

## 譯 序

硅有机化合物获得普遍重视，还是近一二十年来的事。苏联科学院在这方面的的工作，多年来一直以通讯院士K·A·安特里阿诺夫为首，形成了一个在世界上著名的学派，从事于新的硅有机化合物的探讨，而A·П·克莱希科夫教授十余年在莫斯科门捷列夫化工学院所领导的这方面工作，则着重于研究硅有机化合物的应用。本书的内容基本上反映了A·П·克莱希科夫教授的研究工作。

目前，硅有机化合物在我国已有生产，但如何进一步加以研究和推广还是我们的一项迫切任务。因此，本书的内容无疑地将适合我们的需要。

在翻译过程中，承蒙范以堂同志和徐端同志协助，帮助翻译了书中的六、七两章，使得译稿提前脱手，特在此致谢。另外，由于译者的水平所限，书中难免有不妥之处，特别是在某些化合物的译名上，因此竭诚欢迎读者给予批评和指正。

## 原 序

硅有机化合物化学，实质上是矿物界中分布最广的元素之一——硅的化学的一个分支；而且它和另一个最重要的元素——碳的化学也有着非常密切的联系。

在不久以前，硅有机化合物还没有什么特殊的价值。但是在今天，它已经广泛地应用在各个工业部门和新的技术领域。这是由于硅有机化合物和以它们为基础所制得的各种材料具有许多宝贵的技术性能的缘故。

硅有机化合物加入各种硅酸盐建筑材料组成中，就将其微孔和极小的缝隙堵塞起来，从而使侵蚀性的介质、水、微生物和其它能够使材料迅速毁损的物质很难由毛细管进入；这样就提高了建筑材料的憎水性、抗水性和强度，并延长了使用期限。用硅有机化合物处理过的陶瓷、玻璃、石膏、木材、纸板和织物等制品，不会被水所浸湿。

硅有机化合物能够改善陶瓷泥料的可塑性，提高泥料在成型时的粘和压固能力，使成型后的制品在以后的干燥和热处理过程中强固不裂。这样的陶瓷制品，其特点是具有高的机械强度和良好的介电指数。

玻璃纤维、石棉、云母和其它材料，在和硅有机化合物掺混后，也具有极高的电气绝缘性能。

这还远没有充分列举出硅有机化合物的应用范围，但可以说明为什么现在在许多国家中对它发生了兴趣。

从本书第一版问世（1950年）以后的几年里，硅有机化合物的化学和化学工艺学有了进一步的发展。在这些年代中，研究出许多合成硅有机化合物的新方法和以硅有机化合物为基础制取各种材料的新方法；并且硅有机化合物的应用范围也扩大了。

在本書中，將着重介紹我們所研究出來的在經濟上比較合算的制取各種寶貴產品的辦法，這些辦法是基於硅有機化合物和組成中含有活性原子和官能團的一般有機與無機化合物的相互作用。毫無疑問，這些辦法有很大的發展前途。在這方面，由於我們作了進一步的研究，已經得出了許多良好的結果，並且吸引了大批的後起者，而不久以前他們還認為只有純的（未變性的）硅有機化合物才有重大的價值。

在本書中，反映了作者幾年來在莫斯科門捷列夫化工學院講授硅有機化合物化學課程的基本內容。

本書的第二版，曾經加以修改並補充了蘇聯和外國學者的最新成就。引用了1954年以前的全部世界文獻和1955年的部分文獻。在本版中刪掉了硅有機化合物分析的一章，因為已經在1954年出版了這方面的專門書籍\*。

本書的任務是向有關建築材料生產與應用部門的工程技術人員，介紹硅有機化合物領域中現代的科學與技術成就。因此，書中並不打算包羅有關硅有機化合物化學和化學工藝學的所有問題。

在本版編校和付印的過程中，蒙化學科學副博士В·А·波爾克和Л·В·梅希略耶娃，以及科學編輯、技術科學副博士С·И·西里維斯特洛維奇積極協助，作者對他們深致謝意。作者也感謝會對原稿提出不少寶貴意見的書評家、化學科學副博士Г·Д·涅松諾娃。

---

\* А·П·克萊希柯夫、В·А·波爾克、Л·В·梅希略耶娃、Г·Д·涅松諾娃著：“硅有機化合物的分析”國家化學書籍出版社1954年。——原作者注

該書已有中譯本，陳瀆漢譯。——譯者注

# 目 录

譯 序  
原 序

第一章 硅及其重要的化合物 .....	( 1 )
§ 1 硅及其性質 .....	( 1 )
§ 2 硅与碳性質上的比較 .....	( 7 )
§ 3 硅与氧的化合物 .....	( 15 )
§ 4 二氧化硅的水合物 .....	( 23 )
§ 5 硅酸盐和鋁硅酸盐 .....	( 25 )
§ 6 硅氮化合物 .....	( 30 )
§ 7 硅和金屬的化合物 .....	( 35 )
§ 8 硅和碳的化合物 .....	( 38 )
§ 9 硅和硼、氮及硫的化合物 .....	( 40 )
§ 10 硅和鹵素的化合物 .....	( 40 )
第二章 硅有机化合物的一般性質 .....	( 46 )
§ 1 硅有机化合物的概念 .....	( 46 )
§ 2 硅有机化合物化学的发展簡史 .....	( 51 )
§ 3 硅有机化合物的命名 .....	( 57 )
§ 4 硅有机化合物的主要类型 .....	( 77 )
1. 硅氮化合物或烷基-和芳基硅烷 .....	( 77 )
2. 硅氮化合物的鹵代衍生物 .....	( 79 )
3. 烷氧基-和芳氧基硅烷 ( 正硅酸酯 ) .....	( 80 )
4. 烷基-和芳基烷氧基硅烷 .....	( 80 )
5. 烷氧基-和芳氧基鹵硅烷 .....	( 81 )
6. 烷基-和芳基鹵硅烷 .....	( 82 )
7. 烷基-和芳基氧硅烷 ( 硅醇 ) .....	( 83 )
8. 烷基-和芳基氧硅烷 ( 硅醇 ) 的复酯 .....	( 84 )
9. 硅氧烷 ( 硅醚 ) .....	( 85 )
10. 亞甲硅烷、苯撑硅烷、二苯撑硅烷 .....	( 87 )
11. 其它硅有机化合物 .....	( 87 )

第三章	制取硅有机化合物的原料和方法	( 89 )
§ 1	合成硅有机化合物的基本原料	( 89 )
§ 2	用来合成硅有机聚合物的起始单体化合物	( 98 )
§ 3	制取单体硅有机化合物的一般方法	( 105 )
	1. 用金属有机化合物合成 $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ 键	( 106 )
	2. 直接合成 $\text{Si}-\text{C}$ 键的方法	( 115 )
	3. 基于卤硅烷和不饱和烃的加合作用以 合成 $\text{Si}-\text{C}$ 键	( 119 )
	4. 制取烷氧基-和芳氧基硅烷(正硅酸酯)的方法	( 122 )
	5. 制取正硅酸甲酯和乙酯的方法	( 124 )
	6. 不常用的合成硅有机物的方法	( 128 )
§ 4	制取硅有机聚合物的一般方法	( 130 )
§ 5	用烷氧基硅烷或烷基(芳基)卤硅烷制取 高分子硅有机化合物的方法	( 135 )
第四章	硅有机化合物的性质	( 141 )
§ 1	硅有机化合物和有机化合物物理常数的比较	( 141 )
§ 2	烷基硅烷与芳基硅烷的物理性质	( 145 )
§ 3	烷氧基(芳氧基)硅烷和烷基(芳基)烷氧基 (芳氧基)硅烷的物理性质	( 147 )
§ 4	烷基-和芳基卤代硅烷的物理性质	( 149 )
§ 5	烷基-和芳基氧硅烷(硅醇)的物理性质	( 152 )
§ 6	硅氧烷的物理性质	( 153 )
§ 7	其它硅有机化合物的物理性质	( 155 )
§ 8	硅有机化合物的分离纯化和它们物理常数的测定	( 156 )
§ 9	烷基-和芳基硅烷的化学性质	( 159 )
§ 10	烷基-和芳基卤硅烷的化学性质	( 164 )
§ 11	四烷基硅烷的卤代衍生物的化学性质	( 167 )
§ 12	烷氧基化合物的化学性质	( 171 )
§ 13	硅醇的化学性质	( 173 )
§ 14	硅有机化合物的水解理论	( 176 )
第五章	硅有机聚合物的性质	( 186 )
§ 1	硅有机聚合物的分类	( 186 )

§ 2	硅有机油或聚硅氧烷液体 .....	( 195 )
§ 3	硅有机树脂 .....	( 202 )
§ 4	硅有机橡胶 .....	( 205 )
<b>第六章</b>	<b>以硅有机化合物为基础的技术产品的制取 .....</b>	<b>( 210 )</b>
§ 1	硅有机化合物在工业和新技术中的作用 .....	( 210 )
§ 2	用硅有机化合物改性的树脂的制取 .....	( 213 )
	1. 以四乙氧基硅烷或乙氧基聚硅氧烷和脲素甲 醛缩合产物为基础的高分子硅有机化合物 的制取 .....	( 219 )
	2. 硅有机酚-醛树脂的制取 .....	( 224 )
	3. 高分子硅有机苯胺-甲醛树脂的制取 .....	( 227 )
	4. 耐热涂料用的硅有机醇酸树脂的制取 .....	( 229 )
	5. 硅有机丙苯树脂的制取 .....	( 229 )
	6. 改性硝化纤维素漆和树脂的制取 .....	( 233 )
	7. 耐热增塑剂的制取 .....	( 234 )
§ 3	硅有机胶合剂、粘結剂、胶凝剂和其它配剂 .....	( 236 )
<b>第七章</b>	<b>硅有机化合物在硅酸盐工艺学和建筑材料及     其制品生产中的作用 .....</b>	<b>( 241 )</b>
§ 1	应用硅有机化合物合成新型的硅酸盐 .....	( 241 )
§ 2	以硅有机化合物为基础的陶瓷材料的制取 .....	( 249 )
§ 3	用硅有机化合物来改善硅酸盐材料和建筑 材料的性質 .....	( 259 )
§ 4	用挥发性硅有机化合物蒸汽对硅酸盐材料 和建筑材料进行表面处理 .....	( 266 )
§ 5	用液体硅有机化合物涂复硅酸盐材料和建筑 材料的表面 .....	( 270 )
§ 6	用液体硅有机化合物浸渍多孔材料与多孔制品 .....	( 272 )
§ 7	在不同材料的組份中加入硅有机化合物 .....	( 274 )
§ 8	掺加硅有机化合物以改善水泥及其制品的性質 .....	( 275 )
§ 9	以硅有机化合物为基础所制得的石膏制品的性質 .....	( 278 )
§ 10	光学透光 .....	( 281 )
	参考文献 .....	( 283 )

# 第一章 硅及其重要的化合物

## § 1 硅及其性質

硅是地球上分布最广的元素之一〔1—4〕。在門捷列夫周期表中，它的原子序为14，平均原子量为28.06。已知硅有三个同位素，其原子量依次为：28（94%），29（4%），30（2%）〔5—6〕。

硅与作为所有有机化合物基础的碳相似，它存在于无数的矿物化合物中。自然界中硅的化合物是取之不尽用之不竭的，这种原料适用于生产下列材料：玻璃、陶瓷、水泥和其它建筑材料等〔7—11〕。

在自然界中没有游离状态的硅，自然界中最重要的硅化合物是硅石，或称二氧化硅（ $\text{SiO}_2$ ），以及各种硅酸盐和鋁硅酸盐。硅的天然化合物，就其外形、结构和性質而言，是多种多样的〔12—16〕；茲将其中最重要的一些，列于表1中。

硅的最重要的天然化合物

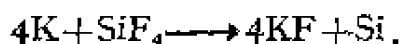
表 1

矿物名称	化合物的形态及其特征
硅石— $\text{SiO}_2$	
水晶	晶态硅石，最純的天然变体
脉石英	晶态硅石，它以分散的結核体或脉纹形式夹杂在其他矿石中
石英砂	含硅石的岩石风化后的产物
石英砂岩、石英岩	由石英顆粒和胶結它們的胶結物（硅質的、粘土質的和其它的）組成的沉积岩
石英髓、瑪瑙、碧玉、巖石、光玉髓	含有各种杂質的、半透明和不透明的晶态硅石的变体

矿物名称	化合物的形态及其特征
<b>硅石的水化物</b> (符合 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的通式)	
蛋白石	无定形的和隐晶的一种硅石变体。蛋白石本身是一种含水和含杂质量不定的结构致密的矿物
硅藻石	土状的一种蛋白石, 它是由含硅石的岩石强烈风化的产物。其特点是具有可变的化学组成和结构; 硅藻石中的含水量介于 2—10% 之间。它是致密的、非常轻的、多孔和粉末状的岩石, 具有细粒结构
硅藻土、英富卓尔土	细粒和粉末状的一种蛋白石, 在组成上是与硅藻石相仿的一种沉积泥岩, 由硅质水藻(硅藻土)或微生物(英富卓尔土)的骨骼所组成
<b>硅 酸 盐</b> (无水与含水的硅酸盐类, 符合 $m\text{MeO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 的通式)	
菱橄辉石	正硅酸镁 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 或 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
斜状顽辉石	偏硅酸镁 $\text{MgSiO}_3$ 或 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 。含在分布颇广的各种辉石和角闪石等岩石中
蛇纹石及其变体(石棉等)	含水硅酸镁 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
滑石或块滑石	含水硅酸镁 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
硅灰石	偏硅酸钙 $\text{CaSiO}_3$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。以游离状态存在, 含于分布广泛的几种正长岩和霞石等岩石中
<b>硅酸盐、含水硅酸铝和铝硅酸盐</b> (符合 $m\text{MeO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 的通式)	
蓝晶石、硅线石和紅柱石	无水铝硅酸酐 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
高岭石	铝二硅酸 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它是大部分天然粘土和高岭土的基础
微晶高岭土	铝四硅酸 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。含于漂白粘土中
叶蜡石	铝四硅酸 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (常含有 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等杂质)
霞石	铝二硅酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
钠长石	铝六硅酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
白榴子石	铝四硅酸钾 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
正长石或钾长石	铝六硅酸钾 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
钙长石	铝二硅酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (含有钠长石杂质)
蓝青石	二铝五硅酸二镁 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (含有 $\text{FeO}$ 杂质和水)
白云母	钾云母 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
钠沸石	含水铝硅酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

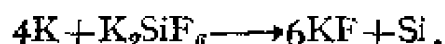
硅的化合物也含在許多植物和动物的有机体中〔17〕。

1811年，給呂薩克和捷納尔用金屬鉀在加热下还原四氟化硅，首先制得了游离态的硅：



但是，他們不能确切地决定所制得的物質是什么。

1823年，十九世紀杰出的化学家之一，瑞典人貝尔齐里烏斯用金屬鉀还原氟硅酸鉀，制得了硅：



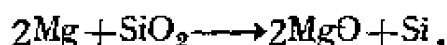
他叙述了硅的性質，并称它为硅（由拉丁文Silix—燧石而得名），用符号Si来表示它。

現在，游离态的硅可用下列方法制取：

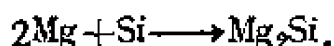
1) 用金屬鋁在1400° C时还原氟硅酸鉀：



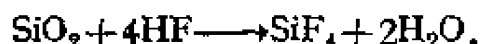
2) 用游离金屬如鎂、鋅、鋁等还原二氧化硅：



当金屬鎂过量时，則得到硅化鎂：

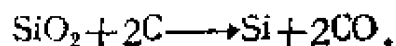


为了除去生成的氧化鎂和硅化鎂，將混合物用盐酸处理。此时 MgO 和 Mg<sub>2</sub>Si 溶解。借氟氢酸与 SiO<sub>2</sub> 生成 SiF<sub>4</sub> 的反应，將硅和杂质砂分离：



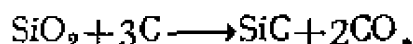
金屬鎂还原二氧化硅的反应进行得十分猛烈。为了在实验室条件下用这个方法制取硅，务須应用仔細干燥过的具有下列组成的混合物：60份重的SiO<sub>2</sub>、48份重的Mg和27份重的MgO。將上述混合物置于坩埚中，在600—700° C 温度下加热，然后用盐酸和氟氢酸处理，用水洗滌并置氢气流中干燥。这样析出的硅是棕黑色的細粉。用倫琴射綫研究这种粉末的結果表明，所制得的硅具有晶体結構，但它处于細分散状态，系不同于普通晶体的变体。

3) 在高温电爐中以焦炭还原二氧化硅：

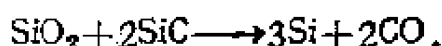


工业上即系用这个方法来制取硅。

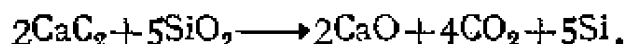
由于硅对氧的巨大亲和力，使得二氧化硅的还原反应很难进行，因此必须在高温下作用。此时还生成碳化硅：



碳化硅又与 $\text{SiO}_2$ 按下式作用：



有时，还原反应在加有碳化硅的情况下进行：



这样所得的工业用硅，含硅达97.5%，而碳化硅(金刚砂)、铁、二氧化硅、氧化铝、碳化铝等杂质共占2.5%。

采用硅的天然化合物，如石英砂、水晶、硅石作为制取硅的原料。

游离的硅已知有二种形态：晶态的和无定形的\*。

**无定形硅** 它是一种暗棕色的粉末，比重2.35，热容0.214。

**晶态硅** 在外形上它酷似金属，呈灰色，具有金属光泽的脆性物质，比重2.49，硬度7，熔点1480—1500°C，沸点2360°C，晶形呈八面体或薄片状，属立方晶系。它的晶格很象金刚石的晶格，其 $a = 5.42\text{\AA}$ ，最邻近原子间的距离 $b = 2.34\text{\AA}$ 。硅能良好地导电导热，特别是在高温时。

硅的热容( $C_p$ )随温度而改变的情况如下：

温度(°C)	-184	-39	43.13	100.09	252.03
热容	0.0876	0.136	0.1697	0.1901	0.2021

当硅溶解在一些熔融的金属(锌、铝等)中，待这些溶液冷却时硅就呈大晶体析出。当硅被热至熔点以上时，它蒸发为蒸汽并能在冷的表面上重新凝结。下列数字表明在不同温度\*下硅的蒸汽压：

温度(°C)	1890	1910	1985	2050	2155	2392
压力(毫米汞柱)	10.5	13.0	25	62	111	760

- \* 目前断定：无定形硅是细分散状态结晶硅的变体。
- \*\* 原书误为压力。——译者注

硅属于Д·И·門捷列夫周期表中的第四类主族。

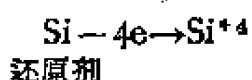
硅和碳、锗、锡、铅一起，组成一系列同系元素，它们所不同于其它元素之点，是在于最外层电子壳上有四个价电子。因此，硅与其价电子相似的元素一样，最高化合价等于四。周期表第四类主族元素组（化学类型）的原子结构及物理常数列于表2中。

Д·И·門捷列夫元素周期表中第四类主族元素  
组（化学类型）的原子结构及物理常数

表 2

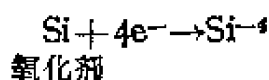
物 理 常 数	元 素				
	碳(C)	硅(Si)	锗(Ge)	锡 (Sn)	铅 (Pb)
原子序数	6	14	32	50	82
原子量(平均值)	12.010	28.09	72.60	118.70	207.21
按照能量层的电子分布	2:4	2:8:4	2:8:18:4	2:8:18:18:4	2:8:18:32:18:4
中性原子的表现半径(Å)	0.77	1.18	1.394	1.582	1.747
电离势(伏)	11.217	8.12	8.09	7.30	7.38

从表2中可以看出，硅能够失去电子，也能够接受电子。根据这一点，硅在一定的条件下能够和氧化剂作用，同样也能够和还原剂作用。当与强氧化剂作用时，它可以失去四个电子：



硅可被氟(在通常温度)、氧、氯、溴、硫(在400—600°C)、氮(在更高温度下)等元素氧化。

当与强还原剂作用时，硅接受四个电子：



硅可被氢还原，并能与某些金属作用而生成硅化物。但硅能表现出很明显的正电性，并对负电性的元素如氟、氯、氧等具有显著的带选择性的亲和力。如果将硅及其它元素的负电性和对电子的亲和力作比较，就可以清楚地看出这一点(表3)。

硅及一些其它元素的负电性、电离势和对电子的亲合力 表 3

元素名称	负电性	电 离 势 (伏)					对电子亲 和力(仟卡)
		I	II	III	IV	V	
硅 (Si)	1.8	8.12	16.27	33.35	44.89	165.6	14.0
氢 (H)	2.1	15.527	—	—	—	—	16.4
碳 (C)	2.5	11.217	24.27	47.65	64.22	390.1	21
氧 (O)	3.5	13.550	34.93	54.87	76.99	113.00	71
氟 (F)	4.0	17.34	34.81	62.35	86.72	113.67	95.0
氯 (Cl)	3.0	12.962	23.67	39.69	53.16	67.4	85.0
氮 (N)	3.0	12.48	29.47	47.40	77.00	97.43	—

注: I、II、III、IV、V相应地为从电子壳上除去第一个电子、第二个电子等。

从表中可以看出, 氟具有最大的负电性, 而且对电子的亲合力也大。这表明, 氟原子能非常强烈地把用来填充外电子层的电子引向自己。硅与表中其它元素相比较时, 它的特点是负电性和对电子的亲合力都很小。因此, 硅具有正电性; 在这方面硅好象是金属, 因为它和负电性的元素化合的倾向更甚于和正电性元素的化合。由于上述原因, 硅与负电性的元素所组成的化合物表现出很明显的极性(表4)。

硅化合物价键的离解能和离解度  
(为比较起见, 列入碳化合物的数据) 表 4

元素名称	价键的离解能 (仟卡/克分子)		离 解 度 (%)	
	碳(C)	硅(Si)	碳(C)	硅(Si)
碳 (C)	83	79	0	11
硅 (Si)	79	51	11	0
氢 (H)	101	—	4	3
氧 (O)	90	—	23	51
氟 (F)	—	—	24	70
氯 (Cl)	74	—	6	50
氮 (N)	—	—	6	30

由表中可以看出, 价键Si—F最能离解。在四氯化硅——用来合成硅有机化合物的最重要原料之一——分子中, 价键Si—Cl的离解度为50%, 而价键C—Cl的离解度只有6%; 价键Si—O的离解度则超过50%。

硅与氧生成高级化合物二氧化硅——SiO<sub>2</sub>, 与氢则生成硅甲烷——SiH<sub>4</sub>。

在高温时, 硅与铁生成熔体, 称为硅铁, 它在外形上很象晶态的硅, 不过其特点是具有浅灰的色彩。硅铁可认为是金属互化物, 其组成基本上并不符合于构成该互化物的元素的化合物(4, 18)。

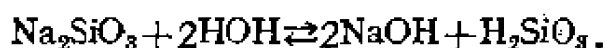
硅与其它金属如铜、铬、锰等的化合物也是大家所知道的。在高温时, 硅也与碳、硼、钛、锆等元素化合(4—6)。

硅及其最重要的无机化合物的性质列于表5中。

元素硅可用来制造电热硅质棒。这种电热硅质棒可作为高温加热(1400°C)电炉(工厂或专门实验室用的)中的电阻, 也可用作红外线的发生器。硅又可用以制取氢气; 这个作用是基于硅和硷的反应:



所得硅酸钠发生水解, 生成游离硷:



因此, 只需要加入少量的硷, 就能够使制取氢的过程不断地进行。

## § 2 硅与碳性质上的比较

在Д·И·门捷列夫周期表中, 碳与硅最相似。因此, 将硅和碳的性质相比是很有趣的。已经知道有许多硅的化合物, 它们在组成上与有机化合物(即碳的化合物)相类似。这些化合物是属于所谓硅有机化合物一类的。

硅在许多方面类似于碳, 但彼此又有本质上的不同。

硅与碳具有相同的外电子壳结构, 其中含有四个价电子。由

# 硅及其重要无机化合物的性质

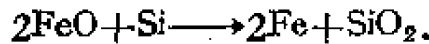
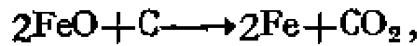
化合物的名称	分子式	液体状态时的密度或比重	熔点(°C)	沸点(°C)	和水的关系	其它特性
晶体硅	Si	比重2.49	1480	2360	含微量游离碱的水,能和硅作用,生成氢和硅烷	导热良好。导电率为汞的 $10^{-1}$ ,受热时导电率增加
硅烷	SiH <sub>4</sub>	0.68 (在-185°C时)	-185	-112	$\text{SiH}_4 + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{SiO}_3^{2-} + 4\text{H}_2$ (24小时后15—20%)	在空气中自燃
二硅烷	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.686 (在-25°C时)	-132.5	-15	$\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} 2\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2$ (24小时后20—25%)	在空气中自燃
三硅烷	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.725 (在0°C时)	-117	53	$\text{Si}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} 3\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2$ (24小时后30%)	在空气中自燃
四硅烷	Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.79 (在0°C时)	-93.5	85	$\text{Si}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} 4\text{SiO}_2 + 13\text{H}_2$ (24小时后>30%)	在空气中自燃
一氯硅烷	SiH <sub>3</sub> Cl	1.15 (在-113°C时)	-118	-30.4	$\text{SiH}_3\text{Cl} \xrightarrow[\text{OH}]{\text{H}_2} \text{H}_3\text{SiOSiH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{OHSiOSiH}_2$	硅烷的卤代衍生物易与许多有机及无机的化合物(如C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH, NH <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 等)发生反应
二氯硅烷	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.42 (在-122°C时)	-122	8.3	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{(SiH}_2\text{O)}_x]{\text{H}_2\text{O}} \text{SiH}_2(\text{OH})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ 等等	

三氯化硅	$\text{SiHCl}_3$	1.35(在 0°C时)	-127	31.8	$\text{SiHCl}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HSi(OH)}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{(OHSiO)}_x$
四氯化硅 或四氯化硅	$\text{SiCl}_4$	1.48(在 20°C时)	-70	57.6	$\text{SiCl}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{(SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$
四溴化硅	$\text{SiBr}_4$	2.81(在 20°C时)	5	153	$\text{SiBr}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{(SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$
四碘化硅	$\text{SiI}_4$	—	121	290	$\text{SiI}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{(SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$
四氟化硅	$\text{SiF}_4$	—	-95.7	-65	$\text{SiF}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{(SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$
二氧化硅 石 硅	$(\text{SiO}_2)_n$	石英2.65, 磷石英 2.32,白硅 石(方石 英)2.30	稳定范围 575°C $\beta$ -石英 $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -石英 870°C $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -石英 $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -磷石英 1470°C $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -磷石英 1713°C $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -白硅石 $\rightleftharpoons$ 熔融 $\text{SiO}_2$	2590	实际上和水及酸(除HF以外)不起作用

$\text{SiO}_2$  溶于HF酸中, 生成 $\text{SiF}_4$  或  
 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 。在硷液中可部分溶解。和  
碱共熔时, 转为可溶性硅酸盐

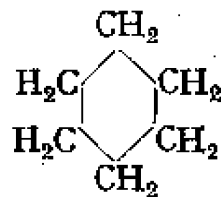
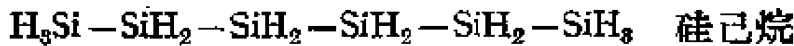
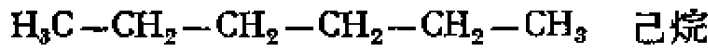
它們組成的化合物具有相似的分子式：与氧的化合物（ $\text{CO}_2$ — $\text{SiO}_2$ ），与氢的化合物（ $\text{CH}_4$ — $\text{SiH}_4$ ， $\text{C}_2\text{H}_6$ — $\text{Si}_2\text{H}_6$ ），与卤素的化合物（ $\text{CCl}_4$ — $\text{SiCl}_4$ ）等等。碳和硅的晶体呈立方晶系。能够导电。可溶解在熔融金属中并在熔体冷却时以单质形态析出。

两个元素都有显明的还原性：

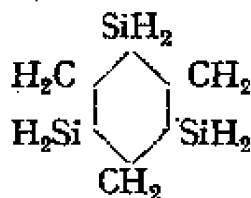


在常温下，稀盐酸、稀硫酸与稀硝酸都不能氧化硅与碳。

与碳相似，硅能够生成由硅原子所组成的链状与环状化合物：



环己烷



环三硅烷三亚甲烷或

环三亚甲基三硅烷

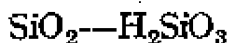
碳和硅的正常价键等于四，并且伸向正四面体的四个角。因此，碳和硅能够作为四价元素和正电性的元素化合，也可和负电性的元素化合。它们的高级氧化物都具有酸性。已知它们的酸和相应的盐如下：



碳酸



碳酸钠



硅酸

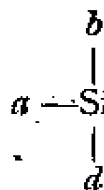


硅酸钠

碳和硅能够与氢生成易挥发的化合物。它们的正电性离子和氧离子生成碳酸和硅酸根阴离子。但是硅具有更强的正电性。

最后，与碳相似，当硅的四个价全部与不同的原子或原子团

相联结时，硅能够生成光学上活性的化合物： $a-\text{Si}-c$ ，式中



$a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 为不同的原子或原子团。在这种含硅化合物的分子中，虽然只含有一个和四个不同原子或原子团化合的硅原子，但却决定了这种分子的两个彼此互成镜象的同分异构体的存在。

在图1上，画着非对称性硅原子的四面体空间模型。把这两种正四面体（图1a）进行比较可以发现，尽管它们彼此十分相似，但是不能重合。因此，与四个不同原子或原子团化合的硅原子（图1b）被称为非对称性的硅原子。具有非对称性原子化合物的两种同分异构体，在它们的化学与物理性质方面（比重、熔点、沸点、 $M R_D$ 等）几乎没有什么不同。但是，这二种化合物能够结晶成二种非对称的互相不重合的对映异构体而彼此不同（图2），并且使光的极化平面偏转同一角度（若层的厚度及浓度相同），而偏转的方向则不同（左或右）。这种同分异构体被称作光学上的同分异构体。

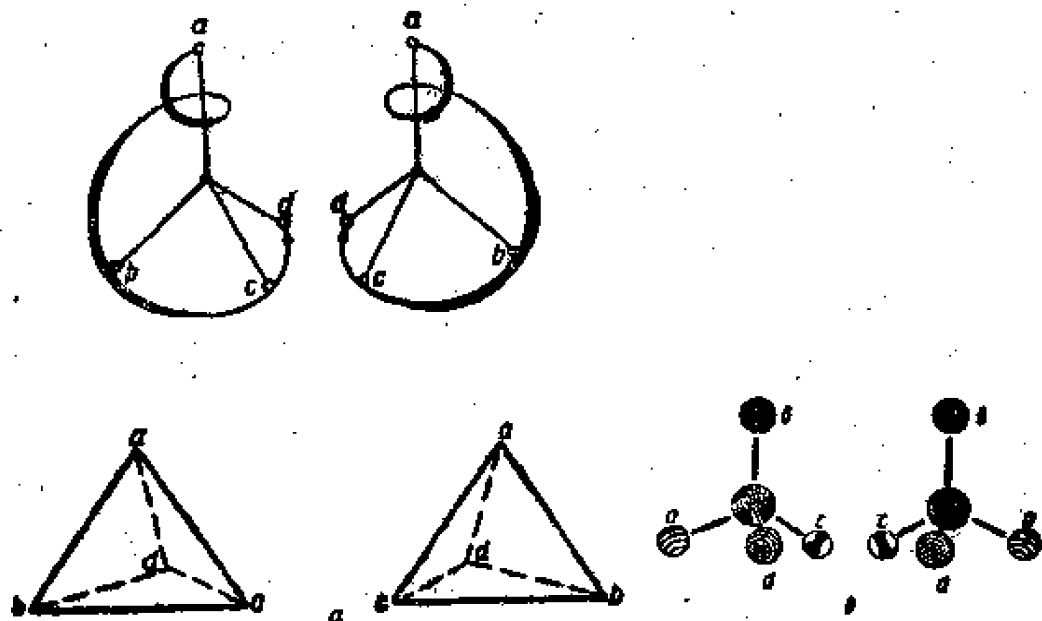


图1 非对称性硅原子的空间正四面体模型

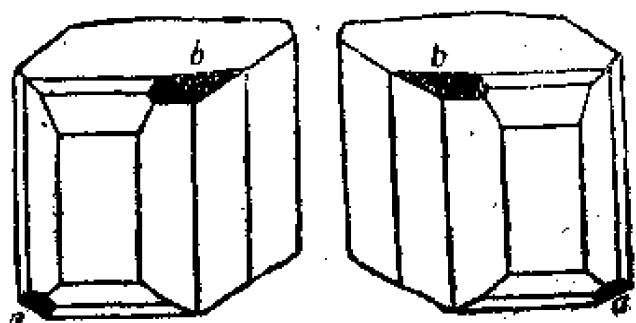


图 2 光学对映体的结晶型式。一种晶体的平面  $a$  在右边，另一种的在左边；但平面  $b$  正相反

在表 6 中，把碳与硅同 И · И · 門捷列夫周期表中第四类主族的其他元素相比较时，可以明显地看出碳与硅的相似性。

但是，尽管碳与硅有上述的相似性，这两个元素实际上还是彼此不同。

硅和碳之间的相似性

表 6

	碳(C)	硅(Si)	锗(Ge)	锡(Sn)	铅(Pb)
与氢的化合物	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub>	SnH <sub>4</sub>	PbH <sub>4</sub>
与氧的化合物	CO, CO <sub>2</sub>	SiO, SiO <sub>2</sub>	GeO, GeO <sub>2</sub>	SnO, SnO <sub>2</sub>	PbO, PbO <sub>2</sub>
与氯的化合物	CCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>2</sub> , GeCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub>	PbCl <sub>2</sub> , PbCl <sub>4</sub>
与硫的化合物	CS, CS <sub>2</sub>	SiS, SiS <sub>2</sub>	GeS, GeS <sub>2</sub>	SnS, SnS <sub>2</sub>	PbS
对稀盐酸的态度	不作用	不作用	不作用	Sn + 2HCl → → SnCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	Pb + 2HCl → → PbCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>
阴离子	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>=</sup> SiO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	GeO <sub>3</sub> <sup>=</sup> GeO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	SnO <sub>2</sub> <sup>=</sup> SnO <sub>3</sub> <sup>=</sup> SnO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	PbO <sub>2</sub> <sup>=</sup> PbO <sub>3</sub> <sup>=</sup> PbO <sub>4</sub> <sup>=</sup>

这种差异有如下述。

碳——有机世界中的基本元素，而硅——矿物界中的基本元素。

游离态的碳已知有下列形态：金刚石、石墨和无定形炭，而游离硅在自然界中却还未遇到过。

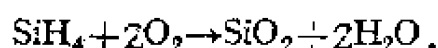
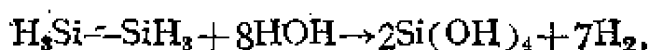
硅原子多少较碳原子大些、重些。因此，两个彼此化合的硅原子中心间的距离，以及与碳原子相联系的两硅原子中心间的距离，必较有机化合物中两碳原子间的距离为大。

在全部硅有机化合物中，硅表现为四价；但已知有三价碳的有机化合物，如自由基(三苯甲烷—— $(C_6H_5)_3C$ )。

碳能够和正电性的元素(金属和氢)很好地作用，同样也能够和负电性元素(卤素、硫、氧等)作用；而硅则主要倾向于和负电性元素生成化合物，特别是和氧。

碳和氧的化合物——二氧化碳——气体物质，可溶于水。二氧化硅——固体，晶态的，不挥发，非常耐火，实际上不溶于水。Д·И·門捷列夫曾把 $SiO_2$ 的这些性质和硅石的多聚结构相联系起来。

碳和氢的化合物——碳氢化合物——相当稳定，然而硅氢化合物——不稳定，遇水分解且自燃：



解释是这样：因为C—C键的稳定性(化学键能84.9千卡/克分子)较Si—Si键的稳定性(化学键能51.0千卡/克分子)为大(表7)。在这个表中，括号内引用了首先由鮑林计算所得的而现在

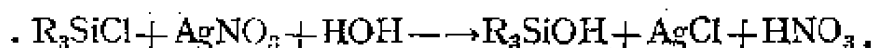
表7  
硅、碳和不同元素的化学键能，以及这些键中原子间的距离

元素名称	化学键能, 千卡/克分子		最相邻原子间的距离, Å	
	C	Si	C	Si
碳(C)	84.9 (58.6)	75.0 (57.6)	1.54	1.93
硅(Si)	75.0 (57.6)	51.0 (42.5)	1.93	2.34
氢(H)	98.1 (87.3)	79.9 (75.1)	1.09	1.49
氟(F)	102 (107)	134 (143)	1.36 (1.37)	1.54 (1.69)
氯(Cl)	77.9 (66.5)	90.3 (85.8)	1.76 (1.73)	2.02 (2.05)
溴(Br)	66.4 (54.0)	73.5 (69.3)	1.91 (1.90)	2.19 (2.22)
碘(I)	52.1 (45.5)	55.0 (51.1)	2.12 (2.11)	2.49
氧(O)	80.9 (70.0)	106 (89.3)	1.43 (1.42)	1.61 (1.74)
氮(N)	81.9 (48.6)	—	—	—

又被其他学者們所否認了的数据。鍵能的新数值略大于起先的計算值，并且比較符合于鍵解离能的实验数据。但是硅和碳的相似鍵的对比性質仍照旧。硅原子彼此間以及和碘原子間都形成相当弱的鍵。硅和其他負电性較强的元素（氟、氧、氯的原子）所形成的鍵，都較碳所形成的鍵为牢固。

碳的卤化物有十分明显的非极性，因此不会被水所分解，并且不与  $\text{AgNO}_3$  的水溶液作用。

卤代硅烷表现出明显的极性，因此容易被水分解，并和  $\text{AgNO}_3$  生成銀的卤化物：

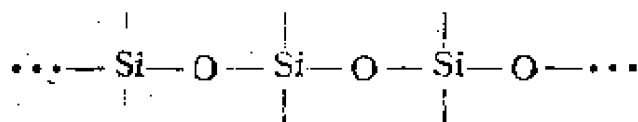


碳生成二氧化碳的一水化合物——偏碳酸，而偏碳酸并不稳定，在生成的同时分解为水与碳酸气。正碳酸—— $\text{H}_4\text{CO}_4$  并不存在，虽然它的鈣盐—— $\text{Ca}_2\text{CO}_4$  和酯是已知的。

二氧化硅的水合物广泛地分布在自然界中，同时也可以人为地制取。例如，偏硅酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  是相当稳定的化合物，只是在升高温度时才完全分解为水和二氧化硅。除偏硅酸以外，正硅酸—— $\text{H}_4\text{SiO}_4$  和它的許多盐，还有各种多聚硅酸的盐类，都是已知的。这些酸的盐类，总称为硅酸盐。

矽实际上和碳不作用，然而硅与矽有反应，生成相应的硅酸盐并放出氢气。

硅与碳不同之处还在于倾向生成高分子化合物——聚硅氧烷。聚硅氧烷以其硅氧鍵（或称硅醚鍵）为特征，这些鍵是由彼此間隔的硅原子和氧原子相联系而成的鍵或环：



由硅氧鍵組成的鍵可以达到相当大的长度。它們的稳定性高，并且难以破坏。

聚硅氧烷属于硅有机化合物类，而这种硅有机化合物不同于碳有机化合物。聚硅氧烷的分子在某种程度上和天然硅酸盐的

分子相似，因为它相当于用羟基取代了硅酸盐分子中的氢原子和金属原子。

坚牢的Si—O键决定了绝大部分硅有机与硅无机化合物所具有的特性。对于有机化合物，C—C键是最特征的；对于有机聚硅氧烷和硅酸盐，Si—O键是它们的特征。

二氧化碳是自然界中完成连续循环的最重要物质之一。在植物的绿色物质——叶绿素影响下，二氧化碳逐渐结合，变为比较复杂的有机产物，从而成为植物有机体的组织和细胞(19, 20)。植物用来作为人类和动物的食物，又把复杂的有机物转变为比较简单的。植物和动物尸体氧化的这种转变和自然过程的最终产物是二氧化碳和水。一部分二氧化碳不再回到大气中，生成碳酸盐。所以，自然界中所完成的循环，最后引起二氧化碳的结合和大气中二氧化碳含量的若干减少〔2, 4〕。

对于二氧化硅，则存在相反的情况。由于大气沉积与温度改变以及碳酸空气、水作用的结果，硅的自然界化合物遭受破坏，生成游离的二氧化硅〔5, 6〕。

### §3 硅与氧的化合物

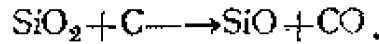
硅和氧的最重要化合物是二氧化硅或硅石—— $\text{SiO}_2$ 。

除了二氧化物，硅也生成不稳定的、易转变成 $\text{SiO}_2$ 的、含氧较 $\text{SiO}_2$ 为少的氧化物。这些化合物大部分是硅的低级氧化物的水合物，称为西里亢(Силикон)①和来依亢(Лейкон)。

西里亢— $\text{Si}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_2$ 呈橙色片状，在光照下闪光，同时逐渐变为化学组成不同的来依亢： $\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{SiO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{HSi}(\text{OH})_3$ 等。

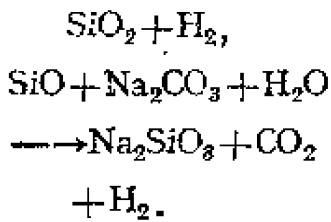
① 西里亢的名称见之于Д·И·門捷列夫的著作中。Ф·启宾(Киппинг)把这个名称应用到相当于通式 $\text{R}_2[\text{Ar}_2]\text{SiO}$ 的硅有机化合物，视为酮类的相似体。根据日内瓦命名原则，酮的名称衍出于相应的加有结尾“OH”的碳氢化合物。

在無水的低級氧化物中，氧化亞硅或莫諾克司（Монокс）也是已知的，它是在隔絕空氣下以碳還原硅石而制得的：

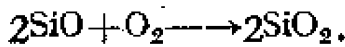


此時SiO呈氣體狀態。某些學者曾經認為：氧化亞硅是等量的硅石與元素硅的細散混合物。目前，已經確証存在氣態的SiO分子。固態的氧化亞硅，看來是 $(\text{SiO})_n$ 型的多聚化合物。

氧化亞硅SiO是亮褐色粉末，溶于鹼液并分解水而放出氫：



在空氣中它發生氧化：



硅石具有高聚結構，因此它的分子式更正確地應如下表示： $(\text{SiO}_2)_n$ 。

硅石的晶格由周圍環有四個氧原子的

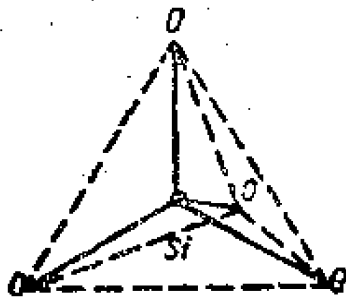


圖 3 硅氧四面體

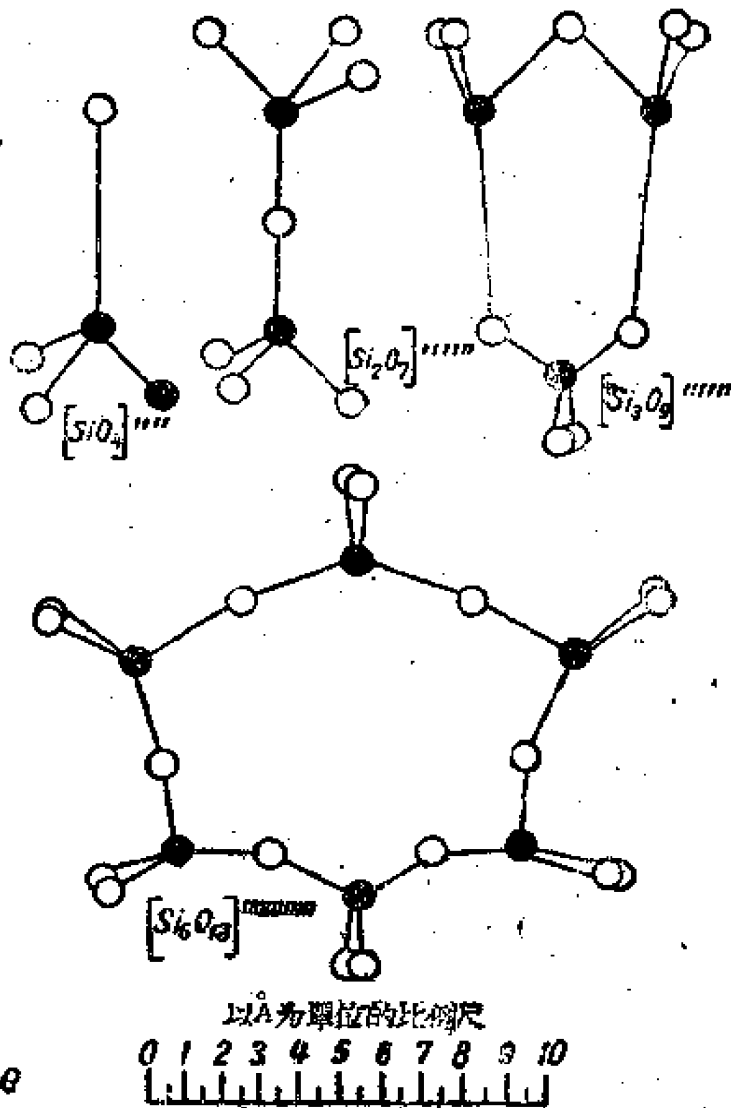


圖 4 硅氧四面體組合成單個基團

硅原子鏈的分子所組成。這四個氧原子彼此以等距離（1.61 Å）分布在幾乎完全正規的正四面體的頂角上（圖 3）。

这种晶格的基本结构单元是正四面体的 $\text{SiO}_4^{-4}$ 基团，这种基团同样也包含在硅酸的盐类——硅酸盐中作为基本结构单元。

借助于公共的氧离子，硅氧四面体彼此结合，生成 $(\text{SiO}_2)_n$ （图4）。这样，二个四面体组合成 $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ ，三个四面体借二个公共氧原子而生成 $\text{Si}_3\text{O}_9^{-6}$ ，等等。

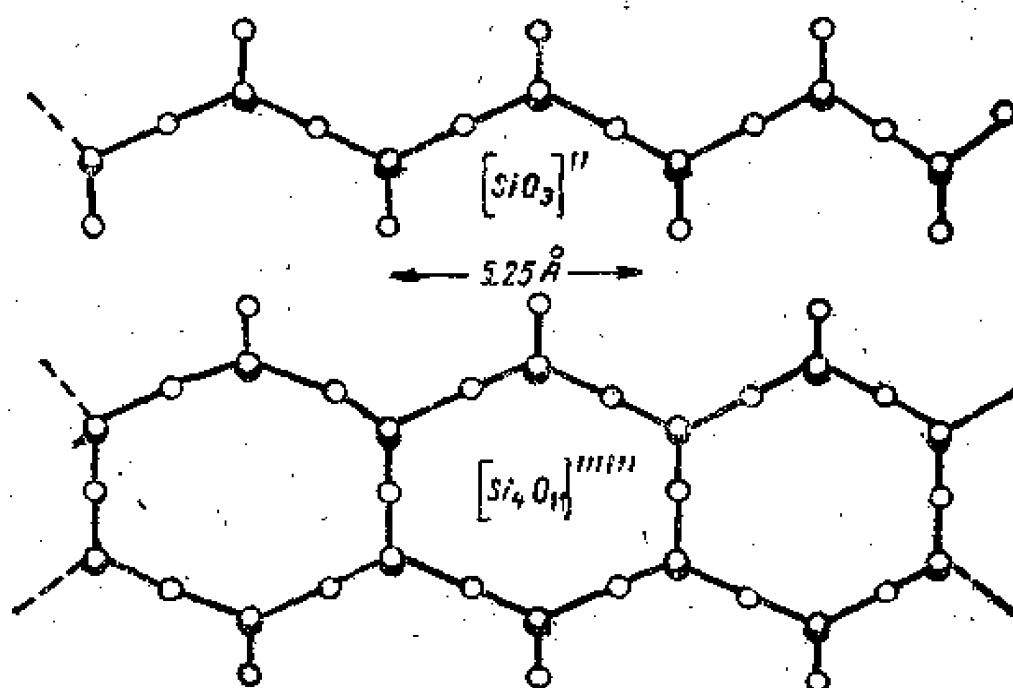


图5 由硅氧四面体所组成的链或环

硅氧四面体组成了具有链状结构或环状结构的化合物（图5）。当以其它离子和类似的基团相联结时，就形成为众所周知的硅酸盐矿物。

**硅石**——无色固态物质，在自然界中主要为石英，它是二氧化硅的一种晶态，在温度低于 $870^\circ\text{C}$ 时才稳定。在 $870\text{--}575^\circ\text{C}$ 间，石英的结晶属六角晶系；低于 $575^\circ\text{C}$ 时，为三角晶系。

石英的晶体有时可以达到很大，对光线有双折射现象。有一种石英把极化平面转向右，另一种却转向左。因此，它们相应地称为右旋石英和左旋石英。这二种石英的区别在于彼此互成镜像（图6）。



得到熔融的石英玻璃，它在迅速冷却时由于 $\text{SiO}_2$ 的各变体互相转化的速度实际上几乎为零，故能保留为玻璃状态。在表 8 中，列出了硅石各不同变体的主要特性。

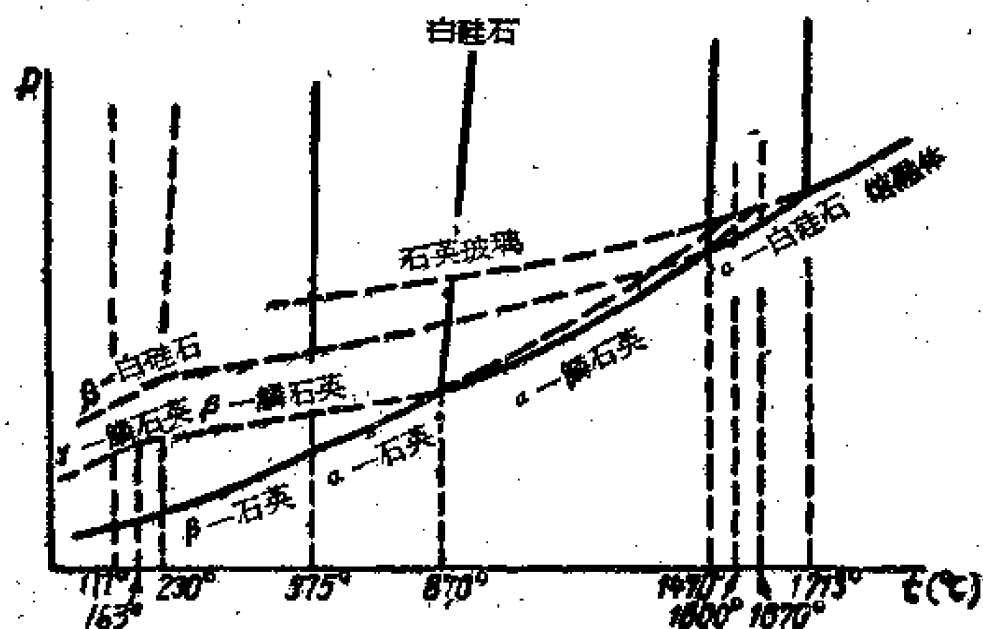


图 7  $\text{SiO}_2$  单元系的状态图

硅石的变体

表 8

变体	晶系	外观	比重	$N_g$	$N_p$	$2V^\circ$	光学标记	转变温度 (°C)
$\beta$ -石英	三角	粒状	2.65	1.55	1.54	0	(+)	57.5, 快速
$\alpha$ -石英	六角	粒状	2.60	1.54	1.53	0	(+)	
$\gamma$ -鳞石英	斜方	矿形双晶	2.27	1.473	1.469	50	(+)	117, 870, 快慢
$\beta$ -鳞石英	三角		2.30	—	—	—	(-)	163 } 1470, 快慢
$\alpha$ -鳞石英	六角		2.30	—	—	0	(+)	
$\beta$ -白硅石	三斜	八面体, 粒状	2.32	1.487	1.484	40	(-)	230 } 1470, 快慢
$\alpha$ -白硅石	立方		2.21	1.46(6)	—	—	—	
石英玻璃	无定形		2.20	1.458	—	—	—	1713, 慢

$\beta$ -石英在自然界的分布最为广泛。 $\beta$ -石英晶格的基本结构系由敞露的四面体六顶环的弹簧所组成。四面体的各顶端通过公共的氧原子——“氧桥”彼此联接起来。

在图 8 中，列出了在白硅石、鳞石英与石英中四面体的互相

联接情形。因为四面体相当于 $\text{SiO}_4^{-4}$ 的式子，而每个氧原子同时联接两个硅原子：

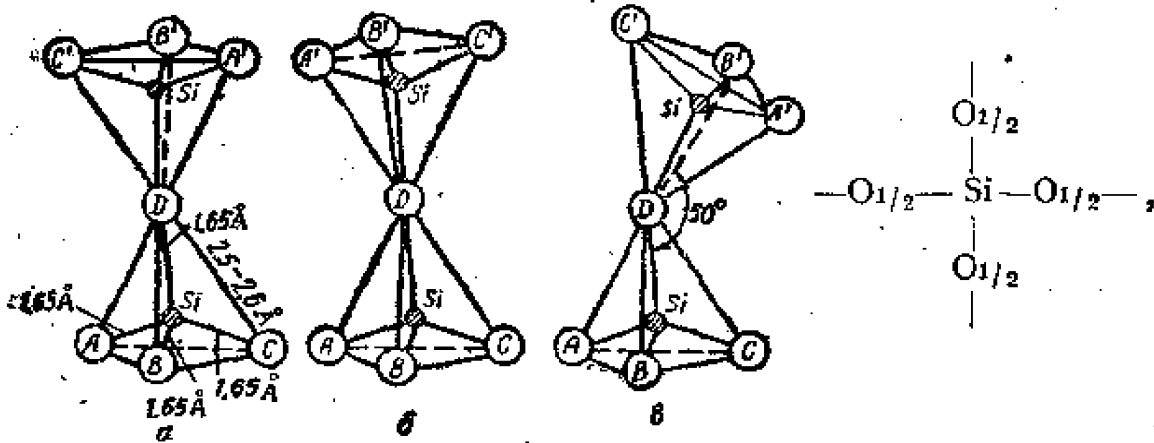


图 8 a—白硅石；b—鳞石英；c—石英

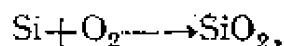
那末硅石的任一种变体都和氧与硅的计量关系 $1:4 \times \frac{1}{2} = 1:2$ 相适应。

在自然界中，有各种各样的石英，其中主要的有：**水晶**（无色）、**黄石英**（白色、淡红色、硫磺色、黄色）、**烟黄晶**（暗褐色）、**紫水晶**（紫色）、**茶晶**（黄色）、**墨晶**（黑色）、**玉髓**、**玛瑙**、**縞玛瑙**、**绿玉髓**、**碧石**、**燧石**（不透明的）等等。石英常常是火山岩岩石的组成部分，这些岩石是：花岗岩、斑岩、流纹岩；同时也是晶形頁岩如：片麻岩、云母頁岩的组成部分。在污杂石英中有：普通砂子、沙石、石英砂、石英泡沸石等。

石英能很好地透过紫外线；它具有双折射性质，使光线的偏振面发生旋转；同时，石英的膨胀系数很小（ $\sim 10^{-7}$ ）。此外，它对于高频电场特别敏感，在高频电场中石英薄片随着所加电场的频率同频地压缩和膨胀；由于这一点就产生了超声波。石英的这种现象有可逆性，因此，在机械作用（压缩）的影响下，石英晶体有一种特有的压电现象。

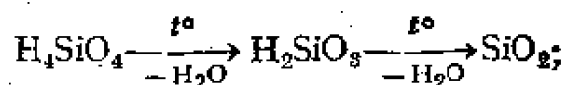
二氧化硅可以人为地用下列方法制得：

1) 元素硅在氧气中燃烧：

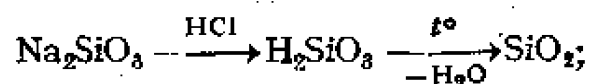


此时，由元素硅生成 $\text{SiO}_2$ ，并放出大量热量（203千卡）。

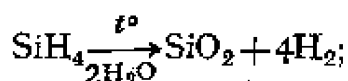
2) 煅燒硅酸:



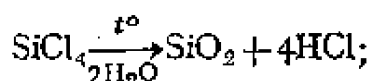
3) 用水或酸分解硅酸盐:



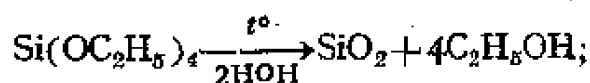
4) 以硅烷和水作用:



5) 用水或水蒸汽分解硅的卤化物:



6) 正硅酸酯的水解:

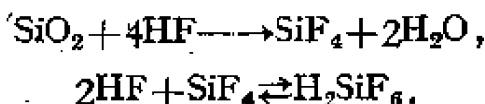


7) 电解水溶性硅酸盐:

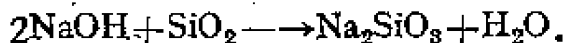


二氧化硅的化学性质有如下述。

由于硅和氧的化学键的键能大, 所以二氧化硅对各种化学试剂都相当稳定。水对二氧化硅没有什么作用。除了氟氢酸以外, 酸对它也不作用。氟氢酸能溶解 $\text{SiO}_2$ , 并生成 $\text{SiF}_4$ 或 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :

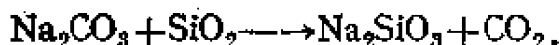


硷对 $\text{SiO}_2$ 有显著作用。此时生成可溶于水的硅酸盐(硷性硅酸盐):



$\text{SiO}_2$ 和硷金属以及硷土金属的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等共

熔时，生成可溶于水且被酸分解的硅酸盐：



基于这些反应，在技术上制取所谓“可溶性玻璃”\*，它是溶于水的、具有可变组成的玻璃状的硅酸钾或硅酸钠，例如  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。

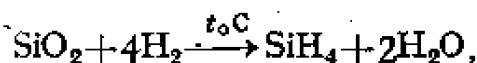
水玻璃具有重大的实际应用价值。

在高温下有碳存在时以氯作用于二氧化硅时，则转变为四氯化硅：

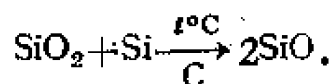


这个反应使有可能从硅的无机化合物转变为硅有机化合物，因为四氯化硅是合成许多硅有机化合物的最重要的起始原料。

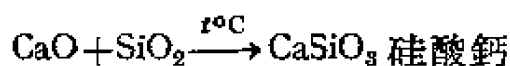
在  $1330^\circ\text{C}$  的温度下，氢可以还原二氧化硅为  $\text{SiH}_4$ ：



而在  $1300^\circ\text{C}$  和有碳和硅存在时， $\text{SiO}_2$  被还原为  $\text{SiO}$ ：



当和大多数硷性氧化物共热时， $\text{SiO}_2$  变为硅酸盐：



硅石在实际上应用极广。水晶、脉石英和石英岩等形态的硅石，广泛地用来制造专门的光学、电学和无线电技术上的仪器、紫外灯装置，用来生产各种瓷件，耐火材料（硅砖）、石英玻璃和其它用途。由熔融石英制得的玻璃，具有许多宝贵性质。它是耐酸和耐火的材料，具有高度电绝缘性能，对剧烈的温度突变十分稳定，对紫外綫有良好的透光性。由于这些性质，石英玻璃被用来制造化学器皿和仪器、紫外灯（水银石英灯）、耐火材料和

\* 水玻璃。——譯者注

許多其它制件。尤其是用石英玻璃所抽的絲，可应用在檢流計、天平和其它仪器上。这种絲的特点是沒有彈性后效，具有高度耐火性。

无定形态的硅石在技术上也有重大应用。

石英砂广泛用来制备各种建筑砂浆、混凝土和生产硅酸盐磚及其它建筑制件，用来生产各种陶瓷制件，作为各种玻璃生产配料中的基本組份，作为研磨制件的磨礪材料，以及各种其它用途。

石英岩用来制备硅质耐火材料，在冶金上它們又被用作为助熔剂，同时在硅鉄生产上又作为原料。石英的隱晶变体（玉髓、瑪瑙、碧石），比重較大（2.55—2.61），硬度亦大（6—7），通常用作化学天平和仪器制造上的棱柱体，以及分析試样細磨用的研鉢。

燧石可应用在上釉瓷、硅酸盐釉料和珪瑯的生产上，也能用作球磨机襯料和作为礪石，还用来制造研磨粉等〔5—12〕。

#### §4 二氧化硅的水合物

已經知道有很多天然的和人工制得的二氧化硅水合物，它們的含水量互有不同。

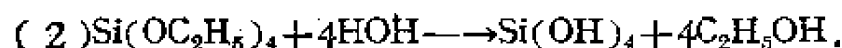
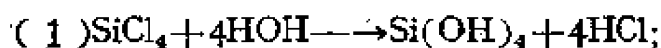
属于天然二氧化硅水合物的有无定形的和隱晶的  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  型蛋白石类化合物。这一类化合物有貴蛋白石（由于这种蛋白石具有乳白色）、玻璃蛋白石、水蛋白石、普通蛋白石（不透明的）、蛋白石型岩石、硅藻土\*。蛋白石的比重在1.9到2.2之間，硬度在5.5到6.5之間。含水量可达12%。在盛有濃硫酸的干燥器中，蛋白石失去一部分水（至0.8%）；加热至500°C以上时，通常可完全失水。

人造的二氧化硅水合物，或所謂硅酸，是一种弱电解質，能

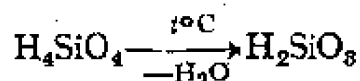
\* 硅藻土在俄文中有好几种說法，如，Трепел、Диатомит、Имфуэрит、Кизельгур等。——譯者注

够生成胶体溶液，并且可以含水量彼此不同。实际存在于胶体溶液中的是正硅酸和偏硅酸。

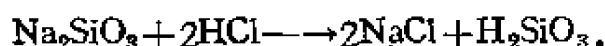
**正硅酸**—— $H_4SiO_4$ 、 $Si(OH)_4$ 、 $SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，可以由卤代硅烷水解(1)、正硅酸酯水解(2)以及许多硅有机化合物分解而制得：



**偏硅酸**—— $H_2SiO_3$ 、 $SiO(OH)_2$ 、 $SiO_2 \cdot H_2O$ ，可以由正硅酸脱水制得：



或用盐酸分解可溶性硅酸盐来制取：

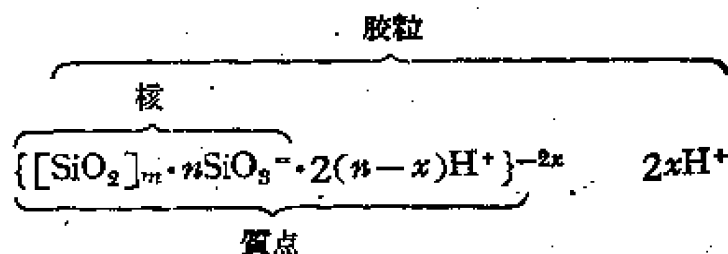


除此以外，还有相当于通式  $mSiO_2 \cdot nH_2O$  的多聚硅酸和含有两个  $SiO_2$  分子以上的它的衍生物。例如，二正硅酸—— $H_6Si_2O_7$  或  $2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ；二偏硅酸—— $H_2Si_2O_5$  或  $2SiO_2 \cdot H_2O$ 。这些酸的盐存在于自然界中，为量丰富而种类多，在工业上均有用处。

硅酸实际上几乎不溶于水。它们能够生成胶体溶液，通常以稀酸作用于水溶性的硅酸盐时即可。

硅酸的溶胶是稳定的，但存放过久则逐渐变粘。在几昼夜内，溶胶的分子量可达1500。溶胶的质点带有负电。

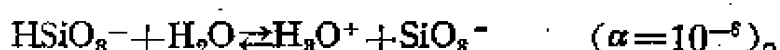
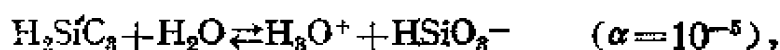
由溶胶中析出的硅酸凝胶（自动形成或在凝聚剂的影响下）呈肉冻状，系由硅酸胶粒所组成：



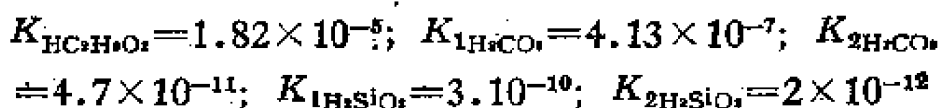
其中  $(SiO_2)_m$  为结合体，在水的影响下它的表面上形成  $n$  个分子的硅酸 ( $nSiO_3^- + 2nH^+$ )，此时  $n < m$ ；同时， $2(n-x)$  个氢离

子在它的吸附层組成中，而  $2 \times$  个氢离子則分散在外层內。凝胶可以自动失水，当然加热时更易脱水。当灼燒至  $1000^{\circ}\text{C}$  时，它几可以失去全部的水。但是，即使高热至  $1000^{\circ}\text{C}$  以上，硅酸凝胶中仍殘留約  $0.2\%$  的水。烘干的硅酸凝胶，称为硅胶，具有强的吸附能力。硅胶是白色多孔物質，比重約为  $0.7$ ，所含气孔約为  $45\%$ 。

硅酸的可溶部分是弱电解质：



醋酸、碳酸和硅酸的电离常数如下：



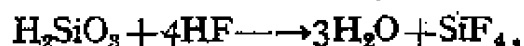
因此，硷金属硅酸盐的水溶液呈硷性反应：



硅酸溶于硷和可溶性碳酸盐溶液中：



氟氢酸能分解硅酸，放出易揮发的四氯化硅：



二氧化硅的水合物（烘干过的）通常作为吸附剂和催化剂的载体，在工业上应用甚广。

## § 5 硅酸盐和铝硅酸盐

硅酸的盐类称为**硅酸盐**。已經知道有大量的具有不同組成和結構的硅酸盐。在自然界中，它們形成硅酸盐矿物，但也可由人为方法制得。

硅酸盐的主要特点是：它們化学組成的复杂性，有着多种多样的  $\text{SiO}_2/\text{Me}_m\text{O}_n$  比值，既可以硷也可以酸酐进行  $\text{SiO}_2$  的同晶取代，同时它們的結構是复杂而又多种多样〔5—16〕。

对于硅酸盐化合物，測定它們的化学組成和結構时的困难在于：大多数硅酸盐未能不分解地轉入溶液中，同时經常不可能使

其與所帶的雜質分離。只有在綜合了化學的、物理的和物理化學的分析方法以後，才能很好的確定它們的組成和結構。

X-射綫和電子射綫方法的應用，使有可能在許多情況下比較準確地確定硅酸鹽晶格的結構並發現了許多硅酸鹽的結構。

但是固體物質結構的衍射分析方法對於研究液態的和玻璃態的硅酸鹽並不適合。許多天然的和人造的硅酸鹽具有隱晶結構，而且是處在高度分散的狀態，因此不宜用X射綫法和電子射綫法來研究。但是，最新的物理化學分析方法和物理分析方法（熱分析、紅外光譜、量子熱容等等），使硅酸鹽結構(21)的研究有了新的可能。

硅酸鹽的基本結構單元是由一個硅原子和四個氧原子所組成的正四面體 $\text{SiO}_4^{4-}$ 。根據這些四面體位置的特徵，就決定了硅酸鹽的各種結構類型\*。硅酸鹽形成許多作為地殼組成的礦物。天然的硅酸鹽，其組成是多種多樣的，其中除了正、偏和多聚硅酸鹽的各種鹽類的純淨態以外，還廣泛的存在着這些鹽類的同晶混合物和機械混合物，其中含有各種元素的氧化物、它們的水合物和鋁硅酸鹽。

除了硅和氧以外，在天然硅酸鹽的組成中，主要含有下列元素：Ti、Zr、Al、Fe、Cr、B、Ca、Mg、Mn、Be、Na、K、Li。最重要的天然硅酸鹽是鎂、鈣、鐵和鋁的硅酸鹽和氫硅酸鹽。

在人造的硅酸鹽材料中，在技術上和國民經濟中具有最大意義的是：各種形態的玻璃(22)、陶瓷和耐火材料製品、建築材料、膠凝物質、絕熱和電絕緣等材料。目前，所有人造的硅酸鹽材料在技術上有了迅速發展，使有可能在廣泛的基礎上保證各種硅酸鹽材料和製件在國民經濟上和技术上的需要。

\* 硅酸鹽結構的敘述和許多硅酸鹽系統的討論，不在本書範圍之內。至於上述問題的詳細情況，讀者可參閱下列二書：K·C·叶夫斯特羅比也夫和H·A·托羅波夫編的“硅化學與硅酸鹽物理化學”（中譯本，高等教育出版社出版）和Г·В·顯柯萊夫編的同名書（1951年Промстройиздат）。

——原作者注

硅酸盐中硅氧四面体上的硅原子如果部分地代以铝，那末这类硅酸盐就称为**铝硅酸盐**。此时三价铝具有四个配位（配位数等于四），如霞石、长石等。

按照B·И·凡尔纳茨基的意见，铝硅酸盐的结构可以如下图示：

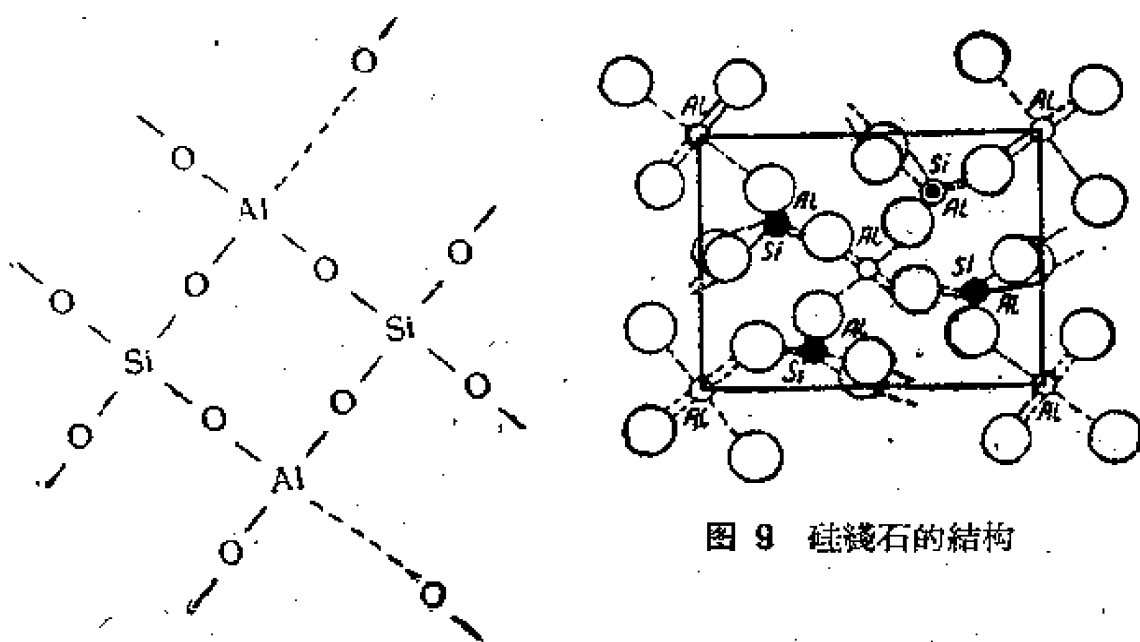


图 9 硅线石的结构

此类中最简单的化合物是铝硅酸—— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；它的酸酐—— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 称为**硅线石**。硅线石的结构示于图9中。

由图可见，单个的 $\text{SiO}_4^{-4}$ 四面体和 $\text{AlO}_4^{-5}$ 四面体，借助于共有的氧原子而联结起来。 $\text{AlO}_4^{-5}$ 的结构与 $\text{SiO}_4^{-4}$ 相仿。

在硅线石的结构中，也存在着用公共棱相联结起来的 $\text{AlO}_6^{-9}$ 八面体链。

因此，在铝硅酸盐的结构中，可以遇到 $\text{AlO}_4^{-5}$ 基团和 $\text{AlO}_6^{-9}$ 基团，但很少遇到 $\text{AlO}_5^{-7}$ 。

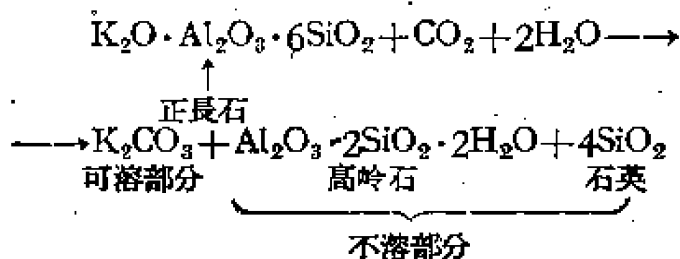
**铝硅酸或高岭石**—— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，在自然界中分布甚广；而且是高岭土和大多数粘土的基础。这种酸的钠盐就是霞石，它是制铝工业和陶瓷珐琅工业等的原料。

铝三硅酸的盐，如**钠沸石**—— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；铝四硅酸的盐，如**白榴石**—— $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ；铝六硅酸的

盐,如长石,其中正长石为 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , 钠长石为 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 。

属于铝硅酸盐的还有: 堇青石—— $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , 钙长石或石灰长石—— $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , 白云母或钾云母—— $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ 等。

铝硅酸盐在自然界中的分布较硅酸盐更为广泛。地壳的相当大一部分由铝硅酸盐所组成。这里面主要是长石(正长石、钠长石、钙长石、斜长石等)。自然界铝硅酸盐在空气的潮气和碳酸的作用下, 经受着恒久的分解作用。这种自然界的自发过程, 称为铝硅酸盐的风化作用; 风化使它们遭受破坏, 风化的产物能溶于水的就被水带走, 石英( $SiO_2$ )及高岭石 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (所有粘土的基础)等不溶部分直接残留在风化矿区一带或积贮在河床和水库中。铝硅酸盐的风化过程可以下式图示:



在上述硅酸盐和铝硅酸盐中, 最有意义的是高岭石。它在热至 $600^\circ C$ 以上时, 发生一系列变化, 看来似乎是分解成为游离氧化物(硅石和铝矾土)。 $Al_2O_3 - SiO_2$ 的二元系统状态图列于图10中。

由图可知, 铝矾土和硅石彼此间仅组成一种化合物——谟来石, 它是由71.8% $Al_2O_3$ 和28.2% $SiO_2$ 所构成, 相当于 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的式子。

在 $1500^\circ C$ 时, 白硅石( $SiO_2$ )和谟来石之间形成低共熔点, 同时出现液相。在 $1500 - 1800^\circ C$ 间, 液相量增加。在 $1800^\circ C$ 时, 谟来石熔融, 析出刚玉( $Al_2O_3$ )。高于 $2000^\circ C$ 时, 整个系统都转入熔融状态。

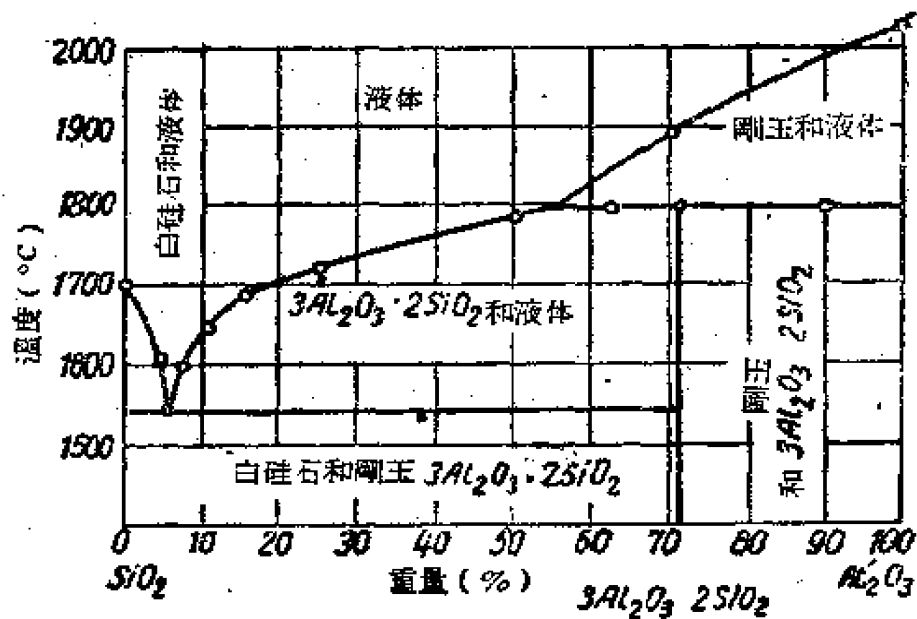
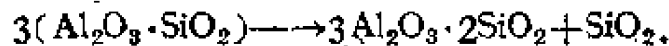


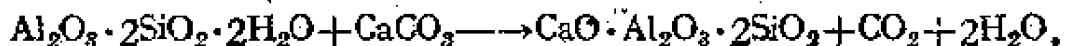
图 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  系统状态图

相当于组成  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  的其它铝硅酸矿物，在上述这些温度下并不形成。这可以如下来解释：在  $1400$ — $1600^\circ\text{C}$  时，它们都按下式转变为霞石和硅石：



许多铝硅酸盐可以用人为方法制得。例如，熔融  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （2:1 之比例）和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可以得到霞石；在催化剂  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  存在下按钠长石分子式的比例混合  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，长时间在高温下加热，则可制得钠长石；钙长石在酸性和硷性平炉炉渣中形成，也可在煅烧高岭石和石灰石时或将天然铝硅酸钙重熔时生成。

由高岭石生成钙长石的反应可由下式表示：



铝硅酸盐具有下列一般的化学性质。

与水共沸时发生水解。例如，当水长时间作用于细分散的铝硅酸盐时，由于后者的水解，使水有硷性反应。氟氢酸能分解铝硅酸。其它酸也能全部地或部分地使它们分解。浓的苛性硷液或碳酸钠、钾溶液都能破坏铝硅酸盐并使之溶解。当以碳酸钠和铝

硅酸盐共熔或灼烧时，可以使后者转为可溶的或能被酸分解的形态。在高温下，铝硅酸盐脱水，同时改变其组份，转变为另一种晶态或成为能凝结成玻璃的熔融态；铝硅酸盐也能够和许多物质发生固相反应。

铝硅酸盐在技术上具有重大意义。它们在各种硅酸盐工业部门中获得应用，用来生产陶器、上釉的瓷、陶瓷、珪瑯、釉、建筑用砖、耐火材料、水泥、电绝缘材料和玻璃制品等等(5—12)。

## § 6 硅氢化合物

硅氢化合物是硅和氢的化合物，又称硅烷。最简单的硅烷是 $\text{SiH}_4$ ； $\text{H}_3\text{Si—SiH}_3$ 称为二硅烷； $\text{H}_3\text{Si—SiH}_2\text{—SiH}_3$ 称为三硅烷等。

硅烷形成和碳氢化合物 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 一样的同系列。这个系列的诸成员有一总称：聚硅烷，相当于通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

硅烷同系列中的第一个成员 $\text{SiH}_4$ ，在1857—1858年首先被穆勒制得(23, 24)。1916年希托克和索米耶斯基(25)完成了硅烷研究方面的重要工作。

就象碳氢化合物是所有有机化合物的起始基础一样，硅氢化合物也是所有硅有机化合物的基础。

$\text{Si—Si}$ 键的键能(51.0千卡/克分子)小于 $\text{C—C}$ 键的键能(84.9千卡/克分子)。因此，硅氢化合物的稳定性较碳氢化合物为差。 $\text{Si—Si}$ 键的容易破裂，系由于正电性的硅原子相互影响所致。

$\text{Si—H}$ 键的键能(79.9千卡/克分子)也较小于 $\text{C—H}$ 键的键能(98.1千卡/克分子)。因此，硅氢化合物中的氢原子比较活动，以致较碳氢化合物中的氢原子具有更大的化学反应能力。这样，硅氢化合物和它的有机相似体——碳氢化合物相比起来，就显得较不稳定(对热和化学试剂的作用)，而碳氢化合物却是相当稳定和惰性的化合物。

相当于乙烯系列 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 和乙炔系列 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 等的硅氢化合物系列的存在与否，迄今尚成为疑问。

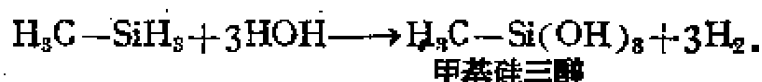
如果存在不饱和硅烷——乙烯和乙炔类碳氢化合物的相似

体，看来也是聚合体形态的，如呈  $(\text{SiH}_2)_n$ 。

将硅烷分子中氢原子逐个以碳氢基团取代，可得一代、二代、三代等取代硅烷。相当于通式  $\text{R}_4(\text{Ar}_4)\text{Si}$  的四代硅烷是最稳定的；R 和 Ar 相应地为烷基（例如  $\text{CH}_3-$ ）和芳基（例如， $\text{C}_6\text{H}_5-$ ）的碳氢基团。

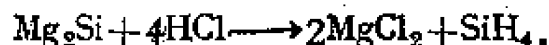
相当于通式  $\text{R}_n(\text{Ar}_n)\text{SiH}_{4-n}$  的（ $n < 4$ ）烷基-和芳基硅烷，称为不完全取代的硅烷。同时，也已知有相当于通式  $\text{R}_6(\text{Ar}_6)\text{Si-SiR}_3(\text{Ar}_3)$  等的六烷基-和六芳基硅烷。

甲基硅烷是一个独特的化合物，因为有趣的是：它是一半为有机的（ $\text{H}_3\text{C}-$ ）而另一半为硅有机的（ $-\text{SiH}_3$ ）化合物。在这个化合物中，甲基  $\text{CH}_3-$  对弱化学试剂的作用是相当惰性的，同时硅烷基  $-\text{SiH}_3$  却显现出硅烷的性质。如甲基硅烷水解：

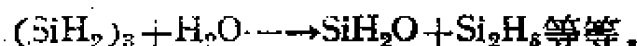
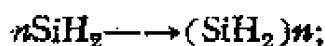
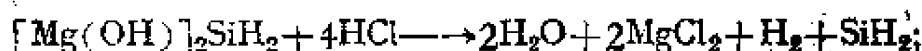
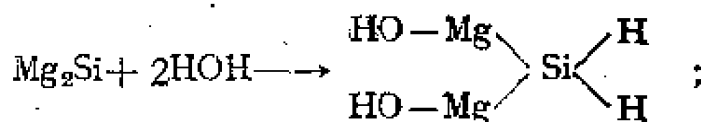


此时生成的甲基硅三醇容易缩聚，生成聚硅氧烷  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ 。

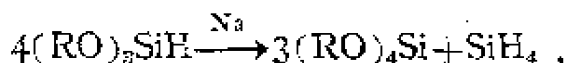
硅氢化合物也可以借无机酸分解硅化物而制得：



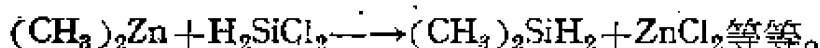
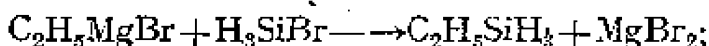
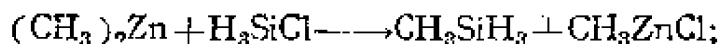
上述制取硅烷的方法，系于1833年由俄罗斯学者 H·H·培开托夫和 A·П·契里柯夫〔26〕研究出来的。此时除得到  $\text{SiH}_4$  以外，还由于中间产物聚合成为环状聚硅烷并和水作用而生成高级硅烷：



也可以用硷金属或它们的氯化物和三烷氧基硅烷  $(\text{RO})_3\text{SiH}$  作用而制得硅烷：



以金屬有机化合物和相应的卤代硅烷相作用，可制得不完全取代的硅烷：



不完全取代的硅烷也可以用金屬鈉使卤代硅烷和卤代烃縮合而制得：



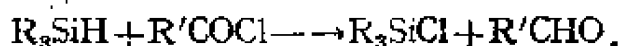
硅烷按其化学性質而言，完全不象它的有机相似体——碳氢化合物。例如，甲烷在常溫下頗为惰性，它和大部分化学試剂几乎不作用或者作用得非常慢。同时，在較高溫度下也只有少数能取代甲烷中氢原子的反应（以不同原子或基团取代，生成甲烷的衍生物）。如与卤素、硝酸、氧等的作用即属于这类反应。

而硅烷就具有很大的化学活性。在空气中，硅烷能自燃，它容易和各种化学試剂发生作用——被水、酸和硷所分解。这是由于硅氢键要比碳氢键弱很多，前者在性質上更接近碳卤键。因此，硅烷的大多数反应和卤代烃的反应相似。

随着硅烷中氢原子被烷基或芳基的逐步取代，Si—H键的化学活性也逐漸減弱〔27〕。例如，單烷基硅烷 $\text{RSiH}_3$ 很快被硷所水解，而三烷基硅烷就水解很慢。硅烷在低溫下就可被溴化〔28〕，然而三苯基硅烷就难以溴化，除非在四氯化碳溶液中并在加热的情況下〔29〕。

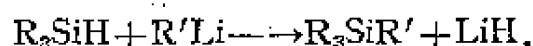
但是，在大多数情況下，任一种硅氢键都要比最活潑的碳氢键来得更活潑些。

例如，卤酰类化合物即使在沒有催化的情況下，也可和三烷基（芳基）硅烷发生反应，生成三烷基（芳基）氯硅烷和酯类〔30〕：

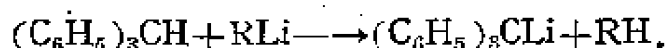


这种反应对于碳氢键是不行的。类似的反应在一般有机化合物中只有应用催化剂——无水氯化铝时才可能。

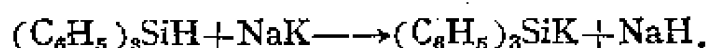
三苯基硅烷(31)和三乙基硅烷(32)可和锂有机化合物发生反应,生成四烷基(芳基)硅烷:



三苯基甲烷和锂有机化合物的反应,生成的不是四烷基(芳基)甲烷,而是三苯基锂甲烷(33):



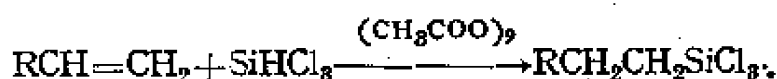
三苯甲硅烷和三苯基甲烷同样地都和金属钠钾发生反应:



但是三苯基甲烷和三苯基硅烷相反的是,前者不与金属锂反应,后者与锂按下式反应(34):

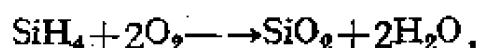


氯仿 $CHCl_3$ 和三氯硅烷 $SiHCl_3$ 在过氧化苯二甲酰和过氧化酯的作用下,可与不饱和烃结合,相应地生成1,1,1-三氯烷烃(35)和烷基三氯硅烷(36):



硅氢化合物具有下列的一般性质。

硅烷容易被氧化:

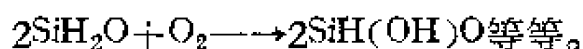
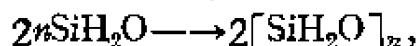
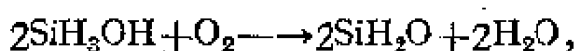


这个反应进行得相当剧烈,以致所有硅烷常温时在空气中自燃或甚至爆炸。即使在 $-190^\circ C$ 的低温,硅烷和氧作用时也发出闪光。

研究了硅烷氧化时初始阶段的生成物,发现有游离氢。据此,可以认为,硅烷燃烧时的爆炸系由于爆鸣气( $H_2 + O_2$ )的作用所致。

硅烷的被氧化是经过生成中间产物和聚合作用的阶段的。这个过程可以用下式表明:

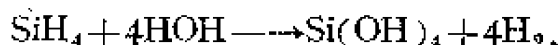




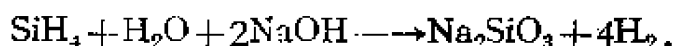
П·С·香塔罗維奇(37)曾經研究过硅烷气相氧化的动力学;

B·H·謝苗諾夫(38)曾認為硅烷的氧化反应具有鏈鎖历程。

所有硅烷都能被水分解，同时釋出气态氢：

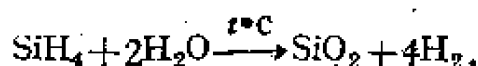


分解在  $\text{pH} > 7$  时进行。因此，硷的水溶液对硅烷的作用更为剧烈：



溫度升高时，硅烷的分解速度也增加。

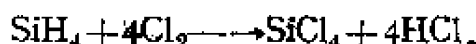
将硅烷和水蒸汽一起通入紅热的玻璃管，硅烷就完全水解，生成二氧化硅：



各种硅烷在受热时都能分解，生成稳定得多的低級硅烷。最稳定的是硅烷  $\text{SiH}_4$ ，它在  $400^\circ\text{C}$  时分解成为硅和氢：

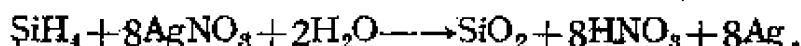


卤素作用于硅烷时，生成卤代硅烷：

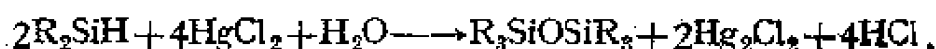


上述反应进行时发生爆炸。

所有硅烷都有非常明显的还原性。它們可还原銀、汞、銅、金和其它金屬的离子，也可还原二氧化錳、二氧化鉛、高錳酸盐、重鉻酸盐等其它化合物：

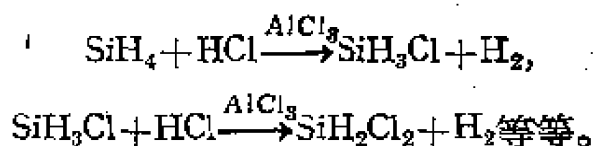


当硅烷衍生物組成中还有一个和硅直接相联的氢原子时，它們还保留着还原性。例如：



硅烷的特性是当它們和卤化氢作用（有  $\text{AlCl}_3$  存在）时能够

放出氢，同时生成卤代硅烷：



硅烷也可和卤代烃作用：



上述反应可以由硅对卤素有较大的亲和力来解释。当有氧存在时，上述反应伴随着爆炸。

所有已知的未取代硅烷是气体或易沸腾的液体。未完全取代的硅烷的低级化合物也是气体〔如 $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ 〕或液体，而只有三苯基硅烷和三苯基硅烷( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ ，熔点 $202^\circ\text{C}$ ； $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ ，熔点 $91^\circ\text{C}$ ) 在常温下是固体。硅烷具有一种令人不愉快的气味，溶于许多有机溶剂中。

未取代的硅烷没有太大的实际意义。未完全取代的硅烷，其应用可参阅第二章§4。

## §7 硅和金属的化合物

和碳一样，硅和许多金属能生成化合物。这些化合物总称为硅化物。它们大多是金属互化物，并和碳化物（金属和碳的化合物）相似。和多数碳化物一样，硅化物也具有不定的化学组成。在许多硅化物中，没有发现彼此相联两元素之间原子价的规律性。例如，硅和钙生成各种不同组成的硅化物： $\text{Ca}_2\text{Si}$ 、 $\text{CaSi}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2$ 等等。Ca—Si系统的状态图列于图11中。

曾经制得硅和许多碱金属和碱土金属的化合物，还有硅和Fe、Mn、Cu、Ni、Co、Sn、Pb、Mo、Cr、V、W的化合物。但是有些金属，如Al、Zn和Ag并不生成硅化物。这是由于硅溶于这些金属熔体中而不和它们发生化学作用。锗和硅互相无限地混溶。在某些硅—金属系统中，存在低共熔体（例如在Si—Ag、Si—Au、Si—Be系统中）。硅和Hg、Te、Pb、Bi在熔融态时生成二层互不

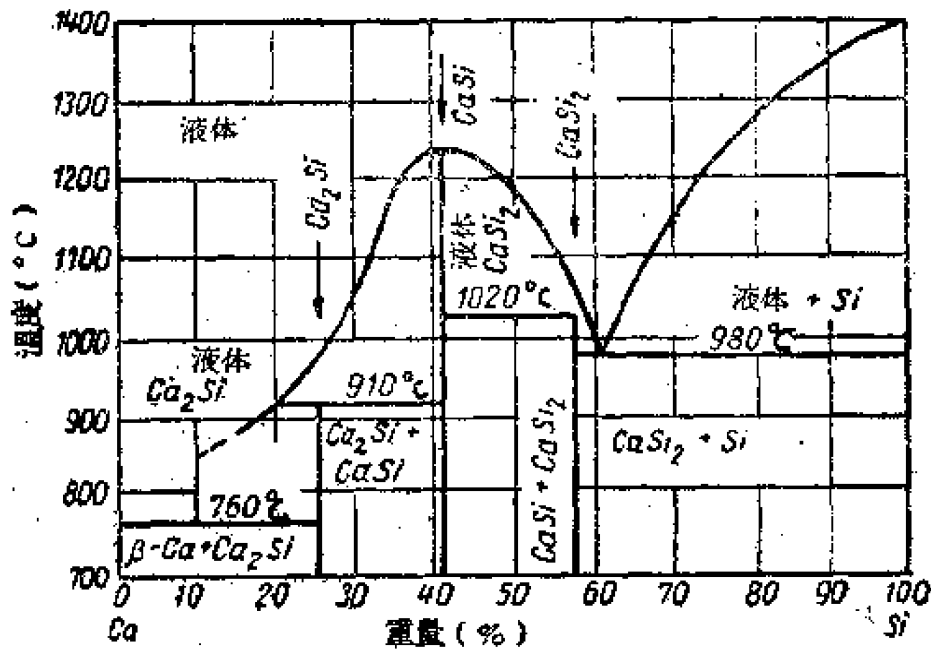
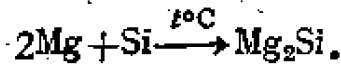


图 11 Ca—Si系统的状态图

混溶的液层。

已知有下列制取硅化物的方法：

1) 硅和金属在高温下熔融：

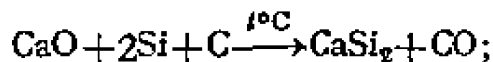
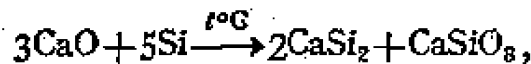


但某些硅—金属熔体（如Si+Al）冷却时，析出结晶的元素硅：

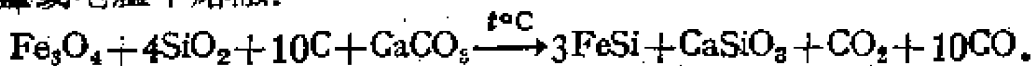
2) 以碳将二氧化硅和金属氧化物一起还原：



3) 煅烧元素硅和金属氧化物的混合物（有时加入焦炭）：



4) 将金属矿物和硅石、石灰石、焦炭所组成的混合物置于高炉或电炉中熔融：



H·H·培开托夫(26)、C·P·莫阿桑(39)、考茨基(40)、A·希托克(25)、И·И·依斯柯里茨基和Т·Г·孝赫尔(41)、X·盖脱門(42)等都曾經研究过硅化物。

硅和金屬的化合物是固态結晶物質，并具有金屬光澤。它們性硬又脆，在高溫下熔融。图12为Fe—Si系統的状态图。

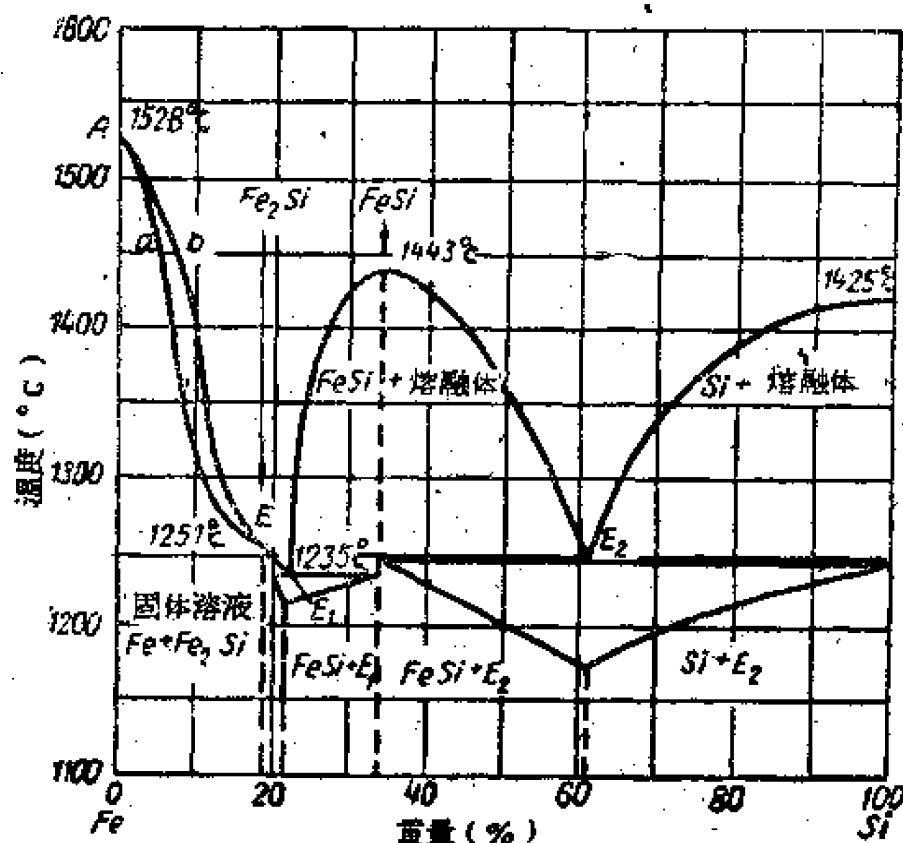
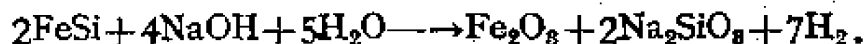
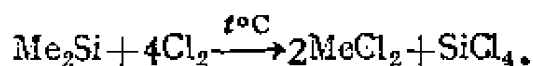


图 12 Fe—Si系統的状态图

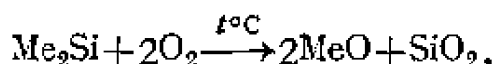
在化学方面，硷金屬和硷土金屬的硅化物跟重金屬的硅化物不同。前者可被水和酸分解，同时釋出硅烷；后者对水稳定，对酸的作用也稳定得多。硷可分解硅化物，同时生成氫：



卤素在高溫时对硅化物有作用，生成金屬的氯化物和四氯化硅：

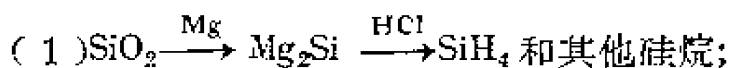


氧在高溫下能氧化硅化物，生成金屬的氧化物和二氧化硅：



强氧化剂，如高錳酸鉀、过氧化鈉和王水等可以氧化硅化物，生成硅酸。

鎂和鉄的硅化物用作合成許多硅化合物的起始原料。例如，可以用它們來實現下列硅化合物之間的轉變：



$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{SiH}_3\text{Br}, \text{SiH}_2\text{Br}_2, \text{SiHBr}_3, \text{SiBr}_4$  和其它卤代硅烷  $\text{Si}_n\text{H}_{(2n+2)-m}\text{Br}_m$ ；

(2)  $\text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{C}} \text{Si} \xrightarrow{\text{Fe}} \text{FeSi} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{SiCl}_4 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  和其它四烷氧基硅烷（正硅酸酯）。

硅化物在冶金上用作鋼的脫氧剂，在熔煉時用來去硫和磷。某些硅化物則用來制取鉄和其它金屬的合金。

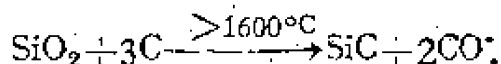
按照硅鉄的組成，相當于下列式子： $\text{Fe}_2\text{Si}$ 、 $\text{FeSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$  等等。含硅75%的硅鉄就稱為75%的。它性硬，對水和酸穩定；用來製造耐酸制件和爐衬，也用于制取四氯化硅和其它方面。

## § 8 硅和碳的化合物

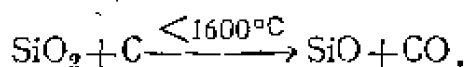
硅和碳生成碳化硅，它們被稱為**氧化硅碳**（СИЛОКСИКОН）、**賽勃洛克斯**（Фиброкс）和**金剛砂**。

前二者的組成是不定的，相當于通式  $(\text{CSi})_n\text{O}$ ，其中  $n$  為 2—7。金剛砂的式子為  $\text{SiC}$ 。這些化合物系在電爐高溫中煅燒硅石、炭、焦炭或无烟煤的混合物而制得。

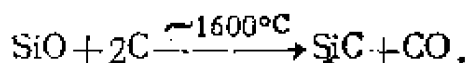
金剛砂的生成系根據下式進行：



當溫度低於  $1600^\circ\text{C}$  時，大概生成一氧化硅：



然後一氧化硅又轉變為金剛砂：

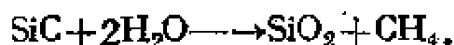


金剛砂也可在1200—1300°C溫度時生成。但若欲制取結晶金剛砂，則反應宜在2000—2200°C時進行。起先所得的無定形金剛砂便在1800—2000°C溫度下在1—1.5晝夜內結晶。

純的金剛砂是無色結晶物質，並具有金剛石的光澤。工業用金剛砂帶綠色，有特征的光澤，含98—99.5%的SiC。金剛砂為六面矩形結晶。已經知道有幾種結構。金剛砂各種變體的晶格系由彼此相聯的正四面體(SiC<sub>4</sub>)和(CSi<sub>4</sub>)所組成的層構成。這些正四面體則由位於四面體中心的硅原子和位於四面體頂角的碳原子所構成，或者相反地，系由位於四面體中心的碳原子和位於四面體頂角的硅原子所構成。碳化硅的各種態變體，曾經被Γ·C·士達諾夫和З·В·米內爾維娜詳細地研究過〔5〕。

金剛砂最突出的性質是它的硬度非常高，等於9.5—9.75，僅稍遜於金剛石的硬度。金剛砂具有良好的導電性，它的導電率且隨着溫度的增高而增大。除此以外，金剛砂有很高的耐火度、良好的傳熱性和低的热膨脹系數。

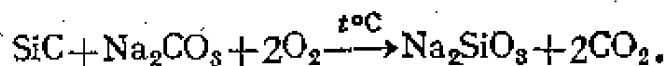
冷水對金剛砂並無作用，而水蒸汽能分解金剛砂，生成SiO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>：



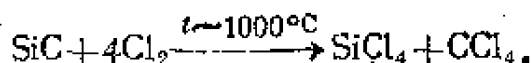
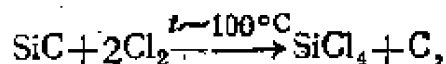
酸對它作用很弱。鹼金屬的碳酸鹽和鹼能在高溫下分解金剛砂：



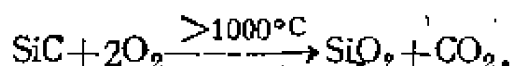
當空氣中氧也參加反應時，則：



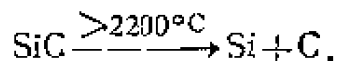
氯和金剛砂作用時生成SiCl<sub>4</sub>：



金剛砂在溫度高於1000°C時可被空氣中氧氧化為SiO<sub>2</sub>和

CO<sub>2</sub>:

当温度超过2200°C时，金刚石热分解，生成元素硅和碳：



强氧化剂也能氧化金刚石：

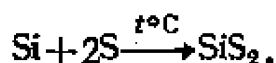
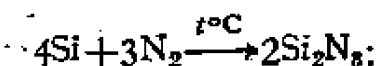


金刚石由于它的硬度特高，故被用于制造磨矿砂轮、金刚石砂轮、磨矿带和金刚石粉。也把它用来制造耐火制件和耐酸制件、硅碳电热炉的电阻棒以及其它方面的应用。

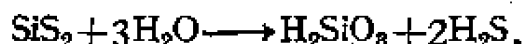
### § 9 硅和硼、氮及硫的化合物

除了上述化合物以外，硅还可和其它一些元素生成一系列的化合物。其中具有最大意义的是：硅和硼的化合物——硼化硅 B<sub>3</sub>Si（比重2.52）和 B<sub>6</sub>Si（比重2.47），硅和氮的化合物——氮化硅（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、SiN），硅和硫的化合物——二硫化硅 SiS<sub>2</sub>（比重2.02）、一硫化硅 SiS 和 硫氧化硅 SiOS。

所有这些化合物都是在电炉中以硅粉和相应的元素共热而生成的：



硼化硅的硬度很高，接近金刚石的硬度；氮化硅具有耐火和耐酸的特性。二硫化硅可被水慢慢分解，生成硫化氢：



### § 10 硅和卤素的化合物

硅和卤素生成一系列不同的化合物，它们相当于硅烷中氢原子被一个或几个卤素原子所取代的情况。它们中最简单的是硅甲烷——SiH<sub>4</sub>（简称硅烷）的衍生物。硅烷分子中氢原子被逐步取代

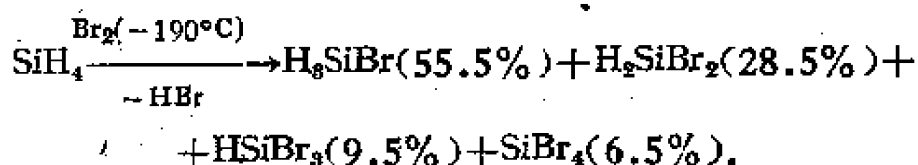
的結果，生成卤代硅烷，相当于通式  $H_{4-n}SiX_n$ （式中X为F、Cl、Br、I），如  $H_3SiCl$ 、 $H_2SiBr_2$ 、 $HSiF_3$  与  $SiI_4$ 。

在卤代硅烷分子中，可以同时出现同样的或不同的卤素原子，如  $SiCl_3Br$ 、 $SiCl_2I_2$ 、 $SiBrI_3$ 、 $SiBr_2I_2$  等等。

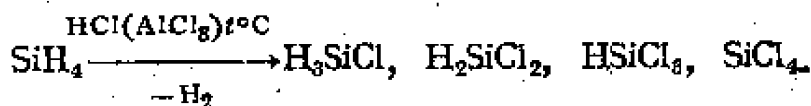
除了卤代硅烷之外，相当于通式  $Si_nH_mX_r$  的高级硅烷的卤代衍生物也是已知的。通式  $Si_nH_mX_r$  中  $m+r=2n+2$ ，如  $Si_2H_4Cl_2$ ，其中  $4+2=2 \times 2+2=6$ 。

在硅有机化合物的化学与工艺学中，卤代硅烷具有重大的意义（与卤代烷在有机化学中的地位相比较）。卤代硅烷在组成上和相应的卤代烷很相似，但是它们在性质上的差异很大。最主要的卤代硅烷是完全取代的硅烷： $SiF_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$  和  $SiI_4$ 。

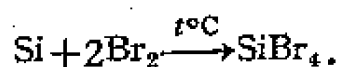
所有的卤代甲烷都是在卤素作用下氢原子被逐步取代而制得，与此不同的是：在通常条件下不可能由正规的氯化、溴化、碘化或氟的作用来制得全部卤代硅烷〔28, 42〕。卤素与硅烷的正常作用，即使是在室温下，反应也很剧烈，甚至有猛烈的爆炸。只有用液态空气来强烈冷却反应物质时，才可能得到卤代硅烷的混合物：



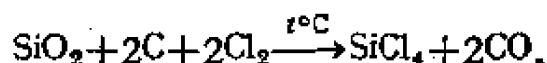
制取卤代硅烷的最好方法是在  $AlCl_3$  存在时和高温下以卤化氢作用于硅烷〔43, 44〕：



用类似的方法不能使甲烷及其他碳氢化合物发生反应，因此上述反应是硅烷的特征。完全取代的卤代硅烷也可以在高温下以卤素直接作用于元素硅或硅与金属的合金来制得〔45—48〕：



或在高温下以卤素作用于硅石与炭的混合物：



在后一种方法中， $\text{SiCl}_4$ 的制得显然与硅石首先被炭还原为元素硅有关。

П·П·布特尼可夫和E·A·希洛夫(50)曾經发现，当以氯化硫蒸汽或光气通至热的硅石上，也能制得四氯化硅；然而要得到最高的四氯化硅生成率，需将光气通至受热的硅石和炭的混合物上。

也可以在高溫下将氯气作用于硅酸盐和鋁硅酸盐以及炭的混合物上，来制取四氯化硅(51—53)。用卤氢酸来处理元素硅或其合金，可以制得卤代硅烷的混合物(23)。

在高溫下以羟基或芳基卤代碳氢化合物来和元素硅或其合金相作用，可以制得羟基或芳基卤代硅烷(54)。

同系卤代硅烷中最低級的几个成員是气体或液体。卤代硅烷及其相似的卤代甲烷的比重与沸点，列于表9中。

卤代硅烷与卤代甲烷的物理性質

表 9

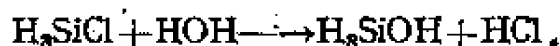
卤 代 硅 烷			卤 代 甲 烷		
分子式	比 重	沸 点	分子式	比 重	沸 点
$\text{SiH}_4$	0.68(在 $-185^\circ\text{C}$ )	$-112$	$\text{CH}_4$	0.415(在 $-164^\circ\text{C}$ )	$-161.5$
$\text{H}_3\text{SiCl}$	1.45(在 $-113^\circ\text{C}$ )	$-30.5$	$\text{H}_3\text{CCl}$	0.991(在 $-25^\circ\text{C}$ )	$-24$
$\text{H}_2\text{SiCl}_2$	1.42(在 $-122^\circ\text{C}$ )	$8.0$	$\text{H}_2\text{CCl}_2$	1.335(在 $15^\circ\text{C}$ )	$40-41$
$\text{HSiCl}_3$	1.35(在 $0^\circ\text{C}$ )	$31.8$	$\text{HCCl}_3$	1.488(在 $20^\circ\text{C}$ )	$61.2$
$\text{SiCl}_4$	1.48(在 $20^\circ\text{C}$ )	$57.6$	$\text{CCl}_4$	1.594(在 $20^\circ\text{C}$ )	$76.5$
$\text{H}_3\text{SiBr}$	1.535(在 $0^\circ\text{C}$ )	$-1.0$	$\text{H}_3\text{CBr}$	1.732	$4.5$
$\text{H}_3\text{SiI}$	1.204(在 $15^\circ\text{C}$ )	$45.4$	$\text{H}_3\text{CI}$	2.279(在 $20^\circ\text{C}$ )	$42.4$
$\text{H}_3\text{SiF}$	—	$-97.5$	$\text{H}_3\text{CF}$	0.877(在 $-78.6^\circ\text{C}$ )	$-78.2$

所有卤代硅烷在潮湿空气中冒烟。由于Si—X鍵約有50%的离子化，卤代硅烷在化学上非常活潑，并且表现出显著的极性。由于这些，卤代硅烷十分明显地不同于它的有机同类——实际上不呈离子化的卤代碳氢化合物。这种差别最清楚地反映在它們对水解剂的作用方面。例如只要指出下述情况就已足够：倘若四氯化

碳与氯仿对水解剂是稳定的話，那末四氯化硅与三氯硅烷（硅氯仿）甚至在潮湿气氛中就已迅速分解〔55〕。

卤代硅烷的最重要化学性质有如下述。

卤代硅烷容易被水分解：



氨水与矽以同样方式作用，但是反应更加猛烈。

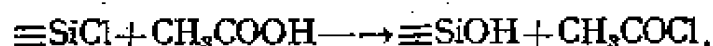
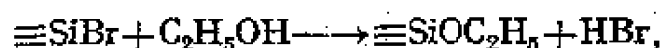
在通常条件下，卤代碳氢化合物不起水解，甚至也不被硷溶液皂解。当以苛性钾的酒精溶液作用时，它们生成不饱和碳氢化合物：



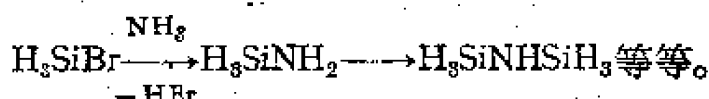
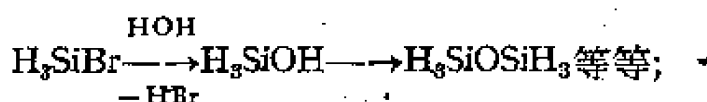
随着卤素原子被烃基或芳基逐步取代，卤代硅烷的水解作用通常逐渐减弱〔56, 57〕。例如，当以苯基引入卤代硅烷的分子中时，它们的水解作用从 $\text{SiCl}_4$ 至 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 以及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ 渐次减弱。

但以烃基或芳基取代四氯化碳分子中的氯原子时，却观察到相反的现象——水解作用从 $\text{CCl}_4$ 至 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$ 以及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ 渐次加强。

卤代硅烷又是卤酐，因此它不仅与水及硷有作用，并且还容易和酒精、羧酸、胺等发生反应：



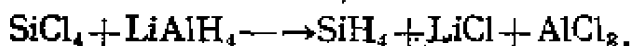
卤代硅烷水解与氨解的同时，还生成多聚产物——聚硅氧烷与聚硅胺：



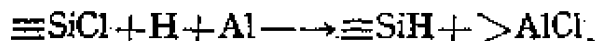
卤代碳氢化合物的特征是能够被碘氢酸还原成碳氢化合物（ $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ ），卤代硅烷与此不同，它不能被碘氢酸

还原为硅烷。

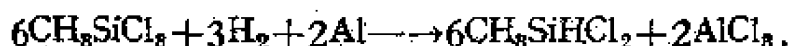
鋰—鋁的复合氯化物在醚溶液中能够和卤代硅烷按下式进行反应:



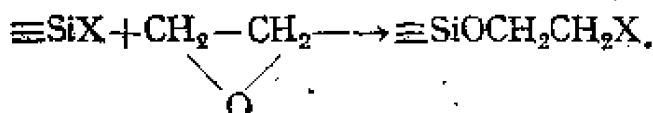
在有氢存在时以卤代硅烷蒸汽通至受热的鋅或鋁上, 可以生成  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  键:



上述二个反应用来使烃基和芳基卤代硅烷发生氯化(在气相中):

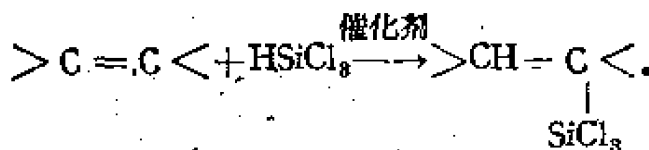
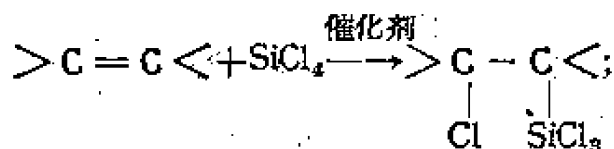


卤代硅烷和氧化乙烯生成如下结构的醚:

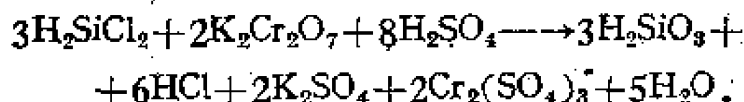


这个反应具有重大意义, 利用它使卤代衍生物转变为醚, 以便容易与其它化合物进行分离。

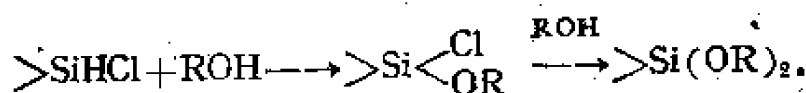
在有催化剂存在时卤代硅烷倾向于和不饱和有机化合物发生加合作用:



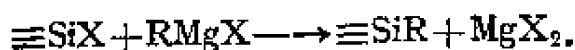
未完全取代的卤代硅烷是还原剂:



含有  $\text{Si}-\text{H}$  键的卤代硅烷趋向于发生表明硅烷特性的反应。因此, 它们能和  $\text{ROH}$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{RCOOH}$  等进行反应; 这和硅烷及未完全烷基化与芳基化的硅烷相似:



卤代硅烷与金属有机化合物生成烷基（或芳基）硅烷：

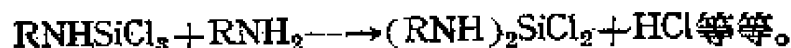
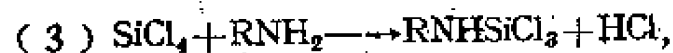
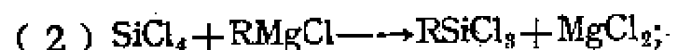
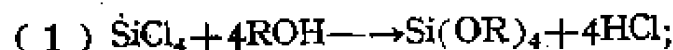


卤硅烷在高温下容易分解，然而卤代碳氢化合物却不太容易热分解。

在合成重要的硅有机化合物方面，卤硅烷被作为原料而有着十分广泛的使用(26, 58—65)。SiCl<sub>4</sub>、SiF<sub>4</sub>、SiBr<sub>4</sub>、HSiCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>及其他一些化合物，具有最大的意义。

四氯化硅的应用如下：

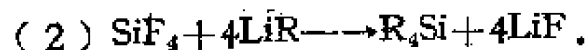
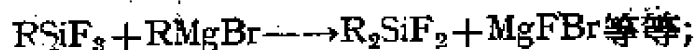
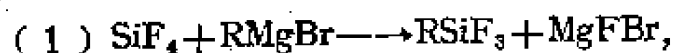
1) 用来合成羟基硅烷（正硅酸酯）(1)，烷基-芳基氯硅烷(2)，含氮硅化合物(3)等等：



2) 用来制取细分散的二氧化硅（白炭黑），这方法是把SiCl<sub>4</sub>蒸汽和水蒸汽同时通入热的管子中。

四氟化硅的应用如下\*：

用来合成烷基和芳基氟代硅烷(1)，以及硅烷化合物(2)等等：



三氯硅烷—HSiCl<sub>3</sub>在有机过氧化物〔过氧化苯甲酰—(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>，二醋酸酐—(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>等〕存在时或以紫外綫照射时，或者在某些情况下没有催化剂时，都可以和不饱和有机化合物进行加合。

\* 此句原書遺漏。——譯者注

基于上述,  $\text{HSiCl}_3$  被用来合成各种硅有机化合物。

未完全卤化的高级硅烷也有着重大意义。它们不稳定, 迅速被水分解并容易转变为其它化合物。

## 第二章 硅有机化合物的一般性质

### § 1 硅有机化合物的概念

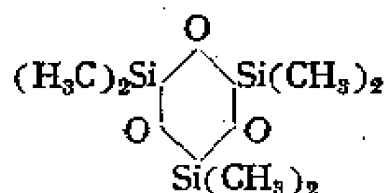
作为碳的相似者——硅可以生成许许多多组成和结构上与有机化合物相类似的化合物。下面列出硅化合物和碳化合物的相似情况。

硅化合物	有机化合物
$\text{SiH}_4$ 硅烷	$\text{CH}_4$ 甲烷
$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ 二硅烷	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 乙烷
$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$ 三硅烷	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 丙烷
$\text{H}_3\text{SiCl}$ 氯硅烷	$\text{H}_3\text{CCl}$ 氯甲烷
$\text{H}_3\text{SiOH}$ 硅醇	$\text{H}_3\text{COH}$ 甲醇
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 三甲基硅醇	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 叔丁醇(三甲基碳醇)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 正硅酸四乙酯	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{C}$ 正碳酸四乙酯
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 四甲基硅烷	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$ 四甲基甲烷
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{SiH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ 苯基硅烷 (硅甲基苯)	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ 甲苯 (甲基苯)

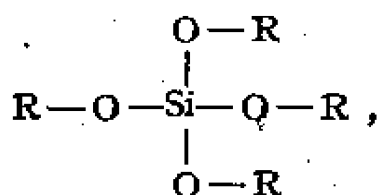
这些化合物通常被称为硅有机化合物(5,6), 也可把它们看作是硅氢化合物(硅烷)或其衍生物(硅烷中的一个或几个氢原子被各种有机基团所取代)。

但是并非所有的硅有机化合物都是真正硅烷的衍生物, 因此类似的硅有机化合物概念就有局限性。六甲基环三硅氧烷就可作

为这种例子:



許多学者認為只有那些含有硅原子和碳原子直接成键为 Si—C 的化合物才算是硅有机化合物(61)。但是,在这种条件下,某些化合物(如正硅酸酯)就不能算是硅有机化合物:



因为它并不含有硅与碳原子直接相联的键,然而它们的烷代或芳代衍生物  $\text{R}_n (\text{Ar}_n) \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$  无条件地属于硅有机化合物。另一方面,硅的碳化物(例如 SiC),毫无疑问是无机化合物;然而按照上述原则,却应属于硅有机化合物。

所以,这种关于硅有机化合物的概念,显然是不完善而缺乏根据的。

M·Г·伏龙科夫(26)認為:“硅有机化合物”的唯一标记是其中含有硅,由于这一点,应当把自然界中所碰不到的不属于硅酸盐(以及硅化物)的化合物都归为硅有机化合物。据此,  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiBr}_4$ 、 $\text{SiI}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiH}_3\text{Cl}$  等都应算作硅有机化合物。

上述的定义不能认为是成功的,因为它不能在硅有机化合物和其它的硅化合物之间划出一定的界限,并且也否定了硅有机化合物在自然界的分布。实质上,早在1933年,Б·Н·多尔戈夫(58)就曾指出,硅有机化合物在动植物机体的生命活动中起着一定的作用。И·Ф·波諾馬雷夫(17)認為,在动物和人类机体中所遇到的硅化合物,转变为可溶的硅有机化合物并参加到生物化学的过程中。最后,没有足够的根据可以把这些化合物,例如  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiBr}_4$ 、 $\text{SiI}_4$  等其它属于典型无机化合物的卤硅烷,以及  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、

$\text{SiS}_2$ 、 $\text{SiB}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等其它在自然界中碰不到的无机硅化合物，都算作是硅有机化合物；因为它们中的一些化合物正是制取一般硅有机化合物的起始物质。

我們認為属于硅有机化合物的是：按其組成言是有机的化合物（即，碳的化合物），而其中有一个或数个碳原子被硅原子所取代。

可用例子来说明。

### 有机化合物

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  乙烷

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  三甲基甲烷

### 硅有机化合物

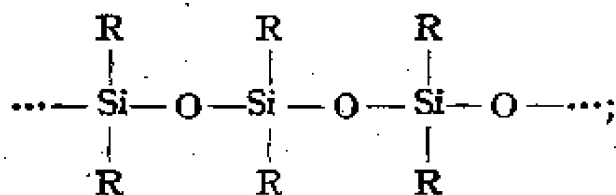
$\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$  甲基硅烷

$\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{SiH}_3 \text{ 異丙基硅烷} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{SiH}-\text{CH}_3 \text{ 三甲基硅烷} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}-\text{SiH}_3 \text{ 甲基三硅烷} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

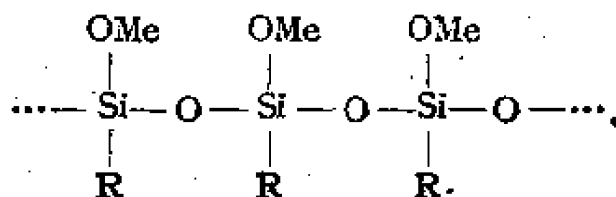
但是，由于硅原子的正电性较大，它并不等于碳原子。因此，尽管形式上的相似，上述化合物在性质上实际彼此不同。

也应当注意到，在硅有机化合物中间，可以遇到一大批物质，而在一般有机化合物中是没有这种类似的情况。属于这一类的有：

硅氧烷：



和硅有机硅酸盐：

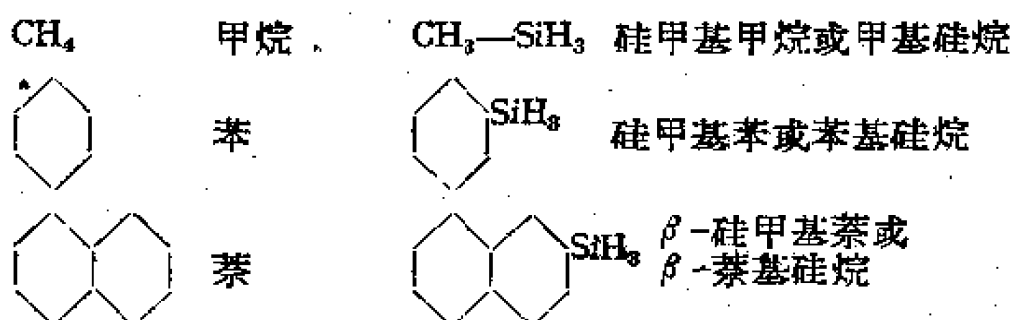


其中R为含碳的基团，Me为金属离子。

所以，如果硅的某化合物没有类似的有机化合物，那末只有当它的组成中含有有机基团时，它才属于硅有机化合物。

最后，当硅有机化合物中含有碳原子时，它也可以看作为有一个或几个氢原子被硅氢基团或其它含有硅的基团所取代的有机化合物。

可从下列情况作为例子：



因此，硅有机化合物在其组成上是有机化合物，不过其中一个或几个碳原子（也可以是氢原子）被硅原子所取代。假如某一硅化合物没有类似的有机物，那末决定它是否属于硅有机化合物的标志是其中除了硅原子以外还有没有有机基团。

按照我们提出的这种决定硅有机化合物的准则是比较客观和适宜的。它不包含任何条件性，使我们有可能使硅有机化合物的命名系统化。

硅有机化合物的化学所以分立成为一门独立的学科，下列情况是其最重要的先决条件：

- 1) Д·И·门捷列夫周期律的发现和由他建立的元素周期系，使我们有可能判断硅和碳的异同程度；
- 2) 硅和碳以及相应地硅有机化合物和有机化合物在化学性质上所存在的实际差异；
- 3) 积累了大量的合成的硅有机化合物，它们在数量上远超过目前已知的硅和其它化学元素所得的化合物；而且硅有机化合物在各种工业部门和新技术方面有着重大的实际意义。

硅和碳的化合物所以能大量存在，这是与碳能够生成实际上

几为无限量的彼此化学结构和組成都不同的化合物的能力有着直接的关系。

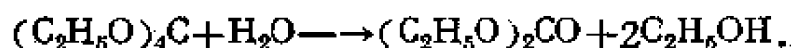
近年来，关于硅有机化合物的著作和述評，屢有发表(26, 58—70)。

已經知道，很大的量的各种硅化合物，在形式上和相当的有机化合物相似。例如，通式为  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  的硅烷的衍生物，按其組成和結構式而言，类似于甲烷  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  同系列碳氢化合物的衍生物。正硅酸酯—— $(\text{RO}(\text{ArO}))_4\text{Si}$  很象正碳酸酯—— $(\text{RO}(\text{ArO}))_4\text{C}$  (其中R和Ar分別表示脂肪族和芳香族的碳氢基团)。

但是二类化合物(硅有机的和純有机的)的化学性質有显著差異。例如，正硅酸乙酯被水分解，最終生成  $(\text{SiO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ：



正碳酸乙酯在游离氢氧离子存在时和水生成偏碳酸酯：



硅烷的烷代和芳代衍生物，例如，四烷基-和四芳基的衍生物  $\text{R}_4(\text{Ar}_4)\text{Si}$ ，要穩定得多。硅烷的四烷基-和四芳基的衍生物遇水不分解，对热穩定，然而它們的穩定性和取代基的性質有关。硅烷衍生物中碳氢含量的百分率愈大，它就愈接近于有机化合物类型。对于取代的硅烷，当分子完全对称时，硅和碳的鍵就达到最大强度。

任一元素生成元素有机化合物的能力，决定于它和碳生成相当堅牢的鍵的傾向。 $\text{Эл}-\text{C}$ 鍵\*的强度，决定于該元素和碳的鍵能的大小，并和原子的电子壳层結構及該化学元素在周期系中的位置有关。

各化学元素在生成金屬有机化合物时的性質特点，首先为 Д·И·門捷列夫所指出。

苏联学者 С·Н·雷福馬茨基和 В·Н·奧尔蒙特等曾經致力于元素有机化合物的理論。近代的元素有机化合物理論是 А·Н·涅

\* “Эл” 表示任一个元素。——譯者注



斯米揚諾夫院士所拟定的。

具有正規电子壳层结构的元素，它和碳的化学键能，在該元素的該同系列（族）範圍內，一般随着元素原子序数的增加而减小。例如，与碳成键的键能，对F为102（仟卡/克分子）；对Cl为77.9；对Br为66.4；对I为52.1。

因此，硅和碳的化学键键能，如同上述，是相当大的；这就导致大量的各种硅有机化合物的存在。

## § 2 硅有机化合物化学的发展簡史

第一次合成硅化合物，系在1824年实现的〔71〕；这就是在分子式上和四氯化碳相似的四氯化硅。

硅有机化合物——正硅酸酯是正碳酸酯的相似体，首先为埃貝尔曼在1844年制得〔72〕。硅原子和碳原子直接成键的四乙基硅烷——四乙基甲烷的相似体，1863年为著名的法国学者Ч·弗利捷尔和М·克拉夫茨所制得。

上述的时间通常和硅化学（当然其中也有硅有机化合物等）的发生相联系。

从发现第一个硅有机化合物以后的一百多年中，大量的新的硅有机化合物被发现并被研究，以致实际上改变了对它們性质的看法。现在，硅有机化合物具有极其重要的实际意义。

在发展硅有机化合物化学的过程中，俄国和苏联的学者們起着巨大的作用〔109〕。

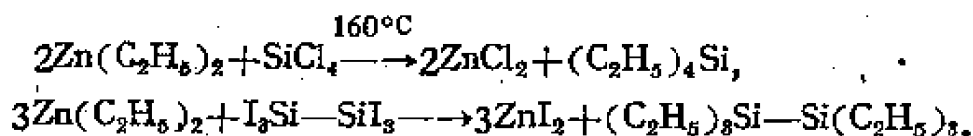
在硅有机化合物研究的初期，一直到Д·И·門捷列夫周期律发现之前，在科学上始終为А·拉滕貝尔格关于硅化合物和碳化合物完全相似的假設所占据；А·拉滕貝尔格的这个假設，主要是基于某些硅有机化合物和它們的有机相似体在分子式上的相似性。

А·拉滕貝尔格及其以后的其它研究者，只注意研究那些能証明和碳化合物相似的硅有机化合物的性质，而没有研究硅和它的其它化合物的特点。

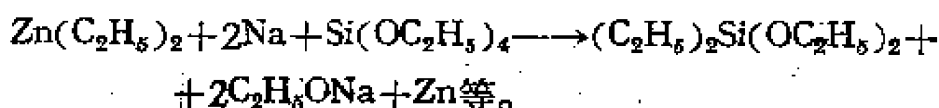
A·拉滕貝爾格的假設在制备許多硅有机化合物方法（与合成有机物的方法相似）的探討上，起过一定的积极作用。但是，随着新的实验資料的积累，在說明問題时就显得无力，而且到了后来，它更阻碍了硅有机化合物化学的发展，把研究方向引上不正确的道路。

在十九世紀的最后二十五年和二十世紀的初期，在硅有机化合物范疇中新的研究，愈来愈甚地引起許多学者的注意。

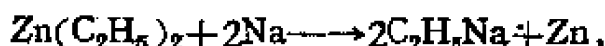
Ч·弗利捷尔、Ж·克拉夫茨和A·拉滕貝爾格，曾經应用鋅有机化合物来合成相应的硅烷的烷基衍生物(73—89)。反应在密封的管子中进行，并在加热下按下式完成：



后来，Ч·弗利捷尔和A·拉滕貝爾格不用上述在密封管子中加热鋅有机化合物和卤代硅烷的方法，而是改用金屬鈉加至鋅有机化合物和正硅酸酯混合物中的方法。其反应按下式进行：

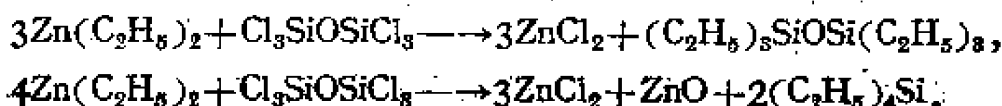


看来，此时反应系基于金屬鈉和 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的作用，生成鈉有机化合物：



鈉有机化合物再和四乙氧基硅烷作用，生成烷基乙氧基硅烷。

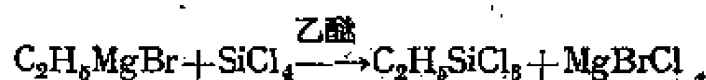
將四乙基硅烷氯化，Ч·弗利捷尔和Ж·克拉夫茨得到了它的一氯和二氯衍生物(81)。研究了鋅有机化合物对六氯二硅氧烷的作用以后，Ч·弗利捷尔和A·拉滕貝爾格制得了两种类型的产物(76)：



他們也曾經研究过硅有机化合物的其它卤化、磺化和硝化作用。

在促使硅有机化合物化学发展的学者中，英国的学者弗列捷林克·斯坦尔·启宾（Ф·С·Киппинг）及其霍丁根（英国）大学协会的同事们，无疑地占有重要地位。从1901年到1944年，Ф·С·启宾和他的同事们一共发表了约五十篇关于硅有机化合物化学方面的著作（90—104）。这些著作中的大部分，曾对硅有机化学的发展起过重大作用。

Ф·С·启宾和 Л·Л·劳依德应用格里那试剂合成了许多硅有机化合物。这个方法的原理可由下式表明：



Ф·С·启宾合成了一系列的硅有机化合物——具有不对称硅原子的四个取代基的硅烷，研究了硫酸对四取代基硅烷的作用、烷基（芳基）氯硅烷的水解、烷基（芳基）硅醇的脱水作用以及一种硅有机化合物转变为另一种的许多变化。

在硅有机化合物范畴中的研究，许多其它学者也完成了不少工作（56, 60, 105—108）。

所有这些探索，使在硅有机化合物化学的发展中开始了第二阶段，从而确立了硅有机化合物在和有机化合物相比下所具有的特殊性的论点。对于这个问题的主要的先决条件，首先是伟大的俄罗斯学者 Д·И·门捷列夫元素周期表的创立；因为根据周期表中硅和碳的位置，使我们有可能判断它们的异同性。

Д·И·门捷列夫在发展硅有机化合物化学方面的功绩，还不止于这些。他完成了关于硅有机化合物性质的一系列研究工作，确定了当时已知的各化合物的物理常数，并在比较有机物和硅有机物性质方面也做了一些基本的工作。

在研究了天然的和人工制得的硅化合物以后，他转而注意失水硅酸性质的特殊性。早在上世纪的50年代，Д·И·门捷列夫就发表了硅石多聚结构的假设，并为这个假设提出了一套完整的证据。这个假设在后来获得了普遍的公認。

在研究硅和碳的性质，特别是研究硅有机物和有机物性质的

时候，硅石多聚结构的假设和硅的含氧化合物易于聚合的假设，起着重大作用。

在比较了硅和碳以后，Д·И·門捷列夫考虑了这二个元素和其它元素化合的能力，并写道：“对于它\*，也仅仅是它，证实了这样一种情况，即元素都具有某些相似性，甚至这些不同的元素如氧、氮和氯，也都有着某些相似性，而且保持得同样的好”（Д·И·門捷列夫文集）〔1〕。

硅和碳的相似处不仅在于硅是碳的最邻近的同族，还在于硅和氮、氯以及氧的化合物与碳的这些化合物具有相同的分子式。

“尽管相似，——Д·И·門捷列夫写道——硅和碳还是有下列非常重要的差异：硅的高级氧化物，即硅石或氧化硅或硅酸酐—— $\text{SiO}_2$ 是固体的、结晶的、不挥发而非常难熔的物质，不像 $\text{CO}_2$ 是气体物质……。这一差异的原因看来是由于硅石的聚合组成所致……，虽然硅在大部分化合物中和碳非常相似，但是这只是当硅化合物中没有发生聚合时才如此，可是在硅的氧化物中它却又如此容易地完成聚合作用”（参阅Д·И·門捷列夫文集〔1，第689—691页〕）。

Д·И·門捷列夫把70年代已知的硅化合物（ $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、四烷基硅烷、正硅酸酯等）和碳的相应化合物——它们的有机相似体进行比较，并指出了两者在沸点规律上的相似性，同时推测了 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 系硅氢化合物存在的可能性。对于当时还不知道的化合物—— $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ——氯甲烷的相似体，他预言了它的某些性质：稳定性差，容易被水分解等；而这些性质对相应的碳化合物是完全没有的。А·希托克，在后来描述 $\text{SiH}_3\text{Cl}$ 的性质时，正好证实了早先Д·И·門捷列夫所预测的。

Д·И·門捷列夫注意到，硅与卤素的化合物在化学反应中的表现，完全不同于相应的碳化合物。例如，四氯化硅——明显的卤酐，而四氯化碳却并非如此。在组成上相似的硅和碳的化合物，不生成类质同晶。然而，硅和锡的化合物、硅和铅的化合物

\* 指碳。——原作者注

以及硅和鈦的化合物，却組成一系列的類質同晶化合物。

Д·И·門捷列夫比較了  $(C_2H_5)_4Si$  和  $C_9H_{20}$ ，它們彼此間的差別僅在於  $C_9H_{20}$  化合物中的一個碳原子被一個硅原子所取代，他指出，這二化合物的性質是相似的（沸點，在氯作用時有相同的取代產物等）。但是，這種和純有機化合物相似的地方，僅僅限制於那些只有部分碳原子被硅所取代的化合物，而且主要是四烷基硅烷〔1, 第702頁〕。

Д·И·門捷列夫指出了在較簡單的硅和碳化合物中，特別是在硅的水化物中所表現出的差異。硅的水化物很容易發生縮合，並隨着水的失去，聚合程度增大。

為了解釋  $(SiO_2)_n$  和  $(R_2O)_m$  相結合的能力（此處  $n$  可以大於  $m$ ），Д·И·門捷列夫運用了當時已經清楚的某些有機化合物，特別是乙二醇中所發生的縮合規律：



同樣地，最後生成  $(SiO_2)_n \cdot (R_2O)_m$  或在特殊情況下生成  $(SiO_2)_n \cdot (H_2O)_m$  的縮合反應也可如同上式進行（此處  $n$  可以很大）。這些水合物中殘余水的存在，決定了它們的酸性；同樣地，在聚醇中水的存在決定了它的醇的特性。根據這些水合物的類別，生成它們相應的鹽類。

Д·И·門捷列夫歸納上述論據，得出了如下結論：硅和碳之間的相似性，沒有超越周期表中相似體之間一般的相似範圍（例如，鈉與鋰、硫和氧、鋁與硼）。

應當指出，在以後的若干年中，仍有其它學者在比較有機化合物和硅有機化合物方面做過類似的工作。但是，在這些工作中所得出的結論〔106〕，都沒有超越早先為 Д·И·門捷列夫〔109〕所作結論的範圍。

在蘇聯學者的工作中，必須指出列寧格勒大學教授 В·Н·杜爾果夫及其同事 Ю·Н·伏爾諾夫、М·Г·伏龍科夫等人的工作，他們成功地用實驗研究了硅有機化合物〔26, 110—114〕，並在1933年發表了世界上第一本關於硅有機化合物化學的書〔58〕。

Б·Н·杜尔果夫在1933年写道：“在苏联的社会主义建筑业和工业的实际发展中，它們\*将被广泛的应用，来制造药物、耐火和耐水的涂料、漆和浸渍剂等；现在这方面已經有了专利权”（58，第31頁）。他又写道：“若干年后的現代工业，将为硅有机化合物开創极有价值的使用范围”〔同上書，第187頁〕。

有趣的是，在Б·Н·杜尔果夫四年之后，有名的英国学者Φ·С·启宾等声称：“我們已經考察过所有已知的硅的有机衍生物，我們认为，比起純有机化合物来硅有机物为数不多。由于这些已知的少数化合物\*\*在其反应中很受限制，因此在这个化学领域中任何迅速而重要的发展远景，不会很有希望”〔115〕。

因而，可以認為，苏联化学家首先注意到硅有机化合物在各种技术部門实际应用的可能性。

Б·Н·杜尔果夫的研究在硅有机化合物化学的发展中具有重大意义，从而吸引了許多学者对这个有趣的化学科学领域予以极大的注意。

1937年，К·А·安特里阿諾夫在苏联发表了关于制取硅有机树脂方法的著作〔116〕。К·А·安特里阿諾夫差不多同时和М·М·柯登发表了硅有机聚合物的研究結果〔117,118〕。在硅有机化合物领域內，К·А·安特里阿諾夫在各种苏联杂志上发表过許多研究成果〔47,119—131〕。

А·В·托普契也夫的工作也具有重要的理論意义和实际意义。他研究了許多硅有机反应，并且研究出合成烷基（芳基）卤硅烷、二烷基（烷基芳基）卤硅烷、硅碳氢化合物和氫芳香族以及脂肪族烷氧基衍生物、聚硅氧烷液体等〔68,173,174,251—253〕的新方法。

近年来，苏联学者А·Д·彼得罗夫的工作在硅有机化合物化学的发展方面具有重大意义〔132—141〕。А·Д·彼得罗夫和他的

\* 指硅有机化合物。——原作者注

\*\* 指硅有机物。——原作者注

同事們合成了各種硅碳氫化合物和它們的衍生物，描述了它們的物理化學性質，指出了應用新方法合成硅碳氫化合物的可能性，

確定了 $\beta$ -鹵代四烷基(芳基)硅烷： $\left( R_s [Ar_s] Si - \overset{\overset{|}{|}}{C} - \overset{\overset{|}{|}}{C} - X \right)$ 的所謂 $\beta$ -裂變(此時釋出石蠟系碳氫化合物分子， $\beta$ -位置上的鹵原子轉移至硅原子上)的机理。

目前，在硅有機化合物化學和工藝學的領域內，有許多蘇聯和外國的學者在进行着工作；關於這些，將在後面聯繫具體內容時提到他們的工作。必須強調指出，近年來關於硅有機化合物的研究，開始愈來愈甚地關聯到它的親家——硅的無機化合物的研究。

### § 3 硅有機化合物的命名

隨着新的硅有機化合物的不斷出現，給它們命名就成為必要的了。起先，根據表征它們性質和來源的有機相似體的名稱來進行命名。但是，硅有機化合物的這種條件性命名，不能使化學家感到方便；因為這種命名不足以準確地反映出這些化合物的物理化學特性。

因此，隨着硅有機化合物化學的發展，就曾經不止一次地企圖給它們以合理的命名。但是，儘管在這方面有過一系列的建議，目前仍然缺乏一種統一的硅有機化合物的命名法。

下面我們將列出一些最流行的硅有機化合物的命名法。

作為硅烷衍生物的硅有機化合物，起先也被稱為相應的碳氫化合物，不過加以詞冠“硅”。

例如： $Si(CH_3)_4$ 或 $C_4SiH_{12}$ 與 $C(CH_3)_4$ 或 $C_5H_{12}$ (五碳烷)相似，就曾被稱作硅五碳烷； $(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$ 或 $C_6SiH_{16}$ 與 $(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$ (六碳烷)相似，稱作硅六碳烷。

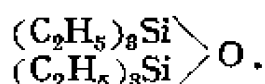
因此， $(CH_3)_3SiC_3H_7$ 與 $C_7H_{16}$ 相似，也就和 $(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$ 有同樣的名稱，即硅六碳烷。

1905年 $\Phi \cdot C \cdot$  啟賓建議了一種命名法〔142〕，曾經在英國

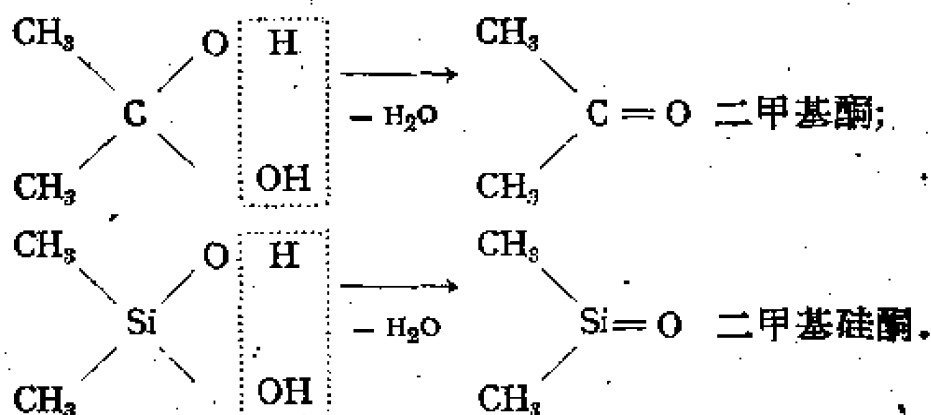
被采用。根据他的建议，命名方法如下：最简单的硅氢化合物  $\text{SiH}_4$ ，和  $\text{CH}_4$ （甲烷）相似，被称为“硅甲烷”；最简单的相当于甲醇的化合物，和  $\text{CH}_3\text{OH}$  相似，被称为“硅甲醇”。所有其它的硅有机化合物都作为硅甲烷和硅甲醇的衍生物而获得它们的名称。

含有  $\text{Si—O—Si}$  键的化合物，Ф·С·启宾称之为“醚”，因为它和简单的有机醚（含有  $\text{C—O—C}$  键）或氧化物和失水化合物相似。例如， $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  被称作三乙基硅甲醇的醚。

对于  $\text{SiH}_3$  基，称之为“硅甲基СИЛИЦИЛ”，下面的化合物就被称作三乙基硅甲基氧化物：



在同一个硅原子上含有二个羟基的硅二醇，它的分子内脱水产物，启宾根据它和酮相似而称之为“硅酮”：



在启宾的著作中，可以遇到下列硅有机化合物的名称：

$\text{SiH}_4$  硅甲烷；

$\text{SiH}_3\text{OH}$  硅甲醇；

$\text{SiH}_2(\text{OH})_2$  硅甲烷二醇；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}$  二乙基硅酮；

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  四甲基硅甲烷；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  二乙基二氯硅甲烷；

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  二苯基硅甲烷二醇；

$\text{H}_3\text{Si—SiH}_3$  硅乙烷；

$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$  三乙基硅甲醇的醚或三乙基硅甲基  
氧化物;

$(C_6H_5)_2Si-O-Si(C_6H_5)_2$  双二苯基失水硅甲烷二醇;  
 $\begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \quad | \\ (C_6H_5)_2Si-O-Si(C_6H_5)_2 \end{array}$

$(C_6H_5)_2Si-O-Si(C_6H_5)_2$  二失水叁二苯基硅甲烷  
二醇;  
 $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ (C_6H_5)_2Si-O-Si-O-Si(C_6H_5)_2 \\ | \quad | \quad | \\ OH \quad C_6H_5 \quad OH \end{array}$

$(C_6H_5)_2Si$  三失水叁二苯基硅甲烷二醇。  
 $\begin{array}{c} O-Si(C_6H_5)_2 \\ / \quad \backslash \\ (C_6H_5)_2Si \quad O \\ \backslash \quad / \\ O-Si(C_6H_5)_2 \end{array}$

硅甲烷二醇的名称, 表明了羟基的存在, 但是, 实质上在化合物中是不存在的。尽管建议把硅氢化合物的羟基衍生物称作“硅甲醇”, 启寅自己也常把它们称作“硅醇”(按照拉滕贝格)〔143〕。

在英国采用  $\Phi \cdot C \cdot$  启寅的命名法的同时, 在德国流行了 A·希托克的命名法〔105, 106〕; 根据这种命名法, 也提出了硅氢化合物的名称。A·希托克把所有的硅氢化合物称为“硅烷”:  $SiH_4$ —单硅烷;  $Si_2H_6$ —二硅烷;  $Si_3H_8$ —三硅烷等。同时含有硅原子和碳原子的化合物, 用已知的碳化合物相似地称呼, 但加上词冠“硅”; 不含碳原子的化合物, 称之为“全硅化合物”。

例如:

$CH_3CH_2SiH_3$ ——单硅丙烷,  $SiH_3-SiH_2-SiH_3$ ——全硅丙烷。

含有间隔硅氧原子键的化合物, 被称为“硅氧烷”。例如:

$(C_6H_5)_2Si-O-Si(C_6H_5)_2$  八苯基四硅四氧烷。  
 $\begin{array}{c} O \\ | \\ (C_6H_5)_2Si-O-Si(C_6H_5)_2-O-Si(C_6H_5)_2-O-Si(C_6H_5)_2 \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array}$

对于含有氧和羟基的硅化合物，A·希托克建議采用詞冠“氧”和“羟”来分別表明。

例如： $H_3SiOH$ —羟單硅烷， $H_2SiO$ —氧單硅烷， $HOSiHO$ —羟-氧單硅烷， $OSi(OH)-Si(OH)_2-SiO(OH)$ —1.3 双(羟-氧)—2.2—二羟三硅烷。

其它的硅化合物按照 A·希托克的命名法，分別有下列名称：

- $Si_2H_4$  二硅烯；  
 $H_2Si=SiH-SiH=SiH_2$  四硅烷二烯；  
 $Si_2H_2$  二硅炔；  
 $SiHCl_3$  三氯單硅烷；  
 $Si_3Cl_8$  八氯三硅烷或全氯三硅烷；  
 $HSiOOH$  單硅烷酸；  
 $(SiOOH)_2$  二硅烷二酸；  
 $C_3H_7SiOOH$  丙基單硅烷酸；  
 $-SiH_3$  單硅烷基；  
 $-Si_2H_5$  二硅烷基；  
 $>(Si_2H_5)_2$  双二硅烷基；  
 $-Si_2H_3$  二硅烯基。

上述 A·希托克的命名法，在德国化学文献中曾获得广泛采用；B·H·多尔哥夫在編著其有名的著作“硅有机化合物化学”时，也基本上采用了这种命名法〔58〕。

P·柴烏埃爾建議了一种更加簡單的命名法〔144〕，后者被美国命名會議〔145，146〕采用为他們命名法的基础。美国命名法和 A·希托克命名法的主要差別是下列几点：

- 1) 不用“單硅烷”的名称而用“硅烷”；
- 2) 表明硅有机化合物的詞冠不用“硅(силико)”，而用“硅(силил)”；

3) 含有官能团的硅有机化合物的名称，基本上遵照日內瓦有机化合物命名規則；

4) 引用了含硅基团的新的名称, 例如:

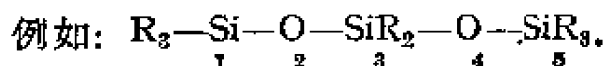
- $\text{H}_3\text{Si}-$  硅烷基 (сипил);  
 $\text{H}_3\text{SiSiH}_2-$  二硅烷基 (дисипанил);  
 $\text{H}_2\text{Si}<$  硅亚甲基 (сипилен);  
 $\text{HSi}\equiv$  硅次亚甲基 (сипилидин);  
 $-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-$  二硅亚甲基;  
 $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-$  三硅烷基;  
 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{SiH}-$  二硅烷基硅烷基;  
 $-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-$  三硅亚甲基;  
 $\text{H}_3\text{SiOSiH}_2-$  二硅氧烷基;  
 $\text{H}_3\text{SiNHSiH}_2-$  二硅亚胺基烷基 (дисилазанил);  
 $\text{H}_3\text{SiO}-$  硅烷氧基;  
 $\text{H}_3\text{SiNH}-$  硅烷氨基;  
 $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{O}-$  二硅烷氧基;  
 $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{NH}-$  二硅烷氨基;  
 $\text{H}_3\text{SiOSiH}_2\text{O}-$  二硅氧烷氧基;  
 $\text{H}_3\text{SiOSiH}_2\text{NH}$  二硅氧烷氨基;  
 $\text{H}_3\text{SiNHSiH}_2\text{O}-$  二硅亚胺基烷氧基;  
 $\text{H}_3\text{SiNHSiH}_2\text{NH}-$  二硅亚胺基烷氨基。

結尾“анил”, 在二硅烷基— $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2$  和三硅烷基  $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2$  等基团的称呼中, 用来使它們和二个硅烷基 (二硅烷基 дисипил) 三个硅烷基 (三硅烷基 трисипил) 等基团有所区别;

5) 在硅氧烷的称呼中, 并不指出硅氧烷基团中氧原子的数目, 例如用“三硅氧烷”而不用“三硅三氧烷”。

6) 通式  $\text{R}_3\text{Si}(\text{NHSiR}_2)_n\text{NHSiR}_3$  的化合物, 称为“硅氮烷” (силазан)。

7) 环状化合物可加詞冠“环”, 同时为了确定該物質組份中取代基的位置, 将組成該化合物的原子編上号碼。



最后一个取代基中并不含有硅原子，故不給号碼。

按照美国命名會議所拟定的法則，不論是官能团或与硅原子相联的碳氢基团，都用相应的詞冠标明。例如： $\text{HSi} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  —— 氧硅醇，

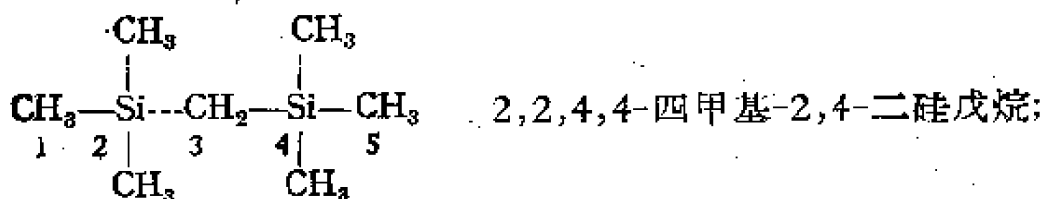
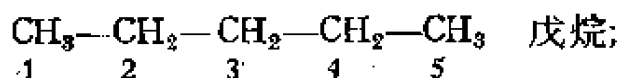
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiCl}_2$  —— 二丁基二氯硅烷。同时，化合物中金屬原子直接和硅相联的，被称作金屬的衍生物，而不是硅的衍生物。例如， $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}$  称为三苯硅基鋰，虽然較正規地应称之为 鋰—三苯基硅烷；又如化合物  $\text{NaOOC}\text{---}\text{SiH}_2\text{Na}$  被称为对—鈉硅烷基苯甲酸鈉。

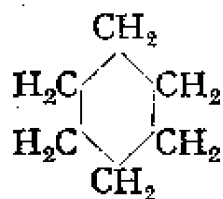
在其它情况下，也有标记不統一的情形。例如，按照美国命名法， $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiONa}$  可被称作三苯基硅醇鈉、三苯基硅醇的鈉盐和鈉—三苯基硅醇鎔。

$\text{H}_2\text{Si}<$ 基由于与“亞甲基”相似，被称为“硅亞甲基”。自然，应当期望  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiH}_2\text{O}$  和  $\text{SiH}_2\text{NH}$  相应地被称为：氯化硅亞甲烷、氧化硅亞甲烷和硅亞甲基胺。然而，按照美国命名會議的命名法，上述各化合物相应地被称为：二氯硅烷、氧硅烷和亞胺基硅烷。这种命名法显然不能明确地表示硅有机化合物的性質，因此是不可能被接受的。

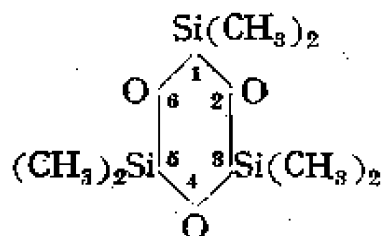
在外国，也曾經有人建議其它的硅有机化合物命名法。尤其是在英国，除了启宾的命名法以外，曾經采用另一种硅有机化合物命名法。后者的原則是用一些詞冠来表示存在于有机化合物中的一些原子或基团，例如用“окса”表示氧、用“тиа”表示硫、用“сила”表示  $\text{SiH}_2$ 、用“аза”表示  $\text{NH}$  等，再附上号碼以表明它們的位置。

例如：





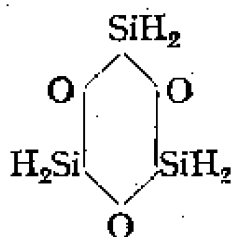
环己烷;



1,1,3,3,5,5-六甲基-2,4,6-三氧-1,3,5-三硅环己烷。

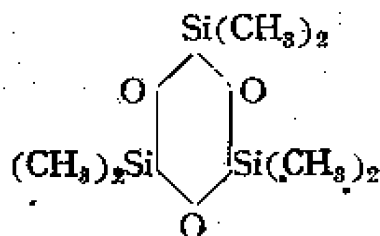
机械地把有机化合物的命名原则搬到硅有机化合物化学领域内的这种做法，结果会使一些根本没有有机相似体的硅有机化合物，也把它们叫作碳氢化合物的衍生物。

例如：



环三硅氧烷

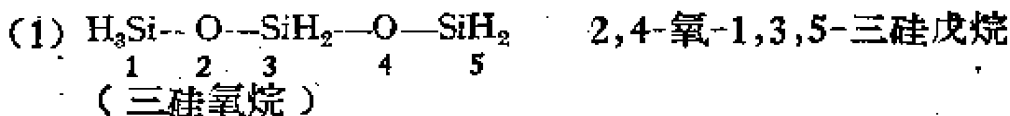
和

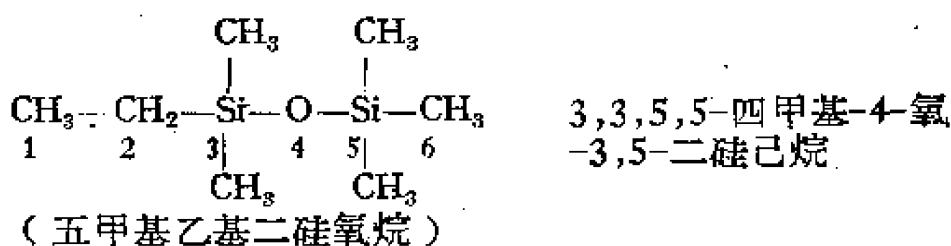
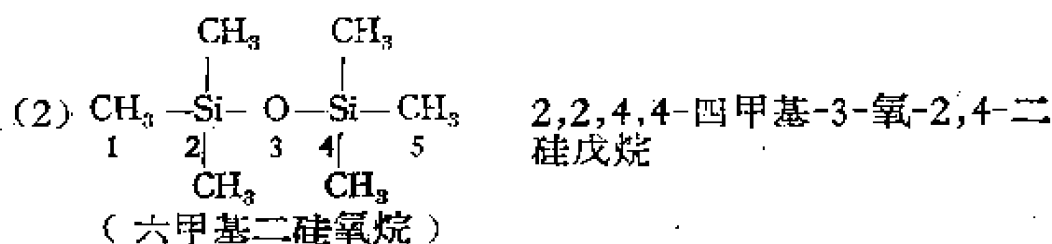
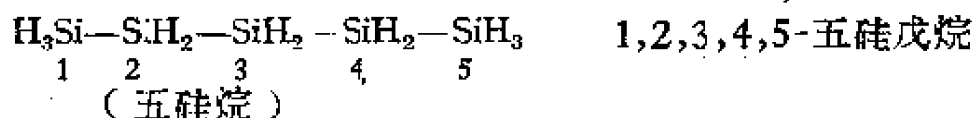


六甲基环三硅氧烷

被称为己烷的衍生物：第一个-2,4,6-三氧-1,3,5三硅环己烷而第二个-1,1,3,3,5,5-六甲基-2,4,6三氧-1,3,5-三硅环己烷。且不說这些名称的繁复，就以上述被称为环己烷衍生物的硅有机化合物而言，在它们的环中根本就没有一个碳原子。按照这种命名法，在化学组成上不同的硅有机化合物可以具有基本相同的命名（1），也可能在结构上相同的化合物获得不同的名称（2）。

例如：



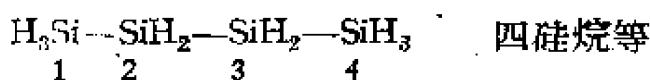


1949年，阿姆斯特丹提出了一种硅有机化合物的命名法，此法基本上和英国所采用的方法相同，所不同的只是更加复杂和笨赘。

1950年 A·П·克萊希柯夫〔147〕建議了硅有机化合物的第一种苏联命名法，后来又补充了許多新的条例。这种命名法的实质如下。

1) 上述的硅有机化合物命名法是以俄語中习用的命名法为基础，硅氢化合物中的原子从左到右給以号碼。

例如：



如果某一硅有机化合物中存在硅原子、碳原子或其它任一元素的鏈的分支，那末以直綫硅鏈最長的分枝为硅有机化合物命名的基础。为了确定支鏈或取代基的位置，标出由此发生支鏈或取代基的硅原子的号碼。

例如：

$C_2H_5Si(CH_2CH_2CH_3)_3$  乙基三丙基硅烷;

$CH_3-\underset{1}{SiH_2}-\underset{2}{SiH}-\underset{3}{SiH_2}$  1,2-二甲基三硅烷;  
 $CH_3$

$(CH_3)_3\underset{1}{Si}-\underset{2}{SiH_2}-CH_2CH=CH_2$  1,1,1-三甲基-2-丙烯基二硅烷

2) 在硅有机化合物中的羟基, 用詞尾“ол”<sup>\*</sup> 来表示(按照日内瓦命名原則)。

例如:

$(CH_3)_3SiOH$  三甲基硅醇;

$(CH_3)_2\underset{1}{SiH}-\underset{2}{SiH_2}-\underset{3}{SiH_2}OH$  1,1-二甲基三硅烷-3-醇。

相应地, 醯基、酮基、羧基等基团用下列詞尾表示: “醯аль”、“酮он”、“酸кислота”等。

3) 胺基、硝基、烷氧基等基团用下列詞冠来表示: 胺基-、硝基-、烷氧基-等。例如:  $(C_2H_5O)_2Si(NH_2)_2$  二乙氧基二胺基硅烷。

4) 如果硅有机化合物的組成中存在其它化学元素, 則标出該金屬或非金屬的名称, 并以号碼标明与該元素相联的硅原子。

例如:

$(C_2H_5)_2SiH-SiH_2Cl$  1,1-二乙基-2-氯二硅烷;

$(C_2H_5)_3SiLi$  鋰三乙基硅烷;

$(\alpha-C_{10}H_7)_2SiF_2$  二- $\alpha$ -萘基二氟硅烷。

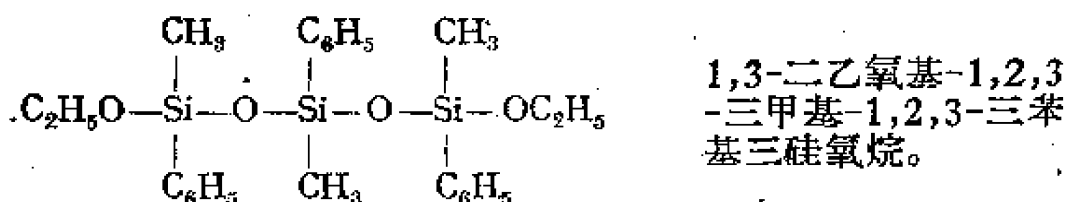
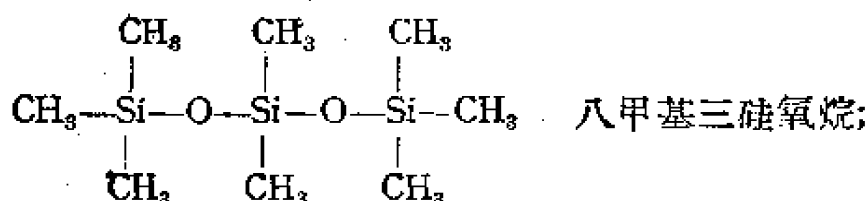
5) 含有硅、氧原子彼此交替相联所組成的鏈或环的硅有机化合物, 称为硅氧烷<sup>\*\*</sup>。

例如:

$H_3Si-O-SiH_2-O-SiH_3$  三硅氧烷;

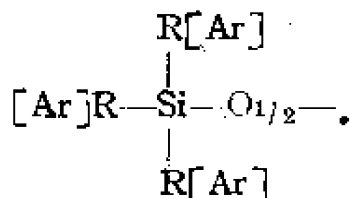
\* “ол” 在中文中以“醇”表示。——譯者注

\*\* 或譯成硅醚。——譯者注

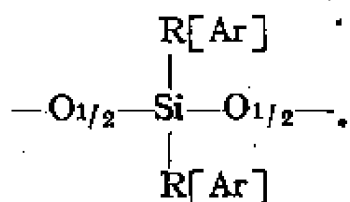


含有一定基团但分子量未知的硅氧烷，应指出其中存在的单-、二-和三官能基团，并以此来称呼。

单官能团的硅烷基团，用字母 *M* 表示：



二官能团的基团，则以字母 *D* 表示：

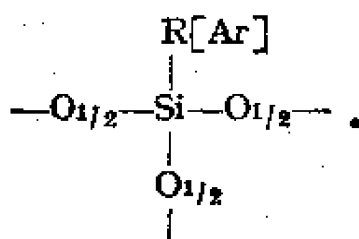


例如，根据这些标记，化合物  $\text{R}_2\text{SiO}[\text{SiR}_2\text{O}]_n\text{SiR}_2$  可以写成  $\text{MD}_n\text{M}$  (其中  $n$  为基团 *D* 的数目)。例如， $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  称为  $\text{MeD}_n\text{Me}$ -二-(三甲基硅烷基)二甲基聚硅氧烷，或简称为甲基-二甲基聚硅氧烷。在 *M* 基团中的甲基，用 *Me* 表示；又用 *Et* 表示乙基，*MeO* 表示甲氧基等。

如果分子的末端没有单官能基团，则化合物即以  $\text{D}_n$  表示之。例如： $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$  被称为  $\text{D}_n$ -二甲基聚硅氧烷。

如果已知  $[\text{SiR}_2[\text{Ar}_2]\text{O}]_n$  具有环状结构，则补加“环”字。例如， $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$  为环状结构，即称为  $\text{D}_n$ -二甲基环聚硅氧烷。

三官能基团用字母 *T* 表示：



据此，由基团  $T$  所组成的聚硅氧烷，例如， $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_n$  即被称为  $T_n$ -甲基聚硅氧烷。

其它硅氧烷也相应地如此命名。

如果数目  $n$  为已知，则此数在命名硅氧烷时应加以标明。

例如，对  $MD_nM$  和  $D_n$  以及  $T_n$  类型的上述聚硅氧烷的命名，若  $n=10$  时，将为如下方式：

$MeD_{10}Me$ ——二-(三甲基硅烷基)二甲基十硅氧烷； $MeD_{10}Me$   
-二甲基十硅氧烷或甲基-二甲基十硅氧烷；

$D_{10}$ ——二甲基环十硅氧烷；

$T_{10}$ ——甲基十硅氧烷。

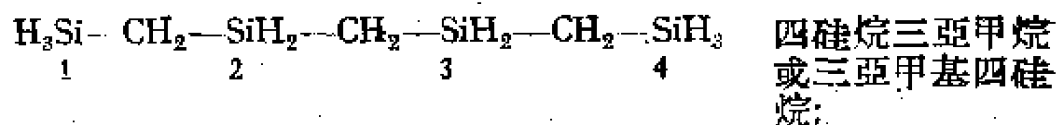
据此原则，相当于下列通式的其它硅有机化合物的名称有：

$MD_nM$ ,  $D_n$ ,  $T_n$  等，其中  $M$  为  $\text{R}_3[\text{Ar}_3]\text{SiX}_{1/2}$ ； $D$  为  $\text{SiR}_2[\text{Ar}_2]\text{X}$ ； $T$  为  $\text{R}[\text{Ar}]\text{SiX}_{1.5}$ ；而  $X$  为： $\text{S}<$ ， $>\text{NH}$ ， $>\text{AsH}$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{C}_6\text{H}_4-$  等等。

6) 相当于通式  $\text{R}_3\text{SiNH}[\text{SiR}_2\text{NH}]_n\text{SiR}_3$  的含氮硅有机化合物，称为硅胺。例如， $\text{H}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiH}_2-\text{NH}-\text{SiR}_3$  为三硅二胺。相应的含砷化合物就称为砷硅，含磷化合物称为硅磷等。

7) 硅有机化合物中若诸硅原子间用二价基团联接（例如，亚甲基、聚亚甲基、苯撑基、二苯撑基等），建议命名为：硅烷亚甲烷，硅烷聚亚甲烷、硅烷苯撑、硅烷二苯撑等。

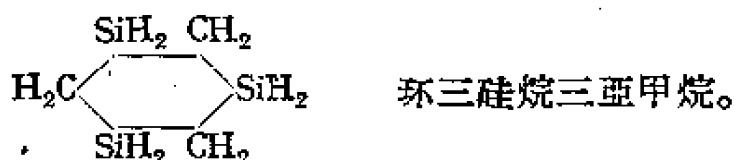
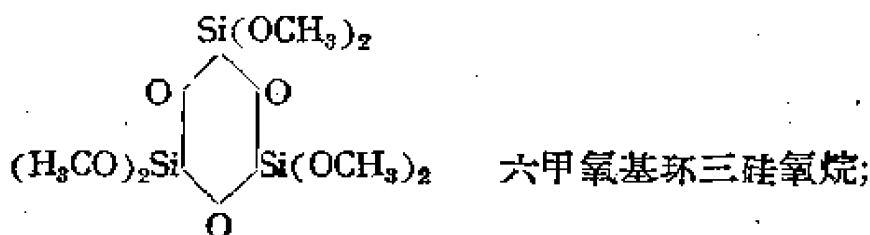
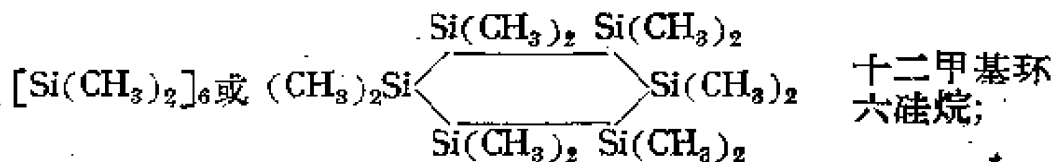
例如：



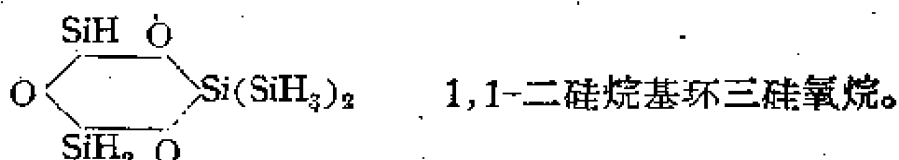
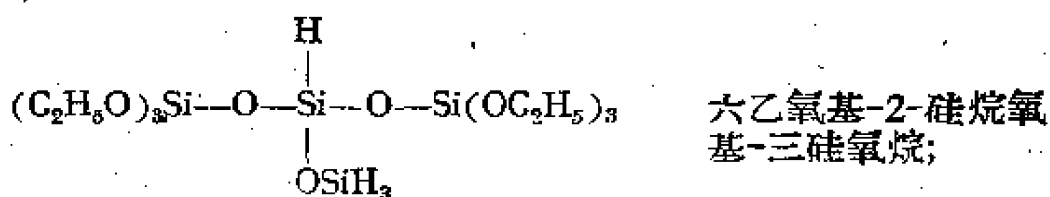


8) 环状硅有机化合物按照它们的结构, 称之为: 环硅烷、环硅氧烷、环硅胺、环硅烷亚甲烷等。

例如:



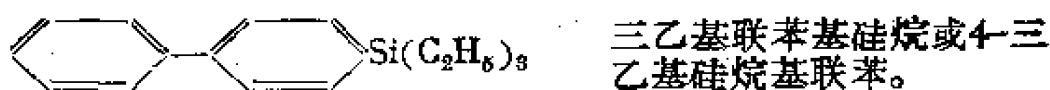
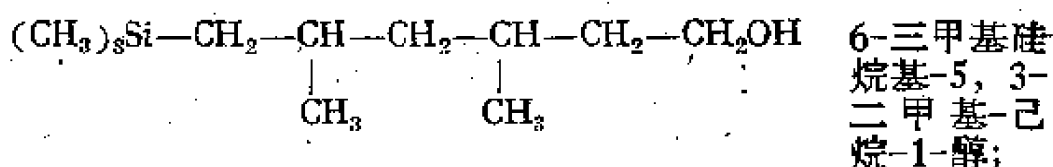
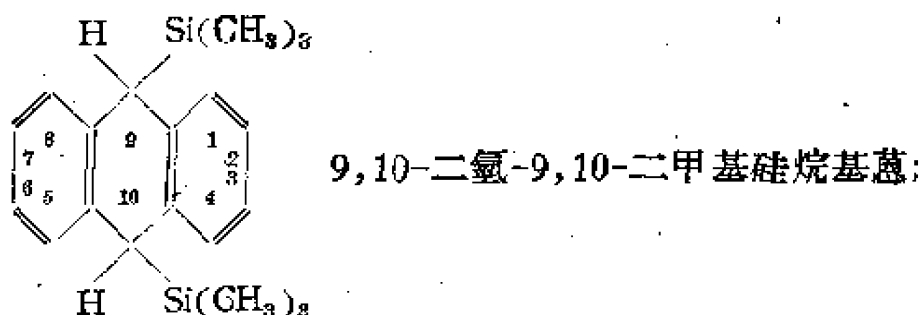
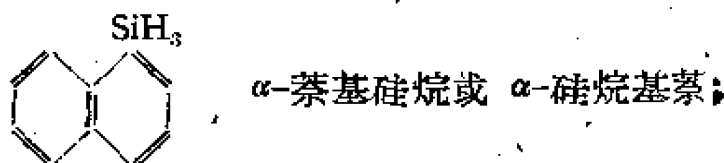
9) 如果硅有机化合物的链由硅原子造成支化, 则采用硅氢基团的最简名称(由相应的硅氢化合物的基根所排成)。这类基团的第一员称为硅烷基(силл), 第二员为二硅烷基(дисил), 第三员为三硅烷基(трисил)等等; 相应地  $\text{H}_3\text{SiO}-$  硅烷氧基,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$  三甲基硅烷氧基,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{O}-$  二硅烷氧基,  $\text{H}_3\text{SiNH}-$  硅胺基等。



10) 如果分子式中有机的比重胜过硅有机的, 即分子式中仅有一个或为数不多的硅原子, 相对地碳原子却不少, 同时结构也

比較复杂的話，化合物的命名就以普通有机化合物的命名为基础。

例如：



上述的命名系統，实际上包括了所有具有实用意义和理論意义的硅有机化合物。

1952年，B·H·杜尔果夫和M·Г·伏龙科夫〔148〕在改进硅有机化合物的命名方法上作过新的努力。他們所建議的命名法系基于下列諸原則。

1) 为表示下述情况的硅原子，采用符号“Si”：当該硅原子上所有的氫均被同一种基团或官能团所取代。如果与硅原子相联的同一类取代基中，有一个或数个異类取代基，則后者的位置用相应的号碼表示之。

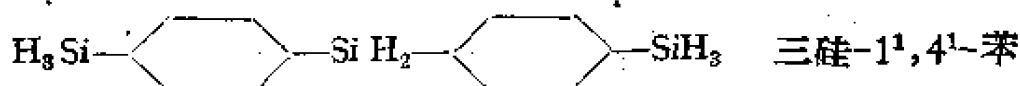
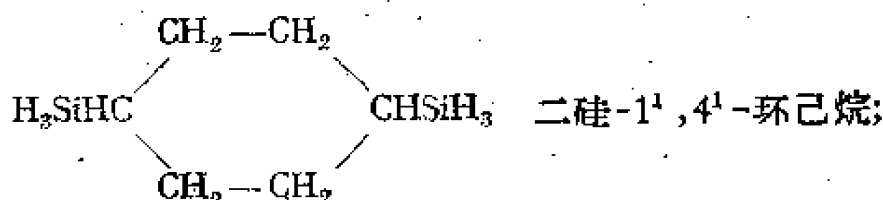
由此，为表示主鏈上取代基的位置，将全鏈原子无例外地进行編号。不含硅原子的末端基团，也作为取代基。对于有机化合物也用同样的原則将主鏈編号。下面系按照B·H·杜尔果夫方法进行的命名：



$\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SiH}_3$  二硅丙烷;

$\text{H}_3\text{SiCH}=\text{CHSiH}_2\text{CH}=\text{CHSiH}_3$  三硅乙烯;

$\text{H}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiH}_3$  二硅乙炔;



4)  $\text{H}_3\text{Si}[\text{XSiH}_2]_n\text{XSiH}_3$  类型的化合物 (其中 X 为 S, Se, Te, NH, PH, AsH, BH 等) 相应地被称为: 硅硫烷、硅硒烷、硅碲烷、硅亚胺、硅磷、硅砷、硅硼烷等。

例如:

$\text{H}_3\text{SiPHSiH}_3$  二硅磷;

$\text{H}_3\text{SiAsHSiH}_2\text{AsHSiH}_3$  三硅砷。

5) 对于  $\text{H}_3\text{Si}(\text{SiH}_2)_{n-1}[\text{X}_m(\text{SiH}_2)_n]_{k-2}\text{X}_m(\text{SiH}_2)_{n-1}\text{SiH}_3$  系列的化合物, 指出其中交替基团的数目和这些基团中硅原子的数目 ( $n$ ), 后者用相应的拉丁文词冠 би- (二)、тер- (三)、квар- (四) 等, 同时也指出同多原子的数目 ( $m$ )。

例如:

$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{O}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{O}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$  三貳硅氧烷;

$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2(\text{NH}-\text{NH}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2)_3\text{NH}-\text{NH}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$  五叁硅二亞胺

6) 在主鏈中含有各种原子或原子团的杂鏈化合物中 (当这些原子或原子团被置換时, 化合物就成为均鏈的), 引用下列詞冠: 氧 окса (对 O)、亞胺 аза (对 NH)、硫 тиа (对 S)、硅 сила (对  $\text{SiH}_2$ )、硼 бора (对 BH)、亞甲基 метано (对  $\text{CH}_2$ )、亞乙基 этано (对  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )、苯撑基 фено (对  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) 等。

例如:



