

第一章 绪 论

为了利用自然界的物质，人们研究其性质和变化规律，尝试着对它们进行加工、改造。经过漫长年代的摸索，积累了大量的实验资料，提出了一些概念和学说，如R. Boyle于1661年首先对化学元素作了科学的定义。对此，恩格斯给予了高度的评价：“波义耳把化学确定为科学”。这就迎来了一门自然科学——化学的诞生。

十八世纪到十九世纪初，以研究无机物为中心的化学，有了重要的发展，从实验技术到理论概括都取得了很大的成就。化学的研究工作，由经验地摸索逐渐进入到精细地测量和计算，从而建立了一系列的基本定律和学说，如M. B. Ломоносов的质量守恒定律(1748)，J. L. Proust的定组成定律(1799)，J. Dalton的原子论和倍比定律(1803)，A. Avogadro的亚佛加德罗定律和分子假说(1811)等，奠定了化学这门学科的基础。无机化学是化学各分支学科中最早研究和最基础的。

十九世纪中期以后，无机化学的发展逐渐趋于缓慢，甚至处于停滞的落后状态（特别是较之于有机化学）。尽管在1869~1871年公布了被恩格斯称之为“科学上的一个勋业”的元素周期律，对已知元素作了高度的理论总结。当时也只引起一些人寻找新元素和重新测定原子量的热潮，未能激起无机化学的重新活跃。这主要是对无机物的组成、结构和性质的研究手段不多，加之多数无机物的熔点高、溶解度不大，影响了新物质的合成和研究工作的开展，因而缺乏系统的资料，难于作出科学的理论概括。所以未能引起人们的兴趣和重视，给人以无机化学研究范围狭窄的错觉。

本世纪以来，建立了价键理论、分子轨道理论和配位场理论。这些理论使无机物的性质、反应和结构得到统一的说明，为改变无机化学的落后面貌奠定了新的理论基础。物质的组成和结构的分析测试技术，如电子光谱、红外光谱、核磁共振、电子自旋共振、质谱、X-射线衍射、光电子能谱、外延X-射线吸收精细结构、Mössbauer谱、四圆衍射、扫描电镜和电子探针等应用于研究无机物，使无机化学的研究从定性过渡到定量，从宏观过渡到微观，把各种化学元素和它们的化合物的性质、反应同结构联系起来，为现代无机化学建立了先进的实验技术的基础。另外，各种新兴科学技术，如半导体、宇航、催化、超导、原子能和其它新能源等的不断开发，需要研制种类繁多的，具有特殊性能的无机材料。它也有力地推动着无机化学的前进。因此，从五十年代起，无机化学又转入了蓬勃发展时期。

无机化学研究的对象是所有化学元素的单质和它们的化合物（碳的大部分化合物除外），范围极为广阔。近三、四十年来，无机化学的研究已渗透到其它相关学科，从而形成了金属有机化学、原子簇化合物化学、生物无机化学和无机固体化学等边缘学科。因

此，现在难于对无机化学的研究范围划出明确的界限。在此仅就近代无机化学研究的重要方面作一些介绍。

(一)

1869~1871年Д.И.Менделеев提出了元素周期律和周期系理论，为化学科学的近代发展奠定了一个新的基础。Д.И.Менделеев根据他在周期表中排出的空位，预言了类硼(钪)、类铝(镓)、类硅(锗)等几个当时尚未发现的元素的性质。不久以后，这些元素陆续地被发现了，且它们的性质与预言的基本一致。十九世纪末，稀有(惰性)气体元素的发现，周期表中增添了一个零族。这不仅证实了Д.И.Менделееv周期系理论的正确性，而且充实和发展了周期系理论。

1913年H.G.Moseley通过对X-射线的研究，揭示了原子序数与原子核电荷的本质关系，提出了元素周期律的近代叙述形式：化学元素的性质是它们的原子序数的周期性函数。把元素周期系理论放在更正确、更科学的基础上。此后不到20年，92号以前“遗失的”元素(钪、镓、铟、铊、铷和铯)先后都被发现。

本世纪初，逐步发展起来的原子的电子壳层结构理论，使人们更深入地理解到周期律的本质：化学元素的周期性，决定于原子的电子层结构的周期性。原子核结构理论和同位素的发现，人工核反应的发现和发展等近代科学技术的新成就，指导着人们进入人工合成化学元素的新时代。G.Seaborg在合成新元素的基础上，提出了锕系理论。这个理论的证实，又进一步完善了元素周期系。

铀后元素的合成，到目前为止，已经确认的元素达到了108号和109号^②。人们关心的是究竟还有多少种化学元素可能被发现？周期表可能扩充到怎样的范围？对此，核物理学家根据原子核结构理论进行过计算，有人认为164号(及其附近的)元素具有相当的稳定性，其寿命为几分钟，甚至可能长达若干年之久^③。依照这个推论，在周期表中不但将可以完成第七周期，甚至要超过第八周期(包括50个元素，人们从未遇到过的 β 电子将出现的超长周期)，进入第九周期。未来的元素将增加很多。

目前对周期表未来的面貌的预测，正在经历着一个通过科学实践继续加以证实的新的历史过程。应当提及，主要根据原子核壳层模型理论，曾设想有超重元素稳定岛的存在，即可发现相当稳定的 $^{298}114$ 等核素。为此目的，各国科学界正大力开展人工合成和从自然界中寻找的工作^④。

(二)

十九世纪末L.Rayleigh和W.Ramsay及其他科学家，从大气中发现并分离了氦、氖、氩、氪和氙。继后，在铀的衰变产物中又发现了氡。这六种元素，它们都有明显的化学惰性和封闭的电子构型。将它们组成一个族(零族或第八主族)，放于周期表中碱金属和卤素之间。总称这六种元素为稀有气体。它们的某些性质列于表1—1中。

表1—1 稀有气体的一些性质

元 素	符 号	第一电离能 kJmol ⁻¹	外层电子 构 型	原子半径 pm	沸 点 °K	大气中丰度 %体积
氦	He	2372	1S ²	93	4.18	5.24 × 10 ⁻⁴
氖	Ne	2080	2S ² 2P ⁶	112	27.13	1.82 × 10 ⁻⁸
氩	Ar	1520	3S ² 3P ⁶	154	87.29	0.934
氪	Kr	1351	4S ² 4P ⁶	169	120.26	1.14 × 10 ⁻³
氙	Xe	1169	5S ² 5P ⁶	190	166.06	8.7 × 10 ⁻⁶
氡	Rn	1037	6S ² 6P ⁶	220	208.16	

从发现第一个稀有气体元素以来，人们一直在试图合成它们的化合物，但长期没有获得成功。1962年以前，虽有一些稀有气体化合物的报导，但得到的仅是稀有气体的水合包合物。这些包合物是稀有气体原子钻入水分子多面体晶格空穴中形成的，稀有气体原子和水分子中的氢、氧原子间没有化学键的形成。所以稀有气体是否形成包合物，不取决于它们的化学性质，而决定于它们的原子半径的大小。氩、氪、氙能形成R·XH₂O水合包合物，而氦、氖、氡的则未见报导。

氙的水合包合物，由正五角面十二面体构成（图1—1(a)）^⑥。水分子占据多面体20个顶点，沿多面体的边形成氢键。氙原子被包含在多面体的中心。正五角面内的夹角都为108°，和四面体的键角（109.5°）极为相近，很适合于水分子间形成氢键。氙的水合包合物的晶胞结构如图1—1(b)。

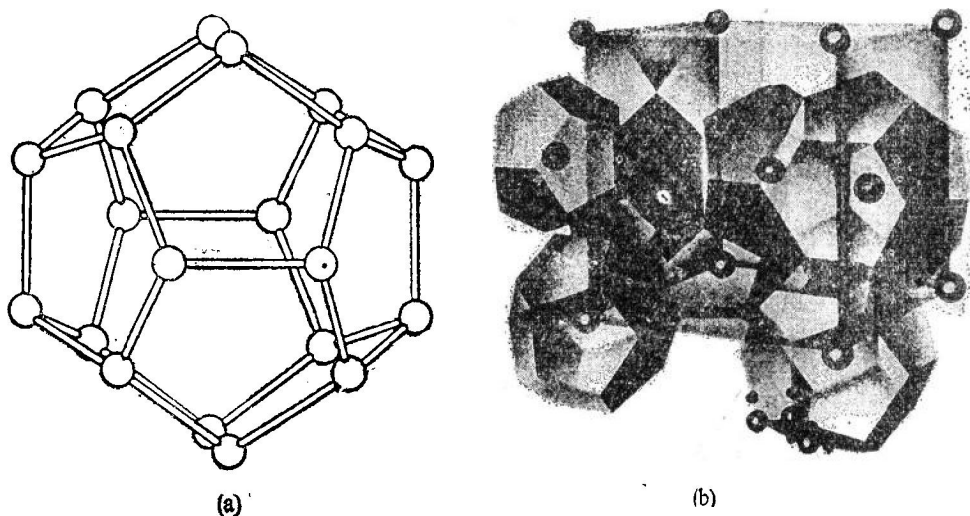
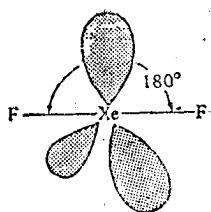


图1—1 氙的水合包合物的结构

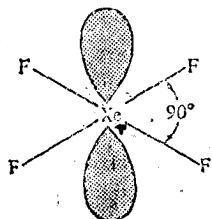
第一个真正的稀有气体化合物，是1962年加拿大化学家N. Bartlett 合成的^⑥。他发现六氟化铂能与氧反应，生成一种晶体O₂⁺PtF₆⁻。



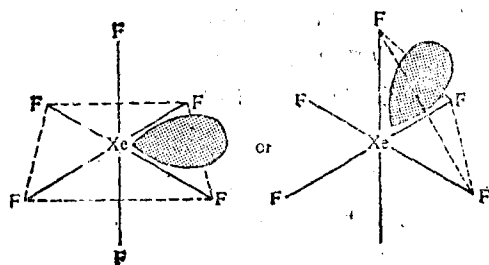
N. Bartlett 考虑到，氧的第一电离能（1180 kJmol⁻¹）和氙的第一电离能（1170 kJmol⁻¹）几乎相等。他认为氙也可能同PtF₆反应。不久，他确实合成了一种黄色晶体Xe⁺PtF₆⁻（后



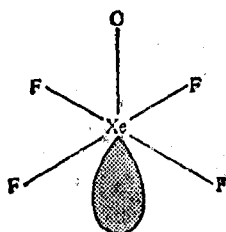
XeF_2 , 直线型分子。在等边三角形位置上有三对非键电子。



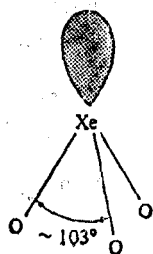
XeF_4 , 平面四方形分子。有两对非键电子, 一对在分子平面上, 一对在分子平面下。



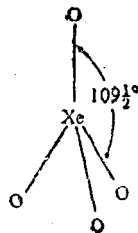
XeF_6 , 变形八面体。有一对非键电子, 或是在一个面的中心, 或是在一个棱边的中心。



XeOF_4 , 四方锥型分子。有一对非键电子, 在锥底。



XeO_3 , 三角锥型分子。有一对非键电子, 在锥顶。



XeO_4 , 正四面体。

图1—2 一些氙化合物的结构

来证明产物是 $\text{Xe} [\text{PtF}_6]_n$, $1 < n < 2$ 或 $\text{FXe}^+ [\text{PtF}_6]^- + \text{FXe}^+ [\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$)。

表1—1说明, 氦、氖、氩、氪、氙和氡的第一电离能, 随原子序数递增而减小, 从而可以估计元素形成化合物的可能性, 随原子序数递增而增大。目前已知的稀有气体化合物中, 主要是氙的化合物, 氙和氪的较少, 氦和氖的化合物至今未见报导, 氩的也不多。由于氡的强放射性, 影响其化合物的稳定性和研究工作的开展。

氙的许多化合物都是与氟、氧键合形成的。常见的氙的氟化物、氧化物和氢氧化物的结构如图1—2。人们对氙的化合物的结构和化学键很感兴趣, 并引起过争论。现已从杂化轨道理论, 价层电子对互斥理论和分子轨道理论等不同角度, 对氙的氟化物进行过讨论。其中, 六氟化氙的情况较为复杂, 它在气相、液相和固相中的组成和结构是不同的。用X-射线衍射法测得六氟化氙晶体的结构如图1—3⑦。六氟化氙至少有四种结晶变体, 分别由四聚体和六聚体组成。这些多聚体都是由四方锥形的 XeF_6 和 F^- 离子桥形成的。

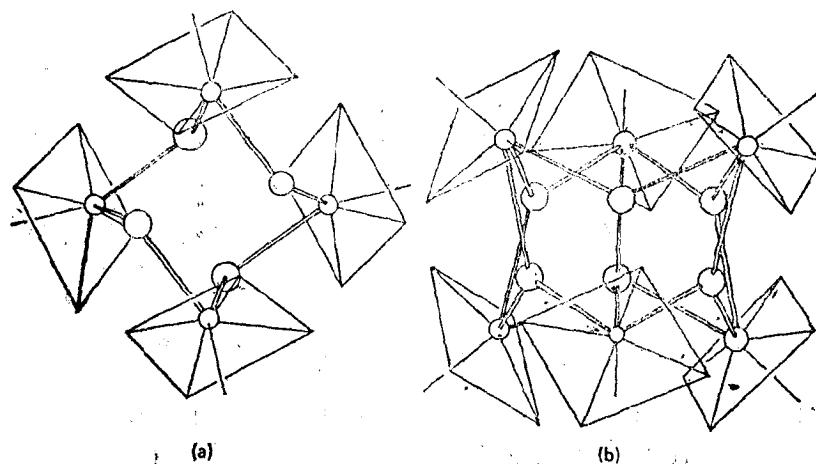


图1—3 XeF_6 的一种结晶变体中的

(a) 四聚单元和 (b) 六聚单元

此外, 氙还能形成含氙氮键和氙碳键的化合物, 如 $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 和 $\{[(\text{FO}_2\text{S})_2\text{N Xe}]_2\text{F}^+\} [\text{AsF}_6]^-$ ⑧, 以及很不稳定的化合物 $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$, 室温下, $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ 的半寿期仅约30分钟⑨。氙的氟化物, 已知的有 KrF_2 及含 KrF^+ 和 Kr_2F_3^+ 离子的化合物。氙和氪都能与砷和锑形成配合氟化物。如 $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ 、 $\text{XeF}^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ 和 $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{MF}_6^-$ $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), 以及 $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 和 $\text{Kr}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$ ⑩。另外还报导过, 在振动激发下, 观察到了氙和氩的氟化物⑪。氦和氟可以形成 RnF_2 、 RnF_4 和 RnF_6 , 但它们在酸、碱水溶液中的稳定性, 均较相应的氙的氟化物差。

(三)

近二、三十年来, 许多新型化合物的出现, 引起了广泛的研究兴趣。例如 G. Wilkinson 和 E. O. Fischer 对金属茂 (或称金属夹心) 化学的卓越贡献 共同获得了 1973 年诺

贝尔化学奖。金属夹心型化合物中，最早的是1951年合成的二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (见图1—4(a))。1955年发现二苯铬 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (见图1—4(b))以后，各种不同类型的夹心化合物不断涌现。夹心型化合物中，金属的配位体不仅有各种片状的共轭环和非共轭环化合物，而且还有鸟窝状的硼烷和碳硼烷，它们与金属形成 $[\text{C}_n(\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+1})_2]^-$ 类型的夹心金属碳硼烷化合物 (见图1—4(c))^⑩。它们是又一类发展中的原子簇化合物。

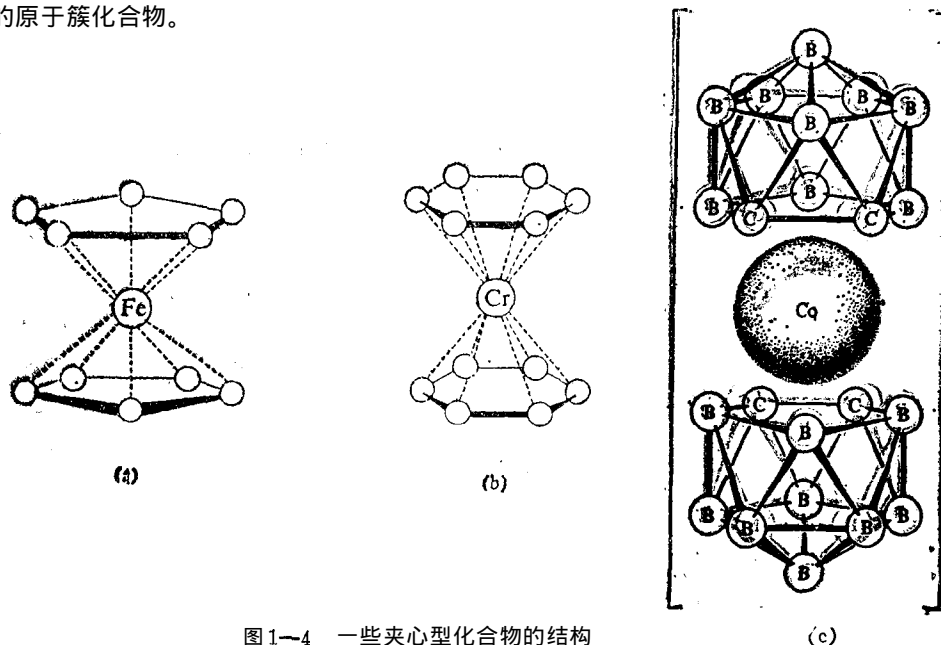


图1—4 一些夹心型化合物的结构

多原子簇阴离子 $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ (见图1—5)，有类似于金属六方密堆积的排列⁽¹¹⁾。在某种意义上说，可将 $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ 簇看作是表面配位了一氧化碳的极细微的金属铑块。它可能是金属表面吸附一氧化碳的模型物，对表面化学和催化理论的研究有重要的意义。

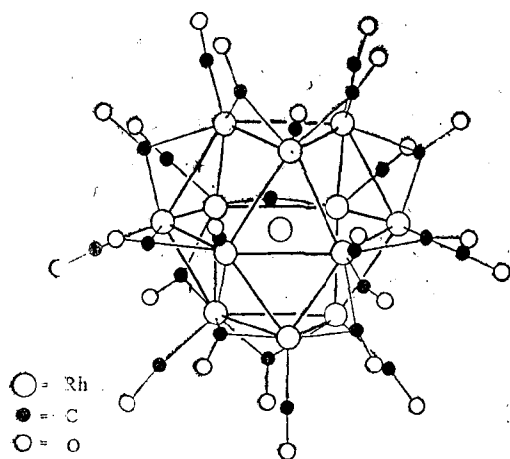
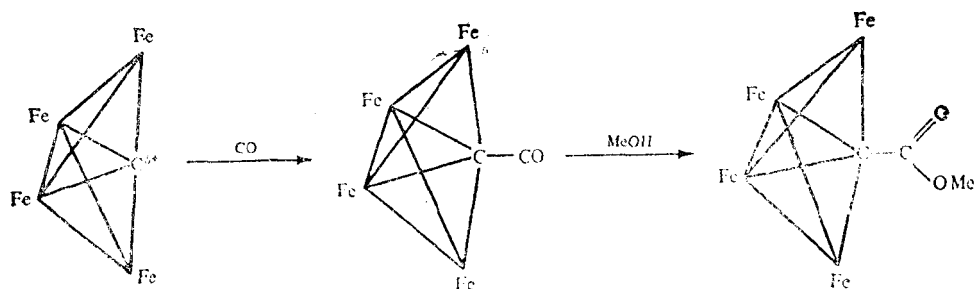


图1—5 $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ 的结构

近年来开展了金属羰基碳化物催化机理的研究工作。“蝶式”羰基碳化物 Fe_4C 是这类催化剂的一种模型物，它能依次与一氧化碳和甲醇反应，产物自身加氢，最后合成醋酸甲酯。即催化合成气制备有机含氧化合物。



研究金属原子簇化合物和它们的催化作用，可以建立起反应模型，阐述多相催化反应的机制，为催化设计提供信息。

对双核原子簇 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 的研究表明， $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 中 $\text{Re}-\text{Re}$ 距离特别短，仅 224 pm（金属铼中 $\text{Re}-\text{Re}$ 距离为 275 pm），氯原子间距离仅 332 pm 左右，小于其范德华半径之和（340~360 pm）（图 1—6）。这就要求 $\text{Re}-\text{Re}$ 之间有相当强的成键作用，以克服氯原子间的排斥力。F. A. Cotton 提出四重键理论，对上述结构进行了满意的解释^④。

能形成四重键的金属离子很多，如 $\text{V}(\text{I})$ 、 $\text{Cr}(\text{II})$ 、 $\text{Mo}(\text{II})$ 、 $\text{W}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{III})$ 、 $\text{Tc}(\text{III})$ 、 $\text{Re}(\text{III})$ 、 $\text{Ru}(\text{IV})$ 和 $\text{Os}(\text{IV})$ 等，它们都具有 d^4 结构。现又合成了具有 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 四重键的化合物，如 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8]^{4-}$ 和 $[\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4]^{4-}$ （见图 1—7）。 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距离分别为 236.2 pm、198.0 pm 和 197.5 pm。另外， $\text{Cr}_2(\text{DMP})_4$ 中 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距离仅为 184.7 pm（金属铬中的 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距离为 249.8 pm）。后三种化合物都含有十分短而强的金属—金属键，称之为超短键^⑤。

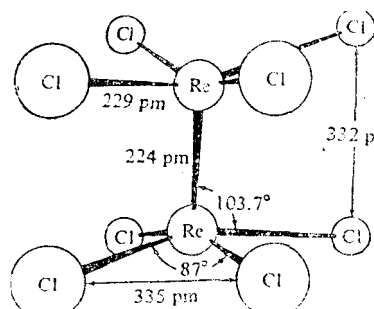


图 1—6 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 的结构

开展过渡金属和小分子（如 CO 、 NO 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO_2 、烯、炔烃等）间形成的化合物的合成、性能、结构和反应机理的研究，探索小分子活化的规律，是现代无机化学研究的重要课题之一。对过渡金属和小分子配位活化的研究，不仅关系着新的合成方法和化工过程的创建，而且和发展新的价键理论和结构理论密切相关。小分子的活化，还有可能在环境保护、氮的固定、光合作用、能量转换、氧的输运和贮存，以及其它生命现象等重大课题上，带来新的突破。

(四)

目前，无机化学的研究已渗透到生物学，形成了无机化学的又一重要研究领域——生物无机化学。这是一门把无机化学原理应用于解决生物化学问题的边缘学科。需要研究的重要问题之一，是痕量金属在生物体内有在的状态，以及在生命过程中所起的微妙作用。

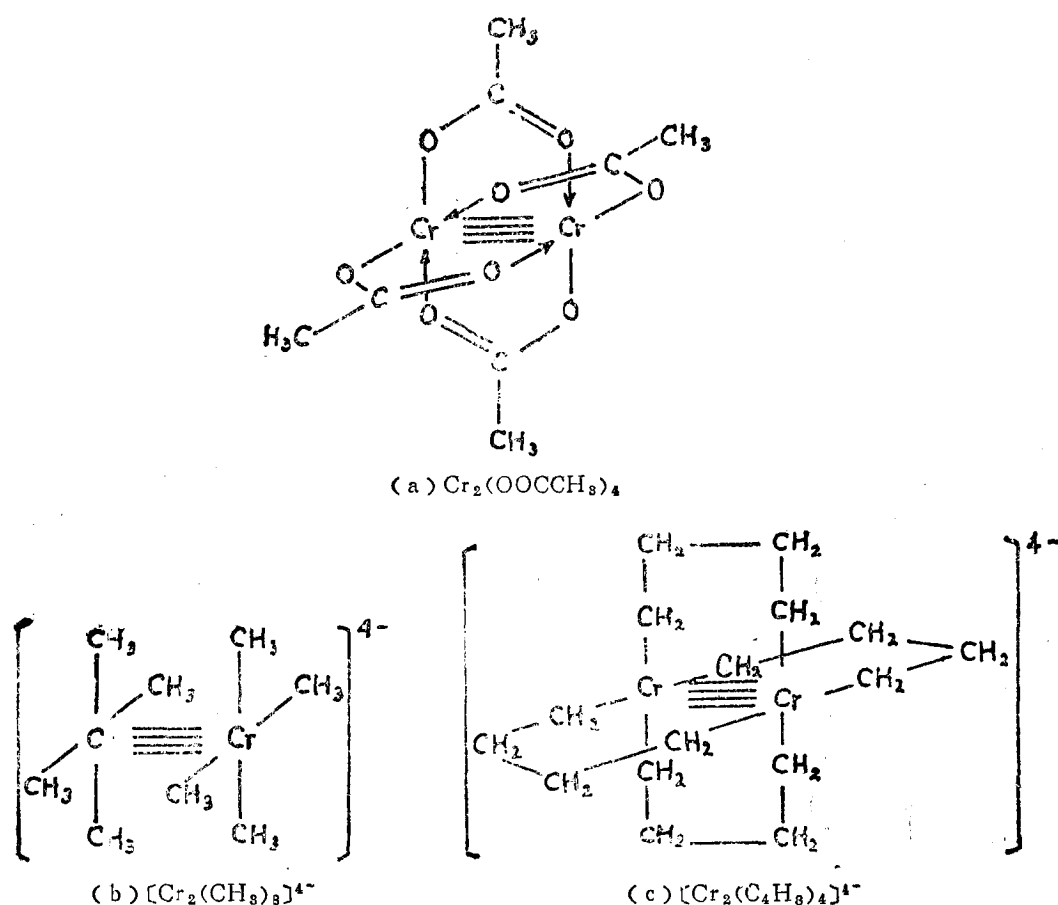


图1—7 含有铬—铬四重键的几种化合物 (a)、(b)、(c)。

金属卟啉是由卟啉和金属元素，特别是过渡金属元素形成的一类化合物。生物体中两类重要的金属卟啉，是镁卟啉和铁卟啉。叶绿素是一种镁卟啉类化合物（见图1—8）。它是绿色植物进行光合作用，合成糖类、淀粉及纤维素的关键性物质，存在于植物细胞的叶绿体中。光合作用的功能，如光的吸收、传递、转化、光解水、电子传递以及光合磷酸化等，都是在叶绿体中进行的。叶绿体是对太阳能转化效率很高的“换能器”。现已开展了以金属卟啉为光敏催化剂的光解水的工作^⑩。设计合成光敏催化剂和光合作用模型物并研究它们的性能，对提高太阳能转化效率，揭示光合作用的机理都很有意义。血红素是一种铁卟啉类化合物（图1—9）。它是血红蛋白和肌红蛋白的重要组成部分。在动 物体的血液中具有输运氧的重要功能。近年来，对动物体中血红蛋白（见图1—10）和肌红蛋白的结构、载氧和贮氧机理等进行了深入的研究，大大推动了人工合成氧载体的研究工作的开展。人工模拟铁卟啉氧载体的研究工作，获得了明显的进展。对此，J. P. Collman 等做了大量的研究工作。他提出了铁卟啉的吸氧和氧化过程的假设。指出了防止铁卟啉双分子不可逆氧化发生的条件。J. P. Collman 等从卟啉环平面的一侧引入庞大的疏水障碍基团，使两个吸氧铁卟啉分子很难相互靠拢，从而避免

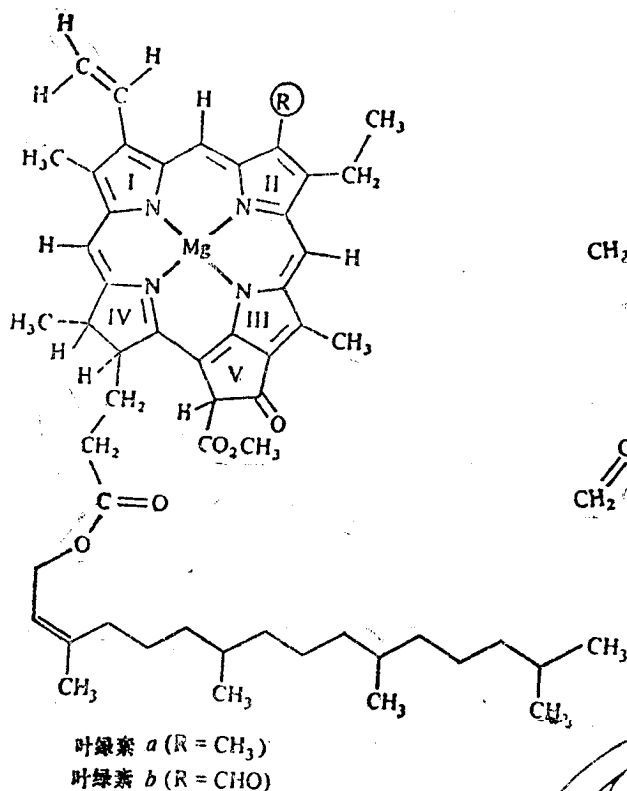


图1—8 叶绿素的结构

双分子不可逆氧化。他们合成了“栅栏”型铁卟啉（见图 1—11）^⑦。此外，J.P. Collman 等还通过引入其他基团，合成了“拖尾”型和“拖尾栅栏”型铁卟啉^⑧。还对这类铁卟啉开展了与血红蛋白相对照的较深入的研究。

固氮是目前国际上普遍重视的研究工作之一。化学工业固氮是把纯的氢和氮在 500℃和 350 大气压下，通过铁催化剂合成氨。全世界年产氨 5000 万吨。但固氮细菌在常温常压下，从空气和水合成氨，年产 2 亿多吨。目前正大力开展化学模拟生物固氮，实现常温常压合成氨的研究工作。1965 年 A.D. Allen 等合成了第一个分子氮络合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ ^⑨，出现了合成分子氮络合物的热潮，合成了数百种过渡金属（主要是第八族元素，还有钼、钨、铼等）分子氮络合物。其中，有的在常温常压下能直接从大气中固定氮，形成分子氮络合物。有的分子氮络合物的配位氮分子，可以在常温常压下还原为胂^⑩。但是近年

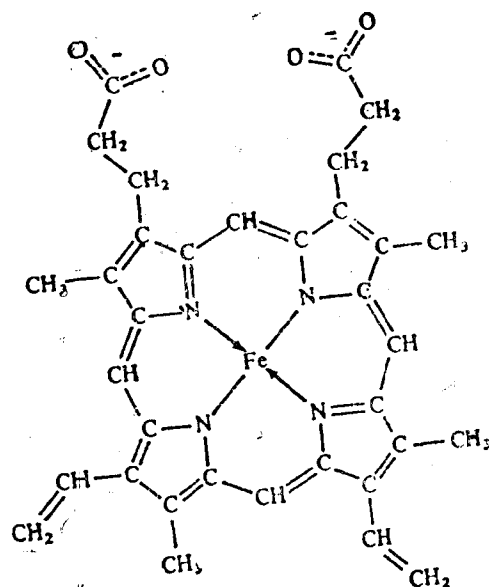


图 1—9 血红素的结构

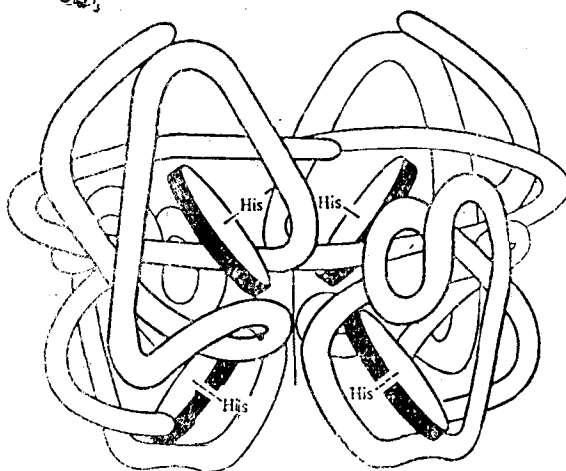


图1—10 血红蛋白分子的结构

来合成新的分子氮络合物的数量减少，而侧重于研究配位氮分子的反应。探索通过分子氮络合物直接合成一些有用的有机含氮化合物的新途径。

1977年V.K. Shah和W.J. Brill等，从钼铁蛋白中分离出低分子量的铁钼辅因子^②，它与钼铁蛋白具有相同的活性，为阐明固氮酶活性中心结构提供了有利条件。根据电子自旋共振、外延 X-射线吸收精细结构和 Mössbauer 谱的信息，推断出铁

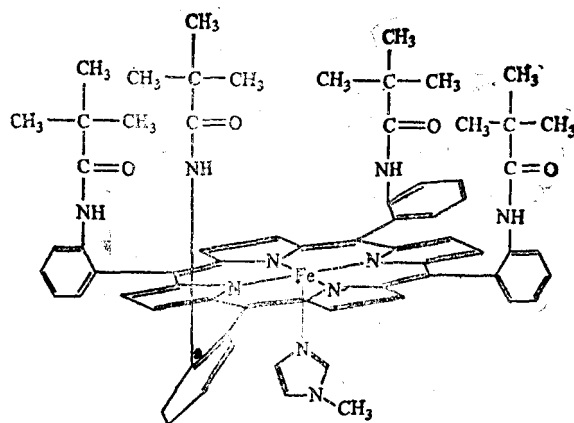


图1—11 “栅栏”型铁钼

钼辅因子很可能是Fe—Mo—S原子簇。它促使人们最近把氮分子活化的重点，转向合成能表征出铁钼辅因子的，外延 X-射线吸收精细结构和电子自旋共振谱的 Fe—Mo—S 原子簇的化合物。对固氮机理虽已提出各种模型，但是现在还不能圆满地解释这一复杂过程。

1969年B. Rosenberg等^②首先报导了，顺式-二氯二氨合铂 (I) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 是一种具有抗癌活性的络合物，能强烈地抑制癌细胞的分裂。后又合成了二氯二环戊胺合铂 (I) $[Pt(C_5H_9NH_2)_2Cl_2]$ ，它的抗癌效果较 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 更好。现在，铂的抗癌络合物已用于临床，对多种癌症有一定疗效，但一般都有程度不同的毒性。铂结合物的抗癌机制，大体上是铂能与癌细胞的 DNA 分子上碱基氮相结合，从而破坏了遗传信息的复制等过程，使癌细胞分裂受阻。此外，钌、铑、铈和钒等贵金属元素，以及镍、铜、锌和钴等常见过渡金属元素的某些络合物，也有一定的抗癌活性。不过就已知的抗癌络合物来看，活性最高的还是铂的络合物。近几年还合成了一种称为“铂蓝”的抗癌络合物，它是一种具有金属—金属键的低聚多核络合物^③。目前，国内外都正在积极开展抗癌金属络合物的合成、结构、性能及其临床应用的研究。

近来人们又开展了硒防治癌症和卟啉类化合物光化疗法治癌症的研究。

(五)

能源、信息和材料科学是新技术革命的三个重要组成部分。随着现代科学技术——新能源、空间技术、激光技术、微电子技术、计算机科学等的不断发展，迫切需要更多具有特殊性能的新的固体材料。这些种类繁多的固体材料大都是无机物。按它们的性能大体上可以归纳为两大类：一类是结构材料，主要向着更耐高温、高强度、高韧性及耐腐蚀性、耐老化等方向发展。另一类是功能材料，主要是利用它们的光、电、声、磁、热、力等性质和功能（目前正由单一功能向多功能发展），以满足新技术的需要。现代科学技术的发展，基础学科的进步，各种现代精密测试分析仪器的使用，各种极端技术，如

超高压、超高温、超高真空、超低温等的建立，促使人们深入到分子、原子或更微观的层次去认识固体材料的本质。这些都为材料科学的发展提供了更有利的条件。

目前，各种新型无机固体材料的研究日趋活跃。如氮化物高温结构陶瓷材料，它可能代替金属材料，制造发动机的耐热部件。从而可以大幅度提高热效率，降低燃料消耗。有人预计，用高温结构陶瓷材料作发动机叶片的高温燃气轮机在地面使用，到1990年可能实现^②。钠硫电池是一种高能电池。它的隔膜是快离子导体 $\text{Na } \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这种快离子导体是以钠离子为载流子的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在较低温度下有特别高的离子导电率（可达 $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ）。快离子导体直接影响着电池的性能和寿命。目前已可利用光导纤维进行通讯。光导纤维是一种玻璃材料。光纤通讯是利用光的全反射原理实现的低损耗、长距离传输，它能传送大容量、宽频带信息，保密性和抗电磁干扰能力强。超导材料“聚硫氮” $(\text{SN})_x$ ，是一种非金属元素组成的聚合物，但具有某些金属的物理性质，室温下有接近于金属汞的导电性，低温时为超导体，因此引人注目^③。非晶态硅薄膜半导体，是国际上近几年研制成功的新材料。在太阳能转换和信息技术等方面有着广阔的应用前景^④。无机固体材料研究的迅速发展，与无机化学中的又一个新的分支学科——无机固体化学密切相关。

无机固体化学，是化学与物理学、电子学、冶金、陶瓷和生物学等学科相互交叉，彼此渗透而发展起来的一门新兴的边缘学科。它主要研究无机固体材料的组成、结构和性能之间的相互关系和变化规律。无机固体材料有单晶、多晶和非晶态三类。可以从宏观结构、微观结构和晶体结构等不同层次对材料进行研究。

宏观结构，主要是指材料的外形，有块状、片状、纤维状和薄膜等。目前，无机固体材料受电子工业、纤维光学研究等的影响，正在向小型化、薄膜化和纤维化发展。但是，当材料的强度和韧性增强后，还可以逐步代替金属，无机固体材料又可向大型化发展。多晶陶瓷材料的显微结构十分重要，它与陶瓷性能密切相关。陶瓷晶界上的组分偏析、杂质积累、结合状态的不同，对陶瓷材料的力学、光学和电学性能影响很大。因此，对晶界的研究已成为当前多晶陶瓷显微结构研究的重要任务。材料的晶体结构和表面性质，可通过 X-射线衍射分析和扫描电镜等进行研究。另外，无论是晶态或者非晶态，缺陷总是不可避免的。可从材料的化学组成和平衡的角度来研究缺陷，及其对固体材料性质的影响。

总之，由于生产实际的需要和科学的进步，必将不断地有新化合物的合成，研究手段的更新，新的反应、新的结构和新的理论的出现，新开辟的研究领域会层出不穷，无机化学的研究是无止境的。

参 考 文 献

1. 恩格斯,《自然辩证法》,人民出版社,1957年44页
2. 张青莲,化学通报, **9**, 69(1983), **3**, 25(1985)
3. 张志尧,科学通报, **6**, 241(1973)
4. G.Herrmann, "Superheavy elements", "Internasional Review of Science, Inorganic Chemistry", Ser.2, Vol.8, Radiochemistry (1975)
5. J.E.Huheey, "Inorganic Chemistry", 3rd ed.,1983, P.762
6. N.Bartlett, Proc. Chem.Soc., 218(1962)
7. R.D.Burbank and G.R. Jones, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 43(1974)
8. D.D.DesMarteau, J.Amer. Chem. Soc., **100**, 6270(1978)
9. R.J.Lagon et al., J.Amer. Chem. Soc., **101**, 5833(1979)
10. R.J.Gillespie and C.J.Schrobilgan, Inorg. Chem. **15**, 22(1976)
11. H.C.Barshears, D.W.Setser and Y.C.Yu, J. Phys. Chem., **84**, 2495(1980)
12. M.F.Hawthorne, Pure Appl. Chem., **17**, 195(1968)
13. V.G.Albano et al., Chem.Comm., 859(1975)
14. (1) F.A.Cotton and C.B.Harris, Inorg. Chem., **4**, 330(1965)
(2) F.A.Cotton, Inorg. Chem., **4**, 334(1965)
15. F.A.Cotton, S.Koch and M.Millar, J.Amer. Chem. Soc., **99**, 7372(1977)
16. A.Harriman et al., J.Chem. Soc., F.T. II.77, **5**, 833(1981)
17. J.P.Collman, Acc. Chem.Res., **10**, 265(1977)
18. J.P.Collman et al., J.Amer. Chem. Soc., **102**, 4182(1980)
19. A.D.Allen and C.V.Senoff, Chem.Comm., 621(1965)
20. (1) E.E.Van Tamelen and H. Ruder, J. Amer.Chem. Soc., **92**, 5253(1970)
(2) J.Chatt, A.J.Pearman and R.L.Richards, Nature, **235**, 39(1975)
21. V.K.Shah and W.J.Brill, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **74**, 3249(1977)
22. B.Rosenbery et al., Nature, **222**, 385(1969)
23. Barton, J.Amer. Chem. Soc., **101**, 1434(1979)
24. R.S.Claassen, Science, **191**, 739(1976)
25. C.M.Mikulski et al., J.Amer.Chem.Soc., **97**, 6358(1975)
26. D.I.Staebler and C.R.Wronski, Appl. Phys. Lett., **31**, 292(1977)

第二章 金属有机化学

金属有机化学是研究金属有机化合物的制备、性质、组成、结构、化学变化规律及其应用的科学。它是无机化学和有机化学相互渗透发展起来的边缘学科，是新辟的无机化学研究领域之一。

1827年W.C.Zeise发现了Zeise盐 $K[(C_2H_4)_2PtCl_3]$ ，是探索金属有机化学的开端。1849年E.Frankland合成并研究了烷基镓 $(C_2H_5)_2Zn$ 。1890年L.Mond成功地合成了四羰基镍 $Ni(CO)_4$ 。1900年V.Grignard合成了格氏试剂 $RMgX$ ，获得了1912年诺贝尔化学奖^①。本世纪五十年代以来，人们对金属有机化学，特别是过渡金属有机化学的研究，日趋活跃，蓬勃发展。1951年T.J.Kealy和P.L.Pauson合成了二茂铁 $Fe(C_5H_5)_2$ ^②。1952年E.O.Fischer和G.Wilkinson同时确定二茂铁是新型的 π -络合夹心结构^③。他们在金属有机化学中，特别是对金属茂化学的开拓性研究，推动了金属有机化学的迅速发展，对无机化学、有机化学和理论化学都产生了极其重大的影响。为此，G.Wilkinson和E.O.Fischer共同获得1973年诺贝尔化学奖^④。1954年K.Ziegler和G.Natta研究并确立了Ziegler催化剂 $(Et_3Al-TiCl_4)$ 对烯烃立体定向聚合的催化。它不仅导致烯烃聚合的工业化生产，而且引起了广泛应用烷基铝作烷基化试剂和金属络合物的还原剂。他们共同获得了1963年诺贝尔化学奖^⑤。G.Wittig发现和研究了，磷叶立德与酮、醛反应合成烯烃的有效方法。H.C.Brown从事硼化学的研究，促进了有机硼化学的发展。他俩各自在有机合成中作出了贡献，使金属有机化学的研究扩展到三、五主族元素，并扩展到类金属有机^⑥。G.Wittig和H.C.Brown分别获得了1979年诺贝尔化学奖^⑦。近年来又不断地制备和研究了许多过渡金属，特别是镧系和铜系的新型金属有机化合物^⑧。

怎样定义金属有机化合物，尽管说法不完全一致，但一般认为，凡含有一个或多个金属—碳键（ σ 键或 π 键）的化合物（二元金属碳化物和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、 $Hg(CN)_2$ 除外），称为金属有机化合物。另外，也有将含金属—氮键的化合物放在一起进行讨论的^⑨。对金属有机化合物的前述定义是相对的、近似的。随着对金属有机化学研究的不断深入，人们将对它有新的更完善的认识。

不同类型的金属有机化合物的结构和化学键各异，人们借助认识微观分子结构的各种现代测试仪器的深入研究，就能对它们的结构和化学键的本质有所认识。金属有机化学之所以引人入胜，不仅是化合物的新型结构和新的成键方式，为无机化学的基础理论研究提供了重要资料，而且它们还可作为有机制备的新试剂和中间产物，选择性高、活性强的催化剂和高效药剂。金属有机化学吸引了化学家们从不同角度对它进行研究。金

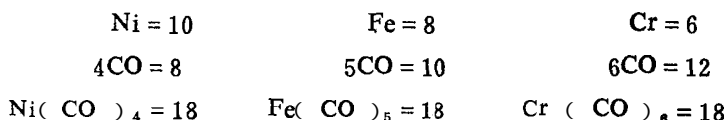
属有机化学的研究有广阔的前景，有待进一步开发。

第一节 16—18 电子规则

一、16—18 电子规则及其应用

从大量实验事实中，总结归纳出一条经验规则，即16—18电子规则。它认为：在过渡金属有机化合物中，金属的价电子和配位体提供或共享的电子总数等于18，其电子构型为 $ns^2 (n-1)d^{10}np^6$ 的化合物，处于稳定状态。有的过渡金属有机化合物，金属周围仅16个价电子，亦稳定存在⑩。

16—18电子规则在过渡金属有机化合物，特别是羰基化合物中应用很广。它可用于推断羰基化合物的羰基数和结构。例如， $Ni(CO)_4$ 、 $Fe(CO)_5$ 和 $Cr(CO)_6$ 的羰基数分别为4、5和6，从Ni、Fe到Cr，金属原子的价电子数减少，羰基数增多。



$Ni(CO)_4$ 中羰基数若为3或5，价电子总数均不等于18，只有羰基数为4，价电子总数正好为18，化合物稳定存在。

单核金属羰基化合物 $M(CO)_n$ 的羰基数 n ，就是金属原子的价电子层可能腾出来的空轨道数。 $n = 9 - \frac{N}{2}$ ， N 为价电子数，9为过渡金属价轨道总数（表2—1）⑩。

表 2—1 单 核 羰 基 化 合 物

M	N	$n = 9 - \frac{N}{2}$	$M(CO)_n$	杂化轨道	几何构型
Ni Pd Pt*	10	4	$Ni(CO)_4$ 、 $Pd(CO)_4$	sp^3	正四面体
Fe Ru Os	8	5	$Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $Os(CO)_5$	dsp^3	三角双锥体
Cr Mo W	6	6	$Cr(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$	d^2sp^3	正八面体

* Pt以 $Pt_3(CO)_4$ 存在⑩

当 N 为奇数的金属原子与一氧化碳键合时，价电子总数满足不了18，此时最简单的是被还原剂还原，得到1个电子成为阴离子 $[M(CO)_n]^-$ ；或者让金属原子与具有一个未成对电子的原子或原子团形成共价键，如 $HM(CO)_n$ 或 $M(CO)_nCl$ 。当然还可形成具有金属—金属键的，双核或多核金属羰基化合物，以满足化合物的价电子总数为18而稳定存在。

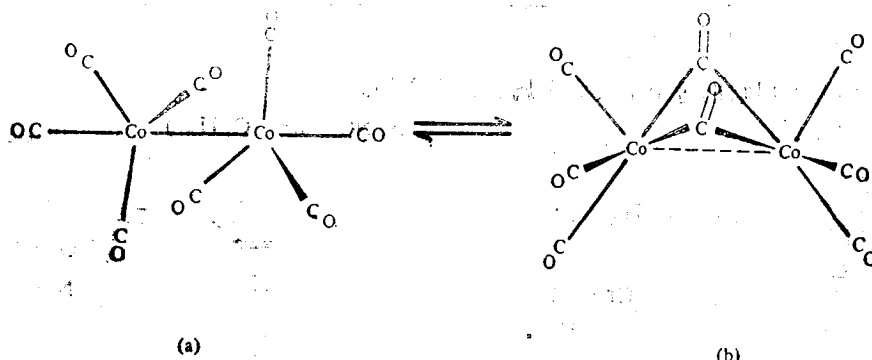
双核金属羰基化合物 $M_2(CO)_n$ 。羰基数，等于 $17 - N$ ，见表2—2⑩。

表2-2

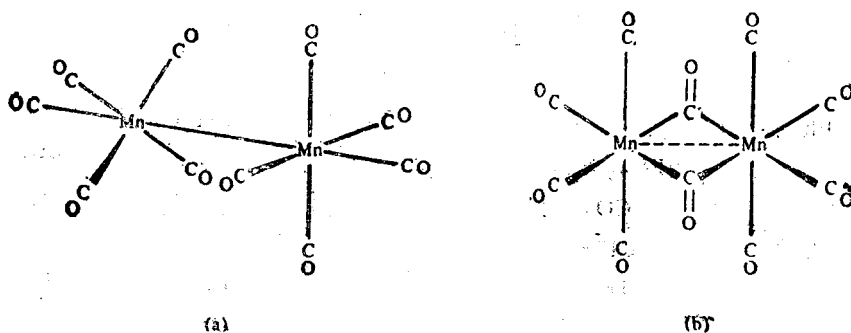
双核羰基化合物

M	N	$n = 17 - N$	$M_2(CO)_n$	$\begin{array}{c} \\ -C=O \text{ 桥数} \end{array}$
Cu Ag Au	11	6	$Cu_2(CO)_6$ 、 $Ag_2(CO)_6$	2
Co Rh Ir	9	8	$Co_2(CO)_8$ 、 $Rh_2(CO)_8$ 、 $Ir_2(CO)_8$	2
Fe Ru Os	8	9	$Fe_2(CO)_9$ 、 $Ru_2(CO)_9$ 、 $Os_2(CO)_9$	3
Mn Tc Re	7	10	$Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Tc_2(CO)_{10}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$	2

$Co(CO)_4$ 中, 钴原子的价电子数为奇数 9, 有一个未成对电子, 金属周围价电子数为 17, 其稳定性较差。当它聚合成 $Co_2(CO)_8$ 后, 两个钴原子的未成对电子偶合而成 $Co-Co$ 单键, 价电子总数增到 18, 稳定性增强。经红外光谱分析证实, 在碳氢化合物溶剂中, $Co_2(CO)_8$ 的羰基都处于端基位置 (图 2-1(a)), 但其晶体经 X-射线衍射分析证明, 却有两个羰桥基 (图 2-1(b))^⑩。 $Co_2(CO)_8$ 晶体中两个羰桥基和其它端羰基能量差异甚微, 且容易受外界条件 (如溶剂化和晶格能) 的影响^⑪。

图2-1 $Co_2(CO)_8$ 的结构

比较 (a)、(b) 两种结构, 相当于把两个羰基从端式 $:O \equiv C-$ 转变为桥式 $: \ddot{O} = \overset{|}{C} -$ 。即每一个、基少一个 π 键, 多一个 σ 键。锰原子的价电子数为 7, 比钴多一个空轨道, 可多容纳一个羰基, 生成双核羰基化合物 $Mn_2(CO)_{10}$, 经 X-射线衍射测定证明, 全部羰基为端式结合 (图 2-2(a))。但也有人推测 $Mn_2(CO)_{10}$ 还可按桥式结构 (见图 2-2(b)) 存在^{⑫⑬}。

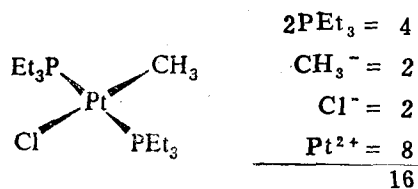
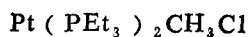
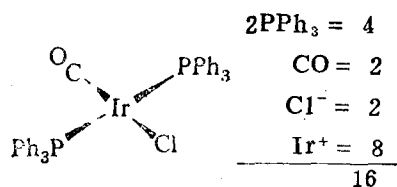
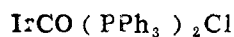
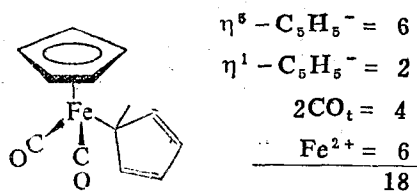
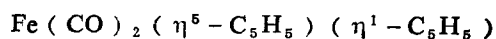
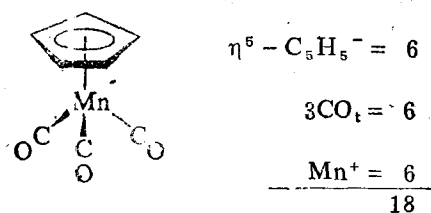
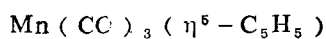
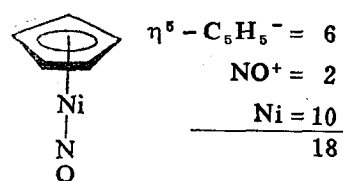
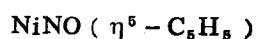
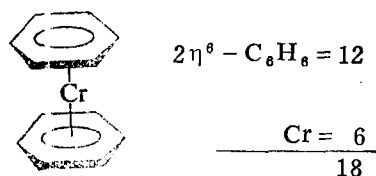
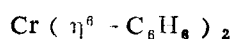
图2-2 $Mn_2(CO)_{10}$ 的结构

当金属原子的价电子数为偶数时，也能生成双核金属羰基化合物，如 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 。双核羰基化合物中，金属周围的价电子总数计算如下：

	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$		$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	
金属价电子数	Co = 9 Co - Co = 1		Fe = 8 Fe - Fe = 1	Mn = 7 Mn - Mn = 1	
配位体提供电子数	端 式	桥 式	桥 式	端 式	桥 式
	4 $\text{CO}_t = 8$	3 $\text{CO}_t = 6$ 2 $\text{CO}_b = 2$	3 $\text{CO}_t = 6$ 3 $\text{CO}_b = 3$	5 $\text{CO}_t = 10$	4 $\text{CO}_t = 8$ 2 $\text{CO}_b = 2$
总 和	18	18	18	18	18

注：t表示端基；b表示桥基。

16-18电子规则也适用于其它金属有机化合物。

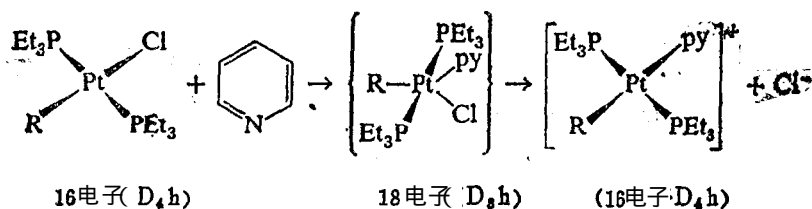


现将常见配位体所提供的价电子数归纳如下：

配 位 体	H^-	Cl^-	CO	CO_2	NO^+	R^-	PEt_3	PPh_3
价 电 子 数	2	2	2	1	2	2	2	2

$\eta^2-C_2H_4$	$\eta^3-C_3H_5^-$	$\eta^4-C_4H_8$	$\eta^1-C_5H_5^-$	$\eta^5-C_5H_5^-$	$\eta^6-C_6H_6$	$\eta^8-C_8H_8$
2	4	4	2	6	6	8

有的过渡金属有机化合物，其金属周围仅有16个价电子，稳定性与同一金属18电子化合物相近，甚至更稳定。它们主要是周期表中过渡金属右下角的元素，如铑、铱、钯和铂等，常以 d^8 结构($Rh(I)$ 、 $Ir(I)$ 、 $Pd(II)$ 、 $Pt(II)$)和平面正方形或 d^{10} 结构($Pd(0)$ 和 $Pt(0)$)推测为三角形存在。甚至反应过程中形成的18电子中间体，还要转变为16电子结构稳定存在^⑤。



二、16—18电子规则的理论说明^{⑤⑥}

根据分子轨道理论，可对16—18电子规则成立的原因进行讨论。许多过渡金属有机化合物具有18电子构型稳定存在，主要是有机配位体，特别是 π 配位体的特殊性质所引起的。对八面体络合物，仅考虑金属原子与配位体 σ 轨道键合时，则形成 a_{1g} 、 e_g 、 t_{1u} 成键轨道和 t_{1u}^* 、 a_{1g}^* 、 e_g^* 反键轨道， t_{2g} 为非键轨道(图2—3，(a))。当配位体 π 轨道比中心离子的 t_{2g} 轨道的能量高，而且是空的(如CO的 π 轨道)，并参与金属键合时， t_{2g} 能量下降，由非键变为弱成键(图2—3，(b))。此时，九个轨道共充满18个电子($a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^6$ 。因此，过渡金属有机化合物(特别是含 π 配位体的)常稳定存在。

对奇电子数的单核羰基化合物，如 $Mn(CO)_5$ 和 $Co(CO)_4$ 形成二聚物的情况，亦可用分子轨道理论加以说明。 $Mn(CO)_5$ 中，锰原子的7个价电子占据 MD_5 能级图的前四个轨道， MD_5 为四方锥结构，其最高占有轨道与 $(dz^2)^*$ 轨道相当，化合物中锰的一个未成对电子充填在此轨道上。该电子可和另一个 $Mn(CO)_5$ 中锰的未成对电子