

21 世纪高等院校教材

高胜利 陈三平 主编 申泮文 审阅

无机合成化学简明教程



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

无机合成化学简明教程

高胜利 陈三平 主编

申泮文 审阅

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是为适应少学时教学,结合无机材料、无机-有机杂化材料在合成方面取得的进展而编写的简明教材。

本书共7章,包括概论(无机合成化学研究的内容、意义和热点)、化学热力学与无机合成、低温合成/高温合成/高压合成与应用、水热-溶剂热合成/无水无氧合成/电解合成与应用、等离子体合成/化学气相沉积合成/溶胶-凝胶法合成与应用、无机分离技术及其应用以及无机物的一般鉴定和表征。每章后附有习题和参考文献,本书配有适合教学使用的多媒体光盘。

本书可供高等院校化学类各专业高年级本科生和硕士研究生使用,也可供相关科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机合成化学简明教程/高胜利,陈三平主编. —北京:科学出版社,2010.8
21世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-028719-9

I. ①无… II. ①高…②陈… III. ①无机化学:合成化学-高等学校-教材 IV. ①O611.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第162266号

责任编辑:杨向萍 陈雅娴 / 责任校对:纪振红
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京天时彩色印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16
2010年8月第一次印刷 印张:20 1/4 插页1
印数:1—3 500 字数:480 000

定价:48.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《无机合成化学简明教程》

编 委 会

主 编 高胜利 陈三平

编 委 (按姓氏拼音排序)

陈三平 范 广 高胜利 焦宝娟 王福民

谢 钢 杨 奇 周春生

序

在众多科学技术中,化学被称为中心科学,主要原因之一是,化学是一门能够满足人类社会各方面物质需要的核心科学。人类生活所需的衣食住行用的物质,以至建立现代社会文明一切过程包括航天航空技术、尖端军事技术、现代交通技术、现代工业、原子能工业、现代生物技术、现代建筑业等的物质基础,无不依赖于化学制造业对新材料的供应。化学制造业又称为化学合成工业,化学合成就是化学家通过化学反应加工过程将原材料转化为人类社会需要的各种物质,最大程度满足社会进步的需要。按照化学合成的属性和所合成物质的属性,现代的化学合成可以分为三大类:无机化学合成、有机化学合成和生物化学合成。无机化学合成简称“无机合成”,是一切合成技术的基础,是现代高等化学教育高年级本科生以及硕士研究生必须学习、掌握的基础化学知识和技术。

西北大学化学与材料科学学院高胜利教授等为应对当前高等化学教育的教学需要,编撰了一部《无机合成化学简明教程》,其文字简练,内容先进,适合高等学校化学类专业高年级本科生和硕士研究生少学时课程教学的需要。这是一项有意义的创新教学成果,我对该书的出版表示祝贺。

该书包含7章教学内容,以3章主干篇幅介绍了近代主要的无机合成技术,即低温合成/高温合成/高压合成与应用、水热-溶剂热合成/无水无氧合成/电解合成与应用、等离子体合成/化学气相沉积合成/溶胶-凝胶法合成与应用,其他4章为概论、化学热力学与无机合成、无机分离技术及其应用、无机物的一般鉴定和表征。全书结构紧凑,内容精练,便于学生学习使用,我愿为此推荐。

该书在第1章“概论”中对无机合成化学的研究内容和意义、与近代高新技术的关系、热点领域、在新世纪国家经济建设中的重要性等问题作了详细的讨论,使读者能够对该学科获得比较全面的认识,特别值得称道的是,在“概论”的最后部分提出了绿色化学的问题,这是读者和研究人员应该加以特别关注的问题。化学是一把双刃剑,既能为人类社会提供丰富的物质,又能造成环境污染,给人类社会带来灾害。所以在20世纪90年代,支持人类社会可持续发展的观念与发展绿色化学的要求差不多同时诞生。这样就给合成化学家带来两方面的任务:一方面是创新,创造新的对人类社会环境友好的合成技术,合成新化合物,为人类造福;另一方面是改造重要必需物质的陈旧合成方法,使之符合可持续发展的需要。这两个方面都很重要,把绿色合成化学理念编入无机合成教科书,是该书的特点之一,我赞成。

祝愿该书在高校推广使用取得良好效果。

中国科学院院士
南开大学教授
申泮文
2010年4月



前 言

近 20 年来,纳米科学技术的发展,纳米材料、各种无机材料、无机-有机杂化材料在合成方面取得的突出进展,以及材料的应用取得的令人瞩目的成果,使得无机合成化学引起了人们的广泛关注。无机合成化学是无机化学的重要组成部分,是化学原理和元素化学最有机的结合。化学专业和应用化学专业的高年级本科生和硕士研究生应掌握无机合成化学的基本原理和基本技术,这些技术和理论知识应该成为他们课程的基本内容之一。

近年来,有关无机合成化学的教材不断出版,但是,适于化学类专业高年级本科生和硕士研究生使用的少学时教材未见问世。基于此需要,我们萌生了编写《无机合成化学简明教程》的想法。之所以这样命名,除为适应少学时的要求外,还为促进学生的学习热情,使学生掌握无机化学基本知识在无机合成中的应用,较系统地掌握无机合成基本方法和技术,以及合成化学中的分离技术和化合物的鉴定技术;同时,使学生通过本课程的学习,开拓思路,了解无机合成化学的发展和成果,学会如何通过查阅和使用科技文献,增长知识和能力,拓宽学术视野,培养科学素质。本书具有以下特点:

(1) 整体内容分 7 章,包括概论(无机合成化学研究的内容、意义和热点)、化学热力学与无机合成、低温合成/高温合成/高压合成与应用、水热-溶剂热合成/无水无氧合成/电解合成与应用、等离子体合成/化学气相沉积合成/溶胶-凝胶法合成与应用、无机分离技术及其应用以及无机物的一般鉴定和表征,以便使学生对无机合成化学有简明、系统的了解。

(2) 未将“无机合成的基本理论与技术”单列成章,是因为有关“溶剂的选择和提纯”、“气体的净化和分离”、“常用仪器的清洗和干燥技术”等内容已在许多本科实验课程中作了介绍,学生应该已掌握;而必要的技术部分则分散在第 3~5 章“合成方法与应用”中,与某种合成技术紧密结合,这样安排有利于学习。例如,“低温的获得”放在“低温合成”一节,“惰性气体技术”放在“无水无氧合成”一节等。

(3) 强调第 1 章“概论”,目的在于通过无机合成化学的热点介绍,使学生了解无机合成化学的较新发展和成果,拓宽学术视野。

(4) 对第 3~5 章所选用的合成技术,在编排上基本采用“概念与实例”、“合成技术的装置、特点、操作”、“合成技术的广泛应用”三段,有利于学生较系统地掌握每种合成的基本方法和技术,了解该技术的应用进展。

(5) 强调合成技术文献的介绍。例如,第 1 章着重介绍热点成果的报道;第 3~5 章每种合成技术的最后部分“合成技术的广泛应用”中,着重介绍该技术应用的最新成果报道。其目的在于使学生从中学习研究思路,增长知识和能力,有利于学生科学素质的培养。

(6) 不专门介绍一些具体材料的研究,是因为同类教材已有详细介绍,而注重介绍具体研究的思路,使学生学会查阅专业期刊更为重要。

(7) 第7章的重要性不亚于第3~5章,把无机物的一般鉴定和表征分为“组成分析”、“结构分析”、“材料的性能表征”三段内容是在教学中的体会,对学生独立掌握一些测试技术有益。

(8) 力求图文并茂,并注重相关领域著名科学家的介绍,有利于学生学习兴趣的激发,想象力和智慧和才能的增长。

(9) 每章附有习题和参考文献,便于学生学习和思考。

本书由西北大学化学与材料科学学院高胜利、陈三平主编,各章分工如下:陈三平(西北大学)第1章,高胜利(西北大学)第2章,杨奇(西北大学)第3章,周春生(商洛学院)第4章,范广(咸阳师范学院)第5章,谢钢(西北大学)第6章,王福民(渭南师范学院)、焦宝娟(西安文理学院)第7章。最后由高胜利、陈三平统稿。全书插图由杨奇完成。本书配有光盘,内容丰富,包括适于教学使用的多媒体课件、历届诺贝尔化学奖得主简介、无机化学界院士简介和元素性质数据。

本书是在西北大学研究生创新教育基金资助下完成的,该资助项目是西北大学“211工程”建设公共服务体系项目的子项目之一。同时,本书也得到了国家基础科学人才培养基金(J0830417)的资助,在此一并表示感谢。

特别感谢中国科学院院士、南开大学申泮文教授,老骥伏枥,关心我国高等教育,为本书多次提出修改意见和提供资料,并为本书作序。

本书同时得到了科学出版社的支持,在此表示深深的感谢。

本书也是我与我的博士生们的又一次合作,他们的睿智和勤奋精神是值得我学习的。

鉴于我们水平有限,错误和不足之处在所难免,敬请广大读者赐教。

高胜利

2010年春于西北大学科学楼

目 录

序

前言

第 1 章 概论	1
1.1 无机合成化学研究的内容	3
1.2 无机合成化学研究的意义	3
1.3 无机合成化学与高新技术相得益彰	4
1.4 无机合成化学的热点领域	8
1.4.1 特种结构无机材料的制备	8
1.4.2 软化学合成	10
1.4.3 极端条件下的合成	10
1.4.4 无机功能材料的制备	12
1.4.5 特殊聚集态材料的合成	12
1.4.6 特种功能材料的分子设计	14
1.4.7 仿生合成将成为 21 世纪合成化学中的前沿领域	17
1.4.8 纳米粉体材料的制备	20
1.4.9 组合化学	23
1.4.10 绿色合成方法	24
1.5 新世纪我国非常重视无机合成	33
1.6 无机合成和制备方面的重要参考书	34
习题	35
参考文献	35
第 2 章 化学热力学与无机合成	40
2.1 吉布斯-亥姆霍兹方程对无机合成的指导	40
2.1.1 热力学关系式	40
2.1.2 实例说明	41
2.2 Ellingham 图——还原法提取金属	43
2.2.1 热力学分析	43
2.2.2 Ellingham 图	44
2.2.3 Ellingham 图应用实例	45
2.3 耦合反应在无机合成中的应用	47
2.3.1 耦合反应的概念	47
2.3.2 应用实例	47
2.4 标准平衡常数在无机合成中的应用	50

2.4.1 标准平衡常数的概念	50
2.4.2 应用实例	52
2.5 电位-pH图在无机合成中的应用	53
2.5.1 泡佩克斯图的概念和制作	54
2.5.2 泡佩克斯图的应用	58
2.6 热力学相图在无机合成中的应用	64
2.6.1 热力学相图的概念	64
2.6.2 热力学相图的应用	65
习题	66
参考文献	67
第3章 低温合成/高温合成/高压合成与应用	71
3.1 低温合成	72
3.1.1 概念与实例	72
3.1.2 低温的获得	77
3.1.3 低温合成技术的应用	83
3.2 高温合成	95
3.2.1 概念与实例	95
3.2.2 高温的获得	97
3.2.3 高温测温仪表	100
3.2.4 高温合成技术的应用	100
3.3 高压合成	114
3.3.1 概念与实例	114
3.3.2 高压的产生和测量	116
3.3.3 高压合成技术的广泛应用	118
习题	126
参考文献	126
第4章 水热-溶剂热合成/无水无氧合成/电解合成与应用	133
4.1 水热-溶剂热合成	135
4.1.1 概念与实例	135
4.1.2 水热-溶剂热合成的特点及不足	136
4.1.3 水热-溶剂热合成反应的基本类型	137
4.1.4 水热-溶剂热合成设计和操作	138
4.1.5 水热-溶剂热合成技术的应用	148
4.2 无水无氧合成	155
4.2.1 概念与实例	155
4.2.2 无水无氧操作技术	155
4.2.3 无水无氧合成技术的应用	159
4.3 电解合成	161

4.3.1	概念与实例	161
4.3.2	电解合成的主要装置	162
4.3.3	电解合成技术的应用	164
	习题	167
	参考文献	167
第5章	等离子体合成/化学气相沉积合成/溶胶-凝胶法合成与应用	173
5.1	等离子体合成	174
5.1.1	概念与实例	174
5.1.2	等离子体的特点及其获得方法	176
5.1.3	等离子合成技术的应用	178
5.2	化学气相沉积	184
5.2.1	概念	184
5.2.2	技术原理	186
5.2.3	沉积反应类型	186
5.2.4	装置	189
5.2.5	CVD合成技术的应用	191
5.3	溶胶-凝胶法	196
5.3.1	概念	196
5.3.2	基本原理和工艺	198
5.3.3	溶胶-凝胶合成技术的应用	199
	习题	204
	参考文献	205
第6章	无机分离技术及其应用	213
6.1	简单的分离与纯化方法	215
6.1.1	重结晶法	215
6.1.2	蒸馏法	216
6.1.3	升华法	223
6.1.4	区域熔融法	225
6.2	离子交换法	226
6.2.1	离子交换法的基本原理	227
6.2.2	离子交换法的应用	230
6.3	溶剂萃取法	232
6.3.1	溶剂萃取法的基本概念	233
6.3.2	无机物溶剂萃取体系	235
6.3.3	溶剂萃取法的应用	236
6.4	膜分离技术	240
6.4.1	膜分离技术的特点	240
6.4.2	膜分离过程的原理及分类	242

6.4.3 膜材料和膜组件	244
6.4.4 膜分离技术的应用	246
习题	249
参考文献	249
第7章 无机物的一般鉴定和表征	252
7.1 物质组成分析	253
7.1.1 有机元素分析	253
7.1.2 无机元素分析	253
7.1.3 金属元素的价态分析	261
7.2 物质结构分析	265
7.2.1 谱学测定	265
7.2.2 X射线结构分析	285
7.3 材料的性能表征	290
7.3.1 材料的热稳定性	290
7.3.2 微结构电子显微分析	298
习题	306
参考文献	307

第1章 概论

引言

仅从 2009 年一些专业期刊中对部分典型材料的研究报道就可以看出无机合成化学的重要性。例如:

Nature 2009 年 5 月 21 日报道^[1]科学家已开发出 1×10^4 G 超级 DVD(图 1-1):超级 DVD 的大小和厚度与正常碟片无异,可以使用纳米技术存储海量信息。这一突破是由澳大利亚斯温伯尔尼理工大学的科学家取得的,他们通过“纳米棒”——小到肉眼看不到的金质微粒——和偏振光制造出超级 DVD 原型。在偏振光中,光波只能在一个方向上流动。科学家认为,超级 DVD 将在 5 年内上市销售,并会令存储电影、音乐和数据的方式发生革命性变化。这种碟片可以支持计算机存储器或存储数千小时的电影片段。

Nature 2009 年 5 月 28 日报道^[2]新型纳米装置将光子变为机械能(图 1-2):美国加利福尼亚州理工学院的研究人员制造了一对外部覆盖着硅微芯片材料的支架,其厚度仅为几百纳米,随后利用化学手段在每个支架的表面腐蚀了一连串的小洞,称为“拉链空穴”,这些空穴能够引导和捕捉激光束的能量,同时使装置产生振动。这种设备非常灵敏,甚至能够感知单个光子的能量。研究人员相信,它将加速光学通信系统的发展。



图 1-1 超级 DVD

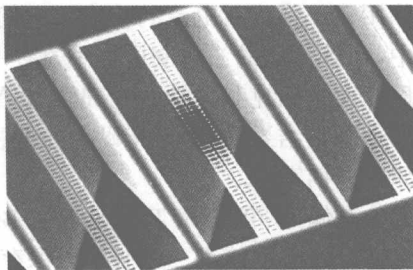


图 1-2 新型纳米装置

The Journal of Physical Chemistry C 2009 年 4 月 3 日报道^[3]外延生长密度可控的纳米线阵列(图 1-3):人们期待纳米线能够被组装成为各种器件。中国科学院固体物理研究所王敏、费广涛等以 ZnS 纳米线为例,探索出了一种简单普适的外延生长密度可控的纳米线阵列的方法。首先在 ZnS 圆片上制备出单晶 ZnS 柱子阵列,然后将其作为过渡层实现大面积 ZnS 纳米线阵列的外延生长。通过将溅射有 Au 膜的 ZnS 柱子阵列在不同温度下退火,以实现 Au 颗粒密度的调控,进而实现 ZnS 纳米线阵列的密度控制。所得到的 ZnS 纳米线阵列的密度能够在 $0.33 \sim 3.04 \text{ wires} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 调控。

Nano Letters 2009 年 2 月 17 日报道^[4]“纳米发电机夹克”让仓鼠发电:纳米发电机的

产能机理是压电效应。王中林研究团队将单根氧化锌金属丝装入一个可弯曲聚合物基板,金属丝的两端各与一个电器插头相连,并有一端连接一肖特基二极管以控制电流,然后将四个单线发电机组安装到一件穿在仓鼠身上的黄夹克里。仓鼠的跑动或抓挠都能使装有纳米金属丝的基板弯曲,从而产生微量交流电。仓鼠夹克中嵌入的四个纳米发电机可产生 0.5nA 的电流(图 1-4)。

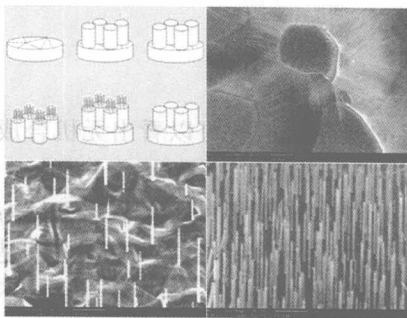


图 1-3 外延生长密度可控的纳米线阵列

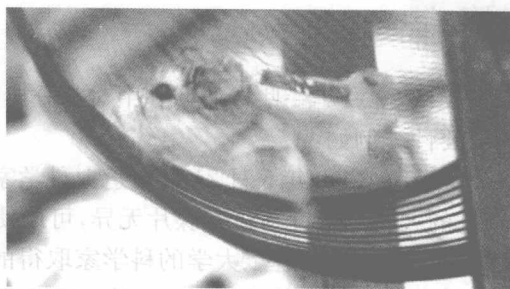


图 1-4 嵌入四个纳米发电机的仓鼠夹克

本章主要介绍无机合成化学的研究内容和热点。自然,对于热点的叙述有不同的看法,这里仅是我们的理解:研究材料的合成不再是无机合成专家的唯一任务,重要的是向应用发展、延伸,向多学科交叉发展。*Nano Letters* 2009 年 2 月 2 日报道^[5]:为了找到一种更为持久地存储数据的方法,一个由物理学家和材料学家组成的研究小组开发出一种技术,能够将只有几十亿分之一米宽的铁单晶放入一根空的纳米管内部。就像钻石一样,纳米管是拥有最稳定结构的物质之一。一旦进入纳米管,铁的纳米晶体便担当起了数据位的作用——作为对电流的响应。它们能够从纳米管的一端滑动到另一端,同时在这一过程中,在计算机的二进制语言中寄存一个“1”或“0”(图 1-5)。参与该项研究的美国加利福尼亚大学伯克利分校的物理学家 Alex Zettl 表示:“从电子的角度说,没有什么比这更容易了”,其结果是“十亿年硬盘端倪初现”,“有望永久保留那些包含有人类思想和信息的全部数据档案”。

无独有偶,2008 年诺丁汉大学的 Bichoutskaia 研究组^[6]报道“将两根碳纳米管套在一起能够最终产生使用二进制编码保存信息所需的‘1’或‘0’状态(图 1-6)”。他们发现,

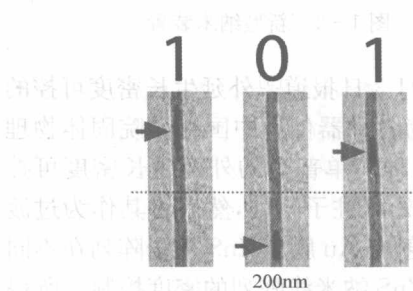


图 1-5 在碳纳米管内部移动的铁晶体
能够永久地保存计算机数据

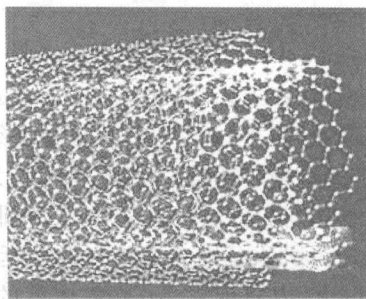


图 1-6 两根套在一起能够产生使用
二进制编码保存信息的碳纳米管

碳纳米管(由只有一个碳原子厚度的石墨片制成,外面以金箔包裹)可以满足上述一切要求。如果一根纳米管位于另一根稍微大一点的纳米管之中,那么由于静电、范德华力和毛细力的作用,内部管就会随着外部管“流动”。当电流通过纳米管时,就会使内部管被推着在外部管中进出。这种压缩动作可以使内部管与电极连接或断开,从而最终产生使用二进制编码保存信息所需的“1”或“0”状态。当电源被切断时,控制着分子间吸引力的范德华力会使内部管与电极相接,这样存储器存储的信息不会丢失,有望实现存储器微型化,且耗电量极低,能以高速记录信息,这一点与闪存相似。

1.1 无机合成化学研究的内容

化学的核心任务是研究化学反应与创造新物质。无机合成化学研究的目的是为创造新物质和新材料提供高效、对环境友好的定向合成与制备手段,并在此基础上逐步发展无机材料的分子工程学。

当今世界上每年都有数十万种新化合物问世,其中属于无机化合物和配位化合物的占相当大部分,因此无机合成化学已成为推动无机化学、固体化学、材料化学等有关学科发展的重要基础。随着科学技术的迅速发展,先进的实验方法与技术层出不穷,加上先进实验技术的引入、合成化学研究的深入、结构化学和理论化学的发展、各学科间的渗透、合成反应的开发以及实际应用上的不断需求,现代无机合成的内容已从常规经典合成发展到大量特殊合成以及极端条件下的合成,特种组成、结构和聚集态的合成,以及方兴未艾的定向设计和组合合成。无机合成包括常规经典合成方法、极端条件下(超高温、超高压、等离子体、溅射、激光等)的合成方法和特殊的合成方法(含电化学合成、光化学合成、微波合成、生物合成等),以及软化学和绿色合成方法。按合成对象分为典型无机化合物的合成、典型无机材料的合成等。

1.2 无机合成化学研究的意义

无机合成化学与国民经济的发展息息相关,并在国民经济中占有重要地位。工业中广泛使用的“三酸两碱”,农业生产中必不可少的化肥、农药,基础建设中使用的水泥、玻璃、陶瓷,涂料工业中使用的大量无机颜料等无一不与无机合成有关。这些产品的产量和质量几乎代表着一个国家的工业水平,并且这个衡量标准随着社会进步而发生变化。例如,由于金刚石在石油开采、地质钻探、机械加工以及国防工业中有着重要的应用(图1-7),一个国家的工业金刚石的应用广度和深度往往标志着这个国家的工业发展水平,而人造金刚石正是在高压、高温条件下通过无机合成制得的。另外,合成化学是化学学科的核心,是化学家改造世界、创造社会财富的最有力的手段(图1-8)。因此可以毫不夸张地说,世界上几乎所有科学技术的发展都离不开合成制备化学,合成制备化学提供并保证了它们的物质基础。无机合成化学作为无机化学、固体化学、材料科学等学科的基础,在国民经济中起着举足轻重的作用。

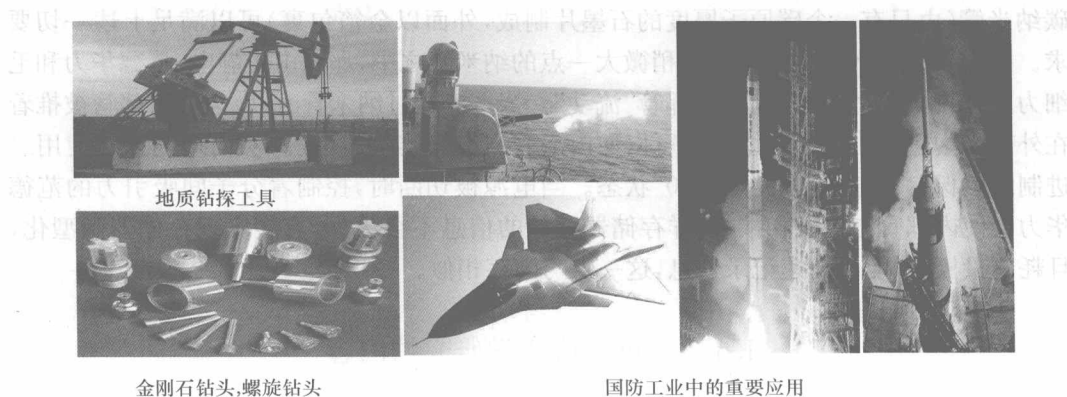


图 1-7 人造金刚石的重要应用

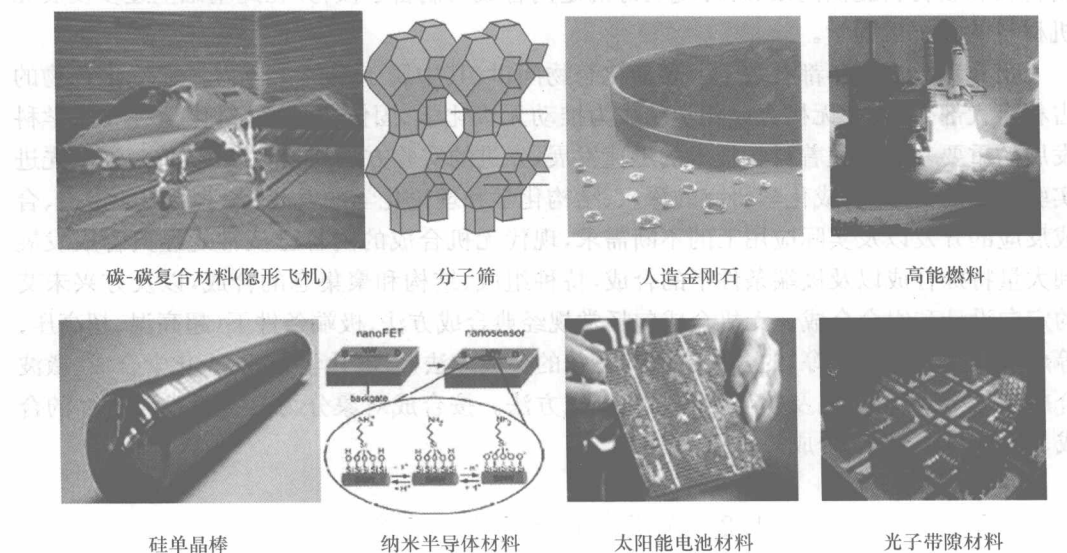


图 1-8 一些非金属材料

1.3 无机合成化学与高新技术相得益彰

从某种意义上讲,合成化学的发展史就是化学的发展史。人们很早就开展了无机合成研究,古代的炼丹术就是一个著名的例子。许多化学理论和定律的发现就是建立在大量化合物制备的基础上。19世纪,化学家对无机化合物的性质及其制备方法已经积累了大量有用的资料(图1-9);到了20世纪,特别是20世纪40年代之后,新兴工业技术部门对各种特殊性能无机材料的迫切需要促进和推动了无机合成化学的迅速发展。例如,原子能工业的发展推动了稀有元素的分离和放射性元素的研究(图1-10);电子技术和半导体工业的发展,促进了晶体材料的制备和高纯物质的开发(图1-11);光纤通信和超导

科学的新成就对制造超纯物质提出了新要求(图1-12);宇宙航行、人造地球卫星要求高能燃料和耐高温材料(图1-13);纳米技术的出现又提出了合成超微细材料的新任务(图1-14)等。高新技术极大地促进了无机合成化学的发展,反过来,无机合成化学在方法、产品的多样性及功能上又促进高新技术的快速发展,两者之间的发展相得益彰。《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中把“新物质创造与转化的化学过程”列为需要解决的前沿问题,“可控合成”、“环境友好的新化学体系的建立”为其重要研究方向^[7]。



古代医书中的炼丹图

中国古代的蒸馏
技术来源于炼丹术门捷列夫早先
是研究矿物的

图1-9 19世纪化学家对无机化合物的性质及其制备方法已有积累



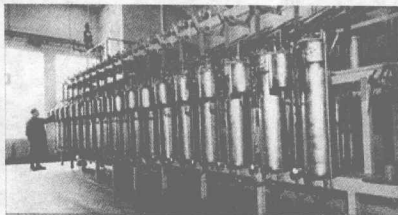
A.H.Becquerel

Becquerel得到的第一张
天然放射感光底片

居里夫妇发现放射性元素“钋”



原子弹爆炸



重水制备和重水反应堆

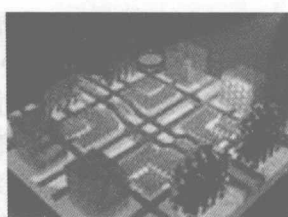
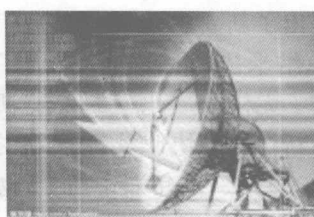


钋-210致命

图1-10 原子能工业的发展推动了稀有元素的分离和放射性元素的研究



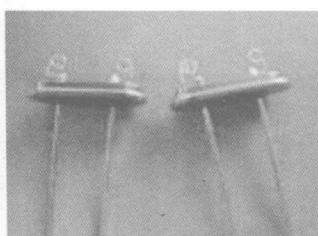
现代战争就是电子战争



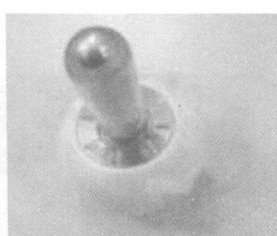
光子带隙材料



激光晶体材料

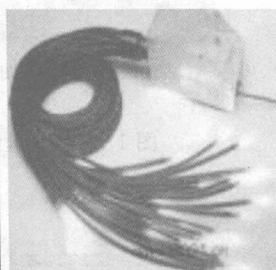
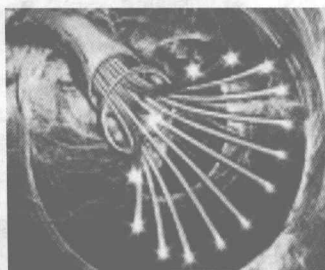
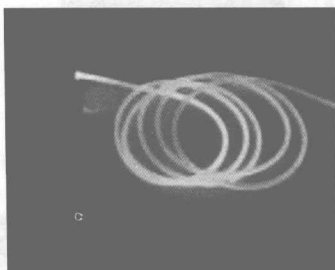


压电晶体材料



高科技超能晶体材料

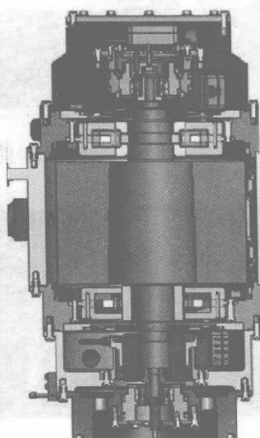
图 1-11 一些电子材料和晶体材料



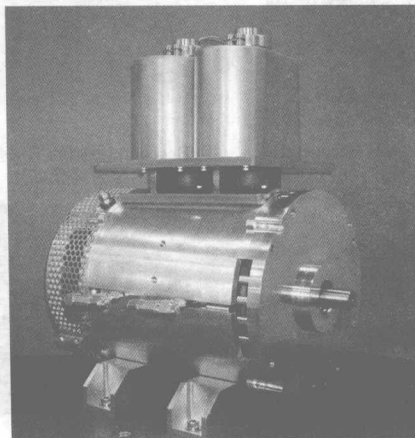
光纤通信是目前最主要的信息传输技术



500MHz超导
核磁共振仪



高温超导飞轮储能器



超导磁铁既可用于
定子,又可用于转子

图 1-12 光纤通信和超导科学的新成就