

ХИМИЯ

М. С. БЕЛЕЦКИЙ и М. Б. РАПОПОРТ

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗШЕГО ОКИСЛА КРЕМНИЯ SiO

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 IV 1950)

Значительный интерес, который в последние годы вызвал к себе низший окисел кремния SiO, обусловлен той ролью, которую играет это высокотемпературное соединение в процессе восстановления кремнекислоты. Промежуточное образование газообразной одноокиси кремния имеет место в ряде производств (ферросплавов, кремния, сталеплавильном⁽¹⁾, огнеупоров⁽²⁾) и в силикотермических процессах. Установлено также большое значение SiO в электротермическом процессе получения алюминиево-кремниевых сплавов из природных алюмосиликатов⁽³⁾, где вследствие своей сравнительно большой летучести SiO значительно влияет на конечный состав сплава, изменяя исходное соотношение между алюминием и кремнием в пользу алюминия, несмотря на сравнительно большую упругость паров последнего. Например, из промышленного опыта установлено, что при восстановительной плавке алюминиево-кремниевых сплавов в электропечах теряется, преимущественно за счет испарения: алюминия 2,5% в однофазных печах и 7,6% в трехфазных и кремния, соответственно, 15 и 22,5%.

Если в течение многих лет существование одноокиси кремния считалось сомнительным, то в результате развития электротермии и других высокотемпературных процессов, идущих с восстановлением SiO₂, а также в результате некоторых физико-химических и физических исследований, в настоящее время существование SiO в газообразном состоянии сомнений не вызывает. Достаточно убедительно определение молекулярного спектра этого соединения⁽⁴⁾.

Однако на вопрос о том, существует ли одноокись кремния в твердом состоянии или при конденсации неизбежно должен происходить распад ее на высший окисел и кремний по схеме: 2SiO → SiO₂ + Si, в результате чего получается их эквимолекулярная смесь, до последнего времени достаточно убедительного ответа не было. Попытки доказать существование SiO в твердом виде большей частью были безуспешными. При конденсации исследуемое вещество часто оказывается не индивидуальным соединением, а высокодисперсной смесью кремнезема и кремния.

Значительным шагом вперед явились исследования П. В. Гельда⁽⁵⁾, который, получив одноокись кремния искусственным путем в вакууме, измерил упругость ее паров методом молекулярного истечения, изучил некоторые свойства этого соединения и рассчитал его термодинамические характеристики. Несмотря на это, до настоящего времени не были надежно определены постоянные кристаллической решетки, что могло бы явиться наиболее убедительным, прямым доказательством существования этого соединения в твердом состоянии.

Нам известны только две попытки рентгенографического исследования одноокиси кремния. Бауманн (6), изучавший рентгенографическим методом различные образцы, в которых предполагалось наличие «монокс»а, на основании определения межплоскостных расстояний установил, что его препараты состояли из смеси кремния и кристобалита. В отдельных образцах имелся также карбид кремния. Инуцука сообщил (7), что исследованный им препарат SiO имеет кубическую кристаллическую решетку с постоянной $a = 6,4 \text{ \AA}$; элементарная ячейка его содержит 8 молекул SiO ; пространственная группа его относится к группе T_h^6 .

Нами также были исследованы рентгенографическим методом белые образования, извлеченные из зоны конденсации «колошниковых паров» промышленной печи, выплавляющей кремний, в которых предполагалось наличие SiO .

Полученная рентгенограмма в фильтрованном железном излучении имела значительный фон, на котором видны были сравнительно интенсивные интерференционные линии. В табл. 1 приведены данные расчета указанной рентгенограммы. При расчете учтена поправка на поглощение рентгеновых лучей образцом.

Таблица 1

№	Интенсивность	2γ	$\sin^2 \theta$	hkl	a_1^2	a_2^2	hkl	a^2
1	средн.	37,02	0,096	111	29,15	—	200	40,05
2	сильн.	46,21	0,149	200	—	18,79	211	40,35
3	"	61,55	0,256	202	29,16	—	311	40,10
4	слаб.	73,18	0,351	113	29,26	—	—	—
5	сильн.	78,48	0,395	(110) 2	—	18,89	410	40,14
6		95,49	0,544	113	—	18,86	(211) 2	41,20
7	оч. слаб.	102,51	0,605	133	29,30	—	—	—
8	"	106,20	0,636	(120) 2	29,30	—	115	40,76
9	средн.	122,03	0,765	(112) 2	29,33	—	522	40,35
10	"	135,97	0,858	115	29,34	—	611	41,28

Полученные результаты свидетельствуют о наличии в исследуемом препарате смеси веществ со средними значениями постоянных $a_1 = 5,41 \text{ \AA}$ и $a_2 = 4,34 \text{ \AA}$. Веществами с указанными постоянными являются кремний и карбид кремния.

Если же принять указанное образование за индивидуальное вещество и произвести расчет этой же рентгенограммы по всем линиям (табл. 1), то получается, что препарат является соединением с кубической кристаллической решеткой, постоянная которой $a = 6,36 \text{ \AA}$. Последнее значение удовлетворительно совпадает с указанными выше данными (7). Нами произведен также пересчет значений межплоскостных расстояний по наиболее интенсивным линиям, опубликованных Бауманном, и определено среднее значение постоянной кристаллической решетки. В результате произведенных вычислений с использованием индексов, указанных в табл. 1, нами установлено, что постоянная кристаллической решетки получается равной $6,35 \text{ \AA}$, что удовлетворительно совпадает с приведенными выше данными.

На основании изложенного можно сделать вывод, что Инуцука исследовал препарат, который является не соединением SiO , а смесью Si и SiC , т. е. почти такую же смесь, которую исследовал и Бауманн.

Совершенно иные результаты получены нами при исследовании препаратов, полученных при восстановлении двуокиси кремния углеродом или кремнием при 1800° и выше в вакууме или при восстановлении при этих же условиях смеси SiO_2 и Al_2O_3 . Некоторые из исследованных

свойств получившегося соединения оказались весьма сходными с препаратами, описанными П. В. Гельдом⁽⁵⁾. Наш препарат представляет собой конденсат желтовато-коричневого цвета. Вещество это изотропное с показателем преломления 1,92—1,94*. Плотность, определенная с помощью пикнометра, равна 2,13.

При рентгенографическом исследовании указанного препарата получена рентгенограмма со значительным фоном, на котором могут быть измерены только наиболее интенсивные интерференционные линии. Соответствующим расчетом установлено, что получившееся соединение имеет кубическую кристаллическую решетку с постоянной $a = 5,16 \text{ \AA}$. На рентгенограмме никакие иные интерференции обнаружены не были. Это свидетельствует о чистоте полученного нами соединения.

Учитывая, что плотность исследованного препарата $\sigma = 2,13$, получаем, что при 4 молекулах в элементарной ячейке молекулярный вес образовавшегося соединения равняется 44,3, что весьма близко к составу SiO .

Найденная нами постоянная кристаллической решетки служит прямой характеристикой низшего окисла кремния SiO в твердом состоянии.

Поступило
27 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, А. И. Холодов и Н. Н. Буйнов, ДАН, **70**, № 4 (1950).
² С. А. Zapffe, Journ. Am. Ceram. Soc., **27**, № 10, 293 (1946). ³ М. Б. Рапопорт, Цветные металлы, № 2, 50 (1946). ⁴ Р. Пирс и А. Гайден, Отождествление молекулярных спектров, 1949. ⁵ П. В. Гельд и М. Н. Коцнев, ЖПХ, **21**, № 12, 1249 (1948). ⁶ Н. Вацманн, Trans. Electrochem. Soc., **80**, 95 (1941).
⁷ Н. Iizuka, Chem. Abstr., **36**, 4001 (1942).

* Показатель преломления определен О. И. Аракелян.