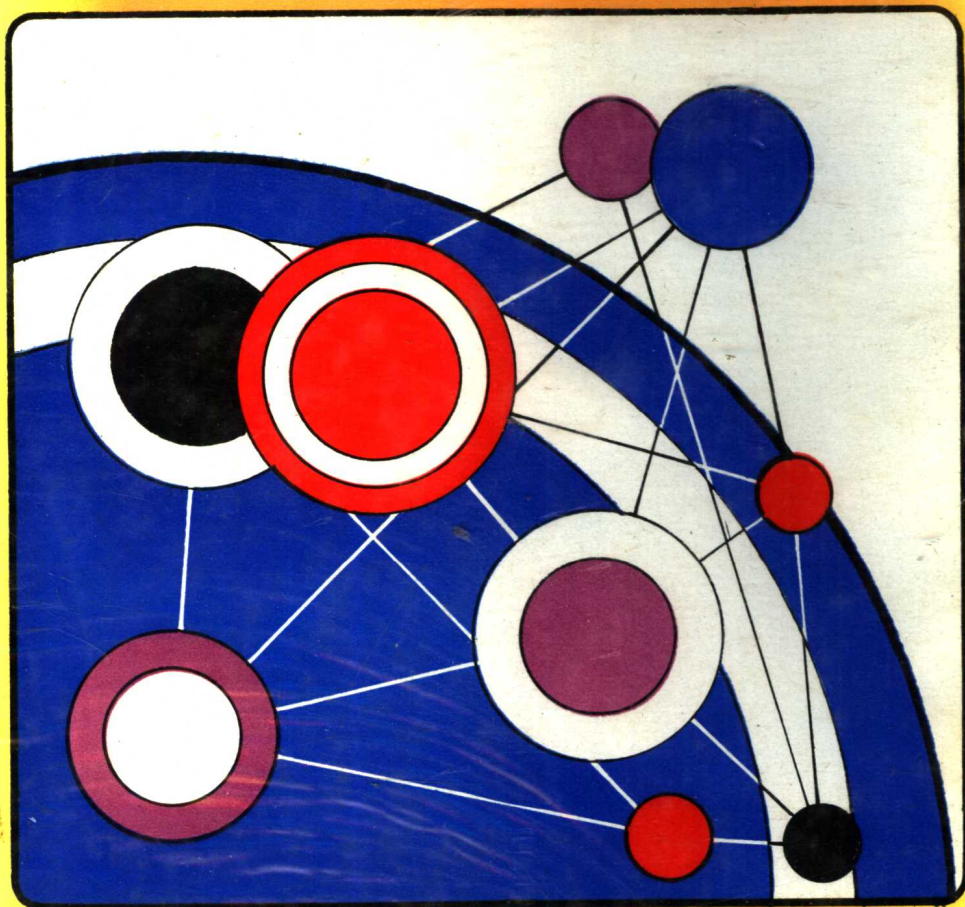


無機化學

INORGANIC CHEMISTRY

柯清水 編著

水牛大學叢書38
水牛出版社印行



水牛大學叢書

38

無
機
化
學

柯 清 水 編 著

水 牛 出 版 社

Inorganic Chemistry

COPYRIGHT © 1979

BUFFALO BOOK CO., LTD.

TAIWAN

R. O. C.

無機化學

水牛大學叢書 38

編著者	柯	清	水
發行人	彭	誠	晃
出版者	水	牛	出 版 社
	臺北市連雲街26巷21弄2號		
	郵政劃撥賬戶第13932號		
發行部	臺北市杭州南路一段143巷48號		
電話	3	4	1 0 2 7 5
每冊特價	新	臺	幣 350 元
出 版	中 華 民 國 68 年 6 月 20 日		

P268520

S2000

登記證

局版臺業字第0628號

◀版權所有・不許翻印▶

Electronic Configurations of the Elements

Element	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g
1. H	1				
2. He	2				
3. Li	2	1			
4. Be	2	2			
5. B	2	2 1			
6. C	2	2 2			
7. N	2	2 3			
8. O	2	2 4			
9. F	2	2 5			
10. Ne	2	2 6			
11. Na	2	2 6	1		
12. Mg	2	2 6	2		
13. Al	2	2 6	2 1		
14. Si	2	2 6	2 2		
15. P	2	2 6	2 3		
16. S	2	2 6	2 4		
17. Cl	2	2 6	2 5		
18. Ar	2	2 6	2 6		
19. K	2	2 6	2 6	1	
20. Ca	2	2 6	2 6	2	
21. Sc	2	2 6	2 6 1	2	
22. Ti	2	2 6	2 6 2	2	
23. V	2	2 6	2 6 3	2	
24. Cr	2	2 6	2 6 5	1	
25. Mn	2	2 6	2 6 5	2	
26. Fe	2	2 6	2 6 6	2	
27. Co	2	2 6	2 6 7	2	
28. Ni	2	2 6	2 6 8	2	
29. Cu	2	2 6	2 6 10	1	
30. Zn	2	2 6	2 6 10	2	
31. Ga	2	2 6	2 6 10	2 1	
32. Ge	2	2 6	2 6 10	2 2	
33. As	2	2 6	2 6 10	2 3	
34. Se	2	2 6	2 6 10	2 4	
35. Br	2	2 6	2 6 10	2 5	
36. Kr	2	2 6	2 6 10	2 6	
37. Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1
38. Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2
39. Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2
40. Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2
41. Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1
42. Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1
43. Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1
44. Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1
45. Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1
46. Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	
47. Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1
48. Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2
49. In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1
50. Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2
51. Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3
52. Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4
53. I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5
54. Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6

HW 607/11

Electronic Configurations of the Elements

Element	K	L	M	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g	6s 6p 6d 6f 6g 6h	7
55. Cs	2	8	18	2 6 10	2 6	1	
56. Ba	2	8	18	2 6 10	2 6	2	
57. La	2	8	18	2 6 10	2 6 1	2	
58. Ce	2	8	18	2 6 10 2	2 6	2	
59. Pr	2	8	18	2 6 10 3	2 6	2	
60. Nd	2	8	18	2 6 10 4	2 6	2	
61. Pm	2	8	18	2 6 10 5	2 6	2	
62. Sm	2	8	18	2 6 10 6	2 6	2	
63. Eu	2	8	18	2 6 10 7	2 6	2	
64. Gd	2	8	18	2 6 10 7	2 6 1	2	
65. Tb	2	8	18	2 6 10 9	2 6	2	
66. Dy	2	8	18	2 6 10 10	2 6	2	
67. Ho	2	8	18	2 6 10 11	2 6	2	
68. Er	2	8	18	2 6 10 12	2 6	2	
69. Tm	2	8	18	2 6 10 13	2 6	2	
70. Yb	2	8	18	2 6 10 14	2 6	2	
71. Lu	2	8	18	2 6 10 14	2 6 1	2	
72. Hf	2	8	18	2 6 10 14	2 6 2	2	
73. Ta	2	8	18	2 6 10 14	2 6 3	2	
74. W	2	8	18	2 6 10 14	2 6 4	2	
75. Re	2	8	18	2 6 10 14	2 6 5	2	
76. Os	2	8	18	2 6 10 14	2 6 6	2	
77. Ir	2	8	18	2 6 10 14	2 6 7	2	
78. Pt	2	8	18	2 6 10 14	2 6 9	1	
79. Au	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	1	
80. Hg	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2	
81. Tl	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82. Pb	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83. Bi	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84. Po	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85. At	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86. Rn	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87. Fr	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88. Ra	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89. Ac	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
90. Th	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91. Pa	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2
92. U	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
93. Np	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6	2
94. Pu	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
95. Am	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
96. Cm	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
97. Bk	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2
98. Cf	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2
99. Es	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2
100. Fm	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2
101. Md	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2
102. No	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
103. Lr	2	8	18	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2

序

“無機化學”是目前我國大專院校中有關科系的必修或選修課程。雖然市面上有數種原文版可為教本，但對一般初學者而言，要以現有閱讀化學原版的基礎，來研讀這門高等化學課程，實在是一件很吃力的事。加之，偏偏市面上又難得見到一本是類書籍的中譯本，以資國內學生的參攷，無形中使初學者在學習過程裏，更感到學習上的困難而無法充份的瞭解。作者有鑒及此，不顧淺陋，渴望能在短期內為修習無機化學的同學，編寫一本能够適合於作為課本或參攷書的讀物。

由於“無機化學”的範疇相當廣泛，很難就化學現有之領域驟然給予分割或下定義；然而，概括而論，舉凡各化學元素及它們彼此之間關係的研究，與元素之間錯綜化合之反應、性質與結構等（除了碳氫化合物者外），均應劃歸無機化學所要探討的對象。因此，在如此廣泛的課題之下，無機化學家想要很完整而有系統地歸納出“無機化學”的全貌，實在頗不容易。也許因為這樣，才使得市面上若干現有的原著，缺乏主題的完整性與統一性，以至於令我們在選擇適當的教材方面，有些無所適從之感。作者於是針對此項缺失，儘量收集現有之是類原著，以嚴謹的態度，先找出它們所共有而且重要的描述主題，悉數分章編列，除了揉合他們的特徵，取其精華加以整理之外，並將最近有關之重要發表文獻亦參攷列入，而且務求全書貫通一致，以期能真正適合初學者的需要。

本書因以課餘之暇提筆編著，其間撰述無常，諒多疏漏，尚祈海內外先進賢達，予以指正，以匡不逮。此外，在撰寫過程之中，曾蒙

2·無機化學

林婉美同學多方面的協助方能順利完成，故在此特對她深致謝意。

柯 清 水 謹識

本書主要參攷資料

1. 由 DEMITRAS 等所著之 "Inorganic Chemistry" 1977年第四版。
2. 由 COTTON 與 WILKINSON 所著之 "Basic Inorganic Chemistry" 1977年修訂第一版。
3. 由 COTTON 與 WIKINSON 所著之 "Advanced Inorganic Chemistry" 1977年修訂第三版。
4. 由 HUHEEY 所著之 "Inorganic Chemistry" 1977年第二版。
5. 由 PURCELL 與 KOTZ 所著之 "Inorganic Chemistry" 1976年第一版。
6. 由 DOUGLAS 與 MCDANIEL 所著之 "Concept and Models of Inorganic Chemistry" 1972年第一版
7. 其他有關之無機化學文獻由中外學者於近期各種讀物（例如 Journal of Chemical Education, Journal of the American Chemical Society, Journal of Coordination Chemistry, Inorganic Chemistry, 及科學月刊等）中所發表者數種。

本書作者



柯清水

一九五〇年生

台灣高雄人

國立師範大學工教系畢

現任教師

Handwritten signature

無機化學

全冊目次

第一章	原子中之電子結構	1
1—1	波方程式	3
1—2	量子數	7
1—3	能階與電子組態	12
1—4	軌道的幾何形態	22
1—5	原子的向量模型	26
1—6	微態與能態	30
第二章	原子之若干性質	45
2—1	原子的大小	45
2—2	原子大小的週期傾向	57
2—3	游離能	58
2—4	電子親合力	68
2—5	原子的磁性感應	69
第三章	共價鍵之若干性質	81
3—1	鍵強度	81
3—2	鍵能	84
3—3	陰電性	88
3—4	鍵的極性和偶極矩及百分離子性	93

2 無機化學

3 — 5	能量關係	96
-------	------	----

3 — 6	化學鍵之分子振動與鍵力常數	102
-------	---------------	-----

第四章 共價鍵理論 111

4 — 1	價鍵法	111
-------	-----	-----

4 — 2	共振之價鍵觀念	125
-------	---------	-----

4 — 3	共振結構之決定	131
-------	---------	-----

4 — 4	分子軌道法	134
-------	-------	-----

4 — 5	同核雙原子分子	147
-------	---------	-----

4 — 6	異核雙原子分子	152
-------	---------	-----

4 — 7	線性三原子分子	156
-------	---------	-----

4 — 8	六配位錯合物的分子軌道	161
-------	-------------	-----

4 — 9	混成分子軌道	165
-------	--------	-----

4 — 10	三中心鍵 (The three-centered bond)	168
--------	--------------------------------	-----

4 — 11	林納之雙四重線論 (Double quartet theory of Linnett)	170
--------	--	-----

第五章 離子物質 177

5 — 1	離子物質的一般性質	177
-------	-----------	-----

5 — 2	離子的緊密堆積與結晶格子	180
-------	--------------	-----

5 — 3	離子物質的數種重要結構	184
-------	-------------	-----

5 — 4	離子半徑的估計	187
-------	---------	-----

5 — 5	半徑比效應	191
-------	-------	-----

5 — 6	離子晶體之晶格能	197
-------	----------	-----

5 — 7	波耳—哈柏循環	204
-------	---------	-----

5 — 8	瑕疵構造	207
-------	------	-----

第六章 金屬的鍵結	213
6 — 1 金屬鍵與金屬本性的關係	213
6 — 2 價鍵理論在金屬鍵結中之應用	218
6 — 3 金屬帶論 (Band theory of metals)	222
6 — 4 導體、絕緣體及半導體	228
6 — 5 金屬間之化合物	233
第七章 氫化物與氫鍵	241
7 — 1 離子氫化物	242
7 — 2 共價氫化物	244
7 — 3 臨界氫化物	246
7 — 4 過渡金屬氫化物	248
7 — 5 氫錯離子化合物 (complex hydrides)	250
7 — 6 缺電子氫化物：氫化硼	253
7 — 7 氫鍵	261
7 — 8 水與冰	268
第八章 酸鹼系統與非水溶劑	277
8 — 1 阿來尼亞斯觀念	277
8 — 2 佈朗斯特—勞來觀念	278
8 — 3 水解	281
8 — 4 二元氫化物之酸強度	283
8 — 5 溶合效應對酸強度的影響	286
8 — 6 無機含氧酸之酸強度	288
8 — 7 路易士觀念	291

4 無機化學

8—8	魯克斯—佛拉德觀念	293
8—9	溶劑系統觀念	295
8—10	非水溶劑	296
8—11	液態氮溶劑	298
8—12	液態氟化氫溶劑	303
8—13	液態二氧化硫溶劑	306
8—14	液態三氟化溴溶劑	310
8—15	硬軟酸鹼系統 (HSAB)	312

第九章 錯合物 327

9—1	配位數與幾何形狀	327
9—2	配位基之類型	333
9—3	錯合物上的異構現象	336
9—4	溶液中錯合物形成之平衡常數	347
9—5	螯合效應	351
9—6	錯合物之反應	354
9—7	水之交換與從水合離子中形成錯離子	359
9—8	八面體錯離子之取代反應	362
9—9	正方形錯離子之取代反應	367
9—10	錯合物中之電子轉移反應	373

第十章 配位鍵 383

10—1	價鍵法	383
10—2	配位基場論	387
10—3	吸收光譜之解釋	397
10—4	過渡金屬錯合物之磁性	405

10— 5	楊恩—泰勒效應 (The Jahn-Teller effect)	412
10— 6	奇異雙峰曲線	414
10— 7	結構	417
10— 8	分子軌道法	419
第十一章	對稱與結構	427
11— 1	對稱操作與對稱要素	428
11— 2	對稱群	436
11— 3	對稱群之分類	442
11— 4	立體化學：結構的理想化及其剛性	448
第十二章	π 酸配位基錯合物	465
12— 1	一氧化碳錯合物	467
12— 2	多核金屬羰基化物	473
12— 3	金屬羰基化物之製備及反應	479
12— 4	振動光譜	483
12— 5	羰基陰離子及羰基氫化物	493
12— 6	羰基鹵化物及相關化合物	499
12— 7	硫羰基化物及其相關化合物	502
12— 8	偶氮 (N_2) 錯合物	504
12— 9	異腈錯合物	507
12—10	氧化氮錯合物	509
第十三章	有機金屬化學 (I)	519
13— 1	碳 σ 授予體與碳 π 授予體	520
13— 2	低價金屬之配位法則	522

6 無機化學

13— 3	金屬之烷屬錯合物	534
13— 4	金屬之烯屬錯合物	543
13— 5	金屬之烯屬錯合物的反應	552
13— 6	環戊二烯錯合物	560
13— 7	二茂鐵與其它二茂金屬的反應	581

第十四章 有機金屬化學 (II) 603

14— 1	其他環烯烴錯合物及其反應	603
14— 2	金屬之炔屬錯合物	617
14— 3	新奇 π —錯合物	622
14— 4	σ 鍵與 π 鍵的重組	631
14— 5	有機配位基的交換反應	638
14— 6	嵌入反應	643
14— 7	有機金屬化學中的照射反應	646
14— 8	瞬遷有機金屬分子	647
14— 9	有機金屬化合物不尋常的應用	651

第十五章 含有金屬 π 錯合中間產物的催化反應 661

15— 1	烯屬的氫化反應	662
15— 2	異構化反應 (isomerization)	667
15— 3	聚合反應	671
15— 4	烯屬的氧化反應	678
15— 5	增氧反應 (oxo process)	680
15— 6	耦合反應 (coupling reactions)	685
15— 7	環化反應 (cyclization)	688
15— 8	光化學反應 (photochemical reaction)	694

附 錄

附 錄 I	常用之簡寫符號·····	699
附 錄 II	常用之物理與化學常數及轉換因子·····	701
附 錄 III	鍵能與鍵長·····	702
附 錄 IV	常用 Schoenflies 點群及其例舉·····	712
附 錄 V	元素的名稱、符號、原子序及原子量·····	715
索 引	若干較重要的概念及名詞之中英索引·····	719

第一章

原子中之電子結構

電子是質點的這種觀念，普遍已爲人們接受了一段很長的時間，而其具有波的性質，則較少爲人所知。電子之被視爲質點又具波的現象，往往會使人對電子的觀念更加模糊，若干人士也許會提出：究竟電子是屬於微粒還是屬於波？這個問題可在兩種情形中擇一以答。蓋在許多不同的情況，電子之行徑與所預期之質量 m ，和電荷 e 等均與微小質點相似，此時適合以微粒考慮之。反之，當電子流通過晶體時，能像 x 射線照射晶體一樣，有繞射現象產生，此時則宜以波的性質解釋之。因此電子猶如光子，將具有微粒及波之双重性質。

吾人已知光子之能量 E 與其頻率 ν 之關係如下：

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

此 h 表示蒲朗克常數 (Planck's constant = 6.6256×10^{-27} erg-sec)，因 $\nu = c/\lambda$ ， c 爲光速， λ 爲光子之波長。則：

$$E = hc/\lambda \quad (1-2)$$

利用愛因斯坦方程式： $E = mc^2$ ，可導出：

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{或} \quad \lambda = \frac{h}{mc} \quad (1-3)$$