]。

所謂熱，吾人亦相信乃由於分子①運動之運動能(動能②)所發生。當吾人觸及一分子運動極速之物體時，此項分子之運動即傳遞於吾人手中之分子，於是感覺其效應，即所謂“熱”。施熱於物體上而使其膨脹，即因加熱時分子震動之速率增加，遂相互碰撞而各自分離。

分子運動及動能，用Brown運動證實之，最為明顯。設有一極小之粉粒懸浮水中，在超顯微鏡下觀察之，即見有許多質點作急速之震動，質點愈小震動愈速。此項現象，乃由植物學家Robert Brown氏所發見，故稱Brown運動。更經Perrin③氏及其他諸人繼續研究後，得一極重要之結論，即任何質點無論其為最大之質點抑為最小之分子，其動能均可由Brown運動推測之。彼等信念在某一組織中大小不同之一切質點，不論其為可見或不可見，均以撞擊之方法，相互傳遞其動能，直至各質點之動能相等時為止。質點欲得相同之平均動能，則大者不得不運動較緩，小者不得不運動較速。此種假設，實驗上關於可見之質點已證實其準確，而可見質點中之最小者則幾與最大之分子彷彿。是故吾人所信較小質點——即分子——之行動與上述者頗為吻合，且信各分子均具相等之平均動能，並非過逞玄想也。

可見之質點，其動能與絕對溫度成正比，業已證實④，而氣體壓力與絕對溫度亦成正比，足見分子之動能亦必與絕對溫度成正比。蓋壓力即所以測計動能之大小，若壓力與溫度成正比，動能亦必與溫度成正比也。

①或為構成分子之較小質點。

②任何運動物體之動能，與質量及速度有關，可用普通動能公式表示之： $K.E. = MS^2/2$ 。此式之推演法，可在任何物理學教本中查得之，例如，Millikan and Gale第126頁。注意，動能恆隨速度之平方而變動。此意即謂當速度加倍時，物體之動能須加四倍。

③“Brownian Movement and Molecular Reality”及“Atoms”。[Jean Perrin(1870—)，為巴黎Sorbonne之理論化學教授。]

④Perrin“Atoms”，第106, 107頁。

吾人至此似可略述某種分子之真實運動速度^①而研究之。氫分子間相互撞擊之速度，在標準狀況時為每秒183,000厘米(1.15哩)。氧分子之速度為每秒46,000厘米。吾人須注意上列之數值係“平均速度^②”並非一切分子或每一分子均依此速度運動，但數百萬分子運動速度之平均值必與此一數值極為相近。各個分子之運動速度，大小不一，大於此平均值者有之，小於此值者亦有之。此項平均速度之求法，吾人將於以後論述之。

分子之彈性——分子必為**完全彈性體**。此意即謂若有二分子相互碰撞而彈回時，其間動能並未減少。

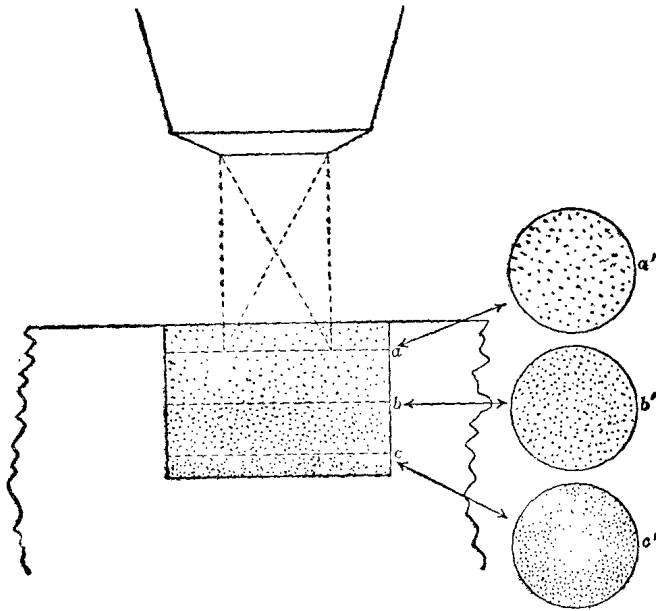
當一定量之氣體，在不變狀況下，其壓力亦必完全不變。吾人前已述及壓力乃由於分子撞擊而生。若壓力係常住不變，則分子之平均速度亦必常住不變，若分子非為完全彈性體，則如何能維持此不變之平均速度乎？設氣體之分子與油灰球或鉛球相似，撞擊後彈回時，即逐漸減少其速度而趨於休止，則其壓力亦必逐漸減小以迄於零。

氣體之分子數及空間——在標準狀況下，每升氣體中之分子數得準確測知之。由數種可靠方法，測得此數約為 2.7×10^{22} 。測求之方法雖各不相同，但所得之結果則幾完全吻合，足證上述之數字頗為準確可靠。計數Brown運動所見之質點，即為測求此項數值之一法。Perrin^③氏亦以此法測定之。彼用大小相同之乳香或藤黃質點之懸浮液，置於0.1mm.深之小皿中，在顯微鏡下觀察之。此等質點由於其動能所生之壓力，得均勻散播於小皿內。但地心吸力則使彼等向下，密集於底部。此二傾向達均勢時，即成平衡狀態。Perrin曾計數距離相等之各層(a、b、c)內所有之質點數，如a'、b'及c'諸範圍內所見者，並由濃度之增加率，計算在1氣壓(760mm.)及0°C.時，每一單位體積內應有之質點數。彼更易以大小

①1851年英國物理學家Joule氏首先算出此速度。參閱*Phil. Mag.* XIV, 221.

②Nernst, "Theoretical Chemistry", pp. 434—437 (1911). 及本章末所列之參考書。

③'Atoms' pp. 83—108.



第1圖 藤黃質點受地心吸力之影響在各深層中分佈狀態之放大

相差達五十倍之質點，其所得之數值幾與前所得者完全相同。故 Perrin 推測氣體之分子數亦必與此相同。即一升之任何氣體，不論其分子之大小若何，在固定之溫度及壓力下，必含有同數之分子。此一事實，於運動學說發表之前，早為意大利物理學家 Avogadro① 氏所見及，即所謂 Avogadro 定律是也。

依據在標準狀況下每升氣體中之分子數，而用較大之單位如厘米或吋以測計氣體分子間之距離，則分子似甚緊密。但若與分子本身之大小比較之，則距離甚遠。此點可以氣體之極大可壓縮性證實之。在 0°C 及 1 氣壓時，二氧化碳氣 1 升可壓縮成僅占 1.66ml. (毫升) 之液體。若假定液體之體積即為分子本身之總體積，則 1 升氣體分子間之自由空間 (free space) 為 998.34ml.，或為分子本身所占體積之 601 倍。在

① Amadeo Avogadro (1776—1856) Turin 大學之物理學教授，在已發現之物理學定律中，未有較 Avogadro 定律更為有關基本及遠大者。

100°C. 及 1 氣壓時，水蒸氣 1 升可壓縮成僅占 0.6ml. 之水，剩餘 999.4ml. 之自由空間。在 100° 時之每升水蒸氣中所有之自由空間較 0° 時 1 升二氧化碳所有者為多，其一部份之原因，為水蒸氣中所含分子數較少之故。在 100° 時之水分子較 0° 時之二氧化碳之分子為熱，運動亦較速，故每升中僅需較少之分子，即能發生標準壓力（一氣壓）。

分子所占之真實空間，可由每一立厘米內之分子數精確算得之。即 1cc. 含 2.7×10^{19} 個分子。取其立方根即可得在一厘米直線上排列之分子數，此數為 3×10^6 。故分子中心與中心間之平均距離為 3.3×10^{-7} cm. (= 0.00000033cm.)。但吾人須知各分子間之真正距離不盡相同，且時有變動。上述之距離祇能代表分子間之平均空間 (average spacing) 而已。

分子之大小——分子之大小，隨物質而異，此乃當然之事，但其大小之差別決不甚大。在實際上，分子組織必甚複雜，決不類吾人有所誤認之光滑球狀。討論分子之大小，頗與研究太陽系範圍之大小類似。吾人可以海王星或冥王星軌道納入太陽系範圍內，但實際上其影響範圍 (sphere of influence) 之大，必遠過於此。故分子之大小，或非極為確定之事實，僅足代表各分子之影響範圍擴張至如何遠近而已。因此，吾人通常以為氫之分子必較小於水或其他分子遠甚，但依據吾人測計之所及，相差並不甚大，此乃無足驚異者也。茲述一計算分子之近似大小之方法如下：在論述關於分子所占之空間時，吾人已知一升二氧化碳在標準狀況時，能凝成僅占 1.66ml. 之液體。若將 1.66ml. 作為在一升中各分子之總體積，則以一升中之分子數 (2.7×10^{22}) 除之，即可得每一分子 CO_2 所占之體積。吾人求得之數為 6×10^{-23} ml.。同法可算出每一水分子之體積為 3×10^{-23} ml.。一升氫在標準狀況下能凝成 1.3ml. 之液體氫。如上法，用每升之分子數除之，可得每一氫分子占 4.8×10^{-23} ml.。此等計算，均以假定液體之體積等於分子所占之總體積為依據，事實上雖或非完全準確，但由其他方法所算得之數值與此法