

# 无机合成与 制备化学

第二版 上册

Inorganic Synthesis and  
Preparative Chemistry  
(The Second Edition)

徐如人 庞文琴 霍启升 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

# 无机合成与制备化学

第二版

上册

# Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry

(The Second Edition)

徐如人 庞文琴 霍启升 主编

高等教育出版社

## 内容简介

全书分上、下两册出版,共24章。上册以特种条件下无机合成反应为纲展开,论述了在高温、低热、深冷与真空、水热与溶剂热、高压与超高压、光、微波与等离子体等条件下的无机合成与制备化学;同时介绍了重要性大、合成化学已成体系且具特色的六大类化合物:配位化合物、配位聚合物、簇合物、金属有机化合物、非化学计量比化合物与无机聚合物的合成、制备与组装化学。下册选择了七类重要的无机材料:多孔、陶瓷、非晶态、纳米、无机膜、合成晶体与先进功能材料作为代表,讨论了它们的制备与组装化学问题,同时给读者介绍了近期蓬勃兴起的两个前沿领域:仿生合成、设计与定向合成。书中列出了包括近十年新进展的三千余篇参考文献。

本书可作为化学、化工、材料等专业研究生与本科高年级学生的教学用书,也可供广大科研技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机合成与制备化学. 上册 / 徐如人, 庞文琴, 霍启升主编. —2版. —北京: 高等教育出版社, 2009. 2  
ISBN 978-7-04-025552-2

I. 无… II. ①徐…②庞…③霍… III. ①无机化学-合成化学-高等学校-教材②无机化合物-制备-高等学校-教材 IV. O611.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第213268号

策划编辑 殷英 责任编辑 董淑静 封面设计 张楠 责任绘图 黄建英  
版式设计 范晓红 责任校对 殷然 责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社  
社址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120  
总机 010-58581000

经销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印刷 高等教育出版社印刷厂

开本 787×1092 1/16  
印张 36.5  
字数 870 000  
彩插 1

购书热线 010-58581118  
免费咨询 800-810-0598  
网址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版次 2001年6月第1版  
2009年2月第2版  
印次 2009年2月第1次印刷  
定价 56.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25552-00



# 无限风光在险峰——长白山天池

## 主 编

**徐如人教授** 无机化学家，1991年当选为中国科学院院士，2003年当选为第三世界科学院 (TWAS) 院士。1952年任教于吉林大学化学系至今，长期从事无机合成化学、分子筛多孔材料化学与分子工程学领域的研究与教学，任 Journal of Materials Chemistry, Microporous and Mesoporous Materials 等九种国际专业杂志的顾问编委，1998年当选为国际分子筛协会 (IZA) 理事，2007年任第十五届国际分子筛大会主席。

**庞文琴教授** 无机化学家，1952年任教于吉林大学化学系至今。曾任吉林大学无机合成研究室主任、《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委。长期从事无机合成化学、多孔材料化学等领域的研究与教学，获国家自然科学基金二等奖一次、三等奖两次，教育部与吉林省科技进步一等奖三次，发表学术论文三百多篇并编撰多部专著。

**霍启升教授** 1992年获博士学位，师从徐如人院士，1992—1997年在美国加州大学圣巴巴拉校区 (UCSB) 从事博士后研究，其后任职于美国 Sandia 与太平洋西北国家实验室，从事无机材料合成与分子筛领域的研究，是开拓有序介孔材料及相关分支学科的前驱者之一，在 Nature 与 Science 杂志上发表过数篇经典性的论文，2007年至今任吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室教授。

# 第一版前言

《无机合成化学》自 1991 年出版以来已近 10 年了,在这 10 年里,无机合成与制备科学研究与发展领域又有了很大进步。至 20 世纪末,在广大合成与制备研究工作者的推动下,人们已创造出了 2000 多万种新化合物与 100 多万种新材料。最近 10 年,新物种的创造速率每年已超过 60 万种。从学科发展的角度来看,合成与制备也逐渐由“Art Crystallize into Science”。就是在这种形势下,我近年来一直在考虑应该如何将《无机合成化学》这本书“推陈出新”了。从现代无机合成与制备的研究来看,具有特殊结构无机物的合成与制备,具有特种聚集态与功能的无机物和材料的制备,以及无机功能材料的复合、组装与杂化问题是当前发展的前沿。无机合成与有机合成相比较,后者注重分子水平上的加工,而前者更重视在固体或其它凝聚态结构上的精雕细刻,因而无机制备应该是现代无机合成化学中的一大块重要内容。在这种思想指导下,我与庞文琴教授在征求有关专家意见与总结《无机合成化学》使用经验的基础上,拟定了这本新著的编写提纲,且冠以新名《无机合成与制备化学》。

新书的内容分为三个部分:第一部分是第 2 章至第 10 章,以特种条件下的无机合成反应为纲来展开,讨论了在高温,低温与真空,水热与溶剂热,高压与超高压,光、电、微波与等离子体等条件下的无机合成与制备化学,并详细介绍了上述条件下无机合成与制备的实验技术与设备。第二部分自第 11 章至第 14 章,系统地介绍了重要性大、覆盖面广,其合成化学已成体系且具特色的四大类化合物:配位化合物、簇合物、金属有机化合物与非化学计量比化合物的合成化学。在第一与第二部分中对 1991 年出版的《无机合成化学》内容作了相当大的修改与补充,其中大部分章节作了重写。这本新著的特色是增加了第三部分,即从第 15 章至第 20 章,选择了六类重要的无机材料:多孔、陶瓷、非晶态、纳米、无机膜与晶体材料作为代表,讨论了它们的制备化学问题。

为了使本书既可用于作为大学高年级及研究生的教材或教学参考书,又可作为在有关领域从事研究和技术工作人员的专业参考书。为此邀请了一批专家来分担撰写与修改有关章节,他们中有蒋民华院士(第 20 章),郭景坤院士(第 16 章),胡壮麒院士(第 17 章)和徐如人院士(第 1 章与第 7 章)与下列十多位指导博士研究生的教授:吉林大学庞文琴(第 2 章和第 4 章),冯守华(第 5 章),苏文辉(第 6 章),徐文国(第 10 章),徐吉庆(第 12 章);南京大学忻新泉(第 3 章),孟庆金(第 11 章);复旦大学王季陶(第 9 章);中科院长春应化所唐定骧

(第7章), 陈文启(第13章), 洪广言(第14章和第18章); 中国科技大学孟广耀与彭定坤教授(第19章); 现在旅居美国的两位中年科学家刘新生博士(第8章)与霍启升博士(第15章)也应邀参加了撰写工作。由于长期的工作经验与高深的学术造诣, 他们介绍给读者的是该合成与制备化学领域中核心而又比较系统和深入的内容、研究前沿与发展方向。作为本书的主编, 我对他们的贡献是十分感谢的。在本书编写过程中, 吉林大学现代无机合成研究中心徐妮同志对文字加工做出过贡献, 在此一并致谢。

由于本书所涉及的面广, 参加撰写的同志又较多, 内容的重叠与交叉, 虽尽量想处理得恰当些, 然而尚存在若干重复与不尽理想之处。其次, 由于所涉及的内容进展日新月异, 按我们的初衷, 介绍给读者的应是比较成熟的内容, 然而可能忽略与遗漏了某些新生长点与新方向。由于水平所限, 必然还存在其它一些不当甚至错误之处, 希望读者批评与指正。

徐如人

于长春吉林大学化学系

1999年12月

## 第二版前言

《无机合成与制备化学》(第一版)自2001年6月出版以来已有七年了,在这七年中合成与制备化学作为现代无机化学甚至化学学科的核心分支之一,又有了不少进步与发展,在广大合成与制备化学研究工作者的大力推动下,目前世界上的在美国化学文摘社注册的有机和无机物质已增加至三千七百多万种,即在七年中人工合成又创造出了千万种以上的新化学物质。大量创新物质与材料的涌现,继之而来人们对其生成规律、制造(fabrication)途径与方法、新结构特点与规则以及性质与功能的研究和总结,推动出现了一批新类型的物种与材料,以及新合成制备的策略、途径与方法,形势带动与促进学科的进步与发展。面对这种情况,作为本书的主编,我和庞文琴教授感到有责任应该将第一版的“无机合成与制备化学”的内容“推陈出新”,在美国大学和国家实验室工作了十五年最近来到我们实验室工作的霍启升教授应我们的邀请加入了本书新版的主编队伍。经过多次讨论并在与有关作者交换意见的基础上确定了本书的修订方针与内容:首先由第一版各章(删去原版第7章电解合成)的原作者就近十年的新发展增删并调整内容,补充新的发展方向与近期最新的参考文献;其次新增加了“配位聚合物的组装化学(第11章)”、“无机聚合物合成与制备化学(第14章)”和“插层与主-客体功能材料的组装化学(第17章)”三章,同时增补其它有关章节中组装与自组装化学内容,以加强创新物质加工中组装化学的地位,与本书的第一版相比在新版中首次将组装化学列出,为继合成与制备化学之后的另一重点内容,新版的最后部分增设了两章用以介绍无机合成与制备化学的两个重要发展前沿:Ⅰ、仿生合成(第23章)与Ⅱ、设计与定向合成(第24章)。参加修订新版的原有专家有:蒋民华院士(第22章)、郭景坤院士和寇华敏(第18章)、胡壮麒院士(第19章)、冯守华院士(第5章)、徐如人院士(第1章和第2章)和苏锵院士(第2章第6节)与下列十多位博士研究生指导教师:吉林大学庞文琴(第4章)、刘晓晔(第6章,代替苏文辉重写该章)、徐吉庆(第12章)和霍启升(第16章);南京大学忻新泉(第3章)、孟庆金和芦昌盛(第10章);复旦大学王季陶(第8章);北京理工大学徐文国(第9章);中科院长春应化所陈文启(第13章)、洪广言(第15章和第20章);中国科技大学孟广耀和彭定坤(第21章)以及旅美化学家刘新生博士(第7章)。新增加的章节,我们邀请了中青年专家段雪院士、陆军和张法智(第17章)、中山大学长江学者陈小明教授(第11章)、吉林大学与上海交大长江学者陈捷胜教授(第17章)、上海交大唐小真教授和黄小彬

(第 14 章)、北京化学所 973 首席专家江雷研究员(第 23 章)和吉林大学长江学者于吉红教授(第 24 章)来负责撰写。

这样,经全面修订后,本书由原来的 20 章增加为新版的 24 章。从内容的性质讲分为四个部分:第一部分是第 2 章至第 9 章以特种条件下无机合成反应为纲来展开,论述了在高温、低热、深冷与真空、水热与溶剂热、高压与超高压、光、微波与等离子体等条件下的无机合成与制备化学。第二部分是第 10 章至第 15 章,系统地介绍了重要性大、覆盖面广、合成化学已成体系且具特色的六大类化合物:配位化合物、配位聚合物、簇合物、金属有机化合物、非化学计量比化合物与无机聚合物的合成、制备与组装化学。该书新版的第三部分,即从第 16 章至第 22 章,选择了七类重要且具代表性的无机材料,即多孔、陶瓷、非晶态、纳米、无机膜、晶体与先进功能材料作为代表讨论了它们的制备与组装化学问题。新版的另一特点是在最后第四部分增设了两章无机合成与制备化学的前沿:Ⅰ、仿生合成(第 23 章)和Ⅱ、设计与定向合成(第 24 章),将近期蓬勃兴起的两个新兴合成领域介绍给读者。因此与 1991 年出版的《无机合成化学》和 2001 年出版的《无机合成与制备化学》(第一版)相比较,从内容、编排和撰写的角度与重点来看都作了相当大的修改、补充以至推陈出新,其中部分章节几乎是作了重写。更值得提出的是在新版中列出了三千余篇参考文献,其中相当部分是近十年的,供读者参阅,有利于对新方向与动向的了解。由于新版的修订除了原来的作者外,又邀请了相当数量的中青年专家参与,我们在主编与组织新版的内容与编排时考虑到老、中、青作者队伍的特点,使经验、学术造诣、科学前沿与生长点的认识充分地得到了统一,且尽量反映在新版的修订中。然而另一方面由于本书所涉及的面广,参加撰写的同仁又较多,内容的重叠与交叉,虽尽量想处理得恰当些,然而尚存在若干重复与不尽理想之处。其次,由于所涉及的内容进展日新月异,按我们的初衷介绍给读者的应该都是比较成熟的内容以及新的发展,限于篇幅这两方面既是统一,有时由于处理不当又会产生一定程度的偏废,这方面只能请读者原谅且希望得到读者的批评指正。本书的新修订版,不仅更突出了各相关分支领域核心内容和新发展前沿与方向,而且还加强了相关物质和材料的结构与功能方面的讨论,因此本书不仅可用于化学、化工、材料等学科高年级学生与研究生的教材与主要教学参考书,而且可作为广大研究与技术人员的一本有价值的专业参考读物。最后本书的修订工作得以在较短的时间内顺利完成,作为主编首先应感谢参与修订与新应邀参加撰写的各位专家,特别是几位年事已高,然而还工作繁忙的老院士、老教授,是在他们与大量中青年专家的共同努力下,新版的修订工作才能得以高效、顺利地完成了,其次我们还十分感谢我们所在的“无机合成与制备化学国家重点实验室”,几乎所有的出版前预备工作包括文字、图表等的加工,大量文献的核对等,都是在实验室的大力支持下才得以顺利完成的。在此也向关心此书的吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室的老师和同学们表示感谢。最后我们感谢高等教育出版社,对于新版出版工作的指导与支持,多位编审从本书的策划、编写到出版给予了高度的重视和帮助,编辑们的高度责任心为本书的出版作出了重要贡献。

徐如人



于长春无机合成与制备化学国家重点实验室

2008 年 9 月



# 目 录

## 第 1 章 绪论 1

### 第 1 节 无机合成(制备)化学中的几个基本问题 2

1.1.1 现代无机合成(制备)化学的研究对象与内容 2

1.1.2 无机合成(制备)化学与反应规律问题 3

1.1.3 无机合成(制备)中的实验技术和方法问题 5

1.1.4 无机合成(制备)中的分离问题 6

1.1.5 无机合成(制备)中的结构鉴定和表征问题 7

### 第 2 节 无机合成与制备化学有关的专著和文献 8

### 第 3 节 无机合成与制备化学中若干前沿课题 11

1.3.1 新合成(制备)反应、路线与技术的开发以及相关基础理论的研究 11

1.3.2 绿色(原子经济、环境友好与节能)合成反应与工艺的基础性研究 13

1.3.3 极端条件下的合成路线、反应方法与制备技术的基础性研究 13

1.3.4 仿生合成与无机合成中生物技术的应用 14

1.3.5 特种结构无机物和特种功能材料的定向设计合成及分子工程学 15

参考文献 16

## 第 2 章 高温合成 17

### 第 1 节 高温合成反应主要类型概述 17

2.1.1 高温下的固-固相合成反应 17

2.1.2 高温下的固-气相合成反应 17

2.1.3 高温下的其它合成反应类型 18

### 第 2 节 高温的获得和测量技术 18

2.2.1 电阻炉 19

2.2.2 感应炉 21

2.2.3 电弧炉 21

2.2.4 测温仪表的主要类型 21

2.2.5 热电偶高温计 22

2.2.6 光学高温计 22

### 第 3 节 高温下的固相合成反应 22

2.3.1 固相反应的机理和特点 23

2.3.2 固相合成反应中的几个问题 25

### 第 4 节 稀土固体材料的高温合成 28

2.4.1 含氧稀土化合物的合成 28

2.4.2 不含氧的稀土化合物的合成 29

2.4.3 稀土固体材料制备中的离子取代 30

2.4.4 异常价态稀土化合物的合成 31

### 第 5 节 溶胶-凝胶合成法 31

2.5.1 概论 31

2.5.2 溶胶-凝胶合成方法中的 主要化学问题 .....	32	3.2.3 固相反应与液相反应的差别 .....	90
2.5.3 溶胶-凝胶合成方法应用 的近期进展 .....	37	<b>第3节 低热固相反应在合成化学 中的应用 .....</b>	<b>90</b>
<b>第6节 自蔓延高温合成 .....</b>	<b>37</b>	3.3.1 合成原子簇化合物 .....	91
2.6.1 SHS反应 .....	37	3.3.2 合成新的多酸化合物 .....	91
2.6.2 外场活化下的SHS反应 .....	43	3.3.3 合成新的配合物 .....	91
<b>第7节 化学转移反应 .....</b>	<b>45</b>	3.3.4 合成固化化合物 .....	92
2.7.1 概述 .....	45	3.3.5 合成功能材料 .....	93
2.7.2 化学转移反应的装置与 一些基本规律 .....	46	3.3.6 合成有机化合物 .....	95
2.7.3 化学转移反应在提纯与制备 中的应用 .....	48	<b>第4节 低热固相化学反应在生产 中的应用 .....</b>	<b>98</b>
<b>第8节 深冷化学合成中金属蒸气 和活性分子的高温制备 .....</b>	<b>52</b>	3.4.1 固相热分解反应在印刷线 路板制造工业中的应用 .....	98
2.8.1 概论 .....	52	3.4.2 固相热分解反应在工业催化剂制备 中的应用——前驱物分解法 .....	99
2.8.2 金属蒸气的获得技术 .....	54	3.4.3 低热固相反应在颜料制造 业中的应用 .....	99
2.8.3 高温物种的获得实例 .....	57	3.4.4 低热固相反应在制药中的应用 .....	100
<b>第9节 高温熔盐体系中的电解以 及在无机合成中的其它应 用 .....</b>	<b>60</b>	3.4.5 低热固相化学反应合成 纳米功能材料 .....	101
2.9.1 熔盐结构 .....	60	3.4.6 在工业中的其它应用 .....	101
2.9.2 熔盐特性 .....	61	<b>第5节 结语 .....</b>	<b>101</b>
2.9.3 熔盐的主要物化性质 .....	62	<b>参考文献 .....</b>	<b>101</b>
2.9.4 熔盐电解实例——稀土金属 的电解制备 .....	69	<b>第4章 低温合成和分离 .....</b>	<b>110</b>
2.9.5 熔盐电解在无机合成中的 其它应用 .....	76	<b>第1节 低温的获得、测量和 控制 .....</b>	<b>110</b>
2.9.6 熔盐技术在无机合成领域中 的其它应用 .....	78	4.1.1 低温的获得 .....	110
<b>参考文献 .....</b>	<b>79</b>	4.1.2 低温的控制与测量 .....	112
<b>第3章 低热固相合成化学 .....</b>	<b>82</b>	4.1.3 低温实验的其它设备 .....	114
<b>第1节 引言 .....</b>	<b>82</b>	<b>第2节 真空的获得、测量与实验 室常用的真空装置 .....</b>	<b>115</b>
3.1.1 传统的固相化学 .....	82	4.2.1 真空的获得 .....	115
3.1.2 固体的结构和固相化学反应 .....	83	4.2.2 真空的测量 .....	118
<b>第2节 低热固相化学反应 .....</b>	<b>86</b>	4.2.3 实验室常用的真空装置和 操作单元 .....	119
3.2.1 固相反应机理 .....	86	<b>第3节 低温下气体的分离 .....</b>	<b>125</b>
3.2.2 低热固相化学反应的特有规律 .....	88	4.3.1 低温下的分级冷凝 .....	125
		4.3.2 低温下的分级真空蒸发 .....	128

4.3.3	低温吸附分离	128	5.2.3	自发成核体系晶化动力学	164
4.3.4	低温下的化学分离	129	第3节	功能材料的水热与溶剂热合成	164
4.3.5	深冷精馏	130	5.3.1	介稳材料的合成	164
4.3.6	一些实例的介绍	130	5.3.2	人工水晶的合成	165
第4节	液氨中的合成反应	134	5.3.3	特殊结构与聚集态的制备	169
4.4.1	金属同液氨的反应	134	5.3.4	复合氧化物与复合氟化物的合成	169
4.4.2	化合物在液氨中的反应	135	5.3.5	低维化合物的合成	172
4.4.3	非金属同液氨的反应	136	5.3.6	无机/有机杂化材料的合成	174
4.4.4	液氨中纳米态的制备	136	5.3.7	有机分子的原位合成	175
第5节	低温下稀有气体化合物的合成	136	第4节	水热条件下的海底:生命的摇篮	176
4.5.1	低温下的放电合成	138	5.4.1	温暖的池塘——水热海底	176
4.5.2	低温水解合成	138	5.4.2	分子生物学与进化树	177
4.5.3	低温光化学合成	139	5.4.3	时间的证明与水热条件	178
第6节	低温下挥发性化合物的合成示例	140	5.4.4	化学的阶梯:合成与进化	178
4.6.1	二氧化三碳的合成	140	5.4.5	展望	184
4.6.2	氯化氰的合成	141	第5节	超临界水——新型的反应体系	184
4.6.3	磷化氢的合成	142	5.5.1	超临界水的性质	184
4.6.4	双氰的合成	143	5.5.2	超临界水溶液	185
4.6.5	氰酸的合成	144	5.5.3	超临界体系中的反应特点及表征	186
第7节	深冷化学中的合成反应	144	5.5.4	超临界水氧化与其实际应用	188
4.7.1	合成反应类型	144	5.5.5	展望	190
4.7.2	合成反应的基本装置	148	第6节	水热与溶剂热合成技术	190
4.7.3	金属蒸气合成:金属与不饱和烃的反应	149	5.6.1	反应釜(autoclaves)	191
参考文献		152	5.6.2	反应控制系统	193
第5章	水热与溶剂热合成	155	5.6.3	水热与溶剂热合成程序	193
第1节	水热与溶剂热合成基础	155	5.6.4	合成与原位表征技术	194
5.1.1	合成化学与技术	155	参考文献		194
5.1.2	合成的特点	156	第6章	高压条件下的无机合成	200
5.1.3	反应的基本类型	156	第1节	引言	200
5.1.4	反应介质的性质	158	第2节	高压无机合成的实验方法	201
第2节	水热与溶剂热体系的成核与晶体生长	162	6.2.1	高压的产生	201
5.2.1	成核	162			
5.2.2	非自发成核体系晶化动力学	163			

6.2.2	传压介质的选择	205	6.7.5	含有特殊氧化态过渡金属离子 化合物的高压合成及性质	238
6.2.3	压力的标定	207	6.7.6	总结和展望	238
6.2.4	高温的产生	210	参考文献		239
6.2.5	小结	212	<b>第7章 无机光化学合成</b> 247		
<b>第3节 高压对物质基本形态的 影响</b>			<b>第1节 基本概念</b> 248		
6.3.1	高压条件下的气体	213	7.1.1	电子激发态的光物理过程	248
6.3.2	高压条件下的固体物质	214	7.1.2	光的吸收	249
6.3.3	高压条件下的水	215	7.1.3	Stark-Einstein 定律	250
<b>第4节 高压对无机化学反应的 影响</b>			7.1.4	光化学能	250
6.4.1	压力对无机反应热力学 和动力学的影响	217	7.1.5	电荷分离	251
6.4.2	压力对无机反应的影响	219	<b>第2节 实验方法</b> 251		
<b>第5节 高压对无机化合物晶体结构 和电子结构的影响</b>			7.2.1	光源	251
6.5.1	高压下物质晶体结构的变化	221	7.2.2	狭窄波长宽度光的获得	252
6.5.2	高压下物质电子结构的变化	224	7.2.3	光化学研究装置	253
<b>第6节 高压合成方法在无机合成 中的主要作用</b>			7.2.4	光量计	254
6.6.1	高压可以阻止热力学上不 稳定的起始原料的分解	228	<b>第3节 光化学合成</b> 255		
6.6.2	高压有利于致密相的合成	229	7.3.1	金属有机配合物的光化学合成	255
6.6.3	高压可以降低合成温度 和缩短合成时间	230	7.3.2	光敏化反应制取硅烷、硼烷、 氟气	264
6.6.4	高压能够稳定过渡族元素 的较高氧化态	230	7.3.3	激光光助镀膜	266
6.6.5	高压可以稳定一些中间价态	231	7.3.4	光化学沉积制膜	269
6.6.6	高压有利于具有特殊物理性 质轻元素化合物的合成	231	7.3.5	光化学合成纳米材料	270
6.6.7	高压可以导致一些重要的 无定形和准晶材料	231	7.3.6	光解水制备 H <sub>2</sub>	271
6.6.8	结论	232	<b>第4节 结语</b> 275		
<b>第7节 重要无机化合物的高压 合成</b>			参考文献 275		
6.7.1	高压条件下金刚石的合成	232	<b>第8章 CVD 在无机合成与制备化学 中的应用和相关理论</b> 280		
6.7.2	高压条件下立方氮化硼的合成	234	<b>第1节 化学气相沉积的简短历史 回顾</b> 280		
6.7.3	高压条件下 C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的合成	236	<b>第2节 化学气相沉积的技 术原理</b> 282		
6.7.4	高压条件下超导材料的合成	236	8.2.1	简单热分解和热分解反应 沉积	282
			8.2.2	氧化还原反应沉积	283
			8.2.3	合成反应沉积	284
			8.2.4	化学输运反应沉积	284

8.2.5	等离子体增强的反应沉积	285	高度分散	331
8.2.6	原子层化学气相沉积	285	第2节 微波等离子体化学	331
8.2.7	其它能源增强的反应沉积	285	9.2.1 微波等离子体及其特点	331
第3节	化学气相沉积的装置	286	9.2.2 等离子体中主要基元反应过程	334
8.3.1	半导体超纯多晶硅的沉积 生产装置	286	9.2.3 获得微波等离子体的方法 和装置	338
8.3.2	常压单晶外延和多晶薄膜 沉积装置	287	9.2.4 微波等离子体在无机合成 与制备中的应用	340
8.3.3	热壁 LPCVD 装置	287	参考文献	344
8.3.4	等离子体增强 CVD 装置 (PECVD)	288	第10章 配位化合物的合成化学	352
8.3.5	原子层 CVD 装置	289	第1节 直接法	352
8.3.6	履带式常压 CVD 装置	289	10.1.1 溶液中的直接配位作用	352
8.3.7	模块式多室 CVD 装置	290	10.1.2 组分化合法合成新的配合物	353
8.3.8	桶罐式 CVD 反应装置	290	10.1.3 金属蒸气法和基底分离法	353
8.3.9	砷化镓(GaAs)外延生长 装置	290	第2节 组分交换法	355
第4节	CVD 技术的一些理论 模型	291	10.2.1 金属交换反应	355
8.4.1	简单气相生长动力学模型	291	10.2.2 配体取代	355
8.4.2	LPCVD 工艺模拟模型	293	10.2.3 配体上的反应与新配合物 的生成	356
8.4.3	选择性钨沉积的半封闭 结构模型	298	第3节 氧化还原反应法	356
8.4.4	激活低压 CVD 金刚石的热 力学耦合模型	302	10.3.1 由金属单质氧化以制备配合物	356
参考文献		312	10.3.2 由低氧化态金属氧化制备 高氧化态金属配合物	356
第9章	微波与等离子体下的无机 合成	315	10.3.3 还原高氧化态金属以制备 低氧化态金属配合物	357
第1节	微波辐射法在无机合成中 的应用	316	10.3.4 由高氧化态金属氧化低氧化态金属 以制备中间氧化态配合物	357
9.1.1	微波加热和加速反应机理	316	10.3.5 电化学方法	357
9.1.2	沸石分子筛的合成	320	10.3.6 高压氧化还原反应制备配合物	358
9.1.3	沸石分子筛的离子交换	325	第4节 固相合成方法	358
9.1.4	微波合成无机纳米材料	326	10.4.1 配体与金属化合物反应	358
9.1.5	微波辐射法在无机固相 反应中的应用	328	10.4.2 由已知配合物制备新的配合物	359
9.1.6	稀土磷酸盐发光材料的 微波合成	330	第5节 包合化合物的合成	359
9.1.7	在多孔晶体材料上无机盐的		10.5.1 层状包合物的合成	359
			10.5.2 多核过渡金属化合物和原子簇 为主体的包合物合成	360
			第6节 大环配体模板法	361
			参考文献	362

<b>第 11 章 配位聚合物的组装化学</b>	<b>364</b>	簇合物的合成	399
第 1 节 配位聚合物组装的基本原理	364	第 4 节 铁硫和钼(钨)铁硫簇合物的合成	401
11.1.1 配位聚合物的网络结构	364	12.4.1 生物体系中铁硫和钼铁硫簇合物的概况	401
11.1.2 分子设计与组装	365	12.4.2 铁硫簇合物的合成	403
第 2 节 配位聚合物的分子设计	367	12.4.3 钼(钨)铁硫簇合物的合成	405
11.2.1 单金属节点	367	12.4.4 含柠檬酸和高柠檬酸配体的钼硫簇合物的合成	409
11.2.2 金属簇节点	370	第 5 节 碳簇的合成	410
第 3 节 反应条件对产物结构的调控	374	12.5.1 碳簇的发现	410
11.3.1 温度效应	375	12.5.2 碳簇的合成	410
11.3.2 pH 效应	376	12.5.3 富勒烯笼外配合物的合成	411
11.3.3 模板法与添加剂法	378	12.5.4 富勒烯笼内金属包合物的合成	414
11.3.4 溶剂效应	379	12.5.5 杂笼富勒烯的合成	414
11.3.5 反离子效应	380	12.5.6 富勒烯聚合物	414
第 4 节 原位金属/配体反应	381	参考文献	416
11.4.1 金属的原位氧化还原	381	<b>第 13 章 金属有机化合物的合成</b>	
11.4.2 配体的原位形成	382	<b>化学</b>	<b>426</b>
参考文献	384	(一) 主族金属有机化合物	428
<b>第 12 章 簇合物的合成化学</b>	<b>387</b>	第 1 节 主族金属有机化合物的特性	428
第 1 节 引言	387	第 2 节 主族金属有机化合物的合成方法	429
第 2 节 含羰基配体簇合物的合成	389	第 3 节 碱金属有机化合物的合成	431
12.2.1 配体取代反应	389	13.3.1 锂金属有机化合物	431
12.2.2 加成反应	390	13.3.2 钠和钾金属有机化合物	433
12.2.3 缩合反应	391	第 4 节 第 II A 族和第 II B 族金属有机化合物的合成	435
12.2.4 金属交换反应	392	13.4.1 铍金属有机化合物	435
12.2.5 桥助反应	392	13.4.2 镁金属有机化合物	436
12.2.6 桥助缩合反应	394	13.4.3 Ca 和 Ba 金属有机化合物	437
12.2.7 偶然发现的反应	394	13.4.4 Zn, Cd, Hg 金属有机化合物	439
第 3 节 金属原子间具有多重键的簇合物的合成	395	第 5 节 第 III A 族金属有机化合物的合成	441
12.3.1 含金属间多重键的簇合物中的配体	395	13.5.1 铝金属有机化合物	441
12.3.2 具有金属—金属四重键的二核簇合物的合成	396	13.5.2 镓、铟和铊金属有机化合物	443
12.3.3 具有金属间多重键的四核			

第 6 节 第 IV A 族金属有机化合物 的合成 .....	445	13.10.3 过渡金属卡宾和卡拜配合物 .....	478
13.6.1 烷基卤硅烷 .....	445	13.10.4 过渡金属羰基化合物 .....	481
13.6.2 卤有机硅氧化合物 .....	447	13.10.5 烯、炔烃和芳烃过渡金属 $\pi$ 配合物 ( $\sigma, \pi$ 给电子/ $\pi$ 吸电子配体) .....	483
13.6.3 锗金属有机化合物 .....	450	13.10.6 环戊二烯( $\sigma, \pi$ 给电子/吸电子配体) 过渡金属配合物 .....	489
13.6.4 锡金属有机化合物 .....	451	参考文献 .....	494
13.6.5 铅金属有机化合物 .....	452	第 14 章 无机聚合物的合成与制备	
第 7 节 第 V A 族有机化合物的 合成 .....	453	化学 .....	505
13.7.1 有机磷化合物的分类 .....	453	第 1 节 引言 .....	505
13.7.2 有机磷化合物的结构和命名 .....	454	第 2 节 有机硅聚合物 .....	506
13.7.3 有机磷化合物的合成 .....	456	14.2.1 聚二有机基硅氧烷和聚二 有机基硅烷 .....	506
13.7.4 Wittig 试剂 .....	457	14.2.2 主链掺杂其它原子的聚硅烷 .....	507
13.7.5 APBY3OB 重排反应 .....	459	第 3 节 有机磷腈聚合物 .....	513
13.7.6 McComack 反应 .....	459	14.3.1 无机/有机杂化聚磷腈 .....	513
13.7.7 杀虫剂敌百虫的合成 .....	460	14.3.2 聚磷腈合成与材料制备 .....	514
第 8 节 第 IB 族铜(I)、银(I)、金 (I)有机化合物的合成 .....	461	14.3.3 环基聚磷腈及其制备 .....	515
13.8.1 烷基或芳基铜的合成 .....	461	参考文献 .....	526
13.8.2 烷基(或芳基)铜配合物的合成 .....	461	第 15 章 非化学计量比化合物的合成	
13.8.3 烷基(或芳基)铜锂的合成 .....	461	化学 .....	529
13.8.4 Ullman 反应 .....	464	第 1 节 引言 .....	529
13.8.5 铜乙烯配合物 .....	464	第 2 节 非化学计量比化合物和点 缺陷 .....	530
13.8.6 环戊二烯基铜(I)的卡 宾配合物 .....	466	15.2.1 点缺陷及其表示符号 .....	530
13.8.7 银烷基化合物的合成 .....	467	15.2.2 点缺陷与化学计量整比性 .....	533
13.8.8 金烷基化合物的合成 .....	469	15.2.3 缺陷缔合和簇结构 .....	534
(二) 过渡金属有机化合物 .....	470	15.2.4 离子晶体中的点缺陷 .....	535
第 9 节 18 价电子规则 .....	471	第 3 节 非化学计量比化合物的合成 .....	538
13.9.1 d 电子数与氧化价的关系 .....	472	15.3.1 非化学计量比化合物的 稳定区域 .....	538
13.9.2 配体的电荷与配位数 .....	472	15.3.2 非化学计量比化合物的合成 .....	540
13.9.3 配合物几何构型 .....	473	15.3.3 非计量比 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备 .....	547
13.9.4 Hepto 数 .....	473	第 4 节 非化学计量比化合物的 表征与测定 .....	552
第 10 节 过渡金属有机化合物的 合成 .....	473	参考文献 .....	558
13.10.1 烷基和芳基( $\sigma$ 给电子配体)过渡 金属有机化合物(M-C $\sigma$ 键) .....	473	索引 .....	561
13.10.2 烯烃和芳基( $\sigma$ 给电子/ $\pi$ 吸电子 配体)过渡金属有机化合物 .....	477		

---

# Contents

## Preface

### Chapter 1 Introduction 1

- 1.1 Some fundamental issues in inorganic synthetic chemistry ..... 2
- 1.2 Important and related literatures ..... 8
- 1.3 Frontiers in inorganic synthesis and preparative chemistry ... 11
- References ..... 16

### Chapter 2 High Temperature Synthesis and Preparation 17

- 2.1 Important types of high temperature synthetic reactions ..... 17
- 2.2 High temperature techniques—generation and measurement ..... 18
- 2.3 Solid state synthetic reactions at high temperature ..... 22
- 2.4 Preparation of rare-earth containing materials ..... 28
- 2.5 Sol-gel processes ..... 31
- 2.6 Combustion synthesis (SHS

- method) ..... 37
- 2.7 Chemical vapor transport reactions ..... 45
- 2.8 Synthesis of high temperature species in cryochemistry ..... 52
- 2.9 Electrolysis and preparation in molten salt system ..... 60
- References ..... 79

### Chapter 3 Solid State Synthesis at Room Temperature 82

- 3.1 Introduction ..... 82
- 3.2 Solid state reactions at room temperature ..... 86
- 3.3 Application of solid state reactions at room temperature in inorganic synthesis ..... 90
- 3.4 Application of solid state reactions at room temperature in industries ..... 98
- 3.5 Conclusions ..... 101
- References ..... 101

### Chapter 4 Synthesis and Separation at Low Temperature 110

- 4.1 Low temperature techniques:



generation, control and measurement .....	110	References .....	194
4.2 Vacuum techniques: generation, measurement and operating units in vacuum line .....	115	<b>Chapter 6 High Pressure Synthesis and Preparation of Inorganic Materials</b>	<b>200</b>
4.3 Gas separation at low temperature .....	125	6.1 Introduction .....	200
4.4 Synthetic reaction in liquid ammonia .....	134	6.2 Experimental methods of inorganic synthesis under high pressure .....	201
4.5 Formation of rare-gas molecules in low temperature matrices .....	136	6.3 Effects of high pressure on basic states of matters .....	213
4.6 Synthesis of volatile compounds at low temperature .....	140	6.4 Effects of high pressure on inorganic chemical reactions .....	216
4.7 Cocondensation and warmup reaction under cryogenic condition .....	144	6.5 Effects of high pressure on crystal and electronic structures of inorganic compounds .....	221
References .....	152	6.6 Major roles of high pressure method in inorganic synthesis .....	228
<b>Chapter 5 Hydrothermal and Solvothermal Synthesis</b>	<b>155</b>	6.7 Some important inorganic compounds synthesized under high pressure .....	232
5.1 Foundation of hydrothermal and solvothermal synthesis .....	155	References .....	239
5.2 Nucleation and crystal growth of hydrothermal and solvothermal system .....	162	<b>Chapter 7 Inorganic Photochemical Synthesis</b>	<b>247</b>
5.3 Hydrothermal and solvothermal synthesis of functional materials .....	164	7.1 Basic concept .....	248
5.4 Hydrothermal environment under the sea: cradle of life? .....	176	7.2 Experimental methods .....	251
5.5 Supercritical water—a novel reaction system .....	184	7.3 Photochemical synthesis .....	255
5.6 Synthesis technique of hydrothermal and solvothermal system .....	190	7.4 Conclusions .....	275
		References .....	275
		<b>Chapter 8 CVD and its Related Theories in Inorganic Synthesis and Materials Preparations</b>	<b>280</b>
		8.1 Brief history of chemical vapor deposition .....	280
		8.2 Fundamentals of chemical	