

世界學術著作譯本

基本無機化學

(上 冊)

高 登 (F. Albert Cotton) 原著
魏根生 (Geoffrey Wilkinson)
朱 樹 恭 譯

譯作權所有人 國立編譯館
印 行 者 復 興 書 局

世界學術著作譯本

基本無機化學

(上 冊)

高 登 (F. Albert Cotton)

魏根生 (Geoffrey Wilkinson)

原著

朱

樹

恭

譯

譯作權所有人 國立編譯館

印行者 復興書局

版權所有

中華民國六十九年一月初版

基本無機化學

(上冊) 售價新臺幣 ~~三百八十元~~ 三百八十五元五角

原著者 高 登 (F. Albert Cotton)
魏 根 生 (Geoffrey Wilkinson)

譯 者 朱 樹 恭

譯作權 國 立 編 譯 館
所有人

印行者 復 興 書 局

地 址：臺 北 市 懷 寧 街 四 十 四 號

電 話：3 7 1 6 9 1 1 • 3 3 1 5 0 1 2

本 書 局 登 記 證 字 號：行 政 院 新

聞 局 局 版 臺 業 字 第 〇 八 一 八 號

發行人 沈 亦 珍

地 址：臺 北 市 懷 寧 街 四 十 四 號

●1704 臺坤孚●

前 言

任何人渴望不枉費精力於猜想，或委之於聽天由命的，而願致力發現和知道內容的；或並不想像虛構出模擬的，和神話式的自己世界，而要對這世界事物的性質，加以研究分析的，必須要面對每一事物的實際情形，加以詳細研究。

培根 (F. Bacon) 一六二〇年

現在已經有若干本無機化學的教科書，他們的篇幅，比著者等所著的，內容豐富的高等無機化學 (Advanced Inorganic Chemistry)，要少得多。但大部分的書，包括了許多初步理論，那些在我們那本大一點的書中，因為篇幅關係，省略了的。結果使這些書，祇有很少一點的眞無機化學材料，就是那些無機化合物的化學和物理性質的實際情形。

這本基本無機化學 (Basic Inorganic Chemistry) 針對上述缺點編寫，適應教師們的需要，在沒有足夠的時間，或並不希望深入研究的前題下，但能把握那些基本題材，如同原子的電子結構 (electronic structure of atoms) 和基本的價理論 (valence theory)，包括在內，並明確的加以描述。因此我們就用簡略的形式，在本書中引進這些材料，但祇限於主要事實的陳述。

但有一點必須要說明的，在本書中指出的事實，是用系統方式陳述。我們決定在所有的化學中，特別關於無機化學的採用培根哲學 (Baconian philosophy)。我們發現在無機化學中，如同其他的無機化學那樣，祇陳列着那些乏味的事實 (sans facts)，或近乎那樣的，好

像一頁樂章，而沒有樂器可以演奏牠的。一個人可能會欣賞音樂的聲音，而並不需懂任何一點樂理，雖然知道些樂理，可以提高興趣。但是，一本音樂理論的書，甚至已經舉例說明了音樂主題的可聽片段 (audible snatches of themes) 和樂章進行的若干樂節 (chord progressions)，還不如能諦聽全樂章的實際組成爲佳。

我們深信學生們讀了一本無機化學書，包括了所有的理論和原理，但偶爾提出些難懂事實 (hard facts) (祇在舉例說明原理時，巧妙提出。)，事實上學生們並沒有實際的學到無機化學。我們現在揭發這種教導學生的趨勢，而那些學生是假定要成爲這一方面專家的。同時深信就是一個非專家、也應該有對症下藥的藥劑，巨細並列的 (warts and all) 說出。這本書的寫作，是着眼於鼓勵應用培根哲學來教授無機化學的。

在每一章末，有一個研讀指導 (study guide)，偶爾指出這一章的範圍和目的，幫助學生去位置牠在全書中的分量。在所有各章中，例舉了若干參考書，包括有比較新的第二類參考資料 (專論 monograph, 和評論 review)，預備供應更進一步的研讀需要。在若干場合中，有若干這樣的小冊子，可以利用。但學生和教師可以參考著者等所著的第三版“高等無機化學” (Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed. Wiley, 1972) 和 J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. S. Nyholm, & A. F. Trotman-Dickinson 編的“綜合無機化學” (Comprehensive Inorganic Chemistry 1973)，對所有的元素，和各類化合物，有更詳的敘述，以及更多的參考資料。

高 登 (F. Albert Cotton)

魏根生 (Geoffrey Wilkinson)

目 次

第一部 (Part 1)

首要原理 (First Principles)

第一章 基本教材 (Some Physical Chemical Preliminaries)	3
第二章 原子結構 (Atomic Structure)	43
第三章 化學鍵連 (Chemical Bonding)	76
第四章 離子固體 (Ionic Solids)	126
第五章 陰離子化學 (The Chemistry of Anions)	148
第六章 配位化學 (Coordination Chemistry)	173
第七章 溶劑、溶液、酸和鹼 (Solvents, Solutions, Acids, and Bases)	229
第八章 週期表和元素化學 (The Periodic Table and the Chemistry of the Elements)	256

第二部 (Part 2)

主要族類元素 (The Main Group Elements)

第九章 氫 (Hydrogen)	297
第十章 第 I A 族類元素：鋰、鈉、鉀、銣和銫 (The Group I A Elements: Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium and Cesium)	309

第十一章	第ⅡA 族類元素：鈹、鎂、鈣、鐳、鋇和鐳 (The Group Ⅱ A Elements: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, and Radium)	322
第十二章	硼 (Boron)	332
第十三章	第ⅢB 族類元素：鋁、鎳、銦和鉈 (The Group Ⅲ B Elements: Aluminum, Gallium, Indium, and Thallium)	353
第十四章	碳 (Carbon)	368
第十五章	第ⅣB 族類元素：矽、鎢、錫和鉛 (The Group Ⅳ B Elements: Silicon, Germanium, Tin and Lead)	383
第十六章	氮 (Nitrogen)	396
第十七章	第ⅤB 族類元素：磷、砷、銻和鉍 (The Group Ⅴ B Elements, Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth)	412
第十八章	氧 (Oxygen)	430
第十九章	第ⅥB 族類元素：硫、硒、碲和鉍 (The Group Ⅵ B Elements, Sulfur, Selenium, Tellurium and Polonium)	446
第二十章	鹵族元素：氟、氯、溴、碘和砒 (The Halogens: Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine)	460
第二十一章	貴重氣體 (The Noble Gases)	483
第二十二章	鋅、鎘和汞 (Zinc, Cadmium and Mercury)	490

第 一 部

(Part 1)

首 要 原 理

(First Principles)

第一章

基本教材 (some physical chemical preliminaries)

1-1 單位 (Units)

1-1a 對於物理科學現在有一套國際共同接受的單位，叫做 SI (國際系統 *Système International*) 單位。根據米 (公尺) 制 (metric system) 設計，使能得到最大的彼此間內部一致，但因為採用新制度需要廢棄許多熟悉的單位和數值常數，實際上使用，需要有一段時間。在本書中，我們採取適中辦法，用若干 SI 單位，例如熱量，卡 (Calories)，用焦耳 (Joules)，但仍保留若干非 SI 單位，例如埃 (angstroms)。

1-1b SI 單位。SI 系統是根據下列有定義的單位 (defined units) 製成。

物 理 質 量	單 位 名 稱	單位符號 (Symbol)
長度 (Length)	米 (公尺) (meter)	m
質量 (Mass)	千克 (kilogram)	kg
時 (Time)	秒 (second)	s
電流 (Electric current)	安培 (ampere)	A
溫度 (Temperature)	絕對溫度 (kelvin)	K
光強度 (Luminous intensity)	燭光 (candela)	cd

這些單位的倍數 (multiples) 和分數 (fractions)，特別規定採用

下列前置字頭 (prefixes)。

倍數值 (Multiplier)	前置字頭 (Prefix)	代 號
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10	deka	da
10^2	hecto	h
10^3	kilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G
10^{12}	tera	T

譯者註：關於上列前置字頭，我們還沒一定的譯法。對翻譯化學名詞，一向最具熱誠的陸貫一先生，曾為這些字頭，創造一套相似的新字，並有特殊發音。但由於中國文字的特殊性，各字獨立，一般印刷工廠存字有限，鑄字亦需要模型，推行不易，發音亦有問題。所以譯者意見，不如採用複詞，取已通行的米、克等單位，加以倍數值，如 10^{-6} 米、 10^9 米等，免得造成困擾。特別對於學生們，太多新字新音，實是一種苦惱，甚至是種磨折。

除了那些定義的單位外，SI 系統還包括一些導出的單位 (derived units)，主要的有下列各項：

物 理 質 量	SI 單 位	單 位 代 號
力 (Force)	newton (牛頓)*	$N = \text{kg m s}^{-2}$
功 (Work), 能 (energy), 熱量	joule (焦耳)	$J = \text{Nm}$
功率 (Power)	watt (瓦特)	$W = \text{J s}^{-1}$
電荷 (Electric charge)	coulomb (庫倫)	$C = \text{As}$
電位 (Electric potential)	volt (伏特)	$V = \text{WA}^{-1}$

電容 (Electric capacitance)	farad (法拉第)	$F = AsV^{-1}$
電阻 (Electric resistance)	ohm (歐姆)	$\Omega = VA^{-1}$
頻率 (Frequency)	hertz (赫茲)	$Hz = s^{-1}$
磁通量 (Magnetic flux)	weber	$Wb = Vs$
磁通量密度 (Magnetic flux density)	tesla	$T = Wb\ m^{-2}$
(Inductance)	henry	$H = VsA^{-1}$

* 本書對於譯音名詞，仍採原文，但偶亦加註若干較為通行的譯音，以備參考。

1-1c 本書所用各種單位

能 (energy) 幾幾乎所有使用的單位都是 joules (焦耳) 和 kilojoules (千焦耳)。現在大部分的化學文獻，都使用卡 (calories)、千卡 (kilocalories)、電子伏特 (electron volts)，以及在有限的情形下，使用波數 (cm^{-1}) (wave number)。參考 1-1d 節，可以把這些單位轉變成 joules。

鍵長 (Bond lengths) 鍵長將使用 angstrom, (埃) $\text{\AA}$ ，他的定義是 10^{-8} 公分 (cm) (10^{-10} m)。 10^{-9} 米 ($10\ \text{\AA}$) 和 10^{-12} 米 ($10^{-2}\ \text{\AA}$) 單位可能在新近文獻中看到。在鑽石中的 C-C 鍵長有下列數值：

$$1.54\ \text{\AA} \text{ (angstrom) (埃)}$$

$$0.154 \times 10^{-9} \text{ 米}$$

$$154 \times 10^{-12} \text{ 米}$$

壓力 (Pressure) 將使用大氣壓，atm，和 torr ($1/760\ atm$) 作單位。

1-1d 若干有用的換算因數和數值常數

換算因數 (Conversion Factors):

$$1 \text{ 卡 (calorie)} = 4.184 \text{ j (joules) (焦耳)}$$

$$1 \text{ 電子伏特/分子} = 96.5 \text{ kilojoules/mole (KJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$1 \text{ KJ/mol}^{-1} = 83.54 \text{ 波數 (cm}^{-1}\text{) (wove numbers)}$$

重要常數 (Important Constants):

亞佛加厥數 (Avogadro's number) ($C^{12} = 12.0000$),

$$N_A = 6.02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

電荷 (electron charge), $e = (4.8030 \pm 0.0001) \times 10^{-10} \text{ abs.}$

$$\text{esu} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

電子質量 (electron mass),

$$m = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.00054860 \text{ mu} = 0.5110 \text{ Mev}$$

氣體常數 (gas constant),

$$\begin{aligned} R &= 1.9872 \text{ 規定卡 (defined cal) / } ^\circ\text{C / mol} \\ &= 8.3143 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0.082057 \text{ liter atm / } ^\circ\text{C / mol} \end{aligned}$$

冰點 $273.150 \pm 0.01 \text{ K}$

分子數體積 (molar volume) (理想氣體, 0°C , 1 atm)

$$\begin{aligned} &= 22.414 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ &= 2.241436 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

浦藍克常數 (Planck's constant),

$$h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg sec} = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

波子曼常數 (Boltzmann's constant), $k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

在真空中光速 $= 2.99795 \times 10^8 \text{ m/sec}$

$$\pi = 3.14159$$

$$e = 2.7183$$

$$\ln 10 = 2.3026$$

1-1e 在 SI 單位中庫侖力 (Coulombic Force) 和能的計算。

雖然在大部分的場合, 使用 SI 單位, 使計算簡單化。這在無機化學中最為重要, 因為在無機化學中的計算, 稍為複雜。關於這一點, 我們要用較為詳細的方式, 解釋如下。這必須要回溯到介電常數 ϵ 的

觀念， ϵ 關連到在一個物質內感生的電場強度 D ，和加上電場強度 E 的關係；他們的關係，可用下列方程式

$$D = \epsilon E$$

來定義。這同樣的參數 (parameter)，可以庫倫的力方程式中找到，就是沈浸在具有介電常數 ϵ 的介質中，距離為 d ，兩個電荷 q_1 和 q_2 間的力方程式，為

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{\epsilon d^2}$$

在老的 (cgs) 單位系統中，現在我們要用 SI 系統替代的，單位和他們強度，是這樣定義的，就 ϵ 是沒有單位性 (dimensionless) 的，同時在真空中，是 $\epsilon_0 = 1$ 。

因為有許多理由，我們現在不預備對這一點在這裏先弄清楚，在 SI 單位系統中，庫倫的靜電力 (electrostatic force)，必須用下列方程式表示：

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon d^2}$$

此處電荷用庫倫 C，距離用米 m，得到的力用牛頓 N (newtons) 來表示。現在用這方程式表示的， ϵ 有了單位 (不再是無單位數值了)，就是等於 $C^2/m/J$ 。此外介電常數 ϵ ，在真空中 (更正式的，應叫做介電係數 permittivity)，也不是 1，而是

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} C^2 m^{-1} J^{-1}$$

所以計算一個庫倫力，以 J 來表示的，我們必須用下列方程式

$$E = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon d}$$

方程式各組成分的單位，猶如前段庫倫力所定義說明的。

1-2 熱化學 (Thermochemistry)

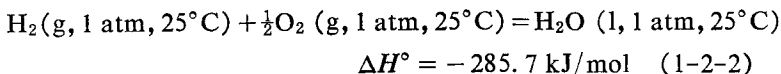
1-2a 標準狀態 (Standard States)。 爲了希望化學反應中能量的變化值，能爲全世界各方面所接受和了解，我們首先需要對所有物質的標準狀態，加以定義。

任何物質的標準狀態，就是在 25°C (298.15 K) 和 1 大氣壓，atm (101.325 N (牛頓)/m²)，壓力的狀態。對於在溶液中的物質他們的標準狀態，是定義爲每升 (liter) 一個 mole 的濃度。

1-2b 熱含量 (Heat Content) 或焓 (Enthalpy)。 差不多所有物理的和化學的變化，不論產生能或用了能，在一般情形下，這能都是用熱的形式來表達。這熱的獲得或損失，可以歸功在這程序變化中參予物質有“熱含量”(heat content)的變化。“熱含量”(heat content)我們叫做焓 (enthalpy)，用 H 來代表表示。熱含量的變化，叫做焓 (enthalpy) 的變化， ΔH

$$\Delta H = (\text{產品的 } H) - (\text{反應物的 } H) \quad (1-2-1)$$

假使所有的產品和反應物，都是在標準狀態，焓的變化是用 ΔH° 來表示，就是程序變化的標準焓變化 (standard enthalpy change)。例如，雖然在標準狀態下，用 H_2 和 O_2 反應生成水，事實上是不可能有任何一點的反應在進行，但可用間接的方法求得，關於這一點，是大家值得要知道的：



g = 氣體 l = 液體

因爲熱化學計算的方便原故，我們假定所有的元素，他們的熱含量，在標準狀態下，是等於零 (=0)。

1-2c ΔH 的符號，在上列方程式中， ΔH° 有一個負值，就是產

品的熱含量，是比反應物的熱含量為低，也就是說，有熱釋放出來。一般情形，我們可以看到：

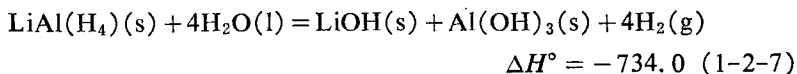
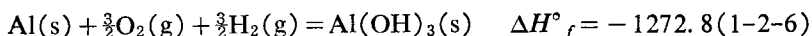
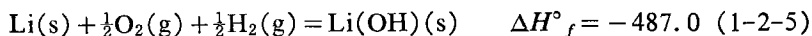
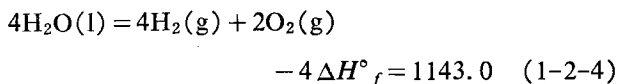
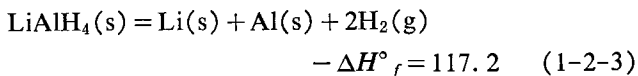
釋放熱： $\Delta H < 0$ 吸收熱： $\Delta H > 0$

就將要討論到的，有關自由能 (free energy) 的變化 ΔG ，他們的符號也採用相同的方法。

在程序反應中，有熱（或其他形式的能）釋放出 ($\Delta H < 0$)，我們叫做放熱的或放能的反應 (exothermic or exoergic)；耗用熱的 ($\Delta H > 0$)，是叫做吸熱的或吸能的反應 (endothermic or endoergic)。

1-2d 標準生成熱 (焓) (Standard Heats (Enthalpies) of Formation)。假使每一種反應物和產品的標準生成熱， ΔH°_f 是知道的，任何反應的標準焓，是可以計算出來的。因此如果有一個 ΔH°_f 的表，就很有用。一個物質的 ΔH°_f 值，是用標準狀態的元素在標準狀態下，反應生成所要的物質他們的反應 ΔH 值。方程式 1-2-2 就是表示這種反應，所得的 ΔH° ，那就是水的 ΔH°_f 。

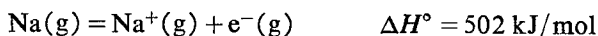
任何反應的 ΔH° ，所以能從 ΔH°_f 計算出的，是因為有一套 ΔH°_f 的方程式，從元素反應開始，到所需要的反應，這些方程式可以加起來，而把最後方程式中不需要元素物質彼此對銷了。這個情形可以用方程式 1-2-3 到 1-2-7 舉例來表示。



從方程式 1-2-3 到 1-2-6，加起來得 1-2-7，我們可以看出，所有的元素都可對銷了，同時這也是很清楚的， ΔH° 很簡單的是產品 ΔH°_f 的總值，減去反應物 ΔH°_f 的總值，每個 ΔH°_f 在需要平衡化學方程式時，乘上一個係數。

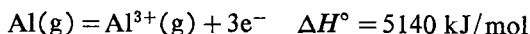
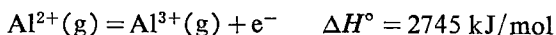
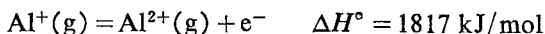
1-2c 其他特殊的焓變化 (Special Enthalpy Changes)。除了從元素形成一個化合物外，有若干其他物理的或化學的程序反應是特別重要，因為他們的 ΔH 或 ΔH° 是常用得着。這些程序反應，包括有熔化 (melting or fusion)，和汽化 (vaporization) (不論是固體或是液體)。

游離焓 (Ionization Enthalpies) 特別有興趣的是游離方法，例如



於是我們說到所謂的游離焓。但很不幸的，在文獻中有更普通表列辦法，表列這些量是用電子伏特 (electron volt) 單位 (參閱 1-1 節)，同時叫作游離電位 (ionization potential)。這種命名法在本書中將不採用。

對許多原子，在游離時，除去第二個，或第三個，或更多位的一個電子時，他們的焓，在化學方面也有興趣；關於這些焓，大部元素的是已經知道了。例如，鋁的首先三個游離焓，以及產生 $\text{Al}^{3+}(\text{g})$ 離子的總游離焓，是



對於分子的游離焓，同樣也可加以定義，例如

