

十五、中国无机化学

在 1932 年中国化学会成立之前，无机化学方面的研究论文仅有数十篇，大多数为无机原料的分析和分离，以及若干简单无机物的制备与定性的表征。至于无机化学的基础研究可以说是空白。在 1949 年之前的 17 年中，无机化学的研究虽然有了良好的开端，但在战争期间，无机化学和其他学科一样也遭受严重的挫折。

1949 年之后，科学研究开始得到重视。1956 年中国制定了“十二年科学技术发展规划”，有力地促进了各门学科的发展。无机化学研究不再以无机原料的分析和定性测定为目标，而转入对无机化合物进行较有系统的定量的基础研究。在无机合成、配位化学和稀有元素三个方面发表的研究论文就有 340 余篇，其中一些已达到国际水平。在 1963 年制定的“十年科学技术发展规划”公布实施后，无机化学和其他学科一样有了更加迅速的发展，不幸是未及 3 年，即遭十年动乱，致使无机化学科研水平与国际的差距又拉大了。1976 年粉碎了“四人帮”，1977 年举行了全国自然科学学科规划会议，科学研究又呈现欣欣向荣的景象。回顾过去，中国无机化学研究，虽然两经挫折，但总的趋势仍是不断前进并取得了一定成就。

中国的无机合成工作是以工业为先导的，其中又以盐碱工业处于领先地位。1921 年，中国杰出的化学家兼化学工程师侯德榜受聘后与实业家范旭东合作，从事建设当时为亚洲第一大碱厂的天津塘沽永利碱厂，接着于 1922 年创办了黄海化学工业社，开创了我国独立自主的化学工业的新纪元。侯德榜精湛地运用并发展了索尔味制碱法从而研究成功“侯氏碱法”，为我国制碱工业的发展做出了重大贡献。

1949 年以前，中国没有化学试剂生产厂，各行业使用的化学试剂全部进口。1949 年 10 月后，清华大学高崇熙教授率先在北京化学试剂研究所（北京化工厂前身）开展了一系列化学试剂的生产，开始填补了空白。随后，上海、天津出现了一些小化学试剂厂家，生产一些规格不高的试剂。为适应科研、教学和工业生产对化学试剂和纯度不断增长的要求，中国于 60 年代初在北京、上海、天津、西安、广州、成都、沈阳建立了七个试剂生产基地，还建立具有一定规模的化学试剂研究所。现在累计生产化学试剂品种超过 7000 种。现已能生产高纯分析试剂、电子工业高纯试剂和材料以及光电材料共 150 多种。

晶体的合成和生长，在 1949 年以前是空白。1949 年以后，中国开展了晶体生长过程的理论研究。目前中国在各种晶体生长方法和技术上已接近国际水平。例如，已能稳定重复地生长出大块透明的氟金云母晶体；曾获得边长 33 厘米的巨大晶片；成功地生长了 12 千克重的水晶和在质量上大大超过提拉法的白宝石大单晶。中科院上海硅酸盐研究所用坩埚下降法成功地生长了长度达 25cm、重 5Kg 的 BGO 大晶体，而且把 BGO 晶体推向了工业生产。中科院福建物质结构研究所于 1984 年和 1987 年先后发现和研制成功新型非线性光学晶体材料 BBO 和 LBO，以及研制成功国际上公认为极难培养的大尺寸自激活激光晶体 NAB（硼酸钕铝）晶体等。

到 1969 年，中国磨料级人造金刚石已基本上能满足国内需要。1971 年第一次全国人造金刚石经验交流会的召开，标志着中国人造金刚石已达到一个新水平。

中国金属氢化物的合成研究是 1957 年从南开大学化学系开始的，现已形成科研集体，南开大学化工厂现已能小批量生产氢化锂、氢化钙、氢化钠和氢化铝锂等。

稀土在中国为丰产元素，但在 1949 年以前对地质资源不重视，故中国稀土化学这个领域几乎是空白。50 年代初，科研人员开始了对独居石和褐帘石等稀土资源的研究，以后对储量极大的包头白云鄂博特大含稀土铁矿组织了大会战，为中国发展稀土工业和稀土化学提供了优越条件。50 年代是我国稀土工业创始时期，中国开展了相当规模的稀土分离化学的研究。进入 60 年代，稀土工业从小到大，稀土化学研究也得到深入开展。70 年代以后，分离流程日益完善，开辟了稀土的应用领域，稀土固体化学和新材料的研究得到了迅速发展。

关于萃取剂的结构与稀土萃取性能之间的关系，袁承业等曾进行系统的研究，初步总结出能用以指导合成的某些规律。稀土串级萃取理论及萃取过程数学模拟研究是实现萃取工艺最优化的基础，中国科学工作者曾进行了许多计算方法的研究，其中北京大学教授徐光宪等提出了新的图解求级数方法及最优化方程，理论上有所创新、经济上有所价值。

1966 年 5 月，中国成功地进行了一次含有热核材料的核爆炸，表明有关各同位素的生产都已达到了纯度指标。第二机械工业部（现为核工业总公司）领导有关科学技术人员，解决复杂的工艺问题，所有 ^2H 、 ^6Li 、 ^{235}U 这三种同位素，也结合中国具体情况进行了新方法的探索。

配位化学是无机化学的重要组成部分，在 1949 年以前，中国配位化学几乎是空白。到 60 年代中期，中国配位化学研究队伍已初步形成，并在溶液配合物形成理论、单核和多核及混合配体化合物的稳定性研究、配合物的反应动力学、配合物的合成与性质及其结构的研究做了大量的工作。在溶液配位平衡理论方面，北京大学徐光宪等把 Freundlich-Langmuir 吸附理论推广到溶液配位平衡，并从 Gibbs-Duhem 吸附公式直接推导出配位化学的 Bodlander 公式，经过 200 多个体系的验证，确证配位吸附理论能成功地适用于配位作用较弱的单齿配位体。游效曾在合成新型和功能性配合物方面，发展了混合三聚、电解聚合等新型反应，合成了一系列轴向、三足架、锯木架和多核配合物，测定并阐明了它们的微观结构及其和性质的关系，丰富了无机结构化学的内容。

从 50 年代末到 60 年代初，徐光宪和赵深等应用简单分子轨道理论，对 AB_2 、 AB_3 、 A_2B_4 和 A_2B_2 型无机共轭分子的结构与性能的关系做了研究，提出了无机共轭分子结构式的一种写法。关于无机含氧酸与分子结构之间的关系，徐光宪和吴瑾光等曾在鲍林经验规则基础上提出，可由 $\text{p}K_1=7-5N$ ， $\text{p}K_m=\text{p}K_1+5(m-1)$ 公式表示。近来杨频引进键电荷稠度的概念，改进了这个公式，并同时讨论了无机氢酸分子结构与 $\text{p}K$ 的关系以及无机含氧酸及其盐的热稳定性等。

近年来中国开展了软硬酸碱原理定量化的工作，如戴安邦提出了酸碱软硬性的势标度 SH_A 和 SH_B ，由此定义了酸碱的亲势 P_A 和 P_B 以及酸碱的亲亲强度 P_{AB} 。

由于材料科学的发展，中国在固体无机材料与性能的关系上做了不少的工作。例如刘若庄等以原子簇模拟晶体，用扩充的分子轨道法（EHMO）计算

了半导体砷化镓中掺杂的缺陷的能级,为氧离子注入 GaAs 所引起的半绝缘现象提供了一个合理的模型。

杨频从 Hellmann- Feynman 定理出发提出化学键静电模型,用来计算键矩、力常数和晶体的非线性光学系数等性质,讨论了晶型和键型的过渡。杨频和黎乐民又把这种模型用到过渡金属的配合物中,提出了一个双层点电荷配位场(DSPF)模型,通过计算可预示某些配位离子的基态平衡构型、d-d 或 f-f 跃迁谱,以及用来讨论某些过渡金属的催化机理。

在原子簇的化学键理论方面,卢嘉锡探讨了立方烷型原子簇的结构规则,提出过渡金属原子簇化学中的“类芳香性”概念,建立了硫钼六元簇环芳香性和三中心键模型。张乾二等讨论了多面体的分子轨道理论方法。唐敖庆提出硼烷结构的拓扑规则和原子簇的 $9N - L$ 规则。徐光宪提出用四个数(nxc)来描述原子簇及有关分子结构的类型,并提出了 7 条结构规则。这些结构规则可用于从化学式预测原子簇化合物的结构类型,预见新的原子簇化合物及其合成途径。卢嘉锡在进行过渡金属原子簇化合物的化学合成中提出“活性元件组装”的设想,已按设计合成了一系列簇合物。

中国青藏高原素以盐湖众多著称,所产硼砂闻名中外。但对该地区的盐类资源,从未进行过综合性科学考察。中国发展国民经济的第一个五年计划中,中国科学院化学研究所会同有关部门,开展了青海柴达木盆地盐湖资源调查工作,并最先开展了中国盐湖化学的研究。在盐湖物理化学调查、盐湖化学、卤水资源开发、重要稀散元素的提取、水盐体系和盐卤化学分析方面做了许多工作,为中国盐湖学的发展与资源的开发奠定了基础。中国科学院化学研究所的柳大纲教授是中国盐湖学的奠基人。

吉林大学徐如人对分子筛晶化机理提出过比较全面的见解,如液相内晶核的生成与结构,从而开发出系列分子筛液相导向剂,提出了模板作用机理、晶化动力学模型与转晶机制。他对新型无机微孔晶体的开发与其化学的发展有重要贡献。

1991 年张青莲等使用固体源热电离质谱仪,收集国内外 5 种铟试剂,纯制硝酸铟溶液,测得所有样品铟的平均丰度比。1991 年 8 月,国际原子量委员会在汉堡会议上评审,根据该实验中铟同位素丰度,得出铟原子量为 114.8181 ± 0.0001 ,会议决定推荐铟原子量新值为 114.818 ± 0.003 ,刷新了 1969 年沿用的旧值 114.82 ± 0.01 。这是我国测定的原子量首次被采用为国际标准。

张青莲等首次使用纯同位素校准质谱法,使用了高纯同位素校准样品做出最佳测定,得出国际标准样品 NBS - 19 的碳原子量 12.01112(2)。此数值落于现行原子量的范围内。然而测得的 NBS - 19 碳同位素组成 1.1078(28)原子% ^{13}C ,却被 IUPAC 原子量与同位素丰度委员会审定为国际标准。由于碳是自然界和人类生活中的常见元素,这一工作的重要性是不言而喻的。

在此之后,张青莲等测定了锑(Sb)的原子量,其值为 121.760 ± 0.001 ,1993 年 8 月又被国际原子量委员会确定为锑的新的国际标准原子量,连同 1993 年所测定的铀的原子量 192.217 ± 0.03 和随后测定的镉、铈的原子量均被采用为国际标准,说明我国原子量的精确测定达到国际先进水平。

虽然我们已经取得了不少成就,特别是在改革开放的 80 年代以来,中国的无机化学获得了飞速发展,但从整体上看与世界先进国家相比,研究水平还有一定的差距。在当代无机化学的许多光彩夺目的新领域,诸如超分子化

学、无机快速反应动力学、分子设计和分子工程等领域只有少数人问津；某些边缘学科如固体无机化学、生物无机化学和理论无机化学等基础研究仍比较薄弱。应用研究中的重大突破还很少见，有些选题仍属于重复和模仿性的内容。研究课题过于分散，有新思想、新创见的研究工作不多。这些问题的及时解决将会进一步促进我国无机化学学科的发展。