

635

无机高分子化合物

(文选)

1810

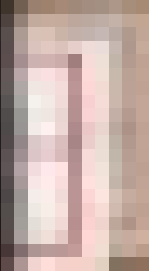
上海科技

有机高分子化合物

王德成



中国科学院图书馆藏



4-中0031

0 635

86

无机高分子化合物

(文选)

宋克复 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书选譯了无机高分子化合物化学方面較为重要的四篇文章,成为比較系統的提綱性讀物。这四篇文章为:1.无机高分子化合物;2.聚合配位化合物;3.聚螯合物;4.无机聚合反应。

本书供有关专业的化学工作者、高校师生閱讀。

无机高分子化合物(文选)

宋克复 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印張 6 20/32 插頁 1 排版字數 176,000
1963年11月第1版 1963年11月第1次印刷 印數 1-3,200

統一書号 13119·19 定价(十四) 1.15 元

譯 者 序

由于新技术对材料的要求,特别是对耐高温材料的要求,近年来无机高分子化合物作为有希望的新材料,受到了广泛的注意,许多国家都在这方面进行着大量的研究工作。

无机化合物中很大一部分是高分子化合物,很多无机化学现象需要从高分子化学的观点去了解。因此,无机高分子化学又是无机化学的重要基础之一。

目前,无机高分子化学正处于形成体系的阶段,国外已经出现了不少有关无机高分子化合物化学的重要的评述性论文,很值得参考。现在,从这些文章中选择在建立无机高分子化学体系上有重要意义的四篇,译出来编成了这本小册子,目的在于提供一本比较系统的提纲性读物。

本书所选的第一篇文章以组成为基础,把无机高分子化合物分成均链聚合物和杂链聚合物,并按周期表的系统作了全面的阐述。第二篇就无机高分子化合物中特别重要的部分——聚合配位化合物从结构的角度作了系统的分类阐述。第三篇着重总结了聚合配位化合物中的一个特殊类型——聚螯合物方面的成就。最后第四篇不讨论聚合物本身,而把无机聚合反应分成缩聚反应、加聚反应和配聚反应三大类,分别作了总结介绍。这四篇文章综合起来看,就可以从中得到关于无机高分子化学的一个比较系统本概念,因而采用了第一篇的标题——无机高分子化合物——为本书的书名。

由于译者水平的限制,译文可能有不妥之处,盼读者多多指

译者

目 录

譯者序

无机高分子化合物····· B. B. 科尔沙克, K. K. 莫茲戈娃·····	1
I. 引論·····	1
II. 均鏈无机高分子化合物·····	7
III. 杂鏈无机高分子化合物·····	13
IV. 結論·····	46
文 献(1~434)·····	46
聚合配位化合物····· I. 哈杜克·····	61
I. 緒言·····	61
II. 无机聚合物的体系·····	64
III. 低分子配位聚合物·····	66
IV. 高分子配位聚合物·····	77
V. 缺电子聚合物(电子不足的聚合物)·····	92
VI. 螯形聚合物·····	98
VII. 溶液中配位聚合物之形成·····	103
VIII. 前景和研究課題·····	118
文 献(1~483)·····	119
聚螯合物····· A. A. 別尔林, H. Γ. 馬脫維也娃·····	135
文 献(1~83)·····	163
无机聚合反应····· D. B. 索維拜, L. F. 奧特里司·····	167
I. 縮聚反应·····	167
II. 加成聚合反应·····	185
III. 配位聚合反应·····	197
IV. 結論·····	203
文 献(1~126)·····	204

无机高分子化合物

B. B. 科尔沙克, H. H. 莫兹戈娃

I. 引 論

由于有机高分子化合物化学的蓬勃发展(我們現在正亲眼看到这种发展),在近三十年中形成和奠定了一些基本观念,即高分子化合物是有机化学的一个重要領域,而这一領域的特点又首先是由于有关物质的分子都很大这一事实所决定的。由于高分子化合物有这样一个特征,所以 Staudinger^[1] 建議把高分子物质的分子叫做大分子,而把这一化学領域叫做大分子化学。

从这一观点出发,許多无机物质由于也同样具有“分子巨大”这一特征,因此也应划归高分子化合物之内。

目前已知的无机高分子化合物种类十分繁多。許多这种化合物和它們与其他物质所組成的混合体还有很大的实际用途。只要我們提起玻璃、水泥、金剛石、云母等等,就已經足够說明这一情况了。其中,有几种材料的产量以万吨計,它們的实际用途也是多种多样的,而且有的还是建筑业等一系列工业部門的基础。有些无机聚合物,如金剛石和別的一些宝石,生产規模虽然不大,但它们在技术中所起的作用却很大,而且在那些需要高硬度材料的部門,例如钻探、超硬合金加工、精密机械等部門中,还不能用別的材料来代替。

目前,有关无机聚合物的新发现与日俱增,其中有新化合物的发现,也有已知化合物的新用途的发现。

地壳主要是由硅、铝、镁、氧以及其他一些元素的聚合物组成的,只要提到这一点,无机聚合物的重要意义也就更为明显了。上述这些化合物占地壳重量的 77% 左右。

此外,无机聚合物化学的发展又构成了无机化学发展的新阶段,这一新阶段的特点在于从传统的、在水溶液中起反应过渡到采用有机化学中的实验方法,即在非水溶液中或熔融态下进行反应。这样一来,无机化学和有机化学的接触,便愈加密切,从而产生了共价化合物化学的一个新部门,它采用有机化学的实验方法,并且和周期系中所有元素都有关系。

从大分子化学和无机化学的接触方面,特别是在把已经积累起来的关于大分子的性质和结构的一切知识运用于无机聚合物的合成、研究和应用方面,无疑地还将出现更大的成就。因此我们认为把现有的文献资料总结一下以说明无机聚合物化学的现状和发展趋势是适当的,而这也正是本文的内容。

由于本文篇幅有限,不可能对每个化合物的所有细节问题都加以介绍,这就只好请关心这些问题的读者参阅所开列的专书和综合性论文了^[2~8]。同样也希望参考论述聚合物化学实验方法的论文^[9~14]。

分 类

无机高分子化合物也和有机高分子化合物一样,链式聚合物都有主链;而平板型和体型聚合物都有其基本骨架。这些主链和基本骨架的特点是组份原子之间都是共价键。在链与链之间或骨架结构与骨架结构之间作用着另一种键力,这种力可能是由于极性而产生的,那么它们就是起源于离子键。但它也可能是范德华力或其他非共价性质的力。因此,在大分子中主要是共价键,而在大分子之间,则是其他种类的键。

Meyer^[14] 是试图对无机聚合物进行分类的第一个人。但由于当时已知的无机聚合物为数还不多,因而他只是根据大分子的结构把它们分成三类。第一类为链式聚合物,第二类是网状聚合

物,第三类是体型聚合物。但是目前这种化合物的数量已經很多,象上述只考虑大分子的结构而未把它的化学組成也考虑在內的分类法,就显得很不够了,也正因为如此,我們將采用本文作者之一(科尔沙克)所建議的高分子化合物的化学分类法^[15~17]。

在这一分类法中,把所有的高分子化合物根据其組成分为两大类。第一类是均鏈化合物,第二类是杂鏈化合物。均鏈聚合物的大分子鏈是由同种原子組成的:如果这种原子是碳,便是碳鏈化合物;如果是硫,便是硫鏈化合物;如果是硅,便是硅鏈化合物,其余依此类推。杂鏈聚合物的主鏈是由两种或两种以上不同元素的原子所組成。这里可以举出硅氧聚合物和鈦氧聚合物作为杂鏈聚合物的实例,前者的主鏈是由硅原子和氧原子相間排列而成的;后者的主鏈是由鈦原子和氧原子所組成的。在杂鏈化合物中还包括許多各种元素的碳化物、氮化物和氧化物,这些化合物的主鏈是由某一种元素的原子分別和碳、氮或氧原子結合而构成的。

主鏈由碳原子或碳原子与其他元素的原子所組成的聚合物應該划分出来,归在有机高分子化合物中。在这一領域中还包括元素有机聚合物,它的主鏈由无机鏈节鑲嵌在各种有机基团里而构成的,例如硅酮聚合物等等。本文将不涉及有机和元素有机聚合物。

在 Берлин 和 Парини^[18]、Найду^[19] 以及其他作者們的論文里,也曾談到过高分子化合物的分类問題。

在結束分类問題的討論以前还应指出,高分子化合物还应按其聚集状态可分为两大类,即:1)单聚集态高分子化合物;2)二聚集态高分子化合物。

属于第一类的是那些只能呈固态而存在的聚合物。当此种聚合物轉变成液态或溶解于任何一种溶剂中时,則分解成低分子物质。属于这一类的高分子化合物有:金剛石、碳化硼、碳化硅、硼、石墨以及其他类似的体型聚合物。

綫型聚合物属于第二类,它們在固态和液态(即在熔体内和在溶液中),都以聚合物的形式存在。这种高分子化合物的实例有:

彈性硫、聚氯化磷腈以及与此类似的聚合物。

必須注意的是,有机高聚物主要是均鏈(碳鏈)聚合物,而在无机聚合物中,占主要地位的則是杂鏈高聚物。

元素形成聚合物的能力与其在周期系中的位置的关系

各种元素形成聚合物的能力与其在門捷列夫周期系中所占的位置之間,有非常明显的关系。一种元素在化学元素周期系中所占的位置,决定于該元素的结构,决定于該元素的原子量,因而也就决定于組成該元素原子中的电子和质子数目。誰都知道元素的外层电子决定着它的化学性质、原子价和电离电位,从而也决定着它形成化合物和参加各种化学反应的能力。

我們首先討論元素在周期系中的位置对于它形成均鏈聚合物的能力有什么影响的問題。周期系中所有元素可以分为三类。第一类中包括气体和液体非金属元素和稀有气体,这些都是低分子物质;第二类为均鏈聚合物;第三类为金属。如果我們通覽一下周期表,就很容易看出,属于第一类的元素位于表的右側,聚合物位居中間一段的右上方,金属位于左側偏下。这种情况如图1所示。

如果再看一下根据 Bohr 学說排列的周期表,就可以更清楚地看到在化学元素的划分上有一定的規律(見图2)。

从图2可以明显地看到,生成聚合物的元素把不生成聚合物的元素和金属隔离开来了。这些元素的地位介于金属和不形成聚合物的元素之間。

硼、碳、硅、磷、硫、砷、锗、硒、銻、鉍和碲这些元素都非常明显地表现出形成聚合物分子的能力。在周期系的所有元素之中,碳在形成非常长的碳鏈聚合物这一点上,是突出的,上述其余各种元素形成均鏈聚合物的能力,就小得多了。

形成足够稳定的均鏈聚合物的能力取决于該元素原子相互之間生成的鍵的强度。表1中列出与几种元素的原子相互結合而生成的鍵的强度有关的数据。

表 1 均鏈聚合物中的鍵能^[20, 21]

鍵	鍵 能 千卡/克分子	鍵	鍵 能 千卡/克分子
C—C	80.0	Sb—Sb	42.0
S—S	63.0	Ge—Ge	39.0
P—P	53.0	As—As	39.0
Se—Se	50.0	N—N	37.0
Te—Te	49.0	O—O	34.0
Si—Si	45.0		

从表 1 中的数据可以看出, 形成聚合物的能力以同种原子之間的鍵能大于 37 千卡/克分子的元素最为突出。这一数值小于 37 的元素不能形成均鏈聚合物, 例如氮和氧就是如此。同时还应指出, 均鏈聚合物的稳定性随其鍵能而增大, 而且鍵能越大, 形成大的聚合物分子的能力也越强。碳的鍵能最大, 它形成聚合物的能力最为显著。这里应该注意的是几何因素有很大影响。体型高聚物的融点和分解温度要比綫型聚合物高得多。这首先是由于在体型聚合物中, 需要使主价鍵断裂, 而在綫型聚合物中只要使大分子之間較弱的鍵断裂的緣故。

金属具有离子結構与分子結構之間的結構, 其中部分原子是阳离子。此外还有中性原子和自由电子。因此, 一块金属乃是一个巨大分子, 在这个意义上, 它与金剛石之类的体型聚合物十分相似。就这一点來說, 金属在固态下是高聚物, 它所具有的很多类似聚合物的性质, 就是証明。

現在我們来研究元素形成杂鏈聚合物的能力与其在門捷列夫周期系中的位置的关系。

当討論均鏈聚合物时我們不得不指出, 形成这类聚合物的元素还不多, 而在談到杂鏈聚合物时, 情况便大不相同了, 这是由于能生成杂鏈聚合物的元素要多得多的緣故。

图 3 表示有那些元素能够形成聚氧化物、聚硫化物、聚氮化物、聚碳化物、聚硅化物、聚硼化物等等。从此表可知, 能够形成这类化合物的元素非常多, 并且这里已經可以看出許多元素相互間

1	2																	3	4	5	6	7	8	9	10																	11	12	13	14	15	16	17	18																	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101																	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1
---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---

图3 各种元素形成杂链聚合物的能力
(方框内都是能形成杂链聚合物的元素)

十分明显的差异。负电性极强的元素,例如卤素,只能形成很不稳定而且反应活性极强的氧化物,因此,这些化合物不能呈聚合状态而存在。第一族金属都是1价元素,因此也不能生成聚合物。其余第II、III、IV、V、VII和VIII族各元素,都能产生种种不同的聚合物。

表2 杂键聚合物的键能^[20, 22]

键	键 能 千卡/克分子	键	键 能 千卡/克分子
B—O	119.3	C—N	66.0
B—N	104.3	As—O	64.5
Si—O	89.3	Al—C	61.6
B—C	89.0	C—S	61.5
PIII—O	81.7	Si—S	60.9
C—O	79.0	C—Si	57.6

表2中列出杂键聚合物中几种典型键的键能。从表中可以看出,这些键能值都很大,而且有很多是大于均键聚合物的键能的。因此,在大多数场合下,杂键聚合物都是很稳定、硬度很大和熔点很高的物质。

在杂键聚合物中,络合物自成一类,在这类化合物中,各个键节之间是由配位键结合着的。当组成这种化合物时,一方面有各种有机和无机化合物参加,另一方面还有各种金属参加。

带配位键的聚合物目前研究的还很少,但是这种类型的可能化合物却是非常多的。

Гринберг^[23]的专著对络合物问题讲得很详细,我们愿向对这一领域有兴趣的读者推荐这本书。

II. 均键无机高分子化合物

现在我们按照元素在周期表中所占的位置的顺序来讨论由它们所组成的均键聚合物。根据已有的文献资料判断,能够形成均键聚合物的有下列几种元素:硼、碳、硅、锗、磷、砷、锑、铋、硫、硒、碲和锡。

表3 均鏈聚合物

族	元 素	聚合物的名称	聚 合 物 的 性 质	
			融 点 °C	比 重
III	B	硼	2300	3.3
IV	C	石 墨	3500	2.25
	C	石 墨 酸	—	1.76~1.94
	C	金 剛 石	3500	3.52
	C	聚 乙 烯	105.0	0.93
	C	聚 四 氟 乙 烯*	—	2.2
	Si	聚 硅 烷	1415	2.40
	Si	聚 硅 烷	—	—
	Ge	聚 锗 烷	958	5.36
V	Ge	聚 锗 烷	—	—
	P	紅 磷	416 (升华)	2.30
	P	黑 磷	550 (变成紅磷)	
	As	砷	817	5.73
	Sb	銻	630	6.62
VI	Bi	鉍	271	9.8
	S	彈 性 硫	112.8	2.01
	Se	硒	220	4.81
	Te	碲	450	6.24

表3中列出了均鏈聚合物最主要的性质,其中有綫型聚合物,也有体型聚合物。硫、硒和碲的聚合物是綫型聚合物;硼、碳、硅、锗、磷和砷的聚合物是体型聚合物。有些元素如硼、碳、硅、锗等在制备过程中就产生体型聚合物,同时由于析出的条件不同,还可以得到不同形式的聚合物。以碳为例,当施加高压和高温时,則生成金剛石;如果在低压和較為緩和的条件下析出,則生成石墨。金剛石具有体型結構(見图4),而石墨則是板狀結構(見图5)。

金剛石是体型聚合物的典型。其中每个碳原子都与另外4个碳原子相結合,彼此之間的距离为 $1.54 \text{ \AA}$, 接近于脂族烴中碳原子之間的距离。

* 原文此处誤为四乙炔,已更正。——譯注

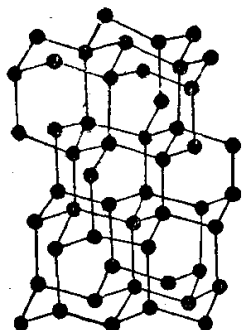


图4 金剛石的結構

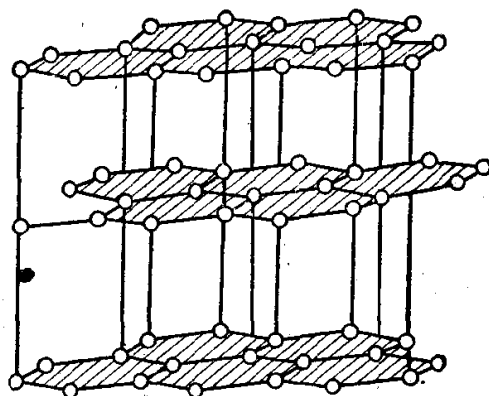


图5 石墨的結構

值得注意的是, Riley^[24] 曾使二乙烯基苯和三乙烯基苯碳化而制得了具有金剛石结构的碳。

石墨具有由碳原子六节环組成的网状结构, 环中碳原子之间的距离为 $1.42 \text{ \AA}$, 接近于苯中碳原子之间的距离^[25, 26]。层与层之间的距离为 $3.38 \text{ \AA}$ 。石墨与金剛石不同, 由于其中有結合較弱的电子, 因此它是导体。

将焦炭与瀝青或其他粘結剂混合后在 $2300 \sim 2800^\circ\text{C}$ 下加热, 則可制成人造石墨^[27, 28]。金剛石在加热时很容易变成石墨^[29]。許多人^[30, 31] 曾就石墨与金剛石之間的平衡問題进行过研究。

煤和其他有机化合物灼燒时所产生的无定形碳与石墨不同, 其中不存在大的有序区域, 因此不能导电。无定形碳中有很多排列不規則的碳鏈, 这种碳鏈中含有許多原子价不飽和的碳原子。当加热时, 由于碳原子轉向有序排列形成石墨结构而石墨化^[32~34]。

Moissan^[35] 曾进行过人造金剛石的尝试。他将由蔗糖生成的炭溶于熔融的铁水中, 然后将铁水用水迅速冷却。将金属用酸溶解之后, 剩下来一些微細的晶体, 当时认为这就是金剛石。

Parsons^[36] 用了 30 年的时间试图重現 Moissan 等人的实验結果, 但是沒有成功。

Sidgwick^[37] 和 Eyring^[38] 就文献材料进行研究的結果认为,

根据热力学的考虑,在已发表条件下不可能产生金刚石。合成金刚石只是在建造成了能在几小时的时间中连续保持 100000 公斤/厘米² 的压力和 2300°K 的温度的压缩室之后,才获得了成功。据报告,用这种压缩室可能制出重达 1/4 克拉的金刚石^[39]。有许多文章叙述了人造金刚石的问题^[39, 40~43]。

Levy 和 Kammerer^[44] 曾进行一种很有趣的观察,他们发现当金刚石粉在 500°C 下受中子的作用时,则转变成无定形物质。此外还有一些人^[43, 45] 也做过类似的观察。

石墨酸是石墨的含氧衍生物,在氯酸盐的存在下,用硝酸和硫酸的混合物氧化石墨,就很容易产生这种衍生物^[46, 47]。石墨酸的结构如图 6 所示。

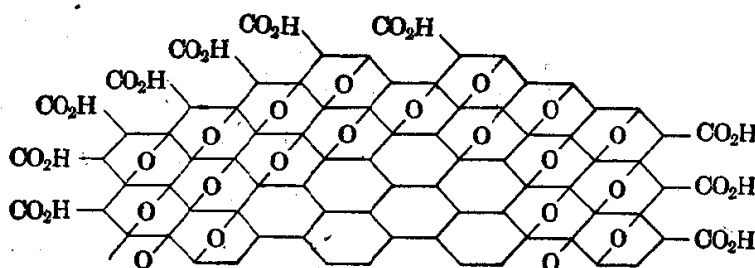


图 6 石墨酸的结构

值得注意的是:在一定条件下使苯酚和苯之类的芳族化合物氧化,也可以生成石墨酸^[48]。

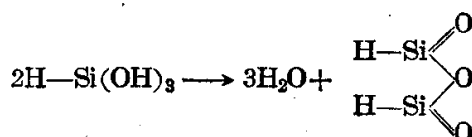
硼的聚合物是晶体物质,它的硬度近于金刚石^[49];硅、锗以及 α -锡的结构也和金刚石一样,都是体型聚合物^[5, 50]。

醋酸作用于—硅化钙时,得到组成为 $(-\text{SiH}_2-)$ 的聚硅烷^[51]。还有人^[52, 53]使 SiHBr_3 与镁反应而制出了组成为 $(-\text{SiH}-)_n$ 的聚硅烷。这个聚合物具有网状结构,其中含有 5~6 节以及更多节的环。

硅化钙的结构与石墨的金属化合物类似。硅原子形成六边形网状结构,钙原子呈六边形网状层而分布于硅原子层之间^[54]。

强酸与硅化钙相反应时,则产生硅酮,它的组成相当于 $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_2$ 。在光线的作用下这种化合物变成原甲硅酸 $\text{Si}_4\text{O}_6\text{H}_8$ 。門

捷列夫^[55]就曾使硅氯仿水解而制出了这种化合物, 根据他的意见, 这种化合物乃是三羟基硅烷 $\text{SiH}(\text{OH})_3$, 当它失水时则变成聚合物:



锗化钙在酸的作用下生成氢化锗的聚合物——聚锗烷 $(-\text{GeH}_2-)^{[56]}$ 。

使低分子卤硅烷热解时, 产生聚一氯化硅 $(\text{SiCl})_x$ 和聚一碘化硅 $(\text{SiI})_x^{[57, 58]}$ 。

在一定条件下使 SiCl_4 分解, 可以生成组成为 $(\text{SiCl}_2)_x$ 的聚氯硅烷^[59, 60]; 同样也可制得组成为 $(\text{SiBr}_2)_x$ 的聚合物^[60, 61]。

与上述各种元素相反, 磷和硫可以呈低分子晶体状态而存在。为了使这种物质呈聚合状态, 必须进行聚合。

白磷(黄磷)是由四面体形的 P_4 分子构成的, 这种磷当加热时, 则视条件如何可以转变成不同形态的大分子磷^[62]。红磷、紫磷、褐磷和黑磷都是聚合物, 不同的是大分子的规则程度不同而已^[63~65]。将黄磷热至 500°C 时, 则得普通的红磷^[65]。

据 Bridgman 的报告, 为了制造黑磷必须在高压(1200 大气压)下加热(200°C)或在金属汞的存在下长时间加热^[66~68]。黑磷是磷聚合物最有规则的形态; 它呈层状结构, 只就这一点来说, 它很类似石墨(见图7)。在黑磷的层状结构中, 每个磷原子都与另外三个相结合着, 其间距离为 $2.10 \text{ \AA}$ 。

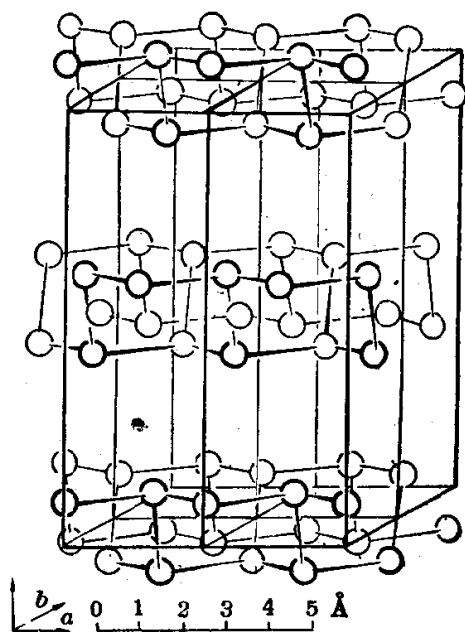


图7 黑磷的结构