

А. И. КРЕМНОВ - В. А. ВОСК
Л. В. МАШЕНОВА - Г. Д. ЛЕВОНОВА

**АНАЛИЗ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

ГОСКИМИЗДАТ
МОСКВА - 1954

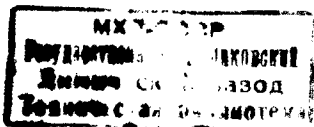
544.2

А. П. КРЕШКОВ, В. А. БОРК, Л. В. МЫШЛЯЕВА, А. С. Г.
Г. Д. НЕССОНОВА

АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Под общей редакцией А. П. Крешкова

811



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1954

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников заводских и исследовательских лабораторий. Она является практическим руководством по химическому анализу кремнийорганических соединений. В ней излагаются основы теории и современные методы качественного и количественного анализа кремнийорганических соединений, а также приводятся некоторые физико-химические методы определения их физических констант и строения.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, 12, Новая площадь, 10, Госхимиздат

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Глава I. Теоретические основы анализа кремнийорганических соединений	
Введение	7
Характеристика кремнийорганических соединений	7
Краткие сведения из истории химии кремнийорганических соединений	11
Номенклатура кремнийорганических соединений	20
Анализ кремнийорганических соединений	25
Методы анализа кремнийорганических соединений	25
Теоретические предпосылки анализа кремнийорганических соединений	26
Литература	37
Глава II. Подготовка кремнийорганических соединений к анализу и определение их физических констант	
Выделение и очистка кремнийорганических соединений	41
Методы очистки	43
Растворение	44
Кристаллизация	48
Осаждение	50
Возгонка	50
Экстрагирование	51
Перегонка	52
Определение физических констант кремнийорганических соединений	56
Определение температуры плавления	56
Определение температуры затвердевания	61
Определение температуры кипения	62
Измерение упругости пара	66
Определение критической температуры растворения	68
Определение плотности	69
Определение молекулярного веса	72
Определение коэффициента внутреннего трения	81
Определение показателя преломления	85
Молекулярный спектральный анализ	87
Инфракрасные спектры поглощения	87
Ультрафиолетовые спектры поглощения	95
Спектры комбинационного рассеяния света	95
Спектры массы	96
Кристаллооптический анализ	97
Литература	99
Глава III. Качественный анализ кремнийорганических соединений	
Открытие кремнийорганических соединений	105
Элементарный качественный анализ	106
Открытие кремния	106
Открытие углерода	108

Открытие водорода	108
Открытие галогенов	109
Открытие азота	111
Открытие серы	112
Открытие других элементов	114
Открытие функциональных групп	115
Открытие гидроксильной группы	115
Открытие алкокси- и ароксигрупп	118
Открытие аминогруппы	121
Открытие группировок Si—Si и Si—H	123
Специальные качественные реакции некоторых кремнийорганических соединений	125
Качественные реакции четыреххлористого кремния	125
Качественные реакции эфиров ортокремневой кислоты	127
Качественные реакции алкил- и арилхлорсиланов	132
Качественные реакции алкил- и арилалкоксиланов	134
Реакции, общие для эфиров ортокремневой кислоты и алкил- и арилалкоксиланов	135
Реакции, отличающие алкил- и арилалкоксиланы от эфиров ортокремневой кислоты	137
Качественные реакции тетраалкил- и тетраарилсиланов	138
Общая схема качественного анализа кремнийорганических соединений	141
<i>Литература</i>	144
Глава IV. Количественный анализ кремнийорганических соединений	
Техника взятия навесок	148
Элементарный количественный анализ	150
Определение кремния	150
Определение галогенов	163
Определение азота	168
Определение углерода и водорода	171
Определение некоторых элементов, входящих в состав кремнийорганических соединений	180
Количественное определение функциональных групп	181
Определение алкокси- и ароксигрупп	181
Определение водорода, связанного с кремнием, и группировки Si—Si	183
Определение гидроксильной группы	185
Определение неопределенных соединений	186
Определение силоксанных групп	187
Анализ соединений, содержащих изо- и тиоциановые группы	188
Фотокolorиметрический анализ	189
Анализ керамических материалов, получаемых на основе кремнийорганических соединений	192
<i>Литература</i>	194
Приложение. Физические константы кремнийорганических соединений	200
<i>Литература</i>	247

ПРЕДИСЛОВИЕ

Кремнийорганические соединения получили за последнее время широкое применение в различных областях промышленности и техники.

Однако, несмотря на большую практическую ценность кремнийорганических соединений, методы их анализа разработаны мало. Многие из этих методов опубликованы в различных журналах, часто содержатся в статьях, посвященных другим вопросам, и поэтому мало используются аналитиками.

В настоящее время ощущается необходимость в систематическом руководстве по анализу кремнийорганических соединений. До самого последнего времени в мировой литературе такого руководства не было. Задачу составления такого руководства и поставили перед собой авторы данной работы.

В предлагаемой книге собран материал по анализу кремнийорганических соединений, опубликованный в русской и иностранной литературе со времени открытия первого кремнийорганического соединения до 1952 г.

Книга рассчитана на химиков, знакомых с методами анализа органических соединений. Поэтому в ней не приводится описание общих методов и приемов анализа органических веществ.

Поскольку при анализе кремнийорганических соединений физико-химические методы применяются еще недостаточно широко, в соответствующих частях данной книги приведено краткое описание наиболее употребительных из этих методов.

подавляющее большинство описываемых методов анализа проверено авторами книги на практике в лабораториях кафедры аналитической химии Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

А. П. Крешковым написаны глава первая и анализ материалов, получаемых на основе кремнийорганических соединений, и осуществлено общее редактирование книги; В. А. Борк написана глава третья и составлены сводные таблицы приложения;

Л. В. Мышляевой написана глава вторая; Г. Д. Нессоновой— глава четвертая.

Раздел гл. IV «Фотоколориметрический анализ» написан А. П. Крешковым при участии доцента Ю. Я. Михайленко и инж. Н. И. Глудиной, раздел гл. II «Молекулярный спектральный анализ»—при участии доцента Ю. Я. Михайленко и кандидата хим. наук Г. Ф. Якимович.

При составлении данной книги существенную помощь авторам в подготовке отдельных глав оказали многие товарищи по работе, которым авторы выражают глубокую признательность.

Все практические замечания и предложения будут приняты авторами с благодарностью.

Авторы

ГЛАВА I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

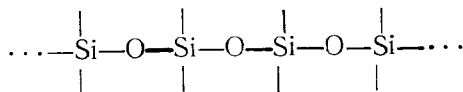
ВВЕДЕНИЕ

Характеристика кремнийорганических соединений

Среди многочисленных соединений, образуемых кремнием с различными химическими элементами, особое место занимают кремнийорганические соединения.

К кремнийорганическим соединениям можно отнести соединения, по своему составу представляющие органические соединения, в которых один или несколько атомов углерода замещены на атомы кремния. Однако поскольку среди кремнийорганических соединений встречаются целые классы веществ, не имеющие себе подобных среди органических соединений, постольку и указанное определение нельзя считать исчерпывающим.

Многие кремнийорганические соединения по сравнению с обычными органическими соединениями обладают существенными особенностями строения молекул и специфическими свойствами. Так, например, важнейшие кремнийорганические соединения, называемые силоксанами, характеризуются наличием в их молекулах силоксанных связей, образованных поочередно связанными друг с другом атомами кремния и кислорода:

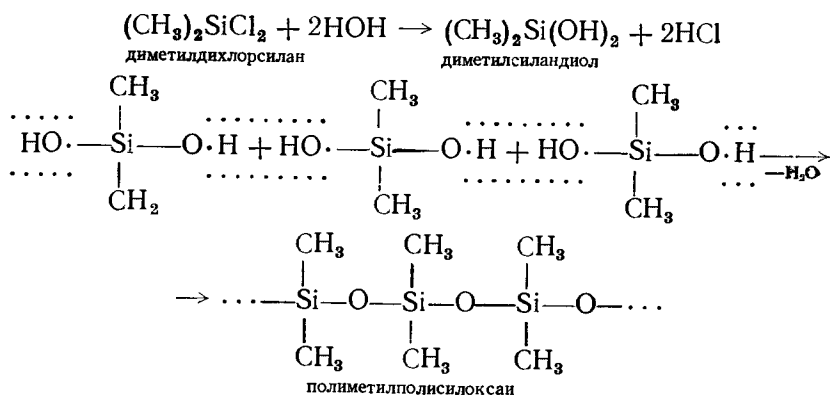


Именно силоксаны являются таким классом кремнийорганических соединений, который не имеет себе подобных среди органических соединений. Силоксанные связи отличаются высокой прочностью и с трудом поддаются разрушению. Цепи с силоксанными связями могут достигать значительной длины.

В настоящее время известно много кремнийорганических соединений (см. Приложение). Это обусловливается высокой энергией химической связи кремния с углеродом (57,6 ккал/моль) и особенно кремния с кислородом (89,0 ккал/моль).

8 I. Теоретич. основы анализа кремнийорганических соединений

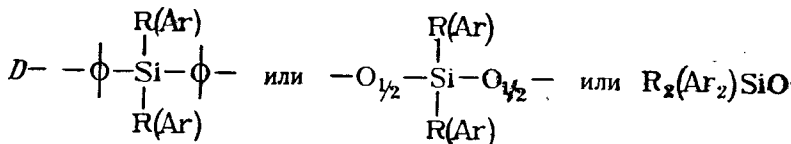
Кремнийорганические соединения, характеризующиеся наличием силоксанных связей, образуют большое число высокомолекулярных продуктов, представляющих собой масла, смолы, эластомеры и твердые вещества; их агрегатное состояние зависит от величины молекулярного веса и строения. Кремнийорганические соединения этого рода получают путем гидролиза алкил(арил)хлор- и алкоксиланов и последующей поликонденсации образующихся при этом силанолов. Например:



В зависимости от исходных продуктов и условий течения реакций поликонденсация может протекать в трех направлениях с образованием:

- 1) продуктов линейной поликонденсации;
- 2) циклических соединений;
- 3) продуктов сетчатой и пространственной структуры.

Полимеры, получающиеся при поликонденсации производных силандиолов (дифункциональных соединений), обозначают индексом D_n , где



Концевые радикалы линейных полимерных молекул, образуемых при поликонденсации силандиолов, содержат OH-группы.

Цепи D_n , оканчивающиеся OH-группами, при дальнейшей поликонденсации соединяются вместе и их молекулярный вес увеличивается. Поэтому для стабилизации свойств получаемых при этом полимеров делают концевые группы неактивными. Для этой цели применяют триалкил(арил)силилоксигруппы, например триметилсилилоксигруппы $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, блокирующие концевые груп-

пы цепи D_n . При этом полимер становится более устойчивым к воздействию температуры и окислителей.

Триалкил(арил)силилоксигруппы относятся к производным моnofункциональных соединений и поэтому обозначаются буквой M .

Цепи D_n , имеющие на концах две триалкил(арил)силилоксигруппы, т. е. MD_nM , представляют собой маслянистые жидкости. Например:

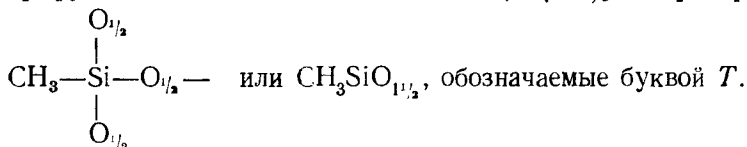


Подобного рода соединения отвечают отношению $\text{CH}_3 : \text{Si} > 2$.

При поликонденсации диалкил(диарил)силандиолов наряду с продуктами линейной поликонденсации получается значительное количество циклических полимеров $D_n - [(\text{R})_2(\text{Ar})_2\text{SiO}]_n$, у которых отношение $\text{R} : \text{Si} = 2$.

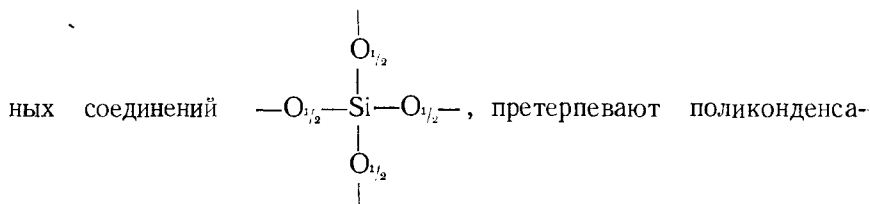
Циклические полимеры отличаются большей плотностью и вязкостью по сравнению с их линейными аналогами.

Высокомолекулярные кремнийорганические соединения силоксанной структуры могут иметь в своем составе производные трифункциональных соединений— $\text{R}(\text{Ar})\text{Si}(\text{OH})_3$, например группы



Очень длинные цепи из D_n , состоящие из десятков тысяч мономеров D , представляют собой *эластомеры*. Эти соединения отвечают отношению $\text{CH}_3 : \text{Si} = 2$.

Соединения из D, T, Q , где Q —производное квадрифункциональ-



цию с образованием продуктов, обладающих сетчатой и пространственной структурой и высоким молекулярным весом. Эти соединения отвечают отношению $\text{CH}_3 : \text{Si} < 2$ и представляют собой *смолы*.

Смолы с $\text{CH}_3 : \text{Si} = 1,2 - 1,5$ —бесцветные твердые тела; при $\text{CH}_3 : \text{Si} < 1,2$ сиропообразны; при $\text{CH}_3 : \text{Si} > 1,5 - 1,7$ маслянисты, но твердеют со временем при повышении температуры.

Таким образом, комбинации из M (моnofункциональных), D

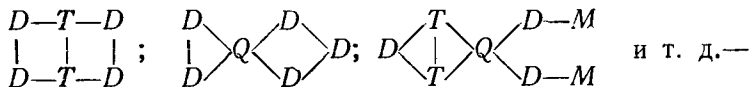
(дифункциональных), T (трифункциональных) и Q (квадрифункциональных) соединений образуют:

$M-M$ или M_2 — производные дисилоксана—чаще всего *жидкости*;

D_{nc} — циклические полимеры—*маслянистые жидкости*;

D_n — линейные полимеры высокого молекулярного веса—*эластомеры*;

MD_nM — линейные полимеры с блокированными концевыми группами—*кремнийорганические масла, полисилоксановые масла*.



—низкомолекулярные маслянистые жидкости;

$M_i T_m D_n$ — высокополимерные соединения сетчатой и пространственной структуры—*смолы*.

Помимо указанных, так называемых чистых кремнийорганических соединений, отличающихся наличием силоксанных группировок, синтезированы многие другие кремнийсодержащие соединения, получающиеся путем сочетания органических и неорганических продуктов с разнообразными кремнийорганическими производными.

Подобного рода кремнийорганические соединения отвечают следующим общим формулам: $R_c[Ar_c]M_n$; $R_c[Ar_c]D_nR_c[Ar_c]$; $R_{cm}[Ar_{cm}]T_n$; $R_{cl}[Ar_{cl}]T_mD_n$ и т. п.; где R_c и Ar_c — разнообразные сложные радикалы.

Разработка принципиальных основ их синтеза принадлежит советским ученым^{3, 68, 70-75, 80-81}.

Высокомолекулярные кремнийорганические соединения обладают термостойкостью, гидрофобностью, высокими диэлектрическими показателями и способностью практически не изменять вязкости в широких интервалах температур.

Кремнийорганические смолы отличаются высокой стабильностью и не окисляются при действии сильных окислителей. Они выдерживают нагревание до нескольких сотен градусов без разложения и обугливания, столь свойственного органическим соединениям.

Специфические свойства кремнийорганических соединений позволяют применять их в производстве новых материалов. Эти материалы обладают большой механической прочностью в условиях быстро меняющихся температур, отличаются химической стойкостью против действия сильных агрессивных сред и высокими электроизоляционными свойствами.

В настоящее время на основе кремнийорганических соединений получают специальные масла, гидравлические жидкости, лаки, смолы, клеи, пластмассы, эластомеры, особые виды каучука, ком-

паунды, антивспениватели, теплоносители, пропитывающие, герметизирующие и цементирующие составы, электроизоляционные, термо-, водо- и кислотостойкие, керамические, огнеупорные и другие материалы.

Кремнийорганические соединения применяются для изготовления точных форм в литейном деле, для защиты металлов от коррозии, для производства специальных архитектурных и строительных материалов, для покрытия различных материалов с целью придания им высокой водостойчивости, гидрофобности и долговечности.

Кремнийорганические каучукоподобные продукты, называемые силиконовым каучуком, обладают многими физическими свойствами натурального каучука. В зависимости от степени конденсации исходных продуктов можно получить мягкие, эластичные или твердые, эбонитоподобные силиконовые каучуки. Изделия из силиконового каучука сохраняют эластичность в температурном интервале от -55 до $+300^{\circ}$, тогда как и натуральный и синтетический каучуки при температуре около $+90^{\circ}$ разлагаются, а при низких температурах теряют эластичность. Силиконовый каучук не подвергается старению, устойчив по отношению к воде и обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Он огнестоек и не загорается при искрении электропроводников.

Таков далеко не полный перечень областей применения и достоинств кремнийорганических соединений¹⁻³. Практическое значение этих соединений очень велико. Поэтому они являются объектом многочисленных исследований в СССР и в зарубежных странах^{4,5}.

Краткие сведения из истории химии кремнийорганических соединений

Большую роль в развитии химии кремнийорганических соединений сыграли работы русских и советских ученых.

До открытия Д. И. Менделеевым периодического закона в науке господствовало представление о полной аналогии соединений кремния с соединениями углерода, основанное, главным образом, на формальном сходстве некоторых кремнийорганических соединений с их органическими аналогами. Это представление сыграло известную положительную роль в разработке методов синтеза многих кремнийорганических соединений, аналогичных методам синтеза органических веществ. Однако накапливавшиеся новые экспериментальные данные вступали в противоречие с упомянутыми взглядами, и эти взгляды стали тормозить дальнейшее развитие химии кремнийорганических соединений, направляя исследования по ложному пути.

Фридель и Ладенбург, а за ними и другие исследователи обращали внимание на изучение только тех свойств кремнийорганических соединений, которые подтверждали аналогию с соединени-

ями углерода; особенности кремния и его соединений при этих исследованиях не учитывались. Эти авторы стремились сглаживать противоречия, возникавшие в связи с результатами новых исследований в области кремнийорганических соединений и особенно кислородных соединений кремния. Они считали ошибочными эти результаты, а не свои взгляды.

Последняя четверть XIX и начало XX века характеризуются новыми исследованиями кремнийорганических соединений, все более и более привлекавших внимание ученых. В результате этих исследований было установлено существование соединений с асимметрическим атомом кремния и была выяснена склонность многих кремнийорганических соединений к гидролитическому расщеплению и дальнейшей конденсации с образованием высокомолекулярных соединений с открытой или с замкнутой цепью. Тогда же была использована реакция с магнийорганическими соединениями для получения веществ, содержащих атомы кремния в непосредственной связи с атомами углерода. Эти открытия положили начало второму периоду развития химии кремнийорганических соединений. Учение о своеобразии кремнийорганических соединений получило всеобщее признание. Основной предпосылкой к этому было создание периодической системы элементов, положение в которой кремния и углерода давало возможность судить о степени их сходства и различия.

До настоящего времени в иностранной химической литературе почти не уделялось внимания работам русских и советских ученых в области кремнийорганических соединений. В одних случаях это вызвано недостаточным вниманием к изучению русской химической литературы, в других—вполне сознательным стремлением обойти молчанием работы русских и советских химиков.

Химия кремнийорганических соединений формировалась по мере развития общей химии кремния, органической химии и химии элементоорганических соединений. Возможности практического использования кремнийорганических соединений и дальнейшего развития химии этих соединений стали ясными тогда, когда был решен главный для этой области знания вопрос—о взаимоотношениях химии кремния и химии углерода, а также вопрос о механизме одной из основных реакций кремнийорганических соединений—реакции омыления, сопровождающейся последующей конденсацией продуктов гидролитического распада. Эти принципиальные вопросы в течение почти столетия были предметом многочисленных споров в специальной литературе. Решение их всецело связано с трудами двух великих русских химиков—Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова³.

Совершенно неверно распространенное в химической литературе мнение, что вопрос о сходстве и различии кремнийоргани-

ческих и органических соединений впервые был решен в 1917 г. А. Штоком⁷. В действительности сравнение и сопоставление свойств углерода и кремния и их соединений было впервые сделано еще в 70-х годах прошлого столетия Д. И. Менделеевым⁶.

Изучая природные и искусственно полученные соединения кремния, Д. И. Менделеев обратил внимание на особенности свойств ангидрида кремневой кислоты. Еще в 50-х годах прошлого столетия Менделеев выдвинул гипотезу о полимерном строении SiO_2 и привел в защиту этой гипотезы ряд доказательств. Эта гипотеза впоследствии получила полное признание, хотя, как указывает Д. И. Менделеев, добиться этого было нелегко. Напомним, что в то время в науке вопрос не только о строении, но и о составе SiO_2 был еще предметом самых разноречивых толкований. При исследовании свойств кремния и углерода, особенно кремнийорганических и органических соединений, гипотеза о полимерном состоянии кремнезема и о склонности кислородсодержащих соединений кремния к полимеризации сыграла важную роль.

Сравнивая свойства кремния и углерода, Д. И. Менделеев касается способности обоих элементов вступать в соединения с другими элементами и указывает, что *«для него одного (углерода—авт.) только и оправдывается то положение, что элемент обладает некоторым числом средств, которыми он удерживает одинаково хорошо даже такие различные элементы, как кислород, водород и хлор»*⁶.

Аналогия между кремнием и углеродом проявляется в том, что их предельные соединения с водородом, хлором и кислородом имеют одинаковое строение.

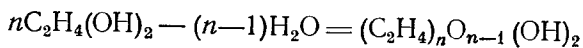
«При этом сходстве,—говорит Д. И. Менделеев,—кремний представляет следующее, чрезвычайно важное отличие от углерода: высшая степень окисления, т. е. кремнезем или окись кремния, или кремневый ангидрид— SiO_2 , есть тело твердое, кристаллическое, нелетучее и чрезвычайно трудноплавкое, не так, как CO_2 , которое есть тело газообразное... Причину этого различия едва ли не должно искать в полимерном составе кремнезема... хотя кремний в большинстве своих соединений и чрезвычайно аналогичен с углеродом, но это простирается только до тех пор, пока в соединениях кремния не настала полимеризация, столь легко совершающаяся в кислородном его соединении»⁶, стр. 689—691.

Сравнивая известные в 70-х годах соединения кремния (SiH_4 , SiHCl_3 , тетраалкилсиланы, эфиры ортокремневой кислоты и др.) с соответствующими соединениями углерода, Д. И. Менделеев указал на закономерную близость их температур кипения и предположил возможность существования кремневодородов ряда $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Д. И. Менделеев тогда же предсказал некоторые спе-

цифические свойства неизвестного в то время соединения SiH_3Cl —аналога хлористого метила—малую стойкость, легкое разложение водой и ряд других свойств, вовсе не характерных для соответствующих соединений углерода.

Д. И. Менделеев обратил внимание на то, что соединения кремния с галогенами ведут себя в химических реакциях совершенно не так, как соответствующие соединения углерода. Например, четыреххлористый кремний обладает характерными свойствами хлорангидрида, чего ни в коей мере нельзя сказать о четыреххлористом углероде. Аналогичные по составу соединения кремния и углерода не обнаруживают изоморфизма. В то же время существует ряд изоморфных соединений кремния и олова, кремния и свинца, кремния и титана. Сравнивая $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$, отличающиеся друг от друга лишь тем, что один атом углерода замещен одним атомом кремния, Д. И. Менделеев показал, что оба соединения проявляют аналогию в свойствах (близкие температуры кипения, одинаковые продукты металепсии при действии хлора и др.). Однако это сходство с чисто органическими соединениями ограничивается теми веществами, в которых лишь небольшая часть углерода заменена кремнием, и касается главным образом тетраалкилсиланов ⁶, стр. 702.

Тем поразительнее, говорит Д. И. Менделеев, то различие, которое замечается в более простых соединениях кремния и углерода и больше всего проявляется в специфических свойствах гидратов кремния. Гидраты кремния очень склонны к конденсации, причем с потерей воды степень полимеризации возрастает. Для объяснения способности $(\text{SiO}_2)_n$ соединяться с $(\text{R}_2\text{O})_m$ (где величина n может быть больше величины m) Д. И. Менделеев использовал выясненные к тому времени закономерности конденсации некоторых органических веществ, в частности, этиленгликоля. Эта конденсация протекает по схеме:



Аналогично может протекать и реакция конденсации, приводящая в конечном счете к образованию $(\text{SiO}_2)_n(\text{R}_2\text{O})_m$ или в частном случае к образованию $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$, где n может быть очень велико.

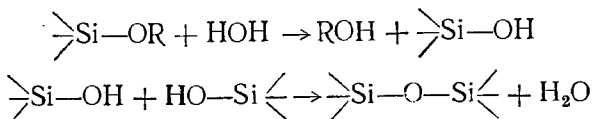
Наличие водного остатка у этих гидратов определяет их кислотный характер, как наличие его в полигликолях определяет их спиртовый характер. По типам этих гидратов образуются их соли.

Обобщая все приведенные аргументы, Д. И. Менделеев приходит к выводу, что сходство между кремнием и углеродом не выходит за рамки обычного сходства между аналогами в периодической системе, такими, как натрий и литий, сера и кислород, алюминий и бор.

Приводимые Штоком доказательства в пользу высказываемых им положений (сравнение свойств кремния и углерода, простых и сложных кремнийорганических и органических соединений и др.) ничего принципиально нового не дают. Шток повторяет ранее высказанные по этим же вопросам мысли Д. И. Менделеева. Так, например, Шток пишет, что водород, кислород, галогены и т. д. связываются с углеродом приблизительно одинаково прочно, что отличает углерод от других элементов, в том числе и от кремния. Далее Шток приводит те же доводы, что и Д. И. Менделеев, в пользу гипотезы о полимерном состоянии SiO_2 —тугоплавкость и малую летучесть. Шток также подчеркивает то, что изоморфные соединения кремния и углерода до сих пор не найдены. Это указывает на значительное различие в свойствах этих элементов. Сходство тетраалкилсиланов с насыщенными углеводородами жирного ряда Шток также объясняет большим содержанием углерода. То обстоятельство, что Шток не ссылается на соответствующие работы Д. И. Менделеева, вряд ли можно отнести за счет его недостаточной осведомленности, скорее это нужно объяснить умышленным замалчиванием работ крупнейшего русского ученого.

Образование полимерных соединений кремния из мономеров происходит по тем же законам, что и образование полимерных органических соединений. На это Д. И. Менделеев обращал внимание еще в 70-х годах⁶, стр. 732. Существует ошибочное мнение о том, что для объяснения процесса перехода молекулярно растворимой кремнекислоты в гель и образования полимерных соединений из эфиров ортокремневой кислоты последователи Штаудингера первые использовали закономерности, наблюдавшиеся при образовании некоторых органических полимеров, например полиоксиметилендигидрата $\text{HOCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{OH}$. Почти за 60 лет до них это было показано Д. И. Менделеевым на примере сравнения образования полигликолей и полисиликатов. На основании работ Д. И. Менделеева эти закономерности развиты А. М. Бутлеровым в теории образования полисоединений в неорганической химии.

Последователи Штаудингера⁸ в нескольких работах, посвященных изучению конденсации ортокремневой кислоты и ее эфиров, только уточнили механизм течения этой реакции и дали его математическую обработку. Они полагали, что указанный процесс протекает с образованием линейных полимеров по схеме:



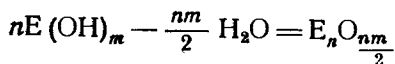
Длина образующейся цепи полимера зависит от количества прибавленной воды.

В действительности гидролиз эфиров ортокремневой кислоты и конденсация получаемых при этом продуктов гидролитического расщепления, как и самой ортокремневой кислоты, совершаются не только по этой схеме. Эти процессы приводят к образованию значительно более сложных смесей полимерных продуктов, чем получающиеся, по мнению упомянутых авторов, полимеры общего вида $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$, где n —число атомов кремния в цепи линейного полимера, R—водород или органический радикал.

Теория образования минеральных полисоединений А. М. Бутлерова предполагает значительно большее разнообразие соединений, образующихся при конденсации незамещенных и замещенных минеральных кислот. Так, А. М. Бутлеров пишет: «Распространение принципа полимерии на область минеральной химии делает не только понятным состав, строение и законы образования соединений, но и позволяет предвидеть новые соединения и часто может дать критерий для более правильного вывода формулы из аналитических данных»⁹.

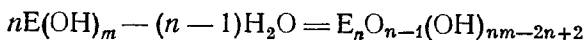
Эта теория, предложенная А. М. Бутлеровым на втором съезде естествоиспытателей в Москве¹⁰, была далее развита им в полемике с Шорлеммером, считавшим, что принцип образования полисоединений А. М. Бутлерова не всегда оправдывается. А. М. Бутлеров блестяще опроверг доводы Шорлеммера¹¹ и выдвинул предположение о существовании сложных кислот, образующихся при соединении нескольких частиц полных мономерных гидратов, сопровождающемся потерей воды. Например, гидрат окиси алюминия при образовании алюмосиликатов может играть роль кислоты, а не основания. Это высказывание А. М. Бутлерова содержит в зачаточной форме гипотезу В. И. Вернадского¹² о существовании и строении комплексных алюмокремневых кислот и их солей—алюмосиликатов.

Основные положения теории полисоединений А. М. Бутлерова сводятся к следующему. Если имеется молекула $\text{E}(\text{OR})_m$, где E—элемент, обладающий валентностью m , и R—водород или какой-либо радикал (замещение водорода не имеет прямого влияния на усложнение химической частицы вещества), то для кислот кремневой, вольфрамовой, фосфорной, иодноватой и ряда других и их производных замечено стремление к усложнению состава. Это усложнение сопровождается постепенным обезвоживанием и образованием большого количества полимерных ангидридов или ангидрогидратов (как замещенных, где R—радикал, так и незамещенных, где R—водород). Полное обезвоживание незамещенных гидратов происходит следующим образом:



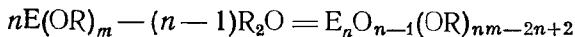
где $n=1, 2, 3$ и т. д.

Кроме полного выделения водорода гидроксильных остатков в виде воды при $m > 1$, возможно неполное выделение его с образованием ангидрогидратов или неполных ангидридов. Чтобы при образовании ангидрогидратного полисоединения из n частиц гидрата остатки оказались связанными посредством кислорода, нужно, чтобы из гидрата выделилось не меньше чем $(n-1)$ молекул H_2O . В этом случае дегидратация идет по уравнению:

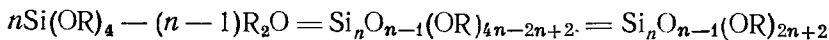


Между таким минимумом дегидратации и ее максимумом, т. е. образованием полного ангидрида, возможен ряд промежуточных случаев неполной дегидратации, сопровождающейся выделением из n молекул $E(OH)_m$ от $n-1$ до $\frac{nm}{2}$ молекул воды. При потере различных количеств воды [n молекул H_2O , $(n+1)H_2O$ и т. д.] из n молекул полного гидрата можно получить ряды соответствующих полиангидрогидратов.

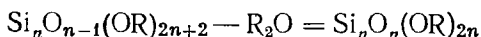
Приложение этой теории к конденсации органических производных кремния позволяет вывести формулы соответствующих рядов кремнийорганических соединений. Полимеры ряда $Si_nO_{n-1}(OR)_{2n+2}$, полученные Конрадом с сотрудниками⁸ из тетраметоксисилана и К. А. Андриановым¹³ из тетраэтоксисилана, относятся к ряду замещенных ангидрогидратов с минимальной дегидратацией или к ряду А по А. М. Бутлерову:



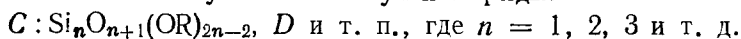
Конденсацию эфиров ортокремневой кислоты можно изобразить следующей схемой:



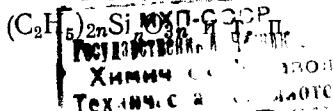
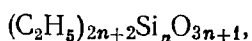
При различных величинах n получаются все продукты, выделенные химиками школы Штаудингера⁸. Однако А. М. Бутлеров предполагал, что усложнение частиц не ограничивается минимальной дегидратацией, а может идти дальше. Отнимая от каждого соединения ряда А одну молекулу H_2O или R_2O , получаем вещества ряда В:



Аналогично могут быть получены ряды:



Возможность образования таких рядов полимеров была подтверждена экспериментально. Эти соединения получают при различной степени конденсации продуктов гидролиза эфиров ортокремневой кислоты и отвечают общим формулам:



Эти формулы тождественны формулам соединений рядов Бутлерова [так как $R_{2n+2}Si_nO_{3n+1} = Si_nO_{n-1}(OR)_{2n+2}$].

Теория образования полиангидрогидратов охватывает также закономерности, наблюдаемые при термической конденсации эфиров ортокремневой кислоты. В этом случае данная А. М. Бутлеровым схема образования полимерных продуктов соответствует и механизму пиролиза.

Работы советских исследователей подтверждают высказывания корифеев русской химической науки Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, относящиеся к химии кремнийорганических соединений.

Подводя итоги сказанному, можно утверждать, что существующее в литературе мнение, приписывающее честь разрешения принципиальных вопросов химии кремнийорганических соединений иностранному ученым, глубоко неправильно. В действительности значительное влияние на развитие основных направлений химии кремнийорганических соединений оказали работы создателя классической теории строения органических соединений А. М. Бутлерова и основоположника современной химии Д. И. Менделеева, что убедительно доказано нашими исследованиями³.

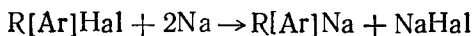
Помимо вышеуказанных работ Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, известны работы многих других русских и советских ученых, сыгравших большую роль в развитии химии элементоорганических соединений вообще и кремнийорганических, в частности. К их числу относятся работы А. М. Зайцева, М. Г. Кучерова, С. Н. Реформатского, А. Н. Несмеянова, А. Е. Арбузова^{106, 107}, Н. Н. Бекетова и др.^{75, 105}.

Теория элементоорганических соединений разработана А. Н. Несмеяновым¹²².

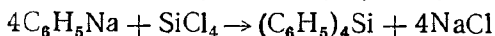
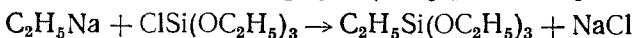
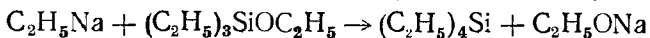
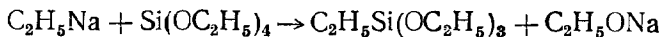
Н. Н. Бекетову и А. Д. Чирикову¹⁰⁸ принадлежит приоритет в разработке оригинального метода получения кремневодородов, основанного на разложении силицида магния соляной кислотой.

Л. А. Чугаев¹⁰⁹ описал оптически активный ортокремневый эфир ментола.

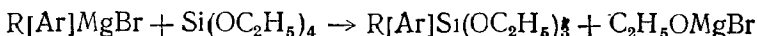
П. П. Шорыгин доказал¹¹⁰, что при синтезе кремнийорганических соединений с помощью металлического натрия основную роль в реакциях обмена играют металлоорганические соединения натрия, получающиеся согласно следующим уравнениям:



Образующиеся при этом натрийорганические соединения затем реагируют с алкокси-, алкил- и арилалкокси-, галогеналкокси- и галогенсиланами с образованием соответствующих кремнийорганических соединений:



Е. Ф. Хотинский и Б. Серезенков¹¹¹ применили магнийорганические соединения для синтеза из алкоксисоединений кремнийорганических соединений, характеризующихся связью Si—C:



И. Ф. Пономареву¹¹² принадлежат первые обзоры работ по кремнийорганическим соединениям.

П. П. Будников совместно с Е. А. Шиловым¹¹³ и Э. И. Креч¹¹⁴ всесторонне изучил реакции взаимодействия кремнезема с полухлористой серой, фосгеном и хлором в присутствии угля. Эти реакции сопровождаются образованием четыреххлористого кремния, являющегося одним из основных исходных веществ для синтеза кремнийорганических соединений.

Каталитический способ синтеза кремнийорганических соединений, основанный на присоединении четыреххлористого кремния к ненасыщенным соединениям, разработан И. И. Штеттером¹²¹.

К. А. Кочешков^{115,116} в 1936 г. впервые показал, что для синтеза кремнийорганических соединений могут успешно использоваться литийорганические соединения. В настоящее время это практически подтверждено многочисленными синтезами кремнийорганических соединений, проведенными А. Д. Петровым с сотрудниками^{37—39,117—119}.

Нельзя не отметить тот факт, что иностранные ученые обычно приписывают приоритет в области применения литийорганических соединений американскому ученому Джильману, опубликовавшему свою работу по литийорганическому синтезу силанов только в 1946 г.¹²⁰

В развитии химии кремнийорганических соединений большое значение имела монография Б. Н. Долгова «Химия кремнийорганических соединений», опубликованная в 1933 г.¹, в которой были обобщены все предшествовавшие работы по химии кремнийорганических соединений. Б. Н. Долгов также выполнил совместно с Ю. Н. Вольновым и другими сотрудниками целый ряд ценных работ в области кремнийорганических соединений^{14—21}.

Развитию химии и технологии кремнийорганических соединений способствовали многочисленные работы иностранных ученых. Среди них ведущее место, несомненно, занимают исследования английского ученого Фредерика Стэнли Киппинга и его сотрудников из университетского колледжа в Ноттингеме (Англия). С 1901 по 1944 г. Ф. С. Киппинг с сотрудниками опубликовали свыше пятидесяти

работ по химии кремнийорганических соединений. Многие из этих работ имели первостепенное значение.

Более ранние работы принадлежат С. Фриделю, Ж. Крафтсу, А. Ладенбургу.

Известны также исследования в области кремнийорганических соединений Г. Мартина, В. Дильтея, А. Бигдена, А. Штока, Х. Рейнольдса и многих других.

В предисловии к своей книге Б. Н. Долгов впервые указал на возможность широкого практического применения кремнийорганических соединений. В противоположность этому Ф. С. Киппинг, четыре года спустя²², совершенно бесосновательно заявил, что кремнийорганические соединения очень ограничены в своих реакциях и поэтому перспектива продвижения в этой области не кажется обнадеживающей.

Практически ценные кремнийорганические соединения впервые получены К. А. Андриановым в 1937 г.²³. В 1939 г. почти одновременно советские ученые К. А. Андрианов²⁴ и М. М. Котон²⁵ опубликовали результаты исследований полимерных кремнийорганических соединений. В этих исследованиях было указано на возможность применения кремнийорганических соединений в качестве пленкообразующих, электроизоляционных материалов и пластических масс. К. А. Андрианову принадлежат также другие многочисленные исследования в области кремнийорганических соединений^{26—36}.

А. Д. Петров с сотрудниками^{37—39} синтезировал разнообразные кремнеуглеводороды и их производные и описал их физико-химические свойства. Он показал возможность использования новых путей синтеза кремнеуглеводородов, установил механизм так называемого β -распада β -тетраалкил-(арил)силангалогенидов ($R_3Si-C-C-X$), при котором выделяется молекула олефинового углеводорода и происходит переход галогена, стоящего в β -положении, к атому кремния.

Большое количество кремнийорганических соединений впервые получено А. В. Топчевым^{40—43}. Исследованием в области химии кремнийорганических соединений также занимаются многие другие советские ученые^{44—84, 92—102}.

Наконец, очень важно отметить, что химия кремнийорганических соединений успешно развивалась по мере развития химии и физической химии кремния и силикатов. Развитию науки о кремнии и силикатах в значительной мере способствовали работы крупнейших отечественных ученых^{3, 123, 124}.

Номенклатура кремнийорганических соединений

По мере развития химии кремнийорганических соединений делались неоднократные попытки создать их рациональную международную номенклатуру.

Кремнийорганические соединения, являющиеся производными простейшего кремневодорода SiH_4 , в первое время называли так же, как и соответствующие углеводороды—производные метана, с добавлением слова «силико». Например, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ назывался силикопентилгидриумом по аналогии с тетраметилметаном $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, который в то время назывался пентилгидриумом, а $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ назывался силикогептилгидриумом по аналогии с гептилгидриумом $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (диметилдиэтилметан). Такая номенклатура не позволяла четко характеризовать строение каждого соединения. Например, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_3\text{H}_7$ имел одинаковое название с силикогептилгидриумом $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

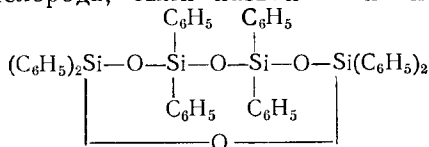
Основной причиной укоренения подобной номенклатуры явилось ложное представление первых исследователей кремнийорганических соединений о полной аналогии между соединениями кремния и соединениями углерода.

В 1905 г. в Англии была предложена терминология, в основу которой было положено название простейшего кремневодорода SiH_4 —силикана и простейшего оксипроизводного этого кремневодорода SiH_3OH —силиканола. Все остальные соединения получили названия как производные этих веществ⁸⁵.

В 1913 г. было предложено называть кремнийорганические соединения, характеризующиеся связью Si—Si , «силиказами», а связью Si—O—Si —«силикатами»⁸⁶. Однако эта номенклатура не получила распространения.

В 1916 г. Шток разработал номенклатуру, в основу которой были положены названия кремневодородов. Предельные кремневодороды он назвал «силанами». Например, SiH_4 —моносилан, Si_2H_6 —дисилан, Si_3H_8 —трисилан и т. д.⁸⁷. Соединения, содержащие в своем составе одновременно атомы кремния и углерода, были названы так же, как и аналогичные соединения углерода, с прибавлением слова «силико». Соединения кремния, соответствующие определенным органическим соединениям, но не содержащие атомов углерода, были названы персиликосоединениями. Например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$ —моносиликопропан, этилмоносилан или моносилилэтан; Si_3H_8 —персиликопропан. Соединения, характеризующиеся наличием атомов кремния, соединенных друг с другом атомами кислорода, были названы «силоксанами».

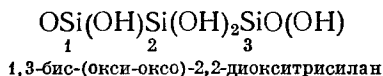
Например:



октафенилтетрасилтетраоксан

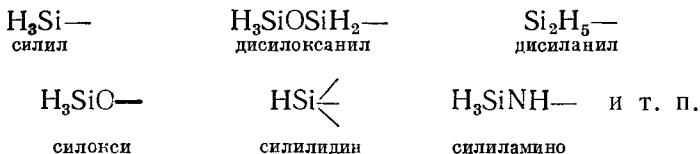
Соединения кремния, отличающиеся содержанием кислорода и гидроксильных групп, рекомендовалось обозначать, пользуясь приставками «оксо» для кислорода и «окси» для гидроксила.

Например:



Номенклатура Штока получила большое распространение, но и она имеет существенные недостатки.

В 1944 г. в США была предложена новая номенклатура^{88, 89}. В частности, было предложено заменить термин «моносилан» термином «силан», приставку «силико», характеризующую кремнийорганическое соединение, заменить приставкой «сил» и применить правила женевской номенклатуры органических соединений к названиям кремнийорганических соединений, содержащих функциональные группы. По этому проекту были введены новые названия радикалов, содержащих кремний. Например:

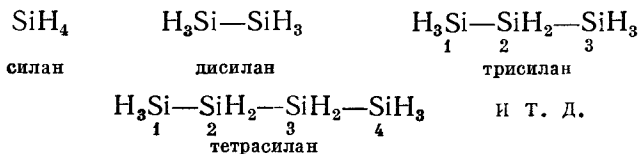


Многие названия кремнийорганических соединений чрезмерно длинны и носят случайный характер, а главное, они не дают ясно-го представления о строении вещества.

Необходимость создания рациональной номенклатуры кремнийорганических соединений становилась все более очевидной по мере открытия новых кремнийорганических соединений, названия которых не укладывались в рамки старой терминологии. Неоднократные попытки создать новую номенклатуру на определенных этапах развития химии кремния на некоторое время облегчали положение, но по мере увеличения количества известных кремнийорганических соединений и появления новых систем их номенклатуры терминология становилась все более и более запутанной.

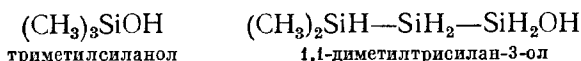
В настоящей книге принята новая номенклатура кремнийорганических соединений, разработанная одним из авторов⁹⁰. Она основана на следующих положениях.

1. В основу номенклатуры положены укоренившиеся в русской литературе названия соответствующих кремневодородов, атомы которых нумеруются при этом слева направо. Например:



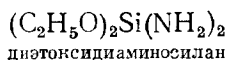
Если в данном кремнийорганическом соединении имеются разветвления цепи атомов кремния, углерода или других каких-либо элементов, то в основу наименования кремнийорганического соединения кладется наиболее длинный отрезок прямой цепи атомов кремния. Чтобы определить положение боковых цепей или заместителей, указывается номер атома кремния, к которому присоединены боковые цепи или заместители.

2. Наличие в кремнийорганическом соединении гидроксильной группы указывается согласно женевской номенклатуре суффиксом «ол». Например:

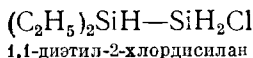


Соответственно альдегидные, кетонные, карбоксильные группы обозначаются суффиксами: «аль», «он» или словом «кислота».

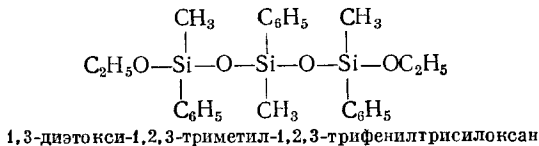
3. Амино-, нитро-, алкоксигруппы указываются префиксами: «амино», «нитро», «алкокси». Например:



4. Наличие отдельных химических элементов в составе кремнийорганического соединения указывается соответствующим названием металла или неметалла, а положение обозначается номером атома кремния, с которым соединен данный элемент. Например:



5. Кремнийорганические соединения, характеризующиеся цепями или кольцами, образованными поочередно связанными друг с другом атомами кремния и кислорода, называются силоксанами. Например:



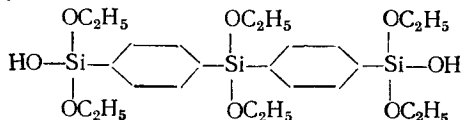
6. Содержащие азот кремнийорганические соединения, отвечающие общей формуле $\text{R}_3\text{SiNH}(\text{SiR}_2\text{NH})_n\text{SiR}_3$, называются силаминами; соответствующие мышьяковистые соединения—силарсинами; фосфорные—силфосфинами. Например:



24 I. Теоретич. основы анализа кремнийорганических соединений

Таким образом, названия кремнийорганических соединений общей формулы $R_3SiX(SiR_2X)_nSiR_3$, где X может быть O, S, NH, PH, AsH, принимают префикс «сил».

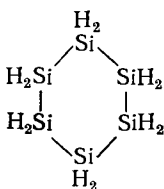
7. Кремнийорганические соединения, в которых атомы Si соединены друг с другом при помощи двухвалентных радикалов (например, метилена, полиметиленов, фениленов, дифениленов, алкилзамещенных арилов и т. д.), называются силанметиленами, силанполиметиленами, силанфениленами, силандифениленами и т. д. Например:



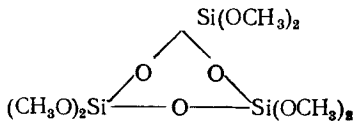
1,1,2,2,3,3-гексаэтокситрисилан-1,3-диол-1,2-дифенилен

Таким образом, названия кремнийорганических соединений общей формулы $R_3SiR'(SiR_2R')_nSiR_3$, где R'—двухвалентный углеводородный радикал, производятся от названий соответствующих кремневодородов—силанов с указанием названий данных углеводородных радикалов.

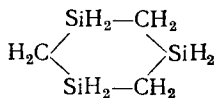
8. Циклические кремнийорганические соединения соответственно их строению получили название: циклосиланы, циклосилоксаны, циклосиламины, циклосиланметилены и т. д. Например:



циклогексасилан

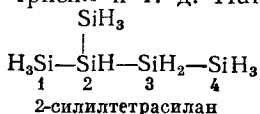


1,1,2,2,3,3-гексаметоксидиклотрисилоксан
(гексаметоксидиклотрисилоксан)

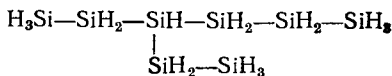


циклотрисилантриметилен

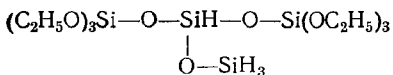
9. В случае разветвления цепи кремнийорганических соединений применяются простые названия кремневодородных радикалов, строящиеся от корня соответствующего кремневодорода. Первый член этого ряда называется силил, второй—дисил, третий—трисил и т. д. Например:



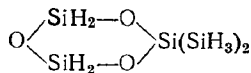
2-силилгексасилан



3-дисилгексасилан



1,3-гексаэтоксид-2-силлокситрисилоксан



1,1-дисилициклотрисилоксан

Предлагаемая система номенклатуры практически охватывает все имеющие теоретическое и практическое значение кремнийорганические соединения, укладывается в рамки международной терминологии и вместе с тем выдержана в духе русской химической школы.

В последнее время советскими учеными были предложены и другие системы номенклатуры кремнийорганических соединений^{126,127}.

АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методы анализа кремнийорганических соединений

Несмотря на быстрое развитие химии и химической технологии кремнийорганических соединений, методы количественного анализа их до самого последнего времени были мало разработаны, а методы качественного их определения оставались совершенно неизвестными^{2—5,91 92}.

Советские ученые разработали новые методы количественного анализа кремнийорганических соединений и материалов, получаемых на их основе, и впервые открыли качественные реакции на кремнийорганические соединения^{92—102, 125, 128, 130}.

В настоящее время для качественного и количественного анализа кремнийорганических соединений широко применяют:

1. Метод открытия кремнийорганических соединений в разнообразных жидких, твердых и газообразных веществах (маслах, лаках, смолах и других технических продуктах³).

2. Методы качественного и количественного анализа отдельных химических элементов и функциональных групп в кремнийорганических соединениях.

3. Специальные качественные реакции кремнийорганических соединений.

4. Методы количественного элементарного анализа кремнийорганических соединений, основанные на омылении, мокром окислении, сжигении в токе кислорода и сплавлении.

5. Физико-химические, кристаллооптические, фотокolorиметрические, хроматографические методы анализа и т. п.

6. Качественные и количественные методы молекулярного спектрального анализа. Абсорбционный молекулярный анализ в инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра¹²⁸. Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния света.

Для идентификации кремнийорганических соединений, помимо указанных методов анализа, применяются определения различных физических констант.

Тем не менее, анализ кремнийорганических соединений разработан еще недостаточно. Это объясняется влиянием гипотезы о полной аналогии соединений кремния с соединениями углерода. Сторонники этой формалистической гипотезы не только пытались применять свои ошибочные взгляды при синтезе кремнийорганических соединений, но и механически перенесли методы анализа органических соединений на анализ кремнийорганических соединений.

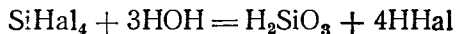
Как показали исследования советских ученых, методы анализа кремнийорганических соединений имеют свои существенные особенности^{92,97,125,130}.

Теоретические предпосылки анализа кремнийорганических соединений

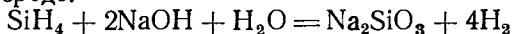
Особенности методов анализа кремнийорганических соединений обуславливаются их специфическими свойствами, резко отличающимися от свойств соответствующих соединений углерода—их органических аналогов.

Чрезвычайно характерной особенностью соединений кремния является резко выраженное химическое сродство кремния к кислороду. Подавляющее большинство различных химических соединений кремния гидролизуются водой.

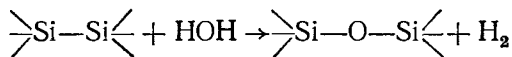
Гидролиз галогенпроизводных кремния протекает по уравнению:



Соединения кремния с водородом быстро разлагаются водой в щелочной среде:

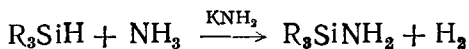
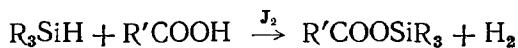
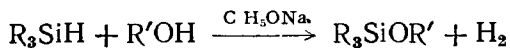


Основания легко разлагают соединения кремния, характеризующиеся связью Si—Si:

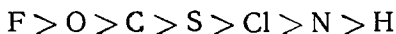


Кремневодороды или их замещенные типа $\text{R}_m\text{Si}_n\text{H}_{(2n+2)-m}$, где R—углеводородный радикал, а $m < (2n+2)$, резко отличаются по свойствам от своих органических аналогов. Углеводороды типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ устойчивы по отношению к действию химических реагентов, не окисляются кислородом воздуха при обыкновенной температуре, не разлагаются водой и щелочами, не галогенизируются при действии галогенводородов, не реагируют со спиртами, карбонвыми кислотами, аммиаком, аминами и т. п. Кремневодороды легко окисляются кислородом, разлагаются водой и щелочами, галогенизируются при действии HNaI в присутствии катализатора

AlCl_3 , реагируют со спиртами, карбоновыми кислотами, аммиаком, аминами и т. п.¹²⁹:



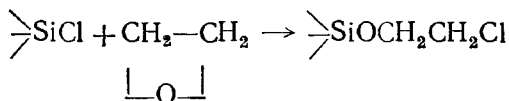
Прочность связи кремния быстро убывает в ряду:



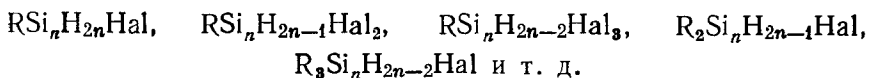
Поэтому кремневодороды, содержащие активный водород, реагируют с указанными реагентами более энергично, чем галогенсиланы, и, тем более, алкил- и арилгалогенсиланы.

Простейшие соединения кремния с галогенами и кремнийорганические соединения, содержащие атомы галогенов, непосредственно связанные с атомами кремния, сильно отличаются по своим химическим свойствам от галогенпроизводных углеводов. Последние электролитически не диссоциируют, не дают обычной реакции с водным раствором нитрата серебра, не реагируют с водой, образуют ненасыщенные соединения при действии щелочей, при восстановлении иодистоводородной кислотой дают углеводороды, образуют металлоорганические соединения и не реагируют с окисью этилена.

Соответствующие соединения кремния проявляют ясно выраженный гетерополярный характер, реагируют с водным раствором нитрата серебра, образуя осадки галогенидов серебра, водой легко гидролизуются, не образуют ненасыщенных соединений при действии щелочей, а омыляются ими, не дают при восстановлении иодистоводородной кислотой кремневодородов, не образуют металлоорганические соединения и реагируют с окисью этилена с образованием галогенэтоксисоединений:

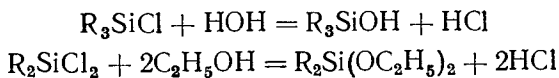


Так, например, алкил- и арилгалогенсиланы



(R—жирный или ароматический радикал), представляющие по своему строению силаны, в которых два или несколько атомов водорода замещены одновременно на углеводородные радикалы

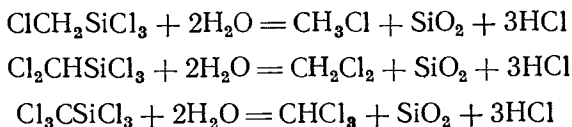
и атомы галогенов, обладают характерными свойствами галогенангидридов. Они отличаются большой подвижностью атомов галогенов, непосредственно связанных с атомами кремния, легко вступают в разнообразные реакции обмена. При взаимодействии с водой, щелочами, аммиаком, спиртами и фенолами образуются окси-, amino-, алкокси- и ароксисиланы. Например:



(R—жирный или ароматический радикал).

В то же время атомы галогенов, не связанные непосредственно с атомами кремния, отличаются малой подвижностью и напоминают в этом отношении атомы галогенов, входящие в состав органических галогенпроизводных.

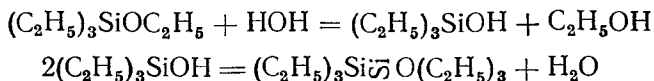
Галогены и некоторые функциональные группы, соединенные с углеродом, имеющим связь с кремнием, оказывают существенное влияние на устойчивость связи Si—C. Обычно эта связь достаточно инертна к действию сильных агрессивных сред. В то же время кремнийорганические соединения, содержащие галогенированные алифатические углеводородные радикалы, легко подвергаются действию воды. Так, например, хлорметилтрихлорсилан, дихлорметилтрихлорсилан и трихлорметилтрихлорсилан при действии водной щелочи отщепляют соответственно хлористый метил, хлористый метилен и хлороформ:



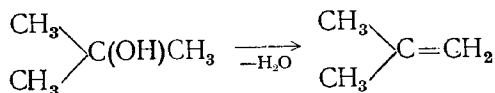
Кремнийорганические соединения, содержащие галогенированные ароматические радикалы, более индифферентны по отношению к гидролизующим агентам.

Алкокси- и ароксисиланы $(RO)_4Si$ и $(ArO)_4Si$, представляющие собой эфиры ортокремневой кислоты, а также алкил- и арилалкоксисиланы $RSi(OR')_3$, $R_2Si(OR')_2$, $R_3Si(OR')$, где R—алкил или арил (радикалы R и R' могут быть одинаковы или различны), по своей способности гидролизоваться при действии воды, кислот и щелочей близки к алкил- и арилгалогенсиланам.

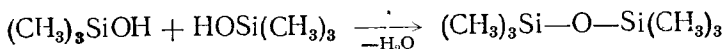
Характерной реакцией этих соединений является омыление, сопровождающееся последующей конденсацией получаемых при этом силанолов. В результате реакции образуются силоксаны:



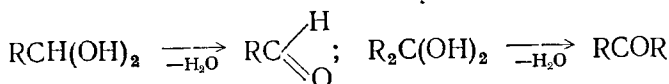
Свойства силанолов резко отличаются от свойств соответствующих спиртов. Одноатомные третичные спирты при нагревании теряют элементы воды и превращаются в непредельные соединения:



Соответствующие им силанолы легко теряют воду, превращаясь в дисилоксаны:

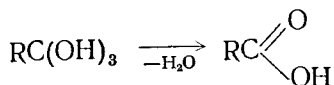


Двухатомные спирты типов $\text{RCH}(\text{OH})_2$ и $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})_2$ неустойчивы; распадаясь, они образуют альдегиды и кетоны:

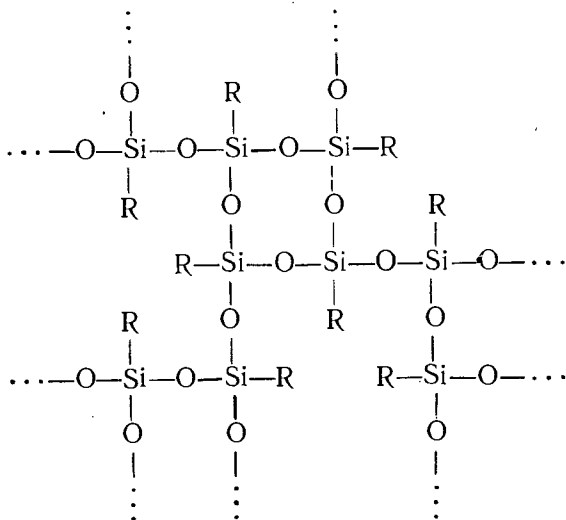


Силандиолы конденсируются в полисилоксаны, характеризующиеся линейной или циклической структурой.

Трехатомные спирты типа $\text{RC}(\text{OH})_3$ распадаются с образованием карбоновых кислот:



Силантриолы претерпевают поликонденсацию, сопровождающуюся образованием полисилоксанов сетчатой структуры:



Эти особенности, не свойственные обычным органическим соединениям, имеют очень важное практическое значение при анализе кремнийорганических соединений.

Многие кремнийорганические соединения обладают высокой термической прочностью. Например, весьма термостойки тетраметил-, тетраэтил- и тетрафенилсиланы. Тетрафенилсилан плавится при 233° и кипит при 428° без разложения. Вследствие высокой термической стойкости некоторые жидкие кремнийорганические соединения применяют в качестве теплоносителей для нагревания до 400° при нормальном давлении.

Особенно высокой термостойкостью отличаются силоксаны.

Многие кремнийорганические соединения обладают очень высокой химической стойкостью. На них с трудом действуют энергичные химические реагенты, легко вступающие в реакции с обычными органическими соединениями.

Алкил- и арилсиланы типа R_4Si и Ar_4Si , приближающиеся по своему строению к органическим соединениям, наиболее химически инертны. Например, умеренно концентрированные соляная и серная кислоты и щелочи не действуют на тетраметил-, тетраэтил- и тетрафенилсиланы. Эти соединения с трудом подвергаются действию сильных окислителей. Тетраметилсилан не окисляется полностью при нагревании до 200° в запаянной трубке с дымящей азотной кислотой в течение 48 час. При разложении высокомолекулярных кремнийорганических соединений нагреванием в сильно агрессивных средах обычно образуются химически стойкие низкомолекулярные продукты.

При анализе кремнийорганических соединений необходимо учитывать указанные выше особенности этих веществ. Вместе с тем, было бы совершенно неправильно не принимать во внимание также некоторое сходство отдельных кремнийорганических соединений с органическими (одинаковая растворимость в органических растворителях, сходство свойств некоторых функциональных и замещающих групп, подобие физических свойств и т. п.).

Открытие кремнийорганических соединений. При исследовании вещества прежде всего выясняют, является ли оно кремнийорганическим соединением. О принадлежности исследуемого вещества к кремнийорганическим соединениям судят на основании следующих испытаний.

При нагревании в тигле многие органические и кремнийорганические соединения воспламеняются, горят коптящим пламенем, обугливаются и оставляют черный остаток. В случае органического соединения этот остаток при прокаливании сгорает полностью, не оставляя никакого следа или образуя минеральный остаток, не содержащий кремния. Кремнийорганические соединения при прокаливании оставляют в тигле белый осадок двуокси-

си кремния. Если при этом не наблюдается образования двуокиси кремния, то вопрос о присутствии кремнийорганического соединения остается нерешенным, и тогда анализ ведут иным путем.

При горении кремнийорганических соединений наблюдается выделение копоти и характерного белого дыма двуокиси кремния.

При действии воды, кислот и щелочей многие органические соединения не претерпевают заметных изменений. Большинство кремнийорганических веществ при этом гидролизуются с образованием характерного белого желатинозного осадка кремневой кислоты.

Подавляющее большинство органических и кремнийорганических соединений растворимо в органических растворителях, тогда как неорганические соединения в них обычно нерастворимы. Силикаты нерастворимы в органических растворителях. Это позволяет отделить кремнийорганические соединения от неорганических соединений, содержащих кремний, при помощи экстрагирования.

Наконец, пользуясь вышеуказанными особенностями кремнийорганических соединений, можно доказать наличие в них кремния при помощи специальных качественных реакций, описанных ниже (см. «Качественный анализ кремнийорганических соединений», стр. 106).

Выделение и очистка. Для изучения индивидуального кремнийорганического соединения требуется прежде всего выделить его в чистом виде. Выделение кремнийорганических соединений из смесей выполняют двумя принципиально различными способами, основанными на использовании химических или физических свойств исследуемых соединений^{103,104}.

Способы, основанные на использовании химических свойств, позволяют отделять одно вещество от других, имеющих иной химический характер, т. е. принадлежащих к другому классу соединений. Способы, основанные на использовании различных физических свойств, применяются для разделения химически близких веществ, различных членов одного гомологического ряда.

В том и другом случаях выделения и очистки кремнийорганических соединений приходится считаться со специфическими особенностями кремнийорганических соединений, например с возможностью гидролиза, омыления щелочью, обменных реакций с некоторыми растворителями (например, со спиртами), взаимодействия с влагой воздуха и реакций конденсации при нагревании. Поэтому при растворении, экстрагировании, фильтровании, перегонке и других операциях необходимо избегать соприкосновения выделяемого и очищаемого соединения с влагой и воздухом, не допускать местных перегревов и действия сильно агрессивных сред.

Определение физических констант. При определении физических констант кремнийорганических соединений необходимо защищать их от действия влаги, кислорода воздуха и двуокиси углерода. Некоторые кремнийорганические соединения (алкоксихлорсиланы, алкил- и арилалкоксисиланы и др.) при длительном хранении подвергаются реакциям симметризации, поликонденсации и т. п. Это также необходимо учитывать, особенно, если исследованию подвергается смесь веществ. Если такие вещества, или смеси их, хранятся в течение продолжительного времени, они нуждаются в повторной очистке перед определением физических констант.

Многие, в частности мономерные, кремнийорганические соединения отличаются большой летучестью. Поэтому с ними надо работать, соблюдая полную герметизацию сосудов и приборов. Это особенно относится к отбору проб и взятию навесок.

Одним из характерных свойств кремнийорганических соединений, с которым необходимо считаться при определении физических констант, является склонность к образованию стекловидных масс. Последние представляют собой продукты гидролитического расщепления и конденсации, которая в конце концов приводит к получению полимеров, отвечающих формуле $(\text{SiO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$.

Такие стекловидные массы плотно пристаю к стенкам сосудов и не отмываются органическими и неорганическими растворителями. Поэтому отдельные части приборов (пробирки, сосуды, кюветы и т. п.), в которые помещают кремнийорганические соединения, часто приходят в негодность. Во избежание этого после окончания определения сосуды немедленно освобождают от содержимого, ополаскивают соответствующими растворителями и сушат.

Качественный анализ. При качественном анализе кремнийорганических соединений определяют элементарный состав основного вещества, функциональные группы или, содержащиеся в веществе примеси.

Элементарному анализу подвергают только изолированные и очищенные кремнийорганические соединения. Он основан на разложении исследуемого вещества. Разложение кремнийорганического соединения может быть достигнуто действием концентрированными кислотами, щелочами, деструктурирующими реагентами и окислителями в жидкой среде или термическим воздействием на анализируемое вещество в присутствии деструктурирующих реагентов или сильных окислителей.

Разложение кремнийорганического вещества с помощью химических реагентов в водной среде сопровождается процессами гидролитического расщепления, конденсации продуктов гидролиза, выделения свободной кремневой кислоты и образования продуктов деструкции. Следовательно, при разложении кремнийорганических веществ происходят процессы, отличающиеся от

процессов разложения органических веществ, конечными продуктами которых являются двуокись углерода и вода. Так, например, действие сильных химических реагентов на галоген-, алкокси- и ароксипроизводные силана и на некоторые другие кремнийорганические соединения сопровождается образованием силиоксанов. Последние представляют собой продукты конденсации силанолов, получающихся при гидролизе указанных соединений.

При действии сильно агрессивных сред на продукты хлорирования диалкил- и диарилдихлорсиланов получают весьма стойкие и трудно разлагаемые полимерные соединения типа:

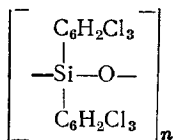
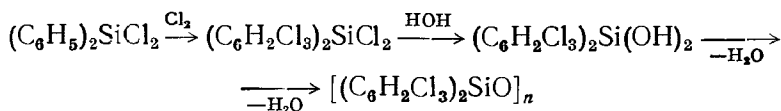
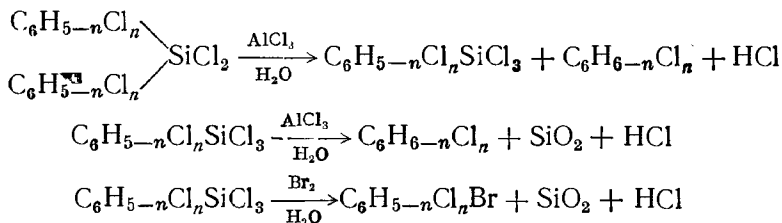


Схема их образования может быть представлена следующим образом:



Хлорпроизводные фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана при действии хлорида алюминия превращаются в соответствующие хлорпроизводные бензола, а при бромировании и последующей деструкции образуют бромхлорпроизводные бензола:



При этом образуется осадок кремневой кислоты, что позволяет судить о наличии кремнийорганического соединения.

В случае разложения кремнийорганического соединения путем термического воздействия в присутствии сильных окислителей наряду с газообразными продуктами окисления образуются твердые вещества: двуокись кремния, карбид кремния и стекловидные термостойкие высокомолекулярные продукты. Поэтому образование двуокиси кремния или кремневой кислоты, являющееся в ряде случаев помехой при анализе кремнийорганических соединений, может служить дополнительным надежным критерием их идентификации.

Кремнийорганические соединения, в отличие от органических, как правило, характеризуются более высокой химической и термической стойкостью. Поэтому для их анализа, основанного на химическом или термическом разложении, применяют более сильные агрессивные среды и относительно высокие температуры. При анализе кремнийорганических соединений путем пиролитического и каталитического расщепления рекомендуется оперировать малыми навесками анализируемого вещества, так как кремнийорганические соединения в большой массе образуют в процессе разложения термически стойкие и трудно разлагаемые продукты неполного пиролитического расщепления.

Процессы гидролитического расщепления большинства кремнийорганических соединений, омыляющихся водой, кислотами и основаниями, сопровождаются выделением кремневой кислоты, поликремневых кислот, стеклообразных масс, а также образованием полисилоксанов. В настоящее время разработаны химические, физические и физико-химические методы качественного определения указанных продуктов омыления. Это создает дополнительную возможность идентификации кремнийорганических соединений.

Предельные углеводороды при обыкновенной температуре проявляют большую химическую инертность. В противоположность им кремневодороды и простейшие их производные, сохраняющие связи $\text{Si}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{H}$, чрезвычайно легко вступают в реакции с другими веществами. Это свойство кремнийорганических соединений используется с целью их идентификации.

Энергия связи атомов кремния с атомами углерода (57,6 ккал/моль) приблизительно равна энергии связи атомов углерода друг с другом (58,6 ккал/моль), т. е. связь $\text{Si}-\text{C}$ практически является ковалентной. Большой энергией обладает так называемая силоксанная связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (89,0 ккал/моль). На устойчивость указанных связей оказывают заметное влияние соседние атомы, замещающие свободные единицы химического строения кремния и углерода. В то же время наличие кремния в органических соединениях оказывает существенное влияние на устойчивость связей между углеродными атомами. Поэтому при идентификации кремнийорганических соединений необходимо учитывать особенности взаимного влияния замещающих атомов и групп.

Элементарный анализ методом сожжения. Элементарный анализ кремнийорганических соединений методом сожжения проводят при температуре, достаточно высокой для полного пиролиза и окисления анализируемого вещества. При сожжении органических веществ обычно рекомендуют нагревать трубку до температуры темнокрасного каления (650—700°). При сожжении кремнийорганических соединений процесс надо вести при температуре, постепенно возрастающей от 500 до 960°, и под конец при 1000—1050°.

Многие кремнийорганические соединения очень устойчивы по отношению к сильным окислителям, поэтому для полного окисления наряду с высокой температурой сжигания необходим большой избыток кислорода. Время пребывания паров вещества и продуктов его пиролиза в сфере окисления должно быть по возможности длительным.

Сжигание кремнийорганических соединений при высоких температурах и недостатке кислорода приводит к образованию карбидов кремния. Образованию карбидов способствуют сжигание больших навесок при большой толщине слоя и высокой начальной температуре, чрезмерно энергичное ведение процесса сжигания, относительно большое содержание углерода, особенно при наличии в анализируемом кремнийорганическом соединении ароматических радикалов и конденсированных колец. Карбиды кремния термически стойки до 2200° и разрушаются только при более высоких температурах, выделяя графит. Кислоты не реагируют с карбидами кремния в обычных условиях. Водород, азот и кислород при температурах ниже 1100° не действуют на них.

При сжигании кремнийорганических соединений, содержащих серу и азот, возможно образование термически и химически прочных соединений кремния с указанными элементами, причем эти соединения могут содержать также углерод и водород. Следовательно, во избежание образования стойких продуктов неполного сгорания навеска кремнийорганического соединения должна быть небольшой.

При термическом разложении кремнийорганических соединений возможно образование легко летучих (термически и химически стойких) соединений, которые могут удаляться из трубки сжигания в неизменном состоянии. Например, тетраметилсилан кипит при $26,5^{\circ}$, а тетраэтилсилан—при 154° . Для предотвращения «проскока» летучих соединений через сферу окисления скорость прохождения паров вещества и продуктов его пиролиза в трубке для сжигания не должна быть слишком высокой. Малое сечение трубки, заполненной даже очень активными контактными веществами, способствует «проскоку», так как линейная скорость газов в этом случае очень велика. Темп сжигания должен быть не слишком быстрым. Поэтому полезно некоторое повышение температуры вдоль трубки для сжигания в сторону поглотительных аппаратов.

При окислении кремнийорганических соединений в газовой фазе поток газов может унести из трубки для сжигания SiO_2 , образующийся в процессе сжигания в мелкодисперсном состоянии. Поэтому необходимо обеспечить надежную очистку газов от твердого мелкодисперсного SiO_2 перед выходом газов из трубки для сжигания.

При нагревании некоторых кремнийорганических соединений возможно образование нелетучих, обедненных углеродом и во-

дородом кремнийорганических веществ, которые могут застекловываться; в таком состоянии они трудно выжигаются по всей толщине слоя. Образование таких веществ предупреждают введением сильного окислителя.

Количественное определение кремния и функциональных групп; определение характера связей. Особенности кремнийорганических соединений позволяют относительно легко определить различные связи атомов кремния друг с другом и с атомами иных химических элементов, а именно:

>Si-H —по выделению водорода при действии воды в присутствии алкоголята натрия;

>Si-Hal —по азотанию AgHal при действии нитрата серебра;

$\text{H}_2\text{Si=NH}$, $\text{HSi}\equiv\text{N}$ и т. д.—по выделению водорода и аммиака при действии воды;

>Si-Si< —по выделению водорода при действии щелочей;

>Si-O-Si< —по образованию летучих алкилфторсиланов при действии HF ;

>Si-OH —по выделению водорода при действии металлического натрия или по выделению метана при действии CH_3MgJ .

Наряду с этими методами используют методы определения отдельных групп (гидроксильных, алкоксильных, амино и т. п.), принятые в анализе органических веществ.

Наиболее важным количественным определением при анализе кремнийорганических соединений является определение основного элемента—кремния. Это определение может быть осуществлено весовым или объемным методом. Весовые определения основаны на взвешивании двуокиси кремния, образующейся при гидролитическом расщеплении испытуемого вещества, окислении мокрым способом или сжигении и сплавлении с окислителями.

Объемное определение кремния основано на взаимодействии с молибдатом аммония H_2SiO_3 , получающейся при разложении соляной кислотой силиката натрия, образующегося при сплавлении кремнийорганических соединений с окислительными смесями. При этом образуется кремниймолибденовый комплекс, к которому прибавляют затем избыток титрованного раствора оксихинолина. Выпадает осадок оксина кремнемолибденовой кислоты; избыток оксихинолина титруют стандартным раствором бромидбромата.

Физические и физико-химические методы анализа. Для анализа органических и кремнийорганических соединений обычными методами необходимо затратить несколько часов, в то время как современное производство требуют выполнения анализа в течение нескольких минут. Кроме того, химические методы анализа в ряде случаев оказываются неэффективными и не дают возможности судить о характере и степени чистоты исследуемых продуктов.

Химические методы анализа, основанные главным образом на способности анализируемых веществ вступать в характерные для них реакции, часто оказываются недостаточно избирательными. Так, например, при помощи химических методов очень трудно различить изомеры.

Физические и физико-химические методы анализа не только позволяют определять элементарный состав исследуемых соединений, но и дают возможность судить о строении их молекул, наличии в них определенных структурных элементов, характере более сложных образований (полимеров) и т. п.

Физические и физико-химические методы анализа основаны на использовании физических и физико-химических свойств анализируемых веществ. Например, для определения элементарного состава и установления строения некоторых кремнийорганических соединений, получаемых путем гидролитического расщепления и конденсации алкил- и арилгалоген-, amino- и алкоксисиланов, обычные методы анализа оказываются непригодными, а применение физико-химических методов дает удовлетворительные результаты.

Наиболее широкое распространение для анализа и идентификации кремнийорганических соединений нашли описываемые ниже фотоколориметрический, спектроскопический и кристаллооптический методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, 1933.
2. К. А. Андрианов, Кремнийорганические полимерные соединения, части 1 и 2, Госэнергоиздат, 1946.
3. А. П. Крешков, Кремнеорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1950.
4. E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones, Нью-Йорк (второе издание), 1952.
5. H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Буффало, 1949.
6. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 2, ч. 2, стр. 688, СПб, 1873.
7. A. Stock, Ber., 50, 170 (1917).
8. E. Koppad, O. Bächle, R. Signer, A., 474, 276 (1929).
9. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 12, 37 (1880).
10. А. М. Бутлеров, Заметки о метамерии и полимерии в рядах минеральных ангидридов - 1878.

11. А. М. Бутлеров, О полисоединениях в минеральной химии, СПб, 1879.
12. В. И. Вернадский, Очерки геохимии, Горгеонефтеиздат, 1934, стр. 108.
13. К. А. Андрианов, Докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1943).
14. Б. Н. Долгов, Вер., **62**, 1220 (1929).
15. Б. Н. Долгов, Усп. хим., **1**, 625 (1932).
16. Б. Н. Долгов, Ю. Н. Вольнов, Bull. chim. de France, (4), **39**, 1456 (1925).
17. Б. Н. Долгов, Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **1**, 330 (1931).
18. Б. Н. Долгов, Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **10**, 550 (1940).
19. Б. Н. Долгов, Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **1**, 91 (1931).
20. Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, **18**, 1129 (1948).
21. Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, **18**, 1293 (1948).
22. F. S. Kirping, Proc. Roy. Soc., **159** (A), 139 (1937).
23. К. А. Андрианов, авт. свид. № 55899 (1937).
24. К. А. Андрианов, Пром. орг. хим., **6**, 203 (1939).
25. М. М. Котон, ЖПХ, **12**, 1435 (1939).
26. К. А. Андрианов, М. А. Каменская, ЖОХ, **8**, 969 (1938).
27. К. А. Андрианов, ЖОХ, **8**, 1255 (1938).
28. К. А. Андрианов, В. Долгополов, Пром. орг. хим., **5**, 353 (1938).
29. К. А. Андрианов, О. Н. Грибанова, М. А. Каменская, авт. свид. № 53544 (1938).
30. К. А. Андрианов, ЖХП, № 2, **1** (1945).
31. К. А. Андрианов, Электричество, № 4, **39** (1946).
32. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, ЖХП, № 6, **10** (1946).
33. К. А. Андрианов, ЖОХ, **16**, 467 (1946).
34. К. А. Андрианов, ЖОХ, **16**, 640 (1946).
35. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, ЖОХ, **8**, 552 (1938).
36. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Голубцов, М. В. Соболевский, Усп. хим., **18**, 145 (1949).
37. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, **77**, 815 (1951).
38. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, **73**, 323 (1950).
39. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, **75**, 707 (1950); **80**, 761 (1951).
40. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, **80**, 897 (1951).
41. А. В. Топчиев, Н. С. Лезнов, Н. С. Наметкин, Усп. хим., **20**, 714 (1951).
42. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Н. М. Жмыхова, ДАН СССР, **78**, 497 (1951).
43. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, **78**, 295 (1951).
44. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **9**, 2269 (1939).
45. Ю. Н. Вольнов, А. Реутт, ЖОХ, **10**, 1600 (1940).
46. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **10**, 1717 (1940).
47. Ю. Н. Вольнов, А. Мишелевич, ЖОХ, **13**, 213 (1943).
48. И. И. Штеттер, авт. свид. № 44934 (1935); С., **1936**, I, 4502.
49. И. Д. Юдин, ДАН СССР, **25**, 610 (1939).
50. З. М. Манулкин, Ф. Якубова, ЖОХ, **10**, 1300 (1940).
51. З. М. Манулкин, ЖОХ, **16**, 235 (1946).
52. Г. В. Медокс, Н. З. Котелков, ЖОХ, **7**, 2007 (1937).
53. Г. В. Медокс, ЖОХ, **8**, 291 (1938).
54. М. Н. Калинин, ДАН СССР, **18**, 433 (1933).
55. М. Н. Калинин, ДАН СССР, **26**, 373 (1940).
56. Е. М. Сошестввенская, ЖОХ, **8**, 294 (1938).
57. Е. М. Сошестввенская, ЖОХ, **10**, 1689 (1940).

58. И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, В. С. Непорент, Н. В. Суйковская, Просветление оптики, Гостехиздат, 1946.
59. К. Д. Петров, М. И. Иткина, ЖОХ, 17, 220 (1947); 17, 1099 (1947).
60. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, ЖОХ, 18, 151 (1948).
61. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, Усп. хим., 18, 46 (1949).
62. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, авт. свид. № 716114 (1946).
63. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, Усп. хим., 20, 734 (1951)
64. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937).
65. Г. В. Моцарев, Канд. дисс., АН СССР (1950).
66. А. П. Крешков, Л. В. Анисимова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 35 (1947).
67. А. П. Крешков, Г. С. Петров, ЖХП, № 8, 10 (1944).
68. А. П. Крешков, ЖОХ, 17, 81 (1947).
69. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, ЖОХ, 19, 660 (1949).
70. А. П. Крешков, Г. С. Петров, А. Д. Саенко, ЖПХ, 22, 747 (1949).
71. Г. С. Петров, А. П. Крешков, А. Д. Саенко, авт. свид. № 67925 (1946).
72. А. П. Крешков, Л. В. Анисимова, авт. свид. № 72873 (1948).
73. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, А. Я. Гурвич, авт. свид. № 75517 (1948).
74. А. П. Крешков, А. А. Латышев, авт. свид. № 75516 (1948).
75. М. Г. Воронков, Химия кремнеорганических соединений в работах русских и советских ученых, изд. Ленинградского ордена Ленина университета им. А. А. Жданова, 1952.
76. А. П. Крешков, Стекло и керамика № 2, 14 (1945).
77. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 38 (1948); 15, 75 (1949).
78. А. П. Крешков, И. Д. Абрамсон, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 142 (1948).
79. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 15, 137 (1949).
80. А. П. Крешков, Труды сессии ВНИТО силикатной промышленности за 30 лет, 22, Промстройиздат (1949).
81. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, С. И. Малков, Б. Д. Нессонов, авт. свид. № 77000 (1948).
82. А. П. Крешков, ЖПХ, 23, 545 (1950).
83. А. П. Крешков, ДАН СССР, 59, 723 (1948).
84. А. П. Крешков, А. М. Владимиров, ДАН СССР, 65, 185 (1949).
85. F. S. Kipping, M. Hunter, Proc. Chem. Soc., 21, 65 (1905); F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., 28, 243 (1912).
86. G. Martin, Proc. Chem. Soc., 29, 190 (1913).
87. A. Stock, Ber., 49, 108 (1916); 50, 169, 1769 (1917).
88. R. Saueg, J. Chem. Educ., 21, 303 (1944).
89. E. J. Grape, ACS'Official Reports, Chem. and Eng. News, 24, 1233 (1946).
90. А. П. Крешков, ЖОХ, 20, 1415 (1950).
91. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
92. И. Я. Гурецкий, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1951).
93. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 50 (1947).
94. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, ЖАХ, 4, 220 (1949).
95. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Е. В. Никаиорова, М. Н. Вороновская, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 16, 144 (1949).

96. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Е. В. Никанорова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 14, 17 (1951).
97. А. П. Крешков, И. Я. Гурецкий, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 17, 7 (1952).
98. А. П. Крешков, С. С. Вильборг, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 40 (1947).
99. А. П. Крешков, С. С. Вильборг, ЖАХ, 3, 172 (1948); С. С. Вильборг, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева (1948).
100. А. П. Крешков, В. А. Борк, ЖАХ, 6, 78 (1951).
101. А. П. Крешков, В. А. Борк, Труды Ком. по анал. хим., III (VI), 354; 361 (1951).
102. А. П. Крешков, В. А. Борк, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 14, 12 (1951).
103. A. L a d e n b u r g, Ber., 40, 2274 (1907); С., 1907, II, 321.
104. F. S. K i r r i n g, J. Chem. Soc., 91, 209 (1907); С., 1907, I, 1192.
105. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Усп. хим., 21, 207 (1952).
106. А. Н. Несмеянов, Химия металлоорганических соединений в СССР, Советская химия за 25 лет, Изд. АН СССР, 1944.
107. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Химия квазикомплексных металлоорганических соединений и явления таутомерии, Юбилейный сборник АН СССР, 1947, стр. 658.
108. Н. А. Бекетов и А. Д. Чириков, ЖРФХО, 21, 88 (1889).
109. Л. А. Чугаев, ЖРФХО, 34, 606 (1902).
110. П. П. Шорыгин, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1950.
111. Е. Ф. Хотинский и Б. Сереженков, Ber., 41, 2946 (1908).
112. И. Ф. Пономарев, ЖРФХО, 46, 29 (1914).
113. П. П. Будников, Е. А. Шилов, ЖХП, 2, 672 (1926).
114. П. П. Будников, Э. И. Креч, ЖПХ, 9, 1225 (1936).
115. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 1, Изд. АН СССР, 1949, стр. 36.
116. К. А. Кочешков, В. А. Засосов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 151 (1948).
117. А. Д. Петров и Т. И. Чернышева, ДАН, 84, 515 (1952).
118. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Усп. хим., 22, 377 (1953).
119. А. Д. Петров и Т. И. Чернышева, ДАН, 89, 73 (1953).
120. H. G i i t a n, R. S l a g k, J. Am. Chem. Soc., 68, 1675 (1946).
121. И. И. Штеттер, Авт. свид. № 44934 (1935); С., 1, 4502 (1936).
122. Л. Г. Макарова, А. Е. Борисов, ЖОХ, 19, 1971 (1949).
123. Труды сессии ВНИТО силикатной промышленности о достижениях советской науки в области силикатов за 30 лет, Госпромстройиздат, 1949.
124. П. П. Будников, ЖПХ, 20, 1097 (1947).
125. В. Т. Шемятенкова, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1953).
126. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Ученые записки ЛГУ им А. А. Жданова, № 155, 80 (1952).
127. К. А. Андрианов, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, 3, 490; 4, 665 (1953).
128. Г. Ф. Якимович, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева (1953).
129. Н. П. Харитонов, Автореферат дисс., ЛГУ им. А. А. Жданова (1953).
130. А. П. Крешков, В. Т. Шемятенкова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 67 (1953).

Г Л А В А II

ПОДГОТОВКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К АНАЛИЗУ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

Определение физических констант кремнийорганического соединения имеет большое значение для химической и технической характеристики изучаемого продукта.

В некоторых случаях измерение физических констант (например, температуры кипения или температуры плавления) может дать совершенно ясное представление о чистоте вещества.

Впервые систематическое изучение, сопоставление и тщательную проверку физических констант большинства известных кремнийорганических соединений произвел Д. И. Менделеев^{1,2}. Однако количество кремнийорганических соединений, синтезированных к этому времени, было сравнительно невелико. Впоследствии большое внимание систематизации накопившихся в литературе данных уделил Б. Н. Долгов³. Многие сведения об определении физических констант кремнийорганических соединений опубликованы в оригинальных работах русских и зарубежных ученых.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Прежде всего необходимо выяснить, является ли исследуемое вещество кремнийорганическим соединением. После того как доказано, что исследуемое вещество является кремнийорганическим, определяют его физические константы и подвергают качественному и количественному анализу и, если необходимо, детальному физико-химическому исследованию.

Для изучения состава индивидуального кремнийорганического соединения и определения физических констант необходимо освободить его от сопутствующих посторонних примесей. Получение химически чистого кремнийорганического соединения часто весьма затруднительно, а иногда, в силу недостаточно разработанных методов выделения и очистки, оно практически неосуществимо. В этих случаях приходится ограничиваться частичной очисткой. В природе встречаются лишь очень немногие кремнийорганические

ские соединения³. Поэтому речь будет идти об очистке кремнийорганических соединений, полученных синтетическим путем.

Анализ кремнийорганических соединений, входящих в состав технических продуктов⁴⁻⁹, представляет весьма сложную задачу. Одна из трудностей состоит в том, что процесс извлечения полимерных кремнийорганических соединений из смесей, так же как и процесс извлечения полимерных органических соединений¹⁰, может сопровождаться изменением состава и строения.

В большинстве случаев для разделения смесей кремнийорганических соединений пользуются методами, основанными на различиях их физических свойств. Выбор метода выделения индивидуального кремнийорганического соединения зависит в каждом отдельном случае от ряда обстоятельств, главным образом от агрегатного состояния смеси и самого исследуемого вещества. Если анализируют смесь твердых веществ, то для разделения ее часто используют различную растворимость их в соответствующих растворителях, различную способность к кристаллизации или различие температур кипения, если вещество перегоняется без разложения. Например, гексаиоддисилан можно отделить от тетраиодсилана, пользуясь значительно меньшей растворимостью гексаиоддисилана в сероуглероде¹³. Выделение оптически-активных компонентов, полученных при разложении *d,l*-дибензилэтилпропилсиланмоносульфо кислоты с помощью соли брүцина, основано на том, что соль *l*-кислоты легко кристаллизуется из уксусноэтилового эфира, а соль *d*-кислоты—стеклообразна¹⁴.

Для разделения смесей кремнийорганических соединений часто применяют фракционную перегонку¹⁵.

Если смесь веществ является физически неоднородной жидкостью, т. е. состоит из двух фаз, то такую смесь разделяют с помощью делительной воронки. Каждую из жидких физически однородных фаз анализируют отдельно. Образование двухфазных систем смесей кремнийорганических соединений отмечено в работах Хотинского и Сереженкова¹⁶, Андрианова¹⁷ и др¹⁸.

Для разделения смеси газов используют абсорбцию их различными абсорбентами или сжижают их путем охлаждения и затем фракционируют (анализ силанов¹⁹ и фторпроизводных алкилгалогенсиланов^{20,21}).

Вещества неизвестного состава должны быть подвергнуты некоторым предварительным испытаниям. Эти испытания иногда могут дать довольно точные сведения о характере и свойствах анализируемого вещества, направляющие дальнейшее исследование его. Кроме того, работа с веществом, свойства которого еще не изучены, часто небезопасна. Возможность вспышки или взрыва, например, при нагревании, соприкосновении с кислородом воздуха или влагой для кремнийорганических соединений не исключена. Цель предварительных испытаний состоит в том, чтобы

установить отношение исследуемого вещества к нагреванию, удару и трению, а также поведение его при соприкосновении с кислородом воздуха или влагой. Например, хлорсиланы реагируют с водой со взрывом, поэтому недопустимо присутствие даже следов влаги в аппаратуре²². Смеси силанов на воздухе способны самовоспламеняться¹⁹.

Предварительные испытания следует производить с возможно малыми количествами вещества (до 100 мг), принимая необходимые меры для обеспечения безопасности в случае взрыва или вспышки. Работать обязательно в защитных очках, под тягой, причем желательно, чтобы стекла вытяжного шкафа были небьющимися. Сначала исследуют отношение кремнийорганического соединения к кислороду и влаге, приводя его в соприкосновение с воздухом и водой. Затем небольшую пробу кремнийорганического вещества нагревают на платиновом шпателе или в пробирке, другую пробу подвергают последовательно растиранию и удару (*наблюдение вести на расстоянии!*).

Методы очистки

Методы очистки кремнийорганических соединений сводятся к выполнению в различной последовательности следующих операций: растворение и экстрагирование, кристаллизация и перекристаллизация, осаждение и переосаждение, возгонка, фракционная перегонка, испарение, высушивание, перевод в различные производные.

Эти операции по существу обычны для очистки органических веществ¹⁸¹, но специфические свойства кремнийорганических соединений требуют применения некоторых специальных приемов²¹⁸.

Чувствительность к действию кислорода воздуха и влаги часто вызывает необходимость работы только в таких условиях, которые не влияют на состав выделяемого вещества.

Последовательность операций при очистке кремнийорганических соединений зависит от метода синтеза изучаемых веществ. Обычно начинают с экстрагирования вещества эфиром или другими подходящими растворителями. Полученные продукты подвергают фракционной перегонке при атмосферном давлении или в вакууме; некоторые составные части кристаллизуют и т. д. Смеси жидких веществ иногда можно разделить хроматографическим методом²³.

Разделение жидких смесей на трудно летучую и легко летучую части²⁴ применяется и в анализе кремнийорганических соединений²⁵. Для дальнейшего разделения применяют фракционную перегонку. Иногда отдельные фракции дополнительно очищают экстрагированием и кристаллизацией²⁶⁻²⁹. Например, способы выделения индивидуальных веществ из продуктов этерификации

четырёххлористого кремния во многом зависят от того, какой спирт применялся при реакции.

Чтобы определить, достаточно ли очищено индивидуальное кремнийорганическое соединение от примесей, проверяют, не дает ли смешанная проба испытуемого и чистого веществ депрессию точки плавления. Кроме того, сравнивают внешний вид обоих веществ, их кристаллические формы, температуры кипения или возгонки, удельные веса, коэффициенты преломления и т. п.

Одним из основных признаков чистоты исследуемого кремнийорганического соединения является его однородность, которая может быть проверена методом сравнения основных физических свойств начальных и конечных проб выделяемого продукта. Например, сравнивая между собой температуры плавления фракций выделяющихся кристаллов или температуры плавления выделившихся кристаллов и сухого остатка после упаривания маточного раствора, судят о степени однородности кристаллов.

Определяют также температуру плавления смеси сравниваемых фракций. При перегонке определяют температуры кипения или, еще лучше, упругость паров начальной и последней порции исследуемой фракции. Такая проверка совершенно необходима при очистке веществ, не описанных в литературе.

Окончательное представление о степени чистоты вещества дают результаты его химического анализа.

Кремнийорганические соединения иногда очищают путем перевода их в различные производные. Так, например, некоторые оптически-активные кремнийорганические соединения выделяют в виде солей алкалоидов (стрихнина, цинхонидина). Эти соли подвергают кристаллизации и затем выделяют из них исходные вещества^{12,14,45—47}.

Растворение

При исследовании любого вещества обычно изучают его отношение к растворителям. Этот метод также применяют и при исследовании кремнийорганических соединений. В настоящее время не представляется возможным дать определенные закономерности, характеризующие отношение отдельных классов кремнийорганических соединений к растворителям различного химического характера. Это объясняется тем, что специальных исследований в данном направлении не выполнялось, а выбор растворителей отдельными авторами, как правило, носит случайный характер.

Исследуемое вещество обычно измельчают и растворение ведут при энергичном перемешивании на холоду—в делительной воронке, пробирке или колбе с притертой пробкой или при нагревании—в колбе с обратным холодильником.

Процесс растворения может сопровождаться изменением состава и строения вещества, если оно реагирует с растворителем. Так, например, эфиры ортокремневой кислоты омыляются при растворении в спиртах, содержащих воду³⁰. Растворение некоторых галогенсиланов в простых и сложных эфирах сопровождается их частичной этерификацией^{31,32,33}. Поэтому следует применять растворители, не реагирующие с растворяемым веществом. Андрианов³⁴ и Калинин³⁵ указывают на необходимость тщательной сушки бензола, используемого в качестве растворителя при синтезах. Это обстоятельство подчеркивают и другие авторы³⁶.

Растворители обезвоживают с помощью различных осушающих средств—прокаленного поташа, безводного сульфата натрия, плавленого едкого кали, окиси кальция. Для удаления остатков влаги используют пятиокись фосфора³⁷, эфиры ортокремневой кислоты^{36,38}, металлический натрий^{39,40}, обезвоженный и плавный хлорид кальция⁴¹ и др.

Способность некоторых растворителей к избирательному растворению определенных классов кремнийорганических соединений или индивидуальных веществ используют для разделения смесей, экстрагирования и удаления примесей. Например, отделение тетраарилсиланов от сопутствующих им примесей основано на растворимости примесей в концентрированной серной кислоте, не растворяющей основной продукт^{42,43}.

Для растворения кремнийорганических соединений применяют разнообразные, главным образом, органические растворители.

Метил о в ы й с п и р т применяют для растворения тетраарилсиланов¹⁵, диалкиламещенных полисилоксанов⁴⁴ и т. п. и при перекристаллизации многих веществ^{12,14,45—47}. Метил о в ы й спирт употребляют также в качестве осадителя⁹ и для экстрагирования некоторых продуктов, которые нельзя очистить другими способами. Например, эфиры ортокремневой кислоты и спиртов, содержащих 18 атомов углерода, не удастся очистить перегонкой; их очищают извлечением теплым метиловым спиртом с последующей отгонкой его в вакууме⁴⁸.

Э т и л о в ы й с п и р т растворяет триарилфторсиланы⁴⁹, алкил- и арилсиланолы^{28,50} и некоторые их производные⁵¹, низкомолекулярные полимерные метилсилоксаны⁵², арилпроизводные тетрасилана⁵³ и некоторые другие кремнийорганические соединения^{4,12,14,15,17,28,44,45,47,54—56}. Полимерные диарилсилоксаны с общей формулой $\text{Si}_n\text{Ar}_{2n}\text{O}_n$ плохо растворяются в низших спиртах⁵⁷, а при увеличении n до 19—20 не растворяются в них совсем. В спирте и других полярных растворителях растворяют наименее этерифицированные промежуточные продукты гидролиза тетрабутоксисилана, содержащие менее чем 0,5 бутокси групп на атом кремния, тогда как неполярные растворители способны растворять лишь продукты, содержащие 0,6 и больше бутокси групп

на один атом кремния⁵⁸. Для растворения кремнийорганических соединений применяют также другие спирты^{52,53}.

Диэтиловый эфир растворяет очень многие кремнийорганические соединения, например трибензилфторсилан⁵⁹, трифенилсиланол^{11,23}, тетрафенилсилан⁵¹. Различная растворимость в эфире некоторых производных тетрасилана (кислородное соединение, иодистое соединение и другие) использовалась для их перекристаллизации и разделения⁵³. Диэтиловым эфиром извлекают алкил- или арилхлорсиланы^{60,61}, алкилалкоксисиланы, тетраарилсиланы и продукты гидролиза кремнийорганических соединений^{4,49,59,62-64}. Аминопроизводные тетраалкил- или арилсиланов тоже хорошо растворяются в эфире⁶⁵. Ряд кремнийорганических соединений смешивается с эфиром, например хлорсилоксаны⁶⁶, силанолы⁵⁰ и др. Низкомолекулярные продукты конденсации диарилсиландиолов легко растворяются в эфире⁵¹, а высокомолекулярные нерастворимы в нем⁶⁷. В литературе приводится очень много примеров использования диэтилового эфира в качестве растворителя^{11,14,17,44, 45,47,49,55,56,68-70}.

Ацетон применяют для растворения, перекристаллизации и осаждения многих кремнийорганических соединений, в частности тетраарилсиланов¹⁵, многих оптически-активных производных сульфокислот бензилэтилпропилдисилоксана¹⁴ и некоторых других^{11,12,28,45,47,53,58,67,71-74}.

Лигроин используют для экстрагирования продуктов гидролиза трифенилбромсилана¹¹, алкилзамещенных хлорсиланов⁷⁵ и для растворения и перекристаллизации различных кремнийорганических соединений, например трифенилсилана¹¹, тетраарилсиланов¹⁵ и других^{4,14,28,45,47,49,51,54-56,62,71,76,77}. Полимерные метилсилоксаны⁵² и полимерные дифенилсилоксаны^{51,57} плохо растворяются в лигроине.

Бензол растворяет многие кремнийорганические соединения и поэтому применяется при определении молекулярного веса большинства из них. Андрианов и Брейтман⁷⁸ применяли бензол для экстрагирования гидролизованных продуктов реакции Гриньяра. Вследствие большой разницы между растворимостью многих кремнийорганических соединений в холодном и горячем бензоле последний чаще других растворителей применяют для перекристаллизации кремнийорганических соединений^{53,79}, а также в качестве реакционной среды и для определения молекулярных весов^{4,11-15,28,44,45,47,55,58,68,76,80-82}.

Хлороформ применяют для растворения большинства мономерных кремнийорганических соединений и многих полимерных^{12-15,28,45,47,49,51,53,55,57,58,80,81}, например дифенилсилоксанов⁶⁷, полимеров тетраалкоксисиланов⁷⁴. Некоторые высокомолекулярные кремнийорганические соединения в хлороформе не растворяются⁷⁴.

Кроме перечисленных органических растворителей, применя-

емых наиболее часто, пользуются также многими другими растворителями. К ним относятся уксусноэтиловый эфир^{12,14,45,47,53,70}, анилин^{53,67}, толуол^{17,44,53,80,82,83}, бензиловый спирт⁵³, фенол⁵³, уксусная кислота^{15,28,45,51,53—55}, метилэтилкетон⁴¹, нитробензол⁵³, сероуглерод^{51,66,84}, пентан⁸⁵, циклогексан⁸⁶, камфора⁶⁷, хлорбензол²⁸, ксилол^{17,87}, диоксан⁸⁸, четыреххлористый углерод¹⁹¹ и др.

В некоторых случаях применяют осаждение кремнийорганических соединений из растворов в определенных растворителях прибавлением других растворителей, в которых данное вещество нерастворимо. Так, например, фракции дифенилсилоксанов, растворенные в бензоле, осаждают метиловым спиртом. Этот же прием Андрианов и Соболевский рекомендуют для разделения других органополисилоксановых смол и эластомеров с применением ряда растворителей—бензола, толуола и т. п. и осадителей—бензина, спирта, ацетона и др.⁹ Продукты конденсации эфиров ортокремневой кислоты также осаждают этим способом⁷⁴. Иногда прибавление второго растворителя ускоряет перекристаллизацию и дает возможность получить более чистый продукт⁴⁹.

Смеси растворителей употребляют и для экстрагирования. Например, продукты взаимодействия четыреххлористого кремния и эфиров ортокремневой кислоты с оксикислотами, получающимися окислением парафина воздухом, экстрагируются смесью этилового спирта и эфира²⁶. Иногда растворение кремнийорганического соединения в смеси двух растворителей происходит легче, чем в одном из них.

Для разделения и растворения кремнийорганических соединений применяют следующие смеси растворителей: диэтиловый эфир—этиловый спирт⁴⁹, метиловый спирт—вода^{12,30,45}, этиловый спирт—вода^{4,7,45—47,89}, уксусноэтиловый эфир—вода^{46,60}, бензол—петролейный эфир^{54,76}, сероуглерод—петролейный эфир⁷⁶, ацетон—вода^{45—47,60,80}, уксусноэтиловый эфир—этиловый спирт¹, диэтиловый эфир—бензол⁹⁰, этиловый спирт—бензол^{44,91,92}, уксусноэтиловый эфир—ацетон^{12,14}, уксусноэтиловый эфир—петролейный эфир^{14,45}, петролейный эфир—вода⁴⁷, диэтиловый эфир—петролейный эфир⁴⁵, ацетон—метиловый спирт⁴⁶, ацетон—хлороформ⁸⁰, уксусноэтиловый эфир—бензол⁹³, диоксан—эфиры этиленгликоля⁸⁷, изопропиловый спирт—уксусноэтиловый эфир⁹³ и др.^{3,4,8,9,94}.

Смеси органических растворителей с водой применяют в тех случаях, когда вещество кристаллизуется преимущественно или исключительно в виде кристаллогидратов. Так, например, $(C_6H_5NH_2)_2H_2SiF_6 \cdot xH_2O$ хорошо кристаллизуется из 95% спирта⁹⁵. Некоторые кристаллогидраты обладают свойством растворяться только во влажных растворителях^{46,47,60}. Примером может служить $[(HO_3SC_7H_6)(C_2H_5)(C_4H_9)Si]_2O \cdot 2C_{10}H_{21}N \cdot 4H_2O$, нерастворимый в сухих растворителях и хорошо растворимый во влажном ацетоне и влажном уксусноэтиловом эфире⁶⁰.

Число применяемых неорганических растворителей весьма ограничено.

Вода применяется главным образом для перекристаллизации некоторых не гидролизующихся солеобразных органических производных кремния. Например, из воды перекристаллизуют бариевую соль трисульфокислоты тринитрофенилсиланола¹¹ и др.^{12,45,55,56}. Для отделения алкил- и арилсиланов и силоксанов от продуктов реакции, растворимых в воде, обычно применяют чистую дистиллированную воду или воду с добавлением уксусной, серной или соляной кислот. Водой промывают нерастворяемые ею кремнийорганические соединения, например тетрафенилсилан. Из соединений, кристаллизующихся в виде кристаллогидратов, воду удаляют осторожным нагреванием^{14,47,60}.

Соляную, серную и азотную кислоты различных концентраций также используют в качестве растворителей при выделении тех кремнийорганических соединений, которые этими кислотами не разлагаются (трифенилсилан¹¹, соли некоторых алкалоидов, обладающие оптической активностью¹², и др.^{42,43,45,49,62,90,96,97}).

Другие неорганические растворители, как, например, четыреххлористый кремний^{13,66}, сероуглерод^{13,28,51,66,76,84}, четыреххлористый углерод^{28,66,191}, водные растворы щелочей^{55,68,97}, применяют редко.

Кристаллизация

Кристаллизация из растворов широко применяется для очистки тех кремнийорганических соединений, которые при комнатной температуре находятся в твердом состоянии. Очистку жидких и газообразных кремнийорганических соединений путем кристаллизации применяют редко, так как получение их в кристаллическом виде связано с работой при низких температурах и сопровождается рядом технических затруднений⁹⁸. Кристаллизации часто мешают посторонние примеси, поэтому обычно вещество перекристаллизуют после предварительной очистки другими методами (экстрагированием, фракционной перегонкой и т. д.).

Многие, главным образом высокомолекулярные, кремнийорганические соединения не удается очистить перекристаллизацией, так как они не способны кристаллизоваться даже после самого тщательного предварительного фракционирования. Например, продукты, получаемые при конденсации тетраметоксисилана³⁰, не выкристаллизовываются вследствие наличия примеси структурных изомеров. Однако нам все же удалось получить довольно характерную рентгенограмму для таких полимеров⁷.

Обычно для очистки кремнийорганических соединений приходится прибегать к многократной кристаллизации. Процесс кристаллизации повторяют несколько раз, пока выделенные кристаллы не станут вполне однородными или не будут по своим физи-

ческим свойствам соответствовать чистому веществу. Чистые кристаллы должны иметь такую же точку плавления, как и полученные упариванием маточного раствора. Совершенно точное предствление о составе твердой и жидкой фаз при кристаллизации дает исследование кривых кристаллизации двух веществ в данном растворителе.

Растворитель для кристаллизации и перекристаллизации выбирают на основе литературных данных или подбирают эмпирически, если состав исследуемого вещества не известен или оно не описано в литературе. Для полной очистки веществ, методы кристаллизации которых известны, иногда полезно применять повторную кристаллизацию из других растворителей.

Растворитель для кристаллизации неизвестного кремнийорганического соединения подбирают путем предварительного исследования растворимости при различных температурах. При этом надо учитывать, что кристаллизуемое вещество может взаимодействовать с растворителем или разлагаться при нагревании. При перекристаллизации следует особое внимание обращать на чистоту растворителя и отсутствие в нем влаги. Иногда можно добиться дальнейшей очистки кристаллов путем смены растворителя. Так, например, трибензилфторсилан кристаллизуют из смеси горячего этилового спирта с небольшим количеством диэтилового эфира, и затем вторично из спирта⁴⁹.

К кристаллизации кремнийорганического соединения приступают после того, как выяснено его отношение к растворителям и определена приблизительно его растворимость на холоду и при нагревании. Кристаллизуемое вещество предварительно тонко измельчают. При растворении вещества в органических растворителях его помещают в колбу с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, понемногу прибавляют подогретый растворитель и кипятят до полного растворения вещества. Следует избегать даже небольшого избытка растворителя. Раствор быстро фильтруют, подогревая воронку. Выпадение кристаллов из фильтра не всегда начинается быстро. Если кремнийорганическое соединение кристаллизуется с трудом, кристаллизацию можно вызвать потиранием стеклянной палочкой о стенки кристаллизатора или введением «затравки»—кристаллика чистого вещества. Вещества с низкой температурой плавления трудно закристаллизуются. В этих случаях прибегают к искусственному охлаждению, как, например, при анализе силанов.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и сушат между листами фильтровальной бумаги, в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе при обычной температуре или с подогревом.

Для кристаллизации используют не только различную растворимость веществ, но и различную скорость их кристаллизации.

4 Анализ кремнийорганических соединений

В этом случае простым упариванием насыщенного раствора отделяют быстрее кристаллизующееся вещество от медленно кристаллизующегося.

Осаждение

Осаждение кремнийорганических соединений вызывают добавлением растворителя, в котором они плохо растворяются, к их растворам в тех растворителях, в которых они хорошо растворимы. Оба растворителя должны смешиваться в любых отношениях. Например, выход перекристаллизованного из сероуглерода $\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$ может быть значительно повышен, если осадить это вещество из раствора в сероуглероде добавлением петролейного эфира⁵⁴. Этот метод применяют и в тех случаях, когда вещество склонно выделяться в виде масла. Например, окта-*n*-толилтетрасилан выпадает из бензольного раствора в виде желтого масла. Обработкой сухим диэтиловым эфиром осаждают из этого масла бесцветные кристаллы, которые затем быстро промывают сухим эфиром и освобождают от растворителя в вакууме^{80,99}.

Путем осаждения очищают вещества, легко разлагающиеся при перекристаллизации. Из продуктов гидролиза дифенилдихлорсилана, растворенных в бензоле, Андрианов и Брейтман⁷⁸ осаждали метиловым спиртом кристаллы, близкие по составу к тримеру дифенилсиландиола.

Метод осаждения и переосаждения вещества в некристаллическом состоянии позволяет выделять отдельные фракции из исследуемой смеси. Андрианов и Соболевский⁹ пользовались этим методом при исследовании органополисилоксановых смол и эластомеров. Авторы предлагают комбинировать метод дробного осаждения со ступенчатым растворением и вымораживанием. Они растворяли исходный высушенный продукт в бензоле, толуоле или другом растворителе и снова осаждали его введением осадителя—бензина, спирта или ацетона. Сначала осаждаются продукты с большим молекулярным весом, потом—более низкомолекулярные. Для очистки кремнийорганических соединений применяют также обработку водными растворами солей. Например, замещенные нафтилсиланы выделяют из эфирных растворов действием хлорида аммония¹⁰⁰.

Возгонка

Способность возгоняться, т. е. переходить в парообразное состояние, не превращаясь в жидкость или превращаясь в нее лишь частично, свойственна ряду кремнийорганических соединений. Кристаллизация возгонкой иногда является единственным возможным методом очистки таких веществ. В некоторых случаях она представляет собой дополнительный способ освобожде-

ния продукта от остатков загрязнений. Примерами могут служить безводный $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SiF_6$ или $Si(C_6H_5)_4$, которые после перекристаллизации подвергаются возгонке и получаются чрезвычайно чистыми^{95,101}. Тетрафенилсилан можно предварительно не перекристаллизовывать, а прямо прибегнуть к его возгонке.

Для возгонки пользуются обычно двумя часовыми стеклами, фарфоровой чашкой, накрытой воронкой, или стаканом, накрытым круглодонной колбой. Сосуд, в котором находится тонко измельченное очищаемое кремнийорганическое соединение, нагревают, а верхнюю часть прибора, в которой собирается сублимированный продукт, — охлаждают. Для очистки возгонкой больших количеств вещества рекомендуется пользоваться прибором³⁹, показанным на рис. 1. В этом приборе вещество изолировано от действия влаги.

Возгоняемое вещество помещают в стеклянный стаканчик 1, находящийся в пробирке 4 емкостью 100—200 мл. Нижнюю часть пробирки 4 погружают в нагретую баню и через боковую трубку 3 медленно пропускают струю воздуха так, чтобы сублимат не попадал в пространство между трубкой 2 и пробиркой 4. Сублимат собирается в верхней части пробирки 2. При возгонке веществ, чувствительных к влаге или кислороду воздуха, через трубку 3 пропускают осушенный воздух или инертный газ, например азот.

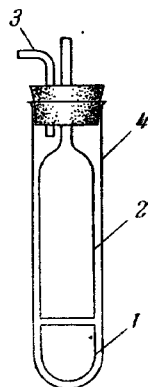


Рис. 1. Прибор для возгонки:

1 — стеклянный стаканчик; 2 — трубка; 3 — боковая трубка; 4 — пробирка.

Экстрагирование

Экстрагирование состоит в обработке исследуемой смеси, содержащей кремнийорганическое соединение, каким-нибудь растворителем, в котором хорошо растворяется извлекаемое вещество или загрязняющие его посторонние примеси.

Применяемый растворитель не должен растворяться в экстрагируемой смеси или реагировать с ней. Иногда из реакционной смеси или исследуемого технического продукта извлекают несколько различных веществ или смесей веществ действием разных растворителей.

Экстрагирование применяют как при первичной очистке вещества от побочных продуктов реакции (например, экстрагирование эфиром тетраалкил- или арилсиланов и их галогензамещенных^{1,4,49,62,64}), так и для окончательной очистки веществ, не подвергающихся другой обработке. Например, кристаллы дибутоксисиландиола, полученные встряхиванием дибутоксидиаминосилана со льдом, извлекают из реакционной смеси петролей-

ным эфиром⁷⁵. Кремневые эфиры некоторых высокомолекулярных спиртов (содержащих 18 атомов углерода), не перегоняющиеся в вакууме, очищались экстрагированием теплым метиловым спиртом с последующим удалением растворителя в вакууме. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$ отделяют от примесей, получающихся при его синтезе, экстрагированием пентаном. Пентан удаляют в вакууме и получают белые кристаллы чистого вещества⁸⁵. Кремневые эфиры оксикислот экстрагируют из реакционной смеси смесью абсолютного эфира и этилового спирта²⁶. Тетраэтилсилан разлагается при перегонке в вакууме, и потому его очистку производят извлечением эфиром¹⁰². Андрианов⁴ отмечает, что фракционное растворение продуктов гидролиза алкилтриэтоксисиланов протекает успешнее, чем фракционное осаждение, но индивидуальных продуктов выделить все же не удается.

Для экстрагирования на холоду обычно пользуются делительной воронкой или колбой с притертой пробкой. Делительную воронку следует применять при извлечении из жидкости, когда требуется разделение двух несмешивающихся жидких слоев. Если экстрагирование производят из твердого вещества, лучше применять колбу. Для этого вещество в смеси с растворителем сильно встряхивают и после отстаивания производят разделение. При анализе высокополимерных кремнийорганических продуктов для разделения фаз применяют центрифугирование, а для продуктов менее полимеризованных—декантацию. Для экстрагирования при нагревании применяют аппараты Сокслета, в которых образец подвергается постоянному действию свежего растворителя.

Дальнейшая обработка экстракта сводится к сушке и удалению растворителя. Сушка необходима, если экстракции подвергается влажная смесь продуктов, например, при выделении продуктов гидролиза алкилгалогенсиланов. Сушку экстрактов смесей кремнийорганических соединений производят с помощью водоотнимающих средств. В качестве таких средств применяют безводный карбонат калия (для очистки влажных неводных растворов силанолов⁶¹), безводные сульфат магния¹⁰³ и сульфат натрия^{42,103}, прокаленный или гранулированный хлорид кальция^{59,104,105}. Для высушивания жидкость энергично встряхивают с осушителем. После отстаивания раствор отделяют от осушителя и, если необходимо, фильтруют. Растворитель отгоняют от основного продукта при атмосферном давлении или в вакууме. Иногда отгонка при высокой температуре приводит к разложению основного продукта или к полимеризации его, и поэтому не может быть рекомендована.

Перегонка

К перегонке кремнийорганических соединений и их смесей с органическими соединениями прибегают в тех случаях, когда нужно разделить смесь или очистить индивидуальное кремнийор-

ганическое вещество от загрязняющих его примесей. При перегонке в одних случаях нужный продукт находится в дистиллате, в других—в остатке после перегонки более летучего вещества и, наконец, в третьих—и в дистиллате и в остатке после перегонки. Если вещество разлагается при нагревании до кипения, его перегоняют в вакууме.

Однако многие кремнийорганические соединения не разгоняются и в глубоком вакууме¹⁰⁶. Методом перегонки выделяют различные кремнийорганические соединения, которые другими методами не очищаются. Некоторые вещества могут быть очищены кристаллизацией только после предварительного многократного фракционирования.

Фракционированию подвергают эфиры ортокремневой кислоты^{4,30}, силаны¹⁹, хлорсилоксаны⁶⁶, алкил- и арилзамещенные эфиры ортокремневой кислоты^{4,107} и их полимеры, алкил- и арилгалогенсиланы и продукты их гидролиза^{8,64,108}, азотсодержащие кремнийорганические соединения⁷⁶ и др.

Некоторые кремнийорганические соединения сначала очищают перегонкой в вакууме, а потом—при атмосферном давлении^{41,59}. Однако очистка таких соединений, как, например, алкил- или арилсиланолы общей формулы $R_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$, часто затруднительна из-за конденсации при нагревании¹⁰⁸. Для полной очистки некоторые кремнийорганические соединения подвергают многократному фракционированию¹⁰⁹. Например, Андрианов⁴ подвергал смолообразные продукты, полученные омылением диэтилдиэтоксисилана, двадцативосьмикратному фракционированию.

Разделение перегонкой азеотропных смесей, например смеси четыреххлористого кремния и триметилхлорсилана с температурой кипения $54,7^\circ$ при $760 \text{ мм}^{110,111}$ или смесей триметилалкоксисиланов и соответствующих спиртов¹¹², возможно только с применением фракционирования при двух разных давлениях.

Способность полимерных кремнийорганических соединений к перегонке даже в условиях глубокого вакуума ограничена определенными температурными пределами^{30,113,114}. Например, продукты конденсации тетраметоксисилана перегоняются при давлении $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ и температуре около 320° . Вязкий остаток, состоящий из соединений, молекулы которых содержат около 10 атомов кремния в силоксанной цепи, при нагревании до 330° начинает быстро разлагаться со значительным выделением тепла и образованием двуокиси кремния, карбидов кремния, тетраметоксисилана и формальдегида³⁰.

Многие мономерные кремнийорганические соединения, производные органических веществ с большим молекулярным весом, также нельзя очистить перегонкой вследствие их разложения даже в глубоком вакууме^{26,27,115}. Так, например, Вольнов²⁷ не смог очистить перегонкой $\text{Si}(\text{CH}_2\text{ClCHClCHO})_4$ и некоторые другие

продукты взаимодействия галогенгидринов глицерина и четырехлористого кремния вследствие их разложения при нагревании.

Техника перегонки. Перегонку в обычных условиях производят в колбе Вюрца, соединенной с холодильником. Если перегоняемое вещество чувствительно к влаге воздуха, приемник конденсата снабжают хлоркальциевой трубкой. Для более равномерного кипения в перегонную колбу бросают капилляры, кусочки пористого фарфора и т. п. Смеси, содержащие влагу, перед перегонкой должны быть тщательно высушены во избежание толчков и перебросов. Это относится, например, к перегонке продуктов, экстрагированных эфиром после разложения водой.

Для более точного и быстрого разделения смесей применяют дефлегматоры различных конструкций. В этом случае перегонку производят в круглодонной колбе, горло которой соединяют с дефлегматором. Часто применяют колонки, наполненные стеклянными¹¹⁶ или металлическими^{21,86} спиральями, шариками или кольцами. Такая колонка, эквивалентная 15 теоретическим тарелкам, применялась для фракционирования трихлорсилана и его алкилпроизводных¹¹⁷ и некоторых других соединений⁸⁶. Изолированный продукт кипит в пределах 0,5—1°. Циклические диметилсилоксаны разделялись перегонкой с помощью ректификационной колонки, наполненной стеклянными спиральями²⁵.

Петров и сотрудники применяли ректификационные колонки для очистки кремнийорганических соединений^{216,217}. Очистку кремнеуглеводородов осуществляли при помощи молекулярной дистилляции²¹⁸.

При перегонке в вакууме применяют колбы Клайзена и «пауки-приемники». Приемник для очень летучих веществ охлаждают подходящей охлаждающей смесью¹⁹. Для равномерного кипения через фракционируемую жидкость пропускают пузырьки воздуха (осушенного, если фракционируемое вещество чувствительно к влаге) или инертного газа (если вещество может окисляться).

Разделение газообразных кремнийорганических соединений, чувствительных к кислороду воздуха, требует применения специальной аппаратуры и выполняется обычно в глубоком вакууме при совершенной изоляции веществ от окружающего воздуха. Аппаратура для таких разделений очень сложна и подробно описана в литературе^{19,118-127}. Таким путем разделяется смесь самовоспламеняющихся на воздухе силанов общей формулы $Si_n H_{2n+2}$; смесь сжижают при температуре -180° и потом многократно фракционируют. Для фракционирования веществ, кипящих при низких температурах, применяют также установку Подбельяка²¹.

При фракционировании имеет значение равномерное нагревание, обеспечивающее спокойное кипение. Перегонку обычно

рекомендуется вести со скоростью не более 1—2 капль дистиллата в секунду.

Для нагревания применяют воздушные бани различных конструкций с газовым или электрическим нагревом. Водяные бани используют для отделения легко летучих растворителей. Для других жидкостных бань применяют серную кислоту (до 250°), кремнийорганические масла (до 250—300°), глицерин (до 200°), парафин (до 250—300°) и фосфорную кислоту (до 250°). Для перегонки более высококипящих жидкостей употребляют песочные и металлические бани, а также бани, наполненные смесью серной кислоты с ее солями (например, смесь 6 ч. H_2SO_4 и 1 ч. K_2SO_4 , кипящая выше 365°) или смесью нитратов калия и натрия (смесь 54,5 ч. KNO_3 и 45,5 ч. $NaNO_3$, применяющаяся для нагревания до 450°).

Для поддержания низких температур применяют смеси веществ и чистые, предварительно охлажденные вещества. При температурах от 0° до -54,9° существует ряд криогидратов, получаемых вымораживанием водных растворов солей¹²⁸. Для их получения сосуд, наполненный насыщенным раствором соли, помещают в охлаждающую смесь. При понижении температуры выделяются кристаллы льда или соли. Когда состав жидкой фазы будет соответствовать гидрату соли (например, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ и т. п.), начинается выделение кристаллов, содержащих воду, причем температура остается постоянной до полного застывания всей смеси. Следовательно, при помощи криогидратных смесей можно поддерживать постоянную температуру в течение довольно длительного промежутка времени.

Смеси твердой двуокиси углерода с ацетоном²⁰ или твердой двуокиси углерода с эфиром (криогидратная точка -78,5°) дают еще более низкие температуры. Температуры до минус 120—125° дает замерзающий спирт; для получения температур ниже -125° (до -170°) применяют пентан; для поддержания более низких температур—жидкий кислород или жидкий воздух, а также охлажденные жидким воздухом металлические блоки¹²⁹.

Для измерения температуры пользуются ртутными, спиртовыми (до -60°), толуольными (до -90°) и пентановыми (до -200°) термометрами. В случае необходимости вводят поправку к показаниям термометра, учитывающую выступающий столбик ртути. Рекомендуется также пользоваться термометрами, действие которых основано на измерении упругости паров^{125,130}. Для таких термометров составлены таблицы изменения упругости пара в зависимости от температуры. Границы их применения от -185° до +25°. Для определения температуры измеряют давление пара сероуглерода, сернистого газа, двуокиси углерода, хлористого водорода, фосфористого водорода, этилена, метана, кислорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С целью идентификации веществ обычно определяют температуру плавления, температуру затвердевания, температуру кипения, упругость паров, критическую температуру растворения, плотность, молекулярный вес, вязкость. Для технического анализа ограничиваются обычно только некоторыми из этих определений¹³¹.

Определение температуры плавления

Кремнийорганическое соединение считается чистым, если оно плавится в пределах одного градуса. Однако иногда даже тщательно очищенные образцы кремнийорганических соединений содержат немного загрязнений, влияющих на температуру плавления вещества. Этим объясняется, что для одних и тех же веществ в литературе приводятся различные точки плавления. Примером может служить трифенилсиланол^{28,132,133}, для которого указаны температуры плавления 139—141°, 148° и 155°. Вследствие недостаточной чистоты многих препаратов кремнийорганических соединений обычно определяют не температуру плавления, а температурный интервал плавления вещества, хотя этот интервал может быть и очень небольшим.

Для кремнийорганических соединений, определение температуры плавления которых встречает большие трудности, часто указывают ориентировочные пределы, в которых плавится вещество. Температуру плавления условно считают постоянной, если она при дальнейшей очистке вещества (перекристаллизация, растворение, осаждение и т. д.) больше не изменяется. Иногда колебания температуры плавления, достигающие значительных величин (до 5—10°), объясняются полиморфизмом. Такое объяснение приводится для циклодифенилсилоксанов, кристаллические разновидности которых были изучены ранее¹³⁴. Полиморфизм этих разновидностей был доказан на основании исследования кристаллов рентгеноскопическим методом.

Многие кремнийорганические соединения при плавлении разлагаются^{133,136}. При этом плавление протекает в довольно широких интервалах температур. В этом случае указывают температуру начала плавления с разложением. Если плавление с частичным разложением может быть охарактеризовано некоторым температурным интервалом, указывают этот интервал. Так, например, триметилсиланолят натрия плавится⁶¹ с разложением при 147—150°.

Для проверки температуры плавления пробу, после того как она уже застыла, расплавляют вторично. Повторное расплавление позволяет убедиться в том, что вещество не разложилось. Повторное расплавление совершенно необходимо для кристаллогидратов, которые при первоначальном расплавлении могут дать очень

растянутый интервал плавления. В таких случаях указывают температуру плавления безводного вещества^{12,46,55,72}.

Наиболее надежным методом определения точки плавления и чистоты вещества является построение кривых затвердевания и плавления. Характер кривых охлаждения изменяется в зависимости от количества и характера примесей^{117,135,181}. Для построения кривых затвердевания (в координатах температура—время) исследуемую жидкость наливают во внутреннюю пробирку прибора, состоящего из трех концентрических сосудов. Прибор помещают в сосуд Дьюара с охладительной смесью или сжиженным газом. В исследуемую жидкость погружают термометр и наблюдают изменение температуры через каждые 10—15 сек. до полного затвердевания вещества. Постепенно нагревая затвердевшее вещество, аналогичным образом наблюдают изменение температуры во времени при плавлении.

Различия в температурах плавления и затвердевания теоретически быть не должно, но практически небольшие расхождения получаются. Так, например, температура замерзания трихлорсилана на $0,3—0,4^\circ$ ниже точки его плавления.

Температуру плавления обычно определяют, поместив вещество в капилляр. Этот метод широко применяют при исследовании кремнийорганических соединений. Главными его преимуществами являются быстрота и возможность работы с небольшим количеством исследуемого вещества. Внутренний диаметр капилляра, применяемого для определения, около 1 мм, длина около 30 мм.

Чувствительность большинства кремнийорганических соединений к щелочам делает необходимым предварительное промывание капилляров из обычного стекла соляной кислотой. Более надежные результаты получаются при работе с капиллярами, сделанными из стекла второго или третьего класса устойчивости с пониженным содержанием щелочей. Наполнение капилляров кремнийорганическими соединениями производят обычным путем.

Существует большое количество приборов для нагревания капилляров с веществами. Как правило, для этого применяются бани, наполненные различными веществами. Для очень низких температур эти бани (или сосуды Дьюара) наполняют жидким воздухом, смесью ацетона с твердой двуокисью углерода и другими веществами или применяют охлажденные металлические блоки. Для температур выше $+50^\circ$ бани наполняют серной или фосфорной кислотой, глицерином и вазелиновым маслом. В последнее время для этой цели стали широко использовать кремнийорганические масла. Применяют также воздушные бани и металлические блоки.

Методики определения температуры плавления значительно изменяются в зависимости от температуры плавления веществ и от их отношения к кислороду воздуха и нагреванию.

Из приборов, наполненных жидкостями, наиболее часто пользуются прибором, показанным на рис. 2. Прибор состоит из круглодонной колбы 1 емкостью 200 мл, пробирки 2 и термометра 3. Капилляр 4 прикрепляют к термометру 3 резиновым кольцом. Вещество в капилляре должно находиться на уровне середины ртутного резервуара термометра. Термометр и капилляр не должны касаться стенок пробирки и должны быть помещены на расстоянии 5—10 мм от ее дна. В пробирку 2 и колбу 1 наливают чистую концентрированную серную кислоту, причем количество кислоты в пробирке должно быть таково, чтобы ртутный резервуар термометра был в нее полностью погружен. При нагревании кислоту перемешивают стеклянной мешалкой 5.

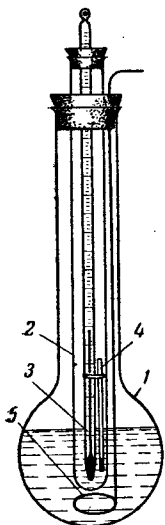


Рис. 2. Прибор для определения температуры плавления в капилляре:

1 — колба; 2 — пробирка; 3 — термометр; 4 — капилляр; 5 — стеклянная мешалка.

Для температур плавления от 250° и выше вместо сернокислотной бани употребляют баню из смеси ацетата калия (3 части) с ацетатом натрия (2 части). Для температур плавления выше 450° применяют селитряную баню. В пробирку 2 кислоту можно не наливать. В этом случае термометр с капилляром находится в воздушной бане, погруженной в баню, наполненную серной кислотой.

Для определения температуры плавления веществ, плавящихся выше 250°, употребление жидкостных бань становится неудобным. В этих случаях применяют металлические блоки (обычно латунные).

Для определения температуры плавления многих кремнийорганических соединений необходима специальная аппаратура.

При определении точки плавления веществ, плавящихся с разложением, температуру повышают значительно быстрее, чем при плавлении веществ, не разлагающихся. Для ускорения нагрева вещество помещают в баню, нагретую до определенной температуры. Ввиду того, что при плавлении вещество разлагается, для каждого опыта приходится брать новую пробу. В этом случае, имея несколько проб вещества, устанавливают приблизительно правильную температуру плавления с разложением. Аналогично определяют температуры плавления веществ, бурно разлагающихся или даже взрывающихся при нагревании. Для работы с такими веществами необходимо иметь несколько бань, нагретых до различных температур. Вещество при этом помещают не в капилляр, а в маленькую платиновую чашечку диаметром 2—3 мм. Чашечку прикрепляют к шарикам термометра и подвешивают в

пробирку, погруженную в баню. Показание термометра отсчитывают в момент вспышки или взрыва. Отсчет ведут через окуляр зрительной трубы, находясь на безопасном расстоянии. Определение выполняют обязательно под тягой с очень малыми количествами вещества.

Удобно также пользоваться металлическим блоком (рис. 3), помещая вещество в его углубление¹⁸¹. Блоки для этой цели обычно делают латунные, различных размеров, в зависимости от интервала измеряемых температур. Нижнюю часть блока нагревают горелками. Блоки других конструкций можно нагревать погружением в соответствующую баню. На поверхности блока сделан ряд сферических углублений диаметром 2—3 мм, куда помещают исследуемое вещество. В торцевой части блока сделаны отверстия для термометра.

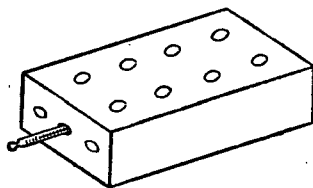


Рис. 3. Металлический блок.

Вещество помещают в одно из углублений с таким расчетом, чтобы столбик ртути термометра при измеряемой температуре почти не выступал за пределы блока. Это дает возможность не вводить соответствующих поправок.

Определение температуры плавления веществ, изменяющихся при нагревании от действия воздуха, производят в вакууме. Капилляр, наполненный веществом, эвакуируют и запаивают или же оставляют в вакууме незапаянным в течение всего опыта.

Для эвакуирования капилляр вытягивают из широкой трубки, узкий конец его запаивают. После наполнения капилляра широкий конец его присоединяют к вакуум-насосу, а после того, как необходимое остаточное давление достигнуто, капилляр отплавляют от расширенной части трубки острым пламенем горелки. Иногда капилляры наполняют инертным газом.

Для определения точки плавления при очень низких температурах разработаны специальная методика и аппаратура, применявшиеся для работы с кремневодородами. В этих условиях наблюдение температур становится весьма затруднительным, так как охлаждающие среды непрозрачны. При температурах ниже -140° обычно пользуются металлическими блоками цилиндрической формы, охлаждаемыми жидким воздухом. Описанный ниже метод дает возможность очень точной регистрации температур плавления¹²⁹.

Прибор (рис. 4,1) состоит из тонкостенной стеклянной трубки 1 диаметром 6 мм, высотой 200—300 мм с маленьким шариком на нижнем конце. В трубке 1 находится свободно передвигающаяся прочная стеклянная палочка 2 толщиной 2 мм. На нижнем конце стеклянной палочки сделана крестовина 3, посередине имеются

два утолщения 4. Верхний конец палочки вытянут в нить, служащую указателем. Между утолщениями 4 находится маленький железный цилиндр 5 из тонкого листового железа; цилиндр закреплен с помощью нескольких загнутых внутрь зубчиков. Посредством электромагнита, расположенного сверху, стеклянная палочка может передвигаться вдоль трубки. Если исследуемое вещество реагирует с железом, железный цилиндр делают не снаружи, а вплавляют в стекло (рис. 4, II).

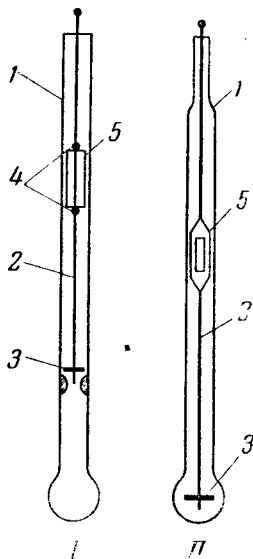


Рис. 4. Прибор для определения температуры плавления низкоплавких веществ:

1 — трубка; 2 — стеклянная палочка; 3 — крестовина; 4 — утолщения; 5 — железный цилиндр.

заменяют баней со спиртом или пентаном. Температура бани должна быть значительно ниже температуры плавления исследуемого вещества. Температуру бани повышают по возможности медленно, тщательно перемешивая жидкость. При достижении температуры плавления слой твердого вещества, находящийся на стенках трубки 1, начинает плавиться и вместе со стеклянной палочкой 2, которая на нем держится, скользит вниз. Конец указателя начинает двигаться, и в этот момент отмечают температуру бани. Автор метода считает, что этот метод очень точен (результаты параллельных определений отличаются друг от друга не более, чем на $0,1^\circ$).

Для определения точки плавления открытый конец трубки 1 присоединяют к аппаратуре для вакуумперегонки испытуемого вещества. Место соединения сплавляют или обмазывают. Для обмазывания можно применять морской клей (сплав асфальта и каучука), сплав асфальта и горного воска и др.¹²⁸. Стеклянную палочку 2 поднимают с помощью электромагнита так, чтобы крестовина находилась на расстоянии 80 мм от дна трубки. Присоединив открытый конец трубки 1 к сосуду, содержащему исследуемое вещество, перегоняют под вакуумом в трубку 1 небольшое количество этого вещества, погружая нижнюю часть трубки в жидкий воздух приблизительно на $\frac{1}{3}$ ее высоты.

Сильное охлаждение вызывает на стенках трубки 1 образование резко ограниченного плотного кольца исследуемого вещества в твердом состоянии. Затем баню поднимают выше — для охлаждения стеклянной палочки 2 и опускают эту палочку до соприкосновения крестовины 3 с кольцом. При этом отмечают на шкале, нанесенной на стенку трубки 1, положение указателя. Сосуд с жидким воздухом

При работе в области очень низких температур обычно пользуются газовыми термометрами, термометрами сопротивления или термозлементами.

В тех случаях, когда в распоряжении имеется маленькое количество вещества, определение температуры плавления производят с помощью микроскопа. Для этой цели на предметный столик микроскопа помещают специальные нагревательные устройства. Термометр такой установки предварительно проверяют по нескольким веществам, температуры плавления которых близки к определяемой^{39,181}.

Определение температуры затвердевания

Температуру затвердевания часто удается определить гораздо точнее, чем температуру плавления. Метод применяется тогда, когда в распоряжении имеется достаточное количество вещества (10—20 г).

Температура плавления вещества обычно получается выше температуры затвердевания на $0,2—0,4^{\circ}$, хотя теоретически эти температуры должны совпадать. Эти расхождения тем меньше, чем однороднее проба.

Пробу вещества в пробирке погружают в баню. Температура бани перед началом определения должна быть на $5—10^{\circ}$ ниже ожидаемой температуры затвердевания исследуемого вещества. Равномерной кристаллизации достигают, перемешивая исследуемое вещество мешалкой или термометром. Если вещество склонно переохлаждаться, вводят затравку—кристаллик того же вещества. Точкой затвердевания считают максимальное показание термометра при подъеме температуры вследствие кристаллизации. Метод очень точен.

Для определения температуры затвердевания кремнийорганических соединений, плавящихся при низких температурах, в литературе рекомендуется описанный выше метод термического анализа (построение кривых затвердевания). Этот метод применяют, например, для определения температуры затвердевания трихлорсилана¹³⁵.

Термометр рекомендуется контролировать стандартным медно-константановым элементом, наполняя пробирку лигроином, а не трихлорсиланом.

Вместо термометра в охлаждаемую жидкость можно погружать термопару. В литературе приведены сведения о работе с хромель-алюмелевой или медно-константановой термопарой, присоединенной к потенциометру с зеркальным гальванометром. Для охлаждения можно применять жидкий азот. С целью получения четких кривых затвердевания охлаждение ведут медленно¹¹⁷.

Другой прибор, используемый для определения температур плавления и затвердевания методом термического анализа, предста-

вляет собой сосуд Дьюара, в который погружена медно-константановая термопара в стеклянной оболочке. Измерения производят с помощью потенциометра с точностью $\pm 0,25^\circ$. Воспроизводимость во многом зависит от скорости охлаждения, глубины погружения термопары, диаметра трубки для замораживания¹³⁸. Эта методика дает хорошо воспроизводимые результаты для этилтрифторсилана⁹⁸.

Определение температуры кипения

Еще в ранних работах по изучению свойств кремнийорганических соединений было установлено, что разница температур кипения членов данного гомологического ряда кремнийорганических соединений постоянна и составляет около $11-12^\circ$ на каждую добавочную группу $>CH_2$ для тетраалкилсиланов и $5-6^\circ$ для гексаалкилдисилоксанов¹⁴⁴.

В дальнейшем многие авторы указывали на существование определенных закономерностей изменения точек кипения кремнийорганических соединений. Возрастание температуры кипения с увеличением молекулярного веса в рядах полиалкоксиполисилоксанов^{4,30}, циклических диметилсилоксанов²⁵ и ряда других соединений^{145,146} является установленным фактом. Уравнение Киннея для вычисления точек кипения органических соединений было применено к кремнийорганическим соединениям¹⁴⁷. По этому уравнению

$$t_k = 230,14 \sqrt[3]{B \cdot P \cdot N} - 543$$

где $B \cdot P \cdot N$ (boiling point number)—сумма отдельных атомных и групповых показателей кипения, именуемая в дальнейшем «число кипения»;
 t_k — температура кипения в $^\circ C$.

Коэффициенты этого уравнения выведены на основании известных температур кипения тридцати кремнийорганических соединений. Уравнение применено еще к тридцати трем соединениям, причем было принято, что такой расчет возможен для большинства простых кремнийорганических соединений. Постоянная величина принимается для показателя кипения кремния, а для других элементов и групп величины вычисляются и получаются несколько колеблющимися.

Показатели кипения атомов и групп, присоединенных к кремнию, вычисляют, исходя из температур кипения замещенных моносиланов. «Число кипения» полизамещенного силана является аддитивной функцией групповых показателей кипения, за исключением тех показателей, которые должны быть модифицированы соответственно степени замещения. Так, показатель кипения метильной группы уменьшается в ряду: метилсилан (3,43), диметилсилан (3,17), триметилсилан (3,02) и тетраметилсилан (2,74), а

показатель кипения хлора понижается в ряду: хлорсилан (5,05), дихлорсилан (4,17), трихлорсилан (3,59), тетрагидрид кремния (3,39). Однако алкильные группы и галогены в одной и той же молекуле не оказывают, повидимому, большого влияния друг на друга. Это делает возможным расчет температуры кипения метилхлорсиланов¹⁴⁷ (табл. 1).

Таблица 1

Температуры кипения метилхлорсиланов

	CH_3SiCl_3	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
Сумма показателей кипения CH_3	3,43	6,34	9,06
Показатель кипения Si	4,20	4,20	4,20
Сумма показателей кипения Cl	10,77	8,34	5,05
«Число кипения»	18,40	18,88	18,31
T. кип., рассчитанная в °C	64,6	69,8	63,6
T. кип., наблюдаемая в °C	66,0	70,02	57,7

В случае смешанных алкилсиланов показатель кипения каждой алкильной группы зависит от общего количества алкильных групп в молекуле. Так, например, показатели кипения метильных и этильных групп в диэтилдиметилсилане, тетраэтилсилане, тетраметилсилане одинаковы, причем рассчитанная величина хорошо совпадает с наблюдаемой. Аналогично в хлорбромсиланах показатели кипения для хлора и брома зависят от общего количества атомов галогена. Показатель кипения фенильной группы в SiR_4 (где R—алкил или фенил) не может быть рассчитан, исходя из смешанных соединений, и определяется на основании температуры кипения тетрафенилсилана, равной 428°. Показатель кипения снижается с увеличением числа замещающих групп.

Атомные и групповые показатели кипения¹⁴⁷ приведены в табл. 2.

Метод расчета не может считаться достаточно удовлетворительным, так как не дает хороших результатов с кремневыми соединениями, содержащими кислород и фтор, а также с производными дисилана. В целом метод значительно удачнее применяется к углеводородам, чем к кремнийорганическим соединениям, и требует доработки.

К этому методу расчета были сделаны поправки, основанные на том, что каждый отдельный водород, присоединенный к кремнию, оказывает определенное действие на показатель кипения алкиль-

Таблица 2

Атомные и групповые показатели кипения кремнийорганических соединений

X*	Тип соединения				
	>SiX	>SiX_2	-SiX_3	SiX_4	R_3SiX
Cl—	5,05	4,17	3,59	3,39	4,51
Br—	7,27	6,47	6,08	5,88	6,58
R*	$\text{RSi}<$	$\text{R}_2\text{Si}<$	$\text{R}_3\text{Si—}$	R_4Si	
CH ₃ —	3,43	3,17	3,02	2,74	
C ₂ H ₅ —	6,83	6,17	5,91	5,89	
nC ₃ H ₈ —	9,47	8,97	8,33	7,85	
C ₆ H ₅ —	18,87	18,76	18,41	17,73	

* X—галоген; R—радикал.

ной группы, аналогично тому, как это происходит, если водород замещен другой алкильной группой¹¹⁷. Результаты получаются несколько ближе к действительным величинам, но все же определение температуры кипения кремнийорганических соединений методом вычисления не может заменить экспериментального определения этой величины.

Температурой кипения считают ту температуру, при которой показания термометра не меняются в продолжение всей операции перегонки исследуемого вещества. На практике обычно определяют температурный интервал, в котором перегоняется данная фракция исследуемого вещества.

При определении температуры кипения методом перегонки тепловое равновесие столбика ртути термометра достигается не сразу. Поэтому вначале температура, показываемая термометром, ниже истинной. Снижению температуры способствует также стекание охлажденного конденсата по шартику термометра. В конце перегонки возможно разложение вещества или перегрев паров, что вызывает повышение наблюдаемой температуры. Необходимо соблюдать равномерность нагревания и облегчать парообразование, помещая в колбу немного фарфоровых черепков, стеклянных капилляров или кусочков платины.

Метод определения температуры кипения может быть динами-

ческим—при постоянной перегонке жидкости и статическим—с обратным стоком конденсата.

Простейшим прибором для определения температуры кипения служит колба, снабженная припаянным обратным холодильником. Термометр подвешивают во внутреннюю трубку холодильника так, чтобы он полностью находился в парах вещества. Для защиты кремнийорганических соединений от влаги воздуха к концу холодильника присоединяют трубку с хлоридом кальция или пятиокисью фосфора. Метод применяют в тех случаях, когда имеется достаточно большое количество жидкости (несколько десятков граммов).

Температура кипения некоторых кремнийорганических соединений определяется посредством медленной перегонки с высоким дефлегматором¹³⁵. Температуры кипения представителей ряда $\text{CH}_3\text{I}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{I}_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ определяют в модифицированном аппарате Коттреля¹³⁹.

Для определения температуры кипения малых количество кремнийорганических соединений (до 1 г) применяют следующий метод¹⁴⁰.

Стекланный шарик диаметром 5—10 мм (рис. 5) с капилляром длиной 30—40 мм и диаметром около 1 мм наполняют наполовину жидкостью или твердым веществом. Затем капилляр сгибают и, прикрепив к термометру, помещают, как показано на рисунке, в баню, наполненную жидкостью, не растворяющей исследуемое вещество. При нагревании бани пары вещества вытесняют из шарика воздух и затем начинают равномерно подниматься к поверхности в виде пузырьков, причем при небольшом остывании бани цепочка пузырьков исчезает. Температурой кипения считают ту температуру, при которой начинается или прекращается выделение пузырьков. Измерения температуры повторяют несколько раз, прекращая и возобновляя нагревание бани. Метод усложняется в случае, если исследуемое вещество растворимо в жидкости, наполняющей баню, и нельзя отметить выделение пузырьков исследуемого вещества. Тогда температурой кипения условно считают ту температуру, при которой охлаждающаяся жидкость засасывается из бани в капилляр до определенной высоты от его отверстия.

В литературе по анализу органических соединений для малых количеств вещества настоятельно рекомендуется метод определе-

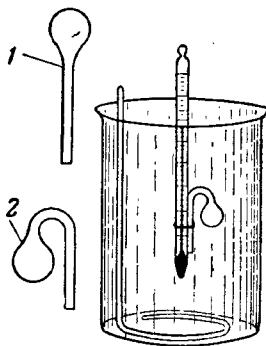


Рис. 5. Прибор для определения температуры кипения и упругости паров: 1—шарик с капилляром перед взятием пробы; 2—шарик с согнутым капилляром.

ния температуры кипения по Сиволобову¹⁴¹ (рис. 6). К термометру прикрепляют стеклянную трубочку диаметром 5—6 мм, в которую помещают 1—2 капли исследуемого вещества. В ее суженную часть диаметром около 3 мм погружают капилляр, запаянный на расстоянии 5—10 мм от нижнего конца. Термометр с трубочкой помещают в воздушную баню или в прибор для определения температуры плавления и нагревают. Когда температура исследуемой жидкости приближается к точке кипения, из капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха, облегчающие парообразование. В тот момент, когда пузырьки пара начинают выходить непрерывной цепочкой, отсчитывают температуру и принимают ее за температуру кипения вещества. Повторяя опыт, обязательно берут новый капилляр. Иногда трубочку с веществом соединяют с вакуум-насосом и манометром—это позволяет определять точки кипения при пониженном давлении. Для определения температуры кипения легко разлагающихся веществ трубочку с веществом наполняют каким-либо инертным газом.

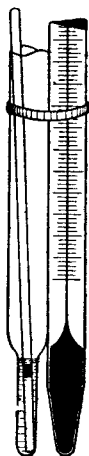


Рис. 6. Прибор для определения температуры кипения по Сиволобову.

Вследствие значительной зависимости температуры кипения от давления всегда надо указывать, при каком давлении она определялась. Если ртуть термометра не находится целиком в парах исследуемого вещества, необходимо вводить поправку на выступающий столбик ртути. Еще лучше провести в этой же аппаратуре перегонку жидкости с точно известной и близкой температурой кипения и, пользуясь разностью температур, вычислить истинную точку кипения исследуемого вещества.

При определении температур кипения, так же как и при определении температур плавления, пользуются только проверенными термометрами.

Имея нормальный термометр, можно проверить по нему любой термометр, опустив оба термометра в жидкостную баню и отмечая разности температур при нагревании бани. Для проверки термометров рекомендуется ряд других способов^{137,140}.

Измерение упругости пара

(Косвенный метод определения температуры кипения)

В некоторых случаях непосредственное измерение температуры кипения исследуемого вещества удобнее заменить измерением упругости пара вещества при определенной температуре. Температура, соответствующая упругости пара, равной атмосферному давлению, и будет температурой кипения вещества.

Например, для определения температуры кипения трифторсилана используют аппарат, применяющийся также при определениях упругости пара и молекулярного веса¹⁴². Стеклоанный сосуд 1 (рис. 7) емкостью 100—200 мл предварительно эвакуируют и наполняют исследуемым веществом через кран 6. Затем сосуд охлаждают жидким воздухом, закрывают кран 4, ведущий к насосу, и

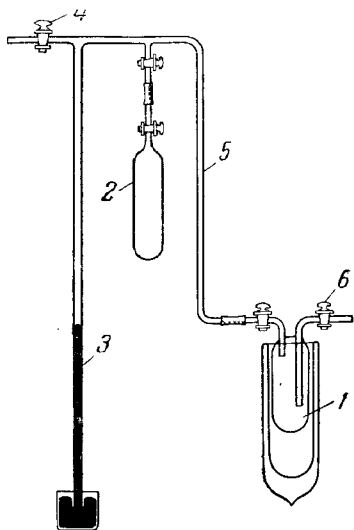


Рис. 7. Прибор для определения температуры кипения и молекулярного веса:

1—сосуд с газом; 2—измерительный сосуд; 3—манометр; 4, 6—краны; 5—капиллярная трубка.

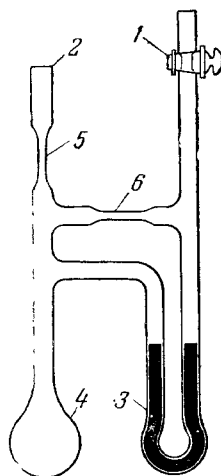


Рис. 8. Прибор для определения упругости пара:

1—кран; 2—трубка; 3—манометр; 4—шарик; 5, 6—сужения трубок.

сосуд с жидким воздухом заменяют сосудом с петролейным эфиром, охлажденным до -100° .

Температуру петролейного эфира измеряют толуольным термометром. По показаниям манометра 3 можно определить упругость пара, соответствующую каждой температуре. В качестве температуры кипения отмечают температуру петролейного эфира, когда давление пара становится равным атмосферному. На основании полученных результатов можно построить кривые упругости пара данного вещества¹⁴³.

Температуры кипения кремневодородов также определяют методом измерения упругости пара в специально сконструированном приборе^{19, 123}. Кран 1 (рис. 8) присоединяют к колбе емкостью 1 л (на рисунке не показана), соединенной с ртутным манометром высотой 800 мм. В этой колбе путем введения воздуха или с по-

мощью эвакуирования его водоструйным насосом можно быстро устанавливать различные давления. Манометр 3, служащий нуль-инструментом, наполняют наполовину чистой ртутью. В шарик 4 диаметром 10—15 мм, охлаждаемый жидким воздухом, через трубку 2 вводят 0,3—0,5 мл чистого вещества. Сужения 5 и 6 заправляют на пламени горелки. Затем весь аппарат, кроме крана 1, погружают в жидкостную баню и нагревают ее. Нагретое вещество давлением своих паров снижает уровень ртути в левом колене манометра 3. Установив постоянную температуру бани, регулируют давление в колбе так, чтобы уровень ртути в обоих коленах манометра 3 стал снова одинаковым. После этого регистрируют показания манометра, соединенного с колбой, и температуру бани. Когда манометр, соединенный с колбой, покажет давление, равное атмосферному, отмечают температуру бани, соответствующую температуре кипения вещества.

Величина упругости пара вещества может характеризовать его чистоту. Это измерение имеет особое значение для тех веществ, чистоту которых затруднительно или невозможно определить другими методами. Описанный метод нашел широкое применение в анализе газообразных кремнийорганических соединений, упругость пара которых при температуре жидкого воздуха практически равна нулю и температура кипения очень низка (порядка —150°). Метод основан на сравнении величин упругости пара образцов чистого и исследуемого веществ при различных температурах. Наличие незначительных примесей в исследуемом веществе обуславливает более высокую упругость пара, чем упругость пара чистого вещества при данной температуре.

При измерении упругости пара различных органических и кремнийорганических соединений было установлено, что суждение о чистоте газообразного продукта может быть составлено значительно точнее по упругости пара при определенной температуре, чем по величине интервала температуры кипения соответствующей фракции¹²⁰. Ввиду того, что большие величины упругости пара легче измерить, чем маленькие, для идентификации и испытания чистоты вещества следует выбирать температуру, при которой упругость пара не ниже, чем 350—400 мм рт. ст.

Точность определений упругости пара ограничивается ошибками измерения давления и температур. Ошибки измерения давления связаны с тем, что газообразные кремнийорганические соединения изменяют форму мениска ртути. Для измерения температуры в литературе рекомендуются газовые термометры¹²⁵.

Определение критической температуры растворения

В практике работы с кремнийорганическими соединениями встречаются двухфазные системы, представляющие собой взаимно насыщенные растворы двух веществ друг в друге^{16—18}. Однако спе-

циальные исследования их состава в литературе не описаны. В своем поведении они следуют общим законам поведения таких систем, т. е. с повышением температуры обычно растворимость повышается и при определенной температуре обе фазы переходят в одну. Эта температура называется критической температурой растворения.

Определение критической температуры растворения кремнийорганических соединений можно проводить в цилиндрическом сосуде емкостью 15—20 мл; к сосуду при помощи резинового кольца прикрепляют термометр. Сосуд погружают в жидкостную или воздушную баню, медленно нагревают ее и наблюдают, когда произойдет помутнение и исчезнет граница раздела фаз. Температуру, соответствующую моменту помутнения, отмечают как критическую температуру растворения.

Определение плотности

Приведенные в литературе методики измерения плотности кремнийорганических соединений немногочисленны и почти не отличаются от методик, применяемых для определения плотности органических веществ. Измерения плотности газов и паров, как правило, бывают связаны с определением молекулярных весов. Описание этих определений приведено ниже (стр. 72).

Плотность жидкостей измеряют обычно при температуре 20°; редкие исключения всегда оговариваются авторами. При наличии большого количества вещества его плотность измеряют ареометром. Ввиду того, что точность этого метода невелика, определение при помощи ареометра или гидростатических весов применяют только при техническом анализе кремнийорганических соединений, не очень чувствительных к влаге воздуха¹³¹. В научно-исследовательской работе этими методами не пользуются.

Для точного определения плотности кремнийорганических соединений обычно пользуются пикнометрами различных форм и объемов (рис. 9). Плотность метилбромсиланов и силоксанов определяют также с помощью дилатометра^{145,148—150}.

В большинстве случаев для определения плотности применяют

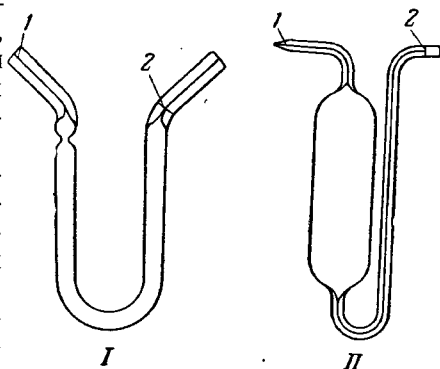


Рис. 9. Пикнометры:

I — Шпренгеля: 1 — капиллярное отверстие; 2 — метка.
 II — Шпренгеля — Оствальда: 1 — капилляр; 2 — метка.

различные видоизменения пикнометра Оствальда. Для определения плотности алкилалкоксисиланов и их полимеров Андрианов⁴ применил видоизмененный пикнометр Шпренгеля (рис. 9, I). Емкость пикнометра 12 мл, точность измерения 0,0001. Капилляры закрывают колпачками.

Для определения плотности пустой пикнометр взвешивают. Затем его наполняют исследуемой жидкостью, засасывая ее через промежуточную склянку, соединенную с одним концом пикнометра резиновой трубкой. Другой конец пикнометра погружен в исследуемую жидкость. Измеряемый объем заключен между капиллярным отверстием 1 и меткой 2 на другом конце трубки. Наполненный пикнометр помещают в термостат, выдерживают 15—20 мин. и взвешивают. Вес жидкости определяют по разности. Плотность вычисляют делением веса жидкости на емкость пикнометра.

Пикнометр Шпренгеля—Оствальда (рис. 9, II) заполняют так же. Избыток жидкости удаляют прикосновением к капилляру 1 кусочком фильтровальной бумаги. Емкость пикнометра около 25 мл, но иногда пользуются маленькими пикнометрами емкостью около 5 мл.

Очень точные результаты получаются при работе с пикнометром Д. И. Менделеева³⁹. Пикнометр состоит из яйцевидного стеклянного сосуда, внутрь которого впаены термометр и две боковые трубки, служащие для наполнения пикнометра. Эти капиллярные трубки градуированы и закрываются притертыми пробками.

Измерения плотности фторизоцианатов кремния^{146,152} были проведены в шариковых пикнометрах емкостью 2 мл с капиллярными отростками. Ошибка измерения не более 0,0002.

Для определения плотности пользуются также специальной пипеткой емкостью около 1 мл с капиллярными трубками¹⁵¹. Пипетку наполняют исследуемой жидкостью и взвешивают в горизонтальном положении на специальной подставке.

При измерениях плотности трихлорсилана и его алкилпроизводных¹¹⁷ с целью получения более точных результатов пользуются движущимся микроскопом. Прибор состоит из обычного термометра, прикрепленного к капиллярной трубке длиной 150 мм; трубка заканчивается шариком емкостью около 10 мл. На капилляре сделаны три метки на расстоянии 30—40 мм друг от друга. Калибрование капилляра и шарика производят наполнением шарика дистиллированной водой. Расстояние между метками измеряется с помощью микроскопа. Прибор погружают в баню с постоянной температурой +20°. После установления термического равновесия определяют расстояние мениска от ближайшей метки. Плотность вещества находят делением веса вещества в пикнометре на емкость пикнометра.

Для определения плотности легко летучих и чувствительных к влаге веществ применяют пикнометры, не сообщающиеся с воздухом¹³⁵. Один из таких приборов для одновременного определения вязкости и плотности предложен Лучинским¹⁴⁹; прибор назван дилатовискозиметром (см. рис. 19, стр. 84). Автор определял в нем плотности тетрахлорсилана и тетрабромсилана.

Калибрование пикнометров производят, пользуясь дважды или трижды перегнанной водой¹³⁹. Величины плотности приводят к плотности в безвоздушном пространстве.

Расчет плотности ведут по формуле:

$$d_4^{20} = \frac{m(d_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda)}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + \lambda$$

где d_4^{20} — плотность исследуемого вещества;

$d_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды при 20°C (0,99827);

m — вес вещества в г;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ — вес воды в воздухе при 20°C в г;

λ — средняя плотность воздуха (0,0012);

$\frac{d_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$ — постоянная величина для данного пикнометра.

Если принять

$$\frac{d_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = C$$

то

$$d_4^{20} = mC + \lambda = mC + 0,0012$$

Для определения удельного веса твердых веществ пользуются также обычными пикнометрами. Жидкость, служащая средой для определения, не должна практически растворять исследуемое вещество. Пикнометр калибруют определенной жидкостью, например, бензолом. Навеску исследуемого вещества берут в пустой пикнометр, доливают этой же жидкостью и определяют общий вес. Иногда для удаления пузырьков воздуха, содержащихся между частицами твердого вещества, навеску кипятят с жидкостью (если это не изменяет состав вещества), охлаждают, доливают жидкость до метки и потом взвешивают.

Расчет производят по формуле:

$$d_2 = \frac{d_1 \cdot m_2}{m_1 - m_3}$$

где m_1 — вес жидкости при калибровании пикнометра в г;

d_1 — плотность калибровочной жидкости в г/см³;

m_2 — вес пробы исследуемого вещества в г;

d_2 — плотность исследуемого вещества в г/см³;

m_3 — вес жидкости, налитой в пикнометр после внесения туда навески вещества в г.

Удельный вес твердых кремнийорганических соединений определяют также методом взвеси¹³⁴. Кристаллы исследуемого вещества суспендируют в водном растворе хлорида кальция равной плотности. Для этого измельченные кристаллы исследуемого вещества суспендируют в воде, а затем приливают столько раствора хлорида кальция известной плотности, чтобы частицы не погружались и не всплывали. При этом плотность кристаллов равна плотности жидкости. После каждого добавления раствора хлорида кальция смесь тщательно перемешивают и дают ей стоять 4—5 мин. Так были определены плотности разновидностей циклодифенилсилоксана $[(C_6H_5)_2SiO]_x$ и некоторых других веществ.

Определение молекулярного веса

Определение молекулярного веса имеет большое значение, так как знания элементарного состава вещества недостаточно для определения его формулы, особенно, если вещество полимеризовано^{57, 153} или имеет сложный состав³⁰.

Определение молекулярного веса кремнийорганического соединения затруднительно, если вещество нерастворимо и нелетуче¹⁵⁴. Существует много методов определения молекулярных весов. Из них для кремнийорганических соединений нашли применение лишь немногие.

Физические методы определения молекулярного веса разделяются на две группы: определение молекулярного веса вещества в парообразном состоянии и определение молекулярного веса вещества в растворенном состоянии.

Определение молекулярного веса вещества в парообразном состоянии. Определение молекулярного веса на основании плотности вещества в газообразном или парообразном состоянии производят несколькими способами. Все эти способы неприменимы для тех веществ, которые нельзя перевести в парообразное состояние без разложения. Так, например, попытка определить плотность пара тетрафеноксисилана в атмосфере азота не удалась, так как при 440—460° начинается разложение эфира²⁹.

Определение сводится к измерению объема известной массы пара или массы известного объема пара данного вещества.

Зная массу пара, занимающую при определенных температуре и давлении определенный объем, по законам Клапейрона и Авогадро вычисляют плотность пара d_0 при нормальных условиях, т. е. при 0°С и 760 мм рт. ст., и молекулярный вес.

Для определения молекулярных весов кремнийорганических соединений наибольшее распространение приобрели метод В. Мейера и видоизменения этого метода. Навеску вещества помещают в заранее нагретое пространство. Вещество быстро испаряется, его пары вытесняют определенный объем воздуха, который из-

меряют при комнатной температуре. Прибор показан на рис. 10.

Твердые вещества вносят в прибор в виде лепешек, изготовленных с помощью пресса²⁴, или сплавленных палочек, жидкости — в ампулах, которые должны быть заполнены нацело, без пузырьков. На дно трубки 1 емкостью около 200 мл насыпают немного песка или асбеста, чтобы при падении проба не разбила ее. Жидкость в бане 3 нагревают до кипения, оставляя открытым верхнее отверстие трубки 1. Температура кипения жидкости в бане должна быть выше температуры кипения исследуемого вещества. Затем взвешенную пробу вещества кладут на поддерживающее устройство (лопаточку) в патрубке 4; верхнее отверстие трубки 1 закрывают пробкой и ждут, пока из отводной трубки, погруженной в ванну 2, наполненную водой, перестанут выделяться пузырьки воздуха. Затем измерительную трубку 6 емкостью 50 мл заполняют водой, опрокидывают и помещают над трубкой 5; пробу сбрасывают на дно трубки 1 и, по окончании выделения воздуха из трубки 5, отмечают объем вытесненного воздуха.

Для получения хороших результатов испарение вещества должно происходить возможно быстрее, чтобы диффузия паров в воздух не достигла больших размеров. Температура ванны 2 должна контролироваться и поддерживаться постоянной в течение опыта. Иногда трубку 6 заменяют бюреткой.

Расчет плотности пара производят с помощью таблиц* по следующей формуле:

$$d = g \frac{(1 + \alpha t) 587\,780}{(B - W)v}$$

где g — вес вещества в г;

B — барометрическое давление, приведенное к 0°, в мм рт. ст.;

v — измеренный объем воздуха в мл;

t — температура в °C;

W — упругость водяного пара при температуре t ;

α — температурный коэффициент, равный 0,003662.

В показания барометра вводят поправку на столб воды между внутренним и внешним мениском трубки 6.

Указанным методом определялись молекулярные веса хлоридов кремния общей формулы Si_nCl_{2n+2} (в атмосфере водорода)¹⁵⁶, тетраалкилсиланов³⁷, циклических диметилсилоксанов²⁵ и многих других кремнийорганических соединений.

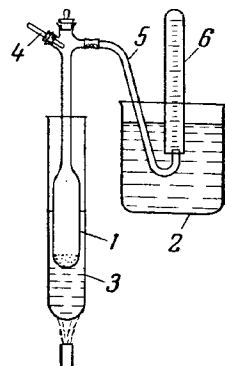


Рис. 10. Прибор для определения молекулярных весов веществ в парообразном состоянии:
1 — трубка для испарения; 2 — ванна; 3 — баня; 4 — патрубок; 5 — отводная трубка для воздуха; 6 — измерительная трубка.

* См., например, Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1951, стр. 346.

Для определения молекулярного веса по плотности пара методом Дюма несколько граммов вещества погружают во взвешенную колбу 1 (рис. 11) известной емкости (от 30 до 200 мл) с узким вытянутым горлом. Колбу 1 помещают в баню 2, нагретую

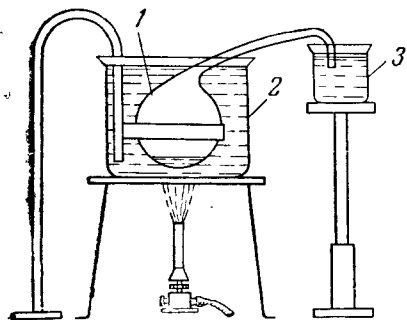


Рис. 11. Прибор для определения молекулярного веса по Дюма:
1 — колба; 2 — баня; 3 — стакан.

до температуры по крайней мере на 20° выше температуры кипения вещества. Когда пары перестают выделяться, что замечают по прекращению выделения пузырьков в стакане 3, горло колбы прогревают по длине, чтобы испарить осевшую в нем жидкость, конец горла заплавляют и отмечают температуру бани и показания барометра. Колбу взвешивают и найденный по разности вес вещества делят на емкость колбы. Метод применяют для определения молекулярного веса галогенидов кремния¹⁵⁷, алкилгалогенсиланов¹⁵⁸, тетраалкоксисиланов¹⁵⁹, алкилалкоксисиланов¹⁰⁹, алкоксиизоцианатов и изотиоцианатов кремния¹⁵⁹ и многих других соединений.

Определение молекулярного веса жидких кремнийорганических соединений по плотности пара (метод Гей-Люссака и Гофмана) выполняют в приборе, изображенном на рис. 12. Трубку 2 диаметром 20—30 мм и высотой около 900 мм, снабженную по длине делениями по 0,5 мм и прокальрованную, осторожно наполняют ртутью и устанавливают в ванну 1. На трубку надевают муфту 4. Муфта внизу сужена таким образом, чтобы измерительная трубка свободно входила в нее. Сверху муфту закрывают пробкой с углублением, вырезанным внизу. Это углубление удерживает измерительную трубку по оси муфты. В пробку вставляют трубочку 3 для отвода пара. Муфта внизу погружена на несколько сантиметров в ртуть.

В начале опыта жидкость, отвешенную в маленькой, целиком заполненной ампуле, вводят в трубку 2 снизу, через ванну со ртутью. Затем в муфту пропускают пар через трубку 5. Жидкость, пары которой пропускают, выбирают в зависимости от требуемой температуры. При нагревании ампула разрывается, и пары вытесняют некоторый объем ртути из трубки 2. Так как пар анализи-

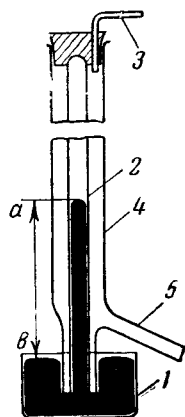


Рис. 12. Прибор для определения молекулярного веса по плотности пара:

1 — ртутная ванна; 2 — трубка со ртутью; 3 — отводная трубка для пара; 4 — муфта; 5 — трубка для подвода пара.

руемого вещества находится в трубке под давлением меньше атмосферного, температура в муфте не должна превышать температуру кипения вещества. Температуру паров в трубке 2 принимают равной температуре кипения нагревающей жидкости. Отсчет объема паров производят по делениям на трубке 2 с учетом расширения стекла. Давление определяют вычитанием высоты столба ртути av из барометрического с учетом поправки на расширение стекла трубки 2 и на давление паров ртути¹²⁸.

Метод применяют для алкил- и арилалкоксисиланов^{160, 161, 162}, силанолов⁵⁰, хлорсиланов⁴², триалкилацетатов кремния¹⁵⁵ и многих других кремнийорганических соединений.

В литературе описано несколько приборов, сконструированных специально для определения молекулярных весов кремнийорганических соединений по плотности пара¹⁴². Один из них, применявшийся также для определения упругости пара, показан на рис. 7 (см. стр. 67). Имеются два одинаковых по весу и емкости сосуда с притертыми кранами: один из них (2) служит для отбора газов, другой (на рисунке не показан)—для уравнивания первого. Емкость сосуда 2 для определения плотности пара устанавливают взвешиванием его с водой при определенной температуре. Вес газа определяют по разности веса эвакуированного сосуда 2 и сосуда, наполненного газом при 0°C.

Сосуд 1, в котором находится газ, сконденсированный с помощью жидкого воздуха, плотно (воздухонепроницаемо) прикрепляют к капилляру 5, соединенному через кран 4 с ртутным насосом. Сосуд 2 полностью эвакуируют и взвешивают. После этого его присоединяют к аппарату, всю систему эвакуируют и сосуд 2 обкладывают до крана измельченным льдом. Затем кран 4, ведущий к насосу, закрывают и охлаждение сосуда 1 жидким воздухом прекращают.

Как только газ из сосуда 1 проникнет в систему, ртуть в манометре 3 опускается. В этот момент кран сосуда 2 закрывают и сосуд 1 снова погружают в жидкий воздух. В сосуде 2 создается некоторое избыточное давление. Его уничтожают после отделения насоса—при пребывании сосуда 2 во льду—кратковременным открыванием крана у сосуда 2. В этот момент регистрируют показание манометра, затем вынимают сосуд из льда и взвешивают. Из данных, полученных таким образом, плотность газа вычисляют по формуле:

$$d = \frac{g \cdot 760}{v \cdot 0,001293 \cdot B_0}$$

где d —плотность газа в $г/см^3$;

g —вес газа при 760 мм рт. ст. в $г$;

v —емкость сосуда в $мл$;

B_0 —показание манометра в $мм$ рт. ст.,

Молекулярный вес равен плотности, умноженной на 28,94. Получаемые этим методом величины, как правило, немного превышают вычисленные. Несколько лучшие результаты получаются при определении плотности газа при 100°, но они также повышены. Дальнейшие исследования показали, что повышенные результаты являются следствием наличия загрязнений.

Для определения плотности кремневодородов и некоторых других газов сконструирована специальная аппаратура¹⁹. Сущность определения сводится к следующему. Измерительную трубку 1 (рис. 13) со ртутью наполняют газом и измеряют объем газа.

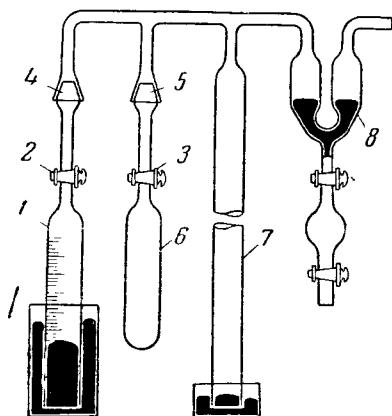


Рис. 13. Прибор для определения плотности паров:

1—трубка со ртутью; 2, 3—краны; 4, 5—шлифы; 6—весовой сосуд; 7—манометр; 8—ртутный затвор.

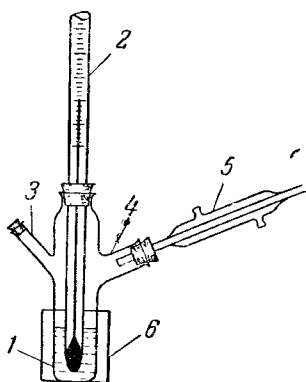


Рис. 14. Прибор для эбуллиоскопии:

1—сосуд; 2—термометр Бекмана; 3—боковой отвод для внесения вещества; 4—боковой отвод для холодильника; 5—холодильник; 6—стеклянный цилиндр.

Систему эвакуируют, затем газ перегоняют в предварительно взвешенный весовой сосуд 6 емкостью от 50 до 200 мл, подвергая последний сильному охлаждению, пока ртуть в трубке 1 не дойдет до крана 2. Кран 3 закрывают и сосуд 6 взвешивают. Зная вес газа и его объем, определяют плотность.

Определение молекулярного веса вещества в растворе. Методы, основанные на законе Рауля—Вант-Гсффа, приобрели большое распространение при исследовании кремнийорганических соединений. Величины, зависящие от осмотического давления, прямо пропорционального молярной концентрации,—повышение температуры кипения растворов, понижение температуры их замерзания, депрессия температуры плавления смесей—могут быть легко измерены. При измерении трех упомянутых величин сле-

дует учитывать возможность ассоциации или диссоциации вещества в растворителе и подбирать растворитель в соответствии с этим.

Определение молекулярного веса по повышению температуры кипения раствора, или эбуллиоскопия, выполняется несколькими способами. Определение прямым методом производят в сосуде 1 (рис. 14) с двумя боковыми отводами: 3—для внесения вещества и 4—для присоединения холодильника 5. Сосуд 1 установлен на асбестовой сетке в цилиндре 6.

В сосуд 1 наливают растворитель, которого должно быть столько, чтобы после внесения в сосуд 1 облегчителей кипения (кусочки платины или фарфора, стеклянные бусы) ртутный резервуар термометра Бекмана был полностью закрыт. Прибор нагревают до кипения жидкости в сосуде 1. Кипение должно быть сильным. Ртутный резервуар термометра не должен касаться стенок сосуда.

Отмечают температуру кипения растворителя, сосуд охлаждают и вносят взвешенную на аналитических весах навеску исследуемого вещества ($\sim 0,5$ г), лучше всего спрессованную в виде таблетки.

Отмечают температуру кипения раствора. Вес растворителя определяют после охлаждения и разборки прибора, взвешивая растворитель в сосуде 1 с точностью до 0,1 г. Метод применяют при исследовании кремнийорганических соединений (например, для определения молекулярного веса октафенилтетрасилана в бензольном растворе).

При исследовании кремнийорганических соединений применяется также косвенный эбуллиоскопический метод^{12,219}.

Прибор для определения этим методом (рис. 15) состоит из пробирки 1 внутренним диаметром 30 мм и высотой 160 мм. В верхней части пробирки имеет отверстие 2. Пробирка закрывается пробкой с двумя отверстиями—для термометра 4 и для трубки 5; длинный конец трубки 5 сточен наискось с двух сторон для облегчения выхода пара. Пар, образующийся в круглодонной колбе 6 емкостью 250—500 мл, закрытой пробкой с двумя отверстиями, пропускают через трубку 5 в пробирку 1. Через другое отверстие

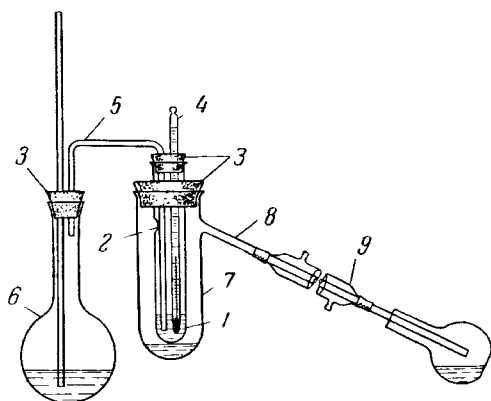


Рис. 15. Прибор для определения молекулярных весов косвенным эбуллиоскопическим методом:

1—пробирка; 2—отверстие; 3—пробки; 4—термометр; 5—трубка; 6—колба; 7—пробирка; 8—трубка; 9—холодильник.

пробки, закрывающей колбу 6, проходит предохранительная трубка. Пробирка 1 вставлена в более широкую пробирку 7 и закреплена с помощью пробки. К пробирке 7 припаяна стеклянная трубка 8, служащая для соединения с холодильником 9.

Сначала определяют температуру кипения растворителя. Для этого в пробирку 1 вносят такое количество растворителя, чтобы к концу определения им был покрыт ртутный резервуар термометра. После этого пробирку 1 закрывают пробкой, следя за тем, чтобы трубка 5 доходила до дна, вставляют термометр и пробирку 1 помещают в пробирку 7. В колбу 6 наливают около 250 мл того же растворителя и для облегчения кипения вносят в нее несколько фарфоровых черепков или стеклянных бус. Колбу 6 нагревают на бане или на горелке. После начала нагревания трубку 8 соединяют с холодильником 9. Конденсирующийся пар повышает температуру в пробирке 1, пока она не достигнет некоторой постоянной величины.

Температуру жидкости отмечают через каждые 15 сек. Когда она дойдет до максимума и в течение $1\frac{1}{2}$ —2 мин. не будет более меняться, опыт прерывают и затем снова повторяют. После этого весь растворитель выливают, в пробирку 1 вносят около 0,5 г исследуемого вещества, взвешенного с точностью до третьего знака, вновь наливают растворитель в колбу 6 и пробирку 1 и опыт повторяют. Опыт прерывают после получения трех последовательных одинаковых отсчетов температуры. Холодильник 9 и пробирку 7 с пробкой отделяют, трубку 5 вынимают из пробки, пробирку 1 и отверстие 2 закрывают резиновыми пробками, пробирку вытирают и взвешивают с точностью до 0,01 г. Зная навеску вещества, вычисляют вес растворителя и производят вычисление молекулярного веса. Для работы по этому методу применяют воду, ацетон, бензол, этиловый спирт, диэтиловый эфир, хлороформ и другие растворители.

Метод неприменим, если растворенное вещество летуче с парами растворителя.

Расчет молекулярного веса при эбуллиоскопическом определении производят по формуле:

$$M = \frac{K \cdot 1000 \cdot g}{\Delta \cdot L}$$

где M —молекулярный вес;

K —эбуллиоскопическая константа;

g —вес исследуемого вещества в г;

L —вес растворителя в г;

Δ —повышение температуры в °С.

Определение молекулярного веса по понижению температуры замерзания раствора, или криоскопию, выполняют обычно в приборе Бекмана. В качестве растворителя для определения молеку-

лярного веса криоскопическим методом применяют главным образом бензол, так как в нем растворимо большинство кремнийорганических соединений^{4, 11, 13—15, 28, 30, 43—45, 47, 55, 68, 76, 77, 80—82, 114, 151, 163—170}.

Иногда определение молекулярного веса кремнийорганических соединений криоскопическим методом в бензоле дает пониженные результаты^{169, 171}. Для разновидностей полидифенилсилоксанов¹³⁴ экспериментально установлено, что если принять криоскопическую постоянную бензола не 51,2, как обычно, а 58,4, то результаты в ряде случаев получаются вполне удовлетворительными. Для смешанных кремнийорганических соединений рекомендуется учитывать процесс диссоциации¹⁷¹.

Криоскопическое определение молекулярных весов кремнийорганических соединений проводится также с помощью циклогексана^{25, 158}, дибромэтана¹³⁴, нафталина¹³⁴, воды¹³ и т. п. Следует заметить, что бензол, применяемый для определения молекулярного веса, должен быть очень тщательно очищен¹⁷².

Прибор для определения молекулярного веса криоскопическим методом показан на рис. 16. В пробирке 1 для замораживания емкостью 50—100 мл, с боковым отводом 2 для введения вещества, укреплен термометр Бекмана. Перемешивание можно выполнять вручную, но лучше с помощью электромагнитной мешалки. Вещество обычно вносят в пробирку 1 в порошкообразном виде. Для определения требуется несколько десятых грамма вещества, при работе со специальным маленьким термометром можно ограничиться несколькими сотыми грамма. стакан 4 заполняют охлаждающей смесью, температура которой на 3—4° ниже температуры замерзания растворителя. Пробирку 1 взвешивают на технических весах сначала пустую, потом с 20—25 мл растворителя.

Количество растворителя должно быть таким, чтобы ртутный резервуар термометра был целиком погружен в жидкость. Пробирку 1 погружают непосредственно в охлаждающую смесь—растворитель при этом переохлаждается.

При наступлении кристаллизации наблюдается повышение температуры. Максимальное показание термометра приблизительно равно температуре замерзания чистого растворителя. После этого устанавливают термометр обычным образом. Далее замороженный растворитель расплавляют, держа пробирку 1 в руке, вытирают пробирку и вставляют ее в пробирку 3, помещенную в охлаждающую смесь. Переохладив жидкость, энергичным перемешиванием вызывают кристаллизацию. Наивысшее пока-

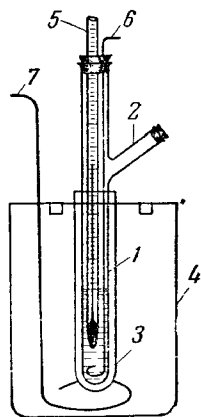


Рис. 16. Прибор для криоскопии:

- 1—пробирка с отводной трубкой; 2—отводная трубка; 3—пробирка; 4—стакан; 5—термометр Бекмана; 6, 7—мешалки.

вание термометра принимают за температуру замерзания растворителя. Определение повторяют 3—4 раза. Навеску вещества взвешивают в длинной узкой пробирке (чтобы при перенесении вещество не осталось на стенках прибора), высыпают его в трубку с растворителем через боковой отвод 2, наблюдая за тем, чтобы все частички растворились и не остались на термометре или на стенках пробирки 1. После этого повторяют все операции, выполнявшиеся с чистым растворителем, избегая слишком сильного переохлаждения. Шкала термометра рассчитана на 5—6°. Переохлаждать рекомендуются не более чем на 1—2°.

Кристаллизацию можно вызвать введением затравки—капли растворителя, замороженной на стеклянной палочке. Этой стеклянной палочкой прикасаются к термометру или мешалке. Присутствие кристаллов сразу же нарушает состояние переохлаждения. Определение повторяют несколько раз, увеличивая навески. Первая навеска—самая маленькая, к ней последовательно добавляют новые навески; величины депрессии при этом увеличиваются. Навески должны быть такими, чтобы каждое увеличение депрессии было в пределах 0,2—0,5°. Точность определения молекулярного веса $\pm 5\%$. Получение больших депрессий вызывает большие погрешности, так как закон Рауля применим лишь к разбавленным растворам.

Расчеты при криоскопическом определении молекулярного веса производят по формуле:

$$M = \frac{K \cdot 1000 \cdot g}{\Delta \cdot L}$$

где M —молекулярный вес;

K —криоскопическая константа;

g —вес исследуемого вещества в г;

L —вес растворителя в г;

Δ —депрессия в °С.

Определение молекулярного веса по депрессии температуры плавления камфоры довольно широко применяют при исследовании кремнийорганических соединений^{67,114,134,159,173—176}, так как для его осуществления требуется малое количество вещества. Камфора растворяет очень многие кремнийорганические соединения и обладает тем преимуществом, что ее криоскопическая постоянная очень высока (40° на 1 моль вещества в 1000 г камфоры). Это позволяет работать даже с обыкновенным термометром. Метод применяется для определения молекулярных весов твердых веществ и нелетучих жидкостей.

В маленькой пробирке взвешивают несколько миллиграммов вещества, прибавляют 10—20-кратное количество камфоры, закрывают пробирку пробкой, через которую пропущена стальная спица, и сплавляют, хорошо перемешивая и нагревая в сернокис-

лотной бане или на голом огне. Расплавленную массу переносят на часовое стекло, охлаждают, перемешивают и наполняют ею капилляр. Затем определяют температуру плавления любым из описанных выше способов.

Точкой плавления считают температуру, при которой исчезают последние кристаллы на дне капилляра. Вычисление ведут по формуле:

$$M = \frac{g \cdot 40 \cdot 1000}{\Delta \cdot S}$$

где M —молекулярный вес;
 g —вес вещества в мг;
 S —вес камфоры в мг;
 Δ —депрессия в °С.

Кроме перечисленных методов, для определения молекулярного веса очень часто используют зависимость, существующую между молекулярным весом кремнийорганических соединений и их коэффициентом внутреннего трения (вязкостью). Закономерности этой зависимости нельзя считать совершенно изученными.

Определение молекулярного веса химическим путем. В ряде работ по кремнийорганическим соединениям для определения молекулярного веса исследуемого вещества используются его химические свойства. Наиболее простые из этих методов основаны на таких реакциях некоторых соединений кремния с различными веществами, которые протекают с выделением газов¹⁵⁵. Для веществ, принадлежащих к классу силанов, этот метод проверки молекулярного веса применяется с успехом¹⁹. Чистота отдельных силанов проверяется измерением количества водорода, выделяющегося при взаимодействии силанов с едким натром. Андрианов⁴ определял молекулярные веса продуктов конденсации алкил- и арилэтоксиланов, находя этоксильные числа.

Метод определения молекулярных весов химическим путем имеет особое значение для исследования нелетучих и нерастворимых веществ, когда другие методы применить трудно. Некоторые из этих методов подробно описаны в главе «Количественный анализ кремнийорганических соединений».

Определение коэффициента внутреннего трения

Определение вязкости имеет большое значение в техническом анализе кремнийорганических соединений. Многочисленные исследования вязкости мономерных, и особенно полимерных кремнийорганических соединений, позволяют судить о составе и свойствах ряда технических продуктов только на основании измерения вязкости. Вязкость во многих случаях является вполне определенной функцией состава кремнийорганических соединений. Такие зависимости изучены Андриановым^{4,9,78} для тетраэтоксилана и его полимеров, а также для алкил- и арилпроизводных тетра-

этоксисилана и многих других соединений. Зависимость вязкости от состава изучалась также для тетраметоксисилана и его полимеров³⁰, циклических диметилполисилоксанов²⁵, тетрагалогенмоносиланов¹⁴⁹ и т. п.

Механическая подвижность молекул жидкости характеризуется кинематической текучестью ее и определяется как вязкость данной жидкости. Она зависит от формы и размера молекул и от температуры¹⁴⁹. Уравнение Бачинского, характеризующее температурную зависимость вязкости, считается наиболее обоснованным:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}$$

где η —удельная вязкость;

v —удельный объем жидкости в $см^3/г$;

c и ω —постоянные, определяющиеся при измерении вязкости и удельного объема жидкости при различных температурах.

Изменение вязкости с температурой—весьма важная в техническом отношении характеристика вещества. Одно из преимуществ кремнийорганических смазок и масел перед нефтяными—это низкий температурный коэффициент вязкости. Например, вязкость кремнийорганических масел, состоящих из смеси жидких метилполисилоксанов, изменяется в температурных пределах от 37 до 100° в полтора-два раза, а вязкость нефтяных масел—почти в восемь раз¹⁵⁰.

Обычно определяют относительную вязкость, т. е. величину внутреннего трения исследуемого вещества, по сравнению с величиной внутреннего трения воды. Величину абсолютной вязкости рассчитывают на основании величин относительной вязкости и плотности.

Для измерения вязкости кремнийорганических соединений наибольшее распространение приобрел обычный вискозиметр Оствальда (рис. 17). В конструкцию основного прибора многими исследователями были внесены изменения. Необходимость этих изменений вызвана тем, что при работе с кремнийорганическими соединениями в большинстве случаев требуется полная изоляция вещества от влаги воздуха. Одна из таких конструкций, применяемая в исследовании легко испаряющихся кремнийорганических соединений (например, трихлорсилана и его алкилпроизводных¹¹⁷), показана на рис. 18.

Измерение вязкости необходимо делать при определенной температуре. Поэтому вискозиметр помещают в термостат. Обычная температура термостата 20° ($\pm 0,25^\circ$)^{4,30}.

Для выполнения определения в широкое колено 1 вискозиметра, вынув кран 2, помещают определенный объем жидкости, которую с помощью груши, присоединенной к трубке 3 (или ртом),

перекачивают в левое колено выше метки *a*. Затем повернув кран 2 таким образом, чтобы оба колена сообщались, жидкости дают свободно стекать и отмечают по секундомеру время прохождения мениска через метки *a* и *b*. Расширения (4 и 5) трубок могут быть заполнены веществами, поглощающими воду и CO₂. Прибор мож-

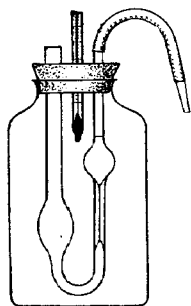


Рис. 17. Вискозиметр Оствальда.

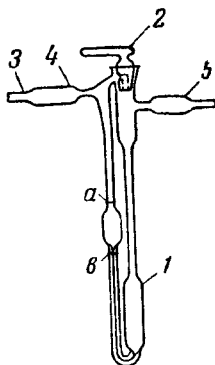


Рис. 18. Вискозиметр для веществ, чувствительных к влаге воздуха:

1 — широкое колено; 2 — кран; 3 — трубка; 4, 5 — расширения трубок; *a, b* — метки.

но изолировать от окружающей среды. Для этого после расширений 4 и 5 надо поставить краны или пользоваться специальной насадкой¹²³. Абсолютный коэффициент внутреннего трения вычисляют по формуле:

$$\eta_{\text{абс.}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{b \cdot \tau}{d_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где $\eta_{\text{абс.}}$ — абсолютная вязкость исследуемого вещества в пузах;
 $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ — абсолютная вязкость воды при температуре измерения в пузах (при 20° $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01006$);
d — плотность исследуемого вещества в г/см³;
 τ — время вытекания исследуемого вещества в сек.;
 $d_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды в г/см³;
 $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ — время вытекания воды в сек.

Плотность воды при 20° равна 0,99827. Остальные величины получают из опыта. Внутренняя поверхность вискозиметра должна быть идеально чистой, так как даже минимальные загрязнения очень сильно влияют на время истечения жидкости и искажают результаты.

Для определения вязкости галогенсиланов Лучинский¹⁴⁹ применил видоизмененный вискозиметр Оствальда—Лютера, приспособ-

собленный для одновременного определения плотности. Этот прибор назван дилатовискозиметром (рис. 19). Для осушки воздуха, вводимого в вискозиметр, к трубкам 5 и 6 присоединены U-образные трубки, наполненные пемзой, пропитанной концентрированной серной кислотой. В приборе измеряют время истечения жидкости между метками 3 и 4 обычным образом. Для определения плотности жидкость из колена 1 переводят в шарик 9 нагнетанием воздуха через трубку 6 так, чтобы нижний уровень жидкости при закрытом кране 7 совпадал с меткой 2. Выдержав прибор в термостате, на шкале 8 отмечают положение верхнего уровня жидкости. Массу жидкости определяют взвешиванием пустого и наполненного прибора на аналитических весах. Объем, занимаемый жидкостью при различных температурах, устанавливается калиброванием дилатовискозиметра при помощи воды.

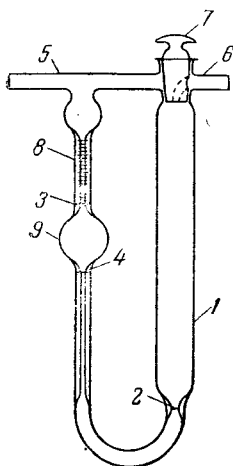


Рис. 19. Дилатовискозиметр:

1—широкое колено; 2, 3, 4—метки; 5, 6—отводные трубки; 7—кран; 8—шкала; 9—шарик.

Пользуясь этим прибором, можно определять плотность и вязкость жидкости для любой нужной температуры. Вязкость полимеров ряда $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и их монохлорзамещенных определяли с помощью вискозиметра Кэннона¹³⁹.

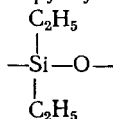
Связь между молекулярным весом и вязкостью линейных полимеров кремнийорганических соединений выражается формулой⁴:

$$\frac{\eta}{c} = K_m \cdot M$$

где c —концентрация раствора в основомолях (основное звено для главных фракций продуктов омыления диэтилдиэток-

сисилана $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$; его «молекулярный вес»* 102; раствор 102 г вещества в 1000 мл растворителя считается нормальным раствором);

* Под «молекулярным весом» в данном случае следует понимать сумму атомных весов атомов, составляющих группу:



η_1 —удельная вязкость;
 M —молекулярный вес;
 K_m —константа, определяемая экспериментально на основании измерений вязкости нескольких известных веществ.

Вязкость смеси полимеров нелинейного строения зависит от количества функциональных групп на один атом Si (например, OR, Hal и др.). Для метилполисилоксановых систем эта зависимость определена путем сложной математической обработки экспериментальных данных¹⁷⁷.

Определение показателя преломления

Показателем преломления волны определенной длины называется постоянное отношение $\sin\alpha : \sin\beta$, где α и β —угол падения и угол преломления луча света при переходе из среды оптически менее плотной в среду оптически более плотную.

На основании уравнения Лорентца—Лоренца:

$$R_v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

где n —показатель преломления соответствующей волны;
 d —плотность вещества в г/см³, измеренная при той же температуре, что и n ;

R —удельная рефракция, представляющая собой меру действительного объема молекулы.

Произведение удельной рефракции на молекулярный вес (MR) называется молекулярной рефракцией. Молекулярную рефракцию рассчитывают на основании величин атомных рефракций по закону аддитивности. Однако опыт показывает, что такой расчет не всегда дает достаточно хорошие результаты. Кроме величин атомных рефракций, вычисляют величины рефракции отдельных групп и связей и для расчета молекулярной рефракции кремнийорганических соединений применяют правило аддитивности¹⁷⁸.

Каждое индивидуальное вещество характеризуется определенным показателем преломления. Величина показателя преломления является критерием чистоты химического соединения, а также указывает на соотношение компонентов, если имеется смесь двух веществ. Вычисление молекулярной рефракции позволяет учитывать строение кремнийорганического вещества и делать выбор между несколькими возможными изомерами. Показатель преломления зависит от температуры и длины волны, которые обычно указываются при нем в виде индексов. В большинстве случаев измерения проводят для D_1 линии натрия^{4,117,178} при температуре 20°, в этом случае коэффициент преломления обозначают n_D^{20} ,

а молекулярную рефракцию MR_D . При анализе кремнийорганических соединений иногда пользуются и другими линиями спектра¹⁵⁶.

Показатели преломления жидкостей обычно определяют с помощью рефрактометра Аббе или его видоизмененных конструкций^{4,117,139,146,178}.

Определение показателя преломления с помощью рефрактометра Аббе основано на наблюдении полного внутреннего отражения. Главной частью рефрактометра Аббе являются две прямо-

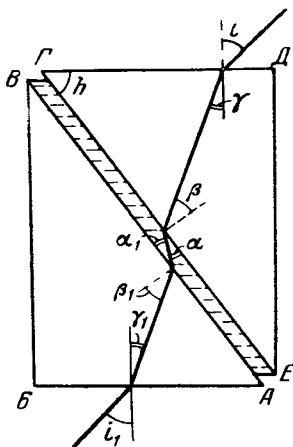


Рис. 20. Схема хода лучей в рефрактометре.

угольные призмы ABV и GDE , в пространстве между которыми заключен тонкий слой исследуемой жидкости (рис. 20)¹⁷⁹. Луч света, падающий на поверхность GD , отклоняется от перпендикуляра к этой поверхности, переходя из среды оптически менее плотной в среду оптически более плотную. На поверхности EG происходит обратное явление. Слой жидкости является плоскопараллельным, и поэтому угол падения луча на поверхность AB равен углу его преломления на поверхности EG . Показатель преломления обеих призм одинаков, следовательно $\alpha = \alpha_1$ и $\beta = \beta_1$. Отсюда $\gamma = \gamma_1$ и $i = i_1$, т. е. направление луча, прошедшего через призмы, параллельно первоначальному. С увеличением угла падения луча i на призму величина угла β может превысить ве-

личину предельного угла преломления для границы EG и произойдет полное внутреннее отражение. Поле зрения окажется частично неосвещенным. Вращением призм достигают совпадения границы света и тени с крестом нитей, имеющимся в окуляре зрительной трубы рефрактометра.

Для случая полного внутреннего отражения:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{1}{\sin \beta}$$

где n_B —показатель преломления стекла относительно пустоты;
 n_A —показатель преломления исследуемой жидкости относительно пустоты,

Углы и показатели преломления вычислять обычно не приходится, так как оптическая система рефрактометра связана со стрелкой, отмечающей на шкале рефрактометра показатель

преломления, вычисленный из постоянных прибора и угла падения.

При пользовании дневным светом граница света и тени не получается четкой вследствие того, что скорость отдельных лучей спектра различна. Однако при помощи компенсатора—системы двух призм—в поле зрения можно получить резкую границу, соответствующую лучу длины волны D_1 натрия¹⁸⁰.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Молекулярный спектральный анализ отличается точностью и быстротой. Методы молекулярного спектрального анализа изложены в специальных монографиях и обзорах^{182,183}.

Методы молекулярного анализа кремнийорганических соединений могут быть разделены на три группы: абсорбционные методы анализа, анализ по спектрам комбинационного рассеяния света и анализ по спектрам масс. При исследовании кремнийорганических соединений применялись главным образом абсорбционные методы. В частности, наиболее изучены инфракрасные спектры поглощения.

Инфракрасные спектры поглощения

Изучены спектры поглощения силана¹⁸⁴, галогензамещенных силана¹⁸⁵, ряда метилполисилоксанов с открытой цепью, метилполициклосилоксанов, алкил- и арилалкоксисиланов, алкил- и арилалкоксисиланов (силанолов), фенилполициклосилоксанов, аллилхлорсиланов, замещенных изомеров арилтриметилсиланов, алкокси- и ароксисиланов (эфиров ортокремневой кислоты), алкокси- и ароксигалогенсиланов^{186—191} (рис. 21—24) и др.

Инфракрасные спектры кремнийорганических соединений обычно исследуют в растворе четыреххлористого углерода или сероуглерода. Наиболее подходящие концентрации: 10%-ный раствор для исследований в спектральной области от 2 до 7,5 μ и 2%-ный раствор в области 7,5—14 μ .

В спектральной области 7,5—14 μ поглощение инфракрасных лучей кремнийорганическими соединениями значительно увеличивается и приходится исследовать более разбавленные растворы. Некоторые жидкие соединения были исследованы без растворителей. Ряд алкокси- и ароксигалогенсиланов был исследован в парообразном состоянии при уменьшенном давлении. Нерастворимые соединения исследовались в форме суспензии в инертной жидкости.

Кремнийорганические соединения поглощают инфракрасные лучи примерно в пять раз сильнее, чем соответствующие углеводороды. По своей поглощающей способности кремнийор-

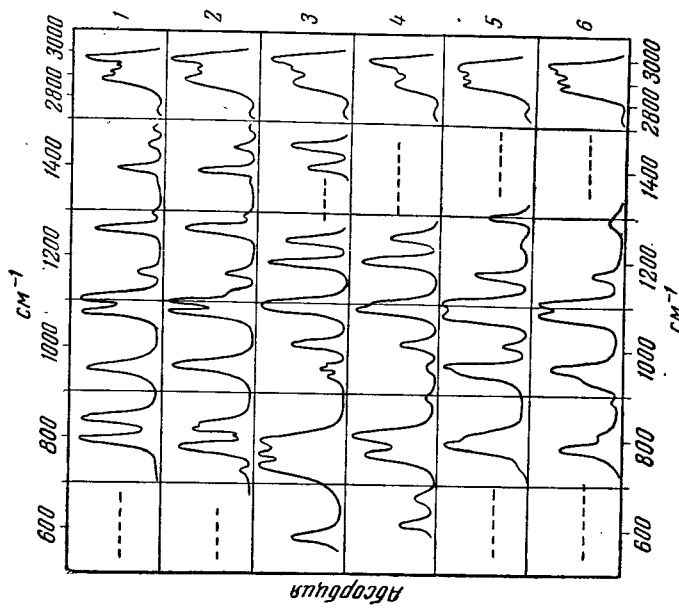


Рис. 22. Кривые поглощения кремнийорганических соединений:
 1— $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; 2— $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 3— $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;
 4— $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 5— $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;
 6— $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

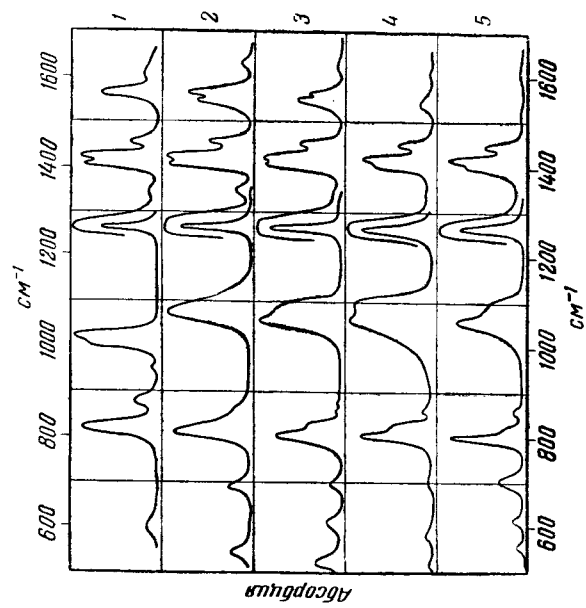


Рис. 21. Кривые поглощения кремнийорганических соединений:
 1— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$; 2— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$; 3— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$;
 4— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$; 5— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$.

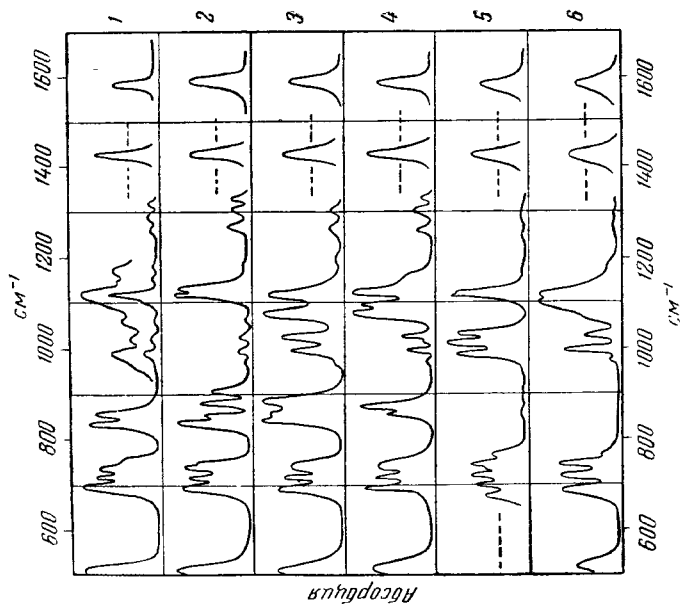


Рис. 23. Кривые поглощения кремнийорганических соединений:

- 1 — $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$; 2 — $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$; 3 — $[\text{HOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$;
 4 — $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}]_2$; 5 — $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$;
 6 — $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_4$.

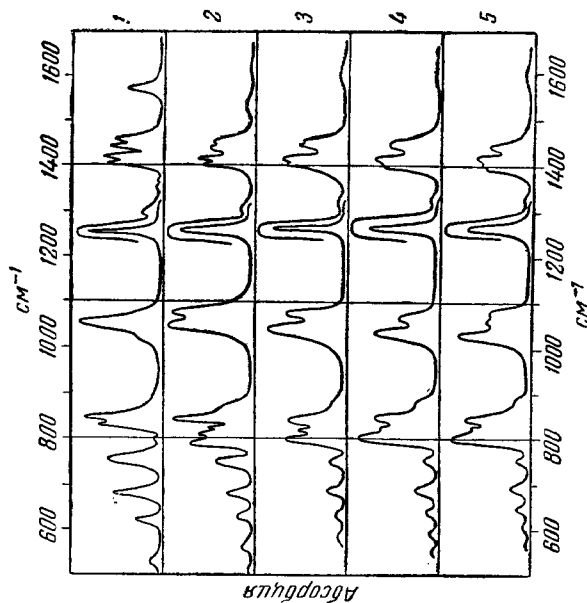


Рис. 24. Кривые поглощения кремнийорганических соединений:

- 1 — $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$; 2 — $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
 3 — $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$;
 4 — $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;
 5 — $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$.

ганические соединения занимают среднее положение между соединениями, содержащими углерод и кислород, и неорганическими соединениями. Характерной особенностью кремнийорганических соединений является наличие интенсивных полос в спектре поглощения этих соединений в спектральной области 7,75—12,5 μ (1290—800 см^{-1}).

На основе полученного материала можно сделать ряд выводов, которые дают возможность приписать определенные полосы поглощения определенным атомным группировкам.

Группа $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. В спектре поглощения метилполисилоксанов с открытой цепью с общей формулой $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и диметилполициклосилоксанов с общей формулой $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ наблюдается сильная полоса при 7,90 μ (1265 см^{-1}). Эта полоса отсутствует в спектрах поглощения соединений, в которых нет группы $-\text{CH}_3$, непосредственно связанной с атомом кремния, как, например, тетраметоксисилана, дифенилдихлорсилана и т. п. Другим характерным фактором является уменьшение интенсивности этой полосы по мере удлинения полимера, которое ведет к уменьшению концентрации конечной метильной группы.

В углеводородах наблюдается полоса при 7,25 μ (1379 см^{-1}), которая обуславливается деформационными колебаниями связи C—H. Можно, повидимому, предположить, что полоса при 7,90 μ (1265 см^{-1}) соответствует деформационным колебаниям связи Si—C в атомной группировке $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

В спектрах поглощения метилполисилоксанов наблюдается сильная полоса поглощения при 12,50 μ (800 см^{-1}). В серии соединений типа $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, где $n=0, 1, 2, 3, 4$, интенсивность этой полосы увеличивается с увеличением числа звеньев $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]$. В спектрах поглощения метилполициклосилоксанов общей формулы $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$, где $n=3, 4, 5, 6, 7$, наблюдается полоса при 12,42 μ (805 см^{-1}), которую можно отождествить с полосой при 12,5 μ (800 см^{-1}), характерной для соединений с открытой цепью.

Полоса при 12,5 μ (800 см^{-1}) также наблюдается в спектрах поглощения алкилалкоксисиланов типа $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$, где R—нормальная бутокси-, изобутокси-, этокси-, нормальная пропокси- и изопропокси-группы. Из всего этого можно заключить, что полоса при 12,50 μ (800 см^{-1}) обуславливается атомной группировкой $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

Этой же атомной группировке, повидимому, соответствует полоса при 14,25 μ (702 см^{-1}), которая наблюдается в спектре метилполисилоксанов и метилполициклосилоксанов. Интенсивность этой полосы также находится в зависимости от числа звеньев $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]$.

Таким образом, в спектрах поглощения соединений, в которых имеется атомная группировка $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, наблюдаются две

С другой стороны, в спектре поглощения эфиров наблюдается полоса при $9,09\mu$ (1100 см^{-1}), обусловленная связью С—О. Из этих данных можно заключить, что связь Si—О должна соответствовать полосам поглощения, расположенным в спектральной области $9\text{—}10\mu$. Действительно, в спектрах поглощения метилполисилоксанов с открытой цепью наблюдается сильная полоса при $9,5\mu$ (1050 см^{-1}), которая при удлинении цепи расщепляется на две узкие полосы поглощения. Эта полоса обуславливается связью Si—О. В метилполициклоксиланах полоса, соответствующая связи Si—О, расположена при $9,25\mu$ (1080 см^{-1}); только у гексаметилциклотрисилоксана соответствующая полоса расположена при $9,80\mu$ (1020 см^{-1}). В спектрах поглощения алкокси- и ароксисиланов (эфиров ортокремневой кислоты) полосы, обусловленные связью Si—О, наблюдаются при $9,5\text{—}9,6\mu$ ($1053\text{—}1042\text{ см}^{-1}$).

В спектре тетраметоксисилана $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ наблюдается полоса при $9,5\mu$ (1053 см^{-1}). В спектре тетраэтоксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ наблюдается полоса при $9,6\mu$ (1042 см^{-1}). В спектре тетрабутоксисилана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$ и других соединений этого класса также наблюдаются полосы при $9,6\mu$ (1042 см^{-1}). Указанные полосы обуславливаются связью Si—О. В спектре поглощения кремнийорганических соединений, не содержащих кислорода, эти полосы отсутствуют.

В спектре отражения кристаллического кварца наблюдается максимум отражения при $20,75\mu$ (481 см^{-1})¹⁹⁴.

Комбинационное рассеяние в кварце также указывает на наличие в кварце колебаний с волновым числом порядка $500\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Из этого можно заключить, что в спектрах поглощения кремнийорганических соединений, содержащих связь Si—О, должна наблюдаться полоса поглощения в спектральной области $20\text{—}30\mu$. Спектрометры, снабженные призмами из каменной соли, дают возможность производить измерения до 14μ . Спектры поглощения некоторых метилполисилоксанов были исследованы на спектрометре с призмой из бромида калия, которая дает возможность производить измерения до 25μ . В спектре поглощения этих соединений наблюдались сильные полосы в спектральной области $23\text{—}25\mu$ ($435\text{—}400\text{ см}^{-1}$). Возможно, что имеются еще полосы, расположенные в области более длинных волн. Эти полосы, по видимому, обусловлены деформационными колебаниями связи Si—О.

Группы $-\text{CH}_3$ и $>\text{CH}_2$. Следует ожидать, что в спектрах поглощения кремнийорганических соединений, содержащих метильную группу $-\text{CH}_3$ и метиленовую группу $>\text{CH}_2$, должны находиться полосы поглощения, обусловленные собственными колебаниями этих атомных группировок. Действительно, в спектре поглощения кремнийорганических соединений, содержащих груп-

пу $-\text{CH}_3$, наблюдаются две полосы: при $6,89 \mu$ (1450 см^{-1}) и при $7,09 \mu$ (1410 см^{-1}). Эти полосы тождественны с полосами при $6,85 \mu$ (1460 см^{-1}) и $7,25 \mu$ (1379 см^{-1}) в спектрах поглощения углеводородов. Эти полосы обусловлены деформационными колебаниями группы $-\text{CH}_3$. В соединениях, не содержащих группу $-\text{CH}_3$, эти полосы отсутствуют.

В спектре поглощения метилполисилоксанов и алкоксисилоксанов наблюдаются четыре полосы: при $3,36 \mu$ (2970 см^{-1}), $3,40 \mu$ (2940 см^{-1}), $3,46 \mu$ (2890 см^{-1}) и $3,64 \mu$ (2740 см^{-1}).

Полоса при $3,64 \mu$ (2740 см^{-1}) наиболее слаба и, повидимому, является обертоном полосы поглощения, обусловленной деформационными колебаниями группы $-\text{CH}_3$. Интенсивность полосы при $3,36 \mu$ (2970 см^{-1}) увеличивается с увеличением содержания метильных групп и не наблюдается в соединениях, в которых нет метильной группы. Она тождественна с полосой при $3,37 \mu$ (2967 см^{-1}), в спектре поглощения углеводородов, содержащих метильную группу. Таким образом можно считать, что полосу при $3,36 \mu$ (2970 см^{-1}) вызывает группа $-\text{CH}_3$.

В спектрах поглощения алкокси- и ароксисиланов (эфиров ортокремневой кислоты), содержащих метоксильные группы, полоса, обусловленная группой $-\text{CH}_3$, несколько сдвинута и наблюдается при $3,45 \mu$ (2899 см^{-1}).

Полосы поглощения при $3,40 \mu$ (2940 см^{-1}) и при $3,46 \mu$ (2890 см^{-1}) наблюдаются в соединениях, содержащих метиленовую группу, и обусловлены группой $>\text{CH}_2$. Они тождественны с полосами при $3,50 \mu$ (2857 см^{-1}) и $3,44 \mu$ (2909 см^{-1}), которые находятся в спектрах поглощения углеводородов¹⁹⁵.

Указанные полосы расположены довольно близко друг от друга; с другой стороны, разрешающая способность спектрометров с призмой из каменной соли в спектральной области $2,5-3,5 \mu$ ($4000-2857 \text{ см}^{-1}$) не велика. Поэтому для получения более точных результатов необходимо производить измерения в указанной области спектра на спектрометре, снабженном призмой из фторида лития или флюорита.

Группа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Спектры поглощения аллилтрихлорсилана, диаллилдихлорсилана, триаллилхлорсилана и тетрааллилсилана содержат полосы при $8,5 \mu$ (1177 см^{-1}) и при $11,0 \mu$ (909 см^{-1}).

Интенсивность этих полос увеличивается с увеличением числа аллильных групп $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Эти полосы тождественны с полосами при 8μ (1250 см^{-1}) и при 11μ (909 см^{-1}), которые наблюдаются в спектре углеводородов, содержащих группу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ¹⁹⁶.

Группа $-\text{OH}$. В спектре поглощения кремнийорганических соединений, содержащих группу $-\text{OH}$, наблюдается интенсивная полоса при $2,71 \mu$ (3690 см^{-1}). Эта полоса тождественна с полосой

при $2,72 \mu$ (3683 см^{-1}), которая имеется в спектре поглощения спиртов и обусловлена группой $-\text{OH}$.

Связи $\text{Si}-\text{Cl}$ и $\text{Si}-\text{H}$. В спектрах поглощения трихлорсилана, этилдихлорсилана и диэтилдихлорсилана в парообразном состоянии наблюдается сильная полоса при $4,54 \mu$ (2200 см^{-1}), вызываемая связью $\text{Si}-\text{H}$, и другая полоса—при $12,34 \mu$ (810 см^{-1}), которая, повидимому, обусловлена связью $\text{Si}-\text{Cl}$.

Помимо описанных полос поглощения, относящихся к определенным атомным группировкам, имеется еще ряд полос, о которых пока нельзя с достаточной достоверностью сказать, к каким атомным группировкам или связям они относятся. В спектре поглощения кремнийорганических соединений, содержащих бензольное кольцо, наблюдается две полосы при $7,04 \mu$ (1420 см^{-1}) и при $6,30 \mu$ (1585 см^{-1}), которые, повидимому, тождественны с полосами при $6,66 \mu$ (1500 см^{-1}) и при $6,25 \mu$ (1600 см^{-1}), обусловленными бензольным кольцом. Эти полосы наблюдаются в ароматических углеводородах и в несложных замещенных бензола. В спектре тетрафеноксисилана $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ наблюдаются полосы при $3,25 \mu$ (3077 см^{-1}), $6,25 \mu$ (1600 см^{-1}), $6,7 \mu$ (1493 см^{-1}) и $9,7 \mu$ (1031 см^{-1}), характерные для бензольного кольца.

Исследования инфракрасных спектров кремнийорганических соединений позволяют сделать ряд выводов для выявления структуры неизвестных кремнийорганических соединений. Например, если в инфракрасном спектре поглощения неизвестного кремнийорганического соединения найдены полосы поглощения при $11,90 \mu$ (840 см^{-1}) и $13,25 \mu$ (755 см^{-1}), обусловленные атомными группировками $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, то можно заключить, что исследуемое соединение относится к классу метилполисилоксанов с открытой цепью. С другой стороны, отсутствие этих полос поглощения и наличие полос при $12,50 \mu$ (800 см^{-1}) и $14,25 \mu$ (702 см^{-1}), обусловленных группой $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, указывает на соединения класса метилполициклосилоксанов. Количественные измерения интенсивности поглощения могут дать указания относительно числа звеньев $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]$. Можно также сделать некоторые заключения о строении неизвестного кремнийорганического соединения или о составе смеси на основании полос поглощения, обусловленных группой $>\text{Si}-\text{O}-$ или $-\text{OH}$.

Инфракрасные спектры поглощения также дают возможность решить вопрос о том, какое положение занимает метильная группа $-\text{CH}_3$ по отношению к атому кремния. Если атом кремния непосредственно связан с метильной группой, в спектрах поглощения соответствующего соединения должны наблюдаться полосы, обусловленные группой $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ или $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Если группа $-\text{CH}_3$ связана с атомом кислорода, как, например, в тетраметоксисилане $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$, полосы поглощения, обусловленные группой

>Si-CH_3 , должны отсутствовать, зато должны присутствовать полосы поглощения, соответствующие группам $-\text{CH}_3$.

Ультрафиолетовые спектры поглощения

Ультрафиолетовые спектры кремнийорганических соединений до сих пор изучены мало. Исследованы ультрафиолетовые спектры поглощения дифенилтетраметилдисилоксана, 2,2-дифенилгексаметилтрисилоксана, цис-1,3,5-трифенилтриметилциклотрисилоксана в растворе изооктана, гексаметилдисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана в чистом виде и метилфенилсиликонового и метилсиликонового масла¹⁹⁷.

Ультрафиолетовые спектры этих соединений сходны между собой и содержат ряд полос, максимумы поглощения которых расположены при 248, 253, 259, 263 и 270 м μ . Присутствие фенильной группы, повидимому, мало сказывается на ультрафиолетовом спектре этих соединений.

Изучены ультрафиолетовые спектры поглощения кремнепроизводных пентана¹⁹⁸. В спектре поглощения этих соединений наблюдается полоса, максимум поглощения которой расположен при 234 м μ . Изучены также ультрафиолетовые спектры поглощения трифенилсилана, трифенилэтоксисилана, трифенилсиланола, дифенил-*n*-диметиламинофенилсиланола и трис-(*n*-диметиламинофенил)-силанола в спиртовом нейтральном и подкисленном хлористым водородом растворах¹⁹⁹. Спектры поглощения этих соединений довольно близки к спектрам поглощения соответствующих обычных органических соединений: трифенилметана, трифенилэтоксиметана, трифенилкарбинола и дифенил-*n*-диметиламинофенилкарбинолов. Только в кислой среде в спектрах поглощения *n*-диметиламинофенилкарбинолов наблюдается смещение полос поглощения в сторону более длинных волн, в то время как для диметиламинофенилсиланов это не имеет места.

Спектры комбинационного рассеяния света

Если на вещество падает монохроматический поток света с волновым числом ν_e , то в спектре рассеянного света, кроме линий с волновым числом ν_e , наблюдаются линии с гораздо меньшей интенсивностью и уменьшенным волновым числом (с увеличенной длиной волны) ν , а также линии с еще меньшей интенсивностью, но с увеличенным волновым числом (с уменьшенной длиной волны).

Разность в волновых числах падающего и рассеянного света представляет собой не что иное, как волновое число ν_v собственных колебаний молекул исследуемого вещества, известное по инфракрасным спектрам поглощения:

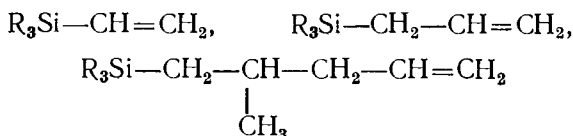
$$\nu_v = \nu_e \pm \nu$$

или в частотах:

$$\tilde{\nu}_v = \tilde{\nu}_e \pm \tilde{\nu}$$

Спектры комбинационного рассеяния кремнийорганических соединений еще мало изучены. Исследованы спектры комбинационного рассеяния тетраметилсилана и тетраэтилсилана²⁰⁰, некоторых тетрахлорсиланов²⁰¹ и некоторых цепных хлорсиланов^{202,203} и эфиров ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OR})_4$, где $\text{R}:-\text{CH}_3$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ и $-\text{C}_5\text{H}_{11}$.

Егоров и Бажулин²⁰⁴ исследовали спектры комбинационного рассеяния некоторых алкилсиланов с общими формулами:



где R —углеводородный радикал: CH_3- , C_2H_5- , C_4H_9- , C_6H_5- .

На основании полученных данных показано, что при удалении двойной связи от атома кремния ее характеристическая частота изменяется от 1591 см^{-1} в соединениях с винильным радикалом до 1630 см^{-1} в соединениях с аллильным радикалом.

Спектры масс

Анализ по спектрам массы основан на измерении количеств различных ионов, получающихся при столкновении молекул с электронами. При столкновении молекул вещества с электронами происходит распад молекул на ионы, который обычно не зависит от скорости атакующего электрона, а определяется природой и строением молекулы. Ионы, получающиеся в аналитической камере, разделяются с помощью магнитного и электрического полей. Метод подробно описан Чулановским¹⁸³.

Анализ по спектрам массы применим для исследования не очень тяжелых молекул и проводится в газовой фазе. Можно производить качественный и количественный анализ смесей. Описан количественный анализ смеси хлортриметилсилана и гексаметилдисилана²⁰⁵. Исследуемая смесь прямо вводится в аналитическую камеру масспектрометра.

Другой метод анализа²⁰⁶ заключается в том, что исследуемый продукт обрабатывается концентрированной серной кислотой. При этом атомы водорода и углеводородные радикалы, связанные с атомами кремния, отщепляются, образуя водород или соответствующий углеводород. Углеводород идентифицируется при помощи спектра массы.

Метод дает возможность идентифицировать и количественно определить следующие углеводородные радикалы: метил, этил, амил, циклогексил и фенил, а также установить количество водорода, непосредственно связанного с кремнием.

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Многие кремнийорганические соединения обладают кристаллическим строением. Форма кристалла и наблюдаемые в нем оптические явления тесно связаны с его составом и строением. Поэтому кристаллооптический метод является одним из точнейших методов исследования. Основными свойствами кристаллов являются их физическая и химическая однородность и векториальность (или анизотропность) их свойств²⁰⁷.

Закономерности строения кристаллических многогранников выражены в учении о симметрии, созданном русским ученым Е. С. Федоровым²⁰⁸.

Выбор метода кристаллооптического анализа вещества зависит от размеров кристаллов. Оптические константы, сингонию и вид симметрии для крупных кристаллов определяют с помощью гониометра и кристаллорефрактометра. Однако измерением кристаллов можно установить только форму решетки, лежащей в основе внутренней структуры кристалла. Размеры элементарной ячейки определяют на основании данных рентгеноструктурного анализа. Сочетание кристаллооптического и рентгеноструктурного методов дает полную картину строения кристаллического вещества. Например, кристаллы тетраметоксисилана были изучены этими двумя методами. В результате исследования были определены кристаллическая структура и размеры элементарной ячейки вещества²⁰⁹. Подобным образом изучены также кристаллы тетраарилсиланов^{210,211}.

Углы между соответственными гранями и ребрами кристаллов одной и той же кристаллической модификации одного и того же вещества постоянны. Соотношение величин граней и ребер может быть при этом весьма различным, придавая кристаллу его индивидуальный внешний облик.

Углы между гранями кристалла измеряют с помощью гониометра. Простейший тип гониометра—прикладной гониометр—не применяется для исследования кристаллов кремнийорганических соединений вследствие их малых размеров.

Для более точных работ применяют отражательный гониометр, схематически изображенный на рис. 25. Кристалл *1* укрепляют на столике, причем ребро измеряемого граничного угла ставят параллельно оси вращения. Столик связан с вращающимся лим-

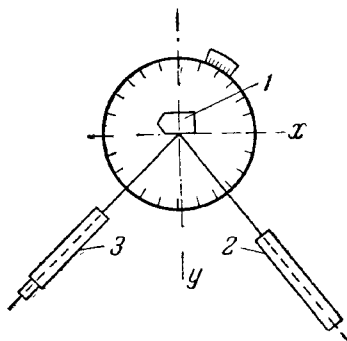


Рис. 25. Схема отражательного гониометра:

1—кристалл; 2—источник света;
3—зрительная труба.

бом. Параллельный пучок лучей света от источника 2 падает на кристалл и, отражаясь от одной из граней его, попадает в зрительную трубу 3, где он фиксируется наблюдателем.

Вращая кристалл, делают отсчет по лимбу столика в момент появления света в зрительной трубе 3 и находят углы между нормальными к граням²¹⁵. Точность измерений до 30'.

Наиболее совершенный прибор для измерения граничных углов — теодолитный гониометр Федорова, — в отличие от отражательного гониометра имеет две оси вращения и два лимба. Измерения производят в системе сферических координат²¹⁵.

Для определения показателей преломления кремнийорганических соединений Андрианов⁴ применял кристаллрефрактометр.

На полушарии 1 рефрактометра (рис. 26), сделанное из стекла с высоким показателем преломления, наносят каплю высокопреломляющей жидкости и помещают на нее пластинку или шлифованную грань кристалла 2.

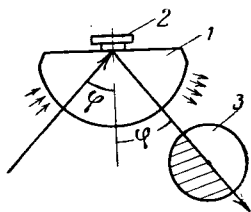


Рис. 26. Схема кристалл-рефрактометра:

1 — полушарие; 2 — изотропная пластинка; 3 — поле зрения.

Луч монохроматического света проходит в направлении, указанном стрелками, и попадает в зрительную трубу. Передвижением трубы достигают положения, когда поле зрения будет затемнено наполовину, и делают отсчет на лимбе. Полученные данные позволяют вычислить величину показателя преломления. Мелкие кристаллы изучают в виде порошков или в шлифах с помощью поляризационного микроскопа и ряда приспособленных к нему устройств, среди которых наиболее совершенным является универсальный столик Федорова²¹⁴.

С помощью поляризационного микроскопа в шлифах изучали кристаллическую структуру продуктов, полученных при взаимодействии кремнийорганических соединений (тетраалкоксисиланов и их полимеров) и окисей и гидроокисей некоторых металлов²¹².

Маленькие размеры кристаллов, получаемых при этом, не допускают возможности применения других методов.

Кроме того, при полном анализе шлифов определяют ряд кристаллографических констант в параллельном и сходящемся свете. Техника их определения описана в специальных руководствах^{213—215}.

Из описанных выше определений физических констант кремнийорганических соединений в практической работе находят применение только те методы, которые необходимы в каждом конкретном случае. Выбор метода зависит от целей исследования и химического характера вещества. Следует также отличать определение

физических констант очищенного вещества от технической характеристики продуктов, выпускаемых промышленностью. Если речь идет об установлении свойств технических продуктов, то обычно ограничиваются лишь немногими определениями, например, интервала кипения главной фракции или интервала плавления вещества, удельного веса, иногда растворимости и среднего молекулярного веса.

При научных исследованиях вещество сначала очищают и лишь после этого определяют его физические константы. В этих случаях пользуются более точными методами, чем при определении технических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Соч., т. I, ОНТИ, Л., 1937, стр. 194—311.
2. Д. И. Менделеев, Соч., т. XXV, изд. АН СССР, 1952, стр. 109—228.
3. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, 1933.
4. К. А. Андрианов, Докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1943).
5. К. А. Андрианов, Кремнийорганические полимерные соединения, ч. I, Госэнергоиздат, 1946.
6. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, Кремнийорганические полимерные продукты для промышленности, ч. 2, изд. ЦБТИ МЭП, 1946.
7. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **13**, 38 (1948).
8. А. П. Крешков, Кремнеорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1950.
9. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
10. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949.
11. A. Ladenburg, Ber., **40**, 2274 (1907); C., **1907**, II, 321.
12. F. S. Kipping, J. Chem., Soc., **91**, 209 (1907); C., **1907**, I, 1192.
13. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **203**, 241 (1880).
14. F. Challenger, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **97**, 755 (1910); C., **1910**, I, 2083.
15. A. Polis, Ber., **18**, 1540 (1885).
16. Е. Хотинский, Б. Сереженков, Ber., **41**, 2946 (1908).
17. К. А. Андрианов, ЖОХ, **16**, 487 (1946).
18. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, ЖОХ, **19**, 660 (1949).
19. A. Stock, C. Somieski, Ber., **49**, 111 (1916).
20. H. S. Booth, R. L. Jarry, J. Am. Chem. Soc., **71**, 971 (1949).
21. H. S. Booth, A. R. Bozarth, Ind. Eng. Chem., **29**, 470 (1937).
22. G. Martin, J. Chem. Soc., **105**, 2860 (1914); C., **1915**, I, 422.
23. M. J. Newing, Trans. Farad. Soc., **46**, 755 (1950).
24. З. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, Изд. иностр. литер., 1950.
25. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **68**, 667 (1946).
26. А. П. Крешков, ЖОХ, **17**, 81 (1947).
27. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **10**, 1717 (1940).
28. A. Polis, Ber., **19**, 1012 (1886).
29. J. Hertkorn, Ber., **18**, 1679 (1885).

30. E. Konrad, O. Bächle, R. Signer, A., 474, 276 (1929).
31. F. S. Kipping, R. A. Thompson, J. Chem. Soc., 1928, 1989; C., 1928, II, 1427.
32. C. Friedel, Ber., 5, 327 (1872).
33. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, 9, 2269 (1939).
34. К. А. Андрианов, ДАН СССР, 28, 66 (1940).
35. М. Н. Калинин, ДАН СССР, 18, 431 (1938).
36. W. Melzer, Ber., 41, 3390 (1908).
37. C. Friedel, J. M. Crafts, Ann., (4), 9, 5 (1866).
38. C. Friedel, A. Ladenburg, A., 143, 118 (1867).
39. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ОНТИ НКТП, 1935.
40. А. П. Крешков, И. Н. Курбатов, Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений, М, 1940.
41. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., 67, 2173 (1945).
42. A. Bygden, Ber., 44, 2640 (1911).
43. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937).
44. К. А. Андрианов, ЖОХ, 16, 633 (1946).
45. H. Marsden, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 198 (1908); C., 1908, I, 1266.
46. B. D. W. Luff, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 2090 (1908); C., 1909, I, 525.
47. F. S. Kipping, H. Davis, J. Chem. Soc., 95, 69 (1909); C., 1909, I, 1157.
48. L. B. Falkenburg, H. M. Teeter, J. C. Cowan, J. Am. Chem. Soc., 69, 486 (1947).
49. Г. В. Медокс, ЖОХ, 8, 291 (1938).
50. A. Ladenburg, Ber., 4, 901 (1871).
51. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc., 79, 449 (1901); C., 1901, I, 999.
52. H. W. Post, The Chemistry of the Aliphatic orthoesters, Reinhold, (1943) Нью-Йорк, part. 9, 10.
53. F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc., 119, 830 (1921); C., 1921, III, 949.
54. H. Gilman, F. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 71, 2066 (1949).
55. J. A. Meads, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 107, 459 (1915); C., 1915, II, 124.
56. R. Robison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 439 (1908); C., 1908, I, 1687.
57. L. R. Vyle, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 125, 2116 (1924); C., 1925, I, 836.
58. R. K. Iler, Ind. Eng. Chem., 39, 1384 (1947).
59. W. H. Nebergall, J. Am. Chem. Soc., 72, 4702 (1950).
60. B. D. W. Luff, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 2004 (1908); C., 1909, I, 360.
61. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. S. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 2282 (1946).
62. Е. М. Сошественская, ЖОХ, 8, 294 (1938).
63. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 75, 707 (1950); 80, 761 (1951).
64. И. Я. Гурецкий, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1951).
65. C. A. Kraus, H. E. atough, J. Am. Chem. Soc., 55, 5008 (1933).
66. C. Friedel, A. Ladenburg, A., 147, 355 (1868).
67. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., 1928, 1427 C., 1928, II, 755.
68. J. L. Infiesta, G. M. Guzman, Anales real soc. espan. fis. y quim., 46B, 133 (1950); C. A., 45, 2857 (1951).
69. G. Grütner, M. Sauer, Ber., 51, 1283 (1918); C., 1918, II, 890.

70. Ю. Н. Вольнов, А. Мншелевич, *ЖОХ*, **13**, 213 (1943).
71. Г. В. Медокс, Н. Э. Котелков, *ЖОХ*, **7**, 2007 (1937).
72. F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2598 (1924); *C.*, 1924, I, 304.
73. F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **119**, 647 (1921); *C.*, 1921, III, 624.
74. R. K. Iler, P. S. Pinkney, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1379 (1947).
75. C. S. Miner, L. A. Вгуан, R. P. Holysz, G. W. Pedlow, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1368 (1947).
76. J. E. Reynolds, *J. Chem. Soc.*, **55**, 474 (1889).
77. H. H. Reynolds, L. A. Bigelow, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3067 (1929).
78. К. А. Андрианов, Б. М. Брейтман, *ЖОХ*, **17**, 1522 (1947).
79. J. F. Hyde, R. C. De Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1194 (1941).
80. A. R. Steele, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 2545; *C.*, **1930**, I, 2082.
81. К. А. Авдрианов, *ЖОХ*, **16**, 639 (1946).
82. А. В. Толчиев, Н. С. Наметкин, *ДАН СССР*, **80**, 897 (1951).
83. E. C. Britton, L. W. Byers, *ам. пат.* 2521674; *C. A.*, **45**, 2260 (1951).
84. M. Blix, W. Wirbelauer, *Ber.*, **36**, 4220 (1903).
85. L. H. Sommer, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 445 (1948).
86. R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 962 (1946).
87. C. D. Doyle, *ам. пат.* 2542641; *C. A.*, 4484 (1951).
88. W. H. Daudt, J. F. Hyde, *англ. пат.* 583878; *C. A.*, **41**, 3115 (1947).
89. M. J. Hunter, *ам. пат.* 2532622; *C. A.*, **45**, 1768 (1951).
90. J. F. Hyde, *англ. пат.* 583875; *C. A.*, **41**, 3115 (1947).
91. F. S. Kipping, *Proc. Roy. Soc.*, **159A**, 139 (1937).
92. К. А. Андрианов, *ЖОХ*, **8**, 1255 (1938).
93. *Франц. пат.* 952344; *C. A.*, **45**, 5448 (1951).
94. E. G. Rochow, *An Introduction to the Chemistry of the Silicones*, Нью-Йорк (второе издание), 1952.
95. C. A. Jacobson, H. A. H. Prau, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3055 (1928).
96. J. F. Hyde, *англ. пат.* 648480; *C. A.*, **45**, 5455 (1951).
97. G. Martin, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **95**, 302 (1909); *C.*, **1909**, I, 1534.
98. H. S. Booth, P. H. Carnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2650 (1946).
99. A. R. Steele, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1431.
100. S. V. Sunthankar, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4884 (1950).
101. Б. Н. Долгов, *ЖОХ*, **1**, 5 (1931).
102. В. Helferich, J. Hausen, *Ber.*, **57**, 795 (1924).
103. L. H. Sommer, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 434 (1948).
104. М. Н. Калинин, *ДАН СССР*, **26**, 373 (1940).
105. М. М. Котон, *ЖПХ*, **12**, 1435 (1939).
106. Ю. Н. Вольнов, Б. Н. Долгов, *ЖОХ*, **10**, 550 (1940).
107. Ю. Н. Вольнов, А. Реутт, *ЖОХ*, **10**, 1600 (1940).
108. H. S. Pink, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2830 (1923); *C.*, **1924**, I, 1361.
109. C. Friedel, A. Ladenburg, *A.*, **159**, 259 (1871).
110. R. O. Sauer, E. M. Hadsell, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3590 (1948).
111. R. O. Sauer, E. M. Hadsell, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4258 (1948).
112. R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1707 (1944).
113. И. В. Гребенщников, А. Г. Власов, Б. С. Непорент, Н. В. Суйковская, *Просветление оптики*, Гостехиздат, 1946, стр. 164.
114. R. Signer, H. Gross, *A.*, **488**, 56 (1931).

115. A. W. Dearing, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **50**, 3058 (1928).
116. H. J. Fletcher, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2918, 2922 (1949).
117. C. A. McKenzie, A. P. Mills, J. M. Scott, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2032 (1950).
118. R. Wintgen, Ber., **52**, 724 (1919).
119. A. Stock, Ber., **47**, 154 (1914).
120. A. Stock, E. Willfroth, Ber., **47**, 144 (1914).
121. A. Stock, O. Priess, Ber., **47**, 3109 (1914).
122. A. Stock, E. Kuss, O. Priess, Ber., **47**, 3115 (1914).
123. A. Stock, E. Kuss, Ber., **47**, 3113 (1914).
124. A. Stock, K. Friederici, Ber., **46**, 1959 (1913).
125. A. Stock, C. Nielsen, Ber., **39**, 2066 (1906).
126. A. Stock, Ber., **41**, 3834 (1908).
127. A. Stock, Ber., **50**, 989 (1917).
128. В. Оствальд, Р. Лютер, К. Друкер, Физико-химические измерения, ОНТИ, Химтеорет, 1935.
129. A. Stock, C. Somieski, Ber., **52**, 1851 (1919).
130. A. Stock, F. Henning, E. Kuss, Ber., **54**, 1119 (1921).
131. ТУ МХП 2818—51.
132. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., **15**, 174 (1899); C., **1899**, II, 257.
133. W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber., **37**, 1139 (1904).
134. J. F. Hyde, L. K. Frevel, H. S. Nutting, P. S. Petrie, M. A. Purcell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 488 (1947).
135. O. Ruff, C. Albert, Ber., **38**, 2222 (1905).
136. К. Д. Петров, ЖОХ, **17**, 1099 (1947).
137. J. Timmermanns, F. Burriel, Chim. et ind., **25**, 196 (1931).
138. H. S. Booth, D. R. Martin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2198 (1942).
139. L. H. Sommer, F. A. Mitch, G. M. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2746 (1949).
140. A. G. Taylor, B. V. de Walden, J. Am. Chem. Soc., **66**, 842 (1944).
141. А. В. Сиволобов, Ber., **19**, 795 (1886).
142. O. Ruff, C. Albert, Ber., **38**, 53 (1905).
143. H. S. Booth, H. S. Halbedel, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2652 (1946).
144. C. Friedel, J. M. Crafts, A., **136**, 203 (1865).
145. W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1161 (1946).
146. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1241 (1947).
147. R. N. Lewis, A. E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc., **69**, 701 (1947).
148. C. B. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **68**, 365 (1946).
149. Г. П. Лучинский, ЖОХ, **7**, 2116 (1937).
150. D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., **68**, 691 (1946).
151. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 761 (1940).
152. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1703 (1944).
153. W. Dilthey, Ber., **38**, 4132 (1905).
154. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **125**, 2291 (1924); C., **1925**, I, 484.
155. A. Ladenburg, Ber., **5**, 319 (1872).
156. L. Gattermann, K. Weinlig, Ber., **27**, 1943 (1894).
157. J. Ebelmen, A., **52**, 324 (1844).
158. W. F. Gilliam, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1793 (1944).
159. J. Ebelmen, A., **57**, 319 (1846).
160. A. Ladenburg, A., **173**, 143 (1874).
161. A. Ladenburg, A., **164**, 300 (1872).
162. A. Ladenburg, Ber., **4**, 726 (1871).

163. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, *ЖОХ*, **8**, 552 (1938).
164. S. D. Brewer, C. P. Hober, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3888 (1948).
165. L. H. Sommer, N. S. Marans, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1935 (1950).
166. A. Stock, C. Somieski, *Ber.*, **54**, 740 (1921).
167. H. D. Cogan, C. A. Setterstrom, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1364 (1947).
168. G. Abati, *Gazz. Chim. Italiana*, **37**, II, 437 (1897); *C.*, **1898**, I, 167.
169. К. А. Андрианов, М. А. Каменская, *ЖОХ*, **8**, 969 (1938).
170. R. O. Sauer, W. Patnode, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1548 (1945).
171. J. G. Milligan, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5297 (1950).
172. К. А. Андрианов, Д. А. Кардашев, *Практические работы по искусственным смолам и пластмассам*, 2 изд., Госхимиздат, 1946, стр. 142.
173. H. H. Szmant, J. F. Anzenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5346 (1950).
174. H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 196 (1950).
175. G. S. Forbes, H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1043 (1948).
176. K. W. Palmer, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1020; *C.*, **1930**, II, 1981.
177. D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 477 (1947).
178. R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 954 (1946).
179. Е. Д. Волова, А. Д. Иваниов, И. А. Курлянкин, К. П. Мищенко, И. Н. Хамов, Л. Л. Шмидт, *Руководство к практическим работам по физической химии*, Госхимиздат, 1948, стр. 180.
180. Н. К. Воробьев, В. А. Гольцшмидт, М. Х. Карапетьянц, *Практикум по физической химии*, Госхимиздат, 1952, стр. 252.
181. А. Я. Берлин, *Техника лабораторной работы в органической химии*, Госхимиздат, 1952.
182. *Абсорбционная спектроскопия. Сборник статей*, Гос. изд. иностр. лит., 1953.
183. В. М. Чулановский, *Введение в молекулярный спектральный анализ*, Гостехиздат, 1951.
184. W. B. Steward, H. H. Nielson, *J. Chem. Phys.*, **2**, 712 (1934).
185. C. R. Railey, I. V. Hale, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **167**, 555 (1933).
186. N. Wright, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 803 (1947).
187. R. Richards, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1949, 124.
188. C. W. Long, P. C. Servais, C. C. Curie, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3758 (1948).
189. R. E. Scott, K. C. Frich, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2599 (1951).
190. H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Long, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).
191. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **17**, 15 (1952).
192. W. W. Soblenty, *Phys. Rev.*, **23**, 125 (1906).
193. W. W. Soblenty, *Bull. of Stand.*, **11**, 471 (1915).
194. H. Rubens, E. F. Nichols, *Phys. Rev.*, **4**, 314 (1897).
195. J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, **175** A, 208 (1940).
196. H. W. Thompson, P. Torkington, *Trans. Farad. Soc.*, **41**, 261 (1945).
197. C. A. Burkhard, E. H. Winslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3276 (1950).
198. K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 948.
199. H. Gilman, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2178 (1950).
200. T. Rank, *J. Chem. Phys.*, **4**, 161 (1936).

201. I. Gaubeau, H. Siebert, Z. anorg. Chem., **261**, 62 (1950).
 202. I. Gaubeau, R. Warncke, Z. anorg. Chem., **259**, 233 (1940).
 203. C. R. Bailey, R. R. Gordon, Trans. Farad. Soc., **34**, 1133 (1938).
 204. Ю. Ю. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН СССР, **89**, № 4, 1953.
 205. R. C. Taylor, R. A. Brown, W. S. Joung, C. E. Headington, Anal. Chem., **20**, 396 (1948).
 206. C. A. Burkhard, F. J. Norton, Anal. Chem., **21**, 304 (1949).
 207. В. И. Вернадский, Основы кристаллографии, Москва, 1903.
 208. Е. С. Федоров, Краткое руководство по кристаллографии, СПб, 1891.
 209. N. Eulitz, Ztschr. Kristallogr. Kristallogeom., Kristallphysik, Kristalloch., **80**, 204 (1931); С., 1931, II, 3303.
 210. A. P o l i s, Ber., **18**, 1540 (1885).
 211. A. P o l i s, Ber., **19**, 1012 (1886).
 212. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **13**, 38 (1948).
 213. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. В. Бокий, Основы кристаллографии, Изд. АН СССР, 1940.
 214. С. Д. Четвериков, Методика кристаллооптических исследований шлифов, Госгеолитиздат, 1949.
 215. А. В. Шубников, Оптическая кристаллография, Изд. АН СССР, 1950.
 216. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, ДАН СССР, **86**, 737 (1952).
 217. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, № 4, 635 (1952).
 218. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ДАН СССР, **89**, 73 (1953).
 219. W. Landsberger, Ber., **31**, 458 (1898).
-

ГЛАВА III

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОТКРЫТИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

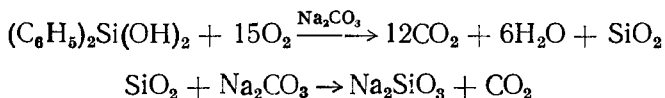
Анализ кремнийорганических соединений до сих пор разработан недостаточно, а качественные реакции на кремнийорганические соединения до последнего времени оставались совершенно неизвестными. Советскими учеными¹ впервые была предложена качественная реакция на кремнийорганические соединения; пользуясь этой реакцией, можно определять метиловый и этиловый эфиры ортокремневой кислоты с помощью боратов.

Впоследствии был найден²⁻⁷ еще ряд новых реакций на кремнийорганические соединения. Эти работы полностью закрепили приоритет советских ученых в области химии кремнийорганических соединений и положили начало качественному анализу этих соединений.

Для открытия кремнийорганических соединений в маслах, лаках, смолах и других технических продуктах применяют метод³, основанный на сплавлении исследуемого образца с карбонатом натрия в ушке платиновой проволоки, экстрагировании плава несколькими каплями воды и последующем действии на полученный экстракт молибдатом аммония и бензидином². При наличии в исследуемом образце кремнийорганического соединения появляется синее окрашивание. Реакцию проводят следующим образом.

Несколько капель исследуемого вещества или его экстракта в подходящем органическом растворителе смешивают с небольшим количеством сухого, химически чистого карбоната натрия до состояния густого теста. Часть полученной смеси укрепляют в ушке платиновой проволоки и вносят в окислительную часть пламени горелки. Органическая часть смеси сгорает, а содержащая соединения кремния сплавляется с карбонатом натрия.

Происходящие при этом процессы можно представить, например, для дифенилсиландиола следующим образом:



Еще лучше сплавление исследуемого соединения проводить в присутствии окислителей, например, перекиси натрия. Но в этом случае нужно тщательно добиваться разрушения избытка перекиси натрия. Для этого водный экстракт плава кипятят до тех пор, пока перестанут выделяться пузырьки кислорода. Разрушение избытка перекиси необходимо, поскольку все перекиси дают с бензидином синее окрашивание.

Полученный карбонатно-силикатный плав обрабатывают дистиллированной водой при нагревании на часовом стекле или на крышке тигля. Далее берут листок беззольного фильтра, помещают на него каплю полученного водного раствора и каплю раствора молибдата аммония [5 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 100 мл H_2O и 35 мл концентрированной HNO_3]. Фильтр нагревают над пламенем горелки или над электрической плиткой. Затем в центр пятна помещают 2—3 капли 0,5%-ного раствора бензидина в 10%-ной уксусной кислоте. Наконец, фильтр помещают в пары аммиака.

Если в исследуемом образце имеется кремнийорганическое соединение, через некоторое время на фильтре появляется синее пятно, свидетельствующее об образовании молибденовой сини и синего продукта окисления бензидина, имеющего хиноидное строение. Чувствительность этой реакции очень велика.

Эту же реакцию дают также неорганические соединения кремния, например SiO_2 и силикаты. Поэтому в тех случаях, когда исследуемое соединение представляет собой твердое вещество, похожее на кремнекислоту или силикат, следует подвергнуть его экстракции органическим растворителем и провести реакцию с экстрактом или определить наличие углерода и водорода, как описано ниже (стр. 108). Кроме того, кремнийорганические соединения отличаются от силикатов тем, что при сплавлении с карбонатом натрия в ушке платиновой проволоки они обычно горят или обугливаются.

Кремнийорганические соединения можно также идентифицировать, открывая в них кремний наряду с углеродом и водородом, методами, описанными ниже.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Открытие кремния

Кремний в кремнийорганических соединениях открывают, переводя его различными способами в кремнекислоту, которая затем может быть открыта обычными методами неорганического качественного анализа. Нелетучие соединения сплавляют с карбонатами щелочных металлов в платиновом тигле или со смесью карбонатов и перекиси натрия в никелевом тигле⁸.

Небольшое количество исследуемого соединения смещивают с 5—6-кратным количеством плавня и нагревают в тигле сначала

небольшим пламенем горелки, затем на пламени паяльной горелки до получения однородного плава. Плав обрабатывают соляной кислотой (1:1). Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Затем к остатку в чашке прибавляют несколько миллилитров разбавленной HCl. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают 1—2 раза дистиллированной водой, обливают на фильтре 0,1%-ным раствором метиленового голубого в 10%-ной уксусной кислоте и затем снова промывают 1—2 раза водой⁹. Вследствие адсорбции красителя остаток на фильтре окрашивается в интенсивно синий цвет. Это служит доказательством присутствия кремнекислоты.

При отсутствии метиленового голубого можно пользоваться некоторыми другими красителями, например, малахитовым зеленым, сафранином и т. п.

Наличие кремневой кислоты можно также доказать реакцией образования SiF_4 . Для этого остаток на фильтре высушивают, переносят в платиновый тигель, прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты, немного фторида кальция и нагревают. Выделяющийся SiF_4 обнаруживают по помутнению капли воды, внесенной в пары в ушке платиновой проволоки или на конце стеклянной палочки, покрытой черным лаком¹⁰.

При определении кремния в летучих кремнийорганических соединениях их сплавляют с перекисью натрия в бомбе Парра. Этот метод применяется обычно для количественного определения кремния в кремнийорганических соединениях¹¹.

Легко разлагающиеся кремнийорганические соединения, например, эфиры ортокремневой кислоты, алкоксихлорсиланы, β -хлорзамещенные алкилтрихлорсиланы и некоторые другие соединения, разлагают до кремнекислоты нагреванием с раствором щелочи. Из эфиров ортокремневой кислоты легче всего разлагаются метиловый и этиловый эфиры. В этом случае реакция идет с разбавленной щелочью. Для разложения более высококипящих эфиров требуется применение концентрированной щелочи (40—50%) и более продолжительное нагревание (20—30 мин.)³. При этом во избежание улетучивания анализируемого продукта его нагревают на водяной бане в серебряном тигле, закрытом крышкой, или в колбе с обратным холодильником. β -Хлорзамещенные алкилтрихлорсиланы бурно разлагаются щелочью уже на холоду¹².

Из других способов разложения кремнийорганических соединений до кремнекислоты следует упомянуть нагревание их со смесью хромового ангидрида и иодата калия в среде серной и фосфорной кислот¹³, с хлорной кислотой¹⁴, со смесью концентрированных серной и азотной кислот¹⁵, с серной кислотой и перманганатом¹⁶, олеумом и некоторыми другими окислителями.

При проведении разложения всегда следует учитывать летучесть соединения и его прочность. В случае летучих и притом

довольно прочных соединений требуется нагревание с обратным холодильником или в запаянной трубке, что усложняет анализ.

Во всех этих случаях образующаяся кремнекислота может быть обнаружена с помощью адсорбции ею метиленового голубого или реакции образования SiF_4 .

Открытие углерода

Углерод в кремнийорганических соединениях открывают так же, как и в органических¹⁷, т. е. прокаливанием их в смеси с каким-либо окислителем и поглощением выделяющегося при этом углекислого газа гидроокисью бария. В качестве окислителя обычно применяют окись меди^{18, 19}.

Небольшое количество исследуемого кремнийорганического соединения (0,05—0,1 г) смешивают с пяти-шестикратным количеством окиси меди. Полученную смесь насыпают в стеклянную трубку диаметром 8 мм и длиной ~200 мм, заплавленную с одного конца и согнутую приблизительно под прямым углом (рис. 27). Сверху смесь засыпают слоем окиси меди толщиной около 2 см. Открытый конец трубки опускают в пробирку или стакан, содержащий насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Затем нагревают сначала слой окиси меди, насыпанный над исследуемым веществом, затем постепенно само вещество. Кремнийорганическое соединение окисляется окисью

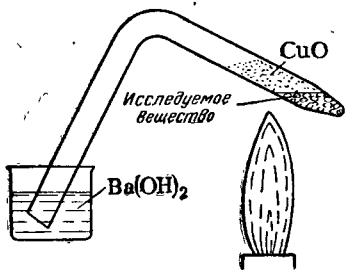


Рис. 27. Определение углерода и водорода в кремнийорганических соединениях.

меди с выделением углекислого газа, который поглощается раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с образованием BaCO_3 . Таким образом, появление в растворе осадка, растворимого в соляной кислоте с выделением газа, указывает на наличие в исследуемом соединении углерода⁵.

Открытие водорода

Водород открывают одновременно с открытием углерода⁷. При нагревании кремнийорганического соединения с окисью меди (см. рис. 27) водород окисляется, превращаясь в воду, которая собирается у изгиба трубки в виде капелек. По выделению воды заключают о присутствии водорода в исследуемом соединении.

Для доказательства того, что собравшиеся в трубке капельки действительно представляют собой воду, а не перегнанное исследуемое соединение, трубку в месте изгиба разламывают и стряхи-

вают капли на порошок безводного сульфата меди. Сульфат меди синее, если в трубке образовалась вода.

Водород можно открывать и отдельно от углерода. При этом исследуемое вещество также нагревают с окисью меди, но открытый конец трубки опускают не в баритовую воду, а в бюкс, в который насыпан безводный сульфат меди. Капли воды, собравшиеся у изгиба трубки, перегоняют в бюкс, нагревая трубку пламенем горелки.

Воду можно также обнаружить по выделению ацетилену при действии ее на карбид кальция.

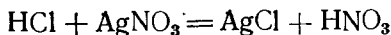
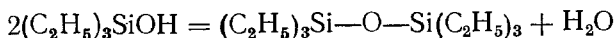
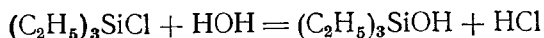
Описанный метод качественного определения углерода и водорода дает положительные результаты с эфирами ортокремневой кислоты, алкил- и арилхлорсиланами, алкил- и арилалкоксиланами, тетраалкил- и тетраарилсиланами и другими кремнийорганическими соединениями⁷.

Открытие галогенов

Галогены в кремнийорганических соединениях могут быть связаны с кремнием непосредственно или через углерод. В тех случаях, когда исследуемое кремнийорганическое соединение содержит галоген, непосредственно связанный с кремнием, присутствие этого галогена может быть установлено реакцией с водным или спиртовым раствором нитрата серебра⁸¹. Так как связанные непосредственно с кремнием атомы галогенов легко отщепляются в присутствии воды, при взаимодействии раствора нитрата серебра с подобными кремнийорганическими соединениями выпадают осадки галогенидов серебра.

Небольшое количество исследуемого вещества (0,05—0,1 г) растворяют в пробирке в нескольких миллилитрах метилового или этилового спирта или ацетона, к полученному раствору добавляют 1—2 мл 0,05 н. водного раствора AgNO_3 и встряхивают. При этом тотчас же выпадает осадок галогенида серебра. Если данное вещество нерастворимо в указанных растворителях, применяют любой другой растворитель, в котором оно растворяется. Реакция очень чувствительна⁵.

Можно также^{20—27} предварительно разложить исследуемое соединение разбавленным раствором щелочи или водой, затем подкислить азотной кислотой и добавить раствор AgNO_3 . В случае, например, триэтилхлорсилана происходят следующие реакции:



Для определения того, какой именно галоген присутствовал в исследуемом кремнийорганическом соединении, осадок AgHal следует отфильтровать и определить содержащийся в нем галоген²⁸.

Аналогичную реакцию дают алкил- и арилизотиоцианатсиланы²⁹. Они образуют с раствором AgNO_3 белый осадок AgCNS .

Если исследуемое кремнийорганическое соединение содержит галоген, связанный с углеродом, то этот галоген отщепляется трудно и для его обнаружения приходится пользоваться пробой Бельштейна или предварительно разрушить кремнийорганическое соединение. Галоген, связанный непосредственно с кремнием, тоже обнаруживается пробой Бельштейна.

Эта проба проводится так же, как и при анализе органических соединений^{7,17,104}. Исследуемое кремнийорганическое соединение смешивают с окисью меди, помещают в ушко платиновой или медной проволоки и вносят в пламя горелки. Пламя окрашивается в зеленый цвет вследствие образования летучего галогенида меди.

Для определения хлора кремнийорганическое соединение можно разрушать сплавлением с перекисью натрия и сахаром в бомбе Парра. Этот способ применяется, например, для количественного определения хлора в $(\text{CH}_3\text{CHCl})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ и подобных соединениях^{12,30,31}. Сплавление можно проводить также в платиновом тигле с карбонатом натрия в присутствии небольшого количества едкого кали³².

Для качественного определения галогенов, связанных с углеродом, удобно разлагать кремнийорганические соединения методами, применяемыми в органическом качественном анализе¹⁰⁴. К таким методам относится, в частности, разложение исследуемого соединения металлическими натрием или калием (реакция Ласеня). Разложение проводится следующим образом⁸.

В узкую, длинную пробирку помещают 10—20 мг вещества и затем приблизительно десятикратное количество натрия (или калия), хорошо вытертого и очищенного от керосина промыванием эфиром. Пробирку нагревают до красного каления так, чтобы продукты разложения, конденсирующиеся на стенках сосуда, снова стекали вниз и вступали в реакцию с расплавленным натрием. По охлаждении пробирки избыток металлического натрия удаляют спиртом. Когда основное количество натрия удалено, можно добавлять небольшими порциями воду, после чего остаток спокойно растворяется. Одну часть жидкости испытывают на азот посредством реакции образования берлинской лазури, другую на серу—на блестящей серебряной пластинке. При отсутствии этих элементов для обнаружения галогенидов на раствор можно действовать нитратом серебра. Если же азот и сера присутствуют, жидкость нагревают в течение 1—2 мин. с приблизительно половинным объемом 2 н. серной кислоты. При этом полностью

удаляются сероводород и синильная кислота, но не галогеноводородные кислоты. Их обнаруживают реакцией с AgNO_3 даже после пятиминутного нагревания.

Открытие азота

Многие азотсодержащие кремнийорганические соединения разлагаются при нагревании со щелочами с выделением аммиака. К такого рода соединениям относятся, например: $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$; $(\text{SiNH})_x$; $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$; SiH_3NH_2 ; $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$; третич.- $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ и др.^{20,21,33,34}. Выделяющийся аммиак может быть обнаружен по запаху, по посинению влажной красной лакмусовой бумаги, по почернению бумаги, смоченной нитратом одновалентной ртути и т. п.

Еще легче, чем щелочью, азотсодержащие кремнийорганические соединения разлагаются концентрированной соляной кислотой или сухим хлористым водородом³⁵⁻³⁹. В большинстве случаев при этом образуется хлорид аммония, который легко можно обнаружить по выделению аммиака при нагревании со щелочью. Этим способом легко разлагаются, кроме упомянутых выше, следующие азотсодержащие соединения: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{NH}$; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{NH}$; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$; (изо- C_3H_7) $_3\text{SiNH}_2$; $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiNH}_2$, циклические полимеры типа $(\text{R}_2\text{SiNH})_n$ и др. Методика определения описана в разделе «Открытие аминогруппы» (стр. 121).

Кремнийорганические соединения, содержащие органические радикалы, связанные непосредственно с азотом, как, например, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNHC}_2\text{H}_5$, при действии щелочи выделяют соответствующие алкиламины^{35,40}. Алкил- и арилизотиоцианатсиланы, алкил- и арилтиоцианатсиланы, некоторые высокополимерные кремнийорганические соединения, входящие в состав технических продуктов, а также органические амины, содержащие в углеводородных радикалах кремнийорганические заместители, тоже не выделяют аммиака при действии щелочей^{29,41}. В этих случаях для открытия азота может быть применена следующая реакция¹⁷.

10—20 мг исследуемого вещества нагревают в пробирке до красного каления с металлическим натрием или калием и продукт реакции растворяют, как указано, при определении галогенов. К образовавшейся щелочной жидкости, объем которой должен составлять 5—10 мл, добавляют немного раствора KOH и в продолжение нескольких минут нагревают до кипения с двумя каплями свежего, насыщенного на холоду раствора FeSO_4 . Затем жидкость охлаждают, фильтруют, подкисляют не слишком большим количеством разбавленной соляной кислоты и добавляют несколько капель раствора сульфата двухвалентного железа (последний всегда содержит следы ионов Fe^{+++}). При наличии азота в испы-

туемом веществе получают более или менее сильно окрашенную сине-зеленую жидкость, из которой при стоянии (иногда в течение нескольких часов) выпадает осадок берлинской лазури.

Открытие азота указанным путем в сильно летучих кремнийорганических соединениях затруднительно, а иногда и совсем невозможно. В подобных случаях можно получить удовлетворительный результат, применяя видоизмененную методику¹⁷.

Смесь исследуемого вещества с натрием насыпают в согнутую стеклянную трубку длиной 200—250 мм, диаметром 5—8 мм, запаивную с одного конца (рис. 28), и сверху насыпают слой натронной извести толщиной 10 мм. Затем проводят реакцию, как описано выше. Натронная известь препятствует улетучиванию органического вещества, вследствие чего реакция между исследуемым продуктом и расплавленным



Рис. 28. Трубка для определения азота в летучих веществах.

натрием продолжается достаточно долго, что способствует полному разложению вещества.

Азот в кремнийорганических соединениях можно также определять сплавлением со щелочью, в результате чего образуется аммиак⁴².

Открытие серы

Помимо указанных выше элементов, в кремнийорганических соединениях чаще всего присутствует сера.

В легко разлагающихся кремнийорганических соединениях, как, например, SiSCl_2 , серу можно открыть, действуя разбавленным раствором щелочи и затем — нитратом серебра²⁰. В результате реакции выпадает черный осадок Ag_2S . Для определения серы в трудно разлагающихся кремнийорганических соединениях⁸ их окисляют дымящей азотной кислотой и осаждают образовавшийся сульфат-ион в виде BaSO_4 . Реакция проводится так же, как при анализе органических соединений.

Небольшое количество исследуемого вещества (0,1—0,2 г) помещают в запаивную с одного конца трубочку 2 (рис. 29) из тугоплавкого стекла (длина 90 мм, наружный диаметр 8 мм, толщина стенок 0,75—1 мм) с расширением на некотором расстоянии от дна. В эту же трубку прибавляют небольшой избыток хлорида бария в виде крупного порошка. Затем трубку приводят в горизонтальное положение и в шарообразное расширение вводят при помощи пипетки небольшое количество дымящей азотной кислоты. Обычно берут

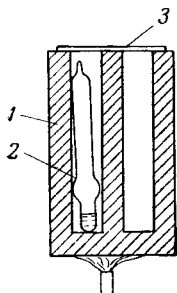


Рис. 29. Медный блок с трубчочкой:

1 — медный блок;
2 — запаивная трубка; 3 — асбестовая крышка.

несколько капель HNO_3 , но для окисления некоторых сульфокислот приходится брать не меньше 4 мл дымящей азотной кислоты на каждые 0,3 г вещества.

Трубку запаивают на паяльной горелке, поворачивают в вертикальное положение (при этом кислота приходит в соприкосновение с веществом) и помещают для нагревания в медный блок 1, имеющий несколько каналов и закрывающийся асбестовой крышкой 3. В один из каналов блока 1 вставляют термометр. Блок нагревают так, чтобы в течение 45 мин. температура поднялась до 300° . Запаивную трубку выдерживают при $300\text{--}320^\circ$ в продолжение 1—3 час. (в зависимости от скорости разложения испытуемого вещества). Затем дают блоку остыть, вынимают трубку, укрепляют ее вертикально в штативе, помещают за стеклянной перегородкой и горелкой осторожно нагревают верхнюю часть трубки, пока азотная кислота не перегонится вниз. После этого нагревают пламенем паяльной горелки верхний конец трубки, который под давлением газов раздувается и лопается. По наличию осадка BaSO_4 судят о присутствии серы в исследуемом веществе. Так как при разложении кремнийорганических соединений вместе с серной кислотой образуется также кремневая кислота, следует обращать внимание на внешний вид осадка. Сульфат бария представляет собой мелкокристаллический осадок, тогда как кремневая кислота образует аморфный осадок. При относительно малом содержании серы осадок сульфата бария маскируется осадком кремневой кислоты. В этом случае полученный осадок можно сплавить с карбонатом натрия, выщелочить плав водой и после отделения кремневой кислоты открыть ионы SO_4^{2-} в растворе. Еще лучше добавлять хлорид бария после разложения исследуемого вещества азотной кислотой и отфильтровывания осадка кремневой кислоты.

Для определения серы применяют также сплавление вещества со смесью карбоната натрия и перекиси натрия.

Для этого 0,15—0,2 г вещества хорошо смешивают с 10 г Na_2CO_3 и 5г Na_2O_2 и помещают в никелевый тигель емкостью около 80 мл. Тигель нагревают сначала постепенно, а под конец на голом пламени, пока плав не станет легко подвижным. После охлаждения плав выщелачивают водой, раствор фильтруют и прибавляют к фильтрату разбавленную соляную кислоту до кислой реакции. Выпаривают досуха, к остатку прибавляют немного разбавленной HCl и воды и отфильтровывают кремневую кислоту. К фильтрату прибавляют немного HNO_3 и затем BaCl_2 . При наличии серы выпадает осадок BaSO_4 .

Для определения содержания серы в летучих кремнийорганических соединениях их нагревают со смесью 4 частей карбоната натрия и 3 частей селитры в запаивной с одного конца стеклянной трубке. Для определения берут навеску вещества от 1 до 5 мг. В конец трубки помещают окислительную смесь в стократном

количестве по отношению к навеске вещества. Затем вводят навеску (твердое вещество—в стеклянной лодочке, жидкость—в открытой ампуле), и трубку наполняют смесью карбоната кальция и небольшого количества селитры. Сначала переднюю часть трубки нагревают до красного каления, затем вещество постепенно испаряют путем слабого нагревания трубки в том месте, где помещена навеска, причем заднюю часть трубки нагревают настолько, чтобы там не могла конденсироваться жидкость. К концу процесса запаивную часть трубки доводят до красного каления. Происходит полное окисление кремнийорганического соединения. После охлаждения трубки ее содержимое растворяют в воде, раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой, выделившийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают и к фильтрату прибавляют раствор хлорида бария.

Для открытия серы можно применять также реакцию с металлическим натрием, хорошо известную в органическом качественном анализе. Незначительное количество вещества нагревают с кусочком натрия (тщательно очищенным от керосина), в запаивной снизу стеклянной трубке так же, как при открытии азота (стр.111). Образовавшийся сульфид натрия обнаруживают после его растворения в воде по появлению красно-фиолетового окрашивания при добавлении нитропрусида натрия, по почернению металлического серебра или по образованию сульфида свинца при прибавлении раствора ацетата свинца в едком натре. Вместо натрия можно брать также порошок магния⁴³.

Иногда применяют микрохимическую реакцию. Для этого вещество смачивают на предметном стекле раствором хлорида кальция и окисляют парами брома, после чего во многих случаях появляются характерные кристаллы гипса⁸.

Открытие других элементов

В кремнийорганических соединениях могут присутствовать и многие другие неметаллы, например P, As, Se и некоторые металлы (Sn, Pb, Hg, Na, Au, Ge)⁴⁵.

Неметаллы, входящие в состав кремнийорганических соединений, открывают обычными реакциями качественного анализа. Небольшое количество исследуемого соединения предварительно сплавляют со смесью карбонатов натрия или калия и перекиси натрия или окисляют его сильным окислителем, например, дымящей азотной кислотой при нагревании в запаивной трубке до 200—250°⁴⁴.

Для открытия металлов сжигают и прокаливают небольшую пробу вещества в фарфоровом или иногда платиновом тигле. Остающийся на дне тигля остаток растворяют в воде; если он не-

растворим в воде, растворяют в кислотах или если он нерастворим и в кислотах, сплавляют с Na_2CO_3 и проводят систематический качественный анализ.

ОТКРЫТИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Открытие гидроксильной группы

Гидроксильные группы, связанные непосредственно с кремнием, содержатся в силанолах и в различных полимерных кремнийорганических соединениях. Кремнийорганические соединения могут также содержать гидроксильные группы, связанные не с кремнием, а с углеродом. Такие гидроксильные группы сильно отличаются по своим свойствам от гидроксильных групп, связанных с кремнием, и ведут себя так же, как в обычных органических соединениях (дают ацетильные, бензоильные или динитробензоильные производные при действии ацетилхлорида, бензоилхлорида или 3,5-динитробензоилхлорида, если спиртовая группа первичная или вторичная). Эти группы также реагируют с фенилизоцианатом, образуя эфиры фенилкарбаминовой кислоты, и с хлорангидридом фенилкарбаминовой кислоты, образуя фенилуретаны. Такие кремнийорганические спирты отличаются от обычных спиртов лишь реакционной способностью. Так, например, было найдено⁴⁶, что $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ приблизительно в шесть раз активнее в реакции образования фенилуретана, чем его углеродный аналог.

Компоненты, необходимые для образования уретанов, растворяют в эфире и вводят в реакцию в эквимолекулярных количествах⁸. Реакция протекает количественно при стоянии раствора при комнатной температуре. Полученные уретаны хорошо кристаллизуются.

При действии фенилизоцианата на гидроксильное производное получают эфиры фенилкарбаминовой кислоты⁴⁷:

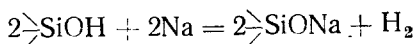


Часто реакция происходит уже при комнатной температуре, но, как правило, рассчитанные количества компонентов быстро нагревают до кипения в колбе на предварительно нагретой песочной бане⁸. Реакция доводится до конца при встряхивании и небольшом нагревании. Иногда нагревают еще 1—2 часа на водяной бане. Непрореагировавший фенилизоцианат удаляют из массы, затвердевшей в белую кашу, при помощи небольшого количества абсолютного эфира или бензола. Остаток после испарения эфира или бензола промывают холодной водой и выделяют из него эфир фенилкарбаминовой кислоты кристаллизацией из спирта, петролейного эфира, уксусноэтилового эфира или смеси эфира с петролейным эфиром, причем остается трудно растворимая дифенилмочевина. Избыток фенилизоцианата можно также отогнать в вакууме.

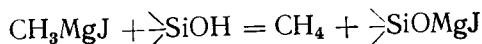
Кремнийорганические соединения, содержащие гидроксилы, связанные с кремнием, отличаются от органических гидроксилсодержащих соединений главным образом своей склонностью отщеплять воду и конденсироваться. Способность к конденсации возрастает с увеличением числа гидроксильных групп, связанных с одним и тем же атомом кремния. Вследствие этого силантриолы $R_3Si(OH)_3$ до настоящего времени не получены. Силандиолы $R_2Si(OH)_2$ существуют, но малоустойчивы. Более или менее устойчивыми соединениями являются лишь силанолы типа R_3SiOH .

Силанолам свойственны следующие реакции:

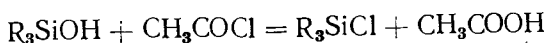
1) взаимодействие с металлическим натрием с выделением водорода и образованием силанолятов, аналогичных алколюлятам:



2) выделение метана при действии CH_3MgJ :

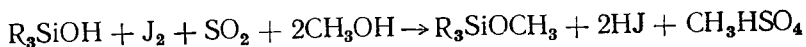


3) реакция с ацетилхлоридом, бензоилхлоридом и концентрированной соляной кислотой с образованием алкилхлорсиланов:



4) реакция с бромом при нагревании, сопровождающаяся выделением HBr ;

5) обесцвечивание реактива Фишера¹⁰¹:



В отличие от третичных спиртов силанолы не восстанавливаются натрием в спиртовом растворе, цинковой пылью и другими восстановителями.

При нагревании с уксусным ангидридом третичные спирты отщепляют воду с образованием этиленовых углеводородов, тогда как силанолы при этом или не реагируют совсем⁴⁸⁻⁵⁰, или отщепляют воду, образуя высокомолекулярные соединения. Некоторые силанолы образуют при этом ацетильные производные⁵¹⁻⁵². Фенилуретанов силанолы не образуют; изоцианат действует на них водоотнимающе⁵³.

Силанолы имеют более кислый характер, чем третичные спирты. Они более энергично реагируют с натрием и образуют силаноляты даже с окислами и основаниями, например, с PbO или с NaOH ⁵². Главное отличие силанолов от третичных спиртов заключается в их способности к конденсации с отщеплением воды.

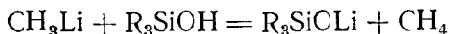
Для открытия в кремнийорганических соединениях гидроксильных групп, связанных с кремнием, могут применяться следующие реакции.

Реакция с металлическим натрием. В пробирку помещают 1—2 мл исследуемого кремнийорганического соединения или его раствора в органическом растворителе и несколько кусочков металлического натрия, тщательно очищенного от керосина и окисной пленки. Затем пробирку слегка подогревают. При наличии в исследуемом соединении гидроксильных групп наблюдается интенсивное выделение водорода с одновременным образованием белой аморфной массы соответствующего силанолята^{52,54—56}. Водород можно собрать в другую пробирку и идентифицировать по его способности давать гремучую смесь с воздухом. Эту же реакцию дают гидроксильные группы кремнийорганических соединений, связанные с углеродом.

Реакцию с металлическим натрием можно проводить также в присутствии растворителей—эфира^{57—59}, бензола⁶⁰, ксилола⁵². При этом силанолят выпадает лишь тогда, когда раствор не слишком разбавлен. В эфирном растворе реакция идет на холоду. Третичные спирты в отличие от силанолов не выделяют водорода при действии натрия в среде ксилола⁵².

Реакция с CH_3MgI . К тщательно высушенному веществу (0,1—0,15 г) приливают избыток эфирного раствора CH_3MgI . Если вещество содержит гидроксил, то при этом образуется метан, выделяющийся в виде пузырьков^{8,17,61—63,79}. Этот способ открытия гидроксильных групп основан на классическом методе их определения в органических соединениях, разработанном нашими соотечественниками Чугаевым и Церевитиновым и позднее значительно улучшенном Терентьевым⁶³. Способ одинаково пригоден для качественного определения гидроксильной группы, связанной как с кремнием, так и с углеродом.

Вместо CH_3MgI можно употреблять также метиллитий⁶¹. В этом случае реакция идет следующим образом:



Реакцию проводят в сухом ксилоле.

Реакция с ацетилхлоридом. Исследуемое соединение 3 часа нагревают с большим избытком ацетилхлорида в колбе, соединенной с обратным холодильником⁴⁸. С трифенилсиланолом и трибензилсиланолом эта реакция проходит количественно. После выпаривания раствора остаются бесцветные кристаллы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ (т. пл. 88—89°) или $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiCl}$ (т. пл. 141°). Эти кристаллы легко перекристаллизовываются из петролейного эфира.

Триэтилхлорсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ был получен⁵⁷ нагреванием $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ с эквимолекулярным количеством ацетилхлорида

в запаянной трубке до 180°. Некоторые силанолы реагируют с ацетилхлоридом неполностью, образуя смесь силанола и соответствующего хлорида^{49,65}. Однако и в этих случаях гидроксильную группу можно обнаружить по выделению уксусной кислоты, которую открывают обычными методами качественного анализа.

Реакцию с бензоилхлоридом проводят аналогично.

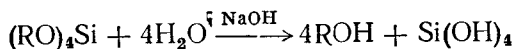
Реакция с бромом. В пробирку наливают несколько миллилитров жидкого кремнийорганического соединения, нагревают почти до кипения и прибавляют по каплям бром. Происходит обесцвечивание брома, сопровождающееся выделением HBr ^{58,59}. В эту реакцию вступают также гидроксильные группы, связанные с углеродом, но она не является характерной для открытия гидроксильных групп, так как ее дают также тетраалкилсиланы, соединения с двойными связями, некоторые алкилалкоксиланы и другие кремнийорганические соединения.

Описанные реакции характерны также для некоторых органических соединений. Поэтому прежде чем проводить их, следует убедиться в том, что испытуемое вещество является кремнийорганическим соединением (см. стр. 105).

Реакция с реактивом Фишера. При приливании реактива Фишера¹⁰¹ к силанолам происходит обесцвечивание раствора. В отличие от предыдущих реакций эта реакция характерна для силанолов, так как спирты ее не дают.

Открытие алкокси- и ароксигрупп

Для открытия алкокси- и ароксигрупп в кремнийорганических соединениях могут применяться два метода. Первый метод основан на том, что алкокси- и ароксигруппы в кремнийорганических соединениях не очень прочно связаны с кремнием и при действии щелочей могут отщепляться в виде соответствующих спиртов:



Полученные спирты идентифицируются обычными методами органического качественного анализа^{56,66}.

Прочность связи алкокси- и ароксигрупп с кремнием зависит от природы этих групп. Наиболее легко отщепляются при действии щелочи метокси- и этоксигруппы, затем феноксигруппы. Более высокомолекулярные алкоксигруппы, как, например, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ - и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ - отщепляются значительно труднее. Для открытия фенокси- и этоксигрупп в кремнийорганических соединениях рекомендуется следующая методика⁶⁷.

Исследуемый образец прибавляют к избытку 5%-ного раствора едкого натра, часть полученной смеси перегоняют и испытывают на спирт при помощи иодоформенной реакции. Остаток под-

кисляют, снова перегоняют и дистиллат обрабатывают бромной водой. При наличии фенокси групп выпадает белый, хлопьевидный осадок трибромфенола. Для идентификации фенола можно применять также реакцию с хлоридом трехвалентного железа.

Иодоформную реакцию проводят следующим образом⁸. Нагревают 1—2 мл исследуемого дистиллата до 40—50°, приливают 6 капель 10%-ного раствора едкого кали и раствор иода в растворе иодида калия до появления коричневой окраски. Обесцвечивают раствором едкого кали и охлаждают. Иодоформ выпадает при этом в виде аморфного осадка желтого или кирпично-красного цвета.

Метилловый спирт открывают в дистиллате любым из известных способов. Например, в жидкость, взятую в количестве около 3 мл, погружают окисленную раскаленную медную спираль. Затем прибавляют 1 каплю 0,5%-ного раствора резорцина и осторожно приливают по стенке концентрированную серную кислоту, так чтобы образовались два слоя. В месте соприкосновения слоев появляется розово-красная зона. Эту реакцию дают также муравьиная кислота, вторичный и третичный бутиловые спирты и диметилэтилкарбинол⁶⁴.

Для отщепления пропокси-, бутокси-, амилокси групп рекомендуется нагревание с 50%-ным раствором NaOH в течение 15—20 мин. на водяной бане. Затем полученный спирт отгоняют и открывают обычными качественными реакциями, применяемыми в органическом анализе⁸.

Второй метод открытия алкокси групп в кремнийорганических соединениях заключается в переведении соединений, содержащих эти группы, в соответствующие иодпроизводные действием концентрированной иодистоводородной кислоты^{58,68}. Полученные иодалкилы могут быть обнаружены различными способами.

Реакция с иодистоводородной кислотой и нитратом ртути³. В две пробирки емкостью 10—15 мл наливают по 1—1,5 мл HJ (уд. вес 1,7). В одну из пробирок прибавляют 4—5 капель исследуемого кремнийорганического соединения. Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой. Другая пробирка служит для контрольного опыта. Пробирки накрывают сверху кусочками фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным раствором $Hg(NO_3)_2$, сильно подкисленным азотной кислотой, и погружают на глубину 1—2 см в фосфорноокислую или глициериновую баню (рис. 30). Затем баню медленно нагревают, опустив в нее предварительно термометр. При определенной температуре бани, зависящей от того, какие алкокси группы содержит исследуемое соединение, бумажка над пробиркой с кремнийорганическим соединением окрашивается в желтый цвет, который тотчас же или очень медленно переходит в красный, что зависит от природы исследуемого соединения. Бумажка над пробиркой, содержащей

только HJ, остается бесцветной или, при очень высокой температуре, окрашивается в слабозеленый цвет, совершенно не похожий на окраску, появляющуюся при действии иодалкилов.

Соединения, содержащие метоксильные группы, дают почти сразу красную окраску при температуре бани 100—105°. Этоксильные группы дают красную окраску при температуре бани 120—125°. Сначала получается желтая окраска, почти моментально переходящая в красную. Другие алкоксигруппы реагируют при еще более высоких температурах, вызывая сначала желтую окраску, постепенно переходящую в красную. Так, *n*-бутильные группы реагируют при 140—145°, изобутильные—при 127—130°, изоамильные—при 135—140°.

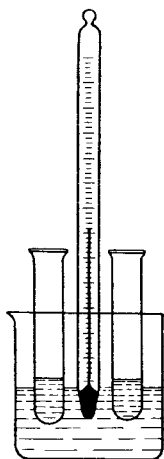


Рис. 30. Прибор для определения алкоксильных групп при помощи иодистоводородной кислоты и нитрата ртути.

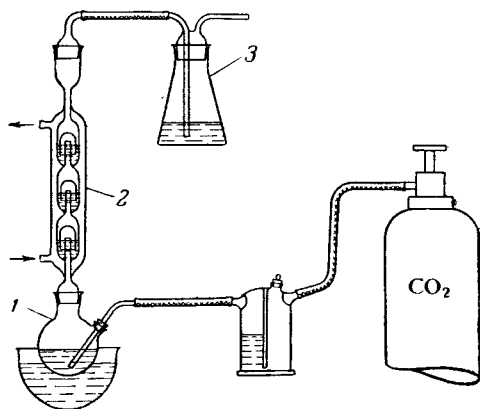
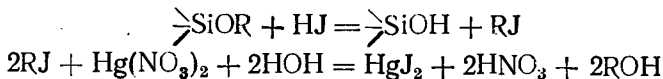


Рис. 31. Прибор для определения алкоксильных групп при помощи иодистоводородной кислоты и нитрата серебра:

1—реакционная колба; 2—промывной аппарат; 3—приемник.

Протекающие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



Реакция идет с соединениями жирного ряда, содержащими алкоксигруппы до $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ включительно. Ароксигруппы таким образом не могут быть обнаружены, так как соответствующие арилиодиды недостаточно летучи.

Реакция с иодистоводородной кислотой и нитратом серебра^{8,17}. В колбу 1 емкостью около 100 мл (рис. 31) помещают 0,2—0,3 г

вещества и 10 мл HJ (уд. веса 1,7) и содержимое нагревают до кипения. Через систему пропускают ток углекислого газа, который увлекает с собой образующийся иодистый алкил. Выделяющиеся пары пропускают через колбу или промывной аппарат 2 с суспензией красного фосфора в воде (для поглощения HJ и J_2) в приемник 3 емкостью около 100 мл, содержащий раствор нитрата серебра (2 г AgNO_3 в 5 мл воды и 45 мл абсолютного спирта). При наличии в исследуемом соединении метокси- или этокси групп спустя 10—15 мин. в приемнике 3 выпадает белый осадок двойного соединения иодида и нитрата серебра.

Определение более высокомолекулярных алкоксигрупп, до $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ включительно, может быть выполнено таким же образом, с той разницей, что в этом случае нужно пропускать через промывной аппарат воду, нагретую до 60—80°. Этот метод не позволяет определить, какая именно алкоксигруппа присутствует в данном соединении.

Для отличия метоксильной группы от этоксильной в приемник 3 вместо раствора нитрата серебра наливают 10%-ный спиртовый раствор диметиланилина. При наличии метоксильной группы образуется иодид триметилфениламмония, плавящийся при 211—212°. Иодистый этил с 10%-ным раствором диметиланилина реагирует слишком медленно, и при определении этоксильной группы этим способом пользуются неразбавленным диметиланилином.

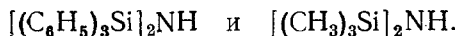
В отличие от органических соединений отщепление алкоксильных групп от кремнийорганических соединений при всех описанных выше реакциях сопровождается выделением кремнекислоты или полимеров.

Открытие аминогруппы

Кремнийорганические амины, содержащие аминогруппы, связанные непосредственно с кремнием, очень сильно отличаются по свойствам от углеродных аналогов. Для их открытия неприменимы обычные качественные реакции на аминогруппу.

Для кремнийорганических аминов характерно легкое разложение водой^{34,38}, щелочами^{21,33} и кислотами³⁶, сопровождающееся выделением аммиака или хлорида аммония.

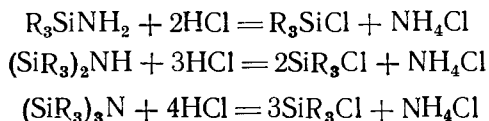
Наиболее легко разлагаются первичные амины. Обычно они выделяют аммиак даже при действии воды. Аминосоединения с вторичной и третичной аминогруппами не всегда разлагаются водой. Некоторые из них устойчивы даже к действию щелочей при нагревании^{36,70}, как, например,



Такое поведение $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ является следствием его нерастворимости в воде³⁶. При прибавлении метилового спирта к водной суспензии амина происходит бурное омыление соединения, так как происходит его растворение. Реакцию проводят следующим образом.

Метиловый спирт прибавляют при легком встряхивании порциями по 1 мл к смеси 1 мл воды и 3—4 г $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$. Смесь постепенно разогревается, и появляется сильный запах аммиака. После прибавления приблизительно 4 мл метилового спирта смесь становится гомогенной, и начинается бурное разложение. Эта реакция может быть применена для открытия большинства кремнийорганических аминов.

Более надежной для открытия аминов является реакция с соляной кислотой^{35,70} или сухим хлористым водородом³⁶. Она характерна для первичных, вторичных и третичных аминов, а также некоторых полимерных аминосоединений. В отличие от органических аминов, присоединяющих кислоты, кремнийорганические аминосоединения реагируют с HCl с отщеплением аминогруппы и образованием соответствующих галогенпроизводных:

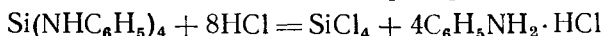


Для разложения аминов можно применять как разбавленную, так и концентрированную кислоту. Некоторые авторы^{35,70} рекомендуют нагревать амины до кипения с 6 н. соляной кислотой в течение 30 мин. При этом в водном слое получается NH_4Cl , присутствие которого устанавливается обычными методами.

Разложение можно проводить действием концентрированной HCl на холоду³⁷. К 15—20 мл концентрированной HCl прибавляют при охлаждении приблизительно 1 г аминсоединения, перемешивают около 30 мин. и качественно определяют хлорид аммония.

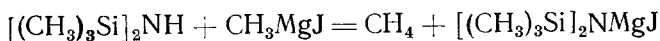
При разложении сухим хлористым водородом его пропускают на холоду в бензольный³⁶ или эфирный³⁷ раствор исследуемого соединения до насыщения. При этом NH_4Cl выпадает в осадок. Его отфильтровывают, растворяют в воде и открывают аммиак действием щелочи при нагревании.

Если кремнийорганическое соединение содержит аминогруппы, связанные с углеродом, то при действии щелочей и кислот происходит отщепление аминов⁶⁹. Например:



Амины можно отогнать из реакционной смеси и открыть обычными методами органического качественного анализа.

Единственной реакцией, общей для органических и кремнийорганических аминов, является реакция образования метана при действии CH_3MgJ на соединения, содержащие первичные и вторичные аминогруппы³⁶:



Реакцию проводят так же, как и в случае гидроксилсодержащих соединений. К 0,1—0,15 г тщательно высушенного вещества приливают избыток эфирного раствора CH_3MgJ . При наличии первичных или вторичных аминогрупп происходит выделение метана.

Открытие группировок Si—Si и Si—H

Соединения, содержащие атомы кремния, непосредственно связанные друг с другом (группировка Si—Si), реагируют со щелочами с выделением водорода. При этом каждая молекула выделенного водорода соответствует одной связи между двумя атомами кремния. По объему выделившегося водорода можно определить^{71,72} число группировок Si—Si. Условия реакции зависят от свойств исследуемого соединения. Некоторые соединения^{73,74}, как например, Si_2Cl_6 или $(\text{HN}=\text{Si}=\text{Si}=\text{NH})$, уже



на холоду реагируют со щелочами или карбонатом натрия. Для других требуется нагревание с концентрированной щелочью или смесью концентрированной щелочи и пиперидина^{75,76}. Имеются указания^{77,78}, что некоторые соединения не реагируют с водными растворами щелочей.

Пиперидин вызывает быстрое разложение, сопровождающееся выделением водорода⁷⁷. Около 0,1 г вещества помещают в пробирку вместе с маленькой трубочкой, содержащей 2—3 мл пиперидина. Пробирку присоединяют к длинной запаянной сверху трубке, заполненной водой и погруженной открытым концом в цилиндр с водой. Затем пиперидин приводят в контакт с кремнийорганическим соединением и пробирку нагревают; происходит энергичное выделение водорода. Нагревание продолжают от 10 до 50 мин. Водород, собирающийся в трубке, открывают по его способности гореть с выделением воды и образовывать с воздухом гремучую смесь.

Общая методика качественного определения группировок Si—Si заключается в следующем. В пробирку помещают 0,1—0,2 г исследуемого соединения и постепенно прибавляют 1—2 мл 30—40%-ного раствора NaOH . Если выделения газа не наблюдается, пробирку подогревают. Если и при нагревании газ не выделяется, то в пробирку добавляют несколько миллилитров

пиперидина, перемешивают и снова нагревают. Если и при этом выделения газа не происходит, значит в исследуемом соединении группировки Si—Si отсутствуют.

Соединения, содержащие атомы кремния, непосредственно связанные с водородом (группировка Si—H) также реагируют со щелочами с выделением водорода^{21,80—82}. Способность к разложению зависит от количества органических радикалов, связанных с кремнием. Легче всего разлагаются соединения, не содержащие органических радикалов, как, например, SiHCl_3 , быстро разлагающийся на холоду 7%-ным водным раствором NaOH ⁸³ и даже разбавленным аммиаком⁸³.

Для определения водорода, связанного с кремнием, в соединениях, содержащих алкильные радикалы, как, например $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$, $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$, рекомендуется применять 30%-ный раствор NaOH , причем полное разложение происходит через несколько часов²². В качестве реактива для определения группировки Si—H можно пользоваться 40%-ным водным раствором KOH ⁸⁴. Для разложения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ употреблялся также 5%-ный раствор KOH в водном ацетоне при обычной температуре⁸⁵. Тот же реактив был применен⁸⁵ для анализа $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiH}$. Некоторые авторы применяли также раствор KOH в абсолютном этаноле или пиперидине⁸⁶.

Для открытия группировки Si—H рекомендуется следующая методика⁸⁴. К 0,15—0,20 г исследуемого образца, помещенным в пробирку, постепенно прибавляют несколько миллилитров 40%-ного водного раствора KOH и перемешивают. Если выделение водорода не происходит, пробирку слегка подогревают. Если водород не выделяется и при этом, то другую пробу исследуемого вещества обрабатывают 5%-ным раствором KOH в ацетоне. Если и в этом случае выделение водорода не происходит, то делают заключение об отсутствии группировок Si—H. Некоторые соединения, как, например, три-1-нафтилсилан щелочью не разлагаются⁸⁶.

Ввиду того, что при действии щелочей водород выделяют как соединения, содержащие группировку Si—Si, так и соединения, содержащие группировку Si—H, описанной реакцией нельзя определить, какая из этих группировок присутствует в исследуемом соединении. Для отличия связи Si—Si от связи Si—H пользуются нагреванием с концентрированной серной кислотой. При этом только соединения, содержащие группировку Si—H, реагируют с образованием водорода.

От 10 до 500 мг образца нагревают с 10—15 мл концентрированной H_2SO_4 . Выделяющийся газ промывают раствором щелочи для удаления CO_2 и SO_2 и собирают в бюретку. Так как при этой реакции, вследствие разрушения связей R—Si, кроме водорода, могут получаться углеводороды, их отделяют от водорода охлаж-

днем жидким азотом и затем продукты разложения идентифицируют с помощью масс-спектрометра⁸⁷.

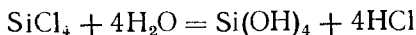
Кроме того, кремневодороды и их замещенные типа $R_mSi_nH_{(2n+2)-m}$ реагируют со спиртами, карбоновыми кислотами, аминами и т. п. с образованием алкокси-, ацил-, аминосоединений и т. п.¹⁰³. Эти реакции, как показали наши исследования, с успехом могут быть использованы для анализа кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—H.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ниже приводятся специальные качественные реакции на четыреххлористый кремний и четыре класса кремнийорганических соединений. Реакции на остальные классы кремнийорганических соединений в литературе не описаны. Прежде чем проводить специальные реакции, следует убедиться в том, что исследуемое вещество является кремнийорганическим соединением.

Качественные реакции четыреххлористого кремния^{6,7}

Реакция с водой. При прибавлении воды к $SiCl_4$ тотчас же происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла. При этом выпадает бесцветный студенистый осадок кремневой кислоты:



Чтобы проверить, действительно ли выделившийся осадок представляет собой кремневую кислоту, его следует отфильтровать и провести с ним какую-либо проверочную реакцию, например окрасить его на фильтре метиленовым голубым или открыть кремневую кислоту реакцией с молибдатом и бензидином. Так как другие галогенсиланы при гидролизе также образуют кремневую кислоту, в фильтрате следует доказать присутствие хлоридов.

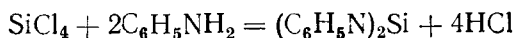
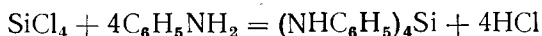
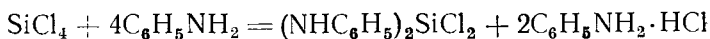
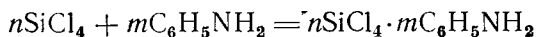
Реакцию гидролиза проводят следующим образом. К небольшому количеству $SiCl_4$ (1—2 мл) в стаканчике (но не в пробирке!) осторожно прибавляют несколько миллилитров воды (опыт следует проводить обязательно под тягой). Происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением хлористого водорода. Воду продолжают приливать маленькими порциями до тех пор, пока новая порция ее более не вызывает реакции. Полученный осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза водой и обливают на фильтре уксуснокислым раствором метиленового голубого. Раствору красителя дают стечь и осадок промывают два раза водой.

Вследствие адсорбции метиленового голубого кремневая кислота окрашивается в синий цвет, ясно отличающийся от голубой окраски фильтра.

Часть осадка кремневой кислоты, взятую до приливания раствора метиленового голубого, сплавляют с карбонатом натрия в ушке платиновой проволоки. Сплав растворяют в нескольких каплях воды и на полученный раствор, нанесенный на кусочек беззольного фильтра, действуют раствором молибдата аммония, а затем раствором бензидина, как описано на стр. 106. При этом получается синее скрашивание.

В фильтрате после отделения кремневой кислоты определяют ионы Cl^- . Для этого к фильтрату прибавляют разбавленный раствор нитрата серебра до прекращения выделения осадка, полученный осадок AgCl отфильтровывают и промывают несколько раз водой. Затем на него действуют раствором карбоната аммония. AgCl растворяется в карбонате аммония и вновь выпадает при подкислении полученного раствора разбавленной азотной кислотой.

Реакция с анилином. Четыреххлористый кремний бурно реагирует с анилином с выделением большого количества тепла и образованием белого осадка переменного состава. При этом в зависимости от условий происходят следующие реакции¹⁰²:



К 1—2 мл SiCl_4 в стаканчике прибавляют несколько миллилитров анилина. Происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением HCl (реакцию, как и предыдущую, следует проводить под тягой и непременно в стакане, а не в пробирке). При этом выпадает белый осадок.

Реакция с *n,n'*-тетраметилдиаминобензофеноном. Нами было найдено, что SiCl_4 реагирует с анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона (кетон Михлера) с образованием осадка красного цвета⁶. Из соединений кремния, кроме SiCl_4 , такую же реакцию дают алкилхлорсиланы, но в последнем случае процесс протекает более спокойно и осадок имеет более светлый цвет. Механизм реакции пока точно не установлен. Мы предполагаем⁵, что здесь происходит образование солянокислого фенолаурамина, который адсорбируется продуктом, образующимся при реакции SiCl_4 с анилином.

Реакцию проводят следующим образом. К 2—3 мл SiCl_4 в стаканчике осторожно приливают приблизительно такое же ко-

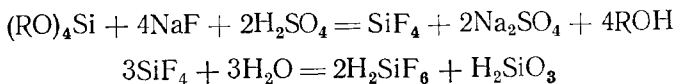
личество 2%-ного раствора тетраметилдиаминобензофенона в анилине. Реакция сопровождается теми же явлениями, как и описанная выше реакция с анилином, но выпадающий осадок окрашен не в белый, а в красный цвет. О чувствительности реакции можно судить по тому, что одна капля SiCl_4 открывается этой реакцией с уверенностью.

Реакция SiCl_4 с анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона может быть также применена как капельная.

На кусочек фильтровальной бумаги помещают каплю реактива, а сверху наносят каплю SiCl_4 . Сейчас же образуется красный осадок, а по краям его бумага окрашивается в оранжевый цвет. Такой способ проведения реакции лучше описанного выше, так как капельная реакция не сопровождается такими бурными явлениями, как реакция в стаканчике, а также уменьшается расход реактива.

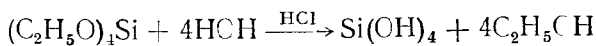
Качественные реакции эфиров ортокремневой кислоты^{2,4}

Реакция с каплей воды. При взаимодействии многих неорганических соединений кремния с фторидом натрия или кальция в присутствии концентрированной серной кислоты происходит образование летучего фторида кремния, который может быть обнаружен по его способности давать муть с каплей воды вследствие выделения кремневой кислоты. Эфиры ортокремневой кислоты также дают эту реакцию:



В платиновый тигель вносят на кончике ножа немного фторида натрия, приливают несколько капель исследуемого эфира кремневой кислоты и столько же концентрированной серной кислоты. Смесь слабо нагревают на сетке и в выделяющиеся пары вносят стеклянную палочку, покрытую черным асфальтовым лаком и смоченную водой. В случае присутствия эфиров ортокремневой кислоты наблюдается появление белого налета вследствие образования кремневой кислоты. Открываемый минимум 5 мг. Эту же реакцию дают алкоксихлорсиланы, а также арилхлор- и ариалалкоксиланы.

Реакция выделения свободной кремневой кислоты и окрашивания ее органическими красителями. Эфиры ортокремневой кислоты довольно легко разлагаются кислотами или щелочами с выделением свободной кремневой кислоты:



Выделившаяся кремневая кислота может быть легко обнаружена по ее способности адсорбировать органические красители.

Реакция проводится различно, в зависимости от исследуемого эфира кремневой кислоты. Метиловый и этиловый эфиры ортокремневой кислоты разлагаются при нагревании с соляной кислотой. Для этого несколько капель исследуемого эфира выпаривают досуха с небольшим количеством (около 0,5 мл) HCl (1 : 1). Остаток слегка прокаливают, затем смывают водой на фильтр, смачивают раствором метиленового голубого в уксусной кислоте и промывают водой. Кремневая кислота на фильтре окрашивается в синий цвет. Открываемый минимум 2 мг.

Фениловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры при нагревании с соляной кислотой разлагаются с трудом. Лучших результатов достигают с помощью щелочи. Для этого фениловый эфир ортокремневой кислоты выпаривают досуха в серебряном тигле с несколькими каплями 10%-ного раствора NaOH. К остатку добавляют несколько капель HCl (1 : 1), смесь снова выпаривают досуха и открывают кремневую кислоту так же, как при анализе метилового и этилового эфиров. Открываемый минимум 0,5 мг.

Для дополнительной идентификации фенилового эфира в другой пробе качественно определяют фенол по методике, описанной в разделе «Открытие алкокси- и ароксигрупп» (стр. 118).

Изобутиловый и изоамиловый эфиры ортокремневой кислоты этим способом разлагаются с трудом, по крайней мере при кратковременном нагревании. Для их разложения необходимо 15—20-минутное нагревание с 50%-ным раствором щелочи в серебряном тигле на водяной бане. Полученную смесь разбавляют небольшим количеством воды, подкисляют соляной кислотой, выпаривают досуха и остаток слегка прокаливают. Образовавшаяся кремневая кислота дает окраску с метиленовым голубым. Открываемый минимум 10 мг.

В литературе имеются указания, что амиловый эфир ортокремневой кислоты легко разлагается раствором едкого натра в метиловом спирте⁸⁸. Реакцию выделения свободной кремневой кислоты дают также и другие кремнийорганические соединения, не содержащие прямой связи углерода с кремнием, например алкоксихлорсиланы.

Реакция образования кремнемолибденового комплекса. Кремневая кислота дает с молибдатом аммония желтый кремнемолибденовый комплекс $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, который образует молибденовую синь при действии восстановителей¹⁰. Так как метиловый и этиловый эфиры ортокремневой кислоты легко разлагаются водой и кислотами с образованием свободной кремневой кислоты, то они также дают эту реакцию.

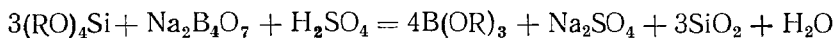
К 1—2 мл раствора исследуемого эфира ортокремневой кислоты в метиловом спирте прибавляют 3 мл 10%-ной уксусной кисло-

ты и 5 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и смесь 5 мин. нагревают на водяной бане. После этого к ней добавляют 2 мл насыщенного раствора сульфита натрия. Смесь окрашивается в синий цвет. Открываемый минимум 0,1 мг.

Изобутиловый, изоамиловый и фениловый эфиры открывают при помощи этой реакции только после предварительного разложения их нагреванием со щелочью.

Окрашивание пламени эфирами борной кислоты. При взаимодействии метилового и этилового эфиров ортокремневой кислоты с борной кислотой или боратами в кислой среде происходит перэтерификация.

При этом образуются летучие эфиры борной кислоты, которые можно обнаружить по окрашиванию пламени горелки:



Так как другие эфиры ортокремневой кислоты не образуют летучих эфиров с борной кислотой, эта реакция может служить для отличия метилового и этилового эфиров ортокремневой кислоты от других эфиров.

В короткую пробирку длиной 70—80 мм и диаметром 15—17 мм, снабженную пробкой с двумя стеклянными трубками (рис. 32), вносят на кончике ножа немного тетрабората натрия, приливают несколько капель исследуемого эфира и каплю концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой и помещают на несколько секунд в кипящую водяную баню. Затем, не вынимая пробирки из бани, выдувают из пробирки пары и направляют их на пламя горелки, которое окрашивается в зеленый цвет¹. Нагревать пробирку на голом огне не рекомендуется, так как борная кислота, выделяющаяся при сильном нагревании буры с серной кислотой, сама окрашивает пламя в зеленый цвет.

Открываемый минимум 10 мг для метилового эфира и 20 мг для этилового эфира.

Реакция с иодистоводородной кислотой и нитратом ртути. Алкоксильные группы реагируют с иодистоводородной кислотой с образованием соответствующих иодалкилов. Поэтому было предложено⁸⁹ открывать метоксильные группы в органических соединениях, переводя их в иодистый метил действием HI и обнаруживая полученный иодистый метил по образованию красного осадка с нитратом ртути.

При применении этой реакции к различным эфирам ортокремневой кислоты нами выяснено, что она идет не только с метило-

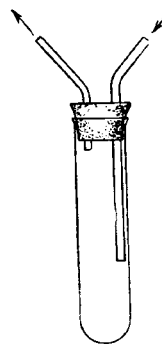
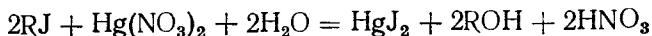
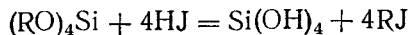


Рис. 32. Прибор для определения метоксильных и этоксильных групп.

вым эфиром, но и с этиловым, изобутиловым и изоамиловым эфирами:



Эта реакция может служить для отличия эфиров друг от друга, так как они реагируют не одинаково и при различных температурах. Реакция проводится, как описано при определении алкоксигрупп (стр. 119). Там же указаны температуры, при которых появляется окраска, характерная для различных эфиров.

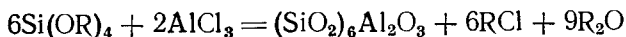
Реакции с хлоридом алюминия и тетраметилдиаминобензофеноном. Советскими учеными⁷ было найдено, что при действии бензольного раствора тетраметилдиаминобензофенона (кетон Михлера) на раствор хлорида алюминия в эфире ортокремневой кислоты выпадают осадки различного цвета в зависимости от того, какие алкоксильные группы имеются в данном кремнийорганическом соединении (табл. 3). Метиловый эфир ортокремневой кислоты дает осадок желтого цвета, этиловый эфир—кирпично-красного цвета, а изобутиловый и изоамиловый эфиры—осадки темнокрасного цвета.

Таблица 3

Цвета осадков, полученных при реакции эфиров ортокремневой кислоты с хлоридом алюминия и бензольным или анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона

Исследуемое вещество	Цвета осадков	
	с бензольным раствором реактива	с анилиновым раствором реактива
$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	Желтый	Желтый
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	Кирпично-красный	Оранжевый
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	Темнокрасный	Кирпично-красный
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_4\text{Si}$	Темнокрасный	Кирпично-красный
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	Красный	—

Этой реакцией можно воспользоваться для отличия эфиров ортокремневой кислоты друг от друга. Механизм реакции пока не выяснен. Известно лишь, что эфиры ортокремневой кислоты реагируют с хлоридом алюминия по уравнению⁴⁴:



Реакцию проводят следующим образом. В пробирку наливают 0,5—1 мл исследуемого эфира ортокремневой кислоты, на кон-

чике ножа в эфир вносят безводный хлорид алюминия (0,07—0,17г) и содержимое пробирки подогревают над пламенем горелки. При приливании к полученной смеси 1—2 мл насыщенного бензольного раствора тетраметилдиаминобензофенона выпадает окрашенный осадок.

2%-ный анилиновый раствор кетона Михлера также дает осадки различных цветов (см. табл. 3).

Некоторые другие реакции эфиров ортокремневой кислоты. Имеются указания, что при внесении в эфиры ортокремневой кислоты некоторых растворимых в спирте веществ выпадают окрашенные осадки. CuCl_2 дает зеленый осадок, CoCl_2 —розовый, AuCl_3 —желтый⁸⁸.

Фениловый эфир ортокремневой кислоты может быть открыт⁶⁶ реакцией с KCN или $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. При нагревании $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ с цианидом калия или желтой кровавой солью образуется дифенил-оксид и немного бензонитрила, присутствие которого устанавливается по характерному запаху. Кроме того, его можно превратить в бензойную кислоту, идентифицируемую по температуре плавления (121°).

Чувствительность различных качественных реакций на эфиры ортокремневой кислоты приведена в табл. 4.

Таблица 4

Чувствительность некоторых качественных реакций на эфиры ортокремневой кислоты (открываемый минимум в г)

Реактивы		Эфиры ортокремневой кислоты				
		$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$
$\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4$		0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Метиленовый голубой	HCl	0,002	0,002	—	—	—
	NaOH	—	—	0,01	0,01	0,0005
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ + Na_2SO_3	без NaOH	0,0001	0,0001	—	—	—
	с NaOH	—	—	0,001	0,001	0,0001
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$		0,01	0,02	—	—	—
$\text{HJ} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$		0,01	0,01	0,01	0,01	—

Качественные реакции алкил- и арилхлорсиланов

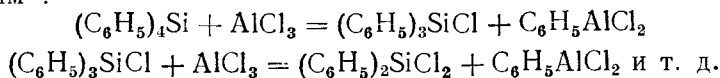
Реакция с анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона. Алкил- и арилхлорсиланы реагируют с анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона, образуя осадки характерного красно-оранжевого цвета⁵. Четыреххлористый кремний также дает эту реакцию, но реагирует более бурно и образует осадок более темного цвета, чем алкил- и арилхлорсиланы. Механизм реакции пока точно не установлен. Можно предполагать, что здесь происходит образование солянокислого фенилаурамина $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2=\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, который адсорбируется продуктом реакции алкилхлорсилана с анилином, окрашивая его в красный цвет^{90, 102}.

В пробирку наливают 1—2 мл исследуемого алкилхлорсилана, прибавляют приблизительно равное количество 2%-ного анилинового раствора тетраметилдиаминобензофенона и хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением тепла и образованием осадка красно-оранжевого цвета. Этилтрихлорсилан дает осадок красного цвета с оранжевым оттенком; диэтилдихлорсилан дает более светлый осадок; наконец, при реакции с триэтилхлорсиланом выпадает осадок красновато-оранжевого цвета. Таким образом, эта реакция позволяет приблизительно судить о количестве незамещенных на радикалы атомов хлора. При помощи этой реакции хорошо открывается одна капля алкилхлорсилана, что соответствует ~0,015 г исследуемого вещества.

Фенилтрихлорсилан дает осадок такого же цвета, как и этилтрихлорсилан.

Реакция с хлоридом алюминия и тетраметилдиаминобензофеноном. При действии хлорида алюминия на фенилхлорсиланы и при добавлении бензольного раствора тетраметилдиаминобензофенона к продукту реакции после охлаждения образуется раствор фиолетово-красного цвета³. При нагревании цвет раствора переходит в оранжевый, а на стенках пробирки образуется налет вишневого цвета. Этилхлорсиланы этой реакции не дают. При реакции с тетрафенилсиланом раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет или на стенках пробирки тотчас же образуется вишневый налет (в зависимости от количества исследуемого вещества и условий реакции).

Таким образом, эта реакция может служить для отличия этилхлорсиланов от фенилхлорсиланов. Механизм реакции пока не установлен. Известно только, что тетрафенилсилан и фенилхлорсиланы реагируют с безводным хлоридом алюминия по уравнениям⁹¹:



Ни арилхлорсиланы, ни SiCl_4 , являющийся конечным продуктом этих реакций, не дают фиолетово-красного окрашивания с бензольным раствором тетраметилдиаминобензофенона. Вероятно, в реакцию вступает $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$, получающийся при нагревании $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ или фенилхлорсиланов с хлоридом алюминия.

Реакцию проводят следующим образом. В пробирку помещают около 0,1 г AlCl_3 , 3—4 капли $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и слегка нагревают над пламенем горелки. Происходит реакция, сопровождающаяся образованием раствора коричневого цвета. По охлаждении приливают 2—3 мл бензольного раствора тетраметилдиаминобензофенона и слегка взбалтывают. Раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет, похожий на цвет раствора перманганата.

Этой реакцией уверенно открывается одна капля $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$.

Реакция с нитратом серебра. Атомы хлора в алкил- и арилхлорсиланах, связанные непосредственно с кремнием, легко отщепляются при действии различных реагентов. Поэтому при действии на алкил- и арилхлорсиланы раствора нитрата серебра сразу же выпадает белый осадок AgCl .

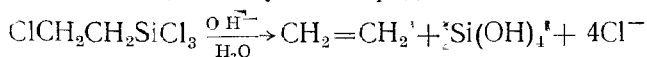
К 1—2 каплям исследуемого алкил- или арилхлорсилана, помещенным в пробирку, прибавляют 1—2 мл 0,05 н. водного раствора AgNO_3 . Тотчас же образуется белый творожистый осадок AgCl .

Открываемый минимум для этил- и фенилтрихлорсиланов 0,00007 г, для диэтилдихлорсилана 0,00009—0,0001 г, для триэтилхлорсилана 0,00013 г.

Кроме алкилхлорсиланов, эту реакцию дают все кремнийорганические соединения, содержащие хлор, связанный непосредственно с кремнием.

Реакция с металлическим натрием. Эту реакцию дают диарилдигалогенсиланы⁹² и диметилдигалогенсиланы⁹³. При нагревании указанных соединений с расплавленным натрием в бензольном или толуольном растворе появляется голубая окраска. Реакция не идет до тех пор, пока натрий не расплавится, поэтому, если исследуемое соединение имеет температуру кипения ниже 98° (как, например, диметилдихлорсилан), реакцию следует проводить в автоклаве. Например, 7 г $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ растворяют в 10 мл бензола и нагревают с 4 г металлического натрия. Трифенилхлорсилан при нагревании с натрием в ксилольном растворе дает фиолетовое окрашивание⁹³.

Реакция с водным раствором щелочи. Эта реакция является характерной для некоторых хлоралкилхлорсиланов. β -Хлорзамещенные алкилхлорсиланы, как, например, β -хлорэтилтрихлорсилан и β -хлор-*n*-пропилтрихлорсилан, энергично реагируют с водной щелочью при комнатной температуре с образованием $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ненасыщенных углеводородов:



Последние могут быть обнаружены по обесцвечиванию ими раствора брома².

10 г исследуемого соединения растворяют в 10—12 мл сухого эфира, раствор переносят в капельную воронку 1 (рис. 33) и медленно прибавляют к водному раствору щелочи, помещенному в колбу 2 емкостью 100 мл. Наблюдается бурное выделение газа, который обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде, находящийся в пробирке 3.

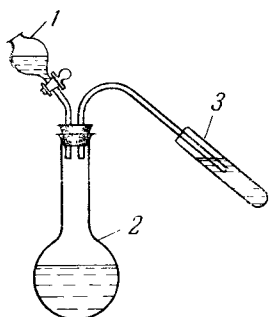


Рис. 33. Прибор для анализа β -хлоралкилхлорсиланов:

1 — капельная воронка; 2 — колба; 3 — пробирка.

и арилалкоксисиланы от эфиров ортокремневой кислоты³.

К первой группе реакций относятся реакции с HJ , с бурой, с хлоридом алюминия и бензольным или анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона.

К реакциям, позволяющим отличать алкил- и арилалкоксисиланы от эфиров ортокремневой кислоты, относятся реакции с соляной кислотой, с едкими щелочами, а также капельная реакция с молибдатом аммония и бензидином и реакция «с каплей воды». Эти реакции основаны на том, что связь $Si-C$ в алкил- и арилалкоксисиланах трудно расщепляется различными химическими реагентами, а связь $Si-OR$ в соответствующих эфирах ортокремневой кислоты расщепляется ими сравнительно легко.

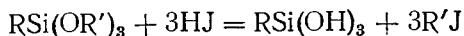
При выпаривании с небольшим количеством HCl (1 : 1) алкил- и арилалкоксисиланы дают осадки полимеров, не окрашивающиеся метиленовым голубым, или улетучиваются без остатка, тогда как соответствующие им эфиры разлагаются при этом с выделением кремневой кислоты или образуют полимеры.

При обработке едкой щелочью, а затем соляной кислотой все алкил- и арилалкоксисиланы образуют осадки полимеров, не окрашивающиеся метиленовым голубым.

Капельную реакцию с молибдатом аммония и бензидином и реакцию «с каплей воды» алкил- и арилалкоксисиланы дают только в том случае, если они содержат небольшую примесь метилового или этилового эфира ортокремневой кислоты.

Реакции, общие для эфиров ортокремневой кислоты и алкил- и арилалкоксисиланов

Реакция с иодистоводородной кислотой и нитратом ртути. Алкил- и арилалкоксисиланы реагируют с иодистоводородной кислотой аналогично эфирам ортокремневой кислоты:



Полученный иодистый алкил окрашивает фильтровальную бумагу, смоченную раствором нитрата ртути, в красный, оранжевый или желтый цвет.

Методику проведения этой реакции см. в разделе «Открытие алкокси- и ароксигрупп» (стр. 118).

Окраски и температуры, при которых эти окраски появляются, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Температуры и окраски при реакции алкил- и арилалкоксисиланов с HI

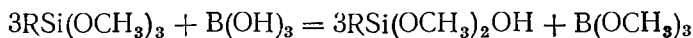
Алкил- и арилалкоксисиланы	Температура появления окраски °С	Цвет
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	100—105	Красный
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	120—125	Красный
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (<i>н</i>)	140—145	Оранжевый
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ (<i>изо</i>)	135—140	Желтый
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	120—125	Красный

Из табл. 5 видно, что алкил- и арилалкоксисиланы реагируют с HI при тех же температурах, что и соответствующие эфиры ортокремневой кислоты (стр. 129). Температура, при которой происходит окрашивание бумаги, не зависит от природы радикала, связанного непосредственно с кремнием в алкил- и арилалкоксисиланах. Например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ реагируют одинаково.

Одна капля (около 0,015 г) любого алкил- и арилалкоксисилана уверенно открывается этой реакцией.

Окрашивание пламени эфирами борной кислоты. Алкил- и арилметоксисиланы и алкил- и арилэтоксисиланы реагируют с борной кислотой аналогично эфирам ортокремневой кислоты, т. е. образуют летучие борнометиловый и борноэтиловый эфиры,

которые могут быть обнаружены по окрашиванию пламени в зеленый цвет. Уравнение реакции:



Для проведения реакции в небольшую пробирку помещают 0,04—0,05 г буры, 3—4 капли исследуемого алкил- или арилалкоксисилана и 10—20 капли концентрированной HCl. Пробирку закрывают пробкой, в которую вставлены две стеклянные трубочки (см. рис. 32) и 1—2 сек. нагревают над пламенем газовой горелки. Затем при помощи одной трубочки выдувают пары из пробирки через другую трубочку, направляя их на пламя. При наличии $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и других соединений, содержащих группы $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OC}_2\text{H}_5$, пламя окрашивается в зеленый цвет.

Открываемый минимум 0,015 г для $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и 0,03 г для $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Вместо соляной кислоты для реакции можно употреблять концентрированную серную кислоту, но в этом случае нагревание следует производить на водяной бане.

Реакция с хлоридом алюминия и тетраметилдиаминобензофеном. При нагревании алкил- и арилалкоксисиланов с хлоридом алюминия и добавлении к продукту реакции бензольного или анилинового раствора тетраметилдиаминобензофенона образуются, как и в случае эфиров ортокремневой кислоты, осадки различных цветов. Окраски осадков приведены в табл. 6. Реакция проводится так же, как и для эфиров ортокремневой кислоты.

Таблица 6

Цвета осадков, полученных при реакциях алкилалкоксисиланов с AlCl_3 и бензольным или анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона

Арилалкоксисиланы	Цвет осадка	
	с бензольным раствором	с анилиновым раствором
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Желтый	Желтый
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Кирпично-красный	Оранжевый
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Темнокрасный	Кирпично-красный
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$	Темнокрасный	Кирпично-красный

Реакции, отличающие алкил- и арилалкоксисиланы от эфиров ортокремневой кислоты

Реакция с соляной кислотой. 5—6 капель алкил- или арилалкоксисилана помещают в тигель, приливают 0,5 мл HCl (1 : 1) и выпаривают досуха на сетке. Остаток переносят на фильтр, обливают 0,5%-ным уксуснокислым раствором метиленового голубого и промывают один раз холодной водой. Результаты реакции приведены в табл. 7

Таблица 7

Результаты реакции с HCl и обработки остатка метиленовым голубым

Алкил- или арилалкоксисилан	Наблюдаемые явления	Эфир ортокремневой кислоты	Наблюдаемые явления
$C_2H_5Si(OCH_3)_3$	Осадок полимера белого цвета, не окрашивающийся метиленовым голубым	$Si(OCH_3)_4$	Большой студенистый осадок кремневой кислоты, окрашивающийся метиленовым голубым в синий цвет
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	Реагирует так же, как и $C_2H_5Si(OCH_3)_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	Реагирует так же, как и $Si(OCH_3)_4$
$C_2H_5Si(OC_4H_9)_3$	Улетучивается при нагревании с HCl почти без остатка	$Si(OC_4H_9)_4$	Осадок полимера, не окрашивающийся метиленовым голубым
$C_2H_5Si(OC_5H_{11})_3$	Улетучивается без остатка	$Si(OC_5H_{11})_4$	Небольшой остаток полимера, настолько плотно пристающий к стенкам тигля, что его невозможно перенести на фильтр
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	Осадок полимера, не окрашивающийся метиленовым голубым	—	—

Реакция с едкой щелочью. Едкая щелочь реагирует со всеми алкил- и арилалкоксисиланами с образованием твердых полимеров. Эфиры ортокремневой кислоты образуют в тех же условиях свободную кремневую кислоту.

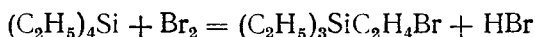
3—4 мл приблизительно 50%-ного раствора KOH помещают в серебряный тигель, прибавляют 3—4 капли алкил- или арилалкоксисилана и перемешивают стеклянной палочкой. Затем тигель в течение 20 мин. нагревают на кипящей водяной бане. После этого содержимое тигля переносят в фарфоровую чашку, подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на лакмус и выпаривают досуха. Полученный остаток переносят на фильтр, промывают водой, обливают на фильтре 0,5%-ным уксуснокислым раствором метиленового голубого и снова промывают один раз водой.

Все исследованные нами алкил- и арилалкоксисиланы образуют твердые полимеры белого цвета, не окрашивающиеся метиленовым голубым³.

Качественные реакции тетраалкил- и тетраарилсиланов

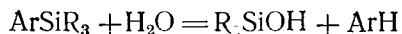
Тетраалкил- и тетраарилсиланы являются чрезвычайно прочными соединениями. При комнатной температуре или при слабом нагревании эти соединения не реагируют ни с кислотами, ни со щелочами. Этим они отличаются от других мономерных кремнийорганических соединений. Тетраалкил- и тетраарилсиланы легко реагируют с галогенами: с хлором—на холоду и с бромом при нагревании⁴⁴. Для качественного анализа применяется только реакция с бромом, так как обесцвечивание последнего при восстановлении хорошо заметно.

Реакция с бромом. Советские химики³ предложили качественно определять тетраалкилсиланы по обесцвечиванию брома при нагревании в результате следующей реакции бромирования:



В пробирку наливают 1—2 мл тетраалкилсилана и прибавляют по каплям бром, нагревая пробирку над пламенем горелки после прибавления каждой капли. Оранжевая окраска, появляющаяся при каждом добавлении брома, быстро исчезает при нагревании, причем наблюдается выделение бромистого водорода. Некоторые другие кремнийорганические соединения тоже обесцвечивают бром при нагревании, но тетраалкилсиланы можно отличить, как упомянуто выше, по их устойчивости к действию различных реагентов.

Отщепление алкильных и арильных радикалов. Качественное определение тетраалкилсиланов может быть произведено путем отщепления алкильных или арильных групп и последующей идентификации получающихся углеводородов. Алкильные и арильные группы отщепляют нагреванием исследуемого вещества с концентрированной серной кислотой⁸⁷ или пропусканием сухого хлористого водорода в раствор исследуемого соединения в ледяной уксусной кислоте⁹⁴. Легче всего отщепляются фенильные группы, особенно в случае смешанных тетраалкилсиланов⁹⁶:

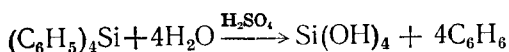


Для открытия фенильной группы в $Si(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)(C_7H_7)$ рекомендуется следующая методика⁹⁵.

Гидролиз производят прибавлением исследуемого соединения к небольшому избытку холодной концентрированной серной

кислоты, встряхиванием и нагреванием до 70° в течение короткого времени. Продукт гидролиза всплывает на поверхность. Бензол определяют по запаху смеси. Кроме того, он может быть легко удален током сухого воздуха, собран в хорошо охлаждаемый сосуд и идентифицирован по температурам плавления и кипения или превращением в *m*-динитробензол.

Методика определения тетрафенилсилана³, основана на реакции:



К 15—20 *мл* концентрированной H_2SO_4 в стаканчике прибавляют 0,05—0,1 *г* $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ и нагревают на сетке в течение 10—15 мин., помешивая стеклянной палочкой. После охлаждения серную кислоту с образовавшимся осадком выливают в другой стакан, содержащий 50 *мл* воды. Осадок отфильтровывают, промывают и обливают на фильтре 0,5%-ным уксуснокислым раствором метиленового голубого. Осадок окрашивается в синий цвет, что подтверждает образование кремневой кислоты.

Другие кремнийорганические соединения, например, метиловый и этиловый эфиры ортокремневой кислоты тоже могут образовывать кремневую кислоту в этих условиях, но тетрафенилсилан можно отличить по его инертности по отношению к другим реактивам. Так, например⁷, он остается неизменным при нагревании с концентрированной HNO_3 . Кроме кремневой кислоты, при разложении образуется бензол. Последний можно отогнать и идентифицировать в виде *m*-динитробензола. В этом случае разложение $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ следует производить не в стакане, а в колбе с обратным холодильником.

В литературе⁵⁰ имеются указания, что при действии H_2SO_4 на тетрафенилсилан может также образоваться бензолсульфокислота или дифенилсульфон.

Другие алкильные и арильные радикалы тоже могут отщепляться при нагревании с концентрированной серной кислотой, хотя и с большим трудом. Для обнаружения любых органических радикалов, связанных с кремнием, небольшое количество кремнийорганического соединения нагревают с большим избытком концентрированной серной кислоты. Выделяющийся газ промывают раствором щелочи для удаления CO_2 и SO_2 и исследуют с помощью масс-спектрометра⁵⁷.

Для отщепления радикалов от смешанных тетраалкилсиланов с помощью газообразного хлористого водорода рекомендуется следующая методика⁹⁴. Сухой хлористый водород в течение нескольких часов пропускают в кипящий раствор 10 *г* исследуемого вещества в 50—70 *мл* ледяной уксусной кислоты, помещенный в колбу емкостью 150—200 *мл* с обратным холодильником.

ником (рис. 34). Полученные продукты отгоняют или выделяют из нейтрализованной реакционной смеси экстрагированием эфиром и затем идентифицируют.

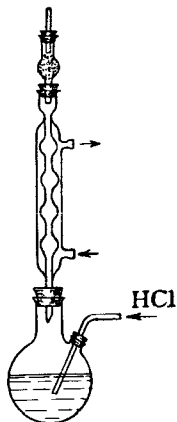


Рис. 34. Прибор для определения органических радикалов в тетраалкилсиланах.

Тетраалкиларилсиланы, содержащие фенильные группы, как, например $(C_6H_5)_3SiC_2H_5$, $(C_6H_5)_2Si(C_2H_5)_2$, $(CH_3)_3Si(C_6H_5)$, $(C_4H_9)_3SiC_6H_5$, отщепляют при этом бензол, который отгоняют и идентифицируют в виде пикрата или *m*-динитробензола. Некоторые тетразамещенные силаны, как, например, $(C_6H_5)_3SiC\equiv CC_6H_5$, расщепляются реактивом KOH^{97} .

Реакция тетраэтилсилана с хлоридом алюминия и анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона. Советскими химиками⁹ найдена реакция на тетраэтилсилан. Последний при нагревании медленно растворяет хлорид алюминия, образуя желтый раствор. Если к этому раствору прилить анилиновый раствор тетраметилдиаминобензофенона, выделяется красный осадок. Образование осадка объясняется, видимо, тем, что при взаимодействии $AlCl_3$ с избытком тетраалкилсилана получают алкилхлорсиланы⁹⁸, которые дают с анилиновым раствором тетраметилдиаминобензофенона красные осадки.

В пробирку наливают 0,5—1 мл $(C_2H_5)_4Si$, прибавляют около 0,1 г $AlCl_3$ и нагревают 15—20 мин. над пламенем газовой горелки при температуре кипения тетраэтилсилана. Хлорид алюминия постепенно растворяется с образованием желтого раствора. По охлаждению прибавляют 1—2 мл приблизительно 1%-ного анилинового раствора тетраметилдиаминобензофенона. При этом через некоторое время выпадает осадок красного цвета.

Реакция тетраэтилсилана с хлоридом висмута. Манулкин⁹⁹ нашел, что при действии на тетраэтилсилан хлорида висмута (III) жидкость окрашивается в вишнево-красный цвет.

Для проведения реакции в колбу с обратным холодильником помещают 13 г $(C_2H_5)_4Si$ и постепенно добавляют 9,4 г хлорида висмута. Смесь кипятят в течение нескольких часов. Первоначальный вишнево-красный цвет кипящей жидкости постепенно переходит в бурый.

Реакция тетрафенилсилана с хлоридом алюминия и тетраметилдиаминобензофеноном. Тетрафенилсилан реагирует с $AlCl_3$ и бензольным раствором тетраметилдиаминобензофенона, образуя фиолетово-красный раствор или налет вишневого цвета на стенках пробирки³.

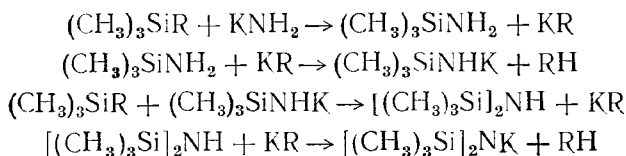
В пробирку помещают 0,05—0,1 г $AlCl_3$ и примерно столько же $(C_6H_5)_4Si$, перемешивают стеклянной палочкой и затем в те-

чение 10—15 сек. слегка подогревают над пламенем горелки, причем смесь темнеет. После охлаждения приливают 3—4 мл насыщенного бензольного раствора тетраметилдиаминобензофенона. При этом получается фиолетово-красный раствор или появляется вишневый налет на стенках пробирки.

Чувствительность реакции очень велика: 0,001 г тетрафенилсилана открываются отчетливо.

Эту же реакцию дают и другие кремнийорганические соединения, содержащие фенильные радикалы.

Реакция с амидом калия в жидком аммиаке¹⁰⁰. При действии KNH_2 на $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ в среде жидкого аммиака происходит расщепление:



где $\text{R} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ или $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования окрашенных анионов. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ содержит активный водород, при отщеплении которого образуется анион; $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ не имеет такого водорода, и цвет объясняется появлением иона $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^-$.

К раствору 0,006 молей KNH_2 в 20 мл жидкого аммиака прибавляют около 0,4 г исследуемого тетраалкилсилана, растворенного в 4—5 мл эфира. При этом раствор немедленно окрашивается в красный цвет.

ОБЩАЯ СХЕМА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При проведении качественного анализа неизвестного вещества рекомендуется пользоваться приведенной ниже схемой анализа.

П ежде всего необходимо убедиться в принадлежности исследуемого вещества к кремнийорганическим соединениям. Для этого проводят:

1) Общую реакцию на кремнийорганические соединения.

2) Определение углерода и водорода, а в случае надобности— кремния.

Положительный результат этих реакций доказывает наличие кремнийорганического соединения.

Для открытия элементов и функциональных групп берутся отдельные пробы исследуемого вещества и испытания производятся в последовательности, указанной в табл. 8.

Таблица 8
Последовательность проведения проб при открытии элементов и функциональных групп в кремнийорганических соединениях

Последовательность проб	Реакции	Наблюдаемые явления	Присутствующий элемент	Присутствующая функциональная группа	Примечание
1	Реакция с водным раствором AgNO_3	Образование осадка AgNaI	Галоген, связанный с кремнием	—	—
2	а) Проба Бельштейна б) Разложение металлическим натрием	а) Зеленая окраска пламени б) Образование осадка AgNaI	Галоген, связанный с углеродом	—	Проводится в случае отрицательно-го результата реакции с AgNO_3
3	Действие конц. HCl , затем NaOH	Выделение NH_3	Азот	Аминогруппа, связанная с кремнием и не связанная с углеродом	—
4	Реакция Лассена	Образование синего осадка или окрашивания	Азот	—	Реакция проводится при отрицательном результате реакции с HCl и NaOH
5	Реакция с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или нитроприссидом натрия после разложения вещества	Выделение осадка BaSO_4 или появление фиолетово-красного окрашивания раствора	Сера	—	—
6	Реакции на другие элементы после разложения вещества (см. выше)	Результат положительный	P, As, Pb, Na и т. д.	—	Проводятся реакции открытия фосфора, свинца, натрия, мышьяка и др.

7	Нагревание с концентрированными растворами NaOH или со спиртом в присутствии алкоголята натрия	Выделение водорода	—	Si—Si или Si—H	1. В случае надобности добавляют пиперидин или ацетон 2. При наличии аминогрупп может выделяться также NH_3
8	Реакция с HJ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3	Окрашивание бумаги или выделение осадка $\text{AgJ} \cdot \text{AgNO}_3$	—	Алкоксигруппа	
9	Реакции на различные ароксигруппы (см. выше)	Результат положительный	—	Ароксигруппа	Ароксигруппы обнаруживают реакциями, описанными на стр. 118
10	Нагревание с раствором щелочи и последующее действие бромной воды на дестиллят	Образование осадка трибромфенола	—	Феноксигруппа	
11	Действие реактива Фихера	Обесцвечивание реактива	—	Гидроксильная группа, связанная с кремнием	
12	Действие металлического натрия	Выделение водорода	—	Гидроксильная группа, связанная с углеродом	1. Реакция проводится, если предыдущая реакция дала отрицательный результат 2. Можно применять и другие реакции на группу —OH

Принадлежность вещества к одному из четырех нижеперечисленных классов: эфирам ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OR})_4$, алкилалкоксисиланам $\text{SiR}_n(\text{OR})_{4-n}$, алкилхлорсиланам $\text{SiR}_n\text{Cl}_{4-n}$ и тетраалкилсиланам SiR_4 определяют следующим образом.

Если пробы на углерод и водород дают положительные результаты, присутствие SiCl_4 исключается. При отсутствии этих элементов прореагируют любую из реакций на SiCl_4 .

Затем вещество нагревают с концентрированной щелочью, подкисляют соляной кислотой и окрашивают остаток на фильтре метиленовым голубым. Если остаток окрашивается, т. е. представляет собой кремневую кислоту, вещество является эфиром ортокремневой кислоты. При этом реакции на алкокси- или ароксигруппы должны дать положительный результат. Если получается осадок полимера, не окрашивающийся метиленовым голубым, вещество может принадлежать к классу алкилхлорсиланов или алкилалкоксисиланов.

На присутствие алкилалкокси-или алкилароксисиланов указывает положительная реакция на алкокси- или ароксигруппы.

При отрицательной реакции на алкокси- и ароксигруппы делают проверочную реакцию на алкилхлорсиланы с кетоном Михлера. Красный осадок указывает на присутствие алкил- или арилхлорсилана. Если при нагревании со щелочью и подкислении осадок не выпадает, то это указывает на наличие тетраалкилсиланов. В таком случае делают проверочные реакции на этот класс соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Крешков, С. С. Вильборг, ЖАХ, 3, 172 (1948).
2. А. П. Крешков, Кремнеорганические соединения в технике, Госпромстройиздат, 1950.
3. А. П. Крешков, В. А. Борк, ЖАХ, 6, 78 (1951).
4. А. П. Крешков, В. А. Борк, Труды комиссии по аналитической химии, 3 (VI), 354 (1951).
5. А. П. Крешков, В. А. Борк, Труды комиссии по аналитической химии, 3 (VI), 361 (1951).
6. А. П. Крешков, В. А. Борк, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 14, 12 (1951).
7. В. А. Борк, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1950).
8. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ГНТИ Украины, Харьков-Киев, 1935.
9. Ф. Эмих, Микроанализ, 196, Л., 1932; Г. Беренс, П. Д. Клей, Микроанализ, Госхимтехиздат, 1928, стр. 278.
10. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голл, Качественный анализ, Госхимиздат, 1946, стр. 482.
11. W. Gilliam, H. Liebhafsky, A. Winslow, J. Am. Chem. Soc., 63, 801 (1941).
12. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Doreman, F. S. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 1083 (1946).
13. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, ЖАХ, 4, 220 (1949).

14. H. Gilman, R. N. Clark, R. E. Wiley, H. Diehl, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2728 (1946).
15. J. Hyde, R. De Long, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1194 (1941).
16. A. Polis, Ber., **19**, 1024 (1886).
17. А. П. Крешков, И. Н. Курбагов, Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений М., 1940.
18. Г. В. Медокс, Н. З. Котелков, ЖОХ, **7**, 2007 (1937).
19. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **159**, 259 (1871).
20. M. Blix, W. Wirbelauer, Ber., **36**, 4220 (1903); H. Gabriel, C. Alvarez-Tostodo, J. Am. Chem. Soc., **74**, 262 (1952).
21. A. Stock, K. Somieski, Ber., **54**, 740 (1921).
22. A. Stock, K. Somieski, Ber., **52**, 695 (1919).
23. F. Challenger, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **97**, 142 (1910).
24. H. S. Booth, W. F. Martin, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2655 (1946).
25. H. S. Booth, J. F. Suttle, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2658 (1946).
26. H. S. Booth, D. R. Spessard, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2660 (1946).
27. W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1161 (1946); H. H. Anderson, D. L. Seaton, R. P. T. Rudnicki, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2144 (1951).
28. В. И. Петрашень, Качественный химический анализ, Госхимиздат, 479, 1948.
29. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1220 (1946).
30. L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1881 (1946).
31. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1548 (1945).
32. D. Ridge, M. Todd, J. Soc. Chem. Ind., **69**, 49 (1950).
33. O. Ruff, K. Albert, Ber., **38**, 2222 (1905).
34. C. S. Miner, L. A. Bryan, R. P. Holysz, G. W. Pedlow, Ind. Eng. Chem., **39**, 1368 (1947).
35. C. A. Kraus, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **56**, 195 (1934).
36. R. O. Sauer, R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc., **68**, 241 (1946).
37. D. L. Bailey, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 435 (1948).
38. L. H. Sommer, D. L. Bailey, R. E. Van Strien, Abs. of papers Am. Chem. Soc., April 8—12, 1946.
39. S. D. Brewer, C. P. Haber, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3888 (1948).
40. C. A. Kraus, H. Eatough, J. Am. Chem. Soc., **55**, 5008 (1933).
41. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1703 (1944); J. E. Noll, B. F. Daubert, J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3871 (1951); L. H. Sommer, J. Rockett, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5130 (1951).
42. Vargentrapp, Will, A., **39**, 257 (1841).
43. Schön, Z. anal. Chem., **8**, 51, 398 (1869).
44. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, Л., 1933, стр. 28, 83, 180.
45. H. W. Post, Silicones and other organic silicon compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166.
46. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1117 (1946).
47. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, 1951, стр. 726.

48. G. Martin, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **95**, 302 (1909).
Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ф. Ф. Мачус,
ДАН СССР, **87**, 233 (1952).
49. N. W. Cusa, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1932**, 2205.
50. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc., **79**, 449 (1901).
51. A. Ladenburg, Ber., **40**, 2274 (1907).
52. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. S. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2282 (1946).
53. Б. Н. Долгов, Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **1**, 91 (1931).
54. F. Taubke, Ber., **38**, 1666 (1905).
55. C. Pape, A., **222**, 354 (1884).
56. R. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1115 (1946).
57. A. Ladenburg, Ber., **4**, 901 (1871).
58. A. Ladenburg, A., **164**, 300 (1872).
59. A. Ladenburg, Ber., **5**, 319 (1872).
60. L. H. Sommer, L. Q. Green, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3253 (1949).
61. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944); H. Gilman, R. A. Benkeser, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1689 (1950).
62. J. F. Hyde, L. K. Frevel, H. S. Nutting, J. Am. Chem. Soc., **69**, 488 (1947); H. Gilman, R. A. Benkeser, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1689 (1950).
63. Ф. В. Церевитинов, О применении магнийорганических соединений в анализе, М., 1917, А. П. Терентьев, ЖОХ, **15**, 86 (1945).
64. Beilstein, Handbuch, **1**, 278.
65. F. S. Kipping, J. E. Hackford, J. Chem. Soc., **99**, 138 (1911).
66. J. Hertkorn, Ber., **18**, 1679 (1885).
67. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., **1927**, 2734.
68. A. Ladenburg, A., **173**, 143 (1874).
69. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2351, 5802 (1951).
70. H. H. Reynolds, L. A. Bigelow, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3067 (1929).
71. G. Martin, Ber., **45**, 2097 (1912).
72. G. Martin, Ber., **46**, 2442 (1913).
73. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **203**, 241 (1880).
74. R. Schwarz, W. Sexauer, Ber., **59**, 333 (1926).
75. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1927**, 2728.
76. A. R. Steele, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1928**, 1431.
77. F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc., **119**, 848 (1921).
78. G. Martin, Ber., **46**, 3289 (1913).
79. C. A. Burkhard, E. G. Rochow, H. S. Booth, J. Hart, Chem. Reviews, **41**, 97 (1947).
80. A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, Ber., **50**, 1754, 1764 (1917).
81. Gatterman, Ber., **22**, 186 (1889).
82. W. H. Nebergall, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4702 (1950).
83. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **143**, 118 (1867).
84. R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 962 (1946).
85. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., **360** (1929); W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1931**, 2830.
86. H. Gilman, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3404 (1951); H. Gilman, M. A. Plunkett, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1686 (1951); H. Gilman, C. G. Brannen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4640 (1951).
87. C. A. Burkhard, F. J. Norton, Anal. Chem., **21**, 304 (1949); H. H. Szmant, O. M. Devlin, G. A. Brost, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3059 (1951).

88. Ebelmen, A., 57, 319 (1846).
89. W. C. Toble, Ind. Eng. Chem. (An. Ed.), 15, 433 (1943).
90. W. Fehrmann, Ber., 20, 285 (1887).
91. F. S. Kipping, W. E. Evison, J. Chem. Soc., 1931, 2774;
А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, 88, № 1, 87 (1953).
92. C. A. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., 71, 963 (1949).
93. H. Gilman, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 73, 5077 (1951).
94. H. Gilman, F. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 71, 2066 (1949).
95. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 91, 209 (1907).
96. R. A. Venkesser, P. E. Grumfield, J. Am. Chem. Soc., 73, 4770 (1951).
97. H. Gilman, H. Hartzfeld, J. Am. Chem. Soc., 73, 5878 (1951).
98. З. М. Манулкин, ЖОХ, 18, 299 (1948).
99. З. М. Манулкин, ЖОХ, 20, 2005 (1950).
100. C. R. Hauser, R. Hance, J. Am. Chem. Soc., 73, 5846 (1951).
101. H. Gilman, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 2367 (1951).
102. А. П. Крешков, Л. В. Анисимова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 35 (1947).
103. Н. П. Харитонов, Автореферат дисс., ЛГУ им. А. А. Жданова (1953).
104. К. Бауер, Анализ органических соединений, Издат. ин. лит., 1953.

ГЛАВА IV

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Между методами количественного анализа кремнийорганических и органических веществ имеется существенное различие, обусловливаемое специфическими свойствами кремнийорганических соединений. Однако развитие тех и других методов анализа исторически связано друг с другом.

Анализ органических соединений вообще и анализ кремнийорганических соединений, в частности, получил большое развитие благодаря работам крупнейших русских ученых: А. М. Бутлерова, В. В. Марковникова, А. М. Зайцева, Д. И. Менделеева, А. Е. Фаворского и др.¹⁻⁵.

Развитие современных методов анализа кремнийорганических соединений всецело связано с работами советских ученых^{6-16,74}.

ТЕХНИКА ВЗЯТИЯ НАВЕСОК

Навески твердых и жидких нелетучих и не гидролизующихся под действием влаги воздуха кремнийорганических соединений берут обычным способом, т. е. при помощи шпателей, капилляров или капельниц, и переносят непосредственно в тигли, лодочки, колбы или другие сосуды, в которых ведется количественное определение^{8,17}.

Навески легко летучих соединений рекомендуется брать в стеклянных ампулах, маленьких колбочках емкостью 1—2 мл, в желатиновых или оловянных капсулах^{18,19}.

Для определения кремния ампулы изготавливаются из стекла с минимальным содержанием кремния (0,05%) или из чистого кварцевого стекла.

На рис. 35 изображен прибор для заполнения ампул²⁰. Сосуд 1 емкостью 3—5 мл с замороженным веществом помещают в пробирку 2 в положении, указанном на рисунке. В дне пробирки 2 сделано отверстие. Взвешенные ампулы 3 опускают капиллярами вниз на дно широкой пробирки 4. Пробирку 4 закрывают плотно проб-

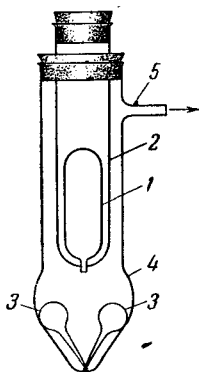


Рис. 35. Прибор для заполнения ампул:

1—сосуд с замороженным веществом; 2—пробирка с отверстием в дне; 3—ампулы; 4—пробирка; 5—отросток.

кой со вставленной в нее пробиркой 2 и присоединяют к вакуум-насосу через отросток 5. Воздух выкачивают и прибор помещают в баню с горячей водой. Вещество из сосуда 1 вытекает и скапливается на дне пробирки 4. Затем в прибор через трубку 5 вводят сухой азот, причем в пробирке 4 повышается давление и ампулы наполняются жидкостью. Заполненные ампулы вынимают, тщательно вытирают и капилляры быстро запаивают.

На рис. 36 показан прибор, в котором получают летучие и легко гидролизующиеся кремнийорганические соединения и берут навески этих веществ²¹. Кремнийорганические соединения, образующиеся в реакционном сосуде 1, перегоняют в приемник 2 емкостью 100—150 мл; в приемнике 2 находятся взвешенные стеклянные ампулы 3. Приемник 2 охлаждают при этом льдом. Из всей системы предварительно выкачивают воздух через кран 4 при закрытых кранах 5 и 6. Когда в приемнике 2 соберется необходимое количество жидкости, в аппарат вводят сухой азот через кран 5. При этом кремнийорганическое вещество заполняет ампулы. Приемник 2 отъединяют от прибора, ампулы вынимают, быстро протирают и запаивают.

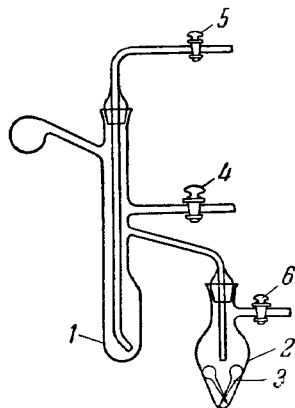


Рис. 36. Прибор для взятия навесок летучих веществ:

1—реакционный сосуд; 2—приемник; 3—ампулы; 4, 5, 6—краны.

При макроопределениях¹⁷ жидкие кремнийорганические соединения взвешивают в обычных стеклянных ампулах емкостью около 1 мл с длинным капилляром, согнутым под углом 90°. Ампулу нагревают на маленьком пламени и длинный капиллярный конец ее погружают в пробирку с исследуемым веществом. Затем ампулу быстро охлаждают смесью твердой углекислоты и четыреххлористого углерода, при этом вещество заполняет ампулу. Капилляр быстро вынимают,

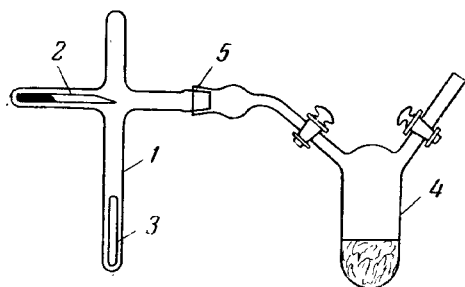


Рис. 37. Прибор для определения Si и F в этоксифорсиланах:

1—крестообразная трубка; 2—оловянная ампула; 3—бюк; 4—реакционный сосуд; 5—шляф.

вытирают и запаивают. Перед внесением ампулы в реакционную смесь капилляр отламывают возле шейки ампулы.

При анализе этоксифорсиланов был использован¹⁸ специальный прибор (рис. 37) с крестообразной трубкой, с помощью кото-

рой берут навеску. В оловянную ампулу 2 набирают 0,2—0,4 г вещества, капилляр запаивают и слегка надрезают у основания шейки ампулы. Ампулу вставляют в укороченный отросток крестообразной трубки 1, в длинную часть которой (100 мм) вложен боек 3—отрезок стеклянной палочки длиной 60 мм. Трубку 1 вместе с ампулой взвешивают и соединяют при помощи шлифа 5 с реакционным сосудом 4 емкостью 200 мл. Затем трубку 1 переворачивают на шлифе 5 так, чтобы боек 3 при падении отбил надрезанный конец ампулы 2, и нагревают. Анализируемое вещество переходит в реакционный сосуд 4, в котором содержится жидкость, реагирующая с испытуемым веществом (например, раствор щелочи или аммиака).

Трубку 1 вместе с ампулой вновь взвешивают. По разности результатов двух взвешиваний вычисляют величину взятой навески.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Определение кремния

подавляющее большинство методов количественного определения кремния в кремнийорганических соединениях сводится к получению весовой формы—диоксида кремния.

Разложения кремнийорганических соединений с образованием кремневой кислоты или диоксида кремния достигают различными методами, которые можно разделить на четыре основные группы:

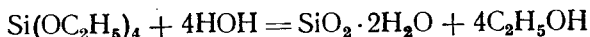
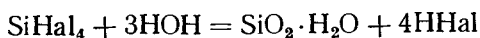
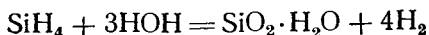
1) методы, основанные на полном гидролитическом расщеплении кремнийорганических соединений при помощи воды, щелочей и кислот;

2) методы мокрого окисления при помощи сильных окислителей;

3) методы сожжения;

4) методы, основанные на сплавлении кремнийорганических соединений с различными плавнями и последующем химическом разложении полученных плавленых.

Методы определения кремния, основанные на гидролитическом расщеплении кремнийорганических соединений. Силаны и их галоген-, циан-, тио-, алкокси- или ароксизамещенные легко вступают в реакцию взаимодействия с водой, причем происходит количественное выделение кремневой кислоты:



Полностью омыляются водой следующие соединения:²²⁻³³
 $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$; $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$; $\text{SiCl}_n(\text{NCO})_{4-n}$; SiSiCl_2 ; $\text{SiH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$;
 $\text{SiH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$; $\text{SiCl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$;
 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Cl}_8\text{Si}$.

В некоторых случаях для ускорения гидролиза к исследуемым растворам прибавляют щелочь или кислоту.

Определение кремния в четыреххлористом кремнии основано на реакции гидролиза этилового эфира ортокремневой кислоты, образующегося в процессе анализа³¹.

Навеску SiCl_4 помещают в ампулу, приготовленную из стеклянной трубки диаметром 5 мм и длиной 200 мм (рис. 38). Оба конца трубки оттягивают так, чтобы диаметр отверстий был равен

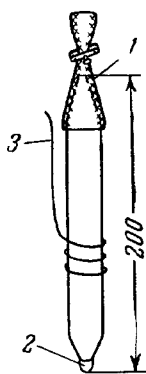


Рис. 38. Ампула из 5-мм трубки:

1—резиновая трубка с винтовым зажимом;
 2—парафино-вазелиновая пробка;
 3—проволока для подвешивания ампулы.

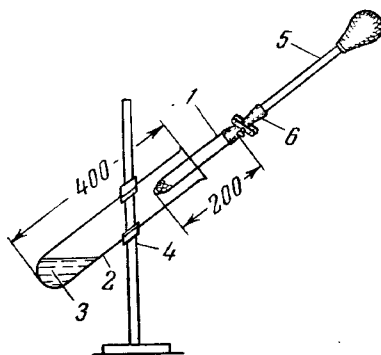


Рис. 39. Аппарат для этерификации:

1—ампула; 2—пробирка; 3—диоксан;
 4—штатив; 5—пипетка с резиновой грушей;
 6—резиновая трубка.

приблизительно 2—3 мм. Отверстие на нижнем конце ампулы закрывают парафино-вазелиновой пробкой 2, образующейся в результате погружения ампулы в расплавленную парафино-вазелиновую смесь. На верхний конец ампулы надевают отрезок резиновой трубки 1 с винтовым зажимом. На середине ампулы закрепляется медная проволока 3, свободный конец которой служит для подвешивания ампулы на весах. Приготовленную таким образом ампулу взвешивают; затем в нее вводят через верхний конец с помощью пипетки с удлиненным тонким концом около 5 г SiCl_4 . Ампулу с навеской взвешивают и верхний конец ее присоединяют посредством резиновой трубки 6 (рис. 39) к пипетке 5 и помещают в пробирку 2 диаметром 12 мм и длиной 400 мм.

На рис. 39 показано положение ампулы и пробирки 2 до на-

чала этерификации SiCl_4 . На дно пробирки наливают 5—7 мл диоксана, нагревают до 40—45° и с помощью пипетки 5 опускают в диоксан конец ампулы, закрытый парафином. Диоксан быстро растворяет парафин, и навеска SiCl_4 смешивается с диоксаном. Оставшийся на внутренней поверхности ампулы SiCl_4 смывают, пропуская через ампулу несколько порций диоксана по 5 мл. Затем ампулу вынимают из раствора и наружный конец ее также обмывают диоксаном. Пробирку ставят в вертикальное положение и вливают в нее через ампулу 8 мл этилового спирта. После этого ампулу вынимают из пробирки, пробирку закрывают пробкой и переворачивают ее несколько раз для полного перемешивания реакционной смеси. Происходит реакция этерификации, при которой выделяется тепло. Пробирке дают остыть 5—10 мин. Затем ее содержимое переносят во взвешенный тигель емкостью не менее 55 мл. Пробку и пробирку споласкивают несколькими порциями этилового спирта. В тигель прибавляют 10—15 мл воды и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Палочку смывают водой и тигель оставляют стоять в течение 30 мин. После этого тигель нагревают на водяной бане до 95—100° и выдерживают при этой температуре в течение 2—3 час. (время, достаточное для полного гидролиза). Затем его закрывают крышкой и осторожно нагревают на газовой горелке. Окончательное прокаливание SiO_2 до постоянного веса проводят в муфельной печи при температуре 800—1000°.

Расчет производят по формуле:

$$x = 46,71 \cdot \frac{A}{P}$$

где x —содержание кремния в процентах;

A —вес полученного SiO_2 в граммах;

P —навеска SiCl_4 в граммах.

В качестве гидролизующих агентов применяются также водные или спиртовые растворы аммиака, которые количественно гидролизуют с выделением кремневой кислоты следующие соединения^{34—39}: SiH_2O , $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$, SiHCl_3 , $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$, $\text{Si}_2\text{N}_4\text{H}_7$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ и продукты конденсации последнего⁴⁰.

Для определения кремния в эфирах ортокремневой кислоты и продуктах их конденсации применяется следующая методика.

Навеску 0,1—0,2 г анализируемого вещества (например, тетраметоксисилана) помещают во взвешенный платиновый тигель или чашку и обрабатывают на холоду 7%-ным водным раствором аммиака. Через 10—15 мин. содержимое тигля выпаривают на водяной бане, высушивают и прокаливают в муфельной печи до постоянного веса. Считают, что этот метод дает лучшие результаты, чем гидролиз с помощью кислот⁴⁰. Однако при такой технике

работы он недостаточно точен вследствие сильного разбрызгивания из тигля в конце выпаривания¹⁷.

Указанный недостаток устраняется при проведении гидролиза в толстостенной запаянной трубке³⁶. В этом случае навеску анализируемого вещества (например, трихлорсилана) помещают в стеклянную ампулу и опускают в запаянную с одного конца стеклянную трубку, содержащую разбавленный раствор аммиака. Открытый конец трубки запаивают. Содержимое трубки сильно встряхивают, при этом ампула разбивается. Реакция протекает бурно, с выделением водорода и образованием осадка кремневой кислоты. После окончания реакции трубку вскрывают и жидкость с осадком количественно переносят в чашку. Раствор выпаривают досуха, остаток обрабатывают водой и осадок отфильтровывают. Промытый и высушенный осадок прокаливают до постоянного веса в платиновом тигле. Если осадок двуокиси кремния после прокаливания сохраняет темную окраску вследствие неполного гидролиза и образования карбида кремния, рекомендуется⁴¹ сплавить его с карбонатом натрия, растворить в разбавленной соляной кислоте и определить обычным путем содержание SiO_2 .

Наиболее широкое применение в качестве гидролизующих реагентов нашли водные или спиртовые растворы едкого кали или натра. Они применяются^{7,18,42-51} для гидролитического разложения SiHal_4 ; $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$; SiH_2O ; $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$; SiHCl_3 ; $[\text{SiH}_2(\text{NH})]_x$; $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$; $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n\text{Cl}_{4-n}$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n\text{Hal}_{4-n}\text{Si}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Обработка раствором щелочи кремнийорганических соединений, содержащих водород, присоединенный непосредственно к атомам кремния, или соединений, имеющих в своем составе группировку $\text{Si}-\text{Si}$ или $\text{Si}-\text{N}$, ведет к количественному выделению газообразного водорода и растворимых силикатов. Из щелочных растворов двуокись кремния выделяют обработкой соляной или азотной кислотой.

Для определения кремния в трифенилэтиламиносилане был использован комбинированный метод²⁰. Навеска вещества подвергалась гидролизу водой, а затем действию смеси концентрированных серной и азотной кислот.

Методы определения кремния, основанные на мокром окислении вещества. Простейшим способом количественного определения кремния методом мокрого окисления является обработка навески анализируемого вещества концентрированной серной кислотой в платиновом тигле или в колбе из кварцевого стекла^{52,53,54}. По весу остатка судят о содержании SiO_2 . Для твердых и жидких нелетучих кремнийорганических соединений рекомендуется следующая методика¹⁷.

Навеску анализируемого вещества, содержащую не более 0,1—0,15 г SiO_2 , берут во взвешенном платиновом или кварцевом тигле и приливают 5—10 мл 98%-ной серной кислоты. Ти-

гель нагревают на маленьком пламени газовой горелки или, лучше, на водяной бане. Через 20—30 мин. нагревание усиливают, содержимое тигля выпаривают до появления белого дыма SO_3 и остаток прокаливают в муфельной печи при 850° в течение 1 часа, а затем до постоянного веса.

В случаях летучих кремнийорганических соединений навеску рекомендуют брать во взвешенном тигле, содержащем необходимое количество серной кислоты¹⁷.

Окисление серной кислотой применимо лишь для сравнительно легко окисляющихся кремнийорганических соединений, например алкокси- или ароксиланов и алкоксигалогенсиланов. Такие соединения, как тетраэтилсилан и тетрафенилсилан, не окисляются до SiO_2 ⁵³, а дифенилдиметилсилан не окисляется до SiO_2 даже при прибавлении к серной кислоте бромноватой или азотной кислот⁵⁵.

Большинство кремнийорганических соединений окисляют смесью серной и азотной кислот^{20,56—61,72}. Если после окисления, удаления кислот и прокаливания осадок SiO_2 имеет темный цвет, рекомендуется^{54,63} обработать его 2—3 мл HF и 1—2 мл H_2SO_4 , затем содержимое тигля осторожно выпарить на водяной бане и остаток прокалить в муфеле до постоянного веса. По потере в весе, обусловленной образованием летучего SiF_4 , судят о количестве бывшего в осадке SiO_2 .

При анализе триметилксиметилсилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ окисление смесью серной и азотной кислот проводится следующим образом⁶⁴.

Навеску вещества, содержащую 500—1000 мг SiO_2 , берут в колбу Кьельдаля (емкостью 30 мл) из кварцевого или тугоплавкого стекла. Колбу предварительно прокаливают в печи при 800° и доводят до постоянного веса. К взятой навеске прибавляют около 1,5 мл 30%-ного олеума, колбу несколько раз сильно встряхивают и медленно прибавляют по каплям 0,5—1 мл дымящей азотной кислоты. Затем колбу слегка нагревают и снова прибавляют несколько капель азотной кислоты. Нагревание и прибавление азотной кислоты повторяют несколько раз, пока содержимое колбы полностью не обесцветится. Обесцвечивание свидетельствует о полном окислении органической части анализируемого вещества. После этого нагревание колбы усиливают и заканчивают прокаливанием в муфельной печи при 800° до постоянного веса.

Описанная техника рекомендуется для окисления большинства кремнийорганических соединений, кроме летучих и трудно разлагающихся в дымящей серной кислоте. Колба может быть заменена пробиркой из тугоплавкого или кварцевого стекла^{20,21,62,65}.

Яковлев⁶⁶ определял кремний в непредельных кремнийорганических соединениях путем окисления 0,2—0,3 г вещества смесью концентрированных серной и азотной кислот в платиновом тигле.

Окисление кремнийорганических соединений концентрированной серной кислотой катализируется прибавлением капли металлической ртути⁶⁷.

При анализе трифениламиносилана (C_6H_5)₃SiNH₂ окисление проводят смесью серной и уксусной кислот⁶⁸. При этом навеску 0,1—0,2 г анализируемого вещества помещают в платиновый тигель, прибавляют 1 мл концентрированной серной и несколько капель ледяной уксусной кислоты. Тигель нагревают постепенно, так как удаление кислот должно происходить очень медленно. При быстром повышении температуры нередко наблюдается образование карбида кремния. После удаления кислот остаток прокаливают в муфельной печи до постоянного веса. Получение чистого белого остатка SiO₂ служит внешним признаком полного окисления кремнийорганического соединения.

Для анализа арилзамещенных силана (навеска около 1 г) рекомендуется применять окислительную смесь из 20—30 мл концентрированной серной кислоты и необходимого для полного окисления количества 1—5 н. раствора перманганата калия^{69,70}.

Для анализа кремнийорганических соединений, подвергающихся частичному гидролизу, может быть использован смешанный метод разложения, т. е. гидролиз с последующим окислением^{71—73}. Навеску вещества, соответствующую 70—100 мг двуокиси кремния, отвешивают по разности в платиновый тигель, содержащий 3—4 мл 10%-ного раствора гидроокиси аммония. В случае жидких алкил-, арил-, алкоксихлорсиланов анализируемое вещество прибавляют по каплям из пипетки. Тигель медленно нагревают (в течение 20—30 мин.). Нагревать лучше всего инфракрасной лампой. Для уменьшения вспенивания жидкости при выпаривании рекомендуют прибавлять 4—5 капель хлорбензола. В конце нагревания содержимое тигля осторожно встряхивают и прибавляют 2 мл 15%-ного олеума. Разложение продолжают при медленном подогревании на микрогорелке.

Окисление многих кремнийорганических соединений может быть ускорено прибавлением 0,5 мл дымящей азотной кислоты непосредственно после приливания серной кислоты. Когда масса в тигле затвердевает и опасность вспенивания исключается, нагревание усиливают. Окончательное прокаливание производят в муфеле при 800°. При более высокой температуре возможно образование карбида кремния, так как происходит слишком быстрое сжигание остатка, и свободный углерод, почти всегда образующийся при разложении серной кислотой, не успевает окислиться в CO₂.

Гурецкий¹⁶ определял кремний в продуктах конденсации кремневых эфиров (содержание кремния в пересчете на SiO₂ до 52%) обработкой образца разбавленной серной кислотой и последую-

щим окислением концентрированной азотной кислотой. Навеску 0,3—0,7 г вещества берут в тигле высотой 40—50 мм и диаметром 25 мм, приливают 20—30 мл 5%-ной серной кислоты, осторожно выпаривают и остаток обрабатывают 1—2 мл концентрированной азотной кислоты. Точность определения 0,02—0,05% кремния. Недостатком метода является возможность разбрызгивания геля кремневой кислоты в конце выпаривания с азотной кислотой.

Многие исследователи проводили количественное окисление кремнийорганических соединений без серной кислоты, заменяя ее азотной или смесью азотной и хлорной кислот. Андрианов успешно использовал концентрированную азотную кислоту для разложения алкилтриэтоксисиланов⁷⁵.

Тетраметилсилан может быть количественно окислен дымящей азотной кислотой в запаянной трубке при нагревании до 220—250° в течение 40 час. После окисления остаток обрабатывают концентрированным раствором едкого кали до полного растворения кремневой кислоты. Затем раствор подкисляют азотной кислотой и выпаривают^{76—78}. В остатке определяют SiO_2 по весу.

В литературе имеются указания на то, что эфиры ортокремневой кислоты и высших жирных кислот—олеиновой, стеариновой, линолевой—полностью окисляются до SiO_2 при обработке навески эфира в платиновом тигле концентрированной азотной кислотой. Остаток в тигле после удаления избытка азотной кислоты медленно озоляют и прокаливают до постоянного веса⁷⁹.

Манулкин и Якубова⁸⁰ определяли кремний в тетрафенил- и тетрабензилсилане по методу, предложенному Кочешковым⁸¹ для оловоорганических соединений. При этом вещество окисляют в длинных кварцевых пробирках смесью олеума и дымящей азотной кислоты. Полученный остаток SiO_2 прокаливают на паяльной горелке до постоянного веса.

Для определения кремния в сравнительно нелетучих кремнийорганических соединениях в качестве окислителя предлагается использовать 60%-ную хлорную кислоту или смесь ее с концентрированной азотной кислотой^{82,83}.

Ввиду того, что хлорная кислота может вызвать взрыв, при работе следует соблюдать необходимые меры предосторожности. Около 0,2 г вещества взвешивают в платиновом тигле. Затем к навеске добавляют 5 мл 60%-ной хлорной кислоты. Тигель нагревают на воздушной бане и медленно выпаривают кислоту. Тигель с остатком SiO_2 прокаливают до постоянного веса в муфельной печи.

Иногда к хлорной кислоте прибавляют концентрированную азотную кислоту. К навеске вещества около 0,2 г в платиновом тигле прибавляют смесь 2 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл 60%-ной хлорной кислоты. Тигель слабо нагревают до полного удаления кислот. При сильном нагревании может про-

изойти вспенивание. Если вспенивание имеет место и на стенках тигля остается кольцо пены, ее следует осторожно смыть 3 мл хлорной кислоты.

В тетрафенилсилане, трифенилсиланоле, *n*-карбоксифенилтриметилсилане и других кремнийорганических соединениях с ароматическими радикалами кремний определяют путем окисления 60%-ной хлорной кислотой или смесью хлорной кислоты с азотной.

Недостатком указанных методов является опасность воспламенения и взрыва, возникающая при работе с большими количествами хлорной кислоты.

Определение кремния в триэтил- β -этилпропоксисилане и тетрабутилсилане путем окисления в платиновом тигле концентрированной серной кислотой при медленном нагревании оказалось более простым и удобным по сравнению с методом окисления хлорной кислотой⁸⁴.

Многие кремнийорганические соединения разлагают, нагревая их с 20%-ным олеумом.

Для полумикроопределения кремния в различных кремнийорганических соединениях путем окисления анализируемого вещества бромом в азотнокислой среде в запаянных трубках поступают следующим образом¹⁶.

Взвешивают стеклянную трубку длиной 100—150 мм, внутренним диаметром 10—12 мм, с толщиной стенок не менее 2 мм, запаянную с одного конца и имеющую шейку (длина 10—15 мм, внутренний диаметр 2—3 мм) возможно ближе к открытому концу трубки. Затем через воронку с удлинненным концом наливают в трубку, не смачивая ее стенок, 1 мл концентрированной азотной кислоты, 3—4 капли брома и столько же воды (рис. 40). Навеску кремнийорганического соединения (30—50 мг) помещают в капилляр и взвешивают в «собачке» с точностью до 0,005 мг. Из капилляра взвешенное вещество переносят в трубку (на ее стенки), а капилляр помещают опять в «собачку» и взвешивают. Навеску определяют по разности весов.

Шейку трубки быстро и осторожно запаивают так, чтобы верхняя часть трубки, имеющая вид воронки, не отделилась от запаянной трубки, и 45—50 мин. нагревают в трубчатой печи при 130—150°. Затем температуру печи поднимают до 250—300° и при этой

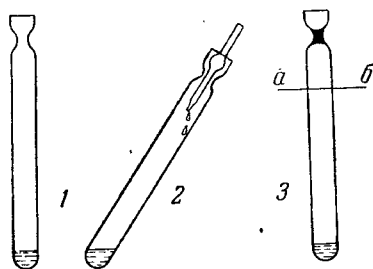


Рис. 40. Трубка для определения кремния полумикрометодом:

1—трубка перед внесением навески; 2—внесение в трубку навески; 3—запаянная трубка (а-б—линия разреза).

температуре выдерживают трубку 2 часа. После этого ее извлекают из печи, охлаждают и отрезают верхнюю часть (приблизительно $\frac{1}{3}$ запаянной части). В нижнюю часть трубки наливают 1—2 мл воды, а в верхнюю—0,5 мл. Жидкие продукты испаряют осторожным нагреванием обеих частей трубки в жидкостной бане при 100—130°. После испарения жидких продуктов в большую часть трубки наливают 1—2 мл, а в меньшую—0,5 мл абсолютного этилового спирта и повторяют выпаривание.

Окончательное высушивание обеих частей трубки проводят в трубчатой печи в течение 2 час. при 350—400°. Высушенную трубку, содержащую SiO_2 , охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Обязательно проведение контрольного опыта с теми же реактивами и в посуде из того же сорта стекла. Соответствующую поправку учитывают при расчетах. Продолжительность анализа 6—8 час.

Описанный метод пригоден для определения кремния в соединениях различных классов. Экспериментально доказано, что для получения хороших результатов определения необходимо следующее: содержание кремния в пересчете на SiO_2 должно быть больше 18%, атомное отношение Si:C должно быть не меньше 1:20. Абсолютная ошибка определения лежит в пределах 0,07—0,11%.

Методы определения кремния, основанные на сожжении.

Широко распространенный в обычном органическом анализе метод озоления при длительном нагревании на воздухе почти совершенно неприменим для определения кремния в кремнийорганических соединениях. В литературе отмечено только два случая получения чистой двуокиси кремния в результате длительного прокалывания в платиновом тигле кремнийорганических соединений^{87,88}. При применении этого метода для анализа бензилпропилэтилсиланола были получены пониженные результаты⁸⁹. При сжигании метилсилоксанов в платиновом тигле образуется черный несгорающий остаток⁹⁰. Содержание кремния в кремнийорганических соединениях может быть определено путем сухого сожжения при окислении в токе кислорода^{91—93,191}.

В литературе⁹⁴ указывается, что при проведении элементарного анализа тетрафеноксисилана кремний количественно остается в лодочке в виде двуокиси кремния. Это утверждение вызывает сомнение в связи с тем, что образующаяся при сожжении двуокись кремния получается в очень мелкодисперсном состоянии и часть ее легко выносится из лодочки даже при очень слабом токе кислорода.

При сжигании метилполисилоксанов в короткой кварцевой трубке в токе кислорода над платиновым контактом двуокись кремния частично остается в лодочке для сжигания и частично улавливается при выходе газов из кварцевой трубки томпом

из стеклянной ваты, помещенным в конце трубки. По весу кварцевой трубки до сжигания и после него судят о количестве образовавшегося SiO_2 ^{90,95,191}. Техника определения и схема прибора подробно описаны в методике определения углерода и водорода (стр. 171).

В ранних работах по кремнийорганическим соединениям количество кремния в силанах успешно определяли путем пропускания паров силанов через раскаленную кварцевую трубку. При 800—900° образуется аморфный кремний, количество которого находят при взвешивании кварцевой трубки⁹⁶.

Методы определения кремния, основанные на сплавлении. Наиболее универсальным способом определения кремния в твердых и жидких кремнийорганических соединениях является метод окисления анализируемого вещества путем сплавления его с карбонатом натрия^{41,97} и с окислителями в бомбе^{98—103}.

В продуктах окисления кремний можно определять взвешиванием в виде SiO_2 , оксихинолиновым методом^{73,106,107} или колориметрически^{16,73,108,109}. Этот метод позволяет определять содержание кремния во фтористых кремнийорганических соединениях, например в алкил-, арил- и алкоксифторсиланах. Эти соединения не удается анализировать путем разложения кислотами или сжигания в токе кислорода в связи с частичным образованием летучего продукта разложения—фторида кремния.

Для определения кремния в дибутил-, диметилдифторсиланах и в других фторсиланах рекомендуется следующая методика^{104,105}.

Навеску вещества (0,3—0,4 г) отвешивают в желатиновой ампуле. Ампулу помещают в бомбу, где находится 15 г перекиси натрия и 1 г крахмала. Бомбу закрывают и производят сжигание. После сжигания содержимое бомбы количественно переносят в стакан емкостью 500 мл, растворяют в 100 мл воды и раствор кипятят для разрушения избытка перекиси натрия. Затем раствор разбавляют водой до объема 400 мл и фильтруют. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до изменения окраски индикатора метилового красного, добавляют 0,4 г карбоната натрия и упаривают до объема 150 мл. После стояния в течение 2—3 час. на холоду или, лучше, на следующий день выпавшую кремневую кислоту отфильтровывают и определяют SiO_2 весовым путем, как обычно. Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 100 мл и фтор-ионы осаждают в виде фторида кальция. Фильтрат после осаждения фторида кальция обычно содержит незначительное количество кремния. После стояния в течение 48 час. из такого фильтрата выпадает небольшой осадок кремневой кислоты. Выделившийся осадок отфильтровывают и определяют количество SiO_2 , которое прибавляют к найденному до осаждения фтор-ионов. Этот метод требует многократного повторения некоторых операций, например фильтрования, и поэтому не может быть использован при массовых анализах.

Для легко летучих и легко гидролизующихся соединений, таких, как тетрахлорсилан, метилхлорсиланы и др., предложен следующий полумикрометод определения кремния¹⁹.

Навеску вещества (40—70 мг) помещают в ампулу 1 (рис. 41) из стекла, содержащего не более 0,05% SiO_2 , и замораживают в

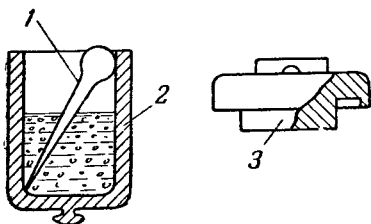


Рис. 41. Бомба для окисления:
1—ампула с навеской; 2—корпус бомбы; 3—крышка.

жидком азоте. Ампула с капилляром должна быть такой длины, чтобы верхняя часть ее на 3 мм выступала над краями бомбы. На дно бомбы помещают смесь 1,5—3 г перекиси натрия и 0,05—0,1 г сахара. Кончик ампулы погружают в окислительную смесь и бомбу закрывают. При этом ампула раздавливается. Через несколько минут происходит воспламенение.

После этого бомбу раскрывают, ее содержимое растворяют в воде, переносят в платиновую чашку и осторожно обрабатывают 20—30 мл концентрированной хлорной кислоты. Затем смесь выпаривают и снова разбавляют водой. Выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают и определяют, как обычно, в виде SiO_2 .

Реакция между перекисью натрия и метилхлорсиланами протекает очень быстро и с выделением тепла. Для более равномерного течения процесса окисления и уменьшения количества выделяющегося свободного кислорода часть перекиси натрия рекомендуется заменить окисью натрия. Удобно применять смеси, содержащие от 15 до 25% перекиси натрия.

В результате исследования различных методов количественного определения кремния в кремнийорганических соединениях предложена следующая техника сплавления вещества в бомбе⁷³.

В никелевой бомбе емкостью 25—30 мл смешивают 2—3 г перекиси натрия и 0,05—0,1 г сахара, затем в бомбу вносят навеску 0,050—0,250 г кремнийорганического вещества. Навески жидких веществ помещают в бомбу в желатиновых капсулах. Добавляют в бомбу еще перекиси натрия и плотно закрывают крышкой со свинцовой прокладкой. Дно бомбы быстро нагревают до темно-красного каления. При этом происходит окисление анализируемого вещества.

Горячую бомбу вносят в чашку с холодной водой, чтобы избежать расплавления свинцовой прокладки. Кроме того, продолжительное соприкосновение горячей щелочи со свинцовой прокладкой может привести к растворению свинца и загрязнению исследуемого раствора. Затем бомбу открывают, крышку споласкивают дистиллированной водой и жидкость собирают в никелевый или фарфоровый стакан емкостью 400 мл. В стакан прибавляют

100—125 мл дистиллированной воды и опускают в него бомбу. При этом ее содержимое переходит в раствор. Бомбу вынимают из стакана, ополаскивают водой и концентрированной соляной кислотой для удаления остатков щелочи. Раствор в стакане разбавляют водой до 250—275 мл и нейтрализуют соляной кислотой в присутствии лакмуса. Полученный таким образом раствор переносят в мерную литровую колбу и доводят водой до метки. Дальнейшее определение кремния в растворе может быть произведено любыми известными методами.

Гурецкий¹⁶ предложил более простую технику окисления кремнийорганических соединений путем сплавления со смесью Na_2O_2 , KNO_3 и Na_2CO_3 , взятых в весовых отношениях 3:3:10. Для этого на дно никелевого тигля 1 (рис. 42) высотой 30—35 мм и диаметром 10—12 мм насыпают окислительную смесь слоем толщиной около 5 мм. На слой смеси вносят из взвешенного капилляра с анализируемым веществом навеску и быстро засыпают ее той же окислительной смесью до краев тигля. Величина навески зависит от того, каким методом будет произведено определение количества кремния в продуктах окисления—весовым, объемным или колориметрическим. Тигель с шихтой покрывают другим тиглем 2 большего размера и оба тигля вместе переворачивают. Зазор между стенками тиглей засыпают окислительной смесью слоем толщиной 15—20 мм. На каждый анализ расходуется до 10 г смеси.

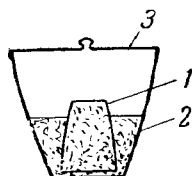


Рис. 42. Никелевые тигли с шихтой перед нагреванием: 1—малый тигель; 2—большой тигель; 3—крышка.

Большой тигель закрывают крышкой и помещают на фарфоровый треугольник. Маленьким пламенем газовой горелки вначале нагревают дно тигля, затем пламя увеличивают и энергично нагревают весь тигель до темнокрасного каления и до расплавления окислительной смеси. При нагревании вещество, находящееся у дна внутреннего тигля, начинает испаряться. Пары его устремляются вниз, проходят все более и более нагретые слои окислительной смеси, подвергаются пирогенетическому разложению и реагируют с компонентами окислительной смеси. При этом образуются растворимые силикаты. После расплавления окислительной смеси нагревание прекращают и дают тиглю остыть. Плав в тигле растворяют горячей водой. При этом происходит разложение избытка перекиси натрия. Раствор собирают в парафинированный стакан и в случае необходимости через 10—15 мин. фильтруют через ватную пробочку парафинированной воронки в парафинированную мерную колбу емкостью 250 или 500 мл. К раствору в мерной колбе постепенно добавляют 20 мл раствора серной кислоты (1 : 5) и доводят его объем водой до метки.

11 Анализ кремнийорганических соединений

Парафинирование посуды применяется для предотвращения выщелачивания стекла.

Кремний в полученном растворе определяют объемным, весовым или колориметрическим методом.

Определение кремния в растворе с помощью оксихинолина^{106,107}.

Объемный метод. Силикат натрия с молибдатом аммония образует комплексное соединение желтого цвета. При взаимодействии этого комплексного соединения с избытком титрованного раствора оксихинолина количественно выпадает желтый осадок оксина кремнемолибденовой кислоты, нерастворимый в разбавленной соляной кислоте. Осадок содержит 1 моль двуокиси кремния, 4 моля оксихинолина и 12 молей трехокиси молибдена. Избыток оксихинолина определяется титрование стандартным раствором бромид-бромата.

50 мл раствора, содержащего 5—10 мг кремния, помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 12,5 мл соляной кислоты (1:1), 50 мл дистиллированной воды и 10 мл 20%-ного раствора молибдата аммония. Колбу закрывают резиновой пробкой и нагревают на водяной бане 10 мин. при $75^\circ(\pm 3^\circ)$. После этого раствор охлаждают, прибавляют еще 21,5 мл соляной кислоты (1:1) и медленно, по каплям, при перемешивании приливают 25 мл 0,4 н. раствора оксихинолина. Колбу снова закрывают и 10 мин. нагревают при $65^\circ(\pm 3^\circ)$. После охлаждения раствор доводят водой до метки и выпавший осадок фильтруют через сухой фильтр. 100 мл полученного фильтрата переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют 50 мл 8%-ного раствора щавелевой кислоты, 100 мл соляной кислоты (1:1), 100 мл воды и 5 мл 20%-ного раствора бромида калия. В качестве индикатора вносят несколько капель 0,1%-ного раствора метилкрасного для обнаружения присутствия брома. Затем приливают небольшой избыток 0,2 н. раствора бромид-бромата и спустя 1—2 мин. прибавляют 5 мл 10%-ного раствора КJ и 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. 1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 соответствует 0,000175 г Si.

Весовой метод. 50 мл раствора, содержащего 5—10 мг кремния, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и прибавляют 15 мл соляной кислоты (1:1), 50 мл дистиллированной воды и 15 мл 20%-ного раствора молибдата аммония. Колбу закрывают пробкой и нагревают 10 мин. при $75^\circ(\pm 3^\circ)$. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют еще 20 мл соляной кислоты (1:1) и 25 мл 0,4 н. раствора оксихинолина. Раствор оксихинолина приливают по каплям из бюретки или из пипетки при постоянном перемешивании. Полученную суспензию нагревают 10 мин. при $65^\circ(\pm 3^\circ)$, охлаждают и переносят в фарфоровый тигель с фильтрующим дном или в тигель Гуча. Осадок промывают раствором, полученным смешением 200 мл 0,4 н. раствора

оксихинолина с 50 мл концентрированной соляной кислоты и разбавлением до одного литра дистиллированной водой. Промытый осадок сушат при 100—120° и прокалывают 1 час при 500°. Весовая форма— $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$.

При определении кремния в алкиларилхлорсиланах (например, в метилэтилфенилхлорсилане) и в метилсилоксанах сплавлением в бомбе с последующим объемным или весовым определением кремния получены одинаково хорошие результаты, совпадающие с теоретически рассчитанными.

Определение галогенов

Атомы галогенов, непосредственно связанные с кремнием, и галогены, связанные с органическими радикалами, обладают различными свойствами. Энергия связи C—Cl значительно больше энергии связи Si—Cl. Связь Si—Cl легко может быть разрушена путем гидролиза, тогда как атомы галогенов, связанные с органической группой, отщепить действием воды или щелочи в большинстве случаев нельзя.

Методы определения галогенов в кремнийорганических соединениях типа алкил-, арил- и алкоксигалогенсиланов совершенно отличны от методов определения галогенов в обычных органических соединениях. Наиболее простым методом анализа кремнийорганических соединений, в которых галогены связаны непосредственно с кремнием, является омыление водой, водным или спиртовыми растворами аммиака или едких щелочей. Образующиеся при омылении галогенводородные кислоты определяют объемными методами нейтрализации или осаждения.

Общее содержание галогенов определяют после полного окисления кремнийорганических соединений перекисью натрия в бомбе^{19,104,110—113}, их сплавления с известью⁸⁷ или со смесью¹⁷ KOH и Na_2CO_3 , а также мокрым окислением серной кислотой и бихроматом¹⁷ и т. д.

Методы определения галогенов, основанные на омылении кремнийорганических соединений. *Гидролиз водой при определении брома в метилбромсиланах*¹⁴. Навеску вещества (2 г) взвешивают в колбочке емкостью 2 мл, снабженной притертой пробкой. В коническую колбу емкостью 250 мл, снабженную притертой пробкой, помещают не менее 100 мл смеси диэтилового эфира, воды и льда в равных отношениях. Эфир необходим для замедления гидролиза. Колбочку с навеской открывают и вносят в коническую колбу. При этом анализируемое вещество приходит в соприкосновение с водо-эфирной смесью. Коническую колбу закрывают пробкой и сильно встряхивают 5—10 мин. Выделившуюся при гидролизе бромистоводородную кислоту определяют аргентометрическим методом по Фольгарду. Для этого в колбу приливают избыток 0,5 н. раствора AgNO_3 , причем образуется осадок AgBr ;

избыток нитрата серебра титруют 0,1 н. раствором NH_4CNS . Индикатором служат железоаммонийные квасцы.

Тетрахлорсилан, метилхлорсиланы и их производные также легко гидролизуются водой или льдом в диэтиловом эфире. Выделившуюся соляную кислоту титруют стандартным (0,1—0,5 н.) раствором щелочи^{56,92,113,115—119} или определяют весовым методом¹²⁰ в виде AgCl . Диэтилизопропоксихлорсилан¹²¹, фенилэтилхлорсилан⁵⁸, трифенилбромсилан²⁰ тоже количественно отщепляют галоген-ионы при гидролизе. Дифениламинодихлорсилан легко разлагается водой с выделением осадка кремневой кислоты и образованием хлор-ионов в растворе. Осадок отфильтровывают и в фильтрате определяют хлор-ионы весовым методом³⁰ в виде AgCl . Хлор-ионы можно также определить объемным методом. Гидролиз арилфторсиланов следует проводить при рН ниже 7 в атмосфере азота¹²².

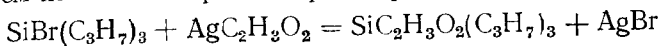
При анализе изоцианхлорсиланов⁷ рекомендуется следующая методика²⁵. Навеску вещества, замороженную в стеклянной ампуле, помещают в коническую колбу под слой спирта. Ампулу раздавливают, после чего анализируемое вещество постепенно переходит в жидкое состояние. При взаимодействии со спиртом изоцианхлорсиланы образуют алкилизотиансиланы и хлористый водород, растворяющийся в спирте. После добавления воды хлор-ионы определяют аргентометрическим титрованием в присутствии индикатора хромата калия.

Содержание галогенов в хлор-, бром- и иодсиланах определяют осаждением галоген-ионов нитратом серебра после гидролиза анализируемого соединения водой или щелочью²².

Гидролиз водным раствором аммиака. Определение хлора в фенилтрихлорсилане производят следующим образом¹⁹⁷. Навеску фенилтрихлорсилана в стеклянной ампуле помещают в стакан с притертой крышкой, содержащий разбавленный раствор аммиака. стакан закрывают, ампулу разбивают и содержимое стакана перемешивают сильным встряхиванием. Через 15—20 мин. содержимое стакана переносят в чашку. стакан тщательно споласкивают дистиллированной водой с аммиаком. Раствор выпаривают до удаления избытка аммиака, затем разбавляют водой и фильтруют. Остаток на фильтре промывают водой с аммиаком. В фильтрате и промывных водах определяют хлор-ионы объемным или весовым методом. Так же определяют хлор в этилхлорсиланах⁹⁷ и дибензилэтилпропилсилане¹²³.

Для определения брома в трифенилгерманийбромсилане⁶² навеску анализируемого вещества растворяют во влажном бензоле и через полученный раствор пропускают газообразный аммиак. В результате реакции образуются нерастворимый в бензоле осадок бромида аммония и раствор трифенилгерманийсиланола. Осадок NH_4Br отфильтровывают, растворяют в воде и бром-ионы определяют,

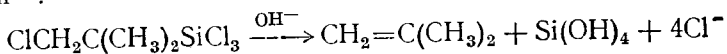
как обычно, объемным или весовым методом. Осадок галогенидов серебра был получен без предварительного расщепления кремнийорганических соединений при анализе трипропилбромсилана¹²⁴ действием на него спиртового раствора ацетата серебра:



а также при анализе трибромсилана действием на него спиртовым раствором нитрата серебра.

Гидролиз едкими щелочами. Содержание галогенов в некоторых кремнийорганических соединениях определяют непосредственными титрованием анализируемого вещества щелочью без предварительного гидролиза. Раствор триэтилхлорсилана в сухом диэтиловом эфире, охлажденный смесью снега и соли, количественно титруется водным 1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина¹³⁶.

Хлорбутилтрихлорсилан, растворенный в метиловом спирте, титруют 0,1 н. раствором щелочи, причем выделяется изобутилен¹²⁵:



При действии избытка щелочи на $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ в спиртовом растворе в реакцию вступает лишь хлор, присоединенный непосредственно к атому кремния. Количество гидролизуемого хлора определяют титрованием избытка спиртового раствора щелочи стандартным раствором кислоты. Общее содержание хлора может быть определено лишь после полного разложения навески анализируемого соединения сплавлением с перекисью натрия в бомбе. β -Хлорэтилтрихлорсилан энергично реагирует с раствором щелочи при комнатной температуре, образуя количественно $\text{Si}(\text{OH})_4$, тогда как α -хлорэтилтрихлорсилан и незамещенный этилтрихлорсилан дают в таких же условиях кремнийорганические полимеры¹¹¹.

При определении хлора в триэтилхлорсилане¹²⁶ навеску вещества (около 0,5 г) помещают в колбу для титрования с притертой пробкой, в которой находится раствор $\sim 0,25$ г NaOH в 30 мл метилового спирта. Раствор перемешивают и через 20—30 мин. избыток щелочи титруют стандартным раствором кислоты.

Одинаково хорошие результаты количественного определения хлора в метил-, этил-, метокси- и этоксихлорсиланах получаются при разложении анализируемого соединения водными и спиртовыми растворами KOH, а также при окислении перекисью натрия в бомбе и последующем аргентометрическом определении хлор-ионов¹²⁷. При определении хлора и фтора в метил-, этил-, пропилхлорсиланах и продуктах их фторирования быстрый и полный гидролиз вещества достигается только при большом избытке щелочи (15 г NaOH на 1 г анализируемого вещества) и при

нагревании^{128—132}. Количество хлор-ионов определяют аргентометрически. Ионы фтора осаждаются в виде двойной свинцовой соли¹⁹⁵ $PbClF$.

При наличии в анализируемом веществе одновременно хлора и фтора, как, например, в диметилхлорфторсилане, анализ проводят следующим образом¹³³. Навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора щелочи. Избыток щелочи титруют стандартным раствором соляной кислоты. Таким образом определяется сумма галогенводородных кислот. В отдельной навеске определяют хлор-ионы по Фольгарду. Количество фтор-ионов определяется по разности.

Согласно указаниям Топчиева^{134, 135} определение брома в фенил- и метилбромсиланах может быть проведено методом нейтрализации или методом осаждения. При определении количества брома методом Фольгарда удовлетворительные результаты получаются лишь после предварительного гидролиза вещества кипячением его в течение 1,5 часа с раствором щелочи в колбе с обратным холодильником.

При определении галогенов в галогензамещенных силана типа $Hal_nH_{4-n}Si$ разложение щелочью (концентрация щелочи от 7 до 40%) ведут в приборах, позволяющих одновременно определять объем выделяющегося при реакции водорода. Галоген-ионы при этом переходят в раствор, в котором их определяют весовым^{22, 48, 49} или объемным⁴⁷ методом.

В случае анализа трихлорсилана при осаждении хлор-иона действием нитрата серебра наряду с осадком $AgCl$ образуется черный осадок сульфида серебра. Хлорид серебра выделяют обработкой смешанного осадка раствором аммиака, причем хлорид серебра переходит в раствор, образуя аммиакат. Аммиакат разлагают действием азотной кислоты и хлорид серебра определяют, как обычно²⁸.

Окисление сплавлением в бомбе. Определение галогенов титрованием трудно гидролизующихся, легко летучих или образующих при гидролизе гели кремнийорганических соединений представляет значительные трудности. В этих случаях галогены определяют только после разложения вещества путем полного его окисления.

Для определения хлора в метилхлорсиланах навеску (40—70 мг), помещенную в стеклянную ампулу, сплавляют с перекисью натрия и с сахаром в бомбе (см. рис. 41). Для дихлордиметилсилана достаточно 1,5 г перекиси натрия и 0,05 г сахара; для трихлорметилсилана¹⁹ эти количества увеличивают на 50%. Содержимое бомбы после окисления растворяют в воде, подкисляют азотной кислотой и выпаривают досуха. Полученный остаток снова обрабатывают водой. Выделяющуюся кремневую кислоту отфильтровывают. В фильтрате определяют хлор-ионы по Фольгарду.

Этим же методом определяют хлор в производных метилхлорсилана, в хлорэтоксисиланах^{111,127} и в хлорэтилсилорсиланах. Так же может быть произведено разложение алкилфторсиланов.

Для определения фтора в дибутилфторсилане¹⁰⁴ 0,3—0,4 г его в желатиновой капсуле помещают в бомбу с 15 г перекиси натрия и 1 г крахмала. После сжигания содержимое бомбы растворяют в 100 мл воды и кипятят для разложения избытка перекиси натрия. Раствор разбавляют водой до 400 мл и прибавляют концентрированную соляную кислоту до изменения окраски индикатора метилкрасного. Затем прибавляют 0,4 г карбоната натрия и раствор упаривают до объема 150 мл. Не менее чем через 2—3 часа осадок кремневой кислоты отфильтровывают и промывают. Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 100 мл и к горячему раствору медленно прибавляют 10 мл 20%-ного водного раствора хлорида кальция. При этом выпадает осадок CaF_2 . Раствор с осадком нагревают до полного осветления раствора. Осадок фторида кальция отфильтровывают через тигель Гуча, промывают 20%-ной уксусной кислотой до полного удаления ионов кальция, высушивают до постоянного веса при 110° и взвешивают.

Определение фтора в виде двойной соли свинца PbFCl в описанных условиях дало отрицательные результаты.

Другие методы количественного определения галогенов. Общепринятый метод количественного определения хлора в органических веществах, основанный на прокаливании с известью, не нашел широкого применения при анализе кремнийорганических соединений. Он был использован при анализе трифенилхлорсилана⁸⁷. Метод Кариуса был применен при определении брома в трифенилбромсилане⁸⁸. Однако и он не получил широкого распространения, так как его выполнение встречает много технических трудностей.

Содержание хлора в алкиларилхлорсиланах удобно определять после сплавления анализируемого вещества с едким кали и карбонатом натрия¹⁷. В этом случае навеску, содержащую не более 70—80 мг хлора, взвешивают в платиновом тигле и прибавляют 0,5—1 г едкого кали и 2—3 капли воды. Затем тигель заполняют карбонатом натрия и осторожно нагревают на маленьком пламени. Постепенно температуру повышают и нагревание продолжают до полного расплавления карбоната. Плав охлаждают и переносят в коническую колбу, осторожно смывая его 2 н. азотной кислотой. К раствору приливают небольшой избыток азотной кислоты до полного удаления пузырьков углекислого газа. Количество хлор-ионов определяют титрованием по Фольгарду.

Для легко гидролизуемых алкилхлорсиланов этот метод дает иногда пониженные результаты вследствие потери галогена в

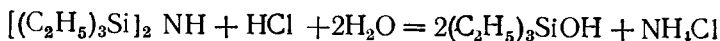
виде газообразного хлористого водорода, несмотря на присутствие большого избытка щелочи.

Вольнов³³ успешно определяет суммарное содержание хлора и брома в α, β -дибромпропокситрихлорсилане $C_3H_5OSiCl_3Br_2$ по методу Степанова. Метод Степанова основан на взаимодействии галогенсодержащих соединений с металлическим натрием в спиртовом растворе с образованием галогенида натрия. Галоген-ион определяется затем посредством нитрата серебра¹³⁷ объемным или весовым методом.

Определение азота

Количественное определение азота в кремнийорганических соединениях, содержащих азот в виде аминогруппы, связанной с кремнием, основано на отщеплении аммиака или органического амина. В других азотсодержащих кремнийорганических соединениях азот определяют обычными методами элементарного органического анализа.

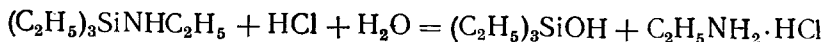
Анализ алкил-ариламиносиланов. Анализ гексаэтиламинодисилана основан на реакции с соляной кислотой, ведущей к образованию триэтилсиланола и хлорида аммония:



В колбу, снабженную обратным холодильником, наливают 50 мл 6 н. раствора соляной кислоты и вносят в стеклянной ампуле навеску (0,6—0,8 г) гексаэтиламинодисилана²¹. Затем ампулу разбивают и раствор кипятят 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавляют 50—80 мл петролейного эфира, экстрагирующего образовавшийся триэтилсиланол. Водный слой, содержащий хлорид аммония, отделяют от эфирного слоя, а эфирный раствор промывают водой. Всю водную часть переносят в чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Хлорид аммония в сухом остатке определяют методом нейтрализации. Для этого сухой остаток обрабатывают раствором едкого натра, а выделившийся аммиак перегоняют в избыток 0,1 н. раствора соляной кислоты. Избыток соляной кислоты титруют стандартным раствором щелочи.

Разделение силанола и соли аммония может быть произведено без применения петролейного эфира, путем отгонки кремнийорганической жидкости с паром, как, например, при анализе триэтилэтиламиносилана.

Анализ триэтилэтиламиносилана основан на реакции образования хлористоводородной соли этиламина, получающейся при взаимодействии триэтилэтиламиносилана с соляной кислотой:



Ампулу, содержащую навеску 0,5—1 г триэтилэтиламиносила-на, разбивают в колбе, содержащей 100 мл 2 н. раствора соляной кислоты²¹. Образующуюся маслянистую жидкость—триэтилси-ланол отгоняют с водяным паром. Оставшийся в колбе кислый раствор, содержащий солянокислый этиламин, фильтруют и вы-паривают на водяной бане досуха во взвешенной чашке. По весу остатка этиламиногидрохлорида вычисляют содержание триэтил-этиламиносила-на.

Определение азота в трифениламиноэтилсилане $(C_6H_5)_3Si \cdot C_2H_5NH_2$ производится в специальном приборе²⁰ (рис. 43). Стекло-вую ампулу *б* с навеской анализируемо-го вещества помещают во взве-шенную пробирку *1* емкостью 25—30 мл, которую вводят сни-зу в трубку *3*. Трубки *3* и *4* соеди-нены с пробирками *1* и *2* шли-фами. В сосуд *5* емкостью 30—50 мл наливают воду, кран *8* закрывают и затем из всей си-стемы откачивают воздух. Ам-пулу разбивают сильным встря-хиванием прибора, открывают кран *8* и воду из сосуда *5* пе-регоняют в пробирку *1*. Затем кран *8* закрывают. После этого пробирку *1* нагревают 4 часа на водяной бане. За это время про-исходит полное количественное разложение трифениламиноэтил-сила-на с образованием гексафенилдисилана и этиламина по уравнению:

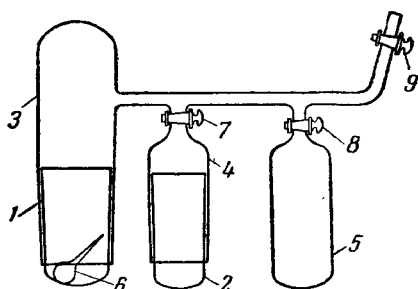
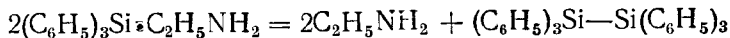


Рис. 43. Прибор для анализа трифенил-этиламиносила-на:
1, 2—пробирки; 3, 4—трубки; 5—сосуд для воды; 6—ампула; 7, 8, 9—краны



Водный раствор этиламина полностью перегоняют в пробирку *2*, а гексафенилдисилан остается в пробирке *1*. Раствор этиламина из пробирки *2* переносят в стакан и титруют стандартным раствором соляной кислоты. Результаты титрования можно проверить выпариванием раствора досуха и взвешиванием осадка солянокислого этиламина.

Многие алкиламиносиланы могут быть непосредственно оттитрованы стандартным раствором кислоты, например триэтил-аминосилан¹³⁸ $(C_2H_5)_3SiNH_2$ и дибутокси(аминоэтокси)силан¹³⁹ $(трет-C_4H_9O)_2Si(OCH_2CH_2NH_2)_2$ с индикатором метилкрасным; гексаметиламинодисилан $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ с индикаторами метил-оранжевым и бромфенолсиним¹⁴⁰.

В полимерных метилсиланах $[(CH_3)_2SiNH]_3$, $[(CH_3)_2SiNH]_4$, $[(CH_3)_3SiNH]_2Si(CH_3)_2$ и $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ азот определяют раз-ложением навески вещества в 0,1 н. соляной кислоте при слабом

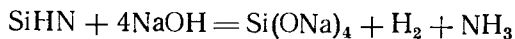
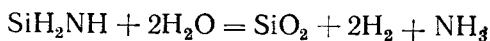
нагревании в течение нескольких часов и титрованием избытка кислоты стандартным раствором щелочи^{141, 142}. Триэтиламиносилан $(C_2H_5)_3SiNH_2$ анализируют, обрабатывая навеску избытком стандартной соляной кислоты в спиртовом растворе. Избыток кислоты титруют щелочью¹⁴³.

Хорошие результаты получены при определении азота в гексафениламинодисилане $(C_6H_5)_3SiNHSi(C_6H_5)_3$ кипячением с 6 н. соляной кислотой в течение 30 мин. Образующийся осадок трифенилсиланола отфильтровывают и промывают до исчезновения реакции на хлор-ионы. Фильтрат и промывные воды упаривают до небольшого объема и обрабатывают в приборе Кьельдаля концентрированным раствором щелочи. Выделяющийся при этом аммиак улавливают стандартным раствором кислоты, избыток которой титруют щелочью⁶⁵.

Количество аминного азота в кремнийорганических соединениях может быть определено косвенным путем. Так, например, трифенилгерманийаминосилан $(C_6H_5)_3GeSiNH_2$ обрабатывают в эфирном растворе газообразным хлористым водородом. Выделяющийся осадок нерастворимого в эфире хлорида аммония отфильтровывают и количество хлора определяют обычным весовым методом. По количеству связанного хлора судят о количестве аминогрупп в анализируемом кремнийорганическом соединении⁶².

Содержание азота в дихлорди(фениламино)силане $(C_6H_5NH)_2SiCl_2$ определялось по методу Дюма³⁰, а содержание азота в триэтиламиносилане—по методу Кьельдаля¹⁴³.

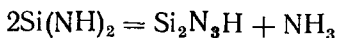
Определение азота в аminosиланах, не содержащих органических радикалов. При взаимодействии воды или раствора щелочей с аminosиланами водород и аммиак выделяются количественно по следующим уравнениям:



Разложение ведут на холоду в замкнутой системе. Образующийся аммиак перегоняют в избыток титрованной 0,1 н. соляной кислоты, создавая разрежение в приемнике. Избыток кислоты титруют стандартным раствором щелочи. Одновременно может быть определено количество выделяющегося водорода^{48, 49}.

При обработке смеси $SiH_2(NH)_x$ и $(SiH_3)_3N$ 7—10%-ным раствором NaOH на холоду происходит количественное выделение водорода. Для полного выделения аммиака раствор нагревают до 250°. Аммиак отгоняют в избыток титрованного раствора соляной кислоты и определяют методом нейтрализации.

Азот в $Si(NH)_2$ определяют методом термического разложения. Реакция протекает по уравнению:



Вещество отвешивают в лодочке и нагревают до 900° в печи для сжигания в атмосфере индиферентного, совершенно сухого газа, например азота. Выделяющийся аммиак поглощают титрованным раствором соляной кислоты, избыток которой титруют щелочью²⁸. Определение азота в $(\text{SiNHNH}_2)_2$ рекомендуется производить путем разложения серной кислотой³⁸. Выделяющуюся кремнекислоту отфильтровывают, а в растворе определяют количество сульфата аммония. Сульфат аммония разлагают при кипячении с концентрированным раствором щелочи. Аммиак поглощают стандартным раствором соляной кислоты и определяют, как обычно.

Определение азота в прочих азотсодержащих кремнийорганических соединениях. Содержание азота в алкил- и алкоксиизотиоциансиланах^{27,32}, алкилфторциансиланах¹⁴⁴, нитросоединениях⁸⁷ типа $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_4\text{Si}$ определялось обычным методом Дюма. При анализе $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ азот был количественно определен¹⁴⁵ по методу Кьельдаля.

Определение углерода и водорода

В практике элементарного анализа кремнийорганических соединений применяются два принципиально различных метода определения углерода: сжигание вещества в трубчатой печи в токе кислорода и мокрый метод окисления вещества действием различных сильных окислителей.

Методы сжигания. Проведение элементарного анализа кремнийорганических соединений обычным методом сухого сжигания связано с многими трудностями^{8,15,146-149}.

Для получения правильных результатов необходимы:

- а) достаточно высокая температура и медленное сжигание;
- б) постепенное повышение температуры по длине трубки;
- в) большой избыток кислорода;
- г) малые навески анализируемого вещества.

Этим условиям в наибольшей мере отвечает скоростной микро- и микроаналитический метод определения С и Н в органических веществах путем сжигания в пустой трубке в токе кислорода со скоростью 30—50 мл/мин. Этот метод, разработанный Коршун и Климовой^{89,190} для анализа органических веществ, был успешно применен для анализа кремнийорганических соединений Гурецим^{15,16}, а затем опубликован Климовой, Коршун и Березникой¹⁹¹.

Ниже приводится метод сжигания кремнийорганических соединений, описанный Гурецим^{15,16}.

Схема прибора показана на рис. 44.

Навеску кремнийорганического вещества 10—12 мг сжигают в пустой трубке в интенсивном токе кислорода (40—50 мл/мин)

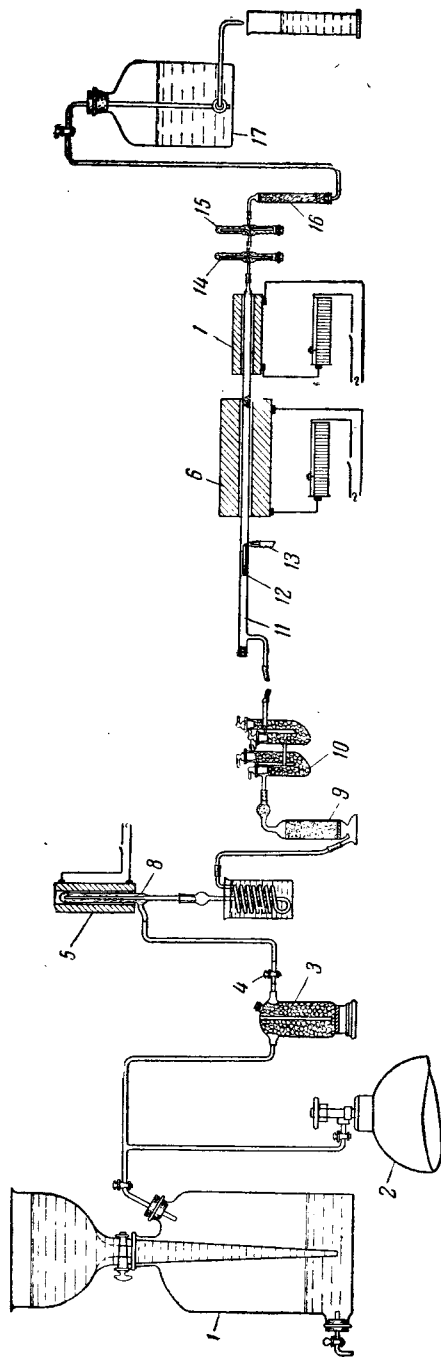


Рис. 44. Схема установки для элементарного анализа кремнийорганических соединений:

1 — газометр; 2 — баллон с кислородом; 3 — стеклянка Тищенко с CaCl_2 и натровой известью; 4 — кран регулировки тока кислорода; 5, 6, 7 — электропечи; 8 — прибор для очистки кислорода раскаленной окисью меди; 9 — колонка с силикагелем; 10 — поглотительный аппарат с аскаритом; CaCl_2 и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 11 — кварцевая трубка для сжигания; 12 — кварцевая трубка для сжигания; 13 — газовая горелка; 14 — поглотительный аппарат для H_2O с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 15 — поглотительный аппарат для CO_2 (с аскаритом); 16 — грубка с CaCl_2 ; 17 — аспиратор.

при атмосферном давлении. Нагревание осуществляется в условиях, не допускающих образования стекловидных, трудно выгорающих продуктов. Пары кремнийорганического соединения и продукты его пиролиза смешиваются с кислородом и окисляются, проходя первую зону трубки сжигания длиной 200 мм, в которой температура повышается от 500 до 960°. Далее газы и пары попадают в зону длиной 135 мм с температурой 1000—1050°, где происходит окончательное окисление.

Углекислый газ и пары воды улавливают в адсорбционных аппаратах соответствующими поглотителями. По привесу адсорбционных аппаратов рассчитывают содержание углерода и водорода в анализируемом веществе. Для отделения SiO_2 в конце первой температурной зоны трубки сжигания помещают тампончик из стеклянной ткани и не слишком плотный слой (толщиной 20—30 мм) кусочков кварцевого стекла или кварца, спеченного по типу пористых стеклянных фильтров. В конце трубки помещают второй тампончик из стеклянной ткани

толщиной до 20 мм; тампончик служит для окончательной очистки от SiO_2 газов, поступающих в адсорбционные аппараты.

В запаянный с одного конца капилляр длиной 80—90 мм диаметром $\sim 0,5$ мм помещают окись меди слоем в одну треть длины капилляра и спрессовывают ее на центрифуге. Капилляр взвешивают. Запаянный конец капилляра слегка нагревают и его открытый конец погружают на 1—2 мм в анализируемую жидкость. Капилляр остывает и в него втягивается 10—12 мг жидкости. Постукиванием по капилляру, расположенному в наклонном положении, жидкость опускают на слой окиси меди. Капилляр запаивают и взвешивают. Затем капилляр надрезают на расстоянии 10—15 мм от верхнего уровня жидкости и осторожно переламаывают его. Обе части капилляра опускают открытыми концами в кварцевую пробирочку длиной около 50 мм и с внутренним диаметром 6—8 мм, на дно которой предварительно насыпано немного порошкообразной окиси меди. В пробирочку затем дополнительно всыпают около 0,5 г окиси меди.

Навеску твердых кремнийорганических соединений берут непосредственно в кварцевую пробирочку. Если вещество разлагается от действия влаги воздуха или гигроскопично, пробирку закрывают кварцевой притертой пробкой. Перед помещением пробирки в трубку пробку вынимают и на время сожжения кладут в трубку позади пробирки.

Пробирку с капилляром или с навеской помещают в трубку для сожжения открытым концом в сторону электропечи на расстоянии 60—80 мм от нее. Трубку для сожжения предварительно продувают кислородом со скоростью 40—50 мл/мин. В момент помещения пробирки в трубку кран аспираторной склянки закрывают, а подачу кислорода продолжают. После этого трубку для сожжения закрывают пробкой, кран аспиратора открывают и через систему в течение 1—2 мин. пропускают кислород. Присоединяют поглотительные аппараты. Сильным пламенем горелки трубку для сожжения нагревают в месте между ее боковым отводом и кварцевой пробиркой, чтобы избежать возникновения противотока паров вещества и продуктов пиролиза. Маленьким пламенем горелки нагревают кварцевую трубку между печью и открытым концом кварцевой пробирки, постепенно приближая к ней пламя. Жидкость переходит из капилляра в кварцевую пробирку на слой окиси меди. Вытесненное из капилляра вещество, распределяясь по порошку окиси меди, приобретает большую поверхность испарения при равномерном подводе тепла. Это обеспечивает равномерное испарение вещества. Кроме того, при расщеплении вещества в большом объеме предотвращается образование стекловидных трудно выжигаемых продуктов осмоления кремнийорганических соединений. Окись меди является также хорошим передатчиком кислорода, что особенно важно во

время выжигания остатков вещества. Пламя горелки постепенно передвигают в сторону закрытого конца пробирки, не допуская слишком быстрого испарения вещества. Пламя увеличивают до максимума после того, как оно продвинуто к закрытому концу кварцевой пробирки. Затем кварцевую трубку прокачивают по всей части, выступающей из электропечи, и особенно в том месте, где находится кварцевая пробирка. Горелкой прогревают также часть трубки, находящуюся между двумя электрическими печами.

В качестве поглотителя для воды употребляют ангидрон (безводный перхлорат магния)¹⁵⁰. Поглотителем для двуокиси углерода служит аскарит (сплав едкого натра с асбестом)¹⁵¹.

Выполнение анализа, начиная со взвешивания капилляра с окисью меди и кончая взвешиванием поглотительных аппаратов с H_2O и CO_2 , занимает 1 час 30 мин. Абсолютная точность определения углерода и водорода описанным методом достигает 0,1—0,3%.

При определении углерода и водорода в галогенсодержащих кремнийорганических соединениях описанная схема установки должна быть дополнена поглотителем для галогенов. Обычно в качестве поглотителя для галогенов применяют металлическое серебро в виде фольги или спирали из тонкой проволоки, нагретых до 400—450°.

Гурецкий¹⁶ предложил вместо металлического серебра применять специально изготовленный серебряный поглотитель в виде кусочков обожженного фарфора с нанесенным на них металлическим серебром. Для приготовления такого поглотителя фарфоровую массу (лучше всего полуфабрикат фарфорового завода) замешивают с водой до консистенции густого теста и делают из нее пластинки толщиной около 5 мм. Сырые пластинки сушат 10—12 час. на воздухе и затем 5—6 час при 110° в термостате. После этого пластинки помещают в холодный муфель, поднимают температуру до 800—1000° и выдерживают 5 час. При этом происходит спекание фарфоровой массы, но без образования плотного черепка.

Остывшие пластинки дробят и отбирают кусочки размером 1—2 мм. Отобранные кусочки дополнительно обжигают в фарфоровом тигле при 1000° в течение 2 час.

После охлаждения тигля в него вливают 10%-ный раствор нитрата серебра из расчета 1 мл раствора на 1 г кусочков керамики. Раствор выпаривают вначале на водяной бане и затем, постоянно перемешивая содержимое тигля, нагревают тигель на небольшом пламени газовой горелки. После этого помещают тигель в муфель и выдерживают там 2—3 часа при 700—800°. Нитрат серебра разлагается. Металлическое серебро сплавляется в мельчайшие капельки и равномерно распределяется на всей поверхности кусочков керамики.

Получаются белые кусочки поглотителя, которые помещают в кварцевую, фарфоровую или из тугоплавкого стекла трубку и нагревают в ней до 450—500° в токе водорода в течение 2 час.

Приготовленный поглотитель для галогенов хранят в закрытых пробками пробирках. На снаряжение одной установки для сжигания требуется около 15 г поглотителя. После 30—40 анализов поглотитель заменяют свежей порцией, а отработанный регенерируют, прокаливая в токе водорода.

Серебряный поглотитель загружают в отдельный аппарат, включенный в установку непосредственно за трубкой для сожжения и перед поглотительным аппаратом для воды¹⁵², или помещают в конце трубки для сожжения слоем 40—50 мм^{151, 153}.

В последнем случае суженный конец трубки для сожжения должен выступать из малой электропечи на 50 мм. Поглотитель размещают следующим образом. В трубку для сожжения, вплотную к суженному концу, вкладывают тампон из стеклянной ткани длиной 10 мм, за ним насыпают слой серебряного поглотителя (40—50 мм) и снова помещают тампон из стеклянной ткани. На часть трубки от суженного конца до второго тампона надевают электрический нагревательный элемент длиной 50 мм с температурой нагрева 450—550°. Участок трубки, где находится второй тампон из стеклянной ткани, входит в малую электропечь.

Скоростной метод полумикро- и микроэлементарного анализа позволяет быстро и точно анализировать кремнийорганические соединения. Климова, Коршун и Березницкая¹⁹¹ использовали скоростной метод микроэлементарного анализа для одновременного определения углерода, водорода и кремния в различных кремнийорганических соединениях. В отличие от Гурецкого они не смешивали навески с окисью меди. Этими авторами установлено, что поведение различных классов кремнийорганических соединений при анализе не одинаково.

При термическом разложении кремнийорганических соединений, в которых кремний соединен с алифатическими радикалами, особенно с радикалами, имеющими двойные связи, легко образуется карбид кремния. Определение углерода и кремния в таких соединениях обычным методом дает неудовлетворительные результаты. Сожжение этих соединений проводят медленно, в течение 20—40 мин., бесцветным пламенем горелки. Пробирка для навески должна иметь длину 60 мм, внутренний диаметр 7 мм. Точность определения углерода 0,1—0,3%; кремния 0,8—1,0%.

При быстром разложении соединений, содержащих нафталиновые ядра или алкокисильные группы, карбид кремния не образуется и анализ ведут обычным путем. Определение С, Н и Si производится из одной навески 3—15 мг. SiO₂ определяется по привесу кварцевой пробирки¹⁹¹. Коршун и Шевелева определяли углерод, водород и кремний в различных кремнеуглеводородах

сжиганием в пустой кварцевой трубке при быстром токе кислорода (по указаниям Петрова, Миронова и Чугунова^{154,155}).

Твердые органополисилоксаны сжигают в токе кислорода в короткой кварцевой трубке (диаметр 15 мм, длина 180 мм), содержащей платиновый контакт в виде тонкой платиновой сетки, поддерживаемой пробками из стеклянного волокна^{7,90,95}. Сжигание производят медленно при температурах от 500 до 850°. Схема установки показана на рис. 45.

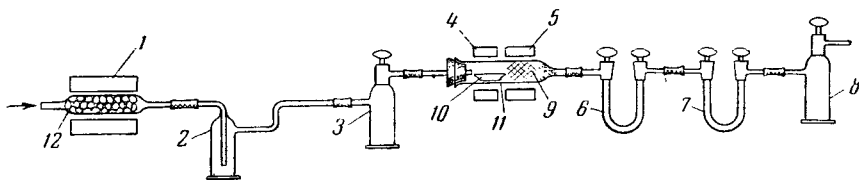


Рис. 45. Схема аппарата для медленного сжигания:

1, 4, 5—электропечи; 2, 3, 12—газоочистители; 6, 7—аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода; 8—предохранительная склянка; 9—платиновый контакт; 10—лодочка; 11—трубка для сжигания.

Навеску вещества (0,1—0,2 г) в фарфоровой лодочке 10 помещают в кварцевую трубку для сожжения 11. Трубку вместе с лодочкой и навеской взвешивают и присоединяют к источнику кислорода и к поглотительным приборам 6 и 7. Нагревание кварцевой трубки производят с помощью двух трубчатых электропечей 4 и 5 с различной температурой. Первую часть трубки, в которой помещена лодочка с навеской, нагревают не выше 500°, вторую часть, где находится платиновая сетка 9—до 800—850°. Более высокая начальная температура окисления может вызвать воспламенение образца и образование карбида кремния.

В результате медленного ступенчатого нагревания в токе кислорода над платиновым контактом достигают полного окисления полисилоксанов. Основная масса двуокиси кремния остается в лодочке, мелкодисперсная часть SiO_2 , увлекаемая током горячих газов и кислорода, задерживается в кварцевой трубке пробками из стеклянной ткани, поддерживающими платиновую сетку. Выходящие из кварцевой трубки газообразные продукты окисления—двуокись углерода и пары воды—поглощают, как обычно. По привесу кварцевой трубки судят о количестве образовавшегося SiO_2 .

Этот метод имеет много недостатков. Во-первых, исключается возможность работы с малыми количествами вещества, так как взвешивание всей кварцевой трубки для сожжения на микро-весах невозможно. Во-вторых, оседающую на стенках трубки двуокись кремния нелегко удалить из трубки. Если трубка после проведения анализа не очищается, последующие взвешивания и определения могут быть неточными. В-третьих, очень трудно под-

держивать большую разницу температур от 300 до 800° в двух частях одной трубки длиной всего 180 мм. Наконец, для проведения анализа необходима платиновая сетка.

Углерод и водород в метил- и диметилхлорсиланах определяли в аппарате Прегля с заполненной обычными наполнителями трубкой для сжигания¹⁹. Для этого навеску (5—12 мг) в стеклянной ампуле, замороженную жидким азотом, помещают в трубку для сжигания. Шейку ампулы отламывают и трубку осторожно нагревают. Вещество из ампулы постепенно испаряется и подвергается окислению.

Микрометод анализа изоциансиланов основан на медленном окислении в токе кислорода¹⁵⁶. Полного окисления фенилизотиоциансиланов достигают при сжигании их в токе кислорода, проходящего через трубку, заполненную хроматом свинца. Кроме того, в конце трубки помещают серебряный катализатор в виде витка серебряной проволоки⁷². При сжигании алкиларилсиланов в токе кислорода часто происходит образование карбида кремния, несмотря на высокую температуру нагревания. Введение хромата свинца в трубку исключает образование карбидов, и результаты анализа получаются достаточно точными²⁰. При сжигании алкоксиланов рекомендуется заполнять трубку хроматом калия и окисью меди⁴⁰.

Полное окисление трифенилфторсилана происходит в трубке, наполненной окисью меди и хроматом свинца¹⁵⁷. В такой же трубке сжигают алкил- и ариламиносиланы¹⁵⁸ и алкоксилорсиланы⁷⁷. При анализе бензилэтилпропилсиланола и его солей окись меди была заменена металлической медью, помещенной в трубку в виде проволочной спирали⁸⁹. Некоторые авторы рекомендуют смешивать навеску анализируемого кремнийорганического соединения, например $[(C_6H_5)_3Ge]_2Si=Si[Ge(C_6H_5)_3]_2$, с порошкообразной окисью меди. Трихлорсилан окисляется полностью при сжигании в трубке, наполненной только окисью меди³⁶.

Во всех случаях сухого сжигания кремнийорганических соединений в трубках с различными наполнителями не исключено отрицательное действие образующейся при сжигании дымообразной двуокиси кремния, так как SiO_2 оседает на стенках трубки и на частицах поглотителя, уменьшая его активность.

Медокс и Котелков¹⁵⁹ указывают, что температура нагревания трубки для сжигания во всех случаях анализа кремнийорганических соединений должна быть значительно выше температуры сжигания обычных органических веществ.

Методы определения углерода, основанные на мокром окислении. Применение метода мокрого окисления позволяет преодолеть трудности, встречающиеся при сжигании кремнийорганических соединений. Метод мокрого окисления органических соединений изучен достаточно полно. Состав окислительной смеси и условия

окисления различны для разных классов органических соединений; тем более они отличаются от условий окисления кремнийорганических соединений.

Как показали наши исследования^{9,12,85}, в качестве окислительной смеси для количественного окисления метиловых и этиловых эфиров ортокремневой кислоты с успехом может быть применен иодат калия в серноокислой среде. Смесь хромового ангидрида и иодата калия в среде фосфорной и серной кислот количественно окисляет как эфиры, так и этилфенилхлорсиланы. Количество выделяющегося углекислого газа может быть определено газоволюметрическим, объемным и весовым методами.

Аппарат для анализа метокси- и этоксисиланов (рис. 46) состоит из реакционного сосуда 1 емкостью 50—60 мл, соединенного

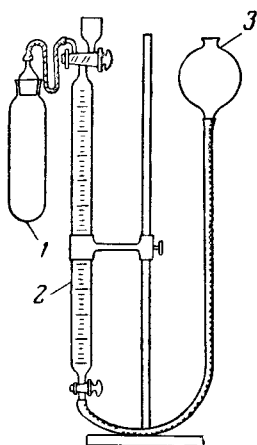


Рис. 46. Прибор для определения углерода в кремнийорганических соединениях мокрым методом: 1—реакционный сосуд; 2—измерительная бюретка; 3—уравнительная склянка.

трехходовым краном с измерительной бюреткой 2. Бюретка соединена с уравнительной склянкой 3. Запирающей жидкостью служит ртуть или насыщенный раствор хлорида натрия, подкисленный соляной кислотой и подкрашенный прибавлением нескольких капель индикатора метилоранжевого.

Определение ведут следующим образом. Навеску испытуемого эфира (40—70 мг) в шариковой стеклянной ампуле помещают на дно реакционного сосуда 1. Прибавляют 20—25 мл концентрированной серной кислоты и 1—1,5 г порошкообразного иодата калия. Сосуд 1 соединяют с бюреткой 2 и давление системы приводят к атмосферному. Сильным встряхиванием реакционного сосуда ампулу разбивают. Выделяющаяся газообразная двуокись углерода вытесняет запирающую жидкость, и уровень ее в измерительной бюретке понижается. Реакционную смесь в течение 30 мин. нагревают на фосфорнокислотной или воздушной бане до 165—170°. После окончания реакции колбу охлаждают в стакане с водой и через 10 мин., когда вся система примет комнатную температуру, отсчитывают показания бюретки. При этом отмечают температуру и барометрическое давление. Наряду с указанным определением проводят контрольный опыт.

Расчет количества углерода в навеске проводится по известной формуле:

$$\%C = \frac{12,01 (B-f) \cdot 273(v_1 - v_2) \cdot 100}{(273 + t) 22 \cdot 400 \cdot g \cdot 760}$$

где B —барометрическое давление в мм рт. ст.;
 f —упругость паров воды над запирающей жидкостью при температуре t ;
 v_1 —найденный объем газа в мл;
 v_2 —объем газа, полученный в контрольном опыте, в мл;
 g —навеска исследуемого вещества в г;
 t —температура окружающего воздуха в °С.

Этилфенилхлорсиланы полностью окисляются смесью трехоксида хрома и иодата калия в среде серной и фосфорной кислот. При этом возможно частичное разложение хромового ангидрида при температуре выше 100° с выделением газообразного кислорода. Поэтому количество углекислого газа, выделяющегося при окислении анализируемого вещества, определяют путем пропускания его в титрованный раствор гидроокиси бария. Избыток $\text{Ba}(\text{OH})_2$ титруют 0,1 н. соляной кислотой.

Определение ведут в приборе, изображенном на рис. 47. В реакционный сосуд 1 емкостью 100 мл вносят 15 мл смеси, состав-

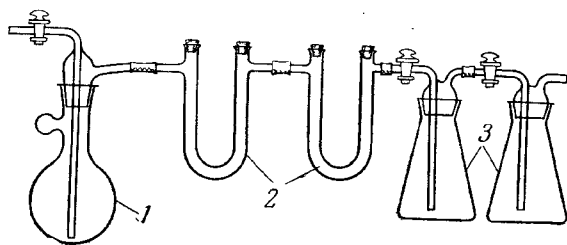


Рис. 47. Прибор для определения углерода в алкил-, арилхлорсиланах методом мокрого окисления:

1—реакционный сосуд; 2—промывные трубки; 3—поглотительные колбы.

ленной из равных объемов концентрированной серной кислоты и 85%-ной фосфорной кислоты. Затем в тот же сосуд вносят ампулу с навеской вещества (40—70 мг) и прибавляют 0,5 г порошкообразного иодата калия. В боковой отрезок реакционного сосуда вливают 5—7 мл раствора хромовой кислоты, приготовленной растворением 34 г CrO_3 в 40 мл воды и разбавлением до объема 100 мл 85%-ной фосфорной кислотой⁸⁶. Промывные U-образные трубки 2 заполняют обрезками стеклянных трубок длиной 10—15 мм и наливают в них кислый раствор перманганата и иодата калия. Затем всю систему продувают воздухом, лишенным углекислого газа, до отрицательной реакции на CO_2 . В поглотительные колбы 3 вливают по 50 мл титрованного 0,1 н. раствора гидроокиси бария. Весь выделяющийся углекислый газ должен поглощаться в первой колбе. Вторая колба является контрольной. Хромовую кислоту из бокового отрезка реакционного сосуда приливают к осталь-

ной реакционной смеси, ампулу разбивают встряхиванием или нажимом трубки для ввода воздуха. Реакцию окисления ведут при нагревании. Диэтилдихлорсилан окисляют в продолжение 30 мин. при 165—185°, дифенилдихлорсилан в продолжение 40 мин. при 200—210°. Метилловый и этиловый эфиры ортокремневой кислоты полностью окисляются в течение 45 мин. при 100—105°. При 165—185° длительность реакции сокращается до 30 мин.

После окончания реакции окисления всю систему в течение 5—8 мин. снова продувают воздухом, чтобы перевести весь углекислый газ в поглотительные колбы. Затем избыток гидроокиси бария в колбах 3 титруют 0,1 н. соляной кислотой с фенолфталеином. При титровании раствор гидроокиси бария предохраняют от попадания из воздуха углекислого газа. Если раствор гидроокиси бария во второй колбе остается прозрачным, его не титруют.

Метод мокрого окисления был применен также при определении углерода в триалкилсульфатсиланах $(R_3Si)_2SO_4$. В этом случае окислителем служила смесь концентрированной серной кислоты, бихромата калия и бихромата серебра¹⁶⁰.

Определение некоторых элементов, входящих в состав кремнийорганических соединений

Количественное определение различных химических элементов, входящих в состав кремнийорганических соединений, кроме описанных выше, основано на окислении сильными окислителями, например концентрированной азотной и серной кислотами, или на омылении кремнийорганических соединений щелочами и последующем определении искомым элементов обычными аналитическими способами.

Определение олова в $(CH_3)_3SnSi(C_6H_5)_3$. Навеску вещества полностью окисляют нагреванием в платиновом тигле со смесью концентрированной серной и азотной кислот. Полученные окислы обрабатывают концентрированной соляной кислотой. При этом олово переходит в раствор. Кремневую кислоту отфильтровывают и олово определяют в фильтрате в виде метаоловянной кислоты или двуокиси олова²⁰.

Определение германия в $(C_6H_5)_3GeSi(C_2H_5)_3$. Навеску вещества помещают в пробирку из тугоплавкого стекла и окисляют дымящей серной и азотной кислотами. Остаток прокаливают в муфельной печи до постоянного веса. Образовавшуюся смесь окислов кремния и германия обрабатывают 6 н. раствором NaOH, нейтрализуют серной кислотой и переносят в колбу для перегонки. К полученному раствору приливают равный объем концентрированной соляной кислоты. Затем колбу присоединяют к дистилляционной установке. Смесь перегоняют в токе азота. При этом хлорид германия переходит в дистиллат, который поглощают 6 н. раствором

соляной кислоты. Германий осаждают из дистиллата в виде сульфида действием сероводорода. Осадок отфильтровывают, промывают, переносят во взвешенный тигель, обрабатывают азотной кислотой, выпаривают досуха и прокаливают до постоянного веса. При этом образуется GeO_2^{21} .

Определение свинца в $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Pb}$. Навеску вещества растворяют в 100 мл спирта и к раствору медленно при помешивании прибавляют разбавленную серную кислоту. При этом выпадает белый осадок PbSO_4 , который через 24 часа отфильтровывают и определяют, как обычно, весовым методом¹⁶¹.

Определение серы²⁸ в Cl_2SSi . Дихлортиосилан легко гидролизуется разбавленным раствором щелочи. Образующийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают. Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 100—150 мл, раствор подкисляют азотной кислотой и хлор- и сульфид-ионы осаждают раствором нитрата серебра. На смесь осадков действуют раствором гидроокиси аммония. Хлорид серебра полностью переходит в раствор в виде аммиаката серебра. Оставшийся осадок сульфида серебра отфильтровывают, промывают и определяют обычным весовым методом.

Определение сульфат-иона в $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$. Навеску вещества помещают в коническую колбу и подвергают полному гидролизу водой. Выделившуюся при гидролизе серную кислоту титруют 0,5 н. раствором щелочи. Гидролиз может быть проведен в избытке 0,1 н. раствора щелочи. Избыток щелочи титруют стандартным раствором кислоты^{160,161}.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

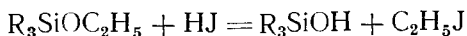
Определение алкокси- и ароксигрупп

Количественное определение алкоксильных групп является необходимым звеном в анализе эфиров ортокремневой кислоты и их производных. Однако в литературе методы этих определений описаны очень мало.

При анализе этоксисилана и продуктов его гидролиза Андрианов^{75,162} определял количество этилового спирта, эквивалентное содержанию этоксильных групп. Выделяющийся при реакции гидролиза спирт переводят в раствор бихромата в серной кислоте путем продувания сухим азотом. Метод основан на полном окислении спирта раствором бихромата и иодометрическом титровании избытка бихромата¹⁹⁶.

Количество спирта можно также определить путем отгонки его из раствора в высококипящих растворителях¹⁶³, смешивающихся с водой, например в глицерине. Растворитель добавляют в реакционный сосуд для связывания воды. Тетрафеноксисилан подвергают полному гидролизу и выделившийся фенол количественно определяют в виде трибромфенола обычным методом⁹⁴.

При анализе органических и кремнийорганических соединений, содержащих метоксильные и этоксильные группы, широко применяется общеизвестный метод Цейзеля и вариант этого метода для микроопределений, предложенный Преглем. Метод основан на взаимодействии алкоксильных групп с иодистоводородной кислотой, сопровождающемся образованием алкилиодида:



Выделяющийся алкилиодид поглощают спиртовым раствором нитрата серебра и определяют весовым путем в виде AgI .

Эфиры ортокремневой кислоты и их замещенные, у которых алкоксильные группы связаны непосредственно с атомом кремния, отличаются по свойствам от органических алкоксисоединений. Поэтому условия определения алкоксигрупп в кремнийорганических соединениях отличаются от обычных условий метода Цейзеля. Наши исследования¹² показали, что количественное определение алкоксильных групп в метиловом и этиловом эфирах ортокремневой кислоты обычным методом Цейзеля дает пониженные результаты. Изменение техники определения и температурного режима реакции и замена весового определения алкилиодида объемным обеспечили вполне удовлетворительные результаты количественного определения алкоксильных групп в тетраметокси- и тетраэтоксисиланах.

Прибор для полумикроопределения алкоксильных групп состоит из реакционной круглодонной колбы 1 (рис. 48) емкостью 30—50 мл с вводной трубкой для CO_2 , промывной склянки 2 и поглотительной пробирки 3.

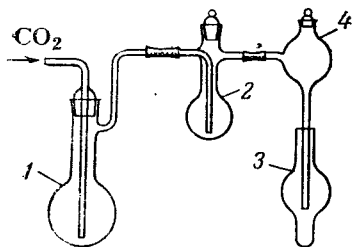


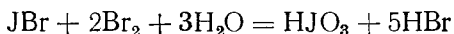
Рис. 48. Прибор для полумикроопределения алкоксильных групп: 1 — реакционная колба; 2 — промывная склянка; 3 — поглотительная пробирка; 4 — воронка.

Навеску (20—30 мг) эфира в тонкостенной шариковой ампуле помещают в реакционную колбу, туда же вливают 7—10 мл иодистоводородной кислоты уд. веса 1,7. Промывную склянку 2 на $\frac{2}{3}$ объема заполняют смесью равных объемов 5%-ных растворов $Na_2S_2O_3$ и $CdSO_4$. В поглотительную пробирку 3 наливают 15 мл 10%-ного раствора ацетата натрия в концентрированной уксусной кислоте и добавляют 6—7 капель брома. Отверстие пробирки закрывают

ватной пробкой, смоченной муравьиной кислотой, для улавливания паров брома. Ампулу в реакционной колбе раздавливают нажимом трубки для ввода CO_2 . Колбу сначала нагревают 40 мин. на водяной бане при температуре около 100° , затем продолжают нагревание на глицериновой или фосфорнокислотной ба-

не при 125—130°. Метилловый эфир нагревают 60 мин., а этиловый эфир—90 мин. Выделяющийся алкилиодид увлекается медленным током CO_2 , который пропускают в продолжение всего определения, и окисляется бромом в поглотительной пробирке до иодноватой кислоты¹⁶⁴.

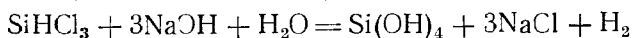
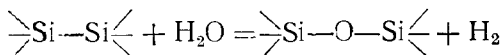
Уравнения реакций:



По истечении указанного времени содержимое приемника переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 1—1,5 г сухого ацетата натрия и приливают, 100—150 мл воды. Избыток брома обесцвечивают прибавлением нескольких капель муравьиной кислоты. К бесцветному раствору прибавляют 1—1,5 г иодида калия и 5—10 мл разбавленной соляной кислоты. Через 5 мин. выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата.

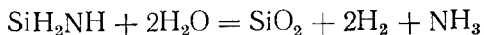
Определение водорода, связанного с кремнием, и группировки Si—Si

Методы анализа кремнийорганических соединений, содержащих водород, присоединенный непосредственно к атому кремния, или соединений, содержащих группировку Si—Si, совершенно отличны от методов анализа сходных по структуре органических соединений. Определение силанов, полисиланов и их различных производных основано на специфической реакции взаимодействия группировки Si—H или Si—Si с водой или со щелочами, в результате чего происходит количественное выделение газообразного водорода по следующим схемам^{48,165}:



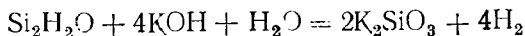
По объему выделяющегося водорода вычисляют содержание анализируемого вещества.

При анализе трихлорсилана его навеску, взятую в стеклянную ампулу, обрабатывают 7%-ным раствором NaOH и выделяющийся водород собирают в эвдиометре над ртутью^{36,48}. Аналогичным путем водород может быть определен в аминопроизводных силана⁴⁹:



Выделяющийся аммиак поглощают водой или раствором соляной кислоты.

Анализ $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ основан на реакции взаимодействия со щелочью с выделением водорода:



Объем выделяющегося водорода измеряют обычным способом¹⁶⁶. Быстрое количественное^{46,34} выделение водорода происходит при взаимодействии щелочи с $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ или $(\text{SiH}_2\text{O})_x$. Петров и Чугунов рекомендуют проводить определение водорода в три- α -нафтилсилане в приборе Церевитинова (рис. 49). Для этого навеску вещества (0,3—0,4 г) растворяют в 30 мл ацетона в реакционном сосуде 1. Затем приливают 30 мл 20%-ного раствора едкого кали и измеряют объем выделившегося водорода, как обычно¹⁶⁷. Количество водорода в полиметилсилоксане¹¹⁵ $(\text{CH}_3\text{SiHO})_x$ и триэтилсилане¹⁶⁸ определяют при разложении 0,15—0,20 г вещества 40%-ным раствором КОН в аппарате Церевитинова, снабженном магнитной мешалкой для перемешивания щелочи¹¹⁵.

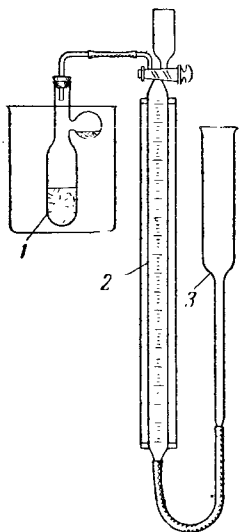


Рис. 49. Прибор Церевитинова:

1 — реакционный сосуд;
2 — измерительная трубка;
3 — уравнительная склянка.

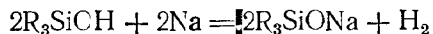
Для анализа $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, $\text{Si}_4(\text{C}_7\text{H}_7)_8$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4\text{OC}_6\text{H}_5$, предложен метод разложения смесью водного раствора щелочи с пиперидином^{169—171}. Разложение возможно и в отсутствие щелочи, действием чистого пиперидина. Для этого навеску вещества около 0,1 г помещают в реакционную колбу вместе с маленькой пробиркой, содержащей 2—3 мл пиперидина. К колбе присоединяют трубку, конец которой вводят в длинную градуированную трубку, заполненную водой; нижний конец градуированной трубки погружают в воду. Когда аппарат собран, ампулу разбивают и пиперидин приводят в соприкосновение с анализируемым веществом. Выделяющийся водород собирается в градуированной трубке. Реакционную колбу слегка нагревают. Реакция протекает быстро и заканчивается за 10—15 мин.⁶³

Количество выделяющегося водорода при всех описанных выше реакциях может быть определено манометрически, т. е. по изменению давления в замкнутой системе. Например, при анализе трифенилсилана путем его взаимодействия с металлическим натрием в жидком аммиаке выделяющиеся водород и аммиак собирают над водой. При этом аммиак растворяется в воде. Водород пропускают через осушительную трубку, наполненную P_2O_5 , для удаления паров воды. Осушенный водород поступает в приемную трубку, соединенную с манометром. Точный объем осушительной, соединительной и приемной трубок известен. Объем выделившегося при реакции водорода вычисляют на основании объема системы, давления в ней, зарегистрированного манометром, и температуры⁶⁵.

Определение гидроксильной группы

Кремнийорганические соединения, содержащие гидроксильные группы—силанола, значительно отличаются по свойствам от органических соединений аналогичной структуры. Так, при действии металлического натрия на триэтилсиланол происходит количественное выделение водорода и образование силанолята натрия. Триэтилкарбинол в аналогичных условиях совершенно не выделяет водорода¹³⁶. Это свойство триалкилсиланолов может быть использовано для количественного определения гидроксильных групп. Тщательно очищенный металлический натрий прибавляют к навеске силанола, растворенной в сухом ксилоле. Раствор подогревают. Реакция заканчивается за 15—20 мин. Выделившийся водород собирают в измерительную газовую бюретку.

Андрианов⁷ рекомендует следующую технику определения гидроксильных групп. Навеску кремнийорганического соединения (около 0,2 г) растворяют в 20 мл хлорошо высушенного ксилола или толуола. В раствор вводят около 0,15 г тщательно очищенного от поверхностной пленки металлического натрия. Смесь в течение часа нагревают при 50—60° в колбе с обратным холодильником. Выделяющийся водород собирают в бюретку. Затем колбу охлаждают, измеряют количество водорода и производят расчет в соответствии со следующим уравнением реакции:



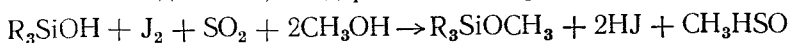
Триалкилсиланолят натрия может быть получен также при взаимодействии силанола с концентрированным раствором щелочи. При этом образуется белый кристаллический осадок. Его отделяют фильтрованием и тщательно промывают. Количество триалкилсиланолята определяется растворением осадка в избытке титрованной соляной кислоты и титрованием избытка кислоты 0,1 н. раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

Количество активного водорода может быть также определено по методу Чугаева—Церевитинова^{8,172—178}, т. е. измерением объема углеводорода, выделяющегося при взаимодействии гидроксилсодержащих соединений с алкилмагниййодидом.

Для анализа триметилсиланола рекомендуется следующая методика. Около 0,5 г триметилсиланола обрабатывают эфирным раствором CH_3MgI . При этом выделяется метан и образуется кристаллический осадок. Раствор с осадком оставляют на ночь. Затем кристаллический осадок отделяют, промывают четырьмя порциями сухого диэтилового эфира по 20 мл и 2 часа сушат в вакууме (2—3 мм) при 100°. В полученном таким образом веществе аргентометрически определяют количество иода, эквивалентное количеству активного водорода в анализируемом веществе¹⁴⁰.

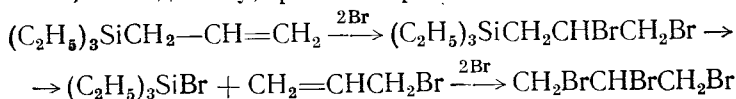
Вместо метилмагнийиодида рекомендуют применять метиллитий¹⁷⁹. Преимущество метиллития заключается в том, что силанолиты лития растворимы в ксилоле, а соли магния образуют густой желатинообразный осадок, который мешает тщательному перемешиванию реакционной смеси и удерживает некоторое количество выделяющегося газообразного метана. Метиллитий получают обычным способом из метилиодида и лития в растворе дибутилового эфира.

Количество гидроксильных групп в трифенилсиланоле, дифенилсиландиоле, триэтилсиланоле и других силанолах было определено объемным методом¹⁹². Он основан на взаимодействии иода и SO₂, протекающем количественно в присутствии кремнийорганических соединений, содержащих гидроксильные группы¹⁹³:



Определение непредельных соединений

Количество двойных связей в органических радикалах кремнийорганических соединений может быть установлено методами, принятыми для определения обычных непредельных органических соединений. При определении количества двойных связей в ненасыщенных кремнийорганических соединениях методом присоединения брома в среде четыреххлористого углерода и путем применения раствора Кауфмана (спиртовый раствор брома)¹⁸² получены одинаково удовлетворительные результаты⁶⁶. Однако, согласно указаниям Петрова и Миронова¹⁹⁴, бромное число для триэтилаллилсилана, триэтилизобутилсилана и диаллилметилсилана, определенное по Кауфману, в два раза более теоретически рассчитанного. Присоединение брома к указанным соединениям вызывает, по видимому, реакцию разложения:

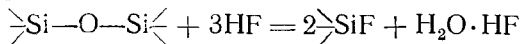


Подобных явлений не наблюдается при использовании родана вместо брома^{198,199}. Родан количественно присоединяется к β-алкенилсиланам, не вызывая каких-либо побочных явлений. Родан не разрушает связь Si—H. Определение родановых чисел является надежным способом количественного определения непредельных связей в кремнеуглеводородах. Для диэтилдиаллилсилана, нафтилтриаллилсилана и винилтриэтилсилана бромные и родановые числа, определенные по Кауфману или прямым титрованием бромом, близки к теоретически рассчитанным^{155,180,194}.

Ненасыщенные кремнийорганические соединения типа Si₄(C₆H₅)₈ в бензольном растворе количественно присоединяют свободный иод при обычной температуре¹⁸¹ с образованием Si₄(C₆H₅)₈J₂.

Определение силоксаных групп

Метод анализа силоксанов основан на взаимодействии фтористого водорода с силоксанной группой согласно следующему уравнению реакции:



Количество образующегося при этом алкилфторсилана эквивалентно числу силоксанных связей в исследуемом кремнийорганическом соединении^{105,183}.

Выполнение анализа силоксанов складывается из двух главных операций: 1) разложение навески силоксана действием фтористого водорода и выделение алкилфторсиланов; 2) определение количества выделившихся алкилфторсиланов.

Разложение силоксанов производится в специальном приборе. Ниже кратко описана методика разложения силоксанов, примененная для анализа силиконовой резины, бутилсиликоновых смол, гексаэтилциклотрисилоксана, метилполисилоксанов и т. п.¹⁰⁵. Основными частями прибора для разложения силоксанов (рис. 50) являются: медный цилиндрический сосуд 1 для фтористого

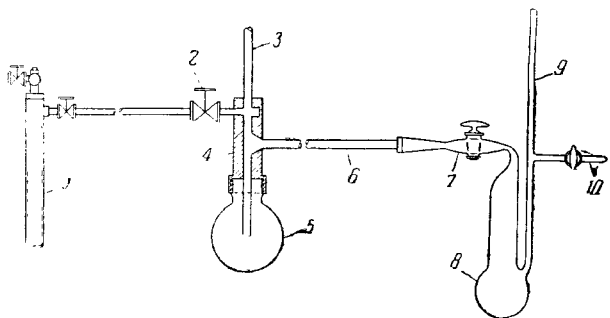


Рис. 50. Прибор для анализа силоксанов:

1—сосуд для фтористого водорода; 2—вентиль реактора; 3, 9—манометрические трубки; 4—цилиндр реактора; 5—головка реактора; 6—поглотительная трубка; 7—кран; 8—ловушка для алкилфторсиланов; 10—выводная трубка.

водорода, реактор, состоящий из стального цилиндра 4 и медной головки 5, ввинчивающейся в цилиндр 4, и стеклянной ловушки 8 для собирания алкилфторсиланов.

Внутри реактора проходит вводная никелевая трубка. Реактор и ловушка снабжены манометрическими трубками 3 и 9, погруженными в сосуд со ртутью (на рисунке не показано). С помощью вентилей 2 реактор может быть соединен с сосудом для фтористого водорода, с вакуум-насосом или с баллоном для азота.

Для очистки и осушки алкилфторсиланов между реактором и ловушкой устанавливается никелевая трубка 6 длиной около 900 мм и диаметром 25 мм, наполненная поглотителем для воды и фтористого водорода. Навеску силоксана (~ 5 г) помещают в головку реактора и прибавляют 5 г безводного сульфата меди для удаления влаги. Прибор собирают и испытывают на герметичность, отсасывая воздух через трубку 10 и наблюдая за уровнями ртути в манометрических трубках. Реактор с веществом охлаждают смесью сухого льда и ацетона и одновременно из сосуда 1 перегоняют в реактор около 10 г фтористого водорода. Затем охлаждение реактора прекращают, и он постепенно приобретает комнатную температуру. После этого реакционную смесь медленно нагревают, погружая реактор в водяную баню и нагревая ее до кипения. Алкилфторсиланы при этом перегоняются из реактора и конденсируются в ловушке 8, охлаждаемой жидким азотом.

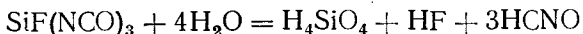
Для удаления из реактора остатков алкилфторсиланов через прибор продувают сухой азот в течение 15 мин. со скоростью 4—5 л в час. Азот выходит через манометрическую трубку 9. Полное разложение вещества и сбор алкилфторсиланов продолжается 40—45 мин. Затем кран 7 между ловушкой и поглотительной трубкой закрывают, охлаждение ловушки прекращают и продукты реакции из ловушки переводят в колонку для фракционирования. Полученные после фракционирования алкилфторсиланы анализируют обычными методами, описанными выше.

Точность определений около 0,5%.

При работе с фтористым водородом следует соблюдать известные предосторожности, так как фтористоводородная кислота очень сильно обжигает кожу.

Анализ соединений, содержащих изо- и тиоциановые группы

Алкил- и арилтиоциансиланы определяют разложением в абсолютном спирте. Полученный раствор титруют стандартным раствором нитрата серебра в присутствии индикатора—соли трехвалентного железа^{27,72,184—186}. При гидролизе водой спиртового раствора фторциансилана выделяется циановая кислота:



которую титруют стандартным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина¹⁴⁴. Хлоризоциансиланы Cl_3SiNCO количественно разлагаются водой в спиртовом растворе. Осадок кремневой кислоты отфильтровывают и определяют по весу SiO_2 . В фильтрате определяют хлор-ионы титрованием нитратом серебра в присутствии индикатора бихромата калия²⁵.

Метоксиизоциансиланы легко разлагаются разбавленными растворами щелочей. Навеску вещества помещают в коническую

колбу емкостью 50 мл и обрабатывают избытком щелочи. Затем этот избыток нейтрализуют, раствор фильтруют и в фильтрате изоциан-ионы осаждают нитратом серебра. Изоцианат серебра определяют весовым методом¹⁵⁶.

Для анализа три- и диэтилизотиоциансилана рекомендуют количественное определение изоциановой кислоты, образующейся при гидролизе этих веществ в спиртовом растворе едкого натра¹⁸⁷. Избыток щелочи титруют соляной кислотой с тимолфталеном.

Спиртовый раствор диэтил- и триэтилтиоциансиланов может быть непосредственно оттитрован в присутствии фенолфталейна стандартным раствором щелочи¹⁸⁸.

Для моноалкилтрициансилана этот метод дает неудовлетворительные результаты.

Фотокolorиметрический анализ

Колориметрический анализ кремнийорганических соединений основан на их разложении до SiO_2 и последующем количественном ее определении колориметрическим методом. Обычные методы анализа малых количеств кремния в кремнийорганических соединениях не дают точных результатов. Колориметрическое определение кремния основано²¹⁰ на образовании желтого кремнемолибденового комплекса $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, восстанавливающегося при действии восстановителей с образованием молибденовой сини^{211–214}.

Известно несколько способов определения кремния в кремнийорганических соединениях, основанных на образовании гетерополикислоты кремния и молибдена и последующем ее восстановлении до молибденовой сини. Эти способы отличаются друг от друга методами разрушения кремнийорганического соединения и применением различных восстановителей^{215–217}. Колориметрирование производят, например, в универсальном фотометре Кульмана. Применяют светофильтры с полосой пропускания $\sim 715 \text{ м}\mu$ ²¹⁵. Для построения калибровочной кривой был использован стандартный образец силиката, содержащий 37,1% SiO_2 .

Определение производилось следующим образом. Аликвотное количество раствора, содержавшее не более 0,125 г SiO_2 , переносили в коническую колбу емкостью 250 мл, приливали 25 мл 1 н. раствора HCl , перемешивали, добавляли 25 мл 10%-ного раствора молибдата аммония и выдерживали 2 мин., добавляли 50 мл 17%-ного раствора сульфата натрия, содержаемое колбы перемешивали и часть раствора переносили в кювету фотометра. Затем производили определение интенсивности окраски кремнемолибденовой сини.

Аналогичным образом готовили контрольную пробу и полученные результаты сравнивали с результатами контрольной пробы.

Гурецим²¹⁸ разработан микрометод определения SiO_2 в кремнийорганических соединениях по образованию сини из кремне-ванадий-молибденового комплекса, дающий удовлетворительные результаты при содержании SiO_2 до 20%.

Для устранения мешающего влияния примеси окрашенных ионов железа, попадающих с реактивами в процессе обработки кремнийорганических соединений, а также в случае анализа технических продуктов, ионы железа переводят при помощи оксалата аммония и лимонной кислоты в комплекс. Содержание ионов железа до 6 мг в данном объеме не мешает определению кремния. Фосфат-ионы после подщелачивания раствора карбонатом натрия дают бледносинюю окраску с избытком молибдата аммония и восстановителя; эта окраска исчезает через 30—40 мин., и поэтому не мешает определению кремния.

Введение глицерина стабилизирует интенсивность окраски кремне-ванадий-молибденового комплекса, что обеспечивает получение более точных результатов определения.

В качестве восстановителя используют тиосульфат натрия.

Реактивы

Лимонная кислота—1%-ный раствор.

Молибдат аммония—5 г молибдата аммония растворяют в 50—70 г воды, приливают 3 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем водой до 100 мл. Раствор хранят в парафинированной склянке.

Серная кислота—5%-ный раствор.

Метаванадат натрия—1%-ный раствор.

Тиосульфат натрия—1%-ный раствор.

Раствор карбоната натрия, оксалата аммония и глицерина. Растворяют 10 г безводного карбоната натрия и 10 г оксалата аммония в 500 мл воды, к полученной смеси добавляют 100 г глицерина.

Построение калибровочной кривой. Для построения калибровочной кривой из чистой SiO_2 готовят стандартные растворы. Для этого навеску SiO_2 около 60 мг, взвешенную на микрохимических весах с точностью до 0,005 мг, помещают в никелевый тигель и растворяют в 10%-ном растворе едкого натра. Содержимое тигля переносят в парафинированную мерную колбу и объем раствора доводят до 1000 мл. Из полученного раствора отбирают пробы и подвергают их такой же обработке, как и анализируемый раствор. Оптические плотности полученных растворов измеряют в колориметре ФЭК-М или в фотометре Пульфриха, применяя красный светофильтр с полосой пропускания 650—700 м μ .

Полученные значения оптической плотности, в зависимости от концентрации вещества, наносят на график. Калибровочную кривую время от времени проверяют по положению какой-либо одной точки.

Определение содержания кремния. 50 мл испытуемого раствора, содержащего от 0,05 до 0,8 мг SiO_2 , помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 5 мл раствора лимонной кислоты,

5 мин. нагревают на кипящей водяной бане и после этого дают смеси 5 мин. постоять. В еще теплый раствор вводят 5 мл раствора молибдата аммония, 5 мл серной кислоты и 5 мин. взбалтывают. Затем приливают 2 мл раствора метаванадата натрия, взбалтывают и через 5 мин. прибавляют 5 мл раствора тиосульфата натрия. После хорошего перемешивания и 10-минутного стояния объем раствора доводят до метки раствором карбоната натрия, оксалата аммония и глицерина. Раствор тщательно взбалтывают и дают ему стоять 1 час 30 мин. Полученный раствор колориметрируют обычным способом в фотокolorиметре ФЭК-М, фотометре Пульфриха или в других колориметрах²¹³.

Гурвиц и Сергеева²¹⁹ разработали методы анализа содержащихся в воздухе малых количеств паров алкилхлорзамещенных силанов типа R_xSi_{4-x} и тетраэтоксисилана, основанные на разрушении кремнийорганических соединений до кремневой кислоты и колориметрическом определении ее по сине-голубой окраске восстановленного кремне-молибденового комплекса.

Определение производится следующим образом. Алкилзамещенные силанхлориды улавливают при пропускании воздуха через алонжи с закрепленными в них бумажными фильтрами, смоченными водой.

Фильтры-поглотители помещают в платиновые чашки. Туда же для разрушения кремнийорганических соединений вводят 2 мл концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84 и выпаривают на песочной бане до исчезновения паров SO_3 . Обугленную массу сжигают, охлаждают, обрабатывают 5 мл 1 н. раствора Na_2CO_3 , выпаривают досуха и сплавляют на огне. Плав выщелачивают горячей водой (два раза по 5 мл воды). В таком виде проба готова к колориметрическому определению кремневой кислоты.

В качестве контрольной пробы применяют чистый бумажный фильтр, который подвергается такой же обработке, как и испытуемая проба. Раствор, полученный в контрольном опыте, вводят во все пробирки цветной шкалы в объеме, равном объему, взятому на анализ пробы. Для построения калибровочной кривой применяют стандартный раствор силиката натрия. В качестве восстановителя используют 20%-ный раствор сульфита натрия.

К испытуемому раствору добавляют 1 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, 2 мл раствора сульфита натрия и 1 мл разбавленной серной кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают. Пробирку помещают в горячую водяную баню на 8—10 мин., затем охлаждают и колориметрируют.

Как указывают авторы визуальный метод определения кремния дает удовлетворительные результаты. При определении малых количеств, порядка 0,003—0,03 мг, ошибка определения колеблется в пределах 10—12%.

АНАЛИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Керамические материалы на основе кремнийорганических соединений и огнеупорных окислов представляют собой вещества, нерастворимые в воде и кислотах и не разлагаемые ими.

Качественный анализ керамических материалов производят спектральным методом.

При количественном анализе керамических материалов на основе кремнийорганических соединений одной из наиболее ответственных операций является сплавление их для перевода в растворимое состояние. Для разложения исследуемого вещества его сплавляют с карбонатами калия и натрия, со смесью буры и карбоната натрия^{11,200}, с гидросульфатом калия или другими плавнями. Подбор плавня определяется составом анализируемого материала. Для образцов с высоким содержанием двуокиси кремния вполне удовлетворительные результаты получаются при сплавлении с десятикратным количеством смеси буры и карбоната натрия. При сплавлении образцов с высоким содержанием двуокиси титана лучше применять в качестве плавня смесь карбонатов калия и натрия.

Методика сплавления сводится к следующему. Навеску вещества около 0,4 г всыпают в платиновый тигель, содержащий приблизительно десятикратное количество плавня. Приготовленную таким образом смесь тщательно перемешивают тонкой стеклянной палочкой или платиновым шпателем. После окончания перемешивания палочку или шпатель протирают небольшим количеством плавня, который также всыпают в тигель. Смесь нагревают до спекания на маленьком пламени горелки, постепенно увеличивая пламя и следя за тем, чтобы вспучивание массы от выделяющегося CO_2 не было слишком бурным. Разложение следует считать законченным после прекращения выделения пузырьков газа. Для уверенности в полноте разложения тигель с плавом нагревают еще 5—10 мин.

Вся операция сплавления длится 30—40 мин. Рекомендуется после окончания сплавления вращением тигля дать плаву застыть тонким слоем по стенкам. По охлаждении плав смачивают несколькими миллилитрами холодной дистиллированной воды. После этого он обычно выпадает из тигля, если по нему провести стеклянной палочкой. Применяют также обработку соляной или серной кислотами на холоду или при слабом нагревании.

Двуокись кремния осаждают как классическим методом—путем двукратного выпаривания с соляной кислотой, так и ускоренными методами.

Одним из наиболее удачных ускоренных методов определения двуокиси кремния оказался желатиновый метод^{200—208}. В присут-

ствии желатины трудно отделяющийся фильтрованием свежееосажденный осадок кремневой кислоты быстро коагулирует. Фильтрование и промывание такого осадка значительно ускоряются. В качестве коагуляторов применяют и другие вещества, но при работе с желатиной получаются наиболее удовлетворительные результаты.

Сущность ускоренного осаждения заключается в том, что отрицательный заряд золя двуокиси кремния нейтрализуется положительным зарядом желатины. При применении желатинового метода обычно пользуются соляной кислотой.

После выщелачивания плава к раствору прибавляют соляную кислоту и смесь почти досуха выпаривают на водяной бане. К остатку прибавляют 5 мл 2%-ного раствора желатины, предварительно нагретого до 70°, смесь в течение 5 мин. размешивают палочкой и ставят на 5 мин. на водяную баню, после чего к массе прибавляют 15 мл горячей дистиллированной воды. Смесь снова размешивают и затем осадок отделяют фильтрованием и промывают горячим 2%-ным раствором хлорида аммония и горячей водой. Осадок сушат, озоляют и прокаливают до постоянного веса. Чистоту прокаленного осадка проверяют нагреванием его со смесью серной и плавиковой кислот (5:1) на кипящей водяной бане до прекращения выделения паров плавиковой кислоты. Затем остаток в тигле нагревают на песочной бане до прекращения выделения серного ангидрида, прокаливают и получают сумму окислов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 , загрязняющих осадок SiO_2 .

Результаты, полученные по этому способу, почти не отличаются от полученных при обезвоживании двуокиси кремния двукратным выпариванием с соляной кислотой. Время определения сокращается в несколько раз и составляет при некотором навыке 2—2,5 часа.

Сумму полуторных окислов определяют весовым методом после двукратного осаждения аммиаком. Железо обычно определяют колориметрически²⁰². Окись кальция и окись магния определяют в соединенных фильтрах после двукратного осаждения полуторных окислов обычным путем, осаждавая их в виде оксалата кальция и гидрофосфата магния и аммония^{202,209}. Очень часто окиси кальция и магния содержатся в исследуемых образцах в таких малых количествах, что могут быть обнаружены лишь спектральным анализом.

Барий определяют как в общем растворе, так и в отдельной навеске разложением ее плавиковой и серной кислотами. Нерастворившийся остаток сплавляют с содой, выщелачивают водой и осаждают барий серной кислотой.

При анализе керамических материалов на основе кремнийорганических соединений, содержащих большое количество дву-

оксида титана, плав выщелачивают 5%-ной серной кислотой на холоду или при слабом нагревании. В чашку прибавляют 15—20 мл серной кислоты уд. веса 1,84, раствор выпаривают на водяной бане и затем на электрической плитке, покрытой асбестом, до начала выделения паров серной кислоты. При этом весь титан постепенно переходит в раствор, а кремневая кислота выпадает в осадок. Кремнекислоту отделяют фильтрованием как обычно.

Титан определяют колориметрическим методом, основанным на применении перекиси водорода, или объемным методом, основанным на восстановлении титана цинком и титровании раствором FeCl_3 в присутствии KCNS в качестве индикатора. Колориметрический метод применяют при содержании не более 0,1 мг TiO_2 в 1 мл раствора, объемный метод—для веществ, содержащих более 5% титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, 1951.
2. Люди русской науки, Гостехиздат, 1948, т. 1, стр. 313.
3. С. Реформатский, А. Альбицкий, ЖРФХО, 43, 876 (1911).
4. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 2, СПб, 1873.
5. Сборник избранных трудов академика А. Е. Фаворского к 55-летию научной деятельности, Изд. АН СССР, 1940.
6. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, 1933.
7. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
8. А. П. Крешков, Кремнеорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1950.
9. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, ЖОХ, 19, 660 (1949).
10. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12, 50 (1947).
11. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Е. В. Никаиорова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 14, 17 (1951).
12. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, ЖАХ, 4, 220 (1949).
13. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 38 (1949).
14. В. А. Борк, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.
15. А. П. Крешков, И. Я. Гурецкий, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 7 (1952).
16. И. Я. Гурецкий, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1951.
17. D. Ridge, M. Todd, J. Soc. Chem. Ind., 69, 49 (1950).
18. H. G. Emeleus, H. G. Neal, J. Chem. Soc., 1949, 1696.
19. W. F. Gilliam, H. A. Liebhafer, A. F. Winslow, J. Am. Chem. Soc., 63, 801 (1941).
20. C. A. Kraus, H. Eatough, J. Am. Chem. Soc., 55, 5008 (1933).
21. C. A. Kraus, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 56, 195 (1934).
22. H. Buff, F. Wöhler, A., 104, 94 (1857).
23. C. Friedel, A. Ladenburg, A., 147, 355 (1868).
24. W. C. Schumb, A. J. Steves, J. Am. Chem. Soc., 72, 3179 (1950).
25. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 66, 934 (1944).
26. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 62, 761 (1940).
27. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 69, 30 (1947).

28. M. Blix, W. Wirbelaner, Ber., 36, 4220 (1903).
29. F. Taurke, Ber., 38, 1661 (1905).
30. A. Harden, J. Chem. Soc., 51, 40 (1887).
31. H. G. Emblem, V. P. Davy, J. Soc. Chem. Ind., 69, 255⁷ (1950).
32. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1043 (1948).
33. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, 10, 1717 (1940).
34. A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, Ber., 50, 1764 (1917).
35. L. Gatterman, Ber., 22, 186 (1889).
36. C. Friedel, A. Ladenburg, A., 143, 118 (1867).
37. P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 3512 (1948).
38. R. Schwarz, W. Sexauer, Ber., 59, 333 (1926).
39. Ebelmen, A., 57, 319 (1846).
40. E. Konrad, O. Bächle, R. Signer, A., 474, 276 (1929).
41. A. Ladenburg, A., 173, 143 (1874).
42. G. P. Baxter, P. F. Weatherill, E. O. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 42, 1194 (1920).
43. G. Martin, J. Chem. Soc., 105, 2853 (1914).
44. A. Stock, C. Somieski, Ber., 49, 141 (1916).
45. A. Stock, C. Somieski, Ber., 52, 1851 (1919).
46. A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, Ber., 50, 1754 (1917).
47. A. Stock, C. Somieski, Ber., 52, 695 (1919).
48. O. Ruff, K. Albert, Ber., 38, 2222 (1905).
49. A. Stock, K. Somieski, Ber., 54, 740 (1921).
50. R. A. Thompson, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1929, 1176.
51. Ю. Вольнов, А. Пейт, ЖОХ, 10, 1600 (1940).
52. W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber., 37, 1139 (1904).
53. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc., 79, 449 (1901).
54. H. Jörg, G. Stetter, J. pr. Chem., 117, 305 (1927).
55. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1927, 104.
56. A. G. Taylor, B. V. de G. Walden, J. Am. Chem. Soc., 66, 842 (1944).
57. W. C. Schumb, C. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc., 63, 97 (1941).
58. J. F. Hyde, R. C. de Long, J. Am. Chem. Soc., 63, 1194 (1941).
59. J. L. Infiesta, G. M. Guzman, Anales real. soc. espan. fis. y quim. 46B, 133 (1950); C. A., 45, 2857 (1951).
60. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., 15, 174 (1899).
61. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1927, 2719.
62. J. G. Milligan, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 72, 5297 (1950).
63. F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc., 119, 848 (1921).
64. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Am. Chem. Soc., 70, 1117 (1948).
65. H. H. Reynolds, L. A. Bigelow, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 51, 3067 (1929).
66. Б. И. Яковлев, ЖОХ, 19, 1969 (1949).
67. A. Bygden, Diss., Uppsala (1916).
68. H. Gilman, B. Hofferth, H. W. Melvin, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 72, 5767 (1950).
69. A. Polis, Ber., 18, 1540 (1885).
70. A. Polis, Ber., 19, 1024 (1886).
71. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 67, 223 (1945).
72. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1220 (1948).
73. J. A. McHard, P. C. Servais, H. A. Clark, Anal. Chem., 20, 325 (1948).
74. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 24 (1952).
75. К. А. Андрианов, ЖОХ, 8, 1255 (1938).
76. A. Ladenburg, Ber., 5, 565 (1872).

77. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **159**, 259 (1871).
78. C. Friedel, I. M. Crafts, A., **136**, 203 (1865).
79. L. B. Falkenburg, H. M. Ieeter, J. C. Cowan, J. Am. Chem. Soc., **69**, 486 (1947).
80. З. Манулкин, Ф. Якубова, ЖОХ, **10**, 1300 (1940).
81. К. А. Кочешков, Бер., **61**, 1660 (1928).
82. H. Gilman, R. N. Clark, R. E. Wiley, H. Diehl, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2728 (1946).
83. H. Gilman, R. N. Clark, R. E. Wiley, H. Diehl, J. Am. Chem. Soc., **68**, 667 (1946).
84. H. Gilman, R. N. Clark, J. Am. Chem. Soc., **69**, 967 (1947).
85. А. П. Крешков, Г. Д. Нессонова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **12**, 44 (1947).
86. C. Scholenberger, Int. Eng. Chem., **8**, 1126 (1916).
87. A. Polis, Ber., **19**, 1012 (1886).
88. A. Ladenburg, Ber., **40**, 2274 (1907).
89. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **91**, 209 (1907).
90. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., **63**, 798 (1941).
91. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, **73**, 323 (1950).
92. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945).
93. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2170 (1948).
94. J. Hertkorn, Ber., **18**, 1679 (1885).
95. E. G. Rochow, Introduction to the Chemistry of the Silicones, Изд. 2-е, 1952.
96. A. Ladenburg, Ann., **4**, 23 (1871).
97. A. Ladenburg, A., **164**, 300 (1872).
98. C. Tseng, T. Chao, Sci. Repts. Natl. Univ. Peking, **4**, 21 (1936); C., **1937**, **1**, 3314.
99. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, R. E. Vanstrien, D. L. Bailey, H. K. Hale, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr, J. Am. Chem. Soc., **68**, 475 (1946).
100. W. C. Schumb, J. Ackerman, Ch. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2486 (1938).
101. H. Gilman, S. P. Massie, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1128 (1946).
102. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2110 (1947).
103. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. F. Iurgens, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1919 (1948).
104. W. H. Pearlson, T. G. Brice, J. H. Simons, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1769 (1945).
105. H. S. Booth, M. L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2847 (1950).
106. М. Я. Волынец, Укр. хем. ж., **11**, 18 (1936).
107. J. A. Merz, Svensk. Kem. Tidskr., **53**, 374 (1941); C. A., **36**, 1867 (1942).
108. H. L. Kahler, Ind. Eng. Chem., An. Ed., **13**, 536 (1941).
109. Pinkasen, Roman, Bioch. Z., **233**, 344 (1931).
110. L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1881 (1946).
111. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Doreman, F. S. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1083 (1946).
112. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1548 (1945).
113. R. H. Krieble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1810 (1945).
114. W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1161 (1946).
115. R. O. Sommer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 962 (1946).
116. W. F. Gilliam, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1793 (1944).

117. F. C. Whitmore, L. N. Sommer, J. Gold, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1976 (1947).
118. E. W. Balls, W. F. Gilliam, E. M. Hadsell, H. A. Liebhaufsky, E. H. Winslow, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1654 (1948).
119. C. Curran, R. M. Witucki, P. A. McCusker, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4471 (1950).
120. W. Melzer, Ber., **41**, 3390 (1908).
121. P. A. McCusker, Ch. E. Greene, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2807 (1948).
122. C. G. Swain, R. M. Esteve, R. H. Jones, J. Am. Chem. Soc., **71**, 965 (1949).
123. F. Challenger, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **97**, 142 (1910).
124. C. Pape, A., **222**, 354 (1884).
125. L. J. Tyler, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2876 (1948).
126. P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1380 (1946).
127. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1548 (1945).
128. H. S. Booth, P. H. Carnell, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2650 (1946).
129. H. S. Booth, H. S. Halbedel, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2652 (1946).
130. H. S. Booth, W. F. Martin, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2655 (1946).
131. H. S. Booth, J. F. Suttle, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2658 (1946).
132. H. S. Booth, Spessard, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2666 (1946).
133. H. S. Booth, R. L. Jarry, J. Am. Chem. Soc., **71**, 971 (1949).
134. A. B. Топчиев, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, **78**, 295 (1951).
135. A. B. Топчиев, Н. С. Наметкин, Н. М. Жмыхова, ДАН СССР, **78**, 497 (1951).
136. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2282 (1946).
137. А. П. Крешков, И. Н. Курбатов, Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений, М., 1940, стр. 417.
138. L. H. Sommer, D. L. Bailey, R. E. Van Strien, Abstract of Papers 109th Meeting Am. Chem. Soc., Atlantic City, 1946.
139. P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3254 (1949).
140. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944).
141. S. D. Brewer, Ch. P. Haber, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3888 (1948).
142. R. O. Sauer, R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc., **68**, 241 (1946).
143. D. L. Bailey, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 435 (1948).
144. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1241 (1947).
145. C. A. Jacobson, H. A. Pray, J. Am. Chem. Soc., **50**, 3055 (1928).
146. C. Shaw, Ind. Chem., **24**, 550 (1948).
147. C. Friedel, J. Krafts, Ann., **4**, 19 (1871).
148. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1950, стр. 226.
149. Б. С. Швецов, Введение в химию кремния, Гизлегпром, 1934, стр. 33.
150. И. П. Алимарин, Зав. лаб., **9**, 915 (1940).
151. Ф. Прегль, Количественный органический микроанализ, Госхимтехиздат, 1934, стр. 25—72.
152. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 1949.
153. Дж. Нидерль, В. Нидерль, Микрометоды количественного органического анализа, Госхимиздат, 1949, стр. 95—140.
154. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, **73**, 323 (1950).
155. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, **75**, 707 (1950).

156. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1703 (1944).
157. Г. В. Медокс, ЖОХ, **8**, 291 (1938).
158. J. E. Reynolds, J. Chem. Soc., **55**, 474 (1889).
159. Г. В. Медокс, Н. З. Котелков, ЖОХ, **7**, 2007 (1937).
160. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 156 (1946).
161. W. Patnode, F. C. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2272 (1945).
162. К. А. Андрианов, Докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1943).
163. G. Gellion, G. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5705 (1950).
164. F. Viebock, C. Brecher, Ber., **63**, 3207 (1930).
165. G. Martin, Ber., **45**, 2097 (1912).
166. H. Kautsky, Z. für An. und. Allg. Chem., **117**, 209 (1921).
167. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, **77**, 815 (1951).
168. F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2108 (1947).
169. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1927**, 2728.
170. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., **1929**, 360.
171. A. R. Steele, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1929**, 2545.
172. Л. А. Чугаев, Ber., **35**, 3912 (1902).
173. Ф. В. Церевитинов, Ber., **40**, 2023 (1907).
174. Ф. В. Церевитинов, О применении магнийорганических соединений в анализе, М., 1917.
175. J. F. Hyde, L. K. Frevel, H. S. Nutting, P. S. Petrie, M. A. Purcell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 488 (1947).
176. А. П. Терентьев, К. Д. Щербакова, ЖОХ, **10**, 2041 (1940).
177. А. П. Терентьев, К. Д. Щербакова, ЖОХ, **15**, 86 (1945).
178. А. П. Крешков, ЖОХ, **17**, 81 (1947).
179. H. Gilman, R. A. Benkeser, G. E. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1689 (1950).
180. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, **7**, 2495 (1937).
181. F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc., **119**, 830 (1921).
182. H. P. Kaufmann, Z. Unters. Lebensmittel, **51**, 3 (1926).
183. В. А. Bluestein, ам. пат. 2519879 (1950).
184. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3049 (1947).
185. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 193 (1950).
186. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2176 (1945).
187. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 196 (1950).
188. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1801 (1949).
189. М. О. Коршун, В. А. Климова, ЖАХ, **2**, 274 (1947); **3**, 176 (1948); **4**, 292 (1949).
190. В. А. Климова, М. О. Коршуи, ЖАХ, **6**, 231 (1951).
191. В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березницкая, ДАН СССР, **84**, 1175 (1952).
192. H. Gilman, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2367 (1951).
193. K. Fischer, Ang. Chem., **48**, 394 (1935).
194. В. Ф. Миронов, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1952).
195. Н. А. Тананаев, Объемный анализ, ГОНТИ, 1939, стр. 255.
196. К. Андрианов, Д. Кардашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 94.
197. A. Ladenburg, A., **173**, 143 (1874).
198. H. P. Kaufmann, J. Lieber, Ber., **56**, 2514 (1923).
199. H. P. Kaufmann, P. Gaertner, Ber., **57**, 929 (1924).
200. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Е. В. Никанорова, М. Н. Вороновская, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **16**, 114 (1949).

201. А. П. Крешков, И. Д. Абрамсон, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 142 (1948).
 202. П. Н. Григорьев, Современные методы контроля производства в стекольной промышленности, Гизлегпром, 1938.
 203. К. М. Тимофеюк, Зав. лаб., 2, 19 (1933).
 204. В. В. Веприцкая, Зав. лаб., 4, 1514 (1935).
 205. П. Н. Григорьев, П. И. Пожарская, Зав. лаб., 5, 1433 (1936).
 206. С. Н. Шкотова, Зав. лаб., 8, 213 (1939).
 207. А. И. Пономарев, Зав. лаб., 6, 691 (1937).
 208. Ю. Я. Горный, Зав. лаб., 6, 541 (1937).
 209. Ю. М. Бутт, М. А. Матвеев, Г. Н. Дудеров, Лабораторный практикум по общей технологии силикатов, Промстройиздат, 1948.
 210. И. В. Тананаев, Зав. лаб., 11, 246 (1945).
 211. Б. Я. Дайн, З. М. Вайсберг, ЖОХ, 18, 1037 (1948).
 212. D. Clausen, J. Chrouet, Anal. Chem., 20, 925 (1948).
 213. А. К. Бабко, А. Т. Пилпенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
 214. S. Lascoix, Melle, Anal. Chimica Acta, 3, 387 (1949).
 215. A. McHard, Servais, H. Clark, Anal. Chem., 20, 325 (1948).
 216. Pinkasen, Roman, Bioch. Z., 233, 344 (1931).
 217. Kahler, Jnd. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 13, 536 (1941).
 218. И. Я. Гурецкий, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1951).
 219. Методы определения вредных веществ в воздухе производственных помещений. Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда (Москва), Госхимиздат, 1952, стр. 16.
-

ПРИЛОЖЕНИЕ

ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
1. Эфиры ортокремневой кислоты

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$(\text{CH}_3\text{O})_1\text{Si}$	121—122	—	1,0232 (20/4)	1,3683	1, 5, 15, 17
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_1\text{Si}$	166,5	—	0,933 (17/4)	1,3852	1,5,8,12,15,19,20
3	$(\text{ClC}_2\text{H}_4\text{O})_1\text{Si}$	227 (50 мм)	—	1,344 (20/4)	1,4641	2, 3, 14, 22
4	$(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_1\text{Si}$	292 (740 мм)	—	1,0781 (20/4)	1,4213	21
5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_1\text{Si}$	312 (740 мм)	—	1,0184 (20/4)	1,4226	21
6	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_1\text{Si}$	225—227	—	0,918 (20/4)	1,40159	16
7	$(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_1\text{Si}$	78—80 (50 мм)	—	—	—	31
8	$(\text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_1\text{Si}$	213—214 (0,2 мм)	—	1,46099 (17/17)	1,4964 (17°)	11
9	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_1\text{Si}$	115—116 (12 мм)	—	0,9342 (17°)	1,4329	5,7
10	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_1\text{Si}$	163 (20 мм), 273—277	—	0,913 (25/4)	1,4131	7, 12, 21
11	$(\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O})_1\text{Si}$	256—260	—	0,953 (15°)	—	23
12	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_1\text{Si}$	148—148,5 (18 мм)	—	—	—	5
13	$(\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_1\text{Si}$	322—325	—	0,8854 (20/4)	—	14
14	$(\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O})_1\text{Si}$	200—215 (3 мм)	—	0,9117 (20/4)	—	24
15	$(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O})_1\text{Si}$	415—420	47—48	—	—	13
16	$(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O})_1\text{Si}$	204 (3 мм)	—	—	—	25
17	$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_1\text{Si}$	435—438	Стекло	—	—	27
18	$(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_1\text{Si}$	443—446	—	—	—	27
19	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_1\text{Si}$	442—445	69—70	—	—	26, 27
20	$[o\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}]_1\text{Si}$	450	—	—	—	27
21	$[m\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}]_1\text{Si}$	453—457	—	—	—	27
22	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_1\text{Si}$	230—240 (11 мм)	88,5	—	—	28

23	(α -C ₁₀ H ₇ O) ₂ Si	425—427 (130 мм)	—	—	—	25а
24	(C ₁₀ H ₉ O) ₄ Si	350 (115 мм)	82	—	—	9
25	(β -C ₁₀ H ₇ O) ₃ Si	430 (133 мм)	—	—	—	25а
26	(CH ₃ OC ₆ H ₄ O) ₄ Si	317—323 (12 мм)	32, 5	—	—	25а
27	(C ₁₀ H ₈ 9O) ₄ Si	Разл. в вакууме	46, 5—49, 5	—	—	28
28	(C ₁₀ H ₁₇ O) ₄ Si	—	291—292	—	—	25а
29	(C ₆ H ₅ CH ₂ O) ₄ Si	305 (12 мм)	—	—	—	28
30	(μ 30-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄ O) ₃ Si	380	—	—	—	27
31	(μ 30-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄ O) ₄ Si	390—397 (118 мм)	—	—	—	27
32	(CH ₃ C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄ O) ₂ Si	450	47—48	—	—	25а
33	(ClI ₃ O) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₂	133—135	—	1, 023	—	29
34	(CH ₃ O) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₂	155—157	—	0, 989	—	29
35	(CH ₃ O) ₃ Si(OC ₃ H ₇) ₂	70, 5 (34 мм)	—	—	1, 3919	4, 5
36	(CH ₃ O) ₂ Si(OC ₃ H ₇) ₂	95 (34 мм)	—	—	1, 4110	4, 5
37	(CH ₃ O) ₃ Si(OC ₄ H ₉) ₂	116 (34 мм)	—	—	1, 4252	25а
38	(CH ₃ O) ₃ Si(OC ₄ H ₇) ₂	83, 5 (34 мм)	—	—	1, 4003	4, 5
39	(CH ₃ O) ₂ Si(OC ₄ H ₇) ₂	115 (34 мм)	—	—	1, 4156	4, 5
40	(CH ₃ O) ₃ Si(OC ₄ H ₇) ₂	128 (18 мм)	—	—	1, 4320	4
41	(CH ₃ O) ₃ Si(μ 30-OC ₃ H ₇) ₂	225—235	—	—	—	29
42	(CH ₃ O) ₃ SiOC ₆ H ₅	128 (21 мм)	—	1, 1235	—	348
43	(CH ₃ O) ₂ Si(OC ₆ H ₅) ₂	178—180 (10 мм)	—	1, 1520	—	348
44	(CH ₃ O) ₃ Si(OC ₆ H ₅) ₂	245—250 (50 мм)	32—33	1, 1698 (40°)	—	348
45	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(OC ₃ H ₇) ₂	215—220	—	—	1, 3973	4, 5, 6
46	(C ₂ H ₅ O) ₂ Si(C ₄ H ₉) ₂	108 (34 мм)	—	—	1, 4098	4, 5, 6
47	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(OC ₃ H ₇) ₂	121 (34 мм)	—	—	1, 4230	7
48	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(OC ₃ H ₇) ₂	102 (32 мм)	—	—	1, 3984	30
49	(C ₂ H ₅ O) ₂ Si(OC ₄ H ₉) ₂	128 (32 мм)	—	—	1, 4010	7
50	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(OC ₄ H ₉) ₂	150 (32 мм)	—	—	1, 4075	7
51	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(OC ₄ H ₇) ₂	93 (18 мм)	—	—	1, 4051	4, 6
52	(C ₂ H ₅ O) ₂ Si(OC ₄ H ₇) ₂	116 (18 мм)	—	—	1, 4200	4, 5

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
53	$(C_2H_5O)_2Si(OC_4H_7)_2$	133 (18 мм)	—	—	1,4320	4, 5
54	$(C_2H_5O)_2Si(OC_3H_7)_2$	216—225	—	—	—	18
55	$(C_2H_5O)_2Si(\mu_{30}-OC_3H_7)_2$	248—250	—	0,915	—	29, 348
56	$(C_2H_5O)_2Si(\mu_{30}-OC_3H_7)_3$	280—285	—	0,913	—	29
57	$(C_2H_5O)_2Si(OC_4H_9)_2$	302—304	—	—	—	25а
58	$(\mu_{30}-C_3H_7O)_2Si(OC_3H_7)_2$	57,5—58 (2 мм)	—	—	1,4075	4
59	$(\mu_{30}-C_3H_7O)_2Si(OC_3H_9)_3$	74,5—75,0 (2 мм)	—	—	1,4204	4
60	$(\mu_{30}-C_3H_7O)_2Si(\text{преп-}C_4H_9O)_3$	104—105 (24 мм)	—	—	—	12
61	$(C_3H_7O)_2Si(OC_{10}H_{19})$	160—165 (4 мм)	—	—	—	10
62	$(C_3H_7O)_2Si(OC_{11}H_{19})_2$	223—230 (5 мм)	—	—	—	4
63	$(C_3H_7O)_2Si(\mu_{30}-C_4H_9O)$	85,5—86,5 (3 мм)	—	—	—	4
64	$(C_3H_7O)_2Si(\text{втор-}C_4H_9O)$	74,5—75,0 (2 мм)	—	—	1,4242	4
65	$(C_3H_7O)_2Si(\text{преп-}C_4H_9O)$	73,0—73,5 (2 мм)	—	—	1,4242	4
66	$(C_3H_7O)_2Si(\mu_{30}-C_4H_9O)_2$	91,0—91,5 (3 мм)	—	—	—	4
67	$(C_3H_7O)_2Si(\text{преп-}C_4H_9O)_2$	61,5—62,0 (2 мм)	—	—	1,4121	4
68	$(C_3H_7O)_2Si(OC_6H_{11})$	104—105 (3 мм)	—	—	—	4
69	$(C_3H_7O)_2Si(OC_6H_{11})_2$	128—129 (3 мм)	—	—	—	4
70	$(C_3H_7O)_2Si(C_{16}H_{33}O)$	225—228 (2 мм)	—	—	1,444	4
71	$(\mu_{30}-C_4H_9O)_2Si(C_4H_7O)$	106,5—107,5 (3 мм)	—	—	1,4135	4
72	$(\mu_{30}-C_4H_9O)_2Si(OC_4H_7)_2$	114—115 (3 мм)	—	—	1,4216	4
73	$(\text{преп-}C_4H_9O)_2Si(OC_4H_7)_2$	84—83 (2 мм)	—	—	1,4219	4
74	$(\mu_{30}-C_4H_9O)_2Si(OC_4H_7)_3$	117—118 (3 мм)	—	—	1,4306	4

2. Алкокси-и ароксигалогенсиланы

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	(CH ₃ O) ₂ SiCl ₃	82—86	—	—	—	4'
2	(C ₂ H ₅ O) ₂ SiCl ₃	101,5—102	—	1,291	—	4, 33
3	(Cl ₂ C ₃ H ₅ O) SiCl ₃	210	—	1,471 (15/15)	—	11
4	(C ₃ H ₅ O) ₂ SiCl ₃	112,0—122,5	—	—	—	34
5	(C ₄ H ₉ O) ₂ SiCl ₃	31—45 (11 мм)	—	1,17	—	35
6	(трет-С ₄ H ₉ O) ₂ SiCl ₃	29—30 (9 мм)	—	1,176 (20°)	—	32
7	(C ₄ H ₇ O) ₂ SiCl ₃	141,0—141,5	—	—	—	4
8	(C ₅ H ₁₁ O) ₂ SiCl ₃	30—32 (3 мм)	—	1,166 (20°)	—	32
9	(C ₇ H ₁₃ O) ₂ SiCl ₃	134—136 (30 мм)	—	1,3677 (18/18)	—	36
10	(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂ SiCl ₃	140—148	—	1,885 (25°)	—	25а
11	(C ₁₀ H ₁₉ O) ₂ SiCl ₃	112—113 (9 мм)	—	1,1439 (21/4)	1,4615 (21°)	9
12	(C ₆ H ₅ O) ₂ SiCl ₃	183—186 (60 мм)	—	—	—	37
13	(CH ₃ O) ₂ SiCl ₂	100,0—100,5	—	1,2595 (0°)	—	4
14	(C ₂ H ₅ O) ₂ SiCl ₂	136	—	1,144 (0°)	—	4, 18, 33
15	(C ₃ H ₇ O) ₂ SiCl ₂	185—188	—	1,028 (0°)	—	25а
16	(C ₃ H ₅ O) ₂ SiCl ₂	80,5—81,0 (32 мм)	—	—	—	4,38
17	(Cl ₂ C ₃ H ₅ O) ₂ SiCl ₂	140—141 (0,28 мм)	—	1,498 (15/15)	—	11
18	(C ₄ H ₉ O) ₂ SiCl ₂	82—84,5 (7,5 мм)	—	1,05	—	35
19	(трет-С ₄ H ₉ O) ₂ SiCl ₂	70 (15 мм)	—	1,034 (20°)	—	32
20	(C ₄ H ₇ O) ₂ SiCl ₂	88,5—89 (20 мм)	—	—	—	4
21	(трет-С ₅ H ₁₁ O) ₂ SiCl ₂	102 (17 мм)	—	1,027 (20°)	—	32
22	(C ₇ H ₁₃ O) ₂ SiCl ₂	215—218 (60 мм)	—	—	—	39, 40
23	(C ₇ H ₅ O) ₂ SiCl ₂	236 (2 мм)	—	—	—	36
24	(C ₁₀ H ₁₃ O) ₂ SiCl ₂	198—200 (3 мм)	—	1,125 (18/18)	—	36
25	(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂ SiCl ₂	203—205 (10 мм)	—	—	—	25а
26	(C ₁₀ H ₁₉ O) ₂ SiCl ₂	193 (8 мм)	—	1,038 (16/4)	1,4709	9
27	(CH ₃ O) SiCl	112—119	—	—	—	4
28	(C ₂ H ₅ O) ₂ SiCl	156—156,5	—	1,0483 (0°)	—	4, 18, 33
29	(C ₃ H ₇ O) ₂ SiCl	265—270	—	0,980 (0°)	—	25а

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
30	$(C_3H_5O)_3SiCl$	114,2—114,8 (32 мм)	—	—	—	4, 38
31	$(Cl_2C_6H_5O)_3SiCl$	196—197 (0,36 мм)	—	1,482 (15/15)	—	11
32	$(C_4H_9O)_3SiCl$	126—128 (10 мм)	—	0,97	—	35
33	<i>(трет.-C₄H₉O)₃SiCl</i>	76—78 (5 мм)	—	0,937 (20°)	—	12, 32
34	$(C_4H_7O)_3SiCl$	122—123 (20 мм)	—	—	—	4
35	<i>(трет.-C₃H₇O)₃SiCl</i>	128—130 (5 мм)	—	0,924 (20°)	—	32
36	$(C_6H_5O)_3SiCl$	229—230 (14 мм)	—	—	—	39, 40
37	<i>(n-BrC₆H₄O)₃SiCl</i>	310—320 (12 мм)	—	—	—	39
38	$(C_{10}H_{13}O)_3SiCl$	251—255 (8 мм)	—	1,1867 (20°)	—	36
39	$(C_{10}H_{19}O)_3SiCl$	244—245 (10 мм)	—	0,9784 (18,5/4)	1,4699	9
40	$(CH_3O)(C_2H_5O)SiCl_2$	128	—	1,0926 (25°)	—	23
41	$(CH_3O)(трет.-C_4H_9O)SiCl_2$	75—76 (80 мм)	—	—	—	32
42	$(CH_3O)(C_6H_5O)SiCl_2$	216	—	—	—	23
43	$(C_2H_5O)(C_3H_7O)SiCl_2$	66—66,5 (32 мм)	—	—	—	4
44	$(C_2H_5O)(трет.-C_4H_9O)SiCl_2$	60—61 (20 мм)	—	1,072 (20°)	—	32
45	<i>(изо-C₃H₇O)(трет.-C₄H₉O)SiCl₂</i>	64—66 (17 мм)	—	1,023 (20°)	—	32
46	$(C_3H_5O)(C_6H_{11}O)SiCl_2$	127—127,5 (32 мм)	—	—	—	4
47	$(C_3H_9O)(трет.-C_4H_9O)SiCl_2$	73—74 (9 мм)	—	1,040 (20°)	—	32
48	<i>(втор.-C₄H₉O)(трет.-C₄H₉O)SiCl₂</i>	72—73 (9 мм)	—	1,040 (20°)	—	32
49	$(C_2H_5O)_2(C_3H_7O)SiCl$	85,5—86 (32 мм)	—	—	—	4
50	$(C_2H_5O)(C_3H_7O)_2SiCl$	98,0—99,0 (32 мм)	—	—	—	4
51	$(C_3H_5O)_2(C_6H_{11}O)SiCl$	143—144 (32 мм)	—	—	—	4
52	$(C_6H_5O)(C_6H_{11}O)_2SiCl$	148—148,5 (2 мм)	—	—	—	25a
53	$(CH_3O)(C_3H_5O)(C_4H_9O)SiCl$	160	—	—	—	25a
54	$(CH_3O)(C_2H_5O)(C_6H_5O)SiCl$	24	—	—	—	23
55	$(C_2H_5O)_2SiF_2$	83—83,5	—	—	—	6
56	$(C_2H_5O)_3SiF$	130—133,5	—	—	—	6
57	$(C_4H_9O)_3SiF$	134—134,5	—	—	—	6
58	$(C_8H_5O)_3SiF$	99—99,5	—	—	—	6

3. Сложные эфиры замещенной кремневой кислоты

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$[(CH_3)_3Si]_2SO_4$	—	45—46 56—58	—	—	41, 42
2	$[(C_2H_5)_3Si]_2SO_4$	170 (12 мм)	—	—	1,4442	42
3	$[(CH_3)_3Si]_3PO_4$	86 (4 мм)	—	—	1,4090	8
4	$(CH_3)_3SiOCOCH_3$	103	—	—	—	14
5	$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	44—45 (3 мм)	—	1,0485 (25/4)	—	48
6	$CH_3Si(OCOCH_3)_3$	94—95 (9 мм)	—	1,677 (25/4)	—	48
7	$Si(OCOCH_3)_4$	—	110	—	—	48
8	$(C_3H_5)_3SiOCOCH_3$	168	—	0,9039 (0°)	—	43, 44
9	$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)(OCOCH_3)$	191,5	—	1,020 (20/4)	1,4048	45
10	$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	70—72 (4 мм)	—	1,019 (25/4)	—	48
11	$C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$	97—99 (4 мм)	—	1,1426 (25/4)	—	48
12	$(i-C_3H_7)_2SiOCOCH_3$	214	—	—	—	46
13	$i-C_3H_7Si(OCOCH_3)_3$	91—92 (3 мм)	—	1,1104 (25/4)	—	48
14	$(i-C_3H_7)_3Si(OCOCH_3)$	124—127 (1 мм)	—	0,9252	—	48
15	$(C_{12}H_{25}O)_3Si(OCOCH_3)$	278—310 (1,5 мм)	5,5	—	—	49
16	$(C_{18}H_{37}O)_3Si(OCOCH_3)$	—	41,3	—	—	49
17	$(C_8H_{17})_3SiOCOCH_3$	—	91,5	—	—	23, 47

4. Силаны и их неорганические производные

№ пп.	Соединение	Т. кип. °C	Т. пл. °C	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	SiF ₄	-65	—	—	—	50
2	SiCl ₄	59	-84	1,5237 (0°)	—	51
3	SiBr ₄	153	5	—	—	52
4	SiI ₄	290	120,5	—	—	53
5	SiCl ₃ I	113—114	Не застывает при -60	—	—	54
6	SiCl ₂ I ₂	172	—	—	—	54
7	SiClI ₃	234—237	2	—	—	54
8	SiCl ₃ Br	80	Не застывает при -60	—	—	55
9	SiCl ₂ Br ₂	100, 108—105	То же	—	—	55, 56
10	SiClBr ₃	141, 126—128	-39	—	—	56
11	SiBr ₃ I	192	14	—	—	57
12	SiBr ₂ I ₂	230—231	38	—	—	57
13	SiBrI ₃	255	53	—	—	57
14	SiFClBr ₂	59,5	-99,3	—	—	58
15	SiFCl ₂ Br	35,4	-112,3	—	—	58
16	SiFBr ₃	83,8	-82,5	—	—	59
17	SiF ₂ Br ₂	13,7	-66,9	—	—	59
18	SiF ₃ Br	-41,7	-70,5	—	—	59
19	HSiFCl ₂	-18,4	149,5	—	—	60
20	HSiF ₂ Cl	—	-50	—	—	60
21	HSiCl ₃	31,8	-128,2	—	—	61
22	HSiBr ₃	115—117	—	—	—	62
23	HSiI ₃	—	—	—	—	—

24	H ₂ SiF ₂	-77,5	119,1	—	62
25	H ₂ SiCl ₂	8	-112	1,42 (-122°)	63
26	H ₂ SiBr ₂	18 (123 мм)	70,1	2,14 (0°)	64
27	H ₂ SiJ ₂	45,8	-56,5	—	62
28	H ₃ SiF	-97,5	-131,2	—	60
29	H ₃ SiCl	-30,5	-118	1,145 (-113°)	63
30	H ₃ SiBr	-1,0	-94	1,535 (0°)	64
31	H ₃ SiJ	45,4	-57	1,2035 (14,8°)	65
32	H ₄ Si	-112	-185	0,68 (-185°)	66
33	Si ₂ Cl ₆	144—148	-1	—	67—70
34	Si ₂ Br ₆	240, 295	95	—	71
35	Si ₂ J ₆	—	250	—	72
36	H ₅ Si ₂ Br	—	100—101	—	73
37	H ₆ Si ₂	-15	-182	0,686 (-25°)	66, 74
38	H ₆ Si ₂ O	-15,2	-144	0,881 (-80°)	74
39	Si ₂ OCl ₆	127, 137	-35	—	68, 75
40	Si ₂ OBr ₆	81 (1 мм)	28	—	68, 76
41	Si ₃ Br ₈	—	133	—	71
42	Si ₃ Cl ₈	210—215	-67	—	70, 77, 78
43	H ₈ Si ₈	—	-117	—	66
44	Si ₃ O ₂ Cl ₈	76 (15 мм)	-98,5	0,725 (0°)	75
45	H ₁₀ Si ₄	—	—	0,79 (0°)	66
46	Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	109—110 (15 мм)	—	—	75
47	Si ₄ O ₄ Cl ₈	91 (15 мм)	—	—	75
48	Si ₅ Cl ₁₂	150 (15 мм)	—	—	78
49	Si ₆ Cl ₁₄	—	—	—	78
50	Si ₇ O ₆ Cl ₁₆	Возгоняется при 200°	—	—	75
51	Si ₁₀ Cl ₂₂	145—147 (15 мм) 215—220	—	—	79

5. Алкилсиланы $R_n SiH_{4-n}$ и некоторые их производные

№ пп.	Соединение	Т. кип. °C	Т. пл. °C	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	CH_3SiH_3	-57	-157	0,62 (-57°)	—	63, 80
2	$(CH_3)_2SiH_2$	-20	-150	0,68 (-80°)	—	63, 80
3	$(CH_3)_3SiH$	9	—	—	—	81
4	$(CH_3)_2SiClH$	—	-134	0,835 (-80°)	—	63
5	$(CH_3)SiCl_2H$	41	-92,5	1,105 (27/27)	—	63, 90, 91, 92
6	$(CH)_8(C_2H_5)_2SiH$	77,2—77,6	—	—	—	93
7	$(CH_3)_8Cl(C_2H_5O)_2SiH$	96—97 (18 мм)	—	1,1643 (20/4)	1,4431	2,14
8	$CH_3HSi(CH_2CH=CH_2)_2$	122,5 (745 мм)	—	0,7625	1,4424	330
9	$CH_3HSi(CH_2CH(CH_3)CH=CH_2)_2$	230—5 (751 мм)	—	0,8150	1,4560	330
10	$CH_2=CHCH_2SiHCH_2CH(CH_3)CH=CH_2$	183—4 (751 мм)	—	0,7881	1,4482	330
11	$(CH_3)_2(C_8H_7)SiH$	73—74	—	—	—	94
12	$(CH_3)(C_8H_7)_2SiH$	126,8—127,2	—	—	—	94
13	$(C_6H_5)SiH_3$	-14	—	—	—	95
14	$(C_2H_5)_2SiH_2$	53—57	—	0,6832 (20/4)	1,3918	95, 96
15	$(C_8H_5)_2SiH$	107	—	—	—	44
16	$(C_2H_5)_2Si(Cl)H$	99—100	—	—	—	92
17	$(C_6H_5)(C_6H_{11})_2SiH$	152 (4 мм)	—	—	—	89

18	$(C_{12}H_{15}O)_3SiH$	132—135	—	—	—	97
19	$C_8H_7SiH_8$	110—116	—	—	—	95
20	$(C_8H_7)_2SiH_2$	23	—	—	1,3759	95
21	$(n-C_8H_{17})_3SiH$	107—1	—	—	1,4112	46, 82
22	$(изо-C_8H_{17})_3SiH$	64—65 (4 мм)	—	—	1,4358	82, 94, 98, 99
23	$(изо-C_8H_{17})_2Si(OH)H$	74—75 (6 мм)	—	—	1,4350	100
24	$(C_3H_7O)_3SiH$	190—194 (750 мм)	—	—	—	101
25	$C_3H_5SiCl_2H$	97,5—98,5	—	—	—	34, 102
26	$C_4H_9SiH_3$	55	—	—	1,3929	95
27	$(изо-C_4H_9)_3SiH$	205	—	—	—	83
28	$(C_4H_9O)_3SiH$	237—238	—	—	—	97
29	$(изо-C_4H_9O)_3SiH$	224—228 (751 мм)	—	—	—	97
30	$(изо-C_3H_{11})_3SiH$	245	—	—	—	83
31	$C_6H_5SiH_3$	120	—	—	—	95
32	$(C_6H_5)_3SiH$	—	202	—	1,5125	84, 85, 86
33	$(C_6H_5)_2Si(Cl)H$	140—145 (7 мм)	—	—	—	92
34	$C_6H_5Si(Cl)_2H$	118—119 (25 мм)	—	—	—	—
35	$(C_6H_5CH_2)_3SiH$	—	91	—	—	—
36	$C_6H_5CH_2Si(Cl)_2H$	48 (2 мм)	—	—	—	87, 88
37	$(C_6H_{11})_2(C_3H_5)SiH$	182 (4 мм)	—	—	—	92
38	$(\alpha-C_{10}H_{17})_3SiH$	—	240—241	—	—	89
						333

6. Тетраалкилсиланы и их производные

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$(CH_3)_4Si$	26,5	—	0,646 (20/4)	—	103—115
1а	$(CH_3)_3SiC_2H_5$	62	—	0,6849 (20/4)	1,3820	105, 106, 116
2	$(CH_3)_2Si(n-C_3H_7)$	90	—	0,7020 (20/4)	1,3929	105, 106, 116
3	$(CH_3)_2Si(n-C_4H_9)$	115	—	0,7181 (20/4)	1,4030	106, 116
4	$(CH_3)_2Si(i-C_4H_9)$	108	—	0,7322 (15/4)	—	105, 116
5	$(CH_3)_2Si(n-C_5H_{11})$	139	—	0,7313 (20/4)	1,4096	106
6	$(CH_3)_2Si(i-C_5H_{11})$	131,5	—	0,7322 (15/4)	—	105, 116
7	$(CH_3)_2Si(n-C_6H_{13})$	163	—	0,7422 (20/4)	1,4154	106
8	$(CH_3)_2Si(n-C_7H_{15})$	184	—	0,7506 (20/4)	1,4201	106
9	$(CH_3)_2Si(n-C_8H_{17})$	202	—	0,7581 (20/4)	1,4242	106
10	$(CH_3)_2Si(n-C_{10}H_{21})$	240	—	0,7705 (20/4)	1,4310	106
11	$(CH_3)_2Si(n-C_{12}H_{25})$	273	—	0,7800 (20/4)	1,4358	106
12	$(CH_3)_2Si(n-C_{14}H_{29})$	300	—	0,7911 (20/4)	1,4410	106
13	$(CH_3)_2SiC_6H_5$	171,6	—	0,873 (15/4)	—	105, 117, 118
14	$(CH_3)_2SiCH_2C_6H_5$	191	—	0,872 (15/4)	—	105, 117
15	$(CH_3)_2SiCH_2-CH-Cl$	43—6 (25 мм)	—	0,8738	1,4280	330
16	$(CH_3)_2Si(CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH)$	120—5 (5 мм)	—	0,8315	1,4480	330
17	$(CH_3)_2SiCH_2-CH-Br$	92—3 (18 мм)	—	1,0628	1,4590	330

19	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ CH ₃	—	—	0,8792	1,4940	330
20	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ CH ₃	221—3 (745 мм)	—	—	1,4120	330
21	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ CH ₃	133,2 (747 мм)	—	0,7369	—	—
22	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ CH ₃	151,3 (750 мм)	—	0,7575	1,4264	330
23	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ CH ₃	220 (730 мм)	—	0,7922	1,4400	330
24	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ CH ₃	154—5 (750 мм)	—	0,7492	1,4190	330
25	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	95,8	—	0,7214 (15/4)	—	105, 116
26	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\mu\text{-C}_6\text{H}_7)$	121	—	0,7347 (15/4)	—	105, 116
27	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\mu\text{30-C}_4\text{H}_9)$	138	—	0,7463 (15/4)	—	105, 116
28	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\mu\text{-C}_6\text{H}_7)_2$	141,5	—	0,7414 (17,5/4)	—	105
29	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_5$	133,5	—	0,8039 (20/4)	1,4394	105, 119
30	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	177 (45 мм)	—	—	—	120
31	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	198	—	0,881 (15/4)	—	105, 117
32	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	67—68 (9 мм)	—	0,8495	1,5108	347
33	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	136,8 (759 мм)	—	0,7679	1,4420	330
34	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (CH ₃) ₂ CH ₃	200—1 (747 мм)	—	0,8021	1,4500	330
35	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ CH ₃	256—8 (743 мм)	—	0,8859	1,4990	330
36	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	213,6 (751 мм)	—	0,8911	1,5090	330

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
36	$C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CHCH_2CH_3$ CH ₃	242 (735 мм)	—	0,8806	1,4895	330
37	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)_3$	127	—	0,7437 (20/4)	1,4160	106, 121
38	$CH_3Si(CH_2CH=CH_2)_3$	180,3 (745 мм)	—	0,8055	1,4662	330
39	$(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2CH=CH_2$	310—1 (740 мм)	—	0,9876	1,5660	330
40	$(CH_3)(C_2H_5)_2Si(n-C_3H_7)(C_6H_5)$	220	—	—	—	122, 124, 125
41	$(CH_3)(C_2H_5)_2Si(n-C_3H_7)(C_6H_5CH_2)$	250	67	—	—	84, 126, 127
42	$CH_3Si(C_4H_9)_3$	—	—	—	—	18, 23, 44, 105—107
43	$(C_2H_5)_4Si$	153, 154	—	0,7662 (20/4)	1,4268	128—142, 348,
44	$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	146	—	—	—	—
45	$(C_2H_5)_3Si(n-C_3H_7)$	173	—	0,7724 (20/4)	1,4308	105, 106, 117, 118, 130, 131
46	$(C_2H_5)_3Si(n-C_4H_9)$	192	—	0,7786 (20/4)	1,4348	105, 106, 117
47	$(C_2H_5)_3Si(\mu_{30}-C_4H_9)$	187	—	0,784 (15/4)	—	105, 117, 118
48	$(C_2H_5)_3Si(n-C_5H_{11})$	211	—	0,7835 (20/4)	1,4377	106
49	$(C_2H_5)_3Si(\mu_{30}-C_5H_{11})$	205	—	0,785 (5/4)	—	105, 117, 118
50	$(C_2H_5)_3Si(n-C_6H_{13})$	230	—	0,7880 (20/4)	1,4400	106
51	$(C_2H_5)_3Si(n-C_7H_{15})$	247	—	0,7907 (20/4)	1,4422	106
52	$(C_2H_5)_3Si(n-C_8H_{17})$	262	—	0,7971 (20/4)	1,4485	106
53	$(C_2H_5)_3Si(n-C_{10}H_{21})$	293	—	0,8036 (20/4)	1,4472	106

54	$(C_2H_5)_3SiC_6H_5$	239	—	—	0,906 (15/15)	—	105, 117, 138, 144—146
55	$(C_2H_5)_8SiCH_2C_6H_5$	268	—	—	—	—	145
56	$n-C_7H_{15}SiC_6H_4C_2H_5$	118 (18 мм)	—	—	0,8950 (20/4)	—	148
57	$n-C_7H_{15}SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3$	196 (16,5 мм)	—	—	0,8967 (20/4)	—	148
58	$(C_2H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3$	—	98,5	—	—	—	145
59	$(C_2H_5)_2Si(\mu-C_3H_7)_2$	—	—	—	—	—	130, 131
60	$(C_2H_5)_2Si(CH_3)_2$	184—194	—	—	—	—	105, 119
61	$(C_2H_5)_2Si(C_6H_5)_2$	297	—	—	—	—	85, 138, 146, 147, 149
62	$(C_2H_5)_2Si(C_6H_5)(n-C_6H_{14}C_3H_5)$	170 (14 мм)	—	—	0,9831 (20/4)	—	148
63	$C_2H_5Si(\mu-C_3H_7)_3$	—	—	—	—	—	130, 131
64	$C_2H_5Si(C_3H_5)_3$	—	76	—	—	—	42, 126, 127
65	$(C_2H_5)(\mu-C_3H_7)Si(\mu_{300}-C_{11}H_9)(C_6H_5CH_2)$	283	—	—	—	—	150
66	$(C_2H_5)(\mu-C_3H_7)_2Si(C_6H_5CH_2)$	280	—	—	—	—	127
67	$(C_2H_5)(\mu-C_3H_7)Si(C_6H_5CH_2)_2$	264 (90 мм)	—	—	—	—	151
68	$(C_2H_5)(C_6H_{11})_2Si(C_6H_5)$	~370	52—53	—	—	—	89, 149
69	$(C_2H_5)(\mu-C_3H_7)Si(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)$	250	—	—	—	—	123
70	$(\mu-C_3H_7)_4Si$	212	—	—	0,7883 (15/4)	—	46, 68, 82, 115, 130, 131, 152
71	$(\mu-C_4H_9)_4Si$	157 (22 мм)	—	—	0,8008 (20/4)	1,4465	30, 153, 154
72	$(\mu-C_5H_{11})_4Si$	318	—	—	0,8252 (15/15)	1,4510 (15°)	142
73	$(\mu_{300}-C_6H_{11})_4Si$	275	—	—	—	—	83
74	$C_{12}H_{26}Si$	208	—	—	—	—	114
75	$(C_6H_5)_4Si$	428	233	—	—	—	68, 76, 84, 88, 138, 142, 152, 155—165

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
76	$(C_6H_5CH_2)_4Si$	—	127,5	1,0776 (20°)	—	42, 88, 161, 166, 167
77	$(i-C_3H_7C_6H_4)_4Si$	—	150,8	1,1188 (20°)	—	68, 163
78	$(n-C_3H_7C_6H_4)_4Si$	—	228	1,0793	—	68, 88, 156, 163
79	$(n-C_6H_5C_6H_4)_4Si$	—	274	—	—	142, 156
80	$(C_4H_9S)_4Si$	—	135,5	—	—	—
81	$(CH_3)_3SiCH_2Cl$	97,1	—	0,8791 (20/4)	1,4180	168
82	$(CH_3)_3SiCH_3J$	139,5	—	1,4431 (20/4)	1,4917	168
83	$(CH_3)_3SiCH_2HgCl$	—	75	—	—	168
84	$(CH_3)_3SiCHClCH_3$	117,8	—	—	1,4242	169
85	$(CH_3)_3SiCH(HgCl)CH_3$	—	97	—	—	105, 170
86	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_3H$	—	116	—	—	105, 170
87	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2Cl$	—	46	—	—	105, 170
88	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2Br$	—	60,5	—	—	105, 170
89	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2NH_2$	—	81,5	—	—	105, 170
90	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2NHCH_3$	—	77	—	—	105, 170, 171
91	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2NHC_6H_5$	—	125	—	—	105, 170
92	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2N(CH_3)(C_6H_5)$	—	72	—	—	105, 170
93	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2NHCH_2C_6H_5$	—	131	—	—	105, 170
94	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2NH(o-C_6H_4CH_3)$	—	153	—	—	105, 170
95	$n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4SO_2NH(n-C_6H_4CH_3)$	—	98	—	—	105, 170
96	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Cl$	80 (9 мм)	—	0,9158	1,4562	121, 134, 135, 172, 173
97	$(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$	72 (9 мм)	—	0,9147	1,4538	143

98	$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCl_2$	208	—	—	—	121
99	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2OH$	190	—	—	—	121, 172
100	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2OCOCH_3$	211	—	—	—	121, 172
101	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4Cl$	137 (14,5 мм)	—	1,0056 (9,6/4)	1,5219 (9,6')	144
102	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4Br$	149 (14 мм)	—	1,1652 (20/4)	1,5332	144
103	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4J$	165 (13 мм)	—	1,3304 (20/4)	1,5623	144
104	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4NO_2$	307	—	—	—	149
105	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4Pb(CH_3)$	191 (17 мм)	—	1,3997 (23,4/4)	1,5494 (23/4)	144
106	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4Sn(C_2H_5)_3$	214 (18 мм)	—	1,1216 (21,2/4)	1,5276 (21,2)	144
107	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4As(C_6H_5)_2$	280 (17 мм)	—	1,1661 (21,2/4)	1,6146 (21,2)	144
108	$[n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4As(C_6H_5)_2] \cdot HgCl_2$	—	188	—	—	144
109	$[n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4As(C_6H_5)_2] \cdot HgBr_2$	—	181	—	—	144
110	$[n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4As(C_6H_5)_2] \cdot HgI_2$	—	139,5	—	—	144
111	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH_3$	174 (14,5 мм)	—	0,9596 (20/4)	—	148
112	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4CHOHCH_2CH_3$	185 (16,5 мм)	—	0,9575 (20/4)	—	148
113	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4CHOH(CH_2)_2CH_3$	200 (21 мм)	—	0,9491 (20/4)	—	148
114	$n-(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH(CH_3)_2$	191 (18 мм)	—	0,9512 (20/4)	—	148
115	$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH- \end{array}$	221 (740 мм)	—	0,8029	1,4510	330
116	$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH=CHCH_3$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH- \end{array}$	214,5 (745 мм)	—	0,8016	1,4502	330

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
117	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	222,3 (745 мм)	—	0,7953	1,4443	330
118	$(C_2H_5)_3SiCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	211—15 (754 мм)	—	0,8057	1,4495	330
119	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	202—4 (754 мм)	—	0,7994	1,4420	330, 331
120	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$	171,1 (750 мм)	—	0,7873	1,4445	330, 331
121	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$	206—7	—	0,7971	1,4460	330
122	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH-C_6H_5$	271—6	—	0,8896	1,4987	330
123	$(C_2H_5)_3Si-C \equiv C-CH=CH_2$	74—76 (20 мм)	—	0,8145	1,4695	347
124	$(C_2H_5)_3SiCH_2C(CH_3)CH=CH_2$	235—6	—	0,8208	1,4590	330
125	$(C_2H_5)_3SiCH_2C=CH_2$	188,5 (750 мм)	—	0,7994	1,4505	330
126	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2-CH-Br$	124 (8 мм)	—	1,0517	1,4745	330
127	$(C_2H_5)_2(C_6H_5)(n-C_6H_4)_2Si$	203 (13,7 мм)	—	1,2153	—	148
128	$(C_2H_5)_2Si(m-C_6H_4NO_2)_2$	—	103	—	—	149

129	$(C_2H_5)_2Si(m-C_6H_4NH_2)_2$	—	—	90	—	—	149
130	$(C_2H_5)_2Si(m-C_6H_4NHCOCH_3)_2$	—	—	164	—	—	149
131	$n-(m-C_6H_7)_3SiC_6H_4Cl$	160 (14 мм)	—	—	0,9708 (9/4)	1,5123 (9°)	144
132	$(C_3H_7)_2Si(C\equiv C-CH=CH_2)_2$	84—86 (5 мм)	—	—	0,8561	1,5145	347
133	$(C_3H_5)_2Si(C\equiv C-CH=CH_2)_2$	84—86 (8 мм)	—	—	0,8556	1,5140	347
134	$(C_3H_7)_3Si-C\equiv C-CH=CH_2$	87—89 (7 мм)	—	—	0,8173	1,4700	347
135	$(C_3H_7)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ CH ₃	255—6	—	—	0,8098	1,4545	330
136	$(C_3H_7)_3SiCH_2CHCH_2CH_2CH_3$ CH ₃	257—9 (750 мм)	—	—	0,8011	1,4470	330
137	$(C_3H_7)_3SiCH_2CHCH_2CH_3$ CH ₃	240—3 (745 мм)	—	—	0,7965	1,4450	330
138	$(C_3H_7)_2Si(CH_2CH=CH_2)_3$	218,3 (750 мм)	—	—	0,8178	1,4705	330
139	$(C_3H_7)_3SiCH_2CH=CH_2$	217 (748 мм)	—	—	0,7950	1,4490	330
140	$(C_3H_7)_3SiC_2H_5$	207—10 (748 мм)	—	—	0,7824	1,4375	330
141	$(C_4H_9)_3SiCH_2CHCH_2CH_3$ CH ₃	272—4 (740 мм)	—	—	0,8010	1,4480	330
142	$(C_4H_9)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ CH ₃	288—9 (745 мм)	—	—	0,8122	1,4568	330
143	$(C_4H_9)_3SiC_2H_5$	252—4 (740 мм)	—	—	0,7942	1,4445	330
144	$(C_4H_9)_3Si-C\equiv C-CH=CH_2$	108—110 (8 мм)	—	—	0,8201	1,4700	347
145	$C_6H_5Si(CH_2CH=CH_2)_3$	274,8 (751 мм)	—	—	0,9174	1,5300	330
146	$(m-C_6H_4NO_2)_3Si$	—	—	256	—	—	23, 174, 175

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
147	$(M-C_6H_4NH_2)_4Si$	—	380 разл.	—	—	176
148	$(M-C_6H_4NHCOCH_3)_4Si$	—	301	—	—	176
149	$[M-C_6H_4NHCH(CH_3)_2]_4Si$	—	135	—	—	176
150	$C_{12}H_{27}BrSi$	138 (60 мм)	—	—	—	82
151	$(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(C_3H_7)_2$	167—168 (7 мм)	—	0,9627	1,5512	346
152	$(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(C_3H_7)_2$	203—206 (5 мм)	33	—	—	346
153	$(\alpha-C_{10}H_7)_2SiC_3H_7$	—	171	—	—	346
154	$(\alpha-C_{10}H_7)(\eta-C_6H_5C_6H_4)Si(C_3H_7)_2$	193—195 (5 мм)	—	1,0119	1,5985	346
155	$(\alpha-C_{10}H_7)(C_6H_5CH_2)Si(C_3H_7)_2$	208—210 (6 мм)	—	—	1,5970	346
156	$(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(\eta-C_6H_4CH_3)(C_3H_7)$	—	126	—	—	346
157	$(\alpha-C_{10}H_7)(C_6H_5CH_2)(\eta-C_6H_5C_6H_4)SiC_3H_7$	235—238 (6 мм)	—	—	1,6250	346
158	$\alpha-C_{10}H_7Si(\eta-C_4H_9)_2$	349—350	—52	0,9493	1,5434	332
159	$\alpha-C_{10}H_7Si(\eta-C_6H_{13})_2$	380—384	—33	0,9986 (20/20)	1,5305 (15,8°)	332
160	$\alpha-C_{10}H_7Si(C_6H_5)_2$	290—297 (15 мм)	183—185	—	—	332
161	$(\alpha-C_{10}H_7)_2SiC_6H_5$	—	160—161	—	—	333
162	$(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(C_6H_5)_2$	—	198—199	—	—	333
163	$(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(\eta-C_4H_9)_2$	400—405	+45 +50 (стекло)	—	—	333

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
Алкил- и арилфторсиланы						
1	CH_3SiF_3	-30,2	-72,8	—	—	180, 185
2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	2,7	-87,5	—	—	185
3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	16,4	-74,3	—	—	186
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$	-4,2	-118,3	—	—	181, 187
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	60,9	-78,7	—	—	187
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$	109	—	0,8354 (25/4)	1,3900 (25°)	137, 188, 189
7	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiF}_3$	24,9	—	—	—	182
8	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiF}$	175	—	0,8339 (25/4)	1,4107 (25°)	137
9	$i\text{C}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiF}_3$	15,7	-127,6	—	—	184
10	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiF}_3$	52,4	-96,9	1,006 (26,5/4)	—	183, 185
11	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SiF}_2$	154	—	0,9048 (26,5/4)	—	185
12	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiF}$	224	—	0,8372 (25/4)	1,4250 (25°)	137, 185
13	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiF}_3$	77	—	0,9923 (26,5/4)	—	185
14	$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{SiF}_2$	193	—	0,8972 (26,5/4)	—	185
15	$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiF}$	267	—	0,8389 (25/4)	1,4305 (25°)	137, 185
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$	102	—	1,201	—	185, 187
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	247	—	1,155	—	185, 187
18	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiF}$	205 (10 мм)	64	—	—	191
19	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiF}$	235,5	79	—	—	190
20	$\text{CH}_3\text{SiF}_2\text{Cl}$	~-0,5	~-110	—	—	180
21	$\text{CH}_3\text{SiFCl}_2$	29,5	-98,7	—	—	180

№ пп.	Соединение	Т. кип. °C	Т. пл. °C	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
22	$(CH_3)_2SiFCl$	36,4	-85,1	—	—	180
23	$C_2H_5SiF_2Cl$	27,2	—	—	—	181
24	$C_2H_5SiFCl_2$	62,2	—	—	—	181
25	$n-C_3H_7SiF_2Cl$	55—57 (745 мм)	—	—	—	182
26	$n-C_3H_7SiFCl_2$	88—89 (745 мм)	—	—	—	182
27	$iso-C_3H_7SiF_2Cl$	48,8	—	—	—	184
28	$iso-C_3H_7SiFCl_2$	84,0	—	—	—	184
29	$n-C_4H_9SiF_2Cl$	84,0	—	—	—	183
30	$n-C_4H_9SiFCl_2$	116,1	—	—	—	183
Алкил- и арилхлорсиланы						
31	CH_3SiCl_3	65,7	-77,8	—	—	180, 192, 193, 194
32	$ClCH_2SiCl_3$	116,5 (750 мм)	—	1,4776	—	225
33	$(CH_3)_2SiCl_2$	70,0	-76,1	1,06 (25/25)	—	192, 193, 194, 195, 196
34	$(ClCH_2)_2SiCl_2$	58,5 (16 мм)	—	1,4624	—	225
35	$(CH_3)_3SiCl$	57,3	-57,7	0,8536 (27/27)	—	194, 195, 197—200
36	$(CH_3)_2(CH_2Cl)SiCl$	115	—	—	—	201
37	$(CH_3)(CH_2Cl)_2SiCl$	172	—	—	—	201
38	$(CH_3)_2(CHCl_2)SiCl$	149,5	—	—	—	201
39	$(ClCH_2)_3SiCl$	70,0 (4 мм)	—	1,4377	—	225
40	$(CH_3)_2SiCl(n-C_4H_9O)$	142	—	—	—	8

41	$\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$	66,0 (75 мм)	—	1,3919	—	225
42	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$	121,3	—	—	—	201
43	$(\text{CH}_3)(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	107,5 (225 мм)	—	—	—	201
44	$(\text{CH}_3)(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$	109 (150 мм)	99	—	—	201
45	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CHCl})\text{SiCl}_2$	136	—	—	—	34
46	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2)$	157	—	—	—	34
47	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	93	—	1,085 (25/27)	—	34
48	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	113	—	0,922 (27/27)	—	34
49	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{SiCl}_2$	120	—	1,057 (27/27)	—	34
50	$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	138	—37	1,038 (20/4)	—	41
51	$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	184	—53	1,018 (20/4)	—	41
52	$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	222	—62	1,011 (20/4)	—	41
53	$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	138 (20 мм)	~—80	1,005 (20/4)	—	41
54	$\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	161 (20 мм)	~—80	1,003 (20/4)	—	41
55	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	82,5 (13 мм)	—	1,1876 (25/25)	—	196
56	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	97,9	—105,6	1,2388 (19,4/4)	—	105
57	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	151	—	—	—	44, 124, 202
58	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	129	—96,5	1,106 (15°)	—	44
59	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	147	—	—	—	44, 189, 203, 204
60	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	143,5	—	0,9249	—	105, 116
61	$(\text{C}_3\text{H}_7)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{SiCl}_2$	153	—	1,0420 (20,7/4)	—	105, 116
62	$(\text{C}_3\text{H}_7)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})\text{SiCl}_2$	169	—	1,0235 (20/4)	—	34, 169
63	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	152	—	—	—	34, 169
64	$\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$	138	—	—	—	122, 123, 205
65	$(\text{C}_3\text{H}_7)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}$	178 (100 мм)	—	—	—	122, 125, 205, 206
66	$(\text{C}_3\text{H}_7)(n\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiCl}$	195 (100 мм)	—	—	—	

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
67	$(C_2H_5)(i\text{-}C_3H_7)(C_6H_5CH_2)_2SiCl$	200 (100 мм)	—	—	—	207
68	$(C_2H_5)(C_6H_5)_2SiCl_2$	230	—	1,159 (15/4)	—	105, 117, 123, 196, 206
69	$(C_2H_5)(C_6H_5)_2SiCl$	207 (50 мм)	—	—	—	122, 126, 127
70	$(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)_2SiCl_2$	169 (100 мм)	—	—	—	122, 125, 207, 208, 209
71	$(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)_2SiCl$	246 (100 мм)	—	—	—	151, 208
72	$n\text{-}(C_2H_5)_3SiC_6H_4SiCl_3$	175 (13,5 мм)	—	—	—	148
73	$CH_2=CHSiCl_3$	92	—	1,264 (27/27)	—	34
74	$(CH_2=CH)_2SiCl_2$	119	—	1,088 (27/27)	—	34
75	$n\text{-}C_8H_7SiCl_3$	122,7	—	1,1967 (20/4)	—	105, 182, 195, 210, 211
76	$(n\text{-}C_3H_7)_2SiCl_2$	175	—	1,035 (15/4)	—	105
77	$i\text{-}C_3H_7SiCl_3$	119,4	-87,7	—	—	184
78	$C_2H_5CHClSiCl_3$	157	—	—	—	211
79	$CH_3CHClCH_2SiCl_3$	162	—	—	—	211
80	$CH_3ClC_2H_4SiCl_3$	178,5	—	—	—	211
81	$CH_2=CHCH_2SiCl_3$	117,5	—	1,211 (15/4)	—	34
82	$(CH_2=CHCH_2)_2SiCl_2$	166 (83 мм)	—	—	—	34
83	$n\text{-}C_4H_9SiCl_3$	148,9	—	—	—	105, 116, 183
84	$i\text{-}C_4H_9SiCl_3$	141	—	1,1623 (8,8/4)	—	105, 116
85	$i\text{-}C_3H_7SiCl(OCH_3)(OC_2H_5)$	155	—	1,154 (20/4)	—	23
85a	$Cl_3SiCH_2-C=CH_2$ CH ₃	140—1 (746 мм)	—	—	—	330
				1,1784	1,4505	

86	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$	107 (120 мм)	—	—	106
87	$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$	46 (9 мм)	—	—	105, 195
88	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_2$	170	—	1,4697 (20,2)	105, 119
89	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$	127 (98 мм)	—	—	106
90	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiCl}_3$	210	—	—	37
91	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiCl}_2$	150 (4 мм)	—	—	37
92	$(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	124 (0,5 мм)	—	—	212
93	$(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	190 (2 мм)	47	—	212
94	$n\text{-C}_7\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$	119 (28 мм)	—	—	106
95	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{SiCl}_3$	183 (84 мм)	—	—	106
96	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiCl}_3$	120 (3 мм)	—	—	106
97	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{SiCl}_3$	156 (3 мм)	—	—	106
98	$[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_3\text{SiCl}$	—	96—8	—	213
99	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	201,5	—	1,3256 (18,8/4)	76, 105, 147, 214—218
100	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	305,2	—	—	164, 196, 217, 218
101	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)$	253 (40 мм)	—	—	219
102	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	378	88—9	—	23, 127, 163, 218, 220
103	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$	105 (15 мм)	—	1,4062 (20/4)	144
104	$2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SiCl}_3$	102—103 (7 мм)	—	1,4820 (20/4)	226
105	$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{SiCl}_3$	117—118 (7 мм)	—	1,5651 (20/4)	226
106	$2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_1\text{S}_1\text{Cl}_3$	125—126 (4 мм)	—	1,6340 (20/4)	226
107	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{SiCl}_3$	146—147 (8 мм)	59,5	—	226
108	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	160—162 (7 мм)	—	1,3190 (20,4)	226
109	$(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	172—174 (7 мм)	—	1,3979 (20/4)	226

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
110	$C_{12}H_7Cl_3SiCl_2$	194—200 (7 мм)	—	1,4926 (20/4)	—	226
111	$C_{12}H_6Cl_4SiCl_2$	210—214 (7 мм)	89—93	—	—	226
112	$C_{12}H_6Cl_5SiCl_2$	220—224 (6 мм)	—	1,6203 (20/4)	—	226
113	$C_{12}H_4Cl_6SiCl_2$	231—235 (7 мм)	—	1,5901 (70°)	—	226
114	$n\text{-}BrC_6H_4SiCl_3$	123 (15 мм)	—	—	—	144
115	$(n\text{-}BrC_6H_4)_2SiCl_2$	239 (21 мм)	—	—	—	144
116	$(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)SiCl_2$	318	—	—	—	221, 222
117	$(C_6H_5)(n\text{-}BrC_6H_4)SiCl_2$	200 (4 мм)	—	1,5005 (20/4)	—	148
118	$C_8H_5CH_2SiCl_3$	216	—	1,2889 (19,3/4)	—	39, 105, 195, 204, 210
119	$(C_6H_5CH_2)_2SiCl_2$	243 (100 мм)	50—2	—	—	204
120	$(C_6H_5CH_2)_3SiCl$	—	14	—	—	204, 208
121	$C_6H_4CHClSiCl_3$	162 (75 мм)	—	—	—	169
122	$n\text{-}CH_3C_6H_4SiCl_3$	219	—	—	—	146, 147
123	$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2SiCl_2$	238 (50 мм)	—	—	—	13
124	$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiCl$	—	116	—	—	223
125	$\alpha\text{-}C_{11}H_7SiCl_3$	168 (22 мм)	—	1,3760	—	195
126	$Cl_3SiCH_2SiHCl_2$	52 (10 мм)	—	—	—	225
127	$(Cl_3Si)_2CH_2$	64 (10 мм)	—	—	—	225
128	$[Cl_2SiCH_2]_3$	130 (10 мм)	81—82,5	—	—	225
129	$[Cl_2SiCH_2]_n$ ($n > 3$)	200 (10 мм)	—	—	—	225
130	$(Cl_3SiCH_2)_2$	93 (25 мм)	27—9	—	—	225
131	$Cl_3Si(C_6H_5)SiCl_3$	111	—	—	—	225

132	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Cl})$	184 (732 м.м)	—	—	1,4479	225
133	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	173—176 (16,5)	—	—	—	225
134	$n\text{-}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2(\text{C}_6\text{H}_4)$	195—196 (16,5)	—	0,8967 (20/4)	1,5094	225
135	$[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$	240 (1 м.м)	38	—	—	225
136	$[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	300 (1 м.м)	—	—	—	225
Алкил- и арилбромсиланы						
137	CH_3SiBr_3	133,5	—	—	—	217
138	$\text{BrCH}_2\text{SiBr}_3$	70 (6 м.м)	—	2,5780 (20/20)	—	225
139	$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$	112,3	—	—	—	217
140	$(\text{BrCH}_2)_2\text{SiBr}_2$	107,0 (9 м.м)	—	2,4614 (20/20)	—	225
141	$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	80	—	1,189 (20/4)	—	224
142	$(\text{BrCH}_2)_3\text{SiBr}$	123 (5 м.м)	—	2,344	—	225
143	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}$	66,5 (24 м.м)	—	—	—	121, 145, 148, 189
144	$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{SiBr}$	213	—	—	—	46, 82
145	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiBr}$	245	—	—	—	83
146	$(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiBr}$	279	—	—	—	83
147	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{SiBr}_3$	119—120 (15 м.м)	—	—	—	342
148	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SiBr}_3$	131—133 (14 м.м)	—	—	—	342
149	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SiBr}_3$	113—114 (4 м.м)	—	—	—	342
150	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiBr}_3$	139—141 (9 м.м)	—	—	—	342
151	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiBr}_2$	180 (12 м.м)	—	—	—	85, 217
152	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$	—	119	—	—	84, 85
153	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{CHCl})\text{SiBr}$	194—196	—	1,2661 (20°)	1,4762	225
154	$[(\text{BrCH}_2)_3\text{Si}]_2\text{O}$	—	69,5	—	—	225

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
Алкилосиланы						
155	CH_3SiJ_3	229 ± 1	—	2,946 (20/4)	—	178
156	$(\text{CH}_3)_2\text{SiJ}_2$	170 ± 1	—	2,203 (20/4)	—	178
157	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiJ}_3$	251 ± 1	—	2,748 (20/4)	—	177
• 158	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiJ}_2$	221 ± 1	—	2,009 (20/4)	—	177
159	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiJ}$	193 ± 1	—	1,333 (20/4)	—	177
160	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiJ}_3$	268 ± 2	—	2,552 (20/4)	—	178
161	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiJ}_3$	267 ± 2	—	2,563 (20/4)	—	178
162	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiJ}_3$	284 ± 2	—	2,400 (20/4)	—	178
163	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SiJ}_3$	$299,5 \pm 2$	—	2,311 (20/4)	—	178
164	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiJ}_3$	389 ± 2	—	1,744 (20/4)	—	177
165	$\text{CH}_3\text{SiClJ}_2$	173	—	2,451 (20/4)	—	179
166	$(\text{CH}_3)_2\text{SiClJ}$	118,5	—	1,689 (20/4)	—	179
167	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{J}$	116,5	—	1,903 (20/4)	—	179
168	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiClJ}$	176,5	—	1,563 (20/4)	—	179

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$	57,2	—	—	1,3679	227
2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$	75	—	0,7573 (20/4)	1,3741	227, 228
3	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_4\text{Cl}$	134,3	—	0,9443 (20/4)	1,4140	14, 229
4	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})$	124,6	—	0,7774 (20/4)	1,3925	227
5	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	111	—	0,890 (20/4)	1,3839	30, 230
6	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$	213	—	1,135 (20/4)	1,4420	14, 229
7	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Br})_2$	92 (2,5 мм)	—	—	—	229
8	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$	155	—	0,8426 (20/4)	1,3949	247
9	$d(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{этор-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$	144,6	—	0,8328 (20/4)	1,3930	247
10	$d((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{этор-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}))_2$	144,6	—	0,8432 (20/4)	1,3932	247
11	$d(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{этор-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$	173,6	—	0,8339 (20/4)	1,4014	312
12	$d((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{этор-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O}))_2$	174	—	0,8332 (20/4)	1,4014	312
13	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2$	187	—	0,8434 (20/5)	1,4058	8
14	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{Cl}$	142	—	—	—	8
15	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	151	—	0,938 (20/4)	1,3869	30, 147, 231
16	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_3$	137 (6 мм)	—	1,257 (20/4)	1,4562	14, 229
17	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Br})_3$	131 (1 мм)	—	—	—	229
18	$\text{CH}_3\text{Si}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3$	115 (10 мм)	—	0,8775 (20/4)	1,4106	8
19	$[\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	225	—	0,8733 (20/4)	1,4051	8
20	$[\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_9)$	125 (10 мм)	—	0,8932 (20/4)	1,4053	8
21	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	105—110 (13 мм)	—	—	—	248

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
22	$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$	153	—	0,8414	—	19, 44
23	$(C_3H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	155	—	0,8752 (0°)	—	19, 44
24	$(C_2H_5)_2SiCl(OC_2H_5)$	147	—	—	—	19, 44
25	$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	150—152 (4—5 мм)	—	—	—	249
26	$C_2H_5Si(OCH_3)_3$	126	—	0,9747 (0°)	—	147, 232
27	$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	159	—	0,9207	1,3853	44, 202 233—238
28	$C_2H_5SiCl(OC_2H_5)_2$	151	—	—	—	44
29	$C_2H_5Si(\mu-C_3H_7O)_3$	203	—	—	1,4017 (23°)	237, 238
30	$C_2H_5Si(\mu-C_4H_9O)_3$	237	—	—	1,4128 (24°)	237, 238
31	$C_2H_5Si(\mu_{30}-C_4H_9O)_3$	102 (8 мм)	—	—	—	239
32	$C_2H_5Si(\mu-C_6H_{11}O)_3$	285	—	0,891	1,4210 (23°)	237
33	$C_2H_5Si(\mu_{30}-C_6H_{11}O)_3$	153 (17 мм)	—	—	—	237, 239
34	$(\mu_{30}-C_9H_7)_3Si(OC_2H_5)$	198—200 (738 мм)	—	0,8657 (20/4)	1,4560	100
35	$\mu-C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	180	—	0,852	1,4076	195, 237
36	$\mu_{30}-C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	178	—	0,9194	—	234
37	$CH_2=CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	175	—	0,9229	1,3952	234, 240
38	$\mu-C_1H_9Si(OC_2H_5)_3$	191	—	0,895 (29/4)	1,3976 (29°)	30, 237
39	$\mu_{30}-C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$	186	—	0,9104	1,3908	233, 234
40	$(\mu_{30}-C_4H_9)_2SiCl(OC_2H_5)$	155	—	—	—	277
41	$\mu_{30}-C_6H_{11}Si(OC_2H_5)_3$	198	—	0,8955	1,3982	195, 234
42	$\mu-C_6H_{13}Si(OC_2H_5)_3$	210	—	0,8938	1,4167	234
43	$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)Si(OC_6H_{11})$	200 (0,5 мм)	103—4	—	—	89

44	$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	303	—	—	—	241
45	$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_4Cl)_2$	144 (0,1 м.м)	—	—	1,5510	14
46	$(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2$	—	70—1	—	—	219, 242
47	$(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)Cl$	253 (40 м.м)	—	—	—	219
48	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	233	—	—	—	147, 204, 214, 237, 243
49	$C_6H_5Si(OC_2H_4Cl)_3$	158 (1 м.м)	—	—	1,5077	14, 229
50	$C_6H_5Si(n-C_3H_7O)_3$	192 (7 м.м)	—	—	1,5025	237
51	$C_6H_5Si(\mu_3O-C_4H_9O)_3$	156 (10 м.м)	—	—	—	239
52	$C_6H_5Si(\text{вторая}-C_4H_9O)_3$	154—157 (10 м.м)	—	—	—	250
53	$C_6H_5Si(\mu_3O-C_3H_{11}O)_3$	196 (18 м.м)	—	—	—	239
54	$C_6H_5Si(OC_8H_{17})_3$	250 (13 м.м)	—	—	—	39
55	$C_6H_5Si(OC_6H_5)_2Cl$	—	40	—	—	251
56	$(C_6H_5)(n-BrC_6H_4)_2Si(OC_2H_5)_2$	201 (17 м.м)	70—71	—	—	148
57	$[(C_6H_5)(n-BrC_6H_4)_2Si(OC_2H_5)]_2O$	318 (20 м.м)	—	—	1,2488 (20/4)	148
58	$[(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2O]$	258 (75 м.м)	—	—	1,3369 (20/4)	204
59	$(n-CH_3C_6H_4)_2Si(OC_2H_5)_3$	137 (14 м.м)	—	—	—	248
60	$n-C_6H_5C_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	210—215 (12 м.м)	—	—	—	248
61	$(n-OHC_6H_4)_2Si(OC_2H_5)_2$	200—210 (15 м.м)	—	—	—	248
62	$n-BrC_6H_4Si(OCH_3)_3$	136 (13,5 м.м)	—	—	1,3493 (20/4)	148
63	$n-BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	150 (12 м.м)	—	—	1,2244 (20/4)	148
64	$n-BrC_6H_4Si(n-C_3H_7O)_3$	176 (14 м.м)	—	—	1,1553 (20/4)	148
65	$n-BrC_6H_4Si(\mu_3O-C_4H_9O)_3$	191 (14 м.м)	—	—	—	148
66	$n-NH_2C_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	148 (14 м.м)	—	—	—	244
67	$n-(CH_3)_2NC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	181 (14 м.м)	—	—	—	244
68	$(C_6H_5CH_2)_2Si(C_4H_9O)_2$	206—207 (19 м.м)	—	—	—	151

№ пп.	Соединение	Т. кип. °C	Т. пл. °C	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
69	$(C_6H_5CH_2)_2Si(C_6H_5O)_2$	230—231 (1 мм)	—	—	—	249
70	$C_6H_5CH_2Si(OC_2H_5)_3$	248	—	0,9864	—	195
71	$C_6H_5C \equiv CSi(OC_2H_5)_3$	142 (6 мм)	—	0,986 (23/23)	1,4898 (23)	274
72	$(C_6H_5C \equiv C)_2Si(OC_2H_5)_2$	185 (12 мм)	—	1,0001 (9/9)	1,529 (9°)	274
73	$2,4-(CH_3)_2C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	270	—	—	—	243
74	$2,5-(CH_3)_2C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	150 (23 мм)	—	—	—	248
75	$\alpha-C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$	294	—	—	—	195, 243, 245, 246
76	$\beta-C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$	272	—	—	—	243
77	$(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$	—	99—100	—	—	332
78	$(\alpha-C_{10}H_7)_3SiOC_2H_5$	—	181—182	—	—	333

У. Силанолы

№ пп.	Соединение	Т. кип. °С	Т. пл. °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	100	—	0,8112 (20/4)	1,3880	227
2	$(\text{CH}_3)_2(\text{Cl}_2\text{CH})\text{SiOH}$	89 (40 мм)	—	—	—	252
3	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOH}$	115 (17 мм)	—	—	—	253, 254
4	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$	241 (60 мм)	—	—	—	254
5	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiOH}$	115 (17 мм)	—	—	—	254
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	153,5	—	0,8647 (20/4)	1,4067	44, 148, 203
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	140	96	—	—	255, 256
8	$(\text{CH}_3\text{CHCl})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOH}$	195	—	1,0238 (20/4)	1,4067	272
9	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOH}$	154,9	—	0,8709 (0/4)	—	273
10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOH}$	165 (60 мм)	—	—	—	254
11	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiOH}$	165 (40 мм)	—	—	—	253, 254
12	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOH}$	250	—	—	—	123
13	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiOH}$	155 (25 мм)	—	—	—	122, 125, 127, 253, 254
14	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\mu\text{30}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiOH}$	163 (25 мм)	—	—	—	207
15	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OH})_2$	—	70	—	—	222, 257
16	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$	—	54	—	—	208
17	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OH})_2$	—	100	—	—	222, 257
18	$\text{HO}[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2]_2\text{H}$	—	87,5	—	—	222, 257
19	$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$	207	—	—	—	46, 82
20	$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	100	—	—	255
21	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	97	—	—	255

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
22	(трет- C_4H_9O) ₃ SiOH	—	65,5—66	—	—	12
23	(трет- C_4H_9O) ₃ Si(OH) ₂	—	99—101	—	—	275
24	(мезо- C_6H_{11}) ₃ SiOH	270	—	—	—	83
25	(C_6H_{11}) ₂ Si(OH) ₂	—	140—145, 164—165	—	—	212, 276
26	(C_6H_{11})(C_6H_5)Si(OH) ₂	—	123—4	—	—	212
27	(C_6H_{11}) ₂ (C_6H_5)SiOH	—	145—6	—	—	212
28	(C_6H_5) ₃ SiOH	—	155	—	1,1777	47, 68, 85, 127, 253, 258, 259
29	(C_6H_5) ₂ Si(OH) ₂	—	132, 148 155	—	—	39, 221, 260—264
30	(C_6H_5)($C_6H_5CH_2$)Si(OH) ₂	—	106	—	—	221, 222, 257
31	HO[Si(C_6H_5) ₂ O] ₂ H	—	113—4	—	—	260, 263, 265, 266
32	HO[Si(C_6H_5) ₂ O] ₃ H	—	111—2	—	—	260, 263, 265—267
33	HO[Si(C_6H_5) ₂ O] ₄ H	—	128,5	—	—	263, 267
34	($C_6H_5CH_2$) ₃ SiOH	—	106	—	—	208, 253, 259, 268
35	($C_6H_5CH_2$) ₂ Si(OH) ₂	—	101	—	—	208, 257, 268, 269
36	HO[Si($C_6H_5CH_2$) ₂ O] ₂ H	—	76	—	—	257, 270
37	HO[Si($C_6H_5CH_2$) ₂ O] ₃ H	—	82	—	—	270, 271
38	(n - $CH_3C_6H_4$) ₃ SiOH	—	99—100	—	—	223
39	(n - $CH_3C_6H_4$) ₂ Si(OH) ₂	—	113—6	—	—	325
40	[n -(CH_3) ₂ NC $_6H_4$] ₃ SiOH	275—280 (12 мм)	—	—	—	248

№ пп.	Соединение	Т. вып., °С	Т. пл., °С	Уд. вес.	n_D^{20}	Литература
1	$(SiH_3)_3N$	52	—	—	—	280
2	$CH_3H_2SiNHSiH_3$	32	—	—	—	281, 282
3	$C_2H_5H_2SiNHSiH_3$	65	—	—	—	281, 282
4	$(CH_3)_3SiNHCH_3$	71	—	0,7395 (20/4)	1,3905	278
5	$(CH_3)_3SiNHCH_2H_5$	90,5	—	—	1,3912	278
6	$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	126,3	—	—	1,4112	278
7	$[(CH_3)_3Si]_2NH$	126,2	—	0,7741 (20/4)	1,4078	227, 278
8	$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$	145	—	—	—	278
9	$(CH_3O)(mpem-C_4H_9O)Si(NH_2)_2$	62—65 (12 мм)	—	—	1,4130	283
10	$(CH_3O)(mpem-C_4H_9O)_2SiNH_2$	72—73 (15 мм)	—	0,924 (20°)	1,405	283
11	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	137,3	—	—	1,4259	278, 279
12	$(C_2H_5)_3SiNHCH_2H_5$	—	—	—	—	145
13	$[(C_2H_5)_3Si]_2NH$	—	—	—	—	145
14	$(C_2H_5)_2(CH_3CHCl)SiNH_2$	93 (38 мм)	—	—	1,4570	279
15	$(C_2H_5)(n-C_3H_7)(C_6H_5)SiNHCH_2CH_3$	—	—	—	—	123
16	$(C_2H_5O)(mpem-C_4H_9O)Si(NH_2)_2$	63—66 (9 мм)	—	0,961 (20°)	1,4185	283
17	$(n-C_3H_7)_3SiNH_2$	189	—	—	1,4359	279

№ пп.	Соединение	Т. вып., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
18	(<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O)(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ Si(NH ₂) ₂	64—66 (8 мм)	—	0,934 (20°)	1,4170	283
19	(<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O) ₂ (<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O)SiNH ₂	57—60 (3 мм)	—	0,884 (20°)	1,4015	283
20	(<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O)(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ SiNH ₂	83—84 (17 мм)	—	0,819 (20°)	1,4053	283
21	(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₃ SiNH ₂	82—85 (10 мм)	—	0,883 (20°)	1,4060	283
22	(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ Si(NH ₂) ₂	70—72 (10 мм)	—	0,928 (20°)	1,4192	283
23	(C ₄ H ₉ O)(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O)Si(NH ₂) ₂	66—68 (3 мм)	—	0,939 (20°)	1,4260	283
24	(<i>втор</i> -C ₄ H ₉ O)(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O)Si(NH ₂) ₂	92—95 (17 мм)	—	0,928 (20°)	1,4210	283
25	(C ₄ H ₉ O)(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ SiNH ₂	113—114 (15 мм)	—	0,901 (20°)	1,4149	283
26	(<i>трет</i> -C ₃ H ₁₁ O) ₂ Si(NH ₂) ₂	105—110 (15 мм)	—	0,931 (20°)	1,4300	283
27	(C ₆ H ₅) ₃ SiNH ₂	—	55—6	—	—	220
28	[(C ₆ H ₅) ₃ Si] ₂ NH	—	175	—	—	86
29	(C ₆ H ₅) ₃ SiC ₂ H ₅ NH ₂	—	45	—	—	84
30	(C ₆ H ₅ NH) ₄ Si	—	137—138	—	—	284
31	(<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH) ₄ Si	—	131—132	—	—	284

II. ИЗОЦИАНАТ- и ИЗОЦИАНАТОСЫЛАННЫ

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1.	$\text{Si}(\text{CNO})_4$	185,6	26	1,409 (20°)	1,4610	286, 288, 289
2	$\#-\text{Si}(\text{CNO})_4$	247,2	34,5	1,414 (20°)	1,4646	286
3	$\text{FSi}(\text{CNO})_3$	134—134,4 (757 мм)	-29,2	1,456 (20°)	1,4161	289
4	$\text{ClSi}(\text{CNO})_3$	152	-35	1,437 (25°)	1,4507	287
5	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CNO})_2$	168,4	—	1,313 (20/4)	1,4287	285
6	$\text{F}_2\text{Si}(\text{CNO})_2$	68,5—68,7 (757 мм)	-75	1,437 (20°)	1,3536	289
7	$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CNO})_2$	117,8	-80	1,437 (25°)	1,4380 (25°)	287
8	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CNO})_2$	152,1	—	1,208 (20/4)	1,4028	285
9	$\text{F}_3\text{Si}(\text{CNO})$	-6 (757 мм)	—	—	—	289
10	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CNO})$	152	-35	1,437 (25°)	1,4507 (25°)	287
11	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CNO})$	137,6	—	1,123 (20/4)	1,3839	285
12	$\text{Si}(\text{CNS})_4$	313	143,8	1,409 (20/4)	—	290
13	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CNS})_3$	266,8	72,8	1,304 (20/4)	—	290
14	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CNS})_2$	217,3	18	1,142 (20/4)	1,5677	290
15	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCNS}$	143,1	-32,8	0,981 (20/4)	1,4820	290
16	$\#-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CNS})$	170,5	—	1,134 (20°)	1,4426	291

12. Алкил- и арилполисиланы

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$[(CH_3)_3Si]_2$	113	14—14,4	0,7230 $\left(\frac{24,4}{4}\right)$	1,4207 (24°)	105, 117, 292
2	$CH_3Cl_2Si-SiCl_3$	51,0—52,5 (10 мм)	—	—	—	300, 301
3	$[(C_2H_5)_3Si]_2$	252	—	0,8403 (20/20)	1,4568(14,5°)	67, 132, 145, 293—295
4	$(C_2H_5O)Cl_2Si-SiCl_3$	—	—	1,388 (20/4)	1,4568(14,5°)	302
5	$(C_2H_5O)Cl_2Si-SiCl_2(OC_2H_5)$	—	—	1,270 (20/4)	1,4430(14,5°)	302
6	$(C_2H_5O)_3Si-SiCl_3$	—	—	1,163 (20/4)	1,4333(14,5°)	302
7	$(C_2H_5O)_3Si-SiCl(OC_2H_5)_2$	—	—	1,092 (17/4)	1,4205(14,5°)	302
8	$(C_2H_5O)_3Si-Si(OC_2H_5)_3$	132—133 (18 мм)	—	0,9718 (17/4)	1,4134(14,5°)	21, 302
9	$[(C_2H_5)(i-C_3H_7)(C_6H_5)Si]_2$	268 (100 мм)	—	—	—	205
10	$[(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5CH_2)Si]_2$	244 (20 мм)	—	—	—	303
11	$[(C_2H_5)(C_6H_5)(OH)Si]_2$	244—248 (20 мм)	—	—	—	304
12	$(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2Si_4$	—	253—4	—	—	296

13	$[(n-C_3H_7)_3Si]_2$	114 (3 мм)	—	0,8693 (26,4)	1,4740	68
14	$[(C_3H_7O)_3Si]_2$	190 - 195 (25 мм)	—	—	—	21
15	$[(C_6H_5)_3Si]_2$	—	352	—	—	68, 76, 84, 297, 298
16	$(C_6H_5)_4Si$	—	>300	—	—	299
17	$(C_6H_5)_3Si_2J_2$	—	>250	—	—	299
18	$(C_6H_5)_3Si_4Cl_2$	—	180	—	—	299
19	$(C_6H_5)_3Si_4O$	—	~225	—	—	299
20	$(C_6H_5)_8Si_4O_2$	—	~245	—	—	299
21	$[(C_6H_5CH_2)_3Si]_2$	—	194	—	—	76
22	$[(n-CH_3C_6H_4)_3Si]_2$	—	345	—	—	68
23	$[(n-CH_3C_6H_4)_2Si]_4$	—	310	—	—	13
24	$[(n-CH_3C_6H_4)_2Si]_4O$	—	228—9	—	—	13
25	$[(n-CH_3C_6H_4)_2Si]_4J_2$	—	300	—	—	13
26	$C_{22}H_{66}Si_{10}O_6$	203 (10 мм)	—	0,925	1,3988	327

13. Силоксаны

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$[(CH_3)_3Si]_2O$	100	-69	0,7638 (20/4)	1,3722	201, 227, 305-307
2	$(CH_3)_3SiOSiCH_2Cl$	151,6-151,8	-	0,9105 (20/4)	1,4106	201
3	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2Cl$	118,6-119,6 (758 мм)	-	-	-	308
4	$[(CH_3)_2ClSi]_2O$	138	-37,5	1,038 (20/4)	-	309
5	$(CH_3)_3SiOSiCl_3$	127-127,3 (754 мм)	-	-	-	308
6	$[(CHCl_2)(CH_3)_2Si]_2O$	150 (40 мм)	-	1,2213 (20/4)	1,4660	252
7	$[(CH_2Cl)(CH_3)_2Si]_2O$	204,5	-	1,045 (20/4)	1,4390	201
8	$(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	172 (724 мм)	-	-	1,4105	310
9	$[(CH_3)_2(C_2H_5O)Si]_2O$	161	-	0,8831 (20/4)	1,3880	311, 312
10	$[(CH_3)_2(C_4H_9O)Si]_2O$	224,5-225,5 (741 мм)	-	0,8733 (20/4)	1,4051	8
11	$[(CH_3)(C_6H_5)_2Si]_2O$	-	51-52	-	-	120
12	$[(CH_3)(C_6H_5CH_2)_2Si]_2O$	-	56	-	-	254
13	$[(C_2H_5)_3Si]_2O$	231	-	0,8590 (0°)	1,4340 (20°)	273, 310, 313
14	$[(C_2H_5O)_3Si]_2O$	235	-	-	1,4340	4, 75, 136, 272, 314
15	$[(C_2H_5O)_2(C_3H_7O)Si]_2O$	149-151 (18 мм)	-	-	1,4080	4
16	$[(C_2H_5)_2C_6H_5Si]_2O$	258 (75 мм)	-	-	-	315
17	$[(C_2H_5)(C_6H_5)_2Si]_2O$	-	65,4	-	-	316
18	$[(C_2H_5)(C_6H_5(OH)Si]_2O$	-	87,5	-	-	222, 303
19	$[(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5CH_2)Si]_2O$	272 (50 мм)	-	-	-	303

20	$[(C_2H_5)(u_{30}-C_4H_9)(C_6H_5CH_2)_2Si]_2O$	250—252 (25 мм)	—	—	—	318
21	$[(C_2H_5O)(C_6H_5)(n-Br-C_6H_4)Si]_2O$	317—318 (20 мм)	—	—	1,5843 (17,6)	148
22	$[(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)_2Si]_2O$	—	54	—	—	317
23	$[(u_{30}-C_3H_7)_2HSi]_2O$	129—130 (6 мм)	—	0,8899 (20/4)	1,4692	100
24	$[(C_3H_7)_3Si]_2O$	285	—	—	—	82, 303
25	$[(C_3H_7O)_3Si]_2O$	205—208 (25 мм)	—	0,977 (20/4)	—	16, 21
26	$[(C_4H_9O)_3Si]_2O$	245—250 (20 мм)	—	—	—	21
27	$[(mpem-C_4H_9O)_3Si]_2O$	—	260 (190)	—	—	12
28	$[(C_4H_9O)_3Si]_2O$	176—178 (4 мм)	—	—	1,4414	4
29	$[(u_{30}-C_3H_{11})_3Si]_2O$	360—370	—	—	—	83
30	$[(C_6H_5)_3Si]_2O$	—	220—222	—	—	47, 68, 76
31	$[(C_6H_5)_2ClSi]_2O$	238—241 (1 мм)	38	—	—	260
32	$[(C_6H_5)_2(OH)Si]_2O$	—	113—114	—	—	303, 315
33	$[(C_6H_5CH_2)_3Si]_2O$	—	205	—	—	87
34	$[(C_6H_5CH_2)_2(OH)Si]_2O$	—	76	—	—	303
35	$[(n-CH_3C_6H_4)_3Si]_2O$	—	223—224	—	—	223
36	$[(CH_3)_2(SiO)]_3$	134—135	64	—	—	41, 319, 320
37	$[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)_2$	152	—86	0,8122 (25/25)	1,3822 (25°)	306
38	$[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$	—	—	0,8194 (20/4)	1,3818	321
39	$[(CH_3)_2ClSiO]_2Si(CH_3)_2$	184	—53	1,018 (20/4)	—	309
40	$[ClCH_2(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_2$	142 (40 мм)	—79	1,020 (25°)	1,4283 (25°)	328
41	$[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)(CH_2Cl)$	102 (40 мм)	—85	0,918 (25°)	1,4088 (25°)	328
42	$[(CH_2Cl)(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_2Cl)(CH_3)$	177 (40 мм)	—	1,112 (25°)	1,4465 (25°)	328
43	$[(CH_3)_2(C_2H_5O)SiO]_2Si(CH_3)_2$	196	—	0,902 (20°)	1,3922	311
44	$[(CH_3)_2(C_4H_9O)SiO]_2Si(CH_3)_2$	124—125 (10 мм)	—	0,8932 (20/4)	1,4053	8
45	$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	140—148 (17 мм)	—	—	—	196

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
46	$[(C_2H_5O)_3SiO]_2Si(C_2H_5O)_2$	268—273	—	—	—	75
47	$[(C_2H_5)(C_6H_5)SiO]_3$	—	177, 5	—	—	196
48	$[(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)SiO]_3$	310 (22 мм)	—	—	—	303
49	$[(C_4H_9O)_2SiO]_3$	185—190	—	—	1, 4186	35
50	$[(C_4H_9)_2SiO]_3$	290—300 (1 мм)	190	—	—	144, 196, 260
51	$[(C_6H_5)_2ClSiO]_2Si(C_6H_5)_2$	290—293 (1 мм)	—	—	—	260
52	$[(C_6H_5)_2(OH)SiO]_2Si(C_6H_5)_2$	—	111—112	—	—	260
53	$[(C_6H_5)(C_6H_{11})SiO]_3$	—	117—118	—	—	212
54	$[(C_6H_{11})_2SiO]_3$	—	237—239	—	—	212
55	$[(C_6H_5CH_2)_2SiO]_3$	—	98	—	—	317, 322
56	$[(C_6H_5CH_2)_2(OH)SiO]_2Si(C_6H_5CH_2)_2$	—	117—118	—	—	270
57	$[(n-C_6H_{13})_2SiO]_3$	—	223—224	—	—	223
58	$[(CH_3)_2SiO]_4$	170—171	17, 4	0, 9558 (20/4)	1, 3968	41, 311, 319, 320
59	$(CH_3)_3Si[(CH_3)_2SiO]_2OSi(CH_3)_3$	153	—80	0, 8200 (20/4)	1, 3843	41
60	$[H(CH_3)SiO]_4$	134, 5—135 (755 мм)	—69	0, 9912 (20/4)	1, 3870	90
61	$(CH_3)_2Si[(CH_3)HSiO]_2OSi(CH_3)_3$	—	—	0, 8559 (20/4)	1, 3854	321
62	$Cl(CH_3)_2Si[(CH_3)_2SiO]_2OSi(CH_3)_2Cl$	222	—62	1, 011 (20/4)	—	309
63	$CH_2Cl(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_2CH_2Cl$	168 (40 мм)	—94	1, 008 (25°)	1, 4231 (25°)	328
64	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_2OSi(CH_3)_3$	162 (40 мм)	—77	1, 006 (25°)	1, 4212 (25°)	328
65	$CH_2Cl(CH_3)_2SiO(CH_2Cl)(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_2CH_2Cl$	167 (5 мм)	—	1, 157 (25°)	1, 4520 (25°)	328
66	$(CH_3)_2(C_2H_5O)Si[(CH_3)_2SiO]_2OSi(CH_3)_2(OC_2H_5)$	227	—	0, 916 (20°)	1, 3950	311
67	$[(C_2H_5O)_2SiO]_4$	—	—	1, 054 (14, 5°)	—	323

68	$(C_2H_5O)_8Si[(C_6H_5O)_2SiO]_2OSi(OC_2H_5)_2$	290—295	—	—	—	75
69	$[C_4H_9O)_2SiO]_4$	220—225	—	—	1,4220	35
70	$[C_6H_5)_2SiO]_4$	—	220—201	—	—	303, 315
71	$(C_6H_5)_2OH)Si[(C_6H_5)_2SiO]_2OSi(C_6H_5)_2OH$	—	128,5	—	—	324
72	$[(n-C_8H_{17})_2SiO]_4$	—	186—187	—	—	325
73	$[(CH_3)_2SiO]_5$	204,5	—44	0,9593 (20/4)	1,3982	41, 311, 319, 320
74	$(CH_3)_3Si[(CH_3)_2SiO]_3OSi(CH_3)_3$	194	—70	0,8536 (20/4)	1,3895	41, 306
75	$H(CH_3)_2SiO]_5$	168,8—168,9 (755 мм)	108	0,9955 (20/4)	1,3912	321
76	$(CH_3)_3Si[H(CH_3)_2SiO]_3OSi(CH_3)_3$	85,6 (10 мм)	—	0,8806 (20/4)	1,3878	321
77	$Cl(CH_3)_2Si[(CH_3)_2SiO]_3OSi(CH_3)_2Cl$	138 (20 мм)	—80	1,005 (20/4)	—	309
78	$(CH_2Cl)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_3 \cdot Si(CH_3)_2CH_2Cl$	190 (40 мм)	—85	1,002 (25°)	1,4200 (25°)	328
79	$(CH_3)_2SiO[CH_2Cl(CH_3)_2SiO]_3 \cdot Si(CH_3)_3$	210 (40 мм)	—85	1,063 (25°)	1,4311 (25°)	328
80	$CH_2Cl(CH_3)_2SiO[CH_2Cl(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_2CH_2Cl$	210 (5 мм)	—	1,182 (25°)	1,4553 (25°)	328
81	$(CH_3)_2C_2H_5O)Si[(CH_3)_2SiO]_3OSi(CH_3)_2OC_2H_5$	253	—	0,920 (20°)	1,3965	311
82	$[(C_4H_9O)_2SiO]_5$	245—250	—	—	1,4228	35
83	$(CH_3)_3Si_2O_6$	203	118	—	—	326
84	$(CH_3)_8Si_6O_6$	204	121	—	—	326
85	$C_{24}H_{60}Si_5O_{16}$	—	—	1,05—1,07 (20/20)	—	20
86	$[(CH_3)_2SiO]_6$	245, 236	—3	0,9672 (20/4)	1,4015	41, 319, 320
87	$(CH_3)_3Si[(CH_3)_2SiO]_4OSi(CH_3)_3$	229	—80	0,8755 (20/4)	1,3925	41, 306
88	$[H(CH_3)_2SiO]_6$	92,6—93 (2 мм)	—79	1,006 (20/4)	1,3944	321
89	$(CH_3)_3Si[H(CH_3)_2SiO]_4OSi(CH_3)_3$	106,5—107,6 (10 мм)	—	0,8991 (20/4)	1,3895	321
90	$Cl(CH_3)_2Si[(CH_3)_2SiO]_4OSi(CH_3)_2Cl$	161 (20 мм)	<—80	1,003 (20/4)	—	309
91	$CH_2Cl(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_2CH_2Cl$	223 (40 мм)	—77	0,996 (25°)	1,4173 (25°)	328

№ пр.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{40}	Литература
92	$(CH_3)_2SiO[(CH_2Cl)(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_3$	251 (40 мм)	-77	1,100 (25°)	1,4375 (25°)	328
93	$(CH_3)_{10}Si_6O_7$	232	51	—	—	326
94	$(CH_3)_{10}Si_6O_7$	230	57	—	—	326
95	$(CH_3)_2(C_2H_5O)_2Si[(CH_3)_2SiO]_4OSi(CH_3)_2(C_2H_5O)$	274	—	0,932 (20°)	1,3980	311
96	$(C_2H_5O)_3Si[(C_2H_5O)_2SiO]_2SiO_4OSi(C_2H_5)_3$	300—310	—	—	—	75
97	$[(C_4H_9O)_2SiO]_6$	275—280	—	—	1,4230	35
98	$[(CH_3)_2SiO]_7$	154 (20 мм)	-26	0,9730 (20/4)	1,4040	41, 319, 320
99	$(CH_3)_3Si[(CH_3)_2SiO]_5OSi(CH_3)_3$	142 (20 мм)	-78	0,8910 (20/4)	1,3940	41, 306
100	$(CH_3)_{10}Si_7O_9$	248	150	—	—	326
101	$(CH_3)_{12}Si_7O_8$	254	31	—	—	326
102	$C_{12}H_{20}Si_7O_8$	254	31	1,0352 (20/4)	1,4031	326
103	$(C_2H_5O)_2(CH_3)_{14}Si_7O_6$	295	—	0,936 (20°)	1,3990	311
104	$[(CH_3)_2SiO]_8$	175, 168 (20 мм)	30—31,5	—	1,4060	41, 319, 320
105	$(CH_3)_3Si[(CH_3)_2SiO]_6OSi(CH_3)_3$	—	-63	0,9078(25/25)	1,3952 (25°)	306
106	$(CH_3)_{10}Si_9O_{11}$	257	139	—	—	326
107	$(CH_3)_{14}Si_9O_9$	157 (20 мм)	212	—	—	326
108	$C_{14}H_{22}Si_9O_9$	157 (20 мм)	-12	1,026 (20/4)	1,4023	326
109	$(C_2H_5O)_2(CH_3)_{16}Si_9O_7$	315	—	0,941 (20°)	1,3997	311
110	$[(C_4H_9O)_2SiO]_8$	300—326	—	—	1,4240	35
111	$[(CH_3)_2SiO]_9$	188 (20 мм)	—	—	1,4040	41
112	$(C_2H_5O)_2(CH_3)_{13}Si_9O_8$	131 (0,2—0,4 мм)	—	0,944 (20/4)	1,4002	311
113	$(C_2H_5O)_2(CH_3)_{20}Si_{10}O_9$	147 (0,2—0,4 мм)	—	0,947 (20°)	1,4009	311
114	$(CH_3)_{24}Si_{11}O_{16}$	202 (4,7 мм)	—	0,930	1,3994	327

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$(CH_3)_3Si((трет-C_4H_9S)_3)$	—	43—44	—	—	329
2	$(C_2H_5)_3Si((трет-C_4H_9S)_3)$	—	26—27	—	—	329
3	$(C_2H_5O)_3Si((трет-C_4H_9S)_3)$	99—100 (19 мм)	—	—	1,396 (18°)	12
4	$(изо-C_3H_7)_3Si((изо-C_8H_7O))$	183—186 (3 мм)	55—56	—	—	12
5	$(изо-C_8H_7S)_3Si((трет-C_4H_9S))$	160—162 (3 мм)	23—23,5	—	—	12
6	$(изо-C_8H_7S)_2Si((трет-C_4H_9S)_2)$	147—148 (2 мм)	61,5—62,5	—	—	12
7	$(C_3H_7)_3Si((трет-C_4H_9S)_3)$	—	62—62,5	—	—	12, 329
8	$(трет-C_1H_9S)_4Si$	160—161	—	—	—	12, 329
9	$(трет-C_4H_9S)_3SiCl$	—	71	—	—	12
10	$(трет-C_4H_9S)_3Si(C_4H_9S)$	153,5	—	—	—	12, 329
11	$(трет-C_4H_9S)_3Si(изо-C_4H_9S)$	146—148 (1 мм)	77—77,5	—	—	12, 329
12	$(трет-C_4H_9S)_3Si(втор-C_4H_9S)$	—	79—80	—	—	329
13	$(трет-C_4H_9S)_3Si(втор-C_8H_{11}S)$	169—170 (2 мм)	27—29	—	—	12
14	$(трет-C_4H_9S)_3Si(C_8H_{11}S)$	—	111,5—114	—	—	12
15	$(трет-C_4H_9S)_3Si(трет-C_6H_{11}S)$	—	111—114	—	—	329
16	$(трет-C_4H_9S)_3Si(C_8H_9S)$	—	104—105	—	—	12, 329
17	$(трет-C_4H_9S)_3Si(C_8H_{11}S)$	—	64—65	—	—	12, 37, 329
18	$C_6H_5Se)_4Si$	—	136,5—137	—	—	330
19	$(n-ClC_6H_4Se)_4Si$	—	93,5—94	—	—	330
20	$(n-CH_3C_6H_4Se)_4Si$	—	128—128,5	—	—	330
21	$(n-трет-C_1H_9 \cdot C_6H_4Se)_4Si$	—	175—176	—	—	330

15. Производные силаналканов

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
1	$Cl_3SiCH_2SiCl_3$	165 (700 мм)	—	—	—	334
2	$[(CH_3O)_3Si]_2CH_2$	92—93 (5 мм)	—	1,0873	1,4071	344
3	$[(C_2H_5O)_3Si]_2CH_2$	114—115 (3,5 мм)	—	0,9741	1,4098	344
4	$[(iC_3O-C_4H_9O)_3Si]_2CH_2$	180—182 (1,5 мм)	—	0,9116	1,4240	344
5	$[(C_3H_7O)_3Si]_2CH_2$	146 (1,5 мм)	—	0,9427	1,4210	335
6	$[(iC_3O-C_3H_7O)_3Si]_2CH_2$	144,5 (1 мм)	—	0,9207	1,4098	335
7	$[(C_4H_9O)_3Si]_2CH_2$	204 (2,5 мм)	—	0,9218	1,4287	335
8	$[(iC_3O-C_6H_{11}O)_3Si]_2CH_2$	198,5 (0,4 мм)	—	0,9061	1,4320	335
9	$[(C_6H_{13}O)_3Si]_2CH_2$	242—244 (0,4 мм)	—	0,9038	1,4403	336
10	$[(C_7H_{15}O)_3Si]_2CH_2$	261—262 (0,4 мм)	—	0,8954	1,4435	336
11	$[(C_8H_{17}O)_3Si]_2CH_2$	299—302 (1 мм)	—	0,8907	1,4476	336
12	$[(C_9H_{19}O)_3Si]_2CH_2$	314—317 (1 мм)	—	0,8851	1,4499	336
13	$[(CH_3)_3Si]_2CH_2$	134	—	0,7516	1,4140	345
14	$[(C_2H_5)_3Si]_2CH_2$	243—245	—	0,8218	1,4573	345
15	$[(C_4H_9CH_2O)_3Si]_2CH_2$	324—328 (2 мм)	—	1,1505	1,5643	339
16	$[(C_6H_{11}O)_3Si]_2CH_2$	284—287 (1,5 мм)	—	1,0205	1,4772	339
17	$[(C_8H_{15}O)_3Si]_2CH_2$	297—299 (2 мм)	70	—	—	339
18	$[(CH_3C_6H_4O)_3Si]_2CH_2$	308—309 (2 мм)	—	1,1342	1,5688	339
19	$(C_6H_{13}SiCl_2)_2CH_2$	220—225 (5 мм)	—	—	—	342
20	$Cl_3SiC_2H_4SiCl_3$	196	25	—	—	337
21	$[(CH_3O)_3Si]_2C_2H_4$	103—104 (5 мм)	—	1,0687	1,4091	344

22	$[(C_6H_7O)_3Si]_2C_2H_4$	163—164 (2,3 м.м)	—	0,9398	1,4228	313
23	$[(u_{30}-C_8H_7O)_8Si]_2C_2H_4$	122—123 (0,9 м.м)	—	0,9112	1,4105	343
24	$[(C_4H_9O)_3Si]_2C_2H_4$	201—202 (0,6 м.м)	—	0,9228	1,4300	343
25	$[(u_{20}-C_4H_9O)_3Si]_2C_2H_4$	193—194 (3 м.м)	—	0,9068	1,4242	343
26	$[(u_{30}-C_3H_{11}O)_3Si]_2C_2H_4$	224—225 (2,5 м.м)	—	0,9039	1,4331	343
27	$[(C_6H_{13}O)_3Si]_2C_2H_4$	267—268 (1,2 м.м)	—	0,9007	1,4406	338
28	$[(C_7H_{15}O)_3Si]_2C_2H_4$	271—272 (0,4 м.м)	—	0,8982	1,4444	338
29	$[(C_8H_5O)_3Si]_2C_2H_4$	122—123 (1,5 м.м)	—	0,9660	1,4120	344
30	$[(CH_3)_2Si]_2C_2H_4$	150—151	—	0,7536	1,4204	345
31	$[(C_2H_5)_3Si]_2C_2H_4$	265—267	—	0,8222	1,4582	345
32	$[(C_8H_{17}O)_3Si]_2C_2H_4$	307—309 (1 м.м)	—	0,8893	1,4480	338
33	$[(C_6H_{10}O)_3Si]_2C_2H_4$	307—309 (0,4 м.м)	—	0,8858	1,4500	338
34	$[(C_6H_5CH_2O)_3Si]_2C_2H_4$	335—336 (1,5 м.м)	—	1,5522	1,5679	340
35	$[(C_6H_{11}O)_3Si]_2C_2H_4$	299—302 (2,2 м.м)	—	1,0292	1,4863	340
36	$[(C_6H_5O)_3Si]_2C_2H_4$	310—313 (1,2 м.м)	96	—	—	340
37	$[(CH_3C_6H_4O)_3Si]_2C_2H_4$	316—318 (1 м.м)	78—79	—	—	340
38	$C_{11}H_{32}Si(C_1H_9)_3SiC_2H_5$	94—94,5 (5 м.м)	—91	0,7950	1,4446	341
39	$C_{10}H_{30}Si(C_6H_{13})_2Si(C_2H_5)_2$	139—141 (12 м.м)	—86	0,8012	1,4482	341
40	$C_{18}H_{40}Si(C_4H_9)_3SiC_6H_{13}$	126—127 (5 м.м)	—72	0,8056	1,4498	341
41	$C_{20}H_{44}Si(C_4H_9)_3SiC_6H_{17}$	159—160,5 (6 м.м)	—68	0,8108	1,4525	341
42	$C_{20}H_{44}Si(C_6H_{13})_2Si(C_4H_9)_2$	157—159 (7 м.м)	—67	0,8114	1,4522	341
43	$C_{22}H_{48}Si(C_6H_{13})_3SiC_4H_9$	176—178 (8 м.м)	—68	0,8135	1,4538	341
44	$C_{22}H_{48}Si(C_7H_{15})_2Si(C_4H_9)_2$	174—175 (6 м.м)	—64	0,8146	1,4548	341
45	$C_{24}H_{52}Si(C_6H_{13})_4Si$	178—179 (5 м.м)	—30	0,8138	1,4536	341
46	$C_{32}H_{68}Si(C_8H_{17})_4Si$	244—246 (5,5 м.м)	—	0,8236	1,4598	341

№ пп.	Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Уд. вес	n_D^{20}	Литература
47	$C_{21}H_{46}Si(C_7H_{15})_3SiH$	187,5—188 (7 мм)	—28	0,8046	1,4522	341
48	$C_8H_{16}SiCl_3(C_4H_9)_2SiCl_2$	62—63,5 (4,5 мм)	—	0,9915	1,4448	341
49	$C_{12}H_{26}SiCl_4(C_6H_{13})_2SiCl_2$	111—113 (6 мм)	—	0,9617	1,4518	341
50	$C_{14}H_{30}SiCl_3(C_7H_{15})_2SiCl_2$	136—138 (5 мм)	—	0,9513	1,4560	341
51	$C_{16}H_{34}SiCl_2(C_8H_{17})_2SiCl_2$	148—150 (5 мм)	—	0,9400	1,4585	341
52	$C_{12}H_{27}SiCl_4(C_4H_9)_2SiCl$	93—94 (4 мм)	—	0,8795	1,4478	341
53	$C_{18}H_{38}SiCl(C_6H_{13})_2SiCl$	153,5—154 (5 мм)	—	0,8710	1,4556	341
54	$C_9H_{18}SiCl(C_7H_{15})_2SiCl$	183—185 (5 мм)	—	0,8723	1,4605	341
55	$C_8H_{16}SiCl(C_6H_{17})_2SiCl$	214—214,5 (5 мм)	—	0,8792	1,4652	341
56	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_2CH(CH_3)_2)CH_2CH(CH_3)_2$	380	—	0,8443	1,4687	330

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Holzappel, J. Kerner-Esser, Z. Elek., 47, 327 (1941); C. A., 35, 5377 (1941).
2. General Electric Co., U. S. Patent 2381138 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
3. General Electric Co., U. S. Patent 2381139 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
4. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 70 (1946).
5. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 73 (1946).
6. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 76 (1946).
7. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 77 (1946).
8. R. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 68, 138 (1946).
9. S. Uchida, T. Kondo, J. Soc. Chem. Ind., Japan., 36 (Suppl. binding), 190 (1933); C. A., 27, 3464 (1933).
10. J. G. Farbenindustrie, German Patent 637532 (1936); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
11. И. Н. Вольнов, ЖОХ, 10, 1717 (1940).
12. H. J. Backer, H. A. Klasens, Rec. trav. chim., 61, 500 (1942).
13. A. R. Steele, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1929, 2545.
14. R. O. Sauer, W. J. Patnode, J. Am. Chem. Soc., 67, 1548 (1945).
15. S. Sugden, H. Wilkins, J. Chem. Soc., 1931, 126.
16. A. Abati, Z. phys. Chem., 25, 353 (1898).
17. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 66, 1703 (1944).
18. C. Friedel, J. Crafts, Compt. rend., 56, 590 (1863).
19. A. Ladenburg, Ber., 4, 726 (1871).
20. H. D. Cogan, C. A. Setterstrom, Ind. Eng. Chem., 39, 1364 (1947).
21. E. W. Abrahamson, J. Joffe, H. W. Post, J. org. Chem., 13, 275 (1948).
22. W. J. Jones, L. H. Thomas, E. H. Pritchard, S. T. Bowden, J. Chem. Soc., 1946, 824.
23. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc., 79, 449 (1901).
24. A. W. Dearing, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 50, 3058 (1928).
25. Byk-Guldenwerke, Chem. Fab. A.-G., German Patent 625077; C. A., 32, 7678 (1938).
- 25а. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
26. И. Н. Вольнов, ЖОХ, 9, 2269 (1939).
27. J. Hertkorn, Ber., 18, 1679 (1885).
28. B. Helferich, J. Hausen, Ber., 57, 795 (1924).
29. C. Friedel, J. Crafts, Ann., (4), 9, 10 (1866).
30. H. W. Post, C. H. Hofrichter, J. Org. Chem., 5, 572—8 (1940).
31. Bolzani, герм. пат. 459738 (1928); Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, 1933, стр. 84.
32. C. S. Miner, L. A. Bryan, R. P. Holysz, G. W. Pedlow, Ind. Eng. Chem., 39, 1368 (1947).
33. W. C. Schumb, A. J. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 69, 726 (1947).
34. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 67, 1813 (1945).
35. R. K. Iler, P. S. Pinkney, Ind. Eng. Chem., 39, 1384 (1947).
36. И. Н. Вольнов, А. Мишелевич, ЖОХ, 13, 213 (1943).
37. K. W. Palmer, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1020 (1930).

38. Pittsburgh, Plate Glass Co., U. S. Patent 2394642 (1946); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
39. H. J ö r g, J. Steffer, J. pr. Chem., **117**, 305 (1927).
40. R. A. Thompson, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1929**, 1176.
41. W. I. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946).
42. E. M. Сошественская, ЖОХ, **8**, 294 (1938).
43. A. Ladenburg, Ber., **5**, 319 (1872).
44. A. Ladenburg, A., **164**, 300 (1872).
45. H. W. Post, C. H. Hofrichter, J. Org. Chem., **5**, 443 (1940).
46. C. Pape, Ber., **14**, 1872 (1881).
47. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., **15**, 174 (1899).
48. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2110 (1947).
49. Dow Chemical Co., U. S. Patent 2405988 (1946); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
50. O. Ruff, C. Albert, Ber., **38**, 222 (1905).
51. Berzelius, Berz. Jahresber., **4**, 91 (1823); Erstedt, Berz. Jahresber., **6**, 119 (1825); Trost, Gotfeil, Ann. (5), **7**, 476 (1876).
52. L. Gatterman, Ber., **22**, 186 (1889).
53. C. Friedel, A., **149**, 96 (1869).
54. A. Besson, Compt. rend., **112**, 611, 1314 (1891).
55. A. Besson, Compt. rend., **112**, 788 (1891).
56. H. Reynolds, J. Chem. Soc., **51**, 592 (1887).
57. A. Besson, Compt. rend., **112**, 1447 (1891).
58. W. C. Schumb, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **59**, 651 (1937).
59. W. Schumb, H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **58**, 994 (1936).
60. H. S. Booth, W. D. Stilwell, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1531 (1934).
61. H. S. Booth, W. D. Stilwell, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1529 (1934).
62. A. G. Maddock, C. Reid, H. J. Emeleus, Nature, **144**, 328 (1939).
63. A. Stock, K. Somieski, Ber., **52**, 695 (1919).
64. A. Stock, K. Somieski, Ber., **50**, 1379 (1917).
65. H. J. Emeleus, A. G. Maddock, C. Reid, J. Chem. Soc., **1941**, 353.
66. A. Stock, K. Somieski, Ber., **49**, 111 (1916).
67. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **203**, 241 (1880).
68. W. C. Schumb, C. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc., **61**, 361, 363 (1939).
69. General Electric Co., U. S. Patent 2381000 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
70. L. Gatterman, K. Weinlig, Ber., **27**, 1943 (1894).
71. A. Besson, L. Fournier, Compt. rend., **151**, 1055 (1910).
72. R. Schwarz, A. Pflugmacher, Ber., **75**, 1062 (1942).
73. A. Stock, K. Somieski, Ber., **53**, 759 (1920).
74. A. Stock, K. Somieski, R. Wintgen, Ber., **50**, 1754 (1917).
75. W. Schumb, D. Holloway, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2753 (1941).
76. W. C. Schumb, C. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc., **63**, 93 (1941).
77. L. Gatterman, E. Ellery, Ber., **32**, 1114 (1899).
78. A. Besson, L. Fournier, Compt. rend., **148**, 839 (1909).
79. R. Schwarz, H. Meckbach, Z. anorg. allgem. Chem., **232**, 241 (1937); C. A., **31**, 5704 (1937).
80. R. Wintgen, Ber., **52**, 724 (1919).
81. A. G. Taylor, B. G. Walden, J. Am. Chem. Soc., **66**, 842 (1944).
82. C. Pape, A., **222**, 354 (1884).

83. F. Taurke, Ber., 38, 1661 (1905).
84. C. A. Kraus, H. Eatough, J. Am. Chem. Soc., 55, 5508 (1933).
85. A. Ladenburg, Ber., 40, 2274 (1907).
86. H. H. Reynolds, L. A. Bigelow, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 51, 3067 (1929).
87. W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 2830 (1931).
88. A. Polis, Ber., 18, 1540 (1885).
89. N. W. Cusa, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1933, 1040.
90. T. Alfrey, F. J. Honn, H. Mark, J. Polymer Sci., I, 102 (1946); C. A., 40, 3396 (1946).
91. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 67, 1545 (1945).
92. H. J. Emeleus, S. R. Robinson, J. Chem. Soc., 1947, 1592.
93. J. E. Hackford, C. Shaw, W. E. Smith, British Patent, 591149 (1947); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
94. F. P. Price, J. Am. Chem. Soc., 69, 2600 (1947).
95. A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 2692 (1947).
96. F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2108 (1947).
97. M. E. Havill, I. Joffe, H. W. Post, J. Org. Chem., 13, 280 (1948).
98. C. Pape, Ber., 14, 1874 (1881).
99. R. N. Meals, J. Am. Chem. Soc., 68, 1880 (1946).
100. H. Gilman, R. N. Clark, J. Am. Chem. Soc., 69, 1499 (1947).
101. A. Roxe, Can. J. Res., 17, 385 (1939).
102. General Electric Co., U. S. Patent 2420912 (1947); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
103. J. G. Aston, R. M. Kennedy, J. Am. Chem. Soc., 62, 2567 (1940).
104. J. G. Aston, R. M. Kennedy, G. H. Messerly, J. Am. Chem. Soc., 63, 2343 (1941).
105. A. Bygden, Diss. Uppsala 1916.
106. F. S. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, R. E. Van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr, J. Am. Chem. Soc., 68, 475 (1946).
107. W. Blitz, A. Lemke, Z. anorg. allgem. Chem., 186, 387 (1930).
108. L. O. Brockway, H. O. Jenkins, J. Am. Chem. Soc., 58, 2036 (1936).
109. C. Friedel, J. M. Crafts, Bull. Soc. chim., 6, 356 (1865).
110. D. F. Helm, E. Mack, J. Am. Chem. Soc., 59, 60 (1937).
111. R. M. Kennedy, Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Michigan) Publication № 353, стр. 86 (1941); C. A., 36, 3093 (1942).
112. D. H. Rank, E. K. Bordner, J. Chem. Phys., 3, 248 (1935).
113. S. Silver, J. Chem. Phys., 8, 919 (1940).
114. F. T. Wall, C. R. Eddy, J. Chem. Phys., 6, 107 (1938).
115. C. E. Waring, Trans. Faraday Soc., 36, 1142 (1940).
116. A. Bygden, Ber., 44, 2640 (1911).
117. A. Bygden, Ber., 45, 707 (1912).
118. Б. Н. Долгов, Ю. Вольнов, ЖОХ, 1, 91 (1931).
119. A. Bygden, Ber., 48, 1236 (1915).
120. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1927, 104.
121. C. Friedel, J. M. Crafts, A., 259, 334 (1870).
122. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., 21, 65 (1905).
123. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 91, 209 (1907).
124. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., 23, 83 (1907).
125. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 91, 717 (1907).

126. H. Marsden, F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **24**, 12 (1908).
127. H. Marsden, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **93**, 198 (1908).
128. T. J. Anderson, J. Chem. Phys., **4**, 161 (1936).
129. N. Bjerrum, E. Jozefowicz, Z. physik. Chem., **159**, 194 (1932).
130. G. Calingaert, H. A. Beatty, H. R. Neal, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2755 (1939).
131. G. Calingaert, H. Soroos, V. Hnizda, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1107 (1940).
132. Б. Н. Долгов, Ю. Вольнов, ЖОХ, **1**, 330 (1931).
133. C. Friedel, J. M. Crafts, A., **127**, 28 (1863).
134. C. Friedel, J. M. Crafts, Compt. rend., **61**, 792 (1865).
135. C. Friedel, J. M. Crafts, A., **138**, 19 (1866).
136. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **147**, 355 (1868).
137. J. A. Gierut, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **58**, 897 (1936).
138. Б. Н. Долгов, Ber., **62**, 1220 (1929).
139. F. M. Jaeger, D. W. Dykstra, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **27**, 398 (1924).
140. F. M. Jaeger, D. W. Dykstra, Verslag. Akad. Wetenschappen, Amsterdam, **33**, 333 (1924).
141. F. M. Jaeger, D. W. Dykstra, Z. anorg. allgem. Chem., **143**, 233 (1925).
142. W. C. Schumb, J. Ackerman, C. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2486 (1938).
143. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, **7**, 2495 (1937).
144. G. Grüttner, E. Krause, Ber., **50**, 1559 (1917).
145. C. A. Kraus, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **56**, 195 (1934).
146. A. Ladenburg, Ber., **7**, 387 (1874).
147. A. Ladenburg, A., **173**, 143 (1874).
148. G. Grüttner, M. Cauer, Ber., **51**, 1283 (1918).
149. F. S. Kipping, N. W. Cusa, J. Chem. Soc., **1935**, 1088.
150. F. S. Kipping, H. Davies, J. Chem. Soc., **95**, 69 (1909).
151. F. Challenger, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **97**, 142 (1910).
152. S. Sugden, H. Wilkins, J. Chem. Soc., **1931**, 126.
153. H. Gilman, Private communication; Chem. Rev., **41**, 97 (1947).
154. C. L. Tseng, T. Y. Chao, Science Repts. Natl. Univ. Peking, **1**, 21 (1936); C., **1937**, I, 3314.
155. O. Behoghel, H. Seibert, Ber., **66**, 922 (1933).
156. D. B. Clapp, J. Am. Chem. Soc., **61**, 523 (1939).
157. H. D. K. Drew, J. K. Landguist, J. Chem. Soc., **1935**, 1480.
158. W. H. George, Proc. Roy. Soc., **113A**, 585 (1927).
159. G. Giacomello, Gazz. chim. ital., **68**, 422 (1938); C., **1939**, I, 388.
160. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, **9**, 771 (1939).
161. Э. Манулкин, Ф. Якубова, ЖОХ, **10**, 1300 (1940).
162. H. Mark, H. Nehner, Z. Krist., **65**, 455 (1927); C., **1927**, II, 1538.
163. A. Polis, Ber., **19**, 1012 (1886).
164. R. Schwarz, W. Sexauer, Ber., **59**, 333 (1926).
165. R. H. Smith, D. H. Andrews, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3661 (1931).
166. A. Polis, Ber., **19**, 1024 (1886).
167. Е. М. Сомественская, ЖОХ, **10**, 1689 (1940).
168. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 481 (1946).
169. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 485 (1946).
170. A. Bygden, J. pr. Chem., **96**, 86 (1917).
171. N. Zenzen, Arkiv Kemi, Mineral Geol., **8** (34), 10 стр. (1923); C., **1924**, I, 904.
172. E. L. Niedzielski, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3519 (1940).
173. F. J. Norton, Gen. Elect. Rev., **47** (8), 6 (1944).

174. F. S. Kipping, J. C. Blackburn, J. Chem. Soc., 1932, 2200.
175. D. Vorländer, Ber., 53, 1900 (1925).
176. F. S. Kipping, J. C. Blackburn, J. Chem. Soc., 1935, 1085.
177. H. H. Anderson, D. L. Seaton, R. P. T. Rudnicki, J. Am. Chem. Soc., 73, 2144 (1951).
178. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 73, 2351 (1951).
179. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 73, 5804 (1951).
180. H. S. Booth, W. F. Martin, J. Am. Chem. Soc., 68, 2655 (1946).
181. H. S. Booth, P. H. Carnell, J. Am. Chem. Soc., 68, 2650 (1946).
182. H. S. Booth, H. S. Halbedel, J. Am. Chem. Soc., 68, 2652 (1946).
183. H. S. Booth, A. A. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 68, 2660 (1946).
184. H. S. Booth, D. R. Spessard, J. Am. Chem. Soc., 68, 2658 (1946).
185. W. H. Pearlson, T. J. Brice, J. H. Simons, J. Am. Chem. Soc., 67, 1769 (1945).
186. A. E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc., 68, 2736 (1946).
187. H. J. Emeleus, C. J. Wileins, J. Chem. Soc., 1944, 454.
188. E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc., 55, 1735 (1933).
189. E. A. Flood, L. Horvitz, J. Am. Chem. Soc., 55, 2538 (1933).
190. Г. В. Медокс, ЖОХ, 8, 291 (1938).
191. Г. В. Медокс, Н. З. Котелков, ЖОХ, 7, 2007 (1937).
192. L. O. Brockway, R. L. Livingston, J. Am. Chem. Soc., 66, 94 (1944).
193. W. F. Gilliam, H. A. Liebhafsky, A. F. Winslow, J. Am. Chem. Soc., 63, 801 (1941).
194. E. G. Rochow, Am. nat. 2258220 (1941); Chem. Rev., 41, 97 (1947).
195. W. Melzer, Ber., 41, 3390 (1908).
196. J. F. Hyde, R. C. de Long, J. Am. Chem. Soc., 63, 1194 (1941).
197. W. F. Gilliam, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 66, 1793 (1944).
198. R. L. Livingston, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., 68, 719 (1946).
199. K. K. McGregor, E. L. Warrick, Am. nat. 2386488 (1945); Chem. Rev., 41, 97 (1947).
200. A. G. Taylor, B. V. de G. Walden, J. Am. Chem. Soc., 66, 842 (1944).
201. R. H. Kriebble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 67, 1810 (1945).
202. C. Friedel, A. Ladenburg, Ber., 3, 15 (1870).
203. A. Ladenburg, Ber., 4, 901 (1871).
204. G. Martin, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 95, 302 (1909).
205. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 119, 647 (1912).
206. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., 20, 15 (1904).
207. B. D. W. Luff, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 2004 (1908).
208. R. Robison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 439 (1908).
209. J. G. E. Wright, C. S. Oliver, Am. nat. 2392713 (1946); Chem. Rev., 41, 97 (1947).
210. J. A. Meads, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 107, 459 (1915).
211. L. H. Sommer, E. Doremán, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 488 (1946).
212. N. W. Cusa, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1932, 2205.
213. A. Rosenheim, W. Loewenstamm, L. Singer, Ber., 36, 1833 (1903).
214. A. Ladenburg, Ber., 6, 379 (1873).
215. J. A. Meads, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 105, 679 (1914).
216. H. C. Miller, R. S. Schreiber, Am. nat. 2379821 (1945); Chem. Rev., 41, 97 (1947).
217. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).
218. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., 67, 1772 (1945).
219. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1927, 2728.
220. C. A. Kraus, R. Rosen, J. Am. Chem. Soc., 47, 2739 (1925).

221. G. Martin, Ber., **45**, 403 (1912).
222. R. Robison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **101**, 2156 (1912).
223. A. R. Steele, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1939**, 357.
224. W. F. Gilliam, R. N. Meals, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1161 (1946).
225. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, Усп. хим., **20**, 734 (1951).
226. Г. В. Моцарев, Канд. дисс., АН СССР (1950).
227. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944).
228. W. H. Daudt, ам. пат. 2390518 (1945); Chem. Rev., **41**, 97 (1947).
229. W. I. Patnode, R. O. Sauer, ам. пат. 2381138 (1945); Chem. Rev., **41**, 97 (1947).
230. К. К. McGregor, E. L. Warrick, ам. пат. 2380057 (1945); Chem. Rev., **41**, 97 (1947).
231. A. Ladenburg, Ber., **6**, 1029 (1873).
232. A. Ladenburg, Ber., **5**, 1081 (1872).
233. К. А. Андрианов, ЖОХ, **8**, 1255 (1938).
234. К. А. Андрианов, О. Грибанова, ЖОХ, **8**, 558 (1938).
235. C. Friedel, A. Ladenburg, Compt. rend., **66**, 816 (1868).
236. C. Friedel, A. Ladenburg, A., **159**, 259 (1870).
237. H. W. Post, C. H. Hofrichter, J. Org. Chem., **4**, 363 (1939).
238. H. W. Post, C. H. Hofrichter, J. Org. Chem., **5**, 443 (1940).
239. М. Н. Калинин, ДАН СССР, **26**, 365 (1940).
240. К. А. Андрианов, М. Каменская, ЖОХ, **8**, 969 (1938).
241. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., **1927**, 2734.
242. F. S. Kipping, A. G. Murray, J. Chem. Soc., **1928**, 1427.
243. Е. Хотинский, Б. Сереженков, Ber., **41**, 2946 (1908).
244. R. F. Fleming, ам. пат. 2386452 (1945); Chem. Rev., **41**, 97 (1947).
245. Е. Хотинский, Ber., **42**, 3088 (1909).
246. Е. Хотинский, Б. Сереженков, Arch. Sci. phys. pat., **25**, 516 (1908); С., 1908, II, 1347.
247. R. H. Kriebel, C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2689 (1947).
248. Corning Glass Works, U. S. Patent 2386452 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
249. E. I. du Pont de Nemours and Co., U. S. Patent 2386793 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
250. М. Н. Калинин, ДАН СССР, **28**, 365 (1940).
251. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1927**, 2728.
252. R. H. Kriebel, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2291 (1946).
253. F. S. Kipping, J. E. Hackford, Proc. Chem. Soc., **27**, 8 (1911).
254. F. S. Kipping, J. C. Hackford, J. Chem. Soc., **99**, 138 (1911).
255. P. A. Di Giorgio, Abstract of Papers Presented at Atlantic City Meeting of the American Chemical Society, April 1946.
256. P. A. Di Giorgio, L. R. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 344 (1946).
257. R. Robison, F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **28**, 245 (1912).
258. W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber., **37**, 1139 (1904).
259. C. J. Jerusalem, J. Chem. Soc., **97**, 2190 (1910).
260. C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2173 (1945).
261. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **28**, 243 (1912).
262. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **101**, 2108 (1912).
263. F. S. Kipping, R. Robison, J. Chem. Soc., **105**, 484 (1914).
264. С. Н. Ушаков, русск. пат. 53762 (1938).
265. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **28**, 244 (1912).
266. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **101**, 2125 (1912).
267. F. S. Kipping, R. Robison, Proc. Chem. Soc., **29**, 374 (1913).

268. W. Diltthey, Ber., **38**, 4132 (1905).
269. R. Robison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **101**, 2142 (1912).
270. R. Robison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **105**, 40 (1914).
271. R. Robison, F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **29**, 348 (1913).
272. L. H. Simmons, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1881 (1946).
273. A. Ladenburg, A., **164**, 309 (1872).
274. И. Н. Вольнов, А. Рейт, ЖОХ, **10**, 1600 (1940).
275. H. D. Cogan, C. A. Setterstrom, Ind. Eng. Chem., **39**, 1364 (1947).
276. K. W. Palmer, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1020 (1930).
277. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **79**, 449 (1901).
278. R. O. Sauer, R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc., **68**, 241 (1946).
279. L. H. Sommer, D. L. Bailey, R. C. Strien, Abstract of papers presented at the Atlantic City Meeting of the American Chemical Society, April (1946).
280. A. Stock, K. Somieski, Ber., **54**, 740 (1921).
281. H. J. Emeleus, N. Miller, J. Chem. Soc., **1939**, 819.
282. H. J. Emeleus, N. Miller, Nature, **142**, 996 (1938).
283. C. S. Miner, L. A. Bryan, R. P. Holysz, G. W. Pedlow, Ind. Eng. Chem., **39**, 1368 (1947).
284. J. E. Reynolds, J. Chem. Soc., **55**, 474 (1889).
285. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1703 (1944).
286. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 761 (1940).
287. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **66**, 934 (1944).
288. The British Thomson-Houston Co., Ltd, англ. пат. 575667 (1946); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
289. G. S. Forbes, H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1241 (1947).
290. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3049 (1947).
291. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2176 (1945).
292. L. O. Brockway, N. R. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3287 (1941).
293. C. Friedel, A. Ladenburg, Compt. rend., **68**, 923 (1869).
294. C. Friedel, A. Ladenburg, Ann. chim. phys., **289**, 390 (1880).
295. C. Friedel, A. Ladenburg, Compt. rend., **68**, 920 (1869).
296. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **123**, 2590 (1923).
297. F. S. Kipping, Proc. Chem. Soc., **27**, 143 (1911).
298. E. Schlenk, J. Rening, G. Racky, Ber., **44**, 1178 (1911).
299. F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc., **119**, 830 (1921).
300. General Electric Co., ам. пат. 2381000 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
301. General Electric Co., ам. пат. 2381002 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
302. A. Bygden, Z. phys. Chem., **90**, 246 (1915).
303. E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones, New York, 1946, стр. 59.
304. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **119**, 647 (1921).
305. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2282 (1946).
306. M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. F. Hyde, C. C. Curric, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2284 (1946).
307. B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 432 (1948).

308. General Electric Co., ам. пат. 2421653 (1947); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
309. General Electric Co., ам. пат. 2381366 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
310. L. H. Sommer, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 434 (1948).
311. Dow Chemical Co., ам. пат. 2415389 (1947); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
312. R. H. Krieble, C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., 69, 2689 (1947).
313. P. A. DiGiorgio, W. A. Strong, L. H. Simmons, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 1380 (1946).
314. M. E. Havill, I. Joffe, H. W. Post, J. Org. Chem., 13, 280 (1948).
315. F. S. Kipping, F. M. Hackford, J. Chem. Soc., 101, 2125 (1912).
316. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 198 (1908).
317. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 439 (1908).
318. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 93, 2004 (1908).
319. Corning Glass Works, ам. пат. 2384384 (1945); H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, Нью-Йорк, 1949, стр. 166—195.
320. M. Hunter, J. F. Hyde, E. Warrick, H. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., 68, 667 (1946).
321. R. O. Sauer, W. J. Schreiber, S. D. Bremer, J. Am. Chem. Soc., 68, 962 (1946).
322. L. R. Vyle, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 125, 2616 (1924).
323. L. Troost, P. Hautefeuille, Bull. Soc. Chim. (2), 19, 255 (1873).
324. F. S. Kipping, R. Robison, J. Chem. Soc., 105, 484 (1914).
325. H. S. Pink, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 123, 2830 (1923).
326. D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., 68, 356 (1946).
327. D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., 68, 691 (1946).
328. А. В. Топчиев, Н. С. Лезнов, Н. С. Наметкин, Усп. хим., 20, 714 (1951).
329. H. A. Klasens, H. J. Backer, Rec. trav. chim., 61, 513 (1942).
330. В. Ф. Миронов, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева (1952).
331. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 75, 707 (1950).
332. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, 73, 323 (1950).
333. А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН СССР, 77, 815 (1951).
334. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 82, 927 (1952).
335. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 83, 423 (1952).
336. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 84, 513 (1952).
337. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, 78, 295 (1951); А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Н. М. Жмыхова, ДАН СССР, 78 (1951).
338. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 84, 981 (1952).
339. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 86, 1133 (1952).
340. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 87, 59 (1952).
341. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, ДАН СССР, 86, 737 (1952).

-
342. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, О. П. Соловова, ДАН СССР, 86, 965 (1952).
343. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 87, 431 (1952).
344. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, ДАН СССР, 87, 601 (1952).
345. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН СССР, 86, 559 (1952).
346. А. Д. Петров, С. И. Садыхзаде, ДАН СССР, 85, 345 (1952).
347. А. Д. Петров, С. И. Садыхзаде, ДАН СССР, 85, 1297 (1952).
348. А. П. Крешков, И. Я. Гурецкий, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 17, 7 (1952).
-

Редактор *А. А. Черкасский*

Техн. редактор *М. С. Лурье*

Т 01029. Подп. к печати 9/VII 1954 г. Бумага $60 \times 92 \frac{1}{16} = 8$ бумажных—
16 печатных листов. Уч.-изд. листов 16,73. Типогр. знаков в 1 печ. листе 41825.
Тираж 5000. Заказ типографии № 214. Цена 9 р. 60 к.

Типография Госхимиздата. Москва, 88. Угрешская

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
28	1 снизу	$(C_2H_5)_3Si\overline{O}(C_2H_5)_3$	$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$
36	13 сверху	по азованию	по образованию
89	Подпись к рис. 24	3— $Si(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_3$ 4— $Si(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_2Si(CH_3)_3$ 5— $Si(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_3Si(CH_3)_3$	3— $Si(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_2Si(CH_3)_3$ 4— $Si(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_3Si(CH_3)_3$ 5— $Si(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_3$
95	1 снизу	$\tilde{\nu}_v = \nu_e \pm \tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_v = \tilde{\nu}_e \pm \tilde{\nu}$
136	6 сверху	10—20 капли	1—2 капли
136	8 сверху	1—2 сек.	10—12 сек.
145	2 снизу	1951	1953
153	19 снизу	Si—N	Si—H
186	14 сверху	CH_3HSO	CH_3HSO_4

Анализ кремнийорганических соединений.

