

无机化学丛书 第三卷

碳 硅 锗分族

郝润蓉

方锡义

钮少冲



科学出版社

061
1220

427743

《无机化学丛书》

第三卷

碳
硅
锗分族

郝润蓉

方锡义

钮少冲



科学出版社

1998



00427743

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副主编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

顾学民 赵世雄

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科.无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物.本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段.这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的.这些科技部门要求人们利用无机化学的理论去探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物生产的工艺流程.与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程.

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱.解放后我国无机化学虽然有了很大发展,但仍比较落后.为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书.为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作.经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲,确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版.全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论.

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和工程技术人员参阅.编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改.

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第三卷 前言

我们在日常教学与科研工作中，常需阅读各类化学图书。一部好书如同一位良师益友，它不仅提供有用的专业知识，并且往往给人以启迪，使读者获益匪浅。我们也希望这套丛书的出版，能为我国化学教学与研究工作作出有益贡献。

我们负责编写的《无机化学丛书》第三卷分为“碳”，“硅”和“锗分族”三个专题，包括了周期表IVA族五个元素。这三个专题的撰写按专题顺序分别由郝润蓉（北京大学化学系）、方锡义（北京大学技术物理系）和钮少冲（辽宁大学化学系）完成。全卷由方锡义负责。卷内各专题的处理次序一般从介绍有关元素的性质开始，然后分类讨论它们的化合物。第9专题“碳”分为四章，第一章是碳元素，其余三章介绍碳的各类无机化合物。有机金属化合物是一大类含碳化合物，但鉴于这类化合物在近代化学中的重要地位，这套丛书已另设专题讨论（见《无机化学丛书》第15卷第37专题），故有关有机金属化合物的内容已从本卷略去。第10专题“硅”分成五章，其中第五章集中介绍各类有机硅化合物（包括硅酮聚合物）。第11专题“锗分族”包括锗、锡和铅三个元素分论，每一元素各成一章。

我们应邀参加《无机化学丛书》第三卷的编写，殊感荣幸，但一接触实际工作，遇到的困难不少。主要问题是手头资料不足，时间又仓促，加之我们自己学识水平有限，故本卷在选材、编排以及论述等各方面均难免有不妥甚至错误之处。我们诚恳希望读者赐教和指正。

本卷各专题初稿完成之后，“碳”稿承厦门大学化学系顾学民教授，“硅”稿承南京大学化学系甘兰若教授，“锗分族”稿承北京工业学院化学系曹庭礼教授分别审阅。三位审稿人的共同特点是热

情、认真、负责。他(她)们在百忙之中抽出时间逐字逐句细心审阅初稿,并提出极有价值的审稿意见,使作者得到极大帮助。此外,在本卷编写过程中,我们还曾多次受到北京大学化学系华彤文教授、北京大学技术物理系刘元方教授以及辽宁大学化学系吕云阳教授等的关心和指导,我们谨此一并致以诚挚的谢意。

科学出版社的同志们在《无机化学丛书》的编辑与组稿过程中不辞劳苦,精心工作,为《丛书》的顺利出版作出巨大努力。他们对我国科技出版事业的这种献身精神,我们深感钦佩。

《无机化学丛书》第三卷

全体作者

1985年6月于北京

《无机化学丛书》 总目

- | | | | | |
|------|-------------|-------------|---------|------|
| 第一卷 | 1. 稀有气体 | 2. 氢 | 3. 碱金属 | |
| 第二卷 | 4. 铍 | 5. 碱土金属 | 6. 硼 | 7. 铝 |
| | 8. 镓分族 | | | |
| 第三卷 | 9. 碳 | 10. 硅 | 11. 锗分族 | |
| 第四卷 | 12. 氮 | 13. 磷 | 14. 砷分族 | |
| 第五卷 | 15. 氧 | 16. 硫 | 17. 硒分族 | |
| 第六卷 | 18. 卤素 | 19. 铜分族 | 20. 锌分族 | |
| 第七卷 | 21. 钪 | 22. 稀土元素 | | |
| 第八卷 | 23. 钛分族 | 24. 钒分族 | 25. 铬分族 | |
| 第九卷 | 26. 锰分族 | 27. 铁系 | 28. 钴系 | |
| 第十卷 | 29. 铜系 | 30. 铜系后元素 | | |
| 第十一卷 | 31. 无机结构化学 | | | |
| 第十二卷 | 32. 配位化学 | | | |
| 第十三卷 | 33. 无机物热力学 | 34. 无机物动力学 | | |
| 第十四卷 | 35. 无机物相平衡 | | | |
| 第十五卷 | 36. 非整比化合物 | 37. 有机金属化合物 | | |
| | 38. 生物无机化学 | | | |
| 第十六卷 | 39. 放射化学 | | | |
| 第十七卷 | 40. 稳定同位素化学 | | | |
| 第十八卷 | 41. 地球化学 | | | |

目 录

9. 碳

9.1 元素碳	3
1.1 概述	3
1.1.1 碳的存在形式	3
1.1.2 碳的同位素	5
1.1.3 碳的成键型式	7
1.1.4 碳的化学性质	9
1.1.5 碳的分析	10
1.2 石墨	11
1.2.1 石墨的生产和应用	11
1.2.2 石墨的结构	12
1.2.3 石墨的物理性质	14
1.3 金刚石	16
1.3.1 金刚石的结构和性质	16
1.3.2 金刚石的人工合成	18
1.4 无定形碳及其它形式的碳	21
1.4.1 煤	22
1.4.2 焦炭	22
1.4.3 木炭和活性炭	23
1.4.4 炭黑	23
1.4.5 碳纤维	24
1.4.6 玻璃态碳	24
参考文献	26
9.2 碳化物与石墨化合物	27
2.1 离子碳化物	27
2.1.1 含有 C^{4-} 离子的碳化物	28

• • •

2.1.2	含有 C_2^{2-} 离子的碳化物	29
2.1.3	镧系和铜系碳化物	31
2.2	间隙碳化物	33
2.2.1	IV—VI 族 (Cr 除外) 过渡金属碳化物	33
2.2.2	Cr 及 VII, VIII 族过渡金属碳化物	34
2.3	共价碳化物	36
2.4	石墨化合物	40
2.4.1	石墨共价化合物	40
2.4.2	石墨金属夹层化合物	44
2.4.3	其他石墨夹层化合物	48
	参考文献	51
9.3	碳的氧化物和碳酸盐	52
3.1	一氧化碳	52
3.1.1	一氧化碳的制备	52
3.1.2	一氧化碳的结构和性质	52
3.1.3	羰基配合物	55
3.2	二氧化碳和碳酸	59
3.2.1	二氧化碳的制备	59
3.2.2	二氧化碳的结构和性质	59
3.2.3	二氧化碳和碳酸	62
3.3	一氧化碳和二氧化碳的平衡	64
3.4	碳的其它氧化物	66
3.5	碳酸盐和碳酸氢盐	68
3.5.1	概述	68
3.5.2	碳酸钙	71
3.5.3	碳酸钠和碳酸氢钠	74
3.5.4	碳酸氢铵	75
	参考文献	75
9.4	碳的其它化合物	77
4.1	碳卤化合物	77
4.1.1	四卤化碳	77

4.1.2 碳的含氧卤化物	80
4.2 碳氮化合物	81
4.2.1 氰	81
4.2.2 氰化氢	83
4.2.3 氰化物	85
4.2.4 氰的卤化物	90
4.2.5 氨基氰及氰氨化钙	92

1.7 生物圈中的硅	134
1.7.1 自然界的硅循环	134
1.7.2 硅在生物体中的分布及其生物效应	136
1.8 硅的生产和应用	139
1.8.1 硅铁的应用和生产	140
1.8.2 化学工业用硅	141
1.8.3 超纯硅材料的应用与生产	141
1.9 硅的分析化学	144
1.9.1 硅元素定性分析	144
1.9.2 硅的定量分析	145
参考文献	147
10.2 硅的化合物 (一)	149
2.1 氢化物	149
2.1.1 一氢化硅与二氢化硅	149
2.1.2 “不饱和”氢化物	150
2.1.3 聚硅烯 $(\text{SiH}_2)_n$	151
2.1.4 硅烷 $(\text{Si}_n\text{H}_{2n+4})$	151
2.1.5 氟化物	160
2.2 卤化物	161
2.2.1 氟化物	161
2.2.2 氯化物	166
2.2.3 溴化物	169
2.2.4 碘化物	170
2.2.5 高级卤化物 $(\text{Si}_n\text{X}_{2n+2})$	171
2.2.6 三元四卤化物 $(\text{SiX}_n\text{X}'_{4-n})$	175
2.2.7 假卤化物	176
2.3 卤代硅烷 $(\text{SiH}_n\text{X}_{4-n})$	178
2.3.1 制备和性质	178
2.3.2 对烯烃和炔烃的加成反应	181
2.4 第 V、VI 族硅烷衍生物	185
参考文献	189
10.3 硅的化合物 (二)	192

3.1	一氧化硅 (SiO)	192
3.2	二氧化硅 (SiO_2)	195
3.2.1	天然二氧化硅的形态分类	196
3.2.2	二氧化硅的物理性质	200
3.2.3	二氧化硅的化学性质	203
3.2.4	二氧化硅与其它氧化物的反应	204
3.3	硅酸盐	212
3.3.1	硅酸盐分类	212
3.3.2	含独立阴离子团的硅酸盐	215
3.3.3	含阴离子长链的硅酸盐	216
3.3.4	含层状结构的硅酸盐	217
3.3.5	含三维聚阴离子的硅酸盐	218
3.4	硅酸及有关化合物	221
3.4.1	单分子型硅酸	221
3.4.2	聚分子硅酸	223
3.4.3	胶态二氧化硅	225
3.4.4	硅胶	226
3.5	硅酸的有机酯	227
3.5.1	正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$	227
3.5.2	其它正硅酸酯	229
3.5.3	高级硅酸的酯类	232
3.5.4	硅酸酯的其它反应	233
	参考文献	234
10.4	硅的化合物(三)	236
4.1	硅的金属化合物和硅合金	236
4.1.1	IA 金属的硅化物	236
4.1.2	IIA 金属的硅化物	237
4.1.3	IIIA 金属的硅化物	238
4.1.4	硅与 IVA 族元素	239
4.1.5	过渡金属的硅化物	239
4.1.6	铜系及铜系金属的硅化物	244
4.2	碳化硅	245

4.2.1	碳化硅的制备	245
4.2.2	物理性质	246
4.2.3	化学性质	247
4.2.4	碳化硅的应用	248
4.3	含 Si—N 键的化合物	250
4.3.1	氮化硅 (Si_3N_4)	250
4.3.2	其它含 Si—N 键化合物	253
4.4	硅与硫族元素的化合物	256
4.4.1	硅的硫化物	256
4.4.2	硅的硒化物与碲化物	259
4.5	四乙酸硅及其它有关化合物	260
4.6	硅 (IV) 的配合物	262
4.6.1	氟硅酸与氟硅酸盐	262
4.6.2	硅钼酸和其它含硅杂多酸及其盐类	263
4.6.3	卤代硅烷与胺的加合物	264
4.6.4	硅的螯合物	266
	参考文献	267
10.5	有机硅化合物	269
5.1	Si—C 键的性质	270
5.1.1	Si—C 键键长	270
5.1.2	Si—C 键键能与反应性质	272
5.2	有机硅卤化物	274
5.2.1	制备方法	274
5.2.2	烷基及芳基氯代硅烷的性质和反应	278
5.2.3	其它有机卤代硅烷	284
5.2.4	其它类型的有机硅中间体	288
5.3	其它有机硅化合物	289
5.3.1	有机硅酸酯	289
5.3.2	有机硅醇	291
5.3.3	有机硅氧烷(纯化合物)	291
5.3.4	有机硅胺及有机硅氨烷	298
5.3.5	有机硅的硫化物与有机硅硫醇	302

5.4 硅酮聚合物	304
5.4.1 硅(酮)油	306
5.4.2 硅(酮)橡胶	308
5.4.3 硅(酮)树脂	310
5.4.4 界面膜	312
5.4.5 硅酮分析化学	314
参考文献	321

11. 锆 分 族

11.1 锆	325
1.1 元素锆	325
1.1.1 锆的发现史	325
1.1.2 锆的存在和分布	326
1.1.3 锆的生产	327
1.1.4 锆的应用	329
1.1.5 锆的同位素	332
1.1.6 锆的物理性质	333
1.1.7 锆的化学性质	333
1.1.8 锆合金	337
1.1.9 锆在生物体中的作用	338
1.1.10 锆的分析化学	338
1.2 锆 (I), 锆 (III) 化合物	342
1.2.1 锆 (I) 化合物	342
1.2.2 锆 (III) 化合物	344
1.3 锆 (II) 化合物	344
1.3.1 二氢化锆[聚锆烯, $(\text{GeH}_2)_x$]	344
1.3.2 二卤化锆	345
1.3.3 一氧化锆, 氢氧化亚锆	347
1.3.4 锆 (II) 的硫族化合物	348
1.3.5 锆 (II) 的氮族化合物	350
1.4 锆 (IV) 化合物	350

1.4.1	锗烷	350
1.4.2	四卤化锗, 卤代锗烷	353
1.4.3	二氧化锗和锗酸盐	360
1.4.4	锗(IV)的硫族化合物	363
1.4.5	氮化锗(IV)和二亚胺锗	365
1.4.6	含氧酸的锗(IV)盐	366
1.4.7	锗-水体系的电势-pH图	367
1.5	锗的配位化合物	371
1.5.1	卤合锗(II)酸盐	371
1.5.2	卤合锗(IV)酸及其盐	372
1.5.3	硫代锗(IV)酸及其盐	373
1.5.4	锗钼酸和锗钨酸	374
1.6	有机锗化合物	374
1.6.1	有机锗化合物的制备方法	374
1.6.2	四烷基, 四芳基锗	376
1.6.3	有机锗氢化物	376
1.6.4	有机锗卤化物	376
1.6.5	有机锗氧化物(氢氧化物)	377
	参考文献	377
11.2	锡	380
2.1	元素锡	380
2.1.1	锡的发现史	380
2.1.2	锡的存在和分布	380
2.1.3	锡的生产	381
2.1.4	锡的应用	384
2.1.5	锡的同位素	384
2.1.6	锡的物理性质	384
2.1.7	锡的核磁共振性质	385
2.1.8	锡的 Mössbauer 谱	389
2.1.9	锡的化学性质	390
2.1.10	锡合金	392
2.1.11	锡在生物体内的作用	392

2.1.12	锡的分析化学	393
2.2	锡(II)化合物	396
2.2.1	二卤化锡	396
2.2.2	一氧化锡,氢氧化亚锡和亚锡酸盐	403
2.2.3	锡(II)的硫族化合物	407
2.2.4	含氧酸的锡(II)盐	410
2.3	锡(IV)化合物	412
2.3.1	锡的氢化物	413
2.3.2	四卤化锡和卤氧化锡	414
2.3.3	假卤化锡	422
2.3.4	二氧化锡	422
2.3.5	锡酸盐	426
2.3.6	过锡酸及其盐	427
2.3.7	锡(IV)的硫族化合物	427
2.3.8	含氧酸的锡(IV)盐	430
2.3.9	锡-水体系的电势-pH图	432
2.4	锡的配位化合物	436
2.4.1	锡(II)的配位化合物	436
2.4.2	锡(IV)的配位化合物	439
2.5	有机锡化合物	442
2.5.1	四烷基,四芳基锡	443
2.5.2	有机锡氢化物	445
2.5.3	有机锡卤化物	446
2.5.4	有机锡氧化物	448
2.5.5	其它有机锡化合物	449
	参考文献	449
11.3	铅	451
3.1	元素铅	451
3.1.1	铅的发现史	451
3.1.2	铅的存在和分布	451
3.1.3	铅的生产	452
3.1.4	铅的应用	457
3.1.5	铅的同位素	457

3.1.6	铅的物理性质	457
3.1.7	铅的核磁共振性质	458
3.1.8	铅的化学性质	459
3.1.9	铅合金	461
3.1.10	铅在生物体内的作用	462
3.1.11	铅的分析化学	462
3.2	铅(II)化合物	465
3.2.1	二卤化铅	465
3.2.2	假卤化铅(II)	474
3.2.3	卤氧化铅(II)	476
3.2.4	一氧化铅和铅(II)酸盐	477
3.2.5	铅(II)的硫族化合物	482
3.2.6	铅(II)的氮族化合物	487
3.2.7	含氧酸的铅(II)盐	487
3.3	铅(IV)化合物	502
3.3.1	铅(IV)的氢化物	502
3.3.2	四卤化铅	503
3.3.3	铅(IV)的氧化物与铅(IV)酸盐	504
3.3.4	含氧酸的铅(IV)盐	512
3.3.5	铅-水体系的电势-pH图	514
3.4	铅的配位化合物	517
3.4.1	铅(II)的配位化合物	517
3.4.2	铅(IV)的配位化合物	522
3.5	有机铅化合物	523
3.5.1	四烷基, 四芳基铅	523
3.5.2	有机铅氢化物	524
3.5.3	有机铅卤化物	525
3.5.4	有机铅氧化物和羟化物	526
3.5.5	其它有机铅化合物	527
	参考文献	530
	化学式索引	532
	内容索引	541

9. 碳

9.1 元素 碳

1.1 概 述

1.1.1 碳的存在形式

碳是最早被发现和利用的元素之一。人类从一开始用火,就跟碳打交道了。在北京周口店猿人居住的洞穴所留下的灰土中就有用火的遗迹;这些灰土经过化学分析,证明有烧火残存的单质碳存在*。在我国,用煤为燃料并用来冶炼金属,已有悠久的历史,在世界上也是最早的国家之一。碳的英文名称 carbon 来自木炭的拉丁文 carbo。已知碳是组成化合物品种最多的元素,含碳化合物的总数约二百多万种**。碳占地壳重量组成的 0.018%,在地壳中的丰度居元素的第 16 位^[1]。在太阳、彗星、其它星球以及地表大气中也含有很多碳。碳以单质及化合物形式广泛地存在于自然界。

以单质形式存在的碳的同素异形体有:金刚石、石墨和无定形碳,它们将在后面专节叙述。最近二十年,还发现单质碳的其它两种晶体^[1,2]。1968 年发现“白”碳(英文名称 chaoite)。制备方法是将石墨在低压下热解,在约 2300 K 时,让它在自由蒸发的条件下升华,此时有很小的透明晶体产生,附在石墨底面的边缘上。这种晶体属六方晶系,晶胞参数为 $a = 894.5 \text{ pm}$, $c = 1407.1 \text{ pm}$, 晶体密度 3.43 g/cm^3 , 是一种透明的具有双折射性质的物质。1972 年得到碳的另一种晶体,它是在约 2500K 氩气氛中(氩气

* 北京猿人距今约五十万年。另外在云南元谋发现了一处原始人类的遗址,经测定距今有一百七十万年之久。在这个遗址中也有很多燃烧过的炭屑灰烬,说明元谋人当时已使用火了。

** 指由合成或分离方法获得,并已确定其结构和性质的化合物。

压力可以从低到高达 1atm), 长时间将石墨加热得到的, 它也属六方晶系, 晶胞参数 $a = 533 \text{ pm}$, $c = 1224 \text{ pm}$, 晶体密度大于 2.9 g/cm^3 . 上述两种晶体的结构尚未测定, 但估计晶体中均包含有一 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ 的结构单位. 这两种晶体均比石墨更不易氧化和还原, 性质更接近金刚石. 木炭和煤都是无定形碳, 其中煤是自然界里单质碳中数量最多的一种.

以化合物形式存在的碳化合物种类是极其繁多的. 在地壳中主要是碳酸钙, 例如石灰石、大理石、白云石 $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$ 等; 其它重要的碳酸盐矿还有菱锌矿 (ZnCO_3), 菱铁矿 (FeCO_3), 菱锰矿 (MnCO_3) 和菱镁矿 (MgCO_3) 等. 组成植物机体的各种有机物都是含碳的化合物; 被埋在地下的动植物经高温高压等一系列复杂化学变化形成石油和煤. 在大气中, 碳主要以 CO_2 存在. 按体积计, CO_2 占地球大气的 0.03%; 按重量计占地球大气的 0.046%. 由于工业的发展, 使得石油和煤等大量燃烧, CO_2 在大气层中的含量有所增长, 但植物生长时光合作用又消耗 CO_2 , 所以自然界中 CO_2 基本保持平衡. CO_2 在自然界的循环可归纳于图 9.1 中.

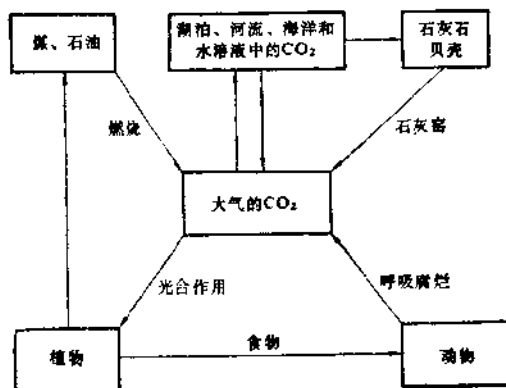


图 9.1 自然界二氧化碳的循环^[3]

地壳中碳的总量约为 2×10^{16} 吨, 其中矿物燃料约占自然界

总碳量的 0.05% (1×10^{13} 吨), 大气中(主要以 CO_2 形式存在)只占 0.003% (6.7×10^{11} 吨), 有机物中约占 0.013% (2.5×10^{11} 吨)^[1,4]。

1.1.2 碳的同位素

碳的同位素主要是稳定同位素 ^{12}C , ^{13}C 及具有放射性的 ^{14}C , ^{11}C , ^{10}C , ^{15}C 和 ^{16}C 等放射性同位素也已制得。有关碳的同位素列于表 9.1 中。

表 9.1 碳的同位素表^[1]

同位素	质量	天然丰度, %	半衰期	衰变类型及粒子能量, MeV	
^{10}C	10.016810				
^{11}C	11.011432		20.34 min	β^+ EC(K)	0.97 0.19%
^{12}C	12.000000	98.89			
^{13}C	13.003345	1.11			
^{14}C	14.003242		5730a	β^-	0.156(100%)
^{15}C	15.010600		2.46 s	β^-	9.82(32%) 4.51(68%)
^{16}C	16.014700		0.74 s	$[\beta^-]$	
^{17}C				$[\beta^-]$	
^{18}C				$[\beta^-]$ [π]	

自然界存在的碳, 约含 98.892% 的 ^{12}C , 1.108% 的 ^{13}C 和极少量的放射性同位素 ^{14}C 。完全分离 ^{12}C 和 ^{13}C 是困难的, 但可通过下面两个反应得到 ^{13}C 的浓缩物。在 273 K 时, 以下反应的平衡常数为 1.098,



在 298 K 时,以下反应的平衡常数为 1.012,



后一反应曾用于生产,按原子百分数计算最多能得到 65% 的 ^{13}C , 但 HCN 甚毒,加之它有聚合作用又使反应复杂化,故不常用。在 70K 时 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 的蒸气压比是 1.01, 所以可用蒸馏 CO 来分离 ^{13}C 。藻类优先吸收 $^{12}\text{CO}_2$, 因此也可用以富集 $^{13}\text{CO}_2$ 。

^{13}C 虽无放射性,但可用质谱法分析它的行踪,以了解碳的活动状态。所以在 ^{14}C 发现以前, ^{13}C 在化学动力学中作示踪原子用。用它还可以示踪农田肥料与农药等的使用情况。在医学上 ^{13}C 可用来检查一些疾病。虽然由于 ^{14}C 的放化检查方便,目前常以 ^{14}C 代替 ^{13}C , 但 ^{13}C 仍有它的优点:一方面可以制得含 ^{13}C 占 60% (按原子百分计) 的样品,另一方面根据 ^{13}C 的核自旋性质 ($I = 1/2$) 可以同时用核磁共振谱和质谱对含 ^{13}C 的化合物进行研究。

同位素 ^{12}C 是现在原子量测量的基准。1961 年以前存在两种独立的原子量标度,物理标度以 $^{16}\text{O} = 16.0000$ 为基准,而化学标度则以自然界存在的原子 $\text{O} = 16.0000$ 为基准。自然界的氧由质量为 16、17 和 18 的同位素组成,所以化学标度高于物理标度,其比值 γ 为 1.000273。由于氧的同位素丰度随来源不同而异, γ 不是一个定值,可由 1.000268 变到 1.000278。1961 年国际理论化学和应用化学联合会 (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) 确定了统一的原子量标度,改用 ^{12}C 为基准,即规定 ^{12}C 的原子量为 12.000000。这一变动的实际效果是将以前的化学原子量基准减去 43ppm。虽然这一改变在目前原子量测量的精度范围以内是很小的,但有些很精确的物理化学数据要求考虑进去。

碳的放射性同位素 ^{14}C 的半衰期为 5730 年,是碳的最稳定、最重要的放射性同位素。 ^{14}C 可用中子轰击 ^{14}N 制得



在高层大气中,由于宇宙线产生的中子轰击 ^{14}N 可使它转变为 ^{14}C ,

后者在大气层中和 O_2 结合成 $^{14}CO_2$ 。宇宙线的强度稳定不变时， $^{14}CO_2$ 的浓度也不会改变。在大气中 ^{14}C 的含量大约是 C 总量的 $1.2 \times 10^{-10}\%$ 。在地球上活着的生物体内，由于新陈代谢作用， ^{14}C 的含量保持不变，但当生物死后，失去新陈代谢作用， ^{14}C 就不能再通过碳的循环进行置换而进入生物体，留在生物体内的 ^{14}C 只能按其“半衰期”减少。利用 ^{14}C 的残留量可判断数万年内古生物体的年龄，这个方法叫做“碳测定年代法”。在考古学上用得较多，常用于测定三万五千年内生物体年龄。W. F. Libby 奠定这个方法的基础，他因此在 1960 年获得诺贝尔化学奖。

1.1.3 碳的成键型式

碳原子的核外电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，电离能为： $I_1 = 1087 \text{ kJ/mol}$ ， $I_2 = 2352 \text{ kJ/mol}$ ， $I_3 = 4621 \text{ kJ/mol}$ ， $I_4 = 6221 \text{ kJ/mol}$ 。碳主要以共价键方式和其它原子结合成化合物。每个碳原子可以按 sp 杂化（直线形）、 sp^2 杂化（平面三角形）和 sp^3 杂化（四面体形）等方式成键。碳原子本身可以不限定数目地按链型、环型、平面型和骨架型互相连接形成各种各样的化合物。

碳的电负性为 2.5—3.2，不同的成键方式电负性的数值不同。四面体形（ sp^3 杂化轨道）成键的原子其电负性为 2.5 左右，平面三角形（ sp^2 杂化轨道）成键的原子为 2.7 左右，直线形（ sp 杂化轨道）成键的原子为 3.2 左右。

碳原子和其它原子成键的性质与碳原子的杂化轨道形式有关。例如， $C-H$ 键的键长、力常数和解离能随着碳原子的杂化形式不同而不同，如表 9.2 所示。

在碳的化合物中，碳可以按共价单键方式成键，也可以按双键、三键或其它变异的键型成键*。

* 1983 年美国和西德化学家证实：碳能够稳定地和五、六个锂原子结合，形成 Li_5C (D_{3h} 点群)、 Li_6C (O_h 点群) 等分子。这些分子中的键型，需要进一步进行探讨。参看：P. von R. Schleyer and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5930 (1983)。

表 9.2 碳原子的杂化形式对 C—H 键性质的影响^[1]

分子	杂化轨道	C—H 键键长, pm	力常数, N/m	C—H 键解离能, kJ/mol
CH ₄	sp ³	109.0	538.7	431
C ₂ H ₆	sp ³	106.9	512.6	444
C ₂ H ₂	sp	106.0	639.7	506
CH 基	p	112.0	449.0	335

碳原子的共价单键半径为 77.2pm, 共价双键和共价叁键的半径分别为 66.7pm 和 60.3pm。碳离子半径如表 9.3 所示。

表 9.3 碳离子的离子半径^[1]

碳离子	离子半径, pm
C ⁺	28
C ²⁺	22
C ³⁺	17
C ⁴⁺	15
C ⁻	137
C ⁴⁻	260

表 9.4 低碳分子的生成热 ΔH_f° 及键能^[1]

低碳分子	$\Delta H_f^\circ(0K)$, kJ/mol	平均 C—C 键能, kJ/mol
C ₁	709.52	—
C ₂	828.4	590.8
C ₃	787.0	671.1
C ₄	1006	610.9
C ₅	1005	635.6
C ₆	≥1172	≤619
C ₇	≥1130	≤635

碳除与其它元素生成化合物外, 本身也能结合成小分子。例如将石墨升华气化, 发现有 C₁, C₂, C₃, C₄ 等分子, 其中 C₃ 的数量较多。石墨升华成单原子气体的升华热为 715.0 kJ/mol, 成为 C₂ 和 C₃ 的升华热分别为 879 kJ/mol 和 795 kJ/mol。通过这些数据,

可以求得 C_2 和 C_3 的 $D(C-C)$ 分别为 544 kJ/mol 和 669 kJ/mol, 与双键键能比较接近, 表明 C_2 和 C_3 中的化学键具有双键特性。有关各种低碳分子的生成热 (ΔH_f°) 和键能数据列于表 9.4 中。

从表中可以看出由奇数碳原子组成的分子, 其平均键能比偶数碳原子的大, 说明奇数碳原子更稳定。

理想的单原子气体碳的热容、熵和生成焓的数据如表 9.5 所示。表中生成焓的数据以石墨的生成焓作为 0.000 计算。

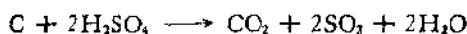
表 9.5 理想的单原子碳的热容、熵和生成焓的数据^[3]

T, K	$C_p^\circ, J/mol$	$S^\circ, J/(mol \cdot K)$	$\Delta H_f^\circ, kJ/mol$
0	0.000	0.00	709.506
100	21.276	135.07	711.832
200	20.907	149.65	713.610
298	20.840	157.99	714.987
300	20.840	158.12	715.008
500	20.807	168.75	716.807
1000	20.790	183.17	717.774
2000	20.958	197.61	715.100
3000	21.623	206.22	711.380
4000	22.263	212.54	707.719
5000	22.878	217.59	704.004
6000	23.184	221.79	699.866

1.1.4 碳的化学性质

碳能与多种其它元素形成很强的化学键。因此可以预期它具有很活泼的性质, 但是在室温下, 碳的这种活泼性质被它具有很高的升华热抵消了, 相对来说比较不活泼。但是在高温下, 特别是气相时, 碳具有高度的活泼性, 所以高温时它能与许多金属生成碳化物。

由于 $C=O$ 键的键能很高, 为 803 kJ/mol, 所以固体碳能和一些氧化剂作用生成 CO_2 。例如碳能和热的浓硝酸或浓硫酸按下式反应



当然,实际的反应过程要比上式复杂得多,碳与硫酸作用的产物除上式所示外,还可分离出苯六羧酸、苯五羧酸等氧化产物。

碳和氧分子反应,可形成 CO 和 CO_2 , 这两种反应在理论和实际上都有十分重大的意义,将在后面讨论。

将碳转变为碳的气态化合物已进行大量的研究工作,例如



这是产生气体燃料及工业生产一氧化碳的反应。红热的碳和水蒸气作用,发生下一反应



这是工业上获得氢气的主要方法之一,在合成氨等工业中极为重要。

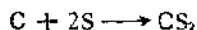
碳与氢气作用,可生成 CH_4 、 C_2H_6 等碳氢化合物,例如



这种碳和氢形成碳氢化合物的反应是煤液化和气化的重要基础。

上述关于碳的四个方面的反应,在工业上都比较常用,且极为重要。对这些反应已进行大量的研究。表 9.6 列出上述四个反应在不同温度下的平衡常数。

热的焦炭可与硫蒸气反应,生成 CS_2



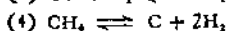
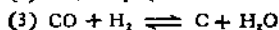
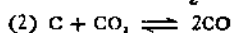
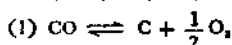
1.1.5 碳的分析

在有机化学中,碳的微量分析通常是在高温下使有机物质在氧的气流中燃烧,并将生成的气体通过一个适当的催化剂以确保氧化完全。该催化剂可以是氧化铜(II)或铂,也可以是氧化铜(II)和铂石棉的混合物。将完全燃烧的气体在除去 N 、 P 、 S 、卤素等干扰元素的单质和化合物后,再通过无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 脱水干燥,最后用碱石灰或苏打石棉吸收 CO_2 。 CO_2 也可以用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 吸

表 9.6 碳的几种反应的平衡常数(K_p)^{*137}

温度, K	log K_p			
	(1)	(2)	(3)	(4)
300	-23.93	-20.81	+15.86	-8.82
400	-19.13	-13.28	+10.11	-5.49
600	-14.34	-5.72	+4.29	-2.00
800	-11.93	-1.97	+1.36	-0.15
1100	-9.94	+1.08	-1.06	+1.43
1400	-8.79	+2.80	-2.44	+2.36

* 表中 (1)、(2)、(3)、(4) 分别代表下列不同的反应:



收为 BaCO_3 称重测得。虽然后一方法常规使用并不方便,但能提高分析灵敏度,这个方法可以分析 5mg 左右的样品。

钢或合金中的碳可以在上述方法的基础上作些改进进行测定。金属或合金在氧气中在 1300—1400 K 燃烧,使其中的碳氧化为 CO_2 ,再按以上方法进行分析。对于难熔合金需要用碳硅棒电炉加热到约 1700K。

在炼钢中,要求快速、准确地连续分析钢的含碳量,可以根据熔融物的氧电位与含碳量的关系进行测定。

1.2 石 墨

1.2.1 石墨的生产和应用

石墨的英文名 graphite 来自希腊文 graphin,意思是“写”。虽然人们早就使用石墨,但直到 1779 年 Scheele 将它氧化成 CO_2 后,才证明它就是碳。天然石墨分布很广,主要产地有苏联、朝鲜、墨西哥、奥地利以及我国的山东、湖南、黑龙江、内蒙古等地。1975 年全世界的产量约为 440,000 吨^[13]。

天然石墨经浮选除去较大量的杂质,再用 HF 和 HCl 交替回流处理,最后,在真空中加热到 1770 K 或氯气流中加热到 3270 K 提纯,即可获得纯度较高的石墨。

虽然天然石墨矿的开采量很大,但世界各国仍使用大量的合成石墨,例如,1960 年,全世界人工合成的石墨达 1,230,000 吨。

合成石墨的方法随用途及原料而定,但几乎都是由煤和石油产品作为起始原料,并用热解过程进行生产。

纯石墨通常用 Acheson 流程生产,起始原料是石油焦。先将石油焦在 1670K 下焙烧除去大量杂质,同时改善晶体结构,然后将它和煤沥青粘结剂在 440K 混合,烧结之前在 1070 K 到 1270K 下挤压成所需的形状,并使粘结稳定。再注入沥青,以达到所需的密度,最后在 2870—3270 K 温度下,在真空(或惰性气氛)电炉中加热进行石墨化。

石墨化后所得的产品在密度、孔隙度等方面都有很大差异,但对一般使用没有多大关系。产品最后还得根据其用途进行处理和提纯。

简单有机物的热解可得结构有序化较高的石墨,其结构的完整程度依赖于沉积温度。用此方法生产电阻碳膜,需要很小心地对热解进行控制。

1.2.2 石墨的结构

石墨为层型结构,层中每个 C 原子以 sp^2 杂化轨道与三个相邻的碳原子形成三个等距离的 σ 键,由此形成 C 原子的无限平面层。而各个碳原子垂直于该平面的 P_z 轨道,彼此相互重叠形成离域 π 键,使层中 C 原子间距离变为 141.5 pm,较 C—C 单键短,其键级相当于 $1\frac{1}{3}$ 。石墨中 C 原子层的结构如图 9.2 所示,石墨晶体就是由这种结构堆积而成的。

C 原子层的堆积方式主要有两种:一种是以 A B A B...的顺序重复,这种石墨具有六方晶系的对称性,称为六方石墨,又称 α -

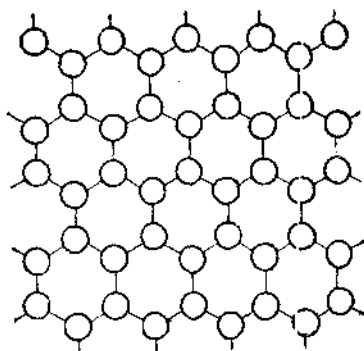


图 9.2 石墨中C原子层的结构

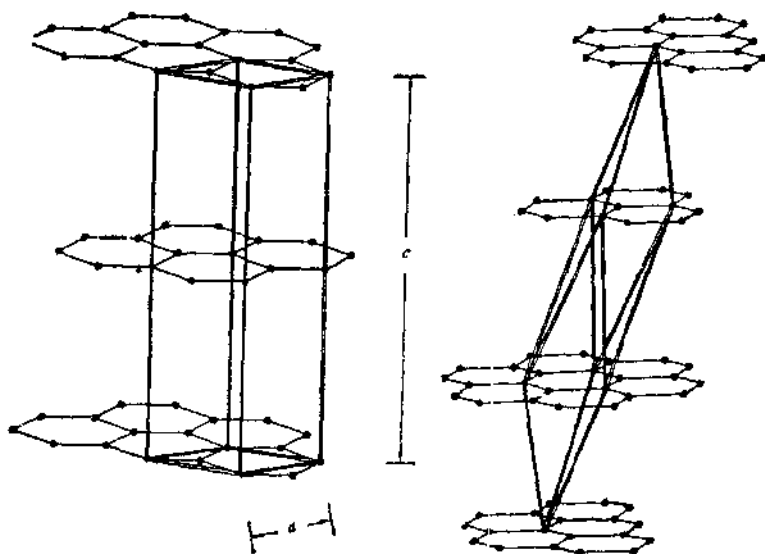


图 9.3 六方石墨(α -石墨)的结构 图 9.4 三方石墨(β -石墨)的结构

石墨,其结构示于图 9.3 中。六方石墨空间群为 $D_{6h}^{19} - P6_3/mmc$, 晶胞参数为: $a = 245.6\text{pm}$, $c = 669.6\text{pm}$ 。

石墨另一种结构是以 ABCABC.....的顺序重复堆积,这种石墨具有三方晶系的对称性,称为三方石墨,又称 β -石墨,其结构如图 9.4 所示。三方石墨的空间群为 $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ 。三方晶胞参数为

$a = 363.5\text{pm}$, $\alpha = 39^\circ 30'$, 若选六方晶胞, 晶胞参数为 $a_H = 245.6\text{pm}$, $c_H = 1004.4\text{pm}$. 两种石墨的物理性质相似, 只是在晶体中层形分子的堆积方式有所不同.

六方石墨和三方石墨中层间距离均为 335pm , 层间的作用力是较弱的 van der Waals 引力.

虽然天然石墨中除六方石墨外还有大约 30% 的三方石墨, 但是所有合成的石墨都是六方石墨. 六方石墨进行机械处理, 例如进行研磨处理, 可以得到三方石墨. 而当三方石墨加热到 1300K 以上则又转变为稳定的六方石墨. 由六方石墨转变为三方石墨所需的 ΔH 为 0.586kJ/mol .

1.2.3 石墨的物理性质^[8,9]

石墨的层形结构使它在性质上具有鲜明的各向异性. 而石墨中的缺陷和杂质对石墨性质的影响很大.

石墨的密度按 X 射线衍射数据计算, 为 2.266g/cm^3 , 但实际上由于缺陷和位错的影响, 密度值很少大于 2.15g/cm^3 .

石墨的力学性质非常明显地显示出各向异性, 在和层平行的方向上显示出完整的解理性, 层间易于滑动. 所以石墨很软, 是良好的固体润滑剂.

石墨的热学性质受石墨晶体缺陷的影响不大. 其比热 $[J/(g \cdot K)]$ 可用下面的近似公式

$$c_p = -5.293 + 58.61 \times 10^{-3}T - 432.25 \\ \times 10^{-5}T^2 + 11.51 \times 10^{-9}T^3$$

表达, 在不同温度下, 石墨的熵 S° 和焓 $(H_T - H_0)$ 的数值如表 9.7 所示.

石墨的热膨胀系数在不同方向上差别甚大, 其膨胀主要出现在垂直于平面层的方向上; 平行于层的方向在室温下膨胀系数为负值, 直到 673K 时才转为正值, 273K 时 α_H 约为 -1.4×10^{-6} .

石墨作为耐火材料时, 热导率十分重要, 其值随温度而改变. 在 3K 时其值为 $0.01\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 100K 时为 $40\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 室

表 9.7 石墨的焓和熵^[1]

T, K	$H_T^\circ - H_0^\circ, \text{J/mol}$	$S^\circ, \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$
13	0.176	0.017
25	1.037	0.0644
50	8.463	0.2632
100	61.396	0.5919
200	386.85	3.0894
289.16	1050.9	5.7396
500	3434.6	11.710
1000	12869	24.512
2000	36604	40.819
4000	89423	59.048

温时为 $15 \text{ W/(cm} \cdot \text{K)}$ 。石墨在 1 atm 下加热至 $3925\text{—}3970 \text{ K}$ 时升华。石墨的电导率具有明显的各向异性, 平行于层的方向, 室温下电阻率为 $0.4 \times 10^{-4}\text{—}5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 与一般金属相似, 但垂直于层的方向, 室温下电阻率为 $0.2\text{—}1.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻率约大 5000 倍。石墨的导电性质和石墨层形分子离域 π 键的形成密切相关。

表 9.8 α -石墨和金刚石的物理性质^[1]

性 质	α -石墨	金 刚 石
密度 ρ/cm^3	2.266 (理想值)	3.514
莫氏硬度	< 1	10
折光率 n , (546 nm)	$\begin{cases} 2.15 \text{ (平行于层)} \\ 1.81 \text{ (C 轴)} \end{cases}$	2.41
禁带宽度 E_g , kJ/mol	—	~ 580
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$(0.4\text{—}5.0) \times 10^{-4}$ (平行于层) $(0.2\text{—}1.0)$ (C 轴)	$10^{14}\text{—}10^{16}$
m_p, K	4100 ± 100 (在 9 kbar)	4100 ± 200 (在 125 kbar)
$\Delta H_f^\circ, \text{kJ/mol}$	0.00 (标准态)	1.90
$\Delta H^\circ_{\text{升华}}, \text{kJ/mol}$	715*	$\sim 710^*$
$\Delta H^\circ_{\text{燃烧}}, \text{kJ/mol}$	393.51	395.41

* 升华为原子 C(g) 。

石墨和芳香分子相似,在反磁性上显示出明显的各向异性,和层平行的方向上,室温时, $\chi_{\parallel} = 0.5 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$, 其数值不随温度而变。垂直于层的方向磁化率随温度升高变小,在液氮温度时, $\chi_{\perp} = -30 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ 。

α -石墨和金刚石的一些物理性质归纳对比于表 9.8 中。

由于上述这些性质,石墨广泛地用作电极材料,用作铅笔芯和润滑剂。此外在原子反应堆中,石墨还可作中子的慢化剂,是原子能工业的重要材料。

1.3 金 刚 石

早在公元前 700 年,人们就知金刚石很硬,“金刚石”的英文名 diamond 来自希腊文 adamas,意思是“无敌”。1796 年, S. Tennant 将金刚石燃烧成 CO_2 , 证明金刚石是由碳组成。天然金刚石是地下熔岩中的碳在高温下形成的结晶体。在世界上许多地方都已发现金刚石,其中主要产地是南非。人们获得的天然金刚石都是具有一定大小的颗粒,颗粒越大越名贵。1905 年在南非的比勒陀利亚发现了一颗世界上最大的金刚石,重 3106 克拉*, 体积约为 $10 \times 6.5 \times 5 \text{cm}^3$ 。1977 年 12 月在我国山东省临沭县也发现了一颗大金刚石,重 158.79 克拉。

1.3.1 金刚石的结构和性质

在金刚石中, C 原子以 sp^3 杂化轨道形成四面体的键, 每个碳原子均以四个按四面体分布的键与相邻的四个碳原子结合成庞大的分子。在金刚石中 C 原子的所有外层电子都参与成键, 所以高纯而完整的金刚石晶体是绝缘体。通常见到的金刚石属于立方晶系。空间群为 O_h^2-Fd3m , 晶胞参数 $a = 356.688 \text{pm}$ (298K)。立

* 钻石的重量单位, 1carat = 0.2000 g。

方金刚石的晶体结构如图 9.5 (a) 所示。

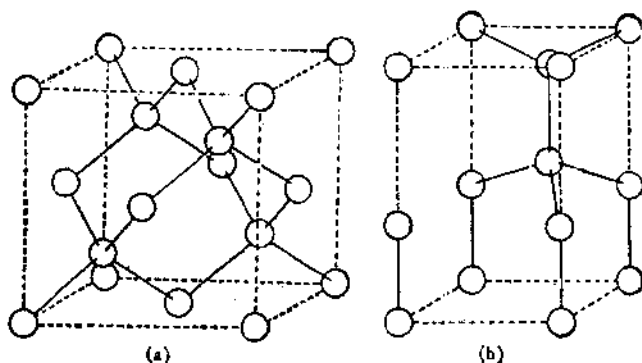


图 9.5 金刚石的结构

(a) 立方金刚石; (b) 六方金刚石

在立方金刚石中 C—C 键键长为 $(\sqrt{3}/4)a$, 即 154.4 pm. 由于 C—C 键贯穿整个晶体, 使晶体解理困难, 因此金刚石是天然存在最硬的物质。它的抗压强度高, 耐磨性能好, 而且具有抗腐蚀、抗辐射等优良性能。

金刚石的熔点是所有单质中最高的一种, 高达 4100 ± 100 K. 热膨胀系数为 1.06×10^{-6} , 线膨胀系数与温度关系为 $\alpha_t = 0.09613 \times 10^{-5} + 3.522 \times 10^{-9}T - 0.0888T^2$. 金刚石的压缩性很小, 压缩系数为 $2.22 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{kg}$. 这些性质都与 C—C 键贯穿整个晶体有关。金刚石具有高对称性和高折射率, 在 $\lambda = 546 \text{ nm}$ 时, 折射率高达 2.41, 所以金刚石可以磨制成灿烂夺目的宝石, 是贵重的装饰品。关于金刚石的性质可参看文献[7]、[10]、[11]。

在仔细研究立方金刚石的性质时, 发现它有两种类型: 类型 I 和类型 II. 这两种类型性质上略有差异, 可以通过红外光谱、紫外光谱以及电子顺磁共振加以区别。例如在红外吸收谱中, I 型有 3, 4.1, 4.8 和 $8 \mu\text{m}$ 的吸收峰, II 型只有 3, 4.1, 4.8 而无 $8 \mu\text{m}$ 的吸收峰。在紫外吸收谱中, I 型在 $< 300 \text{ nm}$ 吸收, II 型在 $< 225 \text{ nm}$ 吸收。在 X 射线衍射谱中, I 型的衍射 111/222 强度比值较

小, II 型的衍射 111/222 强度比值较大。在 I 型金刚石中含有氮, 在 II 型金刚石中基本上不含氮或含氮很少。I 型金刚石又可分为 I_a 型和 I_b 型两种, 这两种的区别在于氮的存在形式不同, 在 I_a 型金刚石中, 绝大部分氮是以化合状态存在, 因而无电子顺磁共振讯号; 在 I_b 型金刚石中, 绝大部分的氮是以分散状态存在, 因而具有电子顺磁共振讯号。I 型金刚石是绝缘体, 电阻率为 $5 \times 10^{11} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。II 型金刚石可以是绝缘体 (II_a), 也可能是半导体 (II_b)。II_b 型金刚石用 250nm 的光照射, 还会出现强的磷光。除上述性质外, 其它许多物理性质, 例如密度、可见光吸收、介电常数等等, 两种类型均相同。

除立方金刚石外, 还有六方金刚石^[12], 六方金刚石是介稳的晶体, 已在陨石中找到, 也可将石墨加压到 $130 \text{ k} \cdot \text{atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), 温度超过 4000K 时制得。在这种金刚石中, 碳原子的成键方式和 C—C 键的键长均和立方金刚石相似。六方金刚石晶体所属的空间群为 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$, 六方晶胞参数为: $a = 251 \text{ pm}$, $c = 412 \text{ pm}$, 六方金刚石的结构示于图 9.5(b) 中。

1.3.2 金刚石的人工合成

以上介绍的石墨和金刚石是碳的两种最熟悉的同素异形体。它们由于原子排列及结构状况的不同, 它们的物理及化学性质有很大差异。金刚石的密度比石墨的大些, 但石墨更为稳定, 在 300 K 和 1 atm 下的标准自由焓相差 2.87 kJ/mol。由密度数据可知, 要使石墨转变为金刚石, 必须进行加压, 从这两个同素异形体的已知热力学性质, 估计它们于 300 K 时会在约 15,000 atm 下达到平衡。当然, 在该温度要达到平衡是极缓慢的, 这是在通常的条件下, 金刚石依然稳定存在, 不必担心它变成石墨的原因。

金刚石的来源有天然的和人工合成的两种。由于天然金刚石稀少, 开采困难, 因此世界上一些国家都很注意发展人造金刚石的生产。

人工合成金刚石需要高压技术, 这是由金刚石和石墨的热力

学性质决定的。在常温常压下,石墨比金刚石稳定,这可从它们的燃烧热看出:石墨燃烧热为 393.51 kJ/mol,而金刚石的燃烧热为 395.41 kJ/mol。石墨和金刚石的热力学性质的数据列于下表。

	ΔH° , kJ/mol	S° , J/(mol·K)	ΔG_f° , kJ/mol	C_p° , J/(mol·K)	密度, g/cm ³
金刚石	1.90	2.44	2.87	6.05	3.514
石墨	0.00	5.69	0.00	8.64	2.266

根据这些数据进行粗略计算,要使石墨转化为金刚石至少需要 15000 atm,所以人工合成金刚石的技术主要是高压技术。

在高压下,碳的相图如图 9.6 所示。图中有些部分是通过计算估计的,用虚线表示。描有阴影部分的相区,是最有利于石墨~金刚石催化转变的相区范围。常压下石墨的升华温度为 3640 ± 25

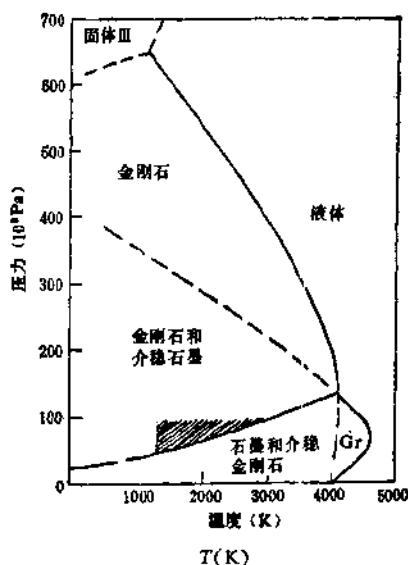


图 9.6 碳的相图*。阴影的部分是最有利于石墨-金刚石催化转变的条件

* 参看 F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 618, 631 (1963).

K。金刚石-石墨-液态碳的三相点为 4100 ± 100 K, $125-130$ kbar ($1\text{bar} = 100\text{kPa}$), 而另一三相点即石墨-液态碳-气态碳的三相点为 4020 ± 50 K, 126 ± 15 kbar。为了使石墨转变为金刚石具有一定的反应速度, 通常加入适量的催化剂并提高一定的温度。

五十年代经过实验成功地把石墨转变为金刚石, 由于高压技术的发展, 还探索出利用熔融金属 (Ni, Cr, Mn, Fe, Co 等) 作催化剂, 在 $5-100$ kbar 高压和 $1200-2400$ K 高温下, 人工合成金刚石的技术。目前工业上合成金刚石的方法主要有静压法和冲击波法。静压法合成的金刚石质量较好, 颗粒较大, 但设备比较昂贵。冲击波法是利用炸药爆炸产生的强烈冲击波, 出现高压高温条件, 使之作用于石墨, 发生相变转化成金刚石, 这种方法所得的金刚石颗粒较小, 适合于工业上研磨和抛光等方面的应用。

人造金刚石的世界产量逐年增加。六十年代末, 年产量超过四千万克拉, 和天然金刚石产量相当。七十年代末, 人工合成金刚石的年产量超过七千万克拉, 大大超过天然金刚石的产量 (1979 年天然金刚石产量为 4800 万克拉)。由于金刚石的应用很广, 工业上的需要量将进一步增加, 预计到本世纪末, 金刚石的年需要量将超过二亿克拉, 这就为人工合成优质、价廉的金刚石提出新的研究课题。

人工合成的金刚石, 大部分为颗粒很小的晶体, 它们可以进一步加工成器件, 这些器件在工业和科学技术中有着广泛的应用。例如在石油、煤炭、冶金等部门的地质钻探中, 用金刚石的聚晶钻头比硬质合金钻头效率更高, 经久耐用。在建筑材料工业中, 用于大理石、水磨石、花岗岩等硬质材料的切割、铣磨和钻孔, 水泥、混凝土制品的加工。在机械加工工业中, 金刚石聚晶车刀既能加工硬质合金和陶瓷等超硬材料, 又能在不锈钢、非铁金属或合金工件上获得很高的光洁度, 金刚石聚晶器件还可用作磨具、拉丝模、砂轮及其它切割轮等等。

在合成大颗粒金刚石单晶方面, 现用晶种法, 在较高压力和较高温度下 (如 60000 atm 、 1800 K) 在几天时间内使它长成粒度为

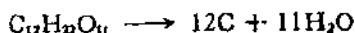
几个毫米、重达几个克拉的宝石级人造金刚石。虽然目前离完全代替天然金刚石还有相当距离,但是可以预期人工合成金刚石必将会取得更大成果。人工合成金刚石时,用金属作催化剂,在合成的金刚石中残留有微量的金属,因此可以鉴别出金刚石是天然的还是人工合成的。

1.4 无定形碳及其它形式的碳

无定形碳是由石墨层型结构的分子碎片互相大致平行地无序堆积,间或有碳按四面体成键方式互相键连,而形成无序结构。在无定形碳中,以四面体成键的碳有多有少,若这种成键方式较多,则形成的无定形碳比较坚硬,如焦炭、玻璃态碳等。无定形碳的颗粒有大有小,有的形成分散度很大的颗粒,颗粒直径只有几个到几十个纳米(nm)。无定形碳中具有石墨层形分子结构的有序范围有大有小,通常只有几十个周期。无定形碳存在的形式很多,焦炭、木炭、炭黑和玻璃态碳等是无定形碳的主要存在形式,而煤和碳纤维等的结构则介于石墨和无定形碳之间。

无定形碳不论其来源如何,其中都包含有由不完整的石墨层形分子堆积而成。和石墨相比相邻的层间位置并无特定周期性联系,可以通过垂直于层形分子平面的转动或平移而产生无规的结构。这种无规结构使层间距离较石墨晶体中稍大,前者平均为 340 pm,而后者则为 335 pm。无定形碳的无序结构反映在 X 射线衍射图上,出现石墨结构中 $00l$ 型的衍射峰以及 $hk0$ 型的衍射峰,而不出现 hkl 型的衍射峰。若无定形碳中结晶度较好,则衍射峰尖锐,并可出现 hkl 型的衍射峰,而 $00l$ 型衍射峰的极大值移向较高的角度。

纯的无定形碳可用纯蔗糖隔绝空气加热到 1200 K 以上制得,



由于无定形碳很容易吸附 H_2 , N_2 , O_2 , SO_2 等气体,所以制备

高纯的无定形碳应在高真空设备中进行。

无定形碳的概念比较广泛,涉及的内容较多,下面分几节简单地加以介绍。

1.4.1 煤

煤是最主要的能源之一,和人类的生活关系极为密切。由于它储量大、产量多,也是工业生产中最重要原材料之一。煤的综合利用是一个重要的研究课题。

煤的蕴藏量很大,以苏联、中国和美国为最多。至1980年底止,我国经勘探证实的煤储量为六千四百多亿吨。现在全世界每年采掘和消耗量超过三十多亿吨。

煤的主要成分是元素碳,其中也含有一部分碳氢化合物和无机物。煤是由植物性物质在隔绝空气、有水而温度不太高的条件下缓慢分解而成的。在自然界中,由于煤的生成条件不同,石墨化程度及碳氢物的成分等可以相差很大,生成地质年代较短的泥煤和褐煤,石墨化的程度较差,而杂质的含量较多。

煤通常根据燃烧情况分为无烟煤(硬煤)和烟煤(软煤)两类。硬煤包含大约6%挥发性物质,发热量大,燃烧时不出现黑烟,适合于民用供暖和轮船锅炉燃料。硬煤和焦炭更相近,可用于制造水煤气。软煤含挥发物较多,燃烧时有煤烟,通常用作燃料。按照它们燃烧时是否融化,软煤可分为炼焦煤和非炼焦煤。炼焦煤用来制造焦炭。炼焦是将烟煤在隔绝空气条件下,在炼焦炉中高温加热干馏,产生可燃气体、焦炭、氨及煤焦油等,从煤焦油中又可提取许多有价值的产品。

煤和煤产品的分析鉴定技术可参看参考文献[13]。

1.4.2 焦炭

焦炭是干馏煤的重要产物,它有许多优良性能,较纯、较硬,孔隙较多,透气性好,具有一定的机械强度。焦炭的这些性质与其内部结构密切相关,在焦炭内部有各种取向的层型缩聚芳香环分子,

它们进一步通过C—C单键连接成三维网格的结构，这种网格按无序的方式连接，其中包含许多大小不等的孔隙和空穴。

焦炭的产量，1974年全世界为3.7亿吨。它的用途很广，是工业上的重要原料。用于冶金工业中作还原剂的焦炭，约占总量的90%。在炼铁高炉中，焦炭和铁矿石一起共热，焦炭既可承受一定的机械压力，保持高炉中通风透气良好，又可以燃烧放出热量并产生一氧化碳，将铁矿石还原为金属铁。用焦炭和氧化钙一起通电加热，还可以制造电石(CaC_2)。在合成氨等工业中用焦炭制造水煤气，得到CO和 H_2 ，是工业上获得 H_2 的重要途径。

1.4.3 木炭和活性炭

木炭是木材及果壳等干馏的产物，其组成主要是碳。将木炭在1200K的水蒸气中加热，可得活性炭。木炭和活性炭有很高的比表面，其值约为300—2000 m^2/g ，可作吸附剂，在气体和溶液中进行选择吸附。例如在防毒面具中，活性炭可以吸附毒气，净化空气。在有色水溶液中加入活性炭可以吸附色素，使溶液脱色，此法广泛用于制糖、制药等工业中。活性炭的多孔结构和吸附性质可参看参考文献[14]。

1.4.4 炭黑

气态碳氢化合物不完全燃烧可得到炭黑，由碳氢化合物形成炭黑的条件是：热解和部分燃烧。将天然气或石油气不完全燃烧热解而得的黑烟，喷以水雾冷却，通过静电沉降器收集得到炭黑。炭黑形成的机理可参看参考文献[15]。炭黑的颗粒很小，X射线衍射研究表明，基本的结构单位是层形石墨分子，但层形分子小的直径只有2nm左右，而颗粒分布约20—30nm居多。

炭黑可以用作橡胶的填充剂或用作油墨等，在印刷业中起重要作用。我国很早就用松香制墨，即通过不完全燃烧的方法得到炭黑，用以制成墨，由于炭黑稳定，经久而不褪色，使大量的古代文化得以保存。

1.4.5 碳纤维^[16,17]

碳纤维是一种人工制造的纤维状的碳，可用含碳的有机高聚物纤维炭化得到，利用高聚物生产碳纤维一般经过下列三个阶段：

(1) 低温 (500—600 K) 下进行预氧化，促使交联，使高聚物稳定化。

(2) 在约 1270 K 下，在惰性气氛中进行炭化。

(3) 在 2500—3000 K 下进行石墨化。

例如，利用聚丙烯腈纤维为原料制备碳纤维，其过程的微观机理可大致示于图 9.7 中。图中第一步是在低温下进行热处理，在约 470 K 使 $-\text{CN}$ 基环化，交联成 $-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}-$ ，控制氧化脱氢使部分芳化；第二步在约 670—870 K 脱氢，扩大纤维链间交联；第三步在 870—1570 K 脱氮而进一步交联，参见图 9.7。

碳纤维具有很高的比模数、比强度，还有很高的耐热性，而比重较低，约为 2.0 g/cm^3 ，所以碳纤维与玻璃纤维一样，可用作塑料的增强剂，碳纤维的强度比玻璃纤维高六倍，用碳纤维增强的塑料比玻璃钢更优越，是制造飞机、火箭和宇宙飞船等重要材料。

1.4.6 玻璃态碳

除上述煤、焦炭、炭黑、碳纤维等外，玻璃态碳也是一种无定形碳。玻璃态碳是一种外表象黑色玻璃、性质特殊的无定形碳素材料。由于它密度小，强度高、透气性低及化学稳定性好等特性，引起人们的重视。

玻璃态碳可以用糠醛树脂为原料，经固化、碳化及高温处理而制成。

由 X 射线衍射、电子衍射及电子显微镜等方法研究表明，玻璃态碳结构形式处于石墨和金刚石之间，即其中既包含以 sp^3 杂化轨道按四面体向成键的碳原子，也包含以 $(sp^2 + p)$ 轨道按平面三角形成键的碳原子。随着处理温度的增加，按四面体方式成键的碳原子减少，石墨微晶区增加。玻璃态碳是由石墨微晶相、无定形或

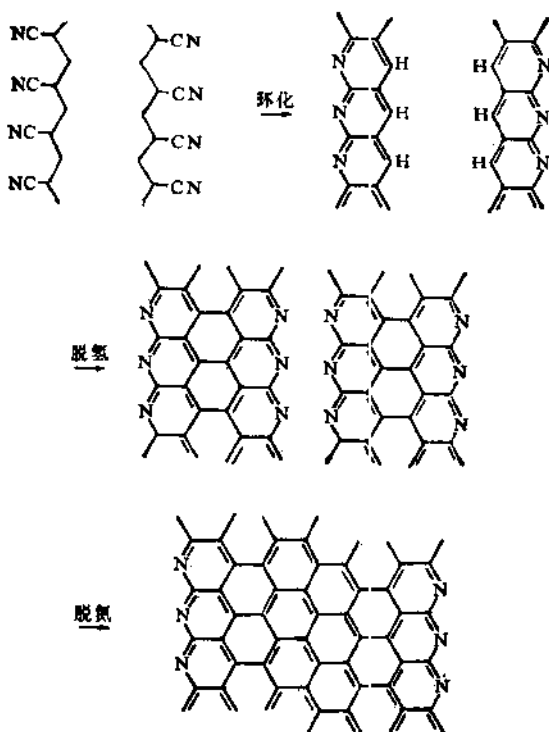


图 9.7 由聚丙烯纤维制备碳纤维的示意图^[16]

玻璃态的微晶基体以及微细的、封闭的微孔所组成。在玻璃态碳中，微晶相、基体、微孔所占的体积不相上下。微晶相呈螺旋条带状，并互相缠结，微孔封闭而不相通，分布在玻璃态基体和微晶之间，并不透气。由于微孔的存在，玻璃态碳密度低，约 1.5 g/cm^3 。

玻璃态碳的硬度与一般陶瓷相似，可用金刚石或碳化硅工具切割抛光。有较好的高温机械性能。

玻璃态碳是一种很好的导电材料，电阻率为 $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右，略高于石墨。导热系数略低于石墨。

玻璃态碳是化学惰性材料，能耐各种强酸和强碱的腐蚀，在空气中抗氧性能优于一般石墨，可在空气中使用到 970 K 。

玻璃态碳表面光滑,比表面积小,电极电位稳定,不吸附,不污染,是一种理想的固体电极材料。

参 考 文 献

- [1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements". Pergamon Press (1984).
- [2] "Handbook of Chemistry and Physics", 61st Ed., (1980—1981).
- [3] A. K. Holliday, G. Hughes and S. M. Walker, "Carbon", in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, Pergamon Press (1973).
- [4] B. Bolin, "Chemistry in the Environment", W. H. Freeman, San Francisco (1973).
- [5] J. C. Bokros, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 5, (P. L. Walker, ed.), Dekker (1969).
- [6] 马崇智等,《放射性同位素手册》,科学出版社 (1979).
- [7] R. Berman (ed.), "Physical Properties of Diamond", Clarendon Press (1965).
- [8] B. T. Kelley and R. Taylor, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 10, (P. L. Walker, ed.) Dekker (1974).
- [9] I. L. Spain, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 8, (P. L. Walker, ed.), Dekker (1973).
- [10] G. Davies, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 13, (P. L. Walker, ed.), Dekker (1977).
- [11] J. E. Field (ed.), "The Properties of Diamond", Academic Press, London (1979).
- [12] J. D. Donohue, "The Structure of the Elements", Wiley (1974).
- [13] E. L. Fuller (ed.), "Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques", ACS, 205(1982).
- [14] M. M. Dubinin, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 2 (P. L. Walker, ed.), Dekker (1966).
- [15] J. Lahaye and G. Prado, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 14, (P. L. Walker, ed.), Dekker (1978).
- [16] J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Dekker (1984).
- [17] W. N. Reynolds, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 11 (P. L. Walker, ed.), Dekker (1975).

9.2 碳化物与石墨化合物

碳化物是指碳与电负性比它低的或和它相近的元素化合生成的化合物。碳与硫、氧、氮、磷、卤素等生成的化合物，不在这里讨论。习惯上不把碳与氢生成的化合物归到这一类。从组成看，石墨化合物也是一类碳化物，将在 2.4 节中讨论。

碳化物通常归纳为三种类型：

(1) 离子（或类盐）碳化物。这类化合物主要由碳与 IA 族、IIA 族和 IIIA 族元素形成。

(2) 间隙碳化物。这类碳化物由碳与过渡金属，特别是 IVB、VB 和 VIB 族元素组成，碳与原子半径较小的过渡金属则组成介于离子化合物与间隙化合物之间的碳化物。

(3) 共价碳化物。这类碳化物是由碳与 Si、B 等电负性相近的元素组成的化合物。如 SiC 、 B_4C 等。

有时有些碳化物的性质介于上述三种类型之间，要对它们进行归类是困难的。

碳化物通常可以用以下方法制备：

(1) 在高温 ($> 2300\text{ K}$) 下，碳与其它元素直接化合。

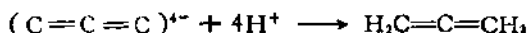
(2) 高温下，碳与金属氧化物反应。

(3) 金属与适宜的碳氢化合物蒸气一起加热反应。另外一种特殊情况是将乙炔通入金属 (Cu , Ag , Mg , Zn , Cd) 盐溶液得到的化合物，通常叫乙炔化合物，例如 Cu_2C_2 和 Ag_2C_2 等。

2.1 离子碳化物

电负性低的金属元素的碳化物有许多性质与离子晶体一致，具有无色、透明、常温下不导电等性质。可以被水或稀酸分解并放

出碳氢化合物,这一现象表明,在离子碳化物中碳以阴离子形式存在.在离子碳化物中,主要的碳阴离子有 C^{4-} , C_2^{4-} 和 C_3^{4-} 等.已知含 C_3^{4-} 的化合物只有 Mg_2C_3 , 其中 C_3^{4-} 呈直线 $(\text{C}=\text{C}=\text{C})^{4-}$, 可按下式水解:



下面分别对含 C^{4-} 及 C_2^{4-} 的化合物进行讨论.

2.1.1 含有 C^{4-} 离子的碳化物

Be_2C 和 Al_4C_3 等化合物属于含有 C^{4-} 的离子碳化物,它们在水解时放出甲烷. Be_2C 可以利用碳与 BeO 在 2200 K 的真空中加热得到. 该反应若低于 1970 K 则不发生,但高于 2370 K, 则 Be_2C 又分解为石墨,所以合成时准确地控制温度十分重要. Be_2C 晶体呈砖红色,属于反萤石型的结构(即 Be 代替 CaF_2 中的 F^- , 而 C 代替 Ca^{2+}), 如图 9.8 所示.

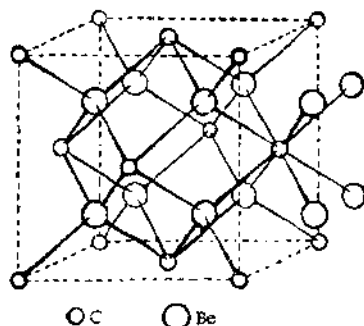
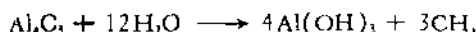
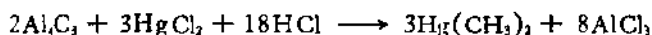


图 9.8 Be_2C 的结构

将铝和碳放在电炉中加热可得到 Al_4C_3 . Al_4C_3 是淡黄色晶体,熔点 2470 K, 在真空中在 2070 K 时升华. Al_4C_3 遇冷水缓慢地反应,与热水或稀酸反应较快.



该反应在实验室可用来制备甲烷. Al_4C_3 可与 HgCl_2 的 HCl 溶液反应得到 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.



Al_4C_3 的结构比较复杂,其中碳原子有两种不同的配位:一种碳原子周围有五个 Al 原子配位,其中四个距离为 190—194 pm,第五个距离为 221pm;另一种碳原子周围有六个 Al 原子配位,距离为 217pm,Al 原子处在碳原子形成的变形四面体中心。碳和碳之间的最近距离为 316pm,由此数据可见,碳原子之间并不成键。

2.1.2 含有 C_2^{2-} 离子的碳化物

目前已知含有 C_2^{2-} 离子的碳化物列于表 9.9。

表 9.9 含有 $(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}$ 的碳化物^[2]

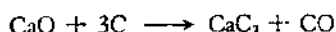
I 族		II 族		III 族
Li_2C_2		BeC_2		Al_4C_4
Na_2C_2		MgC_2		
K_2C_2	Cu_2C_2	CaC_2	ZnC_2	
Rb_2C_2	Ag_2C_2	SrC_2	CdC_2	
Cs_2C_2	Au_2C_2	BaC_2	$\text{Hg}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
			HgC_2	

含 C_2^{2-} 离子的碳化物以水解时产生乙炔为特征,又称乙炔化合物。在化合物中 $(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}$ 作为孤立单位存在,而金属离子以它们正常的氧化态存在。

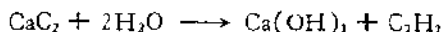
碱金属的乙炔化合物可由乙炔与金属的液氨溶液反应制得。

将金属 Be、Mg 粉末与乙炔一起加热至约 800K,可得 BeC_2 和 MgC_2 。Ca, Sr, Ba 的碳化物也可用相同方法制备,但需要更高的温度。

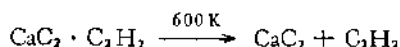
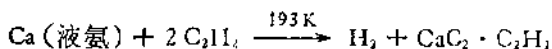
CaC_2 在工业上颇为重要,因为它是制造乙炔的原料,目前世界上约有 80% 的乙炔来源于 CaC_2 。将 CaO 、焦炭和无烟煤在电炉中加热到 2100—2500K 可得到 CaC_2 ,其反应如下:



该反应为吸热反应, $\Delta H = 465.7 \text{ kJ/mol}$ 。碳化钙水解可得乙炔,其反应为



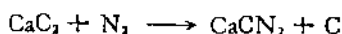
这是一个放热反应, $\Delta H = -120 \text{ kJ/mol}$ 需要小心控制。在低温 (193 K) 下, 在钙的液氨溶液中通入乙炔, 先得到 $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ 晶体, 然后在 600 K 真空中分解, 可得纯 CaC_2 。



CaC_2 的物理性质如下

熔点	2570 K
热容	$1.09 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$
ΔH 熔融	502.1 J/g
密度	2.2 g/cm^3

CaC_2 与 N_2 在 1300 K 下反应得氰氨化钙。



这是一个放热反应, $\Delta H = -296 \text{ kJ/mol}$ 。 CaCN_2 是制备氨基氰 ($\text{H}_2\text{N-CN}$) 的重要原料。

已知 CaC_2 至少有下列四种晶型:

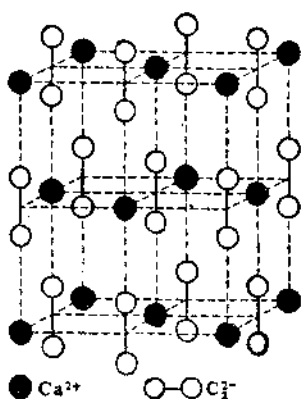


图 9.9 CaC_2 的晶体结构

(1) CaC_2 (IV) 立方晶体, 在 720 K 以上稳定;

(2) CaC_2 (III) 是介稳相;

(3) CaC_2 (II) 低于 298 K 时稳定;

(4) CaC_2 (I) 是最常见的一种晶型, 属四方晶系, 在 298 K 到 720 K 之间稳定。它是 CaC_2 最常见的存在形式。其结构如图 9.9 所示。四方 CaC_2 的晶体结构类似 NaCl 型, 但由于 $(\text{C} \equiv \text{C})^{4-}$ 离子呈椭圆形, 定向排列, 晶体属于四方晶系。在

CaC_2 晶体的 C_2^{4-} 离子中, $\text{C}-\text{C}$ 距离为 120 pm, 相当于碳-碳叁键

的键长, Ca 和 C 间的距离为 259 和 282 μm 。其它碱金属的碳化物的晶胞参数列于表 9.10 中。

表 9.10 四方晶系碱金属碳化物的晶胞参数^[13]

晶体	a , μm	c , μm
MgC_2	386	576
CaC_2	387	637
SrC_2	411	668
BaC_2	439	704

Cu_2C_2 和 Ag_2C_2 可由乙炔通入铜和银的盐的氨水溶液中制得, 分别称为乙炔铜和乙炔银。干燥的乙炔铜和乙炔银是强爆炸物, 尤其后者, 对热和机械振动均敏感, 能诱发爆炸。

2.1.3 镧系和铀系碳化物

镧系元素的碳化物 MC_2 都为四方碳化钙型结构。表 9.11 列出 MC_2 型镧系碳化物的晶胞参数。从表中数据可见, 镧系元素碳化物的晶胞参数从 LaC_2 到 LuC_2 依次减小, 这与“镧系收缩”现象

表 9.11 镧系碳化物 (MC_2) 的晶胞参数和 $(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}$ 的键长^[13,14]

M	a , μm	c , μm	$(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}$ 键长, μm
La	393.4	657.2	130.3
Ce	387.8	648.8	128.3
Pr	385.5	643.4	—
Nd	382.3	640.5	—
Sm	377.0	633.1	—
Eu	—	—	—
Gd	371.8	627.5	—
Tb	369.0	621.7	129.3
Dy	366.9	617.6	—
Ho	364.3	613.9	—
Er	362.0	609.4	—
Tm	360.0	604.7	—
Yb	363.7	610.9	128.7
Lu	356.3	596.4	127.6

有关。在这系列化合物中, EuC_2 和 YbC_2 的晶胞参数及水解行为和 其它镧系碳化物不太一样, 这和 Eu^{2+} , Yb^{2+} 比较稳定有关。

镧系和锆系的碳化物通常由氧化物与碳一起加热制得, 也可将各种单质分别与碳按化学比配好压片, 在惰性气氛中用电弧熔融制备。镧系与锆系的碳化物 MC_2 和 $\text{M}_2(\text{C}_2)_3$ 中 $(\text{C} \equiv \text{C})^{2-}$ 键的键距比碱金属碳化物的略长 (在 CaC_2 中 $\text{C} \equiv \text{C}^{2-}$ 与乙炔中的相同)。通过顺磁散射分析得知在镧系与锆系碳化物的结构中金属原子基本上为三价。估计有部分电子从金属给予 $(\text{C} \equiv \text{C})^{2-}$ 离子的反键轨道, 这样使 C 和 C 间的距离变长了。镧系碳化物具有导电性, 这和上述复杂的电子结构有关, 即部分电子处在晶体的导带上。

镧系和锆系碳化物水解时主要产物不再是乙炔, 而是氢和各种碳氢化合物。铀和钚的碳化物由于可用于高温能源反应堆而受到人们的重视。铀和钚都可生成 MC , M_2C_3 和 MC_2 等碳化物, 它们可以在惰性气氛中, 按元素的化学组成比, 用电弧熔融来制备。这些碳化物呈银灰色金属状。钚的化合物易与水蒸汽反应, 而铀的碳化物与水在适当的条件下才反应。一些锆系碳化物的物理常

表 9.12 一些锆系碳化物的物理常数^{[1][2]}

碳化物	熔点, K	结构型式	晶胞参数, pm	ΔH_f° , K J/mol
ThC	~ 2900	面心立方	$a = 534.6$	-123.8
ThC_2	—	单斜	$\begin{cases} a = 653 \\ b = 424 \\ c = 656 \\ \beta = 104^\circ \end{cases}$	-132.2
UC	2790	面心立方	$a = 496.05$	-88.3
U_2C_3	2000 (分解)	体心立方	$a = 808.89$	-205.0
UC_2	2770	四方	$\begin{aligned} a &= 352.41 \\ c &= 599.62 \end{aligned}$	-83.68
PuC	~ 2000	面心立方	$a = 497.30$	-50.2
Pu_2C_3	~ 2300	体心立方	$a = 812.56$	—
PuC_2	~ 2600	四方	$\begin{aligned} a &= 363 \\ c &= 609.4 \end{aligned}$	< -7.1

数见表 9.12。

铜系碳化物中 ThC_2 的结构与 CaC_2 有些相似，然而它是单斜晶系 ($a = 653 \text{ pm}$, $b = 424 \text{ pm}$, $c = 656 \text{ pm}$, $\beta = 104^\circ$)。 $(\text{C} \equiv \text{C})^{2-}$ 在晶体中的取向不象 CaC_2 那样平行于四重轴方向，而是互相倾斜排列。

在 ThC_2 的结构中 C—C 键长 147 pm ，比 CaC_2 晶体中的 C—C 键要长。Th—C 间最短距离为 238 pm 。 ThC_2 和金属相似，有金属光泽、能导电，水解时主要放出 CH_4 气体。

2.2 间隙碳化物

由过渡金属形成的碳化物通常具有金属光泽，而且它们导电性优良，极硬，难熔。现将这类化合物分为两组进行讨论。

2.2.1 IV—VI 族(Cr 除外) 过渡金属碳化物。

这类碳化物可由金属粉末与碳一起在缺氧的情况下加热到 2500K 得到；也可在乙炔中用电激发加热金属得到，为了防止乙炔自身热解为石墨和氢气，可用惰气（例如 Ar）将乙炔稀释。已知 IV—VI 族元素的间隙碳化物如下：

TiC	VC	V_3C		
ZrC	NbC	Nb_3C	MoC	Mo_3C
HfC	TaC	Ta_3C	WC	W_3C

在这类碳化物中，金属原子以密堆积方式排列，碳原子填入它们的八面体空隙中。

在立方密堆积结构中，八面体空隙数目等于金属原子数目。如果八面体空隙都填满，则所得碳化物的化学式应为 MC ，该结构与 NaCl 结构一致（金属原子占据 Cl^- 的位置，而 C 原子占据 Na^+ 的位置）。如果只有一半八面体空隙被碳原子占据，则为 M_2C 型间隙碳化物。

实际上，把间隙碳化物当作碳原子填入金属密堆积空隙的看

法过于简单。在间隙碳化物中存在金属和碳之间的共价键。例如, TiC 为 NaCl 型结构, 具有金属的光泽和导电性, 熔点很高, 为 3683 K , 非常坚硬, 硬度为 $8\text{--}9$ (按 Mohs 硬度计)。根据这些性质可以预计它在晶体中具有高度的共价性。这种共价结合是由于晶体中 C 原子半径较小, 使 Ti--C 距离缩短。在这个结构中 C 和 Ti 均为正八面体的六配位结构, 碳利用它的三个 $2p$ 轨道与 Ti 的 d^2s 杂化轨道 ($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$) 在 6 个 Ti--C 键方向形成 σ 键如图 9.10 (a) 所示。另一方面 C 原子利用它的 $2p$ 轨道又可与 Ti 的 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 轨道迭合成 π 键, 如图 9.10 (b) 所示。正是这些共价键的形成, 促使这些间隙化合物和纯金属在性质上有较大的差异。

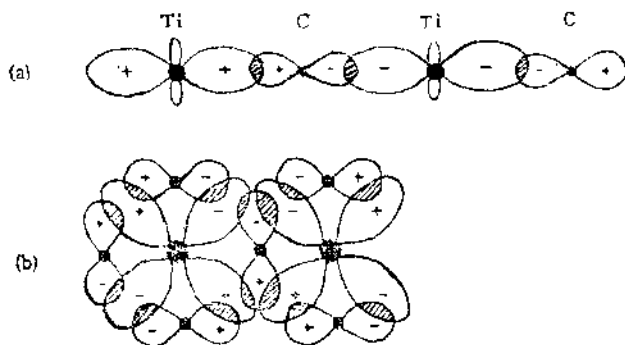
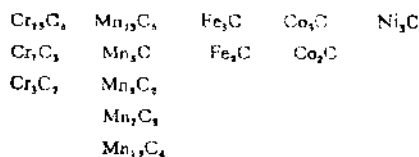


图 9.10 TiC 中的化学键^[3]

间隙碳化物不同于离子碳化物, 它们能抗水腐蚀。化学性质一般不活泼, 但可溶解在浓 HNO_3 或 HF 中。在空气中稳定, 在氧中加热到 800 K 以上可得氧化物。在氢气中加热则使 C 损失。

2.2.2 Cr 及 VII、VIII 族过渡金属碳化物。

这类碳化物可以在高温下用碳还原金属氧化物或由碳与金属直接反应制备。已知这类碳化物如下。



这类碳化物虽归为间隙碳化物，但金属原子并不按密堆积排列，因而碳原子并不处在八面体空隙之中。

Fe_3C 的晶体结构^[2] 示于图 9.11 中。在晶体中每个碳原子周围有六个 Fe 原子，这六个 Fe 原子处在近似三角棱柱形的顶点。Fe—Fe 距离为 249—268 pm，Fe—C 距离为 185—215 pm，没有明显的 C—C 相互作用。 Fe_3C 称为渗碳体，是组成钢铁的重要成分。在 Cr_7C_3 中，Cr—C 距离为 202—207 pm，C—C 距离达 165 pm，较 Fe_3C 中的短，这个距离比正常脂肪族中的 C—C 距离稍长，可以认为 C—C 之间有相互作用。

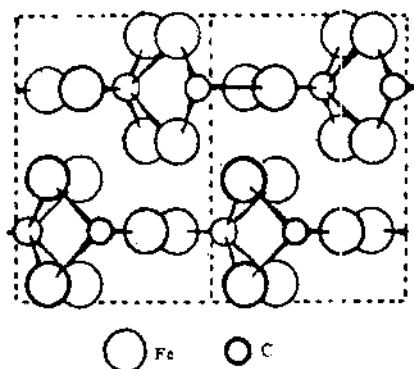


图 9.11 Fe_3C 的晶体结构

由于这类碳化物的结构不同于 IV—VI 族的间隙碳化物，因此在性质上也有差异。它们比 IV—VI 族碳化物更易反应。它们都溶于稀酸，在某些情况下，与水直接反应得到碳氢化合物和氢的混合物。

2.3 共价碳化物

碳与一些电负性相似的元素化合生成共价碳化物。重要的有碳化硼 (B_4C) 和碳化硅 (SiC)。前面谈到的某些碳化物, 例如 Be_2C 、 TiC 等也有共价键的性质。

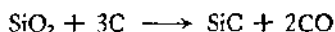
在工业上, 碳化硼是由碳与氧化硼(或硼)在电炉中加热制备。或者将 BCl_3 与 CCl_4 加热到 1820—1920 K 的石墨棒的表面进行热分解, 可以得纯的碳化硼。碳化硼是闪光的黑色晶体, 导电、难熔、非常坚硬, 可以作磨料和耐火材料。

B_4C 是一种重要的碳化物, 熔点为 2623 K; 硬度为 9.5。它的结构已经测定, 晶体属三方晶系, 三方晶胞参数为 $a = 519 \text{ pm}$, $\alpha = 66.3^\circ$, 晶胞中含三个 $[B_4C]$ 。对于 B 和 C 在晶体中的情况先后提出了两种结构相似的模型: 先前认为 B 原子以 B_{12} 为单位, 组成三角二十面体, 碳原子以 C_3 为单位, 形成直线型。结构式可写成 $(B_{12})(C_3)$; 以后认为 B_4C 的结构式为 $(B_{11}C)(CBC)$ 。组成三角二十面体的是 11 个 B 和 1 个 C, 而 CBC 呈直线形。它和 $B_{11}C_2$ [结构中包含的 (B_{11}) 、 (CBC) 两种单位] 具有相同的 (CBC) 单位。晶体结构由三角二十面体相互连接成三维骨架, 在骨架的大空隙中放 (CBC) 单位。根据结构测定结果, 键长数据如下:^[4]

键	B_4C 即 $(B_{11}C)(CBC)$	$B_{11}C_2$ 即 $(B_{11})(CBC)^*$
B—B (三角二十面体内)	178.9 pm	177—183 pm
B—B (三角二十面体间)	171.8 pm	173 pm
B—C (三角二十面体内或间)	160.4 pm	161.7 pm
B—C (CBC 内)	143.5 pm	142.9 pm

碳化硅俗称金钢砂, 是一种重要的磨料。工业上 SiC 是在电炉中把二氧化硅和过量的碳加热到 2300 K 制得, 总反应为

* 引自 A. Kirfel, A. Gupta and G. Will, *Acta Cryst.*, B35, 1052 (1979).



在 H_2 气中将 CH_3SiCl_3 加热到 1770 K 进行热分解可以得到纯的 SiC。

SiC 是无色晶体, 表面受到氧化后变成蓝黑色。

已知 SiC 的晶型有一百多种, 各种晶型的结构都有共同的特点: 即 C 和 Si 均为四面体配位, C 和 Si 交替排列, 每个 C 原子周围有 4 个 Si 原子, 每个 Si 原子周围有 4 个 C 原子, 各种晶型的结构都可以从闪锌矿和纤维锌矿的结构出发来理解。表 9.13 列出若干形式的 SiC 的结构情况, 表中 β 型 SiC 即立方 SiC。它的结构

表 9.13 若干碳化硅结构中层排列顺序^[2]

SiC 晶型	层的排列顺序
β (立方 SiC)	$c, a, a\cdots\cdots$
2H	$ab, ab, ab\cdots\cdots$
4H-III	$cab, aab\cdots\cdots$
6H-II	$cabb, aabb\cdots\cdots$
15R-I	$baaba, baaba\cdots\cdots$

和闪锌矿的结构相同, 立方晶胞参数 $a = 434.8 \text{ pm}$, Si—C 原子之间最短距离为 189 pm, 而 C 和 C、Si 和 Si 之间最短距离为 309 pm, 相互并不成键。若将立方晶胞换成六方晶胞: $a = 307.7 \text{ pm}$, $c = 757 \text{ pm}$ 。表中 2H 型 SiC 的结构和纤维锌矿的结构相同。闪锌矿与纤维锌矿虽然不是层型结构, 但我们可以将它们的结构剖析成 a 型层和 b 型层连接而成, 如图 9.12 所示。从图 9.12 可以看出闪锌矿的结构只由 a 型层构成, 而纤维锌矿则由 a 型层和 b 型层交替排列构成。

表 9.14 列出若干形式 SiC 的六方晶胞参数以及在 c 方向上重复的层数 n 。

表 9.14 列出的数据, 不论晶体结构是六方 (H) 或三方 (R) 均取六方晶胞表达。由六方晶胞参数可见, 不论哪一种结构, 晶胞参数 a 的值相近, 均为 307 pm, 而晶胞参数 c 的数值均约为 251 pm 的整数倍, 即为 251 (π pm) 左右。在这些结构中, Si 和 C 原子

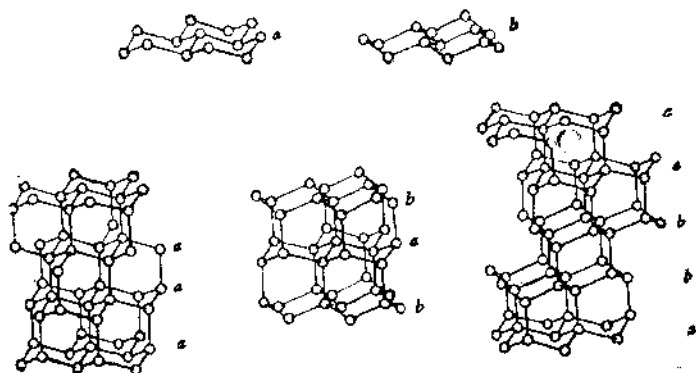


图 9.12 β , 2H, 4H-III 等晶型的 SiC 结构之间的关系

表 9.14 各种 SiC 的六方晶胞参数^[1]

SiC 晶型	a , pm	c , pm	n
β (立方)	307.3	757	3
2H	307.6	504.8	2
4H-III	307.3	1005.3	4
6H-II	307.3	1508	6
8H	307.9	2014.70	8
10H	307.9	2518.3	10
19H	307.9	4784.9	19
27H	307.9	6799.6	27
15R-I	307.3	3770	15
21R-IV	307.3	5278	21
27R	307.9	6799.6	27
33RVI	307.3	8294	33
51R(1)-V	307.3	12903	51
51R(2)	307.9	12843.7	51
75R	307.9	18887.8	75
84R	307.9	21154.3	84
87R(VII)	307.3	21865.7	87
141R	307.9	35504	141
174R	307.9	43670	174
393R	307.9	98960	393

碳化硅很硬 (Mohs 硬度 9.15), 可用作磨料和磨具。作磨具时是将碳化硅粉末与粘土或硅酸钠一起铸模、烧结成型, 成为各种形状的工具, 广泛地应用于机械、钻探等方面。碳化硅的化学性质不活泼, 在浓酸、甚至是沸腾的浓酸中都是稳定的。加热时与铬酸钾和铬酸铅迅速反应。在高温时更活泼, 能被碱溶解。在 1300 K 以上被氧气氧化, 在 1200K 以上与 Cl_2 反应得 SiCl_4 与 C。

2.4 石墨化合物

在常温下, 石墨能与下列多种单质或化合物反应生成各种石墨化合物:

- (1) 第 I 族金属元素的单质包括 Li、Na、K、Rb、Cs 等;
- (2) 在液氨或其它溶剂中第 I、II 族金属的溶液;
- (3) Br_2 、 Cl_2 、 ICl 和其它卤素互化物及 BCl_3 ;
- (4) 在有 Cl_2 存在时, 多种金属氧化物的蒸气;
- (5) 在某些溶剂中的金属氯化物;
- (6) 酸, 如 HF 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等;
- (7) CrO_2Cl_2 和 CrO_2F_2 ;
- (8) 某些氧化物和硫化物如 CrO_3 等。

由上述途径形成的石墨化合物可分为两类。一类为石墨共价化合物, 在这类化合物中其它原子与碳原子之间形成共价键。典型石墨的性质已不存在, 加热时直接得到二氧化碳等产物。另一类为石墨夹层化合物, 其它原子或分子处在石墨的碳原子之间, 大多数石墨化合物属于这类。

2.4.1 石墨共价化合物

(1) 氧化石墨(石墨酸)

早在 1860 年就知道用氧化剂处理石墨可制得氧化石墨。以后常用的制法是将石墨悬浮在按体积比为 1:2 的浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中, 加入固体氯酸钾氧化, 制得淡柠檬色的产物, 该法

是 Staudenmaier 发现的。现在用硝酸钠、硫酸和高锰酸钾制备，可得到氧化程度和纯度都比 Staudenmaier 法好的氧化石墨。

氧化石墨对热不稳定，340K 以上即开始分解，473K，发生爆炸，产生一氧化碳、二氧化碳、水和烟炱。由于分解温度很低，而常用的干燥温度又为 373—573K，所以可说明文献所报道的该化合物在组成上反复无常，不很确定的特点。

氧化石墨的组成随氧化程度不同而异。后来在燃烧实验中发现有氢，使组成更为复杂。一般的范围为 $C_7O_4H_2$ 到 $C_{24}O_{13}H_9$ 。

Clauss 等对化学式为 $C_6O_2(OH)_2$ 的氧化石墨提出酮式及烯醇式的结构，如图 9.13 所示。这一结构模型不仅能满意地说明氧

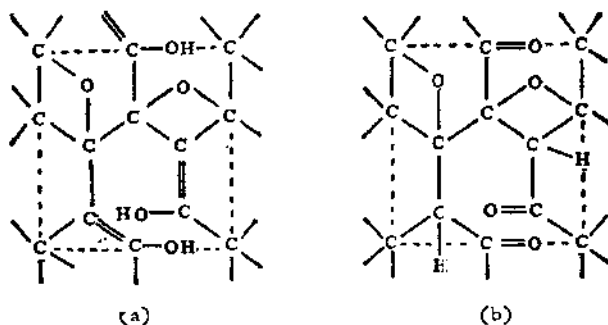


图 9.13 $C_6O_2(OH)_2$ 的烯醇式(a)和酮式(b)的结构示意图

化石墨的化学性质，而且也与红外光谱数据相符，可以确定—OH，

表 9.16 氧化石墨的红外光谱数据^[1]

频率 cm^{-1}	相应的振动
3440	C(固定)—OH 伸缩
1720	C=O 伸缩
1620	H ₂ O 弯曲
1420	O—H 变形
1360	C—OH 变形
1070	C—OH 伸缩，C—O—C 桥伸缩
980	环氧化物或过氧化物

C—O 和 C=O 等基团的存在, 即表明存在烯醇式和酮式的平衡。表 9.16 示出氧化石墨的红外光谱数据。

氧化石墨的 X 射线衍射研究指出, 在形成氧化石墨时, 石墨的层间距离增加, 随着含水量的不同, 层间距离从 600 pm 增加到 1190 pm。X 射线粉末图指出在 $10\bar{1}0$ 和 $11\bar{2}0$ 面上 C—C 的投影距离为 144 pm, 而石墨中为 141 pm, 这一距离与褶皱的脂环化合物的投影距离相近, 相当于 C—C 键键长为 153 pm。氧化石墨的结构模型示于图 9.14 中。

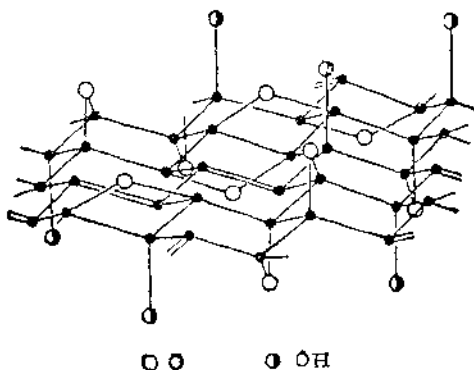


图 9.14 氧化石墨的结构模型

根据氧化石墨的层型结构, 可以较好地联系它的热分解性质。氧化石墨受热发生分解, 失去一定的重量, 随着失重, 层间距离下降。图 9.15 示出氧化石墨在不同温度下的失重百分数及层间距离。这一热分解实验所用样品系以斯里兰卡石墨为原料, 按照 Staudenmaier 法制得。由图可见, 在 273 K 以后, 有一个明显的失重峰, 主要是去吸附水, 层间距离开始下降。在 420—490 K 间继续失重, 这时放出 CO_2 , 层间距离明显地下降。过 490 K 分解缓慢进行, 在 550 K 基本分解完全。

由于氧化石墨为层型结构, 层间有较空旷的空间, 当氧化石墨和不同的溶剂接触时, 极性分子可插入层间, 使层间距离加大。氧化石墨在弱碱性溶液中, 例如 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中, 会发

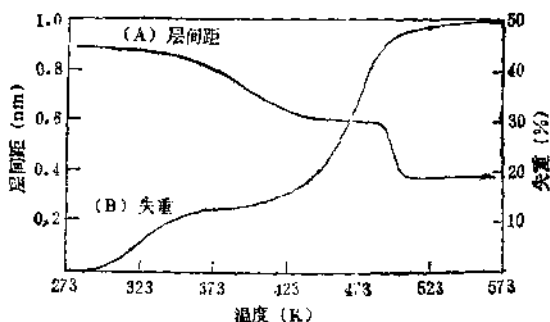


图 9.15 氧化石墨在不同温度下的失重百分数(B)及层间距离(A)

生膨胀,这是由于吸收阳离子,使层间距离加大的原因。

(2) 石墨氟化物

石墨在氟中燃烧,随着反应温度和 F_2 的气压的不同,可生成多种氟化碳。例如,690K 及 1atm F_2 的条件下,可得灰色固体,组成为 $(CF)_n$ 。温度升高,反应加快,约在 870K,反应以爆炸速度进行,得到 CF_4 , C_2F_6 和 C_3F_8 等产物。在 650—820K 间,可得组成为 $CF_{1.68}$ 到 $CF_{1.99}$ 的产物。

$(CF)_n$ 是共价化合物, F 原子排列在 C 原子层的上下, C 原子以 sp^3 杂化轨道成键,所以 C 原子不再象石墨那样处于同一平面上,而是形成起皱的层, C—C 距离为 154 pm, 其结构模型如图 9.16 所示。

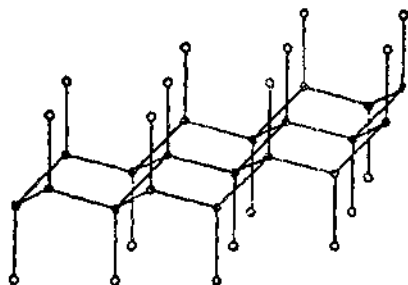


图 9.16 $(CF)_n$ 的结构模型

$(CF)_n$ 在 870K 以下是热稳定的,慢慢加热到 1270 K 时释放

出 CF_4 , C_2F_2 , C_2F_4 , C_3F_4 , C_3F_6 及其它高氟化合物。

在室温将氟和氟化氢的混合物通过石墨, 很容易生成 C_4F 。 C_4F 的许多性质与 $(\text{CF})_n$ 相似, 但在组成、颜色、电导和结构上明显不同。 C_4F 不活泼, 在空气中稳定, 不与稀酸和碱作用, 甚至加热时也不作用。 低铁盐或碘酸等也不和 C_4F 起作用。 C_4F 的导电性虽然比石墨差, 但仍为较好的导体, 其电阻率约为 $2-4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

C_4F 加热到 373K 以上时分解, 当迅速加热时, C_4F 燃烧(有时冒烟)而留下很细的烟炱。 C_4F 的结构如图 9.17 所示。

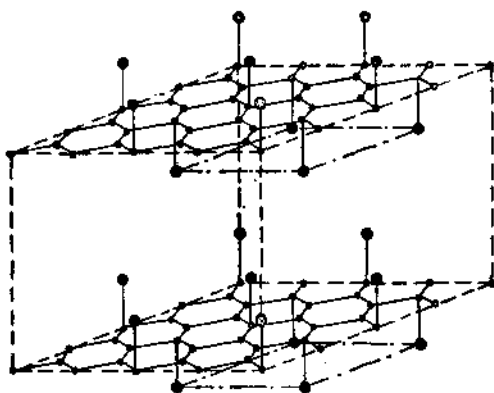


图 9.17 C_4F 的晶体结构

从图可见, 在 C_4F 的结构中, 碳原子仍保留平面六角形的网状结构, $\text{C}-\text{C}$ 距离与石墨中的一样。 氟原子排列在碳原子面上下, $\text{C}-\text{F}$ 距离为 140pm, F 原子规则分布成三角形面网, $\text{F}-\text{F}$ 距离为 490pm。 C_4F 的层间距离为 534pm。 在 C_{34}F 中为 550pm。 由于层间间隔较大, 密度较低, 为 2.077 g/cm^3 。

2.4.2 石墨金属夹层化合物

石墨很容易与熔融的钾、铷、铯或它们的蒸气生成一系列石墨夹层离子化合物 C_8M , C_{24}M , C_{36}M , C_{48}M 和 C_{60}M ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs)。 C_8M 的颜色介于古铜色和红铜色之间。 C_8M 进一步加热可

变成钢蓝色的 $C_{24}M$ 。若剧烈加热则碱金属可被赶走。这类化合物很活泼,在空气中能燃烧,与水反应剧烈。控制反应条件,使其与水或醇反应只得到碱金属的氢氧化物与氢,不产生乙炔或其它碳氢化合物。

在这类化合物中,金属 M 原子的插入使碳层排列方式 ABAB 发生变化,使得凡是金属原子插入的上下两层排列方式相同。在 C_8M , $C_{24}M$, $C_{36}M$, $C_{48}M$ 和 $C_{60}M$ 中分别每隔一层、两层、三层、四层和五层碳原子插入一层 M 原子。与 M 原子层相邻的上下两层碳原子的排列方式相同,是这类化合物的结构特征。图 9.18 为石墨和碱金属石墨夹层化合物间关系的示意图。

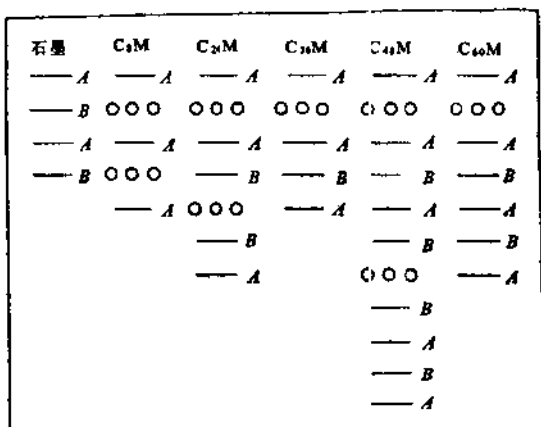


图 9.18 石墨与碱金属石墨夹层化合物层间关系示意图

在 C_8M 中, M 原子形成三角形网 (M—M 距离 491 pm) 如图 9.19 (a) 所示。M 有 12 个等距 (C_8K 中为 307 pm, C_8Rb 中为 324 pm) 的配位碳原子,即上层和下层各有六个碳原子。在 $C_{24}M$ 中, M 原子形成六角形网,如图 9.19 (b) 所示, M—M 距离也为 491 pm, 是碳原子六角形中心距离的两倍。由碳原子层和 K 原子层堆积成 C_8K 的晶体结构示意于图 9.20 中。

表 9.17 列出钾石墨和铷石墨各化合物的晶胞参数 c 的数值
从表中可以看出: $C_8M, \dots, C_{60}M$ 各化合物的晶胞参数都以相

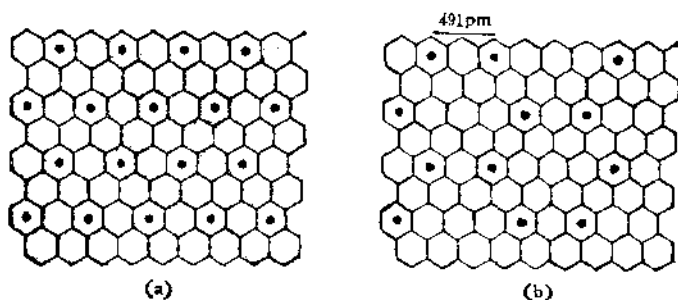


图 9.19 M 原子在 $C_6M(a)$ 和 $C_{24}M(b)$ 中的排列方式

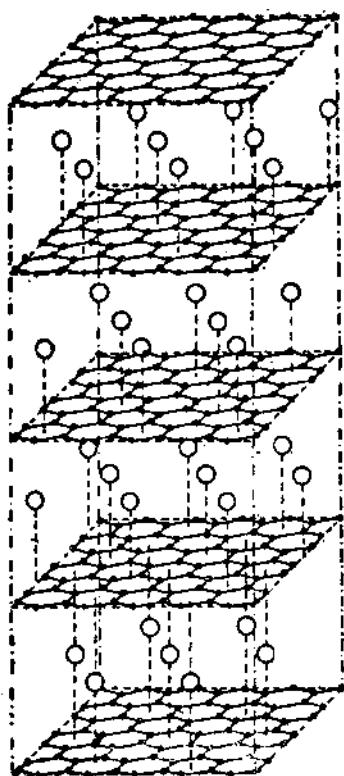


图 9.20 C_3K 晶体的结构

表 9.17 钾石墨和铷石墨的晶胞参数 c 的数值^[1]

化合物	钾石墨, pm	铷石墨, pm
C_4M	541	565
$C_{24}M$	$876 \pm 541 + 335$	$902 \pm 565 + 335$
$C_{32}M$	$1212 \pm 541 + 2 \times 335$	$1234 \pm 565 + 2 \times 335$
$C_{48}M$	$1548 \pm 541 + 3 \times 335$	$1575 \pm 565 + 3 \times 335$
$C_{60}M$	$1883 \pm 541 + 4 \times 335$	$1908 \pm 565 + 4 \times 335$

同的距离增加。金属原子在石墨 π 键结构中的作用, 可从钾石墨的电导和磁化率的数据来了解。钾石墨的电导及磁化率的数据列于表 9.18 中。

表 9.18 石墨及钾石墨的电磁性质^[1]

化合物	电导, $1/(\Omega \cdot \text{cm})$		磁化率, $10^6 \text{cm}^3/\text{mol}$		
	90 K	288 K	90 K	195 K	288 K
石墨	26.5	35.2	-94.8	-81.8	-72.48
C_4K	1302	980	16.55	16.48	16.42
$C_{12}K$	1073	870	—	—	—
$C_{18}K$	—	565	—	—	—

这些数据表明, 金属插入石墨层中破坏了石墨原有的半导性和反磁性。石墨的电导随着温度升高而增加, 但这些钾石墨的电导却和石墨的相反, 随温度升高而降低, 和金属相似, 电导的温度系数是负值。石墨为反磁性而钾石墨为顺磁性。这些效应是由于电子从插入金属原子转移到碳层引起的。电子自旋共振证明, 金属-碳原子间键是定域键。Ubbelohde* 等也指出金属插入石墨使石墨沿 a 轴的电阻降低 10 倍, 而垂直于碳平面则降低 100—200 倍, 如图 9.21 所示。

虽然钾、铷和铯很容易进入石墨, 但钠与锂却很少与石墨反应生成相应的化合物。锂与石墨在 773 K 的真空中, 随加热时间长

* 参看 A. R. Ubbelohde, L. C. Blackmann and J. F. Mathews, *Nature*, 183 454 (1959).

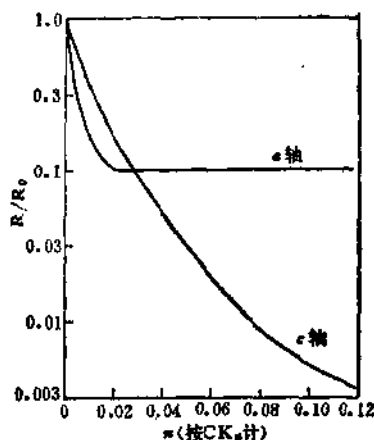


图 9.21 钾石墨的相对电阻与金属含量关系(图中 R_0 为纯石墨的电阻)

短生成不同的化合物。长时间加热最终生成 Li_2C_2 。中间产物可以得到夹层化合物 C_6Li 。若用光谱纯的石墨与 99.98% 的锂蒸气进行反应还可得到 C_8Li , C_{12}Li 和 C_{18}Li , 此外还制备出了 C_{16}Li 和 C_{48}Li 。

将分散度较高的石墨粉末加在熔融的钠中, 在 723 K 下反应约一周, 得到深紫色的产物, 其组成为 C_{24}Na , X 射线实验指出每隔 7 层碳原子插入一层钠离子。还制备出了 C_{32}Na 和 C_{128}Na 。

2.4.3 其他石墨夹层化合物

石墨除与金属生成石墨金属夹层化合物外, 尚可以和 NH_3 , R_4N^+ , 卤素, 酸及金属卤化物等生成多种石墨夹层化合物。下面分几类进行讨论。

1. 石墨氨夹层化合物

在 220 K 液氨中, 碱金属溶液与石墨反应生成含氨碱金属石墨化合物。根据石墨的颗粒大小及碱金属浓度, 所得产品可为蓝色的 $\text{C}_{12}\text{M}(\text{NH}_3)_2$ 或黑色的 $\text{C}_{28}\text{M}(\text{NH}_3)_2$ 。其点阵参数 c 值分别为 660 pm 和 990 pm, 与 M 是什么金属无关。它们的结构和碱金属石墨夹层化合物相似, 性质也相似, 例如磁性及对水敏感等。

在液氨中,碱土金属溶液能与石墨反应,生成金属氨石墨夹层化合物,它们的组成、颜色和点阵参数 c 的数值列于表 9.19 中。

表 9.19 碱土金属氨石墨夹层化合物^[1]

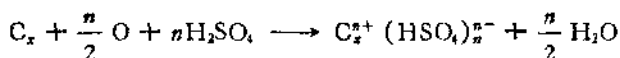
组 成	颜 色	点阵参数 c , pm
$C_{17}Ca(NH_3)_2$	深 蓝	662
$C_{21}Ca(NH_3)_4$	蓝 黑	995
$C_{17}Sr(NH_3)_2$	红 紫	636
$C_{21}Sr(NH_3)_4$	蓝 黑	987
$C_{17}Ba(NH_3)_2$	红 紫	636
$C_{21}Ba(NH_3)_4$	蓝 黑	979

利用石墨电极通过电解法在硝酸铵的液氨溶液中,可制得含 NH_4^+ 的石墨夹层化合物。 $C_x^+ \cdot NH_4^+ \cdot nNH_3$, 改变反应物还可制得含下列离子的石墨夹层化合物:

$C_x^+ \cdot (NH_3CH_3)^+, C_{25}^+(C_2H_5)_4N^+, C_{60}^+(C_2H_5)_4P^+, C_x^+ \cdot (C_2H_5)_4As^+$ 等。

2. 石墨盐

石墨在浓酸中能被强氧化剂或阳极所氧化,而形成石墨盐。在石墨盐中,带负电的酸根离子与酸分子一起进入石墨夹层之中。石墨层型分子带正电,显示金属正离子的性质,故称为石墨盐。例如



用发烟硝酸多次处理 $C_x^{n+} (HSO_4)_n^-$ 可得硝酸石墨。在发烟硝酸中用 N_2O_5 处理石墨,可得第一层级 (first stage) 石墨盐。若升高温度 (约 390K) 并加氧化剂 (CrO_3), 可得第二层级石墨盐,其它三、四、五层级石墨盐,也可用相同方法制得。硝酸石墨盐的点阵参数 c 的数值和结构情况,列于表 9.20 中。

在干燥的液态 HF 中,将石墨进行阳极氧化,可得氢氟酸石墨夹层化合物。将石墨与高氯酸反应,可得高氯酸盐。将石墨与浓硫酸和浓硝酸混合液反应,可得石墨硫酸氢盐。石墨硫酸氢盐有两种晶型: α 型和 β 型,各型中石墨层的结构和相应的纯石墨相

表 9.20 硝酸石墨盐的结构^[11]

石墨盐	点阵参数 c , pm	结 构
第一层级	784	六方, $P6/mmm$
第二层级*	$1114 = 779 + 1 \times 335$	三方, $R\bar{3}m$
第三层级	$1449 = 779 + 2 \times 335$	正交, $Cmc2_1$
第四层级	$1784 = 779 + 3 \times 335$	三方, $R\bar{3}m$
第五层级	$2119 = 778 + 4 \times 335$	

* 其组成为 $C_6H_4NO_3 \cdot 3HNO_3$

同。这些石墨盐的点阵参数列于表 9.21 中。

表 9.21 若干石墨盐的点阵参数^[12]

层级数	点阵参数 c , pm		
	石墨氢氟酸盐	石墨高氯酸盐	石墨硫酸氢盐 (α)
1	808*	794	798**
2	1129 ($794 + 1 \times 335$)	1112 ($777 + 1 \times 335$)	1133 ($789 + 1 \times 337$)
3	1468 ($794 + 2 \times 335$)	1430 ($777 + 2 \times 335$)	1472 ($798 + 2 \times 337$)
4	1803 ($794 + 3 \times 335$)	1765 ($777 + 3 \times 335$)	1809 ($798 + 3 \times 337$)
5	—	2100 ($777 + 4 \times 335$)	2146 ($798 + 4 \times 337$)
11	—	—	4168 ($798 + 10 \times 337$)

* 组成为 $C_6H_4 \cdot HF_3 \cdot 2H_2F_6$

** 组成为 $C_6H_4 \cdot HSO_3 \cdot 2H_2SO_4$

石墨盐 $C_6H_4 \cdot HSO_3 \cdot 2H_2SO_4$ 的晶体结构和 C_6M 相似, HSO_3 及 H_2SO_4 在石墨夹层之中呈现很有规律的排列。上述这些石墨盐的比电阻和纯石墨相比均有下降。

3. 石墨夹层分子化合物

在石墨夹层之间可以填充分子, 形成石墨夹层分子化合物。填充分子主要是金属卤化物。表 9.22 列出已报道可进入石墨夹层之间, 形成石墨夹层分子化合物的卤化物。

表 9.22 与石墨形成夹层分子化合物的卤化物^[1]

氟化物	HF, ClF ₃ , BrF ₃ , IF ₅ , XeF ₄ , XeOF ₄ , C ₆ O ₂ F ₂ , SbF ₃ Cl ₂ , TiF ₄ , UF ₆ , MF ₃ ; M = As, Sb, Nb, Ta
氯化物	14Cl ₂ ; M = Be, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg MCl ₃ ; M = B, Al, Ga, In, Tl, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; Cr, Fe, Co; Ru, Rh, Au; I MCl ₄ ; M = Zr, Hf, Re, Ir; Pd, Pt MCl ₅ ; M = Sb, Mo, U MCl ₆ ; M = W, U; CrO ₂ Cl ₂ , UO ₂ Cl ₂ AlCl ₃ 加 Br ₂ , I ₂ , ICl ₃ , FeCl ₃ , WCl ₆ 的混合物
溴化物	CuBr ₂ , AlBr ₃ , GaBr ₃ , AuBr ₃

表 9.22 所列的这些石墨夹层分子化合物, 最先制得的是 C₆-7 · FeCl₃。这是第一层级化合物, 只要将 FeCl₃ 和石墨粉混合均匀, 加热到 520 K, 经过一段时间即可得到, 它的点阵参数 c 值在 937—945 之间。第二层级化合物 C₁₂FeCl₃ 的点阵参数 c 值为 1280 pm, 它的组成为 C₆Cl⁻ · FeCl₂ · 5FeCl₃。

Br₂, Cl₂ 和 ICl 也能与石墨反应生成石墨夹层化合物, 从几何观点看, C₈Br 和 C₈K 相似。石墨卤化物的导电性比石墨大, 可能是石墨把电子贡献给插入夹层中的卤素原子, 使之形成相应的卤化物 C₈X, 这些化合物形成时, 体积较石墨大, 与石墨把电子给予卤素原子的观点一致。

参 考 文 献

- [1] A. K. Holliday, G. Hughes and S. M. Walker, "Carbon", in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, Pergamon Press (1973).
- [2] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed., Interscience (1963).
- [3] D. M. Adams, "Inorganic Solids", Wiley (1974).
- [4] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., Clarendon Press, Oxford (1984).
- [5] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press (1984).
- [6] J. Lahaye and G. Prado, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 14, (P. L. Walker, ed.), Dekker (1978).

9.3 碳的氧化物和碳酸盐

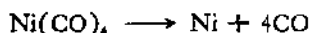
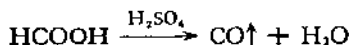
3.1 一氧化碳

3.1.1 一氧化碳的制备

碳在氧气供给不足的情况下燃烧,可以生成一氧化碳。

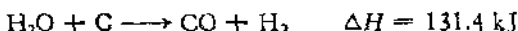


CO的实验室制备方法是將甲酸滴在热浓硫酸上,使甲酸脱水分解而成。利用 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 在 470 K 左右分解,也可制得纯的 CO。



工业上,CO的主要来源是发生炉气和水煤气。焦炭或炭在空气不足的情况下燃烧,得到的混合气体称为发生炉气,它是一种便宜的气体燃料。发生炉气的成分大致为:CO 25%, N_2 70%, CO_2 4%,还有少量的 H_2 , CH_4 和 O_2 等。

水煤气是用水蒸气通过炽热的焦炭而得:



水煤气的成分大致为:CO 40%, H_2 50%, CO_2 5%,此外还有 5% 左右的 N_2 和 CH_4 等。水煤气不仅是 CO 气体的重要来源,也是工业上氢气的重要来源。

3.1.2 一氧化碳的结构和性质

CO 分子的结构可根据其性质加以说明。实验测得 CO 分子中 C—O 键键长为 112.8 pm,比羰基双键键长 122 pm 短。CO 的偶极矩很小,为 0.112 D,比酮类的羰基 (>C=O) 的偶极矩小很多。CO 分子的红外光谱中强谱带出现在 2144 cm^{-1} ,以及 C—O

键的振动的力常数等光谱性质，可以认为C和O原子间形成三重键，即一个 σ 键和两个 π 键，其中一个 π 键由氧原子单方面提供电子，以配键形式结合，其结构式可表示为



由这个结构式可见，由于氧原子单方面向碳原子提供公用电子对，不仅抵消了C和O之间由于电负性差引起的极性，而且使氧原子一端显电正性，C原子端显电负性，在和金属离子配位时，总是以C原子端去和金属结合成键。

CO是有毒、易燃、无味、无色的气体。它与血液中的血红蛋白能迅速反应，形成亮红色的羰基配位化合物，使血红蛋白不再与 O_2 结合成氧配位血红蛋白，致使人体因缺氧而中毒。CO与血红蛋白的亲合力为 O_2 的300倍，因此空气中只要有少量CO就能发生毒性反应。今将一氧化碳的物理性质列于表9.23中。

表 9.23 CO 的物理性质⁽¹⁾

性 质	数 据	性 质	数 据
熔点, K	68.1	ΔH_f° , kJ/mol	-110.5233
$\Delta H_{\text{熔化}}$ (在 68.1 K), J/mol	836.8	ΔS_f° , J/(mol·K)	197.907
沸点, K, 1atm	81.6	C_p° , J/(mol·K)	29.141
$\Delta H_{\text{气化}}$ (在 81.6 K), kJ/mol	6.042	键长, pm	112.8
临界温度, K	133.3	键能, kJ/mol	1070.3
临界压力, Pa	3.4986×10^6	力常数, N/m	1.902×10^3
临界密度, g/cm ³	0.3010	偶极矩, D	0.112
三相点	478.2 K, 1.539×10^4 Pa	溶解度 (273 K), cm ³ /(100 cm ³ H ₂ O)	3.5
自燃温度, K	1477	密度 (273 K), g/dm ³	1.2500
ΔG_f° , kJ/mol	-137.27	电离能, eV	14.01

一氧化碳的分子结构，使其具有还原作用、加合作用以及提供电子对的作用等特性。

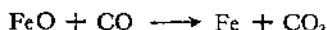
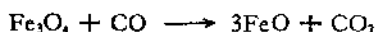
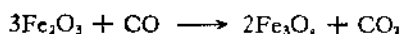
一氧化碳在氧气或空气中燃烧，可放出大量的热，



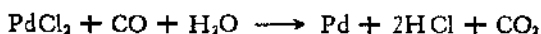
在此反应中，少量水蒸气是必要的，因为干燥的一氧化碳不易和氧

结合,当含很少量的水时,其反应速度与水蒸气的多少成正比。

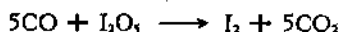
在高温时,一氧化碳可使金属氧化物还原,是冶炼金属的重要还原剂。例如高炉炼铁过程中,氧化铁被 CO 和 C 还原为铁:



在常温下,一氧化碳可使氯化钼还原成金属钼。氯化钼的水溶液呈粉红色而金属钼呈黑色,颜色的变化明显,可用此反应来检测空气中少量存在的 CO。反应式如下:



CO 可与 I_2O_5 作用生成 I_2 ,

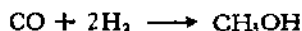


利用这一反应,也可以测量少量(浓度 $<1\%$) CO 的存在。常温下 CO 稳定,但当温度升高时,特别是有催化剂存在时,可发生下面的可逆反应:



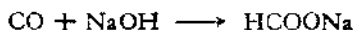
在 820K, CO 的平衡浓度为 10%, 到 1270K 时, CO 的平衡浓度为 99%。

一氧化碳具有加合作用,在催化剂作用下能与 H_2 , H_2O , 炔、烯等反应,是制备有机物的重要原料。例如,将 CO 和 H_2 的混合气体,在 200atm 和 570—670K 下通过催化剂如 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 即可反应生成甲醇:



是工业上生产甲醇的重要方法。

在 6—8 atm、390—400K 下, CO 可与粉末状的氢氧化钠作用生成甲酸钠。

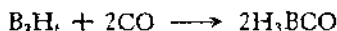


在较高压力下 CO 可与 H_2O 直接生成甲酸,可以认为 CO 是甲酸的酸酐。但甲酸中碳原子显示出形式上的四价,加之在室温下 CO 不与水起作用,所以通常只把 CO 看作形式上的酸酐。

一氧化碳与硫磺一起共热,可化合生成硫氧化碳:

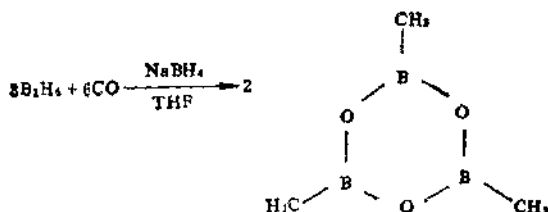


CO 可看作给电子分子,能提供电子对与缺电子分子化合。例如,能与硼烷进行反应:



由于 H_3BCO 与 CO_2 是等电子分子,根据等电子原理,人们成功地合成了硼烷碳酸盐 $(\text{H}_3\text{BCO}_2)^{2-}$ 。

在四氢呋喃 (THF) 中,当有四氢硼酸钠存在时 CO 与乙硼烷作用,其反应如下:



利用这种作用,可制得一系列硼碳化合物。

在液氨中,CO 可与碱金属作用形成碱金属的羰基化合物,其结构式可写成 $\text{NaOC} \equiv \text{CONa}$ 。

3.1.3 羰基配合物

一氧化碳是重要的配位体,能以 C 原子端和许多过渡金属形成配合物,包括单核羰基配合物、多核原子簇羰基配合物以及和其它配位体形成混合配位的羰基配合物。表 9.24 列出若干已知的中性羰基配合物分子。

在羰基配合物中,CO 主要以 C 原子端和金属原子 M 配位。配位形式在单核羰基配合物中为 $\text{M}-\text{CO}$,基本上呈直线形如图 9.22 (a)。在多核羰基配合物中还有多种形式如图 9.22 (b)~(h) 所示。

* L. J. Malone and R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, 6, (1967) 817.

表 9.24 已知的中性羰基配合物分子^{*(1)}

VA	VIA	VIIA	VIII A		
$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ $Co_5(CO)_{16}$	$Ni(CO)_4$
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{11}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $Ru_3(CO)_{11}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_5(CO)_{16}$	
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_2(CO)_9$ $Os_3(CO)_{12}$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$ $Ir_5(CO)_{16}$	

* Os 尚可形成: $Os_2(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Os_4(CO)_{16}$, $Os_5(CO)_{16}$, $Os_7(CO)_{21}$ 和 $Os_8(CO)_{24}$ 等。

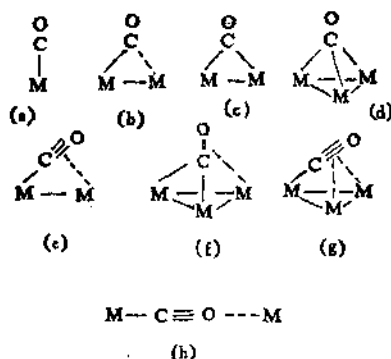
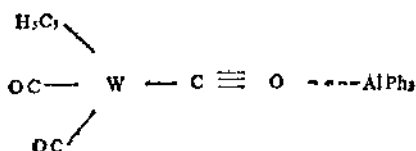


图 9.22 CO 和金属原子的配位形式

图 9.22 (b), (c) 表示 CO 以 C 原子和两个金属原子成桥式配位 (μ_2 -CO), 有不对称形式 (b), 也有对称形式 (c). 例如 $Fe_2(CO)_9$ 中有三个 CO 分别和两个 Fe 原子成桥式配位. 图 9.22 (d) 中, 表示 CO 以 C 原子同时与三个金属原子桥连配位 (μ_3 -CO). 例如在 $Rh_3(CO)_6$ 中, 有 4 个 CO 分别和三个金属原子配位. 图 9.22 (e), (f), (g) 都是表示 CO 分子除了 C 原子端和金属形成 σ 配键外 CO 分子中的 π 电子也能提供电子和金属原子 M

配位结合。图 9.22 (h) 表示 CO 分子分别以 C 原子和 O 原子进行桥连配位。例如下面加合物分子即属于这种配位形式。



在同一族中，M—CO 键的平均解离能一般随着周期数的增加而增加，例如

Cr(CO) ₆	109 kJ/mol
Mo(CO) ₆	151 kJ/mol
W(CO) ₆	176 kJ/mol

在同一周期中，随着原子序数的增加而增加，若平均解离能用 kJ/mol 为单位，其数值如下：

Mn ₂ (CO) ₁₀	100	Fe ₂ (CO) ₉	121
Co ₂ (CO) ₈	138	Ni(CC) ₄	147

在 M—C—O 键中，一般 C—O 的距离 [例如 Ni(CO)₄] 为 115 pm，比 CO 分子中 CO 键 112.8 pm 稍长，而 M—C 键比共价单键半径之和稍短些。例如 Ni—C 键为 183.8 pm，而 Ni 和 C 的共价半径之和为 192 pm。其成键情况可表达如下：配位的充满电子的 σ 轨道和金属原子的空轨道 [通常为杂化轨道如 Ni(CO)₄ 中 Ni 用 sp³ 轨道，Cr(CO)₆ 中 Cr 用 d²sp³ 轨道，Fe(CO)₅ 中 Fe 用 dsp³ 轨道] 相互重叠成 C→M 的 σ 配键，如图 9.23(a) 所示。同时，金属原子充满电子的 d 轨道和 CO 分子的空的 π* 反键轨道重叠，形成 M→C 的 π 配键，如图 9.23 所示。

这种作用可使由配键聚集在金属原子上的负电荷通过 π 键分散到配位体，起协同作用，总称 σ-π 配键。这两种键的作用使得 M—C 间距离缩短。而 π 配键的形成，使部分电子从 M 原子移到 CO 的 π* 轨道，削弱 C—O 键的强度，使 C—O 键比 CO 分子的键长稍长一些。

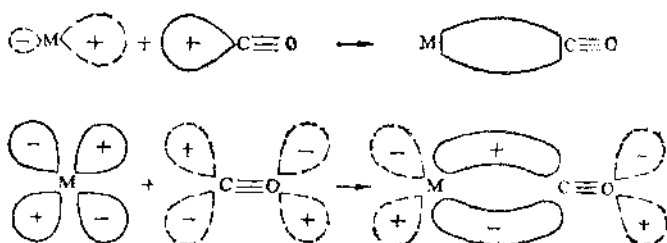
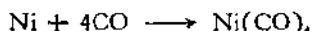


图 9.23 M—C—O 键中 σ - π 配键

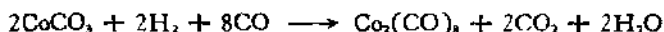
有些羰基配合物可直接将金属和一氧化碳作用制得，例如在常温常压下，新还原的金属镍粉与 CO 反应，可以得到 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，



在常温常压下，铁粉不易与 CO 起反应，必须将 CO 升温加压，通常是以 470K 和 100atm 的 CO 通过金属得到，

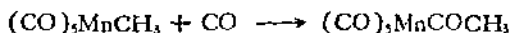


$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 则要以 H_2 和 CO 的混合气，在 420K 及 200 到 300 atm 下作用在碳酸钴上才能得到，

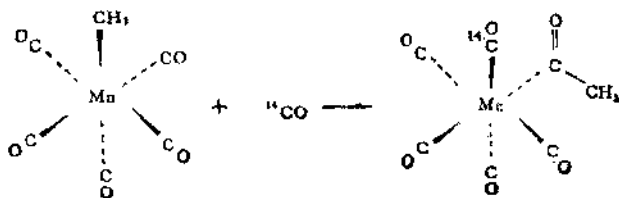


$\text{M}(\text{CO})_n$ 型单核配合物都是疏水的，易挥发，可以不同程度地溶解在非极性液体中。

一些金属羰基配合物作为催化剂，在反应时有一个羰基化的过程，称为 CO 的嵌入反应。例如，在下一反应中 CO 可嵌入到 $\text{M}-\text{CH}_3$ 之间，



现以 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 和 CO 作用为例，说明 CO 嵌入的机理是通过分子内部运动形成的，



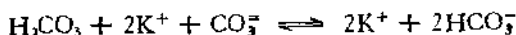
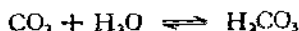
式中 ^{14}CO 是以 ^{14}C 标记的一氧化碳分子。

3.2 二氧化碳和碳酸

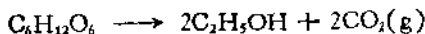
3.2.1 二氧化碳的制备

二氧化碳是大气的重要成分,对植物的生长十分重要。其制备方法可通过下列途径:

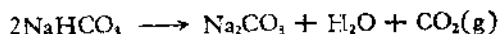
1. 碳在充足的氧气中燃烧,即产生二氧化碳。所有含碳的化合物在空气中完全燃烧,也产生二氧化碳。当这些含有氮气等的混合气,通过浓的碳酸钾溶液,二氧化碳即被吸收,而形成碳酸氢钾溶液,将此溶液减压加热,放出不含氮气的纯二氧化碳。



2. 醣类等有机物发酵形成醇和二氧化碳,后者可收集应用,



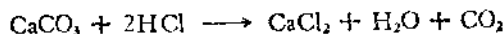
3. 将固体碳酸氢钠加热,可较简便地获得纯的二氧化碳,



许多碳酸盐加热分解,放出二氧化碳气体,例如用碳酸钙烧制石灰,就有大量二氧化碳气体产生,



4. 实验室常用盐酸与碳酸盐(如方解石)作用制取二氧化碳,



5. 工业生产中大量的 CO_2 是合成氨工业的副产品,在这过程中若从天然气制 H_2 , 可将 CH_4 进行下一催化反应,



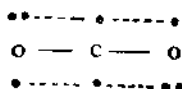
在水煤气制 H_2 时,通常将水煤气进行转换反应,而得 CO_2 ,



3.2.2 二氧化碳的结构和性质

CO_2 是线型分子,偶极矩为零。在 CCl_2 分子中 C 以 sp 杂化轨

道和O形成 σ 键。C和O原子剩下的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道以及其上的电子再形成两个互相垂直的三中心四电子离域 π 键： Π_y^4 和 Π_z^4 ，如下所示：



C—O键长为116 pm，比羰基 $>\text{C}=\text{O}$ 中的C—O距离122 pm短。

CO_2 受热分解，其解离百分数如下：

温度, K	压力, atm			
	0.1	1	10	100
2000	4.35	2.05	0.96	4.09
4000	97.9	93.9	83.4	63.8

CO_2 是无色、无臭、无毒的气体，不助燃，比空气重1.5倍。 CO_2 的物理性质列于表9.25中。

CO_2 的临界温度为304.2 K，室温下加压即可液化。液态 CO_2 蒸发时吸收大量的热，这样就把一部分 CO_2 冷凝成雪花状固体二氧化碳。通常叫干冰。干冰是一种很好的冷冻剂，其冷冻程度可达203 K到193 K。由干冰与丙酮混合组成的冷冻剂，冷冻程度可达163 K。用 CO_2 作冷冻剂，冷冻食品及其它物质，约消耗 CO_2 产量的半数。

干冰是由 CO_2 分子组成的晶体，属立方晶系，晶胞参数为： $a = 557.5 \text{ pm}$ (83 K)，晶胞中包含4个 CO_2 分子。晶体由直线形O—C—O分子通过微弱的 van der Waals 引力相互结合而成。C原子处在立方面心位置，但晶体为简单立方点阵型式，空间群为 $T_h^h - Pa\bar{3}$ ，三重轴通过直线形分子，在空间三重轴并不相交。 CO_2 晶体的结构图形示于图9.24中。

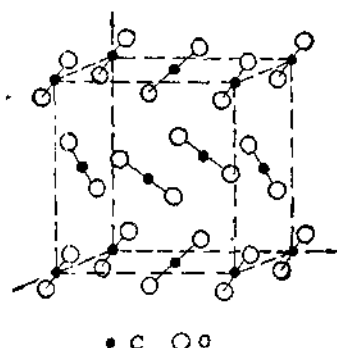
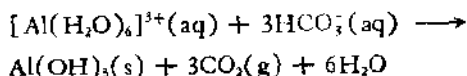
在我国，二氧化碳主要用以生产碳酸氢铵 $[(\text{NH}_4)\text{HCO}_3]$ ，

表 9.25 二氧化碳的物理性质^[11]

性 质	数 值
熔点, K	216.6
沸点, K	194.7 (升华)
临界温度, K	304.16
临界压力, Pa	7.6279×10^6
密度: 气体 (273K), g/dm ³	1.577
液体 (236K), g/cm ³	1.101
固体 (194K), g/cm ³	1.56
100cm ³ 水中溶解度, g	0.385 (273K) 0.097 (313K) 0.058 (333K)
C=O 键长, pm	116.32
键解离能, kJ/mol	531.4
ΔH_f° , kJ/mol	393.5127
ΔG_f° , kJ/mol	394.3839
S° , J/(mol·K)	4.439
电离能, eV	13.79, 17.59, 18.07, 19.38
蒸气压方程(液), kg/cm ²	$P = 7.836 \left(\frac{T}{100} - 1.261 \right)^{3.77}$

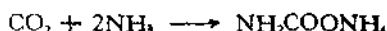
碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 碳酸氢钠 (NaHCO_3), 碱性碳酸铝 [$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$] 等工业产品。食品工业中用以生产汽水等饮料。

二氧化碳不能自燃、也不助燃, 可起灭火作用。常用的泡沫灭火器, 其中分别装有碳酸氢钠的水溶液以及硫酸铝溶液。当发生火灾时, 将灭火器倒过来, 让两种溶液混合, 硫酸铝就与碳酸氢钠作用, 喷出大量二氧化碳,

图 9.26 CO_2 晶体结构图^[11]

在此反应中,还产生氢氧化铝,通过预先加在溶液中的泡沫稳定剂,使喷射出来的二氧化碳连同含有氢氧化铝的泡沫一起,覆盖在着火物的表面上,使其隔绝空气,起灭火作用。

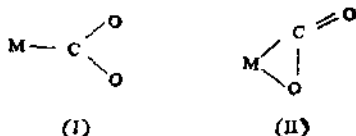
干燥的 CO_2 可与 NH_3 气作用:



$\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 为白色晶体,极易溶于水,其溶液热至 333 K 水解为碳酸铵。



CO_2 可按下面 (I)、(II) 两种形式和金属原子 M 相结合:



在 (I) 中, CO_2 提供一个配位点, 红外吸收带出现在 1550 和 1220 cm^{-1} 附近, 如在 $\{\text{Ir}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{As}[(\text{CH}_3)_2]_2(\text{CO}_2)]^+\}$ 中, 很可能是这种结合。在 (II) 中, CO_2 提供二个配位点, 红外吸收出现在 1660 和 1630 cm^{-1} 附近, 如在 $\text{RhCl}(\text{CO}_2)(\text{Bu}_3\text{P})_2$ 中很可能是这种结合。

将 Na_2CO_3 悬浮于乙醚中并冷至 243 K, 可和 HCl 反应得到碳酸乙醚加合物晶体, $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。该晶体在 263 K 分解。在二甲醚中有相似的反应, 可得碳酸二甲醚晶体 $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ 。该晶体在 226 K 融化, 得粘稠的液体, 约在 278 K 分解。红外光谱和 ^1H 核磁共振谱都证实它的分子式为 $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$, 已知它的 $\Delta H_f = -640 \text{ kJ/mol}$ 。

3.2.3 二氧化碳和碳酸

CO_2 易溶于水, 在 1 atm 下, 100 体积水内溶解 CO_2 的体积数随温度不同而异, 其数值如下:

温度, K	273	283	293	298	333
体积数	171	119	83	75.5	36

溶解度与压力有关,当压力低于 5atm 时,溶解度与压力成正比;超过 5atm,由于碳酸的形成,溶解度大于正比量。

CO₂ 溶于水生成 H₂CO₃, H₂CO₃ 只存在于水溶液中, H₂CO₃ 是弱二元酸,分两步电离:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$



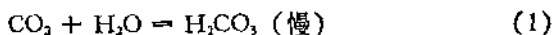
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.84 \times 10^{-11}$$

其中第一电离常数 K_1 只是表观电离常数,因为假定所有溶于水的 CO₂ 都以 H₂CO₃ 的形式存在。实际上,大部分溶解的 CO₂ 是以弱的水合分子存在。用真实的 H₂CO₃ 浓度,第一“有效电离常数”大约为 2×10^{-4} 。

CO₂ 和 H₂O 作用生成 H₂CO₃ 以及 H₂CO₃ 分解这两种过程达到平衡的速度都是很慢的,这就使我们可区分 H₂CO₃ 与弱的水合 CO₂。

CO₂ 和碱的作用以两种途径发生。

pH < 8 时,主要发生下述反应,



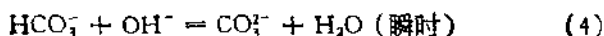
该反应速度是假一级

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]$$

$$k_{\text{CO}_2} = 0.03\text{s}^{-1}$$

pH > 10 时,主要是 CO₂ 与 OH⁻ 直接反应,

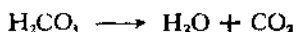




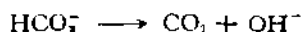
$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][\text{CO}_2]$$

$$k_{\text{OH}^-} = 8500 \text{ dm}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$$

在 pH 8—10 的范围内, 两种机理都重要。相应的逆反应为:

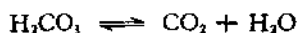


$$k_{\text{H}_2\text{CO}_3} = k_{\text{CO}_2} \times K = 20 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{\text{HCO}_3^-} = k_{\text{OH}^-} \times \frac{KK_w}{K_a} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

因此, 对于下一平衡, 其平衡常数为:



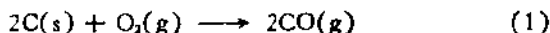
$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{k_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{k_{\text{CO}_2}} = 600$$

根据此式, 可以说明 H_2CO_3 的真实电离常数 K_a 大于其表观的电离常数, 如前面所述。

在 273K, 45atm 下, 二氧化碳可与水形成水合物 $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

3.3 一氧化碳和二氧化碳的平衡^[8]

C 燃烧既可生成 CO, 也可生成 CO_2 ,



CO 和 CO_2 之间又存在以下平衡:



因此, 从热力学角度讨论以上反应之间的关系, 不仅有助于了解碳的氧化过程而且有助于了解利用 C 与 CO 等还原剂对金属氧化物的还原作用。

C, O_2 , CO, CO_2 等标准热力学数据如表 9.26 所示。根据表中数据, 可计算上述三个反应的生成焓 (ΔH_{298}°), 自由焓改变

(ΔG_{298}°) 及熵变值 (ΔS°), 如表 9.27 所示。由于标准自由焓改变 ΔG 与熵变 ΔS 之间有如下关系 $-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$, 因此反应 (3) 的 ΔS 为负值, ΔG 随温度升高而增大; 对于反应 (2), ΔS 几乎为 0; 对于反应 (1), ΔS 为正值, ΔG 随温度增加而下降。

表 9.26 C, O₂, CO, CO₂ 的标准热力学数据⁽¹⁾

分子	$\Delta H_{f,298}^\circ$ kJ/mol	$\Delta G_{f,298}^\circ$ kJ/mol	$\Delta S_{f,298}^\circ$ J/(K·mol)
C	0	0	1.3009
O ₂	0	0	49.003
CO	-26.416	-32.808	47.301
CO ₂	-94.052	-94.260	51.061

表 9.27 若干反应的热力学数据

反 应	ΔH° , kJ	ΔG° , kJ	ΔS° , kJ/K
(1) $2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$	-221.0	-274.6	0.179
(2) $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	-393.5	-394.4	0.003
(3) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$	-565.6	-514.2	-0.172

反应 (1)、(2)、(3) 的标准自由焓与温度关系可参看图 9.25。

从图 9.25 可见, 反应 (1) (2) 和 (3) 在 983K 有一公共交点, 即在这个温度反应 (1)、(2) 和 (3) 的自由焓改变相等, 因此, 在该温度时下一反应[即反应 (3)-(1)]的自由焓改变为零, 平衡常数为 1。



在 983K 以下, 反应 (4) 的 ΔG 为负, CO 是强的还原剂; 在 983K 以上反应 (4) 的 ΔG 为正, C 是更强的还原剂。

从图 9.25 还可以看出反应 (1) 随温度升高 ΔG 明显下降, 这就意味着在足够高的温度利用碳可以还原许多金属氧化物, 图中铁的氧化线约在 750K 与反应 (3) 相交, 可见在 750K 以下, 下一反应的 ΔG° 为负值,



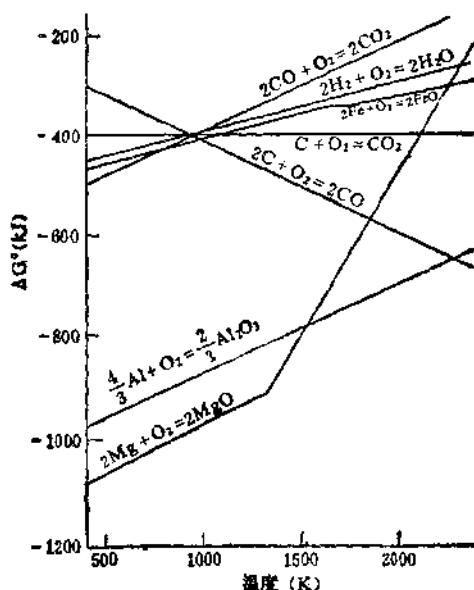


图 9.25 碳的氧化反应及一些金属氧化反应的标准自由焓改变值 (ΔG°) 与温度的关系

即 CO 是适用的还原剂。超过 1000K, 下一反应的 ΔG° 为负,



即焦炭 (C) 为适用的还原剂。

从图中可看到 Mg 的氧化线不与反应 (3) 相交, 在大约 1900 K 与反应 (1) 相交, 高于此温度, 反应的 ΔG 为负,



即在高温下 MgO 可被焦炭还原。而碳作还原剂炼铝则显得十分困难。

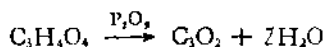
3.4 碳的其它氧化物*

碳的稳定的氧化物除 CO, CO₂ 外, 还有 C₃O₂, C₄O₃, C₅O₃,

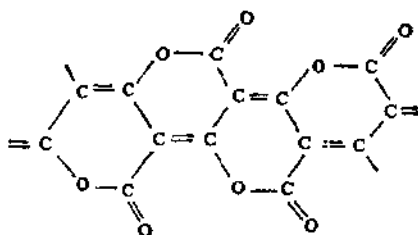
* 可参看 T. Kappe and E. Ziegler, *Angew. Chem., Int. Edn.* **13**, (1974) 491.

$C_{12}O_9$ 等低氧化物。

二氧化三碳 C_3O_2 可由丙二酸 ($HOOC-CH_2-COOH$) 或丙二酸二乙酸酯与过量的五氧化二磷一起加热得到,

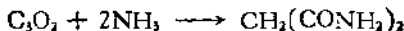
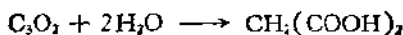


常温下 C_3O_2 是有恶臭的气体, 熔点 160.7 K, 沸点 279.9 K, $\Delta H_f = 198.3 \text{ kJ/mol}$ 。在 195K 时可以存放很长时间, 在 370K 以上能聚合形成红色到深红色的产品, 在 670K 产品为紫色, 在 770 K 产品分解为碳。各种聚合物 $(C_3O_2)_x$ 的基本结构可用下式表示,

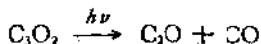


C_3O_2 为直线型分子, 具有 $D_{\infty h}$ 点群的对称性, 结构式可写成 $O=C=C=C=O$, C—C 键长 128pm, C—O 键长 116pm。

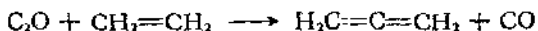
C_3O_2 能与 O_2 反应, 生成 CO_2 , 还能与 H_2O , NH_3 , HCl , HBr 等反应, 其反应式如下,



C_3O_2 可以光解,

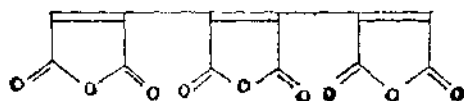


C_2O 可进一步分解为 CO 和固体碳。 C_2O 可与烯烃反应如下,



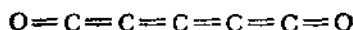
碳的其它低氧化物都不如 C_3O_2 稳定。

C_3O_2 以聚合形式存在, $(C_3O_2)_x$ 分子的结构式如下,



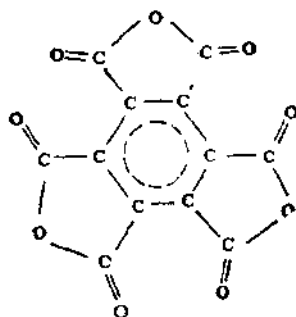
没有分离出 C_4O_3 的单体或二聚、三聚体。

C_3O_2 的结构式可能如下，



其熔点低于 173K，而沸点由外推估计为 378K。

C_{12}O_9 可由 $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ 与 CH_3COCl 一起密封于玻璃管中加热至 433K 得到，通过升华可得到白色固体，其结构为



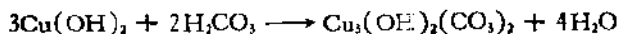
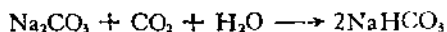
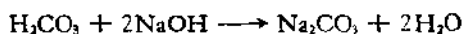
3.5 碳酸盐和碳酸氢盐

3.5.1 概述

二氧化碳的水溶液叫碳酸溶液，虽然纯碳酸 H_2CO_3 尚未制得，但是碳酸溶液和金属氧化物作用，可得碳酸盐和碳酸氢盐。这些盐广泛地分布在自然界中，有些是重要的工业产品。在自然界中，分布最广、含量最多的碳酸盐是碳酸钙；在工业产品中，最普遍又最重要的碳酸盐是碳酸钠、碳酸氢钠和碳酸氢铵等。

碳酸盐的制备通常有两种方法，一是可溶性的碱，如 NaOH ，与 CO_2 反应，另一种方法是可溶性的金属盐与可溶性碳酸盐通过置换反应制备。由于大多数碳酸盐不溶于水，所以后一种方法理

论上有着广泛的应用。然而实际上受到生成金属氢氧化物、碱式盐及生成复杂碳酸盐的限制。因为在不同条件下,可得不同的产品,例如,



碳酸钠的饱和溶液和 CO_2 作用形成碳酸氢钠,该溶液是个缓冲溶液, pH 约为 8。利用碳酸氢钠溶液制备碳酸盐,有时可以防止氢氧化物沉淀或碱式盐的形成。对于高价金属离子如 Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , 容易生成氢氧化物、氧化物或碱式盐,而不易生成纯碳酸盐。对 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 等金属离子开始沉淀出碱式碳酸盐,但和碳酸氢盐一起经过陈化,转变为碳酸盐。用上述方法, Cu^{2+} 不能形成纯的碳酸盐。

碳酸盐中包含 CO_3^{2-} ; 自由的 CO_3^{2-} 离子具有 D_{3h} 点群的对称性, 3 个 C—O 键长理应是等同的。但在晶体中, 受到 CO_3^{2-} 所处位置对称性的影响, 氢键作用的影响以及配位金属离子的作用, 通常三个 C—O 键并不等长。在方解石中, CO_3^{2-} 处在三重轴位置, 3 个 C—O 键长相等, 为 129.4 pm。在 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 晶体中, C—O 键长为 124, 127, 130 pm。在 NaHCO_3 晶体中, C—O 键长为 126.3, 126.4 和 134.6 pm, 其中的长键是 C—OH 键。

金属碳酸盐受热发生热分解, 分解反应如下:



只要有氧化物 (MO) 和碳酸盐 (MCO_3) 存在, 而又不生成固溶体物相或其他碱式碳酸盐, 上述反应的平衡常数 K_p 等于二氧化碳的分压, P_{CO_2} 。若干碳酸盐的 $\log K_p$ 值及相应的正离子半径值列于表 9.28 中, $\log K_p$ 值粗略地与分解温度平行, 即在分解温度时, CO_2 的平衡压力是 1 atm。实际上分解温度对微量水的存在相当敏感。

由表 9.28 可见, 在同一族离子中, 正离子半径加大, $-\log K_p$

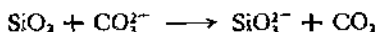
表 9.28 298K 时一些碳酸盐分解反应的平衡常数与正离子半径^{*17}

离子	$\log K_p$	半径, pm	离子	$\log K_p$	半径, pm
Li ⁺	-31.2	76	Ag ⁺	-5.6	115
Na ⁺	-48.5	102	Zn ²⁺	-3.3	74
K ⁺	-62.4	138	Cd ²⁺	-8.9	95
Rb ⁺	-62.7	152	Hg ²⁺	-24.0	102
Cs ⁺	-61.4	167	Pb ²⁺	-7.5	119
			Mn ²⁺	-10.5	83
Mg ²⁺	-11.5	72	Fe ²⁺	-6.2	78
Ca ²⁺	-22.8	100	Co ²⁺	-7.4	75
Sr ²⁺	-32.2	118	Ni ²⁺	-0.6	69
Ba ²⁺	-37.9	135	Cu ²⁺	(0.6)	73

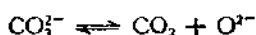
* 按 6 配位的有效离子半径计。

的绝对值也加大, 表明在相同温度条件下, 随着离子半径增大, P_{CO_2} 在减小。这可从反应的产物和生成物的离子晶体结构来理解。在上述反应中, 反应的熵变值都近似地相等, 所以表中 $\log K_p$ 值主要由反应热 ΔH 决定。而反应的 ΔH 则与产物 (MO) 和反应物 (MCO_3) 的点阵能相关。随着离子半径增大, MO 点阵能减小值较 MCO_3 点阵能减小值多 (因为 O^{2-} 的离子半径比 CO_3^{2-} 要小), 反应不易进行, 因而使 P_{CO_2} 值下降。换言之, 金属离子半径小的碳酸盐, 由于产物 MO 较稳定, 分解容易进行, P_{CO_2} 的分压较高。

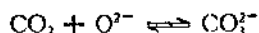
碳酸盐受热分解, 放出 CO_2 。 CO_2 的分压与温度成正比。熔融的碱金属碳酸盐可使不溶性的氧化物或金属盐类转变为可溶性的碱金属的盐, 这在分析化学中有广泛的应用, 例如:



该反应也是制造玻璃等硅酸盐工业的重要反应, 这个反应受下面两个酸碱反应平衡所支配:



其中 O^{2-} 为可以转移的物种



即 酸(氧化物) + $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons$ 碱(负离子)

由于 CO_2 的酸性较 SiO_2 弱, O^{2-} 就从 CO_3^{2-} 转移到 SiO_2 上, 生成硅酸盐。熔融碳酸盐的酸度可用 pO^{2-} ($= -\log [\text{O}^{2-}]$) 表示, 或直接用 pCO_2 表示。将 pCO_2 对熔融碳酸盐的氧化还原电势 E 作图(它象水溶液中的 $\text{pH}-E$ 图,) 可解释熔融 Na_2CO_3 对各种金属的腐蚀作用。例如, 金不生成氧化膜, 不被熔融 Na_2CO_3 作用, 不受腐蚀。镍生成氧化膜, 就受到 Na_2CO_3 的严重腐蚀。

下面就一些重要的碳酸盐分别加以叙述:

3.5.2 碳酸钙 (CaCO_3)

碳酸钙主要以方解石和文石两种晶体存在。方解石的结构如图 9.26 所示, 它可以看成是 NaCl 型结构的面心立方晶胞, 沿三重轴压缩成三方晶系的菱面体晶胞, 在 Na^+ 位置上放 Ca^{2+} , 在 Cl^- 位置上放 CO_3^{2-} 。 CO_3^{2-} 是平面正三角形离子, 其平面与三重轴垂直。方解石晶体所属的空间群为 $D_{3d}^4 - R\bar{3}C$, 三方晶胞参数为 $a = 128.2\text{pm}$, $\alpha = 101.9^\circ$, 结构中 Ca^{2+} 和 6 个 O^{2-} 配位, $\text{Ca}-\text{O}$ 距离为 237pm 。

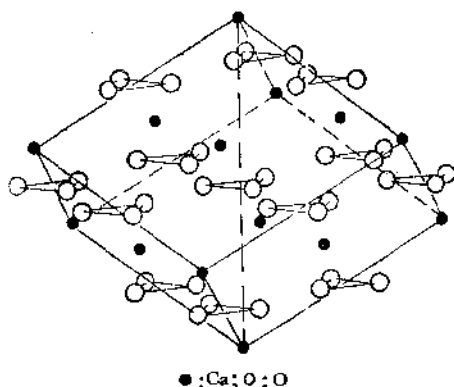


图 9.26 方解石的结构^[4]

文石为正交晶系晶体, 空间群为 $D_{2h}^{16} - Pcmn$, 正交晶胞参

数为 $a = 494 \text{ pm}$, $b = 794 \text{ pm}$, $c = 572 \text{ pm}$, 平面型 CO_3^{2-} 垂直于 C 轴排列, 其晶体结构示于图 9.27 中。在文石中, Ca^{2+} 和 9 个 O^{2-} 配位, $\text{Ca}-\text{O}$ 距离为 250 pm 。

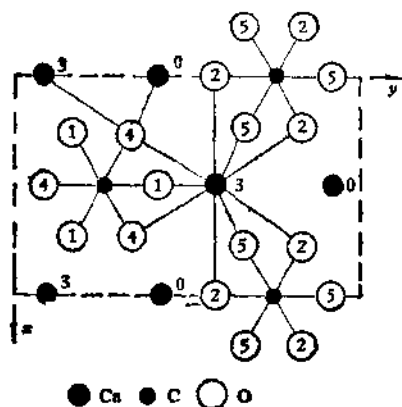


图 9.27 文石的结构(结构沿 z 轴投影, 原子中数字 n 表示高度为 $\frac{n}{6}$ (单位) c)^[6]

由于文石型结构中 Ca^{2+} 的配位数多, $\text{Ca}-\text{O}$ 距离大, 适合于正离子半径较大的化合物, 而方解石型结构适合于正离子半径较小的化合物。下表 9.29 列出若干属于方解石型和文石型结构的碳酸盐。

表 9.29 若干属于方解石型和文石型结构的碳酸盐^[6]

方解石型化合物	正离子半径, pm	文石型化合物	正离子半径, pm
CoCO_3	61	CaCO_3	100
FeCO_3	65	SrCO_3	131 (< 1185 K)
MgCO_3	72	PbCO_3	135
ZnCO_3	74	BaCO_3	147 (< 1083 K)
MnCO_3	83		
CdCO_3	95		
CaCO_3	100		

从上表可见, 由方解石型到文石型的型变与正离子的大小有关, 而 Ca^{2+} 的大小恰好在分界线附近, 所以 CaCO_3 可在不同条件

下以两种结构型式存在。由于方解石的密度为 2.71g/cm^3 ，文石的密度为 2.93g/cm^3 ，即文石型结构的密度大于方解石，因此使密度增加的外界条件增强，有利于文石相的形成。温度上升，体积增大，密度下降；压力增加，体积下降，密度增大。所以单纯从密度考虑，高温有利于形成方解石相，而高压有利于形成文石相，实验结果与这一观点相符。图 9.28 示出碳酸钙的相图。

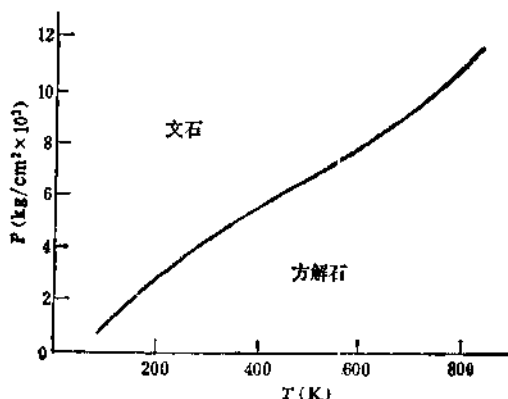


图 9.28 碳酸钙的相图^[43]

CaCO_3 在水中的溶解度不仅与温度有关，还与 CO_2 的分压 (P_{CO_2}) 有关。291K 时，不同 P_{CO_2} 下 CaCO_3 的溶解度(以 100g 水溶解的克数表示)如下，

P_{CO_2} , atm	0	0.014	0.142	0.987
溶解度, g	0.013	0.223	0.533	1.086

CaCO_3 的这种溶解性质，直接影响下面两种自然现象。

第一，关于钟乳石的形成问题。当地下水在较高的二氧化碳分压和较高温度下，溶解的碳酸钙较多，这种水流到山洞中渗出地面，温度较低，溶解度下降，即析出 CaCO_3 ，日渐积累在渗水的地层表面上，形成钟乳石。

第二，关于暂时硬水的煮沸软化。在 CO_2 分压较高、含有较多

的 HCO_3^- 溶液中, CaCO_3 溶解度较大, 水中含 Ca^{2+} , HCO_3^- 等离子, 这种水称暂时硬水。将暂时硬水加热煮沸, HCO_3^- 受热分解, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 形成 CaCO_3 沉淀, 可除去 Ca^{2+} 。



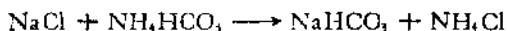
3.5.3 碳酸钠和碳酸氢钠

碳酸钠俗称纯碱, 是重要的工业原料。在水溶液中由于 CO_3^{2-} 水解, 溶液中除 CO_3^{2-} 外, 还有 HCO_3^- 和 OH^- 离子, 溶液呈碱性。在含 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子的硬水中, 加入 Na_2CO_3 可以形成 CaCO_3 , MgCO_3 沉淀, 使水质软化。

碳酸氢钠俗称小苏打, 因 HCO_3^- 的 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$, 所以它的水溶液显碱性, pH 约为 8.3。 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的混合溶液是一种缓冲溶液, 浓度为 $0.025 \text{ mol/L NaHCO}_3$ 与 $0.025 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 的混合液, 298K 时 pH 为 10.0^[8]。碳酸氢钠加热分解为碳酸钠和 CO_2 ,

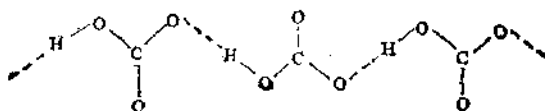


碳酸氢钠的工业制法, 主要是氨碱法, 即按下一反应进行生产,



我国制碱专家侯德榜在 1942 年研究成功了侯氏制碱法, 对氨碱法作了重大的改革, 使制碱工业与合成氨工业结合, 同时生产纯碱和氯化铵。

在碳酸氢钠晶体中, HCO_3^- 通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键形成下面的氢键体系^[7]



由于氢键的形成, 使 NaHCO_3 较稳定地存在。

碳酸盐和碳酸氢盐均受热分解, 碳酸盐 MCO_3 分解得金属氧

化物 MO 和 CO_2 , $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ 分解得碳酸盐 MCO_3 , CO_2 及 H_2O 。表 9.30 列出一些碳酸盐和碳酸氢盐的分解压力 (即 CO_2 压力) 达 1 atm 时的温度。

表 9.30 若干碳酸盐和碳酸氢盐的分解温度 (K , $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$)

BeCO_3	298	MgCO_3	813
FeCO_3	555	CaCO_3	1173
PbCO_3	588	SrCO_3	1473
ZnCO_3	573	BaCO_3	1573
CdCO_3	< 873		
NaHCO_3	375	KHCO_3	430
RbHCO_3	438	CsHCO_3	449

3.5.4 碳酸氢铵

将 NH_3 气通入碳酸溶液, 可得碳酸氢铵,



碳酸氢铵比碳酸铵稳定, 是我国氮肥的主要品种之一。它具有肥效高、生产简便、能耗低等特点。但 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 受热即分解为 CO_2 , NH_3 和 H_2O , 所以也有不稳定、易分解、易吸湿结块造成损失的缺点。 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 晶体属正交晶系, $a = 722.0 \text{ pm}$, $b = 1067.2 \text{ pm}$, $c = 871.9 \text{ pm}$, 晶体密度为 1.522 g/cm^3 。在晶体中, HCO_3^- 形成和 NaHCO_3 相似的链型 $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 氢键体系。

$\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 键长 254 pm , 是一较强的氢键, 所以使得碳酸氢铵比碳酸铵更为稳定。上述链型氢键体系通过和 NH_4^+ 形成的 $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 氢键, 结成三维晶体, 也是重要的稳定因素。

参 考 文 献

- [1] A. K. Holliday, G. Hughes and S. M. Walker, "Carbon", in "Comprehensive Inorganic Chemistry". Vol. 1, Pergamon Press (1973).
- [2] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press (1984).
- [3] "Handbook of Chemistry and Physics", 61st. Ed. (1980—1981).
- [4] R. E. Newnham, "Phase Diagrams", Vol. 6-V, Academic Press (1978).

- [5] P. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., Wiley (1980).
- [6] R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", 2nd ed., Cambridge University Press (1976).
- [7] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., Clarendon (1984).
- [8] "Gemelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, "Kohlenstoff" Teil C, Lieferung 1(1970).

9.4 碳的其它化合物

4.1 碳卤化合物

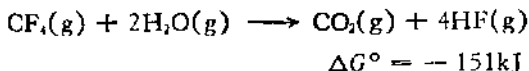
4.1.1 四卤化碳

在碳的卤化物中最常见的为四卤化碳。室温下 CF_4 是气体, CCl_4 是液体, CBr_4 和 CI_4 是固体。它们的物理性质列于表 9.31 中。

表 9.31 四卤化碳的物理性质^[1]

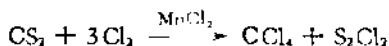
性 质	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
熔点, K	89.7	250.3	360.3	444.2
沸点, K	145	349.9	462.7	—
密度, g/cm^3	1.96 (液, 89K)	1.60178 (液, 288.2K)	2.9609 (液, 373.2K)	4.32 (固, 293.2K)
ΔH_f , kJ/mol	933.2	106.7	159	—
解离能 $\text{X}_2\text{C}-\text{X}$, kJ/mol	514.6	284.5	205	—
临界温度, K	225.9	556.4	—	—
临界压力, atm	37.0	45.0	—	—

CF_4 异常稳定, 是含碳化合物氟化过程的最终产物。氟与碳直接化合, 碳化硅的氟化或 AgF 与 CCl_4 在 573K 作用都可产生 CF_4 。工业上以氟在氯氟化碳 (例如 CF_2Cl_2 或 CF_3Cl) 气氛中燃烧得到 CF_4 。 CF_4 在 298K, 水中溶解度为 0.0015 (重量%), CF_4 的化学性质不活泼。虽然从热力学观点来看 CF_4 并不很稳定, 这一点从下式的 ΔG° 值得知



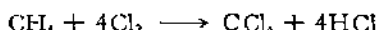
即 CF_4 能够和水发生水解作用。但是由于速度缓慢实际上该反应并不发生, 所以 CF_4 是动力学上稳定的物质。

碳和氯不能直接化合， CCl_4 可以用 MnCl_2 , AlCl_3 , MoCl_5 或 SbCl_5 为催化剂由 CS_2 与 Cl_2 反应制得，



副产物 S_2Cl_2 又能使 CS_2 进一步氯化，因此这是工业上制备 CCl_4 的重要方法。

用甲烷氯化也可制得 CCl_4 ：



CCl_4 为无色液体，折光率高， $n = 1.46044$ (293 K)，有麻醉作用。 CCl_4 常温下不活泼，不与酸碱起反应，但对若干金属如铁、铝有明显的腐蚀作用。 CCl_4 是实验室常用的溶剂，它可以和乙醇或其它多数有机液体完全混溶。实验室或工业上常用它作油脂或树脂的溶剂，在水中 298 K 时溶解度按重量百分计为 0.08%。 CCl_4 还用作灭火剂。

用 HBr 或 Br_2 使甲烷溴化可以得到 CBr_4 。 CBr_4 也可由 CCl_4 和 HBr 反应制得。

用作冷冻剂与喷气燃料的“氟里昂”，它们无毒，不爆炸。

“氟里昂”是由 CCl_4 氟化得到。表 9.33 列出几种“氟里昂”的物理性质。

表 9.33 几种“氟里昂”的物理性质^[13]

化学式	CF_3Cl	CF_2Cl_2	CFCl_3
商品名	氟里昂 13	氟里昂 12	氟里昂 11
熔点, K	91.6	118	162.5
沸点, K	192.0	243	296.93
临界温度, K	302.0	384.7	471
临界压力, atm	38.1	40.1	43.2
$\Delta H_{\text{蒸发}}, \text{kJ/mol}$	16.4	20.29	24.94
$\Delta H_f, \text{kJ/mol}, 298$	-698.7	-468.6	-276.1
C—F, pm	132.8	133.5	133
C—C, pm	174.0	177.5	176
偶极矩, D	0.50	0.51	0.49

除“氟里昂”外，还有其它一些混合的卤化碳，表 9.34 列出它们的结构参数。

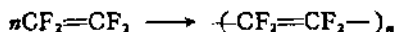
表 9.34 若干混合四卤化碳的结构参数^[13]

化合物	键长, pm		键角
CBrCl_3	C—Br 193.6,	C—Cl 176.4	ClC Cl 111.2°
CBrF_3	C—Br 190.8,	C—F 133.0	FCF 108°
CBr_2Cl_2	C—Br 193,	C—Cl 175	全部角为 109.5°
CBr_3F	C—Br 191,	C—F 144	BrC Br 114°
CCl_3F_2	C—Cl 177.5,	C—F 133.5	FCF 109.5°
			ClC Cl 108.5°
CCl_3F	C—Cl 176,	C—F 140	ClC Cl 111.5°
CF_3I	C—F 133.2,	C—I 212.6	FCF 108°
CClF_3	C—Cl 175.1,	C—F 132.8	FCF 109°

含氟的混合四卤化碳（例如 CCl_2F_2 ）常用来制备 CHClF_2 ；若将 CHClF_2 在 770—1270K 下进行裂解，可得四氟乙烯，



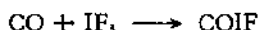
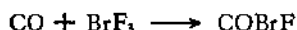
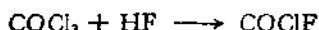
四氟乙烯分子间的作用力很小,沸点很低(196.5K)可聚合成聚四氟乙烯,



聚四氟乙烯具有优良的热稳定性,摩擦系数极低,是一种性能优良的重要塑料。

4.1.2 碳的含氧卤化物

碳的含氧卤化物,其通式为 COX_2 , 可通过多种途径制得,例如,

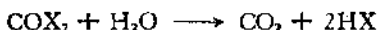


上述化学反应中产物不是单一的,所以反应式没有配平。

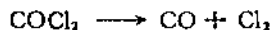
COX_2 常温下均是气体,它们的熔点、沸点如下

	COF_2	COFCl	COFBr	COFI	COCl_2	COBr_2
mp, K	159	135	153	183	145.3	—
bp, K	190	231	252.5	296.5	280.7	337.6

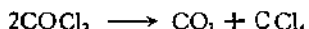
COX_2 能被水水解,按下式进行反应,



COF_2 热稳定性高, COCl_2 在 573K 以上发生分解,可能途径有:

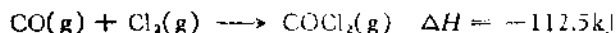


或



COCl_2 的光解却是按前一反应式进行的。

COCl_2 俗名光气,是毒性很大的气体。将 CO 与 Cl_2 直接作用,通过放热反应,即可制得,



将 COCl_2 气体冷却, 可得无色液体, 沸点 281K。它作为 Lewis 碱与 SnCl_4 , AlCl_3 , SbCl_5 和 SOCl_2 等生成加合物。 COF_2 和 COCl_2 的物理性质和结构数据列于表 9.35 中。

表 9.35 COF_2 和 COCl_2 的物理性质⁽¹⁾

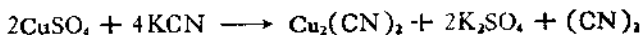
性 质	COF_2	COCl_2
密度, g/cm^3	1.139 (液, 159 K)	1.392 (液, 292 K)
$\Delta H_{\text{熔化}}, \text{kJ/mol}$	—	5.735
$\Delta H_{\text{蒸发}}, \text{kJ/mol}$	16.07	24.40
$\Delta H_f^\circ, \text{kJ/mol}$	629.06	223.0
临界温度, K	—	455
临界压力, atm	—	56
临界密度, g/cm^3	—	0.52
C—X, pm	131.2	174.5
C—O, pm	117.4	116.5
$\angle \text{XCX}$	108.0°	111.3°
偶极矩, D	0.95	—

4.2 碳氮化合物

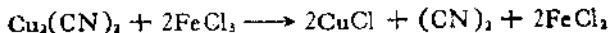
“无机”碳化学的一个重要领域是含有 C—N 键的化合物, 其中重要的化合物有氰、氰化氢、氰化物、氰酸盐等。

4.2.1 氰

实验室中用 CuSO_4 与 KCN 溶液在 333K 反应可得氰 $(\text{CN})_2$,



反应放出的气体中含氰 78%, CO_2 20% 和 HCN 2%。将此混合气通过 NaOH 溶液除去 CO_2 后, 再通过 AgNO_3 溶液除去 HCN , 最后用 CaCl_2 或 CaSO_4 干燥即得氰, 氰也可以用 $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ 与 FeCl_3 的水溶液加热得到,



$(\text{CN})_2$ 是无色带苦杏仁味的剧毒气体。其毒性与 HCN 相

似,最大容许的蒸气浓度为 10ppm.

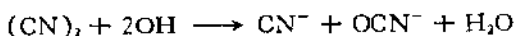
氰为直线型分子,结构式为: $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}:$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键长为 115pm, $\text{C}-\text{C}$ 键长为 138 pm. 分子中两个 N 原子间的距离和 N 原子 van der Waals 距离相近. 在低温 (178K) 下,通过电子衍射测得氰的晶体属正交晶系. 每个晶胞中有四个分子,其结构相当于 N 原子按六方密堆积排列. 氰的物理性质列于表 9.36 中.

表 9.36 氰的物理性质^[1]

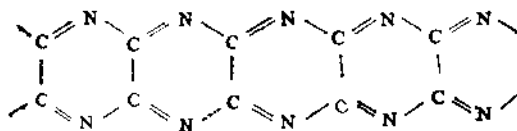
沸点, K	251.99
熔点, K	245.3
气体密度, μ/dm^3	2.321
沸点时液体密度, g/cm^3	0.9537
临界压力, atm	59.6
临界温度, K	396.5
ΔH_f° , kJ/mol	308.8
100 克溶剂中溶解氰	
的克数: 水	1.1—1.3
乙醇	26
乙醚	5

由表可见,氰溶于水、乙醇和乙醚等溶剂中,能与溶剂作用分解成 HCN, HOCN 和尿素等多种产物.

氰在碱溶液中生成氰化物和氰酸根离子,



尽管氰有很高正值的生成焓 ($\Delta H_f^\circ = 308.8 \text{ kJ/mol}$) 纯氰到 1120K 仍稳定,但当有杂质存在时,在 570—770K 聚合成棕黑色固体,其结构为



在 1070 K 以上聚合物又转变为 $(\text{CN})_2$, 在 1120 K 以上产生 CN 基. 若将 O_2 和 $(\text{CN})_2$ 一起燃烧,其反应可简单地表示为



按化学计量混合燃烧能产生高达 4640K 的高温^{*}，这是已知化学反应得到的最高火焰温度之一。

(CN)₂ 能与许多试剂反应形成多种化合物，图 9.29 示出 (CN)₂ 与一系列试剂发生的反应。

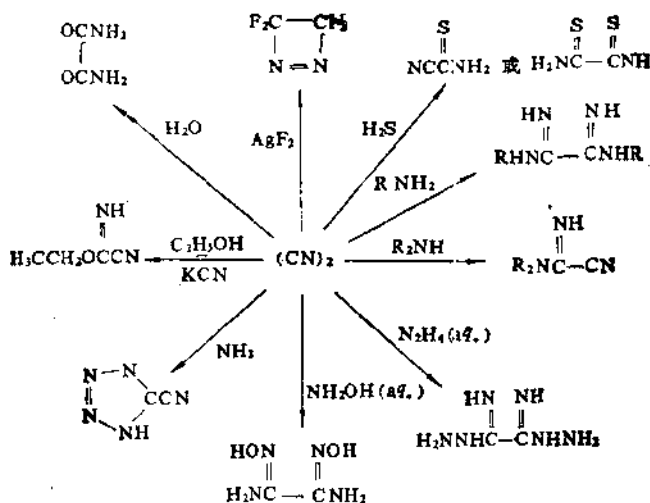
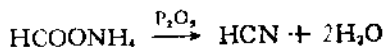


图 9.29 (CN)₂ 的一些反应示意图^[5]

4.2.2 氰化氢

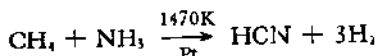
HCN 可由甲酸铵脱水制得，



或由 H₂S 气体与 Hg(CN)₂ 反应得到，



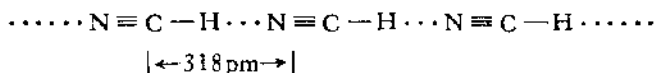
工业生产 HCN 是利用甲烷和氨混合气催化反应制得，



^{*} 参看 J. B. Conway and A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2972 (1958). 有的报道最高火焰温度可达 5050K.

该反应是强烈的放热反应, $\Delta H = -246.9 \text{ kJ/mol}$ 。氮与 CO 在催化剂(例如 Al_2O_3 或 CeO_2)表面在 770—970 K 反应也产生 HCN。但由 H_2 , N_2 和 C 直接化合生成 HCN, 只能在高于 2070K 时发生。实验室中 HCN 由稀硫酸和 NaCN 反应得到, 经过反复蒸馏和冷凝提纯。

HCN 为直线分子, C—H 键长 106.5 pm, C $\equiv$ N 键长 115.6 pm 是共价型分子化合物。虽然有 R—CN 和 R—NC 的同分异构体, 但已知 HCN 只有一种型式。在低温下, HCN 可结晶成晶体, 在晶体中 HCN 分子排列成如下的无限长链:



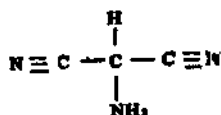
HCN 为无色液体, 有剧毒, 最大允许的蒸气浓度为 10ppm。HCN 的物理性质列于表 9.37 中。

表 9.37 HCN 的物理性质⁽¹⁾

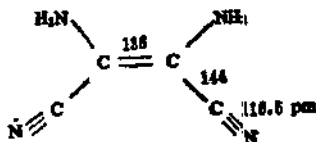
熔点, K	259.8
沸点, K	298.8
密度, g/cm ³	0.681
临界压力, atm	55
临界温度, K	456.7
摩尔电导 (273 K), $\Omega^{-1}\text{cm}^2$	4.5×10^{-7}
粘度 (293 K), Pa·s	0.000201
介电常数 (288.8 K)	123
偶极矩 (298K), D	2.8
Trouton 常数	20.2

HCN 为极性分子, 可与水, 乙醇和乙醚混溶。HCN 在水溶液中只有很少解离 ($K_a = 2.1 \times 10^{-9}$), 比 HF 还弱, 因此在水溶液中可溶性氰化物会发生水解。由于氢键的结合作用, HCN 具有较高的介电常数。液态的 HCN 是一种质子溶剂, 实验数据表明它的溶解能力比水小, 离子在 HCN 中的淌度比相应的离子在水中的淌度大 3—4 倍, 说明在 HCN 中的溶剂化作用比水中要小。

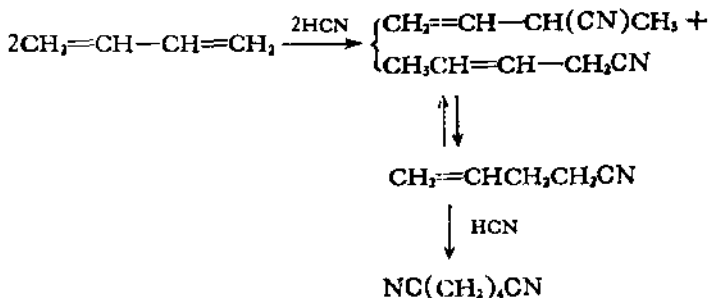
在没有稳定剂的液态 HCN 中, HCN 可以聚合成多种聚合物。三聚体的结构式为



四聚体的结构式可写成(式中数字为键长,单位为 pm):



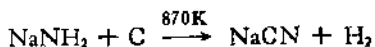
HCN 在工业上的应用主要是用来制丙烯腈和己二腈。丁二烯在镍催化剂作用下与 HCN 作用生成 $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, 是合成尼龙 66 的原料。反应过程如下:



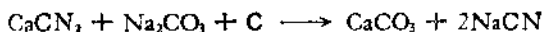
4.2.3 氰化物^[3]

金属氰化物可分为两类: 离子型氰化物和共价型氰化物。碱金属和碱土金属的氰化物属于离子型氰化物。大多数重金属的氰化物和氰基络合物属于共价型氰化物。

氰化钠(NaCN)的早期工业制备方法是將 NaNH_2 与碳反应制得,



现在是由 CaCN_2 与碳和 Na_2CO_3 一起熔融, 通过水浸即得 NaCN ,



NaCN 为无色结晶体,可熔于水和酒精。由于水解作用,水溶液显碱性。NaCN 大量用于配制电镀液,特别是贵金属的电镀液,NaCN 也用来提取银和金。

KCN 的用途与 NaCN 相似,它易潮解,易溶于水,微溶于酒精。

常温下,NaCN、KCN 和 PbCN 的晶体为 NaCl 型,而 CsCN 和 TlCN 的晶体则为 CsCl 型。

氰化物的晶体结构之所以与卤化物相似是由于 CN^- 能自由旋转,实际上呈球形,有效半径为 192pm。该半径介于氯离子半径 181pm 与溴离子半径 196pm 之间。

“低温”下, CN^- 离子象一个旋转椭球,其长轴为 430pm,短轴为 360pm,由于 CN^- 离子不呈球形,对称性降低了。表 9.38 列出碱金属氰化物晶体的晶型和转变点。

表 9.38 碱金属氰化物晶体的结构和转变点^[33]

化合物	低温晶型	高温晶型	转变点	注
NaCN	} 正交晶系	NaCl 型	283.5K	图 9.30
KCN			165K	
CsCN	三方晶系	CsCl 型		图 9.31
NH_4CN	四方晶系	—	连续变化	图 9.32 (b)
LiCN	正交晶系	—	无变化	图 9.32 (a)

NaCN 和 KCN 的低温晶体属正交晶系。其结构如图 9.30 所示,这一结构可以从 NaCl 型结构来理解。在结构中 CN^- 的排列都是平行的,阴离子和阳离子都有六个配位。低温 RbCN 为变型的 NaCl 型结构,其详细结构不清楚。低温 CsCN 为三方晶系,其结构见图 9.31, CN^- 沿三重轴方向取向,配位数为 8。LiCN 在很多方面不同于碱金属的氰化物,它的熔点(439K)比 NaCN(823K)和 KCN(893K)低得多,结构疏松,密度也低(1.025g/cm³)。图 9.32 (a) 示出它的晶体结构。在 LiCN 中可以区别出 C

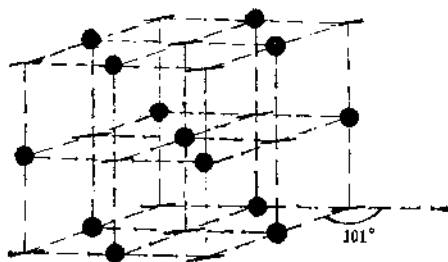


图 9.30 NaCN 低温晶型的结构 (线段代表 CN^-)

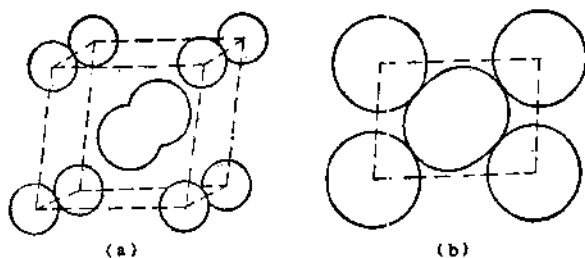


图 9.31 CsCN 低温晶型的结构

(a) 晶胞 (圆球代表 Cs^+)

(b) 通过密堆积层的截面表示 Cs^+ (圆球) 和 CN^- 的堆积

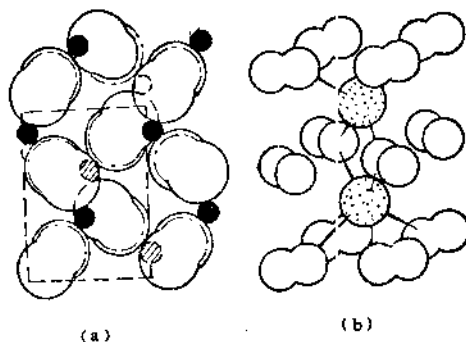


图 9.32 (a) LiCN 的晶体结构 [结构沿 (100) 面的投影]

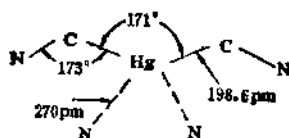
(b) NH_4CN 的晶体结构

和N原子，而在其它碱金属氰化物中则不能。 Li^+ 离子只有四配位。

NH_4CN 在 193K 到 308K 之间没有显示多晶型现象, 它的结构可以从 CsCl 的结构出发来了解。每个 NH_4^+ 周围有 8 个 CN^- 配位, 4 个较近, NH_4^+ 和 CN^- 的接触距离为 356pm, 结构示于图 9.32(b) 中。

由以上讨论可见, 从 $\text{CsCN} \rightarrow \text{NaCN} \rightarrow \text{LiCN}$ 配位数从 8 $\rightarrow$ 6 $\rightarrow$ 4, 除离子大小的因素外, Li^+ 的极化作用也有明显影响。

用 NaCN 处理 HgSO_4 再用乙醇萃取可以得到 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 。晶体由接近线型的 $\text{NC}-\text{Hg}-\text{CN}$ 分子构成, 其结构数据如下:



分子中 CN 基的 C 与 Hg 成键。X 射线及中子衍射指出垂直于 $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$ 的平面上有两个弱的 $\text{Hg}-\text{N}$ 键, $\text{Hg}-\text{N}$ 距离为 270 pm。

大多数重金属的氰化物不溶于水, 而溶于过量的碱金属氰化物溶液中形成氰合离子 $[\text{M}(\text{CN})_n]^{m-}$ 的盐。表 9.39 所列的这些盐中, CN^- 只有一端和金属相连, 形成 $\text{M}-\text{C}-\text{N}$ 键。有关情况见表 9.39。

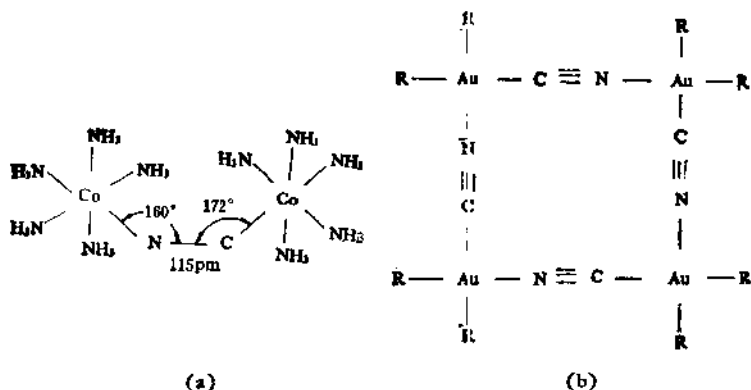
表 9.39 金属氰化物的结构^[5]

化 合 物	M 的配位数	络离子形状	相似的金属
$\text{K}[\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}]$	2	直 线 型	Au
$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	平面正方形	Ni, Pt
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	4	四面体型	
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	八面体型	W, Re
$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	反四方棱柱形	W

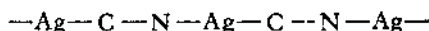
CN 基可同时以 C 和 N 分别和两个金属原子配位形成桥式结构, $\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{M}$ 一般为直线型或近似为直线型。这种类型的

氰化物可分成下列几类。

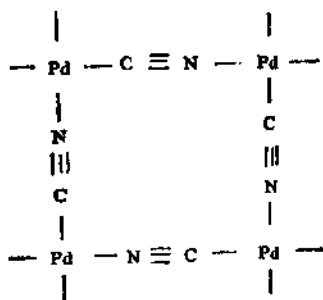
(1) 有限结构: 如线型的 $(\text{NH}_3)_5\text{CoCNC}(\text{NH}_3)_5$ (a) 和环形分子 $[\text{Au}(\pi\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{-CN}]_n$ (b)



(2) 链形结构: AgCN , AuCN 和 $\text{Ag}_3\text{CN}(\text{NO}_3)_2$ 均为链形。 AgCN 的结构式如下:



(3) 层形结构: $\text{Pd}(\text{CN})_2$, $\text{Pt}(\text{CN})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 可看成简单的层形结构, M 原子形成平面四方配位, 例如 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 的结构式如下:



$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 是由层形分子进一步连接构成的笼状包合物, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 形成层形结构, 一半 Ni 原子的配位为 4, 另一半的配位为 6, 即除层中的 4 个配位外还有两个 NH_3 分子在垂直

层的方向上和N配位。层间形成一个空腔，这个空腔可以装入 C_6H_6 分子，其结构如图 9.33 所示。

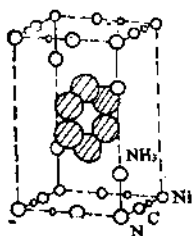


图 9.33 $Ni(CN)_4 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ 的结构

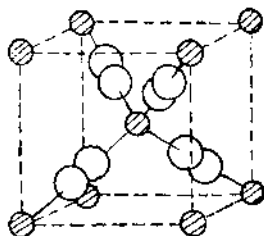


图 9.34 $Cd(CN)_2$ 的结构

(4) 三维骨架结构：如普鲁士蓝、 $Cd(CN)_2$ 等。 $Cd(CN)_2$ 为立方晶体，其结构如图 9.34 所示， $Zn(CN)_2$ 的结构和它相似。

普鲁士蓝为 Fe^{III} 溶液与低铁氰离子 $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ 作用产生的蓝色沉淀。而 Fe^{II} 溶液与高铁氰离子 $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ 作用产生的蓝色沉淀称为滕氏蓝。

从生成过程来看两者似乎有区别，但 Mössbauer 谱等研究说明，两种沉淀实际上都是水合 $Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ ，其中高自旋的 Fe^{III} 和低自旋的 Fe^{II} 之比为 4:3，它们的晶体结构均属于立方晶系，均由铁-氰骨架组成的小立方体组成，立方体顶点为 Fe 原子，边为 $Fe-C-N-Fe$ ，CN 两端均和 Fe 相连，起连接桥的作用。立方体中心有较大空隙可容纳其它离子（如 K^+ , Na^+ , ……）或分子（如 H_2O ），由于包合离子或分子的成分不同，普鲁士蓝实际上是一系列化合物的总称，通式可写为 $M^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$ ，其结构示于图 9.35 (b) 中，高铁氰化高铁 $FeFe(CN)_6$ （Berlin 绿）与白色的低铁氰化低铁 $K_2FeFe(CN)_6$ 的结构和普鲁士蓝相似，分别示于图 9.35 (a) 和 (c)。

4.2.4 氰的卤化物 XCN

将氰化物与氯化物或溴化物一起反应，或放在四氯化碳等情

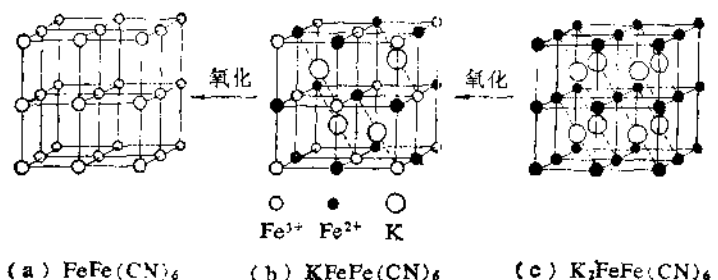


图 9.35 (a) $\text{FeFe}(\text{CN})_6$, (b) 普鲁士蓝 $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$, 和 (c) $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 的结构及相互之间的关系

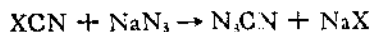
性介质中反应, 即可得 ClCN 和 BrCN ; 将干燥的 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 和 I_2 一起反应, 可得 ICN ; 若在氮气流中将 $\text{F}_3\text{C}_3\text{N}_3$ 在 0.66 atm, 1570K 下热解可得 FCN 。

XCN 均为直线型分子, 结构式为 $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$, 它的结构参数和物理性质列于表 9.40。

表 9.40 氰的卤化物的结构参数和物理常数^{[1][2]}

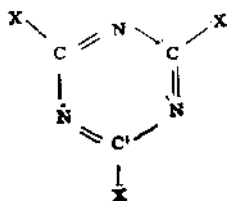
	FCN	ClCN	BrCN	ICN
$\text{C}-\text{X}$, pm	126	163	179	199
$\text{C}-\text{N}$, pm	116	116	116	116
偶极矩, D	—	2.5	2.9	2.71
b_p , K	227	286	334.5	419 (升华)
m_p , K	191	266.3	324.5	419

XCN 能与 NaN_3 反应, 产生 N_3CN , 反应式为



XCN 能与 NaOH 作用生成 NaOCN , ClCN 与 AgOCN 作用产生不挥发的化合物 OC_2N_2 , 其结构可能为 $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 。

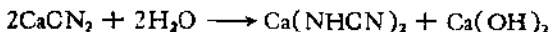
如同 HCN 一样, XCN 能发生聚合, 三聚体的结构如下:



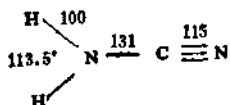
4.2.5 氨基氰及氰化钙

1. 氨基氰 (H_2NCN)

氨基氰可由氰化钙 $[\text{CaCN}_2]$ 按下式进行反应制得:

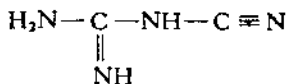


氨基氰常温下为晶体, 熔点 317K, 沸点 413K (分解). 分子具有 C_{2v} 点群的对称性, 其结构式和结构数据如下 (键长单位为 pm):

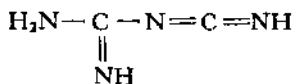


晶体属正交晶系, 晶胞参数为: $a = 903 \text{ pm}$, $b = 706 \text{ pm}$, $c = 682 \text{ pm}$, 密度为 $1.083 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

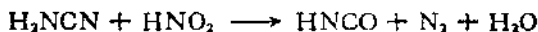
常用的氨基氰是二聚体,



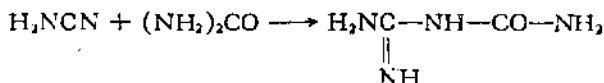
它含有互变异构体,



在酸性溶液中氨基氰可和 HNO_2 进行反应, 产生异氰酸,

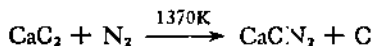


氨基氰也可和尿素等进行加合反应,



2. 氰化钙 (CaCN_2)

CaCN_2 可由磨成细粉的碳化钙和氮气作用制得,



这是个放热反应, 所以当将反应物加热至一定的温度 (1370 K), 使反应开始进行, 即可利用放出的热量, 使反应延续进行。

CaCN_2 是离子化合物, 由 Ca^{2+} 及 $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$ 所组成, 直线的 $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$ 离子和 CO_2 是同构的等电子体系, $\text{N}=\text{C}$ 键长为 121 pm。

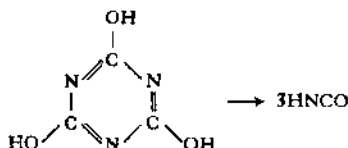
如前所述, CaCN_2 是制备 NaCN 、 KCN 等的重要原料。

4.2.6 氰酸 (HOCN) 和异氰酸 (HNCO)

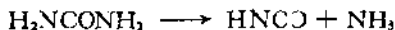
氰酸和异氰酸呈现互变异构现象。



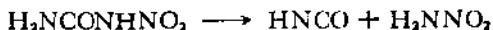
可由三聚氰酸热分解制得,



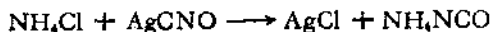
室温时分解产物绝大部分为异氰酸。异氰酸也可从异氰酸钾 (或钠) 酸化制得。将尿素加热可按下式得异氰酸,

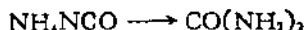


此法虽然在实验室中未曾应用, 但却是工业上生产异氰酸的基础, 例如在水溶液中加热分解 $\text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ 可得异氰酸,



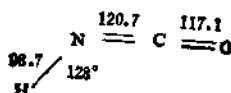
1828 年, F. Wöhler 报道了从无机物人工合成有机物——尿素^[1]的方法。先制得异氰酸铵, 再将它加热异构化即得尿素,





异氰酸常温下在气相和有机溶液中难以储存,因为它会聚合。为了减慢聚合速度,可在干冰或液氮温度下储存。

异氰酸熔点 193K, 沸点 297 K。低温时可结晶成两种晶型。在 148K, 测定高温晶型的结构, 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 1082\text{pm}$, $b = 523\text{pm}$, $c = 357\text{pm}$ 。分子的结构式和构型数据如下(键长以 pm 为单位):

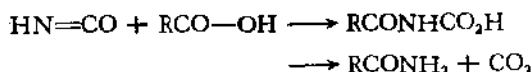
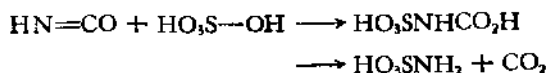


异氰酸在水中水解,

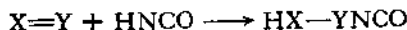


式中 H_2NCOOH 是可能的中间物。

许多极性化合物能通过异氰酸中的 $\text{C}=\text{N}$ 键加成*, 例如:



异氰酸能与不饱和化合物 ($\text{X}=\text{Y}$) 作用,按下式进行反应,



式中 $\text{X}=\text{Y}$ 可为: $\text{HN}=\text{CO}$, $\text{Me}_2\text{CHCH}_2=\text{N}_2$, $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$, $\text{BuOCH}=\text{CH}_2$, $\text{NH}_2\text{CON}=\text{CO}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{phCH}=\text{NEt}$ 等。

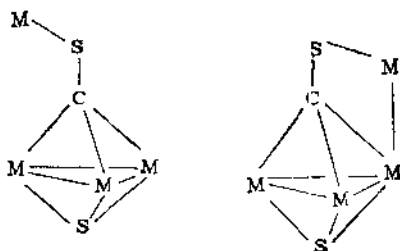
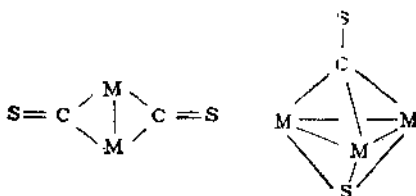
4.3 碳硫化合物

4.3.1 CS 及硫羰配合物^[4]

CS 不象 CO , 是一个不稳定的化合物,甚至在很低温度下(例

* 参看 D. J. Belson, A. N. Strachun, *Chem. Soc. Rev.* 11, 41(1982).

如 77K) 也是一个活泼的基团,能和 S, Se, Te, 卤素等反应,生成 CS_2 , CSSe , CSTe , CSX , 等化合物. 已制得以 CS 为配体的配合物,并发现有多种配位形式,如下所示:



类似的 CSe , CTe 配合物也已发现.

4.3.2 二硫化碳及有关化合物

二硫化碳的工业制法主要有二: 一是将硫磺和焦炭混合, 放在铸铁制的曲颈瓶中加热至 1170 K; 另一方法是将硫粉与甲烷的混合物通过硅胶或氧化铝催化剂热至 870K.

CS_2 为无色液体, 具有较高挥发性和较高折射率, 其物理性质列于表 9.41 中.

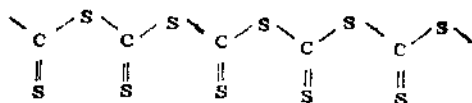
二硫化碳为直线形分子, 结构式为 $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, $\text{C}-\text{S}$ 键长为 155 pm.

CS_2 能被阳光和强辐射所分解, 变为 CS 基. 在高压和 448 K 以上能聚合成黑色固体, 其结构为

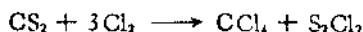
表 9.41 CS₂ 的物理性质^[1]

沸点, K	319.4
熔点, K	161.6
临界温度, K	546
临界压力, atm	75
$\Delta H_{\text{熔化}}, \text{kJ/mol}$	4.389
$\Delta H_{\text{气化}}, \text{kJ/mol}$	27.61
$\Delta H_f, \text{kJ/mol}$	
(气体)	115.3
(液体)	87.9
$\Delta G_f(298\text{K}, \text{气体}), \text{kJ/mol}$	65.06
$\Delta G_f(298\text{K}, \text{液体}), \text{kJ/mol}$	63.9
蒸气压	$\ln P(\text{mmHg}) = 4.67948 - 1578.8/T^\circ$
电导率(298K, 液体), $1/(\Omega \cdot \text{cm})$	78×10^{-19}

* 压力单位 $1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$.

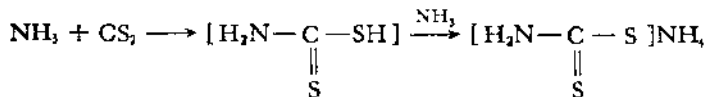


CS₂ 与卤素作用, 在不同条件下可得不同产品. 例如, CS₂ 可与氯气反应, 生成 CCl₄, 是工业上制 CCl₄ 的方法,



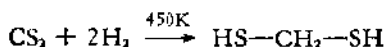
在有碘存在时, CS₂ 可被氯化为 Cl₂CSCl. CS₂ 可与 F₂ 反应, 在不同条件下反应生成 F₃CSF₅, F₂C(SF₃)₂, F₃SCF₂SF₅, SF₄, SF₆ 以及 S₂F₁₀ 等.

CS₂ 与 NH₃ 作用可按下式所示的两个步骤进行:

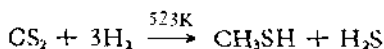


这是制备有机硫化物的重要中间物.

CS₂ 可与 H₂ 化合, 在镍催化剂作用下生成 HS-CH₂-SH,

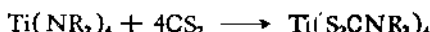


在钴催化剂作用下,生成 CH_3SH ,



CS_2 作为一种小分子,可进行插入反应,可将 $-\text{S}-\overset{\text{||}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-$ 基插

入 $\text{Ti}-\text{N}$, $\text{Sn}-\text{N}$, $\text{Co}-\text{Co}$ 或其他键之间,例如与二烷基酰胺钛作用,可得到二硫代胺基甲酸盐,

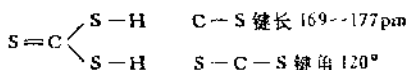


CS_2 被 SO_2 氧化,可制得 OCS , 这化合物也可由粉状硫氰酸钾加浓硫酸制得。 OCS 的熔点 134.7K , 沸点 223.4K , $\Delta H_f = 4.724 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_v = 18.62 \text{ kJ/mol}$, 固态 OCS 为三方晶系, 每个晶胞中只含有 1 个分子。 气态 OCS 分子呈直线形, 由电子衍射测得 $\text{C}-\text{O}$, 113pm ; $\text{C}-\text{S}$, 158pm 。 OCS 为极性分子, 偶极矩为 0.72D , 其结构式可写作 $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ 。

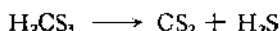
SH^- 在碱性溶液中与 CS_2 作用,可制得硫代碳酸盐,



若将 BaCS_3 固体用冷冻的 5 mol/L 盐酸处理,可得 H_2CS_3 。 H_2CS_3 是红色油状液体,具有较高的折光率,熔点 246.3 K , 沸点 331 K , $d_4^{20} = 1.483 \text{ g/cm}^3$, $\Delta H_f = 23.4 \text{ kJ/mol}$ 。 在 163K 结晶成黄色单斜晶系晶体,分子呈平面三角形,结构式可写作:



H_2CS_3 受热分解为气态 H_2S 和 CS_2 ,

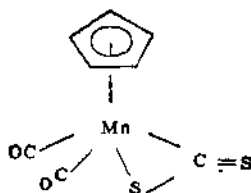
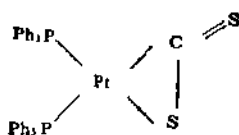


CS_2 用 Zn 还原,可制得 C_3S_2 ,

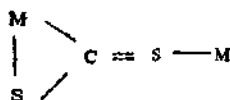
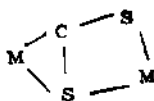
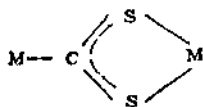
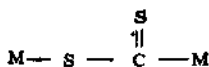


C_3S_2 是红色液体,熔点 268K , 它溶于 CS_2 , 苯等溶剂中,对水稳定,在真空中受热分解为 CS_2 和 C 。

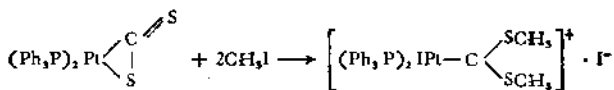
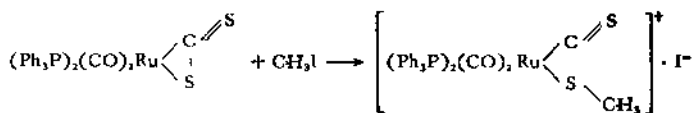
CS_2 大多数以二齿形式和一个金属原子结合,例如:



CS₂ 还可以和两个金属原子成桥式结合，



与金属结合的 CS₂ 通常显得比较活泼，可以被亲电试剂或乙炔类的试剂作用。例如：



4.3.3 硫氰酸盐

硫氰酸盐是指包含 SCN 基团的化合物，这类化合物可分下列三种类型。

(1) 含有 SCN⁻ 离子的离子晶体；

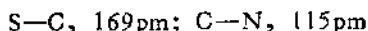
(2) 含有 $M-SCN$ 或 $M-NCS$ 配位的化合物;

(3) 含有 $M-SCN-M$ 桥连的化合物.

下面按这三种情况分别叙述于下.

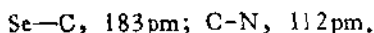
(1) 含有 SCN^- 离子的晶体.

$KSCN$ 晶体属正交晶系, 由 K^+ 和 SCN^- 组成. 直线型的 SCN^- 离子的键长数据为



$TlSCN$ 和 $KSCN$ 同晶型, 结构相似. NH_4SCN 晶体属单斜晶系, 由 NH_4^+ 和 SCN^- 组成.

在 $KSeCN$ 晶体中, 直线型的 $SeCN^-$ 离子的键长数据为



(2) 含有 $M-SCN$ 或 $M-NCS$ 配位的化合物.

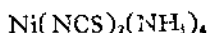
许多过渡金属常和 SCN^- 形成 $M-SCN$ 或者 $M-NCS$ 形式的配合物, 前者常称为硫氰酸盐, 后者称为异硫氰酸盐. 由于这两种结合形式会改变, 而且同一化合物可同时出现两种结合形式, 所以本书在名称上不加区分, 统称为硫氰酸盐. 非金属硫氰酸盐通常是以硫氰酸根中的 S 原子结合.

对于第一长周期过渡金属, 除 Cu^{2+} 外, 一般形成 $M-NCS$. 第二长周期过渡金属的一部分以及第三长周期过渡金属, 通常形成 $M-SCN$. 而有的金属如 Pd , 既可形成 $M-SCN$, 也可形成 $M-NCS$, 甚至在一个化合物中两种配位形式都有. 下面列出若干实例,

$M-NCS$: 四面体形配位 $[Co(NCS)_4]^{2-}$



八面体形配位 $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$



$M-SCN$: 平面四方形配位 $Pt(SCN)_4^{2-}$

四面体形配位 $Hg(SCN)_4^{2-}$

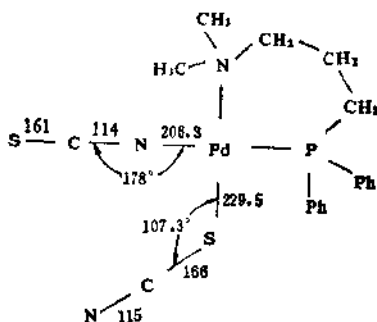
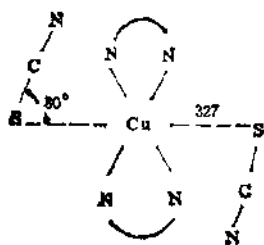
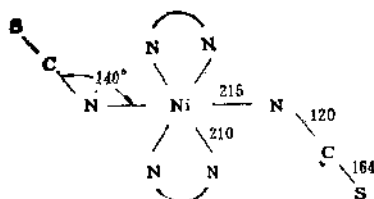
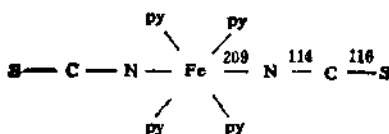
八面体形配位 $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{en})_2$

$\text{Rh}(\text{SCN})_6^{3-}$

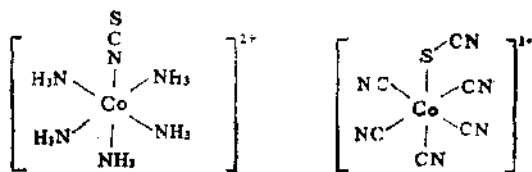
$\text{SCN}-\text{M}-\text{NCS}$: 平面四方形配位

$\text{Pd}[\text{Pph}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{SCN})(\text{NCS})$

根据红外光谱测定 C—N 键或 C—S 键的振动频率，可以了解硫氰酸根是以什么样的形式和金属离子配位的。利用 X 射线衍射可以了解配位形式及构型数据。下面列出几种配合物的结构：



SCN^- 的配位方式是由其内部的电子结构以及金属原子 M 和其它配位体的性质决定的。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ 及 $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{3-}$ ，由于 Co 周围配位体的影响， SCN^- 在两种配位离子中的配位形式不同，它们的结构式如下：



在这两种配位离子中, Co^{3+} 和 SCN^- 间的结合方式为什么不同? 考虑 SCN^- 的 π 型分子轨道情况可以了解其原因. 在 SCN^- 中, N 原子的电负性最大, 是个具有极性的分子轨道, 即充满电子的 π 分子轨道中, N 原子的轨道贡献较多, 而 π^* 分子轨道中, S 原子的轨道贡献较多, 如图 9.36 所示.

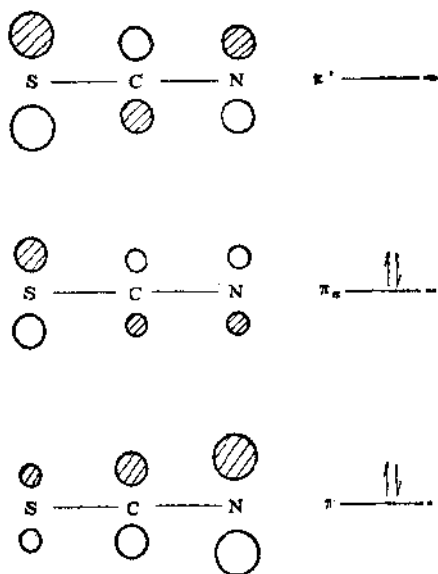


图 9.36 SCN^- 的 π 分子轨道示意图

三个 π 分子轨道均可和 M 原子重叠成键. 当形成 $\text{M}-\text{NCS}$ 配位时, $-\text{NCS}$ 作为 π 电子提供者的作用大于 π 电子接受者的作用; 而当 $\text{M}-\text{SCN}$ 配位时, 作为 π 电子接受者的作用大于 π 电子提供者的作用. 所以 SCN^- 和 M 配位时, 若 M 的 π 轨道已充满

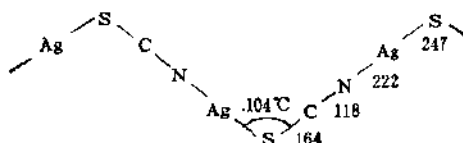
或部分充满电子,则 SCN^- 利用 S 原子端结合. 反之, M 没有这种充满电子的轨道, 则 SCN^- 用 N 原子端去结合. 在 $[\text{Co}(\text{CN})_5 \cdot (\text{SCN})]^{3-}$ 中, 由 CN 提供的负电荷很大部分集中在 Co 上, 所以 SCN^- 以 S 原子端和 Co 结合. 在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ 中, Co 显正电性, SCN^- 以带负电的 N 原子端和 Co 配位. 空间效应也影响 SCN^- 和 M 的结合方式, 因为以 N 原子端结合, 一般 $\text{M}-\text{NCS}$ 接近直线型, 而以 S 原子端结合时, $\text{M}-\text{S}$ 为弯曲型, 两者的空间



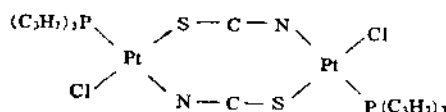
效应不同.

(3) 含有一 SCN — 桥连的化合物

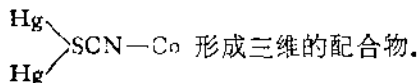
这类化合物包含一 SCN — 基团, 它的两端分别和金属配位成桥 $\text{M}-\text{S}-\text{C}-\text{N}-\text{M}$, 例如 AgSCN 的结构为一无限长链, 在 S 原子处弯曲, 形成曲折的长链,



在 $[\text{PtCl}(\text{SCN})\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ 中, 形成下式所示的有限分子,



在 $[\text{Co}(\text{NCS})_6\text{Hg}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 中, NCS^- 为三齿配体,



将硫氰酸银悬浮在乙醚溶液中, 用碘或溴进行氧化, 可制得 $(\text{SCN})_2$, $(\text{SCN})_2$ 晶体的熔点为 271K, 它的结构式为



参 考 文 献

- [1] A. K. Holliday, G. Hughes and S. M. Walker, "Carbon", in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, Pergamon Press (1973).
- [2] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., Wiley (1980).
- [3] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., Clarendon (1984).
- [4] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press (1984).
- [5] 《化学发展简史》编写组, 《化学发展简史》, 科学出版社 (1980).

10. 硅

10.1 元素 硅

1.1 引 言

严格说来,硅化学应属于近代化学之范畴。天然硅酸盐(含硅岩石与粘土——硅在自然界的主要存在形式)早已为人类所熟悉和利用,但对硅元素的研究却未能及早开展。原因大致有两个方面,其一,这类天然硅酸盐具有高度化学惰性,几乎不为一般化学试剂所侵蚀;其二,这类硅酸盐的组成与结构十分复杂,不易认识。1771年, Scheele 发现了氢氟酸,为开展硅化学的研究创造了条件,但有关的研究工作进展得仍较缓慢。真正使硅化学得到迅速发展的,乃是近代无机结构化学的杰出成就,而硅化学的发展也极大地丰富了近代无机结构化学的内容。

硅是周期表 IVA 族紧靠在碳下面的一个元素。硅与碳的化学性质在许多方面十分相似,而在某些方面则又有明显的差别,这两种元素都是最常见最熟悉的元素。碳通过其自身原子间的共价单键或重键形成链状或环状的碳的骨架结构,并进而与氢及其它元素的原子结合,组成了大量的有机化合物。硅则通过硅-氧共价结合,形成各种构型的硅氧骨架,并与其它元素一起,组成硅氧化物及各种简单和复杂的硅酸盐,以此充居于广博的无机矿物世界。碳是地球表面分布较广的元素之一,而硅在地壳的含量仅次于氧,是地壳的一种主要组成元素。

硅与人类物质文明有极密切的联系,而且逐渐成为人类生活不可缺少的物质基础。上世纪末,首次分离出硅的单质,此后又陆续合成出一系列硅的重要化合物。本世纪初至 40 年代期间,有机硅化学得到发展。硅化学的每一重大进展都对人类文明产生深刻而积极的影响。为此,硅化学一直是化学学科中一个既有理论意

义又有实际价值的研究领域。而且可以预见,这一领域仍将充满活力而富于成果。

1.2 硅的发现史

1.2.1 人类早期对天然硅酸盐的利用

已有资料可以证明,人类对天然硅酸盐的利用可追溯到远古的石器时代。当时的原始人利用山洞藏身栖息,并用天然石块作为狩猎、防御武器以及最初的劳动工具。这些原始石器的使用,逐渐促成人类的手足分工及双手功能的完善。在北京周口店猿人遗址发掘出来的粗糙石器,据考证距今已有四、五十万年历史。这些石器大抵是由脉石英、砂石或燧石形成的天然拳状石块或带有刃状边缘的石片^[1]。而从北京人遗址附近,距今约一万余年的山顶洞人遗址中发掘出来的各种石器已有明显的人类磨制加工的痕迹,它们的形状也更加多样化^[2]。考古学者正是从这些石器及其它人类遗存的演变来探索人类进化的历史。

应用燧石作为点火工具,最早始于何时已无法查考,但这一发明显然为早期人类的普遍用火创造了条件。

天然硅酸盐作为人类建筑材料的历史可谓源远流长。现存的遗迹中,建于六千年前的古埃及金字塔以及建于两千七百多年前的我国万里长城,可作为这方面的典型例证。

天然硅酸盐经过初步加工予以利用的最初记录是陶器。陶器的出现标志人类文明的一大进步,因为原始人使用陶制器皿之后,就可以不必用火直接烧烤食物。我国西安半坡村博物馆展出的六千年前的部分陶盆、陶罐,其图案之精美,质地之光洁,堪称杰作^[3]。与此同期的埃及、西南亚、印度、波斯及希腊人的制陶工艺也都达到相当水平。这些陶制品乃是原始人长期实践和试验的成果,绝非一日之功。这些实践无疑可看成是人类对硅酸盐工艺的最初研究。

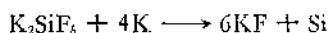
古代人类在硅酸盐工艺方面取得的另一重大成就是玻璃。据

认为,玻璃制造技术的最初发祥地是埃及。在公元前千余年的古埃及墓葬中发现有许多玻璃制品。这些古代玻璃虽有颜色,且不甚透明,但足证当年的玻璃制造已有相当水平。这些古玻璃制品最初用作珍贵饰物,其后才逐渐成为日常用品。古埃及的玻璃制造与其自然条件有关。据传当时埃及的某些湖岸盛产天然碱(碳酸钠)。人们发现,当天然碱与砂石混合,再经高温熔化,便可得到一种美丽透明的物块,这就是玻璃^[3]。

综上所述,可知人类对天然硅酸盐的利用已有悠久的历史。

1.2.2 硅单质的制备与早期生产方法

从硅酸盐矿物中分离出硅单质的历史还不足二百年。大致于氢氟酸发现之后,1808年前后,Berzelius 就试图制备硅的单质。他将石英与铁、碳混合,加热后获得一种产物,并误认这一产物为“硅”。显然,Berzelius 当时所得到的不过是一种硅铁合金。1809年,Davy 也从事制备单质硅的试验,但未获成功。两年之后,Gay Lussac 与 Thénard 用金属钾同四氯化硅反应,得到一种棕色粉末,但可惜他们未能认出这种棕色粉末便是硅的单质。到1823年,Berzelius 又用钾还原氟硅酸钾,



用水将产物中的氟化钾洗去后,Berzelius 终于获得了硅单质。他此时所得的乃是一种“无定形”黑色粉末。Berzelius 还利用他的制品确定了硅的若干主要性质。此后不久,他又应用 Gay Lussac 和 Thénard 曾用过的方法制得硅单质。为此,通常将发现与首次制备硅单质的荣誉归于 Berzelius。1857年,Sainte-Claire Deville 用从熔融铝中结晶的方法制成有金属光泽的片状硅。

这些先驱者的成就极大地推动了硅单质的制备研究。继他们的工作之后,又发现了许多硅单质的制备法,其中包括用钠或镁还原四氟化硅及以钾,钠,镁,铍,铝,锌或氨基钠还原四氯化硅的方法。1880年,发现了在硅烷中放电以制备硅单质的方法。此后,又有通过硅烷或三氯氢硅加热分解,硫化硅水解,氟硅酸钾-碱金属

氟化物熔融电解以及以钠^[4]或铝^[5]还原氟硅酸盐制取硅单质的报道。

铜亦曾用于硅单质的制备。铜与二氧化硅的反应分两步进行：先以铜与 SiO_2 反应生成 Cu_3Si 及少量游离硅，然后再以 Cu_3Si 与硫加热得到 CuS 与硅^[6]。

本世纪初，制备及生产硅单质最盛行的方法已发展为用碳还原二氧化硅（这一反应现一般是在电炉内进行）^[7-12]。为减少反应过程中碳化硅的生成及硅的蒸发损失，须在二氧化硅-碳的进料中添加百分之几的硅酸盐^[13]。另一提高硅产量的措施是先使二氧化硅部分还原，然后再加入过量新鲜二氧化硅。这一措施可以防止由于过快的 CO 气流带走硅蒸气所造成的损失^[14]。为去除制品中所含大量碳杂质，一种方法是将所得低品位硅在坩埚内再度熔融，坩埚底部事先铺衬一层碱土金属碳酸盐。熔融过程中碳酸盐分解后生成的 CO_2 气泡从硅熔层穿过，与碳反应生成 CO 。用此法得到的硅，其电阻率达到 $\frac{1}{2} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[15]。

另一生产硅的方法是以硅酸盐为原料，用碳或铝为还原剂^[16-17]。

上述各种方法所得硅的纯度很低，为此，在若干年内曾使用过多种沥取方法，以改善硅的品位。例如，四十年代初用过的一种沥取操作包括下列步骤：将硅粉碎至 200 目，浸入 $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 混合溶液数小时；蒸馏水洗滌，加入 H_2SO_4 与 HF ，煮沸；洗滌后，再用 $\text{HF-H}_2\text{O}$ 混合液处理，最后洗滌。由此程序得到的硅可用于制作微波二极管^[18]。另一类似沥取体系可见于另一份美国专利^[19]。

1905 年，曾有人提出用一氧化硅为制取硅单质的原料，并以碳化硅为还原剂^[20]。此法至 1961 年改进为以氢作还原剂，且在还原前将一氧化硅蒸馏提纯；据称，用此法可获得高纯硅^[21]。

六十年代初，一份美国专利提出用熔融铝还原低温玻璃中的硅酸盐以制备半导体用硅的方法。还原过程中硅从过量熔态铝中

沉淀析出,由此法所得之硅为铝所饱和^[23]。另一用铝的方法先通过铝与 SiO_2 反应生成 $\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物;混合物经 HCl 析取后,再将硅溶于熔态锡。由于硅在锡中的溶解度比铝的低得多,故从锡中析出的硅具有很高纯度^[23]。而且据信此法产率很高(约 90%),故适用于含浓缩硅同位素的二氧化硅等昂贵试样之还原。

1.2.3 某些硅共价化合物的早期研究

1771 年 Scheele 继发现氢氟酸之后,又通过氢氟酸与二氧化硅的反应,首次制成纯四氯化硅。但 Scheele 当时还不能解释四氯化硅与水或碱之间发生的复杂反应。这一难题直至 1823 年才由 Berzelius 解决。同年, Berzelius 又进而从事四氯化硅的制备研究。1846 年 Ebelmen 又从四氯化硅出发合成了正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 。硅的挥发性氢化物由 Wöhlér 首先发现,他分别于 1857 与 1858 两年制成三氯甲硅烷 (SiHCl_3) 和甲硅烷 (SiH_4)。这些进展促使人们对硅与碳两元素的相似性进行更深入的研究,并导致 Friedel 和 Crafts 于 1863 年合成第一个有机硅化合物——四乙基甲硅烷 $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 。此后七年内, Friedel 与 Crafts 又相继合成出其它许多有机硅化合物。稍后, Friedel 又与 Ladenburg 一起在同一领域从事十多年的研究工作。硅共价化合物研究最迅速的发展出现于本世纪初,以 Stock 对于硅氢化物(硅烷)及 Kipping 对于有机硅衍生物的研究为标志。此时硅共价化合物化学已经发展到一个崭新阶段,硅化学的一个重要分支——有机硅化学开始形成。

1.3 硅的存在形式与分布

硅 (Silicon) 的学名来自拉丁文 Sillex, 意为燧石。地壳中硅的含量极为丰富,其元素丰度在 20% 以上,居地壳元素丰度的第二位。自然界硅的存在形式主要是硅酸盐和二氧化硅,它从不以单质形态出现。

硅酸盐在地表的分布极广，其中包括云母、长石、沸石及石榴石等矿物。而遍布地表的粘土则是多种硅酸盐的集合体。

自然界的二氧化硅通常以晶体的形态出现，统称为硅石，较纯净透明的硅石又称为石英或水晶。由于所含杂质不同，二氧化硅可以形成多种色调的美丽晶体，例如，岩晶（透明石英），紫晶（紫色，由于含少量锰），玫瑰红晶（红色，含少量钛）和烟晶（含少量有机物）。二氧化硅还有两种高温变体，即鳞石英和白硅石，这两种晶体通常出现在火山降积物中。还有其它许多矿物，如石英岩，玛瑙，碧玉，红玉髓，蛋白石及燧石等，它们的主要成分也都是二氧化硅。二氧化硅也是花岗岩，正长岩及流纹岩等火成岩的主要成分（例如花岗岩便是硅石、长石和云母的混合物）。有时玄武岩与闪长岩中也可找到硅石，并且几乎所有变质岩中都混有硅石。此外，二氧化硅显然也是常见砂石的主要成分。表 10.1 给出各类岩石中硅的平均百分含量。

表 10.1 岩石中的硅含量⁽¹⁾

火成岩	伟晶岩	玄武岩	花岗岩 (高钙)	花岗岩 (低钙)	正长石
% Si	20.5	23.9	31.4	34.7	29.1
沉积岩	页岩	砂岩	石灰岩	海积 石灰岩	海积粘土
% Si	27.3	36.8	2.4	3.2	23.0

在地球表面，硅不仅大量地分布在上述矿物界，且几乎到处可以找到它的踪迹，例如地表所有水体中都含有少量的硅（可溶性二氧化硅，泥沙）；地表周围的大气中也不乏它的存在（尘埃）。此外，动物的骨骼和组织以及植物体内部都含有硅。

硅在地表的分布及存在形式既然如此复杂多样，加之地壳的绝大部分我们实际上无法接触，可知要精确估计地壳中硅的平均含量实非易事；这在很大程度上取决于人们对组成地壳的各种岩

石的相对含量作何估计。一种习见的理论模型将地壳的组成估计为：伟晶岩，0.25%；玄武岩，18%；高钙花岗岩，39%；低钙花岗岩，39%以及正长岩，3.75%。由此模型计算得到的硅平均含量为37%。另一种更为合理的模型将地壳组成估计为：玄武岩，50%；高钙花岗岩，50%。由此算出的地壳平均含硅量为27.6%。而我们通常将硅的地质丰度取为27.2%（氧的相应丰度为45.5%）。

就地球整体而言，硅所占的百分含量我们无从确定，因为构成地球实体的主要部分，即地心与地幔的组成状况我们近乎一无所知。地心的质量约占地球总质量的31.5%，而地幔约占68.1%。一般认为，地心的组成接近于 $\text{Fe}_3\text{Ni}_2\text{Co}_{0.1}\text{S}_3$ ；而地幔则可能由致密的氧化物与硅酸盐（例如橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ）所组成。地壳的质量仅占地球总质量的0.4%，但含硅量最高，这可能是因为地球最初形成时，硅酸盐矿物密度较低而浮在地表的缘故^[24]。

就宇宙范围而论，硅的存量次于氢、氦、碳、氮、氧与氖，其丰度居第七位。习惯上取硅作为衡量宇宙间元素丰度的标准。根据这一标准，其它元素的宇宙丰度表示为相对于每 10^6 个Si原子该元素所存在的原子数目。以此标准表示，存量高于硅的六种元素的宇宙丰度分别为：

氢	3.2×10^{10} 原子/ 10^6 Si 原子
氦	4.1×10^9 原子/ 10^6 Si 原子
碳	11×10^6 原子/ 10^6 Si 原子
氧	3.1×10^6 原子/ 10^6 Si 原子
氮	3×10^6 原子/ 10^6 Si 原子
氖	8.6×10^6 原子/ 10^6 Si 原子

硅的宇宙丰度高于铁、铝及钙的相应值，并依次为这三种元素丰度的1.8、11和20倍^[25]。

天然硅由 ^{28}Si 、 ^{29}Si 及 ^{30}Si 三种稳定同位素组成，它们的同位素丰度分别为 ^{28}Si ，92.23%； ^{29}Si ，4.67%； ^{30}Si 3.10%。从宇宙空间飞来的陨石，从现有资料看，其同位素丰度组成与地壳中的并无不同。

以上各种数据证明,无论在宇宙或地球范围,硅的存量高于大多数其它元素。这一事实曾引起不少学者的注意,并促使他们从核结构理论上作出解释。本世纪二十至五十年代曾经流行一种 α 粒子假说。这种假说基于不稳定核在进行核蜕变时放出 α 粒子(He 核),而将 α 粒子看作核稳定性的参考模型,即质量为 α 粒子的整数倍的核应具有更大的稳定性。以此观点衡量碳、氧、镁、硅、硫与钙诸元素的主要同位素,它们的核均含有偶数且数目相等的中子与质子,这些核应有较高的稳定性,故相应元素在自然界的高丰度也就得到解释。然而, α 粒子假说存在以下严重缺陷。

1. 自然界不存在质量为 α 粒子质量两倍的丰富同位素;
2. 不少丰富同位素(如氮,铁,钠)的核质量并非是 α 粒子质量的整数倍;
3. 假说只解释中子数与质子数相等的核,且其范围不超过 ${}^{40}_{20}\text{Ca}$;
4. ${}^{28}_{14}\text{Si}$ 与其相近的 ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$ 皆符合稳定性要求,但假说不能说明为何前者远比后两者丰富。

可见, α 粒子假说同某些其它更早期的假说一样,不能圆满解答元素的丰度问题。这个问题一直到核结构壳层模型理论提出之后才有比较满意的解释。该理论要点如下。

1. 核子(质子或中子)分布在核内不同能量的运动轨道上,符号 $s, p, d, f, g, \dots$ 分别代表它们的角量子数为 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$;

2. 核子自身有自旋运动,自旋量子数 $I = \frac{1}{2}$;

3. 由于轨道-自旋偶合 (l - I 偶合),产生核的总角动量,总角量子数 $j = l \pm \frac{1}{2}$,核能级相应分裂为 $j = l + \frac{1}{2}$ 与 $j = l - \frac{1}{2}$ 两个能级,并假定 $j = l + \frac{1}{2}$ 能级的能量较低;

4. $j = l + \frac{1}{2}$ 与 $j = l - \frac{1}{2}$ 两能级差随 l 增大而增大;

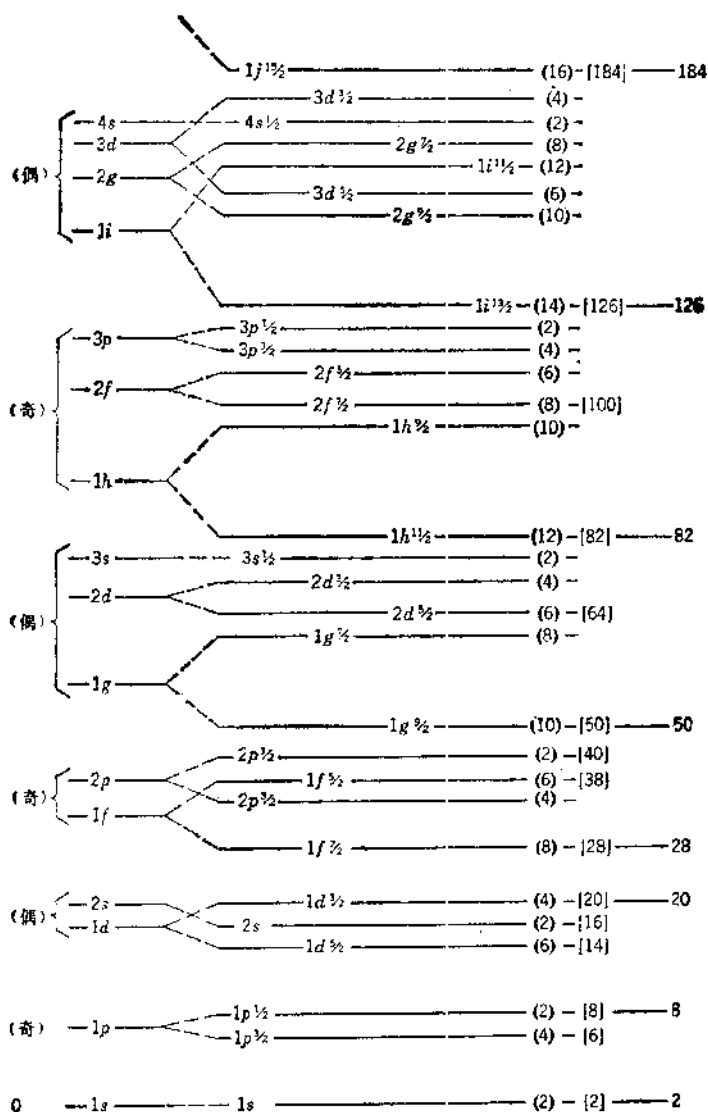


图 10.1 核能级图

能级符号 $1p_{3/2}$, $1d_{5/2}$, ……等称为项符,其右下脚标为 i 值,每一 i 值的能级最多容纳 $2i + 1$ 个核子(圆括号内数字),虚线箭头标出 ^{28}Si 核所在位置。

5. 总角量子数为 j 的能级,核子的最大容量为 $2j + 1$.

图 10.1 绘出由壳层模型安排的核能级图^[26]. 不难看出, 如从最低一个能级 ($1s_{1/2}$) 开始, 依能量增加的顺序向各能级逐一填充同一种核子(中子或质子), 在核子数分别为 2, 8, 20, 28, 50, ……处得到充满层的核子结构, 这样就解释了具有这些“魔数”质子或中子的核性能稳定和含量丰富的实验事实. 再观察图 10.1, 当 $1d_{5/2}$ 能级全充满时, 核子总数应为 14 (即 14 个中子或 14 个质子). 我们看到, ^{28}Si 正是同时具有这两种核子稳定结构的核素. 自勿待言, 同位素 ^{28}Si 应该成为硅元素的主要同位素, 正如 ^{16}O 应成为氧的主要同位素一样. 硅其它两个稳定同位素 ^{29}Si 和 ^{30}Si 的核因为具有充满层质子结构和接近充满层中子结构, 它们的稳定性也可得到同样解释. 基于 ^{28}Si 的核结构, 这一核素还应具有以下属性: 核反应截面较低以及每一核子结合能较高. 有关的实验数据完全证明这些预测: ^{28}Si 的热中子吸收截面只有 0.08 靶, 而每一核子结合能则高达 8.52 MeV. 后一数值已非常接近于在铁、镍区域出现的结合能最大值 8.73 MeV. 作为比较, 氧、碳和氮的每一核子结合能分别为 7.95, 7.66 和 7.07 MeV. 综上所述, 我们容易设想, 当宇宙间元素最初形成时, 象氧和硅等元素的原子核犹如核形成过程的中间休息站, 当有更多轻物质在此聚集.

1.4 硅的核性质

天然硅含有 ^{28}Si , ^{29}Si 及 ^{30}Si 三种稳定同位素, 平均原子量为 28.086. 此外, 已经发现的硅同位素还有 ^{25}Si , ^{26}Si , ^{27}Si , ^{31}Si , ^{32}Si , ^{33}Si , ^{35}Si 和 ^{36}Si 等八种放射性同位素. 自然界并不存在硅的放射性同位素, 都由人工方法合成. 表 10.2 列出各种硅同位素的核性质以及这些放射性同位素的合成反应. 根据我们在前节介绍的核稳定性的概念, 不难推测: 对于质量数小于 28 的硅同位素 (包括 ^{25}Si , ^{26}Si 与 ^{27}Si), 核构造内的中子数相对贫乏, 而对于质量数大于 30 的同位素 (包括 ^{31}Si , ^{32}Si , ^{33}Si , ^{34}Si , ^{35}Si 与 ^{36}Si), 核内中子数则显

表 10.2 硅同位素表

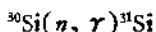
同位素	质量	天然丰度 (%)	半衰期	衰变类型及粒子能量 (MeV)	γ 射线能量 (MeV)	结合能 (MeV)	热中子活化截面 (靶)	主要产生方式
^{28}Si			0.23s	β^- 1.95 3.74 2.31 2.18				$^{28}\text{Al}(p, 3n)$
^{29}Si	25.992343		2.1s	β^+ 3.83 3.00	0.511(200%) 0.82(34%)	206.036		$^{29}\text{Mg}(^3\text{He}, n)$
^{30}Si	26.986703		4.17s	β^+ 3.85	0.511(200%)	219.361		$^{30}\text{Al}(p, n)$
^{31}Si	27.976929	92.23				236.536	0.17 $\pm$ 0.03	
^{32}Si	28.976496	4.67				245.011	0.28 $\pm$ 0.09	
^{33}Si	29.973762	3.10				255.628	0.107 $\pm$ 0.002	
^{34}Si	30.975349		2.62h	β^- 1.48	1.26(0.07%)	262.222	0.48 $\pm$ 0.09 (286 年 ^{31}Si)	$^{30}\text{Si}(n, \gamma)$ $^{31}\text{P}(n, p)$ $^{34}\text{S}(n, \alpha)$
^{35}Si	31.974020		286a	β^- 0.21	无 γ	271.530		$^{30}\text{Si}(p, p)$ 质子轰击 Cl 核
^{36}Si			6.3s	β^- 3.08 3.29	1.848 1.431 2.539			
^{37}Si			2.8s	β^-				
^{38}Si				β^-				
^{39}Si				β^-				
^{40}Si				β^-				

参考文献: 1. 马崇智等编著,《放射性同位素手册》,科学出版社,492—493(1979).

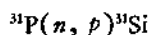
2. G. Friedlander et al., "Nuclear and Radiochemistry", 3rd ed., p. 611, John Wiley and Sons, N. Y. (1981).

得相对过剩，故前一类同位素常表现为 β^+ 放射体，后一类同位素则表现为 β^- 放射体。

硅的放射性同位素中， ^{31}Si 最为重要。 ^{31}Si 半衰期比较适中 ($t_{1/2} = 2.62 \text{ h}$)，常可用作硅的示踪同位素。在进行硅的活化分析时， ^{31}Si 是测试对象。将含硅试样置于反应堆某一照射孔道，同位素 ^{30}Si 吸收热中子，经 (n, γ) 反应转变为 ^{31}Si ：



由此获得的 ^{31}Si 可通过其 β^- 辐射能量予以鉴定。 ^{31}Si 还可通过其它核反应途径制备，例如以 14 MeV 的中子轰击 ^{31}P 核或 ^{34}S 核：



反应截面分别为 80 与 130 毫靶^[27]。

硅的其余几种放射性同位素均不甚重要，它们的核衰变性质及制备反应可参见表 10.2。

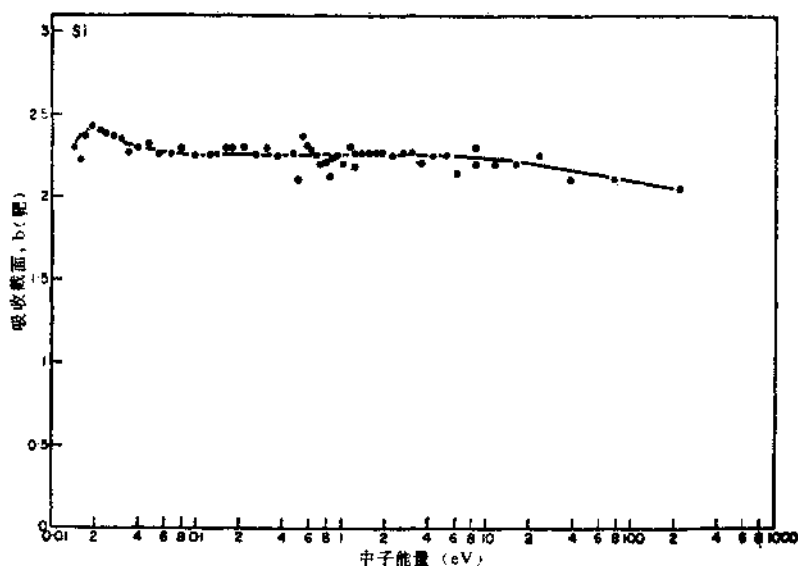


图 10.2 各种能量中子对天然硅的反应截面

基于我们前述的核稳定性,天然硅平均热中子吸收截面只有0.16靶。由于硅的这一特性,核反应堆工艺中常利用硅合金作为铀棒与保护铝罐的焊接材料,借以增强铀棒的抗腐蚀性能。天然硅核对它能量中子的吸收截面可见图10.2,由图可以看到,在所涉及的中子能量范围内,不存在明显的共振吸收峰。

在讨论核稳定性时,还必须提到核构造为核子成对的重要性。可以援引以下事实: ^{28}Si 与 ^{30}Si 吸收热中子截面分别为0.08与0.11靶,而它们的近邻 ^{29}Si (中子不成对)的相应截面却大得多(0.28靶)。还可援引硅核的中子结合能数据来作进一步的说明。容易设想,壳层的饱和程度愈低,核与外来中子结合时释放能量愈多。当 ^{28}Si 核吸收一个中子时(形成稳定的 ^{29}Si),释放17.12 MeV能量。相同情形下, ^{30}Si 吸收一个中子(形成 ^{31}Si)却只释放8.47 MeV能量。这些实验结果为已充满 $1d_{5/2}$ 能级的稳定性提供又一证明。

1.5 硅的物理性质

常温下,硅单质的唯一存在形式是晶态固体。早期的学者曾认为,硅的另一种常温形态是“无定形”的,其实,经X射线衍射实验证明,所谓的“无定形硅”不过是硅的极微小晶粒而已。硅晶体属于立方晶系并具有金刚石型晶体结构。这种晶体结构的特征是晶格中任一硅原子的周围都对称而等距地分布着另四个硅原子。这是硅单质常温下存在的唯一晶型,其晶格常数及Si—Si原子距可分别见表10.3与表10.4。然而,如果将硅晶体与20%(重量)的氟化钙及1%氟化钠混合并加热至900℃两小时,可以得到硅晶体的另一种高温变体。这种晶态变体具有六方晶格,晶格常数 $a = 686\text{pm}$, $c = 1029\text{pm}$ ($c/a = 1.5$)。但当以上体系的温度一旦下降为400℃,这种变体又立即发生转变,恢复为常见的立方晶体。

硅单晶的颜色灰黑,具有闪亮金属光泽。由于所属晶型的牢固性及晶格中Si—Si共价键的强度,硅晶体质地坚硬而有脆性(硅

表 10.3 硅的物理常数^[1]

物理性质	常 数	物理性质	常 数
熔点	1683 K	原子距离	(见表 10.4)
ΔH (熔融)	46.4 kJ/mol	晶格能	2050 J/mol 原子 (103K)
沸点	2750 K	密度 (293K)	2.327 g/cm ³ (计算值)
ΔH (蒸发)	296.8 kJ/mol (沸点)		2.336 g/cm ³ (测得值)
ΔH (升华)	376 kJ/mol (298K)	硬度	7.0, Mohs (划痕试验)
	431 kJ/mol (0K)		240.0 kg/mm ² , Brinell
蒸气压公式			72.6, Rockwell "A"
液体	$\lg P = -18550/T + 79.55$		48, Shore
固体	$\lg P = -19720/T + 10.20$		1320 kg/mm ² , Vickers 显微
临界温度	4920 K	弹性	$C_{11} = 28.9 \times 10^6 \text{ N/cm}^2$
临界压力	1450 atm		$C_{12} = 23.4 \times 10^6 \text{ N/cm}^2$
比热, C_p	0.113 J/(g·K) (20—77K)		$C_{44} = 5.54 \times 10^6 \text{ N/cm}^2$
	0.7422 J/(g·K) (283—373K)	Young 氏模量	108890 kg/mm ²
标准焓	18.9 J/mol 原子·K (固体)	扭力模量	4050 kg/cm ²
	167.9 J/mol 原子·K (气体)	Poisson (泊松) 比	$\mu = 0.42$
晶格	金刚石型	抗张强度	$\sigma_B = 0.7 \text{ kg/mm}^2$
晶格常数	$a = 541.962 \text{ pm}$ (291K)	抗弯强度	6.36 kg/mm ²
	$a = 541.987 \text{ pm}$ (298K)	抗压强度	9.49 kg/mm ²
抗剪强度	1000 kg/cm ² (10000 kg/cm ² 压力)	Hall 效应, R_H	$1 \times 10^5 \text{ cm}^3/(\text{A} \cdot \text{S}) (293\text{K})$
	2400 kg/cm ² (20000 kg/cm ² 压力)	欧姆阻抗	40 $\Omega \cdot \text{cm}$ (298K)
	4700 kg/cm ² (30000 kg/cm ² 压力)	电阻温度系数	-1.7 $\Omega \cdot \text{cm/K}$
	6900 kg/cm ² (40000 kg/cm ² 压力)	介电常数	13
	8800 kg/cm ² (50000 kg/cm ² 压力)	电子亲和势	$\text{Si} + e = \text{Si}^- - 1.22 \text{ eV}$
压缩系数	$\Delta V/V_0$		$\text{Si}^- + e = \text{Si}^{2-} - 5.46 \text{ eV}$
	0.00491 (5000 kg/cm ²)		$\text{Si}^{2-} + e = \text{Si}^{3-} - 8.42 \text{ eV}$
	0.00965 (10000 kg/cm ²)	电离势	(见表 10.6)
	0.01433 (15000 kg/cm ²)	离子极化度	0.084 (Si^{4+} 离子)
	0.01888 (20000 kg/cm ²)	电负性	1.90 (Pauling)
	0.02332 (25000 kg/cm ²)		1.74 (静电)
	0.02755 (30000 kg/cm ²)	比磁化率	0.189×10^{-6}
等张比容 [P]	25.0	光学常数	(见表 10.7)

续表 10.3

物理性质	常 数	物理性质	常 数
热导	0.84 J/(cm·s·K) (293 K)	键折射率	(见表 10.8)
燃烧热	28.4 kJ/g		
热偶电势	478 mV/K (对 Cu)		
电极电势	(见表 10.5)		
氢超电势	0.192 V (1 mol/L H ₂ SO ₄ 介质)		

晶粒的硬度约与普通砂粒相当)。硅晶粒在重击下容易碎裂,与金刚石的行为相近。这些特性使硅的许多力学常数的测定产生困难,故不同作者的实验数据常有某些出入。

由于结构上的原因,硅单质的熔融与蒸发都比较困难,故相应的熔点及沸点很高。有关数据可参见表 10.3。表 10.4 至表 10.8 分别列出硅化合物中 Si—Si 原子距、硅的标准电极电势、电离势、光学常数与键折射度数据。

硅同时兼有本征半导体与非本征半导体性质,故导电率问题对硅具有特殊意义。所谓本征半导体乃指高纯硅本身,即作为一种半导体。非本征半导体是指硅材料中由于掺入外来杂质而成为半导体,即所谓“外赋”半导体。常用的掺杂元素有 B, Ga, Al 与 In (*p* 型杂质)以及 As, P 与 Sb (*n* 型杂质)。杂质浓度 *N* (单位体积内的杂原子数)与半导体导电率 σ 有如下关系:

$$\sigma = eN\mu$$

此处 *e* 为电子电荷, μ 为载流子迁移率。

表 10.4 Si—Si 原子距离^[1]

硅化合物	Si—Si 距离, pm
Si ₂ (气体)	225.2
Si ₂ Cl ₆	229
Si ₂ H ₆	232
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	234
晶态硅	235.2

表 10.5 硅的标准电极势 $\varphi^\circ(298\text{K})^{[1]}$

半 反 应	φ°, V (对 NHE)
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{SiH}_4(\text{g})$	-0.102
$\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{SiH}_4 + 4\text{OH}^-$	+0.73
$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.86
$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.84
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1.7
$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1.2

表 10.6 硅的电离势^[1]

取走电子数	I 测得, eV	I 计算, eV	I (以 cm^{-1} 表示)
1	8.149	8.14	65,743
2	16.34	16.29	131,818
3	33.46	33.35	269,941
4	45.13	44.84	364,098
5	166.73	167.4	1,345,100
6	205.11	207.9	1,654,800
7	246.41	250.5	1,988,000
8	303.87	309.1	2,451,570
9	351.83	357.6	2,838,460
10	401.3	407.2	3,237,400
11	476.0	475.8	3,840,470
12	523.2	521	4,221,460

表 10.7 硅的光学常数^[1]

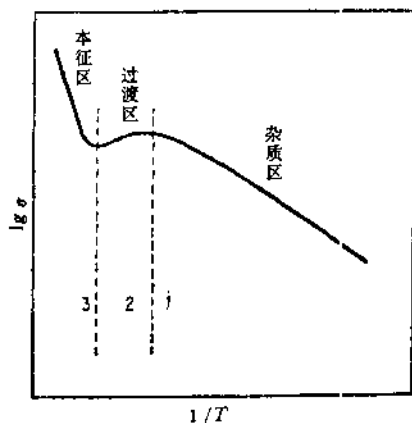
波长, nm	反射率, %	临界角	折射系数	消光系数*
578.0	40.9	77°24'	4.39	0.18
546.0	40.3	77°42'	4.28	0.21
436.0	48.1	78°54'	4.68	0.43
406.0	68.2	79°18'	4.62	0.54
366.0	52.8	79°17'	4.38	0.65
335.0	56.6	78°15'	3.21	1.07
281.0	62.3	77°12'	2.20	1.64
254.0	63.8	73°48'	1.24	2.38

* 此处消光系数 k 按下式定义: $I/I_0 = e \cdot \exp \pi - 4\pi k d / \lambda$

表 10.8 键折指数^[1]

Si—O	1.75	Si—F	1.50
Si—C (链烃)	2.50	Si—Cl	7.20
Si—C (芳烃)	2.56	Si—Br	10.20
Si—Si	5.65	Si—N	2.00
Si—H	3.20	Si—S	6.25

温度对硅的导电率有重要影响。这一影响的总趋势可由图 10.3 示意^[28]。图 10.3 的区域 1 可以理解为由于温度过低, 杂原子未发生电离, 故导电率随温度下降而降低。区域 2 是硅晶体管的正常工作区, 导电率由已电离的杂原子所贡献。这一区域称为硅的非本征导电区, 其特征是随温度上升而电导率降低(载流子的迁移率随温度上升而降低)。区域 3 即硅的本征导电区, 此区域内由于温度较高, 足以完成硅晶体由价带向导带的过渡, 故此区域内的导电率主要由热激活的载流子而不是由杂质原子所贡献。

图 10.3 温度 (T) 对导电率 (σ) 的影响, $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ 图。

然而, 杂质类型不同和含量不同时, 温度对导电率的影响也有所不同, 表现在上述各区域内曲线斜率将发生变化。作为比较, 图 10.4 示出纯硅及含不同杂质的两种硅试样电阻率 ρ 随温度 T 变化

的关系曲线。

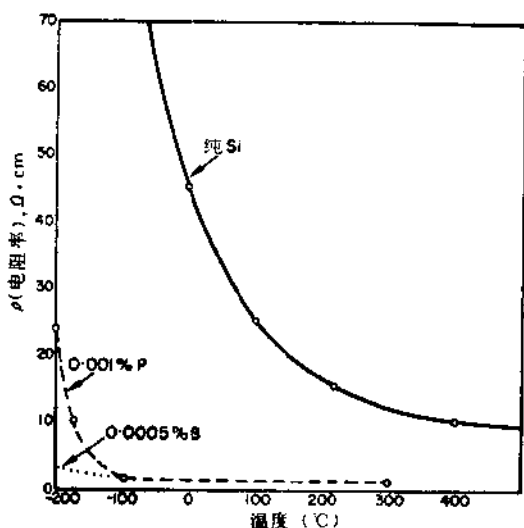


图 10.4 硅电阻率随温度的变化

1.6 硅的化学性质

常温下硅的化学性质极其稳定。纯硅或熔结的工业用硅(99%)可经久贮存而不变质。例如,一块在空气中暴露有十年之久的99%硅的表面,与从其上击落下来的碎片的新鲜表面相比,无论光泽或颜色,两者毫无差异。超纯硅样品虽经多年应用,仍能保持其闪亮,蓝灰色外观,不留刻痕,也不失去光泽。然而,一旦处于高温,硅的性质立即变得十分活泼;它可以同空气中的氧甚至氮发生反应,生成相应的氧化物和氮化物。当硅处于熔态时,它几乎能跟所有金属氧化物,硅酸盐以及铝酸盐发生反应,夺取这些化合物中的氧。熔态硅与碳的反应也十分剧烈,且能与金属碳化物反应以夺取其中的碳。熔态硅与氮及大多数氮化物的反应也能顺利进行。总之,熔态硅几乎能够腐蚀所有常见耐湿材料。因此,盛放

熔态硅的容器必须由经过专门选择的材料(最好选用二氧化锆或第 IV 至第 VI 周期过渡金属的硼化物)所制成。

1.6.1 硅与无机酸、碱和水的反应

用不同方法制备的硅单质,由于所含杂质及硅自身分散度的不同,它们所表现出的化学性质也有明显的差别。这些差别在硅跟无机酸的反应上尤为明显。

氢氟酸与硅的反应具有特殊重要性。极纯的硅晶体几乎不跟包括氢氟酸在内的所有无机酸发生反应。但是,以镁还原二氧化硅所获得的棕色粉末状硅易溶于氢氟酸中。从低共熔合金中析出的硅与氢氟酸反应剧烈(由硅-铝低共熔合金析出的硅甚至与浓硝酸也发生剧烈反应)。硅与氢氟酸作用,发生下列反应,过程中放出氢气,



在用还原法制备硅单质时,为防止过程中生成硅化物,还原剂的加入量往往低于按计算所需的反应量,故所得硅单质制品中总混有硅氧化物杂质。很自然,这种硅制品与氢氟酸作用时所放出氢气的体积将小于预期的数值。而另一方面,从金属熔体(如铝、锌、银或铅)中析出的硅与氢氟酸作用时将放出较多的氢(由于金属杂质和酸的反应)。为此常可通过硅与氢氟酸作用后释放氢气的多少解释各种反应状况。还须指出,在硅与氢氟酸反应体系中,如果还有硝酸,高锰酸钾,三氧化铬,三氯化铁或过氧化氢等氧化剂存在,反应将更加剧烈。

盐酸与硅的反应取决于硅的纯度。纯硅与盐酸无作用,但硅试样中如含有金属硅化物杂质(如 Mg_2Si),反应按下式进行,



稀硝酸与硅的反应状况与盐酸的相似。稀硝酸对不含硅化物杂质的纯硅基本上无反应。然而浓硝酸或发烟硝酸与粉末状硅剧烈反应,其结果是硅被氧化为二氧化硅。该反应的剧烈程度有时可使反应物处于炽热状态。

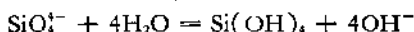
浓硫酸对硅的作用比较温和,过程中粉末状硅被缓慢氧化。

室温时磷酸对不纯的粉末状硅(如 97% 硅)也无明显反应,但当反应物被加热至 230℃ 时,90% 磷酸便可使硅粉缓慢溶解,生成胶状沉淀物。

无机碱对硅的作用与无机酸的作用有很大差别。不论硅属于何种“形态”,均易溶于苛性碱溶液,过程中也有氢气放出,



反应中生成的 SiO_4^{4-} 与水进一步反应,



总的结果相当于硅在氢氧根离子的催化下溶解于水。这一结论已为实验事实所验证。盛放于铂或石英器皿中的纯水长时期对粉末状还原硅无腐蚀作用,而在普通玻璃器皿中的水仅因含有从玻璃中溶出的微量碱便可使粉末状硅在其中缓慢溶解。

水中含氧的多少也影响水与硅的作用。室温时去氧的纯水在一年时间内可溶解小颗粒晶态硅 2% 和溶解“无定形”硅 6%,但同一条件下含有溶解氧的水能在相同时间内溶解同类晶态的硅 12%。

水蒸气在 600℃ 时可使粉末状硅缓慢氧化并放出氢气。

氮与硅的反应与水的相似。液氮对硅基本上无作用,但赤热状态的“无定形”硅可跟氨气发生反应,生成氮化硅与氢。

1.6.2 硅与氧的反应

硅与氧的反应是硅的重要化学反应之一。关于硅与氧反应的机制及动力学曾有过广泛的研究。高温下硅与氧化合,在硅表面形成二氧化硅 [$\Delta H_f(\text{SiO}_2) = -842.4 \text{ kJ/mol}$] 薄膜,



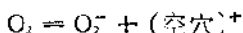
根据硅与二氧化硅的密度及分子量可以算出,每生长厚度为 x_0 的二氧化硅薄膜,将消耗厚度为 $0.45x_0$ 的硅层^[29]。由此可以推测,覆盖在硅表面的二氧化硅薄膜必定是紧密和连续的。氧化层的实际厚度可以通过硅试样在氧化后的增重或通过光学技术精确测定。

已经证明,两种方法所获得的结果相当吻合。

通过放射性示踪原子方法或其它方法可以证实,硅的氧化是通过氧化性物质从氧化膜向硅内部扩散运动来完成的(与铜的氧化形成有趣对照:铜的氧化是通过金属离子向外部运动进行的^[30])。氧化性物质要达到硅表面并发生反应,必须经历以下三个连续步骤:

1. 从气体内部向气体-氧化层界面传递;
2. 从该氧化层向硅表面扩散;
3. 在硅表面发生反应。

设想以下模型:氧分子到达气体-氧化层界面后首先在界面吸附,然后进入氧化层。氧分子一旦进入氧化层,即按以下方式分离为带负电的氧离子与带正电的空穴^[29]:



氧离子(此处是氧化性物质)与空穴同时穿过氧化层向硅表面移动(故流过氧化层的净电流仍等于零)。但有较高迁移率的空穴移动较快,它领先于氧离子并吸引后者一起向前运动(凡具有不同迁移率而带异性电荷的两种粒子一起运动时都有这种自建电场产生;这种电场有助于较慢的粒子向前运动)。

Cabrera 与 Mott 详细地探讨了上述过程。他们的理论预期:当氧化层厚度小于某一临界值时,将出现一个初期快速氧化阶段,但当厚度一旦超过此临界值,氧化层厚度的增长速率就会减慢。此临界厚度的估计值约为 15nm^[29]。

在 950℃ 以为,暴露在空气中的硅基本上不被氧化。当温度上升至 950℃,每平方厘米硅面的耗氧量大致与钛在 500℃ 时单位面积的耗氧量相当,即每 100 分钟内每平方厘米硅面耗氧 0.04 毫克。在 950 至 1160℃ 范围内,单位面积硅面的耗氧量 Q 为

$$Q = k \lg(1 + 0.4t)$$

式中 t 为耗氧时间(分), k 是常数。不同温度下的 k 值不同(图 10.5),而且 k 的对数与温度 $T(\text{K})$ 的倒数有线性关系(图 10.6)。在 950—1160℃ 区间,硅表面氧化物薄膜是玻璃状的二氧化硅。氧

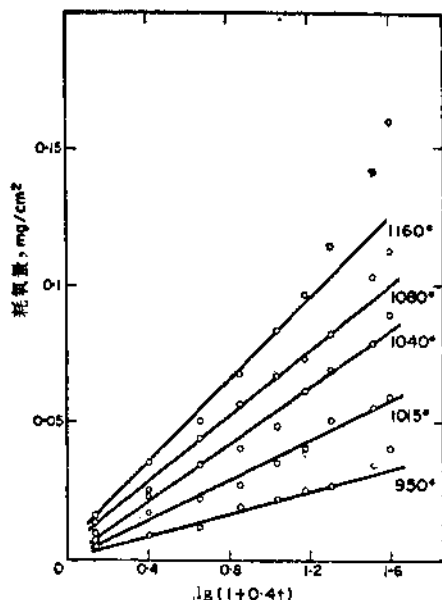


图 10.5 耗氧量与耗氧时间的对数关系

离子在薄膜层中的扩散,或多或少地会遇到某些阻塞,正是这些阻塞的统计结果呈现以上的对数规律。但氧化物薄膜对卤素分子的侵入毫无阻碍,故我们可以这样假定:卤素分子(如 Br_2 分子,虽然其体积甚大于氧分子)通过氧化层的扩散速度要比氧的大得多。

1.6.3 硅与卤族元素及卤化物的反应

与硅发生化学反应的诸元素中,卤族元素是最活泼的一类。液氟与液氯跟硅虽无反应,但相应的这两种卤素气体跟硅的反应十分剧烈。氟气在室温时即与粉末状硅剧烈反应生成四氟化硅 [$\Delta H_f(\text{SiF}_4) = -1510 \text{ kJ/mol}$]。由于反应中释放很大的热量,常可导致粉末状硅炽热熔融。氯气与活泼性还原硅在 140°C 左右就开始反应,生成四氯化硅,但氯与硅的块状晶体反应的起始温度必须高至 300°C 。硅与氯的反应也大量放热,除生成四氯化硅外,还常伴随有其它的副产物,但欲使硅在较低温度下长时间缓慢氯化,

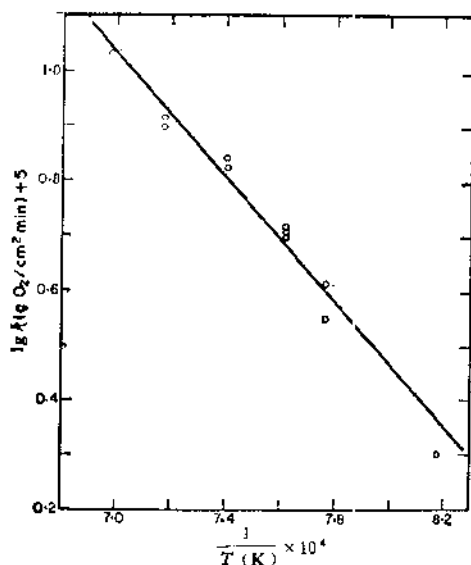


图 10.6 速度常数 k 的对数随温度倒数的变化图

又会有利于生成链状的硅氯化物。例如，将 35% Cu-65% Si 的铜硅合金在 150℃ 氯化十四天，所得产物除四氯化硅外，还有 30% 的 Si_2Cl_6 ，4% 的 Si_3Cl_8 及 1% 的 Si_4Cl_{10} 、 Si_5Cl_{12} 及 Si_6Cl_{14} 。

在室温下溴蒸气可跟活泼性还原硅发生反应，但要利用这一反应来制备四溴化硅，其反应温度须为 500℃。碘酞易与硅发生反应，它可用作冶金用硅的优良浸蚀剂。与溴的情况相仿，若欲以较快速度由硅单质制备四碘化硅，最好将硅加热至 500℃。

氯化氢气体在低温时与块状硅晶体无反应，但在 200—400℃ 的温度之间，它们极易与硅化合。氯化氢气与硅作用后，除得到四氯化硅外，尚不知有其它产物。通过氯化氢气与硅或硅合金反应以制备三氯甲硅烷 ($SiHCl_3$) 已有详细研究。在 280—360℃ 之间，以活泼性硅或铜-硅合金为原料，并将氯化氢以氢稀释，所得反应产物除四氯化硅与三氯甲硅烷外，还有相当数量的二氯甲硅烷 (SiH_2Cl_2)。温度在 500℃，用纯氯化氢与晶态硅反应，所

得产物主要是四氯化硅,三氯甲硅烷所占份额极少,且无二氯甲硅烷产生。用硅化钙或硅铁为原料,反应结果基本相同。

溴化氢气在 360°C — 400°C 之间亦能以相当快的速度与 98% 硅进行反应;在此温度下,如改用溴化氢与氢的混合气体,反应粗产物中有将近 65% 的三溴甲硅烷 (SiHBr_3)。

四氯化硅蒸气在高温时与晶态硅反应,生成一系列高级氯代硅烷,产物中还混有少量高沸点非挥发性黄色液体(硅氯聚合物)。请看实例:在 1000°C 高温,在石英管中用四氯化硅蒸气反复流过 99.8% 硅表面,产物除 Si_2Cl_6 、 Si_3Cl_8 及 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 外,还得到少量黄色粘稠液体。经鉴定,黄色液体的组成为 $\text{SiCl}_2\cdot n$ 。这种化合物与放电过程中用氢还原四氯化硅所得产物极其相似。

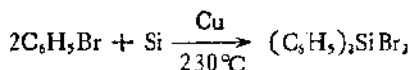
硅在高温下亦能与氯代甲烷进行反应;该反应是直接合成甲基氯代硅烷之基础。在 280°C — 350°C 之间,所用的硅原料愈纯,反应进行愈慢。而在 400°C 或更高温度(超过氯代甲烷热解温度)下,反应只能产生四氯化硅和烃。因此,为合成甲基氯代硅烷,有必要使用某种催化剂,使反应能在不超过氯代甲烷的热解温度下进行。铜是一种较理想的催化剂。铜的加入形式以铜粉、铜-硅共熔体或烧结体,或铜的某种可还原化合物最为适宜。关于铜的作用机制见解不一,但看来催化过程是先从氯代甲烷在铜表面的化学吸附开始,然后经过与铜或铜-硅体的反应形成某种中间产物,后者要比氯代甲烷自身活泼得多,它能够从硅的晶格上夺取硅原子。一种见解认为铜与被吸附的氯代甲烷作用后,先生成铜(I)的氯化物及某种短寿命的甲基-铜化合物;后一种化合物随即在硅表面分解,生成甲基自由基。该自由基又立刻为硅表面某些松弛的硅原子所俘获,而氯-铜(I)与硅之间的固-固相反应,能使氯化铜(I)为硅所还原,并进而将氯转授于硅,破坏硅-硅键。后一过程又有助于硅表面上某些硅原子的松弛。如果在氯代甲烷中掺入氯化氢,可进一步加剧硅原子的松弛,但将使产物中含有更多的 SiCl_4 、 SiHCl_3 与 CH_3SiCl_3 (若不用铜催化剂而直接用硅与 CH_3Cl - HCl 混合物反应,在 CH_3Cl 不发生热解的条件下也可得到某些甲基氯

代硅烷)。用铜作催化剂的优点是不向体系引入额外的氯,通过铜自身的不断再生进行循环反应,将甲基团和氯成功地转移给硅,由此获得高产率的二甲基二氯甲硅烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$ 。而且合成反应可以在低于氯代甲烷气相热解的温度下以令人满意的速度进行,从而避免某些甲基团在同硅反应之前就降解为乙烯,氢与碳。除铜以外,某些其它金属(如铝)虽然也可增强硅对氯代甲烷反应的总的活性,但不利于甲基团的转移。而另一些金属(如钛与锰)则对生成甲基氯代硅烷的反应有害,且能加快碳的沉积。各种金属对硅反应活性的影响差别如此巨大,其化学基础迄今仍不清楚。

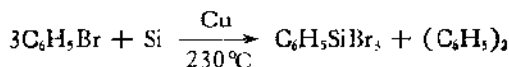
溴代甲烷,氯代乙烷与溴代乙烷处于气相时也可与硅发生反应以生成卤代烷基硅烷,总的反应倾向是:卤代烷的级次愈高,反应愈难进行。

氯苯必须在 400°C 或更高温度下才可跟硅进行反应,但当铜或银等催化剂存在时,可从该反应获得高产率的苯基氯代硅烷。

高沸点的卤代烷烃与卤代芳烃也可与粉末状硅进行反应以生成相应的烷基(或芳基)卤代硅烷,反应在铜粉的催化下更易进行。这类反应代表着直接合成有机硅化合物的一个方面。有时通过这类反应合成有机硅化合物较之前述气-固反应更为方便。例如,将溴苯与铜-硅合金一起密封在旋转的球磨机内,于 230°C 下长时间加热,可获得所需苯基溴代硅烷,



以及



迄今已经发现其它许多氯代或溴代烷烃及芳烃均可与硅单质进行类似反应,生成各种有机卤代硅烷。此外,对于有机二氯化物、卤代烯烃或卤代炔烃以及酸基氯、酸基溴,氨基氯与无机氯化物也已进行过类似研究。Petrov 等已将这一类反应汇编成册^[11]。

Golubtsov 等曾对直接合成有机卤代硅烷的机制进行了研究。

他们发现在硅表面有含卤硅键的稳定化合物形成。如果将硅衬底先氯化,可大大加快它与氯代甲烷的反应^[32,33]。

以上着重归纳了硅对氯代烃类化合物的反应行为。因这一类反应是直接合成有机硅化合物的重要途径,故有关的研究工作颇为详尽。在讨论硅与有机卤代物反应时,我们会联想到,可否通过硅与醇,醛,醚及有机酸的反应来直接合成有机硅化合物?诚然,基于硅对氧的亲势,我们预期会有某些反应的发生。然而事实上这些反应均难实现,例如,以硅与甲醇蒸气反应可以生成四甲氧基硅烷,但反应效率极低,而硅与其它醇的反应根本不能进行。在很高温度时,苯酚可跟硅直接反应,得到四苯氧基硅烷。醚类与硅完全不起反应[除非醚类先裂解为醇]。一般认为,这些含氧有机物与硅的反应很可能由于在硅表面形成氧化膜而不能深入进行。如果这一说法正确,我们又可证实前面的假定:这种氧化膜不能阻止卤代物与硅的反应。

1.6.4 硅与其它非金属元素的反应

氢对硅的化学作用显得惰性很大。在低温与中等温度范围,氢与硅无反应。用氢与硅直接反应来产生甲硅烷(SiH_4),实际上不能实现。据信,用氢通过硅熔体可以产生极少量的甲硅烷。

氮对硅的作用在通常温度下基本上是惰性的。但当温度上升至 1400°C 或更高时,大气中的氮也可与硅发生反应,生成一氮化硅(Si_3N_2)与四氮化三硅(Si_3N_4)。

纯碳与纯硅在低温及中等温度下无作用。在 1500°C 高温下,碳与硅直接化合为碳化硅(SiC);反应迅速完成,但不形成任何低共熔物。

更仔细的研究指出,实际上在硅的熔点(1410°C)以前,碳硅固相界面通过相间扩散而进行碳与硅的反应(生成 SiC); 1150°C 时,这种反应的速度已可测出。此时若有其它液态物质存在,反应更易进行。例如在锌-铝合金熔体中,碳与硅在 520°C 便发生反应,形成 SiC 的 α -或立方变体。

因为 SiC 极其稳定(在 2700℃ 才开始分解),化学惰性大(氢氟酸与硫酸均不能腐蚀碳化硅),故当硅或硅的非卤代化合物与任何有机化合物共热时,最终产物往往是碳化硅(甚至用硅与己烷一起加热也能得到碳化硅)。硅在同其它金属碳化物(如 TiC)共热时,它通常能够从后者夺取碳而形成碳化硅。

硼与硅在 1400℃ 以内无反应,但在 1600℃ 到 1800℃ 间,硼与硅化合为 B_3Si 与 B_5Si 形式的化合物。

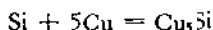
VA 族的砷及 VIA 族的硒与碲仅在高温时与硅反应而生成组成为 $SiAs$, $SiAs_2$, $SiSe$, $SiSe_2$, $SiTe$ 与 $SiTe_2$ 的二元化合物。固态硫与固态磷与硅无反应,但它们的蒸气分别在 600℃ 和 1000℃ 或更高温度与硅迅速发生反应,生成相应的硫化物及磷化物。

1.6.5 硅与金属的反应

硅与各种金属的反应大体上可分成以下三种类型。

1. 硅与金属生成二元化合物。

硅与大多数金属的反应属于这一类型。在适当条件下硅与金属作用后生成各种组成的金属硅化物,例如铜与硅反应



2. 硅与金属简单互溶。

硅与金属作用后,或是硅溶于金属,或是金属溶于硅,过程中并无任何二元化合物生成。属于这一类型的金属有锌与镉等。

3. 硅与金属无任何作用。

属于这一类型的金属既不能与硅化合,也不与硅互溶。这一类型的金属极少,如汞与铈。

总的说来,硅大约可与周期表中 79% 的化学元素发生化学反应,至少可以生成 160 种二元化合物,而绝大多数金属可在适当条件下与硅结合成二元化合物。所有碱金属和除铍以外的碱土金属均可与硅发生反应生成各种组成的金属硅化物。碱金属硅化物的组成通常为 M_2Si 与 MSi 两种形式,但迄今未知有 M_3Si 形式的化合物。碱土金属中唯有镁与钙生成 Mg_2Si 与 Ca_2Si , 较重的碱土金

属锶与铯则生成 SrSi , SrSi_2 , BaSi_2 及 BaSi_3 。

过渡金属与硅的作用颇有自己的特色。首先,每一种金属所生成的硅化物在数量上远远超过任何碱金属或碱土金属的硅化物。其次,过渡金属的硅化物大都具有明显的金属特性,例如,它们有明亮的金属光泽,优良的导电性与导热性以及较低的生成热。值得注意的是这些硅化物的生成热与相应硼化物及碳化物的非常接近,但远低于相应氮化物的有关数值。

有关各类金属二元化合物的细节,本书将在稍后部分述及。

铍,银,金,锌,镉,铝,镓,铟,锡及铋均不能与硅发生反应。当将这些金属与硅加热至适当温度,两者熔融后形成低共熔物(第二类型)。硅对所有B族金属作用的总倾向是:金属原子量愈大,硅与金属的互溶性愈差。当这种倾向发展到极端,就表现为硅与某些金属完全不能互溶(第三类型)。属于这一类型的金属有汞,铊,铅以及铋。即使处于高温熔态,硅也不与这些金属发生任何作用。

与硅作用的诸金属元素中具有独特行为的是硅的同族元素锗。硅与锗在固态时具有相同的晶型(金刚石型),而且它们的晶胞大小也很接近(相差仅4%),故两者有可能按任何比例互溶而形成固态溶液。实验证明,这种固态溶液具有近似理想溶液的性质。然而,硅与另两个同族元素锡和铅之间并无类似关系(图10.7,

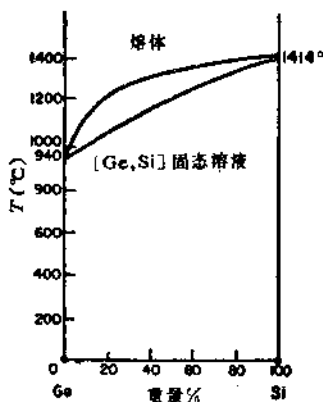


图 10.7 Ge-Si 体系相图

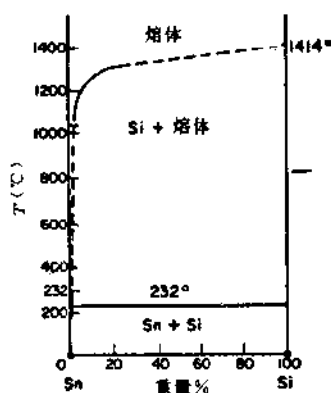
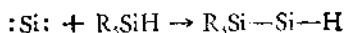


图 10.8 Sn-Si 体系相图

10.8 与 10.9)。硅与锡在熔态时可按任何比例互溶,但熔体中一旦有固相析出,析出固体不是纯锡即是纯硅,且析出物的晶格参数与原组成物的一致。

1.6.6 硅原子凝聚反应

硅原子凝聚反应代表硅单质化学的一个较新的研究方面。这一反应曾一度引起很大兴趣。用电热或电子轰击方法首先使硅单质熔融与蒸发,然后将所得硅原子蒸气与所需反应物(基质)气体一起凝聚在以液氮(77K)制冷的容器壁上。当凝聚物温度逐渐上升至室温时,硅原子与基质分子的 Si—H 键之间发生插入反应,得到不稳定的硅烯中间体^[34]



(上式中 $\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{SiH}_3$ 等)

从反应产物的分析可以证明,上述硅原子仅与基质分子的 Si—H 键进行插入反应,它与 C—H 键、C—Si 键或 Si—Si 键之间并不发生类似反应。

硅烯中间体往往通过下列两个途径之一形成稳定产物。

1. 硅烯分子与另一基质分子的 Si—H 键发生第二次插入反应;
2. 硅烯分子通过聚合反应形成聚合物。

以上两个过程可表示为:

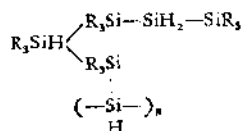


表 10.9 列出硅原子蒸气与不同基质凝聚反应的产物以及它们的产率^[35]。

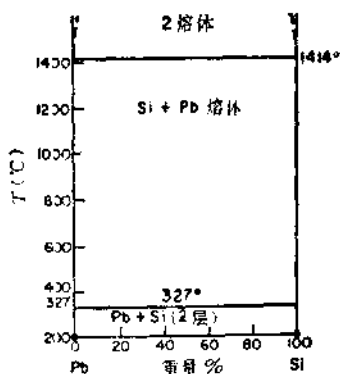


图 10.9 pb-Si 体系相图

表 10.9 硅原子凝聚反应的产物

基质	产 物	产率%	每一 Si-H 键 的反应率, %
$\text{Me}_3\text{SiH}^{\text{a}}$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiMe}_3$	27	27
$\text{Me}_3\text{SiH}^{\text{b}}$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiMe}_3$	14	14
$\text{Me}_2\text{SiH}_2^{\text{a}}$	$\text{Me}_2\text{HSi}-\text{SiH}_2-\text{SiHMe}_2$	30	15
$\text{MeSiH}_3^{\text{b}}$	$\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{Me}$	39	11
$\text{H}_3\text{SiSiH}_3^{\text{b}}$	$\text{SiH}_2\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{SiH}_3$	18	3

a. 硅原子蒸气由电热法产生;

b. 硅原子蒸气由电子轰击法产生。

1.7 生物圈中的硅

1.7.1 自然界的硅循环

在自然界,硅不断由岩石圈经过水圈向生物圈转移,然后又不断由生物圈或水圈返回岩石圈。这一循环周而复始,永无止息(表 10.10 与图 10.10)^[34]。而实现硅由岩石圈向生物圈转移的乃是水的巨大功绩。

表 10.10 几种常见元素在岩石圈与生物圈的丰度

元素	丰度, 原子 %	
	岩石圈	生物圈
H	2.92	49.8
O	60.4	24.9
C	0.16	24.9
N	—	0.27
Ca	1.88	0.073
K	1.37	0.046
Si	20.5	0.033
Mg	1.77	0.031
P	0.08	0.030
S	0.64	0.17
Al	6.2	0.016

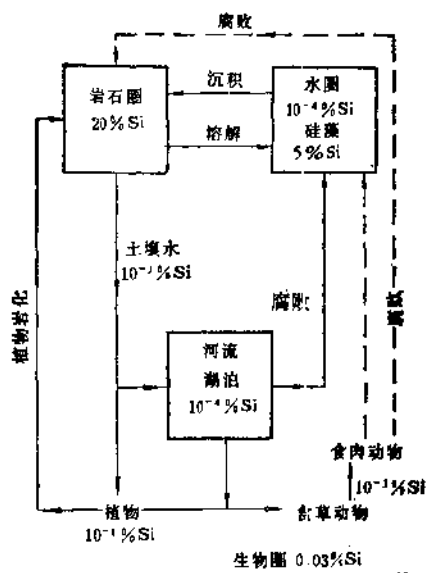
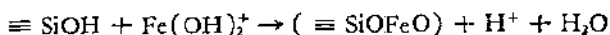


图 10.10 硅循环及其浓度量级

天然二氧化硅和硅酸盐在与水的长期接触过程中，其表层结构中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键总会有一部分被水解而向水相释放出极少量的硅酸。硅酸在水中的溶解度约为 100 ppm，浓度低于这一数值时，硅酸以 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的单体形式存在，浓度高于这一数值时，硅酸单体易于聚合为二聚，三聚，……，或多聚硅酸，并最终形成胶状二氧化硅。在 $\text{pH} = 5.5$ 时，硅酸的聚合最为明显。在 $\text{pH} = 9$ 以上，硅酸发生电离，其溶解度也随之急剧上升。在 $\text{pH} = 1-9$ 区间，硅酸在水中的溶解度维持在 100—140 ppm。水中含有其它物质对硅酸的溶解影响极大。 $\equiv \text{SiOH}$ 基团易与碱性金属氢氧化物发生反应，导致硅酸为铁、铝等氧化物所强烈吸附，从而大大降低硅酸在水中的溶解度。例如，



由于诸如此类的原因，土壤间隙水以及江河湖海等水体中硅酸的溶解度要低得多。据报道，土壤水中的硅酸溶解度为 13—60 ppm，

而海水及湖水中硅酸的溶解度仅有 5ppm 左右。虽然硅酸在这些天然水体中的溶解度较低，然而硅每年从陆地向海洋的输送量约在 10^8 吨数量级，而硅藻类生物残骸沉积所形成的固态蛋白石型二氧化硅又每年向海洋添加 10^{11} 吨的可溶性硅氧化物。据信，生物圈每年碳的结合量约为 10^{10} 吨，这一数字足见硅元素每年在地球上运动规模之巨大^[36]。

1.7.2 硅在生物体中的分布及其生物效应

据统计，全世界植物的年总产量为 10^{11} 吨，其中约有 40% 为海洋浮游植物。就陆生植物而言，它们的平均含硅量为 0.15% (见表 10.11)。由此估算植物体每年从土壤中吸取的硅总量为 10^8 吨量级，这是极其可观的数量。不同植物的含硅水平不同，其中以禾本科植物含硅量最高(植物灰平均含 SiO_2 30—60%)，豆科及双子叶科植物含硅较低。马尾(一种木贼属植物)含硅尤其丰富，这种原始植物的灰烬中竟含有高达 90% 的 SiO_2 ^[36]。

表 10.11 陆生植物体内元素的重量百分含量

元素	%	元素	%	元素	%
O	70	Fe	2×10^{-2}	Br	1×10^{-4}
C	18	Mn	7×10^{-3}	Mo	5×10^{-4}
H	10.5	F	3×10^{-3}	Y	4×10^{-4}
Ca	0.5	Ba	3×10^{-3}	Ni	2×10^{-4}
N	0.5	Al	2×10^{-3}	V	2×10^{-4}
K	0.3	Sr	2×10^{-3}	Pb	2×10^{-4}
Si	0.15	B	1×10^{-3}	Li	1×10^{-3}
Mg	7×10^{-2}	Zn	3×10^{-4}	U	1×10^{-5}
P	7×10^{-2}	Rb	2×10^{-4}	Ga	3×10^{-4}
S	5×10^{-2}	Cs	2×10^{-3}	Co	2×10^{-4}
Cl	4×10^{-2}	Ti	1×10^{-4}	I	1×10^{-4}
Na	2×10^{-2}	Cu	1×10^{-4}	Ra	2×10^{-12}

从土壤水中被吸取的硅酸在植物体内以蛋白石形式(无定形水合二氧化硅 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，也有报道认为以 α -石英的形式)沉

积在组织内部。这种固态沉积体(植物岩)常常具有特征的形状。植物体内不同部位硅的分布量不同,表 10.12 给出成熟燕麦各部位 SiO_2 含量的典型分析结果^[36]。

表 10.12 燕麦体各部位 SiO_2 含量

	$\text{SiO}_2\%$ (干重)
麦壳	10.9
麦节	10.3
节间	1.4
叶	5.3
叶鞘	4.5
根	1.8
麦粒	0.12

植物体内硅氧化物的存在对植物生长有益无害。植物组织内的硅酸及固态二氧化硅能够减轻某些金属(如锰)对植物造成的毒性。谷类植物体内的固态二氧化硅可以抑制某些寄生真菌对植物体的感染活性,从而增强水稻对棕斑病、烂茎病及稻瘟病等疾病的抵抗力。这种保护作用的机制尚不清楚。但因大多数寄生真菌是通过钻进表皮细胞壁而侵入植物体的,故这些细胞壁的硅化为真菌的侵入设置了机械的障碍。

固态 SiO_2 在植物体内的沉积还可以大大增强植物茎、叶的机械强度。水稻叶片含硅量较低时,叶片容易下垂,而当硅酸的供应量充足时,水稻叶片显得格外挺拔。此外,谷类植物在氮的供应过多的情况下,由于生长太快,作物的茎叶往往细长柔嫩。这样的植物由于不能经受风雨而常常大面积倒伏,由此对粮食生产造成巨大损失,而作物茎、叶的高度硅化将大大缓解这种倒伏倾向。

动物的骨灰中含有丰富的硅。据信某些鸟类的羽翅含 SiO_2 量可高达 40%。动物的软组织中也含有微量硅,其含量通常在 $10^{-2}\%$ 量级。

人体平均含硅量约为 260 ppm;硅在人体中的分布已有较详尽的研究。成年人体含硅总量在 18 克左右,此值虽已超出人体微

量元素的划定标准(万分之一),但最近 WHO(世界卫生组织)仍将硅划为人体微量元素之列。硅主要分布在人的骨骼,皮肤以及肺部;肝、肾、肺、脾及心等脏器含硅分别为 25, 17, 430, 37 和 19ppm(干重)。尿硅每 24 小时平均为 59.2 ± 2.5 毫克^[37]。

硅在动物体的主要存在形式为可溶性水合二氧化硅(硅酸),它对于动物体的作用通常表现为惰性而无害。食草动物每天从食物中摄取大量二氧化硅但很容易从尿中排出。例如以燕麦和大麦饲养的家兔,从每 100 毫升尿中排出二氧化硅 19 毫克,两天内可排尽多余的硅。用燕麦和稻草喂养的家兔也有同样的结果。家犬的食料中掺入石英粉末, SiO_2 的排出率为每 100 毫升犬尿内含 20 毫克,15 天排尽。但相同量的 SiO_2 若以硅酸形式掺入家犬食料, SiO_2 的排出时间仅需上述的一半,最大排出率可达每 100 毫升犬尿含 SiO_2 70 毫克。

就人体而言,70 年代前硅曾被认为是人体的“无害”或“非必需”元素。但近年来的研究工作表明,硅在人体的积极功能不容忽视,故从 70 年代中期起,硅与氟、镍、锡、硒及钼相继在五年内被确定为人体的“必需”元素^[38]。

已经发现,硅与动物体内粘多糖的生物合成密切相关。硫酸软骨素 A, B, C 的组成中均含有硅,其中硫酸软骨素 A 含硅尤多。实验证明,硅与骨骼的生长和结构有关。硅的摄入量不足,可使骨灰中的含硅量明显降低,并导致小鸡及幼鼠的生长延缓,器官萎缩,骨骼畸形及牙齿发育不良。若在低硅饲料中补充硅,可使动物的生长速度增加 20—50%^[37]。

有人认为,人的关节炎与动脉硬化可能与缺硅有关。

饮水中可溶性二氧化硅含量丰富时可降低心血管疾病的发病率。据报道,英国某些含硅较高的硬水区(每升水含硅 17 毫克),居民冠心病死亡率较低,而水中含硅低的地区,居民冠心病死亡率较高^[37]。芬兰的研究报告也报道过类似结果(芬兰东部地区每升饮水含硅仅 4.8 毫克,人群中冠心病死亡率较高)^[37]。有趣的是世界各著名矿泉中含硅量均十分丰富。例如,美国黄石公园猫眼泉

每升矿泉含可溶性二氧化硅 784 毫克,新西兰罗滔露 (Rotorua) 泉每升含 173—340 毫克,法国蒙道 (Mont-D'ore) 泉每升含 170 毫克,薇溪 (Vichy) 泉每升含 65 毫克^[1]。看来,大量饮用矿泉对人体有益无害。

由于硅的摄入而导致人体疾病的仅有例证是硅肺。这种疾病的患者由于长期吸入无水二氧化硅粉尘而使肺组织逐渐纤维化,酿成这种疾病的原因非常复杂,在相同致病条件下工作的人群中感染硅肺者只占万分之几,大部分人的肺部虽有二氧化硅沉积但不形成硅肺。值得注意的是可溶性二氧化硅,硅胶与硅酸盐并不引起这种疾病。

从毒理学而论,天然二氧化硅及硅酸盐对生物体是无害的,已如前述。然而由实验室或工厂合成的其它含硅化合物对人体的毒性必须区别对待。例如硅酮聚合物(如聚二甲基硅氧烷)对人体完全无害,某些极纯级别的硅橡胶或其它硅酮聚合物很早以来便是外科医用材料。然而硅的卤化物遇水后即产生氢卤酸,对生物组织有强烈刺激性和腐蚀性,故当硅化物中有较多卤原子与硅成键时,这种化合物就应看成毒品,处理时也必须倍加小心。按毒品的毒性划分,四卤化硅及所有含卤硅键化合物因能严重灼伤生物组织,故不论以何种伤害方式(接触、咽入或吸入),其毒性均列为高毒等级。硅氢化物与硼氢化物相同,它们均可造成组织灼伤,也列为高毒等级。碳化硅的毒性按吸入方式计,列为轻毒,其它方式无毒。硫化硅因水解时产生硫化氢,按吸入或咽入方式考虑,列为高毒。

1.8 硅的生产和应用

从天然二氧化硅或硅酸盐出发,用不同方法可以制备出各种纯度等级的硅单质制品。这些制品有广泛的工业用途,现分别简介于后。

1.8.1 硅铁的应用和生产

硅以硅铁(硅-铁合金)形式大量应用于冶金工业。这类合金大致有以下用途。

1. 铸铁时的脱氧剂。
2. 铸铁添加剂。
3. 制造高硅-铁合金,可以大大增强铁对化学试剂的抗腐蚀能力。用这种硅铁制成排水管道,可供化工厂及化学实验室使用。
4. 大量用于制造硅钢片,在电器工业上用于制造电动机及变压器等电器的硅钢叠片。

生产硅铁的原料一般选用不含磷或钙的石英岩或石英砂。磷与钙的存在将严重降低最终产品的质量(磷与钙分别以磷化钙和硅化钙的形式出现在产品中;这两种物质的化学性质活泼,与大气中的水蒸气作用后生成 PH_3 与 SiH_4 , 因而导致硅铁剥蚀分解)。

硅铁合金的制备过程大致如下: 先将石英粉与低硫、低磷的铸铁切屑以及高纯焦炭混合,然后混合物被送入功率为 4000—12000 瓩的电弧炉加热。炉温高于硅的熔点,在此高温下,二氧化硅被还原为硅,



表 10.13 列出制备各种规格硅铁的操作条件。

表 10.13 各种硅铁合金的生产

规格	15% 硅铁	30% 硅铁	75% 硅铁	90% 硅铁
% Si	14—16	47—52	75—79	90—94
% Fe	83	48	20	4.5
% C(最高)	1.0	0.1	0.1	0.1
% P(最高)	0.05	0.05	0.05	0.05
熔点, °C	1280	1360	1360	1450
电极电流密度, A/cm ²	5—10	5—10	5—10	5—10
能耗, kWh/kg	4—5.5	4—7.5	6.5—7.5	6.5—7.5
损失率, %	10—15	10—15	10—15	10—15
电极消耗, kg/10 ³ kg	10—25	25—30	35—55	60—70

1.8.2 化学工业用硅

硅大量应用于化学工业,用以合成硅酮化合物,硅酮油,硅酮树脂和硅酮橡胶。适合这一用途的硅材料要求有相当高的纯度。例如,用于直接合成甲基氯代硅烷类物质(并由此合成硅酮聚合物)的硅材料具有表 10.14 所列的典型成分。

表 10.14 化学合成用硅的典型成分

Si	98.53%	Mn	0.04%
Fe	0.36	Ti	0.02
Al	0.41	其它金属	0.08
Ca	0.12	O(减剩)	0.34

生产这一类硅材料须采用较严格的工艺流程。原料用精选过的高纯石英砂或石英粉,还原剂采用石油焦。用于这一目的的电弧炉的炉型较小,功率 3000—5000 瓩。操作时碳电极直接插入装料混合物,钢制炉壁用碳块铺衬并保持电中性。能耗约 12kwh/kg。从电炉中放出的熔融硅经铸模,冷却,再用颚式粉碎机及冲击研磨机将硅块碎成粉末,再用酸沥取法进一步纯化。后面这一纯化步骤看来很有必要,否则产品含铁量可高达 3%。

1.8.3 超纯硅材料的应用与生产

超纯硅的应用极广,它是已知半导体材料中最有用途的一种。超纯硅大量用于制造各种半导体器件,电学元件及其它仪器设备,其主要用途如下。

1. 用于整流器件,目前各种容量的硅整流器已取代或部分取代以前的直流电源,如直流发电机,铅蓄电池,汞整流器与硒整流器等。

2. 用于二极管,其它晶体管及集成电路,基本上取代了过去各种类型的电子管。

3. 用于可控硅整流元件,已广泛用于电子技术部门。

4. 用于各种无线电器材,计算机及自动化元件上的检波器和

高频振荡转换器。

5. 用于太阳能电池,将太阳能转换为电能;估计太阳能电池的用硅量将占整个硅用量的5%。

6. 用于原子能电池,将放射性废物的辐射能转变为电能。

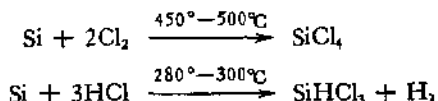
7. 用于放射性强度测定仪中的探测元件。

8. 用于红外测试设备方面,超纯硅晶体对2—8微米的光有良好穿透性,可用作红外透镜或滤色片。

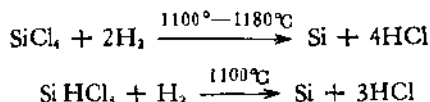
9. 用于光电池,以硅为基底的P-N型光电池以高效率为特征。

10. 硅及其它半导体材料还广泛用作热敏电阻、光敏电阻、温差电偶、半导体铁磁体以及半导体致冷器等方面。

超纯硅的制备需要极严格的工艺条件。一般的程序是将前面介绍的冶金用硅或化学用硅直接氯化为四氯化硅或与氯化氢作用生成三氯氢硅:



所得四氯化硅或三氯氢硅经过蒸馏精制即可用作制备超纯硅的原料。从四氯化硅或三氯氢硅出发可通过多种途径生产纯硅。早期的四氯化硅-锌还原法由于容易引进较多杂质,影响产品质量,已为世界各国淘汰。目前应用较广的是四氯化硅-氢还原法或三氯氢硅-氢还原法。用氢还原的特点是氢易于精制,尤其是采用钨合金管扩散法可以得到极高纯度的氢。三氯氢硅-氢还原法比四氯化硅-氢还原法在原料纯化上更有效,且还原过程中硅的沉积速度更快,故这种方法是工业上优先采用的方法,



将上述工艺过程获得的纯硅熔融,为拉制硅的单晶体作准备。从熔融硅直接拉制硅单晶已是一种很成熟的技术。方法是将硅熔体

的温度保持在刚刚超过硅的熔点,并取小块硅晶粒作为晶种,使晶种刚好浸入熔体,然后以极其缓慢而稳定的速度向上方拉升,熔融硅便从晶种开始沿拉升途径形成棒状硅单晶,直至所需长度。图 10.11 是拉制硅单晶的典型装置的示意图。

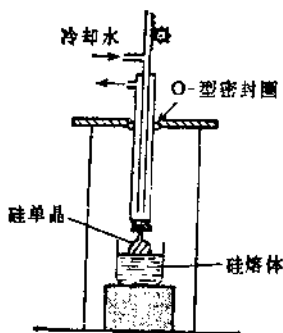


图 10.11 硅单晶拉制装置

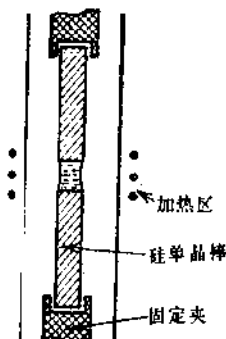


图 10.12 硅“浮区熔炼”装置图

用上述装置从熔体直接拉制硅单晶的方法又称为 Czochralski 单晶生长法。这种方法设备简单,炉容量大,且易于控制晶体外形,晶体型号,电阻率及位错密度等,但其最大缺点是由于坩埚高温沾污,使进一步提高晶体质量受到限制。单晶硅棒的进一步纯化可以采用“浮区熔炼”法。所谓“浮区熔炼”,实质上是古老的重结晶提纯法的一种改型。当硅从其熔体中结晶析出时,在固-液两相界面上杂质的分配倾向于向液相富集,故析出晶体的纯度优于其在结晶以前。为此将硅单晶棒两端垂直固定,外部围以加热套管,套管上通过高频线圈(一匝或两匝)通电后加热,如图 10.12 所示。加热从硅棒的一端开始,与线圈靠近的晶体部分受热熔化,形成“浮区”(由于熔融硅的表面张力,加之硅密度较低,故“浮区”部分的硅仍能保持在原先所在位置)。当线圈缓慢稳速向棒另一端移动时,“浮区”随之同步移动;同时,硅中杂质也向棒的另一端富集。必要时,上述操作可沿同一方向重复几次,直至硅晶体获得所需纯度。操作完毕,将杂质富集端割去,即得超纯硅的单晶体。由浮区熔炼法所得到的硅单晶可达到很高质量水平(p 型: 150,000

$\Omega \cdot \text{cm}$; n 型: $1000 \Omega \cdot \text{cm}$), 硅棒最大直径可达 50 毫米。

另一生产超纯硅的平面工艺称为硅单晶层外延生长技术。所谓外延, 即在硅单晶片或其它惰性物质衬底平面上再生长硅单晶薄层。外延生长技术之所以重要, 是由于薄层(外延层)中的杂质浓度容易通过控制气流中杂质浓度予以单独调节而不依赖于衬底中之杂质。这样, 外延生长技术就能用来在外延层与衬底之间形成 $p-n$ 结。下面以应用最广的 $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ 气相外延法为例说明这种技术的实现过程。

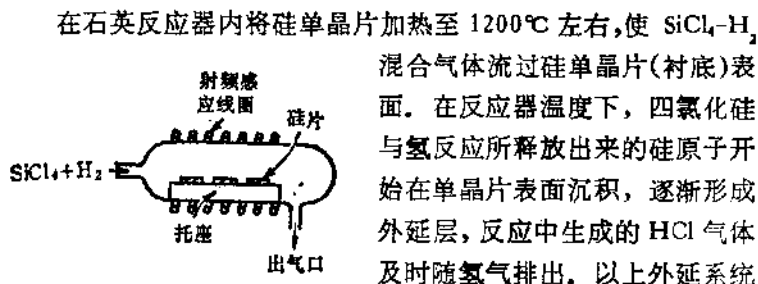


图 10.13 用于硅外延生长的反应器

外延技术始兴于本世纪六十年代, 由于这种技术不仅可用于制备各种晶体管, 而且大量用于集成电路, 微波器件及发光器件的生产, 故它的发展极快。除广为应用的各种气相外延以外, 还发展了象真空蒸发, 真空溅射及分子束等真空技术, 以及利用硅在低温下能穿透某些金属薄层的特性而发展了固相外延技术, 但这些技术已不属本书应讨论的范围。

1.9 硅的分析化学

1.9.1 硅元素定性分析

在实验室内进行硅的定性分析最直接可靠的方法是原子发射光谱法。用直流或交流电弧蒸发和激发含硅试样, 激发态硅原子发射以下灵敏原子线: 288.16 nm , 252.86 nm , 252.41 nm , 251.92 nm , 251.62 nm , 250.09 nm 以及 243.62 nm 。用这种方法通常可

以检出试样中 0.0005% 的硅。实验室如果不具备发射光谱条件，常采用以下化学定性方法。

固态硅试样(硅酸盐矿物或硅氧化物)置于铂制或聚乙烯器皿内，小心滴加稀氢氟酸溶液。反应完毕后倾出上层清液。取此清液 1—2 滴加在有机玻璃显微载片上，再加入少许氯化钠晶粒。水分蒸发后，液滴周围出现氟硅酸钠的六方片状、稜状及锥状晶体(该晶体折射系数 1.31，接近于冰的折射系数 1.33)。

另一种经典方法是将研碎的试样与少量氟化钙粉末混合后装入专用的小型铅杯(内径 1 厘米，深 1 厘米)，并加入数滴浓硫酸，盖上杯盖。杯盖也是铅质的，中间有一小孔。在小孔上方覆盖一层潮湿黑色滤纸，黑纸之上再覆盖一块潮湿普通滤纸。然后将铅杯在蒸气浴上缓缓加热。十分钟之后，如果试样中有明显量硅氧化物存在，则在小孔上方的黑纸部位有白色淀积物产生^[39]。

较为灵敏的硅定性检出法是先将试样中的硅转化为可溶性硅酸盐(试样与过氧化钠或碳酸钠共熔)，然后溶于水；取此试液与钼酸铵溶液(5 克钼酸铵溶于 100 毫升水，加 35 毫升浓硝酸)各 1 滴在滤纸上进行反应，微热后再用联苯胺溶液还原。滤纸上出现蓝色斑迹表示硅的存在。此法可检出 SiO_2 0.1—1 微克。磷酸根会干扰反应，但磷酸根的影响可预先在溶液中加入草酸溶液予以消除。近年来发现联苯胺对人体有致癌作用，故上述反应中联苯胺已用亚硫酸钠，羟胺，Mohr 盐或氢醌代替^[40]。

1.9.2 硅的定量分析

硅定量分析方法中应用最广的是重量法和比色法。常量范围内，用重量法测定硅常常可以得到满意的结果。硅的容量法测定无论在分析速度或准确度方面均逊于重量法，故一般少用。试样中含硅量较低时宜采用比色法。比色法尤其适用于水及生物试样中硅的测定。除此之外，在条件许可的场合，中子活化法也是硅定量测定的一种有效手段。

以硅酸盐矿物中硅的分析为例说明用重量法测定硅的实际过

程^[41]。粉碎后的试样(0.5—1克)通常用盐酸或用碳酸钠共熔法进行分解。分解后的试样蒸发至干,然后经过一系列分析步骤。

1. 第一次沉淀。分解后的试样用15—25毫升盐酸(比重1.1)处理并在水浴上加热10分钟,此际大部分 SiO_2 脱水析出;用等体积水稀释溶液,立即过滤。沉淀物用热的稀盐酸溶液(5毫升比重1.2盐酸加95毫升水)洗涤,再用水洗涤。以上过滤可用抽滤。

2. 第二次沉淀。上述过程的全部滤液在砂浴上蒸发至干,并在 $105^\circ\text{—}110^\circ\text{C}$ 脱水2小时;用10毫升盐酸(比重1.1)脱水处理,在水浴上加热10分钟后用50毫升水稀释,立即过滤(不用抽滤);沉淀物用冷的稀盐酸溶液(1毫升浓盐酸加99毫升水)洗涤。沉淀物与第一次沉淀物合并,滤液弃去。

以上两次沉淀物实际上含有试样中全部硅氧化物,残留在溶液中的 SiO_2 决不超过原始含量的0.1%。沉淀物在铂制坩埚内经过滤纸灰化并灼烧至恒重。一般情况,所得 SiO_2 的重量即可认为是分析结果。此际 SiO_2 应是白色,如果发生严重着色,为取得精确结果,须作进一步处理。

3. SiO_2 重量的精确测定。灼烧后的 SiO_2 ,尤其在严重着色时,往往含有 BaSO_4 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 等微量杂质。为此,将前面称重后的 SiO_2 先用3毫升水浸湿,再加入数滴浓硫酸和5毫升氢氟酸,在通风橱内蒸发至干。然后将坩埚加热至红,冷却后再称重。两次恒重的重量差即为 SiO_2 的净重。

硅比色分析的基础是可溶性硅酸盐与钼酸铵作用后生成硅钼酸杂多酸盐(黄色),或在适当还原剂存在下得到该杂多酸的还原形式(蓝色)。两种形式的杂多酸均可用于硅的比色分析,但试样含硅量较低时(<5%)宜采用后面这种形式。用分光光度计测定时,如以亚硫酸钠为还原剂,测定波长可选在 $715\text{nm}^{[58]}$;如果采用1-氨基- α -萘胺-4磺酸(ANSA),亚硫酸钠及亚硫酸氢钠混合溶液作还原剂,测试波长选在 $815\text{nm}^{[59]}$ 。后一方法的分析灵敏度大致为前一种方法的五倍,适用于0.005—5%范围的硅含量分析。以上方法中 F^- 离子的干扰可加入硼酸消除。还原以前加入草酸

溶液可基本上抑制磷钼酸配合物的形成。关于硅钼酸法比色测定硅已有大量文献报道,有兴趣的读者可参阅 Snell^[42] 和 King^[43] 的详细评论。

在用中子活化法测定含硅试样时可将试样直接或经过预处理(除去干扰物)后与硅的标准试样一起送入核反应堆指定孔道。在热中子辐照下同位素 ^{30}Si 核经 (n, γ) 反应转变为 ^{31}Si 。 ^{31}Si 的半衰期为 2.62 小时,最大 β 能量 1.48 MeV (本章 1.4 节)。辐照步骤完成以后,用 β 计数器测定样品中 ^{31}Si 的 β 放射性强度,与标准 Si 试样中 ^{31}Si 相应放射性强度对照,便可确定未知试样中的硅含量。

有关有机硅化合物的分析化学,本专题拟在后面讨论有机硅化合物时再作介绍。

参 考 文 献

- [1] E. G. Rochow, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, pp. 1323—1467, Pergamon Press, N. Y. (1973).
- [2] 刘泽华等编著,《中国古代史》(上),第一章,人民出版社 (1959).
- [3] 《化学发展简史》编写组,《化学发展简史》,第一章,科学出版社 (1980).
- [4] Josef Eringer, *US Pat.* 2, 172, 989(1939).
- [5] W. Schmidt, *US Pat.* 2, 857, 252(1958).
- [6] G. de Chalmot, *US Pat.* 602, 632(1898).
- [7] R. Franchot, *US Pat.* 2, 261, 516(1941).
- [8] F. J. Tone, *US Pat.* 921, 183(1909).
- [9] H. N. Potter, *US Pat.* 908, 150(1908).
- [10] M. J. Udy, *US Pat.* 2, 823, 983(1958).
- [11] F. J. Tone, *US Pat.* 937, 120(1909).
- [12] F. J. Tone, *US Pat.* 745, 122(1903).
- [13] B. Scheid, *US Pat.* 562, 548(1900).
- [14] F. J. Tone, *US Pat.* 869, 276(1907).
- [15] J. T. H. Dempster, *US Pat.* 1, 019, 431(1912).
- [16] C. H. Homan, *US Pat.* 732, 410(1903).
- [17] F. J. MacHalske, *US Pat.* 1, 062, 982(1913).
- [18] H. C. Torrey and C. A. Whitmer, "Crystal Rectifier", McGraw-Hill Book Co. N. Y. (1948).
- [19] W. Voas, *US Pat.* 2, 972, 521(1961).
- [20] H. N. Potter, *US Pat.* 875, 672(1907).
- [21] R. S. Aries, *US Pat.* 3, 010, 797(1961).
- [22] W. E. Smith, *US Pat.* 2, 955, 024(1960).
- [23] C. D. Thurmond, *US Pat.* 2, 904, 405(1959).

- [24] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of Elements", chap. 9, p. 380, Pergamon Press (1984).
- [25] H. E. Suess and H. C. Urey, 同上, p. 548.
- [26] G. Friedlander et al., "Nuclear and Radiochemistry", 3rd ed., p. 384, John Wiley and Sons, N. Y. (1981).
- [27] D. Deseete et al., "Neutron Activation Analysis", pp. 780—784, Wiley-Interscience, N. Y. (1972).
- [28] W. R. Runyan, "Silicon Semiconductor Technology", Chap. 6, pp. 104—105 McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1965).
- [29] A. S. Grove 著, 齐建译, 《半导体器件物理与工艺》, 第二章, 科学出版社 (1976).
- [30] N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Progr. Phys.* 12, 163(1948).
- [31] A. D. Petrov et al., "Synthesis of Organosilicon Monomers", pp. 53—59, Consultants Bureau, N. Y. (1964).
- [32] S. A. Golubtsov et al., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 622(1972).
- [33] A. P. Belyi et al., *Zh. Fiz. Khim.* 46, 521(1972).
- [34] J. Simpson, "Inorganic Chemistry", Series Two, Vol. 2, pp. 1—18, Univ. Park Press, Butterworths, London (1975).
- [35] P. S. Skell and P. W. Owen, *J. Am. Chem. Soc.* 44, 5434(1972).
- [36] J. D. Birchall, "New Trends in Bio-Inorganic Chemistry", Chap. 7, pp. 209—252, Academic Press, London (1978).
- [37] 孔祥瑞编著, 《必需营养元素的营养、生理及临床意义》, 328—383, 安徽科学技术出版社 (1982).
- [38] 同上, 第3页.
- [39] F. J. Welcher ed., "Standard Methods of Chemical Analysis", 6th ed., Chap. 41, pp. 950—975, R. E. Krieger Publ. Co. N. Y. (1975).
- [40] R. C. Smith et al., "Silicone, Analysis", Chap. 7, John Wiley and Sons, N. Y. (1974).
- [41] H. J. Horner, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 12, pp. 241—294, Interscience, N. Y. (1965).
- [42] H. R. Snell, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 2, pp. 161—171, Interscience, N. Y. (1962).
- [43] E. J. King, et al., *Analysis*, 80, 441(1955).

10.2 硅的化合物(一)

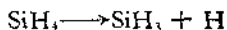
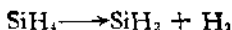
2.1 氢化物

硅以多种氧化态与氢结合,生成各种共价氢化物,其中以 Si(IV) 的氢化物为最重要。Si(IV) 与氢化合,生成在形式上与普通有机烷烃相同的硅烷类化合物 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$)。硅的低价氢化物中除形式为 $(\text{SiH})_x$ 的“不饱和”氢化物和聚硅烯 $(\text{SiH}_2)_x$ 可稳定存在外,其余皆为不稳定化合物。这些不稳定化合物包括一氢化硅 (SiH) 与二氢化硅 (SiH_2); Si(III) 的氢化物是否存在,迄今未见报道。

2.1.1 一氢化硅与二氢化硅

用硅电极进行弧光放电,并在电极间隙流过 60mm 压力氢气,可获得不稳定的一氢化硅。SiH 双原子分子基态电子构型为 X^2 , 激发态 $A^2\Delta$; $KL3s\sigma^23p\sigma^23p\pi$ 及 $KL3s\sigma^23p\sigma3p\pi^2$ 。分子惯性矩: $J_e = 3.74 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$; 键力常数 $k = 2.48 \times 10^3 \text{N/m}$ 。SiH 的离解常数表示为 $K = \frac{P_{\text{SiH}}}{P_{\text{SiH}}}$, 温度对 K 的影响表达为 $\lg K = 3.65 + 0.5 \lg T - \frac{1000}{T}$, $\lg K$ 在 4720—5740K 间的数值为 2.1—2.7。SiH 分子离解能为 3.0eV。气态 SiH 的摩尔熵 $S_{298}^\circ = 202.94 \pm 0.42 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。SiH 的分子光谱详见有关专著^[2], 分子吸收带出现在日光光谱区。

二氢化硅(或硅烯基, SiH_2) 的存在已为许多实验事实所证明。在甲硅烷及其烷基衍生物的热分解过程中,作为活泼中间体出现的是硅烯基(SiH_2)还是甲硅烷基(SiH_3),曾有一段时期的



但近年来的工作提供愈来愈多的证据说明这种活泼中间体是 SiH_2 而非 SiH_3 。在 $\text{SiH}_4\text{-PH}_3$ 混合体系中反冲 ^{31}Si 原子的反应也已证明有硅烯基的产生^[5]，而且它们与甲硅烷的反应产物也与上述热解过程中的相同。在硅原子凝聚反应(见 1.6.6)方面，甲硅烷在凝聚相与硅原子的反应也同样证实过程中有硅烯基的参加^[6]。John 与 Purnell^[7] 还计算了 SiH_2 基及 SiH_3 基的绝对熵，用于比较这两个物种的热力学稳定性。他们的结果表明，在甲硅烷的热解条件下， SiH_2 比 SiH_3 更为稳定。实际上，对含有一个以上 Si-H 键的烷基聚硅烷而言， SiH_2 对 Si-H 键的插入反应已被公认为是这类硅烷分解反应的普遍机理^[8]。实验工作还发现，硅烯基对硅烷的反应活泼性随 SiH_4 至 Si_2H_6 的次序增加；关于这一实验现象，如果能将 SiH_2 对 Si-Si 键的插入考虑为过程的一个重要辅助反应，就可获得满意解释^[9]。

2.1.2 “不饱和”氢化物

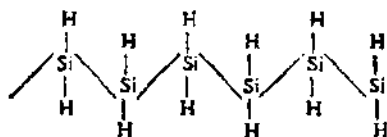
甲硅烷经无声放电处理，除放出氢气外，还生成一种黄色固态沉积物。该固态物质的组成不定，其分析成分在 $\text{SiH}_{1.41}$ 至 $\text{SiH}_{1.36}$ 之间。该物质不溶于醚，醇，氯仿，四氯化硅及三氯氢硅，但易为强碱所分解（放出氢）。该物质在空气中燃烧时还冒出大量火花。

用硅化镁与酸反应所得到的氢和甲硅烷混合物，在无声放电过程中亦产生一种组成为 $\text{SiH}_{1.2}$ 至 $\text{SiH}_{1.7}$ 的黄色固体。该固体物亦溶于强碱溶液，但 30% H_2O_2 或 KMnO_4 溶液与之无反应。

SiH_4 的热分解以及 Na-K 合金与 Si_2H_6 反应均可得到组成为 $\text{SiH}_{1.23}$ 的黄色固体。 SiHCl_3 ，甚至是 SiH_2Cl_2 ， SiH_3Cl 与金属钠反应后也可得到类似不饱和氢化物。

2.1.3 聚硅烯 (SiH_2)_x

用冰醋酸或氯化氢的无水乙醇溶液与硅化钙 (CaSi) 反应, 可获得另一类型的硅氢聚合物。硅化钙晶体具有正交结构, 晶格硅原子成平行角链状分布; 链中 $\text{Si}-\text{Si}$ 原子距 247 pm (按: Si_2H_6 及 Si_2Cl_6 中 $\text{Si}-\text{Si}$ 原子距为 232 pm)。因这种结构中硅原子周围并无硅原子正四面体结构, 而钙原子离硅链较远 (311 pm), 故在一定条件下 (如 CaSi 在低温时与无水酸反应, 并以 0°C 的无水乙醇或乙醚充分浸洗), 钙原子可为氢原子置换而保持硅链无损



由此得到的聚合氢化物是一种棕色固体粉末。这种聚合物极不稳定: 它在空气中自燃 (生成 SiO_2), 遇浓硫酸可发生爆炸, 与浓硝酸作用可着火燃烧; 稀碱或稀酸水溶液与它作用后放出氢, 该固态物质在真空中受热后歧化为硅与正硅烷 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$)。

在用盐酸与 CaSi 反应产生正硅烷的过程中, 也有类似 (或聚合程度较低的) 聚硅烯物质作为短寿命中间体形成^[1]。

2.1.4 硅烷 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$)

1902 年 Moissan 用硅化锂与酸反应得到 SiH_4 和少量 Si_2H_6 。稍后, Stock 及其同事 (尤其是 Wiberg) 先用镁还原 SiO_2 得到“硅化镁”, 再将“硅化镁”与含水酸反应得到 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} 以及由 Si_5H_{12} 与 Si_6H_{14} 组成的难分离混合物。Stock 首次系统地研究了这类氢化物并将它们依次命名为甲硅烷 (monosilane), 乙硅烷 (disilane), 丙硅烷 (trisilane) 等等。这些名称由此沿用, 并在此基础上发展了以硅烷衍生物命名硅共价化合物的命名体制。关于硅烷类化合物的详细资料可参阅 Stone^[10], Ebsworth^[11]

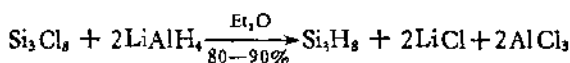
及 Mac Diamid^[12] 的专著。

为提高硅烷的产率, Stock 改用稀磷酸代替盐酸并放慢硅化物的加入速度,但即使采取这些改进措施,原料中的硅也只有四分之一转变为硅烷,其余部分则主要以双氧-乙硅氧烷(dioxo-disiloxane)的形式残留于酸液之中。在这四分之一的硅中,约有 40% 形成 SiH_4 , 30% 形成 Si_2H_6 , 还有 15% Si_3H_8 , 10% $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$, 5% $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ 以及少量更高级硅烷。近年来已用色谱法证明,由 Stock 方法所获得之挥发性产物含有 21 种成分,其中还包括 Si_4H_{12} 及 Si_5H_{12} 的正、异同分异构体, $n\text{-Si}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-Si}_7\text{H}_{16}$ 以及 Si_8H_{18} ^[13]。由上述方法所得的硅烷产率低的主要原因在于硅烷在含水酸中迅速水解,故改进的关键寄托于应用非水体系。例如 Johnson^[13] 曾用溴化铵-液氨溶液作为酸来制备硅烷; Kuratomi 等用 NH_4SCN 在液氨介质中与 Mg_2Si 作用,曾获得产率高达 81% 的 Si_4H_{12} ^[17]。其它体系可参见 Stone 的著作^[10]。

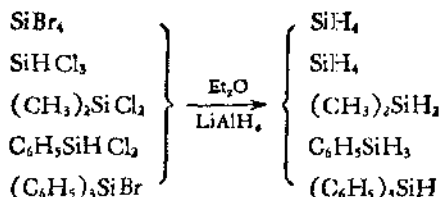
Feher 及其同事曾比较详细地描述了一种半工业规模的甲硅烷及其高级同系物的制备程序。这一程序基本上采纳了 Stock 原先制备硅烷的方法,即在磷酸介质中硅化镁水解法。他们发现,各种个别硅烷的产率取决于多种因素,其中包括磷酸浓度,温度,以及所用硅化镁的颗粒大小等等,并从而确定了最佳条件,以备既获得很高产率的甲硅烷,又使其它硅烷控制在最低生产水平^[18],或者相反,利用这些条件可以获得量以克计的、直至 $\text{Si}_{15}\text{H}_{32}$ 的系列高级硅烷^[19]。他们还用气相色谱法对反应中形成的 Si_5H_{12} 以前的硅烷同分异构体进行检定。在另一工作中^[20], Feher 等还专门讨论了大量液态硅烷的贮存问题,并介绍了贮存这些硅烷的锰钢容器。据信锰钢容器可使所贮存硅烷的分解降至最低限度。Feher 等应用如此方便易得的原料和切实可行的方法制备出这样大量的高级硅烷,确实引人注目。

硅烷制备的第二种通用方法是用有关氯代硅烷为原料并以氢化锂铝或其它金属氢化物(或硼(III)氢化物)为还原剂。例如在乙醚溶液中四氯化硅被氢化锂铝还原可获得高产率的甲硅烷^[14]。

以上体系同样可从 Si_2Cl_6 产生 Si_2H_6 , 从 Si_3Cl_8 产生 Si_3H_8 ,



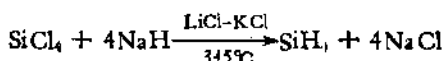
除简单氯硅化物外, 其它大量有机卤代硅烷皆可进行类似反应, 如:



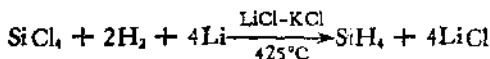
此外, 羟基硅烷, 甚至有些硅氧烷, 也可被氢化锂铝所还原,



由此可见, 氢化锂铝还原法实是实验室最有用的硅烷制备法。该方法唯一的缺陷是还原剂价格昂贵且需用无水乙醚为溶剂 (由此带来分离工作上的麻烦及可能生成过氧化物)。实验室有时也可用较低廉的氢化锂-二氧杂环己烷悬浮液作还原剂, 但硅烷产率较低。氢化钠则由于在以上溶剂中溶度过低而难于使用, 但若将氢化钠溶于 LiCl-KCl 低共熔体, 就可作为多种卤代硅烷的快速而经济的还原剂, 如

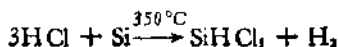


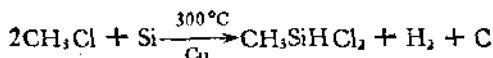
在以上低共熔体系中, 甚至可直接用金属锂和氢还原四氯化硅, 可获得约 70% 产率的甲硅烷^[15]



此外, 二异丁基铝氢 ($i\text{-Bu}_2\text{AlH}$) 也曾用于还原 SiCl_4 , 由此获得 SiH_4 的产率达 90%^[16]。

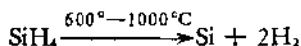
硅烷制备的第三种通用方法以硅 (或硅合金, 如硅铁) 与卤化氢 (或某种离解、裂解后产生卤化氢的物质) 直接进行反应:





这类反应已在 1.6 节讨论过。我们虽不能从这些反应直接得到二元氢化物 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ，但这些反应同后继的还原反应相结合，为我们提供了一条制备硅烷的实用途径。

甲硅烷在加热时容易分解，分解后析出硅单质并放出氢气



工业上将这一反应大量应用于超纯硅制备和外延技术。在这方面，甲硅烷热分解工艺较之 1.8 节介绍的四氯化硅(或三氯氢硅)-氢还原工艺有以下突出优点。

1. 甲硅烷是一种挥发性气体，易于纯化精制，而且甲硅烷含硅量高，每制成 1 公斤硅只需甲硅烷 1.14 公斤；
2. 不需还原剂，避免还原剂引入杂质；
3. 甲硅烷的分解完全，无需回收，且过程中无有害气体（如 HCl）产生；
4. 反应温度低，易控制，耗能也少。

然而，甲硅烷气体有毒且容易爆炸，为生产工艺带来一定的麻烦。

硅烷类化合物除甲硅烷外，其它硅烷尚未知有何工业用途。但就有机硅化学而论，Si—H 基是一种极其重要的含硅功能基。这种功能基在硅酮聚合反应，烯烃及炔烃的加成反应以及各种形式的插入反应中均有重要应用。

表 10.15 列出几种低级硅烷的部分物理化学性质。在化学性质上硅烷远不如相应有机烷烃稳定。所有硅烷受热后均易分解；硅烷分子愈复杂，分解速度愈快。 CH_4 分子的 C—H 键能为 414 kJ/mol，而 SiH_4 分子中 Si—H 键能仅有 325 kJ/mol。但两者在稳定性上的实际差别比上述数字更为突出。例如甲硅烷在 300℃ 下 20 小时内即可分解完毕，并在玻璃器壁上形成棕色覆盖物。甲硅烷在硅胶表面的分解更快，而在焦炭表面，180℃ 下 10 小时内其分解量便已相当可观。甲硅烷分解的初始产物是氢与非挥

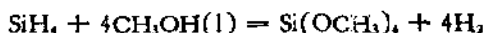
发性聚硅烷,只有在温度到达 500℃,最终产物才是硅单质。

乙硅烷在 400°—500℃ 间分解为 SiH_4 、氢及某些高级硅氢化物。丙硅烷的性质更加活泼,在日光照射、室温下便开始缓慢分解,放出氢;在 0℃ 时的蒸气压可在数月之内由 12.56kPa 上升为 12.77 kPa,而在相同时间内, Si_4H_{10} 分解产生 2 (体积)% 的 H_2 , 16% 的 $\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6$ 及少许 Si_3H_8 。相司条件下 Si_5H_{12} 分解更快,产物主要是 SiH_4 和 Si_2H_6 (数量上后者约为前者的一半)。

硅烷与有机烷烃在化学性质上的差异着重表现在两者对氧的反应活泼性上。硅烷极易氧化,它们对空气敏感,易于被水甚至甲醇所氧化



或



甲硅烷与水的反应很有趣:在熔结石英器皿中,甲硅烷与水无反应;但碱金属离子对甲硅烷水解有显著催化效果,上述纯水中只需投入小块普通玻璃,即足以引发甲硅烷的水解反应。强酸不论在何种容器中均促使硅烷水解。

据 Stock 报道,纯氧甚至在 -180℃ 也与硅烷反应并引起爆炸,但最近的研究表明,高级硅烷才发生以上情况,而极纯的 SiH_4 并无此种现象^[51]。实验表明,用体积比为 1:10 的纯氧与纯氮的混合气体在 -110℃ 时作用于 SiH_4 ,除将近半数的 SiH_4 未反应外,产物中有 H_2 、 H_2O 及少量固态沉积物——其中约含 80% 的 $(\text{SiH}_2\text{O})_n$ 及 20% 硅酸。 SiH_4 与纯氧(或空气)反应大致可分为以下三个阶段:1. SiH_4 部分氧化放出氢;2. 氢与氧混合;3. 反应进行至相当阶段,体系温度上升至氢-氧爆炸点,发生爆炸。

由此可见,硅烷是一种相当强的还原剂。在水溶液中它们可将 Cu^{2+} 还原为氯化铜, Hg^{2+} 还原为 Hg , Ag^+ 还原为 Ag (故 AgNO_3 可用于 $\text{Si}-\text{H}$ 键的定量测定)以及 KMnO_4 还原为 MnO_2 。基于这种强还原性,硅烷与氯或溴反应时可引起爆炸。降低温度可以减缓硅烷与卤素反应的剧烈程度,例如 -50℃ 时固态

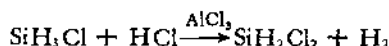
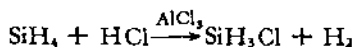
表 10.15 几种正硅烷的物理化学性质

	SiH ₄	Si ₂ H ₆	Si ₃ H ₈	n-Si ₄ H ₁₀
熔点, K	88	140.6	155.7	188.8
熔融热, ΔH , J/mol	667.3			
沸点, K	161.2	298.6	326.0	480.5
ΔH (蒸发), kJ/mol	12.48	21.21	28.38	35.56
液态蒸气压公式	$\lg P = -\frac{740.0}{T}$ + 1.751 $\lg T$ - 0.0079701 T + 4.87448	$\lg P = -\frac{1380}{T}$ + 1.751 $\lg T$ - 0.0069309 T + 5.78216		$\lg P = -\frac{2247.3}{T}$ + 1.751 $\lg T$ - 0.00576 T + 6.4472
蒸气压, mm(273K) kPa (155K)	70.6	0.1	12.7	1.21
转变点, K	63.45			
临界温度, K	269.6	382	462	522
临界压力, atm	47.8			
热容(熔点), J/(mol · K)	55.98			
生成热 ΔH , J/mol	+32.6			
标准熵, ΔS , J/(mol · K)	204			
Si—H 键能, kJ/mol	325	194		
Si—Si 键能, kJ/mol				
离解能, kJ/mol	1337			

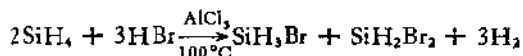
熔点/液态密度, g/cm ³	0.68	0.69	0.725	0.79
沸点/表面张力 $\times 10^3$, N	15.11			
沸点/摩尔蒸发热	99.65	160	223	286
粘度 (273K), 10 ⁻³ Pa·s	1.078			
IR 吸收带, cm ⁻¹	974.6 2190.6 914.2			
Raman 线 $\Delta\nu$, cm ⁻¹	978 2187 1691.6	434.5 2163		
介电常数, $(\epsilon - 1) \cdot 10^6$				
折射系数, $(n - 1) \cdot 10^4$	644.0 nm 546.2 nm 508.7 nm 480.1 nm 435.9 nm	1502.6 1518.3 1528.0 1542.2 1557.1		
Si-H 键距, pm	147.9	147		
Si-Si 键距, pm		232		
键角 H-Si-H		109.8°		
键力常数, 10 ⁸ N/m	109.7° 2.7			
键力常数 (Si-Si), 10 ⁸ N/m		1.74		
质子共振化学位移, ppm, 相对于 CH ₄ (g)	-3.00			

溴与 SiH_4 反应可获得 90% 产率的 SiH_3Br 。

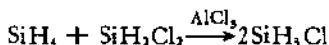
在适当催化剂(通常为 AlCl_3)存在下,硅烷与卤化氢的反应较易控制。反应可如下进行(Stock 曾用过的方法):先用升华法使氯化铝覆盖于球形容器内壁,然后引入凝结的 SiH_4 与 HCl ,而后升温进行气相反应



另一方法是将卤化铝载于石棉表面,在 100°C 恒温下使硅烷与卤化氢混合气流过该表面

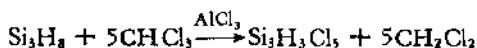
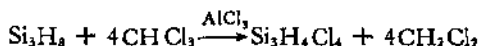


氯代硅烷(或溴代硅烷)也可用同一催化剂进行类似反应



此类反应若在熔盐介质中进行也很方便,其优点是反应速度快,产物易于分出(溶剂非挥发性)。

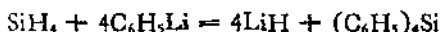
硅烷与氯代甲烷的反应可同时完成氯向硅转移和氢向碳转移的两个过程;这一反应足证硅与氯的高度亲性和。以丙硅烷与氯仿反应为例说明



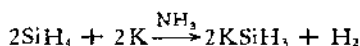
硅烷与碱金属、碱金属氢化物及碱金属烷基化合物的反应可以看成一类复分解反应



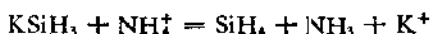
或



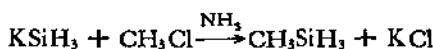
如欲获得满意的产率,前一反应须在 1, 2-二甲氧基乙烷介质中进行,后一反应的适宜介质为二乙醚。液氨可溶解钾,也是一种有效的溶剂



但产物分出前即发生氢解，它很快就同溶剂中酸性离子反应再生甲硅烷



故产物须立即用于制备反应



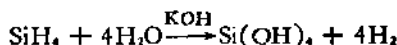
在 1, 2-二甲氧基乙烷介质中以钾-钠液态合金与乙硅烷反应，也可制成甲硅基钾



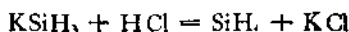
由此获得的产物是一种具有氯化钠结构的无色晶体。它在 200℃ 以上分解，放出氢。甲硅基钾遇水立即分解



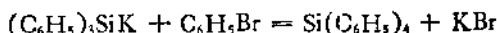
随后又有



甲硅基钾与卤化物的反应可预期为



同样



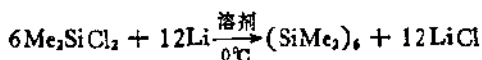
硅烷对烯烃及炔烃的加成反应时有报道^[22,23]，但这类反应对很纯的硅烷实际上不易进行。例如， SiH_4 与乙烯加成需在 450℃ 完成，而在比温度下 SiH_4 大量分解，故所得产率极低。但当硅氢化物含有氯或其它负电性取代基时，可使 Si-H 键相对活化，有利于加成反应。例如， SiHCl_3 与乙烯的反应在 250℃ 即可顺利进行而无需任何催化剂。硅烷与不饱和烃的加成在有适当催化剂存在时可以得到很大的改善。例如在汞灯照射下并有汞蒸气存在时，甲硅烷在室温条件下即可同乙烯缓慢反应。关于这类反应我们在稍后部分还要讨论。

近年来在实现硅烷同有机胺类的反应中曾取得不少颇有启发性的结果。Watkins 等^[24]在对硅烷-甲胺体系的蒸气压进行了仔

细的研究后指出, 硅烷 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1-3$) 显示 Lewis 酸性; 它们的酸性随下列顺序增加: $\text{SiH}_4 < \text{Si}_2\text{H}_6 < \text{Si}_3\text{H}_8$. 在 Si_3H_8 与二甲胺的反应历程中, 他们证实 Si_3H_8 首先与二甲胺形成配合物, 然后才是 Si—Si 键的解离



此外, 近年来在合成稳定的环聚硅烷衍生物的研究方面也取得不少进展. 许多有关的化合物已陆续见于报道. 其中颇值得一提的是用二甲基二氯甲硅烷与金属锂反应, 一步可以合成高产率的环己硅烷甲基衍生物. 反应在适当溶剂中于 0°C 进行, 6 小时后可得到 90% 产率的十二甲基环己硅烷 $[(\text{SiMe}_2)_6]$



产物环 $(\text{SiMe}_2)_6$ 在硬质烃类容器中于 77K 或在氩基体中于 10K 进行光解反应, 可以得到 $(\text{SiMe}_2)_6$ 和亮黄色的二甲基硅烯 SiMe_2 . 据信, 后一光解产物在以上条件下可以长期稳定. 较详细的讨论可参见有关参考书目^[2].

最后我们须强调说明硅烷化合物在操作上的安全问题. 前已指出所有硅烷均能在空气中自燃或爆炸, 故一切涉及硅烷的操作必须在真空系统进行. 工作后剩余的硅烷最好用水解方法处置. 甲硅烷的衍生物操作时较为安全, 它们可以经久存放而不自燃. 例如 SiH_3Cl , CH_3SiH_3 或 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 等物质虽然都能显示 Si—H 键的还原性质, 但它们在空气中不会自燃 (但点火后在空气中燃烧). 此外, 所有卤代硅烷及含卤—硅键的化合物均能严重灼伤人体肺组织, 应绝对防止吸入.

2.1.5 氟化物

所有氟硅化物完全可以模仿相应氟硅化物的制法进行制备. 四氟化硅 (SiF_4) 的制备通常沿用经典的硅化镁水解法. 以 DCl 或 D_2O 作用于硅化镁, 后者分解并放出 SiF_4 及其它高级氟硅化物. 表 10.16 与 10.17 分别给出 SiF_4 蒸气压和几种氟硅化物正常

沸点数据,两表还同时列入各相应氯化物的数据,可以进行比较。

表 10.16 SiD_4 与 SiH_4 的蒸气压

温度, K		93.2	103.2	113.2	123.2	133.2	138.2
蒸气压 kPa	SiH_4	0.11	0.37	1.44	4.73	12.5	19.5
	SiD_4	0.08	0.37	1.47	4.73	12.8	19.6
温度, K		143.2	148.2	153.2	158.2	161.2	162.2
蒸气压 kPa	SiH_4	29.2	41.9	59.2	80.8	97.0	103.6
	SiD_4	29.2	42.5	60.3	82.4	97.8	103.7

表 10.17 氯化物和氟化物的正常沸点

	SiH_4	SiD_4	Si_2H_6	Si_2D_6	Si_3H_8	Si_3D_8	Si_4H_{10}	Si_4D_{10}
b.p., K	161.95	161.8	259.0	257.8	326.1	325.0	381.6	380.0

2.2 氯化物

2.2.1 氟化物

1. 一氟化硅 (SiF)

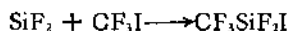
在 0.1 kPa 压力下 SiF_4 分子的带状光谱中显示 SiF 分子的存在。双原子分子 SiF 的惯性矩 $J_e = 48.3 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$, 各种能态的键力常数: $X^1, k = 4.873 \times 10^2 \text{ N/m}$; $A^1, k = 3.385 \times 10^2 \text{ N/m}$; $B^1, k = 6.786 \times 10^2 \text{ N/m}$ 。 SiF 分子离解常数由下式给出: $\lg K = 3.95 + 0.5 \lg T - 25000/T$, 在 5740—4720 K 间, $\lg K$ 为 1.5 至 0.5。标准熵 $S_{298.15}^\circ = 220 \pm 6 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

2. 二氟化硅 (SiF_2)

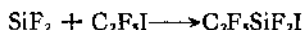
低压下用 99.9% 纯硅在 1150℃ 还原 SiF_4 可以得到 SiF_2 , 二氟化硅(或称二氟硅烯)常温下是气体,与相应的碳烯很相似,但其寿命比大多数碳烯长 100 倍,故可用来进行许多化学反应。如将

这种气态物质在液氮低温下冷凝, SiF_2 自身聚合, 形成组成为 $(\text{SiF}_2)_x$ 的聚合物, $(\text{SiF}_2)_x$ 是一种有很高分子量的橡胶状物质; 它在空气中立即自燃, 故涉及它的反应须在真空或惰性气氛下进行。这种聚合物与 20% 氢氟酸反应, 可得 30% 产率的氢化物, 其中主要是各种中级硅烷: Si_4H_8 (占氢化物总量 40%), Si_3H_8 (17%) 与 Si_2H_6 (15%)。若使该聚合物在 300℃ 进行破坏性蒸馏, 可得 SiF_4 , 直至 $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$ 系列高级氟硅烷 ($\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$), 它们或是无色液体, 或是白色固态晶体。微量叔胺可催化这些高级氟硅烷重新聚合。

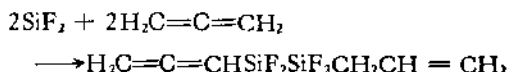
SiF_2 还可参与其它许多反应。当 SiF_2 与适当试剂一起在 -196℃ (液氮冷阱) 凝聚, 然后逐渐升温, 即发生各种形式的凝聚反应。例如 SiF_2 与 CF_3I 或 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ 发生如下反应^[26]



或



又例如 SiF_2 与丙二烯发生另一形式的反应^[27]



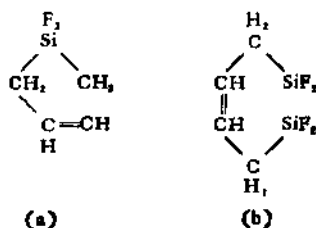
有关二氟硅烯反应的机制^[28]曾有不同见解, 最近的研究证明, 在 SiF_2 凝聚反应过程中, 二氟硅烯单体 (SiF_2) 和聚合体 $[(\text{SiF}_2)_x]$ 两种基团都参与了反应^[29]。在含有象 $\text{C}-\text{X}$ 键^[30]与 $\text{O}-\text{F}$ 键^[31] 等不稳定键的体系中, 反应产物主要由 SiF_2 单体所决定, 而对于不饱和烃及某些非金属卤化物, 则主要通过多聚体的加成或插入进行反应^[32-37]。通过 $^{31}\text{SiF}_2$ 的示踪研究还证明, 物相对二氟硅烯的反应方式有重要影响^[38]。气态 $^{31}\text{SiF}_2$ (在 $^{31}\text{Si}/\text{PF}_3$ 体系由反冲 ^{31}Si 原子拾取 F 所产生) 与丁二烯反应得到硅杂环戊烯化合物 [下式 (a)]。这一产物显然来自 SiF_2 单体对丁二烯所进行的 1, 4 加成反应, 而相应的凝聚相反应则给出完全不同结果^[36], 反应产物主要是 1, 2 二硅杂环己烯化合物 [下式 (b)]。这种产物表明: 反应中间体可能是 Si_2F_4 双基而非 SiF_2 。关于二氟硅烯基的化学研究已有详尽的总结^[25, 39-41]。

表 10.18 四氯化硅的物理性质

	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiH ₄
熔点, K	182.8	202.7	278.5	393.6
ΔH (熔融), kJ/mol	7.071			
沸点, K	177.4	330.1	408	460.6
蒸发热, J/mol	18.66 (183K)	28.69 (330K)	37.86 (278.5K)	
蒸发焓, J/(mol · K)	102	87.9	88.7	
升华热, kJ/mol	25.9	38.1		
0°C 蒸气压, kPa	68.6 (173.3K)	10.3	0.24	
蒸气压公式, $\lg P$	$10.48 - \frac{1346}{T}$	$7.6416 - \frac{1572}{T}$	$(-18.65T) + 1.75 \lg T + 3.16$	
临界温度, K		506.7	656	
临界压力, atm.		36.8		
von der waals a		34.0		
热胀系数 (293K)		0.001430	0.000983	
液体密度, d_4^{25}		1.4707	2.7715	4.198 (193K)
Si—X 键能, kJ/mol	565	381	310	234
ΔH_f , kJ/mol	-1548	-640	-398	-132
标准熵(标准单位)	281	239	378	404
压缩系数 $\times 10^{-7}$, cm ³ /N, (303K)		116×10^{-11}		

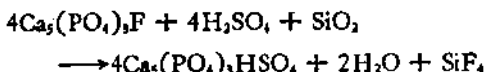
续表 10.18

	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiH ₄
比热 (293K)	73.08	145.3		
C _p /C _v (303K)		1.44		
表面张力×10 ³ , N/cm (293K)		19.71	16.9	
等张比容 P	131.5	242.2	292.4	392.7
表面能×10 ³ , J		383.9		
粘度, 10 ⁻³ Pa·s (273K)		0.554	1.00 (283K)	
303K 声速, m/s		766.2		
折射系数, n _D		1.4090	1.5685	
磁化率 χ, 10 ⁻⁶		-88.3	-128.6	
介电常数, ε		2.40		
绝缘常数, 相对于空气		2.80		
电离势, SiX ₄ ⁺ , eV		11.6		
键长, nm	0.154	0.201	0.215	0.243
键力常数, 10 ³ N/m	5.9	2.7	2.0	1.7
nmR 位移, ppm (相对于 CF ₃ COOH)	83.3			
eQ _r , c/s		40.8	294	1329



3. 四氟化硅 (SiF_4)

大量四氟化硅是从磷肥生产的副产物中获得的。含氟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 经硫酸处理后,放出大量 HF ; HF 与含硅矿物反应,生成挥发性的 SiF_4 ,



实验室内可用多种方法制备 SiF_4 , 例如用硅单质与氟直接反应, 以赤热的硅与无水 HF 反应, 用 SiO_2 与浓氢氟酸反应, 用 SiO_2 与许多活泼氟化物反应, 用浓硫酸与 $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ 混合物反应, 用浓硫酸与 Na_2SiF_6 反应, 以及用氟硅酸盐进行热分解等等。将以上方法所得的 SiF_4 粗产物通过灼热的玻璃毛, 再通过 -60°C 冷阱, 即可除去其中 HF 及 H_2O 等杂质。 SiF_4 的进一步纯化可在—金属真空系统内用升华法进行。

SiF_4 的物理性质见于表 10.18。表中同时列入 SiCl_4 , SiBr_4 及 SiI_4 的有关物理常数, 可供比较。

硅的各种四卤化物化学性质都比较活泼, 它们在硅化学的发展进程中占有重要位置。

如前所述, 四氟化硅在 1150°C 可被硅还原并生成活泼中间体 SiF_2 ; SiF_2 又可进一步与 SiF_4 化合得到 Si_2F_6 , Si_3F_8 及其它高级氟硅烷。

所有四卤硅烷遇水即发生水解, SiF_4 水解后生成稳定的氟硅酸, 其水解过程较其它卤化物水解更复杂。纯氟硅酸 (H_2SiF_6) 虽从未有人制成, 但如将 SiF_4 缓慢通入有限量的冷水, 滤去同时析出的水合二氧化硅, 可以制得浓度高达 60% 的氟硅酸水溶液。由

于 H_2SiF_6 的高生成热 ($\Delta H_f \text{H}_2\text{SiF}_6 = -2230 \text{ kJ/mol}$) 以及 HF 的高溶解热, 故 SiF_4 水解反应强烈放热。 $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}-\text{H}_2\text{SiF}_6$ 三元体系相图表明, 该体系沸点极大值出现在 115°C , 相应的重量组成为: H_2SiF_6 , 41%; H_2O , 59%。 H_2SiF_6 水溶液密度: 10% 溶液 1.0834; 20% 溶液, 1.1748; 30% 溶液, 1.2742 (g/cm^3)。 100 克水中含 H_2SiF_6 1 克时, 冰点下降 0.317°C 。 H_2SiF_6 60% 水溶液的折射系数为 1.3465。 25°C 时 H_2SiF_6 的当量电导有: 7.2% 溶液, $\lambda = 87$; 0.9% 溶液, $\lambda = 106.5$; 0.06% 溶液, $\lambda = 130.9$ 。

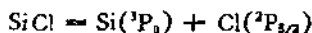
温度超过 75°C 时, H_2SiF_6 浓溶液的液面上可以测到明显的 SiF_4 与 HF 分压; 这一事实证明气-液相间存在多重平衡。

氟硅酸能腐蚀锑以及有相当活性的其它金属, 但它与铜及铁作用分别在铜、铁表面形成保护性不溶膜。 如以 NaOH 水溶液滴定 1 摩尔的 H_2SiF_6 , 滴定曲线出现两个拐点, 其中之一出现在 $\text{pH} = 3$, 相应的 NaOH 滴定数为 2 摩尔; 另一出现在 $\text{pH} = 8$, 相应于 NaOH 6 摩尔, 终点产物是 NaF 。 大部分金属均有氟硅酸盐; 氟硅酸盐的不寻常特性表现在它的重金属盐可溶性好, 而它的钡盐、钠盐、钾盐、铷盐和铯盐却很难溶。 氟硅酸还能形成多种含氮碱盐; 氟硅酸胍盐可用作杀虫剂。

2.2.2 氯化物

1. 一氯化硅 (SiCl)

在 SiCl_4 的带状光谱中发现 SiCl 分子的存在。 SiCl 分子的寿命约在 10^{-3} 秒量级, $\text{Si}-\text{Cl}$ 键距为 201 pm, 键力常数 $k = 2.6 \times 10^2 \text{ N/m}$ 。 下列状态的离解能为 4.0 eV 。



在惰性气氛下, $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ 于 300°C 进行热解, 可得 SiCl 的聚合体 $(\text{SiCl})_x$; 这是一种黄色固体, 但它的颜色在 $180-200^\circ\text{C}$ 之间能够可逆地由黄转变为橙红。 这种聚合物在 500°C 以下稳定; 温度过高, 它容易歧化为 Si 与 SiCl_4 。 它不溶于任何溶剂, 但含有水分的乙醚可使它逐渐转变为红色的 $(\text{SiOH})_x$ 。 98°C 时它在干燥

的氧气中燃烧为 SiO_2 ，如用浓硝酸湿润该固体，然后加热， 30°C 时即可引起爆炸。它也是一种相当强的还原剂，可从硝酸银溶液中析出银。

SiCl 分子的电子光谱可参阅有关文献^[40,41]。

2. 二氯化硅 (SiCl_2)

SiCl_2 分子单体出现在 7Pa 压力 SiCl_4 蒸气的放电过程中。分子光谱可以证明 SiCl_2 不是线型分子，其基态振动频率 $\omega'_1 = 540\text{ cm}^{-1}$ ，激发态 $\omega'_1 = 445\text{ cm}^{-1}$ ；它的弯曲振动频率 $\omega'_2 = 248\text{ cm}^{-1}$ ， $\omega'_2 = 201\text{ cm}^{-1}$ 。它的反对称振动 ω_3 不存在，符合 Herzberg-Teller 选律。 SiCl_2 离解能 8eV，相当于 775kJ/mol。

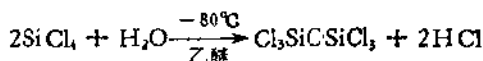
SiCl_2 蒸气与氢混合，并通过 10kV 的辉光放电区，可以获得 SiCl 的聚合物 (SiCl)。这是一种非绝缘性的白色固体。

表 10.19 氯代硅烷的物理性质

物 理 性 质	Si_2OCl_4	$\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$	$(\text{SiOCl}_2)_n$
熔点, K	245.0	203						350
沸点 (15mm), K		349						364
正常沸点, K	410	457			403	413	419	
蒸发热, kJ/mol	38.9							
蒸发热, kJ/(mol · K)	95.0							
蒸气压 (273K), mmHg	1.5							
蒸气压 (323K), mmHg	34							
蒸气压 (373K), mmHg	251							
蒸气压公式, $\lg P$	$\frac{-21974}{T} + 8.2936$							
Si-Cl 键距, pm	202							
Si-O 键距, pm	164							
Si-O-Si 键角	130°							

四氯化硅的物理性质列于表 10.18。

四氯化硅在潮湿空气中冒烟。它与水反应剧烈；水解过程中它的四个氯原子全部被 OH 基置换。但在 -80°C ，将水滴入 SiCl_4 乙醚溶液，可观察到在冷溶液中出现微细悬浮晶粒



用这种方法可获得高产率的六氯乙硅氧烷。产物中还混有少量更高级氯代硅氧烷，如八氯丙硅氧烷 ($\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$) 和十氯丁硅氧烷 ($\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}$)。上述三种氯代硅氧烷也可用氯-氧混合气体在 700°C 作用于 98% 硅制备，产品中还可得到少量八氯环丁硅氧烷 $[(\text{Cl}_2\text{SiO})_2]$ (须注意此法的主要产物仍是 SiCl_4)^[46]。这些氯代硅氧烷的性质列于表 10.19。线型氯代硅氧烷通常是无色粘稠液体，其粘度随分子量增加迅速增大。高级氯代硅氧烷易于形成过冷玻璃体；环型氯代硅氧烷 (Cl_2SiO)_n 可以形成无色高折射率的棱形大晶体。

2.2.3 溴化物

1. 一溴化硅 (SiBr)

SiBr 出现在 SiBr_4 蒸气的放电过程中，从该体系发射的带光谱 ($^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$) 可以确定它的存在。 SiBr 分子的键力常数 $k = 2.2 \times 10^3 \text{ N/m}$ ，离解能 $3 \pm 0.5 \text{ eV}$ ($230 \pm 50 \text{ kJ/mol}$)。 SiBr 分子的光谱可参见有关文献^[47,48]。

2. 二溴化硅 (SiBr_2)

SiBr_2 蒸气在 0.05 mm 低压下进行电容放电，在 SiBr_4 发射光谱 370—390 nm 谱区所出现的发射带系与 SiCl_4 及 SnCl_4 的 A 带相似，由此可确定 SiBr_2 分子的存在。

3. 四溴化硅 (SiBr_4)

四溴化硅可从溴-硅单质直接反应制备。用 Br_2 或 HBr 作用于赤热的硅化物或硅合金也可得到 SiBr_4 。 SiBr_4 还可由 SiH_4 溴化法制备。

表 10.18 列出 SiBr_4 的物理性质数据。

SiBr_4 的化学性质活泼，它在水中剧烈水解。在 $670\sim 695^\circ\text{C}$ 间， SiBr_4 与氧化合生成系列溴代硅氧烷(温度过高，硅被氧化为 SiO_2 ； 900°C 时，硅全部转变为 SiO_2)。溴代硅氧烷也可用溴和氧的混合气体于 700°C 直接作用于硅单质制成。也可以在 500°C 时用溴-氧混合气体与硅反应先得到 SiBr_4 ，然后产物在 250°C 与更多的氧进一步氧化生成六溴乙硅氧烷(Si_2OBr_6)。溴代硅氧烷都是无色液体，唯有八溴环丁硅氧烷是固体。 $(\text{SiOBr}_2)_n$ 可从 CCl_4 溶液中结晶(一种无色针状晶体)析出。

表 10.20 溴代硅氧烷的物理性质

	Si_2OBr_6	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Br}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Br}_{10}$	$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Br}_{12}$	$(\text{SiOBr}_2)_n$
熔点, K	301	290.6	182	191	396.6
沸点, K	391	432	395	423	428
(压力, mmHg)	15	12	0.5	0.5	7
正常沸点, K					570

溴代硅氧烷的物理性质列于表 10.20。溴代与氯代硅氧烷均易水解，水解后生成二氧化硅和相应的卤氢酸。这两种硅氧烷还具有硅卤化物的其它反应性质，其中包括它们与有机锂试剂或镁试剂的反应，其结果是卤素为有机基团所置换。

2.2.4 碘化物

1. 一碘化硅 (SiI)_x

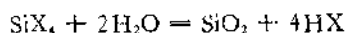
已发现的 Si(I) 氧化态的唯一碘化物是一碘化硅的聚合物： $(\text{SiI})_x$ 。这种橙色无定形固态物没有熔点和沸点，它受热后由橙色可逆地转变为锈红。 $(\text{SiI})_x$ 可从 Si_2I_6 的热分解过程中制备。

$(\text{SiI})_x$ 不溶于任何有机溶剂， 0°C 时它与水作用后放出少量气体并生成浅黄色水解产物。若假定 IVA 元素的双原子氢化物和卤化物存在 π^2 基态，则在 600 cm^{-1} 处应能观察到 SiI 的带光

谱,但这种光谱实际上还没有观察到.

2. 四碘化硅 (SiI_4)

四碘化硅可由 I_2 或 HI 在 500°C 作用于硅或硅合金进行制备. SiI_4 的粗产品可用减压蒸馏方法纯制. 四碘化硅的物理性质列于表 10.18. 四碘化硅在水的作用下强烈水解,水解后生成二氧化硅与氢碘酸. 可见除 SiF_4 外,硅的四卤化物 SiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 具有相同的水解性质



2.2.5 高级卤化物 ($\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$)

硅的二元卤化物中以氟化物及氯化物最为活跃,已知这两种卤化物均有 $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ 系列化合物存在. 2.2.1 中提及可以制出长达 14 个硅原子链的氟硅化物: $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$. 在硅化学中硅原子这种自身成链现象并不少见(例如在 2.1.3 中曾提到 Si_5H_{12}),事实证明具有原子自身成链能力的元素并非象以往所认为的只有碳一种. 然而硅原子的这种性质与碳原子相应性质比较,仍有较大的差别. 例如,含很长硅链的稳定化合物以硅卤化物为主,而具有最长碳链的稳定化合物则是碳的氢化物. 这一区别反映了硅原子的成链特性. 一般认为,卤原子有可能将自身电子反馈于硅原子 $3d$ 轨道成键,这一情况多少可以补偿 $\text{Si}-\text{X}$ 键中成键电子对于 Si 原子的偏离,从而使所有价键得到加强. 又如,与 $\text{C}-\text{C}$ 链相比, $\text{Si}-\text{Si}$ 链的氧化倾向要大得多(其机制仍可用 d 轨道成键假定说明). 为此,凡涉及含 $\text{Si}-\text{Si}$ 链化合物的化学操作须在隔绝空气和水的情况下进行. 自然界当然也就不会有这类化合物存在.

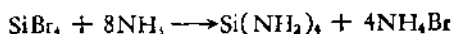
$\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ 系列中的六氟乙硅烷 (Si_2F_6) 可由 ZnF_2 与 SiCl_4 反应制备. 更高级氟化物的制备可参见 Margrave 的工作^[49]. 表 10.21 给出某些高氟硅烷的物理性质. 高氟硅烷与高氟碳烷的化学性质有很大区别. 高氟硅烷异常活泼,它们在空气中自燃,与水剧烈反应,并在有限空气及水蒸气下聚合为组成接近于 SiF_2 的聚合物. 它们在常见有机溶剂中的溶度很低^[49]. 高氟硅烷虽不易在

表 10.21 高级硅烷

	Si ₂ F ₆	Si ₃ F ₈	Si ₄ F ₁₀	Si ₂ Cl ₄
熔点, K	254.5	271.9	340	275.6
沸点, K	254.2	315	358	420
蒸发热, kJ/mol	27.2	36.8	45.2	41.8
升华热, kJ/mol	43.5	59.0	74.5	
熔融热, kJ/mol	16	22	29	
蒸发焓, J/(mol·K)	107	116	126	100
Si—Si 键长, pm				232
Si—X 键长, pm				200
密度 d ₄ ²⁵				1.5624
蒸气压公式				$\lg P = (-2537.4/T) + 1.751 \lg T - 0.005466T + 6.6084$
折射率 (291K)				1.4748
摩尔反磁性/10 ⁻⁴				-138

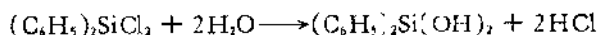
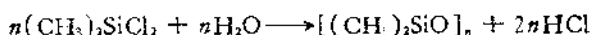
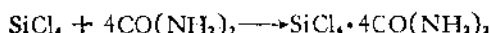
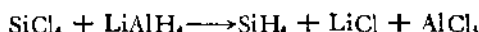
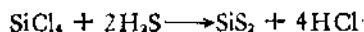
空气中自燃,但它们在其它方面所表现的化学性质都十分活泼。高氯硅烷易溶于烃及含氯有机溶剂。高溴硅烷的挥发性低于前两种高卤代烷,但它们在潮湿空气中冒发白烟,而且易于和金属有机化合物发生反应。

由于卤代硅烷性质活泼,实验室内往往只需进行简单操作便可将它们转变为硅的其它共价化合物,故硅卤化物常是制备各种硅化合物的初始材料。它们与水反应得到硅酸和硅氧烷;与氨或有机胺反应得到硅氨烷或硅烷基胺;与氯化锂铝或硼氢化钠反应得到硅烷;与硫化氢或硫醇反应得到硅硫烷或硅烷基硫醇;与醇反应得到硅酸酯;与锂,钾等金属反应得到活泼金属甲硅基衍生物,以及用于制备假卤代硅烷衍生物(例如以硫氰酸银与氯代硅烷反应)和磷化氢或砷化氢的甲硅基衍生物(例如以这些氢化物的钠衍生物与氯代硅烷反应)等等。它们还可以跟含氮碱,腈类,腈类,醚类,硫醚,含卤化合物以至卤素单质形成无数加成物。典型的反应如:

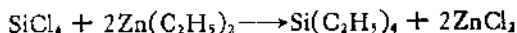


卤化物的物理性质

Si_3Cl_9	$\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$	Si_2Br_6	Si_3Br_9	$\text{Si}_4\text{Br}_{10}$
206			443	368	406	458
489	423	463	真空升华 (473K)	513	熔融	熔融
62.7						
130						
1.61						
压力: 17mm(373K) 47mm(397K) 72mm(408.6K)						
1.5135						



硅卤化物的另一重要方面是它们能同许多有机金属试剂发生反应以形成硅-碳键。这一类反应曾为有机硅化学奠定基础。最早在这方面应用的有机金属试剂有二乙基锌,如



有机汞试剂和有机镉试剂也能以同样方式使 Si-X 键上的卤原子为烷基或芳基所置换。稍后,又出现以金属钠为试剂以实现上述目的 Wurtz 缩合反应以及有机锂试剂的反应。这一领域最重大的进展是将 Grignard 试剂应用于合成有机硅化合物;从此,通过各种硅卤化物或卤代硅烷的反应,几乎可以合成任何所需的有机硅化合物。

表 10.22 混合四卤

	SiClF_3	SiCl_2F_2	SiCl_3F	SiBrF_3	SiBr_2F_2	SiBr_3F	SiBrCl_4
熔点, K	133	133.4	152.3	202.6	206.2	190.6	211
沸点, K	203.1	240.9	285.3	231.4	286.8	356.9	353
蒸发热, kJ/mol	18.5	21.0	24.5	19.4	24.8	32.8	
蒸发焓, J/(mol·K)	91.2	88.3	87.8	79.5	86.6	91.6	
蒸气压, mmHg	449	253	116	299	449	118.5	
相应温度, K	193.6	218.0	242.6	210.9	273.1	305.4	
蒸气压公式	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
临界温度, K	307.58	368.87	438.4				
临界压力, atm	34.2	34.5	35.3				
van der Waals $a \times 10^3$ (临界点)	12.6	15.1	17.7				
van der Waals $b \times 10^3$	411.6	488.8	567.9				
Si-F 键距, pm	155.0			155.0	155		
Si-Cl 键距, pm	199.8						205
Si-Cl 键力常数							
Si-Br 键距, pm				215.9	215		219
Si-Br 键力常数							
液态密度 D_4^{25}							1.826
等张比容 [P]							259.6

表中 $a, \lg P = 7.4563 - 929.3/T$. $b, \lg P = 7.4247 - 1095/T$. $c, \lg P =$

在工业上, 四氯化硅的重要性远超过其它所有硅卤化物。它是制备超纯硅, 纯二氧化硅, 正硅酸四乙酯及缩合硅酸乙酯的重要原料。前面已经提及, $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ 还原法用于制备超纯硅及外延工艺, 在半导体工业上迄今仍占有重要位置。纯 SiO_2 的生产可以通过两种方法, 一是用 SiCl_4 水解, 另一方法是将 SiCl_4 直接燃烧为 SiO_2 。纯 SiO_2 可用于制作荧光灯的硅酸盐磷光体以及硅橡胶的增强剂 (尤其是后一方法生产的 SiO_2)。有人认为四氯化硅也是工业上生产有机氯代硅烷和硅酮聚合物的重要中间体, 但此说不确, 因 SiCl_4 含硅仅有 16.25%, 在这方面的应用不如硅单质合算。

化硅的物理性质

SiBr_3Cl_2	SiBr_3Cl	SiBrCl_2F	SiBr_2ClF	SiCl_3	SiH_3Cl_2	SiH_3Cl	SiHBr_3	SiH_2Br_2	SiH_3Br
227.6	252.3	160.8	173.8	< 213	< 213	276	287	311	326
377.6	401	308.5	332.6	387	445	507	465	503	528
		24.9 (292.4K)	29.7 (294.48K)						
		41.8 (214.1K)	41.8 (237.5K)						
		d	e						
2.50	2.00								
1.70	2.46								
2.172	2.49								
273.3	287								

.3530 - 1278/T, d, $\lg P = 7.0982 - 1301/T$, e, $\lg P = 7.5669 - 1558/T$.

2.2.6 三元四卤化物 ($\text{SiX}_n\text{X}_{4-n}$)

除上述二元四卤化硅外,还有许多由混合卤素形成的四卤化硅,其中多数含有氟,这些混合四卤化物可通过以下两种途径制备.

1. 卤素交换. 如以 SbF_3 处理沸腾态的 SiBr_4 , 后者分子中的溴被氟部分置换得到 SiBr_3F 等;

2. Si-Si 键卤化. 例如通过 Si_2F_6 或 Si_2Cl_6 中的 Si-Si 键溴化等.

含三种不同卤素的硅化物也可通过上述途径之一进行制备, 例如用 SbF_3 处理溴氯化硅 SiBr_3Cl 或 SiBr_2Cl_2 . 表 10.22 给出

表 10.23 假卤

	$\text{Si}(\text{OCN})_4$	$\text{Si}(\text{NCO})_4$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{NCO})_2$	$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{NCO})_2$	$\text{SiF}_3(\text{NCO})$
熔点, K	307.6	299.1	317.6	<195	
沸点, K	520	459	436 (14 mm)	443 (2mm)	267
蒸气压公式	a	b			
蒸发热, kJ/mol	69.0	54.0			
蒸发焓, J/(mol·K)	132.6	110.3			
密度, D_4^{20}	1.414	1.442		1.508	
折射系数 (293K)	1.4646	1.4610		1.4658	
摩尔折射度, R		37.3			

$$a, \lg P = 9.8211 - 3611/T \quad b, \lg P = 9.0198 - 2816/T \quad c, \lg P = 8.33860 -$$

部分混合卤代硅烷的物理性质。

混合卤化硅化学性质活泼；它们在潮湿空气中迅速水解，与过量水发生以下分步反应



前一步反应进行迅速，后一步反应的速度取决于所在条件。混合卤化硅与醇作用生成硅酸酯；酯化速度随卤原子不同而有差异。它们与 Grignard 试剂及其它有机金属试剂的反应也有类似情况。

2.2.7 假卤化物

$\text{Si}(\text{IV})$ 的假卤化物泛指硅烷的氰基，异氰基，氰酸基，异氰酸基，硫氰酸基及异硫氰酸基取代物，尤指卤代硅烷中卤原子被上述各种基团完全置换的那些化合物，如 $\text{Si}(\text{OCN})_4$ ， $\text{Si}_2(\text{NCO})_2$ 等。以上几种多原子团在化学性质上极象卤原子，“假卤化物”由此而得名。

硅的假卤化物一般可从相应氯化物进行制备（过程中有时还

化硅的物理性质

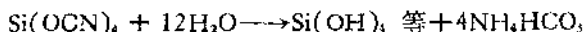
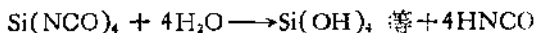
$\text{SiF}_2(\text{NCO})_2$	$\text{SiF}(\text{NCO})_2$	$\text{SiCl}_3(\text{NCO})$	$\text{SiCl}_2(\text{NCO})_2$	$\text{SiCl}(\text{NCO})_3$	$\text{Si}(\text{CNS})_4$	$\text{SiCl}_4(\text{CNS})$
198	243.9	204	193	238	417	198
341.7	407.4	359.9	391	425	587	
ϵ	d					ϵ
35.8	45.2				58.1	39.4
104.6	110.4				99.1	97.9
1.437	1.456	1.445 (d_4^{20})	1.437 (d_4^{20})	1.437 (d_4^{20})	1.41	1.461
1.354	1.416	1.4262	1.4380	1.4507		1.5091
22.7	30.0	31.1	33.3	35.3	70.4	39.2

1864.9/T d , $\lg P = 8.65196 - 2351.1/T$ ϵ , $\lg P = 7.9985 - 2060/T$

伴随假卤基的异构化)。用无水异氰酸银粉末加入 SiCl_4 的纯苯溶液，回流，可获得 78% 产率的氰酸基硅与异氰酸基硅混合物（其中 $\text{Si}(\text{CNO})_4$ 占 98%； $\text{Si}(\text{OCN})_4$ 占 2%）^[50]。但有趣的是，用 AgCNO 作用于 SiHCl_3 ，产物依旧是 $\text{Si}(\text{OCN})_4$ ，而非 $\text{SiH}(\text{OCN})_3$ 。试图用 AgOCN 代替 AgCNO 与 SiBr_4 作用以制备 $\text{Si}(\text{OCN})_4$ ，也未获成功。而 AgCNO 与 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键的反应却可推广至许多高级假卤化物及假卤代硅氧烷的制备^[50]。

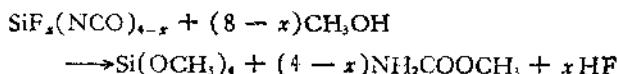
硅的硫氰酸基化合物可通过 $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ 与 SiCl_4 反应制备。

假卤化物多数易于挥发。表 10.23 给出某些假卤化物的物理性质。在化学性质方面，假卤化物与相应氯化物及溴化物相似，它们与水作用生成胶状二氧化硅



四异氰酸基硅在 400℃ 以下不与 O_2 、 Cl_2 或 Br_2 发生反应；它与 SbF_5 的反应慢于它同 SiCl_4 的反应，但快于它同 SiBr_4 的反应。甲醇可使它逐渐转化为甲氧基衍生物——其中还包括少量的

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4^{[50]}$, $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 的氟代物也同甲醇发生反应



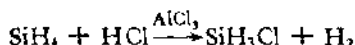
关于硅烷的氟基衍生物迄至目前所知甚少; 四氟基硅是否存在尚无定论. 已确定的氟化物有一氟代甲硅烷(SiH_3CN). SiH_3CN 可通过 SiH_3I 蒸气与 AgCN 的反应制备. 这是一种易于升华的固态物质(mp 为 307K); 它在稀 NaOH 溶液中水解, 生成 NaCN 并放出氢^[51]. 有关 SiH_3CN 的红外及 Raman 光谱研究可参阅 Buerger 的工作^[52].

2.3 卤代硅烷 ($\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$)

2.3.1 制备和性质

卤代硅烷是一类极其重要的硅化合物. 它们通常是合成其它硅烷衍生物(尤其是有机硅衍生物)的起始材料, 故有关卤代硅烷制备方法的研究目前仍旧是硅化学领域受重视的研究课题之一.

甲硅烷卤代物的制备比较简单: 在三氯化铝催化剂存在时用甲硅烷与卤化氢反应可以制得多种卤代甲硅烷, 例如以 SiH_4 与 HCl 反应



产物中混有部分二氯及三氯代物杂质. SiH_3Br 与 SiH_3I 均可用类似方法制备, 但 SiH_3F 一般需由 SiH_3Cl 与 SbF_3 进行卤素交换反应制备.

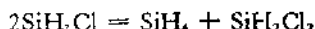
甲硅烷二卤代物(包括 SiH_2Cl_2 , SiH_2Br_2 与 SiH_2I_2) 的制备方法与一卤代物的制法相仿, 但需用二倍计量的卤化氢(以相应的三氯化铝为催化剂)与甲硅烷进行反应. SiH_2F_2 仍需由 SiH_2Cl_2 与 SbF_3 进行交换反应制备.

SiHCl_3 的制备方法更为简单, 一般用 HCl 直接与硅或硅铁在 $280-350^\circ\text{C}$ 发生反应. 此法与 Wöhler 在 1857 年首次制备 SiHCl_3 的方法相同. 近代制备方法常用硅化铜或 95% 硅铁为原

料。例如 Schwarz 以 HCl 与硅铁在 $400-800^\circ\text{C}$ 反应曾获得 95% 产率的 $\text{SiHCl}_3^{[3]}$ 。 SiHBr_3 可由类似方法制备。但相同方法不适用于 SiHI_3 的制备。虽然用 HI-H_2 混合气体与硅粉反应能得到少量 SiHI_3 ，但反应产率极低。较佳的方法是以液氨为介质，用 NH_4I 与 SiHCl_3 反应^[54]。 SiHF_3 需由 SiHCl_3 与 AsF_3 ， SnF_4 或 TiF_4 反应制备。例如用等摩尔量的 SiHCl_3 与 TiF_4 混合，在密封管内加热 18 小时，可获得相当产率的 $\text{SiHF}_3^{[55]}$ 。

乙硅烷与卤化氢有类似反应，但反应速度更快。大部分乙硅烷卤代物化学性质不稳定，它们迅速分解；唯有 $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$ 在室温较为安定，可以分离出它的纯化合物。 $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$ 在空气中自燃，熔点 -86.1°C ，沸点 102.8°C ， 90°C 时它在 5 小时内分解完毕。表 10.24 列出各种甲硅烷卤代物的物理性质，除表上列出的化合物外，还可提到另三种卤代物的性质，它们是： SiHClF_2 （熔点 -144°C ，沸点 50°C ）， SiHCl_2F （熔点 -149.5°C ，沸点 18.5°C ）及 $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ （沸点 69.5°C ）。

所有甲硅烷卤代物化学性质活泼；它们在受热后进行分子重排



它们易于氧化，但唯有 SiH_3Br 在空气中自燃。一般规律是：衍生物含卤素愈多，剩余 $\equiv \text{SiH}$ 键基还原性愈弱。

所有卤代硅烷都发生双重水解：首先是卤原子被 OH 基迅速置换而生成卤化氢，然后是一 SiH 基的缓慢水解。这两种水解反应在速度上的差异常被利用来分离出乙硅氧烷或类似衍生物



后面这种缩合反应总是发生在分子之间，故不会形成 $\text{Si}=\text{O}$ 双键。迄今所知其它元素的原子能与硅形成经典双键者极为少见。

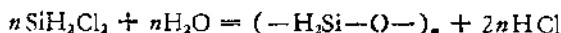
但上述水解反应如在过量强碱水溶液中进行，卤素和氢均可被 OH 基迅速置换。

二卤代硅烷水解后缩合为多聚硅氧烷：

表 10.24 卤代甲基硅烷的性质

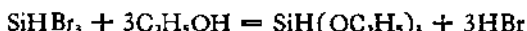
	SiH ₃ F	SiH ₂ F ₂	SiHF ₃	SiH ₂ Cl	SiHCl ₂	SiH ₂ Br	SiH ₂ Br ₂	SiHBr ₃	SiH ₂ I ₂	SiH ₃ I
熔点, K	151		142	155	151	179	203.0	200	272	281
沸点, K	174.5	197	178.7	242.7	281.4	275	339	385.3	423	493
ΔH (蒸发), kJ/mol	18.8	19.9	16.1	20.1	25.2	23.6	28.6	33.9	36.8	62.7
ΔS (蒸发), kJ/mol·K	107.9	84	88	82.8	89.5	84	91.2	87.8		159
蒸气压力公式			e	e	f	g	i			
Si—X 键长, pm	159.4	157.7	156.5	204.8	202	220.9		216		
Si—H 键长, pm	147.4	147.1	145.6	145.6	146	157		155		
F 化学位移 (对 CCl ₃ F)	217	151	110							
耦合常数, JHF	45.8	60.5	95.8							
JHFJ ³ SiF	229	297	275							
$eQ\tau$ (轻同位素)				-40.0				-1240		
$eQ\tau$ (重同位素)				-30						
偶极矩, D	1.268	1.54	1.26	1.303	1.173	0.97	1.23	0.79		
键力常数, SiH		2.72		2.82		2.78		2.85		
键力常数, SiX	5.95	3.70		3.00		2.73	2.46	2.27		

$$e, \lg P = (-1561.87/T) - 9.42061 \lg T + 32.834, \quad e, \lg P = (-1384.8/T) + 1.751 \lg T - 0.0088305T + 6.5558, \quad f, \lg P = (-1297.2/T) + 1.751 \lg T - 0.0024827T + 3.9022, \quad g, \lg P = (-1666.95/T) + 1.751 \lg T - 0.005585T + 5.70249, \quad h, \lg P = (-1178.3/T) + 1.751 \lg T - 0.00143545T + 32914, \quad i, \lg P = 7.6542 - 1620.2/T.$$

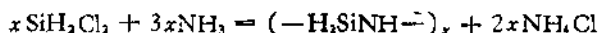


无强碱存在时,三卤代硅烷水解后生成白色聚合物 $(\text{HSiO}_{1.5})_n$,这是一种具有层状结构的物质;在结构上它与硅氧烯 $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O})_n$ 比较接近。硅氧烯可用氯化氢的醇溶液萃取 Ca_2Si 中的钙制得;它保留着 Ca_2Si 的层状结构,硅氧烯以其极强的化学发光能力著称。当硅氧烯的水悬浮液为高锰酸钾氧化时即导致化学发光。

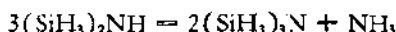
卤代甲硅烷与乙醇反应得到硅酸乙酯与卤化氢,如



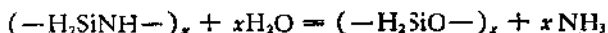
为防止缩合反应及避免 SiH 基与反应积累的卤化氢反应,故这类反应最好在吡啶或二甲胺等卤素接受体存在时进行。但含胺氢的碱自身亦可与卤代硅烷反应生成硅烷基胺与硅氨烷



第二个反应中,卤代硅烷在氨解的同时伴随缩合反应。这一类型的反应在用过量一氯硅烷与氨反应时表现尤为典型



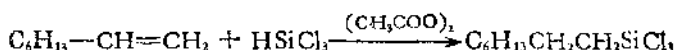
Stock 早已指出硅氨烷与硅氧烷的密切相似性,以及硅烷反应中 —NH— 与 —O— 基的类同行为。两者的主要差别在于硅氨结构的键能小于硅氧结构键能(Si—NH— : 322kJ/mol; Si—O— , 402kJ/mol),故含前一种化学键的物质在适当条件下几乎都能水解



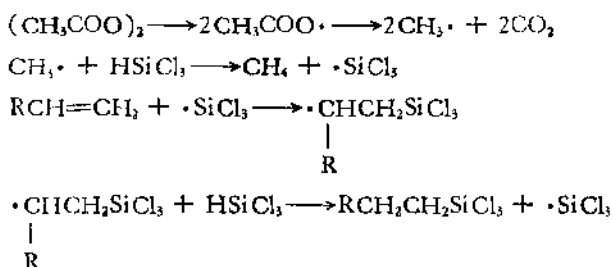
2.3.2 对烯烃和炔烃的加成反应

关于 SiH 基对烯烃^[56-61]和炔烃^[66]的加成反应不断有文献报道。研究这一类反应的意义在于它们是合成硅酮化合物的重要途径。最初也是最主要的用于这一反应的卤代硅烷是三氯甲硅烷(三氯硅烷),例如选用适当的有机过氧化物为催化剂,三氯甲硅

烷与辛烯-1 (或类似端烯化合物) 进行以下反应



同样, 戊烯-1, 环己烯及异丁烯在加压下与三氯甲硅烷化合分别得到戊基三氯甲硅烷, 环己基三氯甲硅烷及异丁基三氯甲硅烷。其它许多烯烃也可在适当过氧化物存在下在回流温度与三氯甲硅烷进行加成。其中多数反应也可在紫外线或 γ 射线辐照^{[6], [64]}下进行。据信, 所有上述反应历程中均涉及自由基的反应; 反应先从打开 Si—H 键开始, 然后经过一系列过程形成 Si—C 键及 C—H 键



反应依此连续向前进行。与硅连接的卤原子并不参与反应, 它们的作用仅在于使 Si—H 键活化。从以上的反应历程可知, 过氧化物起到了引发剂的作用。

关于加成反应中催化剂的研究是该工作的一个重要方面。有机过氧化物是常用催化剂之一; 过氧化物不同, 其催化效果不同。以过氧化物对三氯甲硅烷与戊烯-1 反应的催化为例, 催为剂的活性按下列顺序增加,

过氧化异丁基 < 过氧苯甲酰 < 庚酮-2 过氧化物 < 过乙酸异丁酯

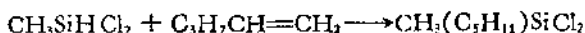
各种金属也影响过氧化物的催化反应: 铜和铬都是抑制剂; 铁的粉末能使反应完全停止, 而锡则是该反应的促进剂。

过氧化物通常也是烯烃聚合反应的引发剂, 故它们用作加成反应催化剂有很大局限性。有些加成反应也可在高压釜内于 280—300℃ 进行, 在自身压力下而不需任何过氧化物。但高温通常也易

促使烯烃聚合,而且还可能引起产物异构化或分解。

另一类更为有效的催化剂涉及到 VIII 族金属及其化合物,这类催化剂极少引发烯烃聚合,故其应用更广。

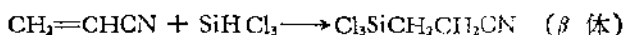
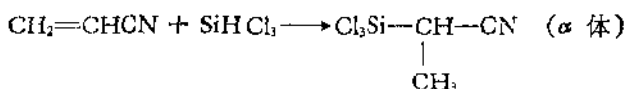
三氯甲硅烷对乙炔的加成,铂粉是优良催化剂。铂粉载体的性质也会影响催化效果。分散在氧化铝(γ 体)上的铂粉最为有效,同量铂粉分散在焦炭上效果明显下降,而分散在碳酸钙上的铂粉完全失效。对于三氯甲硅烷与烯丙基氯的加成,铂分散在焦炭,氧化铝或硅胶上面均同等有效。若用铑或钌代替铂,加成反应和还原反应同时发生,而分散在硅胶上的铑和钌则失去活性。催化剂的这种敏感性质可能要涉及其制备过程中的多种因素与某种中毒机制,难以一言蔽之。分散在焦炭上的铑以及 Raney 镍对于甲基二氯甲硅烷与异丁烯酸甲酯的加成均无催化效果,但该氯代硅烷与戊烯-1的加成可用 PdCl_2 , IrCl_3 或 K_2PtCl_6 进行催化,效果依次增加。另一种目前应用最广而且对多数取代硅烷与烯烃或炔烃加成反应都是有效的催化剂是氯铂酸。应用这种催化剂时通常是以 $0.1\text{mol/L H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的异丙醇溶液的形式加到沸腾的反应液中。硅烷使 Pt(IV) 还原为极微细的铂分散相悬浮在溶液中,这种催化剂(或称 Speier 催化剂)在极低浓度时便起催化作用。例如,对以下加成反应



每摩尔烯烃用 $5 \times 10^{-3}\text{mol H}_2\text{PtCl}_6$ 催化,加成物产率为零;用 $5 \times 10^{-4}\text{mol}$,产率为 82%;用 $5 \times 10^{-5}\text{mol}$,产率即高达 92%。反应放热,故试剂加到沸腾溶液时须加倍小心。由于乙炔及低级烯烃性质过于活泼,故对它们的加成反应宜在室温下进行。

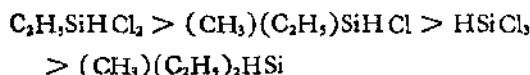
镍粉, Raney 镍,铜粉与铁粉对某些加成反应也有催化效果;五烷基铁及氧化镍在某些条件下也可用作催化剂^[67]。

然而以上各催化剂(包括铂)对于卤代硅烷和丙烯腈的加成均无效果。此场合下的最佳催化剂是镍或铜的含氮碱配合物以及某些含氮碱自身^[67,68]。氯代硅烷对丙烯腈的加成可按两种方式进行,得到 α 及 β 同分异构体

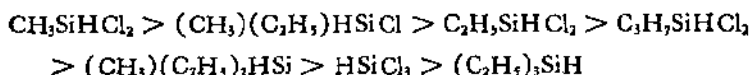


有利于 α 加成的催化剂有 NiCl_2 的吡啶配合物, 吡啶自身 (在不锈钢高压釜内), 羰基镍以及 PdCl_2 的三丁胺配合物加 N, N -四甲基乙二胺, 而有利于 β 加成的有: CuCl_2 三丁胺配合物加 N, N -四甲基乙二胺以及叔胺加三苯膦。

卤代硅烷分子中与 Si 成键的其它基团的性质也严重影响它们对烯烃和炔烃的加成反应。例如在铂为催化剂条件下, $\text{R}_n\text{SiHCl}_{3-n}$ 形式的卤代硅烷对不饱和化合物加成反应的活泼性按下列顺序下降



但这种顺序并不绝对, 如在用 H_2PtCl_6 为催化剂时对乙烯加成的活泼性顺序为



关于不同卤原子的影响, 已知在过氧化物催化的烯烃加成过程中, 三溴甲硅烷的活泼性超过三氯甲硅烷^[67]。

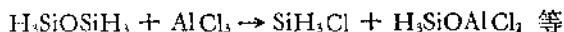
溶剂的影响也不容忽视。例如在 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 对苯乙烯的加成, 不用任何溶剂, 以 2% $\text{Pt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为载体作催化剂, 可得 45% 的 α 异构体及 55% 的 β 异构体。上述条件下若以四氢呋喃为溶剂, 可获得 100% β 异构体。又如用上述硅烷对丙烯腈加成, 若以乙腈为溶剂, 反应结果有明显改善; 如加入同体积苯为溶剂, 对结果毫无影响。

用紫外辐照代替催化剂以引发卤代硅烷对烯烃的加成, 缺点是反应耗时过长 (从 1 小时至 10 周), 而且过程中烯烃有明显聚合。如果要使聚合现象不严重, 就要用三至七倍的过量卤代硅烷, 才有助于缩短反应时间及提高产率。

2.4 第 V、VI 族硅烷衍生物

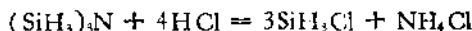
本节涉及的硅烷衍生物主要是含 Si—N 键及 Si—O 键的硅烷基化合物。在这一方面, Stock 及其它早期工作者已制备出乙硅氧烷 ($\text{H}_3\text{Si—O—SiH}_3$), 三甲硅基胺 $[(\text{SiH}_3)_3\text{N}]$ 及其它甲硅烷衍生物。MacDiarmid 在此基础上又制备出一系列甲硅基及乙硅基化合物。表 10.25 给出部分有关化合物的物理性质。

乙硅氧烷在化学性质上与硅烷接近, 具有一般硅烷的还原性质。它与氯反应生成四氯化硅(反应剧烈可引起爆炸)。三氯化铝可使它转变为卤代硅烷, 如

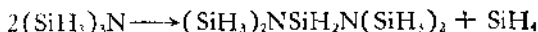


乙硅氧烷有较好的热稳定性; 它在 300°C 以下保持稳定。在空气中不自燃, 但点火后剧烈燃烧。

三甲硅胺的热稳定性也较好, 但它在空气中自燃。它与氯化氢反应得到甲硅基氯



甲硅基胺化合物在 Lewis 酸戊硼烷的催化下容易缩合, 与通常碱催化缩合不同, 这一体系的缩合程度极为有限, 故缩合产物可以一个一个地检出^[69]。例如, 液态三甲硅胺在 B_2H_6 存在下于 45°C 五天内完成下列缩合过程



据报道, 这一反应的最初步骤可能涉及三甲硅胺与硼氢化物之间的缩合^[70]。

另一典型含 Si—N 键甲硅基化合物是 N, N -四甲硅基肼 $[(\text{SiH}_3)_2\text{N—N}(\text{SiH}_3)_2]$ 。这一化合物可从碘代甲硅烷与肼的反应来制得。四甲硅基肼的熔点 -24°C , 沸点 109°C ; 由于这种物质的每一分子中含四个强还原基, 故它一遇到空气即发生爆炸。它

表 10.25 第 V, VI 族元素的甲硅基衍生物

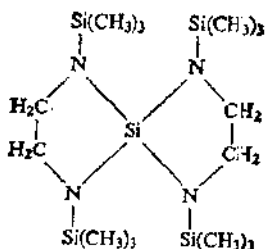
	熔点, K	沸点, K	液态密度	蒸气压	偶极	Si-X -Si 键角°	Si-X 键长, pm	Si-H 键长, pm	Isi-H C/S	JH-H C/S	键力常 数, Si-H	键力常 数, Si-X
(SiH ₃) ₃ N	167.5	325.1	0.895 (167K)	d	0	119.6	173.8	154	212	11		4.1
(SiH ₃) ₂ NCH ₃	397.2	305.4										
SiH ₃ N(CH ₃) ₃	276.5											
(SiH ₃) ₂ NC ₂ H ₅	146	339										
SiH ₃ [N(CH ₃) ₂] ₂	169	366										
SiH[N(CH ₃) ₂] ₃	183	417										
(Si ₂ H ₅) ₃ N	176.0	451.9	0.873									
(SiH ₃ NSiH ₂) ₂		406										
SiH ₃ NCS	221.3	281.50										
(SiH ₃) ₂ NCN	198.3	357.8										
(CH ₃) ₂ NSiH ₂ CH ₃		359.3										
CH ₃ N(SiH ₂ CH ₃) ₂	158	353.2										
(CH ₃ SiH ₂) ₃ N	166	381.7										
(SiH ₃) ₂ NB ₂ H ₅	204	327										
SiH ₂ CH ₃ NB ₂ H ₅	234	324										
						180	171.4	148.4			2.80	3.22

SiH_3Pl	271.3	463							
SiH_3AsI_2	269.1	483							
$(\text{SiH}_3)_4\text{N}_2$	270.7	382	0.83						
SiH_3CN	305.5	322.7							
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$	129	257.9	0.881 (193K)						
$(\text{SiH}_3)_4\text{S}$	203	331.9		0.24	144	163.4	148.6	222	14
$(\text{SiH}_3)_4\text{Se}$	205	338.3							
SiH_3SH	149	287.3							
SiH_3OCH_3	174.6	252.0		1.166					
$\text{SiH}_3(\text{OCH}_3)_2$	173.3	306.6							
$\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3$	128.3	354.2							
SiH_3SCF_3	146	286.7							
$\text{SiH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$		290 (0.1mm)							
$(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_2\text{O}$	135	507.6							
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{O}$		346							
$(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_2\text{S}$	153	378							
$\{(\text{CH}_3)_2\text{SiH}\}_2\text{S}$	127	418							
$(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$		367.9							
$(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	202.7	416.9							

$$c \lg P = 7.6864 - 1232.2(1/T). \quad d \lg P = (-1956.1/T) + 1.751 \lg T - 0.0083T + 7.204$$

的碱性极弱(见下),也不能与甲硅基碘形成加合物,已经知道的肟的甲硅基衍生物还有不少^[1],但它们多数已属有机硅化学的范畴(见后)。

从上面介绍的各种反应以及其它许多反应中可以看到,在适当条件下,甲硅基(SiH_3-)也如同一般有机甲基(CH_3-),在反应中可以作为一个整体进行转移,因此我们可以得到与 CH_3OCH_3 相应的 $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ (乙硅氧烷,俗称二甲硅醚),与 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 相应的 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ (三甲硅胺),等等。然而这些结构形式相同的碳与硅的化合物在性质上却有很大的差异;这些外在的差异为我们在揭示这两种元素的原子在成键性质上的内在区别提供了有益的启示。众所周知,C原子在同N、O等原子成键时,其价电子总是通过某种程度的 sp 杂化形式,Si原子的成键与此有明显不同,一般认为,它的 p 电子很可能借助自身的 $3d$ 空轨道而与N、O等原子成键,例如,二甲醚分子中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的实测键角为 110° ,而乙硅氧烷分子的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角则为 155° 。其次,如前所述,Si原子与N、O等强电负性原子成键时,后者倾向于将自身的多余电子反馈到Si原子 d 轨道,从而使 $\text{Si}-\text{N}$ 键、 $\text{Si}-\text{O}$ 键具有某种程度的重键性质,例如 $\text{Si}-\text{N}$ 键距一般较短($160-180\text{ pm}$,见表10.25)。而且,如果以上的说法正确, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 中的O原子将比 $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ 中的O原子具有更强的电子授体性质。实验证明, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 可与 B_2H_6 形成醚合物,而 $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ 则不能(如果单从C与Si的电负性考虑,所得结论正好相反)。又如, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 分子中的N原子由于有一对孤对电子而使自身具有强Lewis碱性,且使分子几何构型呈角锥形,而看来 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 中N原子的孤对电子几乎完全进入重键,故它的分子是平面形的,由此它也不具碱性,也不易水解。实验还证明,N原子连接的Si原子愈多,它的碱性也愈弱;这方面的最佳例证可举四个三甲代甲硅基胺螺环化合物,该化合物有如下结构



这一化合物甚至可从甲醇水溶液中重结晶而稳定不变。在相反方面,与同一N原子成键的Si原子愈少,则该化合物的碱性愈强,例如 $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ 可与甲基碘生成稳定的季胺化合物,而 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ 与 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ 则不可能。

参 考 文 献

- [1] E. G. Rochow, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, pp. 1323—1467, Pergamon Press (1973).
- [2] G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", 2nd ed., N. Y. (1950), Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8th ed., System No. 15, Part B, p. 227 (1959).
- [3] S. A. Golubtsov et. al., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 622(1972).
- [4] P. P. Gaspar et. al., "Carbon Chemistry", 2nd ed., Acad. Press, N. Y. (1971).
- [5] P. P. Gaspar et. al., *J. Phys. Chem.*, 76, 132(1972).
- [6] P. S. Skell and P. W. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5434(1972).
- [7] P. John and J. H. Putnell, *J. Organometal Chem.*, 29, 233(1971).
- [8] M. A. Ring et. al., *Inorg. Chem.*, 10, 883(1971).
- [9] R. Schwartz and F. Heinrich, *Z. anorg. Chem.*, 221, 277(1935).
- [10] F. G. A. Stone, "Halogen Compounds of the Group IV Elements", Prentice-Hall, N. Y. (1962).
- [11] E. A. V. Ebsworth, "Volatile Silicon Compounds", Macmillan, N. Y. (1963).
- [12] A. G. MacDiarmid, "Silicones and Their Derivatives", in "Advances in Inorganic Chemistry", Vol. 3, pp. 207—251(1961).
- [13] W. C. Johnson and T. R. Horgness, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1252(1934).
- [14] A. E. Finholt et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2692(1947).
- [15] A. M. Pavlov et. al., *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, 17(1970).
- [16] E. P. Bocharov et. al., *Nauch. Tr. Nauch. Issled. Prikl. Inst. Redkometal. Prom.*, 33, 64(1971).
- [17] T. Kuratomi et. al., *US Pat.* 3, 577, 220(1971).
- [18] F. Feher et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385, 202(1971).
- [19] F. Feher et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 383, 203(1971).

- [20] F. Feher et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384**, 226(1971).
- [21] 见文献 [2], Gmelin, p. 744.
- [22] H. Moissan, *Comp. rend.*, **135**, 1284(1902).
- [23] 见文献[11].
- [24] J. J. Watkins et. al., *Inorg. Chem.*, **11**, 3147(1972).
- [25] N. N. Greenwood et. al., "Chemistry of the Elements", p. 421, Pergamon Press (1984).
- [26] K. G. Sharp and T. D. Coyle, *Inorg. Chem.*, **11**, 1259(1972).
- [27] J. C. Thompson and C. S. Liu, *J. Organometal. Chem.*, **38**, 249(1972).
- [28] J. Simpson, "MTP International Review of Science" (M. F. Lappert, editor), Vol. 1, 221, London, Butterworths (1972).
- [29] J. L. Margrave et. al., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **26**, 1(1972).
- [30] 见文献[26].
- [31] K. G. Sharp and J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2813(1971).
- [32] J. C. Thompson and C. S. Liu, *Inorg. Chem.*, **10**, 1100(1971).
- [33] J. C. Thompson and C. S. Liu, *J. Organometal. Chem.*, **38**, 249(1972).
- [34] C. S. Liu, J. L. Margrave and J. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, **50**, 465(1972).
- [35] C. S. Liu, J. L. Margrave, J. C. Thompson and P. L. Timms, *Can. J. Chem.*, **50**, 459(1972).
- [36] J. C. Thompson and J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, **11**, 913(1972).
- [37] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey and P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1392(1972).
- [38] Y. N. Tang, G. P. Gennaro and Y. Y. Su, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 4355(1972).
- [39] P. L. Timms, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 121(1972).
- [40] J. L. Margrave and P. W. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 145(1971).
- [41] "The Dihalides of Group IVB Elements", Topics in Current Chemistry (F. Boschke, editor), Vol. 26 New York, Springer Verlag (1972).
- [42] G. A. Oldershaw and K. Robinson, *J. Mol. Spectrosc.*, **38**, 306(1971).
- [43] S. Singhal and R. D. Verma, *Can. J. Phys.*, **49**, 407(1971).
- [44] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey and P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1392(1972).
- [45] G. Mass, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **392**, 295(1972).
- [46] W. C. Schumb and D. F. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2753(1941).
- [47] G. A. Oldershaw and K. Robison, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1870(1971).
- [48] R. K. Mishra and B. N. Khanna, *Indian J. Phys.*, **46**, 1(1972).
- [49] P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert and J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2824(1965). and Subsequent publications of J. L. Margrave.
- [50] J. S. Thayer and R. West, "Organometallic Pseudohalides", in Vol. V of "Advances in Organometallic Chemistry", Academic Press, N. Y. 169(1967); G. S. Forbes and H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 761(1940); *ibid.* **66**, 1703(1944).
- [51] H. J. Emeléus, A. G. Maddock and C. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 353(1941).
- [52] H. Buerger and G. Schirawski, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 311(1971).

- [53] R. Schwarz and S. E. Meyer, *Ger. Offen.*, 1, 542, 280(1971).
- [54] O. Ruff, *Ber.*, 41, 3738(1908).
- [55] O. Ruff and C. Albert, *Ber.*, 38, 56(1905).
- [56] C. Eaborn, M. R. Harrison and D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 32, 43(1971).
- [57] K. Yamamoto, T. Hayashi and M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 28, C37 (1971).
- [58] E. W. Bennett and P. J. Orenski, *J. Organometal. Chem.*, 28, 137(1971).
- [59] J. Tsuji, H. Hara and K. Ohno, *Chem. Commun.*, 247(1971).
- [60] M. Copka, P. Svoboda, V. Bazant and V. Chvalovsky, *Chem. Prum.*, 21, 324 (1971).
- [61] M. Capka, P. Svoboda, M. Kraus and J. Hetflejš, *Chem. Ind.*, London, 650 (1972).
- [62] S. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima and N. Hagihara, *Organometallics in Chemical Synthesis*, 1, 193(1972).
- [63] T. Ueda, H. Muramatsu and K. Inukui, *Nippon Kagaku Kaishi*, 602(1972).
- [64] T. Ueda, H. Muramatsu and K. Inukui, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 1676(1971).
- [65] M. Capka, P. Svoboda, V. Bazant and V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 2785(1971).
- [66] M. F. Lappert and S. Takahashi, *J. Chem. Soc.*, (*Chem. Commun.*), 1272(1972).
- [67] A. D. Petrov, U. F. Mironov, U. A. Ponomarenko and E. A. Chernyshev, "Synthesis of Organosilicon Monomers", Consultants Bureau, N. Y. Part 4; "Synthesis and Conversions of Organosilicon Hydrides", pp. 361—489 (1964).
- [68] B. A. Bluestein, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1000(1961); U. S. Patents 2, 971, 970(1961), 2, 971, 971(1961) and 2, 971, 972(1961).
- [69] W. M. Scanlin and A. D. Norman, *Chem. Commun.*, 1246(1971).
- [70] W. M. Scanlin and A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, 11, 3082(1972).
- [71] A. G. MacDiarmid, "Silanes and Their Derivatives" (*Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*), edited by H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Vol. 3, pp. 207—251(1961).

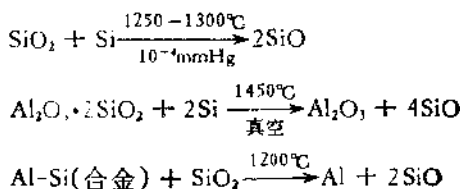
10.3 硅的化合物(二)

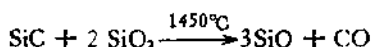
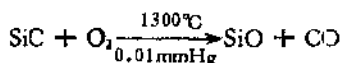
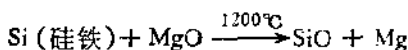
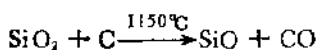
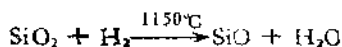
硅主要以 Si(IV) 氧化态与氧化合为二氧化硅及各种形式的硅酸类物质。但在特定条件下,硅也能以 Si(II) 氧化态与氧结合,生成一氧化硅。本节将集中讨论上述这一范畴所涉及各类化合物。

3.1 一氧化硅 (SiO)

一氧化硅的存在首先由分子光谱^[2]及质谱^[3]研究所证实,但常温下有无热力学稳定的 SiO 分子存在曾是一个疑问。不少研究工作者多次声称他们已经制成稳定的一氧化硅,但一经鉴定,他们的制品实际上与一氧化硅无关,例如, Potter^[4] 所得到的“一氧化硅”(一种不透明浅棕色粉末)经 X 射线衍射实验证明,不过是白硅石与硅单质的紧密混合物。近年硅化学领域不少工作涉及二氧化硅及各种组成“硅低氧化物”薄膜形成的研究^[5], 但 X 射线发射光谱证实,报道中的“一氧化硅”(块状或沉积薄膜)实际上含有硅单质和二氧化硅,没有证据说明 SiO 的存在^[6]。真正见过一氧化硅的化学家并不多,因为这种物质在 1180℃ 以下任何温度都不稳定。通过急骤冷却,可以得到薄层介稳态的一氧化硅。

在 1100℃ 或更高温度,从硅单质或二氧化硅出发,可以经由各种途径制备一氧化硅





除此之外,产生 SiO 的反应还有:以 SiO_2 与碱土金属或金属铝在隔绝空气的情况下共同加热^[8];使 SiH_4 在低于 500°C 的温度下不完全氧化^[9]以及 SiO_2 在高于其熔点的温度下自身分解(尤其在 $1750\text{--}1800^\circ\text{C}$ 间)等。图 10.14 给出硅氧体系的假设相图^[2]。一氧化硅的物理性质列于表 10.26^[1]

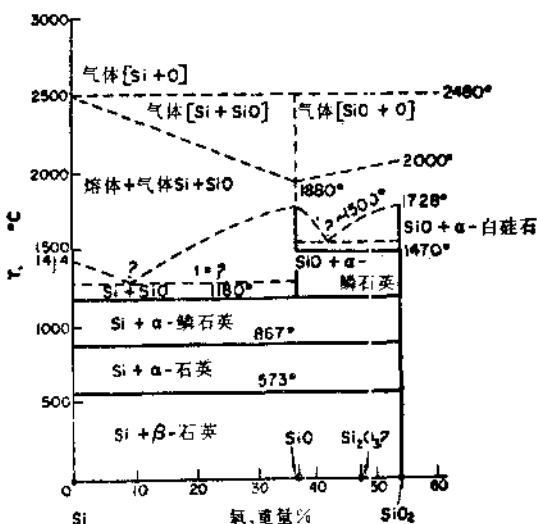


图 10.14 Si-O 体系假设相图

就化学性质而言,一氧化硅在高温时是还原剂。它在 500°C 与水蒸气反应,放出氢,该温度下它在空气中的氧化不完全。 400°C 时它可以被 CO_2 所氧化, 800°C 时被氯氧化(过程中可能生成某

表 10.26 一氟化硅的物理性质

性 质	物 理 常 数	性 质	物 理 常 数
熔点	$>1973\text{K}$	晶格参数	$a = 640\text{ pm}$
沸点	2153K (计算值)	膨胀系数	4.6×10^{-6}
$\Delta H_{\text{蒸发}}$	320.7 kJ/mol	摩尔体积	19.77
固态蒸汽压公式	$\lg P = -\frac{16750}{T} + 1.75T + 1.9$	由单质(气态 O_2)形成体积改变	$\Delta V = +71.7\%$
固态蒸汽压	1 mmHg (1598K)	折射率, n	1.98
稳定范围	$1453\text{--}2753\text{K}$	n 随 λ 变化	见表 10.27
热容	$38.4\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$	消光系数	见表 10.27
焓	$S = 209.5\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$	红外吸收最大波长	$10\mu\text{m}$
生成热	$\Delta H_{298}^\circ = -89.5\text{ kJ/mol}$	UV 吸收最大波长	向可见区延伸
离解能(成气态单质)	708.2 kJ/mol	基态电子构型	$\text{X}'\Sigma^+$
与 SiO_2 平衡温度	2273K	激发态电子构型	$\text{A}'\pi$
键距	150.9 pm	介电常数	4.9
密度	2.13 g/cm^3		
晶体结构	立方晶系, T°		

表 10.27 一氧化硅的折射率和消光系数

λ, nm	240.0	300.0	350.0	400.0	500.0	600.0	1000.0	5000.0	7000.0
n	1.85	2.2	2.3	2.2	2.0	1.95	1.9	1.8	1.6
k	0.7	0.4	0.3	0.2	0.05	—	—	—	—
λ, nm	8000.0	9000.0	10000.0	10500.0	11000.0	12000.0	13000.0	14000.0	
n	1.2	0.9	1.9	2.8	2.75	2.1	2.05	2.0	
k	0	0.75	1.4	0.9	0.4	0.2	0.25	0.3	

种硅的氯氧化物，继而又经分子重排得到 SiCl_4 与 SiO_2 。它与钙-镁混合氧化物(煅烧后的白云石)反应后析出镁^[7]



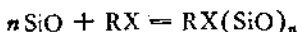
沸腾的强碱溶液使一氧化硅立即分解



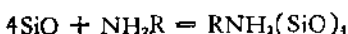
与前述 Si 原子及卤代硅烯的凝聚反应相仿， SiO 也参与一系列低温凝聚反应。气态 SiO 在 -196°C 凝聚，当体系温度重新升高至室温，在此场合的硅氧化物表现出异常的化学活泼性，它可以跟与它同时凝聚的许多饱和及不饱和化合物进行化学反应，生成各种聚合物^[10-11]



(R = 烷基, 烯基, 炔基, 芳基, $n = 2-10$)



(R = 烷基, 芳基, X = Cl, Br, OH, $n = 4-6$)



(R = H, $n\text{-C}_4\text{H}_9$)

对以上反应产物的分析可以证明，该实验条件下看来 SiO 基有能力直接对 C—H 键进行插入，这一情况在硅烯类化合物的凝聚反应中还未见过。

3.2 二氧化硅 (SiO_2)

由前面的介绍我们不难看出，在硅化学领域中有许多方面的

研究工作还不充分，其中有些尚是空白。与此形成鲜明对照的是二氧化硅。二氧化硅堪称当今化学学科中研究最详尽最充分的两大物质之一（另一物质可想而知是水）。有关二氧化硅的研究资料成篇累牍，例如 Gmelin 手册专用 312 页介绍二氧化硅，其篇幅之大甚至超过元素氟或元素镉。仅二氧化硅与其它元素氧化物的作用而言，它几乎能同周期表中十分之九元素的氧化物互溶或化合（生成无数 Dalton 型或 Bertholet 型化合物）；Levin 等编著的相图专辑所收集的 SiO_2 体系相图竟有 4000 幅之多。幸喜如此庞大内容中的绝大部分已归入陶瓷化学的研究栏目，有兴趣的读者可参看有关专著及专利^[14-15]。鉴于以上情况，本节所述的仅是二氧化硅的物理和化学性质的概括。

3.2.1 天然二氧化硅的形态分类

地壳中二氧化硅（硅石）的含量高而分布广，其存在形态也多种多样。见于报道的二氧化硅物相已超过 22 种；虽然这些物相中的一部份与所含杂质或晶体缺陷有关，但就“纯”二氧化硅而言，其存在物相便有十余种之多。二氧化硅是自然界物质以多形态存在的典型。天然二氧化硅的形态大致可分为以下几类。

1. 晶态。属于这一形态的二氧化硅有石英、鳞石英和白硅石，其中每一种都有自己的低温与高温变体（ α -变体与 β -变体）。由于所含微量杂质之不同，天然石英又有岩晶、紫晶、玫瑰晶、烟晶、茶晶及美晶石英等各个品种。天然石英还是花岗石、砂岩及天然砂粒的主要成份。

2. 非晶态（无定形态）。这类二氧化硅包括各种水化程度的无定形物质，其中主要有蛋白石和硅藻土等。

3. 隐晶态。这一形态的常见天然二氧化硅有玉髓、玛瑙、碧玉、红玉髓、缟玛瑙及燧石等。

4. 玻璃态。属于这一形态的天然二氧化硅形成于大块陨石撞击地面时的超高压之下。这是一种质地致密的高密度物质，称为科石英（coesite）。较为常见的天然玻璃态二氧化硅是黑曜石。

除天然二氧化硅外,还有两种人工合成产物,即凯石英 (keatrite) 和 W-硅石 (W-silica)。

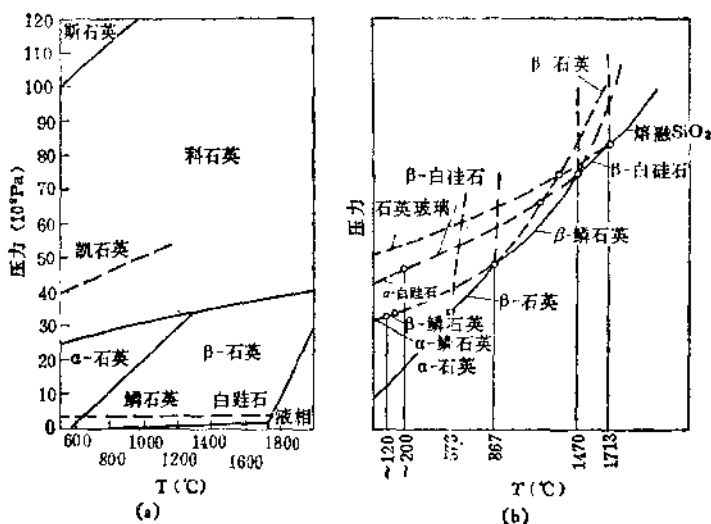


图 10.15 (a) SiO_2 的压力-温度相图,图示各种晶态的稳定区;图中在水平虚线以下的部分示于图(b)中。图(b)表明正文中所阐述的各种晶态变化。注意图(a)与图(b)的坐标刻度未按比例^[12]

就晶态二氧化硅而言,其结构主要是由 $\{\text{SiO}_4\}$ 正四面体通过角原子而连接起来的无限阵列。它的各种变体随温度变化的关系大致可参见图 10.15 的相图。普通石英,即 α -石英或低温石英 ($\text{Si}-\text{O}$ 距: 159.7 与 161.7pm; $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角 144°) 仅在 573°C 前稳定;超过该温度, α -石英即转变为其 β -变体(高温石英)。 β -石英基本上保持其前身的结构,但晶格排列更加整齐 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 角 155°)。图 10.16 给出这两种变体的示意结构。上述转变进行快速而且可逆,过程中不涉及任何化学键或大范围的结构变动。(左旋石英转变后保持为左旋,可见变化不大。)这种转变称为非再建性转变。当温度上升为 867°C , β -石英又转变为 β -鳞石英。这是一次再建性转变,伴随的晶格变化相当显著;原有的 $\{\text{SiO}_4\}$ 四

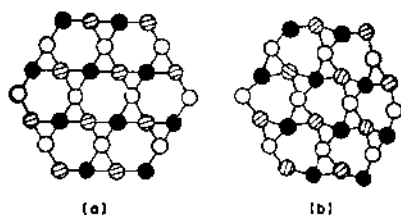


图 10.16 α -石英(b)与 β -石英(a)的对称性比较. 图中仅画出 Si 原子

面体被撕裂, 变成更简单的低密度六方结构. 为此, 这一转变相当迟缓(故当温度上升过快, β -石英可于 1550°C 直接熔化而无上述转变). 磷石英有低温, 次高温及高温三种变体. 图 10.17 给出其高温(或 β_1 -)变体的晶体结构. 当 β -磷石英冷却至约 120°C , 它又经历一次非再建性转变得得到介稳态的 α -磷石英(相应晶格原子稍作位移). 另一方面, 当温度上升为 1470°C , 晶体内部发生第二次再建性变化, β_2 -磷石英转变为 β -白硅石. 这一转变迟缓, 故在转变点以下, β -白硅石有可能以介稳相存在. 在 $200\text{--}280^{\circ}\text{C}$ 间, 晶体出现另一次快速可逆变化, β -白硅石转变为 α -白硅石(Si-O , 161 pm ; Si-O-Si , 147°).

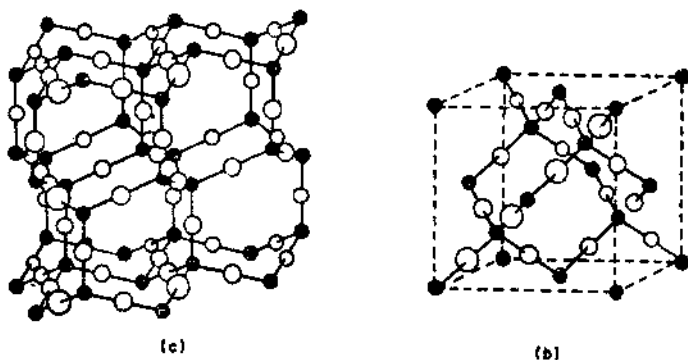
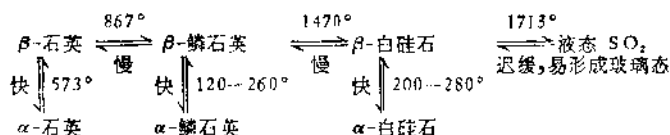


图 10.17 β -磷石英(a)与 β -白硅石(b)的理想化结构
图中小黑圈代表 Si 原子

在 1713℃, 白硅石熔化为中等粘度的无色液体, 但其逆过程(晶化过程)较难实现, 因这种液态物质常易形成膨胀系数很低的玻璃态固体(软化点约 1500℃)。这种过冷物质由低温直至 1000℃, 均处于介稳态, 但若能使它在 1100 至 1300℃ 间保持相当长时间, 它可晶化为 β -白硅石(而非鳞石英)。上述各种晶态转变可归纳为以下关系图^[17]



二氧化硅有三种晶态形成于高压之下(见图 10.15), 科石英(coesite)最初由 Coes 在实验室制成, 后又在自然界发现, 该晶体具有由四个 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体连接起来的网架结构, 其中含四员与八员环结构。凯石英(keatite)的形成压力更高, 其结构中 $\{\text{SiO}_4\}$ 连接为五, 七和八员环, 斯石英(stishovite)是 SiO_2 晶态中密度最高的一种(表 10.28), 它具有金红石结构, 其中含六配位的 Si。

W-硅石是一种密度很低的纤维状物质, 它形成于晶状 SiO_2 (介稳态)的歧化过程中

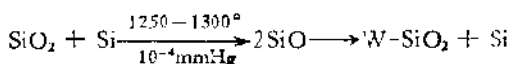


表 10.28 各种形态 SiO_2 的密度(室温)

密 度, g/cm^3		密 度, g/cm^3	
w-硅石(纤维状)	1.97	β -石英(600℃)	2.533
勒石英(lechatelierite)	2.19	α -石英	2.648
玻璃态 SiO_2	2.196	科石英	2.911
鳞石英	2.265	凯石英	3.010
白硅石	2.334	斯石英	4.287

W- SiO_2 的结构特征是 $\{\text{SiO}_4\}$ 四面体用两条相对的棱边分别与前后两个四面体共享, 由此形成无限长链(类似于 SiS_2 与

SiSe_2 的结构); 这种结构在 $\text{Si}-\text{O}$ 化学中极为罕见, 因为通常硅氧连接总是通过共享 $\{\text{SiO}_4\}$ 的 O 角原子来实现的。这种构型很不稳定, 故纤维状 SiO_2 一旦受热或有少量潮气存在时, 便很快转变为无定形的二氧化硅。

表 10.28 给出各种形态二氧化硅的密度^[17]。

3.2.2 二氧化硅的物理性质

表 10.29 列出二氧化硅的部分物理性质。普通石英 (α -或低温石英) 有左旋石英与右旋石英之分; 它们互为结构对映体。在这两种石英的六方晶体棱柱上, 所有宏观晶面皆一一对称 (图 10.18)。由于结构上的这一特性, 两种晶体分别具有使偏振光振动面左旋或右旋的能力, 故普通石英常是旋光仪的主要光学部件材料。石英还具有压电性质, 沿石英晶体某一晶面切割下来的晶片, 经精细磨制成一定厚度, 便可用作具有确定频率的晶控振荡器元件 (用于无线电发射机)。天然完整石英晶体在这方面的应用供不敷求, 为此近代发展了用水热法生长石英晶体的整套技术, 可以提供大小和质量均合乎规格的人造石英晶体。水热法技术要点如下: 在钢制弹式容器中用水溶解二氧化硅玻璃, 体系温度控制在水的临界温度之上; 溶解的二氧化硅在一小块石英晶种上结晶析出; 由于玻璃态二氧化硅比普通石英具有更高的自由焓, 它的溶解度也大于后者, 故体系中的溶解以及在石英晶体上的沉积过程不会中断。——二氧化硅玻璃的生成自由能 ΔG_f 值在 298K 时为 -798.7kJ/mol , α -石英的相应值为 -805.0kJ/mol ; 另据 Berezhnoi^[21], 二氧化硅玻璃在 703kg/cm^2 压力下的溶解度为 $2429\text{ppm}(400^\circ\text{C})$, 石英在相同条件下的溶解度仅为 1259ppm 。

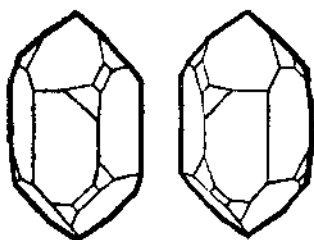


图 10.18 左旋石英和右旋石英, 所有宏观晶面一一对称

普通石英 (α -或低温石英) 有左旋石英与右旋石英之分; 它们互为结构对映体。在这两种石英的六方晶体棱柱上, 所有宏观晶面皆一一对称 (图 10.18)。由于结构上的这一特性, 两种晶体分别具有使偏振光振动面左旋或右旋的能力, 故普通石英常是旋光仪的主要光学部件材料。石英还具有压电性质, 沿石英晶体某一晶面切割下来的晶片, 经精细磨制成一定厚度, 便可用作具有确定频率的晶控振荡器元件 (用于无线电发射机)。天然完整石英晶体在这方面的应用供不敷求, 为此近代发展了用水热法生长石英晶体的整套技术, 可以提供大小和质量均合乎规格的人造石英晶体。水热法技术要点如下: 在钢制弹式容器中用水溶解二氧化硅玻璃, 体系温度控制在水的临界温度之上; 溶解的二氧化硅在一小块石英晶种上结晶析出; 由于玻璃态二氧化硅比普通石英具有更高的自由焓, 它的溶解度也大于后者, 故体系中的溶解以及在石英晶体上的沉积过程不会中断。——二氧化硅玻璃的生成自由能 ΔG_f 值在 298K 时为 -798.7kJ/mol , α -石英的相应值为 -805.0kJ/mol ; 另据 Berezhnoi^[21], 二氧化硅玻璃在 703kg/cm^2 压力下的溶解度为 $2429\text{ppm}(400^\circ\text{C})$, 石英在相同条件下的溶解度仅为 1259ppm 。

表 10.29 二氧化硅的物理性质

性 质	α -石英	β -石英	β -鳞石英	β -白石英	玻璃态石英
熔点, K	1823		1976	1986	约 1773
熔融热, kJ/mol	8.53			8.8	
沸点, K	3223	3223	3223	3223	3223
晶相转变点, K	846 ^a	1140 ^b	1743 ^c		
转变热, J/g	10.5 ^a	837 ^b	293 ^c	837 ^c	
热容, J/g, 373K	0.694	0.791	0.473		0.774
热导, J/(cm·S·K), 373K	79.5 ^d				0.0142
晶格常数, a, c, nm	0.49127; 0.54046	0.501; 0.547	0.503; 0.822	0.711 ^e ;	
晶体对称性	D_3	D_6	D_{4h}	O_h	
Si—O 键距, nm	0.161	0.155		0.1541	0.162
Si—O—Si 键角, °	142	155			
密度, g/cm ³ , 273K	2.6507	2.533 ^f	2.262	2.21	2.1957
Mohs 硬度	7				5.5

续表 10.29

性 质	α -石英	β -石英	β -鳞石英	β -白硅石	玻璃态石英
弹性常数	*	*			*
压缩系数 β , $10^{-11}\text{cm}^3/(\text{N}\cdot\text{K})$	2.65				2.69
抗拉强度, kg/cm^2	1210^d				43, 872
声速, m/s	5870				5730
在 UV 区透明限	150.0nm				199.0nm
吸收与 Raman 谱	*	*			*
折射系数, 589.2nm	1.5442		1.4773	1.484 ^e	1.4584
介电常数	4.55 ^d				3.810
损耗因素, $10^{-4}\text{tg}\delta$	1.5 ^b				1.0 ^b
绝缘强度, MV/cm	6.7 ^d				5.4

* 参见 Gmelin, 8th. ed. System No. 15, Part B, pp217—408. a. $\alpha \rightarrow \beta$ 转变; b. β -石英 $\rightarrow \beta$ -鳞石英转变; c. β -鳞石英 $\rightarrow \beta$ -白硅石; d. 平行于 c 轴; e. 在 250°C; f. 在 600°C; g. 对 α -变体; h. 在 15 兆周

3.2.3 二氧化硅的化学性质

不论何种形态的二氧化硅皆可溶于 40% 氢氟酸；无定形水合二氧化硅的溶解速度最快，玻璃态的次之， α -石英溶解最慢。溶解的产物是不同组成的 $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$ ，其相对含量取决于溶解温度和氢氟酸浓度。前人曾经认为，石英或普通玻璃对于无水 HF 具有抗性，但这种说法不正确；实际上它们与 HF 的反应很快就开始，而且过程中由于 HF 与 SiO_2 的反应自身有水产生（诚然，由磷酸盐及氟化物制成的非硅玻璃可以承受 HF 的作用；这种玻璃可以用作 HF 流量计或计量器）。石英玻璃经适当处理后，可对氟具有相当强的抗腐蚀性，方法是将该玻璃置于真空中彻底焙烤干燥，并在焙烤后用氟对玻璃进行预处理，再将氟抽去。但须注意，完全干燥的玻璃实际不存在。所有玻璃均含溶解水，这部分水终究会从内部向外慢慢扩散而参与反应。

所有碱性溶液均可腐蚀二氧化硅，但溶液的 pH 值只有在超过 13 或 14 的情况下，腐蚀作用才有明显速度。

碱金属碳酸盐熔体能溶解大多数含 SiO_2 的矿物及硅酸盐



在这一类反应以及 SiO_2 体系所参与的多数高温反应中，二氧化硅都作为一种酸出现。它能够置换另一弱酸或挥发性酸，故甚至硫酸盐亦可与 SiO_2 发生作用以制造玻璃



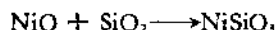
硝酸盐在 1000℃ 或更高温度也有类似反应



在这一方面，二氧化硅确是一种来源方便，价格低廉的酸性材料。这一点也正是它在冶金工业上发挥重要作用的主要原因。

在讨论二氧化硅化学反应时，有一颇有意义的方面值得重视。在二氧化硅从一种晶态向另一晶态转变期间，它所参与的化学反应速度可以大大加快。这是因为：在转变期间，晶格离子或原子刚刚失去它们原先所在位置并正试图在另一晶态中寻觅新的晶格

位置, 此际它们有可能暂时摆脱晶格力的束缚而表现出某种程度的液态反应特性, 导致反应加速。举下例为证



此反应开始于 573℃ (注意该温度是 α -与 β -石英的转变点); 继续升温, 在 600℃ 至 900℃ 间

反应速度基本上保持不变。900℃ 以后, 在向白硅石转变期间, 反应速度又有较大幅度的增加^[18]。又如, 在既定条件下, α -石英及 β -石英对 SO_2 的氧化均无催化活性

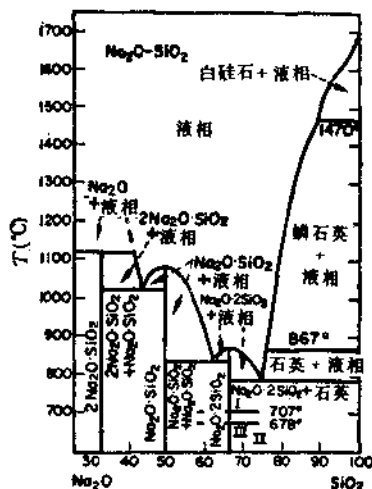
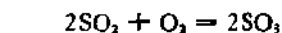


图 10.19 $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 体系

时期的化学性质比它在其它时期所表现的更加活泼。这一结论在陶瓷化学研究中可能有重要意义。



但在 573℃, 石英对该反应确有明显催化效果。在硅化学范畴之外, 还可举出若干例证。但下述结论明确无疑: 二氧化硅在其晶态转变

3.2.4 二氧化硅与其它氧化物的反应

二氧化硅与其它金属氧化物或准金属氧化物的反应较为复杂。经常可以看到, 随着温度和组成的改变, 一个简单二元体系可能有若干新化合物产生, 并形成多种低共熔体系。为此, 对这一类型反应体系的描述, 最好借助于相图。前人进行长时期实验工作所获得的各类相图为我们在这方面提供了详尽的资料。这一范畴的研究可以 Morey 与 Bracek 的工作为代表^[16]。

现在就从较简单的 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 二元体系开始讨论。图 10.19 给出该体系的相图。图中标出 Na_2SiO_3 及 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的同成分熔

点 1080°C 及 867°C 。由这两种成分与 Na_2O 及 SiO_2 形成三种低共熔体系。由图可以清楚看出，从高温点的 SiO_2 逐步过渡为低熔点的硅酸钠玻璃的全过程。应该说明，图中某些组分可溶于水；尤其是，若将赤热熔体直接倾入冷水，同时大力搅拌，便可以得到我们熟知的硅酸钠水溶液（水玻璃）。硅酸钠水溶液的实用性与其组成密切相关，其中细节可见图 10.20 所示的组成状况图及其说明。

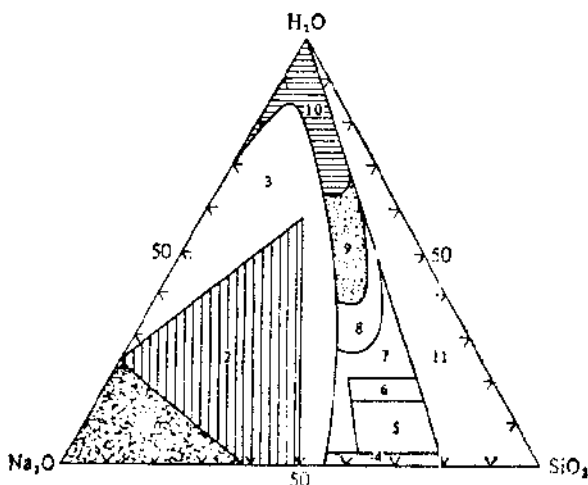


图 10.20 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系简化相图

由图可知，具有工业价值的可用组成范围（阴影部分）很窄。（1）无水“ Na_2SiO_4 ”与 NaOH 混合物；（2）晶态碱金属硅酸盐（如 Na_2SiO_3 ）及其水合物；（3）不经济的部分晶化混合物；（4）玻璃；（5）不经济的水合玻璃；（6）去水液相；（7）不经济的固相和凝胶；（8）不稳定的粘稠液相；（9）普通工业液相；（10）稀液相；（11）不稳定液相与凝胶。

图 10.21 给出 SiO_2-CaO 体系的相图。由图可见，硅酸钙的熔点比相应钠盐的高得多（ Ca_2SiO_4 与 CaSiO_3 同成分熔点分别为 2130°C 与 1544°C ）。

以上两体系的综合（图 10.22），并寻出尽可能低的软化点，便得到日用玻璃的配方： SiO_2 ，79%； CaO ，8.5%； Na_2O ，12.5%。

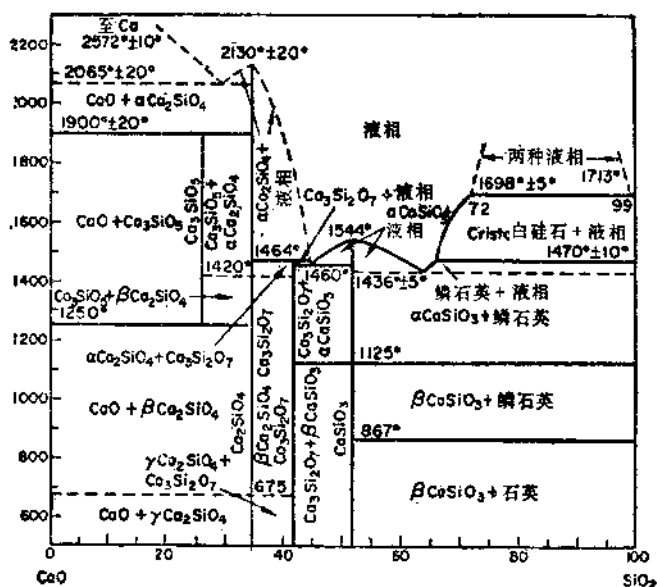


图 10.21 CaO-SiO₂ 体系

化合物	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	温度	
SiO ₂			100.0	1710	M
α-CaO·SiO ₂	48.3		51.7	1540	M
β-CaO·SiO ₂	48.3		51.7	1180	I
Na ₂ O·SiO ₂		50.8	49.2	1088	M
Na ₂ O·2SiO ₂		34.1	65.9	874	M
2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂	15.6	34.4	50.0	1141	D
Na ₂ O·3CaO·6SiO ₂	28.5	10.5	61.0	1047	D
Na ₂ O·2CaO·3SiO ₂	31.6	17.5	50.9	1284	M

M = 熔点 D = 分解点 T = 转变点

更为常见的情况是用氧化钾代替部分氧化钠以扩大玻璃的适用温度范围及改善玻璃的机械性能。

与二氧化硅反应并可用于玻璃制造的氧化物还有：

B₂O₃, B₂O₃ 进入玻璃成分，降低硅酸盐玻璃熔点，极大地降低玻璃的膨胀系数，但也增加了玻璃的可溶性。

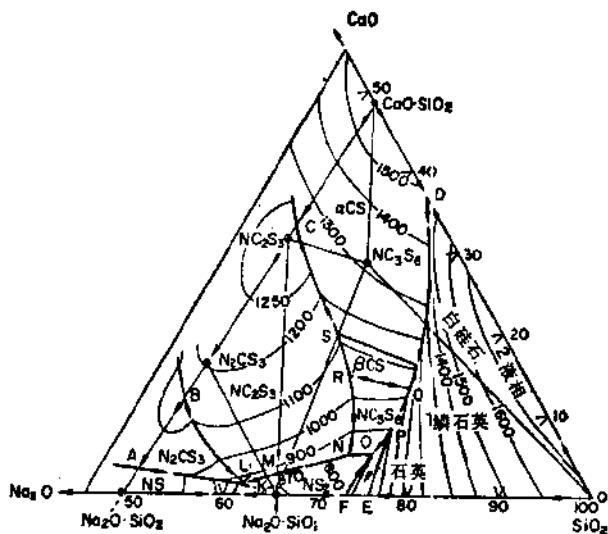


图 10.22 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 体系

符 号	晶 相	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	温度	
△	A	NS-N ₂ CS ₃	3.0		1060	
●	B	N ₂ CS ₃ -NC ₂ S ₃	11.5		1141	
△	C	NC ₂ S ₃ -αCS	33.0		1280	
△	D	αCS-S	37.0	63.0	1436	
○	E	T-石英	24.3	75.3	870	
△	F	石英-NS ₂	26.4	73.6	790	
*	K	NS ₂ -NS-N ₂ CS ₃	1.8	37.5	60.7	821
○	L	N ₂ CS ₃ -NC ₂ S ₃ -NS ₂	2.0	36.6	61.4	827
○	N	NS ₂ -NC ₂ S ₃ -NC ₃ S ₄	5.2	24.1	70.7	740
*	O	NC ₂ S ₃ -Q-NS ₂	5.2	21.3	73.5	725
○	P	Q-NC ₂ S ₃ -T	7.0	18.7	74.3	870
○	Q	T-βCS-NC ₃ S ₄	12.9	13.7	73.4	1035
○	R	NC ₂ S ₃ -NC ₃ S ₄ βCS	14.5	19.0	66.5	1030
●	S	βCS-NC ₂ S ₃ -αCS	19.5	17.7	62.8	1110
●	T	αCS-S-βCS	15.6	11.4	73.0	1110
△	I	NS-NS ₂	38.0		840	

△ 二元低共熔物 * 三元低共熔物 ● 分解点 ○ 反应点 ○ 转变点 C=CaO N= Na_2O S= SiO_2 Q=石英 T=鳞石英

Al_2O_3 Al_2O_3 的存在提高玻璃熔点及增大玻璃晶化倾向, 但可增强玻璃对水及碱性溶液的抗腐蚀能力。

MgO MgO 有时代替部分氧化钙以扩大玻璃的可工作范围。

ZnO 某些德国玻璃含有这一成分; 这种玻璃具有高度抗化学腐蚀性能。

化学实验室所用玻璃的一种典型配方是: SiO_2 , 83.9%; B_2O_3 , 10.6%; Al_2O_3 , 1.2%; Na_2O , 3.9% 以及 K_2O , 0.4%。这种玻璃的特点是组成中碱金属含量大幅度降低而代之以 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 其优点是抗化学腐蚀能力强与热膨胀系数较低。它的热膨胀系数约为 3×10^{-6} , 此值颇低于苏打-石英玻璃的 100×10^{-6} (作为比较; 石英玻璃的热膨胀系数为 0.25×10^{-6})。 SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 三元体系低钠部分的相图见于图 10.23。

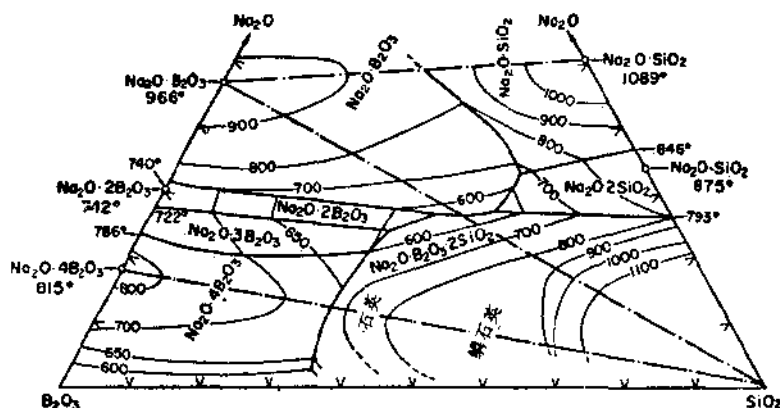


图 10.23 Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 体系

有时在相图某一区域(通常在高 SiO_2 区)共存两种非混溶液相。由于组成不同, 它们对化学腐蚀剂的反应活性也不相同。含有这种混合成分的玻璃器皿如果在适当温度下长时间充分加热, 以使该两液体的分散相再现, 然后淬火, 便可使玻璃变成乳色。将此器皿再用一种可使其中一相溶解的试液沥取, 便得到只含另一

相的多孔玻璃器皿。后者再经洗涤、干燥并加热至它的熔结温度；在该温度下，玻璃熔结，收缩，最后得到该器皿的体积略小的透明制品。以上做法的目的在于使最后制品中几乎不含可溶性碱金属物质而只剩高含量的二氧化硅（例如 Vycor 玻璃含 SiO_2 达 96%）。这种玻璃材料具有石英玻璃的所有优点：低膨胀系数，高熔点和很高的抗化学腐蚀性能等，而且还适合自动机制。对比之下，石英玻璃则显得工作范围窄，而且它一旦到达熔点立即熔化，冷凝时硬化也快，故石英玻璃器皿一般不宜机制，手工制作也需要较高技艺。

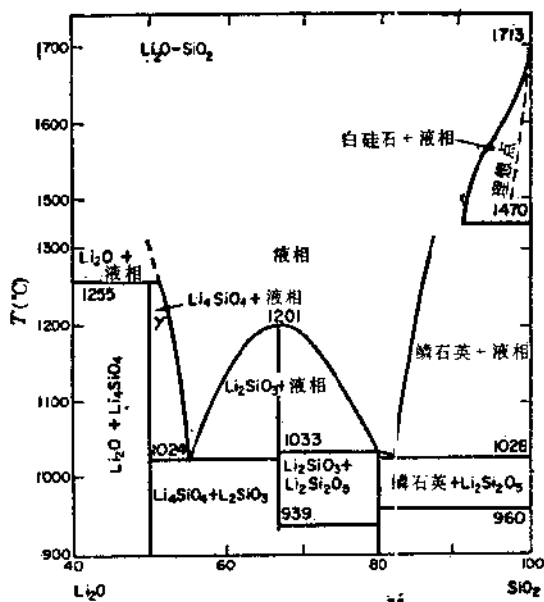


图 10.24 SiO_2 - $2\text{Li}_2\text{O}$ - SiO_2 体系

二氧化硅易与锂的氧化物(或氢氧化物，硝酸盐，碳酸盐及硫酸盐)发生反应生成正硅酸锂 (Li_4SiO_4) 和硅酸锂 (Li_2SiO_3 , mp, 1021°C), 如图 10.24 所示。该体系低共熔物熔点略高于相应钠盐的熔点。若将 Na_2O 加入 SiO_2 - Li_2O 体系，其熔点将大大降低而形成

某些低熔玻璃。一种成分接近于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 的低共熔物，熔点只有 637°C ；这一数值可能已接近二氧化硅体系熔点的最低值。

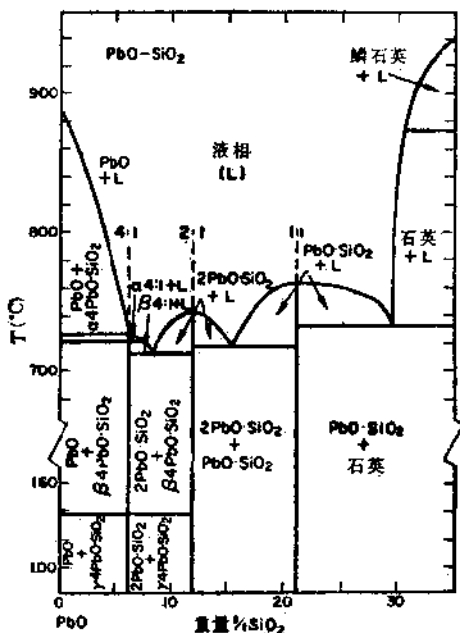


图 10.25 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 体系

图 10.25 的 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 体系在 $710-725^\circ\text{C}$ 间形成连续低共熔物，组成中完全无碱金属参与。 SiO_2 与 B_2O_3 或 P_2O_5 的各种组合也可得到若干种低共熔物。所有这些硅酸盐熔体均能溶解过渡金属氧化物，因此它们全可用作这类氧化物氧化-还原反应的非水溶剂。

硅酸盐熔体对几乎所有金属氧化物的这种溶剂作用很有实际意义：在某些场合有益，而在另一些场合则有害。例如，少量氧化铁溶于玻璃而使玻璃有着 Fe(II) 的特征绿色（铁在玻璃中保持 Fe(II) 状态的部分原因是高温有利于过渡金属的低氧化态，部分

原因是加热的火焰具有中等还原性)。氧化钴的存在可使玻璃染成深蓝。二氧化锰使玻璃产生浅粉红色(可用来抵销玻璃中杂质铁形成的浅绿色)。其有害方面主要是玻璃熔体对熔槽耐火材料有强烈的腐蚀作用。

玻璃组成中若含有锆,钛,铝及其它金属氧化物悬浮体即形成玻璃陶瓷;瓷釉实际上也是一种含氧化铝的高熔点透明玻璃。在某种程度上陶瓷也可看作由玻璃基体粘结起来的陶粒的熔结体。视颗粒粗细及熔结程度之不同,陶瓷品大致可分成以下几等:

1. 轻度熔结,粗糙多孔,基本上未玻璃化,如常见的墙砖;
2. 熔结度略高,质地较细,多孔,如瓦与未上釉的陶瓷;
3. 玻璃化程度较高,质地细致但仍有细孔,如未上釉的瓷器或“瓷坯”;
4. 高度玻璃化,半透明,表面光洁而不透水,如瓷器,尤其是细瓷器。

二氧化硅与其它氧化物反应的另一个实用方面是水泥。水泥是一种复杂的硅酸盐混合物。工业上将石灰石、粘土与炉渣或页岩的混合物粉碎成一定粒度,然后送入转窑煅烧,去除水分和二氧化碳,并使混合物在一定程度上熔结,玻璃化。熔块冷却后再粉碎至一定粒度,并与石膏粉(用以控制水泥凝固时间)混合,便得到一定标号的水泥。表 10.30 给出两种水泥的组成。

表 10.30 两种典型水泥的组成

化 合 物	普通水泥 (Portland 水泥) %	高氧化铝水泥 %
SiO_2	19—25	3—11
Al_2O_3	5—9	38—48
Fe_2O_3	2—4	2—15
CaO	60—64	35—42
MgO	1—4	
SO_3	1—2	

3.3 硅 酸 盐

3.3.1 硅酸盐分类

X射线衍射实验证明：在所有硅酸盐结构中，与同一硅原子成键的氧原子（以 O^{2-} 阴离子形式存在）彼此相距均在 260 至 280 pm 之间，而与不同硅原子成键但彼此相邻的氧原子之间的距离也落在该数值范围以内。由此不难推测，在晶态硅酸盐中， O^{2-} 离子必定以某种密堆积的形式排布。实验还证明，体积较小的 Si 原子处在 O^{2-} 离子密堆积阵列的正四面体空隙之中。根据异质同构取代原理，晶体空隙中的 Si 原子可被铝原子所置换。其它金属离子如 Fe^{2+} ， Mn^{2+} ，以及 Mg^{2+} ，由于大小接近，故在这种间隙位置上可以彼此置换而无需改变晶格构造（但改变了晶体的物理性质，如密度，光学性质等）。这种置换作用主要取决于置换离子的体积大小而非所带电荷；置换过程中造成的电荷不平衡可通过其它途径获得补偿（例如进入 Na^+ 或 Li^+ 离子，或以 OH^- 离子代替 O^{2-} 离子等）。如此看来，天然硅酸盐化学组成之复杂多样也就不难理解。基于以上情况，对硅酸盐的分类若以阴离子或化学组成为基础就有困难；较为妥善的做法是以它们的晶体内部结构作为分类依据。各类硅酸盐在结构上最有意义的差别在于 SiO_4 正四面体连接方式上的不同。从这一角度出发，硅酸盐大体上可分成以下几类：

1. 具有独立硅氧阴离子团的硅酸盐；这类硅酸盐又有以下几种情况：

(1) 阴离子团只含一个 SiO_4 正四面体，无任何氧原子与其它正四面体共享。这类硅酸盐称为正硅酸盐或原硅酸盐，其阴离子团的形式为 SiO_4^{4-} ；

(2) 阴离子团含两个 SiO_4 正四面体，但有一个氧原子为两个四面体所共享，形成阴离子团 $Si_2O_7^{6-}$ ，称为焦硅酸盐阴离子；

(3) 阴离子团含有三个或更多个 SiO_4 正四面体，其中每一

正四面体均有两个氧原子分别与另两个正四面体所共享，形成环状阴离子团， $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ ；图 10.26 给出这些阴离子团的示意结构。

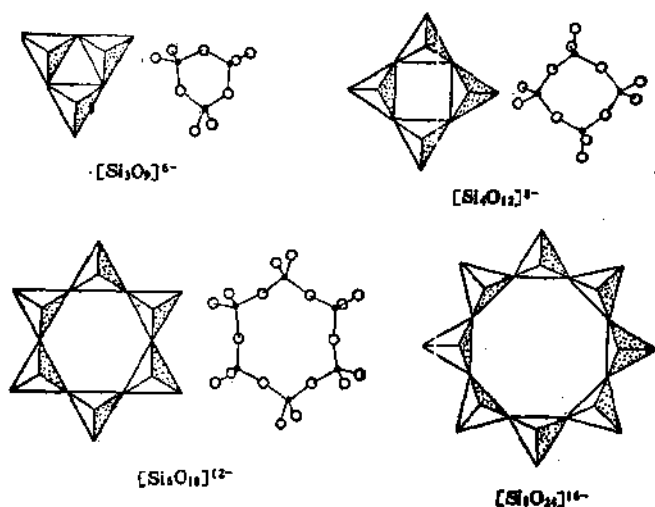
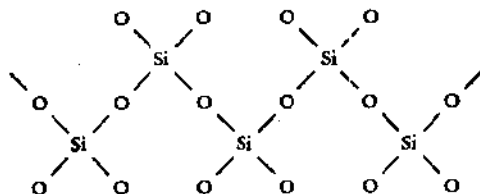


图 10.26 环状阴离子团 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ 的结构示意图，图中 n 分别等于 3, 4, 6 与 8

2. 具有 SiO_4 正四面体无限长链的硅酸盐；每一正四面体有两个氧原子分别与前后两个四面体共享，其负电荷沿长链分布，不形成环状阴离子。正四面体长链的形式如



这些长链和上述阴离子环一样，具有平均组成 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ ，但这两类硅酸盐由于结构上的重大差别，其机械性质截然不同。图 10.27 给出含各类阴离子长链的硅酸盐的结构示意图。图示的各种阴离子长链在各自的结构中相互平行，并满足链间阳离子所需

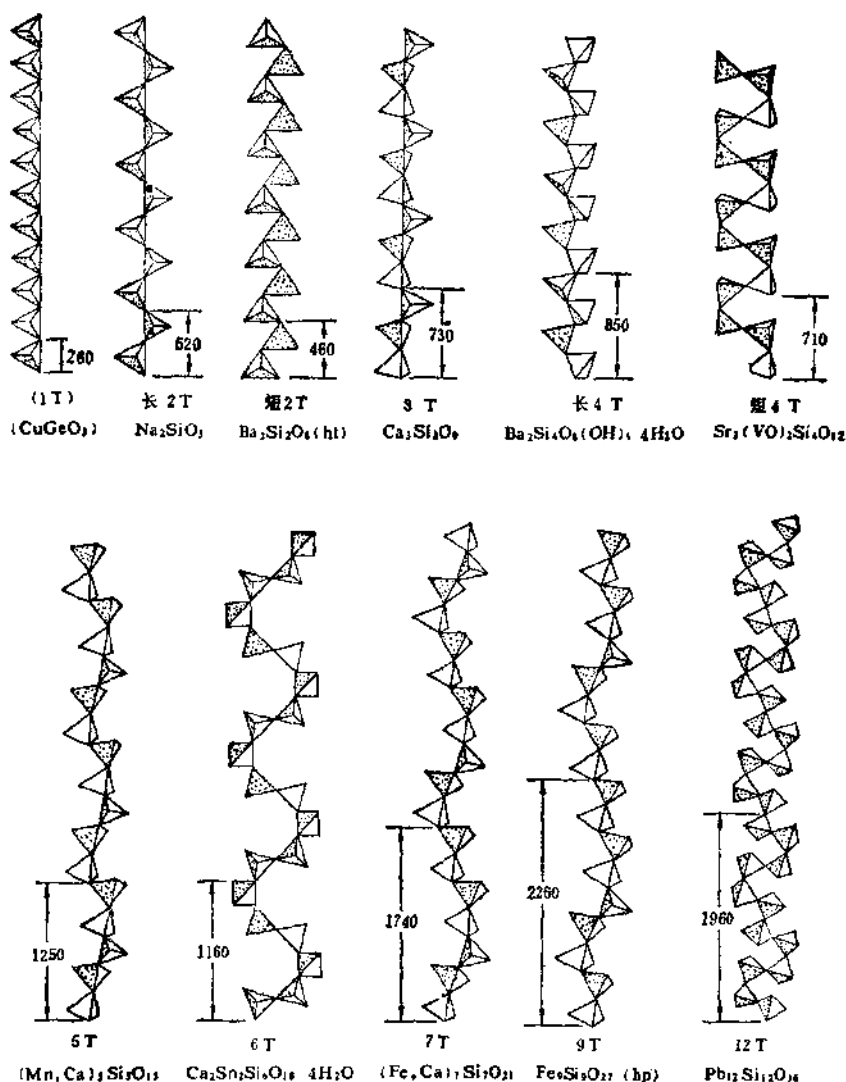


图 10.27 各种硅酸盐阴离子长链的结构示意图

长链中每隔 1, 2, ..., 7, 9 或 12 个四面体(T) 形成一个结构单元, 这种单元沿同一方向重复和延伸便得到“无限”长链。图中标出数字是每一单元的长度 (pm), 符号 (ht) 代表高温体, (hp) 代表高压体

配位。

3. 具有 SiO_4 四面体二维层状构造的硅酸盐；每一四面体皆有三个氧原子分别与相邻的三个四面体共享，形成硅、氧交替的“无限”二维层状结构。层状结构中四面体之间的组合可取多种方式，其中以组成正六边形环状结构最为普遍（如云母）。阴离子平均组成为 $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4n-}$ 。

4. 具有 SiO_4 正四面体三维网架构造的硅酸盐， SiO_4 正四面体的每个氧原子皆与相邻四面体共享，形成“无限”三维网架结构。晶态二氧化硅的结构属于这一类型。结构中的硅若有部分为铝所取代，便得到长石或硅藻土的结构。

以上四种结构的硅酸盐分别讨论如下。

3.3.2 含独立阴离子团的硅酸盐

1. 正硅酸盐 含独立 SiO_4^{4-} 阴离子的典型天然矿物是橄榄石 $[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4]$ 。这种矿物的结构特征是：Si 原子位于 O^{2-} 离子密堆积的正四面体空隙中央，而 Mn^{2+} 等离子则处于该密堆积的八面体空隙之中。橄榄石主要由正硅酸盐所组成， Fe^{2+} 离子的数目仅相当于镁离子数目的九分之一，而 Mn^{2+} 离子的数目更少得多。另一类结构相仿的天然矿物是粒硅镁石类矿物，其组成可写成 $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]_m[\text{Mg}(\text{OH})_2]_n$ 通式。粒硅镁石本身的组成为 $[\text{MgSiO}_4]_2 \cdot [\text{Mg}(\text{OH})_2]_2$ ，有关矿物的 m/n 之比有 1, 2, 3 和 4 等。组成中的 OH^- 离子均可被 F^- 离子所置换。

锆英石亦是人所共知的正硅酸盐，其组成为 ZrSiO_4 。这种矿物的组成虽然简单，但结构相当复杂；矿物结构中 Zr^{4+} 居于八配位位置，有半数 O^{2-} 离子与之相距 205 pm，另半数 O^{2-} 离子则相距 241 pm^[9]。其它比较典型的正硅酸盐矿物还有硅铍石和石榴石。硅铍石 (Be_2SiO_4) 晶体结构中的 Be^{2+} 和 Si^{4+} 都是正四面体配位。石榴石 $[(\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3]$ 结构中正二价离子为八配位，正三价离子为六配位。

普通水泥的主要成分也是正硅酸盐。从转窑煅烧出来的混合

物含有 Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 (仅在 1250°C 以上稳定, 冷却后即分解为 CaO 与 Ca_2SiO_4), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 以及 $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$. Ca_2SiO_4 有四种晶型, 此处所涉及的是它的 β 体. 干燥的 β - Ca_2SiO_4 在室温时是介稳的, 但它一旦与水接触, 即膨胀为低密度而稳定的 α 体(橄榄石结构), 与此同时还有许多水化物形成, 其中包括 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\cdot\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3\cdot\text{OH})\text{OH}$, 以及水化铝酸盐和硫酸盐.

2. 焦硅酸盐 天然硅酸盐中含独立 $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$ 阴离子的较为常见, 可举以下实例.

(1) 异极石 这是一种锌矿石, 其组成可表示为 $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\cdot\text{Si}_2\text{O}_7$;

(2) 符山石 这种矿物是 Ca , Mg , Al 与 Fe 的焦硅酸盐, 组成中也含有正硅酸根阴离子;

(3) 绿帘石 这种矿物的组成可以表示为 $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)\cdot(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$.

3. 具有 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ 环状阴离子的硅酸盐 含这种阴离子的天然硅酸盐以绿玉类矿物 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\cdot\text{Si}_4\text{O}_{18}$) 最为人所熟知. 这类天然宝石有时无色, 有时呈浅蓝绿色(如海蓝宝石), 有时为绿色(如绿宝石). 在此类矿物的结构中, 六边形阴离子环成平行平面排列, 通过正离子的作用而结合在一起.

3.3.3 含阴离子长链的硅酸盐

这一类型硅酸盐中较为常见的有:

1. 硅酸钠与硅酸锂 这类硅酸盐含有延伸的阴离子链, 其中硅氧键的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角为 137.5° , $\text{Si}-\text{O}$ 键距 168 pm (非链的氧原子距硅原子 157 pm).

2. 辉石矿 包括透辉石 [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$], 顽火石 (MgSiO_3) 以及黝辉石 [$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$] 等.

3. 闪石矿 包括透闪石 [$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$] 以及它的许多变体.

辉石矿和闪石矿结构上的主要区别在于辉石矿结构中含阴离

子硅氧单链，而闪石矿则含有阴离子双链（呈梯状结构），见图 10.28 所示。由于结构上的这一特点，这类矿物宏观上都具有纤维状结构。

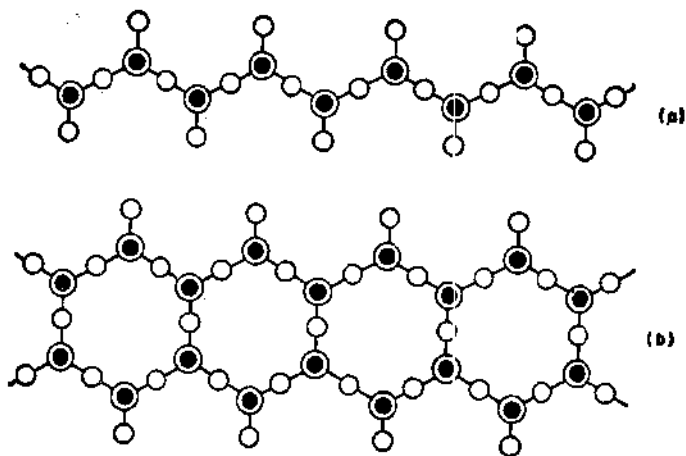


图 10.28 辉石矿 (a) 与闪石矿 (b) 中的硅氧阴离子长链

3.3.4 含层状结构的硅酸盐

这类硅酸盐在变形岩和风化岩中最为常见，其中包括云母，粘土类矿物以及蛇纹石型的温石棉（即普通石棉）等。这些矿物的层状结构可描绘如下：两个氧原子平面层之间紧夹一个硅原子平面层（硅氧成键），形成氧-硅-氧夹心饼干式层状构造；夹心层与夹心层之间再通过 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与 Fe^{2+} 等二价阳离子“粘结”在一起，构造中的硅可被铝所置换。如果 O^{2-} 离子为 OH^- 离子所置换，一价阳离子也可置换上述二价阳离子。置换的结果是使得这类矿物的组成非常复杂，几乎无法用化学成分对它们进行分类。图 10.29 给出滑石和叶蜡石层状结构的示意图。注意图中滑石的层状构造，作为两个硅-氧-硅夹心层“粘结剂”的是水化 Mg^{2+} 离子，而叶蜡石结构中起相同作用的是水化铝离子。

云母类矿物是天然硅酸盐含层状结构的典型实例，其中白云

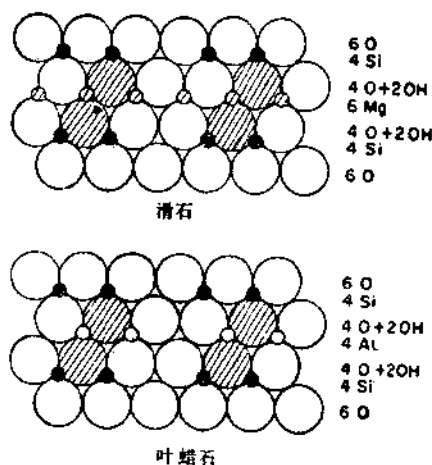


图 10.29 滑石和叶蜡石的层状结构 (剖面示意图)

母 $[\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ 和金云母 $[\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ 具有和滑石相似的结构; 在此场合作为夹心层粘结剂的是 K^+ 离子, 并由此而使云母质地坚硬而有脆性。如果滑石或叶蜡石的双层再用水化镁、铝离子层隔开, 便可得到绿泥石的结构, 见图 10.30(a)。

粘土类矿物可举多水高岭土、高岭土和蒙脱土为实例。多水高岭土与高岭土的层状结构可见图 10.30(b) 与 (c)。蒙脱土的结构与叶蜡石的相同, 但 c 轴间距较长。

所有粘土类矿物都能吸收水分, 但吸收水的比例和方式有所不同。蒙脱土在硅铝层之间吸水而使其结构的 c 轴单方向伸长; 当湿土干燥时就发生相反的过程, 使土层大大收缩。膨润土的吸水方式与此不同, 它以极细的颗粒多边吸水, 致使颗粒多方向散开而成凝胶。

3.3.5 含三维聚阴离子的硅酸盐

这是硅酸盐的一个大类。按 Wells^[19] 的分法, 这类硅酸盐大体上可分为长石、沸石和沸青三类, 分别介绍如下。

1. 长石 这类矿物是大多数火成岩的主要成分。在地壳上层

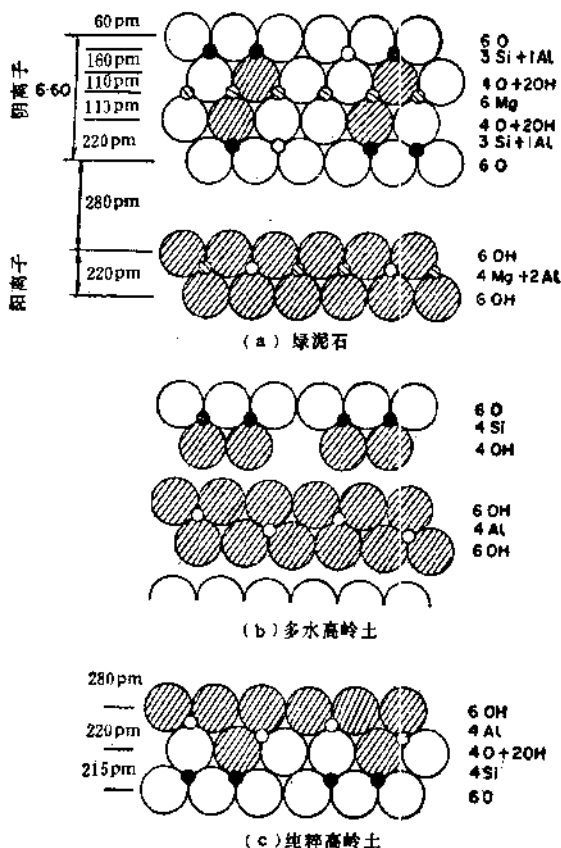


图 10.30 绿泥石、多水高岭土与纯粹高岭土的层状结构(剖面示意图)

15 公里范围内,它们约占地层总重量的 60%。它们由成分不同但结构相近的多种硅酸的碱金属盐及碱土金属盐所组成。从结构上看,长石可以分成两大类,一类是多孔或大离子型长石,其组成为 KAlSi_3O_8 (正长石)或 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (钡长石);另一类是小离子型长石,其组成为 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石)或 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (钙长石)。在前一类长石的结构中, $\text{K} + \text{Si}$ 为 $\text{Ba} + \text{Al}$ 所取代(类质同晶取代),总体上大小无变化;后一类结构中,较小的 $\text{Na} + \text{Si}$ 为 $\text{Ca} + \text{Al}$

类质同晶置换,以维持电荷分布平衡。

工业上长石用于制陶或制釉。

2. 沸石 这一类矿物具有 $(\text{Si}, \text{Al})_x\text{O}_{2x}$ 形式的多孔网架结构,该结构实际上可以看成 SiO_2 结构中部分 Si^{4+} 离子为 Al^{3+} 离子所取代,电荷的平衡可由网架空隙中的阳离子所维持。水很容易从这种结构中被吸入或排出,而当水中含有阳离子时,它们可与空隙中原有的阳离子进行交换。沸石是一种熟知的天然无机离子交换剂。 Na 型沸石常用于硬水软化。沸石还可在其内部空隙中吸收 CO_2 和 NH_3 等气体分子,它甚至还能吸收乙醇及汞等液体。沸石的内部空隙有时还可依据分子的大小与形状对某些烃类进行选择性吸附,故某些类型的沸石可用于分离烷烃。但内部空隙大小适用于以上分子特性吸附的天然沸石毕竟不多,故在模仿其结构特征的基础上发展了多种类型人造沸石(分子筛),这是近代无机合成的一项重要成就。

其它在化学上较有意义的天然沸石还有:菱沸石,组成: $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 可用作气体吸附剂和阳离子交换剂;杆沸石,组成: $\text{NaCa}_2(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 可用作硬水软化剂;钠沸石, $\text{Na}_2(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这是一种纤维性沸石;铯沸石, $\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 用于提取铯。

3. 佛青 天青石及市售合成蓝色染料(佛青)均属于此类硅酸盐。它们在结构上与沸石密切相关但不含水分。此类硅酸盐在化学成分上也不同于沸石,例如方钠石含有氯,黝方石含硫酸根离子,日光榴石含有铍以及天青石与染料佛青中含有硫离子等。工业上用碳酸钠、硫、氧化铝及二氧化硅混合物加热熔融以制备佛青。它的近似组成可写作 $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{24}\text{S}_2$ 。因佛青不含过渡金属,故其蓝色仅与其结构有关。

近年来硅酸盐研究工作中一个很有意义的方面是有关超高压及高温下的硅酸盐晶相研究。这一研究使地球化学学者有可能模拟地表以下数千公里深处的条件去探询在这类晶相转变过程中所引起的体积改变。据信,通过这一途径将为地震机制的研究提供

有价值的信息。

3.4 硅酸及有关化合物

与其它无机酸相比,硅酸(或二氧化硅的水合物)的形态与组成状况要复杂得多。基于 SiO_2 与 H_2O 的密切相似性(包括这两种物质晶态结构上的相似性),二氧化硅可以形成多种形态和组成的水合物,其中包括组成确定的单分子型硅酸(如正硅酸,偏硅酸与焦硅酸等),聚分子型硅酸以及二氧化硅的各种溶胶与凝胶。本节从最简单的单分子型硅酸开始讨论,然后再涉及其它有关内容。

3.4.1 单分子型硅酸

Ilcr^[20] 曾指出,当将各种硅酸的水溶液蒸发成它们的固相,这些水溶液的个性特征即告完全消失。人们很难判断在这些固相中有无确定组成的某种硅酸,亦即,人们无从回答这些固相中是否曾经含有偏硅酸根,正硅酸根或者前一节在晶态硅酸盐中遇到的那些特征离子与离子群。但在水溶液中(以及某种程度在固相)已经证实有五种组成确定的单分子型硅酸。表 10.31 列出这五种硅酸的组成以及它们在水中的溶解度。

表 10.31 单分子硅酸的组成与溶解度

硅酸名称	相对组成	含水量 (重量)%	溶解度(20℃) 10^{-4} mol/dm^3
五水二硅酸, $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	42.8	2.9
正硅酸, H_4SiO_4	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37.4	7
焦硅酸, $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	32.2	9.6
偏硅酸, H_2SiO_3	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23.1	10
偏二硅酸, $\text{H}_3\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	13.03	20

1. 五水二硅酸 ($\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_7$)。这是五种硅酸中含水最高的一种。将正硅酸乙酯溶于一半体积的乙醇,然后加入 50 倍体积之水,在 17℃ 长时间搅拌(少量 HCl 存在,搅拌时间可以缩短),所得固

态产物在 11℃ 缓慢干燥即可得到 $\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的稳定态物质,但其中所含水分即使在 11℃ 也不易长时间稳定。

2. 正硅酸 (H_4SiO_4)。有多种途径可制备正硅酸,其中主要有:以四氯化硅或正硅酸乙酯水解;以无机酸稀溶液与 Na_4SiO_4 反应;以不含 CO_2 的氯化氢在 -25℃ 与 $\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 缓慢反应,再用无水乙醇或乙醚洗涤;以 80% 硫酸在 -17℃ 与正硅酸锂作用等。

$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与液氨作用时,其中部分 H_2O 可为 NH_3 所置换,生成 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (式中 $x + y = 2$)。正硅酸是一种固态物质,它在 300K 的水蒸气压只相当于纯水的三分之一。正硅酸大约在 pH2—3 最为稳定。

3. 焦硅酸 ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$)。这是正硅酸的一种衍生物。焦硅酸是由沉淀后的二氧化硅缓慢脱水或由水与二氧化硅在恒压下长时间作用形成的^[11]。在 300—320K 间,焦硅酸的水蒸气压比 H_4SiO_4 的低 20% 左右。

4. 偏硅酸 (H_2SiO_3)。用适当浓度的 H_2SO_4 或丙酮使 H_4SiO_4 部分脱水可制成偏硅酸。另一制法是用 Na_2SiO_3 的微晶粉末在低于 15℃ 的温度下与 80% 硫酸作用,大力搅拌,然后加入数升冷水,所得白色固体在洗去硫酸后在双层滤纸间吸干。其它固态硅酸脱水最终也成为偏硅酸^[21]。液氨作用于偏硅酸,使组成中部分水为氨所置换;置换上去的氨在 -78.5℃ 不会被泵抽出;在该温度下, $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ 对 SiO_2 之比保持为 1.0。升温后,有较多的氨可被泵抽出。在 20—50℃ 区间,剩余物中 $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ 对 SiO_2 之比保持为 0.50 ± 0.22 。以上事实清楚表明偏二硅酸氨合态之存在。

5. 偏二硅酸(或二硅酸, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)。这种硅酸可通过其它硅酸恒温脱水制备。 H_4SiO_4 在 45℃ 时转变为 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; 在 50℃ 时此过程是可逆的。 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的水蒸气压比 H_4SiO_4 的小得多: 320K 时为 9mmHg 对 16mmHg; 350K 时为 14mmHg 对 28mmHg。偏二硅酸也可用浓盐酸处理硅酸钠来制备;此法用 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 NaHSiO_3 均无妨,因为随后用无水丙酮长时间脱水(120 小时

脱水), 最终会得到含 $0.5\text{mol H}_2\text{O}$ 比例的固态产物。其它任何硅酸经 P_2O_5 强烈脱水也可得到相同的定组成化合物。偏二硅酸是一种白色固体粉末。当它的微细颗粒悬浮于水中时, 呈现丝状外观, 并可得到它的 X 射线衍射图, 但在 150°C 它转变为无定形。它与液氨作用后生成另一种固体, 其中有半数 H_2O 为 NH_3 所置换。该物质的 X 射线衍射图与 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的颇相似, 证明有 $\text{NH}_4\text{H}\cdot\text{Si}_2\text{O}_5$ 形成, 同时说明氨的碱性仅足以与 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的第一离解氢反应。

以上各种单分子硅酸均是很弱的无机酸。表 10.32 列出偏硅酸的二级酸离解常数。

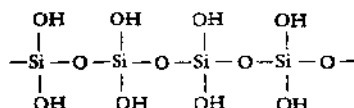
表 10.32 偏硅酸的离解常数

K_a	测定方法
	一级离解常数, $K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HSiO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SiO}_3]$
4.2×10^{-10}	电位滴定, 0.1mol/L HCl 滴定 $0.05\text{mol/L Na}_2\text{SiO}_3$
3.1×10^{-10}	由 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-HCl}$ 滴定曲线, 氢电极
1.6×10^{-10}	由水解数据计算
1.9×10^{-10}	由 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 电化动力学数据计算
10^{-12}	二级离解常数, $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{SiO}_3^{2-}]/[\text{HSiO}_3^-]$
	电位滴定, 同上
1.7×10^{-12}	滴定曲线, 同上
0.5×10^{-14}	由水解数据计算
4.4×10^{-13}	由 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 电化动力学数据计算
2.3×10^{-11}	电位滴定, $0.1\text{mol/L HCl} + 0.05\text{mol/L H}_2\text{SiO}_3$, 用 0.17mol/L NaOH 滴定

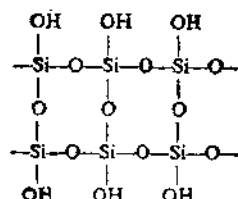
3.4.2 聚分子硅酸

由于硅与氧之间难于形成经典双键, 故在一切非离子型硅氧化合物中, 氧总是同两个不同硅原子成键, 从而形成硅氧长链或三维网架。这一事实, 我们可以从 SiO_2 与 CO_2 以及硅酮与碳酮之

间的重大差别得到充分说明。因而不难设想，象偏硅酸与偏二硅酸等带较少 OH 端基的硅酸必定易于聚合；它们只需经历很短时间便可由自身结构过渡为聚合硅酸结构。H₂SiO₃ 的聚合形式可以表示为



上式中—Si(OH)₂—双功能基也可用相当比例的单功能基与三功能基代替。相邻硅氧链之间的缩合交联又形成 OH 基含量更低的聚硅酸



以上这种交联现象有程度上的不同，有时交联程度较低(形成低级聚硅酸)，有时交联程度较高(形成高度缩合的聚硅酸)，其极端情况是完全交联(SiO₂ 自身)。

基于 SiOH 基固有的酸性(所有硅醇的酸性皆强于相应碳醇的酸性)，故所有含 OH 基的缩合硅氧结构均可看成与它们所含 OH 基多少有关的弱酸。

正硅酸的聚合与所在溶液的 pH 值密切相关。例如，在 pH=2 或 3，0℃，由四氯化硅水解所产生的正硅酸，其浓度在短时期内甚至可高达 0.1mol/L (相当于含 SiO₂ 0.6%)，虽然在此场合下的 SiO₂ 溶度限只有 0.01%。在其它较低或较高的 pH 值场合，正硅酸很快缩合成聚硅酸，然后又进一步形成二氧化硅溶胶或凝胶(当然在强碱溶液内使正硅酸转变为它的碱金属盐可以长时期贮存)。

就高度缩合的聚硅酸而言，在其微细颗粒之内部，有可能接近于—Si—O—Si—链完全交联，而在该颗粒外表的氧势必未曾饱

和,它们仍可接受质子,从而使颗粒表面为 SiOH 弱酸基所覆盖,在此意义上,高度缩合的聚硅酸与胶态二氧化硅并无本质上的差别。

3.4.3 胶态二氧化硅

室温下,不论用正硅酸乙酯或四氯化硅水解,或以酸中和硅酸钠溶液所得到的各种硅酸,都能很快缩合并形成大小在胶态分散相范围内的微细颗粒。这一过程往往不会停顿,直至逐渐增大的硅氧网架内部吸足水分,最终以凝胶方式析出。凝胶的形成速度与所在溶液的 pH 值有关。概括说来,在酸性介质中的凝聚速度要比在中性或碱性介质中的大得多。如前所述,这一过程在强碱溶液中根本不会发生。实验证明,在 1mol/L NaOH 溶液中的 SiO_3^{2-} 阴离子非常稳定,但在 pH 为 13.5 至 10.9 区间,最稳定的阴离子是 $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$ 。当 pH 值低于 10.9 时,缩合反应开始,但此际还不可能出现胶凝,因为初形成的胶粒由于表面吸附大量 OH^- 离子而带负电荷,从而阻止过程深入进行。但此时溶液中若有高浓度可溶性盐类存在,表面负电荷的保护作用就可能丧失。例如,当溶液中 NaCl 的浓度超过 0.2mol/L ,胶凝过程甚至可在碱性溶液内发生。在 $\text{pH} = 5$ 至 8 区间,胶凝进行最快,但当 pH 值下降为 2 时,胶凝速度再度减慢。由硅酸钠电解所得到的 0.5mol/L 二硅酸溶液,在 $\text{pH} = 3.2$ 时最为稳定,四天时间内其分子量由 159 增加为 1500。前已指出,酸的存在对硅酸的缩合以及已形成溶胶的胶凝皆有普遍加速作用。至于在 $\text{pH} = 2$ 附近的反常行为,Her^[30] 认为是由于在溶液中存在微量 F^- 杂质离子作用的结果。由此我们可以断言,除非溶液中存在 HF 或 NaOH ,否则一切硅酸溶胶的胶凝过程均会很快进行; HF 或 NaOH 都易使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键离解,因而抗衡缩合反应。

工业上用硅酸钠作为制备硅酸溶胶的原料。以硅酸钠溶液通过氢型阳离子交换树脂可获得纯硅酸溶液,在硅酸缩合成 1nm 大小的颗粒时,即加入强碱稳定剂。由此制备的硅酸溶胶约含 30%

的 SiO_2 。这种溶胶主要应用于纺织和造纸工业。它也可用作乳化和胶体保护剂。它还可掺入地板涂料作地板防滑剂。

3.4.4 硅胶

硅胶的应用极为广泛，故人们对它的研究也较详尽。制备硅胶的原料是硅酸钠。用于中和硅酸钠的试剂有多种，其中包括各种无机酸，有机酸，酸式盐， CO_2 ， SO_2 以及 Cl_2 。有时也可用电解法使硅酸钠中和。所得硅酸经过干燥，体积大大收缩，然后再用水洗去一切可溶性物质。干燥的速度和干燥方法都影响硅胶产品的孔性和体密度，因为在通常蒸发过程中，水蒸气逸出时常可使硅胶崩裂成细小颗粒。防止硅胶崩裂的一个有效手段是用乙醇通过扩散置换其中水分，然后将含醇硅胶在高压釜内在乙醇临界温度以上加热。在此条件下，将乙醇不断抽出，最后可得到极高表面积和极低体密度的硅胶骨架。这类“气凝胶”主要用作硅橡胶的增强剂。

硅胶实用性的一个方面在于它能吸收大量气体(在其内，外表面)。市售硅胶的每克表面积可达 $300\text{—}800\text{cm}^2$ ，而孔径大小可达 $2\text{—}15\text{nm}$ ，硅胶经过热水充分洗涤并经过各种“活化”处理，其表面积及孔径均可有所改变。硅胶对不同极性的分子吸附能力不同。它对极性分子的吸附能力超过它对烃类的吸附能力。象 H_2O ， SO_2 以及 NH_3 等极性分子可被硅胶牢固吸附。当将硅胶用来干燥相对湿度为 80% 的空气流时，每克表面积为 800cm^2 的硅胶可以吸收相当于自重 40% 的水份。

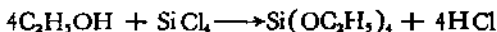
在硅胶制备的初始阶段，如在硅酸钠中加入其它成分，可使制成后的硅胶表面含有铁，钙，铝或其它元素的原子。这种做法可以大大改变硅胶表面的化学活性。其它物质也可通过溶液或蒸气处理方法，分布在硅胶表面。二氧化硅自身在非均相催化过程中具有酸的活性；如使其表面载带碱性氧化物或载带铂、镍及其它催化剂，则硅胶在许多催化过程中都有重要用途(例如在石油提炼，烃的催化氧化以及硫酸生产等工业过程中)。实验室常用的“蓝胶”，

其中含钴盐指示剂。工业上生产不同类型的硅胶，以满足各种不同需求。

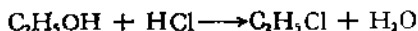
3.5 硅酸的有机酯

3.5.1 正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$

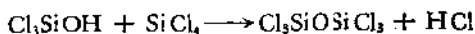
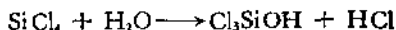
以乙醇作用于四氯化硅，发生以下反应



产物 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 是一种无色液体。对于这类甲硅烷的烃氧基取代物的命名，一般采用酯类的命名规则。正硅酸四乙酯通常简称为硅酸乙酯。工业上大规模地采用上述反应生产硅酸乙酯。为取得最佳产率，最好采用以下步骤进行反应：在 $20-40^\circ\text{C}$ 之间，将 SiCl_4 逐渐加入无水乙醇，并不断用干燥空气流带走反应生成的无水氯化氢；残存的氯化氢用 NaOC_2H_5 中和，再将产物蒸馏提纯。即使采用以上步骤也不能获得 100% 产率，因为无水氯化氢易与过量乙醇反应，使部分乙醇转化为醚或氯代乙烷



生成的水又很快与四氯化硅作用，得到六氯乙硅氧烷或其它高级高氯硅氧烷



这类氯代硅氧烷的进一步酯化导致某些高沸点酯类的产生，因而降低纯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的产率。这种情况也不宜用加入不足量乙醇的方法来改善，因为这样做可能导致生成某些强腐蚀性的氯代乙氧基硅烷，而且使产品难于分离提纯。

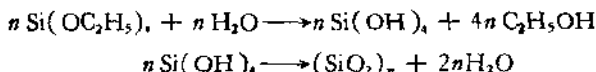
若采用乙醇与水的共沸点混合物 (95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 代替无水乙醇，上面提到的高沸点酯类的生成反应将更显著。Andrianov^[23] 证实，采用绝对酒精时，正硅酸四乙酯的产率最高可达 88%；用 95% 乙醇的产率降为 63%，而用 92% 乙醇的产率仅有 55%。当乙醇

含水量超过 8%，反应混合物可能发生胶凝。产率降低的原因在于反应物或中间产物发生水解，而酯化过程中导致水解反应的物质首先是那些含 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键的化合物。

在用 92—95% 乙醇制备硅酸乙酯时，过程中乙氧基硅氧烷物质(缩合硅酸乙酯)的生成对最终产品有利而无害，因此类化合物分子中保留的 SiOC_2H_5 基团与 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 一样进行水解，无碍于硅酸乙酯的应用，而且这类高沸点缩合硅酸乙酯含有更多的 SiO_2 ，无论生产或运输，都更经济合理。

硅酸乙酯的应用总是同它在一定条件下水解生成二氧化硅的过程有关。纯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 在蒸馏水中的水解极其缓慢，完成水解可能需要数月时间。将酯与水同时溶入乙醇，可使进程加快，但总的速度仍嫌缓慢。酸或碱均对硅酸乙酯水解有强烈催化效果，故硅酸乙酯水解有酸式水解及碱式水解之分。

关于硅酸乙酯的酸式水解，一种见解认为过程涉及以下两个衔接的反应^[24]



实验发现(在二氧杂环己烷介质)，在 0.00002 至 0.06 mol/L HCl 范围内，水解速度服从以下一级关系式

$$\lg k = 1.0 \lg [\text{HCl}] + \lg 0.051$$

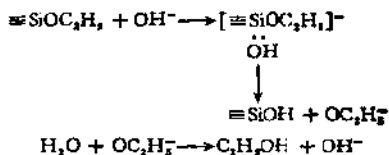
式中 k 是速度常数，该反应活化能为 28 kJ/mol。但在硅醇迅速缩合时，反应变为二级。

硅酸乙酯碱式水解强烈依赖溶剂性质并需较高浓度的 OH^- 离子。虽然酸式水解在 $\text{pH}=3$ 时进行很快，而碱式水解在 NaOH 浓度等于 10^{-3} mol/L 时几乎停顿。氨或吡啶的浓度须在 1 mol/L 以上才有明显催化效果。硅酯乙酯由低浓直至 0.9 mol/L，碱式水解均表现为一级反应，可表达为以下关系式^[24]

$$2.303 \lg(S_0 - x) = -kt + C$$

式中 S_0 代表硅酸乙酯的起始浓度。在更高酯浓度时，速度常数迅速下降。碱式水解的机制明显涉及 OH^- 离子对硅的配位，并随即

排出烷氧基离子



这种五配位中间体已在许多涉及有机硅化合物的反应中得到相当肯定的证实。

正硅酸四乙酯的应用主要是通过它的水解得到纯二氧化硅(不含金属离子);纯二氧化硅可用作荧光灯、阴极射线管或电视显象管的磷光材料。它还可用作粘结剂和砌合剂,或者以它的部分水解形式(含相当量硅醇)用作油漆载色剂,多孔石料的保护剂,以及含锌材料的防腐涂料等。

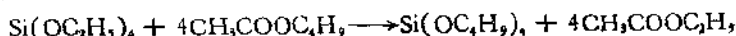
3.5.2 其它正硅酸酯

正硅酸四甲酯 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4]$ 的制备方法与前述乙酯的制法相仿,只需用甲醇代替乙醇为反应试剂。但这类方法的产率很低,主要原因是制备过程中大量甲醇与 HCl 作用转变为一氯甲烷和水,并由此生成聚甲氧基硅氧烷,对于以上缺点,即使采用无水甲醇也难免,而且反应生成的甲氧基氯代硅氧烷也不易从产品中除去(由于两者沸点接近)。

制备不含氯的硅酸甲酯可用无水甲醇在 280°C 与硅单质直接反应(用铜粉为催化剂),但这种方法的产率也只有 50% 左右。

硅的甲氧基衍生物大都是强刺激性物质,尤其能对眼睛造成严重损伤,故在进行有关操作时必须严加防范。正是由于上述各种缺点,硅酸甲酯在工业上的应用远不如硅酸乙酯。

用 SiCl_4 与不同的醇反应还可制备出正硅酸丙酯,异丙酯,丁酯以及其它高级酯。但由于反应过程释放的 HCl 使醇转变为氯代物,越是高级酯,越难用此法制备。为此高级酯类通常利用酯的转移反应来制备,例如



反应用 AlCl_3 为催化剂, 过程中生成的乙酸乙酯用蒸馏法不断蒸出。通过高级醇与硅酸乙酯的反应也可实现上述目的, 例如正硅酸四烯丙酯的制备



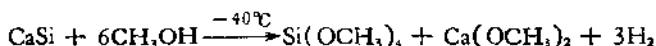
反应用少量 HCl 或一滴 SiCl_4 为催化剂^[25]。乙醇由分馏柱蒸出, 硅酸烯丙酯的产率可达 91%。

SiCl_4 的部分酯化可被利用于硅酸混合酯的制备。例如, 以 SiCl_4 首先与两摩尔量乙醇反应生成 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, 然后再以所得产物与稍过量的第二种醇进行反应便得到相应的混合酯。

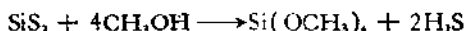
硅酸的芳香酯亦可用 SiCl_4 与有关的酚反应来制备, 此时 HCl 与苯酚基本上无反应。正硅酸四苯酯是一种热稳定性极佳的物质, 它可以在 1atm 空气压力下于 415°C 进行蒸馏而不分解。

硅酯还有以下几种制备方法。

用硅化镁或硅化钙进行醇解^[27]

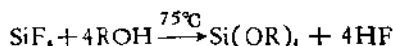


用二硫化硅醇解



(这一反应无副反应, 产率很高。)

用 SiF_4 代替 SiCl_4 进行酯化^[26]



(R =丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, n -戊基)

(产率在 55% 至 63% 之间。)

还有一种更为少用的反应是用沸腾的 SiCl_4 吸收氧化乙烯, 生成四个 β -氯代乙氧基甲硅烷, 反应为

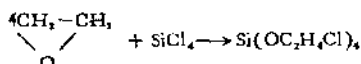


表 10.33 与 10.34 分别给出部分有代表性的正硅酸烷基酯与芳基酯的物理性质。

表 10.33 正硅酸烷基酯的部分物理性质

Si(OR) ₄ 中的 R 基												
	Me	Et	nPr	iPr	nBu	iBu	nAm	iAm	nHex	nHept	BClEt	C ₈ H ₁₇
熔点, K	275	196		251								
熔融热, kJ/mol		8.83										
沸点, K	394	441.6	499	352 (50mm)	548	531	575	448 (12mm)	505 (20mm)	495 (3mm)	426 (2mm)	408 (34mm)
蒸气压公式, lg p		$7.9681 - \frac{2247.15}{T}$										
蒸发热, kJ/mol		42.62			62.08							
蒸发焓, J/(mol·K)		96.42			117				91.2			
比热, J/(g·K)	2.10								140			
临界温度, K		889										
密度, d ₄ ²⁰	1.0523	0.9346	0.911	0.878	0.899	0.953	0.950	0.893	0.888	0.872		0.984
折射系数, n _D ²⁰	1.3681	1.3830	1.4015	1.3852	1.4140	1.4040	1.4212	1.4183	1.4300		1.4641	1.4334
介电常数	5.9	4.10										
偶极矩/10 ⁻¹⁸	1.61	1.82	1.83	1.80	1.65				1.66	1.60		
电导率, S/cm × 10 ¹¹	1.6	0.03										
动力粘度, 10 ⁻³ cm ² /S, 298K		7.8	0.128									

表 10.34 正硅酸芳基酯的部分物理性质

	C_6H_5	$n-C_6H_4CH_3$	$m-C_6H_4CH_3$	$p-C_6H_4CH_3$	$\beta-C_{10}H_7$
熔点, K	325.6	253		342	368
沸点, K	688	718	716	715	473(7mmHg)
密度, d_4^{15}		1.119	1.120		
比热, $J/(g \cdot K)$		1.7(298K)			
热导, $J/(cm \cdot K \cdot s)$		1447×10^{-8}			
压缩系数, $g-100^\circ C$		775×10^{-4}			
粘度, $10^{-3} cm^2/s$	66(328K)	410(298K)			
折射系数, 328K	1.5583				

3.5.3 高级硅酸的酯类

以正硅酸酯进行有限水解(如 1mol 硅酸乙酯与 0.5mol H_2O 反应), 可得到系列烷氧基硅氧烷。按酯的命名规则, 这些化合物也可叫作偏二硅酸, 偏三硅酸等高级硅酸的酯。这类硅酸酯也可由 $SiCl_4$ 与含适量水的醇反应来制备, 或由 Si_2OCl_2 , $Si_3O_2Cl_2$ 等高级氯代硅氧烷与无水醇反应来制得。烷氧基硅氧烷都是粘稠液体, 而芳氧基硅氧烷则都是高熔点固体。由 Si_2Cl_6 与醇或酚反应亦可制成烷氧基或芳氧基乙硅烷 $[Si_2(OR)_6]$ 。这类化合物在强碱水溶液中水解, 生成 SiO_2 、醇以及由 $Si-Si$ 键水解所释放的氢

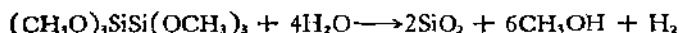


表 10.35 列出某些高级硅酸的酯类化合物的物理性质。

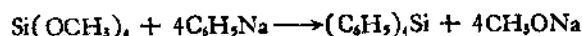
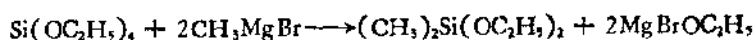
表 10.35 烷氧基与芳氧基硅氧烷的部分物理性质

	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_6$	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt})_4$	环- $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OEt})_4$	$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{14}$	$\text{Si}_3\text{O}_4(\text{OMe})_{14}$
熔点, K					
沸点, K	433	543	553	518	513
(压力, mmHg)	3		20	0.003	12
折射系数, n_D^{20}	1.3914	1.3948			
密度, d_4^{20}	0.9982	1.0301	1.071		1.230
绝对粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$					0.0170
摩尔磁化率 χ	2173×10^{-3}				

3.5.4 硅酸酯的其它反应

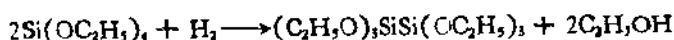
除水解,醇解等反应外, Si—OR 键的重要反应还有:

1. 与金属试剂的反应。这类反应的结果是硅酸酯的部分酯基被烷基或芳基所置换,如



在此过程中,硅酸酯的作用与相应卤代物的相似。但在此场合下的烷基化速度较慢,易于控制。为此,硅酸酯通常是实验室合成有机硅化合物的重要原料。

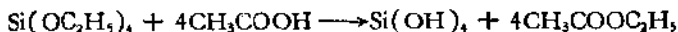
2. 与氢的反应。在 200°C 与 100atm 下,有 20% 左右的硅酸酯可被氢还原



3. 与酸性氯化物的反应。将硅酸酯与乙酰氯,苯甲酰氯或

AlCl_3 , PCl_3 , POCl_3 等酸性氯化物共热以进行反应, 可使硅酸酯恢复为相应的氯化物。

4. 与有机酸的反应。硅酸酯与有机酸反应的结果通常是生成相应的有机酯和硅酸, 如



其它有机酸也有同样反应; 硅酸酯与有机酸酯的这种类似性使我们有可能用它跟其它有机物或有机金属化合物进行许多反应。

参 考 文 献

- [1] E. G. Rochow, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, pp. 1332—1467, Pergamon Press (1973).
- [2] S. N. Ruddledsen and P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 465(1958).
- [3] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed., p. 484, Oxford (1962).
- [4] Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8th ed., System No. 15, Part B, p. 761(1959).
- [5] E. Riuer, *Vak-Tech.*, 21, 42(1972).
- [6] W. L. Baun and J. S. Solomon, *Vacuum*, 165(1971).
- [7] A. S. Berezhnoi, "Silicon and Its Binary Systems", Consultants Bureau, N. Y. (1960).
- [8] I. Otami, *Japan Pat.* 71, 11084(1971).
- [9] M. L. Barry, "Chem. Vapour Deposition", Int. Conf. 2nd., 595(1970).
- [10] E. T. Schaschel et al., *J. Organometal Chem.*, 36, 69(1972).
- [11] P. L. Timms, *US Pat.*, 3, 660, 450(1972).
- [12] E. T. Schaschel, *US Pat.* 3, 661, 961(1972).
- [13] W. C. Johnson and T. R. Hogness, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1252(1934).
- [14] R. B. Sosman, "The Phases of Silica", Rutgers Univ. Press, New Brunswick, N. J. (1965).
- [15] R. B. Sosman, "The Properties of Silica", A. C. S. Monograph 37, Chem. Cat. Co., N. T. (1927).
- [16] E. M. Levin et al., "Phase Diagrams for Ceramists", American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1961).
- [17] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", pp. 393—396, Pergamon Press (1984).
- [18] W. Hückel, *Structural Chemistry of Inorganic Compounds*, English ed., Vol. II, pp. 950—953, Elsevier Publ. Co. (1951).
- [19] 文献 [3], Chap. 7.
- [20] R. K. Iler, "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1965).
- [21] 文献 [4], P. 410.
- [22] 文献 [4], PP. 411, 412.

- [23] K. A. Andrianov, "Organic Silicon Compounds", Moscow (1955); translation 59—11239, U. S. Dept. Commerce, Washington, Chap. 4.
- [24] R. Aclion et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5705(1950).
- [25] E. Hengge and W. Struber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 389, 83(1972).
- [26] A. A. Ennan et al., *Zh. Prikl. Khim* (Leningrad) 44, 1429(1971).

10.4 硅的化合物(三)

4.1 硅的金属化合物和硅合金

在元素硅一节我们已经指出,在所有金属元素中,仅有个别金属(如 Hg 和 Tl)与硅不发生任何作用,有一部分金属(如 Al, Ga, In, Zn, Cd, Sn, Sb, Ag 与 Au)与硅生成低共熔合金,而绝大多数金属(主要是过渡金属 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, 以及稀土和锕系金属 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Th, U, Np, Pu 等)可与硅生成具有金属外观的金属间化合物。此外,碱金属和碱土金属也易与硅形成金属化合物,但这些金属硅化物缺乏金属特征,而在某种程度上与硼化物和碳化物相似。锆的性质最为特别,它可以与硅按任何比例形成接近理想行为的固态溶液。已知的二元金属硅化物以及硅金属间化合物已有 119 种之多,并有专门著述^[2]可供查阅。

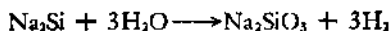
金属硅化物的制备一般较为简单。最简单的情况是只需在惰性气氛下用硅与金属直接加热化合,有时也可用过量硅还原金属氧化物,少数情况下也可用铝或碳还原 SiO_2 与某种金属氧化物的混合物。

4.1.1 IA 金属的硅化物

1. 锂的硅化物。金属锂在惰性气氛下与硅一起加热,并将反应中过剩的锂蒸发除去,可得 Li_4Si , Li_3Si 与 Li_2Si 。这些硅化物在赤热状态时与氯剧烈反应,但它们与 S, Se, Te 以及 P 的反应较为和缓。它们都是强还原剂,可以还原 CaO 和 Cr_2O_3 , 但不能还原 Al_2O_3 。

2. 钠的硅化物。Na 与 Si 生成二元化合物 Na_2Si 与 NaSi 。两

者都能与水或酸反应置换出氢。NaSi 在 240℃ 分解。Na, Si 和 Al 还能生成三元化合物 NaAlSi_4 , 该化合物(晶态)属四方晶系 ($a = 413\text{pm}$, $c = 740\text{pm}$), 空间群 D_{4h} 。Na₂Si 可完全溶于水

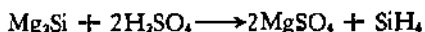


3. 钾, 铷, 铯的硅化物。钾与硅除能生成 KSi 外, 还可生成 KSi₂。KSi 在空气中自燃。铷和铯也形成组成相似但性质更加活泼的 RbSi 和 CsSi。这两种硅化物分别在 350 和 300℃ 分解。

4.1.2 IIA 金属的硅化物

1. 铍-硅体系。铍与硅仅形成简单低共熔体系, 最低熔点 1100℃。该最低值相应的硅含量为 61%。

2. 镁的硅化物。在 650—1200℃ 间, 镁与硅生成蓝灰色的 Mg₂Si。Mg₂Si 熔点 1085℃, 它在 950℃ 与硅形成低共熔物, Mg₂Si (晶态)具有萤石结构, 空间群 O_h^F , $a = 633.8\text{pm}$ 。Mg₂Si 溶于稀酸时产生甲硅烷



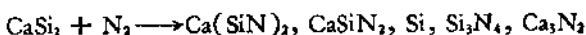
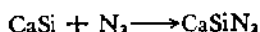
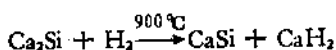
注意此处晶态 Mg₂Si 与前述以镁粉还原过量 SiO₂ 所得之“硅化镁”不同; 后者实际上是一种无定形复杂混合物, 它与酸作用除产生甲硅烷外, 还生成硅烯和硅氧烯。

Mg₂Si 是弱导体, 但它是非离子型化合物。Mg-Si 体系的重要性在于它们在制造合金铝方面的特殊用途。在一定条件下 Si 与 Mg₂Si 在合金中形成沉积相, 从而使合金在制成后强度增大, 质地坚硬。铝与 Mg₂Si 形成准二元体系, 最低共熔点在 595℃ (相应于 Mg₂Si 1.83%)。这种合金铝在应用于飞机制造时, 往往还加入少量铜和锰。

3. 钙的硅化物。Ca-Si 体系较为复杂。相图表明存在三种钙的硅化物: (1) Ca₂Si, 异成分熔点接近 910°, 在 760℃ 与 Ca 形成低共熔物。Ca₂Si 属正交晶系 (PbCl₂ 晶格), $a = 900.2\text{pm}$, $b = 766.7\text{pm}$, $c = 479.9\text{pm}$, 空间群: D_{2h}^{18} , 密度: 2.17g/cm³。(2) CaSi, 熔点: 1245℃, 含硅 41%。CaSi 晶体属正交晶系, $a = 391\text{pm}$,

$b = 459 \text{ pm}$, $c = 1079.5 \text{ pm}$, 空间群: D_{3h}^{15} 。CaSi 晶格中不存在 Si 正四面体群; Si—Si 键距是 247 pm , 表明结构中 Si 原子成链。
(3) CaSi_2 与 61% Si 形成低共熔物(980°C), 含 Si_6 六员环, 空间群: D_{3d} ; Si—Si 距 248 pm , Ca—Si 距 299 pm , Ca—Ca 距 388 pm 。

钙的这三种硅化物均与烯酸发生反应, 但反应方式有所不同。 Ca_2Si 与烯酸反应时无硅烷生成, CaSi 生成硅烷与 SiH_2 , CaSi_2 与烯酸反应放出氢与少量 SiH_2 , 也无硅烷生成。 Ca_2Si 与 CaSi_2 均能与水反应, 生成 SiO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 并放出氢, 但两者与醇的反应进行程度较差。硅化钙的其它重要反应还有



三种硅化钙均是强还原剂。工业硅化钙由 SiO_2 , CaC_2 与焦炭在电炉内反应制得, 应用在高级钢的最后去氧。

4. 锶与钡的硅化物。已知这两种元素的硅化物有: SrSi , SrSi_2 , BaSi , BaSi_2 , BaSi_3 , 以及可能存在的某种形式多硅化钡。一硅化物由两种单质在氢气流中于 1000°C 制得, 但 SrSi_2 的制备需 1400°C 高温, BaSi_2 的制备只需 400°C 。这些硅化物尚不知有何用途。

4.1.3 IIIA 金属的硅化物

1. B-Si 体系。硼与硅之间有无确定组成的化合物曾有争议, 但多数学者倾向于有 B_3Si 的存在。硼以扩散的形式溶入硅, 溶度限大致为 0.3 (重量)% B。因 B 与 Si 原子半径相差较大, 两者不可能形成互溶的固态溶液, 两者也不形成低共熔物。

2. 铝的硅化物。铝与硅可形成低共熔物 (11.1% Si), 熔点 577°C 。Al-Si 体系无确定组成化合物, 而且仅在很窄范围形成固态溶液。其它组分的加入可能导致生成三元化合物。对高铝合金的研究(该合金含 Cu, Mg, Mn, Fe, Si 等合金元素)证实下列硅化

物的存在(晶格参数以 pm 为单位),

AlCuMgSi 六方, $a = 1030$, $c = 404$; 比重: 2.79

Al₂Mg₃FeSi₂ 六方, $a = 662$, $c = 792$; 比重: 2.82

AlMnSi 立方, $a = 1263$; 比重: 3.55

AlFeSi 立方, $a = 1252$; 比重: 3.67

AlFeSi 单斜, $a = b = 611$, $c = 4140$, $\beta = 91^\circ$;
比重: 3.39

AlFeSi 四方, $a = 611$, $c = 946$; 比重: 3.43

3. 镓、铟、铊与硅的作用。Ga 和 In 都能跟 Si 形成低共熔物, 但这两种低共熔物的熔点分别与纯镓、纯铟的很接近; 低共熔物中含 Si 极少。如前述, Tl 与 Si 即使处于熔态也不能混溶, 也无其它任何作用发生。

4.1.4 硅与 IVA 族元素

硅与锗在液态时可按任何比例互溶, 并形成接近理想行为的固态溶液。

液态锡与液态硅可按任何比例混溶, 但不形成固态溶液。

铅与硅不能混溶, 也不形成任何化合物。

4.1.5 过渡金属的硅化物

1. Ti-Si 体系。已知 Ti 与 Si 可形成三种硅化物: Ti₃Si₂, TiSi 与 TiSi₂。这些硅化物的部分物理性质列于表 10.36。这些硅化物质地坚硬, 有闪亮金属光泽和良好导电性。TiSi₂ 表现出很强的化学惰性。它不受 H₂SO₄, HCl, HNO₃, HClO₄ 以及 50% KOH 或 NaOH 等强酸和强碱的腐蚀。甚至熔融 KHSO₄ 也难使它分解。但它易溶于氢氟酸和熔态氢氧化钾。Ti 的硅化物目前尚无用途。

2. Zr-Si 体系。在 15—25% Si 的区域出现五种硅化物, 它们的熔点都落在 2095—2250℃ 温度区间。它们在化学性质上很象 TiSi₂, 但在工业上也无用途。

3. V, Nb, Ta 的硅化物。钒, 铌和钽的硅化物在性质上都与钛, 锆的硅化物相近。它们都是坚硬的金属性固体。它们能够抗御除氢氟酸外的所有强酸的侵蚀。赤热状态时, 它们可与 F_2 或 Cl_2 发生反应。它们也溶于熔态 KOH。已知晶体结构的 V, Nb 和 Ta 的硅化物及其部分物理性质列于表 10.36。这些硅化物的熔点均在 1930° 至 $2015^\circ C$ 之间。它们都没有工业用途。

4. 铬的硅化物。已知铬的二元硅化物有 Cr_3Si (mp: $1750^\circ C$), Cr_2Si (mp: $1606^\circ C$), $CrSi$ (mp: $1630^\circ C$) 与 $CrSi_2$ (mp: $1500^\circ C$)。它们均不溶于酸甚至王水, 但易溶于氢氟酸。这些硅化物在 $1300^\circ C$ 可被空气氧化。铬的二元硅化物虽没有重要工业用途, 但它的三元硅化物 $AlCrSi$ 及 $Al_3Cr_4Si_4$ 是某些铝合金的重要组成。铬, 硅及碳可以形成各种组成的三元化合物, 它们都是高强度钢的有用组成。

5. 钼的硅化物。已知钼的二元硅化物有三种, 即 Mo_3Si (mp: $2050^\circ C$), Mo_2Si_3 (mp: $2100^\circ C$) 与 $MoSi_2$ (mp: $2030^\circ C$)。三种硅化物均有较好的导电性, 但抗氧化能力都较差。 $MoSi_2$ 置空气中在 $500^\circ C$ 数小时内崩裂为氧化物粉末; 它甚至在室温下便吸收氧。然而在 $1700^\circ C$ $MoSi_2$ 表面生成保护性氧化膜, 故可用作导热耐火材料。

6. 钨的硅化物。已知钨的硅化物有 W_3Si_3 (mp: $2320^\circ C$) 与 WSi_2 (mp: $2165^\circ C$)。这两种硅化物能抗御除氢氟酸以外的各种强酸的腐蚀, 但易为强碱水溶液所溶解。 WSi_2 与 $MoSi_2$ 的相互作用犹如一个准二元体系, 可形成一系列固态溶液; 这些固态物质有较强的抗空气氧化能力, 例如, $30\% WSi_2 + 70\% MoSi_2$ 组成的固态溶液在 $1500^\circ C$ 空气中放置 4 小时, 其重量保持不变。

7. 锰的硅化物。对 Mn-Si 体系的研究较为充分。锰的硅化物有 Mn_3Si , Mn_2Si_3 , $MnSi$ 与 $MnSi_2$ 。它们的部分物理性质列于表 10.36。 Mn_3Si 具有 α -铁的结构, 晶格中 Mn 与 Si 原子成统计分布。 $MnSi$ 和 $MnSi_2$ 到 $1000^\circ C$ 才开始氧化, 并基本上不被强酸 (HF 除外) 所分解, 但它们易溶于熔融碱。它们本身虽无重要用

表 10.36 部分过渡金属硅化物的物理性质

硅化物	晶系	空间群	晶格常数, nm			密度 g/cm ³	熔点 K
			a	b	c		
Ti ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹	0.7465		0.5162	4.31	
TiSi	正交	D _{2h} ¹	0.3611	0.4960	0.6479	4.34	
TiSi ₂	正交	D _{2h} ¹	0.8236	0.4773	0.5523	4.39	
TiSi ₃	正交	D _{2h} ¹	0.362	1.376	0.3605	3.85	
V ₃ Si	立方	O _h ¹					
V ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹					
V ₃ Si ₃	四方	D _{4h} ¹					
VS ₂	六方	D _{3h} ¹					
Nb ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹					
Nb ₃ Si ₃	四方	D _{4h} ¹					
Nb ₃ Si ₄	四方	D _{4h} ¹					
NbSi ₂	六方	D _{3h} ¹					
Ta ₃ Si	四方	D _{4h} ¹					
Ta ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹					
Ta ₃ Si ₃	四方	D _{4h} ¹					
TaSi ₂	六方	D _{3h} ¹					
Mn ₃ Si	立方	O _h ¹	0.285			6.98	1346
Mn ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹	0.6898		0.4802		1558
MnSi	立方	T _d ²	0.4548			5.98	1548
MnSi ₂	四方	D _{4h} ¹	0.551	1.742	0.316		1417
Fe ₃ Si	立方	O _h ¹	0.564			7.23	
Fe ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹	0.673		0.470	6.55	
FeSi	立方	T _d ²	0.4438			6.57	
FeSi ₂	四方	D _{4h} ¹	0.268		0.518	4.79	1493
Co ₃ Si	正交	D _{2h} ¹	0.7095	0.4908	0.3730		1605
CoSi	立方	T _d ²	0.4438			6.60	1693
CoSi ₂	立方	O _h ¹	0.535			5.00	1550
CoSi ₃	立方	O _h ¹					1579
Ni ₃ Si	立方	O _h ¹	0.350			7.90	1313
Ni ₃ Si ₂	六方	D _{3h} ¹	0.767		0.915	7.03	
Ni ₃ Si	正交	D _{2h} ¹	0.703	0.494	0.372	7.40	
Ni ₃ Si ₂	六方	C _{6h} ¹	0.3805		0.4890	7.89	1563
Ni ₃ Si ₃	六方	D _{3h} ¹	0.763		0.957		1103(分解)
NiSi	正交	D _{2h} ¹	0.562	0.518	0.354		1273
NiSi ₂	三方	D _{3d} ¹	0.882			4.90	1223(转变)

续表 10.36

硅化物	晶系	空间群	晶格常数, nm			密度 g/cm ³	熔点 K
			a	b	c		
NiSi ₂	立方	O _h ²	0.5395			4.89	1298
Cu ₃ Si	六方	D _{3h} ²	0.259		0.448		1125
Cu ₃ Si	立方	T _d ²	0.6211			7.9	988
Cu ₁₂ Si ₅	立方	T _d ²	0.9694			7.78	1073
Cu ₃ Si	六方						1123

途,但它们与其它金属所形成的三元体系是合金铝和合金钢的重要组成部分。

8. 铁的硅化物. 从 Fe-Si 体系相图可知有四种铁的二元硅化物,它们是 Fe₃Si, Fe₂Si₃, FeSi 与 FeSi₂. 这些二元硅化物的部分物理性质见于表 10.36.

铁的硅化物在化学性质上与大多数过渡金属硅化物相似. 在室温下它们可被 F₂ 所腐蚀,赤热状态时可被 Cl₂ 与 Br₂ 所腐蚀. 除氢氟酸外,强酸(如 H₂SO₄ 和 HNO₃) 对它们无作用,但熔融碱与熔融碳酸盐可使它们迅速分解.

含 14—18%Si 的硅铁具有很强的抗化学腐蚀性能,故它们常被用作化工与化学实验室的排水管道. 硅铁合金的主要用途是作为铸钢的脱氧剂(尤其是对低碳钢),其年耗量可达到钢铁产量的 0.3%. 硅铁合金的另一专门用途是制造多种电器设备所必需的硅钢叠片(用于变压器,电动机及扼流圈等). 在这方面应用时,硅钢的纯度,晶粒大小和取向,以及表面氧化程度等均需严加控制,以尽量降低硅钢磁芯的涡流损耗. 优质变压器硅钢片含 Si 4—4.5%,硫或磷的含量极低. 这种硅钢电阻中等,残磁极低.

9. 钴的硅化物. Co-Si 体系含六种钴硅化物,其中除 Co₃Si 与 Co₂Si₃ 的性质还不清楚外,另外四种(Co₂Si, CoSi, CoSi₂ 与 CoSi₃) 的部分物理性质可见表 10.36. 钴硅化物的性质大体上和多数过渡金属硅化物的相似. 二元钴硅化物尚无工业用途,但含有 Co、Si 及其它元素的三元体系常用于制造金属陶瓷.

10. 镍的硅化物, Ni-Si 体系较为重要, 其中含有表 10.36 所列的八种物相。Ni₃Si 的化学性质比较活泼, 它易于氧化, 赤热状态时还易与 HCl, HBr 和 H₂O 发生化学反应。它也溶于盐酸和硝酸的混合溶液。K₂CO₃ 及 KNO₃ 的混合熔体可使它转化为可溶性硅酸盐及氧化镍。

11. VIII 族贵金属的硅化物。此处 VIII 族贵金属包括 Ru, Rh, Pd 与 Os, Ir, Pt 两个三元素组。这些贵金属可与硅形成一系列二元化合物, 其中有: Ru₃Si₂, RuSi, Ru₂Si₃, Rh₃Si₂, RhSi, Rh₂Si₃, RhSi₂, Pd₃Si, Pd₂Si, PdSi, Os₂Si₃, OsSi, Ir₃Si₂, IrSi, Ir₂Si₃, IrSi₃, Pt₃Si₂, Pt₂Si 以及 PtSi。这些硅化物的熔点均在 1100—1250℃ 之间; 它们可被王水、熔融氢氧化物以及熔融碳酸盐所溶解。如将铂与 SiO₂ (或硅酸盐) 在还原性气氛中一起加热, 可以得到硅化铂; 该体系在高铂一侧所形成的低共熔物, 熔点只有 830℃。由这一实验事实可知, 实验室应避免使用以铂丝围绕石英管或玻璃管所构成的加热元件; 在这种场合改用氧化铝或氧化锆代替石英或玻璃较为适宜。

12. 铜的硅化物。Cu-Si 体系的主要二元化合物有 Cu₄Si, Cu₃Si, Cu₁₁Si₄ 与 Cu₃Si。这些硅化物的部分物理性质列于表 10.36。从所列数据可知, 铜硅化物的熔点颇低于其它过渡金属硅化物的熔点。在相图高铜一侧的所有化合物及低共熔物, 熔化温度全都在 802—852℃ 范围以内。

在讨论硅单质化学性质时, 我们曾提到硅与烷基或芳基卤化物反应以生成有机卤代硅烷, 该反应以铜为催化剂。可以认为 Cu₃Si 是该反应可能涉及的活泼相。500℃ 时硅在铜中的溶解度是 4.6 (重量) % (虽然 100℃ 时仅 1.1 %), 故即使在 300℃ (铜催化反应的常用温度), 铜与硅之间的溶解扩散已足以形成 Cu₃Si。

所有铜的硅化物都具有金属外观, 它们坚硬而有金属光泽。在加热时, 铜硅化物容易与 Cl₂, O₂ 以及 S 反应。稀酸可以使它们缓慢分解。

硅与铜还能形成许多三元化合物, 例如 Cu₃MgSi (六方, D_{3h}^h)

和 $\text{Cu}_{10}\text{Mg}_3\text{Si}_7$ (面心立方)。这些硅化物是飞机用合金铝的致硬成分。硅还可代替锡,与铜形成坚硬合金(例如硅青铜与赛钢硅青铜);赛钢硅青铜也称为铜硅锰合金(或 Everdur 合金),其中含 94% Cu, 4% Si 与 2% Mn。

13. Au-Si 体系与 Ag-Si 体系。这两种合金体系都只形成低共熔物。Au-Si 的低共熔物颇引人注目,因其熔点只有 330°C , 它们很可能成为有机硅化合物合成反应中的液态硅原料。

4.1.6 镧系及锕系金属的硅化物

已知镧系元素的硅化物有: LaSi_2 , CeSi , CeSi_2 , PrSi_2 , NdSi_2 , SmSi_2 。这些硅化物的性质和用途均不详。Ce-Si 体系的部分相图已有人制成^[2]。据信, Ce 的加入,可使含 Fe 和 Si 的铝合金中铁硅沉积相颗粒减小。

关于锕系元素,仅研究过 Th, U, Np 及 Pu 对 Si 的工作体系。已知的硅化物有 ThSi , Th_3Si_2 , ThSi_2 , U_3Si , U_2Si_2 , USi , USi_2 , USi_3 , NpSi , NpSi_2 和 PuSi_2 。U-Si 体系的研究较为充分,该体系的六种晶相及其晶体结构归于下表。

硅化物	晶系	空间群	晶格参数, pm			U-Si 键距最小值, pm
			a	b	c	
U_3Si	四方	D_{4h}^{19}	602.9		869.6	292
U_2Si_2	四方	D_{4h}^{19}	732.9		390.1	230
USi	正交	D_{2h}^{11}	566	767	391	236
$\beta\text{-USi}_2$	六方	D_{6h}^{17}	386		467	229
$\alpha\text{-USi}_2$	四方	D_{4h}^{19}	398		1374	222
USi_3	立方	O_h^1	404			

USi_2 500°C 时可与氯反应,在 800°C 时与氧反应。它与氢氟酸的反应在冷溶液时便已开始。王水对 USi_2 无作用,强碱溶液也难使它分解,但熔融 KOH 或 KHSO_4 可使它迅速溶解。所有铀硅化物的熔点都在 1600°C 左右,远超过纯铀的熔点(1132.3°C)。在硅的应用一节曾经提到,低熔铝-硅合金在核反应堆工艺中有特

殊用途。它可用作反应堆燃料元件铀棒与铝罐之间的“焊接”材料，借以增强铀对冷却水的抗腐蚀性能并改善铀棒与冷却水之间的热导。

4.2 碳化硅

碳化硅的发现可以追溯到 1891 年 Acheson 的一次著名实验^[3]。Acheson 当时将粘土与炭粉混合，放在一个经过专门改装的电炉内加热。他在反应剩余物中找到一种黑色的坚硬晶粒。这就是碳化硅。他为他的产品设计了专用商品名称，称作“carborundum”（碳质金刚砂），并将它很快应用于制造砂轮。1905 年，Moissan^[4]在陨铁中发现了天然碳化硅，那是一种微小的绿色六边形晶片。实际上，如果碳充分过量，任何含碳与含硅的物质混合，并一起加热至赤热状态（或更高温度），都有可能得到碳化硅。在形式上，硅与碳之间只存在一种化合态，即 SiC，但我们切不可因这种形式上的简单而低估了这种化合物的复杂性。首先，碳化硅存在两种晶态变体， α -SiC 与 β -SiC，其次是这两种晶态变体又含有多种晶型（详见本卷第 9 专题《碳》的有关章节）。已知 α -SiC 含有 18 种六方晶型和 23 种正交晶型，而 β -SiC 则为立方晶型，具有闪锌矿或准金刚石结构，工业碳化硅大多是 α -SiC，它们通常是带有浅绿或淡紫色彩的黑色晶体颗粒。 β -SiC 往往形成于更高温度及真空条件之下，它是浅黄色的透明晶体。一般推测，如果碳化硅是“绝对”纯净， α -SiC 和 β -SiC 有可能皆是无色晶体。

4.2.1 碳化硅的制备

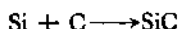
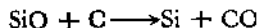
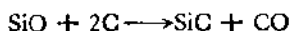
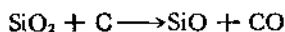
总的说来，碳化硅的制备主要通过以下两条途径：或由两种单质直接反应，或以过量碳还原二氧化硅。

从单质制备碳化硅，例如以很细的硅粉与炭黑混合，并在惰性气氛下直接加热。该反应开始于 1250℃，到 1400℃ 反应迅速进行。反应混合物若在 1atm 氩气氛下于 1800℃ 加热，半小时即可完成

反应。

β -SiC 的制备也是从单质出发。用超纯硅微细晶粒，置于极纯的石墨坩埚内，在真空中加热至 1500°C ，并在该温度下保持数小时，直至坩埚内熔融液相为 SiC 所饱和。此时若使液相温度缓慢升高，而坩埚底部仍保持为 1500°C ， β -SiC 便可从液相结晶析出，集结于坩埚底部。冷却后将硅的熔块溶于 $3\text{HF} + 5\text{HNO}_3$ 混合酸（该混合酸对 β -SiC 无作用，便可得到柠檬黄色的 β -SiC 透明片状和针状晶体。

工业上更为常用的制备方法是以二氧化硅为原料；二氧化硅与木炭混合物在 950°C 开始反应；二氧化硅与石墨的反应在 1450°C 可顺利进行。工业上用于生产碳质金刚砂的原料配方（按重量计）如下：55% 砂子，40% 焦炭，4% 锯末和 1% 食盐。配料送入电炉加热，当强电流通过焦炭堆心时，二氧化硅在高温下被碳还原，反应大致经历以下步骤



反应在 1460°C 开始，以放出 CO 为标志。 1600°C 时生成无定形 SiC。为获得有较佳晶形的产品，温度须升高至 1950°C 。配料中加入氯化钠的目的是使 Fe、Ti 及 Al 等杂质（从砂子中引入）转变为挥发性氯化物，锯末的加入是使炉内堆料保持疏松多孔，以利于上述杂质挥发逸出（据信配料中含 2—3% Fe_2O_3 ，有利于提高 SiC 产率且有助于产品晶化， Al_2O_3 的存在对反应不利）。

在常见的熔融铸铁中也有少量碳化硅生成。

4.2.2 物理性质

表 10.37 列出碳化硅的部分物理性质。除非另有说明，表中所列均是 α -SiC 的数据。 β -SiC 的晶体结构十分规整，晶格中 Si 原子与 C 原子交替分布，每个 Si 原子与其周围成正四面体分布的

四个C原子成键,而每一C原子周围同样是由四个Si原子形成的正四面体。在 α -SiC晶体结构中,Si原子与C原子的面堆积上出现一定程度的不规则性:在它们基面之上呈现三角形(分度 C_3)或六角形(分度 C_6)的左螺旋或右螺旋结构。这些螺旋结构的出现与晶体生长过程的环境有关。

表 10.37 碳化硅的物理性质

性 质	物 理 常 数
熔点, K	2973 (分解)
(Si + SiC) 固相蒸气压	$\lg p = 50420/T + 20.294$
蒸发活化能, kJ/mol	244.5
焓, J/(mol · K)	16.46
生成热, kJ/mol	111.8
热容公式	$C_p = 8.83 + 2.91 \times 10^{-3}T - 2.84 \times 10^{-7}T^2$
摩尔热, J/(mol · K)	1.93(75K), 5.90(115K), 24.7(276K)
Si + C = SiC, 反应平衡常数 (1573K)	4.9×10^4
燃烧热 (α -SiC), kJ/mol	30.458
燃烧热 (β -SiC), kJ/mol	30.343
线膨胀系数 (373K)	6.58×10^{-6}
线膨胀系数 (1173K)	2.98×10^{-6}
热导, J/(cm · s · K)	0.063 至 0.096
密度 (288K, α 体, 4H)	3.208
密度 (288K, β 体)	3.216
Mohs 硬度	9.5
压缩系数	0.21×10^{-6}
对钠光折射率	$N_g = 2.697 \quad N_a = 2.654 \quad N_g - N_c = 0.043$
晶格常数 a (β 体, 立方), pm	435.02
晶格常数 a (α 4H, 六方), pm	307.39
晶格常数 c (α 4H, 六方), pm	1006.1
c/Q	3.27
磁化率 (绿色 α 体)	-12.8×10^{-6}

4.2.3 化学性质

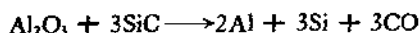
从表 10.37 可知, SiC 具有极佳的热稳定性。实验证明, 在 2300℃ 高温, 碳化硅固体表面气相中含自由硅只有 5%。当固态

SiC 暴露在空气中加热, 其表面氧化实际上从 1000℃ 就开始, 但由此生成的 SiO_2 保护膜阻止氧化反应的深入进行。在 1020℃, SiC 表面的氧吸收量 Q 与吸收时间 t 的关系可表达为

$$Q = k \lg(1 + \alpha t)$$

k 与 α 均为常数^[6]。SiC 在水蒸气中的氧化速度与此接近。

氮在 1100℃ 之前与碳化硅无作用。氯与 SiC 的反应剧烈, 100℃ 时反应产物是 SiCl_4 和碳; 1000℃ 时反应产物是 $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ 。SiC 有很强的抗酸能力, 氢氟酸和浓硫酸都与它不发生作用, 但正磷酸却可使它分解。SiC 易溶于熔融碳酸盐及熔融氢氧化物; 在溶解过程中, 由于 SiC 失去表面 SiO_2 保护膜, 故使其自身的氧化反应无休止地向前进行, 直至所有 SiC 转变为偏硅酸盐和二氧化碳。当 SiC 被用作高温耐火材料时, 应该避免使它与 PbO 或 PbCrO_4 接触, 因这些化合物亦可毁坏表面保护膜而使其内部氧化。温度高于 1000℃ 时, 硅酸铝可被 SiC 所还原; 在 1600℃ Al_2O_3 亦可被 SiC 还原。两种反应均生成 Al-Si 合金



同样, SnO_2 可被还原为锡 (1400℃); Pb_2O_3 被还原为铅 (1200℃); Fe_2O_3 被还原为硅化铁 (1500℃)。此外, 碳化硅还可全溶于熔态冰晶石, 因而它不能用作生产铝的电极。

4.2.4 碳化硅的应用

基于前述碳化硅的物理和化学性质, 它在工业上的高度实用价值历久而不衰, 碳化硅的主要应用(指 α -SiC 而言)大致有以下几个方面。

1. 用作研磨材料。碳质金刚砂刚问世不久即已用于制造砂轮。碳化硅在这方面的应用取决于它有很高硬度 (Mohs 硬度 9.5, 表 10.37) 以及这种材料颗粒的优良耐磨性质, 而且也与它断裂时形成锐利边角的特性有关。以上各种特性均与 SiC 晶体生长条件以及所含杂质密切相关。

2. 用作耐火材料。这方面的应用是基于碳化硅的高度热稳定

性以及它的抗氧化能力，而且也与它在多次使用过程中表现出的低膨胀系数及低压缩性有关。除此之外，碳化硅还具有很强的抗压性以及它在高温时不生成易软化的玻璃相。还有一个重要方面值得一提，即碳化硅在所使用的温度范围内不发生任何相转变，因而避免了使用时可能出现的体积突变和短时间内的化学活性变化以及由此而引起的机械性能变坏等。

3. 用作电炉致热元件。在这方面的应用涉及 SiC 三方面的特性。首先是它的导电性。不论何种形态的 SiC 自身都是本征半导体，它的满带与空带的能量间隔在纯硅与纯碳(金刚石)的相应能量间隔之间。高纯 SiC 的电导太低(体电导约 10^{-13}S/cm^3)，不适宜用作电炉致热元件，但工业碳化硅所含有的杂质足以改变上述状况，使它成为有用的非本征半导体(0°C 时的电导为 0.01 至 3.4S)。其次是 SiC 的电导温度系数总是表现为正值(这一点刚好与金属相反)。举一种叫做“夕立特”(silit)的商业碳硅电阻材料为例，它在 0°C 时的电阻 R_0 与它在 $t^\circ\text{C}$ 时的电阻 R 有以下比例关系

$$R/R_0 = 1 - 7.95 \times 10^{-4}t + 3.15 \times 10^{-7}t^2$$

由于电导温度系数为正值，故在应用 SiC 为致热电阻材料时，供电线路中必须加入限流装置，以免电流失去控制。再其次是 SiC 致热电阻元件的表面(或接触)电阻与元件表面 SiO_2 层的厚度有关，该 SiO_2 层是在 SiC 的生产过程以及其后的元件(SiC 管或棒)制作过程中所形成的。因这种材料在室温时氧化速度较慢，故在电阻元件制成后，其接触表面最好经过适当研磨，然后再用金属铝喷涂。

4. SiC 的其它应用范围：SiC 的熔点为 2700°C ， SiO_2 熔点为 1710°C ，

高达 600℃。因此这种半导体器件可用于高温热电变阻器以及高温下应用的场效应管,辐射探测器以及太阳能电池等。然而,要制备所需纯度的 β -SiC,还有不少技术上的困难需要克服。

4.3 含 Si—N 键的化合物

含 Si—N 键的化合物不存在于自然界,其来源主要是工厂和实验室,实验室制备这类化合物大体上经由两条途径。第一条途径是从硅单质出发,使之在高温下(1400℃以上)直接与氮反应;另一条途径是通过其它硅化物(特别是四卤化硅)的氮解,氮与硅可以形成系列二元化合物,除此之外,还有许多含 NH_2 基及 NH 基的硅氮化合物,以及为数众多的有机硅氮烷类化合物(一种含 Si—N—Si 键的化合物,与含 Si—O—Si 键的硅氧烷形成对照)和有机硅胺类化合物。本节所涉及的仅是这些化合物的无机部分,有机部分的内容留待有机硅化合物一章介绍。

4.3.1 氮化硅 (Si_3N_4)

硅与氮可以形成多种二元化合物,已见于文献报道的有 Si_2N_2 , Si_3N_4 , SiN 以及 $(\text{Si}_2\text{N}_2)_x$ 等。其中 Si_3N_4 为人们熟悉已有近百年的历史,对它的研究也较为详尽。特别是由于这一化合物自身固有的优良的物理和化学性质(高电阻率,高硬度,极佳的热稳定性,抗热震性及化学惰性),它曾一直受到硅化学学者的注目。近十多年来,随着氮化硅在半导体工业及其它方面应用的开展,对于这一化合物的研究又有不少重要进展。然而,除 Si_3N_4 外,其它硅氮二元化合物我们迄今知之甚少,故本分节集中于 Si_3N_4 的讨论。

Si_3N_4 也有 α -与 β -两种晶态变体,其中 α 变体更为常见。 β - Si_3N_4 具有与硅宝石(Be_2SiO_4)相似的结构:Si 原子居于 N 原子密堆积正四面体空穴中央。在 α - Si_3N_4 的结构中, SiN_4 四面体排列成六方晶胞,其上方是一个对映层。 Si_3N_4 的这两种晶态变体的

晶格参数以及它们的部分物理性质列于表 10.38.

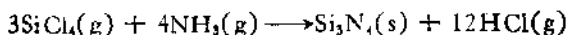
表 10.38 Si_3N_4 的部分物理性质

熔点, K, 2173	晶型 α 体: 密积六方
比热* J/(g · K) (293K) 0.7309	β 体: 硅铍石结构
焓, J/(mol · K) (298.1K) 95.4	晶格常数
密度, g/cm ³ (293K) 3.44	α 体: $a = 775.3\text{pm}$
	$c = 561.8\text{pm}$
	β 体: $a = 815\text{pm}$
	$\alpha = 108.0^\circ$

* 比热随温度变化公式.

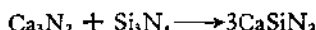
$$C_p = 0.6929 + 3.868 \times 10^{-4}T - 6.2 \times 10^{-8}T^{1/2}$$

在氮气气氛中,将硅的晶态粉末加热至 1300℃ 至 1400℃,氮与硅缓慢反应生成 Si_3N_4 . Si_3N_4 是白色固体粉末,但通常的制品由于含有其它杂质或过量硅而染有灰色. 以上反应如用 Al-Si 合金代替纯 Si, 速度可以加快,但所得产品的纯度较差,铁的存在也能加速反应. 例如一份苏联专利曾专门报道用 SiFe 与 N_2 反应以制备 Si_3N_4 [7]. 供晶相学研究用的极纯的 Si_3N_4 可用超纯硅与超纯氮在 1350—1450℃ 反应来制备(由此得到 α - Si_3N_4). β - Si_3N_4 可由纯硅与 NH_3 在 1500℃ 进行长时间(3 天)的反应制得. 在 1275—1450℃ 用纯 N_2H_4 与纯硅反应也是制备 Si_3N_4 的有效方法[8,9]. 若用 SiO_2 作为制备 Si_3N_4 的起始材料,必须选用恰当的还原剂,一般将 SiO_2 与碳粉混合,在含有少量氢的氮气流中加热至 1500℃ 以进行反应. 在用电热法生产硅的过程中也可得到相当数量作为反应副产物的不纯 Si_3N_4 , 因为熔融硅及其蒸气只要与空气接触总会生成 SiO_2 , SiO 和 Si_3N_4 . 近年来曾有大量工作集中于无定形 Si_3N_4 薄膜的形成研究. 通过某些气相沉积反应不难在所需基质(如纯硅,硅表面氧化层以及砷化镓等)表面形成这种硅氮薄膜. 常用的气相反应体系包括甲硅烷-氮以及四氯化硅-氮两类,总的反应过程可分别表示为

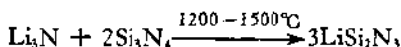
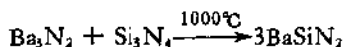
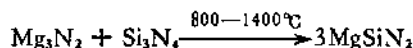


甲硅烷与氮的反应可在室温下用无声放电或微波放电的方法进行^[10,11],或最好用加热的方法在氮存在时于700—1100℃间进行。^[12,13]四氯化硅与氮反应的可选择温度为550—1275℃(典型温度850℃),并用氢或氮作载气^[13,14]。其它已见于报道的气相沉积反应还有: $\text{SiH}_4\text{--N}_2\text{H}_4$ 体系^[15], $\text{SiF}_4\text{--NH}_3$ 体系(570—2400℃)^[16]以及 $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ 配合物的热分解(1150—1350℃)^[17]等。

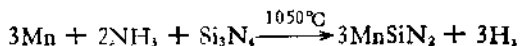
Si_3N_4 具有极好的热稳定性,其熔点为1900℃,高温下 Si_3N_4 热分解为相应单质;热分解过程中,1600K 时 N_2 的平衡压力仅有0.27mm,1802K 时为5.5mm。据计算,欲使 N_2 的平衡压力达到1atm,需有2250K 的高温。 Si_3N_4 在强酸中水解,生成 SiO_2 与相应铵盐;它在纯水中的水解速度尤其缓慢,它与 SiO_2 相似,易溶于氢氟酸,但一般稀酸对它无作用。热的浓硫酸可与 Si_3N_4 缓慢反应。浓 NaOH 溶液对它的作用也很缓慢,但熔融 KOH 可使它迅速转变为 K_2SiO_3 与 NH_3 。 Si_3N_4 在600℃以上温度时可还原过渡金属氧化物以及 PbO_2 , ZnO 和 SnO_2 等氧化物,同时放出 NO 和 NO_2 ,氮化钙与 Si_3N_4 的反应犹如 CaO 对 SiO_2 的反应,其结果是



Si_3N_4 与氮化镁 (Mg_3N_2)^[18], 氮化钡 (Ba_3N_2)^[19] 以及氮化锂 (Li_3N)^[18] 均有类似反应

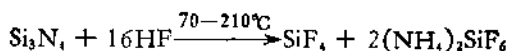


氮存在时, Si_3N_4 与金属锰反应也生成相应的 Mn--Si--N 三元金属化合物^[20]



温度高于290℃时, Si_3N_4 与无水氟化氢无反应,但在70—210℃温度区间, Si_3N_4 与 HF 发生反应,生成氟硅酸铵与四氟

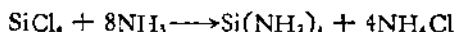
化硅^[21]



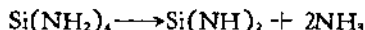
Si_3N_4 在半导体器件的制作工艺中具有相当重要的实用价值。基于前述的物理和化学性质，它可作为器件的组分之一用于 MNOS（金属-氮化物-氧化物-半导体）结构的晶体管中；同理，它也可用作半导体器件和集成电路的绝缘、钝化和密封材料。

4.3.2 其它含 Si—N 键化合物

室温时用过量 SiCl_4 蒸气与氨反应，得到白色固态氨解缩合物，但在 -50°C 时将氨通入液态 SiCl_4 ，反应产物是四氨基硅与氯化铵

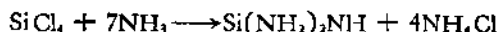


在较高温度或反应热未及时散失的情况下，四氨基硅脱氨而变成二亚氨基硅

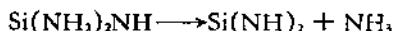


这一过程相似于正硅酸脱水为偏硅酸。

然而，前述反应若在液氨介质中进行（ -85°C ），氨解结果有所不同



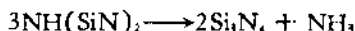
生成物 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ 相当于 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 脱去一分子 NH_3 后的产物，故在室温下，它又经脱氨缩合，仍转变为 $\text{Si}(\text{NH})_2$ ，



$\text{Si}(\text{NH})_2$ 是一种白色松散固体，没有熔点；当温度升高至 900°C ，它进一步缩合为 $\text{NH}(\text{SiN})_2$ ，



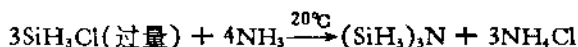
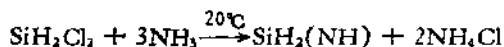
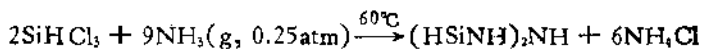
在更高温度，上述化合物最终缩合为稳定的 Si_3N_4 。



四氯化硅的氨解若在乙醚溶液中进行，其结果又有明显不同，产物中除有中等产率的 $(\text{SiCl}_3)_2\text{NH}$ 外，还有相当数量的线型与

环型聚氯代硅氨烷^[22], 但该体系并无 $\text{N}(\text{SiCl}_3)_3$ 生成。

如果换用其它氯代硅烷进行氨解, 可以获得相应含 $\text{Si}-\text{N}$ 键化合物, 如



前两个反应的产物是非挥发性固体, 第三个反应的产物是低沸点液体, 三甲硅胺 $[(\text{SiH}_3)_3\text{N}]$ 是一种典型叔硅胺化合物 (与 NH_3 和 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 比较)。 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 分子富于理论上的兴趣; 这是一种具有三角对称性的平面分子, 而且没有 Lewis 碱性, 它不仅在一 80°C 与乙硼烷无反应, 在 25°C 与 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 也无反应。它在一 40°C 与 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 生成等摩尔加合物, 但这一加合物在 0°C 便分解。三甲硅胺遇水立即分解, 生成 SiO_2 并放出 NH_3 与 H_2 。它与氯化氢气反应后定量地转变为原来的氯代硅烷。

从三甲硅胺的分子形状及其碱性考虑, 显见分子中 N 原子的孤对电子基本上已失去作用。唯一合理的解释是这一孤对电子已参与成键 (从而使 $\text{Si}-\text{N}$ 键具有重键性质)。Ebsworth 著作^[23]中的一份轨道图显示出该分子平面分布上所有三个 Si 原子 d 轨道与 N 原子 p 轨道重叠的可能性 (见图 10.31)。故 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 分子中 Si 与 N 之间的成键可以这样推测: Si 原子借助自身的 $3d$ “空” 轨道而与 N 原子的一对非键 p 电子形成 $p\pi-d\pi$ 键, 因而 N 的全部 p 电子均参与成键。有机硅胺中的 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ 分子也有同样情况。

仍以 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 为例说明上述成键性质。若用一个甲基置换 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 分子中的一个甲硅基, 就得到 N -甲基二甲硅胺 $[\text{CH}_3\text{N}(\text{SiH}_3)_2]$ 。这一置换立刻使化合物性质发生变化。实验证明: N -甲基二甲硅胺在与乙硼烷、三甲基硼、三甲基铝以及三甲基镓的反应中所表现出的电子授与能力比它的前身要强得多。如果两个甲硅基被甲基所置换, 分子的碱性还要加强。表 10.39 列

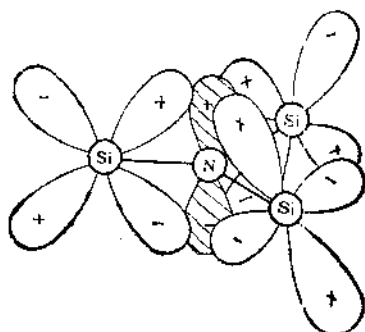


图 10.31 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 平面分子中 Si—N 成键的示意图
N 的一对非键电子与 Si 的 $3d$ “空”轨道形成 $p\pi-d\pi$ 键。图示 N 的 p 轨道与 Si 的 d 轨道电子云重叠的可能性*

表 10.39 硅胺的物理性质

	$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$	$(\text{SiH}_3)_2\text{NCH}_3$	$\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$
熔点, K	167.5	149	276
沸点, K	322	305	—
液态密度 (167K)	0.895		
蒸气压 (193K), mmHg	0.1		
键力常数, 10^2 N/m	4.1	$\sim 4.?$	
蒸气压公式	*		

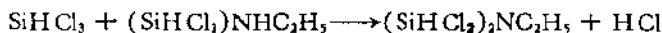
$$* \lg p = (-1956.1/T) + 1.75 \lg T - 0.00830T - 7.204$$

出三甲硅胺的部分性质,表中附带列入两种 N -甲基甲硅胺的熔点及沸点数据,以资比较,还须着重说明,即以上所说 N 原子孤对电子参与成键的程度只有在 N 原子同时与三个 Si 原子成键时达到顶点。这一结论还可在许多有机硅氢烷及有机 N — Si 聚合物中得到印证。

室温时过量四氯化硅或氯代硅烷与伯胺或仲胺的气相反应可以得到另一系列的氯代甲硅胺化合物^[24]。例如,以乙胺与氯代硅

* 引自 N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “Chemistry of Elements”, p. 418, Pergamon Press (1984).

烷反应,实验发现,当硅原子上的氢增多时, N 原子上的两个 H 原子愈易为氯代甲硅基所置换,这一现象可能与分子反应过程的空间效应有关。还可证明:三氯甲硅烷与乙胺的置换反应是分步进行的:



氯代甲硅胺类化合物在室温时都易自身缩合^[4],缩合过程通常在数小时内完成。产物除缩合聚合物外还有甲硅烷,氯代甲硅烷或四氯化硅,具体结果与原来 Si 原子含氯多少有关。据认为,缩合聚合物仍含有 Si—N 键,这一结论尚待进一步证实。

4.4 硅与硫族元素的化合物

4.4.1 硅的硫化物

1. 一硫化硅 (SiS)。用硅与硫或硫化物反应,或以 SiO_2 在适当还原剂存在下与金属硫化物反应,除得到二硫化硅 (SiS_2) 外,还可得到相当量的一硫化硅。所得一硫化硅是一种白色或黄色固体。在实验室,一硫化硅可从以下方法制取。

以 FeS 或 ZnS 与 SiO_2 , 碳粉混合,加热至 1450°C 。

以 FeS 与硅铁混合,加热至 1700°C 。

以硅与硫(或硅铁与硫)混合,加热至 900°C 。

以二硫化碳蒸气在 1000°C 流过硅粉(在石英管内)。

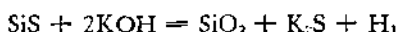
由以上各方法所获得的一硫化硅制品再经真空升华(在石英管内)提纯。升华步骤若在 850°C 进行,冷凝后的 SiS 是浅黄色粉末,但若在 1000°C 以较快速度进行升华,可得浅红色玻璃状固态冷凝物,该物质缓慢冷却时分解为 $\text{Si} + \text{SiS}_2$,颜色也由红变黑。表 10.40 给出一硫化硅部分物理性质,

一硫化硅在空气中点火后燃烧,生成 SiO_2 和 SO_2 。它在潮湿空气中水解,产物是水合二氧化硅及硫化氢。它与水的反应剧烈,有时导致着火。在氢气氛中, SiS 与少量水在 0°C 反应,生成二

表 10.40 一硫化硅的物理性质

熔点 约 1173K	Si—S 键距 193pm
沸点 1213K	键力常数:
密度, $d_4^{25} 1.853\text{g/cm}^3$	基态 $4.94 \times 10^3\text{N/m}$
溶解能 648.8kJ/mol	D 激发态 $2.31 \times 10^3\text{N/m}$
UV 吸收带 209.735—250.35nm	E 激发态 $1.42 \times 10^3\text{N/m}$

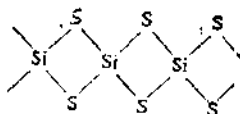
氧乙硅氧烷 $[(\text{HSiO})_2\text{O}]$ 。240℃ 时它与无水氯化氢反应, 生成 H_2S 与 HSiCl_3 , 它溶解于 KOH 水溶液, 放出氢



一硫化硅尚不知有何工业用途。

2. 二硫化硅 (SiS_2)。在 1000℃ 高温时将硅在硫蒸气中燃烧, 或以 H_2S (亦可用 CS_2) 通过赤热的硅(约 1300℃)或硅合金, 均可制成 SiS_2 。此外, 在有适当还原剂存在时, 二氧化硅或硅酸盐也可用于制备 SiS_2 , 如以 SiO_2 或硅酸盐粉末与木炭(或焦炭)粉末混合, 在硫蒸气中(或与硫化物混合)强烈加热, 可以得到相当产率的 SiS_2 。用作磷光体的 SiS_2 可用普通二硫化硅(如由 $\text{Si} + \text{干燥 H}_2\text{S}$ 在 1300℃ 加热或由砂粉 + As_2S_3 在 1100℃ 加热制备)加少量还原剂(如糖或非)加热至 1200℃ 来制得。

1250℃ 时纯 SiS_2 可在氮气流中升华并形成细长柔软的白色石棉状针形物。这是 SiS_2 的正交型晶体。该晶体内部与 SiO_2 的三维网架构造完全不同, 它可以看成是由 SiS_4 正四面体通过 S 原子联结起来的无限长链

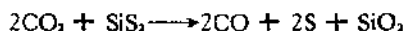


这种特征链状结构充分阐释了 SiS_2 晶体的柔软性质以及它的异乎寻常的解离性(受压后沿纵长方向裂开成纤维)。表 10.41 列出这种晶体的晶格参数与部分物理性质。

表 10.41 SiS₂ 的物理性质

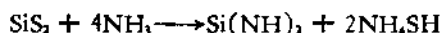
熔点, K	1363	轴比 $a:b:c$	1.015:1:1.727
升华温度, K	1523	Si—Si 键距, pm	276
密度(293K)	2.02	Si—S 键距, pm	214
空间群	D_{2h}^{19}	S—Si—S 键角	109°
晶系	正交	磷光谱带, nm	
晶格常数, pm	$a_s = 560$		615—575
	$b_s = 553$		568—540
	$c_s = 975$		536—507

SiS₂ 遇水后立即水解, 析出 SiO₂ 沉淀并放出 H₂S。由此看来, 这种物质不可能在自然界存在, 也不知它有何合适溶剂。Si—S 离子键键能为 808 kJ/mol (由电负性差计算)^[25], 此值颇低于 Si—C 键的相应数值 (1013 kJ/mol), 故 Si—S 键较易水解和氧化。SiS₂ 甚至可还原 CO₂ 和 CO, 如

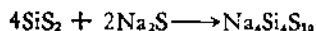


但 SiS₂ 自身不被氢所还原。

SiS₂ 与液氨接触, 即发生完全的氨解



在 800℃ 高温下, SiS₂ 与 Na₂S 在石英管内长时间加热 (48 小时), 发生下列反应^[26]



(与 SiO₂ 对 Na₂O 的反应相似。) 镁、铝以及铁的硫化物与 SiS₂ 也发生类似反应, 可分别得到相应的硫代硅酸盐。

乙醇与 SiS₂ 反应, 可使 SiS₂ 转变为硅酸乙酯及硫化氢。但 20℃ 时在苯溶液中 SiS₂ 与丁醇的反应十分复杂, 反应后得到大分子量的聚合物 (BuO)_nSi(SH)_{4-n}[(BuO)₂SiS]₂, 式中 $n = 2, 3$ ^[27]。

通过适当反应, 还可得到硅的硫卤三元化合物。例如, 用 SiCl₄ 蒸气和 H₂S 同时通过赤热的玻璃管, 反应中生成 SiS₂Cl₂。SiS₂Cl₂

在 74°C 熔化并可在 92°C 及 22.5mm 压力下进行蒸馏。相应溴化物 SiSBr_2 ，熔点 93°C ，其水解反应尤其剧烈。

基于 SiS_2 及一切含 Si-S 键的化合物（包括有机硅硫化合物）的易水解易氧化特性，排除了它们在通常条件下有任何实际应用的可能性。

4.4.2 硅的硒化物与碲化物

1. 一硒化硅 (SiSe) 与一碲化硅 (SiTe)，在 $100-1000^{\circ}\text{C}$ 间， SiSe 的存在曾由其紫外吸收带首先得到证实。用 SiO_2 和 MgSe 在真空条件下加热至 1100°C ，可以得到 SiSe 的固态升华物。 SiSe 在潮湿空气中立即水解。一碲化硅的制法大致与一硒化硅的相同：真空中以 SiO_2 与 MgTe 在 1100°C 加热 3 小时，由此生成的 SiTe 在该条件下缓慢升华。一碲化硅晶体属立方晶系，它在潮湿空气中也立即水解。它的带状光谱曾被详细研究过^[28]。

SiSe 和 SiTe 均无工业用途。

2. 二硒化硅 (SiSe_2) 与二碲化硅 (SiTe_2)。用硅与硒直接共熔，只能得到一种状似金属但组成不定的块状物。然而，用干燥 H_2Se 流过赤热的硅单质颗粒表面可以制得 SiSe_2 。此外，用硅和硒混合并在石英管内于 900°C 长时间 (7 天) 加热^[29]或以 SiO_2 与 B_2Se_3 加热反应 (得到 B_2O_3 和 SiSe_2) 均可制取 SiSe_2 。 SiSe_2 是一种质地坚硬而有光泽的固态物，其外观更象硒化碲而不象二硫化硅。二硒化硅遇水缓慢水解，析出 SiO_2 并放出 H_2Se ^[29]。当 SiSe_2 暴露在空气中时，其表面的微量水解足以产生一种恶臭。它在赤热状态与 O_2 发生反应时，生成 SiO_2 、 SeO_2 与少量 Se 。当四氯化硅蒸气与硒化氢一起通过红热的瓷管，两者反应之后并不生成与 SiSCl_2 相似的 SiSeCl_2 ，而是得到红色的碲沉积物，绝大部分 SiCl_4 未起反应。

将镁粉，碲粉与充分过量的硅粉混合，在真空条件下于 1100°C 加热 3 小时，可得相当量的 SiTe 升华物，但无 SiTe_2 生成。

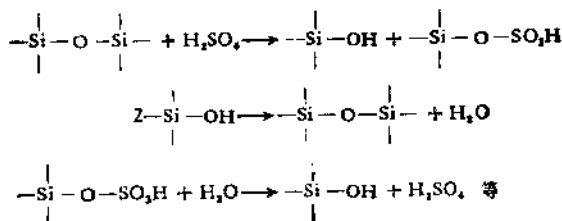
碲与硅还能形成某种含碲 5—15% 的“合金”。这种合金是由

两种单质直接共熔而制得。硅-碲混合物的表面用一层 CaCO_3 覆盖。加热过程中由 CaCO_3 分解产生的 CO_2 对熔融物提供保护气氛，而 CaO 则可与任何可能出现的 SiO_2 形成硅酸盐而覆盖于熔融物表面。

此外，在高温和高压（如 1200°C ， 6000atm ）下，硫族元素单质与硅反应还可得到组成近似为 Si_xS_4 、 Si_xSe_4 和 Si_xTe_4 的稳定化合物^[18]；据信，这些化合物（其中还包括硅的混合硫族化合物 $\text{Si}_x\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ ， $x + y + z = 4$ ）将来很有可能在半导体和热探测元件方面有重要用途。

4.5 四乙酸硅及其它有关化合物

迄今为止，我们已经涉及为数众多的各类无机硅化合物。下一章即将转入有机硅化合物的讨论。在硅化学的无机部分行将结束之际，读者或许会问，硅元素能否作为一种金属，与某些含氧酸成盐？回答是否定的。横观周期表，第三周期由 Na 至 Si 的四种元素，前三种可以分别形成各自的硝酸盐： NaNO_3 ， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ；硫酸盐： Na_2SO_4 ， MgSO_4 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，但迄今未知有硅的四硝酸盐与二硫酸盐。究其原因，自然可笼统归结为硅的弱金属性或弱碱性。然而，在聚二甲基硅氧烷聚合过程中所出现的带 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ 键团的中间产物，可以被看成是有机硅的一种酸式硫酸盐。上述聚合过程用 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 作为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的分解试剂，由此生成的带 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ 键团的化合物又为反应产生的水所分解



过程中 H_2SO_4 的作用如同一种催化剂,它不断消耗,又不断再生,故含酸式硫酸基的化合物即使生成也是短寿命的。

然而,硅与某些羧酸(如甲酸,乙酸等)确实可以生成形式为 $\text{Si}(\text{HCOO})_4$ 及 $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 的化合物。在这类化合物中,对四乙酸硅的研究较为充分。

将四氯化硅加入过量乙酸酐,并不断抽去反应过程生成的乙酰氯,最后可得到四乙酸硅晶体



制备四乙酸硅的其它方法还有:在苯溶液中以乙酸钠与四氯化硅反应;以乙酸乙酯(以及相应的丙酯或丁酯)与四氯化硅反应等。用乙酸直接作用于四氯化硅也可得到四乙酸硅,但反应的产率很低,因过程中有水生成,导致产物部分分解。四乙酸硅粗制品的纯化可采取在乙酸酐介质中重结晶的方法。四乙酸硅有很强的吸水性,它水解时析出 SiO_2 和乙酸。当被加热到 170°C 时,四乙酸硅热分解为乙酸酐及一种含硅的残留物。

四甲酸硅可通过四氯化硅与过量甲酸的反应来制备。四甲酸硅是一种非挥发性粉末状物质;它仅微溶于苯和甲苯。

除此之外,若用硅酸乙酯与乙酸酐发生反应,还可制成硅的乙酰氧-乙氧混合基化合物。这类化合物以及四乙酸硅的物理性质列于表 10.42。

表 10.42 四乙酸硅及有关化合物的部分物理性质

	熔点, K	沸点, K	密度 (20°C), g/cm^3	折射系数 (20°C)
$\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	383	421(5.5mmHg)		
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OOCCH}_3)_3$		354(19mmHg)	1.020	1.3910
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OOCCH}_3)_2$			1.076	1.3960
$\text{Si}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_4$	427			

4.6 硅(IV)的配合物

总的说来,以 Si(IV) 为中心离子所形成的配合物种类和数目都很有限。不少主族元素的氯化物在与一氯丁烷-三氯化磷混合物反应时,可以有效地得到系列低电荷氯基阴离子^[30],但四氯化硅在该体系的反应却不能得到 SiCl_5^- 阴离子。已知性能比较稳定而且可以分离出来供研究用的 Si(IV) 配合物有以下几类:

氟硅酸和氟硅酸盐;

含硅杂多酸及其盐类;

各种卤代硅烷与胺的加合物;

乙酰丙酮-硅螯合物。

其中氟硅酸和氟硅酸盐当然是最大的一类。

4.6.1 氟硅酸与氟硅酸盐

工业上氟硅酸通常来自磷肥生产的副产物。当硫酸作用于磷石或含氟磷灰石,即产生氟化氢;氟化氢再作用于含硅的矿物,便得到四氯化硅。因此,当磷肥生产过程中所排出的气体经水吸收之后,即形成氟硅酸水溶液(20% H_2SiF_6)。氟硅酸盐一般通过氟硅酸的中和或复分解反应来制备。氟硅酸与氟硅酸的可溶盐均是剧毒物质;它们常被用作杀虫剂或灭菌剂。

氟硅酸只能以水溶液状态存在。浓缩之后,它以 HF 和 SiF_4 的形式释放出来,故在浓氟硅酸水溶液的液面上常可测出一定分压的 HF 和 SiF_4 。例如,75℃时,30.4% 氟硅酸溶液液面上的 SiF_4 分压为 4.8 mmHg, HF 分压为 2.2 mmHg 以及水蒸气分压 207 mmHg。氟硅酸水溶液能腐蚀绝大多数金属,尤其是铝,故盛放氟硅酸溶液的容器最宜用聚乙烯或硬质橡胶制品。

若用 NaOH 溶液滴定氟硅酸,可以看到,当每 mol H_2SiF_6 中加入 2mol NaOH 时,溶液的 pH 值发生突变,滴定产物相当于 Na_2SiF_6 ;如果继续加入 NaOH ,又可看到,当 NaOH 的加入总量

为 6mol 时, 溶液的 pH 值再次急剧上升, 相应于滴定产物为 $\text{Si}(\text{OH})_4 + 6\text{NaF}$ 。0.03mol/L H_2SiF_6 溶液的 pH 值为 1.6。

不同氟硅酸盐的溶解度有很大差别, 其中以 BaSiF_6 为最难溶, 而 FeSiF_6 为最易溶(参见表 10.43)。就氟硅酸的碱金属盐而论, 溶解度从 Li_2SiF_6 到 Na_2SiF_6 , 顺序降低; K_2SiF_6 达到溶解度最低值; 到 Cs_2SiF_6 , 溶度又复上升为很大数值。氟硅酸碱金属盐在溶解度上的这种变化曾被利用于碱金属的系统分析。

表 10.43 氟硅酸盐的部分性质

	Na_2SiF_6	K_2SiF_6	Rb_2SiF_6	Cs_2SiF_6	FeSiF_6	BaSiF_6	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
晶系	六方	立方	立方	立方	三方	正交	六方
折射率	1.312 1.309				1.364 1.385		1.370
比重	2.679	2.665	3.332	3.372	1.961	4.29	2.01
熔点, K	分解	分解	分解	分解	分解	分解	升华
水中溶解度, g/dm ³							
290K	6.52	1.20	1.60	500	1252	0.26	186
373K	24.6	9.54	13.5	略低	—	0.91	5.55

氮与胍同样与氟硅酸成盐。氟硅酸铵的部分性质已列于表 10.43。此外, 氟硅酸还可与大量有机含氮碱生成各种白色或灰色的晶态盐, 其中胍、联苯胺、吡啶、苯胺与甲苯胺的氟硅酸盐曾受到特别注意, 因为这些盐可用作杀虫剂。

4.6.2 硅钨酸和其它含硅杂多酸及其盐类

硅是已知可作为杂多酸集合体中心原子的 36 种元素之一^[31]; 早在 1847 年, 硅钨酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 盐的存在已为人所知。Werner 察觉这种酸以及它们的离子都具有配位结构。其后, Rosenheim 与 Miolati 将 Werner 的思想推广并引进大量同类化合物。据 Rosenheim 的分类方法 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是原型为 H_4XO_6 酸的 12 多酸, 其著名钾盐的化学式应为 $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。而后, Pauling 建议这种酸的结构应是: 一个中心正四面

体 SiO_4^{4-} 离子,周围是 12 个 WO_6 八面体,而每一八面体有三个氧原子与相邻三个八面体共享。Keggin 也建议如下结构:一个中心正四面体,周围是 WO_6 八面体,但 SiO_4 正四面体的每个角原子与三个八面体共享,而每一八面体又与两个相邻八面体各共享一个氧原子。于是四个 W_3O_{12} 基团通过共享角原子而连结起来,形成阴离子 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]$ 。这一组成形式与偏钨酸 $\text{H}_9[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 非常接近。Keggin 的观点已为许多多酸盐的 X 射线研究所证实,而且他提出的结构与偏磷酸盐及聚偏磷酸盐之间的关系也已为 Enneléus 和 Anderson 所说明。前面提到的用作硅元素比色分析基础的蓝色硅钨酸也正是这类多酸之一。

4.6.3 卤代硅烷与胺的加合物

四卤化硅与氨或胺的反应常常导致硅-卤键的氨解而形成含 $\text{Si}-\text{N}$ 的共价键化合物(本章 4.3 节),但在适宜条件下(如低温及合适溶剂等),特别是当硅-卤键有足够强度(如 $\text{Si}-\text{F}$ 键),四卤化硅可与氨或胺形成具有简单配比的加合物。 SiF_4 与胺的加合物已有较详细的研究^[32-35],已经证明 SiF_4 与伯胺的反应形成正八面体的 1:2 加合物。

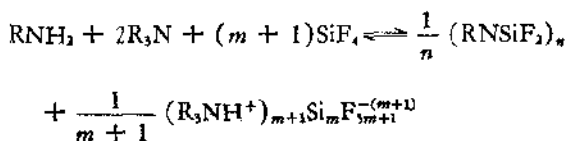
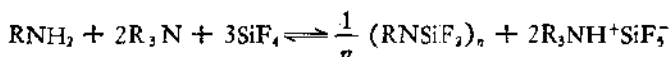
例如,在室温(25℃)时, SiF_4 在苯溶液中与胺反应,可以得到表 10.44 所列配比的加合物^[32]。除少数多功能基胺类外,多数胺类均能与 SiF_4 形成加合物。加合反应后的混合物往往是难于过滤的粘稠液体。当加合物从苯中分出以后,其性能就更加稳定。例如,苯胺的加合物若在苯溶液中迴流很容易分解,而该物质纯态时可在 80—100℃ 升华,升华过程中仅有少量 SiF_4 损失,且无任何氨解产物生成。 SiF_4 -胺加合物仅在十分强烈的实验条件下发生氨解,例如将加合物与金属、金属氢化物或有机金属化合物在 300℃ 反应,或使加合物与氨基金属化合物反应等。当有某种叔胺化合物存在时,加合物的氨解缩合也很容易进行,因而生成氟代硅氨烷化合物。例如,用四氟化硅的伯胺加合物或伯胺在过量 SiF_4 存在下与某种叔胺反应,反应按下列方式之一进行

表 10.44 四氟化硅与胺的反应
(25°C, 苯溶液)

胺 类	摩尔比 Si:N	熔点与挥发性	加合物分析组成
(C ₂ H ₅) ₂ NH C ₆ H ₅ NH ₂	1:2	mp: 410—413K 升华 398K, 1 atm 353—375K, 1 atm	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ SiF ₄
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂	1:1	升华, 373—388K, 1 atm	C ₆ H ₄ N ₂ SiF ₄
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (OH)(NH ₂)	1:2	m.p. 495—498K 升华, 433—443 K, 1 atm	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ SiF ₄
2,4-(NH ₂)(Cl)C ₆ H ₃ CH ₃	1:2**		C ₁₄ H ₁₆ N ₂ Cl ₂ SiF ₄
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (SH)(NH ₂)	无反应		
3,3',4,4'-四胺二苯	无反应		

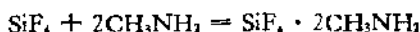
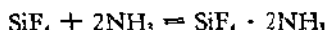
* 形成固态物, 去苯后即分解;

** 分析结果说明产物含过量胺。

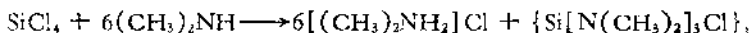


反应实际上按何种定量配比进行取决于所用叔胺性质^[33]。

如果在室温下并且不附加任何溶剂, SiF₄ 与 NH₃ 及 CH₃NH₂ 的反应同样得到 1:2 加合物^[34],



但在同样条件下较重的四卤化硅 (SiCl₄, SiBr₄ 与 SiI₄) 与甲胺反应得到配比为 1:6 的物质 (见表 10.45)。但这些物质并非加合物, 而是甲胺与卤化氢所形成的盐以及相应含 Si—N 键的缩合物。例如, 四氯化硅与氨和甲胺的反应^[34]



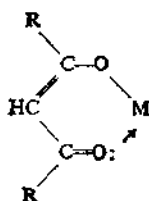
各种四卤化硅与甲胺化合物的反应结果列于表 10.45^[30]。

表 10.45 SiX_4 与 R_3N 的反应 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)

卤化硅	胺	摩尔比 Si:N	卤化硅	胺	摩尔比 Si:N
SiF_4	NH_3	1.00:2.00	SiBr_4	NH_3	1.00:5.97
SiF_4	CH_3NH_2	1.00:1.99	SiBr_4	CH_3NH_2	1.00:5.96
SiF_4	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1.00:1.97	SiBr_4	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1.00:5.80
SiCl_4	NH_3	1.00:5.86	SiI_4	NH_3	1.00:6.03
SiCl_4	CH_3NH_2	1.00:5.99	SiI_4	CH_3NH_2	1.00:5.91
SiCl_4	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1.00:5.90	SiI_4	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1.00:5.93

4.6.4 硅的螯合物

β -二酮类物质(如乙酰丙酮)能与许多金属或准金属形成环状螯合物,对硅也不例外。酸式 β -二酮的性质犹如一元酸,同时又兼有羧基授主性质。它们与金属生成下列形式的环状化合物



因为硅是四价元素,可以预期它与 β -二酮形成的配合物应含有四个上述基团,但因硅的配位数最大为6(迄今未知硅有八配位化合物),故它与 β -二酮的配合物至多只可能含有三个这样的螯合环而将其第四个电荷用于成盐。例如 $\text{Si}(\text{acac})_3\text{X}$ (此处 acac 代表乙酰丙酮)。这类反应可在氯仿溶液中进行,以乙酰丙酮作用于四

氯化硅,生成可溶于苯的氯盐 $\text{Si}(\text{acac})_3\text{Cl}$,这种盐又可转化为不溶于苯的配盐,如 $\text{Si}(\text{acac})_3 \cdot \text{FeCl}_4$, $\text{Si}(\text{acac})_3\text{AuCl}_4$, $\text{Si}(\text{acac})_3\text{ZnCl}_2$ 及 $(\text{Siacac}_3)_2\text{PtCl}_6$ 等。所有这类化合物遇水立即水解,析出 SiO_2 。对这一形式的硅六配位化合物的动力学研究表明,在几种不同温度下,不对称C原子的外消旋速度与水解速度大致相等,由此说明外消旋作用的根源是来自水解而不是由于构型的倒转。这两种过程的速度都是一级的,与其它正八面体配合物水化动力学的研究结果相符。

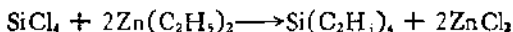
参 考 文 献

- [1] E. G. Rochow, in J. C. Bailar ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, pp. 1323—1467, Pergamon Press (1973).
- [2] A. S. Berezhnoi, "Silicon and Its Binary Systems", Consultants Bureau, N. Y. (1960).
- [3] E. G. Acheson, "A Pathfinder: Discovery, Invention and Industry", The Press Scrup Book, p. 97(1910).
- [4] H. Moissen, *Compt. rend.*, 140, 405(1905).
- [5] 文献[2], P. 76.
- [6] M. B. Bradsky and C. D. Cubicciotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3497(1951).
- [7] G. G. Deeley, *Bris. Pat.* 1, 273, 145(1972).
- [8] R. J. Lumdy, *US Pat.* 3, 591, 337(1971).
- [9] W. J. Artol, *Ger. Offen.* 2, 037, 336(1971).
- [10] J. E. Drake et. al., *J. Chem. Soc., (A)* 2587(1971).
- [11] E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1141(1971).
- [12] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA Rev.*, 31, 742(1970).
- [13] 文献[9]。
- [14] A. Kato et. al., *Yoggo Kyoiku Sci.*, 80, 114(1972).
- [15] Van den C. H. J. Brekal and P. J. Saverin, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 372 (1972).
- [16] Y. N. Goryachkin et. al., *Tr. Mosk. Khim-Tekhnol. Inst.*, 67, 76(1970).
- [17] D. G. Sestrich, *US Pat.* 3, 637, 423(1972).
- [18] E. D. Whitney and R. P. Giese, *Inorg. Chem.*, 10, 1090(1971).
- [19] J. Gaude and J. Lang, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 274C, 521(1972).
- [20] R. Marchand et. al., *C. R. Acad. Sci., Paris*, 272C, 1654(1971).
- [21] 文献[16], P. 73.
- [22] U. Wannagat et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381, 288(1971).
- [23] E. A. V. Ebsworth, "Volatile Silicon Compounds", p. 113, Macmillan, N. Y. (1963).
- [24] J. E. Drake and N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc., (A)* 3617(1971).

- [25] V. Banžard et. al., "Organosilicon Compounds", Vol. I., p. 15, *Czech. Acad. Sci.*, Prague (1965).
- [26] A. Cade et. al., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 274C, 1054(1972).
- [27] W. Wojnowski and M. Wojnowska, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 389, 302(1972).
- [28] "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8th ed., System No. 15, Part B. p. 756; G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", 2nd ed., p. 570, N. Y. (1950).
- [29] R. Hillel et. al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 394(1971).
- [30] W. M. Scantlin et. al., *Chem. Commun.*, 1246(1971).
- [31] H. J. Emeléus and J. S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", Van Nostrand, N. Y. (1954).
- [32] B. J. Aylett et. al., *J. Chem. Soc.*, (Dalton Trans) 1953(1972).
- [33] J. J. Harris, *Inorg. Chem.*, 5, 1627(1966).
- [34] A. P. Hagen and B. W. Callaway, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 487(1972).
- [35] J. J. Harris et. al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 75(1972).

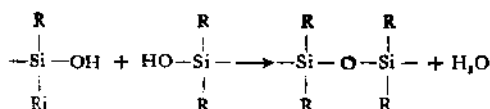
10.5 有机硅化合物

如果我们设法使某种有机基团(如烷基或芳基)直接与硅原子连接,就得到有机硅化合物。这是一大类含 $\text{Si}-\text{C}$ 键的化合物,与一般含碳有机物不同,有机硅化合物在自然界不存在,近年来虽不断有人声称他们在生物体中找到了有机硅化合物,但这类物质即使存在,数量也极有限。大量有机硅化合物来自工厂和实验室。人类开始研究和制备这类化合物已有百年以上历史,最早的工作可追溯到 1863 年 Friedel 与 Crafts 合成四乙基硅。这两位学者当年用四氯化硅作用于二乙基锌,在一密封管内于 160°C 加热数小时得到四乙基硅



他们还从二甲基锌用类似反应制成四甲基硅。稍后, Ladenburg 与 Pape 推广了他们的工作, Ladenburg 采用烷基钠和烷基汞来合成有机硅化合物。他曾制备出三乙基苯基硅 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$, 并发现该化合物的一个重要性质,即当这种化合物与碱或酸作用时,组成中的苯基比乙基更易从硅原子上脱落。Pape 的主要贡献是在这一领域引进 Wurtz 缩合反应。

对经典有机硅化学的形成与发展作出杰出贡献的是 Kipping。从 1900 至 1940 年的数十年间,他在这一领域曾连续发表过 57 篇论文,他首先引入 Grignard 反应,使有机硅化合物的合成工作获得极大推动。他多年致力于研究硅化学与碳化学之间的相似性并获得许多重要成果,他合成了第一个含不对称硅原子的化合物。这一物质如所预期的具有旋光性。他通过实验证明: Si 原子与 C 原子之间很难形成双键。他研究了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键及 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的稳定性,而且还对他在实验中发现的油状粘稠物作出判断,证明它是由以下过程所形成的聚合物



当然 Kipping 的工作远不止于上述这一些，他的贡献是多方面的。他是这一领域当之无愧的奠基人。

经过这些先驱者的努力，有机硅化学不断发展并完善自身的学科体系。加之 40 年代后期，有机硅化合物的工业价值日渐取得公认，更激起化学家们对它们的研究兴趣。截至 1965 年的统计，已知的有机硅化合物的数量已达 14000 种之多，且其年增长速度仍旧有增无减。现今，有关硅化合物的发现和研究均有年度总结，特别是有机硅化合物，基于它们重要而广泛的工业用途，已经建立起一门专门的工艺学，即硅酮工艺学，以从事于它们的性质、制备及应用的研究。有关硅酮聚合物的单体合成^[2-5]，聚合物的动力学、反应机制及结构研究^[6-8]以及它们的全课题研究（包括合成、单体化合物、性质、制备和应用）^[9-12]，均有不少有价值的专著可供查阅。

本章先按前面处理无机硅化合物的方式分别讨论各类有机硅化合物（如氢化物、卤化物等），然后再由单体合成过渡为聚合物的讨论，最后我们还要提到颇具特色的硅酮的分析化学，然而在进行这些讨论之前，我们有必要先讨论一下影响有机硅化合物物理和化学性质极为关键的 Si—C 键的性质。

5.1 Si—C 键的性质

5.1.1 Si—C 键键长

Si—C 键键长随所在化学环境之不同而有所增减，表 10.46 列出若干有代表性的 Si—C 键键长数据^[1]。可以看到，所列化合物的硅-碳原子距大致都在 183 至 189pm 之间。这些数值均低于硅与碳的共价半径之和（194pm），但考虑到碳与硅二元素的电负性差（2.50 - 1.74 = 0.76），应用 Schomaker-Stevenson 方法对共价

半径值进行校正,可使计算值降为 $188\text{pm}^{[7]}$ 。这一数值与表 10.46 所列大部分实验值相当吻合。

表 10.46 某些典型化合物的 Si—C 键键长

化合物	Si—C 键长 pm	参考值 pm	化合物	Si—C 键长 pm	参考值 pm
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	189 ± 2	193.0 ± 0.3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	189	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	187 ± 3	189 ± 3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2$	189	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	183 ± 6		CH_3SiF_3	188	
CH_3SiCl_3	187	187.6	$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$	184.8 ± 0.5	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	186.8 ± 0.2	187.30 ± 0.6	$\text{CH}_2=\text{CHSiH}_3$	185.3	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	186.7 ± 0.4	186.00 ± 0.04	$\text{N} \equiv \text{CSiH}_3$	184.8	
CH_3SiH_3	186.68 ± 0.05	185.7 ± 0.7	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n$	188 ± 4	

以 Si—C 键键长与相应 C—C 键键长进行对比,可使我们对硅、碳二元素在成键性质上的差异获得一些有益启示。由表 10.46 数据可知,当 Si—C 键上的 C 原子由饱和碳改变为不饱和碳时,键长相应缩短。例如,由 $\text{H}_3\text{Si—CH}_3$ 的 186.7pm 降为 $\text{H}_3\text{Si—C} \equiv \text{N}$ 的 184.8pm ,两者相差 1.9pm 。而相应情况下的 C—C 键键长的改变则要大得多,即由 $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ 的 154.3pm 改变为 $\text{H}_3\text{C—C} \equiv \text{N}$ 的 143.8pm ,相差 10.5pm 。这种现象若用我们前面提到的 Si 原子 ($p \rightarrow d$) 成键的设想就不难得到说明。基于 Si 原子这种业已存在的成键性,故由 $\text{H}_3\text{C—SiH}_3$ 过渡为 $\text{H}_3\text{Si—C} \equiv \text{N}$ 时, Si—C 键键长的缩短就不如在相同情形下 C—C 键的键长改变那样明显。关于 Si 原子的这种成键性我们在前面已有所论证。此外,在氟硅酸盐化合物中,以及在 SiCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_2$ 等化合物水解过程的中间产物中,这一性质也都已得到肯定^[9]。还有大量动力学研究证明芳环结构与直接连接于环的 Si 原子 d 轨道之间存在 π 键性。故我们可以假定:任何与 Si 原子靠近而又有较高电子云密度的区域(例如 CH_3 基团)都有可能与 Si 原子 $3d$ 轨道电子云充分重叠,从而产生明显的重键性质。这种效应虽不易由仪器方法直接测试,但有充分化学事例供佐证。

5.1.2 Si—C 键键能与反应性质

Si—C 键的键能视其数据来源之不同而有所出入,例如已见于报道的数据中有 $243\text{kJ/mol}^{[9]}$, $301\text{kJ/mol}^{[7]}$ 和 $318\text{kJ/mol}^{[9]}$ 等。Eaborn 根据化合物生成热给出以下数据: Si—丁基化合物, 218kJ/mol ; Si—丙基化合物, 238kJ/mol ; Si—乙基化合物, 259kJ/mol ; Si— $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基化合物, 297kJ/mol ; Si—甲基化合物, 314kJ/mol 。他还指出: 随着烷基体积增大, Si—C 键离解能下降更快: Si—甲基, 331kJ/mol ; Si—乙基, 209kJ/mol ; Si—丙基, 192kJ/mol 。

然而, 我们并不能单纯依据上述键能大小去判断某一具体有机硅化合物的热稳定性及其反应趋向。有机硅化合物的热稳定性在很大程度上还要取决于 Si—C 键两侧所连接基团的性质(它们对 Si—C 键的诱导效应以及形成重键的可能性等)。举四苯基硅烷 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}]$ 为例, 这一化合物的高度热稳定性是众所周知的。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ (bP: 428°C) 及其氯代物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ (bP: 378°C), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ (bP: 305°C) 均可在大气压下充分蒸馏而不分解。这种情况在碳氢化合物及其氯代物中极为罕见。这一实例足以说明 Si—C 键及 C—C 键性质上的明显差别, 虽然这两种键的键能相差并不大。又如四甲基硅 (TMS, bP: 27°C), 除去它有适宜的核磁共振性质外, 还由于它的化学惰性及易于分离提纯的特性, 常被选作质子核磁共振的基准物。还有前一章提到的碳化硅, 它的热稳定性超过石墨以至超过金刚石。

由上述诸例我们注意到, 当有机硅化合物分子具有高度对称性以及硅或碳上取代基的诱导效应使 Si—C 键的电荷分离度仅保持在低水平, Si—C 键均成为强键。故我们在考虑 Si—C 键的强度时, 自然要联系该键在实际分子中的极性状况。基于硅与碳的电负性差, Si—C 键自然属于极性键范畴(注意碳与氯电负性差仅 0.33 , 而 C—Cl 键在有机化学中被看作高度极性键), 故这种键本身易受亲电子试剂的影响。然而如果选择适当取代基以降低极

性,将有利于 Si—C 键的强度增加。就 Si—C 键 C 的一侧而言,这就意味着取代基须比碳具有更高的正电性。氢(电负性 2.20)的正电性高出碳 0.30 (电负性单位),故氢是此种场合下十分有用的取代基。其它较氢有更高正电性的可用取代基还有 SiH_3 基或 R_3Si 基, R_3Ge 基及 R_3Sn 基等。反之,若某些含强电负性元素的基团连接于碳,将使 Si—C 键极性更加增强,从而削弱键的强度。有机化学中的许多常见功能基如 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{X}$, $-\text{OR}$ 等实际上都属于这种取代基,故当 C 原子上连接有这些功能基时, Si—C 键将更易受反应试剂的作用而断裂。而如果这些负电性功能基出现在 β -C 原子上就更有破坏性,因为此际容易发生以 Si 原子为接受体的 β -消去反应。例如, β -氯代烷基硅烷受热后很容易使 Si—C 键断裂,生成 Si—Cl 键和烯烃。以上负电性功能基的作用可举 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\equiv\text{Si}-\text{CHCl}_2$ 以及 $\equiv\text{Si}-\text{CCl}_3$ 系列为例说明,这一系列的 Si—C 键的碱解倾向依上述顺序迅速增大。又例如氟碳硅烷或氟碳硅氧烷(尤其是氟在 α -C 或 β -C 原子上)的反应活泼性都远远超过取代以前的烷基硅烷或烷基硅氧烷。此外,属于 $\equiv\text{Si}-\text{C}=\text{C}$ 及 $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$ 体系的 Si—C 键,它们在反应性质上很象 $\equiv\text{Si}-\text{CHCl}_2$ 和 $\equiv\text{Si}-\text{CCl}_3$ 中的 Si—C 键,而比相应甲基硅烷中的 Si—C 键活泼得多,例如,在冷水中乙炔基很容易从 Si 原子上分裂出去。

从以上讨论我们也容易理解,为什么在有机硅聚合物范围内,甲基(而非乙基,丙基,丁基等)硅酮总是占有统治地位(但甲基聚合物也有自身弱点,因 C—H 键高温时易离解,也易为氧化剂所氧化)。若以具有很强共振能的苯基代替甲基,可以大大纠正甲基团的上述弱点。故苯基或苯基-甲基硅酮在空气中及在较高温度使用时,比纯甲基硅酮更为优越,虽然 $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 键团具有较强极性,易与 Lewis 酸发生反应。

再就 Si—C 键的 Si 原子一侧而言,情况与以上所讨论的刚好相反,即如果 Si 原子上带有负电性基团将有利于增大 Si—C 键的

强度。因而， $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_3$ 的热稳定性远远胜过 $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_3$ 的热稳定性。而在聚合物中，含有一 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-$ 结构单元的聚合物将具有较高的稳定性。同理，含一 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-$ 结构的聚合物，其稳定性必定较差。

5.2 有机硅卤化物

5.2.1 制备方法

有机卤代硅烷，尤其是其中的氯代物，通常是制备其它有机硅化合物的起始材料。例如，烷基或芳基氯代硅烷经过水解可以得到相应的烷基或芳基硅醇或硅氧烷；经过醇解可以得到烷氧基化合物，或经过适当还原剂还原以及其它途径可以获得所需各种烷基或芳基化合物，故有机卤代硅烷在硅酮合成工业中具有十分重要的地位。制备这类化合物的方法通常有三种，它们各有专门用途。第一种方法也是最经典的方法，是用有机金属试剂（如二乙基锌，二苯基汞，丁基锂或 Grignard 试剂）与 SiCl_4 反应，用烷基或芳基置换 SiCl_4 中的一个或多个氯。这一方法至今仍在实验室沿用。第二种方法是直接合成法，即由硅单质与芳基氯或烷基氯在催化剂存在时直接反应，从而获得 R_2SiCl_2 ， RSiCl_3 ，等型式的化合物。这种方法对于制备苯基或甲基氯代硅烷特别有用，是一种重要的工业方法。第三种方法是通过加成反应，即在适当催化剂存在下用烯烃（有时也用炔烃）与硅烷的 SiH 基进行加成。这种方法特别适合于制备乙基和高级烷基氯代硅烷以及乙烯基氯代硅烷，但不能用于制备甲基或芳基氯代硅烷。这三种方法分别扼要介绍如下。

1. 取代法。此法以四氯化硅（有时用三氯氢硅）为硅源，因这种化合物很易从硅，硅铁或二氧化硅与焦炭混合物直接氯化制得。取代反应所需有机金属试剂（烷化剂）可以从金属（ Mg ， Li ， Na ， Zn 等）直接制取，或由这些初始有机金属试剂转变为中间有机金属试剂（如由 $\text{HgCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 制成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ；由 $\text{CdCl}_2 +$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 制成 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ 等), 然后再用于烷基化反应。制备 Grignard 试剂的方法都熟悉, 此处从略。

Grignard 试剂制备简易, 应用面宽, 故它在实验室合成有机硅化合物时应用最广。但用于工业生产时, 这种实验室方法有其固有的弱点: (1) 消耗大量金属镁但又不能回收; (2) 需用大量乙醚及四氢呋喃等价格较贵的试剂, 并由此带来回收及防止生成过氧化物等一系列问题; (3) 由于不可消除的竞争反应, 所得产物总是混有杂质; (4) 由于溶剂的存在, 使产品蒸馏耗时, 操作复杂化; (5) 产品难以从大量二氯化镁的醚合物中完全分出; (6) 该反应难于应用在甲基卤代硅烷的生产上, 因 CH_3MgCl 的生成很慢, 且在乙醚中的溶解度很低; (7) 用 SiCl_4 为硅源, 不经济 (SiCl_4 含 Si 仅约 17%)。

烷基钠在所用溶剂方面优于 Grignard 试剂, 但它的反应较难控制。丁基锂及其它几种烷基锂在用作烷化剂时颇受人注意, 因它们性质活泼且可采用廉价烃类溶剂。三烷基铝在用作烷化剂时也很有潜力, 因其性质活泼且也可应用廉价溶剂或不用溶剂, 此外它的制备原料可用烯烃和氢, 无需消耗价格较贵的烷基卤化物。

2. 直接合成法。用烷基或芳基卤代物 (其中最常用的是甲基氯) 与加热的硅粉直接反应可合成所需有机硅卤化物, 这是工业生产上应用最广的方法。合成反应在有催化剂存在时顺利进行。该反应的催化剂研究已有详细报道^[3,5,9,10], 其中工业上应用最广的是铜粉, 工业上最常用的反应方式是将甲基氯热蒸汽流从硅粉流动床的底部输入, 流出气体经过旋风分离和过滤, 以除去夹带的硅粉尘, 然后将产品冷凝收集。铜粉的用量约为硅重量的 10%, 也可加入其它反应“促进剂”。反应温度一般控制在 300—350℃; 温度超过 350℃ 后, 不能生成四甲基硅, 主要产品 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 的产率也显著降低。由于反应放热 (反应热: 293 kJ/mol), 故过程中必须采用适当冷却措施以控制体系温度。体系压力通常保持为 4—6 atm。氧对合成反应有害, 氢基本上无影响。自由基吸收体 (如 NO) 的存在使反应速度减慢, 量大时甚至完全抑制反应进行。若

在 CH_3Cl 进料中掺入无水 HCl ，将增加产品中 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 的含量，但 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 的产率也大幅度下降。假定所有操作保持在最佳条件下进行，并使用纯 CH_3Cl 为原料，可得表 10.47 所示的各种产品及其百分分布^[3]。

表 10.47 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Si}(\text{Cu})$ 的反应产物 (300—360℃)

产 物	沸点, °C	产率, % (约值)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26.5	1
HSiCl_3	31.5	2
$(\text{CH}_3)_3\text{SiHCl}$	36	1
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	41	3
CH_3SiCl_3	65	12
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70	70
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	56	5
SiCl_4	57	2
$(\text{Me}_x\text{SiCl}_{3-x})_2$	150—160	4

以上合成反应的副产物大致可分为以下几类：(1) 烃类，如 2-甲基戊烷与 3-甲基戊烷，这类副产物可能来自 CH_3Cl 原料中原有的烃类杂质；(2) CH_3CHCl_2 与其它氯代烷，这类副产物可能是甲基团与杂质元素氯化物反应后的产物；(3) $(\text{CH}_3)_x\text{Si}_2\text{Cl}_{6-x}$ 形式的乙硅烷衍生物，其中仍保留硅晶体的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键(与无水 HCl 作用后即分裂为甲硅烷衍生物，以及形式为 $\text{Me}_x(\text{SiCH}_2\text{Si})\text{Cl}_{6-x}$ ， $\text{Me}_x(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si})\text{Cl}_{6-x}$ 与 $\text{Me}_x(\text{SiCH}_2\text{SiCH}_2\text{Si})\text{Cl}_{6-x}$ 的硅甲撑，硅乙撑化合物。这些副产物可能由二氯甲烷及 1, 2-二氯乙烷与硅反应所产生。以上这些副产物中，幸而烃类含量很低；如果 CH_3Cl 原料是由 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ 反应所制备，烃类副产物即可消除，副产物中的高沸点部分(乙硅烷、聚硅烷及硅甲撑等)能为我们提供某些稀罕少见的有机硅化合物，这些化合物用其它方法还很难制备。

用乙基氯与 $x\% \text{Si}-(100-x)\% \text{Cu}$ 混合物在 360℃ 至 370℃ 反应以产生乙基氯代硅烷，其结果列于表 10.48，由表可见，当铜

粉的重量百分数增加时(直至 50% Cu), 产物中 $(C_6H_5)_2SiHCl_2$ 及 $C_6H_5SiCl_3$ 的产率提高, 但 $(C_6H_5)_3SiCl_2$ 产率下降。然而, 用高比例的铜却对苯基氯代硅烷的合成有利; Zn 的加入也有助于苯基氯代硅烷合成反应。例如, 用 C_6H_5Cl 与 50% Si + 34% Cu + 16% Zn 的混合物在 400℃ 至 450℃ 反应, C_6H_5Cl 蒸气一次通过, 就可使它的 40% 转变为 80% $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 加 20% $C_6H_5SiCl_3$ 的混合产物。用银作催化剂可增加苯基氯代硅烷的合成产率。此外, 在 580—600℃, 银还可促成 $\alpha-C_{10}H_7Cl$ 和 Si 的直接合成反应, 而铜在相应场合则无能为力。

表 10.48 $C_6H_5Cl + Si(Cu)$ 的反应产物 (360—370℃)

	$C_6H_5SiHCl_2$	$C_6H_5SiCl_3$	$(C_6H_5)_2SiHCl$	$(C_6H_5)_3SiCl_2$	残留物
沸点, °C	75.4	97.9	99.7	129	
产率, %					
50% Cu	38	25	4	23	10
30% Cu	38	23	5	24	10
15% Cu	30	17	5	38	10
5% Cu	20	20	8	51	1

甲基、乙基及苯基溴代硅烷的直接合成反应, 在设备与条件方面均与相应氯代硅烷的相仿。例如, C_6H_5Br 与 80% Si + 20% Cu 在 410—420℃ 反应, 可使 50% 溴苯转变为 $(C_6H_5)_2SiBr_2$ (28%), $C_6H_5SiBr_3$ (45%), $(C_6H_5)_3SiBr$ (3%), $SiBr_4$ (18%) 及其它有机硅化合物(6%)^[21]。有机碘代硅烷有时也可用同样方式直接合成。

直接合成反应还可用于乙烯基及其它烯基氯代硅烷的制备, 反应条件与合成苯基氯代硅烷的接近而与合成烷基氯代硅烷的稍有不同。二氯烯烃(如 1, 4-二氯-2-丁烯)的反应已有详细研究; 这类反应常常涉及二氯烯烃在与硅反应前的异构化^[2]。碳骨架上还带其它功能基的氯代烷及氯代烯与硅的直接合成反应也已有相当充分的研究, 其目的在于一步合成较为复杂的有机硅化合物, 但成功的例证极少。例如, 用 CF_3Cl 及 C_2F_5Cl 与硅在 500℃ 以上反应可以得到 SiF_3Cl 等化合物, 但无高氟烷基-氯代硅烷生成。

有机氟代硅烷需从相应氯代硅烷来制备,后者在 20—30℃ 与 $\text{SbF}_3 + \text{SbCl}_3$, 或在 30℃ 与 ZnF_2 反应可得所需烷基或芳基氟代硅烷。它们也可从相应有机硅氧烷与无水 HF 或 $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 作用来制取。除此之外,它们也可通过取代反应,由 SiF_4 与 Grignard 试剂反应制备。

3. 加成反应。烯烃(或炔烃)与 Si-H 键的加成反应具有重要实际意义。这一反应可使大量有机物引进有机硅烷基,从而获得多种有机硅化合物。加成反应有很多催化剂可供选择,故适用范围极宽,关于这一反应的催化剂可见于有关总结性文献^[2-7]。可用的催化剂大致可分为以下六类:过氧化物;紫外辐射;涂铂木炭;氯铂酸;胺类及 VIII 族元素配合物。关于这些催化剂我们已在介绍 SiHCl_3 的反应时有所说明(2.3.2 分节),此处从略。

加成反应的优点是:(1)由于反应通常在较低温度进行,故可应用于多种烯烃与炔烃的加成,过程中无需考虑这些原料化合物的分解或异构化;(2)基于同样理由,反应化合物中原有的功能基,反应后仍可在所得产物中保留;(3)不同催化剂适用于不同场合,故加成反应的应用范围广;(4)加成反应只需应用有机化学的常规技术和一般玻璃器皿。加成反应的缺点是:(1)反应需采用硅烷为原料,而一般含 Si-H 键的化合物少而昂贵,故与前述两种主要合成反应相比,显得较不经济;(2)不能合成最稳定而又最有价值的甲基或苯基氯代硅烷。

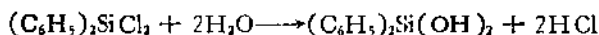
5.2.2 烷基及芳基氯代硅烷的性质和反应

已经提到以上三种合成方法所得最终产物都是含各种化学成分的复杂混合物,故其中每一产品的分离和提纯都可能遇到一定困难。例如在甲基氯代硅烷的生产中,一甲基,二甲基,以及三甲基氯代硅烷的沸点相近(依次为 66.1, 70.2 与 57.6℃),而且 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 与 SiCl_4 还形成共沸物。这一情况为产品的蒸馏分离带来麻烦。又例如,苯基氯代硅烷在蒸馏过程中,即使有少量 AlCl_3 存在(如在直接合成反应中可由于硅原料所含铝杂质而引

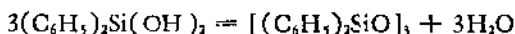
进),也会带来严重不良后果: AlCl_3 的催化作用促使苯基解离而使最后产品变成 C_6H_5 和 SiCl_4 , 这一严重情况可由于蒸馏前加入适量 NaCl 而有所缓和。

表 10.49 与 10.50 分别列出甲基氯代硅烷与其它烷基氯代硅烷的部分性质, 表 10.51 列出若干苯基与混合苯基-烷基氯代硅烷的性质, 注意各表所列化合物仅是大量有机氯代硅烷类化合物的少数代表, 更详细的表格可参见 Gmelin 手册^[24], 尤其是 Bažant^[2] 表册的有关章节。

有机氯代硅烷的重要反应之一是它们水解后得到相应的硅醇。例如



上述水解过程只需有充分过量的水存在便可在室温顺利进行; 水解产物二苯基硅二醇是一种白色晶态物质, 其晶格结构业已确定(三斜晶系, $a:b:c = 0.5657:1:1.700$; $\alpha = 90^\circ 2'$, $\beta = 111^\circ 20'$, $\gamma = 87^\circ 27'$), 但其熔点未定, 因温度一旦超过 100°C , 二醇分子间即发生缩合反应, 生成聚二苯基硅氧烷。这些聚硅氧烷或是环型的三聚体与四聚体, 或是线型聚合体, 如



缩合产物中, 环型与线型硅氧烷各占何比例虽可测定, 但无关紧要。关键是这类二醇一般不会形成分子内缩合物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{O}$ 。这种“酮”状分子不仅自然界不存在, 实验室也很难制备。虽然“硅酮”一词早已在有机硅化学领域广泛使用, 但是硅与氧难于形成稳定的“羰”式双键, 而且硅一般也难与其它任何元素形成稳定双键。过去曾有大量工作从事于制备含这类双键的物种, 但无一成功。近年来的工作虽曾提到 Si 与 C^[15-18] 以及硅与氧^[19] 之间形成 $p\pi-p\pi$ 键, 但涉及的化合物充其量也是不稳定的。Barton^[20] 等由某种 -196°C 凝聚化合物的红外光谱, 推论该化合物是 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ 。Walsh^[21] 与 Davidson 等依据对某些动力学及热力学数据的分析, 分别计算了 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ 的 π 键键能, 尤其是, 一份用量子化学从头计算法对假设的分子 Si_2H_2 的计算工作表明, 两个

表 10.49 甲基氯代硅烷的性质

	CH_3SiCl_3	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
熔点, °C	-77.5	-75.5	-57.7	-134.1	-92.5
沸点, °C (760mmHg)	66.1	70.2	57.3	7.5	40.7
汽化热, kJ/mol	30.28	31.50	30.20	25.90	28.51
蒸发焓, J/mol · °C	89.1	91.6	91.2		90.8
蒸气压公式 lgP	$-\frac{1457}{T} + \frac{7410}{T}$	$-\frac{1645}{T} + \frac{7.6738}{T}$	$-\frac{1578}{T} + \frac{7.6559}{T}$	$-\frac{1354.6}{T} + \frac{7.7263}{T}$	$-\frac{1489.4}{T} + \frac{7.6304}{T}$
Si—Cl 键距, pm	200 2	199 3	209 3		
Si—C 键距, pm	187.6	183 6	189 3		
蒸气相聚集态			二聚		
密度(液, 25°C)		1.06	0.846	0.835 (-80°C)	1.105
折射率, n_D^{20}			1.3884		
IR 吸收带, Si—C , cm^{-1}	458	473	487		
	577	553			
	764	688	640		
IR 吸收带, C—H , cm^{-1}	2923	2918			
	2990	2984	2977		

表 10.50 高级烷基氯代硅烷的性质

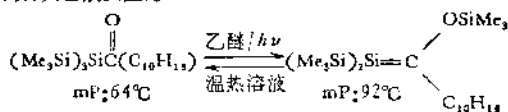
	熔点, °C	沸点, °C	汽化热, kJ/mol	密度 (20°C)	蒸气压公式 $\lg p$	折射率 n_D^{20}	偶极矩	Si—C 键距 pm	Si—Cl 键距 pm	表面张力 10^{-3} N/cm (25°C)	粘度 $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	-106	97.9	32.21	1.238	$\frac{-1684.3}{T} + 7.420$	1.4257	2.07	188	200		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$		127		1.051		1.431	2.39				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$		146	85.3	0.898		1.4304	2.04				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	-107	74.9	81.6	1.093	$\frac{-1648.2}{T} + 7.6271$	1.4148				21.70	0.527
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$	-143	99.7		0.890	$\frac{-1689.5}{T} + 7.4195$	1.4133 (25°C)				22.30	0.490
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$	-87.7	119.4									
$(n\text{-Pr})_3\text{SiCl}_2$		175		1.03							
$(i\text{-Pr})_3\text{SiCl}_2$		68 (11mm)		1.06							
$(i\text{-Pr})_2\text{SiCl}_2$		202		0.902		1.4515					
$(n\text{-Bu})_3\text{SiCl}_2$		63 (4.5mm)		0.9915		1.4448					
$(i\text{-Bu})_3\text{SiCl}_2$		93 (16mm)		1.00							
$(i\text{-Bu})_2\text{SiCl}_2$	-15	190		1.01		1.4561					
$(n\text{-Bu})\text{SiHCl}_2$		129		1.0466		1.4274					

表 10.51 芳基氯代硅烷的性质

	熔点, °C	沸点, °C	气化热	密度 (20°C)	折射率 n_D^{20}	偶极矩	Si—C 键距, pm
$C_6H_5SiCl_3$		201.5		1.325	1.524	2.41	200
$(C_6H_5)_2SiCl_2$		305				2.56	
$(C_6H_5)_3SiCl$	89	378				2.14	
$C_6H_5SiHCl_2$		184					
$(C_6H_5)_2SiHCl$		143 (10mmHg)		1.118	1.581		
$(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$		82.5 (13mmHg)		1.186			
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiCl$		195		1.032	1.508		
$(CH_3)(C_6H_{11})_2SiCl$		295		1.110	1.574		
$EtPhSiCl_2$		230					
$n\text{-}PrPhSiCl_2$		140 (44mmHg)		1.08			
$t\text{-}BuPhSiCl_2$		133 (27mmHg)		1.106	1.515		

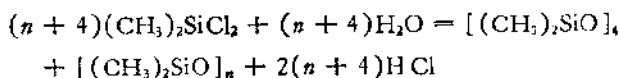
Si 原子之间存在极弱的参键^[22]。不少硅化学学者悉心致力于硅不饱和化合物的合成研究,但直至最近才取得明显成功。1976年,两个研究小组彼此独立地从低温(8K)的氨基体中分离出1,1,2-三甲基硅代乙烯($Me_3Si=CHMe$,此物质在45K以上即缩合为其二聚体而失去Si=C双键),并确定其性质^[26]。尤其难能可贵的是A. G. Brook^[26]和他的小组终于在1981年制备出在室温下稳定的硅代乙烯化合物 $(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)(C_{10}H_{15})^*$ 。以上我们引证的大量研究工作表明,硅与碳、氧、氮等元素之间通常很

这是一种浅黄色针状物质, mP: 92°C, 固态时在隔绝空气与没有其它化学试剂介入的情况下可在室温下稳定存在,但在溶液中缓慢转化(数日时间)为其同分异构物,其合成反应为



难形成重键,而那些成功的经验迄今为止还只是极少数特殊例证,而最为普遍的情况是,硅原子与其它元素原子成键时所表现出的性质,和它在 SiO_2 中所表现的一样,即硅与氧形成极性单键,而每一氧原子通常总是与两个不同硅原子成键。因而有机硅氧烷总是聚合的,不论它们由缩合形成,或是由氧化或其它过程形成,结论同样正确。

甲基氯代硅烷水解时得到的硅醇都是不稳定物(特殊情况例外),因为甲基氯代硅醇立即缩合为相应硅氧烷。缩合过程与水解过程同样快速。因此,甲基氯代硅烷的水解只能得到硅氧烷



以上反应式如此表达是试图说明,水解过程同时产生环型与线型两类聚硅氧烷(但无任何游离硅二醇生成)。所得硅氧烷大部分是液态的四聚物(bP:176.4℃)与少量的晶态三聚物(mP:65℃)。另有一半左右的水解产物是带有 OH 端基的各种线型二甲硅氧烷的油状混合物。环型产物可通过碱或酸催化下的开环过程转变为线型硅氧烷。而线型产物也可通过适当过程转变为环型;具体过程是将线型物在少量 NaOH 存在下猛烈加热,使可挥发的环型四聚物不断蒸出。这些实验事实说明甲基硅氧烷存在链-环平衡过程,而影响这一过程的因素是温度与酸度,这样我们自然就会明白,由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 水解所得环型与线型产物相对含量之多少完全取决于水解条件,尤其与所用水的过量程度有关。

其它有机氯代硅烷的水解可生成各种硅醇和硅氧烷,完全取决于水解条件及这些氯代硅烷的自身性质。一般说来,有机基团愈大,相应硅醇也愈稳定。其次,对一定烷基或芳基而言,中心硅原子所连接的基团愈多,硅醇也愈稳定。因此, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 与 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 可在特殊条件下被分离出来,而 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ 则不能, *t*-丁基硅醇难于缩合(实际上其氯代硅烷也不易水解), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 在 25℃ 可经久存放,而 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 甚至可在 180℃ 与 1mmHg 压力下蒸馏而不缩合。总之,各种有机氯代硅烷水解

的产物差别极大,随有机基团的种类与数目以及水解条件的不同而有大幅度变化。

有机氯代硅烷也易与醇反应,其方式酷似 SiCl_4 的醇解,反应得到的烷基或芳基烷氧基硅烷是进一步合成很有用的中间体,因这类烷氧基硅烷可以高度纯化与经久存放,而且还易于通过各种反应形成不同产物。

有机氯代硅烷还可通过与无水氨的作用生成胺基硅烷 $[\text{R}_n\text{Si}(\text{NH}_2)_{4-n}]$ 或它们的缩合产物有机硅氨烷 $[(\text{R}_2\text{Si}-\text{NH}-)_x]$ 。氨解与水解的不同点在于前者产生更多的环型氨解物,线型物产率很低。例如, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 在 -35°C 与氨反应只生成环型有机硅氨烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ 与 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$ 。这一结果与我们熟知的硅氨烷趋向于成环的性质一致。

有机氯代硅烷在 AlCl_3 或类似 Lewis 酸作为催化剂的情况下,可在一定程度上发生分子间重排反应。例如在 AlCl_3 作用下 ($250-450^\circ\text{C}$, 加压), 反应平衡时, 从纯 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 可以得到 6.9% $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, 80.8% $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 12.3% $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。Si—H 键的存在看来对上述过程有利。例如当 AlCl_3 与 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 存在时, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 与 CH_3SiCl_3 在 150°C 进行重排可得到 79% 产率的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。这类重排反应有时有害(如在苯基氯代硅烷蒸馏过程中), 但也能加以利用(如使高沸点甲基氯代硅烷聚合物转变为 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 等)。

5.2.3 其它有机卤代硅烷

1. 烷基与芳基氟代硅烷. 有机氟代硅烷由于难以纯化和保存, 所以不是理想的合成中间体, 它们的水解也由于 HF 对硅-氧体系的特殊反应而变得非常复杂。但这种复杂性可在其逆方向上加以利用: 无水 HF 作用于任何硅酮聚合物, 可使后者的硅氧基转变为相应氟代硅烷, 从而将聚合物分解为它的组成结构单元。因过程中有机基团并未从硅原子上消除, 故分解后所得有机氟代硅烷只需经过分离, 鉴定与含量测定, 便可定量确定原聚合物的结构与

表 10.52 有机氟代硅烷的性质

	熔点 °C	沸点 °C	气化热 kJ/mol	蒸发焓 kJ/(mol·k)	Si—C 键距 pm	密度 (20°C)	折射率 n_D^{20}	偶极矩
CH_3SiF_3	-72.8	-30.2	23.72	97.5	188			
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	-87.5	2.7	25.77	93.3				
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	-74.3	16.4	26.90	92.9				
CH_3SiHF_2	-110	-35.6	22.21	93.3				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$	-113	-4.2	25.60	95.9				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	-78.8	60.9	31.89			0.9348		2.23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$		109.5				0.8361	1.391	1.72
<i>n</i> -PrSiF ₃		24.9	27.06	90.8				
<i>n</i> -BuSiF ₃	-96.9	52.4				1.006 (26.5°C)		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$	-18	101.18				1.210		2.77
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$		232				1.15		2.57
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiF}$	64	205 (10mmHg)						1.84
MePhSiF ₂		142.9				1.099		

组成。这一处理方法要求我们对有机氟代硅烷的性质有所了解，表 10.52 列出几种有代表性的有机氟代硅烷的性质。

2. 烷基与芳基溴代硅烷及碘代硅烷。如果选用溴化烷基或芳基镁合成有机溴代硅烷，最好用 SiBr_4 （而非 SiCl_4 ）为起始材料，这样做可以避免合成过程中发生的卤素交换，以减少后继分离工作的困难。有机溴代硅烷除用于实验室合成外并无实际工业用途。有机碘代硅烷通常很少用到，因为它们贮存期间容易发生光解，故它们的纯化合物很快就被碘所污染。表 10.53 列出某些有机溴代及碘代硅烷的物理性质。这两种有机卤代硅烷都易水解，生成相应有机硅氧烷。它们还可以进行前述有机氟代硅烷的其它各种反应。

表 10.53 有机溴代硅烷与有机碘代硅烷的性质

	熔 点 ℃	沸 点 ℃	密 度 (20℃)	折 射 率 n_D^{20}	偶极矩
CH_3SiBr_3	-28.4	133.5	2.253	1.515	1.86
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$	-58.5	112.3	1.727	1.470	2.45
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	-43.5	79.5	1.189	1.421	2.36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_2$	-21.0	178.3	2.023 (25℃)	1.597	2.36
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiBr}_2$	3.8	192.2	1.587 (25℃)	1.618	2.77
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$	118	210			2.26
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$	-30	118	1.363 (25℃)	1.556	2.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$		147	1.729 (25℃)		
CH_3SiI_3		229	2.946		
$(\text{CH}_3)_2\text{SiI}_2$		170	2.203		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$		107	1.470		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiI}_3$		251	2.748		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiI}_2$		221	2.009		

3. 有机硅假卤化物。已知有机硅假卤化物(包括异氰化物,异

表 10.54 有机硅烷氯化物的性质

	熔点 °C	沸点 °C	蒸气压公式 $\lg P$	密度 (20°C)	折射率 n_D^{20}	气化热 kJ/mol	蒸发热 J/(mol·K)
$(CH_3)_3SiCl$	110	117.8	750mmHg, 沸点 116°C	0.7834 (30°C)	1.389	34.7	
$(CH_3)_2SiCl_2$	49	91.3	$-1807 + 7.8446/T$	0.867			95.0
$(C_2H_5)_2SiCl_2$		165		0.889	1.429		
$n-BuSiCl_2(NCO)_2$	37	215	$-2737 + 8.4830/T$	1.141			107.1
$C_6H_5Si(NCO)_2$		252	$-3038 + 8.6663/T$	1.273	1.521		110.4
$(C_6H_5)_2Si(NCO)_2$	22.9	320	$-3421 + 8.6683/T$	1.188	1.568		110.8
$(C_6H_5)_3SiCl$	95	372	$-5311 + 8.3234/T$			67.3	104.2
$(CH_3)_3SiCl$	-32.8	143	$-2043 + 7.7899/T$	0.931	1.482	39.1	94.1
$(C_2H_5)_3SiCl$		210		0.934	1.494		
$(C_6H_5)_3Si(NCS)_2$	46	376	$-3913 + 8.9132/T$	1.188 (30°C)		79.9	115.5
$(C_6H_5)_3SiNCS$	76	396	$-3572 + 8.2182/T$			68.2	102.1

氰酸化物,异硫氰酸化物等)的总数已在 50 种以上,它们绝大多数都是由相应氯代硅烷通过与有关银盐或铅盐的反应制得,表 10.54 列出几种有机硅假卤化物的部分物理性质。有机硅假卤化物虽无实际用途,但它们组成一个颇有意义的“转换系”,在该系列中的假卤基可以彼此交换,例如—CNS 可与—NC 发生交换,—CNO 可与—CNS 交换等。所有有机硅假卤化物均易水解,而其它方面的化学性质则与氯代物或溴代物的相似。

5.2.4 其它类型的有机硅中间体

· 直至目前我们所讨论的有机硅化合物皆是甲硅烷衍生物,但须知还有其它各种类型的化合物

1. 有机乙硅烷与有机聚硅烷。含 Si—Si 键的有机硅化合物并不少见,它们可从 Si_2Cl_6 与 Si_3Cl_8 等化合物为起始物进行制备(但须注意某些金属试剂破坏 Si—Si 键)。在甲基氯代硅烷的直接合成过程中有时也可得到这类化合物的甲基衍生物。此外,硅烷基钾或锗烷基钾与氯代硅烷或氯代锗烷的反应可以产生含 Si—Si 键, Si—Ge 键及 Ge—Ge 键的化合物。这类物质的化学性质与对应无机物的很相似。

2. 有机硅氧烷。如前述,含 Si—O—Si 键的化合物通常由有机硅醇的缩合反应所产生;在直接合成反应过程中,如果硅被部分氧化或有少量空气存在,这类化合物以副产物形式出现在反应混合物中。较简单的有机硅氧烷还可通过具有中等活泼性的有机金属试剂与相应氯代硅氧烷的反应来制备。

3. 硅甲撑及硅乙撑型有机硅化合物。在直接合成甲基氯代硅烷的反应副产物中,通常还可得到少量含 Si—CH₂—Si 与 Si—CH₂—CH₂—Si 基团的物质。接更长碳链的化合物一般可从 α, ω -二溴或二氯烷烃(如 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$)来制备。制备时宜先将这些化合物转变为二锂衍生物,然后加入如 R_3SiCl 等的单功能基试剂,如果采用双功能基化合物(如 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 等),则可能较多生成环型化合物。含硅杂环(但非芳香环)的物质很容易通过这种方法

制得。

4. 硅苯撑型化合物。将二溴代苯或有关二卤代芳环物质先转变为它们的二镁衍生物,然后再与一卤代有机硅烷反应,即可得到 $R_3Si-C_6H_4-SiR_3$ 形式的化合物。若用双功能基有机硅卤化物为原始试剂,则得到形式如 $(-R_3Si-C_6H_4-)_n$ 的聚合物。硅苯撑型化合物有相当强的抗热解和抗氧化性能,但硅苯撑型或硅甲撑型物质都不具有硅酮特性。

5.3 其它有机硅化合物

从有机氯代硅烷或其它卤代硅烷出发,可以合成多种类型有机硅化合物以及含各种结构的聚合物。本节集中介绍这些物质的纯化合物,聚合物部分留待下节讨论。

5.3.1 有机硅酸酯

$Si-Cl$ 键(或别的硅-卤键或硅-假卤键)在醇或酚的作用下发生醇解反应,可以得到相应有机烷氧基或芳氧基硅烷(即有机硅酸酯)。进行以上过程时,可供利用的醇或酚不下数十余种,它们可用于置换每种有机卤代硅烷的每个卤原子。故由上述过程可以得到的有机硅酸酯的种数将是一个大得惊人的数字。在 Gmelin 手册有关表格^[14]中列出 1954 年以前发表的这类化合物已有 413 种。1954 年之后,当然会有新的化合物见于报道。鉴于这类化合物的制备、产率、物理常数及化学性质均已见于 Gmelin 及 Bažant 的列表,故表 10.55 仅列出其中少数代表性化合物与其性质。

有机硅酸酯容易水解,水解后生成硅醇或硅氧烷。它们也可经过适当反应转变为有机卤代或假卤代硅烷,或在一定条件下与 Grignard 试剂及别的有机金属试剂发生反应,它们通常可与其母体醇形成共沸物。在实验室范围以外,有机硅酸酯尚无实际用途。

表 10.55 有机硅化合物的性质

	熔点 °C	沸点 °C	密度 (20°C)	折射率 n_D^{20}	偶极矩	其它常数
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$		103		1.3687	1.69	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$		82				
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$		55		1.3878		
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		148	0.938	1.3867 (20°C)	1.70	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		112	0.890	1.3793	1.36	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$		76	0.757	1.3712	1.18	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-n\text{-Bu}$		124	0.777	1.3925 (20°)		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		159	0.895	1.3955 (20°)		蒸气压公式 $\lg P = \frac{-1980.5}{T} - 7.4759$; 蒸发热 = 38.00 kJ/mol; 蒸发焓 = 87.97 J/(mol · K)
$n\text{-BuSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		193	0.888	1.4011 (20°)		
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		63 (20mmHg)	0.903 (25°C)	1.3960		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		235	0.996	1.4580	1.67	表面张力 $\gamma = 27.93 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$; 等张比容 541.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	40	250 (13mmHg)				
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$		199	0.923	4799	1.30	粘度 $\eta = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (25°C)

5.3.2 有机硅醇

如前述,有机氯代硅烷水解后得到有机硅醇,后者经缩合反应又可得到有机硅氧烷。表 10.56 列出几种典型有机硅醇的物理性质。表列的二甲基硅二醇对微量酸或碱都极敏感;酸和碱均可使其转变为二甲基聚硅氧烷,故这种化合物须由 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的水解来制备(水解后最好用石英容器或酸处理过的玻璃容器将醇与水分别蒸出),前面已提到,硅原子上 R 基愈多以及 R 基的体积愈大,相应的醇也愈易从反应后的混合物中分离和保存。

有机硅醇的特点之一是它们比相应有机碳醇具有更强的酸性。例如, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 经 12mol/L NaOH 溶液处理后可转变为相应钠盐,而 *t*-丁醇 OH 基团上的氢需用活泼金属(如钠)方可置换。同样,绝大多数有机硅二醇皆可溶于强碱水溶液而形成钠盐。硅醇的这种酸性不可能用诱导效应来解释,因为硅的电负性既然低于碳,它就不应该再从 O:H 键吸引电子。但由于硅醇的酸性所体现的硅原子确实吸引电子的事实,为我们提供又一个证据,说明 Si—O 键确非简单的 σ 键,而有相当多的过剩电荷由氧向硅的 $3d$ 空轨道转移。

甲基三氯代硅烷在碱性溶液中水解可产生甲基聚硅三醇的钠盐 $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{ONa})\text{O}]_x$ 。这种盐的水溶液有一种很特别的用途,将它的浓溶液涂于砖墙或混凝土墙面上,待溶液被吸入之后,沉积出的钠盐吸收空气中的二氧化碳或其它酸性气体,从而逐渐转变为甲基聚硅氧烷;数日之内,墙面就被一层防水性很强的涂层所覆盖。这种处理方法曾被应用于防止砖墙渗水,并取得良好效果。

5.3.3 有机硅氧烷(纯化合物)

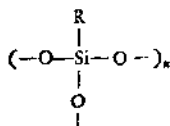
如前所述,有机硅醇在酸或碱的作用下形成有机硅氧烷,但有机硅醇的缩合方式是多样的。具有 R_3SiOH 型的硅醇缩合时只得到有机硅氧烷 $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$, 但 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 型的二醇缩合时既可得

表 10.56 有机硅醇的性质

	熔点 °C	沸点 °C	汽化热 kJ/mol	蒸发焓 kJ/(mol·K)	蒸气压 公式	密度 (20°C)	折射率 n_D^{20}	介电常数 ϵ	偶极矩	晶格结构
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	101					1.097	1.454 (25°C)			
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$		99	45.6	123	a	0.8141	1.3889	7.17	2.01	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	96	140				1.134				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$		154	50.6	118	c	0.86380	1.4329	2.66	0.62	d
$(i\text{-Pr})_2\text{SiH}(\text{OH})$		65 (4mmHg)				0.8435	1.435			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	130 ^f					1.1777				e
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	151								1.45	g
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOH}$		101 (14mmHg)				0.990 (25°)	1.510 (25°C)			
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$		167 (14mmHg)				1.084 (25°)	1.579 (25°C)			
$n\text{-Bu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$		165 (0.3mmHg)				0.9700	1.5178			

a. $\lg P = \frac{-2308.3}{T} + 9.3331$. c. $\lg P = \frac{-2642.5}{T} + 9.0552$. d. 空间群 C_2h ; $a = 14.55$, $b = 4.96$, $c = 10.25$, $\beta = 110^\circ 10'$, 4 个分子/晶胞. e. 三斜晶系 $a:b:c = 0.5657:1.1700$ $\alpha = 90^\circ 2'$, $\beta = 110^\circ 20'$, $\gamma = 87^\circ 27'$. f. 数值从 115°C 到 165°C: 由加热速度决定. g. 三斜晶系 $a:b:c = 2.1441:1.1331$ $\alpha = 59^\circ 30'$, $\beta = 113^\circ 29'$, $\gamma = 84^\circ 11'$.

到 $(R_2SiO)_x$ 型的环型硅氧烷,也可得到具有 α, ω -二醇型的线型硅氧烷 $HO(R_2SiO)_xH$ 。特别是当 $R_2Si(OH)_2$ 与 R_3SiOH 共缩合时,可以导致形成 $R_3SiO(R_2SiO)_xSiR_3$ 型的硅氧烷(例如当 $(CH_3)_2SiCl_2$ 与 $(CH_3)_3SiCl$ 共水解时)。如果上述硅氧烷的 x 值甚小,该化合物就能以纯化合物的形式被分离出来。故在分子量较小的场合,我们可以获得两种类型的线型硅氧烷,即 α, ω -二醇系列的硅氧烷以及“端位堵塞”型的系列硅氧烷。其它已知的有机硅氧烷还有液态混合聚合物(例如“硅油”,如 R 主要是甲基及少部分苯基),或固态弹性材料(例如“硅橡胶”,如 R 基仍主要是甲基,还有部分苯基或乙烯基,三氟丙基,氰乙基,且分子量大于 10^6)。此外,甲基,苯基或其它有机硅三醇的缩合可得到含以下结构单元的交联物



这类聚合物称为“硅酮树脂”。诸如此类可作为工业材料用的聚合有机硅氧烷将留在下节专门讨论。

线型硅氧烷的端位如果未被 R_3Si -基“堵塞”,则还有可能接上其它基团。须知有机硅氧烷实际上很少从硅醇直接缩合制备,而主要是从有机氯代硅烷(或其它可水解中间体)的水解并伴以缩合过程来制备。故从氯代硅氧烷得到的线型硅氧烷可能带有 Cl 端基,尤其是当水解在缺水状态进行时。同样, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ 的水解产物也可能残留部分乙基端基。这类化合物为数不少,详见有关专著^[14,21]。表 10.57 列出某些低分子量纯有机硅氧烷的性质。

环型二甲基硅氧烷的通式可表示为 $[(CH_3)_2SiO]_x$, 式中 $x=3, 4, 5$ 或 6 。这类硅氧烷可由 $(CH_3)_2SiCl_2$ 在三倍于其体积的水中,于 $15-20^\circ C$ 快速搅拌下进行水解来制备。典型的产率为: 0.3% 三聚体, 42.0% 四聚体, 6.7% 五聚体, 1.6% 六聚体以及 49.4% 非挥发性残留物(内含高分子量的线型 α, ω -二醇)。这些环

表 10.57 低分子量纯有机硅烷的性质

	熔点 ℃	沸点 ℃	气 化 热 kJ/mol	蒸 压 公 式	密 度 (20℃)	折 射 率 n_D^{20}	粘 度			Si—C 键 距 pm	Si—O 键 距 pm	晶 体 结 构	其 它 数 据	偶 极 矩 10^{18} Debye
							$10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$							
							(25℃)	(30℃)	(75℃)					
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{O}$	-59	100.8	34.7		0.7638	1.3772	0.488	0.366	0.287	188	163		a	
$\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{H}$	66				1.095	1.459								
$\text{EtO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{Et}$	-134	161			0.8788	1.3880	0.97							
$\text{Me}_3\text{SiOSiEt}_3$		172 (724mmHg)			0.8110	1.4099								
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}_2\text{O}$	221	494				1.59								
$(\text{MePh}_2\text{Si})_2\text{O}$	51	418			1.076	1.5866								
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	64	133	39.7	g	(25°)	(25°)				188	166	d	f	
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n$	17.5	171	45.6	h	0.9558	1.3968	2.20	1.41	0.96				i	1.09
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	-38	205	50.2	i	0.9593	1.3982	3.82	2.36	1.56					1.35
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n$	-3	236	57.7	i	0.9672	1.4015	6.88	4.06	2.54					1.56
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	-26	193 (99.5mmHg)	62.3	i	0.9730	1.4040	10.8	6.06	2.54					1.78
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$	189	295 (1mmHg)			1.22				3.71			l	k	

$[(C_4H_9)_2SiO]_n$	201	335 (1mmHg)	1.185				α
$Me_3SiOMe_2SiOSiMe_3$	-86	152	39.5	0.820	1.3848	0.846	0.614 0.471
$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$	-76	194	48.1	0.834	1.3895	1.310	0.928 0.691
$Me_3SiO(Me_2SiO)_3SiMe_3$	-84	229	53.1	0.876	1.3925	1.826	1.266 0.950
$Me_3SiO(Me_2SiO)_4SiMe_3$	-59	184 (99.5mmHg)	61.1	0.891	1.394	2.3728	1.609 1.168

a 空间群 $C_{2h}^2-P2_1/a$; $a = 21.28$, $b = 5.86$, $c = 8.46$, $\beta = 111^\circ$, 4 个分子/晶胞。

d C_{2h}^2-R3m , 六方晶胞, $a = 4.53$, $b = 19.23$ 。

f 生成热 = 1489 kJ/mol。

g $\lg P = \frac{-2080.2}{T} + 7.9829$ 。

h $\lg P = \frac{-4530.2}{T} - 12.3508 \lg T + 45.7216$ 。

i 高级环型物 $[Me_2SiO]_n$, $\lg P = 7.07 - 1190/T + (0.265 - 294/T)$ 。

j 临界温度 = 314°C, 临界压力 = 14 atm, 临界密度 = 0.31, 比热 = 0.502 kJ/(mol · °C) (18°C)。

k 生成热 = 972.1 kJ/mol。

l 两种晶型: I. 正交型, D_{2h}^{222} , $a:b:c = 0.775:1:0.4993$, II. 三斜平行双面, $\alpha = 96^\circ$, $\beta = 95.30^\circ$, $\gamma = 101^\circ$, 两者每一晶胞均含四个分子。

n 两种晶型: I. 三斜平行双面, $a:b:c = 0.5614:1:0.5770$, $\alpha = 83.7^\circ$, $\beta = 104^\circ$, $\gamma = 96.5^\circ$, II. 单斜, $c_{2h}-2/m$, $a:b:c = 2.295:1:2.143$, $\beta = 121.32^\circ$ 。

o 生成热 = 1410 kJ/mol。

p 生成热 = 2129 kJ/mol。

q 生成热 = 2690 kJ/mol。

型硅氧烷的性质曾与相应线型硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (此处 $x = 0, 1, 2, 3, \dots$) 的性质有过详细比较。

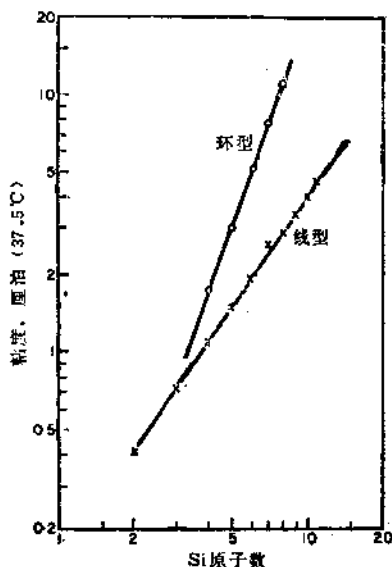


图 10.32 线型与环型甲基聚硅氧烷的粘度

图 10.32 给出前五种线型硅氧烷的粘度随 Si 原子数的变化；作为比较的是前四种液态环型硅氧烷。立即可以看出，线型硅氧烷的粘度变化趋势要比环型的更为缓和。

此外，由表 10.57 可知，线型二甲基硅氧烷还比相应环型物具有更宽的液态范围和更低的密度。由于这几种原因，一般采用线型硅氧烷制作“硅油”，而尽量避免使用环型物质。

从粘度数据以及蒸气压数据使我们有可能对两种类型硅氧烷分子性质进行对比。对五种纯环型及一种纯线型甲基硅氧烷的研究结果表明，不仅蒸气压 (P) 和粘度 (η) 都随温度变化，而且硅原子数 (n) 与 $\lg P$ 之间也有线性关系，故在一定温度下可得到如下的蒸发热公式

$$\Delta H_{\text{蒸发}}(\text{环型}) = (22.8 + 5.64n) \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{蒸发}}(\text{线型}) = (19.4 + 6.90n) \text{ kJ}$$

同样，粘滞流动活化能也有以下平行关系

$$\Delta E_{\text{粘滞}}(\text{环型}) = (4.10 + 16.6 \lg n) \text{ kJ}$$

$$\Delta E_{\text{粘滞}}(\text{线型}) = (7.28 + 6.23 \lg n) \text{ kJ}$$

Eyring^[24] 等已经指出，许多系列化合物在正常沸点的蒸发能 $\Delta E_{\text{蒸发}}$ 是粘滞流动活化能的三倍或四倍：对于接近球型的分子，该因数为 3，对于不对称分子，该因数为 4，而 $\Delta E_{\text{蒸发}}$ 的数据可从以下关

系算出

$$\Delta E_{\text{流动}} = \Delta H_{\text{蒸发}} - RTb$$

式中 RTb 可从蒸气压公式求得(设 $P = 760\text{mmHg}$)。由此可以求得 $\Delta E_{\text{蒸发}}/\Delta E_{\text{粘滞}}$ 的比值。此值对所有环型二甲基硅氧烷约为 3 (证明其分子为球形), 对于 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, 约为 3.3 (表明该分子接近于球形)。对于更长的线型硅氧烷, $\Delta E_{\text{蒸发}}/\Delta E_{\text{粘滞}}$ 由 $n = 1$ 的 3.88 上升为 $n = 9$ 的 6.59。假定该比值对所有长分子定为 4^[20], 则对于更长的分子, 其运动仿佛分段进行, 而每段运动之活化能仅是整个分子运动活化能的一部分。Eyring 将这样的分子段称为一个流动单元。对于很长的烃类, 一个流动单元接近于极限值 $(-\text{CH}_2-)_n$, 而对于一个很长的甲基硅氧烷分子, 一个流动单元接近于 $(-\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$, 故我们可将线型烃及甲基硅氧烷的最大流动单元表示于表 10.58。

表 10.58 线型烃与甲基硅氧烷的最大流动单元

组 成	烃 类	甲基硅氧烷
	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_n$
分子量	350	519
近似长度, nm	3.2	2.3
截面积, $(\text{nm})^2$	0.4×0.5	0.5×0.8
体积, $(\text{nm})^3$	0.64	0.92
$\Delta E_{\text{粘滞}}, \text{kJ}$	25 至 29	16

如将极限粘滞流动活化能理解为推开其它分子并打通一个足够每一流动单元通过的孔道所需要的能量, 则含较大流动单元的高级甲基硅氧烷分子打通上述孔道所需能量反而低于高级烃类分子所需相应能量。由此我们可以推断甲基硅氧烷分子间的吸引力一定低于烃类分子间吸引力。实际上, 考虑以下各种现象, 不难得出同样结论: (1) 所有线型甲基硅氧烷粘度的温度系数都比较低; (2) 甲基硅氧烷的沸点较低 (比较: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$, b p 99°C , 而 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, b p 仅 100.8°C); (3) 纯 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ 弹性胶的抗张强度低于有相同分子量的纯烃弹性胶的相应强度, (4) 甲

基硅树脂的强度和粘着性都属于中等水平；(5) 在很宽的频带范围内甲基硅氧烷的功耗较低；当温度变化时，介电功耗因子与介电常数变化不大；(6) 液态甲基硅氧烷摩尔体积较大，有较高的可压缩性。至于这类物质分子间引力较低的原因过去一直未有解释。然而应用宽线核磁共振技术对固态甲基硅氧烷的研究结果表明：在甲基硅氧烷内部存在异乎寻常的甲基运动自由度。正是由于这种运动，阻碍了相邻分子互相靠近。原先使得硅-氧键密切协调的极性力(如在晶态 SiO_2 中) 由于受到迅速运动的甲基团的包裹屏蔽而大大削弱(与距离六次方成反比)。

单分子有机硅氧烷的另一值得注意的性质是环型苯基硅氧烷具有多种晶型，而且不同晶型之间可以彼此转化。将 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (由 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 在冷水中水解定量转化制得) 溶于乙醚，并加入少量浓盐酸，适当加热，可以获得高产率的单分子硅氧烷 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$ 。这种三聚物从溶液中结晶析出时是正交晶型，而从它的熔体中析出时则是三斜晶体。而另一方面，若将原先的 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 溶于沸腾乙醇并加入数滴 NaOH 溶液，冷却后可以分离出四聚物 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$ 的特征晶体。诸如此类的实验表明，强酸有利于生成三聚物，强碱则促使生成四聚物。因这两种缩合反应都在很温和的温度条件下进行，故此处不涉及温度对分子形成的影响，但有无催化剂存在对缩合反应有决定性影响，例如，若无酸或碱的存在， $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 可以进行重结晶而无任何缩合反应发生，而且该二醇可以多年存放也无变化。因此，我们可以得出结论：决定产物分子形成的乃是催化缩合反应的自身机制，而两种形式分子的几何构型将对这一机制的解释提供有益启示。

5.3.4 有机硅胺及有机硅氮烷

有机氯代硅烷与氨或胺反应，可以得到 $\text{R}_x\text{Si}(\text{NH}_2)_{4-x}$ 、 $\text{R}_x\text{Si}-(\text{NHR}')_{4-x}$ 及 $\text{R}_x\text{Si}(\text{NR}'_2)_{4-x}$ 等型式的有机硅胺。前两种硅胺还可进行分子间缩合而形成有机硅氮烷，有机硅氮烷是一类含有交

替硅、氮原子链的化合物，其中的氮可以—NH—基的形式或以—NR'—基的形式出现，其分子类型自然也有环型与线型之分。表 10.59 列出部分有代表性的硅胺的性质，部分有机硅氮烷的性质（包括环型与线型分子）则示例于表 10.60。

表 10.59 有机硅胺的物理性质

	熔 点, °C	沸 点, °C	密 度 (20°C)	折 射 率 n_D^{20}
MeSi(NMe ₂) ₃	-11	161	0.850	1.4324
Me ₂ Si(NHMe) ₂		105		
Me ₃ SiNHMe		71	0.739	1.3905
Me ₂ Si(NMe ₂) ₂	-98	128	0.809	1.4169
Me ₂ Si(NHEt) ₂		137	0.807	1.4151
Me ₂ Si(NHPh) ₂	45	328	1.07(30°C)	
Et ₃ SiNH ₂		138		1.4260
Et ₃ SiNHEt		63(22mmHg)	0.799	1.4290
Et ₃ Si(NEt ₂) ₂		141(50mmHg)	0.853	1.4485
(<i>i</i> -Bu) ₂ Si(NH ₂) ₂		189(37mmHg)	0.861	1.4534
(<i>i</i> -Bu)PhSi(NH ₂) ₂		148(737mmHg)	0.974	1.5198

有机硅胺中的最简单成员 (CH₃)₃SiNH₂ 目前已可合成^[25]。在石油醚溶液中，以 (CH₃)₃SiN(CH₃)₂ 在 -30°C 与过量 NH₃ 进行反应，可以制成 (CH₃)₃SiNH₂，产率 60%。温度超过室温，(CH₃)₃SiNH₂ 立即缩合为 [(CH₃)₃Si]₂NH。 (CH₃)₃SiNH₂ 的性质已由核磁共振及质谱等技术测定，其 Si—N 键伸缩振动频率为 882cm⁻¹。它与 (CH₃)₃COCl 发生反应，生成 (CH₃)₃SiNCl₂。

将氨通入沸腾的 (CH₃)₃SiCl 的乙醚溶液，可得到六甲基乙硅氮烷 (CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃，产率约 65%。该化合物若用氯代硅烷加入液氨的方法制备，则所得产率较低。与此不同，环型二甲基硅氮烷的制备需从液氨出发，将 (CH₃)₂SiCl₂ 液流入液氨，最后用苯将产品萃出，涉及的反应为

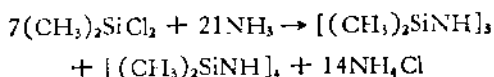
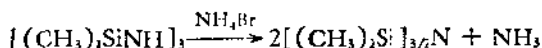


表 10.60 有机硅氢烷的物理性质

	熔点, °C	沸点, °C	密度 (20°C)	折射率 n_D^{20}	Si—C 键距, pm	Si—N 键距, pm	Si—N—Si 键角
$\text{Me}_3\text{SiNHHSiMe}_3$		126	0.774	1.4080			
$\text{Me}_2\text{SiNH}(\text{Me}_2\text{SiNH})\text{SiMe}_3$		194	0.837	1.4281			
$\text{Me}_3\text{SiNMeSiMe}_3$		145	0.794 (25°C)	1.4190			
$\text{Me}_2\text{EtSiNHHSiMe}_2\text{Et}$		175	0.808	1.4214			
$[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	-10	188	0.920	1.4448	187	178	117°
$[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	97	225			187	178	123°
$[\text{Et}_2\text{SiNH}]_3$	-41	150 (10mmHg)	0.929	1.4670			
$[\text{Et}_2\text{SiNH}]_4$	16	191 (10mmHg)	0.952	1.4769			
$[\text{Ph}_2\text{SiNH}]_3$	213						

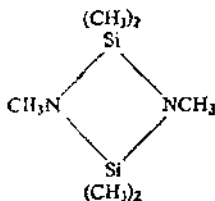
反应同时产生三聚物 (62%) 与四聚物 (38%), 混合物总产率为 76%。

欲制备全线型有机硅氨烷, 可将 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ 与 1% 分量的 NH_4Br 在 135°C 及 4atm 氨气压下加热 80 小时, 可得 20% 产率的 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_x$, 以及少量四聚物及大量未反应的三聚物。保持一定氨气压力的目的在于抑制 $-\text{NH}-$ 基的进一步缩合, 而使 $-\text{NH}-$ 基仍保持在链端位置并保持聚合物分子量处于低水平。更高分子量的聚合物可如下制备: 将 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ 与等摩尔量的 NH_4Br 或 NH_4I 在 160°C 加热 6 小时, 并用 NH_3 气搅动液态产物的乙醚溶液以破坏可能生成的硅-卤键, 再蒸去乙醚及齐聚的油状物



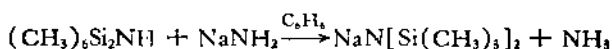
用这种方法可得 50% 的晶态聚合物; 该产物熔化温度约为 120°C , 分子量接近 10000。

所有甲基硅氨烷(包括环型, 线型及其多聚物)在均匀介质中水解时皆生成相应硅氧烷。在室内空气中, 固态甲基硅氨烷缓慢水解。甲基硅氨烷的水解速度与 N 原子上连接的 Si 原子多少有关。同一 N 原子与 Si 原子成键的数目愈多, 相应硅氨烷的水解速度愈慢。这一结果与我们在前面部分(2.4 节)所阐明的原理一致。但这一情况在线型甲基硅氨烷很难实现, 因为它的胺基氢不易为 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 基所置换, 而且生成物有强烈的形成小环的倾向(胺基氢即使被甲基所取代, 所得产物也将主要是下列四员环化合物,



而得不到聚合物)。

引进三甲基甲硅基的一种很有用的试剂是 $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 。这种试剂可用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ 为原料进行制备



该试剂为制备 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\text{N}$ 提供了方便途径



充分利用这种试剂可以得到大量有机硅-氮化合物。

肟的有机硅衍生物值得一提，表 10.61 列出七种有关化合物的物理性质，以资参考。

表 10.61 肟的有机硅衍生物

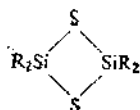
	熔点 ℃	沸点		密 度		折 射 率	
		℃	mmHg	测得值	温度，℃	n_D	温度，℃
$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{H}_2\text{SiMe}_3$	-137	70	40	0.817	21	1.4268	22
$\text{Et}_3\text{SiN}_2\text{H}_2\text{SiEt}_3$	-123	162	40	0.860	33	1.4560	20
$\text{Pr}_3\text{SiN}_2\text{H}_2\text{SiPr}_3$	-105	190	20	0.848	21	1.4562	24
$\text{Ph}_3\text{SiN}_2\text{H}_2\text{SiPh}_3$	140						
$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$		89	13	0.846	24	1.4442	20
$\text{Et}_3\text{SiN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$	-87	164	3	0.892	21	1.4764	20
$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HCH}_3\text{SiMe}_3$		74	40	0.771	19	1.3820	19

5.3.5 有机硅的硫化物与有机硅硫醇

当反应体系中有 HCl 接受体(如吡啶，三乙胺等)存在时，有机氯代硅烷与 H_2S 反应可以得到环型、线型及聚合态的有机硅硫的衍生物。这些有机硅硫化物与前面讨论的有机硅醇，硅氧烷，硅胶与硅氢烷很相似。有机硅硫醇也很易缩合，因此它们在生成时总会伴生部分含 $\text{Si}-\text{S}-\text{Si}$ 键的衍生物。这些衍生物中的三聚物 $[\text{R}_2\text{SiS}]_3$ ，通常最为稳定。有机硅-硫化物具有中等程度的热稳定性。它们很容易水解，生成相应硅氧烷，而且以能形成下列形式的四员环而著名，

表 10.62 几种有机硅-硅化合物的性质

	熔点, °C	沸 点		密度	折 射 率		Si-S 键距, pm	Si-S-Si 角	S-Si-S 角	电偶极矩 μ
		°C	mmHg		n_D	温度, °C				
$[\text{Me}_2\text{Si}]_n$	113	173	38				218	75°	105°	0.0
$[\text{Me}_2\text{Si}]_n$	18	152	38				215	110°	115°	1.03
$[\text{Et}_2\text{Si}]_n$	20	161	46							
$[\text{Et}_2\text{Si}]_n$	29	113	0.2							
$[\alpha\text{-Pr}_2\text{Si}]_n$	123	178	0.8							
$[\alpha\text{-Pr}_2\text{Si}]_n$	164	760								
$\text{Me}_3\text{SiSiSiMe}_3$		278	760	0.9	1.492	12				
$\text{Et}_3\text{SiSiEt}_3$	-75	168	7							
$\text{Pr}_3\text{SiSiPr}_3$		76	760							
Me_3SiSH		158	760							
Et_3SiSH		84								
Pr_3SiSH										



其结构与 SiS_2 的十分相似。这类有机硅-硫化合物的典型代表及其物理性质列于表 10.62。

5.4 硅酮聚合物

Wöhler 当年在从事有机硅化学研究之际，曾寄于一种热切期望：他试图仿照当时已知的各种普通含碳有机物，一一合成出对应的有机硅类似物，借以证明硅与碳在化学性质上的完全相似性。1857 年他提出“硅酮”一词也正是基于这种思想。他的努力当然一再遭受挫折，因为正如我们在前面的论述，硅原子很难与氧或其它任何原子（包括硅自身原子）形成稳定双键。有机碳酮（ $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ）的类似物有机硅酮（ $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$ ）实际上不易稳定存在，但“硅酮”一词却从那时起一直沿用下来。而今这一名词主要用于泛指各种以硅为基础的聚合物，尤指那些含 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的硅氧烷型聚合物（偶尔也有用于指单体化合物）。这一术语的用法当然不够严格，但“硅酮”在用于区分硅化合物的大类方面仍有它的积极意义。

硅酮聚合物包括我们在前面介绍的聚硅氧烷，聚硅氮烷，聚硅甲撑与聚硅苯撑等物质，但其中可以用作工业材料并有真正生产价值的唯有聚硅氧烷，而所有硅氧烷型聚合物中又以甲基，苯基或甲基-苯基混合基聚硅氧烷最为重要。与普通天然或人工有机聚合物相比，硅酮聚合物具有自己的独特性质，使它们有可能在工厂和实验室的多处应用上取代普通有机物，而且应用于普通有机聚合物所不能胜任的场合。硅酮聚合物的特性有以下几方面。

1. 高度热稳定性。硅酮聚合物的热稳定性不难从其结构成分的分析上得到解释。首先，硅氧烷型聚合物以交替的 $\text{Si}-\text{O}$ 键（包括一维，二维及三维结构）为其结构骨架，基于 $\text{Si}-\text{O}$ 键的高离

解能,这种骨架的热稳定性是不言而喻的。其次是 Si—C 键,这种键的键能要比 C—C 键的键能高得多,而且在上述骨架的维护下,其热稳定性也容易理解。再其次是甲基与苯基,由于 C—H 键的高键能与苯环的高共振能,这两种基团同样表现出良好的抗热性质。以上各因素的综合,使得硅酮聚合物具有比一般有机聚合物优越得多的热稳定性。例如,硅酮弹性材料在 350℃ 时仍能保持性质稳定,而某些硅树脂甚至可承受 400℃ 高温。

2. 化学惰性。硅酮聚合物也以其化学惰性著称。通常硅酮聚合物的抗氧化性比其抗热性更受重视。从结构成分上考察, —CH₃ 基与苯基的抗氧化性自然胜过其它烃基,而作为结构骨架的硅氧构造对氧表现惰性更是理所当然。硅酮聚合物对其它试剂所表现的化学稳定性也可从其组成上作类似解释。一般说来,硫酸,盐酸,磷酸,甲酸和乙酸对硅酮聚合物基本上无作用。各种盐的浓溶液也与它们无反应。浓硝酸和浓铬酸可使它们氧化,而氢氟酸及浓碱溶液则可使它们完全分解。在 200—300℃ 密封容器中,热水蒸汽的长时间作用可使硅酮聚合物解聚并生成有机硅醇。

3. 粘度与其它物理性质的低温度系数。与以上两种性质不同,甲基硅酮在这方面所表现出的特性难于从化学组成上寻找原因。这一性质可能与 Si—CH₃ 键的异常运动以及线型构型中 Si—O 键角的可变性有关。如前所述,甲基硅酮分子间的作用力由于每一分子内部甲基团的不寻常运动而受削弱,从而减小分子间粘附力并导致甲基硅酮蒸发自由能降低,而另一方面则增加其可压缩性及传声速度等性质。这些性质的总结果是使得硅酮油具有比一般烃油与甘油酯低得多的粘度温度系数。同样的情况也出现于硅酮橡胶。这种橡胶可在 -70℃ 直至 350℃ 温度范围保持柔软稳定,为一般天然橡胶所不能及。

4. 与一般有机试剂不混溶。硅酮聚合物不存在于自然界,迄今也未知自然界有无其同类物。它们与一般有机聚合物无共同之处。这一点就意味着高分子量的硅酮聚合物难于同普通液态有机物混溶(相似相溶原理)。故一般硅酮橡胶不可能在烃类油脂中有

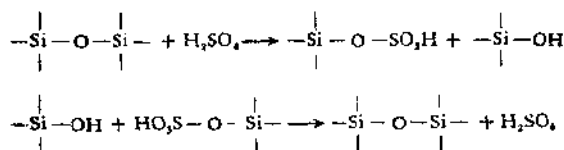
很大程度的溶胀性。同理，天然橡胶也不易在硅油中溶胀。这一特性使硅酮橡胶可以用作与润滑油以至氯代联苯及苯醚等物质直接接触的垫圈和封料。同样的道理可说明硅油对人体肌肤作用温和而有保护性。硅油还可用作橡胶轮胎的脱模剂以及家具、汽车等上光时蜡晶的滑润剂。在一般工作场合，拥有这类聚合物并与普通有机材料结合使用，常能给工作带来许多方便。

5. 憎水性及其它表面特性。用甲基硅酮油涂敷过的物体表面不为水所浸润，这种表面对水有很大接触角。因此，利用硅油涂层提供防水膜，不论在造纸，纺织或在建材工业上均有重要用途。此外，硅酮薄层还可用于粘结玻璃纤维和有机树脂，因为它们与这两种材料有类近的结构特征。液态硅酮还可用于改变两种不同液相间的界面张力，故曾被用作泡沫抑制剂或调节剂。这些应用均涉及液态硅酮非同一般的表面特性，与天然聚合物所具有的截然不同。

以上各点阐明硅酮聚合物的各种特性，但须注意，并非每种硅酮拥有上述全部特性而是各有偏重。有关细节将在以下讨论各种类型的硅酮聚合物时提到。

5.4.1 硅(酮)油

硅(酮)油属于线型甲基硅氧烷范畴。在线型甲基硅氧烷 $[(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_3]$ 的均相系列中，分子量较高的几种硅氧烷的混合物，即是硅油。硅油的制备通常用适当比例的 $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (提供单功能或链端基) 与 $[(CH_3)_2SiO]_n$ (提供双功能基或成链基) 混合，然后再与 100% H_2SO_4 在一起长时间振荡。硫酸的作用在于破坏 $Si-O$ 键以形成 $-HSO_3^-$ 酯，硫酸酯然后水解，重新形成 $Si-O$ 键



以上分步反应反复进行亿万次，其结果是生成各种长度不等的线型甲基硅氧烷分子。它们的长度取决于最初提供的单功能基与双功能基物种的比例。反应结束后，洗去硫酸，必要时再蒸去产品中的低分子量成分，以期获得所需平均分子量和一定粘度的硅油。硅油的粘度与所含硅氧烷分子的平均链长有关；粘度值在 20℃ 时大致在 0.50 至 3,000 cm²/s 之间。不同硅油的凝固温度不同：对纯甲基硅油而言，其最低粘度的硅油，凝固点在 -60℃ 左右；1,000 cm²/s 的硅油为 -50℃；3,000 cm²/s 的为 -40℃。若需进一步降低硅油凝固温度，可用苯基置换甲基硅氧烷的部分甲基（例如 10 mol% 甲基为苯基所置换，可使凝固点降至约 -75℃）。苯基的引入，扰乱了分子链的有序性，从而抑制晶化。所有纯甲基硅油密度均在 0.96 至 0.97 之间（甲基-苯基硅油为 1.03 至 1.09）。硅油的折射系数随粘度增大而上升，纯甲基硅油的数值为 1.4047 至 1.4058（甲基-苯基硅油的相应值为 1.465 至 1.515）。粘度的温度系数规定为

$$VTC = \frac{\eta_{38^{\circ}} - \eta_{100^{\circ}}}{\eta_{38^{\circ}}}$$

纯甲基硅油为 0.60；25% 苯基硅油为 0.76；45% 苯基硅油为 0.83。硅油的其它物理常数还有：体膨胀系数，甲基硅油为 $95 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，甲基-苯基硅油为 78 至 $87 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ （与苯基含量有关）；压缩系数，甲基硅油约为 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{N}$ ；表面张力， $20 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$ ；介电常数，2.8（20℃）；功耗因素正切值， 1.2×10^{-4} （1000 周，20℃）；电阻率， $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ；绝缘击穿强度，120,000 V/cm（在 60 周与 6000 V/s 升压下测得）。

基于硅油的上述物理性质，它常被用作液态电绝缘介质，水力系统用油以及可压缩液体及液体弹簧。高分子量硅油还可用作扩散泵油，其耐用性能远胜过一般烃油和酯油。但另一方面，甲基硅油对钢质齿轮或转轴不具良好润滑性能。纯甲基硅油因为不含极性成膜物质，故在高压时易从金属表面挤出。在这方面，甲基苯基硅油性能稍好，但其“油性”及“滑润性”只有在化学改型或添加

加剂后才能与石蜡润滑油相比。硅油的化学改型包括苯基卤化或在苯基上引进某些 $-CF_3$ 基,或用氰乙基置换部分甲基等。此外,甲基苯基硅油在加入锂肥皂适当稠化后亦能成为合格的润滑脂。用这种方法制成的最佳润滑脂,其使用寿命相当于一般烃油润滑脂的四倍(在 150°C 有负载状态下)。

5.4.2 硅(酮)橡胶

绝大多数硅酮弹性材料都是经过“增强”处理的线型甲基硅氧烷。这是一种有很高分子量的聚合物,其分子量通常在 0.5×10^6 至 10×10^6 之间。硅酮弹性材料还有其它各种类型,例如,为提高这种材料的耐高温性能,常用苯基置换 $10-40\%$ 的甲基。当用大量 $-CH_2CH_2CF_3$ 基或 $-CH_2CH_2CN$ 基置换甲基时,可以增加这种材料对烃类燃料与溶剂的抗腐蚀能力。此外,还有引入氯代烷基及苯基,乙烯基或 SiH 基的其它改体,其目的在于取得所需的各种化学性能。

硅酮弹性材料的制备过程大体上与制备硅油的相仿,但为获得所需高分子量,制备过程中应力求避免 $(CH_3)_3Si-$ 基及其它任何链端基物料之介入。同时为使最终产品具有最大弹性,也须防止三功能基或交联物的引进。制备从极纯的八甲基丁硅氧烷出发,使之与 $0.02\% \text{ KOH}$ 或 $0.1\% (CH_3)_3NOH$ 分散相共同加热,实现催化聚合。反应过程中 KOH 不断破坏 $Si-O$ 键以形成链长不等的硅醇和硅醇盐;后两者又任意结合,缩合成甲基硅氧烷。如此聚合反应不断向前进行,直至平衡。反应完毕,除去 KOH 或使之钝化。产物是粘稠的胶态聚合物,留待进一步“硫化”处理。上述聚合反应也有采用酸性物(如 $FeCl_3$, H_2SO_4)或烷基金属为催化剂的,但以采用 KOH 所得产品性能最佳。此处所谓“硫化”实际上与硫无关,而是一种采用其它交联手段以使硅橡胶组成物固化的处理过程。“硫化”主要有两种方法。第一种是氧化交联法,其过程是:配料时用 0.8 至 3% 的双苯甲酰化过氧或 $2,4$ -双二氯苯甲酰化过氧与聚合物及填料混合,然后制模(在 150°C 加热约

10 分钟),最后在烘炉内于 250°C 继续加热 1 至 10 小时,以完成“硫化”并使产品获得最佳性能。第二种方法是通过某一链的 $\text{Si}-\text{H}$ 基(在适当位置)对另一链上的 $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 基进行催化加成以实现分子间交联(或提供必要功能基实现类似链间反应)。后面这种非氧化交联法可使“硫化”在室温进行,故在硅橡胶用作密封剂或胶粘剂的场合,此法显示很大优点。

不论何种类型的硅酮弹性材料均需经过“增强”处理才能具备足够的机械强度以供实际应用。较理想的增强剂是一种有很大表面积而且表面经过特殊处理的二氧化硅。这是一种唯一可使最终产品抗拉强度超过 1000 kg/cm^2 的增强剂。供这方面应用的二氧化硅有 SiO_2 气凝胶或由四氯化硅在适当气氛下燃烧后的产物。二氧化硅表面处理的目的是使其表面覆盖单分子层的有机硅烷基(或烷氧基),以使增强剂更易加入聚合物并与聚合物有更强粘附性(表面处理的方法将在稍后部分提到)。此外,经过表面处理并有很大表面积的钛或铝的氧化物也可用作此场合的增强剂,但由此生产的硅橡胶抗拉强度与模量均较差。有时为适应特殊需要,还在二氧化硅增强剂中加入其它无机氧化物,例如 HgO 的加入可降低某些橡胶的压缩形变。硅橡胶不宜用炭黑作填料,炭黑对硅橡胶既无增强效果,且在高温时易于氧化并生成气体,而且也干扰聚合物的“硫化”处理。

在应用方面,硅橡胶常可弥补天然及合成有机橡胶之不足。硅橡胶的玻璃化温度为 -96°C ,远低于普通橡胶的相应温度,故当喷气飞机在高空飞行,在彼时彼地的气温条件下,唯有硅橡胶可保持其柔韧和弹性,另一极端是,普通有机橡胶在 100°C 至 150°C 即失去强度,而硅橡胶在 200°C 至 250°C 犹有足够强度与模量可供应用。

据估计,一般甲基硅橡胶的使用寿命为:在 120°C 为 10 年;在 150°C 为 5 年;在 205°C , 2 年;在 260°C , 3 个月。特殊配方的硅橡胶还可在更高温度下使用。表 10.63 列举甲基硅橡胶的某些机械性质及电学性质,以供参考。

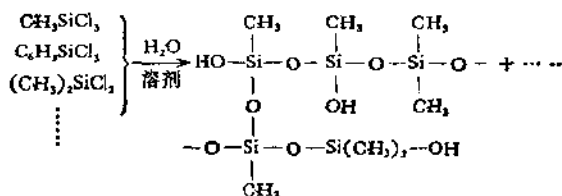
表 10.63 甲基聚硅氧烷橡胶的性质

抗张强度	130kg/cm ² (20℃); 60kg/cm ² (120℃); 28kg/cm ² (200℃)
密度	0.98g/cm ³ (20℃)
最高使用温度	260℃
最低使用温度	-100℃
最大伸长, %	800(20℃); 350(120℃); 200(200℃)
抗扯性	44.7kg/cm(20℃)
介电常数, 60cps	2.9(50℃); 2.7(100℃); 2.4(150℃)
10 ⁴ cps	2.93(20℃)
10 ⁶ cps	2.92(20℃)
10 ⁸ cps	2.90(20℃)
10 ¹⁰ cps	2.79(20℃)
功耗因数, 60cps	0.001(50℃); 0.003(140℃); 0.001(200℃)
10 ³ cps	0.001(20℃)
10 ⁶ cps	0.005(20℃)
绝缘强度	47000V/mm(0.25mm); 17000V/mm(2.5mm)

5.4.3 硅(酮)树脂

硅树脂是一类高交联度的有机硅氧烷聚合物。与前面介绍的硅油及硅橡胶一样, 硅树脂也有多种类型, 基于这类聚合物的应用价值注重在它们的耐高温、抗氧化及温度改变时所显示的稳定性, 故各种类型的树脂中以甲基或苯基树脂为最主要, 但有时也可见到氯代苯基, 氰乙基, 乙烯基或其它基团型的树脂。用作挠性电绝缘材料的典型“软”树脂, 其组成中平均每一硅原子带 1.0 个甲基及 0.8 个苯基, 但刚性树脂只含甲基, R/Si 比平均为 1.3。

制备硅树脂最常用的方法是用多种氯代硅烷按适当比例混合, 然后共水解生成聚硅醇, 例如,



以上体系通常用醚或酮为溶剂。水解后产生的聚硅醇缩合后又形成聚硅氧烷,但溶液中的缩合是不完全的,只有溶剂蒸发后,剩余物再经加热处理,聚硅醇的缩合才又继续下去。缩合物的分子量不断增大,最后形成一种坚硬、不溶和难熔的固态物,这就是硅树脂。鉴于以上情况,硅树脂在使用前常以溶液状态保存。许多催化剂可以加快缩聚反应,尤其是锌、铁与铅的可溶性盐(如环烷酸盐)。不少胺类也可用作催化剂。苯基硅醇缩合时所需温度甚高于甲基硅醇的缩合温度。如无催化剂存在,其固化过程须在 250°C 至 350°C 才能进行。然而,催化剂的使用须有节制,因催化剂可能缩短硅树脂使用寿命。为此,硅树脂在制备时必须对固化、用途及使用寿命等因素进行必要的权衡。

进行硅树脂固化,除通常的硅醇缩合反应外,还可采用其它方法。前面用于硅橡胶制备的苯甲酰化过氧化氧交联法在此场合不能应用,因硅树脂所需交联度远超过硅橡胶交联度。但利用结构中 SiH 基对邻近 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基的催化加成,以及由自由基引发的相邻乙烯基的聚合反应,都不失为有效聚合手段。除此之外,还有利用 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基与有机油类或有机树脂中的不饱和基进行聚合,可以制成硅树脂与有机树脂的共聚物。这种共聚树脂特别适用于制作保护性表面涂料。实际上有些“软”性硅树脂是由硅树脂与烷基树脂,丙烯酸聚合物或甲醛树脂等混合或共聚制得,由此可获得众多优质涂料。

硅树脂的交联度不同,其性质也大有差别。与硅橡胶比较,典型的“软”树脂(交联度较低的树脂)在 $+30^\circ\text{C}$ 至 -20°C 间,其模量由 10^1 改变为 10^3 ,而相应硅橡胶的硬化发生在 -60°C 至 -90°C 。另一方面,高交联的硅树脂在 -100°C 至 $+250^\circ\text{C}$,其模

量保持在 10^4 — 10^5 。较硬的树脂常用玻璃纤维布或云母碎片为添加剂。在电学性质方面,硅树脂与硅橡胶相似,但硅树脂由于不必保留弹性,其耐热时间要比硅橡胶的长得多(尤其因为含 C, H 少,含 Si, O 多,故氧化速度也慢)。经玻璃布增强的甲基-苯基硅树脂在 250°C 的绝缘强度经过 4500 小时才下降一半。这种材料以层状叠合,抗张强度在 20°C 时可高达 1000 至 $3000\text{kg}/\text{cm}^2$, 到 260°C 时,其值减半。硅树脂的热导为 $2 \times 10^{-3}\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, 线膨胀系数为 $30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

硅树脂一般加在有机载体内一起使用,借以改善抗氧化性能或延长在酸或盐存在时的使用寿命。高交联硅树脂本身也可用作涂料中铝粉的载体,以供很高温度的(300°C 至 600°C)下使用,此有机基团由于氧化而消失,但生成的二氧化硅仍能保持铝粉微粒保持在它们原先所在的位置上。

5.4.4 界面膜

硅酮聚合物应用的一个特殊方面是用于表面处理。设想一份含硅酮聚合物的稀溶液涂在某种基质(如玻璃,织物与纸张等)表面。如果溶剂是挥发性的,则当溶剂逸去后,基质表面将留下一层聚合物薄膜。假定聚合物所含功能基可与基质表面所带功能基发生某种反应并在界面形成化学键,又假定在给定条件下该反应能顺利完成,其结果将使基质表面为有机硅烷基所覆盖,从而使表面性质发生深刻变化。以上设想的正是我们应用硅酮聚合物进行表面处理的实际过程。进行这种处理的目的在于改善基质表面性能以达到下列目标之一:

1. 使亲水表面变为憎水。例如可在织物、玻璃(如眼镜)、纸张以及建筑材料表面形成憎水薄膜。
2. 使某些固态无机物(如玻璃,二氧化硅)与母体聚合物或弹性材料(如环氧树脂,烃类聚合物及硅橡胶等)牢固粘合。
3. 使基质(如纸张)表面具有某种“脱粘”性质,从而不为粘性物质所粘附。

以上表面处理涉及多种化学反应。例如将硅油稀溶液涂于洁净玻璃表面,溶剂蒸发后,玻璃表面即可获得憎水硅酮膜,然而这样形成的薄膜未经加热处理,不能与玻璃进行充分的化学粘合。通常将载有硅酮膜的玻璃置空气中于一定温度下(加热温度与所用硅油性质有关,如甲基硅油可选用 300—350℃)焙烤数小时。加热期间,一部分甲基被氧化,促使薄膜与玻璃界面形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键。另一种更快速的表面处理法可例见于用甲基硅醇钠处理砖石表面。由于这种碱性有机硅试剂对砖石表面的侵蚀,促使两种含硅物质粘结在一起,直至碱为空气中 CO_2 所中和,由此在砖石表面形成憎水薄膜。还有一类特别快速的反应例见于用甲基氯代硅烷(这种试剂以蒸气状态使用更有效)处理纤维素。试剂中的活泼 $\text{Si}-\text{Cl}$ 基一旦与纤维素结构中的 OH 基接触,立即发生反应,从而使甲基硅烷基直接与纤维素结构连接。与此相关的是甲基氯代硅烷 $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$ 蒸气与 $\text{Cl}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}-]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 液体)与玻璃或其它硅酸盐表面的化学吸附水的反应;反应的结果也导致甲基硅烷基与基质表面结构连接。前述用于形成憎水膜的有机硅试剂如果结构中还含有 SiH 基,也可考虑采用氧化粘结法(在中等温度),以使硅酮膜固定在基质表面。

用硅酮聚合物处理玻璃纤维或其它粒状、纤维状无机增强剂表面具有重要工业意义。这类材料虽然也可用有机氯代硅烷进行表面处理,但存在某些问题。首先,该试剂与玻璃表面吸附水的反应只能是分子对分子进行,而且吸附水的量既有限也多变(取决于大气湿度);其次,有机氯代硅烷与水或 OH 基的反应产生 HCl ,由此带来腐蚀问题。故更妥善的处理法是采用有机硅醇水溶液或有机硅酸酯的水分散相。在此场合,玻璃纤维对有机硅试剂的吸收犹如织物从溶液中吸收染料;随后,硅原子上的酯基在玻璃中碱的作用下水解,促成有机硅烷基与玻璃结构连接。过程中的加热手续可在后续工艺中一并解决。此外,还可将有机硅试剂投入树脂型母体,玻璃从这种介质中吸收有机硅试剂也很方便。

实现有机硅膜与有机树脂的结合需经过一系列化学反应,其

中包括有机聚合物与硅酮膜之间的简单加成反应以及许多相当复杂的反应。红外光谱、X 射线衍射以及电子扫描电镜的大量研究工作证明：硅酮薄膜与玻璃或有机聚合物结构之间确实存在共价化学键。

最后提到在基质表面形成“脱粘”薄膜的问题。使这种薄膜加于纸张，在方法上与前述形成憎水薄膜所使用的基本相同，而事实上某些硅酮薄膜兼有这两种用途。一般说来，这种有机硅界面膜应当避免有任何功能基之存在，这样就可减少薄膜与所接触的粘性物质发生反应以及被后者所“湿润”的可能性。我们前面例举的各种反应均可用于使脱粘有机硅薄膜加于各种基质表面。

5.4.5 硅酮分析化学

由于硅酮工业的发展以及硅酮分析本身所具特点，硅酮分析化学已成为当今分析化学中的一个专门课题。前面我们曾用较大的篇幅讨论了硅酮聚合物的分类、性质、合成反应与应用，在有关的讨论行将结束之际，我们再用适当笔墨提到硅酮的分析化学，显得很有必要。

有机硅化合物中硅之定性检出可参考本专题 1.9 节介绍的无机硅定性检出方法。Smith^[27] 还提出以下步骤。

2—3 滴硅酮化合物液态试样或 0.02 克固体试样与 5:1 Na_2CO_3 - Na_2O_2 混合物混匀。取其中部分压进一白金丝圈并在微焰灯上熔融。熔融物冷却后溶于 1—2 毫升蒸馏水，煮沸一分钟。取此溶液一滴置于滤纸上，再加一滴钼酸铵溶液。微热后再加一滴亚硫酸钠溶液，出现蓝色斑迹表示硅的存在。

有机硅之检出常可通过某些简单试验而获得满意结果。例如取少量试验物并在火焰上点燃，观察燃烧与冒烟状况。天然橡胶，合成橡胶，有机塑料及石油类物质在点燃后冒出大量黑烟，而硅橡胶、硅树脂、甲基硅油以及其它硅酮聚合物在燃烧时火焰小而明亮，并冒出白烟；燃烧后的残余物也是白色且可溶于氢氟酸。又例如，水滴在硅酮聚合物处理过的表面上形成水珠。水滴与该表

面的接触角常大于 90° (用氟硅化物和石蜡处理过的表面也有类似性质,注意区分)^[26]。此外,几乎所有硅酮化合物均可溶于强碱溶液。

有机硅化合物中各种元素的定量测定为确定该化合物组成与结构所必需。但此项工作进行之初,需通过各种手段(如红外光谱,核磁共振,气相色谱以及熔点和折射率测定等)对被测试样进行严格的纯度鉴定,否则测得结果可能毫无意义。全元素分析中 Si, C, H 等元素的数据尤为重要。

1. 硅的测定。进行有机硅定量分析时须充分注意到此类物质的易挥发性。试样分解过程中尤须注意某些低分子量硅氧烷中间体以稳定态蒸气逸出体系。对于这类测试采用一般热解或灰化方法显然不妥,因一般方法除有上述容易丢失试样的缺点外,灼烧后的剩余物中还往往可以找到少量碳化硅。碳化硅一旦生成,再使它氧化分解就比较困难,碳化硅完全氧化需用很高温度($1300-1400^\circ\text{C}$),且需添加氧化铅或五氧化二钒等辅助氧化剂^[29]。为此,硅酮试样的分解须采取特别措施。一种方法是将试样在一密闭烧瓶内与发烟硝酸-硫酸混合酸进行分解反应。近年来更为常用的方法是碱分解法,即所谓过氧化钠热弹分解法。对于特别容易挥发的试样,可预先封入低二氧化硅玻璃管^[30];含水试样,可事先装入外层用火棉胶处理过的明胶小皿,一般试样称入明胶小皿。在弹杯的底部放置 $1.5\text{g Na}_2\text{O}_2$, 0.7g KClO_3 与 0.15g 糖(KClO_3 与糖的加入可促成反应完全并加快分解速度),混匀,使小皿一半埋入混合物,再用 Na_2O 将杯充满,加盖密封。调节火焰,使弹杯底部在 30 至 35 秒内呈现樱红,再继续加热 30 秒钟,即将热弹反应器投进冷水中冷却并进行后续处理。以上分解步骤完毕后,用重量法或比色法测定硅含量。

2. 碳与氢的测定。这两种元素的测定可在图 10.33 所示的石英燃烧管内进行^[27]。氧气($\sim 10\text{ml/min}$)从管的一端流过样品舟,可移动的加热器缓慢向前移动,在样品舟部位停留 10 至 15 分钟。在上述条件下,试样缓慢而完全燃烧分解。燃烧气从管的另

一端流出并进入吸收管。为防止碳化硅的形成，还须使用多种催化剂。典型的催化剂有铂网，镍丝圈，镀铂石棉，氧化镁，氧化铬(III)与高锰酸银等。催化剂在管内的装置状况可参见图 10.33。

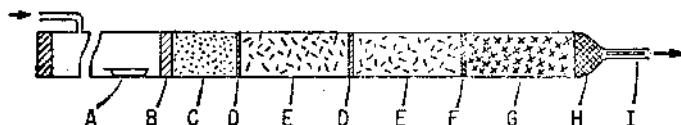


图 10.33 碳-氢燃烧管

- A. 样品舟； B. 铂网； C. MgO； D. 镀铂石棉； E. 氧化铜丝；
F. 石棉； G. 银丝网； H. 玻璃毛； I. 多股绞合银丝(改善热导)。

3. 活泼氢 (HOH, SiOH, COH, SH, NH₂, COOH) 的测定. 在密闭容器中试样与 Grignard 试剂反应, 然后测定释放出来的甲烷^[31,32],

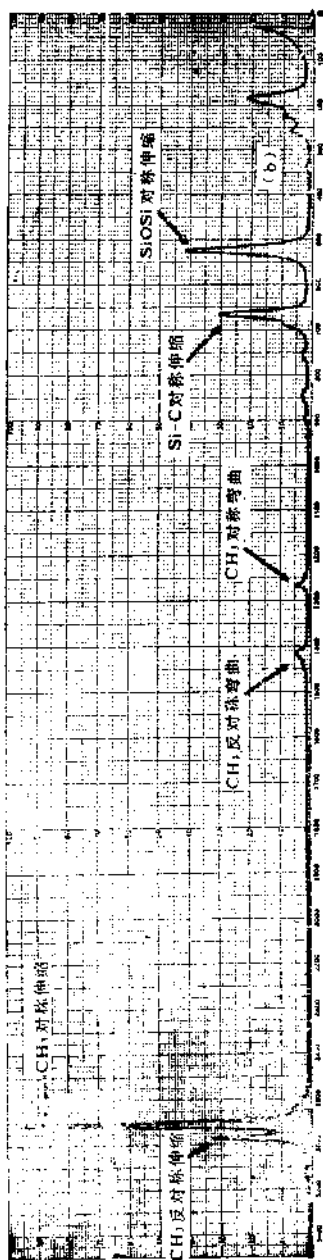
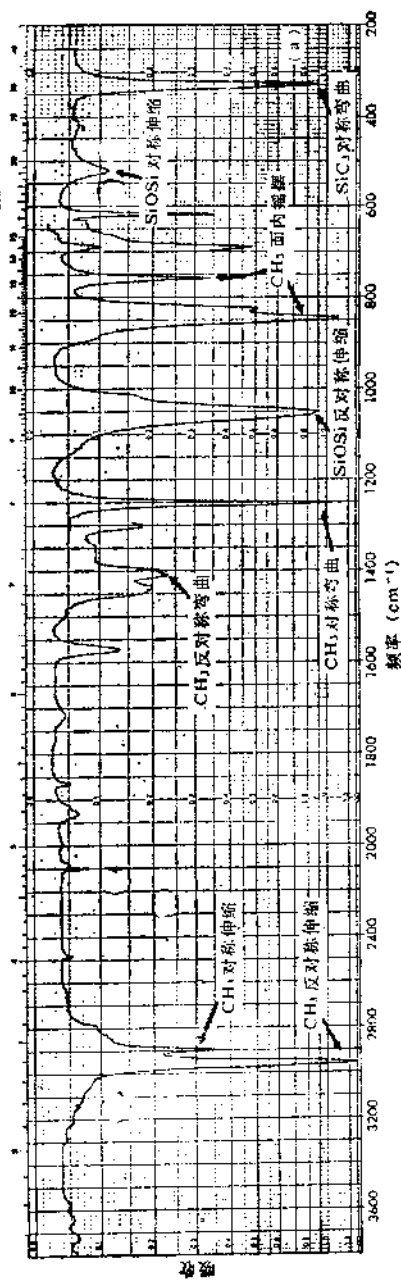


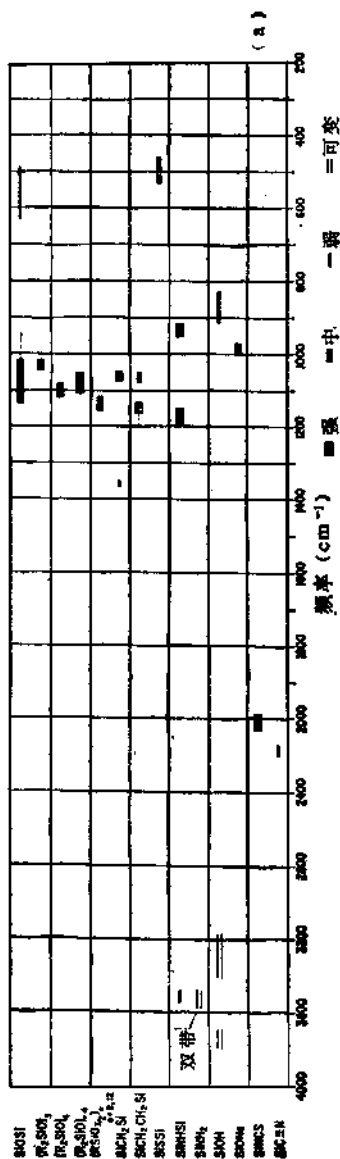
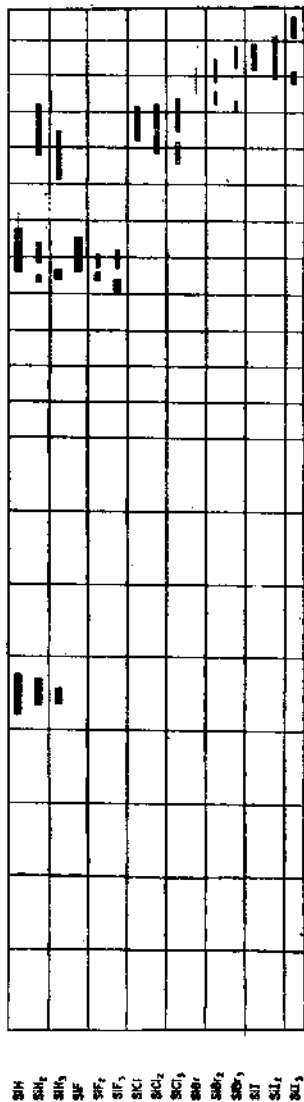
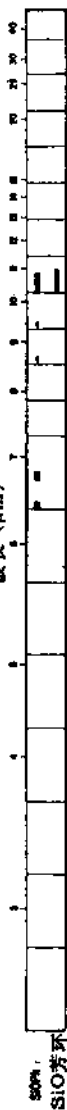
4. 硅氢基 (SiH) 的测定. 在密封体系内, 试样与强碱水溶液 (或醇溶液)^[33], 丁醇钠^[33]或湿吡啶^[33,34]反应. 收集反应中释放出的氢气. 每摩尔 SiH 基生成一摩尔 H₂.

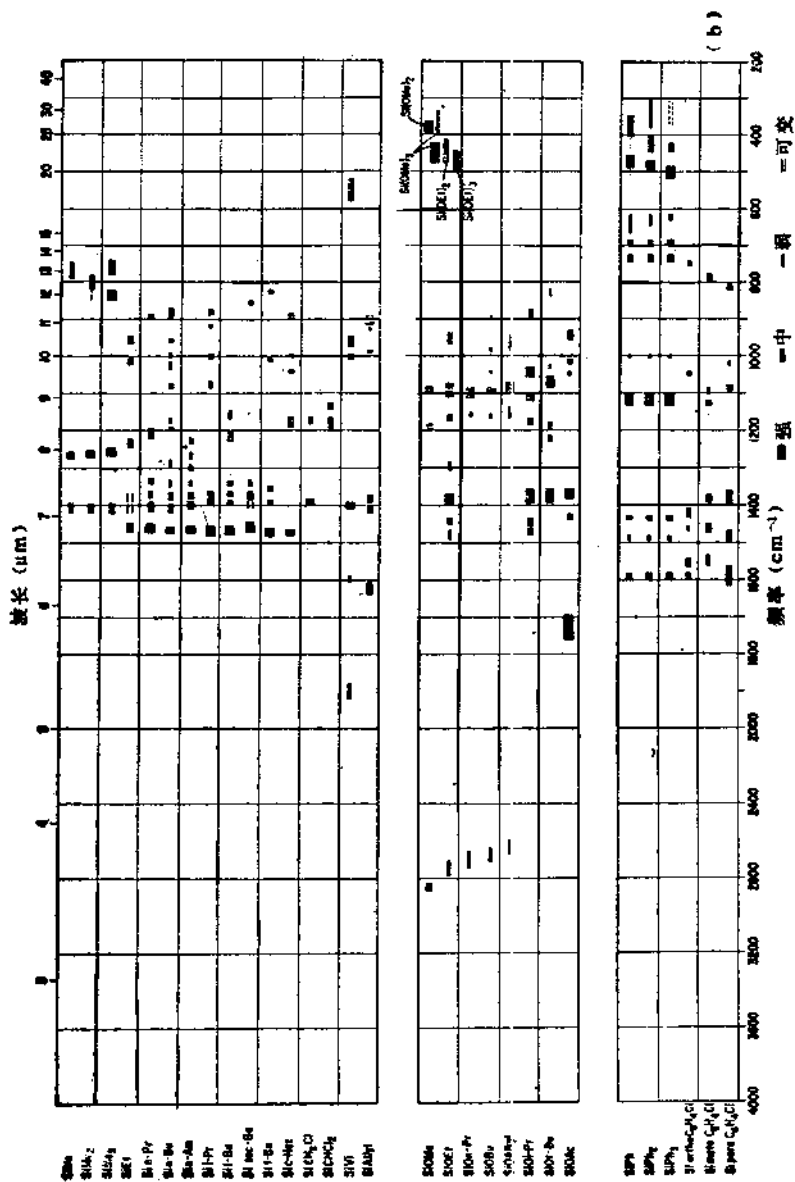
5. 氮的测定. 用标准 Kjeldahl 法可以同时测定硅和氮. 试样以浓硫酸分解 (加 1 滴汞). 作用以后, 用水稀释, 滤去二氧化硅沉淀, 滤液中加入亚硫酸钠与强碱溶液, 蒸馏. 蒸出的氨用标准酸吸收。

6. 全卤素测定. 直接与硅成键的氯、溴与碘遇水或强碱溶液即水解, 水解后的试样溶液用标准硝酸银溶液滴定, 铬酸钾作指示剂. 一种更简易的方法是将试样在水和冰中水解, 然后用标准碱滴定所产生的氢卤酸. 但须注意某些与碳成键的卤素如易水解也将被同时滴定. 难以水解的有机卤可用过氧化钠热弹方法分解试样后, 再进行卤素测定。

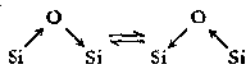
对于未知有机硅试样的鉴定或结构分析尚需采用其它技术, 其中最常用的有红外光谱, Raman 光谱及质子核磁共振等, 而尤以红外光谱应用最广. 事实证明, 红外光谱方法不仅对一般有机



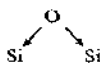




物的鉴定和结构分析十分有用,而且特别适用于有机硅化学方面的研究和结构测定。许多有机硅功能基具有红外活性,故它们在红外区显示特征吸收带。而且,由于Si原子比C原子有更强的隔离效应(Si原子质量重,体积大),有机硅化合物的红外吸收谱比一般有机物吸收谱更富于特征性。相对而言,Raman光谱是一种发展较晚的分子光谱技术。自从采用激光作Raman光谱的光源后,这种技术有很大发展。虽然红外吸收光谱与Raman散射光谱都能传送分子内部的结构信息,但两者产生机制截然不同。简言之,红外光谱的产生与分子振动时分子的偶极矩 μ 的变化 $d\mu/dQ$ (Q 是振动坐标)有关,而Raman光谱振动带的强度取决于振动时的极化率 α 的变化 $d\alpha/dQ$ (α 可以形象地看成是分子中电子的有效容积)。故有些分子振动表现为红外活性,另一些分子振动则表现为Raman活性。有时某些分子振动兼有红外活性与Raman活性,但所得两种谱带的强度不同。因此这两种光谱技术所获得的分子结构信息总是互相补充的,而这两种技术的同时运用有可能使我们对分子内部的结构状况得到更全面的认识。图10.34给出 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ 的红外和Raman光谱图。由图我们可以清楚看到这两种光谱技术的相互补充性质。例如,Si—O—Si键的不对称伸缩振动



导致明显的偶极矩变化,因而在 1050cm^{-1} 出现强红外吸收带(图10.34a)。在以上的振动模式中,Si—O键的伸长使电子有效容积增加,但Si—O键的缩短又使该容积减小,故这种振动模式中的 α 净变化等于零。这种分子振动不会产生Raman光谱。同样理由可用于解释Si—O—Si键的对称伸缩振动



这种振动在 523cm^{-1} 产生Raman强带,而在红外谱图上只出现弱吸收带。

图 10.35 给出某些重要有机硅功能团的红外吸收频带范围。

核磁共振技术也常用于有机硅化物之鉴定及结构分析。这种方法可以迅速完成某些不可分离的混合物（如共聚物，掺合聚合物，聚合物链上的不同功能基以及不稳定组分等）的测定。但这种方法应用时受样品的限制较大，较详细的讨论可参见 Williams 的专题文章^[5]

参 考 文 献

- [1] E. G. Rochow, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. I, pp 1323—1467, Pergamon Press (1973).
- [2] A. D. Petrov et. al., "Synthesis of Organosilicon Monomers", Consultants Bureau, N. Y. (1964).
- [3] V. Bažant et. al., "Organosilicon Compounds". Vol. I, Czech. Acad. Sci., Pragu, and Academic Press, N. Y. (1965).
- [4] E. Y. Lukevits et. al., "Organic Insertion Reactions of Group IV Elements", Consultants Bureau, N. Y. (1966), Parts I and IV: "The Hydrosilylation Reaction".
- [5] R. J. H. Voorhoeve, "Organohalosilanes", Elsevier, Amsterdam (1967).
- [6] C. Eaborn, "Organosilicon Compounds", Butterworths, London (1960).
- [7] E. A. V. Ebsworth, "Volatile Silicon Compounds", Pergamon Press, London, and Macmillan Co. N. Y. (1963).
- [8] L. H. Sommer, "Stereochemistry, Mechanism and Silicon", MacGraw-Hill, N. Y. (1965).
- [9] E. G. Rochow, "An Introduction to the Chemistry of the Silicones", 2nd ed., Wiley, N. Y., and University Microfilms, Ann Arbor, Mich. (1951).
- [10] W. Nell, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlage Chemie, Weinheim (1960; 2nd ed. 1967).
- [11] R. R. McGregor, "Silicones and Their Uses", McGraw-Hill, N. Y. (1954).
- [12] R. E. Meals et. al., "Silicones", Reinhold, N. Y. (2nd Printing 1961).
- [13] L. E. Sutton ed., "Tables of Interatomic Distances and Configuration of Molecules and Ions", Chem. Soc., London (1958).
- [14] "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", System 15, Part C.
- [15] R. T. Jackson, "Essays on Free Radical Chemistry", Chem. Soc., Spec. Publ., 24, 295(1970).
- [16] H. S. Kaufman, *Diss. Abstr.*, 31B, 1171(1970).
- [17] R. P. Clifford et. al., *J. Organometal. Chem.*, 34, 53(1972).
- [18] P. Boudjouk et. al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 7926(1972).
- [19] I. M. T. Davison et. al., *Chem. Commun.*, 251(1971).
- [20] T. J. Barton et. al., *J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)*, 661(1972).
- [21] R. Walsh, *J. Organometal. Chem.*, 38, 245(1972).

- [22] B. Wirsam, *Theor. Chim. Acta*, 25, 169(1972).
- [23] 文献 [3], Vol. II, Parts 1 and 2.
- [24] R. E. Powell et. al., *Ind. Eng. Chem.*, 33, 430(1941); R. Ewell and H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 5, 726(1937).
- [25] N. Wiberg and W. Uhlenbrack, *Chem. Ber.*, 104, 2643(1971).
- [26] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", pp. 419—420, Pergamon Press (1984).
- [27] R. C. Smith et. al., "Silicone Analysis", Chap. 7, John Wiley and Sons, N. Y. (1974).
- [28] 文献 [27], Chap. 8, Section III A.
- [29] O. H. Kriege, *U. S. Atomic Energy Commission Report No. LA-2366*(1959).
- [30] W. F. Gillian et. al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 801(1941).
- [31] F. O. Guenthor, *Anal. Chem.*, 30, 1118(1958).
- [32] O. D. Anders, Dow Chem. Co., Midland, Mich., Private Communication.
- [33] J. A. McHard, "Analytical Chemistry of Polymers", Vol. XII, Part 1, Chap. XIV, pp. 361—397, Interscience (1959).
- [34] K. Damm and W. Noll, *Kolloid Z.*, 158, 97(1958).
- [35] D. E. Williams, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", in A. L. Smith ed., "Silicone Analysis", Chap. 11, John Wiley and Sons (1974).

11. 锺 分 族

锗,锡,铅属于元素周期表中的 IVA 族元素, 常常称为镆分族,它们都是金属元素。

锗在地壳中的丰度要比贵金属金和银高得多,但由于它的富矿极少,分布又很分散,直到 1886 年才被发现。锡、铅在地壳中的丰度比一些稀有元素,例如钛、铷、锆、钒等还少,但是它们容易从富矿中提炼,而且熔点低,易加工,因而早在古时候就成为人类所熟悉和应用的元素。现在已经无法考察这些元素是谁发现的。

本分族元素原子的价电子层结构是 ns^2np^2 , 它们在形成化合物时,可失去两个 p 电子成为 +2 氧化态,也可用两个 p 电子和两个 s 电子以 sp^2 杂化轨道参与成键,成为 +4 氧化态。随着 Ge, Sn, Pb 原子序数的增大,稳定氧化态逐渐由 +4 变成 +2, 因此 Ge(II), Sn(II) 是很好的还原剂,其中 Ge(II) 比 Sn(II) 的还原性更强。与此相反, Pb(II) 盐是最稳定的,而 Pb(IV) 却是强氧化剂。这种 +2 氧化态按 Ge, Sn, Pb 的顺序逐渐稳定的趋势,是由于离子半径增大,成键能力减弱,生成 Pb(IV) 化合物所释放的能量不足以补偿电离 $6s^2$ 电子所需要的能量。

锗,锡,铅都具有自身成键性质,成键的能力则依次减小。在锗的氢化物 (Ge_2H_6 到 Ge_9H_{20}), 氯化物(如 Ge_2Cl_6) 和某些有机锗化合物中存在着 Ge—Ge 键;在 Sn_2H_6 及某些有机锡化合物中含有 Sn—Sn 键;在有机铅化合物和铅合金,例如 Na_4Pb_6 和 Na_4Pb_8 的簇状阴离子中含有 Pb—Pb 键。

与碳不同,锗,锡, 铅在任何情况下自身都不形成 $p\pi$ 重键。

11.1 锗

1.1 元素 锗

1.1.1 锗的发现史^[1,2]

1864 年, Odling 发表了“原子量和元素符号”表,他在硅和锡之间留了一个空位,但没有加以说明。同年 Newlands 注意到硅和锡为三元素组的两端,其中间空白元素尚待补足,但是在第二年他重排元素表时,没有在硅锡之间留出空位。1871 年门捷列夫排列元素周期表时,明确地预言在硅和锡之间存在着一种未被发现的“类硅”元素。他不但预言了该元素的许多物理和化学性质,而且还描述了它的化合物特性。1885 年秋弗赖堡矿学院教授 Albin Weisbach,在弗赖堡附近的矿井中发现一种新矿石,他把此新矿石称为“argyrodite”(硫银锗矿, $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}$)。他为了确定新矿石的成分,请 Winkler 做了一次精确的定量分析。Winkler 从新矿石测得下列组成: $\text{Ag} 74.72\%$, $\text{Si} 7.13\%$, $\text{FeO} 0.66\%$, $\text{ZnO} 0.22\%$, $\text{Hg} 0.31\%$, 总含量始终少 7%, 因此他断定矿石中一定含有一种未知的新元素。

Winkler 将矿石粉末与碳酸钠,硫共熔,并将熔物加水浸出过滤,再向滤液上加酸,使滤液呈微酸性;除去沉淀,此时因新元素并未随沉淀移去,所以应当成为钠硫盐而存留于滤液中。可是当再加少量酸时,又有新沉淀析出,此沉淀是硫而不是硫化物。即使将滤液蒸发至干,残留物除 NaCl 外并无其它物质。此后他又辛勤劳动了四个月,到 1886 年 2 月 6 日,他象以前那样,将沉淀的硫滤去,并以失望沮丧的心情,胡乱地把大量盐酸注入清澈的滤液中。使他十分高兴的结果是: 一种呈片状的大量白色沉淀立即出现,

这种物质是新元素的硫化物,它极易溶解于氨水,当加入过量盐酸时,便重新沉淀出来。它不溶于各种浓酸而易溶于水及稀酸。他把此新元素命名为“Germanium”(“锗”),以纪念他的祖国(Germany)。

起初 Winkler 假设此新元素是“类铟”应把它放在周期表的铟与铊之间。但是当他研究了新元素及其化合物的性质之后,发现此元素与门捷列夫预言的“类硅”十分吻合(见表 11.1)而不象“类铟”,他还指出:锗的金属性比预言的要弱些。

表 11.1 “类硅”与锗的性质

性 质	“类硅”门捷列夫 1871 年的预言	锗	
		Winkler 1886 年的报告	现在的数据
原子量	72	72.32	72.59
比重	5.5	5.47	5.35
熔点, °C	高	—	947
比热, J/(g · K)	0.305	0.318	0.310
摩尔体积, cm ³ /mol	13	13.22	13.5
颜色	暗灰	淡灰白	淡灰白
化合价	4	4	4
与酸碱的反应	被盐酸稍微侵蚀能很 好地耐碱腐蚀	锗不溶于稀盐酸, 稀 NaOH 但溶于浓 NaOH	不溶于稀盐酸和稀 NaOH 但溶于浓 NaOH
GeO ₂ 的比重	4.7	4.703	4.228
GeCl ₄ 的比重	1.9	1.887	1.8443
GeCl ₄ 的沸点, °C	100	86	84

1.1.2 锗的存在和分布^[1,2]

锗在地壳中的含量不算少,其相对丰度估计是 $7 \times 10^{-4}\%$,与常见的元素硼、砷的丰度大致相等,比汞,铟的略高。但它分布得很分散,只有几种含锗较多的矿物。将这几种矿物列举于表 11.2。然而这几种矿物在自然界中是极少的,不能作为锗的主要来源。除了这几种含锗量较多的矿物,还有 16 种矿物含锗在 0.1—1%,其余尚有 700 种矿物含锗量为 0.0001—0.1%。

表 11.2 含锗较多的矿物

矿 名	主要成分	含锗, %	产 地
硫银锗矿	$4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}$	5—7	德国
黑硫银锗矿	$\text{Ag}_8(\text{SnGe})\text{S}_4$	1—8	玻利维亚
锗石	近似于 $\text{Cu}_2(\text{Cu}, \text{Fe})_4\text{AsGeS}_{12}$	5—10	西南非洲
硫砷铜矿	Cu_3AsS_4	1.0	美国西部
硫锗铁铜矿		5—7	西南非洲 刚果

锗主要伴生于 Cu, Zn, Pb, Sn, As, Ag, Fe 等矿物中。如闪锌矿中的锗含量为 0.005—0.1%，氧化铅锌矿中含锗量为 0.001—0.005%，赤铁矿的含锗量高达 0.0135%。

由于二氧化锗微溶于水，使某些泉水中含微量的锗（0.03mg/l）。地下水中的锗能被有机物质吸附，所以煤中也含有锗，含量为 0.001—0.01%。

太阳和许多星球以及来自宇宙间的铁陨石、石陨石中也含有痕量的锗，其宇宙丰度约为每 10^6 个硅原子中有 50 个锗原子。

国外锗的主要来源是西南非洲及刚果的铅锌铜矿，其中含锗量为 0.015%。锗以锗石或硫锗铜铁矿的形式存在于该矿中。

1.1.3 锗的生产^[1,2-7]

生产锗的原料比较多，主要是铅锌铜等金属冶炼过程中的副产品，某些铁矿和煤也是锗的重要来源。我国主要是从炼锌过程中的副产品以及煤燃烧后的烟道灰中回收锗。

锗的生产一般分为三个阶段：1. 富集锗成锗精矿；2. 制取金属锗；3. 金属锗提纯为超纯锗。

1. 锗的富集

从含锗矿物中富集锗的方法较多，不但随原料而异，而且相同的原料也有不同的方法，以下仅举几个富集锗的例子。

例如从含锗 0.005—0.015% 的硫化锌精矿富集锗。这种锌精

矿经氧化焙烧,锗主要留在焙砂中。把焙砂和炭、氯化钠混合,在1200—1300℃进行烧结,Ge、Pb和Cd均富集于电收尘器所收集的烟尘中。烟尘用硫酸浸出,Pb以PbSO₄形式沉淀出来,而Ge、Cd、Cu、Zn和As进入溶液,加锌粉置换Cu、Ge、As,使大部分Cd仍留在溶液中。置换出来的Cu、Ge、As沉淀再用硝酸溶解,而后用锌粉进行第二次置换,即可得到含锗4—7%的锗精矿。

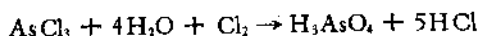
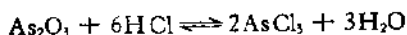
我国从含锗0.0059%左右的硫化锌精矿(Ge主要以GeS₂、GeS形态存在)回收锗,采用两次挥发的方法。首先将锌精矿和焦炭粉混合放入回转窑中,于850—1000℃温度下进行第一次挥发。焙砂送去提锌,挥发物(烟尘)含锗0.045%,Ge的挥发率为90—92%。烟尘经制团和干燥后,装入竖炉进行第二次挥发,锗的挥发率为98%。所得烟尘含砷约30—50%,需要在550℃温度下氧化焙烧脱砷,可获得含锗为6—10%的锗精矿。此流程有工序短,锗回收率高,不消耗硫酸等优点。

2. 制备金属锗

目前国内外从锗精矿制备金属锗的工业方法几乎趋于一致,它包括以下几个主要工艺过程:(1)制取四氯化锗;(2)水解四氯化锗制得二氧化锗;(3)用氢将二氧化锗还原成金属锗。

(1)制取四氯化锗。富集来的锗精矿(含氧化锗及硫化锗),先经焙烧使硫化锗全部转变成氧化锗,然后用酸或碱处理来提取锗。若用碱处理可以同时回收镓。

酸法处理。以一定浓度的盐酸(若先用发烟硝酸或用硫酸和发烟硝酸的混合酸处理,将锗转变成GeO₂,加热赶走HNO₃后,再用盐酸)分解锗精矿,通入氯气,将GeCl₄中的杂质As(III)氧化成As(V),其反应式为



因GeCl₄容易水解,为了防止水解,反应终点的酸度不小于6—

6.5mol/L。用分馏柱在不低于 GeCl_4 沸点的温度进行分馏，馏出液为 GeCl_4 ，因 H_3AsO_4 不易挥发而留在残液中。

碱法处理(应用较少)。用 50% NaOH 处理锗精矿粉，蒸发至干，而后在搅拌下加水，过滤，滤液中含 Ge 、 As 、 Ga 、 Mo 的含氧酸和硫酸的钠盐。用硫酸中和滤液后，再以 HNO_3 酸化，生成 As_2S_3 和硫沉淀。过滤，滤液用氨水中和得水合二氧化锗沉淀，约需要 24 小时才能沉淀完全。过滤，用水洗涤，沉淀于 150°C 温度下干燥得 GeO_2 。然后用盐酸把 GeO_2 转化成 GeCl_4 ，通氯气进行蒸馏提纯。

(2) 由 GeCl_4 制备 GeO_2 。精馏提纯的 GeCl_4 用高纯水(1000 万欧姆·厘米以上)于有机玻璃或石英器皿内进行水解。当盐酸浓度为 5.3 mol/L 左右时， $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在盐酸中的溶解度为最小，因此水解时加入的水量应以水解结果生成的盐酸浓度保持 5.3mol/L 左右为准，使获得 GeO_2 的量最多。将白色的 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 滤出，用水洗涤后装入瓷皿或石英皿中于 150°C 温度下烘干。

(3) 金属锗的制备。目前国内外基本上都采用在石英管中通入纯度为 99.999% 以上的纯氢还原 GeO_2 来制取金属锗。还原反应分两步进行，首先 GeO_2 被还原成 GeO ， GeO 进一步还原得到 99.999—99.9999% 的金属锗。由于 GeO 在 700°C 时有挥发性，还原过程的温度应控制在 $600-680^\circ\text{C}$ 之间。粉末状的金属锗在 1000°C 左右温度下铸锭。

3. 制备超纯锗

上述锗锭用区域熔炼法加以提纯，可以获得 99.9999999% 以上纯度的超纯锗，用四探针测量它的电阻率，得出其中的杂质为 $1 \times 10^{-10}\%$ 。

1.1.4 锗的应用^[1,4]

1. 作为半导体材料

锗与其它半导体材料组成的 P-N 结具有整流、检波作用；组

表 11.3 锗的同位素

同位素	质量	天然丰度, %	半衰期	衰变类型及粒子能量, MeV	γ 射线及内转换电子能量, MeV
^{70}Ge			64s	β^+ 2.26, 1.96 EC 7%	γ 0.128, 0.427, 0.657
^{72}Ge	64.939600		1.5min	β^+ 5.27, 4.62	γ 0.062, 0.511, 0.650, 0.809
^{73}Ge	65.934800		2.4h	β^+ 2.0, 1.3 EC $\sim 38\%$	γ 0.046, 0.114, 0.185, 0.38
^{74}Ge	66.932940		19min	β^+ 3.18, 3.01, 2.52, 2.27, 1.54	γ 0.166, 0.511, 1.477, 1.837—3.157
^{76}Ge	67.928530		280d	EC 100%	γ 0.0092
^{77}Ge	68.927963		38.5h	β^+ 1.215, 0.62, 0.22 EC $\sim 65\%$	γ 0.511, 0.573, 1.107
^{78}Ge	69.924252	20.7			
^{79}Ge	70.924956		11.8d	EC 100%	γ 0.009—0.011
^{80}Ge	71.922082	27.5	20s	IT	
^{81}Ge	72.923463	7.7	0.53s	IT 100%	γ 0.054 e^- 0.012, 0.043, 0.053
^{82}Ge					

成的 PNP 三极管(即锗晶体管)有放大作用。因此锗广泛地用于制造二极管、三极管、集成电路,为电子仪器小型化及超小型化创造了条件。锗整流器可以在比硒整流器大一千倍的电流密度下工作,前者的整流效率比后者高,可达 98—98.5%。锗在这方面的应用约占锗总产量的 95%。

2. 作为光(热)电材料

光辐射,热辐射及放射性物质的射线等照射在锗片的 P-N 结上,产生光(热)电效应,因此可用锗作光电池材料。目前锗光电池已作为人造卫星,宇宙飞船,晶体管收音机的电源。用在这方面的材料有 GeSi, GeTe, $(\text{GeTe})_{35}(\text{GeSi})_{15}$, $(\text{Ge}_{0.75}\text{Pb}_{0.25})\text{Te}$, $\text{Ge}_{30}\text{Si}_{70}$ 等。

3. 作为红外光学材料

高纯锗单晶有很高的折射系数,且对红外光透射性很好,对紫外光及可见光无透过性。因此高纯锗单晶用于制作专透红外光的锗窗、棱镜及透镜。这些光学元件可用于制造特种用途的显微镜,军用监视仪,农业空中照像机以及监视污染空中照像机等。

含锗玻璃(含 60% GeO_2 , 37% PbO , 3% TiO_2)也具有非常好的红外透射特性,在 2.5—70 微米的红外区透射率为 74%。

此外锗还可以用作电阻温度计等。组成为 $\text{Te}_{21}\text{Ge}_{13}\text{As}_6$ 及 $\text{Te}_{30}\text{Ge}_{20}\text{As}_{50}$ 的物质是玻璃半导体,用它们制成的器件可用作记忆元件。

1.1.5 锗的同位素^[1,9]

锗的同位素有 21 种,其中 ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge 是天然同位素,见表 11.3。

天然锗同位素混合物的热中子吸收截面为 2.23b (靶恩)。吸收 10.0eV 中子的截面是 5.13b,吸收 3800eV 中子的截面是 4.47b。用热中子轰击较轻的锗同位素发生 (n, γ) 反应,产生一种比它稍重的同位素。但是 ^{70}Ge 经 (n, p) 反应后得 ^{70}Ga 。 ^{72}Ge 与 ^{73}Ge 也有同样的反应。同位素 ^{74}Ge 经 (n, α) 反应后得到 ^{71}Zn 。由

慢中子分裂 ^{235}U 核的裂变产物中含有质量为 74, 75, 76, 78 的锗同位素。

1.1.6 锗的物理性质^[1,4,10,11]

单质锗是脆性的非金属，其晶体属立方晶系，具有金刚石晶格。大块锗的颜色与镍相同。它无延展性，精确测定它的机械性质是困难的。锗的主要物理性质列于表 11.4。

现代技术能制得特纯的锗称为“无杂质锗”。由于能从锗的共价键中跃出的高能电子很少，无杂质锗是不导电的。

往锗里掺入一些 VA 族元素，如 As 或 Sb 等杂质，As 或 Sb 原子取代锗晶格中的锗原子。每掺入一个 As 原子就多余一个电子成为自由电子。掺入一定量的 As(Sb) 杂质后，使锗在常温下有显著的导电作用，这种导电作用是依靠电子来传递的，称为“电子导电”，这种锗晶体称为“N 型锗晶体”。与此相反，如果向锗的晶格里加入一些 IIIA 族元素 B, Al, Ga, In 等，就会使锗晶体内一些共价键中缺少电子而形成空穴，在外电场作用下，由于空穴夺取附近原子的电子来填补，从而在它的附近产生新的空穴。在电场作用下这种空穴将顺着电场的方向移动而传导电流，这种导电称为“空穴导电”，这种锗晶体称为“P 型锗晶体”。

1.1.7 锗的化学性质^[1,20,21]

单质锗不能吸收 N_2 ，但能吸收 H_2 , O_2 , CO_2 , H_2O ，醇和一般含氢、含氧化合物。加热吸收水后的锗能放出 H_2 ，并在它的表面上形成一层氧化物薄膜。原子氢能腐蚀锗生成氢化物。

锗虽能吸收氧，但在常温下不反应，加热至 575°C 时才开始反应，氧化速度符合关系式

$$Q = Q_\infty(1 - e^{-kt})$$

式中 Q 是 t 时的耗氧量， t 是时间， Q_∞ 是在很长时间内消耗的氧总量，速度常数 k 在 615°C 时为 0.034min^{-1} ，在 703°C 时为 0.87min^{-1} 。

表 11.4 元素锗的物理性质

原子量	72.59
mp	947.4°C
bp	2830°C
熔化热	411 ± 20 J/g
液体气化热	334.3 kJ/mol
升华热	351.46 kJ/mol
液体蒸气压	
996°C	10 ⁻⁴ mmHg
1112°C	10 ⁻³ mmHg
1251°C	10 ⁻² mmHg
1421°C	10 ⁻¹ mmHg
1635°C	1 mmHg
C_p , J/(mol · K)	
298K	23.35
200K	20.89
150K	18.63
热导率, J/(sc · cm ² · K)	0.63
标准熵	42.26 J/(mol · K)
Debye 温度	362K
晶体结构	金刚石结构, A^4 型
晶胞参数	
-253°C	563pm
20°C	565.76pm
840°C	568.1pm
原子间距离	244.5pm
晶格能	175.73 kJ/mol
密度 D_4^{25}	5.323 g/cm ³
原子半径	126pm
电离势 ⁽¹⁰⁾ I_1	7.809 eV
I_2	15.86 eV
I_3	34.07 eV
I_4	45.50 eV
离子半径	
Ge ²⁺	73pm
Ge ⁴⁺	39pm, 53pm (四配位) (六配位)
原子价	1, 2, 4
电负性	2.01 Pauling

硬度	
Brinell 标度	$1.85 \times 10^9 \text{ N/m}^2$
Mohs 标度	6
屈服点	
523°C	$1.08 \times 10^7 \text{ N/m}^2$
614°C	$5.10 \times 10^7 \text{ N/m}^2$
弹性模量 E	$7.85 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$
表面张力(在 mp)	$6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$
电弧光谱灵敏线, nm	270.9, 275.4, 269.1, 265.15, 259.2, 265.1, 326.9, 303.9.
电极电势 ^[11]	
$\text{Ge}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ge}$	$\varphi^0 = 0.24 \text{ V}$
$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	$\varphi^0 = -1.03 \text{ V}$
$\text{Ge}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+}$	$\varphi^0 = 0.00 \text{ V}$
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi^0 = -0.182 \text{ V}$

加热时粉状的单质锗在氯、溴中能燃烧,生成四卤化锗。加热时干燥的 HCl 气体能腐蚀锗,生成 GeCl_4 和少量的 GeHCl_3 ,



锗与硫共热到 620—700°C 或者锗和 H_2S 在 400°C 时都能进行反应,生成 GeS_2 。

常温下 3% H_2O_2 能慢慢地溶解块状锗,升温到 90—100°C 时溶解速度加快。

90°C 时浓硫酸与块状锗有微量反应,历时一周锗的重量损失为 1%。浓硝酸能腐蚀块状锗的表面。

NaOH 或 KOH 水溶液与锗的作用很慢,但是熔融的苛性碱, Na_2CO_3 , Na_2O_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 能迅速地溶解各种形态的锗,生成碱金属锗酸盐。

NaClO 水溶液能氧化粉状的锗,生成 GeO_2 。

碳与锗不起反应,石墨对锗的污染很小。

氯代甲烷(乙烷),溴代甲烷(乙烷)及许多烷基,烯基卤化物,

表 11.5 锗与金属的化合物

化合物	晶系	空间群	晶胞参数, pm			密度
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiGe	四方	—	43.8	—	58.0	—
NaGe	单斜	$P(2_1/c)$	123.3	67.0	114.2	3.09
KGe	立方	—	127.8	—	—	2.78
RbGe	立方	—	131.9	—	—	3.63
CsGe	立方	—	136.7	—	—	4.28
Sr-Cu ₃ Ge	正交	$P(6/m)mc$	26.5	45.5	42.0	14.00
Mg ₂ Ge	立方	$Fm\bar{3}m$	63.9	—	—	3.09
Ca ₂ Ge	正交	$Pnma$	90.7	77.3	48.3	—
CaGe	正交	$Cmcm$	40.0	45.8	108.4	—
BaGe	正交	$Cmcm$	50.7	119.8	43.0	—
BaGe ₂	立方	$P4_32$	145.2	—	—	4.28
Sc ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	79.4	—	58.8	2.76
Y ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	84.7	—	63.5	5.40
La ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	89.6	—	68.0	—
Ce ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	88.8	—	65.7	—
Pr ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	88.0	—	66.0	—
Ni ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	87.6	—	65.7	—
Sm ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	86.5	—	64.9	—
Gd ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	85.5	—	64.1	—
Tu ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	83.1	—	62.3	—
Lu ₂ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	82.4	—	61.7	—
TiGe	正交	$Pm2m$	38.1	52.3	68.3	5.86
ZrGe	正交	$Pnma$	70.8	39.0	54.0	—
HfGe ₂	正交	$Cmcm$	38.2	150.0	37.8	—
V ₁₁ Ge ₄	正交	—	134.1	160.9	50.2	6.89
NbGe	六方	$P6_322$	49.6	—	67.7	—
α -Ta ₂ Ge ₃	四方	$I(4/m)cm$	66.0	—	120.1	—
TaGe ₂	六方	$P6_322$	49.5	—	67.4	—
Cr ₃ Ge	立方	$Pm\bar{3}n$	46.1	—	—	7.28
Mo ₃ Ge	立方	$Pm\bar{3}n$	49.3	—	—	9.70
Mn ₃ Ge ₃	六方	$P(6/m)cm$	71.84	—	50.5	—
Mn ₁₁ Ge ₈	正交	—	132.2	158.3	50.9	7.38
Fe ₃ Ge	立方	$Pm\bar{3}m$	35.7	—	—	—
FeGe ₂	四方	$I(4/m)cm$	59.0	—	49.4	7.70

续表 11.5

化合物	晶系	空间群	晶胞参数, pm			密度
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CoGe ₂	四方	—	56.8	56.8	108.1	—
NiGe	正交	<i>Pnma</i>	58.1	53.8	34.3	—
RuGe	立方	<i>P213</i>	48.5	—	—	—
RhGe	正交	<i>P(4/n)cm</i>	57.0	64.8	32.5	9.70
PdGe	正交	<i>P(4/n)cm</i>	62.58	57.8	34.8	—
OsGe ₂	四方	<i>C(2/m)</i>	89.9	30.9	76.9	11.10
IrGe	正交	<i>Pnma</i>	62.8	56.1	34.9	—
PtGe	正交	<i>Pnma</i>	60.9	57.3	37.1	—
PtGe ₂	正交	<i>Pnnm</i>	61.9	57.7	29.1	—
Th ₃ Ge ₄	四方	<i>P(4/m)bm</i>	79.7	—	41.7	10.48
U ₃ Ge ₃	六方	<i>P(6/m)cm</i>	85.8	—	57.9	13.40
Pu ₃ Ge ₃	六方	<i>P(6/m)mm</i>	39.75	—	42.0	10.60

在气态时能腐蚀热的锆,形成相应的有机锆卤化物。

1.1.8 锆合金^[1,8,14]

锆能与许多金属或非金属单质形成合金。其中最重要的是它与造币金属形成的合金。

1. 锆金合金。金属锆与金在氢气中加热到 960℃,可制备锆金合金。合金的含锆量为 12%,具有最低共熔点 356℃。锆金合金具有良好的可铸性以及对于金铜合金或金板的良好焊接性。

2. 锆铜合金。铜能溶解约 10% 的锆,含锆量较高时能形成金属间化合物。随着合金中锆含量的不同对酸的抗腐蚀性也不同,合金中锆含量超过 25% 时,它只溶于王水;少于 25% 时,可以被硝酸所腐蚀,但仍不能被盐酸及硫酸所腐蚀。

3. 锆钛合金。这种合金主要由 10—20% Ge, 55—75% Ti, 15—25% Zr 所组成。此合金用于钎焊石墨及难熔金属(包括 IV, V, VIB 族元素的单质及其合金)制成的零件。

锆合金中生成多种化合物,见表 11.5。

1.1.9 锗在生物体中的作用^[1,15]

锗普遍存在于生物体中,但不是生物生长的必须微量元素。锗对人体是低毒性的,比锡和铅的毒性小得多,每人每天可以从食物中摄取 $1500\mu\text{g}$ 锗,无毒性作用。但当动物的食物中含 1000ppm 锗时,可抑制动物生长,有 50% 动物死亡。动物饮用含 100ppm 二氧化锗的水时,在第四周也有 50% 死亡率。化合物 GeH_4 具有溶血作用,大于 100ppm 时就能危害动物的生命安全。

1.1.10 锗的分析化学^[3,16-20]

1. 试样的分解

锗矿及含锗的无机样品,可用硫酸分解(或加硝酸作氧化剂),如果二氧化硅的含量较高,需要加入氢氟酸。倘若试样中含有或可能含有氯化物,为了防止少量 GeCl_4 挥发,不能采用酸分解的方法,宜改用碱熔法。

金属锗及其合金常用硫-硝混合酸溶解,或用苛性碱, Na_2O_2 - NaOH 及 Na_2CO_3 熔融。由于金属锗腐蚀铂,最好选用镍坩埚作熔融器皿。

2. 分离方法

试样分解后,往往需要分离干扰元素。一般采用溶剂萃取或利用 GeCl_4 的挥发性进行蒸馏,使锗与溶液中的其它元素分离。这两种方法都是分离锗的最重要的方法。离子交换法和共沉淀法也可用于分离锗。

(1) 溶剂萃取法

1950 年 Sandell 首先应用四氯化碳从盐酸溶液中萃取四氯化锗,这是溶剂萃取法用于分离锗的开端。采用 CCl_4 作为萃取剂从含锗的 $8-9\text{mol/L}$ 盐酸溶液中萃取 GeCl_4 ,振荡 1—2 分钟即可达到平衡,锗的萃取率约 95%。但是当锗浓度大于 $2.6 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 时, GeCl_4 在 CCl_4 内的分配系数明显下降。如果含有 F^- 离子,且它的浓度比锗大 10 倍时,锗的萃取率也下降。这时可

加入与 F^- 等量的 Al^{3+} 来消除 F^- 的干扰。此法并非定量萃取，为了使分析结果可靠，可用标准曲线法进行测试。一般采用水从 CCl_4 相对锑进行反萃取。

若被萃取液中含有与锑共萃取的金属离子 $As(III)$ 或 $Sb(V)$ ，在萃取前需要改变它们的氧化态。如果是 $As(III)$ ，可加入溴或氯酸钾把 $As(III)$ 氧化成 $As(V)$ ，因为 $As(V)$ 几乎不溶于四氯化碳，这样就避免了 As 的共萃取。如果含有大量的 $Sb(V)$ ，可用硫酸肼将 $Sb(V)$ 还原成 $Sb(III)$ 。

甲基异丁基酮从 $8mol/LHCl$ 溶液中萃取锑的萃取率达 98%，但钼，砷，铁(III)，铅，铋，锡等杂质也能被萃取。

(2) 蒸馏法

利用 $GeCl_4$ 的挥发性，采用从含锑的 $6mol/LHCl$ 溶液中蒸馏 $GeCl_4$ 的方法，很容易与其它多种金属离子分离。蒸馏时需通入空气(或 CO_2 或 H_2 气)，把蒸馏出的 $GeCl_4$ 导入用冰冷却的接收器中，细心操作可定量回收锑。

若溶液中含有不溶性物质，如无定形的二氧化硅(表面积大，引起共沉淀)或硫酸铅，会影响 $GeCl_4$ 的定量蒸馏。为了消除 SiO_2 的影响，在蒸馏前需加入氢氟酸和硫酸。为了防止 $AsCl_3$ 同 $GeCl_4$ 一起蒸馏出来，可用氯气(或加 CO_2 稀释)或 $KMnO_4$ 把 $As(III)$ 氧化成 $As(V)$ 。

(3) 离子交换法

在很稀的盐酸溶液中锑(IV)不被强酸性阳离子交换树脂吸附，而铅、铜、锌、铁等能被树脂吸附，利用此性质可以将锑(IV)与这些金属离子分离。但是 As ， Sb 也不被树脂吸附，即与锑一起留在流出液内。

含锑(IV)的 $5mol/LHCl$ 溶液通过强碱性阴离子交换树脂时，锑(IV)不被树脂吸附，而易形成氯配合物的 $Fe(III)$ ， $Ga(III)$ ， $U(VI)$ 等能被树脂吸附。8至 $10mol/LHCl$ 溶液中的 $Ge(IV)$ 能被强碱性树脂吸附，其分配系数从 80 增加到 400，而不易形成氯配合物的 $As(V)$ 和稀土元素离子仍留在溶液内。

(4) 共沉淀法

含锆 (IV) $2-10\mu\text{g/ml}$ 的溶液, 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作共沉淀剂进行共沉淀, 加入铁的量按 $\text{Fe}:\text{Ge}$ 是 25:1 为好。然后用上述的溶剂萃取、蒸馏、离子交换等方法将锆与铁进行分离。

共沉淀法和萃取或蒸馏法相结合起来的分离方法, 已用于分离测定海水中的锆。

3. 定性分析

锆的定性分析方法较多, 择其中一部分叙述如下:

(1) 每毫升含 10 毫克锆的溶液喷雾燃烧时形成的蓝色火焰, 表示有锆的存在。

(2) 加硫酸于含锆的溶液中至酸度为 3mol/L 时, 通入 H_2S 气; 如得白色 GeS_2 沉淀, 表明有锆存在。

(3) 含锆溶液加入含有 $0.15-0.34\text{mol/LHNO}_3$ 的 5% 钼酸铵溶液中立即生成柠檬黄色的锆钼酸 $\text{H}_4(\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40})$ 溶液, 表示有锆存在。此反应区别于在 $40-50^\circ\text{C}$ 温度下 PO_4^{3-} 与钼酸铵生成黄色磷钼酸铵沉淀; 也区别于 AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} 和钼酸铵的反应。其原因是后者在常温时反应极慢, 可视为不可能生成有色物质。

(4) 取一滴含 GeCl_4 的馏出液于滤纸上, 加钼酸铵一滴及联苯胺一滴, 再加乙酸钠饱和溶液几滴, 用 NH_3 气熏, 形成深蓝色或浅蓝色斑点, 表示或多或少有锆存在(磷酸、硅酸、砷酸有类似的反应, 但在蒸馏的馏出物中不会含有这些酸)。

(5) 含锆量极微时, 可以用与 Marsh 验砷法类似的方法检验锆, 方法如下: 将滴液漏斗内的盐酸慢慢滴入盛有锌粒与含锆样品的试管中, 放出 H_2 及 GeCl_4 气体, 经过加热的燃烧管, 出现黑色斑点即生成金属锆(必须无砷存在)。此法能检出 0.06mg 锆。

(6) 有机试剂苏木因 (hematein) 与锆形成可溶于 CCl_4 的紫色配合物。具体方法是: 取极少量的苏木因溶于 $5\text{ml } 3\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$, 将所得溶液慢慢加入 95ml 乙醇中配制成酸性苏木因醇溶液。向酸性含锆溶液中加入 6 滴苏木因醇溶液和 15 滴 CCl_4 , 振荡 15—30

秒,底部 CCl_4 层出现紫色,证明有锗存在。

注意: Mo , Sb 与苏木因醇溶液也能形成紫色配合物,但是它们不溶于 CCl_4 。

4. 锗的定量分析

锗的常量分析可采用重量法和容量法。

(1) 重量法。用于锗重量分析的沉淀剂有单宁, Mg^{2+} (形成锗酸镁沉淀), Ba^{2+} (生成酒石酸锗钡沉淀)和钼酸根、钨酸根离子。但是这些沉淀剂都没有被广泛采用。特别是锗钼酸、锗钨酸沉淀是非化学计量的,必须用经验因素来校正才能获得正确结果。目前一般采用 GeS_2 沉淀法来定量测定锗,例如,将 H_2S 气通入含锗的 $3\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 溶液直至饱和,再继续维持通 H_2S 30 分钟以上使沉淀完全,静置 12 小时以上。将 GeS_2 沉淀置于 375°C 温度下灼烧 3—4 小时或溶于氨水后,用 30% H_2O_2 氧化,得到的 GeO_2 在 800°C 灼烧。为了防止 GeO 挥发, GeS_2 的量以不超过 200mg 为宜。此方法适用于测定含锗为 0.01—100% 及含锗量在 50—100mg 的样品,测定结果的准确度对含锗低的样品为 2—3%,含锗高的样品为 0.1%。

(2) 容量法。利用锗在溶液内与多羟醇形成配合酸后,再用标准碱滴定的方法来定量测定锗。此法用得不多。

广泛采用的是氧化还原滴定法。含锗 50—100mg 的样品经溶解,蒸馏分离后获得 GeCl_4 , GeCl_4 收集于已盛有 125ml 1:3 盐酸和约 10 克次亚磷酸钠及 10ml 48% 氢溴酸的接受瓶中,共收集馏出液 70—75ml,加热使 Ge(IV) 被 NaH_2PO_2 还原成 Ge(II) ,冷却后用标准碘酸钾溶液滴定,此法可测定锗含量为 0.01—100% 的试样,准确度达到 0.2%。

5. 仪器分析法

少量及痕量锗的测定,常采用准确且灵敏的发射光谱法和分光光度法,也有采用极谱法,色层法及原子吸收分光光度法。

(1) 发射光谱法。可以测定锗含量为 0.001—1% 的试样,极限准确度为 10%。用此法可以测定和检出硅酸盐中包括锗在内

的所有挥发性的痕量元素。用铋作内标, 265.18nm 线为锆的分析线, 检出极限是 0.5ppm 的锆。锆的其它分析线还有 303.9, 275.46, 270.96, 259.26nm。

(2) 分光光度法。几种有机试剂与锆能形成有色物质可用来测定锆, 其中用得最多的是苯酚酮。在准确度要求不高的场合, 氧化苏木精 (Oxidized hemotoxylin) 用得比苯酚酮还多。本法测定锆含量的最低限是 0.0001%。

苯酚酮分光光度法: 用 CCl_4 从 9—10mol/L HCl 含锆试液中萃取锆。根据 Ge(IV) 与苯酚酮生成的配合物易溶于醇类的特性, 向 CCl_4 层中加入一些醇(如戊醇), 再加入 0.03% 苯酚酮溶液, 在 CCl_4 相中出现明显的红色。微量的铁、锡对比分析有干扰, 可加入少量的乙酰丙酮作掩蔽剂, 然后在 517nm 波长处测定吸收值。

(3) 极谱法。向萃取锆的 CCl_4 层中加入少量的水并用氨水进行碱化后蒸干, 然后溶于氨性底液(500ml 底液中含氨水 34ml, NH_4Cl 27g, Na_2SO_4 10g), 在氨性底液中进行示波极谱测定。5ml 底液中含锆 0.1—150 μg 时, 峰电流与锆浓度成正比, 峰电位约为 -1.47V(V_s , SCE)。例如 12ml 萃取锆的 CCl_4 层, 加水 3ml, 加氨水 3ml 碱化并蒸干, 加入 3(或 5) ml 氨性底液, 微热溶解, 冷却后加 10% EDTA 二钠盐溶液 1 滴, 然后进行示波极谱测定, 在 -1.1 V 开始起峰。

(4) 原子吸收分光光度法。在 265.12—265.16 nm 二重线测定锆时, 采用氧化亚氮-乙炔火焰较好, 1% 吸收灵敏度为 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 若用空气-乙炔火焰和空气-氢气火焰时灵敏度较差。

1.2 锆 (I)、锆 (III) 化合物

1.2.1 锆 (I) 化合物^[1,2,14]

1. 一氢化锆 (GeH),

制备一氢化锆的方法有多种。碱金属锆化物 MGe 与湿空气

或冷水反应,或者在液氨中 NaGe 与 NH_4Br 作用,以及在 60°C 温度下金属钠与 GeHCl , 蒸气反应都能制得棕色固态无定形化合物—氢化锗。一氢化锗常以聚合物形式出现,其化学式可写成 $(\text{GeH})_x$ 。在真空中 -78 到 -50°C 温度下液氨与 GeH_3Cl 作用,能生成 $(\text{GeH})_x$,



此反应可能是 GeH_3Cl 与液氨先生成 NH_4Cl 与 GeH_2 , 然后 GeH_2 歧化成 GeH_4 与 $(\text{GeH})_x$ 。

$(\text{GeH})_x$ 不溶于无机及有机溶剂,干燥或近于干燥时, $(\text{GeH})_x$ 与空气接触就会立即分解,发生爆炸。它在惰气或真空中缓慢分解,在真空中 100°C 分解时慢慢放出 H_2 , 160°C 分解时发生爆炸,生成 GeH_4 及细粉状的锗。

$(\text{GeH})_x$ 是一种强还原剂,与卤素起反应生成 GeX_4 。 HNO_3 , H_2O_2 能把它氧化成 GeO_2 。

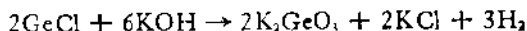
2. 一卤化锗

(1) 一氟化锗。只在 GeF_4 放电的光谱中发现 GeF , 计算得出分子的键力常数为 $3.92 \times 10^3 \text{N/m}$ 。

(2) 一氯化锗。在光谱中可发现 GeCl , 计算出其键力常数为 $2.2 \times 10^3 \text{N/m}$ 。

一氯化锗的固态聚合物可由人工合成。把 GeCl_4 和 H_2 气一同通过 1000°C 的加热管或者用 H_3PO_2 还原 GeCl_4 的水溶液都能制得 $(\text{GeCl})_x$ 。

$(\text{GeCl})_x$ 是暗棕色的固体,在真空中 360°C 温度下稳定, 500°C 时歧化为 GeCl_4 和金属锗。 $(\text{GeCl})_x$ 能微溶于水,并缓慢水解。它对冷浓硝酸稳定,热浓硝酸使它迅速氧化。它易溶于沸腾的 KOH 溶液并被氧化,

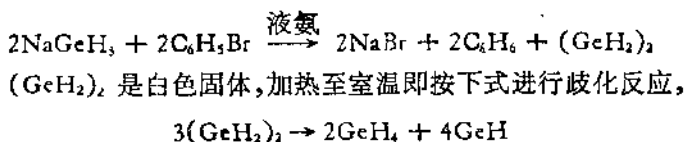


(3) 一溴化锗。在光谱中发现 GeBr , 计算得出分子的键力常数为 $2.0 \times 10^3 \text{N/m}$ 。

(4) 一碘化锗。在光谱中从未发现过 GeI 。

1.2.2 锗(III)化合物^[1]

氧化态为 3 的锗化合物很少见到。只有某些 $R_2\text{Ge}-\text{Ge}R_2$ 型的化合物是含 Ge(III) 的,其中之一是 $(\text{GeH}_3)_2$,这是一种假设的二聚体。它的制备方法是利用 NaGeH_3 与溴苯在液氮介质内反应,



在液氮中, $1\text{mol}(\text{GeH}_2)_2$ 与 2mol 的金属钠反应,生成深红色的溶液,设想其化学式为 $\text{NaH}_2\text{GeGeH}_2\text{Na}$ 。

1.3 锗(II)化合物

锗在参加化学反应时,若只用 $4p^1$ 价电子成键则形成 Ge(II) 化合物,但它的 $4s^2$ 电子也容易参与成键,生成 Ge(IV) 化合物,因此 Ge(II) 化合物往往是很好的还原剂。

1.3.1 二氢化锗[聚锗烯, $(\text{GeH}_2)_x$]^[1]

锗(II)的氢化物不能由锗与氢直接合成。必须在隔绝空气的情况下,以浓盐酸作用于氯化钠和锗化钙(CaGe)的混合物,生成一种组成为 $(\text{GeH}_2)_x$ 的黄色固体聚合物。这是一种锗烯聚合物。用等体积的醇和浓盐酸溶液处理 Mg_2Ge , Mg_2Ge 经水解而产生不纯的 $(\text{GeH}_2)_x$ 。热分解 Ge_2H_6 也能得到少量的黄色固体 $(\text{GeH}_2)_x$ 。

将 $(\text{GeH}_2)_x$ 置于空气中干燥时能自燃。在隔绝空气的情况下,把 $(\text{GeH}_2)_x$ 加热到 200°C , $(\text{GeH}_2)_x$ 缓慢分解成 Ge 和 H_2 ,它在 300°C 时迅速分解。干燥的 $(\text{GeH}_2)_x$ 被剧烈打击时能迅速分解成 Ge 和 H_2 并引起爆炸,放出的氢气立即燃烧。

在浓强碱溶液中, $(\text{GeH}_2)_x$ 转化成 GeH_4 及碱金属锗化物。

用浓盐酸处理 $(\text{GeH}_2)_x$, 产生 H_2 , Ge , GeH_4 , Ge_2H_6 及 Ge_3H_8 . $(\text{GeH}_2)_x$ 容易被溴氧化成 GeBr_4 , 能被浓 HNO_3 或 H_2O_2 (在醇和氨水溶液中)氧化成 GeO_2 .

1.3.2 二卤化锗^[1,10,12,14,21,22]

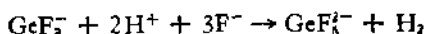
单质锗和 GeX_4 共热可制备二卤化锗 GeX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). GeX_2 皆为固体, GeF_2 是白色晶体, 其它 GeX_2 都有色, 呈黄色和棕色.

1. 二氟化锗 (GeF_2)

干燥的 HF 与金属锗装入耐压釜内, 在 200°C 温度下起反应, 或者单质锗与 GeF_4 在 100°C 以上进行反应皆可制得白色晶体 GeF_2 .

在 GeF_2 分子中 $\text{F}-\text{Ge}-\text{F}$ 的键角约为 97° , $\text{Ge}-\text{F}$ 键长是 172.3pm . GeF_2 的熔点为 111°C , 它是含有氟桥的聚合物, 在它的蒸气中除了 GeF_2 , 也有它的二聚体和三聚体.

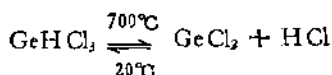
在碱金属氟化物溶液内, GeF_2 与 F^- 离子生成不易水解的 GeF_3^- 配离子, 此配离子能被空气中的氧所氧化, 或在强酸中被 H^+ 氧化成 GeF_5^+ ,



GeF_2 能溶于水, 将 H_2S 气通入它的水溶液得 GeS 沉淀.

2. 二氯化锗 (GeCl_2)

低压的 GeCl_4 (0.1mmHg) 蒸气缓慢地通过 300°C 粉状的锗就会生成 GeCl_2 , 它在加热管的较冷一端冷凝成固体, 开始呈白色, 随着 GeCl_2 层的增厚, 颜色逐渐加深至淡黄色. 此反应是可逆的, 在真空中将 GeCl_2 加热到 1000°C 或更高的温度时即发生歧化反应, 生成 GeCl_4 和金属锗. 过量的氢气与 GeCl_4 蒸气从 800°C 石英管通过, 产生一些 GeCl_2 . 热分解 GeHCl_3 也得到 GeCl_2 ,



GeCl_2 为淡黄色固体,在室温下它被氧慢慢氧化成 GeO_2 和 GeCl_4 。 GeCl_2 与 Cl_2 、 Br_2 容易起反应,与 Cl_2 生成 GeCl_4 ,与 Br_2 反应的产物有 GeCl_4 及 GeBr_4 。 GeCl_2 和 H_2S 在室温下就能起复分解反应,生成 GeS 和 HCl 。在盐酸溶液中 GeCl_2 是很强的还原剂。

GeCl_2 易水解成黄色 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 沉淀(它慢慢脱水成暗棕色的 GeO)。水解产生的 HCl 能与过量的 GeCl_2 作用,形成 GeHCl_3 。 GeCl_2 与 95% 乙醇或氯仿不起化学反应。 GeCl_2 能使软木塞呈深红色。

3. 二溴化锗 (GeBr_2)

以锌还原 GeBr_4 和 GeHBr_3 或者不足量的 HBr 通过 400°C 的锗,都能制备黄色固态 GeBr_2 。

GeBr_2 的熔点为 122°C 。在 40°C 时它遇干燥的 HBr 即生成 GeHBr_3 。 GeBr_2 比 GeCl_2 容易发生歧化反应,在 150°C 时就能生成 GeBr_4 和金属锗。 GeBr_2 微溶于 5mol/L HBr 酸,它遇水水解成 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 和 HBr 。

4. 二碘化锗 (GeI_2)

在氢碘酸介质中,用微过量的 H_3PO_2 还原 GeI_4 能制得 GeI_2 。例如将 20g GeI_4 溶于 10ml 57% HI ,加 20ml 水,在搅拌下加入 50% H_3PO_2 7.6ml。经回流红色的 GeI_4 转变成亮黄色的 GeI_2 。冷却到 10°C ,滤出 GeI_2 ,用氢碘酸洗涤后,将它放在真空中或在 P_2O_5 上干燥, GeI_2 的产率为 75%。

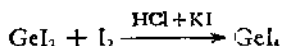
粉末状的 GeS 溶解于充分过量的热浓氢碘酸,滤去未溶的 GeS ,滤液冷却结晶,得 GeI_2 晶体。

GeI_2 晶体属六方晶系,晶胞参数: $a = 424.9\text{pm}$, $c = 683.3\text{pm}$ 。 $\text{Ge}-\text{I}$ 键距为 299pm ,力常数为 $1.605 \times 10^5\text{N/m}$ 。它的升华热 $\Delta H_s = 125.94\text{ kJ/mol}$ 。生成自由能 $\Delta G^\circ = 74.89\text{ kJ/mol}$ 。

GeI_2 不能被干燥的空气所氧化。它在湿空气中慢慢水解。 GeI_2 在真空中 240°C 时升华,加热到 $540-643^\circ\text{C}$ 发生歧化反应,生成 Ge 和 GeI_4 。

GeI_2 和 CH_3I 在 110°C 温度下起反应, 生成黄色 CH_3GeI_2 ($\text{mp}: 48-50^\circ\text{C}$).

在盐酸和 KI 水溶液中, I_2 能把 GeI_2 氧化成 GeI_4 ,



若无 HI 存在时, GeI_2 被 I_2^- 氧化成锗酸, 反应如下,



GeI_2 溶于液氨生成 GeNH 及 NH_4I , GeI_2 可溶于盐酸、氢碘酸。

1.3.3 一氧化锗, 氢氧化亚锗^[1,11,14]

1. 一氧化锗 (GeO)

在用 H_2 还原 GeO_2 制备金属锗的过程中, 反应的第一步得到 GeO , 温度高于 700°C 时有 GeO 挥发逸出。加热 $\text{Ge}(\text{OH})_2$, 经脱水也能获得 GeO 。锗和 GeO_2 粉末混合并加热到 1000°C , 得到黄色无定形升华物 GeO , 将它在 650°C 温度下继续加热即转变成暗棕色 GeO 晶体。

GeO 晶体的密度为 $1.83\text{g}/\text{cm}^3$, 25°C 时的生成热是 $25.10\text{kJ}/\text{mol}$, 标准熵 $S_{298}^\circ = 234.72\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。 GeO 的蒸气压如下:

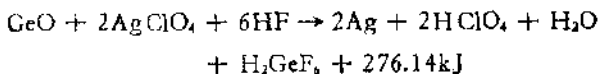
温度, $^\circ\text{C}$	915	948	978
蒸气压, mmHg	1.80	9.9	28.5

蒸气压与温度关系的方程是

$$4.57 \lg p = -63000/T + 57.9$$

压力 p 的单位为 mmHg。 GeO 的摩尔磁化率为 -28.6×10^{-6} 。

GeO 在室温下是稳定的, 在干燥空气中加热到 550°C 即被空气氧化成 GeO_2 。 GeO 很容易被含氮的 H_2O_2 溶液氧化。许多氧化剂, 如高锰酸钾溶液, 氯水及高氯酸银溶液等能将 GeO 慢慢氧化成 $\text{Ge}(\text{IV})$ 化合物。其中与高氯酸银的反应如下,



观察不到硫酸,盐酸和苛性碱溶液对 GeO 的侵蚀,但它可被发烟硝酸缓慢氧化。

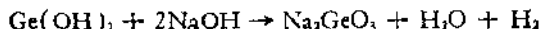
2. 氢氧化亚锗 ($\text{Ge}(\text{OH})_2$)

$\text{Ge}(\text{II})$ 盐水解或 $\text{Ge}(\text{IV})$ 盐被还原成 $\text{Ge}(\text{II})$ 盐后水解,很容易制得 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 。例如,把 GeO_2 溶于稍过量的 5mol/L KOH 溶液,加适量的盐酸达到 5mol/L HCl 浓度为止,再加入过量的 $30\% \text{H}_3\text{PO}_2$,在 95°C 温度下保持 2 小时,冷却后用氨水中和得黄色 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 沉淀。因为 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 能迅速被空气氧化,所以必须在氮气氛下进行过滤,洗涤(用不含氧的水)及干燥。

$\text{Ge}(\text{OH})_2$ 在放置时能慢慢脱水,颜色变暗,最后变成暗棕色的 GeO 。 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 在氮气中加热到 650°C 完全脱水。

新鲜制备的 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 易溶于浓盐酸,但是经过陈化后的 $\text{Ge}(\text{OH})_2$,由于其组成发生变化,性质也逐渐接近于 GeO ,例如它在 4mol/L HCl 中只能溶解 0.01mol/L 。

$\text{Ge}(\text{OH})_2$ 是强还原剂,能夺取 NaOH 中的氧转变成 Na_2GeO



50%

1.3.4 锗(II)的硫族化合物^[1,12,13,25]

1. 一硫化锗

用氢气还原 GeS_2 可制得 GeS ,通 H_2S 气于 GeF_4 水溶液中得 GeS 沉淀。还可采用 H_3PO_2 还原 GeS_2 的方法来制取 GeS ,即将 H_2S 气通入含 6mol/L HCl 的 GeCl_4 水溶液中,待析出 GeS_2 沉淀后将容器置于蒸气浴上加热,加入 H_3PO_2 ,搅拌至 GeS_2 消失,溶液变成无色清澈为止。溶液冷却后用 H_2S 饱和,在继续通 H_2S 气情况下以氨水中和至生成 GeS 沉淀。沉淀在氮气氛中过滤,并在充氮气且盛有 P_2O_5 的干燥器中干燥,得红色无定形粉末状 GeS ,此粉末在真空中 600°C 温度下升华后转变成黑色正交双棱锥形的 GeS 晶体。

GeS 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 429\text{pm}$, $b = 1042\text{pm}$, $c = 364\text{pm}$, 空间群为 $Pnma-D_{2h}^{11}$ 。在 GeS 晶体中每个锗原子周围围绕着六个 S 原子, 形成八面体结构。Ge—S 键距为 247, 264, 291, 300pm。计算密度为 4.24g/cm^3 。摩尔磁化率是 -4.92×10^{-6} 。

粉末状的 GeS 在湿空气中能缓慢水解; 遇水即迅速水解成 $\text{Ge}(\text{OH})_2$, 接着慢慢脱水成 GeO_2 。GeS 微溶于 NaOH 水溶液, 它难溶于液氨也不发生氨解, 在液氨中的溶度积为 9×10^{-6} 。

2. 一硒化锗 (GeSe)

GeSe 可由单质锗和硒在 CO_2 气氛中 500°C 温度下直接化合而成, 或者将 H_2Se 气体通入 GeCl_4 水溶液内生成暗红色的 GeSe 沉淀。

GeSe 晶体属四方晶系, 其晶胞参数 $a = 883\text{pm}$, $c = 976\text{pm}$, $z = 16$ 。它的测定密度为 5.30g/cm^3 , 熔点大约 667°C 。它在空气中迅速被氧化。它不溶于 5% HCl、乙醇、醚, 但能溶于含溴的盐酸及含有 H_2O_2 的碱性溶液并被氧化成 GeO_2 及 Se。硝酸能把 GeSe 氧化成 GeO_2 及 H_2SeO_3 。

3. 一碲化锗 (GeTe)

在 Ge-Te 体系中有化合物 GeTe 存在, 其熔点是 725°C , 参看图 11.1。GeTe 晶体属立方晶系, 键力常数为 $2.9 \times 10^{11}\text{N/m}$ 。加热时 GeTe 能与浓盐酸, 硫酸及水反应, 但王水, H_2O_2 与 HCl 的混合物在冷时就能侵蚀它。

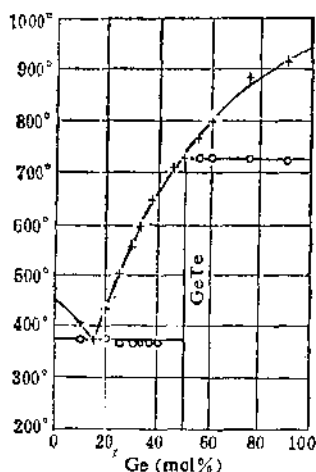
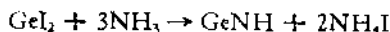


图 11.1 Ge-Te 体系相图

1.3.5 锗(II)的氮族化合物^[1,21]

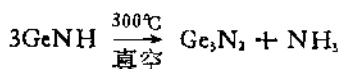
1. 亚胺亚锗与氮化亚锗 (GeNH , Ge_3N_2)

GeI_2 在液氨内生成亚胺亚锗 GeNH , 其反应式如下,



反应产物经过滤,再用液氨洗去 NH_4I , 得金黄色粉末 GeNH . 该物质在空气中迅速被氧化成 GeO_2 .

GeNH 在真空中加热至 300°C 时转变成暗棕色的氮化亚锗并有 NH_3 逸出,



继续加热到 500°C Ge_3N_2 分解, 生成单质 Ge 和 N_2 . 如果把 Ge_3N_2 置于氢气内加热到 $500-600^\circ\text{C}$, 生成锗和 NH_3 ,



2. 磷化亚锗与砷化亚锗 (GeP , GeAs)

将单质锗与白磷放入抽真空的玻璃管内加热, 熔融的锗与磷化合成 GeP , 生成热为 25.10kJ/mol . GeP 在 540°C 时分解成组分单质.

从 Ge-As 的相图上看出有两种锗砷化合物存在, $\text{GeAs}(\text{mp}: 737^\circ\text{C})$ 和 $\text{GeAs}_2(\text{mp}: 732^\circ\text{C})$. 这两种化合物在空气中稳定, 能保存几个月.

1.4 锗(IV) 化合物

1.4.1 锗烷^[1,24,25]

1. 锗烷的制备

单质锗和氢是不能直接化合成锗烷的, 因此只能采用间接方法来制备.

用还原剂或者电解法将水溶液中的 Ge(IV) 还原成锗烷. 例如镁锌等还原剂与含 H_2SO_4 的 Ge(IV) 溶液作用, 能生成少量

的锗烷,同时放出大量的氢气。

Mg_2Ge 在稀酸(例如盐酸)溶液中水解,是制备锗烷的古典方法,约有 20—25% 的锗转变成锗烷,其中 GeH_4 含 73.6%, Ge_2H_6 为 20% 而 Ge_3H_8 的量仅占 1%。另外还可以从 Mg_2Ge 水解产物中分离出较高级的锗烷 Ge_4H_{10} 和 Ge_5H_{12} 。

NH_4Br 与悬浮于液氨中的 Mg_2Ge 起反应,将有 60—70% 的锗转变成各种锗烷,这是制备锗烷的一种较好的方法。

早期的方法还有:在乙醚介质中用 LiAlH_4 还原 GeCl_4 来制备锗烷,将气体产物中的乙醚蒸气分离除去可得纯锗烷。

在酸性溶液内用 NaBH_4 还原 Ge(IV) 也可以制取锗烷:把 GeO_2 溶于 1mol/L HBr 溶液,逐滴加入过量的 NaBH_4 水溶液(5g NaBH_4 溶于 100ml 水),生成锗烷与氢,产物冷却到 -196°C ,锗烷冷凝即能与氢气分离。所得锗烷中含 98% GeH_4 和约 1% Ge_2H_6 。

将 GeH_4 循环通过低压(约 0.5atm)无声放电,可以转变成 Ge_2H_6 , Ge_3H_8 以至 Ge_7H_{16} , Ge_8H_{18} 。

2. 锗烷的性质

锗烷的物理性质列于表 11.6。各种锗烷受热皆分解,随着锗烷中锗原子数增加,其热稳定性减弱。甲锗烷在 280°C 慢慢分解成锗和氢, 375°C 时迅速分解。当压力为 200mmHg 时,乙锗烷约于 215°C 进行分解,而丙锗烷于 195°C 开始分解。 Ge_4H_{10} 50°C 时缓慢分解, 100°C 时迅速分解成 GeH_4 及液体产物。 Ge_5H_{12} 在 100°C 以上分解为 GeH_4 及固体产物。但在 350°C 以上所有较高级锗烷都分解成锗和氢。

锗烷与硅烷不同,它们在空气中不能自燃。 GeH_4 能与纯氧混合而不起化学反应,升温至 $160-183^\circ\text{C}$ 它才逐渐被氧化(在低压下需要升温至 320°C 才起反应),生成白色的 GeO_2 和 H_2O 。 Ge_2H_6 比 GeH_4 容易被氧化, 100°C 时即氧化成 GeO_2 和 H_2O 。 Ge_3H_8 更容易被氧化,把它暴露在空气口不久就变成白色固体 GeO_2 ,但不会燃烧。

表 11.6 锗烷的物理性质

性 质	GeH ₄	Ge ₂ H ₆	Ge ₃ H ₈	Ge ₄ H ₁₀	Ge ₅ H ₁₂
mp, °C	-164.8	-109	-105.6		
bp, °C	-88.1	29	110.5	176.9	234
熔化热, kJ/mol	835.55				
蒸发热, kJ/mol	14.06	26.78	33.47	40.38	47.28
蒸气压, mmHg					
-127°C	53.0				
-115°C	142.5				
-95°C	523.5				
-68.1°C		6.4			
-10.2°C		152.7			
0°C		239.0			
18.8°C		503.5			
25.3°C			39.9		
45°C			90.9		
80.9°C			317		
99.5°C			545		
密度, g/cm ³ (在熔点)	1.52 (-142°C)	1.98	2.20		
临界温度, K	308	483	588	665	730
临界压力, atm	54.8	45.7	37.9	32.5	28.8
生成热, kJ/mol	90.37	161.92			
键能, kJ/mol					
Ge-H	288.70				
Ge-Ge		158.57			
Ge-H 键距, pm	152.7				
Ge-Ge 键距, pm		241	241		

锗烷与硅烷不同, 硅烷在稀碱溶液中迅速分解, 而 GeH₄, Ge₂H₆, Ge₃H₈ 不但与稀碱溶液不反应, 甚至与 33% 的碱溶液亦无化学变化。

GeH₄ 遇 1mol/LHBr 水溶液不水解。它是强还原剂, 与 AgNO₃ 水溶液反应能放出氢气并析出黑色的金属锗与银的混合物。

GeH₄ 及 Ge₂H₆ 的液氨溶液具有导电性, 其中 Ge₂H₆ 液氨溶液的导电率比纯溶剂大 10000 倍。一般认为此溶液能导电的原因

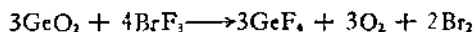
是生成了 NH_4^+ , GeH_3^- 及 Ge_2H_5^- 离子。GeH₄ 的液氨溶液和活泼金属钠, 钾能发生置换反应, 放出氢气并生成白色固态 NaGeH_3 , KGeH_3 , 这两种化合物在室温下都不稳定。

Ge_2H_6 , Ge_3H_8 溶于 CCl_4 并与溶剂起反应, 生成 GeCl_4 。

1.4.2 四卤化锗, 卤代锗烷^[1,10,12,13,22,23,26,27]

1. 四氟化锗 (GeF_4)

由相应单质可直接合成 GeF_4 , 也可用 BrF_3 将 GeO_2 氟化成 GeF_4 ,



此反应能定量进行。制备 GeF_4 的最好方法是在石英管中 600℃ 温度下热分解 BaGeF_6 , 此方法的优点是很容易获得较高纯度的 GeF_4 。

四氟化锗的物理性质列于表 11.7。

在 100mmHg 压力下, 将 GeF_4 加热到 1000℃ 时不分解, GeF_4 易水解, 水解的结果生成胶状 GeO_2 沉淀及 HF 。向 GeF_4 溶于充分过量水配成的溶液中加入 KOH , 即析出 K_2GeF_6 沉淀, 这表明在 GeF_4 水溶液中有 GeF_6^{2-} 离子形成。

当 GeF_4 气体通过 100℃ 以上的还原锗, 或者通过 350℃ 以上的晶体锗, Ge(IV) 被还原, 生成白色具有挥发性的固态 GeF_3 。压力为 1atm 的 GeF_4 从热的 AlCl_3 , MgCl_2 或 FeCl_3 上通过时, 发生卤素交换反应, 获得 GeCl_4 而不生成混合卤化锗。

将 GeO_2 溶于浓氢氟酸, 配成清澈溶液, 然后置于浓 H_2SO_4 上蒸发可得 $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 无色晶体。产物具有很强的吸湿性。它易溶于水并缓慢水解。 $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 受热即分解, 故不能将它加热脱水来制取无水盐。

GeF_4 的实用价值很小。

2. 四氯化锗 (GeCl_4)

早在 1886 年就已经制得 GeCl_4 , 它是人们了解得最充分的共价锗化合物。以下方法可制备 GeCl_4 。

表 11.7 四卤化锗的物理性质

性 质	GeF ₄	GeCl ₄	GeBr ₄	GeI ₄
颜色		无色	白色	橙色
晶型			八面体	立方体
mp, °C	-36.5(升华)	-49.5	26	146
bp, °C		84	186	约 400
蒸发热, kJ/mol	34.737 (升华热)	30.75		84.10 (升华热)
蒸发焓, J/(mol · K)		86.40		154.81
蒸气压, mmHg				
-62.7°C	75.9			
-41.4°C	452	1.0		
0°C		25		
39.4°C		161		
81.0°C		708.5		
93.7°C			58.4	
140.0°C			232	
180.2°C			655	
373°C				0.17
393°C				0.66
408°C				1.36
临界温度, K		548		
临界压力, atm		36.6		
比热, J/(g · K)	0.551	0.699	0.249	0.181
标准焓, J/(mol · K)	301.58	347.48	396.52	451.45
密度, g/cm ³ , (30°C)	2.126(0°C, 加	1.844	2.1002	4.322 (26°C)
表面张力, N/m ² (30°C)	压)	22.44 × 10 ⁻³	35.51 × 10 ⁻³	
介电常数, (0°C)		2.491		
Ge—X 键距, pm	167	208	229	250
X—X 键距, pm	273	339	382	409
Raman 频率, cm ⁻¹				
ν ₁	740	397	235	
δ ₁₂		132	80	
ν ₁₃₄		451	327	
δ ₁₄₅		171	112	
磁化率 × 10 ³	-49	-72.0		-174
折射率, 白光, (20°C)		1.4648	1.6296	
白光, (25°C)		1.4614	1.6270	
生成热, kJ/mol		690.36	328.44	

5g GeO_2 溶于 125ml 6.5mol/L HCl 溶液中, 导入 HCl 气体, 小火加热, 保持沸腾, GeCl_4 与恒沸盐酸在一水冷的冷凝管中一起回流, GeCl_4 凝结于 -78°C 的收集器内壁上, 此时 HCl 从该收集器中逸出。

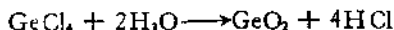
氯气通过 $500-600^\circ\text{C}$ 的锗上, 即生成 GeCl_4 , 将收集的产物进行分馏除去大部分氯, 再加铜粉进行蒸馏以除掉残余的氯, 蒸馏出的 GeCl_4 收集于冰盐水冷却器中。

以氮气稀释的 CCl_4 蒸气与 GeO_2 在 500°C 反应可得 GeCl_4 , 或者在 600°C 温度下 COCl_2 (或 CO 与 Cl_2 的混合物) 与 GeO_2 作用也能制得 GeCl_4 。

GeCl_4 的物理性质列于表 11.7。

GeCl_4 有较好的热稳定性, 它的蒸气加热到 950°C 仍不分解。 600°C 温度下, 氢能将 GeCl_4 还原成金属锗, GeCl_2 是中间产物。

GeCl_4 易水解, 它遇湿空气立即发烟, 并伴随着破裂的响声,

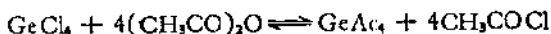


由于水解生成 GeO_2 沉淀, 液态 GeCl_4 与液态水界面的反应相当缓慢。 GeCl_4 在 $6-9\text{mol/L}$ HCl 中也有部分水解生成 $[\text{Ge}(\text{OH})_4\text{Cl}_{4-n}]^{2-}$ 离子。

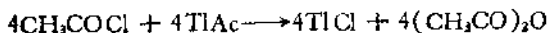
GeCl_4 与 PI_3 (或 TiI_4) 一起加热时, 发生完全的卤素交换反应, 生成 GeI_4 及相应的氯化物。 而 GeCl_4 与 SnBr_4 只有小部分卤素发生交换, 形成 GeCl_3Br 及 SnBr_3Cl 。

液态 GeCl_4 和硫酸或浓盐酸不起反应, 但能与硝酸缓慢反应, 生成 GeO_2 及氮的氧化物。 GeCl_4 与液氮反应, 生成二亚胺锗 $\text{Ge}(\text{NH})_2$ 。

GeCl_4 易溶于乙酸酐, 温度高时更易溶解, 一部分按以下方程进行反应, 生成四乙酸锗,

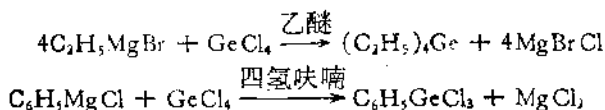


反应是可逆的, 因此不能进行完全。 为了消除 CH_3COCl , 需要加入 TiAc , 以生成 TiCl 沉淀,



促使上式平衡向右移动。

GeCl_4 与 Grignard 试剂、烷基锂(钠)反应能够制备多种有机锗化合物,例如,



由此可见, GeCl_4 是制备有机锗化合物的重要原料。

3. 四溴化锗 (GeBr_4)

(1) 四溴化锗的制备。单质锗与溴可以直接化合成 GeBr_4 。用氮气稀释的溴蒸气通过 220°C 的锗粉即生成 GeBr_4 , 产物收集在用冰水冷却的收集器中, 用蒸馏法除去剩余的溴, 收率接近理论产率。或者以粉状的锗与液溴作用 4 小时后, 加热使过量的溴蒸发掉, 再用 Hg_2Cl_2 除去残余的溴, 然后进行蒸馏可得纯 GeBr_4 。此外也可将 GeO_2 与 10 倍重量的 HBr 一起在油浴上加热 24 小时, 生成 GeBr_4 后进行蒸馏提纯。

(2) 四溴化锗的性质。四溴化锗的物理性质见表 11.7。它是白色晶体在紫外光作用下呈黄色。

GeBr_4 容易水解, 遇湿空气则冒烟。

活泼金属例如镁在 $25-40^\circ\text{C}$ 就能将 GeBr_4 还原成黑色金属锗。活泼氯化物(如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$)可与 GeBr_4 进行卤素交换反应, GeBr_4 首先转变成氯溴化锗, 然后变成 GeCl_4 , 产率 57%, 其它产物还有 GeCl_3Br 。 GeBr_4 与 GeHCl_3 也有卤素交换反应, 而 GeBr_4 与 SnCl_4 之间无类似反应。

GeBr_4 与硝酸的反应和 GeCl_4 相似, 它被转化成 GeO_2 , 放出氮的氧化物。 GeBr_4 与干燥的 NH_3 能生成白色固体加合物。

GeBr_4 遇 KOH 溶液 (1:4) 立即反应, 反应过程中先析出 GeO_2 , 新析出的 GeO_2 又迅速溶解于过量的碱溶液, 生成锗酸钾。

GeBr_4 与乙酰丙酮慢慢作用形成二溴化二乙酰丙酮锗。 GeBr_4 溶于无水乙醇, CCl_4 , 苯, 乙醚及丙酮, 它溶于丙酮后慢慢分解, 放出溴蒸气。

4. 四碘化锗 (GeI_4)

(1) 四碘化锗的制备。单质锗和碘也能直接化合成 GeI_4 ，这与上述三种四卤化锗的合成相似。以 CO_2 气稀释的碘蒸气通过加热的锗粉，在 220°C 时开始合成 GeI_4 的反应， 360°C 时反应剧烈进行。

GeO_2 与 HI 酸在微沸下反应，然后加热蒸发浓缩，滤出 GeI_4 晶体，或者在反应后用 CCl_4 (或苯) 萃取，都可得到 GeI_4 粗产品。这是制取 GeI_4 的简易方法。粗制的 GeI_4 可通过真空中升华或者在 CHCl_3 内重结晶等方法加以提纯。

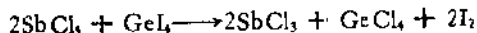
(2) 四碘化锗的性质。 GeI_4 晶体属立方晶系， $a = 1197\text{pm}$ ，空间群为 $Pa\bar{3}$ ， $Z = 8$ 。 GeI_4 的部分物理性质见表 11.7。

GeI_4 的热稳定性较差，干燥的 GeI_4 热至 400°C 即分解。 GeI_4 的水解不如 GeCl_4 ， GeBr_4 那样剧烈，它在湿空气中缓慢转变成 H_2GeO_3 与 HI ，在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水解反应热为 40.33 kJ/mol ，
$$\text{GeI}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{GeO}_3(\text{l}) + 4\text{H}^+ + 4\text{I}^- + 40.33\text{ kJ/mol}$$

GeI_4 与液氨作用的产物是 $\text{Ge}(\text{NH})_2$ ；若以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 代替液氨则生成 $\text{Ge}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ 。干燥的氨气通入 GeI_4 的 CCl_4 溶液析出白色的 $\text{GeI}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ 微晶沉淀；如果用有机胺代替氨气则得 GeI_4 与 4, 5, 6, 10 个分子胺的加合物。

GeI_4 与浓硫酸在室温下经 24 小时而无反应， 85°C 时它们缓慢反应，析出碘。室温下 GeI_4 能慢慢溶于浓盐酸，历时几周才能全部溶解。 GeI_4 也能溶于 1:4 KOH 溶液，生成 K_2GeO_3 ，但比 GeBr_4 与 KOH 溶液的反应慢得多。

GeI_4 与 SnCl_4 或 ZnCl_2 ， CdCl_2 ， HgCl_2 ， AsCl_3 ，或 SbCl_3 等一起回流能发生完全的卤素交换反应，生成 GeCl_4 及相应的碘化物。 GeI_4 和 SbCl_3 则按方程



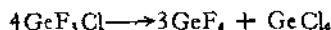
进行反应。

GeI_4 易溶于 CS_2 ， CCl_4 及苯。

5. 锗 (IV) 的混合卤化物

已经研究过的锗(IV)的混合卤化物有: GeF_3Cl , GeF_2Cl_2 , GeFCl_3 , GeClBr_3 , GeCl_2Br_2 与 GeCl_3Br 等。它们的性质介于两种卤素的单一的四卤化锗之间并且都不稳定, 容易变成单一的四卤化锗。

GeFCl_3 , GeF_2Cl_2 与 GeF_3Cl 是在 SbCl_5 催化剂作用下, 由 SbF_5 和 GeCl_4 在真空中反应而得到的。这三种化合物都不稳定, 在 -78°C 温度下保存时就逐渐变成 GeCl_4 及 GeF_4 ,



混合卤化锗(IV)溶于无水乙醇, 它们遇水很快水解, 生成 GeO_2 沉淀。它们能与稀 KOH 溶液剧烈反应, 生成物都可溶。

6. 卤代锗烷 ($\text{GeH}_n\text{X}_{4-n}$)

卤代锗烷中最重要的是三卤代锗烷 GeHCl_3 和 GeHBr_3 , 此外还有 GeH_2Cl_2 , GeH_2Cl 及 GeH_3Br , GeH_2Br_2 。

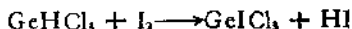
(1) GeHCl_3

GeCl_4 与无水 HCl 容易起反应, 产物是 GeHCl_3 , 或者用 GeCl_4 蒸气和 H_2 在石英管中加热到 900°C 制得 GeHCl_3 。锗粉与用氮气稀释的 HCl 气一起加热到 500°C 也能制备 GeHCl_3 。

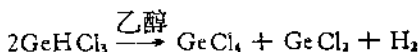
GeHCl_3 分子具有 CHCl_3 型的四面体结构, $\text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl}$ 键角为 $108^\circ 17'$ 。

GeHCl_3 在 75°C 蒸馏时有部分分解成 GeCl_4 与 HCl , 强热时分解成 Ge , GeCl_4 及 HCl 。

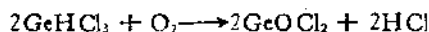
碘能使 GeHCl_3 转化成 GeI_4 ,



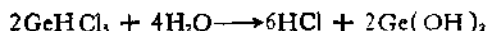
GeHCl_3 在醇类介质中能缓慢分解放出氢气,



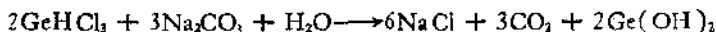
5ml GeHCl_3 在辛醇内起初的分解速度为每天放出 3ml H_2 。 GeHCl_3 暴露于空气中能被氧化成白色的 GeOCl_2 ,



GeHCl_3 溶于盐酸后用水冲稀时, GeHCl_3 立即水解成 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 沉淀,



GeHCl_3 与 Na_2CO_3 溶液也形成 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 沉淀,

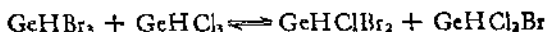


此反应实际上是 GeHCl_3 先进行水解, 产生的盐酸再与 Na_2CO_3 作用生成 NaCl 和 CO_2 。

(2) GeHBr_3

用制取 GeHCl_3 类似的方法可以制得 GeHBr_3 , 或者把 GeS 溶于 40% HBr 溶液也能获得 GeHBr_3 。

GeHBr_3 是无色液体, 它与 CHCl_3 , GeHCl_3 能发生卤素交换反应,



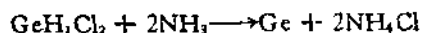
(3) GeH_2Cl_2 及 GeH_3Cl

在催化剂 AlCl_3 作用下 GeH_4 与适量的 HCl 反应, 生成 GeH_3Cl 与 GeH_2Cl_2 ,



经分馏可将 GeH_2Cl_2 与 GeH_3Cl 分离。

-78℃ 的液氨能从 GeH_2Cl_2 中夺取 HCl , 析出褐色金属锗沉淀,



GeH_3Cl 中 $\text{H}-\text{Ge}-\text{H}$ 键角为 $111^\circ 04'$ 。

在真空中, -78℃ 至 -50℃ 温度下液氨与 GeH_3Cl 起反应生成 GeH_4 和 $(\text{GeH})_2$ 。

GeH_3Cl 遇水生成白色沉淀, 此沉淀逐渐变成淡黄色。

(4) GeH_3Br 及 GeH_2Br_2

在 AlBr_3 催化剂作用下, GeH_4 与干燥的 HBr 起反应, 生成

GeH_3Br 和 GeH_2Br_2 ，在类似的条件下， GeH_4 与 HI 不能形成碘锗烷，只得到还原产物 GeI_2 。

GeH_3Br 中 $\text{H}-\text{Ge}-\text{H}$ 键角为 112° 。

卤代锗烷的一些物理性质列于表 11.8。

1.4.3 二氧化锗和锗酸盐^[1,8,12,13,22]

1. 二氧化锗 (GeO_2)

(1) 二氧化锗的制备。单质锗或 GeS 在氧气中灼热，或用浓硝酸将它们氧化都能制得 GeO_2 。由 GeCl_4 水解获得的微小六角形晶体是 GeO_2 的一种变体。它可溶于水，称为可溶性 GeO_2 。不溶于水的变体是四方形的，是由可溶性 GeO_2 在水中加热 (GeO_2 和水装入密闭容器内，加热到 355°C 并保持 100 小时) 转变而来。不溶性的 GeO_2 在 1033°C 以下是稳定的，在 1033°C 时慢慢转变成可溶性变体。

(2) 二氧化锗的性质。 GeO_2 是白色粉末固体，它的物理性质列于表 11.9。 GeO_2 在熔融态时外观很象玻璃，升温至 1250°C 能观察到它的挥发性。含 GeO_2 的玻璃比相应的硅酸盐玻璃具有更高的折射率。

不溶性 GeO_2 晶体与 25 mol/L HF 、 12 mol/L HCl 及 $18\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 在蒸汽浴上加热都不起反应。可溶性 GeO_2 晶体与 12 mol/L HCl 作用生成 H_2GeCl_4 ；与 25 mol/L HF 迅速反应得 H_2GeF_6 ；与 $18\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 几乎不起作用。

GeO_2 与 10 倍量的 NaOH 加热到 550°C 熔融， GeO_2 与 5 倍量的 Na_2CO_3 加热到 900°C 熔融皆生成锗酸盐，生成物易溶于水。不溶性 GeO_2 晶体与 5 mol/L NaOH 热溶液缓慢反应，而可溶性 GeO_2 能迅速反应，都生成锗酸钠。

$600-680^\circ\text{C}$ 温度下用 H_2 还原 GeO_2 可制备金属锗 (参看 1.1.3)。温度高于 610°C ， LiH 能把 GeO_2 还原成 GeO 或金属锗。

BrF_3 与 GeO_2 作用能放出定量的氧，

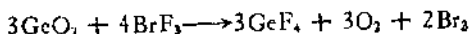


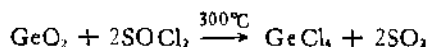
表 11.8 卤代硅烷的一些物理性质

性 质	GeHCl ₃	GeH ₂ Cl ₂	GeH ₃ Cl	GeHBr ₃	GeH ₂ Br ₂	GeH ₃ Br	GeH ₂ I ₂	GeH ₃ I
mp, °C	-71	-68	-52	-25	-15	-32	-44.9	-15
bp, °C	75	69.5	28		89	52		
蒸气压, mmHg	26.5	36.9	185	1.9	6.5	73.8	0.1	20
测定温度, °C	0.7	0.4	-5.0	0	0.6	-3.3	0	0
密度, g/cm ³	1.93	1.90	1.75		2.80	2.34		
测定温度, °C	0	-68	-52		0	29.5		
Ge-X 键距, pm	211.4		214.7			229.7		
Ge-H 键距, pm	155		152			155		
Raman 频率 cm ⁻¹ , δ_{12}	149			95				
δ_2	181			128				
ν_1	409			273				
ν_{12}	438			325				
ν_{4a}	699			474				
ν_4	2159			2116				

表 11.9 GeO_2 的物理性质

性 质	可溶性 GeO_2	不溶性 GeO_2	透明(玻璃) GeO_2
mp, °C	1116	1086	无定形
晶系	六方	四方	
晶胞参数, pm a	498.7	439.4	
c	565.2	285.2	
空间群	$P3_121$	$P(4/m)nm$	165
Ge—O 键距, pm		185	
密度, g/cm ³	4.228	6.239	
折光率, ω	1.695	1.99	
δ	1.735	2.05	1.507
水中溶解度, g/l, (25°C)	4.53	0	
(100°C)	10		
磁化率, $\times 10^6$	-34.3		

GeO_2 可被 SOCl_2 氯化,



2. 锗酸盐

锗酸盐有正、偏、二、四、五锗酸盐。

在图 11.2 所示的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 的相图上可以看到有下列化合物生成: Na_2GeO_3 (mp: 1083°C), $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (mp: 799°C) 及 $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_{11}$ (mp: 1052°C)。相图上三个最低共熔点温度及 GeO_2 含量分别为: (1) 778°C, 75.8%; (2) 789°C, 78.5%; (3) 1042°C, 89.2%。

由水溶液中制得的偏锗酸钠盐含有结晶水, 例如, $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

在 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 的相图(图 11.3)上看到三种化合物: K_2GeO_3 (mp: 842°C), $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (mp: 797°C), 及 $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_{11}$ (mp: 1033°C)。

用 KOH 溶液中和含 GeO_2 的 2 mol/L KCl 溶液, 当 pH 为 8—10.2 时, 得到白色微细的晶态 $\text{K}_2\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 沉淀。它慢慢溶解于水, 其水溶液呈微碱性。

1930 年 Schwarz 将 H_2O_2 作用于碱金属锗酸盐水溶液得到

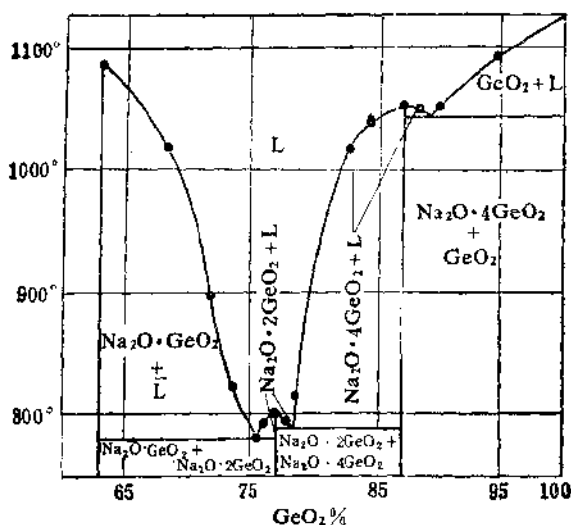


图 11.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 体系相图

$\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 后来证明这些化合物都是过氧化氢加合物, 而不是过氧盐。

BeO 与 GeO_2 按相应的摩尔比混合, 用 4160 atm/cm^2 压力压成锭后, 在 600 和 1000°C 温度下各维持 20 小时, 可生成 Be_2GeO_4 。

MgO 与 GeO_2 的混合物用 14029 atm/cm^2 压力压成锭后, 在 600 和 1000°C 温度下各维持 24 小时, 生成 Mg_2GeO_4 , 它可用作荧光灯的发光材料。

1.4.4 锗(IV)的硫族化合物^[1,4,12,13,23]

1. 二硫化锗 (GeS_2)

(1) 二硫化锗的制备. GeO_2 溶于 KOH 水溶液, 加入硫酸(或盐酸)进行酸化, 使溶液酸度达到 3 mol/L (或 6 mol/L HCl) 浓度, 通入 H_2S 气, 析出白色 GeS_2 沉淀, 沉淀完全需要 48 小时, 或将 GeO_2

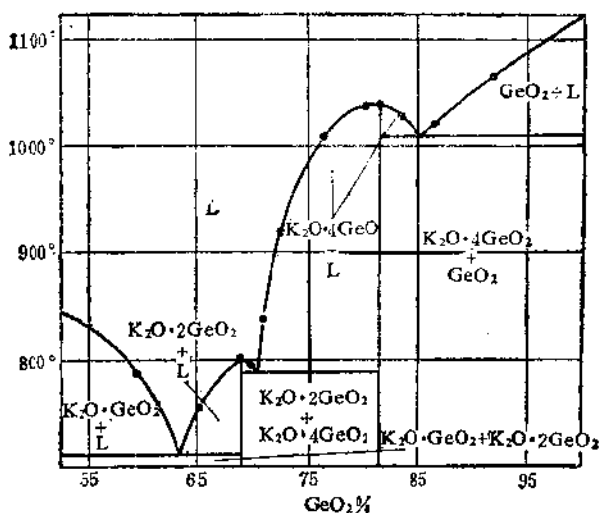


图 11.3 K_2O-GeO_2 体系相图

溶于 3 mol/L H_2SO_4 达到饱和后,通入 H_2S 气,生成白色 GeS_2 沉淀。迅速过滤。依次用 H_2S 饱和水溶液, H_2S 饱和醇溶液及乙醚洗涤沉淀,然后把它放在真空中干燥。

(2) 二硫化锗的性质。 GeS_2 晶体属正交晶系,晶胞参数 $a = 1166 \text{ pm}$, $b = 2234 \text{ pm}$, $c = 686 \text{ pm}$, $Z = 24$ 。 $Ge-S$ 键距等于 219 pm, 空间群为 Fdd_2 , GeS_2 的密度 $D = 2.94 \text{ g/cm}^3$, mp 约 800°C。它在水中的溶解度为 0.45g/100g。

把 GeS_2 置于空气中加热,它被空气氧化成暗棕色熔块并放出 SO_2 。室温时 GeS_2 遇水缓慢水解,能闻到明显的 H_2S 气味。若把 GeS_2 悬浮于水并加热,能定量地生成水合 GeO_1 。

GeS_2 微溶于液氨,在 -33°C 液氨中的溶解度约为 2.12g/100g, 溶解过程中不发生氨解反应。金属钠能置换此溶液内的锗,结果得到 Na_2S 及分散的红棕色锗沉淀,其反应如下,



若有过量的钠存在,则新沉淀的锗可与钠化合成 Na_4Ge 。

硝酸能将 GeS_2 氧化成 GeO_2 和 H_2SO_4 。 GeS_2 溶解于 12mol/L HCl , 放出 H_2S 气。它易溶于氨水及苛性碱水溶液。

2. 二硒化锗 (GeSe_2)

GeSe_2 可由单质直接合成。化学计量的锗与硒混合, 置于 CO_2 气中加热到 500°C , 可制得具有金属光泽的黄到橙色的 GeSe_2 晶体。或者把 GeO_2 溶于 6mol/L HCl 溶液, 通入 H_2Se 气, 能定量地析出黄棕色 GeSe_2 沉淀。

GeSe_2 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 1296\text{pm}$, $b = 693\text{pm}$, $c = 2209\text{pm}$, $Z = 24$, $D^{25} = 4.56\text{g/cm}^3$, m_p 为 707°C , 高于熔点即蒸发。

GeSe_2 晶体在空气中加热能生成 GeO_2 , 在 $490\text{--}500^\circ\text{C}$ 温度时开始析出硒。

GeSe_2 难溶于盐酸和硫酸, 而能溶解于含溴的 12mol/L HCl 。浓硝酸能把 GeSe_2 氧化成 GeO_2 和 H_2SeO_3 。碱性溶液中的 H_2O_2 能将 GeSe_2 氧化成硒。

3. 二碲化锗 (GeTe_2)

锗与碲能形成合金, 在 Ge-Te 相图上只有化合物 GeTe 存在, 而没有发现 GeTe_2 的形成。

1.4.5 氮化锗 (IV) 和二亚胺锗^[12, 22, 27]

1. 氮化锗 (IV) (Ge_3N_4)

以氨气通过由 H_2 还原法新制备的锗粉, 加热到 650°C 开始反应, 生成氮化锗,



反应温度保持在 700 以下, 因为 700°C 已有极少量的 Ge_3N_4 分解。

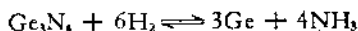
Ge_3N_4 是淡棕色粉末, 其密度 $d^{25} = 5.25\text{g/cm}^3$, Ge_3N_4 晶体属六方晶系, 晶胞参数 $a = 1384\text{pm}$, $c = 925\text{pm}$, $Z = 18$ 。

将 Ge_3N_4 加热到 900°C 以上, 分解成锗和氮气, 不生成中间产物 Ge_3N_2 。少量 Ge_3N_4 在此温度下几分钟就能完全分解, 但是

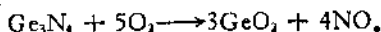
在 700℃ 时需要 75 小时才能完全分解。

室温时 Ge_3N_4 对空气是稳定的。 Ge_3N_4 不溶解于 2 mol/L HCl , 2mol/L HNO_3 , 2mol/L NaOH , 1mol/L H_2SO_4 溶液及浓 HCl , 浓 HNO_3 , 浓 H_2SO_4 , 浓 NaOH 溶液。它在熔融 NaOH 中分解。

Ge_3N_4 与 H_2 在 700℃ 时发生反应, 生成粉末状锗,



在 820℃ 温度下以 N_2 稀释的氧能将 Ge_3N_4 氧化,



2. 二亚胺锗 ($\text{Ge}(\text{NH})_2$)

GeCl_4 作用于液氨生成二亚胺锗,



$\text{Ge}(\text{NH})_2$ 在氮气中加热到 150℃, 放出 NH_3 生成 $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$, $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$ 在 300℃ 以上进一步分解成 Ge_3N_4 。

伯胺及仲胺如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 等有机胺与 GeCl_4 反应, 也生成亚胺锗 (IV) $\text{Ge}(\text{NR})_2$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5)。

1.4.6 含氧酸的锗 (IV) 盐^[1,2,27]

1. 硫酸锗

将 GeCl_4 和 SO_3 置于一个密封管内加热到 160℃, 经过 12 小时生成 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, 其反应如下,



$\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ 受热至 200℃ 分解。它易水解。 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ 和 NaOH 的反应很剧烈并放热, 生成物是 Na_2GeO_3 和 Na_2SO_4 ,



2. 四乙酸锗 (GeAc_4)

利用 TlAc 与 GeCl_4 在乙酸酐中的反应可以制备 GeAc_4 。具体步骤是, 将 50g TlAc 悬浮于 100 ml 乙酸酐中, 在猛烈搅拌下, 把 10 g GeCl_4 溶于 20 ml 乙酸酐配成的溶液滴入, 滴入过程中维持 80℃ 温度, 滴完继续搅拌 15 分钟, 降温至室温再搅拌 45 分钟, 在

隔绝空气的情况下滤去 TiCl_4 后, 在真空度为 20 mmHg 的条件下浓缩至 10 ml, 冷却析出接近理论量的 GeAc_4 ; 吸滤, 用乙酸酐及无水乙醇洗涤, 真空干燥得 GeAc_4 产品。

GeAc_4 是白色针状晶体, mp 156°C。它在湿空气中易水解成 GeO_2 和 HAc 。 GeAc_4 易溶于苯, 丙酮。乙酸酐, 几乎不溶于 CCl_4 和乙醚。

1.4.7 锗-水体系的电势-pH 图^[29]

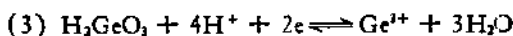
1. 关于绘制锗-水体系电势-pH 图的反应式和方程式如下:



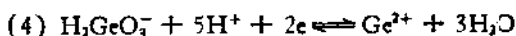
$$\lg \frac{[\text{HGeO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{GeO}_3]} = -8.52 + \text{pH}$$



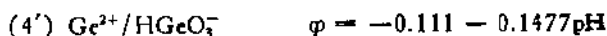
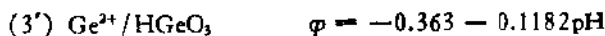
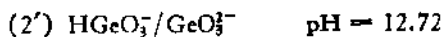
$$\lg \frac{[\text{GeO}_3^{2-}]}{[\text{HGeO}_3^-]} = -12.72 + \text{pH}$$



$$\varphi = -0.363 - 0.1182\text{pH} + 0.0295 \lg \frac{[\text{H}_2\text{GeO}_3]}{[\text{Ge}^{2+}]}$$

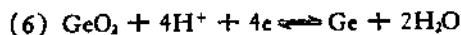


$$\varphi = -0.111 - 0.1477\text{pH} + 0.0295 \lg \frac{[\text{HGeO}_3^-]}{[\text{Ge}^{2+}]}$$



a. $\varphi = -0.286 - 0.0591\text{pH}$

b. $\varphi = -0.130 - 0.0591\text{pH}$



c. $\varphi = -0.246 - 0.0591\text{pH}$

$$d. \varphi = -0.202 - 0.0591\text{pH}$$

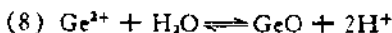


$$ac. \varphi = -0.206 - 0.0591\text{pH}$$

$$ad. \varphi = -0.117 - 0.0591\text{pH}$$

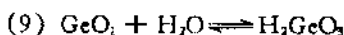
$$bc. \varphi = -0.362 - 0.0591\text{pH}$$

$$bd. \varphi = -0.273 - 0.0591\text{pH}$$



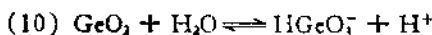
$$a. \lg [\text{Ge}^{2+}] = -9.69 - 2\text{pH}$$

$$b. \lg [\text{Ge}^{2+}] = -4.41 - 2\text{pH}$$



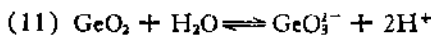
$$c. \lg [\text{H}_2\text{GeO}_3] = -4.37$$

$$d. \lg [\text{H}_2\text{GeO}_3] = -1.37$$



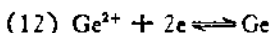
$$c. \lg [\text{HGeO}_3^-] = -12.83 + \text{pH}$$

$$d. \lg [\text{HGeO}_3^-] = -9.90 + \text{pH}$$

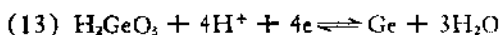


$$c. \lg [\text{GeO}_3^{2-}] = -25.60 + 2\text{pH}$$

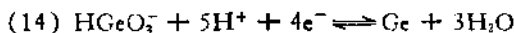
$$d. \lg [\text{GeO}_3^{2-}] = -22.59 + 2\text{pH}$$



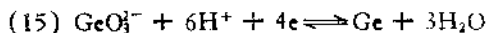
$$\varphi = 0.000 + 0.0295 \lg [\text{Ge}^{2+}]$$



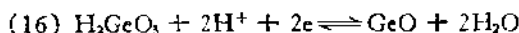
$$\varphi = -0.182 - 0.0591\text{pH} + 0.0148 \lg [\text{HGeO}_3]$$



$$\varphi = -0.056 - 0.0738\text{pH} + 0.0148 \lg [\text{HGeO}_3^-]$$

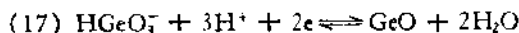


$$\varphi = 0.132 - 0.0886\text{pH} + 0.0148 \lg [\text{GeO}_3^{2-}]$$



$$a. \varphi = -0.074 - 0.0591\text{pH} + 0.0295 \lg [\text{H}_2\text{GeO}_3]$$

$$b. \varphi = -0.232 - 0.0591\text{pH} + 0.0295 \lg [\text{H}_2\text{GeO}_3]$$



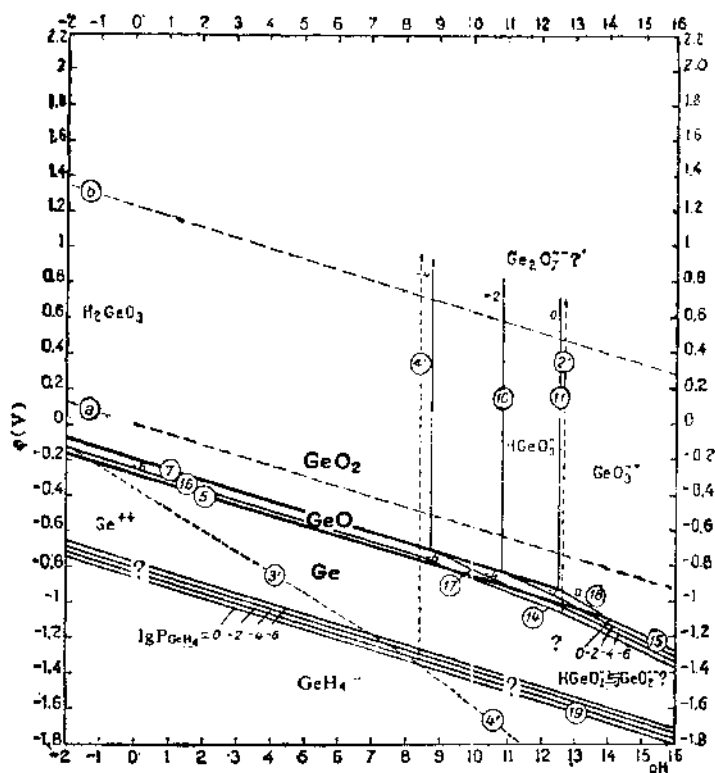
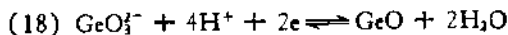


图 11.4 锗-水体系电势-pH 图

(图中 GeO 是棕色水合 GeO ; GeO_2 是不溶性的 GeO_2)

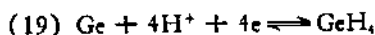
a. $\varphi = 0.177 - 0.0886\text{pH} + 0.0295\lg[\text{HGeO}_3^-]$

b. $\varphi = 0.019 - 0.0886\text{pH} + 0.0295\lg[\text{HGeO}_3^-]$



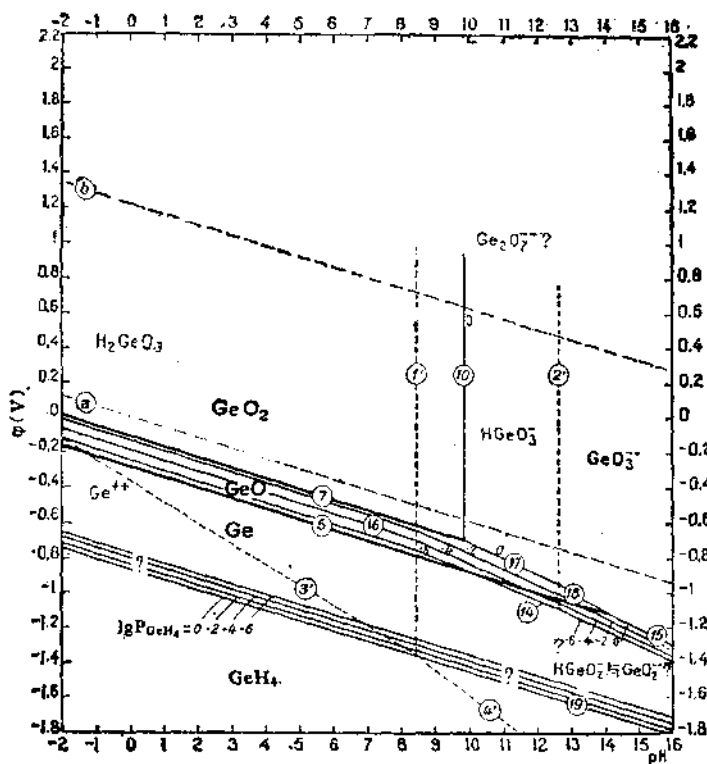
a. $\varphi = 0.550 - 0.1182\text{pH} + 0.0295\lg[\text{GeO}_3^{2-}]$

b. $\varphi = 0.394 - 0.1182\text{pH} + 0.0295\lg[\text{GeO}_3^{2-}]$



$\varphi = -0.867 - 0.0591\text{pH} - 0.0148\lg P\text{GeH}_4$

以上这些反应式下面的符号分别为



(图中 GeO 是棕色水合 GeO ; GeO_2 是可溶性的 GeO_2 , 沉淀)

- a. 棕色水合 GeO , b. 黄色水合 GeO ,
c. 不溶性 GeO_2 , d. 可溶性 GeO_2 沉淀.

2. 锆-水体系的电势-pH 图

在溶液中, 锆的氧化还原反应不仅与溶液中离子的浓度有关, 而且与溶液的 pH 值有关, 即电极电势与浓度及酸度成函数关系, 若规定浓度, 则电极电势只与溶液的 pH 值有关。由此利用前述方程式可算得不同 pH 值时的电极电势, 并绘出电势-pH 图(图 11.4 与图 11.5)。

图 11.4 与 11.5 中, 1, 2, ... 线的编号与前述方程的编号相一致。a, b 线是水的电势-pH 图, b 线以上是 O_2 稳定区, a 线与 b 线之间是 H_2O 稳定区, a 线以下是 H_2 稳定区。a 线与 b 线是由理论计算结果绘制成的, 实际作用线要比 a 线降低约 0.5V; 比 b 线升高约 0.5V。

1.5 锗的配位化合物

1.5.1 卤合锗(II)酸盐^[12, 23, 29]

1. $CsGeCl_3$

$Ge(OH)_2$ 溶于浓盐酸制成的溶液与固体 $CsCl$ (或 $CsCl$ 溶于 $5mol/LHCl$ 的溶液) 作用, 析出白色 $CsGeCl_3$ 结晶。在常温下, $CsGeCl_3$ 晶体属六方晶系, 晶胞参数 $a = 767.4pm, c = 948.9pm, Z = 3$ 。密度为 $3.15g/cm^3$ 。六方晶系的 $CsGeCl_3$ 在 $155^\circ C$ 温度下转变成立方晶系, 在 $175^\circ C$ 时测得其晶胞参数 $a = 547.5pm$, 空间群为 $Pm\bar{3}m, Z = 1$ 。

用上述制备 $CsGeCl_3$ 相似的方法可以制备 $NH_4GeCl_3, KGeCl_3$ 和 $RbGeCl_3$, 但不能制备 $NaGeCl_3$ 。

2. $CsGeBr_3$

$Ge(OH)_2$ 溶于 HBr 酸形成含 $GeBr_2$ 23.5% 的 HBr 酸溶液, 此溶液与浓 $CsBr$ 的 HBr 酸溶液直接作用, 析出黄色 $CsGeBr_3$ 晶体 ($RbBr$ 在相同的条件下无沉淀生成)。此化合物不溶于 HBr 酸, 它遇水立刻水解成橙红色 $Ge(OH)_2$ 沉淀。 $CsGeBr_3$ 在空气中几周后有部分由黄色逐渐褪成白色。

3. $RbGeI_3$ 和 $CsGeI_3$

用差热分析和 X 射线衍射法研究 GeI_2-RbI 和 GeI_2-CsI 体系, 发现有 $RbGeI_3$ 和 $CsGeI_3$ 生成。 $Ge(OH)_2$ 溶于 HI 酸形成的溶液与固态 CsI 作用, 慢慢析出一种黑色 $CsGeI_3$ 沉淀。这两种晶体都属于正交晶系。 $RbGeI_3$ 晶体的晶胞参数 $a = 1179pm, b = 860pm, c = 806pm, z = 4$, 空间群为 $P2_12_12_1$ 。 $CsGeI_3$ 晶

体的晶胞参数 $a = 592.6\text{pm}$, $b = 597\text{pm}$, $c = 608.8\text{pm}$, $z = 1$, 空间群为 $P222$ 或 $Pmmm$, RbGeI_3 是半导体而 CsGeI_3 是导体, 这两种盐都能水解成 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 沉淀。

4. CsGe_2Br_7

向 GeBr_2 浓溶液内加入 CsBr 得到一种砖红色的盐, 在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 干燥后, 这种盐的组成接近于 $\text{CsBr} \cdot 2\text{GeBr}_2$ 。它遇水即水解成橙红色 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 沉淀。 GeBr_2 溶液与 RbBr 作用不析出类似的化合物沉淀。

1.5.2 卤合锗 (IV) 酸及其盐^[4,12,13,22]

1. H_2GeF_6 和 K_2GeF_6

可溶性的 GeO_2 溶于过量的 25mol/L HF (或 40% HF) 生成 H_2GeF_6 ; 它在常温下具有挥发性, 因此此溶液可在水浴上进行真空蒸馏, 但从未分离出 H_2GeF_6 。

向 H_2GeF_6 溶液中加入 KOH 或 KF , 或者把 KF 加入 GeF_4 溶液中都可获得 K_2GeF_6 结晶。

K_2GeF_6 晶体属六方晶系, 晶胞参数 $a = 562\text{pm}$, $c = 465\text{pm}$, $z = 1$, $\text{Ge}-\text{F}$ 键距等于 177pm 。它与相应的氟硅酸盐类质同晶。 K_2GeF_6 的密度为 3.32g/cm^3 , mp 为 730°C , bp 约 835°C 。 K_2GeF_6 微溶于水, 18°C 时它在水中的溶解度为 $0.542\text{g}/100\text{g}$, 但不溶于乙醇。

把 RbF 或 CsF 加到 GeF_4 溶液内可制得相应的盐 Rb_2GeF_6 及 Cs_2GeF_6 。

另外, GeO_2 溶于氢氟酸, 然后与 BaCl_2 溶液作用得白色颗粒状 BaGeF_6 晶体。热分解 BaGeF_6 是制备 GeF_4 的一种方法 (参见 1.4.2)。

2. H_2GeCl_6

GeCl_4 与 12mol/L HCl 混合即形成 H_2GeCl_6 , 冷却到 -49°C 析出结晶。

将电极插入 GeCl_4 溶解于 12mol/L HCl 配成的浓溶液中, 进

行电解时锗移向阳极表明锗以阴离子形成存在于溶液中。

3. Cs_2GeCl_6

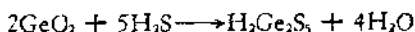
GeCl_4 加入 CsCl 的乙醇-浓盐酸 (1:2) 溶液中, 析出淡黄色 Cs_2GeCl_6 沉淀, 沉淀用浓盐酸洗涤, 然后在空气中干燥。

Cs_2GeCl_6 晶体属立方晶系 $a = 1020\text{pm}$, $z = 4$, $\text{Ge}-\text{Cl}$ 键距为 235pm 。 Cs_2GeCl_6 的密度 $D^{25} = 3.45\text{g/cm}^3$ 。 室温下, 它在干燥空气中稳定, 微溶于水并迅速水解, 不溶于无水乙醇和 12mol/L 盐酸。

1.5.3 硫代锗 (IV) 酸及其盐^[10]

1. $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$

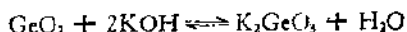
将新沉淀并已洗净的 1g 水合 GeO_2 悬浮于 25ml 无水乙醇中, 用 H_2S 处理, 有下列反应发生,



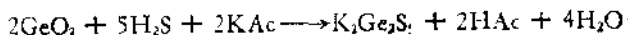
反应需要一小时才能完全。 将溶液置于无水硫酸镁上干燥并用 H_2S 饱和。 加入用 H_2S 饱和的 200ml 乙醚 (0°C), 立即分离出一种粘稠的第二相, 其中含有极高浓度的硫代锗酸。 此溶液在常温下不稳定, 但在 0°C 时分解得很慢。 用最少量被 H_2S 饱和的无水乙酸乙酯 (0°C) 从粘稠液中萃取硫代锗酸, 很容易分层, 用于干燥空气流干燥产品。

2. $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$

3gGeO_2 和 3gKOH 溶于 10ml 水得浓锗酸钾溶液,



用 3.5ml 冰乙酸中和可得水合 GeO_2 在水中的悬浮液, 它能与 H_2S 迅速反应, 产生一种无色而稍微粘稠的硫代锗酸钾溶液,



$\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ 极易溶于水, 不能从溶液中析出结晶。 加入 100ml 丙酮, 溶液立即分成两层, 上层丙酮相含有 KAc 和 HAc , 下层水相是很浓的硫代锗酸钾溶液。 加 50ml 无水乙醇于水相中, 立即析出片状 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ 细晶体, 产物用醇洗涤, 在干燥空气流中干燥。

1.5.4 锆钼酸和锆钨酸^[31,32]

将锆酸盐与钼酸盐(或钨酸盐)水溶液酸化即生成黄色锆钼酸(或无色锆钨酸),可用乙醚将它萃取,蒸去有机相溶剂可得锆钼酸(锆钨酸)。例如, 7g NaOH 溶于 200ml 水再溶解 5g GeO_3 , 将此溶液煮沸,在搅拌下慢慢加入 70g MoO_3 , 开始 MoO_3 迅速溶解,约加入 35g MoO_3 时析出沉淀,继续加入 MoO_3 则沉淀复溶,加完 MoO_3 微沸 5 分钟,冷却后加几百毫升乙醚,再用 4.5mol/L H_2SO_4 酸化到产生的混浊消失为止。在 40℃ 温度下将有机相的乙醚蒸去得锆钼酸。它可在酸性水溶液中用乙醚萃取及在水中重结晶纯化,得 $\text{H}_4(\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot aq$, aq 为 26, 27, 28, 30 H_2O 。

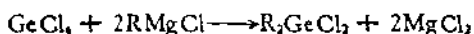
锆钼酸和锆钨酸在酸性溶液中稳定,当 pH 值升到 5.4 或 7.3 时分解成 GeO_2 及钼酸盐或钨酸盐。

1.6 有机锆化合物

目前对有机锆化合物已有大量研究。虽然没有发现和制成碳化锆,但锆却能与碳形成牢固的 $\text{Ge}-\text{C}$ 键(键的离解能, $\text{Ge}-\text{CH}_3$, $= 247.27\text{kJ/mol}$, $\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5$, $= 237.23\text{kJ/mol}$, $\text{Ge}-\text{C}_3\text{H}_7$, $= 237.65\text{kJ/mol}$)。因此,锆生成的有机金属化合物甚多。

1.6.1 有机锆化合物的制备方法^[1]

1. Grignard 试剂可使卤化锆烷基化,如:



此方法的过程很容易控制,可以制取 RGeX_3 , R_2GeX 和 R_4Ge 型化合物以及二烷基二氯锆。用相应的 Grignard 试剂也可以制备混合烷基锆 $\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''\text{Ge}$ 。

2. 用烷基锌,芳基锌使锆的卤化物,锆的氧化物烷基化,如,

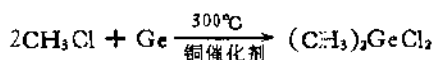


Winkler 于 1886 年第一次应用此反应,这种方法用于制备四烷基

锗是十分满意的。在上述反应中烷基汞可以代替烷基锌。

3. 用有机锂 RLi 作试剂, 以碳氢化合物作溶剂对锗卤化物, 锗假卤化物进行烷基化。

4. 较低级的卤代烷与锗粉在催化剂作用下可以直接合成二氯(溴)二烷基锗, 如,



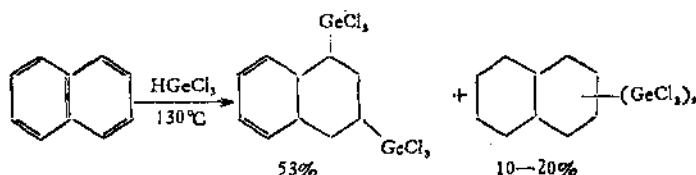
此反应也伴随产生少量 RGeCl_3 和痕量 R_3GeCl 。

5. Ge-H 化合物对烯或炔进行加成以实现烷基化, 例如 GeHCl_3 对端烯的加成,

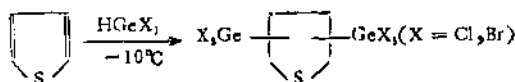


这类反应可以用游离基引发剂作催化剂, 或用紫外光, H_2PtCl_6 及铜粉等作催化剂。

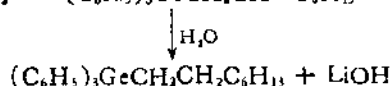
在适当条件下 HGeCl_3 能对芳香碳氢化合物加成,



HGeX_3 与噻吩也能进行加成,



6. 利用有机锗碱金属衍生物与不饱和烃的加成作用,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeLi} + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CHLiC}_6\text{H}_{13}$

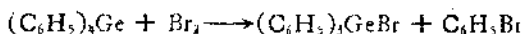


这是一种方便的方法。

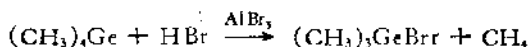
7. 在有机溶剂中以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ 与 GeI_4 进行反应, 可以从生成的橙棕色溶液中分离出组成为 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 的聚合物。

1.6.2 四烷基,四芳基锗^[1]

四烷基、四芳基锗所含 Ge—C 键能被 CCl₄ 溶剂中的溴所断裂,例如,



在卤化铝存在下, Ge—C 键亦能被卤氢酸断开 (HF 酸不需要 AlF₃), 如,



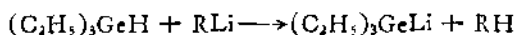
乙酸酐中的 HNO₃ 及醇水溶液中的 HClO₄, 也能将 R—Ge 键断开。R—Ge 对酸的水溶液是中等稳定的。

金属 Li 或 Na-K 合金能裂解 (C₆H₅)₄Ge, 但不能裂解 (C₆H₅)₄Ge₂。

另外 R₄Ge 中的 R 如果是烯类, 此化合物在加热加压下可以生成聚合物。

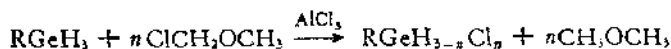
1.6.3 有机锗氢化物^[1]

已知 GeH₄ 有许多烷基, 芳基衍生物, 这些有机锗氢化物与 HX 作用时, 氢能被 HX 中的卤素置换放出氢气。它们与烷基锂反应可生成含 Ge—Li 键的化合物,



但是 R₃SiH 与 LiR 反应只能获得 R₃Si 和 LiH。

RGeH₃ 与氯甲醚作用, 得到甲醚及氯代有机锗烷。



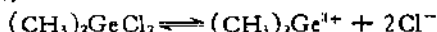
1.6.4 有机锗卤化物^[1]

已经合成和研究了很多 R₃GeX, R₂GeX₂, RGeX₃ 型式的化合物。

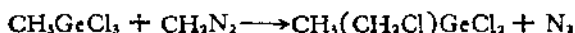
有机锗卤化物能够水解, 反应是可逆的。例如, (CH₃)₄GeCl₂,

水溶液应有水解产物 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$, 但是在 105°C 温度下蒸发后没有留下残余物, 其原因是 $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ 比 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ 易挥发, 这表明水解反应的可逆性。

$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ 水溶液与相应试剂作用可以形成含有 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}^{2+}$ 离子的硫化物, 铬酸盐及硫氰酸盐沉淀。表明 $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ 发生下列离解过程,



有机锆氯化物与偶氮甲烷反应时, 一个氯甲基团取代氯原子, 建立起新的 $\text{Ge}-\text{C}$ 键,



产率为 75%。

以 AgCN , AgCNS , AgCNO 等作用于有机锆卤化物时, 发生置换反应, 可获得有机锆假卤化物。

1.6.5 有机锆氧化物(氢氧化物)^[1]

用 0.1mol/L NaOH 水溶液滴定 0.6mol/L $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ 水溶液, 其 pH 值由原来的 1.2 升至 12 时也无 $(\text{CH}_3)_2\text{GeO}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ 沉淀生成, 此现象表示 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ 是易溶于水的。

$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ 水溶液用石油醚萃取后, 把石油醚层强烈地干燥, 可形成一种环状的四聚体 $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_4$ 。它的熔点为 92°C , 它易溶于水, 其水溶液经蒸发生成一种聚合物 $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_x$, 其熔化温度约为 132°C 。

在 200°C 温度和 100mmHg 压力下, $(\text{CH}_3)_2\text{GeO}$ 在蒸气相中以二聚体 $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_2$ 形式存在。

二乙基锆氧化物是 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ 的水解产物, 是一种油状聚合物, 在水中的溶解度比 $(\text{CH}_3)_2\text{GeO}$ 的小。

参 考 文 献

- [1] E. G. Rochow, in J. C. Bailar ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol 2, pp. 1—41 Pergamon Press (1973).
- [2] 韦克思 (Weeks) 著, 黄素封译, 《化学元素的发现》, 商务印书馆, 327 (1965).

- [3] F. D. Snell and L. S. Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 13, Interscience Publishers (1971).
- [4] R. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed., CRC Press (1982).
- [5] 马荣骏, 有色金属(选冶部分), 10, 23—27(1978).
- [6] M. Sittig, "Inorganic Chemical and Metallurgical Process Encyclopedia", Noyes (1968).
- [7] H. E. Sness and H. C. Urey, "McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology", Vol. 6, 5th ed., McGraw-Hill (1982).
- [8] 稀有金属应用编写组, 《稀有金属应用》, 下册, 冶金工业出版社 (1974).
- [9] 马崇智等, 《放射性同位素手册》, 科学出版社 (1979).
- [10] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience (1972).
- [11] Giulio Milazzo and Sergio Caroli, "Tables of Standard Electrode Potentials", John Wiley & Sons, 157(1978).
- [12] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 45, Germanium, Verlag Chemie (1958).
- [13] J. W. Mellor, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. VII, Longman, Green (1927).
- [14] M. C. Sneed and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. VII, Van Nostrand (1958).
- [15] 北京医学院第三附属医院职业病科, 《金属中毒》, 人民卫生出版社, 432-4 (1977).
- [16] J. Korkisch, "Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions", Pergamon Press, 357—74(1969).
- [17] 赵丹若, 《稀有元素定性分析》, 人民教育出版社, 16—18(1960).
- [18] F. Feigl and V. Anger, "Spot Test in Inorganic Analysis" 6th ed., Elsevier Publishing (1972).
- [19] 北京矿冶研究院, 《矿石及有色金属分析法》, 科学出版社 (1973).
- [20] [日]武内次夫, 铃木正己著, 王玉珊等译, 《原子吸收分光光度分析法》, 科学出版社, 123(1975).
- [21] H. J. Emeléus, "Inorganic Chemistry Series two", Vol. 2, Butterworths, 67 (1975).
- [22] H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol. 1, Elsevier Publishing (1956).
- [23] J. D. H. Donnay and Helen M. Ondik, "Crystal Data Determinative Tables", 3rd ed., Vol. 11, NSRDS & JCPDS (1973).
- [24] D. T. Hurd 著, 燕正曜译, 《氢化物化学导论》, 科学出版社, 103(1959).
- [25] F. G. A. Stone, "Hydrogen Compounds of the Group IV Elements", Prentice-Hall (1962).
- [26] W. C. Fernelius 主编, 申洋文译, 《无机合成》, 第二卷, 科学出版社 (1959).
- [27] Georg Brauer 著, 何泽人译, 《无机制备化学手册》, 上册, 增订第二版, 燃料化学工业出版社 (1972).
- [28] Marcel Pourbaix, "Atlas D'équilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars, 466 (1963).

- [29] Luc Guen, Pierre Palvadeau, Michel Spisser and Michel Tournoux, *CA*, 97, 134296a.
- [30] H. H. Willard and C. W. Zuehlke, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1887—1889(1963).
- [31] Charles G. Grosscup, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 5154—60(1930).
- [32] A. Tchakirian and P. Souchay, *CA*, 40, 4971^b.

11.2 锡

2.1 元素 锡

2.1.1 锡的发现史^[1-3]

锡是人类很早就发现的元素之一，其原因是锡的主要矿石——锡石的成分 SnO_2 ，容易被 CO 还原成金属锡。人们只要把矿石和木柴间隔堆放并点火燃烧，锡石就被还原成金属锡。所以公元前 3000 年埃及人就能从锡矿石提炼出金属锡。

我国在公元前 1800—1500 年，青铜(含锡铜合金)工业已经有一定的规模。从河南安阳小屯村殷墟中曾出土成块的锡，这表明到了商代我们的祖先已能冶炼纯锡了。

2.1.2 锡的存在和分布^[1,2,4]

最重要的锡矿石是锡石，其次是少量的黄锡石（亦称黝锡矿， $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$ ），这两种锡矿石具有工业价值。另外还有 14 种锡矿石没有经济价值。有时在自然界也能发现与黄金在一起的少量金属锡的存在。

最初发现的锡矿物分散于岩石中，特别是在花岗岩里。

锡在自然界中的丰度，地壳中估计为 $4 \times 10^{-3}\%$ (重量)，海水中 0.003g/t 。

我国锡的储量丰富，主要集中分布在云南、广西，其次是湖南、江西和广东。国外储量大于 100 万吨的国家有泰国、马来西亚、扎伊尔、印度尼西亚。储量在 30—100 万吨的国家有苏联，玻利维亚、缅甸等。国外的总储量约 540 万吨。目前世界供应锡的主要国家有马来西亚、玻利维亚、印度尼西亚、扎伊尔和尼日利亚。其它生产锡的国家有我国、澳大利亚、罗得西亚、南非、美国、智利和

英国。

2.1.3 锡的生产^[1,2,5]

锡矿石中锡石是用来炼锡的主要矿石，纯锡石 (SnO_2) 的锡含量为 78.6%，其次是黝锡矿。开采的锡矿中除锡石外，还有大量脉石和其它杂质。这种矿砂一般只含百分之几的锡。国外开采的砂锡矿，最低含锡量为 0.01—0.02%，开采含锡石的脉锡矿最低品位是 0.1—0.2%。利用锡石比重大的特点，对氧化矿床的矿石可以进行重力选矿。对于硫化矿床的矿石则用浮选-重选法，以除去较轻的矿物，如硅石等，再用磁选法除去某些杂质，而黑钨矿、锡的粗精矿中含锡 40—60%，含铁 5—18%，还有少量砷、锑、铋、铜、铅、硅、钙、硫与铝等杂质。

锡冶炼通常经过以下几个步骤：粗精矿精选、焙烧、酸浸、还原熔炼和粗锡精炼等。

1. 精选。为了处理复杂的粗锡精矿，需要采用各种方法（磁选、静电选矿、重选、浮选、重介质选矿等）进行精选，以便回收其中有价值的矿物。精选后的锡精矿含锡量可达 70—75%。

2. 焙烧。锡精矿中的砷、锑、铅、铜、铁通常以硫化物形式存在，硫化物经焙烧变成氧化物并放出 SO_2 。在焙烧过程中生成的 As_2O_3 和一部分 Sb_2O_3 同时挥发出来。

3. 浸出。锡石不溶于热的强酸、强碱，氧化性及还原性溶液，但焙烧过的锡精矿中锑、铋、铅、铁等的氧化物则易溶于盐酸，故用盐酸作浸出液可把这些杂质的氧化物与锡石分离。也可用硫酸代替盐酸浸出，但是钙、铅等形成的硫酸盐是难溶的，所以效果较差。

4. 还原熔炼。工业上一般采用炭作还原剂，但固体与炭直接反应比较缓慢。实验曾证明，把固体炭与 SnO_2 混合后在真空或惰性气氛中加热，在低于 1000℃ 时，没有明显的反应。而 SnO_2 和炭不混合，通入空气使炭燃烧，在 800℃ 时 SnO_2 就能迅速地被还原。因此， SnO_2 被固体炭还原主要是借助于 CO 来完成的。锡

石中的杂质铜、铅、锌、砷、锑、铋、银的氧化物同时也被还原成金属，混于锡中成为粗锡。其它杂质如钙、镁、铝、硅、钛、铌、钽、钨等的氧化物难于被还原，它们与熔剂（如石灰石、石英等）作用形成炉渣。而 Fe_2O_3 被还原成 Fe_3O_4 或 FeO 进入渣中，但也有一部分 FeO 被还原为金属铁进入粗锡中。

5. 粗锡精炼。粗锡中常见的杂质有 Fe 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Cu 、 Pb 、 S 。精炼方法有火法精炼和电解精炼两类。

(1) 火法精炼。火法精炼是在锡的熔点以上温度下进行的。根据杂质性质不同采用不同的方法，现简要介绍如下。

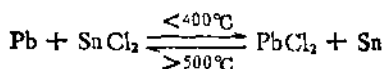
(i) 熔析法及凝析法除铁、砷。熔析法和凝析法都是根据铁、砷等杂质在液态锡中的溶解度随温度改变以及锡和这些杂质形成的化合物的熔点比锡高的特点。利用这些性质，熔析法是把粗锡加热到锡的熔点以上，锡熔化成液体，而铁、砷的化合物 FeSn_3 及 Sn_3As_2 仍保持固态与液锡分开。此法能除去大部分铁、砷，残留部分需要进一步用凝析法除去。凝析法是把液态粗锡降温，杂质达到饱和后以晶体析出。由于析出的 Sn_3As_2 晶体不易凝聚，成为细小的粒子悬浮于液锡中。将锯木屑搅到液锡中， Sn_3As_2 晶体粘着在锯木屑上，带到锡液面上变成浮渣。 FeSn_3 也能粘附于锯木屑上容易上浮。

(ii) 加铝除锑、砷。我国生产的粗锡含锑一般在 0.02—2% 间，用熔析法与凝析法处理后，含锑量没有明显变化。需要加入铝，它与锑、砷生成的高熔点化合物 AlSb 及 AlAs ，其比重小于锡，能从液锡中析出结晶。

(iii) 加硫除铜。温度在 320°C 以上时，向液锡中加入硫、铜与硫化合成 Cu_2S 。由于它的熔点高，故可以从液锡中析出。

(iv) 结晶分离法除铅和铋。金属铅和铋在锡晶体中的含量比液态锡内少得多，因此将锡加热熔化后再冷却凝固，杂质铅、铋较多地残留在未凝固的液态锡中，使晶体锡得到提纯。

(v) 氯化法除铅。国外采用火法精炼粗铅时，氯化法是一种重要的除铅方法，此法利用反应，



进行除铅，实践中一般采用加入浓二氯化锡溶液或含结晶水的二氯化锡的方法，作业温度为 240—255℃，温度太高，使氯化物挥发加剧，污染空气。

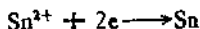
(vi) 真空蒸馏。蒸馏温度控制在减压下锡的沸点以下，“杂质沸点”以上，使杂质挥发除去。除了铁和铜以外，其它杂质都比锡的沸点低得多，用真空蒸馏法都可以将它们除去。

(2) 电解精炼。粗锡电解精炼始于 20 世纪初，生产中所用的电解液有两类，酸性电解液和碱性电解液。酸性电解液有：硅氟酸电解液，氨基磺酸电解液， SnSO_4 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 电解液，硫酸-甲酚磺酸电解液，氯化物电解液等。碱性电解液有：硫化碱，苛性碱电解液。酸性电解液在工业上用得较多。粗锡中含铅、铋较高时用氯化物电解液，可以较大程度减轻阳极钝化。

粗锡电解精炼，用粗锡作阳极，纯锡作阴极，以槽电压 0.2—0.4V 的电流通过时，阳极上锡氧化成阳离子进入电解液，



电位序在锡之前的杂质，如锌、铁、铜等也被氧化成离子 (Zn^{2+} , Fe^{2+} , In^{3+}) 进入溶液，电位序在锡之后的铅、铋、锑、铟、铜、银等不易被氧化而留在阳极上。在阴极上， Sn^{2+} 发生还原反应，



电位序在锡之前的 Zn^{2+} , Fe^{2+} , In^{3+} 等离子不易被还原，故仍留在电解液中。利用这些性质，将粗锡电解能够使锡与杂质分离，达到精炼的目的。

6. 高纯锡的生产。高纯锡及特种锡合金是电子工业和超导体材料的原料之一。高纯锡一般含锡在 99.999% 以上。生产高纯锡的工艺，国内外都采用电解法，电解-真空挥发法和电化学-区域熔炼法。

2.1.4 锡的应用^[4]

锡具有较好的抗腐蚀性,大量用于制造马口铁,这种用途占锡总消耗量的 40%。锡与其它金属制成的合金有良好的抗蚀性和机械性能,因此,这类合金用于机器制造工业。高纯锡广泛用于电子工业,半导体工业和制造超导合金 (Nb_3Sn)。锡的应用范围见表 11.10。

表 11.10 锡的应用情况

应 用 范 围	占锡总消耗量, %
马口铁	40.2
焊料	16.5
青铜和黄铜	12.7
巴比特合金(耐磨)	8.7
镀锡	3.5
锡管和锡箔	4.7
化学试剂和氧化物	3.9
其它	9.8

2.1.5 锡的同位素^[2,6]

在自然界没有发现锡的天然放射性同位素,锡的稳定同位素有 10 种,但没有一种在自然界中含量超过 1/3,丰度最大的是 ^{100}Sn ,也只占 32.97%。锡的各种同位素列于表 11.11。

2.1.6 锡的物理性质^[2,7-10]

锡有两种晶型,18℃ 以上稳定的是 β 型,称为白锡,18℃ 以下稳定的是 α 型,称为灰锡。锡在略低于它的熔点温度时变脆,从前曾有人把这种性质归于第三种变体—— γ 型,但是根据近年来 X 射线结构分析研究,证明这种变体是不存在的。

α 型锡的晶体结构类似于碳的金刚石型结构, $a = 648.9\text{pm}$ 。 β 型锡的晶体结构是: 每个 Sn 原子周围有四个相邻较近的原

子,相距 301.6pm, 形成比较扁平的四面体,另有两个较远的相邻原子相距 317.5pm, 因此在 β 型晶体中每个锡原子处于畸变八面体中央,如图 11.6 所示。这种结构接近于理想的密堆积,所以它的密度比金刚石结构的灰锡为大。

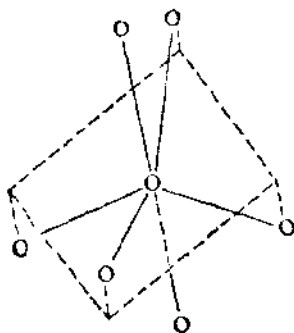


图 11.6 β 锡晶体的畸变八面体结构

通常使用的金属锡属于 β 型的,白锡转变成灰锡的温度是 18°C 。如果没有催化剂存在,即使远低于 18°C 也很难发生晶型转变,白锡可以在相当长的时间内处于过冷的亚稳状态。但是这种情形不能持久,只要有一粒白锡变成灰锡,它便成为 β 型转变为 α 型的催化剂,因此在低于 18°C 时转型一旦开始,进程就变得十分迅速。转型时密度变小,导致锡的迸裂并完全碎成灰锡粉末。这种现象称为“锡瘟”。

白锡很软,将锡条或锡片弯曲时,由于晶体间的摩擦,发生唧唧的响声,称为“锡鸣”。它没有延性,不能拉成细丝;但富有展性,可压成极薄的锡箔。

锡的物理常数见表 11.12。

2.1.7 锡的核磁共振性质^[3]

核磁共振技术已广泛用于锡化学,三种天然锡同位素 ^{112}Sn , ^{114}Sn 与 ^{116}Sn 的核自旋量子数 I 都是 $1/2$,都具有非零的核磁矩,

表 11.11 锡的同位素

同位素	质 量	天然丰度 %	半衰期	衰变类型及粒子能量 MeV	γ 射线及内转换电子能量 MeV
^{106}Sn				β^+ EC	
^{107}Sn			1.3min	EC	γ 0.28, 0.42
^{108}Sn			9.2min		γ 0.335, 0.521, 0.89, 1.12
^{109}Sn			18.1min	β^+	e^- 0.305, 0.491, 0.86, 1.09
^{110}Sn			4.0h	EC	γ 0.283
					e^- 0.255
^{111}Sn	110.908060		35min	β^+	γ 0.511, 0.75, 1.14, 1.89
				EC	
^{112}Sn	111.904835	0.96			
^{113}Sn	112.905187		11 ^h d	EC	γ 0.024—0.028, 0.255, 0.393, 0.65
^{114}Sn	113.902773	0.66	20min	IT	γ 0.079
^{115}Sn	114.903346	0.35		EC	e^- 0.050, 0.75
^{116}Sn	115.901745	14.3			
^{117}Sn	116.902958	7.61			

^{119}Sn		14d	IT		γ	0.158
^{119}Sn	24.03				β^-	0.130, 0.155
^{118}Sn	8.58	245d	IT	100%	γ	0.025 ~ 0.029, 0.024, 0.065
^{118}Sn					β^-	0.020, 0.026, 0.061
^{119}Sn	32.85	27.0h	β^-	0.383	γ	1.089, 1.032
^{119}Sn					β^-	0.160
^{120}Sn	4.72	129.3d	β^-	0.34, 1.42	γ	0.468, 0.342, 0.811, 0.904
^{120}Sn		40min	β^-	1.26	γ	0.060, 0.067, 0.092
^{121}Sn					γ	0.44, 0.82, 2.32, 7.87
^{122}Sn					γ	0.49
^{123}Sn	5.94	9.62d	β^-	2.37, 1.3, 0.40	γ	0.044, 0.072, 0.50, 0.57
^{123}Sn		$t \times 10^3$	β^-		γ	0.6 ~ 2
^{124}Sn		2.2h	β^-	1.45	γ	0.0695
^{125}Sn		4.1min	β^-	2.7	γ	0.192, 0.228
^{126}Sn		59.3min	β^-	0.80	γ	0.776
^{127}Sn		2.52min	β^-			
^{128}Sn		3.69min	β^-	0.95		
^{129}Sn		3.4min	β^-			
^{130}Sn		2.2min	β^-			

* 表中符号的意义见本分族表 1.3 的符号解释。

表 11.12 锡的物理性质

原子量*	118.69
mp, °C	232
bp, °C	2260
熔化热, kJ/mol	7.07
气化热, kJ/mol	288.70
熔化焓, J/(mol · K)	14
蒸气压, mmHg	
760°C	7.4×10^{-4}
1000°C	8.3×10^{-3}
1200°C	0.17
1700°C	30.6
2300°C	638
临界温度, °C	3460
临界压力, atm	650
热导率 J/(s · cm · K)	
18°C	0.157
200°C	0.143
500°C	0.078
密度, g/cm ³	
α 型	5.769
β 型	7.285
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$ (20°C)	11×10^{-8} , 低于 3.72K 有超导电性
表面张力, N/m (4000°C)	0.7
液态锡的粘度, m · Pa · s	
250°C	1.88
400°C	1.38
800°C	0.87
电离势, eV	
I_1	7.332
I_2	14.6
I_3	30.7
I_4	46.4
离子半径, pm	
Sn ²⁺	102
Sn ⁴⁺	71 (六配位)
电负性	1.8—1.9

* 北京大学化学系, 元素周期表, 科学出版社 (1978)。

表 11.13 ^{119}Sn 化合物中 ^{119}Sn 的核磁共振性质

化 合 物	化学位移 (δ) ppm
$\text{SnI}_4, (\text{CS}_2 \text{ 溶液})$	1701
SnSO_4	909
SnBr_4	638
$\text{SnCl}_2, (\text{水溶液})$	521*
SnCl_4	150
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	12
$\text{SnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	0
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	-36
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	-62
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2, (\text{丙酮中})$	-71
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2, (\text{CS}_2 \text{ 中})$	-114
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	-151

* 由于增加 SnCl_2 浓度, 可使 δ 移向 200ppm 处, 即 δ 值与浓度和加入盐酸的量有关。

而没有核四极矩。锡的原子序数为 50, 其质量数为偶数的锡同位素的核自旋量子数皆为零 ($I = 0$), 因此, 这些核没有核磁矩。一些 ^{119}Sn 化合物的化学位移值列于表 11.13。

2.1.8 锡的 Mössbauer 谱^[3]

Mössbauer 效应可应用于测定含锡固态物质的性质和结构, 也应用于分析含锡矿物样品。现在已有商品小型手提 Mössbauer 谱仪, 其重量小于 3175g。

表 11.14 中列出一些锡化合物的化学位移值可以区别锡的氧化态是 Sn(II) 还是 Sn(IV) 。如果以 α (灰) 锡作标准 (即 $\delta = 0$), 则所有 Sn(IV) 化合物的化学位移均为负值, 而 Sn(II) 化合物的化学位移均为正值。从表列数据可以推测灰锡内部可能以 Sn(IV) 结合, 而白锡内部可能以 Sn(II) 结合。这种推测可从锡的化学反应得到证实。灰锡与浓盐酸作用得 SnCl_4 , 白锡和浓盐酸反应不能获得 SnCl_4 , 而只能生成 SnCl_2 。可以从反应后的盐酸酸性溶

表 11.14 锡及一些锡化合物的化学位移(α 锡=0)

化 合 物	化学位移 (δ), mm/s
SnCl_2	2.40
SnBr_2	2.10
SnI_2	2.00
SnF_2 (单斜)	1.45
$\text{SnCl}_2 \cdot \text{PY}$	1.30
SnS	1.25
SnF_2 (正交)	1.20
SnTe	1.20
$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	1.10
SnO (四方)	0.70
β -Sn	0.60
SnO (正交)	0.60
α -Sn	0
SnI_4	-0.20
有机 Sn(IV) 化合物	-0.3—1.93
SnS_2	-0.80
SnBr_4	-1.00
SnCl_4	-1.90
SnO_2	-2.20
SnF_4	-2.50

液中分别分离出 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.1.9 锡的化学性质^[2,3,11]

常温下锡对氟是稳定的,热至 100°C 则生成 SnF_4 。干燥的氯、溴在常温下就能与锡起反应。锡与碘需要热至 400°C 才能化合,但在 CCl_4 中 20°C 两者就能作用。

在室温下,潮湿的空气很难将锡氧化,干燥空气更不能作用,故锡能长期保持其光泽。锡在空气中加热到白热生成 SnO_2 。锡与硫一起加热到 $600\text{—}800^\circ\text{C}$ 能直接化合成 SnS , SnS_2 及 Sn_2S_3 。锡与冷水无作用。

锡与稀的无机强酸在冷时能慢慢进行反应,其中稀氢氟酸反

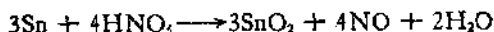
应更慢,只能轻微侵蚀锡。很稀的硫酸对锡无作用,当浓度增加到含 H_2SO_4 48% 时才能开始反应。17--20℃ 时,锡在 0.2mol/L HCl 中七天期间的溶解速度为 $0.42\text{g}/(\text{dm}^3 \cdot \text{d})$ 。锡与稀硝酸的作用也很慢,其反应方程是,



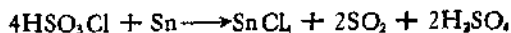
热的浓盐酸,氢溴酸,氢碘酸能迅速溶解白锡,形成 $\text{Sn}(\text{II})$ 盐并放出 H_2 。热浓硫酸与锡的主要反应是,



除了能放出 H_2 外,还有 H_2S 气体及固态硫生成。锡与热浓硝酸作用生成水合 SnO_2 , 亦称为偏锡酸或 β 锡酸,



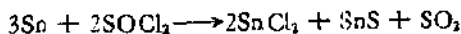
冷的氯磺酸作用于锡生成 SnCl_4 ,



H. Fleck 观察到有机酸仅能稍微腐蚀锡,但若有空气存在锡就被溶解,例如,有空气存在下锡能溶于乙酸、酒石酸和柠檬酸。

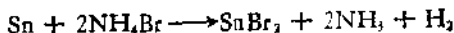
在常温下锡对 H_2S 是稳定的,但在 100—400℃ 温度时锡能置换 H_2S 中的氢,生成 SnS 和 H_2 。 SCl_2 水溶液能慢慢腐蚀锡,形成 SnS 沉淀。

一些非金属元素的氯化物能使金属锡氯化。例如,亚硫酰氯 (SOCl_2) 与锡能慢慢作用,生成 SnCl_4 。150℃ 时 SOCl_2 与过量的锡,按下式进行缓慢的反应,



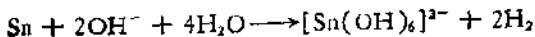
PCl_5 在热时能与锡起反应,生成 SnCl_4 及 PCl_3 。

锡与充分过量的固体 NH_4Br 混合后在试管中小火加热,即生成 SnBr_2 , 其反应方程是,



生成的 SnBr_2 升华到离管底 1—2cm 高处。

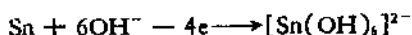
硫化钠与锡一起熔融,生成 SnS 。锡能溶于热苛性碱溶液,形成碱金属锡酸盐并放出氢气,



许多热的盐溶液能腐蚀锡，例如， NaClO ， CuSO_4 ， FeCl_3 ， AgNO_3 ， NH_4Cl ， KHSO_4 ，明矾等溶液均可腐蚀锡。但 NaNO_3 ， KNO_3 ， NaHSO_4 ，硼砂等的稀溶液对锡的腐蚀作用很小。具有氧化性的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液能迅速腐蚀锡，生成 SnO_2 ，而无气体放出。与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 有相似性质的 H_2O_2 溶液却不能氧化金属锡。反过来锡也不能催化分解 H_2O_2 。

氨水不能腐蚀锡，A. J. Hale 等人曾用 0.2 mol/L 氨水在 17—20℃ 时处理锡，经过 28 天也没有观察到锡的溶解。

以锡作阳极插入苛性碱溶液中，使电流通过溶液，有



反应发生。但是在导电过程中，当电流密度升到一定数值时，突然出现钝化现象。

在铂催化剂的作用下，锡与 KNH_2 的液氨溶液经 18 小时反应，生成深红色的多锡化钾溶液，其反应方程式为，



2.1.10 锡合金^[1,2]

锡是用来制备合金的非常重要的金属。只要合金成分有很小的变化，就可以获得特殊的性质，因此到目前为止，已有记载的锡合金种类很多。

锡合金是常用的易熔合金，它应用于电动机，电器设备等的安全装置上。

世界锡产量约 17% 用于生产各种焊料，锡能使焊料具有粘结金属的能力。

巴比特合金有广泛的用途，例如，用于制造船舶发动机和汽车发动机的轴承。

一些重要锡合金的组成见表 11.15。

2.1.11 锡在生物体内的作用^[12]

锡是生物生长的必需微量元素之一，食物中含锡为 1—2 ppm。

表 11.15 一些重要锡合金的组成

合 金	Sn%	Cu%	Pb%	Sb%	Bi%	其它%
铜锡合金	97	3				Cd12.5
锡箔	88	3	8	1		
伍德合金	12.5		25		50	
易熔合金	15		32		53	
锡铅合金	85	7		2	6	
软焊条	50				50	
巴氏合金	90	4		6		
轴承合金	82	4		14		
炮铜	10	90				
青铜	33	67				
白铜	5	1	75	19		

但是锡在生物中的作用机理还是不甚清楚的，已知有机锡化合物有抑制细菌生长的作用。

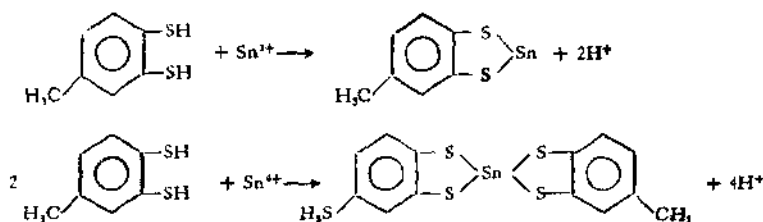
2.1.12 锡的分析化学^[13-16]

1. 定性分析

(1) 生成钼蓝的方法。Sn(II) 既能还原钼酸盐，也能还原磷酸盐而形成钼蓝，将一滴 Sn(II) 盐溶液置于干燥的钼酸铵试纸上，形成蓝色斑点。此法可以检出 $1:6.7 \times 10^4$ 溶液中 $0.03 \mu\text{g}$ 的锡。

如果试样是 Sn(IV) 盐，可在盐酸酸性溶液内用镁或锌先把 Sn(IV) 还原成 Sn(II) 后，再用上述方法检出锡。若试样是含锡金属，将少量试样与 10 倍量 NH_4Br 置于试管底部，小心加热，生成的 SnBr_2 升华并凝聚在离管底 1—2cm 高处，待冷却至室温，用湿的钼酸铵试纸与升华物接触，如果出现蓝色斑点，表示有锡存在。

(2) 二硫醇试验。弱酸性含锡试液与 3,4-二硫醇甲苯的乙醇溶液起反应，生成黄色到黑色的沉淀，表明有锡存在，其反应方程为



此反应能检出 1:100 万溶液中 $0.05\mu\text{g}$ 锡。

(3) 焰色反应(锡烷燃烧)。镁、锌等活泼金属将盐酸溶液中的 SnCl_4 还原,生成的锡烷及 H_2 一起从溶液中逸出,把此混合气体导入无色本生灯焰中燃烧,焰色呈蓝色表示有锡存在。

(4) 桑色素试验。桑色素的乙醇(或丙酮)溶液与 Sn(II) 、 Sn(IV) 氢氧化物(或碱金属亚锡酸盐,锡酸盐)反应,获得的产物在紫外线作用下产生黄绿色荧光。为了避免其它生色离子的干扰,可用过量的硫化铵溶液(黄色)处理试液,干扰离子生成硫化物沉淀,而锡生成 SnS_3^{2-} 离子留在溶液中。经离心或过滤,取滤液一滴加入一滴 5% H_2O_2 ,待完全退色, SnS_3^{2-} 被氧化成 Sn(OH)_4 。1—2 分钟后,取一滴退色溶液置于滤纸上,然后在氨气上薰,再加一滴 0.02% 桑色素丙酮溶液。把此纸放于 24:1 乙醇-冰醋酸混合溶液内处理约 4 分钟,以除去多余的桑色素(可排除桑色素在紫外线照射下产生黄色荧光的干扰)。最后将滤纸置于紫外光下照射,出现黄色荧光,表示有锡存在。此法在 1:100 万的溶液中的检出限量为 $0.05\mu\text{g}$ 锡。

(5) 利用 Sn(II) 能把 HgCl_2 还原成 Hg_2Cl_2 白色沉淀及黑色金属汞的方法来检出锡的存在。

(6) 无机 Sn(IV) 化合物和有机一、二烷基或芳基锡(IV)盐溶液都能与邻苯二酚紫溶液形成蓝色配合物,反应可在滤纸上进行。但三、四有机基锡(IV)化合物与邻苯二酚紫溶液不起反应。

2. 定量分析

这里介绍次亚磷酸钠还原碘量法。

在惰性气体 N_2 或 CO_2 保护下,20% 盐酸溶液中,以氯化

亚汞（约 0.03g）为催化剂，加热到 60—70℃，加入次亚磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （约 2g）将锡（IV）还原，

$$\text{SnCl}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_3 + 2\text{HCl}$$
放冷后，以淀粉作指示剂用碘标准溶液滴定，可定量测定锡。

NaH_2PO_2 在热时是强还原剂，冷时失去还原性能，不能把 Sn（IV）还原也不和碘反应，所以对滴定结果无影响。60mgSb，5mgCu，20mgAs 不影响测定数值。

某些书上介绍用 EDTA 二钠盐滴定 Sn（IV），但是由于 Sn（IV）的水解，容易引起较大的误差。

3. 仪器分析法

（1）苯酚分光光度法

在约 1.7mol/L H_2SO_4 -0.6mol/L KI 溶液内，锡（IV）与碘离子形成 SnI_4 ，用苯萃取使它与干扰元素分离，然后向有机相中加入苯酚（2, 3, 7-三羟基-9-苯基-6-萘酚）形成锡的配合物，用分光光度法，在 510nm 处测定吸光值。用苯萃取 SnI_4 时锡也有部分被萃取，为了防止锡被萃取，在萃取操作前可加入柠檬酸-酒石酸溶液。

（2）极谱法

Sn（II）在 1mol/L HCl，1mol/L HNO_3 或 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中产生清晰的极谱波，对于饱和甘汞电极其 $E_{1/2}$ 值在以上介质中分别为 -0.47V，-0.44V 及 -0.46V。

Sn（IV）要在足够多的 Cl^- 离子（例如 4mol/L NH_4Cl 及 1mol/L HCl）存在下形成 SnCl_6^{2-} 后，才能产生还原波，

$$E_{1/2\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}} = 0.25\text{V},$$

$$E_{1/2\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn}} = -0.52\text{V}(\text{Vs, SCE}).$$

在 H_2SO_4 -NaCl 底液中，可获得锡的良好极谱波， $E_{1/2}$ 为 -0.5V。当 50ml 底液中含锡量在 0.025—50mg 时，波高与锡浓度成比例。

在极谱法中可用 BaCl_2 作共沉淀剂来除去 Pb^{2+} 离子，以及用铁粉作还原剂除去铁（III）、铜、砷、锑、钨、钼、铋等元素的干扰。

(3) 原子吸收分光光度分析

锡的原子吸收分光光度分析可以利用的灵敏谱线有若干条, 它们在各种火焰中的灵敏度可见表 11.16, 结果证明在空气-氢火焰中的灵敏度较好, 但是易受其它元素的干扰。

表 11.16 三条锡吸收线灵敏度的比较

谱线, nm	1 % 吸收灵敏度, $\mu\text{g/ml}$		
	空气-氢	空气-乙炔	N_2O -乙炔
226.41	1.1	2.8	3.0
235.48	2.2	4.0	3.8
286.33	1.8	5.0	5.4

(4) 发射光谱分析

发射光谱分析是检定样品中微量锡的很重要的方法, 也可用于半定量测定试样中不同含量的锡。用于检定锡的光谱灵敏线有: 326.233, 286.333, 283.999, 317.502, 303.412, 270.651, 333.059, 300.915, 254.655, 242.950, 235.485nm, 其中前三条线是最灵敏最常用的检定锡的光谱线; 前六条可用于测定锡含量。

2.2 锡(II) 化合物

在一般情况下, 锡化合物的氧化数是 +2 和 +4。那些氧化数为 +1 的化合物, 如 SnF , SnCl , SnBr , SnI 都只在光谱中才发现。

2.2.1 二卤化锡^[2,4,9-11,17-20]

锡原子基态外层的电子结构是 $5s^25p^2$, 它提供二个 $5p$ 电子与其它元素形成 Sn(II) 共价化合物。假如 $5s^2$ 电子未参加成键, 则

在 SnX_2 分子中的键角应为 90° 。事实上 SnX_2 型分子的键角是 120° ，这恰好等于 s 电子与 p 电子形成 sp^2 杂化轨道的夹角。例如，二氯化锡在气态时的结构如图 11.7(a) 所示，锡的两个 sp^2 轨道与氯原子形成两个共价键，另有一对未共享电子对。图 11.7(b) 是 SnCl_3^- 离子，锡以 sp^3 杂化轨道成键。除了两个 $\text{Sn}-\text{Cl}$ 键及一对孤对电子，另一个 Cl^- 离子配位于锡的 sp^3 杂化的空轨道上。因此它还有一对孤对电子可用于与金属 M 形成配位键。

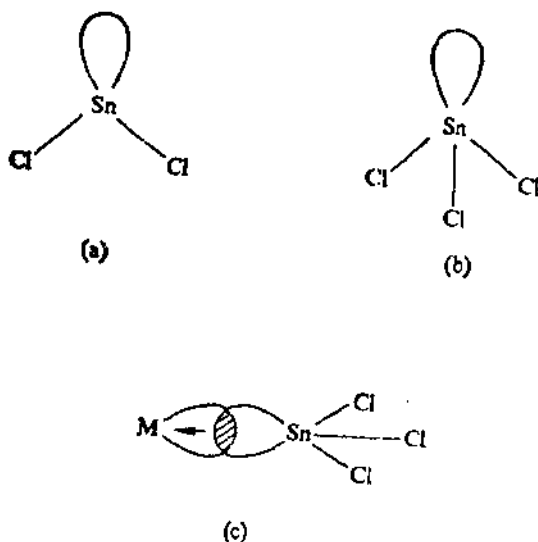


图 11.7 (a) SnCl_2 (气态)，(b) SnCl_3^- 和 (c) $M \leftarrow \text{SnCl}_3$ 配合物中的孤对电子

I. 二氟化锡 (SnF_2)

二氟化锡的制备： SnO 溶于 40% 的氢氟酸，蒸发浓缩得 SnF_2 的无色单斜晶体。在 $160-220^\circ\text{C}$ 温度下，锡与无水氟化氢作用或加热时用锡还原 SnF_4 都能制取 SnF_2 。

SnF_2 有两种晶型， α 型是正交晶系，晶胞参数 $a = 1028\text{pm}$ ， $b = 1542\text{pm}$ ， $c = 474\text{pm}$ ， $Z = 16$ 。空间群为 $P2_12_12_1$ 。正交晶型的 SnF_2 晶体中锡处于不规则的三棱锥中，两个 $\text{Sn}-\text{F}$ 键

距为 215 pm, 一个 Sn—F 键距为 245 pm。另有三个 F 约在 280 pm 处, 总共构成一个畸变的八面体。白色 β 型晶体属单斜晶系, 晶胞参数 $a = 1386$ pm, $b = 492$ pm, $c = 1346$ pm, $\beta = 109^\circ 30'$, $Z = 16$ 。单斜晶系的 SnF_2 晶体结构中含有 Sn_4F_8 四聚体, 其中 Sn—F 交替排列成八元环。环中 Sn—F—Sn 夹角为 132.1° 及 170.4° 。

SnF_2 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -686.18 \text{ kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -621.32 \text{ kJ/mol}$, 熵 $S_{298}^\circ = 121.34 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。

干燥的 SnF_2 无吸湿性。加热时 SnF_2 能被氢还原成金属锡, 但不能被碳还原。较活泼的金属, 例如, Mn, Zn, Al, Fe, V, U 等都能还原 SnF_2 , 生成相应的金属氟化物及金属锡。

SnF_2 与 Cl_2 或 Br_2 共热, 分别生成 SnF_4 和 SnCl_4 或 SnF_4 和 SnBr_4 。

SnF_2 与 SbF_3 , AsF_3 , BF_3 都能生成 1:1 的加合物, 与三倍过量的 SbF_3 还能生成 1:2 的加合物。在这些加合物中, SnF_2 作为 F 的给予体, 而 SbF_3 , AsF_3 , BF_3 是 F 的接受体。

SnF_2 与碱金属氟化物一起熔融, 生成 MSnF_3 , MSn_2F_5 ; 与碱土金属氟化物一起熔融得 $\text{M}^{\text{II}}(\text{SnF}_3)_2$ 和 $\text{M}^{\text{II}}(\text{Sn}_2\text{F}_5)_2$ 。

SnF_2 易溶于水, 不同温度下它在水中的溶解度为

温度, K	273.16	283.02	303.16
溶解度, g/100g	38.68	47.38	89.04

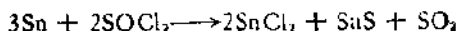
SnF_2 大量应用于制造牙膏 (粉), 其作用是降低龋齿的发病率。

2. 二氯化锡 (SnCl_2)

(1) 二氯化锡的制备

氯气与金属锡接触生成 SnCl_2 , 但是纯 SnCl_2 是用其它方法制得的。

从常温到 150°C 温度范围内, 锡与 SOCl_2 也能反应, 生成 SnCl_2 , 反应方程式如下,



锡溶于盐酸生成 SnCl_2 并放出氢, 锡在冷的稀盐酸中溶解得较慢, 而在热浓盐酸中溶解得较快。蒸浓 SnCl_2 盐酸溶液, 析出 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。用乙酸酐脱去 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水, 可得无水 SnCl_2 晶体,



反应时放出大量的热, 以至乙酸酐会沸腾。滤出脱水的 SnCl_2 晶体, 用乙醚洗涤, 可得定量的 SnCl_2 。

若将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水, 则有一部分 SnCl_2 发生水解。因此必须在真空中干燥, 或在干燥的 HCl 气流中加热才能得无水盐。

干燥 HCl 气通入 $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 的 CF_3COOH 溶液 (25°C), 生成白色 SnCl_2 沉淀及 CF_3COOH 。

在 200°C 以上, 用氢还原 SnCl_4 , 控制 H_2 的用量就可获得 SnCl_2 。通氯气于 SnO_2 和碳的混合物 ($607-777^\circ\text{C}$) 上也能获得 SnCl_2 , 并放出 CO_2 。

(2) 二氯化锡的性质

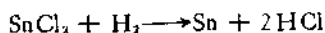
SnCl_2 是具有油状光泽的白色晶体, 属正交晶系, 晶胞参数 $a = 779\text{pm}$, $b = 920\text{pm}$, $c = 441\text{pm}$, 空间群为 $Pnam$, $Z = 4$ 。

密度 $D_4^{25} = 3.95\text{g/cm}^3$, mp 为 246°C , bp 为 652°C , 熔融的 SnCl_2 有较大的过冷现象。

SnCl_2 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -325.10\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -293.30\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298}^\circ = 125.94\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

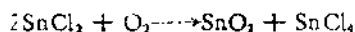
固态 SnCl_2 的红外吸收频率, $\nu_1 = 424\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 204\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 555\text{cm}^{-1}$ 。

在 $210-605^\circ\text{C}$ 温度下, SnCl_2 可被 H_2 还原成金属锡,



常温下 SnCl_2 在空气中较稳定, 但是长时间暴露在空气中逐渐发生水解和氧化。

氧与 SnCl_2 接触立即生成 SnOCl_2 。 220°C 以上 SnCl_2 无论是在氧气中或在空气中都能生成 SnO_2 及 SnCl_4 。

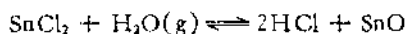


温度在 220—240℃ 时此反应较慢, 在 300—350℃ 之间反应较快。

SnCl_2 被氯气氯化成 SnCl_4 。 SnCl_2 与 S, Se 及 Te 的反应速度按顺序递减。 SnCl_2 与 S 在 140—150℃ 温度时反应, 生成 $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{S}_2$ 。 SnCl_2 与 Se 在 240℃ 温度下反应, 生成 $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Se}_2$, 而 SnCl_2 与 Te 需要更高的温度即在 480℃ 时才能反应, 产物是 $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{Te}_2$ 。

用锤打击钠或钾和 SnCl_2 的混合物时发生猛烈反应并导致爆炸。 400℃ 时锌能将 SnCl_2 还原成金属锡, 镉与铅也有类似的作用。

300—600℃ 时 SnCl_2 与水蒸汽接触即水解成 SnO ,



此反应是可逆的。 无论是气态的 H_2S 或 H_2S 水溶液与 SnCl_2 作用都能生成 SnS 。 SnCl_2 与气态 NaCl 加合成 NaSnCl_3 。

商品二氯化锡是二水合物, 它可从含盐酸及二氯化锡的水溶液中析出结晶, 在 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体中, 一个 H_2O 分子是晶格水, 另一个 H_2O 分子则配位于 SnCl_2 上。

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 被加热到 37.7℃ 时有部分熔化, 40.5℃ 时完全

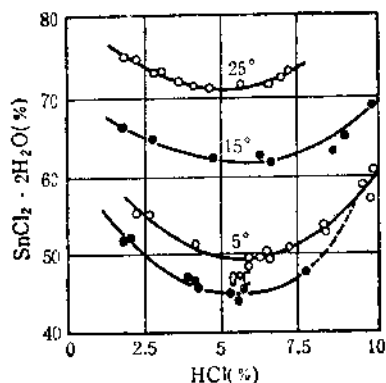


图 11.8 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在盐酸中的溶解度等温线

熔化。

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在盐酸中的溶解度见图 11.8。

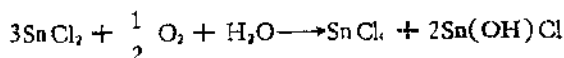
二氯化锡水溶液有下列性质。

0.02mol/L SnCl_2 酸性水溶液，在 $\text{pH} \approx 2.12$ 时开始水解， pH 值为 2.65 时开始沉淀， pH 值为 3.3 时 Sn^{2+} 完全水解成水合一氧化锡沉淀。水解产物在盐酸溶液中溶解得很慢。

加碱溶液于 SnCl_2 溶液中，生成 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 沉淀， $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 溶于过量的碱得亚锡酸盐溶液。

在 SnCl_2 的盐酸酸性溶液中，较活泼的金属例如镁、铝、铁、锌、镉甚至铅等都可把 Sn^{2+} 还原到金属锡。

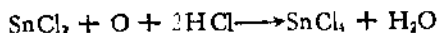
二氯化锡水溶液能吸收空气中的氧，生成氯氢氧化锡及四氯化锡，



臭氧能将酸性水溶液中的 SnCl_2 氧化成 SnCl_4 ，

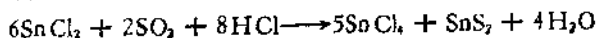


原子氧也有类似的作用，

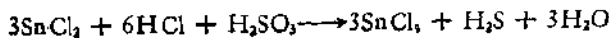


SnCl_2 的酸性水溶液是人们熟悉的还原剂。它能把 N_2O 还原成 NH_2OH ；把许多金属离子还原成低氧化态，甚至还原到金属。例如，在 5mol/L 盐酸溶液中 Sn^{2+} 能把 Mo(VI) 还原成 Mo(V) ；在浓盐酸溶液中则能还原到 Mo(III) 。在 9mol/L 盐酸溶液中 W(VI) 被 Sn^{2+} 还原成 W(V) （此反应可以定量进行）以及 Hg(II) ， V(V) ， Cr(VI) ， Fe(III) ， Pt(IV) ， Au(III) 分别被还原成 Hg ， V(IV) ， Cr(III) ， Fe(II) ， Pt ， Au 。

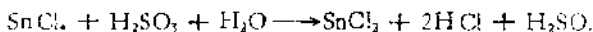
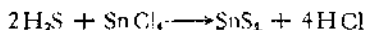
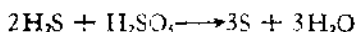
在含盐酸的水溶液中 SnCl_2 能把 SO_2 中 S(IV) 还原到负离子 (S^{2-})，加热使反应更易进行，其反应方程式为



或者写成



而且还有下列副反应发生



SnCl_2 溶于甲醇, 它及 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 都易溶于乙醇, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微溶于丙醇。

3. 二溴化锡 (SnBr_2)

粉末状的金属锡溶于氢溴酸, 放在水浴上进行蒸发浓缩至液面上有一层薄薄的盐膜时, 冷却析出黄色针状 SnBr_2 晶体。在加热 (100°C 以下) 并在铂或钯催化剂的作用下, 将 H_2 通入 SnBr_4 的醇 (或醚) 溶液 (或含有 HBr 的水溶液), SnBr_4 即被还原成 SnBr_2 。温度在 250°C 以上时, 锡将 SnBr_4 还原为 SnBr_2 , 提高反应温度有利于提高产率。

在 $400-850^\circ\text{C}$ 温度范围内, 用蒸气压法测得气态 SnBr_2 是以二聚体 Sn_2Br_4 形式存在。

SnBr_2 的生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -243.5 \text{ kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -244.76 \text{ kJ/mol}$ 。 SnBr_2 晶体属正交晶系。晶格能 $U = 2234.26 \text{ kJ/mol}$, 密度为 5.117 g/cm^3 。 $\text{mp} 215.5^\circ\text{C}$, $\text{bp} 620^\circ\text{C}$ 。

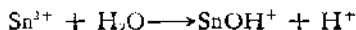
气相 SnBr_2 的可见紫外光谱吸收带, $\nu_1 = 451.7 \text{ nm}$, $\nu_2 = 396.7 \text{ nm}$, $\nu_3 = 327.4 \text{ nm}$ 。

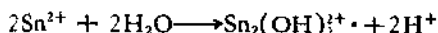
SnBr_2 在红热时与干燥的氧反应, 生成 SnO_2 并放出 Br_2 。 SnBr_2 与碘共热至 100°C 生成 SnI_2Br_2 。

锌、镉、铝及铅等较活泼的金属在加热时能将 SnBr_2 还原成金属锡, 同时生成相应的溴化物 ZnBr_2 , AlBr_3 , $\dots\dots$, 等等, 其中铝与 SnBr_2 约在 216°C 就能进行反应。

把 SnBr_2 和 KNO_3 混合并加热, KNO_3 能把 SnBr_2 氧化成 SnBr_4 及 SnO_2 。

SnBr_2 易溶于水, 溶解度 0°C 时为 85.2 g/100g , 100°C 时 222.5 g/100g 。其稀溶液水解时生成 SnOH^+ 及 $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$





SnBr_2 能溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯，四氢呋喃而不溶于己烷。

4. 二碘化锡 (SnI_2)

在 2mol/L 盐酸溶液中，碘与锡作用得红色针状晶体。 SnCl_2 水溶液(含盐酸)与等当量的 KI 反应，得到红色 SnI_2 沉淀。将锡溶于氢碘酸也能生成红色 SnI_2 结晶。把溶液中析出的 SnI_2 结晶置于盛有 P_2O_5 的真空干燥器中干燥得到 SnI_2 产品。

SnI_2 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -143.51 \text{ kJ/mol}$ ，生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -163.59 \text{ kJ/mol}$ 。 SnI_2 的密度为 5.285 g/cm^3 ，mp 320°C ，bp 717°C 。 SnI_2 晶体属单斜晶系，晶胞参数 $a = 1429 \text{ pm}$ ， $b = 453 \text{ pm}$ ， $c = 1072 \text{ pm}$ ， $\beta = 92^\circ$ ， $Z = 6$ 。

SnI_2 中 $\text{Sn}-\text{I}$ 键的离子性仅占 19%。 SnI_2 可以单分子存在于气相中，但是晶格中却不存在 SnI_2 分子。

SnI_2 被加热到沸腾也不分解，所以可用蒸馏法进行纯化。

加热时用氢气能把 SnI_2 还原成金属锡。室温下于乙醚中用镁粉能将 SnI_2 定量地还原。 SnI_2 在液氨中能被金属钠还原成锡。

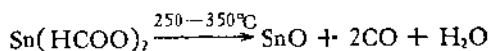
SnI_2 在纯水中的溶解度较低， 20°C 时为 $0.98 \text{ g}/100 \text{ g}$ ， 100°C 时为 $4.03 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。 SnI_2 能溶于热的碱金属氯化物或碘化物水溶液。 SnI_2 易溶于氨水、氢碘酸而不溶于液态 HI 。它微溶于氯仿，二硫化碳及苯。

2.2.2 一氧化锡，氢氧化亚锡和亚锡酸盐^[2,4,9,10,18-20]

1. 一氧化锡 (SnO)

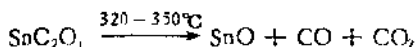
(1) 一氧化锡的制备

由甲酸亚锡热分解可得一氧化锡



这是制备 SnO 的一种简便方法。热分解 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 也可获得 SnO ，这种方法的具体过程是：将碳酸钠分次加入 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

的热浓盐酸溶液中至酚酞变红，得到白色的 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 沉淀；把 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 置于盐水浴（沸点 110°C ）上加热 2—3 小时，脱水成带有蓝黑色金属光泽的 SnO 。在隔绝空气的情况下，加热草酸亚锡也可得黑色 SnO



SnO 比 SnO_2 和熔融的锡容易挥发，并且它在气态时是稳定的，因此利用此性质，采用加热 SnO_2 和锡的混合物的方法来制备 SnO ，即把金属锡和 SnO_2 混合后加热到 $1300-1500^\circ\text{C}$ ，熔融成为均匀相，生成的 SnO 迅速挥发。把 SnO 收集于低温的充满氩气或氮气的收集器中，此时的一氧化锡是以二聚体形式 Sn_2O_2 存在。

(2) 一氧化锡的性质

SnO 具有两种变体， α 型是黑色的，属四方晶系， β 型是红色的，属正交晶系。四方晶系 SnO 的晶胞参数 $a = 379.6\text{pm}$ ， $c = 481.6\text{pm}$ ，空间群为 $P\frac{4}{n}mm$ ， $Z = 2$ 。正交晶系 SnO 的晶胞参数为 $a = 572\text{pm}$ ， $b = 1112\text{pm}$ ， $c = 500\text{pm}$ ， $Z = 8$ 。空间群为 $Bb2_1m-C_{2v}^{12}$ 。

黑色 α 型 SnO 转变成红色 β 型需要在真空中 550°C 温度下完成。

α 型 SnO 晶体具有层状结构，锡原子位于四方锥的顶点，底部是四个氧原子。Sn—O 的键距为 221pm ，层中 Sn—Sn 之间的距离是 270pm ，与金属锡中 Sn—Sn 之间的距离接近。

SnO 的生成焓 $\Delta H_{f,298.15}^\circ = -285.77\text{kJ/mol}$ ，生成自由能

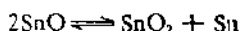
$$\Delta G_{f,298.15}^\circ = -256.90\text{kJ/mol},$$

熵 $S_{298.15}^\circ = 56.48\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。 SnO 晶体的密度为 $6.446\text{g}/\text{cm}^3$ ，晶格能为 3489.46kJ/mol 。

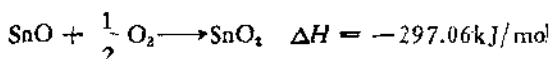
SnO 的蒸气压为：

温度, $^\circ\text{C}$	670	820	955	1132	1425
蒸气压, mmHg	0.07	0.80	8.5	78	760

SnO 受强热时发生歧化反应

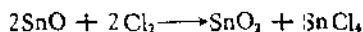


SnO 在空气中热至 300℃ 迅速被氧化成 SnO₂ 并发光



加热时,氢可将 SnO 还原成单质锡。

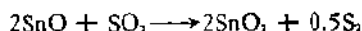
SnO 与氟气加热至 150℃ 时仍观察不到有明显的反应。热至 200℃ 反应生成物形成两层,即 SnF₄ 层和 SnO₂ 层,500℃ 时 SnO 完全转变成 SnF₄,而没有 SnO₂ 生成。氟比氯活泼,因此可以推测 SnO 与氯的反应不如 SnO 与氟容易进行。加热至 275℃ 才开始发生反应,500—600℃ 时反应按下式进行



SnO 与 Br₂ 也有类似的反应。

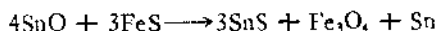
SnO 与 HF 气在 -18℃ 到 -7℃ 无反应。室温下 SnO 遇 HCl 气生成 SnCl₄。

600—1100℃ 温度下 SnO 与 SO₂ 的反应按下式进行



SnO 与 Fe₂O₃ 混合并加热到 575℃ 保持 10 分钟,有部分 SnO 被氧化,Fe₂O₃ 则被还原为 Fe₃O₄。

FeS 与 SnO 共热至 600—750℃ 时,SnO 作为氧化剂将部分 Fe(II) 氧化成 Fe(III),反应式如下



在真空中 SnO 与 SrCO₃ (或 BaCO₃) 热至 900℃ 时,生成 SrSnO₃ (或 BaSnO₃)。

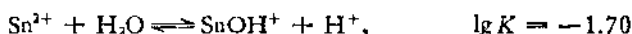
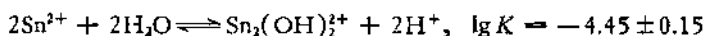
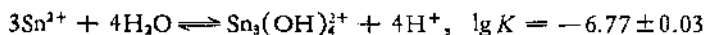
SnO 与浓硝酸作用得 β-SnO₂。

2. 氢氧化亚锡

以前不少书上将氢氧化亚锡的化学式写成 Sn(OH)₂,实际上该物种并不存在,真正存在的是水合氧化锡(II) 3SnO·H₂O。它的单晶是由高氯酸亚锡十分缓慢地水解得到的。经 X 射线结构测定,证明它含有 Sn₆O₈ 原子簇,其中六个锡原子在八面体的角上,

氧原子在八面体的每个面上。它的化学式可以写成 $\text{H}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$, Sn_3O_8 原子簇之间的排列由氢桥连接。 $\text{H}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ 是由溶液中的两个 $\text{Sn}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 离子经去质子缩合而成的。

在控制条件下, 亚锡盐水溶液的水解是按下列反应式进行的



其中水解产物 $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$ 被认为具有环状结构, 见图 11.9(a)。

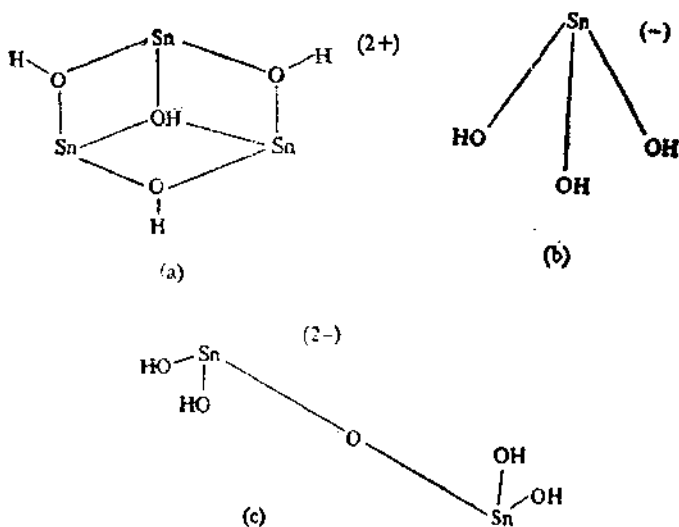


图 11.9 (a) $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$, (b) $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ 和 (c) $[\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子的结构

氢氧化亚锡能迅速被氧化, 因此它是一种良好的还原剂。它能把 Pb^{2+} , SbO^+ , BiO^+ 离子从水溶液中还原成金属。

3. 亚锡酸盐

隔绝空气把 SnO 溶于苛性钠溶液或用 SnCl_2 溶液与 NaOH 溶液作用, 都能获得羟基亚锡酸钠 $\text{NaSn}(\text{OH})_3$ 。其中 $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ 离子具有棱锥形结构, 参看图 11.9(b)。 $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ 离子部分脱水

可得氧化四羟二锡阴离子 $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_4^{2-}$ ，其结构见图 11.9(c)。例如， $\text{NaSn}(\text{OH})_3$ 溶液与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 在 35°C 温度下反应得 $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_3]_2$ ，它在较高温度下部分脱水成 $\text{Ba}[\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_4]$ 。

2.2.3 锡(II)的硫族化合物^[2,4,5-11,13,21]

锡的硫化物有 SnS 、 SnS_2 及 Sn_2S_3 。

1. 一硫化锡 (SnS)

(1) 一硫化锡的制备

在加热下由单质硫和锡直接化合成灰色的 SnS 晶体。应该注意的是硫容易蒸发，因此在合成过程中要用过量的硫。获得的产物 SnS 通常是非化学计量的。锡(II)盐的水溶液中通入 H_2S 气得到暗棕色的 SnS 沉淀。此沉淀最初是以水合物形式存在，它容易脱水成无水 SnS 。也可在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液中，以锡和石墨作电极进行交流电解，生成黑色的 SnS 紧紧地附着在锡电极上。

粗制 SnS 的纯化：把粗 SnS 置于真空中加热到 450°C 以上，排除多余的硫，然后在氮气中加热到 1000°C 维持 1—2 小时， SnS 中夹杂的 SnS_2 分解成 SnS 和 S 。然后把温度降至 890°C 进行真空蒸发以除去熔融 SnS 中微量的硫。接着进行高真空蒸馏。

(2) 一硫化锡的性质

一硫化锡晶体属正交晶系，晶胞参数 $a = 433\text{pm}$ ， $b = 1118\text{pm}$ ， $c = 398\text{pm}$ ，空间群为 $Pbam$ ， $Z = 4$ 。 SnS 晶体具有畸变 NaCl 型结构，其中离开每个锡原子较近的四个硫原子与锡的距离分别为 262pm ， 268pm ， 337pm 和 339pm 。 SnS 的晶格能 $U = 2979\text{kJ/mol}$ ，生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -77.82\text{kJ/mol}$ ，生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -82.42\text{kJ/mol}$ ，熵 $S_{298.15}^\circ = 98.74\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。密度 $D^{25} = 5.22\text{g}/\text{cm}^3$ ，mp 882°C ，bp 1230°C 。

熔融的 SnS 凝固后继续降温至 $600\text{---}400^\circ\text{C}$ 时，其体积显著膨胀，可能把薄壁的容器胀裂。

在空气中室温下，用 Mössbauer 谱仪检查 SnS 无氧化现象，但热至 300°C ， SnS 表面上即形成一层 SnS_2 和 SnO_2 薄膜；温度

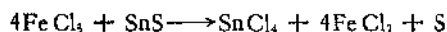
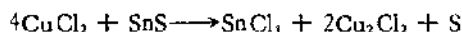
升至 800℃, 则全部转变成 SnO_2 和 SO_2 。 H_2 可以将热的 SnS 还原成锡, 同时生成 H_2S 气体。

室温下 SnS 与氟作用, 生成 SnF_4 , 400—500℃ 时反应很猛烈。 SnS 与氯气在常温下也能反应。 而 SnS 与溴、碘需要适当的加热才能进行反应, 前者生成 SnBr_2 及 S_2Br_2 , 后者生成 SnI_2 及 S 。

SnS 与 SO_2 反应的产物随着温度改变而改变, 400—800℃ 时生成物有 SnSO_4 , SnO_2 , 也有 SnS_2 及很少量的金属锡。 高于 800℃ 时主要产物是 SnO_2 而没有 SnSO_4 。 如果将 SnS 置于液态 SO_2Cl_2 中则生成 SnCl_2 , S 及 SO_2 。

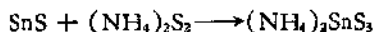
SnS 与气态 HCl 在常温下不作用, 共热时能起反应, 生成 H_2S 和 SnCl_2 。 SnS 易溶于 3—4 mol/L HCl 及 2 mol/L NaOH 水溶液。 SnS 于 0.1 及 1.0 mol/L HCl 水溶液中的溶解度, 在 20℃ 时分别为 4×10^{-3} 及 2.6×10^{-4} mol/L。

热的 CuCl_2 及 FeCl_3 稀溶液都能把 SnS 氧化, 其反应式如下



由于在悬浮液中 SnS 与 Cu_2Cl_2 能定量地进行复分解反应, 当 Cu_2Cl_2 溶液与过量的 SnS 混合, 就会产生 Cu_2S 沉淀。

Sn(II) 不能形成硫代锡(II)酸盐, 只有当 Sn(II) 被氧化成 Sn(IV) 后才能生成硫代锡(IV)酸盐。 因此 SnS 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液无论冷时或热时都不起反应。 而 SnS 能溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 水溶液, 其原因是多硫离子具有氧化性, 把 Sn(II) 氧化成 Sn(IV) 进而形成硫代锡酸盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, 其反应式为



SnS 不溶于液氨。

2. 一硒化锡 (SnSe)

在 Sn-Se 体系相图上有 SnSe , SnSe_2 和 Sn_2Se_3 存在。

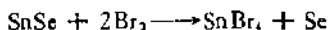
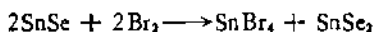
在真空中粉状的单质硒和锡和热至 350℃ 时开始反应直接化

合成 SnSe , 并放出大量的热。由 SnS 与 ZnSe (或 CdSe) 在高温下经复分解反应也可制得 SnSe 。将 H_2Se 气体通入 SnCl_2 的酸性水溶液中, 可析出深棕色的 SnSe 沉淀。

SnSe 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 446\text{pm}$, $b = 1157\text{pm}$, $c = 419\text{pm}$, 空间群为 $Pbnm$, $Z = 4$ 。

SnSe 的密度为 6.179g/cm^3 , mp 861°C , 生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -68.62\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298}^\circ = 83.7\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

SnSe 是蓝灰色固体, 具有半导体性质。它对热较稳定, 在蒸馏时不分解。 SnSe 与 H_2 在低温下不作用, 在白热温度下 SnSe 被还原成金属锡, 并放出 H_2Se 气体。将 SnSe 置于空气中加热, 容易被氧化成 SnO_2 及单质硒。在二硫化碳中 SnSe 与 Br_2 能起反应



SnSe 与碘也有类似的反应。新沉淀出的固态 SnSe 极易溶于碱溶液中。

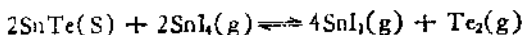
3. 一碲化锡 (SnTe)

制备一碲化锡的方法与制备一硒化锡相似, 在真空中单质锡与碲放于石英安培瓶内加热即得 SnTe 。或者把 H_2Te 气体通入 Sn(II) 盐的酸性水溶液中, 析出 SnTe 沉淀。

一碲化锡晶体有三种晶型, 在通常情况下灰色的 SnTe 是 β 型, 属立方晶系, $a = 629.8\text{pm}$, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ 。低温型是 α 型具有菱形结构。高温型是 γ 型属正交晶系, $a = 448\text{pm}$, $b = 1159\text{pm}$, $c = 437\text{pm}$ 。通常情况下的 β 型 SnTe 在 18000 大气压下能够转变成 γ 型。

SnTe 的密度为 6.48g/cm^3 , mp 780°C 。

SnTe 在高温时稳定。它对石墨是稳定的, 不但在常温下无反应, 而且当 SnTe 被加热到熔融时也不与石墨起作用。高于 720°C SnTe 与 SnI_4 按下式反应:



在此场合下 Te^{2-} 起着还原剂的作用。

SnTe 不溶于水, $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-45}$ 。新沉淀的 SnTe 能溶于稀强酸并放出 H_2Te 气体。块状的 SnTe 却不能与浓盐酸作用, 但是热浓硫酸能使它变成紫色。 SnTe 也能溶于多硫化碱水溶液中。 SnTe 与 Na_2CO_3 水溶液无作用。

2.2.4 含氧酸的锡(II)盐^[2,4,10,11,20,21]

1. 硫酸亚锡 (SnSO_4)

金属锡溶解于稀硫酸, 或者在 $20-90^\circ\text{C}$ 时锡(II)盐如 SnCl_2 与硫酸作用都能制得 SnSO_4 。利用锡与 CuSO_4 水溶液的置换反应, 可以制备纯的硫酸亚锡。

SnSO_4 是白色结晶粉末, 其晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 711.50 \text{ pm}$, $b = 879.90 \text{ pm}$, $c = 531.90 \text{ pm}$, 空间群为 $Pbnm$, $Z = 4$ 。密度为 4.15 g/cm^3 。

SnSO_4 在放置时很稳定, 因此被推荐为纯 Sn(II) 的来源。 SnSO_4 在加热到 350°C 开始分解, $350-400^\circ\text{C}$ 时的产物是 SnO_2 和 SO_2 , 分解过程分子内部发生氧化还原。

SnSO_4 具有强烈的吸湿性, 能从空气中吸收水分。 SnSO_4 也能吸收 HCl 气, 生成白色粉末状的加合物 $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 并放热。

SnSO_4 易溶于水, 它在水中及稀硫酸中的溶解度随着温度升高而降低, 参见表 11.17。

向 SnSO_4 的水溶液中加入碱或氨水, 可产生碱式盐沉淀, 当 $\text{pH} = 1.5-2.7$ 时生成 $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (或 $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$)。此碱式盐于 230°C 时失水后成为 $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ (或 $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{SnO}$)。

2. 硝酸亚锡 ($\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$)

无水固体 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 是不存在的, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 只存在于稀溶液中。这种溶液是由 SnO 溶于稀硝酸或利用 SnCl_2 (或 SnSO_4) 与硝酸盐的复分解反应来制得的。如果将 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液蒸发浓缩至有结晶析出时, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 即分解, 而且很可能引起爆炸。

表 11.17 SnSO_4 在不同溶剂中的溶解度 (g/100g)

溶剂	溶解度	温度 °C				
		20	30	50	60	100
H_2O		35.2	33.4	30.0	28.2	22.0
$\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{mol/L})$		23.2	22.6	20.6	19.0	13.2
$\text{NaOH}(1\text{mol/L})$		2.27	2.29	2.52	2.62	

分解产物有 SnO_2 及氮的氧化物如一氧化二氮, 羟胺等。

Weker 曾把 SnO 溶于密度为 1.2g/cm^3 的硝酸并将所得溶液冷却到 -20°C , 获得白色极易潮解的叶片状结晶 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 。它极易分解。

HNO_3 作用于水合 SnO 能制得碱式硝酸亚锡 $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ 晶体。因还原剂 $\text{Sn}(\text{II})$ 和氧化剂 NO_3^- 共存于同一种化合物中, 故 $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ 容易热分解。

3. 磷酸亚锡 ($\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$)

可以利用 Na_2HPO_4 与 SnSO_4 在酸性溶液中的反应来制备 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ 。例如, 将 10% Na_2HPO_4 溶液在搅拌下倾入硫酸酸化的饱和 SnSO_4 水溶液 (1:10) 中, 生成白色 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。先用热水洗涤沉淀, 再用乙醇、乙醚洗涤, 然后把它置于 P_2O_5 上干燥。注意, 如果把 SnSO_4 溶液倾入 Na_2HPO_4 溶液中, 由于水解将形成黄色碱式盐沉淀。

$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ 是白色无定形固体, D^{17} 为 3.823g/cm^3 , 在空气中稳定。它不溶于水, 溶于稀强酸和碱溶液。

4. 磷酸氢亚锡 (SnHPO_4)

13g 锡溶于 50ml 7:3 热磷酸水溶液, 或者 10g SnSO_4 溶于 50ml 水的溶液和 20ml H_3PO_4 ($D = 1.75\text{g/cm}^3$) 溶于 40ml 水配成的溶液混合都生成结晶性 SnHPO_4 沉淀, 沉淀在真空中干燥。

SnHPO_4 的密度为 3.476g/cm^3 , 它在 $327\text{--}330^\circ\text{C}$ 熔化, 395°C

时脱水成 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

5. 磷酸二氢亚锡 ($\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)

10g $\text{SnHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 加入 10g H_3PO_4 ($D = 1.7\text{g}/\text{cm}^3$) 中, 加热至 140°C 使锡盐溶解, 并将绝大部分水蒸去, 冷却后 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 结晶析出, 结晶分出后放在 P_2O_5 上干燥。

$\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 是白色晶体, 属正交晶系, 其密度为 $3.167\text{g}/\text{cm}^3$, 它会被热水分解。

6. 焦磷酸亚锡 ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

将 SnHPO_4 置于 CO_2 气流中加热到 $350-400^\circ\text{C}$, 脱水即得无定形的 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。或者在搅拌下向乙酸酸化的 9.09% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 加入过量的 10% $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 生成 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀, 过滤, 用水和丙酮洗涤后, 放在盛 P_2O_5 的真空干燥器中干燥。

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 对空气稳定, 不溶于水, 能慢慢地溶解于稀无机酸中, 在浓无机酸中溶解较快; 它也能溶于 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (或 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 水溶液, 所得溶液中会有 $\text{SnP}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子。

7. 亚磷酸氢亚锡 (SnHPO_3)

将 10g SnO 溶于 10g 热 H_3PO_3 中, 或者将 10g 锡溶于 75g 1:4 H_3PO_3 水溶液都能得 SnHPO_3 。

SnHPO_3 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 460\text{pm}$, $b = 618\text{pm}$, $c = 1234\text{pm}$; 密度为 $3.78\text{g}/\text{cm}^3$, $\text{mp} 316^\circ\text{C}$ 。

2.3 锡 (IV) 化合物

锡的外层电子结构是 $5s^2 5p^2$, 当这四个价电子都参与形成化学键时, 以 sp^3 杂化轨道成键。许多锡 (IV) 化合物, 例如在除氟以外的四卤化锡和有机锡化合物中, 都存在这种共价键。此外, 在有些锡 (IV) 化合物中还有利用锡的 $5d$ 轨道以形成 sp^3d 及 (p^1d^3) 杂化轨道而成键的。

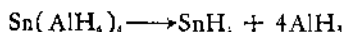
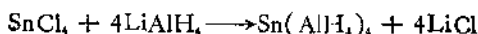
2.3.1 锡的氢化物^[2,4,19,20,22]

已知的二元锡氢化物有锡烷 SnH_4 与 Sn_2H_6 。

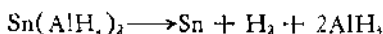
(1) 锡烷的制备

最初采用 Sn-Mg 合金与稀酸作用制备 SnH_4 ，但是产率太低。其后以铅作电极电解还原锡盐溶液来制取锡烷，产率依然很低。

后来采用在痕量氧存在下，以 LiAlH_4 还原 SnCl_4 来制备 SnH_4 ，使产率达到 80—90%。反应步骤是



副反应有



锡是锡烷分解的催化剂。痕量的氧能在分解产物锡的表面上形成氧化膜，使锡失去催化作用，从而保证了锡烷的高产率。

也可利用氢化硼钠 NaBH_4 水溶液(如 5%)还原 SnCl_2 的反应以制取锡烷，最高产率为 84%。若采用氢化硼钾 KBH_4 处理 Sn^{2+} 水溶液，除了生成 SnH_4 外，还生成乙锡烷 Sn_2H_6 ，此氢化物在真空系统中蒸馏时并不分解。

(2) 锡烷的性质

SnH_4 的结构如同甲烷，是正四面体结构。 SnH_4 气体的密度与温度的关系符合下式

$$D_4^0 = (1.737 \pm 0.001) - (3.9 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4})t$$

在 233—273K 时 SnH_4 气体的粘度符合公式

$$\eta = (5.740 \times 10^{-7})T^{1.00}$$

SnH_4 的其它物理性质有：mp -150°C ，bp -52°C ，临界温度 366K，临界压力 51.7atm，临界体积为 $158\text{cm}^3/\text{mol}$ ， Sn-H 的热化学键能为 252.71kJ/mol ， Sn-H 之间的距离为 170.1pm 。

SnH_4 的化学性质介于锗烷与硅烷之间，光照会加速 SnH_4 的

分解。 SnH_4 在低温蒸馏时不分解，但在室温下明显分解， 100°C 以上迅速分解，此分解反应属一级反应。 Sn_2H_6 的热稳定性不如 SnH_4 ，它在室温时即完全分解。

SnH_4 不与稀酸、稀碱反应，也不被它们分解。但它能被浓酸或固体碱迅速分解。 AgNO_3 、 HgCl_2 溶液也能使 SnH_4 分解。

在液氨中， SnH_4 与钠反应放出 H_2 ，并生成 H_2SnNa_2 。继续加入 SnH_4 ，则产生 H_3SnNa 。这两种生成物的热稳定性都较差，在 -63.5°C 除去氨时，它们即分解放出氢气。同样在液氨 (-77°C) 中 SnH_4 与钾反应得 H_3SnK 。

SnH_4 与 HCl 气体作用放出氢气，生成氯代锡烷 H_3SnCl 。此产物的热稳定性差，在 -70°C 就显著分解。

SnH_4 是很好的还原剂。它能将苯甲醛还原成苯甲醇，此反应能定量进行。它也很容易使硝基苯还原。

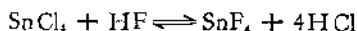
SnH_4 有剧毒。

2.3.2 四卤化锡和卤氧化锡^[3,4,9-11,18-20]

1. 四氟化锡 (SnF_4)

(1) 四氟化锡的制备

单质锡与氟在 190°C 以上能直接化合成 SnF_4 。 SnCl_4 与过量的无水 HF 在微热下起反应也得 SnF_4 。



此反应是可逆的，为了保证反应向右进行，必须加入过量的 HF 。反应后使体系温度保持在 $130-220^\circ\text{C}$ 之间以蒸出 SnCl_4 ，再加热至红热使 SnCl_4 与 SnF_4 的加合物 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnF}_4$ 分解， SnCl_4 挥发后即得 SnF_4 。

用氟气将 SnO_2 氟化可生成 SnF_4 ， 400°C 时有 80% SnO_2 转变成 SnF_4 ，在 $500-550^\circ\text{C}$ 时完全转变成 SnF_4 。或者在过量的 COF_2 存在下，用 SnO_2 与 HF 于 $175-200^\circ\text{C}$ 温度下反应得 SnF_4 。另外在 $25-300^\circ\text{C}$ 温度范围内利用 SnS_2 与氟的反应，也可制备 SnF_4 。

(2) 四氟化锡的性质

SnF_4 晶体属四方晶系, 晶胞参数 $a = 404.8 \text{ pm}$, $c = 793.0 \text{ pm}$, 空间群为 $I \frac{4}{m} mm$, $Z = 2$, 密度为 4.78 g/cm^3 . 气态 SnF_4 具有四面体结构, 锡是四配位的, 而固态 SnF_4 与气态 SnF_4 有明显的差别, 其中锡是六配位的. 晶体 SnF_4 具有层状结构, 如图 11.10 所示.

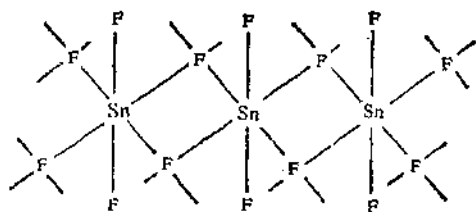


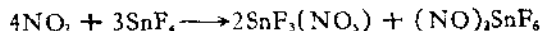
图 11.10 SnF_4 晶体的层状结构

由图可知, 平面中每个锡原子分别与四个氟原子接触, $\text{Sn}-\text{F}$ 之间的距离为 208 pm , 层的上面和下面各有一个氟原子, $\text{Sn}-\text{F}$ 之间的距离是 188 pm .

SnF_4 晶体有很强的吸湿性.

SnF_4 能被活泼金属钠、钾甚至铁还原成金属锡. 700°C 温度下 SnF_4 亦能被锡还原成 SnF_2 .

43°C 时 SnF_4 吸收 NH_3 气生成加合物 $\text{SnF}_4 \cdot \text{NH}_3$. 把氨气通入盛有 SnF_4 的管中并加热到 $102-130^\circ\text{C}$ 则生成 $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. 将 NO_2 通于 SnF_4 晶体上, 在室温以上的温度时有下列反应发生

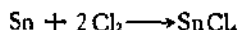


SnF_4 与磷的氯化物 PCl_3 , PCl_5 及 POCl_3 都能发生卤素交换反应, 生成 SnCl_4 及相应的磷的氟化物 PF_3 , PF_5 , POF_3 .

2. 四氯化锡 (SnCl_4)

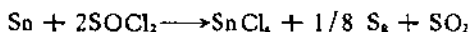
(1) 四氯化锡的制备

在 $110-115^\circ\text{C}$ 温度下, 金属锡与氯气可直接化合成四氯化锡



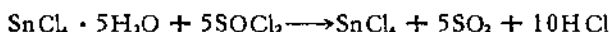
工业上就是利用此反应从镀锡废物回收锡，即是用氯气处理废镀锌碎片以生成 SnCl_4 ，再根据 SnCl_4 比 FeCl_3 容易挥发的特性，进行蒸馏得液态 SnCl_4 。

金属锡与氯化亚硫酰 (SOCl_2) 反应也能制备 SnCl_4



通氯气于红热的 SnO_2 上或者把 SnO_2 与氯化亚硫酰 (SOCl_2) 一起加热到 250°C 都能得 SnCl_4 。

四氯化锡的水合物 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 SOCl_2 (或 COCl_2) 一起加热回流数小时以进行脱水



再在水浴上蒸去多余的 SOCl_2 ，然后进行减压蒸馏以除去残余的 SOCl_2 及溶解的 SO_2 , HCl ，最后收集 114°C 时馏分，即得无水 SnCl_4 。

粗 SnCl_4 可在 CO_2 气流中蒸馏提纯。

(2) 四氯化锡的性质

四氯化锡的部分物理性质列于表 11.18。

固态 SnCl_4 的蒸气压 (P) 有以下数值:

$t, ^\circ\text{C}$	-52.6	-43.9	-39.2	-30.1
P, mmHg	0.055	0.099	0.154	0.551

液态 SnCl_4 的蒸气压 (P) 为:

$t, ^\circ\text{C}$	-10	0	10	20	30	40	50
P, mmHg	3.08	5.88	10.72	18.72	31.42	50.88	79.68
$t, ^\circ\text{C}$	60	70	80				
P, mmHg	121.1	178.8	257.5				

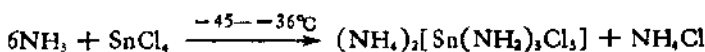
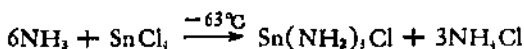
氢气可以将 SnCl_4 还原成 SnCl_2 和锡， 200°C 时反应开始， $600-800^\circ\text{C}$ 时有 70—80% 的 SnCl_4 转变成 SnCl_2 ， $850-900^\circ\text{C}$ 时还原成金属锡。

臭氧能将无水 SnCl_4 氧化成 SnOCl_2 。用锤打击钠(或钾)与 SnCl_4 的混合物，能发生爆炸性剧烈反应。

在 SnCl_4 的饱和水溶液中形成水合物 $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 2$,

3, 4, 5, 8(9), n 值随温度改变而改变, $< 19^{\circ}\text{C}$ 时 $n = 8$ (或 9), $19-56^{\circ}\text{C}$ 时 $n = 5$, $56-63^{\circ}\text{C}$ 之间 $n = 4$, $63-83^{\circ}\text{C}$ 之间 $n = 3$.

在常温下 SnCl_4 吸收干燥 NH_3 , 形成白色固体氨合物 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, 这是一种易升华的物质. SnCl_4 与液态氨的反应产物随温度而改变, 不同温度下的反应方程式如下



SnCl_4 也能与 PH_3 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , NOCl 等生成加合物. 如 SnCl_4 与 NOCl (王水的蒸气) 形成 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ 及 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{NOCl}$ 加合物, 有过量 NOCl 存在时可生成 $(\text{NO})_2\text{SnCl}_6$. SnCl_4 吸附 PH_3 生成黄色固态加合物 $3\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$. SnCl_4 与 PCl_5 结合成 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ 及 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$. SnCl_4 与 POCl_3 能加合成 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$.

SnCl_4 与液态 H_2S (-78.5°C) 也能形成组成为 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ 及 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{S}$ 的加合物.

SnCl_4 溶于氢氟酸, 生成 $[\text{SnCl}_{4-n}\text{F}_{n-1}]^{2-}$ 配离子 ($n = 1-6$). 如果 SnCl_4 水溶液中含有 NH_4F , 发生水解时形成 $[\text{SnCl}_{4-m}(\text{OH})_{n-1-n}]^{2-}$ 离子 ($n = 2, 3, 4$, $m = 1, 2, 3$). 将 SnCl_4 溶于盐酸或其它可溶性氯化物水溶液则生成氯锡阴离子 SnCl_6^{2-} .

SnCl_4 在 6mol/L HCl 溶液中的吸收峰在 $215-216\text{nm}$, 在 2mol/L HCl 溶液中的吸收峰在 207nm .

SnCl_4 还易溶于许多其它无机溶剂, 并与有些无机溶剂以任意比例互溶. 如 SnCl_4 易溶于氯化亚硫酸酐中, 1ml SnCl_4 可溶于约 5ml SO_2Cl_2 . SnCl_4 也易溶于 SO_2Cl_2 , 溶解过程伴随着溶剂的离解. 电导测定表明有下列离解过程



SnCl_4 可与 CCl_4 或 CS_2 以任意比例互溶. SnCl_4 也易溶于 CHCl_3 , 溶液中的 SnCl_4 能与胂发生化学反应.

SnCl_4 还易溶于许多有机溶剂并与有些有机溶剂以任意比例互溶,例如 SnCl_4 与环己烷或苯等可按任意比例互溶。 SnCl_4 较难溶于乙醚。在 SnCl_4 的乙醚溶液中,镁能把 64% 的 Sn(IV) 还原成金属锡;在 -40°C 以上, LiAlH_4 能将 SnCl_4 还原成 SnH_4 及 Sn , 同时生成 AlH_3 及 H_2 ; 若将温度降至 -60 — -80°C , SnCl_4 与 LiAlH_4 发生复分解反应,生成 $\text{Sn(AlH}_4)_2$ 和 LiCl , 而不涉及氧化-还原过程。

SnCl_4 易溶于热乙酸,约 3 份 SnCl_4 可溶于 1 份热乙酸(按重量)。

SnCl_4 与某些含氧有机化合物形成加合物。这些含氧有机物包括二噁烷、甲醇、乙醇、丙烯醇、一元羧酸酯及二元羧酸酯等(参见 2.4.2)。

3. 四溴化锡 (SnBr_4)

(1) 四溴化锡的制备

液态溴可与锡直接化合成 SnBr_4 。或者利用锡与 IBr 的反应来制备上述产物。亦可采用溴处理 SnBr_2 或 SnO 来制取 SnBr_4 。在 155 — 160°C SnO 与溴反应,除了 SnBr_4 还生成 $\text{Sn}_3\text{O}_4\text{Br}_4$ 。热分解 $\text{H}_2\text{SnBr}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及其 Ca , Sr , Ba , Zn , Mn , Co 和 Ni 盐也能得 SnBr_4 。

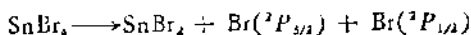
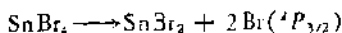
SnBr_4 与 SnCl_4 一样可以采用分馏方法进行提纯。

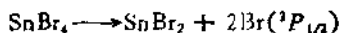
(2) 四溴化锡的性质

气态 SnBr_4 具有正四面体结构, $\text{Sn}-\text{Br}$ 键距为 244pm , $\text{Br}-\text{Br}$ 键距是 398pm 。晶态 SnBr_4 也具有正四面体结构。 SnBr_4 的某些物理性质列于表 11.18。

SnBr_4 能被空气中的氧慢慢地氧化。液态 SnBr_4 与臭氧作用能定量地生成 SnOBr_2 而没有副反应。

气态 SnBr_4 吸收 347.1 , 291.5 , 244.2nm 的紫外线后发生如下光解反应





活泼金属能将 SnBr_4 还原成金属锡，例如钠、钾的稀薄蒸气 (0.01mmHg) 能将气态 SnBr_4 还原成金属锡。铝与气态 SnBr_4 在 155—168℃ 时开始反应，加热30分钟获得定量的锡和 AlBr_3 ，

—36℃ 时 SnBr_4 与过量的液氨进行氨解反应



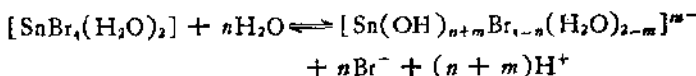
SnBr_4 与过量 NO_2Cl 的反应很剧烈，在 —75℃ 时生成 $(\text{NO})_2\text{SnCl}_4$ ， N_2O_4 ， Br_2 及 SnOCl_2 。 SnBr_4 能与 Cl_2O 作用，生成 SnOBr_2 ，



SnBr_4 与液态 SO_2 在 —35℃ 时能形成加合物 $\text{SnBr}_4 \cdot 0.5\text{SO}_2$ 。

SnBr_4 溶于氢溴酸生成溴锡酸 H_2SnBr_6 。 SnBr_4 能溶于多种无机溶剂，例如溶于液态 HBr ， HI ， SO_2 ， S_2Br_2 ， CS_2 ， BBr_3 及 SbBr_3 ，但它不溶于液态 H_2S 。

SnBr_4 溶于水的过程是放热的，此水溶液冷时清澈并慢慢发生 SnBr_4 的水解，加热能加速水解反应的进行



式中 $n = 0-4$ ， $m = 0-2$ 。

SnBr_4 还可溶于许多有机溶剂，如溶于己烷，环己烷，石油醚，苯与甲苯。它与苯在 —9.9℃ 时形成低共熔物；其中含 SnBr_4 34.1 mol %。 SnBr_4 也溶于 CCl_4 ， CH_2Cl_2 ， CHCl_3 ，1, 2-二氯乙烷，溴乙烷，四溴乙烷，1, 2-二氯苯，甲醇，乙醇，无水乙醇，丙醇，四氢呋喃以及二噁烷等溶剂。

水合四溴化锡

SnBr_4 水溶液在浓硫酸 (或 P_2O_5) 上浓缩到溶液中含 66.7—73.6% SnBr_4 时，析出 $\text{SnBr}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体，此晶体部分脱水得 $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

4. 四碘化锡

(1) 四碘化锡的制备

与前面三种四卤化锡相似, SnI_4 也可以从它的组分元素直接合成。取 10g 锡和 21g 碘在玻璃管中共热至 50°C 时, 生成红色 SnI_4 。或者采用单质锡和碘在溶剂中进行反应的方法制备 SnI_4 。取 75ml CCl_4 倒入干燥的烧瓶中, 加入 12g 锡 (0.101 mol) 和 40g 碘 (0.157 mol), 加热, 锡与碘可在 CCl_4 中进行反应 (也可用 CS_2 代替 CCl_4)。

在水溶液中 Sn^{4+} 遇 I^- 离子就生成 SnI_4 沉淀。例如, 45% SnCl_4 溶液与 57% HI 溶液按两种化合物的摩尔比为 1:4 混合, 即析出 SnI_4 沉淀, 向 SnCl_4 浓溶液中加入 KI 溶液也能析出 SnI_4 沉淀。或者以 SnO_2 溶于热的氢碘酸 (在蒸汽浴上加热) 中生成 SnI_4 沉淀。

(2) 四碘化锡的性质

SnI_4 在环己烷中的红外吸收峰 ν_3 为 219cm^{-1} , ν_4 为 71cm^{-1} 。固态 SnI_4 的两个吸收峰分别为 $\nu_3 = 216\text{cm}^{-1}$ 和 $\nu_4 = 60\text{cm}^{-1}$ 。 SnI_4 的部分物理性质列于表 11.18。

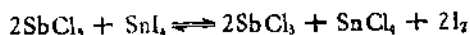
将 SnI_4 加热到接近熔点 (144.5°C) 已有明显的分解现象, 产生 SnI_2 和 I_2 。

600°C 温度下氢能将 SnI_4 慢慢还原, 首先生成 SnI_2 , 进一步还原成金属锡。 SnI_4 和金属锡混合并加热至 360°C 缓慢反应生成 SnI_2 , 完成反应大约需要 14 小时。

SnI_4 溶于水即水解。 SnI_4 溶于液氨, 有氨解反应, 在 -63 — -36°C 温度范围内的反应为



在熔融的 SnI_4 , SnBr_4 和 SnCl_4 混合物中发生卤素交换反应, 生成 SnI_2BrCl , $\text{SnI}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ 和 $\text{SnI}_2\text{BrCl}_2$ 。 SnI_4 与 SbCl_3 、 SbCl_5 也能进行卤素交换反应, 其中 SbCl_5 还能将 I^- 离子氧化成 I_2



SnI_4 不溶于液态 H_2S , 但能少量地溶于液态 SO_2 。它易溶于 CHCl_3 , CCl_4 及 CS_2 。 SnI_4 可溶于许多有机溶剂, 例如, 烷

表 11.18 四氯化锡的物理性质

性 质	SnCl_4	SnBr_4	SnI_4
颜色	无色	无色	棕色
mp, °C	-33.3	31	144
bp, °C	114	205	348
晶系		单斜	立方
晶胞参数 pm			
a		1066	1226
b		710	
c		1059	
空间群		$P(21/a)$	$Pa\bar{3}$
Z		4	8
生成焓 kJ/mol	-471.54	-377.40	-171.54
生成自由能, kJ/mol	-440.16	-350.20	
熔化热 kJ/mol	9.16	13.18	18.95
蒸发热 kJ/mol	33.30	43.47	56.94
密度 g/cm ³	2.23(20°C)	3.34(35°C)	4.56(20°C)
Sn—X 键距, pm	231	244	264
临界温度, °C	319		
临界压力, atm	36.947		
比热 J/(g·K)	0.6176		
介电常数	3.2		
磁化率(每摩尔 10 ⁻⁶)	-115	-149	

烃、环己烷、无水醇、无水醚及苯。它在苯、甲苯和二甲苯中生成 1:1 配合物,例如 $\text{SnI}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 。

5. 氟氧化锡和氯氧化锡

SnF_2 被 200°C 的热空气氧化成 SnOF_2 。在真空中 200°C 时 $\text{SnF}_2(\text{NO}_3)_2$ 分解后也产生 SnOF_2 。

SnOF_2 晶体属立方晶系,晶胞参数 $a = 889\text{pm}$, $Z = 12$; 密度为 4.77g/cm^3 。将 SnOF_2 热至 350°C,即分解成 SnO_2 与 SnF_4 。 SnOF_2 既不与 POCl_3 , 也不与吡啶形成加合物。

以 Cl_2O 作用于 SnCl_4 可以制得 SnOCl_2 , 或者把装在封闭管中的 SnCl_4 和氧加热到 500°C 时生成 SnOCl_2 。

SnOCl_2 是一种无色易潮解的晶体,在 160°C 温度下分解。用冰点降低法测出 SnOCl_2 的分子量后,可以推断二氯化锡可能以三聚体 $(\text{SnOCl}_2)_3$ 形式存在,也可能是一种环状的锡噁烷。

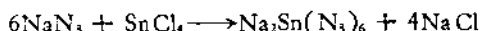
2.3.3 假卤化锡^[2,21]

氰化锡 $[\text{Sn}(\text{CN})_4]$ 是用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 SnCl_4 的复分解反应来制备的。

异氰酸锡 $[\text{Sn}(\text{NCO})_4]$ 很容易由 SnBr_4 (或 SnI_4) 与 AgNCO 的复分解反应制得。

硫氰酸锡 $[\text{Sn}(\text{SCN})_4]$ 可以从 SnCl_4 与 NH_4SCN 在甲基氰溶液中的复分解反应得到,产物是白色晶体。 $\text{Sn}(\text{SCN})_4$ 具有两个红外吸收带, $920-1070$ 和 $1940-2080\text{cm}^{-1}$ 。这种盐容易水解。

叠氮化锡 (IV) 直到目前为止还未曾制出过。当四氯化锡与叠氮酸钠反应,得到的产物不是 $\text{Sn}(\text{N}_3)_4$, 而是六叠氮锡酸钠 $[\text{Na}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$



叠氮氯锡和有机锡叠氮化物的制备方法可用下列反应式表示



2.3.4 二氧化锡^[2,4,9,10,11,13-20]

SnO_2 以锡石形式存在于自然界。

(1) 二氧化锡的制备

大规模制备 SnO_2 的方法是把金属锡置于空气流中高温灼烧,锡被氧化成 SnO_2 。其它制取 SnO_2 的方法是利用水合氧化锡 (IV) 及草酸锡 (IV) 热分解;以及 SnSO_4 在氮气中加热到 378°C 热分解。

(2) 二氧化锡的性质

SnO_2 晶体有四方晶系及正交晶系两种变体。四方晶系 SnO_2

的晶胞参数 $a = 467\text{pm}$, $c = 314\text{pm}$, 空间群为 $P \frac{4}{m} nm$, $Z = 2$.

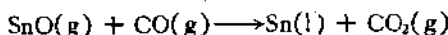
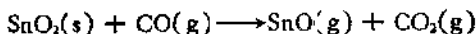
SnO_2 的晶格能 $U = 1.185 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$, 密度为 6.95 g/cm^3 . SnO_2 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -580.74 \text{ kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -519.65 \text{ kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ = 52.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. 在 289.4 K 时 SnO_2 的 C_p 为 $52.59 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. 它的热导率为 $0.29 \text{ J/(s} \cdot \text{cm} \cdot \text{K)}$.

SnO_2 在高于 1800°C 时升华而无熔点.

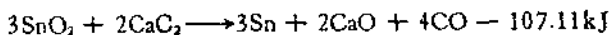
加热时氢气能还原 SnO_2 , 175°C 时的还原产物是 SnO , 185°C 时得金属锡. $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ 温度下锡能将 SnO_2 还原获得挥发物 SnO , 这是制备 SnO 的一种方法.

SnO_2 与氟气在 300°C 以下无作用; 温度升到 400°C 时, 有 80% SnO_2 转变成 SnF_4 , 在 $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度下 SnO_2 完全变成 SnF_4 . 而 SnO_2 与氯气需要加热到 800°C 才开始反应, SnO_2 能完全氯化成 SnCl_4 并放出 O_2 . SnO_2 与 HCl 气只需 400°C 以下温度就开始反应, 生成 SnCl_4 和 H_2O .

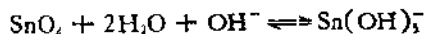
SnO_2 与纯炭在低于 1000°C 温度下没有明显的反应, 而 SnO_2 与 CO 在 400°C 时就开始反应, 高于 840°C 能迅速反应



高温下 CaC_2 能把 SnO_2 还原到金属, 而没有 SnC_2 生成



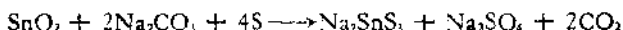
SnO_2 难溶于酸和碱溶液中, 例如在 200°C 以下, SnO_2 对 0.05 mol/L HNO_3 或 0.05 mol/L NaOH 溶液都是稳定的. 用 $0.2\text{--}2.5 \text{ mol/L}$ NaOH 溶液能够浸出 SnO_2 0.0034 到 0.03 mol/L , 其反应式为



红热的 SnO_2 能少量溶于浓盐酸. SnO_2 溶于不同浓度热硫酸; 与熔融苛性碱反应生成锡酸盐.

CH_4 通过 $700\text{--}910^\circ\text{C}$ 的 SnO_2 表面时, 后者被还原成金属锡.

SnO_2 和 Na_2CO_3 、硫磺混合并加热反应,生成硫代锡(IV)酸钠



SnO_2 主要用作法琅釉及乳白玻璃的原料。

水合二氧化锡

α -二氧化锡亦称 α -锡酸,它是由 Sn(IV) 盐在低温下水解制得的。例如,将 30g 纯锡溶于 200ml 沸腾的浓硫酸,继续加热煮沸,直至析出的硫凝聚成团而溶液变成澄清透明。冷却后过滤;再将浓硫酸加入滤液使溶液总体积为 200ml。在猛烈搅拌下,将溶液迅速滴入一升去离子水(过程中使溶液保持在 $0-2^\circ\text{C}$)。此时溶液变成乳白色。次日再按同样方法用五升去离子水将它稀释,于是析出乳白色组成为 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 α -锡酸。待沉淀沉降后,用大量去离子水将沉淀洗涤多次,以洗去大部分硫酸,直至洗出液近中性,然后过滤,再用水洗至无硫酸根(用 BaCl_2 检查)。所得 α -锡酸在空气中室温下干燥(此时已有一部分转变成 β 型)。

若用氨水水解 SnCl_4 水溶液以制备 α -锡酸,则除去产品上吸附的杂质离子是十分困难的。

若采用高温水解或者在水浴上把锡溶解于 HNO_3 ($D = 1.4\text{g}/\text{cm}^3$),则生成 β -二氧化锡或称为 β -锡酸。

α -锡酸易溶于酸或碱,显示它的两性性质。 α -锡酸陈化后转变为 β -锡酸。 β -锡酸难溶于酸或碱及其它溶剂。

α 、 β 型锡酸都具有含吸收水的金红石结构,两者在性质上的明显差异,可能与它们的颗粒大小及表面性质不同有关。

加热时, α 、 β 型锡酸的脱水曲线绘于图 11.11 中。

水合二氧化锡与氢气在 38atm 和 300°C 温度下经三个小时作用形成白色结晶水合一氧化锡。再将温度与压力分别提高到 350°C 及 50 atm,经过一小时作用有部分 Sn(II) 被还原成金属锡。

锡酸能吸附氨气,在 19°C 及氨气压力 $< 1\text{mmHg}$ 的情况下,生成氨合物的组成是 $\text{SnO}_2 \cdot 0.30\text{NH}_3 \cdot 1.26\text{H}_2\text{O}$ 。

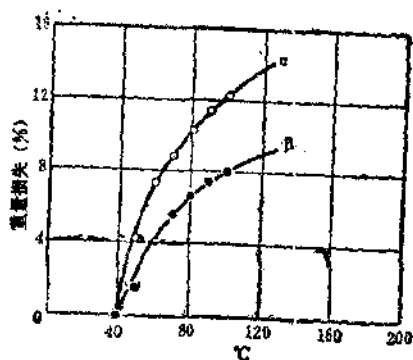


图 11.11 α, β 锡酸的脱水曲线

水合 SnO_2 具有离子交换性质,干燥的 α -锡酸在 0.032mol/L HNO_3 溶液中吸附阴离子的次序是 $\text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > \text{Cl}^- > \text{MnO}_4^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. β -锡酸吸附阴离子的次序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

水合 SnO_2 在 0°C 及 100°C 时对水的吸附及解吸等温线见图 11.12. 在 13.2°C 温度下,当它与苯蒸气饱和的空气接触时能吸附 7.0% 的苯. 水合二氧化锡也能吸附丙酮、甲苯、二甲苯、乙醚、二

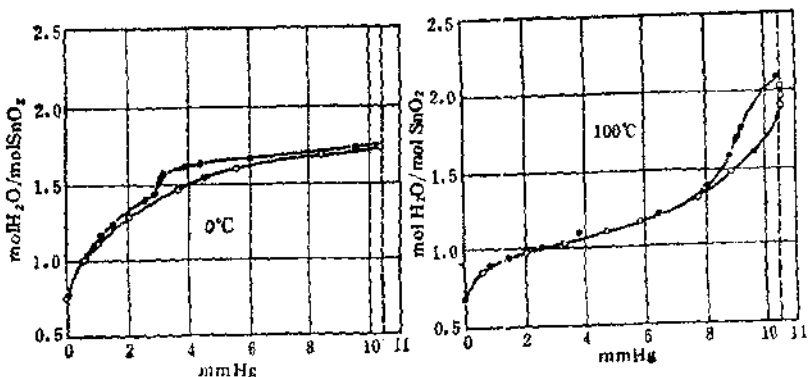


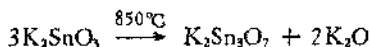
图 11.12 水合 SnO_2 对水的吸附和解吸等温线

硫化碳、氯仿、吡啶、甲酚蒸气。

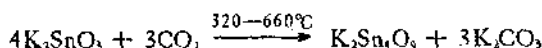
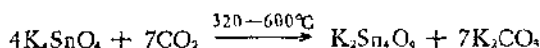
锡的氧化物除 SnO 与 SnO_2 外,已报道的 SnO 与 SnO_2 之间的中间化合物还有 Sn_2O_3 , Sn_3O_4 , Sn_5O_6 。而在相图上 SnO 和 SnO_2 之间只有 Sn_3O_4 存在。

2.3.5 锡酸盐^[2,24]

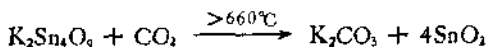
碱金属氧化物和 SnO_2 以不同比例混合,在真空中(或氮气中)一起加热,在不同温度下分别生成 M_2SnO_3 , M_4SnO_4 及 $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 型式的锡酸盐。例如 Na_2O 与 SnO_2 在真空中 500°C 时生成 Na_4SnO_4 。该物质在氮气氛下于 800°C 分解为 Na_2SnO_3 及 Na_2O 。相同情况下, K_2SnO_3 在 850°C 分解成 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及 K_2O



K_4SnO_4 , K_2SnO_3 在 CO_2 气氛中加热生成 $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{O}_9$, 其反应方程式如下



温度高于 660°C , $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{O}_9$ 与 CO_2 能进一步反应生成 SnO_2



将 NaOH 水溶液加入 SnCl_4 水溶液中, SnCl_4 水解成水合二氧化锡沉淀。该沉淀物溶于热的 7mol/L NaOH 溶液,最后生成 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 沉淀。依次用 7mol/L NaOH 水溶液,乙醇及乙醚洗涤沉淀得到纯 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 。把 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 加热到 250°C 时脱水获得立方晶系的 $\alpha\text{-Na}_2\text{SnO}_3$, 继续加热至 330°C 发生晶型转变得单斜晶系的 $\beta\text{-Na}_2\text{SnO}_3$ 。

$\beta\text{-Na}_2\text{SnO}_3$ 的晶胞参数为 $a = 550\text{ pm}$, $b = 953\text{ pm}$, $c = 1099\text{ pm}$, $\beta = 99.6^\circ$, 空间群为 $C\frac{2}{c}$, $Z = 8$ 。

锡酸盐通常都是白色晶体,它们对 CO_2 敏感,与水剧烈反应。

2.3.6 过锡酸及其盐^[2,11]

以过氧化氢与 Sn(II) 或 Sn(IV) 化合物作用可得过锡酸或过锡酸盐, 已见于报道的有 $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{HSnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KSnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。这些化合物的确切性质目前还不清楚, 在许多情况下它们只是 H_2O_2 的加合物。把 Na_2CO_3 加入 SnCl_2 水溶液中沉淀出氢氧化亚锡, 再加入过量的 30% H_2O_2 后, 加热至 70°C , 过滤, 干燥得白色过锡酸 $\text{HSnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 进一步干燥, 它逐渐失去水和氧, 到 100°C 时转变成 $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

以 H_2O_2 作用于锡酸钾(钠)得白色无定形粉末状的过锡酸钾(钠) $\text{KSnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{NaSnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。加热, 它即失去水和氧, 转变成 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。或者采用碱金属锡酸盐浓溶液在低电流密度下电解, 在阳极的氧化作用下能够产生少量的过锡酸根。

$\text{KSnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液呈碱性, 在 H_2SO_4 介质中有还原性, 能使 KMnO_4 褪色。

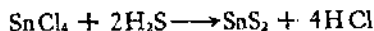
2.3.7 锡(IV)的硫族化合物^[2,4,7,10,11,18,21]

1. 二硫化锡

(1) 二硫化锡的制备

大量制备二硫化锡的方法是由其组分元素在加热下直接化合而成。例如锡丝与气态硫在 500°C 以上的温度下经 400 小时的反应得黄色小片状二硫化锡, 产物可用升华法提纯。

SnS 或 Sn_2S_3 与硫在真空石英管中加热也得 SnS_2 。或者将 H_2S 气通入酸性 SnCl_4 溶液中析出亮黄色 SnS_2 沉淀



(2) 二硫化锡的性质

SnS_2 有两种晶型, 常温下稳定的 α 型, 属六方晶系, 它在高温时转变成 β 型。

α 型 SnS_2 的晶胞常数 $a = 362\text{pm}$, $c = 585\text{pm}$, 密度为 4.5g/cm^3 。 $\Delta H_{298}^\circ = -179.58\text{kJ/mol}$, $\Delta G_{298}^\circ = -198.95\text{kJ/mol}$ 。

SnS_2 在隔绝空气的条件下加热至 600°C 即分解成 3SnS , Sn_3S_4 和硫。 SnS_2 在空气中加热到 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 时, 有部分 SnS_2 被氧化, 500°C 温度下可完全被氧化成 SnO_2 。

在适当温度下氢能还原 SnS_2 , 例如两者在 210°C 经 8 小时反应生成 SnS 550°C 时经 4 小时生成金属锡。

SnS_2 与 F_2 在 100°C 以下无作用, 200°C 以上全部 SnS_2 被氟化成 SnF_4 。 但氯气在室温下就能与 SnS_2 起化学反应, 生成 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SnCl}_4$ 黄色结晶。

SnS_2 遇热的 HCl 气或 HBr 气起复分解反应, 分别生成 SnCl_4 或 SnBr_4 以及 H_2S 气体。

在液氨介质中 SnS_2 与碱金属起化学反应, 生成加成化合物 MSnS_2 。

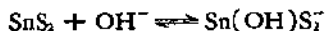
SnS_2 不溶于 -18 到 -7°C 的无水液态 HF , 它微溶于水, 其溶解度为 $0.0002 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 。 H_2O_2 可以把 SnS_2 氧化成 SnO_2 和 H_2SO_4 。

在室温下, 从水溶液中新沉淀出来的 SnS_2 易溶于过量的热的 5mol/L HCl , 并放出 H_2S



但是由高温干法合成的 $\beta\text{-SnS}_2$, 却十分难溶于浓盐酸和硝酸。 沸腾的王水可以把它氧化成 SnO_2 和 H_2SO_4 。

SnS_2 微溶于微碱性溶液, 当 $\text{pH} = 12$ 时有下列反应

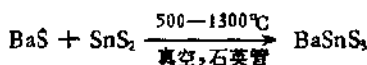


溶于苛性碱溶液中的 SnS_2 与碱反应时, 生成羟基锡酸离子和硫代锡酸根离子

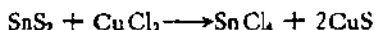


SnS_2 溶于 Na_2S 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液, 形成硫代锡酸盐 M_2SnS_3 及 $\text{M}_4[\text{Sn}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。 SnS_2 在液氨中也有类似的反应, 生成难溶的 $(\text{NH}_4)_4\text{SnS}_4$ 和易溶的 $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ 。

SnS_2 与硫化物(如 BaS)一起加热得到硫代酸盐



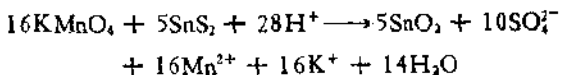
由于 CuS 比 SnS_2 难溶于水, SnS_2 与热的 CuCl_2 溶液能发生复分解反应, 并且反应进行得较完全



同样它与 Cu_2Cl_2 溶液也能进行复分解反应, 生成 SnCl_4 及 Cu_2S , 但反应不完全。

SnS_2 不溶于冷的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 饱和溶液, 加热时 100ml 碳酸铵溶液能够溶解约 0.17g SnS_2 。

在酸性溶液中, KMnO_4 能将 SnS_2 氧化成 SnO_2 及 SO_4^{2-}



SnS_2 不溶于液态 H_2S , 也无化学反应。它溶于 SO_2Cl_2 并起反应, 生成 SnCl_4 , 同时析出硫。

纯二硫化锡用作假金。

2. 三硫化二锡 (Sn_2S_3)

锡与硫的二元化合物中, 除了 SnS 和 SnS_2 外, 还有 Sn_2S_3 , 这是一种含 Sn(IV) 及 Sn(II) 的混合硫化物。

单质锡与硫按化学计量混合, 放于石英管中, 抽真空并加热到 500—900°C, 得到黑色的 Sn_2S_3 晶体。也可用 SnO (或 SnO_2) 与单质硫在 600—800°C 温度下反应来制备 Sn_2S_3 。

经 X 射线测定, Sn_2S_3 的结构是由 $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6$ 八面体和 Sn(II) 离子连接成链型结构。

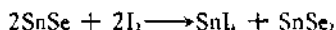
Sn_2S_3 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 879\text{pm}$, $b = 1402\text{pm}$, $c = 374\text{pm}$, 空间群为 $P_{212121} - D_{2h}^{19}$ 。

将 Sn_2S_3 加热至 640°C, 即开始热分解成 SnS 和 S 。

3. 二硒化锡 (SnSe_2)

化学计量的单质锡和硒在真空中加热到 700—800°C 直接合成 SnSe_2 。或将 H_2Se 气体通入酸性 SnCl_4 水溶液, 即析出暗橙色到暗红褐色的 SnSe_2 沉淀。在 CS_2 溶剂中化学计量的碘能把

SnSe 氧化成 SnSe_2 , 其反应式为



注意, 碘不能过量, 否则 SnSe_2 就会与碘进一步反应, 生成 Se 及 SnI_4 , 影响 SnSe_2 的产率。

SnSe_2 具有 CdI_2 结构, 晶胞参数 $a = 381.1 \text{ pm}$, $c = 613.7 \text{ pm}$, SnSe_2 和 SnSe 一样也是半导体, 其电阻率为 10^3 到 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

SnSe_2 能热分解成 SnSe 和 Se 。

4. 三硒化二锡 (Sn_2Se_3)

将摩尔比为 2:3 的单质锡与硒混合物放入石英管中, 抽真空后加热到 220°C , 由此获得的不是单一的化合物, 而是 SnSe 和 SnSe_2 的混合物, 可以看作 Sn_2Se_3 。

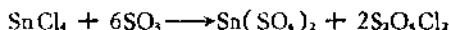
5. 二碲化锡 (SnTe_2)

在 Sn-Te 体系的相图中找不到 SnTe_2 存在的依据, 将 H_2Te 气通入酸性 Sn(IV) 水溶液中, 能获得 SnTe_2 沉淀。经鉴定, 高温下的 SnTe_2 沉淀由线型分子组成, 其分子结构与 CO_2 的相似。

2.3.8 含氧酸的锡 (IV) 盐^[1,21]

1. 硫酸锡 [$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$]

SnCl_4 的 SO_2Cl_2 溶液和 SO_3 (摩尔比 1:6) 经 40 小时反应, 生成无水 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, 其反应如下

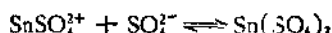


二水合硫酸锡 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是由新沉淀的水合 SnO_2 溶于热稀硫酸来制备的, 它是无色针状结晶, 具有特强的吸湿性, 因此最好贮存于密封的安瓿中。

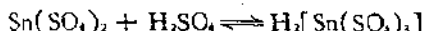
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -1645.99 \text{ kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -1556.45 \text{ kJ/mol}$ 。

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 在水中完全水解成水合二氧化锡沉淀, 它溶于稀硫酸可得到清澈的溶液。

在 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 当 H_2SO_4 浓度 $< 4 \text{ mol/L}$ 时 有下列平衡



当 H_2SO_4 浓度在 4—17mol/L 时,则有

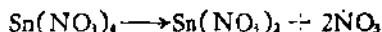


2. 硝酸锡 $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_4]$

以 N_2O_5 , ClNO_3 或 BrNO_3 作用于 SnCl_4 , 得白色挥发性的 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 。其中锡具有八配位数, 每个硝酸根基团作为二齿配位体。

$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 在水中容易水解。

$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 与脂肪烃很容易反应, 生成羧酸、烷基硝酸和硝基烷。此反应容易进行是因为 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 能释放出活性很强的自由基 NO_2



3. 锡(IV)的磷酸盐

(1) 磷酸氢锡 $[\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2]$

将 SnCl_4 与浓 H_3PO_4 按摩尔比为 1:5 混合, 加热至 150°C 并维持 24 小时, 生成结晶性沉淀, 沉淀用丙酮洗涤, 然后在 P_2O_5 上干燥获得 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。此化合物在 $100—130^\circ\text{C}$ 脱水成无水盐; 继续加热至 $250—300^\circ\text{C}$ 能进一步脱水, 生成 SnP_2O_7 。

(2) 焦磷酸锡 (SnP_2O_7)

新沉淀的水合二氧化锡与 84% H_3PO_4 混合, 放在铂容器中加热到 $200—250^\circ\text{C}$ 约 1 小时, 得到澄清溶液, 然后迅速升温到 500°C 并保持 3—4 小时, 有 SnP_2O_7 结晶生成。或者将 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ 加热脱水得 SnP_2O_7 。

SnP_2O_7 晶体属立方晶系 $a = 791\text{pm}$, $Z = 4$ 。 SnP_2O_7 受强热时分解, 放出 P_2O_5 , 残留 SnO_2 。 SnP_2O_7 不溶于 H_2O 、浓酸、浓碱、苯或醇。

锡(IV)的其它磷酸盐有 $\text{Sn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{SnP}_4\text{O}_{12}$, 还有配合物 $\text{K}_2\text{Sn}(\text{PO}_4)_3$, KSnOPO_3 和 $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{PO}_4)_3$ 。

4. 砷酸锡 $[\text{Sn}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

将无水 SnCl_4 加入含 6mol/L H_3AsO_4 和 3mol/L HNO_3 的

溶液中,并使此溶液中的原子比 $\text{As}:\text{Sn} = 10$ 。然后加热约 100 小时,得砷酸锡结晶 $\text{Sn}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{SnO}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$),产物中 $\text{As}:\text{Sn}$ 为 1.97。

0.1mol/L SnCl_4 与 0.1 mol/L Na_2HAsO_4 (或 H_3AsO_4) 水溶液按等体积混合,在 $\text{pH} = 1$ 时,振荡此溶液,生成的沉淀用水洗净后于 40°C 温度下干燥即得无定形砷酸锡。产品中 As 与 Sn 之比为 1.80—1.84。

结晶砷酸锡在 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 温度下脱水成 $\text{Sn}(\text{HAsO}_4)_2$ 。在常温下结晶砷酸锡对 $8\text{--}12\text{mol/L}$ HCl , 8mol/L H_2SO_4 , 8mol/L HNO_3 , 8mol/L HF 在一周内是稳定的,甚至在沸腾温度下也不溶于这些无机酸。

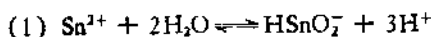
无定形砷酸锡对稀 HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , 水以及有机溶剂都是稳定的。

砷酸锡能溶于碱,无定形砷酸锡易溶于 0.1mol/L NaOH 溶液中。结晶砷酸锡溶于 1mol/L 以上浓度的苛性碱水溶液。

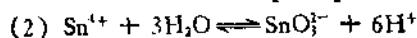
砷酸锡对热及酸稳定,并有离子交换性质,因此它是较高温度下很好的 H 型离子交换剂,特别适用于 Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 和 UO_2^{2+} 离子的分离。

2.3.9 锡-水体系的电势-pH 图^[25]

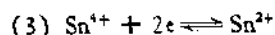
1. 用于绘制锡-水体系电势-pH 图的反应式和方程式



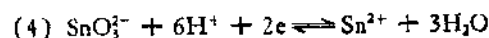
$$\lg \frac{[\text{HSnO}_2^-]}{[\text{Sn}^{2+}]} = -15.88 + 3\text{pH}$$



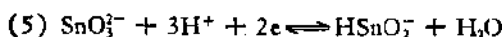
$$\lg \frac{[\text{SnO}_3^{2-}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = -23.47 + 6\text{pH}$$



$$\varphi = 0.151 + 0.0295 \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$



$$\varphi = 0.844 - 0.1773\text{pH} + 0.0295 \lg \frac{[\text{SnO}_3^{2-}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

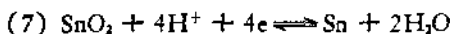


$$\varphi = 0.374 - 0.0886\text{pH} + 0.0295 \lg \frac{[\text{SnO}_3^{2-}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$



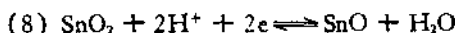
a. $\varphi = -0.104 - 0.0591\text{pH}$

b. $\varphi = -0.091 - 0.0591\text{pH}$



c. $\varphi = -0.106 - 0.0591\text{pH}$

d. $\varphi = -0.008 - 0.0591\text{pH}$

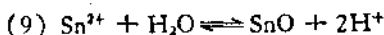


ac. $\varphi = -0.108 - 0.0591\text{pH}$

ad. $\varphi = 0.088 - 0.0591\text{pH}$

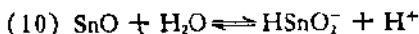
bc. $\varphi = -0.121 - 0.0591\text{pH}$

bd. $\varphi = 0.075 - 0.0591\text{pH}$



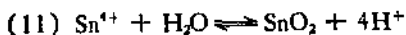
a. $\lg[\text{Sn}^{2+}] = 1.07 - 2\text{pH}$

b. $\lg[\text{Sn}^{2+}] = 1.50 - 2\text{pH}$



a. $\lg[\text{HSnO}_2^-] = -14.81 + \text{pH}$

b. $\lg[\text{HSnO}_2^-] = -14.38 + \text{pH}$



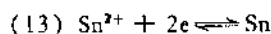
c. $\lg[\text{Sn}^{4+}] = -7.68 - 4\text{pH}$

d. $\lg[\text{Sn}^{4+}] = -1.02 - 4\text{pH}$

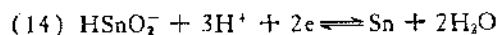


$$c. \lg[\text{SnO}_3^{2-}] = -31.16 + 2\text{pH}$$

$$d. \lg[\text{SnO}_3^{2-}] = -24.50 + 2\text{pH}$$



$$\varphi = -0.136 + 0.0295 \lg[\text{Sn}^{2+}]$$



$$\varphi = 0.333 - 0.0886\text{pH} + 0.0295 \lg[\text{HSnO}_2^-]$$



$$c. \varphi = -0.077 - 0.1182\text{pH} - 0.0295 \lg[\text{Sn}^{2+}]$$

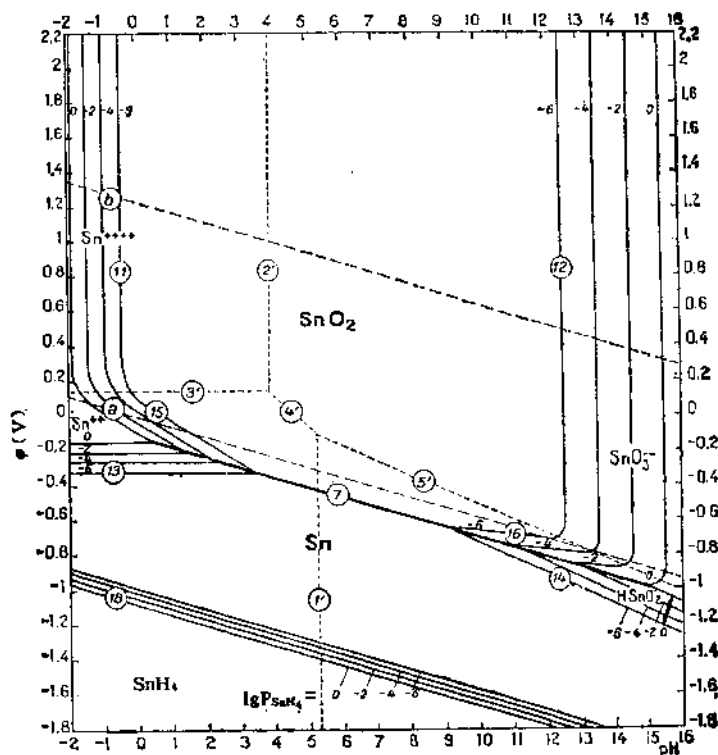
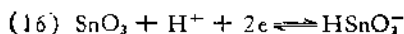


图 11.13 锡-水体系的电势-pH 图(25°C)

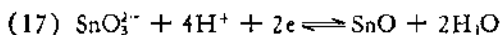
(图中 SnO_2 是无水 SnO_2)

$$d. \varphi = 0.120 - 0.1182\text{pH} - 0.0295 \lg [\text{Sn}^{3+}]$$



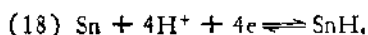
$$c. \varphi = -0.546 - 0.0295\text{pH} - 0.0295 \lg [\text{HSnO}_2^-]$$

$$d. \varphi = -0.349 - 0.0295\text{pH} - 0.0295 \lg [\text{HSnO}_2^-]$$



$$a. \varphi = 0.812 - 0.1182\text{pH} + 0.0295 \lg [\text{SnO}_3^{2-}]$$

$$b. \varphi = 0.791 - 0.1182\text{pH} + 0.0295 \lg [\text{SnO}_3^{2-}]$$



$$\varphi = -1.074 - 0.0394\text{pH} - 0.0148 \lg P_{\text{SnH}_4}$$

式前符号: a. 黑色无水 SnO , b. 白色水合 SnO ,

c. 无水 SnO_2 , d. 水合 SnO_2 .

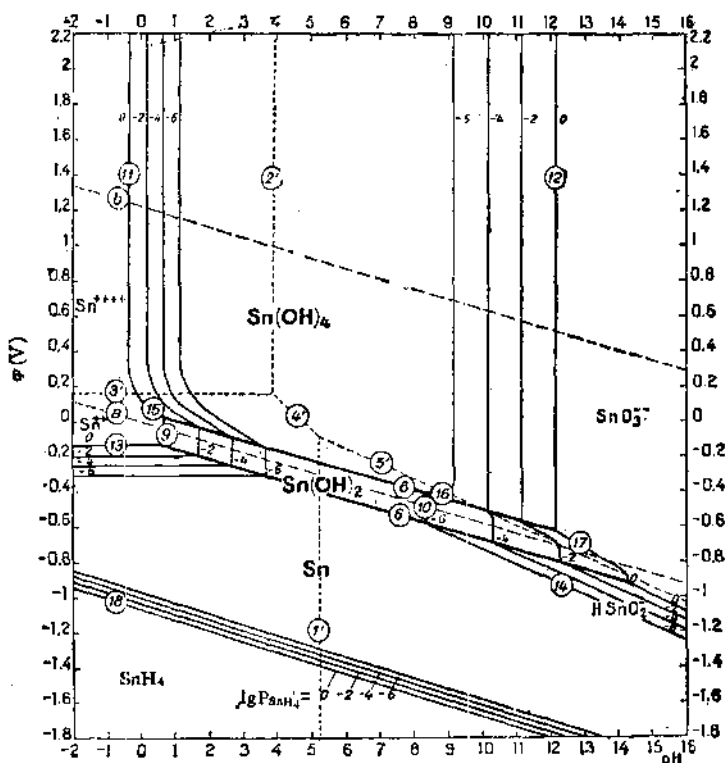


图 11.14 锡-水体系的电势-pH 图

2. 锡-水体系的电势-pH 图

在溶液中,锡的氧化还原反应不仅与溶液中离子的浓度有关,而且与溶液的 pH 值有关,即电极电势与浓度及酸度成函数关系。若指定浓度,则电极电势只与溶液的 pH 值有关。由此利用上述方程式可算得不同 pH 值时的电极电势,并绘出电势-pH 图。

图 11.13 是采用有关无水 SnO 和无水 SnO_2 的方程计算的结果绘制成的。图 11.14 是采用有关水合 SnO 和水合 SnO_2 的方程计算的结果绘制成的。两个图中 1, 2, ……线的编号与上述方程的编号相一致; a 线与 b 线的意义见本分族图 11.5 后的解释。

2.4 锡的配位化合物

2.4.1 锡(II)的配位化合物^[2,11,18,19,24,26-28]

1. 卤合锡(II)酸及其盐

SnX_3^- 离子存在于溶液及 HSnX , 酸和 MSnX , 盐中。 SnX_3^- 离子是三棱锥形的,位于锥顶的锡原子有一对未键合的电子对;此电子对使 SnX_3^- 成为配位体能与许多金属形成配位化合物。

在溶液中 SnX_3^- 的离解常数: SnF_3^- 为 1.1×10^{-11} , SnCl_3^- 为 3×10^{-5} , SnBr_3^- 是 4.5×10^{-2} , 由此可见它们的稳定性顺序是 $\text{SnF}_3^- > \text{SnCl}_3^- > \text{SnBr}_3^-$ 。

HSnCl_3 , HSnI_3 晶体可以从溶液中结晶出来。例如,在 0°C 时 SnCl_2 水溶液先以 HCl 气饱和,然后冷却至 -40°C 析出 HSnCl_3 晶体。饱和 SnI_2 水溶液与 25% HI 水溶液混合,用冰水冷却得 HSnI_3 黄色针状晶体。

$\text{M}'\text{SnX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 可由相应组分的熔融盐制得,也可从水溶液中析出结晶。

H_2SnX_4 存在于溶液及晶体中,它的碱金属、碱土金属的盐: Na_2SnF_4 , K_2SnF_4 , Na_2SnCl_4 , $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), $\text{K}_2\text{SnBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$), $\text{BaSnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等都已经制得和研究过。例如; Na_2SnF_4 , K_2SnF_4 在相应比例的 NaF-SnF_2 及 KF-

SnF_2 熔融体系中生成, K_2SnCl_4 可以由 KCl 浓溶液与 SnCl_2 溶液按一定比例混合后, 浓缩结晶而得。

当 MX-SnX_2 体系或其水溶液中 X^- 离子的浓度不足于形成 MSnX_3 时, 可生成 MSn_2X_3 盐。例如, MSn_2F_3 (M 为 Na , K , Rb , Cs) 可以从 MF-SnF_2 熔融体系或 $\text{MF-SnF}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中生成。 KSn_2Cl_3 可以从 $\text{KCl-SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中形成。 KSn_2Br_3 可在 KBr-SnBr_2 熔融体系中生成。在隔绝氧气的条件下, 将 SnI_2 加入 RbI 热溶液 (含 HCl), 当 SnI_2 过量时, 可得橙黄色立方晶体 RbSn_2I_3 。

Sn_2F_7^- 离子的结构绘于图 11.15。由图可见两个 SnF_2 基团是通过 F 来联接的。 Sn-F 之间的距离是 222pm , 两端 Sn-F 之间的距离为 207pm 和 208pm 。

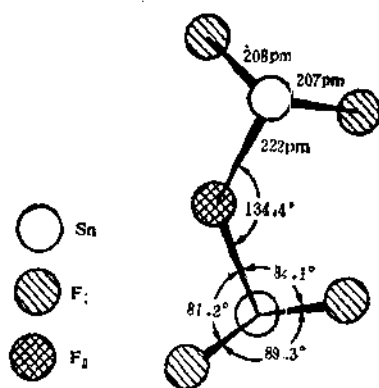


图 11.15 NaSn_2F_6 中 Sn_2F_7^- 离子的结构

在 KCl-SnCl_2 体系中还生成 KSn_3Cl_7 , 它的熔点为 218°C 。在 SnF_2 和 NaF 的热水溶液中, 当 SnF_2 与 NaF 在相应比例时可析出 $\text{Na}_3\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ 结晶。在 $\text{Sn}_3\text{F}_{10}^-$ 离子中两端两个 SnF_2 基团分别由 F 原子为桥与中间的 SnF_2 相连接。

在 SnX_2 溶液中有 $\text{SnX}_3^{(2-)+}$ 生成, 表 11.19 列举它们的生成

表 11.19 $\text{SnX}_4^{(2-)+}$ 的生成常数

卤离子	研究方法	温度 $^{\circ}\text{C}$	介 质	生成常数(对数值)						
				K_1	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
F	电势法	25	0.85(NaClO_4)	6.26	8.76	9.25	7.0*			
Cl	极谱法	16	外推至 0	1.85	2.31	1.94	2.00			
Br	溶度法	25	4($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$)	0.90	1.73	2.13	1.66	1.98		
I	溶度法	25	4(NaClO_4)	0.70	1.13	2.13	2.30		2.59	2.08

* 极谱法

常数,以表明卤合锡(II)离子在溶液中的形成与稳定性。

2. 二卤化锡的配位化合物

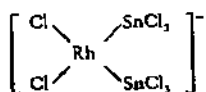
SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 中锡的外层具有六个电子,能接受电子作为 Lewis 酸,与适当的给电子体形成配位化合物;这可以说明 1:1 配位化合物的形成。其它比例的配位化合物可能是锡应用它的 5d 空轨道而形成 SnCl_2L_n 型配位化合物。

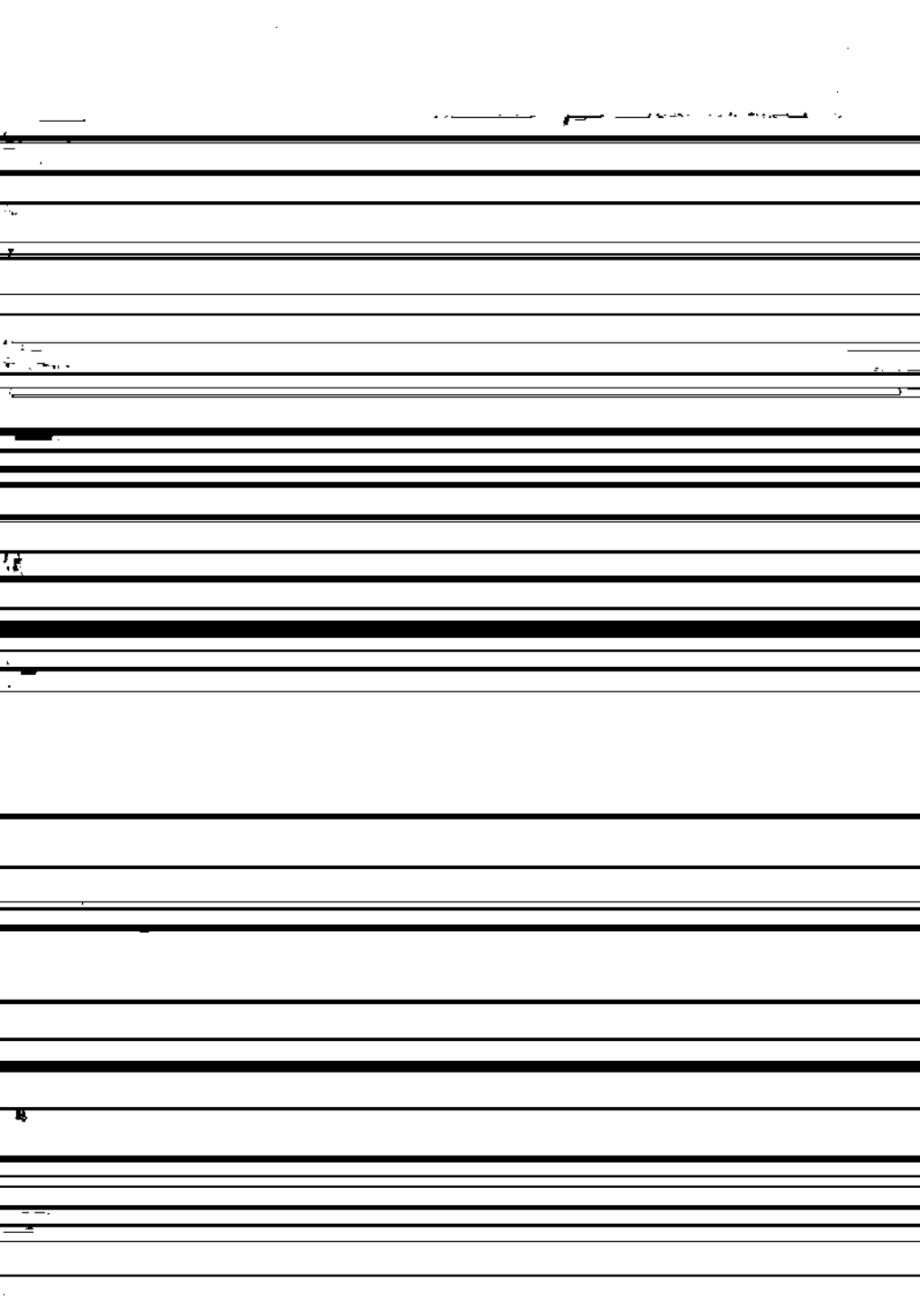
SnX_2 容易和含 O、含 N 的化合物形成一系列的配位化合物;与含 S 化合物形成的配位化合物较少。一些 SnX_2 的配位化合物列于表 11.20。

表 11.20 一些二卤化锡的配位化合物

SnF_2	SnCl_2	SnBr_2
H_2O 1:1 吡啶 1:1 1:2	H_2O 1:1 1:2 二噁烷 1:1 二甲亚砜 1:2 1:3 吡啶 1:1 硫脲 1:1 1:2 2:5 氨 1:2.5 1:4 1:9	吡啶 1:2 苯胺 1:2 四甲基硫脲 1:1

0.06—0.25 mol/L SnCl_2 于 2 mol/L HCl 介质中与 Rh^{3+} 生成红色铑配合物,其结构为^[20]





经煮沸也不分解。

除了六氟锡酸盐外, 固体 $(\text{NH}_4)_2 \text{SnF}_6$ 热分解时可产生 NH_4SnF_5 。当加碱于含 $[\text{SnF}_6]^{2-}$ 的水溶液进行水解时, 生成 $[\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_5]^{2-}$ 、顺反异构体 $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_4]^{2-}$ 及面式、子午线式异构体 $[\text{Sn}(\text{OH})_3\text{F}_3]^{2-}$ 等配离子。

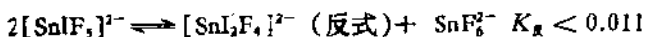
在含有 $\text{Sn}(\text{IV})-\text{Cl}^-$ 的水溶液中, 存在一系列的氯锡离子: SnCl_6^{2+} , SnCl_5^- , SnCl_4 及 SnCl_3^- (SnCl_5^- 与 SnCl_4 存在于较浓的 Cl^- 离子溶液中)。

SnCl_5^- 离子也可以在非水溶剂中生成, 如在 61°C 温度下, SnCl_4 与 PCl_5 于 POCl_3 溶剂中起化学反应, 生成可溶性的 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ ($= [\text{PCl}_4][\text{SnCl}_5]$) 以及不溶解的 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$ ($= [\text{PCl}_4]_2[\text{SnCl}_6]$)。

SnCl_5^- 具有三角双锥形结构, $\text{Sn}-\text{Cl}$ 键距为 230 pm, 240 pm 及 238 pm, $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ 夹角为 114° , 120° 和 126° 。

SnBr_5^- 离子存在于化合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{SnBr}_5$ 中, 后者是由等摩尔的 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$ 和 SnBr_4 在二氯甲烷溶剂中进行反应制成。

混合卤锡 (IV) 阴离子如 $\text{SnF}_5\text{Cl}^{2-}$, $\text{SnF}_4\text{Cl}_2^-$ (顺反), $\text{SnF}_3\text{Cl}_3^-$ (面式, 子午线式), $\text{SnF}_2\text{Cl}_4^-$, $\text{SnF}_2\text{Br}_3^-$, SnIF_5^- , SnI_2F_4^- , SnI_3F_3 , $\text{Sn}(\text{NCS})_2\text{F}_3^-$, $\text{Sn}(\text{CN})\text{F}_5^-$ 等都已研究过。例如, K_2SnF_6 和 $[(n\text{-C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]\text{NH}_4$ 在 CHCl_3 溶剂中起反应, 生成 $[\text{SnIF}_5]^{2-}$, $[\text{SnI}_2\text{F}_4]^{2-}$ 及 $[\text{SnI}_3\text{F}_3]^{2-}$ 离子, 其中 $[\text{SnI}_2\text{F}_4]^{2-}$ 离子有顺反结构。由 $[\text{SnIF}_5]^{2-}$ 离子生成顺反 $[\text{SnI}_2\text{F}_4]^{2-}$ 离子的平衡常数分别为



因此在此溶液中顺式 $[\text{SnI}_2\text{F}_4]^{2-}$ 的浓度比反式 $[\text{SnI}_2\text{F}_4]^{2-}$ 的大 100 倍以上。

此外, 还有一些八面体的一价卤锡 (IV) 阴离子, 它们都有一个中性配位体。这些阴离子有 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5^-$, $\text{Sn}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}\text{ClF}_4^-$, $\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}\text{F}_5^-$ 等。

2. 硫代锡酸盐

硫代锡酸盐包括含有 SnS_3^{2-} , SnS_4^{2-} , $\text{Sn}_2\text{S}_3^{2-}$ 及 $\text{Sn}_2\text{S}_4^{2-}$ 离子的盐。

碱金属硫化物作用于 SnS_2 或锡酸盐溶液能生成硫代锡酸盐； SnS 溶于碱金属多硫化物也能形成硫代锡酸盐。

例如，把 100g $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 250g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 700ml 沸蒸馏水（因 $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_4$ 中含有杂质呈绿黑色），加热，在 90—100℃ 维持三小时，加 MgO 除去杂质后浓缩至 300ml，放冷结晶析出 $\text{Na}_2\text{SnS}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 无色单斜晶体。此晶体在 200—270℃ 时失去部分结晶水，最后在失去两个分子水时，分解成 Na_2S 和 SnS_2 。它易溶于水，18℃ 时的溶解度为 57.1g/100g。

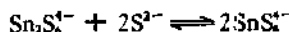
66.3g $\text{Na}_2\text{SnS}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶于 132ml 去离子水，加热煮沸（放一些锡粒，以防空气氧化），加 18.3g SnS_2 粉末，待 SnS_2 完全溶解，然后蒸发浓缩，在 CaCl_2 上结晶，得无色棱形 $\text{Na}_2\text{SnS}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体。16℃ 时在水中的溶解度为 61.45g/100g。

Berzelius 将 Na_2SnS_4 溶液与 CaCl_2 溶液混合，生成 $\text{Ca}_2\text{SnS}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。把硫代偏锡酸钾加到 SrCl_2 溶液中得 $\text{SrSnS}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 沉淀，他用类似的方法也制得 $\text{BaSnS}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

将 BaS 与 SnS_2 置于真空石英管中，加热至 500—1300℃ 生成 BaSnS_3 。

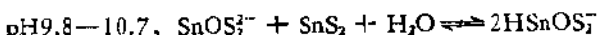
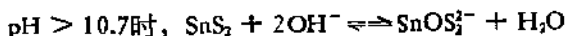
在硫化物的碱性溶液（ $\text{pH} = 10 - 11.5$ ）中，以锡作阳极，用电解法可制备 $\text{Sn}_2\text{S}_3^{2-}$ 离子。

$\text{Sn}_2\text{S}_3^{2-}$ 与 S^{2-} 反应可生成 SnS_4^{2-}



$\text{Sn}_2\text{S}_3^{2-}$ 可被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液氧化析出硫。

此外，还有一些含氧硫代锡酸根离子 SnOS_3^{2-} 、 HSnOS_2^- 及 $\text{Sn}(\text{OH})\text{S}_2^-$ ，这三种离子存在于不同 pH 值的水溶液中。下面给出它们的离子平衡及存在的 pH 范围



3. 四卤化锡的配位化合物

SnX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 都是 Lewis 酸, 能与某些 Lewis 碱 (电子给予体) 形成配位化合物, 这些碱包括胺、氰化物、硫化物、磷、砷化物、醚、酮、酯等。

SnCl_4 遇干燥的 N_2O 及 N_2O_4 分别生成 1:1 的加合物 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$ 及 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ 。

SnCl_4 与 POCl_3 作用生成加合物 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ 。 SnCl_4 与 HCN 可加合成 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCN}$ 。

SnCl_4 能和一些含氧的有机化合物形成加合物。如 SnCl_4 与乙醚形成 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 。 SnCl_4 与二噁烷能形成 1:1 和 1:2 加合物。 SnCl_4 与甲醇能形成稳定的二醇合物, 并能分离出来。 SnCl_4 也能与乙醇、丙烯醇形成加合物。 SnCl_4 与一元酸酯生成 1:2 配合物, 与二元酸酯则生成 1:1 的配合物。 SnCl_4 溶于热 HAc 时, 当 SnCl_4 的摩尔含量为 25% 时, 生成 $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{HAc}$ 。

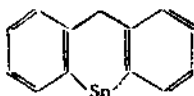
SnCl_4 与 NH_3 , PH_3 , PCl_3 , NOCl 及 H_2S 等能生成加合物, 参见 2.3.2。

SnBr_4 的甲醇、乙醇、正丙醇、异戊醇溶液中有三溶剂合物 $\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{ROH}$ 存在, 在甲醇中还形成四溶剂合物 $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ 。

SnI_4 在苯、甲苯、二甲苯中生成 1:1 的加合物。 SnI_4 在二噁烷中也有溶剂合物生成。

2.5 有机锡化合物

含有 $\text{Sn}-\text{C}$ 键的有机 $\text{Sn}(\text{II})$ 化合物是极少的。 以前熟悉的许多有机锡化合物, 如二烷基锡, 二芳基锡, 现在已知它们都是 $\text{Sn}(\text{IV})$ 化合物的多聚体。 而 10, 11-二氢二苯锡 (II) 栓和二环戊二烯锡 (II) 是例外。 10, 11-二氢二苯锡 (II) 栓的结构为



环戊二烯锡 (II) 在气相中的结构是角形层状分子。

在有机金属化学中有机锡化学是研究得最多的。

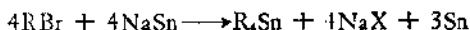
2.5.1 四烷基,四芳基锡^[2]

四烷基,四芳基锡主要有以下几种制备方法。

1. 从有机锌制备有机锡是一种简便易行的方法。这种方法在锡化学史上曾经具有重大历史意义,现在在特定场合仍然应用,其反应是



2. 应用金属钠或钠锡合金来制备有机锡化合物。此方法在历史上也是有意义的。例如,由溴代乙烷和一种锡合金(含钠 14%, Zn 15%)反应,可以产生四乙基锡

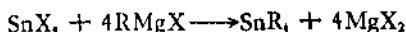
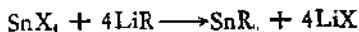


过程中还伴随副反应,生成三烷基锡溴化物、二烷基锡及六烷基二锡等。

近年来采用有机卤化物和四卤化锡在金属钠存在下进行反应来制备四有机锡,反应是 Wurtz 型的

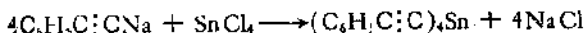


3. 用 Grignard 试剂和有机锂作原料来制备有机锡化合物。这是一种合成有机锡的重要实验室方法。也广泛地应用于工业生产上,其反应是



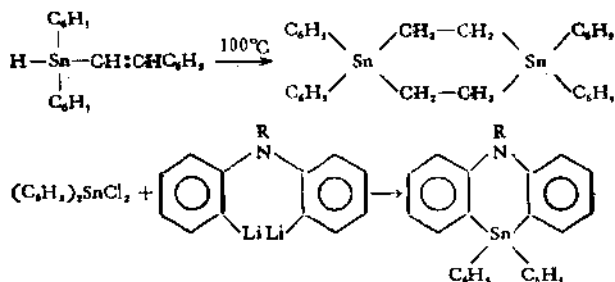
这两个反应适用于许多有机基团。由于位阻作用只有两个叔丁基团能够加到锡原子上,有机锡卤化物是此反应的副反应。

除了上述制备四有机基锡的方法外,还有一些生成 Sn—C 键的方法,可用下列反应方程式来表示



除了链状有机锡化合物,还有环状化合物,Sn—C 键是杂环

中的一员，它们主要由复分解反应或氢化物分子间的加成反应来制备



四有机基锡的物理性质跟相应的碳氢化合物很类似，较低分子量的四烷基锡是挥发性液体，分子量较高的是腊状固体。四芳基锡都是较高熔点的固体。

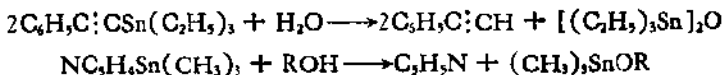
由X射线衍射研究表明， R_4Sn 中四个有机基团是对称的且按正四面体结构分布。

四有机基锡的化学性质主要有以下几个方面。

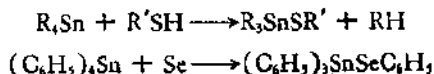
1. 在较高温度和压力下，四有机基锡化合物中的锡可以被氢置换，并进而形成金属锡沉淀。

2. 四有机基锡化合物中锡原子的有机基团可以被卤素置换，这些基团的置换反应按以下顺序逐渐变得容易进行：丁基，丙基，乙基，甲基，乙烯基，酚基，苯基， $-\text{CH}_2\text{COOR}$ 及氰甲基。

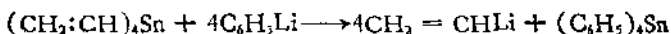
3. 四有机基锡化合物在通常条件下一般不水解也不被氧化，点火则燃烧，同时生成 SnO_2 云雾。水和醇有时能使活泼的四有机基锡中的 $\text{Sn}-\text{C}$ 键破裂，例如，



4. 各种四有机基锡化合物中的 $\text{Sn}-\text{C}$ 键都能被硫醇破坏而转化成 $\text{Sn}-\text{S}$ 键；与硒醇也有类似的反应。单质硫，硒也能够破坏 $\text{Sn}-\text{C}$ 键



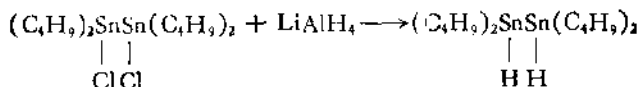
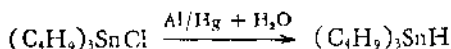
5. 四有机基锡化合物能与其它有机金属化合物交换有机基团,此反应常常是合成有机金属化合物的路线。例如,



6. 还有许多试剂能引起四有机基锡化合物中 Sn—C 键的破裂,它们是卤化氢、卤化汞、卤化铋、卤化砷、卤化磷、卤化硼、氯化铈、 SO_2 、 SOCl_2 、硫酸及有机酸等。

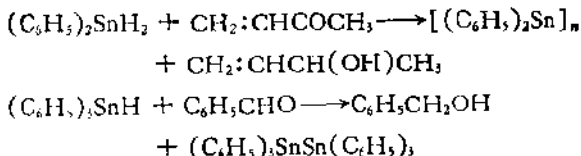
2.5.2 有机锡氢化物^[2]

有机锡氢化物是由相应的有机锡卤化物还原来制备的,例如

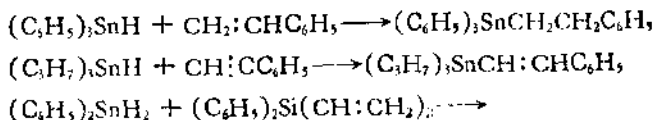


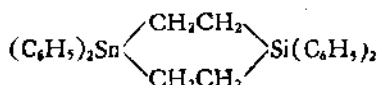
有机锡氢化物中 Sn—H 键比 SnH_4 中的稳定,而且随着分子中 Sn—C 键的数目增加,键的稳定性也增加。纯三有机基锡氢化物在常温下放置几个月只有微量分解,而丁基锡三氢化物只需放置几小时就沉积出黄色固态物质。

有机锡氢化物可在有机或无机合成化学中用作特殊的还原剂,例如,

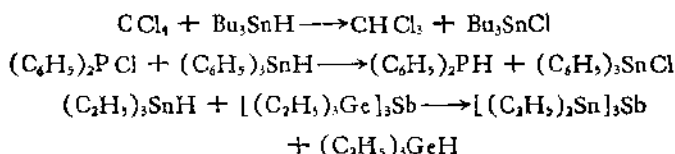


它们也容易和不饱和烃进行加成反应





有机锡氢化物中的氢和其它化合物中的卤素或金属元素进行交换反应,例如,



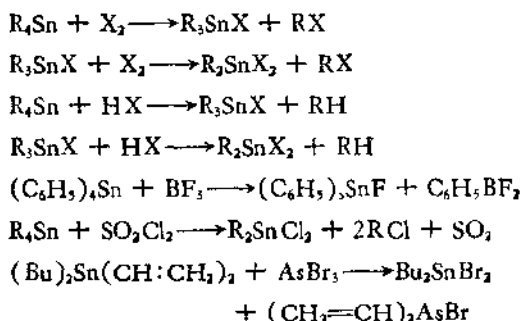
2.5.3 有机锡卤化物^[2]

有机锡卤化物的应用是有机锡化学的先导,它是有机锡化学中研究和应用最多的化合物。

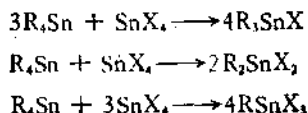
有机锡卤化物中 R_3SnX 及 R_2SnX_2 的 X 原子包括 F, Cl, Br 和 I 原子,而 RSnX_3 只有 RSnF_3 。

有机锡卤化物的制备方法有下列几种。

1. 用卤素,卤化氢, BF_3 , SO_2Cl_2 等试剂把四有机基锡卤化是合成有机锡卤化物的代表性方法,

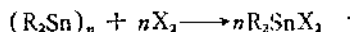
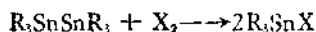


2. 另一种广泛被采用的合成方法是以 SnX_4 和 R_4Sn 按一定的摩尔比进行反应

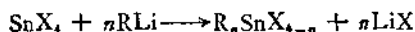
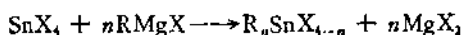


这些反应的容易程度按 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 的顺序减小。

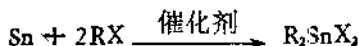
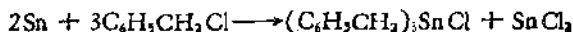
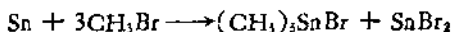
3. 卤素可以把六有机基二锡或环二有机基锡中的 $\text{Sn}-\text{Sn}$ 键打开, 生成相应的有机锡卤化物, 其反应式为:



4. 用试剂把 SnX_4 及 SnX_2 直接烷基化或芳基化, 可用下列反应方程式表示



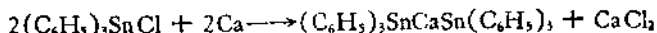
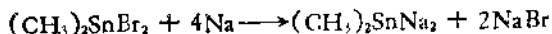
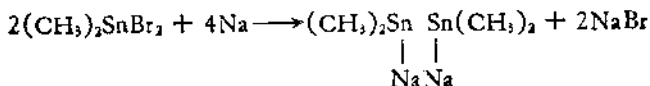
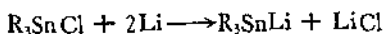
5. 金属锡与烷基, 芳基卤化物进行直接合成, 例如,



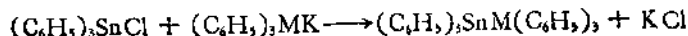
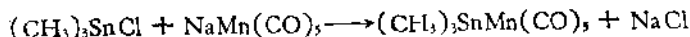
一般来说, 有机锡氯化物, 溴化物, 碘化物的气态, 液态和固态都是未缔合的单分子, 只有三甲基锡氯化物通过氯桥有弱的分子间缔合。它们都有一定的挥发性, 易溶于有机溶剂, 但是所有的有机锡氟化物都缔合成聚合体。

有机锡卤化物的化学性质主要有以下几个方面。

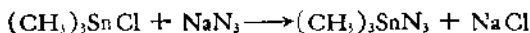
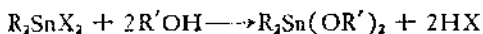
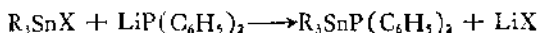
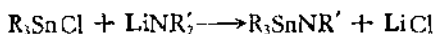
1. 有机锡卤化物中的卤素可以被金属置换, 例如下列反应



2. 有机锡卤化物与其它化合物起复分解反应时卤素被金属或非金属置换, 例如,

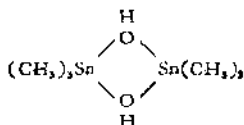


(M = Si, Ge, Sn)

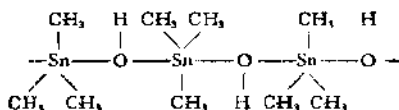


3. 许多有机锡卤化物与 SnX_4 一样是 Lewis 酸, 能与电子给予体形成配位化合物。 R_4Sn 不能生成稳定的配位化合物, 但只要引入一个卤原子于锡原子上成为 R_3SnX , 就能和相当弱的碱发生配位作用。 有机锡卤化物作为 Lewis 酸的酸性随着卤原子数增加而增加。

4. 有机锡卤化物水解可得到不同类型的有机锡羟化物, 它们有聚合倾向。 例如, 三甲基锡羟化物在非极性溶剂中以二聚体形式 $[(CH_3)_3SnOH]_2$ 存在, 其中有两个羟桥

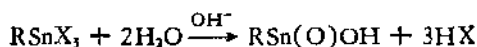
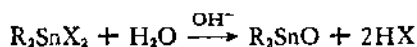
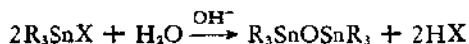


在晶体中它具有链状结构



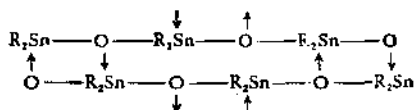
2.5.4 有机锡氧化物^[2]

有机锡氧化物是由相应的有机锡卤化物水解获得的。 例如,

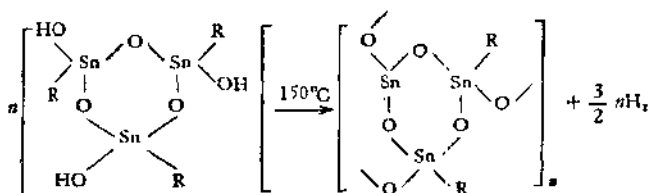


生成物 $R_3SnOSnR_3$ 的结构与有机醚相似。 二烷基(或二芳基)锡

氧化物 R_2SnO 是半结晶的粉末,它们是一类聚合物 $(R_2SnO)_n$,其结构有人认为是



其中每个锡原子是五配位的, $R_2Sn(O)OH$ 称为烷基(芳基)锡酸,它们可能具有环状结构,经脱氢后聚合



有机锡氧化物中的 $Sn-O$ 键通常极其活泼。

2.5.5 其它有机锡化合物^[2]

除了以上提到的有机锡化合物,还有有机锡硫化物、硒化物、碲化物、氰化物、叠氮化物、异氰酸盐、硫氰酸盐、硒氰酸盐、羧酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、包括 $Sn-M$ 键的有机锡化合物($M = Li, Na, Zn, Cd, Ge, Sn, Pb$ 及非金属 Si, B 等)和多元锡环有机化合物。

在这些有机锡化合物中,有机锡硫化物已大规模生产及应用。工业上它们主要用作聚氯乙烯和有关塑料的稳定剂,其中用得较多的是 $R_2Sn(SR')_2$ 。

参 考 文 献

- [1] 云南锡公司,昆明工学院,锡冶金编写组,《锡冶金》,冶金工业出版社(1977)。
- [2] E. W. Ebel, in J. C. Bailar ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, pp. 43-104, Pergamon Press (1973)。
- [3] 凌永乐,《化学元素的发现》,科学出版社, P. 14(1965)。
- [4] R. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed., CRC Press (1982)。

- [5] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 46, Zinn, Teil B, Verlag Chemie (1971).
- [6] 马崇智等,《放射性同位素手册》,科学出版社(1979).
- [7] 付鹰,《大学普通化学》,下册,人民教育出版社(1981).
- [8] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience Publishers (1972).
- [9] Georg Brauer 著,何泽人译,《无机化学制备手册》上册,增订第二版,燃料工业出版社(1972).
- [10] J. D. H. Dennag and Helen M. Ondik, "Crystal Data Determinative Tables", 3rd ed., Vol. 11, NSRDS & JCPDS (1973).
- [11] J. W. Mellor, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. VII, Longman, Green (1927).
- [12] James E. Huheey, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", 2nd ed., Harper and Row Publishers, 775(1978).
- [13] F. Feigl and V. Anger, "Spot Test in Inorganic Analysis", 6th ed., Elsevier Publishing (1972).
- [14] 北京矿冶研究院,《矿石及有色金属分析法》,科学出版社(1973).
- [15] [日]武内次夫,铃木正己著,王玉珊译,《原子吸收分光光度分析》,科学出版社,123(1975).
- [16] F. D. Snell and L. S. Ettore, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 19, Interscience Publishers, 38(1974).
- [17] R. C. McDonald, H. Ho-ken and Hau K. Eriks, *Inorg. Chem.*, **15**, 762(1976).
- [18] M. C. Sneed and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. VII, Van Nostrand (1958).
- [19] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 46, Zinn, Teil C1, Verlag Chemie (1972).
- [20] H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol. 1, Elsevier Publishing (1956).
- [21] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 46, Zinn, Teil C2, Verlag Chemie (1975).
- [22] F. G. A. Stone, "Hydrogen Compounds of the Group IV Elements", Prentice-Hall (1962).
- [23] J. C. Bailar 主编,张元什译,《无机合成》,第四卷,科学出版社(1962).
- [24] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 46, Zinn, Teil C3(1975).
- [25] Marcel Pourbaix, "Atlas D'equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars, 475 (1963).
- [26] L. G. Sillén and A. E. Martell, "Stability Constants of Metal Ion Complexes", Burlington House (1964).
- [27] 同上, Supplement No. 1(1971).
- [28] 罗宗铭,《三元络合物及其在分析化学中的应用》,人民教育出版社,46(1981).

11.3 铅

3.1 元素 铅

3.1.1 铅的发现史^[1-3]

由于氧化铅矿石容易被碳或一氧化碳还原成金属铅，以及硫化铅矿石在用火灼烧时能析出少量金属铅，所以铅的发现很早，并成为古代人类使用最早的六种金属之一。

我国是发现、生产和应用铅很早的国家之一。早在公元前 2000 年，我们的祖先就已经用铅铸造货币，名叫“铅刀”。根据《尚书·禹贡》记载，商代以前，山东青州已生产铅，殷代和西周使用的铜器是锡铅铜的合金。

古埃及阿巴多斯 (Abydos) 城的大教堂里有一幅约在公元前 3000 年的铅画。公元前 1515—1461 年古埃及的象形文字中已记载了金属铅。公元前二世纪在希腊和罗马已大量开采铅矿。

古代铅的最大应用是制造铅管。从古罗马废墟中挖出许多铅管碎片就是有力的证据。4 世纪时罗马帝国每年生产六万吨铅。19 世纪中叶，人们发现了铅能抗酸、抗碱、防潮、制造蓄电池，因此炼铅工业获得很大发展。到 1901 年世界铅的总产量已达 83.5 万吨。

3.1.2 铅的存在和分布^[2,3]

铅在地壳中的含量估计为 $1.6 \times 10^{-3}\%$ ，在海水中的浓度为 0.004g/t 。最重要的铅矿是方铅矿 (PbS)，这种矿广泛分布于世界各地。其它重要铅矿有白铅矿 (PbCO_3)，硫酸铅矿 (PbSO_4)，磷氯铅矿 [$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$] 和砷氯铅矿 [$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$]，还有储量较少的铬铅矿 (PbCrO_4)、黄铅矿 (PbMoO_4) 和钨铅矿

(PbWO_4).

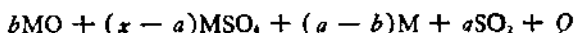
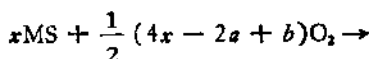
我国铅锌矿(含 PbS) 的分布极广,几乎遍布各省区。云南兰坪和青海柴达木盆地的锡铁山都发现了大型铅锌矿。锡铁山的铅锌矿还伴有金、银等贵金属及其它有色金属。

国外铅储量以美国、苏联、加拿大、澳大利亚等国最多。铅矿开采量较大的国家除了苏联、美国、加拿大,还有墨西哥、秘鲁、南斯拉夫及保加利亚。

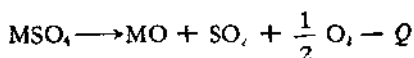
3.1.3 铅的生产^[2,3]

铅矿石一般含铅量不高,而且成分复杂,需要先进行选矿。选矿过程是把矿石中较轻的杂质如 ZnS 等除去,这一步就可以使矿砂含铅量富集到 40—70%,成为铅精矿。再通入空气将铅精矿焙烧,烧去精矿中大量的硫、砷、锑等杂质。

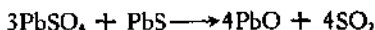
焙烧过程中氧化反应的一般反应式为



式中 $\text{M} = \text{Pb}, \text{Zn}, \dots\dots$ 等。生成的硫酸盐受热分解成氧化物



焙烧温度升到 550°C 以上时,部分 PbS 燃烧形成的 PbSO_4 与剩余的 PbS 反应获得氧化铅



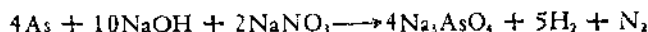
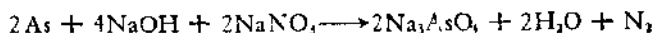
然后把焙烧所得的铅烧结矿放入炉中用焦炭还原得到粗铅。粗铅中含杂质 $\text{Cu}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{S}, \text{Se}$ 及 Te 等。这些杂质的总含量一般在 1—4%,因此粗铅必须进行精炼,以除去杂质并回收其中有价值的金属。

粗铅精炼的方法有火法精炼和电解精炼两种,我国大多数工厂都采用电解精炼的方法。

粗铅的火法精炼通常按下列工序进行。

(1) 除铜。粗铅初步除铜一般采用熔析法。利用在低温下铜和它的砷化物、锑化物在熔融铅中溶解度小的原理,控制一定温度使它们从熔铅中析出。另一种除铜的方法是加硫除铜。加入的硫首先与铅生成硫化铅,硫化铅再与铜作用生成金属铅和硫化亚铜。由于 Cu_2S 比重小于铅,并且在此操作温度下,它又不溶于熔融铅,漂浮在液态铅上形成固体浮渣而排除。

(2) 除铜后的粗铅,为了除去 Sn 、 As 、 Sb ,可吹入空气进行氧化精炼。按金属的氧化顺序 (Zn , Sn , Fe , As , Sb , Pb , Bi , Cu),在精炼过程中的杂质 Zn , Sn , As 及 Sb 生成氧化物进入废渣,它们溶于 PbO 或与 PbO 形成化合物。另一种氧化精炼法称为碱性精炼法。在 $420-450^\circ\text{C}$ 温度下,将熔融铅通过 NaOH 与 NaCl 混合熔体,并不断加入氧化剂 NaNO_2 (不用空气作氧化剂),把 Sn , As , Sb 氧化成锡酸钠、砷酸钠和锑酸钠浮于熔铅上。以砷为例,反应如下



熔融铅由此获得精制。

(3) 加锌提取金、银。在适当温度下,加入 Zn 与 Au , Ag 形成锌金、锌银化合物,以固态浮于熔融铅之上。

(4) 除锌。多余的锌采用氧化、氯化或真空蒸馏法除去。氧化除锌法(是一种古老的方法):吹入空气、水蒸气或纯氧以生成氧化锌,后者不溶于液态铅而浮于熔铅之上。氯化除锌法:通入氯气使锌(和其它杂质)成为氯化物, ZnCl_2 基本上进入浮渣。作业结束时,降温撇渣,将液铅吸至另一坩埚,于 430°C 温度下加 NaOH ,或 NaOH 和 NaCl 混合物,以除去残余的杂质。精铅品位可达 99.998%。

(5) 除铋。加钙镁于熔铅里生成铋的钙镁化合物 Ca_3Bi_2 与 Mg_3Bi_2 , 它们不溶于液态铅而成为浮渣。

在粗铅的电解精炼前,粗铅要经过火法精炼除去部分杂质(如铜、锡与部分砷、锑)。然后将铅铸块以作阳极,用电解铅作阴极,

表 11.21 铅的同位素

同位素	质 量	天然丰度 %	半衰期	衰变类型及粒子能量 MeV	γ 射线及内转换电子能量 MeV
^{204}Pb			8s	α 6.320 EC 92%	
^{205}Pb			17s	α 6.08	
^{206}Pb			26s	α 5.975	
^{207}Pb			51s	α 5.72	
^{208}Pb			1.2min	α 5.58	
^{209}Pb			1.3min	α 5.29	
^{210}Pb			2.3min	α 5.06	
^{211}Pb			11min	EC	γ 0.204
^{212}Pb			17min	EC	γ 0.383, 0.393
					e^- 0.084, 0.096, 0.30
^{214}Pb	195.973800		37min	EC 100%	γ 0.192, 0.253, 0.367, 0.503
					e^- 0.155, 0.168
^{214}Pb					γ 0.386
^{215}Pb			42min	EC 80%	γ 0.085, 0.222, 0.234, 0.386
^{216}Pb	196.974690			IT 20%	e^- 0.069, 0.136, 0.207, 0.300
^{218}Pb	197.972410		2.4h	EC	γ 0.117, 0.173, 0.290, 0.865
^{219}Pb			25min	EC	e^- 0.031, 0.159, 0.205, 0.270

续表 11.21

同位素	质 量	天然丰度 %	半衰期	衰变类型及粒子能量 MeV	γ 射线及内转换电子能量 MeV
^{201}Pb	206.975903	22.1	0.80s	IT	γ 0.570, 1.064
^{203}Pb					e^- 0.482, 0.975, 1.948
^{208}Pb	207.976650	52.4	3.30h	β^- 0.635	
^{209}Pb	208.981082		22.2a	β^- 0.061, 0.015	γ 0.047
^{210}Pb	209.984187		36.1min	β^- 1.36, 0.95, 0.25	e^- 0.030, 0.043
^{211}Pb	210.988742		10.64h	β^- 0.589, 0.355	γ 0.405, 0.427, 0.766, 0.832
^{212}Pb	211.991892		10.2min	β^- 1.03, 0.73	γ 0.239, 0.300, 0.415
^{213}Pb	212.996580		26.8min		
^{214}Pb	213.999844				γ 0.053, 0.242, 0.295, 0.352
					e^- 0.037, 0.049

• 表中所用符号解释:

 α : α 粒子, 其它符号的意义参看本分族表 1.3 的符号解释.

以氟硅酸 (H_2SiF_6) 和氟硅酸铅 (PbSiF_6) 的水溶液作电解液, 进行电解可获得纯度在 99.99% 以上的金属铅。

将含量为 99.99% 以上的铅再一次电解精炼, 纯度可提高到 99.99930% 以上, 称为高纯铅, 或用区域熔炼可使铅含量提高到 99.9999%。

目前湿法提铅正在试验阶段, 这种方法适用于低品位矿。其原理是利用适当的溶剂使铅化合物溶解而与脉石分开, 然后再从水溶液中析出铅。

3.1.4 铅的应用^[2,3]

铅大量用于制造铅蓄电池, 这种用途约占铅用量的 35%。作汽油抗震剂用的四乙基铅, 占铅用量的 10%。此外铅还广泛用于电缆包衣、铅管和设备内衬、轴承合金、低熔合金、焊料、活字合金、放射性和射线的防护层。

3.1.5 铅的同位素^[2,3]

自然界仅发现四种铅的稳定同位素, 它们是 ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb 。其中只有 ^{204}Pb 与放射性元素无关, 其它三种铅的稳定同位素皆存在于从放射性元素衰变所积聚的矿物中。这类矿物中铅同位素的含量, 在 1—1600 百万年范围内可作为计算矿石地质年代的重要根据。此外, 尚有多种放射性铅同位素。铅的各种同位素列于表 11.21。

3.1.6 铅的物理性质^[1,2,4,5,7]

铅没有同素异形体, 其唯一的晶型具有面心立方晶格结构, 其中 a 为 494.89 pm, 邻近 Pb—Pb 之间的距离是 349 pm。铅属于白色金属, 但它总是具有淡蓝灰色的外观, 因此“铅灰”色成为一种特定的颜色用词。纯铅的硬度为 1.5, 是重金属中最软的一种, 其表面可用指甲刻出痕迹。铅的展性好, 可以制成铅箔, 但它的机械强度和弹性限度较低。铅在低于 7.23K 时具有超导性。铅的一些

表 11.22 铅的物理常数

原子量*	207.2
熔点, °C	327.502
沸点, °C	1751
熔化热, kJ/mol	5.11
蒸发热, kJ/mol	179.91
熔化熵, J/mol	8.49
热容 C_p , J/(mol · K) (25°)	26.44
熵 S_{298}° , J/(mol · K)	64.89
热导率, J/(s · cm · K)	
0°C	0.347
100°C	0.381
密度, g/cm ³ (20°C)	11.341 ₅
(327°C)	10.67 (液体)
电阻率, Ω · cm	19×10^{-6}
表面张力, N/m (327°C)	0.444
蒸气压, mmHg, 920°C	0.49
1000°C	1.77
1100°C	6.85
1250°C	37.5
1340°C	90.3
离子半径, ** pm Pb ²⁺	119 (配位数6)
Pb ⁴⁺	77.5 (配位数6)
电离势, eV	
I_1	7.415
I_2	15.03
I_3	31.93
I_4	39.0
标准电势	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} \quad -0.126 \text{ V}$
电负性	1.8

* 北京大学化学系, 元素周期表, 科学出版社 (1978).

** R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).

物理性质见表 11.22.

3.1.7 铅的核磁共振性质^[2]铅的天然同位素 ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{208}Pb 的核自旋量子数 $I = 0$.

表11.23 一些 ^{207}Pb 的化学位移值 δ

化 合 物	化学位移 ppm
金属铅	0
PbO_2 , 98%	+6900
$\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+10900
PbAc_2 溶液	+12300
PbCl_2 粉末	+13800
PbSO_4 粉末	+15200
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 粉末	+15200
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	+14400
PbO , 黄色	+7400
PbO , 红色	+11200
$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液	+14100
PbTe	+10800
PbS	+10100
PbSe	+8700

而占天然丰度 21.7% 的 ^{207}Pb 的 $I = \frac{1}{2}$. 因此可以对 ^{207}Pb 及其化合物进行核磁共振测定, 它的化学位移值的变化范围接近 16000 ppm, 这表明 ^{207}Pb 核受到较大的顺磁性屏蔽. 一些 ^{207}Pb 的化学位移值见表 11.23.

3.1.8 铅的化学性质^[1,2,8,10]

空气中的氧能将铅氧化, 在铅表面生成氧化铅薄膜, 使铅失去金属光泽. 若空气中含有水蒸气及 CO_2 , 则可在铅表面形成碱式碳酸铅薄膜. 反应过程是, 首先形成 PbO , PbO 与水作用得到 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 再与 CO_2 生成 $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$. 氧化铅及碱式碳酸铅薄膜在常温下能保护金属, 防止铅继续被氧化. 在湿空气中切开金属铅后, 能观察到铅在较短时间内即失去金属光泽.

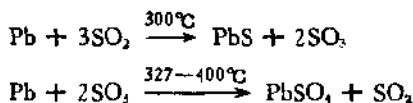
含有氧气的水能腐蚀铅, 生成氢氧化铅, 此化合物微溶于水, 因铅有毒(见 3.1.10); 故能造成水的污染. 如果水中含有少量的二氧化碳, 碳酸盐或硅酸盐, 它们与铅反应生成不溶性的碳酸铅和

硅酸铅，可防止铅的进一步腐蚀并减少水的污染。

在常温下铅与氟、氯能缓慢作用生成二氟化铅、二氯化铅。加热时铅可在氟或氯中燃烧。因溴不如氯活泼，铅与溴在常温下不起化学反应，只有在加热时才起反应，生成二溴化铅。但溴的无水乙醚溶液遇铅即迅速反应生成二溴化铅。

气态 HF 迅速腐蚀铅。常温下氯化氢仅轻微腐蚀铅，但在加热时它能与铅进行不可逆反应。当铅接触硫化氢气时，其表面逐渐变黑，生成 PbS。

铅与二氧化硫共热到 300℃ 时生成 PbS，热至 400℃ 则生成 PbSO₄，其反应式如下



磷与熔融铅反应生成磷化铅。砷与熔融铅作用得砷化铅，产物是一种合金。

铅溶于稀硝酸，生成硝酸铅并放出氮氧化物；它与浓硝酸的反应很慢。铅在盐酸中微溶。铅与硫酸作用形成不溶性硫酸铅覆盖层，可防止铅的进一步被腐蚀，但浓度小于 5% 的 H₂SO₄ 对铅的腐蚀率剧增。铅对 60—100% H₃PO₄ 的抗腐蚀性较强。

铅溶于含氧气的低于 80% 的乙酸中，生成乙酸铅及水，铅过量则形成碱式乙酸铅。铅对酒石酸溶液，柠檬酸溶液 (<30%) 的抗腐蚀性较好；若溶液中含有氧气则对铅的腐蚀率增大。

与同族的锗、锡不同，铅与熔融碱不作用。但苛性碱水溶液能腐蚀铅。

室温时金属铅对某些盐溶液有较强的抗腐蚀性，这些盐溶液包括 K₂SO₄，KNO₃，KX (X = F, Cl, Br)，K₂S，K₂SO₃，MgSO₄，MgF₂，Fe₂(SO₄)₃，FeSO₄ 及 ZnSO₄ 溶液。然而铅对另一些盐溶液（如 MgCl₂，<40%；CaCl₂，10%；Ca(NO₃)₂，10%）的抗腐蚀性较差。铅对 <20% 的 K₂CO₃ 溶液的抗腐蚀性较差，而对 30—40% K₂CO₃ 溶液的抗腐蚀性较好。NaCl 溶液及海水能轻微腐

蚀铅。

铅与钠的液氨溶液反应得到 Na_4Pb ；若有过量钠与 Na_4Pb 作用，则生成 $\text{Na}_4\text{Pb}_3(4\text{Na}^+ + \text{Pb}_3^{4-})$ 。

铅在水中的溶解度很小，在 24°C 时铅在无空气的水中溶解度为 $3.11 \times 10^{-6} \text{g/L}$ 。

3.1.9 铅合金^[3]

铅与许多金属，包括 Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ln (镧系元素), Ti, Zr, Th, Ge 和 Sn 等都能形成合金。

工业上常用的铅基合金有轴承合金、活字合金、焊料、硬铅等。铅与锡、锑、铋及汞等可形成熔点低于 100°C 的低熔点合金。在铅或铅基合金中加入少量铋，可以改善它们的机械性能和抗蚀性。例如，铅铋合金(含 Bi 0.5%)，可用于制造耐硫酸的设备，其使用期比纯铅延长一倍。铅铜银合金，是在铅内加入银和铜各 0.003—0.005%，借以提高铅的抗张强度(约 15%)，并增加抗蠕动性及抗疲劳强度，此种合金适用于制造铅管。铅锡锑合金是在铅中加入 Sn 1.25—1.75%，Cd 0.2—0.3%，可改善铅的机械性能。

常用铅基合金的组成列于表 11.24。

表 11.24 铅基合金的组成，%

名 称	Pb	Sb	Sn	Cu	Mg	As	Cd
轴承合金	81.75		17.0	1.25	1.3	1.5	1.55
	73.0	10.0	15.0	2.0			
	72.7	11.5	11.0	1.75			
	66.25	16.0	16.0	0.75			
重轴承合金	98.7						
轻轴承合金	90—80	10—17	10—0	0—1			
焊料	50		50				
活字金	73—92	4—18	3—10	1			
电缆皮	98—99	0.5—2					0.025
榴霰弹	99.8					0.2	

3.1.10 铅在生物体内的作用^[2,7,8]

人类很早就知道铅和所有铅的化合物都有毒性。人体不断从被污染的食物或饮料中摄取微量的铅,这样少量的铅,在人体正常的新陈代谢过程中能顺利排出,一般不致引起积累性中毒。若铅的摄取量过多可导致人体中毒,因此,目前铅中毒仍然是最重要的工业危害之一。

铅中毒的发生主要起源于呼吸道吸入铅蒸气,含铅灰尘或铅化合物。进入人体的铅,大部分沉积于人体骨骼,其余部分进入血液,五脏及皮肤,并通过人的粪便、尿、唾液或乳汁排出。急性铅中毒极其少见,慢性中毒以消化道、造血系统与神经系统受损为主。

消化道损害表现为口腔炎、流涎、噁心、呕吐、便秘、脐周围发作性剧痛(称为铅痠痛)。造血系统损害表现在贫血,红血球大小不等,形状不一。神经系统损害表现为神经炎。

铅中毒的治疗常采用注射乙二胺四乙酸二钠钙(CaNa_2edta)的方法,其结果是使尿中铅的排出量增加10—30倍。可以在短时间内得到减轻或消除症状的疗效。注射二乙烯三胺五乙酸三钠钙的盐水溶液,排铅效果较好。此外青霉胺与二巯基丁二酸钠也可用于排铅。

空气中含铅最大允许量为 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 。空气中铅污染的来源主要是城市中汽车行驶时排出的尾气以及冶炼铅和使用铅和铅化合物工业的废气,粉尘。

3.1.11 铅的分析化学^[2,9-14]

至今人们还没有找到在多种元素中检验铅的特效试剂,因此在检验之前必须事先进行铅同其它元素的分离。

1. 分离方法

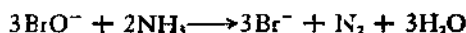
一般采用下列几种分离方法。在中性或微碱性溶液中用双硫脲的 CCl_4 或 CHCl_3 溶液萃取微量铅。对微克量的铅可采用在 $\text{pH} \geq 2$ 的微酸性介质中析出 PbS 沉淀的方法,为使沉淀完全可

加入 Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} 进行共沉淀。还可在 1mol/L HCl 介质中使铅以 PbCl_2^- 配离子形式和铋一起吸附在强碱性阴离子交换树脂上,达到与其它金属离子分离的目的,再用 0.01mol/L HCl 将铅洗脱,而铋仍然留在树脂上。

2. 定性分析

铅的化学定性分析以检出铅(II)离子为基础。通常采用以下方法。

(1) 在碱性溶液中溴水(或次溴酸盐)能把铅(II)盐转变成 PbO_2 , 过量的 BrO^- 用氨水迅速破坏



再加热除去多余的氨,加入联苯胺乙酸溶液,出现蓝色,表示有 Pb^{2+} 存在。

(2) 在中性溶液中铅(II)与双硫脲生成配合物,后者可萃入氯仿或四氯化碳相而显红色,表明有 Pb^{2+} 存在。此法可检出 40ng Pb 。

上述 Pb^{2+} 与双硫脲的试验方法也适用于二烷基铅盐、三烷基铅盐的水溶液。如果烷基铅盐溶液中有 Pb^{2+} 离子干扰,可采用 EDTA 隐蔽。二烷基铅盐与试剂生成黄橙色配合物,三烷基铅盐与试剂生成红橙色配合物。检出限量为 $100\text{ng R}_2\text{Pb}^+$ 或 R_3Pb^+ 。

3. 定量分析

铅的定量分析有重量分析和容量分析。在重量分析中可被利用的有多种铅盐沉淀。如 PbSO_4 , PbCrO_4 , PbMoO_4 , PbC_2O_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 邻氨基苯甲酸铅, 邻苯二甲酸铅以及 8-羟基喹啉铅等。用 EDTA 溶液滴定铅是人们熟悉而又常用的容量分析方法。

4. 仪器分析法

定性和定量测定铅常用的仪器分析法有发射光谱分析法、极谱分析法、分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分析法和荧光分析法等。

(1) 发射光谱分析法。对于铅的矿物和不挥发的无机样品,

采用发射光谱分析法较为方便,利用铅 560.88,405.782,363.958,283.307,368.347,261.418,220.35,216.999nm 等谱线鉴定铅并进行铅含量的测定。

(2) 极谱分析法。用极谱分析法测定铅含量,可以测出 10^{-4} mol/L 浓度的铅,精确度约 5%。在 0.01—0.5mol/L NaOH 溶液中铅(II)酸根离子的半波电势与氢氧离子浓度呈线性关系

$$\varphi_{1/2}^0 = -0.765 - 0.083 \lg C_{OH^-}$$

25℃ 时铅在不同电解质中的半波电势为: 0.1mol/L KCl (或 HCl), $-0.396V$ (对 SCE, 下同); 1mol/L KCl (或 HCl), $-0.435V$; 1mol/L HNO_3 , $-0.405V$ 。

(3) 分光光度法。分光光度法测定铅的最佳试剂是双硫脲,其它试剂用得不多。

把中性或微碱性铅(II)溶液与双硫脲 $CHCl_3$ (或 CCl_4) 溶液一起振荡,铅(II)与双硫脲形成粉红色双硫脲铅盐 $Pb(HD)_2$, 而进入有机相。萃取铅的最佳 pH 值范围为 7—10。在波长为 520nm 处测定吸光值。

双硫脲法测定铅时所用主要掩蔽剂是 KCN,它能与 Ag, Hg, Pd, Au, Cu, Zn, Cd, Co 及 Ni 等杂质离子形成稳定配合物,从而阻止了它们与双硫脲的反应。

铋对测定铅的干扰最严重。在 pH3—10 时铋被双硫脲 CCl_4 溶液定量萃取。但也可以利用此性质,事先在 pH 为 3 时用双硫脲将铋萃取分离出去。

(4) 原子吸收分光光度法。铅最灵敏吸收线的波长为 217.00 nm, 其它吸收线的波长是 283.31 和 261.42nm。用铅空心阴极灯及空气-乙炔火焰测得不同铅谱线的灵敏度及最佳测试范围列于表 11.25。

(5) 荧光分析。 Pb^{2+} 离子吸附在 ZnS 沉淀上,用紫外线照射即发出黄色荧光,据此可进行铅的定性和半定量分析。定性分析的检出限是 $5 \times 10^{-11}g$ 。半定量检测范围为 1—100 $\mu g/ml$ 。 Tl^+ , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} 等离子有干扰。 Pb^{2+} 与 Cl^- 形成的铅

表 11.25 铅吸收线的灵敏度与测试范围

谱线, nm	灵敏度, $\mu\text{g/ml}/1\%$	最佳测试范围, $\mu\text{g/ml}$
217.00	0.3	6—10
283.31	0.5	10—100
261.42	50	1000—10000

氟配合物,在紫外光激发下发出蓝色荧光,该荧光的峰值在 480nm 处。如配制成 3.6mol/L HCl-0.82mol/L KCl 试样溶液,用 270.00 nm 波长的光照射激发后,在荧光峰 480.0nm 处测量荧光强度以确定铅含量,测量范围为 0.1—0.6 $\mu\text{g/ml}$ 。

3.2 铅 (II) 化合物

3.2.1 二氟化铅^[1,2,3,16-20]

1. 二氟化铅

(1) 二氟化铅的制备

常温下单质氟与铅可直接化合成 PbF_2 ; 在合成过程中要控制氟的用量,不然过量的氟能与 PbF_2 反应生成 PbF_4 。在常温下以氟作用于碘化铅或碳酸铅,或将氢氧化铅(或碳酸铅)溶于氢氟酸,以及在 160℃ 时以氟化氢作用于金属铅都能制备二氟化铅。碱金属氟化物溶液加入硝酸铅(或乙酸铅)溶液中析出 PbF_2 晶体。加热速熔分解氟氢化铅 (II) 也得 PbF_2 。一种廉价制备 PbF_2 的方法是将等摩尔的氟硅酸钠和硫酸铅加热到 500—700℃, 放出 SiF_4 气体,残留物用水处理时硫酸钠溶解,留下的是二氟化铅晶体。

在不含氧的氮气(压力为 10—20mmHg)中,从熔融的二氟化铅里可生成炭石型单晶。此晶体高度透明,立方结构,适用于作棱镜材料,也适用做闪烁计数器的探测元件。

(2) 二氟化铅的性质

二氟化铅是白色结晶粉末,它有两种变体,室温时稳定的是 α 型晶体,属正交晶系;高于 316℃ 温度下稳定的是 β 型晶体,属立

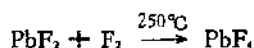
方晶系。这两种晶型的相互转变通常是很慢的。

α 型 PbF_2 晶体的晶胞参数 $a = 644.1\text{pm}$, $b = 764.8\text{pm}$, $c = 389.7\text{pm}$, 空间群为 $Pnam$, $z = 4$ 。 β 型晶体的 $a = 593.94\text{pm}$, 空间群为 $Fm3m$, $z = 4$ 。 二氟化铅棱镜的折射系数与入射波长的关系见表 11.26。 PbF_2 晶体的硬度近于 2。 PbF_2 的其它物理性质见表 11.29。

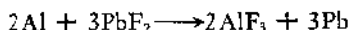
表 11.26 PbF_2 (β 型)棱镜的折射系数与入射线波长 $\lambda(\text{nm})$ 的关系 (18.5°C)

λ	766.520	690.75	667.815	656.279	643.847	589.593
n	1.75450	1.75577	1.75770	1.75873	1.75995	1.76626
λ	587.662	546.074	508.582	492.193	486.133	479.991
n	1.76653	1.77290	1.78326	1.78406	1.78562	1.78724
λ	467.815	447.148	434.347	404.656		
n	1.79667	1.79744	1.80232	1.81554		

在较长时间的紫外线或 X 射线照射下,立方晶系的 PbF_2 呈现黄棕色。 常温下二氟化铅在潮湿空气中稳定。 在赤热温度下氢气可将二氟化铅还原成金属铅,同时生成 HF 。 加热时 PbF_2 遇氟气即生成 PbF_4 。



但红热的 PbF_2 不易被氧所氧化。 活泼金属,如铝能将二氟化铅还原成金属铅。



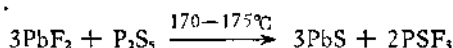
金属铋也有类似的作用,加热到 900°C 仅有微量反应,生成 BiF_3 及 Pb 。 PbF_2 与水蒸气在 $500-700^\circ\text{C}$ 时反应放出 HF ,以 $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ 混合蒸气流出,并生成 PbO 。



在含水的热空气中也有此反应。

二氟化铅与三氧化硫在 50°C 时起反应,表现在它的重量增

加,可能生成一种氟硫酸铅。在 170—175℃ 温度下 PbF_2 于氮气氛中与 P_2S_5 的摩尔比为 3:1 时,两者反应后生成一硫化铅和氟硫化磷



二氯化铅难溶于氢氟酸,但能溶于盐酸和硝酸。它被冷浓硫酸分解,生成硫酸铅和氟化氢。 PbF_2 在 2mol/L 热氢氧化钠溶液中溶解得很慢。

PbF_2 在水中的溶解度为: 598(8.99℃)、681(26.61℃) mg/L。在 25℃ 时饱和溶液 (660mg/L) 的 pH 值 = 5.3, 这表明 PbF_2 有较弱的水解现象,其比电导 $\kappa \cdot 10^6 = 505.5\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

用氨水处理 PbF_2 水溶液,析出氟氧化铅沉淀。

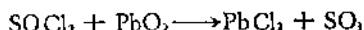
2. 二氯化铅

(1) 二氯化铅的制备

从单质直接合成,即把氯气导于 300℃ 的铅上得到 PbCl_2 , 因为 PbCl_2 容易分解,所以此反应只能生成 PbCl_2 。氯气作用于 PbO 也得 PbCl_2 。从常温到 300℃ 以上的温度范围内,通 HCl 气于 PbO 上,几乎是定量地生成二氯化铅。铅溶于 100℃ 的盐酸,生成 PbCl_2 并放出氢气。 PbCl_2 易溶于热盐酸形成 H_2PbCl_4 , 但是冷却后又从该饱和溶液中析出 PbCl_2 晶体。

干燥 HCl 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 猛烈反应生成 PbCl_2 。四氯化铅在 105℃ 时分解(爆炸)得到氯气与二氯化铅。可溶性铅(II)盐的稀溶液与氯化物(包括盐酸)反应析出 PbCl_2 沉淀。

此外在 150℃ 温度下, SOCl_2 作用于 PbO_2 或 Pb_3O_4 也可制备二氯化铅



(2) 二氯化铅的性质

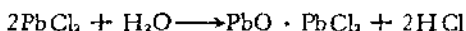
二氯化铅的部分物理性质列于表 11.29。

二氯化铅晶体属正交晶系,晶胞参数 $a=760.5\text{pm}$, $b=902.7\text{pm}$, $c=452\text{pm}$, 空间群为 $D_{2h}^{16} \cdot \text{Pnam}$, $z=4$ 。在 PbCl_2 晶体

中每个铅离子周围有 9 个 Cl^- 离子, 其中 6 个 Cl^- 位于三角棱柱的顶点, 其余三个 Cl^- 在三个棱柱面中心之外侧。

PbCl_2 冷时为白色, 熔融时先变成黄色, 到 $600-800^\circ\text{C}$ 之间呈暗红色。

二氯化铅在湿空气中加热到低于它的熔点温度时吸收水蒸气后水解, 生成氯氧化铅, 并放出 HCl 气



继续加热, 当温度高于 PbCl_2 的熔点温度时可放出氯气。 PbCl_2 在干燥空气中加热到 550°C , 有少量 PbO 及 Cl_2 生成。 PbCl_2 在惰性气氛(如 CO_2) 中加热时是稳定的, 直接蒸发而不分解。

在 600°C 以上氢将 PbCl_2 还原成金属铅。 PbCl_2 与氯气在干燥时不起化学反应, 它也不溶于液态氯。 PbCl_2 与熔融硫的反应不完全, 只有部分 PbCl_2 转化成黑色的 PbS 。

在常温下 PbCl_2 与镁无作用, 但在加热时能剧烈反应, 常常导致爆炸, 结果生成氯化镁。 PbCl_2 与钙在加热时的反应也很猛烈。

PbCl_2 与过量的液氨, 在 -78.5°C 时生成加合物 $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 温度升到 0°C 时, $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 放出大部分 NH_3 后变成 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 。

PbCl_2 与 NO_2 无作用, 它与 CO 加热到 $650-700^\circ\text{C}$ 时反应也不完全, 有部分 PbCl_2 被还原成金属铅, 同时生成 COCl_2 。

将 PbCl_2 与 NaCl 按摩尔比为 1:2 或 1:1 混合后加热, 分别生成 Na_2PbCl_4 或 NaPbCl_3 。 PbCl_2 与 ZnO 悬浮于水中, 反应后产生 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ 与 ZnCl_2 或 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

PbCl_2 难溶于水, 它在水中的溶解度见表 11.27。

PbCl_2 水溶液在 22.5°C 时有两个吸收带, 吸收峰分别在 208.5 和 227nm。

在 25°C 时 PbCl_2 的饱和水溶液使蓝色石蕊试纸变成红色, 可见有水解发生, 但水解量很有限, 0.005mol/L PbCl_2 溶液 100°C 时约有 0.6% 的 PbCl_2 发生水解。 从 PbCl_2 水溶液的电导数据

表 11.27 PbCl_2 在水中的溶解度

温度, $^{\circ}\text{C}$	0	15	25	35	45	55	80	100
溶解度, 10^{-3}mol/L	24.21	32.65	38.82	47.31	55.79	64.86	91.50	115.2

可知仍有 6% 的 PbCl_2 未电离。在已电离的 PbCl_2 中约有一半保持着一级电离 ($\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}^+ + \text{Cl}^-$), 另一半是二级电离 ($\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$)。

强氧化剂如 H_2O_2 能将水溶液中的 PbCl_2 氧化成 PbO_2 。

把 NaOH 溶液加入 PbCl_2 溶液中, 当 PbCl_2 与 NaOH 的摩尔比为 2:1 时, 生成的沉淀中有大量的 $\text{PbCl}(\text{OH})$, 当摩尔比在 1:1—1:2 之间时, 沉淀中主要也是 $\text{PbCl}(\text{OH})$ 。

PbCl_2 溶液与 Na_2CO_3 反应生成 $(\text{PbCl})_2\text{CO}_3$ 沉淀; 与 $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 生成 $(\text{PbCl})_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀; 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 溶液反应生成 PbCrO_4 沉淀, 同时伴随生成少量的 $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CrO}_4$ 沉淀。

PbCl_2 在盐酸及乙酸中的溶解度列于表 11.28。

表 11.28 PbCl_2 在盐酸及乙酸中的溶解度 (25°C)

HCl, mol/L	0.20	0.50	1.00	1.20	2.04	2.57	2.90
$\text{PbCl}_2, 10^{-3}\text{mol/L}$	6.60	5.10	4.505	4.925	5.21	5.63	5.90
HCl, mol/L	3.52	4.02	4.70	5.16	5.78		
$\text{PbCl}_2, 10^{-3}\text{mol/L}$	6.65	7.475	9.06	10.805	14.01		
HAc, mol/L	0.050	0.100	0.200	0.465	0.929	1.845	3.680
$\text{PbCl}_2, 10^{-3}\text{mol/L}$	33.91	39.085	38.315	36.96	34.015	28.43	18.94

由表可见, 在盐酸中 PbCl_2 于 1.00mol/L 盐酸中的溶解度为最小; 在乙酸中 PbCl_2 于 0.100mol/L 乙酸中的溶解度为最大。

PbCl_2 在乙醇、丙醇中的溶解度小于在水中的溶解度, 但是它在甘油中的溶解度 (2.04g/100g) 反而比水中为大。

在 0°C 时 100g 液态 SO_2 只溶解 0.019g PbCl_2 。 PbCl_2 难溶于 SOCl_2 , 不溶于 SO_2Cl_2 。

表 11.29 二卤化铅的部分物理性质

性 质	PbF ₂	PbCl ₂	PbBr ₂	PbI ₂
颜色	白(丝光)	白(丝光)	白	亮黄
密度, g/cm ³	8.24	5.85	6.66	6.16
mp, °C	855	501	373	402
bp, °C	1290	950	916	954
晶格结构	α 型正交 β 型立方	正交	正交	六方
生成焓 ΔH° , kJ/mol	-663.16	-359.20	-277.02	-175.10
生成自由能 ΔG° , kJ/mol	-619.65	-313.97	-260.41	-173.76
熵 S° , J/(mol · K)	121.37	136.40	161.50	176.98
热容 C_p , J/(mol · K)	74.02	76.99	80.525	
Pb—X 键距, pm	213	246	260	279
(气态 PbX ₂ 分子)				
晶格能, kJ/mol	2620.86	2316.68	2192.42	2125.47

3. 二溴化铅

硝酸铅水溶液与氢溴酸或可溶性溴化物水溶液混合析出PbBr₂沉淀。将金属铅与二溴化锡一起加热到360℃,铅能把锡从SnBr₂中置换出来,生成PbBr₂和金属锡。以浓氢溴酸作电解液,铅作阳极进行电解,以及PbO溶解于氢溴酸都可制备PbBr₂。

PbBr₂的部分物理性质见表11.29。气态PbBr₂分子中Br—Pb—Br键角小于180°。PbBr₂晶体和PbCl₂晶体一样,每个铅离子周围有9个Br⁻离子,其中6个Br⁻离子位于三角棱柱的顶点,其余三个Br⁻在三个棱柱面中心的外侧。PbBr₂晶体属正交晶系,晶胞参数 $a = 803.8\text{pm}$, $b = 951.8\text{pm}$, $c = 471.7\text{pm}$, 空间群为Pnam, $z = 4$ 。

PbBr₂在阴极射线的照射下缓慢分解,放出溴蒸气,留下金属铅。将PbBr₂加热到373℃时熔化成红色液体,冷却则凝成块状

固体。加热到高于 600℃ 有明显分解。

氢能将 PbBr_2 还原成金属铅，在 500℃ 温度下经 2.5 小时，有 1.54% 铅 (II) 被还原，600℃ 时 2.5 小时有 6.82% 的铅 (II) 被还原成金属铅。

用锤打击 PbBr_2 与钠或钾的混合物可发生爆炸性反应。 PbBr_2 与镉加热到 360℃ 时也发生置换反应。

与 PbCl_2 相似， PbBr_2 遇双氧水也被氧化成 PbO_2 。

PbBr_2 在浓盐酸中可转变成 PbCl_2 。将 PbBr_2 悬浮于碘化钾溶液中能转化成 PbI_2 沉淀。

和 PbCl_2 相似， PbBr_2 与液态氨在 -78.5℃ 也可形成加合物 $\text{PbBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 。

PbBr_2 难溶于水，它在水中的溶解度列于表 11.30。

表 11.30 PbBr_2 在水中的溶解度

温度, °C	0	15	25	35	45	55	80	100
$\text{PbBr}_2, 10^{-3}\text{mol/L}$	12.41	19.87	26.46	35.77	47.05	57.31	83.19	124.0

$5 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ PbBr_2 溶液的光吸收峰在 208.5nm, PbBr_2 饱和溶液($2.3 \times 10^{-2}\text{mol/L}$) 的吸收峰移至 235.5nm。

0.0132mol/L PbBr_2 水溶液与 0.1935mol/L NaOH 水溶液按摩尔比 1:2 至 1:4 混合可析出 PbBrOH 沉淀。通 H_2S 气于 PbBr_2 溶液中, 可析出黄色 $\text{Pb}_2\text{Br}_3\text{S}$ 沉淀。与 PbCl_2 相似, PbBr_2 饱和水溶液与 $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应, 生成 $(\text{PbBr})_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀。

4. 二碘化铅

无空气存在时, 铅与碘一起加热, 或碘蒸气通于熔融铅上均可制备 PbI_2 。氢碘酸或 KI 水溶液与可溶性铅 (II) 盐水溶液混合, 生成 PbI_2 沉淀。或在 KI 水溶液中, 采用铅作阳极进行电解也获得 PbI_2 沉淀。

二碘化铅具有层状结构, 有 α 、 β 两种变体, 但都属六方晶系。 α 型 PbI_2 晶体的晶胞参数 $a = 454\text{pm}$, $c = 686.2\text{pm}$, β 型的

$a = 454\text{pm}$, $c = 2070\text{pm}$, $z = 3$ 。表 11.29 列出 PbI_2 的其它物理性质。

把 PbI_2 加热时, 亮黄色的 PbI_2 首先转变为红色, 然后呈棕红色, 冷却时又恢复为原来的亮黄色。

在常温下阳光照射干燥的 PbI_2 上不发生反应; 湿的 PbI_2 经长时间的阳光照射(如一个月), 缓慢分解放出碘, 其重量有明显减少。

将 PbI_2 置于氧中加热, 氧能把 PbI_2 中的 I^- 氧化成单质碘, 103kPa (773mmHg) 左右氧压力下 292°C 时开始放出碘。同时生成氧化铅和碘化铅。 PbI_2 在 1atm 压力的氮气中加热到 550°C 仍不分解。 PbI_2 与氟气在常温下起化学反应生成氟化铅。

PbI_2 难溶于水, 现列出 PbI_2 在不同温度水中的溶解度数据, 以供参考(见表 11.31)。

表 11.31 PbI_2 在水中的溶解度

温度, $^\circ\text{C}$	0	15	25	35	45	55	80	100
溶解度, 10^{-3}mol/L	0.96	1.35	1.65	2.24	3.12	3.94	6.39	8.95

PbI_2 在热水中有部分水解, 生成碱式盐



PbI_2 能溶于 5—10 倍过量的稀硝酸溶液, 此时 HNO_3 可将 I^- 氧化成游离碘。由于 PbSO_4 在水中的溶解度 $1.4 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 比 PbI_2 的溶解度 $1.65 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 小, 故将 PbI_2 与 H_2SO_4 水溶液混合就能进行沉淀转化反应, 难溶的 PbI_2 逐渐转变成更难溶的 PbSO_4 沉淀, 同时产生氢碘酸。

在常温下 PbI_2 与氨气不起化学反应。

5. 氟氯化铅 (PbClF)

在相图上, 当 $\text{PbF}_2:\text{PbCl}_2$ 为 1:1 时, 存在混合卤化铅 PbClF , 其熔点为 601°C 。将 PbCl_2 饱和水溶液和中性的氟化物水溶液混合可析出白色 PbFCl 沉淀。例如, $0.9\text{g Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 150ml

水配成的溶液,滴入 1g KCl 及 0.1076g NaF 溶于 150ml 水配成的溶液,放置 12 小时,用 G₁ 玻璃砂漏斗过滤,每次用 5ml PbCl₂ 饱和水溶液洗涤沉淀,共洗六次,然后把它置于 140℃ 温度下干燥得化学计量组成的 PbClF。

PbClF 难溶于水,现列出 PbClF 在不同温度水中的溶解度数据,以供参考。

温度,℃	0	25	50	75	100
PbClF 溶解度, 10 ⁻⁴ mol/L	8.8	13.4	21.6	28.5	38.5

PbClF 难溶于水,又能形成化学计量的沉淀物,将它加热到 66—538℃ 之间亦无重量变化,且仍符合化学式 PbClF,因此可利用它作基准来测定氟化物中的氟含量。

PbClF 晶体属四方晶系,晶胞参数 $a = 409\text{pm}$, $c = 721\text{pm}$, 空间群为 $P \frac{4}{n} mm$, $z = 2$, 密度为 7.05g/cm^3 。

6. 氟溴化铅 (PbBrF)

PbBrF 是由 PbF₂ 与 PbBr₂ 一起加热熔融制备的,或者把 PbF₂ 饱和水溶液加入 NH₄Br 水溶液中,获得无定形白色粉末状 PbBrF 沉淀。

PbBrF 晶体属四方晶系,晶胞参数 $a = 418\text{pm}$, $c = 759\text{pm}$, 空间群为 $P \frac{4}{n} mm$, $z = 2$ 。

PbBrF 也难溶于水。

PbF₂-PbBr₂ 体系的相图上除了有 PbF₂·PbBr₂ (mp 561℃), 还有 4PbF₂·PbBr₂, 后者在 585℃ 时形成。

7. 氯溴化铅 (PbBrCl)

用等摩尔的 PbCl₂ 与 PbBr₂ 加热熔融即生成 PbCl₂·PbBr₂ 白色细针状结晶(mp 450℃)。或者采用 KBr 与 PbCl₂ 的水溶液混合,例如 100ml PbCl₂ 饱和溶液与含 5g KBr 的浓 KBr 溶液混合,以及用 PbAc₂ 与 HCl、HBr 的水溶液混合,均可生成 PbBrCl 沉淀。也可将 PbCl₂ 与 PbBr₂ 的饱和水溶液混合,得少量 PbBrCl

沉淀。

PbBrCl 在阳光照射下不分解,它难溶于水、冷或热醇,也不溶于冰醋酸。

除了上述几种混合卤化铅,还有 $\text{PbF}_2 \cdot \text{PbI}_2$ 及 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbI}_2$,前者存在于 PbF_2 - PbI_2 共熔体系,也可以从含 PbF_2 与 KI 的水溶液中沉淀出来;后者存在于 PbCl_2 - PbI_2 共熔体系或从含 PbCl_2 及 KI 的水溶液中沉淀出来。

3.2.2 假卤化铅 (II) [2,4,15-17,19,21]

1. 硫氰酸铅 $[\text{Pb}(\text{SCN})_2]$

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 是由 KSCN (或 NH_4SCN) 水溶液加入 $\text{Pb}(\text{II})$ 盐水溶液沉淀而得。例如,把 60g KSCN 溶于 560ml 水,将配成的溶液加入 100g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1000ml 水配成的溶液中,当 KSCN 溶液的加入量为 280ml 时,此混合溶液开始出现浑浊,析出细微的 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 结晶,全部 KSCN 溶液加完后,过滤,用水洗涤沉淀,直到滤液无 NO_3^- 为止。沉淀在减压的盛浓 H_2SO_4 的干燥器中干燥,得 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 约 60g。

在 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 晶体中,每个 Pb^{2+} 离子与邻近的四个 SCN^- 离子中两对硫原子连接, Pb^{2+} 与这两对硫原子的距离分别为 305pm 和 314pm;每个 Pb^{2+} 离子还与附近另外四个 SCN^- 离子中两对氮原子连接。这两对氮原子与 Pb^{2+} 的距离分别为 270pm 和 272pm。每个 SCN^- 离子两端的硫、氮原子各与两个 Pb^{2+} 离子相连接。

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 的生成焓 $\Delta H^\circ = 115.06\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G^\circ = 134.31\text{kJ/mol}$, 晶格能为 2179.86kJ/mol , 密度为 3.82g/cm^3 。

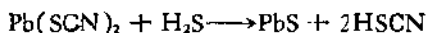
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 在 2095, 2042, 946, 929, 912, 753cm^{-1} 处有红外吸收峰。

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 的热分解温度为 190°C 。

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 与氯气的反应是放热的,生成氯化硫、氯氰及氯化

铅;与溶解于 CHBr_3 中的溴发生作用,产生 PbBr_2 和 $(\text{SCN})_2$ 。

150℃温度下,把 H_2S 气通过 CaCl_2 干燥后与 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 进行反应,生成黑色的 PbS 和 HSCN 气体



生成的 HSCN 与过剩的 H_2S 继续反应得到 CS_2 和 NH_3 。如果将 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 悬浮于水中,并通入 H_2S 气体,只发生复分解反应,生成 PbS 沉淀和 HSCN 。

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 与 KNO_3 按重量比 45:55 混合,加热时反应剧烈进行并有爆炸现象。 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 与硝酸受微热就能强烈地反应,生成 PbSO_4 而无游离硫产生。

2. 叠氮化铅 $[\text{Pb}(\text{N}_3)_2]$

把 600ml 5% HAc 溶液置于烧杯中,在搅拌下慢慢滴加 500 ml 2% NaN_3 溶液,起初得无定形沉淀,继续搅拌到形成结晶,过滤,水洗,醇洗,室温真空干燥,能获得 20.5g α 叠氮化铅。如果在制备过程中有有机染料如曙红 (0.02%) 存在,有助于生成 β 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 。硝酸铅和 NaN_3 通过缓慢扩散,也能得 β 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 。

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的生成焓 $\Delta H_{f,298}^\circ = -436.39\text{kJ/mol}$ 。 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 是无色针状或粉末状晶体。 α 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 晶体属正交晶系,晶胞参数 $a = 1137\text{pm}$, $b = 1632\text{pm}$, $c = 665\text{pm}$ 。 β 型属单斜晶系,晶胞参数 $a = 1750.8\text{pm}$, $b = 884.4\text{pm}$, $c = 509\text{pm}$ 。

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 难溶于水,在水中的溶解度,18℃ 时为 0.023g/100g, 70℃ 时为 0.09g/100g。

β 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在水溶液中或者在光的作用下容易转变成 α 型,但如果置于暗中干燥处能保存几年而不转型。

无论 α 型或 β 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 受热或受冲击震动都易分解,因此可用作起爆剂。 β 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的热分解活化能远比 α 型为低。在 260℃ 时 β 型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 爆炸的猛烈程度约比 α 型大 20 倍,所以在处理时要倍加小心,特别是在有少量杂质存在时能催化分解并爆炸。

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 不溶于氨水,但 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 能被稀的硝酸、高氯酸、硫

酸等分解,也能被湿的 CO_2 分解生成碳酸铅,并都放出 HN_3 。
 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 易溶于 HAc 。

可以从 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 和含 NaOH 的 NaN_3 的混合溶液中沉淀出碱式叠氮酸铅。

将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaN_3 和 KCl 溶液混合可析出 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ 沉淀,若以 KBr 代替 KCl 则得到 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{PbBr}_2$ 沉淀。

3.2.3 卤氧化铅 (II)^[2,15,19]

1. 氟氧化铅 (Pb_2OF_2)

等摩尔的 PbO 与 PbF_2 在坩锅中混合后一起在氮气流中加热熔融,生成片状的黄褐色 Pb_2OF_2 晶体。 Pb_2OF_2 晶体属四方晶系,晶胞参数 $a = 813.5\text{pm}$, $c = 570.6\text{pm}$, $z = 4$ 。密度为 8.16g/cm^3 。

2. 氯氧化铅

从 PbCl_2 - PbO 体系的相图上可看出有 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ 及 $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$ 三种氯氧化铅存在。 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ 为淡黄褐色针状晶体,于 524°C 时分解成 PbCl_2 及 PbO 。 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ 也为淡黄褐色针状晶体,它在 693°C 熔融而不分解。 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ 晶体属正交晶系,晶胞参数 $a = 952\text{pm}$, $b = 1195\text{pm}$, $c = 587\text{pm}$, 生成焓为 -835.96kJ/mol 。 $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$ 是有光泽的黄色片状晶体。自然界中存在的氯氧化铅有 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$, $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ 。

3. 溴氧化铅

从 PbBr_2 - PbO 体系的相图上看,有 $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$ (497°C 分解), $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{PbO}$ (mp, 709°C), $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{PbO}$ (mp, 707°C) 及 $\text{PbBr}_2 \cdot 7\text{PbO}$ (mp, 741°C) 四种溴氧化铅存在。 $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$ 的生成焓为 -511.70kJ/mol , 它与水反应完全变成 $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{PbO}$ 晶体属正交晶系,晶胞参数 $a = 981\text{pm}$, $b = 1225\text{pm}$, $c = 588\text{pm}$ 。空间群为 $Pbnm-D_{2h}^{16}$ 生成焓为 -738.06kJ/mol 。

4. 碘氧化铅

用热分析研究 $\text{PbI}_2\text{-PbO}$ 体系,发现在该体系中有 $\text{PbI}_2 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{PbO}$, $\text{PbI}_2 \cdot 4\text{PbO}$ 三种碘氧化铅存在。 $\text{PbI}_2 \cdot \text{PbO}$ 不溶于水,溶于热稀乙酸成清澈的溶液。

3.2.4 一氧化铅和铅(II)酸盐^[1,2,4,15,18]

铅与氧形成的化合物有 PbO , Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, Pb_2O_3 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, PbO_2 , 文献中还记载有 Pb_6O_{10} , Pb_7O_{11} (或 Pb_5O_8) 和 Pb_2O_5 等。

在不同温度和氧压力下各种铅氧化物的存在相见图 11.16 所示。

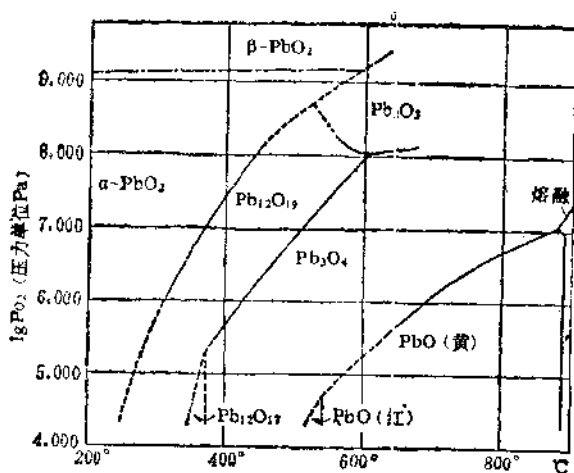


图 11.16 在 Pb-O_2 体系中,各相的存在与温度、压力的关系

1. 一氧化铅

PbO_2 热分解的最终产物是 PbO 。在真空中将 PbO_2 加热到 430—480°C 经 8 个星期得红色四方晶系的 PbO 。

许多铅盐经热分解也得 PbO , 例如, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加热到 650°C, PbSO_4 加热至 800°C 都得到 PbO 。 PbS 在空气中焙烧生成 PbO 及 SO_2 。

把 PbCO_3 置于 400°C 的 KNO_3 - NaNO_3 熔融体中,超过一天时间,四方晶系的红色棱柱体 PbO 和正交晶系的黄色片状 PbO 以及橙色针状 Pb_3O_4 一起生成。

工业上是利用空气氧化金属铅来制备 PbO , 即把空气吹入熔融的金属铅得黄色 PbO 。

PbO 溶于浓碱溶液后慢慢降温冷却,可析出小的 PbO 单晶。

在聚乙烯容器中装入 PbAc_2 水溶液,慢慢加入氨水,先生成黄色正交晶型的 PbO , 然后逐渐转变成红色四方晶型,这是制备纯红色 PbO 的方法。杂质对这种转型过程影响很大,例如,只要含 10ppm 的 Si 或 Ge, P, As, Sb, Se, Te, Mo, W 就能阻止晶型转变,玻璃容器溶解下来的硅酸盐已足以阻止这种转型的发生。因此必须采用聚乙烯容器来制备红色 PbO 。

α 型红色 PbO 在常温下是稳定的。 β 型黄色 PbO 在 488°C 以上是稳定的。那种被人认为是黑色一氧化铅的变体,实际上仅是黄色或红色 PbO 外面覆盖一层金属铅薄膜而已。

在红色 PbO 的晶体结构中,有四个相等的 $\text{Pb}-\text{O}$ 键,键长为 230pm , 每个 Pb 原子邻近有 4 个氧原子,它们都位于铅原子的一侧,具有层状结构(图 11.17)。

J. Leciejewicz (1961) 用中子衍射法测定了黄色 PbO 的结

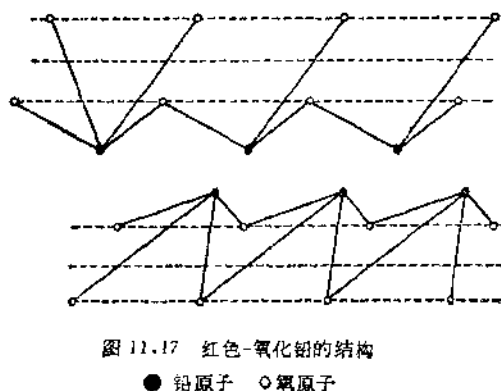


图 11.17 红色-氧化铅的结构

● 铅原子 ○ 氧原子

构,这种 PbO 也具有层状结构,层内每个链中一个铅原子有两个最贴近的氧原子 (Pb—O = 221pm), 链与链又通过两个 Pb—O 键 (Pb—O = 249pm) 松弛地连接为层。

红色 PbO 晶体的生成焓 $\Delta H_{298,15}^{\circ} = -218.99\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298,15}^{\circ} = -188.95\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298,15}^{\circ} = 66.53\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 密度为 9.53g/cm^3 。黄色 PbO 晶体的生成焓 $\Delta H_{298,15}^{\circ} = -215.33\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298,15}^{\circ} = -187.90\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298,15}^{\circ} = 68.70\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 密度为 8.0g/cm^3 。PbO 的晶格能为 3489.46kJ/mol , 熔点为 886°C 。

PbO 在不同温度下的蒸气压如下:

温度, K	887	952	980	1023	1043
蒸气压, 10^{-5}mmHg	7.358	51.18	160.4	630.8	1185

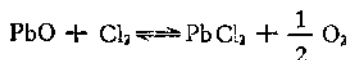
在此温度间,温度与 PbO 蒸气压的关系符合下列关系式

$$\lg P = 7.8339 - 13320/T \quad (P \text{ 的单位为 mmHg})$$

PbO 可被 H_2 气还原成金属铅,反应在 160°C 时就开始,但若用 C_2H_4 作还原剂,需要加热到 600°C 才能发生反应。

红色或黄色 PbO 在空气中煅烧都变成 Pb_3O_4 。在 1atm 氧压力下,温度高于 390°C 时红色或黄色 PbO 都被氧化成 Pb_3O_4 。

PbO 与氯气在 $500-700^{\circ}\text{C}$ 温度下起化学反应

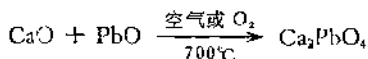


但常温时溴就能将 PbO 氧化成 PbO_2 。在氮气氮下 600°C 石英管中的硫蒸气与 PbO 作用生成 PbS 。PbO 与 C 混合,加热至 370°C 开始燃烧, C 被氧化成 CO_2 , PbO 转变成金属铅。 300°C 时, PbO 被 CO 还原成金属铅。

活泼性大于铅的金属都能作为 PbO 的还原剂,它们与 PbO 进行热还原的顺序与元素的电势序相同。

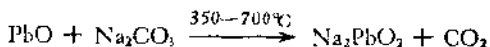
不同摩尔比的 PbO 与 SiO_2 在高温下能生成 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 。

许多金属氧化物与 PbO 混合后在空气中加热,能生成铅酸盐或某种酸的铅盐,例如,



或在密封条件下于 400—500℃ 加热等摩尔的 Sb_2O_3 与 PbO, 生成亮灰色的 $\text{Pb}_3(\text{SbO}_3)_2$ 。而 Al_2O_3 与 PbO 即使在 900℃ 温度时仍不起反应,这表明在高温下 PbO 不能腐蚀 Al_2O_3 制成的器皿。

PbO 与 NaOH 一起加热熔融,在 800—830℃ 温度下形成 Na_2PbO_2 。PbO 与 Na_2CO_3 共热也生成 Na_2PbO_2



PbO 与 ZnS 在 400℃ 能发生复分解反应



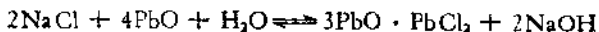
在 720—820℃ 温度下, PbO 与硼砂熔融,形成一种组成为 $\text{PbO} \cdot 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的多硼酸盐。

PbO 溶于硝酸(在浓硝酸中溶解度降低)、乙酸、酒石酸及高氯酸,而不溶于液氯。

PbO 与一些碱金属氯化物溶液作用,生成氯化铅(II)和苛性碱,例如 PbO 与低于 1mol/L 的 NaCl 溶液的反应按下式进行



PbO 与高于 1mol/L 的 NaCl 溶液发生如下反应



此反应在 18℃ 时约有 50% 的 NaCl 转变成 NaOH。NaBr, KBr, NaI, MCl_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 溶液与 PbO 也有类似的反应。

一氧化铅用作颜料、铅玻璃及铅盐的原料和油漆的催干剂。它与甘油混合能形成坚硬的物质,可用作粘合剂。

2. 水合一氧化铅

水合一氧化铅有 $\text{PbO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), $\text{PbO} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 或 $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 或

$3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它们都是由 Pb(II) 盐水溶液经氢氧化钾水溶液或氨水沉淀而得。例如 $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备：185g 乙酸铅溶于 1000ml 新鲜蒸馏水，并在 0°C 时倾入 1000ml 无 CO_2 的 14mol/L 氨水中，摇荡约 10 分钟，析出白色沉淀，每次用 5L 冷水洗涤沉淀，共洗五次，过滤，在 30% 碱溶液上真空干燥一天即得产品。 $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备：将乙酸铅水溶液加入氢氧化钠水溶液中或者在 15°C 温度下把 2ml 1mol/L PbAc_2 溶液倒入 100ml 10—12mol/L 氨水中，均可获得白色 $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶。值得注意的是，如果将碱溶液倾入 $\text{Pb(NO}_3)_2$ 或 PbAc_2 水溶液中得到的是碱式盐沉淀而不是水合一氧化铅。

R. A. Howie 等人建议 (1968) 把 $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 写成 $\text{Pb}_3\text{O}_5\text{H}_4$ 较好，因为其中含有一个八面体的 Pb_3 原子簇 (见图 11.18)。

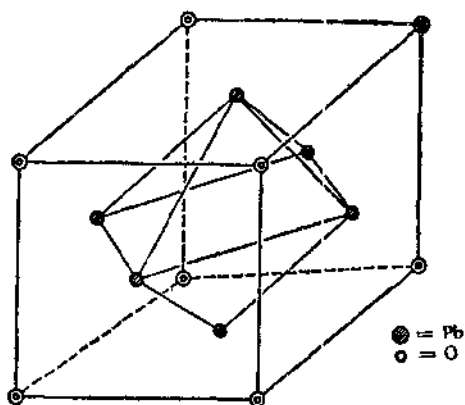


图 11.18 $\text{Pb}_3\text{O}_5\text{H}_4$ 中 Pb_3O_5 原子簇的结构

3. 铅 (II) 酸盐

PbO 溶于 0.001mol/L 以上的碱溶液 (25°C)，生成 HPbO_2^- 阴离子，其反应按 $\text{PbO} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^-$ 进行。红色 PbO 和黄色 PbO 溶于 NaOH 溶液中的平衡常数值 K 分别为 4.6×10^{-7} 和 7.2×10^{-7} 。

新沉淀的水合氧化铅溶于碱,生成铅(II)酸根离子 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 。

“氢氧化铅”溶于KOH溶液时,产物常常被写成为 $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$,但是没有证据证明 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子的存在。

3.2.5 铅(II)的硫族化合物^[3,4,16,17,19,22]

1. 一硫化铅

在自然界中一硫化铅以方铅矿形式大量存在。

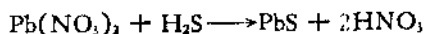
(1) 一硫化铅的制备

通 H_2S 气于酸性铅(II)盐溶液中,只能获得完全无定形或部分结晶的 PbS 沉淀。 CS_2 蒸气通于红热的铅上,可得很好的 PbS 结晶,并放出 CO_2 和 SO_2 。

在温热时以硫脲与铅(II)酸钠溶液反应,可制得均匀结晶态 PbS 。例如,把 75g $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1000ml 蒸馏水中,加固体氢氧化钠直到产生的沉淀完全生成铅(II)酸钠而复溶解。另以 17g 硫脲溶解于 1000ml 水配成硫脲溶液,过滤后,将等体积的上述两种溶液混合,加热至 50°C 开始有 PbS 晶体沉淀,沸腾 10 分钟使 PbS 沉淀完全。用水洗至无碱性,烘干,可得理论产量的具有铅灰色金属光泽的 PbS 晶体。

PbO 与过量的 H_2S 气体在 370°C 温度下反应一小时得到 PbS 并放出 H_2O 气。

纯 PbS 的制备:铅屑与单斜硫在真空 ($5 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) 石英管内,加热到 1100°C ,或者 PbO 与 H_2S 在石英管内加热到 500°C ,皆可制备纯 PbS 。另一种制备纯 PbS 的方法是利用在水溶液中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与 H_2S 的反应



(2) 一硫化铅的性质

PbS 能升华而不转变成其它物质, 1000°C 时蒸气压为 20mm Hg, 1200°C 沸腾。

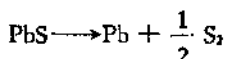
PbS 的晶格能为 3004.11kJ/mol , 生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -100.42\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -98.74\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ =$

91.21J/(mol · K).

PbS 晶体属 NaCl 型结构, $a = 594\text{pm}$, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, $z = 4$, Pb—S 的键长为 297pm , 密度 $D = 7.5\text{g/cm}^3$.

PbS 晶体中含硫较多时是一种 P 型半导体, 当含铅较多时是一种 N 型半导体。一硫化铅中含铅与硫的摩尔比符合化学式时, 它的电导率为 $1.3 \times 10^{-15}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

高温下, PbS 按下式分解:

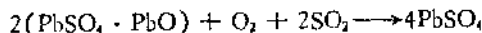


1000°C 时分解的硫蒸气压为 0.126mmHg ; 1350°C 时, PbS 的分解速度加快.

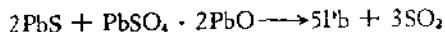
PbS 于空气中在 $600\text{—}1250^\circ\text{C}$ 温度下焙烧, 生成 PbSO_4 , $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$, PbO 和金属铅. 焙烧过程的反应同时有三种类型.

(i) 氧化反应: 如 $4\text{PbS} + 7\text{O}_2 \longrightarrow 2(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + \text{SO}_2$;

(ii) 硫酸盐化反应, 如 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ 与生成的 SO_2 之间的反应:



(iii) 还原反应, 如氧化产物 $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ 与 PbS 蒸气发生反应:

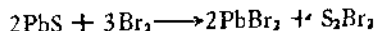


关于 PbS 氧化反应平衡的物相图可参见图 11.19.

PbS 遇臭氧迅速被氧化成 PbSO_4 .

氢气还原 PbS 的反应在 440°C 时开始, 600°C 完全转变成金属铅.

在常温下 PbS 与氯气无作用, 加热时反应也较缓慢, 几天后才能完全氯化成 PbCl_2 和 S_2Cl_2 . 但溴与 PbS 在常温下就能起反应, 生成类似的化合物



PbS 与 C 一起加热到白热, C 将 PbS 部分还原成金属铅, 同

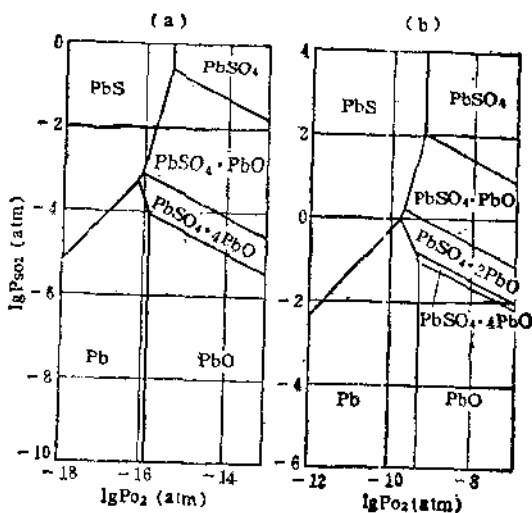
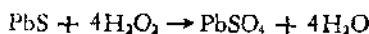


图 11.19 PbS 的氧化反应平衡图

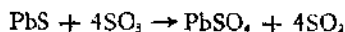
(a) 600°C, (b) 900°C

时产生 CS_2 。

PbS 能被 H_2O_2 (或加入少许 HNO_3) 氧化成硫酸铅

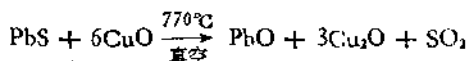
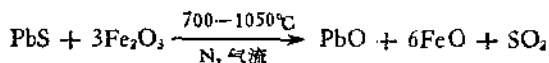


PbS 也能被 SO_3 氧化成硫酸铅



500°C 温度下经 15 分钟, HCl 气将 PbS 完全转化成 PbCl_2 。

加热时许多金属 (如 Zn, Cd, Al, Sn 和 Ni 等) 能将 PbS 还原成金属铅。高温下有些金属氧化物能将 PbS 氧化, 例如,



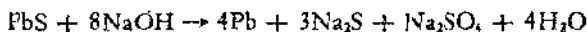
熔融的 PbS 与熔融的 FeS , Cu_2S , Ag_2S 能以任何比例互溶。

PbS 能溶于浓盐酸, 浓氢溴酸, 浓氢碘酸中, 生成二卤化铅并放出 H_2S 气体。例如,



在 80℃ 时反应的平衡常数 $K = 0.00012$ 。PbS 也溶于浓硝酸。它与浓硫酸反应生成 PbSO_4 、 H_2S 、 SO_2 及 S。许多含有复杂阴离子的有机酸(如柠檬酸)能溶解 PbS, 生成该有机酸的铅配合物。

PbS 能溶于熔融的氢氧化钠, 析出金属铅



但它不溶于 NaOH 水溶液, 只有在加压釜中才能反应, 例如在 25atm 下 PbS 与 350g/L NaOH 水溶液作用, 先生成不溶性的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 再转变成可溶性的 Na_2PbO_2 。

PbS 溶解于含 2mol/L Cl^- 离子的水溶液, 形成氯铅配合物, 如 500g/L 的 NH_4Cl 水溶液能溶解少量的 PbS。它也溶于含 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子的水溶液生成 $[\text{PbHCO}_3]^+$, 但 PbS 不溶于 NH_4Ac 水溶液。

因 CuS 和 Ag_2S 的 K_{sp} 较 PbS 的小, 所以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 AgNO_3 水溶液遇 PbS 皆能发生复分解反应, 使 PbS 转化成 CuS、 Ag_2S 沉淀。

PbS 与碳酸盐一起熔融并吹入空气, PbS 被氧化成硫酸铅, 生成物与剩余的 PbS 反应, 最后产生金属铅和二氧化硫。

PbS 难溶于水, 25℃ 时的 K_{sp} 为 3.4×10^{-28} 。

结晶型 PbS 是很好的放射性探测器的元件材料。

2. 一硒化铅

PbSe 是铅-硒体系中唯一的化合物, 它存在于硒铅矿中。

等摩尔的铅与硒混合后, 在氢气流中加热到 1200—1250℃ 直接化合成 PbSe 。或者在 350—850℃ 温度下用氢气还原 PbSeO_2 也得 PbSe , 在 500—600℃ 温度范围内产率为 97.5—100%。

在除去空气的情况下, 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液或 PbAc_2 水溶液滴入饱和 H_2Se 水溶液, 析出 PbSe 沉淀。

PbSe 的提纯可借助于 10^{-6}mmHg 真空条件下蒸馏, 或用区域熔炼法进行。

PbSe 呈铅灰色。 PbSe 晶体的晶格能为 3024.61kJ/mol, 生

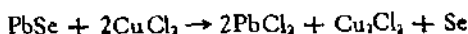
成焓 $\Delta H_{f,13}^\circ = -75.31 \text{ kJ/mol}$ 。PbSe 属立方晶系, $a = 612.65 \text{ pm}$, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ 。密度 $D^{25} = 8.10 \text{ g/cm}^3$, mp, 1065°C 。

和 PbS 相似, PbSe 也是一种半导体; PbSe 单晶中含有稍微过量的铅或硒分别成为空穴或电子半导体。

PbSe 在空气中加热到 130°C 时保持稳定, 继续加热至 350°C , 经 10 分钟后 PbSe 表面形成 100 nm 厚度的 PbSeO_3 层。

在 PbSe 薄膜中含有氧或其它元素时。它具有很好的光电导性, 光敏性在 $3-10 \mu\text{m}$ 范围。

碘蒸气与 PbSe 作用时, 碘原子可渗入 PbSe 晶格内部。PbSe 溶于沸腾的硝酸, 而不溶于盐酸及硫酸, 但能被 60% 热硫酸 ($250-300^\circ\text{C}$) 所分解, 生成 PbSO_4 及 SO_2 、Se、 SeO_2 。沸腾的 FeCl_3 或 CuCl_2 水溶液能把 PbSe 中的 Se^{2-} 氧化成单质硒, 以 CuCl_2 为例, 其反应为



3. 一碲化铅

PbTe 是铅-碲体系中唯一的化合物, 它存在于自然界中的碲铅矿。

化学计量的单质铅和碲在真空 (10^{-6} mmHg) 或氩气氛下加热到 954°C ($920-970^\circ\text{C}$) 直接化合成 PbTe。KOH 溶液中的碲粉与沸腾硝酸铅水溶液作用得到 PbTe 沉淀, 反应过程中可能有中间产物 K_2TeO_3 存在。铅盐与 $(\text{NH}_4)_2\text{Te}$ 在惰气中加热或者与 H_2Te 气于四苯基铅的苯溶液都可得到 PbTe。

PbTe 晶体的晶格能 $U = 2807.46 \text{ kJ/mol}$, 生成焓 $\Delta H_{f,28}^\circ = -69.45 \text{ kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{f,28}^\circ = -68.20 \text{ kJ/mol}$; PbTe 晶体属立方晶系, $a = 645.2 \text{ pm}$, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ 。密度为 8.164 g/cm^3 , mp, 917°C 。

PbTe 具有半导体性质, 在低温时显示光电导性。

混合碲化物 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ 是一种可调谐长波激光器的材料, 可在不同温度及不同压力下使用。

加热到 950°C 有部分 PbTe 分解成铅与碲。 PbTe 在稀硝酸中表面呈黑色，在浓硝酸中呈灰色，大概是生成 TeO_2 的缘故。 PbTe 在 100°C 硝酸中迅速反应放出 NO_2 气体，生成硝酸铅和硝酸碲 (IV)； PbTe 对 HF ， HCl ， HClO_4 ， HAc 水溶液以及 30% NaOH 水溶液稳定。

3.2.6 铅 (II) 的氮族化合物^[2,3]

铅的氮化物尚未制得过，叠氮化铅 (II) 已在假卤化铅 (II) 一节中讨论，因此本节只讨论铅的磷、砷、锑、铋化合物。

1. 二磷化三铅

将乙酸铅的醇溶液滴入 KOH 醇溶液中，同时导入 PH_3 气体，有黑色薄片沉淀 Pb_3P_2 析出，过滤后，为了避免水解，用醇洗涤沉淀。

Pb_3P_2 易被冷水、稀酸及碱的水溶液所分解。

2. 磷化铅 (PbP_2)

将磷化铷 (Rb_2P_3) 的液氨溶液注入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的液氨溶液中，析出无定形黑色的 PbP_2 沉淀，沉淀用液氨洗涤。

PbP_2 不稳定，在空气中可以自燃，它在真空中热至 400°C (尚未熔化)即分解放出磷。 PbP_2 遇水缓慢分解。稀硝酸能将 PbP_2 氧化成磷酸。 PbP_2 与稀硫酸或稀盐酸作用生成 PH_3 和 PbSO_4 或 PbCl_2 。

3. 铅的砷、锑、铋化合物

砷化氢与乙酸铅反应生成不稳定的二砷化三铅。自然界有许多含铅并含砷、锑、铋的矿物，例如：脆硫砷铅矿 $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_4$ ，硫砷铅矿 $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_3$ ，砷铂矿 $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$ ，铋脆硫锑铅矿 $\text{Pb}_5\text{BiSbS}_4$ 。

3.2.7 含氧酸的铅 (II) 盐^[1,2,4,15-20,31-25]

1. 亚氯酸铅 [$\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$]

浓亚氯酸钙水溶液与硝酸铅水溶液混合后加热至 $50-60^{\circ}\text{C}$ ，冷却析出黄色亚氯酸铅结晶。

亚氯酸铅晶体属四方晶系, $a = 414\text{pm}$, $c = 625\text{pm}$, $Z = 1$.

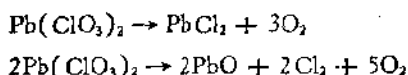
$\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ 被热至 100°C 即发生歧化反应, 生成 PbCl_2 和 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, 没有重量损失. 温度升到 126°C , 由于迅速分解放出氧, 会引起爆炸, 固体产物是 PbCl_2 .

$\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ 在水中的溶解度不大, 温度在 20°C , 100°C 时的溶解度分别为 0.095 , $0.42\text{g}/100\text{g}$. 它不溶于 80% 乙醇. $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ 被 $40-50^\circ\text{C}$ 的 $1:1$ 稀硫酸分解, 生成 PbSO_4 并放出 ClO_2 气体.

2. 氯酸铅 $[\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2]$

一氧化铅或碳酸铅溶于按化学反应计算量的氯酸水溶液, 小心蒸发浓缩, 冷却析出白色 $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶.

$\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 属单斜晶系, 密度为 $4.037\text{g}/\text{cm}^3$. $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易溶于水, 18°C 时溶解度为 $151.3\text{g}/100\text{g}$. 它也溶于醇. 将 $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 小心加热至 $110-150^\circ\text{C}$ 得无水盐, 继续加热到 230°C , 分解并爆炸, 放出氧和氯, 留下 PbCl_2 和 PbO , 其反应式为



3. 高氯酸铅 $[\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2]$

碳酸铅溶于按化学反应计算量的高氯酸水溶液, 经蒸发浓缩, 冷却结晶得到 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 此晶体在真空中 100°C 干燥脱水, 可制得 $97-98\%$ 无水高氯酸铅. 注意在蒸发浓缩过程有部分盐水解成 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 和 $\text{PbCl}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 的密度 $D_4^{25} = 4.84\text{g}/\text{cm}^3$, 它在 200°C 稳定, 约 250°C 时分解成 PbCl_2 , PbO , O_2 及 Cl_2 .

过量的 PbO 溶于高氯酸溶液, 滤去剩余的 PbO , 浓缩结晶, 并于不含 CO_2 的水中重结晶, 得到组成为 $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ 的碱式高氯酸铅结晶.

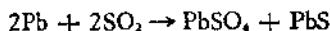
4. 硫酸铅 (PbSO_4)

自然界中往往有大块正交晶系的硫酸铅晶体. 如铅矾, 纯净

状态象透明的玻璃,因此人们称之为铅玻璃,但其中常因含有杂质而使之带色。硫酸铅的单斜晶系晶体也存在于自然界。

(1) 硫酸铅的制备

SO_2 作用于不高于 400°C 的熔融铅,生成硫酸铅和硫化铅



PbS 能被 O_2 及 SO_2 氧化成 PbSO_4 , 如 O_2 1—50% 和 SO_2 1—50% 在氮气氛中加热到 $700-800^\circ\text{C}$, 可使 PbS 氧化成硫酸铅。可溶性铅(II)盐溶液与硫酸盐溶液混合析出 PbSO_4 沉淀(此反应可用于定量分析)。一氧化铅粉末悬浮于水中,加入足量的硫酸,搅拌并加入少量乙酸作催化剂, PbO 先与 HAc 反应,生成 PbAc_2 ; PbAc_2 遇硫酸即生成 PbSO_4 沉淀。这是工业上大量制备 PbSO_4 的方法。

(2) 硫酸铅的性质

硫酸铅有正交晶系和单斜晶系两种晶型。正交晶系 PbSO_4 晶体的晶胞参数, $a = 693\text{pm}$, $b = 845\text{pm}$, $c = 538\text{pm}$, 空间群为 $Pbnm$, $Z = 4$ 。 PbSO_4 晶体的晶格能 $U = 2468.56\text{kJ/mol}$, 生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -919.94\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -813.20\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ = 148.57\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 热容 $C_p^\circ = 103.21\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 密度为 $6.20\text{g}/\text{cm}^3$, mp, 1170°C 。

PbSO_4 的热稳定性较好, 强热时可逐渐分解, 中间产物是碱式硫酸铅, 最终产物是 PbO 。分解过程的变化是: $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO} \rightarrow \text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO} \rightarrow \text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}$ 。 PbSO_4 在不同温度下的分解情况见图 11.20。

500°C 温度下氢气可将 PbSO_4 完全还原成金属铅, 同时生成 SO_2 , H_2O 。碳在 550°C 温度下也能还原 PbSO_4 。

在 $500-700^\circ\text{C}$ 温度下氯气能将部分 PbSO_4 转化成 PbCl_2 , 转化率在 500°C 时为 6.62%, 600°C 为 17.1%, 700°C 为 21.0%。

PbSO_4 与 HF 气体在 $15-100^\circ\text{C}$ 温度范围内经过 24 小时仍无作用。而在冷却时(在冷却剂中冷却) PbSO_4 吸收 HCl 气形成加合物, 当高于 32°C 此加合物又释放出 HCl 气。

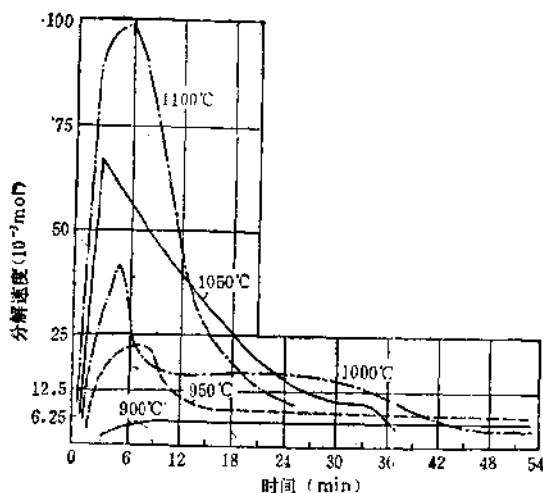


图 11.20 PbSO_4 热分解

加热时 PbSO_4 能被 CO 还原, 随着温度变化, 还原产物也不同, 在 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 时 PbSO_4 中只有硫的氧化数由 $+6$ 降到 $+4$ 及 -2 , 产物有 PbS , PbO 和 SO_2 ; 超过 675°C Pb(II) 才被还原成金属铅。

用氮气稀释的 CCl_4 蒸气在 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 温度下与 PbSO_4 作用, 生成 PbCl_2 。

将金属钠与 PbSO_4 一起热至暗红得金属铅和硫化铅。金属钾与 PbSO_4 的反应要猛烈得多, 在常温时就有爆炸性反应。在 $480\text{--}500^\circ\text{C}$ 温度下金属铅与 PbSO_4 作用生成 PbS 。

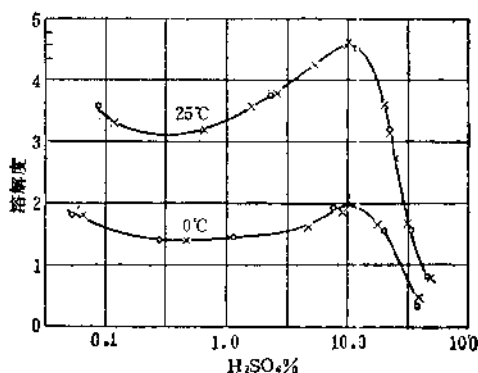
碳酸钠(钾)水溶液或可溶性铬酸盐水溶液与固态硫酸铅的反应, 能较快地达到平衡, 常温下在较短时间内 PbSO_4 就能完全转化成 PbCO_3 沉淀或 PbCrO_4 沉淀。

由于 Pb^{2+} 与 Ac^- 能形成 PbAc_3^- 配离子, 故 PbSO_4 可溶于碱金属乙酸盐(包括 NH_4Ac) 水溶液, PbSO_4 也溶解于酒石酸盐溶液。

PbSO_4 可溶于盐酸、氢碘酸、硫酸、硝硫及苛性碱溶液中。

表 11.32 PbSO_4 在盐酸中的溶解度 (18°C)

HCl , g/l	0.1	0.5	1	2.5	4.88	9.75	25	50
PbSO_4 , 10^{-4}mol/l	0.170	0.320	0.442	0.810	1.268	2.490	3.470	3.260

图 11.21 PbSO_4 在硫酸水溶液中的溶解度 (g/l, 以 Pb 计)

PbSO_4 溶于热盐酸, 冷却后可析出 PbCl_2 晶体。 PbSO_4 在不同浓度盐酸中的溶解度见表 11.32。

4ml 恒沸点的氢碘酸能溶解 1g PbSO_4 , 生成 $[\text{PbI}_n]^{(n-2)-}$ 离子, 当稀释溶液时, 即有 PbI_2 沉淀析出。

PbSO_4 在硫酸中的溶解度见图 11.21。

PbSO_4 在较浓的硫酸溶液中以配合酸 $\text{H}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 的形式存在。小心慢慢地用水稀释 PbSO_4 的硫酸溶液, 析出水合硫酸氢铅 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

PbSO_4 在硝酸中的溶解度见表 11.33。

表 11.33 PbSO_4 在硝酸中的溶解度 (25°C)

HNO_3 , mol/l	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.2
PbSO_4 , 10^{-4}mol/l	14.05	32.72	66.72	118.9	177.7	239.6

NH_4Cl 冷溶液可溶解少量的 PbSO_4 。将溶液加热至沸腾, PbSO_4 的溶解度增大, 冷却则从溶液中析出 PbCl_2 沉淀而不是

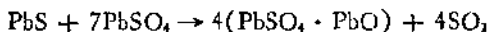
PbSO_4 、 PbSO_3 也能少量溶于 NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , NaBr , SnCl_2 , FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaAc 等水溶液中。

PbSO_4 不溶于液氨;在常温下不被 2—12mol/L 氨水所腐蚀。

把 CaO 与 PbSO_4 混合并加热至红热,发生复分解反应,生成硫酸钙和氧化铅。

5. 碱式硫酸铅

碱式硫酸铅有 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ 及 $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。前三种盐是由化学计量的 PbO 与 PbSO_4 一起熔融制得的。制备 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ 也可用 1 摩尔的 PbS 和 3—7 摩尔的 PbSO_4 混合后在真空中加热到 600℃ 以上进行反应的方法,其反应是



高温燃烧一种含锌的方铅矿,并控制进入焙烧炉内的空气量,能制备含有 ZnO 的碱式硫酸铅,称为升华白铅,其组成为 75% 的 PbSO_4 , 20% 的 PbO 和 5% 的 ZnO 。它主要用作油漆的颜料,它的优点是遇到 H_2S 不变黑。

$\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 称为三盐基硫酸铅,它是一种聚氯乙烯塑料的热稳定剂,目前在塑料工业中用量较大。它的制备方法大致有以下三种。

(1) 在乙酸催化作用下, PbO 与 H_2SO_4 生成 PbSO_4 (先生成 PbAc_2 然后转变成 PbSO_4), 后者再和多余的 PbO 形成 $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这是一种比较好的制备方法,目前广泛地用于工业生产。例如, 20kg PbO 悬浮于 100L 水中, 40℃ 时在搅拌下加入 0.3kg 99% 乙酸,然后在一小时内慢慢加入 7.02L 300g/L 的硫酸,形成 $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀,用水洗涤沉淀,干燥后得产品 21.2kg。

(2) 1mol/L NaOH 水溶液用 PbO 饱和,首先形成 $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,再加入硫酸使 $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 悬浮液的 $\text{pH} = 12$ (25℃), 加热生成 $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。制备过程必须保持在 70℃ 以下,在较高温度下,此化合物逐渐脱水成无水盐。

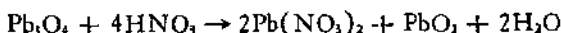
(3) PbO 悬浮于水中, 鼓入空气进行搅拌, 加入硫酸或硫酸铅生成 $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热至 150°C 前是稳定的, 160°C 时在它的 X 射线图上出现变化, 210°C 开始脱水, $350\text{—}400^\circ\text{C}$ 分解成 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ 和 $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ 。

$\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解度为 26.2mg/L (18°C)。常温下当溶液离子活度 $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$, $\text{pH} > 9.6$ 时, $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中是稳定的, 离子活度 $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-6}$, $\text{pH} = 6.6\text{—}11.6$ 时也是稳定的。

6. 硝酸铅

铅或氧化铅溶于稀硝酸(为了防止生成碱式硝酸铅, 应有少量游离硝酸), 从溶液中析出硝酸铅晶体。或者用稀硝酸分解 Pb_3O_4 以产生 PbO_2 , 同时得副产品 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。



$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 晶体属立方晶系, $a = 786\text{pm}$, 空间群为 P_{43} , $Z = 4$ 。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的晶格能 $U = 2158.94\text{kJ/mol}$, 生成焓 $\Delta H_{f,98}^\circ = 449.15\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ$ 为 $212.97\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 热容 $C_p = 152.30\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $D = 4.53\text{g/cm}^3$ 。

用热重量分析法研究硝酸铅的热分解过程, 其结果是: 445°C 为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO}$ 稳定相, $445\text{—}455^\circ\text{C}$ 时形成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PbO}$, $455\text{—}470^\circ\text{C}$ 是 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 棕红色结晶, 到 531°C 时分解成 Pb_3O_4 , 648°C 以上是 PbO 稳定相。热分解过程放出 NO_2 和 O_2 。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的热分解动力学见图 11.12。

常温下氟不能侵蚀硝酸铅。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 能强烈地腐蚀金属铅, 其原因是它可使铅氧化, 本身转变成黄色的亚硝酸铅。将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 投到红热的碳上, 由于它迅速分解放出 O_2 和 NO_2 , 即可引起爆炸。

无水硝酸铅遇湿的 H_2S 气即发生复分解反应, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与干燥 HCl 气起化学反应, 产生 NOCl 、 NO_2 和 PbCl_2 ; 与 HBr

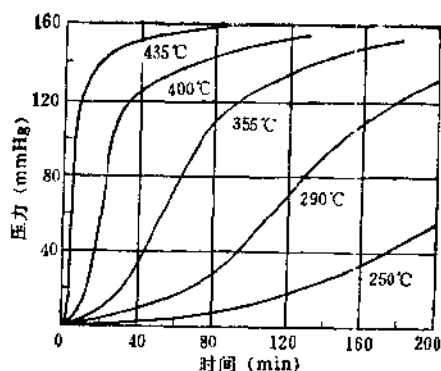


图 11.22 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 热分解动力学(纵坐标为分解产物压力)

气反应得 PbBr_2 ; 与干燥的 NOCl 在水浴上加热两天生成 PbCl_2 和 NO_2 。

硝酸铅难溶于冷的浓硝酸, 在沸腾的浓硝酸中每升也只溶解 0.7g, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在不同浓度硝酸中的溶解度见表 11.34。

表 11.34 硝酸铅在硝酸中的溶解度 (25°C)

HNO_3 浓度, mol/L	2.02	4.64	8.77	14.35
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解度, mol/L	0.536	0.185	0.042	0.0017

不同温度下 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在水中的溶解度列于表 11.35。

表 11.35 硝酸铅在水中的溶解度, g/100g

温度, °C	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	36.80	46.20	55.52	64.75	74.60	81.82	91.57	111.86	131.48

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与许多硝酸盐不同, 它在水溶液中并不完全离解, 例如 25°C 时稀水溶液中 PbNO_3^+ 的形成常数为 15.1 ($\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PbNO}_3^+$, 离子强度 = 2)。其水溶液的水解度也不大, 80°C 时 0.5mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液的水解度为 0.15%。

以 NaOH 水溶液与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液作用, 可获得

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{PbO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $m = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5$, 例如把 0.4 mol/L NaOH 水溶液滴入 0.4 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 生成 $m = 1, 1.5, 2, 5$ 等碱式硝酸铅沉淀。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 易溶于液态氨、联氨及吡啶。常温下它在联氨中的溶解度为 $52 \text{ g}/100 \text{ ml}$, 在吡啶中的溶解度在 19.97°C 为 $6.78 \text{ g}/100 \text{ g}$, 80°C 时为 $61.60 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在醇中的溶解度要小得多, 例如 20.5°C 时, 在甲醇中的溶解度为 $1.37 \text{ g}/100 \text{ g}$; 在乙醇中为 $0.04 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。

7. 磷酸氢铅 (PbHPO_4)

自然界有磷酸氢铅存在, 它是一种稳定的化合物。

以 H_3PO_4 作用于 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, 得 PbHPO_4 晶体, 例如, 在搅拌下把 45 ml 86.4% 的 H_3PO_4 加入 100 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1200 ml 水的沸腾溶液, 生成 PbHPO_4 沉淀。以 Na_2HPO_4 水溶液加入稀 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液或者将 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与水共热至 250°C 以上都能生成 PbHPO_4 。

PbHPO_4 晶体属单斜晶系, 其晶胞参数 $a = 576 \text{ pm}$, $b = 663 \text{ pm}$, $c = 465 \text{ pm}$, $\beta = 97^\circ 12'$, 空间群为 $P_2^1_1$, 密度 $D = 5.661 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

PbHPO_4 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -1301.22 \text{ kJ}/\text{mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -1183.49 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

PbHPO_4 在 350°C 温度下脱水聚合成焦磷酸铅。在 $360-399^\circ\text{C}$ 和 $220-298 \text{ atm}$ 氢气压力下, 氢能将 PbHPO_4 还原成 PbHPO_3 。 PbHPO_4 难溶于水, 25°C 时在水中的溶解度为 $0.0129 \text{ g}/\text{l}$ 。

8. 磷酸二氢铅 [$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$]

PbHPO_4 或 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶于热的 $83-90\%$ H_3PO_4 水溶液中, 冷却得针状晶体 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。

$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 在空气中稳定, 80°C 以上脱水成焦磷酸铅 ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$); 遇冷水先形成 PbHPO_4 , 然后生成 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 。 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 遇 H_2S 生成 PbS 。 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶于稀硝酸及碱中,

在浓硝酸中生成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。它也溶于浓盐酸而不溶于浓度在 50% 以上的乙酸。

9. 正磷酸铅 $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 PbO 混合并加热到 800°C ; PbO 与 PbHPO_4 一起熔融; 计算量的 PbCO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 混合并加热至 950°C 维持 24 小时; PbO 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的摩尔比为 3:2 于 750°C 加热 30 分钟或者 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (PbAc_2) 与 Na_3PO_4 水溶液反应等都能制备正磷酸铅。

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 是无色或白色结晶粉末, 属六方晶系, 晶胞参数 $a = 966\text{pm}$, $c = 711\text{pm}$, $Z = 3$ 。生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -2595.33\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -2432.58\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298}^\circ = 353.34\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $C_{p,298.1} = 257.94\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $m.p.$, 1014°C 。密度为 $7.011\text{g}/\text{cm}^3$ 。

650°C 以上氢气将 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 还原成金属铅, 干燥的 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 与干燥的 HBr 反应生成 PbBr_2 及 H_3PO_4 。

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 CaO 按摩尔数比为 1:3 混合并加热至 524°C , 发生复分解反应



$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 SrO 、 BaO 也有类似的反应。

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 难溶于水, 20°C 时在水中的溶解度为 $1.4 \times 10^{-6}\text{g}/100\text{g}$ 。它能溶于稀硝酸生成 PbHPO_4 , 溶于浓硝酸则生成 H_3PO_4 及 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 也溶于碱溶液、氨水和稀乙酸, 如 1 份 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 可溶于 9 份 38.9% 的乙酸, 但它不溶于纯乙酸及无水醇。

10. 碱式正磷酸铅

碱式正磷酸铅有 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{PbO}$ (或 $8\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{PbO}$ (或 $5\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 及 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbO}$ (或 $4\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)。

化学计量的 PbCO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 混合后加热至 800°C 维持 24 小时, 得到 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 。计算量的 PbCO_3 与

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 混合后, 热至 900°C 经 24 小时生成 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbO}$ 和 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{PbO}$.

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{PbO}$ 的熔点为 860°C .

11. 焦磷酸铅 ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

把 PbHPO_4 加热到 500°C , 脱水后得到 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$. 化学计量的 PbCO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 共热至 800°C 经 24 小时, 或计算量的 PbO 与 H_2PO_4 于铂坩埚中加热, 都能制得 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$. 乙酸铅水溶液与 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液反应析出 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀.

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶体属立方晶系, $a = 803\text{pm}$, 空间群为 $Pa\bar{3}$, $Z = 4$. $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的热稳定性较好, 用热重量法测得它在 $310\text{--}960^\circ\text{C}$ 温度范围内是恒重的.

将 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 加热至 208°C 脱水成 $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. 另外 $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ 及 $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 的制备也有报道.

12. 亚磷酸氢铅 (PbHPO_3)

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (或 PbAc_2) 水溶液与 Na_2HPO_3 (或 H_2PO_3) 水溶液作用, 析出白色粉末状的 PbHPO_3 沉淀. 在 $360\text{--}399^\circ\text{C}$ 温度及 $220\text{--}298\text{atm}$ 氢气压力下, 氢能将 PbHPO_4 还原成 PbHPO_3 . PbO 与过量的 H_3PO_3 加热至 100°C 也生成 PbHPO_3 沉淀. 但 PbO 在水中的悬浮液与 H_3PO_3 作用生成针状晶体 $\text{PbHPO}_3 \cdot 2\text{PbO}$.

PbHPO_3 的密度为 5.85g/cm^3 . PbHPO_3 能被 300°C 的热空气所氧化. PbHPO_3 溶于热亚磷酸浓溶液, 生成亚磷酸二氢铅 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2]$ 透明晶体. PbHPO_3 溶于 HNO_3 形成 $\text{PbHPO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. PbHPO_3 可与 HCl , HBr , HI 气形成加合物.

13. 亚磷酸二氢铅 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2]$

PbHPO_3 溶于热的 H_3PO_3 , 冷却后可制得 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ 晶体, 焦亚磷酸二氢铅 ($\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$) 与水作用也得 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$.

$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ 的稳定性较差, 它在湿空气中逐渐变成 PbHPO_3 及 H_3PO_3 ; 将它加热至 150°C 以上即失水成 $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$.

14. 连二磷酸铅 ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_5$)

此化合物是由乙酸铅和连二磷酸氢钠水溶液反应制得。例如, 将 425g $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 850ml 水的溶液, 加入 174g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1000ml 水配成的溶液中, 析出白色粉末沉淀 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6$, 过滤, 洗涤后将沉淀放入盛有 P_2O_5 的真空干燥器中干燥, 干燥后的连二磷酸铅并非完全无水, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 受热至 120°C 不分解, 它溶于水、稀乙酸及稀硝酸, 并易被硫酸所分解。

15. 碳酸铅 (PbCO_3)

自然界有碳酸铅存在, 称为白铅矿。

碱金属碳酸盐水溶液与 PbAc_2 水溶液作用, 生成白色 PbCO_3 沉淀。在此制备过程中, 为了避免生成碱式碳酸盐, 必须保持在冷溶液中进行反应。或者把碳酸钠冷溶液与溶解度比 PbCO_3 稍大的铅盐如 PbCl_2 (或 PbSO_4) 悬浮液一起振荡, PbCl_2 (或 PbSO_4) 可转变成 PbCO_3 沉淀。

碳酸铅晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 613.02\text{pm}$, $b = 848\text{pm}$, $c = 517.26\text{pm}$ 。空间群为 $Pnam$, $Z = 4$ 。密度为 $6.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。 PbCO_3 的生成焓 $\Delta H_{f,298.15}^\circ = -699.15\text{kJ}/\text{mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{f,298.15}^\circ = -625.51\text{kJ}/\text{mol}$, 熵 $S_{f,298.15}^\circ = 130.96\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 热容 $C_p^\circ = 87.40\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

PbCO_3 暴露于阳光下有微量分解。在电子轰击下 PbCO_3 可被还原成金属铅。

PbCO_3 在 130°C 时开始分解, 184°C 时的分解压约 10mmHg , 470°C 热分解结束。

PbCO_3 难溶于水, 20°C 时在水中的溶解度为 $0.00011\text{g}/100\text{g}$, 如果水中存在少量 CO_2 , 能增加它的溶解度。 PbCO_3 与水一起加热发生水解, 反应的结果生成碱式盐



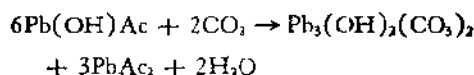
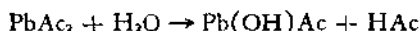
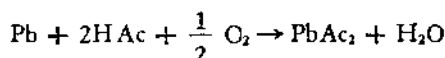
PbCO_3 能溶于无机酸、乙酸、 K_2CO_3 水溶液, 但是它不溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液。

16. 碱式碳酸铅 [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]

碱式碳酸铅俗名铅白或白铅粉。其制备方法大致有以下几

种。

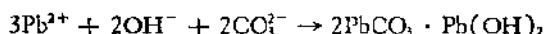
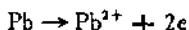
(1) 最古老的制备铅白的方法是干法，此法目前仍在大工业生产上应用。把铅片(铅花)暴露于 HAc 气中，同时通入 CO₂ 气，其反应式为



这三种反应同时进行，直到 CO₂ 停止供给或铅全部反应为止。

(2) PbO 溶于沸乙酸水溶液，形成碱式乙酸铅悬浮液，再向此悬浮液中通入 CO₂ 气，得 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 沉淀。

(3) 用铅作阳极插入 NaCl 电解液中，向电解液内加入碳酸钠和导入二氧化碳气，通电时铅进入溶液并形成 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 沉淀



(4) 在加压及较高温度下用尿素从可溶性铅(II)盐水溶液中沉淀出 PbCO₃ 与 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 的混合物。例如，取 37.9g PbAc₂ · 3H₂O 和 11.2g PbO 的混合物溶于乙酸酸化的 300 ml 热水，冷却后加尿素 6g，将此溶液过滤后在封闭炉中加热至 180℃ (尿素分解)，经 12 小时生成 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 与 PbCO₃ 混合物，再用淘洗法把它们分离。如果所用铅盐浓度较低，则主要生成碱式碳酸铅。

2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 属六方晶系，晶胞参数 $a = 910.64\text{pm}$ ， $c = 2483.9\text{pm}$ ， $Z = 9$ ，密度为 6.14g/cm^3 。

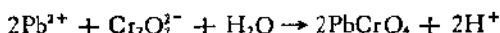
2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 在水中的溶度积为 3.5×10^{-46} ，它微溶于含 CO₂ 的水，易溶于硝酸而不溶于醇。2PbCO₃ · Pb(OH)₂ 遇 H₂S 即变黑，因为生成黑色的一硫化铅。

铅白是一种白色颜料，主要用于制造防锈漆及户外用漆。铅

白在白色颜料中具有最大的覆盖能力。在商品铅白中一般加入 20% BaSO_4 来降低成本,而不降低铅白的覆盖能力,并使它以后易被铲除。

17. 铬酸铅

常温下经硫酸酸化的铬酸钾溶液注入乙酸铅水溶液中,即析出亮黄色 PbCrO_4 沉淀



用中性铬酸盐水溶液制得的 PbCrO_4 沉淀颜色较暗。也可用电解法制备 PbCrO_4 ,即以铅作阳极,铁作阴极,阳极液采用含少量 Na_2CrO_4 的 NaAc (或 NaNO_3) 水溶液,阴极液采用 Na_2CrO_4 水溶液,通电电解后, PbCrO_4 在阳极室中沉淀析出。

亮黄色的铬酸铅晶体有两种晶型, α 型属单斜晶系,晶胞参数 $a = 711.8\text{pm}$, $b = 743.4\text{pm}$, $c = 679.4\text{pm}$, $\beta = 102^\circ 25'$, 空间群为 $P\frac{2_1}{n}$, $Z = 4$ 。密度 $D = 6.123\text{g/cm}^3$; β 型属正交晶系,晶胞参数 $a = 713\text{pm}$, $b = 867\text{pm}$, $c = 559\text{pm}$, 空间群为 $Pnma$, $Z = 4$ 。密度 $D = 5.8\text{g/cm}^3$ 。 PbCrO_4 的熔点是 844°C 。它难溶于水, 25°C 时在水中的溶解度为 $5.8 \times 10^{-6}\text{g}/100\text{g}$, 而可溶于硝酸及苛性碱溶液。

铬酸铅是组成铬黄颜料的成分。用紫外线照射 PbCrO_4 时可放出氧气,其外观也由亮黄变成灰黑;加入铅、锡、钛的氧化物能改善铬黄颜料的耐光性。

PbCrO_4 对热稳定,热至熔融状态仍不分解。

用 X 射线对 PbCrO_4 - PbO 体系进行物相分析,发现 PbCrO_4 与 PbO 在室温下即可形成 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ 和 $\text{PbCrO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ 两种化合物。Gadalla 将 1 摩尔 PbCrO_4 与 2 摩尔 PbO 一起加热至 737°C 以上得 $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbO}$, 此化合物在低于 737°C 的固态时分解成 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ 及 $\text{PbCrO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ 。 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ 是红色粉末晶体,密度为 6.63g/cm^3 , 它是铬红颜料的主要成分。

18. 钛酸铅 (PbTiO_3)

等摩尔的 PbO 与 TiO_2 (锐钛矿) 混合后加热到 350°C , 生成 PbTiO_3 , 若以金红石代替锐钛矿则需要加热到 390°C .

PbTiO_3 晶体属四方晶系; 晶胞参数 $a = 389.66\text{pm}$, $c = 414.4\text{pm}$; 空间群为 $P4mm$, $Z = 1$; 生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -1145.16\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298}^\circ = -1071.52\text{kJ/mol}$.

将 PbTiO_3 粉末置于铂坩埚中在不同温度下各加热一小时, PbTiO_3 分解成 TiO_2 与 PbO ; 由于 PbO 挥发致使试样重量损失: 1170°C 时为 0.1% , 1250°C 时为 5% , 1320°C 时是 20% .

纯钛酸铅与干燥的 H_2S 气无明显作用. 它很少被冷硫酸所侵蚀, 但能被热浓硫酸分解. 硝酸, 盐酸能侵蚀 PbTiO_3 . PbTiO_3 与 20% 以上的乙酸无反应, 它遇碱溶液也保持稳定.

19. 锆酸铅 (PbZrO_3)

等摩尔的 PbO 与 ZrO_2 混合后, 隔绝空气加热至 1000°C 经过 24 小时得 PbZrO_3 . 由差热分析测定 PbO 与 ZrO_2 混合物, 在 $855-925^\circ\text{C}$ 之间有放热反应, 生成锆酸铅.

将 PbZrO_3 置于铂坩埚中在不同温度下各加热一小时, PbZrO_3 分解成 ZrO_2 与 PbO , 由于 PbO 挥发造成试样重量损失: 1000°C 时为 0.4% , 1100°C 时为 3.5% , 1200°C 时是 27.9% , 1300°C 时高达 53.7% . PbZrO_3 溶于热浓硝酸、硫酸、盐酸和稀盐酸, 但不溶于冷浓盐酸、硝酸和硫酸.

PbZrO_3 可作为陶瓷的原料.

20. 乙酸铅 (PbAc_2)

氧化铅溶解于较浓的乙酸水溶液, 发生放热反应, 冷却后得 $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶. 此晶体受热至 150°C 或在常温下于浓硫酸中脱水, 可得无水乙酸铅.

PbAc_2 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -964.41\text{kJ/mol}$, $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -1853.93\text{kJ/mol}$. PbAc_2 的密度 $D_4^{25} = 3.25\text{g/cm}^3$, mp, 280°C .

PbAc_2 在真空中加热到 200°C 开始分解, 240°C 迅速分解. 将 PbAc_2 放在氮气中并以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度加热至 200°C , 然后再

以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 速度加热至 $400-500^{\circ}\text{C}$ ，得到丙酮、 CO_2 和 H_2O ，残留的物质是铅。

PbAc_2 易溶于水，在水中的溶解度： 20°C 时为 $44.3\text{g}/100\text{ml}$ ， 50°C 为 $221\text{g}/100\text{ml}$ 。 PbAc_2 亦能溶于甘油。 $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不溶于无水乙醇，但在甲醇中的溶解度却相当大， 15°C 时 100g 甲醇溶解 $74.75\text{g PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

PbAc_2 在水溶液中有部分水解。 PbAc_2 水溶液吸收空气中 CO_2 ，析出难溶性的 PbCO_3 沉淀。 PbAc_2 水溶液能溶解大量一氧化铅，形成可溶性的碱式乙酸铅。

乙酸铅及其水溶液遇 H_2S 皆生成黑色 PbS ，因此乙酸铅纸常用于检出 H_2S 气体。乙酸铅纸容易着火，可以作为火种。

21. 硬脂酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2]$

硬脂酸与稀 NaOH 水溶液共热，生成硬脂酸钠皂液，再与可溶性铅盐水溶液进行复分解反应，生成硬脂酸铅沉淀。

硬脂酸铅是白色粉末，密度 $D_4^{25} = 1.323\text{g}/\text{cm}^3$ ， mp ， 115.7°C ，有很好的润滑性，虽有吸湿性但难溶于水，可溶于热的乙醇和乙醚。它遇强酸复分解成硬脂酸及相应的铅盐，遇 H_2S 生成黑色的 PbS 。

硬脂酸铅用作聚氯乙烯制品的光、热稳定剂。

3.3 铅 (IV) 化合物

3.3.1 铅 (IV) 的氢化物^[2,26]

在 IVA 族的氢化物中，铅的氢化物是最不稳定的。

用铅电极电解稀硫酸时，放出的氢气中约含百分之几的气态铅烷 PbH_4 ；小粒镁铅合金溶于稀酸或用金属镁还原稀乙酸铅水溶液都生成少量铅烷。但是用氢化铝锂处理四氯化铅，只生成金属铅而无氢化铅。

在碱性或弱酸性溶液中，高电流密度下铅阴极表面碎裂，这种现象据信是由于在铅阴极上形成不稳定的 PbH_2 的缘故。

PbH_4 具有正四面体结构,估计其沸点约 -13°C 。铅烷是很不稳定的化合物,室温下很快地分解为组分元素,析出的单质铅粘附于容器壁上。

3.3.2 四卤化铅^[1,2,4,15-17,19,21]

由于 Pb(IV) 能使 Br^- 和 I^- 氧化,不能制成 PbBr_4 和 PbI_4 ,四卤化铅中只有 PbF_4 和 PbCl_4 可以稳定存在。

1. 四氟化铅

300°C 时通氟气于 PbF_2 上直接氟化;将氟气导入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液;或用铅阳极电解 PbF_2 水溶液(含 HNO_3 或 HF) 都能制成四氟化铅。

将 PbF_4 置于氟气流中热至 500°C 升华,能制得 PbF_4 单晶。

PbF_4 是白色针状晶体,属四方晶系,晶胞参数 $a = 424.7\text{pm}$, $c = 803.0\text{pm}$, 空间群为 $I\frac{4}{m}$, $z = 2$, 晶格能 $U = 9347.06\text{kJ/mol}$, 生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -941.82\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ = 333.43\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; 热容 $C_p^\circ = 90.93\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

四氟化铅对湿气十分敏感,遇湿气即水解成 PbO_2 和 HF , 同时放出热量。在 310°C 时 PbF_4 能被氢还原成 PbF_2 。 PbF_4 溶于 30% 盐酸。

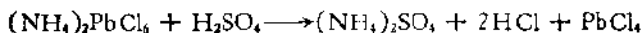
2. 四氯化铅

四氯化铅最简便的制备方法是用六氯铅酸吡啶与浓硫酸作用。例如,在搅拌下,将 $600\text{g}-10^\circ\text{C}$ 的浓硫酸慢慢滴加在 20g 六氯铅酸吡啶 $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{PbCl}_6]$ 上,历时约 10 分钟,得到 PbCl_4 。使反应混合物的温度升到 0°C , 并在此温度保持 1 小时,以利于 PbCl_4 完全析出。

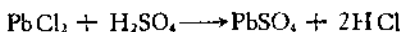
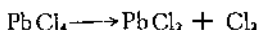
在 -21°C 把 HCl 气通于 PbO_2 上,生成 PbCl_4 并伴随产生 PbCl_2 , Cl_2 , H_2O 。如果在室温或更高温度,由于 PbCl_4 容易分解,只能得到 PbCl_2 。

在 0°C 以下把氯气通入 PbCl_2 于浓盐酸的悬浮液,再将固体

NH_4Cl 溶于此溶液, 得黄色六氯铅酸铵晶体。此盐与浓硫酸在 0°C 以下反应生成 PbCl_4 , 它不溶于浓硫酸, 因此可以分离出来

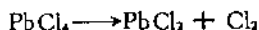


产品中还混有少量 PbSO_4 杂质, 其来源是

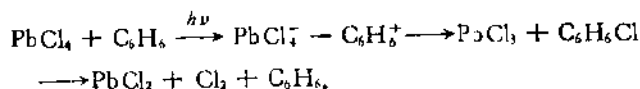


四氯化铅是具有高折射率的透明黄色油状液体。它的生成焓 $\Delta H_{298}^\circ = -329.91 \text{ kJ/mol}$, 熵 $S_{298}^\circ = 384.48 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, 热容 $C_p = 100.96 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, 密度 $D_4^\circ = 3.18 \text{ g/cm}^3$, mp, -15°C 。 PbCl_4 中 $\text{Pb}-\text{Cl}$ 键长为 243 pm , $\text{Cl}-\text{Pb}-\text{Cl}$ 键角是 $109^\circ 28'$ 。在 0°C 时测得其 Raman 频率 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 分别为 $327, 90, 348, 90 \text{ cm}^{-1}$ 。

PbCl_4 置于湿空气中水解并冒烟, 生成 PbO_2 及 HCl 。室温时 PbCl_4 分解放出 Cl_2 , 105°C 时猛烈分解而爆炸



PbCl_4 苯溶液经光照后分解成 $\text{PbCl}_2, \text{Cl}_2$, 光解过程为



在盐酸溶液中 PbCl_4 与碱金属氯化物 MCl (包括 NH_4Cl) 反应生成 M_2PbCl_6 。

PbCl_4 能溶于无水 CHCl_3 , 而不发生反应, 在此溶液中 PbCl_4 与 $\text{NO}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{PCl}_3, \text{PCl}_5, \text{HCN}, \text{ClCN}$ 等均无反应。 PbCl_4 能溶于 CCl_4 , 溶解过程吸热, 吸热量为 2.957 kJ/mol 。把 Cl_2O 通入 PbCl_4 的 CCl_4 溶液 (-10°C), 生成氯氧化铅并放出氯气



生成的 PbOCl_2 有吸湿性, 遇水即水解成 PbO_2 和 HCl 。

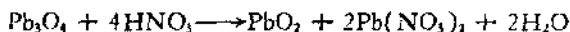
3.3.3 铅 (IV) 的氧化物和铅 (IV) 酸盐^[1,2,4,17-18,22,27]

1. 二氧化铅

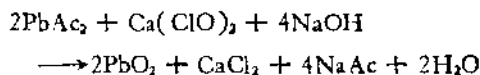
在自然界二氧化铅形成某些稀有的矿物。

(1) 二氧化铅的制备

用稀硝酸溶解 Pb_3O_4 中的 Pb(II) ，剩余物是 PbO_2



碱性溶液中用氧化剂氧化铅(II)盐或铅(II)的氧化物，是一种比较简便的制备 PbO_2 的方法。例如，在碱性溶液中用 H_2O_2 作用于 PbO 即生成 PbO_2 ，或者用次氯酸盐，氯将 PbAc_2 氧化成 PbO_2



取 20g PbAc_2 溶于 50ml 水，将配成的溶液与 10g NaOH 溶于 90ml 水配成的溶液混合并搅拌，向此混合液中加入 80ml $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 溶液 (14g 高效次氯酸钙或 28g 工业漂白粉，溶解于 200ml 水，过滤)，搅拌并加热煮沸几分钟。如果氧化不完全，再加 10ml 或更多的 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 溶液，直到完全氧化为止。然后用 6mol/L HNO_3 处理沉淀以除去铅酸钙或 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ，经水洗、干燥， PbO_2 的产量几乎是定量的。

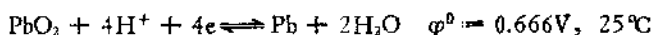
以 5mol/L HNO_3 热溶液处理 PbO ，产物在 140℃ 时干燥得 $\text{PbO}_{1.983} \cdot 0.028\text{H}_2\text{O}$ ； PbAc_2 水解能得到很纯的 PbO_2 沉淀。新沉淀的 PbO_2 具有很高的活性，在有机化学中用作氧化剂。

(2) 二氧化铅的性质

PbO_2 晶体有两种晶型， α 型属正交晶系，其晶胞参数 $a = 549.7\text{pm}$ ， $b = 595.1\text{pm}$ ， $c = 494.8\text{pm}$ ，空间群为 $Pnab$ ， $Z = 4$ ，密度为 $9.53\text{g}/\text{cm}^3$ 。 α 型 PbO_2 具有铈铁矿结构，它基本上是由氧原子的六方密堆积构成的，其八面体空隙有半数为 Pb^{4+} 所占据。此结构中一个 Pb^{4+} 离子周围有六个相邻氧原子，其中两个氧原子在 216pm 处，两个在 217pm 处，另外两个在 222pm 处。 β 型 PbO_2 属四方晶系， $a = 495.5\text{pm}$ ， $c = 338.3\text{pm}$ ；空间群为 $P\frac{4}{m}$ ， $Z = 2$ ；密度为 $9.375\text{g}/\text{cm}^3$ 。

PbO_2 的晶格能 $U = 11225.67 \text{ kJ/mol}$, 生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -277.40 \text{ kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -217.36 \text{ kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ = 68.62 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, 热容 $C_{p298.1}^\circ = 64.64 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。

在酸性介质中 PbO_2 还原为 Pb 或 Pb^{2+} 的半反应及标准电势分别为:



α 型, β 型 PbO_2 混合物于 $4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的放电曲线绘于图 11.23。

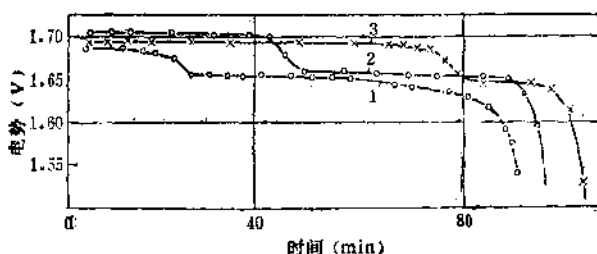


图 11.23 α 、 β PbO_2 于 $4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中放电曲线(常温)

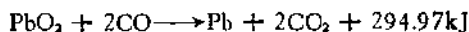
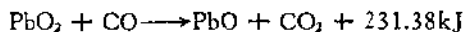
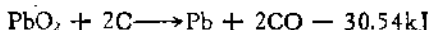
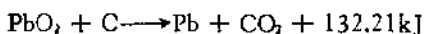
1. 25% β - PbO_2 , 2. 50% β - PbO_2 , 3. 75% β - PbO_2

干燥的 PbO_2 通常含有少量的水, 在空气或真空中加热脱水成完全无水物的同时已有部分 PbO_2 开始放出氧, 生成 PbO 和 Pb_3O_4 。只有在氧气流中, 小心地将 PbO_2 加热到 250°C 才能获得完全无水的 PbO_2 。

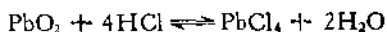
将 PbO_2 放在金管中连续加热, 从热谱图上可知, 200°C PbO_2 开始分解, 400°C 时生成黑色玻璃状的 Pb_2O_3 。将 PbO_2 加热至 570°C 生成 PbO , 而在减压下 ($160\text{--}170 \text{ mmHg}$) 400°C 时放出氧并转变成 Pb_3O_4 。

通氢气于 PbO_2 上并加热至 175°C 开始还原反应, 200°C 时反应迅速进行。

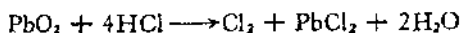
PbO_2 被 C 还原的反应有



PbO_2 是强氧化剂，它与硫或红磷一起研磨便能着火，这是把 PbO_2 应用于火柴中的依据。 PbO_2 与液态 N_2O 作用 7 小时有 97% 的 PbO_2 变成硝酸盐。 PbO_2 与 HCl 气在 -21°C 时能进行复分解反应

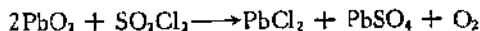


但是也有小部分反应物按下式进行反应



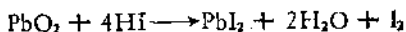
当升高温度时， PbCl_4 即分解成 PbCl_2 和 Cl_2 ，所以在 0°C 至常温范围， PbO_2 与 HCl 气的反应按后一方程式进行。

PbO_2 能将潮湿的 H_2S 氧化成 PbSO_4 ，它也能把 SO_2Cl_2 氧化， $250\sim 300^\circ\text{C}$ 时按下列反应进行

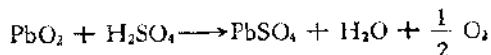


PbO_2 与碱金属氧化物或碱土金属氧化物一起加热生成铅酸盐，但是与 ZnO ， CdO ， Al_2O_3 或 TiO_2 共热却无反应。

在乙酸介质中， PbO_2 能将 HI 氧化成 I_2



PbO_2 与浓盐酸反应(室温)，由于生成的 PbCl_4 是不稳定的，立即放出氯气。它与浓硫酸作用放出 O_2

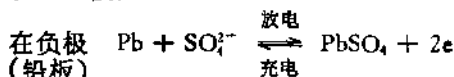
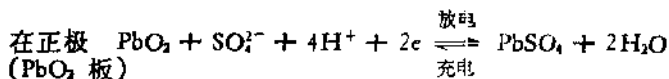


在酸性条件下 PbO_2 能氧化 Mn^{2+} 成高锰酸。

新沉淀的 PbO_2 (水合物) 能迅速把 ClO_2 氧化成 HClO_4 ， ClO_2 被认为是 HClO_3 自动分解的产物，因此当 H_2SO_4 与 PbO_2 的混合物和 KClO_3 混合后回流，直到用碘化物试验无碘析出为

止,冷却可得到理论量的 KClO_4 。

PbO_2 是铅-酸蓄电池极板的基本组分之一,铅蓄电池单池的一个极板是海绵铅,另一个极板是填满了 PbO_2 的铅网,充、放电过程中的电池反应为



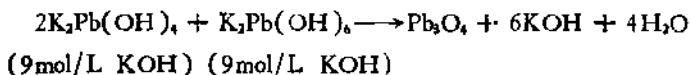
2. 四氧化三铅 (Pb_3O_4)

四氧化三铅俗名红铅或铅丹。

(1) 四氧化三铅的制备

PbO_2 在不含 CO_2 的大气中加热到 400°C 生成 Pb_3O_4 , 或将 Pb_2O_3 热至 $460\text{--}520^\circ\text{C}$ 变成 Pb_3O_4 并放出 O_2 , PbO 在 450°C 的空气中被氧化成微晶体 Pb_3O_4 。将碱式硝酸铅加热至 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ 分解并氧化成 Pb_3O_4 。

粗大 Pb_3O_4 晶体可以从 $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$ 和 $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ 的混合溶液中慢慢结晶来制备,结晶过程的反应是



或者把 PbO_2 , NaOH , H_2O 置于钢弹中加热至 375°C 来制备粗大 Pb_3O_4 晶体。

工业上制备 Pb_3O_4 有两步法及一步法。两步法:把空气吹入熔融的铅,首先生成 PbO ,然后在约 450°C 温度下再氧化。注意温度不能过高,如果达到 550°C 将有少量 Pb_3O_4 分解成 PbO 。一步法:把温度控制在 $460\text{--}510^\circ\text{C}$,用过量的空气使铅蒸气直接氧化成 Pb_3O_4 。

(2) 四氧化三铅的性质

Pb_3O_4 呈鲜红色,其结构是由 $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$ 八面体的链组成,这些链之间是以 $\text{Pb}(\text{II})$ 周围配位三个氧原子呈棱形的原子团连接的(图 11.24)。

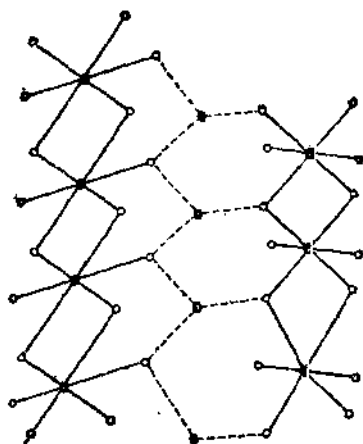
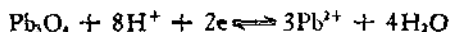


图 11.24 Pb_3O_4 的结构

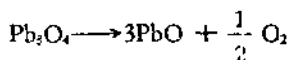
● 铅原子, ○ 氧原子

Pb_3O_4 晶体属四方晶系, 晶胞参数 $a = 878.8\text{pm}$, $c = 655.1\text{pm}$, 空间群为 $P4b2$, $Z = 4$. 生成焓 $\Delta H_{298.15}^\circ = -718.39\text{kJ/mol}$, 生成自由能 $\Delta G_{298.15}^\circ = -601.24\text{kJ/mol}$, 熵 $S_{298.15}^\circ = 211.29\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$, 密度为 9.1g/cm^3 , 热容 $C_{p,298.15}^\circ = 146.86\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$. Pb_3O_4 在酸性介质中的半反应及相应的电势值 φ 为



$$\varphi = 2.094 - 0.2394\text{pH} - 0.0886\lg a_{\text{Pb}^{2+}}(25^\circ\text{C})$$

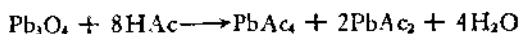
Pb_3O_4 的湿空气中, 经阳光照射逐渐变成灰色。纯 Pb_3O_4 热至 200°C 已有少量分解, $610\text{--}619^\circ\text{C}$ 时定量地分解成 PbO



在 450°C 时氧与 Pb_3O_4 的平衡压力为 15mmHg , 如果把氧压力提高到 150mmHg , 则 Pb_3O_4 在 500°C 也是稳定的, 550°C 时分解产生氧气的分压是 0.2atm , 因此升高氧气分压力可以抑制 Pb_3O_4 的热分解。

在 160°C 温度下, 氢气可以把 Pb_3O_4 还原到 PbO , 升温至 235°C , 可还原成金属铅。高温时, Pb_3O_4 把石墨氧化成 CO_2 , 此气体产物的纯度可达 98% 。

Pb_3O_4 与 400% 过量的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 一起加热到 200°C 经过 6 小时, 或 500°C 经过 2 小时可获得 98% 无水 PbF_2 , Pb_3O_4 溶于浓硝酸, 生成硝酸铅并放出氧气。但它只能部分(约 $2/3$ 的铅量)溶解于热的 1:1 稀硝酸, 不溶解的部分是 PbO_2 。所以可以把 Pb_3O_4 看作由碱性氧化物 PbO 和酸性氧化物 PbO_2 生成的正铅酸盐 $\text{Pb}_2\text{PbO}_4 \cdot \text{Pb}_3\text{O}_4$ 溶于热浓盐酸时, Pb(IV) 将 Cl^- 氧化成氯气, 并生成 PbCl_2 , Pb_3O_4 也溶于热浓硫酸, 放出氧, 生成 PbSO_4 沉淀。遇稀硫酸时, Pb_3O_4 中只有 PbO 部分与硫酸形成 PbSO_4 沉淀而无氧气放出。它也能与乙酸反应



在硝酸或乙酸存在时, H_2O_2 能将 Pb_3O_4 氧化成 β 型 PbO_2 。

Pb_3O_4 溶于熔融的硝酸钾, 冷却时能从此熔融物中析出少量的双折射棱柱形 Pb_3O_4 晶体。

红铅是很有用的化合物。它主要用于玻璃、陶瓷、火柴和油漆等工业。在水管、煤气管外部涂的红色油漆中就有 Pb_3O_4 ; 它是干性油氧化的催化剂, 能促使油漆很快地干化。红铅也可以作为封泥, 用于钢板及导管连接处。

3. $\text{PbO}_{1.41} - \text{PbO}_{1.57}$

属于这类化合物的有 $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ 及 Pb_7O_{10} 。

将 Pb(OH)_2 或 PbC_2O_4 在空气中加热至 300°C , 或将 PbCO_3 加热至 260°C 都能生成黑色的 Pb_2O_3 。

Pb_2O_3 有两种变体, α 型属单斜晶系, β 型属正交晶系。 β 型 Pb_2O_3 可溶于碱, 1g β - Pb_2O_3 与 100ml 6mol/L KOH 溶液共沸 3 小时, 有 0.68g Pb_2O_3 溶解。 $\text{PbO}_{1.41} - \text{PbO}_{1.50}$ 能部分溶于稀硝酸, 未溶解的部分是 PbO_2 。

4. $\text{PbO}_{1.57} - \text{PbO}_{1.68}$

属于这类化合物的有 Pb_7O_{11} , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, Pb_3O_8 , Pb_5O_{10} 。

PbO 和 O_2 在 465°C , 200atm 压力下, 经 2—3 小时, 或 PbCO_3 与 O_2 在 200atm, $360 - 470^\circ\text{C}$ 温度下都生成 Pb_7O_{11} , Pb_7O_{11} 在 1atm 压力的氧气中热至 360°C 时是稳定的。它在 80atm 压力

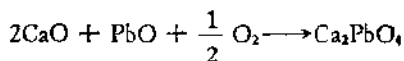
的氧气中 420℃ 以及在 200 atm 压力的氧气中 465℃ 皆开始分解成 Pb_3O_4 。

PbO_2 在约 350℃ 的氧气中加热几小时，产生黑色的 Pb_3O_3 ， Pb_3O_3 晶体属四方晶系，其密度为 9.514 g/cm³。把 Pb_3O_3 热至 390℃ 即分解成 Pb_3O_4 。

5. 铅 (IV) 酸盐

铅 (IV) 酸盐有三种形式，即正铅 (IV) 酸盐 M_2PbO_4 、偏铅 (IV) 酸盐 M_2PbO_3 和六羟合铅 (IV) 酸盐 $M_2Pb(OH)_6$ 。

(1) 正铅 (IV) 酸盐。把 1:2 摩尔比的 PbO_2 与 Na_2O 混合物置于氧化镁舟中，在隔绝 CO_2 和湿气的条件下，加热到 400℃ 能定量地生成 Na_4PbO_4 。 Na_4PbO_4 具有吸湿性并被水猛烈地分解成 PbO_2 和碱。 CaO 与 PbO 在不含 CO_2 的空气中加热至 860℃ 生成 Ca_2PbO_4 。



Ca_2PbO_4 的密度为 5.71 g/cm³，它对水稳定，不溶于水而能溶于酸。

(2) 六羟合铅 (IV) 酸盐。六羟合铅 (IV) 酸盐 $M_2Pb(OH)_6$ 被称为三水合偏铅 (IV) 酸盐 $M_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ 。 PbO_2 与过量苛性碱于银坩埚中加热熔融，熔融物溶于水，溶液经蒸发浓缩得 $M_2Pb(OH)_6$ 结晶。此化合物中含有六羟合铅 (IV) 阴离子 $Pb(OH)_6^{2-}$ 。也可以自 $Pb(II)$ 盐的碱性溶液通过电解氧化或者在 $PbAc_4$ 水解时控制加入的碱量来制备 $Na_2Pb(OH)_6$ 。

(3) 偏铅 (IV) 酸盐。把 $Na_2Pb(OH)_6$ 放在封闭管中，抽真空（或用水喷射泵抽吸）并加热至 300℃ 进行脱水，可获得黄色 Na_2PbO_3 。 PbO 与 MgO 在空气中加热到 800℃，可制得 $MgPbO_3$ 。 CaO ， SrO ， BaO 与 PbO 也有类似的反应。或者用碱土金属硝酸盐代替它的氧化物与 PbO 一起加热来制备 $MPbO_3$ 。 Na_2PbO_3 在加热至约 700℃ 时分解；它在热水中分解成 PbO_2 。

3.3.4 含氧酸的铅(IV)盐^[2,4,15,20,22]

1. 硫酸铅(IV)

以硫酸水溶液 ($D = 1.7$) 为电解液, 铅作阳极进行电解, 电解时升温到 50°C , 冷却并进行分离得到黄色结晶粉末状的 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 。浓硫酸与 PbF_4 或 PbAc_4 反应, 也能生成 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 。

$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 在干燥空气中稳定, 遇湿空气即被水解成 PbO_2 。硫酸铅(IV)的浓硫酸溶液在 100°C 时分解, 放出 SO_3 , O_2 , 残留 PbSO_4 。在硫酸溶液中 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 的水解温度与硫酸浓度的关系列于表 11.36。

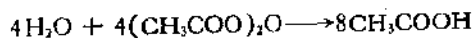
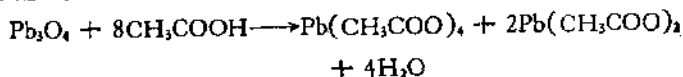
$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 是一种强氧化剂, 它能把醇氧化成醛, 把 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 氧化成 CO_2 , 把氢卤酸(不包括氢氟酸)氧化成卤素, 将碘氧化成碘酸。

表 11.36 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 在硫酸溶液中的水解

H_2SO_4 浓度	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 的水解
稀	迅速水解
$D = 1.65\text{g}/\text{cm}^3$	常温下水解
$D = 1.653\text{g}/\text{cm}^3$	常温下不水解
$D = 1.7\text{g}/\text{cm}^3$	50°C 水解
$D = 1.8\text{g}/\text{cm}^3$	100°C 不水解, 但分解放出 O_2

2. 四乙酸铅

四乙酸铅可由 Pb_3O_4 与 HAc 及乙酸酐的反应来制备。例如, 将 550ml 冰乙酸和 170ml 纯乙酸酐在气密烧瓶中混合, 加热到 40°C , 在猛烈搅拌下, 把事先在 200°C 烘干过的 300g Pb_3O_4 慢慢加入烧瓶中。为了避免 PbAc_4 被乙酸酐还原, 在加入 Pb_3O_4 过程中应保持温度在 65°C 以下, 待反应完毕, 冷却, 析出 PbAc_4 结晶。其反应为



制得的产品中有时含有少量的 PbO_2 而呈淡玫瑰色或稍带棕色。用热冰乙酸进行重结晶, 可得无色 PbAc_4 约 150g。母液中存留的 PbAc_2 , 通入氯气将它氧化后回收 PbAc_4 。如果反应物中不包括乙酸酐, 即未消除上述第一个反应所产生的水, 则反应温度应该保持在 60°C 以下, 才能避免 PbAc_4 的水解。

PbAc_4 为扁十二面体晶体, 属单斜晶系, mp, 175°C , 密度 $D^{17} = 2.228\text{g}/\text{cm}^3$ 。

PbAc_4 于 213°C 完全分解, 分解产物有乙酸甲酯和 PbAc_2 , 还有 CO_2 (占 62%) 及甲烷、乙烷 (甲烷:乙烷为 1:9) 占 29% 的混合气体。

在较低温度下 PbAc_4 遇干燥 HCl 气即迅速进行复分解反应得到 PbCl_4 和 HAc 。 PbAc_4 能溶于 37% 氢氟酸成为无色溶液, 生成 PbF_4 或 H_2PbF_6 。 Pb(IV) 能氧化 Cl^- , Br^- , I^- 离子, 因此当 PbAc_4 溶于氢卤酸 (HX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 时, 生成 PbX_2 并产生 X_2 。 PbAc_4 在稀硫酸中水解成 PbO_2 及 HAc , 在浓硫酸中则进行复分解反应, 生成 $\text{Pb(SO}_4)_2$ 及 HAc , 在该溶液中也形成 $\text{H}_2\text{Pb(HSO}_4)_6$ 和 $[\text{HPb(HSO}_4)_6]^-$, $[\text{Pb(HSO}_4)_6]^{2-}$ 阴离子。

PbAc_4 是一种强氧化剂, 它能把干燥的 H_2S 氧化成单质硫同时生成 PbS , 也可把水溶液中的 SO_2 氧化成 H_2SO_4 。在常温下 PbAc_4 能氧化甲酸, 生成物有 PbAc_2 , HAc 及 CO_2 。 PbAc_4 在溶液中是稳定的, 沸腾 1.75 小时, 只有 2.6% 铅 (IV) 被还原。

PbAc_4 在乙酸中的溶解度随温度的关系如下:

温度, $^\circ\text{C}$	16.40	16.52	16.60	18.2	25.2	45	68.4	94.4
溶解度 mol%	0.280	0.088	0	0.354	0.427	0.798	1.64	3.74

在 PbAc_4 - HAc 体系中, I_2 被氧化成碘酸, 金属 Zn , Hg , Pb , Fe , Cu , Ag 等被氧化成相应的乙酸盐。

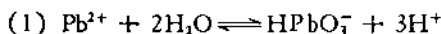
PbAc_4 溶于氟磺酸或氯磺酸生成 $\text{H}_2\text{Pb(FSO}_3)_6$ 或 $\text{H}_2\text{Pb(ClSO}_3)_6$ 的黄色溶液。 PbAc_4 微溶于干燥的 CHCl_3 , CCl_4 和苯。

在有机化学中 PbAc_4 被用作选择性氧化剂。

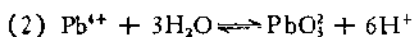
其它有机酸铅(IV)的盐如丙酸、丁酸和硬脂酸铅(IV)盐,可用上述制备 PbAc_4 类似的方法来制备。它们对水都是不稳定的。

3.3.5 铅-水体系的电势-pH图^[28]

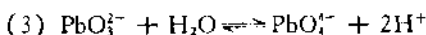
1. 用于绘制铅-水体系电势-pH图的反应式和方程式如下



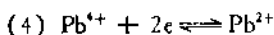
$$\lg \frac{[\text{HPbO}_2^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} = -28.02 + 3\text{pH}$$



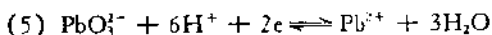
$$\lg \frac{[\text{PbO}_3^{2-}]}{[\text{Pb}^{4+}]} = -23.06 + 6\text{pH}$$



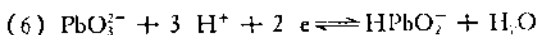
$$\lg \frac{[\text{PbO}_4^{4-}]}{[\text{PbO}_3^{2-}]} = -40.87 + 2\text{pH}$$



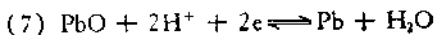
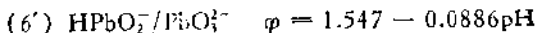
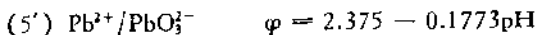
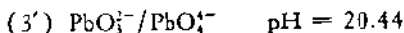
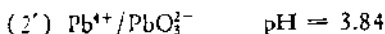
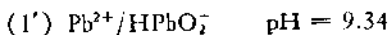
$$\varphi = 1.694 + 0.0295 \lg \frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$



$$\varphi = 2.375 - 0.1773\text{pH} + 0.0295 \lg \frac{[\text{PbO}_3^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

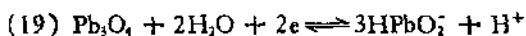


$$\varphi = 1.547 - 0.0886\text{pH} + 0.0295 \lg \frac{[\text{PbO}_3^{2-}]}{[\text{HPbO}_2^-]}$$



- a. $\varphi = 0.248 - 0.0591\text{pH}$
 b. $\varphi = 0.252 - 0.0591\text{pH}$
 c. $\varphi = 0.277 - 0.0591\text{pH}$
- (8) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$
 a. $\varphi = 0.972 - 0.0591\text{pH}$
 b. $\varphi = 0.959 - 0.0591\text{pH}$
 c. $\varphi = 0.885 - 0.0591\text{pH}$
- (9) $3\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\varphi = 1.228 - 0.0591\text{pH}$
- (10) $3\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\varphi = 1.127 - 0.0591\text{pH}$
- (11) $2\text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\varphi = 1.093 - 0.0591\text{pH}$
- (12) $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO} + 2\text{H}^+$
 a. $\lg[\text{Pb}^{2+}] = 12.63 - 2\text{pH}$
 b. $\lg[\text{Pb}^{2+}] = 12.80 - 2\text{pH}$
 c. $\lg[\text{Pb}^{2+}] = 13.64 - 2\text{pH}$
- (13) $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}^+$
 a. $\lg[\text{HPbO}_2^-] = -15.36 + \text{pH}$
 b. $\lg[\text{HPbO}_2^-] = -15.22 + \text{pH}$
 c. $\lg[\text{HPbO}_2^-] = -14.38 + \text{pH}$
- (14) $\text{Pb}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$
 $\lg[\text{Pb}^{4+}] = -8.26 - 4\text{pH}$
- (15) $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\lg[\text{PbO}_3^{2-}] = -31.32 + 2\text{pH}$
- (16) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$
 $\varphi = -0.126 + 0.0295\lg[\text{Pb}^{2+}]$
- (17) $\text{HPbO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\varphi = 0.702 - 0.0886\text{pH} + 0.0295\lg[\text{HPbO}_2^-]$
- (18) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\varphi = 2.094 - 0.2364\text{pH} - 0.0886\lg[\text{Pb}^{2+}]$$



$$\varphi = -0.390 + 0.0295\text{pH} - 0.0886\lg[\text{HPbO}_2^-]$$



a. $\varphi = 2.001 - 0.1182\text{pH} + 0.0295\lg[\text{PbO}_3^{2-}]$

b. $\varphi = 1.997 - 0.1182\text{pH} + 0.0295\lg[\text{PbO}_3^{2-}]$

c. $\varphi = 1.972 - 0.1182\text{pH} + 0.0295\lg[\text{PbO}_3^{2-}]$

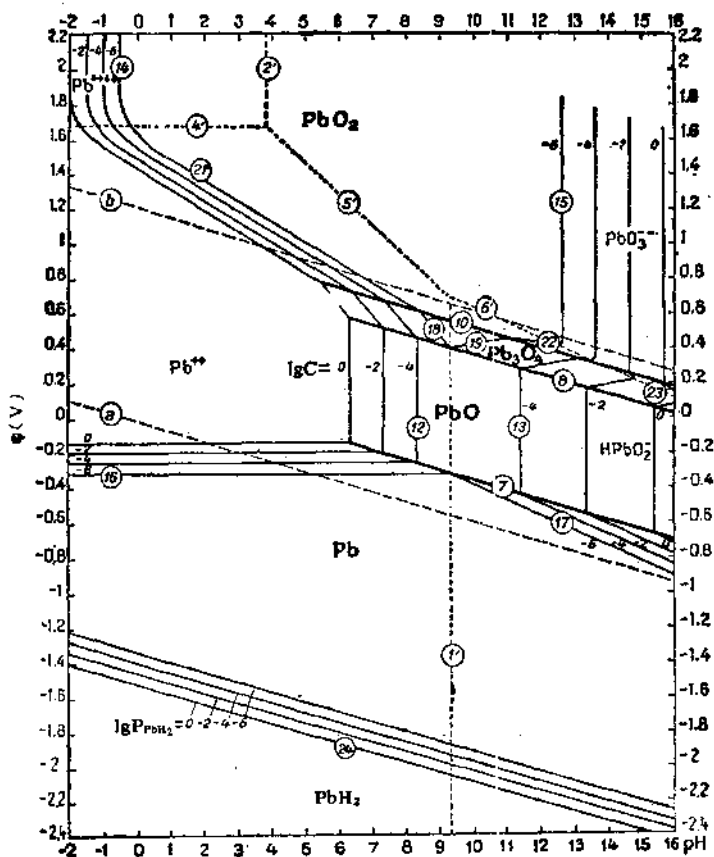
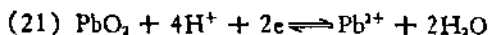
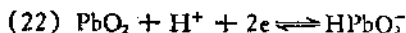


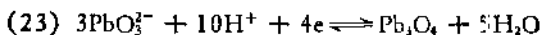
图 11.25 铅-水体系的电势-pH图 (25°C)



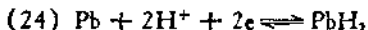
$$\varphi = 1.449 - 0.1182\text{pH} - 0.0295 \lg [\text{Pb}^{2+}]$$



$$\varphi = 0.621 - 0.0295\text{pH} - 0.0295 \lg [\text{HPbO}_2^-]$$



$$\varphi = 2.515 - 0.1477\text{pH} + 0.0443 \lg [\text{PbO}_3^{2-}]$$



$$\varphi = -1.507 - 0.0591\text{pH} - 0.0295 \lg P_{\text{PbH}_2}$$

* a. 红色 PbO , b. 黄色 PbO , c. 水合 PbO .

2. 铅-水体系的电势-pH 图

在溶液中,铅的氧化还原反应不仅与溶液中离子的浓度有关,而且与溶液的 pH 值有关,即电极电势与浓度及酸度成函数关系.若指定浓度,则电极电势只与溶液的 pH 值有关.由此利用上述方程式可算得不同 pH 值时的电极电势,并绘出电势-pH 图.

图 11.25 中的 1, 2……线编号与上述方程的编号相一致; a 线与 b 线的意义见本分族图 11.5 下的解释.

3.4 铅的配位化合物

3.4.1 铅 (II) 的配位化合物^[1,2,15,19,20]

1. 卤合铅 (II) 酸盐

碱金属的卤合铅 (II) 酸盐可以由二卤化铅与相应的碱金属卤化物一起加热熔融来制备,也可以从含这两种组分的溶液中析出结晶.例如, PbCl_2 与 NaCl 摩尔比为 1:2 或 1:1 的混合物,在加热熔融后分别生成 Na_2PbCl_4 及 NaPbCl_3 . 在 PbCl_2 - KCl 体系中,当 KCl 的摩尔含量为 33.3% 时生成 KPb_2Cl_5 ,它在 430℃ 时熔融而不分解;当 KCl 的摩尔含量为 60%, 68% 时分别生成 K_2PbCl_4 和 K_4PbCl_6 . 在 PbCl_2 - RbCl 体系存在 RbPb_2Cl_5 , RbPbCl_3 及 Rb_2PbCl_4 三种化合物. 在 PbCl_2 - CsCl 体系中,当 CsCl 摩尔

含量为 67% 时生成 Cs_2PbCl_4 。在 CsCl 摩尔含量为 75% 时,得到 Cs_3PbCl_5 。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与过量的 KI 溶液混合并加热,生成黄色 PbI_2 沉淀,冷却时逐渐变成淡黄色的 $\text{KPbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加热时又离解成 PbI_2 和 KI 。将 $\text{KPbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于浓 H_2SO_4 上或者溶于丙酮中再用乙醚来沉淀,获得无水 KPbI_3 。有趣的是无水 KPbI_3 与水作用后,水解成亮黄色的 PbI_2 和 KI , 而不生成 $\text{KPbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。因此利用这个反应可以检定气相或有机溶剂中痕量的水。

MPbX_3 配合物的稳定性顺序是 $\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 。在 K_4PbF_6 , K_4PbCl_6 , K_4PbBr_6 中, PbX_6^{4-} 离子是八面体的。

卤合铅(II)配合物可存在于晶体中也可存在于溶液中,表 11.37 列举一些卤合铅(II)离子的生成常数,以此表明卤合铅(II)离子在溶液中的形成及稳定性。

2. 硫氰酸根合铅(II)配离子

Pb^{2+} 与 SCN^- 在 NaClO_4 水溶液(离子强度保持 3mol/L)介质中生成 $\text{Pb}(\text{SCN})_n^{(2-n)+}$ 配离子。25℃ 时,用极谱法测得其生成常数对数值为 K_1 0.78, β_2 0.99, β_3 0.97, β_4 0.92, β_5 0.86, β_6 0.63。

3. 硫代硫酸根合铅(II)配离子

Pb^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在 NaClO_4 水溶液(离子强度保持 3mol/L)介质中生成 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_n^{(2-2n)-}$ 配离子。25℃ 时,用极谱法测得其生成常数的对数值为: K_1 2.56, β_2 4.88, β_3 6.34, β_4 6.23。

表 11.37 $[\text{PbX}_n]^{2-n}$ 的生成常数 (25℃)

X	方法	介 质	生成常数(对数值)					
			K_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
F^-	极谱法	$2(\text{NaClO}_4)$	1.26	2.55	3.42*	3.10*		
Cl^-	电势法	$4\text{Li}(\text{ClO}_4)$	1.23	1.72	2.08	1.34	0.6	
Br^-	电势法	$4(\text{LiClO}_4)$	1.54	2.65	3.20	3.76	2.5	2.2
I^-	溶度法	$2(\text{NaClO}_4)$	1.30	2.38	3.14	4.43		

* 离子强度外推到零。

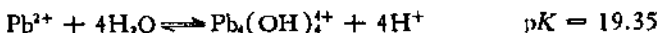
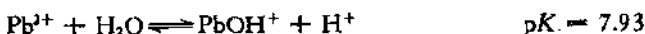
4. PbH_2edta

Pb^{2+} 与 EDTA 在 KNO_3 水溶液 (离子强度保持 0.1mol/L) 中生成 PbH_2edta , 20°C 时, 用极谱法测得 PbH_2edta 的生成常数 $K_f = 10^{18.04}$. 利用 EDTA 对铅的配合作用, 注射 CaNa_2edta 溶液能排除人体内的铅以治疗铅中毒。

5. 羟合铅 (II) 正离子

羟合铅 (II) 正离子有 PbOH^+ , $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_6^{4+}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$. 这些正离子都是 Pb^{2+} 在不同条件下水解的产物。

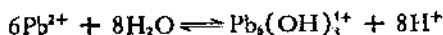
(1) PbOH^+ 及 $\text{Pb}_4(\text{OH})_6^{4+}$. 在 25°C 的 2mol/L NaClO_4 水溶液中, 当 pH 值为 $5.5-7.5$ 时, $0.1-10^{-4}\text{mol/L}$ 浓度的铅 (II) 盐水解后生成 PbOH^+ , $\text{Pb}_4(\text{OH})_6^{4+}$. 其水解常数为



(2) $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{4+}$. 在 25°C 温度下, 黄色一氧化铅溶于含 0.320mol/L NaClO_4 和 0.103mol/L HClO_4 的水溶液内并达到饱和, 水解生成 $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{4+}$.

(3) $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$. 用电势法测得在 1.5mol/L $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中铅 (II) 盐水解后生成 $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$.

(4) $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$. 在 $0.3-3\text{mol/L}$ NaClO_4 水溶液中, 25°C 时, 用电势法测得反应



的 $\text{p}K = 42.14$.

6. 氨合铅 (II) 盐

许多铅 (II) 盐遇液态氨即生成氨合物, 这些氨合物的共同特点是随着温度升高而逐步放出 NH_3 .

(1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 3, 6$). 液态氨与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在 $-78-37^\circ\text{C}$ 时反应得 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. 此化合物在升温时逐步分解. 当温度在 $-21.2-0^\circ\text{C}$ 时失去一部分氨变成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$, 温度升到 77°C 时分解成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$. 它

们的生成焓如下:

	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$
生成焓 ΔH° , kJ/mol	-977.80	-745.17	-544.38

(2) $\text{PbCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 8$). 当 PbCl_2 与液态氨在 -78°C 作用时生成 $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 受热时逐步失去氨, 经热重分析测得 0°C 时存在 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 稳定相, 34.65°C 时稳定的是 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_3$. 它们的生成焓 ΔH° 为: $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, -1038.89 ; $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, -544.80 及 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, -461.91kJ/mol .

(3) $\text{PbBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 3, 8$). 用类似于合成 $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 的方法, 在 -78.5°C 时合成 $\text{PbBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. 生成物在升温至 0°C 时, 失去 5 个分子 NH_3 变成 $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; 34.74°C 时 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 稳定, 110.16°C 时再失去 1 个分子的 NH_3 , 变成一氨合二溴化铅.

(4) $\text{PbI}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 8$). 采用上述方法合成 $\text{PbI}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ (-78.5°C), 升温至 55.9°C 时放出部分氨形成 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, 80.2°C 时只有 $\text{PbI}_2 \cdot \text{NH}_3$ 存在.

另外用 -78.5°C 的液态氨与 PbSO_4 反应可制得 $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. 升温至 21°C 分解出部分氨变成 $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

7. 胺合铅(II)盐

和氨有相似性的胺类也能与 Pb(II) 盐形成胺合铅(II)盐. 此处列举几种苯胺合二卤化铅.

(1) $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. PbCl_2 与苯胺混合, 加热使 PbCl_2 溶解, 冷却从溶液中慢慢析出白色三苯胺合二氯化铅结晶, 在约 15°C 温度下干燥. 其密度 $D^{20} = 1.98\text{g/cm}^3$. 在 $20-22^\circ\text{C}$ 时, 水及有机溶剂都能使它分解析出苯胺.

(2) $\text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. 可从 0.08mol/L 苯胺和 0.1mol/L PbCl_2 的热溶液中析出白色的 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 结晶.

(3) $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. 用类似于制备 $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

的方法来制备 $\text{PbBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 。这是一种白色针状结晶，其密度 $D^{20} = 2.47 \text{ g/cm}^3$ ，在 $20-22^\circ\text{C}$ 时它在醇中分解成黄色的 $3\text{PbBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 及苯胺。

8. 吡啶合铅 (II) 盐

(1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{Py}$ ($n = 2, 3, 4$)。在 $-19.4-110^\circ\text{C}$ 温度范围内，测定 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在吡啶中的溶解度时，发现存在三种固态加合物即 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Py}$ ， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Py}$ 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Py}$ ，转变温度分别在 51°C 及 96°C 。

(2) $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ 。 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ 存在于 PbCl_2 的吡啶溶液中，并可从饱和溶液中析出白色结晶。这是一种聚合物，具有八面体结构。

(3) $\text{PbBr}_2 \cdot n\text{Py}$ 。 19°C 时 PbBr_2 的饱和吡啶溶液中存在 $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Py}$ 与 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{Py}$ 的平衡，高于 19°C 时二吡啶合物 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{Py}$ 是稳定的。

同样在 PbI_2 的吡啶溶液中也有 $\text{PbI}_2 \cdot 3\text{Py}$ 及 $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{Py}$ 存在。

9. 8-羟基喹啉合铅 (II)

乙酸铅与 8-羟基喹啉溶于计算量的 NaOH 水溶液配成的溶液混合，生成 $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 沉淀。经热重分析研究，该化合物在 45°C 开始失去一个分子的水变成一水合物， 130°C 时一水合物脱水成无水物。无水的 8-羟基喹啉合铅(II)在 $280-285^\circ\text{C}$ 开始热分解。

$\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_2$ 的水合物在通常湿度的空气中是不稳定的。

用分光光度法测得水溶液中 $[\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})]^{1+}$ 的生成常数 $K_1 = 10^{9.02}$ (25°C ，离子强度外推到 0)。在 50% H_2O -二噁烷溶液中， 25°C 时用 pH 法测得 $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_2^{(2-s)+}$ 的生成常数 $K_1 = 10^{10.61}$ ， $\beta_2 = 10^{13.79}$ 。

10. 二噁烷合高氯酸铅

白色 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体是以 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 与过量的二噁烷作用，再用冷二噁烷洗涤来制取的。

11. 硫脲合铅(II)配离子

$[\text{Pbth}_n]^{2+}$ 存在于 $10^{-3}\text{mol/L Pb}^{2+}$ 与 $0.5\text{—}1.0\text{mol/L}$ 硫脲的水溶液中; 在 25°C 以 0.1mol/L KNO_3 水溶液为支持电解质, 用极谱法测得 $[\text{Pbth}_n]^{2+}$ 的生成常数 (对数值) K_1 0.60, β_2 1.04, β_3 0.98, β_4 2.04.

3.4.2 铅(IV)的配位化合物^[2,15,22]

(1) 六氟铅(IV)酸盐 ($\text{M}_2^{II}\text{PbF}_6$). 其制备方法是 将碱金属的铅(IV)酸盐溶于氢氟酸或者利用碱金属碳酸盐与 PbF_4 的氢氟酸溶液的反应. 这些盐容易水解, 遇水即水解成 PbO_2 、 KF 和 HF .

碱土金属的氟铅(IV)酸盐 (MPbF_6) 由碱土金属的铅(IV)酸盐 MPbO_3 直接氟化而得. 它们的结构互不相同, CaPbF_6 没有独立的 PbF_6^{2-} 配离子, SrPbF_6 含有线性聚合配离子 $[\text{PbF}_6]_n^{2n-}$ 与 F^- 离子, 而 BaPbF_6 则有独立的 PbF_6^{2-} 离子.

(2) K_3HPbF_6 . 将 PbAc_4 加入氟化钾的氢氟酸溶液或把 PbO_2 和碱的熔融物溶解于氢氟酸均可制备 K_3HPbF_6 . 此晶体属单斜晶系, 它在空气中稳定. $100\text{—}110^\circ\text{C}$ 加热 4 小时无重量变化, 250°C 时失去 HF 变成 K_3PbF_7 .

(3) 六氯铅(IV)酸及其盐. 在低温下, 将 PbCl_4 溶于盐酸可以制备 H_2PbCl_6 . 溶液中 PbCl_4 与 HCl 的比值对产生 H_2PbCl_6 沉淀的影响很大, 当 $\text{PbCl}_4:\text{HCl} < 1:5$ 时不产生沉淀, 比率在 $1:4\text{—}1:5$ 需几小时才能生成 H_2PbCl_6 沉淀, 比率 $\geq 1:3$ 立刻析出 H_2PbCl_6 沉淀.

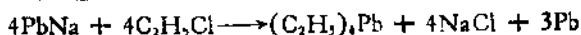
把氯气通入 PbCl_2 浓盐酸的悬浮液中生成 H_2PbCl_6 溶液, 或者用冰将 PbCl_4 溶于盐酸的溶液, 冷却, 再与用冰冷却后的 NH_4Cl 水溶液混合来制备 $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$. 将 H_2PbCl_6 溶液与 KCl 水溶液混合, 于 0°C 温度下通入 HCl 气能充分析出 K_2PbCl_6 晶体. 这两种盐皆为柠檬黄色立方晶体, 它们比 PbCl_4 稳定得多, $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ 于 130°C 分解, K_2PbCl_6 的分解温度为 190°C .

此外，早在 1898 年就报道有以下四氯化铅的配位化合物：
 $\text{PbCl}_4(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{PbCl}_4(\text{NH}_3)_4$ 、 $\text{PbCl}_4(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4$ 、 $\text{PbCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4$ 、
 $\text{PbCl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_4$ 、 $\text{PbCl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_4$ 和 $\text{PbCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ 等。

3.5 有机铅化合物

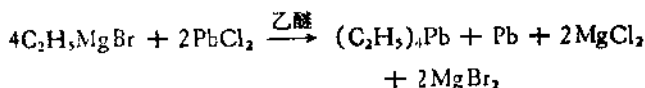
3.5.1 四烷基、四芳基铅^[2]

工业上生产四乙基铅 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ 的方法是利用烷基氯化物与钠铅合金的反应



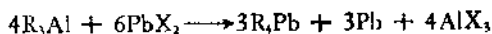
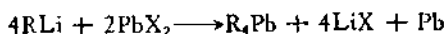
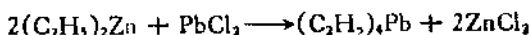
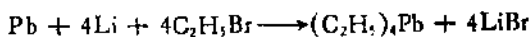
或用铅作阳极，电解烷基氯化镁来制取。

实验室制法是利用 Grignard 试剂与氯化铅的反应



此制备过程有较多量的六乙基二铅副产物生成。三乙基铅溴化物与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 反应也能生成四乙基铅。

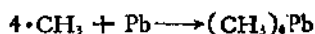
生成 Pb(IV)-C 键的反应还有



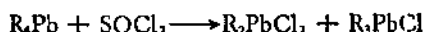
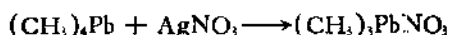
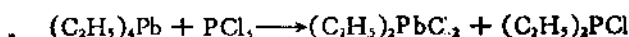
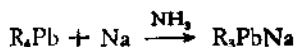
四乙基铅是无色易流动的油状液体，密度 $D_4^{20} = 1.6524\text{g}/\text{cm}^3$ ，在日光下或热至 195°C 会分解。它对空气及水稳定，不溶于水及 96% 乙醇，能溶于无水乙醇、乙醚及其它常用的有机溶剂。四乙基铅有毒且易为皮肤吸收。还常用作汽油的抗震剂。

四烷基、四芳基铅在常温下是稳定的，在加热到 $600\text{—}800^\circ\text{C}$ 时，放出有机自由基后，接着发生相当复杂的反应。如四甲基铅在热分解时除了形成铅镜，还有甲烷、乙烷、氢、乙烯、丙烯及 2-甲基丙烯等产物。若热分解放出的有机自由基 $(\cdot\text{CH}_3)$ 流过玻璃壁上

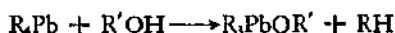
的铅镜, 则 $\cdot\text{CH}_3$ 与铅发生反应



除热分解外, 许多试剂如 AgNO_3 、 PCl_5 、 SOCl_2 、金属钠、卤素都能引起 $\text{Pb}-\text{C}$ 键的断裂, 其反应是



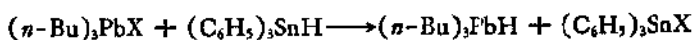
醇也可使烷基铅解离



反应中醇的活泼性顺序是甲醇 > 乙醇 > 丙醇。丁醇无这种活性, 不能使 $\text{Pb}-\text{C}$ 键破裂。

3.5.2 有机铅氢化物^[2]

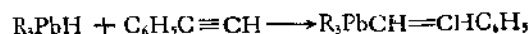
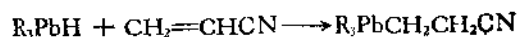
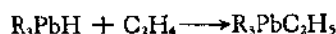
三烷基铅氢化物和二烷基铅二氢化物是在 -78°C 的低温时用 LiAlH_4 还原相应的氯化物合成的。有机锡氢化物与有机铅盐的交换反应也是合成有机铅氢化物的一种有用的方法。例如



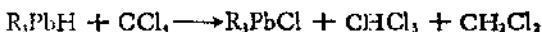
有机铅氢化物不如硅、锗和锡的相应化合物那样稳定。

三甲基铅氢化物 ($\text{mp} \sim -106^\circ\text{C}$), 三乙基铅氢化物 ($\text{mp} \sim -145^\circ\text{C}$) 热分解时生成相应的四烷基铅、金属铅和氢, 它们在一 30 — 20°C 即已开始缓慢分解, 但升温至 0°C 时反应仍然较慢, 经几小时也未完全分解。

三烷基铅氢化物中 $\text{Pb}-\text{H}$ 键的重要反应包括: (1) 加成反应



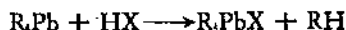
(2) 卤化反应



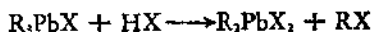
3.5.3 有机铅卤化物^[2]

有机铅卤化物在数量上要比 IVA 族其它元素的有机金属卤化物为少,其中 R_3PbX 、 R_2PbX_2 型化合物是很特征的,而 $RPbX$ 、型化合物尚未制得。

有机铅卤化物的一般制备方法是以前述 HX 作用于四有机基铅化合物。首先是四有机基铅被 HX 破坏一个 $C-Pb$ 键

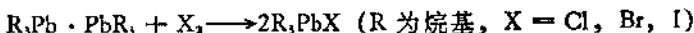
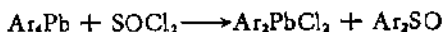
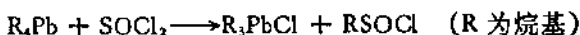


此反应是在溶剂中低温下进行的,产物为三烷基、三芳基铅卤化物 R_3PbX ($X = Cl, Br, I$)。如果升高温度,反应按以下方式



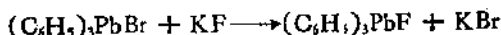
继续进行,基本产物是二烷基、二芳基铅卤化物。

另一有用的合成路线是用金属或非金属卤化物或卤素与有机铅作用来制得有机铅卤化物。反应举例如下



六烷基二铅是工业合成抗震剂四烷基铅的副产品,因此用六烷基二铅合成三烷基铅卤化物是一条较经济的途径。

有机铅氟化物最好的制备方法是以前述碱金属氟化物作用于有机铅卤化物或利用 HF 与烷基铅氯化物的反应



有机铅卤化物已被确定的结构数据是很少的。X 射线结构分

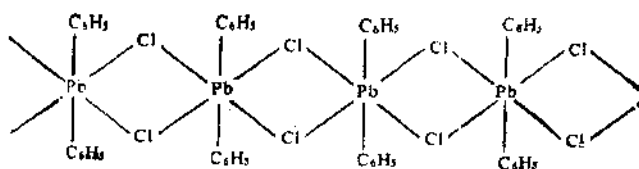


图 11.26 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$ 的晶体结构

析出二苯基铅二氯化物是线性聚合结构,氯原子均成桥,每个铅原子是六配位的,呈八面体结构(图 11.26)。

三有机基铅氯化物在稀 KOH 溶液中可被铝还原成六有机基二铅。

大多数有机铅卤化物易溶于强极性溶剂,而在非极性溶剂中溶解度较小。

R_3PbX 是极强的催喷嚏剂。

有机铅卤化物是合成有机铅化合物的重要原料,其中卤原子可被其它原子或原子团置换。

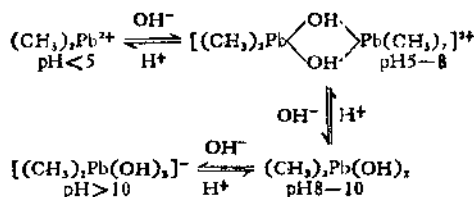
3.5.4 有机铅氧化物和羟化物^[2]

有机铅羟化物 R_3PbOH 和 $\text{R}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$ 可以由相应的有机铅卤化物用碱进行水解制得。

有机铅氧化物 $\text{R}_3\text{PbOPbR}_3$ 和 $(\text{R}_3\text{PbO})_n$ 的制法是将金属钠作用于有机铅羟化物。臭氧作用于 R_3PbPbR_3 也得到相应的氧化物 $\text{R}_3\text{PbOPbR}_3$, 这种氧化物对水很敏感,水解生成相应的羟化物。

在室温下三烷基铅羟化物和氧化物有明显的分解,然而三苯基铅羟化物却是相当稳定的。

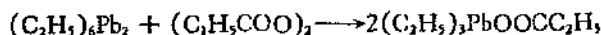
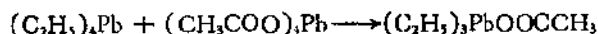
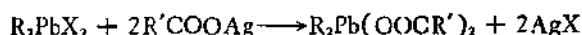
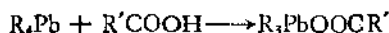
有机铅羟化物的水溶液中有 $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 离子存在,其中骨架 $\text{CH}_3-\text{Pb}-\text{CH}_3$ 为直线型。在不同酸度下,水合 $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^{2+}$ 离子有如下的平衡



3.5.5 其它有机铅化合物^[2]

1. 有机铅羧酸盐

有机铅羧酸盐有 $\text{R}_3\text{PbOOCR}'$, $\text{R}_2\text{Pb}(\text{OOCR}')_2$ 和 $\text{RPb}(\text{OOCR}')$, 三种类型, 它们的合成方法有多种, 现举例如下



目前尚缺乏这些化合物的结构资料, 但据信三甲基铅羧酸盐是一种配位聚合物, 其中三甲基铅离子与羧酸基团在一个平面上连接起来, 如图 11.27 所示。

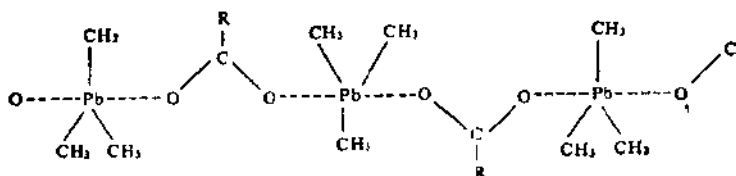
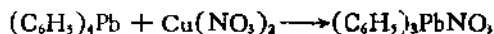
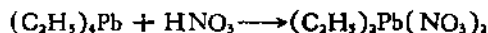
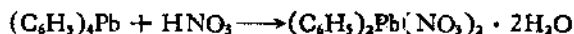


图 11.27 三甲基羧酸盐的聚合物

2. 有机铅的氮族化合物

烷基、芳基铅硝酸盐有 R_3PbNO_3 (R 为 CH_3 , CH_2CH_3 , C_6H_5), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等,

制备方法是利用有机铅化合物与硝酸或无机硝酸盐进行的反应

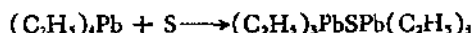
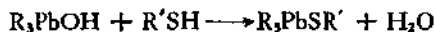


$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液的 Raman 光谱表明,此化合物中的硝酸根未完全离解。

有机铅的胺、膦、胂和腈化合物也都已制得。有机铅胺中的 $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{NHPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 是由三乙基铅氯化物和仲丁基胺钠反应来制备的。

3. 有机铅的硫族化合物

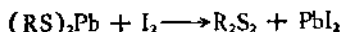
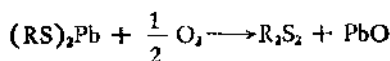
含 $\text{Pb}-\text{S}$ 键的有机铅化合物是很多的,如 $\text{R}_3\text{PbSR}'$, $\text{R}_3\text{Pb}(\text{SR}')_2$ 和 $\text{R}_3\text{PbSPbR}_3$ 等,制备这些化合物的方法大致如下



铅是 IVA 族中唯一能形成稳定的 $\text{M}(\text{II})$ 硫醇盐的元素。当用硫醇直接作用于 $\text{Pb}(\text{II})$ 盐溶液时,立即生成黄色结晶沉淀的铅(II)硫醇盐。它广泛作为有机合成的中间体,例如



铅(II)硫醇盐可被空气和碘氧化

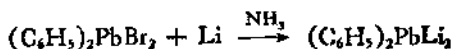
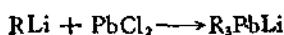
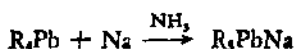
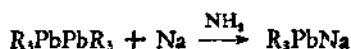


硝酸能把 $(\text{RS})_2\text{Pb}$ 氧化成相应的磺酸。

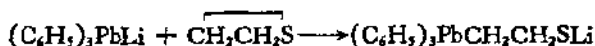
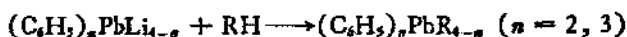
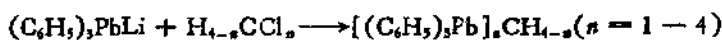
有机铅硒化物和碲化物如 $(\text{CH}_3)_3\text{PbSeR}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbSeLi}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{Te}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbTeLi}$ 等都已制得。

4. 有机铅的金属-金属键化合物

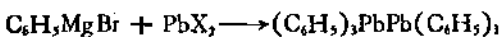
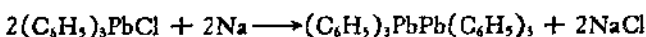
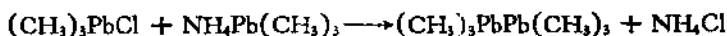
(1) 有机铅碱金属化合物,其制备反应是



其中 R_3PbLi (R 为芳基) 型化合物是很稳定的。这类化合物常用作合成过程的中间体, 例如



(2) 具有 $Pb-Pb$ 键的化合物。这类化合物包括六烷基及六芳基二铅, 其合成反应举例如下



除了这些含 $Pb-Pb$ 键的化合物, 还有含四个 $Pb-Pb$ 键的化合物, 如 $[(C_6H_5)_3Pb]_4Pb$, 此化合物还含有 $Pb-Pb-Pb$ 键, 见图 11.28。它是亮红色晶体, 可以从氯仿溶液中析出。

许多试剂, 如 HX , X_2 , $AlCl_3$, $AgNO_3$, $KMnO_4$, C_2H_5ONa

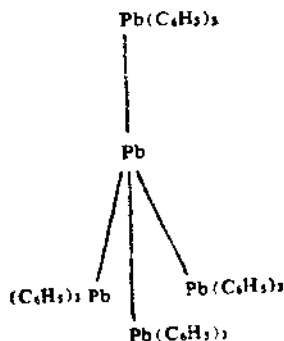
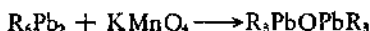
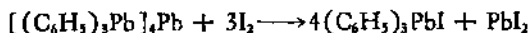


图 11.28 $[(C_6H_5)_3Pb]_4Pb$ 的结构示意图

和 RSSR 等都能使 Pb—Pb 键断裂, 举例如下

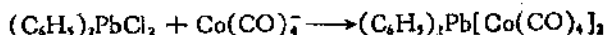
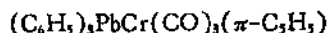
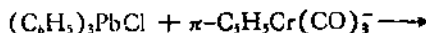
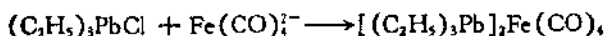


碘可以把 $[(C_6H_5)_3Pb]_4Pb$ 中所有的 Pb—Pb 键全部破坏



六苯基二铅热分解的产物是四苯基铅和金属铅。

(3) 含铅-过渡金属键的化合物。这类化合物是由有机铅卤化物与含金属羧基阴离子的化合物经复分解反应而获得的。例如



铅-过渡金属键可被卤素迅速破坏。

参 考 文 献

- [1] J. W. Mellor, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. VII, Longman and Green (1927).
- [2] E. W. Abel, in J. C. Bailar ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, pp. 105—146, Pergamon Press (1973).
- [3] 东北工学院有色金属冶炼教研室,《铅冶金》,冶金工业出版社 (1976).
- [4] R. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed., CRC Press (1982).
- [5] 马崇智等,《放射性同位素手册》,科学出版社 (1979).
- [6] 左景伊,《腐蚀数据手册》,化学工业出版社 (1982).
- [7] 薛启冀、张树彬,《化学工业毒物简明手册》,增订二版,化学工业出版社,45 页 (1970).
- [8] 北京医学院第三附属医院职业病科,《金属中毒》,人民卫生出版社,46—90 页 (1977).
- [9] F. Feigl and V. Anger, "Spot Test in Inorganic Analysis" 6th ed., Elsevier Publishing (1972).
- [10] F. D. Snell and L. S. Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 15, Interscience Publishers (1972).
- [11] [波] Z. 马钦科 (Marczenko) 著,郑用熙、任奇钰、冯克聪、刘长松译,《元素的

分光光度测定》，地质出版社，279(1983)。

- [12] I. M. Kolthoff and J. J. Lingane 著，许大兴等译，《极谱学》，第二卷，科学出版社(1957)。
- [13] W. T. Elwell and J. A. F. Gidley 著，冶金部原子吸收光谱翻译组译，《原子吸收分光光度法》，科学出版社，90—92 页(1972)。
- [14] 陈国珍主编，《荧光分析法》，科学出版社，189—190 页(1975)。
- [15] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 47, Blei, Teil C 1, Verlag Chemie (1969)。
- [16] M. C. Sneed and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. VII, Van Nostrand (1958)。
- [17] J. D. Donnay and Helen M. Ondik, "Crystal Data Determinative Table", 3rd., Vol. 11, NSRDS & JCPDS (1973)。
- [18] H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol. 1, Elsevier Publishing (1956)。
- [19] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 47, Blei, Teil C 2, Verlag Chemie (1969)。
- [20] C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2nd ed., Elsevier Publishing Co., 193(1963)。
- [21] H. D. Fair, R. F. Walker, "Energetic Materials 1(Physics and Chemistry of the Inorganic Azides)", Plenum, 69—71 (1977)。
- [22] Georg Brauer 著，何泽人译，《无机化学制备手册》，上册，增订第二版，燃料工业出版社(1972)。
- [23] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 47, Blei, Teil C3(1970)。
- [24] M. Sittig, "Inorganic Chemical and Metallurgical Process Encyclopedia", Noyes (1968)。
- [25] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Achte Auflage, System No. 47, Blei, Teil C4 Verlag Chemie (1971)。
- [26] D. T. Hurd 著，燕正曜译，《氢化物化学导论》，科学出版社，107 (1959)。
- [27] H. S. Booth 主编，龚毅生，申泮文译，《无机合成》，第一卷，科学出版社(1959)。
- [28] Marcel Pourbaix, "Atlas D'equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars, 485 (1963)。
- [29] L. G. Sillén and A. E. Martell, "Stability Constants of Metal Ion Complexes", Burlington House (1964)。

化学式索引

A

AgCN 89
AgOCN 91
AgSCN 102
Ag₃C₂ 29
Ag₃CN(NO₃)₂ 89
AlCrSi 240
AlCuMgSi 239
AlFeSi 239
AlMnSi 239
Al₂C₃ 29
Al₃Cr₂Si₄ 240
Al₂C₃ 29
Al₃Mg₃FeSi₄ 239
AuCN 89
[Au(π -C₃H₇)GN], 89

B

B₂C 27, 36
B₃C₂ 36
BaC₂ 29
BaCO₃ 72, 75
BaCS₃ 97
BaPbF₄ 522
Ba[Pd(CN)₄] $\cdot$ 4H₂O 88
BaSi 288
BaSi₂ 238
BaSi₃ 238
BaSiF₆ 263
BeC₂ 29
BeGeO₄ 363
Be₂C 36
BrCN 91
(Br₂SiO)₄ 170

C

C(石墨) 11
C(金刚石) 16
C⁺ 8
C²⁺ 8
C³⁺ 8
C⁴⁺ 8
C⁻ 8
C⁻ 28
CBrCl₃ 79
CBrF₃ 79
CBr₂Cl₂ 79
CBr₃F 79
CBr₄ 77
CClF₃ 79
CCl₂F₂ 79
CCl₃F 79
CCl₄ 77
(CF)₄ 43
CF₃I 79
CF₄ 77, 44
CHClF₂ 79
(CH₃)₂(C₆H₅)SiCl₂ 282
(CH₃)₂N(SiH₃)₂ 254
CH₃SiBr₃ 286
CH₃SiCl₃ 280
CH₃SiF₃ 285
CH₃SiHCl₂ 280
CH₃SiHF₂ 285
CH₃SiH₂Cl 280
CH₃SiH₃ 286
CH₃Si(OCH₃)₃ 290
CH₃Si(OC₂H₅)₃ 290
(CH₃)₂SiBr₂ 286
(CH₃)₂SiCl₂ 280
(CH₃)₂SiF₂ 285

$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 286
 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_n$ 300
 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_n$ 300
 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ $n = 3-7$ 294
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 290
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 290
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 292
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}$ 286
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ 280
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}$ 285
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ 286
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiNC}$ 287
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiNCO}$ 287
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiNCS}$ 287
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}_2$ 299
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$ 290
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 290
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ 292
 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n\text{SiC}(\text{C}_{10}\text{H}_{19})[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]$
 282
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 272
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{NH}$ 300
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{O}$ 294
 CH_4 8
 Cl_2 77
 $(\text{CN})_2$ 81
 CO 52
 COBr_2 80
 COCl_2 80
 COFBr 80
 COFCl 80
 COFI 80
 COF_2 80
 COS 97
 CO_2 59
 $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 64
 CO_3^{2-} 64
 CS 94
 CS_2 95
 C_2 8
 C_2F_4 79
 C_2F_6 43
 C_2H_2 8
 C_2H_4 8

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$ 281, 277
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}$ 285
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 281
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}$ 285
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ 281
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 292
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_n$ 303
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}]_n$ 303
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ 281
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}$ 285
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiNCO}$ 287
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ 292
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_n\text{SiBr}$ 440
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}$ 269
 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiNH}]_n$ 300
 C_2O 67
 C_3 8
 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_2$ 281
 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiCl}_2$ 281
 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiCl}$ 281
 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiCl}$ 281
 O_3O_2 66
 C_4 8
 C_4F 44
 C_4Li 48
 C_4O_2 66
 C_4 8
 C_4F_{12} 44
 C_4O_2 66
 C_4 8
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{SiBr}_2$ 286
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{SiCl}_2$ 282
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{SiHCl}$ 282
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{SiH}_2$ 286
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 287
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 290
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiBr}$ 286
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiCl}_2$ 282
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiHCl}$ 282
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}_2$ 286
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 287
 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiO}]_n$ 295
 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiO}]_n$ 295
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 292

$(C_6H_5)_3SiBr$ 286

$(C_6H_5)_3SiCl$ 282

$(C_6H_5)_3SiNCO$ 287

$(C_6H_5)_3SiOH$ 292

$(C_6H_5)_4Si$ 272

C_7 8

$C_7O_4H_2$ 41

C_8K 45, 51

$C_8O_2(OH)_2$ 41

$C_{12}K$ 47

$C_{14}O_2$ 66

$C_{14}K$ 47

$C_{14}K$ 47

$C_{14}O_{13}H_2$ 41

$C_{31}Na$ 48

$C_{24}K$ 47

$C_{40}Li$ 48

$C_{48}K$ 47

$C_{10}K$ 47

$C_{120}Na$ 48

$CaCN_2$ 85

$CaCO_3$ 71

CaC_2 29

$Ca(HCO_3)_2$ 74

$CaPbF_6$ 522

$CaSi$ 237

$CaSi_2$ 238

$Ca_2SnS_4 \cdot 14H_2O$ 441

Ca_2Si 237

$CdCO_3$ 75

$CeSi$ 244

$CeSi_2$ 244

$ClCN$ 91

$(Cl_2SiO)_4$ 169

$CoCO_3$ 72

$Co(NCS)_2 \cdot 9H_2O$ 99

$Co(NH_3)_5CNCo(NH_3)_5$ 89

$CoSi$ 241

$CoSi_2$ 241

$CoSi_3$ 241

Co_2C 35

$Co_2(CO)_8$ 56

Co_2Si 241

Co_3C 35

Co_3Si 242

$Co_4(CO)_{12}$ 56

Co_9Si_3 242

$Cr(CO)_6$ 56

$Cr(NCS)_3 \cdot (NH_4)_2$ 99

$CrSi$ 240

$CrSi_2$ 240

Cr_2Si 240

Cr_2C_2 35

Cr_2Si 240

Cr_2C_2 35

Cr_3C_4 35

$CrCN$ 86

$CrGeBr_3$ 371

$CrGeCl_3$ 371

$CrGeI_3$ 371

$CrGe_2Br_3$ 372

$CaHCO_3$ 69, 74

$CsSi$ 237

Cs_2C_2 29

Cs_2GeCl_4 375

Cs_2PbCl_4 518

Cs_2SiF_6 263

Cs_2PbCl_4 518

$Cu(SCN)_2 \cdot (en)_2$ 100

Cu_2C_2 29

$Cu_2(CN)_2$ 81

Cu_2MgSi 243

$Cu_2(OH)_2(CO_3)_2$ 69

Cu_2Si 242

Cu_2Si 242

Cu_4Si 242

$Cu_{10}Mg_2Si_7$ 244

$Cu_{12}Si_4$ 242

F

FCN 91

$Fe(CO)_4[Pb(C_2H_5)_3]_4$ 530

$Fe(CO)_5$ 56

$FeCO_3$ 75

$FeFe(CN)_6$ 90

$Fe(NCS)_2 \cdot Py_2$ 100

$FeSi$ 241

$FeSiF_6$ 263

FeSi_2 241
 Fe_2C 35
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 96
 Fe_3C 35
 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 96
 Fe_3Si 241
 Fe_3Si_2 241

G

Ge 325
 GeAs 350
 GeBr 343
 GeBr_2 346
 GeBr_4 356
 $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ 376
 $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 366
 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 376
 $\text{Ge}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 376
 GeCl 343
 GeClBr_2 358
 GeCl_2 345
 GeCl_2Br_2 358
 $\text{GeCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 375
 GeCl_2Br 358
 GeCl_2CH_3 377
 GeCl_4 353
 GeF 343
 GeFCl_2 358
 GeF_2 345
 GeF_2Cl_2 358
 GeF_3Cl 358
 GeF_4 353
 $(\text{GeH})_n$ 342
 GeHBr_2 359
 $\text{GeH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 376
 GeHCl_3 358
 $(\text{GeH}_2)_2$ 344
 GeH_2Br_2 359
 GeH_2Cl_2 359
 GeH_2Br 359
 GeH_2Cl 359
 GeH_4 350
 GeI 343
 GeI_2 346

GeI_4 357
 GeNH 350
 $\text{Ge}(\text{NH})_2$ 366
 GeO 347
 $\text{GeO}(\text{CH}_3)_2$ 377
 GeO_2 360
 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 348
 GeP 350
 GeS 348
 GeS_2 363
 GeSe 349
 GeSe_2 365
 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ 366
 GeTe 349
 Ge_2H_4 352
 Ge_2H_6 352
 Ge_2N_2 350
 Ge_2N_4 365
 Ge_4H_{10} 352
 Ge_4H_{12} 352
 Ge_7H_{10} 351
 Ge_8H_{12} 351

H

HCN 83
 HCO_2^- 64
 HNCO 73
 HOCN 73
 HSnCl_3 436
 HSnI_3 436
 $\text{HSnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 427
 H_2CO_3 63
 H_2CS_2 97
 H_2GeCl_2 372
 H_2GeF_6 372
 $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{S}_2$ 373
 H_2PbCl_6 522
 H_2SiF_6 462
 H_2SiO_3 222
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 222
 H_2SnBr_4 439
 H_2SnCl_4 439
 $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 427
 H_2BCO 55

H_4SiO_4 222
 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 263
 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ 222
 $\text{H}_4[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{aq}$ 374
 HfC 33
 HgC_2 29
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 88
 $\text{Hg}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 29
 $\text{Hg}(\text{SCN})_2^{2-}$ 99

I

ICN 91
 IrSi 243
 IrSi_2 243
 $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ 56
 Ir_2Si_3 243
 Ir_2Si_4 243

K

$\text{KAg}(\text{CN})_2$ 88
 KCN 86
 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_6]$ 88
 $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ 96
 KGeCl_3 371
 KHCO_3 75
 KSCN 99
 KSi 237
 KSiH_3 158
 KSi_4 237
 KSn_3Br_7 437
 KSn_3Cl_7 437
 K_2C_2 29
 $\text{K}_2\text{F}_2(\text{CN})_4$ 96
 K_2GeF_6 372
 K_2GeO_3 362
 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 362
 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_7$ 373
 $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ 362
 K_2PbCl_6 517
 $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ 517
 K_2SiF_6 263
 K_2SnCl_4 439
 K_2SnF_6 436
 K_2SnO_3 426

$\text{KSnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 427
 $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 427
 $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$ 426
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 88
 $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 263
 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 88
 K_2PbCl_4 318
 K_2SnO_3 426
 $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{O}_{13}$ 426

L

LaC_2 31
 LaSi_2 244
 LiCN 86
 Li_2C_2 29, 48
 Li_2Si 236
 Li_2SiF_6 262
 Li_2Si_4 236
 Li_4Si 236
 LuC_2 31

M

MgCO_3 74
 MgC_2 29
 Mg_2GeO_4 363
 Mg_2Si 237
 MnCO_3 72
 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ 58
 MnSi 241
 MnSi_2 241
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 56
 Mn_3C 55
 Mn_3Si 241
 Mn_2C_2 55
 Mn_2Si_3 241
 Mn_2C_3 55
 Mn_2C_4 55
 Mn_2C_5 55
 MoC 33
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 56
 MoSi_2 240
 Mo_2C 33
 Mo_2Si 240
 Mo_2Si_2 240

N

$\text{NH}_4\text{COONH}_4$, 62
 NH_4CN , 86
 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, 60, 75
 NH_4SnF_6 , 440
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 75
 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 263
 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, 439
 $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, 440
 NaAlSi_3 , 237
 NaHCO_3 , 85
 NaOCN , 69, 74
 NaPbCl_3 , 517
 NaSi , 236
 $\text{NaSnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 427
 NaSn_2Cl_6 , 437
 $\text{NaSn}_3\text{F}_{12}$, 437
 Na_2CO_3 , 69, 74
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 74
 Na_2C_2 , 29
 Na_2GeO_3 , 363
 $\text{Na}_2\text{GeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 363
 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, 362
 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 363
 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, 362
 Na_3PbO_3 , 511
 Na_4PbO_4 , 511
 $\text{Na}_3\text{Pb}(\text{OH})_4$, 511
 Na_2Si , 236
 Na_3SiF_6 , 263
 Na_2SnCl_4 , 436
 Na_2SnF_6 , 436
 Na_3SnF_6 , 439
 Na_2SnO_3 , 426
 $\text{Na}_2\text{SnS}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 441
 Na_4SnO_4 , 426
 $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 441
 NbC , 33
 NbSi_2 , 241
 Nb_2C , 33
 Nb_3Si_3 , 241
 NdSi_3 , 244
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 56

$\text{Ni}(\text{CN})_2$, 89
 $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, 89
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2$, 99
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$, 99
 NiSi , 241
 NiSi_2 , 241
 Ni_2Si , 241
 Ni_3C , 35
 Ni_4Si , 241
 NpSi , 244
 NpSi_2 , 244

O

$\text{Os}(\text{CO})_6$, 56
 OsSi , 243
 Os_2Si_3 , 243
 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, 56

P

Pb , 451
 PbBrCl , 473
 PbBrF , 473
 PbBr_2 , 470
 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 520
 $\text{PbBr}_2 \cdot \text{NH}_3$, 520
 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$, 476
 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{PbO}$, 476
 $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{PbO}$, 476
 $\text{PbBr}_2 \cdot 7\text{PbO}$, 476
 $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{Py}$, 521
 $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Py}$, 521
 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, 524
 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 501
 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 512
 PbCO_3 , 75, 498
 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, 498
 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$, 527
 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 523
 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 521
 $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{COO})_4$, 502
 PbClF , 472

PbCl_2 , 467
 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 520
 $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 520
 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, 520
 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$, 476
 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$, 476
 $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$, 476
 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{Py}$, 521
 $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$, 487
 $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$, 488
 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, 488
 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, 521
 PbCrO_4 , 500
 $\text{PbF}(\text{CH}_3)_3$, 525
 PbF_2 , 465
 $\text{PbF}_2 \cdot \text{PbO}$, 476
 PbF_4 , 503
 $\text{PbH}(\text{CH}_3)_3$, 524
 $\text{PbH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 524
 PbHPO_4 , 497
 PbHPO_4 , 495
 PbH_2EDTA , 519
 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$, 497
 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 495
 PbH_4 , 502
 PbI_2 , 471
 $\text{PbI}_2 \cdot \text{NH}_3$, 520
 $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbI}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 520
 $\text{PbI}_2 \cdot \text{PbO}$, 477
 $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{PbO}$, 477
 $\text{PbI}_2 \cdot 4\text{PbO}$, 477
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 493
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$, 520
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$, 520
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, 520
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{Py}$ $n = 2, 3, 4$, 521
 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, 475
 PbO , 477
 $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 480
 $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 481
 $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 480

PbO_2 , 504
 PbP_2 , 487
 $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 529
 PbS , 482
 PbSe , 485
 PbSO_4 , 488
 $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, 492
 $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$, 492
 $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 492
 $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$, 492
 PbTe , 486
 PbTiO_3 , 500
 PbZrO_3 , 501
 Pb_2O_3 , 510
 Pb_3O_4 , 508
 $\text{Pb}_3(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2$, 498
 Pb_3P_2 , 487
 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 496
 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbO}$, 496
 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{PbO}$, 496
 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{PbO}$, 496
 $\text{Pb}_4(\text{OH})_6^{4+}$, 519
 $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, 519
 $\text{Pd}(\text{CN})_2$, 89
 PdSi , 243
 Pd_2Si , 243
 Pd_3Si , 243
 PrSi_2 , 244
 $\text{Pt}(\text{CN})_2$, 89
 $\text{Pt}(\text{SCN})_2^{2-}$, 99
 PtSi , 243
 Pt_2Si , 243
 Pt_3Si_2 , 243
 PuC , 32
 PuC_2 , 32
 PuSi_2 , 244
 Pu_2C_3 , 32

R

RbCN , 86
 RbGeCl_2 , 371
 RbGeI_3 , 371
 RbHCO_3 , 75
 RbSi , 237

Rb_2C_2 29
 Rb_2SiF_6 263
 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 56
 $[\text{RhCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^-$ 438
 $\text{Rh}(\text{SCN})_3^{2-}$ 100
 RhSi 243
 RhSi_2 243
 $[\text{Rh}_2\text{Br}_2(\text{SnBr}_3)_4]^-$ 439
 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4$ 56
 Rh_2Si_3 433
 Rh_2Si_4 433
 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 56
 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{10}$ 56
 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 56
 RuSi 243
 Ru_2Si_3 243
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 56
 Ru_3Si_4 243

S

SCN^- 101
 $(\text{SCN})_2$ 102
 Si 105
 SiBr 169
 SiBr_2 169
 SiBr_4 169
 SiC 36
 $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 261
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 271
 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ 294
 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ 294
 $\text{Si}(\text{CNO})_2\text{O}$ 177
 SiCl 166
 $(\text{SiCl})_x$ 166
 SiCl_2 167
 SiCl_4 167
 SiD_4 160
 SiF 161
 SiF_2 161
 $(\text{SiF}_2)_x$ 162
 SiF_4 165
 $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ 265
 $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 265
 $(\text{SiI})_2$ 170

SiH 149
 SiHBr_3 180
 SiHCl 130
 SiH_2 149
 $(\text{SiH}_2)_x$ 151
 SiH_2Cl 180
 $\text{SiH}_2(\text{NH})$ 254
 $(\text{SiH}_2)_n\text{N}$ 185
 SiH_4 152
 $\text{Si}(\text{HCOO})_4$ 261
 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 253
 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ 253
 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 253
 $(\text{SiN})_2\text{NH}$ 253
 SiO 192
 SiO_2 195, 196, 225
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 229
 $\text{Si}(\text{OCN})_4$ 176
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 227
 SiS 256
 SiS_2 257
 SiSe 259
 SiSe_2 259
 SiTe 259
 SiTe_2 259
 Si_2OCl_2 168
 Si_3N_4 230
 Si_3S_4 260
 $\text{Si}_{10}\text{Se}_4$ 260
 $\text{Si}_{10}\text{Te}_4$ 260
 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ $n = 1-6$ 172
 $\text{Si}_n\text{F}_{2n+1}$ $n = 1-14$ 162
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ $n = 1-15$ 151
 Sn 380
 $\text{SnBr}(\text{CH}_3)_2$ 447
 SnBr_2 402
 SnBr_4 418
 $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ 447
 SnCl_2 398
 SnCl_4 415
 $\text{Sn}(\text{CN})_4$ 422
 $\text{SnF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 446
 SnF_2 397
 SnF_4 414

$\text{Sn}(\text{HASO}_4)_2$ 432
 $\text{Sn}(\text{HASO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 431
 SnHPO_3 412
 SnHPO_4 411
 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ 431
 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 431
 $\text{SnH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 445
 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 412
 SnH_2CH_3 445
 SnH_4 413
 SnI_2 403
 SnI_4 419
 $\text{Sn}(\text{NCO})_4$ 422
 $\text{Sn}(\text{NO}_2)_2$ 410
 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 431
 SnO 403
 SnOCl_2 421
 SnOF_2 421
 $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 405
 SnO_2 422
 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 424
 SnP_2O_7 431
 SnS 407
 SnS_2 427, 307
 $\text{Sn}(\text{SCN})_6$ 22
 SnSe 408
 SnSe_2 429
 SnTe 409
 SnTe_2 430
 Sn_2H_4 413
 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 412
 Sn_2S_3 407, 429
 SrC_2 29
 SrCO_3 75
 SrSi 238
 SrSi_2 238

T

TaC 33
 TaSi_2 241
 Ta_3C 33
 Ta_3Si 241
 Ta_2Si_3 241
 $\text{Ta}_2(\text{CO})_{10}$ 56

$\text{Ta}_2(\text{CO})_{11}$ 56
 ThC 32
 ThC_2 32
 ThSi 244
 ThSi_2 244
 Th_2Si_2 244
 TiC 33
 TiSi 241
 TiSi_2 241
 Ti_2Si_2 241
 TiCN 86

U

UC 32
 UC_2 32
 USi 244
 USi_2 244
 USi_3 244
 U_2C_3 32
 U_2Si 244
 U_2Si_2 244

V

VC 33
 $\text{V}(\text{CO})_6$ 56
 VSi_2 241
 V_2C 33
 V_2Si 24
 V_2Si_2 241

W

WC 33
 $\text{W}(\text{CO})_6$ 56
 W-SiO_2 197
 WSi_2 240
 W_2C 33
 W_2Si_2 240

Z

ZnC_2 29
 ZnCO_3 75
 ZrC 33

内 容 索 引

—	
一氯化硅	149
一氯化锗	362
一氟化硅	161
一氟化锗	343
一氧化铅	477
一氧化硅	192
一氧化锗	347
一氧化锡	403
一氧化碲	52
一硒化铅	485
一硒化硅	259
一硒化锗	349
一硒化锡	408
一碲化铅	482
一碲化硅	256
一碲化锗	348
一碲化锡	407
一氟化硅	166
一氟化锗	343
一溴化硅	169
一溴化锗	343
一碘化硅聚合物	170
一碘化锗	343
一碲化铅	486
一碲化硅	259
一碲化锗	349
一碲化锡	409
乙二胺四乙酸铅	519
乙硅氧烷	179
乙硅烷	151
乙酸铅	501

二	
二亚胺锗	366
二氢化硅	149

画

二氢化锗	344
二氟化铅	465
二氟化硅	161
聚合物	162
凝聚反应	162
二氟化锗	345
二氟化锡	397
二氧化铅	504
二氧化硅	195
晶态	196
无定形态	196
液晶态	196
玻璃态	196
胶态	225
二氧化锗	360
二氧化锡	422
水合物	424
二氧化碲	59
二硒化硅	259
二硒化锗	365
二硒化锡	429
二碲化硅	257
二碲化锗	363
二碲化锡	427
二氟化铅	467
二氟化硅	167
二氟化锗	345
二氟化锡	398
二溴化铅	470
二溴化硅	169
二溴化锗	346
二溴化锡	402
二碘化铅	471
二碘化锗	346
二碘化锡	403
二碲化锡	430
二噁烷合高氯酸铅	521

画

二磷化三铅 487

人造金刚石 18

三 画

三氧化二铅 510

三盐基硫酸铅 492

三氯甲基硅烷(三氯氢硅) 181, 184

三氯合锗(II) 酸铯 371

三溴合锗(II) 酸铯 371

三碘合锗(II) 酸铯(铯) 371

干冰 60

四 画

六氟合锗氢酸 372

六氟合锗酸钾 372

六氟铅(IV) 酸盐 522

六氟合锗氢酸 372

六氟合锗酸铯 373

六氟铅(IV) 酸盐 522

方解石 71

文石 71

无定形碳 21

无烟煤 22

云母 217

木炭 23

五硫代二锗酸 373

五硫代二锗酸钾 373

五溴合二锗(II) 酸铯 372

水泥 211

水煤气 52

长石 218

五 画

正硅酸四乙酯 227

正硅酸四甲酯 229

正硅酸四苯酯 329

石英 196

天然石英与人造石英 200

左旋石英与右旋石英 200

石墨 11

石墨共价化合物 40

石墨夹层化合物 44, 48

石墨盐 49

石墨酸 40

叶蜡石 218

甲硅烷 151

四乙基铅 523

四乙基硅(四乙基甲硅烷) 269

四乙酸铅 512

四乙酸硅 260

四乙酸锗 366

四甲基硅 272

四甲酸硅 261

四氯化碳 77

四氯化锡配位化合物 442

四苯基铅 523

四苯基硅 272

四苯基锗 376

四苯基锡 443

四氯化铅 503

四氯化硅 165

制备与性质 165

四氯化锗 353

四氯化锡 414

四氧化三铅 508

四烷基铅 523

四烷基锗 376

四烷基锡 443

四氯化铅 503

四氯化硅 157

制备和性质 167

应用 167

四氯化锗 353

四氯化锡 415

四氯化三硅 250

四溴化硅 169

四溴化锗 356

四溴化锡 418

四碘化硅 171

四碘化锗 357

四碘化锡 419

白硅石 193

发生炉气 52

六 画

亚胺亚锗 350

亚氯酸铅 187

亚锡酸盐 406

亚磷酸氢亚锡 412
亚磷酸氢铅 497
亚磷酸二氢铅 497
有机铅卤化物 525
有机铅氢化物 524
有机铅氧化物 526
有机铅硫化化合物 528
有机铅硒族化合物 527
有机铅羧酸盐 527
有机硅卤化物 274
有机硅氧烷 291
有机锗卤化物 377
有机锗氢化物 376
有机锗氧化物 377
有机锡卤化物 446
有机锡氢化物 445
有机锡氧化物 446
异氰酸 93
异氰酸锡 422
光气 80

七 画

间隙碳化物 33
连二磷酸铅 497
卤代锗烷 358
卤合锡(II)酸盐 463
卤合锡酸盐 439
卤合铅酸盐 517
佛青 220
低碳分子 8

八 画

沸石 220
凯石英 197
金刚石 16
金刚砂 245

九 画

活性炭 23
玻璃 205
玻璃态碳 24
炭黑 23
钨酸铅 500
钟乳石 73

氢氧化亚锗 348
氢氧化亚锡 405
氟里昂 79
氟氧化铅 476
氟氧化锡 421
氟硅酸 262
氟硅酸盐 262
氟氯化铅 472
氟溴化铅 473
科石英 199

十 画

高岭土 218
高氯酸铅 488
离子碳化物 27
烟煤 22
砷化亚锗 350
砷酸锡 431
铅 451
发现史 451
存在 451
同位素 457
合金 461
化学性质 459
生物效应 462
生产 452
应用 457
分析化学 462
铅水体系电势-pH图 514
铅烷 502
铅(II)酸盐 477
铅(IV)酸盐 504
银合铅盐 519
胺合铅盐 520
氧化石墨 40

十一 画

渗碳体 35
混合氯化锗 357
羟合铅正离子 519
8-羟基喹啉合铅 521
硅 105
发现史 106
地壳中元素丰度 110

地表分布 110
 宇宙中元素丰度 111
 同位素 115
 岩石中含量 110
 在生物体的分布与效应 136
 分析化学 144
 W-硅石 197
 硅单质 107
 制备 107, 139
 晶型 117
 性质 117, 122
 硅单晶层外延技术 144
 硅油 306
 硅青铜 244
 硅树脂 310
 硅氧烷 179
 硅氮烷 181
 硅铁 140
 硅胶 226
 硅钼酸 263
 硅烷基胺 185
 硅钨酸 263
 硅硼化合物 304
 硅酮成分分析 314
 硅酮的红外光谱 320
 硅酮膜 312
 硅酸 221
 正硅酸 222
 五水二硅酸 221
 焦硅酸 222
 偏硅酸 222
 偏二硅酸 222
 聚硅酸 223
 硅酸在水中的溶解度 135
 硅橡胶 308
 蛋白石 196
 铬酸铅 500

十二画

滑石 217
 普鲁士蓝 90
 斯石英 199
 碲代锡酸盐 441
 碲代硫酸根合铅离子 518

硫氰酸盐 98
 硫氰酸根合铅离子 518
 硫氰酸铅 474
 硫氰酸锡 422
 硫酸铅 488
 碱式 492
 硫酸钡 (IV) 512
 硫酸锆 366
 硫酸亚锡 410
 硫酸锡 430
 硫脲合铅 (II) 配离子 522
 硬水 73
 硬脂酸铅 502
 硝酸亚锡 410
 硝酸锡 431
 硝酸铅 493
 铬酸铅 501
 氮化亚锆 350
 氮化锆 365
 氧 81
 氟化物 85
 氟化氢 83
 氟化锡 422
 氟氯化钙 92
 氟酸 93
 氢氧化铅 476
 氯氧化锡 421
 氯溴化铅 473
 氯酸铅 488
 焦炭 22
 焦磷酸铅 497

十三画

溴氧化铅 416
 煤 22
 碘氧化铅 477
 叠氮化铅 475
 锆 325
 发现史 325
 存在 326
 同位素 332
 物理性质 333
 化学性质 333
 生物效应 338

生产 327
应用 329
分析化学 335
锆水体系电势-pH图 367
锆钼酸 374
锆钨酸 374
锆烷 330
锆酸盐 360
锡 380
发现史 380
存在 380
同位素 384
合金 392
物理性质 384
化学性质 390
生物效应 392
生产 381
应用 384
分析化学 393
锡水体系电势-pH图 432
锡烷 413
锡酸盐 426

十四画

赛钢硅青铜 (Everdur 合金) 244
碳 3
发现史 3
存在 3
同位素 5
相图 19
分析化学 10
碳化钙 29

碳化硅 245, 36
晶型 37, 246
制备 245
性质 246
应用 248
碳纤维 24
碳卤化合物 77
碳质金刚砂 245
碳新定年代法 7
碳氮化合物 81
碳硫化合物 94
碳酸 63
碳酸铅 498
碱式 498
碳酸氢钠 74
碳酸氢铵 75
碳酸钙 68, 71
碳酸铵 75
蒙脱土 218

十五画以上

磷化亚锆 350
磷化铅 487
磷酸二氢亚锡 412
磷酸二氢铅 495
磷酸亚锆 411
磷酸氢铅 495
磷酸氢亚锡 411
磷酸铅 496
碱式 496
磷石英 197

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第三卷,第9,10,11专题,分别叙述碳、硅、锗分族的无机化学,介绍了碳、硅、锗、锡、铅这五种元素的存在形式、物理和化学性质、化学分析方法,分类讨论了这些元素的化合物的性质、用途及合成方法。可供高等学校教师、高年级学生和研究生、科技人员参考。

02471/17

《无机化学丛书》

第 三 卷

碳 郝润蓉

硅 方锡义

锗分族 钮少冲

责任编辑 胡华强

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年2月第 版 开本:850×1168 1/32

1998年10月第二次印刷 印张:17 5/8

印数:1 201—2 700 字数:458 000

ISBN 7-03-000129-X/O · 40

定 价: 35.00 元

(如有缺页倒装,本社负责掉换。〈环伟〉)