

世界名著

# 高等無機化學

Advanced Inorganic Chemistry

F. Albert Cotton 著  
Geoffrey Wilkinson

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



第一冊  
**高等無機化學** (新臺幣120元) 10.80

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



第四冊  
**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

## 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                    | 378 |
|      | 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 | 鉈氣·····          | 717 |
|       | 元素·····          | 717 |
|       | 鉈氣之化學·····       | 720 |
| 第二十四章 | 鋅鋇汞·····         | 729 |
|       | 概述·····          | 729 |
|       | 元素·····          | 723 |
|       | 鋅及鋇之化合物·····     | 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 |
|       | 軌域歧裂之結果及應用 .....                  | 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 鎢及鎳 .....     | 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；釷及釷 .....       | 1321 |
|       | 三價態鐳系元素及釷之化學 ..... | 1332 |
|       | 釷之化學 .....         | 1338 |
|       | IV 氧化態 .....       | 1340 |
|       | II 氧化態 .....       | 1344 |
| 第三十二章 | 銅系元素 .....         | 1351 |
|       | 銅 .....            | 1367 |
|       | 鈷 .....            | 1369 |

|         |      |
|---------|------|
| 鏷       | 1374 |
| 鈾       | 1377 |
| 鏷, 鈾, 鐳 | 1389 |
| 超鐳元素    | 1399 |

附錄：

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

## 第十二章

### 氮

#### 概 述

##### 12-1 引論

氮原子基態之電子結構為  $1s^2 2s^2 2p^3$ ；三個  $2p$  電子分佈於  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  等軌域為未對之自轉。氮可構成極多種化合物，其中極大多數為有機物而非無機物。在其化合物中氮為負電性最強元素之一，僅次於氧及氟而已。

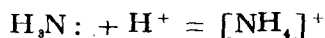
氮原子有五個價電子，其完成八隅有數種途徑：

1 獲得電子生成負三價氮離子  $N^{3-}$  (nitride ion)。此離子僅存在於強正電性元素所生成似鹽類 (salt-like) 之氮化物中，例如  $Li_3N$ 。雖有很多其他三價氮化物存在，但非離子性，致不含  $N^{3-}$  離子。關於三價氮離子，將隨後於本章討論之。

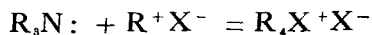
2 生成電子對鍵。氮可生成三個單鍵而完成八隅，如  $NH_3$ ， $NF_3$  等；或生成複鍵 (multiple bond) 而完成八隅，例如氮本身， $:N \equiv N:$ ；偶氮化合物 (azo compound)  $-\ddot{N} = \ddot{N}-$ ；硝基化合物  $R-NO_2$  等。

3 生成電子對鍵並獲得電子。氮經此途徑完成八隅者，例如氨根離子 (amide ion)  $NH_2^-$ ，及亞氮根離子 (imide ion)  $NH^-$  等

4 生成電子對鍵並失去電子。設氮失去一電子，可生成四個鍵之帶正電荷離子  $R_4N^+$ ，例如  $NH_4^+$ ， $N_2H_5^+$ ， $(C_2H_5)_4N^+$  等。此類離子有時可視為孤電子對 (lone pair) 之質子化作用 (protonation) 而構成，



或通式，



未完成八隅體。在  $NO$  及  $NO_2$  中電子數為奇數，結果，欲所有原子皆完成八隅體，為不可能者。當然，亦不可能認為此未偶電子，局限於某一原子或其他原子；但就分子整體而言，至少有一個電子層未達閉合。圓滿之原子價解說，應由分子軌域學說 (molecular orbital theory) 提供之。

氮之原子價。氮之氧化態自  $-3$  至  $+5$  之各種化合物，皆為已知。通常在氮之化學中，及在共價化合物之化學中，正負氧化態觀念，僅為一種形式。例如在平衡方程式時雖甚有用；但實際上並非如此。因各種形式之氧化態，僅由氮所生成之共價鍵而定。若認為氮之正氧化態為陽離子，或負氧化態為陰離子，則無何根據。氮之正氧化態僅發現於與氧及氟之化合物中（因係完全硬性規定，僅氧及氟有負氧化態）。茲將氮之各氧化態舉例如下： $N_2O_5(+5)$ ， $NO_2(+4)$ ， $HNO_3(+3)$ ， $NO(+2)$ ， $N_2O(+1)$ ， $N_2(0)$ ， $NH_2OH(-1)$ ， $N_2H_4(-2)$ ， $NH_3(-3)$ 。

## 12-2 氮之共價類型；立體化學

氮與第一橫列其他元素相同，均僅有四個軌域可供鍵之構成，即最大能生成四個鍵。然因氮形成三個電子對鍵即完成八隅， $:N(:R)_3$ ，惟氮原子尚有一個孤立電子對，故欲構成四個共價鍵，僅限於(a)配