研究簡報与報導

直接法合成甲基氯硅烷

甲基氯硅烷是在工業上有广泛应用的有机硅聚合物(硅树脂、硅橡胶、硅油等)的主要单体,可采用 Grignard 法或者直接法合成。工業上一般采用的是直接法,即在300°C左右以銅或銅化合物为触媒,將氯甲烷通入于元素硅进行反应。此方法早在1945年即被 Rochow^[1]所发明。Hurd 和 Rochow^[2]提出了下列的反应機構:

即在硅和銅之間的分界線上氯甲烷与銅发生反应,并形成不稳定的揮发性金屬有机分合物 CH_3Cu 和氯化亞銅。氯化亞銅与硅相互作用时,生成活性中間化合物 $[\text{SiCl}]$ 。此中間化合物与 CH_3Cu 和 CuCl 不同組合得到一系列的甲基氯硅烷。最近 Клебанский 及 Фихтенгольц^[3]利用 X—射綫結構分析提出了与上述不同的反应機構,証明是先生成硅銅內合金屬化合物,而在它的参与下生成一系列甲基氯硅烷。

但是,無論从 Hurd 及 Rochow 所提出的經過活性中間化合物,或者从 Фихтенгольц 及 Клебанский 所提出的經過硅銅內合金屬化合物的反应機構来考虑,因为反应是固体与固体及固体与气体之間的接触反应,因此为了使反应均匀地进行,需要注意触媒及制备触媒的方法。

目前被采用的触媒有下列几种:

- (1) 硅粉与銅粉的混合物;
- (2) 硅銅合金粉末;
- (3) 硅粉与氯化亞銅的混合物;
- (4) 將硅粉与銅粉混合成型,在高溫下(1050—1200°C)进行还原而得到的多孔性触媒。
- (5) 將硅粉和氫氧化銅的糊狀混合物进行成型、干燥、还原而得到的触媒。

以直接法合成的甲基氯硅烷混合物中,在工業上需要量最多的是二甲基二氯硅烷。一般認為,能够使氯甲烷与硅的反应开始溫度降低而使产物中的二甲基二氯硅烷含量增加的触媒为活性大的触体。在上述触媒中,关于触媒(1)、(2)及(3),Фихтенгольц^[4]及谷等^[5]进行了比較試驗,証明触媒(3)活性較大。触媒(4)也是活性相当大的触媒。

王葆仁^[6]等曾經以硅鉄粉和硝酸銅溶液的混合物以氨水进行中和而得到的糊狀物,进行成型、干燥及在氫气中进行还原的方法得了触媒(5)。

我們把硅鉄改为元素硅,以同样的方法制备了硅:銅=9:1(重量比)的触媒。取160克裝在直徑为3厘米的立式玻璃反应管中,在290—320°C以55毫升/分的速度通入氯甲烷56小时后得到了冷凝物486克,总收率为117%。經過分餾及各沸点餾分的比重測定,确定产物組成为:66°C以下餾分23.8%,一甲基三氯硅烷13.9%,二甲基二氯硅烷为57.4%(对于所用氯甲烷的重量百分比为67.1%),蒸餾殘渣为4.9%。硅利用率为63%。

可見这种触媒的活性是相当大的,可能是沉淀銅在硅的表面上分布均匀的原故。

中国科学院化学研究所四室六組

1959年1月19日

- [1] E. G. Rochow, J. A. C. S., 67, 963, 1772 (1945); E. G. Rochow, U. S. Pat. 2,380, 995; 2,380,996; 2,380,997 (1945).
- [2] D. T. Hurd, E. G. Rochow, J. A. C. S., 67, 1057 (1945).
- [3] А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, ЖОХ, 26, 2503 (1956).
- [4] В. С. Фихтенгольц, А. Л. Клебанский, ЖОХ, 27, 2475 (1957).
- [5] 谷久也, 森泰, 野櫻俊一, 纖維科学研究所年報, 5, 105 (1959).
- [6] 王葆仁, 孙樹門, 黃志鏗, 未发表。

有害气体報警器

在化学工業生产过程中,常常发生一些有害气体。为了保障工作人員的健康,迫切需要有自动報警的设备。这类设备的作用原理,多数是利用显色剂与有害气体起显色反应,再以光电比色的方法达到報警的目的。显色反应可以在显色溶液中或在显色紙帶上进行。溶液显色的方法灵敏度較高^[1],但设备比較复杂,并且显色溶液的消耗量很大。紙帶显色虽然灵敏度稍差,但是經常性消耗小,所以更适合于工業生产上应用^[2,3]。

我們設計的这种報警器是采用紙帶显色的方法;同时紙帶的运行采取了間歇式(即每隔一定時間运行一次),因为这种方法可以有足够的时间使有害气体与显色剂作用。在光学系統方面用反射光比色方面,这样可以使結構簡單化,而且不受紙帶本身組織不均匀性的影响。結構如图(1)所示。由鎢絲光源射出的光透過濾色片(濾色片的选择視显色反应而定,应挑选为生成顏色的补色),經光欄后分成兩束光,通过比色槽 I、II 投射在紙帶的兩段上;由紙帶反射出的光束分別射在二个光电管上(采用何种感光范围的光电管,应視所使用的濾色片而决定)比色槽 I 为参比槽,槽 II 作为分析槽。用泵把样品气体(空气或其中含有某种有害气体)吸入分析槽并透過紙帶。在样品