

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



第二冊
高等無機化學 (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



高等無機化學 第三冊
基本定價陸元整

中華民國六十三年三月初版

著者……F. Albert Cotton
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
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，甚爲風行，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，尙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	583
	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	π -受體 (π -酸) 配基錯合物	869
	一氧化碳錯合物	871
	其他 π -受體配基錯合物	902
	廣義之 π 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；鈳及鈳	1321
	三價態鐳系元素及鈳之化學	1332
	鈳之化學	1338
	IV氧化態	1340
	II 氧化態	1344
第三十二章	銅系元素	1351
	銅	1367
	鈳	1369

鎂.....	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

第二十五章

過渡元素總論

本章之目的，在對於有關全部過渡元素之數種論題，提供簡單討論，而非僅對於某元素或某族者。雖然有些論題，諸如磁性及旋光性等，僅作簡單敘述，但就研究過渡元素而言，則甚為適當。故特於茲論述之。

電 子 結 構

25-1 過渡元素之定義及一般特性

過渡元素之嚴格定義，為元素之 d 與 f 殼僅部分的填充電子者，稱為過渡元素。於茲吾人將接受稍為廣泛之定義，即元素之任何常見氧化態，其 d 或 f 殼僅部分的填充電子者，此等元素亦得列入過渡元素之類。意即吾人可視造幣金屬 Cu , Ag , Au 等為過渡元素，蓋 Cu^{1+} 具有 $3d^9$ 組態， Ag^{1+} 有 $4d^9$ ， Au^{1+} 有 $5d^9$ 故也。再就純化學觀點而論，彼等之化學性質，皆十分相似其他過渡元素者，故視彼等亦為過渡元素，應屬允當。

依上述之廣泛定義，數至最重之 103 號元素，可得 55 個過渡元

素，爲已知元素之大半數。所有過渡元素皆具下列共同性質：

1. 彼等皆爲金屬。
2. 彼等在事實上皆爲堅硬，高熔點，高沸點之金屬，並且導熱導電皆屬良好。簡言之，彼等爲吾人通常所見之標準金屬。
3. 彼等可互相構成合金，亦可與其他金屬構成之。
4. 彼等中有許多強正電性者，足可溶于礦酸，但亦有少數化性欠活潑者——即電極電位較低，不能被簡單之酸所作用。
5. 彼等除少數例外，皆有變價。彼等之離子及化合物常有顏色，若非所有氧化態皆有顏色，則至少有一種爲有色的。
6. 彼等因係部分的填充殼層，故至少有若干順磁性化合物。

如此衆多之過渡元素，可再分爲三主要類別：(1)主要過渡元素，或曰 d -區 (d -block) 元素；(2)鑷系元素；(3)錒系元素。

主要過渡或 d -區元素，其 d 殼皆係部分填充者。於是，鈦之最外層電子組態 $4s^23d$ ，爲最輕之一員。繼爲 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等八元素，在彼等之自由原子的基態中， $3d$ 殼皆爲部分的填充 (Cu 例外)，又彼等之一種或多種重要離子，亦係部分的填充 $3d$ 殼 (Sc 例外)。此族元素稱爲第一過渡系。至 Zn 元素其組態爲 $3d^{10}4s^2$ ，不能構成 $3d$ 殼游離之化合物。其次九個元素亦皆乏此種游離。直至鉕，其基態外層電子組態爲 $5s^24d$ ，爲次一過渡系之開始。以後之八元素爲 Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd, Ag 等，其自由原子 (Ag 例外) 或重要離子 (Y 例外)，皆係部分的填充 $4d$ 殼層，此族之九元素構成第二過渡系。

隨後之元素，在重要化學狀況下，皆無空 d 殼；直至鑷元素，其基態電子組態，外層爲 $6s^25d$ 。現若重複前兩系之形式，其後之八元素將係增加 $5d$ 電子，但並未發生此現象。而因 $4f$ 殼較 $5d$ 殼稍爲安定，致其次十四個元素，電子皆駐入 $4f$ 殼，直至鑷 (lutetium) $4f$