



普通高等教育“十五”国家级规划教材

Zhongji Wuji Huaxue

中级无机化学

朱文祥 编



Higher Education Press
高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

中级无机化学

朱文祥 编

高等教育出版社
Higher Education Press

内容提要

本教材是普通高等教育“十五”国家级规划教材,作者运用结构化学、物理化学中的近代化学理论来讨论无机化学的基本问题,使化学元素和化合物的描述性知识得以系统化、条理化和规律化,全书共 12 章。本书不仅理论叙述细致而且注重反映无机化学的前沿领域内容及新成果,同时兼具“内容综合”、“讨论深入”、“素材新颖”和“深入浅出”等特点。

本书适合于高等学校化学专业本科高年级无机化学课程用做教材,也可供研究生和相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学 / 朱文祥编. —北京: 高等教育出版社,
2004. 7

ISBN 7-04-014444-1

I. 中... II. 朱... III. 无机化学—高等学校—教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 047153 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 朱 仁 封面设计 于文燕 责任绘图 朱静
版式设计 张 岚 责任校对 朱惠芳 责任印制 陈伟光

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 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 涿州市星河印刷有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 34
字 数 640 000
插 页 1

版 次 2004 年 7 月第 1 版
印 次 2004 年 7 月第 1 次印刷
定 价 35.70 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

前 言

无机化学是化学学科之基础,也是化学教学入室之门。化学系学生步入大学后的第一门专业课便是普通化学或基础无机化学,课程的核心内容是化学学科中最基础的化学知识。因此,无机化学不仅是中学化学的延伸和大、中学化学教学的结合部,而且也是后续课,如物理化学、结构化学和分析化学的基础,它具有承前启后的重要作用。然而无机化学本身也与其他学科一样,获得了巨大的发展,它不仅在内容上有了“爆炸”性的增加,而且在知识特性上也有了质的变化,它不再是过去的单纯描述性的资料累积,而像其他学科分支一样,步入了一个理论成熟、定量精密的高级阶段。因此要想让还没有具备足够数学、物理、物理化学,特别是结构化学知识的本科一年级学生全面了解、掌握现代无机化学的主要内容是不可能的。

20世纪80年代以前,在多数师范院校化学系的教学计划中,无机化学只在一年级开设,在学生往后的三四年学习中,再也无缘接触无机化学,等到他们作毕业论文,正好需要用到大量的无机化学知识时,却猛然发现他们所学得的无机化学知识,无法满足毕业论文科研工作的需要。同时由于事隔三年了,当初老师在一年级教给他们的这点少得可怜的无机化学知识忘得也差不多了,而在中学化学教学中,无机化学知识偏偏又是教学中的重头戏。因此,毕业班学生在中学教育实习中也感到力不从心。其实,从认识论角度看,学习过程是一个“温故而知新”的过程,不能“一步到位”,以往那种缺乏必要循环的“毕其功于一役”的教学方针是行不通的。因此,近年来多数师范院校在继续保留一年级的无机化学课程的基础上,在三年级第二学期为全体学生开设了一门“中级无机化学”新课程。在中级无机化学教学中,我们可以尽量运用结构化学、物理化学以及其他前导课的理论知识来解决无机化学的具体问题,使事实与理论融为一体,使无机化学的知识得以系统化、理论化,彻底改变过去“存在、制备、性质、应用”千篇一律,枯燥乏味的教学状况,改变过去留给学生的无机化学是“无理化学”的形象。同时对于学生过去学过的物理化学、结构化学知识也是一次深化、应用和提高的机会。实践经验告诉我们,“分层次、按阶段”的教学方针,是无机化学课程体系改革的最佳方案。

中级无机化学课程是为本科高年级学生在学完基础无机化学、结构化学、物理化学、有机化学和分析化学等先行课程后继续学习无机化学而设计的。教学目标是使学生能尽量运用结构化学、物理化学等理论知识来解决无机化学的问

题,使大量的貌似杂乱无章的无机化学元素和化合物的描述性知识得以系统化、条理化和规律化;使无机化学的教学在理论水平上有较显著的提高;使学生对现代无机化学的一些新领域、新知识和新成就有所了解,以开阔学生的视野,拓宽学生的知识面。力求既能反映无机化学的知识前沿,新理论、新成就和新实验成果,又能让其知识层次定位于中等水平;既注意理论指导实际,用理论来解决无机化学实际问题,又重视与中学化学教学实际的密切联系。

本教材包括十二章,涵盖了现代无机化学最重要的论题,它们是:(1)酸碱理论与非水溶液化学;(2)对称性与分子结构;(3)配位化学;(4)有机金属化合物;(5)原子簇化合物;(6)固体无机化学;(7)元素与元素性质的周期性;(8)过渡元素;(9)稀土元素;(10)核化学与锕系元素;(11)生物无机化学;(12)无机化学研究前沿。本教材可供72学时的课堂教学使用。经适当选择后也可供学时数较少的课程教学之用。由于教材内容中不少为高等无机化学的论题,故也可供研究生学习高等无机课程时作参考。

本教材在写作上努力做到文字叙述浅显易懂,既便于教师讲授又适合学生自学,力求本书兼具“内容综合”、“讨论深入”、“素材新颖”和“深入浅出”诸特点,以适合大学化学专业高年级无机化学教学使用。本书已纳入国家级十五规划教材。作者对高等教育出版社的领导和编审人员对该书出版所给予的支持表示深切谢意。

作者在编写中参阅和引用了不少新近出版的国内外优秀教材和专著的有关内容,作者除了在相关章节末列出了这些教材和专著外,在此向作者一并致谢。

北京师范大学 朱文祥

2004年1月

目 录

导言 无机化学的今天和明天	1
无机化学的沿革与复兴	1
“老树新枝”蓬勃发展的现代无机化学	2
写给学生的话——怎样学好无机化学	8
参考文献	10
第一章 酸碱理论与非水溶液化学	11
§ 1-1 酸碱概念	11
§ 1-2 酸碱强度	22
§ 1-3 非水溶液化学	39
参考文献	42
习题	43
第二章 分子的对称性与分子结构	45
§ 2-1 对称性	45
§ 2-2 对称操作与对称元素	46
§ 2-3 点对称操作群(点群)	51
§ 2-4 特征标表	58
§ 2-5 对称性与群论在无机化学中的应用	65
参考文献	76
习题	76
第三章 配位化学	79
§ 3-1 配合物的基本概念	79
§ 3-2 配合物的制备	86
§ 3-3 配合物中的成键作用与电子结构	92
§ 3-4 配合物的电子吸收光谱	116
§ 3-5 配合物的反应动力学和反应机理	127
参考文献	137
习题	137
第四章 有机金属化合物	141
§ 4-1 有机金属化合物	141
§ 4-2 金属羰基化合物	143

§ 4-3 含 CN^- 、 NO 、 N_2 小分子配体的配合物	157
§ 4-4 烯烃和炔烃配合物	162
§ 4-5 夹心结构配合物	165
§ 4-6 某些主族元素的有机金属化合物	171
§ 4-7 有机金属化合物用作均相催化剂	180
参考文献	186
习题	186
第五章 原子簇化合物	189
§ 5-1 硼原子簇	190
§ 5-2 金属原子簇	202
参考文献	213
习题	213
第六章 固体无机化学	215
§ 6-1 晶体结构	216
§ 6-2 紧密堆积结构	222
§ 6-3 多面体连接的结构	229
§ 6-4 某些重要的无机化合物结构类型	230
§ 6-5 离子晶体中的化学键	240
§ 6-6 金属键与能带理论	255
§ 6-7 晶体中的缺陷	260
§ 6-8 无机固体的结构-性能和应用	263
§ 6-9 无机合成新技术	270
参考文献	271
习题	271
第七章 元素与元素性质的周期性	273
§ 7-1 元素的起源与分布	274
§ 7-2 现代周期表	279
§ 7-3 原子电子构型特例	282
§ 7-4 原子性质的周期性	286
§ 7-5 主族元素性质变化的一般趋势	296
§ 7-6 元素性质变化的“反常性”	304
参考文献	310
习题	310
第八章 过渡元素	312
§ 8-1 过渡元素引论	313

§ 8-2 d轨道的特性与过渡元素原子的电子构型	314
§ 8-3 单质和化合物制备的一般方法	319
§ 8-4 过渡元素的物理性质	329
§ 8-5 过渡元素的氧化态及其稳定性	333
§ 8-6 第一系列过渡元素及其化合物的化学性质	340
§ 8-7 第二、第三系列过渡元素及其化合物的化学性质	345
参考文献	373
习题	373
第九章 稀土元素	376
§ 9-1 稀土元素概述	377
§ 9-2 镧系元素的性质	387
§ 9-3 镧系元素的化合物	397
§ 9-4 镧系离子的配合物	400
§ 9-5 稀土元素的应用	406
参考文献	407
习题	407
第十章 核化学 镭系元素	408
§ 10-1 原子核的组成与稳定性	409
§ 10-2 核衰变	415
§ 10-3 诱发核反应	421
§ 10-4 核裂变与核聚变	426
§ 10-5 镭系元素的特点	430
§ 10-6 镭系元素的存在和制备	434
§ 10-7 钍的化学	438
§ 10-8 铀的化学	439
参考文献	445
习题	445
第十一章 生物无机化学	447
§ 11-1 生命必需元素	448
§ 11-2 金属离子在生命体中的作用	450
§ 11-3 宏量金属元素	453
§ 11-4 宏量非金属元素	455
§ 11-5 重要痕量过渡元素	457
§ 11-6 无机元素与健康	474
§ 11-7 生物矿化	480

参考文献	483
习题	484
第十二章 无机化学研究前沿	485
§ 12-1 富勒烯化学	485
§ 12-2 超分子化学	495
§ 12-3 纳米粒子	518
参考文献	527
习题	528
主题索引	529
元素周期表	

导言

无机化学的今天和明天

无机化学的沿革与复兴

最初的化学可以说就是无机化学,因为当时化学研究的对象就是矿物和无机物。1828年德国化学家维勒(F. Wöhler)由氰酸铵加热得到尿素,第一次由无机物制得了有机物,开始动摇了有机物只是生命体产物的观点。人们开始在实验室中合成许多自然界中没有的化合物。于是有机化学也就应运而生并得到飞速的发展。在无机物与有机物得到相当的研究之后,一些人开始集中研究能左右无机物和有机物的性质和反应的一般规律或原理,大约在19世纪80年代,相应地产生了新的化学分支——物理化学(通常以1887年德国出版《物理化学学报》杂志为标志)。在这个时期里,无机化学以及有机化学、物理化学都得到了长足的发展。化学家相继发现了20多种新元素,合成出大量的已知元素的新化合物,确立了原子量的氧单位标度。门捷列夫于1869年提出了元素周期律并随后发表了第一张元素周期表,为系统整理元素和化合物的性质,预言新元素的发现和性质,提供了强有力的工具。1893年维尔纳(A. Werner)提出了配位学说,建立了配位化学的基础。然而大约在1900年到第二次世界大战期间,与突飞猛进的有机化学相比,无机化学的进展却是很缓慢的。无机化学家在这段时期内没有重大建树。他们的主要工作只是合成新化合物,改进分析分离方法,发展化工生产。虽然积累了大量的实验资料,但是缺乏全局性的工作,没能提出一个能将大量实验资料系统化的理论体系,在化合物的制备和实验方法上也未作出突破性的贡献,无机化学的研究显得冷冷清清。当时出版的无机化学大全或教科书,几乎都是无机化学实验资料库,是纯粹描述性的化学。此外,在无机化学专业的教育和培训方面也显得很薄弱,在当时的化学系学生教学计划中,只有在一年级开设无机化学课,缺乏必要的后续无机化学课程。教师在讲台上无奈何只能“存

在、制备、性质、用途”千篇一律地讲述,使学生学起来甚感枯燥乏味,认为“无机化学”是“无理化学”,多不感到兴趣,因而有志于无机化学的研究者更是寥寥无几。无机化学在当时处于门庭冷落的萧条时期。

第二次世界大战中的原子能计划极大地“催化”了无机化学的发展,使无机化学步入了一个所谓“复兴”时期。原子能发展计划是一项综合性工程,它涉及到物理学和化学的各个领域,尤其是给无机化学提出了更多的课题。原子反应堆的建立,促进了对具有特殊性能的新无机材料的合成的研究。同位素工厂的建设,促进了各种现代分析分离方法的发展。各种粒子加速器的建造推动了超铀元素的合成。随着原子能计划的实施,以及量子力学和物理测试手段在无机化学中的应用,使得无机化学在理论上也渐趋成熟。例如周期律理论、原子分子结构的理论、配位化学理论以及无机热力学、动力学理论等都获得了显著的发展。战后和平时期随着工农业生产的飞跃发展,无机化学不仅在原有的基础上迅速发展,而且还不断地渗透到其他各种学科之中,产生了许多新的边缘学科,例如有机金属化合物化学、生物无机化学、固体无机化学、物理无机化学等。总之,战后至今半个多世纪以来,无机化学已从停滞萧条时期步入了一个“柳暗花明又一村”的黄金时代。

“老树新枝” 蓬勃发展的现代无机化学

● 有机金属化合物化学

现代无机化学中第一个活跃的领域当属有机金属化合物化学,特别是过渡金属有机化合物化学。在1960年以前,人们对它几乎没有什么兴趣。虽然早在1827年就制得了世界上第一个公认的有机金属化合物蔡斯(Zeise)盐 $K[PtCl_3(C_2H_4)]$,但直到1952年二茂铁的结构被测定后,才对这类化合物产生了极大的兴趣。近50年来,该领域发展十分迅速。据G. Wilkinson主编的《综合有机金属化学》一书的统计,已得到充分研究的有机金属化合物已超过3200种。现在人们知道,能与碳形成M—C键的金属元素,不只是第1、2主族元素,还包括第13、14、15族以至所有的过渡金属元素。在从50年代开始的短短的二三十年内就有六人由于在该领域中的杰出成就获得了诺贝尔化学奖。德国的Karl Ziegler和意大利的Giulio Natta由于发现了烯烃的立体有择聚合能被烷基铝—过渡金属卤化物的混合物所催化因而分享了1963年的诺贝尔化学奖。伦敦大学皇家学院Wilkinson教授和慕尼黑的Fisher教授由于在环戊二烯基金属化合物(即所谓的夹心化合物)的研究方面作出了杰出的贡献,因而荣获了1973年诺

贝尔化学奖。以二茂铁为代表的夹心化合物的研究,翻开了有机金属化学研究新的一页。这类化合物容易制备、性质稳定、结构特殊、应用广泛。现已合成出几乎所有的过渡金属和镧系、锕系的环戊二烯基化合物以及与环戊二烯基化合物类似的二苯铬和二环辛四烯基铈等化合物。

我国的有机金属化学研究现状与欧美国家稍有不同。一是起步较晚,比较多的工作始于最近一二十年;二是这些工作主要是有机化学家作的,我国无机化学家才刚刚“进入阵地”。我们应该充分认识到无机化学与有机化学的重新结合,乃是 20 世纪、21 世纪化学科学发展的必然趋势。周期表中 80 多种金属与现有的千千万万种有机化合物的结合将为无机化学的发展提供一个广阔无边的天地。

● 配位化学

自从维尔纳建立配位化学的基础以来,已过去了一百个年头。在 20 世纪的 50 年代和 60 年代中,无机化学最活跃的研究领域可能就是配位化学。量子力学的发展给配位化学的研究注入了生机。特别是进入 70 年代以后,由于高速计算机的出现以及各种精密高效的光谱学、能谱学仪器的应用使配位化学的实验与理论研究得到迅速发展。其中最重要的成就就是从量子力学的高度对配位键的形成;配合物的整体电子结构是如何决定着配合物的磁学的、光谱学的以及化学的性质等一系列理论问题作出了相当成功的阐明。这就是目前在配位化学中广为采用的晶体场-配位场理论以及分子轨道理论。由于计算机技术和仪器仪表工业的发展,X 射线晶体学技术已成为一种强有力的常规测定配合物详细结构的工具。这就从根本上刷新了配位化学家的研究方法。现在,依赖于现代的物理测试方法,我们基本上可以定量地搞清楚配合物结构的各种细节。关于配合物的形成和转化的热力学和动力学方面的研究也获得了迅速的发展。我们现在可以利用经过特别设计的配位体去合成某种模型化合物(配合物),用于研究配位反应的机理,这种方法已被应用于生物化学研究中。利用动力学数据,我们可以对反应机理和反应类型作出合理的预言,至少可以缩小答案的范围。

在维尔纳时代,只知道很少几个金属羰基化合物,因此它们被看作是化学的珍奇。由于 20 世纪 50 年代 Walter Hieber 等人的开拓性工作,已使这一研究领域发展成为现代无机化学的一个重要分支。金属羰基化合物及类似的化合物(由 NO、膦、异氰酸根等配位体形成的配合物)的研究,具有重大的实际应用意义和学术价值。许多金属羰基化合物具有优异的催化性能。例如,在以前由甲醇和一氧化碳合成醋酸的生产中,需要使用高压(650~700 MPa),反应才能顺利进行。但是目前使用一种铑的羰基化合物 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂并加入 HI 作助催化剂,就可以在低压下使 CO“插入”到甲醇分子中去。金属羰基化

合物以及类似的配合物的研究极大地推动了化学键理论的发展。在维尔纳时代,配位体与金属离子赖以结合的力被简单地看作是“副价”,后来才引出了电子对配位的概念,最后由鲍林的价键理论作了进一步的阐明。但是这一“插头-插座”式的化学键图画,即认为 CO 只是简单地向不带电荷的金属原子提供电子对的理论,对于金属羰基化合物是不适用的。为了阐明这种特殊的化学成键方式,就需要应用量子化学中的分子轨道理论的原理和方法。羰基化合物中的($\sigma-\pi$)成键新概念丰富了配位成键的理论宝库。

过渡元素形成配合物及其他化合物时,金属原子不仅跟配位体而且金属原子相互间也能成键,形成所谓的原子簇(cluster)化合物。这一发现是对维尔纳配位化学(经典配位化学)的革命性突破。维尔纳也知道存在着某些多核配合物,而且他正确地认为这类配合物是两个或多个单核配合物通过共用配位原子连接而成的。但是金属原子簇化合物与多核配合物有着质的区别。其本质区别在于前者是含有金属-金属键的化合物。1946 年 Brosset 从结构研究中就注意到了 Mo_6 和 Ta_6 的簇状结构的存在。但直到 60 年代以后由于 X 射线晶体学方法已能用于直接测定复杂化合物的结构,金属-金属键和原子簇化合物化学才成为普遍承认的无机化学中的一个新领域。

由于金属原子簇化合物,特别是多面体金属簇状化合物具有 M—M 键和独特的多面体结构,而且已知有些金属原子簇化合物具有优异的催化性能,而有些原子簇例如 Fe—S 原子簇甚至可作为重要生物酶的模型化合物,因而引起了无机化学家们的极大兴趣。这个领域的研究工作发展得很快。在过去的二三十年中取得了辉煌的成就。目前这一领域已伸展到 V、Cr、Fe、Mo、W、Tc、Re、Ru、Os 和 Rh 等几乎所有的过渡元素,特别是重过渡元素,不仅包括金属原子处于从 +2 到 +4 氧化态的卤化物,还包括一些非常重要的多核金属羰基化合物。毫无疑问,在今后一段相当长时期内,原子簇化学仍然会是无机化学研究中的一个很活跃的领域。

● 生物无机化学

生物无机化学又叫无机生物化学。近一二十年来,人们逐渐认识到,生物化学不仅是有机化学苦心经营的成果,在本质上同时也是金属及其他许多无机元素的化学。金属离子在许多生命过程中扮演着十分重要的角色。例如在血红蛋白、肌红蛋白、维生素 B_{12} 辅酶、细胞色素 C 以及铜蓝蛋白等几十种金属酶和金属蛋白中,铁、钴、铜等许多过渡金属离子在各种生命过程中均起着关键性的作用。生物无机化学是最近一二十年才迅速发展起来的一门无机化学与生物化学之间的边缘学科。生物无机化学研究的范围很广,一方面,它应用无机化学(特别是配位化学)的理论原理和实验方法研究生物体中无机金属离子的形态和功

能,阐明金属离子和生物大分子形成的配合物的结构与生物功能的关系;另一方面,又要研究如何应用上述原理和规律为人类服务,特别是为人类的健康服务。生物无机化学是近年来自然科学研究领域中十分活跃的一个新学科。例如,微量元素与人体健康的问题是世界各国普遍关心的问题,也是生物无机化学研究的重点课题。新近发现,许多无机元素在人体中具有极其重要的作用。例如缺硒与“克山病”的联系;铜的超氧化物歧化酶(SOD)可清除人体中超氧离子的功能;钒与人体中胰岛素的作用有密切关系;抗癌药物“顺铂”一类配合物的发现;亚硝胺的致癌作用;铝与老年痴呆症的联系等一系列的发现都是该领域重要的研究成果。像 NO 这样的简单分子,看来是没有什么故事可讲了,然而不然,新近发现它在人体和所有哺乳动物中发挥着极其重要的作用:它可以扩张血管,降低血压,拯救心绞痛病人,并且是大脑中与记忆有关的物质。2003 年的诺贝尔化学奖授予在细胞离子跨膜过程研究中作出重要贡献的两位科学家,也是属于生物无机化学领域的。生物固氮工程,离不开对固氮酶的研究。现在发现固氮酶是由两种蛋白质构成的,一种是铁蛋白,另一种是钼铁蛋白。在这些蛋白质的辅酶中,都含有铁、硫、钼原子簇。该领域近几年取得的一个重要突破是获得了固氮酶中辅酶 MoFe_7S_9 和与之相关的“P”簇合物的晶体,并测定了它们的结构。Rees 等人报道的钼铁蛋白辅酶的 0.22 nm 分辨率的晶体结构,已将活性部位的簇状结构清晰地表达出来了。

● 固体无机化学

作为现代文明的三大支柱(材料、能源、信息)之一的材料是与固体无机化学有着密切的关系。随着工业生产、国防事业的发展,人们对各种各样的功能材料的需求越来越高。例如超导材料、永磁材料、发光材料、记忆材料以及陶瓷材料等。固体无机化学在材料科学研究中占有重要的地位。

20 世纪 80 年代最辉煌的科技成就首推超导材料的研究。1986 年 4 月,苏黎世的两位科学家 G. Bednory 和 K. A. Müller 发现镧钡铜的复合氧化物在 30 K 显示超导性。由于这一重要突破,他们获得了 1987 年的诺贝尔物理学奖。1987 年 2 月,美籍华人朱经武教授和吴茂昆教授宣布,发现类似的复合金属氧化物在 90K(-183 °C)显示超导性。这项重大进展意味着在液氮温度(77.3K)下可实现超导体的实际应用。两周后,中国科学院向全世界宣布:中国科学家赵忠贤等在多相的钇钡铜复合氧化物体系中观察到 110 K 的临界温度,目前发现的铈钡钙铜复合氧化物的临界温度已高达 125 K。超导材料的研究离不开化学。由于超导材料主要是无机化合物,因此合成这些化合物,研究这些化合物的结构,应该由固体无机化学家来承担。朱—吴的“1—2—3”化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \leq 0.1$) 属于有“缺陷”的钙钛矿型结构。正是这些“缺陷”才使得固体具有超

导性。目前无机化学家的攻坚目标是研制出“高温”超导材料,也即临界温度高于或接近室温的材料。目前离开室温超导的最终目标还很远,科学家们还有大量艰苦的工作要作。

高技术陶瓷材料是一类非常重要的无机非金属材料。它包括功能陶瓷和结构陶瓷两大类。压电陶瓷是一种功能陶瓷,它可将电能转换成机械能,或者将机械能转换成电能。用它做成的换能器、传感器已广泛用于超声、水声、电声等技术领域。例如,超声波扫描仪已成为一种重要的医疗诊断设备,医生只要把压电陶瓷做成的探头放在人体需要检查的部位,荧光屏上就会显示出人体内部的情况。高温结构陶瓷主要有氮化硅、碳化硅、增韧氧化锆等。它们具有强度高、耐磨损、耐高温、耐腐蚀等优良性能,已被广泛用来制造机械部件,尤其是制作发动机耐热部件包括燃烧室、活塞顶和气缸套等,可以提高燃气温度和减少冷却系统,从而大幅度提高热机效率和降低燃料消耗,减小发动机体积和重量。由于陶瓷的原料来源取之不尽,用之不竭,它们的性能又在许多方面优于钢材或有色金属合金。因此,目前世界上各工业发达国家的无机化学家、材料科学家都在竞相研究开发这类高温结构陶瓷材料。

● 超分子化学

超分子化学(supramolecular chemistry)是近年来在一些交叉学科中产生的边缘学科。从分子化学到超分子化学标志着化学的发展进入了一个新的历史阶段。所谓超分子,用诺贝尔化学奖得主法国化学家 J. - M. Lehn 的话说,就是“超越分子概念的化学”,它是指两个以上的分子以分子间作用力所形成的有序聚集体的化学。自从 C. J. Pedersen, D. J. Cram 和 J. - M. Lehn 等三位科学家因在超分子方面的开拓性工作和杰出贡献共同分享了 1987 年诺贝尔化学奖以来,超分子化学的研究受到化学工作者的广泛注意。超分子化学发源于有机化学中的大环化学,特别是冠醚、环糊精和杯芳烃化学。D. J. Cram 和 J. - M. Lehn 基于对这些大环化合物对无机离子的配位和识别作用,提出了主客体化学(host-guest chemistry)的概念,即把大环化合物称作主体化合物而把进入大环的无机离子或小的有机分子称作客体。如果说在主客体化学阶段有机和无机型体还有主人、客人之分的话,到了超分子化学阶段,“有机和无机便是平等的伙伴”了。分子识别、转换和传输是超分子物种的基本功能。通过分子组装形成超分子功能体系,是超分子化学的目标之一。生命的奥秘和神奇不是由于特殊的结合力、特殊的分子和分子体系,而是存在于特殊的组装之中,因此超分子的研究与生命科学的发展密切相关。将有机和无机物种巧妙地组合起来,可以获得具有特殊功能的分子体系——分子器件,因此,超分子化学还是信息和材料科学的基础。可见超分子化学不仅涉及无机化学、有机化学、物理化学、分析化

学、高分子化学,而且还涉及材料、信息和生命科学。近 10 多年来,超分子化学的研究在国际上得到了长足的发展。1992 年便创办了专门的学术刊物——超分子化学,国内也积极开展这方面的研究工作,并已取得丰硕成果。

● 非金属化学

现代无机化学不仅在前沿领域捷报频传,在传统的阵地上也不时传来好消息。

1962 年,加拿大化学家 Neil Bartlett 首次制得了真正的稀有气体化合物。他将非常强的氧化剂 PtF_6 与气体 Xe 混合后,两种气体立刻发生反应,生成 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 和 $[\text{XeF}][\text{PtF}_6]$ 。这一“简单”的实验使该族元素立即改变了“身份”,由“惰性气体”(inert gases)变成了“稀有气体”(noble gases),由周期表中的 0 族变成了 VIIIA 族。此后不久,化学家们又相继制备出了 XeF_4 、 XeF_2 、 XeF_6 、 XeO_3 、 XeO_4 、 H_2XeO_4 、 H_4XeO_6 ; KrF_2 、 KrF_4 以及 RnF_2 、 RnF_4 、 RnF_6 等。稀有气体化学为化学家们提供了新的氟化剂,正是由于 XeF_2 的问世,才导致 1968 年 BrO_4^- 的合成成功。

硼氢化物在 1879 年即已发现,经 20 世纪初德国化学家 A. Stock 20 余年的艰辛研究,已制备并鉴定出 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 等硼氢化合物以及它们的衍生物。20 世纪五六十年代以来,由于航天事业的飞速发展,硼烷曾被大量用作火箭燃料。生产发展上的需求推动着硼烷的制备和合成工艺的发展,同时也促进了硼烷化学的基础研究工作。1957 年,美国化学家 W. N. Lipscomb 通过对各种硼烷结构的系统研究,提出了在这些缺电子化合物中存在着三中心二电子共价键等多中心键的假设,并采用半拓扑图总结了各种硼烷构成多面体结构的规律。Lipscomb 的这一杰出的工作,赢得了 1976 年的诺贝尔化学奖。由于硼烷具有丰富多彩的多面体结构,至今仍吸引着中外许多理论化学家、结构化学家去进行结构与价键相互关系的研究,预料在这方面还会有许多新的进展。

近年来,美英科学家对碳元素的第三种同素异形体—— C_{60} 的研究取得了重要的进展。自 1985 年美国科学家 R. E. Smalley 和英国科学家 H. W. Kroto 首次在《自然》杂志上介绍了巴基球的研究后,立即吸引了世界各国许多科学家的注意。短短几年中,这一新发现就发展成了碳化学的一个新的研究领域——富勒烯(fullerene)化学。 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 以及它们的衍生物,表现出许多奇特的功能,如分子特别稳定,可以抗辐射、抗化学腐蚀、容易接受和放出电子等。在巴基球中掺入碱金属 K 原子所形成的 K_3C_{60} 化合物,在低温下成为超导体。有报道称,将 C_{60} 用碘掺杂,掺杂后的材料在 57 K 呈现超导态。由此可见,自 C_{60} 出现后,有机超导研究新闻迭出,有机超导体的超导临界温度记录不断被打破,这在超导

科学研究史上实属罕见。它是继氧化物超导体出现后的又一类很有前途的有机高温超导体。有人还预言,当 C_{60} 球的碳原子数目增加8倍时,将实现室温超导。室温超导如果实现,将对世界未来的各个领域产生不可估量的影响。与氧化物超导体比较, C_{60} 系列超导体具有完美的三维超导性,电流密度大,稳定性高,容易制成线材,是一类极具研究价值的新型有机超导材料。因此,富勒烯的研究,不仅掀开了碳化学新的一页,而且它在电子科学、医疗和天体物理学中的意义也将会不断显露出来。可以预料,这种奇特的全碳原子分子在今后10~20年内势必唤起人们更大的研究兴趣。

写给学生的话——怎样学好无机化学

● 无机化学的特点

你们学习过一年的无机化学(基础无机化学),如果问你们:“什么是无机化学?”,恐怕你们当中大多数人会回答说:“研究无机化合物的化学就是无机化学”。如果问:“你喜欢无机化学吗?”。答案会因人而异,可能回答说“不喜欢”的人还多于说“喜欢”的!这是为什么呢?难道是无机化学真的不好,没意思,还是你没真正了解无机化学?或是无机化学教师没能真正教好无机化学?实际上这几方面的原因都存在。

● 无机化学的特点是什么呢?

无机化学是研究周期表中一百多种(114种)元素以及除了烃和烃的衍生物以外的所有化合物的结构、性质、反应和应用的学科。与其他化学学科相比,它具有鲜明的“内容丰富”、“体系庞杂”、“历史悠久”等特点。

说它内容丰富,是说它涉猎的元素多、化合物多、反应多。这当然是一件好事,因为它给我们留下了研究的广阔空间,为我们提供了探索创新的极好机遇。然而不可否认,它也给学习者带来了困难,特别是对初入化学殿堂的一年级学生,由于他们还没有掌握足够的数理知识,主要靠强记的方法来学习无机化学知识,因而感到内容很琐碎,需要记忆的东西很多。但是当你们学过物理化学、结构化学以及基础无机化学以后,再来学习中级无机化学,你们就会发现,元素虽多,化合物虽广,但这些知识之间彼此存在着密切联系。掌握其中的关键性实例,是完全可以“举一反三”的。这就是人们常说的“会读书的人,书越读越薄”的道理。况且,在如今信息时代,我们有更多自我获取知识的途径和方法,我们完全用不着把自己当成一个资料库。