

现代无机合成

刘祖武 编著

化学工业出版社

现代无机合成

刘祖武 编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

现代无机合成 / 刘祖武编著. — 北京: 化学工业出版社,
1999. 1
ISBN 7-5025-1833-9

I. 现… I. 刘… III. 无机化合物-合成 N. TQ110.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 34627 号

现代无机合成

刘祖武 编著

责任编辑: 周伟斌 马 磊

责任校对: 王 琳

封面设计: 田彦文

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市朝阳区东华印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14½ 字数 357 千字

1999 年 1 月第 1 版 1999 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-1833-9/TQ·959

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

由于现代科学技术的迅速发展,给无机结构材料和特种功能材料提出了广泛的需求,对科学工作者来说,这既是一种压力,也是一种催人奋进的强大动力,推动着无机合成研究不断深入。随着量子力学、波谱学、电子测试技术的快速发展以及各前沿学科的相互渗透,近二三十年来,在无机合成领域取得了一系列令世人瞩目的重大成果,如液氮温区以上高温超导体的制取;以 C_{60} 为代表的碳笼原子簇化合物的发现;超硬材料(金刚石、SiC 等)的工业化、商品化;以生物固氮模拟为先导而开展的许多大环配合物的制备;稀土无机发光材料、无机高分子材料、贵金属铂系抗癌药物的合成以及特种功能陶瓷在尖端技术领域所起的巨大作用,使我们感到,无机材料、无机合成技术正在以一种崭新的面貌,出现在我们的面前,而且必将对 21 世纪人类科学技术的发展产生重大的影响。然而,目前在无机化学方面的教科书中却很少反映这一日新月异巨大变化,内容上显得陈旧,因而导致读者对这些内容知之甚少,脱离时代发展的前沿较远。为了弥补教学内容上这方面的不足,在多年从事无机合成教学的基础上,查阅了有关资料,并结合自己的科研工作,编写了《现代无机合成》一书,以求将现代无机合成中一些主要领域发展的历史概况、合成原理、工艺路线及其应用情况作一简要介绍,为读者了解现代无机合成的进展和进一步深造提供一些必要的基础知识。在叙述上力求理论紧密联系实践;在内容上,力求反映现代无机合成的前沿水平。每一章后面拟定了一些思考题,并提供了部分参考读物,因此,它既可作为教材、参考书,也具有一定的资料价值。

在编写本书的过程中,正在清华大学材料科学与工程系攻读博士学位的刘希先生参加了全书的构思、选材的讨论,对第九章“特种功能陶瓷”的编写、修改、补充提供了较大的帮助;长沙矿冶研究院研究员彭获田先生,长期从事超导材料研究、发表论文 40 余篇,曾获国家发明三等奖,邀请他结合自己的科研工作,为本书编写了第八章“高温超导体的合成”,然后由编者统稿、审定;矿冶研究院谢光灼高级工程师,我校应化系杨立新副教授提供了部分资料,湘潭大学教材委员会将该书列入了“九五”出版计划,并赞助了一定数额的经费。由于得到以上各方面的大力支持与帮助,才使本书得以顺利出版。在此,谨向他们表示诚挚的谢意!

因资料收集不够全、加上编者的学识水平有限,书中肯定还会存在这样或那样的问题,恭请读者批评指正。

编 者

1998 年 7 月于湘潭大学

内 容 提 要

近二三十年来，随着科学技术的不断发展，某些特种合成技术的引入和各前沿学科的相互渗透，使无机合成学科取得了快速的发展。作者结合自身长期从事教学、科研的实践，用简洁的文字介绍了现代无机合成正在不断发展的 π 酸配合物、原子簇化合物、铂系抗癌药物、固体无机发光材料、人造金刚石、以 C_{60} 为代表的碳笼原子簇、高温超导体以及特种功能陶瓷的发展概况、性能、结构和合成方法，为读者了解现代无机合成的进展提供了许多丰富而必要的基础知识。

本书可作为高等学校化学、材料、化工专业及相关学科高年级学生和研究生专业基础课教材或参考书，也可作为从事化学、化工、材料专业的教师及工程技术人员的参考读物。

目 录

第一章 绪 论

1.1. 无机合成的发展简史及其重要作用	1
1.2. 无机合成与无机新材料	1
1.3. 教材的组织与学习方法	5
1.4. 无机合成研究的一般程序与步骤	6
1.5. 无机合成化学的文献及其评述	8
思考题	9
课外参考读物	10

第二章 无机合成的基础知识

2.1. 溶剂的作用与分类	11
2.2. 超酸和超酸溶剂	13
2.3. 溶剂的选择	14
2.4. 溶剂的提纯	17
2.5. 气体的净化与分离	21
2.5.1. 实验室中气体的来源	21
2.5.2. 气体的净化	22
2.5.3. 沸石分子筛对气体的吸附与分离	24
2.6. 试剂的等级及危险品的管理方法	25
2.6.1. 化学试剂的等级标准	25
2.6.2. 我国化学试剂的等级标准	25
2.6.3. 危险品的管理办法	26
2.7. 真空的基本概念和获得真空的方法	27
2.7.1. 真空的基本概念	27
2.7.2. 真空的获得	27
2.8. 真空的测量	30
2.9. 高温的获得及测量	31
2.9.1. 获得高温的方法	31
2.9.2. 高温测量	34
2.10. 低温的获得与测量	38
2.10.1. 低温源	38
2.10.2. 低温的测量与控制	38
思考题	40
课外参考读物	41

第三章 几类新型配位化合物的合成原理及制备方法

3.1. 利用取代反应制备配合物	42
------------------------	----

3.1.1. 在水溶液中的取代反应	42
3.1.2. 在非水溶剂中的取代反应	43
3.1.3. 固体配合物的热分解	43
3.1.4. 利用氧化还原反应来制备配合物	44
3.2. π 酸配合物的合成	44
3.2.1. 18电子规则	45
3.2.2. 羰基配合物的成键特征	46
3.2.3. 羰基配合物的合成方法	48
3.2.4. 羰基配合物的性质和应用	51
3.3. 分子氮配合物	52
3.3.1. 氮分子结构的特点	52
3.3.2. 氮分子与金属的成键	53
3.3.3. 氮分子的活化及活化途径	54
3.3.4. 配位氮分子的还原反应——化学模拟生物固氮	55
3.3.5. 分子氮配合物的合成	56
3.4. 金属夹心配合物的制备	58
3.4.1. 二茂铁的性能、结构与成键	58
3.4.2. 金属夹心式化合物的合成反应	60
3.4.3. 夹心式化合物合成方法举例——二茂铁的制备	61
3.5. 大环配合物的模板合成	62
3.5.1. 模板效应和模板反应	62
3.5.2. 模板反应的分类	63
3.5.3. 大环配合物的模板合成方法	64
3.6. 金属簇状化合物的合成	67
3.6.1. 金属簇状化合物的特征	67
3.6.2. 金属簇状化合物的分类	68
3.6.3. 金属簇状化合物的合成	71
思考题	73
课外参考读物	73

第四章 铂系抗癌药物的合成与反位效应

4.1. 历史沿革	75
4.2. 配合物取代反应的基本概念	76
4.2.1. 活性与惰性配合物	76
4.2.2. 亲核取代反应的D、A和I机理	76
4.2.3. 过渡态理论	78
4.3. 平面正方形配合物的取代反应	78

4.3.1. 一般机理	78
4.3.2. 反位效应	79
4.4. 顺铂及其类似化合物的合成	81
4.4.1. 顺铂的合成	81
4.4.2. 碳铂(carboplatin)	82
4.4.3. 铂蓝(platinum blue)	82
4.5. 顺铂的抗癌机理	84
4.6. 合成顺铂类抗癌药物的某些规律	87
课外参考读物	88

第五章 固体无机发光材料

5.1. 发光材料的发展概况和基本概念	89
5.2. 固体中的缺陷及其类化学平衡	90
5.2.1. 理想晶体与缺陷晶体	90
5.2.2. 缺陷的分类	91
5.2.3. 缺陷的表示符号	92
5.2.4. 缺陷的几个基本概念	93
5.2.5. 缺陷的类化学平衡	95
5.2.6. 非整比化合物	96
5.3. 固体中杂质的扩散	96
5.4. 固相反应	98
5.5. 晶体的发光	99
5.5.1. 发光中心	99
5.5.2. 位形坐标图及其应用	100
5.6. 制备发光材料的基本过程	102
5.6.1. 对原料纯度的高要求	102
5.6.2. 配料	103
5.6.3. 灼烧	104
5.6.4. 后处理	105
5.7. 灯用卤磷酸钙荧光粉的制备	106
5.8. 彩色电视三基色稀土荧光粉的制备及其发光性能	108
5.8.1. 红粉的制备	108
5.8.2. 绿粉的制备	110
5.8.3. 蓝粉的制备	111
5.9. RGB和XYZ表色系统	111
5.9.1. RGB表色系统	112
5.9.2. XYZ表色系统	113
5.9.3. 从色坐标图求色温	116
5.10. 发光材料的应用及其开发前景	117
5.10.1. 荧光灯生产中的涂管工艺	117
5.10.2. 植物吸收光谱的发光模拟	119
思考题	120
课外参考读物	121

第六章 金刚石的人工合成

6.1. 自然界中碳素的存在形式及其键合情况	122
6.1.1. 碳的原子结构	122
6.1.2. 石墨及其结构	122
6.1.3. 金刚石及其结构	123
6.1.4. 碳笼原子簇	123
6.2. 金刚石的人工合成原理	124
6.2.1. 石墨转化为金刚石的热力学分析	124
6.2.2. 碳的相图	125
6.2.3. 人造金刚石的生成机理	126
6.3. 人造金刚石的制备方法	129
6.3.1. 静态超高压高温法	130
6.3.2. 动压法合成金刚石	134
6.3.3. 低压法合成金刚石	135
6.4. 人造金刚石的提纯、筛选与检测	138
思考题	141
课外参考读物	141

第七章 碳笼原子簇的合成及其应用前景

7.1. C ₆₀ 的发现及其命名	142
7.1.1. C ₆₀ 的发现过程	142
7.1.2. C ₆₀ 的命名	143
7.2. C ₆₀ 的合成方法	143
7.2.1. 电弧放电法	144
7.2.2. 苯火焰燃烧法	144
7.2.3. 高频加热蒸发石墨法	144
7.3. C ₆₀ 的分离与提纯	145
7.3.1. C ₆₀ 在不同有机溶剂中溶解度的比较	145
7.3.2. 目前C ₆₀ 常用的分离提纯方法	145
7.4. C ₆₀ 的结构特征及物理性质	147
7.4.1. C ₆₀ 的结构特征	147
7.4.2. C ₆₀ 和C ₇₀ 波谱的比较	148
7.4.3. C ₆₀ 及其衍生物的超导性	150
7.4.4. C ₆₀ 的光学性质	151
7.5. C ₆₀ 的化学性质	152
7.5.1. C ₆₀ 和金属的反应	152
7.5.2. C ₆₀ 的氧化还原反应	153
7.5.3. C ₆₀ 与自由基反应	153
7.5.4. C ₆₀ 的加成反应	153
7.5.5. C ₆₀ 的聚合反应	154
7.6. C ₆₀ 的应用前景	155

思考题	156
课外参考读物	156

第八章 高温超导体的合成

8.1. 超导电性的发现及其发展概况	157
8.1.1. 超导电性的发现	157
8.1.2. 高临界温度的探索	157
8.1.3. 高温超导体中是否还存在“磁电壁全”问题	158
8.2. 超导电性的一些基本特性	159
8.2.1. 零电阻现象	159
8.2.2. 迈斯纳效应	159
8.2.3. 临界磁场	160
8.3. 超导电性的形成机理	161
8.4. 两种类型的超导体	162
8.5. 钉扎	163
8.6. 氧化超导体的结构特征	164
8.6.1. Y-Ba-Cu-O 型	164
8.6.2. Bi-Sr-Ca-Cu-O 型	165
8.6.3. Tl-Ba-Ca-Cu-O 型	165
8.7. 氧化物陶瓷高温超导体的合成	167
8.7.1. 块状超导体的合成	167
8.7.1.1. 烧结法合成 YBCO	167
8.7.1.2. Bi 系超导体的制备	169
8.7.1.3. 铊系超导体的合成	172
8.7.1.4. Hg-Ba-Ca-Cu-O[$\text{Hg-12}(n-1)n$] 超导体的制备	175
8.7.2. 高温超导体的成材	177
8.7.2.1. YBCO 的成材	177
8.7.2.2. PIT 法制备 Bi-2223 带	180
8.7.2.3. Tl 系超导体的成材	183
8.7.3. 高温超导薄膜制备工艺	186
8.8. 临界温度和临界电流的检测	188
8.8.1. 临界温度的测量	188
8.8.2. 临界电流的测量	189
8.9. 超导电技术的应用	190
8.9.1. 超导强电应用	190
8.9.2. 超导弱电应用	192
思考题	192
课外参考读物	193

第九章 特种功能陶瓷

9.1. 传统陶瓷与特种功能陶瓷的定义及其发展趋势	194
9.2. 特种功能陶瓷粉体的一般制备方法	195
9.2.1. 特种功能陶瓷粉体对原料的特殊要求	195
9.2.2. 机械粉碎法制备特种功能陶瓷粉体	196
9.2.3. 合成法制备特种功能陶瓷粉体	199
9.2.3.1. 固相法制备粉体	199
9.2.3.2. 液相法制备微粉	200
9.2.3.3. 气相法制备微粉	203
9.2.3.4. 激光法制备超微粉	203
9.3. 特种功能陶瓷的成型方法	204
9.3.1. 粉料的计算与配制	204
9.3.1.1. 粉料的计算	204
9.3.1.2. 粉料的制备	206
9.3.2. 粉料的塑化与造粒	207
9.3.2.1. 粉料的塑化	207
9.3.2.2. 粉料的造粒	207
9.3.3. 特种功能陶瓷的成型	208
9.3.3.1. 注浆成型法	208
9.3.3.2. 塑法成型	209
9.3.3.3. 模压成型	210
9.3.3.4. 等静压成型	210
9.3.3.5. 带式成型法	211
9.4. 特种功能陶瓷的烧结	211
9.4.1. 烧结的动力	212
9.4.2. 烧结过程中的物质传递	212
9.4.3. 陶瓷的显微结构	213
9.4.4. 特种功能陶瓷的烧结方法	214
9.5. 特种功能陶瓷体的制备举例	216
9.5.1. 透明氧化铝陶瓷的制备	216
9.5.2. 金属陶瓷的制备	218
9.5.3. 铅系复合钙钛矿型弛豫铁电体的制备	220
9.5.4. Si_3N_4 陶瓷刀具的制备	221
思考题	222
课外参考读物	222

第一章 绪 论

1.1. 无机合成的发展简史及其重要作用

无机合成是无机化学的一个重要分支，是无机化学发展的一个前沿阵地。早在公元二世纪(东汉)，我国魏伯阳就著有《周易参同契》，这是世界上现存最古老的炼丹文献。我们的祖先，早在公元七世纪(唐代)就发明了火药，“以硫磺、雄黄合硝石，并密烧之。焰起、面及屋宇者。”这是我国古代无机合成领域取得的伟大成就之一，对当时社会的进步乃至今天社会的文明仍在起着巨大的推动作用。

纵观整个人类历史，从石器、陶器、铜器、铁器时代逐步进入现代社会，都是采用无机材料作为划分时代的标志，可见无机合成在人类社会发展的历史进程中所起的作用是多么巨大。

无机化学在化学学科中是出现最早的二级学科，因此研究得较充分，再加上在它的前沿阵地上不断分支，如有机化学、分析化学、物理化学等，都是从无机化学中分离出去的，而留给无机化学“母体”本身的地盘不断缩小，似乎就只留下元素化学、配位化学、无机结构化学和无机合成等三级学科，显得有些“年迈力衰，发展缓慢”。但近几十年来，由于近代科学技术的迅速发展，向某些无机结构材料和功能结构材料提出了一些特殊严格的要求，使无机合成的研究工作比过去任何时候都变得困难和复杂。值得庆幸的是随着近代量子力学、波谱学及电子测试技术的快速发展与各学科的相互渗透，使无机化学带来了可喜的复兴，也给无机合成的研究注入了新的青春活力，并取得了一系列重大的研究成果。

在 20 世纪五六十年代，无机化学最活跃的领域要算配位化学。氮分子金属配合物的发展，使人类大气固氮的研究向前跨进了一大步。伦敦皇家学院的 Wilkinsen 教授和慕尼黑的 Fisher 教授由于他们推动了环戊二烯基金属即所谓夹心式化合物的研究而获得了 1973 年的诺贝尔化学奖。红宝石等激光晶体材料的研制成功，使激光在工业、医学、通讯、军事、电子技术等重要领域发挥了重要的作用，可以说使人类步入了激光时代。

近年来，以 C_{60} 为代表的碳原子簇化合物的发现，使碳化学的研究进入了一个崭新的阶段。制得 $YBaCuO$ 等一系列高温超导陶瓷材料，其零电阻温度已达到 130K 的高温，并在积极探寻常温超导材料。这些进展都是无机合成在当代所取得的重大进展，这一切必将对 21 世纪人类科学技术的发展产生重大的影响。

1.2. 无机合成与无机新材料

近代无机合成的主要任务是提供高新技术发展所要求的日益增多的新型无机材料。因此，近代无机合成亦可称为近代无机材料合成。

无机材料多是兼有离子键和共价键的晶体结构，故它们一般具有硬度大、热稳定性好和强度高、抗化学腐蚀、对电的绝缘性好等优良性质，唯一不足的地方是质地脆。由于科学技术的飞速发展，要求无机合成化学家提供更多更好的无机新型材料。

无机材料与金属材料 and 有机材料相比，它们各有特色。列如表 1-1。

1107708

表 1-1 各类材料优缺点的比较

材 料	优 点	缺 点
金属	富于展性和延性，并可热处理改性	生锈
有机高分子	密度小，耐腐蚀、绝缘性良好，易于加工成型	易燃；强度、耐磨性和使用寿命较差
无机材料	硬度大、强度高、抗化学腐蚀、绝缘性良好	质脆

新型无机材料，欧美和日本各国称为“新型陶瓷”(New Ceramics)或“精细陶瓷”(Fine Ceramics)，而俄国人则笼统地称作“无机材料”。最近又有人称之为先进无机材料(Advanced Inorganic Material)。新型无机材料在发展的进程中，其范围自然不能只限于陶瓷材料，而是与新技术发展的需要和科学技术进步的程度紧密相关且相互促进提高。表 1-2 列出了某些典型的功能无机材料的概括。F. Engels 曾指出：“社会一旦技术上的需要，则这种需要就会比十所大学更能把科学推向前进。”为了说明近代科学技术的发展对新型无机材料不断提出新的要求和无机材料对发展新技术的重要性，以及无机合成技术的作用，让我们纵观一下正在发展中的一些科学技术与无机材料发展的相互关系。

表 1-2 功能无机材料的组成、状态及应用举例

类别	功能	材料和状态	应用元件	应用装置
A 电 磁 功 能 材 料	A-1 高绝缘性	Al ₂ O ₃ (高纯度致密烧结构、薄板状单晶体)	集成电路底板	集成电路
		BeO(高纯度致密烧结构)	散热性绝缘底板	集成电路
		C(高纯度单晶体)	散热性绝缘底板	集成电路
	A-2 介电性	BaTiO ₃ (高纯度致密烧结构、单晶体) Bi ₂ O ₃ ·3SnO ₂ (高纯度致密烧结构)	电容量电容器 高容量电容器	电子电路 电子电路
	A-3 压电性 (压电效应)	水晶、ADP(单晶体)等 ZnO(定向性薄膜) BiO ₂ (单晶体薄板)	振子、点火元件、滤波器 压电变压器、表面弹性波滞后 元件振子、拾音器、扩音器等	超声波元件、电子电 路声纳、钟表
	A-4 热电性 (热电效应)	Pb(Zr _x , Ti _{1-x})O ₃ (极化处理致密烧 结构) LiTaO ₃ , 过渡金属氧化物等	红外线传感元件、热敏电阻、 热释电等	
	A-5 强感应性	(1-x)Pb(Zr _x , Ti _{1-x})O ₃ + (x) La ₂ O ₃ (致密透光性烧结构)	图像存储元件、电光学、偏振 光元件	
A-6 软磁性 磁-光效应	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄ (致密烧结构，晶界 控制) γ-Fe ₂ O ₃ (针状粉末) Si, Ge, InAs, InSb(单晶体)	存储运算元件、磁芯 磁带 磁阻元件、霍尔元件、磁二极 管	电子计算机、变压器 磁带录音机	
磁-光效应	MnBi, ReFeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (单晶体薄 膜)	磁泡元件、磁膜存储器	记录、存储器	
B 强度功 能材料	B-1	Si ₃ N ₄ , SiC(致密烧结构)	涡轮叶片	汽车发动机

续表

类别	功能	材料和状态	应用元件	应用装置
C 光学功能材料	C-1 荧光性	$Y_2O_3 \cdot Eu$ (粉状体)	荧光体	彩色电视显像管
	C-2 透光性	Al_2O_3 (透光性致密烧结合体)	耐热、耐蚀、透光性、半导体性	高压钠蒸汽灯、防雾障玻璃
	C-3 偏振光性	SnO_2 (涂布膜) PLZT (参阅 A-5)	可视透光性	太阳能聚光器
	C-4 光反射性	TiN (金属光泽表面)	耐热性金属特性	省能型窗玻璃
	C-5 红外线反射性	SnO_2 (涂布膜)	可视透光红外线	
	C-6 光学效应	红宝石、YAG 等 (单晶体)	固体激光器	光通讯电缆、摄胃镜
	C-7 导光性 电-光效应	SiO_2 (高纯度纤维) ZnO 、 ZnS 、 $GaAs$ 、 GaP 、 GaN $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$	光导纤维 电致、场致、光致发光, 光调制开关器	
D 热功能材料	D-1 耐热性	ThO_2 (致密烧结合体)	耐热结构材料 (单晶薄膜)	高温炉
	D-2 绝热性	$K_2O \cdot nTiO_2$ (纤维)	耐热绝热体	省能性炉
		$CaO \cdot nSiO_2$ (多孔物质)	轻质绝热体	不燃性壁材
	D-3 传热性 (参阅 A-1)	BeO (高纯度致密烧结合体) C (高纯度烧结合体)	绝缘底板 绝缘底板	集成电路 集成电路
E 生化功能材料	E-1 代替生物骨材	$Al_2O_3 \cdot Ca_5 (F_2, Cl) P_2O_{12}$ (高纯度烧结合)	人工骨、人工齿	仿生陶瓷
	E-2 载体性	SiO_2 (孔径控制多孔物质)	固定发酵素载体, 催化剂载体	生物化学工程
		$Al_2O_3 \cdot TiO_2$ (多孔物质)	水煤气反应催化剂	开展控制化学反应
E-3 催化剂	$K_2O \cdot nAl_2O_3$ (多孔烧结合体)		耐热性催化剂的开发	

(1) 能源开发

随着生产力和科学技术的发展, 据估计近十年来全世界消费的能源总量相当于史前时期以来人类所消费的能量总和。今后还将以指数的关系不断增加。因此各国为了摆脱“能源危机”能对能源问题予以很大的重视。解决问题的途径是“开源节流”, 即一方面开发新能源, 另一方面是改善和提高已有能源的利用效率。这两方面都对材料提出要求。在后者, 为了提高热效率需要有耐高温、机械性能良好的结构材料和隔热性好的保温材料。新能源的开发目前正在研究的有磁流体发电、潮汐发电、太阳能利用、燃料电池等。这些新的发电技术和能量转换技术需要解决一系列的材料问题, 如磁流体发电需要有特殊的导体材料用作电极。地热、潮汐发电需要有耐冲刷、抗腐蚀性良好的结构材料。太阳能是用之不尽的丰富能源, 而要把它的光或热能转换成有用的电能, 需要有廉价的转换效率高的材料来制取太阳能电池和经久耐用、便于制造、性能稳定的反射材料和选择性涂层材料, 用来有效地集聚光能。发展燃料电池则需要解决固体电解质材料问题。此外, 为了有效地储存能源还要有性能良好的电池材料和储氢材料等。

(2) 空间技术

空间技术不仅在军事上有重要意义, 而且对通讯、气象、资源、卫星以至天空实验室的发射等科学技术的发展也有重要意义, 发展空间技术需要发射火箭、人造卫星、飞船等航天器。它们在飞离地面进入宇宙空间时都要经受苛刻条件的作用。制造航天器用的材料, 须能适应外部环境的各种作用, 而又能保持舱内处于稳定的工作状态。这种用途的材料受到的作用是多方面的, 有重力场和无重力场, 空气流的摩擦和冲击、振动, 高压、真空, 太阳能的

照射，高能射线的辐射，地球的磁场等等。而且又是处在极端条件下，有的是同时出现，有的是不同时间内轮流出现的。并且还要考虑到以尽可能小的推动力使航天器以最大的速度发射出去。使用的材料既要求具有高的强度而又质量轻的。全面满足这些要求的材料是难于找到的。因此需要选用各种不同类型的材料分别承受。火箭燃料燃烧气体的温度超过 4000°C ，并有腐蚀性。燃烧室内的压力高达 20MPa ，燃烧喷嘴要用隔热性良好，比热容、潜热大的烧蚀材料制成，航天器在由空间再返回到地面时，在器体前沿部分因受压缩空气的冲击波冲刷，温度超过 5000°C 。器体的温度可达 2000°C 左右。一般的高温材料已不能承受，要用烧蚀材料加以保护。人造卫星和飞船外壳，为了减少和避免由外部腐蚀引起的加热，并使舱内发生的热量有效地散发出去，需要采用对太阳光谱具有不同吸收和辐射特性的温控涂层材料。各种耐高温材料、高温结构材料、烧蚀材料和涂层材料的研制成功，对发展空间技术起了重要作用。随着空间技术的向前发展，要求有更多更好的材料为它服务。

(3) 电子技术

自 40 年代末期发明了晶体管以来，以半导体材料和器件为基础发展起来的固体电子学，使电子技术发生了惊人的巨大变革。对现代工业、国防、科学技术和人类生活各方面都产生了深远影响。现在回顾这一段的发展历史，可令人信服地看到，新材料对推动新技术的发展是何等的重要！如果没有半导体材料为基础的各种固体电子器件的研制成功，很难想象包括电子计算机在内的电子技术会出现今天这样蓬勃发展的局面。半导体材料除硅、锗之外，还研制出了各种化合物半导体，已用它们研制成了微波振荡、发光、光电转换等技术上需要的各种元器件，这类材料不同于硅、锗，是由两种或两种以上的元素构成的化合物。在材料和器件的制备技术方面还存在不少问题有待解决。电子技术需要的材料，除半导体材料之外，还有高频绝缘材料、荧光材料、场致发光材料和衬底用材料等，种类繁多。这些材料几乎都是属于新型无机材料之类。随着固体电子器件向小型化、高速化、复合化和高可靠性发展，这些材料的重要性也日益明显。近十多年来迅速发展起来的集成电路、大规模集成电路，对材料提出了更高的要求。因此，大尺寸、高完整性单晶和薄膜单晶的生长技术，也成了电子材料研究工作中的一项重要内容。

(4) 激光技术

激光是本世纪的重大发现之一。在 60 年代用红宝石做工作物质首先发射出激光之后，接着又用气体、半导体、染料等为工作物质实现了激光振荡，促进了激光技术的发展。由于激光具有良好的单色性、相干性和亮度高的特性，在科学技术上有着广泛的应用，遍及计量、检测、加工、显示、信息处理、光通讯、光化学、核聚变、医疗、军事科学等许多领域，作为一门非常活跃的新技术，正方兴未艾，继续向前发展。激光技术的出现，一开始就与材料有着密切的联系。在红宝石固体激光器件研制成功之后，为寻找性能更好的固体激光工作物质进行了大量的探索工作。继红宝石之后又研制出了掺钕的钨酸钙(CaWO_4)，钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、铝酸钇(YAlO_3)、过磷酸钕($\text{NdP}_5\text{O}_{12}$)和各种氟化物晶体，不下百余种，以及钕玻璃、磷酸盐玻璃等动态的工作物质。固体激光工作物质的种类尽管如此繁多，而有实用价值大量使用的却寥寥无几，仅有红宝石、钇铝石榴石和钕玻璃等少数几种。其原因主要是这些工作物质的转换效率低，又难以得到尺寸大且质量均匀的晶体。所以，探索质量更好的工作物质仍然是无机材料研究工作的一项重要任务。激光技术用的材料，除上述之外，还有制造半导体激光器用的化合物半导体和激光的调制、倍频、偏转等需要的电光、声光、磁光和非线性光学晶体等。

(5) 光电子技术

光电子技术是激光出现之后新发展起来的一门新技术,是用激光代替以往电子技术中的长波段电磁波实现信息处理和传输的,由光学与电子学相互交叉形成的边缘技术。作为信息传输的手段,有传输容量大、速度快、可靠性高和空间并联处理等优点,目前正处在迅速发展的阶段。光电子学技术的应用主要有光通讯、光信息处理和显示三个方面。为了实现这些应用,除需要激光作光源外,还需对光进行调制、偏转、传输和接收以及将光信息记录显示出来。为完成这些功能要使用电光晶体、声光晶体、非线性光学晶体等功能材料和传光用的光导纤维,各种感光的存储介质和发光材料、发光器件等。传光用光导纤维在最近几年有了很大突破,传输损耗不断降低,为实现光通讯提供了有利条件。光信息存储用的介质材料,已研究过的有结晶质的晶体,多晶质的透明陶瓷,非晶态的玻璃体等。所有这些材料的研制和改善,必将推动光电子学技术的快速发展。

红外技术是利用物体发射、吸收或反射红外线的特性,应用于工农业生产和科学技术上的一门新兴技术。近年来的发展甚为迅速,在军事上用于搜索、跟踪、监控、定位;在科学研究中用于测量、分析、遥感;在医疗上用于消毒、诊断以及各种用途的烘烤加热,应用的方面十分广泛。红外线是波长介于可见光与微波之间的电磁波。对这一波段敏感、具有透过和反射性能的各种材料,是发展红外装置的核心。对不同波长的红外线要选用反应特性最敏感的材料、已研制和大量使用的有硫化铅、碲镉汞、铋化铟、碲锡铅、掺杂锗等。这些探测器的缺点是工作温度低、响应频率窄。所以近年来又发展了能在室温下工作、响应频率宽的热电探测器。使用的材料有铋酸铯、钽酸铯、锗酸铅、钛酸铅等铁电晶体或多晶体。透过红外的窗口材料也是红外装置上需要的一种重要材料,有锗、硅、硒、氟化镁、氟化钙、硫化锌等各种无机单晶、多晶材料。制造红外光谱仪的分光棱镜需要用到各种红外分光晶体。使用的材料依波长不同,主要有水晶、氟化钙、氯化钠、溴化钾等碱金属、碱土金属的卤化物晶体。制造红外加热或烘烤用的热源需要有辐射红外线效率高的材料,红外辐射涂层是其中的一种,它在工农业生产上应用可大大降低能源的能耗。

以上的分析说明,现代科学技术的发展需要各种各样的无机功能材料,它们相互依存,又相互促进,彼此密切相关。而各种无机功能材料均要靠近代无机合成技术把它们一个个制备出来,以满足今天社会科学技术发展的需要。

1.3. 教材的组织与学习方法

化学专业的学生,在大学的四年间,前三年学的是一些基础课程和实验技术,如无机化学、物理化学、分析化学等,这些课程及其配套实验的主要任务,是从各个不同的角度讲授某些化学基本原理,弄清一些基本概念,为以后的深造打下坚实的理论基础,然而学生毕业后面临的工作则不再是一些抽象的化学理论概念,而常常是要使用一切物理的和化学的手段,综合运用各学科的知识去制备国计民生急需的具有使用价值的化学实体。有的人甚至一辈子同某一产品打交道,成为了那个方面的专家。如果说前三年的学习是为今后的工作打基础,那么最后一年的学习,除了增大知识面,拓宽学生的视野以外,还要教给学生一些“真本事”,让他们能较快适应新的工作岗位。我们为大学高年级学生开设“近代无机合成”就是服务于这一目的,以帮助学生毕业后缩短与社会的距离,加速学校向社会的过渡为此,在选编教材和讲授方面,较多的内容放在当前社会急需的领域和学科知识的综合运用上。为了合成一个化学产品,首先必须弄清合成原理,确立正确的合成方法,建立起生产过程监控和产品

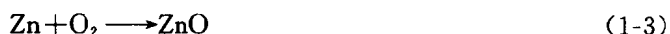
的分析方法。

对于一些晶体物质，常常要用到核磁、红外、紫外、电子能谱、X 射线衍射、X 射线荧光分析、差热分析等实验手段，对于从事无机合成的科学工作者，必须要熟悉这些现代物理分析方法，否则，在研究工作中就像失去了一双“眼睛”，给工作带来巨大的困难。

现在，每天都有无机化合物合成的新方法、新工艺、新产品问世，种类繁多，内容极为丰富，限于学时，将这些内容都讲完是不可能的，也是没有必要的。本课程只向读者介绍一些在现代无机合成中，为合成一些特殊无机化合物依据的原理，采用的设备和方法，以及一些在国民经济、国防、科研中具有重大影响的无机新材料。因为在无机合成中常常会碰到溶剂、试剂、气体的选择与纯化，以及真空技术。为此，将这些基础知识单独作一章，放在前面讲解。至于一般经典的合成方法，我们下面将介绍一些参考书和工具书，供读者查阅，不再赘述。

我们学习的方法应当是理论紧密联系实际，结合具体条件，综合考虑，灵活运用。只有到了那时，才会深刻领会“书到用时方恨少！”的真正含义。

现在让我们来看看以 ZnCO_3 矿石为原料是如何制取工业级 ZnO 的？在课堂上只要几个方程式就可“制备”出来：



乍看起来很简单，但实现这一过程，拿出合格的产品，这里有许多问题，需要解决。

- ① 矿石如何评价？从经济效益及技术考虑是用 ZnCO_3 还是用 ZnS 矿石好？
- ② 矿石如何进行前处理？其工艺参数如何确定？
- ③ 煅烧如何进行？炉子如何设计，燃料如何选择？
- ④ 产品如何收集，质量如何控制？

前几年市场上曾出现过这样的情况。当 ZnO 含量 $\geq 95\%$ 时，每吨出厂价为 2500 元，而当含量 $< 95\%$ 时，每吨就只能卖 1700 元。有时就为含量低了千分之五而每吨就要损失 800 元。这里一方面分析要准确；另一方面要提高产品质量档次。如厂家和用户就产品质量发生争执，这里又会涉及产品标准及仲裁等问题。

由此可见，生产一个化学实体，需要各方面的知识，而涉及化学方面的问题，我们应当有办法处理。

1.4. 无机合成研究的一般程序与步骤

(1) 国家或企业提出任务或课题

如我国发展和跟踪国际高科技的“863”计划，就是国家提出的课题。

(2) 课题可行性论证

a. 通过各种渠道，包括国际联机检索，查阅该课题已有的化学文献，了解该课题国内外研究的现状，达到的水平及存在的问题。

b. 提出解决问题的思路、方案、经费概算。

c. 在此基础上由项目负责人作可行性论证报告，提请领导机关或同行专家审查。

(3) 开展研究，组织攻关

这一过程是科研工作中最艰苦的一段。化学是以实验为基础的一门学科。所有的理论都是来自实践或为实践证明了的结论。在科学的征途上是没有平坦道路可走的，作为一个化学工作者要有为真理、为科学而英勇献身的精神，敢于拼搏，在实验中要细心观察，勤于思索。

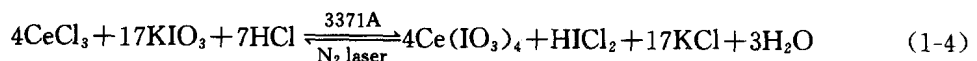
1882年英国物理学家瑞利(Raleigh, L., 1842~1919)开始研究大气中各种气体的密度。瑞利毕业于剑桥大学，1879年物理学权威麦克斯韦(Maxwell, C.)去世，瑞利继任剑桥大学凯文迪许实验室主任。他工作极其刻苦和精细，而且有一台当时最灵敏的天平，感量可达到万分之一克。他在研究氮气的密度时，将空气反复通过红热的装满铜末的管子，除去其中的氧气，所得氮气的密度为1.2572g/L。而通过化学法制得的氮气，测得其密度为1.2508g/L，两个结果相差0.0064g/L，即千分之五。是实验出了差错吗？重复多次，仍然如此，瑞利百思不得其解。1892年9月24日他给《自然》(Nature)周刊写了一封信，介绍了他的试验结果，想征求读者的解释。后来他得到伦敦大学教授莱姆塞(Ramsay, W., 1852~1916)的帮助，他们团结合作，终于从空气中发现了一种新的元素氩(Argon)。

氩的发现是科学家孜孜辛劳明察秋毫的胜利，是科学试验中严肃认真、实事求是精神的胜利！

在科学实验中要珍惜自己的好奇心。有时被认为是简单的合成反应，却发生了一些未曾预料到的事情，或许是产生了沉淀、放出了气体、体系颜色异常；或者产量非常之低，实验作失败了。可惜的是，某些人经常忽视这些现象，而继续进行他们所能理解的工作。但是，好奇的化学家却要寻找到底什么地方“出岔”了。从而在这种过程中常常能获得有意义的，有时甚至是惊人的发现。在我们自身的工作中也有某些亲身的体验。

有人认为：当 $CeCl_3$ 与 KIO_3 作用，在盐酸介质中用 KrF 激光(249nm)作用，其还原产物为 I^- ， I_3^- 和 I_2 。但我们认为：①在强酸性介质中， IO_3^- 不可能还原为 I^- ， I_3^- ；②是否还原产物是 I_2 ？将光辐照后生成的沉淀 $Ce(IO_3)_4$ 分离，所得清液用 $CHCl_3$ 萃取不显碘的特征紫色，故也可予以否定。那么到底是什么呢？通过进一步的实验发现：其清液中的黄色物质可用正戊醇萃取，而不能被 $CHCl_3$ 萃取，其紫外吸收光谱于343nm处有一特征吸收峰，证实此黄色物质为 ICl ，在 HCl 介质中则以 $HICl_2$ 或 ICl_2^- 形式存在。

由此，我们建立了如下的光化学反应方程式：



(4) 整理数据，书写论文或研究报告

一篇论文，从总体上看至少要揭示或解决一个矛盾。内容上要有新观点或新工艺、新水平。在认识世界、改造客观世界的斗争中“创新”是一篇论文的关键，也是能否发表和评价是否具有科学价值的主要依据。如果别人做过某项工作，你能“站在前人的肩膀上”进行改进，这也是一种创造；也可在同一领域内的不同方向选择课题。如近期高温超导体的研究，一部分人在研究Bi系，而另一些人则选择Tl系，都取得了很好的效果。总之，一篇论文要有所创新，否之就是一个普通的实验报告或读书报告。

在书写论文时，数据一定要翔实可靠，要经得起他人的复核。所有的计量单位要采用国际单位制。定量数据要进行误差分析，要报告测试所用仪器的名称、产地和精度。引用文章、标点符号及制作图表要合乎规范。

1.5. 无机合成化学的文献及其评述

在进行一项新的合成工作之前，都必须查阅文献。文献查阅的完全程度，决定于研究工作的对象。

① 计划进行一类化合物的系统研究，探讨一个新的领域，欲求提出新的制备方法，必须全面查阅多种文献。为节省时间，可进行国际联机检索。否则，就无法了解你所从事的研究领域的现状，处于十分盲目的境地。

② 如果只是进行一种已知化合物的制备，文献查阅就可粗略些。只查一下该化合物的性质及其合成方法就可以了。对所研究的化合物应当寻找几种合成方法，以便进行比较，找出适合所选体系的方法。

下面介绍一些无机合成主要化学文献。

(1) 无机合成(Inorganic Syntheses)丛书

该书由美国化学会组织当代某些著名化学家编写，由 McGraw-Hill Book Company 出版。是当代无机合成方面一套权威性丛书，目前已出版 20 卷，我国由南开大学申泮文教授负责组织翻译，已出版了 19 卷。

该书介绍的方法严密可靠。至少在一个独立的实验室仔细地进行过复核，提出人和复核人都要签字，以示负责。它除介绍合成方法以外，还包括该物质的性质、保存及分析方法，并附有参考文献。全部按周期表顺序排列。所选内容是出版时具有研究兴趣的当代课题。它的主要缺点是内容不齐。

(2) 盖墨林无机化学手册(Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie)

这是几代化学家心血的结晶，是无机合成化学最完整、最系统的一本权威性著作。初版系德国海得尔堡大学 L. Gmelin 教授主编，1917~1919 年间出版。从第五版开始，将有机部分单独分出，由 Beilstein 主编，另行出版，即现在的《Beilsteins Handbuch der organischen Chemie》，中文里译为《贝尔斯登有机化学大全(手册)》。

该书是按元素编排，一个元素或一类元素指定一个系统号(System Number)，按下列顺序排列：稀有气体→非金属→金属。共有 71 个系统号。

(3) 墨克索引(The Merck Index)

1976 年出了第九版，是由美国 Martha Wind 主编。它主要介绍金属有机化合物的性质和合成方法，并附有参考文献，但较为简单，只能起到一种入门和指南的作用。

它有两种检索办法。当选择分子式索引时，规定 C 在前，H 随后，之后再按英文字母顺序排列。由这样排列的分子式就可以找到一个索引号，由此编号就可查到所属的内容。例如：要查找硼酸三甲酯($(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$)的合成方法。

① 将 $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$ 转换为检索式“ $\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3$ ”；② 由 $\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3$ 就可查到索引号“9381”；③ 从正文中按此号码即可查到硼酸三甲酯的合成方法及有关性质。

如按化学物质名称去检索，则需找出它的英文标准命名。一般以 CA 登录号所确定的名称为准。如硼酸三甲酯可查：Trimethyl Borate or Boric acid trimethyl ester。

(4) 无机化学制备手册(Handbook of preparative Inorganic Chemistry)

该手册由德国 G. Brauer 编写，Academic Press Inc. 1963 年出版(New York)。本书的增订第二版已由何泽人编译出版(燃料化工出版社，1975 年)，在编排上，第一篇介绍了制备无机物质的一般制备方法；第二篇介绍了各种元素、单质和它们的化合物。其编排顺序是按

族分类。合成原理和理论探讨均放在每个产品合成方法后面介绍。全书介绍了千种以上无机制品的制备方法。该书的可靠性稍差点。

(5) 无机化合物合成手册·第一卷(中译本)

日本化学会编,曹慧民等人译,1983年出版。全书共收入日常及重要无机化合物 2151 种,分别介绍其英文名称、分子式、分子量、物化性质、合成及提纯方法,注意事项。第一卷包括 472 种单质及化合物。我们在工作中复核了 SrCO_3 的制备方法,本书所提供的方法基本上是可靠的。

(6) 化学文摘(Cheical Abstracts)简称 CA,通称美国化学文摘。

CA 创刊于 1907 年,现已出版 126 卷,它收集了世界各国著名的期刊、专利、会议文献等几万种,并用电子计算机排版,备有多种检索工具,文献来源广泛、齐全。1967 年至今已建立了国际联机光盘检索。CA 是化学工作者不可缺少而且必须熟悉的一本工具书。这些化学文献如何查阅,将有专门课程讲授或查有关专著,故此从略。

(7) GB 中国国家标准汇编

由中国标准出版社编辑部编,1984 年出版。本书收集了 1982 年 12 月 31 日前国家公布了的国家标准,其中包括各类化工产品的检验标准及分析方法。

技术标准(Technical Standard)是具有一定法律约束力的规章性技术文献。它是了解有关国家工业发展情况、生产、工艺、检测水平的重要手段,对国内生产和外贸往来都有重要意义。为便于比较,下面介绍某些国家的国家标准名称,以供查阅。

美国国家标准 ANST(American National Standard Institute)

英国国家标准 (British Standard)

日本工业标准 JIS(Japanese Industrial Standard)

我国的技术标准分为三类,即:

国家标准,代号为 GB(Guo Biao 的简称)。

部颁标准,如原化工部标准,代号为 HG。

企业标准,代号为 Q。

每个标准都有顺序号和颁发年月。

例如, YB814—75, 表示冶金部第 814 号标准, 1975 年颁布。

可通过下列途径查找产品标准:

- a. 《国外标准资料报道》(月刊)
- b. 《中华人民共和国工农业产品国家标准目录》
- c. 《标准化通讯》(双月刊)

如果上述所有方法都查找失败,那么这个化合物可能是近 2~3 年内才被制得或发现的,目前尚无标准,那就只好查找近年出版的多种杂志,找到一篇文章就可追索开来。“国内报刊索引”反映还是较快的,通过它,也可获得有益的信息。

思考题

1. 欲制备硼酸三甲酯,请提供生产方法与国家标准。
2. 市场急需抗癌新药“顺铂” $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$,请查找生产工艺及检测方法。
3. H_2O_2 可作火箭推进剂、医学上的消毒剂和工业上的原料,请提供生产、检测方法及国家标准。
4. 电视显像管、荧光屏在高压条件下放出 X 射线,为此,在玻壳中须加入少量 CP 级 SrCO_3 ,欲从天青