圖 3 示出葡萄石的晶体結构。

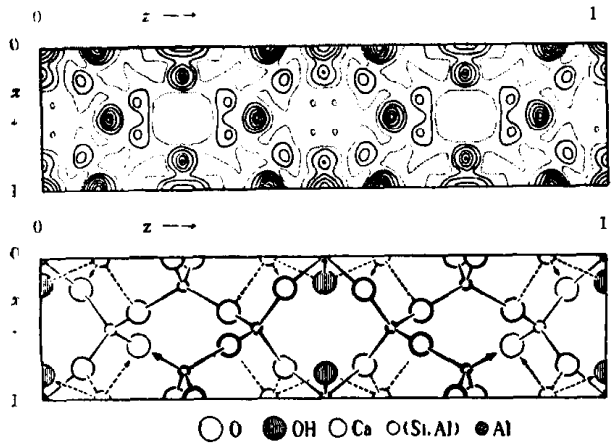


圖 1 葡萄石的电子密度分布函数 $\rho(x,z)$ 和結构的相应的投影圖

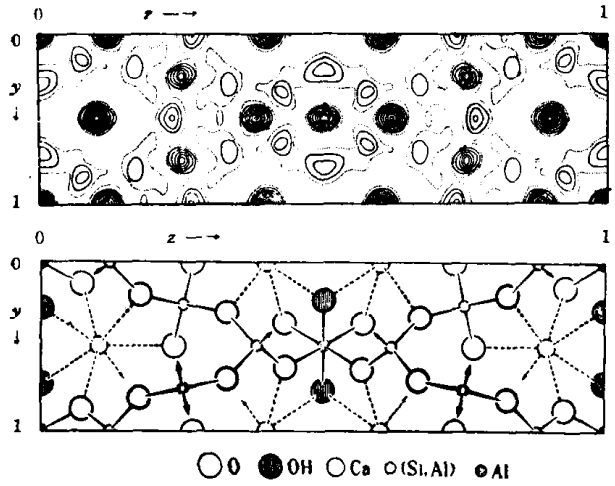


圖 2 葡萄石的电子密度分布函数 $\rho(y,z)$ 和結构的相应的投影圖

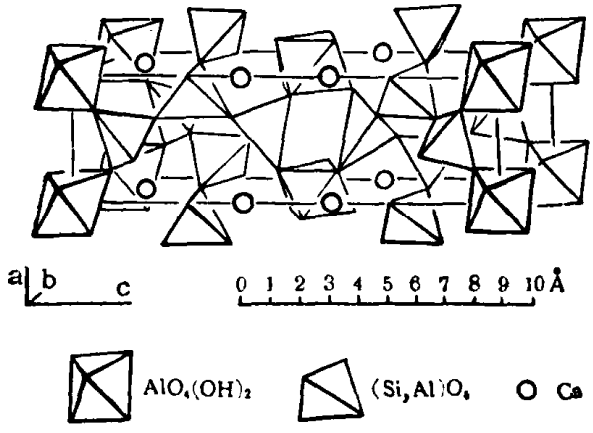


圖 3 葡萄石的晶体結构

从上述結果可見，葡萄石結构系由 Ca^{2+}，Al^{3+}，OH^- 及 $[Si_3AlO_{10}]_n^{5n-}$ 等离子組成，其中層型硅氧骨干 $[Si_3AlO_{10}]_n^{5n-}$ 系与(001)面平行，各層型骨干通过离子 Al^{3+} 得以結合。圖 4 中示出葡萄石中的層型硅-氧骨干。在已知的各种層型骨干中，每个四面体都以三个頂点与其他四面体相連結。而在圖 4 的骨干中有一半四面体系以四个頂点和其他四面体相連，从而这样的層型骨干已經具备了若干骨架型骨干的規模。在上述骨干中，(Si, Al)－O=1.60－1.71 Å，在結构中，一半的 Al 原子形成 $AlO_4(OH)_2$ 八面体，而 Al-O, OH=1.85 Å。离子 Ca^{2+} 則处在 5 个 O 原子和两个 OH 团的配位中，Ca－O=2.36－2.74 Å；另有 2 个 O 原子与 Ca 相隔較远(Ca－O=3.72 Å)。

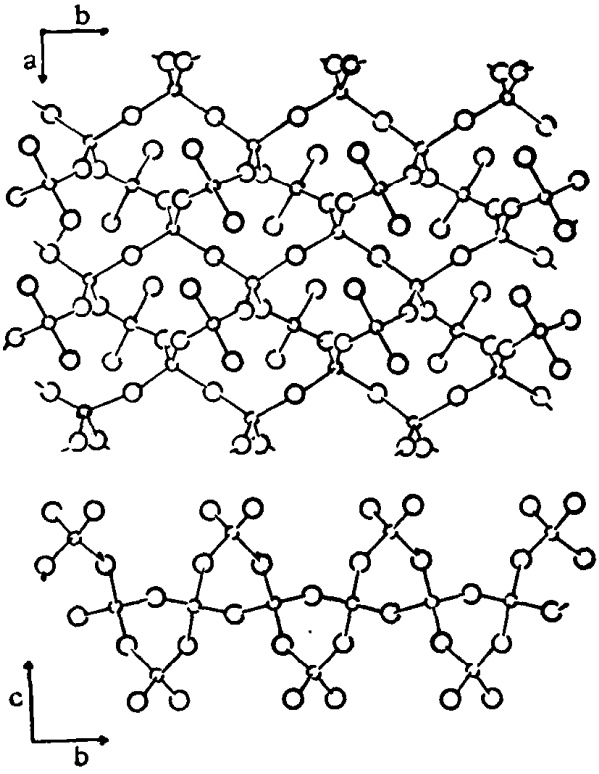


圖 4 葡萄石中層型硅-氧骨干

根据上述結果，葡萄石的結构型式已經确定，它的組成和性能也已取得說明。

彭志忠　周公度　唐有祺
(北京大学化学系，中国科学院应用物理研究所，北京地質勘探学院)

1957 年 4 月 18 日

[1] B. Gossner and F. Mussgnug, Centr. Mineral. Geol., A 419 (1931).
[2] В. Соболев, Геохимия, 6, 57 (1956).
[3] A. N. Winchell and H. Winchell, Optical Mineralogy, 俄譯本, 338 頁 (1953).

三甲基羥基矽烷与三苯基羥基矽烷的共縮合反应

矽氧型高分子化合物在工業上已有極广泛的应用，其中甲基苯基矽氧型共縮聚物更具有特殊的性能。可是，至目前为止，共縮聚反应的規律和机构等基本問題还研究得很少。

在酸性介質中，三甲基羥基矽烷比三苯基羥基矽烷的縮合速度約快一百万倍[1]，在鹼性介質中，尚無比較数字。按照一般形成矽氧型高分子化合物的方

法，在室温下共水解三甲基乙氧基矽烷和三苯基乙氧基矽烷，的确不能得到共縮合物。Daudt和Hyde[2-4]用三苯基羥基矽烷与过量数十倍的三甲基乙氧基矽烷或三甲基氯矽烷进行水解縮合，才得到共縮合物——三甲基三苯基二矽氧烷。因此，一般認为三甲基羥基矽烷和三苯基羥基矽烷的共縮合反应是很困难。

为避免因三甲基及三苯基乙氧基(或氯)矽烷水解速度不同而引起复杂因素起見，我們首先研究三甲基羥基矽烷和三苯基羥基矽烷的共縮合反应。将当量三甲基羥基矽烷与三苯基羥基矽烷混合，溶解于二氧六圜，加入1.0 N盐酸，迴流約1½小时，得到70%左右的三甲基三苯基二矽氧烷共縮聚物。当催化剂改为濃盐酸或0.05N NaOH水溶液，可以得到90%左右的共縮合物。这样容易就得到共縮合物，显然与一般人所設想的情况不相符合。

我們进一步研究生成共縮合物的反应途徑。生成共縮合物——三甲基三苯基二矽氧烷，有下列四条可能途徑：

(1) 两种羥基矽烷直接共縮合：

$$(CH_3)_3SiOH+(C_6H_5)_3SiOH\longrightarrow (CH_3)_3SiOSi(C_6H_5)_3+H_2O$$

(2) 三甲基羥基矽烷首先自行縮合，生成六甲基二矽氧烷，然后与三苯基羥基矽烷作用：

$$2(CH_3)_3SiOH\longrightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3+H_2O$$

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3+(C_6H_5)_3SiOH\longrightarrow (CH_3)_3SiOSi(C_6H_5)_3+(CH_3)_3SiOH$$

(3) 三苯基羥基矽烷先生成六苯基二矽氧烷，再与三甲基羥基矽烷作用：

$$2(C_6H_5)_3SiOH\longrightarrow (C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3+H_2O$$

$$(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3+(CH_3)_3SiOH\longrightarrow (CH_3)_3SiOSi(C_6H_5)_3+(C_6H_5)_3SiOH$$

(4) 各自生成二矽氧烷后，起交換作用：

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3+(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3\longrightarrow 2(CH_3)_3SiOSi(C_6H_5)_3$$

我們先研究在酸性介質中共縮合作用的途徑。将三甲基羥基矽烷与三苯基羥基矽烷各0.01克分子，溶于15毫升二氧六圜，加入3毫升1.0 N盐酸，迴流1½小时，生成70%左右的共縮合物，而30%左右的三苯基羥基矽烷尚未作用。但是在同样条件下，单用三苯基羥基矽烷却不能自行縮合，因此共縮合反应不可能經过(3)和(4)的途徑。采用比較温和的反应条件——用較稀的盐酸(0.01N)或者較低的温度(室温)，单用三甲基羥基矽烷，作用1½小时，已經生成六甲基二矽氧烷。但是在同样条件下，将三甲基羥基矽烷和三苯基羥基矽烷混合作用，并沒有生成共縮合物。可見在反应中，三甲基羥基矽烷容易生成六甲基二矽氧烷，不易与三苯基羥基矽烷作用，故反应不像是直接經过(1)。那么，在酸性介質中可能經过的途徑就是(2)。为証实起見。将六甲基二矽氧烷与三苯基羥基矽烷混合，溶于二氧六圜，加入1.0 N盐酸，迴流1½小时，果然生成70%左右的共縮合物。这里还需要說明，六甲基二矽氧烷必須在較高的温度(100°C)和較濃的酸性(0.1 N以上)才能与三苯基羥基矽烷作用，生成三甲基三苯基二矽氧烷。至于六甲基二矽氧烷是直接与三苯基羥基矽烷起交換作用，还是自行逐漸水解，生成三甲基羥基矽烷，再与三苯基羥基矽烷作用，这問題尚待研究。

在鹼性介質中共縮聚作用的途徑：将0.005克分子六苯基二矽氧烷及0.01克分子三甲基羥基矽烷，或者将六甲基二矽氧烷及六苯基二矽氧烷各0.005克分子混合，溶于15毫升二氧六圜，加入3毫升0.05N NaOH水溶液，加热迴流1½小时，都不能生成共縮合物。这說明反应不是經过(3)和(4)。将0.005克分子六甲基二矽氧烷及0.01克分子三苯基羥基矽烷在同样情况下进行作用，所得到的只是10%左右的六苯基二矽氧烷，而90%右左的三苯基羥基矽烷尚未作用。由此可以知道，在鹼性介質中(2)也不是反应經过的途徑，(1)才是生成共縮合物的途徑。并且还可以推知，在鹼性介質中，三甲基羥基矽烷与三苯基羥基矽烷的直接共縮合速度快于二者自行縮合的速度。

从实驗又証明，在酸性介質中，三甲基乙氧基(氯)矽烷与三苯基乙氧基(氯)矽烷的共水解縮合反应与上述羥基共縮合反应相同，也能得到70%左右的共縮合物。

曹怡林 一 王葆仁
(中国科学院化学研究所)
1957年4月29日

[1] W. T. Grubb, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3408 (1954).
[2] W. H. Daudt and J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **74**, 386 (1952).
[3] J. F. Hyde, U. S. 2,449,940, 1948; C. A., 667 (1949).
[4] W. H. Daudt, U. S. 2,444,555, 1948; C. A., 7317 (1948)

紅松直播中鼠害的防治

紅松是东北分布最广和經济价值最大的主要树种之一，在其更新方面，直播是一种經济、簡便而又节省时間的造林方法。但历年来，鼠类对直播种子的危害非常严重。通过最近两年的研究，我們發現：1. 在我們工作的地区(小兴安岭帶岭林区)，按照啃食松子和破坏播种穴的方式，确定害鼠的种类（依为害程度排