

學 化 的 矽

К. С. ЕВСТРОПЬЕВ 等著

車

臣 譯

中國科學圖書儀器公司

● 出 版

學的化學

К. С. ЕВСТРОПЬЕВ 等著

車

臣 譯

中國科學圖書儀器公司

出版

內容介紹

本書係摘譯蘇聯出版的[矽化學與矽酸鹽物理化學]中的一部分。矽的化學在近年已發展為化學中的一支，各方面的研究方興未艾，爰譯成原書中的一個獨立單元以儘先介紹蘇聯的先進科學知識。

砂 的 化 學

ХИМИЯ КРЕМНИЯ И
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СИЛИКАТОВ (節譯)

原 著 者 К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов
原出版者 Государственное Издательство Литературы по Строительным Материалам

車 者 譯

出版者 中國科學圖書儀器公司
上海延安中路 537 號 電話 64545

總經售 中國圖書發行公司

★ 有 版 權 ★

C. 41—0.12 32 開 50 面 27 千字 每千冊用紙 1.59 令

新定價 ¥ 2,500 1954 年 3 月初版 0001—4000

上海市書刊出版業營業許可證出零貳柒號

49290

譯 序

本書摘譯自蘇聯國營建築材料出版社 (Государственное издательство литературы по строительным материалам) К. С. 也夫斯特洛庇也夫 (К. С. Евстропьев) 與 Н. А. 托洛波夫 (Н. А. Торопов) 所著的“矽化學與矽酸鹽物理化學” (Химия кремния и физическая химия силикатов) 其中矽化學的一篇 (原書第九章)。

按矽化學在近年來發展為化學中的一支，特別是其中有機矽化合物的研究正方興未艾，在蘇聯已成為科學中的一個生長點，其前途可想而知。然國內尚未見有該方面材料的介紹，因是摘譯，既供諸同好，又介紹蘇聯的先進科學，諒為讀者所樂聞也。

譯 者

目 錄

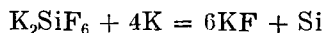
第一章	元素矽	1
第二章	矽與氫的化合物——矽氫化合物	9
第三章	矽化物	11
第四章	矽與鹵素的化合物	14
第五章	矽與氮的化合物	21
第六章	矽與硼的化合物	24
第七章	矽與碳的化合物	25
第八章	矽的有機化合物	30
第九章	矽與氧的化合物	42

第一章

元素 矽

以石英、蛋白石、石髓等形態在自然界中廣泛分佈着的矽氧（譯者註：原文爲 кремнезем，意指各種晶態的二氧化矽），在十八世紀末年還被當作是一種最均勻、最簡單而且地球上最基本的物質。

氫氟酸的發現與其作用於二氧化矽的研究，乃是導向發現新的化學元素——矽的主要一步。1787年時，已經有人認為矽氧是一種不知名金屬的氧化物，但祇有到了1822年，析出元素矽的方法才被找到，這是用金屬鉀在紅熱的溫度下與氟矽化鉀作用：



在自然界中，元素的矽是不存在的，但是它的化合物却是在地殼中分佈最廣的無機物。屬於這一類的，有：石英、鱗石英、白矽石、石髓與爲數繁多而種類複雜的矽酸鹽，它們是不同形式的矽氧化合物。

長石、雲母、黏土類、輝石、橄欖石、角閃石及與此類似的物質均屬於矽酸鹽。

矽的有機化合物是用合成方法所得到的許多矽化合物中的一個大類。在不久以前，它們還祇是在理論上引起興趣，但到目前

為止，它們作為所謂矽橡膠、矽塑膠以及其他高分子聚合體的矽化合物在工業上有了重大價值。

矽與許多種非氧的化學元素：鹵素、氫、氮、碳、硫、金屬等結合的化合物，在現代工業上起着重要的作用，這也是大家所熟知的。

矽屬於 Д. И. 門捷雷業夫元素週期系的第四族，根據矽及其化合物的性質，它是該族元素的典型代表者。元素週期系第四族的二個副族，一邊排列着鍺(Д. И. 門捷雷業夫的類矽元素)、錫與鉛，另一邊排列着鈦、鎢、鉛與鉍，如果觀察它們與矽之間的關係，則可發現作為中性原子的矽(它的性質，被外層電子的位置所定)，更接近於包括鍺的副族的性質。(這些元素晶格的同型性，外觀晶形及其他)。如果再觀察這些原子處於離子狀態的性質，即失去價電子的狀態下，則矽在結構上與性質上更接近於鈦副族的諸元素。

	行次	III 族	IV 族
矽是地殼中分佈最廣的元素	2	B 10.9	C 12.0
之一。專門的地球化學的計算	3	Al 27.2	Si 28.3
指出，地球中的矽僅次於氧。	4		Ti 48.1
在地殼總的組成中，氧約佔	5		Ge 72.5
50% 而矽則佔 27%。所有其	6		Zr 90.6
他元素總共僅佔 23%。	7		Sn 118.7

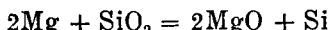
矽在隕石的成分中也被發現，而其中矽的含量還非常之多，特別是在叫做 тектит 的一些石塊中。太陽外層的光譜分析也說明了在太陽中存在矽。

矽的原子量等於 28.3, 它有三個同位素, 其原子量分別為 28、29 與 30。

對個別矽的同位素性質及其生成的化合物的研究是矽化學中最有興趣且最有前途的問題之一, 矽化學在這方面的探討暫且還只是走了第一步。

在文獻中, 經常可遇到敘述元素矽有二種形態存在——無定形與晶形的。然而實際上, 正如欒琴射線分析所指出的, 無定形態本身就是由同類晶體所組成, 不過是分碎得更細的物質罷了。

藉助於金屬鎂, 將不同種純粹的岩晶來還原, 可得最純的元素矽, 反應如下:



該反應難免有旁反應伴隨而生, 因反應物質與反應器皿的壁能發生作用。如果加入若干量(照例為反應物質總量的 25%)用碳酸鎂灼燒至充分除去了碳酸後所得的氧化鎂, 則更可使反應易於進行。下列的混合物值得採用: 60 重量單位的石英, 48 單位的金屬鎂與 27 單位的氧化鎂。混合物在仔細地乾燥後, 應該在紅熱的溫度下灼燒約 2-3 分鐘。

用鹽酸與氫氟酸處理所得物質使之淨化, 然後再用鹽酸與水洗滌, 最後置氫氣中乾燥之。

用這樣的方法, 可得到含矽 99.0~99.6% 的產物。

也可採用預先用醚及酒精洗過的鋁粉來作為還原劑, 反應在 800° 時進行:



所得產物也加以處理，如同上述。

上述反應結果中所得的元素矽，為深棕色非常細的粉末，攪琴射線的研究證明了在其中有晶體的結構。

要得到大晶體的矽有好幾種方法，此處介紹其中一些重要的。用金屬鈉在鋅存在的情況下，將氟矽酸鉀還原，可以得到大晶體的矽。這樣矽生成針形的晶體，而過剩的鋅用鹽酸來除去之；然後將矽置硝酸與氫氟酸中煮沸使之純化。

用金屬鋁來還原氟矽酸鉀也可得到大晶體的矽。

如果讓反應混合物在 1400° 下維持 2 小時，則反應可進行得更完全。

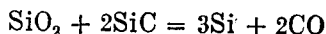
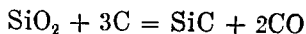
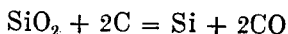
其次，大晶體狀態的矽，從熔融的金屬中將其重結晶也能生成。惟這些金屬須與之不起化學反應的，特別是鋅、鋁、銀等等。

用鋁熱法將硫、矽氧與金屬鋁共熱時，也可得到矽。

用硫對矽化銅在溫度 $250\sim 300^\circ$ 左右的作用，可以得到矽，這方法也是有名的。

工業上得到矽最廣泛的方法是將石英矽置電爐中用炭來還原。

這種情況下，反應進行如下列諸式：

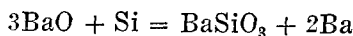


多次的分析指出，所得到的產物其中含矽自 70% 至 90.5%；碳化矽、鐵、碳化鋁、矽氧等被證明是其中的夾雜物。

工業上的矽被應用在 1400° 溫度下操作數千小時的所謂高溫電熱矽阻爐的製造中。

矽電阻被利用來加熱各種實驗室和中間工廠的爐子。

除此以外，工業上的矽被應用作還原劑，例如用以得到金屬鋇。



晶體的矽屬於立方系，最通常生成（形似金剛石）八面體的晶體，後者呈鋼灰色而在反射光中具有淡紅色彩。

按照硬度標，晶體矽的堅硬度等於 7。大晶體的矽，其比重較大於細粉狀矽的比重。在第一種情況下，比重等於 2.49，在第二種情況下，等於 2.35。

元素矽的熔融溫度在 1480°~1500° 之間。

矽的比熱容，隨溫度而強烈地減小：

t°	C_p	t°	C_p
-184°	0.0876	100°09	0.1901
-39°07	0.136	212°	0.2011
43°13	0.1697	252°03	0.2021
71°07	0.1833		

在不同溫度下，原子熱容的值：

$T^\circ\text{K}$	C_p	$T^\circ\text{K}$	C_p
20.1	0.031	273	4.54
33.7	0.152	323	4.96
53.7	0.548	359	5.38
89.8	1.524	505.4	5.74
173	3.21		

元素矽的導熱度等於 $20 \frac{\text{卡} \cdot \text{厘米}}{\text{秒} \cdot \text{度}}$ 。

它的蒸氣壓可見下列數字：

t°	1890	1910	1985	2050	2155	2392
$P(\text{mm PT. CT.})$	10.5	13.0	25.0	62.0	111	760

在高溫中，矽能與氧及氮化合；在電弧的溫度中，矽與氫化合，生成矽氫化合物。

矽的導電度隨溫度而升高，這情況與石墨相似。

作為電中性的元素矽，在化學上，既能與金屬化合，同樣也能與非金屬化合。

在大部分矽化合物中，矽具有四價元素的特性，雖然在某些情況下，似應將其看作二價元素。

高度細碎的矽極能吸收氫與水蒸氣，且非到高溫時不肯放出。

在常溫下，氟強烈地與矽發生作用，但是液態氟却不起作用。氧在赤熱的高溫中也猛烈地與矽作用；在這樣情況下，反應在 300° 時即已開始。溴也同樣地能起作用，但反應在 500° 時始發生。碘在高溫中能與矽發生作用，但反應進行得很慢。

當矽氧化時，看來必直接得到二氧化矽 SiO_2 ，然而實際在這種情況下，可以生成矽的較低級氧化物如 SiO 、 Si_2O_3 或 Si_3O_4 。

硫在白熱的高溫下能與矽化合，生成硫化物。氮與矽約在 1300° 時作用，生成氮化矽。

磷、砷及銻不與矽發生作用，除非溫度高至這些元素沸騰時。

硼與碳，祇在高溫時才能與矽起化合。

矽溶解於所有熔融的金屬中，一般與矽生成所謂矽化物的化合物，後者當熔融物冷卻時通常呈許多大晶體而析出。

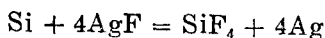
在若干情況下，矽在金屬中的化學溶液當結晶時自行分解，而矽則呈許多大晶體而析出。

矽與許多化合物能發生作用，該時矽的化合能力主要被其分散程度所決定。

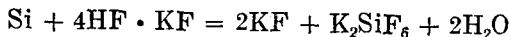
對大晶體的矽，所有的酸，甚至氫氟酸，也很難與之作用；然而在微細晶體的情況下，例如用金屬鎂將矽自矽氧中還原出來，則反應的活度遠來得大。矽不但部分地溶於氫氟酸，而且溶於硝酸及溶於氟化氫與硝酸鉀、氯酸鉀、硝酸、加有氟化物等的混合物中。

氯化氫、溴化氫與碘化氫只在氣態時與矽有作用。

大部分的金屬氟化物、溴化物與碘化物的鹽，在加熱時被矽所分解：



酸式氟化鉀在此情況下生成正鹽與氟矽化鉀：

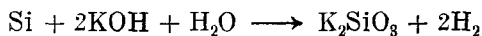


硫酸能將矽氧化，生成矽氧。

氮在高溫時被矽分解，生成氮化矽。

除了鹼金屬及鹼土金屬的氧化物（氧化鋇不在內），一切金屬的氧化物（氧化鋁與氧化硼不在內）在高溫時都被矽所還原。

鹼性溶液能迅速溶解元素矽，生成矽酸鹽並放出氫：



在所有矽化合物中，要算二氧化矽——矽氧 SiO_2 及其與鹼所生成的化合物——矽酸鹽最穩定。矽與氫的化合物，是碳氫化合物的相似物，但相反地却不大穩定；它們易被含鹼的水所分解，容易着火或甚至在空氣中發生爆炸。

第二章

矽與氫的化合物——矽氫化合物

當鹽酸作用於矽化鎂時，可得到不同組成的矽烷混合物：

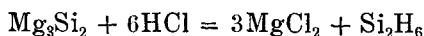
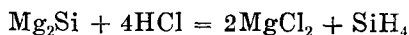


表 1

矽 氫 化 合 物 (矽 烷)	碳 氫 化 合 物
SiH_4 —— 單矽烷或矽甲烷	CH_4 —— 甲烷
Si_2H_6 —— 雙矽烷或矽乙烷	C_2H_6 —— 乙烷
Si_3H_8 —— 三矽烷或矽丙烷	C_3H_8 —— 丙烷
Si_4H_{10} —— 四矽烷或矽丁烷	C_4H_{10} —— 丁烷
Si_5H_{12} —— 五矽烷或矽戊烷	C_5H_{12} —— 戊烷
Si_6H_{14} —— 六矽烷或矽己烷	C_6H_{14} —— 己烷

所得到的矽氫化合物的混合物以分級蒸餾法處理之。這些氣體的混合物首先冷卻至 180° ，該時所有矽氫化合物都已冷凝，祇

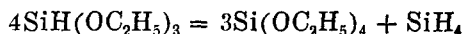
矽 氫 化 合 物 的 性 質

表 2

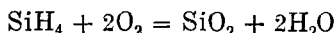
性 質	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
分子量.....	32.29	63.8	93.7	122.9
熔點(度).....	-185	-132	-117	-90
沸點(度, 在 760 mm 水銀柱時)	-112	-15	+53	+109

有氫仍在氣體狀態。於是將溫度慢慢升高，先有沸點最低的 SiH_4 蒸餾出，其次 Si_2H_6 等等。

單矽烷或矽甲烷—— SiH_4 ——也可在三乙基矽甲酸醚受熱分解時被得到：



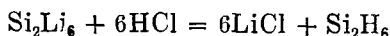
矽甲烷是無色的氣體，很難液化，在 -112° 時沸騰。在空氣中稍予加熱即着火，生成矽氧與水蒸氣：



矽甲烷與鹼猛烈作用，放出氫並生成矽酸鹽：



雙矽烷或矽乙烷—— Si_2H_6 ——在鹽酸作用於矽化鉀時可以得到：

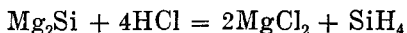


第 三 章

矽 化 物

元素矽在高溫時與大部分金屬生成不同組成的、具有金屬光澤而異常脆的晶體物質。

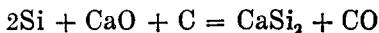
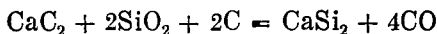
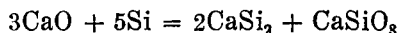
矽化物被應用在冶金上使鋼去氧，又用以獲取矽氫化合物，例如，反應：



當用在冷卻的鹽酸來處理矽化鈣時，可得到矽的低級氧化物的水化物——正矽甲酸。

若干金屬在熔融狀態下溶解矽，但不與之生成化合物而當冷卻這些熔融物時，矽自其中呈大晶體而析出。

矽化鈣被應用來去掉鋼中的硫與磷。矽化鈣可自下列反應中得到：



也可在氮氣或氫氣中用直接熔融鈣與矽的方法來得到矽化鈣。

Ca-Si 系的熔融圖見圖 1。

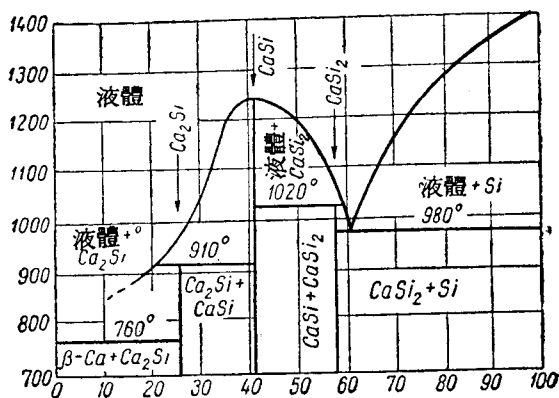


圖 1. Ca-Si 系

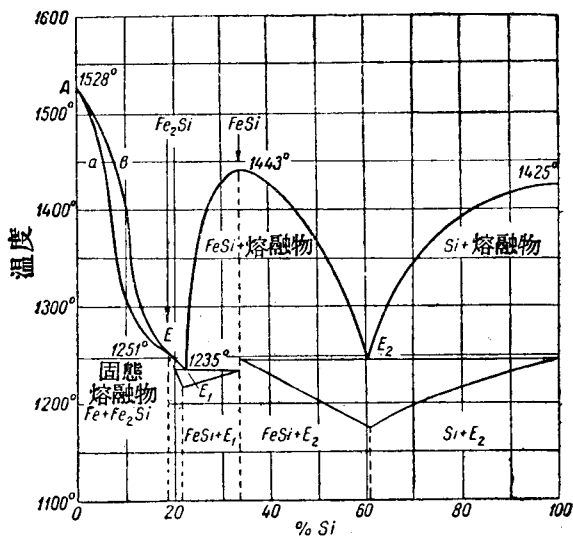


圖 2. Fe-Si 系