

721615

341

7/212.2

1.1

世界名著

# 高等無機化學

Advanced Inorganic Chemistry

F. Albert Cotton  
Geoffrey Wilkinson 著

彭育才譯

(增訂本)

第一冊



國家科學委員會補助  
國立編譯館出版

維新書局印行



高等無機化學 第一冊  
(新臺幣120元) 510.56

中華民國六十二年元月初版

著 者..... F. Albert Cotton  
Geoffrey Wilkinson

譯 者..... 彭 育 才

國家科學委員會補助

譯權所有人..... 國立編譯館

內政部登記證內版臺業字第一一二一號

發 行 所：維 新 書 局

臺北市懷寧街一〇二號

印製者：維新印刷廠



高等無機化學 第二冊  
(新臺幣120元)

中華民國六十二年元月初版

著者..... F. Albert Cotton  
Geoffrey Wilkinson

譯者..... 彭育才

國家科學委員會補助

譯權所有人..... 國立編譯館

內政部登記證內版臺業字第一一二一號

發行所：維新書局

臺北市懷寧街一〇二號

印製者：維新印刷廠



第三册  
**高等無機化學** 基本定價陸元整

中華民國六十三年三月初版

著者……F. Albert Cotton  
Geoffey Wilkinson

譯者……彭育才

國家科學委員會補助

譯權所有人……國立編譯館

內政部登記證內版台業字第一一二一號

發行所：維新書局

台北市懷寧街一〇二號

郵儲劃撥六一八五號

印製者：維新印刷廠



高等無機化學 第四冊  
基本定價陸元整

---

中華民國六十三年三月初版

著者……F. Albert Cotton  
譯者……Geoffrey Wilkinson

譯者……彭育才  
國家科學委員會補助

譯權所有人……國立編譯館  
內政部登記證內版台業字第一一二一號

發行所：維新書局

台北市懷寧街一〇二號  
郵儲劃撥六一八五號

---

印製者：維新印刷廠

## 第一版序

近年來，無機化學有令人振奮之復興，自不待言。現各學府中及工業界中對於無機化學之研究，甚為風行，研究論文及評述之數量，增加異常迅速。

雖然如此，但關於化學之許多新發展，尤以解釋無機化合物中之鍵結及反應性等近代理論之進步，尚乏一部內容豐富之高等無機化學教科書。作者等積 5—10 年講授此課程之經驗，撰成此書；目的即在供應上述需要。吾人之希望，本書能在近代無機化學方面，對於現時代之學生，提供健全之基礎並激發其興趣，因學校及工業界研究室中，仍極缺乏此方面之熟練人員故也。

本書內容，包括所有已知元素及其化合物之化學，對於結構化學及原子價理論，尤以配基場理論 (ligand field theory) 等之最近進展，均詳予闡述並討論之。本書對於英國之大學 B.Sc 級學生，及美國之大學四年級學生或第一年研究生，均能使其獲相當之心得。另據吾人之經驗，習讀本書約需 80 次課程講演，即可完成之。

承諸位同仁，閱讀原稿，並賜指正，感荷良深。然最後定稿中之任何疏忽及錯誤，仍屬作者自行負責。又承諸作者及出版家惠允自彼等之論文中翻印圖表，謹此致謝。此外吾人在製備稿件時，承 C.M.-Ross 小姐及 A.B.Blake 夫人之協助，敬表謝忱。

卡 吞

麻薩諸塞州，劍橋鎮

危肯生

英國·倫敦

## 高等無機化學

## 目次

## 第一冊

## 第一篇 普通理論

|     |                      |     |
|-----|----------------------|-----|
| 第一章 | 原子之電子結構·····         | 1   |
| 第二章 | 離子物質之本性·····         | 35  |
| 第三章 | 化學鍵結之本性·····         | 61  |
|     | 價鍵(VB)理論·····        | 61  |
|     | 分子軌域(MO)理論·····      | 87  |
| 第四章 | 原子、分子、化學鍵之性質·····    | 105 |
| 第五章 | 配位化合物·····           | 134 |
|     | 錯合物之結構式，異構性及命名法····· | 154 |
|     | 錯離子在溶液中之安定性·····     | 164 |
|     | 錯離子反應之動力學與機構·····    | 174 |

## 第二篇 非過渡性元素

|     |                   |     |
|-----|-------------------|-----|
| 第六章 | 氫·····            | 215 |
|     | 概述·····           | 215 |
|     | 氫負離子化合物與氫錯離子····· | 223 |
|     | 氫鍵·····           | 233 |
|     | 氫原子及氫分子之特殊性質····· | 242 |
|     | 水中質子酸之強度·····     | 245 |

## 2 高等無機化學

|      |              |     |
|------|--------------|-----|
| 第七章  | 第一短週期元素····· | 259 |
| 第八章  | 鋰·····       | 267 |
|      | 概述·····      | 267 |
|      | 元素·····      | 271 |
|      | 鋰化合物·····    | 272 |
| 第九章  | 鈹·····       | 278 |
|      | 概述·····      | 278 |
|      | 元素·····      | 282 |
|      | 鈹化合物·····    | 283 |
| 第十章  | 硼·····       | 290 |
|      | 概述·····      | 290 |
|      | 元素·····      | 294 |
|      | 硼化合物·····    | 295 |
| 第十一章 | 碳·····       | 335 |
|      | 概述·····      | 335 |
|      | 元素·····      | 338 |
|      | 碳化合物·····    | 345 |
|      | 簡單分子化合物····· | 348 |
|      | 有機金屬化合物····· | 363 |



## 高等無機化學

## 目次

## 第二冊

|      |                       |     |
|------|-----------------------|-----|
| 第十二章 | 氮                     | 373 |
|      | 概述                    | 373 |
|      | 元素                    | 380 |
|      | 氮化合物                  | 382 |
| 第十三章 | 氧                     | 417 |
|      | 概述                    | 417 |
|      | 元素                    | 425 |
|      | 氧化合物                  | 430 |
| 第十四章 | 氟                     | 446 |
|      | 概述                    | 446 |
|      | 元素                    | 450 |
|      | 氟化合物                  | 451 |
| 第十五章 | 非過渡元素化合物之立體化學與鍵結      | 463 |
|      | 八隅體原子之鍵角              | 464 |
|      | 原子價層超過八電子者之鍵角         | 473 |
|      | 複鍵結                   | 483 |
| 第十六章 | 第 I 族元素：Na, K, Rb, Cs | 489 |
|      | 概述                    | 489 |

## 2 高等無機化學

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
|       | 元素                       | 491 |
|       | 第Ⅰ族元素之化合物                | 495 |
| 第十七章  | 第Ⅱ族元素：Mg, Ca, Sr, Ba, Ra | 503 |
|       | 概述                       | 503 |
|       | 元素                       | 505 |
|       | 第Ⅱ族元素之化合物                | 507 |
| 第十八章  | 第Ⅲ族元素：Al, Ga, In, Tl     | 514 |
|       | 概述                       | 514 |
|       | 元素                       | 516 |
|       | 叁價狀態之化學                  | 517 |
|       | 低價化合物                    | 536 |
| 第十九章  | 第Ⅳ族元素：Si, Ge, Sn, Pb     | 543 |
|       | 概述                       | 543 |
|       | 元素                       | 551 |
|       | 第Ⅳ族元素之化合物                | 554 |
| 第二十章  | 第Ⅴ族元素：p, As, Sb, Bi      | 583 |
|       | 概述                       | 588 |
|       | 元素                       | 587 |
|       | 二元化合物                    | 590 |
|       | 其他化合物                    | 604 |
|       | 含氧陰離子                    | 613 |
| 第二十一章 | 第Ⅵ族元素：S, Se, Te, Po      | 627 |
|       | 概述                       | 627 |
|       | 元素                       | 630 |
|       | 二元化合物                    | 637 |
|       | 含氧酸                      | 657 |
|       | 氧鹵化物及鹵氧酸                 | 669 |
| 第二十二章 | 第Ⅶ族元素：Cl, Br, I, At      | 677 |

|       |                  |     |
|-------|------------------|-----|
|       | 概述·····          | 677 |
|       | 元素·····          | 679 |
|       | 氧化物，含氧酸及其鹽類····· | 684 |
|       | 鹵化物及鹵錯合物·····    | 695 |
|       | 鹵素之正氧化態·····     | 701 |
|       | 鹵素間化合物·····      | 707 |
| 第二十三章 | 鈍氣·····          | 717 |
|       | 元素·····          | 717 |
|       | 鈍氣之化學·····       | 720 |
| 第二十四章 | 鋅鎘汞·····         | 729 |
|       | 概述·····          | 729 |
|       | 元素·····          | 723 |
|       | 鋅及鎘之化合物·····     | 734 |
|       | 汞之化合物·····       | 743 |

## 第三冊

### 第三篇 過渡元素化學

|       |                                   |     |
|-------|-----------------------------------|-----|
| 第二十五章 | 過渡元素總論 .....                      | 757 |
|       | 電子結構 .....                        | 757 |
|       | 化學物質之磁性 .....                     | 765 |
|       | 施光活性 .....                        | 781 |
|       | 金屬——金屬鍵 .....                     | 789 |
| 第二十六章 | 過渡金屬錯合物電子結構：配基場理論 .....           | 799 |
|       | 概述 .....                          | 799 |
|       | 靜電晶體場理論 .....                     | 801 |
|       | 軌域分裂之結果及應用 .....                  | 807 |
|       | 共價及修正晶體場理論 (ACFT) 之驗證 .....       | 840 |
|       | 分子軌域理論 .....                      | 847 |
|       | 諸理論之比較 .....                      | 866 |
| 第二十七章 | $\pi$ -受體 ( $\pi$ -酸) 配基錯合物 ..... | 869 |
|       | 一氧化碳錯合物 .....                     | 871 |
|       | 其他 $\pi$ -受體配基錯合物 .....           | 902 |
|       | 廣義之 $\pi$ 體系配基 .....              | 918 |
| 第二十八章 | 過渡金屬之有機化合物 .....                  | 925 |

|       |         |      |
|-------|---------|------|
| 第二十九章 | 第一過渡系元素 | 973  |
|       | 概述      | 973  |
| 29-A  | 鈦       | 977  |
| 29-B  | 鈮       | 990  |
| 29-C  | 鉻       | 1004 |
| 29-D  | 錳       | 1025 |
| 29-E  | 鐵       | 1042 |
| 29-F  | 鈷       | 1063 |
| 29-G  | 鎳       | 1083 |
| 29-H  | 銅       | 1102 |

## 第四冊

|       |              |      |
|-------|--------------|------|
| 第三十章  | 第二及第三過渡系元素   | 1123 |
|       | 與第一過渡系之一般比較  | 1123 |
|       | 30-A 銻及鉛     | 1128 |
|       | 30-B 銻及鉍     | 1136 |
|       | 30-C 鉍及鎢     | 1153 |
|       | 30-D 鎢及錒     | 1196 |
|       | 30-E 鉑金屬     | 1223 |
|       | 30-F 鈳及鐵     | 1241 |
|       | 30-G 銻及銻     | 1264 |
|       | 30-H 鈳及鉑     | 1282 |
|       | 30-I 銀及金     | 1303 |
| 第三十一章 | 鐳系；鈾及釷       | 1321 |
|       | 三價態鐳系元素及釷之化學 | 1332 |
|       | 鈾之化學         | 1338 |
|       | IV氧化態        | 1340 |
|       | II氧化態        | 1344 |
| 第三十二章 | 銅系元素         | 1351 |
|       | 銅            | 1367 |
|       | 銻            | 1369 |

|            |      |
|------------|------|
| 鐳.....     | 1374 |
| 鈾.....     | 1377 |
| 鏷，鈾，鐳..... | 1389 |
| 超鈾元素.....  | 1399 |

附錄：

|               |      |
|---------------|------|
| A. 能量單位 ..... | 1406 |
| B. 能階圖 .....  | 1408 |
| 英文索引.....     | 1414 |
| 中文索引.....     | 1449 |

## 第一章

# 原子之電子結構

化學現象之根本解釋，應以原子構造為基礎。在最近之將來，欲能以嚴密或完整方式，闡明此類解釋，可能性固然甚小，但現代化學理論所包含之部分性及試驗性解釋，均係建立於原子構造知識之上。

1911 年拉塞福 (Rutherford) 研究物質  $\alpha$  粒子 (氦核) 之散射，證明原子核在其極小體積內含有原子之全部陽電荷，及幾近原子全部之質量。現在估計原子核半徑約為  $\sim 10^{-12}$  cm，由各種事實顯示：所有原子半徑約在  $10^{-8}$  cm 級 (order)，或曰在埃 (Angstrom) 級。所以原子均有一組電子分佈成直徑數埃之圓球，其中心有一個密緻並帶陽電荷之原子核。<sup>1</sup>

除較輕之原子有同位素效應外，一般原子核僅能決定核外電子數目，而與化學性質無關。然而有些光譜技術如核磁共振，則依原子核之特性而定。例如核磁矩及自轉；並與核外電子密度對核效應有關。

原子及分子之化學性質，與核外電子之排列關係密切，故於討論無機化學之初，須將原子之電子結構原理及基本現象，簡明敘述之。

本世紀之初，物理學家於研究熱體輻射、光電效應及原子光譜等之若干發現，迫使其作成結論，認為關於原子級及次原子級之現象，能量之變異乃屬不連續性者。換言之，即能量僅為其基本單位名曰量子 (quantum) 之整倍數。此等體系之能，稱為已量子化 (quantized)。

---

<sup>1</sup> 關於原子核結構及性質之討論，可參考 G. Friedlander, J.W. Kennedy and J.M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed. Wiley, New York, 1964.



矣。能之量子化爲蒲郎克 (Planck) 首先提出，後經愛因斯坦研究始知與光電效應相關。彼等研究之結果，獲光之頻率  $\nu$  及量子之能量  $E$ ，有下列基本關係式：

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

式中能量以爾格 (erg) 表示，頻率以秒週 (cycle per second) 表示；比例常數  $h$  稱爲蒲郎克常數 (Planck constant) 其值爲  $6.6252 \times 10^{-27}$  爾格·秒。

以方程式 (1-1) 爲基礎，有一極重要之物理觀念，即雖然人皆知光有波動性質，或爲某種目的而視其爲純波動；但敘述原子之發射或吸收光能時，則應認爲光是能粒或量子流。每一量子具有之能量，係依頻率  $\nu$  並受 (1-1) 式所規範，所以當一原子遷變而放出能量  $E$  時，即出現頻率爲  $E/h$  之一種光量子，而非兩種不同頻率之量子能量相加之總值。反之，當原子吸收輻射能以發生過渡，因而增加能量  $E$  時，必將吸收一個頻率爲  $E/h$  之光量子，而非兩個或多個不同頻率之量子（縱令此兩個或多個量子之能量和爲  $E$ ）。由此一簡單事實，可直接導致推論：藉分子或原子因所吸收或發射光之頻率，可區分其各種能態 (energy state)。

## 1-1 波而原子學說 (Bohr's Theory of Atoms)

在波動力學未降臨之前，量子化觀念之最高成就爲波而之氫原子學說。此說係假定電子繞核之角動量 (angular momentum)，僅可具有  $h/2\pi$  之整倍數  $n$ 。此處  $h$  仍爲蒲郎克常數。並另用傳統力學上之關係，波而將電子在核外各軌道之半徑及能量，分別導出 (1-2) 及 (1-3) 兩公式如下：

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (1-2)$$