

科學圖書大庫

基本無機化學

譯者 周良翰

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

基本無機化學

譯者 周良翰

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

科學圖書大庫

監修人 徐銘信 科學圖書編譯委員會主任委員
編輯人 林碧銓 科學圖書編譯委員會編譯委員

版權所有

不許翻印

中華民國六十六年二月十四日再版

基本無機化學

基本定價 1.60

譯者 周良翰 中正理工學院教授

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(63)局版臺業字第0116號

出版者 財團法人臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686號
發行者 財團法人臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第15795號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話9719739

我們的工作目標

文明的進度，因素很多，而科學居其首。科學知識與技術的傳播，是提高工業生產、改善生活環境的主動力。在整個社會長期發展上，乃對人類未來世代的投資。從事科學研究與科學教育者，自應各就專長，竭智盡力，發揮偉大功能，共使科學飛躍進展，同將人類的生活，帶進更幸福、更完善之境界。

近三十年來，科學急遽發展之收穫，已超越以往多年累積之成果。昔之認為若幻想者，今多已成爲事實。人類一再親履月球，是各種科學綜合建樹與科學家精誠合作的貢獻，誠令人無限興奮！時代日新又新，如何推動科學教育，有效造就科學人才，促進科學研究與發展，尤爲社會、國家的基本使命。培養人才，起自中學階段，此時學生對基礎科學，如物理、數學、生物、化學，已有接觸。及至大專院校專科教育開始後，則有賴於師資與圖書的指導啓發，始能爲蔚爲大器。而從事科學研究與科學教育的學者，志在貢獻研究成果與啓導後學，旨趣崇高，彌足欽佩！

本基金會係由徐銘信氏捐資創辦；旨在協助國家發展科學知識與技術，促進民生樂利，民國四十五年四月成立於美國紐約。初由旅美學人胡適博士、程其保博士等，甄選國內大學理工科優秀畢業生出國深造，前後達四十人，惜學成返國服務者十不得一。另曾贈送國內數所大學儀器設備，輔助教學，尚有微效；然審情度理，仍嫌未能普及，遂再邀請國內外權威學者，設置科學圖書編譯委員會，主持「科學圖書大庫」編譯事宜。以主任委員徐銘信氏爲監修人，編譯委員林碧銓氏爲編輯人，各編譯委員擔任分組審查及校閱工作。「科學圖書大庫」首期擬定二千種，凡四億言。門分類別，細大不捐；分爲叢書，合則大庫。爲欲達成此一目標，除編譯委員外，本會另聘從事

翻譯之學者五百餘位，於英、德、法、日文出版物中精選最近出版之基本或實用科技名著，譯成中文，供給各級學校在校學生及社會大眾閱讀，內容嚴求深入淺出，圖文並茂。幸賴各學科之專家學者，於公私兩忙中，慨然撥冗贊助，譯著圖書，感人至深。其旅居國外者，亦有感於爲國人譯著，助益青年求知，遠勝於短期返國講學，遂不計稿酬多寡，費時又多，迢迢乎千萬里，書稿郵航交遞，其報國熱忱，思源固本，至足欽仰！

今科學圖書大庫已出版一千餘種，都二億八千餘萬言；尙在排印中者，約數百種，本會自當依照原訂目標，廣續進行，以達成科學報國之宏願。

本會出版之書籍，除質量並重外，並致力於時效之爭取，舉凡國外科學名著，初版發行半年之內，本會即擬參酌國內需要，選擇一部份譯成中文本發行，惟欲實現此目標，端賴各方面之大力贊助，始克有濟。

茲特掬誠呼籲：

自由中國大專院校之教授，研究機構之專家、學者，與從事工業建設之工程師；

旅居海外從事教育與研究之學人、留學生；

大專院校及研究機構退休之教授、專家、學者

主動地精選最新、最佳外文學名著，或個別參與譯校，或就多年研究成果，分科撰著成書，公之於世。本基金會自當運用基金，並藉優良出版系統，善任傳播科學種子之媒介。尙祈各界專家學人，共襄盛舉是禱！

徐氏基金會 敬啓

中華民國六十四年九月

譯 者 序

“知識爆發”一語雖不免修辭上的誇大，而在化學部門則相當寫實。年來中外出版教科書卷帙日見浩繁，而講授時間又無法增加，以至教學交困，勢非改絃易轍不可。

查波教授 (Prof. Z. G. Szabó) 有鑒於此，在其所著基本無機化學 (*Anorganische Chemie, Eine grundlegende Betrachtung*) 一書中改變一般傳統形式，直接以原子結構爲經，以物質性質及實際問題爲緯，執簡馭繁，去蕪存菁，爲課程改造提示一可行之路。茲特譯成中文介紹與下列讀者：(一)大專理工學生以化學爲必修或選修科目者，(二)專科技藝學生將來工作與化學有密切關係者，及(三)志在成爲通才之青年欲對一種基本科學有較深切認識者。

原書以精簡爲其特色，翻譯時力求保存本來面目。凡原文所有之意義希不至遺漏，而原文所無之語句亦避免增添。惟本書材料相當濃縮，初學可能覺其不夠明細。如用作教本時，講授者自可視學生之程度而酌加詮釋或補充。

譯者翻譯此書固已謹慎從事，而限於才識，疏誤之處恐仍所難免，敬祈讀者指正。

周 良 翰 序 於台北

民國六十四年一月

原 序

一般化學教學之目的在於物質知識的獲得，無機化學自非例外。因此，學生必須對若干資料加以強記。此乃無可避免之事，其成為問題者只是究有何種資料應在強記之列——僅與某一題材有關的各個數據乎？抑可以從其中演繹而得到一系列專門知識的基本數值乎？就此等可供演繹的基本事實加以選擇與整理，方合於現代無機化學課程的宗旨。

在無機化學課程中學生所當熟記者，並非一些互不相關的數據，而係元素在週期系中的位置，由此可以直接獲知一個自由原子的電子分佈；此外則為原子的約略大小或至少各種原子的大小比例；以及其電負度（*Elektronegativität*）的近似值。如此，學生可以得到一個輪廓，比較容易而合理的將無機化學的各種數字定律納入其中。

現代無機化學已有一般性的理論基礎可資利用，其中僅有一部份係屬於物理化學性質者。擁有此種新基礎之後，無機化學課程的改造實屬必要。

由於知識的不斷增加而學習無機化學可用的時間不能延長，使此種改造益感迫切需要。即此一點已使吾人在編訂課程時對於材料的選擇不得不採取一種急進的原則。

本書原稿承海德堡大學講師齊格勒博士（Dr. M. Ziegler）擔任文字整理工作，著者謹表由衷的感謝。

1969年夏於布達佩斯

查 波 （Z. G. Szabó）

目 錄

譯者序

原序

引言..... 1

第一章 無機化學的一般法則..... 3

第一節 元素的週期系..... 3

第二節 電子殼的構造..... 3

第三節 在週期系中元素性質的變化：元素的分類..... 6

第四節 原子和離子的大小..... 10

第五節 從原子生成離子..... 12

第六節 自由原子結合時電子殼的穩化..... 15

第七節 鍵型間的過渡形態..... 18

第八節 電負度..... 20

第九節 乙種鍵型..... 27

第十節 由鍵型所決定的性質..... 29

第二章 各類元素的特性..... 32

第一節 多形性..... 32

第二節 元素的物理性質..... 34

第三節 化學性質，元素的反應性..... 37

第四節 化學反應的能量關係..... 39

第五節 氫..... 42

第六節 鈍氣..... 45

第七節 非金屬元素..... 47

（甲）鹵族元素 （乙）氧族元素 （丙）氮族元素

（丁）碳

第八節 半金屬..... 54

VI

第九節 鹼金屬和鹼土金屬	56
第十節 乙種金屬	57
第十一節 過渡金屬	59
第十二節 稀土元素	61
第三章 化合物的性質	65
第一節 化合物的構造	65
第二節 化合物的物理性質(一)	67
第三節 化合物的物理性質(二)	70
第四節 無機化合物的穩度及其反應方式	72
第五節 氫化物	75
第六節 鹵化物	81
第七節 氧化物	87
(甲)鹼性氧化物 (乙)酸性氧化物 (丙)中性氧化物	
第八節 氫氧化物	92
第九節 硫化物和其他二元化合物	96
第十節 含氧酸的鹽類	99
第十一節 過氧化合物	104
第十二節 錯合物	106
第四章 無機氧化還原程序	114
第五章 元素及其化合物對生物的重要性	119
第六章 元素在地球中的存在及其豐度	122
第七章 元素和無機化合物的一般製法	127
第一節 概說	127
第二節 元素的製法	128
第三節 化合物的製法	131
第八章 元素和無機化合物的實用	136
第一節 元素	136
第三節 化合物	137

引言

無機化學所處理的問題為各種元素和化合物的物理性質，化學反應，以及其製備方法。惟碳的化合物屬於有機化學範疇，不包括在內。無機化學試圖找出此等事實間的相互關係而在理論的基礎之上加以解釋。

最早的化學知識匯集於無機化學領域之內，故無機化學為化學中最古老的一支。但其理論基礎之奠定，與有機化學或物理化學的有系統而合乎理則的發展相比，則落於其後。無機化學具有辭典的特性即由此而來。

在本世紀的二十年代中現代原子模型發展成功，介紹關於電子性質及其在原子周圍分佈情形的較深知識。在此基礎上，約在三十年前一個新的理論支派建立於無機化學之內，即無機結構化學（Anorganische Strukturchemie），從事研究原子在空間的排佈以及作用於原子和分子間的結合力的性質。

對於無機理論的發展有一極重要認識，即電子殼並非一種堅硬構造，而係可以變形者。物質性質的各種連續性變化均可由此獲得解釋。此外在前一世紀中已經部分測定的熱化學數據（thermochemische Daten）亦成為非常重要。從此等數據可以測得原子間力的大小，即鍵強度（Bindungsstärke）然後再由鍵強度獲得關於反應性（Reaktionsfähigkeit）的若干啓示。

各個元素的電子殼構造留待以後再講。但現在吾人即須指出，除鈍氣外任何一個單獨原子在正常情況下均不穩定。當若干個同種或不同種的原子相遇時，每種元素的各個原子如何穩化，乃無機化學上一個基本問題。

此種穩化作用（Stabilisierung）決定於電子殼的構造，所以關於自由原子電子體系的知識甚為重要。電子組態（Elektronenkonfiguration）決定物質性質，吾人久知物質的若干性質成為週期函數，其原因即係電子殼的週期性構造。因此，無機化學的建立應以元素的週期系為基礎。此一週期系可以明確的表示電子的分佈情形。同樣的電子分佈造成同樣的性質。偏差的性質係由次級因素所決定，例如原子或離子的大小等。而且對於此等次要因素的影響力吾人今日已有充分瞭解。因此，在現代無機化學中無須將每一元素和每一化合物的物理性質和化學性質個別記述。吾人如能將上述之次級因素

2 基本無機化學

予以相當注意，則可將元素及化合物分為若干較大的類別而共同加以處理。因在同類元素或化合物之間性質的變化係平行的，故吾人如已經認識無機化學中的各種相互關係則物質知識的記憶將較為簡單而容易。

此外尚有在近數十年內使無機化學徹底改觀的兩個要點應在引言中予以提出。

第一，依道爾頓（Dalton）原子模型可以適用於氣體、液體及固體的原子量觀念，現在對於固體僅能有條件的適用。如係分子化合物，此觀念可以應用尚無問題；但在離子化合物中，吾人必須將普通分子量（Molekulargewicht）與式量（Formelgewicht）加以區別。例如，在固態氯化氫的晶格中分立的HCl分子確實存在，而在氯化鈉的晶格中則並無任何獨立的NaCl單位可以識別。構成氯化鈉晶格的單元乃係 Na^+ 離子和 Cl^- 離子。兩種離子的靜電力在空間向各方向均勻展佈。在 Na^+ 離子與 Cl^- 離子中間並無個別的鍵。

第二，水作為溶劑的功用在今日的無機化學中已不如在本世紀初期的極端重要。現在的無機化學製造法多已優先採用非水溶劑，且常須在排除空氣之情況下操作。但在另一方面，現在大部分的化學品可以在市場上買到，為從事製造的化學家開一方便之門。

第一章 無機化學的一般法則

第一節 元素的週期系

元素的系統排列只有在多數元素已經發現且其重要物理性質和化學性質已被記述之後才有可能。最早的嘗試來自杜伯萊諾（Dübeneiner）。彼將化學性質相似的元素歸類成爲所謂三和組（Triad），並依原子量的次序予以排列。例如金屬元素鋰、鈉、鉀，及鹵族元素氯、溴、碘，分別構成兩個三和組。以此種初步嘗試爲基礎，俄國人門得列夫（Mendelejeff）和德國人梅爾（Meyer）於1869年各自獨立的將元素依原子量遞增之次序加以排列，確認元素的性質呈週期性的規律變動。將化學性質相似的元素排成一直行，門得列夫和梅爾遂獲得元素的週期系。當時排列次序所依據的因素爲原子量和化學性質。當門得列夫一貫的應用此原則時，發現在此一週期系的構成上非留出若干空位不可。彼從此判斷，屬於此等空位者應係尚未被發現的元素。由此引起各種尋求新元素的工作，成果豐碩，確已完全證實門氏的預言。在門得列夫和梅爾時代認爲原子係不可分的整體。現在則以原子的結構作爲元素系統分類的依據。此種分類法大體上與門得列夫和梅爾的系統符合，只有少數例外。事實上門得列夫當時已經發現，依原子量遞增原則而排成的元素順序在某些地方必須倒置才行。至鉍的存在則未爲門氏所發現。現在元素排列的次序決定於原子核電荷的數目，故亦稱序數（Ordnungszahl）。物理性質和化學性質即爲序數的函數。

除週期循環的性質外，元素亦有若干性質係隨序數而單調的變化者。例如莫色勒（H. G. J. Moseley）曾經測定特性倫琴線（charakteristische Röntgenstrahlung）的頻率與序數變動的指向相同。從莫氏的基本定律可以斷定，所有的元素現在已經全被發現。

第二節 電子殼的構造

電子殼（Elektronenhülle）的構造有完全確定的法則。此等法則可以

4 基本無機化學

下列各公式表之。

1. 量子數定律 (Gesetz der Quantenzahlen)

2. 泡立原理 (Pauli Prinzip)

3. 最小能量趨勢 (Bestreben, einen Energieminimum zu erreichen)

量子量定律指出，原子內的每一個電子需要四個數據標示其物性，稱為量子數，即：主量子數 (Hauptquantenzahl) n ，次量子數 (Nebenquantenzahl) l ，磁量子數 (Magnetische Quantenzahl) m ，及自轉量子數 (Spinquantenzahl) s 。

主量子數之值可以等於 1, 2, 3, ……………。次量子數之值可以等於 0, 1, 2, ……………至 $n-1$ 。磁量子數之值可以從 -1 起，經過 0，至 1 止。自轉量子數則為 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。

泡立原理說明，在任何一個原子以內不能有兩個電子具有完全相同的四個量子數；後經證明，在一個分子以內亦係如此。據此原理可以斷定具有同一主量子數的電子可能共有幾個，換言之，即在某一殼層 (Schale) 中可能共有幾個電子。此種關係見下第一表。

第一表 一個殼層中的最大電子數

主量子數 n	次量子數 l	磁量子數 m	自轉量子數 s	電子數
1	0 (s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
2	0 (s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
	1 (p)	-1 0 +1	$\pm \frac{1}{2}$	6
3	0 (s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
	1 (p)	-1 0 +1	$\pm \frac{1}{2}$	6
	2 (d)	-2 -1 0 +1 +2	$\pm \frac{1}{2}$	10
n	0-1- $n-1$	- l — 0 — + l	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$2n^2$
	0, 1, 2, $n-1$	- $l, \dots, 0, \dots, +l$		

一個體系的最小能量趨勢，即是在原子核正電引力範圍內電子排佈的方式是使其能量達到最小值。一個殼層愈接近原子核，則在該殼層中的電子能量愈低。在同一殼層之內則能量的差別取決於次量子數 l 。以次量子數

爲準，吾人可將一個電子殼層分爲若干個軌道（Bahn）或稱支層殼（Unterschale）。茲將屬於各個次量子數的支殼層，依能量遞增之次序，列舉如下：

當次量子數爲0時，稱爲 s 軌道

當次量子數爲1時，稱爲 p 軌道

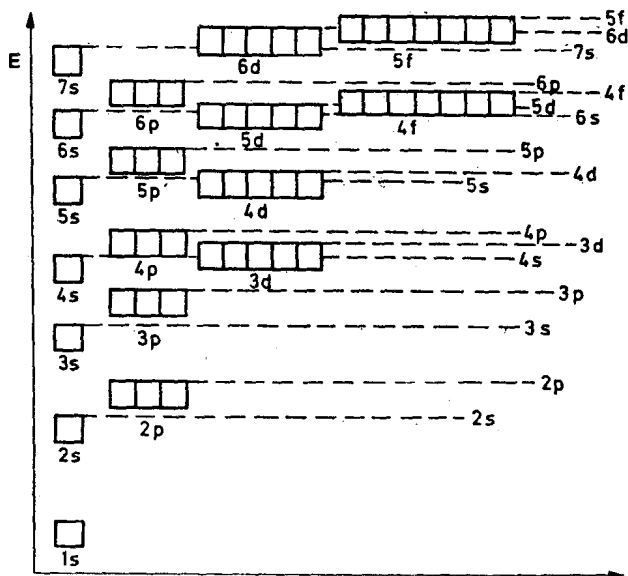
當次量子數爲2時，稱爲 d 軌道

當次量子數爲3時，稱爲 f 軌道

在各殼層中填入電子時，最先從 s 軌道開始，其次及於 p 軌道，再次及於 d 軌道。如第一表所示， s 軌道可容2個電子， p 軌道容6個電子， d 軌道10個， f 軌道14個。在此等電子中每兩個成爲一對。一對中的兩個電子除自轉量子數不同外其餘完全相同，且共同佔用一個空間，此空間稱爲軌域（Orbital）。因此， s 支殼層有1個軌域， p 支殼層有3個軌域， d 支殼層有5個， f 支殼層有7個。由於電子間的排斥作用，當填入各支殼層時，每個電子都儘先獨佔一個軌域，至所有軌域中均各有一個電子爲止。此時各軌域均呈半滿狀態。此後即開始接受第二個電子，發生成偶作用（Paarung）。詳言之， s 支殼層於接受第二個電子時， p 支殼層於接受第四個電子時， d 支殼層於接受第六個電子時， f 支殼層於接受第八個電子時，才分別開始成偶。此種關係稱爲最大多重性定律（Gesetz der maximalen Multiplizität）。即電子填入各軌道時有儘量保持不成偶的趨勢。屬於各個軌道的相對能階，如下第一圖所示，圖中每一方格代表一個能階（Energieniveau）。

據此相對能階圖解，電子依次進入 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ 各軌道。但次一電子並不進入 $3d$ ，而將進入能階較低的 $4s$ 軌道。此後才有10個電子進入 $3d$ ，再後才有電子進入 $4p$ 支殼層。此種現象的原因是，已經填滿的各殼層對原子核引力發生屏蔽作用（Abschirmende Wirkung），而此種作用對於 $4s$ 電子的影響較對於 $3d$ 電子爲小。所以 $4s$ 電子所受原子核引力較強， $3d$ 次之， $4p$ 更小。因此， $4s$ 電子所具有的能量最低， $3d$ 和 $4p$ 電子的能量依次增高；吾人須知能量愈高即是愈不穩定之意，第五週期的情形亦與此相似。在 $4p$ 軌道充滿之後電子並不進入 $4d$ 而進入第五殼層中的 $5s$ 軌道。此後電子才填入 $4d$ ，隨後再填入 $5p$ 軌道。在 $6s$ 電子填入之後，情形更爲複雜。只有一個電子進入 $5d$ 軌道。然後電子即開始填充屬於第四殼層現在尚係空檔的 $4d$ 軌道。

電子在各能階中分佈情形見斯密和斯頓諾兩氏（Smith-Stoner）所作之表（第二表）。從第一圖中可以看出，在較高的殼層中各軌道的能階彼此相當接近。從此可以瞭解，電子不難從一個軌道轉入另一個軌道。若干看似



第一圖 各軌道的相對能階

反常之事，如斯密 - 斯頓諾表中鉻或鈹的情形，亦可由此得到解釋。但此種反常的電子排佈係就自由原子而言，並非指化合物狀態的原子：故在化學家的立場上無關重要。

第三節 在週期系中元素性質的變化：元素的分類

元素的化學性質決定於其外層電子的數目與種類。此等電子稱為價電子（Valenzelektron）。依價電子為 s ， p ， d ，或 f ，而生成性質不同的各種元素和化合物。因此，由電子分佈的精確知識中可以導出無機化學中的若干基本性質和關係。基於此種理由，以週期系（Periodensystem）直接表示各個元素的電子組態實最為適當。下第三表所示週期系即係依此觀點，以自由原子的電子分佈為準而製成者。表中將各種元素，依其相似性，劃成幾個較大的類別。此處應注意，在週期系的左方將鍵型特別不同的元素用重線分

第二表 電子的分佈，據斯密—斯頓諾

				1s					4d	5s	5p		
1	H			1					51	Sb	10 2 3		
2	He			2					52	Te	10 2 4		
				2s	2p					53	I	10 2 5	
3	Li			1					54	Xe	10 2 6		
4	Be			2									
5	B	氮族		2	1								
6	C		2	2									
7	N		2	3									
8	O		2	4									
9	F		2	5									
10	Ne			2	6								
				3s	3p								
11	Na			1									
12	Mg			2									
13	Al	硼族		2	1								
14	Si		2	2									
15	P		2	3									
16	S		2	4									
17	Cl		2	5									
18	Ar			2	6								
				3d	4s	4p							
19	K			1									
20	Ca			2									
21	Sc			1	2								
22	Ti			2	2								
23	V			3	2								
24	Cr			5	1								
25	Mn			5	2								
26	Fe			6	2								
27	Co	鐵族		7	2								
28	Ni		8	2									
29	Cu		10	1									
30	Zn		10	2									
31	Ga		10	2	1								
32	Ge			10	2	2							
33	As			10	2	3							
34	Se			10	2	4							
35	Br			10	2	5							
36	Kr			10	2	6							
				4d	5s	5p							
37	Rb			1									
38	Sr			2									
39	Y			1	2								
40	Zr			2	2								
41	Nb			4	1								
42	Mo			5	1								
43	Tc	鈷族		5	2								
44	Ru		7	1									
45	Rh		8	1									
46	Pd		10	0									
47	Ag		10	1									
48	Cd			10	2								
49	In			10	2	1							
50	Sn			10	2	2							

				4f	5d	6s	6p
55	Cs					1	
56	Ba					2	
57	La				1	2	
58	Ce	1		1	2		
59	Pr	2		1	2		
60	Nd	3		1	2		
61	Pm	4		1	2		
62	Sm	5		1	2		
63	Eu	6		1	2		
64	Gd	7		1	2		
65	Tb	8		1	2		
66	Dy	9		1	2		
67	Ho	10		1	2		
68	Er	11		1	2		
69	Tm	12		1	2		
70	Yb	13		1	2		
71	Lu	14		1	2		
72	Hf	14		2	2		
73	Ta	14		3	2		
74	W	14		4	2		
75	Re	14		5	2		
76	Os	14		6	2		
77	Ir	14		7	2		
78	Pt	14		10	0		
79	Au	14		10	1		
80	Hg	14		10	2		
81	Tl	14		10	2		1
82	Pb	14		10	2		2
83	Bi	14		10	2		3
84	Po	14		10	2		4
85	At	14		10	2		5
86	Rn	14		10	2		6
				5f	6d	7s	
87	Fr					1	
88	Ra					2	
89	Ac				1	2	
90	Th*	1		1	2		
91	Pa	2		1	2		
92	U	3		1	2		
93	Np	4		1	2		
94	Pu	5		1	2		
95	Am	6		1	2		
96	Cm	7		1	2		
97	Bk	8		1	2		
98	Cf	9		1	2		
99	Es	10		1	2		
100	Fm	11		1	2		
101	Md	12		1	2		
102	No	13		1	2		
103	Lw	14		1	2		

5f 軌域和6d 軌域上的電子能往復擺動

第三表
元素的分類