

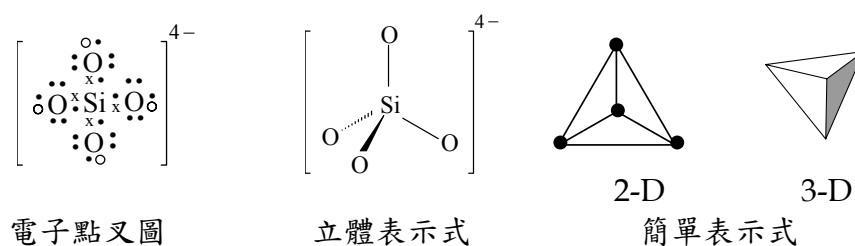
硅酸鹽

1. 引言

地球的地殼大部分是都由硅和氧組成的。硅和氧形成的礦物稱為硅酸鹽。所有硅酸鹽都衍生自硅(IV)酸根離子 SiO_4^{4-} ，其中的硅原子可被金屬取代而形成類似的化合物，常見的有鋁原子取代了部分硅原子的鋁硅酸鹽。

2. 硅酸鹽礦物的基本組成單位

所有硅酸鹽都衍生自硅(IV)酸根離子 SiO_4^{4-} 。 SiO_4^{4-} 的結構可用下列方式表示：



硅(IV)酸根離子的硅原子與四個氧原子以共價鍵相連，每個氧原子均帶一負電荷，因此每個四面體單位共帶四個負電荷。由基本組成單位連結成的延展結構亦帶負電，所以必須有其他金屬離子存在（如 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ）才可保持電中性。

Si-O 的鍵焓是 466 kJ mol^{-1} ，比 C-C 的鍵焓 (347 kJ mol^{-1}) 大得多，由於 $-\text{Si-O-Si-O}-$ 的鏈結非常穩定，故硅酸鹽趨向於形成長鏈、平面或網狀結構，而不會以 SiO_4^{4-} 獨立離子存在。

3. 硅和碳的相似性和差異性

同族元素的特性一般會隨原子質量增加而漸變，但第 IV 族元素卻不同。第 IV 族元素的性質有其相似和相異之處，以首兩個元素跟最後兩個元素為例，碳和硅的化學性質相似，但它們與錫和鉛的性質就明顯不同。

雖然碳和硅均趨向於形成共價鍵，但 $\text{Si}_{sp^3}-\text{Si}_{sp^3}$ 的重疊並不及 $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$ 的有效，因此 C-C 鍵焓是 347 kJ mol^{-1} ，而 Si-Si 的鍵焓只有 226 kJ mol^{-1} ，碳能藉自連作用形成 $-\text{C-C}-$ 長鏈，而硅卻不能形成穩定的 $-\text{Si-Si}-$ 長鏈。但是， $\text{Si}_{sp^3}-\text{O}_{sp^3}$ 重疊卻可形成強鍵， Si-O 的鍵焓高達 466 kJ mol^{-1} 。結果碳藉 $-\text{C-C-C-C}-$ 長鏈形成聚合物，而硅則藉 $-\text{Si-O-Si-O}-$ 長鏈形成硅酸鹽。

4. 硅酸鹽

硅酸鹽結構				
結構	圖	每個四面體與相鄰四面體共用的原子數	重複單位	例子
四面體	1	0	SiO_4^{4-}	橄欖石 $(\text{Mg}/\text{Fe})_2\text{SiO}_4$
雙四面體	2	1	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	鈮鈮石 $\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$
閉合環狀	3	2	SiO_3^{2-}	綠柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
單鏈	4	2	$\text{SiO}_3^{2-}/\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	輝石 $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
雙鏈	5	2.5	$\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$	閃岩 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$
片狀	6	3	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	滑石 $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
立體網狀	7	4	SiO_2	石英 $(\text{SiO}_2)_n$

表 1

註：硅酸鹽的圖片可從以下網址下載：<http://www.mindat.org>。

(a) 四面體/雙四面體

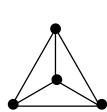


圖 1

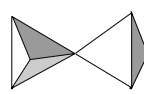
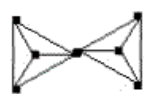
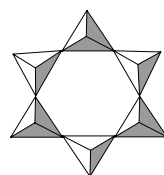
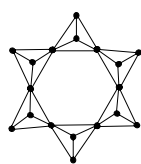


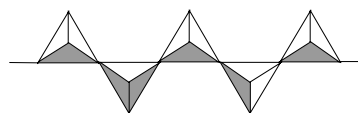
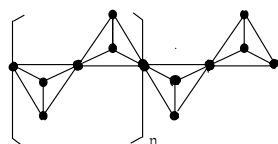
圖 2

陽離子以整齊的晶格形式排列在四面體的周圍。

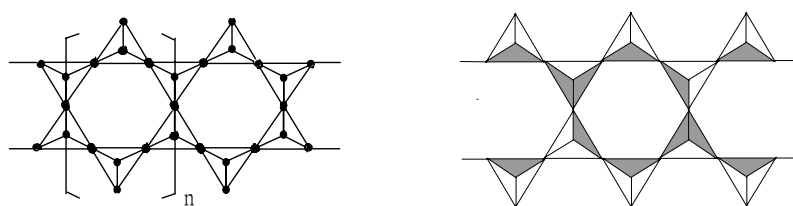
(b) 閉合環狀

圖 3：綠柱石($\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$)

(c) 單鏈

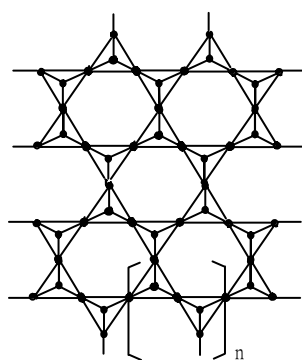
圖 4：輝石($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$)_n

(d) 雙鏈

圖 5：閃岩($\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$)_n

石棉是天然的水合硅酸鹽，經機械加工後可製成長纖維。「石棉」泛指兩類礦石：蛇紋石和閃岩。貴橄欖石是最常見的蛇紋石，由它生產的石棉佔全世界產量的90%。貴橄欖石具片狀結構（圖 6），而透閃石（閃石） $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 則具雙鏈結構（圖 5），這兩種結構都是藉陽離子與帶負電荷的硅酸鹽之間的靜電引力維繫。這些岩石受外力作用時，會沿著鏈的方向裂開，由於沒方向性的靜電引力比 Si-O 鍵為弱，因此石棉礦呈纖維狀。

(e) 片狀

圖 6：滑石($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$)_n

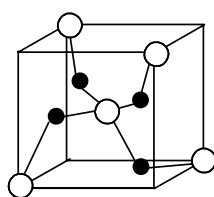
滑石 $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 是由一層層互相平行的片狀結構組成的。每層的原子以強作用力相連繫；而每相鄰的上下兩層，猶如三明治，其中未共用氧原子互相指向對方；三明治的夾層，則有鎂離子和氫氧根離子，把上下層連結在一起。因三明治層與層之間只靠微弱的范德華力連繫，受外力作用時容易滑動，所以滑石容易磨碎為滑石粉。將它塗敷在皮膚上，令人有滑溜和乾爽的感覺。

滑石的 VRML（虛擬現實模型語言）圖可從以下網址獲得：<http://www.ill.fr/dif/3D-crystals>。圖中顯示該三明治層狀結構，上方和下方為硅酸鹽的四面體，中間是 MgO 的八面體（由 Mg^{2+} 和 OH^- 離子組成）。H 氫原子在三明治層中沒有特殊作用。

除了硅酸鹽結構，上述網址還提供大量晶體結構的立體圖像，可以利用 VRML，把立體圖像放大、縮小、旋轉等，來觀看晶體的結構。VRML 觀賞器可從以下網址下載：

<http://www.parallelgraphics.com/products/cortona/download/iexplore>。

(f) 立體網狀



● - O atom

○ - Si atom

圖 7：石英 (SiO₂)_n

石英礦是硅石的一種。在石英中，每個四面體的四個頂點都與其他四面體相連，故此在石英的網狀結構內並不帶任何電荷和陽離子。石英的巨型共價網狀結構較其他線狀或層狀的硅酸鹽堅硬，因為所有原子均以強共價鍵相連。石英和硅石（砂）都有很高的熔點。

例題：

參照表 1，預測下列每種硅酸鹽礦物的結構（如雙鏈狀、片狀、網狀等等）。

1. Ca₃Fe₂(SiO₄)₃
2. Na₂ZrSi₄O₁₀
3. Ca₂ZnSi₂O₇
4. Mg₃Si₂O₅(OH)₄

答案：

1. 四面體
2. 片狀
3. 雙四面體
4. 片狀

5. 鋁硅酸鹽

硅酸鹽中的一些硅原子被鋁原子取代後，便生成鋁硅酸鹽。由於鋁原子只有三粒價電子用來形成化學鍵，較硅原子少一粒，因而需要另一金屬原子（如鉀或鈉）提供一粒電子以保持電中性。

(a) 片狀結構

雲母的結構與滑石相似，只是每個硅酸單位其中的一個硅原子被一個鋁原子取代並加入一個鉀原子。雲母的化學式是 KMg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂，每個三明治層因多了鋁離子和鉀離子的參與，層與層之間的范德華力較滑石中的為強。雖然雲母比滑石硬，但仍容易分裂成片狀。

(b) 立體網狀結構

鈉長石 NaAlSi₃O₈ 是長石的典型例子，長石是地球表面蘊藏量最豐富的鋁硅酸鹽。在它的結構中，硅原子和鋁原子分別位於相連的 SiO₄⁴⁻ 和 AlO₄⁵⁻四面體中央，這些四面體的每一頂角都與其他四面體相連，形成縱橫交錯且帶負電的立體結構，而鈉離子則藏於原子間的空隙中。

例題：

參照表 1，預測下列每種鋁硅酸鹽的結構（如雙鏈狀、片狀、網狀等等）。在化學式中與硅和氧處於同一括號內的鋁原子，便是取代了四面體中的硅原子。

1. $\text{Li}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$
2. $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
3. $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$

答案：

1. 網狀
2. 片狀
3. 閉合環狀或單鏈

6. 日常生活中一些重要的硅酸鹽礦物

(a) 硅酸鹽

(i) 石棉（雙鏈或片狀）

- * 石棉是優良的熱絕緣體，它不可燃、堅硬且具抗酸性。以往曾被廣泛應用於製造瓷磚、屋頂和管道。
- * 它曾被編織成纖維來製造防火毯。
- * 在開採、製造和清除含有石棉物料的過程中，容易把細小的石棉纖維吸入肺部而引致**石棉沉著病**。

(ii) 滑石（片狀）

- * 滑石常用來製造滑石粉，滑石粉柔軟細滑，可保持皮膚柔滑、乾爽。
- * 它既是熱絕緣體，又是電絕緣體，可用來製造實驗桌表層和開關板/配電屏。
- * 它是油漆和橡膠的主要填充劑。

(iii) 石英（立體網狀）

- * 石英礦（如砂石）質地堅硬，常用作建築材料。
- * 石英管用作高溫加熱。
- * 石英具有壓電性質，可作為鐘表和電子電路的晶體振盪器，亦可作為電子天平中的壓強傳感器。
- * 石英廣泛用來製造珠寶和裝飾品。

(b) 鋁硅酸鹽

(i) 長石（立體網狀）

- * 在玻璃製造業中，長石的氧化鋁能改良玻璃的硬度、耐用性和抗化學腐蝕性。
- * 在陶瓷工業中，長石用作助熔劑，能降低把陶瓷燒成具玻璃質感所需的溫度。

(ii) 雲母（片狀）

- * 雲母是優良的電絕緣體，廣泛用於電子產品，如電容、晶體管的墊圈和雷達高電壓線圈。
- * 它是優良的熱絕緣體，常用於烙鐵和噴氣發動機。

參考資料

D. W. Oxtoby, W.A. Freeman and T.F. Block. (1998). *Chemistry – Science of Change (3rd edition)*. Philadelphia: Saunders College Publishing.

A. G. Massey. (2000). *Main Group Chemistry (2nd edition)*. Chichester: Wiley.

A. Ellis, M. Geselbracht, B. Johnson, G. Lisensky, W. Robinson. (1993). *Teaching General Chemistry – A Materials Science Companion*, American Chemical Society.

Stokes, B. J. (1984). *Nuffield Advanced Science: Chemistry Students' Book I*. Essex: Longman.

Ellis, H. et al. (1984). *Nuffield Advanced Science: Book of Data*. Essex: Longman.

<http://www.ill.fr/dif/3D-crystals>

http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/air/guide_ref/asbestos_control.html

<http://www.mindat.org>

<http://ccp14.minerals.csiro.au/ccp/web-mirrors/xtaldraw/crystal/silicate.htm>