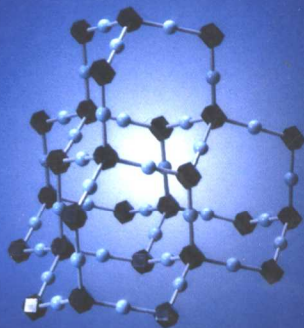


高等院校本科生
化学系列教材

无机合成化学

■ 张克立 孙聚堂 袁良杰 冯传启 编著



全国优秀出版社
武汉大学出版社

高等院校本科生化学系列教

无机合成化学

■ 张克立 孙聚堂 袁良杰 冯传启 编著



全国优秀出版社
武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机合成化学/张克立等编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2004. 10
(高等院校本科生化学系列教材)

ISBN 7-307-04365-3

I. 无… II. ①张…[等] III. 无机化学: 合成化学 IV. O611.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 090969 号

责任编辑: 谢文涛 责任校对: 王 建 版式设计: 支 笛

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷: 湖北恒吉印务有限公司

开本: 787×980 1/16 印张: 26 字数: 474 千字

版次: 2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-04365-3/O·307 定价: 36.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

美国化学科学机会调查委员会等权威机构编著的《化学中的机会》一书指出：“化学是一门满足社会需要的中心科学。”“我们要想懂得多些，就要能做得多些，所以合成是化学家的看家本领。”可以毫不夸张地说，合成化学是化学学科的核心，是化学家改造世界、创造未来最有力的手段。

合成化学的突破与新物种的出现，是推动化学学科和相邻学科发展的主要动力。因此，我国基础性研究的“九五”攻关项目和“2010”年长期规划，把“现代合成化学”与“材料制备过程中的基础研究”列为化学和材料科学的首项优先发展领域，以迎接 21 世纪的挑战。作为合成化学中极其重要的一部分，现代无机合成不仅已成为无机化学的重要分支之一，而且其内涵也大大扩充了，它不再只局限于昔日传统的合成，而是包括了制备与组装科学。目前，国际上几乎每年都有数十万种的新无机化合物和新物相被合成与制备出来，进入无机化学各相关的研究领域。因此，无机合成已迅速地成为推动无机化学及相关学科发展的重要基础。另外，随着新兴学科和高新技术的蓬勃发展，对无机材料提出了各种各样的要求，无疑，这更进一步加强了无机合成在材料科学发展和国民经济建设中的重要地位。

无机合成化学是化学和应用化学专业的一门重要的专业基础课程。在材料、能源和信息成为现代文明三大支柱的今天，随着微电子、激光、光通信、计算机和空间技术的高速发展，无机化学正进入一个日新月异的时代。作为无机化学和材料科学等学科重要分支和基础的无机合成化学，更肩负着设计新化合物和新材料、研究新的反应途径和合成方法、开发新的分离技术和组装功能材料等重要的科学使命。因此，化学家只有不断更新知识、拓展研究领域、精通现代无机合成化学所涉及到的理论与方法、把握无机合成化学的前沿课题，才能在新材料、新化合物的合成与制备领域有所建树。进入 21 世纪，人类生活水平的提高、寿命的延长和高技术的发展更需要合成化学来提供大量的新材料、新药物。需要有众多致力于化学学科研究的有识之士和中青年学者，来破解 21 世纪的化学难题，来为无机化学的发展与进步付出心血并撷取硕果。为此，在 20 世纪 90 年代中期，由张克立和彭正合合作，为化学及其相关学科高年级大学生、研究生和

进修生编写了教材《无机合成化学》。这次出版的《无机合成化学》就是在原教材的基础上,并根据近十年的使用情况,加以修改补充而成的。

我们遵循教材应具备基础性、先进性、实践性及实用性的原则,运用精选内容、突出重点、反映前沿、拓展领域等思路,处理好经典与现代、基础与前沿、理论与应用、课程体系与学科交叉等的关系,以达到简明实用、内容新颖、创新体系、提高质量的目的。

就合成方法而言,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、软化学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)。就合成对象而言,不但有典型无机材料的合成,如精细陶瓷材料的合成、纳米粉体材料的合成、非晶态材料的合成、沸石分子筛催化材料的合成等,而且有典型无机化合物的合成,如配位化合物的合成、金属有机化合物的合成、金属簇化合物的合成、非化学计量比化合物的合成、标记化合物的合成及单晶生长等。当然,新的材料设计、合成方法的改进也是无机合成化学的内容之一。本教材不但从方法的角度加以介绍,而且也从典型材料和化合物的角度予以描述。

我们尝试把无机合成方法归纳为几大类,由于学识所限,定有不妥之处。一家之言,难免一叶障目,以偏概全,恳请读者指正。

全书主要由张克立、孙聚堂编著。参加编写的有:张克立(第一章、第二章、第三章、第四章),孙聚堂(第四章 4.8 节、第六章、第七章、第九章),冯传启(第五章),袁良杰(第八章)。最后由张克立,孙聚堂统稿。

在成书过程中承蒙彭正合教授、季振平教授等的大力支持和帮助;博士生张勇、刘浩文,硕士生从长杰、周新文、占丹等阅读了部分章节的书稿并提出了宝贵的意见;本教材是在教务部、出版社的大力支持下才得以顺利出版,谢文涛、史新奎、徐方、金义理等同志都为此付出了辛勤的劳动。在此一并致以衷心的感谢。

本书可作为化学、应用化学、材料化学等学科本科生、研究生的教材,也可作为相关领域从事教学、科研人员的参考书。

鉴于无机合成化学的内容极为广泛,合成方法层出不穷,有关文献资料烟如大海,难以收罗殆尽,不妥乃至错误之处在所难免,敬请赐教。同时,对书中所引用文献资料的作者致以衷心的感谢。

编著者

2004年5月

于武昌珞珈山

目 录

前言	1
第一章 绪论	1
1.1 无机合成化学的内容	1
1.2 无机合成化学在经济建设中的作用	1
1.3 无机合成化学与高新技术的关系	2
1.4 进行无机材料合成的思想方法	3
1.5 无机合成化学的热点领域	5
1.6 无机合成化学课程的要求	9
第二章 气体和溶剂	11
2.1 气体和溶剂在合成中的作用	11
2.2 气体	11
2.2.1 气体的制备	11
2.2.2 气体的净化	12
2.2.3 气体的安全使用和储存	15
2.2.4 无水无氧实验操作	17
2.2.5 气体流量的测定和控制	19
2.3 溶剂	19
2.3.1 溶剂的主要类型	19
2.3.2 溶剂的选择	37
2.3.3 溶剂化效应	41
2.3.4 溶剂的提纯	44
2.3.5 非水溶剂在无机合成中的应用	44
思考题	47
第三章 经典合成方法	48
3.1 化学气相沉积法	48

3.1.1 热分解反应	49
3.1.2 化学合成反应	50
3.1.3 化学输运反应	54
3.2 高温合成	57
3.2.1 高温的获得和测量	58
3.2.2 高温合成反应的类型	64
3.2.3 高温固相反应	65
3.2.4 高温还原反应	66
3.3 低温合成和分离	72
3.3.1 低温的获得、测量和控制	73
3.3.2 低温合成	79
3.3.3 低温分离	85
3.4 高压合成	90
3.4.1 高压的产生和测量	91
3.4.2 高压下的无机合成	93
3.4.3 人造金刚石的高压合成	98
3.4.4 稀土复合氧化物的高压合成	102
3.5 低压合成	102
3.5.1 一般概念	102
3.5.2 真空的产生	104
3.5.3 真空测量	108
3.5.4 实验室中常用的真空装置和操作单元	111
3.5.5 低压合成	115
3.6 热熔法	124
3.6.1 电弧法	124
3.6.2 熔渣法(skull metting)	125
思考题	125
第四章 软化学和绿色合成方法	127
4.1 概述	127
4.1.1 软化学	127
4.1.2 绿色化学	128
4.1.3 绿色化学和软化学的关系	130
4.2 先驱物法	130

4.2.1 概述	130
4.2.2 应用	131
4.2.3 先驱物法的特点和局限性	132
4.3 溶胶-凝胶法	133
4.3.1 概述	133
4.3.2 溶胶-凝胶法的特点	134
4.3.3 溶胶-凝胶过程中的反应机理	134
4.3.4 制备举例	137
4.4 拓扑化学反应	138
4.4.1 拓扑化学反应的特点	138
4.4.2 脱水反应(dehydrolysis)	138
4.4.3 嵌入反应(intercalation)	138
4.4.4 离子交换反应(ion exchange)	140
4.4.5 同晶置换反应(isomorphous substitution)	141
4.4.6 分解反应(decomposition)	142
4.4.7 氧化还原反应(redox reaction)	143
4.5 低热固相反应	143
4.5.1 概述	143
4.5.2 低热固相反应机理	144
4.5.3 低热固相化学反应的规律	144
4.5.4 固相反应与液相反应的差别	146
4.5.5 低热固相反应的应用	146
4.6 水热法	148
4.6.1 概述	148
4.6.2 水热法的优势和前景	149
4.6.3 水晶的合成	150
4.6.4 金刚石的溶剂热合成	151
4.7 助熔剂法	152
4.8 流变相反应法	152
4.8.1 流变学及其研究对象	153
4.8.2 流变相反应法	157
4.8.3 用流变相反应法制备芳香酸盐发光材料	161
4.8.4 用流变相反应法制备复合氧化物	165
4.8.5 用流变相反应法制备纳米材料	169

4.8.6 用流变相反应法生长单晶	175
思考题	179
第五章 特殊合成方法	180
5.1 电化学合成	180
5.1.1 电化学的一些基本概念	180
5.1.2 含高价态元素化合物的电氧化合成	184
5.1.3 含中间价态和特殊低价态元素化合物的电还原合成	185
5.1.4 水溶液中的电沉积	185
5.1.5 熔盐电解	186
5.1.6 非水溶剂中无机化合物的电解合成	189
5.2 光化学合成	189
5.2.1 概述	189
5.2.2 光化学反应的基本原理	190
5.2.3 配位化合物的光化学合成	191
5.2.4 光化学气相沉积制备半导体薄膜	198
5.2.5 激光诱导液相表面化学反应	199
5.3 微波合成	202
5.3.1 概述	202
5.3.2 微波燃烧合成和微波烧结	202
5.3.3 微波的水热合成	204
5.3.4 微波辐射法在无机固相合成中的应用	204
5.4 自蔓延高温合成	205
5.4.1 概述	205
5.4.2 燃烧反应和燃烧三要素	206
5.4.3 燃烧反应温度的估算	207
5.4.4 SHS在无机合成中的应用	208
5.5 生物合成法	211
5.5.1 一氧化氮(NO)的合成	211
5.5.2 标记化合物的合成	213
思考题	214
第六章 极端条件下的合成化学	216
6.1 超高温超高压合成	216

6.2 等离子体化学合成	217
6.2.1 等离子体的一般概念	217
6.2.2 热等离子体和冷等离子体的获得	218
6.2.3 等离子体在合成化学中的应用	220
6.2.4 等离子体化学气相沉积	223
6.3 溅射合成法	226
6.3.1 溅射合成的特点和装置	226
6.3.2 钽铁氧化物薄膜的溅射合成	227
6.3.3 PTC 电子陶瓷薄膜的溅射合成	228
6.3.4 SnO ₂ 气敏薄膜的溅射合成	228
6.4 离子束合成法	229
6.4.1 离子束合成技术	229
6.4.2 非晶态合金薄膜	230
6.4.3 非晶态复合氧化物薄膜	230
6.5 激光物理气相沉积法	231
6.6 失重合成	231
思考题	231
第七章 单晶生长	234
7.1 从溶液中生长晶体	234
7.1.1 降温法	234
7.1.2 流动法(温差法)	236
7.1.3 蒸发法	237
7.1.4 凝胶法	239
7.1.5 电解溶剂法	241
7.2 水热法生长晶体	241
7.2.1 水热法晶体生长技术	242
7.2.2 人造水晶的水热合成	244
7.2.3 红宝石的水热合成	249
7.2.4 沸石单晶的合成	251
7.2.5 其他晶体的水热合成	252
7.3 从熔体中生长晶体	253
7.3.1 熔体生长过程的特点	254
7.3.2 熔体生长的方法	255

7.3.3 提拉法	256
7.3.4 坩埚移动法	257
7.3.5 区熔法	258
7.3.6 助熔剂法	259
7.3.7 焰熔法	264
7.4 高温固相生长	266
7.4.1 再结晶法	266
7.4.2 多形体相变	267
7.5 流变相反应法	268
7.5.1 双核苯甲酸铜晶体的制备	268
7.5.2 噻吩羧酸铜晶体的制备	270
思考题	273
第八章 典型无机材料的合成	274
8.1 精细陶瓷材料的合成	274
8.1.1 概述	274
8.1.2 精细陶瓷原粉的化学合成	275
8.1.3 精细陶瓷的成型	279
8.1.4 精细陶瓷的烧结	283
8.2 纳米粉体材料的合成	294
8.2.1 引言	294
8.2.2 纳米粒子的基本理论	294
8.2.3 纳米粒子的特性	296
8.2.4 纳米粒子的制备	300
8.3 非晶态材料的合成	301
8.3.1 概述	301
8.3.2 非晶态材料的结构特征	302
8.3.3 非晶态材料的制备	302
8.4 沸石分子筛催化材料的合成	304
8.5 色心晶体的合成	307
8.5.1 色心的含义及类型	307
8.5.2 色心的制备	310
思考题	312

第九章 典型无机化合物的合成化学	313
9.1 配位化合物的合成	313
9.1.1 直接配位反应法	313
9.1.2 组分交换反应法	318
9.1.3 元件组装反应法	324
9.1.4 氧化还原反应法	328
9.2 有机金属化合物的合成	331
9.2.1 有机金属化学基础知识	332
9.2.2 羰基化合物	338
9.2.3 烯烃和炔烃配合物	343
9.2.4 夹心配合物	346
9.3 金属簇合物的合成	351
9.3.1 双核簇合物	352
9.3.2 三核簇合物	353
9.3.3 四核和六核簇合物	355
9.3.4 羰基金属簇合物	357
9.3.5 金属-硫原子簇化合物	358
9.3.6 硼笼簇合物	361
9.4 非化学计量比化合物的合成	371
9.4.1 高温固相反应合成	371
9.4.2 掺杂合成	374
9.4.3 钛酸钡铁电体	375
9.4.4 钛的氧化物体系	376
9.4.5 稳定化氧化锆	377
9.5 标记化合物的合成	378
9.5.1 同位素交换法	378
9.5.2 反冲标记法	379
9.5.3 辐射法及核化学法	380
9.5.4 几种典型的标记化合物	381
习题	390
参考文献	392

第一章 绪 论

1.1 无机合成化学的内容

无机合成化学是无机化学的重要分支之一。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的部分,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,由于先进实验技术的引入,加之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,以至发展到正在兴起的定向设计合成和组合合成。因而,目前无机合成化学涉及的范围日益广泛,而且与其他学科领域间的关系也日益密切。

就合成方法而言,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。软化学和绿色合成方法的引入是本教材的特色之一。

就合成对象而言,有典型无机化合物的合成、典型无机材料的合成等。

当然,新材料的设计、合成方法的改进也是无机合成化学的内容之一。

无机合成化学的内容如此广泛,以致在一本教材中包罗万象是不可能的。本教材选择其常用的、重要的合成方法加以介绍,并尽量介绍近年来合成化学的新成果、新进展。鉴于此,我们不但从方法的角度加以介绍,而且也从典型化合物和典型材料的角度来描述,这是本教材的特色之二。

1.2 无机合成化学在经济建设中的作用

众所周知,金刚石是已知的最硬物质。因其具有优异的力学、热学、光学和

化学等性质,故在石油开采、地质钻探、机械加工以及国防工业中有着重要的应用,通常人们称之为重要的战略物资。天然金刚石资源稀少,开采困难,因此发展人造金刚石工业受到各国的极大重视。事实上,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,而人造金刚石正是由无机合成中的高压高温合成制得的。

无机合成化学与国民经济的发展息息相关,并且在国民经济中占有重要的地位。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,基础设施建设中使用的水泥、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,在整个经济建设中起着重要的作用。

总之,化学是一门中心科学,它与社会多方面的需要有关。为全人类提供食物、衣服和住房,为日益减少和稀缺材料提供代用品,征服疾病改善健康,增强国防,以及控制和保护我们的环境,都得依赖合成化学作为强有力的助手。从科学发展的角度来看,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。因此可以不无夸张地说,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,它在国民经济中起着举足轻重的作用。

1.3 无机合成化学与高新技术的关系

任何事物的发展都不是孤立的,它要受社会发展的制约和推动。无机合成化学也是如此。在化学发展史上,人们很早就开展了无机合成工作,古代的炼丹术就是一个著名的例子。原子分子学说建立之后,为了研究各种元素的物理化学性质,人们制备出了大量的化合物。19世纪,化学家们对无机化合物的性质及其制备方法积累了大量有用的资料。到了20世纪,特别是20世纪40年代之后,由于新兴工业技术部门对各种特殊性能的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;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;光纤通信和超导科学的新成就又给制造超纯物质提出了新要求;宇宙航行、人造地球卫星要求高能燃料和耐高温材料;纳米技术的出现又提出了合成超微细材料的新任务。这些不仅需要在实验室中解决某些特殊的无机材料的合成或分离方法,而且要求能实现大规模的工业化生产,这就使无机合成化学发展成为材料科学中的一个重要组成部分。同时也不难看出无机合成化学

与高新技术的密切关系。

1.4 进行无机材料合成的思想方法

随着科学技术的发展,人们可以用计算机进行材料设计,以至发展到正在兴起的定向设计和组合化学。然而,怎样进行无机固体材料的合成似乎没有统一的途径,更没有固定的模式。这不仅仅因为所需要的无机固体材料种类繁多,千差万别,合成的方法也不一样,而且也因为所采用的体系五花八门,大不相同,但人们在长期进行无机固体材料合成的实践中确实逐渐积累了丰富的经验,形成了一些进行无机固体材料合成的思想方法。这些思想方法指导着人们的合成实验,使人们越来越多地发现和发展了新的固体化合物以及新的合成方法,逐步地朝无机固体材料的设计合成迈进。

(1) 开拓新的合成方法 合成化学总是处于发展的前沿,创造新的合成反应一直是化学界的热点。多年来不少诺贝尔化学奖就授予了合成化学家。最近20年《科学论文引用索引》(SCI)引用次数最多的50名化学家中约有1/3是从事合成化学研究的。开拓新的合成方法是化学家们长期不懈地努力和追求的目标,因为固体材料合成的最终目的是为了应用。应用就涉及降低成本的问题,要降低成本,合成方法的简化和优化势必成为捷径。正因如此,新的合成方法不断涌现,最近常见诸于文献资料中的“低热固相反应”、“溶剂热反应”、“微波化学反应”、“流变相反应”、“软化学”等都是这方面的反映。从制陶法到先驱物法以及溶胶-凝胶法的发展都是这方面的典型例子。

(2) 元素的掺杂和置换 在元素周期表中,纵向有族,横向有周期,每族每周期的元素性质既有其普遍的规律性,又有其个性。这就必然会产生系列的化合物。事实上,每种系列化合物的合成都是通过元素的置换或替代而扩展的。人们往往通过改变组成或组成元素种类来制备出系列化合物,并以此来研究结构-性质的关系以及这种关系随组成和组成元素的变化。例如,众多的系列复合金属氧化物、含有不同杂质原子的沸石分子筛以及其他的金属间化合物等就是这样得到合成和发展的。采用掺杂和置换的手段进行无机固体材料的合成可以获得两个重要的结果:①扩展了结构-性质关系,使人们对这种关系有了更加系统和深入的认识。②产生了众多的新型结构。这种新型结构的产生往往是由代替原有主体元素的其他元素即杂质原子的物理化学性质决定的。不同的元素在电子性质上的差别往往导致占据不同的晶格位置、具有不同的配位环境,使构成结构的构成单元种类增加,产生新的结构。

(3) 突破体系 “山穷水复疑无路,柳暗花明又一村”。突破原有体系跨入

新体系往往会使无机固体材料的合成得到更大的发展。这可以从下面两个例子加以说明。第一个例子是人造金刚石的合成。早期人们对金刚石的合成采用的是高温高压法,把层状结构的石墨通过高温高压制成三维骨架的金刚石结构。这种合成已经实现了工业化。但近年来人们突破了这种高温高压合成金刚石的体系,走出了一条完全不同的途径——运用低压化学气相沉积的方法进行人造金刚石的合成。这种体系变化,不但合成出了金刚石,而且还合成了新颖的类金刚石碳氢化合物,从而开辟了固体材料合成的一个新领域。更令人惊喜的是,最近钱逸泰等人采用一种全新的还原热解催化合成(reduction pyrolysis catalysis)化学路线,即通过改进的武慈(Wurtz)反应,用 CCl_4 为碳源(sp^3),过量的金属钠为反应剂及熔剂,以Ni-Co-Mn合金为催化剂,在高压釜中,700°C条件下合成金刚石。在概念上这种方法简单而优美,它显示有很大的应用潜力,可以在大幅度降低温度的条件下合成有用的新材料。另一个例子是近年来得到大发展的高温超导材料的合成。早期的超导合成研究主要集中在除单质Hg, Pb外的像 V_3Si , NbO, NbN, Nb-Al-Ge, Nb, Sn等一些合金体系中,致使超导体的研究发展缓慢,但当1986年从这种体系中完全跳出来,跨进La-Ba-Cu-O体系后,超导的转变温度一下子提高了近100K或更高,从而使超导材料的研究有了突飞猛进的发展。

(4) 体系杂化 优势互补,相得益彰。多种体系的结合已成为制备无机固体材料的重要途径。两种体系的结合不仅在无机合成领域如有机金属配合物以及金属原子簇的合成中起着重要的作用,使其成为无机化学的一个重要新兴领域,而且在通常的无机固体材料合成中起着相当重要的作用。正是这种不同合成体系的结合才使众多的新型结构的固体材料不断涌现。众所周知的沸石分子筛催化材料就是在无机体系与有机体系结合的新型体系中合成出来的,它合成出了众多的具有新型孔性结构的工业用重要催化材料如ZSM-5以及其他的系列。这种新型催化材料的开发与在甲醇到汽油的一步反应转化中的应用,为新能源的开发以及解决能源危机起着不可估量的作用。大量的其他多孔性材料如磷酸铝和磷酸硅分子筛的合成也是在这种无机和有机的混合体系中创造出来的。

(5) 学科交叉 学科交叉和渗透在现代高新技术领域中愈来愈显示出其重要性和必然性来。将其他领域里的研究成果用于无机固体材料的合成是人们从事设计合成的尝试。其他领域的研究成果往往给无机固体材料合成化学家提供着新的思想和新的合成途径,使更多的新型结构的材料不断涌现。其突出的例子之一是,结构研究方面的成果应用于无机固体材料的合成。例如,通过对过渡金属的硫族化合物的结构研究,人们总结了其中的过渡金属元素的最佳的配位多面体情况,通过合理地组合不同种类的配位多面体,人们进行了设计合成,结

果得到了一些新颖结构类型的硫族系列化合物。还有其他的例子,如利用元素的氧化还原性质有目的地合成具有特殊结构的过渡金属复合氧化物;利用硅酸盐胶体溶液化学获得的有关硅酸根聚合状态及其分布的知识进行分子筛设计合成,有时就固体本身的性质如相变性质也能用来进行无机固体材料的合成。

总之,各学科的相互渗透越来越多地反映在无机材料的合成之中,为无机合成提供着新的思想和方法。

1.5 无机合成化学的热点领域

随着特殊条件下和软化学合成反应与技术的研究,以及计算合成化学和组合化学研究的逐步开展,必然涉及到对一系列相关的理论问题的深入研究。例如,在极端条件下,合成反应的热力学与反应动力学;在高温固相合成中的高温界面反应动力学;在温和条件下,溶胶-凝胶过程的无机缩聚理论,低热固相反应机理,流变相反应动力学,微波合成的机制,纳米材料合成的原理;以及一系列与建立合成化学数学模型有关的基础理论问题等等。除此之外,以下各点也是合成化学的热点领域。

1. 特种结构无机材料的制备

随着高新技术研究开发的发展与企业化不断提高的需求,功能无机化合物或无机材料的制备、合成以及相关技术路线与规律的研究,愈来愈显示出其重要性。因为所有具有特定性能的无机物都有其本身固有的结构与组成。如以缺陷为例,由于物质的很多性质与晶体内的有关缺陷存在相关联,因而非计量化合物中各类结构缺陷的制备以及相关制备规律与测定方法的研究,是目前无机合成化学的一个前沿课题。如各类型的复合氧化物之所以成为具有广泛功能材料的基体,除去由于其具有多种可供调变的组分因素之外,可形成多种类型的结构缺陷是其重要的原因。除此之外还有特定结构与化学属性的表面与界面的制备;层状化合物与其特定的多型体(polytypes);各类层间嵌插(intercalation)结构与特定结构链状无机物的制备;混价无机物和配合物低维固体与其他特定结构的配合物或簇合物,以及近期发展蓬勃的分子基材料和具有特种孔道结构的微孔晶体,中孔或多孔材料的合成与制备等等。上述个别具体物质的制备和合成虽时有报道,但只是引用了某些反应的特殊性或特种技术巧妙的制备而得的。然而真正值得注意的是必须研究其合成制备规律以及相关的合成技术,使之系统化、理念化,从而促进材料产业与材料科学的迅速发展。

2. 软化学和绿色合成方法

软化学是相对于硬化学而言的。它是指在较温和条件下实现的化学反应过