

## 第十章 无机化学

近代化学的发展与无机化学密切相关。无机化学是研究无机物的组成、性质、结构和反应的科学。无机物质种类繁多，因此无机化学的研究范围极其广阔。化学科学开始时的研究对象多为无机物。近代无机化学的建立，实际上标志着近代化学的创立。化学中最重要的概念和规律，如元素、化合、分解、定比定律和元素周期律等，大都是在无机化学早期发展过程中发现和形成的。从化学的发展过程来看，无机化学是化学的基础。一些其他化学分支学科是在这一基础上分化出去和成长起来的。

早期的无机化学研究重点是分门别类地耕耘周期表。重点放在各种无机化合物的提取、制备、化学性质、应用和宏观规律的建立上。自第二次世界大战以后，由于原子能技术、计算机与通讯技术等的发展，大大推动了无机化学的发展。无机化学的现代化始于化学键理论的建立和新的物理方法的出现。使无机化学的研究能够将物质的宏观性质和反应与其微观结构相联系。到了 50 年代初，国际上无机化学进入蓬勃发展时期。其标志之一是二茂铁的合成及其结构的确定。从而进入所谓无机化学的“复兴”时期。出现了很多新概念、新理论、新反应、新方法和新型结构的化合物。

### 一、无机化学的衰落和兴起

从 1900 年到第二次世界大战爆发止，无机化学一直处于萧条状态。与有机化学相比，它缺乏系统性；与物理化学相比，它既不严谨又缺乏逻辑性。许多人认为，无机化学家们所关心的不过是对一些毫不联系的事实所作的呆板无味的研究。像 J·W·密勒的《无机及理论化学综论》和盖墨林—克劳特的《无机化学手册》那样一些著作汇集了许多冗长的资料。在周期表用作统一图表的同时，各个元素的性质却相当无规律，以致降低了周期表作为日常工具的价值。

维尔纳的贡献本应成为无机化学家们重振旗鼓的转折点，但在他的一生中这些贡献却未带来那种影响。一方面，他的贡献涉及范围太广，使许多人误认为没有什么要做的事情了；另一方面，配位化合物的复杂性质使得其他一些人感到，无法用一种重大的系统方法来处理它们。这种态度在电子概念提出以前，由于解释主副价时所引起的问题而变得严重了。对于无机化学家来说，缺乏一种完善的化学成键理论是一个极为不利的障碍。有机化学家处理的是大量只含有限数目元素的化合物，因而在处理这些分子的结构时获得了很大成功。而无机化学家处理的是含有各种各样元素的化合物，因而要提出一种有用的结构理论是极其困难的。

用 X 线衍射技术来研究晶体结构，这为无机化学家提供了一种重要工具，但是大量的工作需要衍射图谱的数学分析，使得这种技术主要限于较简单的化合物。只是由于采用了高速电子计算机才使得进行络合物的广泛结构分析变得实际可行。

化合的电子概念在无机化合的作用研究中取得了很大进展，特别是在把鲍林和其他人的量子力学原理应用于化学问题时更是这样。例如，19 世纪 50 年代法拉第就测定了磁化率，但磁化现象却是在把量子力学用于将磁化率和未成对电子数联系起来之后才得到满意的理论解释的。

20 世纪 30 年代，人们对无机化学又发生了新的兴趣，但真正显示这一化学领域的重要性的却是战时问题所带来的刺激。原子核能的发展提出了一些有关许多元素的性质问题。这些问题是通过曼哈顿工程所进行的深入研究解决的。

第二次世界大战以来，大学和工业方面对无机化学的兴趣并没减退。大战前，大多数化学家所受的无机化学训练并不比在大学普通化学入门课中所受的训练多；目前则需要高等无机化学课程。这些课程涉及结构概念（成键、立体化学）和反应（产物、热力学、动力学）方面的内容。

20 世纪 30 年代，研究工作者们开始和传统化合物一样考虑不常见氧化态和未知氧化态元素的化合物。他们证实，氧化态为 1 和 0 的过渡元素相当普遍。维尔纳及其同事对过渡元素与水、氨和胺以及与氯离子、氰离子和硫氰离子形成的配位络合物进行了广泛的研究。后来的工作者成功地制备了这些元素与乙烯、环戊二烯和苯那样一些配体所形成的络合物以及金属夹心化合物。这些元素所形成的螯合物使人们深入了解了像叶绿素和血红蛋白那样一些天然物质的性质，并提出了一种在软化水和除去工业用液体中有害离子方面具有实用价值的键合形式。

1900 年以后，各种极少为人所知的元素的化学开始受到相当大的注意。有人已对无机态硅和与有机基团化合的硅做了许多工作。斯托克、施莱辛格和其他人集中研究了硅和硼的氢化物；对氟及其化合物也进行了广泛研究。放射性同位素的出现刺激了无机化学研究。利用放射性同位素和氘那样的稳定同位素可以进行结构、平衡过程和反应机理的研究。

当前无机化学的发展有两个明显趋势。一是在广度上拓宽，在化学科学范围内与有机化学相互渗透，形成元素有机化学、金属有机化学；与物理化学大面积交叉而形成物理无机化学；在化学学科之外，与材料科学结合，形成固体无机化学和固体材料化学；向生物化学渗透形成生物无机化学。因此，与数十年前相比较，无机化学学科面目已大为改观。另一个特点是深度上的推进。在无机化学研究中现在广泛采用物理学和物理化学的实验手段和方法，深入到原子、分子和分子聚集体等层次去弄清物质的结构及其与性能的关系，化学反应的微观历程和宏观化学规律的微观依据。

在研究方法上，当前的无机化学研究显示出以下特征：以无机合成为基础：除了用常规的方法合成出各种各样的化合物以外，人们很重视发展新的合成方法，特别是在特殊和极端条件下的合成，以便得到在通常条件下不能合成的新化合物或材料；结构测定和谱学方法的应用：谱学方法除给出一定几何结构信息外还能给出电子结构信息，如化学键的性质、自旋分布、能级结构等。对于动态快速过程的追踪，更是只能应用谱学方法；理论分析的深入，包括实验数据的详尽分析和量子化学计算方法的应用。