

应用无机化学近貌*

金人海 朱 敏

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文综述现代文明的三大支柱: 能源、材料、信息和人类当前所关心的粮食、环境和资源等问题与无机化学发展的密切关系。

关键词: 无机化学, 应用化学, 进展

中国图书分类号: TU0611

无机化学是研究周期表中全部元素, 以及由它们所构成(除碳氢化合物及其衍生物外)的所有化合物的化学。近三十多年来, 无机化学的长足发展是由于它与各化学学科之间, 以及和其它相关学科之间的相互渗透和协同的结果, 形成了许多新兴的分支学科, 如生物无机化学、物理无机化学、有机金属化学、无机固体化学、无机高分子化学、地球化学和宇宙化学等等, 大大开拓了无机化学的研究范围, 无机化学家正面监着前所未有的世界性挑战⁽¹⁻⁴⁾。

本文综述从现代文明的三大支柱: 能源、材料、信息和人类当前所关心的粮食、环境和资源等问题与无机化学发展的密切关系。

1 能源化学

目前的燃料主要是煤、石油和天然气, 因燃用这些碳氢化石燃料、汽车排气造成城市公害、环境污染、酸雨和温室效应等酿成人类悲剧的事件屡见不鲜。当今世界能源正处于结构变革的前夕, 今后具有发展前途的能源有四种:

1.1 原子能⁽⁵⁾ 从苏联 1954 年建成世界上第一座核电站以来, 到 1986 年有 26 个国家(地区)拥有核电站 394 座, 总装机容量为 270 吉瓦 (1 吉瓦 = 10^9 瓦)。我国自己设计建造的浙江秦山核电站, 为 30 万千瓦的压水堆电站, 预计在 1992 年发电, 接着在同一地区再建两座 60 万千瓦的反应堆。同时在广东大亚湾引进两座 90 万千瓦反应堆电站, 也正在兴建中。台湾省已有一座核电站。到本世纪末, 我国核电装机容量预计将达 1500 万千瓦以上。核电优点是成本低、不产生 CO_2 、 SO_2 和氮的氧化物污染环境, 但必须重视它的安全性和放射性废物的处理等问题。

* 收稿日期: 1989.12.02

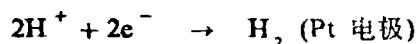
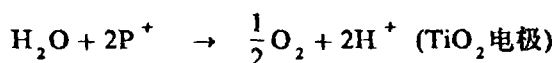
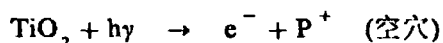
1.2 氢能^[6,7] 氢能被认为是 21 世纪的最理想的能源, 其独特优点是无污染、热值高、质量轻、资源丰富、应用广泛。氢能是二次能源, 关键问题是如何产生大量的氢和氢气的储存问题。目前生产氢的最好方法有光解水法和生物制氢法两种:

1.2.1 光解水制氢法是利用太阳能作一次能源来分解水, 它又分电化学电池分解水法和光配位催化分解水法。

本多健一等于 1972 年提出由 TiO_2 晶体和铂黑作电极, 组成化学电池:



当阳光辐射到半导体材料 TiO_2 表面时, 产生下列反应:



用光电效应产生的电流将水分解而释出氢。

1981 年英国汉密尔顿等应用含三乙膦铂 $[\text{Pt}(\text{PEt})_3]_2$ 作催化剂的稀硫酸溶液体系, 当紫外光照射时, 反应的中间产物氢化配合物 $[\text{H}(\text{Pt}(\text{PEt})_3)]^+$ 能催化稀硫酸的分解而产生氢气和过二硫酸, 并使催化剂得以复生, 此法分解水的效率高。

1.2.2 生物制氢法是模拟植物叶绿素的光合作用, 并使光合作用仅仅停留在分解水的阶段。目前美、英、苏科学家先后发明了叶绿素体制氢装置, 在实验室用 1 克叶绿素, 每小时可产出 1 升氢气, 其能量转化率达 75%。近年来也有人用海水中的小球藻、固氮藻等在阳光照射下能不断分解水释放出氢气。

探索解决储存氢的问题也是目前无机化学家研究较活跃的方面。目前在研究用金属或合金储氢法。所用金属有 Nb、Ti、La、Zr 等, 因其表面的催化或活性作用将吸附在金属表面的氢分子分解为氢原子而进入金属点阵内部, 形成了 VH_2 、 NbH_2 、 TiH_2 等金属氢化物, 根据需要可逆地加氢与脱氢, 使用时只要加热到摄氏几十度或一、二百度, 或加压到几个大气压就能稳定地释放出氢, 并象钢瓶一样反复使用, 无爆炸危险。近年来发展一些合金氢化物如 $\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{H}_{1.0}$ 等三元或四元合金氢化物, 有些已接近实用化, 我国在储氢金属研制着重在发展本国丰产的稀土金属已取得了重大进展, 有些产品性能已达到国外同类水平。

1.3 太阳能 太阳能是最理想的能源, 光电转换材料是关键, 最近发展的非晶硅是很有前途的, 一是可大面积涂敷, 二是光的吸收系数高, 材料消耗量少, 仅为单晶硅的万分之一, 目前转换率已达 1%~13%, 为理论值的一半, 若能达到 15% 以上, 正可与常规的电能竞争。

1.4 室温核聚变能^[8] 英国弗来希曼和美国庞斯于 1989 年 3 月 23 日宣布在室温条件下的核聚变, 又称“冷聚变”, 引起全球科学界的强烈反响, 先后有匈牙利、波兰、日本、苏联和我国科学家掀起了“冷聚变”研究热。所谓核聚变是由较轻的原子核相遇时聚合为较重的原子核并释放出巨大能量。以往人工核聚变只能在氢弹爆炸或由加速器产生的高能粒

子碰撞时实现的。这次他们使用电化学技术,在15厘米高的试管里装满含有氘的重水和少量的氘氧化锂等组成的电解液,在27℃,试管外部绝缘,里面放置铂阳极和钨阴极,然后通电流(每平方厘米通过100毫安量级的电流),发现氘在电流作用下释放出的能量是输入能量的4倍,并发现氘和中子增加。科学家们认为这一发现,可能改变未来世界能源的前景。其优点是:(1)资源丰富,氘在海水中大量存在;(2)无污染,不产生三废;(3)投资少,设备简单;(4)安全可靠,在聚变过程中如出现问题,聚变过程会自动停止。此法距实用阶段尚需一段较长时间的研究。

2 新型无机材料化学

材料历来是人类进步的重要里程碑,随着新技术发展的需要,对新材料提出具有各种优良性能。这是目前无机化学家研究的一个重要而活跃的领域。它对空间技术、海洋开发及交通运输的发展有密切关系^[9]。

2.1 工程陶瓷材料 这类材料具有许多优点,很有发展前途。如用做汽车绝热发动机的工程陶瓷,能节约燃料50%。目前最有希望的工程陶瓷有碳化硅、氮化硅、氧化锆等。但陶瓷材料的缺点是太脆、加工困难,要研究陶瓷复合材料,以改善其性能。

2.2 新型金属结构材料 今后对新型金属结构材料的发展主要是采用新技术和新工艺,提高合金化程度和改变组织结构,从而大幅度提高材料性能,如单晶高温合金已用于航空发动机的关键部件,性能好、寿命长。

2.3 复合材料 第一代复合材料是从玻璃钢开始的,第二代是碳纤维、芳纶或陶瓷纤维增强树脂等大量应用。正在研究的第三代复合材料是碳纤维增强金属、碳-碳复合材料及陶瓷纤维增强材料。复合材料可根据不同需要进行设计,就可提高强度、比刚度和韧性等优良性能。

3 信息、通讯与超导材料化学

当前正处于信息时代,电子计算机和通讯已渗透到生活各个领域,因此与之有关材料是十分关键的。

3.1 半导体材料^[10] 计算机中集成电路的关键材料是半导体材料,首先是制超纯物质,五十年代制得6个9纯度的硅,七十年代制得最纯物质是12个9的锗。目前用Si、Ge和Ⅲ、V族元素化合物为基础的晶体管以至集成电路,如砷化镓做集成电路,耗电少、电子迁移高、工作温度宽,可成为下一代高速计算机材料。

3.2 传感材料^[11] 这类材料是将各种物理、化学、生物信息转换成电讯号的功能材料。应用这些传感材料做成传感元器件,在工业生产自动控制、交通运输管理、环保、气象预报、灾害预测、家用电器和生物医学等方面具有广泛应用。这类材料大部分是无机化合物。发展稀土传感材料是我国今后的方向。如在BaTiO₃中加入少量稀土氧化物(如La₂O₃、Sm₂O₃、Gd₂O₃等),是一种电阻随温度增加而增加的热敏材料,已广泛用于彩电接收机显象管的自动消磁元件和自动消磁的热敏电阻器等。

3.3 光导纤维材料^[12] 70年代中期法国鲍兰发明了氟化物玻璃光导纤维对电讯工业有重大意义,它的透明度比氧化硅玻璃纤维大百倍,能满足世界上各种有线通讯的要求。现已研究过的体系含有三、四、五、六种成分,其中最主要的成分是 ZrF_4 。目前的难题是制造超纯氟化物过程中如何消除和保持纤维的干燥等问题。期望在2000年有商品性应用价值。

3.4 超导材料^[13] 1911年荷兰汉凯发现汞在液氮温度(4K)下测定汞的电阻完全消失,呈现“零电阻”现象,称为“超导性”。直至1986年瑞士的贝特诺雷等发现镧、钡、铜的混合氧化物(即La-Ba-Cu-O体系)在30K显示超导性,他们荣获了1987年诺贝尔奖。1987年美籍华人学者朱经武教授等发现的钇、钡、铜的混合氧化物($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $x < 0.1$),在90K时(即在液氮温度下)显示超导性,使超导材料向实用化迈进了一大步。我国在超导研究方面处于世界领先水平,最近发现了零电阻温度为132K和164K的铋铅铋钙铜氧超导体,创造了超导临界温度的新纪录。在开发应用方面,日本于1987年宣布将超导体用于磁力悬浮列车,最高时速达400公里;美国已制成用于通讯网络的线材,它能使数据传输的速度比目前的光纤通讯网络快一百倍。

4 生物无机化学

生物无机化学是以无机化学与生物化学和分子生物学相结合的一门边缘新学科。它在分子的层次上研究元素在活的有机体中的行为,它对农业增产和人类健康方面有密切关系。研究方法或是从微观角度研究结构、性质与活性的关系,或是从宏观角度研究它们在体内的行为,或者将微观与宏观结合进行研究。

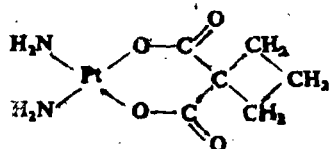
4.1 合成螯合物与植物营养^[14, 15] 螯合物在改善植物营养方面的应用已有四十多年的历史。植物的生长不仅需要C、H、O、N、P、K、S、Ca、Mg等基本元素,而且还需要Fe、Mn、Zn、Cu、Mo、B等微量元素,它们对植物的生理机能起着十分重要的作用,因而能显著提高作物的单位面积产量和改善作物的质量。如植物缺Fe会发生“缺绿”病症,使叶子变黄,减弱或失去光合作用,使农作物减产。由于无机铁盐作为微肥施入土壤中,受土壤的酸碱性影响较大,当土壤中的 $pH > 4$ 时,就能生成碳酸铁或氢氧化铁沉淀,使可溶性的铁离子减少,植物无法吸收,而抑制了植物生长,降低产量,因为铁离子是植物合成叶绿素的催化剂。如果根施或喷施Fe-EDTA等较稳定的螯合物,铁离子不易被沉淀,故能更好的被植物吸收,而达到增产目的。目前合成农用螯合剂种类很多,都是根据各国的条件而定,如美国常采用氨基酸类螯合剂;苏联常采用多聚磷酸盐无机螯合物;我国近几年来常采用EDTA和腐植酸($R-\begin{smallmatrix} \diagup & \text{COOH} \\ \diagdown & \text{OH} \end{smallmatrix}$)等螯合剂,我国腐植酸资源丰富,有发展前途。

4.2 模拟生物固氮^[17, 18] 植物需要大量的氮肥,在合成氨工艺中,由于 $N \equiv N$ 键能特高,达945千焦/摩尔,即使选择了Fe催化剂,还需加200大气压和500℃的苛刻条件下进行。而豆科植物的根瘤菌能在常温、常压下进行固氮作用,大自然给人们启示——模拟生物固氮。近二十年来各国科学家都进行了很多研究,目前已合成出Fe-S蛋白和

Mo-Fe-S 蛋白的原子簇化合物, 如 Fe_4S_4 、 $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3-}$ 等作为模拟固氮的模型。模拟固氮研究一旦进入实用阶段, 将给人类带来很大的福音!

4.3 人造血^[18] 生物从外界吸收氧气后通过在细胞内传输、氧化有机物质产生能量以维持生命活动。合成与天然血液具有相同功能的人工血液, 是科学家们长期奋斗的目标。利用高分子化学与配位化学的知识和手段合成具有精密结构的高分子铁卟啉及其分子集合体, 正成为当前人工血液的研究趋势。日本的土田英俊等^[19] 合成了具有亲疏水性基团的磷酸胆碱基取代的四苯基铁卟啉, 这种人工血液与天然血液一样呈红色, 且起到与血液中的红血球相似地输送氧气的作用, 可以保存半年其功能不变, 由此形成的氧加合物寿命可持续 24 小时, 而且没有天然血液血型差别的优点, 目前在动物身上试验已取得了可喜的效果, 相信不久就可在临床上得到应用。

4.4 抗癌的金属配合物药物 第一代抗癌药物是由美国罗森堡等发现的顺铂配合物 ($\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$), 但毒性较大。英国的马泰菲发明了第二代抗癌药物, 有一种叫 Carboplatin 药物, 其结构式为:



毒性较小, 已有二千余名患者采用此药治疗, 英国政府于 1986 年 3 月批准使用此药的许可证。第三代抗癌药物是西德的柯夫曼等于 1979 年发明的, 是二卤茂金属配合物, 如二氯茂钛, 临床试验表明, 这些药物对那些用顺铂不能起显著疗效的肿瘤有疗效, 也不损害肾功能。我国唐雯霞等研究出新型的顺铂配合物, 是有应用前景的低毒性抗癌药物。

5 环境保护化学

环境保护是关系到人类健康和生存的大事, 随着工农业的发展, 特别是工业所排放出的三废(废气、废水和固体废物)是主要环境污染物。据新华社 1989 年 4 月 16 日报导, 我国水源污染触目惊心, 已有 82% 的江河湖泊受到不同程度的污染, 每年仅由水污染造成的经济损失达 377 亿元。酸雨威胁着伦敦、上海等大城市; 大气层臭氧洞的出现和温室效应的发展都威胁着人类的健康和生存的大问题。

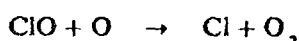
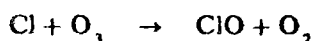
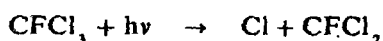
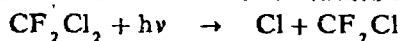
5.1 重金属的污染^[20] 这曾发生过许多不幸的事例, 有些至今还有增无减的危害人们的健康。例如汞中毒与水俣病, 1953 年日本熊本县水俣市一家生产聚氯乙烯和聚醋酸乙烯的化工厂将含汞化合物的污水排入水俣湾, 先是鱼类中毒, 后来是猫和人中毒, 至 1977 年 10 月熊本县当局调查了 4212 人中, 确诊为水俣病的患者达 1014 人, 死亡 208 人; 1971~1972 年伊拉克发生一起数以千计的人汞中毒事故, 死亡 200 多人, 原因是吃了含汞的小麦做成的面包; 近期在世界有些产金的地方, 由于一些淘金热者用汞作溶剂从矿石中提取金, 结果既污染了水源, 也被吸入易挥发的汞蒸气而中毒。此外如铅、镉等重

金属的严重污染也屡见不鲜。

5.2 同温层的臭氧空洞^(21, 22) 这是近年来科学家和各国政府相当关切的问题。

臭氧层位于地球表面 20-30 公里高度的同温层底层, 整个臭氧层厚度为 8 公里。臭氧层对地球的贡献, 一是它能吸收大量的太阳紫外线, 使生活赖以正常的生活。美国环保局预言: “同温层的臭氧即使减少 1%, 也会使下一代有数以十万计的人患皮瘤”; 二是臭氧层改变着大气层的温度。目前在南极上空已形成有面积相当于美国, 高似珠穆朗玛峰的臭氧空洞; 近年又发现在北极上空出现了另一个臭氧空洞, 面积约为南极洞的 1/3, 这些是多么触目惊心的局面。

破坏臭氧层的罪魁是氯氟化碳家族, 主要是氟里昂-12 (即 CF_2Cl_2) 和氟里昂-11 (即 CFCl_3), 这两种化合物目前大量用于冰箱、空调设备中的致冷剂等。由于这些装置的泄漏和种种含氟里昂产品的丢弃等, 均导致它们进入大气中, 氟里昂-12 和氟里昂-11 寿命特别长, 分别为 50-100 年和 100-150 年, 因它们的极端稳定性, 使其通过对流层升到平流层或更上方, 在那里遇到紫外线辐射发生光解, 其反应式:



只要释放出 1 个 Cl 原子, 就可破坏 10 万个 O_3 分子。今年 3 月 6 日在伦敦召开的保护臭氧层的国际会议, 各国科学家与 100 多个国家的政府部长及工业家们呼吁“全球一致努力保护臭氧层”, 同意在本世纪末完全禁止生产和使用氯氟化碳。但在禁用前急待解决的是研制出代替氯氟化碳的新型致冷剂。又据今年 3 月 20 日在西德吉森召开的国际氮循环研讨会上 260 多名专家得出结论: 使用硝酸盐氮肥, 被土壤里的细菌分解变成了氮的低价氧化物 (如笑气 N_2O) 进入大气层, 受紫外线辐射作用下分解臭氧, 这是一个值得注意的新动向。我国是生产电冰箱的大国, 如不加强对新型致冷剂的研究, 则一旦国际上禁止使用氟里昂, 将会引起冰箱制造业的极大困难。我国古代有女娲补天的传说, 如今天上真的出现了漏洞, 这就有待于化学、物理、大气科学工作者和全人类协同去“修补”了。

5.3 温室效应⁽²³⁾ 英国科学家近来指出, 温室效应会造成地球气候变暖的灾难性变化, 它比臭氧层问题更为严重。如不及早防止其发展, 则地球两极的冰层将不断融化, 海平面就会上升 0.2-1.16 米。象荷兰这样的国家将被淹没; 英国南部的天气就象西班牙布拉瓦城一样炎热; 它将迫使澳大利亚沿海城市数百万人迁居。出现温室效应的主要原因是地球上燃烧碳氢化石燃料放出二氧化碳的结果。现已引起各国政府和科学家的高度重视。欲减缓温室效应的有力措施: 一是全球性, 特别是工业发达的国家变革能源结构, 以减少二氧化碳的排放量; 二是全球性地开展庞大的植树运动, 如城市增加一亿株树, 就能消除 1600 吨以上的二氧化碳。

6 丰产元素化学

我国矿产资源十分丰富⁽²⁴⁻²⁷⁾ 仅金属矿资源储量已探明的有五十多种, 其中储量占

世界首位的有钨、稀土、锑、锌、锂、钒等。我国钨矿储量为国外总储量的三倍多, 稀土为四倍多, 其它如铜、锡、铁、铅、钛、镍、铌、钼等金属储量也名列前茅; 非金属矿的硼、硫、铁矿和菱镁矿等均居世界首位。我国是钨矿主要出口国, 出口量占国际市场的40%以上, 但出口矿石价廉, 而进口钨制品则价昂贵, 因此必须迅速扭转这种不合理的局面, 以保护国家的利益。我国无机化学工作者可以在任一个元素的王国里大显身手, 把丰产元素的开发和综合利用进行深入和系统的基础理论研究, 把国家生产建设任务和无机化学学科的发展结合起来, 建立有我国特色的各类元素化学, 为无机化学事业做出更大的贡献。

参 考 文 献

- (1) 戴安邦. 化学通报, 8, 1(1982)
- (2) 张育莲. 化学通报, 8, 12(1982)
- (3) 戴安邦. 大学化学, 1, 1(1988)
- (4) 谢高阳. 化学通报, 11, 55(1984)
- (5) 冯百川. 大学化学, 3, 5(1988)
- (6) 金人海. 河南科技报, 6月14日(1979)
- (7) 竺际舜. 化学教育, 3, 1(1985)
- (8) 杨志清. 光明日报, 4月20日(1989)
- (9) 师昌绪. 化学通报, 11, 9(1988)
- (10) 金人海. 河南科技报, 5月8日(1980)
- (11) 任玉芳. 化学通报, 11, 12(1988)
- (12) F.Basolo, 高忆慈译. 大学化学, 6, 1(1988)
- (13) F.Basolo, 高忆慈译. 大学化学, 5, 4(1988)
- (14) S.Chaberck et al., Organic Sequestering Agents, John Wiley and Sons, New York (1959)
- (15) 苏德纯. 化学通报, 3, 14(1989)
- (16) 金人海. 河南科技报, 8月2日(1979)
- (17) 刘汉钦. 化学通报, 11, 29(1989)
- (18) 王身国. 化学通报, 12, 1(1989)
- (19) E.Tsuchids et al., J. CHem. Soc., Dalton Trans., 1147(1984); 275(1985)
- (20) 裘家奎等. 元素与人. 江苏科技出版社, 1979
- (21) 陈尚贤. 化学通讯, 4, 11(1988)
- (22) 许金晃. 化学通报, 3, 6(1989)
- (23) 万子美. 光明日报, 8月30日(1989)
- (24) 金人海. 河南科技报, 11月29日(1979)
- (25) 金人海. 河南科技报, 12月27日(1979)
- (26) 金人海. 河南科技报, 2月21日(1979)
- (27) 孙志顺. 河南省矿产资源开发利用和保护讨论会论文集, 第10页, 1988年5月

The Current Situation of Applied Inorganic Chemistry

Jin Renhai Zhu Min

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: This paper comprehensively introduced that the three maintenances of modern civilization: source of energy, material, information and the world concerns—food, environment, resource etc. have close relations with the advance of Inorganic Chemistry.

Keywords: inorganic chemistry, applied chemistry, advancements