В. БАЖАНТ, В. ХВАЛОВСКИ, И. РАТОУСКИ

Лауреаты Государственной премии

СИЛИКОНЫ

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА · 1960

547
Б 16

27-5-4

V. BAŽANT, V. CHVALOVSKÝ, J. RATHOUSKÝ
laureati státní ceny

SILIKONY

ORGANOKŘEMIČITÉ SLOUČENINY, JEJICH PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A POUŽITÍ

Praha 1954

Перевод с чешского языка
Ю. И. ВАЙНШТЕЙН, В. И. СТАНКО

Книга представляет собой монографию, посвященную кремнийорганическим соединениям, специально переработанную и дополненную автором для русского издания. В ней рассматривается номенклатура кремнийорганических соединений, их свойства, методы получения разнообразных классов соединений, а также полимеров на их основе (силиконовые масла, пасты, лаки, каучуки и т. д.). Специальная глава посвящена методам анализа кремнийорганических соединений. Приведена обширная библиография.

Книга представляет большой интерес для широкого круга научных работников, инженеров и техников, работающих в области изготовления этих новых материалов или связанных с их применением.

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. **Введение** 15

Глава 2. **Номенклатура кремнийорганических соединений** 21

1. Силаны 21
2. Силоксаны, силазаны и силтианы 22
3. Наименование радикалов 22
4. Циклические соединения 23
5. Обозначение положения заместителей в цепи и ядре 24
6. Окиси и аминопроизводные 26
7. Кремнийорганические соединения с металлами 27
8. Номенклатура прочих соединений 27
9. Окса-аза конвенция 28
10. Некоторые другие обозначения, не вошедшие в международную номенклатуру 29

Глава 3. **Соединения кремния с ковалентной связью** 37

1. Гидриды (силаны) 37
   Получение силанов 42
   Получение силанов разложением силицидов металлов кислотами или щелочами 42
   Получение силанов восстановлением галоидсиланов гидридом лития или алюмогидридом лития 43
   Восстановление галоидсиланов водородом 43
2. Галоидсиланы 45

Глава 4. **Методы получения кремнийорганических соединений** 52

1. Методы, в которых применяются органические соединения цинка и ртути 52
2. Конденсация в присутствии натрия 54
3. Синтез Гриньяра 57
   Двухстадийный синтез Гриньяра 57
   Реакция с галоидсиланами 58
   Реакция с алкоксисиланами 61
   Реакция с галоидалкоксисиланами 62
   Одностадийный синтез Гриньяра 63
4. Синтез с применением лития 64
5. Прямой синтез 66
   Состав контактной массы 66

Приготовление контактной массы 68
Регенерация металлов из отработанных контактных масс . . . 70
Активирование контактной массы фтористоводородной кислотой 70
Галоидные алкилы и арилы 71
Добавление газов к галоидным алкилам и арилам 72
Технология получения органических галоидсиланов 74
Реакция в автоклаве 74
Реакция в контактных трубках с неподвижной контактной массой 75
Реакция в трубчатом реакторе с механическим перемешиванием контактной массы 75
Реакция с контактной массой в кипящем слое 76
Условия реакции 77
Продукты, получаемые прямым синтезом 78
Метилхлорсиланы 78
Этилхлорсиланы 80
Непредельные галоидсиланы 81
Хлорсилметилены и хлорсилэтилены 82
Фенилгалоидсиланы 82
Механизм реакции прямого синтеза 84
Критическая оценка прямого синтеза 87
6. Повышение степени алкилирования метилхлорсиланов с помощью алюминия или цинка 88
7. Алкилирование галоидсиланов с помощью углеводородов 90
8. Присоединение галоидсиланов к непредельным соединениям . . 92
8. Алкилирование или арилирование галоидсиланов со связью Si—H с помощью органических галоидзамещенных или ароматических углеводородов 95
10. Другие методы получения силиконовых мономеров 96

Глава 5. **Промышленное производство силиконовых мономеров** 98

1. Синтез Гриньяра 99
2. Прямой синтез 100

Глава 6. **Разделение силиконовых мономеров** 102

Глава 7. **Эфиры и ангидриды ортокремневой кислоты** 109

1. Получение эфиров ортокремневой кислоты 109
Получение эфиров ортокремневой кислоты этерификацией $SiCl_4$ спиртами или фенолами 109
Получение полностью этерифицированных силанов 109
Получение частично этерифицированных галоидсиланов . . . 113
Получение смешанных эфиров ортокремневой кислоты 115
Этерификация четыреххлористого кремния многоатомными спиртами и фенолами 115
Этерификация галоидсиланов окисью этилена 115
Получение эфиров ортокремневой кислоты этерификацией сульфида кремния спиртом или фенолом 116

Получение эфиров ортокремневой кислоты переэтерификацией низших тетраэфиров высшим спиртом или фенолом 116
Получение эфиров ортокремневой кислоты взаимодействием спирта с силицидом натрия 117
Получение эфиров ортокремневой кислоты прямым синтезом из элементарного кремния и спирта 117
Получение эфиров ортокремневой кислоты действием алкилнитрита на четыреххлористый кремний 118
Получение эфиров ортокремневой кислоты присоединением непредельных органических соединений к силанолам 119
2. Получение эфиров тиоортокремневой и селеноортокремневой кислот 119
3. Получение смешанных ангидридов ортокремневой кислоты 120
Смешанные ангидриды с органическими кислотами 120
Смешанные ангидриды с минеральными кислотами 121
Силилсульфаты 121
Силилбораты 121
Силилфосфаты 121
4. Реакции эфиров и смешанных ангидридов ортокремневой кислоты 122
Алкилирование или арилирование эфиров ортокремневой кислоты 122
Гидролиз эфиров и смешанных ангидридов ортокремневой кислоты 122
Получение эфиров поликремневых кислот 123
Этерификация четыреххлористого кремния влажным спиртом 123
Получение полимерных эфиров гидролизом эфиров кремневой кислоты 123
Получение полимерных эфиров селективным гидролизом атомов хлора в хлорэфирах 124
Получение полимерных эфиров нагреванием тетраэфира с безводной органической кислотой 124
Получение эфиров поликремневых кислот этерификацией силиката натрия спиртом 125
Получение полимерных эфиров окислением эфиров сухим воздухом при высоких температурах 125
Получение полимерных эфиров из алкоксисиланолов и алкоксихлорсиланов 125
Получение алкокси- или ароксиполисилоксанов из полисилоксанов, содержащих водород, связанный с кремнием 125
Замещение алкокси- или ароксигруппы галогеном 125
Термическое разложение частично этерифицированных галоидсиланов 126
Диспропорционирование эфиров с помощью натрия или едкого натра 126
Разложение эфиров ортокремневой кислоты водородом 126
Получение ацеталей и кеталей из альдегидов и кетонов с помощью эфиров ортокремневой кислоты 127
Получение кетонов из смешанных ангидридов ортокремневой кислоты и углеводородов 127
Глава 8. **Кремнийорганические соединения, содержащие другие связи, кроме Si—C и Si—галоген** 128
1. Получение силаминов 128
Реакции галоидсиланов с аммиаком 128

Реакции галоидсиланов с аминами 130
Другие способы получения силаминов 131
Свойства силаминов 132
2. Силанолы, силантиолы и их соли 133
3. Кремнийорганические соединения, содержащие группы SCN, NCS, NCO и NC 138
4. Кремнийорганические соединения, содержащие другие элементы 139

Глава 9. **Реакции органических радикалов, связанных с кремнием** 142

1. Галогенирование 142
2. Введение азота в органический радикал 145
Нитрование 145
Аминоарилсиланы 146
Аминирование алкильных радикалов 147
Получение других соединений, содержащих связь Si—C—N 149
3. Введение серы и фосфора в органическую группу 150
4. Введение кислорода в органическую группу 153
Окси- и ацетоксиалкилсиланы 153
Алкоксиалкилсиланы 155
Силилалкил- и силиларилкарбоновые кислоты (карбоксиалкил- и карбоксиарилсиланы) и их производные 156
Кремнийорганические альдегиды, кетоны, эфиры и лактоны . 160
5. Введение двойной и тройной связи в органический радикал . . 163
6. Полимеризация 165
7. Гидрирование 165
8. Пиролиз, диспропорционирование и перегруппировки 166

Глава 10. **Разрыв связи Si—C** 169

1. Расщепление с помощью галогенов 169
2. Расщепление с помощью хлоридов металлов 170
3. Расщепление с помощью кислот 172
4. Расщепление с помощью оснований 178
5. Расщепление с помощью других реагентов 180

Глава 11. **Характерные свойства кремния и его соединений** 183

1. Свойства кремния 183
2. Валентность кремния 184
3. Ионный характер и энергия связей кремния 188
4. Структурные и физические особенности соединений кремния . 191
5. Возможность образования двойной связи у кремния 193
6. Связи кремния с другими атомами, кроме углерода 194
7. Связь кремния с углеродом 198

Глава 12. **Методы анализа кремнийорганических соединений** 210

Введение 210
1. Количественный анализ 211
Взвешивание 211
Определение кремния 211

Определение галогена 214
Определение углерода 215
Определение азота 219
Определение связей Si—H и Si—Si 219
Определение функциональных групп 220
2. Определение функциональности полимерных звеньев органосилоксанов 221
3. Физико-химические методы определения 223
4. Определение органических радикалов, связанных с кремнием 225

Глава 13. **Физико-химические методы исследования свойств кремнийорганических соединений** 227
1. Физико-химические константы 227
2. Исследование кремнийорганических соединений с помощью инфракрасной спектроскопии 237
Связь Si—H 239
Связь Si—D 241
Связь Si—галоген 241
Связь Si—OH 242
Связь Si—NH_2 243
Связь SiO—H 244
Связь Si—O—C 245
Связь Si—OH 246
Связь Si—NC 246
Связь Si—алкил 246
Соединения Si—винил 248
Соединения Si—аллил 249
Соединения Si—арил 249
3. Физико-химические методы исследования силоксановых полимеров 250

Глава 14. **Кремнийорганические полимеры** 258
1. Полимеры несилоксановых типов 258
Полимеры с цепью Si—Si 258
Полимеры с цепью Si—C_x—Si 262
Углеродные полимеры с кремнийорганическими заместителями в боковой цепи 266
Полимеры с цепью Si—O—C_x—O—Si 270
Полимеры с цепью Si—C_x—O—C_y—O—C_x—Si и Si—C_x—O—C_x—Si 271
Полимеры с цепью Si—N—Si 272
Полимеры с цепью Si—S—Si 273
2. Органосилоксановые полимеры 274
Основные структурные типы органосилоксанов и теория их образования 274
3. Получение силоксанов гидролизом мономеров 276
Перегруппировка силоксанов 281
Термическая деполимеризация силоксанов 283

Глава 15. **Свойства и практическое использование кремнийорганических материалов** 285
А. Поверхностно-активные свойства кремнийорганических соединений и их использование на практике 285

1. Гидрофобизация гидрофильных поверхностей 285
Исследование кремнийорганических пленок 285
Типы кремнийорганических соединений, пригодных для гидрофобизации 288
Влияние размеров органических радикалов и типа гидролизуемых групп на гидрофобизирующую способность 295
Способы применения кремнийорганических гидрофобизирующих средств 299
Сухая смазка кремнийорганическими пленками 305
B. Применение эфиров ортокремневой кислоты 307
1. Эфиры ортокремневой кислоты как источник двуокиси кремния 307
Приготовление люминесцентных материалов 308
Изготовление изделий из плавленого кварца 308
Приготовление не отражающего свет стекла 308
2. Применение мономерных и полимерных эфиров кремневой кислоты 309
Теплоносители 309
Жидкости для холодильных ванн 314
Пеногасители 314
Эфирные жидкости 315
Смолы и прессматериалы 316
Пластификаторы, диспергаторы и смазки для оборудования, работающего при высоком давлении 316
Полимеры непредельных эфиров ортокремневой кислоты . . . 316
3. Комбинации эфиров ортокремневой кислоты с пластическими материалами 317
Модификация пластмасс 317
Увеличение поверхностной твердости органических полимеров 318
Клеящие цементы 318
4. Пропитка текстиля эфирами ортокремневой кислоты 319
Пропитка ацетатного шелка 319
Обработка текстильного волокна 319
5. Эфиры ортокремневой кислоты как вяжущие вещества . . . 319
Вяжущие вещества для стеклянных кирпичей 319
Литье в формы по выплавляемым моделям 320
6. Другие области применения эфиров ортокремневой кислоты . . 325
Защитные пленки 325
Сухое горючее 325
Удаление нагара с цилиндров и поршней двигателей 326
Добавление к краскам 326
Применение эфиров ортокремневой кислоты в строительстве . 326
C. Силиконовые жидкости 327
1. Метилсиликоновые жидкости 330
2. Метилфенилсиликоновые жидкости 339
D. Силиконовые консистентные смазки и пасты 347
1. Приготовление силиконовых консистентных смазок и паст 347
2. Свойства консистентных силиконовых смазок 355
E. Силиконовые эластомеры 358
1. Получение высокомолекулярных линейных органосилоксанов 360

2. Состав смеси 364
3. Переработка и термическое отверждение (вулканизация) смесей 376
4. Свойства и применение силиконовых эластомеров 379
5. Специальные изделия из силиконовых эластомеров 384
F. Силиконовые смолы 385
1. Получение чистых силиконовых лаковых смол 385
2. Получение модифицированных лаковых смол 388
3. Свойства силиконовых смол и их применение в электротехнике 392
4. Применение силиконовых лаковых смол в защитных покрытиях 396
G. Физиологические свойства кремнийорганических соединений и их применение в медицине, фармакологии и косметике 401
Токсичность 403
Лечебное действие 405
Обработка медицинского оборудования 405
Применение силоксановых жидкостей 406
Применение силиконового каучука 407
Применение паст 408
Применение пеногасителей 408
Применение силиконов в стоматологии 409
Применение силиконов в дерматологии 409
Применение силиконов в фармакологии 410
Применение силиконов в косметике 410
Заключение 410
Приложения 413
Литература 460
Список литературы до 1953 г. 460
Список литературы за период с 1953 по 1955 гг. 546
Список литературы за 1956 г. 677
Предметный указатель 696

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

С большим удовлетворением мы узнали о предстоящем издании нашей книги в русском переводе и согласились специально дополнить и переработать ее, расширив главы, посвященные практическому применению и использованию силиконов. Чем отличается русское издание от чешского? Разделы о химии силиконов дополнены данными исследований в областях, которые уже имеют и могут иметь в будущем практическое значение. Такими областями являются: кремнийорганические соединения с функциональными группами, соединения кремния, содержащие другие элементы, физико-химические методы, используемые для исследования и анализа кремнийорганических соединений, в особенности инфракрасная спектрометрия. По этим соображениям мы основательно переработали главы о прямом синтезе кремнийорганических соединений, о расщеплении связи кремний—углерод и об аналитических методах. В эти главы включены также результаты работ нашей лаборатории.

Во второй части книги, касающейся полимеров, в отдельные главы внесены дополнения о гидрофобизации поверхностей, о жидкостях и о пастах. По просьбе Госхимиздата мы полностью переработали и приблизительно в три раза расширили главы о силиконовых каучуках и лаках, так как за последнее время значительно изменилась технология и улучшилось качество этих продуктов. В настоящем издании, в отличие от чешского, дана глава о физиологических свойствах кремнийорганических соединений и о применении силиконов в различных областях: медицине, фармацевтике, косметике, где они в последнее время получили широкое распространение.

В настоящем издании значительно расширен список литературы вследствие включения работ за период с 1953 по ноябрь 1956 г. Так, если в чешском издании было приведено 2300 ссылок на литературу, то в настоящем издании число их достигает 5200.

(Литературные ссылки приводятся в тексте в квадратных скобках; буквенные обозначения перед цифрой относятся к литературе, охватывающей период с 1953 по 1955 гг.).

Приведенная литература почти полностью охватывает сведения, касающиеся химии кремнийорганических соединений, что же касается литературы о применении кремнийорганических полимеров, то из-за огромного количества журналов, освещающих вопросы использования силиконов в самых различных областях, трудно рассчитывать на исчерпывающие данные.

В заключение мы выражаем большое удовлетворение тем, что наша книга будет предложена русскому читателю и надеемся, что она окажет посильную помощь химикам, занимающимся исследованиями кремнийорганических соединений и их практическим использованием.

В. Бажант

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕШСКОМУ ИЗДАНИЮ

Силиконы являются полимерными кремнийорганическими соединениями. Их скелет аналогичен скелету неорганических силикатов, что создает как бы плавный переход от органических к неорганическим веществам как по химическому составу, так и по свойствам. Кремнийорганические полимеры выпускаются в различных формах: от летучих жидкостей и консистентных смазок до твердых смол и каучуков. Наиболее важными общими свойствами силиконов являются высокая термостойкость, исключительные электрические свойства, стойкость к воде и химическим реагентам. Кроме того, силиконовые масла обладают еще одним интересным свойством — малой зависимостью вязкости от температуры.

Силиконовые масла применяются в качестве амортизаторных и гидравлических жидкостей, жидких диэлектриков, смазок для форм и для пропитки электротехнических материалов. Далее, силиконовые масла применяются для диффузионных воздушных насосов, в качестве пеногасящих средств, а также смазок, пригодных в условиях высоких и низких температур. Силиконовые смолы, лаки и каучуки представляют большую ценность для экектротехнической промышленности вследствие значительной устойчивости к высоким температурам и воде. Они также используются в виде защитных покрытий, стойких к химической коррозии, окислению, метеорологическим влияниям и высоким температурам.

Стремительное развитие химии и технологии кремнийорганических соединений и возросший интерес к этой наиболее молодой области органической химии побудили нас написать эту монографию. Мы попытались использовать в ней огромную массу печатных работ и патентов, опубликованных за время почти пятидесятилетней систематической экспериментальной работы в этой области, дать критический озбор наиболее важных лабораторных исследований, привести способы получения кремнийорганических полимеров и мономеров, описать их свойства и применение.

Книга написана химиками и предназначена прежде всего для химиков-исследователей и технологов. Поэтому в главах, посвященных отдельным видам силиконовых продуктов и их применению, дается химическая трактовка материала. Для химика-практика книга может служить скорее всего справочником. Надеемся, что это не будет нам поставлено в вину. В будущем мы собираемся разделить настоящую монографию на две книги и создать одну книгу, посвященную химии кремнийорганических соединений, в которой будут подробно рассмотрены теоретические вопросы, и вторую—охватывающую все виды производства силиконов, предназначенную для работников промышленности. В этой второй книге основное внимание будет уделено вопросам электротехники и механики, конечно, если нам удастся убедить специалистов написать соответствующие главы в сотрудничестве с нами.

Характер настоящей книги может быть объяснен также и тем, что сами авторы в течение многих лет ведут исследования в области кремнийорганических соединений.

Книга состоит их трех основных частей. В первой вводной части мы постарались ознакомить читателя с основными характерными особенностями химии кремнийорганических соединений, объяснить ее отличие от классической органической химии, привести основные сведения о номенклатуре кремнийорганических соединений. В следующей части приведены методы получения кремнийорганических соединений и описаны производственные процессы. Последняя часть книги посвящена кремнийорганическим полимерам, их свойствам, способам получения, применению их в технике.

В конце книги помещены таблица свойств наиболее важных и типичных кремнийорганических соединений и почти полный перечень литературы, вышедшей до 1956 г.: в виде основного списка, охватывающего период до 1953 г., и двух дополнительных списков, охватывающих период до 1956 г. Эта библиография может помочь читателям более глубоко изучить данную область химии. Кроме приведенного перечня, можно рекомендовать также ряд монографий по кремнийорганическим соединениям: Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, 1933; К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955; E. G. Rochow, The Introduction to the Chemistry of Silicones, 1951; H. W. Post, Silicones

and other Silicon Compounds, 1949; A. H u n y a r, Die Chemie der Silicone, 1952.

В завершение нам хочется выразить благодарность академику Ф. Шорму, директору Института органической химии Чехословацкой Академии Наук, в котором мы работаем, за помощь и интерес, проявленный к нашей работе.

Мы благодарим также всех сотрудников нашего отдела за помощь при обработке обширной литературы и за ряд ценных замечаний по материалам книги.

Авторы

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

Много новых направлений в химии и химической промышленности возникло в результате того, что ученые и инженеры, изучая природные вещества или наблюдая поведение изделий из природного сырья, пришли к мысли воспроизвести эти материалы в лаборатории и на производстве. Сначала они анализировали природные вещества, определяли их состав и структуру, а затем пытались синтетическим путем изготовить аналогичное по составу вещество, которое, как предполагалось, должно будет иметь и аналогичные свойства (физические, химические, механические, физиологические и т. п.). Многочисленные примеры успешно организованных производств (синтетические красители, медикаменты, синтетический каучук, бензин и т. п.) говорят о том, что это удалось ученым и что нередко полученные синтетическим путем вещества превосходят по своим свойствам природные.

Областью, которую химическая наука открыла и развила без малейшего копирования природных материалов, бесспорно, является химия кремнийорганических соединений—материалов, неизвестных в природе, от начала до конца исследованных и разработанных в лаборатории.

Поразительное открытие возможности промышленного применения кремнийорганических полимеров, сделанное почти через $^3/_4$ столетия после первого синтеза кремнийорганических соединений, не было, однако, так уже свободно от подражания природным образцам. Советский ученый Андрианов [137], первый указавший на возможность промышленного использования силиконов, так отзывается об этом: «По теплостойкости идеальным является плавленый кварц, имеющий к тому же хорошие электрические свойства, однако он не обладает гибкостью. Превосходный и пластичный диэлектрик—полистирол недостаточно устойчив к температуре. Обширные исследованные области синтеза электроизолирующих смол охватывают продукты, обладающие свойствами, промежуточными между кварцем и полистиролом, и мы можем с уверенностью сказать, что искомый идеальный диэлектрик, находится не вне, а внутри упомянутых границ (т. е. кварца и полистирола. —*Примечание авторов*). Решение этой важной народнохозяйственной задачи зависит от разработки подходящих способов полу-

чения новых искусственных диэлектриков, молекулы которы одновременно содержали бы силоксановые связи, характерны для кварца, и связи, характерные для органического соединения углеводородного типа».

Стремление повысить рабочую температуру электродвигателей и электрических машин, одновременно увеличив их производительность и уменьшив их вес и расход материалов, привело советских ученых к мысли о возможности использования замечательных свойств силиконовых продуктов. При выполнении этой задачи самым большим препятствием явилась недостаточная термическая устойчивость электроизоляционных материалов. Путем применения стеклянной ткани, пропитанной силиконовым лаком, эта проблема была удачно решена.

История развития кремнийорганических соединений очень интересна и поучительна.

Первое кремнийорганическое соединение—этиловый эфир ортокремневой кислоты—было получено в 1845 г. Эбельманом. Пятнадцать лет спустя Фридель и Крафтс получили тетраэтилсилан $Si(C_2H_5)_4$, содержащий связь Si—C. Наряду с исследованиями немецких и французских ученых, число работ которых сильно увеличилось во второй половине прошлого столетия, значительным событием явилось применение в 1900 г. известного синтеза Гриньяра для получения кремнийорганических соединений, осуществленное Киппингом. Этому исследователю принадлежит большая заслуга в развитии химии кремнийорганических соединений (им выполнено более 60 работ в этой области).

В начале XX столетия исследованиями органических соединений кремния начинают заниматься и русские ученые.

Первый период развития химии кремнийорганических соединений (последние годы перед второй мировой войной) закончился некоторым затишьем, меньшим числом работ. Из патентов можно, например, назвать советский патент Штетера [2067], посвященный разработке нового синтеза, и несколько других имеющих меньшее значение патентов [245—248]. Большие надежды, возлагавшиеся на кремнийорганические соединения, и предсказания Вёлера, что химия кремнийорганических соединений вырастет в могучую, самостоятельную область химии, равноценную области органической химии, казалось, не оправдались. Сам Киппинг (главное действующее лицо так называемой «киппинговой эры») отмечает: «Принимая во внимание, что число известных кремнийорганических соединений невелико, а их реакционная способность ограничена, не следует ожидать осуществления быстрых и принципиальных успехов в этой области».

Принципиальный поворот в этой области был совершен советскими исследователями, в работах которых впервые была указана возможность применения кремнийорганических соединений для получения полимеров со специфическими и замечательными свойствами.

Поворотным пунктом является запатентованный в 1937 г. К. А. Андриановым способ получения кремнийорганических искусственных смол путем гидролиза алкил- и арилалкоксисиланов [44]:

$$RSi(OR')_3 + H_2O \rightarrow RSi(OR')_2OH + R'OH$$

$$2RSi(OR')_2OH \rightarrow R'O-\underset{\underset{OR'}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{OR'}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-OR' + H_2O$$

Это открытие К. А. Андрианова опровергло существовавший тогда взгляд Фриделя и Ладенбурга, что при гидролизе трифункциональных триалкоксисиланов образуется «силиконовая» кислота—кремневый аналог карбоновой кислоты [38]:

$$RSi(OR')_3 + 2H_2O \rightarrow RSiOOH + 3R'OH$$

Годом позже К. А. Андрианов описал технически доступные методы получения мономеров типа сложных эфиров и условия гидролиза и конденсации их с целью получения полимеров [38].

В 1939 г. Андрианов почти одновременно с Котоном [266] опубликовал способ получения полимеров посредством гидролиза и конденсации эфиров алкил- и арилортокремневой кислоты. В этих работах упомянутые авторы обратили внимание на возможность применения полимеров в качестве пластических материалов и пленкообразующих веществ, которые могут служить электроизоляционными материалами с хорошими эластическими свойствами и исключительной теплостойкостью [56].

Значительно позднее западно-европейские химики продолжили работы советских химиков и разработали методы синтеза и применения полимеров. Первые сообщения и американские патенты на получение метилхлорсиланов и метилполисилоксанов были опубликованы только в 1941 г. Роховым, основоположником химии силиконов в Америке. Велико было изумление европейских химиков, когда по окончании войны появилось множество американских публикаций и патентов, касающихся методов получения и применения кремнийорганических мономеров и полимеров. Однако при более подробном изучении и на основе собственных экспериментальных исследований мы пришли к выводу, что сотни патентов могут быть сведены до нескольких десятков, имеющих принципиальное значение. Остальные патенты имеют большей частью умозрительный характер и содержат ошибочные и часто совершенно противоречивые данные. Занимавшиеся исследованиями силиконов американские ученые, сгруппированные в основном в двух производственных концернах «General Electric» и «Dow Corning Corp.», замалчивали открытия и заслуги советских ученых, касающиеся исследования кремнийорганических соединений и их технического использования; не упоминались также

работы немецкого ученого Мюллера, являющегося, собственно, изобретателем прямого синтеза силиконовых мономеров из кремния и галоидзамещенных органических соединений. Уже в 1934 г. Мюллер* указал на каталитическое действие меди при получении силикохлороформа из кремния и хлористого водорода и почти одновременно с Роховым [1695, 1705] запатентовал применение этой реакции для получения метилхлорсиланов.

Мюллер писал: «Когда после 1945 г. опять стало доступным ознакомление с иностранной технической литературой, большинство немецких химиков было поражено значительным развитием технической химии кремнийорганических соединений, происшедшим в течение этого времени в США. Из сообщений, опубликованных малосведующими в этой области людьми, в Германии создалось впечатление, будто химия кремнийорганических соединений появилась в Америке внезапно—упала с неба, как метеор. В действительности эта область имеет богатую историю. Американская патентная литература не является также заслуживающим доверия источником по вопросам научного приоритета».

В американских фирменных сообщениях и других источниках переоценивается значение силиконовых продуктов и преувеличивается универсальность их свойств и областей применения. В предлагаемой монографии мы попытались дать критический обзор достижений в области кремнийорганических соединений, указав одновременно на недостатки этих соединений.

Мы стремились дать верное представление об истории развития кремнийорганических соединений и обратить внимание на фактические заслуги немецких, французских, английских, советских и американских ученых в развитии химии кремнийорганических соединений. Далее мы считали необходимым упомянуть об умышленно замалчиваемых в западных государствах работах советских ученых, в которых правильно предсказывались направления практического применения кремнийорганических соединений. О том внимании, которое уделили советские химики этой области, свидетельствует прежде всего обширная монография Долгова [579, 580] «Химия кремнеорганических соединений», издания 1933 г.; в те времена это была единственная в мировой литературе монография, из которой много сведений черпали Рохов ([1699] и Пост [1643], выпустившие свои монографии значительно позже—в 1946 и 1949 гг.

На примере химии кремнийорганических соединений мы видим, как важны фундаментальные исследования для развития техники. Долгое время кремнийорганические соединения являлись предметом так называемых академических исследований и не было даже малейшей надежды на их использование в промышленности.

Каково же развитие силиконов в настоящее время?

---

* Р. Мюллер является лауреатом Государственной премии ГДР за исследования в области химии силиконов.

В нескольких государствах силиконовые продукты вырабатываются в большом объеме; потребность в этих продуктах вызвала необходимость использовать в промышленном масштабе даже такой трудный и неприятный процесс, как синтез Гриньяра, о котором прежде технологи высказывались с недоверием и пренебрежением.

Примечательно, что промышленное применение силиконовых продуктов сильно расширило фронт теоретических и прикладных исследовательских работ в этой области. За последние 10—12 лет появилось намного больше публикаций, чем за предыдущие 80 лет. Непрерывно появляются новые работы теоретического и прикладного характера, а также возникают новые возможности применения силиконов. И все же развитие не достигло своего апогея, а наоборот, чем больше мы работаем в этой области, тем больше сознаем, как мало мы еще знаем об этих соединениях. Особенно ощущается недостаток в физико-химических исследованиях, знании строения этих веществ, отсутствие термодинамических данных и работ по кинетике реакции.

Промышленное производство этилсиликата, первого органического соединения кремния, внедренного в производство, было организовано в 1935 г. Производство подлинных кремнийорганических соединений, как ошибочно называют соединения, содержащие связь Si—C, было осуществлено в небольшом объеме в конце второй мировой войны. Сложность производства и значительные производственные издержки сильно тормозили техническое развитие промышленности силиконовых продуктов, так что еще в 1947 г. годовое производство составляло лишь около 40 *т* силиконов.

Однако с течением времени силиконовые продукты стали применяться в различных отраслях промышленности. В 1955 г. производилось уже около 25—30 тыс. *т* силиконовых продуктов. Из всего этого количества на долю отдельных стран приходится (*т*):

США	20 000
Великобритания	600
Франция	300
Япония	660

Выпуск силиконов в 1956 г. должен был достигнуть 40 тыс. *т*.

Во Франции вырабатывали следующие силиконовые продукты (%):

Эластомеры	30
Пропитывающие составы для текстиля и строительных материалов	20
Средства для чистки	15
Пеногасители, смазки, пасты, косметика	15
Материалы, применяемые в электротехнике	12
Покрытия и лаки	8

В США удельный вес силиконовых продуктов, применяемых в электротехнике, более высок—примерно 40%.

До недавнего времени на мировом рынке преобладала американская монополия на силиконы. Американские фирмы искусственно поддерживали высокие цены на силиконовые продукты и всеми средствами препятствовали организации их производства в других государствах без американской лицензии или участия американского капитала.

В странах социалистического лагеря методы производства силиконов не являются в настоящее время секретом. Пройдет еще немного времени и объем производства силиконов в этих странах значительно возрастет.

ГЛАВА 2

НОМЕНКЛАТУРА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В первые десятилетия существования кремнийорганических соединений, когда было известно только небольшое число наиболее простых производных, обходились номенклатурой, принятой для других классов соединений органической химии [1459]. Однако после того, как Киппинг и сотрудники его школы начали развивать химию кремнийорганических соединений, Киппингу стала ясна необходимость создания соответствующей номенклатуры. Номенклатурой Киппинга [1196], которую несколькими годами позже упростил Шток [2016, 2020, 2021], пользовались до второй мировой войны, т. е. до начала развития кремнийорганических полимеров, когда Зауер [1775] предложил новую номенклатуру, позволявшую называть и определенные полимерные соединения. С этого времени существенных перемен в номенклатуре кремнийорганических соединений не было, и она пополнялась только для новых типов соединений [492, 493, 1441, 1566, 1598].

Одной из новейших номенклатур является так называемая амстердамская номенклатура [A2], которой пользуются чешские ученые и которую в основном приняли и советские авторы [1275]. В отдельных случаях для обозначения несилоксановых или сложных полимеров пользуются так называемой окса-аза конвенцией. Основы этой номенклатуры будут пояснены ниже на нескольких примерах.

1. Силаны

Силанами называют производные силана SiH_4, которые получают замещением атомов водорода другими атомами или простыми группами:

$(CH_3)_4Si$	тетраметилсилан
$SiCl_4$	тетрахлорсилан
$SiCl_2Br_2$	дихлордибромсилан
$(CH_3)_3SiCl$	триметилхлорсилан
$Si(OC_2H_5)_4$	тетраэтоксисилан
$ClSi(OC_3H_7)_3$	хлортрипропоксисилан
$(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2$	диметилдибутоксисилан
$C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)SiCl$	фенилметилэтилхлорсилан

Если замещены не все атомы водорода, то оставшиеся атомы водорода не упоминаются в названии:

$HSiCl_3$	трихлорсилан
$H_2Si(OCH_3)_2$	диметоксисилан
$(CH_3)_2SiHCl$	диметилхлорсилан

Аналогично называют и соединения типа Si_nX_{n+2} (где X=H, галоген, алкил, арил и другие группы). Число атомов кремния обозначают приставками ди-, три- и т. д. перед словом силан:

$H_3Si—SiH_3$	дисилан
$(C_6H_5)_3Si—Si(C_6H_5)_3$	гексафенилдисилан
$Cl_3Si—SiCl_2—SiCl_3$	октахлортрисилан

2. Силоксаны, силазаны и силтианы

Соединения, имеющие связь $—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—O—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—$, называются *силоксанами*. Число атомов кремния обозначают приставкой ди-, три- и т. д. перед словом силоксан:

$H_3Si—O—SiH_3$	дисилоксан
$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3$	гексаметилдисилоксан
$Cl_3Si—O—Si(Cl_2)—O—SiCl_3$	октахлортрисилоксан

Если заместить кислород в силоксановой связи группой —NH—, то получаются так называемые *силазаны*:

$H_3Si—NH—SiH_3$	дисилазан
$(CH_3)_3Si—NH—Si(CH_3)_3$	гексаметилдисилазан

Аналогичные соединения со связью $—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—S—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—$ называются *силтианами*:

$H_3Si—S—SiH_2—S—SiH_3$	трисилтиан

3. Наименования радикалов

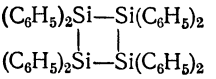
Чтобы назвать более сложные соединения, следует дать название более часто повторяющимся группам. В табл. 1 приводятся названия теоретически возможных радикалов.

Таблица 1

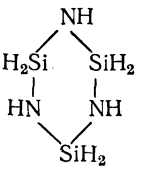
Наименование радикалов

Формула	Наименование
H_3Si-	Силил-
$H_2Si<$	Силилен-
$HSi\lessdot$	Силилиден-
H_3SiSiH_2-	Дисиланил-
$H_3SiSiH_2SiH_2-$	Трисиланил-
$-SiH_2-SiH_2-$	Дисиланилен-
$-SiH_2-SiH_2-SiH_2-$	Трисиланилен-
SiH_2-SiH_2-SiH- $\quad\quad\quad

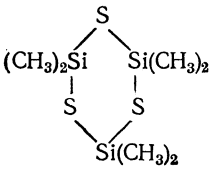
щают слово цикло-, например:



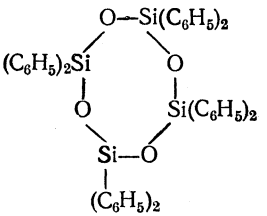
октафенилциклотетрасилан



циклотрисилазан



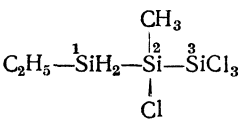
гексаметилциклотрисилтиан



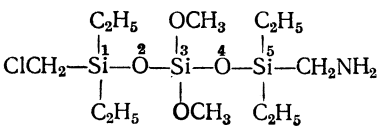
октафенилциклотетрасилоксан

5. Обозначение положения заместителей в цепи и ядре

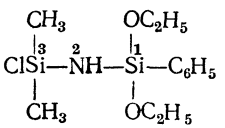
Для обозначения положения заместителей в кремнийорганических соединениях нумеруется каждый член основной цепи от одного атома кремния к другому. В спорных случаях пользуются правилами, принятыми в обычной органической химии. Приводим ряд примеров:



1-этил-2-метил-2,3,3,3-
-тетрахлортрисилан

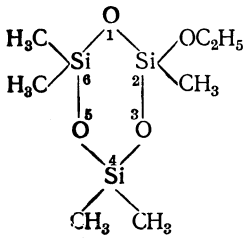


1-хлорметил-1,1,5,5-тетраэтил-
3,3-диметокси-5-аминометил-
трисилоксан

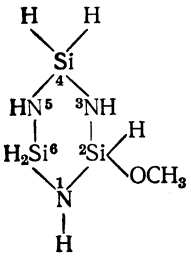


1-фенил-1,1-диэтокси-3-хлор-
3,3-диметилдисилазан

Циклические производные нумеруются так же, как и аналогичные им органические соединения:

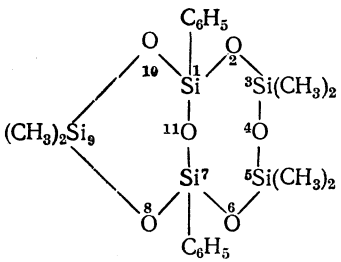


2-этоксипентаметилциклотрисилоксан

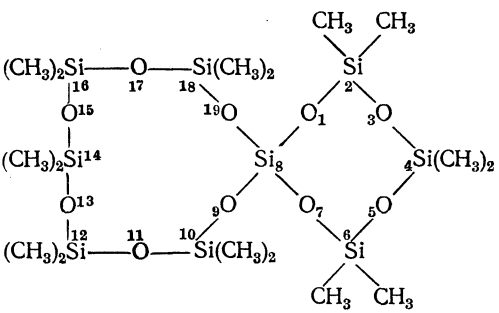


2-метоксициклотрисилазан

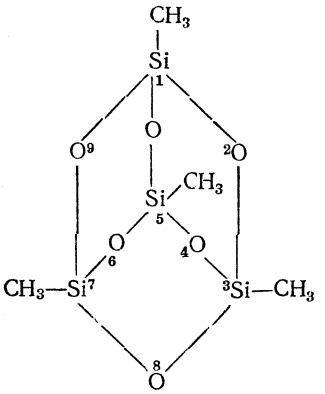
Аналогично нумеруются полициклические соединения, например полициклосилоксаны, для обозначения которых пользуются обычной для органических соединений терминологией, т. е. бицикло- или трициклосилоксаны, спиросилоксаны:



3,3,5,5,9,9-гексаметил-1,7-дифенил-бицикло-(5,3,1)-пентасилоксан



гексадекаметил-спиро-(7,11)-нонасилоксан



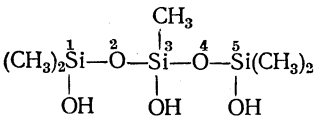
тетраметилтрицикло-(3,3,1,1)-тетрасилоксан [3,7]

6. Окси- и аминопроизводные

Названия соединений, содержащих гидроксильную группу, связанную с кремнием, получают окончание -ол, -диол, -триол и т. д., например:

$(CH_3)_3SiOH$ триметилсиланол

$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ дифенилсиландиол



1,1,3,5,5-пентаметил-1,3,5-трисилоксантриол

Соединения с одной аминогруппой называются *силиламины*:

$(CH_3)_3SiNH_2$ триметилсилиламин

Соединения, содержащие 2 или 3 аминогруппы при одном атоме кремния, называются *силандиамины* или *силантриамины*:

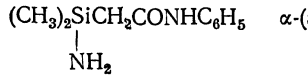
$(CH_3)_2Si(NH_2)_2$ диметилсиландиамин

$HSi(NHCH_3)_3$ N,N′,N″-триметилсилантриамин

Приставка амино- применяется только в том случае, если NH_2-группа связана с углеродом:

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Si(CH_3)_3$ аминофенилтриметилсилан

Некоторые соединения можно называть, пользуясь правилами, приведенными ниже в разделе 8, например:



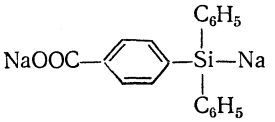
α-(аминодиметилсилил)-ацетанилид

7. Кремнийорганические соединения с металлами

Соединения, содержащие металл, связанный с кремнием, обозначаются как металлорганические соединения, например:

$(C_6H_5)_3SiLi$ трифенилсилиллитий

Исключение составляют соединения, в которых металл является заместителем:



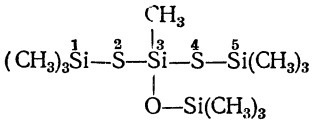
n-(дифенилсилилнатрий)-бензоат натрия

Металлические соли оксипроизводных силанов обозначаются обычным способом:

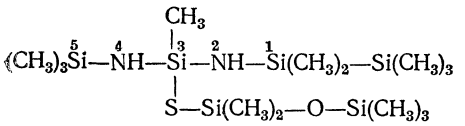
$(C_6H_5)_3SiONa$ трифенилсиланолат натрия или натриевая соль трифенилсиланола

8. Номенклатура прочих соединений

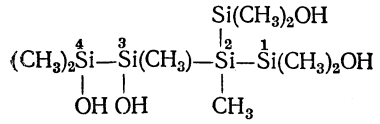
В соответствии с Женевской номенклатурой название соединения с разветвленной цепью составляется путем выбора наиболее длинной цепи атомов, т. е. цепи, содержащей наибольшее число атомов кремния:



гептаметил-3-триметилсилокситрисилтиан



гексаметил-1-триметилсилил-3-(пентаметилдисилоксанилтио)-трисилазан



гексаметил-2-(диметилоксисилил)-1,3,4-тетрасилантриол

Если в цепи между атомами кремния находятся гетероатомы (O, N, S), то и порядок обозначения групп следующий: силоксаны, силазаны, силтианы.

Например:

$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_2—S—Si(CH_3)_3$ — пентаметил-(триметилсилилтио)-дисилоксан

$(CH_3)_3Si—S—Si(CH_3)_2—NH—Si(CH_3)_3$ — пентаметил-(триметилсилиламино)-дисилтиан

$(C_2H_5)_3Si—Si(CH_3)_2—NH—Si(C_6H_5)_3$ — 1,1,1-трифенил-3,3-диметил-3-(триэтилсилил)-дисилазан

Производные соединения с углеродсодержащими заместителями, в которых имеются особенно сложные функциональные группы, часто целесообразнее называть как замещенные органического соединения, например:

$(CH_3)_3SiCH_2COCH_3$ — триметилсилилацетон

$Cl_3SiCH(OH)CH_3$ — 1-(трихлорсилил)-этанол

$(CH_3)_2SiCH_2OH$ (с OH снизу) — (оксидиметилсилил)-метанол

$(CH_3)_3SiCH_2CONHC_6H_5$ — 2-(триметилсилил)-ацетанилид

$(CH_3)_3SiCH_2NH_2$ — триметилсилилметиламин или аминометилтриметилсилан

$(CH_3)_3SiNHCH_3$ — N-метилтриметилсилиламин

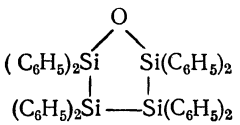
9. Окса-аза конвенция

Номенклатурой окса-аза конвенции пользуются в тех случаях, когда для обозначения недостаточно названия силаны, силоксаны, силтианы или силазаны.

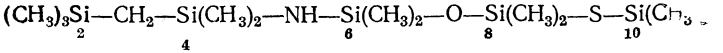
Ниже приведен ряд таких примеров:

$(CH_3)_3Si—CH_2—Si(CH_3)_2—CH_2—Si(CH_3)_3$ — 2,2,4,4,6,6-гексаметил-2,4,6-трисилагептан

$(CH_3)_3Si—O—CH_2—O—Si(CH_3)_3$ — 2,2,6,6-тетраметил-3,5-диокса-2,6-дисилагептан



октафенилоксациклопентасилан



2,2,4,4,6,6,8,8,10,10-декаметил-5-аза-7-окса-9-тиа-2,4,6,8,10-пентасилаундекан

10. Некоторые другие обозначения, не вошедшие в международную номенклатуру

Производные кислот называют следующим образом:

а) Одновалентные кремнийсодержащие остатки, связанные с многовалентным анионом:

$[(CH_3)_3Si]_2SO_4$ триметилсилилсульфат

$[(CH_3)_3Si]_3PO_4$ триметилсилилфосфат

$B[OSi(CH_3)_3]_3$ трис-(триметилсилил)-борат

б) Одновалентные анионы, связанные с одно- или многовалентными кремнийсодержащими остатками.

Если остаток кислоты имеет тривиальное название, как, например) ацетокси-CH_3COO, бензокси-C_6H_5COO, пользуются названиями, обычными для соединений с ковалентными связями:

$(CH_3)_3SiOCOCH_3$ триметилацетоксисилан

$(CH_3)_2Si(OCOC_6H_5)_2$ диметилдибензоксисилан

В остальных случаях производные называют по аниону, например:

$(CH_3)_3SiNCO$	триметилсилилизоцианат
$HSi(NCO)_3$	силантриизоцианат
$(CH_3)_2Si(SCN)_2$	диметилсилан дитиоцианат
$(NCO)_3Si—Si(NCO)_3$	дисилангексаизоцианат

Иногда, однако, приходится пользоваться другим обозначением, например:

$(CH_3)_2Si(NCO)CH_2CONHC_6H_5$ α-(изоцианатодиметилсилил)-ацетанилид

Названия соединений со связью $—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—$ могут быть даны согласно окса-аза конвенции, которой, однако, в более простых случаях мало пользуются, например:

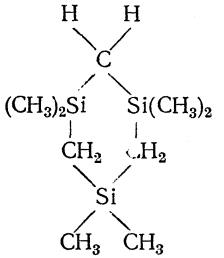
$(CH_3)_3Si—CH_2—Si(CH_3)_3$	2,2,4,4-тетраметил-2,4-дисилапентан или гексаметилдисилметилен (также гексаметилсилилметилен, гексаметилсилметан) или *бис*-(триметилсилил)-метан
$(CH_3)_3Si—C_6H_4—Si(CH_3)_3$	гексаметилдисилфенилен или *бис*-(триметилсилил)-бензол
$C_6H_5—C\equiv C—Si(OC_2H_5)_3$	(триэтоксисилил)-фенилацетилен или фенилэтинилтриэтоксисилан

Окса-аза номенклатуру, впрочем, вполне точную и однозначную, можно упрекнуть только в малой гибкости, некоторой пространности, а также в том, что атом Si занимает в ней только положение статиста.

Для некоторых случаев было предложено пользоваться несколько упрощенной терминологией, например группировка

—Si—CH_2— получила название силметилена. Соединения, содержащие такую группировку, называют:

$(CH_3)_3Si—CH_2—Si(CH_3)_2—CH_2—Si(CH_3)_3$ октаметилтрисилметилен



гексаметилциклотрисилметилен

Соединения, цепь которых состоит из различных группировок, называют *метосилоксаны*, если силоксанных групп столько же или больше, чем силметиленовых, и *оксасилметилены*, если силоксановых групп меньше, чем силметиленовых. Например:

$(CH_3)_3Si—CH_2—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_3$ октаметил-2-метотрисилоксан, или триметилсилилметиленпентаметилдисилоксан, или 2,2,4,4,6,6-гексаметил-3-окса-2,4,6-трисилагептан

$CH_3)_3Si—CH_2—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_2—CH_2—Si(CH_3)_3$ декаметил-3-окса-тетрасилметилен

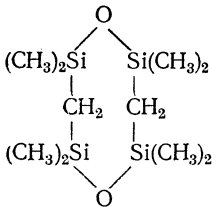
Имеется и другая возможность называть соединение со смешанными цепями, например брать за основу наибольшее число гетероатомов или групп и несходные группы вводить в название с порядковым номером, например:

$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_2—NH—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_3$ декаметил-4-азатетрасилоксан

[по окса-аза номенклатуре: 2,2,4,4,6,6,8,8-октаметил-5-аза -3,7-диокса-2,4,6,8-тетрасиланонан или по амстердамской номенклатуре: (пентаметилдисилоксониламино)-пентаметилдисилоксан]

$(CH_3)_3Si—NH—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_2—NH—Si(CH_3)_3$ декаметил-4-оксатетрасилазан

[2,2,4,4,6,6,8,8-октаметил-5-окса-3,7-диаза-2,4,6,8-тетрасиланонан или 1,3-бис-(триметилсилиламино)-тетраметилдисилоксан].



октаметил-1,5-диметоциклотетрасилоксан или 2,2,4,4,6,6,8,8-октаметил-1,5-диокса-2,4,6,8-тетрасилациклооктан

В СССР номенклатура кремнийорганических соединений находится в стадии разработки и пока не едина. Кроме до сих пор опубликованных, значительно отличающихся друг от друга номенклатур (Крешкова, Топчиева и Андрианова, Воронкова и Долгова), встречаются и другие обозначения кремнийорганических соединений.

А. П. Крешков [1275, А6] в сущности принимает американскую номенклатуру [1775], за следующими исключениями:

1. Соединения типа $R_3SiNH(SiR_2NH)_nSiR_3$ он называет силамины, а не силазаны.

2. Для группы $H_3Si—SiH_2—$ вместо названия дисиланил принято название дисил; например:

$H_3SiSiH_2SiH_2SiH(SiH_2SiH_3)SiH_2SiH_2OH$ 3-дисилгексасиланол

3. Соединения, содержащие связи $—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—$, названы силанметиленами (вместо силметилены) и силанфениленами, например:

$(C_6H_5)_3Si(CH_2)_6SiH_2(CH_2)_6Si(SiH_3)_2(CH_2)_6SiH_2SiH_3$ 1,1,1-трифенил-3,3-дисилилпентасилан-1,2,3-гексаметилен

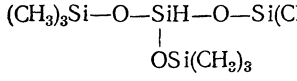
Термин «силамины» может привести к путанице, так, например, соединение $H_3SiNHSiH_3$ может быть названо дисиламином, а в соответствии с пунктом 2 его формула может быть обозначена как $H_3SiSiH_2NH_2$.

Название силанметилены не имеет никаких преимуществ перед более коротким и общепринятым названием силметилены.

Номенклатура, предложенная Воронковым и Долговым [А10; А11], вносит некоторые новые элементы, имеющие целью устранить недостатки существующих номенклатур. Основные принципы этой номенклатуры следующие:

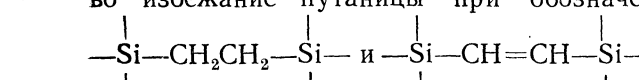
1. В более сложных соединениях, состоящих из нескольких атомов кремния, приходится употреблять многочисленные обозначения для указания положения заместителей. Авторы пытаются избежать этого введением обозначения Si- перед названием соединения и далее определяют наиболее часто входящий заместитель, после чего следует порядковое обозначе-

ние других возможных заместителей. Например

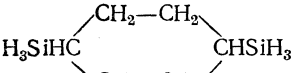


вместо амстердамского названия 1,1,1,5,5,5-гексаметил-3-(триметилсилокси)-трисилоксан они называют Si:нонаметил-3-гидро-3-силокситрисилоксан.

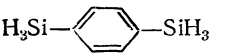
2. Для соединений, содержащих связи —Si—C_x—Si—, называемых силметилены, силметены, силфенилены, силэтилены, во избежание путаницы при обозначении соединений типа



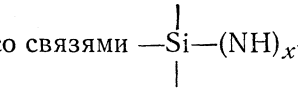
щие названия—силалканы, силалкены, силалкины, силцикланы, силарены. Так, $H_3SiCH_2CH_2SiH_3$ носит название дисилэтан, $H_3SiCH{=}CHSiH_3$ дисилэтилен.



дисилциклогексан



дисилбензол

3. Соединения со связями  и т. п. называют следующим образом:

$H_3SiNHNHSiH_3$—дисилдиазан, $H_3SiSSSiH_2SSSiH_3$—трисилдитиан;

для названия соединений типа $(H_2Si)_n\,X_m(SiH_2)_n$ пользуются комбинацией греческих и латинских числительных, например $H_3SiSiH_2SSiH_2SiH_2SSiH_2SiH_3$ называют трибисилтиан.

4. Там, где возможно, особенно для наиболее простых молекул, авторы пропагандируют применение русского слова кремне- вместо силико-; $SiCl_4$ рекомендуется называть хлористый кремний, вместо часто применяемого названия четыреххлористый кремний, или иностранного тетрахлорсилан,

$HSiF_3$	кремнефтороформ
$Si(OC_2H_5)_4$	кремнеэтиловый эфир
$Si(OCOCH_3)_4$	кремнеуксусный ангидрид

Номенклатура Топчиева и Андрианова [A1, A8] охватывает мономерные и полимерные кремнийорганические соединения, в том числе и эфиры ортокремневой кислоты.

1. Номенклатура эфиров не отличается от обычно применяемой в современной мировой литературе. В основе ее лежат простые

соединения кремния с водородом; число алкоксигрупп, замещающих атомы водорода, обозначают при помощи приставки моно-, ди-, три- и тетра-, например: $(CH_3O)_4Si$ тетраметоксисилан, $HSi(OC_2H_5)_3$ триэтоксисилан, $(C_6H_5O)_3Si(OC_6H_5)_3$ гексафеноксидисилан, $(C_2H_5O)_3SiCl$ триэтоксихлорсилан, $C_6H_4Cl(CH_3)Si(OCH_2CH_2Cl)_2$ хлорфенилметил-ди-2-хлорэтоксисилан.

2. Для соединений со связью $\begin{array}{c}|\\-Si-\\|\end{array}OH$ вместо обычного названия силанолы, силандиолы и т. п. Авторы пользуются названиями гидрокси-, дигидрокси-, например $(C_6H_5)_2Si_2(OH)_2$ дифенилдигидроксисилан.

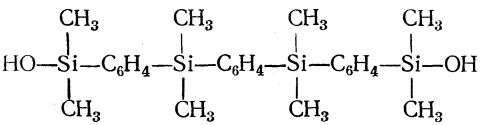
3. Также отличаются названия аминосоединений. Вместо силиламин, силандиамин, силазан и т. п. авторы вводят названия амино- или диаминосиланы, например: $CH_3(C_6H_5)Si(NH_2)_2$ метилфенилдиаминосилан, $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ гексаметиламинодисилан, $(C_4H_9O)_3SiNH_2$ трибутоксиаминосилан.

4. Номенклатура соединений, содержащих другие группы, связанные с кремнием, также отлична от общепринятой (в скобках приведено обычно применяемое название).

$(CH_3)_2Si(NCO)_6$	диметилдиизоцианатсилан (диметилсиландиизоцианат)
$(CH_3)_3SiLi$	триметиллитийсилан (триметилсилиллитий)
$(C_2H_5S)_3SiCH_3$	тритиоэтилметилсилан (метилтриэтилтиосилан)

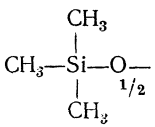
5. Для полимерных соединений приняты следующие названия:

$(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ — этиленгексаметилдисилан (гексаметилдисилэтилен или гексаметилдисилэтан)



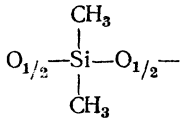
трифенил-1,4-гидрокси-1,1,2,2,3,3,4,4-октаметилтетрасилан

Принимая во внимание, что силоксановые полимеры состоят из повторяющихся структурных группировок, для названия образующих их мономеров нами обычно применяются специальные краткие символы. Наиболее часто этот способ применяется для метилсилоксанов. Так, например, триметилсилоксигруппа



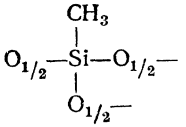
способная связываться только при помощи одного кислородного мостика (одной силоксановой связью), как монофункциональная, обозначается буквой М. Эта группировка может заканчивать силоксановую цепь.

Группа



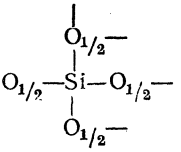
может связываться при помощи двух кислородных мостиков с двумя другими атомами кремния. Эта группа дифункциональная и обозначается буквой D. Она способна, следовательно, образовывать полимеры или занимать среднее положение в линейных полимерах.

Группа



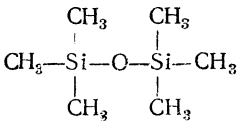
связывается при помощи трех кислородных мостиков и в качестве трифункциональной обозначается буквой Т. Она образует в силоксановых полимерах разветвленную цепь.

Наконец, в группе



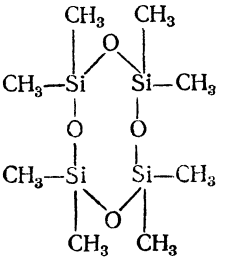
атом кремния, расположенный в центре тетраэдра, связан с четырьмя атомами кислорода, расположенными по углам тетраэдра. Посредством атомов кислорода он связывается с другими четырьмя атомами кремния; поэтому эта группа в качестве тетрафункциональной обозначается буквой Q.

Подобный способ позволяет весьма кратко и наглядно обозначать часто очень сложные соединения метилсилоксанов. Формулу гексаметилдисилоксана

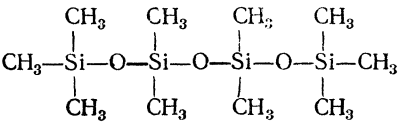


коротко обозначают как M_2.

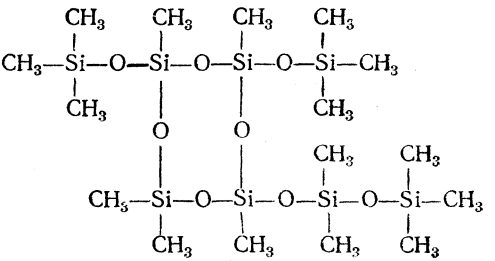
Формулу октаметилциклотетрасилоксана



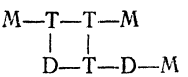
выражают через D_4. Формулу линейного декаметилтетрасилоксана



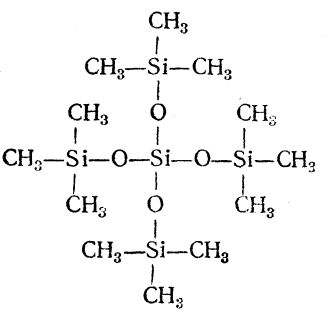
обозначают сокращению через MD_2M. Особенно целесообразен сокращенный способ обозначения разветвленных метилсилоксанов, например полимер



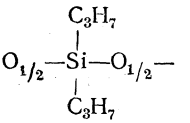
можно обозначить сокращенно через



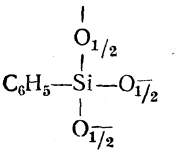
Примером наиболее редко встречающейся тетрафункциональной группы является тетракис-(триметилсилокси)-силан, который сокращенно можно обозначить как M_4Q:



Полимерные силоксановые группировки с другими органическими заместителями мы предлагаем обозначать с указанием заместителя в индексе (этил—E, пропил—P, фенил—F). В полимерных группировках, содержащих различные органические заместители, метил также следует обозначать посредством M в индексе. Таким образом, триэтилсилоксигруппу $(C_2H_5)_3SiO_{1/2}$ обозначают через M_E. Группу

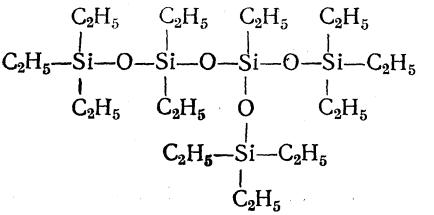


обозначают через D_P. Группу

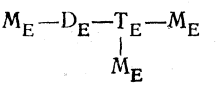


обозначают T_F.

Полимер

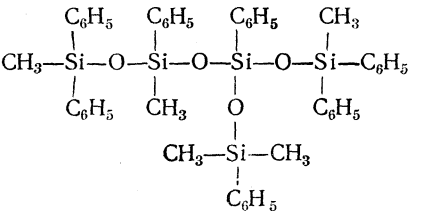


обозначают в виде

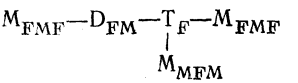


Этот способ особенно пригоден для обозначения наиболее распространенных типов линейных и сетчатых метилфенилсополимеров.

Например



сокращенно обозначается через



ГЛАВА 3

СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

Чтобы лучше понять свойства кремнийорганических соединений, следует прежде всего познакомиться с простейшими соединениями кремния с ковалентной связью, такими, как гидриды и галогениды, хотя по классической систематике они считаются неорганическими соединениями. Впрочем, согласно современным воззрениям, неправильно проводить резкую грань между органической и неорганической химией. Аналогично тому, как органическая химия охватывает все соединения углерода, кроме карбонатов и карбидов, можно считать, что химия кремнийорганических соединений охватывает все соединения кремния с ковалентной связью, кроме силикатов и силицидов [A10, A11], которые (согласно Воронкову) безусловно относятся к неорганическим соединениям кремния.

1. Гидриды (силаны)

Гидриды кремния, так называемые силаны, образуют гомологический ряд, аналогичный ряду насыщенных алифатических углеводородов [2037, 2068].

Однако силаны значительно отличаются от углеводородов, например, неустойчивостью полисилановых цепей $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$.

Наивысшим известным членом гомологического ряда является гексасилан $Si_6H_{14}(H_3Si—SiH_2—SiH_2—SiH_2—SiH_2—SiH_3)$. Силан SiH_4—наиболее устойчивый представитель всего гомологического ряда; только при температуре красного каления он разлагается на кремний и водород. Высшие силаны разлагаются на низшие производные при соответственно более низких температурах. Так, дисилан Si_2H_6 разлагается при нагревании выше 300° на силан и твердый полимер [688, 2034], гексасилан Si_6H_{14} медленно разлагается уже при нормальной температуре.

Ниже приводится сравнительная таблица некоторых физических свойств силанов и алканов с одинаковой структурной формулой (табл. 2), из которой видна аналогия обоих гомологических рядов [5, 226, 2022, 2234]

Таблица 2

Некоторые физические свойства силанов и алканов

Силаны	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность *г/см³*	Алканы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность *г/см³*
SiH_4	—185,0	—112,0	0,68 (—185°)	CH_4	—182,5	—161,6	0,415 (—164°)
Si_2H_6	—132,5	—15,0	0,69	C_2H_6	—182,8	—88,6	0,546
Si_3H_8	—117	53	0,725	C_3H_8	—187,6	—42,1	0,54
Si_4H_{10}	—93,5	109,0	0,79	C_4H_{10}	—138,3	—0,5	0,584

Все силаны очень легко окисляются, а некоторые самовоспламеняются на воздухе даже при весьма низких температурах; например, SiH_4 самовоспламеняется при —180°. При окислении смесью кислорода и азота и одновременном охлаждении смеси были получены полимеры с силоксановой связью, например тетрасилоксан $(SiH_2O)_4$ и другие [2032]. При замещении атомов водорода в молекуле силана галогеном или органическим заместителем образуются соединения с пониженной реакционноспособностью по отношению к кислороду, хотя вообще связь Si—H относительно легко окисляется на воздухе.

Эмелеус [691] описывает термическое и фотохимическое окисление моно-, ди- и трихлорсиланов и применение этой реакции для аналитических целей. При сожжении силанов или хлорсиланов или в результате их гидролиза образуется весьма тонко дисперсная окись кремния [S6, S77].

Другим важным свойством, которым силаны отличаются от углеводородов, является легкость гидролиза связи Si—H в присутствии щелочных катализаторов [838, 1561]. Без добавления щелочного катализатора силаны практически не гидролизуются. При хранении силанов в сосудах из кварцевого или обычного стекла количества щелочи, извлекаемой из обычного стекла, вполне достаточно, чтобы каталитически ускорить разложение [2026]. Гидролиз протекает весьма быстро; этот процесс можно изобразить следующим образом [2022]:

$$SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2$$

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2$$

При этом количественно выделяется весь водород, связанный с кремнием. При каталитическом воздействии щелочи расщепляется также связь Si—Si:

$$H_3Si—SiH_2—SiH_3 + 6H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 10H_2$$

С галогенами [1113] силаны реагируют со взрывом, однако и эту реакцию можно использовать для получения галоидсиланов при низкой температуре [1305, 1580, 2023, 2074]. При взаимодействии моносилана с бромом были получены все соответствующие бромсиланы: SiH_3Br, SiH_2Br_2, $SiHBr_3$ и $SiBr_4$.

Силаны можно галогенировать с хорошим выходом с помощью галоидоводородов или ацилгалогенидов в присутствии галогенидов алюминия в качестве катализатора [684, 1113, 1422, 2026, 2027, 2029, 2043].

Реакцию проводят при 100—200°, записать ее можно следующими уравнениями:

$$SiH_4 + HBr \xrightarrow{AlBr_3} SiH_3Br + H_2$$

$$SiH_4 + 2HBr \xrightarrow{AlBr_3} SiH_2Br_2 + 2H_2$$

Аналогично галоидоводородам реагируют с силанами четыреххлористый углерод и хлороформ. В отсутствие катализатора реакция протекает со взрывом [2036], например:

$$Si_2H_6 + CCl_4 \rightarrow HCl + C_nH_{2n+2} + Si$$

В присутствии хлористого алюминия галогенирование можно регулировать:

$$Si_3H_8 + 4CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} Si_3H_4Cl_4 + 4CH_2Cl_2$$

$$Si_3H_8 + 5CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} Si_3H_3Cl_5 + 5CH_2Cl_2$$

Для галогенирования можно пользоваться также алкилгалогенидами [2210].

$$R_3SiH + R'Cl \xrightarrow{AlCl_3} R_3SiCl + R'H$$

Механизм реакции расщепления связи C—Cl под действием хлористого алюминия следующий:

$$\equiv C{-}Cl + AlCl_3 \rightleftarrows \equiv C^+ + AlCl_4^-$$

$$\equiv C^+ + \equiv Si{-}H \rightarrow \equiv C{-}H + \equiv Si^+$$

$$\equiv Si^+ + AlCl_4^- \rightleftarrows \equiv Si{-}Cl + AlCl_3$$

Не полностью галогенированные силаны применяются в качестве полупродуктов при получении силиконовых мономеров и полимеров. Трихлорсилан $SiHCl_3$ получают прямым синтезом из

элементарного кремния и хлористого водорода при повышенной температуре (см. стр. 49).

Галоген в частично галоидированных силанах реагирует так же, как в галоидсиланах. Триарилсилан реагирует с монометиловым эфиром этиленгликоля в присутствии катализатора пиперидина [B20] с образованием алкоксиалкоксисилана [B65, P311]:

$$(C_6H_5)_3SiH + HOCH_2CH_2OCH_3 \xrightarrow{\text{пиперидин}} (C_6H_5)_3SiOCH_2CH_2OCH_3$$

При алкилировании или арилировании посредством металлорганических соединений образуются алкил- или арилсиланы [2027], однако связь Si—H при этом не разрушается:

$$Cl_nSiH_{4-n} + {}_nRMgX \longrightarrow R_nSiH_{4-n}$$

Литийорганические соединения воздействуют на связь Si—H, при этом водород замещается на органическую группу [903, 845]:

$$(C_6H_5)_3SiH + C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + LiH$$

Эта реакция отличается от реакций литийорганических соединений с углеводородами, в результате которой водород замещается на металл:

$$(C_6H_5)_3CH + C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_3CLi + C_6H_6$$

При гидролизе силанов в щелочном растворе образуется полимер

$$n SiH_3CH_3 + \frac{3}{2} nH_2O \xrightarrow{KOH} \left[\begin{array}{c} O_{1/2} \\ | \\ -O_{1/2}-Si-CH_3 \\ | \\ O_{1/2} \end{array} \right]_n + 3nH_2$$

При гидролизе галоидсиланов в нейтральном или кислом растворе одновременно происходит конденсация и образуются полимеры с силоксановой цепью [2029, 2033]:

$$2SiH_3Cl + H_2O \longrightarrow H_3Si—O—SiH_3 + 2HCl$$

Выход дисилоксана* при 0° достигает 55—60%.

Аналогичным способом реагирует и дихлорсилан, причем образуется полимер, называемый *просилоксан* [2019, 2023, 2025, 2028, 2029]:

$$nSiH_2Cl_2 + nH_2O \longrightarrow (SiH_2O)_n + 2nHCl$$

* Силанол SiH_3OH никогда не был выделен, так как он мгновенно конденсируется с образованием дисилоксана [2024].

Просилоксан получают также при осторожном частичном гидролизе дисилоксана в щелочном растворе [2033]. В результате полного гидролиза дисилоксана образуется SiO_2:

$$H_3Si{-}O{-}SiH_3 + 3H_2O \longrightarrow 2SiO_2 + 6H_2$$

При попытках получить дисилан конденсацией монохлорсилана с натрием было найдено, что в качестве конечного продукта образуется силан [2030], дисилан образуется только в виде промежуточного продукта, неустойчивого в условиях реакции.

Частично галоидированные силаны реагируют с аммиаком и аминами с образованием силиламинов. Если аммиак присутствует в избытке, в нем замещается только часть атомов водорода с образованием первичных и вторичных кремнийорганических аминов.

При соотношении хлора и аммиака 3 : 4 образуются третичные амины. Реакция протекает согласно уравнениям [685, 2031, 2035]:

$$SiH_3Cl + 2NH_3 \longrightarrow SiH_3NH_2 + NH_4Cl$$

$$2SiH_3Cl + 3NH_3 \longrightarrow H_3SiNHSiH_3 + 2NH_4Cl$$

$$3SiH_3Cl + 4NH_3 \longrightarrow (SiH_3)_3N + 3NH_4Cl$$

$$2SiH_3Cl + 3CH_3NH_2 \longrightarrow (SiH_3)_2NCH_3 + 2CH_3NH_2 \cdot HCl$$

$$SiH_3Cl + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow SiH_3N(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH \cdot HCl$$

$$SiH_3Cl + (CH_3)_3N \longrightarrow SiH_3Cl \cdot N(CH_3)_3$$

$$n SiH_2Cl_2 + 3n NH_3 \longrightarrow (SiH_2NH)_n + 2n NH_4Cl$$

При взаимодействии силана с кислородсодержащими органическими соединениями, например с диэтиловым эфиром, окисью этилена или с ацетоном в газовой фазе, при высокой температуре образуются алкоксисиланы типа $ROSiH_3$ [772]. С алифатическими спиртами в присутствии щелочных ионов в качестве катализатора силан реагирует с образованием соответствующих сложных тетраэфиров [1600].

При 500° силан реагирует с фосфином; продукт реакции SiH_3PH_2 выделяют конденсацией с помощью жидкого азота [148].

В силанах не происходит обмена атомов водорода на дейтерий даже при длительном нагревании с D_2O, C_2H_5OD и $DN(C_2H_5)_2$ в присутствии серной кислоты или едкого натра. Кремний менее электроотрицателен, чем водород, и электрофильный обмен мало вероятен [B28].

Изучая влияние изотопного замещения на скорость гидролиза силанов, нашли, что при замещении водорода дейтерием или тритием снижается скорость реакции. Таким образом, при гидролизе

силанов стадией, определяющей скорость реакции, является разрушение связи Si—H[B28, B30].

Каутски [1159, 1164, 1165, I67] посвятил примерно 25 лет своей деятельности исследованию замечательного соединения *силоксена* и его производных. Это весьма реакционноспособное соединение кремния, водорода и кислорода представляет собой, по-видимому, полимер состава $(Si_6O_3H_6)_n$. Оно образует различные окрашенные соединения, например с алкиллитиевыми производными [B31], галоидо-, окси- и полиоксипроизводные силоксена также окрашены [1158]. По данным Каутского, силоксен обладает сильной хемилюминесценцией [1162, 1166] и способен к светопоглощению [1160]. Имеется ряд работ, в которых используется восстановительная способность силоксена [1162, B32].

Силаны присоединяют ненасыщенные радикалы по двойной связи. Некоторые из этих реакций, нашедших промышленное применение, будут описаны в 4-й главе.

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛАНОВ

Известны следующие основные методы получения силанов:

1. Разложение силицидов металлов кислотами или щелочами.
2. Восстановление галоидсиланов гидридом лития или алюмогидридом лития.
3. Восстановление галоидсиланов водородом:

а) в присутствии галогенидов алюминия;

б) при добавлении алюминия или цинка в качестве компонентов реакции.

Получение силанов разложением силицидов металлов кислотами или щелочами

Для получения силанов были использованы силициды алюминия [2236], магния [5, 225, 494, 2022, 2023] и кальция [1863, 2235]. Наиболее пригодным оказался силицид магния.

Силицид магния можно получить восстановлением двуокиси кремния магнием или сплавлением магния с кремнием при высокой температуре.

Силицид разлагают соляной кислотой в инертной атмосфере. Образуются силаны, которые можно грубо разделить ступенчатой конденсацией, после чего отдельные фракции разгоняют при низкой температуре. Выход силанов составляет 20—25% от теоретического.

По другому методу суспензию силицида магния в инертном растворителе разлагают хлористым водородом. В качестве растворителя оказался пригодным, например, тетраэтоксисилан [494].

Можно также прибавлять силицид магния к смеси аммиака и бромида аммония при температуре —33°. При таком способе выход силанов повышается до 70—80% [1031, 2178].

Получение силанов восстановлением галоидсиланов гидридом лития или алюмогидридом лития

Этот метод получения силанов, описанный в 1947 г., является одним из первых случаев применения алюмогидрида лития в качестве восстановителя. Реакция протекает в среде этилового эфира при нормальной температуре по следующей схеме:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

$$2Si_2Cl_6 + 3LiAlH_4 \rightarrow 2Si_2H_6 + 3LiCl + 3AlCl_3$$

Аналогичным образом реагирует и гидрид лития, однако он менее удобен, так как нерастворим в органических растворителях:

$$SiCl_4 + 4LiH \rightarrow SiH_4 + 4LiCl$$

При восстановлении галоидсиланов алюмогидридом лития силаны получаются с высоким выходом и достаточно чистые [20, 21, 1600, C62, B59].

Петров и Пономаренко с успехом восстанавливали гексахлордисилалканы до соответствующих силанов, пользуясь порошкообразным гидридом лития (P288].

При помощи гидрида лития можно восстанавливать хлорсиланы, сохраняя хлор, связанный с углеродом (K196):

$$Cl_3SiCHClCH_3 \rightarrow H_3SiCHClCH_3$$

Из галоидсиланов с помощью $LiAlD_4$ можно получить дейтеропроизводные [O103]:

$$4SiH_3Br + LiAlD_4 \rightarrow 4SiH_3D + AlBr_3 + LiBr$$

Восстановление галоидсиланов водородом

1. Восстановление в присутствии галогенидов алюминия. Галоидсиланы восстанавливают водородом при температуре 00—400° в реакционных трубках, наполненных контактной массой, состоящей из смеси кремния с медью [933]. Схематически процесс может быть описан следующими уравнениями:

$$SiX_4 + H_2 \rightarrow SiX_3H + HX$$

$$HX + Si \rightarrow H{-}\underset{|}{\overset{|}{Si}}{-}X$$

Восстановление протекает до различных стадий, которые регулируют установлением соответствующего соотношения между водородом и галоидсиланом. Для восстановления одного атома

галогена соотношение между водородом и галоидсиланом должно быть приблизительно равным 1 : 1. Кремний, содержащийся в контактной массе, также участвует в реакции, реагируя с образующимся галоидоводородом. В качестве катализаторов реакции восстановления применяются галогениды алюминия, наприм хлористый или бромистый алюминий в количестве 1—2% мол. расчете на галоидсилан.

Реакцию проводят при полном отсутствии влаги и кислород *способствующих гидролизу и окислению продуктов реакции.* Реакция эндотермична, температура в реакционных трубках поддерживается в пределах 300—400°. При более высокой температуре происходит разложение силанов.

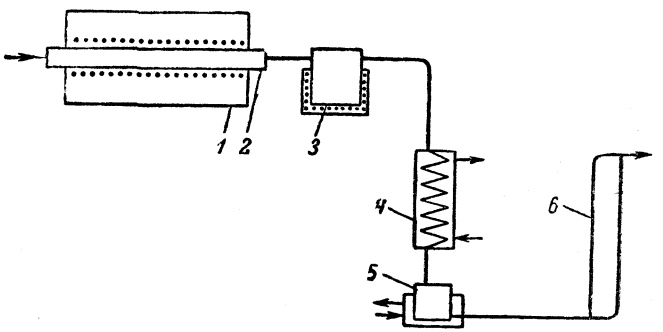


Рис. 1. Установка для восстановления галоидсиланов водородом и для повышения степени алкилирования метилхлорсиланов:

1—печь с электрообогревом; *2*—контактная трубка; *3*—сосуд для улавливания высококипящих хлоридов алюминия и цинка; *4*—холодильник; *5*—приемник, охлаждаемый рассолом; *6*—колонка для фракционирования.

Компоненты реакции, галоидсилан и галогенид алюминия смешивают с водородом перед введением в контактную трубку. Схема установки изображена на рис. 1. Катализатор отделяют от продукта реакции в подогреваемом уловителе. Водород, катализатор и непрореагировавший галоидсилан вновь вводят в цикл.

Преимуществами этого способа являются: хорошие выходы и отсутствие вызывающего коррозию галоидоводорода, который удаляется при реакции с кремнием.

2. Восстановление водородом при добавлении алюминия, цинка или ферросилиция в качестве компонентов реакции. Реакцию проводят аналогично реакции, описанной на стр. 89. Смесь галоидсиланов и водорода вводят в контактную трубку, наполненную алюминием или цинком в виде зерен определенного размера или стружек. Температуру реакции поддерживают в пределах 350—450°. Хлориды металлов, образующиеся при реакции, улавливают в специальном сосуде, подогретом до 100°. Остальные

жидкие продукты реакции конденсируются в другой части аппарата и их затем фракционируют.

Способность к замещению галогена водородом снижается в следующем порядке: четыреххлористый кремний, трихлорсилан, метилтрихлорсилан; с диметилдихлорсиланом реакция вообще не протекает. Механизм реакции состоит в образовании промежуточных гидридов металлов.

При замещении хлора в четыреххлористом кремнии водородом образуется 3—5% дихлорсилана и 25% трихлорсилана; при восстановлении метилтрихлорсилана образуется 4—10% метилдихлорсилана [992, 994, 2169].

2. Галоидсиланы

Галоидсиланы, как и гидриды кремния, образуют гомологический ряд [1869, 1873]. Наивысшим известным представителем этого ряда является $Si_{25}Cl_{52}$ [853]. Наибольший интерес как для лабораторных исследований, так и в промышленности представляют хлорсиланы.

Хлорсиланы получают главным образом взаимодействием хлора с кремнием [927, 1207]. Уже в 1824 г. Берцелиус получал четыреххлористый кремний путем воздействия хлора на кремний при повышенной температуре. В качестве источника кремния можно пользоваться двуокисью кремния, которую непосредственно в реакционной камере восстанавливают древесным углем до кремния. Впоследствии для осуществления этих реакций пользовались кремнием, полученным восстановлением двуокиси кремния магнием [792] или продуктом металлургического производства—высокопроцентным ферросилицием.

При взаимодействии четыреххлористого кремния, водорода и высокопроцентного кремния при 400° в присутствии небольшого количества Cu или Ni в качестве катализатора образуется до 38% трихлорсилана [E114]:

$$3SiCl_4 + Si + 2H_2 \xrightarrow{\text{Cu или Ni}} 4SiHCl_3$$

При восстановлении гексахлордисилоксана [L48] алюмогидридом лития в качестве единственного продукта реакции был получен силан:

$$Cl_3SiOSiCl_3 + 2LiAlH_4 \rightarrow 2SiH_4 + Li_2O + 2AlCl_3$$

Иодсиланы можно получить при взаимодействии силанов с иодом в среде хлороформа или четыреххлористого углерода [B10] или при взаимодействии силана с иодистым водородом в присутствии катализатора иодистого алюминия [684, 1422]. Обычным методом получения иодсиланов является реакция Руффа

[1739], заключающаяся во взаимодействии соответствующих анилидов с иодистым водородом [17, 33]:

$$HSi(NHC_6H_5)_3 + 3HJ \longrightarrow HSiJ_3 + 3C_6H_5NH_2$$

Фторсиланы образуются при реакции хлор- или алкоксипроизводных с фторидом натрия [H 215] или с фтористым водородом [660, 1601]. Фторхлорсиланы были получены при реакции гексафтордисилана с хлором [1839], хлорбром- и хлориодсиланы—взаимодействием четыреххлористого кремния с бромом или иодом и водородом в тихом разряде [229] и, наконец, смешанные фторбромхлорсиланы получаются фторированием хлорбромидов или взаимодействием хлорида трехвалентной сурьмы с трибромфторсиланом [1838].

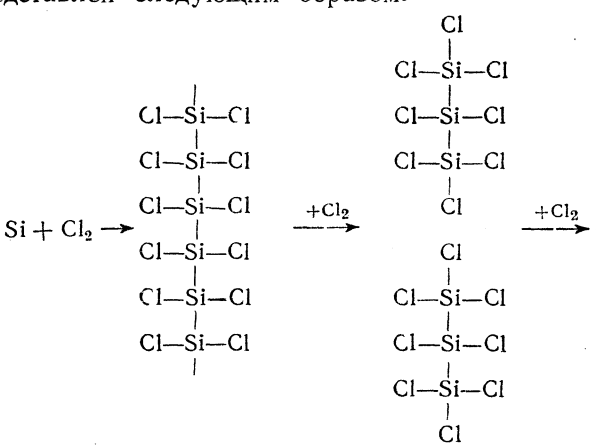
Дисилоксан восстанавливается алюмогидридом лития с получением силана:

$$4H_3SiOSiH_3 + 2LiAlH_4 \longrightarrow 8SiH_4 + Li_2O + Al_2O_3$$

Реакция хлора с кремнием протекает в интервале температур 280—480° [227, 792, 948]. При фракционировании продуктов реакции было найдено, что в процессе реакции образуются также и высшие производные, такие, как Si_2Cl_6, Si_3Cl_8 и т. п. Гаттерман и Вейлинг [792] высказали предположение, что образование высших полигалоидсиланов вызвано вторичной реакцией четыреххлористого кремния с кремнием согласно уравнению

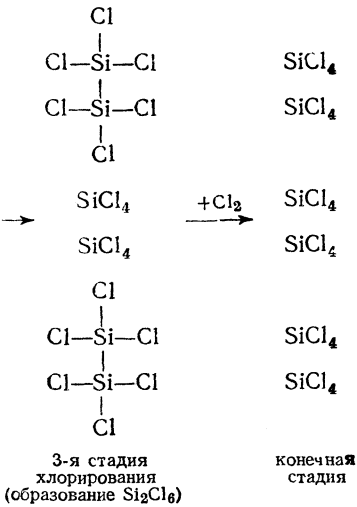
$$3SiCl_4 + Si \longrightarrow 2Si_2Cl_6$$

Однако проверочные опыты показали, что при указанных температурах кремний с четыреххлористым кремнием не реагирует. Правильность этого положения была доказана двадцатью годами позже [1461]. Механизм реакции может быть схематически представлен следующим образом:



1-я стадия хлорирования

2-стадия хлорирования (расщепление цепочки)



Такой механизм реакции подтверждается и тем, что при более низкой температуре гексахлордисилан образуется в бóльших количествах, а при более высокой температуре—в меньших.

Выход Si_2Cl_6 при разных температурах следующий (в %):

180—200°	8,6
250—260°	4,6
300—310°	4,0

Другим доказательством правильности предложенного механизма реакции является то, что гексахлордисилан реагирует при 300° с хлором с образованием четыреххлористого кремния в качестве конечного продукта реакции

$$Si_2Cl_6 + Cl_2 \rightarrow 2SiCl_4$$

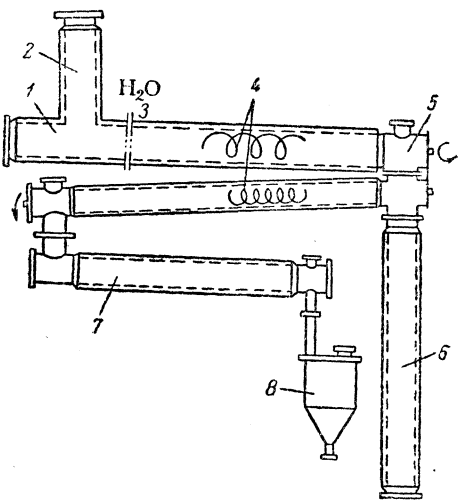


Рис. 2. Аппарат для получения четыреххлористого кремния:

1—контактная печь; *2*—бункер для загрузки ферросилиция; *3*—водяное охлаждение; *4*—спиральные транспортеры для переноса остатков, главным образом хлорного железа; *5*—трубка; *6*—бункер для вывода железа; *7*—холодильник; *8*—отстойник жидких продуктов.

Кремний хлорируют в контактных печах (рис. 2), наполненных кусками ферросилиция [43, 108]. В начале хлорирования нагревают ферросилиций. Реакция экзотермична (теплота образования четыреххлористого кремния 149 *ккал/моль*), так что дальнейшее хлорирование протекает без внешнего подогрева. Оптимальная температура реак-

ции—около 300°. Если в печь загружают ферросилиций, содержащий мало кремния, то образующееся хлорное железо вызывает ряд затруднений [202]. Образовавшийся сырой продукт очищают ректификацией на колонке, причем получают четыреххлористый кремний и высшие хлорсиланы. Одновременно удаляется хлор, растворенный и адсорбированный в неочищенных продуктах реакции.

При данном способе получения четыреххлористого кремния высшие хлорсиланы образуются в малых количествах [750]. Более высокие выходы полихлорсиланов можно получить при хлорировании силицидов металлов, а именно: силицида магния [791] или кальция [1841, 2175]. Так, например, при хлорировании силицида магния [791] при температуре 300—310° продукты реакции имеют примерно следующий состав (в %):

Четыреххлористый кремний . .	80
Гексахлордисилан	20
Октахлортрисилан	0,5—1

При хлорировании силицида кальция [1841], содержащего 30—35% Ca, при температуре 150° образуется смесь хлорсиланов, содержащая (в %):

Четыреххлористый кремний	65
Гексахлордисилан	30
Октахлортрисилан	4
Декахлортетрасилан, додекахлорпентасилан, тетрадекахлоргексасилан	1

Высшие хлорсиланы можно получить при высоких температурах [B49] из четыреххлористого кремния.

В контактном процессе хлорирования силицида кальция в жидкой фазе при введении 2—8% мол. Cl_2 и 92—98% мол. четыреххлористого кремния образуется реакционная смесь [2175], содержащая (в %):

Гексахлордисилан	45
Октахлортрисилан	34
Декахлортетрасилан	11
Додекахлорпентасилан, тетрадекахлоргексасилан	8
Четыреххлористый кремний	2

Аналогично четыреххлористому кремнию получают из кремния и галогена четырехбромистый кремний [1733] и четырехиодистый кремний [1870]. Четырехфтористый кремний получают разложением фторосиликата бария при температуре красного каления [29] или по известной из аналитической химии реакции между фтористым водородом и двуокисью кремния.

Гексаиоддисилан был получен [760] в лаборатории при взаимо-

действии четырехиодистого кремния с серебром в запаянной трубке при температуре 290—300°:

$$2SiJ_4 + 2Ag \rightarrow 2AgJ + J_3Si{-}SiJ_3$$

Описан метод получения гексахлордисилана, заключающийся во взаимодействии четыреххлористого углерода с кремнием в присутствии меди в качестве катализатора при температуре 200—210°. Реакция может быть описана следующим уравнением:

$$CCl_4 + Si \rightarrow Cl_2C{=}CCl_2 + Cl_3Si{-}SiCl_3$$

Процесс ведут в реакционных трубках, наполненных контактной массой, состоящей из 90% кремния и 10% меди, сформованной в таблетки, которые подвергаются спеканию в восстановительной атмосфере. В качестве основных продуктов реакции образуются гексахлордисилан и тетрахлорэтилен наряду с малыми количествами четыреххлористого кремния [375, 1593].

Трихлорсилан получают аналогичным методом, а именно: по реакции между хлористым водородом и кремнием [226, 397, 479, 1835, 2076, 2168, 2210, D 59]. Процесс проводят при 290—400°; в качестве побочного продукта образуется четыреххлористый кремний. При более высокой температуре понижается выход трихлорсилана. Последний при нагревании распадается на четыреххлористый кремний и силан. Вместо хлористого водорода применяют также бромистый или иодистый водород, причем образуются соответственно трибромсилан [246, 479, 1835, 1849] или триодсилан [1739]. Реакцию можно ускорить применением в качестве катализатора силицида меди [1740, 2035] или таблеток из порошкообразной смеси кремния и меди, подвергаемых спеканию при 900° в атмосфере водорода [228, 273, 1740, 1849].

Дихлорсилан и трихлорсилан образуются также при взаимодействии смеси водорода и хлористого водорода с кремнием при 250° в присутствии однохлористой меди [2168] или при пропускании паров четыреххлористого кремния и формальдегида над γ-Al_2O_3 при 400° [B 22]:

$$SiCl_4 + 3HCHO \xrightarrow{\gamma\text{-}Al_2O_3} SiH_3Cl + 3CO + 3HCl$$

$$SiCl_4 + 2HCHO \xrightarrow{\gamma\text{-}Al_2O_3} SiH_2Cl_2 + 2CO + 2HCl$$

Был получен субхлорид кремния [B 54], состав которого примерно соответствует формуле $SiCl_{0,5-2,6}$, и изучены его свойства. Это вещество получается при взаимодействии четыреххлористого кремния или трихлорсилана с водородом в электрической дуге [953, 1871] или восстановлением четыреххлористого кремния элементарным кремнием [1716, B 2]. В автоклаве при 320—350° субхлорид кремния реагирует с хлористым метилом с

образованием четыреххлористого кремния, высших хлорсиланов, трихлорсилана, метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и субхлоридов, содержащих метиленовую группу. Субхлорид кремния был также получен термическим разложением $Si_{10}Cl_{20}H_2$ при температуре 300° [1862].

Аналогично галоидсиланам получают и галоидсилоксаны, образующие гомологический ряд $Cl_3Si—O—SiCl_3$, $Cl_3Si—O—SiCl_2—O—SiCl_3$ и т. п. [1673, 1674, 1834, 1844, 2117, 2260, 2119, 2120].

Реакцию осуществляют путем пропускания смеси кислорода и хлора над кремнием (98%), нагретым до красного каления [1517, 1843]. К аналогичным результатам может привести реакция четыреххлористого кремния с окислами металлов, например с окисью марганца, окисью меди, закисью меди, окисями кальция, цинка, магния, трехвалентного железа, серебра, ртути [1011, 1664, 2165, B 26] в присутствии растворителя—алифатического или ароматического нитрила или нитросоединения. Галоидсилоксаны образуются при пропускании паров четыреххлористого кремния через фарфоровую трубку, нагретую до белого каления [759, 765]; окислением тетрахлор- или тетрабромсилана кислородом при 670—970° [1673, 1844]; при взаимодействии четыреххлористого кремния с серным ангидридом [1767]

$$2SiCl_4 + 2SO_3 \rightarrow S_2O_5Cl_2 + Cl_3Si—O—SiCl_3$$

а также пиролизом алкокситрихлорсилана при 700° [1504, B 40] и частичным гидролизом Si_2Cl_6 и Si_3Cl_8 [B 50, B 51, P 388].

Галоидсилоксаны можно также получить частичным гидролизом тетрагалоидсиланов; например, четырехфтористый кремний гидролизуется под влиянием влажного азота при 250—300° с образованием гексафтордисилоксана [889]

$$F_3Si—O—SiF_3$$

Хлорсилоксаны образуются при частичном гидролизе $SiCl_4$ под действием влажного эфира [1843, P321] и при гидролизе Si_2Cl_6 [B 50] и Si_3Cl_8 [2200] в условиях низких температур (—78°).

Отдельные галоидсиланы, содержащие различные галогены, можно переводить друг в друга трансгалогенированием или при помощи галогенидов металлов, например галогенидов алюминия или сурьмы. Так, например, четырехфтористый кремний реагирует с хлористым алюминием при 180—190° с образованием трифторхлорсилана, дифтордихлорсилана, фтортрихлорсилана и четыреххлористого кремния [1827]. При температуре 600—800° между четырехфтористым, четырехбромистым и четыреххлористым кремнием происходит обмен галогенов [29, 30, 32, 229, 957, 361, K96]. Хлорпроизводные переводят во фторпроизводные с по.

мощью фтористого водорода [1438], трехфтористой сурьмы, цинка или титана (IV)*, при помощи хлора и брома можно перевести иодпроизводные в хлор- и бромпроизводные [470, 760, 1839].

Как уже отмечалось при описании гидридов, связь Si—Si не очень устойчива. Полигалогенсиланы не составляют в данном случае исключения. Связь Si—Si легко расщепляется при щелочном гидролизе, а также в нормальных условиях алкилирования или арилирования металлорганическими соединениями.

Реакции галогенсиланов описаны и в других главах. К наиболее важным относятся алкилирование или арилирование галогенсиланов металлорганическими соединениями. Галогенсиланы реагируют со спиртами или фенолами с образованием эфиров ортокремневой кислоты. При взаимодействии с органическими кислотами или их производными образуются ангидриды ортокремневой кислоты. С аммиаком и аминами образуются силиламины. С изоцианатами, тио- и изотиоцианатами и меркаптидами металлов также образуются соответствующие производные. Под действием воды галогенсиланы гидролизуются с образованием силанолов; при восстановлении галогенсиланов атом галогена замещается водородом.

---

* См. статьи: 265, 267—269, 271, 272, 274, 276, 683, 692, 725, 1554, 1636, 1741, 1837, 1838, 1840, B5.

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Методы, в которых применяются органические соединения цинка и ртути

Тетраэтилсилан—первое кремнийорганическое соединение, содержавшее связь Si—C, был получен в 1863 г. Фриделем и Крафтсом из четыреххлористого кремния и диэтилцинка. Реакцию проводили в стеклянной запаянной трубке при 140—160° [754, 758], что было сопряжено с определенными трудностями, так как реакционная трубка часто лопалась, не выдерживая высокой температуры и давления. По этому методу были получены и другие четырехзамещенные* соединения, например тетраметилсилан [756, 760, 767, 1580, 2027, С 36].

Реакция протекает по суммарному уравнению:

$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow 2ZnCl_2 + Si(C_2H_5)_4$$

При алкилировании трихлорсилана дипропилцинком при 150° было замечено, что наряду с трипропилсиланом образуется также тетрапропилсилан [1580, С80). Алкилированием гексахлордисилана диметилцинком был получен гексаметилдисилан [387].

В реакционной смеси всегда присутствовал металлический цинк, который выделялся вследствие разложения цинкорганических соединений.

При прибавлении натрия алкилирование протекает при более низкой температуре, что вызывается, по-видимому, образованием промежуточного весьма реакционноспособного натрийорганического соединения.

Алкилирование при помощи диалкилцинка протекает не только с галоидсиланами, но и с алкокси- [309] или ароксигалоидсиланами. Реакция с эфирами протекает с еще бо́льшими труд-

---

* Правильнее было бы называть эти соединения тетраорганозамещенными, но для простоты в дальнейшем принимается в расчет только замещение органическими группами.

ностями, чем с галоидсиланами. Легче она протекает в присутствии натрия. Алкокси- и ароксисиланы несколько труднее образуют соединения высших степеней алкилирования. В качестве примера можно привести этилирование хлортриэтоксисилана, при котором замещаются и хлор [766] и этоксигруппы и образуется тетраэтилсилан [1305].

Механизм реакции Фридель и Ладенбург объяснили следующим образом [767].

Главная реакция протекает по уравнению:

$$2SiCl(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow ZnCl_2 + 2Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3 \quad (1)$$

Протекают также и побочные реакции, например:

$$SiCl(OC_2H_5)_3 \rightarrow SiO_2 + C_2H_5{-}C_2H_5 + C_2H_5Cl + O \quad (2)$$

Далее кислород реагирует с диэтилцинком или натрием.

$$SiCl(OC_2H_5)_3 + 2Na + Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow C_2H_5Na + NaCl + Si(ZnC_2H_5)(OC_2H_5)_3 \quad (3)$$

$$SiCl(OC_2H_5)_3 + C_2H_5Na \rightarrow SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 + NaCl \quad (4)$$

Авторы полагали, что образующееся по реакции (3) соединение $Si(ZnC_2H_5)(OC_2H_5)_3$ неустойчиво, при перегонке оно разлагается и выделяется цинк.

Реакционноспособность некоторых цинкорганических соединений иногда очень мала, так что даже при добавлении натрия реакцию проводят в запаянной трубке примерно при 300° [1304]. В этих условиях диметилцинк реагирует с тетраэтоксисиланом [1306]:

$$(CH_3)_2Zn + Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{Na} CH_3Si(OC_2H_5)_3 + CH_3ZnOC_2H_5$$

Алкилирование тетрахлорсилана было осуществлено также при помощи ртутьорганических соединений [753]. Однако этот метод был использован главным образом для получения ароматических соединений.

Так, Ладенбург получил фенилтрихлорсилан в запаянной трубке при температуре около 300°:

$$SiCl_4 + Hg(C_6H_5)_2 \rightarrow C_6H_5SiCl_3 + HgCl(C_6H_5)$$

Через каждый час Ладенбург охлаждал трубки и вскрывал их для снижения давления. Несмотря на эти предосторожности, реакционные трубки очень часто взрывались [1306, 1309].

Из приведенных примеров видно, что этот самый старый метод получения кремнийорганических соединений практически трудно осуществим, вследствие чего применение его ограничено.

2. Конденсация в присутствии натрия

Конденсация в присутствии натрия, иногда называемая синтезом Вюрца, применяется в химии кремнийорганических соединений почти исключительно для получения четырехзамещенных производных.

Реакция протекает по уравнению:

$$SiCl_4 + 4C_6H_5Cl + 8Na \rightarrow Si(C_6H_5)_4 + 8NaCl$$

Обычно реакция начинается при добавлении небольшого количества этилацетата и подогревании. Конденсацию проводят в среде инертного растворителя, например диэтилового эфира и т. п.*

При проведении сравнительных опытов с различными алкил- и арилгалогенидами было найдено, что ароматические галогениды реагируют легче и с лучшим выходом, чем алифатические. Реакционноспособность алкилгалогенидов увеличивается с увеличением числа атомов углерода в алкильной группе; хлорзамещенные реагируют гораздо быстрее, чем фторзамещенные [2227]. Реакцию следует проводить в абсолютно безводной среде и предохранять реакционную смесь от окисления кислородом воздуха введением инертного газа, например азота.

При алкилировании или арилировании хлорэфиров ортокремневой кислоты замещается только галоген, вследствие чего получаются алкил- или арилалкоксисиланы [257, 263, 280, C39, C40]:

$$Cl_2Si(OR)_2 + 2R'Cl + 4Na \rightarrow R'_2Si(OR)_2 + 4NaCl$$

Посредством синтеза Вюрца можно заместить и алкокси- или ароксигруппы. Однако натрий должен находиться в очень дисперсном состоянии в органическом растворителе, например в ксилоле, толуоле и т. п. Это достигается энергичным встряхиванием натрия, нагретого выше температуры плавления, в органическом растворителе. При этом способе применялся также натрий, активированный медью, оловом или серебром. В синтезе Вюрца применялась и амальгама натрия [1680, 2130, 2131, C22, C31].

Кроме органических галоидзамещенных для алкилирования можно также применить диалкилсульфат в среде инертного растворителя [2075].:

$$Si(OCH_3)_4 + 2Na + (C_2H_5)_2SO_4 \rightarrow (C_2H_5)_xSi(OCH_3)_{4-x} + Na_2SO_4$$

Различные авторы пытались получить по реакции конденсации в присутствии натрия кремнийорганические соединения,

* См. статьи: 200, 1218 1637, 1638, 1897, 1941, 2074, C38, C41, C47, C88, C91. C111, C113, C117, C118, H22.

содержащие связь Si—Si. При получении гексаэтилдисилана они исходили из гексахлордисилана:

$$Si_2Cl_6 + 12Na + 6C_2H_5Cl \rightarrow Si_2(C_2H_5)_6 + 12NaCl$$

Установлено, однако, что связь Si—Si расщепляется в нормальных условиях и образуется только четырехзамещенное производное—тетраэтилсилан [1836]. Очевидно, энергии, выделившейся при взаимодействии натрия с алкил- или арилгалогенидом, вполне достаточно для расщепления относительно мало устойчивой связи Si—Si.

Подобным же образом в присутствии натрия расщеплялась и связь Si—O—Si, когда делались попытки получить гексаалкил- или гексаарилдисилоксан из гексахлордисилоксана.

Алкилирование этих соединений кремния удалось осуществить только при проведении синтеза Вюрца в две стадии. В первой стадии из арилгалогенида, например хлорбензола и диспергированного натрия, получают фенилнатрий:

$$C_6H_5Cl + 2Na \rightarrow C_6H_5Na + NaCl$$

Во второй стадии фенилнатрий реагирует с гексахлордисиланом или гексахлордисилоксаном:

$$Si_2Cl_6 + 6C_6H_5Na \rightarrow Si_2(C_6H_5)_6 + 6NaCl$$

$$Si_2OCl_6 + 6C_6H_5Na \rightarrow Si_2O(C_6H_5)_6 + 6NaCl$$

Главным продуктом реакции является гексафенилдисилан или гексафенилдисилоксан и небольшие количества четырехзамещенного производного [1816]. При помощи такого модифицированного синтеза Вюрца удалось также получить производные с низшей степенью алкилирования:

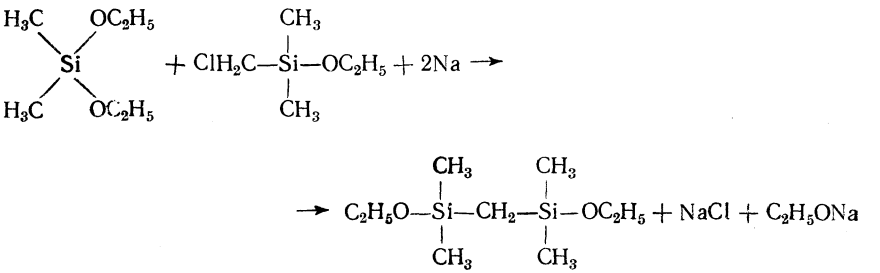
$$C_6H_5Na + SiCl_4 \rightarrow C_6H_5SiCl_3 + NaCl$$

Синтез Вюрца можно применить и для поликонденсации (см. стр. 260) кремнийорганических соединений. Например, из двух молекул триэтилбромсилана образуется гексаэтилдисилан по уравнению [866, 869, 870, 874, 875, 1269]:

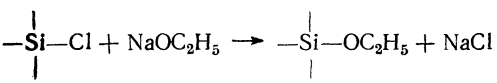
$$(C_2H_5)_3SiBr + BrSi(C_2H_5)_3 + 2Na \rightarrow (C_2H_5)_3Si—Si(C_2H_5)_3 + 2NaBr$$

Высшие полимеры образуются в том случае, если исходный кремнийорганический мономер содержит два реакционноспособных атома хлора, как, например, диметилдихлорсилан. Образуются полидиметилсиланы (см. стр. 260) с общей формулой $[(CH_3)_2Si]_n$ [415, 599, 873, 883, 979, 2085, C13].

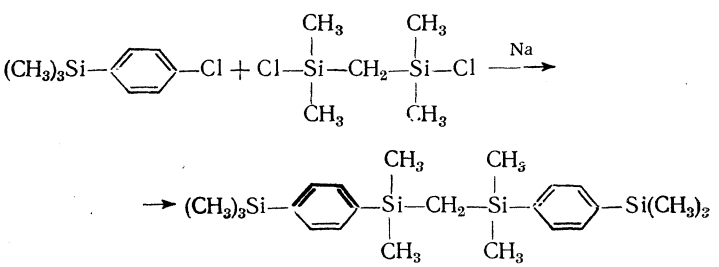
Аналогичным способом (см. стр. 262) можно получить и кремнийорганические соединения с метиленовым мостиком между атомами кремния [464, 606, 628, 629, 867, 881, 885, 928, C16], например:



Если в кремнийорганическом соединении присутствует атом хлора, он реагирует с образующимся этилатом натрия по следующей схеме [885]:



Аналогичным методом (см. стр. 262) получают и кремнийорганические соединения с фениленовой группой между двумя атомами кремния [455, 456, 1255, C14, C17, C18], например:



Подобные соединения можно получить также взаимодействием дигалоидсилана с органическим дигалогенидом [2053].

Аналогичный тип реакции представляет ацетиленирование галоидсиланов ацетилидом натрия [257].

Метод получения кремнийорганических соединений по реакции конденсации с применением натрия имеет ограниченное применение. Реакция трудно осуществима; в нормальных условиях по этой реакции можно получить только четырехзамещенные производные. Производные с меньшей степенью замещения образуются лишь в незначительном количестве. Это явление объясняется гетерогенным характером системы: молекула четыреххлористого кремния соприкасается весьма развитой поверхностью натрия. Следовательно, реакция протекает в присутствии боль-

шого избытка натрия, и энергия, выделившаяся в первой стадии реакции, способствует замещению оставшихся атомов хлора.

Только конденсация в две стадии позволяет получить продукты низшей степени замещения, но при этом теряется преимущество синтеза Вюрца—его простота, не говоря уже о побочной реакции—димеризации органических радикалов при получении арилнатрия.

3. Синтез Гриньяра

Применение реакции Гриньяра для получения кремнийорганических соединений знаменует коренной перелом в этой области. Этот универсальный метод получения разнообразнейших кремнийорганических производных способствовал быстрому развитию и внедрению промышленного производства силиконов. Впервые реакцию Гриньяра в органической химии кремния применил Киппинг, опубликовавший в начале этого столетия несколько десятков работ, в которых описано получение целого ряда кремнийорганических соединений при помощи этого метода.

Кремнийорганические соединения можно получить посредством синтеза Гриньяра двумя способами: проведением реакции в две или в одну стадию.

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ГРИНЬЯРА

При обычном проведении реакции Гриньяра в первой стадии получают из магния и галогенида органического соединения соответствующий комплекс, который во второй стадии реакции взаимодействует с соединением кремния:

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} RMgX \qquad (1)$$

$$nRMgX + SiY_4 \rightarrow R_nSiY_{4-n} + nMgXY \qquad (2)$$

При лабораторном проведении синтеза Гриньяра поступают следующим образом. К магнию в абсолютном эфире, освобожденном при помощи натрия от спирта и влаги, добавляют эфирный раствор галогенида. Газообразные алкилгалогениды, как, например, хлористый метил, вводят в реакционную смесь в виде газа. Реакцию стимулируют введением иода или реактива Гриньяра, полученного в предыдущем опыте, и нагреванием реакционной смеси. Скорость добавления галогенида зависит от скорости реакции; чересчур большой избыток его способствует протеканию побочной реакции, которая уменьшает выход

$$RMgX + RX \rightarrow R{-}R + MgX_2$$

Реакционную смесь предохраняют от доступа влаги из воздуха при помощи хлоркальциевой трубки, а от доступа кислорода и

углекислоты из воздуха—поддержанием достаточного давления паров эфира или продуванием азота. Выход в первой стадии процесса может достигать 98% и зависит от характера применяемого галогенида органического соединения и условий реакции.

Для получения магнийгалогенорганических соединений в крупных масштабах предложено много периодических и непрерывных способов [208]. Непрерывный способ получения дает возможность ускорить оборачиваемость эфира и уменьшить общее его количество; тем самым уменьшается опасность практического осуществления метода [128, 208, 861, 959, 1476, 1727]. Замена опасного в обращении эфира является главным образом заслугой Андрианова и Грибановой. Эти исследователи нашли, что реакцию между галогенидом органического соединения и магнием в инертной среде, например в бензоле, каталитически ускоряет тетраэтоксисилан. По этому способу они получили с очень хорошим выходом этилмагнийбромид (96%), изобутилмагнийбромид (51%), изоамилмагнийбромид (58,5%), фенилмагнийбромид (23—25%) и другие. При действии приготовленных таким способом реактивов Гриньяра на четыреххлористый кремний были получены алкил- или арилгалоидсиланы [40, 51].

По методу Гриньяра можно алкилировать следующие классы соединений кремния: галоидсиланы, тетраалкоксисиланы, галоидалкоксисиланы и фторосиликаты. Реакции протекают по уравнениям:

$$2RMgX + SiCl_4 \rightarrow R_2SiCl_2 + 2MgXCl \quad (1)$$

$$RMgX + SiF_4 \rightarrow RSiF_3 + MgXF$$

$$RMgX + Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow RSi(OC_2H_5)_3 + MgXOC_2H_5 \quad (2)$$

$$3RMgX + SiCl_3OC_2H_5 \rightarrow R_3SiOC_2H_5 + 3MgXCl \quad (3)$$

$$4RMgX + Na_2SiF_6 \rightarrow R_4Si + 2NaF + 4MgXF \quad (4)$$

Реакция с галоидсиланами

Алкилирование галоидсиланов протекает легко с образованием три- или тетразамещенных, причем всегда образуется смесь соединений с различной степенью замещения. Подбором молярных соотношений отдельных компонентов реакции можно добиться максимального выхода определенного соединения*.

---

* См. статьи: 40, 124, 241, 266, 270, 271, 275, 319, 434, 435, 504, 505, 523, 573, 812, 822, 827, 1001, 1015, 1043, 1066, 1098, 1191—1194, 1197, 1256, 1302, 1307, 1324, 1349, 1437, 1468, 1477, 1479, 1485, 1512, 1618, 1633, 1697, 1713, 1938, 2013, 2211, 2212, 2228, C32, C34, C42, C43, C50, C52, C63, C83, C97, C98, C99, C105.

Так, например, при взаимодействии 1 моля четыреххлористого кремния и 2,25 моля фенилмагнийбромида было получено 14% мол. фенилтрихлорсилана, 44% мол. дифенилдихлорсилана и 5% мол. трифенилхлорсилана [778]. При применении смеси реактивов Гриньяра наиболее реакционноспособным является реактив, содержащий низший алкил [1938]. Из экспериментальных данных следует, что симметричный диалкилдигалоидсилан менее реакционноспособен, чем несимметричный алкилтригалоидсилан. При алкилировании хлорсиланов алкилмагнийбромидом также наблюдался обмен хлора в хлорсиланах на бром, так как в реакционной смеси были обнаружены и бромсиланы. Из органической химии известно, что органические бромиды более пригодны для синтеза Гриньяра, чем соответствующие хлориды. Бромиды также более легко растворимы в органических растворителях, применяемых при синтезе Гриньяра. Эти факты были использованы при получении *п*-хлорфенилсиланов синтезом Гриньяра из *п*-хлорбромбензола и хлорсилана.

Общее уравнение реакции без учета выхода отдельных производных имеет следующий вид:

$$10RMgX + 4SiCl_4 \rightarrow RSiCl_3 + R_2SiCl_2 + R_3SiCl + R_4Si + 10MgXCl$$

Кроме тетрагалоидпроизводных можно применить и менее галогенированные силаны, галоидсилоксаны и галоидсилметилены, например трихлорсилан, метилтрихлорсилан и т. п.*

Высшие алифатические или ароматические четырехзамещенные силаны не удалось получить при обычных условиях реакции [434, 576, 1193]. Для этой цели Киппинг видоизменил синтез Гриньяра. Метод заключается в том, что после прибавления магнийорганического соединения к раствору соединения кремния в эфире из реакционной смеси отгоняют эфир, а остаток нагревают в течение нескольких часов при 160—170° [1374]. По такому модифицированному методу удалось получить также гексазамещенные дисиланы из гексахлордисилана. Из гексахлордисилоксана аналогично образуется гексазамещенный дисилоксан [687, 854, 1189, 1754, 1847].

Кремнийорганические соединения, в которых атомы кремния соединены метиленовым или фениленовым мостиком, можно также получить при помощи обычной реакции Гриньяра. Вместо алкилгалогенида для введения метиленового мостика применяют, например, хлорметилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, а для введения фениленового мостика *п*-дибромбензол.

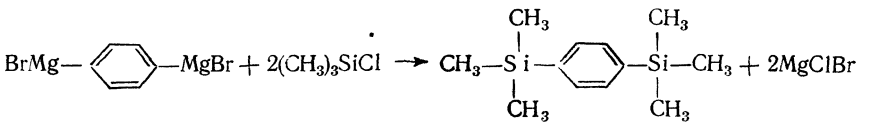
---

* См. статьи: 157, 159, 162, 182, 183, 378, 406, 431, C9, 465—467, 505, 594, 598, 689, 690, 707, 902, 903, 1061, 1111, 1112, 1194, 1213, 1217, 1220, 1223, 1254, 1255, 1406, 1452, 1465, 1469, 1579, 1617, 1619, 1624, 1635, 1796, 1889, 1934, 1935, 1951, 2007, 2008, 2009, 2076, C2, C4, C6, C7, C16, C19, C23, C26, C27, C45, C49, C62, C73, C74, C77, C78, C95, C106, C119, C120, C126, E103, H121.

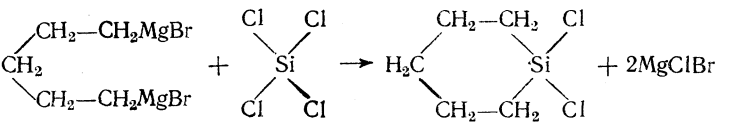
Реакция протекает по следующей схеме [252, 356, 409, 484, 593, 868, 1704, 1712, 1936, 1988, 1990, С102, С107]:

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2MgCl$$

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2MgCl + (CH_3)_3SiCl \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}{-}O{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}{-}CH_3 + MgCl_2$$



Теоретический интерес представляет реакция пентаметилендимагнийбромида с четыреххлористым кремнием, по которой образуется гетероциклическое кремнийорганическое соединение [432, 951, С20]:



Хлорсиланы реагируют также с $XMgC{\equiv}CMgX$. При взаимодействии с четыреххлористым кремнием после гидролиза водой было обнаружено небольшое количество $(CH{\equiv}C)_3Si{-}O{-}Si(C{\equiv}CH)_3$, при взаимодействии $(C_2H_5)_3SiBr$ с $CH_3C{\equiv}CMgX$ было получено соединение $(C_2H_5)_3SiC{\equiv}CCH_3$ с выходом 73%. При реакции тетраэтоксисилана и $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ происходит замещение одной этоксигруппы в тетраэтоксисилане фенилэтинильным радикалом [771, 2159].

Ненасыщенные силаны, например аллилсиланы, получаются по реакции Гриньяра, проводимой при низких температурах, с тем чтобы избежать димеризации радикалов при получении органического магнийгалогенида и полимеризации по месту двойной связи при алкилировании кремнийсодержащего соединения [4, 329, 1108, 1485, 2203, С45, С74, С89, С92, С104].

В качестве растворителя при синтезе Гриньяра применяют диэтиловый эфир, дибутиловый эфир или смесь эфира и бензола, оказавшуюся пригодной главным образом при получении ароматических силанов, которые в ней легче растворимы [1001]. Лучшим растворителем для синтеза Гриньяра является диэтиловый эфир [817, 1701], который чаще всего и применяют. Выделяющийся в значительном количестве хлорид магния частично растворяется и сольватируется в эфире; это очень затрудняет фильтрование.

При выделении силанов путем отгонки эфира выпадает также находящийся в растворе хлорид магния, что мешает отделению продукта [1005].

Экстракция кремнийорганических соединений из реакционной смеси, содержащей соли магния, очень затруднительна, так как соли в виде сольватов эфира образуют объемистый осадок. В некоторых случаях силиконовые мономеры (производные с низкой температурой кипения, как, например, метилхлорсиланы или метилэтоксисиланы) можно непосредственно отогнать [С3, С114]. Для этих двух методов выделения, т. е. для экстракции и отгонки, были разработаны непрерывные методы [С70, С71].

Применение высших алифатических эфиров, как, например, дибутилового эфира [1054], имеет то преимущество, что они кипят при более высокой температуре и поэтому менее легко воспламеняются. С другой стороны, выделение магниевых солей значительно затруднено, так как высшие эфиры более вязки; кроме того, при нагревании реакционной смеси более легко протекают побочные реакции с образованием углеводородов и алкилхлоридов.

Технически наиболее важными производными, полученными при помощи описанной реакции Гриньяра, являются метилхлорсиланы и фенилхлорсиланы. При получении метилхлорсиланов образуется смесь из пяти компонентов, разделение которой затруднено, так как продукты реакции имеют очень близкие температуры кипения. Кроме того, четыреххлористый кремний и триметилхлорсилан образуют азеотропную смесь (стр. 102).

Аналогично четыреххлористому кремнию с реактивом Гриньяра реагируют четырехфтористый и четырехиодистый кремний [33, С20, С44, С68, С69, С82, Н45), однако скорость реакции меньшая. В зависимости от характера алкил- или арилгалогенида реакция протекает с образованием три- или тетразамещенного производного. Уже тризамещенное производное относительно устойчиво по отношению к гидролизу. Реакцию проводят путем введения газообразного четырехфтористого кремния в эфирный раствор галоидного магнийорганического соединения [810, 848, 1483, 1484, 1506, 1815, 2062].

Реакция с алкоксисиланами

Если заменить галоидсилан эфиром ортокремневой кислоты, то реакция в нормальных условиях протекает преимущественно с образованием монозамещенного производного. Степень замещения зависит от реакционноспособности реактива Гриньяра, эфира и от условий реакции*:

$$Si(OR)_4 + R'MgX \rightarrow R'Si(OR)_3 + MgXOR$$

* Ссм. статьи: 572, 854, 1172, 1173, 1647, 1670, 2057—2059, 2204, 2205, С21, С24, С53—С58, С60, С65, С79, С86, С94, С103, С116, С124,С131, Н131.

Производные с большей степенью замещения можно получить только по методу Топчиева и Наметкина, по которому после отгонки эфира реакцию заканчивают кипячением в толуоле. Этим способом авторы получили дифенилдиэтоксисилан, трифенилэтоксисилан и тетрафенилсилан, причем трифенилэтоксисилан до сих пор не был получен другими способами [1620, 2103].

Реакция с галоидалкоксисиланами

Как было упомянуто в предыдущем разделе, при нормальной реакции в две стадии можно было только с трудом достичь более высокого замещения тетраалкоксисилана. Применение частично этерифицированного спиртом тетрагалоидсилана, например

$$SiCl_4 + C_2H_5OH \rightarrow SiCl_3OC_2H_5 + HCl$$

устранило это затруднение.

Наличие сильно реакционноспособных атомов хлора наряду с значительно менее реакционноспособными этоксигруппами способствует селективной реакции атомов хлора с реактивом Гриньяра:

$$Cl_3SiOC_2H_5 + 3CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_3SiOC_2H_5 + 3MgCl_2$$

В зависимости от числа атомов хлора в молекуле можно по этому способу получить любые замещенные алкоксисиланы. Авторы исходили как из чистых химически индивидуальных веществ, так и из смеси хлорэтоксисиланов. Смесь хлорэтоксисиланов, получаемую этерификацией четыреххлористого кремния этиловым спиртом, после отделения хлористого водорода алкилируют при помощи метилмагнийхлорида. Полученную смесь метилэтоксисиланов после экстракции фракционируют на колонке в 5—10 теоретических тарелок и таким способом выделяют индивидуальные метилэтоксисиланы.

При алкилировании индивидуальных хлорэтоксисиланов (для этого хлорэтоксисиланы разделяют разгонкой на колонке в 5—10 теоретических тарелок) исходят из эквивалентного молярного соотношения между атомами хлора и метилмагнийхлоридом; при этом происходит метилирование только атомов хлора, и таким образом получаются чистые метилэтоксисиланы, представляющие большой интерес для производства силиконовых полимеров [207, 920, 1143, 1298, 1663, C93].

Этим методом рекомендуется пользоваться при получении силиконовых полимеров непосредственным гидролизом реакционной смеси (см. стр. 276).

Бензилирование фторосиликата натрия. Новый интересный метод получения силиконовых мономеров синтезом Гриньяра был разработан в 1938 г. С. Сошественской. Было установлено,

что безилмагнийхлорид реагирует при 160—170° с фторосиликатом натрия; после гидролиза реакционной смеси разбавленной соляной кислотой был получен тетрабензилсилан $(C_6H_5CH_2)_4Si$ [1954, 1955, C110].

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ГРИНЬЯРА

По этому методу реактив Гриньяра готовят непосредственно в среде кремнийсодержащего соединения, с которым он и реагирует в момент образования [C1, C66, C78, C101, C115]. Повышенная реакционноспособность магнийорганического соединения в момент его образования используется для получения алкилалкоксисиланов с большим числом заместителей.

Реакция протекает по следующей схеме:

$$2RX + 2Mg + Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow R_2Si(OC_2H_5)_2 + 2MgXOC_2H_5$$

В результате реакции образуется, как всегда, смесь, которую разделяют фракционированием на колонке. Путем подбора соответствующих молярных соотношений компонентов получают отдельные производные с высоким выходом. Реакцию проводят в автоклаве при высокой температуре и давлении. Магний добавляют в избытке, и он не полностью вступает в реакцию. Реакцию смеси магния, алкилгалогенида и тетраэтоксисилана инициируют введением бромистого этила, иода и т. п. Применение растворителя облегчает реакцию. Продукты реакции отгоняют непосредственно из реакционной смеси. Выходы колеблются от 60 до 80% в зависимости от характера алкилгалогенида*.

Одностадийный синтез Гриньяра применяется и при получении непредельных силанов. Мгновенное взаимодействие между органомагнийгалогенидом и кремнийсодержащим соединением препятствует прохождению побочной реакции [57, 1296, 1297, 1623, 2060, 2159, 2202, C61]:

$$RMgX + RX \rightarrow R{-}R + MgX_2$$

С помощью одностадийного синтеза Гриньяра легко получаются диметилдиэтокси- и триметилэтоксисилан, весьма ценные исходные продукты для изготовления силиконовых полимеров. Выход ди- и тризамещенных производных повышается в результате того, что образующийся метилтриэтоксисилан возвращают вновь в реакцию.

Разгонка полученных таким способом метилэтоксисиланов идет значительно легче и проще, чем разделение смеси, образующейся при этерификации метилхлорсиланов этиловым спиртом. В последнем случае разделение затрудняется присутствующими хлористым водородом и этиловым спиртом (см. стр. 103).

* См. статьи: 50, 55, 577, 909, 1354, 1386, 1387, 1400, 1507, 1511, 1747, 1748, C9, C10, C37, C64.

Синтез с применением лития

Современные методы синтеза с применением лития были использованы и в химии кремнийорганических соединений. Литийорганические соединения очень реакционноспособны и дают отличные выходы (до 98%). Реакцию можно проводить в две стадии и в одну стадию.

При проведении реакции в две стадии в первой стадии получают из алкил- или арилгалогенида и металлического лития в инертном растворителе (например, в эфире) литийорганическое соединение:

$$RCl + 2Li \longrightarrow LiR + LiCl$$

Во второй стадии литийорганическое соединение реагирует с кремнийсодержащим соединением (обыкновенно с галоидсиланами) [824, 826, 828, 844, 847, 850, 851, 1549, 1625, 1923, 2049, 2051, 2127, C61].

При проведении реакции в одну стадию к литию и кремнийсодержащему соединению в инертном органическом растворителе прибавляют алкил- или арилгалогенид [483, 721, 829, 1749, 2077, 2126, C25, C28, C30, C31, C35, C48, C84, C85, C100, C108].

Реакция протекает по схеме:

$$RCl + 2Li \longrightarrow RLi + LiCl \quad (1)$$

$$(CH_3)_3SiCl + RLi \longrightarrow (CH_3)_3SiR + LiCl \quad (2)$$

При двухстадийном методе получают лучшие выходы, так как при проведении реакции в одну стадию одновременно идет побочная реакция образования алкилсилиллития. Последний реагирует с алкилхлорсиланом, в результате чего получается димер

$$(CH_3)_3SiCl + 2Li \longrightarrow (CH_3)_3SiLi + LiCl \quad (1)$$

$$(CH_3)_3SiCl + (CH_3)_3SiLi \longrightarrow (CH_3)_3Si{-}Si(CH_3)_3 + LiCl \quad (2)$$

Синтез обычно проводят в инертной атмосфере, чтобы не было доступа кислорода воздуха к реакционной смеси [828]. Вместо алкилгалогенидов можно также пользоваться дигалогеналканами [C127—C130].

Как было упомянуто выше, синтез с применением лития позволяет получать дисиланы или дилилметилены [1944]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + 2Li \longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2Li + LiCl$$

$$(CH_3)_3SiCl + (CH_3)_3SiCH_2Li \longrightarrow (CH_3)_3Si{-}CH_2{-}Si(CH_3)_3 + LiCl$$

Вместо галоидсиланов можно также пользоваться эфирами

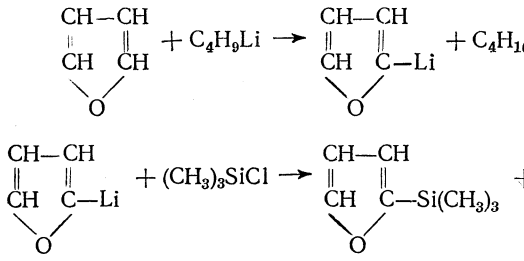
ортокремневой кислоты [825, 826, 847, 851, 1336, 1337, C33, C60, C122, C133]:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 3C_2H_5Li \rightarrow (C_2H_5)_3SiOC_2H_5 + 3LiOC_2H_5$$

При проведении реакции литийорганических соединений с алкоксисиланами в одну стадию опасность образования димера исключается.

Хотя литийорганические соединения зарекомендовали себя при получении различных кремнийорганических производных как наиболее реакционноспособные алкилирующие реагенты, тем не менее некоторые кремнийорганические соединения не удалось получить таким способом вследствие причин пространственного характера. Так, например, по реакции между четыреххлористым кремнием и изопропиллитием образуется только тризамещенное соединение [830]. В случае использования третичного бутиллития не удалось получить даже тритретичный бутилхлорсилан.

При помощи лития можно получить также кремнийорганические соединения, содержащие гетероциклическую группировку [216, 1272], например:



Литийорганические соединения реагируют с водородом, связанным непосредственно с кремнием. Замещение водорода наблюдалось уже при алкилировании трихлорсилана диалкилцинком, причем в жестких условиях опыта получали тетразамещенное соединение. Напротив, реакция с алкиллитием протекает при нормальных условиях [220, 298, 826, 843, 845, 851, 1481, 1482, 1600, C67]:

$$C_4H_9Li + (CH_3)_3SiH \rightarrow (CH_3)_3SiC_4H_9 + LiH$$

Литийорганические соединения способны вытеснять и другие органические группы, связанные с кремнием, например фенилэтинильную группу вытесняет бутильная группа, вводимая с помощью бутиллития:

$$(C_6H_5)_3SiC{\equiv}CC_6H_5 + C_4H_9Li \rightarrow (C_6H_5)_3SiC_4H_9$$

В качестве растворителей для синтезов с литием применяются низшие алифатические эфиры, кипящие до 150°.

Синтез с литием имеет большое значение для лабораторного получения кремнийорганических соединений, которые не удалось получить синтезом Гриньяра. Вследствие высокой реакционноспособности литийорганических соединений реакция протекает почти количественно.

5. Прямой синтез

Метод прямого синтеза алкил- и арилхлорсиланов стал известен только после 1945 г. Он ознаменовал собой основной поворот и дальнейшее промышленное развитие производства силиконов, до тех пор вырабатывавшихся с помощью синтеза Гриньяра. Прямым синтезом называют реакцию между элементарным кремнием и галоидным алкилом или арилом в газовой фазе, осуществляемую в присутствии некоторых катализаторов—металлов, способных давать нестойкие металлорганические соединения (например, медь, серебро и т. п.). В этом методе, имеющем большое практическое значение, устранены основные трудности синтеза Гриньяра, т. е. опасность работы с эфиром, большие объемы реагирующих веществ, трудность выделения мономеров.

СОСТАВ КОНТАКТНОЙ МАССЫ

Контактная масса, применяемая при получении силиконовых мономеров прямым синтезом, т. е. из элементарного кремния и органического галогенида, состоит из кремния, катализатора и, при необходимости, промотора.

При прямом синтезе применяли кремний чистоты до 99,6% или высокопроцентный ферросилиций с содержанием не менее 56% Si [D65, D69, D70, D88]. Кремний или ферросилиций не должны содержать большого количества алюминия, создающего затруднения главным образом при получении фенилхлорсиланов. Ферросилиций иногда очищают от вредных примесей, растворяя их в соляной кислоте [D60]. Чистый кремний с развитой поверхностью был получен разложением трихлорсилана при 900° [911] и другими способами [D53]. При проведении первых опытов было установлено, что в отсутствие катализаторов кремний очень мало реакционноспособен. В качестве катализаторов применяли металлы, окислы металлов и другие соединения металлов.

Металлы. При проведении прямого синтеза алкил- и арилгалоидсиланов в качестве катализаторов применяли медь, серебро, сурьму, никель, олово, платину и титан. Наилучшие результаты при получении алкилгалоидсиланов были достигнуты с медью, а при получении арилгалоидсиланов с серебром или медью. Катализатор добавляли в количестве 2—50%, оптимально 10—30%*.

* См. статьи: 169, 254, 322, 323, 330, 332, 347, 350—352, 354, 469, 818, 819, 821, 911, 968, 978, 993, 1000, 1096, 1586, 1591, 1592, 1634, 1695, 1696, 1705, 1719, 1721, 1874, 2000, 2001, 2102, D88.

Окислы металлов. В качестве катализаторов при прямом синтезе применялись окислы меди, а именно: окись и закись меди, а также медный порошок, содержащий медь (с размером частичек в несколько микронов), покрытую тончайшей пленкой закиси меди [D35].

Контактную массу приготовляют следующими методами:

1) тщательным смешением тонко измельченных компонентов;

2) окислением сплава кремний—медь воздухом при повышенной температуре;

3) тщательным смешением кремния с соединениями меди, например нитратом, который при нагревании разлагается с выделением окиси меди.

Содержание окислов меди колеблется в пределах 5—60% [310, 347, 355, 713, 1717, D49].

Преимуществом этого типа катализатора является повышенная реакционноспособность контактной массы, так как под влиянием органического галоидного соединения металлическая медь в очень мелкодисперсной и активной форме образуется при повышенной температуре в начале реакции прямо на кремнии.

Другие соединения металлов. Из других соединений металлов применялись главным образом хлориды одновалентной и двухвалентной меди. Повышенная реакционноспособность контактной массы в этом случае вызвана восстановлением хлорида меди при повышенной температуре кремнием с образованием весьма реакционноспособной меди; образующийся при этой реакции четыреххлористый кремний улетучивается из контактной массы [D19, D44, D75].

Добавление промотора к контактной массе повышает скорость реакции и выход наиболее ценных органогалоидсиланов. Кроме того, промотор должен повысить степень использования кремния в контактной массе. В качестве промоторов применяются соли цинка (хлорид или бромид) в количестве до 1%, металлический цинк или алюминий*. Добавление цинка или алюминия повышает степень алкилирования метилхлорсиланов [300, 309, 813, 989, D38—D40, D98, D99].

Описано также применение в качестве промоторов продукта реакции метилового спирта с хлоридом олова [D46] или паров ртути [D1].

Контактную массу активируют также хлоридами металлов, например хлоридом меди или трехвалентного железа [D68, D69, D70, D110].

При синтезе метилхлорсиланов, как известно, контактные массы не дают воспроизводимых результатов, что объясняется невоспроизводимостью условий в реакторе и при изготовлении

---

* Количество промотора выражают в процентах металла по отношению ко всей контактной массе.

контактных масс. Согласно литературным данным, это затруднение устраняется добавлением в контактную массу элементов V и VIII групп—Co, Ni, Fe, P [D18—D20, D67, D71].

Приготовление контактной массы

Контактную массу можно приготавливать несколькими способами.

Смещение порошкообразных компонентов. Тщательно перемешивают в нужных соотношениях компоненты контактной массы. Применение частиц соответствующих размеров, достигаемое просеиванием контактной массы, позволяет лучше регулировать температуру в реакторе и препятствует возникновению местных перегревов, вызываемых экзотермической реакцией. Этим достигается большее процентное содержание двухзамещенного соединения в продукте реакции [322, 819].

Оптимальный гранулометрический состав компонентов контактной массы (в μ):

Кремний

100% частиц	<420
90—100% частиц	<149
60% частиц	< 44

Катализатор

100% частиц	<420
85—100% частиц	< 44
60—100% частиц	< 15

Промотор

100% частиц	<149

Применение слишком мелкодисперсного порошка кремния размером менее 44 μ нежелательно, так как вызывает снижение процентного содержания дизамещенного в продукте реакции и затрудняет регулирование температуры в контактном пространстве.

Смешение порошкообразных компонентов и их спекание. Гомогенную смесь* спекают, т. е. нагревают в восстановительной или инертной атмосфере от 10 мин. до 3 час. при температуре 700—1060°. Температура спекания должна быть ниже температуры плавления металлического катализатора, вследствие чего последний только размягчается и соединяет частицы кремния. Полученную массу затем дробят на гранулы определенного размера в зависимости от конструкции и размеров применяемого реактора. При спекании восстанавливаются также все кислородсодержащие соединения.

---

* Иногда к смеси добавляют хлористый аммоний [711].

Смешение порошкообразных компонентов, таблетирование смеси и спекание. Гомогенную смесь порошка кремния и металлического катализатора прессуют под давлением в 4—6000 *кг/см*^{2} (в зависимости от состава контактной массы) в таблетки диаметром 12 *мм* и высотой 6—9 *мм*. Таблетки должны быть достаточно прочными, чтобы не дробиться при обработке. Твердость и механическую прочность таблеток повышают спеканием. Сформованной в таблетки контактной массой можно заполнить все сечение контактной трубки, при этом газ свободно проходит через трубку в течение всей реакции.

Добавлением перед спеканием к порошкообразной контактной массе веществ, которые улетучиваются при высокой температуре, например хлористого аммония, стеарина, древесной муки и т. п., можно повысить пористость таблеток [D29, D34, D77].

Согласно литературным данным, чтобы понизить температуры спекания в качестве низкоплавкого связующего вещества для таблеток применяют стеклянный порошок или цинк. Температура спекания понижается до 500—750°. Однако щелочность стекла несколько нарушает нормальное течение реакции алкил- или арилгалогенида с кремнием.

Вместо спекания для увеличения прочности таблеток из контактной массы можно вводить соответствующие неорганические связующие вещества. Весьма пригодным является, например, этилсиликат 40, связующее, применяемое в прецизионном литье по методу выплавляемых моделей (см. стр. 321). Сформованные таблетки весьма прочны и пористы. Чтобы контактная масса оставалась достаточно прочной и после того, как прореагирует кремний, к ней добавляют в качестве связующего инертные вещества. К инертным веществам предъявляют следующие требования: они должны быть инертными, пористыми и не должны обладать щелочной реакцией. Для этой цели особенно пригоден диатомит [D122].

Применение таблеток позволяет более полно использовать объем реактора и уменьшить время реакции [352, 1586, D81, D82].

Сплавление компонентов контактной массы и дробление сплава в порошок с определенным размером частиц. По этому способу в электрической печи (например, индукционной) приготовляют сплав кремния, катализатора и, при необходимости, промотора. Слитки затем дробят в порошок с определенным размером частиц [818].

Оптимальный гранулометрический состав контактной массы (в μ):

50—100% частиц	74—105
15% частиц	<44
95% частиц	<149

Промотор можно добавлять в виде порошка к раздробленному сплаву и затем гомогенизировать смесь тщательным перемешиванием.

Активность контактной массы понижается в присутствии кислорода. Поэтому кислород можно удалять либо прокаливанием сплава в атмосфере водорода [D31], либо добавлением к сплаву раскисляющего металла, например Co, Mg, Be, Ge, Ti, Zr [D30].

Сплавление компонентов контактной массы и окисление сплава воздухом. Контактную массу с окисью меди в качестве катализатора можно приготовить окислением сплава кремния с медью воздухом при 150—300°. При этом сплав распадается в порошок, вследствие чего отпадает операция дробления. Окисление можно проводить непосредственно в контактной печи пропусканием воздуха при повышенной температуре.

Контактная масса с катализатором, восстановленным непосредственно на кремнии. Весьма активную контактную массу приготовляют пропитыванием порошка кремния растворами солей меди, из которых в результате химической реакции на поверхности кремния выделяются нерастворимые соединения меди. Последние затем восстанавливают водородом при повышенной температуре до металлической меди. Чем ниже температура восстановления, тем мельче и активнее частицы образующейся меди [D2]. Аналогичного действия достигают при восстановлении смеси кремния с гидратом окиси или карбонатом двухвалентной меди [D5, D111, D114, D116, D119, D120].

Регенерация металлов из отработанных контактных масс

Из отработанной контактной массы серебро извлекают азотной кислотой. Предварительно контактную массу прокаливают до 600—1000° в атмосфере водорода. При двукратном извлечении азотной кислотой из контактной массы экстрагируется практически все серебро [364, D58]. Медь извлекают также переведением ее в растворимую соль. Для этого контактную массу размешивают с водой и пропускают в смесь хлор при 75—80°. Затем отделяют растворившуюся соль от твердого остатка [D73].

Активирование контактной массы фтористоводородной кислотой

Реакционную способность кремния после его взаимодействия с хлористым метилом можно повышать пропусканием безводного фтористого водорода при температуре 100—500°. При этом осевшая на поверхности кремния двуокись кремния превращается в улетучивающийся фторид кремния [1345].

Для получения метилгалоидсиланов были использованы: хлористый метил*, бромистый метил [351, 821, 1695, 1721, 2102, D92, D112], иодистый метил [351, 1705, 1721] и фтористый метил [351, 1705, 1721, D92].

Для промышленного производства метилсиликоновых мономеров имеет значение только хлористый метил. Сравнение активности отдельных метилгалогенидов не проводилось. По данным Джиллиама [818], конверсия хлористого метила за один проход составляет 40—70% вес. Согласно Топчиеву [2102], конверсия бромистого метила достигает 40—50% вес.

В 1954 г. был описан прямой синтез галоидалкилгалоидсиланов из CF_3Cl, CF_3Br, CF_3J, CCl_4 и кремния в присутствии 10% меди в качестве катализатора [D80, E59, E99, E111].

Представляет интерес прямой синтез из хлористого метилена, у которого оба атома хлора вступают в реакцию, образуя хлорсилметилены [1591, 1669, D25, D44, D63, D64, D113]:

$Cl_3Si—CH_2—SiCl_3$ гексахлордисилметилен

$(Cl_2SiCH_2)_n$ полихлорсилметилен

(где n—не менее 3).

Этилгалоидсиланы были получены из хлористого этила [169, 351, 1695, 1705, 1721, D5, D19, D67, D68] и бромистого этила [1695, 1705]. Выходы этилгалоидсиланов значительно ниже, чем метилгалоидсиланов.

Для получения хлорсилэтиленов, например $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, использована реакция дихлорэтана с элементарным кремнием [1952, 2001, D64].

Из винилхлорида и аллилхлорида были получены силаны с непредельными органическими радикалами, связанными непосредственно с кремнием. Винилтрихлорсилан и дивинилдихлорсилан образуются с очень низким выходом [332, 987, 993, D109].

При пропускании пропилбромида или бутилбромида над контактной массой из кремния и меди в соотношении 8 : 2 выходы алкилтрибромсиланов в обоих случаях не превышали 3—5%, а образование ди- и триорганозамещенных бромсиланов вообще не было установлено. При температуре 260—340° в качестве главного продукта образуются пропилен и бутилен, выход которых увеличивается с увеличением температуры. Одновременно образуются трибромсилан и четырехбромистый кремний, так как отщепляющийся бромистый водород почти количественно реагирует с кремнием [D62]. Более высокие выходы, главным образом

---

* См. статьи: 169, 309, 310, 321—323, 345, 347, 350, 351, 355, 713, 813, 818, 819, 989, 991, 1000, 1096, 1345, 1695, 1696, 1702, 1705, 1717, 1721, 2000, 2001, 2107, D2—D4, D15, D18—D20, D22, D29, D31, D35—D39, D48, D61, D66, D67, D75, D76, D86, D90, D91, D92, D95.

$RHSiCl_2$ и $RSiCl_3$, получил А. Д. Петров, проводивший прямой синтез с пропил-, изопропил-, бутил- и изобутилхлоридом [D85]. Лучшие выходы были достигнуты при проведении реакции с 3-хлор-2-бутеном на контактной массе из кремния и меди в соотношении 8 : 2. За один проход через зону реакции получен конденсат, содержащий 45—50% хлоралкенилхлорсиланов [D97].

Хорошие результаты также получены при пропускании α-хлорметилтрихлорсилана и α-хлорэтилтрихлорсилана над контактной массой из кремния и меди в соотношении 8 : 2. Наряду с метилтрихлорсиланом образуются с хорошим выходом гексахлордисилметилен или гексахлордисилэтилен. По их способности к реакции с контактной массой из кремния и меди в соотношении 8 : 2 хлоралкилхлорсиланы можно расположить в следующий ряд [D96]:

$$Cl_3SiCH_2CH_2Cl > Cl_3SiCHClCH_3 > Cl_2CH_3SiCH_2Cl > Cl_3SiCH_2Cl$$

Для получения фенилгалоидсиланов пользовались хлорбензолом* и бромбензолом**. Выход фенилхлорсиланов за один проход хлорбензола через контактную массу колеблется от 1 до 36%. Высокие выходы фенилбромсиланов (50—60%) за один проход бромбензола через контактную массу приведены в работе Топчиева [2101].

В последнее время были получены пиридилгалоидсиланы из 2-пиридилхлорида или 2-пиридилбромида. Галоген может находиться также в положении 3 или 4 [254, D15].

ДОБАВЛЕНИЕ ГАЗОВ К ГАЛОИДНЫМ АЛКИЛАМ И АРИЛАМ

Добавление различных газов, таких, как водород, хлор, хлористый водород и инертного газа, например азота, к галоидным алкилам или арилам перед прохождением их через реактор способствует направлению реакции по нужному пути, ограничивает образование побочных продуктов, повышает скорость реакции и уменьшает ее продолжительность.

Добавление водорода. При добавлении водорода [354, 2000, D37, D105, D106, D117] увеличивается выход кремнийорганических соединений, содержащих водород, связанный с кремнием. Так, например, из хлористого метила на контактной массе, состоящей из 90% кремния и 10% меди, при 300—400° образуется только 1—3% метилд хлорсилана, в то время как при добавлении водорода выход этого производного повышается до 15—17%.

Этот метод можно также применить для получения других алкилхлорсиланов, у которых алкильная группа состоит не более чем из 3 атомов углерода.

---

* См. статьи: 350, 355, 469, 1696, 1705, 1717, 1719, 1874, D67, D88, D91, D92.

** См. статьи: 350, 351, 1695, 1705, 1721, 2101, 2110, D92, D112.

Добавление инертного газа. Добавление инертного газа [353, 1591, 1592, 2001] позволяет лучше регулировать температуру в реакторе и уменьшает образование нежелательных побочных продуктов, таких, как тетрахлорсилан, трихлорсилан и др. При прочих равных условиях реакции получается более высокий выход диалкилзамещенных.

Оптимальные результаты были получены при добавлении 25—50% инертного газа. В качестве инертного газа применяется преимущественно азот, а также метан и др. Азот очищают и сушат, т. е. освобождают его от кислорода и влаги. При этом способе процентное содержание диметилдихлорсилана повышается примерно на 10—20%. Это объясняется тем, что добавление инертного газа позволяет достичь лучшего распределения температур в реакционном пространстве и препятствует, таким образом, возникновению местных перегревов, вызываемых экзотермической реакцией. Равномерная температура способствует образованию симметричного диметилдихлорсилана по следующей схеме:

$$2CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

Четыреххлористый кремний и несимметричные силаны, т. е. метилтрихлорсилан, триметилхлорсилан, метилдихлорсилан и трихлорсилан, образуются при побочных реакциях в результате разложения хлористого метила при высокой температуре. Добавление азота к реакционной смеси позволяет, таким образом, повысить температуру в реакторе, не увеличивая разложения органических радикалов.

Существенным недостатком этого метода является уменьшение реакционной способности алкилгалогенида, вызванное разбавлением, а также увеличение потерь продуктов реакции вследствие увлечения их инертным газом.

Добавление галогена. Добавление галогена к алкилгалогениду [321, 991, D44, D45, D66, D74, D75] перед впуском в реактор позволило улучшить регулирование температуры в реакторе и снизить выход низкокипящих побочных продуктов, например четыреххлористого кремния и трихлорсилана; следовательно, галоген производит действие, аналогичное действию инертных газов. Существенно уменьшается также и продолжительность реакции. Преимущественно пользуются хлором и вводят его так же, как и инертный газ. Оптимальные результаты были получены при добавлении 5—35% объемн. галогена.

В упомянутых работах не приведены ни выходы, ни процентные составы продуктов реакции. По таким неполным данным невозможно судить о других преимуществах этого метода, кроме как о снижении продолжительности реакции.

Добавление хлористого водорода. Добавление хлористого водорода позволяет лучше регулировать реакцию и тем самым повысить конверсию органического галогенида, а также

содержание монозамещенных соединений и соединений, содержащих связь Si—H.

Примерный состав продукта реакции, полученного при добавлении хлористого водорода (в %):

$SiHCl_3$	10—25	CH_3SiCl_3	25—40
CH_3SiHCl_2	5—15	$(CH_3)_2SiCl_2$	0—10
$SiCl_4$	5—20	$(CH_3)_3SiCl$	0—3

Образование больших количеств несимметричных метилхлорсиланов, хлорсиланов, содержащих водород, непосредственно связанный с кремнием, и четыреххлористого кремния вызвано участием в реакции хлористого водорода. С возрастанием количества хлористого водорода увеличивается и содержание более высокогалогенированных силанов в продукте реакции [169, 1696, D6, D11, D17, D22, D24, D66).

Добавление хлористого водорода было также использовано для получения этилхлорсиланов; при температуре 250—300° были получены данные, аналогичные данным для метилхлорсиланов [169].

При получении фенилхлорсиланов из хлорбензола и элементарного кремния добавление хлористого водорода повышает содержание фенилхлорсиланов в конденсате от 1—2% до 7—9%. В присутствии 10—20% меди в качестве катализатора выход фенилхлорсиланов увеличивается до 9—13%. Температура реакции колеблется в пределах 450—550°. Главным продуктом является фенилтрихлорсилан, дифенилдихлорсилан получается только в виде следов [469, 1719].

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОИДСИЛАНОВ

Практические методы различают по типу реактора и способу расположения контактной массы.

Реакции в автоклаве

Этот метод получения [350, 1695, 1795] галоидсиланов при повышенном давлении и температуре был использован при получении фенилхлорсиланов из хлорбензола на контактной массе, состоящей из кремния и меди в соотношении 1 : 1 (сплав с величиной частиц около 400 μ). Реакция проводилась в обычном вращающемся автоклаве, футерованном медью и снабженном соответствующей арматурой и баней для обогрева. Температура поддерживалась выше температуры кипения, но ниже критической температуры хлорбензола, с тем чтобы реакция протекала в жидкой фазе.

Из результатов опытов следует, что в жидкой фазе выходы фенилхлорсиланов хуже; образуется больше побочных продуктов, например бензол, четыреххлористый кремний, дифенил и др.

Реакция в контактных трубках с неподвижной контактной массой

Контактную массу помещают в контактные трубки из стекла, фарфора, стали, меди и т. п., для обогрева которых предусмотрены специальные бани или электрообогрев. Важным фактором является регулирование температуры, от которой в значительной степени зависит выход и состав продукта реакции. При применении реактора с неподвижной контактной массой очень трудно обеспечить тесное соприкосновение газообразных компонентов реакции со всей поверхностью контактной массы. Это особенно заметно при использовании порошкообразной контактной массы, в которой образуются каналы. Через эти каналы проходит органический галогенид, вследствие чего реакция в них протекает очень быстро и происходит перегрев контактной массы. На остальных участках контактной массы, куда органический галогенид поступает только в результате диффузии, реакция не протекает. Значительным улучшением этого способа является применение формованной контактной массы, вследствие чего органический галогенид равномерно проходит через нее в течение всего времени реакции, причем кремний расходуется постепенно и равномерно. Органический галогенид вводится в контактную трубку в газообразном виде. Если в реакционную камеру вводят газ, например водород. инертный газ, галоген или галоидоводород, то перед вводом в контактную трубку его смешивают с органическим галогенидом. Если органический галогенид представляет собой жидкость, то его подают в испаритель. Скорость испарения и давление паром органического галогенида регулируют путем регулирования температуры испарителя. Добавляемый газ в этом случае выполняет функцию переносчика органического галогенида. Продукты реакции охлаждаются рассолом или водой. Непрореагировавший галогенид очищают и вновь вводят в цикл.

Реакция в трубчатом реакторе с механическим перемешиванием контактной массы

Главной частью аппарата (рис. 3) является реакционная камера *1*, в которой помещается мешалка *2*, делающая 30—60 об/мин. Реакционная камера окружена рубашкой для обогрева или охлаждения *3*, в которой циркулирует теплоноситель. Последний нагревают в подогревателе и перекачивают с помощью насоса. Контактную массу, состоящую из 80—95% порошкообразного кремния и 5—20% порошкообразной меди, тщательно перемешивают и спекают при температуре 1060° в атмосфере водорода. После спекания ее дробят и просеивают для получения гранул нужного размера. В реактор контактная масса поступает через впуск *4* и постепенно проходит через реактор сверху вниз, подвергаясь непрерывному перемешиванию. Затем она удаляется через штуцер *5* в днище реактора. Газообразный хлористый метил

впускают через штуцер в дне аппарата; продукты реакции выходят из реактора через фильтр *6* в холодильник *7*. Сконденсированные продукты, пройдя прибор для автоматического контроля плотности *8*, удаляются по трубе. Непрореагировавший хлористый метил и несконденсированная часть возвращаются в процесс [330, 1541, 1800, D101].

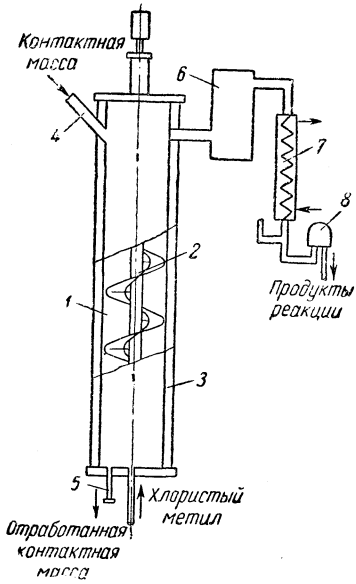


Рис. 3. Трубчатый реактор прямого синтеза метилхлорсиланов с механически передвигающейся контактной массой:
1—реакционная камера; *2*—мешалка; *3*—рубашка для охлаждения или обогрева; *4*—впуск для контактной массы; *5*— штуцер для спуска контактной массы; *6*—фильтр; *7*—холодильник; *8*—прибор для контроля плотности.

Основным преимуществом этого технологического процесса является отличное соприкосновение газов с контактной массой и вследствие этого достаточно полное использование галогенида. Регулирование температуры осуществляется с помощью теплоносителя, который, отводя тепло, выделившееся в результате экзотермической реакции, одновременно способствует повышению содержания диметилдихлорсилана в продукте реакции.

Порошкообразную контактную массу можно перемешивать различными способами. Например, в одном из способов применяют вращающийся горизонтальный реактор. Главным преимуществом такого способа является в данном случае возможность увеличения размеров реактора без тех затруднений, которые возникают при увеличении емкости реактора, в котором перемешивание порошкообразной контактной массы осуществляется мешалкой [D7, D87]. Такой реактор можно применять также для непрерывного процесса. С одного конца реактора отводят отработанную контактную массу, к другому—подводят свежую [D27, D76]

Значительное увеличение содержания диметилдихлорсилана в продуктах реакции достигалось в тех случаях, когда хлористый метил перед входом в реакционное пространство подвергался вибрации [D107].

Реакция с контактной массой в кипящем слое

Турбулентное движение компонентов реакции гарантирует хорошее соприкосновение с контактной массой и равномерное распределение температуры. При опытах с контактной массой в кипящем слое (флюид-процесс) было найдено [347, 1669], что по-

вышение давления в реакторе не ухудшает условий реакции. Это обстоятельство использовано для проведения реакции под давлением и позволило применить для охлаждения воду вместо рассола. Такой способ был разработан для получения метилхлорсиланов из хлористого метила на контактной массе, состоящей из 80—90% кремния и 10—20% меди, приготовленной дроблением сплава кремния и меди в частицы определенных размеров или растиранием спеченной смеси этих веществ в порошок.

Схема установки показана на рис. 4. Трубку *1*, в которой протекает реакция между хлористым метилом и кремнием, нагревают до оптимальной температуры реакции. Хлористый метил вводят снизу через штуцер. Газообразные продукты реакции поступают в сепаратор *3*. Контактная масса вновь возвращается в реактор по трубке *2*, где она охлаждается или нагревается. Этим регулируется температура в реакционном пространстве. Отработанную контактную массу отбирают со дна контактной трубки, а свежую подают в возвратную трубку через клапан *4*. Газообразные продукты направляют в циклон *5*, где отделяются захваченные частички контактной массы, которые постепенно накапливаются в сборнике *6*. Газообразные продукты после прохождения через фильтр *7* поступают для конденсации в холодильник *9*. Конденсат собирается в приемнике *10*, а газообразные продукты, главным образом непрореагировавший хлористый метил, по трубопроводу *8* возвращаются опять в процесс.

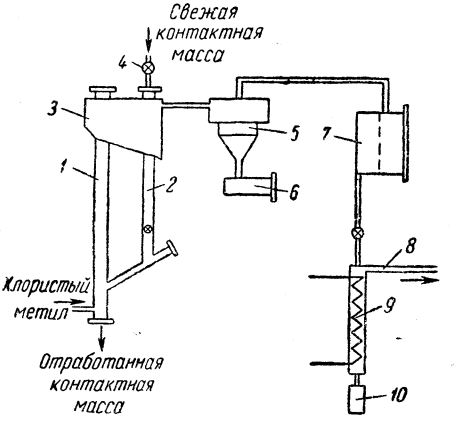


Рис. 4. Схема установки прямого синтеза алкилхлорсиланов по методу флюид-процесса:

1—контактная трубка; *2*——трубка для возврата контактной массы; *3*—сепаратор; *4*—клапан; *5*—циклон; *6*—сборник; *7*—фильтр; *8*—трубопровод; *9*—холодильник; *10*—приемник.

Описано также проведение прямого синтеза в среде минерального масла; в суспензию контактной массы в масле, нагретом до 270°, вводится органический галогенид [D102]. В качестве другой пригодной для этой цели среды приводятся расплавленные соли— $ZnCl_2$, KCl, NaCl, [D103].

Условия реакции

Температура. Наиболее важным фактором при проведении прямого синтеза является температура реакции, которая должна колебаться в таких пределах, чтобы реакция протекала достаточно быстро и чтобы не происходило отщепления органических радика-

лов. Образующийся углерод, отлагающийся на поверхности контактной массы, уменьшает ее активность и ускоряет дальнейшее отщепление органических радикалов.

Так как реакция между органическим галогенидом и элементарным кремнием экзотермична, то одной из важнейших технических задач является надежное регулирование температуры и отвод выделившегося при реакции тепла. Этого можно достичь разбавлением реакционной смеси, обогреванием реактора жидкостной баней [D32, D33], осуществлением процесса в кипящем слое или применением соответствующих порошкообразных смесей.

При получении алкилгалоидсиланов температура колеблется в пределах 270—400°, при получении арилгалоидсиланов—в пределах 400—500°. С повышением температуры в реакторе увеличивается содержание три- и тетрагалоидсиланов в продуктах реакции.

Давление. Прямой синтез алкил- или арилгалоидсиланов под давлением в литературе описан очень скупо. Повышение давления значительно влияет на течение реакции. Оптимальные условия зависят от рода контактной массы, в особенности от качества кремния. При проведении синтеза метилхлорсиланов с контактной массой из кремния и меди в соотношении 9 : 1 и при давлении хлористого метила 2—10 *am* значительно повышается скорость реакции, вследствие чего можно намного увеличить подачу хлористого метила и тем самым сократить в 10 раз время реакции. Соотношение между отдельными производными в продуктах реакции в общем такое же, как и в продуктах реакции, полученных без применения давления.

Скорость подачи галоидных алкилов или арилов. Скорость подачи алкил- или арилгалогенида также оказывает значительное влияние на количество и состав продукта реакции. Зависимость выхода метилхлорсиланов от скорости подачи при соответствующей температуре имеет максимум. Этот максимум зависит от температуры и с повышением ее смещается в сторону более высоких значений скоростей подачи. При наиболее высоком общем выходе получается и наивысшее содержание более высокоалкилированных продуктов. При получении фенилхлорсиланов увеличение скорости подачи повышает почасовой выход фенилхлорсиланов и сокращает продолжительность реакции. Одновременно повышается содержание дифенилдихлорсилана по отношению к фенилтрихлорсилану.

ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРЯМЫМ СИНТЕЗОМ

Метилхлорсиланы

Как отмечалось, еще в первых опытах было установлено, что кремний без катализатора не пригоден для прямого синтеза алкилгалоидсиланов. Количественные результаты этих опытов получения метилхлорсиланов не были приведены в литературе.

Метилхлорсиланы получают из хлористого метила и элементарного кремния с прибавлением меди в качестве катализатора при температуре 280—400° [1694].

Примерный состав продуктов реакции (%):

Диметилдихлорсилан	35—80
Метилтрихлорсилан	10—40
Продукты, кипящие ниже 60° (четыреххлористый кремний, трихлорсилан, триметилхлорсилан, метилдихлорсилан)	5—25

При применении контактной массы, состоящей из 90% кремния и 10% сурьмы (контактная масса *I*) или никеля (контактная масса II) [351, 1721], состав продуктов реакции был следующим (в %):

	Контактная масса I	Контактная масса II
Метилтрихлорсилан	30—65	48
Диметилдихлорсилан	5	13,5
Четыреххлористый кремний	5—20	10—20
Трихлорсилан	—	5—10
Побочные продукты	Остальное	Остальное

Согласно литературным данным [310, 713], контактная масса, состоящая из 80% кремния, 11% закиси меди и 9% медной пыли, особо пригодна для получения метилхлорсиланов, так как содержание диметилдихлорсилана в реакционной смеси повышается до 60—70% и получаются воспроизводимые результаты. Также увеличивается и общий выход метилхлорсиланов и значительно уменьшается продолжительность реакции. Содержание диметилдихлорсилана в продуктах реакции снижается по мере расходования кремния в контактной массе. Температуру в реакторе, которая вначале реакции равна 300°, постепенно повышают до 400° по мере снижения выхода метилхлорсиланов до определенного значения. Использование кремния в контактной массе при этом способе достигает 80%.

Факторы, оказывающие влияние на реакцию, и способы, которыми можно повысить содержание диметилдихлорсилана в продукте реакции, уже были описаны нами ранее. Упоминалось также о влиянии цинка на ход прямого синтеза.

При добавлении к контактной массе 0,05—0,50% цинка повышается скорость реакции, уменьшается ее продолжительность и увеличивается выход диметилдихлорсилана в среднем на 25%.

При большом содержании цинка (максимально 3,5% цинка) снижается использование кремния в контактной массе и повышается содержание метилтрихлорсилана в продуктах реакции. Сравнивались контактные массы, состоящие из смеси кремния и меди в соотношении 9 : 1, 8 : 2 и 5:5. Установлено, что использование кремния в контактных массах с соотношением кремния и

меди 9 : 1 и 8 : 2 при добавлении 0,05—0,50% цинка составляет в среднем 60—70%; использование кремния в контактных массах с соотношением кремния и меди 5 : 5 в этих условиях снижается на 30—40%, одновременно растет содержание метилтрихлорсилана и низкокипящих компонентов в продуктах реакции. Добавка цинка к контактным массам в количестве 2—25% повышает содержание триметилхлорсилана от первоначальной величины 3—5% до 10—20%.

При взаимодействии хлористого метила с обычной контактной массой, представляющей собой смесь кремния и меди в соотношении 9 : 1 или 8 : 2, выход метилд хлорсилана составляет 3%. Низкий выход метилд хлорсилана можно повысить добавлением водорода или хлористого водорода к хлористому метилу (см. стр. 73) или применением однохлористой меди в качестве катализатора [169, 309, 345, 1702, D19, D36, D37, D93]. Количество добавляемого катализатора колеблется в пределах 10—20%. Оптимальный состав контактной массы: 85% кремния и 15% однохлористой меди. При использовании такого катализатора количество кремнийорганических соединений со связью Si—H увеличивается на 10—20%.

Примерный состав продуктов реакции (в %):

Метилдихлорсилан	10—16
Метилтрихлорсилан	30—40
Диметилдихлорсилан	20—40
Триметилхлорсилан, четыреххлористый кремний	8—15
Полимеры	5—7

Кроме кремнийсодержащих продуктов при прямом синтезе метилхлорсиланов образуются и некоторые не содержащие кремния продукты, прежде всего водород и алифатические углеводороды—метан, этан и этилен.

Отходящие газы обычно содержат (в %):

Водород	8—15
Метан	65—85
Этан	3—6
Этилен	0,5—1

По составу и количеству отходящего газа можно судить, хорошо ли прошла реакция, т. е. получено ли преимущественно диорганозамещенное—диметилдихлорсилан.

Этилхлорсиланы

Этилхлорсиланы образуются при взаимодействии хлористого этила с контактной массой, состоящей из 80—90% кремния и 10—20% меди, при температуре 300—325°. Реакция протекает со значительно меньшим выходом, чем при получении метихлорсиланов: конверсия хлористого этила не превышает 40%.

При этом продукты реакции имеют следующий примерный состав (в %):

Четыреххлористый кремний	37
Этилтрихлорсилан	27
Диэтилдихлорсилан	26
Триэтилхлорсилан	Следы

Как видно, при реакции образуются в большом количестве четыреххлористый кремний и этилтрихлорсилан.

В последнее время этилхлорсиланы были получены с лучшими выходами при использовании обычной контактной массы—порошкообразной смеси кремния и меди в соотношении 9 : 1 при температуре 260—290°.

Продукты реакции имеют следующий состав (в %):

Диэтилдихлорсилан	35—40
Этилтрихлорсилан	25—30
Этилдихлорсилан	12—15
Триэтилхлорсилан	2—3
Трихлорсилан	3—5
Высококипящие продукты	8—10

Это указывает на лучшее использование органического галогенида.

Непредельные галоидсиланы

Реакция между хлористым винилом и контактной массой, состоящей из 90% кремния и 10% меди, протекает при температуре 300—350°, при этом с очень низким выходом получаются винилтрихлорсилан и дивинилдихлорсилан [332, 987, 993, D108]. Поэтому обычно для получения этих соединений применяют косвенные методы, например дегидрохлорирование хлорэтилтрихлорсилана.

Этилтрихлорсилан хлорируют хлористым сульфурилом в присутствии перекиси бензоила. Полученные α- и β-хлорэтилтрихлорсиланы затем дегидрогалогенируют с помощью хинолина при повышенной температуре. Выход винилтрихлорсилана составляет около 50%.

$$2CH_3CH_2SiCl_3 \xrightarrow[-2HCl,SO_2]{SO_2Cl_2} CH_3CHClSiCl_3 + CH_2ClCH_2SiCl_3 \xrightarrow[-2HCl]{\text{хинолин}}$$

$$\rightarrow 2CH_2{=}CHSiCl_3$$

Хлористый аллил реагирует с контактной массой, состоящей из 90% кремния и 10% меди, при температуре 250° с образованием аллилхлорсиланов [332, 987, 993, 1094]. Реакция сильно экзотермична. Для предотвращения местных перегревов за счет выделяющегося при реакции тепла пары хлористого аллила разбавляют азотом.

В качестве основного продукта образуется аллилтрихлорсилан; более низкий выход диаллилдихлорсилана обусловлен полимеризацией и пиролизом аллильных радикалов.

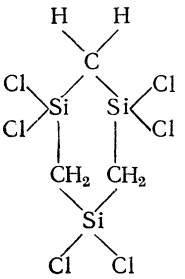
Непредельные галоидсиланы применяют в качестве полупродуктов для получения силиконовых полимеров, преимущественно термореактивных смол. При получении последних используется возможность полимеризации органических радикалов по месту двойной связи.

Хлорсилметилены и хлорсилэтилены

Хлористый метилен [1591, 1592, D24] реагирует при температуре 300° с контактной массой, состоящей из 90% кремния и 10% меди, образуя хлорсилметилены. Оба реакционноспособных атома хлора реагируют с кремнием с образованием ряда продуктов:

$Cl_3Si—CH_2—SiHCl_2$ пентахлордисилметилен

$Cl_3Si—CH_2—SiCl_3$ гексахлордисилметилен



гексахлорциклотрисилметилен

Хлористый метилен разбавляют азотом, который одновременно выполняет роль переносчика.

Дихлорэтан [1592, 2001] реагирует с контактной массой, состоящей из 90% кремния и 10% меди, при температуре 370—380° с образованием ди- и полисиланов с этиленовым мостиком между атомами кремния. Использование дихлорэтана составляет около 70%. Главным продуктом реакции является бис-(трихлорсилил)-этан $Cl_3Si—CH_2—CH_2—SiCl_3$.

Фенилгалоидсиланы

При получении фенилхлорсиланов [1696] из хлорбензола и кремния без катализатора за один проход были получены фенилхлорсиланы с выходом* около 1—2%.

---

* Приведенные в этой части книги выходы фенилхлорсиланов рассчитаны на жидкую реакционную смесь за один проход хлорбензола.

При добавлении к хлорбензолу перед впуском его в реактор 100—200% хлористого водорода (в расчете на объем паров хлорбензола) выход смеси фенилхлорсиланов увеличивается до 7—9% [D88]. В качестве главного продукта был получен фенилтрихлорсилан, дифенилдихлорсилан образовывался только в виде следов. Одновременно получались побочные продукты, как, например, четыреххлористый кремний, дифенил, терфенил, хлорированные дифенилы и т. п. Кремний, применяемый для получения фенилхлорсиланов, не должен содержать алюминия; образующийся при реакции хлористый алюминий способствует отщеплению фенильной группы при повышенной температуре. Вредному действию хлористого алюминия препятствует добавление хлористого натрия, образующего с ним нелетучий и нереакционноспособный комплекс $AlCl_4^- Na^+$ [1874, D89].

При получении фенилхлорсиланов из хлорбензола и серебряно-кремниевой контактной массы выходы колеблются в пределах 12—24%; в качестве главного продукта образуется дифенилдихлорсилан. С медно-кремниевой контактной массой образуется, по литературным данным, 9—13% фенилхлорсиланов, содержащих преимущественно фенилтрихлорсилан [1719]. При получении фенилхлорсиланов из хлорбензола и контактной массы, состоящей из 90% кремния и 10% металлического катализатора—никеля, платины или сурьмы [4], были получены фенилхлорсиланы с выходом 1%.

Для получения фенилхлорсиланов пригодна контактная масса, состоящая из смеси кремния и меди в соотношении 7 : 3. В полученном продукте реакции содержится до 60% фенилхлорсиланов, из них около 40—70% дифенилдихлорсилана и 30—60% фенилтрихлорсилана. Остаток составляют побочные продукты, четыреххлористый кремний, бензол и дифенил. Кроме указанных соединений, образуется в небольшом количестве и трифенилхлорсилан. Преимуществом этой контактной массы по сравнению с контактной массой кремний—серебро или кремний—медь в соотношении 9 : 1—8 : 2 является значительно более высокая скорость реакции, а значит, и бо́льшая скорость подачи хлорбензола при высокой конверсии последнего. Некоторым недостатком считается образование несколько бо́льших количеств побочных продуктов и более низкое содержание в смеси дифенилдихлорсилана по сравнению с фенилтрихлорсиланом.

Сплавы кремния с серебром или медью непригодны для получения фенилхлорсиланов. Согласно нашим наблюдениям, слабое взаимодействие сплавов с хлорбензолом вызвано образованием силицидов, вследствие чего медь и серебро уже не присутствуют в виде металлов. Это подтверждается и более высокой конверсией хлорбензола при реакции его с окисленным сплавом, состоящим из кремния с медью (1 : 1), как об этом упоминается далее. При окислении сплава силицид меди превращается в окись меди, которая восстанавливается хлорбензолом в

металлическую медь, получающуюся в мелкодисперсной и активной форме.

При получении фенилхлорсиланов [355, 1717, 1719] применялись также сплавы кремния с медью (1 : 1), окисленные воздухом при температуре 150—300°. Фенилхлорсиланы получаются с выходом 20—30% вместо 3%, получаемых без катализатора; в качестве главного продукта реакции образуется дифенилдихлорсилан.

Так как бромбензол более реакционноспособен, чем хлорбензол, фенилбромсиланы образуются со значительно более высоким выходом. Согласно Топчиеву, при температуре 400—500° бромбензол реагирует с контактной массой, состоящей из 80% кремния и 20% меди, с образованием 45—55% фенилбромсиланов. В качестве главного продукта образуется фенилтрибромсилан.

Приблизительный состав продуктов реакции следующий (в %):

Фенилтрибромсилан	30—48
Дифенилдибромсилан	10—28
Трифенилбромсилан	Следы

В качестве побочных продуктов образуются четырехбромистый кремний, бромистый водород и др.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО СИНТЕЗА

Изучая механизм реакции прямого синтеза, Рохов выяснил роль меди как катализатора, наблюдая под микроскопом определенным образом уложенные в контактной трубке соприкасающиеся друг с другом слои кремния и меди. После двухчасового пропускания хлористого метила оказалось, что кремний, находящийся вблизи меди, вступает в реакцию; медь, находившаяся по соседству с кремнием, легче улетучивалась, что выражалось в размазывании вначале отчетливой границы между металлами. В другом аналогичном опыте Рохов пропускал хлористый метил при 450° в направлении от кремния к меди и установил, что хлористый метил не реагировал с кремнием. В месте протекания реакции была обнаружена однохлористая медь. В присутствии кремния последняя мгновенно восстанавливается, образуя металлическую медь и четыреххлористый кремний. Эта реакция экзотермична и протекает при температурах выше 265°:

$$CuCl + Si \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}Cl + Cu$$

Чтобы доказать, что хлористый метил действительно реагирует с медью, Рохов пропускал хлористый метил над медью при 250°;

образовавшаяся метилмедь разлагалась на медь и метильные радикалы, которые смывали свинцовое зеркало, образуя тетраметилсвинец. Этими опытами он доказал образование промежуточных металлорганических соединений меди. Время распада метилмеди при 250°, равное 0,003—0,005 сек., он вычислил по расстоянию, на котором высаживалась медь, и скорости пропускания хлористого метила.

Рохов провел также контрольные опыты по фенилированию четыреххлористого кремния фенилмедью в эфире и нашел, что реакция не протекает. Точно так же он не обнаружил никакой реакции при пропускании хлористого метила и четыреххлористого кремния над медью при температуре 250°. Реакция не шла даже при пропускании над кремнием тетраметилсвинца при температуре 250—400°, при которой происходит распад тетраметилсвинца с образованием свободных метильных радикалов CH_3. Из этих опытов следует, что ни кремний, ни четыреххлористый кремний не реагируют со свободными радикалами. Для реакции с метилмедью требуется кремний активировать однохлористой медью.

В результате проведенных опытов Рохов пришел к выводу, что реакция между металлическим кремнием и алкил- или арилгалогенидом протекает по следующей схеме:

$$Si + CuCl \longrightarrow Cu + \underset{\text{промежуточное соединение}}{(Si{-}Cl)}$$

$$(Si{-}Cl) + CH_3\bullet \longrightarrow (CH_3SiCl)$$

или

$$(Si{-}Cl) + CH_3CH \longrightarrow (CH_3SiCl) \Downarrow Cu$$

или

$$(Si{-}Cl) + CuCl \longrightarrow (SiCl_2) + Cu \text{ и т. д.}$$

Медь увеличивает длительность существования органического радикала. Одновременно кремний реагирует с однохлористой медью с образованием связи Si—Cl. При этом однохлористая медь восстанавливается в металлическую, которая вновь вступает в реакцию. Таким образом, кремний активируется для взаимодействия со свободными радикалами, насыщая все четыре свои валентности, и образуется кремнийорганическое соединение. Металлический катализатор выполняет роль переносчика галогена, активирующего кремний. Кроме того, металлический катализатор увеличивает сроки жизни свободных радикалов: он является переносчиком алкилов. Аналогичным образом объясняется и реакция между арилгалогенидами и кремнием в присутствии серебра в качестве катализатора [968, 1000].

Повышенная реакционноспособность хлористого метила по отношению к кремнию в присутствии хлора объясняется тем, что кремний, активированный хлором при 375°, способен расщеп-

лять хлористый метил на радикалы $CH_3\bullet$ и $Cl\bullet$, которые затем при 250° реагируют с кремнием. Реакция протекает по следующему уравнению:

$$CH_3Cl + (Si—Cl) \rightarrow (CH_3SiCl_2)$$

На основе данных по энергии связи были определены примерные величины теплоты образования метилхлорсиланов и тепловой эффект реакций, протекающих при их получении:

$$2CH_3Cl_{газ.} + Si_{газ.} = (CH_3)_2SiCl_{2\ газ.} \qquad \Delta H_{300°K} = -46{,}0\ ккал/моль$$

$$3CH_3Cl_{газ.} + Si_{газ.} = CH_3SiCl_{3\ газ.} + C_2H_{6\ газ.} \qquad \Delta H_{573°K} = -73{,}7\ ккал/моль$$

$$3CH_3Cl_{газ.} + Si_{газ.} = CH_3SiCl_{3\ газ.} + 2C_{тв.} + 3H_{2\ газ.} \qquad \Delta H_{573°K} = -43{,}3\ ккал/моль$$

$$3CH_3Cl_{газ.} + Si_{тв.} = (CH_3)_3SiCl_{газ.} + Cl_{2\ газ.} \qquad \Delta H_{573°K} = +4\ ккал/моль$$

Механизм прямого синтеза фенилхлорсиланов до настоящего времени не изучен. Хёрд и Рохов полагают, что он аналогичен механизму прямого синтеза метилхлорсиланов. При исследовании условий прямого синтеза фенилхлорсиланов в нашей лаборатории с применением контактной массы из кремния и меди было найдено, что, кроме фенилхлорсиланов, образуются в большом количестве побочные продукты, не содержащие кремния,—бензол и дифенил, незначительное количество водорода и очень мало хлористого водорода. Так как первой стадией прямого синтеза является взаимодействие между хлорбензолом и медью, то по окончании этой реакции органический остаток должен существовать в такой форме, в которой он не смог бы далее реагировать с хлорбензолом. В противном случае образовывались бы почти исключительно побочные галоидзамещенные—смесь моно- и дихлордифенила. Органический остаток, образующийся при взаимодействии хлорбензола с медью, не может существовать ни в виде свободного радикала, ни в виде летучего соединения или неустойчивой фенилмеди.

Возникновение побочных продуктов, прежде всего бензола, можно объяснить тем, что образующиеся при взаимодействии хлорбензола с медью фенильные радикалы адсорбируются на поверхности меди. Адсорбированные радикалы захватываются с поверхности меди при реакции с активированной частью поверхности кремния, и образуется фенилхлорсилан. При этом освобождается поверхность меди, которая затем может реаги-

ровать с хлорбензолом. Кроме того, протекает ряд побочных реакций между адсорбированными фенильными радикалами:

$$C_6H_5\cdot + C_6H_5\cdot \rightarrow \cdot C_6H_4\cdot + C_6H_6 \quad (1)$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_5\cdot \rightarrow C_{12}H_{10} \quad (2)$$

$$2C_6H_5\cdot + \cdot C_6H_4\cdot \rightarrow C_{18}H_{14} \quad (3)$$

$$C_6H_5\cdot + \cdot C_6H_4\cdot \rightarrow \cdot\dot{C}_6H_3 + C_6H_6 \quad (4)$$

С помощью уравнений (1) и (4) можно объяснить образование бензола, а уравнениями (2) и (3)—образование дифенила и дифенилбензола. Так как радикал фенил связан с поверхностью меди, он практически не реагирует с хлорбензолом, находящимся в избытке в газовой фазе.

КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРЯМОГО СИНТЕЗА

В заключение попытаемся критически оценить большое число литературных данных, посвященных способам получения кремнийорганических соединений прямым синтезом.

Наиболее пригодной контактной массой, по нашим наблюдениям, является смесь высокопроцентного ферросилиция, содержащего более 95% Si, и металлической меди, предпочтительно свежевосстановленной водородом из соответствующего окисла при высокой температуре и взятой в количестве 10—30%*.

Следует применять мелкодисперсный кремний с величиной частиц менее 250 μ.

Для реакторов с неподвижной контактной массой последнюю лучше всего применять в виде таблеток, спрессованных из порошкообразной смеси кремния и меди и, если требуется, прокаленных при температуре около 1000° в восстановительной или инертной атмосфере, или формованных из порошкообразной контактной массы с добавкой связующего вещества. Применение других соединений меди или других металлов или их сплавов с кремнием не вносит никаких заметных улучшений в ход реакции. Можно значительно улучшить процесс и осуществить его в виде непрерывного процесса путем применения реактора с механическим перемешиванием контактной массы. Для этого можно применять как порошкообразные, так и формованные в частицы требуемой величины контактные массы. Значительного увеличения скорости реакции, а тем самым и сокращения продолжительности процесса, можно достигнуть повышением давления в реакторе. Это особенно относится к получению метилхлорсиланов. Описанные улуч-

* Можно также использовать тонко размолотую медь с величиной частиц до 80 μ, которая, однако, имеет меньшую каталитическую активность, вследствие чего реакцию приходится проводить при более высокой температуре.

щения хода реакции прямого синтеза при разбавлении реакционной смеси различными газами, по нашим наблюдениям, имеют частично умозрительный характер.

В литературе описан ряд промоторов, предназначенных для ускорения реакции и повышения выхода наиболее важного соединения—диметилдихлорсилана. Об этих работах можно сказать то же, что и о работах, описывающих добавление различных газов, т. е. что выданные патенты большей частью имеют умозрительный характер. Пока можно считать доказанным, что небольшое содержание алюминия в контактной массе оказывает благоприятное влияние на ход реакции. Присутствие большего количества алюминия, однако, вызывает обуглероживание контактной массы, ухудшает реакцию или даже прекращает ее и способствует образованию большого количества метилтрихлорсилана. При получении фенилхлорсиланов присутствие в контактной массе алюминия, особенно в виде $AlCl_3$, вызывает отщепление фенильных радикалов от кремния, особенно при перегонке фенилхлорсиланов. Для проведения прямого синтеза фенилхлорсиланов очень важным является хорошее перемешивание порошкообразной контактной массы, а также правильный выбор конструктивного материала. При получении метилхлорсиланов конструктивный материал оказывает на ход реакции значительно меньшее влияние. Опыты по получению фенилхлорсиланов с контактной массой из кремния и серебра, а также из кремния и меди показывают, что более пригодной является контактная масса из кремния и меди (см. стр. 84).

Основными факторами, оказывающими положительное влияние на ход реакции, являются: поддержание равномерной температуры в реакционном объеме, тщательное ее регулирование и проведение реакции при возможно более низкой температуре.

Прямой синтез весьма пригоден для приготовления метилхлорсиланов, которые получаются с относительно большим выходом, причем можно использовать все побочные продукты реакции. Прямой синтез фенилхлорсиланов значительно менее экономичен, так как при высокой температуре реакции происходит значительное разложение хлорбензола и продукта реакции. Это же относится и к получению этилхлорсиланов и непредельных силанов.

6. Повышение степени алкилирования метилхлорсиланов с помощью алюминия или цинка

Как уже упоминалось, при прямом синтезе метилхлорсиланов в качестве главного продукта образуется смесь метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана; триметилхлорсилан образуется лишь в количестве 1—3%. При теоретическом ходе реакции средняя степень алкилирования должна равняться 2, и поэтому

триметилхлорсилан и метилтрихлорсилан должны получаться в равном количестве. В действительности, однако, содержание метилтрихлорсилана в продукте реакции на порядок выше, чем содержание триметилхлорсилана, так как при температуре реакции происходит пиролиз хлористого метила.

Триметилхлорсилан, необходимый для получения силиконовых жидкостей (см. стр. 279), невозможно приготовить в достаточном количестве прямым синтезом; даже при прибавлении цинка или алюминия к контактной массе выход триметилхлорсилана увеличивается незначительно.

Одним из путей повышения степени алкилирования метилхлорсиланов является замещение при повышенной температуре галогена, связанного с кремнием, органической группой. Для алкилирования применяют хлористый метил, хлористый этил и более электроположительные металлы, чем кремний, способные образовывать с алкилгалогенидом при повышенной температуре металлорганические соединения. Лучше всего зарекомендовали себя алюминий и цинк в виде гранул определенной величины или же в виде стружек [297, 988, 994, E75, E93].

Реакцию проводят в контактной трубке, наполненной цинком или алюминием (см. рис. 1, стр. 44), через которую пропускают, например, диметилдихлорсилан и хлористый метил при температуре 300—400°. Хлориды металлов, образующиеся в процессе реакции, собирают в ловушке, подогреваемой до 100°. Остальные летучие продукты конденсируют при охлаждении до —80° и фракционируют на колонке в 100 теоретических тарелок.

В результате опытов найдено, что четыреххлористый кремний и триметилхлорсилан метилируются с трудом, более легко метилируется метилтрихлорсилан и лучше всего диметилдихлорсилан.

Реакция, по-видимому, протекает следующим образом. Алкилгалогенид в контактной трубке реагирует при температуре 300—400° с металлом, образуются металлорганические соединения, которые в момент образования реагируют с хлорсиланом:

$$2Al + 3CH_3Cl \rightarrow CH_3AlCl_2 + (CH_3)_2AlCl \quad (1)$$

$$CH_3AlCl_2 + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow (CH_3)_3SiCl + AlCl_3 \quad (2)$$

Специально приготовленный триметилалюминий не реагирует с хлорсиланами даже при повышенной температуре. Тем самым было доказано, что алюминийорганические соединения алкилируют производные кремния только в момент образования.

При пропускании чистого метилтрихлорсилана через контактную трубку, наполненную алюминием, при температуре 450—500° продукт реакции обогащается диметилдихлорсиланом. Метилирующим агентом является в этом случае метилалюминий,

образующийся при разложении метилтрихлорсилана в присутствии алюминия, на котором был действительно обнаружен высадившийся кремний. Это явление названо нами «автометилированием», так как и метилирующим и метилируемым веществом является метилтрихлорсилан.

Если приведенный метод используют в комбинации с прямым синтезом алкилхлорсиланов, его проводят таким образом, что продукты прямого синтеза далее поступают в контактную трубку, наполненную алюминием или цинком. Избыток хлористого метила, конверсия которого при прямом синтезе составляет около 50%, дополнительно алкилирует продукты реакции.

Наилучших результатов можно достичь при метилировании диметилдихлорсилана, причем образуется до 50% триметилхлорсилана. При метилировании метилтрихлорсилана образуется не более 21% триметилхлорсилана и 11% диметилдихлорсилана. Выход требуемого соединения можно повысить рециркуляцией непрореагировавшего вещества.

Реакцию также можно разделить на две стадии. В первой стадии получают металлорганическое соединение, которое во второй стадии реагирует с хлорсиланом [E62, E63, E96, E97]:

$$3CH_3Cl + 2Al \rightarrow (CH_3)_2AlCl + CH_3AlCl_2$$

$$CH_3AlCl_2 + SiCl_4 \rightarrow CH_3SiCl_3 + AlCl_3$$

7. Алкилирование галоидсиланов с помощью углеводородов

В 1945 г. был опубликован новый метод получения кремнийорганических мономеров—алкилирование галоидсиланов с помощью углеводородов*. Реакцию проводят в трубчатых печах с электрическим обогревом, в которые вводят газообразную смесь обоих реагентов, т. е. смесь галоидсилана и углеводорода, если необходимо, разбавленных инертным газом. Разложение реагентов на свободные радикалы протекает при воздействии какого-либо вида энергии. Энергия, необходимая для разложения, получается за счет высокой температуры в реакционной трубке, электрического разряда, ультрафиолетового света, α- и β-частиц, а также атомов водорода и хлора. Температура реакции в отсутствие катализатора колеблется в пределах 840—1060°, в присутствии катализатора она снижается до 500°. В качестве катализатора применяют металлическое серебро, железо, медь, платину, палладий или их окислы, осажденные на животном угле, пемзе или глиняных черепках в качестве носителя. Реагенты вводят в реактор разными способами:

---

* См. статьи: 12, 507, 1346, 1495, 1804 , 2167, E2, E41—E43, E47, E64, E104.

1. *Вакуумный способ.* Реагенты испаряют в испарителе при разрежении, пропускают через реактор, конденсируют и подают на ректификационную колонну. Вакуум создают насосом, включенным в систему за холодильником.

2. *Использование переносчика углеводорода (инертный газ).* Скорость испарения регулируется температурой испарителя и скоростью подачи инертного газа. В качестве переносчика обычно применяют азот, предварительно очищенный от кислорода и влаги.

3. *Использование испарителя.* Реагенты подают насосом в испаритель, нагретый выше температуры кипения отдельных компонентов, в котором они мгновенно испаряются и поступают в реактор. Коммуникации между отдельными частями аппарата должны быть изолированы, чтобы не происходило конденсации.

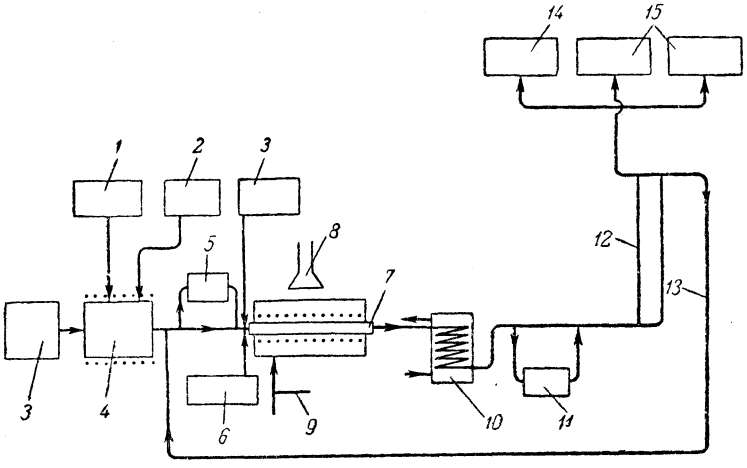


Рис. 5. Схема установки для алкилирования галоидсиланов углеводородами:

1—резервуар жидкого углеводорода; *2*—резервуар для галоидсиланов; *3*—резервуары для газа, служащего переносчиком; *4*—испаритель; *5*—подогреватель; *6*—резервуар газообразного углеводорода; *7*—контактная трубка; *8*—ультрафиолетовое облучение; *9*—источник *а*- и β-частиц, а также атомов водорода и хлора; *10*—холодильник; *11*—насос для создания в системе вакуума; *12*—фракционная колонка; *13*—трубопровод для рециркуляции непрореагировавших продуктов; *14*—приемник для галоидсилана; *15*—приемники для побочных продуктов.

Схема установки для алкилирования алкилгалоидсиланов углеводородами приведена на рис. 5.

После прохода через реактор продукты реакции конденсируются в холодильнике или их адсорбируют охлажденным ксилолом. Затем продукты реакции отделяют от непрореагировавших веществ фракционной перегонкой на колонке с высокой разделяющей способностью. Непрореагировавшие вещества подвергают далее рециркуляции.

Реакция протекает по схеме:

$$SiX_4 + C_nH_{2n+2} \rightarrow SiX_3(C_nH_{2n+1}) + HX$$

$$SiX_4 + 2C_nH_{2n+2} \rightarrow SiX_2(C_nH_{2n+1})_2 + 2HX$$

$$SiX_4 + 3C_nH_{2n+2} \rightarrow SiX(C_nH_{2n+1})_3 + 3HX$$

По-видимому, происходит образование свободных радикалов. Этан расщепляется на два метильных радикала, толуол—на радикалы метил и фенил, вследствие чего применяемый галоидсилан замещается одновременно обеими группами.

При взаимодействии с метаном в качестве основного продукта реакции образуется метилтрихлорсилан, с бензолом—фенилтрихлорсилан, а в качестве побочного продукта дифенил. Количество дифенила зависит от соотношения между бензолом и четыреххлористым кремнием. По литературным данным, конверсия четыреххлористого кремния достигает 3%.

Алкилирование хлорсиланов с помощью углеводородов протекает только при высоких температурах, при которых происходит значительное разложение органических соединений с образованием большого количества побочных продуктов. Это является основным недостатком данной реакции и причиной, почему она не была доведена до промышленного осуществления. Если бы удалось найти подходящий катализатор, то возможно, что хлорсилан-углеводородный синтез смог бы конкурировать с прямым синтезом из кремния и органического галогенида.

Модификацией этого метода является замена хлорсилана кремнием и хлором. Реакция протекает между кремнием и смесью газообразного углеводорода и хлора. Однако в литературе не описаны примеры подобной реакции и выходы соответствующих продуктов.

8. Присоединение галоидсиланов к непредельным соединениям

Способность галоидсиланов присоединяться к непредельным соединениям описал в 1935 г. Штеттер [2067], изучавший реакцию присоединения четыреххлористого кремния к ацетилену и к окиси углерода. Реакции проводили в автоклаве при повышенном давлении и температуре. Непредельные углеводороды и окись углерода разбавляли инертным газом, например азотом. В качестве катализаторов применяли хлорокиси и хлориды металлов, например алюминия.

Реакция протекает по уравнениям:

$$CH{\equiv}CH + SiCl_4 \rightarrow Cl_3SiCH{=}CHCl$$

$$CH_2{=}CH_2 + SiCl_4 \rightarrow Cl_3SiCH_2{-}CH_2Cl$$

$$CO + SiCl_4 \rightarrow Cl_3SiCOCl$$

Позднее реакцию между этиленом и четыреххлористым кремнием $SiCl_4$ изучали многие авторы. Реакция проводилась в автоклаве при давлении от 600 до 1000 *ат* и температуре 75—300°. В качестве катализаторов применяли перекиси ацилов или алкилов (например, перекись бензоила), окислы и хлориды металлов (например, хлористый алюминий, окись ртути) в количестве 5—25% мол., использовали также ультрафиолетовое облучение и др. Хорошие результаты были получены и при применении других галоидсиланов, например четырехфтористого кремния, диметилдихлорсилана и т. п. В качестве главного продукта реакции получалось воскообразное вещество с молекулярным весом 4 000—15 000.

Найдено, что хлорсиланы могут присоединяться ко всем олефинам, содержащим в молекуле 2—4 атома углерода [666, 1797].

Кроме тетрагалоидсиланов, к олефинам могут присоединяться также галоидсиланы, содержащие не менее 1 атома водорода и 1 атома галогена, например трихлорсилан, метилдихлорсилан, фенилдихлорсилан и т. п. Реакцию проводили при температуре 600—700° в отсутствие катализатора [1495]. При использовании катализаторов, аналогичных примененным в предыдущем случае, удалось провести реакцию при температуре ниже 300° [348]. В присутствии хлористого алюминия образовывались в значительной степени нежелательные побочные продукты. Реакцию обычно проводили в автоклаве при давлении 15—200 *ат*, в некоторых случаях было достаточно избыточного давления 200 *мм рт. ст.* Реакцию проводили с этиленом [173, 175, 186, 666, 932, 1353, 1797], пропиленом [171, 173, 175, E22], бутиленом [414, E22], изобутиленом [424, 1632], пентеном-1 [175, 424], пентеном-2 [175], гексеном-1 [175, E90], октеном-1 [175, 1495, 1632, 1949, E112], октеном-2 [1632], деценом [175, E22], додеценом-1 [175, E22], тетрадеценом-1 [175, E22], гексадеценом [175], октадеценом-1 [171, 173, 175], 2-метилгептеном-1 [1632], 2-метилбутеном-2 [1632], 2,2,4-триметилпентеном-3 [1632], 2,2-диметил-4-неопентилпентеном-4 [1632], стиролом [175, 424], гексадиеном [175], бутадиеном [175], β-пиненом [863], норпиненом [442], нафталином [186], аллилхлоридом [1632], винилциклогексеном-3 [175, 424, 697, 934] и другими соединениями*.

При взаимодействии непредельных углеводородов с трихлорсиланом образуется моноалкилтрихлорсилан, с алкил- или арилдихлорсиланом—диалкил- или алкиларилдихлорсилан. Представляет интерес реакция между гексадиеном-1,5 и трихлорсиланом, который присоединяется к обеим двойным связям гексадиена

---

* См. статьи: 165, 187, 644, 1287, 1288, 1364, E12, E15, E16, E33, E34, E37, E66, E68, E69, E70, E71, E73, E79, E80, E100, E109, E112, E119, H35.

с образованием гексахлордисилгексена:

$$CH_2=CH(CH_2)_2CH=CH_2 + 2HSiCl_3 \longrightarrow Cl_3Si(CH_2)_6SiCl_3$$

Кроме того, в результате присоединения трихлорсилана к одной двойной связи гексадиена образуется гексенилтрихлорсилан [175].

При взаимодействии трихлорсилана с ацетиленом сначала трихлорсилан присоединяется к тройной связи ацетилена с образованием винилтрихлорсилана (1), последний реагирует со следующей молекулой трихлорсилана (2) с образованием гексахлордисилэтилена [424, 1288, 2172, E31, E80, E82, E84, E94, E113, E116]:

$$CH{\equiv}CH + SiHCl_3 \longrightarrow Cl_3SiCH=CH_2 \quad (1)$$

$$CH_2=CHSiCl_3 + SiHCl_3 \longrightarrow Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3 \quad (2)$$

Соотношения реагирующих веществ колеблются в пределах 0,5—3 моля трихлорсилана на 1 моль непредельного углеводорода. Выход достигают 95% (в пересчете на углеводород); побочные реакции протекают в незначительной степени. При взаимодействии галоидзамещенного этилена с трихлорсиланом отщепляется хлористый водород, вследствие чего образуется непредельный галоидсилан. Например, из трихлорэтилена и трихлорсилана образуется при 490° главным образом дихлорвинилтрихлорсилан [8, E1, E87].

Аналогично протекает присоединение галоидсиланов со связью Si—H к органогалоидсиланам, содержащим непредельные органические радикалы, например к винил- или аллилтрихлорсилану. Реакцию проводят в автоклаве при температуре 60—150° и повышенном давлении таким образом, чтобы часть реакционной смеси находилась в жидкой фазе.

Реакция протекает по схеме:

$$CH_2=CHCH_2SiCl_3 + SiHCl_3 \longrightarrow Cl_3SiCH_2CH_2CH_2SiCl_3$$

В качестве основного продукта образуется соответствующий дисилалкилен с выходом 40—60% в расчете на непредельный силан [349, 424, 1286, E30, E81]. Аналогичным образом реагирует с этиленом и винилхлоридом силан [773, 774, 990].

Реакция протекает, по-видимому, по радикальному механизму. В органической химии присоединение хлороформа по месту двойной связи инициируется свободными радикалами, которые выделяются при разложении перекиси диацила. В рассматриваемом случае аналогичная реакция протекает еще легче, так как энергия связи Si—H ниже, чем энергии связи C—H.

Изучался механизм реакции взаимодействия олефина с трихлорсиланом в присутствии перекиси диацетила $(CH_3COO)_2$.

Реакция описывается следующей схемой:

$$(CH_3COO)_2 \rightarrow 2CH_3COO\cdot \quad (1)$$

$$CH_3COO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO_2 \quad (2)$$

$$CH_3\cdot + HSiCl_3 \rightarrow CH_4 + Cl_3Si\cdot \quad (3)$$

$$RCH{=}CH_2 + Cl_3Si\cdot \rightarrow RCHCH_2SiCl_3\cdot \quad (4)$$

$$RCHCH_2SiCl_3\cdot + HSiCl_3 \rightarrow RCH_2CH_2SiCl_3 + Cl_3Si\cdot \quad (5)$$

Затем цепная реакция протекает по уравнению (4) [424, 1949].

9. Алкилирование или арилирование галоидсиланов со связью Si — H с помощью органических галоидзамещенных или ароматических углеводородов

По данному методу алифатический* или ароматический** углеводород реагирует с галоидсиланом, содержащим не менее одного атома водорода и галогена, связанных с кремнием.

Реакция протекает по следующей схеме***:

$$RX + 2R'SiHX_2 \rightarrow RR'SiX_2 + R'SiX_3 + H_2 \quad (1)$$

$$RH + R'SiHX_2 \rightarrow R'RSiX_2 + H_2 \quad (2)$$

В качестве побочных продуктов могут получаться насыщенные углеводороды, водород и галоидоводород.

Реакцию проводят в автоклаве при температуре 250—300° и давлении 15—200 *ат*. При температуре выше 400° наступает разложение органических радикалов. В качестве катализатора применяют галогениды алюминия или бора, например хлористый алюминий или бор, или фтористый бор, в количестве около 0,1—5%. При проведении сравнительных опытов с двумя первыми из названных катализаторов было найдено, что хлористый алюминий способствует образованию высококипящих продуктов в большей степени, чем хлористый бор. Выходы составляют 20—40% (в расчете на галогенид или углеводород).

Реакция была успешно проведена с хлористым этилом [556, 586], хлористым пропилом [586], хлористым *н*-бутилом [586], хлористым изобутилом [586], хлорбензолом [156, 174, 1502, E6, E8, E11, E88], дихлорбензолом [174, 557], хлортолуолом [174], хлордифенилом [174], этилхлорбензолом [174, 188], изопропилбензолом [188], бензолом****, толуолом [160, 172, 597, 620],

---

* См. статьи: 156, 174, 188, 556, 557, 586, 1502, E108, E115.

** См. статьи: 160, 172, 176, 288, 516, 589, 597, 619, 1495, 2167, E5, E9, E10, E21, E26, K27, E46, E48, E50, E52, E56, E58—E60, E105.

*** См. статьи: E6, E8, E11, E20, E45, E85, E88, E92.

**** См. статьи: 160, 172, 288, 516, 589, 597, 619, 620, 1495, E5, E8, E9, E26, E28, E48, E50, E56, E58, E60, E105.

этилбензолом [172], дифенилом [160, 172, 589, 597], ксилолом [620], диэтилбензолом [160, 597], триметилбензолом [620]. Применялись трихлорсилан*, дихлорсилан [288, Е26], метилдихлорсилан [156, 160, 172, 597, 620, 1502, Е56], фенилдихлорсилан [160, 188, 597, 620], четыреххлористый кремний [288, 516, 589] и метилтрихлорсилан [589].

При применении моноалкилгалоидсилана, например метилдихлорсилана, образуется дизамещенное производное:

$$CH_3SiHCl_2 + C_6H_5Cl \longrightarrow ClC_6H_4Si(CH_3)Cl_2$$

В качестве главных продуктов получаются хлорфенилметилдихлорсилан и метилхлорсиланы. Кроме того, из реакционной смеси был выделен *бис*-(метилдихлорсилил)-хлорбензол $(CH_3Cl_2Si)_2C_6H_3Cl$ [156]. Аналогично протекает реакция с дихлорбензолом, в результате которой образуется дихлорфенилметилдихлорсилан и метилтрихлорсилан [174].

10. Другие методы получения силиконовых мономеров

Одним из способов получения силиконовых мономеров является алкилирование полихлорсиланов с одновременным расщеплением связи Si—Si [185, 2167, Е14, Е19, Е25, Е29, Е35, Е55, Е118]:

$$RCl + Si_2Cl_6 \longrightarrow RSiCl_3 + SiCl_4$$

Реакцию проводят в автоклаве при температуре 100—450° и давлении до 150 *am* с применением растворителя, например парафинового масла. Для ускорения реакции прибавляют катализаторы—галогениды металлов (однохлористую медь, треххлористую сурьму, хлорную ртуть) в количестве 1—2% в расчете на органический галогенид [170].

Другим способом является алкилирование кремния диалкиловыми эфирами [405, 1692, Е102, Е190] при 250—425° в присутствии 10% меди в качестве катализатора и при добавлении хлористого водорода. Из диметилового эфира при 330° образуется главным образом метилтрихлорсилан, в меньшем количестве диметилдихлорсилан, затем четыреххлористый кремний, трихлорсилан и дихлорсилан. Степень алкилирования можно изменять, варьируя соотношения между диалкиловым эфиром и галоидоводородом; оптимальным отношением является 0,1—1 моль галоидоводорода на 1 моль диалкилового эфира [1692].

Ароматические углеводороды реагируют при повышенной температуре и давлении с триметилхлорсиланом с образованием диметиларилхлорсилана, например:

$$(CH_3)_3SiCl + CH_3C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_2(CH_3C_6H_4)SiCl + CH_4$$

---

* См. статьи: 160, 172, 188, 556, 557, 586, 597, 619, 620, 1495, Е5, Е8, Е9, Е11, Е20, Е27, Е45, Е48, Е50, Е52, Е58—Е60, Е85, Е88, Е92, Е105, Е108.

Реакцию проводят в автоклаве при температуре 300—400° и давлении 10—100 *am*. В качестве катализаторов применяют хлориды металлов, например хлористый или фтористый алюминий или бор, а также хлористый или фтористый водород в количестве до 10% [184, 624, E7, E54, E65].

При получении органогалоидсиланов с низшим алкилом (метил) можно также использовать крекинг высших алифатических галоидсиланов. Крекинг проводят при температуре до 500° и повышенном давлении [E3, E17, E18, E53]. Так, при крекинге *н*-$C_6H_{13}SiCl_3$ образуется метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3, а при крекинге $C_4H_9(CH_3)SiCl_2$—диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$.

Аналогичной прямому синтезу является реакция углеводородов с кремнием в присутствии хлористого водорода при повышенной температуре и давлении [E36, E40, E86]. Трудно сказать, не идет ли в этом случае речь о неоднократно встречающихся патентах умозрительного характера.

ГЛАВА 5

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО СИЛИКОНОВЫХ МОНОМЕРОВ

В предыдущей главе были описаны методы, с помощью которых можно получать кремнийорганические мономеры. Некоторые методы уже устарели и технологически очень трудоемки (алкилирование диалкилцинком и арилирование диарилртутью), другие методы, как, например, применение лития и синтез Вюрца, имеют значение только для лабораторного получения кремнийорганических соединений.

Методы алкилирования и арилирования галоидсиланов с помощью углеводородов и алкил- и арилгалогенидов, замены органического радикала, алкилирования кремния посредством диалкиловых эфиров, взаимодействия тетрахлорметана с кремнием находятся лишь в стадии исследования и возможность их использования в промышленном масштабе пока не подлежит обсуждению.

Хотя присоединение галоидсиланов к непредельным углеводородам и протекает с высокими выходами и, возможно, нашлось бы удовлетворительное технологическое осуществление этого метода, применение его ограничено получением лишь высших производных.

Большое значение для промышленного производства имеют в настоящее время только два метода—синтез Гриньяра и прямой синтез из кремния и органического галоидзамещенного. Оба этих метода имеют свои достоинства и недостатки.

Хотя силиконы вырабатываются в ряде стран, тем не менее об их промышленном производстве имеется очень мало сведений [F1—F9]. Известно, что американская фирма «Dow Corning» раньше вырабатывала силиконовые мономеры, используя синтез Гриньяра. В последние годы она оформила свое производство таким образом, что основные мономеры стали получать прямым синтезом. Синтез Гриньяра применяют лишь для получения мономеров, которые невозможно изготовить прямым синтезом (например, метилфенилдиэтоксисилан, додецилтрихлорсилан). Аналогичными промышленными методами пользуются и на заводах в Западной Европе (во Франции, Федеративной Республике Германии, Италии, Великобритании), которые вырабатывают силиконы по лицензии фирмы «Dow Corning»—например «Wacker-Chemie» (ФРГ); «Midland Silicones» (Англия). Американ-

ская фирма «General Electric» вырабатывает силиконовые продукты главным образом для потребностей электротехнической промышленности. Эта фирма с момента пуска производства производит силиконовые продукты с помощью прямого синтеза. Аналогичный производственный метод применяют и те западноевропейские фирмы, которые работают по лицензии фирмы «General Electric», например «Th. Goldschmidt» (ФРГ) и британский концерн «Imperial Chemical Industries» (I. C. I.).

1. Синтез Гриньяра

Быстрее и легче всего осуществим синтез Гриньяра: он пригоден для получения наиболее важных промышленных типов силиконовых мономеров, а именно: метил- и фенилхлорсиланов. Получение диметилдихлорсилана протекает по схеме:

$$2CH_3Cl + 2Mg \rightarrow 2CH_3MgCl$$

$$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$$

$$2CH_3MgCl + SiCl_4 \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + 2MgCl_2$$

или суммарно

$$2CH_3Cl + 2Mg + Si + 2Cl_2 \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + 2MgCl_2$$

Как видно из уравнений реакции, в качестве побочного продукта образуется хлорид магния, из которого после регенерации с помощью электролиза получается магний и хлор. При гидролизе диметилдихлорсилана (1) выделяется хлористый водород, который можно использовать для получения хлористого метила из метилового спирта (2):

$$n(CH_3)_2SiCl_2 + nH_2O \rightarrow [(CH_3)_2SiO]_n + 2nHCl \quad (1)$$

$$2CH_3OH + 2HCl \rightarrow 2CH_3Cl + 2H_2O \quad (2)$$

При производстве фенилхлорсиланов реакция протекает по схеме:

$$C_6H_5Cl + Mg \rightarrow C_6H_5MgCl$$

$$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$$

$$C_6H_5MgCl + SiCl_4 \rightarrow C_6H_5SiCl_3 + MgCl_2$$

Если в производстве фенилхлорсиланов заменить хлорбензол бромбензолом, реакция протекает с лучшими выходами и образуется меньше побочных продуктов. Вследствие высокой стоимости брома его приходится тщательно регенерировать. Исходя из этих соображений, надо полагать, что наиболее пригодными галогенидами для получения силиконовых мономеров следует считать хлориды.

При использовании тетраэтоксисилана вместо галоидсиланов технологический процесс удлиняется еще за счет стадии этерификации четыреххлористого кремния:

$$SiCl_4 + 4C_2H_5OH \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

Главным преимуществом синтеза Гриньяра является его гибкость, т. е. одинаковая пригодность для получения мономеров всевозможных степеней алкилирования или арилирования. Содержание данного продукта в реакционной смеси можно регулировать путем подбора соответствующих молярных соотношений компонентов реакции, т. е. реактива Гриньяра и соединения кремния. Выходы составляют примерно 70% от теоретического.

Основные недостатки процесса Гриньяра вытекают из свойств магнийорганических соединений. Они неустойчивы, самовоспламеняются, весьма реакционноспособны и чувствительны к атмосферной влаге; в ходе реакции образуется значительное количество солей, затрудняющих выделение мономеров. Из других недостатков метода можно отметить следующие: большое количество производственных операций ($CH_3OH \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3MgCl \rightarrow \rightarrow CH_3SiCl_3$); работа с большими объемами эфирного раствора; гетерогенный характер реакции, низкое содержание кремния в исходном сырье—в $Si(OC_2H_5)_4$ содержится 13,5% Si, а в $SiCl_4$—16% Si.

2. Прямой синтез

При прямом синтезе силиконовых мономеров исходят из компонента с большим содержанием кремния, вследствие чего устраняется один из недостатков метода Гриньяра. Хотя в реакционную смесь кроме кремния добавляют еще от 10 до 30% катализатора (медь или серебро), однако расходуется только кремний; металлические катализаторы можно регенерировать и снова вводить в производственный процесс.

Реакция протекает по следующей схеме:

$$2CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

Как видно из уравнения, метод экономичен лишь при образовании диалкилпроизводных. Однако практически всегда образуются метилтрихлорсилан, четыреххлористый кремний, трихлорсилан, метилдихлорсилан и триметилхлорсилан, вследствие чего снижается использование органических радикалов. Метилтрихлорсилан, имеющий меньшее применение, чем диметилдихлорсилан, можно дополнительно метилировать (см. стр. 90).

Присутствие алкил- или арилтрихлорсиланов в продуктах реакции указывает, насколько неэкономично прошло алкилирование или арилирование кремния. Например, для получения одной молекулы $RSiCl_3$ требуется 3 молекулы RCl:

$$3RCl + Si \rightarrow RSiCl_3 + R—R$$

В результате пиролиза органических радикалов при высокой температуре образуются такие продукты разложения, как углеводороды, водород и углерод, отлагающийся на контактной массе и снижающий ее реакционноспособность.

Главным недостатком прямого синтеза является его малая гибкость, значительная энергоемкость, относительно меньшие выходы, образование большого количества нежелательных побочных продуктов.

ГЛАВА 6

РАЗДЕЛЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ МОНОМЕРОВ

При производстве наиболее важных для промышленности силиконовых мономеров всегда образуется смесь различных замещенных, из которой для последующей переработки следует с помощью фракционной перегонки выделить отдельные соединения.

При получении метилхлорсиланов синтезом Гриньяра образуется смесь, содержащая следующие компоненты:

	Темп. кип.* °С
Четыреххлористый кремний $SiCl_4$	57,6
Метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3	66,0
Диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$	70,0
Триметилхлорсилан $(CH_3)_3SiCl$	57,7
Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$	27,0

При получении метилхлорсиланов прямым синтезом из хлористого метила и элементарного кремния образуется смесь, содержащая, кроме указанных, еще следующие соединения:

	Темп. кип. °С
Метилдихлорсилан CH_3HSiCl_2	40,7
Трихлорсилан $SiHCl_3$	31,8

Кроме того, при разложении хлористого метила при высокой температуре образуются такие углеводороды, как 2- и 3-метилпентаны и 2- и 3-метилгексаны, температуры кипения которых колеблются между 56 и 64° [1789].

Смесь метилхлорсиланов может содержать следующие количества примесей (в %):

2-Метилпентан (60,4°)	0,2—0,3
3-Метилпентан (63,3°)	0,2—0,4
2-Метилгексан (90,1°)	0,1
Этилиденхлорид (57,4°)	Следы

Углеводороды образуют с триметилхлорсиланом и четыреххлористым кремнием азеотропные смеси. Так, 2-метилпентан

* При 760 *мм рт. ст.*, если нет других указаний.

(30%) и триметилхлорсилан (70%) образуют смесь, кипящую при 56,4°; 3-метилпентан (25%) и триметилхлорсилан (75%)—смесь, кипящую при 57,3°; этилиденхлорид (36,5%) и четыреххлористый кремний (63,5%)—смесь, кипящую при 53°. Состав продуктов реакции зависит от условий реакции, главным образом от температуры и состава контактной массы.

Примерный состав продуктов реакции (в %):

Диметилдихлорсилан	50—70
Метилтрихлорсилан	10—30
Четыреххлористый кремний, триметилхлорсилан, метилдихлорсилан, трихлорсилан	0—20

Разделение метилхлорсиланов очень затруднено вследствие их близких температур кипения, а также потому, что четыреххлористый кремний и триметилхлорсилан образуют азеотропную смесь с т. кип. 54,5°, содержащую эквимолекулярные количества обоих хлорсиланов [1782, 1787]. Метилхлорсиланы, за исключением их азеотропных смесей, можно разделить фракционированием на колонке в шестьдесят—сто теоретических тарелок [816, 1339, 1833, G1]. В остатке после перегонки метилхлорсиланов были обнаружены метилхлордисиланы [D55, D56]. Остаток после перегонки расщепляют хлором или хлористым водородом при 200—900° и давлении 100 *ат*. При этом образуется ряд продуктов с метиленовыми мостиками [D8, D54, D57]. Во время перегонки метилхлорсиланов следует иметь в виду, что они легко гидролизуются под действием влаги из воздуха. Образующийся при гидролизе хлористый водород вследствие высокой местной концентрации вызывает коррозию латуни, стали, меди, хрома, алюминия и свинца. Поэтому полученные продукты следует собирать, разделять и транспортировать в отсутствие влаги. Все сосуды, трубопроводы и аппаратура для перегонки должны быть совершенно сухими. При соблюдении таких предосторожностей можно всю аппаратуру изготовлять из обыкновенной стали.

Многие авторы пытались избежать фракционирования на высокоэффективной колонке путем переведения метилхлорсиланов в другие легко разделимые производные, обладающие свойствами, необходимыми для получения силиконовых полимеров.

Одним из таких путей является этерификация метилхлорсиланов алифатическим спиртом или фенолом, при этом атом галогена замещается алкокси- или ароксигруппой. Были проведены опыты по получению замещенных эфиров кремневой кислоты. Реакция протекает по следующей схеме:

$$(CH_3)_{4-x}SiCl_x + xROH \rightarrow (CH_3)_{4-x}Si(OR)_x + xHCl$$

Как видно из уравнения, при реакции выделяется большое количество хлористого водорода, который остается растворенным в реакционной смеси или выделяется с отходящими газами.

Хлористый водород вызывает коррозию реакционных сосудов и трубопроводов.

При этерификации метилхлорсиланов алифатическим спиртом всегда остается непрореагировавший спирт, который после этерификации образует с триметилалкоксисиланом азеотропную смесь. Например, триметилэтоксисилан образует бинарные смеси с этиловым спиртом или бензолом и тройную смесь с этиловым спиртом и бензолом [517].

Из алифатических спиртов испытывались метиловый, этиловый, пропиловый и бутиловый спирты. Метиловый спирт не пригоден для этерификации, так как в значительной степени протекает побочная реакция метилового спирта с хлористым водородом:

$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

Образующаяся вода затем гидролизует продукты реакции, и поэтому выходы очень низки—около 40% от теоретического. Кроме того, метоксисиланы весьма ядовиты (вызывают гемолиз).

При этерификации метилхлорсиланов этиловым спиртом [399, G14] побочная реакция между спиртом и хлористым водородом протекает только в незначительной степени, вследствие чего выходы увеличиваются до 60—75% от теоретического. Этот способ, однако, невыгоден, так как диметилдиэтоксисилан (21%) образует со спиртом (79%) азеотропную смесь, кипящую при 78° [1290].

Приводим температуры кипения некоторых метилэтоксисиланов:

	Темп. кип. °С
Тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$	165,5
Метилтриэтоксисилан $(CH_3)Si(OC_2H_5)_3$.	141—145,0
Диметилдиэтоксисилан $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$.	110—111,0
Триметилэтоксисилан $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ . .	75—76,0

Этерификация метилхлорсиланов пропиловым и бутиловым спиртами [399, G13] протекает с очень хорошими выходами—70—80% от теоретического.

Температуры кипения отдельных метилбутоксисиланов:

	Темп. кип. °С
Тетрабутоксисилан $Si(OC_4H_9)_4$	273—277 160—165 (20 *мм рт. ст.*)
Метилтрибутоксисилан $CH_3Si(OC_4H_9)_3$ . .	236—239 115 (10 *мм рт. ст.*)
Диметилдибутоксисилан $(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2$	186—188 75 (10 *мм рт. ст.*)
Триметилбутоксисилан $(CH_3)_3SiOC_4H_9$ . .	124—126

Трудности, связанные с выделением при этерификации хлористого водорода, были устранены при этерификации метилхлорсиланов с помощью окиси этилена:

$$CH_3SiCl_3 + 3CH_2{-}CH_2 \rightarrow CH_3Si(OCH_2CH_2Cl)_3$$
$$\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Ниже приведены температуры кипения отдельных хлорэтиловых эфиров [303, 1589, 1780]:

	Темп. кип. °С
Тетра-2-хлорэтоксисилан $Si(OCH_2CH_2Cl)_4$	184 (5 *мм рт. ст.*)
Метилтри-2-хлорэтоксисилан $CH_3Si(OCH_2CH_2Cl)_3$ . .	137,0 (6 *мм рт. ст.*)
Диметилди-2-хлорэтоксисилан $(CH_3)_2Si(OCH_2CH_2Cl)_2$ . . .	212—213,0
Триметил-2-хлорэтоксисилан $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2Cl$	131—134,0

Эфиры можно вновь перевести в хлориды действием хлорангидридов органических кислот, например бензоилхлорида. Таким способом можно получить метилхлорсиланы в весьма чистом виде.

Другим химическим методом, служащим для разделения метилхлорсиланов, является переведение их во фторпроизводные с помощью фторидов металлов, например фтористого цинка. Температуры кипения метилфторсиланов [268, 367, G10] более отличаются друг от друга, чем метилхлорсиланов:

	Темп. кип. °С
Четырехфтористый кремний SiF_4 . . .	—65,0
Метилтрифторсилан CH_3SiF_3	—30,0
Диметилдифторсилан $(CH_3)_2SiF_2$ . . .	7,0
Триметилфторсилан $(CH_3)_3SiF$	17,0

Для разделения азеотропной смеси триметилхлорсилана и четыреххлористого кремния можно применять химические методы (перевод компонентов в другие производные) или физические методы. При разделении азеотропной смеси с помощью этерификации спиртами с непрореагировавшим спиртом опять образуется бинарная смесь, которая обычно непосредственно гидролизуется до гексаметилдисилоксана.

Этерификация метилхлорсиланов с применением фенола протекает с хорошими выходами. Температуры кипения тетрафеноксисилана и триметилфеноксисилана значительно отличаются друг от друга:

	Темп. кип. °С
Тетрафеноксисилан $Si(OC_6H_5)_4$	408
Триметилфеноксисилан $(CH_3)_3SiOC_6H_5$	177
Фенол C_6H_5OH	182

Главным достоинством этого практического метода является то, что триметилфеноксисилан не образует азеотропной смеси с

непрсреагировавшим фенолом [369, 567, G2, G5] и что не происходит побочной реакции фенола с хлористым водородом.

Были описаны и другие химические методы разделения метилхлорсиланов или образуемых азеотропных смесей [985, 1042, 1372].

При физических методах разделения азеотропных смесей используются вспомогательные бинарные азеотропные смеси отдельных компонентов с нитрилами органических кислот, например ацетонитрилом или акрилонитрилом [304, 1782, 1787, G3]. Ацетонитрил (темп. кип. 81,6°) и акрилонитрил (темп. кип. 79,0°, 760 *мм рт. ст.*) образуют следующие азеотропные смеси:

	Темп. кип. °С
$SiCl_4 + CH_3CN(9{,}4\%)$	49,0
$(CH_3)_3SiCl + CH_3CN(7{,}4\%)$	56,0
$SiCl_4 + CH_2{=}CHCN(11{,}0\%)$	51,2
$(CH_3)_3SiCl + CH_2{=}CHCN(7{,}0\%)$	57,0

При добавлении нитрила с небольшим избытком отгоняется в качестве первой фракции азеотропная смесь, состоящая из четыреххлористого кремния и нитрила; вторая фракция представляет собой азеотропную смесь триметилхлорсилана с избытком нитрила или же чистый триметилхлорсилан.

Ацетонитрил оказался более пригодным для разделения, чем акрилонитрил. Получающиеся вспомогательные азеотропные смеси и отдельные чистые вещества более сильно отличаются по температурам кипения. Другим преимуществом является способность вспомогательной азеотропной смеси четыреххлористого кремния и ацетонитрила расслаиваться на два слоя. При 25° верхний слой содержит 65%, а нижний 2,7% ацетонитрила. Соотношение (весовое) слоев примерно равно 9 : 1.

Для разделения вспомогательных азеотропных смесей следует применять колонки с эффективностью в 30—60 теоретических тарелок. Верхние слои с более высоким содержанием ацетонитрила служат флегмой, омывающей колонку. Триметилхлорсилан получается чистым или, если применяется избыток нитрила, в виде азеотропной смеси с нитрилом. После отгонки азеотропной смеси четыреххлористый кремний—ацетонитрил из нижнего слоя получают 70% четыреххлористого кремния.

Разделение вспомогательных азеотропных смесей можно проводить также в непрерывнодействующих колонках (рис. 6). Азеотропную смесь четыреххлористый кремний—триметилхлорсилан и нитрил подают в нижнюю часть колонки *1*. Снизу отбирают сырой триметилхлорсилан, а вверху отделяется вспомогательная азеотропная смесь четыреххлористый кремний—ацетонитрил, которая конденсируется и собирается в приемнике *2*. Там она разделяется на два слоя, из которых верхний возвращается в

качестве флегмы в колонку *1*, а нижний отводится в колонку *3*. Из нижней части этой колонки отбирают сырой четыреххлористый кремний, а из верхней ее части в приемник поступает азеотропная смесь четыреххлористый кремний—ацетонитрил.

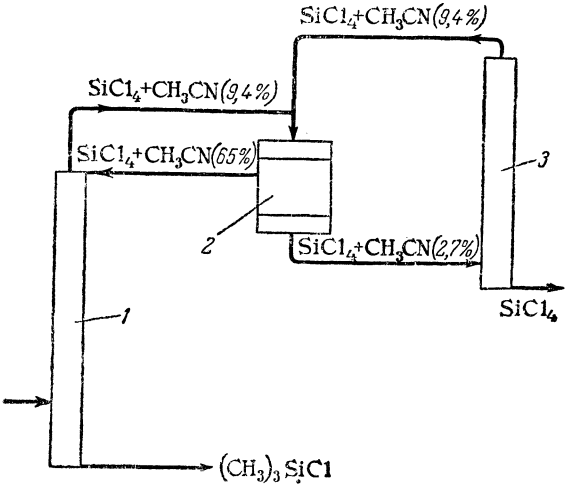


Рис. 6. Схема установки для непрерывного разделения азеотропной смеси из алкилгалоидсиланов и ацетонитрила:

1, *3*—ректификационные колонки непрерывного действия; *2*—приемник дистиллята из колонки *1*.

На производстве азеотропную смесь разделяют также с помощью гидролиза, путем добавления смеси по каплям в воду и промывания раствором едкого натра. Из маслянистого слоя затем выделяют гексаметилдисилоксан и тетракистриметилсилоксисилан $[(CH_3)_3SiO]_4Si$, образующийся при совместном гидролизе обоих соединений [368, 1588, G4, G7].

Другим способом разделения азеотропной смеси является диспропорционирование триметилэтоксисилана четыреххлористым кремнием из азеотропной смеси. Образовавшийся триметилхлорсилан выделяют из реакционной смеси перегонкой [G6]. Аналогичным является способ разделения смеси из диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана, заключающийся в диспропорционировании с диметилдиацетоксисиланом. Из реакционной смеси отгоняется чистый диметилдихлорсилан [G8, G12]. Четыреххлористый кремний из азеотропной смеси также можно адсорбировать хлористым магнием с образованием продукта присоединения $MgCl_2 \cdot SiCl_4$. При этом смесь обогащается триметилхлорсиланом, который отделяют перегонкой [G11].

При получении метилэтоксисиланов синтезом Гриньяра из хлорэтоксисиланов или из тетраэтоксисилана образуется инди-

видуальное соединение или смесь метилэтоксисиланов (см. стр. 62). Температуры кипения индивидуальных производных были уже приведены при описании этерификации метилхлорсиланов этиловым спиртом (см. стр. 104). Реакционная смесь легко разделяется перегонкой на колонне в 15 теоретических тарелок.

При получении этихлорсиланов методом Гриньяра и прямым синтезом продукты реакции представляют собой смесь соединений со следующими температурами кипения:

	Темп. кип. °С
Четыреххлористый кремний $SiCl_4$	57,6
Этилтрихлорсилан $C_2H_5SiCl_3$	100,0
Диэтилдихлорсилан $(C_2H_5)_2SiCl_2$	129,0
Триэтилхлорсилан $(C_2H_5)_3SiCl$	144,0—145,0
Тетраэтилсилан $(C_2H_5)_4Si$	153,0

Отдельные производные отделяют друг от друга перегонкой на колонне в 15 теоретических тарелок.

По методу Гриньяра из фенилмагнийгалогенида и четыреххлористого кремния получают следующие производные:

	Темп. кип. °С
Четыреххлористый кремний $SiCl_4$	57,6
Фенилтрихлорсилан $C_6H_5SiCl_3$	201,0
Дифенилдихлорсилан $(C_6H_5)_2SiCl_2$	305,0
Трифенилхлорсилан $(C_6H_5)_3SiCl$	378,0

Кроме того, образуются еще такие побочные продукты:

	Темп. кип. °С
Дифенил	253
Бензол	80,1
Фенол	182,0

Прямым синтезом из элементарного кремния и хлорбензола получается смесь фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана, а также непрореагировавшего хлорбензола (темп. кип. 132°).

Кроме того, вследствие разложения при высокой температуре хлорбензола образуются дифенил, терфенил и хлорированные дифенилы. Реакционную смесь можно разделить перегонкой на колонке в 10 теоретических тарелок.

ГЛАВА 7

ЭФИРЫ И АНГИДРИДЫ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

1. Получение эфиров ортокремневой кислоты

Эфиры ортокремневой кислоты образуют большую группу кремнийорганических соединений типа $Si(OR)_4$. Они являются первыми кремнийорганическими соединениями, полученными еще в 1845 г. Эбельманом [662] по способу, отличающемуся от способа получения ортоэфиров в органической химии. Четыреххлористый кремний, значительно более реакционноспособный, чем четыреххлористый углерод, легко реагирует с алифатическими спиртами, так что не требуется применения алкоголятов.

Эфиры кремневой кислоты получают главным образом взаимодействием $SiCl_4$ или SiS_2 со спиртами, фенолами, окисью этилена или алкилнитритами и переэтерификацией низших тетраэфиров высшими спиртами или фенолами, а также взаимодействием кремния или силицида магния со спиртами или фенолами.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ЭТЕРИФИКАЦИЕЙ $SiCl_4$ СПИРТАМИ ИЛИ ФЕНОЛАМИ

Получение полностью этерифицированных силанов

Уже Эбельман [662, 663] нашел, что четыреххлористый кремний легко вступает в реакцию со спиртом, при этом образуется тетраэтоксисилан и выделяется хлористый водород. Реакция протекает по уравнению:

$$SiCl_4 + 4C_2H_5OH \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

В качестве главного продукта, при избытке спирта, образуется тетраэтоксисилан [43].

Этерификацию можно проводить или прибавлением спирта к четыреххлористому кремнию, или наоборот. В первом случае реакционная смесь самоохлаждается до тех пор, пока не будет добавлено приблизительно эквивалентное количество спирта, после чего температура начинает повышаться. Напротив, если прибавлять четыреххлористый кремний к спирту, температура реакционной смеси повышается, и следует пользоваться охлаж-

дающей смесью. Понижение температуры реакционной смеси вызывается затратой тепла для испарения хлористого водорода, тогда как повышение температуры вызывается теплотой растворения хлористого водорода в спирте.

При фракционировании реакционной смеси кроме тетраалкоксисилана получают в качестве побочных продуктов и высококипящие продукты, в которых были найдены полиэфиры, например гексаалкоксидисилоксан $(RO)_3Si—O—Si(OR)_3$, октаалкокситорисилоксан $(RO)_3Si—O—Si(OR)_2—O—Si(OR)_3$ и другие высшие полиэфиры.

Полиэфиры получаются вследствие частичного гидролиза и конденсации тетраалкоксисилана:

$$2Si(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow 2(RO)_3Si—OH + 2ROH$$

$$2(RO)_3Si—OH \rightarrow (RO)_3Si—O—Si(OR)_3 + H_2O$$

Гидролиз эфира вызывается влагой, присутствующей в реакционной смеси.

По этому способу был получен ряд алифатических и алициклических эфиров*.

Интересные факты были установлены при изучении реакционных свойств отдельных спиртов. Очень ядовитый [70] тетраметоксисилан получен только после полного обезвоживания метилового спирта пятиокисью фосфора P_2O_5 [756]. Выход тетраметоксисилана уменьшается вследствие того, что между метиловым спиртом и выделившимся хлористым водородом протекает побочная реакция [230, 232]:

$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

Образующаяся вода способствует гидролизу тетраэфира и возникновению высших полиэфиров. Протеканию этой побочной реакции препятствует очень быстрое добавление к четыреххлористому кремнию метилового спирта, взятого только в незначительном избытке. При таком способе выход тетраэфира увеличивается до 80% [1612]. При фракционировании продуктов реакции было найдено, что метиловый спирт, хлористый водород и тетраметоксисилан образуют тройную смесь, кипящую при 69°. Реакция между хлористым водородом и спиртом протекает в значительно меньшей степени при получении тетраэтоксисилана, в незначительной степени при получении тетрапропокси- и тетрабутоксисилана [H186] и вообще не идет при реакции с фенолами.

---

* См. статьи: 1, 439, 522, 631, 662, 663, 756, 804, 944, 977, 1474, 1572, 1647, 2047, H68, H72, H122, H124, H143, H144, H177, H186, H189, H206, H244, H256, H272, S30.

Ниже, на основании литературных данных, приводятся выходы эфиров ортокремневой кислоты в пересчете на $SiCl_4$ (в %):

Тетраметоксисилан $(CH_3O)_4Si$	46
Тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$	74
Тетрапропоксисилан $(C_3H_7O)_4Si$	81,5
Тетрабутоксисилан $(C_4H_9O)_4Si$	67,5
Тетрапентоксисилан $(C_5H_{11}O)_4Si$	40,6

Спирты с разветвленной цепью дают тем более низкие выходы, чем ближе разветвленная цепь расположена к гидроксильной группе. Третичные спирты, например третичный бутиловый спирт, не образуют эфиров с четыреххлористым кремнием в обыкновенных условиях реакции, поскольку значительно быстрее протекает реакция между спиртом и выделившимся хлористым водородом с образованием третичного алкилхлорида и воды.

Выходы этих эфиров в пересчете на $SiCl_4$ следующие (в %):

н-Тетрабутоксисилан (в пересчете на $SiCl_4$)	67,5
Тетраизобутоксисилан	47,8
втор-Тетрабутоксисилан	42,4
трет-Тетрабутоксисилан	Не образуется

Эфиры третичных спиртов можно получить только в присутствии акцепторов хлористого водорода, например пиридина [800, 1242, 1604, 1606, H69, H71, H139, H172, H173].

Этерификацией четыреххлористого кремния ненасыщенными спиртами при охлаждении смесью льда с солью [944, 2042] получены непредельные эфиры ортокремневой кислоты. Последние можно полимеризовать по двойным связям в присутствии органических перекисей в качестве катализаторов.

В результате побочной реакции выделяющегося хлористого водорода с непрореагировавшим спиртом (случай, который мы наблюдали для третичного спирта) уменьшаются выходы тетраэфиров. Выходы можно повысить, как уже указывалось, добавлением третичного амина [701], так выход тетраэтоксисилана можно таким путем повысить от 70—80% до 80—90%. В качестве третичного амина применяли, например, диметиланилин [1881, H212, H256]. Иногда, в случае третичных спиртов, для реакции с четыреххлористым кремнием вместо спирта используют алкоголят щелочного металла [H29, H30, H32, H96]:

$$SiCl_4 + 4(CH_3)_3CONa \rightarrow Si[OC(CH_3)_3]_4$$

Другую модификацию первоначального технологического метода описали Воронков и Долгов, которые добавляли четыреххлористый кремний к кипящему спирту и тем самым достигали быстрого выделения хлористого водорода из реакционной смеси [2162]. Выходы тетраэтоксисилана превышают 80%.

Крешков и Нессонова при проведении этерификации вводили четыреххлористый кремний в спирт при помощи

капиллярной трубки, доходившей до дна сосуда, при охлаждении твердой углекислотой. Одновременно они продували через реакционную смесь сухой воздух для удаления образующегося хлористого водорода. При таком способе выход тетраэтоксисилана также повысился до 80% [789, 1281, 1282]. Повышение температуры во время реакции можно предотвратить, применяя спирт, насыщенный сухим хлористым водородом [1628, 2147, 2148, H175] (см. стр. 109).

Высокие выходы (до 95%) достигнуты при непрерывной этерификации галоидсиланов. Галоидсилан подают в нижнюю часть этерификационной колонны, нагретой до температуры более низкой, чем температура кипения эфира. Спирт вводят в верхнюю часть колонны, так что выделяющийся хлористый водород освобождается от захваченных галоидсиланов. Эфиры, почти полностью освобожденные от хлористого водорода и спирта, собираются в кубе колонны [454, H3, H40, H98, H133, H157, H248].

Другим методом, дающим выход более 90%, является этерификация в газовой фазе. Пары спирта и галоидсилана смешивают в нагретой трубке, наполненной двуокисью кремния. Сконденсированный продукт реакции представляет собой эфир с невысоким содержанием хлористого водорода [1433, H41, H188].

Высоких выходов тетраэтоксисилана—до 85%—достигли также двухступенчатой этерификацией четыреххлористого кремния этиловым спиртом. Сначала при 0° получают хлорэтоксисиланы, применяя 2,5 моля C_2H_5OH на 1 моль $SiCl_4$, затем отдувкой сухим воздухом удаляют из реакционной смеси хлористый водород и добавляют остаток этилового спирта с избытком до 5% [H156, H158, H161].

Аналогично алифатическим спиртам реагируют с четыреххлористым кремнием и другие органические оксисоединения, такие, как хлорзамещенные спирты, аминоспирты, оксиэфиры*, оксикислоты и их эфиры**, моно- и диглицериды органических кислот [696], целлюлоза [978, 1852, 1855, H86] и др. [H4, H10, H57, H83, H110, H130, H134, H174, H197, H208, H217—219].

Реакция четыреххлористого кремния с фенолами была впервые описана в 1885 г. Герткорном [952]. Она протекает аналогично реакции с алифатическими спиртами, но медленнее; ускорить ее можно нагреванием. Выходы тетраароксисиланов [539, 1135, H179] более высоки, чем тетраалкоксисиланов (70—90%), что объясняется практическим отсутствием побочной реакции между фенолом и хлористым водородом. Кроме фенолов были использованы галоидзамещенные фенолы и другие ароматические соединения [H58]. Некоторые тетрааароксисиланы обладают высокой температурой кипения (400—500°) и поэтому применяются в качестве теплоносителей (см. стр. 312).

---

* См. статьи: 413, 418, 419, 522, 1134, 1246, 1899, 2074, 2154.

** См. статьи: 436, 978, 1147, 1150, 1276, 1852, 1853, 1965, H51.

Аналогично четыреххлористому кремнию реагируют с оксисоединениями и другие галоидсиланы, например, трихлорсилан, метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан и другие*. Замещение хлора алкокси- или ароксигруппой протекает по уравнению:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2C_4H_9OH \rightarrow (CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2 + 2HCl$$

Эту реакцию можно использовать для разделения смеси метилхлорсиланов (см. стр. 104).

Аналогично протекает этерификация высших галоидполисиланов и галоидполисилоксанов [1463, 1517, E91, H168, H169, H241). Однако во время реакции происходит частичное расщепление связи Si—Si или связи Si—O—Si, вследствие чего продукт реакции состоит преимущественно из тетраэфира [2, 759, 1546, 1842, 2108, 2109, 2115]:

$$2Si_2OCl_6 + 14C_3H_7OH \rightarrow Si_2O(OC_3H_7)_6 + 2Si(OC_3H_7)_4 + 12HCl + H_2O$$

$$2Si_2Cl_6 + 14C_2H_5OH \rightarrow Si_2(OC_2H_5)_6 + 2Si(OC_2H_5)_4 + 12HCl + H_2$$

Получение частично этерифицированных галоидсиланов

При этерификации четыреххлористого кремния меньшим количеством алифатического спирта или фенола, чем стехиометрическое, можно получить частично этерифицированные галоидсиланы. Так, например, при этерификации четыреххлористого кремния этиловым спиртом образуется смесь хлорэтоксисиланов; из этой смеси можно выделить фракционированной перегонкой отдельные производные.

Реакция протекает в общем виде по следующей схеме, которая, конечно, не выражает фактического стехиометрического хода реакции:

$$4SiCl_4 + 10ROH \rightarrow SiCl_3OR + SiCl_2(OR)_2 + SiCl(OR)_3 + Si(OR)_4 + 10HCl$$

Соотношения между отдельными производными в продукте реакции можно до некоторой степени регулировать, изменяя молярные соотношения между реагентами**.

Частично этерифицированные галоидсиланы можно также получать путем замещения алкокси- или ароксигрупп галогеном с помощью хлорангидридов органических кислот при повышенных температурах [1642, 1649] или в присутствии катализаторов, например хлористого алюминия [1672]:

$$Si(OC_2H_5)_4 + CH_3COCl \rightarrow ClSi(OC_2H_5)_3 + CH_3COOC_2H_5$$

---

* См. статьи: 281, 399, 763, 809, 902, 939, 1122, 1290, 1309, 1383, 1485, 1542, 1771, 2074, H37, H129, H148, H149, H239, H240, H257.

** См. статьи: 436, 1087, 1135, 1218, 1298, 1516, 1607, 1614, 1877, 2155, 2158, H162, H163.

Реакция протекает для некоторых алкоксисиланов с выходом до 90%.

По этому методу можно легко получить из соответствующих метилалкоксисиланов химически чистые метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан и триметилхлорсилан, которые с трудом выделяются в чистом виде при фракционной перегонке. При действии трехфтористой сурьмы в присутствии треххлористой сурьмы на тетраэфиры ортокремневой кислоты образуются фторэфиры [1613].

Аналогично четыреххлористому кремнию можно частично этерифицировать и другие галоидсиланы, например диэтилдихлорсилан, дихлордифторсилан и др. [1383, 1871, H204]. При частичной этерификации происходит только замещение атомов хлора по уравнению:

$$SiCl_2F_2 + 2ROH \rightarrow Si(OR)_2F_2 + 2HCl$$

Получением частично этерифицированных галоидсиланов занимались Фридель и Крафтс [752], применявшие интересные способы взаимного диспропорционирования четыреххлористого кремния и тетраалкоксисилана [803, H118, H123] или же отдельных хлоралкоксисиланов. Реакцию проводили при повышенной температуре в запаянной трубке.

$$Si(OC_2H_5)_4 + SiCl_4 \rightarrow 2SiCl_2(OC_2H_5)_2$$

Взаимным диспропорционированием тетраэтоксисилана и четыреххлористого кремния занимались также Крешков и Нессонова [1282]. Они нашли, что при диспропорционировании, кроме ожидаемого дихлордиэтоксисилана, образуются хлористый этил, эфир и высшие полиэфиры.

Легкость диспропорционирования соединений этого типа уменьшается у высших алкоксисиланов; например, реакцию с тетрабутоксисиланом потребовалось катализировать при помощи хлористого пиридина. Разветвленность углеродной цепи (например, у вторичного бутильного и изобутильного радикалов) подавляет почти полностью диспропорционирование, по-видимому, по причинам пространственных затруднений [803]. Авторы данной монографии нашли, что несимметричные производные, такие как метилтрибутоксисилан и метилтрихлорсилан, претерпевают диспропорционирование при непродолжительном нагревании до 150° почти количественно с образованием соответствующих метилхлорбутоксисиланов [203, H19, H20, H91, H92—H94].

Калинин [1142] повысил выходы хлорэтоксисиланов при частичной этерификации четыреххлористого кремния этиловым спиртом, применив бензол в качестве инертного растворителя.

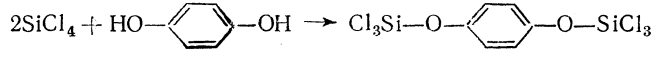
Получение смешанных эфиров ортокремневой кислоты

Смешанные алкокси- или ароксисиланы получают последовательной этерификацией четыреххлористого кремния различными спиртами [Н38]. Таким путем Киппингу и Ллойду [1218] удалось получить тетраэфир с асимметрическим кремнием.

При действии смеси двух спиртов на четыреххлористый кремний образуются смешанные хлоралкоксисиланы (смесь 15 продуктов), которые невозможно разделить фракционной перегонкой [1614].

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ И ФЕНОЛАМИ

Четыреххлористый кремний легко реагирует с двухатомными фенолами, например с пирокатехином, резорцином и гидрохиноном [1731, 1866, 2157, Н16]:

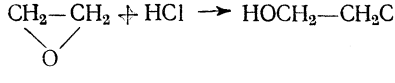


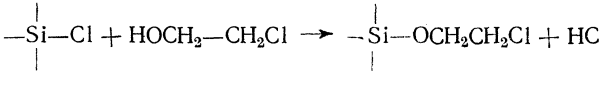
Пирокатехин реагирует обычно только с одной молекулой четыреххлористого кремния, мета- и парапроизводные всегда реагируют с двумя молекулами четыреххлористого кремния. Одновременно образуются полиэфиры [1866]. Аналогичным образом взаимодействует четыреххлористый кремний с многоатомными спиртами [1341, Н64, Н74—Н76, Н82, Н87, Н89, Н90, Н113, Н115, Н183, Н184, Н223, Н224] или фенолами [920, Н207].

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ГАЛОИДСИЛАНОВ ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА

Галоидсиланы реагируют с окисью этилена с образованием 2-хлорэтилового эфира ортокремневой кислоты [320, 797, 1589, 1590, 1786, Н17, Н85, Н194, Н201, Н227].

Реакция протекает в две стадии:





Образующийся по второму уравнению хлористый водород мгновенно потребляется в первой реакции.

Реакцию проводят при нормальном давлении или в автоклаве пропусканием окиси этилена в галоидсилан. Выходы равны приблизительно 80—95%. Скорость реакции повышается при применении сухого хлористого водорода. Эта реакция присоединения не сопровождается, подобно остальным реакциям

этерификации галоидсиланов, выделением больших количеств хлористого водорода, вызывающего коррозию при высоких локальных концентрациях.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ЭТЕРИФИКАЦИЕЙ СУЛЬФИДА КРЕМНИЯ СПИРТОМ ИЛИ ФЕНОЛОМ

При взаимодействии оксисоединений с сульфидом кремния [396, 780, 2265, Н103] при высоких температурах образуются тетраалкокси- или тетраароксисиланы и выделяется сероводород. Реакция протекает по уравнению:

$$SiS_2 + 4C_2H_5OH \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2S$$

Аналогично реагируют не только алифатические спирты, такие как метиловый и этиловый, но и многоатомные спирты, фенолы, например крезол и ксиленол [495, 496, 1427, 1428, 1895] и хлоргидрины [497].

Достоинством этого метода является то, что выделяющийся сероводород значительно менее способен вызывать коррозию, чем хлористый водород.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ НИЗШИХ ТЕТРАЭФИРОВ ВЫСШИМ СПИРТОМ ИЛИ ФЕНОЛОМ

Метод переэтерификации применяется главным образом для получения тех эфиров ортокремневой кислоты, которые трудно получить взаимодействием четыреххлористого кремния со спиртом. Это касается преимущественно непредельных спиртов, например аллилового спирта и т. п.

Реакция переэтерификации ускоряется при добавлении катализаторов, а для сдвига равновесия системы в правую сторону рекомендуется одновременная отгонка выделившегося низшего спирта*. Каталитическое действие оказывают, например, хлористый алюминий, этилат алюминия и этилат сурьмы (III), хлористый водород, четыреххлористый кремний, алкоголяты щелочных металлов, натрий и др.

Реакция протекает с почти теоретическим выходом по уравнению:

$$Si(OR)_4 + 4R'OH \rightarrow Si(OR')_4 + 4ROH$$

В отсутствии катализатора получаются преимущественно смешанные эфиры по следующей схеме [945]:

$$4Si(OR)_4 + 10R'OH \rightarrow Si(OR)_3(OR') + Si(OR)_2(OR')_2 + Si(OR)(OR')_3 + Si(OR')_4 + 10ROH$$

* См. статьи: 212, 296, 422, 539, 709, 945, 1085, 1252, 1426, 1612, 1615, 1671, 1728, 1895, 2137, Н15, Н79, Н143, Н144, Н245.

Так же, как со спиртами, протекает реакция переэтерификации и с аминоспиртами [1246], оксикислотами*, моно- и диглицеридами органических кислот [1084, 1247] и другими соединениями [Н187].

Подобно эфирам ортокремневой кислоты можно подвергнуть переэтерификации и конденсированные полиэфиры и заместить низшие алкоксигруппы высшими алкоксигруппами [Н36, Н176, Н178, Н234] или ацилоксигруппами [Н253].

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СПИРТА С СИЛИЦИДОМ МАГНИЯ

При взаимодействии метилового спирта с силицидом магния Mg_2Si образуется эфир ортокремневой кислоты и алкоголят магния [301, 906, Н81]:

$$Mg_2Si + 8CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_4Si + 2Mg(OCH_3)_2 + 4H_2$$

Если при этерификации исходить из водного сырья, то образуются полиэфиры. Выходы по этой реакции колеблются около 80% (в пересчете на метиловый спирт). При применении высших спиртов реакцию инициируют с помощью безводного метилового спирта; этерификацию можно проводить и водным спиртом. В этом случае образуются конденсированные силикаты. Преимущество этого метода состоит в том, что не образуется хлористый водород, затрудняющий реакцию и вызывающий коррозию.

Аналогичным способом реагирует со спиртами кремнефтористый натрий, образуя тетраалкоксисиланы [Н200].

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРЯМЫМ СИНТЕЗОМ ИЗ ЭЛЕМЕНТАРНОГО КРЕМНИЯ И СПИРТА

На основании опыта, приобретенного при получении галоидсиланов из органических галоидзамещенных и элементарного кремния, Рохов попытался применить этот метод для получения эфиров из кремния и спирта [376, 1700, 1714, Н191]. Он использовал катализаторы, аналогичные употребляемым при прямом синтезе галоидсиланов, т. е. медь или ее соединения, которые смешивал с кремнием и подвергал спеканию в атмосфере водорода при температуре 1000—1100°. При проведении опытов с различными спиртами он нашел, что хорошие выходы получаются только при действии метилового спирта:

$$4CH_3OH + Si \rightarrow Si(OCH_3)_4 + 2H_2$$

Оптимальные температурные границы реакции колеблются между 200 и 325°. Водород, образующийся во время реакции,

---

* См. статьи: 212, 437, 661, 1077, 1148, 1278, 1494, 1958.

способствует возникновению связи Si—H и восстановлению метилового спирта до метана:

$$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Выход тетраэфира уменьшается под действием воды, образующейся в результате побочной реакции; вода вызывает гидролиз и образование конденсированных продуктов реакции:

$$2Si(OCH_3)_4 + H_2O \rightarrow (CH_3O)_3Si—O—Si(OCH_3)_3 + 2CH_3OH$$

Выходы колеблются в пределах 40—50% (в пересчете на метиловый спирт). Небольшое количество метильных радикалов связывается также непосредственно с кремнием. Реакция протекает с образованием силанолов:

$$2CH_3OH + Si \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 \rightarrow [(CH_3)_2SiO]_n + H_2O$$

Именно эту реакцию вначале и стремился провести Рохов при изучении взаимодействия спиртов с кремнием. Состав продуктов реакции был доказан только после тщательного фракционирования и анализа полимеров.

Этиловый спирт в отличие от метилового в аналогичных условиях реагирует очень слабо. Только 10% исходного спирта превращается в конденсированный этилсиликат. Так же, как и при получении тетраметоксисилана, было найдено только незначительное количество алкильных радикалов, связанных непосредственно с кремнием. Судя по невысокому выходу, можно полагать, что эта реакция не получит практического применения.

Реакцию между спиртом и кремнием проводят в аппаратуре, рассматривавшейся уже при описании получения галоидсиланов прямым синтезом. Реакция и в этом случае экзотермична. Главным преимуществом данного технологического метода было бы устранение образования хлористого водорода, который корродирует аппаратуру и увлекает продукты реакции; кроме того, отпала бы необходимость получения $SiCl_4$ в качестве исходного сырья.

Фенолы реагируют с кремнием так же, как спирты [H111]. Аналогом этого метода является реакция между смесью эфира, хлористого водорода и кремния при повышенной температуре с образованием соответствующих органических эфиров кремневой кислоты [H42, H258]. При помощи эфира можно также этерифицировать галоидсиланы в присутствии катализаторов хлористого алюминия или хлористого водорода [H43, H119, H120].

ПОЛУЧЕНИЕМ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЕЙСТВИЕМ АЛКИЛНИТРИТА НА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Необычный способ получения эфиров был запатентован в 1925 г. При взаимодействии алкилнитрита с четыреххлористым кремнием образуется тетраалкоксисилан и в качестве побоч-

ного продукта нитрозилхлорид:

$$4RONO + SiCl_4 \rightarrow (RO)_4Si + 4NOCl$$

По этому способу были получены из соответствующих нитритов метиловые, этиловые, изопропиловые и 2-хлорэтиловые эфиры [260, 1083].

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К СИЛАНОЛАМ

Эфиры ортокремневой кислоты можно также получать методом, аналогичным методу получения кремнийорганических соединений со связью Si—C, а именно: присоединением непредельных органических соединений к триалкилсиланолу:

$$(C_2H_5)_3SiOH + CH_2{=}CH(OC_6H_5) \rightarrow CH_3CH(OC_6H_5)OSi(C_2H_5)_3$$

Реакцию проводят при 65° в запаянной трубке в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора [H226, H228, H230, H231].

2. Получение эфиров тиоортокремневой и селеноортокремневой кислот

Эфиры тиоортокремневой кислоты были получены взаимодействием галоидсиланов с меркаптидами металлов, например меркаптидом натрия [141, 143—147, 658] или с меркаптаном в присутствии триалкиламина или натрия [1576]:

$$SiCl_4 + 4RSNa \rightarrow Si(SR)_4 + 4NaCl$$

При взаимодействии *н*-бутилмеркаптида натрия с трихлорсиланом в толуоле образуется смесь $(н\text{-}C_4H_9S)_3SiH$ и $(н\text{-}C_4H_9S)_4Si$, если реакцию проводят при 0° в бензоле и пиридине вместо толуола, образуется только $(н\text{-}C_4H_9S)_4Si$. Из приведенных примеров видно, что замещение водорода, связанного с кремнием, тиоэфирной группой зависит от условий реакции. При реакции трихлорсилана с третичным бутилмеркаптидом в толуоле образуются $(трет\text{-}C_6H_9Si)_3SiH$ и $(трет\text{-}C_4H_9S)_2SiHCl$ [2237].

Аналогичным образом получаются и эфиры селеноортокремневой кислоты, а именно: взаимодействием четыреххлористого кремния с C_6H_5SeH в бензольном растворе [142, 1002].

При изучении реакции $SiH(SR)_3$ с бромом было найдено, что при различных условиях бром замещает водород или алкилтиогруппу [2240]. Также реагируют и уксусный ангидрид или хлористый бензоил [2239].

3. Получение смешанных ангидридов ортокремневой кислоты

СМЕШАННЫЕ АНГИДРИДЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Для получения смешанных ангидридов основным кремнийсодержащим сырьем являются галоидсиланы или алкоксисиланы. В качестве второго компонента применяют органические кислоты*, ангидриды, эфиры и соли органических кислот**, как предельных, так и непредельных.

Реакция протекает по схемам:

$$SiCl_4 + CH_3COOH \rightarrow Si(OCOCH_3)_4 + 4HCl$$

$$(C_3H_7)_3SiBr + CH_3COOAg \rightarrow (C_3H_7)_3SiOCOCH_3 + AgBr$$

При взаимодействии галоидсиланов с эфирами органических кислот образуется ряд побочных продуктов, описанных Вольновым [2153]:

$$SiCl_4 + CH_3COOC_2H_5 \rightarrow Si(OCOCH_3)_4 + CH_3COCl + C_2H_5Cl + (C_2H_5O)_2SiCl_2$$

Эфиры ортокремневой кислоты реагируют с органическими кислотами или их ангидридами [752, 1151, 1577, H26, H48] при повышенных температурах или давлении:

$$Si(OC_2H_5)_4 + (CH_3CO)_2O \rightarrow (C_2H_5O)_3SiOCOCH_3 + CH_3COOC_2H_5$$

Аналогичным способом реагируют алкилалкоксисиланы [1305, 1648].

$$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5 + (CH_3CO)_2O \rightarrow (C_2H_5)_3SiOCOCH_3 + CH_3COOC_2H_5$$

и ацилоксисиланы [H5]

$$(C_2H_5)_3SiOCOCH_3 + Cl_3CCOOH \rightarrow (C_2H_5)_3SiOCOCCl_3 + CH_3COOH$$

С помощью органической кислоты или ее ангидрида можно вытеснить водород, связанный с кремнием [H53]

$$R'COOH + HSiR_3 \rightarrow R'COOSiR_3 + H_2$$

или аминогруппу [H128].

При использовании непредельных кислот или их солей к реакционной смеси добавляют ингибиторы полимеризации, например пирогаллол и т. п.

---

* См. статьи: 762, 1411, 1417, 1528, 1616, 1621, 1622, H1, H7, H21, H25, H78, H88—H90, H111.

** См. статьи: 25, 163, 234, 235, 605, 653, 887, 984, 1151, 1313, 1545, 1580, 1645, 1828, 1851, 1860, 1907, 1909, 2260, H6, H8, H11, H74—H77, H87, H125, H127, H196, H250.

Смешанные ангидриды ортокремневой кислоты представляют значительно меньший интерес, чем другие кремнийорганические соединения. Их можно применять в органической химии в качестве ацилирующих агентов. Непредельные смешанные ангидриды вследствие их способности к дальнейшей полимеризации используют при получении различных пластических масс.

СМЕШАННЫЕ АНГИДРИДЫ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Силилсульфаты

Силилсульфаты были получены при взаимодействии концентрированной серной кислоты и триметилхлорсилана [1594] или путем разложения гексаметилдисилоксана олеумом (20% SO_3) [1947]:

$$2(CH_3)_3SiCl + H_2SO_4 \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2SO_4 + 2HCl$$

$$(CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + H_2SO_4 \cdot SO_3 \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2SO_4 + H_2SO_4$$

При действии реактива Гриньяра на силилсульфаты образуется тетраалкилсилан [1939]. При действии хлористого водорода силилсульфаты можно перевести в хлорсиланы, а при действии безводного аммиака—в силазаны. При разложении бис-триметилсилилсульфата водой или раствором едкого натра образуется гексаметилдисилоксан и его азеотропная смесь с триметилсиланолом, кипящая при 90—93° [1947].

Силилсульфаты имеют большое значение для каталитической перегруппировки силиконовых полимеров (см. стр. 282); вследствие легкости их образования и гидролиза становится возможным расщепление и перераспределение силоксанных связей [1653].

Силилбораты

Силилбораты $[(CH_3)_3SiO]_3B$ были получены взаимодействием триметилэтоксисилана с борной кислотой в присутствии *п*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора [379, 1289, 1365, 1366, H150, H199, H246, H255]. Силилбораты используются только как отвердители силиконовых лаков и смол.

Силилфосфаты

Силилфосфаты можно получить реакцией между галоидсиланами и триалкилфосфатами при повышенных температурах. Так, например, триэтилбромсилан реагирует при 120—150° с триэтилфосфатом; одновременно из смеси отгоняется бромистый этил. В качестве продуктов реакции образуются этилтриэтилсилилэтилфосфинат $C_2H_5PO(OC_2H_5)[OSi(C_2H_5)_3]$ и бис-(триэтилсилил)-этилфосфинат $C_2H_5PO[OSi(C_2H_5)_3]_2$. Аналогичный продукт получают при взаимодействии $(C_2H_5)_3SiBr$ и $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$. Силилфосфаты легко гидролизуются соляной кислотой [1429, H251].

4. Реакции эфиров и смешанных ангидридов ортокремневой кислоты

Эфиры ортокремневой кислоты представляют собой довольно реакционноспособные вещества: алкоксигруппы можно, например, заместить алкильным или арильным радикалом, галогеном, водородом; эфиры можно гидролизовать и т. д.

Наиболее важной реакцией эфиров, имеющей и техническое значение, является их алкилирование или арилирование, приводящее к получению силиконовых мономеров (см. стр. 52). При частичном гидролизе образуется так называемый этилсиликат 40, нашедший значительное применение в машиностроении (см. стр. 321).

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЛИ АРИЛИРОВАНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Эфиры можно алкилировать, например, цинк-, натрий- или магнийорганическими соединениями:

$$Si(OC_2H_5)_4 + RMgX \rightarrow RSi(OC_2H_5)_3 + MgX(OC_2H_5)$$

Более подробно алкилирование описано в соответствующей главе, посвященной получению силиконовых мономеров (см. стр. 61).

ГИДРОЛИЗ ЭФИРОВ И СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Общим свойством всех эфиров и ангидридов является их легкий гидролиз с помощью воды [1265], особенно в присутствии кислотных или щелочных катализаторов и при высокой температуре. При этом происходит расщепление связи Si—OR или Si—OAc водой с образованием силанолов Si—OH. Силанолы, особенно производные низших алифатических соединений, очень неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых цепей [1265, H80]. При добавлении воды в количестве меньшем, чем эквивалентное, происходит частичный гидролиз, увеличивается молекулярный вес полимера, повышается температура кипения, плотность, вязкость, термостабильность, стойкость к дальнейшему гидролизу и т. п.

Скорость гидролиза зависит от свойств органических радикалов и от условий реакции [961, 964, 966, H13]. Устойчивость алифатических эфиров к гидролизу повышается с увеличением молекулярного веса органического радикала и его разветвленности. Например, третичный бутоксисилан более стоек, чем соединение нормального строения, которое, в свою очередь, более устойчиво, чем этоксисилан. Ароматические эфиры гидролизуются труднее, чем алифатические [964, 1672, 2156].

Скорость гидролиза под действием одной только воды в нормальных условиях очень мала и уже у тетраэтоксисилана реакция протекает в течение нескольких месяцев. Она повышается в гомогенной среде, например в этиловом спирте, ацетоне и т. п. Очень быстро гидролиз протекает в присутствии кислотных или щелочных катализаторов. С повышением температуры скорость гидролиза эфиров увеличивается [6]. В табл. 3 приведены некоторые данные о скорости гидролиза различных эфиров.

Таблица 3

Устойчивость некоторых эфиров ортокремневой кислоты при воздействии влаги воздуха

Эфир	Продолжительность реакции			
	66 час.	90 час.	234 час.	2 месяца
$Si(OC_2H_5)_4$	Слабая муть	Муть	Осадок на дне сосуда	Осадок на дне сосуда
$Si(OC_3H_7)_4$	Не изменяется	Не изменяется	Слабая муть	Гель
$Si(OC_4H_9)_4$	То же	То же	Не изменяется	Не изменяется
$Si(OC_4H_9$-*изо*$)_4$	»	»	Слабая муть	Слабая муть
$Si(OC_4H_9$-*втор.*$)_4$	»	Муть	Муть	Муть
$Si(OC_6H_{13})_4$	»	Не изменяется	Не изменяется	Не изменяется
$Si(OC_7H_7)_4$	»	То же	То же	То же
$Si(OCH_2CH_2Cl)_4$	Осадок на стенках сосуда	Осадок на стенках сосуда	Осадок на стенках сосуда	Осадок на стенках сосуда

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ПОЛИКРЕМНЕВЫХ КИСЛОТ

Этерификация четыреххлористого кремния влажным спиртом

При этерификации четыреххлористого кремния [146, H52, H141, H181] или сульфида кремния [1428] водным спиртом образуются полиэфиры, молекулярный вес которых зависит от содержания воды в спирте.

Этот способ применяется главным образом при получении этилсиликата 40.

Получение полимерных эфиров гидролизом эфиров кремневой кислоты

Эфиры кремневой кислоты обычно гидролизуются при добавлении воды к раствору их в смешивающемся растворителе, т. е. в гомогенной среде. Как уже указывалось, при гидролизе применяются как кислотные, так и щелочные катализаторы [1864,

2082, H65, H73, H138, H185, H213, H232—H234, H237, H238, H243, S42]. Гидролиз тетраэтоксисилана водой в присутствии кислотного катализатора представляет собой реакцию второго порядка, гидролиз, катализируемый щелочным катализатором,— реакция первого порядка и зависит от количества присутствующей воды [H2].

Аналогичным способом проводится гидролиз алкилалкоксисиланов по методу, описанному Андриановым. Последний нашел, что при гидролизе этилтриэтокси- и изобутилтриэтоксисилана водой после 1—2 час. нагревания при 65—90° отщепляется 93—95% этоксигрупп [46].

Можно также проводить гидролиз с помощью влаги воздуха при температуре кипения эфира, даже без добавления взаимно растворимых растворителя и катализатора. При температуре кипения эфира конденсация силанолов протекает мгновенно. Образуются высококипящие масла и далее смолы [862, 1866, 2095, H55].

Получение полимерных эфиров селективным гидролизом атомов хлора в хлорэфирах

Гидролиз проводят в пиридиновом растворе, содержащем соответствующее количество воды. Образующийся при гидролизе хлористый водород связывается пиридином.

Эта реакция была использована при гидролизе хлорбутоксисиланов. Так, например, при гидролизе трибутоксихлорсилана был получен гексабутоксидисилоксан. При селективном гидролизе дибутоксидихлорсилана образуются жидкие циклические полисилоксаны, термически устойчивые до 450° [1087, 1088, 1516, H54, H99, H159, H243]. Аналогичных результатов можно достигнуть с помощью третичных спиртов, например третичного бутилового спирта [1540]:

$$2(RO)_3SiCl + 2(CH_3)_3COH \rightarrow [(RO)_3Si]_2O + 2(CH_3)_3CCl + H_2O$$

Другой способ селективного гидролиза хлорэфиров заключается в разложении их с помощью карбоната натрия [1877].

Получение полимерных эфиров нагреванием тетраэфира с безводной органической кислотой

В 1949 г. был опубликован новый метод получения полиэфиров путем нагревания тетраэфира с 0,5—2 молями безводной алифатической кислоты, например уксусной [1312, H210, H211]. После нагревания реакционной смеси в течение часа при повышенной температуре отгоняли жидкие продукты, и получался эфир с молекулярным весом до 10 000. В продукте реакции ацетоксигруппа была найдена в количестве лишь 2,5—5%.

Реакция протекает по уравнению:

$$x Si(OC_2H_5)_4 + x CH_3COOH \rightarrow [Si(OC_2H_5)_2O]_x + x CH_3COOC_2H_5 + x C_2H_5OH$$

Получение эфиров поликремневых кислот этерификацией силиката натрия спиртом

Гидролизом силиката натрия в водном растворе, подкисленном серной кислотой, и этерификацией бутиловым спиртом можно получить бутоксиполисилоксаны, содержащие 0,5—0,6 моля бутоксигрупп на 1 моль кремния. Из реакционной смеси воду удаляют азеотропной отгонкой [1091, 1229].

Получение полимерных эфиров окислением эфиров сухим воздухом при высоких температурах

При окислении эфиров кремневой кислоты (в том числе содержащих связь Si—H) воздухом при повышенных температурах образуются силоксановые полиэфиры [1750, 1901, H193].

Получение полимерных эфиров из алкоксисиланолов и алкоксихлорсиланов

Полиэфиры кремневой кислоты можно также получить взаимодействием триалкоксисиланола с диалкоксидихлорсиланом с образованием соответствующего трисилоксана [H39, H62]:

$$2(RO)_3SiOH + (RO)_2SiCl_2 \rightarrow (RO)_3Si—O—Si(OR)_2—O—Si(OR)_3 + 2HCl$$

Получение алкокси- или ароксиполисилоксанов из полисилоксанов, содержащих водород, связанный с кремнием

Водород, связанный с кремнием, в алкокси- или ароксиполисилоксане можно заместить алкокси- или ароксигруппой. Реакцию проводят в присутствии щелочных катализаторов [H49, H50, H152, H252, H254].

ЗАМЕЩЕНИЕ АЛКОКСИ- ИЛИ АРОКСИГРУППЫ ГАЛОГЕНОМ

Замещение алкоксигруппы эфира ортокремневой кислоты галогеном было описано еще в 1868 г. В качестве галогенирующих веществ применялись хлорангидриды органических кислот (например, хлористый бензоил или хлористый ацетил), галогениды фосфора, сурьмы, алюминия, галоидоводороды и т. п. [1963, H56, H135, H136, H215, H216].

Действие треххлористого фосфора Вольнов [2158] объясняет следующим образом:

$$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3 + PCl_3 \rightarrow C_2H_5SiCl_3 + P(OC_2H_5)_3$$

Замещение с помощью хлорангидридов органических кислот более подробно описано при получении хлоралкоксиланов (см. стр. 113).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЧАСТИЧНО ЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ ГАЛОИДСИЛАНОВ

Термическое разложение и устойчивость частично этерифицированных хлорсиланов, преимущественно хлорэтоксисиланов, изучал Вольнов.

Изучая термическую устойчивость и диспропорционирование хлорэтоксисиланов при температуре кипения эфира, он сделал следующий вывод: хлортриэтоксисилан частично диспропорционируется в тетраэтоксисилан и дихлордиэтоксисилан; дихлордиэтоксисилан устойчив, трихлорэтоксисилан диспропорционируется и разлагается на четыреххлористый кремний, дихлордиэтоксисилан и хлористый этил.

Аналогичные опыты были проведены Вольновым с трихлоргексилоксисиланом, трихлороктилоксисиланом и трихлорфеноксисиланом и получены аналогичные результаты [2156, H9, H146].

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ЭФИРОВ С ПОМОЩЬЮ НАТРИЯ ИЛИ ЕДКОГО НАТРА

Неожиданной оказалась реакция триалкокси- или триароксисиланов с натрием; реакция протекает при повышенной температуре с выделением газообразного силана:

$$4SiH(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{Na} SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$$

Таким образом реагируют триэтоксисилан, трипропоксисилан, триизопропоксисилан и триизоамилоксисилан [763, 2074, H84].

РАЗЛОЖЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ВОДОРОДОМ

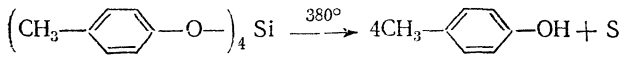
Так же как тетраэтилсилан [583], который разлагается водородом при повышенном давлении и температуре на гексаэтилдисилан и этан, реагируют и некоторые эфиры ортокремневой кислоты [584]. Так, например, тетраэтоксисилан реагирует с водородом при 200° и давлении 100 *am* с образованием гексаэтоксидисилана и этилового спирта. Реакция протекает по уравнению:

$$2(C_2H_5O)_4Si \xrightarrow[200°]{H_2} 2C_2H_5OH + (C_2H_5O)_3Si{-}Si(OC_2H_5)_3$$

При 280°, однако, происходит разложение с образованием этилена:

$$(C_2H_5O)_4Si \longrightarrow 4C_2H_4 + Si(OH)_4$$

Аналогично реагирует и тетраизоамилоксисилан. Тетраароксисиланы, напротив, разлагаются с образованием кремния или окиси кремния:



ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ ИЗ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С ПОМОЩЬЮ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Интересной и имеющей препаративное значение является реакция альдегидов и кетонов с эфирами ортокремневой кислоты [784, 943, 944, Н97, Н203, Н229, Н230, Н231]. Образуются ацетали или кетали с выходом 45—90% согласно уравнению:

$$CH_3CHO + nSi(OC_2H_5)_4 \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + [OSi(OC_2H_5)_2]_n$$

ПОЛУЧЕНИЕ КЕТОНОВ ИЗ СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И УГЛЕВОДОРОДОВ

Смешанные ангидриды реагируют с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора с образованием алкиларилкетонов [1622, Н104—Н108].

$$(RCOO)_4Si + 4C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} 4RCOC_6H_5 + Si(OH)_4$$

ГЛАВА 8

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ СВЯЗИ, КРОМЕ Si—C И Si-ГАЛОГЕН

1. Получение силаминов

Реакции галоидсиланов с аммиаком

Галоидсиланы реагируют с аммиаком весьма энергично уже при низких температурах; при этом происходит замещение атомов галогена на аминогруппы и образуются соответствующие силамины.

При взаимодействии четыреххлористого кремния с аммиаком при —75° образуется твердый полимер невыясненного строения [I 32, I 97], имеющий гексагональную решетку [1121]. При проведении реакции в газовой фазе при 825° наряду с полимером получаются гексахлордисилазан $Si_2(NH)Cl_6$ и циклический тетрамер [I 97]. При аммонолизе гексахлордисилоксана образуется полимерный силоксаназан, превращающийся при нагревании до 1300—1350° в оксинитрид $(Si_2ON_2)_x$, а при дальнейшем нагревании в нитрид $(Si_3N_4)_x$ [196]. При взаимодействии гексахлордисилана с аммиаком также получается полимер, в котором сохраняется связи Si—Si [1872].

Азотсодержащие производные, полученные из дихлорсилана и хлорсилана, весьма нестойки и легко гидролизуются; они разлагаются при разгонке с образованием силана и твердого полимера $[SiH_2(NH)]_x$ [2031]. При взаимодействии смеси Si_2H_5Cl и $Si_2H_4Cl_2$ с аммиаком в среде жидкого азота получается твердый полимер белого цвета [К130].

Триалкилхлорсиланы и аммиак в зависимости от молярных соотношений реагентов образуют первичные (R_3SiNH_2) или вторичные силамины ($R_3SiNHSiR_3$), так называемые силазаны [292]:

$$R_3SiCl + 2NH_3 \longrightarrow R_3SiNH_2 + NH_4Cl$$

$$2R_3SiCl + 3NH_3 \longrightarrow R_3SiNHSiR_3 + 2NH_4Cl$$

Из метилпроизводных нельзя получить первичный силамин, так как всегда образуется гексаметилдисилазан [1499, 1784].

Только объемистые алкильные радикалы, связанные с кремнием, препятствуют вследствие стерических трудностей замещению остальных атомов водорода аминогруппы и в качестве главного продукта получается с хорошим выходом первичный силамин [148, 841, 1331, 1585].

$$(C_2H_5)_3SiCl + 2NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3SiNH_2 + NH_4Cl$$

Такие силамины лишь при нагревании переходят в силазаны [148, 1683, 1732, 1784]:

$$2(C_2H_5)_3SiNH_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3SiNHSi(C_2H_5)_3 + NH_3$$

Третичный силамин образуется вследствие стерических трудностей лишь при аммонолизе незамещенного хлорсилана [2031]:

$$3H_3SiCl + 4NH_3 \longrightarrow (H_3Si)_3N + 3NH_4Cl$$

Из трифенилхлорсилана с хорошим выходом образуется трифенилсиламин [1270]. Для получения гексафенилдисилазана была использована реакция трифенилфторсилана с литием в среде толуола и при введении газообразного аммиака [I 32].

Хлоралкоксисиланы реагируют с аммиаком с образованием аминоалкоксисиланов, так как алкоксигруппа не замещается. Триалкоксихлорсиланы дают гексаалкоксидисилазаны, диалкоксидихлорсиланы образуют маслообразные полимеры [570, 1732]. Только путем введения хотя бы одной третичной алкоксигруппы в молекулу триалкоксисилана можно получить в результате реакции с аммиаком триалкоксисиламин [1497]:

$$(трет\text{-}C_4H_9O)(C_2H_5O)_2SiCl + NH_3 \longrightarrow (трет\text{-}C_4H_9O)(C_2H_5O)_2SiNH_2$$

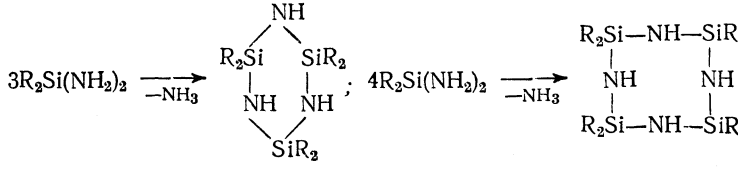
При введении аммиака в кипящий раствор ди-*трет*-бутоксидихлорсилана в четыреххлористом углероде получается гекса-*трет*-бутоксидисилоксан, тогда как, если проводить реакцию с жидким аммиаком, можно получить с хорошим выходом ди-*трет*-бутоксисиландиамин [1334]:

$$(трет\text{-}C_4H_9O)_2SiCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow (трет\text{-}C_4H_9O)_2Si(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

Трет-бутоксисиламины являются относительно стойкими соединениями, используемыми в промышленности главным образом для гидрофобизации различных материалов (см. стр. 288 сл.) [1497, 1605].

Диалкилдигалоидсиланы реагируют с аммиаком с образованием силандиаминов, тотчас же превращающихся в силазаны [291, 307, 546, 905, 1070]:

$$R_2SiCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow R_2Si(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$



Диалкилсилазаны являются азотсодержащими аналогами силоксанов, из которых образуются линейные или пространственные полимеры.

Из дифенилдихлорсилана и аммиака при повышенных температурах образуется гексафенилциклотрисилазан; а при —30° наряду с циклосилазаном получается также *симм*-тетрафенилдиаминодисилазан:

$$NH_2Si(C_6H_5)_2—NH—Si(C_6H_5)_2NH_2$$ [1326]-

При аммонолизе алкилтрихлорсиланов всегда получаются высокомолекулярные полимеры [1071], силантриамины не удалось выделить ни с одним из органических радикалов, даже в самых мягких условиях реакции [I 33].

Реакции галоидсиланов с аминами

Тетрагалоидсиланы реагируют с аминами и в отличие от реакции с аммиаком дают мономерные моно-, ди-, три- и тетра-(алкиламино)-силаны [17, 451, 685, 923, 1123, 1489, 1682, 1683, 1686, 1784]:

$$SiCl_4 + xNHR_2 \longrightarrow Cl_{4-x}Si(NR_2)_x$$

При взаимодействии с диалкиламинами, легче всего образуются моно- и ди-(диалкиламино)-производные [451, 1344, 1489]; три-(диалкиламино)-производные получаются уже с большими трудностями, особенно при применении более объемистых заместителей [118]; тетра-(диалкиламино)-силаны получают с помощью специальных методов. Так, например, тетра-(диметиламино)-силан образуется при нагревании три-(диметиламино)-силана с диметиламином в трубке Кариуса [117] в течение 6 час. при 100°. Диэтиламинопроизводное было получено при взаимодействии три-(диэтиламино)-бромсилана, диэтиламина, бромистого этила и магния [111]; аналогичным методом был получен тетра-(*трет*-бутиламино)-силан [112]. Взаимодействием четыреххлористого кремния с избытком *трет*-бутиламина получается только три-(*трет*-бутиламино)-хлорсилан [I 13].

Аналогично протекают реакции с ароматическими аминами [923, 927, 1683, 1686, 2093 I 89], например при действии избытка анилина на четыреххлористый кремний получается кристаллический анилид [1686]:

$$SiCl_4 + 4H_2NC_6H_5 \longrightarrow Si(NHC_6H_5)_4 + 4HCl$$

При реакции с гетероциклическими азотсодержащими производными, например с пиперидином, образуются моно-, ди- и трипиперидинхлорсиланы [117]. Производные пиррола получаются при реакции пиррилкалия с хлорсиланами [1688].

Третичный-аминосилан получается только при реакции триметиламина с монохлорсиланом SiH_3Cl [686]:

$$(CH_3)_3N + SiH_3Cl \rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}SiH_3Cl^-$$

С аминами реагируют также моно-, ди- и трихлорсилан [1830] и хлорированные полисилоксаны, например октахлортрисилоксан дает с диэтиламином 1,1,3,5,5-пента-(диэтиламино)-1,3,5-трихлортрисилоксан [I 16].

Замещение органическими радикалами не оказывает существенного влияния на способность органогалоидсиланов реагировать с аминами, если только наличие объемистых радикалов не приводит к стерическим трудностям [I 36, K267, 23, 1123, 1268, 1331, 1332, 1334, 1499, 1732, 1784]. Так, например, три-(*о*-толил)-хлорсилан не реагирует с дибутиламином; дибутиламинотри-(*о*-толил)-силан образуется с небольшим выходом при взаимодействии дибутиламина, *п*-метоксифениллития и тритолилхлорсилана [852]. Из трифенилхлорсилана дибутиламинопроизводное получается только с незначительным выходом [841].

Другие способы получения силаминов

Рейнольдс [1689], пытаясь получить трифенилсилилнатрий взаимодействием трифенилсилана с натрием в жидком аммиаке, получил гексафенилдисилазан. При нагревании триэтилсилана с аммиаком в автоклаве реакция не протекает, однако уже при прибавлении небольшого количества натрия при 70° выделяется водород и образуется триэтилсилиламин и гексаэтилдисилазан; при добавлении калия даже при —35° образуется преимущественно дисилазан, с литием при нормальной температуре получается смесь силамина и силазана [I 36]. Алкиламинотрифенилсиланы получаются с хорошим выходом взаимодействием трифенилсилана с амидом лития [841].

Реакция триалкилсилана с аммиаком, катализированная амидами щелочных металлов, протекает следующим образом [I 36]:

$$R_3SiH + NH_3 \xrightarrow{MNH_2} R_3SiNH_2 + H_2$$

(где M—Na, K, Li)

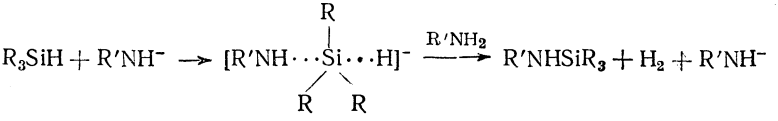
$$R_3SiH + R_3SiNH_2 \rightarrow R_3Si—NH—SiR_3 + H_2$$

Образование дисилазана из силамина отщеплением аммиака менее вероятно, так как дисилазан получается при —35° в качестве главного продукта при каталитическом действии калия.

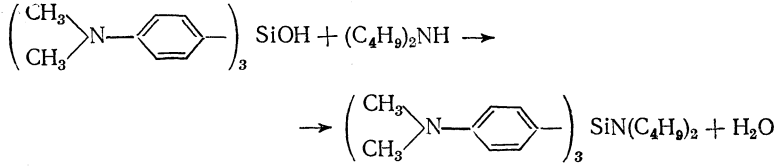
Также гладко протекает реакция между триалкилсиланом и первичными алифатическими аминами или анилином.

Первичные амины с вторичными алкильными радикалами и вторичные амины с первичными алкильными радикалами реагируют с триалкилсиланами только при нагревании в автоклаве до 200—210°; диалкиламины с вторичными алкилами вообще не реагируют.

Приведенная реакция протекает, по-видимому, по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_{N2}):



При взаимодействии трифенилсиланола с диметиламином образуется гексафенилдисилоксан; напротив, трис-[парадиметиламинофенил]-силанол реагирует с дибутиламином с образованием соответствующего алкиламинопроизводного [841]:



При взаимодействии четыреххлористого кремния с азидом натрия в бензольном растворе в присутствии небольшого количества алюмогидрида лития получается кристаллическое вещество белого цвета, легко гидролизуемое, сильно взрывчатое, растворимое в эфире и бензоле, с соотношением Si : N=1 : 3,9 [1118].

Свойства силаминов

Силамины обладают свойствами, аналогичными свойствам галоидсиланов, а также алкокси- или ароксисиланов. Аминогруппа легко гидролизуется уже при действии одной лишь воды [923, 2031]. Благодаря таким свойствам силамины применяются в качестве гидрофобизирующих веществ (см. стр. 291). При гидролизе выделяются аммиак или амины, которые в отличие от хлористого водорода, образующегося при применении хлорсиланов, не портят обрабатываемый предмет.

При действии кислот на силазаны получаются силоксаны. Так, из гексаметилдисилазана образуется гексаметилдисилоксан



Галоидоводороды или концентрированные галоидоводородные кислоты легко переводят силамины обратно в галоидсиланы. Эта

реакция протекает легче, если алкильный радикал, связанный с кремнием, имеет большой объем.

$$R_3SiNH_2 + 2HCl \longrightarrow R_3SiCl + NH_4Cl$$

Алкиламиногруппу в N-алкилсиламинах можно заместить другой алкиламиногруппой [1322, 1333]. Эта так называемая реакция переаминирования напоминает реакцию переэтерификации у эфиров ортокремневой кислоты; проводится она аналогичным образом:

$$R_3SiNHR' + R''NH_2 \longrightarrow R_3SiNHR'' + R'NH_2$$

Алкиламинотриалкилсиланы разлагаются при высоких температурах с образованием дисилазана [1268]:

$$2(C_2H_5)_3SiNHC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_3Si{-}N(C_2H_5){-}Si(C_2H_5)_3 + C_2H_5NH_2$$

Силамины образуют с галоидоводородами кристаллические галогенгидраты [451].

Триметиламиномонохлорсилан $(CH_3)_3NSiH_3Cl$ является хорошим реагентом силилирования [686], образующим, например со спиртами, летучие силилалкиловые эфиры:

$$(CH_3)_3NSiH_3Cl + ROH \longrightarrow H_3SiOR + (CH_3)_3N{\cdot}HCl$$

У силиламинов при взаимодействии со спиртами замещаются одна или две аминогруппы [570, 1497]:

$$(трет\text{-}C_4H_9O)_2Si(NH_2)_2 + R^+OH \longrightarrow (трет\text{-}C_4H_9O)_2Si(NH_2)OR$$

При действии алкиламинов аминогруппы замещаются алкиламиногруппами [1327, 1497]:

$$(трет\text{-}C_4H_9O)_2Si(NH_2)_2 + 2RNH_2 \longrightarrow (трет\text{-}C_4H_9O)_2Si(NHR)_2$$

При нагревании ди-*трет*-бутоксисиландиамина в присутствии сульфата аммония получается гекса-*трет*-бутоксициклотрисилазан [752].

2. Силанолы, силантиолы и их соли

При гидролизе кремнийорганических соединений, содержащих гидролизуемые группы, получаются соединения, у которых гидроксил связан с атомом кремния, так называемые *силанолы*. Все эти оксисоединения характеризуются малой устойчивостью.; при нагревании или при действии кислот они конденсируются с образованием силоксанов. Это относится главным образом к силандиолам. Так, например, диметилсиландиол, очень мало устойчивое соединение, было получено только в 1953 г. Силанолы, содержащие три гидроксила, связанных с одним атомом кремния, вообще не могут существовать в виде мономеров.

Силанолы получают гидролизом реакционноспособных кремнийорганических соединений, таких как галоидсиланы, силамины, алкоксисиланолы* и т. п. Учитывая неустойчивость силанолов, гидролиз следует проводить в весьма мягких условиях—в нейтральной среде и при низкой температуре:

$$R_3SiX + H_2O \longrightarrow R_3SiOH + HX$$

(где X—галоген, NH_2, NHR, NR_2, OR, SH, SR, CN, NC, NCO, CNS, SCN, OCOR, металл и т. п.).

Галоидсиланы обычно гидролизуют холодным водным раствором аммиака [1458, 1637].

Силанолы также получают из кремнийорганических соединений окислением водорода, связанного с кремнием:

$$R_3SiH \xrightarrow{O} R_3SiOH$$

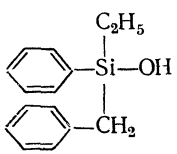
Киппинг [1215] получил ряд силанолов, применив интересную реакцию между алкилмагнийгалогенидом и гексаалкил- или арилциклотрисилоксаном:

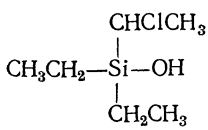
$$(R_2SiO)_3 + 3R'MgX \xrightarrow{3H_2O} 3R_2R'SiOH + 3MgX(OH)$$

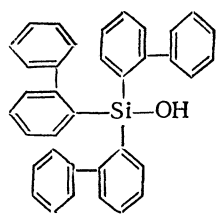
Аналогичным способом взаимодействуют реактивы Гриньяра и с высшими циклическими полисилоксанами [1772].

Стабильность силанолов растет с увеличением числа и размера органических заместителей у атома кремния. Сильнее всего проявляется стабилизующее влияние трех арильных групп, связанных с кремнием [1544, 1545, 2063]. По данным Наметкина для перевода трифенилсиланола в гексафенилдисилоксан требуются весьма жесткие условия реакции [1544]. Триэтилсиланол в тех же условиях, что и триметилсиланол, конденсируется в $1{,}6 \cdot 10^{-3}$, а трифенилсиланол в $2 \cdot 10^{-6}$ раз медленнее [Р153]. Кислоты катализируют конденсацию значительно быстрее, чем щелочи, например HCl в 500 раз более сильный катализатор, чем KOH.

В некоторых случаях вследствие стерических трудностей дисилоксаны вообще не могут получаться в жестких условиях и вместо конденсации происходит разрушение молекулы. Так ведут себя, например, бензилфенилэтилсиланол, α-хлорэтилдиэтилсиланол и три-(2-бифенилил)-силанол







* См. статьи: 1193, 1300, 1305, 1637, 1684, 1580, 1193, 2074, С97.

По своим свойствам силанолы напоминают спирты. Дипольные моменты силанолов, хотя и ниже, чем у спиртов (1,65D), однако выше, чем у фенолов (1,40D); например, дипольный момент триэтилсиланола равен 1,5 D [1431]. Водород гидроксильной группы в триалкилсиланолах более реакционноспособен, чем активный водород в третичном спирте [1948]. При добавлении к триэтилсиланолу серной кислоты через некоторое время образуется триэтилсилилсульфат (1), который под действием соляной кислоты переходит в триэтилхлорсилан (2). В течение получаса иод полностью дегидратирует триэтилсиланол (3), при действии металлического натрия в ксилоле выделяется водород и образуется триэтилсиланолят натрия (4) [1594, 1948]:

$$2(C_2H_5)_3SiOH + H_2SO_4 \rightarrow (C_2H_5)_3SiOSO_2OSi(C_2H_5)_3 + 2H_2O \quad (1)$$

$$(C_2H_5)_3SiOH + HCl \rightarrow (C_2H_5)_3SiCl + H_2O \quad (2)$$

$$2(C_2H_5)_3SiOH \xrightarrow{J_2} [C_2H_5)_3Si]_2O + H_2O \quad (3)$$

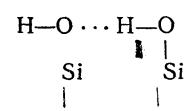
$$2(C_2H_5)_3SiOH + 2Na \rightarrow 2(C_2H_5)_3SiONa + H_2 \quad (4)$$

Аналог триэтилсиланола—триэтилкарбинол $(C_2H_5)_3COH$ не реагирует с металлическим натрием с выделением водорода.

Дисиланол был получен гидролизом пентафенилхлордисилана влажным диоксаном [B21]:

$$(C_6H_5)_3Si—Si(C_6H_5)_2Cl \xrightarrow{\text{диоксан, } H_2O} (C_6H_5)_3Si—Si(C_6H_5)_2OH$$

Силанолы, аналогично $AlCl_3$, легко ассоциируются [I 7], например, в среде бензола или циклогексана или же через водородные мостики.



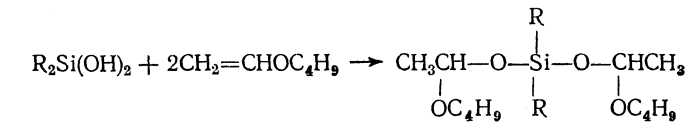
Степень ассоциации уменьшается с увеличением размеров алкильных радикалов вследствие стерических затруднений [I 57].

Сходство силанолов с углеродсодержащими аналогами видно из значений теплот испарения, энтропии и дипольных моментов:

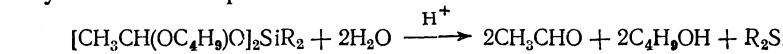
	$\Delta H_{исп.}$ ккал/моль	$\Delta S_{исп.}$ ккал/моль	μ
$(CH_3)_3SiOH$	10,9	29,4	2,01
$(CH_3)_3COH$	9,7	27,2	1,74
$(C_2H_5)_3SiOH$	12,1	28,3	0,62
$(C_2H_5)_3COH$	12,3	29,7	1,13

Касаточкин и др. [О64] исследовали поведение гидроксильных групп в метил- и этилсиланолах с помощью инфракрасной спектроскопии и показали, что степень ассоциации силанолов в растворе повышается с увеличением концентрации. Они не нашли максимума поглощения для свободной гидроксильной группы, содержащейся в чистых силанолах, показав этим, что силанолы конденсируются через водородные мостики. На основании спектральных данных они заключали, что из четырех молекул силанола образуются циклы.

Силандиолы реагируют с избытком винилового эфира с образованием кремнийорганических ацеталей (I 102]:



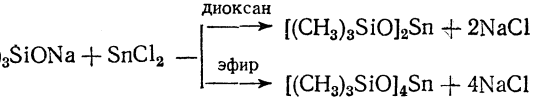
При гидролизе ацеталей получаются силандиол, ацетальдегид и бутиловый спирт:



Сильнокислый характер гидроксильного водорода проявляется в том, что силанолы образуют *силаноляты* не только со щелочными металлами [1937, 2073], но и с окислами тяжелых металлов, например с окисью свинца [1594]; силаноляты образуются также при взаимодействии силанолов или силоксанов с концентрированными растворами гидроокисей щелочных металлов или с $NaNH_2$.

Был получен целый ряд мономерных и полимерных солей металлов, кристаллизующихся с водой или метиловым спиртом, которые можно использовать в качестве катализаторов конденсации или отверждения силиконовых полимеров [491, 1026, 1056, 1058, 1419]. Силаноляты щелочных металлов при каталитической перегруппировке силоксановых цепей оказывают такое же действие, как и силилсульфаты (см. стр. 282).

Силаноляты других элементов можно получить при взаимодействии силанолятов щелочных металлов с хлоридами металлов [Р359], например:



Были получены следующие силандиолы: диметил-[I 59, I 66,] диэтил-[571, I 51], дипропил- [I 51], дибутил-[I 51], диаллил-[I 87], дифенил-[408, 410, 573, 1197, 1244, 1458, I 85, I 91], ди-*п*-толил-[1221], фенилэтил-[I 63, I 92], фенилбензил-[1458] и бензилэтилсиландиол [I 91].

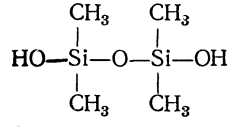
Дифенилсиландиол можно получить с хорошим выходом и в довольно чистом виде гидролизом дифенилдихлорсилана на колонке с окисью алюминия [N9].

С большим трудом получаются низшие алифатические силандиолы, особенно диметилсиландиол, который был получен и выделен только в 1953 г. осторожным гидролизом метокси-[I 66] и этоксипроизводных [I 59].

Существование силандиолов, наряду с невозможностью образования двойной связи у кремния, является одним из основных различий между химией углерода и кремния. Очевидно, те же факторы, которые препятствуют образованию двойной связи у кремния, способствуют образованию стабильных диолов. Одним из этих факторов может быть поляризующее действие электроположительной группы $R_2Si<$.

Силандиолы представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в кислородсодержащих растворителях, некоторые растворимы даже в воде (диэтил- и фенилэтилсиландиол). Они устойчивы при нормальной температуре. При нагревании или при действии кислот и щелочей они дегидратируются с образованием циклических силоксанов (см. стр. 277 сл.).

Выделены также промежуточные продукты конденсации силандиолов, линейные ди- и трисилоксандиолы, из которых наиболее стойкими являются арил- и аралкилпроизводные. В последнее время был получен также метилсилоксандиол. При добавлении по каплям диметилдихлорсилана к избыточному количеству воды, нейтрализованной в процессе гидролиза аммиаком, был получен тетраметилдисилоксан-1,3-диол в виде белого кристаллического вещества, растворимого в воде:



При кипячении с подкисленным бутиловым спиртом он этерифицируется и образуется диметилдибутоксисилан [1373].

Дисилоксандиол менее чувствителен к конденсирующему действию H^+-и OH^--ионов, что объясняется отчасти большей удаленностью OH-групп друг от друга, отчасти стабилизирующим действием внутримолекулярной ассоциации; стабилизация может наступить также в результате образования шестичленного цикла с водородными мостиками [I 59].

В последнее время был получен первый силантриол. При гидролизе фенилтриметоксисилана дистиллированной водой при низкой температуре в присутствии следов уксусной кислоты образуется кристаллический фенилсилантриол, соединение весьма нестойкое, особенно в растворе [I 105].

Известны также серосодержащие аналоги силанолов —*силантиолы*, образующиеся замещением галогена [250, 764, 2238] ил аминогруппы [1330, I 77] при реакции с сероводородом.

$$SiCl_4 + H_2S \rightarrow Cl_3SiSH + HCl$$

3. Кремнийорганические соединения, содержащие группы SCN, NCS, NCO и NC

Силилтио- и силилизотиоцианаты были получены взаимодействием галоидсиланов с тио- или изотиоцианатом серебра*, свинца [1687], натрия [255, 346] или аммония [I 108].

Реакция протекает по уравнению

$$SiCl_4 + 4AgNCS \rightarrow Si(NCS)_4 + 4AgCl$$

в инертном растворителе, например в бензоле; выход составля около 60—85%. Реакция с солями натрия была проведена с х рошим выходом в аппарате Сокслета; изотиоцианат натрия по мещали в экстракционную камеру прибора [255, 346].

Трифенилсилилизотиоцианат образуется при нагревании трифенилхлорсилана с тиомочевиной [840]:

$$(C_6H_5)_3SiCl + CS(NH_2)_2 \rightarrow (C_6H_5)_3SiNCS + NH_4Cl$$

При нагревании тетраизоцианатсилана $Si(NCO)_4$ с тетратиоцианатсиланом $Si(SCN)_4$ до 215° происходит взаимное диспропоционирование [735].

Силилизоцианаты получают реакцией между галоидсиланом изоцианатом серебра** или свинца [1244].

Реакция протекает по уравнениям:

$$SiCl_4 + 4AgNCO \rightarrow Si(NCO)_4 + 4AgCl$$

$$SiCl_4 + AgNCO \rightarrow SiCl_3NCO + AgCl$$

$$(C_2H_5)_3SiCl + AgNCO \rightarrow (C_2H_5)_3SiNCO + AgCl$$

Аналогичные реакции протекают и с хлорсилоксанами, например с гексахлордисилоксаном или октахлортрисилоксаном [736]:

$$Cl_3Si—O—SiCl_3 + 6AgNCO \rightarrow (NCO)_3Si—O—Si(NCO)_3 + 6AgCl$$

С помощью фтористого бора можно перевести изоцианаты в фторсиланы; образуется смесь $FSi(NCO)_3$, $F_2Si(NCO)_2$ и F_3SiNCO, из которых последнее соединение неустойчиво даже при нормальных условиях [732].

---

* См. статьи: 19, 20, 22, 24, 26—28,658, 1136, 1498, 2098.

** См. статьи: 19—21, 28, 197, 346, 731—734, 737, 1378.

Все упомянутые производные имеют ряд общих свойств, например при взаимодействии со спиртами образуются эфиры и выделяется слабая кислота, содержание которой можно определить титрованием [27, 732]:

$$Si(SCN)_4 + 3CH_3OH \rightarrow Si(OCH_3)_3(SCN) + 3HSCN$$

Они легко гидролизуются водой [840, 1136], однако не реагируют с реактивом Гриньяра [732].

Тиоцианотрихлорсилан диспропорционируется при высокой температуре [735]:

$$4SiCl_3SCN \underset{}{\overset{t^\circ}{\rightleftharpoons}} 3SiCl_4 + Si(SCN)_4$$

Нагревание $Si(NCO)_4$ и $Si(SCN)_4$ при 140° в автоклаве приводит к диспропорционированию с образованием тиоцианатсилилтриизоцианата [735], который, однако, не удалось выделить из смеси.

При взаимодействии цианистого серебра с триметилгалоидсиланом образуются только изонитрилы [1378]:

$$(CH_3)_3SiBr + AgCN \rightarrow (CH_3)_3SiCN + AgBr$$

Аналогичным образом был получен диизонитрил $(CH_3)_2Si(CN)_2$; три- и тетрапроизводные получить не удалось.

Эти соединения бурно реагируют с водой, выделяя синильную кислоту; при реакции с реактивом Гриньяра замещается группа CN; нагреванием с порошкообразной серой получаются изотиоцианаты; при реакции с HgO и гидрировании на никеле Ренея образуется гексаметилдисилоксан.

Изотиоцианаты образуются также взаимодействием триэтилсилана с роданидом серебра [658]:

$$(C_2H_5)_3SiH + AgSCN \rightarrow (C_2H_5)_3SiSCN + Ag + {}^1/_2H_2$$

Сравнение молекулярных рефракций и температур кипения производных тиоцианистой и изотиоцианистой кислот показывает, что, согласно приведенным реакциям, всегда получается силилизотиоцианат [24, I 108]. Это подтверждается также реакцией [1378]:

$$(CH_3)_3SiCN + S \rightarrow (CH_3)_3SiSCN$$

4. Кремнийорганические соединения, содержащие другие элементы

Триарилсиланы образуют относительно стойкие соединения с щелочными металлами, главным образом с калием. Наилучшим методом получения этих соединений является расщепление гексаарилдисилана сплавом, состоящим из натрия и калия в полярном растворителе, например в эфире [217, 219, 221, C33, I 56]:

$$(C_6H_5)_3Si{-}Si(C_6H_5)_3 \xrightarrow{Na{-}K} 2(C_6H_5)_3SiK$$

Трифенилсилилнатрий и трифенилсилиллитий можно получить реакцией между гексафенилдисиланом с натрием или с литием в среде этиленгликоля. Растворы этих соединений, однако, не слишком устойчивы [I 20]. Все упомянутые соединения очень реакционноспособны и их можно использовать для получения ценных препаратов. Так, например, с помощью трифенилсилилкалия можно получить трудно доступные тетраарилсиланы [217]:

$$(C_6H_5)_3SiK + ClSiR_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3Si{-}SiR_3 + KCl$$

$$(C_6H_5)_3SiH \xrightarrow[\text{эфир}]{Na-K} (C_6H_5)_4Si$$

При взаимодействии трифенилсилана с трифенилсилилкалием образуется тетрафенилсилан [I 20], по-видимому, по следующей схеме:

$$(C_6H_5)_3SiH + (C_6H_5)_3SiK \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + (C_6H_5)_2SiHK$$

$$(C_6H_5)_3SiH + (C_6H_5)_2SiHK \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + (C_6H_5)SiH_2K$$

$$(C_6H_5)_3SiH + C_6H_5SiH_2K \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + SiH_3K$$

$$SiH_3K \xrightarrow{H_2O} SiO_2 + H_2$$

При взаимодействии с трифенилметаном происходит замещение калия на водород [I 22].

$$(C_6H_5)_3SiK + (C_6H_5)_3CH \longrightarrow (C_6H_5)_3SiH + (C_6H_5)_3CK$$

При действии углекислоты образуется нестойкая силилкарбоновая кислота, от которой тотчас отщепляется окись углерода и получается трифенилсиланол [I 22]:

$$(C_6H_5)_3SiK \xrightarrow[-K_2CO_3]{CO_2,\ H_2O} (C_6H_5)_3SiCOOH \longrightarrow (C_6H_5)_3SiOH + CO$$

С бензофеноном трифенилсилилкалий реагирует необычным образом [I 54]:

$$(C_6H_5)_3SiK + C_6H_5COC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3SiOCH(C_6H_5)_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH}$$

$$\longrightarrow [(C_6H_5)_3Si]_2O + (C_6H_5)_2CHOH$$

С формальдегидом образуется трифенилсилилкарбинол [I 55]:

$$(C_6H_5)_3SiK + HCHO \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3SiCH_2OH$$

С *транс*-стильбеном идет реакция присоединения [857]:

$$(C_6H_5)_3SiK + C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3SiCH(C_6H_5){-}CH(C_6H_5)K \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_3SiCH(C_6H_5){-}CH_2(C_6H_5) + KOH$$

Реакция стильбена с трифенилсилиллитием протекает более сложно [I 23]; образуется промежуточное соединение

$$[(C_6H_5)_3SiCH\ \ CHLi]$$
$$\quad\quad\quad

ГЛАВА 9

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ, СВЯЗАННЫХ С КРЕМНИЕМ

Органические радикалы, связанные с кремнием способны к тем же реакциям, что и обычные органические соединения. Конечно, наблюдаются и отклонения, вызванные электроположительным характером атома кремния и большим его радиусом. Обусловленные этими свойствами реакции и будут рассмотрены в данной главе.

1. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

При хлорировании метильной группы, например в метилхлорсиланах, можно получать различные хлорзамещенные. При этом получается смесь хлорметильных производных, а в зависимости от момента прекращения хлорирования—в основном смесь монохлор- и дихлор- или дихлор- и трихлорметилпроизводных. Например, при хлорировании триметилхлорсилана образуется смесь $(CH_3)_2Si(CH_2Cl)Cl$, $(CH_3)_2Si(CHCl_2)Cl$ и $CH_3Si(CH_2Cl)_2Cl$, при хлорировании диметилдихлорсилана—смесь $CH_3Si(CH_2Cl)Cl_2$, $CH_3Si(CHCl_2)Cl_2$ и $CH_3Si(CCl_3)Cl_2$ [326, 1293, К210]. Хлорирование проводят при облучении метилхлорсиланов ультрафиолетовыми лучами или в присутствии катализаторов [1379] (безводное хлорное железо, хлористый алюминий, перекиси, медь [814, 1379]); газообразный хлор пропускают при нормальной или умеренно повышенной температуре (20—60°) [326, 327, 1293, 1814, 1975, 1979, К5, К70, К151].

При дальнейшем хлорировании метилхлорметилсиланов водород замещается преимущественно в хлорметильной группе [К70]. Хлорирование триметилхлорсилана протекает значительно легче (примерно в 10 раз), чем диметилдихлорсилана, из чего можно заключить, что присутствие второго атома хлора у кремния сильно дезактивирует хлорирование [1975].

При фотохимическом хлорировании метилтрихлорсилана удается получить трихлорметилтрихлорсилан [К240], кристаллическое негорючее вещество, легко гидролизующееся уже при действии одной только воды с образованием хлороформа, двуокиси кремния и хлористого водорода [569]. У менее хлорированных метилхлорсиланов связь Si—C устойчива по отношению к кислотному гидролизу; однако щелочи отщепляют монохлор-

метильную группу с образованием хлористого метила. Дихлорметильная группа легче отщепляется под действием щелочей, чем монохлорметильная группа, и при этом выделяется дихлорметан [668].

Хлорировать также можно и метилсилоксаны [1293, 1985, I 43, K5, K292]. Степень хлорирования, предпочтительно фотохимического, удается в известной степени контролировать; этим путем получают полимеры с бо́льшим или меньшим содержанием хлора [1357, 1391, 1985]. Хлорирование наиболее простого полимера гексаметилдисилоксана удается относительно легко регулировать, в результате чего с хорошим выходом образуется монохлорпроизводное. В реакционную камеру вводят смесь хлора и гексаметилдисилоксана, взятого в значительном избытке. Чтобы монохлорпроизводное получалось с максимальным выходом, следует проводить реакцию при минимальном времени контакта и довольствоваться низкой конверсией; непрореагировавший гексаметилдисилоксан вновь вводится в цикл [1977, 1978.]

Хлорметилпентаметилдисилоксан обладает аналогичной, однако несколько большей реакционной способностью, чем хлорметилтриметилсилан; с магнием он образует реактив Гриньяра, дающий возможность вводить триметилсилоксидиметилсилметильный радикал $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2$— [253, 1691].

Можно также хлорировать высшие алкилы, связанные с кремнием [1319, 2140, K149, Z 57].

Алкилхлорсиланы (за исключением метилхлорсиланов) можно хлорировать до введения одного атома хлора в радикал с помощью хлористого сульфурила при каталитическом воздействии перекиси бензоила или гидрохинона. Например, хлорирование этилтрихлорсилана приводит к образованию смеси α- и β-хлорэтилтрихлорсиланов, из пропилтрихлорсилана получается смесь α-, β- и γ-замещенных [9, 1933, 1953].

При хлорировании диметилдихлорсилана хлористым сульфурилом в среде хлорбензола или четыреххлористого углерода в присутствии катализатора перекиси бензоила получается смесь моно- и дихлорметилметилдихлорсилана [H240, K283].

Бромалкилсиланы получают бромированием алкилсиланов в присутствии хлора [K60, K151, K257].

Иодалкилпроизводные можно получить реакцией обмена между хлоралкилсиланами и иодидом натрия [1691] или калия [M13] в ацетоновом растворе или же иодидом магния в эфирном растворе [K204]. Замещение хлора происходит также при алкилировании хлоралкилхлорсиланов алкилмагнийиодидом [K204].

Кремнийорганические соединения, содержащие фторированные алкильные радикалы, были получены синтезом Гриньяра [592, 1254—1256, C25, K203] или синтезом с применением лития [C25].

$$2CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2Br + Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{2Mg} (CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$$

Другим методом получения фторалкилпроизводных является присоединение трифторхлорэтилена к трихлорсилану

$$CF_2{=}CFCl + HSiCl_3 \rightarrow CHF_2CFClSiCl_3$$

или конденсация перфторолефинов с алкенилсиланом [К125]

$$CF_2{=}CF_2 + CH_2{=}CHCH_2Si(OC_2H_5)_3 \rightarrow \begin{matrix} & CF_2 & \\ CF_2 & & CHCH_2Si(OC_2H_5)_3 \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

Для введения хлора или брома в алкильный радикал, связанный с кремнием, можно пользоваться также присоединением галогена к алкенилсилану [10, К61, К223]

$$CH_2{=}CHSiCl_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCHClSiCl_3$$

или галоидоводорода [К166] к алкенилсилану:

$$(C_2H_5)_3SiCH_2CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2CHBrCH_2$$

Хлоралкенилсиланы образуются дегидрогалогенированием вицинальных дигалогеналкилсиланов с помощью хинолина [9, 10, К65, К226] или при пиролизе [9, 10]:

$$CH_2ClCHClSiCl_3 \rightarrow CHCl{=}CHSiCl_3 + HCl$$

Хлорметилсиланы можно получать также по необычной для органической химии реакции—при действии диазометана на хлорсиланы [Е77, Е78, Е106, Е107]; выход 45%:

$$SiCl_4 + CH_2N_2 \rightarrow ClCH_2SiCl_3 + N_2$$

При взаимодействии метилтрихлорсилана с диазометаном получается только 13% хлорметилпроизводного, диметил-, триметил- и фенилтрихлорсилан совсем не реагируют.

Эта реакция интересна еще и потому, что только с ее помощью можно получить хлорметилдихлорсилан (выход 73%):

$$HSiCl_3 + CH_2N_2 \rightarrow ClCH_2SiHCl_2 + N_2$$

Ароматическое ядро можно хлорировать или бромировать способом, обычным для получения арилгалогенидов [401, 724, К11, К149]. Фенилтрихлорсилан можно бромировать до введения в радикал двух атомов брома, получая 2,4-дибромфенилтрихлорсилан [К160], при добавлении большего количества брома происходит разрыв Si—C-связи.

Галоидарилсиланы также получаются синтезом Гриньяра или синтезом с применением лития из хлорсиланов и соответствую-

щих галогеналкильных металлоорганических соединений [406, 409, 467, 593, 847, 903, К33, К175, К291].

Галоген, связанный с углеродом органического радикала, способен вступать в реакции, известные из органической химии. (Свойства связи С-галоген, обусловленные влиянием атома кремния, будут рассмотрены в следующей главе). Галоген в алифатическом радикале омыляется под действием щелочи, замещается алкил-, алкокси-, ацилокси-, аминогруппой и т. п., с магнием образует реактив Гриньяра, отщепляется в виде галоидоводорода; реагирует аналогично алкилгалогениду при алкилировании ароматических углеводородов по реакции Фриделя и Крафтса [К191, К287]:

$$Cl_3SiCH_2CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCH_2CH_2C_6H_5 + HCl$$

2. ВВЕДЕНИЕ АЗОТА В ОРГАНИЧЕСКИЙ РАДИКАЛ

Нитрование

Ароматический радикал, связанный с кремнием, можно осторожно нитровать, не расщепляя Si—C-связи*.

Действием азотной кислоты [947, 1293, 2161] на тетрафенилсилан при охлаждении льдом Киппинг получил смесь различных нитротетрафенилсиланов, из которых ему удалось выделить только около 10% чистого индивидуального вещества—тетра-*м*-нитрофенилсилана [1210, 1211, 1638]. Следовательно, трифенилсилильный радикал, в отличие от трифенилметильного, ориентирует замещение в мета-положение и действует сильнее, чем трифенилметильная группа. При нитровании фенилтриэтил-, дифенилдиэтил- и трифенилэтилсилана было установлено, что триэтилсилильный радикал ориентирует замещение почти исключительно в пара-положение [582, 1212] (см. табл. 4).

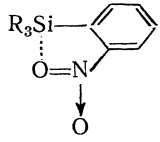
Таблица 4

Нитрование различных арилсиланов

Арилсиланы	Содержание изомеров, %	
	пара-изомеры	мета-изомеры
$C_6H_5Si(C_2H_5)_3$	83	17
$(C_6H_5)_2Si(C_2H_5)_2$	70	30
$(C_6H_5)_3SiC_2H_5$	40	60
$(C_6H_5)_4Si$	24	76

* С окисью азота N_2O_3 тетрафенилсилан не реагирует [1245].

В орто-положение нитрогруппа вступает всего труднее, по-видимому, вследствие стерических причин [1211]. Зато *о*-нитрофенильный радикал, связанный с кремнием, более устойчив, чем мета- или пара-изомер. Он менее других изомеров расщепляется под действием бромной воды и более устойчив к щелочам, чем пара-производное. Большую устойчивость орто-нитрофенилпроизводных мы объясняем стерическими факторами, возможностью образования внутрикомплексных соединений с участием кислорода нитрогруппы и кремния:



Смесь орто-, мета- и пара-нитрофенилтриметилсилана была получена действием раствора нитрата меди в уксусном ангидриде на фенилтриметилсилан; соотношение полученных изомеров равно соответственно 30 : 40 : 30 по сравнению со статистическим соотношением 40 : 40 : 20. Если принять во внимание, что образование орто-изомера затруднено по стерическим причинам можно прийти к выводу, что группа $(CH_3)_3Si$—слабо ориентирует в орто- и пара-положение. Удовлетворительные результаты получил Спейер при нитровании фенилтриметилсилана дымящей азотной кислотой в уксусном ангидриде [K270]. Спейер нашел, что отношение изомеров является функцией температуры и что исследование ориентирующих влияний осложнено образованием нитробензола вследствие расщепления связи Si—C. Значительное количество орто-изомера в сравнении с нитрованием *трет*-бутилбензола, при котором образуется практически только пара-изомер, можно объяснить большим объемом атома кремния и, следовательно, меньшими стерическими трудностями.

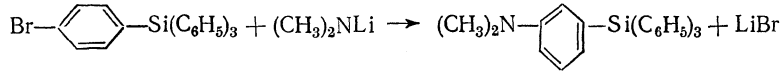
Слабое орто- и пара-ориентирующее влияние триалкилсилильного радикала также подтвердил Бенкесер при изучении нитрования всех изомеров толилтриэтилсилана [K19]. Радикал $(C_2H_5)_3Si$ оказывает меньшее влияние, чем метильный радикал, так как нитрогруппа занимает всегда орто- или пара-положение по отношению к метилу.

Нитрогруппу в ароматическом радикале можно восстанавливать до аминогруппы [582, 1211, 1638] обычным способом, например цинком или оловом и соляной кислотой, или гидрировать в растворе спирта под давлением около 5 *ат* на никеле Ренея [214].

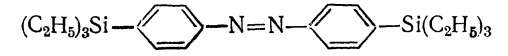
Аминоарилсиланы

п-Диметиламинофенилсиланы были получены Гильменом при реакции трифенилхлорсилана с диметиламинофениллитием $(CH_3)_2NC_6H_4Li$ [850, M4] или при действии диметиламида лития на

трифенил- или триметил-(*п*-бромфенил)-силан [844, К114]. Весьма интересно, что при этой реакции происходит перегруппировка и образуется мета-производное:



Аминогруппа в ароматическом ядре арилкремнийсодержащего соединения характеризуется такими же реакциями, как и в обычных их соединениях. Под действием уксусного ангидрида образуется ацетаминопроизводное, под действием азотной кислоты—диазосоединение, с фенолами происходит купелирование [1211]. Путем восстановления нитрофенилтриэтилсилана цинком в сильно щелочном спиртовом растворе едкого натра Долгов получил азосоединение



представляющее собой оранжевое кристаллическое вещество. При дальнейшем восстановлении им было получено гидразопроизводное, которое при стоянии опять переходило в азопроизводное [582].

Сунтанкар и Гильмен получили ряд азокрасителей, содержащих триметил- или трифенилсилилгруппу [450, 2049, 2050], сочетанием *м*-диметиламинофенилсилана с хлористым *п*-нитрофенилдиазонием или же замещением атома Br в *м*-$BrC_6H_4N(CH_2CH_2OH)_2$ триметилхлорсиланом с помощью лития. Присутствие силильного радикала оказывает батохромное действие на цвет красителя.

Аминофенилсиланы более чувствительны к действию сильных минеральных кислот, чем незамещенные арилпроизводные. Под действием концентрированной соляной и фосфорной кислот легко отщепляется аминофенильная группа в виде солянокислого или фосфорнокислого анилина. Наименее устойчивой в этом отношении является аминогруппа в пара-положении.

Аминирование алкильных радикалов

Получение аминоалкилсиланов легче всего достигается аминированием хлоралкил- или иодалкил- [1950] производных безводным аммиаком [1922]. Например, при нагревании хлорметилтриметилсилана с аммиаком при 100° в автоклаве образуется с хорошим выходом аминометилтриметилсилан, а в качестве побочного продукта 1,1′-*бис*-(триметилсилилметил)-амин [1563].

Третичные амины не были выделены вследствие их малой устойчивости. При проведении аминирования хлорметилтриметилсилана амидом натрия в безводном аммиаке были получены неожиданные результаты—вместо аминирования алкильной группы

произошло аминирование непосредственно у кремния с образованием гептаметилдисилазана [1563]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3SiNHCH_3 + NaCl$$

$$2(CH_3)_3SiNHCH_3 \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2NCH_3 + CH_3NH_2$$

Аналогичным образом получают N-алкил- или ариламиносиланы при применении соответствующего амина вместо аммиака [K77, K267].

Недавно был описан синтез аминоалкилсиланов в несколько стадий, который является скорее иллюстрацией того, что можно выполнить с кремнийорганическими соединениями, чем удобным препаративным методом [1922, 1929]. Хлорметилтриалкилсиланы переводят по реакции с натриймалоновым эфиром или реакцией Гриньяра (для низших хлоралкильных радикалов) в карбоновую кислоту. Из кислоты получают хлористый ацил, который с аммиаком или амином образует амид [1927]. Амид дегидратируется фосфорным ангидридом в нитрил, который восстанавливают алюмогидридом лития в амин [K77]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl \xrightarrow[KOH,\ HCl]{NaCH(COOC_2H_5)_2} (CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH \xrightarrow{PCl_5}$$

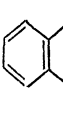
$$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2COCl \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5}$$

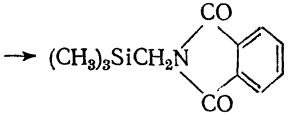
$$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$$

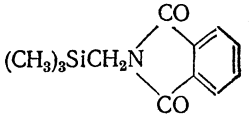
Из амида можно также получить амин по реакции Гофмана [M4]:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow{KBrO} (CH_3)_3SiCH_2CH_2NH_2$$

Аминоалкилсиланы были также получены в результате следующих реакций [1950]:

1) $(CH_3)_3SiCH_2Cl +$  $\xrightarrow[HCON(CH_3)_2]{K_2CO_3}$





2) $(CH_3)_3SiCH_2Cl + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} (CH_3)_3SiCH_2CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O}$

$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} (CH_3)_3SiCH_2CH_2COCl \xrightarrow{NH_3}$

$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow[CH_3ONa]{Br_2} (CH_3)_3SiCH_2CH_2NHCOOCH_3 \xrightarrow[CH_3OH]{KOH}$

$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2NH_2$

3) восстановлением оксима

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C(=NOH)CH_2CH_2Si(CH_3)_3 \xrightarrow{LiAlH_4} [(CH_3)_3SiCH_2CH_2]_2CHNH_2$$

Аминоалкилсилоксаны образуются по особой реакции—при нагревании аминоэтилтриметилсилана с концентрированной серной кислотой:

$$2(CH_3)_3SiCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl \xrightarrow{H_2SO_4} H_2NCH_2CH_2Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2CH_2CH_2NH_2 + 2HCl$$

Их можно применять в качестве катализаторов отверждения силиконовых смол.

Получение других соединений, содержащих связь Si—C—N

Силилметилтиоцианаты [186] можно получить из аминоалкилсиланов следующими реакциями:

$$R_3SiCH_2NH_2 + CS_2 + OH^- \rightleftarrows R_3SiCH_2NHC(=S)S^- + H_2O$$

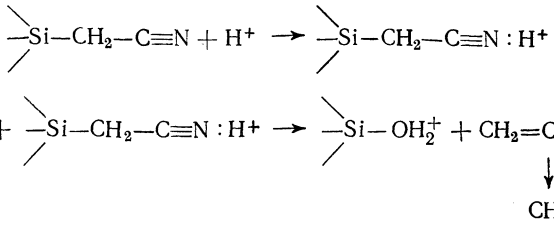
$$R_3SiCH_2NHC(=S)S^- + C_2H_5OC(=O)Cl \rightleftarrows R_3SiCH_2NHC(=S)-S-C(=O)-OC_2H_5 + Cl^-$$

$$\downarrow$$

$$R_3SiCH_2NCS + C_2H_5OH + COS\uparrow$$

Для получения силилалкилнитрилов непригодна реакция силилалкилгалогенидов с цианидами металлов, так как имеет место расщепление связи Si—C. Электроотрицательная нитрильная группа вызывает повышение электроположительности атома кремния и тем самым облегчает нуклеофильную атаку на кремний и разрыв связи Si—C.

Расщеплению способствуют также кислоты:



Однако силилалкилнитрилы R_3SiCH_2CN можно получить с выходом около 50% по реакции силилметильного реактива Гриньяра с дицианом [К206].

3. ВВЕДЕНИЕ СЕРЫ И ФОСФОРА В ОРГАНИЧЕСКУЮ ГРУППУ

Силилалкилмеркаптаны можно получить при реакции, например, триметилсилилметилхлорида с сероводородом в разбавленном растворе едкого кали [I 21].

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + H_2S \xrightarrow{KOH} (CH_3)_3SiCH_2SH + KCl + H_2O$$

или взаимодействием триметилсилилметилбромида с тиомочевиной [К177]

$$(CH_3)_3SiCH_2Br + CS(NH_2)_2 \xrightarrow{C_2H_5OH} (CH_3)_3SiCH_2SC(=NH)-NH_2 \cdot HBr$$

$$(CH_3)_3SiCH_2SC(=NH)-NH_2 \cdot HBr + NaOH \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2SH + NaBr + CO(NH_2)_2$$

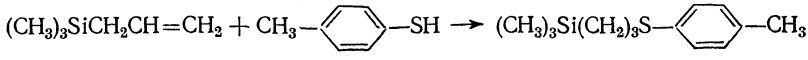
Силилалкилсульфиды можно получить из силилалкилбромид и алкилмеркаптида натрия [К177]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Br + C_2H_5SNa \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2SC_2H_5 + NaBr$$

По реакции между силилалкилгалогенидами и сульфидом натрия образуются дисилилалкилсульфиды [К49]:

$$2(CH_3)_3SiCH_2Cl + Na_2S \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2SCH_2Si(CH_3)_3 + 2NaCl$$

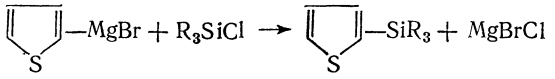
Силилалкилсульфид образуется также при конденсации по радикальному механизму алкенилсилана и меркаптана в присутствии перекиси бензоила [417, 420]:



Силилалкилизотиоцианаты можно получить из силилалкилгалогенида и роданида натрия, калия [I 86, К47] или аммония [К190]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + NaSCN \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2SCN + NaCl$$

2-Тиенилсиланы получаются при взаимодействии тиенилмагнийгалогенида с хлорсиланами или алкоксисиланами [849, К29, К137, К139]:



Силилалкилтиокислоты и их эфиры были синтезированы присоединением тиогликолевой кислоты или ее эфиров к алкенил- или алкилсиланам [4С7, 417, К23, К27, К183]

$$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 + HSCH_2COOH \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCH_2COOH$$

или по реакциям [К183]:

1) $(CH_3)_3Si(CH_2)_2COCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} (CH_3)_3Si(CH_2)_2CHOHCH_3$

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_2CHOHCH_3 \xrightarrow{PBr_3} (CH_3)_3Si(CH_2)_2CHBrCH_3$$

2) $(CH_3)_3Si(CH_2)_2CHBrCH_3 + NaSCH_2COONa \xrightarrow{H_2O}$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si(CH_2)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HSCH_2COOH + NaBr$$

3) $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2 + HJ \rightarrow$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si(CH_2)_2CHJCH_3 + NaSCH_2COONa \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si(CH_2)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HSCH_2COOH + NaJ$$

Арилтиоалкил- и арилсульфонилалкилсиланы были также получены Гильменом [К142]. Он использовал свойство некоторых арилметилсульфидов и сульфонов реагировать с бутиллитием:

$$RSCH_3 + n\text{-}C_4H_9Li \rightarrow RSCH_2Li + n\text{-}C_4H_{10}$$

$$RSCH_2Li + R'_3SiCl \rightarrow RSCH_2SiR'_3 + LiCl$$

Метил-*n*-толилсульфон образует также реактив Гриньяра:

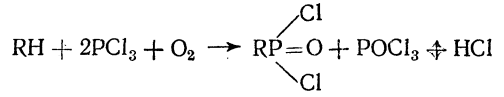
$$n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2CH_3 \xrightarrow{RMgBr} [n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2CH_2]MgBr \xrightarrow{R_3SiCl}$$

$$\rightarrow R_3SiCH_2SO_2C_6H_4CH_3 + MgBrCl$$

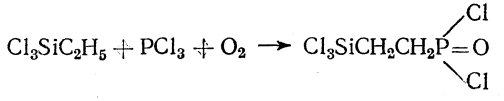
А. Д. Петров и сотр. получили взаимодействием диалкилдитиофосфорной кислоты с триалкилвинил-или триалкилаллилсиланом ряд соединений, по-видимому, следующего типа [К188]:

$$R_3SiCH_2CH_2SP(S)(OR)_2 \quad \text{и} \quad R_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HSP(S)(OR)_2$$

Этими же исследователями реакция

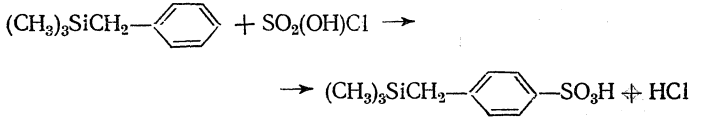


была использована для получения кремнийорганических соединений, содержащих фосфор [31]:

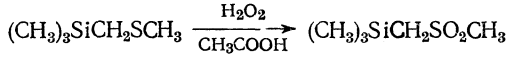


В ароматическое ядро кремнийорганических соединений можно также ввести сульфогруппу. Сульфировать непосредственно можно только аралкильный радикал, так как все сульфирующие агенты отщепляют арильную группу от кремния [432, 1062, 1194, 1173, 1452, М51].

Например, при действии хлорсульфоновой кислоты в хлороформе на бензилтриметилсилан образуется триметил-(4-сульфобензил)-силан [432]:

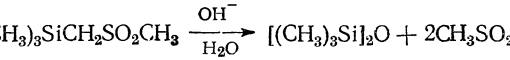


Алифатические сульфоны образуются при окислении соответствующих сульфидов в среде уксусной кислоты перекисью водорода [К49]:



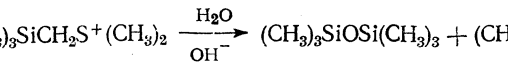
У сульфидов, имеющих силоксановую связь, происходит расщепление связи Si—C; в качестве окислителя следует применять раствор мононадфталевой кислоты в эфире.

Все сульфоны легко расщепляются разбавленными растворами щелочей:



Соединения с сульфонильной группой в β-положении к кремнию более устойчивы к кислотному расщеплению, чем соответствующие кетоны, эфиры и нитрилы, очевидно, по той причине, что сульфонильная группа не енолизируется.

Алкилсульфиды, реагируя с иодистым метилом, образуют ионы сульфония, которые расщепляются уже при действии воды [К49].



4. ВВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДА В ОРГАНИЧЕСКУЮ ГРУППУ

Окси- и ацетоксиалкилсиланы

Оксиалкилсиланы (*триалкилсилилалканолы*) можно получить при нагревании хлоралкилсилана с ацетатом калия в автоклаве при 190° и гидролизом образовавшегося ацетоксиалкилсилана спиртовым раствором едкого кали [603, 757, 1552, 1555, 1957, 1992, 1990, К151]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + CH_3COOK \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2OCOCH_3 + KCl$$

$$(CH_3)_3SiCH_2OCOCH_3 + KOH \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2OH + CH_3COOK$$

Полученный триметилсилилметанол является антисептиком, не вызывающим коррозии.

Таким же образом можно получить из *бис*-(хлорметил)-диметилсилана *бис*-(оксиметил)-диметилсилан $(CH_3)_2Si(CH_2OH)_2$ [602, 603, 1982, 1983, 1990].

Представляет интерес сравнение триметилсилилметанола $(CH_3)_3SiCH_2OH$ с углеводородными аналогами—неопентиловым спиртом $(CH_3)_3CCH_2OH$ и метиловым спиртом CH_3OH. При использовании метода Дэвиса и Фарнума [521] (реакция с фенилизоцианатом в бензольном растворе) было найдено, что оксиметилтриметилсилан примерно в 6 раз более активен, чем неопентиловый спирт и в 3 раза активнее метилового спирта. Высокая активность этого спирта [1992] приписывается активации связи О—Н, вызванной электроотрицательным характером радикала $(CH_3)_3SiCH_2$—.

При нагревании метилхлорметилдихлорсилана с безводным ацетатом калия и уксусной кислотой образуется полимер $[CH_3COOCH_2Si(CH_3)O]_n$ [602].

Оксиалкилсилоксаны получаются синтезом через ацетоксипроизводные [602, 604, 1974, 1991]. Хлорметилдисилоксаны реагируют с безводным ацетатом калия в среде ледяной уксусной кислоты значительно быстрее, чем хлорметилсиланы:

$$ClCH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2Cl \xrightarrow{CH_3COOK} [CH_3COOCH_2(CH_3)_2Si]_2O \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} \rightarrow [HOCH_2(CH_3)_2Si]_2O$$

Попытки получения *о*- и *п*-оксифенилсиланов в течение длительного времени оставались безуспешными. Даже в наиболее мягких условиях опыта и при использовании производных фенил. лития всегда образовывались триметилсиланол и фенол [848]. В последнее время фенолы были синтезированы следующим путем [770]: с помощью реактива Гриньяра, полученного из бромфеноксисилана, замещали хлор в триметилхлорсилане и продукт реакции

подвергали гидролизу разбавленным этиловым спиртом, при этом получался оксифенилтриметилсилан [U356]:

$$(CH_3)_3SiOC_6H_4MgBr + (CH_3)_3SiCl \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiOC_6H_4Si(CH_3)_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{H_2O} HOC_6H_4Si(CH_3)_3$$

Триметилсилоксифенилтриметилсилан еще лучше получать по реакции Вюрца из хлорфеноксисилана и триметилхлорсилана:

$$(CH_3)_3SiCl + Cl\text{—}C_6H_4\text{—}OH \rightarrow (CH_3)_3SiO\text{—}C_6H_4\text{—}Cl + HCl$$

$$(CH_3)_3SiO\text{—}C_6H_4\text{—}Cl + CH_3SiCl \xrightarrow{Na(K,\ Li)}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiO\text{—}C_6H_4\text{—}Si(CH_3)_3 + NaCl$$

$$2(CH_3)_3SiO\text{—}C_6H_4\text{—}Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si\text{—}C_6H_4\text{—}OH + (CH_3)_3Si\text{—}O\text{—}Si(CH_3)_3$$

Этот метод нашел значительное распространение в химии кремнийорганических соединений для получения различных оксиалкил- и оксиалкиларилпроизводных [1987, С112, К269, М4], которые трудно получить другими способами.

Таким способом были получены также *цис*- и *транс*-триметилсилилциклогексанолы [1987, К272]

$$(CH_3)_3SiO\text{—}C_6H_4\text{—}Si(CH_3)_3 \xrightarrow[\text{никель Ренея}]{H_2}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiO\text{—}C_6H_{10}\text{—}Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3Si\text{—}C_6H_{10}\text{—}OH$$

и силилфеноксикарбинолы [1984]

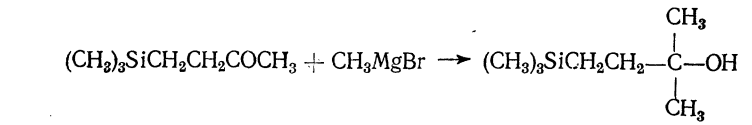
$$(CH_3)_3SiCl + HOCH_2CH_2O\text{—}C_6H_4\text{—}Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiOCH_2CH_2O\text{—}C_6H_4\text{—}Cl + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{Na}$$

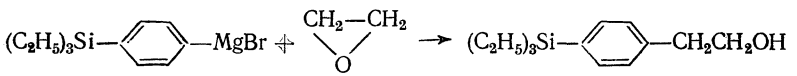
$$\rightarrow (CH_3)_3SiOCH_2CH_2O\text{—}C_6H_4\text{—}Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si\text{—}C_6H_4\text{—}OCH_2CH_2OH$$

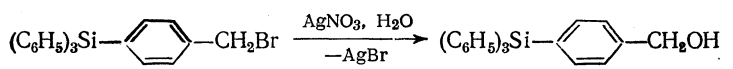
Силилалкилкарбинолы можно получить синтезом Гриньяра, а именно: действием алкилмагнийгалогенида на эфир силилалкилкарбоновой кислоты или на силилалкилкетон [1940]



или взаимодействием силилалкил-, силиларил- или силоксанилалкилмагнийбромида с альдегидами, кетонами, эфирами кислот или окисями алкиленов [К38, К39, К151]



Атом брома в *п*-трифенилсилилбензилбромиде сильно активируется трифенилсилилфенилгруппой, и поэтому омыляется водным раствором $AgNO_3$:

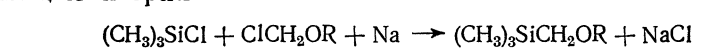


Оксифенилсиланы не слишком устойчивы; уже при температуре около 150° они перегруппировываются в феноксисиланы. Оксифенилсиланы обладают сильным антисептическим действием (на порядок сильнее фенолов) [К256].

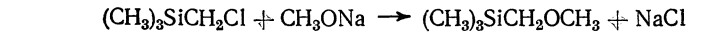
Алкоксиалкилсиланы

Алкоксиметилсиланы можно получить разными методами [282, 1980, 1986].

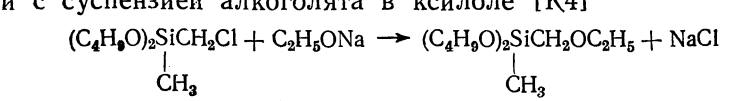
1. Конденсацией триметилхлорсилана и хлоралкилэфира с помощью натрия:



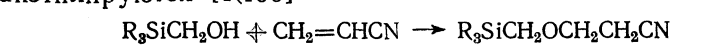
2. Взаимодействием хлорметилтриметилсилана с алкоголятом в спиртовом растворе [1691]



или с суспензией алкоголята в ксилоле [К4]



При взаимодействии с акрилонитрилом силилкарбинолы цианэтилируются [К190]



Силилалкил- и силиларилкарбоновые кислоты (карбоксиалкил- и карбоксиарилсиланы) и их производные

Все возрастающее внимание к кремнийорганическим соединениям с функциональными группами в углеродной цепи сосредоточено прежде всего на соединениях с карбоксильной группой.

Самый низший член этих производных, силилкарбоновая кислота $R_3SiCOOH$, очень неустойчива и мгновенно разлагается; выделяется окись углерода и силанол или силоксан.

Даже силилкарбоновые кислоты с карбоксильными группами в β-положении к кремнию нестойки по отношению к разбавленным кислотам и щелочам. О причинах такого поведения будет сказано ниже (стр. 176).

Триметилсилилуксусную кислоту можно выделить только в виде ее эфира; она была получена взаимодействием эфира хлормуравьиной кислоты с триметилсилилмагнийхлоридом [210, 864]:

$$(CH_3)_3SiCH_2MgCl + ClCOOC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2COOC_2H_5 + MgCl_2$$

Полученный силилацетат гидролизуется слабо подкисленной или подщелоченной водой с образованием гексаметилдисилоксана и уксусноэтилового эфира, а также легко расщепляется бромом и галоидоводородами с образованием триметилгалоидсиланов. Наконец, при нагревании с этиловым спиртом силилацетат расщепляется на триметилэтоксисилан и уксусноэтиловый эфир [864].

Высшие силилалкилкарбоновые кислоты можно получить по реакции с малоновым эфиром [К3, К236, К239, К247] или с ацетоуксусным эфиром [1940, К3]:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na} (CH_3)_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl_{водн.}}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH$$

Аналогично получаются и силоксанилалкилкарбоновые кислоты [К248]:

$$(CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_2CH_2J + \overline{C}H(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{ксилол}]{NaOC_2H_5}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl + CH_3COOH}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + CH_3COOC_2H_5 + O[Si(CH_3)_2CH_2CH_2COOH]_2$$

Для получения карбоновых кислот чаще всего применяются синтезы Гриньяра и реакции с алюмогидридом лития [1934, С6, К91, К128, К239, К247, К251, М4].

Этим методом были получены силилалкилкарбоновые кислоты с длинной цепью [С6]:

$$CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_2{=}CH(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow[CHCl_3]{SOCl_2}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH(CH_2)_8CH_2Cl \xrightarrow[(CH_3)_2SiCl_2]{Mg} ClSi(CH_3)_2(CH_2)_9CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_4H_9MgBr}$$

$$\rightarrow C_4H_9(CH_3)_2Si(CH_2)_9CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{перекись бензоила}]{HBr}$$

$$\rightarrow C_4H_9(CH_3)_2Si(CH_2)_9CH_2CH_2Br \xrightarrow[2.\ CO_2]{1.\ Mg} C_4H_9(CH_3)_2Si(CH_2)_{11}COOH$$

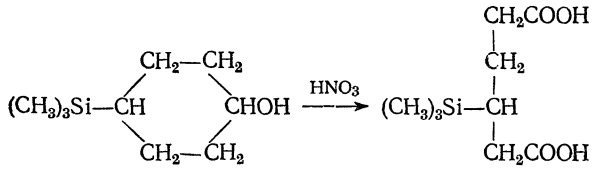
Кислота, содержащая в цепи на один атом углерода меньше,—силилундециловая, была получена свободно-радикальной конденсацией силана с ундециленовой кислотой [781]:

$$(C_6H_5)_3SiH + CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH \rightarrow (C_6H_5)_3Si(CH_2)_{10}COOH$$

Триметилсилилизомасляная кислота была получена взаимодействием этилового эфира изомасляной кислоты с триметилхлорсиланом в присутствии трифенилметилнатрия [К146]:

$$(CH_3)_2CHCOOC_2H_5 + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{(C_6H_5)_3CNa} (CH_3)_3Si{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}COOC_2H_5$$

Триметилсилиладипиновая кислота образуется окислением триметилсилилциклогексанола азотной кислотой в присутствии ванадата аммония в качестве катализатора [К93, К271]:

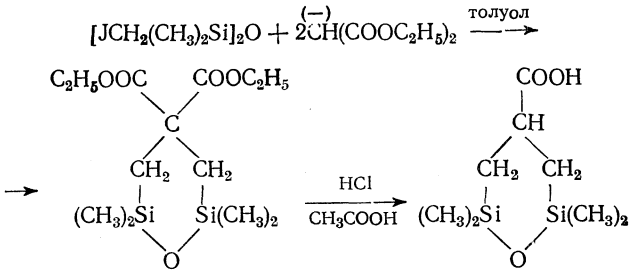


Симметричные силилдикарбоновые кислоты до сих пор получены не были, так как существующие в органической химии и химии кремнийорганических соединений методы непригодны для этой цели; авторы данной монографии исследовали несколько путей без особого успеха. Лучше обстоит дело в том случае, если желательно получить дикарбоксиалкилдисилоксан. В этом случае пригоден метод деметилирования триметилсилилалкилкарбоновой

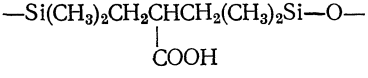
кислоты концентрированной серной кислотой [К53, К245, К251, Р343]:

$$2(CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ H_2SO_4} O[Si(CH_3)_2CH_2CH_2COOH]_2$$

Соммер получил циклический диэфир, а из него силилкарбоновую кислоту с шестичленным циклом [К248]:



Последняя расщепляется под действием серной кислоты и образуется линейный полимер, содержащий структурную единицу



Конденсацию можно также проводить с этоксипроизводными и циануксусноэтиловым эфиром [К248]:

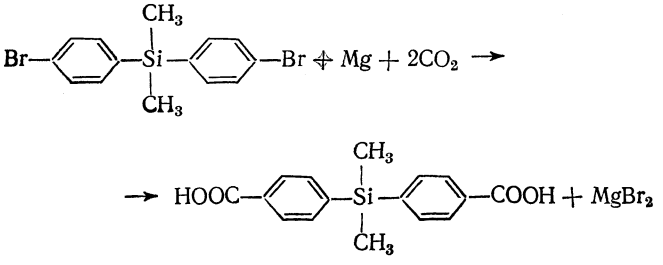
$$(C_2H_5O)_2CH_3SiCH_2Cl + \overline{C}H(CN)COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$\rightarrow (C_2H_5O)_2CH_3SiCH_2CH(CN)COOC_2H_5$$

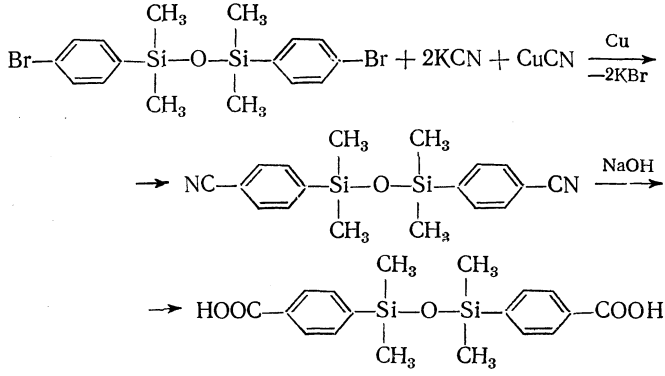
Силилалкилкарбоновые кислоты можно получать путем окисления силилкарбинолов хромовым ангидридом CrO_3.

Силиларилкарбоновые кислоты были получены следующими способами.

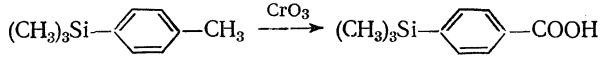
1. Синтезом Гриньяра из дибромфенилдиметилсилана, магния и твердой углекислоты [178, 590]:



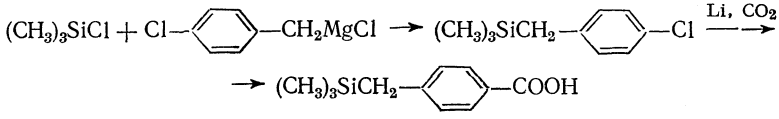
2. Омылением нитрила, полученного из дибромфенилтетраметилдисилоксана и цианистых калия и меди в присутствии меди в качестве катализатора [1350, К167, Р343]:



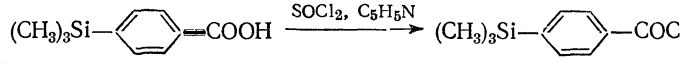
3. Окислением алкильной группы в ароматическом ядре перманганатом калия в пиридине [178], селеновым или хромовым ангидридом в смеси уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты при охлаждении до —5° [1350, К215]:



Триметилсилилметилбензойная кислота была получена из пара-хлорбензилмагнийхлорида и триметилхлорсилана с последующим применением литийорганического синтеза [К97]:



Из силилкарбоновых кислот можно получить хлорангидриды реакцией с тионилхлоридом. Существует опасность отщепления арильной группы у силиларилкарбоновых кислот, поэтому следует проводить опыт при низкой температуре и в пиридиновом растворе [К154, М4]:



Хлорангидриды можно перевести в амиды аммиаком при охлаждении [К84, К115, К238, М4].

N-Силилзамещенные амиды, например N-(2-триметилсилилэтил)-β-триметилсилилпропионамид, образуются взаимодействием хлорангидридов с аминами [1927]:

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_2COCl + NH_2(CH_2)_2Si(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3Si(CH_2)_2CONH(CH_2)_2Si(CH_3)_3$$

Кремнийорганические альдегиды, кетоны, эфиры и лактоны

Для получения силилалкилальдегидов был использован известный метод оксосинтеза, т. е. реакция окиси углерода и водорода с алкенилсиланами в присутствии карбонила кобальта в качестве катализатора [423, К36].

Промышленный кобальтовый катализатор восстанавливают водородом при 450°, загружают в автоклав, наполненный бензолом, вводят при 150° водород (40 *ат*) и окись углерода (130 *ат*). После фильтрования реакционной массы получают раствор карбонила кобальта в бензоле, который смешивают с эфирным раствором алкенилсилана, например с триметилвинилсиланом. В полученную смесь вводят при 115° окись углерода (125 *ат*) и водород (85 *ат*), фильтруют, разгоняют и получают α- и β-(триметилсилил)-пропионовый альдегид и димер, образующийся в результате альдольной конденсации:

$$(CH_3)_3SiCH{=}CH_2 \xrightarrow[Co(CO)_4]{CO+H_2} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CHO + (CH_3)_3SiCHCH_3 \quad (\text{CHO})$$

Силилбензальдегид был получен двумя способами:

1) $(CH_3)_3SiC_6H_4MgBr + HC(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiC_6H_4CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{OH^-}$

$$\longrightarrow (CH_3)_3SiC_6H_4CHO$$ [770, К114]

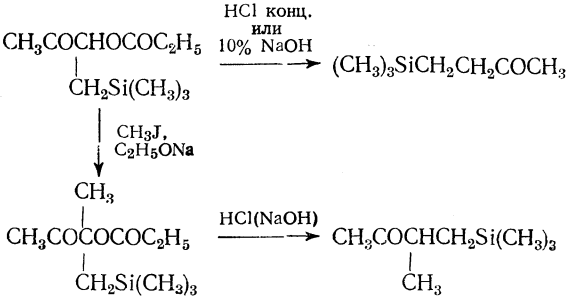
2) $(C_6H_5)_3Si-C_6H_4-CH_3 + \begin{matrix}CH_2{-}CO\\ |\quad\quad \diagdown\\ CH_2{-}CO\end{matrix}NBr \xrightarrow{CCl_4}$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_3Si-C_6H_4-CHBr_2 \xrightarrow[HOCH_2CH_2OCH_3]{AgNO_3,\ H_2O} (C_6H_5)_3Si-C_6H_4-CHO$$ [С32]

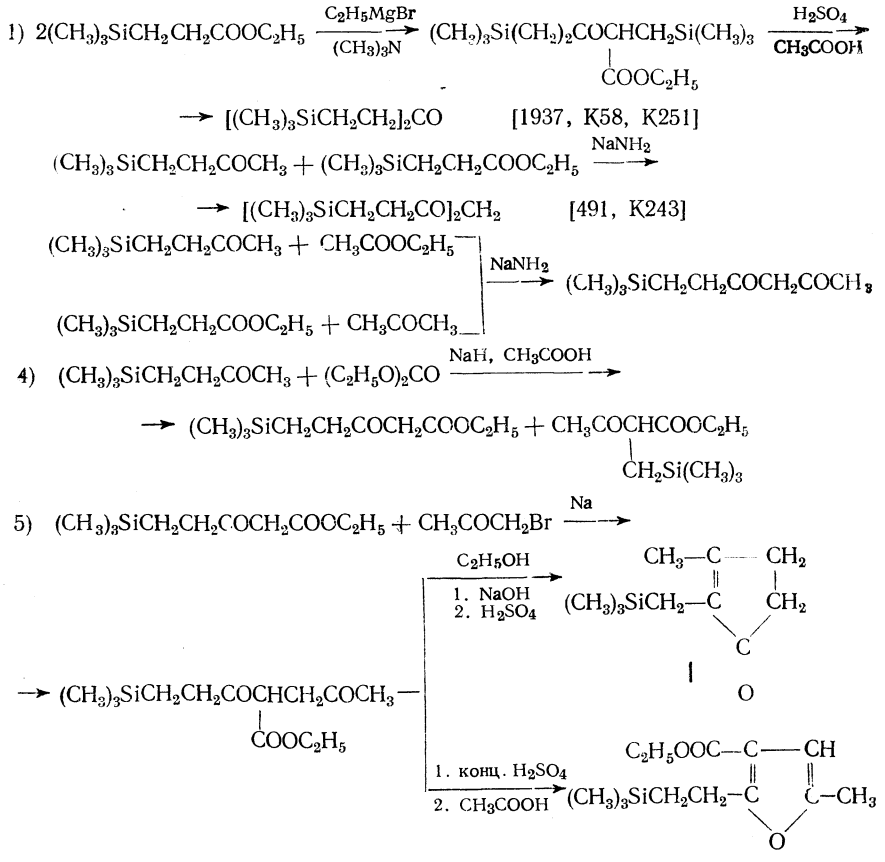
Альдегиды могут быть применены для получения спиртов, кислот, эфиров, аминов и т. п. или же в качестве исходных альдегидсодержащих продуктов для конденсации смол, например феноло-альдегидного типа.

Карбонильную группу удается ввести в органический радикал, связанный с кремнием, с помощью ацетоуксусного эфира и с применением в качестве исходных продуктов галоидметилсиланов [1940, К229]:

$$(CH_3)_3SiCH_2J + \begin{matrix}CH_3C{=}CHOCOC_2H_5\\ |\\ ONa\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3COCHOCOC_2H_5\\ |\\ CH_2Si(CH_3)_3\end{matrix} + NaJ$$

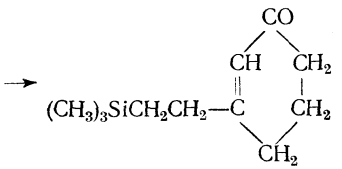


Менее стойким является кетон, содержащий карбонильную группу в β- и особенно в α-положении к кремнию. Стойкость кетосиланов с карбонильной группой в γ- и δ-положении к кремнию подтверждается возможностью целого ряда реакций конденсации, проведенных Соммером и др.; ими были получены различные кетоны, кетоэфиры, циклические кетоны:



6) $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_2COOC_2H_5 + CH_3COCH{=}CH_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5}$

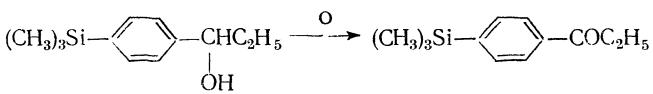
$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_2CH_2CH_2COCH_3 \xrightarrow{NaOH}$



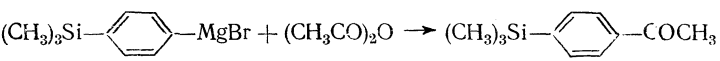
[К 250]

Силиларилкетоны были синтезированы следующими способами:

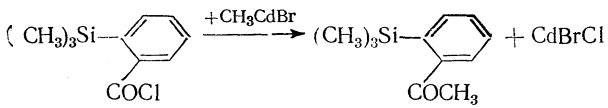
1. Полученный синтезом Гриньяра из силилбензальдегида карбинол окисляли по методу Оппенауэра [К40]:



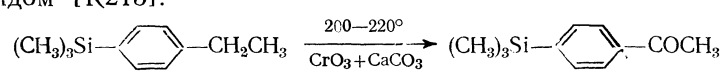
2. Взаимодействием триметилсилилфенилмагнийбромида с уксусным ангидридом при —70° [К40)]:



3. Из триметилсилилбензоилхлорида и метилкадмийбромида [К18]:

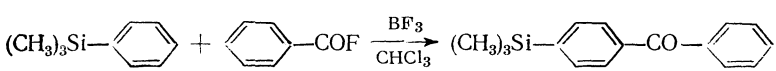


4. Окислением *п*-(триметилсилил)-этилбензола хромовым ангидридом [К215]:



5. Синтезом Фриделя—Крафтса:

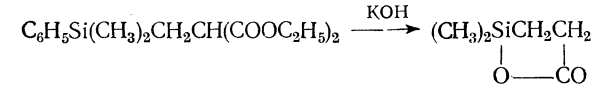
$$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COCH_3 \qquad [К\ 186]$$



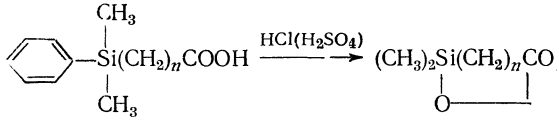
$$CH_3C_6H_5 + (CH_3)_3SiC_6H_4COCl \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_3SiC_6H_4COC_6H_4CH_3$$

Кетосиланы, за исключением триметилсилилацетона, образуют гидразоны и оксимы [К59, К222], которые можно восстановить до соответствующих аминов.

Силалактон был получен действием едкого кали на этиловый эфир фенилдиметилсилилизоянтарной кислоты [1930]:



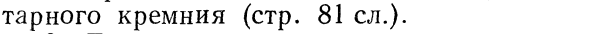
или отщеплением фенильной группы с помощью соляной или серной кислоты [К78, К240] от фенилдиметилсилилалкилкарбоновой кислоты



5. ВВЕДЕНИЕ ДВОЙНОЙ И ТРОЙНОЙ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИЙ РАДИКАЛ

Силаны, содержащие ненасыщенные группы, приобрели в последнее время большое промышленное значение в качестве мономеров для получения специальных полимеров. Получить их можно несколькими способами.

1. Синтезом с применением лития [450, 1941, К193] (см. стр. 64); синтезом Вюрца [С88] или же синтезом Гриньяра* из галоидсиланов или алкоксисиланов, магния и соответствующих галоидзамещенных олефинов или алкинов (см. стр. 57) или реакцией между силилалкилмагнийгалогенидами и галоидалкенами [К511]:

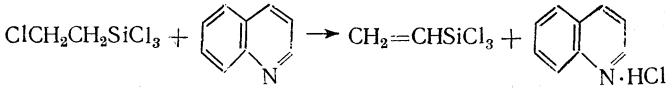


2. Прямым синтезом из ненасыщенного галогенида и элементарного кремния (стр. 81 сл.).

3. Дегидрогалогенированием галоидалкилсиланов.

Галоидоводород можно удалить из галоидалкилсиланов отщеплением с помощью оснований или термическим расщеплением.

Отщепление галоидоводорода с помощью оснований применяется, например, для получения винилхлорсиланов. Этилхлорсиланы хлорируют до введения одного атома хлора** и из образовавшегося хлорэтилтрихлорсилана с помощью третичных аминов, например хинолина, отщепляют хлористый водород по уравнению [995, 2140, К281, L50]



Пиролитическое отщепление галоидоводорода проводят пропусканием смеси галоидалкилсиланов и водорода в реакцион-

* См. статьи: 771, 1624, С6, С63, С87, D86, К108, К118—К121, К184, К192, К195, К197, К199, К201.

** Лучше всего с помощью сульфурилхлорида (см. стр. 143).

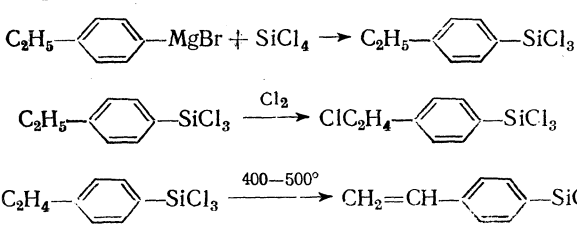
ную трубку, нагретую выше 400°; при этом образуется алкенил силан.

Так, например, γ-хлорпропилтрихлорсилан или *бис*-(γ-хлорпропил)-дихлорсилан после испарения пропускают через перегреватель, смешивают с водородом и вводят в реакционную трубку, нагретую до 520°. При времени контакта около 13 сек. конверсия в аллилтрихлорсилан достигает 15%. Непрореагировавший хлорпропилтрихлорсилан можно вновь возвратить в цикл. В качестве побочного продукта получается около 5% четыреххлористого кремния и 5% полимерного кубового остатка [931]:

$$ClCH_2CH_2SiCl_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_2{=}CHCH_2SiCl_3 + HCl$$

Термическое отщепление хлористого водорода является также удобным технологическим методом производства винилхлорсиланов. При пропускании паров α- и β-хлорэтилтрихлорсилана над ферросилицием при температуре 450° образуется винилтрихлорсилан с выходом 40—50%.

Таким методом могут быть получены также и стирилпроизводные. Из *п*-этилфенилтрихлорсилана получают *п*-хлорэтилфенилтрихлорсилан, от которого при 400—500° отщепляется хлористый водород и образуется *п*-стирилтрихлорсилан [402]:



4. Присоединением силанов к ацетилену по радикальному механизму.

С помощью термической реакции с ацетиленом при 460—510° получен этинилсилан и в небольшом количестве винилсилан.

Шостаковский разработал удовлетворительный метод получения винилтрихлорсилана, который может быть использован для промышленного его производства. Метод заключается в присоединении силикохлороформа к ацетилену в присутствии Pt или Pd в качестве катализатора [Е113]:

$$HC{\equiv}CH + HSiCl_3 \xrightarrow{Pt(Pd)} CH_2{=}CHSiCl_3$$

Ненасыщенная связь в кремнийорганических соединениях очень реакционноспособна. Так, соединения, содержащие ненасыщенную связь, способны к реакциям, которые аналогичны известным реакциям из органической химии. Такие соединения можно галогенировать [С74, К281], присоединять к ним галоидо-

водород [К166], озонировать; проводить реакции Фриделя—Крафтса и Дильса—Альдера.

5. Силаны с ненасыщенными группами могут быть получены пиролизом алкилхлорсиланов (см. стр. 166).

6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацию ненасыщенных силанов впервые описал в 1937 г. Ушаков [2140]; дальнейшие сведения об этой важной реакции сообщил Андрианов. Радикальная полимеризация ненасыщенных групп, связанных с кремнием (винил-, аллил-, металлил- и других групп), описана в ряде работ [402, 993,999, 1542, 1796].

Подробнее об этом свойстве алкенилсиланов и об их применении для получения полимерных соединений будет сообщено в соответствующей главе (см. стр. 267).

7. ГИДРИРОВАНИЕ

Ненасыщенные группы, связанные с кремнием, можно гидрировать способами, принятыми в органической химии, например, применяя никель Ренея [1941, 1951]. При гидрировании тетраизобутенилсилана был получен тетраизобутилсилан, который невозможно получить другим способом вследствие стерических затруднений [2074].

При гидрировании непредельных силанов типа $R_3SiC{\equiv}CSiR_3$ и $R_xSi(C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2)_{4-x}$ А Д. Петров [К197, К201] нашел, что непредельные силаны первого типа не гидрируются в присутствии PdO и только частично гидрируются в присутствии никеля Ренея; главной реакцией является деструктивная гидрогенизация с образованием тетраорганосиланов. Непредельные силаны второго типа легко гидрируются в присутствии PdO, образуя бутильные производные; их можно также частично гидрировать до производных бутадиена, например $R_3SiCH{=}CH{-}CH{=}CH_2$.

При парциальном гидрировании этинилсиланов в декалине в присутствии палладиевой черни в качестве катализатора были получены соответствующие алкенильные производные [771, К121]:

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CSi(CH_3)_3 \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_3CH_2CH_2CH{=}CHSi(CH_3)_3$$

Что касается гидрирования арильных радикалов, связанных с кремнием, в литературе имеются пока лишь описания безуспешных опытов [583]. При гидрировании тетрабензилсилана под давлением водорода 60 *ат* и температуре 400° последний не изменяется и образуется только небольшое количество толуола.

Описано деструктивное действие водорода на тетраорганозамещенные силаны при высоких температурах и давлениях (см. стр. 182).

8. ПИРОЛИЗ, ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ И ПЕРЕГРУППИРОВКИ

При нагревании тетраметилсилана до 660—720° происходит его разложение; при высоком давлении реакция разложения гомогенна и мономолекулярна, при низком давлении протекают реакции высшего порядка. В процессе разложения в реакторе осаждаются углерод и металлический кремний [947, 1769].

Была исследована кинетика термического распада тетраэтилсилана и тетрапропилсилана [2177].

При нагревании с водородом при высокой температуре тетраалкилсиланов, содержащих различные заместители, происходит, кроме отщепления алкильных радикалов, также и их обмен и образуются симметричные производные [583, 1100, К157], например

$$2(C_6H_5)_3SiC_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + (C_6H_5)_2Si(C_2H_5)_2$$

При пиролизе алкилхлорсиланов в автоклаве при 450—660° и атмосферном давлении или под давлением 90—110 *ат* в присутствии катализаторов крекинга образуется смесь низших алкилхлорсиланов и алкенилхлорсиланов [С53, Е18, Р79], например:

$$C_3H_7CH_3SiCl_2 \xrightarrow{660^\circ} (CH_3)_2SiCl_2 + CH_2{=}CHSi(CH_3)Cl_2$$

$$C_4H_9SiCl_3 \xrightarrow{650^\circ} CH_3SiCl_3 + CH_2{=}CHSiCl_3 + CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$$

Этилсиланы разлагаются при 480° на олефины, силан и метилсиланы [К123].

Теоретическим исследованием этих реакций диспропорционирования занимался главным образом Калингерт [443—445].

Земани и Прайс [2261] определили константы равновесия реакции диспропорционирования метилхлорсиланов при температуре 350—420°, измерили скорости реакции и предложили следующий механизм реакции:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2 \cdot AlCl_3$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_2SiCl_2 \cdot AlCl_3 \rightleftarrows (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3 \cdot AlCl_3$$

$$CH_3SiCl_3 \cdot AlCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2 \rightleftarrows CH_3SiCl_3 + (CH_3)_2SiCl_3 \cdot AlCl_3$$

Метилхлорсиланы реагируют при высоких температурах, особенно в присутствии хлористого алюминия и при повышенном давлении, двояким способом [1783, К16, К214]. С одной стороны, протекает диспропорционирование, например метилтрихлорсилан при температуре выше 400° переходит в диметилдихлорсилан и четыреххлористый кремний, диметилдихлорсилан при температуре 350—375° переходит в триметилхлорсилан и метилтрихлорсилан. Эта реакция может протекать и в обратном направлении, например при нагревании смеси триметилхлорсилана и метилтрихлорсилана в автоклаве при 375° в присутствии хлористого алюминия образуется диметилдихлорсилан. Эту реак-

цию можно использовать для препаративных целей. Аналогичный результат был получен при нагревании триметилхлорсилана с четыреххлористым кремнием в течение нескольких часов при 375° и повышенном давлении; получено 46% диметилдихлорсилана и 30% метилтрихлорсилана.

Вторая реакция, протекающая одновременно с диспропорционированием, заключается в отщеплении метана от двух молекул метилхлорсиланов и образовании метиленового мостика между атомами кремния.

Каталитическое действие хлористого алюминия или хлорного железа в вышеприведенных реакциях связано с их способностью вызывать расщепление связи Si—C [181] (см. главу 10).

Диспропорционирование с помощью $AlCl_3$ можно провести и с фенилхлорсиланами, однако в этом случае происходит отщепление фенильных радикалов [595, 614, 615].

При нагревании тетрафенилсилана с четыреххлористым кремнием образуются дифенилдихлорсилан и фенилтрихлорсилан [710, L22].

$$(C_6H_5)_4Si + 2SiCl_4 \longrightarrow (C_6H_5)_2SiCl_2 + 2C_6H_5SiCl_3$$

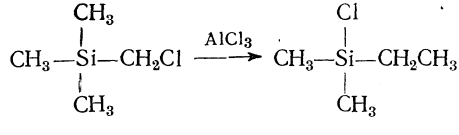
В присутствии $AlCl_3$ диспропорционируются также и фенилсиланы [K274]:

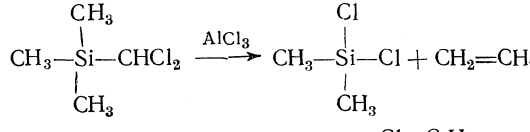
$$4C_6H_5SiH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + 3SiH_4$$

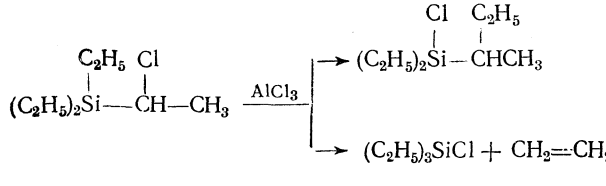
$$4C_6H_5(CH_3)SiH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + 2CH_3SiH_3 + (CH_3)_2SiH_2$$

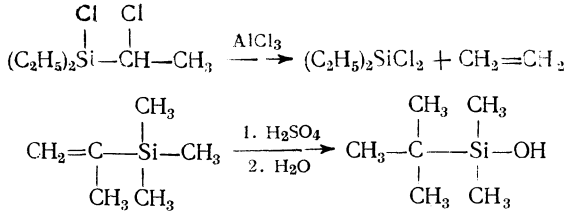
$$5C_6H_5ClSiH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2SiCl_2 + (C_6H_5)_3SiCl + SiH_4 + 2SiH_3Cl$$

Соммер с сотр. наблюдали у галоидалкил- и алкенилсиланов под влиянием хлористого алюминия некоторые интересные внутримолекулярные перегруппировки, не имеющие аналогов в органической химии [K244, M54]. Например:









При нагревании триметилхлорсилана с триэтилхлорсиланом в присутствии $AlCl_3$ образуется этилдиметил- и диэтилметилхлорсиланы [2213].

ГЛАВА 10

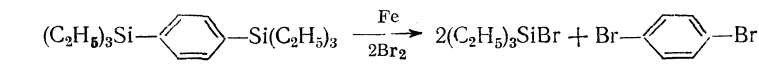
РАЗРЫВ СВЯЗИ Si—C

1. РАСЩЕПЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ГАЛОГЕНОВ

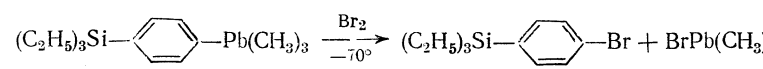
Отщепление ароматических радикалов от арилсиланов под действием брома наблюдал уже Ладенбург [1300]. Он нагревал тетрафенилсилан с избытком брома в запаянной трубке в течение нескольких часов при 150°. В реакционной смеси им были найдены бромбензол и трифенилбромсилан:

$$(C_6H_5)_4Si + Br_2 \xrightarrow{150°,\ 10\ час.} C_6H_5Br + (C_6H_5)_3SiBr$$

При 150° бром отщепляет также следующий фенильный радикал у трифенилбромсилана и образуется дифенилдибромсилан [1637, 1638]. Прей наблюдал отщепление фенильной группы от триметилфенилсилана уже при одночасовом нагревании с бромом при 100° [1652]. Грюттнер нашел, что бром обусловливает разрыв связи Si-арил в *бис*-(триэтилсилил)-бензоле только в темноте и в присутствии железа [902]:



При низких температурах связь Si-арил не изменяется под действием брома, в этих условиях разрывается только связь Pb-арил [903]:



Бенкесер подробно изучал расщепление различных арилтриметилсиланов под действием брома в среде четыреххлористого углерода [L4]. Он наблюдал кинетику реакции, определяя количество непрореагировавшего брома в реакционной смеси. Было установлено, что протекает реакция третьего порядка, а легкость расщепления связи под действием брома уменьшается в следующем порядке: тиенил>фенил>*м*->*п*->*о*-нитрофенил. Это соотноше-

ние скоростей расщепления доказывает, что в данной реакции происходит электрофильное замещение; атом брома вытесняет триметилсилилгруппу аналогично вытеснению водорода при бромировании ароматических соединений и, следовательно, в этом случае применимы те же правила ориентации, как и при замещении в ароматическом ядре. Электронодонорные группы затрудняют расщепление, особенно если они находятся в орто- или пара-положении, тогда как электроноакцепторные группы облегчают расщепление, опять-таки в зависимости от того, находятся ли они в орто- или пара-положении.

Тетрафенилсилан расщепляется также под действием сухого хлора при 270—300° с образованием низкофенилированных хлорсиланов, бензола, хлорбензола и высокомолекулярных хлорированных соединений [L39].

Фенильный радикал в фенилтриметилсилане также отщепляется при кипячении с иодом в течение 12 час. [1652].

Легко отщепляются под действием галогенов ненасыщенные радикалы с двойной связью в β-положении к кремнию. Так, например, тетрааллилсилан расщепляется бромом [L44]:

$$(CH_2{=}CHCH_2)_4Si + 6Br_2 \longrightarrow 2BrCH_2CHBrCH_2Br + (BrCH_2CHBrCH_2)_2SiBr_2$$

При действии иода на аллилдиметилэтоксисилан при температуре от 0 до 5° последний расщепляется и образуется иодистый аллил с выходом 76% и другие соединения:

$$CH_2{=}CHCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + J_2 \xrightarrow{0-5^\circ} CH_2{=}CHCH_2J + C_2H_5J + [(CH_3)_2SiO]_n$$

2. РАСЩЕПЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Разрыв связи Si-арил при действии хлористого алюминия на дифенилдихлорсилан наблюдали Эвисон и Киппинг [706]. Был получен окрашенный в красный цвет раствор, не выделявший хлористого водорода даже при нагревании. Только лишь при добавлении бромистого этила происходило выделение хлористого водорода и образование четыреххлористого кремния, фенилтрихлорсилана и этилбензола, по-видимому, согласно следующей схеме:

$$(C_6H_5)_2SiCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5AlCl_2 + C_6H_5SiCl_3$$

$$C_6H_5SiCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5AlCl_2 + SiCl_4$$

$$C_6H_5AlCl_2 + C_2H_5Br \longrightarrow C_6H_5C_2H_5 + AlCl_2Br$$

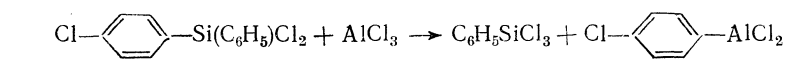
Промежуточное образование фенилалюминийхлорида при реакции фенилсиланов с хлористым алюминием подтверждает также

Якубович, подробно изучавший эту реакцию [1110, L26, L27, L30—L32]:

$$C_6H_5SiCl_3 + AlCl_3 \xrightarrow{30-35^\circ} C_6H_5AlCl_2 + SiCl_4$$

$$C_6H_5AlCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_6 + Al(OH)Cl_2$$

По данным Якубовича, *n*-хлорфенильная группа под действием $AlCl_3$, отщепляется легче, чем фенильная группа [1110]:



Отщепление хлористым алюминием ароматических радикалов от атома кремния наблюдал также Долгов [581] при получении кремнийорганических кетонов синтезом Фриделя—Крафтса. Он действовал ацилхлоридом на триэтилфенилсилан в присутствии катализатора—хлористого алюминия и, вместо ожидаемого кетона $(C_2H_5)_3SiC_6H_4COR$, наблюдал образование гексаэтилдисилоксана, бензола и ацетофенона.

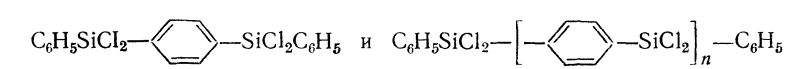
Образование бензола приписывается побочной реакции:

$$(C_2H_5)_3SiC_6H_5 + HCl \longrightarrow (C_2H_5)_3SiCl + C_6H_6$$

Однако, вероятнее всего, бензол получается вследствие гидролиза непрореагировавшего фенилалюминийхлорида $C_6H_5AlCl_2$.

Хлористый алюминий в хлороформном растворе является настолько энергичным реагентом, что кроме связи, Si-арил, расщепляет также связи Si—Si, Si—O—Si и Si-бензил [706]. Тетрафенилсилан под действием хлористого алюминия расщепляется даже до четыреххлористого кремния [1435]. При действии каталитических количеств $AlCl_3$ и при введении хлористого водорода можно в определенных условиях опыта получить в качестве главного продукта любой низкофенилированный хлорсилан [L40].

При нагревании фенилхлорсиланов с небольшим количеством хлористого алюминия при 210—300° отщепляется бензол и наряду с низкофенилированными хлорсиланами $C_6H_5SiCl_3$ образуются мономерные и полимерные соединения, в которых атомы кремния соединены фениленовыми мостиками [463], например



При нагревании галоидалкилсиланов с $AlCl_3$ отщепляются алкильные радикалы, содержащие галоген в β-, γ- и δ-положении к кремнию и образуются, кроме соответствующих галоидсиланов, также олефины, а в случае γ-бромпропилсилана—циклопропан (см. также гл. 11) [1924, 1932, 1952].

Иодистый алюминий также разрывает связь Si—C. Иборн изучал взаимодействие различных силанов с AlJ_3 и смесью AlJ_3 с иодом:

$$(C_2H_5)_4Si + J_2 \xrightarrow{AlJ_3} C_2H_5J + (C_2H_5)_3SiJ$$

Он установил, что легкость расщепления изменяется в следующей последовательности:

$$\text{фенил} \gg \text{метил} > \text{этил} > \text{пропил}$$

Аналогично хлористому алюминию, но более умеренно, действуют также хлориды некоторых других металлов.

В присутствии хлорного железа и иода от дифенилдихлорсилана при нагревании при 25—30° в течение 6 час. [28] отщепляется фенильная группа, тогда как фенилтрихлорсилан не реагирует с $FeCl_3$ даже при 250°. Якубович доказал также образование фенилферрихлоридов, прибавив ацетилхлорид к реакционной смеси из дифенилдихлорсилана и хлорного железа и выделив ацетофенон.

При многочасовом нагревании тетраэтилсилана с хлорным железом отщепляется одна этильная группа и образуется триэтилхлорсилан [1435].

При действии треххлористой сурьмы дифенилдихлорсилан не расщепляется даже при 200°, а при действии пятихлористой сурьмы он расщепляется даже при низкой температуре с образованием фенилтрихлорсилана. Якубович приводит следующий ход реакции [L29]:

$$(C_6H_5)_2SiCl_2 + SbCl_5 \rightarrow C_6H_5SiCl_3 + C_6H_5SbCl_4$$

$$C_6H_5SbCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + SbCl_3$$

Пятихлористая сурьма $SbCl_5$ несколько более слабый расщепляющий агент, чем $FeCl_3$.

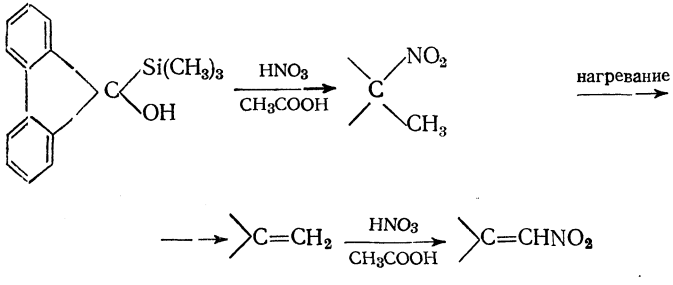
Манулкин установил также расщепляющее действие треххлористого висмута [1436] и хлористой ртути [1434]. При нагревании тетраэтилсилана с $BiCl_3$ образуется диэтилдихлорсилан; тетрабензилсилан при действии $BiCl_3$ не изменяется.

3. РАСЩЕПЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТ

Широко известно, что к действию кислот очень чувствительны ароматические радикалы, гетероциклические радикалы [L37], радикалы, содержащие карбонил в β-положении к кремнию [1940] или двойную связь, например аллильные или кротильные радикалы, [1951, L1] и этинильные радикалы. Наибольшое препаративное и практическое значение имеет кислотное расщепление связи Si-арил, поэтому эти реакции будут рассмотрены более подробно.

Разрыв связи Si-арил наблюдали еще Киппинг и другие авторы при нитровании арилсиланов [1212, 1469, 1637]. Авторы настоящей книги впервые изучали эту реакцию систематически [L24] и нашли, что ароматические радикалы отщепляются почти количественно при нагревании арилсиланов с 71%-ной азотной кислотой в течение 7 час. в среде уксусного ангидрида. То обстоятельство, что нитрогруппа входит в ароматическое ядро на место связи Si—C, авторы использовали для аналитического определения положения заместителей в ароматическом ядре. Взаимное положение связи Si—C и заместителя легко удается определить, так как образующиеся при расщеплении нитросоединения все без исключения имеют кристаллическое строение и легко могут быть охарактеризованы.

Иборн [L12] нашел, что 9-флуоренильный радикал не отщепляется под действием кислоты в обычных условиях. Расщепление под действием электрофильной атаки в положении 9 невозможно в том случае, когда электроноакцепторный заместитель у этого же углеродного атома препятствует расщеплению, так, например, 9-бром-9-триметилсилилфлуорен можно нитровать в положении 2. Напротив, электронодонорный заместитель, например метильный радикал, способствует расщеплению:



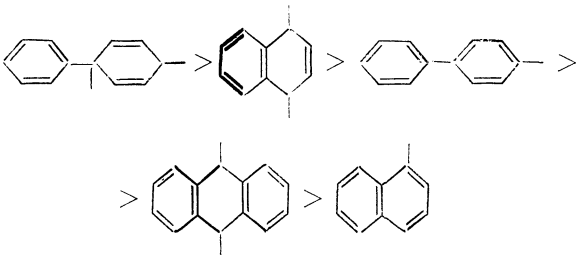
Иборн [L10] изучал скорость расщепления связи Si—C у *п*-метоксифенилтриметилсилана под действием хлорной кислоты в метиловом спирте.

Отщепление фенильных радикалов с помощью соляной кислоты уже давно известно и является одним из патентованных способов повышения степени полимеризации полисилоксанов [1054]; при 190° действуют разбавленной соляной кислотой на этилфенил- или метилфенилполисилоксаны.

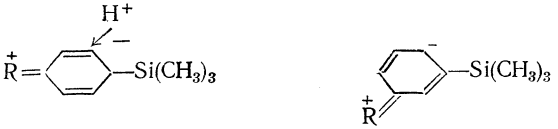
Расщепление обычно проводят введением сухого хлористого водорода в кипящий раствор силана в ледяной уксусной кислоте. В литературе описан ряд случаев отщепления ароматических и гетероциклических радикалов с помощью HCl [842, 848, 1093, 1434, 1456, 2049, 2051, L3, L25, L38, L42]:

$$C_6H_5SiR_3 + HCl \xrightarrow{CH_3COOH} [R_3Si]_2O + C_6H_6$$

Гильмен [842] составил ряд по уменьшающейся способности к отщеплению: 2-тиенил >*n*-анизил >*n*-диметиламинофенил> *n*-толил>фенил>*n*-хлорфенил>бензил и фенилэтил (0%). Петров [L43] составил для ароматических радикалов ряд по понижающейся устойчивости к действию соляной кислоты:

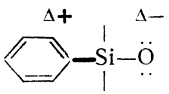


Наиболее точные исследования провел Бенкесер [L3], который на основании степени легкости расщепления при различном положении заместителей в ароматическом ядре вывел механизм расщепления; заместители в пара-положении, повышающие электронную плотность около связи Si-арил и, следовательно, отталкивающие электроны, ускоряют расщепление вследствие электрофильной атаки атома углерода, связанного с кремнием:



Напротив, заместители в мета-положении повышают электронную плотность около атома углерода, расположенного по соседству со связью Si-арил и препятствуют электрофильной атаке связи C—Si, затрудняя, следовательно, ее разрыв.

Авторы данной монографии [L25] установили в согласии с наблюдениями Бенкесера, сделанными при исследованиях кинетики, что присутствие кислорода у атома кремния понижает скорость расщепления связи Si-фенил. Индуктивное влияние кислорода также вызывает уменьшение электронной плотности около связи Si-фенил и затрудняет электрофильную атаку углеродного атома, связанного с кремнием:



Практическим результатом этого исследования является вывод, что при получении метилфенилполисилоксанов гидролизом хлорсиланов опасность отщепления фенильных радикалов под влиянием образующегося хлористого водорода относительно мала.

Сунтанкар [2051] отщепил с помощью 20%-ной HCl триметилсилильную группу от β-нафтолтриметилсилана; если эта группа находится в положении 1, т. е. в орто-положении к гидроксилу, то отщепление протекает количественно; если она находится в положении 6, отщепляется только 70%. 2-Метокси-3-трифенилсилилнафталин также расщепляется иодистоводородной кислотой.

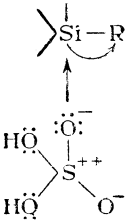
То, что расщепление связи Si-арил аналогично электрофильному ароматическому замещению, было подтверждено Бенкесером [L2] путем исследования кинетики расщепления шести изомеров триметилсилилксилола с помощью *п*-толуолсульфокислоты в среде уксусной кислоты; при этом он установил значение кислотности и стерические влияния. Легче всего расщепляется 2-триметилсилил-*м*-ксилол и труднее—5-триметилсилил-*м*-ксилол.

Гильмен [L19] при проведении опытов по конденсации трибифенилсиланола с помощью 100%-ной муравьиной кислоты получил дифенил вместо ожидаемого гексабифенилдисилоксана. Муравьиная кислота представляет собой наиболее мягкий расщепляющий агент, она не вызывает расщепления даже тетрафенилсилана.

Помимо действия соляной кислоты более всего в литературе описано расщепление связи Si-арил серной кислотой, об этом писали еще Киппинг с сотр. [1218, 1219, 1469].

Буркхард и Нортон [425] при расщеплении связи Si—C концентрированной серной кислотой получили углеводороды с выходом 70%; Соммер расщепил триметилсилилинден при 0° [1941].

На основании данных о скорости расщепления тетрафенилсилана, тетрабензилсилана, трифенилфторсилана и трибензилфторсилана Смант [2064] вывел механизм реакции расщепления связи Si—C, основанный на нуклеофильной атаке атома кремния серной кислотой или ионом бисульфата (реакция ускоряется добавлением $KHSO_4$) с последующим 1,3-переходом заместителя от кремния к сере:

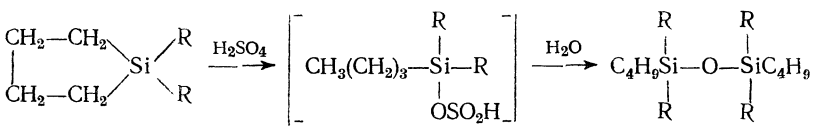


Это наблюдение подтверждается также ускорением разрыва связи Si—C под влиянием электроотрицательного атома фтора в трифенилфторсилане и трибензилфторсилане.

Авторы данной монографии [L24] изучали разрыв серной кислотой связи Si—фенил и нашли, что при применении серной кислоты с концентрацией ниже 87% получается менее 2% бензолсульфоновой кислоты и расщепление протекает аналогично рас-

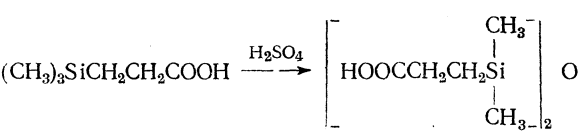
щеплению под влиянием соляной кислоты. С возрастанием концентрации серной кислоты увеличивается количество бензолсульфоновой кислоты, образующейся вследствие расщепления связи Si—фенил. То обстоятельство, что с увеличением числа кислородных атомов в кремнийорганической молекуле увеличивается количество отщепившейся бензолсульфоновой кислоты, подтверждает нуклеофильный механизм расщепления, предложенный Смантом, поскольку при электрофильном течении реакции кислородные атомы, напротив, понижают скорость расщепления. Из приведенных результатов можно сделать вывод, что для практических целей серная кислота не пригодна как среда для гидролиза метилфенилхлорсиланов или как реагент для каталитической перегруппировки с целью повышения молекулярного веса метилфенилполисилоксанов.

Тетраалкилсиланы относительно стойки к действию концентрированной серной кислоты, однако, согласно Платэ [L42], пятичленный цикл с кремнием в качестве гетероатома расщепляется по следующей схеме:

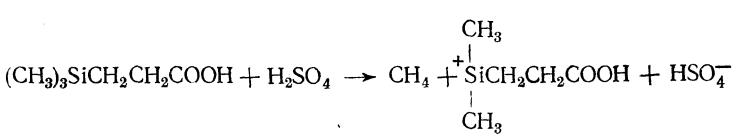


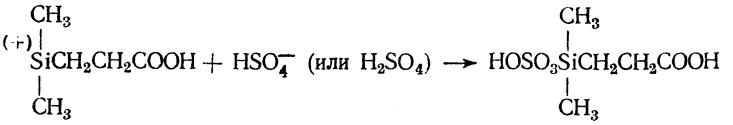
где $R = CH_3$, C_2H_5.

Если кремнийорганическая молекула содержит в заместителе такие функциональные группы, как карбоксильная или аминогруппа, то под действием концентрированной серной кислоты происходит интересное отщепление одного только алкильного *радикала, например метила, и образуется дисилоксан* [1942, K53, K245, K251, P343]:



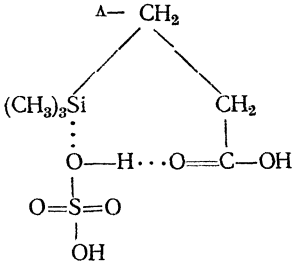
Соммер исследовал кинетику этой реакции [L51] и предложил механизм, согласно которому происходит электрофильная атака углерода с образованием иона силикония (медленная реакция), реагирующего с ионом сульфата или молекулой H_2SO_4:





В подтверждение предложенного механизма Соммер указывает, что реакция протекает только с одним метильным радикалом и что при взаимодействии хлорметилтриметилсилана с серной кислотой также отщепляется метан; если бы имела место нуклеофильная атака кремния, то отщепилась бы наиболее отрицательная CH_2Cl-группа.

Шор [L46, L47] полемизирует с Соммером и утверждает, что механизм заключается в нуклеофильной атаке серной кислотой. Количественное отщепление только одного метильного радикала он объясняет стабилизирующим влиянием боковой цепи



Предложенный механизм основывается на том факте, что расщепление γ-триметилсилилмасляной кислоты является реакцией второго порядка по отношению к неионизированной молекуле H_2SO_4.

В реакции, таким образом, участвуют две молекулы H_2SO_4—первая в нуклеофильной атаке, вторая—в качестве электрофильного реагента. Допущение Соммера о механизме реакции расщепления хлорметилтриметилсилана Шор опровергает тем, что в кислой среде группа CH_2Cl—не обязательно должна быть самой отрицательной; ассоциация кислоты с атомом хлора может отвлечь электроны от углеродного атома, вследствие чего электрофильная атака направляется преимущественно на метильную группу.

Под действием кислот легко расщепляются производные с карбонильной группой в β-положении к кремнию [864, 2214,] (см. стр. 161), а также α,β- и β,γ-ненасыщенные радикалы, например аллильный радикал [1624, 1951, L50]. В последнем случае речь идет о присоединении электрофильных реагентов к олефиновой связи, вследствие чего образуется переходный β-карбониевый ион или эквивалентный ему π-комплекс. Карбониевый ион может

пополнить недостающие электроны путем присоединения или выделения аниона с образованием новой двойной связи:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+HSO_4^-} (CH_3)_3Si{-}CH_2\overset{+}{C}HCH_3$$
$$\Big|HSO_4^-$$
$$(CH_3)_3SiOSO_3H + CH_2{=}CHCH_3$$

4. РАСЩЕПЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ОСНОВАНИЙ

В отличие от действия кислот ароматические радикалы, связанные с кремнием, устойчивы к действию щелочей; сильные щелочи при высоких температурах отщепляют алкильные радикалы. Особенно легко проходит отщепление алкильных радикалов, содержащих отрицательные атомы и группы.

Крибл [1924] описал отщепление метильных радикалов под действием едкого натра. При нагревании гексаметилдисилоксана с разбавленным раствором NaOH в течение 8 час. при 200° отщепляется 76% метана и образуется SiO_2.

Разрыв связи Si-бензил наблюдали еще Киппинг с сотр. [1195, 2008], Бигден [432] и др. [215, L18]; из них Иборн [L11] изучал кинетику расщепления бензилсилана щелочами в водном растворе метилового спирта. Реакция расщепления является бимолекулярным нуклеофильным замещением S_{N_2}:

$$YO^- + R_3SiCH_2C_6H_4X \xrightarrow{\text{быстро}} \left[YO\cdots SiR_3\cdots CH_2C_6H_4X\right]^{\delta-\ \ \delta-} \xrightarrow{\text{медленно}}$$
$$\rightarrow YOSiR_3 + \overset{(-)}{C}H_2C_6H_4X \xrightarrow[HOY]{\text{быстро}} XC_6H_4CH_3 + OY^-$$

где Y—H или CH_3.

Расщепление ускоряется, если бензильный радикал содержит электроноакцепторные группы; в бензилтрифенилсилане электронодонорные группы в фенильном радикале, напротив, препятствуют расщеплению. Бензилтриметилсилан расщепляется труднее, чем бензилтрифенилсилан.

В соединениях R_3SiR' электроотрицательность заместителя R′ повышает скорость расщепления связи Si—R′. Так как электроотрицательность органического радикала пропорциональна кислотности соответствующего углеводорода, то расщепление согласуется с известным рядом кислотности [1941, L18, L37]:

фенэтинил, 1-инденил, флуоренил > тритил > бензгидрил > бензил > *м*-трифторметилфенил, *п*-хлорфенил > фенил > α-нафтил > 2-фенилэтил, гексил

Повышение отрицательности алкильных радикалов введением хлора вызывает повышение чувствительности этих радикалов к щелочному расщеплению [365, L15]. Так, под действием разбавленных растворов щелочи от хлорметилпентаметилдисилоксана отщепляется хлористый метил с образованием метилполисилоксанов [1294]. Скорость расщепления растет с увеличением числа атомов галогена в алкильном радикале [1293, 1294, 1953]. Аналогичные свойства наблюдаются у высших алкильных радикалов, замещенных галогенами, из которых особенно легко отщепляются радикалы, содержащие галоген в β-положении к кремнию [1329, 1931, 1933, 1952, 1953].

Также отщепляются под действием щелочей [L1] ненасыщенные радикалы, содержащие двойную связь в β-положении к кремнию (аллил, кротил):

$$OH^- + -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow HO-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + CH_2=CHCH_3$$

Винильные радикалы отщепляются в том случае, если они замещены хлором [2170]:

$$Cl_2C=CHSiCl_3 \xrightarrow{KOH} Cl_2C=CH_2 + SiO_2$$

$$ClHC=CClSiCl_3 \xrightarrow{KOH} CHCl=CHCl + SiO_2$$

Чувствительность атома кремния к нуклеофильной атаке, а тем самым и к разрыву связи Si—C, значительно повышается в присутствии электроноакцепторных атомов кислорода, связанного с углеродом, находящимся в α- или β-положении к кремнию. Так, например, легко расщепляются трифенилсилилкарбоновая кислота и ее эфир [L8]:

$$RO^- + (C_6H_5)_3SiCOOCH_3 \longrightarrow [RO\cdots Si(C_6H_5)_3\cdots \underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3]^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ROSi(C_6H_5)_3 + CO + OCH_3^-$$

$$RO^-\cdots Si(C_6H_5)_3\cdots \underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3 \longrightarrow ROSi(C_6H_5)_3 + [:\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3]^- \xrightarrow{ROH}$$

$$\longrightarrow HC(=O)-OCH_2 + RO^-$$

Таким же образом разрушаются под действием щелочей стойкие по отношению к кислотам оксиметил- [1992] и ацетоксиметилпроизводные [1991]:

$$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{NaOH} CH_3COOCH_3 + \text{метилполисилоксан}$$

Связь Si—C разрывают также алкоголяты и амиды щелочных металлов (K, Na, Li) [918, 936]:

$$(CH_3)_3SiR \xrightarrow[NH_{3\text{жидк.}}]{KNH_2} RH + [(CH_3)_3Si]_2NH$$

Реакция протекает по нуклеофильному механизму:

$$(CH_3)_3SiR + K^+NH_2^- \longrightarrow \left[(CH_3)_3\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{Si}}\!\!-\!\!R\right]^-K^+ \longrightarrow (CH_3)_3SiNH_2 \xrightarrow[-NH_3]{+K^+NH_2^-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3SiNH^-K^+ \xrightarrow{(CH_3)_3SiR} \left[\begin{matrix}(CH_3)_3Si-R\\ |\\ (CH_3)_3Si-NH\end{matrix}\right]^-K^+ \longrightarrow$$

$$[(CH_3)_3Si]_2NH + KR \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2N^-K^+ + RH$$

где R может быть: $C_6H_5CH_2$—, $(C_6H_5)_2CH$—, $(C_6H_5)_3C$—.

5. РАСЩЕПЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ДРУГИХ РЕАГЕНТОВ

Органические радикалы отщепляются от кремния также под действием натрия [213, 1270]. Такому воздействию в большей мере подвержены ароматические радикалы, чем алифатические (трибензилсилан, однако, также расщепляется):

$$(C_6H_5)_3SiH \xrightarrow[-C_6H_5Na]{Na} (C_6H_5)_2SiHNa \xrightarrow[-C_6H_5Na]{Na} C_6H_5SiHNa_2 \xrightarrow[-C_6H_5Na]{Na} HSiNa_3$$

Побочной реакцией при этом является фенилирование трифенилсилана фенилнатрием:

$$(C_6H_5)_3SiH + C_6H_5Na \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + NaH$$

Аналогичное действие оказывает также и калий [217].

До сих пор нет еще ясного объяснения механизма разрыва связи Si—C с помощью металлорганических соединений. Киппинг [1194] и Робинсон [C97] описывают неожиданно наблюдавшееся замещение этильных и пропильных радикалов в этил- и этилпропилсиланах под влиянием метилмагнийиодида и бензилмагнийхлорида. Большое число работ посвящено β-распаду β-галоидалкильных радикалов при действии реактива Гриньяра [1935, L43]. Подробное исследование этой реакции провел Петров [L43], который нашел, что β-распад зависит от многих факторов: от активности реактива Гриньяра, от степени разветвленности у β-углерода, от характера галогена, связанного с β-углеродом, и

от характера остальных заместителей, связанных с кремнием. Например, такие активные реактивы Гриньяра, как фенил- или аллилмагнийгалогенид, реагируют с галогеном, связанным с β-углеродом, тогда как менее активные метил- или этилмагнийгалогениды вызывают β-распад.

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2Cl + CH_3MgBr \longrightarrow (CH_3)_4Si + CH_2{=}CH_2 + MgBrCl$$

Бутил- или фениллитий замещают [L18] трихлорметильный радикал в $Cl_3CSi(C_6H_5)_3$, при этом образуется $Si(C_6H_5)_4$.

При замещении фенилэтинильного радикала получается [838]:

$$(C_6H_5)_3SiC{\equiv}CC_6H_5 + C_4H_9Li \longrightarrow C_4H_9Si(C_6H_5)_3 + C_6H_5C{\equiv}CLi$$

Интересную реакцию описал Гильмен [824]:

$$(C_6H_5)_3SiOH + C_4H_9Li \longrightarrow (C_6H_5)_3SiOLi + C_4H_{10}$$

$$\downarrow C_4H_9Li$$

$$C_4H_9(C_6H_5)_2SiOLi + C_6H_5Li$$

Образование фениллития в ходе расщепления он доказал, выделив бензойную кислоту после обработки продукта реакции твердой углекислотой.

Фениллитий отщепляет также алкенильные радикалы с двойной связью в β-положении к кремнию, как, например, аллильный радикал [L44]:

$$(C_6H_5)_3SiCH_2CH{=}CH_2 + C_6H_5Li \longrightarrow \text{комплекс} \xrightarrow{H_2O} LiOH + (C_6H_5)_3SiOH$$

Вайл отщепил фенильный радикал действием окиси ртути [2165]:

$$(C_6H_5)_2SiCl_2 + 2HgO \longrightarrow SiO_2 + 2C_6H_5HgCl$$

Петров расщепил связь Si-этинил водным раствором сернокислой ртути [L44]:

$$R_3SiC{\equiv}CSiR_3 \xrightarrow[HgSO_4]{2HOH} 2R_3SiOH + HC{\equiv}CH$$

В заключение этой главы следует упомянуть о неионном расщеплении связи Si—C. Эти реакции, кроме, конечно, весьма важной реакции окисления, имеют значительно меньшее практическое и препаративное значение, чем ионное расщепление связи Si—C.

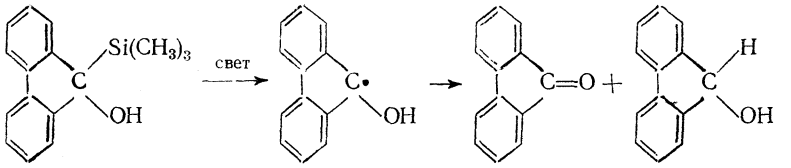
Алифатические радикалы подвергаются окислению значительно быстрее, чем ароматические, и тем легче, чем длиннее углеродная цепь. Известно, что при окислении метилсилоксанов образуется формальдегид и муравьиная кислота. Окисление является свобод-

но-радикальной реакцией. Андрианов предложил механизм реакции, но не подтвердил его экспериментально.

Термическое отщепление метильных радикалов от тетраметилсилана, протекающее по свободно-радикальному механизму, описал Гельм [947]; недавно его подробнее изучили Фритц и Раабе [K124] и предложили механизм реакции.

Ипатьев [1100] и Долгов [583], а позже Воронков и Долгов [K285] проводили деструктивную гидрогенизацию тетраэтилсилана и фенилтриэтилсилана. При нагревании тетраэтилсилана с водородом при 350° в автоклаве отщепляется этан и, кроме полимера, образуются силан и гексаэтилдисилан; фенилтриэтилсилан разлагается труднее, чем тетраэтилсилан: при 450° образуются бензол и гексаэтилдисилан, при четырехдневном нагревании при 300°—тетраэтилсилан, дифенилдиэтилсилан и силан.

Иборн [L12] наблюдал необычное расщепление 9-окси-9-триметилсилилфлуорена, который под действием света разлагается на смесь флуоренона и 9-флуоренола:



О судьбе кремнийсодержащего остатка в этой реакции автор, однако, не упоминает.

ГЛАВА 11

ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

1. СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

Кремний (атомный номер 14, атомный вес 28,09) известен в природе в виде смеси устойчивых изотопов 28, 29 и 30. Искусственным путем были получены радиоактивные изотопы 27 и 31. Элементарный кремний является твердым хрупким веществом с металлическим блеском, кристаллизующимся аналогично алмазу в кубической системе. Ниже приведены некоторые его физические константы:

Плотность	2,42
Температура плавления	1420°
Температура кипения	3500°

Кремний является наиболее распространенным после кислорода элементом земной коры. В природе он встречается только в виде кислородных соединений (кварц, силикаты).

Исключение составляет редкий минерал—муассанит (карбид кремния).

В технике кремний получают в виде 97—98%-ного продукта электротермическим восстановлением двуокиси кремния коксом. Химическим путем можно удалить из него примеси металлов (главным образом железа, алюминия, кальция и марганца) и получить продукт, содержащий 99,8% Si.

Элементарный кремний химически относительно мало реакционноспособен. При нормальной температуре на него действуют только смеси концентрированных фтористоводородной и азотной кислот. В других минеральных кислотах кремний нерастворим. В горячих концентрированных растворах гидроокисей щелочных металлов он растворяется с выделением водорода. Кремний не подвержен коррозии и окислению и при красном калении окисляется очень медленно.

Важной особенностью кремния является его способность к реакции с галогенами. Соединения кремния с галогенами было первым и до недавнего времени единственным исходным сырьем, которое можно было использовать для получения кремнийорганических соединений.

Ввиду большого радиуса атома кремния заряд его ядра экранирован, вследствие чего он имеет тенденцию отдавать свои валент-

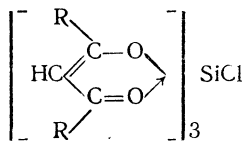
ные электроны; кремний электроположителен. Расположенный в IV группе периодической системы кремний является переходным элементом между типичным неметаллическим элементом—углеродом и типичным металлом—германием. Этим и объясняется поведение кремния в химических реакциях и свойства его органических соединений, которые будут описаны ниже.

2. ВАЛЕНТНОСТЬ КРЕМНИЯ

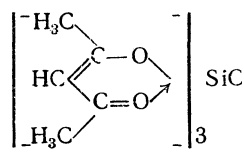
Кремний в своих соединениях ведет себя главным образом как четырехвалентный элемент (аналогично углероду). Однако в отличие от углерода его максимальное координационное число может равняться 6, что объясняется большим объемом его атома. Шестивалентный кремний встречается в соединениях с атомами, имеющими большой заряд ядра и малый объем, как, например, с фтором и кислородом.

Хорошо известны соединения шестиковалентного кремния с фтором—так называемые фторсиликаты SiF_6^{--}. Из кислородных соединений, содержащих шестиковалентный атом кремния, известны так называемые дикетонаты.

Четыреххлористый кремний образует с β-дикетонами относительно стойкие кристаллические соединения типа

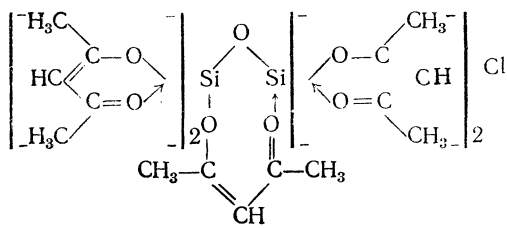


Так, например, при взаимодействии с ацетилацетоном образуется ацетилацетонат [924]



Аналогичные реакции дают галогениды кремния с бензоилацетоном [574], бензоилацетофеноном [574], а также с ацетоуксусным эфиром.

Ацетилацетон также реагирует с гексахлордисилоксаном [1674], причем образуется восьмичленный цикл



Дикетонаты образуют комплексные соли с хлоридами железа, платины, золота и с бромом или иодом, например

$$[(CH_3COCHCOCH_3)_3Si]FeCl_4.$$

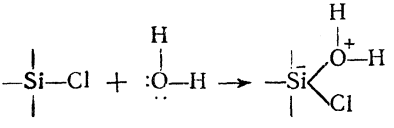
Так как 3 валентности атома кремния насыщены остатками дикетонила, имеющими вследствие их двухвалентности координационное число, эквивалентное кремнию и равное в данном случае 6, то атом галогена, который насыщает четвертую валентность кремния, должен быть расположен по внешней сфере комплекса. Галоген связан непрямой или ионной связью и способен диссоциировать. В этом случае комплекс играет роль катиона и может связываться с другим анионом, например:

$$[(RCOCHCOR)_3Si]^+Cl^- \xrightarrow{AgNO_3} [(RCOCHCOR)_3Si]^+NO_3^-$$

Координационные комплексы образуют также тетрагалоидсиланы с эфирами, например с анизолом, дифениловым эфиром и др. [574, 575, 1883—1885], и с аммиаком или аминами. Все эти соединения относительно устойчивы при соприкосновении с сухим воздухом или безводными растворителями [18, 2113], однако под действием воды они тотчас гидролизуются [1886].

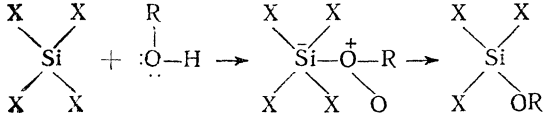
Образование промежуточных соединений с пентаковалентным кремнием имеет место, как мы полагаем, в ряде обменных реакций кремнийсодержащих соединений (главным образом в реакциях гидролиза, этерификации галоидсиланов, обмена алкоксилов); обычно они образуются при действии нуклеофильных веществ на связи Si—C, как это будет показано далее.

Электроположительный характер атома кремния делает его чувствительным к действию ионов OH^-. Большой объем атома кремния и, следовательно, его способность к расширению валентной оболочки делает возможным соединение гидроксильной группы с атомом кремния с образованием промежуточного соединения с пентаковалентным кремнием:

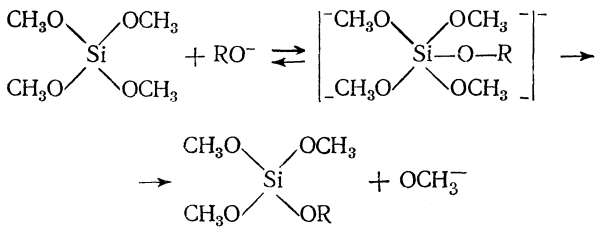


Присоединение к кремнию свободной электронной пары атома кислорода увеличивает электронную плотность атома кремния; при этом ослабляется связь Si—Cl и отщепляется хлористый водород [1672, 2218].

Аналогично протекает этерификация галоидсиланов:



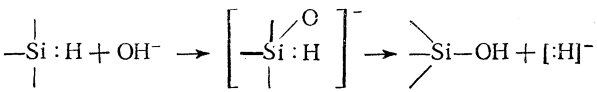
По-видимому, по такому же механизму идет реакция обмена алкоксилов или переэтерификация [945, 1646], которая катализируется алкоголятом щелочного металла:



$$OCH_3^- + ROH \rightarrow CH_3OH + OR^-$$

Затвердевание реакционной смеси после отгонки метилового спирта обусловлено выделением твердого комплексного соединения $[(CH_3O)_4SiOR]^-Na^+$

Аналогично можно объяснить малую устойчивость связи Si—H. Кремний более положителен, чем водород (в отличие от углерода, который отрицательнее водорода), вследствие чего он подвергается атаке ионами OH^- и может отщеплять атом водорода с его обоими электронами:

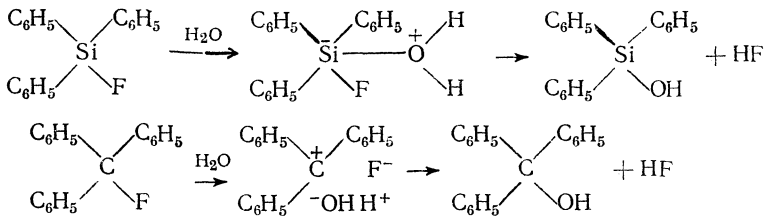


Гидрид-ион соединяется с протоном воды с образованием молекулярного водорода, при этом выделяется анион OH^-, который вновь атакует связь Si—H, и т. д.*

Правильность приведенного механизма реакции гидролиза и, следовательно, ее отличие от обычных в органической химии реакций вытеснения была доказана сравнительным изучением гидролиза трифенилфторсилана $(C_6H_5)_3SiF$ и трифенилметилфторида $(C_6H_5)_3CF$ в 50%-ном водном растворе ацетона [2052]. Было показано, что гидролиз трифенилфторсилана протекает значительно быстрее в щелочной среде и медленнее, если *n*-положение в радикале замещено алкилом. Напротив, pH не оказывает никакого влияния на гидролиз трифенилметилфторида, тогда как алкильная группа в *n*-положении повышает скорость гидролиза. Это явление можно объяснить только тем, что из трифенилфторсилана образуется промежуточное соединение, в котором атом кремния после присоединения иона гидроксила становится более отрицательным, тогда как при гидролизе трифенилметилфторида образуется

* Этим можно объяснить, почему для гидролитического расщепления силанов достаточно даже незначительных следов щелочи, например из обычного стекла.

промежуточный карбониевый ион более положительный, чем исходное соединение:



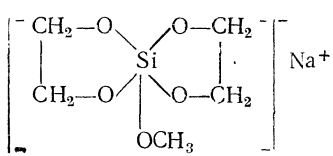
Координационными свойствами атома кремния можно также объяснить действие молекулы галогена на кремнийорганические соединения. При взаимодействии галогена с углеводородом протекает реакция замещения

$$(CH_3)_3CCH_3 + Cl_2 \rightarrow (CH_3)_3CCH_2Cl + HCl$$

в то время, как при взаимодействии с молекулой силана вначале образуется нестойкий координационный комплекс, в котором атом кремния играет роль акцептора электронов, а затем следует α,γ-переход выделяющегося углеводородного аниона внутри комплекса (аналогично тому, как это происходит в реакции Гриньяра) и образуется триалкилхлорсилан и хлористый алкил:

$$(CH_3)_4Si + Cl_2 \rightarrow [(CH_3)_4Si \leftarrow \cdots Cl{-}Cl] \rightarrow (CH_3)_3SiCl + CH_3Cl$$

Предполагалось образование относительно стойкого пентакоординационного соединения кремния у эфиров ортокремневой кислоты с многоатомными спиртами. Эти эфиры обладают свойствами кислот и их можно титровать. Гликолевый эфир соединяется точно с 1 молекулой метилата натрия, образуя мономолекулярную комплексную соль [942].



Возможность существования трехвалентного кремния была показана Киппингом [1200] при исследовании реакционной способности линейного октафенилтетрасилана, обладающего свойствами ненасыщенного соединения. Это явление можно объяснить существованием свободного радикала, стабилизированного присутствием большого числа фенильных групп.

Существование свободной пары s-электронов у германия, свинца и олова объясняет возможность образования определенных мономерных соединений, в которых эти элементы являются двухвалентными. Двухвалентный кремний, как полагали, мог присутствовать только в моноокиси кремния SiO [256] и в ряде низших хлоридов кремния $SiCl_{0,5}$—$SiCl_{2,6}$ [1716]. Эти соединения, однако, являются полимерными, содержат связь Si—Si и, следовательно, нельзя говорить о двухвалентном кремнии [774, 953, 1862].

3. ИОННЫЙ ХАРАКТЕР И ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЯ

С электроположительностью кремния связан относительно сильный ионный характер его связей. По величине потенциала ионизации и сродства к электронам или по теплотам образования можно вычислить так называемую электроотрицательность элементов (табл. 5).

Таблица 5

Электроотрицательность элементов

Элемент	Электроотрицательность, x	Элемент	Электроотрицательность, x
Sn	1,7	S	2,5
Ge	1,7	Br	2,5
Si	1,8	Cl	3,0
B	2,0	N	3,0
H	2,1	O	3,5
J	2,4	F	4,0
C	2,5		

Разность в электроотрицательностях двух элементов является важным критерием полярности связи, она определяет степень «ионности» связи и может быть выражена в процентах:

$$x_A - x_B = 0{,}208 \sqrt{\Delta_{AB} - {}^1/_2(\Delta_{AA} + \Delta_{BB})}$$

$$\% = 100\left[1 - e^{-{}^1/_4(x_A - x_B)^2}\right]$$

где $x_A - x_B$ — разность электроотрицательностей атомов A и B; Δ — энергия связи.

При графическом изображении этого уравнения получают кривую [1599], по которой можно прямо определить степень «ионности» связи в процентах (рис. 7). Интересные данные приведены в табл. 6.

Таблица 6

Степень «ионности» некоторых связей

Связь	Степень «ионности» связи, %	Связь	Степень «ионности» связи, %
Si—H	2,5	Si—Cl	30
C—H	4	C—Cl	6
Si—O	50	Si—F	70
C—O	22	C—F	43
Si—C	12		

Например, связь Si—C более полярна, чем связь C—Cl; связь Si—галоген, так же как и связь Si—O, сильно полярна.

По полярности связей Si можно судить о многих свойствах и реакциях кремнийсодержащих соединений. С описанием этих свойств мы встретимся позднее. Однако не следует забывать, что свойства связей Si указывают не только на их частичный ионный характер. Из данных табл. 6 видно, что разность электроотрицательности связи Si—H меньше, чем у C—H. Из этого можно было бы заключить, что реакционная способность и устойчивость, например, силана и метана должны были бы быть приблизительно одинаковыми. Однако мы знаем, что оба эти соединения диаметрально противоположны. Кроме полярности связей Si, следует принимать во внимание и электроотрицательность кремния и, например, углерода по отношению к определенному заместителю, в нашем случае

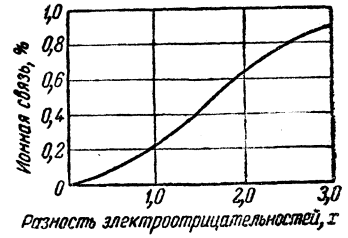


Рис. 7. Зависимость между разностями электроотрицательностей элементов и ионным характером соответствующих связей.

$$Si^+ : H^- \quad \text{и} \quad C^- : H^+$$

Ионный характер и относительно высокие энергии связей Si с другими элементами делают некоторые кремнийорганические соединения термически стойкими. В табл. 7 приводятся энергии важнейших связей кремния и углерода*.

* Энергия связи представляет собой общее количество энергии, выделившейся при образовании молекулы A—B (в газообразном состоянии) из двух нейтральных атомов или радикалов A· и B· (в газообразном состоянии), или количество энергии, необходимое для диссоциации газообразной молекулы A—B на нейтральные атомы или радикалы A· и B·. Эмпирические значения энергий связей простых двухатомных молекул были получены из данных термической диссоциации или спектроскопически; средние энергии связи в многоатомных молекулах были вычислены из теплот горения или теплот образования соединений, теплот образования продуктов горения и теплот образования атомов из элементов.

Таблица 7

Энергия некоторых связей Si и C

Связь	Энергия связи, *ккал/моль*		Связь	Энергия связи, *ккаль/моль*	
	по данным Полинга [1599]	по теплотам образования		по данным Полинга [1599]	по теплотам образования
Si—O	89,3	106*	C—O	70,0	80,9***
Si—Br	69,3	73,5	C—Br	54,0	66,4
Si—Cl	85,8	90,3	C—Cl	66,5	77,9
Si—F	143,0	134	C—F	107,0	102,0
Si—J	51,1	55,0	C—J	45,5	52,1
Si—C	57,6	75,0**			
Si—S	60,9	—	C—S	54,5	—
Si—Si	42,5	51,0	C—C	58,6	84,9
Si—H	75,0	79,9	C—H	87,3	98,1
			C—N	48,6	81,9****

*По теплоте образования SiO_2 и по теплоемкостям атомов [238 а].
**По теплоте образования карборунда и по теплоемкостям атомов [238 а].
***По теплоте образования диметилового эфира и по теплоемкостям атомов [238 а].
****По теплоте образования метиламина и по теплоемкостям атомов [238 а].

Новые значения совпадают с экспериментально полученными энергиями диссоциации связей; в общем они больше, однако относительные свойства кремния и углерода остаются без изменения. Исключение составляют энергии связи Si—C и C—C. По Полингу, они почти одинаковые, а по новым данным, связь Si—C несколько слабее. Это лучше согласуется с фактами и с результатами пиролиза алкилсиланов, показывающими, что сначала разрывается связь Si—C, а затем только связь C—C. Новые данные также подтверждаются полученными значениями теплот горения кремнийорганических соединений [2070]. Разложение низших алкилсиланов наступает при более низких температурах, чем у соответствующих углеводородных аналогов.

О поведении кремнийорганических соединений можно судить как по разности электроотрицательностей, так и по значениям энергий связей.

Энергии связей кремния с кислородом и с галогенами очень высоки, что согласуется с высокой термической устойчивостью галоидсиланов и силоксанов. Связь Si—Si обладает более низкой энергией связи, чем связь C—C. В действительности полисиланы значительно менее стойки, чем следовало бы ожидать из различий в их энергиях связей: в данном случае накладывается щие влияние соседних электроположительных атомов кремэня.

Более низкая энергия связи Si—H по сравнению со связью C—H делает более возможным присоединение $SiHCl_3$ к олефинам по свободно-радикальному механизму, чем присоединение $CHCl_3$ [1949] (см. стр. 92 сл.).

Из сравнения энергии связи Si—C и связи C—C вытекает, что кремнийорганические соединения, содержащие только связь Si—C, почти так же устойчивы, как и органические вещества. Однако хорошо известны некоторые кремнийорганические соединения, более стойкие, чем органические соединения; например, тетрафенилсилан $(C_6H_5)_4Si$ перегоняется при 425° без разложения в присутствии воздуха, тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$ не изменяется под действием концентрированной серной кислоты и весьма стоек к окислению.

Особенно большое значение имеет необычная термическая устойчивость связей Si—O—Si, которая, как будет видно далее, обусловливает исключительные свойства силиконовых полимеров, особенно при высоких температурах. Термические процессы, затрагивающие силоксановую связь, не приводят к разрыву полисилоксановой цепи.

Термостабильность силоксановых полимеров велика даже в окислительной атмосфере.

Термическая стойкость силоксановых полимеров вызывается не только влиянием энергии связи Si—O, но и ионным характером связи Si—O (50%), в чем она приближается к неорганическим соединениям с чисто ионным характером, которые известны своей термостабильностью. Можно представить себе, что полимерная молекула полисилоксана имеет строение, аналогичное строению неорганических силикатов [1274, 2061].

Термический распад органических соединений значительно ускоряется при окислении, которому вещества подвергаются особенно легко при высоких температурах. В этом отношении благоприятными являются некоторые структурные особенности полисилоксанов. Мы знаем, что термический распад органических полимеров в присутствии кислорода воздуха выражается в разрыве связи C — C, в результате чего образуются газообразные продукты и углеродистые полимеры. Продукты окисления улетучиваются и таким образом открывают доступ кислороду к не подвергшимся еще окислению частям молекулы, и деструкция протекает со все возрастающей скоростью. В тех же условиях и у органополисилоксанов наступает такой же разрыв связи Si — C и от силоксановой цепи отщепляются органические группы. Однако сама силоксановая связь не разрушается и отщепление боковых групп или цепей сопровождается образованием кислородных мостиков, ограничивающих доступ кислорода к остальным органическим группам, и тем самым дальнейшее окисление полимера в значительной степени замедляется.

4. СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

В главе 13, содержащей результаты физико-химических исследований, мы увидим, что межатомные расстояния связи Si—C, полученные из электронограмм $(CH_3)_4Si$ и $(CH_3)_3Si—Si(CH_3)_3$, соответствуют в пределах точности опыта сумме ковалентных радиусов Si и C [1367]. Ковалентные радиусы некоторых элементов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Ковалентные радиусы некоторых атомов

Элементы	Ковалентный радиус, Å	Элементы	Ковалентный радиус, Å
H	0,30	S	1,04
C	0,77	F	0,72
Si	1,17	Cl	0,99
Ge	1,22	Br	1,14
N	0,74	J	1,33
O	0,74		

У метилхлорсиланов, однако, расстояние между атомами в связи Si—C уменьшается пропорционально возрастающему числу атомов Cl в молекуле (табл. 9). Аналогичным действием обладают

Таблица 9

Межатомные расстояния в связях Si—C и Si—Cl

(сумма ковалентных радиусов Si и C равна 1,17+0,77=1,94 Å)

Соединение	Межатомное расстояние, Å	Соединение	Межатомное расстояние, Å
$(CH_3)_4Si$	1,93±0,03	$(CH_3)_3SiCl$	1,89±0,03
$(CH_3)_3Si—Si(CH_3)_3$	1,90±0,03	$(CH_3)_2SiCl_2$	1,83±0,03

атомы O, которые также стабилизируют связь Si—C пропорционально их числу в молекуле.

Расстояние между атомами в связи Si—Cl у метилхлорсиланов не отличается от такового у остальных хлоридов кремния [1368, 2256] (табл. 10).

Таблица 10

Межатомные расстояния в связи Si—Cl у некоторых хлорсиланов

(сумма ковалентных радиусов Si и Cl равна 1,17+0,99=2,16 Å)

Соединение	Межатомное расстояние, Å
$(CH_3)_3SiCl$	2,09
$(CH_3)_2SiCl_2$	2,01
CH_3SiCl_3	2,01
$SiCl_4$	2,02
Si_2Cl_6	2,02

Группа SiF_3 в молекуле SiF_3Cl связывает атом хлора не сильнее, чем он связан в молекуле $SiCl_4$, что отличается от влияния, наблюдавшегося у молекулы CF_3Cl по сравнению с молекулой CCl_4 [1368]. При измерении методом электронной диффракции межатомного расстояния связи Si—C для метилсиланов и карборунда были получены более низкие значения (в среднем 1,88 Å) [1819].

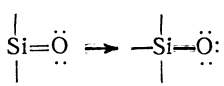
Правило аддитивности для длины связей, если исходить из ковалентных радиусов, не применимо в общем виде, следует принять во внимание и другие факторы, такие, как ионный характер связи Si [1823], так как, например, у связи Si—O отклонения еще бóльшие*.

Дипольные моменты кремнийорганических соединений меньше, чем у углеродных аналогов [1431, 1785]. Разница в значениях дипольных моментов, по-видимому, вызвана электронной ненасыщенностью атомов Si, т. е. способностью образовывать в своей валентной сфере электронный октет, и индуктивным влиянием объемистого атома кремния [1902].

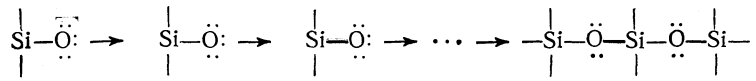
5. ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ У КРЕМНИЯ

Согласно проведенным до сих пор исследованиям кремний относится к элементам с отрицательной тенденцией к образованию двойной связи. Некоторые более старые авторы полагали, будто в таких соединениях, как, например, $R_2Si{=}O$, $CH_3{-}Si(=O){-}OH$ или $(C_6H_5)_2Si{=}CH_2$ [1825], имеется двойная связь у кремния. Однако более поздние исследования показали, что в действительности эти вещества представляют собой полимерные соединения. Там, где можно было предполагать образование двойной связи, как, например, при взаимодействии CH_2Cl_2 со сплавом Si—Cu, всегда образуется или циклическое соединение типа $(Cl_2SiCH_2)_x$ или насыщенное соединение $Cl_3SiCH_2SiCl_3$. Аналогично этому при дегидратации $R_2Si(OH)_2$ образуется циклический $(R_2SiO)_x$ или линейный полимер.

Таким образом, при этих реакциях связь Si—O можно себе представить в виде сильно сближающихся друг с другом полярных структур

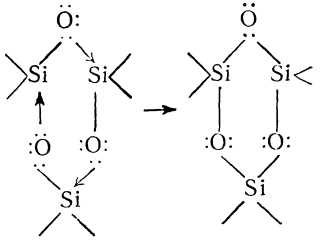


Возникающая электронная недостаточность восполняется свободной электронной парой кислородного атома второй молекулы, и при этом образуются линейные полимеры [2218]



* Из расчета по сумме ковалентных радиусов расстояние Si—O равно $1{,}17+0{,}74=1{,}91$ Å, тогда как расстояние Si—O, рассчитанное из дифракции электронов, равно 1,64 Å [2132].

или циклические:



С предложенным механизмом, который, собственно, допускает возможность промежуточного образования соединений с двойной связью у кремния, хотя бы и в незавершенной форме, согласуется теория Андрианова [59], подтверждаемая исследованиями, проведенными на масспектрографе, а именно: что в образовании полисилоксановых соединений участвуют 2 конкурирующих реакции: дегидратация с одновременной конденсацией силанолов и дегидратация силанолов до силанонов с дальнейшей полимеризацией последних в полисилоксаны:

$$x\mathrm{R_2Si(OH)_2} \longrightarrow x\mathrm{R_2Si{=}O} \longrightarrow (\mathrm{R_2SiO})_x$$

6. СВЯЗИ КРЕМНИЯ С ДРУГИМИ АТОМАМИ КРОМЕ УГЛЕРОДА

В этом параграфе мы уделим внимание некоторым характерным свойствам связей кремния, со многими из которых мы познакомились в предыдущих главах. Мы уже упоминали о том, что электроположительность атома кремния способствует значительному сродству его к атомам элементов с резко выраженной электроотрицательностью (кислород, галогены). С другой стороны, электроположительность кремния проявляется в меньшей способности соединяться с электроположительными атомами*.

Связь Si—Si у галогенированных полисиланов разрывается под действием алкилирующих агентов, таких, как, например, реактив Гриньяра или органические галогениды и натрий, причем образуется главным образом тетраорганозамещенный силан [1836, 1847]. У полностью замещенных алкилполисиланов связь Si—Si несколько прочнее и не расщепляется под действием натрия и галогенов [1269].

Небольшое число известных соединений со связью Si—Si обычно объясняется незначительной прочностью этой связи. Одна-

---

* Цепочка C—C является одним из наиболее типичных признаков органической химии, и ее длина почти не ограничена; цепочки Si—Si относительно коротки, наиболее длинными являются цепочки, например, Si_6H_{14} и $Si_{25}Cl_{52}$ [853].

ко при более внимательном рассмотрении оказывается, что связи Si—Si во многих случаях прочнее связей C—C. Высококипящие полисиланы перегоняются без разложения, дисиланы не расщепляются горячей концентрированной серной кислотой [425], щелочами (1199], кислородом в кипящем ксилоле [1183], они более устойчивы к воздействию щелочных металлов, чем углеродные аналоги. Из этого можно сделать вывод, что малое число известных полисиланов можно объяснить скорее отсутствием подходящих препаративных методов, чем нестойкостью связи Si—Si.

Нуклеофильные реагенты, например едкий натр, действуют на связь Si—Si еще энергичнее, чем на связь Si—H [1161]. О малой прочности связи Si—H (см. стр. 219) и о стабилизации связи Si—H введением алкильных радикалов мы уже упоминали. Путем изучения механизма щелочного расщепления* связи Si—H в растворителе, содержащем группу OH [1654], было установлено, что реакция, в которой участвуют силан, анион OH^- и, возможно, полярные растворители, является реакцией первого порядка и что при нуклеофильном действии ионов OH^- на Si вытесняется гидрид-ион, мгновенно соединяющийся с протоном растворителя, и выделяется молекулярный водород:

$$R_3SiH + OH^- + R'OH \longrightarrow R_3SiOH + OR'^- + H_2$$

Реакция замедляется с увеличением длины алкильной цепи растворителя и ускоряется при наличии алкильных радикалов, связанных с кремнием, которые вызывают увеличение положительной свободной энергии и энтропии активации, необходимой для протекания реакции (табл. 11).

Таблица 11

Изменение энтальпии, энтропии, и свободной энергии некоторых кремнийорганических соединений

Соединение	ΔH ккаль/моль	ΔS кал/град·моль	ΔF ккаль/моль
$(C_2H_5)_2CH_3SiH$	0,0	0	0
$(CH_3)_2C_3H_7SiH$	1,8	7	—0,4
$(C_3H_7)_2CH_3SiH$	1,7	4	0,5
$(C_2H_5)_3SiH$	2,4	6	0,5
$(C_3H_7)_3SiH$	4,2	9	1,4

* Кроме аниона OH^- в данной реакции также могут участвовать следующие анионы: $OC_2H_5^-$, NH_2^-, $NHC_2H_5^-$ [1842].

При неудачной попытке получать триэтилсилиллитий из триэтилсилана и бутиллития [1482] отщепившийся от связи Si—H гидрид-ион связывался с литием:

$$(C_2H_5)_3SiH + C_4H_9Li \rightarrow (C_2H_5)_3SiC_4H_9 \downarrow + LiH$$

Аналогично гидрид-ион связывается сплавом натрия и калия [213, 217]:

$$(C_6H_5)_3SiH \downarrow + NaK \rightarrow (C_6H_5)_3SiK + NaH$$

Галогенирование связи Si—H протекает, по-видимому, по свободно-радикальному механизму, аналогично галогенированию углеводородов атомарным хлором, активированным фотохимически или высокой температурой [2218]:

$$\text{—Si—H} + \cdot Cl \rightarrow \text{—Si}\cdot + HCl$$

$$\text{—Si}\cdot + Cl_2 \rightarrow \text{—Si—Cl} + Cl\cdot$$

Скорость этой реакции, протекающей для незамещенных силанов с сильным взрывом даже при очень низких температурах, в отличие от реакции галогенирования углеводородов велика, вследствие большей электроположительности кремния.

Легкость обмена водорода в связи Si—H на галоген при действии хлористого алкила объясняется значительной экзотермичностью этой обменной реакции, что вытекает из значений энергии связей (*ккал/моль*):

Si—H	75,1	10,7	C—Cl	66,5	20,8
Si—Cl	85,8		C—H	87,3	

Всего выделяется 31,5 *ккал/моль*.

Напротив, реакция R_3SiH с хлорсиланами эндотермична, следовательно, она сопровождается незначительным изменением энергии и поэтому ее приходится вести в присутствии катализатора хлористого алюминия [2210]. Так из $(C_2H_5)_3SiH$ и $(C_2H_5)_2SiCl_2$ образуются $(C_2H_5)_2SiH_2$, $(C_2H_5)_2SiHCl$ и $(C_2H_5)_3SiCl$.

Связь Si—H не защищена даже в молекуле полисилоксана. Например, $(CH_3SiHO)_4$ превращается под действием 20%-ной соляной кислоты в высокополимерный продукт [1773].

Главное отличие связи Si—H от связи C—H состоит в чувствительности ее к полярным веществам. Связь Si—H по своей полярности приближается к связи C—галоген, так как при действии алкоголятов щелочных металлов идут реакции, подобные протекающим при синтезе эфиров по Вильямсону [1482]:

$$R_3SiH + C_2H_5ONa \rightarrow R_3SiOC_2H_5 + NaH$$

Реакционная способность связи Si—H меньше у замещенных соединений, что противоположно поведению соединений углерода, у которых химическая активность связи C—H возрастает от первичных к третичным соединениям. В химии кремния, наоборот, реакционная способность связи Si—H уменьшается при последовательном замещении водорода алифатическими или ароматическими радикалами [1268].

Реакционная способность связи Si—галоген падает в последовательности $J>Br>Cl>F$, что согласуется с ростом энергий связи и увеличивающейся разностью в электроотрицательностях. Стойкость к гидролизу увеличивается с уменьшением полярности связи Si—X в последовательности $RSiX_3<R_2SiX_2<R_3SiX$ [427, 687, 1938]; например, метилтрифторсилан можно количественно титровать, гидролиз диметилдифторсилана протекает медленнее, а триметилфторсилан является уже относительно стойким, так что перегоняется без разложения в присутствии влажного воздуха и гидролизуется лишь при нагревании со щелочью [1483, 1484]. На реакционную способность связи Si—галоген влияет не только количество органических заместителей, но также и их размеры. Так, например, скорость взаимодействия триметилхлорсилана с этилмагнийбромидом приблизительно вдвое больше, чем триэтилхлорсилана. Или же другое доказательство: при действии пропилмагнийбромида на смесь триметилхлорсилана с триэтилхлорсиланом получается пропилтриметилсилан и почти совершенно не образуется пропилтриэтилсилана [1938].

Отличие в поведении соединений, содержащих связь Si—галоген, от органических галогенидов сказывается также и в отношении к гидролизу, к реакциям с оксисоединениями и алкилирующими веществами, а также в том, что галоидсиланы ни при каких условиях не образуют реактива Гриньяра [1208]. При взаимодействии иодсиланов с магнием или цинком происходит растворение металла. Механизм реакции до настоящего времени еще не выяснен [684].

Связи Si—O мы здесь более подробно не будем касаться по тем мотивам, что она является основной связью при построении силоксановых полимеров, реакциям и изучению которых посвящены 2 и 3 раздел главы 14.

Укажем еще раз, что кремний обладает наиболее ярко выраженным сродством к кислороду, остальные элементы вытесняются кислородом при окислении и при нуклеофильных реакциях.

Связь Si—O очень чувствительна к галоидоводородным кислотам. Она разрывается с образованием галоидсиланов, например при действии безводной фтористоводородной и серной кислоты [251, 277, 299, 1438, 1963, 1964], галогенида аммония и серной кислоты [572, 726, 1652, 1948, 1963], тионилхлорида и хлористого водорода [359, 1348] и галогенидов алюминия [2163].

В заключение обратим также внимание на ряд обменных реакций кремнийорганических соединений [656—658], механизм которых пока еще удовлетворительно не объяснен. В некоторых случаях применимо правило, по которому атом, связанный с центральным атомом кремния, может быть вытеснен другим атомом, если у этого атома меньший ковалентный радиус [31]. Так, например, в трихлормеркаптосилане Cl_3SiSH как хлор, так и сера (Cl=0,99 Å; S=1,04 Å) замещаются AgNCO(N=0,74 Å) и образуется $Si(NCO)_4$. Из четыреххлористого кремния и сероводорода при 600° получается только 1—2% $SiCl_3SH$, тогда как из четыреххбромистого кремния и сероводорода образуется $SiBr_3SH$ с высоким выходом (Br=1,14 Å). Если основной атом один и тот же, как в случае $Si(NCS)_4$ и AgNCO, то реакция обмена не протекает. Однако это правило нельзя применять механически. Следует учитывать и другие факторы, такие, как условия реакции, характерные свойства кремния и других компонентов реакции.

7. СВЯЗЬ КРЕМНИЯ С УГЛЕРОДОМ

В предыдущих параграфах мы видели, что кремнийорганические соединения со связью Si—C так же стойки, как и аналогичные им углеродные соединения, вернее даже еще более устойчивы, так как кремний не образует химически активной двойной связи. После связи Si—O связь Si—C является наиболее стабильной связью кремния. Кремний связывается с углеродом довольно трудно [1203]; как мы уже видели в главе о получении кремнийорганических соединений, для связывания кремния с углеродом следует применять наиболее реакционноспособные алкилирующие вещества* или контактные методы при относительно высокой температуре (300—500°).

Трудность возникновения связи Si—C увеличивается по мере того, как возрастает количество органических радикалов, главным образом ароматических, связанных с кремнием. В течение довольно долгого времени не удавалось получить тетраарилсиланы с помощью обычного синтеза Гриньяра. Фактически синтез протекает полностью только при 160—170°, т. е. при температуре довольно необычной для метода Гриньяра [1847].

Тетразамещенные силаны типа R_4Si по своим свойствам больше всего напоминают углеводороды. Аналогично метану и его производным, они растворимы во многих органических растворителях, их удельные веса и температуры кипения близки к константам аналогичных углеводородов (табл. 12) [1109].

---

* Алкилалюминиевые соединения совершенно не алкилируют галоидсиланов [994]; арилирование с помощью арилртутных соединений протекает в более жестких условиях (300° в автоклаве), чем арилирование хлоридов мышьяка, фосфора, серы и селена [1424].

Таблица 12

Температура кипения некоторых кремнийорганических соединений и их углеводородных аналогов

Соединение	Температура кипения, °С	Соединение	Температура кипения, °С
$(CH_3)_4Si$	27	$(CH_3)_4C$	9,5
$(C_2H_5)_4Si$	157	$(C_2H_5)_4C$	146
$(CH_3)_3SiC_2H_5$	171,6	$(CH_3)_3CC_2H_5$	168,2
$(CH_3)_3SiC_6H_5$	238,6	$(CH_3)_3CC_6H_5$	221,0

В отличие от производных метана у тетразамещенных силанов при продолжительном нагревании наступает диспропорционирование (образование как симметричных, так и несимметричных молекул), возможное, по-видимому, вследствие частично ионного характера связи Si—C (12%):

$$2R'_2SiR''_2 \rightarrow R'_4Si + R''_4Si$$

Из R'_4Si и R''_4Si получаются: $R'_3SiR'' + R'_2SiR''_2 + R'SiR''_3 + R'_4Si + R''_4Si$.

Производные с различными заместителями, т. е. содержащие ассимметричный атом кремния, подобно углеродным аналогам оптически активны [1062, 1188, 1196, 1199, 1321, 1375].

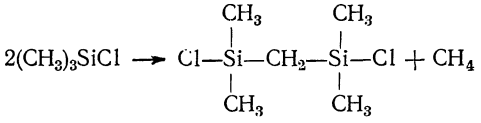
Попытки получения или выделения свободного радикала—триалкил- или триарилсилила R_3Si оставались до последнего времени безуспешными, хотя некоторые реакции указывают на возможность переходного существования свободного радикала; это, например, пиролиз дисилана и трисилана, более высокая устойчивость полностью арилированных полисиланов, катализированное перекисями присоединение силикохлороформа к олефинам (см. стр. 93) [1632] и др.

Значительно меньшая стойкость радикала $(C_6H_5)_3Si\bullet$ по сравнению с $(C_6H_5)_3C\bullet$ вызвана большей электроположительностью кремния, обладающего меньшей способностью, чем углерод, удерживать электроны во внешней сфере и не образующего двойной связи.

Стабильность связи Si—C. К гомолитическому расщеплению связь Si—C относится аналогично связи C—C, тогда как к гетеролитическому расщеплению она чувствительнее. Это вызвано большим размером атома кремния, его электроположительностью и способностью проявлять большее координационное число. Частично ионный характер связи Si—C делает возможной атаку протона на отрицательный конец диполя (углерод). В некоторых случаях, однако, связь Si—C, напротив, более стабильна, чем связь C—C. Например, тетрафенилметан расщепляется водородом

под давлением на трифенилметан и бензол, тогда как тетрафенилсилан в тех же условиях устойчив [1100]. Это вызвано тем, что у таких симметричных молекул связь Si—C защищена арильными группами. Правда, тетрафенилметан относится к такому же виду молекул, однако вследствие меньшего объема центрального атома повышается его заряд, вследствие чего центральная связь становится более лабильной. Связь Si—C также стабильней, чем связь C—C к воздействию сплава Na—K, что объясняется большим объемом атома кремния, уменьшающим стерические затруднения.

О значительной термической стойкости кремнийорганических соединений, главным образом самых низших алифатических и ароматических [947, 1100], уже упоминалось ранее (см. стр. 191). Относительно стабильны при высоких температурах также алкилгалоидсиланы, более стойки—арилгалоидсиланы. Метилхлорсиланы разлагаются уже при температурах выше 400°, причем в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$ происходит отщепление метана от 2 молекул метилхлорсилана с образованием метиленового мостика [1783]:



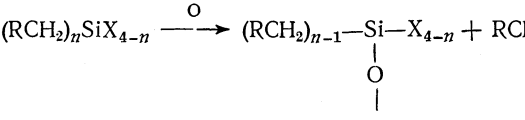
Однако уже при более низких температурах (выше 300°) наступает заметное диспропорционирование:

$$2(CH_3)_3SiCl \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_4Si$$

$$2(CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow CH_3SiCl_3 + (CH_3)_3SiCl$$

$$2CH_3SiCl_3 \longrightarrow SiCl_4 + (CH_3)_3SiCl_2*$$

Кремнийорганические соединения более стойки к окислению, чем органические вещества. По стойкости к окислению особенно выделяется связь Si—арил. Алифатические радикалы отщепляются под действием кислорода при температуре 200—300° с образованием соответствующих альдегидов и силоксанов [1109]:



* Механизм реакции, по-видимому, заключается в каталитическом действии активированных комплексов [2261]:

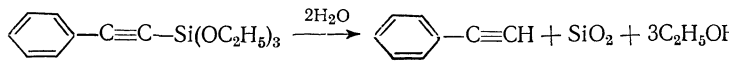
$$(CH_3)_2SiCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2 \cdot AlCl_3$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_2SiCl_2 \cdot AlCl_3 \rightleftarrows (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3 \cdot AlCl_3$$

$$CH_3SiCl_3 \cdot AlCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2 \rightleftarrows CH_3SiCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2 \cdot AlCl_3$$

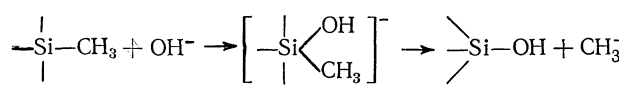
Поскольку речь идет о химической стабильности связи Si—C, то дать ей общую характеристику невозможно. Рассмотрим ранее приведенный пример необыкновенной устойчивости тетраметилсилана к действию концентрированной серной кислоты и противоположный ему пример легкого гидролитического расщепления связи —C≡C—Si. Здесь решающим оказывается поведение органического радикала, связанного с кремнием, поведение других реагентов, условия реакции и влияние остальных заместителей.

Наименее стабильной является этинильная группа, особенно арилзамещенная, которая легко отщепляется уже при действии воды [2159]:

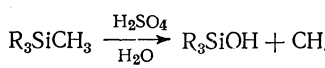


Наиболее стойкими являются связи Si—аллил и особенно Si—винил [57].

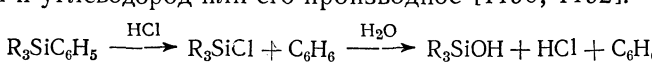
Относительно устойчивы незамещенные алкильные радикалы, связанные с кремнием. Они отщепляются только при высоких температурах под действием хлоридов металлов (см. стр. 170), гидроокисей щелочных металлов [2073]



и концентрированной серной кислоты



Арильные радикалы более чувствительны к воздействию сильных минеральных кислот, чем алкильные. Уже при слабом нагревании арилсиланов с концентрированной серной, соляной и дымящей азотной кислотой они гидролитически расщепляются на силанол и углеводород или его производное [1190, 1192].



Очень сильно изменяется стабильность связи Si—C, если органический радикал, связанный с кремнием, замещен функциональными группами.

Обычно считают, что у алкилпроизводных отрицательные заместители (например, галогены, кислород) сильно ослабляют связь Si—C. Хотя связь Si—C очень стойка по отношению к щелочам, введение отрицательных групп в углеродную цепь значительно ослабляет ее.

Большое различие в химической активности мы наблюдаем у соединений, содержащих органические группы, замещенные в различных положениях к кремнию. Так, замещение у α-углерода

только незначительно отражается на стабильности связи Si—C [1293]. Например, хлорметильная группа омыляется разбавленной щелочью с образованием оксиметильной группы без разрыва связи Si—C (1294, 1999]. Само собой разумеется, что при введении следующего атома хлора значительно повышается чувствительность к гидролизу, так, например, $CHCl_2Si\lessdot$ разлагается водой при 45° с выделением дихлорметана, а от $CCl_3Si\lessdot$ хлороформ отщепляется водой уже на холоду [1294, 1990]. Галоген в высших алифатических радикалах, связанный с α-углеродом, более стоек, чем если он входит в метильную группу; например α-хлорэтилтриметилсилан не разлагается спиртовым раствором едкого натра, но при продолжительном нагревании при 145° отщепляется хлористый водород с образованием винилтриметилсилана [2140] без разрушения связи Si—C:

$$CH_3CHClSi(CH_3)_3 \xrightarrow{OH'} CH_2{=}CHSi(CH_3)_3 + HCl$$

Отрицательные заместители в β-положении к кремнию ослабляют связь Si—C. Так, например, в β-хлорэтилтрихлорсилане можно количественно определить общее содержание хлора титрованием. β-Галогенэтильная группа настолько лабильна, что отщепляется на холоду при воздействии разбавленного спиртового раствора нитрата серебра и, наконец, при действии реактива Гриньяра* образуется этилен [1933, 1935]:

$$ClCH_2CH_2Si(CH_3)_3 + CH_3MgCl \rightarrow CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_4Si + MgCl_2$$

Также весьма лабильны β-оксигруппы; группа Si—C—C—O очень легко гидролизуется [2214], касается ли это спиртов, кетонов, кислот или эфиров:

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2Si(CH_3)_3 \xrightarrow{10\%\text{-ная } H_2SO_4} C_3H_6 + (CH_3)_3SiOH$$

Хотя этиловый эфир триметилсилилуксусной кислоты и не разлагается водой, но в присутствии ионов OH^- и H^+ связь Si—C разрывается [864]:

$$2(CH_3)_3SiCH_2COOC_2H_5 \begin{cases} \xrightarrow{OH^-} [(CH_3)_3Si]_2O + 2CH_3COOC_2H_5 \\ \xrightarrow{H^+} (2CH_3)_3SiOH + 2CH_3COOC_2H_5 \end{cases}$$

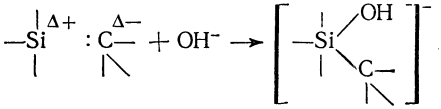
* Как показали в ряде работ Петров и Миронов [1623, 1624], β-распад начинается под действием реактива Гриньяра только при наличии первичного β-галоидалкила и метилмагнийгалоида. В других случаях можно получить с помощью реакции Гриньяра из β-галоидалкилсиланов δ-галогениды и γ-алкенилсиланы.

Замещение хлором и кислородом в γ-положении к кремнию влияет на стабильность связи Si—C намного менее, чем замещение в α-положении [1933, 1940]. Замещение более удаленных от углерода атомов оказывает тем меньшее влияние на связь Si—C, чем дальше от нее произошло замещение.

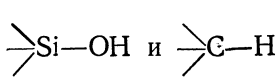
Замещение в ароматическом радикале приводит к совершенно другим результатам. В отличие от реакционной способности хлоралкилсиланов хлорфенилсиланы относятся к наиболее стойким химическим соединениям. Стойкость повышается с увеличением числа атомов галогена в ароматическом ядре. В этом случае замещение галогенами не только не снижает устойчивость связи Si—C, но, напротив, эту связь стабилизирует.

Однако ароматические радикалы легко отщепляются, если заместителями является амино- и, в особенности, оксигруппа; причем отщепление в орто- или параположении [214] протекает легче, чем в метаположении.

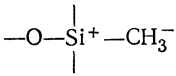
Рассмотрим более внимательно различную степень устойчивости связи Si—C в приведенных случаях. Мы уже отмечали, что бóльшая реакционная способность связи Si—C, в отличие от связи C—C, вызвана тем, что связь Si—C является на 12% ионной, что кремний более электроположиетлен и может расширять свою валентную оболочку. Вследствие этого при действии нуклеофильных веществ образуется промежуточный продукт присоединения с пятью ковалентными связями:



В результате уменьшается положительность кремния и увеличивается отрицательность >C< группы, которая легко отщепляется и стабилизируется, соединяясь с протоном. Вследствие этого выделяется OH^--ион и образуются соединения, содержащие группы

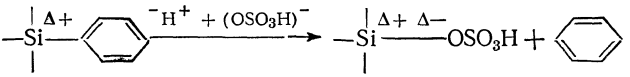


В отличие от значительно более полярной (33%) связи Si—Cl, от которой сильно отрицательный атом хлора легко отщепляется в виде аниона, разрыв связи Si—C протекает значительно в меньшей степени, в особенности при нормальных условиях, когда полярность этой связи снижена присутствием положительных атомов, например водорода. Еще с большим трудом проходит нуклеофильная атака связи Si—C, если кремний одновременно связан с отрицательным заместителем, например кислородом:

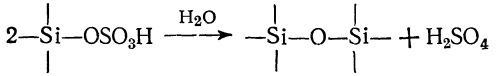


Однако стабильность связи Si—C уменьшается, если в органическую группу, связанную с кремнием, ввести сильно отрицательный атом или группу, как мы это видели для случая галогеналкильных или оксигрупп. Полярность, а тем самым и чувствительность к воздействию нуклеофильных веществ, значительно повышается и тем в большей степени, чем большее число атомов водорода замещено отрицательными заместителями, как это можно наглядно видеть на примере реакционной способности групп CH_2Cl—, $CHCl_2$— и CCl_3— [1294].

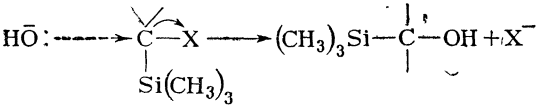
Аналогичным образом можно объяснить чувствительность алкильных групп к кислотному гидролизу. Фенильная группа притягивает электроны и делается равноценной отрицательным группам. Кислота разрывает связь Si—C катионоидно, т. е. под действием электрофильной атаки отрывается группа C_6H_5 со своей электронной парой. Последняя мгновенно соединяется с водородным ионом с образованием углеводорода и возникающая электронная недостаточность у кремния восполняется присоединением электронов аниона кислоты [1054]:



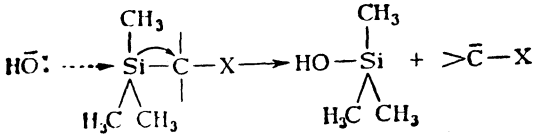
В водном растворе ангидридная связь $\diagup\!\!\diagdown Si—OSO_3H$ гидролизуется и в виде окончательного продукта получается силоксан:



Мы уже обращали внимание на то, какое большое влияние на стабильность связи Si—C имеет расстояние отрицательного заместителя от атома кремния. Мы также отметили, что α-галогенпроизводные могут быть атакованы щелочами двояким способом, а именно: либо путем вытеснения, которое вызывается слабыми щелочами



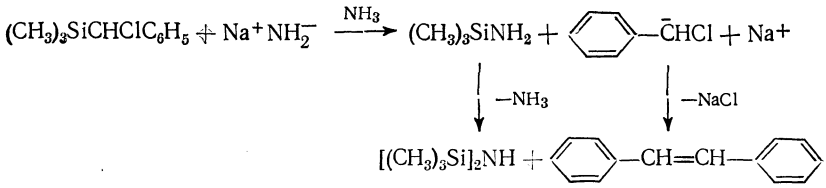
или расщеплением под действием сильных щелочей



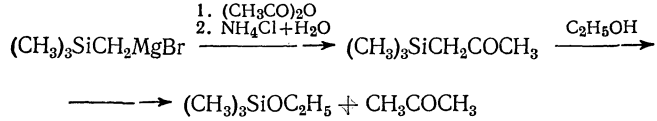
Например:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3SiCH_2NH_2$$

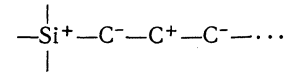
или



Электрофильные реагенты сначала атакуют только галоген, но образующееся соединение, замещенное отрицательной группой в β-положении к кремнию, легко разлагается, например [937]:

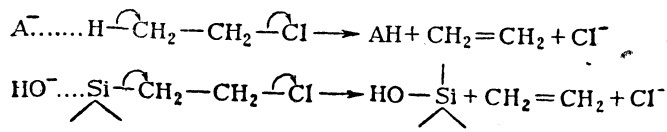


Исключительная чувствительность радикалов, замещенных в β-положении к кремнию, вызывается тем, что β-углерод электроположительнее α-или γ-углерода, вследствие чего он охотнее отдает электроны отрицательному заместителю



и, следовательно, связь β-C—X более полярна, чем изолированная связь C—X. Оттягивание электронов у β-углерода вызывает притягивание электронов к α-углероду и тем самым повышение полярности связи Si—C, которая становится более доступной нуклеофильной атаке.

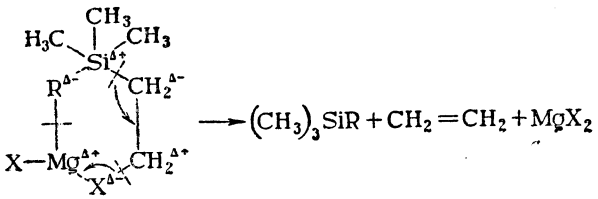
При действии разбавленных растворов щелочей на связь β-C—Cl происходит не только гидролитическая реакция, но и 1,2-распад, аналогично дегидрогалогенированию алкилгалогенидов:



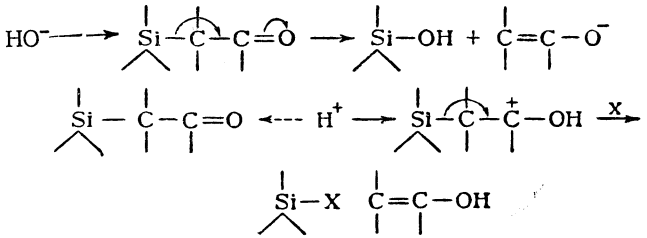
Быстрее всего наступает распад β-хлорэтилтрихлорсилана. Уже при замещении одного атома хлора, связанного с кремнием, скорость распада уменьшается в 10 раз. Этот β-распад вызван

большей электроположительностью кремния по сравнению с углеродом и водородом [1932, 1935].

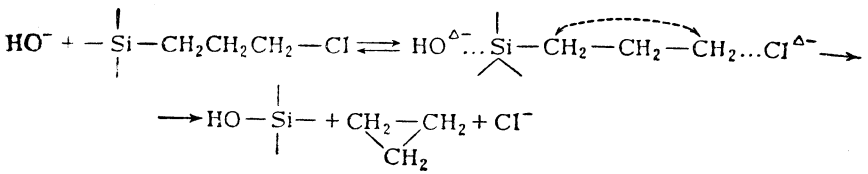
Аналогичным механизмом можно объяснить разрыв связи β-C—Cl под действием реактива Гриньяра. Оттягивание электронов у β-, а следовательно, и у α-углерода вызывает электронную недостаточность у кремния, который поэтому притягивает электронную пару от алкила реактива Гриньяра, ослабляя этим связь между углеродом и магнием. Связи R—Mg и Si—C разрываются, образуются новые связи Si—R и Mg—X и выделяется этилен [1932]:



Таким же образом протекает разрыв β-оксисоединений под действием нуклеофильных и электрофильных веществ [1940]:



γ-Распад связи Si—C, когда водород замещен хлором в γ-положении к кремнию, интересен тем, что образуется в очень чистом виде циклопропан [1924, 1952]. Этот распад протекает аналогично β-распаду:



Реакция протекает не так гладко, как в случае β-хлорэтилпроизводных, так как, как уже упоминалось (стр. 205), γ-углерод отрицательнее β-углерода. Циклопропан выделяется только при нагревании γ-хлорпропилтрихлорсилана со спиртовым раствором едкого натра.

Аналогичная реакция происходит и при действии электрофильных веществ, таких как бромистый алюминий, который обладает способностью ионизировать связь С—галоген:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{AlBr_3} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2^+ + AlBr_4^-$$

Дальше реакция может протекать двумя путями:

1. Силилкарбониевый ион распадается на циклопропан и силикониевый ион, который затем соединяется с галогеном комплекса $AlBr_4^-$:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3Si^+ \ldots CH_2CH_2CH_2 \rightarrow \underset{\diagdown\,\diagup\ CH_2}{CH_2—CH_2} + (CH_3)_3Si^+$$

$$(CH_3)_3Si^+ + AlBr_4^- \rightarrow (CH_3)_3SiBr + AlBr_3$$

2. Силикониевый ион образует новую связь с галогеном с одновременным разрывом связи Si—C:

$$(CH_3)_3Si—CH_2CH_2CH_2^+ + AlBr_4^- \rightleftharpoons AlBr_4^- \cdots \underset{CH_3\quad CH_3}{\overset{CH_3}{Si}} \cdots CH_2CH_2CH_2^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow AlBr_3 + (CH_3)_3SiBr + \underset{\diagdown\,\diagup\ CH_2}{CH_2—CH_2}$$

Производные, содержащие галоген в положении δ,ε и далее, образуют олефины: бутен, пентен, и т. д. Соответствующие циклические парафины не образуются потому, что углерод, у которого вследствие отрыва галогена возникла электронная недостаточность, настолько удален от атома кремния, что не может наступить внутримолекулярный перенос заряда, необходимый для циклизации; циклизации, кроме того, препятствуют напряжения в четырехчленном или пятичленном циклах.

Влияние кремния на углеродный остаток. Мы уже разобрали влияние заместителей в углеродной цепи на стабильность связи Si—C. Теперь нам остается рассмотреть еще влияние атома кремния на углеродный остаток.

Известно, что полярность связи между двумя атомами обусловливается не только электроотрицательностью этих атомов и разностью их электроотрицательностей, но и поведением атомов, расположенных по соседству с этой связью. У некоторых несимметричных молекул существует постоянная поляризация, при которой электронная пара остается внутри сферы валентных сил обоих атомов. Это явление называется индуктивным эффектом. Различают *отрицательный эффект* (*—I*), если заместитель притягивает электронную пару сильнее, чем атом водорода, и противоположный случай—*положительный эффект* (*+I*). Атом кремния оказывает

положительный индуктивный эффект на атом углерода и, наоборот, углерод оказывает отрицательный индуктивный эффект на кремний. Примером второго случая может служить триметилсиланол, в котором водород более реакционноспособен, чем в трифенилсиланоле, так как электроотрицательная фенильная группа ослабляет индукционный эффект, поскольку в этом соединении водород обладает более кислым характером, чем у аналогичных третичных спиртов [1948].

Влияние кремния на отрицательность соседнего атома видно на примере хлорметилтриметилсилана $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, у которого атом хлора значительно более реакционноспособен, чем у углеродного аналога $(CH_3)_3CCH_2Cl$ [2211]. Это объясняется отчасти тем, что атом кремния имеет больший объем по сравнению с атомом углерода (1,17 Å и 0,77 Å), вследствие чего метильные радикалы, связанные с кремнием, более удалены. Таким образом, они не экранируют атом углерода, с которым связан хлор в такой степени, в какой это имеет место у $(CH_3)_3CCH_2Cl$. Кроме того, индуктивное влияние кремния способствует большей электроотрицательности группы $(CH_3)_3SiCH_2$, расположенной в ряду электроотрицательностей* после фенильного радикала:

$$C_6H_5 > (CH_3)_3SiCH_2 > CH_3 > н\text{-}C_6H_{13} > (CH_3)_3CCH_2$$

Аналогичное влияние кремний оказывает также на реакционную способность триметилсилилметанола, у которого электроотрицательная группа $(CH_3)_3SiCH_2$ оттягивает электроны от гидроксильной группы, в которой поэтому ослабляется связь протона с атомом кислорода [1992]. Триметилсилилметанол $(CH_3)_3SiCH_2OH$ в шесть раз активнее, чем изобутиловый спирт $(CH_3)_3CCH_2OH$ и в три раза активнее метилового спирта.

Положительный индуктивный эффект атома кремния повышает щелочные свойства силилметиламинов, которые в 2—5 раз более сильные основания, чем органические амины [1563 1950].

Большой сдвиг электронной плотности в направлении углерода карбоксила также вызван наличием электроположительного атома кремния, действие которого противоположно действию сильно отрицательных атомов галогенов (например, в хлоруксусной кислоте), сильно повышающих кислотность [1934]. Силил-

---

* Следует указать, что при замещении атомом галогена в α-положении к кремнию связь C—Cl у вторичного атома углерода в α-положении к кремнию (например, у α-хлорэтилтриметилсилана) оказалась неожиданно мало реакционноспособной. Она менее активна, чем связь C—Cl у первичного углеродного атома в α-положении к кремнию и чем связь C—Cl у первичного атома углерода в нормальных алкилхлоридах, так как связь C—Cl у вторичного атома углерода обладает иной активностью, чем у первичных. Этим объясняется сильная электроотрицательность группы $(CH_3)_3SiCH_2^-$.

уксусные кислоты слабее аналогичных органических кислот (табл. 13); большое расстояние кремния от карбоксильной группы не оказывает в данном случае уже такого влияния.

Таблица 13

Константы диссоциации замещенных силилкарбоновых кислот

Кислоты	K
$C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2COOH$	$0{,}54\cdot10^{-5}$
$(CH_3)_3SiCH_2COOH$	$0{,}60\cdot10^{-5}$
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2COOH$	$0{,}06\cdot10^{-5}$
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH$	$1{,}24\cdot10^{-5}$
$(CH_3)_3CCH_2COOH$	$1\cdot10^{-5}$

Стерические влияния. В заключение коротко упомянем о некоторых стерических эффектах у кремнийорганических соединений. Больший объем атома кремния позволяет размещаться около него большему числу и более объемистых групп. Так были получены некоторые производные, не имеющие аналогов в органической химии, например тетранафтилсилан и др.

Однако и здесь имеют место стерические трудности [659, 851, 852, 1550]; можно сказать, что граница структурных возможностей лишь несколько отодвинута. Так, например, можно ввести в молекулу силана только три изопропильных группы, три циклогексильных и только две *трет*-бутильных группы [2127]; нельзя получить тетразамещенные *о*-толил- и мезитилсиланы [428]. Вследствие стерических причин дисилоксаны не образуются в заметных количествах ни из α-хлорэтилдиэтилсиланола, ни из бензилфенилэтилсиланола [1109].

ГЛАВА 12

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Введение

Развитие методов анализа кремнийорганических соединений значительно отстало от общего развития химии кремнийорганических соединений.

После первой попытки Фриделя и Крафтса [756] в 1865 г. анализировать кремнийорганические соединения этим вопросом занималось много авторов, но каждый из них интересовался только некоторыми особыми случаями. Критическую оценку состояния методов анализа кремнийорганических соединений дал Бигден [430], а после него Рохов [1693]. Систематически анализом этих соединений занимался также А. П. Крешков с сотр. [N 52].

Методы, применяемые для анализа кремнийорганических соединений, значительно отличаются по своей природе от методов, применяемых в органической химии. Отдельные определения связаны со специфическими затруднениями, которые вытекают из самой природы кремнийорганических соединений. Хотя в данной области за последнее время сделано много, все же еще нельзя сказать, что имеется разработанная универсальная методика, достаточно быстрая, точная и удобная для анализа всех видов соединений.

Сейчас уже многие промышленные предприятия получают разнообразные силиконовые продукты. Поэтому очень важно располагать простыми методами испытания, при помощи которых можно было бы определять качество и тип полученного продукта. В литературе описано много подобных методов, причем некоторые из них носят чисто эмпирический характер. Так, например, низкотемпературные смазки могут содержать в качестве жидкого компонента либо минеральное масло, либо диэфир дикарбоновой кислоты, либо силиконовое масло, которые можно различить по их отношению к нагреванию с гидроокисью натрия. Минеральное масло и эфир можно определить по запаху, силиконовое же масло образует при нагревании с NaOH белый осадок [1382]. Однако для подробной характеристики кремнийорганического

материала необходимы более точные сведения, чем те, которые дают упомянутые пробы. В таких случаях, кроме определения разных физических констант, проводится качественный анализ, как это принято в органической химии, а также и элементарный анализ.

1. Количественный анализ

Взвешивание

Известно несколько способов взятия навески [N52]. Техника взвешивания подчиняется правилам органического полумикроанализа, если это позволяют свойства анализируемого соединения. Эта операция не вызывает затруднений для эфиров ортокремневой кислоты, арилсиланов, арилалкилсиланов и полисилоксанов. Если летучесть вещества может явиться источником ошибок, необходимо работать быстро. При определении кремния в алкилгалоидсиланах можно избежать потерь, отвешивая вещество в сосуд с пиридином [Z22, N82].*

При определении углерода и водорода в летучих кремнийорганических соединениях рекомендуется [N47] сосуд с испытуемой жидкостью сначала охладить сухим льдом, взвешенный капиляр нагреть на малом пламени, открытым концом опустить в испытуемую жидкость и охладить затем погружением в сухой лед. Продолжая охлаждение, конец капилляра запаивают. Наполнение капилляров веществами, дымящими на воздухе, производится в специальных шкафах [N47], исключающих возможность соприкосновения веществ с влагой воздуха.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

Методы определения кремния в большинстве случаев основаны на переводе органически связанного кремния в минеральную форму—окись или силикат-ион, которые затем определяют обычными способами, принятыми в аналитической химии.

Минерализацию кремнийорганического материала можно проводить несколькими способами:

а) гидролизом в нейтральной, щелочной или кислой среде;
б) сожжением;
в) сплавлением с разными флюсами;
г) окислением сильными окислителями мокрым способом.

Гидролиз. Этот способ минерализации можно применить главным образом к силанам и их галоидзамещенным. Он пригоден также для минерализации циан-, алкокси- и арилоксисиланов, т. е. таких соединений, которые при действии гидролизующих

* Галоидсиланы образуют с пиридином стойкие при низких температурах продукты присоединения, до сих пор точно не установленного состава.

агентов (вода, кислота, основания, водный или спиртовой растворы аммиака) количественно расщепляются с образованием кремневой кислоты [569, 663, 763, 790, 1872, 2025]. На этом принципе основано, например, определение кремния в четыреххлористом кремнии [N22].

Недостатком метода гидролиза является то, что он применим к сравнительно малому числу соединений кремния.

Сожжение. Определение кремния сожжением можно проводить либо в открытом тигле [1300, 1638], либо в трубке для сожжения в токе кислорода [C86, 1695, 1700]. Рохов и Гиллием [1718] применяли короткие кварцевые трубки, которые взвешивали после сожжения веществ. По методу Климовой и сотр. [1251] навеску исследуемого соединения в открытой ампуле помещают в трубку для сожжения и после окончания сожжения взвешивают образующуюся окись кремния. Аналогичное определение описал Каутски [N37]. На основании имеющегося опыта можно сказать, что методы сожжения очень трудоемки и редко дают точные результаты [430, 1251, 1693].

Сплавление с разными флюсами. Минерализация посредством сплавления является более универсальным и надежным методом [N52]. Кремний в сплаве определяют весовым [1409], объемным [1409, 2160] или колориметрическим [2121] (образование кремнемолибденовой сини) методами. Сплавлением с перекисью натрия в закрытой системе можно достичь полного разложения и легколетучих и трудноокисляемых соединений. Для взвешивания жидких соединений необходимо применять ампулы из материала, не содержащего кремния (специальное стекло, олово, желатин), из-за чего теряются преимущества способа (быстрота и легкость исполнения).

Для определения кремния в вытяжке после щелочноокислительного плавления кремнийорганического соединения был предложен колориметрический метод [1409, N18, N20, N33, N61, N91, 1409], основанный на измерении интенсивности синего окрашивания, образовавшегося при восстановлении желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты.

Колориметрическое определение кремния, основанное на этом принципе, давно применяют для определения малых количеств этого элемента в самых разнообразных неорганических и биологических материалах.

Известно, что обе основные операции, т. е. образование кремнемолибденовой кислоты и ее восстановление, не всегда точно воспроизводимы, поскольку в значительной степени зависят от многих условий реакции. Количественного образования кремнемолибденовой кислоты можно достигнуть только в очень узком интервале pH (около 0,3 единиц pH), по данным разных авторов, в области pH 1,2—2,5. Восстановление в кремнемолибденовую синь лучше всего протекает при pH ~6. Вследствие того, что продукт восстановления не представляет собой индивидуального

соединения, при применении разных восстановителей возникают, в зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала, разные степени интенсивности окрашивания с различными положениями максимума адсорбции; отклонения могут также возникать при применении одного и того же восстановителя, но при разных условиях реакции (кислотность, разбавление, температура). Эти обстоятельства, а также значительная зависимость интенсивности возникшего синего окрашивания от времени сильно влияют на точность всего определения. Закон Ламберта—Бэра приближенно соблюдается при содержании 5—50 *мг* кремния в 100 *мл* раствора. Ошибка в ±5% допустима при определении малых количеств кремния в веществах, где кремний не является главной составной частью. Однако для кремнийорганического соединения, содержащего более 10% кремния, такая ошибка неприемлема. Более высокой точности можно достигнуть строгим соблюдением определенных стандартных условий реакции. Оценить результат этой чисто эмпирической методики можно только при сравнении с данными, полученными на материале с таким же содержанием кремния, который был получен стандартным способом.

Весовые и объемные методы определения кремния в кремнийорганических соединениях дают более точные и надежные результаты и поэтому им следует отдать предпочтение перед колориметрическим определением.

Окисление мокрым способом. В качестве окислителя при окислении мокрым способом чаще всего применяют концентрированную серную кислоту [1637] или олеум. В общих чертах минерализация мокрым способом основана на разрушении всех или большинства органических радикалов в такой среде, которая способствует образованию силанола и последующему превращению его в полимерную окись кремния или высокомолекулярный полисилоксан. Остатки органических соединений после выпаривания окислителя удаляют сжиганием. Учитывая различную устойчивость отдельных типов кремнийорганических соединений к окислителям, при работе по мокрому способу необходимо всегда подбирать наиболее выгодный метод разложения [N82]. Гладко протекает минерализация эфиров кремневой кислоты, арилсиланов, арилалкилсиланов и полисилоксанов. Алкилсиланы очень устойчивы к окислению мокрым способом.

Минерализация путем нагревания с одной серной кислотой не пригодна для низкокипящих соединений, которые частично улетучиваются с парами сернистого ангидрида [1218]. В этом случае применяют смесь серной кислоты или олеума с азотной кислотой [1216, 1225] в присутствии перманганата [1637].

Окисление кремнийорганических соединений можно ускорить применением ртути в качестве катализатора [430].

Для этой цели был использован также и метод Кьельдаля и Кариуса [430]. Из других окислителей оказалась пригодной

хлорная кислота [831], которую можно применять только для минерализации нелетучих соединений. Образующуюся в результате окисления окись кремния взвешивают.

В нашей лаборатории [N9] кремнийорганические соединения первоначально разлагали окислением 3,5—4%-ным раствором перманганата калия в концентрированной серной кислоте в присутствии окиси меди в качестве катализатора; окись кремния определяли весовым путем. Этот метод все же не давал хороших результатов для алкилсиланов и алкилгалоидсиланов и был сравнительно продолжительным.

Поэтому для скоростого определения кремния в кремнийорганических соединениях была разработана методика [N82], которая представляла собой модификацию более старой методики окисления мокрым путем. Условия минерализации и окислитель подбирают в соответствии с природой анализируемого соединения.

Образовавшуюся окись кремния определяют ацидиметрическим титрованием*, в основу которого положено уравнение

$$Si(OH)_4 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + 4H_2O$$

Окись кремния, образовавшуюся при минерализации кремнийорганического материала, переводят в растворимую форму, выщелачивают водой и раствор точно нейтрализуют. После того как раствор насыщен ионами натрия, прибавляют раствор фтористого аммония и избыток кислоты известной нормальности. Не вошедшую в реакцию кислоту титруют щелочью. Содержание кремния рассчитывают по количеству кислоты, вошедшей в реакцию. Титрование ведут в присутствии смешанного индикатора, состоящего из метилового красного и бромкрезолового зеленого в соотношении 6 : 5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНА

Преобладающее большинство промежуточных продуктов при синтезе важных кремнийорганических полимеров представляют собой соединения типа R_nSiX_{4-n}, где R—алкильный или арильный остаток или водород, а X—галоген. Быстрый метод анализа этих полупродуктов заключается в определении галогена, связанного с атомом кремния. В большинстве случаев для этой цели применяют гидролиз связи Si—X с последующим объемным или весовым определением галогена [923, 1485] или образовавшейся галоидоводородной кислоты [397, 821, 1695, 2076, 2110].

---

* Ацидиметрическое титрование кремния, основанное на образовании или гидролизе иона SiF_6^{2-}, впервые описал Штольбе. Этот принцип был использован рядом авторов для определения кремния в самых разнообразных материалах [N16, N32, N42, N48, N77, N79, N80, N87, N90].

Для аналитических целей гидролиз связи кремния с галогеном проводят водой [821], льдом с эфиром, спиртовыми растворами гидроокисей щелочных металлов или аммиака и т. д. Иногда определение завершают ацидиметрическим методом, оттитровывая избыток щелочи; пользуются обычно аргентометрическим способом Фольгарда.

В особых случаях для определения содержания галогена применяется сплавление с разными флюсами [817, 1689, 1786], прокаливание, сожжение с окисью кальция [1638] или разложение по Кариусу [1300]. Последние два метода не нашли широкого применения.

В отдельных случаях, например, при определении галогена в алкилхлорсиланах, применение описанных методов не всегда дает точные результаты. Часто в среде с определенным, сравнительно низким содержанием воды гидролиз протекает слишком быстро, причем сразу же образуются мазеобразные не смачиваемые водой полимерные соединения, которые удерживают часть ионов галогена, и последние не могут быть определены.

В нашей лаборатории был разработан способ [N83] определения содержания галогена, удобный для анализа всех обычных органогалоидсиланов. Анализируемое соединение гидролизуется под слоем раствора бутилата натрия, а образовавшийся хлористый натрий определяют аргентометрически при потенциометрическом контроле. Определение проводится полумикрометодом с малыми объемами жидкостей; скачки потенциала обеспечивают точность определения в 0,2%.

Титрование может быть проведено также по Мору в присутствии дихлорфлуоресцеина или иного адсорбционного индикатора. Этот быстрый и надежный метод [N83] дает хорошие результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА

Мокрый способ. Определением углерода в кремнийорганических соединениях мокрым способом занимались Крешков и Нессонова [1280, N59], которые проводили разложение испытуемого материала смесью серной кислоты и хромового ангидрида или иодатом натрия.

Выделяющуюся двуокись углерода определяли титрованием (поглощение с гидроокисью бария) или газометрически. Однако авторы ограничились анализом небольшого числа соединений. Величины, соответствующие теоретическим, получались только при анализе силанов, результаты анализа галоидзамещенных были менее удовлетворительны, так как в приборе для анализа не были предусмотрены аппараты для поглощения галогенов.

В нашей лаборатории [2066] разработана методика определения углерода, в которой в качестве катализатора окисления

применяется сульфат серебра. Анализ проводят в приборе, изображенном на рис. 8.

В колбу, заполненную кислородом и содержащую 15 *мл* концентрированной серной кислоты, 1,2 *г* перманганата калия и 1 *г* сульфата серебра, быстро вносят навеску испытуемого вещества, немедленно закрывают колбу и нагревают ее на малом пламени до 90°. При этой температуре производят разложение образца до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Затем температуру поднимают до 200°. Электрическая печь в ходе анализа должна быть нагрета до 600°. После 20 мин. поглотительную трубку охлаждают и взвешивают; привес соответствует количеству двуокиси углерода.

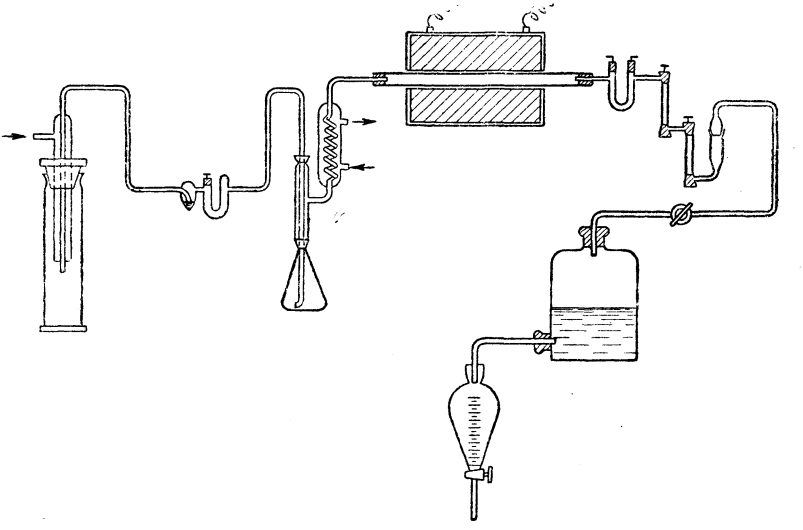


Рис. 8. Прибор для определения углерода в кремнийорганических соединениях мокрым способом.

Сухой способ. Определение углерода и водорода в кремнийорганических соединениях связано с известными трудностями, обусловленными природой этих соединений. Высокая термостойкость многих кремнийорганических соединений является причиной их неполного сожжения при обычном способе анализа, применяемом для чистых органических соединений. При пиролизе кремнийорганических соединений, особенно соединений, содержащих ненасыщенные группы, образуется карбид кремния [1251], который сжигается не полностью и с трудом. Затруднения может представлять и образующаяся мелкодисперсная двуокись кремния, которая легко увлекается потоком газа и оседает в поглотительных сосудах [N64]. Некоторые виды кремнийорганических соединений—легко летучи, а в смеси с кислородом взрываются.

Для определения углерода и водорода в кремнийорганических соединениях описан целый ряд методов [N52]. Из более новых работ привлекает внимание метод Гурецкого [N33, N54], в котором применяются «пустые трубки», предложенные ранее Коршун и Климовой [N39, N49] для анализа чистых кремнийорганических соединений. Навеску вещества в кварцевой пробирке для взвешивания засыпают сверху окисью меди и подвергают пиролизу в кварцевой трубке, на которую надвигают две электрические печки. Продукты пиролиза увлекаются быстрым током кислорода и проходят последовательно через две электрические печки, в которых происходит сожжение. В части трубки, приходящейся на пространство между двумя печками, помещен фильтрующий слой, который удерживает аэрозоль двуокиси кремния. Климова [1251] при помощи такой установки определяла одновременно еще и кремний. Затруднения, связанные с образованием карбида кремния, устраняются применением катализатора (окись ванадия или хрома), нанесенного на асбест, который одновременно действует как фильтр для тонкодисперсной двуокиси кремния.

Кроме метода «пустых трубок» при сожжении кремнийорганических соединений был использован также принцип Денштедта [N21]. Наиболее старой работой такого типа является работа Бигдена [430]. Позже Рохов и Гиллием использовали тот же принцип для разработки методики одновременного определения углерода, водорода и кремния.

В последнее время Каутски [N37] описал аналогичное определение для легколетучих и газообразных соединений. Навеску током азота через внутреннюю узкую кварцевую трубку вводят в наружную трубку, по которой пропускают кислород. Сожжение происходит на раскаленной платиновой сетке, находящейся в части трубки для сожжения, которую присоединяют на шлифу. Здесь также задерживается двуокись кремния и после окончания сожжения эту часть трубки взвешивают. Леммер [N64] в своей работе применил трубки для сожжения длиной 70 *см* со сложным наполнителем, главной частью которого являлись никелевые стружки, заменяющие платиновый катализатор, и слой пемзы, действующий как фильтр.

Описанные методы применимы всегда только к определенному типу соединений, сходных по физическим свойствам. Как установлено в нашей лаборатории, для некоторых соединений, особенно низкокипящих, метод «пустой трубки» [1251, N41] не давал удовлетворительных результатов.

Были поставлены опыты с перманганатом серебра в качестве катализатора [N43], который уже применялся при определении углерода и водорода в органических соединениях [N44—N46].

Сожжение легколетучих веществ обычным способом приводит к взрыву. Это затруднение устранено в новом способе сожжения

легколетучих соединений [N47]. На рис. 9 показан видоизмененный прибор для определения углерода и водорода, а на рис. 10 детали устройства трубки для сожжения.

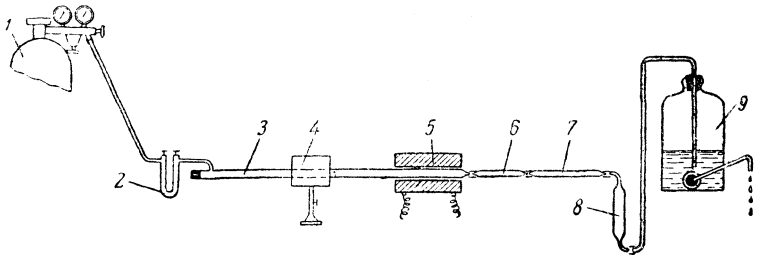


Рис. 9. Видоизмененный прибор для определения углерода и водорода:

1—баллон с кислородом; *2*—поглотительная трубка для очистки кислорода (аскарит между двумя слоями ангидрона); *3*—трубка для сожжения; *4*—декалиновый кипятильник; *5*—электрическая печь сопротивления; *6*—поглотительная трубка для водорода; *7*—поглотительная трубка для двуокиси углерода; *8*—предохранительная хлоркальциевая трубка; *9*—склянка Мариотта.

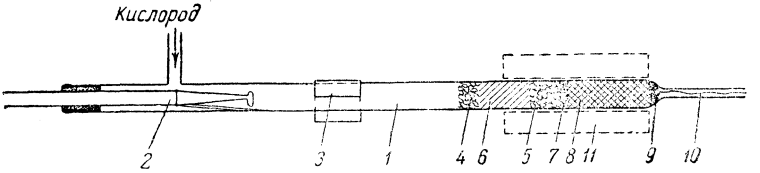


Рис. 10. Трубка для сожжения:

1—трубка для сожжения; *2*—приспособление для вскрытия ампулы; *3*—подковообразная стальная пластинка; *4,5*—пробка из серебряной ваты; *6*—свободно насыпанный асбест; *7*, *9*—асбестовые пробки; *8*—слой продукта разложения перманганата серебра; *10*—серебряная проволока; 11—электрическая печь сопротивления.

Твердые соединения можно сжигать обычным способом, не опасаясь взрыва. Жидкости с более высокими температурами кипения после испарения их из капилляра охлаждают сухим льдом и сжигают обычным способом. При сжигании более легколетучих соединений в часть трубки, предназначенную для дожигания, перед слоем катализатора помещают асбест, который служит теплоизоляцией и снижает опасность взрыва. Капилляр с навеской вещества вскрывают при помощи приспособления, помещенного внутри трубки (рис. 10). Равномерное испарение сжигаемого соединения достигается регулированием охлаждения при помощи сухого льда и слоем асбеста, помещенным в трубке для сожжения между капилляром и нагреваемой частью.

Главными преимуществами этого метода являются: простота, точность, широкая применимость и несложная аппаратура для сожжения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА

Способы определения азота, содержащегося в кремнийорганическом соединении в виде аминогруппы, связанной с кремнием, основаны на отщеплении азота в виде аммиака или органического амина [N52].

Разложение проводят с помощью соляной кислоты. Возможны два случая:

1) $[(C_2H_5)_3Si]_2NH + HCl + 2H_2O = 2(C_2H_5)_3SiOH + NH_4Cl$

2) $(C_2H_5)_3SiNHC_2H_5 + HCl + H_2O = (C_2H_5)_3SiOH + C_2H_5NH_2 \cdot HCl$

В первом случае образовавшийся силанол экстрагируют петролейным эфиром [1269]. Хлористый аммоний переходит в водный слой реакционной смеси, содержание в нем азота определяют обычным титрованием.

Во втором случае силанолы отделяют перегонкой с водяным паром [1269]. Водный раствор выпаривают досуха и взвешивают солянокислый этиламин, по количеству которого вычисляют содержание азота.

Кроме того, для некоторых азотсодержащих кремнийорганических соединений можно применить метод, употребляемый в элементарном анализе органических соединений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗЕЙ Si—H и Si—Si

Присутствие связей Si—H и Si—Si в соединениях обнаруживается по выделению водорода при щелочном гидролизе. На каждую связь Si—H или Si—Si выделяется 1 молекула водорода.

Эти реакции в большинстве случаев настолько чувствительны, что вызываются даже следами щелочи, которые выделяются из обычного лабораторного стекла. Для количественного проведения этой реакции следует применять 5—30%-ный раствор едкого натра. Для определения связи Si—H в трихлорсилане и метилдихлорсилане реакцию проводили над ртутью и образовавшийся водород измеряли волюмометрически. В оставшемся водном растворе после подкисления определяли весовым путем кремний в виде двуокиси кремния и хлор в виде хлористого серебра [2027].

В качестве реакционной среды при определении связи Si—Si для соединений с высшими органическими заместителями можно употреблять этиловый спирт или ацетон, однако кремнийорганические соединения не всегда хорошо растворяются в этих растворителях. Лучшие результаты были получены при применении влажного пиперидина [838], хорошая растворяющая способность

которого в большинстве случаев делает возможным быстрое и количественное определение. Разложение осуществляют нагреванием ~0,1 *г* вещества с 2—3 *мл* пиперидина, выделяющийся водород определяют объемным путем. Разложение обычно завершается в течение 10—15 мин. В некоторых случаях гидролиз связи Si—Si не проходит, так, например, гексафенилдисилан и дифенилдиэтилдипропилдисилан не разлагаются даже в течение нескольких часов [1225].

При помощи описанного метода нельзя отличить друг от друга связи Si—H и Si—Si, для этого необходимо применить окисление сухим путем, которое будет описано ниже. При сожжении нельзя отличить водородные атомы, находящиеся у кремния, от находящихся у другого атома.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Определение алкоксигруппы является обязательным при анализе эфиров ортокремневой кислоты и их производных. Для этого можно применить метод Цейзеля, известный в анализе органических соединений, который основан на взаимодействии алкоксигрупп с иодистоводородной кислотой:

$$R_3SiOC_2H_5 + HJ \longrightarrow R_3SiOH + C_2H_5J$$

Образующийся иодистый алкил поглощается раствором нитрата серебра. По весу образовавшегося иодистого серебра рассчитывают содержание алкоксигрупп. Крешков и Нессонова [1280] нашли, что анализ метиловых и этиловых эфиров кремчевой кислоты методом Цейзеля дает заниженные результаты. Путем видоизменения этого метода для кремнийорганических соединений были получены хорошие результаты при анализах тетраметокси- и тетраэтоксисилана.

По методу Андрианова [46, N5] кремнийорганический эфир подвергают гидролизу и определяют количество этилового спирта, эквивалентное этоксильным группам, окислением раствором бихромата, избыток которого оттитровывают иодометрически [N6].

Гидроксильную группу можно определять несколькими способами. Один способ заключается во взаимодействии триалкилсиланола со щелочным металлом:

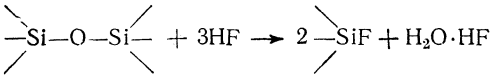
$$2R_3SiOH + 2Na \longrightarrow 2R_3SiONa + H_2$$

По методу Андрианова [58] реакцию проводят в колбе с обратным холодильником, применяя в качестве среды сухой ксилол или толуол.

Выделившийся водород собирают в бюретку и по его объему рассчитывают содержание гидроксильных групп.

Активный водород можно определять обычным методом Чугаева—Церевитинова [1772] при помощи метилмагнийиодида. Эта методика особенно ценна для определения содержания гидроксильных групп в линейных α,ω-диоксидиалкилполисилоксанах и вообще в силоксанах, способных к дальнейшей конденсации. Реакцию Чугаева—Церевитинова проводят в закрытой системе и измеряют объем выделяющегося метана. Содержание силанольных гидроксилов можно определить также при помощи реактива Карла Фишера [846], а активный водород более новым методом—посредством алюмогидрида лития.

Определение силоксановых групп основано на реакции с фтористым водородом. Метод заключается в разложении соединения при помощи фтористого водорода согласно уравнению



и определения образовавшихся алкилфторсиланов. Количество фторсиланов эквивалентно содержанию силоксановых групп в анализируемом кремнийорганическом соединении [251, N12].

2. Определение функциональности полимерных звеньев органосилоксанов

В работах, посвященных изучению зависимости свойств органосилоксанов от их структуры, дискретное распределение степени замещения атома кремния заменяют средним соотношением R/Si. Для более детального определения функциональности отдельных полимерных звеньев разработаны специальные аналитические методы; хотя эти методы применимы только к некоторым типам полимеров, все же они являются ценным подспорьем при решении ряда специальных проблем.

Для определения функциональности всех алифатических замещенных силоксанов можно использовать расщепление силоксановой связи безводным галоидоводородом*, главным образом фтористым водородом. Эту реакцию, проводимую в среде концентрированной серной кислоты, уже раньше применяли для приготовления чистых алкилфторсиланов [299, 427, 692, 726, 1601]. На ее основе разработан полуколичественный метод [277], по которому для разложения применяют жидкий безводный фтористый водород и безводный сульфат меди в качестве катализатора. Метод применим для расщепления алкилсилоксанов, содержащих моно-, ди-, три- и тетрафункциональные полимерные звенья. Неудобством данного метода является то, что для анализа требуется доволь-

* Для расщепления связи Si—O—Si можно применять также галогениды некоторых металлов, тионилхлорид и т. п. [359].

но большое количество вещества (около 5 *г*), а также то, что образовавшиеся алкилфторсиланы необходимо разделять ректификацией на колонке. Метод ограничен еще и тем, что ароматические заместители претерпевают вторичную реакцию с образованием связей Si—F и исходного углеводорода. Аналогично расщепляется связь Si—H. Точность метода при разложении алкилсилоксанов колеблется в пределах 0,5—1% в зависимости от состава полимеров. Предпосылкой точного определения является высокая разделяющая способность колонки.

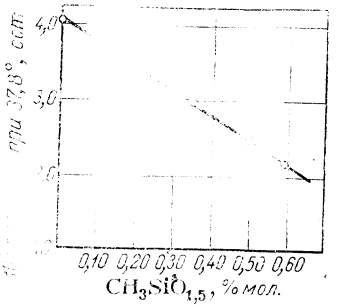


Рис. 11. Вискозиметрическое определение трифункциональных звеньев в дифункциональном гидролизате.

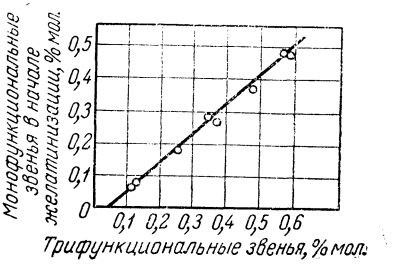


Рис. 12. Определение трифункциональных звеньев в дифункциональном гидролизате пробой на желатинизацию.

Для производства метилсилоксановых жидкостей и метилсилоксановых эластомеров, где очень строгие требования предъявляются к чистоте мономера, была разработана методика, при помощи которой среднее соотношение R/Si можно определять с точностью до ± 0,1% мол. $CH_3SiO_{1,5}$. При этом применяют реакцию каталитической перегруппировки в присутствии кислоты [1595, 1791], в результате которой устанавливается равновесный средний молекулярный вес жидких метилсилоксанов аналогично способу, подробнее описанному в главе 14. Эта методика особенно удобна для определения незначительного количества трифункциональных полимерных звеньев в полимере, состоящем преимущественно из бифункциональных звеньев, т. е. для контроля чистоты исходного диметилдихлорсилана. Применяют либо вискозиметрическое определение, либо пробу на желатинизацию.

При вискозиметрическом определении к дифункциональному гидролизату добавляют 1,1% мол. монофункционального соединения (к 300 *г* испытуемого образца добавляют 0,363 *г* гексаметилдисилоксана) и серную кислоту (в данном случае 1,2 *мл*) и встряхивают до установления равновесия (24 часа). По величине вязкости из графика на рис. 11 можно рассчитать молекулярный процент трифункциональных звеньев в исходном образце.

При пробе на желатинизацию в пробирки с 10 *г* дифункционального гидролизата добавляют разные количества монофункционального соединения, гексаметилдисилоксана (по 0,011 *г* или 0,1 % мол. монофункционального соединения), 0,4 *мл* концентрированной серной кислоты и встряхивают каждую пробирку 3 часа.

По минимальному количеству гексаметилдисилоксана (в % мол.), при котором еще не наступает желатинизация (если добавить немного меньшее количество гексаметилдисилоксана, то образуется нерастворимый гель), определяют по графику (рис. 12) молекулярный процент монофункциональных звеньев в исходном образце.

3. Физико-химические методы определения

Если известен тип органического заместителя в жидком силиконовом полимере, то для установления приблизительной степени замещения органическими радикалами можно использовать и некоторые определения физических констант: так, по значению плотности жидких метилсилоксанов можно определить среднее соотношение R/Si потому, что плотность не зависит ни от распределения молекулярного веса полимеров, ни от распределения степени замещения отдельных полимерных звеньев по отношению к средней функциональности.

Установив таким образом соотношение R/Si, можно определить приблизительное соотношение моно-, ди- и трифункциональных полимерных единиц в жидком силоксане из зависимости различных физических констант, как, например, из температурного коэффициента вязкости*, температуры застывания, летучести и вязкости при определенном молекулярном весе [2220].

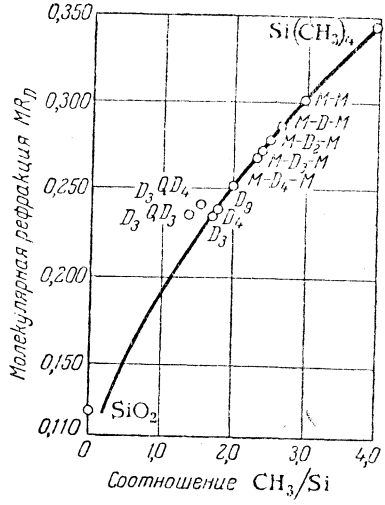


Рис. 13. Зависимость молекулярной рефракции метилсилоксанов от соотношения CH_3/Si.

Среднее значение степени замещения можно определить по величине молекулярной рефракции. На рис. 13 показано влияние метильных радикалов на молекулярную рефракцию метилсилоксанов в пределах R/Si от 0 до 4 (от двуокиси кремния до тетраметил-

* Температурный коэффициент вязкости $ТКВ=1-\frac{\eta^{99^\circ}}{\eta^{37,8^\circ}}$.

силана). Определив молекулярную рефракцию, приблизительное соотношение R/Si отсчитывают по графику [1773, 2191]. В некоторых специальных случаях структура кремнийорганических соединений была установлена по дифракции рентгеновских лучей [421, 1045, 1055]. Этот метод, конечно, очень сложен и его можно применять только к наиболее простым типам молекул, например к октафенилциклотетрасилоксану.

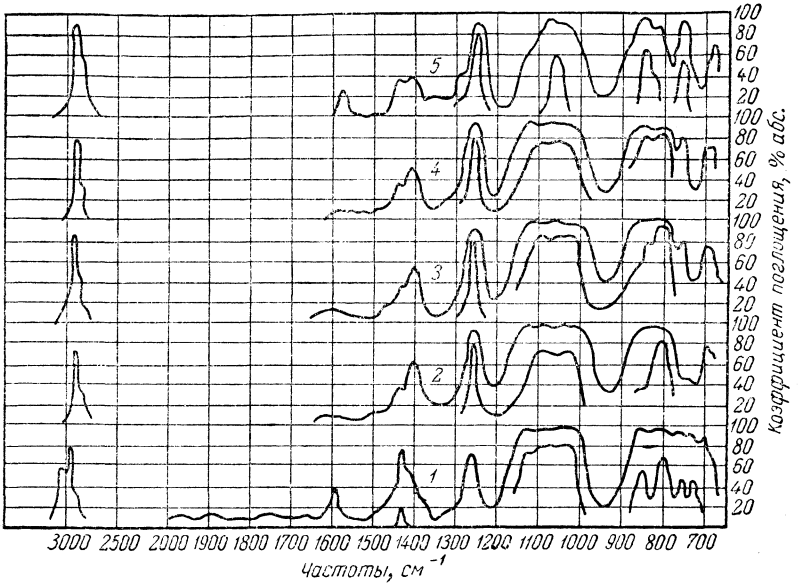


Рис. 14. Инфракрасные спектры некоторых линейных метилсилоксанов и линейного метилфенилсилоксана:
1—гексаметилдисилоксан (M_2); *2*—метилполисилоксановые масла типа M_2D_X, мол. в. 900; *3*—метилполисилоксановые масла типа M_2D_X, мол. в. 1200; 4—метилполисилоксановые масла типа M_2D_X, мол. в. 33 090; *5*—метилфенилполисилоксановые масла.

С помощью физических методов можно также определять количество органических заместителей при атоме кремния.

С помощью инфракрасных спектров можно определить тип органического заместителя и судить о присутствии характерных полимерных звеньев [2250]. Если располагать достаточным количеством известных соединений как прототипов для составления калибровочных кривых, то эти кривые можно использовать для некоторой количественной оценки.

На рис. 14 приведены инфракрасные спектры трех характерных линейных метилсилоксанов типа $M—D_x—M$ (x—0; 9, 8; 15,4), измеренные в нашей лаборатории. Из спектров 1 и 4 видно, что молекулярный вес линейных метилсилоксанов до 2000 можно определить с достаточной точностью при волновых числах 685 $см^{-1}$, 700 $см^{-1}$, 1420 $см^{-1}$, 2850 $см^{-1}$ и 2920 $см^{-1}$.

Из спектра метилфенилсилоксана (5-я кривая) видно, что при волновых числах 735 $см^{-1}$, 1598 $см^{-1}$ и 3050 $см^{-1}$ можно установить присутствие фенильных групп и грубо определить их содержание.

Такое же значение имеют и спектры комбинационного рассеяния [1879], ультрафиолетовые спектры [418] и диэлектрические константы [149, 1785].

Температура кипения также является аддитивным свойством для отдельных типичных групп атомов в кремнийорганических соединениях. При помощи теории Кинни [1181—1187, 2174], использованной применительно к кремнийорганическим соединениям [1351, 1413], можно решить на основании температуры кипения некоторые вопросы структуры.

4. Определение органических радикалов, связанных с кремнием

Для определения органических радикалов, связанных с кремнием, был разработан метод, в котором расщепление связи Si—C осуществляется действием концентрированной серной кислоты [425].

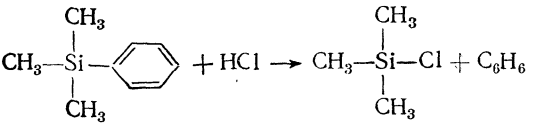
Пробу весом в 10—500 *мг* нагревают с 10—15 *мл* серной кислоты, выделившийся углеводород собирают в газовой бюретке, где его очищают от двуокиси углерода и сернистого ангидрида при помощи раствора водного едкого натра. После этого газ разбавляют воздухом и охлаждают жидким азотом. Масс-спектрометром определяют присутствие водорода или метана, так как только они могут обладать достаточным давлением паров при температуре жидкого азота. Потом сосуд с пробой при температуре жидкого азота эвакуируют до остаточного давления не более $1 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* После отключения вакуум-насоса пробе дают испариться при комнатной температуре. Поскольку водород и метан удалены, можно индентифицировать при помощи масс-спектрографа высшие углеводороды, которые разлагаются на характерные осколки, способные к дальнейшей диссоциации в камере спектрометра.

Исследованием известных соединений были определены эти осколки, по которым в дальнейшем можно идентифицировать органические заместители в кремнийорганическом соединении.

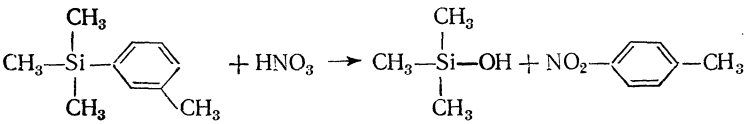
Эта методика оправдала себя при определении водорода, метильного, этильного, бутильного, амильного, циклогексильного и фенильного радикалов, связанных с кремнием. Выходы углеводородов колеблются около 70%.

Селективный отрыв ароматических заместителей, связанных с кремнием, при действии серной и соляной кислот можно применять для их определения и при наличии алкильных заместителей у кремния [1054, 1193, 1218, 1219].

При действии сухого хлористого водорода [842] углеводород образуется с выходом 37—76% согласно уравнению



В наших лабораториях была разработана методика, при помощи которой можно определить не только тип ароматического заместителя, но и взаимное положение кремния и заместителя в ароматическом ядре. При действии концентрированной азотной кислоты образуется ароматическое нитросоединение, в котором нитрогруппа находится на месте связи Si—C [1082]:



Из алкилкремневой части молекулы образуется в первый момент алкилсиланол, который в условиях реакции конденсируется в соответствующий алкилсилоксан. Реакцию проводят с 71%-ной азотной кислотой в среде кипящего уксусного ангидрида, который является хорошим растворителем, и кроме того, имеет то преимущество, что легко удаляется из реакционной смеси при отмывании водой. Семь часов обработки кислотой вполне достаточно для полного отщепления ароматических радикалов в мономерных и полимерных соединениях.

Выходы, рассчитанные на нитропроизводные, составляют в среднем 70—75%. Образование углеводорода за счет дальнейшего кислотного расщепления практически не происходит. Таким образом, этот метод можно применить для полуколичественного определения ароматических радикалов.

Следующий способ определения ароматических заместителей у атома кремния основан на расщеплении бромом [1638, 1652]. Этим методом также были идентифицированы изомеры ароматических соединений кремния, различающиеся взаимным расположением заместителя в ароматическом ядре по отношению к атому кремния.

Реакцию проводят при 100° в присутствии железа в качестве катализатора. Избыток брома удаляют при помощи сернистого натрия, а образовавшиеся ароматические бромиды разделяют обычным путем [215].

ГЛАВА 13

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Положение кремния в периодической системе элементов уже в середине прошлого столетия вызвало значительный интерес к органическим соединениям этого элемента; поэтому уже в ранний период развития кремнийорганической химии были измерены основные физические константы кремнийорганических соединений, такие, как температуры кипения и плавления, показатель преломления и плотность. Особенно тщательные измерения этих основных констант провел Бигден в своей классической диссертации [430, 431].

После выявления прикладных возможностей кремнийорганических соединений наступил период бурного развития физико-химических исследований в этой области. Прежде всего необходимо было выяснить структуру кремнийорганических соединений. Вопросы структуры раньше решали дедуктивно на основании препаративных химических реакций. Однако в ряде случаев было показано, что рассуждения, основанные на аналогии, могут привести к серьезным ошибкам, особенно в таких наиболее важных реакциях, в которых соединения кремния принципиально отличаются от органических соединений (например, при реакциях поликонденсации силанолов с образованием силоксанового скелета).

Для выяснения структуры кремнийорганических соединений были применены практически все методы, используемые для изучения органических соединений. В наипростейших из них используются основные физические константы, известные для большинства соединений [055]. Так, для индентификации и проверки предполагаемой структуры хорошие результаты дало вычисление *молекулярной рефракции* по измеренным величинам показателей преломления, плотности и молекулярного веса по уравнению Лорентц-Лоренца* и сравнение с теоретической величиной,

---

* $MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$

вычисленной из атомных и групповых рефракций предполагаемой структуры молекулы.

Сравнение показателей преломления кремнийорганических соединений и их углеродных аналогов приведены на рис. 15.

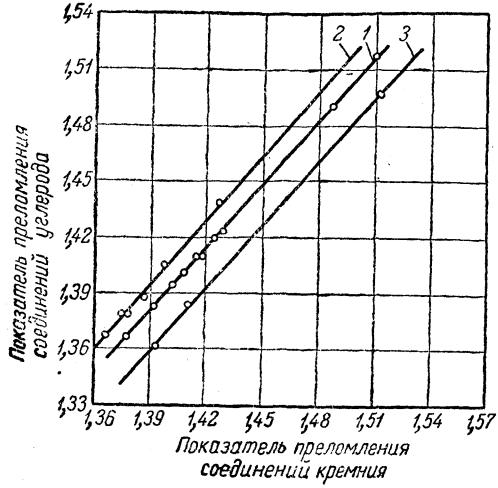


Рис. 15. Связь между показателями преломления кремнийорганических соединений и их углеродных аналогов:
1—соединения типа SiR_4; *2*—соединения типа RSiOX; *3*—соединения типа R_3SiH.

Величины атомных рефракций, известные из органической химии, подходят для вычисления молекулярной рефракции эфиров кремневой кислоты, если принять для атомной рефракции кремния значение 4,67 *мл*. Однако такой способ вычисления молекулярной рефракции оказался непригодным для других классов кремнийорганических соединений; если для расчета молекулярной рефракции гексаметилдисилоксана использовать данные, известные из органической химии, то атомная рефракция кислорода будет иметь отрицательное значение. Поэтому по данным для большого количества известных кремнийорганических соединений были выведены удельные рефракции [O22, O23, O126, O127, O147] и рефракции связей, аддитивность которых была проверена на всех остальных соединениях, содержащих такие группы и связи [291, 491, 1413, 1773, 1890, 2191, 2224].

В табл. 14 приведены значения наиболее важных удельных рефракций связей [547, 2191].

Как пример применения этого метода для проверки структуры кремнийорганических соединений приводим рассчитанные [547, 2191] и найденные [1082] величины рефракций связей некоторых замещенных арилметилсиланов (*мл/моль*):

п-Фторфенилтриметилсилан	50,13;	49,07
бис-(*п*-Фторфенил)-диметилсилан . .	69,98;	69,32
п-Хлорфенилтриметилсилан	54,94;	54,56
п-Бромфенилтриметилсилан	57,98;	57,69
п-Толилтриметилсилан	54,73;	54,51

Структуру кремнийорганических соединений можно подтвердить также путем сравнения экспериментально найденной темпе-

ратуры кипения [1442] с теоретической величиной [0146], рассчитанной* при помощи метода Кинни [1181—1187], дополненного значениями чисел температур кипения для атомов и групп кремнийорганических соединений [1351, 1413].

Таблица 14

Удельные рефракции некоторых связей

Связь	Рефракция *мл/моль*	Связь	Рефракция *мл/моль*
C—H	1,69	Si—O	1,75
N—H	1,81	Si—$C_{алкил}$	2,50
O—H	1,73	Si—$C_{арил}$	2,56
C—C	1,25	Si—Si	5,65
C—N	1,54	Si—H	3,20
C—O	1,51	Si—F	1,50
C—F	1,72	Si—Cl	7,20
C—Cl	6,53	Si—Br	10,20
C—Br	9,37	Si—N	2,00
C—J	14,55	Si—S	6,25
C=C	4,16		
C=O	3,38		
C≡C	6,40		
$C_{арил}$—$C_{арил}$	2,73		
$C_{алкил}$—$C_{алкил}$	2,78		

Наиболее важные атомные и групповые числа температур кипения, найденные эмпирически, приведены в табл. 15.

Таблица 15

Атомные и групповые числа температур кипения органических соединений кремния*

Заместители	Атомные и групповые числа температуры кипения				
	$-SiX<$	$>SiX_2$	$-SiX_3$	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
	$RSi<$	$R_2Si<$	R_3Si-	R_4Si	
CH_3	3,43	3,17	3,02	2,74	
C_2H_5	6,83	6,17	5,91	5,89	
C_3H_7	9,47	8,97	8,33	7,85	
C_6H_5	18,87	81,76	18,41	17,73	

Атомное число Si=4,20; H (связанного с Si)=0,60.

* Расчет ведут по формуле: темп. кип.$=230{,}14\sqrt[3]{Z}-543$, где Z—молекулярное число температуры кипения, представляющее собой сумму атомных или групповых величин.

Температуру кипения и давление пара [0561 кремнийорганических соединений можно рассчитать по уравнению Клаузиуса—Клапейрона или еще лучше по уравнению Гофмана—Флорина, в котором недостатки уравнения Клаузиуса—Клапейрона для углеводородов с прямой цепочкой исключены, вследствие замены обратной величины $\frac{1}{T}$ эмпирической величиной $1/\tau$, равной

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T} - 7{,}915 \cdot 10^{-3} + 2{,}676 \cdot 10^{-3} \lg T - 0{,}825 \cdot 10^{-6} T$$

Опубликована таблица констант для расчета температур кипения и давления пара кремнийорганических соединений [1442].

Из менее обычных физических констант для проверки структуры было использовано также поверхностное натяжение. Наиболее детально значения парохоров для тетраалкоксисиланов измерили Арбузов и Виноградов [127], меньше данных известно для соединений типа R_4Si [2047], трихлорсилана и его производных [1413]. Анализ при помощи парахора применяют для метилхлорсиланов [0108], полимерных метил-, этил- и метилфенилсилоксанов, поверхностно-активные свойства которых детально описаны [740, 741]. Например, удельный парахор линейных метилэтилсилоксанов с формулой $(CH_3)_m(C_2H_5)_eSiO_{\frac{4-(e+m)}{2}}$ выражается величиной

$$p = \frac{mP_{CH_3} + eP_{C_2H_5} + P_{Si} + \frac{1}{2}[4 - (e+m)]P_0}{mM_{CH_3} + eM_{C_2H_5} + M_{Si} + \frac{1}{2}[4 - (e+m)]M_0}$$

где P—атомные или групповые парахоры, а M—атомные или групповые веса.

Если подставить данные Сэгдена [2046, 2047] для парахоров метила, этила и кислорода, а также более новые данные* для кремния (Si=30,2), то уравнение приводится к виду

$$p = \frac{46{,}1m + 85{,}1e + 70{,}2}{7{,}03m + 21{,}06e + 60{,}06}$$

если $e=0$, то

$$m = \frac{p - 1{,}169}{0{,}7676 - 0{,}1170p}$$

Поэтому для молекул типа M—D_x—M и разветвленного типа, которые оканчиваются триметилсилоксигруппой, верно, что $m=\frac{2+2n}{n}$. Оба последних уравнения могут служить для вычисления степени полимеризации и соответственно молекулярного веса равновесных метилсилоксанов. Однако такой способ определения вообще можно применить только для соединений с более низким

* При применении значения Сэгдена для кремния [208, 547] m получается слишком высоким. По той же причине нельзя применить и данные Хантера [983, 986].

молекулярным весом, поскольку при более высоких молекулярных весах m приближается к предельной величине 2, а p изменяется незначительно.

При помощи *рентгенографических измерений* очень детально была исследована кристаллическая структура тетра-*м*-крезоксисилана, дибензилсиландиола [1687], дифенилсиландиола и циклических дифенилсилоксанов [421, 1045, 1224]. Этим способом были однозначно идентифицированы структуры продуктов конденсации диолов, до недавнего времени недостаточно обоснованные [1054, 1198]. Теоретический интерес представляют сравнительные измерения для трибензилсиланола и трифенилсиланола, а также их углеродных аналогов, т. е. трибензилкарбинола и трифенилкарбинола [1115].

Кристаллическая структура тетрафенилсилана была определена кристаллографическими методами при помощи рентгеновских лучей [1443, 1638, O51, O52]. Изучение изоморфизма [799] тетрафенилзамещенных IV группы элементов (углерод, кремний, германий, олово, свинец) дало очень интересные сравнительные данные* для этих элементов [807, 2270].

Из полученных данных были вычислены расстояния углеродных атомов от центрального атома: 1,88 Å для Si—C, 2,08 (2,07) Å для Sn—C и 2,39 Å для Pb—C [807].

Рентгенографическим изучением тетра-*трет*-бутилтиоэфиров кислот кремния, германия и олова была установлена их тетрагональная структура; такую же структуру имеет и изопропилтри-*трет*-бутилтетратиосиликат, хотя он и отличается одной группой [1189, 1942]. Кристаллографически были также изучены тетраалкилсоединения элементов IV группы [O132], диэтилсиландиол [O60, O61], дипропилсиландиол [O59], дибутилсиландиол [141], тетраметилдисилоксандиол и тетраметилдисилметилендиол [O59] и циклические диметилсилоксаны, особенно $[(CH_3)_2SiO)_8$ [749], $[(CH_3)_2SiO]_4$ [O45, O133] и $[(CH_3)_2SiO]_3$ [O102].

Молекула гексаметилциклотрисилоксана имеет плоскую циклическую структуру, аналогично минералу бентониту, в то время, как остальные циклические силоксаны не имеют, по-видимому, плоской структуры.

С помощью электронной дифракции и иных методов были исследованы самые различные простые соединения кремния**, особенно его галоидопроизводные. Были измерены расстояния Si—C, Si—Cl, Si—Br, Si—F, Si—Si, валентные углы Br—Si—Br, Cl—Si—Cl, F—Si—F и Br—Si—F; результаты этих измерений приведены в табл. 16. Расстояние Si—Cl во всех исследованных

* Из сравнения температур плавления тетрафенилзамещенных углерода, кремния, германия, олова и свинца вытекает, что здесь нет прямой линейной зависимости от молекулярного веса этих соединений [208, 642].

** См. статьи: 385, 387—389, 704, 930, 1367, 1368, 1823, 1994, 2014, 2246, 2255, 2256, O10, O30, O42, O79, O85, O154, O157.

Соединения	Длина связей, Å			
	Si—C	Si—F	Si—Cl	Si—Br
$Si(CH_3)_4$	1,888±0,02 [1819]	—	—	—
	1,93±0,03 [388]	—	—	—
$Si(CH_3)_3Cl$	189±0,03 [1367]	—	2,09±0,03 [1367]	—
$Si(CH_3)_2Cl_2$	1,83±0,6 [1368]	—	1,99±0,03 [1368]	—
$SiCH_3Cl_3$	—	—	2,01±0,02 [1368]	—
$SiCl_4$	—	—	2,01±0,02 [2256]	—
»	—	—	2,02±0,02 [389]	—
$Si(CH_3)_3Br$	1,86±0,05 [2255]	—	—	2,20±0,03 [2255]
$Si(CH_3)_2Br_2$	1,92±0,06 [2255]	—	—	2,21±0,03 [2255]
$SiCH_3Br_3$	—	—	—	2,17±0,02 [2255]
$SiBr_4$	—	—	—	2,05±0,02 [1994]
$SiClF_3$	—	1,550 [1820a]	2,03±0,03 [1368]	—
	—	1,560±0,005 [1820b]	1,998 [1320a]	—
	—	—	1,989±0,018 [1820b]	—
$SiHCl_3$	—	—	2,01±0,03 [385]	—
$SiHBr_3$	—	—	—	2,19±0,05 [2246]
	—	—	—	2,16±0,03 [1994]
Cl_3SiSH	—	—	2,02±0,02 [O152]	—
$SiHF_3$	—	1,561±0,005 [1820b]	—	—
	—	1,555±0,005 [1820a]	—	—

нийорганических соединениях

Углы связей, градусы				
Прочие связи	F—Si—F	Cl—Si—Cl	Br—Si—Br	Прочие связи
C—H	—	—	—	Si—C—H
1,10±0,05°	—	—	—	110±3° [1819]
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	109°28 [2256]	—	—
—	—	—	—	C—Si—Br 105±4°[2255]
—	—	—	—	105±4° [2255]
—	—	—	109°28′ [2255]	—
—	—	—	109°28′ [2255]	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	108°30′±1° [1820]	—	—	—
—	—	—	110±2,5° [2246]	—
—	—	—	110,5±1,5° [1994]	—
—	—	—	—	—
Si—S 2,14±02° [OI52]	—	—	—	—
Si—H 1,55±0,05° [1820G]	—	—	—	—
—	—	—	—	—

Соединения	Длина связей, Å			
	Si—C	Si—F	Si—Cl	Si—Br
SiF_4		1,56±0,01 [O8]	—	—
$SiBr_2F_2$		1,55 [1994]	—	2,16±0,02 [1994]
SiH_3Cl	—	—	2,035 [1805, 1806]	—
SiD_3Cl	—	—	2,0497° [O9]	—
SiH_3J	—	—	—	Si—J 2,433 [O118]
SiH_3Br	—	1,550 [1820a]	—	2,159 [1820a]
	—	1,560±0,005 [1820b]	—	2,153±0,018 [1820b]
SiH_4	—	—	—	—
SiH_3F	—	1,593±0,0002 [1807]	—	—
SiF_3CH_3	1,88 [1820a]	—	—	—
$(CH_3)_3SiF$	1,8±0,02 [O152]	1,57±0,02 [O152]	—	—
$(CH_3)_2SiFCl$	1,8±0,02 [O152]	1,60±0,02 [O152]	2,03±0,03 [O152]	—
$(CH_3)_3SiCH_2Cl$	1,88±0,04 [930]	—	—	—
$C_2H_5SiCl_3$	1,88 [O50]	—	2,00 [O50]	—
$CH_3CHClSiCl_3$	1,88 [O50]	—	2,00 [O50]	—
$ClCH_2CH_2SiCl_3$	1,88 [O50]	—	2,00 [O50]	—
$Cl_3SiCH_2SiCl_3$	1,88 [O50]	—	2,00 [O50]	—
Si_2Cl_6	—	—	2,02±0,02 [2256]	—
»	—	—	2,00±0,05 [385]	—
$Si_2(CH_3)_6$	1,90±0,02 [387]	—	—	—
$[Si(CH_3)_2S]_2$	—	—	—	—
$[Si(CH_3)_2S]_3$	—	—	—	—

Углы связей, градусы				
Прочие связи	F—Si—F	Cl—Si—Cl	Br—Si—Br	Прочие связи
—	—	—	—	—
—	99°±10° [1994]	—	110°50′±3° [1994]	Br—Si—F 111°20′±3° [1944]
—	—	—	—	103°57′1805, 1806
Si—H 1,44° [O9]	—	—	—	—
Si—I 2,433 [O118]	—	—	—	H—Si—H 110° [O118]
—	—	—	—	H—Si—H 103°57′ [1805, 1806]
—	108°30′± [1820b]	—	—	—
Si—H 1,50 [646]	—	—	—	—
1,503±0,036° [2146]	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	109°28′ [O50]	—	—
—	—	109°28′ [O50]	—	—
—	—	109°28′ [O50]	—	—
—	—	109°28′ [O50]	—	—
Si—Si 2,32±0,06° [385]	—	109°28′±1° [2256]	—	—
2,34±0,06° [2256]	—	—	—	—
—	—	—	—	—
Si—S 2,18±0,03° [O158]	—	C—Si—C 110° [O158]	Si—S—Si 75° [O158]	Si—Si—S 105° [O158]
—	—	—	—	—
2,15±0,03° [O158]	—	C—Si—C 110° [O158]	Si—S—Si 110° [O158]	Si—Si—S 115° [O158]

соединениях является постоянной величиной (около 2,01 Å), только в монохлорсиланах оно заметно удлиняется. В противоположность этому связь Si—Br, по-видимому, сокращается равномерно с увеличением числа атомов брома. Интересно, что трифторсилильная группа в трифторхлорсилане не уменьшает расстояние Si—Cl по сравнению с четыреххлористым кремнием; таким образом, здесь не наблюдается эффект, который оказывает группа CF_3 на связь C—Cl в трифторхлорметане по сравнению с четыреххлористым углеродом [1367, 1368]. Из табл. 16 следует, что расстояние Si—C уменьшается с увеличением числа атомов хлора, связанных с кремнием; подобное действие оказывают и атомы брома.

При помощи электронной дифракции была определена также структура тетраметоксисилана. Из измерений вытекают значения расстояний: Si—O=1,64 ± 0,03 Å, C—O=1,42 ± 0,04 Å и угол Si—O—C=113±2° [2132]. Углы связей силанов, приведенных в табл. 16, являются очень приблизительно тетраэдрическими.

Многочисленные работы посвящены исследованиям физико-химических свойств тетраметилсилана [1878]: были определены его теплоемкость, теплота испарения, энтропия [132 —134, 1169], энергия термической диссоциации [947], спектры комбинационного рассеяния [1662], из которых рассчитаны силовые константы связей [34, 1660, 1661, 1879, 2173*] и молекулярный объем [289]. Аналогично были детально исследованы и другие простые соединения [O27].

Были измерены спектры комбинационного рассеяния таких кремнийорганических соединений, как тетраэтоксисилан [646], гексаметилциклотрисилоксан и октаметилцилкотетрасилоксан [1532], галоидсиланы [541—543], β-хлорэтилтрихлорсилан [1533], метоксихлорсиланы и тетраметоксисиланы [1534, 2087], этоксихлорсиланы [1532], метилбромсиланы [1525], гексахлордисилан [1146] и др. [890—893, 1491, O32, O38, O73, O90, O91, O93, O117, O148].

Для выяснения структуры и механизма реакции часто применяют также исследования *ультрафиолетовых спектров* [428, 834, M17]. Большое количество экспериментального материала было получено при изучении инфракрасных спектров кремнийорганических соединений. Поскольку эти работы заслуживают более детального обсуждения, мы рассмотрим их подробнее в дальнейшем. Применение инфракрасных спектров для идентификации полимеров описано ниже.

Для целого ряда соединений были измерены дипольные моменты (табл. 17). Из полученных данных можно сделать интересные выводы о структуре молекулы кремнийорганических соединений [125, 126, 386, 745, 1807, 1902, 2146, I57, S74, O78].

---

* В этой работе приведено сравнение спектров комбинационного рассеяния неопентана, тетраметилсилана, тетраметилолова и тетраметилсвинца.

Из значений, найденных для метилбромсилана, этилбромсилана, фенилбромсилана и *n*-метоксифенилтрибромсилана, авторы заключают, что в этих соединениях имеются структуры с двойной связью типа $\overset{-}{Si}=\overset{+}{Br}$ и $C_6\overset{+}{H}_5=\overset{-}{S}iBr$ и гиперконъюгированные структуры типа $H\overset{+}{C}=\overset{-}{S}iBr$ [O104].

Изучение соединений кремния, приготовленных из земного и космического кремния, показало, что для кремния обоих источников свойственно одинаковое соотношение изотопов [1105, 1106].

Из сравнения свойств силанов, дисиланов, дейтеросиланов и дейтеродисиланов вытекает, что дейтеросоединения имеют более низкую температуру кипения, чем их водородные аналоги [2040, 2041]. Щелочной гидролиз связи Si—D протекает в шесть раз быстрее, чем гидролиз связи Si—H [836, 1144].

Диамагнитные свойства соединений кремния были исследованы для трихлорсилана, этилтрихлорсилана, гексахлордисилана, четыреххлористого и четырехбромистого кремния, тетрафенилсилана [1581], тетра-*n*-толилсилана, тетрабензилсилана [1167] и силоксанов [1578]. Определены также различные термодинамические величины, как, например, теплоемкость паров четырехфтористого [2152] и четыреххлористого кремния, а также гексахлордисилана [13], теплота сгорания и теплота образования гексаметилциклотрисилоксана, гексафенилциклотрисилоксана, диэтилсиландиола [O140], диметилдиэтоксисилана, дипропилдиэтоксисилана [2070], тетраметоксисилана [O141], тетраэтоксисилана, тетраизопропоксисилана, триметоксисилана и триэтоксисилана [1676] и др. [O36, O140], а также полярографический максимум метилхлорсиланов [3].

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасная спектроскопия кремнийорганических соединений стала необходимым методом исследования этой разнообразной группы веществ. Этот метод часто является единственным источником сведений о структуре простых и сложных соединений и характере отдельных заместителей, он может также применяться для количественных исследований.

Приводим кратко наиболее важные данные о связи между строением кремнийорганических соединений и характеристическими частотами инфракрасных спектров, соответствующими отдельным группам в молекуле, а также рассмотрим данные, необходимые для проведения анализов с помощью инфракрасной спектроскопии и «структурной диагностики» этих соединений. Мы стремились при этом критически оценить литературные данные, особенно в тех областях, в которых мы имеем практический опыт.

Таблица 17

Дипольные моменты некоторых соединений кремния

Соединение	Дипольный момент	Литературный источник	Соединение	Дипольный момент	Литературный источник
$(C_2H_5)_3SiCl$	2,07	[1498, 1431]	$C_2H_5HSiCl_2$	2,04	[1971]
$(C_2H_5)_3SiOH$	1,50	[1431]	$(C_2H_5)_2HSiCl$	2,01	»
$[(C_2H_5)_3Si]_2O$	0,63	»	$(C_2H_5)_3SiH$	0,75	[1971, 1430]
$(C_6H_5)_3SiOH$	1,45	»	$(C_2H_5O)_3SiCl$	1,78	[1971]
$(R_{алк})_4Si$	0,0	[1430]	$SiHBr_3$	0,79	[1352]
$(R_{алк})_3SiR_{арил}$	0,7	»	$[(CH_3)_3Si]_2O$	0,74	[1785]
$(C_6H_5)_3SiH$	1,0	»	$(CH_3)_3SiC_6H_5$	0,44, 0,42	[745, 1689]
$Si(OR)_4$	1,66	[125]			
$SiFH_3$	1,268±0,013	[1807]	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4NH_2$	1,66	[1921]
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	2,39	[2258]	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4N(CH_3)_2$	1,84	»
$C_2H_5SiCl_3$	2,04	[498]	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4Br$	1,79	»
$(C_6H_5)_3SiCl$	2,14	»	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4COOH$	1,29	»
$(C_6H_5)_2SiCl_2$	2,56	»	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4Cl$	1,70	»
$C_6H_5SiCl_3$	2,41	»	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4F$	1,69	»
$(C_2H_5)_3SiF$	1,72	»	o-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_3$	0,57	»
$(C_2H_5)_2SiF_2$	2,23	»	$м$-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_3$	0,46	»
$(C_6H_5)_3SiF$	1,84		n-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_3$	0,46	»
$(C_6H_5)_2SiF_2$	2,57	»	o-$(CH_3)_3SiC_6H_4NO_2$	3,67	»
$C_6H_5SiF_3$	2,77	»	n-$(CH_3)_3SiC_6H_4NO_2$	4,43	»
$HSiCl_3$	0,85	[1352]			
»	0,97	[1971]	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$	0,71	»
H_2SiCl_2	1,17	[1352]			

Поэтому мы не даем полного обзора литературы, а также из соображений наглядности и ясности не соблюдаем хронологического порядка.

Для всех приведенных частот мы стремились привести их правильные значения. Мы считаем также необходимым определять для полос, которые имеют значение для «диагностики», тип колебаний, которому можно приписать данные полосы. Только таким образом удается избежать опасности неправильного толкования спектров, особенно у сложных или новых соединений. Подробные данные о типах колебаний, которые здесь невозможно обсудить, читатель найдет в любой современной монографии по инфракрасным спектрам, например в книге Брюгеля [O23a].

Принимая во внимание полярный характер большинства кремнийорганических связей, необходимо избрать правильную технику измерений. Поскольку в литературе встречается много разноречивых данных, обусловленных, по-видимому, различными условиями определения или особой чувствительностью отдельных групп, мы везде указываем условия эксперимента.

В инфракрасных спектрах кремнийорганических соединений можно наблюдать полосы поглощения, которые соответствуют связи Si—H, а также связям Si—D, Si—галоген, Si—OH, Si—NH_2, Si—O—Si, Si—OC, Si—NC и комбинации Si—алкил, Si—винил, Si—аллил и Si—арил. В таком порядке и составлены разделы этой главы. Кроме главных частот отдельных связей приведены также и другие важные для анализа данные.

Полное представление об инфракрасной спектроскопии можно найти в публикации Беллами [O19a] (охвачена литература до 1952 г.) Отдельные данные имеются также почти в каждой компиляционной работе по ИК-спектрам. При написании данной главы нами использована литература вплоть до 1955 г.

Связь Si—H

В ИК-спектрах газообразного силана найдена полоса поглощения, соответствующая вырожденному ассиметричному валентному колебанию связи Si—H при частоте 2183 $см^{-1}$, а в спектре комбинационного рассеяния [O57a] полоса симметричного валентного колебания Si—H при 2178 $см^{-1}$.

Ричардс и Томпсон [O113] приводят для галоидированных силанов, содержащих связь Si—H, частоту 2200 $см^{-1}$. Кей и Танненбаум [O68] приводят для частоты связи Si—H в алкилсиланах сравнительно широкие пределы, а именно: 2083—2128 $см^{-1}$.

Каплан [O62] при детальном изучении частоты связи Si—H установил, что эта связь проявляется у галоидированных силанов в иной области, чем в алкилсиланах. Полосу поглощения валентного колебания связи Si—H в трихлорсилане он нашел при 2257 $см^{-1}$, в триэтилсилане при 2108 $см^{-1}$, а в трифенилсилане при 2135 $см^{-1}$. Подобный сдвиг частоты связи C—H хорошо известен для галоидированных углеводородов.

Харви с сотр. [O41] приводят значения валентных частот связи Si—H для диалкил- и диарилзамещенных силанов. Во всех этих соединениях была найдена полоса, соответствующая 2128 $см^{-1}$, за исключением фенилбромсилана, для которого полоса наблюдалась при 2169 $см^{-1}$; этот сдвиг частоты обусловлен опять-таки влиянием замещения галогеном.

Вестермарк [O151a] определил и истолковал спектры полизамещенных силанов. Он установил, что точное положение валентной частоты связи Si—H обусловлено числом заместителей у кремния. Для моноалкилпроизводных он нашел частоту связи Si—H в группе $-SiH_3$ 2165 $см^{-1}$, для диалкилпроизводных—в группе $>SiH_2$ 2137—2132 $см^{-1}$, а для триалкилпроизводных—в группе $-SiH$ 2110 $см^{-1}$. В арилзамещенных силанах положение максимума сдвинуто в сторону более высоких частот: для дифенилсиланов он нашел величину 2155 $см^{-1}$, а для трифенилсиланов 2137 $см^{-1}$, спектры измерялись в 10%-ных растворах в четыреххлористом углероде. Данные, полученные в жидкой фазе, которые приводит Каплан [O62], очень точно соответствуют величинам, найденным Вестермарком. В противоположность этому Вест и Рохов [B65], которые исследовали спектры дизамещенных силанов в растворе хлороформа, получили значительно более низкие величины; для диалкилпроизводных 2096—2083 $см^{-1}$, для диарилпроизводных 2123—2096 $см^{-1}$. Гильмен [C35], который измерял спектры три-(2-бифенил)-силана в растворителе «ньюоле», также приводит аномальную величину 2174 $см^{-1}$.

Принимая во внимание полярный характер связи Si—H, очень важно при измерении и интерпретации спектров в этой области создать такие экспериментальные условия, в которых не может проявляться полярность среды.

Деформационные колебания связи Si—H, как указал Вестермарк [O151a], дают поглощение в области 960—900 $см^{-1}$. Для монозамещенных силанов, содержащих группу $-SiH_3$, автор, исследуя 1%-ные растворы в сероуглероде, установил две полосы: более слабая из них, найденная при 943—937 $см^{-1}$, соответствует вырожденному ассиметричному деформационному колебанию группы $-SiH_3$, сильная полоса при 921 $см^{-1}$ соответствует симметричному колебанию. Подобные данные приводят также Диксон и Шеппард [O31a] для группы $-SiH_3$ в иодсилане—941 $см^{-1}$ и 903 $см^{-1}$. В 10%-ном растворе, как указывает Вестермарк, обе полосы сливаются.

Опиц с сотр. [B44] нашли в этой области только одну полосу, однако вследствие ее интенсивности предполагается наложение двух близлежащих полос.

В дизамещенных силанах, содержащих группу $>SiH_2$, Вестермарк нашел в области 943—934 $см^{-1}$ одну интенсивную полосу. То же самое подтверждает и Опиц [B44], который эту частоту

сравнивает с величинами, найденными для дихлорсилана (953 $см^{-1}$) и дибромсилана (940 $см^{-1}$). Эта частота может принадлежать только симметричному деформационному колебанию группы $>SiH_2$.

Для деформационного колебания связи Si—H в тризамещенных силанах Каплан [O62] приводит частоту около 800 $см^{-1}$: триэтилсилан 820 $см^{-1}$ (?), трифенилсилан 805 $см^{-1}$, трихлорсилан 799 $см^{-1}$. В то же время Каплан опровергает утверждение Ричардса и Томпсона [O113] о том, что полоса при 810 $см^{-1}$ принадлежит связи Si—Cl: эта частота должна соответствовать деформационному колебанию SiH—C или SiH—галоген. Это подтверждается и нашими опытными данными. Гильмен [C35], исследуя три-(2-бифенил)-силан также установил наличие полосы при 810 $см^{-1}$.

Для монозамещенных силанов, содержащих группу $—SiH_3$, кроме того имеется типичный триплет полосы средней интенсивности, более детально не определенный, ветви которого находятся при 745—740 $см^{-1}$, 714 $см^{-1}$ и 694—689 $см^{-1}$.

Дизамещенные силаны имеют только две полосы: одну при 893 $см^{-1}$, другую при 714 $см^{-1}$. Эти частоты описаны Вестермарком [O151a]. Однако эти обе полосы слабые и не имеют большого значения для диагностики.

Связь Si—D

Частоты, соответствующие валентному колебанию связи Si—D, приводит, например, Каплан [O62]; для трифенилдейтеросилана он установил величину 1547 $см^{-1}$. Для трихлордейтеросилана полоса, принадлежащая связи Si—D, сдвинута, как и в других галоидированных силанах, на 100 $см^{-1}$ в сторону более высоких частот, а именно: до величины 1647 $см^{-1}$.

Частоты, соответствующие деформационному колебанию, будут приведены при описании связи Si—галоген.

Связь Si—галоген

Валентное колебание связи Si—галоген образует полосы поглощения в длинноволновой области спектра. Ассиметричное валентное колебание связи Si—Cl (в $SiCl_4$) было найдено при 610 $см^{-1}$, связи Si—Br (в $SiBr_4$) при 490 $см^{-1}$. Полоса симметричного валентного колебания в тех же соединениях была найдена только в спектре комбинационного рассеяния при 424 $см^{-1}$ для связи Si—Cl и при 250 $см^{-1}$ для связи Si—Br. Это колебание в ИК-спектрах не активно. В галогенхлорсиланах, содержащих группу $—SiCl_3$, полоса ассиметричного колебания остается в нормальном положении при 610 $см^{-1}$, вторая полоса для симметричного колебания появляется при 545 $см^{-1}$. Обе эти полосы типичны для указанных группировок и проявляются в ИК-спектрах. В соеди-

нениях, содержащих группу $>SiCl_2$, в этой области также были найдены две полосы, одна при 605 $см^{-1}$ и другая при 563 $см^{-1}$. В соединениях, содержащих группу $\rangle SiCl$, была установлена полоса при 579 $см^{-1}$ для связи Si—Cl. Все эти соотношения были подтверждены для хлорбромсиланов [O120a]. Частоты связи Si—Cl можно найти в тех же областях и для алкилхлорсиланов и алкоксихлорсиланов.

Найденная для $SiHCl_3$ полоса при 790 $см^{-1}$, а для $SiHBr_3$ полоса при 760 $см^{-1}$ были приписаны Шнейдером (неопубликованное сообщение) деформационным колебаниям связи SiH—галоген. Таким образом, величина (около 810 $см^{-1}$), найденная Ричардсом и Томпсоном [O113] для тризамещенных алкилгалоидсиланов, не принадлежит связи Si—Cl, а, по-видимому, обусловлена деформационной частотой SiH—Cl. (Валентному колебанию связи Si—Cl в этих соединениях соответствует величина 590 $см^{-1}$).

Деформационное колебание связи SiD—Cl было обнаружено около 600 $см^{-1}$ (подобную величину приводит Каплан [O62] для трихлордейтеросилана—605 $см^{-1}$), для связи SiD—Br найдена величина 563 $см^{-1}$. Описанные величины деформационных связей SiH—галоген найдены для тригалоидсиланов и тригалоиддейтеросиланов.

Связь SiO—H

Согласно имеющимся предположениям, частота валетного колебания связи O—H в гидроксильной группе, связанной с кремнием, находится в той же самой области, как в спиртах. При измерении ИК-спектров силанолов в растворах (в четыреххлористом углероде или в сероуглероде) Ричардс и Томпсон [O113] наблюдали полосу при 3690 $см^{-1}$. Тетлок и Рохов [P359] аналогично Крешкову с сотр. [O75] нашли в тризамещенных силанолах при одних и тех же условиях полосу около 3700 $см^{-1}$. Гильмен [C35] приводит для три-(2-бифенил)-силанола величину немного менее 3610 $см^{-1}$. Все эти значения соответствуют верхнему пределу величин, приводимых для полос поглощения неассоциированных спиртов. Однако в спектрах силанолов, измеренных в твердом состоянии (например, суспензии в растворителе «ньюоле») частота связи O—H сдвигается к более низким частотам, типичным для ассоциированных спиртов. При этом изменяется и форма полосы, которая теряет резкость и превращается в плоский диффузный максимум. Ричардс и Томпсон [O113] приводят для ассоциированных силанолов величину около 3250 $см^{-1}$. Возникновение сильной ассоциации подтверждается сдвигом в области около 450 $см^{-1}$.

Из величин, найденных разными авторами, следует, что положение ассоциированного гидроксила меняется с изменением числа гидроксильных групп, связанных с атомом кремния. Триметилсиланол, как указывает Кантор [I66], поглощает при 3257 $см^{-1}$, а 1,1,3,3- тетраметилдисилоксандиол-1,3 при 3247 $см^{-1}$; этот же автор

установил для диметилсиландиола величину 3125 $см^{-1}$. Тайлер [I105] приводит для фенилсилантриола (в таблетке с KBr) величину 3175 $см^{-1}$.

Таким образом, очевидно, что большее число гидроксильных групп, связанных с одним атомом кремния, сдвигает величину максимума поглощения ассоциированной связи O—H на 100 $см^{-1}$ в сторону более длинных волн.

Как описывает Какудо [O59], дизамещенные силандиолы и в растворе (например, в четыреххлористом углероде) проявляют диффузную полосу ассоциированного гидроксила (диэтилсиландиол 3333 $см^{-1}$+слабая полоса при 3704 $см^{-1}$). Из этого вытекает, что в таких соединениях гидроксилы ассоциированы и в растворе — явление, не описанное для моносиланолов. Однако в разбавленных растворах силанолов ассоциация исчезает и остается полоса (или дублет) около 3700^{-1} *см*.

Валентное колебание связи Si—O будет рассмотрено ниже.

Для деформационных колебаний связи Si—O—H Ричардс и Томпсон [O113] приводят пределы 880—830 $см^{-1}$, Тайлер [I105] 952—833 $см^{-1}$. Эти частоты, приведенные без достаточных оснований, имеют малое значение для диагностики.

Связь $Si—NH_2$

Джордж и сотр. [I52] измерили в жидком состоянии спектр ди-(*трет*-бутокси)-диаминосилана. В спектре найдены две полосы: слабая при 3546 $см^{-1}$ и сильная при 3390 $см^{-1}$. Эти полосы принадлежат ассиметричному и симметричному валентному колебанию связи N—H в первичной аминогруппе. Беллами [O19а] приводит предел для обоих полос аминосоединений 3500—3300 $см^{-1}$. В данном случае, также как и для гидроксильных соединений, были найдены полосы у верхней границы предела частот, приводимых для группы $C—NH_2$. Вторичной аминогруппе в тримере $[(трет\text{-}C_4H_9O)_2SiNH]_3$ принадлежит более слабая полоса при 3413 $см^{-1}$. В аминопроизводных типа $Si—CH_2—NH_2$, которые описывают Джордж и Эллиот [K140], первичной аминогруппе соответствует дублет в области около 3450 $см^{-1}$, две ветви которого имеют приблизительно одинаковую интенсивность. К сожалению, автор не приводит точного положения полосы. Вторичные амины подобного типа $Si—CH_2NH—R$ поглощают при 3333 $см^{-1}$. Поглощение данной полосы слабое.

Деформационное колебание первичной аминогруппы в аминометилпроизводных было отмечено авторами при частотах 1587 $см^{-1}$. Принимая во внимание наличие полосы при 1550 $см^{-1}$ в спектре ди-(*трет*-бутокси)-диаминосилана, нам кажется, что эта полоса также принадлежит деформационному колебанию аминогруппы. В спектре тримера в той же самой области находится более слабая полоса (может принадлежать деформационному

колебанию связи N—H?), в то время как в подобных соединениях, не содержащих связи N—H, в этой области нет никакого поглощения.

Связь Si—O—Si

Валентное колебание связи Si—O проявляется в сильном поглощении в области 1100—1000 $см^{-1}$, следовательно, в той же самой области, в которой проявляется поглощение связи C—O в эфирах, но интенсивнее последней приблизительно в пять раз.

В линейных метилсилоксанах Райт и Хантер [2250] нашли очень сильную полосу поглощения в пределах 1055—1024 $см^{-1}$. С увеличением числа атомов кремния в молекуле сдвигается положение максимума к более длинным волнам, а интенсивность его непрерывно увеличивается. Начиная от октаметилтрисилоксана, в области более коротких волн, начинают появляться сателитные полосы. Сдвиг этих полос от гексаметилдисилоксана до октадекаметилоктасилоксана виден из табл. 18.

Таблица 18

Спектры поглощения некоторых полисилоксанов

Частоты, $см^{-1}$								
n=0	1	2	3	4	5	6	7	8
Линейные метилполисилоксаны								
—	1076	1080	1086	1088	1092	1093	—	—
—	—	—	1064	1056	(1049)	(1045)	—	—
1055	1046	1038	1033	1029	1027	1024	—	—
Циклические полисилоксаны								
—	—	—	—	—	—	(1098)	(1100)	1098
—	—	—	1018	1076	1081	1068	1060	1056

Величины, приведенные в скобках, принадлежат слабым полосам; n—соответствует целому числу групп $O—Si(CH_3)_2$ в молекуле $(CH_3)_3Si—[—O—Si(CH_3)_2]_n—O—Si(CH_3)_3$.

Обе полосы, найденные и для высокомолекулярных соединений, с увеличением n расходятся. Средняя полоса, появляющаяся только у пентамеров, постепенно слабеет.

Для масел, представляющих собой линейные метилсиликоновые высокомолекулярные соединения при высоких концентрациях, найден только один неразделенный очень сильный максимум, который при меньших концентрациях разделяется на две полосы: приблизительно около 1095 и 1025 $см^{-1}$. Подобные величины для

растворов этих соединений в CS_2 при измерении в жидкой фазе немного меняются. В наших измерениях гексаметилдисилоксан поглощал при 1065 $см^{-1}$. Замещение фенилом не меняет положения максимума. Такую же величину 1065 $см^{-1}$ мы установили для симметричных дифенилтетраметилдисилоксана и тетрафенилдиметилдисилоксана.

Циклические силоксаны поглощают в той же самой области, что и линейные. Как указывают Райт и Хантер [2250], положение максимумов поглощения у циклических силоксанов также изменяется от тримера вплоть до октамера (см. табл. 18).

Из данных таблицы следует, что наибольшее различие имеется между тримером и тетрамером. В больших циклах после небольшого подъема у пентамера положение максимума приближается к более низким частотам. В данном случае в области около 1100 $см^{-1}$ также появляется сателитная полоса. Янг и сотр. [2259] измерили спектры многих замещенных циклических тримеров и тетрамеров. Работа проводилась в тех же самых экспериментальных условиях, что и у Райта и Хантера. Пределы, в которых проявляется поглощение связи Si—O—Si, для тримеров составляют 1020—1010 $см^{-1}$, а для тетрамеров 1093—1081 $см^{-1}$. И в этом случае так же, как и для линейных силоксанов, положение максимума совершенно не зависит от характера заместителей.

По данным Райта и Хантера [2250] в разветвленных силоксанах поглощение, соответствующее связи Si—O—Si, наблюдается при 1056 $см^{-1}$ для три-(триметилсилокси)-метилсилана и при 1068 $см^{-1}$ для тетракис-(триметилсилокси)-силана. Обе эти величины не намного больше, чем для линейных соединений с тем же молекулярным весом. Однако у высокомолекулярных разветвленных метилированных масел наблюдаются два очень сильных максимума практически при тех же частотах, что и у линейных полимерных масел, а именно: 1095 и 1025 $см^{-1}$.

Райт и Хантер [2250] установили, что деформационные колебания связи Si—O для изученных силоксанов дают интересную полосу при 450—435 $см^{-1}$, т. е. аналогичны частоте деформационных колебаний связи Si—O в кварце, равной 482 $см^{-1}$. Подробно эта полоса для силоксанов не была изучена.

Связь Si—O—C

Ричардс и Томпсон [O113] нашли во всех спектрах алкоксисиланов интенсивную полосу между 1090—1050 $см^{-1}$. Крешков и сотр. [O75] установили во всех спектрах исследованных ими алкоксисиланов полосу между 1053—1042 $см^{-1}$. Все названные исследователи приписывают данные частоты валентному колебанию связи Si—O в группе Si—O—C. Эта частота также интерпретирована и другими авторами, как, например, Саймоном и Мак-Магоном [O121]. Валентные колебания связи C—O в алкокси-

силанах Крешков и сотр. [О75] приписывают частоте 1163—1149 $см^{-1}$. Для тетрафеноксисиланов найдена более высокая частота—1242 $см^{-1}$. Этот сдвиг полностью согласуется с данными для нормальных органических эфиров.

Связь Si—OH

Валентному колебанию связи Si—O в силанолах должна соответствовать полоса приблизительно в той же самой области, как и во всех остальных соединениях со связями Si—O. Ричардс и Томпсон [О113] приводят для фенилированных силанолов в «нью́оле» величины около 1100 $см^{-1}$. Другими данными об этом типе колебаний мы не располагаем.

Связь Si—NC

Действием цианистого серебра на галоидсиланы Мак-Брайд [I82] приготовил соответствующие производные силанов. В их спектрах был найден максимум при 2179 $см^{-1}$ для триметилсилилизоцианида и 2169 $см^{-1}$ для диметилсилилдиизоцианида. Эти величины лежат как раз между величинами, приводимыми для цианидов и изоцианидов. Автор попытался сравнить эти данные с данными для *трет*-бутилцианида и *трет*-бутилизоцианида. Однако для *трет*-бутилизоцианида была получена аномальная величина, но поскольку в *трет*-бутилизоцианидах и в обоих производных кремния было найдено поглощение при 1592 $см^{-1}$, которое не соответствует цианпроизводным, авторы полагают, что оба соединения обладают структурой изоцианпроизводных и обе полосы в области 2164 $см^{-1}$ принадлежат валентному колебанию связи —N—C. Иных данных не имеется.

Связь Si—алкил

Валентное колебание связи C—H в алкилсиланах вызывает образование полос поглощения в тех же пределах, что и в органических соединениях. Как указывают Янг и сотр. [2259], полоса поглощения для метильной группы находится при 2959 $см^{-1}$. Ульбрих [О145а] нашел в спектре комбинационного рассеяния алкилсиланов и силоксанов две полосы, соответствующие ассиметричным и симметричным валентным колебаниям метильной группы—при 2960 и 2900 $см^{-1}$.

Однако в этих соединениях по сравнению с углеводородами деформационные колебания метильных радикалов значительно сдвинуты. Как указывают некоторые авторы, в области 1400 $см^{-1}$ имеются полосы, принадлежащие ассиметричному деформационному колебанию метильного радикала, для симметричного колебания приводятся полосы в области около 1260 $см^{-1}$ (Барнелл и

Дюшен [O24a] установили из спектров комбинационного рассеяния для метилтрихлорсилана полосы при 1416 и 1271 $см^{-1}$, Ульбрих [O145a] приводит величины 1400 и 1257 $см^{-1}$ и т. д.). Это предположение, бесспорно, правильно. В противоположность этому некоторые авторы, как, например, Кей и Танненбаум [O68], приписывают полосу при 1270 $см^{-1}$ деформационному колебанию $>CH_2$ в группе Si—CH_2—R на том основании, что полосы в этой области обнаружены и у соединений со связями Si—этил (1248 $см^{-1}$), Si—пропил (1205 $см^{-1}$) и Si—бутил (1190—1163 $см^{-1}$) и не обнаружены для винилсиланов. Харви и сотр. [O41] доказывают, что в этой области поглощают и соединения Si—алкил, которые не имеют по соседству с кремнием группы $>CH_2$, как, например, изопропил- и циклогексилпроизводные. По аналогии с углеводородами симметричное деформационное колебание метиленовой группы должно проявляться примерно в той же области частот, что и ассиметричное колебание метильной группы, т. е. около 1410 $см^{-1}$. Действительно, мы нашли в циклических этилсилоксанах довольно интенсивное поглощение в области частот около 1407 $см^{-1}$. Следующие полосы, найденные при 1380 $см^{-1}$ и 1460 $см^{-1}$, соответствуют группе C—CH_3. Полосы около 1200 $см^{-1}$, описанные для группы $>CH_2$ в этиле и так далее, по-видимому, принадлежат иным типам CH—колебаний. У метилсилоксанов полоса поглощена при 1410 $см^{-1}$ сопровождается более слабой полосой при 1440 $см^{-1}$. Для этильного радикала Янг с сотр. [2259] приводят частоты 1010 $см^{-1}$ и 961 $см^{-1}$ (колебания при 1010 $см^{-1}$ трудно отличить от колебаний при 1020 $см^{-1}$, обусловленных связью Si—O в циклическом тримере). Обе частоты не имеют значения для идентификации.

Райт и Хантер [2250] приводят для линейных метилполилсилоксанов полосы поглощения, которые принадлежат группе —$Si(CH_3)_3$, а именно: около 840 $см^{-1}$ и около 755 $см^{-1}$. С увеличением числа звеньев в молекуле интенсивность обеих полос уменьшается, затем около 800 $см^{-1}$ появляется сильная полоса, которая принадлежит внутренним группам $>Si(CH_3)_2$. В той же самой области частот находится полоса поглощения метильного радикала и в метилсиланах. В тетраметилсилане была найдена интенсивная полоса поглощения при 860 $см^{-1}$; для концентрированных растворов силанов с триметилсилильной группой Вестермарк [O151a] нашел только одну полосу при 862—826 $см^{-1}$, которая с разбавлением разделяется на две полосы 862—854 и 833 $см^{-1}$. Диметилсилильная группа в силанах поглощает, согласно его данным, при 830 $см^{-1}$. Для идентификации обоих этих типов веществ автор предлагает пользоваться полосой при 860 $см^{-1}$, которая не присуща диметилсилильным группам.

В линейных метилсилоксановых маслах имеется полоса при 760 $см^{-1}$, которая типична для концевой триметилсилильной группы. С увеличением молекулярного веса она медленно исче-

зает. По ее интенсивности или присутствию можно установить приблизительный молекулярный вес полимеров.

Как указывают, например, Ричардс и Томпсон [O113], группа $\rangle SiCH_3$ дает полосу около 790 $см^{-1}$. Эта полоса очень хорошо видна, например, в спектре разветвленного три-(триметилсилокси)-метилсилана [2250] или в циклических метилфенилсилоксанах [2259].

Циклические этилсилоксаны не имеют никакого поглощения в области около 800 $см^{-1}$. Только около 746 $см^{-1}$ была найдена интенсивная полоса поглощения, более детально не исследованная.

Как указывает Ульбрих [O145a], полоса поглощения около 700 $см^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния силанов и силоксанов, по-видимому, принадлежит колебанию связи Si—C. Подобное предположение высказывают и другие исследователи. Из собственного опыта авторам известно, что все кремнийорганические соединения дают поглощение при 700 $см^{-1}$. Интенсивность этой частоты обычно мала и увеличивается главным образом у фенилпроизводных. В этом случае происходит наложение на полосу, принадлежащую фенилу.

Алкильная группа, которая связана с кремнием не непосредственно, а через другой атом, например через углерод или кислород, ведет себя как алкильная группа в соответствующих органических соединениях. О поглощении метильной группы в группе $\rangle SiCH_2CH_3$ говорилось выше.

Для деформационных колебаний групп $>CH_2$ и $-CH_3$ в алкокситрихлорсиланах Стюарт и сотр. [O134] приводят следующие вполне нормальные величины ($см^{-1}$):

сим-δ-CH_2, *асим*-δ-CH_3	1460—1449
сим-δ-CH_3	1379—1370

Соединения Si—винил

Характеризуются колебаниями, принадлежащими двойной связи $-CH=CH_2$. Каназаши [C48] измерил спектры четырех жидких винилалкилсиланов и нашел, что валентному колебанию связи C—C соответствует частота 1590—1587 $см^{-1}$. Фриш и сотр. [769] в работах, предшествующих работам Каназаши, приводят для этого колебания еще более широкие пределы частот, а именно: 1613—1587 $см^{-1}$. Для нормальных винилпроизводных углеводородов Шеппард и Симпсон [O118a] приводят значительно более высокий предел—1642—1647 $см^{-1}$ (приблизительно на 50 $см^{-1}$).

Другую полосу, найденную при 948—950 $см^{-1}$, Каназаши [C48] приписывает деформационному неплоскому колебанию группы CH_2 в винильном радикале. Следующую полосу он нашел при 1006—1001 $см^{-1}$; совершенно ясно, что эта полоса принадлежит другому неплоскому колебанию связи CH. Для обеих этих

частот в углеводородах Шеппард и Симпсон приводят величины 992—1000 $см^{-1}$ и 910—919 $см^{-1}$. Последняя, не приписанная частота, принадлежащая винильному радикалу, лежит при 1898—1894 $см^{-1}$. Эта частота является, вероятно, первой гармоничной к неплоскостному колебанию около 950 $см^{-1}$.

Соединения Si—аллил

Аллильная группа в соединениях кремния может быть идентифицирована по частоте для валентного колебания связи C=C. Фриш и сотр. [769] приводят в качестве ее пределов частоту 1639—1626 $см^{-1}$. Крешков [O75] нашел для аллилтриметилсилана величину 1626 $см^{-1}$. Таким образом, двойная связь в аллильном радикале находится под влиянием атома кремния, вследствие чего обусловленная ею полоса проявляется примерно на 20 $см^{-1}$ ниже, чем в углеводородах. Влияние кремния проявляется здесь меньше, чем в винильном радикале.

Соединения Si—арил

Полосы поглощения, принадлежащие ароматической системе, т. е. фенилу, были описаны Янгом [2259] и подтверждены во многих других работах.

Спиалтер с сотр. [O131] исследовали весь ряд фенил-бифенилсиланов и детально интерпретировали все частоты. По изменению интенсивности при постепенной замене фенила на бифенил все полосы были разбиты на четыре группы.

1. Полосы при частотах 1543, 1351, 1009 и 883 $см^{-1}$ принадлежат *п*-бифенилу, их интенсивность с увеличением числа этих групп в молекуле увеличивается. Полоса поглощения при 1009 $см^{-1}$ была найдена у всех изомеров бифенила (орто-, мета- и пара-) и, по-видимому, принадлежит колебаниям углеродных атомов между обоими фенилами.

2. Полосы при частотах 2985, 1600, 1486, 1305, 1255, 1117 и 999 $см^{-1}$ принадлежат связям C—C и C—H в ароматической системе: их интенсивность при замене фенила на бифенил либо не меняется, либо постепенно растет.

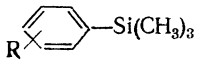
3. Полосы при частотах 1429, 1033 и 740 $см^{-1}$ типичны для связи Si—фенил, при замещении бифенилом их интенсивность уменьшается.

4. Полосы при частотах 1190, 1114 и 697 $см^{-1}$, специфичные для фенила, при замещении бифенилом теряют свою интенсивность.

Различными авторами, например Харви [O41], были описаны еще и другие частоты, принадлежащие фенильной группе, которые, однако, имеют только теоретическое значение. Согласно нашим данным, для идентификации фенила в сложнейших соеди-

нениях можно надежно пользоваться полосами при 1595, 1492, 1432, 1123, 997, 734 и 700 $см^{-1}$. Спектры фенилированных силанов и силоксанов очень типичны. Положение указанных полос поглощения в обоих типах соединений приблизительно одно и то же.

Кларк и сотр. [467] приготовили ряд орто-, мета- и пара-производных соединений типа



с различными R. Определение положения обеих групп на основании характеристических полос поглощения деформационных колебаний связей C—H, обычно применяемое в анализе ароматических соединений, в этом случае оказалось непригодным.

В противоположность этому Маргошес и Фассел [O84a], используя различия в полосах поглощения для фенил- и *n*-толилсиланов в данной области, разработали простой метод их одновременного определения в смеси.

Введение других заместителей делает данный метод непригодным для анализа таких смесей.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Силоксановые полимеры были очень подробно исследованы из-за необычных свойств, представляющих теоретический интерес [59, B39, O31, O34, O45, O83, O99, O116, O143].

Наибольшее внимание было уделено свойствам полимеров наипростейшего типа, то есть линейным метилсилоксанам формулы $M—D_x—M$.

При изготовлении метилсилоксановых масел заданной вязкости [544] из зависимости между молекулярным весом и вязкостью было выведено эмпирическое уравнение для вычисления соотношения M/D. Термодинамические величины ΔF, ΔH и ΔS были рассчитаны по величинам молекулярных весов, снижению давления пара бензола (как растворителя) и калориметрическому определению теплот смешения при 25°. Из полученных величин пришли к неожиданному заключению, что молекулы линейных полимеров в чистом полимере скручены, в то время как в растворе бензола они раскручиваются и образуют изогнутые цепи [1553].

Для линейных диметилсилоксанов были определены также значения характеристических вязкостей в растворе толуола: было установлено, что уравнение Штаудингера можно применить только к полимерам с молекулярным весом до 2500. Для соединений с более высоким молекулярным весом (2500—200 000) было найдено эмпирическое уравнение

$$[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} M_n^{0,66}$$

где $[\eta]$—характеристическая вязкость;
η—вязкость, сантистоксы;
M_n—численное значение молекулярного веса.

Для вязкости полимеров с молекулярным весом выше 2500 лучше всего подходит уравнение [168]

$$\lg \eta = 1{,}00 + 0{,}0123 \cdot M_n \text{ (сантистоксов при 5°)}$$

Влияние давления до 686 *am* на плотность [904] и температуру застывания [293] метилсилоксанов изучалось в специально сконструированных приборах. Установлено, что метилсилоксаны отличаются чрезвычайно большим увеличением вязкости под давлением и очень легко переохлаждаются. Интересные явления, приписываемые возникновению статического электричества, появляются при просасывании метилсилоксановых масел через фарфоровый фильтр [1557].

Для гомологических метилсилоксанов (типа M—D_x—M) с молекулярным весом от 162 до 63 000 и вязкостью от 0,65 до 12 000 сантистоксов при 20° были также определены коэффициент теплопроводности K и температурный коэффициент теплопроводности α [201]. K быстро увеличивается до вязкости 20 сантистоксов, далее у полимеров с вязкостью около 380 сантистоксов медленно достигает максимальной величины и затем остается приблизительно постоянным. Числовую величину K можно вычислить из уравнения

$$K_{t_\gamma} = \left[0{,}2387 \frac{4{,}66 + \gamma_{25} - 0{,}000003\gamma_{25}^2}{8{,}00 + \gamma_{25}} (1663 - t°\text{C})\right] 10^{-6} \; г \cdot кал/сек \cdot см \cdot °\text{C}$$

где γ_{25}—кинематическая вязкость при 25°, сантистоксы.

Это уравнение подходит больше, чем какое-либо другое эмпирическое соотношение, предложенное для неметаллических жидкостей.

Температурный коэффициент теплопроводности практически не зависит от молекулярного веса ($\alpha_{50} = -0{,}06$/°C).

Для индивидуальных линейных (типа M—D_x—M) и циклических (типа D_x) метилсилоксанов, гексаметил-*3,3*-дифенилтрисилоксана и метилтри-(триметилсилокси)-силана были изучены также их удельные и молярные объемы (в зависимости от температуры и строения [996]) и определены коэффициенты* в уравнении $V = V_0(1 + at + bt^2)$, согласно которому удельный объем увеличивается с температурой. Установлено, что инкремент молярного объема для звена D имеет при 20° у полимеров линейного типа постоянное значение 75,5 Å^3. Таким образом, метил-

* В этом уравнении a и b—коэффициенты температурного расширения, t—температура (в °C), V—объем при температуре t, V_0—объем при 0°C.

силоксаны обладают неожиданно большим молярным объемом, который для линейного метилсилоксана типа $CH_3[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_3$ выражается уравнением

$$MV_{20} = 137{,}7 + (n - 1)\,75{,}5$$

а для разветвленного

$$MV_{20} = 139{,}0 + (n - 1)\,75{,}5$$

Для циклического типа инкремент циклической структуры уменьшается с увеличением числа единиц D: при $n=4$ или 5 он равен 8,3; при $n=6$—6,3; при $n=7$—4,8, а при $n>10$ достигает постоянного значения 2. Таким образом, для этих высокомолекулярных циклических соединений применимо уравнение

$$MV_{20} = 2 + 75{,}5n$$

Путем исследования зависимости давления паров индивидуальных метилсилоксанов от температуры было установлено, что для линейных метилсилоксанов пригодно отношение

$$\lg p_{\text{лин.}} = 6{,}28 - \frac{1030}{T} + \left(0{,}443 - \frac{360}{T}\right) n \quad (n \geqslant 5) \qquad (1)$$

а для циклических

$$\lg p_{\text{цикл.}} = 7{,}07 - \frac{1090}{T} + \left(0{,}265 - \frac{294}{T}\right)_n \qquad (2)$$

где n—число атомов кремния.

Подобное простое отношение выражает также зависимость вязкости от температуры:

$$\lg \eta_{\text{лин.}} = -2{,}04 + \frac{380}{T} + \left(0{,}37 + \frac{326}{T}\right) \lg n \qquad (3)$$

$$\lg \eta_{\text{цикл.}} = -2{,}13 + \frac{214}{T} - \left(0{,}04 - \frac{866}{T}\right) \lg n \qquad (4)$$

Из этих уравнений была выведена общая зависимость между скрытой теплотой испарения $\Delta H_{\text{исп.}}$ и числом силоксановых звеньев

$$\Delta H_{\text{исп. лин.}} = 4{,}70 + 1{,}65n \text{ ккал}$$

$$\Delta H_{\text{исп. цикл.}} = 5{,}45 + 1{,}35n \text{ ккал}$$

а также подобное отношение между энергией активации вязкого течения $E_{\text{вязк.}}$ и числом силоксановых звеньев:

$$E_{\text{вязк. лин.}} = 1{,}74 + 1{,}49 \lg n \text{ ккал}$$

$$E_{\text{вязк. цикл.}} = 0{,}98 + 3{,}96 \lg n \text{ ккал}$$

Смесь двух или большего числа линейных метилсилоксанов имеет всегда меньшее значение $E_{\text{вязк. лин.}}$, чем среднее арифметическое значение $E_{\text{вязк. лин.}}$ каждого полимера. Для углеводородов энергия испарения $\Delta E_{\text{исп.}}$ при нормальной температуре кипения в три раза (у сферических) и в четыре раза (у несимметричных) больше, чем $E_{\text{вязк.}}$ [705, 860, 1650]. Если рассчитать $\Delta E_{\text{исп.}}$ для метилсилоксана по уравнению

$$\Delta E_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{исп.}} - RT_{\text{темп. кип.}}$$

из теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп.}}$ и из нормальной температуры кипения, экстраполированной при 760 *мм рт. ст.* из уравнения 1 и 2, то окажется, что соотношение $\frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{\Delta E_{\text{вязк.}}}$ составляет для всех циклических диметилсилоксанов (D_x) приблизительно 3, что соответствует их сферической структуре; для M_2 это соотношение составляет 3,3, поскольку его структура еще достаточно сферична. У линейных молекул $\frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{\Delta E_{\text{вязк.}}}$ увеличивается от 3,58 (для M—D—M) до 6,59 (для $M—D_9—M$).

Таким образом, более длинные силоксановые молекулы ведут себя так, как если бы они двигались определенными сегментами, причем энергия активации колебания каждого сегмента является только частью энергии активации, необходимой для колебаний целой молекулы. Величина такого сегмента, называемая также *единицей течения*, изменяется в зависимости от величины молекулы, а для очень длинных молекул достигает постоянной величины; для углеводородов эта длина составляет 25 метиленовых звеньев, а для линейных силоксанов—7 звеньев D. Кроме того, значение $E_{\text{вязк.}}$ приближается у высокомолекулярных линейных диметилсилоксанов с увеличением вязкости к предельной величине 3,8 *ккал*, а эта величина также соответствует единице течения с семью звеньями D. Если допустить, что $E_{\text{вязк.}}$ является энергией, необходимой для того, чтобы молекула для своего прохождения могла образовать свободное пространство между окружающими молекулами, то оказывается, что диметилсилоксановая единица течения с плоскостью поперечного сечения в 40 Å будет иметь $E_{\text{вязк.}}$, равное 3,8 *ккал*; единица течения углеводорода, наоборот, при плоскости поперечного сечения 20 Å^2 имеет $E_{\text{вязк.}}$, равное 6—7 *ккал*. Это явление можно объяснить только чрезвычайно малым значением ван-дер-ваальсовых сил у силоксановых цепей.

С помощью физико-химических исследований многие авторы стремились объяснить интересные свойства линейных метилсилоксанов, такие, как малую зависимость вязкости от температуры (ТКВ), низкие температуры кипения и застывания. Температуры кипения и застывания и в значительной степени ТКВ обусловлены

главным образом очень малым значением межмолекулярных сил, о чем мы уже говорили. Малые значения ван-дер-ваальсовых сил проявляются и в механических свойствах силиконовых лаков, смол и эластомеров, особенно в их низком пределе прочности при растяжении. Причину следует искать в характере силоксановой связи, особенно в ее большой гибкости; этим в настоящее время объясняется и необычно большой молекулярный объем силоксанов.

При изучении свойств декаэтилциклопентасилоксана [998] было установлено, что молекулы с симметрией, близкой к нулю, могут вращаться в твердом состоянии (декаэтилциклопентасилоксан имеет консистенцию мягкого воска). Было выяснено, что он обладает низкой теплотой и энтропией плавления, а температура плавления ненормально высокая. Промежуточная фаза между плавлением и твердыми состоянием полностью прозрачная. Температура застывания в связи с молекулярным вращением в твердом состоянии очень чувствительна к примесям.

Для установления пространственной структуры особенно важной является величина валентного угла Si—O—Si; по его постоянству можно одновременно судить об изгибе силоксановой цепи. Методом электронной диффракции величина угла Si—O—Si в гексаметилдисилоксане была определена равной 140° и выяснена структура гексаметилциклотрисилоксана [7]. Можно предположить, что эта величина сохраняется и для остальных метилсилоксанов, для которых она до сих пор не была точно установлена, хотя измерены их дипольные моменты [149, 922, 1785]. Валентный угол Si—O—Si, определенный из дипольного момента гексаметилдисилоксана (0,74 D), равен 160± 15°, что указывает на необычайную свободу его изгиба.

По высокой интенсивности поглощения инфракрасных спектров ряда циклических и линейных диметилполисилоксанов можно сделать вывод о том, что связь Si—O имеет сильно ионный характер; степень ионизации можно рассчитать на основании сравнения поглощений связи Si—O в M_2 и связи C—O в этиловом эфире; из измерений вытекает, что силоксановая связь имеет в 2—3 раза более ионный характер, чем связь C—O. Этот результат согласуется с расчетом Полинга [1599] (см. стр. 190).

Малая поляризуемость и диамагнитная восприимчивость силоксанов также приписывается [262] значительному ионному характеру связи Si—O. Кажется, что взаимные силы притяжения метилсилоксановых молекул в значительной степени обусловлены метильными радикалами. Температуры кипения линейных силоксанов больше связаны с их поляризуемостью, чем с их молекулярными весами.

Слабые межмолекулярные силы метилсилоксанов и их большой молярный объем можно понять путем изучения кристаллической структуры октаметилспиро-(5,5)-пентасилоксана [1734, 1735]. Молекула этого соединения состоит из двух плоских

циклов, перпендикулярных друг к другу (см. рис. 16). Из-за значительного ионного характера связи Si—O происходит свободная вибрация диметилсилоксигруппы около силоксановой связи. Благодаря этому отдельные молекулы не могут настолько приблизиться друг к другу, чтобы межмолекулярные силы могли достичь достаточного значения*.

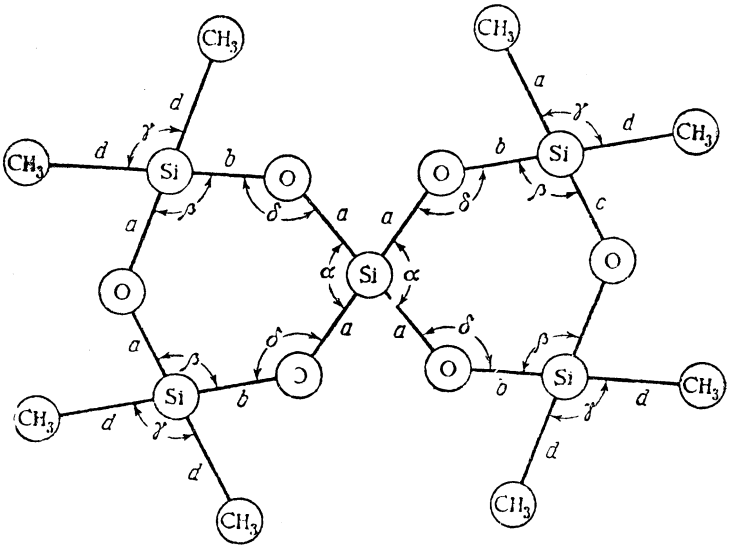


Рис. 16. Валентные углы октаметилспиро-(5,5)-пентасилоксана:
a=1,64±0,03 Å; b=1,61±0,03 Å; c=1,67+0,03 Å; d=1,88±0,03 Å;
α=105 ± 4°; β=108±4°; γ=106±4°; δ=134±4°.

Предположение, что специфические свойства метилсилоксанов обусловлены прежде всего высоким ионным характером и свободным вращением силоксановой связи, было подтверждено сравнительным изучением свойств соответствующих метилсилметиленов [1946], которые всегда обладают более высокой температурой кипения, вязкостью, температурной зависимостью вязкости и показателем преломления. В том же направлении изменяются свойства силоксанов и при частичной замене силоксановых связей метиленовыми мостиками [253].

Низкие температуры застывания дифенилсилоксанов и малый предел прочности при растяжении силиконового эластомера еще несколько лет тому назад заставляли предполагать, что силоксаны могут образовывать полимеры только сравнительно малого молекулярного веса по сравнению с органическими полимерами.

* Расстояние между метильными группами разных молекул составляет приблизительно 4,1—4,3 Å.

Однако в последние годы в результате измерения молекулярных весов силоксановых полимеров было доказано, что указанные свойства обусловлены только низкими межмолекулярными силами силоксанов и что молекулярный вес силиконовых полимеров выше, чем у соответствующих углеродных аналогов.

Молекулярный вес силиконовых жидкостей обычно определяют криоскопически или осмометрически в алифатических кетонах [729, 779, 1765] и вискозиметрически [O95, O48] или по рассеянию света в растворе толуола [537]. Молекулярный вес метилсилоксанов можно рассчитать также по скорости звука* (V) согласно уравнению [2196]

$$M = \frac{48{,}1d}{\frac{1}{2}v - 40{,}855\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)}$$

где d—плотность;

n—показатель преломления.

Очень важные сведения сообщил Скотт [1792], который фракционировал силиконовые эластомеры осаждением ацетоном из раствора в этилацетате и затем определял молекулярные веса отдельных фракций динамическим осмометрическим методом. Молекулярные веса отдельных фракций эластомеров приведены в табл. 19.

Таблица 19

Молекулярные веса фракций диметилсилоксанового полимера

Фракция	Содержание %	Молекулярный вес
A	17	2 800 000
B	14	1 500 000
C	18	610 000
D	27	290 000
E	15	< 290 000

Своей работой Скотт вновь доказал, что силоксаны часто образуют полимеры более высокого молекулярного веса, чем чисто углеродные полимеры, и что их специфические свойства обусловлены главным образом ионным характером силоксановой связи [2224].

Молекулярный вес силиконовых смол и эластомеров, нерастворимых в органических растворителях, измеряли с помощью электронного микроскопа [1722, 1724]. Для этого пробу охлаждали жидким азотом, разламывали и приготавливали негативную реплику поверхности излома с помощью водного раствора

* Скорость звука была измерена (при 30°) для ряда диметилсилоксанов типа (M—D_x—M), и на основании полученных данных были рассчитаны молекулярные веса, удельная теплоемкость и сжимаемость. Оказалось, что скорость звука ниже, чем у большинства органических жидкостей, а адиабатическая сжимаемость чрезвычайно велика. Изотермическая сжимаемость настолько высока, что силиконовые жидкости можно применять в качестве жидких пружин.

желатина или поливинилового спирта. Положительную реплику приготовляли испарением окиси кремния на желатиновый негатив и оттеняли нанесением урана в газовой фазе при разрежении. Поскольку полимер разрушается по месту отдельных макромолекул (ван-дер-ваальсовы силы слабее, чем валентные), можно по увеличенной фотографии непосредственно измерять величину отдельных макромолекул. Результаты измерения соответствуют величинам, найденным Скоттом (см. табл. 19). Силоксановые полимеры из-за их технического значения были тщательно исследованы рядом авторов. В широком интервале температур определены диэлектрические константы [O46, O76, T163], температуры плавления разветвленных диметилсилоксанов [U28], теплопроводность [O57] и диамагнитные свойства [1578].

ГЛАВА 14

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

1. ПОЛИМЕРЫ НЕСИЛОКСАНОВЫХ ТИПОВ

В предыдущих главах мы познакомились с общими способами получения и типичными реакциями простых органических соединений кремния. Мы видели, что главным фактором, который оказывает влияние на характер этих реакций, является большой радиус атома кремния, обусловливающий электроположительность этого элемента. Эти свойства кремния наиболее ярко проявляются в соединениях, содержащих повторяющиеся структурные единицы, и поэтому такие соединения больше всего отличаются от аналогичных чисто органических соединений*.

Известно большое количество кремнийорганических полимеров, которые отличаются друг от друга, с одной стороны, типом полимерных цепей, с другой,—типом радикалов, связанных с атомами кремния. В данной главе мы рассмотрим приготовление и свойства отдельных типов кремнийорганических полимеров, за исключением силоксановых полимеров, которым, благодаря их важному значению, посвящается отдельная глава.

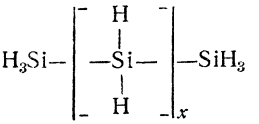
Полимеры с цепью Si—Si

Полимеры этого типа являются формальными аналогами углеводородов, в которых атомы углерода в цепочке заменены

---

* В мировой литературе для кремнийорганических высокомолекулярных соединений обычно применяют название полимеры, хотя в большинстве случаев речь идет не об аддитивной полимеризации, а о поликонденсации. Поэтому мы будем применять термины полимеризация, сополимеризация и т. д., хотя они и неправильно определяют характер химического процесса. Тривиальное название органосилоксанов—«силиконы», которое возникло в период, когда предполагалась аналогия этих соединений с органическими кетонами, должно употребляться только в тех случаях, когда речь идет об обычном обозначении продукта. Можно сказать, например, что силиконовые консистентные смазки изготовляются из силиконовых масел с наполнителями, но для более точной характеристики необходимо называть масла жидкими диметилполисилоксанами, диметилсилметиленами и т. д.

атомами кремния. О простейших соединениях этой группы, линейных полисиланах формулы



мы уже упоминали в главе 3. Они образуются как побочные продукты при получении силана разложением силицида магния разбавленными кислотами.

Полисиланы химически очень неустойчивые соединения, на воздухе они самовозгораются. Более устойчивы линейные хлорполисиланы, образующиеся, например, как побочные продукты при получении тетрахлорсилана хлорированием ферросилиция (см. стр. 45). Известны также циклические хлорполисиланы, которые можно приготовить [1865] термическим разложением линейных хлорполисиланов, например $Si_{10}Cl_{20}H_2$, в атмосфере инертного газа при температуре около 300°. Соединения с более стабильной полисилановой цепью получают этерификацией галоидполисиланов спиртами или фенолами [1462, 1464]. Например:

$$Cl_3Si{-}SiCl_3 + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5O)Cl_2Si{-}SiCl_3$$

Этоксигруппами можно постепенно заместить все атомы хлора и получить застывающие при низкой температуре жидкости, относительно стабильные при нормальных условиях. Наиболее устойчивыми по отношению к гидролизу и окислению являются органозамещенные полисиланы линейного $R_3Si{-}[{-}SiR_2{-}]_xSiR_3$ [1826] и циклического типа $(R_2Si)_x$.

Органополисиланы образуются при действии органомагнийгалогенида [431, 434, 1460, 1846, 1847], диалкилцинка [760, 761], арилнатрия или ариллития [832] на соответствующие галоидполисиланы (см. стр. 52). Однако удовлетворительные выходы дают только дисиланы, хотя и в этом случае энергия экзотермической реакции достаточна для частичного расщепления связи Si—Si [760, 761, 792, 832]. Так, при взаимодействии октахлортрисилана с фенилмагнийбромидом частичное расщепление связи Si—Si приводит к образованию только тетрафенилсилана и гексафенилдисилана:

$$Si_3Cl_8 + C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + (C_6H_5)_6Si_2 + MgBrCl$$

Если металлорганическое соединение приготовляют в присутствии галоидполисиланов, то алкилирование протекает in statu nascendi, и энергии, освобожденной при реакции алкилирования и образовании металлорганического соединения, достаточно для расщепления всех связей Si—Si; единственным продуктом реак-

ции является тетразамещенный силан. Этот же продукт является главным и в том случае, если металлорганический реагент применяют в количестве меньшем, чем стехиометрическое.

Удобным методом приготовления алкил- и особенно арилзамещенных полисиланов является натриевая или литиевая конденсация. Так, при взаимодействии трифенилхлорсилана с натрием или трифенилсилана с литием [832] образуется гексафенилдисилан:

$$2(C_6H_5)_3SiCl + 2Na \longrightarrow (C_6H_5)_3Si{-}Si(C_6H_5)_3 + 2NaCl$$

$$2(C_6H_5)_3SiH + 2Li \longrightarrow (C_6H_5)_3Si{-}Si(C_6H_5)_3 + 2LiH$$

Несимметричный 1,1,1-трифенил-2,2,2-триметилдисилан образуется при взаимодействии трифенилсилилкалия* с триметилхлорсиланом [856]:

$$(C_6H_5)_3SiK + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow (C_6H_5)_3Si{-}Si(CH_3)_3 + KCl$$

При взаимодействии трифенилсилилкалия с дифенилдихлорсиланом образуется пентафенилхлордисилан и октафенилтрисилан.

Полимеры с большим числом атомов кремния получают взаимодействием натрия с дифенилдихлорсиланом, дитолилдихлорсиланом или дибензилдихлорсиланом [1200—1202, 1204—1206, 1209, 1221, 1222, 1225—1227]:

$$4(C_6H_5)_2SiCl_2 + 8Na \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2Si{-}Si(C_6H_5)_2\\ |\quad\quad |\\ (C_6H_5)_2Si{-}Si(C_6H_5)_2\end{matrix} + 8NaCl$$

$$(C_6H_5)_2SiCl_2 \xrightarrow{Na} \cdots{-}Si(C_6H_5)_2{-}Si(C_6H_5)_2{-}Si(C_6H_5)_2{-}Si(C_6H_5)_2{-}\cdots$$

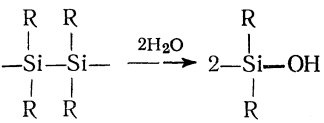
Наряду с циклическим октафенилтетрасиланом образуются и ненасыщенные линейные продукты. Взаимодействием расплавленного натрия с диметилдихлорсиланом в среде бензола при 115—200° получают смесь метилзамещенных полисиланов со средним молекулярным весом ~3200. Из фракции, растворимой в бензоле, был выделен как низший член—циклический гексамер, додекаметилциклогексасилан. Высокомолекулярная фракция, которая составляет бо́льшую часть продукта реакции, нерастворима в углеводородах, не реагирует ни с водной щелочью, ни с влажным пиперидином, однако расщепляется раствором сильных щелочей в гексаноле [415, 416].

---

* Сплав калия с натрием (в соотношении 5 : 1) расщепляет связь Si—Si в гексафенилдисилане с образованием трифенилсилилкалия. Натрий не способен в этой реакции ни в тонкодисперсной форме в кипящем ксилоле, ни в смеси тетрагидронафталина и диоксана, ни в виде 40%-ной амальгамы.

Полиметилсиланы, оканчивающиеся триметилсилильными группами, также можно приготовить взаимодействием смеси диметилдихлорсилана с триметилхлорсиланом и натрием в кипящем толуоле. Продукт реакции представляет собой порошкообразный полимер, нерастворимый ни в концентрированных азотной и серной кислотах, ни в водном растворе едкого натра, ни в бензоле, ксилоле этиловом спирте, метилэтилкетоне, 2-этилгексаноне, амилацетате, пиридине, хлористом метилене и диоксане. Двухпроцентный раствор полимера в минеральном масле напоминает вазелин. Низкомолекулярная часть, растворенная по окончании реакции в ксилоле, имеет воскообразный характер. Эти продукты служат хорошими загустителями для силиконовых жидкостей [979]. Аналогичные соединения, но напоминающие вазелин, образуются также при взаимодействии диэтилхлорсилана и высших диалкилдихлорсиланов с натрием [457]; полидиалкилсиланы имеют высокий молекулярный вес [599].

Кремнийорганические полимеры со скелетом, состоящим только из атомов кремния, не найдут, по-видимому, практического применения в промышленности, хотя в настоящее время и имеются предложения об их использовании*. Они имеют некоторые принципиальные недостатки, ограничивающие их применение. Первым недостатком является то, что все имеющиеся в настоящее время способы приготовления основаны на потреблении значительных количеств щелочных металлов. Ясно, что для промышленного производства должен быть найден совершенно иной тип синтеза. Особенно серьезным недостатком органозамещенных силанов является их низкая химическая и температурная устойчивость по сравнению с органополисилоксанами; органозамещенные полисиланы очень легко окисляются, термически диссоциируют, распадаются при действии галогенов и подвергаются гидролитическому расщеплению по месту связи Si—Si при каталитическом действии щелочи** по уравнению:



Эта реакция протекает обычно быстрее, чем гидролитическое расщепление связи Si—H [1161]. В настоящее время известны некоторые типы заместителей, которые повышают устойчивость

---

* Замещенные дисиланы были предложены для матирования искусственного шелка [245—248]; метилзамещенные полисиланы [416] можно применять как пеногасители, импрегнирующие средства и добавки, улучшающие свойства бутилкаучука.

** О гидролитическом расщеплении полисиланов см. главу 12.

полисиланов (мы уже упоминали, например, о значительной устойчивости к водным щелочам высокомолекулярных метилполисиланов). Гексабифенилдисилан, например, очень устойчив к действию кислорода и иода. Однако мало вероятно, что удастся найти достаточно дешевый метод изготовления и такую комбинацию органических заместителей, которая бы стабилизировала полисилановые полимеры в достаточной степени, чтобы они могли найти более широкое применение.

Полимеры с цепью Si—C_x—Si

Более вероятно техническое применение полимеров, цепь которых состоит из атомов углерода и кремния, ввиду большей температурной устойчивости связи Si—C.

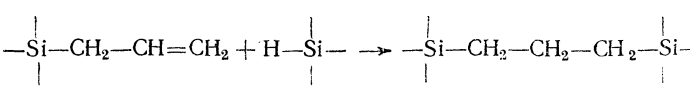
Количество возможных типов таких полимеров значительно больше, чем у полисиланов, потому что кроме монофункциональных органических заместителей у атома кремния, можно варьировать ряд дифункциональных органических групп, т. е. углеродных цепочек, соединяющих атомы кремния [608, 625, 630, 877, 879 1778, 2058]. Методы синтеза этих полимеров также очень многообразны.

Наипростейшим скелетом этого типа является полисилметиленовый. Теоретически можно представить метод получения таких веществ полимеризацией ненасыщенных соединений со связью Si—C. Но поскольку эта связь в кремнийорганической химии неизвестна, полимеры со скелетом Si—C_x—Si получают несколькими совершенно иными химическими методами.

Соединения, содержащие атомы кремния, связанные метиленовыми мостиками, получают взаимодействием хлористого метилена и кремния в газовой фазе с применением меди в качестве катализатора (см. стр. 71) [1591, 1592].

Заменяя у образовавшихся хлорсилметиленов атомы хлора органическими радикалами [1543, 2105] с помощью металлорганических соединений, получают ценные полупродукты для приготовления высших полимеров.

Другим удобным путем является описанное на стр. 93 присоединение алкилсиланов по связи Si—H, протекающее под влиянием органических перекисей и ультрафиолетовых лучей:

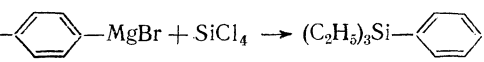


Однако этим путем вообще можно приготовить только полимеры, с соединительным мостиком из нескольких углеродных атомов.

Очень гибкая методика, которая позволяет приготавливать значительные количества силалкиленовых и силариленовых поли-

меров, заключается в переводе галогенированных кремнийорганических соединений в соответствующий реактив Гриньяра с последующим действием его на хлорсиланы [868] согласно уравнению:

$$(CH_3)_3SiCH_2MgCl + ClSi(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3 + MgCl_2 \quad [253,\ 1936]$$



Если реактив Гриньяра приготовляют из галоидозамещенного силоксана, то получают полимер, содержащий и силоксановые, и силметиленовые связи [252, 461, 484, 1988]:

$$(CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_2CH_2MgCl + (CH_3)_3SiCl \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_2{-}CH_2{-}Si(CH_3)_3 + MgCl_2$$

Подобные полимеры получали также при гидролизе силалкиленов, содержащих реакционноспособные группы [458, 465, 523, 630, 872, 879, 882], например, по уравнению

$$(C_2H_5O)Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2(OC_2H_5) \rightarrow [{-}Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2O{-}]_n$$

с последующей конденсацией силанолов, образовавшихся в качестве промежуточных продуктов [1778, 2054].

Дальнейшим галогенированием алкильной группы, получением реактива Гриньяра и последующим взаимодействием с хлорсиланами этим способом можно приготовить силалкиленовые полимеры с более высоким молекулярным весом.

Для соединений с более высоким молекулярным весом из-за меньшей реакционноспособности реактива Гриньяра лучше применять литиевый синтез, который дает более высокий выход. Этим способом были приготовлены линейные метилзамещенные силметилены с 2,3,4 и 5 атомами кремния [1946].

Очень похожим является способ конденсации с натрием*, при помощи которого можно приготовить полимеры с более высоким молекулярным весом, согласно уравнениям:

$$(CH_3)_3SiCl + ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3Si{-}[{-}CH_2Si(CH_3)_2{-}]_x{-}OC_2H_5 \quad [627, 628, 870, 885]$$

$$x = 1,2,3$$

$$ClSi(C_6H_5)_3 + (CH_3)_2Si(C_6H_5)CH_2Cl \rightarrow (C_6H_5)(CH_3)_2SiCH_2Si(C_6H_5)_3 \quad [884]$$

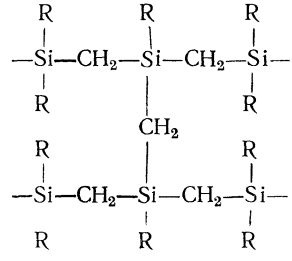
$$Cl(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2Cl + ClCH_2Si(CH_3)_2CH_2Cl \rightarrow [{-}CH_2Si(CH_3)_2{-}]_x \quad [606]$$

---

* См. статьи: 455, 456, 464, 466, 866, 867, 869, 871, 873—875, 881, 883, 2053.

Для силалкиленовых полимеров этого типа предложен ряд областей применения, в которых используют специфические свойства этих соединений, главным образом большую термостойкость и устойчивость к действию щелочей и кислот. Как низшие полимеры, содержащие группы, гидролизующиеся водой [606, 628], так и более высокие полимеры, устойчивые к гидролизу, являются хорошими гидрофобизирующими агентами [884].

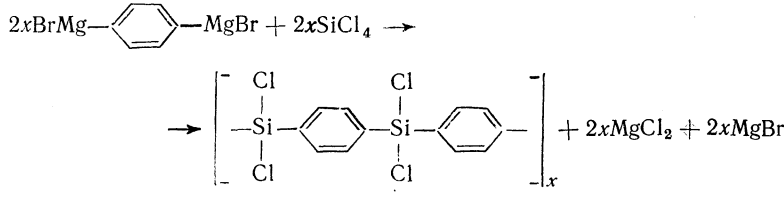
Жидкие полимеры могут использоваться в качестве смазочных масел [606, 627, 628, 870, 884], гидравлических жидкостей [606, 628, 884], теплоносителей [484, 606], масел для диффузионных насосов [627, 628], амортизаторных жидкостей и трансформаторных масел [484, 628]. Термореактивные полимеры были предложены в качестве электроизоляционных и защитных лаков [466], смешанные силоксан-силариленовые полимеры могут применяться для производства волокон [2054]. Силметиленовые полимеры с разветвленной структурой

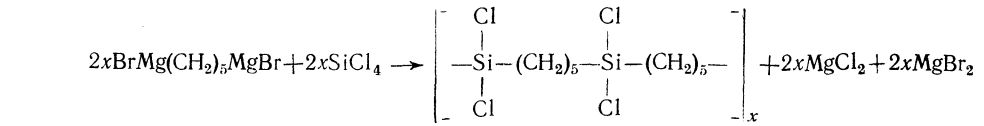


были предложены в качестве смазок, гидравлических и амортизаторных жидкостей, гидрофобизирующих агентов, электроизоляционных масел и пеногасителей [743].

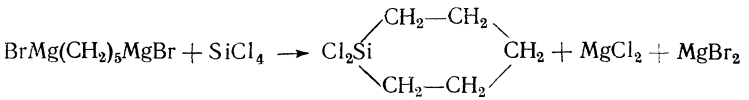
Промышленного производства силметиленовых полимеров по рассмотренным выше методам до сих пор нет. Промышленные способы очень дороги, и поэтому применение силметиленовых полимеров будет, по-видимому, рентабельно только в исключительных специальных случаях.

Силалкиленовые и силариленовые полимеры с более длинными углеродными цепочками получаются также при взаимодействии органодимагнийгалогенидов с галогенидом кремния, например при взаимодействии димагнийпроизводного *n*-дибромбензола или 1,5-дибромпентана с четыреххлористым кремнием, согласно уравнению [356, 1704, 1712]:



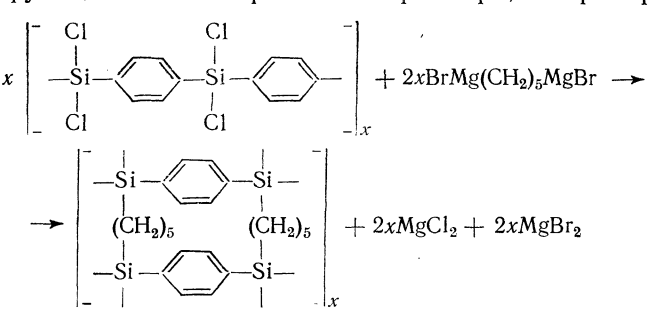


Однако при взаимодействии алифатических производных имеет место также одновременное замыкание кремнийсодержащего гетероцикла [430, 433]:



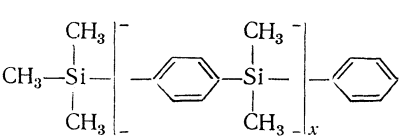
Подобная реакция невозможна для фенильного радикала, так как он имеет плоскую структуру и может реагировать на каждом своем конце с различными молекулами четыреххлористого кремния.

Из полихлорсилалкиленовых и полихлорсилариленовых соединений можно получить стабильные линейные полимеры обработкой обычным реактивом Гриньяра. Линейные метилсилфениленовые полимеры, приготовленные этим методом, представляют собой липкие смолы сравнительно низкого молекулярного веса с низкой температурой размягчения*. Полимеры сетчатой структуры можно приготовить из линейных полихлорсилалкиленов гидролизом и последующей конденсацией, причем получаются поперечные силоксановые связи, либо дальнейшим воздействием эквивалентного количества дифункционального реактива Гриньяра, например:



---

* Низкий молекулярный вес этих полимеров объясняется сравнительно малой реакционной способностью кремнийорганических групп при их образовании; таким образом, возникают сравнительно короткие цепи, оканчивающиеся или трихлорсилильными группами, или группами —Cl_2Si—  —MgCl. Взаимодействием с метилмагнийхлоридом и последующим гидролизом получаются цепи типа



Полимеры этих типов были предложены как изоляционные и защитные лаки, пресс-материалы и добавки к другим пластмассам [1704]. Однако механические свойства полимеров не являются настолько ценными, чтобы оправдать сравнительно дорогое производство.

Следующим совершенно иным способом получения силариленовых и силалкиленовых цепей является действие хлористого алюминия и бора [460, 461] на галоидсиланы. Например, при взаимодействии смеси метилфенилхлорсиланов и диметилдихлорсилана с хлористым бором при 200° и давлении 52 *ат* образуются полимерные хлорсилфенилены [164]. Аналогично этому при действии хлористого алюминия на триметилхлорсилан при 375° и давлении 85 *ат* получается 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилметилен [1781].

$$Cl(CH_3)_2Si—CH_2—Si—(CH_3)_2Cl$$

Эти реакции представляют не только теоретический интерес, но могли бы в случае хороших выходов стать технологически выгодным и сравнительно дешевым способом приготовления полимеров с цепью $Si—C_x—Si$; к сожалению, авторы не указывают выходов и поэтому трудно оценить эти методы.

В литературе было описано также приготовление полимеров смешанного типа, содержащих связи Si—Si и Si—C—Si. Они получаются, например, при взаимодействии щелочных металлов с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилметиленом в жидкой фазе:

$$2Cl(CH_3)_2Si—CH_2—Si(CH_3)_2Cl \xrightarrow{4Na} \rightarrow —Si(CH_3)_2—CH_2—[—Si(CH_3)_2—Si(CH_3)_2—CH_2—]—Si(CH_3)_2—$$

О полимерах со смешанными силметиленовыми и силоксановыми цепями мы уже упоминали.

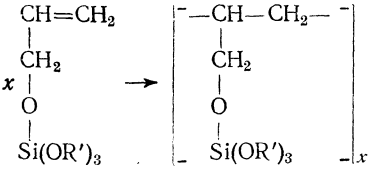
Углеродные полимеры с кремнийорганическими заместителями в боковой цепи

Полимеры этого типа получаются полимеризацией алкенилсиланов, например по уравнению

$$x\,\begin{matrix}CH=CH_2\\|\\CH_2\\|\\SiR_3\end{matrix} \rightarrow \left[\begin{matrix}-CH—CH_2-\\|\\CH_2\\|\\SiR_3\end{matrix}\right]_x \qquad (1)$$

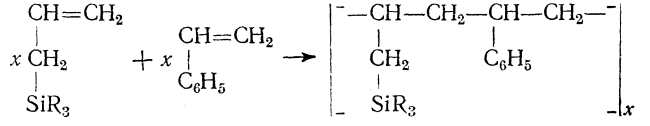
или полимеризацией соединений, содержащих олефиновые группы, связанные с кремнием через кислород, т. е. ненасыщенных

алкоксисиланов, например:



(2)

Сополимеризацией с некоторыми органическими соединениями, не содержащими кремний, но способными к полимеризации, могут также получаться полимеры с низким содержанием кремнийорганической части: так, например, при сополимеризации алкенилсиланов со стиролом можно получить смешанный полимер по реакции:

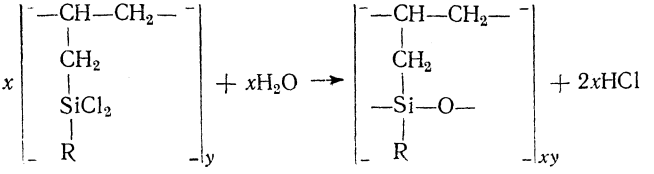


(3)

Другим способом приготовления углеродных полимеров с кремнийорганическими заместителями является взаимодействие полностью гидролизованного поливинилового спирта с диалкилдигалоид- или алкилтригалоидсиланами. Продукт реакции с метилтрихлорсиланом представляет собой твердое вещество, нерастворимое в хлороформе, метиловом спирте, бензоле, 75%-ной уксусной кислоте, воде и 1 н. едком натре [921]. Такого же типа реакция протекает и при действии хлорсиланов на целлюлозу и нитроцеллюлозу (см. стр. 286).

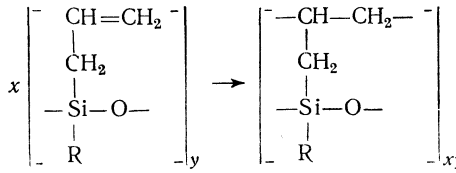
Полимеры, приготовленные согласно реакциям (1), (2) и (3), представляют очень обширное поле для исследований, потому что можно варьировать алкенильные радикалы кремниевых полимеров, менять число этих групп, менять прочие заместители, связанные с кремнием, соотношения между кремнийорганическими и другими мономерами, применять различные мономеры, не содержащие кремний.

Дополнительно к этому имеется еще возможность применения других типов кремниевых скелетов, особенно силоксановой структуры, которая образуется при гидролизе углеродных полимеров, содержащих у атома кремния гидролизующиеся группы [1460]:



(4)

или полимеризацией силоксановых полимеров, содержащих олефиновые радикалы [434].



(5)

Первые исследования в области полимеров этих типов принадлежат советским ученым и относятся ко второй половине 30-х годов, т. е. к тому времени, когда практическое значение кремнийорганических соединений еще отрицалось. Ушаков и Итенберг впервые приготовили алкенилсиланы и установили, что атом кремния не активирует винильную группу, а, наоборот, тормозит ее полимерзацию [2140]. Тетрааллилсилан полимеризуется при нагревании до 200° очень медленно с образованием геля, а при комнатной температуре в присутствии воздуха в тонком слое твердая пленка образуется в продолжение года. Триэтилвинилсилан не полимеризуется ни при нагревании с перекисью бензоила при 140° в течение 30 час., ни при нагревании с 3% концентрированной серной кислоты. Как описали Вольнов и Реутт [2159], тормозящее влияние кремния проявляется меньше в фенилэтинильной группе, так что фенилэтинилэтоксисилан полимеризуется уже в процессе его получения; после вакуумной перегонки мономера остается хрупкий смолистый остаток. Еще легче полимеризуется гексаэтинилдисилоксан [2140] $(CH{\equiv}C)_3Si{-}O{-}Si(C{\equiv}CH)_3$, который удалось получить только в форме полимера в виде желтого порошка. Андрианов и Каменская [57] впервые разработали метод приготовления аллилтриэтоксисилана, который является одним из основных мономеров для получения кремнийорганических полимеров. Кроме этих работ за последние годы появилось много патентной литературы о приготовлении и свойствах отдельных типов таких полимеров.

Из алкоксисиланов, способных к полимеризации по схеме (2) (стр. 267), наиболее известными являются металлиловые эфиры: при нагревании до 250° в течение 40 час. $Si[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_4$ в запаянной ампуле образуется прозрачный твердый полимер, обладающий высокой прочностью на истирание, нерастворимый в растворителях и не размягчающийся до 300°. При добавке 0,5% перекиси бензоила время полимеризации сокращается до 25 час. Если проводить полимеризацию при 270° без катализатора, после 20 час. образуется бесцветное прозрачное эластичное вещество с хорошей прочностью на истирание [786]. Аналогичным способом можно при 250° и 3000 *ат* в течение 15—20 час. заполимеризовать тетрааллилоксисилан в твердую хрупкую массу. При полимеризации при 1 *ат* образуется менее хрупкий продукт. Металлиловые

полиэфиры кремневой кислоты, образующиеся при частичном гидролизе мономерных галоидалкоксипроизводных, также способны к полимеризации. В результате сополимеризации с органическими виниловыми мономерами, например винилацетатом или метилметакрилатом, образуются полимеры с пониженной растворимостью и повышенной термостойкостью [787, 1080]. Модифицированные таким образом продукты были предложены в качестве термостойких и изоляционных лаков. Из метилзамещенных металлиловых эфиров ортокремневой кислоты типа $(CH_3)_xSi[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_{(4-x)}$ можно при помощи тепловой поликонденсации или перекисной полимеризации [1679] и сополимеризации с органическими винильными соединениями получать твердые прозрачные эластичные смолы.

Довольно трудно проходит полимеризация тетрааллилсилана. Карбонаты щелочных металлов и окислители ускоряют полимеризацию, кислоты же, наоборот, являются ее ингибиторами [374]. Сополимеры тетрааллилсилана с винилацетатом, метил- и бутилметакрилатом обладают достаточной прочностью на истирание и устойчивы к нагреванию [1414]. Аналогичные продукты образуются также при сополимеризации некоторых непредельных тетраалкилсиланов, таких, как тривинилметилсилан, тетравинилсилан и дивинилдиметилсилан [295].

Имеется много сведений о кремнийорганических полимерах, содержащих в молекуле силоксановые связи. Лучшие результаты дают сополимеры с соотношением R/Si от 1,4 до 1,8 содержащие от 5 до 20% олефиновых групп. Описан сополимер, содержащий звенья—$(CH_3)_2SiO$— и —$(CH_2=CH—CH_2)_2Si—O$— (масло, полимеризующееся при 100° в течение 2 дней в мягкую смолу, стойкую при температурах до 200°); соединение, состоящее из звеньев —$(CH_3SiO_{1,5})$ и —$(CH_2=CHSiO_{1,5})$ полимеризуется при 150° в присутствии перекиси бензоила, образуя твердый продукт, предложенный в качестве защитного или изоляционного лака. Полимеризация диаллилсилоксана протекает в присутствии перекиси бензоила при 60—70° в течение 12 час. Полимер представляет собой твердое прозрачное вещество. Аналогично были получены полимеры дитиглил-, диизопропенил-, дивинил- [2129] и аллилвинилсилоксанов. Из сополимеров метилвинилсилоксана с метилметакрилатом хорошие свойства имеют те, которые содержат 30—60% силоксанового компонента. Лучшими свойствами обладает продукт, содержащий 46% метилвинилсилоксана [343, 1690]:

	При 25°	При 150°
Диэлектрическая проницаемость . .	4,13	4,66
Тангенс угла диэлектрических потерь .	0,134	0,024
Коэффициент мощности	0,033	0,005

Очень легко полимеризуются мономерные и полимерные металлильные и аллильные соединения [2060, 2202]: из металлилтриэтоксисилана или из его смеси с аллиловым эфиром, например

диаллилфталатом, образуются при 100° и добавлении третичного бутилпербензоата твердые прозрачные пленки, которые устойчивы к действию масел и углеводородных растворителей. При совместном гидролизе металлилтриэтоксисилана и диметаллилдиэтоксисилана образуются силоксаны, свойства которых полностью зависят от средней степени замещения (об этой зависимости для насыщенных соединений см. стр. 275). Эти полимеры и сополимеры с насыщенными органосилоксанами являются эластичными материалами, устойчивыми к нагреванию и растворителям, маслам, воде и кислороду. Они обладают более низкой температурой затвердевания, а иногда и лучшей термостойкостью, чем насыщенные алкилсилоксаны и арилсилоксаны. Они применимы для приготовления электроизоляционных лаков и полупроводящих красок.

Очень подробно изучено влияние содержания ненасыщенных групп в полимере на его механические свойства [999].

Полимеры с цепью Si—O—C_x—O—Si

Полимеры этого типа [663] приготовляют обычно этерификацией галоидсиланов [921] или переэтерификацией алкоксисиланов многоатомными спиртами:

$$y\mathrm{R_2SiX_2} + y\mathrm{HOCH_2CH_2OH} \rightarrow [\mathrm{—O—SiR_2—O—CH_2—CH_2—}]_y + 2y\mathrm{HX} \quad (1)$$

$$y\mathrm{R_2Si(OR)_2} + y\mathrm{HOCH_2CH_2OH} \rightarrow [\mathrm{—O—SiR_2—O—CH_2—CH_2—}]_y + 2y\mathrm{ROH} \quad (2)$$

При частичной этерификации четыреххлористого кремния этиленгликолем образуется $Cl_3SiOCH_2CH_2OSiCl_3$; с глицерином в тех же условиях образуется $HC(CH_2OSiCl_3)_2OSiCl_3$ [2192]. При этерификации диметилдихлорсилана этиленгликолем образуется $[—(CH_3)_2Si(OCH_2CH_2O)_2Si(CH_3)_2—]_2$—димерный диметилэтилендиоксисилан и высокомолекулярная фракция, сооответствующая по среднему молекулярному весу приблизительно декамеру, которая при перегонке деполимеризуется в димер. При этерификации диметилдихлорсилана высшими двухатомными спиртами образуются мономерные циклические соединения и другие продукты [1290].

Полимеры, пригодные для переработки шприцеванием, можно приготовить взаимодействием этиленгликоля с *бис*-(хлорэтокси)-дихлорсиланом и с гексаметилдиизоцианатом. Аналогичный продукт получается также при взаимодействии 1,6-гександиола с фенилхлорсиланами (соотношение R/Si равно приблизительно 1,5) и гексаметилдиизоцианатом [139].

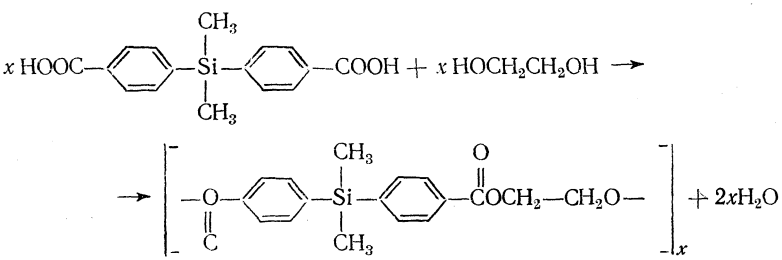
При переэтерификации высших алкилтриэтоксисиланов полиэтиленгликолем при 200—300° образуются поверхностно-активные полимеры, пригодные для применения в качестве эмульгаторов и гидрофобизующих агентов [1245].

Полимеры с цепью Si—O—C_x—O—Si образуются также при поликонденсации эфиров ортокремневой кислоты с формальдегидом. Полученные при этом быстроотверждающиеся термореактивные смолы обладают высокой теплостойкостью [960].

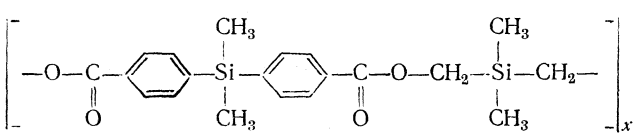
Вообще можно сказать, что для ряда областей применения кремнийорганические полиэфиры со скелетом —Si—O—C—O—Si— представляют значительный интерес. Полиэфиры дешевле силиконовых полимеров.

Полимеры с цепью Si—C_x—O—C_y—O—C_x—Si и Si—C_x—O—C_x—Si

Эти полимеры, как правило, получают взаимодействием кремнийорганических кислот с двухатомными или многоатомными спиртами [594, 2125]:



Этерификацию, согласно литературным данным, можно проводить при 135° в присутствии сильных кислот в качестве катализаторов*; образовавшийся полимер затвердевает в течение 3 час. при 160° в термопластичную смолу. Подобные смолы образуются также при взаимодействии тетраметил-1,3-*бис*-(карбоксифенил)-дисилоксана и этиленгликоля [178, 179]. В обоих приведенных методах, согласно данным авторов, можно применить в качестве спиртов также кремнийорганические спирты, например $(CH_3)_2Si(CH_2OH)_2$. При этом образуется полимер типа



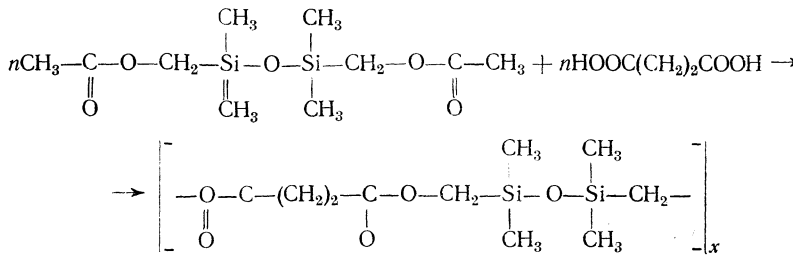
Устойчивость этого продукта к гидролизу, щелочам и кислотам не указана, однако, по-видимому, она невелика.

Другой такой тип полимера можно приготовить переэтерификацией диацилоВых эфиров двухатомных кремнийорганических спиртов двухосновными кислотами при условии количественного

---

* К сожалению, из литературных данных неясно, будет ли под влиянием сильных кислот происходить отщепление ароматических групп от кремния.

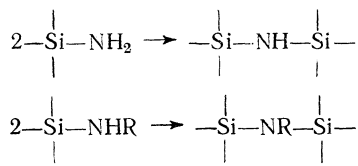
удаления летучей одноосновной кислоты. Например, реакцию 1,3-*бис*-(ацетоксиметил)-тетраметилдисилоксана с янтарной кислотой проводят в течение приблизительно 6 час. при 150—170°:



Для удаления уксусной кислоты через реакционную смесь пропускают углекислый газ, ангидрид янтарной кислоты отделяют фильтрованием. Жидкий продукт обычно добавочно этерифицируют глицерином. В качестве кремнийорганического компонента был предложен также 1,3-*бис*-(ацетоксиметил)-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан [591, 1981].

Полимеры с цепью Si—N—Si

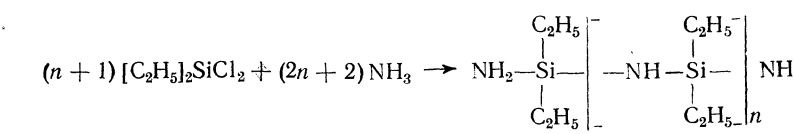
О конденсации силаминов с получением силазанов согласно схеме



мы уже упоминали в главе 8, стр. 129.

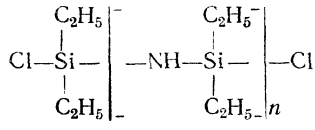
Алкилсилазаны обычно получают добавлением по каплям эфирного раствора алкилгалоидсилана к жидкому аммиаку или амину [291, 1070, 1123] (при температуре*—40°, или введением аммиака в раствор алкилхлорсилана в эфире или в ароматических углеводородах [291, 307, 905, 1071—1073, 1123].

Выпавшие аммонийные соли удаляют фильтрованием. Из диалкилдихлорсиланов, особенно диметилдихлорсилана [129, 905] и диэтилдихлорсилана [546], получают α,ω-диаминополиалкилсилазаны:



* Взаимодействие с жидкими аминами можно проводить и при нормальной температуре введением алкилхлорсиланов в раствор амина.

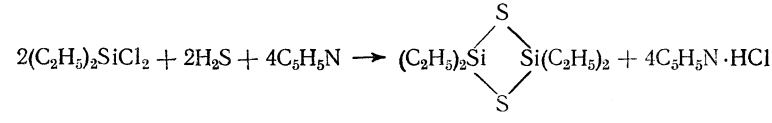
При деструктивной дистилляции этих соединений [291, 905] или при нагревании до 110° выделяется аммиак с образованием циклосилазанов, главным образом тримера и тетрамера. При недостатке аммиака получены α,ω-дихлорполиэтилсилазаны следующей формулы:



Все силазаны очень легко гидролизуются водой с образованием соответствующих силанолов (или силоксанов) и аммиака. Поэтому их нельзя применять в тех случаях, когда требуются химически устойчивые соединения, и, наоборот, они весьма пригодны в качестве замены кремнийорганических соединений, содержащих галоген (см. стр. 291). Так как их растворы в углеводородах при хранении очень стойки, то было предложено применять их в таком виде, например, в качестве гидрофобизирующих агентов [307, 1070, 1171, 1073, 1123] и полупродуктов для производства силоксановых полимеров.

Полимеры с цепью Si—S—Si

Полимеры с цепью Si—S—Si, называемые силтианами, получены только в последнее время взаимодействием органогалоидсиланов с сероводородом в присутствии пиридина [1063]:



В этих условиях при взаимодействии сероводорода с диметилдихлорсиланом образуется гексаметилциклотрисилтиан, а при взаимодействии с дифенилдихлорсиланом—тетрафенилциклодисилтиан [1510].

Так как связь Si—S очень легко гидролизуется с выделением сероводорода, по-видимому, эти полимеры не найдут в дальнейшем широкого применения. Они были предложены в качестве добавки к силиконовым и углеводородным маслам и как инсектициды и фунгициды [1510].

2. ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Основные структурные типы органосилоксанов и теория их образования

Уже в предыдущих главах мы несколько раз встречались соединениями, которые в своей молекуле содержат связь Si—O—Si. Эту связь называют силоксановой, а соединения, которые ее содержат, силоксанами. Атом кремния в органосилоксанах может быть связан с 1—4 атомами кислорода. В простых силоксанах валентности, не связанные с кислородом, обычно заняты одновалентными органическими радикалами—алкилами или арилами. Так как в технике наибольшее значение имеют метилсилоксаны, они были наиболее детально исследованы. Для этого типа соединений предложены особые обозначения их полимерных структурных звеньев (см. стр. 33); уже из этого видно разнообразие их строения. Однако способы получения всех типов этих полимеров аналогичны. Более подробно их практические способы получения будут рассмотрены ниже. Здесь мы коснемся только основных зависимостей и правил образования силоксанов при получении их общим способом—гидролизом мономерных соединений, содержащих способные к гидролизу атомы или группы.

Гидролизующимися, или активными, называют такие атомы или группы, которые количественно отщепляются от атома кремния в водной среде без катализатора (хлор, бром и т. д.) или в присутствии катализаторов (алкокси-, ароксигруппы и др.) Это определение необходимо помнить, так как в особых условиях можно от атома кремния гидролитически отщепить любые группы, в том числе алифатические и ароматические радикалы (см. стр. 169). При гидролизе мономеров, протекающем согласно уравнений

$$R_3SiX + H_2O \rightarrow R_3SiOH + HX \quad (1)$$

$$R_2SiX_2 + 2H_2O \rightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HX \quad (2)$$

$$RSiX_3 + 3H_2O \rightarrow RSi(OH)_3 + 3HX \quad (3)$$

Сначала образуются более или менее стабильные силанолы (см. стр. 133), способные к поликонденсации с образованием силоксановых связей:

$$2R_3SiOH \rightarrow R_3Si—O—SiR_3 + H_2O \quad (4)$$

$$2R_2Si(OH)_2 \rightarrow HO—\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}—O—\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}—OH + H_2O \quad (5)$$

$$2RSi(OH)_3 \rightarrow HO—\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}—O—\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}—OH + H_2O \quad (6)$$

Из этих уравнений следует, что при гидролизе мономеров с одной активной группой образуются монофункциональные звенья, а из мономеров с двумя такими группами дифункциональные звенья; аналогично образуются трифункциональные звенья. Из мономеров, которые не имеют органических заместителей непосредственно у кремния, образуются тетрафункциональные звенья.

Скорость гидролиза отдельных активных групп весьма различна [41]. Если мы рассмотрим технически наиболее важные группы, то алкокси- и ароксигруппы гидролизуются значительно труднее, чем галогены, из которых наиболее устойчивым к действию воды является фтор (см. стр. 197). У мономеров с одинаковыми гидролизующимися группами скорость реакции увеличивается с уменьшением количества органических заместителей у атома кремния; таким образом, из реакций (1—3) быстрее протекает третья, а первая реакция самая медленная. У мономеров с одинаковым числом органических заместителей и одинаковыми активными группами скорость реакции увеличивается с уменьшением числа углеродных атомов у органического заместителя; таким образом, гидролиз амилтриэтоксисилана протекает медленнее, чем гидролиз метилтриэтоксисилана. Ароксигруппы гидролизуются труднее, чем алкоксигруппы, в обоих случаях скорость реакции уменьшается с увеличением разветвления.

Скорость конденсации гидроксильных групп временно образовавшихся силанолов подчиняется подобному же правилу: уменьшается с увеличением объема органических групп у атома кремния (диметилсиландиол можно отделить только в том случае, если гидролиз проведен при охлаждении, тогда как дифенилсиландиол стабилен выше 100°) и увеличивается с уменьшением степени органического замещения (триметилсиланол можно перегонять при 100°).

Скорость конденсации не зависит от длины силоксановой цепи, но снижается с уменьшением содержания гидроксильных групп в реакционной смеси, поскольку уменьшается вероятность их взаимного столкновения. Эта вероятность при конденсации уменьшается еще потому, что одновременно сильно увеличивается вязкость полимера. Однако скорость реакции можно повысить нагреванием, в результате чего уменьшается вязкость полимера и увеличивается число столкновений.

Много работ по установлению приведенных закономерностей скоростей гидролиза и образованию силоксанов методом поликонденсации проделано, в частности, Андриановым [58, 59], который уже в конце 30-х годов исследовал эти продукты и изучал возможность их применения в электротехнике. При изучении кинетики реакции он пришел к ряду заключений, которыми до настоящего времени руководствуются при получении силоксанов, а также практически испытал эти полимеры [47].

3. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛОКСАНОВ ГИДРОЛИЗОМ МОНОМЕРОВ

Непосредственный гидролиз. Наиболее старым способом получения органосилоксанов является непосредственный гидролиз реакционной смеси из четыреххлористого кремния и металлорганического соединения [1099].

Согласно этому способу смесь реактивов Гриньяра медленно прибавляют к четыреххлористому кремнию при интенсивном перемешивании [338, 1710]. Мономеры предварительно декантируют с эфиром от выпавших магниевых солей или непосредственно гидролизуют пастообразную смесь их с солями. Декантацией мономеров нельзя получить точно воспроизводимых результатов, так как отдельные виды мономеров по-разному адсорбируются на объемистом осадке хлористого магния [1080]. Проще всего и надежней непосредственно гидролизовать реакционную смесь в присутствии магниевых солей.

При приготовлении термореактивных смол был предложен видоизмененный способ получения силоксанов. Согласно этому способу мономеры частично разделяют, так как получению силоксанов мешают три- и тетраорганозамещенные соединения, частично образующиеся при взаимодействии четыреххлористого кремния с реактивами Гриньяра*.

После взаимодействия четыреххлористого кремния с реактивом Гриньяра магниевые соли отфильтровывают, а смесь перегоняют в вакууме. Фракционированием отделяют головную фракцию, содержащую главным образом четыреххлористый кремний (вызывающий желатинизацию лака при хранении) и триметилхлорсилан, который придает полимеру мягкость, медленную отверждаемость и термопластичность [621]. Этот способ довольно трудоемкий, а воспроизводимость вида и качества изделия не удовлетворительны.

Недостатки непосредственного гидролиза устранены в способе, разработанном авторами данной книги, в котором использована более высокая реакционная способность атомов галогена с реактивом Гриньяра (см. стр. 62) по сравнению с реакционной способностью алкоксигрупп галогеналкоксисиланов. При алкилировании смеси галогеналкоксисиланов, взятых в нужных сотоношениях, в реакционной смеси образуются в тех же соотношениях соответствующие алкилалкоксисиланы. Непосредственным гидролизом реакционной смеси получают полимеры такой же структуры и с такими же свойствами, как при гидролизе изолированных моно-

---

* При гидролизе тетразамещенных соединений не образуются полимеры, из триорганозамещенных соединений получаются более низкомолекулярные полимеры, которые улетучиваются в ходе отверждения при высоких температурах.

меров [206]. Этот способ удобнее способа получения полимеров из мономеров, так как отпадают трудности, связанные с выделением мономеров.

Применение этого метода при получении силиконовых лаков исключает присутствие в продуктах моно- и тетрафункциональных звеньев, которые являются причиной нежелательных свойств полимеров. При приготовлении метилсиликоновых жидкостей этот метод обеспечивает требуемые соотношения M-, D- и T-полимерных звеньев в продукте, а тем самым и воспроизводимость физических свойств.

Гидролиз смеси выделенных мономеров. При гидролизе изолированных мономеров необходимо принимать во внимание общее соотношение R/Si, поскольку от этого зависит образование при гидролизе термореактивных или жидких продуктов. Важное значение имеют также тип органического радикала, связанного с кремнием, и тип гидролизуемых групп.

Уже при рассмотрении теории образования силоксанов мы указывали на зависимость скорости гидролиза от этих факторов. Основным условием образования однородных полимеров является достижение как можно более равномерной скорости гидролиза всех мономеров. При непосредственном гидролизе не было необходимости учитывать эти факторы, так как в реакционной смеси из четыреххлористого кремния и реактива Гриньяра обычно присутствует большое количество эфира, являющегося хорошим растворителем для термореактивных полимеров и общим растворителем водной и органической фазы.

Следующим важным фактором при гидролизе является pH среды гидролиза. От него зависят средний молекулярный вес полимера и однородность его состава, а следовательно, его вязкость и температура затвердевания.

Механические свойства полимера и их химическая стабильность сильно зависят от способа гидролиза и чистоты мономера. Изучена детально зависимость среднего молекулярного веса и вязкости жидких полимеров от этих факторов [16]. При получении жидких полимеров ($R/Si \geqslant 2$) гидролиз в большинстве случаев проводят без растворителя*, для термореактивных полимеров растворитель необходим, ибо иначе при более низких соотношениях R/Si продукт желатинизируется. Различие в свойствах полимеров, приготовленных гидролизом в присутствии растворителей и без них, лучше всего можно наблюдать при гидролизе мономеров с соотношением $R/Si \geqslant 2$.

Применение растворителей, в особенности спирта и бензола, неудобно при приготовлении гексаметилдисилоксана, так как он образует с растворителями азеотропные смеси. Поэтому гидролиз

---

* Это, однако, не касается полярных общих растворителей водной и органической фазы, при помощи которых гомогенизируют реакционную смесь и повышают скорость гидролиза.

триметилхлорсилана обычно проводят простым кипячением с водой [1772]; гидролиз триметилэтоксисилана протекает труднее, и его проводят в присутствии серной или соляной кислоты в качестве катализатора [508]. Если гидролизовать триметилхлорсилан 20%-ным водным раствором едкого кали при 0°, то образуется смесь гексаметилдисилоксана и его азеотропной смеси с несконденсированным триметилсиланолом. Азеотропная смесь образуется также при гидролизе триметилхлорсилана разбавленным водным аммиаком.

При гидролизе дигалоидсиланов в умеренных условиях образуются преимущественно циклические полимеры с низким молекулярным весом [1054, 1595]. При детальном изучении влияния условий гидролиза диметилдихлорсилана на состав жидких продуктов установлено, что содержание низкомолекулярных полимеров растет с увеличением количества взаимного растворителя. Увеличивается также количество жидкой части и в присутствии H^+-иона; наоборот, OH^--ионы подавляют образование циклических полимеров с низким молекулярным весом. Неполярные жидкости, которые не являются взаимными растворителями (например, гептан), практически не оказывают влияния на гидролиз [1595]. Обратная зависимость была установлена при гидролизе диметилдиэтоксисилана: взаимный растворитель и кислотный катализатор обусловливают в данном случае образование большого количествв нелетучих соединений. Такое же действие оказывает и нагревание до температуры кипения, кроме того, это сокращает продолжительность реакции с 18 до 8 час. При гидролизе диметилдиэтоксисилана кипячением с одинаковым объемом смеси спирта и концентрированной соляной кислоты (1 : 1) образуется полимер, содержащий около 50% низших циклических диметилсилоксанов и 50% нелетучих высокомолекулярных соединений [1394, 1400, 1401].

Для получения чистых циклических полимеров, не содержащих несконденсированных гидроксильных групп, предыдущий способ изменяют так, что летучую фракцию, кипящую до 250° при 4 *мм*, кипятят с соляной кислотой и только после этого разделяют циклические полимеры фракционной перегонкой [1388, 1402]*.

Влияние взаимного растворителя и других условий гидролиза имеет особенное значение при совместном гидролизе мономеров разной степени алкилирования. Так, например, низкотемпературные силиконовые масла (отличающиеся малой зависимостью вязкости от температуры и исключительно низкой температурой застывания) готовят совместным гидролизом смеси диметилдиэтоксисилана и метилтриэтоксисилана. Если гидролиз этой смеси в молярных соотношениях 9 : 1 проводить половинным объемом

* Такой же способ применяют при выделении гексадекаметилциклооктасилоксана, который обладает пьезоэлектрическими свойствами [1389].

двунормальной соляной кислоты при температуре не выше 15°, то после отгонки низших фракций получается полимер с вязкостью 27 сантистоксов и температурой застывания —54°.

При гидролизе смесью соляной кислоты и спирта в тех же условиях образуется масло с вязкостью 82 сантистокса и температурой застывания —84° [1395].

Затруднения, связанные с неодинаковой скоростью гидролиза отдельных мономеров, можно устранить путем последовательного их прибавления. Так, при совместном гидролизе диметилдиэтоксисилана, метилтриэтоксисилана и триметилэтоксисилана в молярном соотношении 9 : 1 : 1 с помощью равного объема смеси этилового спирта и соляной кислоты после 4 час. кипячения и отгонки низших полимеров до температуры 230° образуется масло с вязкостью 219 сантистоксов, которое желатинизируется после 60 час. нагревания при 250°. Если после 4 час. гидролиза первых двух компонентов добавить триметилэтоксисилан и продолжить гидролиз еще 1 час, то получится продукт с вязкостью 45,5 сантистоксов, который желатинизируется при тех же условиях только после 256 час. нагревания [2184, 2188].

Линейный метилсилоксан типа $M—D_x—M$ можно приготовить совместным гидролизом триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана, а разветвленные жидкие метилсилоксаны, содержащие звенья T, D и M—совместным гидролизом триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана [595]. Выходы при этом методе не слишком велики вследствие образования значительных количеств циклических полимеров. Немного лучшие результаты дает гидролиз алкоксипроизводных с применением щелочного катализатора: смесь 1393 *г* триметилэтоксисилана и 1110 *г* диметилдиэтоксисилана прибавляют к 254 *мл* воды и 7,5 *г* едкого натра. После 1 часа нагревания при 40° смесь разбавляют 50 *мл* воды и для завершения гидролиза кипятят еще 1 час [986, 1016]. Все же и эта методика не дает таких результатов, как каталитическая перегруппировка метилсилоксанов кислотами или щелочными реагентами в безводной среде, которая будет рассмотрена ниже.

Разработаны также методы гидролиза диметилзамещенных силанов, с помощью которых получаются полимеры с максимальным молекулярным весом. Эти методы имеют значение главным образом для приготовления силиконовых эластомеров. Примером является гидролиз диметилдихлорсилана 90%-ной серной кислотой; после окончания гидролиза продукты реакции разбавляют водой до концентрации серной кислоты 25—75%. Требуемой вязкости полимер достигает иногда только после 20 час. [1908, 1911]. Высокомолекулярный полимер образуется также, если вводить диметилдихлорсилан на поверхность быстро размешиваемого электролита [2248]. Метилсиликоновые масла с высокой вязкостью можно получить также гидролизом диметилдихлорсилана гидратированными солями или гидроокисями металлов, например гидро-

окисью меди, хлористым или сернокислым железом, сернокислой медью, гидратированным силикагелем [316] и др. При этих методах речь идет не только о влиянии концентрации и pH реакционной смеси, здесь также протекает и частичная перегруппировка силоксановых связей под влиянием неорганических реагентов [289].

Последние следы воды и хлористого водорода удаляют после окончания гидролиза, для чего используют реакцию образования третичных галогенидов. К продукту реакции прибавляют при 50—80° третичный спирт, постепенно повышают температуру до 160—180°, в результате чего удаляются последние следы хлористого водорода [639].

Получение жидких силоксанов как полностью замещенных, так и алкилгидросилоксанов* путем гидролиза мономеров описывается в многочисленных сообщениях. Однако в основном все эти методы аналогичны**.

При гидролизе мономеров с общим соотношением R/Si меньше 2, т. е. при приготовлении термореактивных полимеров, действительны те же закономерности***. Для того чтобы в ходе гидролиза не наступала желатинизация продукта, следует всегда прибавлять неполярный растворитель, в который переходит уже готовый полимер. Вид растворителя и его температура кипения выбираются в сответствии с температурой отверждения продукта. Обычно применяют ксилол, толуол, бензол или смесь нефтяных углеводородов.

Для гидролиза можно применять растворитель, способный реагировать с хлорсиланами, или инертный растворитель, как, например, ацетон или диоксан [363, 490]. Так, хлорсиланы перед гидролизом этерифицируют этиловым [1035] или другим спиртом (например, бутиловым) и только потом подвергают гидролизу водой [337]. Гидролиз в этих случаях обычно катализируется присутствием OH^--иона. Равномерный гидролиз происходит также при добавлении мономера к смеси бензола и амилового спирта с гидратированными солями [37], или добавлением раствора хлорсилана в толуоле к смеси спиртов (C_4—C_8), толуола, концентрированной соляной кислоты и воды. Этот способ дает экономию спирта и ароматического растворителя, кроме того, при этом легко регенерируется чистый почти безводный хлористый водород. В гидролизующейся смеси остается только вода и часть спирта [331]. При добавлении раствора мономера в несимметричных кетонах к избытку воды гидролиз протекает очень равномерно и без образования геля [325]. Повысить молекулярный вес полу-

---

* См. статьи: 167, 308, 336, 596, 600, 1410, 1744, 1770, 1774, 2225.

** См. статьи: 373, 483, 511, 632, 633, 721, 1013, 1022, 1024, 1028, 1030, 1034, 1044, 1046, 1048, 1102, 1387, 1390, 1701, 1718, 2088, 2124, 2244.

*** См. статьи: 305, 358, 366, 381, 382, 477, 485, 489, 604, 611, 636, 714, 954, 1010, 1017, 1031—1033, 1074, 1089, 1294, 1295, 1397—1399, 1446, 1449, 1627, 1671, 1707, 1708, 1710, 1776, 1892—1894, 1904, 1917, 2089.

ченных продуктов можно частичным окислением алкильных групп продуванием воздуха при высоких температурах или частичным отщеплением арильных групп при действии минеральных кислот [488, 512, 514, 1023, 1025, 1385, 1752].

Перегруппировка силоксанов

Как мы уже указали на стр. 278, при гидролизе мономеров легче всего образуются низшие, преимущественно циклические, полимеры. Поэтому при совместном гидролизе диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана образуются не только линейные молекулы типа M—D_x—M, но также и низшие циклические молекулы типа D_x. Их количество увеличивается с ростом относитель-

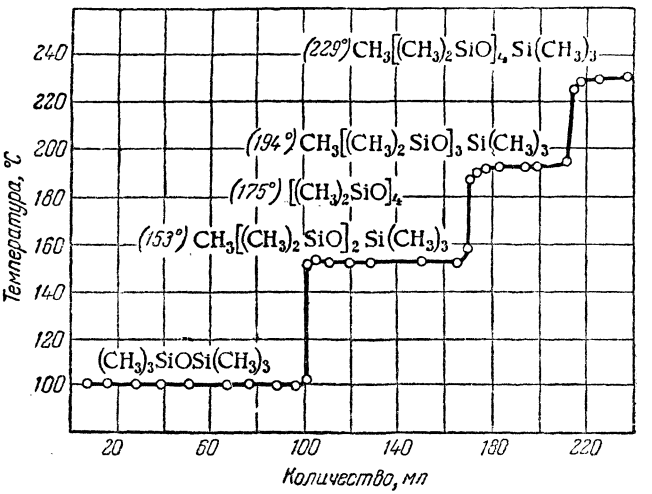


Рис. 17. Разгонка линейных метилсилоксанов.

ного содержания дифункционального мономера, который в чистом виде образует циклические молекулы. Поэтому для приготовления молекул этого типа пользуются реакцией, основанной на расщеплении силоксановой связи некоторыми неорганическими соединениями.

Если перемешивать, например, 1 моль гексаметилдисилоксана и 0,25 моля октаметилциклотетрасилоксана в 10 *мл* концентрированной серной кислоты в течение суток, то после экстрагирования водой получается продукт, в котором отсутствуют циклические полимеры. Кривая разгонки этого полимера приведена на рис. 17. Мы видим, что в нем содержатся только линейные молекулы типа M—D_x—M.

При температуре кипения октаметилциклотетрасилоксана площадка вовсе отсутствует [1595]. Так как диметилсилоксаны

растворимы в избытке серной кислоты, а после ее разбавления их регенерируют в виде вязкого масла, можно считать, что силоксановые связи расщепляются серной кислотой с образованием эфиров серной кислоты. Это предположение было также подтверждено приготовлением *бис*-(триметилсилил)-сульфатов [1594] и *бис*-(триэтилсилил)-сульфатов [1947, 1948]. Для перегруппировки с образованием линейной структуры системы D—M обычно применяют около 10% вес. концентрированной серной кислоты [334, 357, 544, 1584, 2224). В результате исследований найдено, что установление равновесия в реакции и распределение по молекулярным весам находятся в согласии с обычными теориями равновесного состояния [728, 1791]. Образование только линейных молекул в системе D—M возможно лишь в системах с низкой вязкостью; в системах с высокой вязкостью частично сохраняются циклические молекулы [2220]. Каталитическая перегруппировка в присутствии серной кислоты была исследована физико-химическими методами. Определен коэффициент Вант-Гоффа i в 100%-ной серной кислоте.

Ниже приводим значения коэффициента Вант-Гоффа для некоторых метилсилоксанов [1653]:

$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3$	4,28
$[—(CH_3)_2Si—O—]_x$	12,59
$[(CH_3)_3SiO]_3SiCH_3$	8,23
$[(CH_3)_3SiO]_4Si$	9,50

Системы D—T—M, т. е. системы разветвленных метилсиликоновых масел, также подвергались перегруппировке в присутствии серной кислоты; в данном случае сохраняются закономерности, установленные для системы D—M [1653, 1793].

Каталитическую перегруппировку метилсиликоновых систем D—M и T—D—M можно провести в присутствии не только серной кислоты [1044, 1799, 2022], но и других минеральных кислот [383, 515], кислой активированной глины [384, 617], пятихлористой сурьмы в присутствии четыреххлористого кремния [1791], а также других неорганических солей и окислов, которые расщепляют силоксановую связь [1505, 1551, 1910, 1613, 1914].

Наиболее распространенными катализаторами перегруппировки силоксанов являются гидроокиси* щелочных металлов и алкоголяты металлов [272, 545].

Каталитическую перегруппировку D—M метилсиликоновых систем проводят в присутствиие едкого натра [986] или взаимодействием октаметилциклотетрасилоксана с триметилсиланолятом калия при 77—171°. В этом случае реакционную смесь к концу реакции нейтрализовали введением триметилхлорсилана, в ре-

* См. статьи: 180, 510, 618, 623, 1020, 1027, 1038, 1039, 1049, 1051, 1052.

зультате чего осаждался хлористый калий [1057]. Перегруппировку в присутствии щелочных гидроокисей применяют прежде всего для алкиларилсилоксановых масел, во избежание опасности отщепления арильных групп под влиянием H^+-ионов (см. стр. 172).

Перегруппировка силоксановых связей (и одновременная конденсация гидроксильных групп) является также основой так называемой форконденсации термореактивных полимеров. Перегруппировку используют для снижения температуры отверждения силиконовых лаков и одновременно для улучшения их механических свойств. Форконденсацию проводят кипячением раствора лака с обратным холодильником при перемешивании. В качестве катализатора перегруппировки чаще всего применяют гексагидрат хлорного железа (около 3% вес. на сухой полимер). Обычно одновременно добавляют пятихлористую сурьму (около 5% вес.). Самый лучший продукт получается при максимальной концентрации лака и катализатора, при которой лак еще не желатинизируется в ходе форконденсации [2251]. Самая высокая допустимая концентрация лака различна для различных лаков и зависит от среднего соотношения R/Si и от характера органических заместителей. Этот способ конденсации можно видоизменить таким образом, чтобы в ходе реакции одновременно отгонять растворитель и воду, образовавшуюся при конденсации [1997]. Температура при перегонке должна быть приблизительно на 10° выше, а количество отобранной летучей фракции должно составлять около 15—40% объемн. Вообще от лака не следует полностью отгонять растворитель. После форконденсации раствор лака промывают водой, а избыток катализатора удаляют центрифугированием.

Термическая деполимеризация силоксанов

Силоксановые связи устойчивы только до температуры 300°, что значительно ограничивает использование силиконовых полимеров (связь Si—C в инертной атмосфере устойчива при более высокой температуре). Однако, с другой стороны, термическая деполимеризация силоксановых полимеров может служить удобным способом получения низкомолекулярных моноциклических и полициклических силоксанов. Высокомолекулярные диметилполисилоксан-α,ω-диолы и другие диметилсилоксаны с температурой кипения выше 250° в вакууме также расщепляются при температуре 350—400° в инертной атмосфере с образованием циклического тримера (выход 44%), тетрамера (выход 24%) и высших циклосилоксанов. Расщепление протекает количественно. В вакууме образуются циклические соединения более высокого молекулярного веса. При каталитическом воздействии едкого натра расщепление протекает при более низких температурах [357, 983, 1595].

При термической деполимеризации продуктов совместного гидролиза 830 *г* диметилдихлорсилана и 970 *г* метилтрихлорсилана, проведенной при 350—600°, образуется 66% летучих циклических метилсилоксанов [1795].

Термическую деполимеризацию можно также использовать для разделения полимерных звеньев сополимеров, различающихся степенью органического замещения: деполимеризацией полимера D—T—M при более низких температурах (~275—300°) в присутствии 0,1% твердой гидроокиси натрия в атмосфере азота можно отделить дифункциональные группы в виде низкомолекулярных циклосилоксанов от трифункциональных групп, которые в этих условиях полимеризуются дальше [1018].

ГЛАВА 15

СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А. Поверхностно-активные свойства кремнийорганических соединений и их использование на практике

1. ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Исследование кремнийорганических пленок

В самом начале исследования кремнийорганических соединений обнаружилось, что лабораторное стекло и другие материалы, которые находились в соприкосновении с кремнийорганическими производными, жирны на ощупь и отталкивают воду [1587]. Это свидетельствует о том, что кремнийорганические соединения способны образовывать на различных материалах при действии паров или в жидкой фазе невидимые пленки кремнийорганических полимеров, увеличивать контактный угол поверхности с водой, а также гидрофобизировать гидрофильные поверхности и одновременно понижать их коэффициент трения.

Микрослой, обусловливающий эти явления, прилипает к поверхности очень прочно. Если пленка не достаточно отвердела, ее еще можно удалить кипящим декагидронафталином [1423], однако полностью отвержденный слой можно удалить только сильными химическими реагентами, например водным раствором плавиковой кислоты или спиртовым раствором едкого кали.

Исключительная адгезия этих пленок к материалам различных видов и их интересные свойства вскоре пробудили внимание исследователей и обусловили широкое распространение этого способа применения кремнийорганических соединений. Было исследовано, каким образом полимерная пленка связывается с гидрофильной поверхностью, какова сила сцепления и наиболее благоприятное соотношение мономеров, т. е. среднее соотношение R/Si. Проведено сравнение пленок, полученных из мономеров и полимеров с разными гидролизующимися группами и приготовленных нанесением стабильных полимеров. Так как

предполагалось, что свойства поверхностных пленок смазывать поверхности и отталкивать воду обусловлены углеводородной частью молекулы, было исследовано изменение этих свойств в зависимости от длины алифатической цепи, связанной с кремнием, и при замене ее на ароматические заместители [2207].

Ход исследований, конечно, зависел от способа приготовления кремнийорганических мономеров; в том случае, когда исходным процессом был прямой синтез, при помощи которого можно приготовить только хлорсиланы, замещенные низшими алкильными радикалами, исследовали главным образом зависимость свойств пленки от средней степени алкилирования мономеров и от отклонений от этой средней величины. Одновременно изучался вопрос использования некоторых побочных продуктов прямого синтеза, таких, как метилдихлорсилан и азеотропная смесь триметилхлорсилана с четыреххлористым кремнием, которые очень хорошо оправдали себя как средства для гидрофобизации.

При исследовании продуктов, получаемых путем синтеза Гриньяра, имелись широкие возможности выбора органических групп, связанных с кремнием. В данном случае главным образом изучали влияние на свойства мономеров длины цепи органических заместителей, температурную устойчивость и сравнивали применимость мономеров и полимеров. Значительные усилия были посвящены также изучению адгезии кремнийорганического полимера к гидрофильной поверхности и способов его ориентации.

В случае очень хорошей адгезии силоксановых пленок к материалам разнообразного химического состава (стекло, бумага, хлопок, шерсть, кожа, шелк, керамика, дерево, пластмассы и др.)* можно предположить возникновение химических связей между полимерным слоем и гидрофильной поверхностью.

В некоторых случаях это предположение было подтверждено. При пропитке целлюлозных или полиамидных волокон хлорные атомы метилхлорсиланов могут реагировать с активным водородом волокна с образованием связей Si—O—C или Si—N—C. Наличие этой реакции было доказано экспериментально действием триметилхлорсилана на хлопок и ацетилцеллюлозу в безводном пиридине [1853]. Продукт не растворяется в органических растворителях и их смесях, применяемых для растворения ацетилцеллюлозы. Авторы доказали, что при этой реакции образуется триметилсилилцеллюлоза с содержанием до 2,75 триметилсилильных групп на звено глюкозы. Аналогичные продукты приготовляли взаимодействием целлюлозы с триэтилхлорсиланом, диметилдихлорсиланом, октилтрихлорсиланом и метилтриацетоксисиланом. Подобная реакция, а именно: реакция четыреххлористого кремния с нитроцеллюлозой—была уже проведена раньше [1138], причем образовывались объемистые гелеобразные продукты.

---

* См. статьи 359, 534, 907, 1040, 1168, 1563, 1568, 1899, 2071, 2145.

Аналогичные химические связи, как предполагают некоторые авторы, существуют также между органосилоксановыми полимерами и поверхностью стекла и других силикатов. Полагают, что происходит реакция между связью Si—O—металл неорганического силиката и хлором из алкилхлорсилана и образуется новая связь Si—O—Si; или же органосилоксановый полимер связывается с неорганическим силикатом водородным мостиком за счет гидроксильных групп, связанных с кремнием.

Однако все эти предположения очень трудно доказать, так как стекло, полностью высушенное при высокой температуре в вакууме, не гидрофобизируется при действии алкилгалоидсилана. Заметное увеличение контактного угла воды со стеклом наступает, например, при действии метилхлорсилана, только тогда, когда на поверхности силиката образуется молекулярная пленка воды из влаги воздуха, способная гидролизовать метилхлорсилан с образованием силоксанового полимера. Однако и в этом случае пленка не разрушается ни нейтральными органическими растворителями, ни смачивающими средствами.

На основании теоретических рассуждений, приведенных далее был сделан вывод об ориентации кремнийорганического полимера: атомы кислорода силоксановых связей направлены к гидрофильной поверхности, а органические радикалы в противоположную сторону. Исходя из радиусов атомов в кремнийорганических соединениях (стр. 192), можно сделать интересные заключения: если расстояние между метильными радикалами равно 3Å, а расстояние между соседними цепями 4 Å, то грамм-молекула звеньев $(CH_3)_2SiO$, образовавшихся при гидролизе одной граммолекулы диметилдихлорсилана, может занимать поверхность $1{,}26 \cdot 10^9$ *см*^{2} при толщине пленки $6 \cdot 10^{-8}$ *см*. При взаимодействии газообразного диметилдихлорсилана с водой, адсорбированной на поверхности стеатита, по величине привеса было установлено, что толщина образовавшегося слоя полисилоксана составляет около $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ *см*, т. е. около 300 звеньев [1568, 1693]. Это согласуется со средними экспериментальными данными о толщине водного слоя, адсорбированного на разных видах гидрофильных поверхностей при разных относительных влажностях окружающего воздуха.

Таким образом, можно полагать, что молекулы диметилхлорсилана реагируют поочередно с молекулами воды до постепенной полной замены водного слоя силоксановой пленкой. Толщина пленки органосилоксанового полимера была также установлена фотохимическим бромированием пленки на стекле радиоактивным бромом [2145] при ультрафиолетовом освещении. Авторы нашли, что обработанные поверхности могут поглотить в 10—30 раз большее количество брома, чем необходимо для введения атома брома в каждый метильный радикал мономолекулярного слоя. Обтирание сухим полотенцем привело к значительному снижению

поглощения радиоактивного брома, так что на стекле осталась приблизительно мономолекулярная пленка силоксана, замещенного одним атомом брома в каждом метильном радикале. Этот слой был как будто очень устойчив к обтиранию, к воде и четыреххлористому углероду. Достоверность этих опытов, конечно, сомнительна. Если бромирование метильных радикалов у кремния в жидкой фазе протекает одновременно и до более высокой степени, т. е. до $\geq Si-CHBr_2$ и $\geq Si—CBr_3$, то трудно полагать, чтобы на пленке, закрепленной на твердой подкладке, реакция протекала более равномерно. Не более правдоподобно и стирание полимера по слоям. Наконец, авторы не подтвердили свои утверждения более точными экспериментальными данными.

Как мы уже упоминали, образующиеся силоксановые полимеры своими алифатическими радикалами ориентируются во внешнюю сторону и поэтому практически имеют ту же гидрофобность, что и парафиновые углеводороды. Об этом свидетельствует и то, что контактные углы с водой для органосиланов (90—100°) и парафина (105°) почти не отличаются друг от друга. Молекулярные органосилоксановые пленки и парафиновые покрытия различаются устойчивостью, гомогенностью и толщиной слоя. Органосилоксановые пленки устойчивы при температуре 300—400°. Поскольку эти пленки могут получаться в газовой фазе, они совершенно гомогенны и настолько тонки, что не закрывают даже мелкие поры керамики. Благодаря химической устойчивости и хорошей адгезии к поверхностям материалов они практически не изменяются под влиянием атмосферных агентов и соленой воды, не смываются растворителями и хорошо выдерживают мытье с помощью моющих средств без ухудшения гидрофобности, которая нарушается только при механическом обтирании или загрязнении поверхности.

Типы кремнийорганических соединений, пригодных для гидрофобизации

Для образования гидрофобных пленок можно использовать самые разнообразные соединения. Были исследованы низкомолекулярные силаны и высокомолекулярные силоксаны, силазаны и др. В зависимости от используемого исходного сырья, значительно различаются способы нанесения пленок и их свойства; например легколетучие соединения можно применять в газовой фазе, причем обрабатываемые предметы подвергают действию паров силанов. Высококипящие соединения можно нанести только пульверизацией их растворов или водных эмульсий с помощью кисти или тампона, а также окунанием. Если высокомолекулярное соединение не содержит никаких реакционноспособных групп, то для придания устойчивости к органическим рас-

творителям необходимо фиксировать слой частичным окислением органических радикалов при сравнительно высоких температурах. Из легколетучих соединений, обычно применяемых в газовой фазе, наиболее распространенным является метилтрихлорсилан* [1720]. Установлено [1587], что смесь метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и метилдихлорсилана более эффективна, чем отдельные компоненты или диметилдихлорсилан. Согласно литературным данным, пригодна также азеотропная смесь триметилхлорсилана и четыреххлористого кремния, содержащая приблизительно эквимолекулярные количества обоих компонентов [1569]. Эта смесь имеет постоянный состав и при пониженных давлениях, что упрощает технологию обработки.

Метилхлорсиланы применяют в больших количествах для гидрофобизации стекла, керамики, целлюлозных волокон и бумаги, чем объясняется крупный масштаб их производства. Для обработки бумаги разработан непрерывный способ, согласно которому бумагу сначала подвергают действию паров метилхлорсилана, а затем газообразного аммиака. Хороших результатов можно достигнуть при обработке бумаги парами уже в течение 2—10 сек. Самые лучшие результаты получаются для непроклеенной бумаги и при быстрой нейтрализации аммиаком, так как выделяющийся хлористый водород снижает прочность бумаги.

Для обработки тканей из хлопка, вискозы и ацетатного шелка обычно также применяют смесь метилхлорсиланов. Вместо нейтрализации газообразным аммиаком ткань можно сполоснуть 0,2%-ным раствором соды, содержащим 0,02% смачивающего средства. В данном случае также необходимо быстро нейтрализовать выделяющийся хлористый водород, чтобы сохранить прочность ткани на растяжение. Результаты обработки могут сильно зависеть от характера ткани и ее влажности**. Наилучших результатов и сокращения времени обработки можно достигнуть при 50—75%-ной относительной влажности воздуха.

Смесь метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана с температурой кипения 60—70° и температурой воспламенения 15° применяется вместо воска для пропитки электротехнической керамики. В течение 12—20 мин. материал подвергают действию паров метилхлорсиланов. Нейтрализация хлористого водорода не нужна, материал пригоден к употреблению через несколько часов после прекращения обработки. Как видно из табл. 20, удельное поверхностное электрическое сопротивление обработанной керамики выше, чем при обработке воском.

Вследствие значительной реакционноспособности метилхлорсиланы следует применять в закрытом пространстве, приспособ-

---

* Так как метилхлорсиланы обычно применяют в газовой фазе, детально изучен нижний предел их воспламенения [152, 153].

** Влажность ткани зависит от относительной влажности атмосферы, в которой содержится материал перед обработкой.

Таблица 20

Испытание различным образом обработанных керамических пластинок при 25° и 100%-ной относительной влажности

Керамическая плитка	Обработка при 25°	Удельное поверхностное электрическое сопротивление *мгом*		
После предварительного охлаждения				
Неглазированная	Не обработана	1,8	1,5	1,0
Неглазированная	Воском	400	120	170
Неглазированная	Метилхлорсиланами	>200 000	>200 000	>200 000
Глазированная	Не обработана	15	—	—
Без предварительного охлаждения				
Неглазированная	Не обработана	130	650	10 000
Неглазированная	Воском	13 000	5 500	70 000
Неглазированная	Метилхлорсиланами	>200 000	>200 000	>200 000
Глазированная	Не обработана	700	2 400	—

ленном для выпаривания и рециркуляции пара, так как выделившийся хлористый водород вреден для здоровья. Некоторые материалы, как, например, полиамидные волокна, настолько чувствительны к хлористому водороду, что для них данный способ не применим даже в случае быстрой нейтрализации.

Кроме низших хлорсиланов, при помощи которых можно вести обработку в газовой фазе, существует ряд патентов, предлагающих для гидрофобизации высококипящие соединения типа $RSiCl_3$ (где R—алифатический радикал с 10—31 углеродным атомом [534]), $RR'SiHCl$ (например, ди-*п*-толилхлорсилан, дифенилхлорсилан, дибензилхлорсилан и т. п. [157]) и $(RO)_nSiR'_{n'}Cl_{4-(n+n')}$ (где R и R'—алифатические радикалы, состоящие не менее чем из 8 углеродных атомов, например $ClSi(OC_{12}H_{25})_3$, $ClSi(C_{12}H_{25})(OC_8H_{17})_2$ и др. [166]). Эти соединения, конечно, необходимо наносить в жидкой фазе или в растворе. При сравнении влияния разных органогалоидсиланов на снижение адгезии льда видно, что они сильно различаются по эффективности [1370].

Вредного влияния хлористого водорода можно избежать при замене атомов хлора в силане другими активными группами. Согласно данным авторов можно применять смеси низших алкилалкоксисиланов, главным образом метилметоксисиланов и метилэтоксисиланов в газовой фазе [205]. Даже самые чувствительные материалы не разрушаются при действии этих реагентов, и таким

образом прочность шелка, бумаги, хлопка и других тканей не уменьшается. Такой способ пропитки был с успехом применен в жидкой и газовой фазе также для гидрофобизации таких порошкообразных материалов, как крахмал, активная сажа и силикагель. Порошкообразный кремнезем, гидрофобизированный в жидкой фазе, успешно был применен для разделительной хромотографии аминокислот [1249].

Для пропитки бумаги использовались и чистые эфиры ортокремневой кислоты, такие, как метил-, этил-, и полиэтилсиликат, кипящий при 210—236°. Кроме значительной гидрофобности, бумага приобретает стойкость против щелочей [1139]. Для пропитки текстиля были запатентованы также соединения типа $RSi(OR)_2O(CH_2)_x$ NHR, приготовленные взаимодействием алкилтриалкосисиланов с аминоспиртами [452].

Выделение при обработке вредного хлористого водорода можно предупредить использованием силамина или силазана, которые обычно приготовляют взаимодействием аммиака или амина с алкилхлорсиланами* (стр. 128). К этой группе принадлежат также алкоксиаминосиланы, с которыми получены очень хорошие результаты при гидрофобизации текстиля, бумаги, керамики и силикагеля [1497]. Эти соединения в большинстве случаев наносят на материал в жидкой фазе, так как их температуры кипения довольно высоки [1480]. Их гидрофобизирующий эффект очень хорош, так как связь Si—N очень легко гидролизуется (изучены различия в эффективности метил-*н*-этиламинопроизводных [1480]). Хороший эффект достигается также с помощью ацилоксисиланов формулы $R_nSi(OCOR')_{4-n}$.

Запатентованы как наипростейшие метилацетоксисиланы**, так и силаны, замещенные алкильными группами с 8 и более углеродными атомами [163, 634], например:

$(C_{12}H_{25}O)_3SiOCOH$,

$(C_{12}H_{25}O)(C_8H_{17}O)_2SiOCOC_{17}H_{35}$, $(C_{12}H_{25}O)_2Si(OCOCH_3)_2$;

$C_{12}H_{25}Si(OCOCH_3)_3$, $(C_{12}H_{25})_3SiOCOCH_3$.

Еще одним классом соединений, способных гидрофобизовать гидрофильные поверхности, являются соединения типа $R_nSi(NCS)_{4-n}$, $R_nSi(NCO)_{4-n}$ [346, 1244] и $R_nSi(SNC)_{4-n}$ [1136]. Согласно литературным данным, они особенно пригодны для пропитки текстиля.

Гидрофобизирующими средствами могут также служить четвертичные аммониевые соединения, образующиеся при взаимодействии стеарамида, четыреххлористого кремния, параформальдегида и пиридина в среде диоксана. Согласно литературным данным [1412], текстиль гидрофобизируют пропиткой водным раствором полученной пасты и добавкой 1,5% ацетата натрия и на-

---

* См. статьи: 6, 546, 905, 907, 1070, 1123а, 1322, 1323, 1327, 1332, 1333, 1499, 1772, 1784.

** См. статьи: 234, 919, 1417, 1851, 1906, 1907, 1909.

греванием до 160° в течение 3 мин. Проверка данного способа авторами этой книги дала очень плохие результаты; поэтому ценность его сомнительна. Более надежным кажется применение четвертичных аммониевых солей, образующихся при взаимодействии хлоргидрата пиридина с хлоралкоксиалкилсиланом [R76]. Эти соединения после нанесения на ткань разлагаются при температуре выше 90° (с водой уже при 60—80°) с образованием полимера, который очень прочно пристает к текстилю.

До сих пор описывались способы гидрофобизации, в которых применялись простые соединения, содержащие в молекуле только один атом кремния. Применяют также полимерные соединения, которые содержат некоторые активные группы. Полимеры, нанесенные на подложку, фиксируют созданием поперечных связей за счет конденсации гидроксильных групп или частичного окисления алкильных радикалов и атомов водорода, связанных с кремнием.

Из полимеров с активными группами прежде всего пригодны линейные α,ω-дихлорметилполисилоксаны, образующиеся при частичном гидролизе диметилдихлорсилана, и другие аналогичные метилхлорсилоксаны [344, 1583, 1595, 1777]:

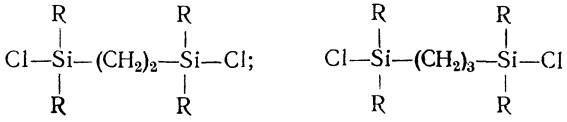
$$n(CH_3)_2SiCl_2 + (n-1)H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow ClSi(CH_3)_2—[—O—Si(CH_3)_2—]_{n-2}—O—Si(CH_3)_2Cl$$

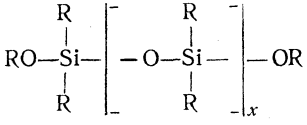
Гидрофобизирующие средства этого типа производят в промышленном масштабе [72]. Они менее летучи, чем простые метилхлорсиланы, и поэтому ими можно гидрофобизировать только в жидкой фазе. Продукт (при необходимости разбавленный толуолом) наносят с помощью тампона, избыток стирают и поверхность вытирают досуха. Этот тип веществ применяют только для гидрофобизации стеклянных и керамических поверхностей.

Так, хорошие результаты при применении подобных средств были получены при обработке остекления самолетов и судов, в результате которой сохраняется ясная видимость и снижается адгезия льда. Их применяют главным образом для улучшения поверхностных электрических свойств керамических изоляторов, для обработки химического стекла (для облегчения его чистки) и мерной посуды (при такой обработке вода образует плоский мениск, что делает отсчет легче и точнее). Гидрофобизирующими средствами обрабатывают стеклянные ампулы для крови, что уменьшает выщелачивание стекла [2123]. Удельный расход вещества при гидрофобизации незначителен. Недостатком применяемых веществ является выделение корродирующего хлористого водорода, что ограничивает возможность их применения для обработки предметов, имеющих металлические части.

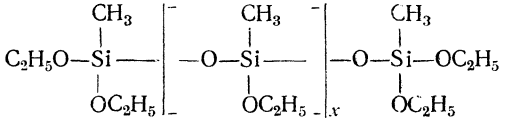
Таким недостатком обладают и соединения следующего типа [286]:



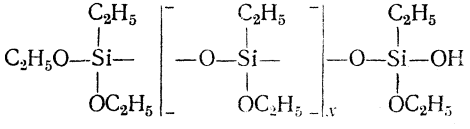
которые при гидролизе также выделяют хлористый водород, отчего возможность их использования ограничена. Этот недостаток устранен в α,ω-диалкоксиполидиалкилсилоксанах



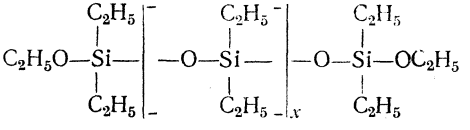
из которых главным образом были изучены α,ω-диэтоксиполидиметилсилоксаны, образующиеся при частичном гидролизе диметилдиэтоксисилана в щелочной среде [612, 723, 724, 981], а также в соединениях, полученных частичным гидролизом метилтриэтоксисилана



Подобными свойствами обладают и полимеры типа



и



Как уже упоминалось ранее, такие полимеры были приготовлены Андриановым уже в 30-х годах частичным гидролизом этилтриэтоксисилана или диэтилдиэтоксисилана [3, 42, 46]. Вредное действие хлористого водорода, выделяющегося при применении α,ω-дихлорметилполисилоксанов, также можно устранить переводом их в α,ω-диаминометилполисилоксаны обработкой сухим аммиаком в эфирной среде [919, 1585].

Запатентован еще целый ряд других полимерных соединений, способных к гидролизу, как, например, алкилполисилоксанбо-

раты, получаемые при взаимодействии выше упомянутых метилхлорсилоксанов с борной кислотой [1582], алкилкремневые полиэфиры, образующиеся при переэтерификации алкилалкоксисиланов многоатомными спиртами [1245] и др. Эти типы соединений не производятся в промышленном масштабе и, по-видимому, предположение об их использовании в качестве гидрофобизирующих веществ носит умозрительный характер.

Переходным звеном между полимерами с активными группами и стабильными полисилоксанами являются полимерные соединения со связями Si—H, циклические [типа $(RHSiO)_x$] или линейные [типа $R_3Si—(—O—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle R}{Si}}—)_x—O—SiR_3$].

В этих соединениях водородные атомы, связанные с кремнием, способны очень легко окисляться и поэтому для их фиксирования на поверхности материала достаточна сравнительно низкая температура. Так как при этом не образуются вредные продукты разложения, их можно применять для гидрофобизации чувствительных видов текстиля, таких, как найлон и шелк [548—552]. Приготовляемый промышленностью продукт этого типа представляет собой прозрачную маловязкую жидкость, которую можно применять в виде раствора в инертном органическом растворителе или в виде водной эмульсии*.

При производстве бумаги водную эмульсию гидрофобизирующей жидкости можно прибавлять прямо в целлюлозную массу. При нормальном нанесении жидкости путем пропитки для фиксирования на поверхности достаточно кратковременной выдержки при 150°. Полученные поверхностные пленки аналогично пленкам, образованным метилхлорсиланами, не смываются.

Линейные метилсилоксаны, которые мы детально рассматривали в главе 14, весьма пригодны для гидрофобизации стекла и керамики [69, 716, 801, 1129, 2242]. Их наносят на материал в виде 0,05—3%-ного раствора в неполярном растворителе (лучше всего в негорючем) и фиксируют на поверхности нагреванием примерно до 300°. Как видно из табл. 21, поверхностное электрическое сопротивление обработанного таким образом материала не изменяется под действием влаги воздуха, оседающей на поверхности деталей, так как вода образует изолированные друг от друга капли.

Для обработки пластических масс, например фенопластов, стекла и керамики, при наличии металлической арматуры при-

---

* Эмульсии получают с добавкой текстильных эмульгаторов и уксусной кислоты при перемешивании быстроходной мешалкой. Такая эмульсия стабильна в течение нескольких месяцев. В качестве эмульгаторов нельзя применять разрушающие эмульсию металлические мыла.

Таблица 21

Поверхностное электрическое сопротивление палочек из стекла пирекс после погружения их в 2%-ный раствор морской соли

Время погружения сутки	Электрическое сопротивление палочек, *мгом*			
	необработанные	обработанные линейным метилсилоксаном		
1 мин.	0,07; 0,14; 0,07; 0 05; 0,04; 0,05	∞	∞	∞	∞
1	0,09; 0,04; 0,05; 0,06; 0,05; 0,04	∞	∞	∞	∞
2	0,07; 0,05; 0,05; 0,04; 0,04; 0,04	∞	∞	∞	∞
4	0,01; 0,03; 0,06; 0,06; 0,09; 0,04	∞	∞	∞	∞
5	0,07; 0,04; 0,04; 0,03; 0,05; 0,03	∞	∞	∞	∞
6	0,07; 0,03; 0,04; 0,04; 0,04; 0,03	∞	∞	∞	∞
20	— — — — — —	∞	∞	∞	∞
45	— — — — — —	∞	∞	1 000 000	15 000

меняют также растворы термореактивных метилсиликоновых смол в толуоле. Промышленность изготовляет продукт, отверждаемый при 100° в течение 3 час. Если применять более разбавленные растворы, то достаточно двухдневной сушки при нормальной температуре. Продукт этого типа применяют также для пропитки бумаги [224, 1074].

Для гидрофобизации строительных материалов в последнее время применяют метилсиликонат натрия; это соединение получают растворением частично конденсированного гидролизата метилтрихлорсилана в водном растворе едкого натра. Метилсиликона натрия удобен тем, что его можно применять в водном растворе. Продажный продукт обычно представляет собой водный раствор с содержанием 20% $CH_3SiO_{1,5}$; перед применением его разбавляют водой в 10—150 раз. Метилсиликонат является натриевой солью очень слабой кислоты и поэтому взаимодействует с углекислотой, образуя нерастворимый гель полимерного метилсилоксана. Водный раствор продукта имеет щелочную реакцию (pH 13) и при помощи его можно гидрофобизировать только такие материалы, для которых щелочь безвредна, например бетон, кирпич, штукатурку, песчаник и другие строительные материалы. Гидрофобизация обусловлена выделением нерастворимого метилкремневого полимера чаще всего в результате взаимодействия с влажной углекислотой.

Влияние размеров органических радикалов и типа гидролизуемых групп на гидрофобизирующую способность

Гидрофобное действие кремнийорганических соединений зависит от целого ряда факторов. Уже раньше мы указывали, что очень важна химическая природа обрабатываемой поверхности и относительная влажность воздуха, при которой предмет вы-

держивают перед обработкой. Имеют значение также способы очистки поверхности и нанесения кремнийорганической пленки. Так, при обработке стекла лучшие результаты дала очистка поверхности хромовой смесью с последующим многократным спола-

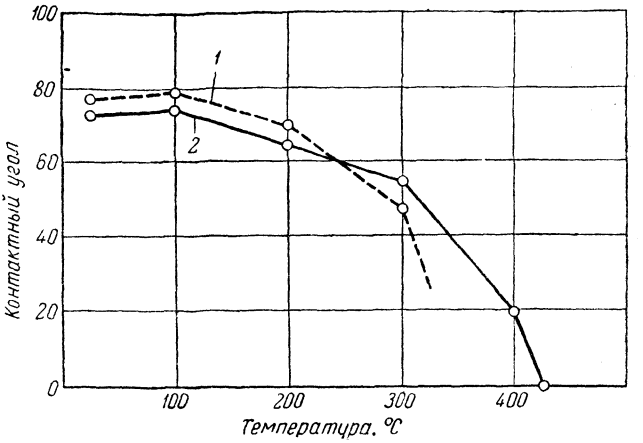


Рис. 18. Влияние способа нанесения гидрофобизирующей пленки на гидрофобность стекла:
1—пленка из раствора гидрофобизирующего реагента; *2*—пленка из водного раствора, нанесенная по методу Ленгмюра.

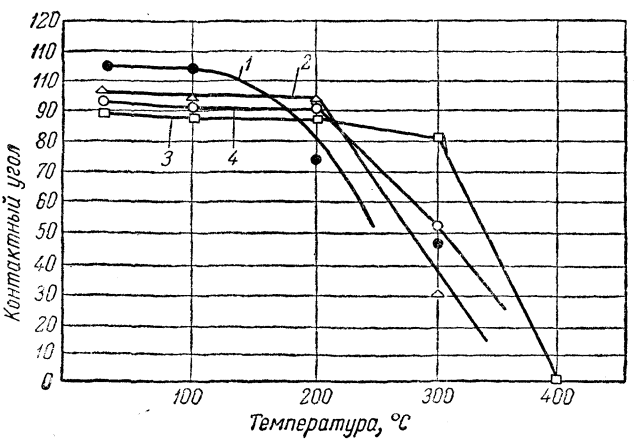


Рис. 19. Влияние размеров органического радикала на гидрофобизирующее действие реагента и на устойчивость к окислению:
1—$C_{12}H_{25}SiHCl_2$; *2*—$C_3H_7SiHCl_2$; *3*—CH_3SiHCl_2; *4*—$C_2H_5SiHCl_2$.

скиванием дистиллированной водой [982]. Были выяснены также различия в эффекте обработки для разных типов стекол [1993]. На рис. 18 показаны различия между свойствами пленок, нане-

сенных на стекло из раствора гидрофобизирующего реагента и приготовленных по методу Ленгмюра [1314, 1315].

Наибольший теоретический и практический интерес представляют различия между свойствами пленок, приготовленных из разных кремнийорганических соединений. Как видно на рис. 19, у поверхностей, обработанных соединениями типа $RHSiCl_2$, контактный угол с водой возрастает с увеличением числа атомов углерода в органическом радикале. Самый большой контактный угол дают лаурильные производные, самый малый—метильные.

При повышенных температурах органосилоксановый слой подвергается окислению, в результате чего он теряет свои гидрофобные свойства. Органические радикалы при окислении отщепляются с образованием альдегидов, органических кислот и углекислоты. Органосилоксановый полимер, образуя новые силоксановые связи, может повысить свою среднюю функциональность теоретически до 4, т. е. вплоть до образования двуокиси кремния. Стойкость к окислению органосилоксанового поверхностного слоя уменьшается пропорционально длине цепи органического радикала у кремния, так что при повышенных температурах наибольший контактный угол сохраняют метилпроизводные, а наименьший—лаурильные. Таким образом, порядок становится обратным. На рис. 20 показано поведение пленки, образованной полимером типа $(RHSiO)_x$. Как будет показано дальше, особенно типичной становится эта зависимость при уменьшении коэффициента трения.

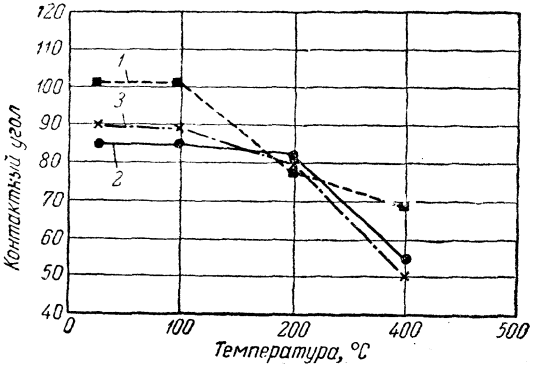


Рис. 20. Зависимость гидрофобности известково-натрового стекла от размера органических радикалов алкилгидросиланов, нанесенных из раствора:
1—$(C_{12}H_{25})HSiO$; *2*—$(C_2H_5)HSiO$; *3*—$(CH_3)HSiO$.

На рис. 21 показаны различия между свойствами пленок, образованных из разных типов метилсилоксановых полимеров. Линейные метилсилоксаны, оканчивающиеся триметилсилильной группой, более устойчивы к окислению и в случае отверждения при 300° имеют контактный угол больше 110°. Контактный угол у полимеров типа $(CH_3HSiO)_x$ наиболее постоянен при температурах до 350°, но никогда не достигает значений более 90° и быстро уменьшается при более высоких температурах. Линейный диметилсилоксан, заканчивающийся этоксигруппой, имеет

контактный угол не более 75°; термостойкость этого соединения также невелика.

Свойства поверхностей, гидрофобизированных полимерным гидролизатом с общей формулой $(C_{18}H_{37}SiO_{1,5})_x$, приготовленным из октадецилтрихлорсилана, приведены на рис. 21 для сравнения.

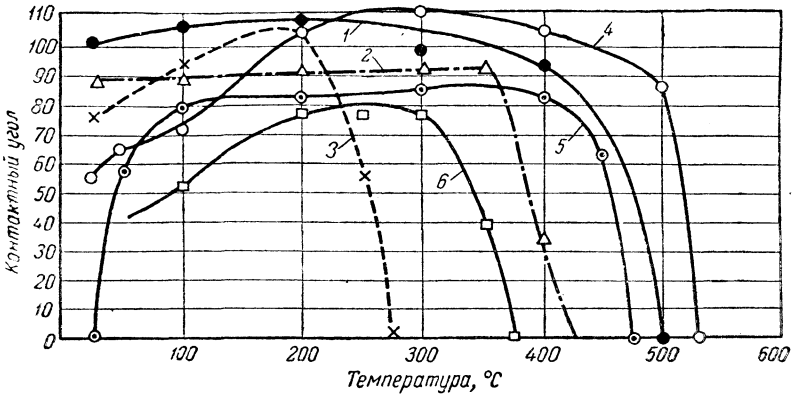


Рис. 21. Зависимости гидрофобности пленок из различных силоксанов от температуры:

1—диэтилсилоксан (245 сантистоксов); *2*—метилгидроксилоксан (100 сантистоксов) *3*—стеарилсилоксан $(C_{18}H_{37}SiO_{1,5})_x$; *4*—диметилсилоксан (500 сантистоксов); *5*—метилфенилсилоксан (610 сантистоксов); *6*—$C_2H_5O-[-Si(CH_3)_2O-]_{10}-C_2H_5$.

Контактный угол этого полимера с водой при низких температурах достаточно велик, но при температурах выше 200° он уменьшается так же быстро, как и в остальных кремнийорганических соединениях с алифатическими радикалами с длинной углеродной цепью. В противоположность этому метилфенилзамещенные сополимеры обладают значительно большей стойкостью к окислению, чем чистый диметилсилоксан [12].

Свойства поверхностных пленок (табл. 22), нанесенных на стекло из 0,02-%ного бензольного раствора октадецилтрихлорсилана, октадецилтриэтоксисилана и полимера $(C_{18}H_{37}SiO_{1,5})_x$, практически одинаковы. Из этих результатов видно, что характер кремнийорганического слоя зависит главным образом от соотношения R/Si и свойств негидролизуемых заместителей, связанных непосредственно с кремнием связью Si—C. Тип активных заместителей имеет второстепенное значение. Между свойствами пленок, образованных из мономерных соединений и из готовых полимеров, также нет существенного различия, если соблюдается то же соотношение R/Si и тип заместителя.

Таблица 22

Известково-натровое стекло, гидрофобизированное разными октадецилзамещенными кремнийорганическими соединениями

Гидрофобизирующие агенты	Контактный угол через 15 мин. Температура, °С						Поверхностное электрическое сопротивление при 50%-ной относительной влажности *ом*
	25	100	150	200	250	300	
$C_{18}H_{37}SiCl_3$	90	96	102	70	25	0	$1{,}0\cdot10^{13}$
$C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$	64	100	97	95	50	0	$7{,}0\cdot10^{11}$
$(C_{18}H_{37}SiO_{1{,}5})_x$	70	90	100	102	54	0	$3{,}5\cdot10^{12}$
Не обработанное	0	—	—	—	—	—	10^8—10^4

Способы применения кремнийорганических гидрофобизирующих средств

О применении кремнийорганических гидрофобизирующих средств в настоящее время имеется обширная литература. Больше всего сведений имеется о гидрофобизации изделий из стекла и керамики, бумаги, текстиля и строительных материалов [R126].

Гидрофобизация стекла [88, 801, 925, 1041, 1125, 2123, 2207, R32] приобрела важное значение в различных отраслях промышленности. На поверхности стекла имеются свободные гидроксильные группы и водная пленка, связанная частично вследствие адсорбции, а частично вследствие хемосорбции. Слабо адсорбированный слой воды, с одной стороны, обусловливает уменьшение контактного угла с водой, а с другой стороны, способствует разрушению поверхности стекла под действием атмосферных агентов. Из-за этого при хранении оптические приборы часто портятся, шлифованная поверхность стекла иногда становится матовой и шероховатой и покрывается мелкими трещинами. Для защиты стекол можно их гидрофобизировать обработкой кремнийорганическими соединениями.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление стекла возрастает при гидрофобизации от 10^7—10^8 *ом* до 13^{13}—10^{14} *ом* и сохраняет это высокое значение и при 100%-ной относительной влажности, когда поверхностное электрическое сопротивление негидрофобизированного стекла понижается в тысячи раз. При гидрофобизации метилкремневыми соединениями поверхностное электрическое сопротивление не изменяет своей величины даже при 300° и при соприкосновении с соленой водой. Эти свойства особенно ценны для электротехнического оборудования самолетов, военно-морских судов и т. п.

Силоксановый слой на поверхности гидрофобизированного стекла обусловливает лучшую адгезию органических соединений. Данное свойство используют при склеивании стекла со стеклом, для того чтобы повысить адгезию органических клеев к стеклу. Гидрофобные краски пристают к гидрофобизированному стеклу также значительно лучше [643, 1124, 1125].

Важным является применение кремнийорганических гидрофобизирующих средств для лабораторного стекла [811]. В аналитической химии гидрофобизация пипеток и бюреток упрощает работу и повышает точность. Сосуды лучше опорожняются и очищаются, а отмеривание объемов становится более воспроизводимым, так как водные растворы не пристают к поверхности стекла. Гидрофобизация кремнийорганическими соединениями уменьшает потери при выпаривании растворов в чашках, вызываемые распространением жидкости по стенкам за счет капиллярных сил. Облегчается также работа с кровью, вследствие понижения гемолиза. При работе с изотопами использование простого стекла приводит к обменной реакции между изотопом и стеклом, этого можно в значительной степени избежать гидрофобизацией.

При гидрофобизации остекления самолетов, автомобилей и судов удается в значительной степени понизить обледенение. При дожде вода на ветровом стекле автомобиля не растекается, а образует отдельные капли, которые легче сдуваются.

Для гидрофобизации стекла чаще всего применяют линейные диметилполисилоксаны; реже применяют метилхлорсиланы (в газообразной фазе* или в растворе) и метилхлорсилоксаны.

Керамику [52, 917, 1808] гидрофобизируют так же, как стекло; чаще всего гидрофобизации подвергают керамические изоляторы, применяемые для электротехнических целей [R42].

В последнее время в значительной степени расширилась *гидрофобизация строительных материалов* [R21, R58, R59, R64]. Бетон, известняк, песчаник, штукатурка, кирпич и т. п. сильно впитывают воду и удерживают ее в своих порах; их структура нарушается чередованием увлажнения и высыхания. Вода передвигается в порах посредством капиллярной миграции и благодаря этому разрушает материал. Растворимые в воде неорганические соли переносятся на поверхность материала и образуют потеки; тем самым уменьшается прочность и ухудшается внешний вид построек. Зимой вода в порах замерзает и разрывает даже самые твердые камни. Для некоторых строительных материалов гидрофобизация вообще является необходимым условием их применения: гипс, силикорк и гипсо-шлаковый бетон вообще не могут быть

* Обычно применяют метилсиликоновые масла с вязкостью 100—300 сантистоксов при 25° в форме 0,5—3%-ных растворов в органических растворителях (четыреххлористый углерод, бензол, толуол, бензин) или в виде 0,5 —3%-ной водной эмульсии. Стекло должно быть прежде всего тщательно очищено. Гидрофобизация проводится погружением в раствор и отверждением слоя полимера при повышенной температуре, обычно при 300° в течение 30 мин.

использованы в строительстве без гидрофобизации, так как подвержены влиянию влажности вследствие значительной растворимости их в воде.

Гидрофобизация строительных материалов производится для защиты их от сырости, однако при этом не должен нарушаться воздухообмен в сооружении. Таким образом, получают материалы, которые не смачиваются каплеобразной влагой, но пропускают водяные пары, образующиеся, например, при дыхании (указанный недостаток присущ защите масляными красками, парафином, смолами и металлическими мылами). Гидрофобизация кремнийорганическими соединениями, особенно 3—5%-ным раствором метилтрихлорсилана, этилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана или термореактивными силиконовыми лаками, отвечает таким требованиям. Еще более экономичным является применение водного раствора метилсиликоната натрия*, так как при этом отпадает надобность в относительно дорогих органических растворителях и не выделяется вызывающий ряд трудностей хлористый водород; очень удобно также и то, что метилсиликонат натрия можно наносить на свежеприготовленный непросохший материал. Гидрофобность сохраняется примерно в течение 3 лет [R100].

Растворы кремнийорганических гидрофобизирующих веществ проникают глубоко в поры материала. Стенки пор и все частицы материала, который приходит в соприкосновение с раствором, покрываются тонким невидимым химическистойким гидрофобным слоем полимера, причем существенным образом не изменяется ни внешний вид материала**, ни его воздухопроницаемость, а прочность даже несколько увеличивается. Гидрофобизированный материал не увлажняется даже при длительном дожде, однако он не применим для подземного строительства, так как под влиянием повышенного гидростатического давления вода проникает в поры. Однако увлажненный гидрофобизированный материал высыхает быстрее, чем не гидрофобизированный. Если заполнить крупные поры цемента цементной краской, поры которой намного меньше пор

---

* Продажный продукт [R81] (20%-ный раствор) перед применением разбавляют водой в 10—150 раз. Для обработки строительных материалов, работающих в очень тяжелых условиях, например для черепицы, применяют разбавления 1 : 20, для бетона 1 : 40, а для небольших предметов, которые можно окунать, применяют разбавление 1 : 80. Расход разбавленного раствора на 1 $м^2$ колеблется в пределах 150—300 *мл* и зависит главным образом от пористости материала. Избыток раствора, который не всасывается в поры, дает белые потеки. Эти растворы чаще всего наносят кистью или пистолетом; обычно достаточно одного покрытия, но очень напряженные части покрывают дважды. При работе необходимо соблюдать такие же меры предосторожности, как при работе с жидким стеклом и другими щелочными растворами.

** Если строительный материал содержит пигмент, может произойти изменение цвета под влиянием хлористого водорода или щелочи. Если материал содержит соединения железа, то щелочи вызывают потемнение, поэтому следует предварительно испытать действие гидрофобизирующих растворов. При нормальных условиях тон окраски после образования полимерного слоя становится несколько более светлым.

цемента, то гидрофобизация препятствует прониканию воды и под значительно бо́льшим гидростатическим давлением. Для этих целей можно выпускать в продажу специально приготовленную смесь цементного порошка с сухим порошкообразным метилсиликонатом.

Гидрофобизация строительного материала существенным образом улучшает также термоизоляционные свойства, так как при повышении влажности материала на 10% теплопроводность повышается на 150%. Это особенно важно для сильно гигроскопичных материалов, например пенобетона, который поглощает около 50% воды.

Гидрофобизация бумаги [224, R92, R106] пока производится в небольшом масштабе. Гидрофобизированная бумага сохраняет прочность при повышенной влажности и меньше прилипает к некоторым сильно липким органическим материалам. Поэтому ее применяют в промышленности для завертывания невулканизированного каучука, который обычно трудно очистить от остатков упаковочной бумаги. Ее можно употребить также для упаковки асфальта, твердого клея, смол, воска и пищевых продуктов, для упаковки мороженых овощей (лед не прилипает к бумаге), при приготовлении пирожных и др. [R43, R45, R87].

Гидрофобизированная фильтровальная бумага не пропускает воду, в то время как органические растворители с низким поверхностным натяжением проходят через нее быстрее. Это свойство можно использовать в лабораториях для разделения эмульсий органических соединений. Гидрофобизация бумаги делает возможным сохранение написанного текста во влажных условиях; повышает долговечность географических карт, документов, чертежей и плакатов; улучшает диэлектрические свойства бумаги, непосредственно зависящие от влажности (используется, например, при изготовлении конденсаторной бумаги). Из гидрофобизированной бумаги изготовляют и некоторые предметы домашнего обихода, которые могут входить в соприкосновение с водой.

Гидрофобизацию бумаги иногда проводят метилхлорсиланами в газовой фазе; это можно осуществить в виде непрерывного производственного процесса; однако даже при мгновенной нейтрализации хлористого водорода происходит понижение предела прочности бумаги при разрыве и при изгибе. Поэтому чаще всего для гидрофобизации применяют водные эмульсии метилгидросиликонового масла*. Водные эмульсии можно прибавлять непосредственно к

*Основная водная эмульсия метилгидросилоксана содержит около 50% силиконового компонента, около 6% эмульгатора (например, органических четвертичных аммониевых солей), остаток—вода. Эмульсии можно стабилизировать уксусной кислотой (pH эмульсии должен колебаться в пределах 6,0—6,5). Основную водную эмульсию перед применением разбавляют до концентрации 0,5—5%; однако при этой концентрации эмульсия мало устойчива и ее необходимо немедленно использовать. Основные эмульсии нельзя хранить в герметичных сосудах, так как из них непрерывно выделяются небольшие количества водорода.

бумажной массе или применять непрерывную пропитку бумаги эмульсией в процессе производства. После пропитки бумаги необходимо дать эмульсии стечь и высушить бумагу. Затем гидрофобизующий состав фиксируют (например, 2—5 мин. при 170° или 10—30 мин. при 150°). Время и температуру закрепления можно понизить добавлением 2% катализатора, например цинковых солей карбоновых кислот. При отверждении необходимо отсасывать образующийся водород во избежание взрыва. Очень хороших результатов можно достигнуть также при гидрофобизации бумаги водной эмульсией легкоотверждающегося силиконового лака; метилсиликонат натрия можно применять только при изготовлении картона.

Текстиль [548, 552—554, 1480, 1850, 2196, R6, R25—R27, R125], гидрофобизированный кремнийорганическими соединениями, не смачивается и не пропускает воду, однако пропускает водяные пары, поэтому ношение гидрофобизированных тканей не вызывает неприятных ощущений. Гидрофобизированные ткани по своему внешнему виду ничем не отличаются от обычных, они более мягки и приятны на ощупь. Водопоглощение гидрофобизированного текстиля понижается приблизительно в 20 раз; также сильно уменьшается загрязняемость ткани грязью, чернилами и т. д., поскольку загрязнения плохо прилипают к несмачиваемой поверхности. Гидрофобизированные ткани теряют свои свойства при длительном кипячении в воде или при действии горячих органических растворителей [R1, R28, R30, R37—R39, R54, R48, R53, R55, R56, R63, R76, R102, R115, R129].

Для гидрофобизации текстиля метилхлорсиланы еще менее пригодны, чем для гидрофобизации бумаги. Поэтому обычно для этой цели применяют эмульсии (реже растворы) метилгидросилоксанов или смеси диметилсилоксана и метилгидросилоксана [R27, R28, R39, R44], их температура отверждения хорошо переносится текстилем. Можно также применить смесь мочевиноформальдегидного конденсата или меламино-формальдегидного конденсата с диметилполисилоксаном или метилгидросилоксаном, а также еще более сложные смеси с органическими высокомолекулярными веществами. Эти смеси также лучше всего применять в виде эмульсии [R101].

Перед гидрофобизацией текстиль необходимо освободить от шлихты и аппретур [R53], иначе нельзя достигнуть оптимальных свойств.

Если ткань трудно пропитывается в ванне, то необходимо весь процесс повторить. Оптимальный расход кремнийорганических соединений для гидрофобизации зависит от типа ткани, и обычно колеблется в пределах 1,5—2,5% вес.; однако иногда достаточно и 0,5%, а в других случаях расход кремнийорганических соединений достигает даже 4—5%. Силиконовое покрытие можно удалить с текстильного волокна обработкой раствором, содержащим 60 *мл* плавиковой кислоты на

1000 *мл* воды, в течение получаса при 50°. Затем необходимо ткань выстирать в мыльном растворе при 60°.

Для *гидрофобизации кожи* [R34, R71—R74, R83] применяют растворы или водные эмульсии метилгидросилоксана [R119] и некоторых силиконовых легкоотверждаемых лаков, а также растворы аминосиланов. Гидрофобизированная кожа лучше переносит действие воды и поэтому более долговечна, не гниет и не плесневеет.

Нанести слой кремнийорганического соединения *на металл* довольно трудно; легче всего он образуется на алюминии, магнии и их сплавах, поскольку силиконовый слой здесь может быть химически связан с поверхностью материала. Поверхность стальных предметов перед гидрофобизацией должна быть предварительно подготовлена фосфатированием [1004].

При действии паров метилхлорсиланов на многие водорастворимые соединения они становятся менее гигроскопичными; их растворимость в воде также заметно уменьшается. Этот способ можно использовать для обработки поваренной соли, азотнокислого аммония, фармацевтических препаратов, липких кондитерских и других пищевых изделий; его можно применить также для придания гигроскопичности удобрениям, которые при гидрофобизации теряют способность к комкованию.

Для сыпучих материалов, например стеклянной ваты, песка, применяемых в качестве изоляции в горном электротехническом оборудовании, диатомита и других тепло- и электроизоляционных материалов, удобной является гидрофобизация в газовой фазе [1234, 1763, 2143].

При помощи метилхлорсиланов в газовой фазе удается гидрофобизировать гигроскопичный гель двуокиси кремния настолько, что его можно применять как материал для звуко-, и теплоизоляции; гидрофобизированный гель применяется и в качестве наполнителя для резины [1729].

Другие наполнители, как, например, каолин [2112], совмещаются с каучуком лучше, если они гидрофобизированы кремнийорганическими соединениями. Свойства силиконового каучука также улучшаются, если применяемые в производстве наполнители (двуокись кремния, окись алюминия и т. д.) предварительно гидрофобизированы при помощи алкилхлорсиланов [1759, R122]. Подобное явление наблюдается и при изготовлении консистентных смазок из минеральных масел, наполненных активными сажами. Гидрофобизированная сажа лучше диспергируется в масле, кроме того, при более высоких температурах повышается и стойкость смазки к окислению, так как негидрофобизированная сажа катализирует окисление минеральных масел [2264].

Гидрофобизацию сыпучих материалов в газовой фазе можно провести очень экономично противоточным непрерывным способом,

при котором материал сначала увлажняют или сушат до нужной влажности, затем гидрофобизируют и, наконец, продувают током сухого воздуха для удаления выделившегося хлористого водорода. Вследствие незначительного расхода гидрофобизирующего реагента и полной автоматизации процесса этот способ дешевле какого-либо другого способа гидрофобизации.

В последнее время в значительной степени расширяется применение метилсиликоната натрия: добавление его 2%-ного раствора к алкидным, бутадиен-стирольным или казеиновым эмульсиям, лакам и краскам позволяет мыть окрашенные предметы; его применяют и для гидрофобизации наполнителей, удобрений, пигментов, инсектицидов и бездымного пороха; как пеногаситель, а также в качестве смазки для пресс-форм при прессовании пластмасс; в текстильной промышленности его можно использовать для снижения усадки тканей и регенерации целлюлозы.

Был опубликован целый ряд других предложений о практическом применении неполярных силоксановых пленок.

Большинство этих предложений в промышленном масштабе до сих пор не использовано.

Гидрофобизированные фильтры из пористого стекла можно применить для разделения водной и газовой фазы, так как они проницаемы только для газов [155]. Метилсилоксановые пленки понижают адгезию пищевых продуктов и углеродистых остатков к кухонной посуде, вследствие чего последняя легче чистится; это касается также бутылок, резервуаров и пр. [R94, 2194]. Согласно литературным данным, хорошие результаты дает гидрофобизация фундаментов построек, нефтяных буровых скважин, форм для производства фотографических пластинок. Был предложен также способ флотационного разделения руд, основанный на их предварительной обработке парами метилхлорсиланов. Гидрофобизацией электрических изоляторов можно уменьшить поверхностную проводимость [2071]. Интересным является также применение метилсиликоновых масел для получения пленок на некоторых материалах; более детально об этом будет сказано далее.

Сухая смазка кремнийорганическими пленками

Как мы уже указывали в начале этой главы, слой кремнийорганических полимеров уменьшает коэффициент трения обработанной поверхности [1455]. Как видно на рис. 22, уменьшение коэффициента трения пропорционально размерам органического радикала, связанного с кремнием. Наоборот, стойкость к окислению слоя падает с увеличением числа углеродных атомов алифатической цепи (см. гидрофобизацию).

Из графиков на рис. 23 и 24 видно, что свойства пленок метилзамещенных полимеров существенно не изменяются даже при 400°, в то время как коэффициент трения пленки лаурилпроизвод-

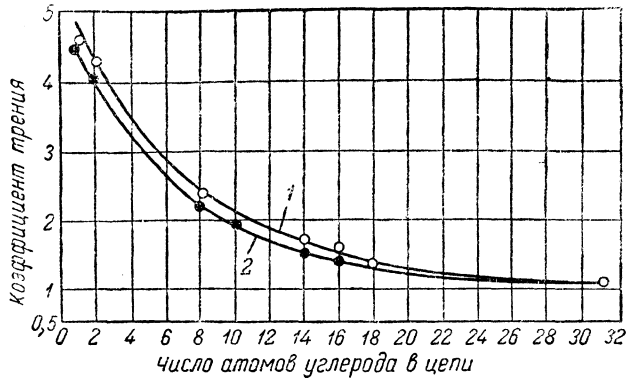


Рис. 22. Зависимость коэффициента трения обработанной поверхности от размера органических радикалов силоксана, образующего пленку:
1—сразу после обработки; 2—после выдержки в течение ночи.

ного [982] быстро увеличивается уже при температуре выше 100°.

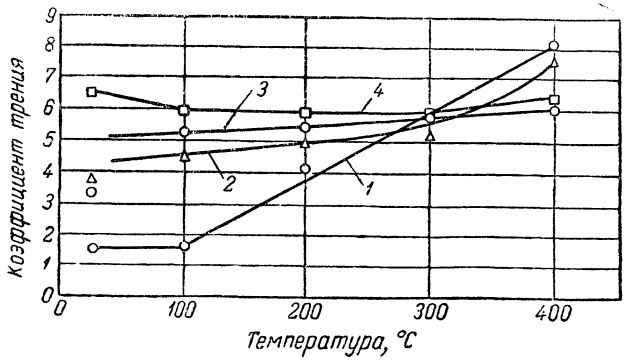


Рис. 23. Зависимость коэффициента трения мягкого стекла, обработанного 0,02%-ными растворами различных алкилдихлорсиланов, от размера органических радикалов, входящих в эти соединения:
1—$C_{12}H_{25}SiHCl_2$; *2*—$C_3H_7SiHCl_2$; *3*—$C_2H_5SiHCl_2$; *4*—CH_3SiHCl_2.

Из сравнения этих графиков вытекает, что применение мономерных алкилхлорсиланов и полимеров при одинаковых соот-

ношениях R/Si дает приблизительно одинаковые результаты. Наше заключение и в данном случае остается тем же, что и при рассмотрении процесса гидрофобизации.

Сухая смазка кремнийорганическими пленками может быть применена при решении ряда технических проблем. Практическими испытаниями было доказано увеличение долговечности подшипников при их смазывании [261], возможность применения сухой смазки для стали, меди, серебра и платины [898].

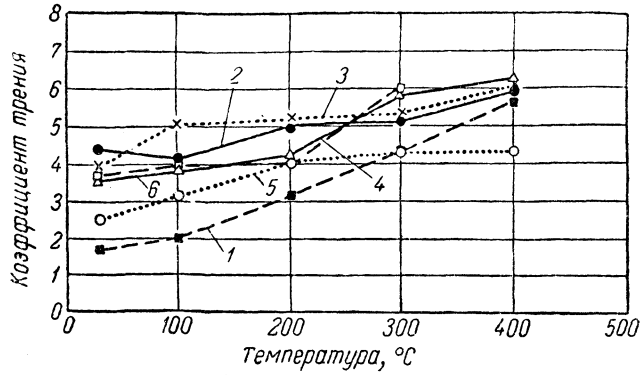


Рис. 24. Зависимость коэффициента трения мягкого стекла, обработанного 0,02%-ными растворами различных моноалкилсилоксанов, от размера органических радикалов, входящих в эти соединения:
1—$(C_{12}H_{23})HSiO$—; *2*—$(C_2H_5)HSiO$—; *3*—$(CH_3)HSiO$—; *4*—$(C_3H_5)HSiO$—; *5*—C_6H_5HSiO—; *6*—$(C_4H_9)HSiO$—.

Смазывание стеклянных волокон [223, 1009] для уничтожения трения при прядении и тканье применяют в промышленном масштабе [238, 543]. Для этой цели применяют преимущественно алкилхлорсилан с алифатической цепью в двенадцать или больше углеродных атомов, так как требования к термической стойкости в данном случае невелики.

В. Применение эфиров ортокремневой кислоты

1. ЭФИРЫ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ КАК ИСТОЧНИК ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

Двуокись кремния, которую применяют как наполнитель для каучука, должна быть очень тонкой, инертной и очень чистой. Она придает каучуку гладкость [775], повышает предел прочности при растяжении и улучшает диэлектрические свойства. Двуокись кремния в нужной форме получают сжиганием кремнийорганических соединений (например, эфиров ортокремневой кислоты)

с горючим газом (например, светильным газом). Продукт сгорания пропускают через ловушку, в которой улавливается окись кремния с величиной частиц до 0,1 μ [1420, S73]. Этот же продукт можно получить при сжигании четыреххлористого кремния в водородном пламени [108, 1919, S20, S34, S77] или при гидролизе его водой при 300° [S6].

Приготовление люминесцентных материалов

Для приготовления высокоэффективных фосфоресцирующих и флуоресцирующих материалов применяют силикаты, полученные при высокой температуре из мелкодисперсной двуокиси кремния и солей цинка и марганца. Двуокись кремния получают непосредственно в растворе солей марганца и цинка гидролизом эфиров ортокремневой кислоты. После сушки и размола смесь сплавляют при температуре около 1000°. Время, необходимое для сплавления, в 3 раза меньше, чем в случае, когда применяют порошковые смеси отдельных компонентов.

Благодаря сокращению продолжительности сплавления увеличивается поверхность люминесцентного материала и его эффективность [730, 916, 1447].

Изготовление изделий из спеченного кварца

Трубки, тигли и другие изделия из плавленого кварца изготовляют при высоких температурах в специальных печах. Однако стеклоподобную керамику можно получить при спекании очень тонкой двуокиси кремния при сравнительно низких температурах. После замешивания ее с водой изделия из пастообразного материала изготовляют отливкой в гипсовые формы. После сушки их спекают при температуре 1200—1450°. Образуется непористый материал, подобный плавленому кварцу. Физические свойства этого материала, например температура плавления, коэффициент преломления, твердость, не отличаются от свойств плавленого кварца. Вместо воды можно применять растворы полимеров (например, производных целлюлозы). Из гомогенной смеси выдавливают трубки, стержни и т. д. Дальнейший процесс аналогичен [941, 1014, 1340].

Приготовление не отражающего свет стекла

Поверхность стекла покрывают прозрачным слоем, который препятствует отражению света. Изделия из стекла погружают в раствор четыреххлористого кремния, например в четыреххлористом углероде. Стекло сушат на воздухе, причем четыреххлористый кремний гидролизуется влагой воздуха. Матовую поверхность стекла полируют и процесс повторяют. Стекло перед погружением должно быть тщательно очищено. Обработку повторяют 7—8 раз. Удобнее всего работать с 1%-ным раствором

четыреххлористого кремния; при более низких концентрациях погружение и полировку надо проводить большее число раз. Число операций зависит от типа стекла, концентрации раствора и атмосферных условий. Отражение света от обработанного стекла составляет около 1—2%. После превышения оптимального числа операций отражение света увеличивается [2241, S57].

2. ПРИМЕНЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Теплоносители

Наиболее распространенными теплоносителями являются горячая вода и водяной пар. Однако в самых разнообразных отраслях промышленности, и особенно в химической, многие технологические процессы протекают при очень высоких температурах. Насыщенный водяной пар можно применять для процессов при температуре до 200°. Возможность его применения при более высоких температурах сильно ограничена, так как давление насыщенного водяного пара при 250° составляет 40 *ат*, при 350°—168 *ат*, а его критическая температура 374°. Для температур выше 200° обычно применяют топочные газы, в некоторых случаях электрообогрев. Реже в качестве теплоносителей применяют минеральные масла, легкоплавкие сплавы или металлы (свинец, сурьма), сплавы неорганических солей, ртуть, а в последнее время—органические соединения.

Свойства материалов, пригодных для применения в качестве теплоносителей, приведены в табл. 23.

Применение *топочных газов* имеет свои положительные и отрицательные стороны. К числу преимуществ следует отнести малые эксплуатационные расходы и простоту установки, к недостаткам—возможность местного перегрева, трудность регулирования температуры, низкий коэффициент теплопередачи.

При применении *минеральных масел* можно легко регулировать температуру, осуществлять равномерный обогрев и быстрое охлаждение. Масла характеризуются низким коэффициентом теплопередачи. Их применение связано с дорогостоящим аппаратурным оформлением. Минеральные и нефтяные масла горючи и разлагаются; они очень чувствительны к случайным перегревам, которые легко возникают при работе в промышленных масштабах, причем разложение масла может вызвать нарушение работы циркуляционного насоса. Малая теплостойкость масел вызывает при длительном нагревании загустение масла, увеличение его вязкости и осаждение продуктов разложения на стенках циркуляционной системы.

Применение *ртути* дает возможность хорошо регулировать температуру. Ртуть отличается хорошей термической стойкостью,

Таблица 23

Физические свойства некоторых теплоносителей

	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Максимальная рабочая температура, °С	Температура вспышки, °С	Удельный вес *кг/м³*	Удельная теплоемкость, *ккал/кг·°С*
1	2	3	4	5	6	7
Топочные газы	—	—	1000	—	—	—
Минеральные масла	—	—	250	—	—	—
Ртуть	—39	357	650	—	1355	0,033 (от 0 до 375°)
Металлы и их сплавы	—	—	600	—	—	—
Сплав нитратов и нитритов	140	680	530—540	—	—	—
Дифенил	<76	255	370	113	846 (при 250°)	0,438 (при 100°)
Окись дифенила	27	289	370	115	884 (при 250°)	0,455 (при 100°)
Нафталин	80	218 (субл.)	300	80	850 (при 250°)	0,430 (при 100°)
Хлорнафталин	—	—	310	—	—	—
Тетрахлордифенил	—7	340	300	700	—	—
Глицерин	—19	290	170—180	176	1264	0,576 (от 0 до 50°)
Даутерм (дифенил—окись дифенила)	12	258	385	102	871 (при 250°)	0,455 (при 100°)
Порошкообразные теплоносители (флюид-процесс)	—	—	>500	—	—	—
Тетракрезоксисилан	—40	435—440	350	255	1125 (при 15°)	0,400 (при 25°)
Метилфенилсиликоновое масло	от —30 до —50°	—	300(N_2)	316	1112 (при 25°)	0,370 (при 27°)

высокой температурой кипения и низким давлением пара; расходы по эксплуатации системы умеренные.

К недостаткам следует отнести: необходимость постоянного наблюдения за аппаратурой, высокую стоимость установки, вредность для здоровья, высокий удельный вес, высокую стоимость ртути.

Металлы и сплавы обеспечивают хорошее регулирование температуры. К недостаткам можно отнести: высокий удельный вес, вредность для здоровья, высокую температуру плавления.

Смесь нитратов и нитритов (оптимальный состав: 40% нитрита натрия, 7% нитрата натрия, 53% нитрата калия или 45% нитрита натрия и 55% нитрата калия) устойчива при высокой температуре. Высокая температура плавления смеси обусловливает необходимость оборудования всех частей нагревательной системы вспомогательным обогревом; при соприкосновении с органическими веществами смесь взрывает, коэффициент теплопередачи смеси высокий.

Глицерин удобен тем, что его можно применять в качестве незастывающей охлаждающей жидкости. Гигроскопичен, присутствие 1% воды понижает его температуру кипения с 290 до 239°.

Одним из неудобств применения некоторых органических соединений является их сравнительно высокая температура плавления, вследствие чего они могут застывать в коммуникациях, что влечет за собой необходимость разогревания всей циркуляционной системы. В связи с этим в промышленности обычно применяют смеси, которые имеют более низкую температуру застывания, чем индивидуальные органические соединения.

Даутерм представляет собой эвтектическую смесь дифенила и окиси дифенила. Состав смеси: 26,5% дифенила, 73,5% окиси дифенила. Иногда применяют смесь окиси дифенила и нафталина в соотношении 85 : 15. Сравнение давления паров воды и эвтектической смеси дифенила и окиси дифенила при разных температурах приведено в табл. 24.

Таблица 24

Сравнение давления паров воды и эвтектической смеси дифенила и окиси дифенила при разных температурах

Температура, °С	Давление паров, *ат*	
	дифенил—окись дифенила	водяной пар
200	0,25	15,9
300	2,4	87,6
350	5,3	168,6
400	10,6	—

Перенос тепла *порошкообразными теплоносителями*—«флюид-процесс» был описан в 1947 г. Температура реакционного пространства поддерживается при помощи порошкообразного материала с величиной частичек 1—100 μ, приведенного в состояние «кипящего слоя» газом, имеющим скорость 30—150 *см/сек*. Равномерное распределение температуры по всей обогреваемой системе

и быстрый перенос тепла обеспечиваются характерным передвижением порошкообразного материала в «кипящем слое». Схема установки, обогреваемой порошкообразным теплоносителем, изображена на рис. 25.

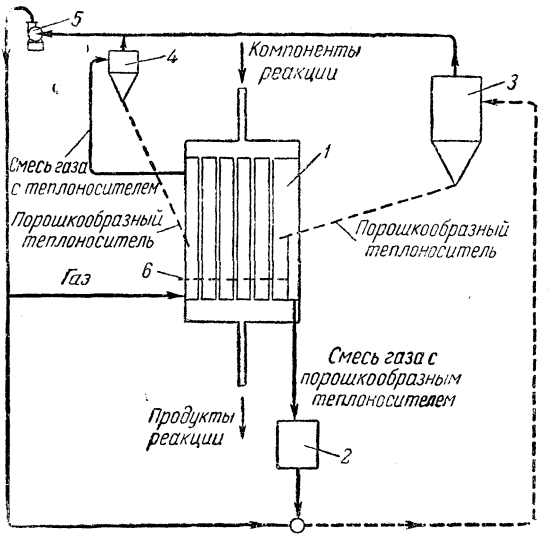


Рис. 25. Схема установки для обогрева трубчатого реактора порошкообразным теплоносителем в кипящем слое:

1—трубчатый реактор; *2*—теплообменник; *3*, *4*—циклоны; *5*—рециркуляционный насос для подачи газа; *6*—перфорированный распределитель для газа.

В качестве теплоносителей до 350° применяют ароматические, а иногда смешанные алифатические и ароматические эфиры кремневой кислоты*. Они кипят выше 400° (обладают наиболее высокой температурой кипения из всех указанных органических соединений), а температура застывания их очень низкая от —40 до —50°, вследствие чего они остаются жидкими в широком интервале температур.

Ниже приведены физические свойства одного из представителей этого типа соединений—тетракрезоксисилана:

Температура кипения, °С	435—440°
Удельный вес (при 15°), *г/см*³	1,125
Вязкость, сантистоксы	
при 25°	32,2
при 65°	7,3
Удельная теплоемкость при 25°, *ккал/кг·°С* .	0,4
Средний коэффициент расширения, 1/°С	
от 0 до 100°	0,000775
от 0 до 400°	0,000977
Температура вспышки	255

* См. статьи: 190, 539, 1131, 1514, 1726, 1812, 2134, H37, H46, H180, S16, S17, S19, S51, S52, S53, S55, S56, S64, S65, S70, S80.

Эти вещества можно применять только в жидкой фазе, так как пары их не стойки. Схема установки, обогреваемой силиконовыми теплоносителями, показана на рис. 26.

Силиконовые теплоносители не вызывают коррозии и инертны к большинству конструктивных материалов, а также не вступают во взаимодействие с материалами, применяемыми для прокладок, например прессованным асбестом и др. Только спла-

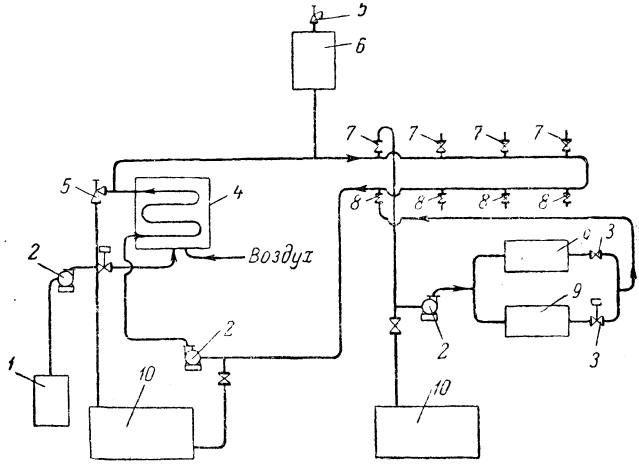


Рис. 26. Схема установки, обогреваемой силиконовыми теплоносителями:
1—резервуар для мазута; *2*—циркуляционные насосы; *3*—регулировочные вентили; *4*—нагреватель для теплоносителя, отапливаемый мазутом; *5*—предохранительные вентили; *6*—расширительный сосуд; *7*—подача теплоносителя; *8*—возврат теплоносителя; *9*—реакторы, обогреваемые теплоносителем; *10*—резервуары для теплоносителя.

вы магния, цинка и алюминия действуют на них как катализаторы разложения. Силиконовые теплоносители почти негорючи, трудно воспламеняются, не поддерживают горения. Теплоноситель подогревают в теплообменнике электричеством, газом или другим способом и перекачивают в обогреваемую систему специальным насосом. Вся система работает без давления или при слегка повышенном давлении—за счет изменения объема теплоносителя в расширительном сосуде. Существенным недостатком такого типа теплоносителей является сравнительная легкость гидролиза при высоких температурах даже под влиянием влаги из воздуха. Поэтому, чтобы предотвратить попадание влаги из воздуха, необходимо работать либо в закрытой системе, либо с воздушным клапаном, снабженным осушителем, помещенным в наиболее холодном месте установки. При гидролизе выделяется фенол, который понижает температуру кипения теплоносителя, и образуются высшие полиэфиры, причем увеличиваются вязкость и плотность. Низкокипящие фенолы ухудшают свойства теплоносителя, поэтому к нему предварительно добавляют ангидриды высших органичес-

ких кислот, с которыми освободившийся фенол образует высококипящие эфиры [2217, S13]. При сравнении этих жидкостей с остальными теплоносителями видно, что они остаются жидкими в более широком интервале температур, обладают более высоким пределом рабочей температуры, не вызывают коррозии, не горючи и не токсичны. Их можно применять и в производстве пищевых продуктов и лекарственных препаратов, ибо их присутствие можно легко обнаружить в самых незначительных концентрациях (0,001%).

Жидкости для холодильных ванн

Неводные охлаждающие жидкости, например спирты, действуют корродирующе на разные металлы (сталь, медь, алюминий и др.), особенно при повышенной температуре и в контакте с воздухом. Корродирующего действия можно избежать прибавлением 0,01—1% метилового, этилового, бутилового, амилового или бензилового эфира ортокремневой кислоты. Например, охлаждающая смесь из нитропропана, псевдокумоловой фракции и этилсиликата имеет следующие физические свойства [453, 1515, S18]:

Удельный вес, *г/см*^{3}	0,955
Температура вспышки, °С	51
Температура кипения, °С	133
Вязкость, сантистоксы:	
при 37,7°,	0,78
» —40,0° »	3,3
» —56,7° »	6,25
Температура застывания, °С	Ниже —84,4

Пеногасители

Гидролизованные и частично сконденсированные эфиры ортокремневой кислоты, приготовленные регулируемым гидролизом метиловых и этиловых эфиров водой, имеют хорошие пеногасящие свойства. Продукт почти нерастворим в нефтяных маслах и имеет очень низкое поверхностное натяжение. Пеногасящее действие повышается с увеличением молекулярного веса вещества и температуры кипения. Одновременно уменьшается растворимость в нефтяных маслах. Пеногасящая способность сохраняется более суток. Соединение не оказывает вредного действия на масло и препятствует образованию эмульсии с водой. Пеногаситель в масле очень тонко диспергирован (величина отдельных частичек составляет 2—0,3 μ и меньше). Его добавляют в масло непосредственно или в виде 1%-ного раствора [258, 2112].

Полибутоксисилоксаны обладают свойствами, подобными свойствам ароматических эфиров кремневой кислоты; они приготовляются частичным гидролизом хлорбутоксисиланов (см. стр. 124).

При нормальных условиях они устойчивы к гидролизу, гидролизуются водой только при повышенных температурах.

Полиэфирные жидкости обладают исключительной термостойкостью. При перегонке в вакууме при 380° установлено только незначительное разложение; так же как и у силиконовых жидкостей, вязкость полибутоксисилоксанов с температурой изменяется незначительно, особенно для жидкостей с малой вязкостью (рис. 27). Полибутоксисилоксаны обладают также более низкой температурой застывания (около —100°) и лучшими смазывающими свойствами, чем силиконовые жидкости. Другим их важным свойством является малое изменение вязкости с изменением давления.

Ниже приведены физические свойства полибутоксисилоксановых жидкостей:

Удельный вес, *г/см*³ (при 20°), ...	1,0028
Температура воспламенения, °С	475°
Температура вспышки, °С	405°
Температура застывания, °С	Ниже —75°
Вязкость, сантипуазы при 20°	10,15
» —20°	199

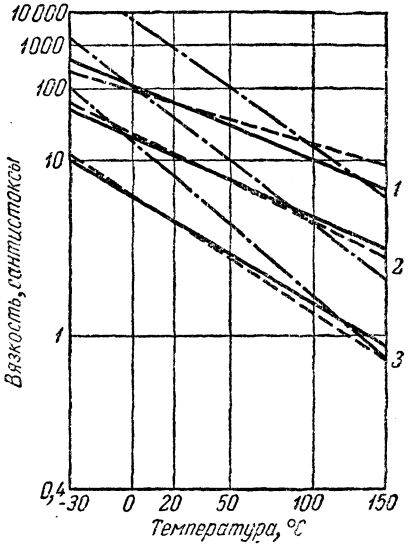


Рис. 27. Зависимость вязкости минеральных масел, полибутоксисилоксановых и силиконовых жидкостей от температуры.

Сплошной линией показаны полибутоксисилоксановые жидкости, пунктиром—силиконовые, тире с точкой—минеральные масла. Исходная вязкость приведена при 20°:
1—55 сантистоксов; *2*—11 сантистоксов; *3*—3,5 сантистокса.

Соединения, приготовленные переэтерификацией тетраэтоксисилана эфирами рицинолевой кислоты, применяют как тормозные жидкости. Они обладают низким давлением пара, хорошими смазывающими свойствами, относительно низкой вязкостью, являются индифферентными к стали, алюминию, меди, каучуку и другим материалам гидравлических тормозных систем и снижают до минимума износ движущихся частей системы. Соединение, содержащее 55% бутилцеллозольва и 45% кремневого соеди-

нения [1959, H66, H73], обладает следующей вязкостью (в сантистоксах):

При 32,2°	25
» 23,3°	460

До 160° вещество нелетуче.

В качестве гидравлических жидкостей можно также использовать полиэфиры, которые являются сравнительно стойкими, имеют высокую температуру кипения и более низкий температурный коэффициент вязкости, чем нефтяные масла [679, 862, 1312].

Смолы и прессматериалы

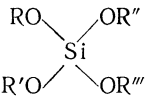
При контролируемом гидролизе и конденсации низших эфиров (например, метилового, этилового и ариловых) образуются, в зависимости от степени конденсации, масла или смолы. Смолы затвердевают при 150—200°; устойчивы до 160°. Они стойки к воде и кислотам, имеют гладкую поверхность, хорошую адгезию и хорошие изоляционные свойства. Прессматериалы с большой химической и термической стойкостью приготовляют наполнением смол (например, древесной мукой) и прессованием при нагревании [44, 302, 1609, 1822, 2095, H64, S68, S75, S76, S79, S82].

Пластификаторы, диспергаторы и смазки для оборудования, работающего при высоком давлении

Эфиры ортокремневой кислоты и нормальных спиртов с 8—14 атомами углерода применяют в качестве пластификаторов для целлюлозных лаков, как смазки для приборов, работающих при высоком давлении, и как диспергаторы. Так, например, тетрадодецилоксисилан представляет собой масло с низкой вязкостью и низким давлением пара при нормальной температуре, растворим в органических растворителях и нерастворим в воде [212, 896, 1356, 1965, H60, H66, H90, H114, H242, S7, S38, S62].

Полимеры непредельных эфиров ортокремневой кислоты

Непредельные эфиры ортокремневой кислоты типа



в которых хотя бы один органический радикал содержит двойную связь, полимеризуются в жидкие или твердые вещества. Поли-

меризацию можно ускорить повышением температуры, в отдельных случаях повышением давления (чтобы реакция протекала в жидкой фазе), перекисными катализаторами или облучением ультрафиолетовым светом. Скорость полимеризации определяется также числом двойных связей в мономере. Твердые полимеры прозрачны, стойки к истиранию, нерастворимы во всех органических растворителях и не размягчаются при 300°. Твердость и прозрачность полимера определяется чистотой мономера. Эфиры, частично полимеризованные в растворе, применяют для обработки бумаги, тканей, дерева, металлов и пластмасс. После обработки полимеризацию заканчивают нагреванием. Поверхность становится более твердой, более стойкой к коррозии и менее горючей. Для приготовления эфиров ортокремневой кислоты пригодны следующие непредельные спирты: аллиловый, кротиловый, металлиловый, 2-хлораллиловый, изокротиловый, изопропениловый, фуриловый, дивинилкарбинол, этилвинилкарбинол и др. [786, 788, 1689, 2042].

3. КОМБИНАЦИИ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПЛАСТИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Модификация пластмасс

Добавление эфиров. При добавлении эфиров ортокремневой кислоты к твердым полимерам повышается их водостойкость, твердость, адгезия (к стеклу, керамическим изделиям, металлам и дереву), долговечность и гладкость поверхности; ускоряется отверждение, понижается горючесть и плавкость органического полимера, повышается стойкость к органическим растворителям, щелочам и кислотам, а также термическая устойчивость.

Таким путем модифицируют нитроцеллюлозные лаки, виниловые смолы, мочевино-формальдегидные смолы и др. При добавлении частично гидролизованных эфиров ортокремневой кислоты, например к алкидным смолам, образуются быстро высыхающие твердые пленки, не изменяющие окраски даже во время сушки при 100—150°; при высоком содержании двуокиси кремния (выше 35%) пленка трескается [650, 693, 1092, 1548, 1813, 1880, 2005, H209, S11, S27, S63, S68, S83].

Сополимеризация с органическими мономерами. При сополимеризации стирола, метилметакрилата, бутадиена, виниловых производных, акрилатов и т. д. с непредельными эфирами ортокремневой кислоты (аллиловый, кротиловый, изобутениловый или фуриловый) получаются полимеры, менее растворимые в органических растворителях, с хорошей адгезией к стеклу, более твер-

дые и устойчивые к нагреву и истиранию. Полимеризация протекает при температуре 100—400°, повышенном давлении и в присутствии перекиси в качестве катализатора [651, 787, 1736, H67, P297].

При сополимеризации смешанных ангидридов ортокремневой и некоторых ненасыщенных кислот с другими мономерами образуются вещества с более высокой температурой размягчения, более стойкие к органическим растворителям и температуре [1313, 1577], чем немодифицированные органические полимеры.

Увеличение поверхностной твердости органических полимеров

При действии эфиров ортокремневой кислоты на поверхность органических полимеров уменьшаются истирание, мягкость, способность удерживать пыль, склонность к запотеванию, растворимость в органических растворителях, способность поляризоваться; повышается твердость поверхности и стойкость к действию температуры и света без нарушения стекловидности, прозрачности и бесцветности материала. Раствор эфира ортокремневой кислоты в органическом растворителе наносят на поверхность пластмассы, дают ему высохнуть и отверждают при температуре ниже температуры размягчения полимера (75—100°). Раствор можно наносить окунанием, пульверизацией, кистью и т. д. Таким способом удобно увеличивать твердость поверхности кумароновых, стирольных, мочевинных, карбазоловых, виниловых, фенольных, алкидных, метакриловых, полиамидных и др. смол [209—211, 395, 1444, S22, S84, S85].

Клеящие цементы

Для склеивания стекла, дерева, металлов и др. применяют растворы виниловых смол, модифицированных частично гидролизованными эфирами кремневой кислоты. Смолы приобретают лучшую адгезию и влагостойкость. Склеенные из разных материалов пластинки прессуют при повышенных температурах [555].

Кислородсодержащие пластмассы (кумароновые, феноло-альдегидные, фуриловые, мочевинные, алкидные, полиамидные, полимеры простых и сложных виниловых эфиров, эфиры целлюлозы и др.) можно склеивать раствором полиэфиров кремневой кислоты. Раствор наносят на материал, и после кратковременной сушки производят склейку при удельном давлении до 230 $кг/см^2$ и температуре до 150°. При этом происходит конденсация гидроксильных групп полиэфиров с гидроксильными группами смолы. Лучшие результаты получаются при содержании до 15% двуокиси кремния в растворе [654, 698].

4. ПРОПИТКА ТЕКСТИЛЯ ЭФИРАМИ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Пропитка ацетатного шелка

Ацетатное волокно растворяется или размягчается в органических растворителях.

При добавлении частично гидролизованных эфиров ортокремневой кислоты (этерифицированной спиртом с 1—6 атомами углерода) и 0,01—0,015% серной кислоты к прядильному раствору волокна становятся полностью нерастворимыми (например, в теплом четыреххлористом углероде) и матируются. Степень этерификации кремневой кислоты должна быть низкой (около 0,6—1 эфирной группы на 1 атом кремния). Хорошие результаты получаются при добавлении 10—20% эфира от веса прядильного раствора. Для того чтобы волокно стало полностью нерастворимым, его обрабатывают при повышенной температуре [245—248, 738].

Обработка текстильного волокна

Текстильные волокна обрабатывают растворами эфиров и полиэфиров кремневой кислоты. На волокне образуется слой гидратированной окиси кремния, вследствие чего уменьшается скольжение волокна и его набухание [672, 1139, S37, S71].

5. ЭФИРЫ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ КАК ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Вяжущие вещества для стеклянных кирпичей

Раньше применяли в качестве вяжущих веществ для стеклянных кирпичей разные лаки и пластические материалы (акрилаты, метакрилаты, поливиниловые смолы и др.). Однако установлено, что эти лаки очень быстро теряют адгезию к стеклу из-за влажности. Лучших результатов можно достигнуть при применении растворов гидролизованного этилсиликата и поливинилацетата или поливинилацеталей в водном спирте. Раствор наносят пульверизатором, кистью или окунанием стеклянного кирпича и полученный слой покрывают винилацетатным полимером [1384, 1396]. Покрытие получается твердым, гибким и сохраняется в условиях высокой и низкой влажности.

Ниже приведены некоторые данные о прочности склейки ($кг/см^2$):

Прочность на отрыв в мокром виде	10	13	12	13
Прочность на отрыв в сухом виде	14	14	14	15

Переэтерификацией тетраэтоксисилана фуриловым спиртом получен тетрафурилсиликат, который легко полимеризуется

при каталитическом воздействии сильных минеральных кислот. При прибавлении наполнителей, например двуокиси кремния, диатомита и др., получается очень стойкая к кислотам замазка [1743].

Литье в формы по выплавляемым моделям

Литье по выплавляемым моделям является древнейшим технологическим методом, применявшимся в металлургической промышленности древнего Китая и Греции. Позже он был применен в стоматологии и ювелирном деле.

В качестве связующего огнеупорного материала, из которого изготовляли формы, использовался гипс. При литье из тугоплавких сплавов, для которых невозможно применять гипс, использовали жидкое стекло, однако наличие большого количества щелочей вызывало растрескивание форм. Формы для литья, связанные этилсиликатом 40, т. е. частично конденсированным этилсиликатом, содержащим около 40% двуокиси кремния, являются стойкими при температурах до 1600° и имеют исключительно высокие механические свойства.

Главным преимуществом литья по выплавляемым моделям является большая точность воспроизведения размеров (±0,5%). Это особенно удобно для сплавов, которые нельзя ковать, прокатывать и прессовать, и для очень трудно обрабатываемых сплавов. Такие отливки имеют очень хорошие механические свойства, лучшие чем отливки, изготовленные другими способами; иногда эти изделия по свойствам сравнимы с коваными, прокатанными и прессованными деталями. По этому методу можно изготовить изделия сложной формы, на производство которых иными путями необходим целый ряд технологических операций. Благодаря возможности точно воспроизводить размеры, отпадают или в значительной степени снижаются расходы по дальнейшей обработке; это означает экономию режущего инструмента, энергии, оборудования и рабочей силы; для большинства операций можно применять менее квалифицированную рабочую силу.

Этот способ литья требует специального оборудования (прессы, сушилки и т. д.).

Литье по выплавляемым моделям* относится к методам прецизионного литья и применяется для производства ряда изделий. Например, детали самолетов—мелкие изделия сложной формы, рычажки, кронштейны, распределительная арматура, мелкие приборы, детали пускового оборудования, арматура из нержавеющей стали к выхлопным трубам и патрубкам, лопатки и сопла турбокомпрессоров и газовых турбин, детали магнето; хирургические приборы—пинцеты, скальпели, рукоятки из

* См. статьи: 471, 677, 678, 695, 703, 747, 1116, 1118, 1380, 1651, 1665, 1666, 2078, 2079, S2, S3, S10, S21, S24, S28, S41, S54, S72, S78.

нержавеющей стали или из бронзы, ножи, протезы зубов и костей из кобальтовых сплавов; детали приборов и разных механизмов—шестерен, домкратов, разные мелкие детали; детали кино- и фотоаппаратуры, роторы насосов, работающие при высоких температурах и в кислой среде, детали вентилей, шестерни автомобилей, режущий инструмент, фрезы и т. д.

Весь технологический процесс можно разделить на несколько операций. Начинают с приготовления моделей. Прежде всего приготавливают матричную модельную форму из легкоплавких сплавов, из резины (только для отливок, не требующих большой точности) или других материалов. Модели для изготовления литейных форм обычно восковые (смесь пчелиного воска, парафина, стеарина, шеллака и т. д.). Восковые модели отливают в матричные формы под давлением, для того чтобы воск заполнил все неровности формы. Восковую модель следует сохранять при температуре 15—18° во избежание деформации. Вместо воска можно применять другие материалы, например полистирол, легкоплавкие сплавы, ртуть и т. д. Представляет интерес метод работы со ртутью. Ртуть, залитую в форму, замораживают в холодильной ванне из твердой углекислоты и органического растворителя, например ацетона. Ртутная модель при этой температуре затвердевает, ее сохраняют в холодильнике при —60° до использования. В то же время формовая смесь равным образом должна быть охлаждена до —60°. Ртутные модели обеспечивают чистую поверхность и очень точные размеры деталей.

Следующей операцией является приготовление форм. В качестве формовочного материала применяют разные огнеупорные материалы подходящей степени измельчения, например силиманит, молотый кварцевый песок, глинозем, окись магния, молотый шамот и др. Ниже приведен примерный ситовой анализ огнеупорного материала.

Размер фракции *мм*	Остаток на сите %
0,3—0,2	0,07
0,2—0,15	0,25
0,15—0,068	14,30
0,068—0,06	13,28
0,06—0,052	13,65
Менее 0,052	58,45

Огнеупорный материал связывают этилсиликатом 40.

Перед употреблением этилсиликат 40 гидролизуют водой, причем образуется раствор полимерных кремневых кислот. Так как этот раствор не смешивается с водой, чтобы гидролиз протекал в гомогенной среде, применяют взаимный растворитель, например этиловый спирт. Гидролиз ускоряется добавлением малых коли-

честв кислотных катализаторов, например соляной кислоты. В процессе гидролиза температура смеси повышается. Система состоящая из этилсиликата 40, этилового спирта и воды, изображена в виде треугольной диаграммы (рис. 28). Точки на линии *BX* соответствуют количеству воды, которое требуется для полного гидролиза этилсиликата 40, а точки на линии *AX* соответствуют меньшему количеству воды, чем теоретическое, которым удобно пользоваться на производстве.

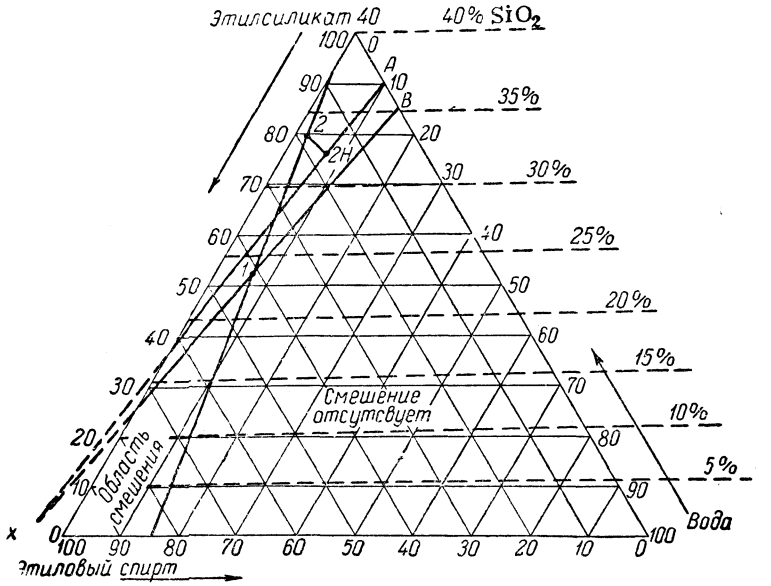


Рис. 28. Взаимная растворимость этилсиликата 40, этилового спирта и воды.

Одноступенчатым гидролизом можно получить раствор с максимальным содержанием двуокиси кремния 24%. При двухступенчатом гидролизе сначала приготовляют частично гидролизованный этилсиликат (отвечает составу точки *2*) и в следующей стадии для завершения гидролиза прибавляют воду (отвечает составу точки 2H); содержание двуокиси кремния в растворе составляет 32%. Вяжущая сила связующего увеличивается пропорционально концентрации SiO_2. Количество этилсиликата 40, спирта и воды в связующем, согласно литературным данным, колеблется в следующих пределах: этилсиликата 40 15—75%, воды 9,5—25% (от веса этилсиликата 40). Оптимальное содержание этилсиликата 40 составляет 18—38%.

Приводим два рецепта приготовления связующего:

1. К смеси 2800 *мл* метилового спирта и 200 *мл* разбавленной соляной кислоты (0,7%-ная HCl) добавляют 1000 *мл* этил-

силиката 40. Содержание этилсиликата 40 в связующем равно 25%.

2. К смеси 1800 *мл* метилового спирта и 100 *мл* разбавленной соляной кислоты (0,7%-ная HCl) добавляют 1000 *мл* этилсиликата 40. Через час прибавляют еще 100 *мл* разбавленной соляной кислоты. На 1 *кг* формовочного песка прибавляют около 300—400 *л* связующего.

Гидролизованный этилсиликат желатинизируется при соприкосновении с огнеупорным материалом, а при выжигании форм связывается с огнеупорным материалом и упрочняет его. Для повышения и регулирования скорости желатинизации, прибавляют кислотный или щелочной катализатор. Формовочный материал должен быть огнеупорен; он не должен при отливке разлагаться и образовывать газообразные продукты. Хорошим формовочным материалом является окись магния.

В продаже имеется несколько сортов этилсиликата. Ниже приведены их примерные составы и некоторые характеристики:

	Тетраэтоксисилан	Конденсированный этилсиликат	Этилсиликат 40
Удельный вес, *г/см*^{3}	0,933—0,939	—	1,050—1,070
Содержание SiO_2,%	27,9	28,8—31,5	38—42
Максимальное содержание HCl, %	0,05	0,2	0,1
Летучие фракции, %			
до 80°	—	—	0
» 90°	—	5	—
» 110°	—	—	5
» 160°	5	—	—
» 210°	—	15	—

Восковые модели, смазанные мыльным раствором, обычно несколько раз окунают в жидкую смесь гидролизованного этилсиликата и огнеупорного материала и оставляют сохнуть; в результате этого на поверхности модели образуется гладкий, тонкий и точный огнеупорный слой. Модель вставляют в оболочку и заливают густой пастой огнеупорного материала. Форму помещают на вибрирующий стол, чтобы удалить из материала воздушные пузыри и заполнить все изгибы. Там ее оставляют до отверждения формовочной смеси и наконец сушат и выжигают в газовых, электрических, а иногда в тоннельных печах при 800—1050°. При сушке из формы вытекает воск, из которого была сделана модель, выжиганием удаляют влагу и все органические вещества, которые могли бы вызвать при литье пузыри; в то же время форма упрочняется.

Следующей технологической операцией является собственно литье. Сплав, расплавленный в газовой печи, печи сопротивления, дуговой или индукционной печи, заливают в формы так, чтобы металл полностью заполнил всю полость формы. Форму обычно перед литьем подогревают до 850°. Применяют также и другие

методы литья, например центробежный способ, при котором тигель с расплавленным сплавом и форму помещают в центрифугу. Иногда при литье применяют вместо давления вакуум. Способы литья можно также комбинировать, используя выгоды и устраняя недостатки отдельных способов. В качестве такого примера можно привести комбинацию центробежного и вакуумного литья. При центробежном литье достигают большей плотности металла и тем самым лучших механических свойств. При вакуумном способе из металла и формы полностью удаляется газ, что существенно влияет на качество изделия. Залитую форму оставляют остывать на воздухе, после чего отливку выбивают. Разбить такую форму труднее, чем обычную, так как она очень прочна. Иногда отлитую деталь для лучшей очистки поверхности кипятят в растворе соды. Затем с изделия удаляют налеты и окалину и очищают в виброаппаратах. Чтобы улучшить механические свойства изделия, его можно подвергнуть термообработке, благодаря которой изделие приобретает свойства не хуже, чем после ковки или прокатки. Изделия, как правило, дальше не обрабатывают, только полируют, и в отдельных случаях—гальванизируют; режущий инструмент еще точат.

Метод литья по выплавляемым моделям не всегда применим. Из-за дороговизны им следует пользоваться только при серийном производстве или для изготовления крупных деталей. В каждом отдельном случае рекомендуется учитывать все за и против. Так, существенное снижение веса деталей, изготавливаемых из дорогостоящих материалов, отодвигает на задний план высокую стоимость формования.

Этилсиликат 40 удобен также для приготовления разъемных форм, предназначенных для разнообразного литья, которые должны быть очень прочны.

Этилсиликат 40 применяют как связующее для самых разнообразных материалов, например для асбеста, огнеупоров, диатомита и др. Из диатомита, каучука и этилсиликата 40 была приготовлена замазка для стеклянных трубок, очень стойкая к температуре и действию хлора, пластичная и газонепроницаемая до 240°. Без добавления каучука получают замазку стойкую до 1250°. Этилсиликат 40 был применен также для связывания асбеста в производстве диафрагм для электролизеров и имеет перед жидким стеклом то преимущество, что он не является щелочным. Диафрагма не набухает при соприкосновении с водными растворами солей, не теряет внешнего вида и остается твердой и прочной в разбавленных щелочах или кислотах, в то же время она обладает хорошей проницаемостью. В качестве связующего для огнеупорных материалов этилсиликат 40 можно применять главным образом в керамической и металлургической промышленности. Вследствие отсутствия щелочности он с успехом был использован для крепления спиралей сопротивления в электрических печах, крепления огнеупорной футеровки и др.

6. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Защитные пленки

В качестве защитного негорючего лака можно применить стойкий 1—5%-ный раствор органического амина, например пиперидина или морфолина, в частично гидролизованном этилсиликате, содержащем максимально 1,5 этоксигруппы на один атом кремния [908, 1814, S25, S81].

Сложные и простые эфиры целлюлозы, модифицированные добавлением раствора неорганических солей (например, хлористого магния) и спиртовым раствором эфира ортокремневой кислоты, стойки и дают негорючие пленки пониженной гибкости [680, 813].

Растворы эфиров ортокремневой кислоты в ортотолуидине применяют в качестве антикоррозионных средств (особенно для меди). Как установил Юдин уже в 1929 г., при действии паров этилового эфира ортокремневой кислоты на поверхности стали образуется защитный слой*, предохраняющий изделие от коррозии.

Сухое горючее

Сухое горючее получают путем введения в жидкое топливо загустителей—мыла, нитроцеллюлозы и др. Однако такое сухое горючее имеет ряд недостатков, например в случае применения нитроцеллюлозы при горении происходят местные взрывы, обусловливающие колебание пламени. При применении геля двуокиси кремния вышеуказанные недостатки отсутствуют. Гель легко приготовить гидролизом эфиров ортокремневой кислоты водой в присутствии щелочного катализатора. Скорость желатинизации можно ускорить нагреванием. Гидролиз происходит непосредственно в среде жидкого топлива. С увеличением содержания эфира увеличивается твердость и хрупкость геля; для отверждения достаточно присутствия 2% окиси кремния. Полученное таким образом сухое горючее представляет собой очень устойчивый гель, не выделяющий жидкости, который горит равномерно и без копоти. Оно дает больше тепла, чем сухое горючее, загущенное нитроцеллюлозой [203].

В качестве жидких топлив применяют метиловый, этиловый и изопропиловый спирты, ацетон и т. д., из эфиров—главным образом метил- и этилпроизводные.

---

* Такой слой защищает сталь против действия 3%-ного раствора хлористого натрия в течение 5—7 дней, без защитного слоя сталь корродирует через 6—7 час.; от действия паров иода и паров воды этиловый эфир предохраняет сталь в течение 5 месяцев; без защитного покрытия сталь корродирует через 15—20 дней [158, 1137, 2097, S12].

Удаление нагара с цилиндров и поршней двигателей

К моторному топливу добавляют 0,5—1% низших алифатических эфиров ортокремневой кислоты. При сжигании топлива эфир сгорает и образуется очень тонкая двуокись кремния. Частички размером меньше 0,05 μ, попадая между стенками цилиндра и поршнем, удаляют нагар с этих поверхностей (главным образом выделившийся углерод). Двуокись кремния настолько тонка, что не накапливается в цилиндре. В процессе сжигания топлива двуокись кремния, при взрывах, сбивается с поверхности цилиндра [2266].

Добавление к краскам

При добавлении гидролизованных эфиров кремневой кислоты к краскам повышается адгезия к стеклу, стойкость к атмосферным факторам, температуре, действию дымов, а также негорючесть и долговечность покрытия. Из красок лучше всего зарекомендовали себя инертные пигменты: охра, сиена, окиси хрома и титана и т. д.

Приготовленные таким образом краски применяют в качестве защитных и декоративных покрытий, например для плавильных печей, инфракрасных ламп, асбеста, бетона и для других специальных целей, где жесткость и пористость не являются помехой*.

Применение эфиров ортокремневой кислоты в строительстве

При обработке строительных материалов эфирами ортокремневой кислоты повышается их твердость, стойкость к атмосферным влияниям и водостойкость; снижается пористость и улучшается внешний вид. Обработка заключается в нанесении раствора эфира в жидком растворителе на строительный материал. Растворитель испаряется, и под влиянием влаги воздуха эфир гидролизуется. На подложке осаждается слой гидратированной двуокиси кремния, которая заполняет и закрывает поры и препятствует проникновению окружающей среды в материал. Путем добавления конденсированного этилсиликата в цемент можно ускорить схватывание цемента и повысить его стойкость к химическим влияниям и водостойкость**. Эфиры и смешанные ангидриды ортокремневой кислоты можно применять и в целом ряде дру-

* См. статьи: 673, 899, 1075, 1086, 1178, 1369, S23.

** См. статьи: 472, 673, 747, 908, 1086, 1178, 1338, 1811, 1816, S59, S68.

гих отраслей промышленности, например при выделке кож*, для гидрофобизации различных поверхностей** и для многих других целей***. Об эфирах кремневой кислоты, главным образом об их техническом применении, написано несколько обзорных статей [H12, S4, S26, S39].

C. Силиконовые жидкости

Силиконовые жидкости можно разделить на три основных типа: полимерные метилгидросилоксаны, метилсилоксаны и метилфенилсилоксаны. Общие способы получения органосилоксанов были уже рассмотрены в главе 14. Здесь мы остановимся детально на основных промышленных способах производства силиконовых жидкостей.

Полиметилгидросилоксаны [1774] отличаются от двух других типов силиконовых жидкостей главным образом тем, что содержат связь Si—H, которая химически и термически мало устойчива [167, 596]. Эта особенность сказывается и при их производстве. При получении полигидросилоксанов обычно исходят из побочных продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов: метилдихлорсилана или трихлорсилана [1744]. Мономеры подвергают совместному гидролизу с диметилдихлорсиланом и с бо́льшим или меньшим количеством триметилхлорсилана. Если исходить из трифункционального трихлорсилана, то следует помнить, о том, что средняя функциональность звеньев не должна быть выше 2, поэтому необходимо добавить некоторое количество монофункционального триметилхлорсилана.

Так как в сильнокислой среде, устанавливающейся при гидролизе, может происходить перегруппировка метилгидросилоксановых систем и отщепление водородных атомов, связанных непосредственно с атомом кремния (что приводит к повышению средней функциональности системы), необходимо как можно сильнее сократить продолжительность соприкосновения метилгидросилоксана с водным хлористым водородом. Поэтому гидролиз следует проводить как можно быстрее, при возможно более низкой температуре, продукт должен быть быстро отделен от водной фазы, промыт до нейтральной реакции и высушен. Получение линейных метилгидросилоксанов сильно затруднено, так как связь Si—H расщепляется не только щелочами, но и концентрированной H_2SO_4. Поэтому метилгидросилоксаны, применяемые в качестве гидрофобизирующих реагентов, вообще не подвергают

---

* См. статьи: 1090, 1230, 1231, 1232, 1725.

** См. статьи: 158, 163, 1179, 2097, S1.

*** См. статьи: 48, 398, 524, 675, 895, 1077, 1177, 1250, 1285, 1299, 1360 1509, 1526, 1810, 1811, 1957, H132, S5, S8, S9, S29, S31, S33, S35, S43—S49, S60, S66, S74.

перегруппировке или проводят эту реакцию в более мягких условиях (например, 80—90%-ной серной кислотой).

О свойствах и применении метилгидросилоксановых жидкостей уже упоминалось.

Их применение основано на легком отверждении поверхностных пленок при частичном окислении связи Si—H с образованием поперечных силоксановых связей.

Общим свойством остальных двух типов силиконовых жидкостей, полиметилсилоксанов и полиметилфенилсилоксанов, является химическая и термическая стойкость (особенно существенна стойкость к окислению)* в сочетании с хорошими диэлектрическими свойствами [T119, T132, T133, T163], хорошей теплопередачей, легкостью образования поверхностных пленок, малым поверхностным натяжением и малой горючестью.

Метилсиликоновые жидкости разделяют по их структуре на *линейные* и *разветвленные метилсилоксаны*. Жидкости, содержащие разветвленные метилсилоксаны, из-за их низкой температуры застывания применяют преимущественно при исключительно низких температурах (ниже —70°). Метилсиликоновые жидкости не действуют на каучук, кожу и пластические материалы. Диэлектрические свойства, поверхностное натяжение и другие физические свойства метилсилоксанов разветвленного типа приблизительно такие же, как и у метилсилоксанов линейного типа; однако их вязкость уменьшается быстрее при увеличении температуры, чем у линейных метилсилоксанов.

Таким образом, линейные метилсилоксаны применяют чаще всего там, где особенно важно постоянство вязкости при разных температурах; их свойства иногда улучшают разными добавками [T24, T53].

В производстве линейных метилсиликоновых масел [1595] обычно исходят из диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана, приготовленных прямым синтезом. При гидролизе диметилдихлорсилана водой образуется смесь циклических диметилполисилоксанов и линейных α,ω-дигидроксидиметилполисилоксанов. Для получения линейных структур эту смесь непосредственно подвергают перегруппировке с гексаметилдисилоксаном, приготовленным гидролизом триметилхлорсилана. Варьируя количество добавленного гексаметилдисилоксана, регулируют вязкость продукта. В качестве катализатора применяют чаще всего концентрированную H_2SO_4 [334, 357], так как она расщепляет силоксановую связь при нормальной температуре; гидроокиси натрия и калия неудобно применять для этой реакции вследствие того, что они не расщепляют силоксановую связь в гексаметилдисилоксане при температуре ниже 100° (т. е. до температуры кипения гексаметилдисилоксана). После окончания перегруппировки, т. е.

* Стойкость к окислению можно повысить добавлением стабилизаторов [372, 426, 1069, 1403, 2056].

после достижения состояния равновесия полимеров [728, 1791], серную кислоту отмывают водой.

Нейтральный сухой полимер далее, как правило, освобождают вакуумной отгонкой от низкокипящих фракций; наиболее низкокипящие линейные метилсилоксаны (M_2, M—D—M, M—D_2—M) поступают в продажу в виде индивидуальных химических продуктов технической чистоты.

При получении разветвленных метилсилоксанов [595] обычно подвергают гидролизу диметилдихлорсилан с определенным содержанием метилтрихлорсилана (10—30%); чем выше содержание трифункционального мономера, тем быстрее и осторожнее необходимо проводить гидролиз и нейтрализацию. В присутствии непрореагировавшего хлористого водорода сырой гидролизат быстро желатинизируется, но после тщательной нейтрализации он легко выдерживает продолжительное хранение. Сырой гидролизат подвергают перегруппировке с гексаметилдисилоксаном, так же как при получении линейных метилсилоксанов [1653, 1793], однако при приблизительно одинаковом среднем молекулярном весе продукт обладает более низкой вязкостью и выход головных фракций больше. Поэтому, когда продукт может подвергаться действию как высоких, так и низких температур, следует отделять головную фракцию молекулярной дистилляцией; таким образом сводят до минимума потери от испарения.

Метилфенилсиликоновое масло изготовляют чаще всего гидролизом диметилдихлорсилана и дифенилдихлорсилана, являющихся продуктами прямого синтеза. Сырой гидролизат можно затем подвергнуть перегруппировке с гексаметилдисилоксаном при помощи гидроокиси тетраметиламмония или других некислотных реагентов, способных расщеплять силоксановую связь гексаметилдисилоксана при температурах ниже 100°. Кислотные реагенты менее удобны [1054] при получении метилфенилсилоксанов, так как они легко расщепляют связь Si—арил. Перегруппировку метилфенилсилоксанов затем останавливают промыванием водой или удалением гидроокиси пропусканием CO_2 и отделением образовавшегося карбоната фильтрованием.

При более высоком содержании фенильных групп из жидких метилфенилсилоксанов, содержащих дифенилсилоксановые звенья, легко выпадают кристаллические фракции. Стойкость к окислению метилфенилсилоксанов, оканчивающихся триметилсилоксигруппами, также понижена. Поэтому для достижения низких температур застывания и максимальной окислительной стойкости следует исходить из метилфенилдихлорсилана или из метилфенилдиалкоксисилана (которые, однако, как правило, готовят синтезом Гриньяра). Монофункциональными концевыми группами могут являться диметилфенилсилоксигруппы или дифенилметилсилоксигруппы. Для некоторых целей пригодны продукты, получаемые без перегруппировки.

1. МЕТИЛСИЛИКОНОВЫЕ ЖИДКОСТИ

Малая зависимость вязкости метилсиликоновых жидкостей от температуры* является очень полезным свойством прежде всего при их использовании в качестве гидравлических масел [83, 1668, 2223]; в интервале температур —50+70°, возможном в производственной практике, лучшие минеральные масла изменяют свою вязкость в 400 раз, в то время как метилсиликоновые жидкости лишь в 29 раз. Применение силиконовых жидкостей в качестве гидравлических масел приводит к значительным конструктивным преимуществам. Общий вес установки при такой же производительности уменьшается почти вдвое. В качестве примера приводим некоторые показатели распределительной системы высокого давления в самолете:

	Минеральное масло высшего качества	Метилсиликоновое масло
Вязкость, сантистоксы		
при 70°	7,98	13,9
» —17°	100	100
» —53°	1970	434
Размер труб, *мм*	31,7×2,6	25,4×2,3
Вес труб, *кг*	63	45
Вес масла, *кг*	16	10
Общий вес, *кг*	79	55

На рис. 29 графически изображена зависимость вязкости от температуры для серии метилсиликоновых масел (отличающихся друг от друга средним молекулярным весом), и некоторых стандартных минеральных масел.

Если метилсиликоновое и минеральное масло с высоким индексом вязкости имеют при +15° приблизительно одинаковую вязкость, то при —18° вязкость минерального масла в несколько раз выше, чем метилсиликонового.

На рис. 30 графически выражена зависимость ТКВ от вязкости метилсиликоновых жидкостей при 37,8°. Как видно из графика, с повышением вязкости до 20 сантистоксов ТКВ метилсиликоновых жидкостей сильно растет и достигает 0,6; для жидкостей с большей вязкостью ТКВ уже более не увеличивается.

Малая зависимость вязкости от температуры у метилсиликоновых жидкостей используется и при применении их в качестве

---

* Изменение вязкости от температуры обычно выражается для силиконовых масел уравнением температурного коэффициента вязкости:

$$\text{ТКВ} = \frac{\eta_{37,8^\circ} - \eta_{99^\circ}}{\eta_{37,8^\circ}}$$

специальных смазок для точных приборов [137, 286], в особенности работающих при низких температурах.

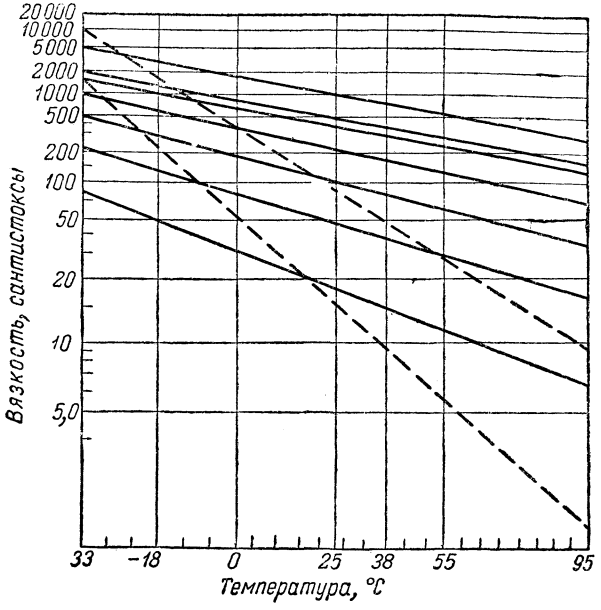


Рис. 29. Зависимость вязкости от температуры некоторых метилсиликоновых масел и обычных минеральных масел. Силоксановые масла обозначены сплошной линей, минеральные—пунктиром.

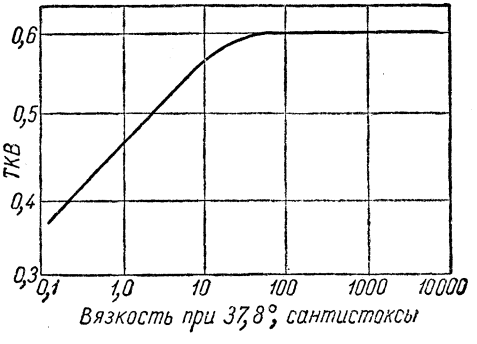


Рис. 30. Зависимость температурного коэффициента вязкости (ТКВ) линейных метилсиликоновых жидкостей от их вязкости при 37,8°.

Смазочные свойства метилсиликоновых масел будут рассмотрены более подробно в разделе о метилфенилсиликоновых маслах, которые чаще всего применяют для этой цели.

Из-за химической инертности и стабильности метилсиликоновых жидкостей при повышенных температурах их применяют для подмазки форм при прессовании пластмасс и вулканизации каучука. Прилипание синтетического каучука при каландровании также удается снизить добавкой к нему 0,01—0,1% вес. метилсиликонового масла [1758].

Термическая стойкость и стойкость метилсиликоновых жидкостей к окислению изучалась очень подробно [135]. Установлено, что на воздухе до 175° заметных изменений не происходит; при 200° начинается окисление, которое проявляется в изменении вязкости и выделении формальдегида и муравьиной кислоты. Повышение вязкости при окислении приписывается конденсации силоксановых молекул, от которых под действием кислорода отщепляются метильные радикалы. При температуре выше 200° стойкость к окислению у метилсиликоновых масел сильно уменьшается, что ограничивает их применение в окислительной атмосфере. Медь, свинец и селен ингибируют окисление при 200°, о чем можно судить по меньшему выделению образующихся при этом формальдегида и муравьиной кислоты; медь и селен препятствуют также изменению вязкости. Теллур, наоборот, ускоряет при этих температурах окислительный процесс. Остальные исследованные металлы и сплавы (дюралюминий, кадмий, серебро, сталь, олово, цинк) заметно не влияют на стойкость к окислению. Весовые потери в присутствии теллура, меди, свинца и селена при 225° очень высоки; среди продуктов реакции были идентифицированы циклические молекулы D_3 и D_4. Эти металлы, по-видимому, катализируют термическую деполимеризацию; высокие потери из-за испарения в присутствии свинца объясняют взаимодействием окиси свинца с силоксанами. При испытании термостойкости метилсиликоновых масел в инертной атмосфере установлено, что заметная температурная деполимеризация наступает уже при 250°.

При выборе нужного типа метилсиликонового масла для процессов, протекающих при определенной температуре, необходимо руководствоваться обычными правилами о зависимости между структурой вещества, физическими константами и другими его свойствами. Жидкости с линейными цепями благодаря своей термостабильности особенно пригодны для применения при высоких температурах, жидкости с разветвленной цепью имеют очень низкую температуру застывания (около —90°).

Промышленность производит целый ряд продуктов с различной температурой кипения и разным давлением паров. Наиболее низкокипящие полимеры (M_2) имеют температуру кипения 100° при нормальном давлении; самым низким давлением паров обладают нелетучие продукты, которые при изготовлении освобождают от летучих фракций глубоковакуумной отгонкой. При нагревании до 200° в течение недели они теряют в весе только около 0,1%. На рис. 31 графически показана зависимость испарения

метилсиликоновых (низкотемпературных) масел с разветвленными цепями от их исходной вязкости при 37,8°. Кривая *1* соответствует потерям при испарении вещества до постоянного веса при 150°; кривая *2* показывает потери при испарении при 71°; кривая *3* относится к испарению при 150° масел, которые были освобождены от летучих фракций глубоковакуумной отгонкой.

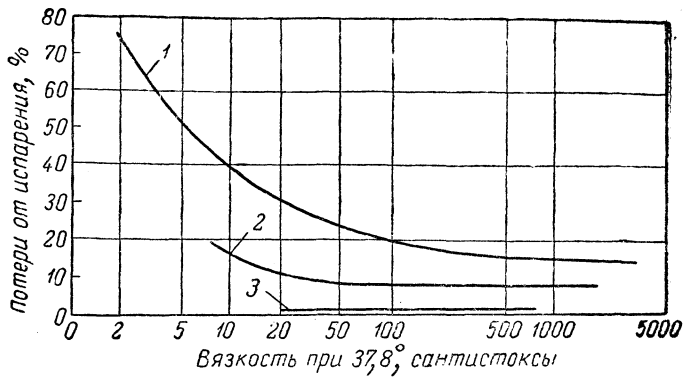


Рис. 31. Зависимость испарения метилсиликоновых масел с разветвленными цепями от их вязкости при 37,8°:
1—при 150°; *2*—при 71°; *3*—при 150° (масло предварительно освободили от летучих фракций глубоковакуумной отгонкой).

Метилсиликоновые масла смешиваются с растворителями и минеральными маслами по-разному, в зависимости от их молекулярного веса. Более высокомолекулярные полимеры не смешиваются с низшими спиртами, гликолями, глицерином; частично смешиваются с изобутиловым спиртом, бензином и диоксаном; хорошо растворяются в бензоле, толуоле, ксилоле, трихлорэтилене, четыреххлористом углероде, хлороформе, петролейном эфире, этилацетате, этиловом эфире, аллиловом спирте и т. д. Все типы силиконовых масел легче воды и совершенно с ней не смешиваются.

С минеральными маслами метилсиликоновые масла смешиваются очень плохо, однако достаточно введения в минеральное масло даже незначительного количества силиконового масла, чтобы предупредить образование пены [87, 258, 525, 1317, 1359].

Метилсиликоновые масла эффективны в значительно более низких концентрациях, чем обычные органические пеногасители, такие, как вторичный октиловый спирт, эфиры и т. д., которые, кроме того, обычно слишком специфичны: в одних случаях они действуют, а в других—совершенно неактивны. Это явление зависит от химического сходства между пеногасителем и средой, к которой они добавляются [Т129, Т137, Т142].

Силиконовые пеногасители эффективны в кислой, нейтральной и слабощелочной среде; в сильнощелочной среде эффективность в значительной степени теряется. Вследствие высокой термостабильности они не разлагаются даже при максимальных рабочих температурах; они химически индифферентны по отношению к большинству веществ, практически нелетучи и поэтому могут применяться при вакуумной перегонке и при перегонке с водяным паром [62, 566], не имеют вкуса и запаха и физиологически совершенно безвредны. Силиконовые пеногасители прибавляются в количестве 1 : 1000000—1 : 10000 в зависимости от среды и условий; необходимая доза определяется всегда экспериментально, причем начинают с минимального количества и при недостаточной эффективности дозу увеличивают. Действие силиконовых пеногасителей необходимо проверять для каждой конкретной системы, так как оно не всегда одинаково.

Силиконовые пеногасители отличаются от систем, в которых должно быть устранено пенообразование, совершенно иным химическим составом [Т42, Т49]. Поэтому действие силиконов оказывается более общим и проявляется при добавлении малого их количества. Метилсиликоновые жидкости применяют в разных формах, а именно: в чистом виде, в виде растворов в органических растворителях или водных эмульсий и, наконец, в форме пасты, наполненной аэрогелем двуокиси кремния.

Типы силиконовых пеногасителей и способы их применения зависят от свойств среды, к которой их добавляют. Главной проблемой является достижение наиболее совершенного диспергирования пеногасителя в системе. В углеводородных средах нужная степень дисперсности легко достигается при введении раствора метилсиликонового масла в толуоле с добавкой диспергатора; хорошо диспергируется и дозируется и 50%-ная водная эмульсия. Значительно труднее диспергировать пастообразный пеногаситель из метилсиликонового масла и двуокиси кремния [Т39].

К углеводородным системам [Т103] с высокой вязкостью рекомендуется добавлять силиконовое масло с вязкостью около 300 сантистоксов; к углеводородным средам с низкой вязкостью добавляют пеногасители, основой которых является метилсиликоновое масло с вязкостью около 100 сантистоксов*.

Пеногасители пастообразной консистенции пригодны для систем, где основными компонентами являются вода или соединения с полярными группами, такие как гликоль, глицерин и т. д. Для водных систем применяют также водные эмульсии метилсиликонового масла; чаще всего их применяют в пищевой промышленности, так как они не содержат ни толуола, ни диспергатора. Если требуется устранить пенообразование в среде, представляющей собой переходную ступень между углеводородами и полярными

* В патентной литературе изредка рекомендуется применение в качестве пеногасителей других классов химических соединений, например аминоалкилсиланов [Т6], полиэфиров кремневой кислоты и т. д.

соединениями, то пеногаситель, как правило, необходимо подбирать опытным путем [Т153]. Например, для асфальтовых красок применяют в качестве пеногасителя метилсиликоновое масло, а для алкидных смол—пастообразный продукт.

Согласно имеющимся данным, силиконовые пеногасители нашли применение при лабораторных перегонках и аналитических работах, особенно с органическими соединениями. Поскольку пеногасители химически инертны и применяются в минимальных количествах, они не оказывают влияния ни на ход реакций, ни на точность анализа. В производстве смол, например фенольного типа, добавка пеногасителей дает возможность более эффективно использовать рабочий объем реакторов. Они оправдали себя при получении и использовании красок эмульсионного типа. Силиконовые пеногасители применяются также при получении восковых эмульсий, клеев, эмульсий из битума, асфальта и дегтя, при получении бумажных изделий, упаривании латексных эмульсий, в пищевой промышленности [1737], при ферментации, выпаривании и т. д., окраске текстиля, в производстве синтетических восков, мыл и смачивающих средств. В Чехословакии силиконовые пеногасители отечественного производства уже практически применяются в большинстве указанных случаев. Самое широкое применение они нашли в производстве разных искусственных смол, для предотвращения вспенивания фенольных вод, при перегонке минеральных масел, лабораторных перегонках [Т104], вспенивании минеральных масел, компримировании хлористого метила и т. д.

Последнее время метилсиликоновые масла благодаря их несовместимости с большинством органических полимеров нашли дальнейшее широкое распространение; их применяют в качестве смазывающих средств [Т5, Т81] при прессовании, шприцевании и литье под давлением пластмасс, поскольку они обладают многочисленными преимуществами перед чисто органическими и неорганическими смазками [794]. Раньше из смазок органического происхождения применяли главным образом масла, вазелины, парафин, воска и мыла; их основным недостатком является малая стойкость к повышенным температурам. Из неорганических веществ применялись слюда, тальк и графит. Однако эти вещества неприятно пылят и загрязняют прессованные изделия. У силиконовых продуктов выгодно сочетаются термостойкость, несмешиваемость с высокомолекулярными соединениями, очень низкая летучесть даже при максимальных рабочих температурах и совершенная химическая инертность к конструктивным материалам формы [Т82]. Силиконовые смазки образуют между пластмассой и металлической формой очень тонкий слой, который позволяет легко извлекать прессованную или отлитую вещь из формы.

Кроме силиконовых масел, можно для этих целей иногда применять пасты и смолы.

Наиболее удобны метилсиликоновые масла в чистом виде или с наполнителем (т. е. пасты). Менее пригодны метилфенилсилоксаны, так как с увеличением содержания фенильных групп растет совместимость силиконового масла с органическими соединениями, в результате чего снижается их эффективность в качестве смазок, облегчающих извлечение из форм изделий из пластмасс.

После распрессовки деталей из пластмасс на поверхностях пресс-формы и изделия остается всегда избыточная смазка. Чисто органические смазки разлагаются и обугливаются при повышенных температурах; продукты разложения серьезно затрудняют извлечение изделий из форм и ухудшают их внешний вид. При очистке формы ее поверхность покрывается царапинами, в результате чего постоянно увеличивается возможность образования дальнейших продуктов разложения и, таким образом, значительно увеличивается расход времени на очистку форм. Слой силиконового смазывающего средства при рабочих температурах не изменяется и поэтому поверхность форм остается гладкой и чистой; очистка форм сводится к минимуму. Прессованные и литые изделия легко извлекаются из форм, в результате чего существенно уменьшается брак.

Термостойкость силиконовых продуктов приобретает особое значение, если прессование ведут при высоких температурах. Так, например, при прессовании фторопластов, которое проводят при температуре 230° и выше, нельзя применять никакие другие смазки, кроме силиконовых. Кроме этого, метилсиликоновые масла придают поверхности изделий однородный вид, оживляют окраску, делают изделие более приятным на ощупь и улучшают их электрические свойства. Слой метилсиликонового масла одновременно защищает металлическую форму от коррозии. Метилсиликоновое масло легко проникает во все части формы, хорошо смачивает и увлажняет ее поверхность и образует пленку, которая прочно пристает к поверхности.

Метилсиликоновое масло с вязкостью 100—350 сантистоксов можно наносить в концентрированном виде на поверхность формы тряпкой, не оставляющей волокон. Обычно применяют не концентрированное силиконовое масло, а его раствор в органическом растворителе. Рекомендуется 0,5%-ный раствор в трихлорэтилене, бензоле или в кетонах. Если эта концентрация недостаточно эффективна, то ее увеличивают до 1—2%. Для каждого типа синтетических материалов и способа переработки необходимо сначала проверить оптимальную концентрацию. Однако по экономическим соображениям рекомендуется употреблять минимальные количества. Раствор наносят кистью или чаще пистолетом. При нанесении пистолетом дисперсность раствора должна быть максимальной. Растворы метилсиликонового масла применяют при более низких температурах пресс-форм. Этим достигается достаточно быстрое испарение, не затягивающее рабочий процесс.

Нет необходимости обновлять слой силиконовой жидкости после каждого прессования, так как ее хватает на несколько операций. Иногда рекомендуют наносить более разбавленные растворы, но перед каждым прессованием.

Для опрыскивания горячих форм рекомендуются водные эмульсии метилсиликонового масла, вследствие того что вода достаточно быстро испаряется при высоких температурах. В этом случае вода вполне может заменить дорогие, а иногда и вредные для здоровья горючие растворители. В продажу выпущены 40—50%-ные водные эмульсии метилсиликонового масла, которые перед употреблением обычно разбавляют до нужной концентрации дистиллированной или конденсационной водой. Если пользоваться жесткой водой, то на форме может образоваться налет, который необходимо периодически удалять. Разбавленные эмульсии устойчивы только в течение ограниченного периода времени. Часто к водным эмульсиям прибавляют ингибиторы коррозии, обычно азотнокислый натрий, который предотвращает ржавление емкостей, в которых они хранятся; иногда прибавляют 0,01—0,1% азотнокислого натрия и к воде, применяемой для разбавления.

В некоторых случаях рекомендуется добавлять небольшие количества метилсиликонового масла непосредственно к синтетическим материалам и тем самым облегчить их извлечение из форм; одновременно улучшается внешний вид изделия и его свойства. Этим удобно пользоваться, например, при получении изделий из поливинилхлорида.

Растворы метилсиликоновых жидкостей в органическом растворителе и водные эмульсии применяются также в одном из способов прецизионного литья, так называемом корковом литье. В *корковом литье* сначала изготовляют горячим способом форму из песка, склеенного феноло-формальдегидной смолой. Для того чтобы предотвратить прилипание этой формы из песка и смолы к матричной форме, последнюю опрыскивают метилсиликоновым маслом. В данном случае опять используется термостойкость силиконов. Еще лучше проявляется их стойкость при смазывании форм для литья изделий из цинка и алюминия.

Выбор типа смазки для облегчения извлечения синтетических материалов из форм зависит от типа пластмассы и способа переработки, поэтому каждый тип смазки можно применять только для определенных пластмасс. Силиконовые масла также не являются универсальным средством, хотя они применяются относительно широко. Исключительные результаты были получены с ацетилцеллюлозой, полиуретанами, полиамидами, фторполимерами, эпоксидными смолами, натуральным и синтетическим каучуком [Т41]. Относительно худшие результаты были получены с полистиролом, фено- и аминопластами. Из практического опыта наших заводов по применению силиконовых масел в концентрированном виде следует, что наносить их нужно очень аккуратно,

так как при нанесении более толстого слоя силиконовое масло смешивается с пластмассой и образуются вздутия и впадины. Применение силиконовых масел при прецизионном литье металлов также испытано и успешно применяется на ряде наших заводов.

Основным преимуществом применения метилсиликоновых масел для смазывания форм является малый расход масел в сочетании с большим эффектом. Даже при сравнительно высокой цене силиконовых продуктов применять их более выгодно, чем другие смазки [Т67, Т139].

Малая растворимость метилсиликоновых масел в органических соединениях используется и при добавлении их к разным составам, применяемым для чистки и полирования. При этом повышается способность этих средств отталкивать воду [Т1, Т32].

При добавлении силиконового масла к воскам, их твердость и температура плавления не уменьшаются, так как масло в воске не растворяется, однако вследствие обволакивания кристалликов воска силиконовым маслом даже твердые воска сравнительно легко растираются и при этом улучшается их блеск.

Путем нанесения метилсиликонового масла на различные материалы повышают гидрофобность этих материалов, лаковый слой становится более долговечным и более устойчивым к атмосферным влияниям и воде; отполированная поверхность дольше остается чистой, блеск легко возобновляется, пыль пристает меньше и легко смывается даже дождем [Т36, Т40, Т45, Т50, Т60, Т64, Т97, Т98, Т147].

Добавки метилсиликонового масла к воскам сравнительно невелики (2—4%) и не удорожают заметно стоимость составов для полировки. Эти составы употребляют обычно в виде водных эмульсий [Т36] или паст, разбавленных высококипящими растворителями.

При прибавлении метилсиликонового масла к автомобильным полировочным воскам блеск лаковой поверхности сохраняется дольше, становится более устойчивым к действию воды и легче восстанавливается; воска легче растираются и меньше размягчаются на солнце. После первой полировки блеск быстрее тускнеет, чем после повторных полировок, так как полирующее средство очень медленно диффундирует в лаковый слой. При повторном покрытии лаком необходимо полировочный состав удалить, так как иначе новое лаковое покрытие не будет равномерным и гладким. Лак, как правило, отмывают крепким раствором моющих средств в горячей воде или в органическом растворителе (например, бензине). Рекомендовано также добавление 0,1—1% метилсиликоновой жидкости к свежему лаку или эмали.

Для полировки автомобильного лака можно применять и чистое метилсиликоновое масло, однако к полировочным составам для мебели необходимо добавлять воск, который заполняет волосяные трещины лакового покрытия.

В последнее время метилсиликоновое масло прибавляют к средствам для полировки и чистки стекла и керамики. Ими чистят окна без применения кожи, губки или воды. Работа упрощается и ускоряется.

Выше (стр. 299) уже детально рассматривалось применение метилсиликонового масла для гидрофобизации стекла [R50], керамики и металлов. Указывалось также и на то, что добавка силиконового масла к краскам предотвращает флотацию* пигментов и улучшает растекание краски. Обычно к краскам добавляют 0,01—0,001% метилсиликонового масла с вязкостью 100 сантистоксов. Такие малые количества масла для облегчения дозирования иногда прибавляют в форме 1%-ного раствора в толуоле или эфире [T38, T94].

Особым типом метилсиликоновых продуктов является гель (R/Si=2), растворимый в ароматических и галоидированных растворителях; при растирании получается вязкое масло, которое со временем снова желатинизируется. Метилсиликоновый гель отечественного происхождения применяется в Чехословакии для предохранения от распространения вибраций. Об обладает ценным преимуществом, заключающимся в том, что его свойства не изменяются в широком интервале температур и что он совершенно индифферентен к большинству конструктивных материалов. Гель применяют в пьезоэлектрических звукоснимателях. Хорошие результаты дает также использование его в качестве заливочного материала для тороидов из магнитного материала с прямоугольной гистерезисной петлей; тороиды очень чувствительны и поэтому их укладывают в защитные футляры, а промежутки заливают подходящим материалом, который амортизирует толчки и в то же время является хорошим теплоизоляционным материалом в сравнительно широком интервале температур. Метилсиликоновые гели служат также в качестве пропиточного гидрофобизирующего и изоляционного материала в производстве керамических зажигательных свечей.

Метилсиликоновые масла последнее время находят применение также в косметике в качестве добавок к средствам для предохранения кожи, в фармакологии и в медицине [T43] (см. стр. 405). Определенное значение они приобрели в качестве демпферных жидкостей высокого давления, так как они остаются жидкими при высоких давлениях и поддаются сжатию на $^1/_3$ их первоначального объема.

2. МЕТИЛФЕНИЛСИЛИКОНОВЫЕ ЖИДКОСТИ

Одним из наиболее выдающихся свойств жидких полиметилфенилсилоксанов, отличающим их от полиметилсилоксанов, является повышенная способность хорошо смазывать некоторые

* Флотация обусловливает зависимость цвета покрытия от толщины его слоя.

металлы. Как мы уже указывали в предыдущем разделе, в специальных случаях можно применять для смазки метилсиликоновые масла: ими пользуются прежде всего для смазки точных приборов и узлов, в которых имеются подшипники, работающие с малой нагрузкой. Во время последней мировой войны в авиации низкотемпературным метилсиликоновым маслом смазывали шариковые подшипники электродвигателей (10 000 об/мин.), которые должны были быстро включаться и давать полное число оборотов при —65°. Поскольку в других случаях метилсиликоновые масла не оправдали себя как смазки, были проведены сравнительные испытания полиметилсилоксанов, полиметилфенилсилоксанов с разным содержанием фенильных радикалов и минеральных масел, которые в значительной степени помогли выяснить условия, благоприятствующие применению каждого из названных типов полимеров [Т31, Т35, Т71, Т80, Т96, Т99, Т100, Т102, Т118, Т134]. Одним из первых опытов по выяснению смазывающих свойств силиконовых жидкостей было перекачивание жидкостей шестеренчатым насосом. В первом опыте, проведенном с минеральным маслом, в ходе десятидневной работы под давлением 7 *ат* не было обнаружено никакого износа шестеренчатого насоса. При опытах, проведенных с метилсиликоновым маслом подходящей вязкости, наблюдалась значительная степень износа, что выразилось в присутствии частичек стали в жидкости в нагнетательном трубопроводе уже после 1 часа работы при давлении 1,8 *ат*. Больше всего изнашивались стальные втулки ведущих шестерен и стальные боковые поверхности, меньше всего сами зубья шестерен.*

В результате применения метилсиликоновых жидкостей для смазки контрольных и других приборов было установлено, что они не обладают смазочными свойствами, присущими обычным минеральным маслам. При больших скоростях, сильном трении или высоком удельном давлении результаты смазывания этими жидкостями были неблагоприятными. Таким образом, метилсиликоновые жидкости не имеют при более высоком давлении требуемых смазочных свойств. Поскольку существующие измерительные приборы рассчитаны на определение смазочных свойств в интервале давлений, при которых силиконовые масла не могут быть использованы как смазки, был сконструирован прибор, допускающий измерение износа трущихся поверхностей двух металлов при низких давлениях [83]. На рис. 32 изображены результаты опытов, в которых стальной шарик, скользящий по стальной покрытой латунью пластинке, смазывали различными маслами и проверяли его износ через каждые 2 часа. В качестве смазок были применены: минеральное масло, метилсиликоновое масло и метилфенилсиликоновое масло с высоким содержанием фенильных

* Шестеренчатые насосы применяют и в производстве силиконовых жидкостей, однако при более низких скоростях.

радикалов. Степень износа при применении метилсиликонового масла оказалась значительно выше, чем при смазке минеральным маслом. При смазывании метилфенилсиликоновым маслом наблюдалась меньшая степень износа при нагрузке до 2000 *г*, но почти вдвое большая при нагрузке 3000 *г*.

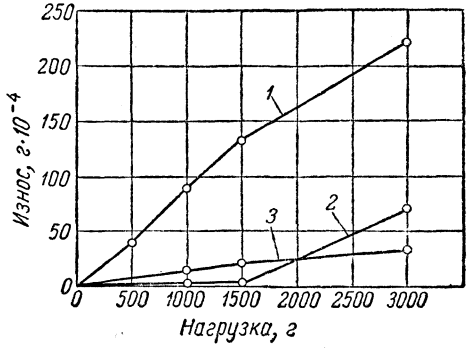


Рис. 32. Сравнение смазывающей способности минерального масла и метил- и метилфенилсиликоновых масел (влияние нагрузки):

1—метилсиликоновое масло; *2*—метилфенилсиликоновое масло; *3*—минеральное масло.

На рис. 33 показано изменение потерь в весе латунной пластинки в зависимости от продолжительности испытания при нагрузке

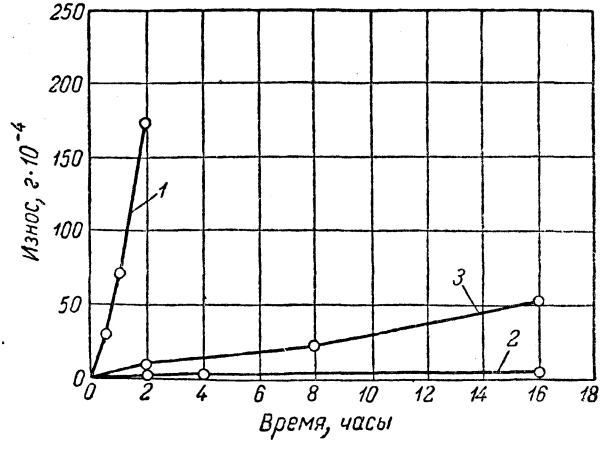


Рис. 33. Сравнение смазывающей способности минерального масла и метил- и метилфенилсиликоновых масел (влияние продолжительности испытания).

1—метилсиликоновое масло; *2*—метилфенилсиликоновое масло; *3*—минеральное масло.

1500 *г*. При смазывании минеральным маслом степень износа после 17 час. была приблизительно такой же, какая наблюдалась через 45 мин. при смазывании метилсиликоновым маслом.

В заключение можно сказать, что метилфенилсиликоновое масло с большим содержанием фенильных групп лучше минерального масла, если применять его для смазки стальных и латунных соприкасающихся поверхностей при умеренной нагрузке. Менее эффективно оно при нагрузках, приближающихся к «наивысшим давлениям».

Для определения сравнительных смазочных свойств разных силиконовых жидкостей проводились испытания в худших условиях, а именно: с шариком из закаленной стали и пластинкой из мягкой стали. Степень износа была в 5 и 10 раз большей, чем в первом опыте (табл. 25).

Таблица 25

Износ стальной пластинки, смазанной различными жидкостями

Смазки	Потеря в весе после 2 час. испытания, *г*		Смазки	Потеря в весе после 2 час. испытания, *г*	
	нагрузка, *г*			нагрузка, *г*	
	1500	4000		1500	4000
Дистиллированная вода	0,0013	0,0010	Метилфенилсиликоновое		
Тяжелый бензин	0,0020	0,0056	масло:		
Керосин	0,0016	0,0040	с низким содержанием фенильных радикалов	0,0700	—
Гидравлическая жидкость	0 0008	0,0009	со средним содержанием фенильных радикалов	0,0330	—
Минеральное масло нефтяного происхождения	0,0	0,0003	с высоким содержанием фенильных радикалов	0,0	0,0002
Метилсиликоновое масло	0,0740	—			

При применении дистиллированной воды и различных погонов нефти пластинка имела небольшую степень износа, наилучшие результаты были получены с моторным маслом. При смазывании метилсиликоновым и метилфенилсиликоновым маслами с низким содержанием фенильных радикалов были получены очень плохие результаты. С увеличением содержания фенильных радикалов в полимере износ уменьшался, вследствие чего такое масло мало отличалось от минерального масла приблизительно равной вязкости.

В табл. 26 приведены результаты двухчасового испытания износа при скольжении шарика из закаленной стали по поверхности пластинок из разных металлов при нагрузке 1500 *г*.

Установлено, что в таких условиях алюминий наименее стоек к износу, а закаленная сталь наиболее стойка. Метилфенилсиликоновое масло с высоким содержанием фенильных радикалов

Таблица 26

Износ некоторых металлов, смазанных различными маслами

Металл	Потеря в весе, *г*			
	минеральное масло	метилсиликоновое масло	метилфенилсиликоновое масло	
			со средним содержанием фенильных радикалов	с высоким содержанием фенильных радикалов
Латунь	0,0004*	0,0130	0,0040	0,0003
Алюминий	0,0065	0,0250	0,0430	0,0300
Мягкая сталь	0,0	0,0750	0,0330	0,0
Закаленная сталь	0,0002	0,0004	0,0003	0,0003

* Потери в весе ниже 0,0005 *г* находятся в пределах ошибки опыта.

дает лучшие результаты, чем метилсиликоновое масло, и его можно считать равноценным минеральному маслу, за исключением случаев, когда его применяют для смазки алюминия. Интересно сравнить степень износа мягкой и пружинной стали при смазывании метилсиликоновым маслом и износ шестеренчатого насоса, который перекачивает это масло. Подшипники и боковые поверхности этого насоса были изготовлены из мягкой стали и износились больше всего; зубья шестерен не износились. При перекачивании этого масла центробежным насосом* износ был незначительным. Из этого следует, что смазочные свойства силиконовых жидкостей не постоянны, и что некоторые типы их применимы в качестве смазок только в определенных условиях. Так как силиконовые масла по своим свойствам отличаются от минеральных масел, нельзя механически распространять результаты работы с минеральными маслами на силиконовые масла. Необходимо при помощи предварительных опытов определить, в какой степени каждая отдельная силиконовая жидкость может при данных условиях предохранить поверхность от износа.

При аналогичном исследовании смазочных способностей метилсиликоновых жидкостей [390, 2229, Т 1] для разных комбинаций металлов [720] детально рассмотрена зависимость смазочных свойств от условий смазывания. Метилфенилсиликоновые масла исследовались на испытательном приборе типа «Фалекс» для комбинаций сталь—цинк, бронза—найлон, сталь—найлон, сталь—кадмий, сталь—баббит, сталь—бронза. Для комбинации сталь—бронза и сталь—баббит смазочные свойства масел ухудшаются с увеличением количества фенильных радикалов. Наоборот, для комбинаций сталь—цинк, сталь—хром и сталь—кад-

* В центробежном насосе стальные детали были изготовлены из закаленной стали, а боковые стенки—из бронзы. Насос работал более 2000 час. под давлением 71,4 *ат* при температуре 32°.

мий смазочные свойства с увеличением содержания фенильных радикалов улучшаются [502].

Смазочные свойства силиконовых масел можно улучшить добавлением, например, 0,05—5% жирных кислот [335, 526, 2221]; одновременно улучшаются также антикоррозионные свойства [150]. Смазочные свойства силиконовых масел очень эффективно повышаются также от прибавления арилметилсиланов, галоид рованных в ароматическом ядре. Так как эти соединения устойчивы к нагреванию и окислению, то от их прибавления стабильность силиконовых масел не снижается [411, 975, 1528].

Силиконовые масла применяют в качестве смазок прежде всего там, где требуется предельно высокая [T2] или низкая рабочая температура или большое число оборотов подшипников. Метилфенилсиликоновые масла с высоким содержанием фенильных радикалов очень хорошо проявили себя, например, при смазывании цепей, проходящих при температурах выше 200° циклы с влажной и корродирующей средой. Поверхностная пленка полностью предотвращала коррозию цепей. Так как при высоких температурах большое значение имеет стойкость к окислению, то для метилфенилсиликоновых масел она была очень детально изучена [99].

Установлено, что метилфенилсиликоновые масла более устойчивы к окислению, однако они более летучи, чем метилсиликоновые масла той же вязкости. При 200° не наблюдалось никаких изменений, свидетельствующих об окислении, а при 220°—только незначительные. При 250° значительно увеличивается вязкость и выделяется формальдегид и муравьиная кислота; отщепление фенильных радикалов от силоксановых цепей не наблюдалось. Повышение вязкости приписывают так же, как и в случае метилсиликоновых масел, конденсации двух или большего количества силоксановых полимеров, метильные радикалы которых были отщеплены при окислении. Скорость окисления увеличивается с увеличением содержания кислорода в воздухе. При 270° в атмосфере сухого воздуха желатинизация метилфенилсиликоновых жидкостей наступает после 90—150 час. С увеличением содержания ароматических заместителей устойчивость к окислению увеличивается. При 300° в сухом воздухе желатинизация наступает после 8—24 час. В атмосфере гелия желатинизация не наблюдалась даже при этой температуре; повышение вязкости обусловлено, по-видимому, испарением летучих компонентов жидкости.

Методом инфракрасной спектроскопии подтверждено, что при окислении метилфенилсилоксанов происходит прежде всего отщепление и окисление метильных радикалов с последующей конденсацией силоксановых остатков. Путем сравнения интенсивности поглощения по максимальному поглощению при 3,4 и 7,95 μ было установлено, что с увеличением степени окисления и увеличением вязкости значительно уменьшается содержание метильных радикалов. Количество концевых триметилсилильных

групп (максимум поглощения при 7,95 μ) также значительно понизилось. Напротив, концентрация ароматических заместителей при указанных температурах постоянна.

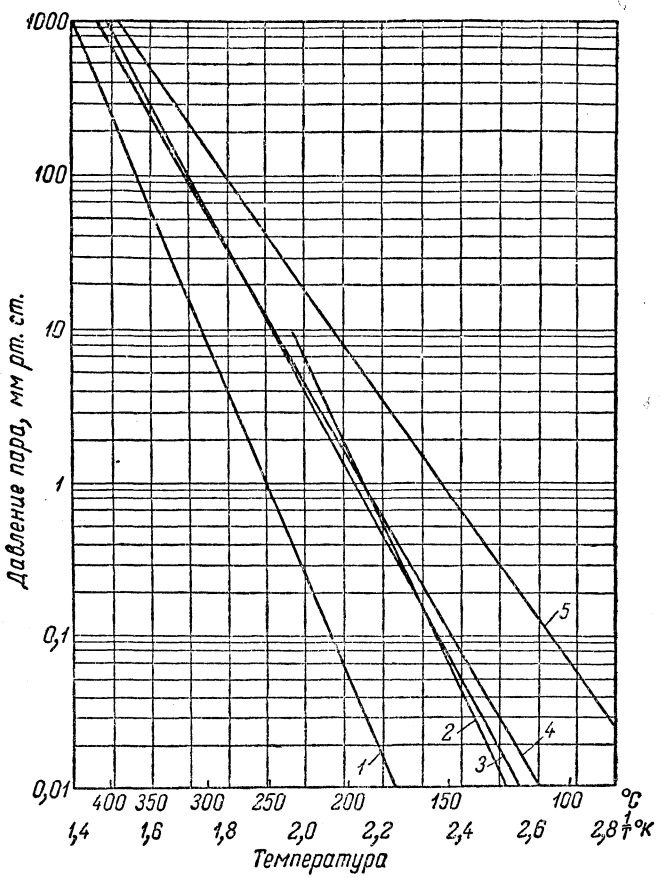


Рис. 34. Зависимость давления паров масел для диффузионных насосов от температуры:

1—силиконовое масло, темп. кип. 430°; *2*—бис-(2-этилгексил)-себацинат (*октойль*); *3*—углеводородное масло линейной структуры (*литтон*); *4*—силиконовое масло, темп. кип. 400°; *5*—хлорированный углеводород (*наркойль*).

Окисление и разложение метилфенилсилоксанов ускоряется в присутствии тех же металлов (свинец, селен и теллур), что и разложение метилсилоксанов.

Дюралюминий, сталь, медь, сурьма, серебро, олово и цинк оказывают незначительное влияние. Метилфенилсилоксаны в отличие от метилсилоксанов термически устойчивы даже при 300°.

Исключительная стойкость к окислению метилфенилсилоксановых масел используется при их применении в качестве тепло-

носителей, так, например, в приборах для определения температуры плавления [2208] и в диффузионных насосах [Т84, Т87]. В обоих случаях* можно применять и метилсиликоновые масла, однако при практических испытаниях оказалось, что метилфенилсиликоновое масло работает более длительное время. Сравнительными испытаниями силиконовых масел, минерального масла, диоктилсебацината и хлорированного ароматического углеводорода в диффузионных насосах было установлено [392], что силиконовое масло выдерживает в нагретом состоянии соприкосновение с атмосферой без значительного разрушения, при этом давление паров такое же или более низкое, чем у остальных, органических масел. Высококипящее силиконовое масло, прошедшее испытания и проработавшее на воздухе при атмосферном давлении, через 1 час давало лучший вакуум, чем органическое масло, не подвергавшееся окислению воздухом, через 24 часа.

На рис. 34 изображена зависимость давления паров некоторых силиконовых и органических масел от температуры. Сравнение

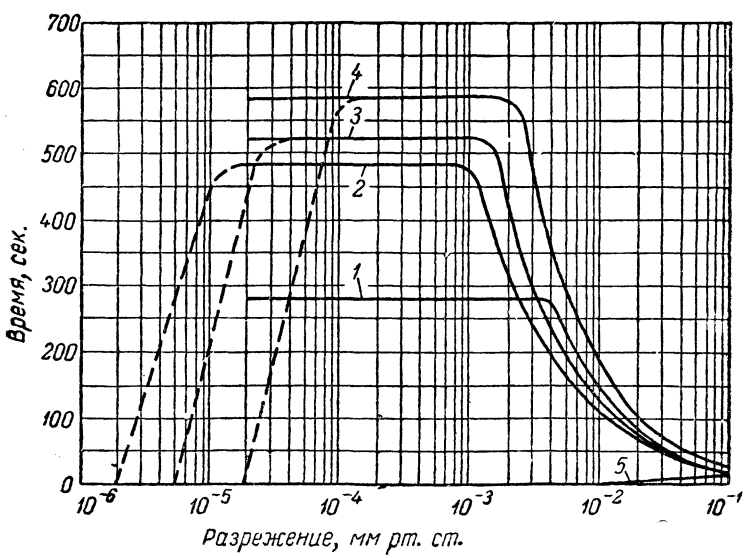


Рис. 35. Зависимость скорости откачки от давления паров разных масел, применяемых для диффузионных насосов:

1—ртуть (форвакуум 280 μ); *2*—силиконовое масло, тем. кип. 430° (форвакуум 120 μ); *3*—углеводородные масла (форвакуум 120 μ); эфир (форвакуум 120 μ); *4*—хлорированный углеводород (форвакуум 200 μ); *5*—разрежение, создаваемое форвакуумным насосом.

* Для диффузионных насосов пригодна фракция линейных метилсилоксанов типа M—D_x—M с молекулярным весом 660—1260.

скоростей откачки и величин достигаемого разрежения для этих же масел графически изображено на рис. 35. Из сравнения видно, что силиконовые масла, благодаря своим необыкновенно хорошим свойствам, могут иметь очень большое значение в глубоковакуумной технике.

Литература о свойствах и возможностях применения силиконовых жидкостей обширна* и число публикаций постоянно увеличивается.

D. Силиконовые консистентные смазки и пасты

Силиконовые консистентные смазки приготовляют из силиконовых масел методами, аналогичными применяемым в технологии получения смазок на основе минеральных масел. Так же как и консистентные смазки на основе углеводородных масел, силиконовые смазки являются дисперсными двухфазными системами: одна фаза—масло, другая—загуститель.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК И ПАСТ

Силиконовые масла химически значительно отличаются от парафиновых масел и поэтому диспергирование в них мыл, представляющих собой соли щелочных металлов жирных кислот, придающих смазкам соответствующую структуру, сильно затруднено [Т78, Т79]. В минеральных маслах, которые имеют такой же углеводородный скелет, как и жирные кислоты, мыла растворяются достаточно легко при температуре плавления мыла и при охлаждении раствора получаются дисперсные системы нужной структуры. Растворимость мыл в жидких метилфенилсилоксанах в значительной степени зависит от соотношения в них метильных и фенильных радикалов, так как с увеличением степени ароматического замещения свойства этих сополимеров приближаются к свойствам углеводородных масел. Однако обычно средняя растворимость природных жиров, жирных кислот и мыл в силиконовых маслах очень мала даже при 200° и поэтому для облегчения их диспергирования необходимо применять взаимные растворители. Для этой цели пользуются легколетучими растворителями, которые можно удалять из продукта после его приготовления, или, наоборот, применяют высококипящие растворители, которые остаются в конечном продукте.

В первом способе в качестве взаимного растворителя силиконового масла и солей алифатических жирных кислот приме-

* См. статьи: 39, 98, 99, 794, 929, 950, 1067, 1157, 1706, 2144, 2222, 2226, Т31, Т116.

няется, например, сольвентнафта (темп. кип. 200—250°). Если к сольвентнафте добавить подходящее мыло и нагреть смесь, то при температуре плавления мыла наступает его сольватация и образование геля. Потом добавляют силиконовое масло и смесь быстро охлаждают при перемешивании; этим самым сохраняют структуру мыла. Из продукта, распределенного тонким слоем, взаимный растворитель удаляют в вакууме [915, 621].

По другому варианту сольватируют мыло в низкокипящем растворителе, например петролейном эфире, под давлением, чем исключается необходимость применения пониженного давления для удаления остаточного растворителя.

Консистентные смазки, изготовленные таким методом, имеют хорошую консистенцию и выделяют сравнительно малые количества масла. Так как жидкая фаза таких смазок чисто силиконовая, их можно применять в широком интервале рабочих температур. В промышленности их изготовляют из линейных метилфенилсилоксановых сополимеров и стеарата лития. Удобством таких смазок, загущенных литиевым мылом, является прежде всего их высокая температура каплепадения, а именно: при температуре до 170° в них не происходит никаких фазовых превращений. При температурах выше 170° смазки постепенно затвердевают и становятся зернистыми. Их недостатком является то, что при температурах выше 150° они окисляются. Мыльный компонент действует в этих смазках как катализатор окисления. В связи с этим были проведены исследования ингибиторов окисления*, защищающих смазку при температурах выше 150° [1537]. Были также приготовлены специальные типы смазок, устойчивые при высоких температурах [1486], и изучены их смазочные свойства при этих температурах. Детально изучена также характеристика течения смазок в разных условиях и ее зависимость от концентрации мыла и от степени ароматического замещения силиконового масла [503].

В патентной литературе описано также приготовление консистентных смазок из силиконовых масел, загущенных солями алициклических замещенных жирных кислот, например циклогексилуксусной кислоты, α-бутилциклогексилуксусной кислоты, циклопентилвалериановой кислоты и др. [501]. О растворимости этих мыл в силиконовых маслах, к сожалению, нет точных данных.

Растворимость мыла в силиконовых маслах можно улучшить добавлением силоксанов подобной структуры, например 3-тио-7,7-диметил-7-(триметилсилокси)-7-силагептаноата лития. Это вещество было предложено как присадка к смазочным маслам [412]. Данные о растворимости этого типа мыл в силиконовых маслах, однако, до сих пор не известны.

---

* Наиболее эффективным ингибитором окисления при длительных испытаниях оказался *п*-изопропоксидифениламин.

При изготовлении силиконовых смазок путем применения взаимных растворителей, неудаляемых из конечного продукта, прежде всего приготовляют гель металлического мыла во взаимном растворителе и потом смешивают этот гель с силиконовым компонентом. В качестве взаимных растворителей применяют минеральные масла, жидкий полиизобутилен, диэфиры дикарбоновых кислот и т. д.; чаще всего применяют литиевые мыла. При приготовлении [1248] типичных консистентных смазок, содержащих минеральное масло, из гидроокиси лития, гидрированного касторового масла, минерального масла и стеариновой кислоты готовят вещество со структурой литиевого мыла и к нему добавляют метилсиликоновое масло. Конечный продукт имеет следующий состав (в %):

Метилсиликоновое масло	72,9
Литиевое мыло	12,8
Минеральное масло	13,4
Глицерин	0,9

Мыла, содержащие в качестве кислотного компонента оксикислоту, имеют более стойкую структуру, поэтому приготовленные из них смазки в процессе работы не разжижаются.

Особенно подходящими взаимными растворителями металлических мыл и силиконовых масел являются алифатические эфиры дикарбоновых кислот. Они характеризуются высокой температурой кипения, низкой температурой застывания, хорошими смазывающими свойствами, достаточной стойкостью, малым изменением вязкости с температурой. Добавление эфиров содействует также желатинизации мыл. Особенно оправдали себя ди-(2-этилгексил)-себацинат, ди-(2-этилгексил)-адипинат и др. [1486]. Добавление диэфиров в значительной степени улучшает смазывающие свойства силиконовых масел.

Для приготовления этого типа смазок можно применить ту же технологию, что и для получения чисто диэфирных смазок [943], применим также непрерывный способ производства [944]. Диэфирносиликоновые смазки весьма однородны, из них почти не выделяется масло. Опыты по окислению и практические испытания показали, что эти смазки более устойчивы термически и к окислению, чем диэфирные смазки и высокотемпературные смазки на основе минерального масла. Однако особенно хорошими свойствами они обладают при очень низких температурах (до —90°). При температурах выше 120° лучшими свойствами обладают чисто силиконовые смазки; в температурном интервале от —25 до +95° при особенно высоких требованиях к смазочным свойствам лучшие результаты дают смазки чисто диэфирного типа.

Следующей важной группой наполненных силиконовых продуктов являются смазки, пасты и замазки, составленные из силиконовых масел и неорганических пигментов или фталоцианиновых

красителей. Эти типы смазок содержат в качестве загустителей очень устойчивые соединения [1248], вследствие чего они термически устойчивы к действию окислителей даже при температурах значительно выше 150°.

Смазки, наполненные активными сажами, изготовляют тем же способом, как и смазки на основе минеральных масел [2264]. Применяют сажу со средним размером частиц 250 Å. Количество наполнителя зависит от требуемой консистенции продукта и колеблется в пределах 5—20% по весу. Диспергирование сажи в силиконовом масле производят размешиванием массы при повышенной температуре и конечной гомогенизацией в краскотерке [1602]. Продукт, приготовленный из линейного метилсиликонового масла с вязкостью 50 сантистоксов при 25° и 8,7% вес., активной сажи, выделяет максимально 10% масла при 200° и имеет пенетрацию 31,5—32 *мм* [63]. Эти типы смазок пригодны для подшипников с малым числом оборотов. Для смазки шариковых подшипников они менее удобны, чем смазки со стеаратом лития. Они химически очень устойчивы и поэтому выдерживают рабочие температуры от —50 до +200°. Эти смазки производятся в промышленном масштабе и их свойства будут рассмотрены ниже.

Для специальных целей и высоких температур пригодна смазка, состоящая из смеси жидких диметилсилоксанов и диэтилсилоксана с примесью около 10% полиизобутилена и около 25% наполнителя (лучше всего чешуйчатой структуры), например графита, слюды, мела, окиси цинка, окиси кальция, сульфида молибдена, иодистого свинца [1316].

Подобная смазка, составленная из силиконового масла, сульфида молибдена, слюды, графита и мела, наполненная, кроме того, стеклянным волокном или асбестом, была предложена как уплотняющая замазка, стойкая к высокому давлению и химической коррозии. Асбестовый шнур, пропитанный смесью из 19,5 вес. ч. сульфида молибдена и 13,4 вес. ч. метилсиликонового масла, оставался без изменения 5 месяцев при давлении бромистого водорода 26 *ат*; шнур без пропитки в этих условиях быстро разрушался. Приготовленный таким же способом асбестовый уплотнитель, пропитанный смесью минерального масла и графита, выдерживает в этих условиях только 2 месяца [2149]. О промышленном изготовлении смазок и замазок этих типов до сих пор нет сведений.

Очень интересные результаты получены при применении фталоцианиновых красителей как желатинизирующих добавок к силиконовым смазкам. Фталоцианин и его комплексные соединения с ионами металлов отличаются высокой температурой плавления, химически инертны и не разлагаются при высокой температуре. Получают их в виде очень тонких порошков (величина частиц обычно колеблется в пределах 0,01—0,1 μ). При

добавлении равных объемов они обладают таким же желатинизирующим действием, как и мыла. Физические свойства и смазочная способность полученных смазок аналогичны свойствам обычных консистентных смазок. При приготовлении фталоцианиновых смазок краситель прежде всего нагревают до 225° для удаления влаги и следов термически неустойчивых примесей*, которые могли бы обусловить выделение газа и, следовательно, губчатую структуру, выпотевание и плохую адгезию к металлическим поверхностям [719]. Охлажденный краситель в количестве 22% вес. (т. е. около ~16% объемн.) добавляют к маслу и перемешивают эффективной мешалкой, далее смесь гомогенизируют в краскотерке и нагревают до температуры около 225°. Этим самым облегчается диспергирование красителя, в результате которого паста значительно загустевает. После охлаждения продукта при новом размоле достигают мягкой консистенции, которая при дальнейшем нагревании и размоле уже не изменяется.

Одним из наиболее старых типов силиконовых продуктов являются композиции, приготовленные наполнением силиконового масла аэрогелем двуокиси кремния** [192, 231, 1918, T108].

Согласно патентной литературе, эти компоненты можно готовить также постепенной заменой водной фазы гидрогеля менее полярными растворителями и, наконец, силиконовым маслом. Однако этот способ в производстве нигде не применяют, так как гомогенизация силиконового масла с аэрогелем двуокиси кремния (лучше всего приготовленного сжиганием четыреххлористого кремния) намного проще. Силиконовые пасты изготовляют самых разных консистенций: от полужидких продуктов до консистенции вазелина. Консистенция зависит от количества добавленного наполнителя и способа приготовления. Если проводить гомогенизацию смеси наполнителя и масла на холоду, то полученный продукт имеет мягкую консистенцию. При термообработке получаются полужидкие или жидкие продукты. Силиконовые пасты не застывают при температурах до —40° и не плавятся при внезапном повышении температуры до 200°, однако они теряют свою вазелиноподобную консистенцию при дальнейшем нагревании, особенно при одновременном растирании.

Метилсиликоновые пасты обладают хорошими диэлектрическими свойствами [T38], гидрофобны, как парафины и воска, устойчивы до 200° в окислительной атмосфере и химически инертны почти ко всем конструктивным материалам (металлам, пласт-

---

* При температурах около 300° фталоцианиновые красители окисляются, так как поверхность их очень велика. Это явление никогда не наблюдалось для масляных дисперсий.

** Эти продукты называют обычно пастами (по английски «compounds»); однако необходимо отличать их от паст, являющихся полупродуктами силиконовых эластомеров.

массам, стеклу и т. д.), поэтому они весьма пригодны, как изоляционные материалы для самых разнообразных электрических приборов.

Ниже приведены свойства метилсиликоновых паст, наполненных аэрогелем двуокиси кремния:

Удельный вес, *г/см*^{3}	0,98—1,2
Температурный интервал сохранения консистенции, °С	от —40 до +200°
Температура вспышки, °С	315°
Температура застывания, °С	от —40 до —54°
Температурный коэффициент объемного расширения (от 0 до 150°), 1/°С	$630 \cdot 10^{-6}$
Удельное электрическое сопротивление, *ом·см*	
при 20°	$8 \cdot 10^{13}$
» 100°	$2 \cdot 10^{13}$
» 200°	$1 \cdot 10^{12}$
Диэлектрическая проницаемость	
при 10^3, *гц*	2,8
при 10^7, *гц*	2,75
Тангенс угла диэлектрических потерь	
при 10^3, *гц*	$2 \cdot 10^{-4}$
» 10^7, *гц*	$10 \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность, *кв/мм*	20—60
Летучесть за 24 часа при 200°, %	~2—5
Выпотевание за 24 часа при 200°, %	~8—10

Водоотталкивающие свойства метилсиликоновой пасты препятствуют распространению влаги по электропроводам и коротким замыканиям в условиях очень высокой влажности, поэтому такие пасты применимы на больших высотах, где легко может происходить конденсация (например, в авиации) и на море. Она служит в качестве вспомогательного диэлектрика [Т13, Т59], защитной смазки для кабелей с каучуковой изоляцией, препятствует затвердеванию изоляции от окисления воздухом и действия малых концентраций хлора, брома и других реагентов, исключает опасность коронирования (тихий разряд) на больших высотах; одновременно паста предотвращает коррозию металлических материалов, особенно магния и алюминия. Благодаря этим преимуществам она применяется в электрическом оборудовании двигателей внутреннего сгорания. Применение пасты предотвращает короткое замыкание под влиянием влаги на катодных трубках и придает тропикоустойчивость радиоприемникам. Метилсиликоновая паста, наполненная аэрогелем двуокиси кремния, пригодна в качестве диэлектрика для трансформаторов, рентгеновских аппаратов и другого электротехнического оборудования, конденсаторов, катушек, коаксиальных кабелей, для шахтного оборудования, работающего в чрезвычайно тяжелых

условиях, высокочастотных приборов высокого напряжения, прокладок зажигательных свечей и т. д.

Метилсиликоновые пасты не имеют вкуса и запаха и не содержат твердых частиц. Физиологически они совершенно безвредны, не вызывают раздражения кожи или отравления при случайном попадании в организм. Только при попадании в глаза они вызывают раздражение слизистой оболочки. Пасты бывают от белого до серого цвета, что зависит от содержания наполнителя. Их температурный коэффициент объемного расширения составляет около 0,0007 на 1 °С. Пасты хорошо смачивают сухие поверхности металла, керамики, стекла и пластмасс; смазанные пастой каучук и пластмассы сохраняют упругость даже в очень неблагоприятных условиях, вследствие предохранения поверхности от окисления и атмосферных влияний; однако при длительном контакте пластификатор пластмассы может мигрировать в пасту и пластмасса затвердевает. Метилсиликоновая паста не подвергается воздействию водных растворов аммиака, хроматов, перекиси водорода, хлористого алюминия, хлоратов, органических кислот, фенола, разбавленных кислот и щелочей; она разлагается под действием концентрированной серной кислоты, плавиковой кислоты и сильных щелочей.

Метилсиликоновые пасты в отдельных случаях применяют в качестве смазки главным образом стеклянных шлифов, кранов, стеклянных пробок у аппаратов, работающих при очень низких или высоких температурах и глубоком вакууме. Они также удобны в качестве смазок для керамических шлифов, каучука, кожаных прокладок, пластмасс, для частей холодильников, для тихоходных шариковых подшипников, для шприцев, для смазывания оборудования, соприкасающегося с кислородом и кислородных вентилей.

Метилсиликоновые пасты иногда применяют вместо чистых метилсиликоновых масел; это делается тогда, когда их вазелиноподобная консистенция облегчает применение или помогает удержанию смазки на нужном месте. Так, метилсиликоновые пасты применяют в качестве средств, облегчающих извлечение из форм прессованных изделий из пластмасс, металлических отливок из оболочковых форм, связанных феноло-формальдегидной смолой, а также для устранения прилипания воска, клея и сырого каучука к упаковочным материалам. В пищевой промышленности их применяют при упаковке замороженных овощей, мяса, сыра, кондитерских изделий и при варке и упаривании пищевых продуктов, которые пристают к поверхности сосудов и котлов. Эти налеты обычно очень трудно удалить даже стальными скребками; после нанесения метилсиликоновой пасты (обычно ее наносят тряпкой) образуются более тонкие налеты, а очистка протекает намного легче. На стр. 334 мы уже детально указывали на то, что наполнение метилсиликоновых масел улучшает пеногасящие свойства, вследствие чего для этой цели во многих случаях

применяют метилсиликоновые масла с добавкой аэрогеля двуокиси кремния. Они особенно пригодны потому, что действуют в очень малых концентрациях и физиологически совершенно безвредны, поэтому их можно применять в пищевой промышленности, в домашнем хозяйстве и в медицине.

Метилсиликоновые пасты иногда применяют в качестве гидрофобизирующих средств вместо метилсиликонового масла, например для гидрофобизации предметных и покровных стекол для микроскопа, пипеток, чашек Петри, иммерсионных объективов и т. д. (см. стр. 300). Если нужно удалить со стекла гидрофобную силиконовую пленку, то стекло опускают на несколько часов в концентрированную серную кислоту. После этого стекло споласкивают свежей порцией серной кислоты и только потом водой. Если сразу сполоснуть стекло водой без споласкивания свежей серной кислотой, то происходит гидролиз диметилсилилсерных эфиров, образовавшихся при действии серной кислоты на диметилполисилоксановую пленку, и регенерированный диметилполисилоксан снова может гидрофобизировать поверхность стекла.

Во время второй мировой войны в армии метилсиликоновую пасту применяли в качестве пропитывающего средства для кожаных ботинок. Это предупреждало промокание обуви и снижало заболевание людей.

Силиконовые пасты диспергируются в бензине, бензоле, четыреххлористом углероде, алициклических и ароматических углеводородах; при этом силиконовое масло растворяется, а двуокись кремния очень тонко диспергируется в растворителе. В минеральных маслах, воде, метиловом и этиловом спиртах, гликоле и глицерине пасты не растворяются. Наносить пасты легче всего специальным пистолетом или кистью.

Пасты из метилфенилсиликонового масла и аэрогеля двуокиси кремния обладают аналогичными физическими, механическими и химическими свойствами, что и метилсиликоновые пасты. Однако метилфенилсиликоновое масло придает им еще более высокую термостойкость и лучшие смазывающие свойства, особенно для металлов.

Силиконовые пасты, выпускаемые в Чехословакии, с успехом применяются в целом ряде случаев. Метилсиликоновые и метилфенилсиликоновые пасты применяются в лаборатории для смазывания стеклянных шлифов, кранов и пробок, мешалок и аппаратуры, которая работает при очень низких температурах (например, при низкотемпературной возгонке) или при довольно высоких температурах (например, при перегонке); хорошие результаты получены при смазке стеклянных частей аппаратуры, работающей при глубоком вакууме. Благодаря своей химической стойкости метилсиликоновые пасты оправдали себя и в качестве смазок для прокладок, кранов и шлифов аппаратуры, работающей с очень агрессивными веществами, например с хлором, бромом,

серной кислотой, хлористым водородом, сернистым газом, серным ангидридом и т. д. Они с успехом были применены для смазки кранов хроматографических трубок при работе со спиртами, при определении воды по методу Фишера и других аналитических определениях, чувствительных к следам воды.

Метилсиликоновая паста успешно применяется также для смазки оптических приборов, что существенно снижает коррозию металлических частей при хранении; метилфенилсиликоновая паста—для смазывания тихоходных шариковых подшипников, работающих в необычных условиях. В электротехнической промышленности метилсиликоновые пасты используют в качестве диэлектриков для электротехнических приборов, работающих в очень трудных условиях.

2. СВОЙСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СИЛИКОНОВЫХ СМАЗОК

В ряде работ* рассматриваются свойства промышленных типов чисто силиконовых консистентных смазок, особые возможности их применения и практические результаты, полученные в первые годы их использования в промышленности. Силиконовые смазки, наполненные стеаратом лития, изготовляются в виде серии продуктов, отличающихся друг от друга содержанием наполнителя (пригодны для разных типов подшипников) и степенью ароматического замещения силиконового масла (пригодны для разных рабочих температур, так как метилфенилсилоксаны с более низким содержанием фенильных радикалов имеют более низкую температуру застывания).

Все, что было сказано на стр. 327 о силиконовых маслах, справедливо также и в отношении смазочных свойств консистентных масел, жидким компонентом которых является силиконовое масло [390, 720, 894, Т39]. Как и в случае применения силиконовых смазок, при очень больших нагрузках очень полезно образование прочной пленки силоксанового полимера на поверхности металла. Это происходит, например, при нагревании подшипника, смазанного метилсиликоновым маслом [720, Т153].

Низкотемпературные консистентные силиконовые смазки применимы в пределах температур от —75° до +150° для смазки шариковых подшипников, работающих при низких и высоких скоростях (эти смазки пригодны и при 70 000 об/мин.). Сравнивались смазочные свойства низкотемпературной силиконовой смазки со свойствами парафиновой смазки при использовании их для шарикоподшипников, работающих без нагрузки при 1750 об/мин. и температуре 150°. Подшипник, смазанный силиконовой смазкой, не изменился после 1500 час. работы, в то время

*См. статьи: 90, 92, 117, 391, 500, 585, 746, 894, 958, 1152, 1156, 1157, 1253, 1381, 1421, 1738, 2151, 2229, 2230, 2267, Т3, Т135, Т138.

как при применении парафиновой смазки подшипники разрушались после 500 час. Низкотемпературные силиконовые смазки применяют в оптических приборах, работающих при разных температурах (например, для съемочных киноаппаратов) и т. д.

Смазки для высоких температур, содержащие метилфенилсилоксановое масло с более высоким содержанием фенильных радикалов, используют в пределах температур от —40 до +180° для смазки шарикоподшипников, работающих при 20 000 об/мин. Лабораторными и промышленными испытаниями установлено, что в пределах 150—180° их устойчивость приблизительно в 8—10 и более раз превышает устойчивость известных минеральных смазок (например, при смазке сушильных барабанов в текстильной промышленности силиконовые смазки в 45 раз более устойчивы). Ими смазывают моторы холодильников, стиральных машин, электробритв и т. д. Согласно литературным данным, применение этих смазок более экономично, чем применение смазок на основе минеральных масел; высокая цена компенсируется большей долговечностью. К этому следует еще добавить удешевление производства и удобства, связанные с возможностью осуществления непрерывного процесса.

При уходе за подшипниками большое значение имеет чистота их поверхности и правильность применения смазки. Подшипник прежде всего протирают бензином или петролейным эфиром (четыреххлористый углерод применять нельзя, так как он может вызвать ржавление подшипника), избыток растворителя удаляют продуванием сухого воздуха. Несмазанные подшипники нельзя проворачивать, так как от этого разрушаются шарики. После установки подшипник наполняют смазкой. Для этой цели нельзя применять деревянный инструмент (например, лопатки и т. д.), который может загрязнить смазку. В процессе работы также необходимо следить за тем, чтобы в подшипник не попадали загрязнения. (Согласно существующему опыту около 60% остановок связано с попаданием загрязнений в подшипники).

Из силиконовых смазок, наполненных сажей, до сих пор изготавливается только один тип высокотемпературной смазки. Эта смазка очень устойчива к парам химических реагентов, к окислению воздухом и озоном; действие воды сказывается еще меньше, чем на смазках, наполненных стеаратом лития.

Удельное сопротивление смазки около 3000 *ом·см*. Она пригодна для смазки подшипников с рабочей температурой в пределах от —30 до 205° при 2000 об/мин. В интервале температур 150—205° долговечность силиконовых смазок в 10—50 раз превышает долговечность высокотемпературных минеральных смазок. В промышленности эти смазки успешно применяются, например, для смазки насосов, перекачивающих расплавы солей. Подшипники, работающие 2,5 часа через каждые 4 часа, при 80-часовой рабочей неделе, приходится смазывать минеральной смазкой непрерывно. При применении силиконовой смазки их

можно смазывать один раз в неделю при одновременном уменьшении потребной мощности привода на 60%. Высокотемпературную смазку применяют также для деталей печей, закрытых подшипников, работающих при 260°, и т. д. Ее срок службы может быть увеличен постепенным добавлением силиконового смазочного масла с высоким содержанием фенильных радикалов, поддерживающим нужную консистенцию смазки.

Силиконовые смазки, наполненные фталоцианином, сохраняют свою структуру и при температуре ~300°. Они менее чувствительны к окислению, чем другие смазки с таким же маслом, и поэтому более долговечны при высоких температурах. Детали, смазанные этой смазкой, можно дольше хранить при нормальной температуре.

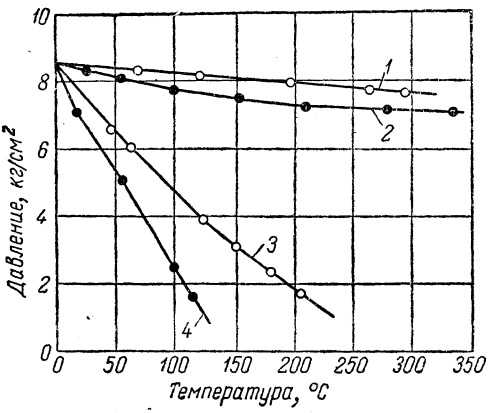


Рис. 36. Влияние наполнителей на стойкость смазок к окислению:

1—метилсиликоновая смазка с добавкой фталоцианина; *2*—то же с добавкой стеарата лития; *3*—углеводородное масло с добавкой фталоцианина; *4*—то же с добавкой мыла.

На рис. 36 показано различие между окислительной стойкостью смазок, наполненных фталоцианином, и смазок, содержащих то же масло, но загущенное стеаратом лития. Мыльный загуститель действует даже в присутствии стабилизаторов как катализатор окисления.

Определенную ценность представляет способность смазок отталкивать воду. В отличие от других смазок, размягчающихся при повышенных температурах в результате понижения вязкости и температурного расширения жидкой фазы, консистенция силиконовых смазок с добавкой фталоцианина, наоборот, обратимо твердеет, вследствие пока необъясненных тиксотропных свойств.

Эти свойства совместно с малым выпотеванием масла позволяют приготавливать при добавке фталоцианина смазки сравнительно мягкой консистенции, преимуществом которых является

то, что при низких температурах они имеют более мягкую консистенцию, чем смазки, содержащие то же масло, но с добавкой мыла.

При лабораторных испытаниях смазок с добавкой фталоцианина было установлено, что интервал рабочих температур для смазки шариковых подшипников определяется не устойчивостью загустителя и структурой смазки, а химической и температурной устойчивостью жидкого компонента и изменениями, протекающими в стали подшипника.

Очень интересные результаты получены также при сравнительном испытании устойчивости смазок при высоких температурах во время соприкосновения их с горячей поверхностью стали (табл. 27).

Силиконовые смазки из метилфенилсиликонового масла с добавками стеарата лития и фталоцианина испытывались практически в подшипниках, работающих при 150°, и показали одинаковые результаты. При 220° и 3600 об/мин. быстрое окисление и разложение наблюдалось для смазок со стеаратом лития уже в течение первого дня, а после 50 час. подшипник начинал стучать. При тех же условиях подшипник с фталоцианиновой силиконовой смазкой работал бесшумно 912 час.

Очевидно, что исследования высокотемпературных смазок должны быть направлены прежде всего на поиски еще более стойких силиконовых жидкостей. Изучение силиконовых масел является сравнительно новой областью исследований, поэтому можно ожидать дальнейших улучшений их свойств как путем изменения общей структуры полимерных силоксанов, так и путем подбора добавок.

Е. Силиконовые эластомеры

Силиконовые эластомеры представляют собой кремнийорганические полимеры, обладающие, подобно эластомерам несиликонового типа, длинной линейной цепью и высоким молекулярным весом. Переработка силиконовых эластомеров также подобна переработке чисто органических эластомеров: она состоит из приготовления высокомолекулярных линейных органосилоксанов, составления подходящей смеси, ее переработки и вулканизации. В такой последовательности и будет рассмотрено приготовление эластомеров в данной главе.

Прежде чем приступить к описанию собственно способов приготовления, полезно ознакомиться с общими свойствами кремнийорганических эластомеров.

Обычные типы силиконового каучука являются в большинстве случаев диметилполисилоксанами. Свойства, которыми они отличаются от органических эластомеров, в большинстве случаев хорошо нам известные и обычные свойства кремнийорганических

Таблица 27

Изменения, происшедшие в состоянии смазок при высоких температурах

Смазка		Температура			
жидкий компонент	загуститель	150°	175°	200°	>200°
Минеральное масло	Натриевое мыло	Стала губчатой	Менее липкая, наблюдается выпотевание и испарение	Расплавилась и вытекла	—
Метилфенилсиликоновое масло	Активная сажа	Менее липкая	Стала зернистой и менее липкой, наблюдается выпотевание	—	—
То же	Литиевое мыло	Наблюдается выпотевание, понижение липкости	Без изменений	Превращается в прозрачный гель	Расплавилась и вытекла при 230°
Минеральное масло	Мыло	Превращается в прозрачный гель	Испаряется масло	Превращается в твердый гель	—
То же	Комплексное соединение фталоцианина с медью	Не изменяется	Испаряется масло	Не изменяется	Мягкая и липкая при 250°, быстро испаряется
Метилфенилсиликоновое масло	То же	Не изменяется	Немного загустевает	Не изменяется	Мягкая и липкая при 300°, умеренно испаряется

полимеров, обусловлены специфическими особенностями силоксановых цепей. К ним относятся:

1. Высокая энергия связи Si—O и ее сильно полярный характер, что обусловливает высокую термическую стойкость диметилполисилоксанов.

2. Относительно малая высота потенциального барьера внутреннего вращения молекул кремнийорганических соединений, что связано со сравнительно низкой плотностью энергии связи. При измерении энергии набухания различных эластомеров получены следующие результаты (в *ккал/моль*):

Силиконовый каучук	54
Натуральный каучук	64
Нитрильный каучук	80

Это указывает на сравнительно слабые ван-дер-вальсовы силы. Результатом этого является повышенная гибкость силиконовых эластомеров при пониженном пределе прочности при растяжении и структурной прочности. Малые межмолекулярные силы в значительной степени обусловливают малую зависимость эластичности от температуры и объясняют чрезвычайно низкую температуру кристаллизации.

3. Цепи диметилполисилоксанов [578, U63, U62] благодаря легкости вращения свернуты в спираль. Органические радикалы оказывают экранирующее влияние на взаимодействие цепей друг с другом, так как они занимают пространство между цепями. Поэтому цепи взаимно легко подвижны. Изменение формы цепей (раскручивание спиралей при повышенной температуре), обусловливающее в метилсиликоновых маслах малое изменение вязкости с температурой, у метилсиликоновых эластомеров также проявляется в малом изменении большинства свойств в широком интервале температур.

4. Стойкость к действию кислорода и озона исключительна, вследствие того, что, в отличие от большинства органических эластомеров, только некоторые типы силиконовых эластомеров содержат ненасыщенные радикалы.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Полимер, нужный для приготовления силиконовых эластомеров, может быть получен двумя различными способами: прямым гидролизом подходящих бифункциональных мономерных кремнийорганических соединений или полимеризацией низкомолекулярных органосилоксанов, составленных из бифункциональных диорганосилоксановых звеньев. В обоих случаях исходные продукты должны быть относительно чистыми, так как отклонение среднего соотношения R/Si (средней степени органического замещения кремнийорганических полимерных звеньев) от 2 не должно

превышать 0,002—0,004% мол. Ниже детально рассмотрены оба упомянутых способа.

При гидролизе диметилдихлорсилана, высших диалкилдигалоидсиланов и диалкилдиалкоксисиланов водой или льдом всегда образуется продукт, содержащий значительное количество низкомолекулярных циклических диалкилсилоксанов. Для того чтобы можно было непосредственно использовать продукты гидролиза для приготовления эластомера, необходимо несколько изменить способ гидролиза. Было предложено несколько способов получения продукта с высоким средним молекулярным весом прямым гидролизом диметилдихлорсилана. Например, при использовании в качестве гидролизующего агента тонко измельченных гидратированных неорганических солей или гидроокисей некоторых металлов, образовавшийся диметилполисилоксан содержит менее 10% фракций, кипящих ниже 200° [314, 2247]. Очень мало низкокипящих фракций полимеров образуется также при гидролизе диметилдихлорсилана серной кислотой средней концентрации (50—90%) или насыщенным водным раствором неорганических солей. Диметилдихлорсилан необходимо вводить на поверхность электролита таким образом, чтобы при размешивании водного раствора в него не был втянут верхний маслянистый слой вязкого полимера. Данных о практическом применении упомянутых способов в промышленном масштабе не имеется.

Другим способом, при помощи которого получают высокомолекулярные диорганосилоксаны, является полимеризация низкомолекулярных циклических диорганосилоксанов при действии некоторых веществ, способных расщеплять силоксановую связь и тем самым перегруппировывать силоксаны. (Исходный циклический силоксан в промышленной практике, как правило, обозначают как мономер, хотя в точном понимании смысла этого слова речь идет о низкомолекулярном полимере. Однако поскольку этот термин дает возможность сокращенно обозначать исходные соединения, которые иногда имеют довольно сложный состав, он применяется сравнительно часто). На западе при получении высокомолекулярных полимеров чаще всего исходят из сырой смеси циклических диметилсилоксанов, однако при этом нужно, чтобы исходный диметилдихлорсилан был относительно чист и содержал только следы триметилхлорсилана и метилтрихлорсилана. Если чистота диметилдихлорсилана не удовлетворяет этим требованиям, приходится отделять низкомолекулярные циклические полимеры, чаще всего это октаметилциклотетрасилоксан. При этом методе выбираются такие условия гидролиза, чтобы выход низкомолекулярных фракций был максимальным. Хотя при обычном способе гидролиза содержание фракции, кипящей до 100° (15 *мм рт. ст.*) не бывает выше 55—60%, усовершенствованным методом (например, применением взаимного растворителя и т. д.) можно получить и более 95% низкокипящей фракции [983]. Перегонкой при нормальном давлении можно получить чистый

октаметилциклотетрасилоксан, содержание которого в низкокипящей фракции достигает 75—90%.

Молекулярный вес циклических диметилсилоксанов можно повысить применением в качестве катализаторов полимеризации кислот, солей и оснований. Из кислых катализаторов наиболее распространенным является концентрированная серная кислота [339, 340, 1047, 1453, 1681, 2182]. Реакцию чаще всего проводят путем встряхивания или перемешивания (с применением быстроходной пропеллерной мешалки) «мономеров» с 0,1—0,8% кислоты до достижения требуемой степени полимеризации. Желательно, чтобы количество непрореагировавших низкомолекулярных соединений было как можно меньшим, а вязкость высокомолекулярной части не слишком высокой, чтобы не затруднять дальнейшую переработку. В остальном технология подобна технологии приготовления масел. Кроме серной кислоты, пригодны также и другие кислотные катализаторы, например хлорсульфоновая кислота [340, 1453] (около 0,25%); однако этот метод требует длительного встряхивания (70—80 час.), причем образуются полимеры с низким молекулярным весом. Из прочих кислотных катализаторов были предложены фосфорная кислота, [1681] и фосфорный ангидрид [1047]. Течение реакции иногда ускоряется добавлением смачивающих средств [340] или повышением температуры реакции (особенно при применении фосфорного ангидрида). Готовый продукт необходимо отмыть до нейтральной реакции, высушить и освободить от низкомолекулярных соединений. Иногда реакционную смесь перед промывкой разбавляют, так как она слишком вязкая.

Из галогенидов для полимеризации силоксанов применяют главным образом хлориды железа, алюминия, ртути, фосфора и серы. Чаще всего применяют хлорное железо, безводное или в форме гексагидрата [312, 315, 317, 318, 339, 1291, 1454, 1641, 1794, 2248, U2]. Смесь циклических диметилсилоксанов смешивают с 0,2% катализатора до начала желатинизации продукта реакции, затем добавляют 0,4% стеариновой кислоты и остальные компоненты смеси. Аналогично поступают и при работе со смесью хлоридов железа и алюминия [312], со смесью окиси железа и хлористого алюминия [U2], с хлорированным тритолилфосфатом [312], сульфурилхлоридом [314], феноксифосфорилхлоридом [315, 1995, 1996, 1998] и смесью других ароксифосфорилгалогенидов, которые прибавляют в количествах 0,2—0,3% от веса полимера. Некоторые исследователи предложили применять в качестве катализатора $ZrO_2 \cdot N_2O_5$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ [U166], а также гидрид бора $B_{10}H_{14}$ и комплексные соединения этого гидрида с гексаметилентетрамином.

Если в продукте остается катализатор, то при более высоких рабочих температурах происходит деполимеризация эластомера, что проявляется в большей потере в весе и значительном затвердевании. Поэтому, как правило, необходимо удалить или обез-

вредить катализатор. Хлорное железо можно удалить непрерывным противоточным экстрагированием раствора эластомера в инертном неполярном растворителе водой или разбавленными водными растворами кислот или щелочей [317, 1794]. Хлорное железо можно также обезвредить прибавлением окиси свинца в количестве немного большем стехиометрического [315, 318, 1291, 1641] (около 0,5% окиси свинца на 0,2% хлорного железа). Аналогично действует окись ртути, при этом свойства эластомеров улучшаются не только вследствие взаимодействия хлорного железа с окислами тяжелых металлов с образованием окиси железа и нерастворимого хлористого свинца или хлористой ртути, но и благодаря взаимодействию силоксанов с окислами тяжелых металлов. По мнению Рохова [1693], «дальнейшее улучшение физических свойств обусловлено возможным образованием солей тяжелых металлов высокомолекулярных силанолов».

Из основных катализаторов, применяемых для получения полимеров с более высоким молекулярным весом, чаще всего пользуются едким кали [1007, 1445]. Особенно удобно применять изопропиловый спирт и едкое кали [2187]. Проверялась также возможность применения других гидроокисей, окисей и алкоголятов щелочных металлов [P178]. Количество прибавляемого при полимеризации катализатора меньше, чем при получении силиконовых масел.

Поскольку скорость перегруппировки силоксановых цепей, по-видимому, определяется скоростью взаимодействия катализатора с силоксановой цепью, можно ожидать, что с увеличением активности электроотрицательного атома основания (в данном случае кислорода едкого кали) уменьшается температура, при которой основание растворяется в диметилсилоксане и соответственно повышается скорость растворения. Экспериментально установлено, что CsOH растворяется в октаметилциклотетрасилоксане при 100°, KOH растворяется только выше 130°; NaOH не растворяется даже при 150° и поэтому в данном случае не эффективен в качестве катализатора полимеризации [P178]. Однако для полимеризации можно применить и другие типы оснований, например KNH_2, в котором атом азота является активным донором электронов.

Электроположительные металлические компоненты, по-видимому, оказывают влияние также на скорость цепной реакции роста макромолекулы. Гидроксильные группы на концах цепей более или менее реакционноспособны до тех пор, пока в результате конденсации макромолекулы взаимно не соединятся. При применении алкоголятов возможность конденсации отпадает (макромолекулы оканчиваются мало реакционноспособными алкоксигруппами), поэтому образуются полимеры с более низким молекулярным весом.

Разные исследователи применяли для полимеризации самые разные количества едкого кали (от 0,01 до 0,3%) и проводили

реакцию при разных температурах (140—150°). В процессе полимеризации, как правило, исследовались конверсия и молекулярный вес. Грубб и Остхофф [U64] установили, что приблизительно до 60%-ной конверсии молекулярный вес пропорционален конверсии и достигает максимума; при дальнейшем повышении конверсии молекулярный вес несколько уменьшается. Они также установили, что и при низкой конверсии (например, при 10%-ной, образуется полимер со сравнительно высоким молекулярным весом (более $1 \cdot 10^5$). Эти авторы изучали течение полимеризации в зависимости от времени и по результатам рассчитали константу скорости и ее зависимость от температуры и концентрации катализатора. Конверсию определяли перегонкой (по убыли мономера) и осаждением* полимера метиловым спиртом из раствора в толуоле и измерением давления пара реакционной смеси. Авторы далее исследовали влияние концентрации катализатора на скорость полимеризации и установили, что скорость прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора. Разную реакционную способность гидроокисей щелочных металлов, установленную Хердом и сотр. [P178], Грубб и Остхофф [U64] объясняют разной степенью ионизации силанолятов этих металлов (степень ионизации вообще очень мала и до сих пор не была определена измерением проводимости). Степень ионизации удается повысить добавлением полярных растворителей, в результате чего существенно изменяется скорость реакции.

По окончании реакции основной катализатор необходимо удалить из силиконового полимера. В литературе рекомендуется осаждать гидроокись двуокисью углерода; неизвестно, применим ли этот способ также и в производственной практике.

Свойства эластомеров, приготовленных из высокомолекулярных полимеров, можно улучшить удалением низкомолекулярных фракций. Фракции, кипящие при наиболее низкой температуре, отгоняют при пониженном давлении [2182]; если температура перегонки слишком высока и не исключена термическая деполимеризация диметилсилоксана, полимеры экстрагируют нитропарафинами [342, 1473].

2. СОСТАВ СМЕСИ

Силиконовые эластомеры состоят в основном из полимера, наполнителя и вулканизатора (эти три компонента обычно называют основной смесью); далее прибавляют красители, антиоксиданты и некоторые специальные добавки. Варьируя компоненты и их количества, можно изменять свойства конечного продукта в очень широких пределах.

---

* Результаты, полученные при осаждении, ниже результатов, полученных перегонкой, так как при действии метилового спирта осаждаются только полимеры с молекулярным весом выше 10 000.

Полимеры. От свойств полимера в значительной степени зависит термостойкость эластомера, поведение при низких температурах, стойкость к коронирующему разряду, озону и атмосферным факторам.

В зависимости от типа полимера может изменяться также адгезия к органическим материалам, стойкость к растворителям и маслам и способность смеси вулканизоваться.

Для приготовления силиконового каучука, как правило, применяют полимеры со средним молекулярным весом 250 000—450 000, устойчивые до 250° [U134]. Полимеры с более низким молекулярным весом дают продукты с меньшим пределом прочности на растяжение, более пригодные для приготовления паст*. Если исходным продуктом является полимер с более высоким молекулярным весом, то получается слишком твердый, плохо перерабатывающийся продукт; также понижается липкость смеси при сборке.

Из силиконовых полимеров наиболее широко применяются линейные диметилполисилоксаны. Кроме метильных радикалов, эластомеры могут содержать и другие алифатические заместители,—этильные, пропильные, бутильные радикалы, галоидированные заместители—хлорэтил- и фторметильные радикалы [136], а также галоидированные и негалоидированные фенильные радикалы [1998, 2180]. Объемистые заместители, особенно фенильные радикалы, в количестве около 10% мол. понижают температуру затвердевания приблизительно на 40°, подобно тому, как они понижают температуру застывания ранее описанных жидких метилфенилсилоксанов. Эластомеры этого типа производят в промышленных масштабах для использования при низких температурах. В присутствии фенильных радикалов повышается стойкость полимеров по отношению к метилсиликоновым жидкостям, а также их огнестойкость [2180]. Улучшение свойств при низких температурах достигается также в результате частичного разветвления метилсиликоновой цепочки, т. е. путем совместного гидролиза монофункциональных, дифункциональных и трифункциональных мономеров с таким же средним соотношением R/Si, как у линейных эластомеров [341]. Соединения с ненасыщенными заместителями, заполимеризованные в присутствии перекисных катализаторов, образуют также легко отверждающиеся полимеры повышенной твердости. При малом содержании низших олефиновых заместителей (приблизительно до 15% мол.) стойкость к окислению не снижается [999].

При содержании 0,18—2,0% мол. винильных радикалов, согласно патентным данным [1448], улучшаются механические свойства полимеров (главным образом понижается остаточная

---

* В этой главе будем применять термин «паста» в том смысле, в каком он применяется в технологии резины. В предыдущем разделе, наоборот, пастами назывались продукты устойчивой вазелиноподобной консистенции.

деформация вулканизата). Эти полимеры можно также вулканизовать серой, как бутадиен-стирольный каучук.

Наполнители. Чистый диметилполисилоксановый полимер, без наполнителя, образует при вулканизации продукт с пределом прочности 1—2 *кг/см*^{2} [U142] при удлинении 150%. Механические свойства можно улучшить применением целого ряда наполнителей.

Свойства наполнителей оказывают существенное влияние на усиление смеси [U106]. Особенно большое значение имеет удельная поверхность наполнителя (бóльшая поверхность обусловливает большее усиление смеси), размер частиц (с уменьшением размера частиц повышается предел прочности на растяжение и удлинение), конечно, при предположении, что полимер смачивает всю поверхность наполнителя. Вредное влияние может оказывать склонность частиц наполнителя к агломерации, при агломерации частиц понижается удельная поверхность наполнителя и ухудшаются механические свойства. Для предотвращения агломерации частиц и для достижения как можно лучшей гомогенизации смеси наполнителя с полимером рекомендуется гидрофобизировать* наполнитель алкил- или арилхлорсиланами [1759]. Гидрофобизация делает возможным лучшее смачивание поверхности наполнителя полимером; тем самым устраняется опасность того, что смесь полностью разрушится адсорбированной на наполнителе пленкой влаги.

Что касается кристаллического состояния наполнителя, то аморфные наполнители (синтетические силикаты) придают вулканизату самую высокую прочность, в то время как при добавлении кристаллической формы Al_2O_3 получают продукт с наибольшим удлинением. Существенным фактором является чистота наполнителя. С наполнителями, полученными химическим способом, получаются лучшие результаты, чем с наполнителями из природных материалов. Загрязнения особенно сказываются на снижении термостойкости и повышении водопоглощения, в результате чего снижаются электроизоляционные свойства эластомеров. Вследствие гидрофобности полимера смачиваемость обусловлена главным образом способностью наполнителя к увлажнению. Наполнители с поверхностью, защищенной органическими радикалами, очень хорошо диспергируются; при добавлении 20% объемн. наполнителя образуется продукт с пределом прочности около 135 *кг/см*^{2}. Однако эти наполнители, поскольку они гидрофобизированы не кремнийорганическими соединениями, непригодны для добавления к продуктам, предназначенным для применения при высоких температурах; выше 180° органические радикалы быстро отщепляются в результате окисления, материал снова

---

* Согласно последним исследованиям, смазка поверхности наполнителя силиконовым маслом, заранее приготовленным или полученным гидролизом на частичках наполнителя [U58], не улучшает существенно механических свойств вулканизата.

становится чувствительным к влаге и ухудшаются механические свойства*.

Количество наполнителя, добавляемого к смеси, зависит от плотности и удельного объема наполнителя. Лучшие результаты получаются при содержании наполнителя в количестве 20% объемн. Весовые количества колеблются в пределах 5—160 вес. ч. наполнителя на 100 вес. ч. полимера. Если вместо отдельных наполнителей добавлять смеси наполнителей, свойства вулканизата от этого не улучшаются [U58]. Механические свойства в значительной степени определяются также кислотностью наполнителя**. Для эластомеров, предназначенных для работы при высоких температурах, имеет значение также термостойкость наполнителя и его химическая инертность по отношению к полимеру и вулканизатору. Резины, предназначенные для электротехнических целей, должны обладать хорошими электроизоляционными свойствами в широком интервале температур и во влажной среде.

При изучении подходящих наполнителей вначале была испытана и сажа [1047] как наиболее широко применяемый наполнитель для органических каучуков. Многочисленными испытаниями установлено, что для силиконовых эластомеров сажа не применима, так как, являясь восстановителем, она реагирует с перекисью бензоила уже при нормальной температуре, вследствии чего последняя перестает действовать как вулканизирующее средство. Кроме того, при 100° сажа частично выделяет адсорбированные газы, существенно понижая термостойкость продукта [U58, U63, U112, U129, U133]. Сажу можно применить для наполнения полимеров, модифицированных винильными радикалами [1448, U7] и вулканизованных без применения перекиси бензоила.

По химическому составу применяемые для силиконовых эластомеров наполнители можно разделить на две основные группы: в первую входят природные и искусственные силикатные наполнители, а во вторую самые разнообразные соединения, в основном окислы и карбонаты металлов. В настоящее время чаще всего применяют кремнеземистые наполнители. Они позволяют достичь наилучших механических и электрических свойств,

---

* Наполнители с большим диаметром частиц (20—50 μ) не настолько чувствительны к влаге, однако при их применении получается эластомер с худшими механическими свойствами.

** Наибольшее усиление эластомера достигается при применении окиси алюминия с pH 5,5 и аэрогеля двуокиси кремния с pH 10—11. Значительным удлинением обладают вулканизаты при добавлении окиси цинка с pH 7—8, карбоната кальция с pH 10—11, гидратированной окиси алюминия с pH 9,4. Кислотность наполнителя оказывает влияние на вулканизационную способность перекиси бензоила (наполнитель может катализировать разложение органической перекиси, прежде чем пройдет вулканизация с образованием поперечных мостиков между диметилполисилоксановыми молекулами). При слишком высоком или низком pH может также происходить катализ термической деполимеризации при более высоких температурах [U142]. Можно сказать, что наполнители с более высоким pH обусловливают большее растяжение и малое усиление вулканизата [U106].

структурной прочности и стойкости к атмосферным условиям. Обычно на 100 вес. ч. полимера добавляют 25—50 вес. ч. наполнителя. Массу тщательно перемешивают на вальцах или в мешателе. Смеси, полученные этим наполнителем, удобнее перерабатывать через сутки стояния, после того как произойдет полное смачивание наполнителя полимером [U106, U118].

Из силикатных наполнителей [U133] наибольшее практическое значение имеют разные типы аэрогелей двуокиси кремния [136, 1047, 1751, 2187]. Типы двуокиси кремния, полученные из силиката натрия осаждением кислотой, переведенные в органическую фазу и высушенные, как правило, имеют умеренно кислую реакцию и содержат в качестве примесей следы спирта, воды и сульфата натрия; диаметр частиц приблизительно 20—30 mμ, удельная поверхность 110—160 $м^2/г$. Их применяют часто для получения эластомеров, используемых при очень высоких или очень низких температурах. Главным недостатком является то, что они содержат воду, которая попадает таким образом в смесь. Если применять их самостоятельно, то в зависимости от условий вулканизации образуются продукты с пределом прочности при растяжении 40—65 $кг/см^2$ и удлинением 200—300%. Еще лучшие результаты дает аэрогель двуокиси кремния, приготовленный сжиганием четыреххлористого кремния в токе водорода или светильного газа. Этот наполнитель очень тонок и чист и содержит мало влаги. Средняя величина частиц составляет 18—20 mμ, удельная поверхность 175—200 $м^2/г$. Кислотность обусловлена побочным продуктом сжигания, хлористым водородом и зависит от полноты нейтрализации. Вулканизаты, наполненные такими аэрогелями, имеют низкое водопоглощение и поэтому пригодны для электроизоляционных целей: предел прочности при растяжении достигает 40—80 $кг/см^2$ при удлинении 200—400%.

Исключительной прочности при растяжении (70—140 $кг/см^2$) и удлинения около 600% [U86, U88] можно достичь, как уже указывалось, при помощи силикатных наполнителей, модифицированных алкоксигруппами (особенно бутоксигруппами). Они содержат около 14% органических групп, которые можно удалить нагреванием до 200°. При термообработке химические связи расщепляются и возникают новые химические связи между полимером и наполнителем; этот процесс продолжается при дальнейшем повышении температуры, так что продукт может стать хрупким. Во избежание опасности перевулканизации необходимо применять антиоксиданты (см. дальше). Таким образом, сам наполнитель не является термостойким, а при нагревании выше 180° теряет гидрофобные свойства.

Более дешевым видом силикатного наполнителя природного происхождения является молотый диатомит. Он содержит мало воды и отличается умеренной термостойкостью. Средняя величина частиц составляет 1—6 μ, но удельная поверхность больше, чем это соответствует диаметру частиц. Предел прочности при растя-

жении вулканизатов достигает 35—60 *кг/см*^{2}, удлинение 60—150%.

Некремнеземные наполнители применяют большей частью в тех случаях, когда к механическим свойствам вулканизата не предъявляют высоких требований; ухудшение механических свойств компенсируется низкой стоимостью наполнителя. Для усиления некоторых специфических свойств, например твердости, стойкости к высоким температурам и химическим реагентам, эти наполнители можно применять самостоятельно или в комбинации с более «активными» наполнителями. Обычно их применяют для приготовления пастообразных смесей. Так, например, карбонат кальция [136, 318] с диаметром частиц менее 4 μ применяется главным образом для получения цементов и паст. При обычной переработке получается эластомер с очень малой прочностью и удлинением.

К эластомерам, предназначенным для работы при высоких температурах, специально добавляют окись железа [318, 1762, 2182], которая уменьшает термическое старение смеси; окись железа применяется часто также в комбинации с другими наполнителями. Ее обычно получают прокаливанием гидратированной окиси железа. При применении наполнителя с размером частиц менее 1 μ получается вулканизат с пределом прочности при растяжении 30—40 *кг/см*^{2} и удлинением 125—250%. Стойкость к температуре (320°) увеличивается также от добавления силиката циркония, но при этом прочность вулканизата получается не слишком большой. Стойкость к воспламенению можно повысить прибавлением тонкоразмолотого низкоплавкого стекла в количестве около 50 вес. ч. на 100 вес. ч. смеси [U161].

Для производства паст и продуктов, особенно стойких к химическим реагентам, применяют главным образом двуокись титана [136, 318, 339, 1047, 1291, 1641, 1756, 1759, 1999]. Однако ее высокая стоимость не компенсируется хорошим усилением (достигается предел прочности 35 *кг/см*^{2}); ее недостатком является также значительная остаточная деформация—около 100% при 200° [U112]. Двуокись титана встречается в природе в виде минералов рутила или анатаза. Рутиловые окислы дают более эластичные вулканизаты, анатазовые—кожеподобные; применяют наполнитель со средним размером частиц 0,3 μ и удельной поверхностью 9 *м*^{2}/*г*. Раньше применяли смеси двуокиси титана с окисью цинка [318, 1047], однако последняя значительно понижала диэлектрические свойства вулканизата [U112].

Эластомер со сравнительно бóльшим пределом прочности и большим удлинением (50 *кг/см*^{2} и 130%) может быть получен при применении окиси алюминия [1759, U132, U142]. Этот наполнитель оказывает влияние на вулканизатор: чем большее количество наполнителя добавляют к полимеру, тем больше необходимо прибавить вулканизатора. При 15% объемн. наполнителя и 2% перекиси бензоила вулканизация останавливается. Согласно

Спенсеру и Дэвису, окись алюминия действует на перекись бензоила как дезактиватор или катализирует ее разложение, в результате чего образование поперечных мостиков прекращается. Получают материалы с большим удлинением и хорошей прочностью; однако они очень мягкие, в отличие от материалов, полученных при добавлении тонких силикатов, при усилении которыми значительно возрастает твердость.

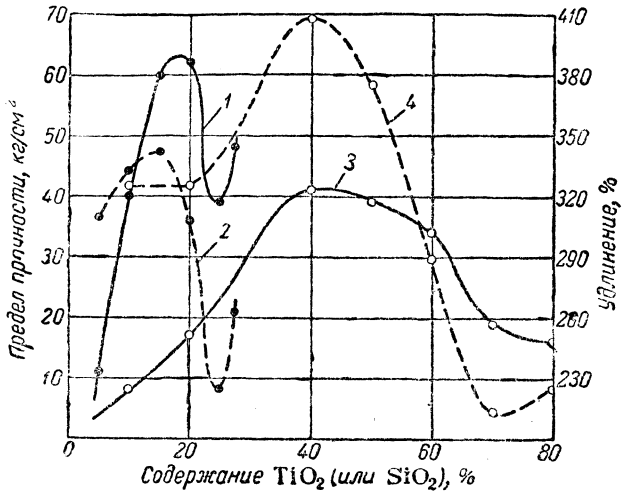


Рис. 37. Изменение прочности при растяжении и удлинения эластомеров, наполненных TiO_2 и SiO_2:

1—предел прочности (наполнитель SiO_2); *2*—удлинение (наполнитель SiO_2); *3*—предел прочности (наполнитель TiO_2); *4*—удлинение (наполнитель TiO_2).

Каолин и литопон [136, 318, 1762, 2252] улучшают шприцуемость смеси. Их применяют как более дешевые наполнители в случаях, когда требования к механическим свойствам смеси не слишком высоки. В литературе имеются указания о применении карбоната свинца [318], окиси хрома [1047], сульфата бария, слюды [136], окиси магния [1759], мела [1762] и др. видов наполнителей. О практическом применении этих наполнителей в промышленном масштабе нет сведений.

В общих чертах можно сделать вывод о зависимости механических свойств от количества и качества наполнителя. При наполнении увеличивается твердость вулканизата. Прочность при растяжении и удлинение увеличиваются с повышением содержания наполнителя только до определенного максимума, после чего происходит их уменьшение [U142].

Для двуокиси титана (рис. 37) оптимальное повышение прочности вулканизата (41 *кг/см*², удлинение 408%) достигается при 40% объемн. наполнителя; для аэрогеля

двуокиси кремния максимальный предел прочности вулканизата 60 *кг/см*^{2} и удлинение 342% достигается при 15% объемн. наполнителя. Искусственные кремнеземистые наполнители добавляют в значительно меньшем количестве, чем наполнители, не дающие значительного усиления, как, например, двуокись титана. Максимальное содержание наполнителя зависит от его удельной поверхности, так как смесь может вместить только такое количество наполнителя, которое

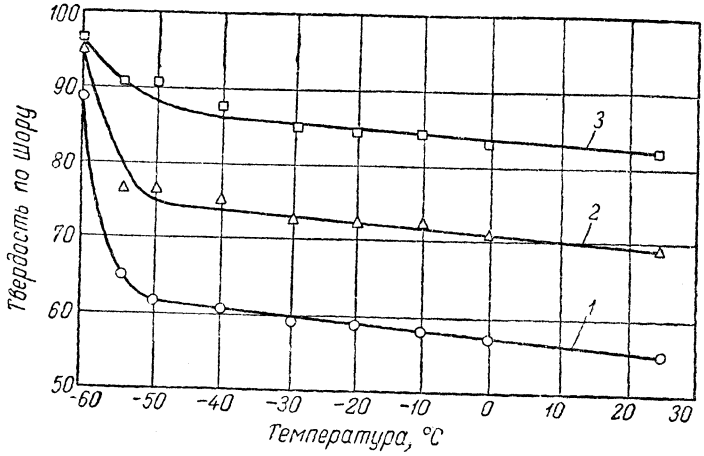


Рис. 38. Зависимость твердости силиконовых эластомеров от типа наполнителя при низких температурах: *1*—30% ZnO + 30% TiO_2; *2*—60% TiO_2; *3*—30% SiO_2 + 30% TiO_2.

еще смачивается полимером. Наполнителей, не дающих значительного усиления, можно замешать в полимер намного больше, чем усиливающих наполнителей, однако прочность вулканизата повышается только до определенного значения и при дальнейшем прибавлении наполнителя остается приблизительно на постоянном уровне.

На рис. 38 показано различие в твердости эластомеров, приготовленных из одного и того же полимера, но с разными наполнителями.

Твердость вулканизата [65] при применении одного и того же типа полимера и одном и том же общем содержании наполнителя в значительной степени зависит от типа наполнителя; при замене части двуокиси титана окисью цинка твердость вулканизата уменьшается, а при частичной замене двуокиси титана двуокисью кремния твердость изделия значительно увеличивается. Однако температурная зависимость твердости в основном температурном интервале для всех типов вулканизатов одинакова и при самых низких температурах достигает одного и того же конечного значения (см. рис. 38).

Для улучшения действия наполнителей испытывались диспергирующие и смачивающие средства на основе органических карбоновых кислот, спиртов, эфиров и меркаптанов. Однако полученные результаты свидетельствуют, что эти соединения действуют скорее как пластификаторы, поскольку они понижают твердость и прочность и повышают удлинение вулканизата.

Вулканизаторы. Силиконовые эластомеры можно отверждать различными способами, которые в значительной степени отличаются друг от друга в химическом отношении. Чисто термическое отверждение в закрытом пространстве не нашло практического применения, так как в этих условиях может происходить только конденсация остаточных конечных гидроксильных групп линейных цепей, которые в полимере содержатся лишь в незначительном количестве. Согласно наиболее старому способу, применявшемуся еще в начале исследования силиконовых эластомеров, «вулканизацию» проводили частичным окислением метильных радикалов в печи с циркуляцией воздуха при температуре 200—300°. При этих условиях образующиеся при реакции газы свободно удалялись и в результате окислительного отщепления части метильных радикалов образовывались между линейными цепями поперечные силоксановые связи, которые вызывали желатинизацию продукта.

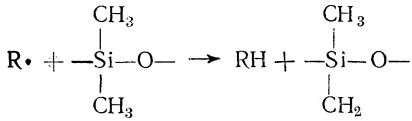
Этот способ окисления был позже улучшен совместной полимеризацией диметилсилоксановых звеньев $—(CH_3)_2SiO—$ с монометилсилоксановыми дифункциональными звеньями $—CH_3SiHO—$. Поскольку водород, связанный с кремнием, окисляется на много быстрее и при более низких температурах, чем метильный радикал, согласно литературным данным, таким способом достигались более селективное окисление и более низкая температура отверждения [1999].

В промышленности применяют более простой и воспроизводимый метод вулканизации силиконовых полимеров в присутствии главным образом органических перекисей (0,1—6%) [2189, 2190], образующих при повышенных температурах свободные радикалы. Только потом вулканизацию заканчивают окислением при более высоких температурах. Для этих целей применяют главным образом перекись бензоила* и *трет*-бутилпербензоат [1759, 2182, 2186]. *Трет*-бутилпербензоат представляет собой жидкость и поэтому его легче вводить в смесь. Его применяют также для более высоких температур вулканизации, особенно при непрерывной вулканизации шприцованных профилей и трубок. Согласно литературным данным, при добавлении *трет*-бутилперацетата [2181] время вулканизации сокращается до 1—2 мин. (при температуре 100—300°) и понижается остаточная деформация вулканизата [U40, U145]. В литературе, преи-

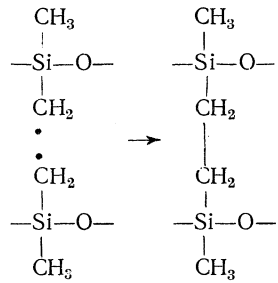
* См. статьи: 311, 318, 339, 1101а, 1133, 1291, 1445, 1641, 1756, 1759, 2183, 2186, 2187, 2252.

мущественно патентной, было предложено также применение перекиси дихлорбензоила [U129], перекиси ацетила [2186, U112, U133, U134, U142, U154], перекиси ацетилбензоила [2186], *трет*-бутилперфталата, *трет*-бутилперадипината и *трет*-бутилперсукцината [U58]. Однако не все органические перекиси обладают способностью вулканизовать силиконовые эластомеры; например, перекись третичного бутила и гидроперекись кумола не обладают вулканизующим действием [U58].

Применение органических перекисей в качестве вулканизаторов основано на том, что при их распаде при повышенной температуре получаются свободные алкильные или карбоксиарильные радикалы, образующие стабильные продукты в результате реакции с метильными радикалами диметилсилоксановых звеньев. При этом от метильных радикалов гомолитически отщепляется атом водорода [1693, Z68]:



Силметиленовые радикалы далее рекомбинируются с образованием силэтиленовых мостиков между диметилполисилоксановыми цепями:



В качестве вулканизаторов были предложены и другие соединения, которые при сравнительно низких температурах распадаются на свободные радикалы, например тетраэтилсвинец [2186, U112], алифатические азосоединения и трифенилстибин [2186], диметилртуть [2186] и трибутилацетилолово [2156]. Из других типов соединений были предложены соединения циркония, например $ZrO_2 \cdot N_2O_5$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ [U63], соединения бора [377, 1715], например борная кислота [1405, 1681], гидриды бора [1757, 1762], трис-триметилсилилборат [1289] и фтористый бор в пиперидине; поперечные мостики между диметилполисилоксановыми цепями, согласно патентным данным, образуются также при совместной полимеризации с малыми количествами этил-

силиката [1047] или при действии ацетата свинца [2186], ацетата ртути, окиси хрома, ее смеси с окисью меди и смеси окисей кобальта и меди [2186].

Как мы уже указали, для силиконовых эластомеров, содержащих чистый диметилполисилоксановый полимер, чаще всего применяют перекись бензоила и *трет*-бутилпербензоат. Поскольку диметилполисилоксан очень мало реакционноспособен, вулканизируемая смесь не должна содержать других соединений, которые могли бы заметно снижать содержание реакционноспособных радикалов. Поэтому в присутствии активной сажи, примеси органического каучука, растворителей, масел или серы вулканизация под действием органических перекисей не идет [U134].

Вулканизацию при помощи серы (в данном случае также в присутствии активной сажи) можно применять только тогда, когда в цепи силоксана есть ненасыщенные органические радикалы [1448], например винильные, аллильные или металлильные радикалы. Однако в данном случае поперечные связи между полисилоксановыми цепями могут образоваться также при полимеризации ненасыщенных радикалов [136, 999]. Применяют сополимеры, содержащие наряду с диметилсилоксановыми полимерными звеньями около 0,18—2% мол. диалкенилсилоксановых звеньев [339, 1448]. Таким образом, эти эластомеры можно вулканизировать при помощи органических перекисей так же, как и насыщенные типы, только время отверждения становится более коротким, а температура более низкой.

Мы указывали уже на то, что кристаллическая перекись бензоила менее удобна, чем *трет*-бутилпербензоат. Лучше всего вводить ее в смесь в виде пасты. Безопаснее было бы вводить катализатор в виде пасты, содержащей воду, однако при вулканизации вода испаряется и обусловливает пористость вулканизата. В связи с этим более удобно применять пасту, полученную смешиванием перекиси бензоила с равным количеством высокомолекулярного силиконового масла [U106, U112, U118, U129, U133]. Этим облегчается полная гомогенизация смеси. По данным некоторых исследователей, для облегчения гомогенизации смеси одновременно с перекисью добавляют малые количества стеариновой кислоты [U63].

Органическую перекись добавляют в разных количествах, от 1,5 до 3%.

С увеличением количества прибавленной перекиси повышается твердость эластомеров, уменьшается удлинение, температура и время отверждения; предел прочности при растяжении остается приблизительно одинаковым. При повышенном содержании окиси алюминия в смеси необходимо применять большее количество перекиси (3—4%), так как этот наполнитель способен каталитически ускорить разложение перекиси бензоила еще до того, как начнется образование силэтиленовых мостиков между молекулами полимера (см. стр. 370); почти такое же явление наблюдается при

применении полученного химическим путем аэрогеля двуокиси кремния.

Если исходить из предположения, что при использовании 1 моля перекиси бензоила возникает эквивалентное число поперечных связей на 1 моль, то с увеличением количества перекиси эффективность сшивания снижается [U29]. Максимальное количество поперечных связей, которое можно достигнуть при добавке наибольшего количества перекиси, соответствует примерно 340—680 диметилсилоксановым звеньям между двумя поперечными силэтиленовыми связями.

Различные присадки. Долговечность вулканизата можно в значительной степени увеличить (особенно при применении кремнеземистых наполнителей, модифицированных алкоксигруппами, применением антиоксидантов [U86, U136]. Для этих целей были предложены вторичные ариламины, трехзамещенные фенолы и замещенные эфиры гидрохинона; лучшие результаты были достигнуты при применении монобензилового эфира гидрохинона. В большинстве случаев антиоксиданты подавляют действие органических перекисей, применение которых, однако, отпадает в случае использования модифицированных наполнителей, так как последние сами образуют связи с полимерами. Стабилизацию проводят кратковременным погружением эластомера при нормальной температуре в раствор антиоксиданта в бензоле или в смеси бензола и ацетона (9 : 1).

Для стабилизации обычных смесей, наполненных аэрогелем двуокиси кремния, запатентованы соединения циркония: металлические цирконаты, силикат циркония и соли цирконофтористоводородной кислоты [U97]. О практическом применении этого способа стабилизации до сих пор нет сведений.

Чтобы различить смеси, их окрашивают малыми количествами пигментов (0,2—2 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера). Пигменты должны быть столь же стойкими к нагреванию, как вулканизат, и не должны реагировать с диметилполисилоксановыми полимерами и органическими перекисями. Применяют главным образом неорганические пигменты [U106]. Окрашивающими пигментами часто являются сами наполнители, например окислы титана, железа и хрома. Для достижения специальных оттенков чаще всего применяют сульфоселенат кадмия (кадмиевый красный), сульфид кадмия (кадмиевый желтый), бихромат бария (хромовый желтый), основной хромат свинца (хромовый оранжевый) и другие неорганические пигменты. Органические пигменты (например, сажа) применяют очень редко, так как обычно они не удовлетворяют требованиям термической стойкости и не инертны к перекисям; этим условиям полностью удовлетворяют только некоторые наиболее устойчивые пигменты, особенно фталоцианиновые красители (фталоцианиновый синий или зеленый).

Для снижения остаточной деформации вулканизата при повышенных температурах иногда к смеси добавляют окислы ртути

или кадмия в количестве 1—2 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Таким способом можно при 150° значительно понизить (с 60—100% до 15—25%) остаточную деформацию силиконовых эластомеров [1113, U90, U106, U118, U129, U133, U134, Z68]. Введение окислов одновременно снижает усадку в процессе термообработки [U118], ограничивает вредное влияние хлорного железа (если его применяли в качестве катализатора полимеризации) и повышает маслостойкость при повышенных температурах. Недостатком окислов тяжелых металлов является их ядовитость; поэтому для пищевой промышленности следует применять 2,5-дитретичный бутилхинон, который также понижает остаточную деформацию, но его приходится добавлять в бо́льших количествах.

3. ПЕРЕРАБОТКА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ (ВУЛКАНИЗАЦИЯ) СМЕСЕЙ

Силиконовые эластомеры перерабатывают на обычном оборудовании, применяемом в резиновой промышленности. Помещение, в котором происходит замешивание смеси на вальцах или в мешателе [U133], должно быть оборудовано хорошей вытяжной вентиляцией для удаления паров мономеров и пыли аэрогеля двуокиси кремния, которая может вызывать силикоз. После добавления вулканизатора проводят охлаждение водой, так как при температуре выше 40° смесь может завулканизоваться на валках; по этой же причине вулканизатор лучше добавлять в конце процесса [U112, U133, U134]. Готовая смесь при хранении не должна подвергаться действию высоких температур, света (особенно ультрафиолетовых лучей) [U106] и паров аммиака и аминов, чтобы не снижались предел прочности при растяжении и твердость. При хранении смесей в темноте и на холоду они могут, в зависимости от состава, 6—12 месяцев сохранять хорошую перерабатываемость [U102]. Свойства эластомеров, приготовленных из более старой смеси, можно до некоторой степени улучшить увеличением времени термообработки. Температуру ниже 40° необходимо поддерживать и при шприцевании смеси*, чтобы не произошло частичной предварительной вулканизации [268, U102, U106, U129, U164, Z68].

При прессовании изделий из силиконового каучука следует помнить о том, что в процессе вулканизации смесь уменьшается в объеме на 3—4%, а при последующей термообработке еще на 2—4%. Немного меньшую усадку дают смеси, содержащие окись ртути, вводимую для снижения остаточной деформации (в общем, около 3%) [U102, U112, U129, U133, U163].

---

* При шприцевании, по выходе из мундштука червячного пресса, смесь несколько расширяется, однако при термообработке происходит значительная усадка, так что размеры изделия меньше размеров мундштука [U163].

Вулканизацию силиконовых полимеров проводят в две стадии. В первой стадии, которая протекает одновременно с формованием, при 110—150° под влиянием вулканизатора образуются поперечные силэтиленовые мостики между диметилполисилоксановыми цепочками. Эту стадию проводят под давлением в отсутствие кислорода, чтобы не исчезали свободные радикалы и поверхность изделия не оставалась не завулканизованной. Обычно продолжительность первой стадии вулканизации колеблется в пределах 3—20 мин. в зависимости от величины изделия.

Для каждого типа смеси и определенных размеров изделий в зависимости от желаемых свойств устанавливают оптимальную температуру и продолжительность вулканизации под давлением. Повышение температуры и удлинение периода вулканизации понижают предел прочности при растяжении, удлинение и остаточную деформацию, а также повышают твердость. Температура вулканизации не должна быть ниже 110°, так как иначе реакция будет протекать слишком медленно.

Для вулканизации можно загружать смесь в холодную форму и постепенно нагревать ее под давлением. При этом перекись бензоила плавится, растворяется в смеси и равномерно диффундирует. Если нагревать смесь слишком быстро, то равномерной диффузии не произойдет, вулканизация изделия не будет равномерной, а его механические свойства—однородными; иногда происходит лишь частичная деформация [U29].

При вулканизации, в результате разложения перекиси бензоила образуется углекислота, которая может вызвать пористость эластомера в более толстых образцах (в более тонких образцах углекислота успевает дифундировать). Поэтому необходимо охлаждать форму еще под давлением до температуры не выше 70° и только потом ее открывать.

В течение второй стадии вулканизации (или как ее называют, термообработки) завершается становление требуемых механических свойств изделия. Термообработку проводят нагреванием эластомера до 200—250° в присутствии кислорода; в результате этого происходит, по-видимому, частичное окисление органических радикалов с образованием поперечных силоксановых мостиков между молекулами полимера. Одновременно из эластомера улетучиваются побочные продукты [U142], например, углекислота, бензойная кислота, вода (адсорбированная на поверхности наполнителя или образовавшаяся при частичном окислении органических радикалов и конденсации остаточных гидроксильных групп диметилполисилоксана), низкомолекулярные силоксаны (особенно остатки октаметилциклотетрасилоксана) и другие низкомолекулярные продукты реакции, образующиеся при переработке эластомера. Таким образом, эта стадия является определенным способом очистки изделия, в результате которой достигают стабильности механических и диэлектрических свойств при высоких рабочих температурах.

При термообработке не требуется слишком строго соблюдать заданные температуры и продолжительность процесса. Температура должна быть, несомненно, более низкой, чем температура, при которой будет работать изделие. Термообработка оказывает наибольшее влияние на остаточную деформацию, которая при этом существенно снижается [U133]; одновременно уменьшается удлинение, структурная прочность, диэлектрическая постоянная, поверхностное сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь. Электрическая прочность остается примерно одинаковой. В процессе термообработки увеличиваются стойкость к органическим растворителям и твердость изделий.

В печи, в которой проводят термообработку, воздух не должен соприкасаться с огнем или раскаленными спиралями, так как из побочных продуктов и воздуха может образоваться взрывчатая смесь. К эластомеру доступ воздуха должен быть открыт со всех сторон, чтобы термообработка протекала более равномерно. Повышение температуры при термообработке должно быть тем медленнее, чем толще изделие.

Поскольку силиконовые эластомеры сравнительно дороги, большое внимание было уделено исследованию способа их регенерации. Согласно наиболее старому методу, регенерацию проводят вальцеванием смеси вулканизованного эластомера с менее чем 2% диметилдихлорсилана. В результате этого твердый продукт превращался в липкую тестообразную массу, обладающую свойствами, которые были присущи продукту до отверждения. Регенерированный эластомер может быть снова переработан обычным способом в продукт, подобный исходному [2253]. В настоящее время применяется более простой способ регенерации, по которому около 20% подвергнутого горячему вальцеванию вулканизата добавляют на холоду к первичному материалу. Регенерация силиконового эластомера протекает тем легче [U96, U129, U164, Z68], чем менее завулканизован продукт. Прибавление регенерированного эластомера не оказывает значительного влияния на механические свойства изделия: удлинение уменьшается приблизительно на 4% от величины исходного материала, прочность—приблизительно на 12%, а твердость—приблизительно на 10%. Способность перерабатываться, наоборот, несколько улучшается.

Существует и другой способ регенерации, заключающийся в том, что размолотый бракованный материал подвергают действию пара при 145—150° в автоклаве в течение 4—8 час. [U119], потом его сушат, гомогенизируют и используют как добавки к новым материалам. Регенерированный этим способом продукт тоньше, чем при одном только вальцевании; при добавлении его к свежей смеси в количестве 15% несколько улучшается остаточная деформация изделия и его усадка при вулканизации.

4. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Приводим типичные свойства силиконовых эластомеров:

Плотность, *г/см*^{3}	1,3—2,1
Твердость [65]	35—95
Предел прочности при растяжении, *кг/см*^{2}	30—70
Удлинение, %	70—300
Гибкость (по Де Матиа, метод В), удлинение, %	15—70
Сопротивление изоляции, *ом*	10^{14}—10^{15}
Пробивная напряженность, *кв/мм*	15—25
Диэлектрическая проницаемость	2,3—3
Тангенс угла диэлектрических потерь	$10 \cdot 10^{-4}$—$40 \cdot 10^{-4}$

Для силиконовых эластомеров, так же как и для остальных силиконовых продуктов, типично то, что большинство их свойств мало изменяются с изменением температуры [U117]. Их удельный вес (учитывая, что практически удельный вес полимера постоянен) зависит от количества и вида примененного наполнителя; меняя наполнитель, можно одновременно изменять твердость (усиливающие наполнители, которых прибавляют меньше, например аэрогель двуокиси кремния и окись алюминия, образуют сравнительно мягкие вулканизаты; для получения вулканизата с более высокой твердостью необходимо прибавлять неактивные наполнители, например окись титана).

У силиконовых эластомеров при нормальной температуре предел прочности при растяжении значительно меньше, чем у органических эластомеров; при более высокой температуре (выше 110°) наблюдается обратное явление.

Эластомеры с более высоким пределом прочности при растяжении получаются из полимеров с более высоким молекулярным весом (поддающихся еще переработке), при применении более активных наполнителей (с активными наполнителями можно достигнуть величины порядка 70 *кг/см*^{2}, с неактивными же максимальный предел прочности при растяжении равен 40 *кг/см*^{2}), а также при более краткой термообработке. Термообработкой при высоких температурах можно сильно уменьшить удлинение вулканизата. Эластомеры с максимальным удлинением получаются при применении неактивных наполнителей или активной окиси алюминия, которая каталитически подавляет процесс вулканизации. Структурная прочность и стойкость к набуханию силиконовых эластомеров относительно малы по сравнению с этими величинами для органических эластомеров, однако их можно улучшить, применяя комбинации эластомеров с волокнистыми материалами [U80, U81, U162].

Большинство силиконовых эластомеров не горит, если они не находятся в непосредственном соприкосновении с пламенем или в зоне постоянного нагрева. Температура вспышки всех ти-

пов силиконовых эластомеров выше 300°. Важно, что при более высоких температурах эти эластомеры не разлагаются с образованием углерода; после их сгорания или обжигания электрической искрой получается непроводящая тепло и электричество двуокись кремния.

При рабочих температурах до 200° механические свойства изменяются сравнительно мало; пределы прочности при растяжении и удлинение несколько уменьшаются, твердость немного увеличивается. Силиконовые эластомеры продолжительное время могут выдерживать температуру до 150°. Выше 180° в результате окисления происходит постепенное отщепление метильных радикалов, а выше 250° наступает медленная термическая деполимеризация; однако в течение двух дней и при этой температуре свойства изменяются мало, а потеря в весе за этот срок составляет менее 3%; поэтому силиконовые эластомеры можно вполне надежно применять в пределах 200—250° в течение двух месяцев, причем допустимы кратковременные перегревы до 300°.

Силиконовые эластомеры остаются упругими и при низких температурах (приблизительно до —60°), имеются специальные типы (содержащие небольшое количество фенильных радикалов), сохраняющие упругость и до —90°. При температурах около —30° постепенно увеличивается твердость эластомеров и остаточная деформация, а удлинение уменьшается. Вплоть до температуры перехода второго рода изменения свойств обратимы.

Свойства эластомеров при низкой температуре определяются прежде всего характером примененного полимера и практически не зависят от примененного наполнителя [U112].

Стойкость силиконовых эластомеров к старению под влиянием атмосферных факторов очень велика. Это было установлено как в практических условиях, так и на приборах для ускоренного старения. Образцы сохраняют после годичной эксплуатации приблизительно 80% от первоначальных значений механических показателей. Поскольку почти все промышленные типы эластомеров содержат только насыщенные метильные радикалы, а иногда и ароматические фенильные радикалы, они очень стойки к действию озона [U112, U129].

Силиконовые эластомеры поглощают при нормальной температуре приблизительно 1% воды [Z68]. Абсорбция воды тем ниже, чем выше средний размер частиц наполнителя (при применении очень тонких наполнителей абсорбция воды достигает 6%). Пар при 165° и 7 *ат* вступает достаточно быстро во взаимодействие с силиконовым эластомером и вызывает частичный гидролиз, размягчение и разрушение поверхности. Поэтому силиконовый каучук нельзя применять в качестве уплотнений для систем с водяным паром высокого давления.

Силиконовые эластомеры набухают в ароматических и хлорированных растворителях; однако это явление не сопровождается старением, так как после улетучивания растворителя образец

приобретает свои первоначальные свойства. Ниже приводятся данные о набухании стеклоткани, покрытой пленкой силиконового эластомера, после трехдневного пребывания в различных растворителях.

Растворитель	Увеличение объема %
Вода	2,5
Минеральное масло	7,5
Ацетон	11
Бензол	100
Октан*	100
Четыреххлористый углерод	100

* В октане материал разрушается.

Материал устойчив в водных растворах солей, в 3%-ном растворе перекиси водорода, в разбавленных неорганических кислотах и основаниях (даже 10%-ных), в растительных маслах, аммиаке и влажном хлоре. Некоторые специальные типы пропитанных материалов не изменяются и при действии концентрированной серной, соляной и уксусной кислот и 50%-ной щелочи; однако обычные типы очень быстро разрушаются под действием концентрированной серной кислоты, плавиковой кислоты и сернистого газа.

Скорость диффузии газа у силиконовых эластомеров выше, чем у органических; поэтому они непригодны для применения в качестве прокладок при давлениях ниже 10^{-5} *мм рт. ст.*

По своим диэлектрическим свойствам силиконовые эластомеры весьма пригодны для применения в качестве изоляторов при промышленных напряжениях и частотах. Эти свойства при нормальной температуре лучше, чем у органических эластомеров, и изменяются очень мало в пределах от —50 до 270°. Поскольку эти эластомеры обладают водоотталкивающей способностью (свойством, общим для всех кремнийорганических полимеров), их поверхностное сопротивление практически бесконечно велико даже при 100%-ной относительной влажности. Диэлектрические свойства в значительной степени определяются типом примененного наполнителя, а также продолжительностью и температурой термообработки, которые должны быть как можно более высокими. В процессе термообработки вследствие улетучивания низкомолекулярных примесей в значительной степени улучшаются электрические свойства; достигнутые показатели почти не изменяются при использовании эластомеров при высоких температурах и в присутствии влаги. В качестве наполнителя для эластомеров, применяемых в электротехнике, наиболее пригоден аэрогель двуокиси кремния, получаемый сжиганием четыреххлористого кремния, как содержащий наименьшее количество примесей и влаги; наименее пригодна для этих целей окись цинка.

Силиконовые эластомеры поступают в продажу главным образом в форме паст, которые применяют для нанесения на стеклянную ткань или в качестве связующего для слоистых материалов, наполненных стеклянным или асбестовым волокном или слюдой. Другой торговой формой является невулканизованный каучук, который перерабатывается прессованием подобно органическим эластомерам, но при более высоких температурах. Чтобы наносить эти пасты путем окунания, пистолетом или кистью, их можно диспергировать в подходящем растворителе, лучше всего в толуоле или ксилоле. Для окунания применяют, как правило, дисперсии с содержанием 20—25% сухого остатка; для нанесения кистью содержание сухого остатка должно быть выше 25—50%, чтобы получался более толстый слой.

Для некоторых специальных целей производят также пористый силиконовый эластомер, для чего добавляют 0,5—3% динитрозопентаметилентетрамина. При переработке смесь предварительно умеренно вулканизуют при относительно низкой температуре (около 3 мин. при 110°) и только потом нагревают до температуры, при которой из порообразователя выделяется газ. Наконец, эластомер нагревают до более высокой температуры (около 250°), для того чтобы облегчить выделение образовавшихся газов из изделия.

Силиконовые эластомеры не вызывают коррозии металлов и хорошо приклеиваются к металлическим поверхностям при вулканизации непосредственно на поверхности металла. Очень хорошей является также адгезия к стеклу, к стеклянным волокнам, к гладким тщательно очищенным поверхностям. Сила, которая необходима для отрыва силиконового эластомера от стекла, превышает предел прочности самого эластомера при растяжении, так что при попытке отрыва, в первую очередь, разрывается эластомер.

Силиконовые эластомеры применяют на практике главным образом благодаря их стойкости при очень высоких и низких температурах. В стекольной промышленности эти свойства удобны при использовании силиконовых эластомеров для покрытия деталей металлического инструмента, соприкасающихся с горячим стеклом, поскольку эластомер переносит кратковременные перегревы до 400°. В пищевой промышленности стали применять транспортеры из проволочной сетки, покрытой силиконовым эластомером. На лентах этих транспортеров можно проводить непрерывную сушку пищевых продуктов при температурах до 225°. При этом используется стойкость эластомера к сокам пищевых продуктов.

Стойкость при высоких температурах в сочетании со стойкостью к озону, атмосферным факторам и набуханию используют при применении эластомеров для изготовления прокладок электромоторов и двигателей внутреннего сгорания, конденсаторов, масляных фильтров, автомобилей и холодильников; прокладки

гидравлических затворов из силиконовых эластомеров можно применять при температуре масла до 180°. Для прокладок валов с большим числом оборотов лучшее уплотнение достигается при набухании эластомеров в масле. При этом, в отличие от обычных резиновых прокладок, увеличивается стойкость к разрушению под влиянием высокой температуры, вызванной трением.

Стеклянные ткани, покрытые с одной стороны силиконовым эластомером, используют для получения упругих высокотемпературных диафрагм, применяемых в уплотнениях трансформаторов и нагревателей. Для прокладок дверей сушилок и печей (о других высокотемпературных прокладках уже упоминалось выше) также применяют силиконовые эластомеры, усиленные стеклянной тканью. Эти прокладки можно применить и для коррозионноактивных жидкостей, так как поверхность, подвергающаяся коррозии, очень мала.

При получении силиконовых эластомеров для высокотемпературных прокладок следует применять добавки, снижающие остаточную деформацию. Без таких добавок остаточная деформация настолько значительна, что препятствует применению прокладок.

Силиконовые эластомеры непригодны для применения в качестве прокладок в системах с водяным паром высокого давления. Однако их можно применять в виде прокладок в трубопроводах горячего водоснабжения, в виде шлангов водяных радиаторов двигателей внутреннего сгорания, шлангов для перекиси водорода и других перекисей, озона, жидкого сернистого ангидрида и других агрессивных реагентов.

Поскольку силиконовые эластомеры не пластифицированы, то при их применении в вакууме не возникает опасность загрязнения продукта веществами, экстрагированными из прокладки горячими парами [865]; поэтому их применяют также в производстве пищевых продуктов (особенно на молочных заводах и для производства жиров), лекарств и косметических препаратов. Полная инертность силиконовых эластомеров делает возможным их применение в медицине в виде шлангов при переливании крови, зондов и дренажных трубок.

При применении силиконовых эластомеров в качестве электроизоляционных материалов используется прежде всего их высокая термостойкость, что зачастую позволяет упрощать конструкции: они используются в электродвигателях, подвергающихся воздействию влажности, высоких температур или корродирующих реагентов. При правильной конструкции можно достичь в производстве электродвигателей значительной экономии металлов, особенно меди, поскольку при использовании силиконовых эластомеров допустима непрерывная эксплуатация двигателей при 180°.

Силиконовые эластомеры часто применяют и при обычных рабочих температурах, особенно там, где эластомеры находятся

в соприкосновении с маслом, так как они не содержат веществ, которые бы могли экстрагироваться, и при набухании их электрические свойства не изменяются. Чаще всего их применяют в кабельной изоляции авиационных моторов, дипольных антеннах, в качестве диэлектриков для конденсаторов и т. д. Их сравнительно высокая стоимость в этих случаях полностью компенсируется длительным сроком службы [Z68].

Свойства силиконовых эластомеров и способы их применения описаны в технической литературе в целом ряде работ*.

5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ СИЛИКОНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Механическим смешением силиконовых эластомеров с другими материалами получают дисперсные системы, обладающие ценными физическими свойствами. Так, например, путем добавления 10% силиконового эластомера к бутилкаучуку в значительной степени снижается его твердость при неизменном пределе прочности при растяжении [1760]. Очень интересна по свойствам также силиконовая упругая замазка. Она является промежуточным продуктом между силиконовыми маслами и эластомерами, так как может течь как очень вязкая жидкость, но при внезапном сжатии или растяжении весьма эластична. Упругую замазку можно налить в сосуд, однако если приготовленный из нее шарик бросить на пол, он подпрыгивает на 80% начальной высоты. Чем быстрее прилагается сила, тем эластичнее упругая замазка и тем меньше остаточная деформация. При очень быстрых ударах молотом замазка обычно разбивается на куски. Ее предел прочности при растяжении равен нулю.

Упругую замазку выпускают либо в виде липкой вязкой жидкости, либо в виде слегка эластичной резиноподобной массы. Ее получают смешиванием метилсиликонового масла с 0,1—1,0% тетраборной кислоты, борного ангидрида, борной кислоты или триэтилового эфира борной кислоты и нагреванием смеси обычно в присутствии катализаторов. Полученный продукт эмульгируют с глицерином, мыльной водой или гидроокисью цинка, в результате чего в значительной степени повышается эластичность, определяемая при ударе. Иногда к смеси добавляют еще наполнители, например окись титана или литопон. Для понижения упругости добавляют менее 1% масляной кислоты [2249]. Упругая замазка, по-видимому, является двухфазной системой, состоящей из силоксанового сшитого полимера и вязкого жидкого продукта взаимодействия соединения бора с частью метилсиликонового масла. Метилзамещенный силоксановый полимер обладает гидрофобными свойствами. Внутри и извне он пронизан гидрофильным

* См. статьи: 84, 102—104, 118, 122, 129, 194, 198, 244, 370, 473, 476, 528—531, 535, 578, 865, 1101, 1103, 1264, 1439, 1500, 1501, 1608, 1640, 1657, 1801, 1803.

борносилоксановым продуктом. Трение между двумя фазами при ударной нагрузке значительно, однако при медленной нагрузке можно легко преодолеть внутреннее трение между фазами.

Упругую силиконовую замазку применяют в медицине и для акустических целей. Было предложено также использовать ее в составах для чистки букв пишущих машинок, для высоковакуумных прокладок и т. д. [89, 532, 1457].

F. Силиконовые смолы

1. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СИЛИКОНОВЫХ ЛАКОВЫХ СМОЛ

Чистые силиконовые смолы по своему составу представляют органозамещенные силоксаны со средним соотношением $R/Si<2$; таким образом, практически они всегда содержат определенную часть трифункциональных полимерных единиц $RSiO_{1,5}$. Поэтому их производство в некоторой степени отличается от производства силиконовых жидкостей, хотя основные химические процессы (гидролиз, сушка и нейтрализация, поликонденсация, связанная часто с перегруппировкой силоксановой системы, а иногда окончательное удаление катализаторов) очень похожи.

В производстве силиконовых лаков исходными веществами обычно являются метилхлорсиланы и фенилхлорсиланы, получаемые прямым синтезом. Применяют метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан и дифенилдихлорсилан; применение метилфенилдихлорсилана (соответственно метилфенилдиэтоксисилана) дает определенные преимущества, однако они не компенсируют трудностей приготовления этого мономера. Подходящей комбинацией метильных и фенильных радикалов можно достичь удовлетворительных механических свойств силоксановых полимеров: при соотношении CH_3/Si, равном 0,7—1,0, и соотношении C_6H_5/Si, равном 0,5—0,7, получается силоксановый полимер очень термостойкий и стойкий к окислению, а его механические свойства значительно превосходят механические свойства чистых метил- или фенилсилоксанов. Введением высших алкильных радикалов, особенно введением этильных радикалов* (совместным гидролизом с этилтрихлорсиланом или диэтилдихлорсиланом, приготовленными прямым синтезом) можно получить полисилоксаны с улучшенными механическими свойствами, однако при этом стойкость полимера к окислению снижается.

При получении чистых силиконовых лаков обычно подходящую смесь метил- и фенилхлорсиланов гидролизуют в растворе инертного растворителя, например в ксилоле или толуоле, для предотвращения образования геля. Иногда применяют и взаимные

---

* При введении высших алкильных радикалов в полимер среднее соотношение R/Si при сохранении подобных механических свойств, конечно, снижается [316, 1710].

растворители водной и органической фазы; их выбор, как правило, определяется типом гидролизуемых групп мономеров [490]. Образовавшийся раствор низкомолекулярных органозамещенных силоксанов, содержащих еще значительное количество несконденсированных гидроксильных групп, нейтрализуют многократной промывкой. Вязкость раствора при 50% вес. сухого остатка и температуре 20° равна 5—8 сантистоксам. Требования к чистоте раствора в значительной степени зависят от способа последующей конденсации лака*. Если конденсацию ведут в присутствии щелочных катализаторов, то раствор должен быть совершенно нейтральным (иначе частично или полностью нейтрализуется щелочной катализатор и конденсация не идет вообще или идет очень медленно) и безводным (воду легче всего удалить азеотропной отгонкой части растворителя).

Скорость щелочной конденсации силиконовых лаков зависит не только от температуры и количества катализатора, но и от структуры силоксана. Скорость реакции значительно повышается с увеличением средней функциональности силоксанов (другими словами, с уменьшением соотношения R/Si). Этот факт согласуется с тем, что весь процесс состоит из ряда последовательных реакций нуклеофильной атаки атомов кремния.

Щелочную конденсацию останавливают нейтрализацией (например, хлористым водородом), вследствие чего продукт приходится освобождать от мелкодисперсных щелочных солей. На практике лучше всего оправдало себя фильтрование под давлением или центрифугирование. Если же в качестве катализатора применялся сухой хлористый водород, то лучше всего его удалять добавлением третичного спирта и последующей отгонкой образовавшегося третичного хлористого алкила.

Если проводить не каталитическую, а термическую конденсацию, то удаление влаги из полупродукта не обязательно. Продукт может также содержать остаток хлористого водорода; при термической конденсации даже удобно в ходе процесса прибавлять сухой хлористый водород в качестве катализатора, чтобы ускорить реакцию.

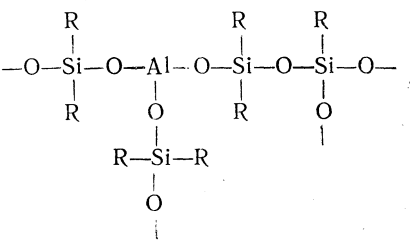
Термическая конденсация, заключающаяся в кипячении раствора с обратным холодильником или в кипячении при одновременной отгонке реакционной воды и части растворителя [338, 1711, 622], эффективна только при повышенных температурах и, следовательно, при пониженном содержании растворителя. Продукт, полученный некаталитической термической конденсацией, после разбавления растворителем в большинстве случаев не нуждается в очистке.

В промышленности до сих пор применяют также каталитическую конденсацию в присутствии хлоридов металлов, в особенности

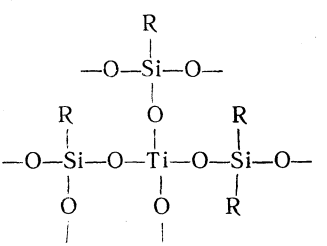
* В результате конденсации понижается температура отверждения (на 50—75°), термопластичность и истирание, повышается стойкость к растворителям и общая стойкость.

хлорного железа (около 3% вес. от сухой смолы) [796, 1997, 2251]. Остатки катализатора удаляют из готового продукта противоточной промывкой водой и центрифугированием.

Температуру отверждения силиконовых лаковых смол можно понизить добавлением катализаторов отверждения. Наиболее эффективны свинцовые соли органических кислот; однако свинцовые катализаторы ускоряют также термическую деполимеризацию и тем самым неблагоприятно влияют на старение смол. Поэтому в последнее время, как правило, применяют соли алюминия и цинка или алкоголяты и спиртовые комплексы алюминия, титана и олова; эти металлы при отверждении включаются в силоксановую структуру полимера с образованием алюмосилоксанов (соответственно титаносилоксанов и др.) следующей структуры:



или



Полимеры такой структуры отличаются высокой термостойкостью, однако при большом содержании металлических элементов в силоксановой структуре следует опасаться их неблагоприятного влияния на диэлектрические свойства и водостойкость.

Силоксановые термореактивные полимеры устойчивы к нагреванию [V17, V132] и окислению, подобно прочим силоксановым продуктам [V11], которые были уже описаны ранее. Аналогична также их гидрофобность. Однако серьезным недостатком являются их сравнительно плохие механические свойства; как уже указывалось, эти свойства можно в значительной степени улучшить выбором подходящей комбинации алкил- и арилзамещенных силоксанов и их совмещением с другими типами полимеров. При применении смеси силиконовых лаков с чисто органическими смолами можно устранить также и другой недостаток—срав-

нительно высокую температуру, необходимую для их отверждения. Были испытаны смеси с разным соотношением силиконовых и несиликоновых компонентов [2141]. При добавлении небольших количеств силиконовых компонентов к поливинилхлорид и поливинилацетат при низких температурах повышается, например, стойкость к воде и химическим реагентам. И наоборот, при добавлении небольших количеств растительных масел к силиконовым смолам повышается их твердость, стойкость к растворителям и понижается температура отверждения.

Алкидные смолы [V33], мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегидные конденсаты, этилцеллюлоза [1127, 1128], кумарон-инденовые смолы и полиакрилаты смешиваются с подходящими типами силиконовых смол в любых соотношениях. Смеси имеют хорошую термостойкость и лучшие механические свойства, чем чисто силиконовые смолы. Смешивание силиконовых смол «на холоду» с чисто органическими смолами позволяет изменять свойства стандартных типов смол. Поэтому силиконовые смолы, пригодные для смешения на холоду, довольно распространены и производятся промышленностью.

Перспективным направлением развития области кремнийорганических соединений является также получение полимеров путем сополимеризации ненасыщенных радикалов, связанных с кремнием*, с органическими мономерами [1354, К32]; однако применение этих типов полимеров еще мало исследовано.

В настоящее время существует довольно большое число опытных данных о силикон-алкидных поликонденсатах, сокращенно называемых обычно силалкидными [V223] (иногда их просто называют силкиды) [V32].

2. ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАКОВЫХ СМОЛ

Смешением силиконовых лаковых смол с органическими можно, как уже упоминалось, достичь новых интересных комбинаций свойств. Однако вообще можно сказать, что при более или менее одинаковом общем химическом составе смолы, полученные смешением, обладают несколько худшими свойствами, чем конденсаты, полученные при химическом взаимодействии органического и кремнийорганического компонентов уже в процессе поликонденсации, т. е. «при нагревании». Хотя и различают модифицированные силикон-органические конденсаты, полученные «на холоду» и «при нагревании», следует уяснить себе, что и в том и в другом случае силиконовый компонент связан с органическим. При более старом «холодном» способе в ходе отверждения

* Влияние кремнийорганического компонента, конечно, наиболее ярко проявляется тогда, когда ненасыщенные органические радикалы связаны с низшими силоксановыми полимерами; включение тетраорганозамещенных атомов кремния меньше влияет на изменение свойств органического полимера.

также происходит химическое соединение обоих компонентов, главным образом образование сложных эфиров, этерификация свободных гидроксильных групп органозамещенных силоксанов свободными функциональными группами органического поликонденсата. Поэтому силиконовые лаковые смолы, особенно пригодные для «смешения на холоду», имеют сравнительно низкий молекулярный вес и, следовательно, высокое среднее содержание свободных гидроксильных групп. У комбинированных силикон-органических поликонденсатов, приготовленных при нагревании, конечно, органический компонент связан с силиконовым значительно прочнее и равномернее; силоксановые и органические «обломки», содержащиеся в смешанном поликонденсате, имеют меньшие размеры.

Исследования модифицированных силикон-органических смол имели целью устранить некоторые недостатки чисто силиконовых смол. Это относится прежде всего к их стоимости, которая в связи с непрерывным ростом производства снизилась приблизительно наполовину, но все еще остается высокой (30—40 крон за 1 *кг* 50%-ного лака). Смешанные поликонденсаты характеризуются лучшими механическими свойствами и лучшей адгезией к некоторым металлам: это улучшение сделало возможным применение их для таких целей, для которых чисто силиконовые лаковые смолы были непригодны (например, в виде эмалей для неоплетенных проводов).

Из модифицированных силикон-органических смол наибольшее значение получили силикон-алкидные, силикон-феноло-формальдегидные [126] и силикон-эпоксидные смолы, которые производятся уже в промышленном масштабе. О способах производства силикон-феноло-формальдегидных смол пока нет надежных сведений.

Из литературных данных известна возможность этерификации свободных гидроксильных групп резолов и новолаков хлорированным тетраэтилсиланом [2139] и модификация фенопластов кремнийорганическими эфирами [1285]. Запатентовано также получение смол несколько отличного типа, получаемых при взаимодействии силилфенольных соединений, например n-$(CH_3)_3SiC_6H_4OH$, с уротропином [V127, V353, V354, V355, V356]. С формальдегидом ароматические эфиры кремневой кислоты реагируют также с образованием смол [960, V126].

Подобно модифицированным силикон-феноло-формальдегидным смолам можно приготовить и силикон-мочевино-формальдегидные смолы [1285, 1415, 1416].

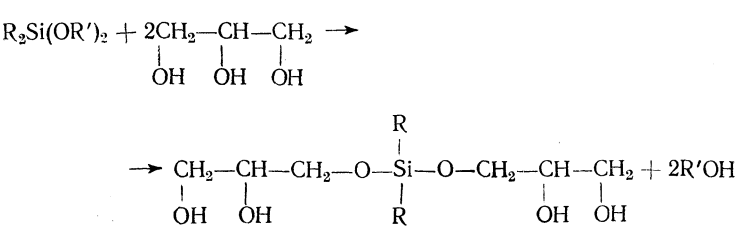
При получении силикон-эпоксидных смол для взаимной связи силиконовых и эпоксидных компонентов можно использовать переэтерификацию свободных гидроксильных групп эпоксида алкоксигруппами кремнийорганических эфиров. В качестве лаковых смол оправдали себя силикон-алкид-эпоксидные типы, модифицированные иногда фенопластами [V259, V260].

Из модифицированных силикон-органических смол наиболь-

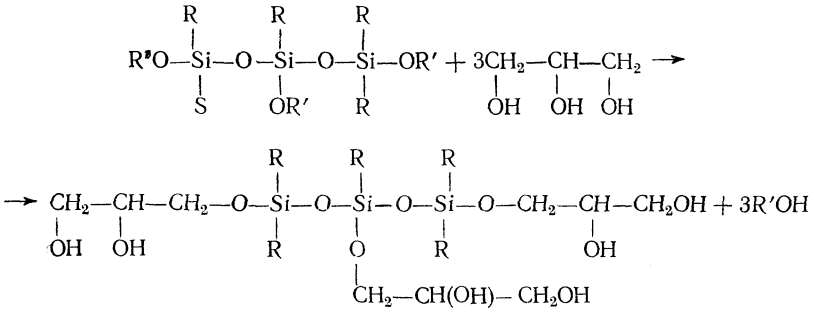
шее признание получили силалкиды, которые нашли широкое применение в качестве лаковых смол в электротехнике и как защитные покрытия. Силалкидные смолы можно производить несколькими различными способами. С помощью первого из этих способов получается переходной тип смолы между смолами, изготовляемыми «на холоду» смешением алкидного и силиконового компонентов (у которых химическое соединение обоих компонентов наступает при отверждении), и смолами, получаемыми уже сразу в виде смешанных конденсатов. Для этой цели синтезируют подходящий низкомолекулярный органозамещенный силоксан (с высоким содержанием свободных гидроксильных групп) гидролизом подходящих органозамещенных галоидсиланов или алкоксисиланов и смешивают его с алкидной смолой (как правило, модифицированной маслом). Смесь нагревают, в результате чего происходит взаимодействие свободных функциональных групп обоих компонентов [210, 234, 279, 400, V156].

Недостатком этого более старого способа приготовления силалкидных смол является то, что свободные гидроксильные группы силоксанов очень легко конденсируются также между собой, и поэтому в конечном продукте связь силоксанового компонента с алкидной смолой очень мала; это иногда приводит к разделению обоих компонентов. Поэтому вскоре перешли к другому способу получения силалкидов, при котором свободные гидроксильные группы алкида реагируют с алкоксигруппами [296, 640] органополисилоксана или органосилана [1961, H51, H89, V104, V192a], например, типа $R_xSiO_y(OR')_{4-(x+2y)}$ или $R_xSi(OR')_{4-x}$. Таким образом, происходит взаимодействие между различными функциональными группами обоих компонентов, причем функциональные группы каждого компонента могут только с трудом реагировать между собой; поэтому структура конечного продукта более однородна.

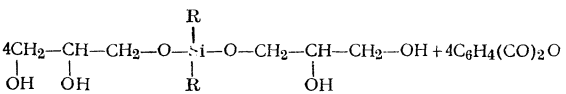
Силалкидные смолы еще более однородной структуры получают путем присоединения (взаимодействием алкоксигрупп кремнийорганического компонента с гидроксильными группами органического компонента) кремнийорганического компонента уже в процессе производства алкида к исходному «мономерному»—органическому компоненту алкида [984, H90, S38, V94a]. Например, можно обрабатывать органоалкоксисиланом [984] или органоалкоксисилоксаном [878, V114] глицерин. Реакция идет согласно следующей схеме:

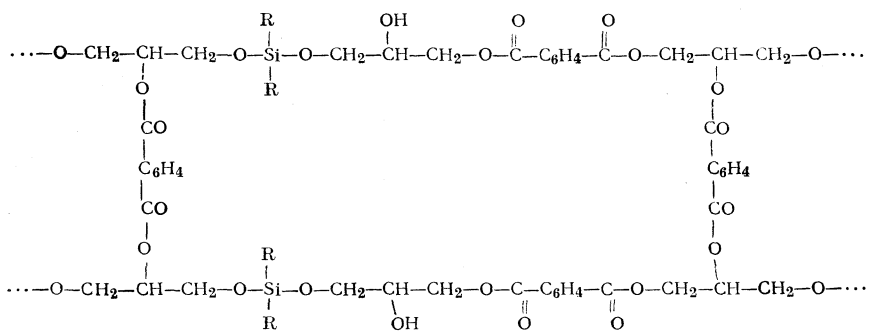


или



Свободные гидроксильные группы этих продуктов можно потом этерифицировать органическими кислотами или ангидридами кислот, например фталевым ангидридом [984, V104, V192a]:





Этот основной способ может быть изменен таким образом, что действуют алкоксикремневыми мономерами или полимерами на низкомолекулярные эфиры многоатомных спиртов (например, гликоля, пентаэритрита, сорбита и т. д.) и многоосновных органических кислот [V100, V101], а также на моноглицериды и диглицериды, приготовленные глицеролизом высыхающих и невысыхающих масел и т. д. [887, P71, V102, V111, V308].

На мировом рынке имеются и уже готовые силалкидные смолы, получаемые этими способами, и алкоксикремнийорганические полупродукты (низкомолекулярные алкоксиорганосилоксаны и подходящие смеси органоалкоксисиланов), которыми могут при необходимости модифицировать свои лаковые смолы небольшие предприятия.

Согласно имеющимся опытным данным, силалкидные смолы очень стойки к высоким температурам, исключительно хорошо смачивают пигменты и более стойки к атмосферным факторам, чем алкидные смолы или их комбинации с меламино-формальдегидными смолами. Постоянство оттенка краски и сравнительная твердость лаковой пленки зависят от содержания силиконового компонента в силалкиде. Так, например, силалкиды, высыхающие на воздухе, содержат около 30% высыхающего масла; содержание силиконового компонента не должно превышать 50%.

В настоящее время из производимых промышленностью силалкидных смол наиболее известны высыхающие на воздухе типы смол для наружных покрытий (чаще всего модифицированные льняным маслом) и печные электротехнические лаки. В эмалях для безобмоточных проводов силалкидная смола, как правило, модифицируется эпоксидной.

При получении силалкидных смол, модифицированных растительными маслами, применяют, как правило, моноглицериды. Растительное масло подвергают глицеролизу (обычно в присутствии окислов цинка или свинца). К приготовленному таким образом продукту прибавляют органоалкоксисилоксановый полупродукт, который в присутствии соляной кислоты при 110—200° переэтерифицируется свободными гидроксильными группами моноглицеридов и диглицеридов. Течение реакции контролируют по объему отогнанного спирта. После отгонки теоретического количества спирта реакционной смеси дают остыть до 60—70° и прибавляют фталевый ангидрид, а иногда ксилол, если хотят дальнейшую конденсацию вести азеотропной отгонкой (с помощью растворителя). При таком методе конденсация протекает при температуре 150—210°. Готовые продукты в зависимости от степени модификации растворимы в лаковом бензине (при среднем и высоком содержании льняного масла), в ароматических растворителях (при низком содержании масла) или их смеси с бутиловым спиртом (типы, модифицированные касторовым маслом); силалкиды с очень низким содержанием масла и не модифицированные маслом, как правило, растворимы только в кетонах, например циклогексаноне, или, если требуется более вязкий раствор, в циклогексаноле.

Запатентован аналогичный способ получения силалкидов, по которому кремневый компонент вводят в виде кремнийорганического многоатомного спирта или кремнийорганической многоосновной карбоновой кислоты [616, 2125, P16]. О практическом применении таких силалкидов до сих пор сведений нет.

3. СВОЙСТВА СИЛИКОНОВЫХ СМОЛ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

Чистые силиконовые смолы применяют в качестве электроизоляционных лаков [7], главным образом из-за их стойкости при высоких температурах. При температурах 180—250°

они окисляются и образуется главным образом формальдегид, углекислота и двуокись кремния. Одновременно при этих (и более высоких) температурах протекает старение в результате термической деполимеризации органосилоксанов; старение сопровождается потерей в весе полимера, вследствие испарения низкомолекулярных (главным образом циклических и полициклических) продуктов деполимеризации. Однако при термическом старении не происходит выделения углерода и подобных проводящих и полупроводящих ток продуктов разложения, благодаря чему хорошие диэлектрические свойства полимеров сохраняются [V250, V254, V263, V276].

Таким образом, силиконовые лаковые смолы [533, 1611, 2039] обладают некоторыми свойствами, весьма подходящими для электроизоляционных целей*. Кроме термоокислительной стойкости при высоких рабочих температурах [1521, 1524, V19], они отличаются также стойкостью к озону, ультрафиолетовому облучению, атмосферным факторам, солевым растворам, тропическим условиям и химической коррозии [120]. Они обладают также значительной гидрофобностью [1154], хорошими диэлектрическими свойствами [V17]—высоким удельным электрическим сопротивлением во влажной атмосфере, хорошей диэлектрической прочностью и малыми диэлектрическими потерями в широком диапазоне частот. Диэлектрические свойства сохраняются силиконовыми лаками даже после длительного термического старения при температурах выше 200° [V26]; при таких высоких температурах большинство органических полимеров имеют характер полупроводников. Очень важным свойством, которым силиконовые лаки отличаются от органических, является восстановление диэлектрических свойств после увлажнения; после увлажнения и повторного высушивания первоначальные показатели восстанавливаются. Тем самым существенно удлиняется срок жизни лаков. Хорошие свойства силиконовых смол обеспечили им (даже при сравнительно высоких ценах) значительную роль в составлении лаков, особенно применяемых в электротехнике [V149, V209, V218, V220, V232, V241].

Растворы чистых силиконовых смол (в большинстве случаев в ароматических растворителях) применяют в электротехнике для пропитки проводов, обмотанных стекловолокном, или как связующее для слоистой изоляции на основе ткани из асбеста или стекловолокна. Для склеивания тканей и слюды применяют чаще всего силиконовые смолы с более низким средним молекулярным весом (следовательно, и растворы с более низкой вязкостью); их температуру отверждения часто понижают добавлением ка-

* См. статьи: 35, 36, 45, 53, 54, 78, 93, 94, 100, 106, 114, 122, 193, 196, 233, 449, 506, 540, 558, 563, 565, 716, 798, 967, 1079, 1117, 1127, 1174, 1175, 1237—1239, 1241, 1475, 1519, 1520, 1522, 1523, 1525, 1570, 1610, 1677, 1903, 2096, 2231, S68, V23, V31, V45, V84, V85, V88, V89, V138, V160—162, V164, V178, V182, V183, V190, V191, V277.

тализатора, например триэтаноламина. Для пропитки обмоток, как правило, применяют более высоко конденсированные чистые силиконовые смолы, которые обычно отверждаются при действии только тепла без добавки катализатора.

Силиконовые лаковые смолы имеют некоторые типичные свойства, которыми они отличаются от чисто органических электроизоляционных лаков. Следует иметь в виду, что для применения чистых силиконовых лаковых смол требуется несколько видоизменить обычные технологические приемы обработки (особенно при пропитке электрических машин) и пользоваться специальными методами испытания. Особенно следует помнить о том, что при пропитке толстые слои наносятся постепенно, так как в противном случае образуются пузыри. Определенные трудности вызывают иногда также высокие температуры отверждения.

Провода электрических машин (моторов, генераторов и т. д.), обмотанные стеклянным волокном, пропитывают путем погружения статора и ротора в пропиточную ванну. У более крупных электромашин провода изолируют смесью слюды и асбеста или стеклянной тканью и пропитывают также погружением. Перед погружением в баню необходимо обмотку тщательно очистить от органических загрязнений, например минеральных масел, жиров, парафинов и т. д., которые препятствуют эффективному отверждению. Затем для удаления влаги обмотку предварительно просушивают 1—2 часа при 120° и еще теплую (приблизительно около 60°) пропитывают лаком. Когда все воздушные пузырьки исчезнут (можно применять также вакуум), обмотку вынимают из ванны и в зависимости от величины машины дают ей стекать не менее 3 час. Затем обмотку нагревают до 80—120°, чтобы испарился растворитель (время сушки зависит от габаритов машины и, как правило, составляет 4—6 час.). Лаковый слой предварительно отверждают 1—2 часа при 180—200°. Потом обмотке дают остыть, опять погружают в пропиточную ванну, дают составу стечь, сушат при 80—120° и отверждают. Если нужен более толстый слой, этот процесс повторяют несколько раз. Под конец проводят отверждение при 180—200° в течение 10—16 час. или при использовании инфракрасных ламп—в течение более короткого времени [К55] (время отверждения также зависит от габаритов обмотки). Окончательное отверждение при 180—200° следует проводить не раньше, чем будут удалены последние следы растворителя, так как иначе будут образовываться пузыри.

Вязкость силиконовых лаков для пропиточных ванн регулируют добавлением растворителя. В большинстве случаев применяют 50%-ный раствор смолы в ароматических растворителях, главным образом в ксилоле и толуоле. Вязкость раствора при этой концентрации колеблется в пределах 150—200 сантистоксов при 25°, плотность составляет около 1,01—1,02 $г/см^3$.

Электрические моторы с пропитанной лаком обмоткой способны продолжительное время работать при температуре 175° без

повреждения изоляции [1472]. Ни механические, ни диэлектрические свойства обмотки не изменяются при температурах от —50 до 250°. Поскольку мотор способен выносить значительные перегрузки (температура может повышаться до 300° без растрескивания или обугливания изоляции), он может при тех же мощностях иметь намного меньшие размеры, чем моторы с обычной органической изоляцией; это дает значительную экономию в весе и объеме [976], что особенно важно для авиации, и большую экономию цветных металлов и листовой электротехнической стали.

Силиконовые пропиточные лаки хорошо зарекомендовали себя также в изоляции трансформаторов [V92, V137, V246]. Технологический процесс пропитки такой же.

Трансформаторы с силиконовой изоляцией имеют меньшие габариты, легче [272], компактнее и лучше отводят тепло. Их рабочая температура ~180°, однако они переносят без повреждения перегрев до 300°. Из данных табл. 28 видно, что при применении силиконовой изоляции достигается экономия в материалах и в рабочей площади.

Таблица 28

Экономия материалов и рабочего помещения при применении силиконовых лаков для трансформаторов

Мощность *кв*	Несиликоновая изоляция		Силиконовая изоляция	
	объем, *см*3	вес, *кг*	объем, *см*3	вес, *кг*
3	3 562	31,70	1974	20,38
25	14 610	133,50	9150	97,5

Для трансформатора на 3 *кв* получается экономия в объеме 24%, в весе 36%; для трансформатора на 25 *кв* экономия в объеме 37%, в весе 27%.

На основании опыта применения силиконовых полимеров в настоящее время для высокотемпературной изоляции электрических машин обычно применяют комбинации неорганических материалов и силиконов. В США была создана так называемая температурная группа H изоляции с максимальной рабочей температурой обмотки 180°. Такая температурная группа (*VDE* 0530) в последнее время предложена и в ГДР. В соответствии с заграничным 10-летним опытом работы с силиконовыми смолами, считается, что рабочая температура может быть повышена до 200°. Для трансформаторов низкого напряжения предложено даже повысить допустимый перегрев до 225°. Все же при высокой влажности и больших механических нагрузках максимальный перегрев не должен превышать 180°.

В результате обширных сравнительных исследований установлено, что при соблюдении специальных технологических приемов

(постепенное наращивание требуемой толщины пропитки последовательным нанесением тонких слоев и медленная сушка во избежание образования пузырей) машины с пропиткой чисто силиконовыми изоляционными лаками, примененными с асбестом и стеклянным волокном, имеют срок службы примерно в 10 раз больший, чем машины, имеющие пропитку из чисто органических лаков группы *B**.

Силиконовые смолы, предназначенные для изготовления прессовочных материалов, по своему химическому составу похожи на смолы для лаков [96, 236, 1240, 1318, V411]; иногда они отличаются более высоким содержанием фенильных радикалов для лучшего связывания наполнителя при повышенных температурах. Выпускают их обычно в толуольном растворе; температура отверждения смол довольно высокая (250°). Силиконовые смолы применяют для склеивания стекла, как связующее для материалов на основе стеклянных или асбестовых тканей, для изготовления термостойких и гидрофобных прессованных изделий для электротехнических целей [67, 613, 1529, 1603, 1905]. Водопоглощение изделий из стеклотекстолита при погружении на 7 суток в воду при 25° составляет 0,3—0,5%. Коэффициент мощности при частоте 1 *мгц* после погружения в воду на 24 часа составляет менее 1%; дугостойкость [64] превышает 300 сек. Рабочая температура изделий из силиконовых прессовочных материалов колеблется, согласно данным последних исследований, в пределах 150—200° [V197].

4. ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ ЛАКОВЫХ СМОЛ В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Растворы силиконовых смол [534, 897, 2206] в растворителях для лаков, особенно в ксилоле и лаковом бензине, в последнее время стали все больше использовать для нанесения покрытий, к которым предъявляются высокие требования в отношении стойкости к высоким температурам, химическим реагентам и атмосферным факторам [V27, V28]. Подходящими смолами, как и для электроизоляционных лаков, являются, как правило, метилфенилполисилоксаны со средним соотношением $R/Si<2$, хотя они имеют обычно более низкую температуру отверждения. Для их окраски можно применять большинство обычных пигментов. Сами смолы бесцветны и поэтому лаки получаются очень чистых и ярких цветов; поскольку термически они очень устойчивы, изменение цвета не наступает ни при термическом отверждении, ни в процессе эксплуатации при повышенных температурах [V29]. Для силиконовых лакокрасочных материалов применяют в качестве растворителей и разбавителей лаковый бензин и арома-

* В группу *B* входит изоляция на основе неорганических наполнителей, связанных чисто органическими смолами.

тические углеводороды; при необходимости можно применять эфиры, кетоны, высшие спирты и хлорированные углеводороды. Не следует забывать, что добавление больших количеств высших спиртов (например, бутилового спирта) может сократить допустимый срок хранения растворов силиконовых смол.

Силиконовые смолы для защитных покрытий производят нескольких типов, различающихся между собой степенью органического замещения, а следовательно, и температурой отверждения; силиконовые смолы с более высоким соотношением R/Si более эластичны. Из этих основных типов смол лак с требуемыми свойствами может быть приготовлен самим потребителем, так как все смолы хорошо смешиваются друг с другом. Более твердые и хрупкие типы смол применяют в особенности в тех случаях, когда лак пигментируют порошкообразными алюминием, цинком, слюдой и т. п.

Силиконовые защитные лаки очень стойки к воздействию температуры [242], к атмосферным факторам и химической коррозии [V15, V16]. Если они наполнены термостойкими пигментами, то выдерживают в течение нескольких часов температуру 500°, а в течение нескольких суток—около 250° [1383]. Разрушение силиконовых защитных лаков при высоких температурах наступает в результате окисления органических радикалов с образованием формальдегида, углекислоты, двуокиси кремния и частичного испарения низкомолекулярного полимера; в результате этого лак становится хрупким и трескается. Цвет при этом обычно сохраняется (если пигмент достаточно стабилен), блеск изменяется только в конечной стадии. Старение лаков проявляется в снижении адгезии к подложке.

Очень существенна стойкость силиконовых защитных лаков [V6] к атмосферным факторам. При долговременных испытаниях некоторые силиконовые покрытия имели намного лучшие свойства, чем алкидные, а именно: в тех случаях, когда применяли пигменты, которые обычно темнеют под влиянием ультрафиолетового облучения.

Силиконовые защитные лаки, наполненные стойкими пигментами, очень стойки к разбавленным щелочам и неорганическим кислотам: при 38° они выдерживают без повреждения воздействие 3%-ных кислот и оснований. Некоторые органические кислоты, как, например, уксусная, оказывают неблагоприятное действие. Однако в данном случае речь идет скорее о влиянии растворителя, чем о действии кислоты, поскольку отвержденные силиконовые лаки нестойки к углеводородным растворителям [V371]. В этом отношении они уступают алкидным или меламиновым лакам. Модификацией алкидами этот недостаток можно легко устранить. К действию спиртов силиконовые лаки достаточно устойчивы.

Иод разрушает силиконовые защитные лаки лишь незначительно, в то время как алкидные и алкид-меламинные лаки не

выдерживают его действия. Силиконовый лак стоек к горчице, фруктовым сокам и т. д. [1596].

Адгезия силиконовых лаков к стеклу, стали и алюминию хорошая [647], но хуже, чем у алкидных лаков. При модификации алкидами адгезия значительно улучшается. Очень ценным свойством силиконовых лаков [477, 897с] является их эластичность при низких температурах; хорошие результаты получаются и при механических испытаниях даже при —45°. Очень важным их свойством является негорючесть.

Чисто силиконовые лаковые пленки в большинстве случаев приходится запекать; этот процесс можно ускорить добавлением катализаторов сушки*, в основном растворимых органических солей или алкоголятов некоторых металлов. Катализаторы следует выбирать очень осторожно, так как некоторые из них слишком активны, их присутствие может привести к желатинизации раствора уже в течение 24—96 час. Из этих соображений катализаторы необходимо прибавлять непосредственно перед применением лакокрасочных материалов. Это касается особенно солей свинца, олова и кальция, которые понижают также адгезию лаковой пленки, и щелочных катализаторов, например триэтаноламина. Под влиянием этих катализаторов часто также понижается стойкость к высоким температурам.

Металлические катализаторы обычно прибавляют в форме нафтенатов или 2-этилгексоатов [1596]. Соли железа и кобальта обусловливают хорошую сушку с поверхности. Соли железа действуют очень быстро и способствуют образованию очень твердой лаковой пленки, но несколько понижают термостойкость и придают окраску белым и светлым эмалям; соли кобальта действуют медленнее, но без проявления указанных недостатков; соли олова способствуют хорошему высыханию лаковой пленки в глубине. Сравнительно медленно, но без опасности желатинизации в растворе (растворы устойчивы в течение нескольких месяцев) и без снижения термостойкости действуют соединения цинка и алюминия [V2]. Катализаторы прибавляют в следующем количестве: кобальта и железа 0,05—0,2% и цинка около 0,5% от веса сухой смолы. К силиконовым эмалям, пигментированным алюминием, катализатор отверждения добавлять не нужно, они обладают исключительными адгезионными свойствами.

Силиконовые защитные лаки хорошо совмещаются с пигментами [795]. При употреблении алюминиевого [V134], цинкового или слюдяного порошка или пигмента «силкар», чаще всего выбирают соотношение пигмента и связующего 1 : 1. При более высоком содержании пигмента (например, алюминия) понижается стойкость к коррозии.

Силиконовые эмали, пигментированные алюминием, очень стойки к высоким температурам; согласно литературным дан-

* Статьи: 177, 225, 287, 306, 360, 538, 601, 667, 784, 1114, 1371.

ным, они выносят длительное время температуру 500°; имеются сведения о стойкости при 700°. При этих температурах, как правило, силиконовые смолы сильно окисляются, однако их продукт окисления (двуокись кремния) действует как связующее, поэтому не наблюдается ни существенного разрушения пленки, ни снижения адгезии. Поскольку старение силиконовых лаков при повышенных рабочих температурах проявляется в растрескивании, естественно, что благоприятное влияние оказывают наполнители, имеющие чешуйчатую или волокнистую структуру, как, например, слюда, алюминиевый порошок, асбест и т. д. [V3, V4, V135, V153].

При применении других видов пигментов защитная пленка выдерживает температуру в среднем 200°. По данным некоторых фирм, эти покрытия не изменяются и при 350°.

При выборе подходящих пигментов необходимо учитывать, что пигменты, содержащие свинец [154], являются причиной быстрой желатинизации лакокрасочных материалов и понижают термостойкость лаковой пленки*. Поэтому применяемые в качестве пигментов окислы титана или цинка не должны содержать окись свинца. До сих пор полностью не выяснено, почему даже чистая двуокись титана несколько понижает термостойкость лаков по мере увеличения ее количества.

Наоборот, термостойкость эмалей, наполненных двуокисью титана, повышается с увеличением ее объема при добавлении других пигментов, например окиси цинка (5—10%), литопона, окиси кальция и т. д.; одновременно повышается также адгезия лаковой пленки.

Для силиконовых защитных лаков следует выбирать такие пигменты, которые устойчивы при вероятных рабочих температурах и не изменяют тон окраски [795]. По этой причине совсем неприменимы большинство органических и некоторые неорганические пигменты (например, черные окислы железа). Интересно, однако, что некоторые пигменты, рассматривавшиеся до сих пор как недостаточно стойкие, иногда стабильны в среде силиконов: силиконовый лак, наполненный окисью цинка, довольно устойчив к кислотам; термически нестойкие красители, как толуидиновый красный или литоль, которые в среде алкидных лаков темнеют уже при 150°, не изменяются в силиконовом лаке при температуре около 200° в течение нескольких часов [1596]. В общем можно сказать, что из органических пигментов удовлетворительно ведут себя при повышенных температурах только фталоцианиновый синий и зеленый [V155, V237].

Наиболее пригодными пигментами для чисто силиконовых лакокрасочных покрытий являются кадмиевый желтый и красный, желтая и красная окиси железа, окиси цинка и титана, сульфид кальция, литопон, цинковый желтый, сажа и керамические краски [73, 74]. При помощи этих пигментов можно получить

---

* Менее явственно влияние пигментов, содержащих железо и цинк.

покрытия всех требуемых оттенков. Наиболее выгодное соотношение пигментов и силиконового связующего лежит в пределах 2 : 3—1 : 1.

В качестве примера приводим два типичных состава силиконовых лакокрасочных материалов (в %):

Раствор чисто силиконовой смолы (50%-ный)	42,4	Раствор чисто силиконовой смолы (50%-ный)	55,5
Ксилол	7,0	Ксилол	17,8
Целлит	4,0	Кадмиевый желтый	17,8
Окись цинка	13,6	Окись титана	8,9
Цинковая пыль	28,3		
Графит	4,7		

Пигменты с более высокой плотностью могут легко оседать при хранении и после нанесения на покрытие. Для полного предупреждения осаждения к силиконовым лакокрасочным материалам прибавляют около 3% аэрогеля двуокиси кремния.

Силиконовые лаковые пленки хорошо пристают к алюминию, магнию и их сплавам, к очищенной опескоструиванием стали [V181], оцинкованной жести, обезжиренному стеклу и керамике; к меди они пристают сравнительно плохо.

Было предложено улучшить адгезию силиконовых пленок к стали путем ее фосфатирования; однако оказалось, что после этой обработки адгезия при 250° ухудшается, а продолжительность запекания силиконовых смол увеличивается. Покрытию стали, подвергающейся воздействию высоких температур и коррозии, должно предшествовать нанесение силиконового грунта, состоящего, например, из 2 вес. ч. раствора силиконовой смолы и 1 вес. ч. смеси пигментов (35% окиси железа, 35% хромата цинка и 30% асбеста).

Силиконовые покрытия лучше всего наносить пульверизацией. При нанесении кистью, чтобы достигнуть лучшего растекания, рекомендуется разбавление высококипящими разбавителями. Чисто силиконовые покрытия применяют в тех случаях, когда может быть использована их термическая, окислительная и химическая стойкость, например для покраски камня, стальных дымовых труб, выхлопных труб, теплообменников, бойлеров, моторов, эксгаустеров для горячих и вызывающих коррозию газов, тормозных барабанов, огнеупорных дверей, паропроводов высокого давления, оборудования химических лабораторий и предприятий и т. д.*. Специальными типами силиконовых смол пропитывают стеклянные ткани, из которых изготовляют гибкие шланги для разлива химикалиев. Во многих случаях начинают заменять керамические эмали силиконовыми, так как их отверждение происходит при более низких температурах. Защитные покрытия обработанных таким образом предметов труднее повреждаются и их легче восстанавливать.

* См. статьи: 14, 75, 76, 101, 240, 482, 859, 1064, 1342, 1798, 1898, 2179, 2269, V167, V179, V181, V181a V196, V227, V249, V264, V269.

Силиконовые защитные лаки, модифицированные алкидными смолами на холоду [279, 400, 878, 886, 1691], обладают очень интересными свойствами. Под влиянием высоких температур цвет окраски изменяется, что приписывают карбонизации жирных кислот алкидов. Присутствие силиконового лака защищает алкид, при температурах около 230° механические свойства и адгезия сохраняются в течение нескольких часов.

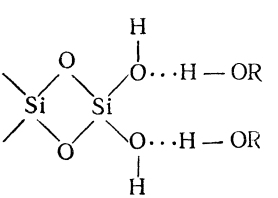
Разработанные в последнее время силалкиды, получаемые смешением при нагревании, обладают значительно лучшими свойствами, чем получаемые смешением на холоду. Эти смолы как будто даже превосходят чистые силиконы по стойкости к атмосферным факторам, а также и к некоторым химикалиям; в отличие от большинства чисто силиконовых лаков они стойки к большинству органических растворителей. Поскольку их стоимость близка к стоимости чисто алкидных смол, можно ожидать, что им будет уделено большое внимание и они достигнут значительного распространения [V54,V55,V76, V223].

G. Физиологические свойства кремнийорганических соединений и их применение в медицине, фармакологии и косметике

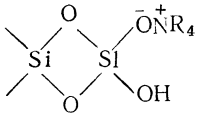
Роль кремния в живом организме заинтересовала исследователей еще в конце прошлого столетия. Дрексель уже в 1897 г. указал, что нашел в природе органическое соединение кремния, соответствующее брутто-формуле $Si(OC_{34}H_{59}O)_4$, представляющее собой, по-видимому, эфир кремневой кислоты и спирта типа холестерина [641]. Известно, что кремний содержится в стеблях трав и хлебных злаков, однако природа его неизвестна, как и возможные пути попадания его из силикатов почвы. Энгель [Y61] как будто выделил из соломы комплексное соединение галактозы и кремневой кислоты. Тем не менее не удается объяснить, как попал кремний в птичьи перья и в некоторые органы животных. Исаакс [V100a] описывает присутствие «силиколипина» в мозге, следы кремния были найдены также в разных тканях и в крови [Y107a, Y231], однако неизвестно, в какой форме. Этим вопросом занималась Хольцапфель, исследовавшая состав легочной ткани больных силикозом [969]. Она нашла в этой ткани органосиликаты, т. е. соединения, в которых свободные валентности кристаллической решетки двуокиси кремния связаны не с неорганическими элементами, например кальцием или магнием, а насыщены органическими группами. Эта же исследовательница обнаружила в тканях присутствие кремнийорганических соединений, содержащих и не содержащих азот, например производных углеводов, стероидов, фосфатидов и белков. Ткани экстрагировали смесью эфира и этилового спирта [971], причем

в раствор переходила только часть кремнийорганических соединений, ибо производные поликремневой кислоты плохо растворимы. По данным Хольцапфель, рентгенограммы Дебай-Шерера этих экстрактов и соединений, экстрагированных из гусиных перьев, тождественны, однако экспериментальных доказательств этого в работе нет [963]. Экстракты легочной ткани отличаются от экстрактов крови тем, что в фосфатидных фракциях не содержится кремний [986]. Однако эти способы экстракции мало пригодны, ибо этиловый спирт экстрагирует также и воду, при этом возможно, что в раствор переходит поликремневая кислота, ассоциированная с водой, или же в процессе экстрагирования образуются этиловый эфир кремневой кислоты.

Указание на присутствие кремнийорганических соединений в животных тканях побудили Холта и Йетса [Y98] к детальному изучению способов введения кремния в организм при помощи соединений, меченных Si^{31}. Радиоактивный кремний был введен в виде водного раствора силиката натрия инъекцией в брюшную полость животного. После определенного промежутка времени пробы разных тканей экстрагировали этиловым спиртом. При помощи счетчика Гейгер-Мюллера установили, что радиоактивный кремний абсорбирован в почках и тканях. Самое большое накопление наблюдалось в почках и значительно меньшее—в мышечных тканях. В почках находится только около 3% соединений кремния, растворимых в этиловом спирте, большая же часть находится в виде неорганических силикатов. Часть соединений кремния можно экстрагировать также из высушенных тканей при помощи спирта, диоксана, этилацетата или эфира. Уже через 2 часа после инъекции в извлеченной из печени растворимой в спирту фракции содержание Si^{31} достигает постоянной величины, через один час достигается только половина этой величины, что говорит о синтезе кремнийорганических соединений, содержащих Si^{31}, или о быстром обмене на Si^{31} кремния, присутствующего обычно в форме кремнийорганического соединения. Однако эта реакция не обязательно должна протекать в ткани; in vitro комплексы образуются из поликремневой кислоты и холестерола, холина или лецитина. При этом нет необходимости в разрушении скелета SiO_2; органические соединения могут связываться через водородные мостики между группами OH на поверхности поликремневой кислоты и группами OH органической молекулы



или из оснований (лецитин, холин) могут образоваться соли типа



Растворимость этих комплексов в органических растворителях зависит от количества гидрофильных групп ОН поликремневой кислоты, блокированных гидрофобными органическими группами.

В животных тканях кремний встречается в трех формах. Низкомолекулярная поликремневая кислота находится в ткани в виде неорганических ионов, которые легко проходят через ее стенки, чем объясняется быстрое выделение кремния; высшие полимеры образуют адсорбционные комплексы с органическими полярными соединениями и гидроксилсодержащими соединениями, растворимые в органических растворителях. Кроме того, кремний присутствует в тканях в виде соединений, которые не выделяются и не растворимы в органических растворителях.

Хотя на основании этих работ можно представить себе путь кремния в организме, все же еще неизвестно, каково участие кремния в процессах биосинтеза.

Токсичность

Хотя функции кремния в живой материи до сих пор не выяснены, все же на основании целого ряда исследований удалось создать относительно полную картину токсичности мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. Безусловно токсичен тетраметоксисилан [70, 1700, Y13], который вызывает некроз клеток роговицы глаза, что может привести к слепоте. Опасность представляют также метоксипроизводные органосиланов. Можно предположить, что в этих случаях речь идет о вредном действии метилового спирта, получающегося при гидролизе. Метоксипроизводные силанов, однако, более токсичны, чем метиловый спирт.

Следующий член гомологического ряда—тетраэтоксисилан уже заметно менее токсичен, при его вдыхании проявляется только гемолитическое действие [Y104, Y126, Y177]. Его токсичность была детально изучена на животных [Y126]: он вызывает раздражение слизистых оболочек носа, глаз и частично действует наркотически. Характерной реакцией крови на избыток тетраэтоксисилана является временное уменьшение красных и белых кровяных телец и лимфоцитов; содержание гемоглобина не меняется. Под влиянием влаги воздуха токсичность его снижается, по видимому, из-за гидролиза. Токсичность этилового эфира кремневой кислоты вряд ли вызывается коллоидной двуокисью кремния, образующейся при гидролизе эфира, как это полагал

Гай [Y85], так как изменения в организме имеют совершенно иной характер.

Из других жидких кремнийорганических соединений очень неприятны хлорсиланы, из которых при соприкосновении с влагой моментально выделяется хлористый водород. Однако они не особенно опасны для человеческого организма, так как еще при безопасных концентрациях запах становится невыносимым [Y14, Y225].

Много раз обсуждалась возможность заболевания силикозом под влиянием кремнийорганических соединений [969]. Многолетние испытания в производственных условиях и исследования кремнийорганических соединений, проведенные в Америке [42, 1699], ГДР [Y156] и Чехословакии [Y225] показали, что даже при систематическом вдыхании паров кремнийорганических мономеров изменений в легких не наблюдается.

Изучение силикоза до сих пор не внесло ясности в вопрос о причинах, вызывающих эту болезнь, и о химических изменениях, которые протекают в пораженном организме, хотя некоторые авторы полагают, что происходит взаимодействие белков и сахаридов с кремневой кислотой, что проверялось на модельных опытах [Y17, Y97, Y200].

Самый простейший представитель полимеров, гексаметилдисилоксан, при подкожных инъекциях вызывает раздражение и некроз, высшие метилполисилоксаны не оказывают никакого влияния [Y187].

В целом ряде работ, посвященных токсичности полимеров*, отмечается, что силиконы не отравляют организм, а воздействуют на него только механически. Из наблюдений за животными установлено, что при введении силиконов определенные изменения возникают в селезенке и печени, где, согласно гистологическим определениям, происходит неспецифическая реакция на чужеродные тела [Y174]. Что касается внешнего воздействия, то силиконовые масла не раздражают эпидерму, конъюктива раздражается умеренно [Y193], акантозы не наблюдается [Y27]. Под влиянием кремнийорганических жидкостей [Y214] и силиконовых эластичных замазок [Y185] наблюдалось только небольшое раздражение кожи**.

Токсичность силиконового каучука [Y162] и других силиконовых полимеров была изучена in vitro на пересаженных клетках куриного зародыша [Y135]; никакого изменения в скорости роста, контрактивности мышечных элементов и в цитологии не наблюдалось.

Одного из авторов этой книги лечили от неизвестной болезни, которая по гистологическому анализу вырезанной опухоли имела

* См. статьи: 1737, 1829, Y11, Y23, Y27, Y30, Y47, Y58, Y75, Y106, Y125, Y129, Y215, Y227.

** Описан только один случай заболевания саркондом Бекмана под влиянием кремнийорганических соединений [Y208].

симптомы саркоида Бекмана. После улучшения рабочих условий в лаборатории жалобы на заболевание прекратились.

Лечебное действие

Мы уже упоминали, что физиологическое значение кремния неизвестно. Многие авторы полагали, что он действует укрепляюще на растения [Y121, Y158, Y226] и животные организмы [Y166, Y199]. Известны содержащие кремний лекарственные растения, например Equisetum arvense, из которого варят чай [Y116], разные виды Herba gallopsidis [Y184], оказывающие мочегонное действие. Был предложен и ранее применялся ряд лекарств, содержащих кремний [Y26, Y110, Y144, Y184, Y221]. Так, против туберкулеза применялись препараты силистрен [Y231] и силогран [Y92] (предполагалось, что действие кремниевых соединений заключается в укреплении легочной ткани и обволакивании зараженного места [Y102, Y124, Y210]. Предложены также препараты для лечения рака [Y25, Y102], артериосклероза [Y29], лечения ран [Y74] и т. д. Кремнийорганические полимеры ингибируют рост микроорганизмов [Y32]. Их действие объясняют тем, что кремнийорганические жидкости обволакивают бактерии и образовавшиеся пленки ограничивают доступ питательных веществ [Y69]. Кремнийорганические полимеры также обволакивают эритроциты и тромбоциты, предотвращая агломерацию эритроцитов, однако при этом не нарушается обмен газов, которые растворимы в полимерах [Y24]. Метилполисилоксан был применен при лечении желудочных заболеваний [Y146, Y160, Y191]. Эмульсии силиконовых масел оказывают лечебное влияние на экспериментально вызванные у подопытных животных язвы желудка и двенадцатиперстной кишки [Y159]. Силиконовые консистентные смазки были успешно применены для улавливания бактерий и спор при низких температурах, когда невозможно применение чашек с агаром [Y163]. Силиконовые жидкости могут служить в качестве неводного носителя для внутримышечного введения лекарств [Y138]. Лечебное действие силилбарбитуровой кислоты, синтезированной Соммером [1926], авторам не известно.

О применении кремнийорганических соединений в медицине и фармакологии имеется ряд публикаций [708, Y18, Y19, Y38, Y87, Y131, Y133, Y136, Y151, Y161, Y189, Y220, Y221, Y257].

Обработка медицинского оборудования

В медицине силиконы широко применяются для поверхностной обработки разных материалов, особенно стеклянного оборудования (см. также стр. 299). Наибольшее значение приобрели защитные кремнийорганические пленки на стекле при клинической работе с кровью и при переливании крови [Y179, Y183]. Силиконовые пленки химически инертны и предотвращают выщелачивание щелочей из стекла, благодаря чему в продолжение

нескольких часов кровь не свертывается. Тромбоциты можно уберечь от аглютинации и разложения в течение 30 мин. и таким образом получить кровяную плазму без добавки антикоагулянтов [Y101]. О применении кремнийорганических пленок для этих целей в настоящее время имеется целый ряд сообщений [2123, Y1, Y21, Y36, Y62, Y64, Y78, Y85, Y96, Y101, Y127, Y134, Y140, Y141, Y164, Y228].

Кроме ставшего в наше время обычным применения при работе с кровью, кремнийорганические пленки зарекомендовали себя и для специальных целей, например при внутриартериальном измерении кровяного давления [Y150], для культивирования эритробластов [Y65], при исследованиях миграции лейкоцитов [Y171], при термических исследованиях кровообращения [Y66], для подавления денатурации яичного альбумина [Y118] и т. д.

При изготовлении консервированной сухой кровяной плазмы метилсиликоновое масло применяется для смазки сухих пробок при закрывании склянок в асептических условиях [Y13].

Гидрофобизация кремнийорганическими соединениями лабораторного стекла и деталей приборов стала ценным пособием для клинических, биохимических и фармацевтических лабораторий. Применение силиконов помогает получать более точные данные, особенно в аналитической практике [811, 1129, Y17, Y28, Y29, Y54, Y59, Y68, Y72, Y83, Y90, Y91, Y108, Y195, Y216—Y218].

Стеклянные банки, покрытые силиконами, особенно пригодны для хранения водных суспензий антибиотиков, например прокаина-пенициллина и др., так как делается возможным количественное извлечение суспензии в шприц, чем сберегают не менее 5% ценного препарата [Y6, Y76, Y149, Y156]. Кремнийорганические пленки препятствуют [Y188] также потерям изотопов, например P^{32}. Оправдала себя также гидрофобизация желатиновых капсул, пилюль и таблеток, которые предохраняют от влаги и окисления нанесением кремнийорганических пленок [Y156, Y233]. Гидрофобизированную бумагу используют в качестве подложки при перемешивании порошков и для дозирования [Y150], в качестве прослойки лейкопласта, препятствующей его склеиванию [Y156] и т. д.

Другим примером применения кремнийорганических соединений в медицине и в биохимии является гидрофобизация бумаги для разделительной бумажной хромотографии, а также других адсорбционных материалов, например диатомита. Такие материалы применялись для разделения стероидов [Y112, Y142], аминокислот [1249] и др. [Y84].

Применение силиконовых жидкостей

Метилфенилсиликоновые жидкости благодаря их термостойкости и стойкости к окислению с успехом применяют для стерилизации хирургических инструментов. Кроме того, слой силикоио-

вого масла защищает инструмент от коррозии; одновременно используются смазывающие свойства этих жидкостей [Y40—Y42, Y211]. Метилфенилсиликоновые жидкости успешно применяются также как смазки вентилей прибора для искусственного дыхания [894] и для стерилизации и смазки инъекционных шприцев [Y20, Y50, Y62, Y70]. Такого же действия можно достигнуть при обработке этих шприцев смесью метилхлорсиланов; после споласкивания дистиллированной водой образуется кремнийорганическая пленка, которая действует как смазка [Y65].

Применение силиконового каучука

Безвредность и химическая инертность силиконового каучука делает возможным его применение в хирургии, а именно: для замены протоков желез и в качестве дренажных трубок [Y16, Y122, Y123, Y169, Y172], в нейрохирургии [Y50], не вызывая никаких побочных воздействий на организм [Y177]. В то время как дренажные трубки из обычного каучука засоряются уже на второй день, трубки из силиконового каучука пригодны в течение 8 и более дней. Де Никола сообщает о замене мочеиспускательного канала трубкой из силиконового каучука длиной в 10 *см*. Пациент через 1,5 года после операции чувствовал себя хорошо, функции мочевого пузыря и потенция не нарушились [Y51]. Шланги из силиконового каучука, применяемые в медицине, препятствуют также свертыванию крови [Y27], прозрачны, не горючи, не загрязняются, хорошо моются и стерилизуются [Y119, Y167], обладают бактериостатическими свойствами [Y31]. Антигемолитическое действие силиконового каучука используется при конструировании искусственного сердца и легких [Y35, Y145, Y147, Y148, Y205].

Силиконовые пористые каучуки очень удобны для заполнения пространства, образовавшегося после удаления легкого [Y3, Y43, Y168].

Комбинация силиконового каучука с полиакриловой смолой была предложена при пластических операциях в качестве замены хрящевых частей носа. Такая комбинация мягкого и твердого материала обусловливает более приятное ощущение при ношении протеза и менее чувствительна к давлению и толчку [Y105].

Упругая замазка (*bouncing putty*), которая в обычном состоянии или при умеренном давлении является очень вязкой жидкостью, а при резких ударах эластична, как резина, оправдала себя благодаря этим свойствам в физиотерапии, например при лечении ранения рук [Y15].

В ветеринарии силиконовый каучук успешно используется при искусственном оплодотворении животных как материал для искусственного влагалища, в то время как обычный каучук отравляет сперму рогатого скота [Y167]. Силиконовый каучук, благодаря его устойчивости к жирам и старению, применяется

вместо обычного каучука в доильных аппаратах [Y168]. Изоляция, прокладки и подобные материалы из силиконового каучука применимы для электрохирургических инструментов, в результате чего их можно неограниченное число раз стерилизовать, не вызывая ухудшения электрических и механических свойств [Y167, Y172].

Для кормления грудных младенцев применяют вместо резиновых сосок силиконовые, которые можно кипятить без нарушения их эластичности и прочности в течение продолжительного времени, а также стерилизовать паром или горячим воздухом; они не имеют вкуса и запаха и в 3—4 раза долговечнее обычной резины [Y167].

Применение паст

Силиконовые пасты пригодны для улавливания пыли, спор и бактерий [Y163]. Пасты, которые не изменяются в пределах температур от —75 до 200°, оказались особенно полезными при исследованиях арктической атмосферы [Y176]. Чашки, покрытые силиконовой пастой, укрепляют в поперечном направлении на крыльях самолетов, совершающих полеты в Арктике. Силиконовые пасты применяют для аналогичных целей в бактериологии, вирусологии, микологии, обычно в условиях работы при очень низких или высоких температурах.

Применение пеногасителей

Метилполисилоксаны в форме эмульсий и паст подавляют образование пены (см. стр. 333). Благодаря этим свойствам их применяют в медицине, в аналитической практике [Y63], например при определении газа в крови, в гастроскопии для подавления пены, затрудняющей видимость [Y49], в легочной хирургии [Y9], при эдеме легких [Y45, Y173, Y178, Y186].

При искусственном обогащении крови кислородом, кровь, вводимую в прибор, освобождают от избыточного газа (и вследствие этого от пены, которая могла бы вызвать эмболию) пропусканием крови через слой стеклянных шариков, покрытых кремнийорганическими пеногасителями [Y37, Y88, Y89, Y124]. В ветеринарии часто встречаются случаи вздутия желудка у животных (это вызывается съеданием большого количества мокрой травы и растений, содержащих сапонины), имеющие даже летальный исход. Вместо обычного раньше оперативного вмешательства теперь практикуется введение (при помощи инъекции или перорально) силиконовых пеногасителей. В результате пена разрушается и газы выделяются обычным путем [Y22, Y180]. Таким же способом можно лечить колики у лошадей.

Пеногасящее действие метилполисилоксанов используется также в водных растворах при производстве антибиотиков, на-

пример пенициллина, стрептомицина, хлорамфеникола и др. [Y39, Y154, Y182]. При этом достигают не только разрушения пены, но и повышения выхода антибиотиков, так как улучшается контакт с кислородом и ускоряется рост культур [Y77, Y111].

Применение силиконов в стоматологии

Давно уже известно применение эфиров кремневой кислоты при изготовлении зубных цементов [Y93, Y132] и применение этилсиликата 40 как связующего для форм при отливке зубных протезов [Y181]. Для улучшения техники зубного протезирования используют силиконовый каучук [Y16, Y113, Y114]. Далее, силиконовые масла и пасты применяют в качестве носителя для антибиотиков, например при лечении каналов зубных корней [Y56, Y79, Y80—Y82]. Силиконы имеют преимущество по сравнению с другими носителями: они нелетучи, химически инертны и нерастворимы в воде. Добавление спиртового раствора органополисилоксана к воде для полоскания рта должно подавлять осаждение зубного камня и загрязнений и облегчать их удаление. Такое же действие предполагается у зубных паст, которые содержат около 40% вес. диметилполисилоксана [Y55, Y130].

Применение силиконов в дерматологии

Кремнийорганические соединения нашли применение в дерматологии, о чем свидетельствует выпущенный в продажу ряд препаратов, нашедших большой сбыт в США и ФРГ (силикоут, продерна, ковикон, силазулон и др.). Применение силиконов как основы для приготовления мазей и кремов выявило их преимущества перед другими маслами и жирами, которые заключаются в том, что силиконы не раздражают кожу, отталкивают воду, предохраняют кожу от действия разбавленных кислот, оснований и многочисленных химикалиев, не оставляют жирных пятен, не сушат кожу.

Они особенно зарекомендовали себя для лечения заболеваний кожи, аллергических высыпаний, экзем, кожных заболеваний грудных детей [Y103], при ожогах [Y4, Y109, Y222]. Установлено, что применение вазелина при лечении профессиональных заболеваний кожи вредно, поскольку высшие углеводороды оказывают сильное акантогенное действие. В противоположность этому метилполисилоксаны практически не вызывают раздражений, так что их применение для изготовления мазей и кремов особенно обосновано [Y60, Y120, Y173, Y196, Y197, Y223].

Силиконовые мази оказывают также благоприятное влияние на стабильность пенициллина. После 6 месяцев хранения содержание пенициллина не изменилось только в силиконовой мази, а в остальных препаратах оно резко снизилось [Y203]. О применении силиконов в дерматологии опубликовано много статей

[Y12, Y16, Y33, Y52, Y73, Y94, Y99, Y128, Y137, Y152, Y153, Y155, Y170, Y175, Y192, Y201, Y202, Y206, Y209, Y212, Y219, Y224, Y234—Y238]. Опубликованы также подробные рецепты их приготовления [Y12a, Y139].

Применение силиконов в фармакологии

Кроме уже ранее упомянутой гидрофобизации стекла, например склянок для суспензии пенициллина, силиконы применяются в виде каучука или поверхностных покрытий [Y167] для укупорки пузырьков с лекарством, при приготовлении стандартов радиоизотопов [Y230], в качестве средства, облегчающего извлечение лекарственных таблеток из форм [Y2], для обработки текстильных перевязочных материалов [Y34, Y191a] (для предупреждения прилипания повязок к ранам, и для других целей [Y18, Y19, Y133, Y151, Y229, Y257].

Применение силиконов в косметике

Кремнийорганические полимеры зарекомендовали себя при изготовлении разных кремов для ухода за кожей [Y29], кремов против загара [Y213], губной помады, пудры [Y10, Y194], присыпок для грудных младенцев [Y8], бриолинов для волос [Y213] и т. д. [Y10, Y28, Y44, Y161]. Метилгидрополисилоксаны, используемые в форме эмульсии в качестве гидрофобизирующих средств, отверждаемых при относительно низких температурах, применимы для долговременной завивки, которая выдерживает купание и дождь. При помощи этих средств можно на продолжительное время «выпрямить» вьющиеся волосы [Y5, Y7].

Силиконовые масла являются хорошей основой для косметических средств, особенно для грима киноактеров. Вследствие малой зависимости вязкости от температуры метилполисилоксановые косметические средства при интенсивном освещении прожекторами не плавятся и не стекают по лицу [Y137].

Заключение

Если оглянуться назад, на короткий путь, пройденный химией кремнийорганических соединений, то можно отметить целый ряд замечательных достижений. Эти успехи и быстрое развитие силиконов послужили поводом к широкой рекламе и к тому, что их рассматривали как чудо нашего столетия.

О большом интересе к силиконам, который радует нас, свидетельствуют тысячи научных, технических и популярных статей опубликованных в мировой литературе. В данной книге приводится почти полная библиография вплоть до 1956 г. (в той степени, в какой она имеется в наших библиотеках или в реферативных журналах).

Умышленно опущены несколько сот статей, главным образом из американских журналов, не имевших научной ценности или носивших рекламный, а то и просто сенсационный характер.

Впрочем, в техническом мире существовали и противоположные мнения, утверждавшие, что звезда силиконов закатилась и что они не имеют большого промышленного будущего. Подчеркивались невыгодные свойства силиконов, их недостатки и высокая стоимость. По-видимому, это было реакцией на чрезмерно оптимистические выводы о том, что силиконы могли бы найти универсальное применение и быстро вытеснить остальные пластмассы. Однако и это крайнее мнение неправильно, ибо в настоящее время силиконы в некоторых областях незаменимы и вообще они используются почти во всех отраслях промышленности.

Во второй части книги приведены области применения силиконовых продуктов. Эта часть далеко не исчерпывает все способы и возможности применения их. Ее главная цель—пробудить у читателя интерес к силиконам и познакомить его с их наиболее важными характерными свойствами и возможностями использования. Описание модификации других пластмасс кремний-органическими соединениями, над чем в настоящее время интенсивно работают [949, 1415, 1416, 1471, 2139, 2141], вышло бы за рамки книги.

Мы также не рассматриваем шире применение силиконов в отдельных отраслях промышленности, таких, как автомобильная промышленность [68, 70, 2003], текстильная [111, 664], судостроительная [115], авиационная [559], красильная [2050], горная [120], стекольная и керамическая [1227, 1658, 2150] и др. [170, 805, 955, 1487, 1518, 1676, 1855, 2048, 2090, 2185, 2199, 2232].

В заключение попытаемся критически оценить современное состояние химии силиконов и обсудить, в каком направлении пойдет ее развитие.

Основным препятствием для массового распространения силиконов является их сравнительно высокая стоимость. И хотя силиконы после организации крупного промышленного производства перестали считаться роскошью, применяют их только для специальных целей, а именно там, где можно использовать полностью их исключительные свойства и где другие материалы дают намного худшие результаты.

Причиной высокой стоимости силиконов является сравнительно сложная технология производства и низкие выходы при синтезе основных мономеров, поэтому главной целью исследователей и технологов должно быть повышение выхода продуктов реакции, упрощение и повышение экономичности производственного процесса.

Силиконовые масла, по-видимому, будут вне конкуренции повсюду, где требуется малая зависимость вязкости от температуры; это качество является структурным свойством полисилоксановых

молекул. Термостойкость силиконовых масел ограничивается расщеплением связи Si—O при повышенных температурах. Термостойкость повышается у полимеров с алкиленовыми или ариленовыми мостиками. К сожалению, до сих пор не существует подходящего метода промышленного производства этих полимеров, содержащих связи Si—C—Si. Недостатком силиконовых масел являются их сравнительно плохие смазывающие свойства. Больше оправдывают себя кремнийорганические добавки.

Необходимо напомнить, что еще не сказано последнего слова в вопросе промышленного производства и применения силиконов. Эта область находится в начале своего развития, и каждый день может принести неожиданные результаты и открыть новые возможности применения силиконовых продуктов. Нас ожидает здесь еще много работы, и мы хотим, чтобы это была работа в мирных целях и на благо человечеству.

ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Физические свойства кремнийорганических соединений

1. Алкокси- и ароксисиланы

Соединения	Температура кипения*, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Литература
$(CH_3O)_4Si$	42,5—43,0(34) 121—122(760)	1,023	1,3683	[1,737,752,943,944,962,1612,1675,2047] [737]
$(C_2H_5O)_4Si$	165—166(760) 67,5—68,0(18)	0,9283	1,3832	[143,962,1612,1771] [2,471,752,944,962, 1305,1600,1675,2162,2047]
$(ClCH_2CH_2O)_4Si$	175—177(5) 205(20)	1,244	1,4641	[962,1134,1589,1780,2074]
$(C_3H_7O)_4Si$	225—227(743)	0,9150**	1,40159	[1,2,439,939,1600,1671]
(*изо*-$C_3H_7O)_4Si$	155—156(742)	0,881		[1675,1864]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_4Si$	134,5—135,5(34)	—	1,4347(17)	[944,1612,1615]
(*н*-$C_4H_9O)_4Si$	128—129(17) 273—277(760)	0,913	1,4131	[2,143,1615,1635,939,1600]
(*изо*-$C_4H_9O)_4Si$	255—258(760)	0,891**	—	[439,939,1864]
(*трет*-$C_4H_9O)_3SiOC_3H_7$	104—105(24)	—	—	[143]
(*трет*-$C_4H_9O)_2Si(OC_3H_7)_2$	98—102(11)	—	—	[1604]
(*н*-$C_5H_{11}O)_4Si$	322—325(760)	0,8933**	—	[522]
(*изо*-$C_5H_{11}O)_4Si$	173—176(12)	0,8854	1,4183	[944,962,1426,1786]
$(C_4H_4OCH_2O)_2Si(OC_2H_5)_2$	112,5—123,5(3)	—	—	[1614]
$(C_4H_4OCH_2OSi(OC_2H_5)_3$	85,5—86,5(3)	—	—	[1614]
$(C_6H_5O)_4Si$***	—	—	—	[497,567,952,1135,1427,2007,2153]
$(C_{10}H_7O)_4Si$	425—430(130)	—	—	[952]
$(C_2H_5O)_3SiH$	132—135(760)	0,8745**	—	[763,939,1675]
(*н*-$C_4H_9O)_3SiH$	237—238(760)	—	—	[939, 1088]
(*изо*-$C_4H_9O)_3SiH$	224—228(751)	0,891**	—	[939, 1088]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.* ** Измерение проводилось при 25°. ***Температура застывания 42°.

2. Полиалкоксисиланы и полиалкоксисилоксаны

Соединения	Температура кипения*, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Литература
$(C_2H_5O)_6Si_2$	132—133(18)	0,9718(17°)	1,4134/14,5	[2, 431, 1462, 1464]
$(C_3H_7O)_6Si_2$	190—195(25)	—	—	[2]
$(C_2H_5O)_6Si_2O$	95,5—96,5(3)	—	1,4340	[759, 939,1614]
	235(760)			[1931, 2156]
	160(18)			
$(C_3H_7O)_6Si_2O$	360(760 разл.)	0,977	—	[1, 2, 1864]
	195(20)			
$(н\text{-}C_4H_9)_6Si_2O$	245—250(20)	—	—	[2]
$(изо\text{-}C_4H_9O)_6Si_2O$	310—312(742)	—	—	[1864]
$(трет\text{-}C_4H_9O)_6Si_2O$**	—	—	—	[143]
$(C_2H_5O)_8Si_3O_2$	268—273(760)	—	—	[1843]
$[(н\text{-}C_4H_9O)_2SiO]_3$	185—190(760)	—	1,4186	[1087]
$(C_2H_5O)_{10}Si_4O_3$	290—295(760)	—	—	[1843]
$[(C_2H_5O)_2SiO]_4$	—	1,054(14,5°)		[2069, 2115, 2119]
$[(C_4H_9O)_2SiO]_4$	220—225(760)	—	1,4220	[1087]
$[(C_4H_9O)_2SiO]_5$	245—250(760)	—	1,4228	[1087]
$(C_2H_5O)_{14}Si_6O_5$	300—310(760)	—	—	[1843]
$[(н\text{-}C_4H_9O)_2SiO]_6$	275 - 280(760)	—	1,4230	[1087]
$[(C_4H_9O)_2SiO]_8$	300—326(760)	—	1,4240	[1087]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*
** Плавится при 260° с разложением.

3. Хлоралкоксисиланы

Соединения	Температура кипения* °С	d_4^{20}	Литература
CH_3OSiCl_3	79,0—79,5(760)	—	[1614]
$(CH_3O)_2SiCl_2$	100—100,5(760)	—	[752, 1614]
$(CH_3O)_3SiCl$	112—112,6(760)	—	[1614]
$C_2H_5OSiCl_3$	102—103(760)	—	[1618, 1848]
$(C_2H_5O)_2SiCl_2$	136,5—137,5(760)	—	[1614, 1648]
	51,5—51,7(32)	—	
$(C_2H_5O)_3SiCl$	155,5—156,5(760)	—	[755, 1614, 1848]
$CH_2=CHCH_2OSiCl_3$	112—112,5(760)	—	[993, 1614]
	35,5—36(32)	—	
$(CH_2=CHCH_2O)_2SiCl_2$	80—81,4(32)	—	[1614, 2042]
$(CH_2=CHCH_2O)_3SiCl$	114,2—114,8(32)	—	[1614, 2042]
н-$C_4H_9OSiCl_3$	31—45(11)	1,17	[1087]
$(н\text{-}C_4H_9O)_2SiCl_2$	82—84,5(7,5)	1,05	[1087]
	103(20)		
$(н\text{-}C_4H_9O)_3SiCl$	126—128(10)	0,97	[1087, 1649]
трет-$C_4H_9OSiCl_3$	29—30(9)	1,176	[1497]
$(трет\text{-}C_4H_9O)_2SiCl_2$	70(15)	1,034	[1497]
$(трет\text{-}C_4H_9O)_3SiCl$	76—78(5)	0,937	[143, 1497]
$C_2H_5(CH_3)_2COSiCl_3$	30—32(3)	1,166	[1497]
$[C_2H_5(CH_3)_2CO]_2SiCl_2$	102(17)	1,027	[1497]
$[C_2H_5(CH_3)_2CO]_3SiCl$	128—130(5)	0,924	[1497]
$C_6H_5OSiCl_3$	183—186(60)	—	[1576, 1579, 2085]
$(C_6H_5O)_2SiCl_2$	167—171(13)	—	[1135, 1576, 2085, 2153]
	215—218(60)	—	
$(C_6H_5O)_3SiCl$	252—256(60)	—	[1135, 2085, 2153]
	229—239(13)	—	

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

4. Тетраацилоксисиланы

Соединения	Температура плавления, °С	Литература
$(CH_3COO)_4Si$	110	[1411, 1427, 1851]
$(C_2H_5COO)_4Si$	55—60	[1313]
$[CH_2=C(CH_3)COO]_4Si$	73—75	[1411]

6. Галоид- и алкилсиланы

$a = d_4^{15}$

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	d	Литература
SiH_4	—185	—112	0,68 (185°)	[2022]
SiH_3F		—98,6	—	[683]
SiH_2F_2	—122	—77,8	—	[683]
$SiHF_3$	—131	—95	—	[683]
SiF_4	—95,7	—65(1810 *мм рт. ст.*)	—	[30, 274]
SiH_3Cl	—118	—30,4	1,15(—113°)	[2027]
SiH_2Cl_2	—122	8,3	1,42(—122°)	[2027]
$SiHCl_3$	—127	31 8	1,35(0°)	[2035]
$SiCl_4$	—70	57,6	1,48(20°)	[2035]
SiH_3Br	—94	1,9	1,53(0°)	[2023]
SiH_2Br_2	—70,1	~66	2,17(0°)	[2023]
$SiHBr_3$	—73,5	111,8	—	[1835]
$SiBr_4$	—5,0	153	2,81(20°)	[32, 2102]
SiH_2J	—57	45,4	2,035(14,8°)	[684]
SiH_2J_2	—1,0	149,5	2,729(20,5°)	[684]
$SiHJ_3$	8	220	3,31(20°)	[1739]
SiJ_4	121	290	—	[1870]
CH_3SiH_3	—157	—57	0,62(—57°)	[2027, 2234]
$(CH_3)_2SiH_2$	—150	—20	0,62(—80°)	[2027, 2234]
$(C_2H_5)_2SiH_2$	—	56	0,6843(—57°)	[2210]
$(CH_3)_3SiH$	—	9	—	[2076]
$CH_3(C_2H_5)_2SiH$	—	77,4	—	[1654]
$(C_2H_5)_3SiH$	—	107	0,7316[a]	[1305, 1418, 2210]
$(н\text{-}C_3H_7)_3SiH$	—	170—171	0,7621	[1580]
$(изо\text{-}C_4H_9)_3SiH$	—	205	—	[2074]
$(изо\text{-}C_5H_{11})_3SiH$	—	245	—	[2074]
$(C_6H_5)_3SiH$	202	—	—	[1268, 1300, 1689]
$(C_6H_5CH_2)_3SiH$	91	—	—	[707, 1637]
$(C_6H_{11})_3SiH$	>-80	183(9 *мм рт. ст.*)	—	[1550]

5. Полисиланы

$a=d_4^{24,4}$, $b=d_4^0$, $c=d_4^{26}$

Соединения	Температура плавления, °C	Температура кипения* °C	d	n_D	Литература
Si_2H_6	—133	—14,5	0,686(25°)	—	[2022]
Si_3H_8	—177	52,9	0,743(0°)	—	[2037]
Si_4H_{10}	—90	~109	0,825(0°)	—	[2037]
Si_2Cl_6	—	147	—	—	[1841]
Si_3Cl_8	—	216	—	—	[1841]
Si_4Cl_{10}	—	150(15)	—	—	[1841]
Si_2Br_6	95	265	—	—	
$[(CH_3)_3Si]_2$	14,0—14,4	113	0,7230[a]	1,4207	[239, 387, 434, 435]
$[(CH_3)_2Si]_6$	При 100 возгоняется	170(2)	—	—	[415]
$[(C_2H_5)_3Si]_2$		252	0,8403[b]		[260, 584, 761, 1263]
$(C_2H_5)_2(C_6H_5)_8Si_4$	253—254	—	—	—	[1200]
$[(n\text{-}C_3H_7)_3Si]_2$	—	115(3)	0,8693[c]	1,4740	[1847]
$[(C_6H_5)_3Si]_2$	352	—	—	—	[1189, 1268, 1826, 1846, 1847]
$(C_6H_5)_8Si_4$	>300	—	—	—	[1226]
$[(C_6H_5CH_2)_3Si]_2$	194	—	—	—	[1846]
$[(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3Si]_2$	345	—	—	—	[1847]
$[(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2Si]_4$					
линейный	310	—	—	—	[2007]
циклический	292	—	—	—	[2007]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

8. Органогалоидсиланы

$a = d_4^{25}$; $b = n_D^{25}$; $c = d_4^{26,5}$; $e = d_{27}^{26}$; $f = d_{25}^{25}$; $g = d_{27}^{25}$; $h = d_{27}^{27}$; $i = d_4^{20}$; $j = d_4^{19,4}$; $k = d^{15}$; $l = d_4^{20,7}$; $m = d_4^{15}$; $n = d_4^{18,4}$; $p = d_4^{19,3}$

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения*, °С	d	n_D	Литература
CH_3SiHF_2	—110	—35,6	—	—	[267]
CH_3SiF_3	—72,8	—30,2	—	—	[268, 1554, 1601]
$(CH_3)_2SiF_2$	—87,5	2,7	—	—	[275, 1554, 1601]
$(CH_3)_3SiF$	—74,3	16,4	—	—	[275, 1554]
$C_2H_5SiF_3$	—113,3	—4,2	—	—	[265, 692]
$(C_2H_5)_2SiF_2$	—78,7	—60,9	—	—	[692]
$(C_2H_5)_3SiF$	—	109	0,8354[a]	1,3900[b]	[148, 726, 727, 810]
н-$C_3H_7SiF_3$	—	24,9	—	—	[266]
$(н\text{-}C_3H_7)_3SiF$	—	175	0,8339[a]	1,4107[b]	[810]
изо-$C_4H_9SiF_3$	—127,6	15,7	—	—	[271]
н-$C_4H_9SiF_3$	—96,9	52,4	1,006[c]	—	[270, 1601]
$(н\text{-}C_4H_9)_2SiF_2$	—	154	0,9048[c]	—	[1601]
$(н\text{-}C_4H_9)_3SiF$	—	224	0,8372[a]	1,4250[b]	[810, 1601]
н-$C_5H_{11}SiF_3$	—	77	0,9923[c]	—	[1601]
$(н\text{-}C_5H_{11})_2SiF_2$	—	193	0,8972[c]	—	[1601]
$(н\text{-}C_5H_{11})_3SiF$	—	267	0,8389[a]	1,4305[b]	[810, 1601]
$C_6H_5SiF_3$	—	102	1,201	—	[692, 1601]
$(C_6H_5)_2SiF_2$	—	247	1,155	—	[692, 1601]
$(C_6H_5)_3SiF$	64	205 (10)	—	—	[1484]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

7. Силазаны

$a = d_4^{20}$; $b = n_D^{20}$

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения*, °С	d	n_D	Литература
$(SiH_3)_3N$	—106	52	0,895		[2031]
$(CH_3)_3SiNHCH_3$	—	71	0,7395[a]	1,3905[b]	[1784]
$(CH_3)_3SiNHC_2H_5$	—	90,5	—	1,3912[b]	[1784]
$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	—	126,3	—	1,4112[b]	[1784]
$[(CH_3)_3Si]_2NH$	—	126,2	0,7741[a]	1,4078[b]	[1772, 1784]
$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$	—	145	—	—	[1784]
$(C_2H_5)_3SiNH_2$	—	137,3	—	1,4259[b]	[148, 1784]
$(C_2H_5)_3SiNHC_2H_5$	—	—	—	—	[1269]
$[(C_2H_5)_3Si]_2NH$	—	—	—	—	[1269]
$(C_6H_5)_3SiNH_2$	55—56	—	—	—	[1270]
$[(C_6H_5)_3Si]_2NH$	175	—	—	—	[1689]
$[(CH_3)_2SiNH]_3$	—10	188	0,9196[a]	1,448[b]	[291]
$[(CH_3)_2SiNH]_4$	97	225	—	—	[291]
$[(C_2H_5)_2SiNH]_3$	—41	150 (10)	0,9287	1,4670	[291]
$[(C_2H_5)_2SiNH]_4$	16	191 (10)	0,9521	1,4769	[291]
$[C_2H_5(CH_3)_2Si]_2NH$	—	175	0,8079	1,4212	[291]
$[(CH_3)_3SiNH]_2Si(CH_3)_2$	—	193	0,8366	1,4281	[291]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

$(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)SiCl_2$	—	169 (100)	—	—	[1190, 1194, 1374, 2253]
$(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)_2SiCl$	—	246 (100)	—	—	[1061, 1683]
$CH_2=,CHSiCl_3$	—	92	1,264[e]	—	[993]
$(CH_2=CH)_2SiCl_2$	—	119	1,088[e]	—	[993]
н-$C_3H_7SiCl_3$	—	122,7	1,1967[i]	—	[266, 430, 1479, 1485, 1933]
$(н\text{-}C_3H_7)_2SiCl_2$	—	175	1,035[m]	—	[430]
изо-$C_3H_7SiCl_3$	—87,7	119,4	—	—	[271]
$(изо\text{-}C_3H_7)_2SiCl_2$	—	68 (13)	1,06	—	[1001]
$CH_2=CHCH_2SiCl_3$	—	117,5	1,211[e]	—	[993]
$(CH_2=CHCH_2)HSiCl_2$	—	97	1,086[e]	—	[993]
$(CH_2=CHCH_2)_2SiCl_2$	—	166 (83)	—	—	[993]
н-$C_4H_9SiHCl_2$	—	124,0	1,0466	1,4272	[1413]
н-$C_4H_9SiCl_3$	—	148,9	1,1623[n]	—	[270, 430, 435]
изо-$C_4H_9SiCl_3$	—	141	1,154[i]	—	[430, 435]
$(трет\text{-}C_4H_9)_2SiCl_2$	—15	190	1,009	—	[2127]
трет-$C_4H_9SiCl_3$	при 99 возгоняется	133	—	—	[2126, 2127]
$(изо\text{-}C_4H_9)_2SiCl_2$	—	93 (15)	—	—	[1001]
н-$C_5H_{11}SiCl_3$	—	107 (120)	—	—	[2212]
изо-$C_5H_{11}SiCl_3$	—	46 (9)	—	—	[430, 1485]
н-$C_6H_{13}SiCl_3$	—	127 (28)	—	—	[2212]
$C_6H_{11}SiCl_3$	—	210	—	—	[1579]
$(C_6H_{11})_2SiCl_2$	—	150 (4)	—	—	[1579]
$(C_6H_{11})(C_6H_5)SiCl_2$	—	124 (0,5)	—	—	[504]
$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)SiCl$	47	190 (2)	—	—	[504]

Продолжение табл. 8

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	d	n_D	Литература
$(C_6H_5CH_2)_3SiF$	79	235,5	—	—	[1483]
CH_3SiHCl_2	—93	41	1,105[e]	—	[1788, 2087]
CH_3SiH_2Cl	—134	8	—	—	[2027, 2234]
CH_3SiCl_3	—77,8	65,7	—	—	[268, 817, 1710]
$(CH_3)_2SiCl_2$	—76,1	70,0	1,06[f]	—	[275, 817, 1034, 1710]
$(CH_3)_3SiCl$	—57,7	57,3	0,8536[e]	—	[275, 822, 1367, 1406, 1710, 2076]
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCl$	—	89,2	—	—	[1349]
$(CH_3)_2SiCl[OC_4H_9(к)]$	—	142	—	—	[1771]
$(CH_3)(CH_2=CH)SiCl_2$	—	93	1,085[g]	—	[993]
$(CH_3)_2(CH_2=CHCH_2)SiCl$	—	113	0,922[h]	—	[993]
$(CH_3)(CH_2=CHCH_2)SiCl_2$	—	120	1,057[h]	—	]993]
$C_2H_5SiHCl_2$	—107	74,9 (13)	1,0926	1,4148	[689, 1482, 1413]
$C_2H_5SiCl_3$	—105,6	97,9	1,2388[i]	—	[265, 430, 766, 1194, 1305
$C_2H_5SiCl(OC_2H_5)_2$	—	151	—	—	[1305]
$(C_2H_5)_2SiHCl$	—143	99,7	0,8895	—	[689, 1413, 2210]
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	—96,5	129	1,106[k]	—	[16, 430, 1054, 1305, 1947]
$(C_2H_5)_2SiCl(OC_2H_5)$	—	147	—	—	[1305]
$(C_2H_5)_3SiCl$	—	143,5	0,9249	—	[727, 1307, 1305, 1468]
$(C_2H_5)(к\text{-}C_3H_7)SiCl_2$	—	143	1,0420[l]	—	[430, 435]
$(C_2H_5)(изо\text{-}C_4H_9)SiCl_2$	—	169	1,0235[i]	—	[430, 435]
$(C_2H_5)(C_6H_5)SiCl_2$	—	230	1,159[m]	—	[430, 434, 1054, 1192, 1193]
$(C_2H_5)(C_6H_5)_2SiCl$	—	207 (50)	—	—	[1190, 1452]

$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2SiCl_2$	—	238 (50)	—	—	[1633, 2207]
$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiCl$	116	—	—	—	[2009]
$\alpha\text{-}C_{10}H_7SiCl_3$	—	168 (22)	1,3760	—	[1485]
$(C_6H_5)_8Si_4Cl_2$	180	—	—	—	[1226]
CH_3SiBr_3	—	133,5	—	—	[821, 1695]
$(CH_3)_2SiBr_2$	—	112,3	—	—	[821 1695]
$(CH_3)_3SiBr$	—	80	1,189[i]	—	[821]
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiBr$	—	110,2	—	—	[1349].
$(C_2H_5)_3SiBr$	—	66,5 (24)	1,1766[i]	—	[727, 902, 1269]
$(н\text{-}C_3H_7)_3SiBr$	—	213	—	—	[1580]
$(изо\text{-}C_4H_9)_3SiBr$	—	245	—	—	[2074]
$(изо\text{-}C_5H_{11})_3SiBr$	—	279	—	—	[2074]
$(C_6H_5)_2SiBr_2$	—	180 (12)	—	—	[1300, 1695]
$(C_6H_5)_3SiBr$	119	—	—	—	[1268, 1300]
$(C_6H_{11})_3SiBr$	112	—	—	—	[1550]
$(C_6H_{11})_3SiJ$	97	—	—	—	[1550]
$(C_6H_5)_8Si_4J_2$	250	—	—	—	[2226]

В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

Продолжение табл. 8

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	d	n_D	Литература
$(C_6H_{11})_3SiCl$	101	—	—	—	[1550]
н-$C_8H_{17}SiCl_3$	—	119 (28)	—	—	[1949, 2212]
н-$C_{10}H_{21}SiCl_3$	—	183 (84)	—	—	[2212]
н-$C_{12}H_{25}SiCl_3$	—	120 (3)	—	—	[2212]
н-$C_{14}H_{29}SiCl_3$	—	156 (3)	—	—	[2212]
$Cl_3SiCH_2SiHCl_2$	—	52 (10)	—	—	[1592]
$(Cl_3Si)_2CH_2$		64 (10)	—	—	[1592]
$(Cl_2SiCH_2)_3$	81—82,5	130 (10)	—	—	[1591, 1592]
$(Cl_3SiCH_2)_2$	27—29	93 (25)	—	—	[1592]
$C_6H_5SiCl_3$	—	201,5	1,3256^n	—	[430, 1303, 1309, 1778 (*a*), 1492, 1695, 1719, 1846]
$(C_6H_5)HSiCl_2$	—	184	—	—	[1349]
$(C_6H_5)_2SiCl_2$	—	305,2	—	—	[1054, 1197 (*b*), 1220, 1695, 1719, 1872]
$(C_6H_5)_3SiCl$	88—89	378	—	—	[1218, 1270, 1452 (*b*), 1638, 1719]
$(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)SiCl_2$	—	318	—	—	[1458]
$[Cl(C_6H_5)_2Si]_2O$	38	240 (1)	—	—	[410]
$C_6H_5CH_2SiCl_3$	—	216	1,2889^n	—	[430, 434, 1468, 1479, 1485]
$(C_6H_5CH_2)_2SiCl_2$	50—52	243 (100)	—	—	[1468]
$(C_6H_5CH_2)_3SiCl$	14	—	—	—	[1468]
п-$CH_3C_6H_4SiCl_3$	—	219	—	—	[1302, 1309, 1633]

$C_2H_5Si[O(изо\text{-}C_4H_9)]_3$	—	102 (8)	—	—	[1143]
$C_2H_5Si[O(н\text{-}C_5H_{11})]_3$	—	285	0,891	1,4210[d]	[1647]
$C_2H_5Si[O(изо\text{-}C_5H_{11})]_3$	—	153 (17)	—	—	[1143, 1647]
$н\text{-}C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	—	180	0,852	1,4076	[1485, 1647]
$изо\text{-}C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	—	178	0,9194	—	[50]
$CH_2=CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	—	175	0,9229	1,3952	[50, 57]
$н\text{-}C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$	—	191	0,895[f]	1,3976[g]	[1647, 1660]
$изо\text{-}C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$	—	186	0,9105	1,3908	[46, 50]
$изо\text{-}C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_3$	—	198	0,8955	1,3982	[50, 1485]
$н\text{-}C_6H_{13}Si(OC_2H_5)_3$	—	210	0,8938	1,4167	[50]
$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_3$	—	303	—	—	[1220]
$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_4Cl)_2$	—	144 (0,1)	1,2027[b]	1,5510[a]	[1786]
$(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2$	70—71	—	—	—	[1205]
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	—	233	1,0133[c]	—	[1221, 1303, 1309, 1468, 1647]
$C_6H_5Si(OC_2H_4Cl)_3$	—	158 (1)	1,2680[b]	1,5077[a]	[1589, 1786]
$C_6H_5Si[O(н\text{-}C_3H_7)]_3$	—	192 (7)	1,036[b]	1,5025[a]	[1647]
$C_6H_5Si[O(изо\text{-}C_4H_9)]_3$	—	156 (10)	—	—	[1143]
$C_6H_5Si[O(изо\text{-}C_5H_{11})]_3$	—	196 (18)	—	—	[1143]
$C_6H_5Si(OC_6H_5)_3$	40	250 (13)	—	—	[1135]
$C_6H_5CH_2Si(OC_2H_5)_3$	—	248	0,9864		[1485]
$C_6H_5C\equiv CSi(OC_2H_5)_3$	—	142 (6)	0,986[h]	1,4898[i]	[2159]
$(C_6H_5C\equiv C)_2Si(OC_2H_5)_2$	—	185 (12)	1,0001[j]	1,529[k]	[2159]
$\alpha\text{-}C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$	—	294	—	—	[1172, 1173, 1485]
$\beta\text{-}C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$	—	272	—	—	[1173]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

9. Алкокси- и ароксиорганосиланы

$a = n_D^{20}$; $b = d_4^{20}$; $c = d^0$; $d = n_D^{23}$; $e = n^{24}$; $f = d_4^{29}$; $g = n_D^{29}$; $h = d_{22}^{22}$; $i = n_D^{21}$; $j = d_9^9$; $k = n_4^{29}$

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения*, °С	d	n_D	Литература
$(CH_3)_3SiOCH_3$	—	57,2	—	1,3679[a]	[1772]
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	—	75,0	0,7573[b]	1,3741[a]	[517, 1772)
$(CH_3)_3SiOC_4H_9(н)$	—	124,6	0,7774[b]	1,3925[a]	[1772]
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	—	111	0,890[b]	1,3839[a]	[1387, 1646]
$(CH_3)_2Si(OC_2H_4Cl)_2$	—	213	1,135[b]	1,4420[a]	[1589, 1786]
$(CH_3)_2Si[O(н\text{-}C_4H_9)]_2$	—	187	0,8434[b]	1,4058[a]	[1771]
$(CH_3)_2Si[O(н\text{-}C_4H_9)]Cl$	—	142		—	[1771]
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	—	143	0,8923	1,3835	[723, 1306, 1309, 1646]
$CH_3Si(OC_2H_4Cl)_3$	—	137 (6)	1,257[b]	1,4562[a]	[1589, 1786]
$CH_3SiH(OC_2H_4Cl)_2$	—	96 (18)	1,1643[b]	1,4431[a]	[1589, 1786]
$CH_3Si[O(n\text{-}C_4H_9)]_3$	—	115 (10)	0,8775[b]	1,4106[a]	[1771]
$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$	—	153	0,8414	—	[1305]
$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	—	155	0,8752[c]	—	[1305]
$(C_2H_5)_2SiCl(OC_2H_5)$	—	147	—	—	[1305]
$C_2H_5Si(OCH_3)_3$	—	—	0,9747[c]	—	[1304]
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	—	159	0,9207	1,3853	[46, 50, 766, 767, 1305, 1647, 1648]
$C_2H_5SiCl(OC_2H_5)_2$	—	151	—	—	[1305]
$C_2H_5Si[O(н\text{-}C_3H_7)]_3$	—	203	—	1,4017[d]	[1647, 1648]
$C_2H_5Si[O(н\text{-}C_4H_9)]_3$	—	237	—	1,4128[e]	[1647, 1648]

11. Органосиланолы

$a = d_4^{20}$; $b = n_D^{20}$

Соединения	Температура плавления,* °С	Температура кипения, °С	d	n_D	Литература
$(CH_3)_3SiOH$	—	100	0,8112[a]	1,3880[b]	[1772]
$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)SiOH$	—	115 (17)	—	—	[1215]
$(CH_3)(C_6H_5CH_2)_2SiOH$	—	241 (60)	—	—	[2115]
$(C_2H_5)_3SiOH$	—	153,5	0,8647[a]	—	[902, 1305, 1307, 1948]
$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	96	140 разл.	—	—	[571]
$(C_2H_5)_2C_6H_5SiOH$	—	165 (60)	—	—	[2115]
$(C_2H_5)_2(C_6H_5CH_2)SiOH$	—	165 (40)	—	—	[2115]
$(C_2H_5)(C_6H_5)Si(OH)_2$	70	—	—	—	[1689]
$(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)_2SiOH$	54	—	—	—	[1689]
$(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)Si(OH)_2$	100	—	—	—	[1689]
$(н\text{-}C_3H_7)_3SiOH$	—	207	—	—	[1580]
$(изо\text{-}C_5H_{11})_3SiOH$	—	270	—	—	[2074]
$(C_6H_5)_3SiOH$	155	—	—	1,777	[576, 1115, 1216, 1300, 1452 1847, 2115]
$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$	132; 148; 155	—	—	—	[410, 1135, 1196 (a), 1197 (b), 1224 (b), 1458]
$(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)Si(OH)_2$	106	—	—	—	[1458]
$HO[Si(C_6H_5)_2O]_2H$	113—114	—	—	—	[410, 1198, 1224 (b)]
$HO[Si(C_6H_5)_2O]_3H$	111—112	—	—	—	[410, 1198, 1224]
$HO[Si(C_6H_5)_2O]_4H$	128,5	—	—	—	[1224]
$(C_6H_{11})_3SiOH$	176	—	—	—	[1550]
$(C_6H_5CH_2)_3SiOH$	106	—	—	—	[573, 1115, 2115]
$(C_6H_5CH_2)_2Si(OH)_2$	101	—	—	—	[573]
$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiOH$	99—100	—	—	—	[2009]
$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2Si(OH)_2$	113—116	—	—	—	[1633]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

10. Ацилоксиорганосиланы

$a = n_D^{20}$; $b = d^0$

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения*, °С	d	n_D	Литература
$[(CH_3)_3Si]_2SO_4$	45—46 56—58	—	—	—	[1595] [1954]
$[(C_2H_5)_3Si]_2SO_4$	—	170 (12)	—	1,4442[a]	[1948, 1954]
$[(CH_3)_3Si]_3PO_4$	—	86 (4)	—	1,4090[a]	[1771]
$CH_3Si(OCOCH_3)_3$	—	95 (9)	1,1677	—	[1851]
$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	—	45 (3)	1,0485	—	[1851]
$(CH_3)_3SiOCOCH_3$	—	31 (35)	0,8961	—	[1786, 1851]
$C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$	—	98 (4)	1,1426	—	[1851]
$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	—	71 (4)	1,0190	—	[1851]
$(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$	—	168	0,9039[b]	—	[1308, 1305]
$(н\text{-}C_3H_7)_3SiOCOCH_3$	—	214			[1580]
$изо\text{-}C_3H_7Si(OCOCH_3)_3$	—	92 (3)	1,1104	—	[1851]
$(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$	91,5	—	—	—	[1216, 1218]
$(C_6H_{11})_3SiOCOCH_3$	82	—	—	—	[1550]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

$CH_3[(CH_7)_2SiO]_7Si(CH_3)_3$	—	199 (16)	0,918	1,3980	[2224]
$CH_3[(CH_8)_2SiO]_8Si(CH_3)_3$	—	203 (10)	0,925	1,3988	[2224]
$CH_3[(CH_9)_2SiO]_9Si(CH_3)_3$	—	202 (4,7)	0,930	1,3994	[2224]
$(CH_5)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2OCOCH_3$	—	180	0,902[c]	1,4040[d]	[1991]
$[CH_3COOCH_2(CH_3)_2Si]_2O$	—	250	0,993[c]	1,4215[d]	[1991]
$[(CH_3)(C_6H_5)_2Si]_2O$	51—52	—	—	—	[1203]
$[(CH_3)(C_6H_5CH_2)_2Si]_2O$	56	—	—	—	[1215 (a)]
$[(CH_3)_3SiO]_3SiCH_3$	~—80	190	0,8497[a]	1,3880[b]	[996, 1595]
$[(CH_3)_2SiO]_3$	64	134			[983, 1053, 1595, 2224]
$[(CH_3)_2SiO]_4$	17,5	175	0,9558[a]	1,3968[b]	[931, 996, 1595, 2224]
$[(CH_3)_2SiO]_5$	—38	210	0,9593[a]	1,3982[b]	[931, 996, 1595, 2224]
$[(CH_3)_2SiO]_6$	—3	245	0,9672[a]	1,4015[b]	[931, 996, 1595, 2224]
$[(CH_3)_2SiO]_7$	—26	154 (20)	0,9730[a]	1,4040[b]	[931, 996, 1595, 2224]
$[(CH_3)_2SiO]_8$	31,5	175 (20)	—	1,4060[b]	[931, 996, 1595, 2224]
$[(CH_3)_2SiO]_9$		188 (20)	—	1,4070[b]	[1595]
$(CH_3)_8Si_5O_6$	118	203	—	—	[1795]
$(CH_3)_{10}Si_6O_7$	51	232	—	—	[1795]
$(CH_3)_8Si_6O_8$	119	220	—	—	[1795]
$(CH_3)_{10}Si_7O_9$	150	248	—	—	[1795]
$(CH_3)_{10}Si_8O_{11}$	139	257	—	—	[1795]
$(CH_3)_8Si_5O_6$	121	204	—	—	[1795]
$(CH_3)_{10}Si_6O_7$	57	230	—	—	[1795]
$(CH_3)_{12}Si_7O_8$	31	254	1,0352[e]	1,4031[f]	[1795]
$(CH_3)_{12}Si_5O_4$	—60	220	0,8677	1,3895[b]	[1937, 2250]
$(CH_3)_{14}Si_8O_9$	—12	157 (20)	1,0260[a]	1,4032[b]	[1795]

12. Полисилоксаны

$a = d_4^{20}$, $b = n_D^{20}$; $c = d_4^{25}$; $d = n_D^{25}$; $e = d_4^{20}$; $f = n^{20}$; g—плотность кристаллов

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	d	n_D	Литература
$(SiH_3)_2O$	—144	—15,2	0,881(—80°)	—	[2024]
$(SiF_3)_2O$	—47,8	—23,3	1,358(0°)	—	[269]
$(SiCl_3)_2O$	—28,1	137	—	—	[1843]
$(SiBr_3)_2O$	27,9	118 (15)	—	—	[1844]
$(CH_3HSiO)_3$		93,8	0,9677	1,3770	[1403]
$(CH_3HSiO)_4$	—69	134,5	0,9912[a]	1,3870	[1788]
$(CH_3HSiO)_5$	—108	168,7	0,9985	1,3912	[1788]
$(CH_3HSiO)_6$	—79	92,8 (21)	1,006	1,3944	[1788]
$(CH_3)_3SiOSiH(CH_3)OSi(CH_3)_3$	—	—	0,8194	1,3818	[1788]
$(CH_3)_3Si[OSiH(CH_3)]_2OSi(CH_3)_3$	—	—	0,8559	1,3854	[1788]
$(CH_3)_3Si[OSiH(CH_3)]_3OSi(CH_3)_3$		85,6 (10)	0,8806	1,3878	[1788]
$(CH_3)_3Si[OSiH(CH_3)]_4OSi(CH_3)_3$		107 (10)	0,8991	1,3895	[1788]
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$		100,5	0,7619[a]	1,3774[b]	[508, 996, 1224, 1772]
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2COOH$	17	—	—	1,4149	[1934]
$CH_3[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$	~—80	153	0,8200[a]	1,3848[b]	[996, 1595, 2224]
$CH_3[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_3$	~—70	194	0,8536[a]	1,3895[b]	[996, 1595, 2224]
$CH_3[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_3$	<—100	142 (20)	0,8910[a]	1,3948[b]	[996, 1595, 2224]
$CH_3[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_3$	—	184,5 (40)	0,911	1,3965	[2224]
$CH_3[(CH_3)_2SiO]_6Si(CH_3)_3$	—	202 (39,3)	0,913	1,3970	[2224]

$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	14	117 (10)	0,9555	0,4308	[265]
$[(C_2H_5)_2SiO]_4$	—50	159 (10)	0,9594	1,4340	[265]
$[(C_2H_5)_3Si]_2O$	—	231	0,8590	1,4340[b]	[259, 572, 1269, 1305]
$[(C_2H_5)(C_6H_5)_2Si]_2O$	65,5	—	—	—	[1452 (a, b)]
$[(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)_2Si]_2O$	55	—	—	—	[1683 (a)]
$[(C_2H_5)(C_6H_5)SiO]_3$	177,5	—	—	—	[1053]
$[(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)SiO]_3$	—	310 (22)	—	—	[1683 (a)]
$[(n\text{-}C_3H_7)_3Si]_2O$	—	285	—	—	[1580]
$[(изо\text{-}C_5H_{11})_3Si]_2O$	—	365	—	—	[2074]
$[(C_6H_{11})_2SiO]_3$	237—239	—	—	—	[504]
$[(C_6H_{11})(C_6H_5)SiO]_3$	117—118	—	—	—	[504]
$[(C_6H_5)_3Si]_2O$	222	—	—	—	[1216, 1218, 1846, 1847]
$[(C_6H_5CH_2)_3Si]_2O$	205	—	—	—	[707, 1468]
$[(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3Si]_2O$	222—224	—	—	—	[2009]
$[(C_6H_5)_2SiO]_3$	190	295 (1)	—	—	[410, 573, 1198, 1224(b), 2165]
$[(C_6H_5)_2SiO]_4$	201 188	335 (1) —	1,185[g] —	— —	[410, 421] [1198, 1224 (a, b)]
$[(C_6H_5CH_2)_2SiO]_3$	98	—	—	—	[1687 (a), 2165]
$[(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2SiO]_3$	261—262	—	—	—	[1633]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

Продолжение табл. 12

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения, *°С	d	n_D	Литература
$[(CH_3)_3SiO]_2Si(C_2H_5)_2$	—	187 (733)	0,8399[a]	1,4005[b]	[1937]
$[(CH_3)_3SiO]_3SiC_2H_5$	—	206 (733)	0,8582[a]	1,3944[b]	[1937]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]C_2H_5$	—87	114	0,8395	1,3805	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_2C_2H_5$	—134	161	0,8788	1,3880	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_3C_2H_5$	—126	196	0,9024	1,3922	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_4C_2H_5$	—124	227	0,9157	1,3950	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_5C_2H_5$	—123	253	0,9207	1,3964	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_6C_2H_5$	—118	274	0,9317	1,3980	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_7C_2H_5$	—112	292	0,9364	1,3990	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_8C_2H_5$	—110	311	0,9409	1,3996	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_9C_2H_5$	—53	—	0,9442	1,4002	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_{10}C_2H_5$	—100	—	0,9471	1,4009	[724]
$C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_{11}C_2H_5$	—	—	0,9495	1,4012	[724]
$C_2H_5O[Si(CH_3)(OC_2H_5)O]_2C_2H_5$	—	100 (20)	0,9441[c]	1,3895[d]	723]
$C_2H_5O[Si(CH_3)(OC_2H_5)O]_3C_2H_5$	—	73 (0,5)	0,9744[c]	1,3934[d]	[723]
$C_2H_5O[Si(CH_3)(OC_2H_5)O]_4C_2H_5$	—	95 (0,5)	0,9935[c]	1,3955[d]	[723]
$C_2H_5O[Si(CH_3)(OC_2H_5)O]_5C_2H_5$	—	120 (0,5)	1,0060[c]	1,3974[d]	[723]

$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	—	95—96	0,7214[b]	1,4038	[430, 435]
$(CH_3)_2Si(n\text{-}C_3H_7)_2$	—	141,5	0,7414[d]	—	[430]
$(CH_3)_2Si(CH_2)_5$	—	133,5	0,8039[a]	1,4394	[430, 433]
$(CH_3)_2Si(C_6H_5)_2$	—	177 (45)	—	—	[1336]
$CH_3Si(C_2H_5)_3$	—	127	0,7437[a]	1,4160	[843, 2212]
$CH_3Si(C_6H_5)_3$	67	198—200 (10)			[1268, 1452]
$(C_2H_5)_4Si$	—	153	0,7658[a]	1,4268[h]	[34, 239, 241, 259, 260, 430, 435, 444, 446, 584, 755, 758, 810, 1100, 1106, 1218, 1305, 1336, 1836, 2047, 2121, 2177, 2212]
$(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$	—	146	—	—	[2140]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_3H_7)$	—	173	0,7724[a]	1,4308	[430, 434, 444, 446, 583, 2212]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_4H_9)$	—	192	0,7786[a]	1,4348	[430, 434, 2212]
$(C_2H_5)_3Si(изо\text{-}C_4H_9)$	—	187	0,784[b]	—	[430, 434, 583]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_5H_{11})$	—	211	0,7835[a]	1,4377	[2212]
$(C_2H_5)_3Si(изо\text{-}C_5H_{11})$	—	205	0,785[b]	—	[430, 435, 583]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_6H_{13})$	—	230	0,7880[a]	1,4400	[2212]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_7H_{15})$	—	247	0,7907[a]	1,4422	[2212]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_8H_{17})$		262	0,7971[a]	1,4438	[2212]
$(C_2H_5)_3Si(н\text{-}C_{10}H_{21})$		293	0,8036[a]	1,4472	[2212]
$(C_2H_5)_3SiC_6H_5$		239	0,906[c]	—	[430, 434, 903, 1100, 1269, 1302, 1309]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

13. Тетрааалкил- и тетрааарилсиланы

$a = d_4^{20}$; $b = d_4^{15}$; $c = d_{15}^{15}$; $d = d^{17,6}$: $f = n^{25}$; $g = d^{20}$; $h = n_D^{18,7}$

Соединения	Температура плавления °С	Температура кипения* °С	d	n_D	Литература
$(CH_3)_4Si$	—99	26,5	0,646[a]	1,3591[h]	[133, 134, 239, 388, 430, 431, 435, 753, 756, 947, 1169, 1660, 1879, 2173, 2177 2212]
$(CH_3)_3SiC_2H_5$	—	62—63,5	0,6849[a]	1,3828	[430, 435, 2212]
$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$	—	83—84,5	0,7193[a]	1,4074	[1951, 2060, 2202]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_3H_7)$	—	90	0,7023[a]	1,3929	[430, 435, 2212]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_4H_9)$	—	115—116	0,7181[a]	1,4030	[435, 2212]
$(CH_3)_3Si(изо\text{-}C_4H_9)$	—	108	0,7322[b]	—	[430, 435]
$(CH_3)_3Si(трет\text{-}C_4H_9)$	75—77	103	—	—	[2126, 2127]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_5H_{11})$	—	139	0,7313[a]	1,4096	[2212]
$(CH_3)_3Si(изо\text{-}C_5H_{11})$	—	131—132	0,7322[b]	1,4057	[430, 435]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_6H_{13})$	—	163	0,7422[a]	1,4154	[2212]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_7H_{15})$	—	184	0,7506[a]	1,4201	[2212]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_8H_{17})$	—	202	0,7581[a]	1,4242	[1949, 2212]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_{10}H_{21})$	—	240	0,7705[a]	1,4310	[2212]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_{12}H_{25})$	—	273	0,7800[a]	1,4358	[2212]
$(CH_3)_3Si(н\text{-}C_{14}H_{29})$	—	300	0,7911[a]	1,4410	[2212]
$(CH_3)_3SiC_6H_5$	—	170—171	0,873[b]	—	[430, 434, 583]
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$	—	191—192	0,872[b]	—	[430, 434]
$(CH_3)_3SiC_{10}H_7$	—	99 (2)	0,9870[c]	—	[824]

Продолжение табл. 8

Соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения*, °С	d	n_D	Литература
$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_5$		268	0,8950[a]		[1269]
n-$(C_2H_5)_3SiC_6H_4C_2H_5$		118 (18)	0,8967[a]		[902]
n-$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3$		196 (16,5)			[902]
$(C_2H_5)_2Si(н\text{-}C_3H_7)_2$					[444, 446]
$(C_2H_5)_2Si(CH_2)_5$		184—194			[430, 433]
$(C_2H_5)_2Si(C_6H_5)_2$		297			[1100, 1212, 1300, 1302, 1309]
$(C_2H_5)_2Si(C_6H_5)(n\text{-}C_6H_4C_2H_5)$		170 (14)	0,9831[a]		[902]
$C_2H_5Si(н\text{-}C_3H_7)_3$					[444, 446]
$C_2H_5Si(C_6H_5)_3$	76				[1452, 1954]
$(н\text{-}C_3H_7)_4Si$		212	0,7883[b]		[444, 446, 1580, 1847, 2047, 2177]
$(н\text{-}C_4H_9)_4Si$		157 (22)	0,8008[a]	1,4465	[1646, 2121]
$н\text{-}C_4H_9Si(C_6H_5)_3$	88				[824]
$(н\text{-}C_5H_{11})_4Si$		318	0,8252[g]	1,4510[f]	[1836]
$(изо\text{-}C_5H_{11})_4Si$		275			[2074]
$(C_6H_5)_4Si$	233	428			[208, 452, 642, 799, 807, 1100, 1268, 1425, 1437, 1443, 1637, 1638, 1836, 1846, 1847, 1872, 1897, 2047]
$(C_6H_5CH_2)_4Si$	127,5		1,0776[g]		[1437, 1483, 1637, 1954, 1955]
$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_4Si$	150,8		1,1188[g]		[1638, 1847]
$(n\text{-}C_6H_5C_6H_4)_4Si$	274		1,1188[g]		[452, 1836]

* В скобках приведено давление в *мм рт. ст.*

Б. Физические свойства и области применения силиконов

Условные обозначения, принятые в таблицах

Условные обозначения фирм	Название фирмы
1	Dow Corning Co., Midland, Michigan (США)*
2	General Electric Co., New York (США)
3	The Linde Air Products Co. (div. of Union Carbide and Carbon Corp.) Tonawanda, New York (США)
4	Libbey-Owens Ford Glass Co. (Plaskon Division) (США)
5	Midland Silicones, Barry (Англия)*
6	Imperial Chemical Industries, Glasgow (Англия)
7	Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (ФРГ)
8	Th. Goldschmidt, Chemische Fabriken, Essen (ФРГ)
9	Wacker-Chemie, München (ФРГ)
10	VEB-Silikonchemie, Radebeul (ГДР)
11	VEB-Chemiewerk, Nünchritz (ГДР)
12	Dr Beck and Co. GMBH, Hamburg (ФРГ)

v—данные получены в Химическом институте Чехословацкой Академии Наук.
* Продукты, выпускаемые фирмой, обозначены в таблицах маркой DC.

1. Метилсиликоновые масла

Фирма	Торговая марка	Вязкость при различных температурах, сантистоксы			Температурный коэффициент вязкости	Удельный вес при 25°, г/см³	Температура, °С		Примечания
		20°	25°	38°			плавления	текучести	
1,5	DC 200 0,65	—	0,65	—	0,31	0,761	—68	—	
	DC 200 1,0	—	1,0	—	0,37	0,818	— 86	—	
	DC 200 1,5	—	1,5	—	0,46	0,852	—76	—	
	DC 200 2,0	—	2,0	—	0,48	0,871	—84	—	
	DC 200 3,0	—	3,0	—	0,51	0,896	—70	—65	
	DC 200 5,0	—	5,0	—	0,55	0,918	—70	—65	
	DC 200 10	—	10	—	0,57	0,940	—67	—65	
	DC 200 20	—	20	—	0,59	0,950	—60	—60	
	DC 200 50	—	50	—	0,59	0,955	—55	—55	
	DC 200 100	—	100	—	0,60	0,968	—	—55	
	DC 200 200	—	200	—	0,62	0,971	—	—53	
	DC 200 350	—	350	—	0,62	0,972	—	—50	
	DC 200 500	—	500	—	0,62	0,972	—	—50	
	DC 200 1000	—	1000	—	0,62	0,973	—	—50	
	DC 200 12500	—	12500	—	0,58	0,973	—46	—	
	DC 200 30000	—	30000	—	0,61	0,973	—44	—	
	Жидкость для смазки форм	417,8[v]	—	298[v]	0,617[v]	0,9697[v]	—34[v]	—	
2	GE-9981-LT-4	—	—	4	0.520	0,9175[a]	—	—	
	GE-9981-LT-10	—	—	10	0,570	0,942[a]	- 84,4	—90	
	GE-9981-LT-25	—	—	25	0,596	0,962[a]	—84,4	—90	
	GE-9981-LT-35	—	—	35	0,600	0,9555[a]	—	—	
	GE-9981-LT-50	—	—	50	0,599	0,970[a]	—84,4	—90	
	GE-9981-LT-125	—	—	125	0,604	0,977[a]	—84,4	- 90	
	GE-9981-LTNV-20	—	—	20	0,520	0,9660[a]	—	—	
	GE-9981-LTNV-70	—	—	70	0,590	0,9713[a]	—	—	
	GE-9981-LTNV-300	—	—	—	—	—	—	—	
	SF-69	—	—	6—17	—	0,964—0,969[a]	—	—	
	SF-81 (40)	—	—	40	0,57	0,9708[a]	—84,4	—	
	SF-92	—	—	200—350	0,592—596	0,9668—0,9687[a]	—62,2	—	
	SF-9996 (40)	—	—	40	0,588	0,9643[a]	84,4	—	
	SF-9996 (100)	—	—	100	0,59	0,9643[a]	—62,2	—	
	SE-9996 (300)	—	—	300	0,595	0,9686[a]	—62,2	—	
	SF-9996 (500)	—	—	500	0,599	0,9688[a]	—	—	
	SF-9996 (1000)	—	—	1000	0,599	0,9893[a]	—62,2	—	
	SF-99	—	—	14—17	—	0,9852—0,9879[a]		—	
6	F 100	—	—	—	—	—	—	—	
	F 110 (40)	—	—	40	0,586	0,964[a]	—54	—	
	F 110 (100)	—	—	100	0,590	0,965[a]	—53	—	
	F 115 (300)	—	—	300	0,595	0,967[a]	—49	—	
	F 120 (1000)	—	—	1000	0,599	0,969[a]	—49	—	
	F 130	—	—	—	—	—	—	—	

Температура, °С			Потеря в весе после 48 час. нагревания, %		Коэффициент				Удельная теплоемкость, кал/г	Примечания
кипения		вспышки	150°	250°	объемного расширения на 1°С, $\beta \cdot 10^{-6}$	преломления при 25°	теплопроводности, 10^{-4} кал/см·сек·°С	Диэлектрическая постоянная при 10⁸ гц		
при 760 мм рт. ст.	при 0,5 мм рт. ст.									
99,5	—	—1	—	—	1598	1,3748	2,4	2,18	—	
152	—	48	—	—	1451	1,3822	2,4	2,32	—	
192	—	71	—	—	1312	1,3872	2,5	2,40	—	
230	—	80	—	—	1247	1,3902	2,6	2,46	—	
—	70—100	101	—	—	1170	1,394	2,7	2,52	—	
—	120—160	135	—	—	1095	1,397	2,8	2,58	—	
—	200	163	—	—	1035	1,399	3,2	2,65	—	
—	200	271	—	—	1025	1,400	3,4	2,68	—	
—	250	274	—	—	1000	1,402	3,6	2,72	—	
—	—	316	—	2	969	1,4030	3,7	2,74	—	
—	—	316	—	2	968	1,4031	3,7	2,74	—	
—	—	316	—	2	966	1,4032	3,8	2,75	—	
—	—	316	—	2	965	1,4033	3,8	2,75	—	
—	—	316	—	2	963	1,4035	3,8	2,76	—	
—	—	316	—	2	—	1,4035	3,8	2,82	—	
—	—	316	—	2	—	1,4035	—	2,77	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	70	—	—	1063	1,397	—	—	0,471	
—	—	—	13,7[d]	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	9,7[d]	—	—	—	—	—	—	
—	—	70	—	—	994	1,4024	—	—	0,474	
—	—	—	8,2[d]	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	7,8[d]	—	—	—	—	—	—	
—	—	288	—	—	956	1,4076	—	—	0,406	
—	—	316	—	—	948	1,4039	—	—	0,513	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	21—26,7	40—50	—	—	—	—	—	—	Для предотвращения флотации
—	—	316	0,5	—	949	—	—	—	0,374 (27°)	
—	—	321	0,5	—	961—948	—	—	—	0,368—0,365	
—	—	316	0,5	—	980	—	—	—	0,374 (27°)	
—	—	320	0,5	—	968	1,4030	—	—	0,370 (27°)	
—	—	318	0,5	—	954	1,4034	—	—	0,366 (27°)	
—	—	320	—	—	932	1,4035	—	—	0,352	
—	—	323	0,5	—	920	1,4036	—	—	—	
—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	315	—	—	980	1,4022	—	—	0,374 (27°)	
—	—	320	—	—	968	1,4030	—	—	0,37 (27°)	
—	—	320	—	—	954	1,4034	—	—	0,366 (27°)	
—	—	323	—	—	920	1,4036	—	—	0,352 (27°)	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Для гидрофобизации керамики

Фирма	Торговая марка	Вязкость при различных температурах, сантистоксы			Температурный коэффициент вязкости	Удельный вес при 25°, г/см³	Те	
		20°	25°	38°			плавления	текучести
9	Силиконовые масла:							
	AK	—	—	—	—	—	—	—
	AL; O13	—	—	—	—	—	—	—
	AH-5	—	5	—	—	—	—80	—
7	Bayer 40	60	—	—	—	0,961	—62	—
	Bayer 100	140	—	—	—	0,966	—53	—
	Bayer 300	440	—	—	—	0,970	—49	—
	Bayer 500	680	—	—	—	0,969	—49	—
	Bayer 1000	1400	—	—	—	0,970	—49	—
8	5	5	—	—	—	0,917[a]	от —40	—
	20	20	—	—	—	0,952[a]	до —60°	—
	50	50	—	—	—	0,965[a]		—
	100	100	—	—	—	0,969[a]		—
	400	100	—	—	—	0,971[a]		—
	500	—	—	—	—	—		—
11	Силиконовое противопенное масло							
	Силиконовые ингибиторы вспенивания	—	—	—	—	—	—	—
	Масло для смазки форм							
	Силиконовые масла:							
	OE 4018/50V	10	—	—	—	—	—	—
	OE 4018/50D	—	17	—	0,58	0,948[a]	—	—
	OE 4018/200	200	—	—	—	—	—	—
	OE 4018/500	500	—	—	—	—	—	—
	OE 4018/1000	1000	—	—	—	—	—	—
	OE 4018/2000	2000	—	—	—	—	—	—

Примечание: *a*—удельная теплоемкость при 20°; *b*—температура кипения при 0,001 *мм рт. ст*;

ратура, °С			Потеря в весе после 48 час. нагревания, %		Коэффициент					Примечания
кипения		вспышки	150°	250°	объемного расширения на 1°С, $\beta \cdot 10^{-6}$	преломления при 25°	теплопроводности 10^{-4} *кал/см. сек.* °С	Диэлектрическая постоянная при 10³ *гц*	Удельная теплоемкость, *кал/г*	
при 760 *мм рт. ст.*	при 0,5 *мм рт. ст.*									
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Вязкость до 1000 сантистоксов
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Предотвращает выделение пигментов из лаков
—	—	135	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	305	—	0,5	—	—	—	2,56[c]	—	
	—	319	—	0,5	—	—	—	—	—	
	—	320	—	0,5	—	—	—	—	—	
	—	320	—	0,5	—	—	—	—	—	
	—	323	—	0,5	—	—	—	2,59[c]	—	Тангенс угла диэлектрических потерь $=1,10^{-4}$
	—	300	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	300	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	300	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	300	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	300	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Пеногаситель для минеральных масел, синтетических и природных смол, клея, живицы, мыльных растворов
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
360	110[b]	220	—	—	1000	1,402[a]	—	—	0,39	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

a—диэлектрическая постоянная при 50 *гц* и температуре 20°; *d*—потеря в весе при температуре 71°.

коновые масла

Температура, °С			Потеря в весе после 48 час. нагревания при 250° %	Коэффициент			Диэлектрическая постоянная при 10^3 *гц* и 25°	Примечание
кипения		вспышки		объемного расширения на 1°С, $\beta\ 10^{-6}$	преломления при 25°	теплопроводности при 50° 10^{-4} *кал./см · сек · °С*		
при 760 *мм рт. ст.*	при 0,01 *мм рт. ст.*							
—	—	274	—	—	—	—	—	
—	—	316	<15	780	1,487	—	2,87	
—	—	316	<15	780	1,487	—	2,87	DC 550 с ингибитором коррозии
320	—	—	—	910	1,480	—	—	
400	160	200	—	860	1,5062	3	—	Масло для диффузионных насосов
450	190	300	—	800	1,5171	3	—	Масло для диффузионных насосов
—	—	316	<15	710	1,523	—	2,88	
—	—	316	<15	710	1,523	—	2,88	DC 710 с ингибитором коррозии
—	—	316	<15	710	1,523	—	2,88	DC 710 с коллоидным графитом

Фирма	Торговая марка	Вязкость при 25° сантистоксы	Вязкость при 100° по Сейболту	Вязкость при 100° сантистоксы	Вязкость при 300° сантистоксы	Температурный коэффициент вязкости	Удельный вес при 25°, г/см³	Точка плавления или затвердевания
1,5	DC 510	42	—	—	—	0,61	—	—
	DC 550	100—150	300—400	—	—	0,75	1,08	—48
	DC 550R	100—150	300—400	—	—	0,75	1,08	—48
	DC 701	9,2	—	2,2	—	0,66	1,037	—62
	DC 702	28	—	3,5	0,7	0,77	1,071	—36
	DC 703	58	—	6,5	0,9	0,81	1,089	—32
	DC 710	500	1060	—	—	0,89	1,112	—12
	DC 710 R	500	1060	—	—	0,89	1,112	—12
	DC 710 G	500	1067	—	—	0,89	1,112	—12

3. Метилгидросиликоновые масла

Фирма	Торговая марка	Вид препарата	Содержание масла %	Применение	Растворитель
1,5	DC 1107 (Decetex)	Масло	100	Для гидрофобизации материалов, выдержавших нагревание до 150°	
	Drisil 148	Эмульсия	40	Для гидрофобизации бумаги и текстиля, отверждается в присутствии катализатора № 16	
	Drisil 104	Раствор масла	65	—	Хлористый метилен
	Drisil 1109	То же	65	Для гидрофобизации кожи	
	Drisil 115	»	65	—	Бензиновая фракция
6	M 470	Эмульсия	60	Для гидрофобизации текстиля	
	M 475	»	60	То же	
	M 480	»	50	Для гидрофобизации кожи	
9	Силиконовые пропитывающие составы:				
	WS 60	Раствор	80	Для гидрофобизации бумаги, ткани, искусственных материалов	Хлористый метилен, содержание водорода 0,67%
	WS 70	»	50	Для гидрофобизации текстиля	
10	Aquatex 4040	Эмульсия	—	То же	
	Aquatex 4041	»	—	»	

4. Водные эмульсии метилсиликоновых масел

Фирма	Препарат	Содержание масла %	Характеристика	Применение
1,5	Эмульсия для смазки форм при отливках	50v	Масло[v]: $\eta_{|20} = 149$ сантистоксов; $d_4^{20} = 0{,}967$; температурный коэффициент вязкости 0,546	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	DC эмульсия 35	—	—	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	DC эмульсия 35A	—	Темп. заст. от —66 до —70°	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	Antifoam A эмульсия	29	—	—
	Antifoam AF эмульсия	—	—	—
2	Drifilm 81039	—	Масло с высокой вязкостью	—
	Drifilm 81040	—	Масло с низкой вязкостью	—
	Drifilm 81041	—	Масло с низкой вязкостью	—
	SM 33	36—38	—	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	SM 55	36—38	С добавкой ингибитора коррозии	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	SM 61	36—38	—	Для смазки форм при прессовании пластмасс
			—	Для смазки форм при прессовании
6	M 400	37	—	пластмасс
				Пеногасители для водных систем
	M 431	47	—	Для гидрофобизации стекла и керамики
			—	
	M 460	50		Для гидрофобизации стекла и керамики
9	Силиконовая масляная эмульсия E1		Масло: $\eta_{|20} = 321$ сантистокс; $d_4^{20} = 0{,}9753$; температурный коэффициент вязкости 0,5910; $n_D^{20} = 1{,}40496$	Добавка к политуре и для смазки форм при прессовании пластмасс

Продолжение табл. 4

Фирма	Препарат	Содержание масла %	Характеристика	Применение
9	Силиконовая масляная эмульсия E 10 E 101	—	Масло[v]: η_{20}=326 сантистоксов; d_4^{20}=0,978; температурный коэффициент вязкости = 0,5895; n_D^{20}=1,4040	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	Силиконовый антивспениватель SE	31,3[v]	—	Пенсгаситель для водных систем
7	Силиконовая масляная эмульсия			
	Bayer H	40		
	Bayer 100	40	—	Для смазки форм при прессовании пластмасс
8	Силиконовая масляная эмульсия для смазки пресс-форм	—	—	—
10	Силиконовая масляная эмульсия			
	OEE 6004	—	—	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	OEE 6008	—	—	Для гидрофобизации стекла и керамики
1	Silipol	—	—	Для чистки и полировки автомобилей
	Silipol S	—	—	—
	Silipol G	—	—	Для чистки окон

5. Средства для гидрофобизации (кроме масел)

Фирма	Торговая марка	Состав	Применение
1,5	Водоотталкивающие средства:		
	D 4072	Смесь метилхлорсиланов в бензине (66%-ный раствор)	
	DC 1208	Смесь диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана (2 : 1)	
	DC 1201	То же	
	DC 1205	»	
	Silirain	Водный раствор метилсиликоната натрия	
	Drisil 29	То же	
	Drifilm	Смесь диметилдихлор- и метилтрихлорсилана	Для защиты сооружений
	9977-1		
	9977-2		
	9977-3		
	9987 (в настоящее время SC-87)	Метилхлорсилоксаны	Для защиты сооружений
	9990 (SC 50)	Водный раствор метилсиликоната натрия	
		Водный раствор метилсиликоната натрия	
8	Водоотталкивающий состав серия D S 50	Смесь метилхлорсиланов	Для защиты поверхности
	Bayer S (для защиты поверхности)	—	
	Силиконат N/M	Водный раствор метилсиликоната натрия	
9	Силиконовый пропитывающий состав BS-10	Водный раствор метилсиликоната натрия	
11	Aguaphob II	Смесь метилхлорсиланов	Водоотталкивающие составы
10	Aguaphob I	Смесь метилхлорсиланов	
	Contraquin I	Раствор метилсиликоната натрия	
	Contraquin III	Метилсиликонат (порошкообразный)	

6. Силиконовые консистентные смазки и пасты

Фирма	Торговые марки	Загуститель	Содержание масла %	Физические свойства	Применение
1,5	DC 31	Стеарат лития	—	Темп. заст. <—40°	—
	DC 33	То же	~76	Темп. заст. —68°; потеря в весе через 40 час. при 180° = 4,6%	Пригоден в пределах от —70° до + 150°
	DC 41	Сажа	—	Темп. заст. <— 40°; температура каплепадения 200—280°; потеря в весе через 40 час. при 180° = 4,2%	Пригоден в пределах от —40° до +260°
	DC 44	Стеарат лития	78	Темп. заст. <—40°; потеря в весе через 40 час. при 180° = 3,3% $n_D^{23} = 1,4954$	Пригоден в пределах от —40 до +200°
	DC 7		—	Масло[v]: $\eta = 627$ сантистоксов; $d_4^{20} = 0,9792$; температурный коэффициент вязкости 0,67; темп. заст. от —58 до —61°	Для смазки форм при прессовании пластмасс
	Releasil 7	SiO_2	88[v]		
	Antifoam A	SiO_2	—	—	
	Эмульсия F 4003 (30%-ный Antifoam A)	»			
	DC 4	»	—	—	Диэлектрик
	DC смазка для кранов	»	—	—	Для высоковакуумной аппаратуры
	DC смазка А	»	—	—	Для смазки вентилей
	DC набивка для сальников	»	—	—	В лабораториях
	DC смазка для втулок	»	—	—	Для смазки кранов, резины и кожи
2	SS 24	SiO_2	93	Масло[v]: $\eta_{20} = 138$ сантистоксов; $d_4^{20} = 0,9653$; температурный коэффициент вязкости = 0,584; $n_D^{20} = 1,4023$	Пеногаситель для водных систем
	Смазка GE 81049	»	—	—	Смазка для пластмасс, диэлектрик
6	M 430	»	—	—	Пеногаситель для водных систем
	M 432 (50%-ный 430)	»	—	—	
9	Силиконовая паста:				Пеногаситель для пищевой промышленности
	P	»	89	Масло: $\eta_{25} = 711$ сантистоксов; $n_D^{20} = 1,4040$	Диэлектрик
	PN	»	77	—	То же
	PNP	»	86	—	Изолирующая и демпфирующая паста
	PH	»	89	Масло: $\eta_{25} = 467$ сантистоксов; $n_D^{20} = 1,4040$	То же
	Пеногаситель SH	»	93,7	Масло: $\eta_{25} = 373$ сантистокса; $n_D^{20} = 1,4056$	
11, 10	Силиконовая смазка: F 4203	»	—	—	Смазка форм для прессования пластмасс
	F 4206	»	—	—	Консистентная смазка для высоких температур
	Паста для смазки форм:				
	A	—	—	—	Смазка форм для прессования пластмасс
	C	—	—	—	
8	Силиконовая смазка:				Смазка и изолирующая паста для электрических машин: от —60 до +160°
	A	—	—	Темп. заст. <—45°; темп. каплепад. 250°	от —45 до +180°
	C	Сажа	—	Темп. заст. <—40°; темп. каплепад. 220°	от —40 до +260°
	G	—	—	Темп. заст. —60°; темп. каплепад. 220°	

Фирма	Торговая марка	Сухой остаток %	Растворитель	Удельный вес *г/см*³	Вязкость сантипуазы	Отверждение °С/час
1,5	801	60	Ксилол	1,05	100—300	250/4
	802	50	»	1,01	100—200	200/5—8
	803	50	»	—	—	200/2—3
	804	50—60	Толуол	1,06	30—100	200/1
	805	50	Ксилол	1,00—1,02	80—125	200/1—3
	807	50	Ксилол + лаковый бензин	—	—	—
	992	50	Ксилол	1,0—1,02	—	—
	993	70	»	—	450—900	250/3
	»	50	»	1,005	100—200	250/3
	994	50	»	1,0—1,02	80—125	250/1
	996	50	»	1,015	100—200	175/3
	997	50	»	—	100—200	175—250/3
	935	—	—	—	—	—
	2102	60	Толуол	—	20—60	—
	2103	60	»	—	60—125	120—250/7 или 250/3
	2104	60	»	—	20—40	90—250/20 или 250/80
	2105	59	»	—	50—120	—
	840	80	Ацетон	—	350—900	—
	Силиконовая эмаль для магнитной проволоки 1360	49	Крезол	1,16	4300—8600	—

Электрическая прочность *кв/мм*	Диэлектрическая постоянная	Применение	Примечание
—	—	Защитные покрытия	Эластичная смола
—	—	То же	Эластичная и твердая смола
—	—	»	Твердая смола
—	—	»	То же
—	—	»	Не смешивается с продуктом 804
—	—	»	Силалкид, высыхающий на воздухе
—	—	Пропиточный лак в электротехнике	Чистая метилфенилсилоксановая смола, эластичная и твердая; связующее для изделий из слюды и стеклоткани
—	—	То же	Эластичная смола для максимальной температуры
—	3,5 (1000 *гц*)	»	
60—75	2,8 (1000 *гц*)	»	Эластичная смола
40—80	3,0 (1000 *гц*)	»	Эластичная и твердая смола
—	—	»	Твердая смола, эластичная и при —50°
—	—	Связующее для слюды и стеклоткани	То же
—	—	Связующее для слоистых материалов из стеклянных и асбестовых тканей	Твердая смола, пригодна для слоистых материалов высокого давления
—	—	То же	Твердая смола, применима в производстве слоистых материалов низкого давления
—	—	»	Твердая смола, применима в производстве слоистых материалов высокого давления
—	—	»	Твердая смола
—	—	Клей для силиконовых смол и изделий из смол	—
—	—	Для безобмоточных проводов	Силалкид

Фирма	Торговая марка	Сухой остаток %	Растворитель	Удельный вес *г/см*³	Вязкость сантипуазы	Отверждение °С/час
1,5	Лак для проводов 1089	39	Крезол+ксилол	1,05—1,10	450—900	150/1
	Эмаль для проводов 1361	40	Крезол	1,11—1,13	4500—6300	—
	L 3001	70	Ксилол	1,10—1,12	90—180	250/1
	F 3037	40	»	0,94	1000—3000	—
	F 3044	40	»	0,94	1000—3000	—
	Silcote	50	Ароматический углеводород	—	—	—
	Tincote	—	Водная эмульсия	—	—	—
	Прессовочный материал E 3016	100	—	1,6—1,7	—	90—200/4 +200/2
	Прессовочный материал L 3047	100	—	1,7	—	110/2 мин. +175/5— 20 мин.
	L 3005	50	Ксилол+лаковый бензин	0,95—1,05	300—900	150/30 мин.
	L 3029	50	Ксилол+циклогексанон	1,039	25—75	200/1
	L 3035	49	Ксилол+кетоны	1,04—1,06	240—520	200/1
	L 3046	—	—	—	—	—
9	HE	50	Циклогексанон + толуол	1,03	140—190	200/16
	HE 7	50	То же	1,03	140—190	200/4
	HE 5	50	»	1,03	140—190	200/18
	VHE	50	»	1,05	230—310	200/18
	K	50	Толуол	1,05	10—15	200/4
	HK 15	50	»	1,05	30—70	200/1 мин.
	HEF	50	Циклогексанон + толуол	1,04	—	—
	Эмульсия смолы HE	25	Толуол+вода	—	—	—

Электрическая прочность *кв/мм*	Диэлектрическая постоянная	Применение	Примечание
—	—	Лак для проводов со стеклянной обмоткой	Силалкид
—	—	Для безобмоточных проводов	»
—	—	Для приготовления на холоду смесей с органическими смолами	Твердая смола
—	2,8 (100 *гц*)	Клей, чувствительный к давлению	—
—	2,8 (100 *гц*)	То же	—
—	—	Для смазки форм в хлебопечении	—
—	—	То же	—
—	—	Пресс-композиция	Светло-коричневая, наполнитель стекловолокно
—	—	»	Красная; наполнитель—стекловолокно
—	—	Защитные погодоустойчивые покрытия	Силалкид, модифицированный льняным маслом (содержание силиконов 25%)
—	—	Покрытия, устойчивые при высоких температурах	Силалкид (содержание силиконов 40%)
—	—	То же	Силалкид (содержание силиконов ~25%)
—	—	»	Силалкид
60	2,7 (100 *гц*)	Электроизоляционный лак	Метилфенилсилоксановая эластичная смола
85	2,8 (100 *гц*)	То же	То же
80	2,7 (100 *гц*)	»	»
50	3,0 (100 *гц*)	»	»
100	2,8 (100 *гц*)	»	»
70	2,8 (100 *гц*)	Электроизоляционная смола	»
—	—	—	Смесь НЕ + К (1 : 1), отверждение аналогично К
—	—	—	Метилфенилсилоксановая эластичная смола

Фирма	Торговая марка	Сухой остаток %	Растворитель	Удельный вес $г/см^3$	Вязкость сантипуазы	Отверждение °С/час
9	Эмульсия смолы К	25	Толуол+вода	—	—	—
	Силиконовая смоляная замазка	100	То же	—	—	—
	SY 518	—	—	—	—	—
2	9982 D	80	Лаковый бензин	1,08—1,00	180—250	200/3—6
	9980	33—35	Толуол+бутиловый спирт	0,975—0,980	30	150/0,5
	9989	58—60	Ксилол	1,05	100—200	200/0,25
6	R 205	15	Толуол+лаковый бензин	—	—	—
	R 210	60	Толуол	1,04	150—225	—
	R 220	10	»	0,80—0,81	< 1	норм. темп.
	R 230	34	»	0,94—0,98	20—40	150/1,5
	R 240	60	Ксилол	1,06	25—40	200/1
	R 250	60	Лаковый бензин	—	—	—
	R 251	50	Ксилол	1,00—1,03	75—150	200/6—8
	R 260	10	(Лаковый бензин+толуол)	0,80—0,81	—	70/0,3
	SR 17		—	—	—	—
	SR 98		—	—	—	—
	M 2	50	Толуол+циклогексанон	1,01	20—30	200/2,5

Продолжение табл. 7

Электрическая прочность *кв/мм*	Диэлектрическая постоянная	Применение	Примечание
—	—	—	Метилфенилоксановая твердая смола
—	—	—	Отверждается на холоду с добавлением отвердителя (20 : 1) в течение 3 час.
—	—	Полупродукт для получения силалкидных смол	Метилфенилэтоксисилоксан
—	—	Пропиточный лак в электротехнике; связующее для слоистых материалов	Метилфенилсилоксановая эластичная смола
—	—	Пропиточный лак в электротехнике	—
—	—	То же	—
—	—	Для смазки форм в хлебопечении	—
—	—	Быстровысыхающее связующее для слюды, стеклоткани и т. п.	Метилфенилсилоксановая эластичная смола
—	—	Для защиты сооружений	Перед употреблением разбавляют
—	—	Электротехническая смола	Метилфенилсилоксановая твердая смола
—	—	Для приготовления смесей с органическими смолами на холоду для покрытий	Для высокой (до 600°) температуры с порошкообразным алюминием
—	—	Высокотемпературный изоляционный лак	—
—	—	То же	—
—	—	Высыхающая на воздухе гидрофобизирующая смола	—
—	—	Электроизоляционная смола	Эластичная смола, экспериментальный продукт
—	—	То же	То же
—	—	Гидрофобизация сооружений, защитные покрытия; связующее для асбеста и т. д.	Метилфенилсилоксановая твердая, эластичная смола

Фирма	Торговая марка	Сухой остаток %	Растворитель	Удельный вес *г/см*³	Вязкость сантипуазы	Отверждение °С/час
	Р 22	50	Толуол	1,02	60—80	200/4
	P_1г	50	»	1,01	10	200/0,5
	P_2г	50	»	1,02	10	200/0,25
	Siliconit R 222	50	Толуол	1,02	—	200/3,5—4
	R 228	50	»	1,02	—	—
	R 202	50	»	1,01	—	200/1—2,5
	E 233	40—42	Ксилол	0,95	—	—
[illegible]	Силиконовый лак L 150	60	Толуол	1,07	30—60	150/1 мин
	L 152	60	»	1,06	20—50	250/1—3
	L 27	50—60	»	—	—	400/0,5—0,7
	L 565	50—60	»	—	—	—
	Силиконовая глазурь для противней	—	—	—	—	400/0,5—0,7

Продолжение табл. 7

Электрическая прочность *кв/мм*	Диэлектрическая постоянная	Применение	Примечание
—	—	Электротехническая смола	Эластичная метилфенилсилоксановая смола
—	—	То же	Метилфенилсилоксановая смола
—	—	—	Метилфенилсилоксановая смола
—	2,49 (800 *гц*)	Электроизоляционный лак для проводов, обмотанных стекловолокном	Метилфенилсилоксановая эластичная смола, не отличается от R 202
—	—	В смеси с R 222 получается смола с повышенной эластичностью	Метилфенилсилоксановая эластичная смола, содержащая большое количество фенильных групп
—	—	Связующее для асбеста и слоистых материалов; пропиточный лак; при его добавлении сокращается время отверждения R 222	Метилсилоксановая смола
65/20°	3,9 (20°)		
30/120°	4,2 (120°)		
20/180°	4,1 (180°)		
—	—	Связующее для слоистых материалов, смола для защитных покрытий	Метилфенилсилоксановая твердая смола
70	3	Пропиточный лак в электротехнике	Метилфенилсилоксановая эластичная смола
—	—	—	То же
—	—	—	Метилфенилсилоксановая твердая смола
—	—	Лак для покрытия хлебопекарных форм	—

Фирма	Торговая марка	Уд. вес вулканизата *г/см*³	Консистенция	Твердость вулканизата по Шору	Предел прочности при растяжении *кг/см*²
1,5	50	—	—	—	—
	120	1,7	Паста	50—60	34
	122	1,45—1,55	Гель	85—95	40
	123	1,3—1,4	»	80—90	34
	121	2,3	Паста	85	40
	125	1,7	»	40—50	27
	128	1,13	»	20—40	44
	6*-128	1,13—1,17	»	20—40	44
	150	1,9	Креп	45—55	27
	152	1,2—1,3	»	45—55	40
	160	2,1	»	55—65	40
	8*-164	1,2—1,3	»	55—65	44
	167	2,2	»	55—65	40
	170	1,35—1,45	»	70	44
	180	1,6	»	70—85	47
	181	1,3	»	80	32
	8*-181	1,45—1,55	»	80	45
	261	1,2—1,3	»	50—65	37
	Каучук 2410	0,98	Вязкая жидкость	63	57
9	R 20	1,2	Креп	40	65—80
	R 22	1,2	»	40	40
	R 60	1,5	»	75	45—50
	R 112	—	Паста	65	—
	R 113	—	»	60	—
	R 120	—	»	60	—
	Дисперсия силиконового каучука	1	Дисперсия	60	—
	То же	4	»	—	—
	Паста	—	Паста	—	40—50

Удлинение %	Электрическая прочность *кв/мм*	Диэлектрическая постоянная	Водопоглощение за 7 дней при 20° %	Примечание
—	—	—	—	T; клей для силиконовых эластомеров
150	40	5,6 (1 *кгц*)	1,4	T
40	18	—	—	T
60	20	—	—	T
50	—	—	—	T
200	44	6,1 (1 *кгц*)	1,4	T
500	24	—	1	T; клей для силиконовых эластомеров
500	24	—	—	T
300	20	5,6 (1 *кгц*)	2;6	T; серия 6* предназначена для специального применения при низких температурах
250	18	—	1	T
200	20	8,8 (1 *кгц*)	0,9	T
250	—	—	—	T; серия 8* содержит CdO для уменьшения остаточной деформации
110	20	6,2 (1 *кгц*)	1,3	T
80	18	6,1 (1 *кгц*)	2	T
75	26	3,5 (1 *кгц*)	0,5	T
90	20	—	1,1	T
80	20	—	2,5	T; серия 8* содержит CdO для уменьшения остаточной деформации
140	16	—	—	T
325	—	—	—	T; метилвинилсилоксан без наполнителя и вулканизатора; можно применять чистым или смешивать с органическими эластомерами и вулканизовать серосодержащими соединениями
250—300	30	2,5 (1 *кгц*)	—	T; для прокладок
930	—	3,0 (1 *кгц*)	—	T; профильные изделия
100—130	20	—	—	T; для футеровки
—	—	—	—	T; пропитка прокладки
—	—	—	—	T; заливочная масса
—	—	—	—	T; прослойки при склеивании силиконового каучука
—	—	—	—	T; 30%-ный раствор в толуоле или ксилоле для изоляционных лент
—	—	—	—	T; 30%-ный раствор в толуоле или ксилоле, для пропитки стеклянных тканей
—	—	—	—	S; шланги, прокладки

Фирма	Торговая марка	Уд. вес вулканизата $г/см^3$	Консистенция	Твердость вулканизата по Шору	Предел прочности при растяжении $кг/см^2$
	Состав для нанесения кистью	—	Паста	—	25—30
	Масса для литья	—	—	—	10—15
	Дисперсия	—	Дисперсия	—	—
	Клей	—	Клей	—	15—30
6	E 300	—	Вязкая жидкость	—	—
	E 301	0,98	Паста	60	47
	E 310	1,17	Креп	—	50
	E 320	—	—	—	—
	E 340/60	1,32—1,34	Креп	60	54
	E 340/70	1,42—1,44	»	70	60
	E 340/80	1,47—1,49	»	80	65
	E 350	0,98	Вязкая жидкость	52	47
	E 360	—	—	—	—
	E 390	1,15	Паста	—	—
	E 391	1,2	»	—	—
	E 380/50	1,2	—	50	57
	E 371	1,36	Паста	65	34
	M 410	—	—	—	—
	M 420	—	—	—	—
	SS 07	—	—	—	—

Примечание. T—для горячей вулканизации; S—для холодной вулканизации.

Продолжение табл. 8

Удлинение %	Электрическая прочность *в/мм*	Диэлектрическая постоянная	Водопоглощение за 7 дней при 20° %	Примечание
150 –200	—	—	—	S; покрытия на тканях
50—100	—	—	—	S; литые изделия, заливка электрокатушек
—	—	—	—	S; растворитель толуол или ксилол, пропитка
—	—	—	—	S; 2 сорта, содержащие катализатор; перед употреблением перемешивают; 80% сухого остатка в толуоле
—	—	—	—	T; ненаполненный каучук для различных целей
130	—	—	—	T
220	—	—	—	T; общего назначения
—	—	—	—	T; для прессования
100—110	—	4,4 (60 *гц*)	—	
80—90	—	4,5 (60 *гц*)	—	
60—70	—	5,6 (60 *гц*)	—	
200	—	3,2 (60 *гц*)	—	Для использования при низкой температуре
—	—	—	—	Для использования при низкой температуре (–85°)
—	—	—	—	T; паста для склейки и покрытий
—	—	—	0,85	То же
200	—	5,1 (60 *гц*)	—	
100	—	—	—	
—	—	—	—	Грунт для Е 390
—	—	—	—	Склеивающая паста, не требующая грунта
—	—	—	—	Паста для покрытий неэлектротехнического назначения

ЛИТЕРАТУРА*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДО 1953 г.

1. Abati G., Sul potere rifrangente e dispersivo del silicio nei suoi composti, Gazz. chim. ital. 27 (1897), 437.
2. Abrahamson E. W., Joffe J., Post H. W., Silicoorganic compounds, V. The preparation and properties of certain polyethers from tetrachlorosilane, hexachlorodisilane and hexachlorodisiloxane, J. Org. Chem. 13 (1948), 275; Chem. Abstr. (1948), 4921.
3. Abrahamson E. A., Reynolds C. A., Polarographic studies of some organochlorosilanes, Anal. Chem., 24 (1952), 1827.
4. Adelson D. E., Larsen R. G., Polymeric dialkenyl silicones, Brit. pat. 596668 (1948); Chem. Abstr. (1948), 3997.
5. Adwentowski K., Drozdowski E., Silikomethan při nízkých teplotách., Bull. intern. acad. sci., Cracovie (A) (1911), 330; Chem. Abstr. (1912), 1722.
6. Aelion, R., Loebel A., Eirich F., Hydrolysis of ethylsilicate, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), 5705.
7. Aggarwal E. H., Bauer S. H., The structure of hexamethylcyclotrisiloxane as determined by the diffraction of electrones on the vapor, J. Chem. Phys., 18 (1950), 42.
8. Agre C. L., Preparation and reactions of 1,2-dichlorovinyltrichlorosilane, J. Am. Chem. Soc., 71 (1949), 300; Chem. Abstr. (1949), 2571.
9. Agre C. L., Hilling W., Halogen substituted vinyltrichlorosilanes and ethyltrichlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3895.
10. Agre C. L., Hilling W., Observations on certain silanes containing bromine in side chains, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3899.
11. Ahsan A. M., Khundkar M. H., Synthesis of phenyl silicone, Pakistan J. Sci. Research 3 (1951), 10; Chem. Abstr. (1952), 6613.
12. Ahsan A. M., Khundkar M. H., Water-repellency of phenyl silicone, Pakistan J. Sci. Research 3 (1951), 60; Chem. Abstr. (1952), 6427.
13. Aihara A., Measurement of gaseous heat capacities of organic substances by the hot-wire method, I. Heat capacities and accommodation coefficients of carbon dioxide, CCl_4, $CHCl_3$, $SiCl_4$, CH_2Br_2, $CHBr_3J$. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 70 (1949), 384; Chem. Abstr. (1951), 2733.
14. Albrecht E., Silikony v lakarském průmyslu, Deut. Farben-Z. 6 (1952), 317; Chem. Abstr. (1952), 11701.
15. Organosilicon compounds, Brit. pat. 607811 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1607.
16. Alfrey T., Honn F. J., Mark H., Preparation, purification and polymerization of diethylsilicon dichloride, J. Polymer Sci. 1 (1946), 102; Chem. Abstr. (1946), 3396.

---

* Ввиду очень большого объема библиографии она приводится нами (с очень небольшими редакционными исправлениями) в том виде, в каком ее дает автор, хотя форма описания источника отличается от общепринятой. Исключение составляют работы русских авторов, которые мы приводим в оригинальном написании; у автора они даются или на чешском языке, или в чешской транскрипции. *Прим. ред.*

17. Anderson H. H., Alkyliodosilanes: methyl, propyl, butyl and amyl., J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 2351; Chem. Abstr. (1952), 10000.
18. Anderson H. H., Dialkylaminogermanes and dialkylaminosilanes, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), 1421.
19. Anderson H. H., Ethylsilicon isocyanates, Monopropylsilicon isocyanates and isothiocyanates, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 196.
20. Anderson H. H., Ethylsilicon isothiocyanates. Use of acidimetry without weighing., J. Am. Chem. Soc. 71(1949), 1801; Chem. Abstr. (1949), 6571.
21. Anderson H. H., Chloro (iso) cyanates of silicon, including rearrangements at high temperatures, J. Am. Chem. Soc., 66 (1944), 934; Chem. Abstr. (1944), 4528.
22. Anderson H. H., Chlorothiocyanates of P and Si, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 223; Chem. Abstr. (1945), 1366.
23. Anderson H. H., Methylanilinosilanes and ethylanilinosilanes, reactions of anilinosilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5802; Chem. Abstr. (1952), 6097.
24. Anderson H., Methyl silicon isothiccyanates, Molar refractions, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 3049; Chem. Abstr. (1948), 1878.
25. Anderson H. H., Monoethylgermanium and alkylsilicon esters. Dimethylgermanium diacetate, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 2371.
26. Anderson H. H., Phenylsilicon isothiocyanates, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1220; Chem. Abstr. (1948), 4545.
27. Anderson H. H., Phosphorus chlorthiocyanate and chlordiisocyanate, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945), 2176.
28. Anderson H. H., Pseudohalides of silicon; reaction of pseudohalides and halides, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 193.
29. Anderson H. H., Redistribution reaction in substituted fluorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2091.
30. Anderson H. H., Redistributions in halosilanes and alkylhalosilanes; alkyliodochlorosilanes and dimethylisocyanatochlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5804; Chem. Abstr. (1952), 6083.
31. Anderson H. H., Replacement of elements attached to silicon, germanium and phosphorus in some of their volatile compounds, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), 2761.
32. Anderson H. H., The silicon chlorobromides, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 859.
33. Anderson H. H., Seaton D. L., Rudnicki R. P. T., Alkyliodosilanes: Ethyl series and monododecyl, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 2144; Chem. Abstr. (1951), 10191.
34. Anderson T. F., Raman spectrum of tetraethylsilane, Vibrational resonance of tetraalkyls, J. Chem. Phys. 4 (1936), 161; Chem. Abstr. (1936), 2847.
35. Андрианов К. А., Электрическая изоляция, Сборник материалов, вып. 2, Главэлектропром, Москва, 1938.
36. Андрианов К. А., Электроизоляционные материалы, Госэнергоиздат, 1940.
37. Андрианов К. А., Кремнийорганические полимерные соединения, № 1, Госэнергоиздат, 1946.
38. Андрианов К. А., Пром. орг. хим. 6 (1939), 203.
39. Андрианов К. А., Хим. пром. 2 (1945), 1.
40. Андрианов К. А., ЖОХ 16 (1946), 487.
41. Андрианов К. А., ЖОХ 16 (1946), 633.
42. Андрианов К. А., ЖОХ 16 (1946), 639.
43. Андрианов К. А., ДАН СССР 28 (1940), 66.
44. Андрианов К. А., Искусственные смолы. Авт. свид. СССР 55899 (1937).
45. Андрианов К. А., Изоляционные материалы, Органические диэлектрики, Труды Всесоюзного электротехн. инст. (1940), 32; Хим. реферат. жур. (1940), 73.

46. Андрианов К. А., ЖОХ 8 (1938), 1255.
47. Андрианов К. А., Брейтман Б. М., Исследования в области кремнийорганических соединений, VIII. Кремнийорганические полимерные продукты из фенилсилантрихлорида и дифенилсиландихлорида, ЖОХ 17 (1947), 1522.
48. Андрианов К. А., Долгополов В., О промышленном способе получения хлористого бензсила, Пром. орг. хим. 5 (1938), 353.
49. Андрианов К. А., Грибанова О. И., ЖПХ, 6 (1946), 10.
50. Андрианов К. А., Грибанова О. И., ЖОХ 8 (1938), 558.
51. Андрианов К. А., Грибанова О. И., ЖОХ 8 (1938), 552.
52. Андрианов К. А., Грибанова О. И., Повышение гидрофобности керамического материала, Авт. свид. СССР 67149 (1946).
53. Андрианов К. А., Грибанова О. И., Чернякова, Вестник электропромышленности 10 (1945), 10.
54. Андрианов К. А., Грибанова О. И., Гамбарова Д. А., Карпова А. Л., Электричество 4 (1946), 39.
55. Андрианов К. А., Грибанова О. И., Каменская М. А., Алкил- или арилэфиры ортокремневой кислоты, Авт. свид. СССР 53544 (1938).
56. Андрианов К. А., Каменская М. А., ЖОХ 7 (1937), 2495.
57. Андрианов К. А., Каменская М. А., ЖОХ 8 (1938), 969.
58. Андрианов К. А., Соболевский М. В., Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1950.
59. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Химизм образования органополисилоксанов, ДАН СССР 82, 6 (1952), 909.
60. Андрианов К. А., Жданов А. А., Хим. пром. (1950), 329.
61. Андрианов К. А., Жданов А. А., Голубцов С. А., Соболевский М. В., Кремнийорганические соединения, Успехи химии 18 (1949), 145.
62. Antifoam agent. Chem. Eng. News 24 (1946), 1260; Chem. Met. Eng. 53 (1946), 169.
63. ASTM, D217—44T.
64. ASTM, D495—42.
65. ASTM, D676—44T (стр. 112—14).
66. ASTM, D736—43T (стр. 158—60).
67. Bonded glass cloth, Brit. Plastics 20 (1948), 92.
68. Die Chemie der Silikone im Dienste der Fahrzeugtechnik. Automobil Revue 43 (1947), 26.
69. Проспект фирмы Dow Corning, 1946.
70. Eye Injury from methyl silicate, Chem. Eng. News 24 (1946), 1690.
71. General Electric completes silicone plant at Waterford, Rubber Age 63 (1948), 483; Chem. Ind. 63 (1948), 220.
72. Проспект фирмы General Electric, 1948.
73. Heat-resistant finishes, Official Digest Federation Paint Varnish Production Clubs (1946); № 262, 534; Chem. Abstr. (1946), 1677.
74. Heat-resistant finishes, Paint, Oil, Chem. Rev. 110 (1947), № 23, 52, 54, 56; Chem. Abstr. (1948), 3589.
75. Heat resisting finishes have wide applications, Iron Age 154 (1944), 81, 160.
76. High speed oven used for baking varnish on armatures, Ind. Heating 13 (1946), 132.
77. Chemical engineering progress for peace: silicones, Chem. Met. Eng. 53 (1946), 132.
78. Insulation, electrical and thermal; silicon insulating varnishes and molding compounds protect motors, Product Eng. 19 (1948), 139.
79. Les composés organosilicieux (Silicones) et leur application industrielle, Schweiz. techn. Z. 44 (1947), 737.
80. Les silicones et l'automobile, La vie autom. 44 (1948), 101.
81. Les silicones et le silastic, Rev. gen. caout. 23 (1946), 294.

82. Новые полимерные материалы на основе кремнийорганических соединений, Природа 7 (1946).
83. Применение силиконов в качестве смазок, Бюро техн.-экон. инф., ЦНИТнефти, Москва, 1947.
84. Properties of silicone rubber, Engineering 167 (1949), 464.
85. Silicon: Zázrak novych hmot., Prům. prukopnik 9 (1946), 14.
86. Silicone and fluorine based products, Chem. Eng. News 30 (1952), 3939.
87. Silicone antifoam agents for lubricating oils, Petroleum 10 (1947), 132.
88. Silicone eye glass cleaner, Chem. Ind. 62 (1948), 776.
89. Silicone golf-ball center, Mech. Eng. 70 (1948), 343; Gen. Elec. R. 51 (1948), 50.
90. Silicone greases, R. Sci. Instr., 17 (1946), 78; Aero Digest 52 (1946), 72.
91. Silicone greases, coatings and motor insulation, Chem. Met. Eng. 53 (1946), 215.
92. Silicone greases for bearing lubrication at high or low temperatures, Power Plant Eng. 50, 7 July 1946, 86.
93. Silicone insulating materials, Electr. Engr. and Merchandiser 24 (1947), 121.
94. Silicone insulation for high temperatures, Machinery, 52 (1946), 173.
95. Silicone material production; Gen. Elec. completes new chemical plant, Plastics 8 (1948), 23.
96. Silicone molding compounds, Modern Plastics 25 (1948), 183.
97. Siliconen, Chem. Weekblad 43 (1947), 377.
98. Silicone oils, Chem. Eng. News 25 (1947), 3520.
99. Silicone oils designed for high temperature use, Elec. World 129 (1948), 174
100. Silicone resin treated magnet coils, Electrical Engineering 65 (1946), 412.
101. Silicone resins for protective coatings, Paint manufacture 16 (1946), 242.
102. Silicone rubber elastic to 500°F, Elec. World (1945), 138.
103. Silicone rubber. Gen. el. development, Rubber Age 56 (1944), 173.
104. Silicone rubber, Rubber Age 27 (1946), 293.
105. Silicone summary, Chem. Ind. 57 (1945), 638.
106. Silicone varnishes and electric motors, Rubber Age 1 (1947), 18.
107. Silicone window gasket, Mod. Plastics 25 (1948), 148.
108. Silicone tetrachloride and related products: silicones, silicic acid esters, finely divided silica (K_3); BIOS № 1081.
109. Silicones, Brit. Plastics 18 (1946), 459.
110. Silicones, Power and Works Eng. 41 (1946), 51.
111. Silicones and their application to the textile industry. Brit. Chem. Digest 2 (1948), 219.
112. Silicones; new family of fluids, gels, plastics and solids, Mech. Eng. 68 (1946), 38.
113. Silicones. Truly new materials for industry, Steel 118 (1946), 78.
114. Symposium on organic insulating materials. Conference on electrical insulation, Annual report of Div. Eng. and Ind. Research (1949), 42.
115. Test of silicones for shipboard use, Electrical Engineering 66 (1947), 647.
116. The chemistry of silicones, Rubber Age 28 (1947), 240.
117. Use of silicone greases increases operating temperature range of electric machines, Elec. News 54 (1945), 47.
118. Uses of silicone rubber. Expand in high temperature field, Steel 119 (1946), 86.
119. Varying silicone formulations, Mod. Plastics 22 (1945), 112, 196, 198.
120. Will silicones be useful in mining industry, Eng. and Min. J. 147 (1946), 72.
121. Anthoine R., Vlastnosti silikonu a jejich poûziti, Genie civil 129 (1952), 270, Chem. Abstr. 46 (1952), 11758.
122. Appelle F., Silikony, novè elektroisolaèní hmoty, Rev. Gén. Electricité 55 (1946), 99; Chem. Abstr. (1947), 621.
123. Araki T., Organic silicon compounds and their industry, J. Japan. Chem. 2 (1948), 414.

124. Araki T., Osuga K., Yoshino S., Silicone resins, I. Preparation of silicon resins by the Grignard method, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 45 (1950), 93.
125. Арбузов Б. А., Шавша Т. Г., О дипольных моментах и структуре эфиров ортоугольной, ортокремневой и ортотитановой кислот, ДАН СССР 79, 4 (1951), 599.
126. Арбузов Б. А., Пудовик А. Н., Кремнийфосфорорганические производные, ДАН СССР 59 (1948), 1433.
127. Арбузов Б. А., Виноградова В. С., Парахоры и структура эфиров ортомуравьиной, ортоугольной и ортокремневой кислот, ДАН СССР 60 (1948), 799.
128. Arntzen C. E., Apparatus for continuous-process Grignard reaction, U. S. pat. 2414505 (1947).
129. Arntzen C. E., Rowley R. D., Recent progress made in silicone rubber materials, Materials and Methods 30 (1949), 73; Chem. Abstr. (1949), 9516.
130. Arntzen C. E., Rowley R. D., Silicone coatings protect metals against severe service conditions, Materials and Methods 35 (1952), 82; Chem. Abstr. (1952), 2469.
131. Ashburn H. V., Barnett R. S., Lubricating grease composition, U. S. pat. 2508741 (1950).
132. Aston J. G., Isserow S., Szasz G. J., Kennedy R. M., An empirical correlation and method of calculation of barriers hindering internal rotation, J. Chem. Phys. 12 (1944), 336; Chem. Abstr. (1944), 5442.
133. Aston J. G., Kennedy R. M., Hindered internal rotation of methyl groups; the entropy of silicon tetramethyl, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 2567; Chem. Abstr. (1950), 7678.
134. Aston J. G., Kennedy R. M., Messerly G. H., The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization and the vapor pressure of silicon tetramethyl, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 2343; Chem. Abstr. (1941), 7277.
135. Atkins D. C., Murphy C. M., Saunders C. E., Polymethylsiloxanes —thermal and oxidation stabilities, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1395; Chem. Abstr. (1948), 1188.
136. Atkinson W. B., Silicon rubber insulation, U. S. pat. 2557928 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8801.
137. Attree V. H., Silicones for the viscous damping of galvanometer mountings, J. Sci. Instrum. 25 (1948), 423.
138. Auren T. E., Über die Absorption der X-Strahlen, Philos. Magazine 6, 33 (1917), 471—87; Ch. Zbtt. 88 (1917, II), 519.
139. DBR. pat. 803895 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5453.
140. DBR. pat. 803079 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5453.
141. Backer H. J., Dreuth W., Esters des acides têtraselenoorthosilicique,-orthogêrmanique et-orthostannique, Rec. trav. chim. Pays-Bas 70 (1951), 559; Chem. Abstr. (1952), 5476.
142. Backer H. J., Hurenkamp J. B. G., Esters des acides tétraseleno-orthogêrmanique et -orthostannique, Rec. trav. chim. Pays-Bas 61 (1942); 802; Ch. Zbtt. (1943, I), 1564; Chem. Abstr. (1944), 3565.
143. Backer H. J., Klasens H. A., Esters mixtes de l'acide tétrathio-orthosilicique, Rec. trav. chim. Pays-Bas 61 (1942), 500—12; Ch. Zbtt. (1943, I), 1564; Chem. Abstr. (1944), 3564.
144. Backer H. J., Stienstra F., Êthers radiaires de l'acide tétrathioorthosilicique, Rec. trav. chim. Pays-Bas 51 (1932), 1197.
145. Backer H. J., Stienstra F., Êthers radiaires de l'acide tétrathioorthosilicique, II, Rec. trav. chim. Pays—Bas 52 (1933), 912.
146. Backer H. J., Stienstra F., Êthers radiaires des acides têtrathioorthosilicique et tétrathioorthogermanique, Rec. trav. chim. Pays—Bas 54 (1935), 607; Chem. Abstr. (1936), 3773; Ch. Zbtt. (1935. II), 3086.

147. Backer H. J., Stienstra F., Chlortrithioorthosilicoameisensäuretertiärbutylester, Rec. trav. chim. Pays-Bas 54 (1935), 38; Ch. Zbtt. (1935, I), 2161.
148. Bailey D. L., Sommer L. H., Whitmore F. C., Some reactions of trialkylaminosilanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 435.
149. Baker E. B., Barry A. J., Hunter M. J., Dielectric constants of dimethylsiloxane polymers, Ind. Eng. Chem. 38 (1946), 1117.
150. Baker H. R., Zisman W. A., Additives for silicone oils, U. S. pat. 2447483 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7076.
151. Balis E. W., Gilliam W. F., Hadsell E. M., Liebhafsky H. A., Winslow E. H., Density data for two methylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1654; Chem. Abstr. (1948), 5415.
152. Balis E. W., Liebhafsky H. A., Lower flammability limits of methylchlorosilanes, Ind. Eng. Chem. 38 (1946), 538; Chem. Abstr. (1946), 4216.
153. Balis E. W., Liebhafsky H. A., Getz D. H., Flammabilities of four chlorosilanes and methylchloride, Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 1459; Chem. Abstr. (1949), 7229.
154. Barrett J. W., Emblem H. G., Roebuck D. S. P., Scott H. P., Silicones. Their production and uses, J. Soc. Chem. Ind. (London), Chem. Eng. Group, Advance copy (1950).
155. Barrington M. G., Fleat D. E., McLaughlin R. R., The water repellency of silicone-treated, sintered glass plates, Can. J. Research 28F (1950); 461; Chem. Abstr. (1951), 2724.
156. Barry A. J., Aromatic halosilanes. a) U. S. pat. 2499561 (1950); Chem. Abstr. (1950), 5907; b) Brit. pat. 669219 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7119.
157. Barry A. J., Diorganomonochlorosilanes, Brit. pat. 622970 (1949); Chem. Abstr. (1950), 658.
158. Barry A. J., Higher alkoxyhalosilanes, U. S. pat. 2438736 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5046.
159. Barry A. J., Monoaryldihalosilanes, Brit. pat. 618403; Chem. Abstr. (1949), 5791.
160. Barry A. J., Organohalosilanes, U. S. pat. 2572302 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3556.
161. Barry A. J., Organohalosilanes, U. S. pat. 2476539 (1946); Chem. Abstr. (1949), 8743.
162. Barry A. J., Organopolysiloxane resins, U. S. pat. 2460799 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3233.
163. Barry A. J., Organosilicon esters, U. S. pat. 2405988 (1946); Chem. Abstr. (1947), 477.
164. Barry A. J., Phenylene-linked organopolysilanes, U. S. pat. 2557931 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8816.
165. Barry A. J., Polymeric organosilicon compounds, Brit. pat. 671747 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9338.
166. Barry A. J., Rendering hydrophilic substance water repellent, U. S. pat. 2469625 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6420.
167. Barry A. J., Siloxanes having a hydrogen atom directly attached to silicon atoms, U. S. pat. 2590812 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5892.
168. Barry A. J., Viscometric investigation of dimethylsiloxane polymers, J. Applied Phys. 17 (1946), 1020; Chem. Abstr. (1947), 1132.
169. Barry A. J., DePree L., Alkylsilicon halides, U. S. pat. 2488487; Chem. Abstr. (1950), 2547.
170. Barry A. J., DePree L., Gilkey J. W., Silicon halides. a) Brit. pat. 645230 (1950); Chem. Abstr. (1950), 3864; b) U. S. pat. 2474087, Chem. Abstr. (1950), 3006.
171. Barry A. J., DePree L., Gilkey J. W., Hook D. E., Reactions of olefins and chlorohydrosilanes, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 2916; Chem. Abstr. (1948), 1876.

172. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Aromatic silanes, U. S. pat. 2546330; Chem. Abstr. (1951), 8041.
173. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Organohalosilanes. Brit. pat. 632824 (1949); Chem. Abstr. (1950), 5378.
174. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Organohalosilanes. Brit. pat. 635645; Chem. Abstr. (1950), 6882.
175. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Organosiloxanes, Brit. pat. 633732 (1949); Chem. Abstr. (1951), 3409.
176. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Phenyltrichlorosilane, U. S. pat. 2591668 (1952); Chem. Abstr. (1952), 11239.
177. Barry A. J., Gilkey J. W., Alkylsesquisiloxanes. a) U. S. pat. 2465188 (1949); Chem. Abstr. (1940) 6221; b) Brit. pat. 657169 (1951); Chem. Abstr. (1952) 3556.
178. Barry A. J., Gilkey J. W., Carboxyorganopolysiloxanes. a) Brit. pat. 669790 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10681; b) U. S. pat. 2601237 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10681.
179. Barry A. J., Gilkey J. W., Carboxyphenylpolysiloxane—polyhydric alcohol copolymers. a) U. S. pat. 2570090 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3803; b) Brit. pat. 669791 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7823.
180. Barry A. J., Gilkey J. W., Copolymeric siloxanes, U. S. pat. 2495362 (1950).
181. Barry A. J., Gilkey J. W., Dimethylsilicon dichloride, Brit. pat. 642630 (1950).
182. Barry A. J., Gilkey J. W., Ethylmethylpolysiloxanes, U. S. pat. 2495369 (1950); Chem. Abstr. (1950), 3299.
183. Barry A. J., Gilkey J. W., Siloxane polymers, U. S. Reissue 23502; Chem. Abstr. (1952), 8415.
184. Barry A. J., Gilkey J. W., Tolyldimethylchlorosilane, U. S. pat. 2500652 (1950).
185. Barry A. J., Gilkey J. W., DePree L., Silicon halides, U. S. pat. 2474087 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3006.
186. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Halosilane. a) U. S. pat. 2556462 (1951); Chem. Abstr. (1952), 534; b) Brit. pat. 653300 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7113.
187. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Organohalosilanes, U. S. pat. 2510853 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8943.
188. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Organohalosilanes, U. S. pat. 2511820; Chem. Abstr. (1950), 8370.
189. Barry A. J., Merrill E. E., Organosiloxanes, U. S. pat. 2483963 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2011.
190. Barton E., Williams E. V., Experimental determination of jacket film heat transfer coefficients for Merrill oil, Dowtherm and tetracresylsilicate, Trans. Inst. Chem. Eng. 28 (1950), 149.
191. Barton V. P., Lindsay G. A., The K x-ray absorption edge of silicon, Phys. Rev. 71 (1947), 406; Chem. Abstr. (1947), 6465.
192. Bass S. L., Plastic dielectric composition and shielded spark plug terminal construction comprising same, U. S. pat. 2428608 (1947); Chem. Abstr. (1948), 414.
193. Bass S. L., Silicon insulating materials, Elec. Eng. 24 (1947), 121; Chem. Abstr. (1947), 6429.
194. Bass S. L., Silicone rubber—a new synthetic elastomer, Proc. Rubber Techn. Conf. (London) (1948), 17; Chem. Abstr. (1950), 4276.
195. Bass S. L., Silicones. New engineering materials, Chem. and Ind. (1947), 171; Chem. Abstr. (1947), 3997.
196. Bass S. L., Hunter H. J., Kauppi T. A., Silicones as electrical insulating materials, Trans. Electrochem. Soc. 90 (1946), 25; Chem. Abstr. (1947), 311.
197. Bass S. L., Hyde J. F., Britton E. C., McGregor R. R., Silicones—high polymeric substances, Modern Plastics 22, (3), (1944), 124, 212, 214 (Overseas ed.: (1944), 28, 79); Chem. Abstr. (1945), 1321.

198. Bass S. L., Hyde J. F., McGregor R. R., Silicones, New silica-based plastics of interest to the ceramic industry, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1946), 66; Chem. Abstr. (1946), 2600.
199. Bass S. L., Kauppi T. A., Silicones—a new class of high polymers to the radio industry, Proc. Inst. Radio Engrs. 33, 441 (1945); Chem. Abstr. (1945), 5125.
200. Basset E. A., Emblem H. G., Frankel M., Ridge D., Use of the Wurtz-Fittig reaction in the preparation of organosubstituted silanes, J. Soc. Chem. Ind. 67 (1948), 177; Chem. Abstr. (1949), 124.
201. Bates O. K., Thermal conductivities of liquid silicones, Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 1966; Chem. Abstr. (1949), 8777.
202. Baxter G. P., Weatherill P. F., Holmes E. O., A revision of the atomic weight of silicon. The analysis of silicon tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 52 (1920), 1194.
203. Bayside, Process of producing solidified fuels, U. S. pat. 2046209 (1934).
204. Bažant V., Silikony, Za soc. vědu a techniku, 1 (1951), 397.
205. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J., Šorm F., Nový způsob impregnace, Čs. pat. 82640 (1952).
206. Bažant V., Rathouský J., Chvalovský V., Šorm F., Způsob přípravy organokřemičitých polymerů, Čs. pat. 82655 (1952).
207. Bažant V., Rathouský J., Šorm F., Nový způsob přípravy organo-křemičitých sloučenin, Čs. pat. 79960 (1950).
208. Bažant V., Vavruska M., Kadlec M., Šorm F., Nepřetržitá příprava Grignardova činidla, Čs. pat. přihl. PV 6/51.
208a. Behaghel O., Seibert H., Über Zusammenhänge zwischen Schmelzpunkt und Molekulargewicht. (Zugleich III. Mitteil. über Arylselenhalogenide), Ber. 66 (1933), 922.
209. Bechtold M. F., Coated methylmethacrylate polymers, U. S. pat. 2404357 (1946).
210. Bechtold M. F., Coated polymethyl methacrylate, U. S. pat. 2440741 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5273.
211. Bechtold M. F., Pinkney P. S., Improving surface characteristics of solid organic polymers, U. S. pat. 2404426 (1946); Chem. Abstr. (1946), 6296.
212. Organické sloučeniny křemíku, Fr. pat. 827975; Chem. Abstr. (1928), 7170.
213. Benkeser R. A., The reaction of sodium with organosilanes at elevated temperatures, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5314.
214. Benkeser R. A., Brumfield P. E., Aminoaryltrialkylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 253.
215. Benkeser R. A., Brumfield P. E., Nitration of organosilicon sompounds with copper nitrate, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 4770.
216. Benkeser R. A., Currie R. B., Acylation reaction with organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1780; Chem. Abstr. (1948), 6358.
217. Benkeser R. A., Foster D. J., The reaction of organosilanes with sodium potassium alloy, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 4200.
218. Benkeser R. A., Landesman H., The oxidation of organosilanes with seleniumdioxide, J. Am. Chem. Soc. 71 (1947), 2493.
219. Benkeser R. A., Landesman H., Forster D. J., The formation of arylsilylpotassium compounds, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 648.
220. Benkeser R. A., Riel F. J., The reactions of some triarylsilanes with methyllithium and phenylisopropylpotassium, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 3472; Chem. Abstr. (1952), 5539.

221. Benkeser R. A., Severson R. G., The preparation and reactions of triphenylsilylpotassium, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 1424; Chem. Abstr. (1951), 10208.
222. Berberich L. J. Anderson O. E., Phenylalkylpolysiloxanes, U. S. pat. 2590493 (1952); Chem. Abstr. (1952).
223. Bergendall C. J., Libby C. E., Beater sizing with the silicones, Paper Trade J. 125 (1947), 40; Chem. Abstr. (1947), 6414.
224. Berhenke L. F., Byers L. W., Catalytic curing of organosiloxane resins, U. S. pat. 2521672 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2260.
225. Besson A., Observations sur les siliciures d'hydrogène, Compt. rend. 154 (1912), 1603.
226. Besson A., Fournier L., Action du gaz chlorhydrique sur le silicium amorphe, Compt. rend. 148 (1909), 555.
227. Besson A., Fournier L., Obtention de nouveaux chlorures de silicium de la série silicométhanique, Compt. rend. 148 (1909), 839.
228. Besson A., Fournier L., Sur les composés bromés et hydrobromés du silicium, Compt. rend. 151 (1910), 1055.
229. Besson A., Fournier L., Sur les chlorobromures et chloroiodures de silicium, Compt. rend. 152 (1911), 603.
230. Bidaud A. F., Methylsiloxanes, U. S. pat. 2556897 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1027.
231. Bidaud A. F., Producing a siliceous composition, U. S. pat. 2567316 (1951).
232. Bidaud A. F., Les siloxanes, Fr. pat. 945792 (1949); Chem. Abstr. (1951), 5175.
233. Bidaud A. F., Ceyzeriat L., Stable alkyl polysiloxane resins, U. S. pat 2584835 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4846.
234. Bidaud A. F., Dumont P., Organokremičité slouceniny. a) Fr. pat. 950583 (1949); Chem. Abstr. (1951), 5713; b) Fr. pat. 950585 (1949).
235. Bidaud A. F., Dumont P., Organosilicon derivatives, U. S. pat. 2573302 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7582.
236. Biddle A., Laminating adhesives and their applications, Paper Trade J. 122 (1946), № 23, 34; Chem. Abstr. (1946), 5293.
237. Bidlack V. C., Review of new raw materials, Paint Ind. Mag. 62 (1947), 279, 281; Chem. Abstr. (1947), 7138.
238. Biefeld L. P., Glass fiber strand, U. S. pat. 2392805 (1946); Chem. Abstr. (1946), 2952.
238a. Bichowsky T. R., Rossini F. D., The thermochemistry of the chemical substances, Reinhold Publ. Corp., New York, 1939.
239. Biltz W., Sapper A., Alkylverbindungen von Metallen und Halbmetallen. Über Molekular-und Atomvolumina, Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930), 378.
240. Bishkin S. L. et al., Heat-resistant finishes, Paint Oil, Chem. Rev. 109 (1946), 46; Chem. Abstr. (1947), 1114.
241. Bjerrum N., Józefowicz E. Z., Studien über Ionenverteilungskoeffizienten, II. Löslichkeiten von Tetraäthylsilan und Tetraäthylammoniumhalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln, Z. physikal. Chem. 159A (1932), 194.
242. Bjorksten J., Yaeger L. L., Vinylsilane size for glass fabric, Modern Plastics 29 (1952), 124, 188; Chem. Abstr. (1952), 8891.
243. Black G., Sanders H., Analysis of heat-resistant paints, Product Eng. 18 (1947), 85; Chem. Abstr. (1948), 4767.
244. Blake J. T., Synthetic rubbers and resins as insulation for wires and cables, India Rubber World 118 (1948) 216; Chem. Abstr. (1948), 7086.
245. Bley R. S., Herstellung von matter Kunstseide, Bändern, Filmen und dergleichen aus Viskose oder Cu Oxydamoniak-cellulosische Lösung, U. S. pat. 2030736 (1936).
246. Bley R. S., Herstellung von matter Kunstseide, Bändern, Filmen und dergleichen aus Viskose oder Cu Oxydamoniak-cellulosische Lösung, U. S. pat. 2030737 (1936).

247. Bley R. S., Herstellung von matter Kunstseide, Bändern, Filmen und dergleichen aus Viskose oder Cu Oxydamoniak-cellulosische Lösung, U. S. pat. 2030738 (1936).
248. Bley R. S., Herstellung von matter Kunstseide, Bändern, Filmen und dergleichen aus Viskose oder Cu Oxydamoniak-cellulosische Lösung, U. S. pat. 2030739 (1936); Ch. Zbtt. (1936), II, 1468.
249. Blitz W., Lemke A., Über Molekular- und Atomvolumina. Alkylverbindungen von Metallen und Halbmetallen, Z. anorg. allgem. Chem. 186 (1930), 387.
250. Blix M., Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrabromid bei Gegenwart von $AlBr_3$; Entstehung von Siliciumsulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$, aus dem Siliciumsulfobromid $SiSBr_2$, Ber. 36 (1903), 4218
251. Bluestein B. A., Alkylfluorosilanes, U. S. pat. 2519879 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2017.
252. Bluestein B. A., Linear silmethylensiloxane, U. S. pat. 2452895 (1948); Chem. Abstr. (1949), 3656.
253. Bluestein B. A., Polysilmethylene compounds and their siloxyderivatives, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3068; Chem. Abstr. (1949), 563.
254. Bluestein B. A., Pyridylchlorosilanes, U. S. pat. 2584665 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4279.
255. Bluestein R. A., Trimethylisothiocyanatosilane, U. S. pat. 2559340 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1581.
256. Bohnhefter K. F., Über die Existenz von gasförmigen Siliciummonoxyd, Z. phys. Chem. 131 (1928), 363.
257. Boldebuck E. M., Esters of ethynylsiliconic acid, U. S. pat. 2551924 (1951).
258. Bollinger L. C., Dispersion of foam-reducing silicon-containing compounds, U. S. pat. 2435124 (1948); Chem. Abstr. (1948), 2761.
259. Boltz D. F., Mellon M. G., Determination of phosphorus, germanium, silicon and arsenic by the heteropoly blue method, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19 (1947), 873; Chem. Abstr. (1948), 57.
260. Bolzani W., Herstellung von Alkyl-oder Alkylenestern anorganischer Säuren. DRP 459738 (1928); Ch. Zbtt. (1928, II), 1716.
261. Bond D. C., Halosilane treatment of oil-bearing formations, U. S. pat. 2469354 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5582.
262. Bondi A., The properties of fluorocarbon and polysiloxane fluids, J. Phys. Colloid Chem. 55 (1951), 1355; Chem. Abstr. (1952), 3358.
263. Bondy C., Reiser K., Campbell A. H., Organosubstituted silicon compounds, Brit. pat. 612822 (1948); Chem. Abstr. (1949), 4286.
264. Booth H. S., Inorganic Syntheses I. I. Silico bromoform, 2. Higher chlorides of silicon, Chem. Abstr. (1942), 2486.
265. Booth H. S., Carnell P. H., Ethyltrichlorosilane and its fluorination products, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2650; Chem. Abstr. (1947), 1600.
266. Booth H. S., Halbedel H. S., The fluorination of *n*-propyltrichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2652; Chem. Abstr. (1947), 1600.
267. Booth H. S., Jarry R. L., Methyldichlorosilane and its fluorination products, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 971; Chem. Abstr. (1949), 5739.
268. Booth H. S., Martin W. F., Methyltrichlorosilane and its fluorination products, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2655; Chem. Abstr. (1947), 1600.
269. Booth H. S., Osten R. A., The fluorination of chlorodisiloxane. Silicon oxyfluoride, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1092.
270. Booth H. S., Schwartz A. A., Preparation and fluorination of *n*-butyltrichlorosilane. J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2662; Chem. Abstr. (1947), 1061.

271. Booth H. S., Spessard D. R., Isopropyltrichlorosilane and its fluorination products, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2660; Chem. Abstr. (1947), 1601.
272. Booth H. S., Stillwell W. D., Fluorination of trichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934), 1531.
273. Booth H. S., Stillwell W. D., Trichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934), 1529.
274. Booth H. S., Stillwell W. D., Swinehart C. F., The fluorochlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 1333.
275. Booth H. S., Suttle J. F., The preparation and fluorination of dimethyl and trimethylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2658; Chem. Abstr. (1947), 1601.
276. Booth H. S., Swinehart C. F., The fluorochlorides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 4750.
277. Booth H. S., Freedman M. L., Cleavage of silicones by hydrogen fluoride, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2847.
278. Bowden K., Brande E. A., Jones E. R. H., Light absorption, III. Auxochromic properties and the periodic system. J. Chem. Soc. (1946), 948; Chem. Abstr. (1947), 945.
279. Bowman A., Evans E. M., Silicon modified alkyd resins, Brit. pat. 583754 (1947); Chem. Abstr. (1947), 3319.
280. Bowman A., Evans E. M., Myles R. J., Payman L. C., Organic silicon compounds, Brit. pat. 613648 (1948); Chem. Abstr. (1949), 3556.
281. Boye F., Post H. W., Silicoörganic compounds. XIV. Alkoxyderivatives of the isomeric (chloroethyl) trichlorosilanes, J. Org. Chem. 16 (1951), 391.
282. Boye F., Post H. W., Silico-organic compounds, XIX. Trialkoxyalkylsilanes, J. Org. Chem. 17 (1952), 344.
283. Boyle A. J., Hughey V. V., Photometric estimation of silicon in magnesium and magnesium alloys, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), 618.
284. Brabson J. A., Harvey I. W., Maxwell G. E., Schaeffer O. A., Photometric determination of silica in aluminous materials, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), 705.
285. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Wardlaw W., Structural chemistry of the alkoxides. Part I. Amyloxides of silicon, titanium and zirconium, J. Chem. Soc. (1952), 2027.
286. Braithwaite C. H., Oils for instrument bearings, Aero Digest 53 (1946), 94, 97; Chem. Abstr. (1946), 7582.
287. Braley O. A., Organopolysiloxane compositions, U. S. pat. 2504388 (1950); Chem. Abstr. (1950), 6196.
288. Brewer S. D., Phenyltrichlorosilane, U. S. pat. 2594860 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
289. Brewer S. D., Polysiloxanes, U. S. pat. 2519881 (1950); Chem. Abstr. (1952), 3753.
290. Brewer S. D., Trimethylcyklotrisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3962; Chem. Abstr. (1949), 1316.
291. Brewer S. D., Haber Ch. P., Alkylsilazanes and some related compounds, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3888; Chem. Abstr. (1949), 1315.
293. Bridgman P. W., The effect of pressure on the melting of several methylsiloxanes, J. Chem. Phys. 19 (1951), 203; Chem. Abstr. (1951), 6449.
294. Brintzinger H., Trömer B., Ein Beitrag zur Kenntnis der molekulardispersen Kieselsäure, Z. anorg. Chem. 181 (1929), 237.
295. Alkenyl silane interpolymers, Brit. pat. 641268 (1950); Chem. Abstr. (1951), 391.
296. Alkyd-polysiloxane resins, Brit. pat. 650247 (1951); Chem. Abstr. (1951). 7375.

297. Alkylation of halosilanes, Brit. pat. 609173 (1948); Chem. Abstr. (1950) 6426.
298. Alkylation of silanes, Brit. pat. 622323 (1949); Chem. Abstr. (1949), 8398.
299. Alkylfluorosilanes, Brit. pat. 657152 (1950); Chem. Abstr. (1952), 7113.
300. Alkylhalosilanes, Brit. pat. 609172 (1948); Chem. Abstr. (1950), 6426.
301. Alkyl orthosilicates, Brit. pat. 629138 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4022.
302. Aroxysilicones, Brit. pat. 548912; Chem. Abstr. (1944), 5521.
303. Azeotropic mixtures of chlorosilanes, Brit. pat. 591857 (1947).
304. Azeotropic mixtures of chlorosilanes, Brit. pat. 591860 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1316.
305. Codensation product, Brit. pat. 542655 (1942); Chem. Abstr. (1942), 3877.
306. Curing of hydrocarbon-substituted polysiloxane resins, Brit. pat. 650993 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7375.
307. Cyclic organoaminosilanes, Brit. pat. 650822 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2564.
308. Cyclopolysiloxanes, Brit. pat. 632955 (1949).
309. Dialkylchlorosilanes, Brit. pat. 637941 (1949); Chem. Abstr. (1950), 9473.
310. Dialkyl-substituted dihalosilanes, Brit. pat. 645314 (1950); Chem. Abstr. (1951), 4094.
311. Dimethylsilicone elastomers, Brit. pat. 592018 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1081.
312. Dimethylsilicone elastomers, Brit. pat. 594481 (1947).
313. Dimethylsilicone elastomers, Brit. pat. 594506 (1947); Chem. Abstr. (1948), 2809.
314. Dimethylsilicone elastomers, Brit. pat. 629486 (1949).
315. Dimethylsilicone elastomers, Brit. pat. 629642 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2271.
316. Dimethylsilicone products, Brit. pat. 592456 (1947); Chem. Abstr. (1943), 1762.
317. Dimethylsilicone solutions, Brit. pat. 594508 (1947); Chem. Abstr. (1948), 3219.
318. Dimethylsiloxane polymer, Brit. pat. 658640 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4348.
319. Fluorinated organo-polysiloxanes, Brit. pat. 659439 (1951).
320. 2-Haloethoxy silicon compounds, Brit. pat. 591771 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1316.
321. Hydrocarbon-substituted halogenosilanes, Brit. pat. 622516 (1949); Chem. Abstr. (1919), 7752.
322. Hydrocarbon-substituted halogenosilanes, Brit. pat. 628042 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4023.
323. Hydrocarbon-substituted halogenosilanes, Brit. pat. 627764 (1949).
324. Hydrogenation of halosilanes, Brit. pat. 609134 (1948); Chem. Abstr. (1950).
325. Hydrolysis of organosilicon halides. a) Brit. pat. 585626 (1947); Chem. Abstr. (1950). b) U. S. pat. 2390378 (1945); Cem. Abstr. (1946), 4250.
326. Improvements in and relating to di- and (trichlormethyl)-chlorosilanes and their hydrolysis products, Brit. pat. 610899 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3441.
327. Improvements in and relating to (chloromethyl) silicon compounds, Brit. pat. 610898; Chem. Abstr. (1949), 3441.
328. Improvements in and relating to polysiloxane resins, Brit. pat. 597834 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4793.
329. Brit. pat. 616320 (1949); Chem. Abstr. (1919), 5637.
330. Improvement in methods for preparing organosilicon halides, Brit. pat. 626353 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3518.
331. Improvements in preparing silicone resins, Brit. pat. 590736 (1947); Chem. Abstr. (1948), 411.
332. Improvements in thepreparation of alkenyl-substituted chlorosilanes, Brit. pat. 618608 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6220.

333. Improvements relating to organopolysiloxanes. Brit. pat. 651543 (1951); Chem. Abstr. (1951), 130.
334. Linear polysiloxanes, Brit. pat. 632954 (1949); Chem. Abstr. (1950), 7866
335. Liquid polysiloxane oils, Brit. pat. 638317 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8104.
336. Liquid polysiloxanes, Brit. pat. 638586 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8104.
337. Liquid silicones, Brit. pat. 574003 (1945); Chem. Abstr. (1945), 6163.
338. Methyl (aryl) silicones, Brit. pat. 548911 (1942); Chem. Abstr. (1944), 551.
339. Methyl silicone elastomers containing silicon bonded vinyl radicals, Brit. pat. 618451 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5624.
340. Methylsilicone gums and elastomers, Brit. pat. 618452 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5625.
341. Methylsilicone gums and elastomers, Brit. pat. 618453 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5625.
342. Methylsilicone resins, Brit. pat. 592522 (1947); Chem. Abstr. (1948); 410, 1759.
343. Methylvinylpolysiloxane-methylmethacrylate copolymers, Brit. pat. 620693 (1949); Chem. Abstr. (1919), 7262.
344. Organodihalogenosiloxanes, Brit. pat. 631018 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4492.
345. Organohalosilanes, Brit. pat. 626519 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2547.
346. Organosilicon compounds, Brit. pat. 643941 (1950); Chem. Abstr. (1951), 7585.
347. Organosilicon compounds, Brit. pat. 590654 (1947); Chem. Abstr. (1948), 586.
348. Organosilicon halides, Brit. pat. 663730 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11228.
349. Organosilicon halides, Brit. pat. 661094 (1951); Chem. Abstr. (1950), 5365.
350. Organosilicon halides, Brit. pat. 575667; Chem. Abstr. (1947), 6894.
351. Organosilicon halides, Brit. pat. 575668 (1946); Chem. Abstr. (1947), 6894.
352. Organosilicon halides, Brit. pat. 575669 (1946); Chem. Abstr. (1947), 6894.
353. Organosilicon halides, Brit. pat. 575673 (1946).
354. Organosilicon halides, Brit. pat. 575674 (1948); Chem. Abstr. (1948), 202.
355. Organosilion chlorides, Brit. pat. 591810 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1316.
356. Organosilicon polymeric compounds, Brit. pat. 552640 (1943); Chem. Abstr. (1944), 5028.
357. Organosilicon polymers, Brit. pat. 586187 (1947); Chem. Abstr. (1948), 2266.
358. Organosilicon resin. mat., Brit. pat. 572230 (1945); Chem. Abstr. (1947), 6768.
359. Organosubst. halosilanes, Brit. pat. 645103 (1950); Chem. Abstr. (1951), 402.
360. Polymeric organosiloxanes, Brit. pat. 638313 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8166.
361. Polymerizable polysiloxane compounds and copolymers, Brit. pat. 620692 (1949); Chem. Abstr. (1949), 7262.
362. Polysiloxane resins, Brit. pat. 647322 (1950); Chem. Abstr. (1951), 6870.
363. Polysiloxane resins., Brit. pat. 624019 (1949); Chem. Abstr. (1954), 8728.
364. Recovering silver, Brit. pat. 633119 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4644.
365. Removal of silicon-bonded chloromethyl radicals from polysiloxanes, Brit. pat. 611495 (1945); Chem. Abstr. (1949), 3238.
366. Resinous Si condensation products, Brit. pat. 551649 (1943); Chem. Abstr. (1944), 3053.
367. Separation of azeotropes of chlorosilanes, Brit. pat. 630724 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3518.
368. Separation of chlorosilanes mixture, Brit. pat. 646481 (1950); Brit. Abstr. B-II (1951), 312.
369. Separation of trimethylchloro- and tetrachlorosilanes, Brit. pat. 670476 (1950); Chem. Abstr. (1952), 8894.

3 70. Silicone resins, Brit. pat. 599522 (1948); Chem. Abstr. (1943), 6574.
371. Silicone resins, Brit. pat. 599221 (1947); Chem. Abstr. (1948), 410.
372. Stabilizing organosubstituted polysiloxanes, Brit. pat. 650800 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7822.
373. Substituted polysiloxanes, Brit. pat. 653257 (1951); Chem. Abstr. (1952), 781.
374. Tetraallylsilane polymers, Brit. pat. 616320 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5637.
375. Tetrachloroethylene and chlorosilanes, Brit. pat. 575672 (1945); Chem. Abstr. (1947), 6894.
376. Tetramethylsilicate, Brit. pat. 630644 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3514.
377. Treatment of organic silicols ans products thereof, Brit. pat. 549081 (1952); Chem. Abstr. (1944), 552.
378. Trimethylhalophenylsilanes, Brit. pat. 626515 (1949).
379. Tris (trimethylsilyl) borate, Brit. pat. 643298 (1950); Chem. Abstr. (1951), 7819.
380. Britton K. C., Berhenke F. L., Organosiloxane polymers, U. S. pat. 2521673 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2265.
381. Britton E. C., Byers L. W., Organosiloxane resins, U. S. pat. 2521674 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2260.
382. Britton E. C., White H. C., Heat-hardenable organopolysiloxane resins, U. S. pat. 2571533 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3323.
383. Britton E. C., White H. C., Organosiloxane polymers, U. S. pat. 2476132 (1949); Chem. Abstr. (1949), 8210.
384. Britton E. C., White H. C., Moyle C. L., Polymerization of organopolysiloxanes, U. S. pat. 2460805 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3238.
385. Brockway L. O., Beack J. Y., The electron diffraction investigation of the molecular structure of disilane, trichlorosilane and hexachlorodisilane, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 1836.
386. Brockway L. O., Coop J. E., An investigation of the chlorosilanes and of chloro- and bromo-acetylene by electron-diffraction and electric-dipole-moment measurements on the vapors, Trans. Faraday Soc. 34 (1938), 1429; Chem. Abstr. (1939), 2382.
387. Brockway L. O., Davidson N. R., The molecular structure of the dimers of aluminum dimetyl chloride, aluminum dimethyl bromide and aluminum dimethyl and of hexamethyldisilane, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 3287.
388. Brockway L. O., Jenkins H. O., Die Molekulstrukturen der Methylverbindungen von Si, Ge, Sn, Pb, N, S u. die Kovalenzreihen der nichtmetallischen Elemente, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936), 2036; Ch. Zbtt. (1937, I), 48.
389. Brockway L. O., Wall F. T., The electron diffraction investigation of some non-metalic halides, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934), 2373.
390. Brophy J. E., Militz R. O., Zisman W. A., Dimethylsilicone polymer fluids and their performance characteristics in unilaterally loaded journal bearings, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 68 (1946), 355; Chem Abstr. (1946), 4506.
391. Brophy J. E. aj., Silicone lubricants, Machine] Design, 20 (1948), 200.
392a. Brouse H. L., A review of plastic materials, Proc. Inst. Radio Engrs. 33 (1945), 825; Chem. Abstr. (1946), 2685.
392. Brown A. E., Sookne A. M., Minor F. W., Rendering organic textile materials water repellent and composition therefor, U. S. pat. 2597614 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8383.
393. Browning G. V., A new approach to lubricating grease structure. Inst. Spokesman 14, Nov. 1, 10 (1950).
394. Buck A. C., Coulon J. F., Coating compositions and processes to apply the same to glass, U. S. pat. 2569920 (1950); Chem. Abstr. (1952), 699.

395. Buckley J. W., Johnson J., Surface hardening of plasticmaterials, Brit. pat. 568562 (1945); Chem. Abstr. (1947), 4333.
396. Budnikow P., Schilow E., Über die Darstellung des Siliziumtetrachlorids, Z. angew. Chem. 39 (1926), 765; Chem. Abstr. (1926), 1550.
397. Buff H., Wohler F., Über neue Verbindungen des Siliziums, Ann. 104 (1857), 94.
398. Buchanan W. K., Simpson W., Preparation of anhydrous ether with $SiCl_4$, U. S. pat. 2446408 (1948); Chem. Abstr. (1948), 8208.
399. Buchanan W. K., Simpson W., Metropolitan-Vickers Electrical Co., Silicone intermediates, Brit. pat. 612646 (1948); Chem. Abstr. (1949), 6648.
400. Bunnell R. H., Alkyd silicone resins, U. S. pat. 2607755 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10682.
401. Bunnell R. H., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2584544 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9581.
402. Bunnel R. H., Hatcher D. B., Organosilicon compositions containing rapidly polymerizable olefinic double bonds, U. S. pat. 2469154 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5635.
403. Bunting W. E., Determination of soluble silica in very low concentrations, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 612 (1944).
404. Burg A. B., Kuljian E. S., Silylamino-boron compounds, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 3103.
405. Burgess Ch. H., Alkyl-substituted halosilanes, Brit. pat. 642997 (1950).
406. Burkhard Ch. A., Additives to improve lubrication by silicone oils. U. S. pat. 2651178 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3752.
407. Burkhard Ch. A., Alkyl-3-thia-7-sila-7,7,7-trialkoxyheptanoates, U. S. pat. 2563516 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1580.
408. Burkhard Ch. A., Diphenylsilanediol. Неорганические синтезы, Сб. III, Издатинлит, 1952, стр. 61.
409. Burkhard Ch. A., (p-Halophenyl) trimethylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2103; Chem. Abstr. (1947), 89.
410. Burkhard Ch. A., Hydrolysis of diphenyldichlorsilane, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 2173; Chem. Abstr. (1946), 1150.
411. Burkhard Ch. A., Chlorophenylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 6275.
412. Burkhard Ch. A., Lithium-3-thia-7,7-dimethyl-7-(trimethylsiloxy)-7-silaheptanoate, U. S. pat. 2583322 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8670.
413. Burkhard Ch. A., Organosilicon compositions, U. S. pat. 2559342 (1947); Chem. Abstr. (1952), 1581; Brit. pat. 672162 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8146.
414. Burkhard Ch. A., 1-Pentenyl-1-trichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 1402; Chem. Abstr. (1950), 5802.
415. Burkhard Ch. A., Polydimethylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 963; Chem. Abstr. (1949), 4218.
416. Burkhard Ch. A., Polymers of polymethylsilylenes, U. S. pat. 2554976 (1951); Chem. Abstr. (1951), 880.
417. Burkhard Ch. A., Reactions of mercaptans with alkenylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 1078; Chem. Abstr. 5801.
418. Burkhard Ch. A., The reaction of chlorosilanes vith 2-methoxyethanol (Methyl cellosolve), J. Org. Chem. 13 (1948), 879; Chem. Abstr. (1949), 2160.
419. Burkhard Ch. A., The reaction of chlorosilanes with 2-methoxyethanol, II, J. Org. Chem. 15 (1950), 106; Chem. Abstr. (1950), 4415.
420. Burkhard Ch. A., 1-(p-Tolylthio)-3-trimethylsilylpropane, U. S. pat. 2544296 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7786.
421. Burkhard Ch. A., Decker B. F., Harker D., Octaphenylcyclotetrasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 2174; Chem. Abstr. (1946), 1151.

422. Burkhardt H., Reimann W., Transesterification of orthosilicic acid esters, Ber. 80 (1947), 163; Chem. Abstr. (1948), 860.
423. Burkhard Ch. A., Hurd D. F., Organosilicon aldehydes, U. S. pat. 2588083 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9120.
424. Burkhard Ch. A., Krieble R. H., Alkylation of hydrochlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 2687; Chem. Abstr. (1948), 1877.
425. Burkhard Ch. A., Norton F. J., Qualitative analysis of organosilicon compounds and polymers. Determination of hydrocarbon constituents, Anal. Chem. 21 (1949), 304; Chem. Abstr. (1949), 3317.
426. Burkhard Ch. A., Patnode W. J., Stabilized methyl-substituted polysiloxanes. a) U. S. pat. 2487501 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4602; b) Brit. pat. 629046 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4023.
427. Burkhard Ch. A., Rochow E. G., Booth H. S., Hartt J., The present state of organosilicon chemistry, Chem. Rev. 41 (1947), 97.
428. Burkhard Ch. A., Winslow E. H., The ultraviolet absorption spectra of certain organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 3276.
429. Burnelle L., Duchesne J., Infrared spectrum of methyltrichlorosilane, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1324; Chem. Abstr. (1952), 10895.
430. Bygdén A., Křemík jako zástupce kisliku v organických slouceninách. Inaug. Dissert., Almquist and Wiksells Bocktryckeri A. B., Uppsala (1916); Chem. Abstr. (1920), 1974.
431. Bygdén A., Über das Refractions- und Dispersionsvermögen des Silicium in organischen Siliciumverbindungen, Zeitschrift für physikalische Chemie 90 (1915), 243.
432. Bygdén A., Über die p-Sulfosäure des Trimethylbenzylsilicons und einige ihrer Derivate, J. prakt. Chem. (2), 96 (1917), 86.
433. Bygdén A., Über einige heterocyclische Organosiliciumverbindungen, Ber. 48 (1916, II)" 1236.
434. Bygdén A., Uber einige neue Silicium-Kohlenwasserstoffe, Ber. 45 (1912), 707.
435. Bygdén A., Über einige Tetraalkylsilicane, Ber. 44 (1911), 2640; Chem. Abstr. (1911), 3829.
436. Herstellung gemischter Kieselsäureester aus Chlortrialkylkieselsäureestern und OH-haltigen organischen Verbindungen, D. R. P. 625077 (1931), Kl. 120; Ch. Zbl. (1938, II), 3460.
437. Herstellung gemischter Kieselsäureester aus Chlortrialkylkieselsäureestern und OH-haltigen organischen Verbindungen, D. R. P. 662732 (1933); Ch. Zbtt. (1938, II), 3838.
438. Bystrický V., Silikony, Chem. zvesti 4 (1950), 410.
439. Cahours A., Verbindung der Alcoholradikale mit einigen Elementen, Compt. rend. 67 (1873), 1383; Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1874, S. 349, 497.
440. Cahours A., Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale, Ann. 122 (1862), 192.
441. Cahours A., Riche A., Über neue organische Radicale, Ann. 92 (1854), 361.
442. Calas MM. R., Frainnet E., Fixation du trichlorosilane sur le norpinène, Bull. Soc. chim. France (1952), 241.
443. Calingaert G., Beatty H. A., The redistribution reaction, I. The random intermolecular exchange of organic radicals, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 2748.
444. Calingaert G., Beatty H. A., Neal H. R., The redistribution reaction, II. The analysis of metalalkyl mixtures and. the confirmation of random distribution, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 2755.
445. Calingaert G., Soroos H., The redistribution reaction, II. Determination of a material balance, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 2758.

446. Calingaert G., Soroos H., Hnizda V., Alkyl compounds of mercury, tin, silicon and zinc, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 1107; Chem. Abstr. (1940), 6219.
447. Calingaert G., Soroos H., Hnizda V., The redistribution reactions, VII. Alkyl compounds of mercury, tin, silicon and zinc, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 1107.
448. Callinan T. D., Mineral products and method of preparation, U. S. pat. 2394040 (1946).
449. Campbell F. S., Silicone insulations reduce motor failures, Power Generation 52 (1948), 76.
450. Cason L. E., Brooks H. G., An interesting side-reaction in the preparation of triphenylvinylsilane, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 4582.
451. Cass R., Coates G. E., Dimethylaminochlorosilanes, J. Chem. Soc. (1952), 2347; Chem. Abstr. (1952), 10071.
452. Clapp D. B., The phosphorescence of tetraphenylmethan and certain related substances, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 523.
452a. Clapsadle L. J., Výroba vodu odpuzujících prostředků, Švèd. pat. 130348 (1950).
453. Clapsadle L. J., Graham G. B., Noncorrosive heattransfer liquid. U. S. pat. 2349338 (1944).
454. Clark H. A., Alkoxysilanes, U. S. pat. 2553845 (1951); Chem. Abstr. (1952), 130.
455. Clark H. A., Bis (trihydrocarbonsilylphenyl)silanes, U. S. pat. 2507515.
456. Clark H. A., 2,4-Dimethyl-2,4-bis(trimethylsilylphenyl)-2,4-disilapentane, U. S. pat. 2507514 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2197.
457. Clark H. A., Organopolysilanes, U. S. pat. 2606879 (1952); Chem. Abstr. (1953), 347.
458. Clark H. A., Organosiloxanes, U. S. pat. 2507516 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2265.
459. Clark H. A., Organosilicon compounds. a) U. S. pat. 2563004 (1951); Chem. Abstr. (1951); b) Brit. pat. 671773 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8146.
460. Clark H. A., Organosilicon polymers, U. S. pat. 2507521 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2265.
461. Clark H. A., Organosilicon resins, U. S. pat. 2590937 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7360.
462. Clark H. A., Organopolysilane resins. a) U. S. pat. 2563005 (1951); Chem. Abstr. (1951); b) Brit. pat. 675057 (1952), Chem. Abstr. (1952), 9890.
463. Clark H. A., Phenylchlorosilanes. a) U. S. pat. 2557782 (1951); Chem. Abstr. (1952); b) Brit. pat. 666953 (1952); Chem. Abstr. (1952), 6151.
464. Clark H. A., Silanes, Brit. pat. 669178 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8894.
465. Clark H. A., 1,3-Substituted-1,1,3,3-tetrachloro-1,3-disilapropane. a) Brit. pat. 672824 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8120); b) U. S. pat. 2557942 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1027.
466. Clark H. A., Trifunctional disilmethylene compounds and hydrolysis products, U. S. pat. 2507517 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2259.
467. Clark H. A., Gordon A. F., Young C. W., Hunter M. J., Position isomers of substituted aryltrimethylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 3798; Chem. Abstr. (1952), 7066.
468. Clark M. R., Wiley R. E., Diehl M., Determination of silicon in relatively nonvolatile organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2728.
469. Coe J. T., Schwenker W. A., Phenylchlorosilanes, U. S. pat. 2595767 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
470. Coffin C. C., Jamieson W. D., Effect of the isomeric transition in bromine^{80} on its reactivity with the tetrachlorides of carbon, si-

licon, germanium and tin, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1324; Chem. Abstr. (1952), 10926.
471. Cogan H. D., Setterstrom C. A., Ethylsilicates, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1364; Chem. Abstr. (1948), 519.
472. Cogan H. D., Setterstrom C. A., Properties of ethyl silicate, Chem. Eng. News 24 (1946), 2499; Chem. Abstr. (1946), 7156.
473. Coggeshall A. D., Modified methyl polysiloxane compositions, U. S. pat. 2442196 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4267.
474. Cohen M., Ladd J. R., Dimethylvinylethoxysilane and methylvinyldiethoxysilane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 988.
475. Collings W. R., New Dow Corning plant produces silicones at Midland, Chem. Eng. News 23 (1945), 1616; Chem. Abstr. (1945), 5551.
476. Collings W. R., Silicones as new engineering materials, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 42 (1946), 455; Chem. Abstr. (1946), 4913.
477. Collings W. R., Silicones in protective coatings, Canad. Paint Varnish Mag. 23 (1949), 46; Chem. Abstr. (1950), 1720.
477a. Collings W. R., Fenn H. N., Fletcher H. J., Siloxane resins, U. S. pat. 2447611 (1948); Chem. Abstr. (1948), 8525.
478. Collings N. L., Production of silicic acid, U. S. pat. 1562940 (1925); Chem. Abstr. (1926), 341.
479. Combes Ch., Sur la préparation du silicochloroforme, du siliciumbromoforme et sur quelques dérivés du triphénylsilicoprotane, Compt. rend. 122 (1896), 531.
480. Combes Ch., Sur quelques dérivès du triphênylsilicoprotane, Compt. rend. 122 (1896), 622.
481. Constabaris G., Removing films of silicone lubricants, Chem. Eng. News 24 (1946), 2268.
482. Cook G. S., Kennedy D. W., Silicones in protective coatings, Paint. Ind. Mag. 67 (1952), 11; Chem. Abstr. (1952), 2312, 3772.
483. Improved organosilicon compounds and methods of making them, Brit. pat. 574653 (1946).
484. Improvements in the manufacture of organosilicon compounds, Brit. pat. 621009 (1949); Chem. Abstr. (1949), 7500.
485. Improvements of organosiloxanes, Brit. pat. 603076 (1948); Chem. Abstr. (1949), 442.
486. Nonresinous liquid organosilicon compounds, Brit. pat. 585400 (1947); Chem. Abstr. (1947), 3811.
487. Organo-silicon compounds, Brit. pat. 624086 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4923.
488. Organosiloxanes. a) Brit. pat. 595125 (1947); Chem. Abstr. (1948), 5265; b) U. S. pat. 2397727 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3938.
489. Organosiloxanes, Brit. pat. 609609 (1949); Chem. Abstr. (1949), 2036.
490. Organosiloxanes, Brit. pat. 611700 (1948); Chem. Abstr. (1949), 4517.
491. Alkalimetal salts of organosiloxanols and organosilanetriols, Brit. pat. 675233 (1952); Chem. Abstr. (1953), 2539.
492. Crane E. J., Nomenclature of organosilicon compounds, Chem. Eng. News 30 (1952), 4517.
493. Crane E. J., Report of the Committee on Nomenclature, Spelling and Pronunciation of the American Chemical Society (concerning organosilicon compounds), Chem. Eng. News 24 (1946), 1233; Chem. Abstr. (1946), 3658.
494. Culbertson J. B., Silanes, U. S. pat. 2551571 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1026.
495. Culbertson J. B., de W. Erasmus H., Fowler R. M., Furfuryl silicate, U. S. pat. 2569455 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3084.
496. Culbertson J. B., de W. Erasmus H., Fowler R. M., Phenyllsilicates, U. S. pat. 2569746 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3566.
497. Culbertson J. B., de W. Erasmus H., Fowler R. M., Reaction of aliphatic polyhydric alcohols and chlorohydrins with silicon sulfide, U. S. pat. 2569747 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3558.

498. Curran B. C., Witucki R. M., McCusker P. A., Electric moments of organosilicon compounds, I. Fluorides and chlorides, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 4471; Chem. Abstr. (1951), 3670.
499. Currie Ch. C., Automobil polish, U. S. pat. 2523281 (1950); Chem. Abstr. (1951), 4950.
500. Currie Ch. C., Performance of silicone greases, Inst. Spokesman 14 (1950), 10; Chem. Abstr. (1950), 51.
501. Currie Ch. C., Polysiloxane grease, U. S. pat. 2551931 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7788.
502. Currie Ch. C., Hommel M. C., Boundary lubricating characteristics of organopolysiloxanes, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 2452; Chem. Abstr. (1951), 1758.
503. Currie Ch. C., Smith B. F., Flow characteristics of organopolysiloxane fluids and greases, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 2457; Chem. Abstr. (1951), 1758.
504. Cusa N. W., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XLVII. Cyclohexylphenyl and cyclohexyl derivatives, J. Chem. Soc. (1932), 2205.
505. Cusa N. W., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XLVIII. Steric effects of the cyclohexyl group, J. Chem. Soc. (1933), 1040; Chem. Abstr. (1933), 5314.
506. Dakin T. W., Works C. N., J. Appl. Phys. 18 (1947), 789; Chem. Abstr. 42 (1948), 1508.
507. Dalin G. A., Organosilicon compounds containing a carbon-silicon bond, U. S. pat. 2405019 (1946); Chem. Abstr. (1946), 7235.
508. Daudt W. H., Bis-(trimethylsilicyl)-oxide, U. S. pat. 2386441 (1945); Chem. Abstr. (1946), 348.
509. Daudt W. H., Copolymerization of organosiloxanes, U. S. pat. 2550003 (1951); Chem. Abstr. (1951), 6875.
510. Daudt W. H., Organodisiloxanes, U. S. pat. 2451664 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1803.
511. Daudt W. H., Organodisiloxanes for heat-transfer media, U. S. pat. 2444555 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7317.
512. Daudt W. H., Organosilicon compositions, U. S. pat. 2468869 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5420.
513. Daudt W. H., Organosiloxanes, U. S. pat. 2397727 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3938.
514. Daudt W. H., Organosiloxanes, U. S. pat. 2550003 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 1580.
515. Daudt W. H., Organosiloxanes, Brit. pat. 585589 (1947); Chem. Abstr. (1950), 9918.
516. Daudt W. H., Phenyltrichlorosilane, U. S. pat. 2576448 (1951); Chem. Abstr. (1952), 6151.
517. Daudt W. H., Trimethylethoxysilicone, U. S. pat. 2390518 (1945), Chem. Abstr. (1946), 1866.
518. Daudt W. H., Hyde J. F., Organosiloxanes, Brit. pat. 583878 (1947); Chem. Abstr. (1947), 3115.
519. Daudt W. H., Hyde J. F., Synthesis of methylphenyldisiloxanes. J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 386—390.
520. Davis E., The silicones—new heat-resistant plastics, Pacific Plastics Mag. 3 (1945), 28, 40; Chem. Abstr. (1945), 4519.
521. Davis T. L., Farnum J. Mc. C., Relative velocities of reaction of alcohols with phenylisocyanate, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934), 883.
522. Dearing A. W., Reid E. E., Alkylorthosilicates, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 3058.
523. Alkenylsiloxany, Голландск. пат. 68393 (1951); Chem. Abstr. (1952), 6436.
524. Úprava vrtných otvorů ropy a zemního plynu, Fr. pat. 825079; Ch. Zbtt. (1938, I), 4562.

525. Odpěnovací prostředky obsahující kremicité slouceniny, Голландск. пат. 66837 (1950); Chem. Abstr. (1951), 4036.
526. Mazadla, Голландск. пат. 65413 (1950); Chem. Abstr. (1950), 5091.
527. Silikony jako mazadla pro kovy, Голландск. пат. 67345 (1950).
528. De Buccar M., Des cautchoucs synthétiques aux silicones, Paris, 1946.
530. De Buccar M., The silicones, III. Manufacture, Chim. peintures 11 (1948), 134, 183, 284; Chem. Abstr. (1949), 899.
531. De Buccar M., The silicones, VII. Silicone rubbers, Chim. peintures 12 (1949), 30013; Chem. Abstr. (1949), 8723.
532. De Buccar M., The silicones, VIII. Bouncing putty, Chim. peintures 12 (1949), 353; Chem. Abstr. (1950), 369.
533. De Buccar M., The silicones, IX. Silicone resins and varnishes, Chim. peintures 12 (1949), 364; Chem. Abstr. (1950), 1743.
534. De Buccar M., The silicones, X. Silicone resins for paints, Chim. peintures 12 (1949), 455; Chem. Abstr. (1950), 2765.
535. De Buccar M., Silicone rubbers and their use as insulators in electrotechnics, Rev. gén. élec. 57 (1948), 93; Chem. Abstr. (1948), 7384.
536. De Buccar M., The manufacture of silicones, Ind. plastiques 2 (1946), 49; Chem. Abctr. (1946), 6883.
537. Debye P., Light scattering in solutions, J. App. Phys. 15 (1944), 338.
538. De Coste J. B., Polyorganosiloxanes, U. S. pat. 2516047 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8700.
539. De Fano E., Diphenyl and phenylorthosilicates, U. S. pat. 2584334 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4703.
540. De Kiep J., Hill L. R., Moses G. L., Application of silicone resins to insulations for electric machinery, Elec. Eng. 64 (1945), 94.
541. Delwaulle L. M. E., François F., Raman spectra of pentatomic tetrahedral molecules, J. phys. Radium 7 (1946), 15; Chem. Abstr. (1946), 6994.
542. Delwaulle M. L., François F., Chlorobromidy křemíku a jejích Ramanova spectra, Compt. rend. (1944), 335; Chem. Abstr. (1946), 1394.
543. Delwaulle M. L., Buisset M. B., Delahaye M., The study of chloroiodides of silicon, tin and germanium using the Raman spectra as proof of equilibria, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5768.
544. Dè Malde M., Pirani R., Polymethylpolysiloxany. Chimica e industria, Milano 33 (1951), 345; Chem. Abstr. (1952), 3794.
545. De Maldé M., Pirani R., Příprava lineárních methylfenylpolysiloxanových olejů, Chimica e industria, Milano 33 (1951), 427; Chem. Abstr. (1952), 4273.
546. De Man W., van Steenis J., Waterman H. J., Příprava a některé vlastnosti diethylsilazanů. Rec. trav. chim. Pays-Bas 67 (1948), 864; Chem. Abstr. (1949), 6971.
547. Denbigh, Polarizabilities of bonds, Trans. Far. Soc. 36 (1948), 936.
548. Dennett F. L., New uses for silicones in the textile industry, Silk J. Rayon World 25 (1948), 52; Chem. Abstr. (1948), 9185.
549. Dennett F. L., Rendering cellulosic material nonadherent to adhesives, U. S. pat. 2588367 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5333.
550. Dennett F. L., Rendering fabrics water repellent, U. S. pat. 2588365 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5332.
551. Dennett F. L., Rendering fabrics water repellent and compositions therefor, U. S. pat. 2588366 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5333.
552. Dennett F. L., Silicones and their application to the textile industry, Am. Dyestuff Reptr. 36 (1947), 748; Chem. Abstr. (1948), 2108.
553. Dennett F. L., Silicones in the textile industry, Textile Bull. 74 (1948), № 4, 74, 76, 78; Chem. Abstr. (1948), 6123.
554. Dennett F. L., Silicone water repellent now applicable to all fibers, Textile World 98 (1948), 124.

555. Dennison B. J., Water-proof adhesive composition, U. S. pat. 2317891 (1939).
556. DePree L., Barry A. J., Hook D. E., Alkylhalosilanes, U. S. pat. 2469355; Chem. Abstr. (1949), 5791.
557. DePree L., Barry A. J., Hook D. E., Chlorosilyl benzenes, U. S. pat. 2580159 (1951); Chem. Abstr. (1952), 6670.
558. Déribéré M., Des matériaux isolants nouveaux: Les Silicones. Elektrizitätsverwertung (1948—49), 23—28, 38—39.
558a. Déribéré M., Several difficult infrared drying problems. Peintures, pigments, vernis 23 (1947), 368; Chem. Abstr. (1948), 2782.
559. Déribéré M., Les Silicones, Biblionormes de Docum. Aéronaut. Moderne, Blondel la Rougery, éd. 1946.
560. Déribéré M., Silikony. IV. Chim. peint. 11 (1948), 326; Chem. Abstr. (1949), 899.
561. Déribéré M., de Buccat M., Les silicones. Industrie chimique 38 (1951), 123; Chem. Abstr. (1951), 7583.
562. Déribéré M., de Buccar M., Silikony. I, Chim. peintures 11 (1948), 38; Chem. Abstr. (1948), 3994.
563. De Senardeus G., Silikony—jejich upotřebení v elektrické konstrukci, Assos. suisse élec. Bull. 37 (1946), 117; Chem. Abstr. (1947), 3997.
564. Deutsch Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Roessen, Siliziumfluorid. D. R. P. 467637; Chem. Abstr. (1929), 939.
565. Dexter J. F., Low-voltage, air-cooled transformers designed for 225c operation; silicone insulated development, Elec. World 130 (1948), 97.
566. Diamond H., Foam suppressant. U. S. pat. 2406671 (1946); Chem. Abstr. (1946), 7453.
567. Di Giorgio P. A., Newkirk A. E., Resolution of azeotropes of chlorosilanes, U. S. pat. 2485366 (1949), Chem. Abstr. (1950), 7343.
568. Di Giorgio P. A., Safford M. M., Elastic polysiloxanes by azocatalysts, U. S. pat. 2613199 (1952); Chem. Abstr. (1953), 2539.
569. Di Giorgio P. A., Sommer L. H., Whitmore F. C., XX. Complete chlorination of methyltrichlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3512; Chem. Abstr. (1949), 563.
570. Di Giorgio P. A., Sommer L. H., Whitmore E. C., Di-t-butyl-di-amino-alkylsilicates, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 3254.
571. Di Giorgio P. A., Sommer L. H., Whitmore F. C., Diethylsilanediol, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 344; Chem. Abstr. (1946), 2108.
572. Di Giorgio P. A., Strong W. A., Simmons L. H., Whitmore F. C., Preparation of triethylchlorosilane from ethylorthosilicate, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1380.
573. Dilthey W., Über Diphenyl-silicon und Dibenzylsiliciumverbindungen, Ber. 38 (1905), 4132.
574. Dilthey W., Über Siliciumverbindungen I, II, III, Ber. 36 (1903), 923; 1595, 3207.
575. Dilthey W., Über Siliconium-, Boronium- und Titanoniumsalze, Ann. 344 (1905), 300.
576. Dilthey W., Eduardoff F., Über die Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen. Ber. 37 (1904), 1139.
577. Dixon T. W., Soluble cutting oils, U. S. pat. 2563588 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9854.
578. Doede C. M., Panagrossi A., Polysiloxane elastomers, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1372; Chem. Abstr. (1948), 787.
579. Долгов Б. Н., Химия кремнеорганических соединений, Госхимиздат, 1933.
580. Долгов Б. Н., Кремнеорганические соединения, Успехи химии 1 (1932), 626.
581. Долгов Б. Н., Панина О. К., О поведении триэтилфенилмоносилана в условиях реакции Фриделя и Крафтса, ЖОХ 18 (1948), 1293.

582. Долгов Б. Н., Панина О. К., Исследование продуктов восстановления триэтилсилилнитробензола, ЖОХ, 18 (1948), 1129.
583. Долгов Б. Н., Вольнов Ю. Н., ЖОХ 1 (1931), 91.
584. Долгов Б. Н., Вольнов Ю. Н., Разложение ортоэфиров моносилана при нагреве под давлением и вытеснение свсбодного кремния, ЖОХ 1 (1931), 330.
585. Dow R. B., The rheology of lubricants, J. Colloid Sci. 2 (1947), 81; Chem. Abstr. (1947), 2881.
586. Alkylhalosilanes, Brit. pat. 636559 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7866.
587. Alkoxychlorosilanes, Brit. pat. 653238 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1025.
588. Alkoxyhydrosilanes, Brit. pat. 653237 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3067.
589. Arylchlorosilanes, Brit. pat: 672180 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9890.
590. Bis(p-carboxyphenyl) dimethylsilane, Brit. pat. 670923 (1951); Chem. Abstr. (1952), 8894.
591. Disiloxane resins, Brit. pat. 659009 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4846.
592. Halohydrocarbon derivatives. a) Brit. pat. 678541 (1952); Chem. Abstr. (1953), 347; b) U. S. pat. 2530202 (1950); Chem. Abstr. (1951), 1815.
593. Chlorinated biphenylylchlorosilanes, Brit. pat. 672496 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10681.
594. Manufacture of organohalogenosilanes, Brit. pat. 647940 (1947); Brit. Abstr. B-II (1951), 558; Chem. Abstr. (1951), 7137.
595. Methylchlorosilanes, Brit. pat. 663691 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11229.
596. Monoorgano hydrogen polysiloxanes, Brit. pat. 654054 (1951); Chem. Abstr. (1952), 292.
597. Organohalosilanes, Brit. pat. 646629 (1950); Chem. Abstr. (1951), 5184.
598. Brit. pat. 647530 (1950).
599. Organopolysilanes, Brit. pat. 671774 (1950); Chem. Abstr. (1952), 8895.
600. Organopolysiloxane copolymers, Brit. pat. 654099 (1951); Chem. Abstr. (1952), 292.
601. Organopolysiloxane resins, Brit. pat. 651699 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7818; (1951), 10668.
602. Organosilicon alcohols, Brit. pat. 630952 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4491.
603. Organosilicon esters, Brit. pat. 630951 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4491.
604. Organosilicon esters, Brit. pat. 653733 (1950).
605. Organosilicon esters, Brit. pat. 611425 (1948); Chem. Abstr. (1949), 344.
606. Organosilicon polymers, Brit. pat. 667435 (1952); Chem. Abstr. (1952), 6429.
607. Organosilicon polymers, Brit. pat. 667436 (1952); Chem. Abstr. (1952), 6141.
608. Organosilicon polymers, U. S. pat. 2527808 (1951); Chem. Abstr. (1951), 2016.
609. Organosiloxanes, Brit. pat. 628070 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3293.
610. Organosiloxanes, Brit. pat. 659022 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3069.
611. Organosiloxanes, U. S. pat. 2483963 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2011.
612. Organosiloxanes, Brit. pat. 618459 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6221.
613. Organosiloxane molding compositions, Brit. pat. 667333 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9342.
614. Phenyldichlorosilane, Brit. pat. 663810 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11239.
615. Phenylmethyldichlorosilane, Brit. pat. 663690 (1951); Chem. Absr. (1952), 11240.
616. Polyesters of dicarboxyphenyldimethylsilane. a) Brit. pat. 673148 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10685; b) U. S. pat. 2601646 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8894.
617. Polymerization of organopolysiloxanes, Brit.pat. 650208 (1951); Chem. Abstr. (1951), 3196 (1951), 7377.
618. Polymerizable organopolysiloxanes, Brit. pat. 668192 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9342.
619. Preparation of phenylsilicon trichloride, Brit. pat. 645972 (1950); Chem. Abstr. (1951), 5184.

620. Production of organochlorosilanes, Brit. pat. 646466 (1948); Brit. Abstr. B-II (1951), 475.
621. Silicone greases, Brit. pat. 652754 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9260.
622. Siloxane resins. a) Brit. pat. 626909 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2794, b) U. S. pat. 2447611 (1949); Chem. Abstr. (1948), 8525.
623. Thermoplastic polysiloxanes. a) Brit. pat. 659013 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3327. b) U. S. pat. 2482276 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3726.
624. Tolyldimethylchlorosilane, Brit. pat. 646761 (1947); U. S. pat. 2500652 (1950).
625. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624550 (1949); Chem. Abstr. (1950). 653.
626. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624551 (1949); Chem. Abstr. (1949). 4924.
627. Organosilicon compounds, Brit. pat. 632563 (1949); Chem. Abstr. (1950). 6425.
628. Organosilicon compounds, Brit. pat. 631619 (1949); Chem. Abstr. (1950). 4491.
629. Organosilicon compounds, Brits. pat. 627809 (1949); Chem. Abstr. (1950) 3518.
630. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624814 (1949); Chem. Abstr. (1950). 2010.
631. Alkoxysilicon halides, Brit. pat. 612125 (1948); Chem. Abstr. (1949), 5033.
632. Branched-chain organosiloxane polymers, Brit. pat. 627136 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4284.
633. Improvements relating to the manufacture of new organofluorosiloxane products, Brit. pat. 627800 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4023.
634. Organosilicon esters, Brit. pat. 611425 (1948); Chem. Abstr. (1949), 3441.
635. Organosiloxane polymers, Brit. pat. 631493 (1949); Chem. Abstr. (1950). 4283.
636. Doyle Ch. D., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2456627 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2030.
637. Doyle Ch. D., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2542641 (1951); Chem. Abstr. (1951), 4484.
638. Doyle Ch. D., Reclaiming gelled silicone resin, U. S. pat. 2575912 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1806.
639. Doyle Ch. D., Removed hydrogen halide from organosubstituted polysiloxanes, U. S. pat. 2477330 (1949); Chem. Abstr. (1950), 374.
640. Doyle Ch. D., Nelson Jr. H. C., Alkyd-polysiloxane resins, U. S. pat. 2587295 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4847; Brit. pat. 650247 (1948); Chem. Abstr. (1951), 7375.
641. Drechsel E., Winogradow H., Vorläufige Mitteilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester, Zentr. Physiol. 11 (1897), 361; Ch. Zbtt. (1897), 666.
642. Drew H. D. K., Landquist I. K., Schmelzpunkte von Gemischen in zusammengehörigen Reihen, J. Chem. Soc. (1935), 1480; Ch. Zbtt. (1936, I), 314.
643. Ducci O., Coating a siliceous base, U. S. pat. 2557786 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8222.
644. Duffant M. M. N., Calas R., Sur l'addition du trichlorsilane à l'ω-undécylènate de méthyle. Bull. (1952), 241.
645. Dugan W. J., Silicones in chemical specialities, Soap Sanit-Chemicals 27 (1951), 114; Chem. Abstr. (1951), 8167.
646. Duchesne J., Raman Spectrum of tetraethylorthosilicate, J. Chem. Phys. 16 (1948), 1009.
647. Dunkley G. T., The Silicone finishes, Ind. Finishing (London) 1 (1948), 24; Chem. Abstr. (1949), 2632.
648. Dunlop R. J., Schatz R. J., Abrasive articles, U. S. pat. 2389491 (1945).
649. Coating solid organic polymers with polysilicic acid ester, Brit. pat. 581751 (1946); Chem. Abstr. (1947), 1886.

650. Iler R. K., Latham G. H., Robinson J. W., Improved alkydresin coating compositions, Brit. pat. 578484 (1946); Chem. Abstr. (1947), 1469.
651. Interpolymers of unsaturated orthosilicates and orthoborates, Brit. pat. 577456 (1946); Chem. Abstr. (1948), 6582.
652. Tanning, U. S. pat. 2276315 (1942).
653. Manufacture of polymerizable materials, Brit. pat. 542166 (1941).
654. Process for the lamination of plastic sheet material, Brit. pat. 586028 (1944).
655. Dutt A. K., Mechanism of aggregation of clay minerals by soluble silicates, Soil Sci. 65 (1948), 309; Chem. Abstr. (1948), 8390.
656. Eaborn C., Conversion series for organosilicon halides, pseudohalides and sulfides, Nature 165 (1950), 685; Chem. Abstr. (1950).
657. Eaborn M., Organosilicon compounds, I. Formation of alkyliodosilanes, J. Chem. Soc. (1949), 2755; Chem. Abstr. (1950), 3879.
658. Eaborn C., Organosilicon compounds, II. A «conversion series» for organosilicon halides, pseudohalides and sulfides, J. Chem. Soc., (1950), 3077; Chem. Abstr. (1951), 5612.
659. Eaborn C., Organosilicon compounds, III. Some sterically hindered compounds, J. Chem. Soc. (1952), 2840; Chem. Abstr. (1953), 1041.
660. Eaborn C., Organosilicon compounds, IV. Preparation of organofluorosilanes, J. Chem. Soc. (1952), 2846.
661. Earhart K. A., Trialkylsilane-derivative of ricinoleic acid ester. U. S. pat. 2496340 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4924.
662. Ebelman M., Über die Kieselsäureäther, Ann. 52 (1945), 324.
663. Ebelman M., Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. Ann. 57 (1846), 319.
664. Eisenhut O., Silicones Melliand Textilber. 30 (1949), 462; Chem. Abstr. (1952), 7357.
665. Ellerhorst H. J., Silicone enamels modified with arylphosphinic acids or their esters, U. S. pat. 2553643 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7818.
666. Ellingboe E. K., Polymeric 2-hydroxyethylsiliconic acids, U. S. pat. 2443898 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7105.
667. Elliott J. R., Stabilizing organosubstituted polysiloxanes, U. S. pat. 2445567 (1948); Chem. Abstr. (1948), 8209.
668. Elliott J. R., Krieble D. H., Treatment of chloromethylsubstituted polysiloxanes, U. S. pat. 2457539 (1948); Chem. Abstr. (1949), 3837.
669. Ellis C., The chemistry of Synthetic Resins, Reinhold New York, 1935, p. 1235.
670. Emblem H. G., A review of recent advances in the applications of organosilicon compounds, Paint Manufacture 17 (1947), 239; Chem. Abstr. (1947), 6065.
671. Emblem H. G., Industrial utilization of organosilicon compounds, Chem. Products 11 (1947), № 1—2, 6; Chem. Abstr. (1948), 3211.
672. Emblem H. G., Organosilicon compounds. Potencial uses in the textile industry. Slip resistance and water-repellency, Dyer 98 (1947), 221; Chem. Abstr. (1947), 7761.
673. Emblem H. G., Silicon ester paints, Paint Manuf. 16 (1946), 291; Chem. Abstr. (1946), 6829; Paint Technol. 13 (1948), 309; Chem. Abstr. (1948), 8485.
674. Emblem H. G., Silicon organic compounds, Chem. Ind. 51 (1946), 450.
675. Emblem H. G., The silicon esters. Chem. Ind. 52 (1947), 435; Chem. Abstr. (1947), 7375.
676. Emblem H. G., Marsden C., Stockwell G. E., Silicone modified plastics, Plastics (London) 12 (1948), 525; Chem. Abstr. (1949), 2027.

677. Emblem H. G., Meadowcroft A. S., Stockwell G. E., Ethyl silicate for use in refractory materials, Brit. pat. 674137 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10571.
678. Emblem H. G., Meadowcroft A. S., Stockwell G. E., Factors influencing the use of ethylsilicate in precision casting, Matellurgia 41 (1950), 157; Chem. Abstr. (1950), 3688.
679. Emblem H. G., Read J. N., The industrial utilisation of silicon esters. The Industrial Chemist (1948), 608.
680. Emblem H. G., Shaw Clif., Smith W. E., Liquids comprising silicyl esters, Brit. pat. 612622 (1948); Chem. Abstr. (1949), 6647.
681. Emelèus H. J., Einige Mitteilungen über Borwasserstoff und die Siliconchemie. Angew. Chem. A 50 (1947), 21.
682. Emelèus H. J., Silicones (polysiloxanes)—a new group of silicoorganic compounds, An. rèal. Soc. espan. Fis. Quim. 45B (1949), 125.
683. Emelèus H. J., Maddock A. G., Derivatives of monosilane, III. The fluoromonosilanes, J. Chem. Soc. (1944), 293.
684. Emelèus H. J., Maddock A. G., Reid C., Derivatives of monosilane, II. The iodocompounds. J. Chem. Soc. (1941), 353.
685. Emelèus H. J., Miller N., Derivate des Monosilans, I., Die Reaktions von Chlorsilan mit aliph. Aminen, J. Chem. Soc. (1939), 819; Ch. Zbtt. (1939, II) 1650.
686. Emelèus H. J., Miller N., New derivatives of the silyl radical, Nature 142 (1938), 996.
687. Emelèus H. J., Payne D. S., Some organic derivatives of hexachlorodisiloxane, J. Chem. Soc. (1947), 1590; Chem. Abstr. (1948), 3723
688. Emeleus H. J., Reid C., The pyrolysis of disilane and trisilane, J. Chem. Soc. (1939), 1021; Ch. Zbtt. (1939, II), 1651.
689. Emelèus H. J., Robinson S. R., Alkyl, aryl and alkoxy derivatives of silicon tetrachloride and silicochloroform. J. Chem. Soc. (1947), 1592; Chem. Abstr. (1948), 3723.
690. Emelèus H. J., Robinson S. R., Organosilicon compounds, Brit. pat. 598778 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5466.
691. Emelèus H. J., Welch A. J. E., The thermal and photochemical oxidation of the chlorinated silanes, J. Chem. Soc. (1939), 1928.
692. Emelèus H. J., Wilkins C. J., Some new ethyl and phenyl silicon fluorides, J. Am. Chem. Soc. (1944), 454; Chem. Abstr. (1945), 2285.
693. Engel W., The coating of surfaces, Brit. pat. 562098 (1944); Chem. Abstr. (1946), 772.
694. Engel W., Holzapfel L., Organische Verbindungen der orthokieselsäure, Kolloid—Z. 119 (1950), 160; Chem. Abstr. (1951), 4523.
695. Evans H., Cotton R. S., Thexton J., Technique used for high-melting point nickel alloys, Metal Ind. (London) 71 (1947), 3—6, 23—6; Chem. Abstr. (1947), 5840.
696. Эрастова Р. М., Бюлл. обмена опытом лакокрасочной пром., 42 (1939).
697. Ernsberger M. L., Lipscomb R. D., Organosilanes, U. S. pat. 2570463 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1416.
698. Ernsberger M. L., Pinkney P. S., Silicic adhesive for laminating polymers, U. S. pat. 2418018 (1947); Chem. Abstr. (1947), 4011.
699. Escales E., Organische Siliciumverbindungen. Kunststoffe 38 (1948), 166.
700. Escales E., Silicone, Kunststoffe ver. Kunststoff-Tech. u. Anwend 37 (1937), 1—4; Chem. Abstr. (1948), 3994.
701. Étienne Y., Rèactivitè des alcoylhalogènosilanes en présence de base tertiaire, Comp. rend. 235 (195[illegible], 966.
702. Ethyl Corporation, Solvents for silicone grease, Chem Eng. News 25 (1947), 1888.
704. Ewald a Herrmann, Strukturbericht (1931), 146.

705. Ewell R. H., Eyring H., Theory of the viscosity of liquids as a function of temperature and pressure, J. Phys. Chem. 5 (1937), 726; Chem. Abstr. (1947), 7716.
706. Evison W. E., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, Part XIV. The fission of aromatic Si—R links by aluminium chloride, J. Chem. Soc. (1931), 2774; Ch. Zbtt. (1932), 51.
707. Evison W. E., Kipping F. S., Tribenzylsilicane, J. Chem. Soc. (1931); 2830; Z. B. (1932), 51.
708. Faber J. H., Silicones and their use in pharmacy, Arch. Pharm. Chem. 58 (1951), 537.
709. Falkenburg L. B., Teeter H. M., Cowan J. C. C_{18} alcohol esters of orthosilicis acid. J. Am. Chem. Soc. 89 (1947), 486; Chem. Abstr. (1947), 4098.
710. Phenylchlorosilanes, Brit. pat. 671880 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10681.
711. Poröse, hochreaktionsfähige Kontaktmasse aus Silizium und Kupfer, Швейц. пат. 273697 (1949); Ch. Zbtt. (1952), 1220.
712. Farnand J. R., Puddington J. E., Stopcock lubricants, Can. J. Research 27F (1919), 318; Chem. Abstr. (1950), 829.
713. Ferguson Ch. S., Seller J. E., Dialkyldihalosilanes, U. S. pat. 2443902 (1948); Chem. Abstr. (1948), 6842.
714. Ferguson Ch. S., Welch Ch. E., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2470479 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6864.
715. Фиалков И. А., Назаренко Ю. П., О реакциях обмена брома с тетрабромидами углерода, кремния, олова, ДАН СССР 73 (1950), 727.
716. Field R. F., Formation of ionized water films on dielectrics under conditions of high humidity, J. Applied Phys. 17 (1946), 318; Chem. Abstr. (1946), 4270.
717. Finholt A. E., Bond A. C., Schlesinger H. J., Lithium aluminium hydride, aluminium hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947), 1199.
718. Finholt A. E., Bond A. C. Jr., Wilzbach K. E., Schlesinger H. J., The preparation and some properties of hydrides of elements of the fourth group of the periodic system and of their organic derivatives, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947); 2692; Chem. Abstr. (1948), 1144.
719. Fitzsimmons V. G., Merker R. L., Singleterry C. R., Phtalocyanine lubricating greases, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 556.
720. Fitzsimmons V. G., Pikhett D. L., Militz R. O., Zisman W. A., Dimethylsilicone polymer fluids and their performance characteristics in hydraulic systems, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 68 (1946), 361; Chem. Abstr. (1946), 4506.
721. Eleming R. F. Jr., Organic silicon compounds, U. S. pat. 2386452 (1945); Chem. Abstr. (1946), 603.
722. Fletcher H. J., Dingman H. D., Halogenated xenyltrichlorosilanes, U. S. pat. 2528355 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2505.
723. Fletcher H. J., Hunter M. J., Linear ethoxymethylsiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2922; Chem. Abstr. (1950), 8319.
724. Fletcher H. J., Hunter M. J., Organosilicon polymers, V. Linear dimethylsiloxanes with ethoxyl endgroups, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2918; Chem. Abstr. (1950), 8318.
725. Fletcher D. E., Nutting H. S., Organofluorosilanes, U. S. pat. 2436777 (1948); Chem. Abstr. (1949); 4199.
726. Flood E. A., Preparation of triethylsilicon halides, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 1735.
727. Flood E., Horwitz L., Halogenation reactions I. Some regularities oi relative rates of reaction in liquid media, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 2534.

728. Flory P. J., Molecular size distribution in linear condensation polymers, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936), 1877.
729. Flory P. J., Mandelkern L., Kinsinger J. B., Molecular dimension of polymethylsiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3364—7; Chem. Abstr. (1952), 10718.
730. Fonda G. B., Method of preparing fluorescent materials, U. S. pat. 2252500 (1941).
731. Forbes G. S., Anderson H. H., Cyanates of silicon, phosphorus and boron, Instability of certain ternary boron compounds, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 761.
732. Forbes G. S., Anderson H. H., Fluoroisocyanates of silicon, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 1241; Chem. Abstr. (1947), 5409.
733. Forbes G. S., Anderson H. H., Methyl silicon isocyanates and n-butylsilicon triisocyanate, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1222; Chem. Abstr. (1948), 4544.
734. Forbes G. S., Anderson H. H., Phenyl and ethoxy silicon isocyanates, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1043; Chem. Abstr. (1948), 4515.
735. Forbes G. S., Anderson H. H., Rearrangements in compounds of carbon, silicon, germanium and tin containing halogens, isocyanate and thiocyanate, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1911; Chem. Abstr. (1946), 287.
736. Forbes G. S., Anderson H. H., Silicon oxyisocyanates and silicon oxyisothiocyanate, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 3048; Chem. Abstr. (1948), 1840.
737. Forbes G. S., Anderson H. H., The Si methoxyisocyanates. Molar refractions in C, Si and. Ge compounds containing isocyanate, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1703; Chem. Abstr. (1944), 6149.
738. Fothergill R. E., Hill J. W., Johanson A. A., Modified cellulose ester fibers, U. S. pat. 2406755 (1946); Chem. Abstr. (1946), 7625.
739. Fox T. G., Frory P. J. Molecular configuration and thermodynamic parameters from intrinsic viscosities, J. Polymer Sci. 5 (1950), 745.
740. Fox H. W., Solomon E. M., Zisman W. A., Reaction of polyorganosiloxane monolayers with aqueous substrates, J. Phys. Colloid. Chem. 54 (1950), 723.
741. Fox H. W., Taylor R. W., Zisman W. A., Polyorganosiloxanessurface-active properties. Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1401; Chem. Abstr. (1948), 1103.
742. Fox H. W., Zisman W. A., Some advances in techniques for the study of adsorbed monolayers at the liquid air interface, R. Sci. Instr. 19 (1948), 274; Chem. Abstr. (1948), 4817.
743. Francis J. D., Silcarbane polymers, U. S. pat. 2753426 (1951).
744. Frankland E., Über eine neue Reihe organischer Kőrper, welche Metalle enthalten. Ann. 85 (1853), 329.
745. Freiser H., Electric moments and structures of organosilicon compounds, I. The aliphatic carbon-silicon bond, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5229.
746. Freitag R., Lubrication for special purposes, Sprechsaal 81 (1951); 374; Chem. Abstr. (1952), 46.
747. Freitag R., Means of surface protection; ethyl silicates very useful. Sprechsaal 84 (1951), 303; Chem, Abstr. (1951), 9891.
748. Freudenberg K., Jacob W., Die Glucosidierung der 2,3,6-Trimethylglukose, Ber. 74 (1941), 162.
749. Frevel L. H., Hunter M. J., Structure of hexadecamethylcyclooctasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 2276.
750. Friedel C., Sur l'hexabromure et sur l'hexachlorure de silicium, Compt. rend. 73 (1871), 1011.
751. Friedel C., Crafts J., Recherches sur les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques, Ann. Chim. Phys. 4 (1870), 10, 334

752. Friedel C., Crafts J. M., Recherches sur les éthers siliciques et sur le poids atomique du silicium. Annal Chim. et de physique 9 (1866), 5.
753. Friedel C., Crafts J. M., Sur le silicium méthyle et sur les éthers mèthylsiliciques, Bull. soc. chim. France, Mèm. 6 (1865), 356.
754. Friedel C., Crafts J., Sur quelques nouvelles combinaisons organiques du silicium. Bull. (1), 5 (1863), 238.
755. Friedel C., Crafts J., Sur quelques nouvelles combinaisons organiques du silicium et sur le poids atomique de cet élement, Compt. rend. 56 (1863), 590.
756. Friedel C., Crafts J., Über das Siliciummethyl und die Kieselsäure-Methyläther. Ann. 136 (1865), 203.
757. Friedel C., Crafts J. M., Über einen neuen Alcohol, in welchem der Kohlenstoff teilweise durch Silicium ersetzt ist, Ann. 138 (1866), № 11, str. 19.
758. Friedel C., Crafts J. M., Über einige neue organische Verbindungen des Silicium und das Atomgewicht dieses Elementes. Ann. 127 (1863), № 1, S. 28.
759. Friedel C., Ladenburg A., Darstellung und Reaktionen eines Siliciumoxychlorürs, Ann. 147 (1868), 355.
760. Friedel C., Ladenburg A., Die Aethylreihe des Siliciums. Ann. 203 (1880), 241.
761. Friedel C., Ladenburg A., Sur la série éthylique du silicium. a) Annales de chimie et de physique 19 (1880), 390; b) Compt. rend. 68 (1869), 920.
762. Friedel C., Ladenburg A., Über das intermediäre Anhydrid von Kieselsäure, Ann. 145 (1868), 174.
763. Friedel C., Ladenburg A., Über das Siliciumchloroform und dessen Derivate. A. 143 (1867), 118.
764. Friedel C., Ladenburg A., Über ein Merkaptan des Siliciums. Ann. 145 (1868), 179.
765. Friedel C., Ladenburg A., Über ein Siliciumoxychlorür, Ber. 1 (1868), 86.
766. Friedel C., Ladenburg A., Über Silicopropionsäure, Ber. 3 (1870), 15.
767. Friedel C., Ladenburg A., Über Silicopropionsäure und ihre Aether, Ann. 159 (1871), № 2, 259.
768. Friend G. N., A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds. Part. I.; Goddard A. E., Derivatives of the elements of group I—IV (London, 1928), 248.
769. Frisch K. C., Goodwin P. A., Scott R. E., Hydrolysis and separation of unsaturated chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 4584.
770. Frisch K. C., Shroff P. D., Functional aromatic silanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1249.
771. Frisch K. C., Young R. B., Acetylenic silicon derivatives, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 4853.
772. Fritz G., Alkoxysilane, Z. Naturforsch. 6b (1951), 116.
773. Fritz G., Bildung chlorhaltiger siliciumorganischer Verbindungen, Z. Naturforsch. 6b (1951), 47; Chem. Abstr. (1951), 8971.
774. Fritz G., Der polymere $(SiCH_3)_n$, Z. Naturforsch. 5b (1950), 444; Chem. Abstr. (1952), 421.
775. Fritz H. E., Silica white as rubber aid, Chem. Eng. News 24 (1946), 1570.
776. Fritz Gatt Chemisches Laboratorium, Die Alkylsilikate, Österr. pat. 162927 (1949); Chem. Abstr. (1952), 9120.

777. Fritz G., Kautsky H., Formation of organic silicon compounds from Si—H and Si—Si containing silicon compounds and hydrocarbons, Z. Naturforsch. 5b (1950), 395; Chem. Abstr. (1951), 7003.
777a. Frost L. W., Fluorine-containing organosilicon compounds, U. S. pat. 2596967 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4365.
778. Fuoss R. M., Consecutive competitive reactions, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 2406.
779. Fuoss R. M., Mead D. J., Osmotic pressures of polyvinylchloride solutions by a dynamic method, J. Phys. Chem. 47 (1943), 59.
780. Gabriel H., Alvarez-Tostado C., Silicon disulfide and silicon diselenide, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 262.
781. Gadsby G. N., Synthesis of organosilicon carboxylic acids, Research (London) 3 (1950), 338; Chem. Abstr. (1950), 8381.
782. Gailor P. J., Polysilicones from petroleum, Natl. Petr. News 37 (1945), 604, 833, 909.
784. Gardner H. A., Westgate M. W., Catalytic curing of silicone resins. a) Natl. Paint. Varnish Lacquer Assoc., Sci. Sect., 1945, 412, 19. b) Chem. Eng. News 23 (1945), 1082; Chem. Abstr. (1945), 3691.
785. Garg S. N., New bands of SiCl, Proc. Natl. Acad. Sci. India 19A (1950), 23; Chem. Abstr. (1951), 9366.
786. Garner S. J., Organic silicon compounds, U. S. pat. 2396692 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3766.
787. Garner S. J., Organic silicon compounds, Brit. pat. 576938 (1946); Chem. Abstr. (1948), 3999.
788. Garner S. J., Organic silicon compounds, Brit. pat. 576716 (1946); Chem. Abstr. (1948), 2475.
789. Gatt F., Die Alkylsilikate, Österr. pat. 162927 (1949); Chem. Abstr. (1952), 9120.
790. Gattermann L., Untersuchungen über Silicium und Bor, Ber. 22 (1889), 186.
791. Gattermann L., Ellery E., Über Silico—Mesoxalsäure, Ber. 32 (1899), 1141.
792. Gattermann L., Weinlig K., Zur Kenntnis der Siliciumverbindungen, Ber. 27 (1894), 1943.
793. Rendering materials waterproof or water-repellent, Brit. pat. 585947 (1947).
794. Silicone oil in Molding, Chem. Eng. News 24 (1946), 2532.
795. Silicone Paint, Chem. Eng. News 24 (1946), 2831.
796. Silicon resins, Brit. pat. 585628 (1947); Chem. Abstr. (1951), 6870.
797. Tetrakis-(2-chloroethyl) silicate, Brit. pat. 577250 (1946); Chem. Abstr. (1948); 7314.
798. Genin G., Silicones and their use in the electrical industry. a) Electricité 30 (1946), 199; b) Chim. Ind. 58 (1947), 371; Chem. Abstr. (1948), 4389.
799. George W. H., An. x-ray study of isomorphism in simple organometallic series, I. Tetraphenyls, Pros. Roy. Soc. (London) 113A (1927), 585; Chem. Abstr. (1927), 678.
800. George P. D., Ladd J. R., t-Alkyl-n-alkylorthosilicates, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 987.
801. Gerould Ch. H., Woodland P. C., Drying photographic prints, U. S. pat. 2445572 (1948); Chem. Abstr. (1948), 8101.
802. Gerrard W., Four-centre, broad side approach as a mechanism of reaction. Chem. Ind. (1951), 463.
803. Gerrard W., Jones J. V., Stability of isomeric butoxysilanes with respect to silicon tetrachloride and hydrogen chloride, J. Chem. Soc. (1952), 1690.
804. Gerrard W., Woodhead A. H., Interaction of alcohols with silicon tetrachloride, J. Chem. Soc. (1951), 519; Chem. Abstr. (1952), 1960.

805. Geschelin J., Welding facilitates assembly of silicone dampers, Automotive Ind. 97 (1947), 24.
806. Geschwind S., Gunther-Mohr R., Microwave study of germanium, silicon and sulphur masses. Phys. Rev. (2), 81 (1951), 882; Ch. Zbtt. 123 (1952), 6.
807. Giacomello G., Roentgenografické analysy organokovových sloučenin. Gazz. chim. ital. 68 (1938), 422; Ch. Zbtt. (1939, I), 388.
808. Gibello H., Les silicones. Inds. plastiques 2, 358 (1946); 3, 6 (1947); Chem. Abstr. (1947), 7665.
809. Gierut J., Sowa F. J., Nieuwland J. A., Organic reactions with silicon compounds, I. The use of tetrafluoride in the formation of esters and some absorption reactions, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936), 786.
810. Gierut J., Sowa F. J., Nieuwland J. A., Organic reactions with silicon compounds, II. The reaction of silicon tetrafluoride with the Grignard reagent, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936), 897; Ch. Zbtt. (1936, II), 2527.
811. Gilbert P. T., Silicone water-repellents for general use in the laboratory. a) Science 114 (1951), 637; Chem. Abstr. (1952), 7373; b) Chemist Analyst 41 (1952), 52; Chem. Abstr. (1952), 11010.
812. Gilkey J. W., Tyler L. J., The naphthyltrichlorosilanes, J. Am Chem. Soc. 73 (1915), 4982.
813. Gilliam W. F., Dialkyl-substituted dihalosilanes, U. S. pat. 2464033 (1949); Chem. Abstr. (1949), 4286.
814. Gilliam W. E., Chlorinated methylchlorosilanes and their hydrolysis products, U. S. pat. 2474578 (1949); Chem. Abstr. (1949), 7752.
815. Gilliam W. F., Jnfrared spectra and force constants of chloroform and trichlorsilane, I. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 1431.
816. Gilliam W. F., Hadsell E. M., Liebhafsky H. A., Sprung M. M., The distillation of methylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 4252; Chem. Abstr. (1951), 9325.
817. Gilliam W. F., Liebhafsky H. A., Winslow A. F., Dimethylsilicon dichloride and methylsilicon trichloride, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 801; Chem. Abstr. (1941), 2854.
818. Gilliam W. F., Meals R. N., Hydrocarbon-substituted halosilanes, U. S. pat. 2466412 (1949); Chem. Abstr. (1949), 4685.
819. Gilliam W. F., Meals R. N., Hydrocarbon-substituted halosilanes, U. S. pat. 2466413 (1949); Chem. Abstr. (1949), 4685.
820. Gilliam W. F., Meals R. N., Hydrocarbon-substituted halosilanes, Brit. pat. 628042 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4023.
821. Gilliam W. F., Meals R. N., Sauer R. O., Methylbromosilanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1161; Chem. Abstr. (1946), 7155.
822. Gilliam W. F., Sauer R. O., Trimethylchlorosilane, J. Am. Chem. 66 (1944), 1793; Chem. Abstr. (1945), 493.
823. Gilman H., Organic Chemistry, ch. 5, John Wiley and Sons, New York, 1943, p. 1.
824. Gilman H., Benkeser R. A., Dunn G. E., The reaction of *n*-butyllithium with some organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 1689.
825. Gilman H., Brannen C. G., 1-Naphthylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 4640.
826. Gilman H., Brannen C. G., Tetra-2-naphthylsilane, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 4280.
827. Gilman H., Brown R. J., The preparation of phenylmagnesium-chloride in the absence of the solvent, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930), 3330.
828. Gilman H., Clark R. N., Ethyl β-triethylsiloxycrotonate and tetrabutylsilane, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 967; Chem. Abstr. (1947), 4099.

829. Gilman H., Clark R. N., Improved procedure for the preparation of some organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1675; Chem. Abstr. (1946), 6438.
830. Gilman H., Clark R. N., Some steric effects of the isoprophyl-group in organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 1499; Chem. Abstr. (1947), 5852.
831. Gilman H., Clark R. N., Wiley R. E., Diehl H., Determination of silicon in relatively nonvolatile organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2728; Chem. Abstr. (1947), 1173.
832. Gilman H., Dunn G. E., Preparation and properties of hexaaryldisiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5077.
833. Gilman H., Dunn G. E., The effect of substituents on the rate of hydrolysis of triarylsilanes in wet piperidine, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951). 3404; Chem. Abstr. (1952), 5007.
834. Gilman H., Dunn G. E., The ultraviolet absorption spectra of some organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2178.
835. Gilman H., Dunn G. E., Relationships between analogous organic compounds of silicon and carbon, Chem. Rev. 52 (1953), 77.
836. Gilman H., Dunn G. E., Hammond G. S., An unusual isotope effect, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 4499.
837. Gilman H., Goodman J. J., Some reactions of pentaphenylchlorodisilane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1250.
838. Gilman H., Hartzfeld H., Reactions of some tetrasubstituted silanes with *n*-butyllithium, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5878; Chem. Abstr. (1952), 11134.
839. Gilman H., Haubein A. H., O'Donnell G., Woods L. A., Relative reactivities of organometallic compounds, LVIII. Organocalcium, -strontium and -barium compounds, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 922; Chem. Abstr. (1949), 3267.
840. Gilman H., Hafferth B., Melvin H. W., Preparation and some properties of triphenylsilylisocyanate and triphenylsilylisothiocyanate, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 3045.
841. Gilman H., Hoffert B., Melvin H. W., Dunn G. E., Preparation of some triarylaminosilanes, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 5767; Chem. Abstr. (1951), 5644.
842. Gilman H., Marshall F. J., Cleavege of some organosilanes by hydrogen chloride, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2066; Chem. Abstr. (1949), 8366.
843. Gilman H., Massie S. S., Jr., Reaction between triethylsilane and methyllithium, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1128; Chem. Abstr. (1946), 4659.
844. Gilman H., Melvin H. W., Meta rearrangement in the reaction of triphenyl-(p-bromophenyl)-silane with lithium dimethylamide, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 995.
845. Gilman H., Malvin C. M., Some reactions of triphenylsilane and triphenyltinhydride, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 4050.
846. Gilman H., Miller L. S., Determination of silanols with the Karl Fischer reagent, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 2367.
847. Gilman H., Miller L. S., Preparation of some chlorinated arylsilanes for the examination of their insecticidal properties, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 968.
848. Gilman H., Nobis J. F., Cleavage of some organosilanes, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2629.
849. Gilman H., Plunkett M. A., Some anil additions involving organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1117; Chem. Abstr. (1949), 4277.
850. Gilman H., Plunkett M. A., Dunn G. E., Some organosilicon compounds containing the *p*-dimethylaminophenyl group, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 1686; Chem. Abstr. (1952), 449.

851. Gilman H., Smart G. N. R., Steric hindrance in highly substituted organosilicon compounds, I. The reaction of aryllithium compounds with some chlorsilanes, ethoxysilanes and related compounds, J. Org. Chem. 15 (1950), 720; Chem. Abstr. (1951), 1014.
852. Gilman H., Smart R., Steric hindrance in highly substituted organosilicon compounds, I. Amine, ester and sulfide derivatives in the tri-o-tolyl-silyl series, J. Org. Chem. 16 (1951), 424; Chem. Abstr. (1952), 450.
853. Gilman H., Wu T. C., Hartzfeld H. A., Preparation of organopolysilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 561.
854. Gilman H., Vernon C. C., The reaction between organomagnesium halides and the aryl esters of boric, carbonic, silicic and phosphoric acids, J. Am. Chem. Soc. (1926), 1063.
855. Gilman H., Woods L. A., Relative reactivities of organometallic compounds, XLIX. Reactions of group IV R_4M compounds with silver and Cu salts, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 435; Chem. Abstr. (1943), 2355.
856. Gilman H., Wu T. C., Cleavage of the silicon-silicon bond in hexaphenyldisilane, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 4031; Chem. Abstr. (1952), 7534.
857. Gilman H., Wu T. C., The addition of triphenylsilylpotassium to trans-stilbene, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 234.
858. Gingold K., Rochow E. G., Seyferth D., Smith A. C., West R., Ionization of organometallic halides, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 6306.
859. Glaser M. A., Silicone surface coatings, Product Eng. 21, № 2 (1950), 109; Chem. Abstr. (1950), 9698.
860. Glasstone R., Naydler H., Eyring H., Theory of rate processes, McGraw—Hill Book Co., New York, 1941.
861. Gluck B., Shaw C., Smith W. E., Organosilicon compounds, Brit. pat. 601938 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7318.
862. Gluck B., Smith W. E., Shaw C., Polymerization of silicate esters, Brit. pat. 621742 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6464.
863. Goldblatt L. O., Oldroyd D. M., Organochlorosilanes, U. S. pat. 2533240 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2262.
864. Cold J. R., Sommer L. H., Whitmore F. C., Organosilicon compounds, XVIII, Synthesis and cleavage of ethyl trimethylsilylacetate, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2874; Chem. Abstr. (1949), 652.
865. Gondet H., Silicone rubber (Silastic) for vacuum tight joint heated to temperatures up to 200°, Le Vide (1949), 4676; Chem. Abstr. (1950), 1274.
866. Goodwin J. T., Alkylsilahydrocarbons, U. S. pat. 2511812 (1950).
867. Goodwin J. T., Difunctional silahydrocarbons, U. S. pat. 2507520 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3410.
868. Goodwin J. T., Halosilahydrocarbons, U. S. pat. 2507518 (1950); Chem. Abstr. (1950), 3410.
869. Goodwin J. T., Hexaorganodisilapropanes, U. S. pat. 2507513 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3410.
870. Goodwin J. T., Jr., Monofunctional polysilahydrocarbons, U. S. pat. 2507512 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3410.
871. Goodwin J. T., Jr., Organo-silicon compounds, U. S. pat. 2592681 (1952); Chem. Abstr. (1950), 4924.
872. Goodwin J. T., Jr., Organo-silicon compounds, U. S. pat. 2592682 (1952); Chem. Abstr. (1952), 6141.
873. Goodwin J. T., Jr., Organo-silicon compounds, Brit. pat. 624550 (1949); Chem. Abstr. (1950), 653.
874. Goodwin J. T., Jr., Organo-silicon compounds, Brit. pat. 624551 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4924.
875. Goodwin J. T., Jr., Organo-silicon compounds, Brit. pat. 627809; Chem. Abstr. (1950), 3518.
876. Goodwin J. T., Jr., Organo-silicon compounds, Brit. pat. 624814 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2010.

877. Goodwin J. T. Jr., Organosilicon copolymers, Brit. pat. 671140 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10694.
878. Goodwin J. T., Jr., Organosilicon resins, U. S. pat. 2571029 (1950).
879. Goodwin J. T., Jr., Organosilicon resins, U. S. pat. 2590957 (1952); Chem. Abstr. (1950), 7360.
880. Goodwin J. T., Jr., Organosiloxanes, U. S. pat. 2507519 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2197.
881. Goodwin J. T., Jr., Organosiloxanes, U. S. pat. 2511056 (1950).
882. Goodwin J. T., Jr., Organosiloxanes, U. S. pat. 2527808 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2016.
883. Goodwin J. T., Jr., Polysilmethylene, U. S. pat. 2483972 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2011.
884. Goodwin J. T., Jr., Silahydrocarbons, U. S. pat. 254 4 079 (1951); Chem. Abstr. (1951), 3410; Chem. Abstr. (1951), 6654.
885. Goodwin J. T., Baldwin W. E., McGregor R. R., Use of sodium in the preparation of merhylene-linked silanes, J. Am. Chem. Soc. 60 (1948), 2247.
886. Goodwin J. T., Jr., Hunter M. J., Modified siloxanealkyd ccpolymers, U. S. pat. 2589243 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5888.
887. Goodwin J. T., Hunter M. J., Reaction of organosilane with glycerol-dicarboxylic acid ester and dicarboxylic acid, U. S. pat. 2584340 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4852.
888 Gordon A. F., Organosilicon resin preparation, U. S. pat. 2622072 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3036.
889. Goubeau J., Grosse-Ruyken H., Die Fluor siloxane, Z. anorg. allg. Chem. 264 (1951), 230; Chem. Abstr. (1952), 6985.
890. Goubeau J., Seibert H., Die Ramanspektren der Trichloralkylsilane, sowie der damit isomerem Anlagerungsverbindungen von Aluminiumchlorid an Amine, Z. anorg. Chem. 261 (1950), 63.
891 Goubeau J., Siebert H., Winterwerb M., Die Ramanspektren der Methylchlorsilane, Z. anorg. Chem. 259 (1950), 240.
892. Goubeau J. Warncke R., Die Ramanspektren kettenförmiger Chlorsiloxane, Z. anorg. Chem. 259 (1949), 233.
893. Goubeau J., Warncke R., Zur Hydrolyse von Halogeniden, I. Mitt. Die Hydrolyse des Siliciumtetrachlorides, II. Mitt. Die Ramanspektren kettenförmiger Chlorsiloxane, Z. anorg. Chem. (1949), 259, 109; Ch. Zbtt. (1950, I), 167, 2317.
893a. Goubeau J., Warncke R., Die Hydrolyse von Siliciumhalogeniden, Angew. Chem. 60 (1948), 73.
894. Grant G., Currie C. C., Properties and performance of silicone lubricants, Mech. Eng. 73 (1951), 311.
895. Graulich W., Kieselsäure Ester als Lackfarbengrundkörper, Nitrocellulose 4 (1933), 61.
896. Graves G. D., Werntz J. H., Higher alkyl borates and silicates, U. S. pat. 2053474 (1936); Ch. Zbtt. (1937, I), 1275.
897. Gray A. G., Finishing clinic. a) Products Finishing 7 (1946), 50; b) Products Finishing 8 (1946), 50; c) Products Finishing 10 (1946), № 5, 40; d) Products Finishing 11 (1947), 50; Chem. Abstr. (1946), 4897; Chem. Abstr. (1947), 1590, 6864.
898. Gregory J. N., Newing M. J., Lubrication of metal surfaces by silicon films, Synthesis and analysis of chlorosilanes, Australian J. Sci. Research, Ser. A, 1 (1948), 85; Chem. Abstr. (1949), 7219.
899. Griessbach R., Dreyer U., Verfahren zur Hydrolyse von Kieselsäureestern. D. R. P. 568545 (1933).
900. Grosse A. V., Cady G. H., Properties of fluorocarbons, Ind. Eng. Chem. 39 (1947); 367; Chem. Abstr. (1947), 3429.
901. Grosse—Ruyken H., Die Fluorsiloxane, Forsch. u. Fortschr. 26 (1950), 17.
902. Grüttner G., Cauer M., Kernhalogensubstituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen, Ber. 51 (1918), 1283.

903. Grüttner G., Krause E., Kernhalogensubstituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen, Ber. 50 (1917), 1559.
904. Gunst S. B., Density-pressure relationships for two lowviscosity methylsiloxanes, Trans. Amer. Soc Mech. Eng. 72 (1950), 401.
905. Haber Ch. P., Cyclic polymeric organoaminosilanes, U. S. pat. 2462635 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5033.
906. Haber Ch. P., Method for preparing orthosilicates, U. S. pat. 2445576 (1948).
907. Haber Ch. P., Rendering materials water repellent, U. S. pat. 2553314 (1951).
908. Hackford J. E., Shaw C., Smith W. E., Liquids comprising silicyl ester. a) U. S. pat. 2550923 (1951); b) Brit. pat. 575752 (1946), Chem. Abstr. (1947), 6645.
909 Hachford J. E., Shaw C., Smith W. E., Organosilicon compounds, Brit. pat. 591149 (1947); Chem. Abstr. (1948), 586.
910. Haddou R., Corning Glass Works, Stabilizing organosiloxanes, Brit. pat. 594154 (1947); Chem. Abstr. (1948), 2614.
911. Hage R., Borud A. M., Borud O. J., Organic chlorosilicon compounds, Norw. pat. 75143 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4023.
912. Hahn F. C., Reid E. E., Ortho benzoyl benzoic acids containing fluorine, iodine and sulphur, J. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 1645.
913. Hain G. M., Jones D. T., Merker R. L., Zisman W. A., Synthetic low temperature greases from aliphatic diesters, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 500.
914. Hain G. M., Stone E. E., Laboratory machine for the continuous production of grease, Ind. Eng. Chem., 39 (1947), 506.
915. Hain G. H., Zisman W. A., Silicone greases, U. S. pat. 2446177 (1948); Chem. Abstr. (1948), 9160.
916. Hale D. R., Luminiscent material, U. S. pat. 2314699 (1943).
917. Halls E. E., Simple silicone treatment for ceramic insulators, Elec. Manuf. 5 (1949), 25; Chem. Abstr. (1951), 8219.
918. Hance C. R., Hauser C. R., Cleavage of tetraphenylsilane and benzyltriphenylsilane by potassium amide, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1856.
919. Hance C. R., Hauser C. R., Silico-alkylation of sodioesters with trimethylchlorosilane to form silylesters, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 994.
920. Hanford W. E., Organic polysilicon esters, U. S. pat. 2386793 (1945); Chem. Abstr. (1946), 604.
921. Hanford W. E., Polysilicon esters, U. S. pat. 2441066 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5268.
922. Hannay N. B., Smyth Ch. P., The dipole moment of hydrogen fluoride and the ionic character of the bonds, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 171.
923. Harden A., On the action of silicon tetrachloride on the aromatic amidocompounds, J. Chem. Soc. 51 (1887), 40.
924. Hardy D. V. N., Organosilicon compounds and their industrial development, Endeavour 6 (1947), 29; Chem. Abstr. (1947), 3554.
925. Hardy D. V. N., Water-repellent surfaces, Brit. pat. 575295 (1946); Chem. Abstr. (1947), 5238.
926. Hardy D. V. N., Megson N. J. L., The chemistry of silicon polymers, Quart. Revs. 2 (1948), 25; Chem. Abstr. (1948), 8521.
927. Harold J. F. X., Derivatives of silicon tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 20 (1898), 13.
928. Hart W. B., Organometallverbindungen, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften (1889), 1943.
929. Hartwell J. L., Melting-point-bath liquids, Anal. Chem. 20 (1948), 374; Chem. Abstr. (1948), 4813.

930. Hastings J. M., Bauer S. H., An electron-diffraction investigation of the structures of neopentyl chloride and siliconeopentyl chloride, J. Chem. Phys. 18 (1950), 13; Chem. Abstr. (1950), 5659.
931. Hatcher D. B., Alkenylhalosilanes, U. S. pat. 2574390 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1814.
932. Hatcher D. B., Poly-(alkyl-substituted)-silanes, U. S. pat. 2535589 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8814.
933. Hatcher D. B., Reduction of halogenated silanes, U. S. pat. 2458703 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3441.
934. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Cycloaliphatic silanes, U. S. pat. 2545780 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7590.
935. Haul R., Die Chemie der Silikone, Angew. Chem., A60, (1948), 225; Chem. Abstr. (1949), 561.
936. Hauser C. R., Hance C. R., Cleavage of benzyl-, diphenylmethyl (benzhydryl)-, and triphenylmethyl-trimethylsilane by potassium amide and certain other bases, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5846.
937. Hauser C. R., Hance Ch. R., Preparation and reactions of α-haloderivatives of certain tetra-substituted hydrocarbon silanes. Grignard syntheses of some silyl compounds, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5091.
938. Hauser E. A., Silicic chemistry, J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948), 1165; Chem. Abstr. 43, 2884.
939. Havill M. E., Joffe J., Post H. W., The preparation and properties of polyethers from trichlorosilane, J. Org. Chem. 13 (1948), 280; Chem. Abstr. (1948), 4921.
940. Head H. G., The ethoxyfluorosilanes, Nature 158 (1946), 672; Chem. Abstr. (1947), 947.
941. Heany J. A., Method of producing vitreous silica articles, U. S. pat. 2268589 (1942).
942. Hein, Chemische Koordinationslehre, I, Hirzelverlag, Leipzig, 1950.
943. Helferich B., Verfahren zur Darstellung der Acetale von Aldehyden und Ketonen, D. R. P. 404256 (1924), Ch. Zbtt. 96 (1925, 1), 300.
944. Helferich B., Hausen J., Ein neues Verfahren zur Darstellung der Acetale von Aldehyden und Ketonen, Ber. 57 (1924), 795.
945. Helferich B., Reimann W., Transesterification of orthosilicic acid esters, Ber. 80 (1947), 163; Chem. Abstr. (1948), 860.
946. Hellstrom N., Příprava vysokovroucích esteru kyseliny křemičité, Svensk Kem. Tid. 60 (1948), 223; Chem. Abstr. (1949), 2573.
947. Helm D. F., Mack E., Jr., The thermal decomposition of gaseous silicon tetramethyl, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937), 60; Chem. Abstr. (1937), 3103.
948. Hempel W., von Haasy H., Über die Darstellung von amorphem Siliziumsulfid, Siliziumchlorid und von Sulfosilikaten, Z. anorg. Chem. 23 (1900), 32.
949. Henry A., Walter, Aminoplasts containing silicon, U. S. pat. 2514268 (1950); Chem. Abstr. (1950), 9728.
950. Herrmann A. E., Dustroofing organic color compounds, U. S. pat. 2604469 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9856.
951. Hersh J. M., Organic cyclic silicon condensation polymers, U. S. pat. 2464231 (1949).
952. Hertkorn, Über Silikate der Phenole, Ber. 18 (1885), 1679.
953. Hertwig K. A., Wiberg E., Subchlorid křemíku, I. Příprava a vlastnosti, Z. Naturforsch. (1951), 336; Chem. Abstr. (1952), 3437.
954. Hervey L. R. B., High-molecular-weight silicones, U. S. pat. 2432891 (1947); Chem. Abstr. (1948), 4000.
955. Hessel F. A., Rust J. B., Abrasive bodies, U. S. pat. 2559122 (1951).
956. Hildebrand J. H., Forces between tetrahalide molecules, J. Chem. Phys. 15 (1947), 727; Chem. Abstr. (1948), 429.

957. Hill J. W., Lindsay R. V., Jr., Wiley R. H., Chlorofluorosilanes, U. S. pat. 2395826 (1946); Chem. Abstr. (1946), 2947.
958. Hippel A. von Wesson L. G., Polystyrene plastics as high-frequency dielectrics, Ind. Eng. Chem. 38 (1946), 1121.
959. Hirsch A., Continuous Grignard method, U. S. pat. 2464685 (1946); Chem. Abstr. (1949), 4287.
959A. Hirsch A., Organosiloxane molding compositions, Brit. pat. 683905 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4684.
960. Hirsch A., Resinous aryl silicate-aldehyde reaction product, U. S. pat. 2555489 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7820.
961. Hizawa J., Nojimoto E., Condensate of silicon compounds, Japan. pat. 1145 (1950); Chem. Abstr. (1953), 2197.
962. Holzapfel L., Reakce organických sloučenin kyseliny křemičité, I. Asociace v systému estery kyseliny křemičité a alkoholy, Z. Elektrochem. 47 (1941), 327; Chem. Abstr. (1941), 5377.
963. Holzapfel L., Organické sloučeniny křemíku, II. Identifikace organických sloučenin křemíku v silikotických plících, Naturwissenschaften 30 (1942); 185; Chem. Abstr. (1942), 5237.
964. Holzapfel L., Organische Kieselsäureverbindungen, III. Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien, Koll. Z. 100 (1942), 380; Chem. Zbtt. (1942, II), 135.
965. Holzapfel L., Organické sloučenny kyseliny Křemičité, IX. Polymerisace unimolekulárních organokřemičitých sloučenin, Angew. Chem. A 60 (1948), 96; Chem. Abstr. (1948), 9240.
966. Holzapfel L., Organokřemičité sloučeniny, XXIII. Fibrilová struktura krystalů křemíku, Z. Naturforsch. 76 (1952), 361; Chem. Abstr. (1953), 2006.
967. Holzapfel L., Organické sloučeniny kyseliny křemičitě, X. Silikony, XI. Vynikající elektrické vlastnosti. a) Kautschuk u. Gummi 1 (1948), 89; b) там же, 273; Chem. Abstr. (1949), 6459.
968. Holzapfel L., Organické sloučeniny křemíku, XVII. Kinetika Müller—Rochowovy synthesy organokřemičitých sloučenin, Z. Elektrochem. 54 (1950), 273; Chem. Abstr. (1952), 29.
969. Holzapfel L., Orthosilikate und Silicose, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 87 (1943), 37, 605.
970. Holzapfel L., Engel W., Fahrnlaender P., Organické sloučeniny křemičité kyseliny, XV. Vznik organosilikátových sloučenin, Kolloid. Z. 115 (1949), 137; Chem. Abstr. (1950), 9496.
971. Holzapfel L., Kerner-Esser J., Organische Kieselsäureverbindungen, IV. Versuche zum Nachweis der organischen Kieselsäureverbindungen in Blut, Naturwiss. 31 (1943), 386; Ch. Zbtt. (1943, II) 2080; Chem. Abstr. (1944), 2376.
972. Holzafpel L., Kerner J., Neuhaus H., Organische Kieselsäureverbindungen, V. Beeinflussung der Verfestigungsgeschwindigkeit der organischen Kieselgläser, Glas. Ber. 21 (1943), 13; Ch. Zbtt. (1943, II), 1348; Chem. Abstr. (1945), 2051.
974. Holdstock N. G., Silicone greases, U. S. pat. 2606153 (1952); Chem. Abstr. (1953), 304.
975. Hommel M. C., Siloxane lubricants, U. S. pat. 2599917 (1952); Chem. Abstr. (1953), 303.
976. Horrell R. F., Silicone resins aid high-temperature insulation. a) Plastics Chicago 4 (1946), 50, 52, 55, 103; b) Iron Steel Eng. 23 (1946), 83, 87; Chem. Abstr. (1946), 4247; c) Pet. Ang. 17 (1945), 204; d) Coal Age 51 (1946), 76; e) Paper Trade J., 121 (1945), 18.
976a. Horrell R. F., Silicone resins raise insulation operating temperature limits, Paper Trade J. 122 (1945), 18, 20, 22; Chem. Abstr. (1946), 493.

977. Hückel W., Neunhoeffer O., Gercke A., Frank E., Über das Verhalten der Ester sekundärer Alkohole bei der Hydrolyse und beim thermischen Zerfall, Ann. 477 (1930), 99,; Ch. Zbtt. (1930, I), 1130.
978. Hunter J. M., Organosilicon derivatives of cellulose, Brit. pat. 671721 (1932); Chem. Abstr. (1952), 8371; U. S. pat. 2532622 (1950).
979. Hunter J. M., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2554193 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1027.
980. Hunter J. M., Silicones—organopolysiloxanes, Can. Chem. Process Inds. 30 (1946), 39; Chem. Abstr. (1947), 1206.
981. Hunter M. J., Fletcher H. J., Currie Ch. C., Alkoxy endblocked siloxanes, U. S.pat. 2415389 (1947); Chem. Abstr. (1947), 3116.
982. Hunter M. J., Gordon M. S., Barry A. J., Hyde J. F., Heidenreich R. D., Properties of polyorganosiloxane surfaces on glass, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1389; Chem. Abstr. (1948), 863.
983. Hunter M. J., Hyde J. F., Warrick E. L., Fletcher H. J., Organosilicon polymers, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946); v 667; Chem. Abstr. (1946), 3396.
984. Hunter M. J., Rauner L. A., Condensation of an organosilane with a polyhydric alcohol and thereafter with a polycarboxylic acid, U. S. pat. 2584351 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4851.
985. Hunter M. J., Servais Ph. C., Recovery of trimethylsilicon chloride, Brit. pat. 647181 (1950); Chem. Abstr. (1951), 9074.
986. Hunter M. J., Warrick E. L., Hyde F. J., Currie C. C., Organosilicon polymers, II. The open chain dimethylsiloxanes with trimethylsiloxy end groups, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2284; Chem. Abstr. (1947), 1998.
987. Hurd D. T., Alkenyl-substituted chlorosilanes, U. S. pat. 2420912 (1947); Chem. Abstr. (1947), 5145.
988. Hurd D. T., Alkylation of halosilanes, U. S. pat. 2403370 (1946); Chem. Abstr. (1946), 6497.
989. Hurd D. T., Alkylhalosilanes. a) U. S. pat. 2427605 (1947); Chem. Abstr. (1948), 202; b) Brit. pat. 575673 (1946); Brit. pat. 575674 (1946).
990. Hurd D. T., Alkylsilanes, U. S. pat. 2537763 (1951); Chem. Abstr. (1951), 340.
991. Hurd D. T., Hydrocarbon-substituted halosilanes, U. S. pat. 2466429 (1949); Chem. Abstr. (1949), 4513.
992. Hurd D. T., Hydrogenation of halosilanes, U. S. pat. 2406605 (1946); Chem. Abstr. (1946), 7236.
993. Hurd D. T., Preparation of vinyl and alkyl chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1813; Chem. Abstr. (1946), 57.
994. Hurd D. T., Vapor-phase alkylation and hydrogenation of chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1545; Chem. Abstr. (1946), 56.
995. Hurd D. T., Vinylchlorosilanes, Неорганические синтезы, Сб. III, Издатинлит, 1952, стр. 58.
996. Hurd C. B., Siloxanes, I. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 364; Chem. Abstr. (1946), 3096.
997. Hurd C. B., Studies on siloxanes; the specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 356.
998 Hurd D. T., Osthoff R. C., Decaethylcyklopentasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 234.
999. Hurd D. T., Roedel G. F., Vynil and alkyl silicone polymers and copolymers, Ind. Eng. Chem. 40, 2078; Chem. Abstr. (1949), 2017.
1000. Hurd D. T., Rochow E. G., The mechanism of the reaction between methyl chloride and silicon-copper. J. Am. Chem. Soc. 67 (1945); 1057; Chem. Abstr. (1945), 3996.
1001. Hurd C. D., Yarnall W. A., Preparation of organic silicon chlorides, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 755; Brit. Abstr. (1949), Chem. Abstr. (1949), 3354.

1003. Hutchins O., Silicon tetrachloride. a) U. S. pat. 1271713 (1918); Chem. Abstr. (1918), 1914; b) Can. pat. 184354 (1918); Chem. Abstr. (1918), 1500.
1004. Hutchinson G. E., Treating steel ammumition with silicone compounds for corrosion resistance, .U. S. pat. 2418935 (1947); Chem. Abstr. (1947), 4088.
1005. Hyde J. F., Alkylsilicon chloride, U. S. pat. 2413050 (1946); Chem. Abstr. (1947), 2069.
1006. Hyde J. F., Coated metal mold for blowing glass, U. S. pat. 2573337 (1950); Chem. Abstr. (1952), 699.
1007. Hyde J. F., Condensation of siloxanes, U. S. pat. 2542334 (1952); Chem. Abstr. (1951), 642.
1008. Hyde J. F., Dielectric composition, U. S. pat. 2377689 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4084.
1009. Hyde J. F., Glass yarn, U. S. pat. 2390370 (1945); Chem. Abstr. (1946), 1297.
1010. Hyde J. F., Hydrolysis and condensation of organosilicone mixtures, U. S. pat. 2480822 (1949); Chem. Abstr. (1950), 876.
1011. Hyde J. F., Chlorosiloxanes, U. S. pat. 2571884 (1950); Chem. Abstr. (1952), 6434; Brit. pat. 684941 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4648.
1012. Hyde J. F., Improved processes for manufacture of organosilicon polymers and products produced thereby, Austral. pat. 113708.
1013. Hyde J. F., Liquid phenylalkylsiloxanes lubricants for metallic bearing surfaces, U. S. pat 2410346 (1946); Chem. Abstr. (1947), 1095.
1014. Hyde J. F., Method of making a transparent article of silica, U. S. pat. 2272342 (1942).
1015. Hyde J. F., Methylsilicon halides, U. S. pat. 2413049; Chem. Abstr. (1947), 2069.
1016. Hyde J. F., Methyl siloxane polymers, U. S. pat. 2441098 (1948); Chem. Abstr. (1948), 6024.
1017. Hyde J. F., Methyl siloxanes, U. S. pat. 2446135 (1948); Chem. Abstr. (1948), 757.
1018. Hyde J. F., Organosilicones, U. S. pat. 2455999 (1948); Chem. Abstr. (1949), 3441.
1019. Hyde J. F., Organosilicon polymers, Brit. pat. 561136 (1944); Chem. Abstr. (1945), 4888.
1020. Hyde J. F., Organosilicon polymers, Brit. pat. 561226 (1944).
1021. Hyde J. F., Organosilicon polymers, Brit. pat. 583875 (1947), Chem. Abstr. (1947), 3115.
1022. Hyde J. F., Organosilicon polymers, U. S. pat. 2371050 (1945).
1023. Hyde J. F., Organosilicon polymers, U. S. pat. 2386466 (1945); Chem. Abstr. (1946), 1062.
1024. Hyde J. F., Organosilicon polymers, U. S. pat. 2386467 (1945); Chem. Abstr. (1946), 246.
1025. Hyde J. F., Organosilicon polymers as electrical insulators, U. S. pat. 2386466 (1945); Chem. Abstr. (1946), 1062.
1026. Hyde J. F., Organosilicon salts, U. S. pat. 2472799; Chem. Abstr. (1949), 7500.
1027. Hyde J. F., Organosiloxane copolymers, U. S. pat. 2450594 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1220.
1028. Hyde J. F., Organosiloxane polymers, U. S. pat. 2462267 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3657.
1029. Hyde J. F., Organosiloxanes, U. S. pat. 2441320 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4267.
1030. Hyde J. F., Organosiloxanes, U. S. pat. 2458944 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3237.
1031. Hyde J. F., Organosiloxanes, U. S. pat. 2470562 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5634.
1032. Hyde J. F., Organosiloxanes, U. S. pat. 2486162 (1949); Chem. Abstr. (1952), 3007.

1033. Hyde J. F., Organosiloxanes, U.S. pat. 2504839 (1950); Chem. Abstr. (1950), 6196.
1034. Hyde J. F., Organosiloxanes, Brit. pat. 625628 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3007.
1035. Hyde J. F., Organosiloxanes, Brit. pat. 628072 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3008.
1036. Hyde J. F., Organosiloxanes, Brit.pat. 648480 (1951).
1037. Hyde J. F., Organopolysiloxanes prepared by the reaction of salts of silanols with halosilanes, U. S. pat. 2567110 (1951); Chem. Abstr. (1951), 10676.
1038. Hyde J. F., Phenylalkylsiloxanes, U. S. pat. 2432665 (1947); Chem. Abstr. (1948), 2814.
1039. Hyde J. F., Polymerization of siloxanes, U. S. pat. 2490357 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4490.
1040. Hyde J. F., Rendering ceramic materials water-repellent, U. S. pat. 2582215 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4759.
1041. Hyde J. F., Rendering glass water-repellent, U. S. pat. 2439689 (1948); Chem. Abstr. (1948), 6505.
1042. Hyde J. F., Separation of organosilicon materials, U. S. pat. 2574265 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2342.
1043. Hyde J. F., Silicone and products thereof. U. S. pat. 2438478 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5264.
1044. Hyde J. F., Silicones, Brit. pat. 571725 (1945); Chem. Abstr. (1947), 3115.
1045. Hyde J. F., Silicones, Chem. Ind. 21 (1945), 270.
1046. Hyde J. F., Siloxane copolymers, U. S. pat. 2456783 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2036.
1047. Hyde J. F., Siloxane elastomers, U. S. pat. 2571039 (1951); Chem. Abstr. (1952).
1048. Hyde J. F., Siloxanes, U. S. pat. 2449940 (1948); Chem. Abstr. (1949), 667.
1049. Hyde J. F., Daudt W. H., Disiloxanes, U. S. pat. 2489139 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4490.
1050. Hyde J. F., Daudt W. H., Polymerizable organopolysiloxanes, U. S. pat. 2610169 (1952); Chem. Abstr. (1953), 348.
1051. Hyde J. F., Daudt W. H., Siloxane copolymers, U. S. pat. 2443353 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7573.
1052. Hyde J. F., Daudt W. H., Siloxanes, U. S. pat. 2489138 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4490.
1053. Hyde J. F., Daudt W. H., Thermoplastics polysiloxanes, U. S. pat. 2482276 (1949); Chem. Abstr. (1950), 372.
1054. Hyde J. F., DeLong R. C., Condensation products of the organosilane diols, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 1194; Chem. Abstr. (1941), 4359.
1055. Hyde J. F., Frevel L. K., Nutting H. S., Petric A. S., Purcell M. A., Diphenylcyclosiloxanes, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947); 488; Chem. Abstr. (1947), 4117.
1056. Hyde J. F., Johannson O. K., Organosilicon compounds, Brit. pat. 631506 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4490.
1057. Hyde J. F., Johannson O. K., Polymerizing organosiloxanes, U. S. pat. 2453092 (1947); Chem. Abstr. (1949), 3657.
1058. Hyde J. F., Johannson O. K., Salts of moncörgano silanols, U. S. pat. 2438055 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4601.
1059. Hyde Ph. W., Pitkin W. R., Alloys of iron and silicon, Brit. pat. 655777 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3485.
1060. Challenger F., Organo-derivatives of metals and metalloids and their technical applications, Ind. Chemist, 3 (1927), 125; Chem. Abstr. (1927); 1445.
1061. Challenger F., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. XII. Dibenzylethylpropylsilicone and sulphonic acids derived from it, J. Chem. Soc. 97 (1910), 142; Ch. Zbtt. (1910, I), 1133.

1062. Challenger F., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. XIII. Optically active compounds containing one asymmetric silicon group, Proc. Chem. Soc. 26 (1910), 65; J. Chem. Soc. 97 (1910), 755; Ch. Zbtt. (1910, I), 2083.
1063. Champetier G., Étienne Y., Kullmann R., Příprava thiosilanů a thiosilikonů, Compt. rend. 234 (1952), 1985; Chem. Abstr. (1952), 8559.
1064. Chapman F., Silicone resins and their use in paints, J. Oil Colour Chemist's Assoc. 31 (1948), 205; Chem. Abstr. (1948), 8485.
1065. Chapman F., Silicones, Plastics Inst. (London) Trans. (1948), 61; Chem. Abstr. (1950), 2792.
1066. Chas-Lun Tseng, Tsung-Yi Chas, Untersuchung über die Darstellung u. Analyse des Siliziumtetraäthyls u. -tetrabutyls, Sci. Rep. Univ. Peking 1 (1936), 21; Ch. Zbtt. (1937, I), 3314.
1067. Checiński T., Ciekle silikony, Przem. Chem. 3, № 9 (1947), str. 312.
1068. Antioxidant, Belg. pat. 449077 (1943); Chem. Abstr. (1947), 6740.
1069. Chenicek J. A., Stabilization of organosiloxanes, U. S. pat. 2517536 (1950); Chem. Abstr. (1951), 1158.
1070. Cheronis N. D., Organic silicon compounds, U. S. pat. 2564674 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8964.
1071. Cheronis N. D., Organosilicon ammonia compounds, U. S. pat. 2579416 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2850.
1072. Cheronis N. D., Organosilicon ammonia compounds, U. S. pat. 2579417 (1951).
1073. Cheronis N. D., Organosilicon ammonia compounds, U. S. pat. 2579418 (1951).
1074. Cheronis N. D., Stable silicone solutions, U. S. pat. 2568384 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1813.
1075. Organosilicon compounds, Am. Paint. J. 30 (Convention at Home Daily) (1945), 7, 10, 14; Chem. Abstr. (1946), 476.
1076. Organosilicon compounds, Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, № 250 (1945), 424; Chem. Abstr. (1946) 1047.
1077. Christ R. E., Dialkylsilane derivative of ricinoleic acid ester, U. S. pat. 2496335 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4924.
1080. Chvalovský V., Не опубликовано.
1081. Chvalovský V., Silikony, Chem. průmysl, 26 (1951), 189.
1082. Chvalovský V., Bazant V., Organokřemičité sloučeniny, I. Štěpení arylsloučenin křemíku kyselinou dusičnou. a) Chemické Listy, 46 (1952), 158; b) Coll. Czech. Chem. Commun. 16 (1953), 580.
1083. Herstellung von Alkyl- oder Alkylenestern anorganischer Säuren, D. R. P. 459738 (1928); Ch. Zbtt. (1928, II), 1716.
1084. Herstellung von Estern der Orthokieselsäure durch Umsetzung einfacher Ester der Orthokieselsäure mit Mono-oder Diglyceriden etc., Brit. pat. 450875 (1935); Ch. Zbtt. (1936, II), 3360; Chem. Abstr. (1937), 217.
1086. Verfahren zur Herstellung kieselsäurehaltiger Farbenbindemittel, D. R. P. 571334 (1933).
1087. Iler R. K., Butoxychlorosilanes—hydrolysis and condensation, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1384; Chem. Abstr. (1948), 862.
1088. Iler R. K., Cyclic polymeric organosilicates, U. S. pat. 2547944 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8027.
1089. Iler R. K., Liquid alkyl silicones, U. S. pat. 2499865 (1950); Chem. Abstr. (1950), 6676.
1090. Iler R. K., Kirk J. S., Silicic acid compositions, U. S. pat. 2408656 (1946).
1091. Iler R. K., Pinkney P. S., Polysilicic acid esters—Preparation from sodium silicate, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1379; Chem. Abstr. (1948), 861.

1092. Iler R. K., Latham G. H., Robinson J. W., Rapid drying modified alkyd resin coatings, U. S. pat. 2395550 (1946); Chem. Abstr. (1946), 5268.
1093. Illuminati G., Nobis J. F., Gilman H., The hydrogen chloride cleavage of the Si—C bond in some dibenzothienyl-silicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 78 (1951), 5887; Chem. Abstr. (1952), 11178.
1094. Organosilicon halides, Brit. pat. 597367 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4601.
1095. Infiesta L. J., Chemie a použití silikonů, Rev. cienc. aplicada (Madrid) 2 (1948), 15; Chem. Abstr. (1948), 7567.
1096. Infiesta L. J., Achon M. A., Methylpolysiloxany přímou synthesou, I. Příprava methylchlorsilanu, An. real. soc. fís. quím. 44B (1948), 1833; Chem. Abstr. (1949), 2160.
1097. Infiesta J., Guzmán G. M., Polyorganosiloxany Grignardovou methodou, I. Příprava methylmagnesiumchloridu, An. real. soc. esp. fís. quím. 44B (1948), 659; Chem. Abstr. (1948), 8155.
1098. Infiesta J. L., Guzmán G. M., II. Kondensační zplodiny methylpolysilanolů získaných přímou hydrolysou. An. real. soc. esp. fís. quím. 45B (1949), 995; Chem. Abstr. (1950), 4415.
1099. Infiesta J. L., Guzmán G. M., III. Kondensační zplodiny z methylpolysilanolů získaných přímou hydrolysou, jejich vlasthnosti a struktury, An. real. soc. esp. fís. quím. 46B (1950), 133;, Chem. Abstr. (1951), 6750.
1100. Ипатьев В. Н., Долгов Б. Н., ЖОХ 1 (1931), 5.
1101. Irby G. S., Jr., Gross W., Pyle J. J., Silicone rubber new properties for design engineers. a) Trans. Am. Soc. Mech. Eng. 70 (1948), 831; Chem. Abstr. (1948), 9229; b) India Rubber World 117 (1949), 605, 616; Chem. Abstr. (1948), 2803; c) Machine Design 20 (1948), 212.
1102. Irigai Shin-icht, Silicone Resin, Japan pat. 1143 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11770.
1103. Irish E. M., Rae Stirrat J., Silicone rubber, properties and applications, Products Eng. 18, № 2 (1947), 146; Chem. Abstr. (1947), 3991.
1104. Izard E. F., Kwolek S. L., Reaction of perfluoroalkylchlorides with silicon, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 1156.
1105. Jaeger F. M., Über das Atomgewicht des Siliciums und des Verhältnis der Silicium Isotope, Z. Elektrochem. 32 (1926), 328; Ch. Zbtt. (1926, II), 1623.
1106. Jaeger F. M., Dijkstra D. U., Elementární podíly v isotopických chemických prvcích, Proc. acad. Sci. Amsterdam 27 (1924), 398; Chem. Abstr. (1924), 3533.
1107. Jakobson C. A., Silica fluff. J. phys. Chem. Bd. 40 (1936), 413.
1108. Яковлев Б. Н., Синтез и полимеризация непредельных кремнийорганических соединений, I. Синтез диаллилдиэтилсилана, ЖОХ 19 (1949), 1969.
1109. Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Успехи в области химии мономерных кремнийорганических соединений, Успехи химии 18 (1949), 46.
1110. Якубович А. Я., Моцарев Т. В., Образование алюминийорганических соединений при взаимодействии фенилхлорсиланов с $AlCl_3$. ДАН СССР 88, 1 (1953), 87.
1111. Jenkins J. W., Lavery N. L., Guenther P. R., Post H. W., Silicoörganic compounds, VII. The preparation of certain substituted silanes, J. Org. Chem., 13 (1948), 862; Chem. Abstr. (1949), 2160.
1112. Jenkins J. W., Post H. W., Silicoörganic compounds, IX. Additional derivatives of trichlorosilane and their alkaline hydrolysis, J. Org. Chem. 15 (1950), 552; Chem. Abstr. (1950), 9341.

1113. Jenkins J. W., Post H. W., Siliccörganic compounds, X. Chemical properties of trisubstituted silanes, J. Org. Chem. 15 (1950), 558.
1114. Jenny A. I, Curing hydrocarbon-substituted polysiloxane resin compositions containing lead monoxide, U. S. pat. 2410737 (1946); Chem. Abstr. (1947), 623.
1115. Jerusalem G., The morphotropic relationship between silicon and carbon compounds of corresponding compositions, J. Chem. Soc., 97 (1910), 2190.
1116. Jervis A. E. J., Ethyl silicate as a bonding agent in moldmaking, Plastics (London) 11 (1947), 358; Chem. Abstr. (1948), 3295.
1117. Jervis A. E. L., New electrical materials, Electrician 137 (1946), 383, 793.
1118. Jervis A. E. L., Organic compounds of silicon, Chem. Age 55 (1946), 39.
1119. Jervis A. E. L., Silicon organic compounds, I. Wide adaptability of silicones and silicon esters, Chem. Age 57 (1947), 187.
1120. Jervis A. E. L., Silicon organic compounds, II. Chem. Age 57 (1947), 219.
1121. Joanen M. A., Stabilized paraffin wax, U. S. pat. 2547396 (1951); Chem. Abstr. (1952), 732.
1122. Joffe J., Post H. W., Silico—organic compounds, VIII. The preparation and properties of polyethers from trichlorosilane, J. Org. Chem. 14 (1949), 421; Chem. Abstr. (1949), 9028.
1123. Johannson O. K., Alkyl dialkylamino silanes. a) U. S. pat. 2429883 (1947), Chem. Abstr. (1948), 922; b) Brit. pat. 629 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3518.
1124. Johannson O. K., Base members for dyeing, U. S. pat. 2436304 (1948); Chem. Abstr. (1948), 2785.
1125. Johannson O. K., Coating glass and the like, Can. pat. 442271 (1947); Chem. Abstr. (1947), 6685.
1126. Johannson O. K., Coating a siliceous base, U. S. pat. 2557786 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8222.
1127. Johannson O. K., Heat resistant insulating materials, U. S. pat. 2466434; Chem. Abstr. (1949), 4894.
1128. Johannson O. K., Organosiloxane films, U. S. pat. 2620317 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3037.
1129. Johannson O. K., Torok J. J., The use of liquid dimethylsilicones to produce water repellent surfaces on glassinsulator bodies, Proc. Inst. Radio Engrs. 34 (1946), 296; Chem. Abstr. (1946), 5218.
1130. Johnson W. C., Isenberg S., Hydrogen compounds of silicon, I. The preparation of mono- and disilane, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 1349.
1131. Johnston L. H., Organic silicates of high boiling point suitable for use as heat-transfer media, U. S. pat. 2335012 (1944); Chem. Abstr. (1944), 2772.
1132. Jones F. A., Chemistry and technology of organosilicon compounds, Trans. Inst. Rubber Ind. 23 (1947), 46; Chem. Abstr. (1948), 517.
1133. Jones H. F., Modified silicone compositions, U. S. pat. 2448530 (1948); Chem. Abstr. (1948), 9238.
1134. Jones W. J., Thomas L. H., Pritchard E. H., Bowden S. T., Preparation and properties of 2-chloroalkyl esters of boric, silicic and phosphoric acids, J. Chem. Soc. (1946), 824; Chem. Abstr. (1947), 390.
1135. Jorg H., Stetter J., Über Organo-Silicium-Verbindungen, I. Einige Phenolester der Kieselsäure, J. prakt. Chem. 117 (1927), 305.
1136. Joyce R. M., Jr., Organosilicon thiocyanates and articles treated therewith, U. S. pat. 2485603 (1949); Chem. Abstr. (1950), 1281.
1137. Юдин И. Д., ДАН СССР 25 (1939), 614.
1138. Jullander J., Studie nitrocellulosy. a) Almquist a Wiksells Bock trickeri—A. B., Stockholm, 1945; b) H. K. Lewis and Co. (London), S. 109—117.

1139. Jullanber J., Treatment of paper with silicon esters, Nature, 162 (1948), 300; Chem. Abstr. (1949), 8136.
1140. Kahler H. L., Determination of soluble silica in water. A photometric method, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), 536.
1141. Kaiser H., Wetzel E., Absolut kalorimetrische Bestimmungen in der chemischen Toxikologie, I. Kieselsäurebestimmungen in Organen, Angew. Chem. 50 (1937), 865.
1142. Калинин М. Н., Получение эфиров ортокремневой кислоты, ДАН СССР 18 (1938), 433.
1143. Калинин М. Н., Действие реактива Гриньяра на триалкоксихлорсиланы, ДАН СССР 24 (1940), 365.
1144. Kaplan L., Wilzbach K. E., Hydrogen isotope effect in the hydrolysis of triphenylsilane, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 6152.
1145. Kapur S. L., The silicones Paint Manuf. 21 (1951), 323; Chem. Abstr. (1951), 9911.
1146. Katayama M., Shimanouchi T., Morino Y., Mizushima S., The Raman spectrum of hexachlorodisilane, J. Chem. Phys. 18 (1950), 503; Chem. Abstr. (1950), 9257.
1147. Kaufmann H. P, Herstellung von Silicylverbindungen, D. R. P. 641075; Ch. Zbtt. (1937, I), 2817.
1148. Kaufmann H. P., Organic silicon compounds, Brit. pat. 343165; Chem. Abstr. (1931), 5432.
1149. Kaufmann H. P., Process of making silicyl compounds, U. S. pat. 1918338 (1933).
1150. Kaufmann H., Siliciumverbindungen, D. R. P. 528988; Chem. Abstr. (1931), 5177.
1151. Kaufmann H. P., Synthese Lipoid-löslicher Siliciumverbindungen, Klin. Wochenschr. 14 (1935), 1420; Ch. Zbtt. (1936, I), 3173.
1152. Kauppi T. A., Silicone lubricating grease, Inst. Spokesman 10, № 3 (1946), 1; Chem. Abstr. (1946), 5554.
1153. Kauppi T. A., Silicone materials, Product Eng. 17 (1946), 304.
1154. Kauppi T. A., Grant G., Moses G. L., Horell R. F., Silicone insulattion proved by test, Westinghouse Eng. 5 (1945), 135; Chem. Abstr. (1946), 493.
1155. Kauppi T. A., Moses G. L., Organosilicon compounds for insulating electric machines, Elec. Eng. 64 (1945), 90.
1156. Kauppi T. A., Pedersen W. W., Silicone oils and greases, Machine Design 18 (7) (1946), 109.
1157. Kauppi T. A., Pederson W. W., Silicones as lubricants. a) Natr. Petr. News 37 (1945), 944. b) Soc. Autom. Eng. J. 54 (1946), 120; Chem. Abstr. (1946), 447; c) Lubrication Eng. 2 (1946), 158; d) Automotive and Aviation Ind. 93 (1945), 29; e) Soc. automotive Engrs. J. 54 (1946), 120; f) R. Sci. Instr. 17 (1946), 78; g) Aero Digest 52 (1946), 72; h) Elec. News 54 (1945), 47.
1158. Kautsky H., Permutoide. Kolloid.-Z. 1-4 (1943), 102; Chem. Abstr. (1943), 5898.
1159. Kautsky H., Über einige ungesättigte Siliziumverbindungen, Z. anorg. allg. Chem. 117 (1921), 209; Ch. Zbtt. (1921, III), 767.
1160. Kautsky H., Blinoff G., Siloxan als Adsorbens. Z. phys. Chem. A 139 (1928), 497.
1161. Kautsky H., Daubach E., Umsetzungen des Siloxens in alkalischem Medium, Reaktionen der Si—Si, Si—H und Si—O—Si. Bindung, Z. Naturforsch. 5b (1950), 443; Chem. Abstr. (1952), 421; Ch. Zbtt. (1952), 6189.
1162. Kautsky H., Thiele H., Herstellung von Hydrosulfiten und verwandten Verbindungen D. R. P. 436997.
1163. Kautsky H., Thiele H., Chemiluminiszenz adsorbierter Farbstoffe, Naturwiss. 30 (1942), 315.
1164. Kautsky H., Thiele H., Oxysiloxene, Z. anorg. Chem. 173 (1928), 115.

1165. Kautsky H., Thiele H., Umsetzung des Siloxens mit Halogenverbindungen und ihre Auslösung durch Licht und chem. Reaktionen, Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925), 214.
1166. Kautsky H., Zocher H., Über die Beziehung zwischen Chemie- und Photoluminiszenz bei ungesättigten Siliciumverbindungen, Z. Physik. 9 (1922), 267.
1167. Kazuo A., Diamagnetic susceptibilities of tetrabenzylmonosilane and tetra-p-totylmonosilane, Science Repts. Research Inst. Tôhoku Univ. 2 (1950), 205; Chem. Abstr. (1951), 6596.
1168. Keene H. B., Anderson D. A., Aldrich P. H., Water-repellent granules, U. S. pat. 2595465 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9280.
1169. Kennedy R. M., The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporisation and the vapor pressure (isobutane, silicon tetramethyl), Univ. Microfilms (1941) 86, Ann. arbor, Michigan.
1170. Kennard A. S., McCusker P. A., Some systems of silicon halides with dioxane, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1039; Chem. Abstr. (1948), 5324.
1171. Kenny F., Kurtz R. B., Siloxane as a chemiluminiscent indicator in titration, Anal. Chem. 22 (1950), 693; Chem. Abstr. (1950), 6334.
1172. Khotinsky E., Über die α-Silico- Naphtolssäure, Ber. 42 (1909), 3088.
1173. Khotinsky E., Seregenkoff B., Über die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokieselsäureäthylester, Ber., 41 (1908), 2946; Beil. XVI, 911.
1174. Kilbourne C. E., Silicone insulation, Machine Design 18 (1946), 109.
1175. Kiltie O., Aircraft transformers—small and light, Trans. Am. Inst. Electr. Engrs. 62 (1943), 899.
1176. Kimberlin Ch. N. Jr., Small A. B., Silicagel lubricating grease, U. S. pat. 2563606 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9259.
1177. King G., Silicon ester as a paint medium, Chem. Abstr. (1937); 890; Paint Varnish Production Mgr. 15 (1936), 26, 28, 32; Ch. Zbtt. (1937, I), 4159.
1178. King G., Silicon-ester binder, Paint Manuf. I (1931), 2, 16, 52; Chem. Alstr. (1931), 3851.
1179. King G., Thredfall, Material for forming coatings for use as impregnating agents for like purposes, U. S. pat. 1809755 (1931).
1180. King G., Thredfall, Verfahren zur Herstellung von Überzugs-, Impregnierungs- oder plastischen Massen, D. R. P. 553514 (1933).
1181. Kinney C. R., A system correlating molecular structure of organic compounds with their boiling points, I. Aliphatic boiling point numbers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 3032.
1182. Kinney C. R., A system correlating molecular structure of organic compounds with their boiling points, Aliphatic polycyclic hydrocarbons, J. Org. Chem. 6 (1941), 224; Chem. Abstr. (1941), 7959.
1183. Kinney C. R., A system correlating molecular structure of organic compounds with their boiling points, IV. Fused polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Org. Chem. 6 (1941), 220; Chem. Abstr. (1941), 7958.
1184. Kinney C. R., A system correlating molecular structure of organic compounds with their boiling points, VI. The monohalogen derivatives of the various hydrocarbons, J. Org. Chem. 7 (1942), 111; Chem. Abstr. (1942), 3148.
1185. Kinney C. R., Calculation of boiling points of aliphatic hydrocarbons, Ind. Eng. Chem. 32 (1940), 559.
1186. Kinney C. R., Calculation of the boiling points of aromatic hydrocarbons, Ind. Eng. Chem. 33 (1941), 791.
1187. Kinney C. R., The calculation of the boiling point numbers of aliphatic compounds, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 3236.
1188. Kipping F. S., A study o some asymetric compounds, J. Chem. Soc. 95 (1909), 408; Ch. Zbtt. (1909, I), 1648.

1189. Kipping F. S., Derivatives of silicoethane and silicoethylene, Proc. Chem. Soc. 27 (1911), 143; Chem. Abstr. (1912), 2597.
1190. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, Proc. Chem. Soc. 21 (1905), 65; Ch. Zbtt (1905, I), 930.
1191. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, Proc. Roy. Soc. A159 (1937), 139.
1192. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Preparation of alkyl silicon chlorides, Proc. Chem. Soc. 20 (1904), 15; Ch. Zbtt. (1905, I), 930.
1193. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. II. The synthesis of benzylethylpropylsilicol, its sulphonation, and the resolution of the *dl*-sulphonic derivative into its optically active components. a) J. Chem. Soc. 91 (1907), 209; Beilstein Bd. XVI; b) Proc. Chem. Soc. 23 (1907), 9; Ch. Zbtt. (1907, I), 1192.
1194. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. III. *dl*-Benzylmethylethylpropylsilicone and experiments on the resolution of its sulphonic derivative. a) Proc. Chem. Soc. 23 (1907), 83; b) J. Chem. Soc. 91 (1907), 717; Ch. Zbtt. (1907, II), 43.
1195. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. IV. The optically active sulphobenzylethylpropylsilicyl oxides, J. Chem. Soc. 93 (1908), 457; Ch. Zbtt. (1908, I), 1688.
1196. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XV. Nomenclature of organic silicon compounds. a) Proc. Chem. Soc. 28 (1912), 243; b) J. Chem. Soc. 101, 2106; Chem. Abstr. (1913), 976; Ch. Zbtt. (1913, I), 700.
1197. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon.Part XVI. The preparation and properties of diphenylsiliconediol. a) Proc. Chem. Soc. 28 (1912), 243; b) J. Chem. Soc. 101 (1912), 2108; Chem. Abstr. (1913), 976.
1198. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part XVII. Some condensation products of diphenylsiliconediol, J. Chem. Soc. 101 (1912), 2125; Ch. Zbtt. (1913, I), 701; Chem. Abstr. (1913), 927.
1199. Kipping F. S., XXIV, *dl*-Derivatives of silicoethane, J. Chem. Soc. 119 (1921); 647; Chem. Abstr. (1921), 2416.
1200. Kipping F. S., XXVII. A probable example of tervalent silicon. J. Chem. Soc. 123 (1923), 2590; Chem. Abstr. (1924), 53.
1201. Kipping F. S., XXVIII. Octaphenyldiethylsilicotetrane, J. Chem. Soc. 123 (1923), 2598; Chem. Abstr. (1924), 53.
1202. Kipping F. S., XXX. Complex silicohydrocarbons ($SiPh_2$), J. Chem. Soc. 125 (1924), 2291; Chem. Abstr. (1925), 480.
1203. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. XXXII. The carbon-silicon binding, J. Chem. Soc. (1927), 104.
1204. Kipping F. S., XXXIII. An amophous variety of octaphenylcyclosilicotetrane, J. Chem. Soc. (1927), 2719.
1205. Kipping F. S., XXXIV. The action of sodium on phenoxydiphenylsilicylchloride, J. Chem. Soc. (1927), 2728.
1206. Kipping F. S., An amorphous variety of octaphenyl-cyclo-silicotetrane, J. Chem. Soc. (1927), 2719.
1207. Kipping F. S., Preparation of chlorides of silicon, Chem. News 111 (1915), 135; Chem. Abstr. (1915), 1586.
1208. Kipping F. S., Abrams J. T., Organic derivatives of silicon, II. Bis (dihydroxytetraphenylethane) örthosilicate, J. Chem. Soc. (1944), 81; Chem. Abstr. (1944), 2644.
1209. Kipping F. S., Blackburn J. C., Short J. F., XLIV. The formation of trichlorosilicane or silicon dichloride from phenylsilicon trichloride, J. Chem. Soc. (1931), 1290.
1210. Kipping F. S., Blackburn J. C., XLVI. Tetranitrotetraphenylsilicone, J. Chem. Soc., (1932), 2200.
1211. Kipping F. S., Blackburn J. C., XLIX. Reduction of tetranitrotetraphenylsilicane, J. Chem. Soc. (1935), 1085, Ch. Zbtt. (1935, II), 3901.

1212. Kipping F. S., Cusa N. W., L. Nitration of Phenyltriethyl-: diphenyldiethyl- and triphenylethylsilicane, J. Chem. Soc. (1935), 1088, Ch. Zbtt. (1935,1 1), 3901.
1213. Kipping F. S., Davies H., IX. Experiments on the resolution of *dl*-benzylethylpropylisobutylsilicanesulphonic. acid, J. Chem. Soc. 95 (1909), 69; Beilstein, Bd. XVI, S. 903.
1214. Kipping F. S., Doenvre J., Grignard V., Traité de chimie organique, vol. XIV, Paris, 1939, p. 552.
1215. Kipping F. S., Hackford J. E., Organic derivatives of silicon. Part. XIV. The preparation of tertiary silicons. a) Proc. Chem. Soc. 27 (1911), 8; b) J. Chem. Soc. 99 (1911), 138; Ch. Zbtt (1911, I), 978.
1216. Kipping F. S., Lloyd L. L., Organic derivatives of silicon, Proc. Chem. Soc. 15 (1899), 174.
1217. Kipping F. S., Lloyd L. L., Organic derivatives of silicon, Proc. Chem. Soc. 17 (1900), 32; Ch. Zbtt. (1901, I), 671.
1218. Kipping F. S., Lloyd L. L., Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides, J. Chem. Soc. 79 (1901), 449; Ch. Zbtt. (1904, I), 636.
1219. Kipping F. S., Martin G., The action of fuming sulphuric acid on triphenylsilicol, J. Chem. Soc. 95 (1909), 489.
1220. Kipping F. S., Murray A. G., Organic derivatives of silicon, XXXV. The preparation of diphenylsilicon dichloride. «Grignard» ether and its action on silicon tetrachloride, J. Chem. Soc. 127 (1927), 2734.
1221. Kipping F. S., Murray A. G., XXXVI. Highly complex condensation products of diphenyl- and di-p-tolyl-silicanediol. Fission of the Si—Ph link, J. Chem. Soc. (1928), 1427.
1222. Kipping F. S., Murray A. G., XXXVIII. The formation of tri- and tetra-phenylsilicane and complex synthetical products from octaphenylcyclosilicotetrane., J. Chem. Soc. (1929), 360.
1223. Kipping F. S., Murray A. G., Maltby J. G., XL. Attempts to prepare unsaturated compounds from phenylsilicon trichloride, J. Chem. Soc. (1929), 1180.
1224. Kipping F. S., Robinson R., Organic derivatives of silicon. Part. XXI. The condensation products of diphenylsilicanediol. a) Proc. Chem. Soc. 29 (1913), 374; b) J. Chem. Soc. 105 (1914), 484; Chem. Abstr. (1914), 1956.
1225. Kipping F. S., Sands J. E., XXVI. Piperidine as an analytical reagent, J. Chem. Soc. 119 (1921), 848; Chem. Abstr. (1921), 2847.
1226. Kipping F. S., Sands J. E., XXV. Saturated and unsaturated silicohydrocarbons Si_4Ph_8, J. Chem. Soc. 119 (1921), 830; Chem. Abstr. (1921), 2846.
1227. Kipping F. S., Short J. E., XLIII. The formation of triand tetra-phenylsilicane by the action of sodium on triphenylsilicyl chloride, J. Chem. Soc. (1930), 1029.
1228. Kipping F. S., Thompson R. A., The action of disilicon hexachloride on ether, J. Chem. Soc. (1928), 1989.
1229. Kirk J. S., Esters of polysilicic acids, U. S. pat. 2395880 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3126.
1230. Kirk J. S., Silicic acid sols, U. S. pat. 2408654 (1946).
1231. Kirk J. S., Silicic acid, U. S. pat. 2408656 (1946); Chem. Abstr. (1947), 573.
1232. Kirk J. S., Tanning, U. S. pat. 2276315 (1942); Chem. Abstr. (1942), 4732.
1233. Kirk J. S., Tanning, U. S. pat. 2276314 (1942).
1234. Kistler S. S. Water-repellent aerogels, U. S. pat. 2589705 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5225.
1235. Kitaoka K., Chlorides of aluminium, silicon etc. from rocks or clay, Japan, pat. 101515; Chem. Abstr. (1934), 5186.
1236. Kittel H., Vývoj organické chemie křemíku, Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2 (1948), 50, 65, 113, 139; Chem. Abstr. (1949), 561.

1237. Kiyoshi A., Silicone resins, XIII. The dielectric properties, 4, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 29 (1952), 74; Chem. Abstr. (1952), 1425.
1238. Kiyoshi A., Toyoda M., Iida Y., Ono A., I. The electrical properties of silicone varnish, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 21 (1950), 65; Chem. Abstr. (1952), 8890.
1239. Kiyoshi A., Toyoda M., Iida Y., VII. The dielectric properties, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto—Univ., 25 (1951), 57; Chem. Abstr. (1952), 10677.
1240. Kiyoshi A., Toyoda M., Tabana M., IX. The glasscloth laminates, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto—Univ., 25 (1951), 59; Chem. Abstr. (1953), 1425.
1241. Kiyoshi A., Toyoda M., Iida Y., X. The dielectric properties, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto—Univ., 25 (1951), 59; Chem. Abstr. (1953), 1425.
1242. Klasens H. A., Backer H. J., Molekulární symetrie isopropyltri-terc. butyltetrathioorthosilikátu, Rec. trav. chim. Pays-Bas 58 (1939), 941; Ch. Zbtt. (1939, II), 3970.
1243. Klasens H. A., Backer H. J., Pseudosymetrie u esterů kyseliny tetrathioorthokřemičité, Rec. trav. chim. Pays-Bas 61 (1942), 513; Chem. Abstr. (1942), 6862.
1244. Klein D. X., Alkylsilicon isocyanates, U. S. pat. 2532559 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3409.
1245. Klein D. X., Kvalnes D. E., Water-soluble esters of alkyl siliconic acids, U. S. pat. 2476307 (1949); Chem. Abstr. (1950), 167.
1246. Klein G., Nienburg H., Herstellung von Estern der Orthokieselsäure mit Monoalkylolaminen, D. R. P. 637532 (1935); Ch. Zbtt. (1937, I), 1014.
1247. Klein G., Nienburg H., Über die Einführung von Silicium in Fette, Ber. 69 (1936), 2066; Ch. Zbtt. 1936, II), 3822.
1248. Klemgard E. N., Lubricating greases, Reinhold publ., New York, 1937, p. 686.
1249. Knessl O., Keil B., Malý A., Chvalovský V., Šorm F., Obílkovinách a aminokyselinách, IV. Rozdělovací chromatografie DNF-aminokyselin na křemelině a silikonovaných nosičích, Chemické Listy 45 (1951), 145.
1250. Kniepen P., Treibmittel für Diffusionspumpen (Ester der Phosphor- oder Kieselsäure mit höhermolekularen Alkoholen oder Phenolen), D. R. P., 629444 (1934); Ch. Zbtt. (1936, II), 661; Chem. Abstr. (1936), 4729.
1251. Климова В. А., Коршун М. О., Березницкая Е. Т., Скоростные методы микроэлементарного анализа. Одновременное определение углерода, водорода и кремния, ДАН СССР 84 (1952), 1175.
1252. Knorr L., Weyland H., Verfahren zur Darstellung von Estern der Orthokieselsäure, D. R. P. 285285 (1915); Ch. Zbtt. (1915, II), 373.
1253. Koff A., Frederick H., A nonfluorescent lubricant for fluorophotometry, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17 (1945), 745; Chem. Abstr. (1946), 1303.
1254. Kohl Ch. F., Jr., Fluorohydrocarbon substituted methylsiloxanes, U. S. pat. 2571090 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4569.
1255. Kohl Ch. F., Jr., Halohydrocarbon derivatives of silanes, U. S. pat. 2530202 (1950); Chem. Abstr. (1951), 1815.
1256. Kohl Ch. F., Jr., Organosilicon compounds, Brit. pat. 655105 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11239.
1257. Kohlschütter H. W., Vernetzung und Verkittung mit Siliciumverbindungen, Glas. Ber. 24 (1951), 29; Chem. Abstr. (1951), 5489.
1258. Kohlschütter H. W., Silikone, Fortschr. chem. Forsch. 1 (1949), 1; Chem. Abstr. (1950), 4714.

1259. Kohlschütter H. W., Rudolph R., Vernetzung mit Siliciumtetrachlorid, Angew. Chem., 61 (1949), 438.
1260. Koldermann R. W., Les silicones, nouveaux polymères organiques au silicium, Chem. Trade J., № 3025 (1945), 493.
1261. Koldermann R. W., Silicones—a new class of high polymers, Can. Chem. Process. Ind. 29 (1945), 2429.
1262. Koldermann R. W., Silicones, new engineering materials, Rubber Age 58 (1945), 230.
1263. Komárek A., Použití silikonů v keramickém průmyslu isolátoru. Sklo a keramika 3, (1947), 99.
1264. Konkle G. M., Selfridge R. R., Servais P. C., Behavior of silastic on aging, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1410; Chem. Abstr. (1948), 1446.
1265. Konrad E., Bächle O., Singer R., Über polymere Kieselsäureester. 19. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen, Ann. 474 (1929), 276.
1266. Котон М. М., О некоторых свойствах кремнеорганических соединений, ЖПХ, 12 (1939), 1435.
1267. Kozák V. J., Silikony, Chem. Obzor 23 (1948), 109.
1268. Kraus Ch. A., Eatough H., Triphenylsilicylethylamin, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 5008; Ch. Zbtt.(1934), 1969.
1269. Kraus C. A., Nelson W. K., The chemistry of triethylsilicylgroup, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934); Chem. Abstr. (1934), 1660.
1270. Kraus C. A., Rosen R. J., Reaction of compounds of triphenylmethyl and triphenylsilicyl in liquid ammonia, J. Am. Chem. Soc. 47 (1925), 2739; Chem. Abstr. (1926), 189.
1271. Krause E., Grosse A. V., Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin, 1937, p. 254.
1272. Krause E., Renwanz G., Neue Metallderivate des Thiohens, II. Thallium-, Silicium-, Wismuth-, Tellur- und gemischte Zinn- und Blei-Thienyle, Ber. 62 (1929).
1273. Kraut H., Über eine einfache Darstellung der Monokieselsäure und über den Verlauf ihrer Kondensation, Ber., 64 (1931), 1709.
1274. Крешков А. П., Теория образования новых видов силикатных материалов на основе кремнийорганических соединений, ДАН СССР 59 (1948), 723.
1275. Крешков А. П., Номенклатура важнейших кремнеорганических соединений, ЖОХ 20 (1950), 1415.
1276. Крешков А. П., Получение кремневых эфиров синтетических оксикислот, получаемых при окислении парафина воздухом, ЖОХ 17 (1947), 81.
1277. Крешков А. П., Стекло и керамика 5 (1948), 14.
1278. Крешков А. П., Взаимодействие алкоксисиланов с некоторыми химическими соединениями, ЖПХ 23 (1950), 545.
1279. Крешков А. П., Борк В. А., Анализ кремнеорганических соединений. Качественный анализ алкил- и арилхлорсиланов, алкил- и арилалкоксисиланов, тетраалкилсиланов и других кремнеорганических соединений, ЖАХ 6 (1951), 78.
1280. Крешков А. П., Нессонова Г. Д., Анализ кремнеорганических соединений, I. Анализ алкокси-, алкил- и арилпроизводных силана, ЖАХ 4 (1949), 220.
1281. Крешков А. П., Нессонова Г. Д., Исследование процесса получения метилового и этилового эфиров ортокремневой кислоты, ЖОХ, 19 (1949), 621.
1282. Крешков А. П., Нессонова Г. Д., Исследование процесса получения метилового и этилового эфиров ортокремневой кислоты, ЖОХ 19 (1949), 660.
1283. Крешков А. П., Кремнеорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1950.

1284. Крешков А. П., Петров Г. С., Кремнеорганические соединения—новый источник сырья для производства синтетических смол, Хим. пром. (1944), 10—12.
1285. Крешков А. П., Петров Г. С., Саенко А. Г., Высокомолекулярные кремнийорганические соединения на основе ортокремневой кислоты и продуктов конденсации мочевины и формальдегида. ЖПХ 22 (1949), 747.
1286. Krieble R. H., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2479374; Chem. Abstr. (1949), 9532.
1287. Krieble R. H., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2524529 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2016.
1288. Krieble R. H., Organosilicon halides, U. S. pat. 2510642 (1950); Chem. Abstr. (1950), 9473.
1289. Krieble R. H., Tris-(trimethylsilyl)-borate, U. S. pat. 2440101 (1948); Chem. Abstr. (1948), 6376.
1290. Krieble R. H., Burkhard C. A., Cyclic dimethylpolymethylenedioxysilanes, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 2689; Chem. Abstr. (1948), 1877.
1291. Krieble R. H., Elliott J. R., Methylsiloxane gums and elastomers, U. S. pat. 2457688 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2808.
1292. Krieble R. H., Elliott J. R., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2501525 (1950); Chem. Abstr. (1950), 5641.
1293. Krieble R. H., Elliott J. R., Preparation and properties of some chloromethylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1810; Chem. Abstr. (1946), 57.
1294. Krieble R. H., Elliott J. R., The hydrolytic cleavage of methyl and chloromethylsiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2291; Chem. Abstr. (1947), 1600.
1295. Krieble R. H., Elliott J. R., Water-repellent aerogels, U. S. pat. 2441422; Chem. Abstr. (1948), 7903.
1296. Kropa E. L., Allyl halosilanes, U. S. pat. 2465731; Chem. Abstr. (1949), 5999.
1297. Kropa E. L., Tetraallysilicone, U. S. pat. 2388161 (1945); Chem. Abstr. (1946), 592.
1298. Kumada M., Synthesis of some organosilicon compounds by the Grignard method, J. Inst. Polytech., Osaka Sity Univ., Ser. C2 (1951), № 1, II; Chem. Abstr. (1952), 6082.
1299. Kuwada F., Sugawara Y., A special silicate, Japan, pat. 2365 (1950); Chem. Abstr. (1952), 10681.
1300. Ladenburg A., Beiträge zur Chemie des Siliciums, Ber. 40 (1907), 2274.
1301. Ladenburg A., Bemerkung zu meiner Abhandlung: Beiträge zur Chemie des Siliciums, Ber. 41 (1908), 966.
1302. Ladenburg A., Über aromatische Siliciumverbindungen, Ber. 7 (1874), 387.
1303. Ladenburg A., Über aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten, Ber. 6 (1873), 379.
1304. Ladenburg A., Über die Einwirkung von Zinkdiäthyl auf Kieselsäuremethyläther, Ber. 5 (1872) 1081.
1305. Ladenburg A., Über die Reduktionsprodukte des Kieselsäureäthers und einige ihrer Derivate, Ber. 4 (1871), 726; Ann. 164 (1872), 300.
1306. Ladenburg A., Über die Silicoessigsäure und ihren Aether, Ber. 6 (1873), 1029.
1307. Ladenburg A., Über die Silicoheptylreihe, Ber. 4 (1871), 901.
1308. Ladenburg A., Über die Silicoheptylreihe, Ber. 5 (1872), 319.
1309. Ladenburg A., Über neue Siliciumverbindungen, Ann. 173 (1874), 143.

1310. L a m a i r e, Les silicones, composés organo-métalloïdics à base silicium, Génie Civil 124 (1947), 345; Chem. Abstr. (1948), 9242.
1311. L a m a r e a u x H. F., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2470497 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6864.
1312. L a n g k a m m e r e r C. M., Alkylpolysilicates, U. S. pat. 2490691 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3302.
1313. L a n g k a m m e r e r C. M., Compounds of silicon, germanium, tin and lead with α,β-unsaturated acids, such as methycrylic acid, U. S. pat. 2253128 (1948); Chem. Abstr. (1941), 8151.
1314. L a n g m u i r J., The constitution and fundamental properties of solides and liquids, II. Liquids, J. Am. Chem. Soc. 39 (1917), 1848.
1315. L a n g m u i r J., The mechanism of the surface phenomena of flotation, Trans. Farad. Soc., 15 (1920), 62.
1316. L a r s e n R. G., Drawing lubricant, U. S. pat. 2466642 (1949); Chem. Abstr. (1949), 4845.
1317. L a r s e n R. G., D i a m o n d H., Antifoaming additives to lubricating oils, U. S. pat. 2375007 (1945); Chem. Abstr. (1946), 2293.
1318. L a r s e n L. W., W h e l t o n J. J., P y l e J. J., Silicone resin bonded laminates, Modern Plastics, 23 (1946), 160, 192, 194; Chem. Abstr. (1946), 2884.
1319. L a r s s o n E., Konfigurace monochlortetraethylsilanu, Trans. Chalmers, Univ. Technol., Götheborg, 79 (1948), 17; Chem. Abstr. (1949), 2929.
1320. L a r s s o n E., Hydrolysa acetoxysilanu, Svensk Kem. Tid. 62 (1950), 4; Chem. Abstr. (1950), 4829.
1321. L a r s s o n E., Opticky aktivní [1-(trimethylsilyl)-ethylmerkapto]-octové kyseliny, Svensk Kem. Tid 60 (1948), 178; Chem. Abstr. (1949), 5003.
1322. L a r s s o n E., Organokřemičité sloučeniny, Шведск. пат. 130374 (1950).
1323. L a r s s o n E., Reakce mezi triethyl-N-ethylaminosilanem a některými primárními aminy, Svensk Kem. Tid 61 (1949), 59.
1324. L a r s s o n E., Příprava tetraethylsilanu. Trans. Chalmers Univ. Technol., Götheborg, 79 (1948), 3; Chem. Abstr. (1949), 2928.
1325. L a r s s o n E., Triethyl (I-bromethyl) silan, Trans. Chalmers Univ. Technol., Götheborg, 79 (1948), 11; Chem. Abstr. (1949), 2929.
1326. L a r s s o n E., B j e l l e r u p L., Reakce difenyldichlorsilanu s amoniakem a aminy, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 995.
1327. L a r s s o n E., C a r l s s o n C. G., Reakce triethylaminosilanu s některými primárními aminy, Acta Chem. Scand. 4 (1950), 45; Chem. Abstr. (1950), 544.
1328. L a r s s o n E., K n o p p L. O., Bromace tetraethylsilanu, Acta Chem. Scand. 1 (1947), 268; Chem. Abstr. (1948), 5415.
1329. L a r s s o n E., K n o p p L. O., Bromované deriváty tetraethylsilanu, Trans. Chalmers Univ. Technol., Götheborg, 79 (1948); 7; Chem. Abstr. (1949), 2929.
1330. L a r s s o n E., M a r i n R., Reakce trialkylaminosilanu se sirovodíkem, Acta Chem. Scnad. 5 (1951), 964; Chem. Abstr. (1952), 7518.
1331. L a r s s o n E., M a r i n R., Tri-n-propylaminosilan a jeho dederiváty, Acta Chem. Scand. 5 (1951), 1173; Chem. Abstr. (1952), 4992.
1332. L a r s s o n E., M j ö r n e O., N-substituované triehtylaminosilany, Trans. Chalmers Univ., Götheborg, 87 (1949), 29; Chem. Abstr. (1950), 1402.
1333. L a r s s o n E., M j ö r n e O., Reakce triethylethylaminosilanu s primárními aminy, Svensk Kem. Tid, 61 (1949), 59; Chem. Abstr. (1949), 5739.
1334. L a r s s o n E., S m i t h B., Di-t-butoxy-diaminosilan a jeho deriváty, Svensk. Kem. Tid. 62 (1950), 141.
1335. L a r s s o n E., S m i t h B., Příprava dimethyldichlorsilanu, Svensk. Kem. Tid. 62 (1950), 87.

1336. Larsson E., van Gilse van der Pals E., Příprava sloučenin typu $(CH_3)_nSi(C_6H_5)_{4-n}$ (n od 1 do 3), Svensk. Kem. Tid. 63 (1951), 177.
1337. Larsson E., van Gilse van der Pals E., Příprava sloučenin typu $(CH_3)_nSi(C_4H_9)_{4-n}$ (n od 1 do 3), Svensk. Kem. Tid. 63 (1951), 179; Chem. Abstr. (1952), 2516.
1338. Laurie A. P., Preservation of stone, U. S. pat. 1561988 (1924).
1339. Lautié R., Moutet A., Destilace halosilanů, Office natl. études et recherches aéronaut. (O. N. E. R. A.) 12 (1949), 33; Chem. Abstr. (1950), 3745.
1340. Law H. B., Dielectric coatings, U. S. pat. 2540623 (1951).
1341. Lawson W. F., Silicon esters of modified polyhydroxy alcohols, U. S. pat. 2048799 (1936); Chem. Abstr. (1936), 6007.
1342. Leavenworth M. M., Silicon paint protects high-temperatures refinery equipment, Corrosion 8, № 2 (1952); Chem. Abstr. (1952), 3293.
1343. Leavenworth M. M., Silicones—versatile synthetics, South Power Industry 67 (1949), 54, 88, 90.
1344. Lengfeld F., Orthokieselsäure—tetrakis—äthylamid, Am. Chem. J., 21 (1899), 531.
1345. Levine A. A., Hydrogenfluoride as a silicon reactivator in the preparation of organic silicon compounds, U. S. pat. 2478493 (1949); Chem. Abstr. (1950), 1129.
1346. Levy J., Silicon Alkyl halides, Brit. pat. 596800 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5465.
1347. Lewis R. N., Methylphenylpolysilocanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1115; Chem. Abstr. (1948), 6744.
1348. Lewis R. N., Organo-substituted halosilanes, U. S. pat. 2500761 (1950); Chem. Abstr. (1950), 5378.
1349. Lewis R. N., Some new organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947), 717; Chem. Abstr. (1947), 3430.
1350. Lewis D. W., Gainer G. C., The oxidation of tetramethyl-1,3-bis-(p-tolyl)-disiloxane to 1,3-bis-(p-carboxyphenyl)-tetramethyldisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 2931.
1351. Lewis R. N., Newkirk A. E., A method of calculating the boiling points of silicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 701; Chem. Abstr. (1943), 3336.
1352. Lewis G. E., Smyth Ch. P., The dipole moments and structures of azone, silicobromoform and dichlorogermane, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 3063; Chem. Abstr. (1940), 297.
1353. Diethyldichlorosilane, Brit. pat. 669189 (1952); Chem. Abstr. (1952); 8894.
1354. Silicon heteropolymers, Brit. pat. 663770 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11228.
1355. Lieber E., Cashman E. P., Condensation products of silicon halides with «chlorwax-napthalene» and «chlorwax-phenol», U. S. pat. 2560355 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9262.
1356. Lieber E., Hodges C. E., Wax suppressors, U. S. pat. 2383605; Chem. Abstr. (1946), 731.
1357. Liebermann E. R., α,ω-bis(2-chlorethoxy)-polymethylpolysiloxane, U. S. pat. 2507316 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7343.
1358. Lincoln B. H., Byrkit G. D., Lubricating oils, U. S. pat. 2129281 (1938).
1359. Lincoen B. H., Hersch J. M., Lubricant, U. S. pat. 2417833 (1947).
1360. Lincoln B. H., Hersch J. M., Lubricating-oil inhibitor, U. S. pat. 2490068 (1949); Chem. Abstr. (1950), 5582.
1361. Lindsay R. V., Preparation and reaction of dichlorofluorosilane, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 371; Chem. Abstr. (1951), 7003.

1362. Lindsay F. K., Bielenberg R. G., Analysis of boiler scales and sludges, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12 (1940), 460; Chem. Abstr. (1940); 6741.
1363. Linnett J. W., Heath D. F., Force fields of carbon and silicon tetrafluorides, J. Chem. Phys. 19 (1951), 801; Chem. Abstr. (1951), 7834.
1364. Lipscomb R. D., Organosilanes, U. S. pat. 2570462 (1951); Chem. Abstr. (1952), 6141.
1365. Lissner A., Schäfer H. G., Nové vyzkumné možnosti v oblasti silikonu, Chem. Techn. (Berlin) 2 (1950), 181; Chem. Abstr. (1951), 1506.
1366. Lissner A., Schäfer H. G., Versuche zum Einbau von Fremdatomen in Siloxane, Angew. Chem. 62 (1950), 89; Forsch. und Fortschr. 26 (1950), 17.
1367. Livingston R. L., Brockway L. O., Molecular structure of trimethylsilicon chloride, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 719; Chem. Abstr. (1946), 3357.
1368. Livingston R. L., Brockway L. O., The molecular structures of dimethylsilicon dichloride, methylsilicon trichloride and trifluorosilicon chloride, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 94; Chem. Abstr. (1944), 1179.
1369. Loomans J., van Lerberghe K., Ethylsilikátové barvy, Chim. peintures 12 (1949), 184; Chem. Abstr. (1949), 8695.
1370. Loughborough D. L., Haas E. G., Reduction of the adhesion of the ice to de-iced surfaces, J. Aeronaut. Sci. 13 (1946), 126; Chem. Abstr. (1946), 4824.
1371. Lucas G. R., Polysiloxane resins with lead tetraphenyl catalyst, U. S. pat. 2598402; Chem. Abstr. (1952), 9342.
1372. Lucas G. R., Separation of diorganohalosilanes from organosilanes, U. S. pat. 2594946 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
1373. Lucas G. R., Martin R. W., Tetramethyldisiloxane-1,3-diol, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5225.
1374. Luff B. D. W., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. VII. The synthesis of dl-sulphobenzylethylisobutylsilicyl oxide, Proc. Chem. Soc. 24 (1908); 224; Ch. Zbtt. (1909, I), 360; J. Chem. Soc. 93 (1908), 2004.
1375. Luff B. D. W., Kipping F. S., VIII. The resolution of dl-sulphobenzylethylisobutylsilicyl oxyde and the properties of the optically active acids, J. Chem. Soc. 93 (1908), 2090; Ch. Zbtt. (1909,I), 525; Proc. Chem. Soc. 24 (1908), 236.
1376. Lühr H., Sklovité látky, Tek. Fören. Finland Förh. 68 (1948), 113; Chem. Abstr. (1948), 8046.
1377. Lulle R., Les. silicones, La Nature, № 3092 (1945), 218; Chem. Abstr. (1945), 6430.
1378. McBride J. J., Berchill H. C., Methylisocyanosilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5254.
1379. McBride J. J., Berchill H. C., Peroxide-catalyzed chlorination of trimethylchlorosilane and tert—butylchloride, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2532; Chem. Abstr. (1948), 770.
1380. McClure, Newer aliphatic chemicals (e. g. tetraethylorthosilicate), Chem. Eng. News 22 (1944), 416; Chem. Abstr. (1944), 4066.
1381. McConville H. A., High-temperature greases, Product Eng., 19 (1948), 93; Chem. Abstr. (1948), 4739.
1382. McConville H. A., Tests that distinguish types of lubricating greases, Gen. Elec. R. 11 (1949), 9.
1383. McCusker P. A., Greene C. E., Halogenoisopropoxydiethylsilanes and their hydrolysis products, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2807.
1383a. McGready S., What can you expect from silicone coatings, Canad. Paint Vernish Mag., 21 (1947), 4752, Chem. Abstr. (1947), 5732.
1384. McGregor R. R., Warrick E. L., Composition for use in mortar bonding of glass surfaces and the like, such as glass block in walls, U. S. pat. 2299552 (1942); Chem. Abstr. (1943), 1842.

1385. McGregor R. R., Warrick E. L., Condensing organosilicols, U. S. pat. 2459387 (1949); Chem. Abstr. (1949), 2815.
1386. McGregor R. R., Warrick E. L., Dialkylated silicon esters, U. S. pat. 2442053 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7786.
1387. McGregor R. R., Warrick E. L., Dialkylated silicon esters, U. S. pat. 2380057 (1945), Chem. Abstr. (1946), 88.
1388. McGregor R. R., Warrick E. L., Dimethylsilicone polymers, U. S. pat. 2439856 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5267.
1389. McGregor R. R., Warrick E. L., Hexadecamethylcycloctasiloxane, U. S. pat. 2465547 (1949).
1390. McGregor R. R., Warrick E. L., Hydraulic fluids, U. S. pat. 2398187 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3545.
1391. McGregor R. R., Warrick E. L., Chlorinated dimethylsilicone polymers, U. S. pat. 2522053 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2266.
1392. McGregor R. R., Warrick E. L., Chlorinated dimethylsilicone polymers, U. S. pat. 2435148 (1948); Chem. Abstr. (1948), 2819.
1393. McGregor R. R., Warrick E. L., Linear (chloromethyl)-methylsiloxanes. a) U. S. pat. 2507316 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7343; b) Brit. pat. 671586 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8146.
1394. McGregor R. R., Warrick E. L., Liquid polymeric dimethylsilicones, U. S. pat. 2452254 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2813.
1395. McGregor R. R., Warrick E. L., Methyl silicon polymers. a) Brit. pat. 579408 (1946); Chem. Abstr. (1947), 2938; b) U. S. pat. 2382082 (1945); Chem. Abstr. (1946), 148.
1396. McGregor R. R., Warrick E. L., Mortar-bonded glass and the like structure, U. S. pat. 2215048 (1939).
1397. McGregor R. R., Warrick E. L., Organosilicon condensation products, Brit. pat. 563995 (1944); Chem. Abstr. (1946), 3127.
1398. McGregor R. R., Warrick E. L., Organosilicon polymers, U. S. pat. 2435147 (1948); Chem. Abstr. (1948), 2819.
1399. McGregor R. R., Warrick E. L., U. S. pat. 2375998 (1945); Chem. Abstr. (1946), 245.
1400. McGregor R. R., Warrick E. L., Polymeric dimethylsilicones, U. S. pat. 2384384 (1945); Chem. Abstr. (1946), 730.
1401. McGregor R. R., Warrick E. L., Polymeric silicone, Brit. pat. 572331 (1945); Chem. Abstr. (1948), 793.
1402. McGregor R. R., Warrick E. L., Polymeric silicone, Brit. pat. 572401 (1945); Chem. Abstr. (1948), 922.
1403. McGregor R. R., Warrick E. L., Stabilizing organosiloxanes, U. S. pat. 2389802—2389807 (1945); Chem. Abstr. (1946), 1536.
1404. McGregor R. R., Warrick E. L., Sulphuric acid polymerization of diorganosiloxanes, U. S. pat. 2437204 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5265.
1405. McGregor R. R., Warrick E. L., Treating dimethyl silicone polymer with boric oxide, U. S. pat. 2431878 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1761.
1406. McGregor R. R., Warrick E. L., Trimethylsilicon chloride, U. S. pat. 2386488 (1945); Chem. Abstr. (1946), 592.
1407. McHard J. A., Silicones construction materials, Chem. Eng. 54 (1947), 219, 222, 224; Chem. Abstr. (1947), 4337, 6777.
1408. McHard J. A., Silicones construction materials, Chem. Eng. 55 (1948), 228, 230, 232, 234, 235.
1409. McHard J. A., Servais P. C., Clark H. A., Determination of silicon in organosilicon compounds, Anal. Chem. 20 (1948), 325; Chem. Abstr. (1948), 4093.
1410. Mac Kenzie Ch. A., Organosilicon polymers U. S. pat. 2507413 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7091.
1411. Mac Kenzie Ch. A., Silicon acylates, U. S. pat. 2566347 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4560.
1412. Mac Kenzie Ch. A., Water repellency, U. S. pat. 2415017 (1947); Chem. Abstr. (1947), 2586.

1413. Mac Kenzie Ch. A., Mills A. P., Scott J. M., Physical properties of dichlorosilane and some of its derivatives, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2032; Chem. Abstr. (1950), 7108.
1414. Mac Kenzie Ch. A., Rust J. B., Copolymers of tetraalkylsilane, U. S. pat. 2438612 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4795.
1415. Mac Kenzie Ch. A., Rust J. B., Lacquers from silicone modified amino-triazine aldehyde resins, U. S. pat. 2500842 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4694.
1416. Mac Kenzie Ch. A., Rust J. B., Lacquers from silicone modified urea-formaldehyde resins, U. S. pat. 2500843 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4694.
1417. Mac Kenzie Ch. A., Schoffman M., Substituted silane acylates, U. S. pat. 2537073 (1951); Chem. Abstr. (1951), 3410.
1418. Mac Kenzie Ch. A. Spialtes L., Schoffman H., Příprava organokřemičitých sloučenin, Fr. pat. 961878 (1948); Ch. Zbtt. (1952), 1907.
1419. Mac Mullen C. W., Alkali metal salts of organosiloxanols and organosilanetriols, U. S. pat. 2587636 (1952); Chem. Abstr. (1953), 347.
1420. Mac Nabb F. L., Silicon-dioxide, U. S. pat. 2399687 (1946); Chem. Abstr. (1946), 6764.
1421. Macphearson J. F., High-temperature, high-speed testing of lubricating greases, ASTM, № 140 (1946), 63; Chem. Abstr. (1946), 5234.
1422. Maddock A. G., Reid C., Emeléus H. J., New iodine and fluorine derivatives of monosilane, Nature 144 (1939), 328.
1423. Maglio M. M., Removal of films of silicone lubricants on glass apparatus, Chem. Anal. 36 (1947), 22; Chem. Abstr. (1947), 4972.
1424. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н., Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, Москва, 1945.
1425. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н., ЖОХ 9 (1939), 771.
1426. Malatesta L., Alkoholysa přeesterifikace a disproporcionační reakce esterů kyseliny křemičité, Gazz. chim. ital. 78 (1948), 747; Chem. Abstr. (1949), 5737.
1427. Malatesta L., Organické deriváty křemičité kyseliny ze sirníku křemičitého, Gazz. chim. ital. 78 (1948), 753.
1428. Malatesta L., Estery orthokřemičité a polykřemičité kyseliny, smíšené anhydridy kyseliny orthokřemičité, Ital. pat. 436808 (1948); Chem. Abstr. (1950), 4489.
1429. Malatesta L., Triethylsilylestery kyseliny ethanfosfoniové, Gazz. chim. ital., 80 (1950), 527.
1430. Malatesta L., Pinzotti R., Dipolové momenty organokovových sloučenin, I. Terciární a kvarterní silany, Gazz. chim. ital. 72 (1942), 491; Chem. Abstr. (1944), 3174.
1431. Malatesta L., Pinzotti R., II. Ethery triethyl- a trifenylsilanoly a triethylsilylchloridy, Gazz. chim. ital. 73 (1945), 143; Chem. Abstr. (1944), 3885.
1432. Manu F. C., The heterocyclic derivatives of phosphorus, arsenic, antimony, bismuth and silicon, Interscience Publishers, N. Y. (1950), 180.
1433. Alkylsilikáty, Fr. pat. 966772 (1950), Chem. Abstr. (1952), 7581.
1434. Манулкин З. М., ЖОХ 16 (1946), 235.
1435. Манулкин З. М., К вопросу об отщеплении радикалов в металлоорганических соединениях металлов IV группы, VI. Отщепление радикалов действием хлористого алюминия и хлорного железа на соединения типа R_4Me, где Me=Si, Sn, Pb, ЖОХ 18 (1948), 299.
1436. Манулкин З. М., К вопросу об отщеплении радикалов в металлоорганических соединениях металлов IV группы, VII. Отщепление радикалов действием треххлористого висмута на соединения типа R_4Me, где Me=Si, Sn, Pb, ЖОХ 20 (1950), 2004.

1437. Мануткин З. М., Якубова Ф., ЖОХ 10 (1940), 1300.
1438. Marans N. S., Sommer L. H., Whitmore F. C., Preparation of organofluorosilanes using aqueous hydrofluoric acid, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5127.
1439. Marbacker E. E., Coatings for wire-wound resistors, J. Am. Ceram. Soc. 28 (1945), 329; Chem. Abstr. (1946), 691.
1440. Marchand M., Über Silikone, II. Zur Nomenklatur der siliziumorganischen Verbindungen, Chem. Tech, 2 (1950), 139.
1441. Marchand M., Über Silikone, II. Zur Nomenklatur der siliziumorganischen und fluorhaltigen Verbindungen, Chem. Tech. (Berlin) 2 (1950), 197; Chem. Abstr. (1951), 1506.
1442. Marchand M., Über Silikone, VI. Konstantentafel zur Umrechnung von Siedepunkten u. Dampfdrucken für siliziumorganische Verbindungen, Chem. Tech. 4 (1952), 111.
1443. Mark H., Nehmer H., The space lattice of tetraphenylsilicone, Z. Kryst. 65 (1927), 455; Chem. Abstr. 21 (1927), 3776.
1444. Marks A., Weiss G., Miller A. R., Impregnation of polyvinyl polarizing sheet with tetraethyl orthosilicate, U. S. pat. 2432113 (1947); Chem. Abstr. (1948), 2475.
1445. Marsden J., Dimethylsilicone gums, U. S. pat. 2546036 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5966.
1446. Marsden J., Hydrolysis of organosilicon halides. a) U. S. pat. 2390378; Chem. Abstr. (1946), 4250; b) Brit. pat. 585626 (1947); Chem. Abstr. (1951), 6874.
1447. Marsden Ch. P., Method of coating glass, U. S. pat. 2329632 (1943).
1448. Marsden J., Methylsilicone elastomers containing silicon-bonded vinyl radicals, U. S. pat. 2445794. (1948); Chem. Abstr. (1948), 7565.
1449. Marsden J., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2406621; Chem. Abstr. (1946), 7701.
1450. Marsden J., U. S. pat. 2390378; Chem. Abstr. (1946), 4250.
1451. Marsden J., Some properties and applications of silicone rubber, Rubber Age 59 (1946), 691; Chem. Abstr. (1946), 7689.
1452. Marsden H., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, Part IV. The sulfonation of benzylethylpropylsilicyl oxide and of benzylethyldipropylsilicane. a) Proc. Chem. Soc. 24 (1908), 12; b) K. Chem. Soc. 93 (1908), 198; Ch. Zbtt. (1908, 1), 1266.
1453. Marsden J., Roedel G. F., Methyl silicone elastomenrs, U. S. pat. 2469883 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5624.
1454. Marsden J., Roedel G. F., Silicone-lead monoxide compositions, U. S. pat. 2436220 (1948); Chem. Abstr. (1948), 3206.
1455. Marsden J., Savage R. H., Effects of silicone vapor on brush wear, Elec. Eng. 67 (1948), 1084.
1456. Marshall F. J., Cleavage and substitution reactions of some organosilanes, Iowa St. Coll. J. Sci., 24 (1949), 81.
1457. Martin F. S., Silicone elastomer golf ball core, U. S. pat. 2609201; Chem. Abstr. (1953), 347.
1458. Martin G., Dibenzyl- und Diphenylsilicole and-silikone, Ber. 45 (1912), 403. a) J. Chem. Soc. 103 (1913), 119; b) Proc. Chem. Soc. 28 (1913), 326.; Chem. Abstr. (1913), 1491.
1459. Martin G., Research on silicone compounds, I. Rational nomenclature of complex silicon compounds and silicates, both organic and inorganic, Proc. chem. Soc. 29 (1913), 190; Chem. Abstr. (1914), 3294.
1460. Martin G., II. Methylsilicones derived from silicon hexachloride, Ber. 46 (1913), 3289; Chem. Abstr. (1914), 345.
1461. Martin G., VI. Preparation of silicon tetrachloride, disilicon hexachloride, and the higher chlorides of silicon by the action of chlorine on 50 percent ferrosilicon, together with a discussion on their mode of formation, J. Chem. Soc. (1914), 2836.
1462. Martin G., Researches on silicon compounds, VII. The action of ethylalcohol on disilicon hexachloride, J. Chem. Soc. 105 (1914), 2860.

1463. Martin G., VIII. The preparation and constitution of silico-oxalic acids, and. the action of methyl and ethyl alcohols on trisilicon octachloride, J. Chem. Soc. 107 (1915), 319; Chem. Abstr. (1915), 1468.
1464. Martin G., The action of alkalies and water on hexaethoxysilicoethane, silicooxalic acid, mesosilicooxalic acid and chloropentaethoxysilicoethane, together with some remarks on their constitution, J. Chem. Soc. 107 (1915), 1043.
1465. Martin G., Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Siliciumhexachlorid, Ber. 46 (1913), 2442.
1466. Martin G., Versuche über eine neue Klasse Wasserstoff entwickelnder Organosiliciumverbindungen, Ber. 45 (1912), 2097.
1467. Martin G., Wasserstoff entwickelnde organische Siliciumverbindungen aus Siliciumhexachlorid und Methylmagnesiumbromid oder-jodid, Ber. 46 (1913), 3289.
1468. Martin G., Kipping F. S., Benzyl and ethyl derivatives of silicon tetrachloride, J. Chem. Soc. 95 (1909), 302.
1469. Martin G., Kipping F. S., XXIII. Organic derivatives of silicon. Part. II. The synthesis of benzylethylpropylsilicol, its sulphonation and the resolution of the dl-sulphonic derivative into its optically active, components, J. Chem. Soc. 91 (1907), 209.
1470. Martin G. G., Schumb W. C., The sodium peroxide-carbon fusion for the decomposition of refractories, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930), 574.
1471. Mason H. K., Silicon—modified phenolic resins, U. S. pat. 2182208 (1939); Chem. Abstr. (1940), 2100.
1472. Mathes K. N., Silicones for electrical insulation. a) Paper Mill News 70 (1947), № 22, 152, 154; b) Southern Pulp Paper J. 10 (1947), № 6, 48; Chem. Abstr. (1947), 6765; c) Paper Ind. 29 (1948), 1514.
1473. Mathes K. N., Wasiewicz A. B., Methyl polysiloxane resins, U. S. pat. 2405041 (1946); Chem. Abstr. (1946), 5955.
1474. Matthews, J. H., Die Beziehung zwischen elektrischen Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante und chemischer Aktivität von einigen Flüssigkeiten (mit einer Bibliographie über Dielektrizitätskonstanten), J. Phys. Chem. 9 (1905), 641; Ch. Zbtt. (1906, I), 223.
1475. Matthis A. R., The silicones and elektrotechnology, Ind. chim., 29 (1947), 74, 169; Chem. Abstr. (1948), 9242.
1476. Meadowcroft A. E., Shaw C., Smith W. E., Organosilicon compounds, Brit. pat. 609841 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1794.
1477. Meadowcroft A. E., Shaw C., Smith W. E., Organosilicon compounds by the Grignard reaction, Brit. pat. 622463 (1949); Chem. Abstr. (1949), 8208.
1478. Meads J. A., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. XXII. The so-called siliconic acids. a) Proc. Chem. Soc. 30 (1914), 6; b) J. Chem. Soc. 105 (1914), 679; Chem. Abstr. (1915), 1956.
1479. Meads J. A., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. XXIII. Further experiments on the so-called siliconic acids, J. Chem. Soc. 107 (1915), 459.
1480. Meakins R. J., Note on the treatment of textil materials with methyl silicon amine to give improved resistance to the penetration of moisture, J. Council Sci. Ind. Research 21 (1948), 222; Chem. Abstr. (1949), 4858.
1481. Meals R. N., Alkylated silanes, U. S. pat. 2444784 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7317.
1482. Meals R. N., Alkylation of triethylsilane, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1880; Chem. Abstr. (1947), 89.
1483. Медокс Г. В., Действие реактива Гриньяра на тетрафторсилан, II. Трибензилфторсилан, ЖОХ 8 (70), (1938), 291.
1484. Медокс Г. В., Котелков Н. З., Действие реактива Гриньяра на тетрафторсилан, ЖОХ 7 (69), (1937), 2007.

1485. Melzer W., Über Siliconsäuren und einige ihrer Derivate, Ber. 41 (1908), 3390.
1486. Merker R. L., Zisman W. A., Extreme-temperature lubricating greases from silicones and silicone—diester mixtures, Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 2546; Chem. Abstr. (1950), 2741.
1487. Meyer P. A., Bake ovens for silicone varnishes, Elec. Contracting 45 (1946), 187.
1488. Meyers R. R., Polysilicon oxyhalides, U. S. pat. 2559167 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9918.
1489. Michaelis A., Luxemburg K., Über organische Derivate der sekundären aliphatischen Amine, Ber. 29 (1896), 710.
1490. Milazzo G., Absorpcní spektra tetrafenylsilanu, $(C_6H_5)_4Sn$ a $(C_6H_5)_4Pb$, Gazz. chim. ital, 71 (1941), 73; Chem. Abstr. (1943), 1928.
1491. Mikawa Yu., Tsuchiya J., Shimanouchi T., Analysis of dimethyldichlorosilane and methylchlorosilane by means of Raman effect, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 53 (1950), 317; Chem. Abstr. (1952), 11042.
1492. Miller D. C. R., Silicones and their uses in industry, I. Origin, structure, and. general properties, II. Properties and industrial applications, Can. Chem. Process Ind. 33 (1949), 764.
1493. Miller D. C. R., Silicones and their uses in industry, I. Origin, structure, and general properties, II. Properties and industrial applications, Can. Chem. Process Ind. 33 (1949), 858, 870.
1494. Miller H. F., Flowers R. G., Castor-oil orthosilicate gels, U. S. pat. 2544342 (1951); Chem. Abstr. (1951), 4378.
1495. Miller H. C., Schreiber R. S., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2379821 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4619.
1496. Milligan J. G., Kraus Ch. A., Chemistry of the tris (triphenylgermanyl) silyl group, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 5297; Chem. Abstr. (1951), 4670.
1497. Miner C. S., Jr., Bryan L. A., Holysz L. P., Jr. Pedlow G. W., Jr., Tert-alkoxyaminosilanes, Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1368; Chem. Abstr. (1948), 517.
1498. Miquel M. P., Sur quelques combinaisons nouvelles de l'acide sulfocyanique, II. Action de chlorures des metalloides sur le sulfocyanate, Ann. chim. phys. (5), 11 (1877), 289.
1499. Mjörne O., Nitrogen-substituted, aminotrimethylsilanes, Svensk Kem. Tid. 62 (1950), 120; Chem. Abstr. (1950), 9342.
1500. Moakes R. C., W. Pyne J. R., Properties of silicone rubbers, J. Rubber Research 19 (1950), 77; Chem. Abstr. (1950), 8690.
1501. Moffitt J. A., Panagrossi A., Silicone rubbers, Machine Design 18 (1946), 109.
1502. Mohler D., Sellers J. E., Organohalosilanes, U. S. pat. 2598434 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9342.
1503. Moissan H., Traité de chimie minérale, 1, (1904), 34.
1504. Polysilicon oxyhalides. a) Brit. pat. 666512 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5365; b) U. S. pat. 2559167 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9918.
1505. Silicones, Brit. pat. 657704 (1950); Chem. Abstr. (1952), 10681.
1506. Trialkylfluorosilanes, Brit. pat. 642139 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3864.
1507. Organosilicon compounds by onestep Grignard reaction, Brit. pat. 635194 (1950), Chem. Abstr. (1950), 7343.
1508. Monteith A. C., Progress in Power Apparatus Development, Edison Elec. Inst. Bull. 13 (1945), 169.
1509. Montonna E. E., Silicon tetrachloride as a reagent for the preparation of acid chlorides, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927), 2114.
1510. Moody L. S., Polysilthianes, U. S. pat. 2567742 (1951); Chem. Abstr. (1953), 145.

1511. Organic silicon compounds, Brit. pat. 635194 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7343.
1512. Organic silicon compounds, Brit. pat. 638951; Chem. Abstr. (1950), 8361.
1513. Moody L. S., The alpha elimination in Grignard preparations, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 5754.
1514. Moore W. F., High temperature liquid process piping system, Heating, Piping, Air Conditioning 23 (1951), 100; Chem. Abstr. (1951), 7300.
1515. Morgan J. D., Lowe R. E., Compass fluid, U. S. pat. 2398662 (1946).
1516. Morgan C. R., Olds W. F., Rafferty A. L., Synthesis of alkoxy-silanols and siloxanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5193.
1517. Morril V., Phenol esters of silicon oxychlorides and method of producing them, U. S. pat. 2416531 (1947).
1518. Morris S. B., Camy L. L., New materials and equipment for water works, J. Am. Water Works Assoc. 38 (1946), 993; Chem. Abstr. (1946), 6718.
1519. Moses G. L., Latest silicone resin insulations permit design of light motors, Elec. News 54 (1945), 42.
1520. Moses G. L., New silicone resin boost insulation temperature limit, Westinghouse Engrs. 4 (1944), 138; Chem. Abstr. (1944), 6006.
1521. Moses G. L., Silicone insulation extends magnetcoil temperature limitations, Southern Power a. Ind. 67 (1949), 60; Chem. Abstr. (1948), 4048.
1522. Moses G. L., Silicone promise advantage for insulation of electrical apparatus in Marine Service, Am. Soc. Naval Engrs. 58 (1946), 441.
1523. Moses G. L., Silicone resins for electrical insulation, Elec. World, 124 (1945), 79.
1524. Moses G. L., Thermal endurance of silicone insulation, Westinghouse Engrs. 9 (1949), 168; Chem. Abstr. (1950), 369.
1525. Moses G. L., Torok J. J., Silicon resin treated magnet coils, Elec. Eng. 65 (1946), 412.
1526. Müller R., Mittel zur Pflege der Haut und zum Geruchlosmachen, DBR pat. 725945.
1527. Müller R., Über Silikone, I. Zur angewandten Chemie der Silikone (Synthese), Chem. Tech. 2 (1950), 7, 41; Chem. Abstr. (1950), 2004.
1528. Müller R., Verfahren zur Darstellung von benetzbarem Silikoameisensäureanhydrid, DBR pat. 743222 (1949); Chem. Abstr. (1945), 5556.
1529. Müller R., Reuther H., Verfahren zur Herstellung von Preßmassen aus Silikonen, NDR pat. 33 (1952).
1530. Mukherjee S. K., Recent developments in plastics silicones, the organo-silicon high polymers, J. Ind. Chem. Soc. Ind. and News Ed., 9 (1946), 93; Chem. Abstr. (1948), 3613.
1531. Murata H., Raman spectra of ethoxychlorosilanes, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1184; Chem. Abstr. (1952), 8967.
1532. Murata H., Raman spectra of hexamethylcyclotrisiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane, J. Chem. Phys. 19 (1951), 659; Chem. Abstr. (1951), 7433.
1533. Murata H., Raman spectra of β-chloroethyltrichlorosilane and hexachlorodisilylethane, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72 (1951), 471; Chem. Abstr. (1952), 1869.
1534. Murata H., Raman spectra of methoxychlorosilanes, J. Chem. Phys. 20 (1952), 347; Chem. Abstr. (1952), 4366.
1535. Murata H., Hayashi S., Raman spectra of methyl bromosilanes, J. Chem. Phys. 19 (1951), 1217; Chem. Abstr. (1951), 10058.
1536. Murphy C. M., Coriclis perturbations in the spectra of silane and germane, J. Chem. Phys. 8 (1940), 71; Chem. Abstr. (1940), 1561.
1537. Murphy C. M., Saunders C. E., Smith D. C., Thermal and oxidation stability of polymethylphenylsiloxanes, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 2462.

1538. Murphy C. M., Ravner H., Smith N. L., Mode of action of phenothiazine tyre antioxydants, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 2479.
1539. Myers R. R., Polysilicon oxyhalides, U. S. pat. 2559167 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9918.
1540. Myles J. R., Ray N. H., Silicon resins, U. S. pat. 2529956 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2714.
1541. Nagata S., Matsuyama T., Hashimito N., Hase H., Studies on the fluidized catalyst with mechanical agitation, Chem. Eng. (Japan), 16 (1952), 301; Chem. Abstr. (1952), 9747.
1542. Nagel R., Tamborski C., Post H. W., Silico-organic compounsd, XVIII. The preparation and properties of vinyltrialkoxysilanes, J. Org. Chem. 16 (1951), 1768; Chem. Abstr. (1952), 7040.
1543. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. И., Некоторые гексаалкоксипроизводные дисиланэтана и дисиланметана, ДАН СССР 87, 4 (1952), 601.
1544. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Мачус, Ф. Ф., Химические свойства трифенилэтоксисилана (трифенилсиланол, трифенилсиланолят, трифенилхлорсилан и гексафенилдисилоксан), ДАН СССР 83 (1952), 705.
1545. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Мачус Ф. Ф., Трифенилацетатсилан и трифенилхлорсилан, ДАН СССР 87 (1952), 233.
1546. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. И., Гексаалкоксипроизводные дисиланметана, ДАН СССР 84 (1952), 513.
1547. Narici E., The chemistry and technique of silicones, Materie plastiche 13 (1947), 101; Chem. Abstr. (1948), 1757.
1548. Nason H. K., Silicon-modified phenolic resins, U. S. pat. 2182208 (1939); Chem. Abstr. (1940), 2100.
1549. Nebergall W. H., Some reactions of phenylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 4702; Chem. Abstr. (1951), 4670.
1550. Nebergall W. H., Johnson O. H., Some steric of the cyclohexyl groups in organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 4022.
1551. Nelson H. C., Increasing the viscosity of organopolysiloxane resins, U. S. pat. 2579332 (1951).
1552. Newing H. J., Surface properties of polar silicones, Trans. Farad. Soc. 46 (1950), 755; Chem. Abstr. (1951), 1905.
1553. Newing H. J., Thermodynamic studies of silicones in benzene solution, Trans. Farad. Soc. 46 (1950), 613; Chem. Abstr. (1951), 931.
1554. Newkirk A. E., Preparation of the methylfluorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2736; Chem. Abstr. (1947), 1601.
1555. Niedzielski E. L., Preparation of siliononyl alcohol, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 3519; Chem. Abstr. (1941), 1027.
1556. Nishikawa K., Chlorosilane containing alkylgroup, Japan, pat. 2371 (1950); Chem. Abstr. (1953), 2766.
1557. Nitsche S., Ein Silikonöleffekt, Naturwissenschaften, 87 (1950), 428.
1558. Nitsche S., Developments and experience in the field of the silicon plastics, Kunststoffe 42 (1952), 311; Chem. Abstr. (1953), 2531.
1559. Nitsche S., Chemie und Technologie der Siliziumkunststoffe, Angew. Chem. 63 (1951), 174.
1560. Nitsche S., Möglichkeiten der technischen Anwendung der Silicone, Kunststoffe 41 (1951), 87; Chem. Abstr. (1951), 5968.
1561. Nitsche S., Neuere Reaktionen der Si—H Bindung, Angew. Chemie 63 (1951), 490.
1562. Noll W., High-polymer silicon compounds, especially with silicon-oxygen bonds, and their relation to the silicates, Fortschr. Mineral, 26 (1947), 93.
1563. Noll J. E., Speier J. L., Daubert B. F., The preparation of aminomethylsilicon compounds and their derivatives, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 3867; Chem. Abstr. (1952), 1963.

1564. No J. E., Daubert B. F., Speier J. L., Effect of organosilicon substituents on the basic strength of amines, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 3871.
1565. Noller D. C., Post H. W., Studies in silico-organic compounds, XX. Preparation of a silahydrocarbon and a dichloride, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1361.
1566. Report of the Committee on Nomenclature, Spelling and Pronunciation of the American Chemical Society, Chem. Eng. News 24 (1946), 1233 Chem. Abstr. (1946), 3658.
1567. Norton F. J., Organosilicon films, U. S. pat. 2386259 (1945).
1568. Norton F. J., Organosilicon films, General Electric Review (1944), 6.
1569. Norton F. J., Water repellency from mixtures of chlorosilanes, U. S. pat. 2412470 (1946); Chem. Abstr. (1947), 1356.
1570. Nowak P., Die Wichtigkeit der Silikone in der Elektrotechnik, Kunststoffe 40 (1950), 177; Chem. Abstr. (1950), 8691.
1571. Nyúl G., The chemistry of silicones, I, II, Magyar Kém. Lapja 5 (1950), 85, 177; Chem. Abstr. (1952), 290.
1572. Ogier M. J., Sur la formation thermique de l'hydrogène silicic, p. 116;
1572a. Ogier M. J., Sur la formation thermique de l'èther silique, Bull. (2), 32 (1879), 118.
1573. Okawara R., Kagaku no Ryaiki, Chemistry of organic silicon compounds, J. Japan. Chem. 4 (1950), 20; Chem. Abstr. (1950), 3436.
1574. Olsen A. L., Precision and accuracy of colorimetric procedures as analytycal control methods. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), 462.
1575. Oom B., Properties and use of silicones, Tek. Tid. (1948), 641; Chem. Abstr. (1951), 5967.
1576. Orkin B. A., Mixed thio-oxysilanes, U. S. pat.- 2592175 (1952); Chem. Abstr. (1952), 8414.
1577. Ostberg B. E., Methacrylic esters and copolymers thereof, U. S. pat. 2397287 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3936.
1578. Pacault A., Diamagnetickè vlastnosti silikonu, Compt. rend. 232 (1951), 1352.
1579. Palmer K. W., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XLII. Cyclo-hexyl derivatives of silicane and silicoethane, J. Chem. Soc. (1930), 1020.
1580. Pape C., Über Siliciumpropylverbindungen. Ber. 14 (1881), 1872; Ann. 222 (1884), 354.
1581. Pascal P., Diamagnetic anomalies relative to structural constraints Compt. rend. 218 (1944), 57; Chem. Abstr. (1946), 1366.
1582. Patnode W. I., Lower alkylpolysiloxane borates, U. S. pat. 2434953 (1948); Chem. Abstr. (1948), 2985.
1583. Patnode W. I., Organic dihalosiloxanes, U. S. pat. 2381366 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4890.
1584. Patnode W. I., Organosiloxanes, U. S. pat. 2469888 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6220.
1585. Patnode W. I., Polysiloxane amines, U. S. pat. 2503919 (1950) Chem. Abstr. (1950), 5899.
1586. Patnode W. I., Silicon-hydrocarbon catalyst, U. S. pat. 2380997 (1945); Chem. Abstr. (1945), 5058.
1587. Patnode W. I., Treating materials, such as paper, cotton, cloth of glass to render them water repellent, U. S. pat. 2306222 (1942); Chem. Abstr. (1943), 3272.
1588. Patnode W. I., Elliott J. R., Resolution of chlorosilanes mixtures, U. S. pat. 2519926 (1950); Chem. Abstr. (1952), 7583.
1589. Patnode W. I., Sauer R. O., 2-Haloethoxysilicon compounds V. S. pat. 2381138 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4890.
1590. Patnode W. I., Sauer R. O., Tetrakis (2-chlorethyl) silicate. a) U. S. pat. 2381137 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4888; b) Can. pat. 454285 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2009.

1591. Patnode W. I., Schiessler R. W., Cyclic organosilicon compounds, U. S. pat. 2381002 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4888.
1592. Patnode W. I., Schiessler R. W., Halogenated organosilicon compounds, U. S. pat. 2381000 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4889.
1593. Patnode W. I., Schiessler R. W., Method of preparing tetrachloroethylene and chlorosilanes, U. S. pat. 2381001 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4888.
1594. Patnode W. I., Schmidt F. C., Di-(trimethylsilyl)-sulfate and lead trimethylsilanolate, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945), 2272; Chem. Abstr. (1946), 1447.
1595. Patnode W. I., Wilcock D. F., Methylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 358; Chem. Abstr. (1946), 2785.
1596. Patterson J. R., Silicone resins in protective and decorative finishes. a) Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1376; Chem. Abstr. (1948), 1066; b) Paint and Varnish Production Mag. 26 (1946), 254; Chem. Abstr. (1947), 2589; c) Paint. Ind. Mag. 61 (1946), 304; d) Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, № 261 (1946), 439; Chem. Abstr. (1947), 2589.
1597. Patterson J. R., Silicones, Am. Paint J. 32 (1948), 80, 83, 86, 88; Chem. Abstr. (1948), 4389.
1598. Patterson A. M., Capell L. T., Magill M. A., Vysvětlení nomenklatury organokřemičitých sloučenin; Chem. Abstr. (1945),5943.
1599. Pauling L., The nature of the chemical bond, Cornell University Press, New York, 1945.
1600. Peake J. S., Nebergall W. H., Yun Ti Chen, Reactions of silane, I. The Alkylation and alkoxylation of silane, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1526.
1601. Pearlson W. H., Brice T. J., Simons J. H., Use of hydrogen fluoride in preparing organosilicon fluorides, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1769; Chem. Abstr. (1946), 56.
1602. Pederson W. W., Lubricating grease, U. S. pat. 2486674 (1949); Chem. Abstr. (1950), 1693.
1603. Pederson W. W., Molding powder containing organosiloxane resin and ethanolamine, U. S. pat. 2528606 (1950); Chem. Abstr. (1951), 1810.
1604. Pedlow G. W., Jr., Miner C. S., Jr., Organic silicates stable against hydrolysis, U. S. pat. 2566364 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3068.
1605. Pedlow G. W. Jr., Miner C. S., Jr., Tertiary-alkoxy aminosilanes, U. S. pat. 2566363 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3068.
1606. Pedlow G. W., Jr., Miner C. S., Jr., Tertiary-alkoxy chlorosilanes, U. S. pat. 2566956 (1951); Chem. Abstr. (1952), 3069.
1607. Pellini G., Gli eteri dell' acido silicico, Gazz. chim. ital. 45 (1915), № 1, 380.
1608. Penn W. S., Organosilicon polymers, High-temperature synthetic rubbers, India Rubber J. 109 (1945), 625; Chem. Abstr. (1946), 2346.
1609. Penn W. S., Silicic ester plastics. Australian Plastics, 2 (1947), 36, 40; Chem. Abstr. (1948), 8021.
1610. Penn W. S., Silicone resins and plastics, Plastics (London) 9 (1945), 273; Chem. Abstr. (1946), 2683.
1611. Penn W. S., Silicones—new types of varnishes, Paint Manuf. 15 (1945), 364, 370; Chem. Abstr. (1946), 1047.
1612. Peppard D. F., Brown W. G., Johnson W. C., Alcoholysis reactions of alkyl silicates, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 73; Chem. Abstr. (1946), 1445.
1613. Peppard D. F., Brown W. G., Johnson W. C., Alkyl fluorosilicates, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 76; Chem. Abstr. (1946), 1447.
1614. Peppard D. F., Brown W. G., Johnson W. C., Preparation and synthetic applications of alkylchlorosilicates, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 70; Chem. Abstr. (1946), 1446.

1615. Peppard D. F., Brown W. G., Johnson W. C., Transesterification reactions of alkyl silicates, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 77; Chem. Abstr. (1946), 1446.
1616. Петров К. Д., Силикоангидриды кислот и продукты их превращения. Силикомуравьиный ангидрид, ЖОХ 17 (1947), 1099.
1617. Петров А. Д., Чернышева Т. И., О синтезе альфа-нафтилтриметилсилана, Изв. АН СССР, отдел. хим. наук, 6 (1951), 820.
1618. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Синтез 9-триалкилсилил, ди-9, 10-триалкилсилил дигидроантроантраценов и некоторых других арилсиланов, ДАН СССР 84 (1952), 515.
1619. Петров А. Д., Чугунов В. С., О синтезе три-альфа-нафтилмоноэтоксисилана, три-альфа-нафтилсилана и ди-альфа-нафтилдифенилсилана, ДАН СССР 77, 5 (1951), 815.
1620. Петров А. Д., Чугунов В. С., О новых альфа-нафтилсодержащих силанах, ДАН СССР, 826 (1952), 917.
1621. Петров К. Д., Иткина М. И., О получении силикомасляного ангидрида и его свойствах, ЖОХ 17 (1947), 220.
1622. Петров К. Д., Лагучева Е. С., Реакция силикоангидридов органических кислот, 4. Получение ароматических и жирно-ароматических кетонов ЖОХ 18 (1948), 1150.
1623. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Магнийорганический синтез кремнеуглеводородов через вторичные бета-галоидалкилсиланы, ДАН СССР 75 (1950), 707.
1624. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Синтез кремнеуглеводородов через третичные, вторичные и первичные бета-галоидсиланы, ДАН СССР 80 (1951), 761.
1625. Петров А. Д., Садых-Заде С. И., Литийорганический синтез некоторых альфа-нафтилсиланов, ДАН СССР 85 (1952), 345.
1626. Peyrot P., Dumoulin L. J., High-temperature electrical insulation, U. S. pat. 2559791 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9775.
1627. Peyrot P. P., Dumoulin L. J., Organosilicon resins. a) U. S. pat. 2615861 (1952); Chem. Abstr. (1953), 1428; b) Franc. pat. 962993 (1950); Chem. Abstr. (1952), 2843.
1628. Silicic esters, Brit. pat. 638072 (1950); Голландск. пат. 60706; Chem. Abstr. (1948), 4193.
1629. Mixed alkyl aryl silicates, Brit. pat. 670630 (1952); Chem. Abstr. (1953), 2208.
1630. Self regenerating tetraaryl orthosilicates, Brit. pat. 664404 (1952); Chem. Abstr. (1953), 612.
1631. Tetraaryl orthosilicates, Brit pat. 664488 (1952); Chem. Abstr. (1953), 612.
1632. Pietrusza E. W., Sommer L. H., Whitmore F. C., XV. A new synthesis of organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 484; Chem. Abstr. (1948), 3313.
1633. Pink H. S., Kipping F. S., Preparation, properties and condensation products of di-p-tolylsilanediol, J. Chem. Soc. 123 (1923), 2830; Chem. Abstr. (1924), 382.
1634. Pirani R., Aliphatic organosilicic halides, Ital. pat. 440512 (1948).
1635. Pizotti R., Dvě nové organokřemičité sloučeniny, Rend. inst. lombardo sci. 78 (1943—1944), 1; Chem. Abstr. (1948), 3313.
1636. Pletcher D. E., Hutting H. S., Organofluorosilanes, U. S. pat. 2436777 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4199.
1637. Polis A., Über aromatische Siliciumverbindungen, Ber. 18 (1885), 1540.
1638. Polis A., Über aromatische Siliciumverbindungen, Ber. 19 (1886), 1012.
1639. Polis A., Über eine neue analytische Methode zur Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen, Ber. 19 (1886), 1024.
1640. Polmanteer K. E., Servais P. C., Konkle G. M., Low temperature behavior of silicone and organic rubbers, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 1576; Chem. Abstr. (1952), 10666.

1641. Poskitt R. L., Irby G. L., Jr., Methyl-substituted polysiloxanes, U. S. pat. 2467853 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6867.
1642. Post H. W., Reaction of benzoylchloride with certain aliphatic orthoesters and acetals, J. Org. Chem. 1 (1936), 231; Chem. Abstr. (1937), 1361.
1643. Post H. W., Silicones and other organic compounds of silicon, Reinhold Publishing Corp., New York, 1948.
1644. Post H. W., The chemistry of aliphatic orthoesters, New York, Reinhold, 1943.
1645. Post H. W., Erichson E. R., Reactions of ortho-esters with acid anhydrides, J. Org. Chem. 2 (1937), 260; Chem. Abstr.(1938), 913.
1646. Post H. W., Hofrichter Ch. H., Jr., Silico-organic compounds, III. The preparation and reactions of silicon analogs of certain aliphatic orthoesters, J. Org. Chem. 5 (1940), 572; Chem. Abstr. (1941), 1031.
1647. Post H. W., Hofrichter Ch. H., Jr., I. The preparation of silicon analogs od certain aliphatic orthoesters, J. Org. Chem. 4 (1939), 363; Chem. Abstr. (1940), 372.
1648. Post H. W., Hofrichter Ch. H., II. The reactions of silicon orthoesters with certain acid anhydrides, J. Org. Chem. 5 (1940), 443; Chem. Abstr. (1940), 6217.
1649. Post H. W., Norton H. M., IV. The action of organic acid halides and of hydrohalogen acids on silicon orthoesters, J. Org. Chem. 7 (1942), 528; Chem. Abstr. (1943), 1376.
1650. Powell R. E., Rosewear W. E., Eyring H., Diffusion thermal conductivity and viscous flow of liquids, Ind. Eng. Chem. (1941), 430; Chem. Abstr. (1941), 3499.
1651. Prange C. H., Refractory paste for dental molds, U. S. pat. 1909008 (1933); Chem. Abstr. (1933), 3789.
1652. Pray B. O., Sommer L. H., Goldberg G. M., Kerr G. T., Di Giorgio P. A., Whitmore F. C., Organosilicon compounds, XI. Trimethylhalosilane preparations, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), 433; Chem. Abstr. (1948), 2230.
1653. Price F. P., Freezing-point depression of sulfuric acid by siloxanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948); 871; Chem. Abstr. (1948), 3642.
1654. Price F. P., Mechanism of the alkaline cleavage of silicon hydrogen bonds: temperature coefficients of the rate of cleavage of several trialkylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947); 2600; Chem. Abstr. (1948), 1188.
1655. Пригожин Б. С., Гидрофобизация тканей, Легкая пром. (1946), 29.
1656. Prinz E., Silikone, Die Technik 2 (1947), 457; Chem. Abstr. (1948). 2470.
1657. Proske G. E., Některé nové synthetické suroviny podobné kaučuku. I. Silikony, Kautschuk u. Gummi 3 (1950), 315; Chem. Abstr. (1951), 1372.
1658. Putnam L. S., Silicones—new class of materials complementary to ceramics, Cer. Age 46 (1945), 128.
1659. Putník J., Americké silikony, Chemie 3 (1947), 49.
1660. Rank D. H., Bordner E. R., Raman spectra of some molecules of the pentatomic type, J. Chem. Phys. 3 (1935), 248; Ch. Zbtt. (1935, II). 2799.
1661. Rank D. H., Bordner E. R., J. Chem. Phys. 8 (1940), 919.
1662. Rank D. H., Saksena B. D., Shull E. R., Vibrational spectra of carbon and silicon tetramethyl and their monodeuterio derivatives, Disc. Farad. Soc., 9 (1950), 187; Chem. Abstr. (1952), 3404.
1663. Rathouský J., Chvalovský V., Bažant V., Organokřemičité slouceniny, II. Příprava methylethoxysilanu a methylpolysiloxanu z chlorethoxysilanu, Chemické Listy 47 (1953), 1387.
1664. Rauter G., Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über das Siliciumtetrachlorid, Ann. 270 (1892), 243.
1665. Ray A. B., Method of depositing silica on material, U. S. pat. 2027931 (1936).

1666. Read J. N., A. survey of precision casting, Metallurgia 35 (1947), 275; Chem. Abstr. (1947), 4422.
1667. Read Ch. L., Solvent extraction of petroleum oils, U. S. pat. 2610942 (1952); Chem. Abstr. (1953), 302.
1668. Reck F. M., New silicone fluids, Aero Digest 4 (1944), 106, 138.
1669. Reed Ch. E., Coe J. T., Organosilicon halides, U. S. pat. 2389931 (1945); Chem. Abstr. (1946), 1536.
1670. Reilly A. F., Post H. W., Silicoörganic compounds, XI. Products resulting from the action of benzylmagnesium chloride on triethoxysilane, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 865.
1671. Reilly A. F., Post H. W., XII. The action of certain aliphatic alcohols on trialkoxysilanes, J. Org. Chem. 16 (1951), 383; Chem. Abstr. (1952), 422.
1672. Reilly A. F., Post H. W., XIII. Additional chemical properties of trialkoxy silanes, J. Org. Chem. 16 (1951), 387; Chem. Abstr. (1952), 422.
1673. Reinboldt H., Wisfeld W., Oxyhalide des Siliciums, Ann. 517 (1935), 197.
1674. Reinboldt H., Wisfeld W., Über die Spaltung von Hexachlordisiloxan durch Acethylaceton, J. prakt Chem. 142 (1935), 23.
1675. Reuther H., Über Silikone, III. Thermodynamische Betrachtungen zur Veresterung von Siliziumhalogeniden, Chem. Techn. 2 (1950), 331; Chem. Abstr. (1951), 1862.
1676. Reuther H., Über Silikone, IX. Anwendungsmöglichkeiten von Silikonen in der Elektrotechnik, Chem. Tech. 4 (1952), 229.
1677. Reuther H., Grundmann O., Über die Anwendung von Silikonlacken zur Imprägnierung von glasseideumsponnem Leitermaterial, Elektrotechnik 6 (1952), 1.
1678. Reuther H., Müller R., Über Silikone, IV. Verfahren zur Herstellung kontrastreicher Schriftzeichen auf elektrolytisch oxydierten Leichtmetalloberflächen, Chem. Techn. 3, 177 (1951); Chem. Abstr. (1952), 771; Ch. Zbtt (1952), 2265.
1679. Organosilicon polymers, Brit. pat. 573960 (1945); Chem. Abstr. (1949), 4896.
1680. Organo-substituted silicon compounds, Brit. pat. 573906 (1945); Chem. Abstr. (1949), 5033.
1681. Silicon polymers, Brit. pat. 609324 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2221.
1682. Reynolds J. E., Bromination of silico-phenylimide and formation of a compound including the group (SiN), J. Chem. Soc. 87 (1905), 1870.
1683. Reynolds J. E., On silicodiphenyldiimide and silicotriphenyle guanidine, J. Chem. Soc. 77 (1900), 836; Ch. Zbtt. (1900, II), 103; Proc. Chem. Soc. 16 (1900), 133.
1684. Reynolds J. E., Some silicon compounds and their derivatives, I. The action of silicon tetrabromide on thiocarbamide, J. Chem Soc. 51 (1887), 202.
1685. Reynolds J. E., Researches on silicon compounds and their derivatives, III. The action of silicon tetrabromide on allyl. and phenylthiocarbamides, IV. The action of ethylalcohol on the compound $(H_2N_2CS)_8SiBr_4$, J. Chem. Soc. 53 (1888), 853.
1686. Reynolds J. E., V. On silicotetraphenylamide, para- and orthosilicotetratolylamide, α- and β-silicotetranaphtenates, J. Chem. Soc. 55 (1889), 474.
1687. Reynolds J. E., X. Silicon triocynate, its properties and constitution, J. Chem. Soc. 89 (1906), 397.
1688. Reynolds J. E., XI. Silicotetrapyrrole, J. Chem. Soc. 95 (1909), 1, 505.
1689. Reynolds H. H., Bigelow L. A., Kraus Ch. A., The constitution of triphenylsilicone and its reaction with sodium in liquid ammonia, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 3067; Ch. Zbtt. (1930), 204.

1690. Roedel G. F., Methyl vinyl polysiloxane-methyl methycrylate copolymers, U. S. pat. 2420911 (1947); Chem. Abstr. (1947), 4965.
1691. Roedel G. F., Relative reactivities of (chloromethyl)-trimethylsilane and (chloromethyl)-pentamethyl-disiloxane, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 269; Chem. Abstr. (1949), 2929.
1692. Rochow E. G., Alkylhalosilanes, U. S. pat. 2459539 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3025.
1693. Rochow E. G., An introduction to the chemistry of the Silicones, 2d ed., J. Wiley and Sons, New York, 1951; Chem. Abstr. (1951), 7583.
1694. Rochow E. G., Dimethyldichlorosilan. Inorganic Syntheses, v. III p. 56.
1695. Rochow E. G., Direct synthesis of organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 963; Chem. Abstr. (1945), 3783.
1696. Rochow E. G., Hydrocarbon-substituted halosilanes, U. S. pat. 2483373 (1949); Chem. Abstr. (1950), 374.
1697. Rochow E. G., Chemistry of silicones, Sci. Am. 179 (1948), 50.
1698. Rochow E. G., Introduction to silicone chemistry, Trans. Electrochem. Soc. 90 (1946), 249; Chem. Abstr. (1946), 7156.
1699. Rochow E. G., Introduction to the Chemistry of the silicones, John Wiley and Sons, New York. a) 1946; b) 1952.
1700. Rochow E. G., Methylsilicate from silicon and methanol, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2170; Chem. Abstr. (1948), 7239.
1701. Rochow E. G., Methylsilicon chlorides, U. S. pat. 2286763 (1942); Chem. Abstr. (1942), 7032.
1702. Rochow E. G., Organohalosilanes, U. S. pat. 2447873 (1948); Chem. Abstr. (1948), 8815.
1703. Rochow E. G., Organosilicon compounds, Inorganic Syntheses, v. III, McGraw-Hill, New York, 1950, p. 50.
1704. Rochow E. G., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2383817 (1945); Chem. Abstr. (1945), 5556.
1705. Rochow E. G., Organosilicon halides, U. S. pat. 2380995 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4889.
1706. Rochow E. G., Organosilicon polymers, Chem. Eng. News, 23 (1945), 612; Chem. Abstr. (1945), 2669.
1707. Rochow E. G., Organosilicon resin, U. S. pat. 2442212 (1948); Chem. Abstr. (1948), 6162.
1708. Rochow E. G., Polymeric methylsilicone, U. S. pat. 2258218 (1941).
1709. Rochow E. G., Polymeric methylsilicone, U. S. pat. 2258219 (1941).
1710. Rochow E. G., Polymeric methylsilicone, U. S. pat. 2258220 (1941), a) U. S. pat. 2258221 (1941).
1711. Rochow E. G., Polymeric methylsilicone, U. S. pat. 2258222 (1941); Chem. Abstr. (1941), 858.
1712. Rochow E. G., Polymeric organosilicon compounds for electric insulation and other uses, U. S. pat. 2352974 (1944); Chem. Abstr. (1945), 225.
1713. Rochow E. G., Tetraallyl silane and polymers, U. S. pat. 2538657 (1951); Chem. Abstr. (1951), 4485.
1714. Rochow E. G., Tetramethylsilicate, U. S. pat. 2473260 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6647.
1715. Rochow E. G., Treatment of organosilicons and products thereof, U. S. pat. 2371068 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4889.
1716. Rochow E. G., Didtschenks R., Lower chlorides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5545.
1717. Rochow E. G., Gilliam W. F., Organosilicon halides, U. S. pat. 2383818 (1945); Chem. Abstr. (1946), 348.
1718. Rochow E. G., Gilliam W. F., Polymeric methylsilicon oxides, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 798; Chem. Abstr. (1941), 2854.
1719. Rochow E. G., Gilliam W. F., The direct synthesis of phenyl chlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1772; Chem. Abstr. (1946), 321.
1720. Rochow E. G., Norton F. J., Silicones, Colloid Chemistry, 6 (1946), 1093; Chem. Abstr. (1946), 2435.

1721. Rochow E. G., Patnode W. I., Organosilicon halides, U. S. pat. 2380996 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4889.
1722. Rochow E. G., Rochow T. G., Properties and molecular weights of some silicone polymers, J. Phys. Colloid Chem. 55 (1951), 9; Chem. Abstr. (1951), 2701.
1723. Rochow E. G., Rowe F. G., Resinography of some consolidated separate resins, Anal. Chem. 21 (1949), 461; Chem. Abstr. (1949), 6459.
1724. Rochow Th. G., Rochow E. G., Size of silicone molecules, Science 111 (1950), 271; Ghem. Abstr. (1950), 5638.
1725. Rose A., A new type of silica tannage, Can. J. Research 17 (1939) B, 385; Chem. Abstr. (1940), 1207.
1726. Rose R. A., Heating by means of tetratolylsilicate, J. Inst. Heating and Ventilating Engrs, 18, 186 (1951), 408; Chem. Abstr. (1951) 9927.
1727. Rosell, Process for preparing Grignard compounds, U. S. pat. 2066198 (1936).
1728. Rosemund K. W., Herstellung von gemischten Kieselsäureestern nach Patent 625077; D. R. P. 662732 (1933); Ch. Zbtt. (1938, II), 3838.
1729. Rosenblum A. A., Silica aerogels, Australia, Dept. Munitions Inform. Circ., 3 (1947), 14 pp.; Chem. Abstr. (1949), 4789.
1730. Rosenheim A., Loewenstamm W., Singer L., Über Verbindungen des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden Ber. 36 (1903), 1833.
1731. Rosenheim A., Sorge O., Über Oxycarbonsäuretitanate, Polyphenoltitanate und einige analoge Verbindungen, VII. Über die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide, Ber. 53 (1920), 932.
1732. Rosnati L., Derivaty chlorsilanu, I. Aminy, Gazz. chim. ital. 78 (1948), 516; Chem. Abstr. (1949), 1005.
1733. Silicon tetrabromide, Brit. pat. 596269 (1947); Chem. Abstr. (1948), 3919.
1734. Roth W. L., Possibility of free rotation in the silicones, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 474; Chem. Abstr. (1947), 2957.
1735. Roth W. L., Harker D., The crystal structure of octamethyl spiro (5,5) pentasiloxane: rotation about the ionic silicon-oxygen bond, Acta Cryst. 1 (1848), 34; Chem. Abstr. (1948), 5327.
1736. Rothrock H. S., α-β-Unsaturated primary alcohols, esters of silicic and boric acid, U. S. pat. 2276094 (1942); Chem. Abstr. (1942), 4630.
1737. Rowe V. K., Spencer H. C., Bass S. L., Toxicological studies on certain commercial silicones, II. Two year dietary feeding of «DC Antifoam A» to rats, Arch. Ind. Hyg. Occupational Med. 1 (1950), 539; Chem. Abstr. (1950), 8515.
1738. Rubin B., Glass E. M., The air force looks at synthetic lubrycants, Quart. Trans. 4 (1950), 287.
1739. Ruff O., Über das Siliciumjodoform, Ber. 41 (1908), 3738.
1740. Ruff O., Albert K., Über das Siliciumchloroform, Ber. 38 (1905), 2222.
1741. Ruff O., Albert C., Über die Einwirkung von Siliciumchloroform auf einige Fluoride und Darstellung von Siliciumfluoroform, sowie dessen Eigenschaften, Ber. 38 (1905), 53.
1742. Runge F., Chemie in Einzeldarstellungen, 16 (1932), 274. Organometallverbindungen, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.
1743. Rust J. B., Acid-resistant cementing composition suitable for various uses, U. S. pat. 2300, 812 (1942); Chem. Abstr. (1943), 2103.
1744. Rust J. B., Cohydrolysis and condensation of trichlorosilane and organosilanes, U. S. pat. 2511296 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8698.
1745. Rust J. B., Organosilicon copolymers, U. S. pat. 2562953 (1951); Chem. Abstr. (1951), 10673.
1746. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Alkoxysilane polymers, U. S. pat. 2506616 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7092.

1747. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2426121 (1947); Chem. Abstr. (1948), 921.
1748. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2426122 (1947); Chem. Abstr. (1948), 921.
1749. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Organosilicon derivatives, U. S. pat. 2413582 (1946); Chem. Abstr. (1947), 2069.
1750. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Oxidative polymerization of silicic acid esters, U. S. pat. 2507422 (1950); Chem. Abstr. (1950), 7092.
1751. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Polymerization of an alkoxy hydrocarbon silane by oxidation, U. S. pat. 2572876 (1951); Chem. Abstr. (1952), 779.
1752. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Prodution of rubbery and resinous organosilicon polymers by oxidation of alkyl or aryl alkoxysilanes, U. S. pat. 2511297 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8692.
1753. Rust J. B., Spialter L., Silicon-resin foams, U. S. pat. 2565524 (1951); Chem. Abstr. (1951), 10668.
1754. Rust J. B., van Joy B. H., Silicon oxide resins, U. S. pat. 2505431 (1950); Chem. Abstr. (1950), 6674.
1755. Ryôhei M., Unimolecular films, VI. The surface films of difenylsiloxane polymers, Bull. Chem. Soc. Japan, 24 (1950), 234; Chem. Abstr. (1953), 22.
1756. Safford M. M., Dimethyl silicone gums, U. S. pat. 2454759 (1949); Chem. Abstr. (1949), 2036.
1757. Safford M. M., Preparation of flexible organopolysiloxanes by contact of a liquid polysiloxane with a boron hydride, U. S. pat. 2558560 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8802.
1758. Safford M. M., Processing synthetic rubbers with oily organopolysiloxane, U. S. pat. 2558584 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9300.
1759. Safford M. M., Reinforced elastic organo-substituted polysiloxanes containing treated pigments, U. S. pat. 2563555 (1951), Chem. Abstr. (1951), 10676.
1760. Safford M. M., Rubbery butyl gummi—dimethyl polysiloxane gum composition, U. S. pat. 2442059 (1948); Chem. Abstr. (1948), 5711.
1761. Safford M. M., Water repellent paper, Can. pat. 475819 (1945); Ch. Zbtt. (1952), 1424.
1762. Saffort M. M., Hurd D. T., Elastic organopolysiloxanes, prepared with the aid of a boron hydride, U. S. pat. 2558561 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8802.
1763. Sage C. M., Conditioning pigmented coating compositions with a liquid alkyl polysiloxanes, U. S. pat. 2523065 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3613.
1764. Salquain J., Silicones in the textile industry, Teintex 15 (1950), 167; Chem. Abstr. (1950), 7063.
1765. Samsel E. P., McHard J. A., Determination of alkoxyl groups in cellulice ethers, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14 (1942), 750.
1766. Sanderson L. Silicones, Brit. plastics 18 (1946), 459; Chem. Abstr. (1947), 621.
1767. Sanger C., Riegel E. R., Action of sulphur trioxide on silicon tetrachloride, Proc. Am. Acad. Sci. 48 (1913), 573.
1768. Sargent E. H. G., The newer plastics in chemical industry, Ind. Chem. 21 (1945), 521; Chem. Abstr. (1947), 2603.
1769. Sathyamurthy T. V., Swaminathan S., Yeddanapalli L. M., Kinetic study of thermal decomposition of tin and silicon tetramethyls, J. Indian Chem. Soc., 27 (1950), 509; Chem. Abstr. (1951), 6469.
1770. Sauer R. O., Cyclopolysiloxanes, U. S. pat. 2595891 (1952); Chem. Abstr. (1950), 7821.
1771. Sauer R. O., Derivatives of the methylchlorosilanes, III. *n*-Butyl ethers, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 138; Chem. Abstr. (1946), 1780.

1772. Sauer R. O., Derivatives of methylchlorosilanes, I. Trimethylsilanol and its simple ethers, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1707; Chem. Abstr. (1945), 494.
1773. Sauer R. O., Group and bond refractions in organosilicon liquids, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 954; Chem. Abstr. (1946), 5313.
1774. Sauer R. O., Linear methylhydrogensiloxanes, U. S. pat. 2595890 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
1775. Sauer R. O., Nomenclature of organosilicon compounds, J. Chem. Education 21 (1944), 303; Chem. Abstr. (1944), 4210.
1776. Sauer R. O., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2398672 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3767.
1777. Sauer R. O., Polyorganohalosilanes, U. S. pat. 2421653 (1947); Chem. Abstr. (1947), 5544.
1778. Sauer R. O., Polusiloxane compounds, U. S. pat. 2582799 (1952); Chem. Abstr. (1953), 1182.
1779. Sauer R. O., Polysiloxanes, U. S. pat. 2534149 (1950), Chem. Abstr. (1951), 4739.
1780. Sauer R. O., Resolution of azeotropic mixtures of chlorosilanes, U. S. pat. 2381139 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4890.
1781. Sauer R. O., Substituted silane derivates, U. S. pat. 2491833 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2547.
1782. Sauer R. O., Hadsell E. M, Azeotropes of trimethylchlorosilane and silicon tetrachloride, J. Am. Chem. 70 (1948), 4258; Chem. Abstr. (1949), 1716.
1783. Sauer R. O., Hadsell E. M., Thermal transformations of methylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3590; Chem. Abstr. (1949), 2575.
1784. Sauer R. O., Hasek R. H., Derivatives of the methylchlorosilanes, IV. Amines, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 241; Chem. Abstr. (1946), 2107.
1785. Sauer R. O., Mead D. J., Dipole moments of linear and cyclic polymethylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1794; Chem. Abstr. (1946), 6908.
1786. Sauer R. O., Patnode W. J., Derivatives of the methylchlorosilanes, II. 2-Chloroethoxysilanes, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1548; Chem. Abstr. (1946), 57.
1787. Sauer R. O., Reed Ch. E., Resolution of mixtures of chlorosilanes, U. S. pat. 2388575 (1945); Chem. Abstr. (1946), 1866.
1788. Sauer R. O., Schreiber W. J., Brewer S. D., Derivatives of the methyldichlorosilanes, V. Polusiloxanes from methyldichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 962; Chem. Abstr. (1946), 5395.
1789. Sauer R. O., Schreiber W. J., Hadsell E. M., Hydrocarbon byproducts from the methylchloride-silicone reaction, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 4254; Chem. Abstr. (1949), 1716.
1790. Purification of liquid chlorides of silicon, titanium and tin, Brit. pat. 656098 (1951); Chem. Abstr. (1952), 6340.
1791. Scott D. W., Equilibria between linear and cyclic polymers in methylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2294; Chem. Abstr. (1947), 1530.
1792. Scott D. W., Osmotic pressure measurements with polydimethyl silicone fractions, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1877; Chem. Abstr. (1947), 637.
1793. Scott D. W., Polycyclic methylpolysiloxanes, U. S. pat. 2418051 (1947); Chem. Abstr. (1947), 4508.
1794. Scott D. W., Stabilizing dimethyl silicone gums, U. S. pat. 2430032 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1064.
1795. Scott D. W., Thermal rearrangement of barnched-chain methylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 156; Chem. Abstr. (1946), 2786.
1796. Scott R. E., Frish K. C., Vinyl- and allylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 2599; Chem. Abstr. (1951), 7432.

1797. Scott S. L., Artificial waxes and greases, U. S. pat. 2407181 (1946) Chem. Abstr. (1947), 301.
1798. Seagren G. W., Organic coating for corrosion protection, Corrosion 4 (1948), № 5, 219; Chem. Abstr. (1948), 5235.
1799. Seidel M. P., Swiss J., Arntzen C. E., Siloxane polymers U. S. pat. 2508196 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8165.
1800. Sellers J. E., Davis J. L., Organosilicon compounds. U. S. pat. 2449821 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1051.
1801. Servais P. C., Silastic—the heatstable silicone rubber, Rubber Age 58 (1946), 579; Chem. Abstr. (1946), 2347.
1802. Servais P. C., Siloxanes from silanes, Brit. pat. 655003 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2094, U. S. pat. 2485928 (1949); Chem. Abstr. (1950) 3007.
1803. Servais P. C., The engineering properties of silicon rubbers, Mech. Eng. 73 (1951), 639; Chem. Abstr. (1951), 8800.
1804. Shafer P. W., Wagner G. H., Alkyl silicon compouds, Brit. pat. 662916 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11229.
1805. Sharbaugh A. M., Microwave determination of the molecular structure of dichlorosilane, Natl. Research Council Div. Eng. and Ind. Research. Ann. Report Conf. on Electric Insulation 1948 (1949), 96; Chem. Abstr. (1949), 5241.
1806. Sharbaugh A. M., Microwave determination of the molecular structure of dichlorosilane, Phys. rev. 74 (1948), 1870.
1807. Sharbaugh A. H., Thomas V. G., Pritchard B. S., A determination of the dipole moment and molecular structure of fluorosilane, Phys. Rev. 78 (1950), 64; Chem. Abstr. (1950), 6213.
1808. Shardlow L. R., Water resistant porous medium, U. S. pat. 2541838 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8732.
1809. Shappirio S., Motor fuels containing antiknock compounds, U. S. pat. 2356476 (1944); Chem. Abstr. (1945), 181.
1810. Shaw C., Development in the application of silicic esters. Ind. Chem. 22 (1946), 215; Chem. Abstr. (1945), 3396.
1811. Shaw C., Hackford J. E., Development in the application of silicon esters, Ind. Chem. 21 (1945), 130; Chem. Abstr. (1945) 2285.
1812. Shaw C., Liquid heat, The use of aryl silicates for heat transmission. Ind. Chem. (1948), 550.
1813. Shaw C., Silicon esters and fireproofing compositions prepared from them. Brit. pat. 574548 (1946); Chem. Abstr. (1949), 1050.
1814. Shaw C., Hackford J. E., Smith W. E., Liquids comprising silicyl esters, Brit. pat. 575752; Chem. Abstr. (1947), 6645.
1815. Shaw C., Langgrish—Smith W. E., Page G. A., Organofluorosilanes, Brit. pat. 637739 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8362.
1816. Shaw C., Polished water-resistant surface coatings of stone brick, tile, wood, plaster or other porous materials, U. S. pat. 2253587 (1941); Chem. Abstr. (1941), 8160.
1817. Shaw C., Smith W. E., Emblem H. G., Organosilicon polymers, Brit. pat. 606301 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1607.
1818. Shaw C., Smith W. E., Emblem H. G., Preparation of siloxanes by treating dialkyldichlorosilanes with cupric oxide, U. S. pat. 2580852 (1952), Chem. Abstr. (1952), 3327.
1819. Sheehan W. F., Shomaker V., The Si—C bond distance in $Si(CH_3)_4$, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3956.
1820. Sheridan J., Gordy W., Microwave spectra and molecular constants of trifluorosilane derivatives. a) Phys. Rev. 77 (1950), 719; b) J. Chem. Phys. 19 (1951), 965; Chem. Abstr. (1952), 345.
821. Shimanouchi T., The normal vibrations of polyatomic molecules, V. Intramolecular potencial of various tetrahedral molecules, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), Ser. Phys. 23 (1944), 314; Chem. Abstr. (1948), 5345.

1822. Shimeha J., Suauki K., Organic silica resins, Bull. Ressearch Inst. Teikoku Jinzo Kenshi Kaisha Ltd. 1 (1949), 54; Chem. Abstr. (1951), 383.
1823. Shomaker V., Stevenson D. P., Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for the lenghts of partially ionic single covalent bonds, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 37; Chem. Abstr. (1941), 1278.
1824. Shriner, Quantitative Analysis of Org. Compounds, p. 57, Ann. Arbor: Edwards Brothers, Mich, 1938.
1825. Schlenk W., Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliziums, III. Über eine Kohlenstoff-Silizium-Doppelbindung, Ann. 394 (1912), 221.
1826. Schlenk W., Renning J., Racky G., Über das Hexaphenylsilikoäthan und einige Biphenylsubstitutions-produkte des gewöhnlichen Aethans und Aethylens, Ber. 44 (1911), 1178.
1827. Schmeisser M., Jenkner H., Inorganic fluorine acids, I. The reactions of silicon terafluoride (and sodium fluorosilicate), Z. Naturforsch. 7b (1952), 191; Chem. Abstr. (1952), 7451.
1828. Schmidt H., Blohm Ch., Jander G., Solvolytické reakce v acetanhydridu, Angew. Chem. A59 (1947), 233; Chem. Abstr. (1948), 4479.
1829. Schoog M., Die Bedeutung der Silikone für die Dermatologie, Arzneimittelforschung 1 (1951), 167.
1830. Schönberg A., Neue Derivate des SiH_3-Radikals, Nature (London) 142 (1938), 996; Ch. Zbtt. (1939, I), 2374.
1831. Schreiber R. S., Fluorine-substituted orthosilicic acid esters, U. S. pat. 2465339 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6220.
1832 Schreiber W., Lubricating oil for use under extreme pressures, U. S. pat. 2160915 (1939); Chem. Abstr. (1939), 7553.
1833. Schubert A. E., Reed Ch. E., Rectification of methylchlorosilanes, U. S. pat. 2563557; Chem. Abstr. (1952), 1580.
1834. Schumb W. C., Die Halogenide und Oxyhalogenide des Siliciums, Chem. Rev. 31 (1942), 587.
1835. Schumb W. C., Silicobromoform. Inorganic Syntheses, I (1939), MacCgaw-Hill Book, 38—42.
1836. Schumb W. C., Ackermann J., Jr., Saffer Ch. M., Jr., Studies in organo-silicon synthesis, I. The Wurtz reaction with silicon chlorides, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 2486; Ch. Zbtt. (1939, I), 4595; Chem. Abstr. (1939), 68.
1837. Schumb W. C., Anderson H. H., Fluorobromides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936), 994.
1838. Schumb W. C., Anderson H. H, Fluorochlorobromides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937), 651.
1839. Schumb W. C., Gamble L. E., Fluorochlorides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 3943.
1840. Schumb W. C., Gamble L. E., Hexafluorodisilane, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931), 3191.
1841. Schumb W. C., Gamble L. E., Higher chlorides of silicon. Inorganic Syntheses, 1, MacGraw-Hill Book, New Vork, 1939, p. 42.
1842. Schumb W. C., Holloway D. F., Hexacyclohexoxydisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 2853; Chem. Abstr. (1942), 414.
1843. Schumb W. C., Holloway D. F., The oxychlorides of silicon and the corresponding ethyl esters, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 2753, Chem. Abstr. (1941), 7863.
1844. Schumb W. C., Klein C. H., The oxybromides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937), 261.
1845. Schumb W. C., Lefever R. A., The partial hydro ysis of hexachlorodisilane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1513.
1846. Schumb W. C., Saffer Ch. M., Jr., Organo-silicon synthesis, III. Two-stage Wurtz reactions with silicon halides, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 93; Chem. Abstr. (1941), 1388.

1847. Schumb W. C., Saffer C. M., Studies of organo-silicon synthesis, II. Reactions of aryl Grignard reagents with silicon halides, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 363.
1848. Schumb W. C., Stevens A. J., Partial hydrolysis of silicon tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 726; Chem. Abstr. (1947), 3430.
1849. Schumb W. C., Young R. C., A study of the reaction of hydrogen bromide with silicon, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930), 1464.
1850. Schuyten H. A., Imparting water-repellency to textil by chemical methods, a rewiev of the literature; silicon derivatives and miscellaneous compounds, Textile Res. J., 18 (1948), 502.
1851. Schuyten H. A., Weaver J. W., Reid J. D., Preparation of substituted acetoxy silanes, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 2110; Chem. Abstr. (1948), 109.
1852. Schuyten H. A., Weaver J. W., Reid J. D., Silicon-containing derivatives of cellulosic material, U. S., pat. 2562955 (1951); Chem. Abstr. (1952), 264.
1853. Schuyten H. A., Weaver J. W., Reid J. D., Jurgens J. F., Trimethylsilylcellulose, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1919; Chem. Abstr. (1948), 5659.
1854. Schwartz M. C., Photometric determination of silica in the presence of phosphates, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (1942), 893.
1855. Schwartz S., The use of a silicone coating on the cartesian diver microgasometer, Comp. rend. trav. lab. Carlsberg. sér. chim., 27 (1949), 79.
1856. Schwartz R., Die Chemie der Silikone, Naturwiss. 34 (1947), 285.
1857. Schwartz R., Kohlenstoff und Silicium, Niemeyer, Halle: Schriften der Königsberger Gesellsch. 18, 5 (1942), 71.
1858. Schwartz R., Neuere Ergebnisse der Silicium-Chemie, Angew. Chem. 63 (1952), 149.
1859. Schwartz R., Silikony a Jejich vztah k anorganickým silikátovým sklům, Glass. Ber. 22 (1949), 289; Chem. Abstr. (1950), 9719.
1860. Schwartz R., Danders Ch., Einige neue Halogenide des Siliciums, IV. Formel und Konstitution eines Silico-Sebazinsäurederivates. Z. anorg. Chem. 253 (1947), 2294.
1861. Schwartz R., Danders Ch., Einige neue Halogenide des Siliciums, VII. Chem. Ber., 80 (1947), 444.
1862. Schwartz R., Gregor, Einige neue Halogenide des Siliciums. IV. Über ein Siliziumchlorid der Formel SiCl, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 395; Chem. Abstr. (1940), 1267.
1863. Schwartz R., Heinrich F., Über ungesättigte Siliziumhydride. Z. anorg. allg. Chem. 237 (1935), 221, 277; Chem. Abstr. (1935), 2454.
1864. Schwartz R., Kessler A., Polymere Isopropyl- und Isobutylsilikate, Z. anorg. Chem. 263 (1950), 15; Chem. Abstr. (1951), 2710.
1865. Schwartz R., Köster A., Siliciumchloride mit Ringstruktur. Z. Naturforsch. 7b (1952), 57; Chem. Abstr. (1952), 4408.
1866. Schwartz R., Kuchen W., Kieselsäure, III. Kieselsäurederivate der Dihydrobenzene, Z. anorg. allg. Chem. 266 (1951), 185; Chem. Abstr. (1952), 2945.
1867. Schwartz R., Kuchen W., Anhydrisace aromatických hydroxykarbonových kyselin pomoci tetrachlorosilanu, Ber. 85 (1952), 624; Chem. Abstr. (1953), 1629.
1868. Schwartz R., Liede O., Über eine neue Bildungsform der Kieselsäure, Ber. 53 (1920), 1680.
1869. Schwartz R., Meckbach H., Über ein Siliciumchlorid der Formel $Si_{10}Cl_{22}$, Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 241.
1870. Schwartz R., Pflugmacher A., Einige neue Halogenide des Siliciums, V. Mitteilung. Über die Siliciumjodide, Ber. 75 (1942), 1062.

1871. Schwartz R., Pietsch G., Herstellung des Siliciumdichlorids, Z. anorg. Chem. 232 (1937), 249; Chem. Abstr. 31 (1937), 5705.
1872. Schwartz R., Sexauer W., Silicium-Stickstoffverbindungen mit Siliciumbrücke, Ber. 59B (1926), 333.
1873. Schwartz R., Thiel R., Einige neue Halogenide des Siliciums, II, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938), 247; Chem. Abstr. (1938), 3716.
1874. Schwenker W. A., Phenylchlorosilanes, U. S. pat. 2579341 (1951); Chem. Abstr. (1952), 6670.
1875. Siebert H., Die Kraftkonstanten der Tetramethylderivate, Z. anorg. allg. Chem. 268 (1952), 177; Chem. Abstr. (1952), 10714.
1876. Sidgwick N. V., The electronic theory of valency, Oxford Univ. Press, London, 1927.
1877. Signer R., Gross H., Über polymere Kieselsäureester und Kieselsäuren, Ann. 488 (1931), 56.
1878. Silver S., Inertial effects in the skeletal vibrations of tetramethyl methane and tetramethylsilicon, J. Chem. Phys. 7 (1939), 1113; Chem. Abstr. (1940), 1250.
1879. Silver S., The normal vibration of molecules of the tetramethylmethane type, J. Chem. Phys. 8 (1940), 919; Chem. Abstr. (1941), 672.
1880. Simons J. K., Resin, U. S. pat. 2313678 (1942).
1881. Alkoxysilanes, Brit. pat. 635726; Chem. Abstr. (1950), 6426.
1882. Sisler H. H., Phase studies of the binary systems of tin tetrabromide, tin tetraiodide and trichlorosilane with some aliphatic ethers., J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 426.
1883. Sisler H. H., Batey H. H., Pfahler B., Mattair R., Phase studies of some group 4a tetrachloride aliphatic ether systems, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3821.
1884. Sisler H. H., Pfahler B., Wilson W. J., Addition compounds of the group 4a tetrachlorides with arsenic trichloride, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3826.
1885. Sisler H. H., Wilson W. J., Gibbins B. J., Batey H. H., Pfahler B., Mattair R., Phase studies of some group 4a tetrachloride aromatic ether systems, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3818.
1886. Skrabal A. Bilger F., Zur Hydrolysengeschwindigkeit der Acetonate, Zeitschrift für physik. Chem. 139 (1927), 29.
1887. Slayter G., Water-repellent glass fabric. U. S. pat. 2604688 (1952); Chem. Abstr. (1953), 284.
1888. Slifkin S. C., Diazotype compounds for siliceous surfaces, U. S. pat. 2598453 (1951); Chem. Abstr. (1952), 10991.
1889. Sliwinski S., Müller R., Über Silikone, V. Trifunktionelles Trichlorsilan als Ausgangstoff für die Gewinnung monofunktionellen Hexamethyldisiloxans und seiner Vorprodukte, Chem. Tech., Berlin, 3 (1951), 293; Chem. Abstr. (1952), 3553.
1890. Smith B., Vazbové refrakce organokřemičitých sloučenin II, Svensk Kem. Tid. 62 (1950), 146; Chem. Abstr. (1951), 410.
1891. Smith B., Molekulární refrakce některých organokřemičitých sloučenin, Svensk. Kem. Tid. 58 (1946), 150; Chem. Abstr. (1946), 6319.
1892. Smith B. E. F., Zpracování roztoku silanolu, Šved. pat. 129159 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3410.
1893. Smith E. J., Siloxane resins, U. S. pat. 2528615 (1950); Chem. Abstr. (1951), 1807.
1894. Smith E. J., Siloxane resins, U. S. pat. 2605194 (1952), Chem. Abstr. (1952), 11770.
1895. Smith F. A., Tetraalkylsilicates, U. S. pat. 2569784 (1951); Chem. Abstr. (1952), 5073.
1896. Smith R. L., Silicones, Paint Manuf. 18 (1948), 88; Chem. Abstr. (1948), 3994.

1897. Smith R. H., Andrews D. H., Thermal energy studies, II. Phenyl derivatives of metals, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931), 3661.
1898. Smith R., Johannsen R., Silicone bonding agents, U. S. pat. 2601336 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9342.
1899. Smith R., Johannsen R., Surfaces having low adhesion to ice, U. S. pat. 2575141 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1674.
1900. Smith T. A., Kipping F. S., A study of some organic derivatives of tin as regards their relation to the corresponding silicon compounds, J. Chem. Soc. 101 (1912), 2553; Chem. Abstr. (1912), 1358; a) Proc. Chem. Soc. 28 (1912), 313; b) J. Chem. Soc. 103 (1914), 2034;, Chem. Abstr. (1914), 1263.
1901. Smith W. E., Shaw C., Polymerization of silicate esters, Brit. pat. 621742 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6464.
1902. Smyth C. P., The polarities of covalent bonds, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 183.
1903. Snadow R., Some modern devepolments in elec. insulation, Engineer 186 (1948), 171.
1904. Alkyl silicones, Brit. pat. 623206 (1949); Chem. Abstr. (1949), 7752.
1905. Elektrické a isolační materiály, Fr. pat. 970767 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7257.
1906. Methylsiloxany, Fr. pat. 967704 (1950); Chem. Abstr. (1952), 6434.
1907. Methylsilyl acetates, Brit. pat. 640834 (1950); Chem. Abstr. (1951), 8029.
1908. Nonvolative organosilicic oils, Brit. pat. 644528 (1950); Chem. Abstr. (1951). 3411.
1909. Organic silicon derivatives, Brit. pat. 622985 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2288.
1910. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 648478 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5435.
1911. Organosilicic oils, Brit. pat. 622129 (1949); Chem. Abstr. (1949), 8130.
1912. Organosilicon compounds, Fr. pat. 962993 (1952); Chem. Abstr. (1952), 2843.
1913. Organosilicon resins. a) Brit. pat. 660235 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2843.
1914. Organosilicon resins, Fr. pat. 952344 (1949); Chem. Abstr. (1951), 5448.
1915. Organosilicon resins, Fr. pat. 962993 (1950); Chem. Abstr. (1952), 2843.
1916. Siloxanes, Brit. pat. 654466 (1951); Chem. Abstr. (1952), 780.
1917. Thermosetting chlorosilane resin, Brit. pat. 621883 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6464.
1918. Waterproofing compositions, Fr. pat. 971283 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7684.
1919. Water-repellent silicon compositions. a) Brit. pat. 650830 (1951); Chem. Abstr. (1951), 790; b) Fr. pat. 943915 (1949); Chem. Abstr. (1951), 750.
1920. Soder R., Die Silikone, Zürich, Novelectric, A. G. (1947); Chem. Abstr. (1949), 900.
1921. Soffer H., de Vries T., Dipole moments of aromatic derivatives of trimethylsilane, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5817; Chem. Abstr. (1952), 2359.
1922. Sommer L. H., Bis (aminoalkyl) siloxanes and their hydrochlorides, U. S. pat. 2557803 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1581.
1923. Sommer L. H., tert-Butyl silicon compounds, Brit. pat. 657442 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7583.
1924. Sommer L. H., Cyclopropane, U. S. pat. 2496419 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4926.
1925. Sommer L. H., Ketodisiloxanes, U. S. pat. 2591736 (1952); Chem. Abstr. (1952), 6435.
1926. Sommer L. H., Organosilicon acids, U. S. pat. 2589445 (1952); Chem. Abstr. (1953), 145.
1927. Sommer L. H., Organosilicon amides, U. S. pat. 2607793 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10680.
1928. Sommer L. H., Organosilicon compounds, Brit. pat. 668234 (1952); Chem. Abstr. (1953), 2766.

1929. Sommer L. H., Organosilylalkyl amines and their hydrochlorides, U. S. pat. 2557802 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1026.
1930. Sommer L. H., Silalactones and disiloxane dibasic acids, U. S. pat. 2589447 (1952); Chem. Abstr. (1952) 11229.
1931. Sommer L. H., Bailey D. L., Strong W. A., Whitmore F. C., New alpha and beta chloralkyl silanes. Further studies on the alpha silicone effect, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1881.
1932. Sommer L. H., Bailey D. L., Whitmore F. C., Organosilicon compounds, XVI. Further studies of β-eliminations involving silicon, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2869; Chem. Abstr. (1949), 561.
1933. Sommer L. H., Dorfman E., Goldberg G. M., Whitmore F. C., IV. The reactivity with alkali of chlorine carbon bonds α,β to silicon, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 488; Chem. Abstr. (1946), 2784.
1934. Sommer L. H., Gold J. R., Goldberg G. K., Marans N. L., Polar effects of organosilicon substituents in carboxylic acids, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 1509; Chem. Abstr. (1949), 5003.
1935. Sommer L. H., Goldberg C. M., Dorfman E., Whitmore F. C., Organosilicon compounds, V. β-Elimination involving silicon, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1083; Chem. Abstr. (1946), 4659.
1936. Sommer L. H., Goldberg G. M., Gold L., Whitmore F. C., New compounds with a skeleton of alternate silicon and carbon atoms, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 980; Chem. Abstr. (1947), 4098.
1937. Sommer L. H., Green Q., Whitmore F. C., Preparation of organopolysiloxanes from sodium trimethylsilanolate, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 3253.
1938. Sommer L. H., Kerr G. T., Whitmore F. C., Competitive reactions between trialkylchlorosilanes and alkylmagnesiumbromides, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 434.
1939. Sommer L. H., Kerr G. T., Whitmore F. G., Organosilicon compounds, XIV. Reactions of trimethylsilyl sulfate, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 445; Chem. Abstr. (1948), 3313.
1940. Sommer L. H., Marans N. S., New silicon-containing esters, acids, ketones, alcohols and halides. Acetoacetic ester syntheses with organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 1935.
1941. Sommer L. H., Marans N. S., Silylindenes and silylindanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5135.
1942. Sommer L. H., Marans N. S., Goldberg G. M., Rochett J., Pioch R. P., New reaction in organosilicon chemistry, J. Am. Chem. Soc. 73 (195U), 882; Chem. Abstr. (1951), 5612.
1943. Sommer L. H., Mitch F. H., Goldberg G. M., Organosilicon compounds, XXII. Synthesis and properties of compounds with a framework of alternate silicon and carbon atoms, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2746; Chem. Abstr. (1950), 1015.
1944. Sommer L. H., Mitch F. H., Goldberg G. M., XXIII. γ-Elimination involving silicon. A new synthesis of the cyclopropane ring, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2746, Chem. Abstr. (1950), 1015.
1945. Sommer L. H., Mitch F. H., Goldberg G. M., XXIV. Preparation of organopolysiloxanes from sodium trimethylsilanolate, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2746; Chem. Abstr. (1950), 1015.
1946. Sommer L. H., Mitch F. H., Goldberg G. M., XXV. Di-tert-butyldiaminoalkyl silicates, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2746; Chem. Abstr. (1950), 1015.
1947. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Kerr G. T., Whitmore F. C., Trialkylsilyl sulfates, J. Am. Chem. Soc. 68 (1945), 156; Chem. Abstr. (1946), 1447.
1948. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Whitmore F. C., Organosilicon compounds, VIII. Properties of the silicon-hydroxyl bond in trialkylsilanols, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2282; Chem. Abstr. (1947), 700.

1949. Sommer L. H., Pietrusza E. W., Whitmore F. C., Peroxide catalyzed addition of trichlorosilane to l-octane, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 188; Chem. Abstr. (1947), 1998.
1950. Sommer L. H., Rockett J., Polar effects of organosilicon substituents in aliphatic amines, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5130.
1951. Sommer L. H., Tyler L. J., Whitmore F. C., XVII. Reactions of allyltrimethylsilane, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2872; Chem. Abstr. (1949), 562.
1952. Sommer L. H., Van Strien R. E., Whitmore F. C., γ-Elimination involving silicon. A new synthesis of the cyclopropane ring, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 3056; Chem. Abstr. (1950), 1015.
1953. Sommer L. H., Whitmore F. C., α- and β-Chloralkylsilanes and the unusual reactivity of the latter, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 485; Chem. Abstr. (1946), 2784.
1954. Сошественская Е. М., ЖОХ 8 (1938), 294.
1955. Сошественская Е. М., ЖОХ 10 (1940), 1689.
1956. Sowa F. J., Antiknock fuel for internal-combustion engines, U. S. pat. 2212992 (1941); Chem. Abstr. (1941) 889.
1957. Sowa F. J., Castor oil-organosilicon compounds, U. S. pat. 2535239 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3864.
1958. Sowa F. J., Condensation products of organosilicon compounds with esters of hydroxy acids, Brit. pat. 567100 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7583.
1959. Sowa F. J., Fluid for use in hydraulic pressure apparatus, such as hydraulic brakes, U. S. pat. 2270352 (1942); Chem. Abstr. (1942), 3298.
1960. Sowa F. J., Hydraulic pressure fluid, U. S. pat. 2449335 (1948); Chem. Abstr. (1948), 9005.
1961. Sowa F. J., Modified alkyd resins from an alkyd resin and an alkoxy hydrocarbon silane, U. S. pat. 2605243 (1952); Chem. Abstr. (1952), 11770.
1962. Sowa F. J., Organosilicon compounds. a) Brit. pat. 648406 (1950); Chem. Abstr. (1950), 2010; b) U. S. pat. 2486992 (1951); Chem. Abstr. (1951), 3864.
1963. Sowa F. J., Organosilicon fluorides. a) U. S. pat. 2527233; Chem. Abstr. (1951), 2497; b) Brit. pat. 642189 (1950); Chem. Abstr. (1951), 3864.
1964. Sowa F. J., Rreparation of alkyl and cycloalkyl silicon fluorides, U. S. pat. 2477704 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3008.
1965. Sowa F. J., Reaction product of organosilicon compounds and esters of hydroxy acids, U. S. pat. 2486993 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2010.
1966. Sowa F. J., Refining mineral oils and waxes, U. S. pat. 2383521. (1945); Chem. Abstr. (1945), 5473.
1967. Sowa F. J., Siliceous sheet material coated with plasticized organosilicon condensate, U. S. pat. 2530635 (1950); Chem. Abstr. (1951), 1815.
1968. Sowa F. J., Silicone lubricant additive, U. S. pat. 2407037 (1946), Chem. Abstr. (1946), 7593.
1969. Sowa F. J., Synthetic lubricants, U. S. pat. 2357767 (1944); Chem. Abstr. (1946), 7592.
1970. Sowa F. J., Synthetic lubricants, U. S. pat. 2406971 (1946); Chem. Abstr. (1946), 7592.
1971. Spanschus H. O., Mills A. P., Scott J. M., McKenzie Ch. A., The dipole moments of some derivatives of trichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 1377; Chem. Abstr. (1950), 5169.
1972. Speier J. L., Acyloxymethyl substituted siloxanes, U. S. pat. 2550205 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9074.
1973. Speier J. L., Bromination of methylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 826; Chem. Abstr. (1951), 5613.
1974. Speier J. L., Jr., Hydroxymethyl siloxanes, U. S. pat. 2527591 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2498.
1975. Speier J. L., Jr., Chlorination of methylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 824; Chem. Abstr. (1952), 7040.

1976. Speier J. L., Chloromethylmethylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 273; Chem. Abstr. (1949), 2929.
1977. Speier J. L., Jr., Chloromethylpentamethyl disiloxane, U. S. pat. 2510148 (1950); Chem. Abstr. (1950), 5899.
1978. Speier J. L., Monochlormethyl-pentamethylsiloxanes, Brit. pat. 629491 (1949); Chem. Abstr. (1950), 8362.
1979. Speier J. L., Monochlormethyl silicon chlorides, Brit. pat. 629719 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3518.
1980. Speier J. L., Jr., Organosilanes. a) Brit. pat. 657443 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7113; b) U. S. pat. 2573402 (1951), Chem. Abstr. (1952), 4560.
1981. Speier J. L., Jr., Organosilicon polyesters, U. S. pat. 2576486 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1814.
1982. Speier J. L., Silicon containing alcohols, U. S. pat. 2582569 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7582.
1983. Speier J. L., Silicon containing esters, U. S. pat. 2582568 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7582.
1984. Speier J. L., Jr., Silylphenoxyalcohols, U. S. pat. 2584751 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9125.
1985. Sseier J. L., Symmetrical bis (chloromethyl) tetramethyl disiloxane, Brit. pat. 621248 (1949); Chem. Abstr. (1949), 7500.
1986. Speier J. L., Synthesis of (alkoxymethyl) trimethylsilanes, J. Am. Chem. 70 (1948), 4142; Chem. Abstr. (1949), 1716.
1987. Speier J. L., The preparation and properties of (hydroxyorgano)-silanes and related compounds, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1003.
1988. Speier J. L., (Trimethylsilylmethyl) pentamethyl disiloxanes, U. S. pat. 2444858 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7317.
1989. Speier J. L., Jr., Trimethylsilylphenoxy esters, U. S. pat. 2584752 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9126.
1990. Speier J. L., Daubert B. F., Chlorides and other derivatives ot tetramethylsilane, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1400; Chem. Abstr. (1948), 5415.
1991. Speier J. L., Daubert B. F., McGregor R. R., (Acetoxymethyl)-and (hydroxymethyl) disiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 1474; Chem. Abstr. (1949), 6158.
1992. Speier J. L., Daubert B. F., McGregor R. R., Prepara-(tion and properties of (trimethylsilyl) methanol. J. Am. Chem. Soc. 70 S 1948), 1117; Chem. Abstr. (1948), 6315.
1993. Spitze L. A., Richards D. O., Surface studies of glass, I. Contact angles, J. Applied Phys. 18 (1947), 904; Chem. Abstr. (1948), 1033.
1994. Spitzer R., Hawell W. J., Schomaker H., An electron diffraction investigation of the molecular structures of silicon tetrabromide, tribromsilane and dibromdifluorsilane, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942), 62; Chem. Abstr. (1942), 1253.
1995. Sprung M. M., Dimethylsilicone elastomers, U. S. pat. 2492129 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2271.
1996. Sprung M. M., Dimethyl silicone gums, U. S. pat. 2472629 (1949); Chem. Abstr. (1919), 6464.
1997. Sprung M. M., Silicone resins, U. S. pat. 2383827 (1945); Chem. Abstr. (1945), 5553.
1998. Sprung M. M., Substituted polysiloxane elastomes, U. S. pat. 2484595 (1949); Chem. Abstr. (1950), 1741.
1999. Sprung M. M., Burkhard Ch. A., Elastomeric products, U. S. pat. 2448556; Chem. Abstr. (1948), 9238.
2000. Sprung M. M., Gilliam W. F., Organosilicon halides, U. S. pat. 2380998; Chem. Abstr. (1945), 4889.
2001. Sprung M. M., Gilliam W. F., Organosilicon halides, U. S. pat. 2380999 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4889.
2002. Sprung M. M., Wilcock D. F., Liquid polysiloxanes, U. S. pat. 2483158 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2011.

2003. Stäger A., Die Chemie der Silicone im Dienste der Fahrzeugtechnik, Automobil Revue 43 (1947), 26.
2004. Stark F. J., Slack G. H., Ruthledge R. M., Hirst H. A., Drying oils and method for the preparation thereof., U. S. pat. 2399697 (1946).
2005. Staudinger H., Mixtures of polyvinyl compounds and high molecular silicic acid or organic derivatives thereof, D. R. P. 707397 (1941); Chem. Abstr. (1943), 2745.
2006. Stedman D. F., Chloropolysilanes, U. S. pat. 2621111 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3037.
2007. Steele A. R., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XVI. Octa-p-tolylsilicotetrane, octa-p-tolylcyclosilicotetrane and other products from di-p-tolylsilicon dichloride, J. Chem. Soc. (1929), 2545.
2008. Steele A. R., Kipping F. S., XXXVII. The production of tetrabenzylsilicane tribenzylsilicyl oxide and other products by the action sodium on dibenzylsilicon dichloride, J. Chem. Soc. (1928), 1431.
2009. Steele A. R., Kipping F. S., Some derivatives of tri-p-tolylsilicane, J. Chem. Soc. (1929), 357.
2010. Stehlik B., The crystal structure of tetra-m-tolylsilane, Coll. Czech. Chem. Commun. 12 (1947), 6.
2011. Steinmann R., Glass fibers. a) U. S. pat. appl. 754282; b) Official Gaz. 645 (1952), 680; Chem. Abstr. (1952), 5287.
2012. Stelling O., Treatment of rubber fillers with organosilicon compounds, Шведск. пат. 123381 (1948); Chem. Abstr. (1949), 6457.
2013. Stelling P. O., Flemmert L. G., Alkyl-, aryl-, and aralkyl substituted silanes, Шведск. пат. 126819; Chem. Abstr. (1950), 8362.
2014. Stevenson D. P., The structure of phosphine and related hydrides, J. Chem. Phys. 8 (1940), 285; Chem. Abstr. (1940), 2660.
2015. Stock A., Der Kohlenstoff und seine Nachbaren im periodischen System, Angew. Chem. 35 (1922), 341.
2016. Stock A., Die Nomenklatur der Silicium- und Borverbindungen, Ber. 49 (1916), 108.
2017. Stock A., Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie, Ber. 50 (1917), 170.
2018. Stock A., The hydrides of boron and silicon; Cornell Univ. Press., 1933, p. 32.
2019. Stock A., Über das Prosiloxan SiH_2O, die dem Formaldehyd entsprechende Siliziumverbindung, Chemiker Ztg. 43 (1919), 594.
2020. Stock A., Zur Nomenklatur der Siliziumverbindungen, Ber. 50 (1917), 169.
2021. Stock A., Zur Nomenklatur der Siliziumverbindungen, Ber. 50 (1917), 1769.
2022. Stock A., Somieski C., Siliciumwasserstoffe, I. Die aus Magnesiumsilicid und Säuren entstehenden Siliciumwasserstoffe, Ber. 49 (1916), 111, 157.
2023. Stock A., Somieski C., Siliciumwasserstoffe, II. Die Bromierung des Monosilans SiH_4. Über SiH_3Br und SiH_2Br_2, Ber. 50 (1917), 1739.
2024. Stock A., Somieski C., Wintgen R., III. Disiloxan $(SiH_3)_2O$, zur Kenntnis des Tetrachlormonosilans $SiCl_4$, und des Hexachlordisiloxans $(SiCl_3)_2O$, Ber. 50 (1947), 1754.
2025. Stock A., Somieski C., Wintger R., IV. Oxo-monosilan $SiH_2(O)$ (Prosiloxan), Ber. 50 (1917), 1764.
2026. Stock A., Somieski C., V. Über die Zersetzung des Siliciumwasserstoffes durch Wasser. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Monosilan, Ber. 51 (1918), 989.
2027. Stock A., Somieski C., VI. Chlorierung und Methylierung des Monosilans, Ber. 52 (1919), 695.
2028. Stock A., Somieski C., VII. Über das Prosiloxan SiH_2O, Ber. 52 (1919), 1851.

2029. Stock A., Somieski C., VIII. Halogenabkömmlinge des Disilans, Si_2H_6 und ihre Hydrolyse, Ber. 53 (1920), 759.
2030. Stock A., Somieski C., IX. Reaktionen mit Alkalimetall, Ber. 54 (1921), 524.
2031. Stock A., Somieski C., X. Stickstoffhaltige Verbindungen, Ber. 54 (1921), 740.
2032. Stock A., Somieski C., XI. Die Einwirkung von Sauerstoff auf SiH_4 und Si_2H_6, Ber. 55 (1922), 3961.
2033. Stock A., Somieski C., XII. Zur Kenntnis des Disiloxans $(SiH_3)_2O$, Ber. 56 (1923), 132.
2034. Stock A., Somieski C., XIII. Einige Reactionen der Chlor-Monosilane und des Disilans, Ber. 56 (1923), 247.
2035. Stock A., Zeidler F., XIV. Zur Kenntnis des Trichlor- und Tetrachlormonosilans, $SiHCl_3$ und $SiCl_4$, Ber. 56 (1923), 986.
2036. Stock A., Stiebeler P., XV. Trisilan and Chloroform, Ber. 56 (1923), 1087.
2037. Stock A., Stiebeler P., Zeidler F., XVI. Die höheren Siliciumhydride, Ber. 56 (1923), 1695.
2038. Stoeckhert H., Die Silikone, Chemiker Ztg. 74 (1950), 548.
2039. Stoeckhert K., Die Silikone in der Lackindustrie, Fette u. Seifen 52 (1950), 144; Chem. Abstr. (1950), 7071.
2040. Stokland K., Untersuchungen an Silanen mit leichtem und schwerem Wasserstoff, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. 3 (1950), 1948; Ch. Zbtt. (1952), 2638.
2041. Stokland K., Vapor pressures of the mono- and disilicones with light and heav. hydrogen (preliminary communication), Kgl. Norske Vidensk. Selsk. 12 (1939), 122.
2042. Strain F., Chenicek A. G., Muskat J. E., Silicic acid esters, U. S. pat. 2394642 (1945); Chem. Abstr. (1946), 2455.
2043. Straley J. W., Absorptionbands of GeH_4 in the near infrared, Phys. Rev. 60 (1941), 65; Chem. Abstr. (1943), 2980.
2044. Straley J. W., Tindal C. H., Nielsen H. H., The frequencies V_2 in the infrared spectra of SiH_4 and GeH_4, Phys. Rev. 38 (1940); Chem. Abstr. (1941), 976.
2045. Straub F. G., Grabowski H. A., Photometric determination of silica in condensed steam in presence of phosphate, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), 574.
2046. Sugden S., The parachor and valency, G. Rautledge and Sons, London, 1930.
2047. Sugden S., Wilkins H., The Parachor and chemical constitution XVI. Silicon compounds, J. Chem. Soc. (1931), 126.
2048. Sullivan M. V., Wolfe J. K., Zisman W. A., Flammability of the higher boiling liquids and their mists, Ind. Eng. Chem. 39 (1947); 1607; Chem. Abstr. (1948), 1057.
2049. Sunthankar S. V., Gilman H., Silicon containing azo dyes, J. Org. Chem. 15 (1950), 1200.
2050. Sunthankar S. V., Gilman H., Silicon containing azo dyes, III. Dyeing properties, absorption spectra and pH range, Textile Research J. 22 (1952), 574; Chem. Abstr. (1952), 10625.
2051. Sunthankar S. V., Gilman H., Some substituted naphtylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 4884; Chem. Abstr. (1951), 4213.
2052. Swain C. G., Esteve R. M., Jones R. H., Organosilicon chemistry. Mechanism of hydrolysis of triphenylsilyl fluoride and triphenylmethy, fluoride in 50% water—50% acetone solution, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 965; Chem. Abstr. (1949), 5377.
2053. Sveda M., Disilahydrocarbons, U. S. pat. 2561429 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1814.
2054. Sveda M., Linear polyarylene siloxanes, U. S. pat. 2562000 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1814.

2055. Swinehart C. F., Flisik H. F., Sampling and analysis of anhydrous HF, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), 419; Chem. Abstr. (1944), 4216.
2056. Swiss J., Stabilized organic silicon polymers, U. S. pat. 2465296 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5999.
2057. Swiss J., Arntzen C. F., Allylphenylsiloxanes, U. S. pat. 2595730 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7821.
2058. Swiss J., Arntzen C. E., Allylpolysiloxanes, U. S. pat. 2595728 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
2059. Swiss J., Arntzen C. E., Organosilicon compounds and insulated conductors, U. S. pat. 2595729 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7821.
2060. Swiss J., Arntzen C. E., Organosiloxanes containing methallyl silicon oxide groups, U. S. pat. 2595727 (1952), 7362.
2061. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, Москва, 1946.
2062. Szmant H. H., Anzenberger J. F., Tris (m-trifluoromethylphenyl) fluorosilane and tetrakis (m-trifluoromethylphenyl) silane, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 5346; Chem. Abstr. (1951), 3811.
2063. Szmant H. H., Brost G. A., Base-catalyzed conversion of triphenylfluorosilane and triphenylsilanol to hexaphenyldisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 5763; Chem. Abstr. (1951), 8486.
2064. Szmant H. H., Devlin O. M., Brost G. A. The cryoscopic behavior of organic compounds in surfuric acid, I. Organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 3059; Chem. Abstr. (1952), 922.
2065. Šír Z., не опубликовано.
2066. Šír Z., Štrová K., не опубликовано.
2067. Штеттер И. И., Способ получения кремнеорганических хлоросодержащих соединений, Авт. свид. СССР 44934 (1935).
2068. Taft R. W., Jr., Sisler H. H., Hydrogen bonding and some observations on the physical properties of the hydrogen compounds of the elements of Group IVa, Va, VIa and VIIa, J. Chem. Education 24 (1947), 175; Chem. Abstr. (1947), 3670.
2069. Takatani T., Octaethoxycyclotetrasiloxane, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72 (1951), 765; Chem. Abstr. (1952), 11102.
2070. Tanaka T., Takahashi U., Ôkawara R., Watase T., Heats of combustion and formation of some organosilicon compounds, J. Chem. Phys. 19 (1951), 1330; Chem. Abstr. (1952), 34.
2071. Tanis H. E., Electrical discharge, U. S. pat. 2408822 (1946).
2072. Tarbutton G., Frary S. G., Egan E. P., Jr., The solubility of silicon terafluoride in organic solvents. Behavior of such solutions, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 2555.
2073. Tatlock W. S., Rochow E. G., The action of strong base on hexamethyldisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 528; Chem. Abstr. (1950), 5252.
2074. Taurke F., Über einige organische Siliciumverbindungen, Ber. 38 (1905), 1661.
2075. Taylor A. G., Organosilicon compounds. a) U. S. pat. 2474444 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6867; b) Brit. pat. 607811; Chem. Abstr. (1949), 1607.
2076. Taylor A. G., de Walden G. B., V., Trimethylsilane and trimethylsilicon chloride, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944); Chem. Abstr. (1944), 3565
2077. Taylor L. T., Sommer L. H., Whitmore F. G., t-Butylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2876.
2078. Tedds D. F. B., Ethylsilicate. Applications to specialized foundry problems, Metal Industry (1949), 27.
2079. Tedds D. F. B., Experiences with ethyl silicate in the foundry, Proc. Inst. Brit. Foundrymen 42 (1949), A, 120; Foundry Trade J. 87 (1949), 281; Chem. Abstr. (1950), 8839.
2080. Thielemann R. H., Fabricating molds, U. S. pat. 2388299 (1945); Chem. Abstr. (1946), 826.

2081. Thiessen P. A., Körner O., Höhere und niedere Kieselsäure definierter Zusammensetzung, Z. anorg. allg. Chem. 189 (1930), 169.
2082. Thiessen P. A., Körner O., Ortho- und Pyrokieselsäure, Z. anorg. Chem. 182 (1929), 343.
2083. Thomas Ch. L., Gerald C. F., Catalyst for hydrocarbon conversion, U. S. pat. 2441214 (1948); Chem. Abstr. (1948), 52i7.
2084. Thompson H. W., Study of macromoleculs by infrared spectroscopy, J. Chem. Soc. (1947), 289; Chem. Abstr. (1947), 5020.
2085. Thompson R. A., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XXXIX. The action of sodium on phenoxychlorosilanes, J. Chem. Soc. (1929), 1176.
2086. Thornhill W., Bright R. E., Hoffmann K. R., Bei niedrigem Druck hergestellte Silikonglasschichtstoffe. a) Modern Plastics 29 (1952), 106; b) Chem. Techn. 5 (1953), 142.
2087. Thozar B. V., Bapat R. N., Raman spectra of organic silicates, Z. Physik 109 (1938), 472; Chem. Abstr. (1938), 7822.
2088. Tiganik L., Cocondensation products of organosiloxanes, Шведск. пат. 133541 (1951); Chem. Abstr. (1952), 5365.
2089. Tiganik L., Roztoky silikonových pryskyřic, Шведск. пат. 133542 (1951); Chem. Abstr. (1952), 5358.
2090. Тихонов М. К., Кротов И. В., Цементирующие составы, Авт. свид. СССР 66695 (1946).
2091. Tindal Ch. H., Straley J. W., Nielson H. H., The infrared spectra of silane and germane, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 27 (1941), 208; Chem. Abstr. (1941), 3901.
2092. Tindold Ch. W., Shaley J. W., Nielsen H. H., The vibration spectrum of SiH_4, Phys. Rev. 62 (1942), 151; Chem. Abstr. (1942), 6082.
2093. Organometallic compounds, Brit. pat. 547148 (1942); Chem. Abstr. (1943), 5417.
2094. Todd C. W., Silicones in waxes and polishes, Proc. Chem. Specialties Manufacturers Assoc. (1950), 212; Chem. Abstr. (1951), 6403.
2095. Todd M., Shaw C., Langgrish-Smith W. E., Organosilicon resins, Brit. pat. 635927 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8697.
2096. Silicone resin, Japan, pat. 1835 (1950); Chem. Abstr. (1952), 8895.
2097. Tolley G., Use of ethyl silicate in providing heat-resistant coatings of aluminium on steel, J. Applied Chem. 1 (1951), 86; Chem. Abstr. (1951), 5591.
2098. Toomey R. F., Iso-thiocyanodibutoxysilane and the silicon hydrogen bond, J. Org. Chem. 17 (1952), 473.
2099. Топчиев А. В., Богомолова Н. Ф., Каталитические свойства четырехфтористого кремния. Присоединение метилового спирта к олефинам, ДАН СССР 88, 3 (1953), 487.
2100. Топчиев А. В., Богомолова Н. Ф., Каталитические свойства четырехфтористого кремния. Алкилирование бензола спиртами при высоких температурах и давлениях, ДАН СССР 88 (1953), 691.
2101. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Прямой синтез фенилбромсиланов, ДАН СССР 78 (1951), 295.
2102. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Прямой синтез метилбромсиланов, ДАН СССР 78 (1951), 497.
2103. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Действие фенилмагнийбромида на тетраэтоксисилан, ДАН СССР 80, 6 (1951), 897.
2104. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Соловова О. П., Получение кремнийорганических соединений из непредельных углеводородов ДАН СССР 86, 5 (1952), 965.
2105. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Гексаалкоксипроизводные дисиланэтана, ДАН СССР 87, 3 (1952), 431.
2106. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., О некоторых ароматических и гидроароматических производных гексоксидисиланметана, ДАН СССР, 86, 6 (1952), 1133.

2107. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Синтез кремнийорганических соединений из хлористого метилена и кремния, ДАН СССР 82 (1952), 927.
2108. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Получение гексаалкоксипроизводных дисиланметана, ДАН СССР 83 (1952), 432.
2109. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Получение гексаалкоксипроизводных дисиланэтана, ДАН СССР 84 (1952), 981.
2110. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Жмыхова Н. М., Прямой синтез фенилбромсиланов, ДАН СССР, 78, 3 (1951), 497.
2111. Trautman C. E., Foaming of lubricating oils, Lubrication Eng. 2 (1946), 143; Chem. Abstr. (1947), 3948.
2112. Trautman C. E., Ambrose H. A., Prevention of foaming of hydrocarbon oils, U. S. pat. 2416503, 2416504 (1947), Chem. Abstr. (1948), 2761.
2113. Trost W. R., The addition compounds of silicon tetrachloride and amines, Canad. J. Chem. 29 (1951), 877; Chem. Abstr. (1952), 2945.
2114. Trost W. R., Addition compounds of silicon tetrachloride with aliphatic amines, Canad. J. Chem. 29 (1951), 1075.
2115. Troost L., Hautefeuille P., Recherches sur le silicium, ses sous-fluorures, ses sous-chlorures et ses oxychlorures. Dérivés organiques des oxychlorures de silicium, Ann. chim. phys. 7 (1876), 452.
2116. Troost L., Hautefeuille P., Sur la chaleur de combinaison du bore et du silicium avec le chlore et avec l'oxygène, Bull. Soc. chim. France (2), 13 (1870), 213.
2117. Troost L., Hautefeuille P., Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore, Bull. soc. chim. France, 16 (1871), 240.
2118. Troost L., Hautefeuille P., Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium, Bull. soc. chim. France (2), 19 (1873), 248.
2119. Troost L., Hautefeuille P., Sur quelques dérivés des oxychlorures de silicium, Bull. soc. chim. France. (2), 19 (1873), 255.
2120. Troost L., Hautefeuille P., Sur un nouveau mode de préparation des oxychlorures de silicium, Bull. scc. chim. France 35 (1881), 360.
2121. Tseng C. L., Chao I. Y., The preparation and analysis of tetraethyl- and tetrabutyl silicons, Sci. Rep. natl. Univ. Peking 1, № 4 (1936); 21; Chem. Abstr. (1937), 655.
2122. Tschitschibabin A. G., Jelgasin S. A., Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Aethoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Aethern und von Kohlenwasserstoffen, Ber. 47 (1914), 48.
2123. Turner R. D., Lawless M. C., Cleary E., French E. M., Use of silicone-treated test tubes to obtain serum from blood, Am. J. Clin. Path. 19 (1949), 296; Chem. Abstr. (1949), 6689.
2124. Tyler L. J., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2605274 (1952); Chem. Abstr. (1952), 11770.
2125. Tyler L. J., Polyesters of dicarboxyphenyldimethylsilane, U. S. pat. 2601646; Chem. Abstr. (1952), 8894.
2126. Tyler L. J., Sommer L. H., Whitmore F. C., tert.-Butylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. (1947), 981; Chem. Abstr. (1947), 4099.
2127. Tyler L. J., Sommer L. H., Whitmore F. C., tert.-Butylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2876; Chem. Abstr. (1949), 562.
2129. Tyran L. W., Vinyl silicon polymers, U. S. pat. 2532583 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2264.
2130. Alkylation of alkoxysilanes. a) Brit. pat. 673983 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9581; b) U. S. pat. 2521267; Chem. Abstr. (1950), 10729.
2131. Alkylorthosilicates, Brit. pat. 668532 (1952); Chem. Abstr. (1952), 10681.
2132. Ueda Y., Yokoi M., Kotera A., Yamasaki K., Organosilicon compounds, III. Molecular structures of tetramethyl orthosilicate,

J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72 (1951), 544; Chem. Abstr. (1952), 7039.
2133. Uchida S., Kondo T., Synthesis of some new silicon compounds of menthol and the refractivity of silicon, J. Soc. Chem. Ind. Japan 36 (1933), 190 (Suppl. binding); Chem. Abstr. (1933), 3464.
2134. Aromatické orthosilikáty, Fr. pat. 970884 (1951).
2135. Příprava polymerních organokřemičitých sloučenin, Фр. пат. 970977 (1948); Ch. Zbtt. (1952), 1414.
2136. Připrava organokřemičitých pryskyřic, U. S. pat. 2543842 (1948); Ch. Zbtt. (1952), 1413.
2137. Organokřemičité pryskyřice, Fr. pat. 970883 (1951); Chem. Abstr. (1952). 6428.
2138. Polymerisované organokřemičité sloučeniny, Belg. pat. 476174 (1947); Chem. Abstr. (1946), 4896.
2139. Ушаков С. Н., Феноло-формальдегидные смолы, Авт. свид. СССР 53752 (1938).
2140. Ушаков С. Н., Итенберг А. М., Получение триэтилвинилсилана, ЖОХ 7 (1937), 2495.
2141. Vail J. H., Siloxane resins—polyvinyl acetal resin solutions, U. S. pat. 2506320 (1950); Chem. Abstr. (1950), 6196.
2142. Van Artsdalen E. R., Gavis J., The reaction of silyl bromide with magnesium, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3196.
2143. Van Bavel C. H. M., Use of volatile silicones to increase water stability of soils, Soil Sci. 70 (1950), 291.
2144. Van der Pyl L. M., Werder M. H., Developments in diaphragm dressings, Am. Gas Assoc. Monthly 27 (1945), 384.
2145. Vanderwort G. L., Willard J. E., Photobromination of methylsiloxane films on glass surface, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3148; Brit. Abstr. (1949), 186.
2146. Van Santen J. H., Associated mixtures, I, Rec. trav. chim. Rays—Bas 62 (1943), 222; Chem. Abstr. (1944), 2248.
2147. Van Zwet W. L. C., Silicic acid esters, U. S. pat. 2484394; Chem. Abstr. (1950), 9473.
2148. Van Zwet W. L. C., Estery kyseliny křemičité, Голландск. пат. 60706; Chem. Abstr. (1948), 4193.
2149. Vaughan W. E., Kennedy H. C., Valve-packing compounds, U. S. pat. 2427636 (1947); Chem. Abstr. (1948), 359.
2150. Vieweg E., Organisches Glas, Glas. Ber. 22 (1949), 353.
2151. Виноградов Г. В., Синтетические масла и смазки, Нефтяное хозяйство 26 (1948), 43.
2152. Voelz F. L., Meister A. G., Cleveland F. F., Force constants and calculated thermodynamic properties for silicon tetrafluoride, J. Chem. Phys. 19 (1951), 1084; Chem. Abstr. (1952), 793.
2153. Вольнов Ю. Н., ЖОХ 9 (1939), 2269.
2154. Вольнов Ю. Н., ЖОХ 10 (1940), 1717.
2155. Вольнов Ю. Н., О взаимодействии четыреххлористого кремния с *н*-гексиловым и *н*-октиловым спиртами, ЖОХ 17 (1947), 231.
2156. Вольнов Ю. Н., Разложение хлор-ортоэфиров кремневой кислоты при нагревании, ЖОХ 17 (1947), 1428.
2157. Вольнов Ю. Н., Долгов Б. Н., Конденсация $SiCl_4$ с двухатомными фенолами, ЖОХ 10 (1940), 550.
2158. Вольнов Ю. Н., Мишелевич А., ЖОХ 13 (1943), 213.
2159. Вольнов Ю. Н., Реутт А., ЖОХ 10 (1940), 1600.
2160. Волынец Г. И., Украин. хим. ж. 11 (1936), 18.
2161. Vorländer D., Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Lenkung der Substituenten im Benzol, Ber. 58 (1925), 1893.
2162. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Метод синтеза эфиров ортокремневой кислоты, ЖПХ 24 (1951), 93.

2163. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Дмитриева Н. А., Реакция гексаалкилдисилоксанов с галогенидами алюминия. Новый метод синтеза триалкилгалогенсиланов, ДАН СССР 84 (1952), 959.
2164. Vought E. H., Molecular dissociation by electron bombardment study of silicon tetrachloride, Phys. Rev. 71 (1947), 93; Chem. Abstr. (1947), 2336.
2165. Vyle L. R., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XXXI. Action of mercuric oxide on diarylchlorsilanes, J. Chem. Soc. 125 (1924), 2616; Chem. Abstr. (1925), 981.
2166. Waeser B., Die Silikone. Werkstoffe u. Korrosion 3 (1952), 98; Chem. Abstr. (1952), 7813.
2167. Wagner G. H., Arylhalosilanes, U. S. pat. 2513123 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4644.
2168. Wagner G. H., Chlorosilanes, U. S. pat. 2499009 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4644.
2169. Wagner G. H., Erickson Ch. E., Hydrogenation of chlorosilanes. a) Brit. pat. 659710 (1951); Chem. Abstr. (1952), 9342; b) U. S. pat. 2595620 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
2170. Wagner G. H., Pines A. N., (Dichlorovinyl) trichlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 3567; Chem. Abstr. (1950), 1016.
2171. Wagner G. H., Pines A. N., Silicon oxyhydride, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 321; Chem. Abstr. (1952), 5475.
2172. Wagner G. H., Strother C. O., Silanes, Brit. pat. 670617. (1952); Chem. Abstr. (1952), 8894.
2173. Wall F. T., Eddy C. R., Bindungskraftkonstanten u. Schwingungen von Tetramethylmethan u. Tetramethylsilicium, J. Chem. Phys. 6 (1938), 107; Ch. Zbtt. (1938, II), 515.
2174. Walker J., The boiling points of homologous compounds. Part I. Simple and mixed ethers, J. Chem. Soc. 65 (1894), 193.
2175. Walton W. L., Chloropolysilanes, U. S. pat. 2602728 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9890.
2176. Wardlaw W., Bradley D. C., Orthoesters of silicon, titanium and zirconium. Research (London), 3 (1950), 462; Chem. Abstr. (1951), 1012.
2177. Waring Ch. E., Kinetics of the thermal decomposition of gaseous silicon tetraethyl and silicon tetrapropyl, Trans. Farad. Soc. 36 (1940), 1142; Chem. Abstr. (1941), 2400.
2178. Warren C. J., Isenberg S., Hydrogen compounds of silicon, I. Preparation of mono- and disilane, J. Am. Chem. Soc. 29 (1935), 1349.
2179. Warrick E. L., Coating articles with siloxanes. a) Can. pat. 453997 (1949); Chem. Abstr. (1949), 7610; b) U. S. pat. 2494920 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4283.
2180. Warrick E. L., Copolymeric siloxane elastomers, U.S. pat. 2560498 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5444.
2181. Warrick E. L., Curing polysiloxane elastomers, U. S. pat. 2577277 (1951); Chem. Abstr. (1952), 771.
2182. Warrick E. L., Improvements in polymerization of organosiloxanes, Brit. pat. 643018 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2716.
2183. Warrick E. L., Methyl siloxane rubber, U.S. pat. 2568672 (1951); Chem. Abstr. (1952), 771.
2184. Warrick E. L., Methylsiloxanes, Brit. pat. 607253 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1222.
2185. Warrick E. L., Organopolysiloxane putty, U. S. pat. 2608545 (1952); Chem. Abstr. (1953), 347.
2186. Warrick E. L., Organosiloxane elastomers, U. S. pat. 2480620 (1949); Chem. Abstr (1949), 9520; U. S. pat. 2541137 (1951); Chem. Abstr. (1951), 9299.
2187. Warrick E. L., Organosiloxane polymerization, Brit. pat. 682541 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4647.

2188. Warrick E. L., Organosiloxanes. a) U. S. pat. 2397895 (1946); Chem. Abstr. (1946), 3767; b) Brit. pat. 596613 (1948); Chem. Abstr. (1948), 3997.
2189. Warrick E. I., Peroxides catalysis of organosiloxanes, U. S. pat. 2481052 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4724.
2190. Warrick R. L., Polymerization organosiloxanes, Brit. pat. 608955 (1948); Chem. Abstr. (1949), 3237.
2191. Warrick E. L., The application of bond refractions to organo-silicon chemistry, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2455.
2192. Watermann H. J., Breederveld H., Alkoxy derivatives of silicon and titanium. Reaction of glycol and glycerol with a large excess of silicon tetrachloride, Research (London) 4 (1951), 435; Chem. Abstr. (1952), 6079.
2193. Watermann H. J., Breederveld H., Alkoxy derivatives of silicon and titanium : preparation and some physical constants of ethoxy (cyclopentoxy)-(cyclohexyloxy) chlorosilane, Research (London) 4 (1951), 583; Chem. Abstr. (1952), 11123.
2194. Webb P. S., Koster J. R., Hardened silicone-surfaced cooking implement, U. S. pat. 2470593 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5634.
2195. Webb P. S., Koster J. R., Hardened silicone-surfaced cooking implement, U. S. pat. 2462242 (1949); Chem. Abstr. (1949), 3549.
2196. Weissler A., Ultrasonic investigation of molecular properties of liquids, III. Linear polymethylsiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 93.
2197. Weitz E., Franck H., Schuchard M., Kieselsäure und Silicate, Chem. Ztg. 74 (1950), 256; Chem. Abstr. (1952), 6535.
2198. Welch T. H., Silicones in wax polishes, Soap Sanit. Chem. 28 (1952), 1, 117; Chem. Abstr. (1952), 2823.
2199. Welsh Ch. E., Polysiloxane resins. a) U. S. pat. 2449572 (1948); b) Kunststoffe 10 (1952), 265; Chem. Abstr. (1949), 440.
2200. West R., The partial hydrolysis of chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1002.
2201. Dehydration of intermediate silicon polymers, Brit. pat. 618480 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5999.
2202. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624361 (1949).
2203. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624362 (1949).
2204. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624363 (1949).
2205. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624364 (1949); Chem. Abstr. (19 50), 2287.
2206. Weygand F. G., Silicone polymers and their application in protective coatings, Am. Paint J. 35 (1950), 62; Chem. Abstr. (1951), 878.
2207. Weyl W. A., Some aspects of the surface chemistry of glass, Bull. inst. verre (1946), 1; Chem. Abstr. (1946), 7543.
2208. White L. M., Melting-point bath liquids useful up to 440°, Anal. Chem. 19 (1947), 432; Chem. Abstr. (1947), 4681.
2209. White H. C., Britton E. C., Alkali-treated organosiloxane resins, U. S. pat. 2521678 (1950); Chem. Abstr. (1951), 389.
2210. Whitmore F. C., Pietrusza E. W., Sommer L. H., Organosilicon compounds, X. Molecular rearrangements, 10. Hydrogen-halogen exchange reactions of triethylsilane. New rearrangements of neopentylchloride, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 2108; Chem. Abstr. (1948), 109.
2211. Whitmore F. C., Sommer L. H., II. Silicon analogs of neopentyl chloride and neopentyl iodide, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 481; Chem. Abstr. (1946), 2784.
2212. Whitmore F. C. et all., I. Synthesis and properties of alkyltrimethyl- and alkyltriethylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 475; Chem. Abstr. (1946), 2783.
2213. Whitmore F. C., Sommer L. H., Gold J., Intermolecular rearrangement of (chloromethyl) trimethylsilane, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 1976; Chem. Abstr. (1947), 6871.

2214. Whitmore F. G., Sommer L. H., Gold J., Van Strien R. E., Fission of β-oxygenated organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 1551; Chem. Abstr. (1947), 5852.
2215. Wicke E., The valence energies of fluorine, Naturwiss. 33 (1946), 132; Chem. Abstr. (1947), 7175.
2216. Widdowson R. R., Some organosilicon compounds, J. Chem. Soc. (1926), 958.
2217. Wiener T., Removal of free phenol from tetraaryl orthosilicates, U. S. pat. 2555721 (1951).
2218. Wichterle O., Organická chemie, II. Přírodovědecké vydavatelstvi, Praha, 1952.
2219. Wilcock D. F., Liquid linear methylpolysiloxanes, U. S. pat. 2491843 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2288.
2220. Wilcock D. F., Liquid methylpolysiloxane systems, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 477 ; Chem. Abstr. (1947), 4099.
2221. Wilcock D. F., Liquid polysiloxane lubricants, U. S. pat. 2471850 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5939.
2222. Wilcock D. F., Silicon oils, I. Their properties, Gen. Elec. Rev. 11 (1946), 14.
2223. Wilcock D. F., Silicone oils, II. Their applications, Gen. Elec. Rev. 12 (1946), 20.
2224. Wilcock D. F., Vapor pressure-viscosity relations in methylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 691; Chem. Abstr. (1946), 3662.
2225. Wilcock D. F., Hurd D. T., Liquid polysiloxanes, U. S. pat. 2547678 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8029.
2226. Wilcock D. F., Chace E. G., Use of a liquid polysiloxane as a pumping fluid in the diffusion pumps, U. S. pat. 2469889 (1949); Chem. Abstr. (1949), 5237.
2227. Wiley R. H., Silicones, U. S. pat. 2238669 (1941); Chem. Abstr. (1941), 4782.
2228. Wilkins C. J., Brown N. P. H., Stevens A. D., Experiments on the substitution behavior of the silicon compounds, J. Chem. Soc. (1950), 163.
2229. Williams A. E., Development of silicone lubricants, Power and Works Eng. 43 (1948), 138; Chem. Abstr. (1948), 9148.
2230. Williams A. E., Silicone greases, Eng. and Boiler House Rev. 62 (1947), 328, 332; Chem. Abstr. (1948), 1046.
2231. Williams A. E., Silicone products in electrical engineering, J. Electr. Ind. 48 (1948), 6.
2232. Williams E. C., Adsorbent materials and the manufacture and application thereof, U. S. pat. 1539342 (1925).
2233. Winslow E. H., Smith H. M., Tanis H. E., Liebhafsky H. A., Chemical analysis based on X-ray absorption measurements with a multiplier phototube, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 19 (1947), 861 866; Chem. Abstr. (1948), 1143.
2234. Wintgen R., Dampfdrucke und Verdampfungswärmen von Siliziumwasserstoffen und deren einfachen Abkömmlingen, Ber. 52 (1919, 1), 724.
2235. Wöhler F., Über Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff, Ann. 127 (1863), 257.
2236. Wöhler F., Buff H., Über einige Verbindungen von Silicium mit Wasserstoff, Ann. 103 (1867), 218.
2237. Wolinski L. E., The chemistry of the polythioethers of silicon, Microfilm Abstracts 11 (1951), 542; Chem. Abstr. (1952), 2482.
2238. Wolinski L., Tieckelmann H., Post H. W., Siliccörganic compounds. XV. The preparation of alkylmerkaptosilanes, J. Org. Chem. 16 (1951), 395.
2239. Wolinski L. E., Tieckelmann H., Post H. W., XVI. Reactions of alkyl thioethers of silicon with acetic anhydride and

with benzoyl chloride, J. Org. Chem. 16 (1951), 1134; Chem. Abstr. (1952), 3490.
2240. Wolinski L. E., Tieckelmann H., Post H. W., XVII. The action of bromine on alkylthioesters of silicon, J. Org. Chem. 16 (1950), 1138; Chem. Abstr. (1952), 3490.
2241. Wood A. R., Reduction of the proportion of incident light reflected from the surface of glass, Brit. pat. 569857 (1945); Chem. Abstr. (1947), 6034.
2242. Drying photographic prints, U. S. pat. 2445572 (1948); Chem. Abstr. (1948), 8101.
2243. Woods J. T., Mellon M. G., The molybdenum blue reaction. A spectrophotometric study, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13 (1941), 760.
2244. Wormuth W. J., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2552247 (1951); Chem. Abstr. (1951), 2960.
2246. Wouters J., Heptinne N., Capron P., The molecular structure of silicobromoform, Ann. soc. sci. Bruxelles, Ser. I. 57 (1937), 25.
2247. Wright J. G., E., Dimethylsilicone products, U. S. pat. 2455714 (1949); Chem. Abstr. (1949), 2026.
2248. Wright J. G. E., Hydrolysis of dimethyldihalosilanes, U. S. pat. 2426912 (1947); Chem. Abstr. (1947), 7809.
2249. Wright J. G. E., Puttylike elastic plastic siloxane derivative composition containing zinc hydroxide, U. S. pat. 2541851 (1951); Chem. Abstr. (1951), 4486.
2250. Wright N., Hunter M. J., Organosilicon polymers, III. Infrared spectra of the methylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 803; Chem. Abstr. (1947), 4382.
2251. Wright J. G. E., Marsden J., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2389477 (1945); Chem. Abstr. (1946), 2033.
2252. Wright J. G. E., Oliver C. L., Dimethylsilicone elastomers, U. S. pat. 2448565 (1948); Chem. Abstr. (1948), 9238.
2253. Wright J. G. E., Oliver C. S., Reclaiming dimethylsilicone elastomers, U. S. pat. 2392713 (1946); Chem. Abstr. (1946), 4556.
2254. Yamada T., Silicon polymers and their applications, J. Soc. Org. Synthetic Chem. Japan, 7 (1948), 142; Chem. Abstr. (1950), 4714.
2255. Yamazaki K., Kotera A., Yokoi M., Iwasaki M., Molecular structure of methylbromosilanes, J. Chem. Phys. 17 (1949), 1355; Chem. Abstr. (1950), 4734.
2256. Yamazaki K., Kotera A., Tatematsu A., Iwasaki M., Organosilicon compounds, I. Molecular structure of hexachlorodisilane, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 69 (1948), 104; Chem. Abstr. (1950), 9501.
2257. Yarsley V. E., Heat-stable plastics, Chem. Trade J. 110 (1942), 371; Chem. Abstr. (1942), 3872.
2258. Young C. W., Koehler J. S., McKinney D. S., Infrared absorption spectra of tetramethyl compounds, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 1410; Chem. Abstr. (1947), 5707.
2259. Young C. W., Servais P. C., Currie C. C., Hunter M. J., Organosilicon polymers, IV. Infra-red studies on cyclic disubstituted siloxanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3758; Chem. Abstr. (1949), 2512.
2260. Zanetti J. E., Note on the action of oxychlorides of silicon on sodium salts of fatty acids, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912), 1598.
2261. Zemany P. D., Price F. P., Kinetics and thermodynamic properties of the disproportionation of methyl chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 4222.
2262. Zenzen N., Crystallographic researches on *p*-β,β-dimethylpropylbenzenesulfonanilide and trimethylbenzylsilicon-p-sulfonanilide, together with an answer of the question whether these two compounds form mixed crystals, Arkiv Kemi Mineral. Geol. 8 (34), (1923), 10; Chem. Abstr. (1924), 922.

2263. Zimmer J. C., Duncan G. W., Grease composition, U. S. pat. 2483800 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2749.
2264. Zimmer J. C., Morway A. J., Low-temperature grease, U. S. pat. 2487261 (1949); Chem. Abstr. (1950), 1256.
2265. Zintl E., Loosen K., Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekülen, Z. phys. Chem. A174 (1935), 301.
2266. Zisman W. A., Baker H. R., Murphy Ch. M. Jr., Break in fuel containing organic silicon compounds, U. S. pat. 2432109 (1947); Chem. Abstr. (1948), 1734.
2267. Zisman W. A., Brophy J. E., Properties and performance of silicone lubricants, Mech. Eng. 73 (1951), 754; Chem. Abstr. (1951), 9843.
2268. Zocher H., Kautsky H., Über Luminiszenz bei chemischen Reaktionen Naturwiss. 11 (1923), 194; Ch. Zbtt. (1923, I), 1303.
2269. Zurcher P., Heat resistant paints, U. S. pat. 2495306 (1950); Chem. Abstr. (1950), 4265.
2270. Жданов Г. С., Исмаилзаде И. Г., Рентгенографическое исследование структуры некоторых тетраарильных соединений кремния, олова и свинца, ДАН СССР 68 (1949), 95.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ЗА ПЕРИОД С 1953 ПО 1955 г.

А. Дополнительная литература к главе 2

A 1. Андрианов К. А., Топчиев А. В., Основы номенклатуры и классификации высокомолекулярных кремнеорганических соединений, Известия АН СССР, ОХН (1953), 665.
A 2. Minutes of the Amsterdam Meetings. Part II. Nomenclature of organosilicon compounds (1949).
A 3. Rapport sur la nomenclature dans la domaine des macromolécules, Bull. Soc. chim. France (1952) I—X.
A 4. Bericht über die Nomenklatur im Gebiete der Makromoleküle, J. Polymer. Sci. 8 (1952), 257; Ch., Zbtt. (1953), 9184.
A 5. Huggins M. L., Kratky O., Vorschlag über die Nomenklatur auf dem Gebiete der makromolekularen Stoffe, Makromol. Chem. 9 (1953), 195, Ch. Zbtt. (1953), 9183.
A 6. Крешков А. П., Кремнеорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1950.
A 7. Mark M., Champetier Ch., Malsson A., Hermans J. J., Kratky O., Melville H. W., Sadron Ch., Signer R., Smit G., Bericht über die Nomenklatur im Gebiete der Makromoleküle Bull. Soc. chim. France, Mém. 5 (1952), 19; Ch. Zbtt. (1953), 9184.
A 8. Топчиев А. В., Андрианов К. А., Основы номенклатуры и классификации низкомолекулярных кремнеорганических соединений, Известия АН СССР, ОХН, 490 (1953); РЖхим, 10430 (1954).
A 9. Verkade P. E., Die internationale Regelung der Nomenklatur der Organosiliciumverbindungen, Chem. Weekblad., 47 (1951), 309;. Chem. Zbtt. (1956), 4402.
A10. Воронков М. Г., О некоторых вопросах русской терминологии в кремнеорганической химии, ЖОХ (1953), 2074.
A11. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Номенклатура кремнеорганических соединений, Ученые записки ЛГУ, серия хим. наук II, 90 (1952).

В. Дополнительная литература к главе 3

B 1. Способ получения хлорсодержащих кремнеорганических соединений, Авт. свид. СССР 44934 (1935).
B 2. Антипин П. Ф., Сергеев В. В., Низшие хлориды кремния, ЖПХ 27 (1954), 784; РЖхим (1955) 11459.

B 3. Barbaras G. D., Dillara C., Die Herstellung der Hydride des Zn, Cd, Be, Mg und Si unter Verwendung von $LiAlH_4$, J. Am. Chem. Soc. 73, (1951), 4583; Ch. Zbtt., 3949.
B 4. Belf L. J., Simple laboratory method for the preparation of silicon tetrafluoride, Chem. Ind. (1955), 1296.
B 5. Booth H. S., Seibert H., Die Fluorierung von *n*-Propyltrichlorsilan, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 2652 Ch. Zbtt. (1948, I) 804.
B 6. British Thomson Houston: Chloropolysilanes, Brit. pat. 702349 (1954); РЖхим (1955), 53683, J. Appl. Chem., 4 (1954), 11217.
B 7. Бродский А. И., Хаскин И. Г., ДАН СССР, 74 (1950), 299; Ch. Zbtt. (1951, 11), 1569.
B 8. Buller R., Technical use of hydrolysis and condensation products of inorganic halosilanes, Chem. Techn. (1950).
B 9. Culbertson J. B., Method of producing silanes, Can. pat. 498256 (1953); РЖхим. (1955), 38485.
B10. Deans D. R., Eaborn C., Reaction between iodine and trisubstituted silanes, Research (London) 5 (1952), 592; Chem. Abstr. (1954), 2573; Ch. Zbtt. (1955), 765.
B11. Deans D. R., Eaborn C., Organosilicon compounds, IX. The reaction between iodine and trisubstituted silanes, J. Chem. Soc. (1954), 3169, Chem. Abstr. (1955), 14663; РЖхим. (1955), 31493; Ch. Zbtt. (1956), 1265.
B12. Decker R., Holz H., Procédé de fabrication des composés organosiliciques, Fr. pat. 1041926 (1953); Chimie et industrie 71 (1954), 113; РЖхим. (1955), 8313.
B13. Долгов Б. Н., Харитонов Н. П., Воронков М. Г., Реакция триалкилсиланов со спиртами. Синтез триалкилалкоксисиланов и их физические свойства, ЖОХ 24 (1954), 1169.
B14. Долгов Б. Н., Харитонов Н. П., Воронков М. Г., Реакция триалкилсиланов со спиртами. Синтез триалкилалкоксисиланов и их физические свойства, ЖОХ 24 (1954), 1178.
B15. Preparation of chlorofluorosilanes, Brit. pat. 597366 (1948).
B16. Eaborn C., Organosilicon compounds, VII. Molecular complex between iodine and tricyclohexyliodosilane, J. Chem. Soc. (1953), 4154; Chem. Abstr. (1955), 5321; РЖхим. (1955), 11727.
B17. Emeléus H., Onyszchuk M., Kuchen W., Some derivatives of monoiodomonomethylsilane, Z. anorg. allg. Chem. 283 (1956), 74.
B18. Erickson Ch. E., Wagner G. H., Disproportionation of silane derivatives U. S. pat. 2627451 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1420, РЖхим. (1955), 30037.
B19. Fehér F., Tromm W., Preparation of silanes from magnesium silicide and hydrazonium chloride in anhydrous hydrazine, Z. anorg. allg. Chem. 282 (1956), 29.
B20. Gilman H., Dunn G. E., Hartzfeld H., Smith A. G., Piperidine-catalysed reaction of triphenylsilane with some hydroxy-compounds, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1287; Chem. Abstr. (1956), 1642.
B21. Gilman H., Goodman J. J., Some reactions of pentaphenylchlorodisilane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1250; Chem. Abstr. (1955), 3867.
B22. Glemser O., Lohmann W., The preparation of SiH_3Cl and SiH_2Cl_2. Z. anorg. allg. Chem. 275 (1954); 260; Chem. Abstr. (1954), 8100; Ch. Zbtt. (1954), 11141; РЖхим (1955), 13765.
B23. Goodspeed N. C., Sanderson R. T., Reaction of aluminium borohydride and trimethylchlorosilane, J. Inorg. Nuclear Chem. 2 (1956), 266.
B24. Hatcher D. B., Reduction of compounds of silicon and halogen, Can. pat. 498842 (1953); РЖхим (1955), 53282.
B25. Hunter M. J., Servais Ch. C., Alkoxyhydrosilanes, U. S. pat. 2626273 (1953); Chem. Abstr. (1953), 4129.

B26. Hyde J. F., Method of preparation halosiloxanes, U. S. pat. 2629726 (1953) РЖхим. (1955), 44246.
B27. Hyde J. F., Chlorosiloxanes, Brit. pat. 684941 (1952).
B28. Чашкин И. Г., Подвижность водорода в некоторых кремнийорганических соединениях, ЖОХ, 23 (1953), 32.
B29. Silicon fluoride, Fr. pat. 822350 (1937); Chem. Abstr. (1938), 4291.
B30. Kaplan L., Witzbach K. E., Hydrogen isotope effects in the alkaline cleavage of triorganosilanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1297; Chem. Abstr. (1955), 7940.
B31. Kautsky H., Fritz G., Richter H., Lithium-containing siloxanes, Z. Naturforsch. 9b (1954), 236; Chem. Abstr. (1954), 10475.
B31a. Kautsky H., Kautsky H. Jr., Siliciumchloride, Ber. 89 (1956), 571.
B32. Kautsky H., Keck H., Kunze H., Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen durch Siloxen, Z. Naturforsch. 91 (1954) 165, РЖхим. (1954), 49652; Chem. Abstr. (1955), 5371.
B33. Kohl Ch. F., Fluorsilane, DBR pat. 859310 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2838.
B34. Kenny Fr., Kurtz R. B., Siloxene as an chemiluminescent indicator in chromate titration for determining lead, Anal. Chem. 25, 1 (1953), 1500; Chem. Abstr. (1954), 497.
B35. Kumada M., Preparation of ethylbromosilanes, ethylchlorbromosilanes and methylchlorobromosilanes, J. Inst. Polytech., Osaka City Univ, ser. C 2, (1952), 132; Chem. Abstr. (1954), 11303.
B36. Kumada M., Synthesis of ethylbromosilanes and ethylchlorobromosilanes, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55 (1952), 373; Chem. Abstr. (1954), 10543.
B37. Kumada M., Kuriyagawa M., Trialkylhalosilane. Japan. pat. 7314. (1954); Chem. Abstr. (1956), 9442.
B38. McCusker P., Reilly E. L., The preparation and charakterisation of some pure organobromosilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1583; Chem. Abstr. (1955), 5274.
B39. Mark H., Zur Struktur der Polysiloxane, Monatshefte für Chemie 83 (1952), 545.
B40. Миронов В. Ф., Относительная реакционная способность связи C—Cl и хлоралкилтриметилсиланов в реакции с иодистым калием, ДАН СССР 108 (1956), 266.
B41. Nitzsche S., Hertwig K., Wiberg E., Organohalogensilane, DBR pat. 862604 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 8996.
B42. Nitzsche S., Pirson E., Hydrolyzable siloxanes, U. S. pat. 2658908 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5552; DBR pat. 900497 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4049; РЖхим. (1955), 30370.
B43. Nitzsche S., Wiberg E., Hertwig A., Organosilane, U. S. pat. 2640065 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 11049.
B44. Opitz H. E., Peake J. S., Nebergall W. H., Preparation of monobromosilane and organic silyl derivatives, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 292.
B45. Pletcher D. E., Nutting H. S., Organofluorosilanes, DBR pat. 870411 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10763; U. S. pat. 2436777 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4199.
B46. Pushin N. A., Binary systems of (aromatic) organic compounds and Si, Ti, Sn, Sb or Bi halides, Bull. Soc. chim. Belgrade, 18 (1953), 469.
B47. Quig J. B., Preparation of the lower chlorides of silicon, Iowa St. Coll. J. Sci. (1932), 467; Chem. Abstr. (1932), 5863.
B48. Rubin B., Moates G. H., Segregation coefficients of various impurities in a silicon tetraiodide matrix, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 880.
B49. Schäfer H., Formation of silicon chlorides of higher molecular weight in the hot—cold tube, Z. anorg. allg. Chem. 274 (1953), 265; Chem. Abstr. (1954), 5706.

B50. Schumb W. C., Lefever R. A., A new series of silicon oxychlorides, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2091; Chem. Abstr. (1954), 9246; РЖхим. (1955), 20976.
B51. Schmeisser M., Schwarzmann M., Das Siliciumdibromid ($SiBr_2$) und seine Derivate, Z. Naturforsch. 116 (1956), 278.
B51a. Schott G., Herrmann W., Hirochmann E., Siliciumsubhydrid $(SiH)_n$, Angew. Chem. 68 (1956), 213.
B52. Schwarz R., Danders Ch., Einige neue Halogenide des Silicium, Z. anorg. allg. Chem. 253 (1947), 273; Ch. Zbtt. (1948), 205.
B53. Schwarz R., Konrad E., Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung aus Magnesiumsilicid, Ber. 55 (1922), 3242.
B54. Schwarz R., Köster A., Several new silicon halides, VIII. A cyclic silicon chloride, Z. anorg. allg. Chem. 270 (1952), 2; Chem. Abstr. (1954), 70.
B55. Schwarz R., Kuchen W., Ether cleavage by means of silicon tetrachloride, Angew. Chem. 67 (1956), 347.
B56. Stedman D. F., Chloropolysilanes, Brit. pat. 712279 (1954); Chem. Abstr. (1954), 14294.
B57. Stock A., Silicon hydrides, Z. für Elektrochemie 32 (1926), 341.
B58. Taketa A., Kumada M., Tarama K., Kinetic study of the reactivity of organosilicon compounds, I. The cleavage rate of the silicon-hydrogen bond of triethylsilane by hydrochloric acid, Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ. 31 (1953), 260; Chem. Abstr. (1955), 2162.
B59. Tannenbaum S., Kaye S., Lewenz G. F., Synthesis and properties of some alkylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 3753; Chem. Abstr. (1954), 10543; Ch. Zbtt. (1954), 4830 РЖхим. (1954), 46333.
B60. Vaughan J., Wilkins C. J., Halogenersatz in kovalenten Halogenverbindungen, Nature 167 (1951), 525; Ch. Zbtt. (1951, II), 2167.
B61. Вольнов Ю. Н., ЖФХ 28 (1954), 1382; Chem. Abstr. (1955), 8666.
B62. Wagner G. H., Chlorosilanes, Can. pat. 504516 (1954); РЖхим. (1955), 32859.
B63. Wagner G. H., Pines A. N., Silicon oxyhydride, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 321.
B64. Walton W. L., Herstellung von Chlorpolysilanen, U. S. pat. 2602728 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 2051.
B65. West R., Rochow E. G., Preparation of organosilanes from dichlorosilane, J. Org. Chem. 18 (1953), 303; Chem. Abstr. (1954), 1948.
B66. Westermark H., Preparation of some organosilicon hydrides, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1830; РЖхим (1955), 48970; Chem. Abstr. (1956), 163.
B67. Westermark H., Reactions between triethylsilane and some organic bromides, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 1086; Chem. Abstr. (1955), 10167; РЖхим. (1955), 18785.
B68. Organosilicon compounds, Brit. pat. 624362 (1949); Chem. Abstr. (1950), 2287.
B69. Wiberg E., Kruerke N., Cleavage of silicon-oxygen bonds by boron halides, II. Reaction of boronhalides with silanols, Z. Naturforsch. 86 (1953), 609; Chem. Abstr. (1954), 4346; Ch. Zbtt. (1954), 8529.
B70. Wiberg E., Simmler W., Mica form of silicon oxyhydride $(HSiO_{1,5})_x$, Z. anorg. allg. Chem. 283 (1956), 401.
B71. Воронков М. Г., Худобин Ю. И., Реакция триалкилсиланов с иодом и иодистым водородом, Известия АН СССР, ОХН (1956), 805.

С. Дополнительная литература к главе 4

C 1. Herstellung von organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 1002992 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 7745.
C 2. Barry A. J., Herstellung neuer Organopolysiloxane, Fr. pat. 944108 (1949); Ch. Zbtt. (1950, 1), 2040.

C 3. Britton E. C., Moyle C. L., Hydrolysierbare Silane, DBR pat. 842058 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7927.
C 4. Chlorinated organopolysiloxanes, Brit. pat. 709920 (1954); J. Appl. Chem. (1955), *i*-296; Chem. Abstr. (1954), 12461.
C 5. 2-Pyridyltrimethyl silane, Brit. pat. 685186 (1952).
C 6. Bunnell R. H., Shirley D. A., Synthesis of some long-chain silicon-containing fatty acids, J. Org. Chem. 17 (1952), 1545; Chem. Abstr. (1953) 8635.
C 7. Burkhard Ch. A., Chlorinated organopolysiloxanes, U. S. pat. 2689859 (1954); Chem. Abstr. (1955), 5026.
C 8. Cauer M., Organische Siliziumverbindungen, Inaug. Dissertation, Berlin, 1918.
C 9. Cappucio V., Pirani R., Sulla preparazioni dei feniletossi dei fenilmetiletossisilani, Chimica e industria 33 (1951), 282; Chem. Abstr. (1953), 2725.
C 10. Cappucio V., Pirani R., Dukli J., Substituted ethoxysilanes, Ital. pat. 470505 (1952); Chem. Abstr. (1954), 13717.
C 11. Cason Z. F., Brooks H. G., The addition of organolithium compounds to vinyltriphenyl- and vinyltrimethylsilanes, J. Org. Chem. (1954), 1278; Chem. Abstr. (1956), 216; РЖхим. (1956), 25726.
C 12. Clark H. A., Alkoxysilanes, Brit. pat. 670859 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 5576.
C 13. Clark H. A., Organopolysilanes, U. S. pat. 2606879 (1952); Chem. Abstr. (1953), 347; DBR pat. 840764 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 665.
C 14. Clark H. A., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2628242 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9346; Brit. pat. 671553 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4909; Ch. Zbtt. (1953), 5576.
C 15. Clark H. A., Organische Siliciumverbindungen, Fr. pat. 1012942 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 8915.
C 16. Clark H. A., Organosilicon compounds, Brit. pat. 672825 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3869.
C 17. Clark H. A., Organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 999711 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9628.
C 18. Clark H. A., Organosilicon compounds, DBR pat. 845514 (1952); Chem. Abstr. (1955), 4011.
C 19. Cole Q. P., Caprino J. C., Methyl- und phenyl-p-tert.-butylphenyldichlorsilan, U. S. pat. 2698333 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 2041; Chem. Abstr. (1955), 4328.
C 20. Чугунов В. С., О магнийорганическом синтезе тетрафенилсилана, тетра-*n*-толилсилана и три-*n*-толилфторсилана, Известия АН СССР, ОХН (1953), 860.
C 21. Чугунов В. С., Петров А. Д., Магнийорганический синтез α-нафтилфенилди-*n*-бутилсилана, α-нафтилтри-*n*-толилсилана, α-нафтилтрибензилсилана и α-нафтилфенил-*n*-толилсилана, Известия АН СССР, ОХН 4 (1953) 713.
C 22. Decker R., Holz H., Herstellung von substituierten organischen Siliciumverbindungen, Fr. pat. 1040144 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8914.
C 23. Decker R., Holz H., Substituted organic silicon polymer, DBR pat. 827256 (1952); Chem. Abstr. (1956), 605.
C 24. Di Giorgio P. A., Herstellung von hydrolysierbaren Silanen, Шведск. пат. 134106 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9322.
C 25. Fluorohydrocarbon-substituted silanes, Brit. pat. 679418 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11244.
C 26. Organohalosilanes, Brit. pat. 647940 (1947); Chem. Abstr. (1951), 7137.
C 27. Emeléus H. J., Robinson S. R., Organosilicon compounds, Brit. pat. 598778 (1947); Chem. Abstr. (1948), 5466.
C 28. Fleming R. F., Jr., Herstellung von Organosilanen, DBR pat. 859162 (1952).
C 29. Friedel C., Ladenburg A., Über die Aethylreihe des Siliciume. Ber. 13 (1880), 925.

С 30. Gilman H., Brannen C. G., Ingham R. K., Tetrasubstituted naphthyl- and tolyl-silanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3916; Chem. Abstr. (1956), 4874; РЖхим. (1956), 12947; Ch. Zbtt. (1956), 1571.
С 31. Gilman H., Brook A. G., Miller L. S., Tetra-substituted arylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 3757; Chem. Abstr. (1954), 10644; Ch. Zbtt. (1954), 4835; РЖхим. (1955), 16396.
С 32. Gilman H., Brannen C. Q., Ingham R. K., Some tetraarylsilanes containing functional groups, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1689; Chem. Abstr. (1955), 10165; РЖхим. (1955), 48971; Ch. Zbtt. (1956), 8077.
С 33. Gilman H., Ingham R. K., Smith A. G., Preparation and cleavage of some organosilicon compounds, J. Org. Chem. 18 (1953), 1743; Chem. Abstr. (1955), 5275; Ch. Zbtt. (1955), 1256; РЖхим. (1955), 23780.
С 34. Gilman H., Milles D., Organosilanes containing aralkyl groups, J. Org. Chem. 21 (1956), 254.
С 35. Gilman H., Oita K., 2-Diphenylyl-substituted organosilicon compounds, J. Org. Chem. 20 (1955), 862.
С 36. Gluck B., Ausführung von Grignard-Reaktionen besonders zur Gewinnung von hydrolysierbaren organischen Siliciumverbindungen, Fr. pat. 957819 (1950); Ch. Zbtt. (1950), 1745.
С 37. Hackford J. E., Herstellung von organischen Siliciumverbindungen, Fr. pat, 957818 (1950); Ch. Zbtt. (1950), 1745.
С 38. Hardtmann M., Backes P., Metallic organic compounds, DBR pat. 508667 (1926); Chem. Abstr. (1931), 713.
С 39. Hiratsuka K., Organic silicon compounds, Japan. pat. 5330 (1951); Chem. Abstr. (1953), 9345.
С 40. Hizava K. Alkylarylalkoxysilane, Japan. pat. 1282 (1953); Chem. Abstr. (1954), 12801.
С 41. Hizava K., Alkylarylsilanes, Japan. pat. 3766 (1952); Chem. Abstr. (1954), 4002.
С 42. Hyde J. F., Herstellung von Methylsiliciumchloriden. Can. pat. 464481 (1943); Ch. Zbtt. (1950), 2614.
С 43. Herstellung neuer hydrolysierbarer Organosilane. Oesterr. pat. 174062 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 9633; дополнение к пат. 171154; Ch. Zbtt. (1952), 7892.
С 44. Jäger F. M., Dijkstra D. U., Über das Mischungsverhältnis isotoper Elemente, Z. anorg. allg. Chem. 143 (1925).
С 45. Яковлев Б. Н., Синтез и полимеризация непредельных кремнеорганических соединений, I. Синтез диаллилдиэтилсилана, ЖОХ 19 (1949), 1969.
С 46. Яковлев Б. Н., Виноградова Н. В., Синтез и полимеризация непредельных кремнеорганических соединений, II. Синтез триаллилэтилсилана, ЖОХ, 22 (1952), 1464.
С 47. Kadonaga M., Di (9-carbazolyl) dihydroxysilane, Japan. pat. 1381 (1953); Chem. Abstr. (1954), 12178.
С 48. Kanazashi M., Unsaturated organosilicon compounds, I. Synthesis of organovinylsilanes by Wurtz-Fitting reaction, Bull. Chem. Soc. Japan 26 (1953), 493. Chem. Abstr. (1955), 11578; РЖхим. (1955), 518.
С 49. Kautsky H., Bartocha B., Conversion of inorganic siloxane into organic siloxane by means of Grignard reagents, Z. Naturforsch. 10b (1955) 422; Chem. Abstr. (1956), 9283.
С 50. Kazuo A., Takeo W., Preparation of Grignard reagent under pressure in preparations of phenyl silicone, Rept. Glass Research Inst. Tohoku Univ. Japan 13 (1951), 46; Chem. Abstr. (1954), 2631.
С 52. Kipping F. S., Organische Siliciumderivate. Darstellung von Alkylsiliciumchloriden, J. Chem. Soc. 79 (1901), 449.
С 53. Kumada M., Tarama K., Die Äthanolyse von $SiCl_4$ und die Reaktion von Tetraäthylsilicat mit Methylmagnesiumchlorid, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 54 (1951), 213; Ch. Zbtt. (1955), 3604.

C 54. Larsson E., Die Alkylierung des Tetraäthylorthosilicates mit n-Alkylmagnesiumchloriden, Lunds Univ. Årsskr. 48 (1952), 3; Ch. Zbtt. (1954), 7393.
C 55. Larsson E., The alkylation of tetraethyl orthosilicates with n-alkylmagnesium chlorides, Kgl. Fysiogr. Sällskap. Lund. Hand. 63 (1952); Chem. Abstr. (1954), 10545.
C 56. Larsson E., The preparation of hexaethyldisiloxane and triethylchlorosilane, Kgl. Fysiogr. Sällskap. Lund Forh. 22 (1952) 87; Chem. Abstr. (1955), 10165.
C 57. Larsson E., Zur Darstellung des Hexaäthyldisiloxans und des Triäthylchlorsilans, Kgl. Fysiogr. Sällskap. Lund Förh. 22, (1952) 1; Ch. Zbtt. (1956), 8319.
C 58. Larsson E., von Gilse, von der Pals E., Über die Darstellung der Verbindungen $(CH_3)_nSi(n\text{-}C_4H_9)_{4-n}$ mit $n=1—3$, Svensk. kem. Tid. 63 (1951), 179; Ch. Zbtt. (1954), 3914.
C 59. Larsson E., von Gilse, von der Pals E., Zur Darstellung der Verbindungen $(CH_3)_nSi(C_6H_5)_{4-n}$ mit $n=3—0$, Svensk. kem. Tid. 63 (1951), 177; Ch. Zbtt. (1954), 3925.
C 60. McBee E. T., Roberts C. W., Judd G. F., Chao T. S., Reaction of Grignard reagents with alkoxysilanes at elevated temperatures, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1292; Ch. Zbtt. (1955), 6499; Chem. Abstr. (1956), 1613.
C 61. Mac Kenzie Ch. A., Rust J. B., Unsaturated silanes, U. S. pat. 2628246 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5719; РЖхим. (1955), 30038.
C 62. Maienthal M., Hellmann M., Haber C. P., Hymo L. A. Carpenter S., Carr A. J., The preparation of some aryl silanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 6392; Chem. Abstr. (1955), 6160 РЖхим. (1955), 51978.
C 63. Martin R. W., Cyclopentadienylsilanes, U. S. pat. 2667501 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2493.
C 64. Meadowcroft A. E., Shaw C., Smith W. E., Herstellung von organischen Siliciumverbindungen, Fr. pat. 957821 (1947); Ch. Zbtt. (1950), 1769.
C 65. Meadowcroft A. E., Herstellung von organischen Siliciumverbindungen, Fr. pat. 957822 (1947); Ch. Zbtt. (1950), 2013.
C 66. Meadowcroft A. E., Shaw C., Smith W. E., Herstellung von substituierten organischen Verbindungen durch Grignard-Reaktionen, Шведск. пат. 131508 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 5416.
C 67. Meals R. N., Method of preparation of alkylated silanes, Can. pat. 491840 (1953); РЖхим. (1955), 4578.
C 68. Медокс Г. В., Сошественская Е. М., К вопросу о взаимодействии фенилмагнийбромида с четырехфтористым кремнием, ЖОХ. 26 (1956), 116.
C 69. Медокс Г. В., Котелков Н. С., Трифенилфторсилан, ЖОХ 7 (1937), 2495.
C 70. Herstellung von organischen Siliciumverbindungen, Швейц. пат. 268527 (1950).
C 71. Herstellung von Organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 961931 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 3566.
C 72. Organic silicon compounds, Brit. pat. 638951 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8361.
C 73. Nagel R., The preparation and properties of certain alkyl and alkoxyderivates of vinyltrichlorosilane, Univ. Microfilms 12 (1952) 451; Chem. Abstr. (1953), 8635.
C 74. Meadowcroft A. E., Shaw C., Smith W. E., Organosilicon compounds by the Grignard reaction, U. S. pat. 2521390 (1946); Ch. Zbtt. (1951), 3444.
C 75. Organosilanes, Brit. pat. 749799 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12098; U. S. pat. 2681355 (1954); Chem. Abstr. (1955), 6301.

С 76. Nagel R., Post H. W., Silico organic compounds, XXI. Alkyl and phenyl derivatives of vinyltrichlorosilane, J. Org. Chem. 17 (1952), 1379; Chem. Abstr. (1953), 12224; Ch. Zbtt. (1956) 6362.
С 77. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Карташева Л. К., Действие пропилмагнийбромида на четырехбромистый кремний, ДАН СССР 93 (1953), 667.
С 78. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Мачус Ф. Ф., Синтез и свойства гексалкилпроизводных дисиланметана и дисиланэтана, ДАН СССР 96 (1954), 1003.
С 79. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., Синтез соединений с силоксануглеродной цепью из продуктов реакции хлористого метилена с кремнием, ДАН СССР, 99 (1954), 403.
С 80. Pape C., Siliciumpropylverbindungen, Ann. 164 (1872), 300; Ch. Zbtt. (1881), 683.
С 81. Pape C., Ueber Siliciumpropylverbindungen, Ann. 222 (1884), 354; Ch. Zbtt. (1881), 683.
С 82. Петренко Л. П., Розиноер И. М., О действии реактива Гриньяра на четыреxфтористый кремний, Труды Воронежского университета, 32 (1953), 11; РЖхим. 28987 (1955).
С 83. Петров А. Д., Чернышев И. А., Магнийорганический синтез тетраалкилсиланов состава $C_{14}Si—C_{32}Si$, ДАН СССР 86 (1952), 737.
С 84. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Синтез 1,4-дитриалкилсилил-1,4-дигидронафталинов; моно- и дитриалкилсилилгидроксенилов и тетра-α-нафтилсилана, ДАН СССР 89 (1953), 73.
С 85. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Синтез тетраизобутил-, тетраизопропил-, тетрациклогексил- и тетра-α-нафтилсиланов, ЖОХ 24 (1954), 1189.
С 86. Петров А. Д., Чугунов В. С., Синтез и свойства α-нафтил-*n*-трибутил-, α-нафтил-*n*-тригексил- и ди-α-нафтилдиэтоксисилана, ДАН СССР 73 (1950), 323.
С 87. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Механизм взаимодействия магнийгалоидалкилов с β-силикогалогенидами, Известия АН СССР, ОХН (1952), 635.
С 88. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Синтез реакцией Вюрца кремнеорганических соединений с α-положением двойной связи, Известия АН СССР, ОХН (1956), 461.
С 89. Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Синтез и свойства аллилсиланов: α-нафтилтриаллилсилана, циклогексилтриаллилсилана, *н*-бутилтриаллилсилана и три-*н*-бутилмоноаллилсилана, Известия АН СССР, ОХН (1952), 564.
С 90. Плате А. Ф., Момма В. А., Егоров Ю., Синтез и свойства некоторых циклических кремнеуглеводородов, ДАН СССР 97 (1954), 847.
С 91. Polis A., Ueber aromatische Siliciumverbindungen. a) Ber. 18 (1885), 1540; b) Ber. 19 (1886), 1012.
С 92. Pyle J. P., Mischpolymerisation von Vinylverbindungen mit Alkenylsilanen, U. S. pat. 2448391 (1948); Ch. Zbtt. (1949, I), 543.
С 93. Rathouský J., Chvalovský V., Bažant V., Organokřemičité sloučeniny, II. Příprava methylethoxysilanů a methylpolysiloxanů z chlorethoxysilanů, Chem. Listy (1953), 1887; Chem. Abstr. (1955), 161; РЖхим. (1955), 18786.
С 94. Rathouský J., Bažant V., Sorm F., Organokřemičité sloučeniny III. Srovnání reaktivit alkoxysilanů s Grignardovým činidlem, Chem. Listy (1954), 1197; Coll. Czech. Chem. Commun 20 (1955), 72; Chem. Abstr. (1955), 9465; РЖхим. (1955), 37349.
С 95. Reid A. F., Wilkins C. J., Kinetics and mechanism of the reaction of the halogenotrimethylsilanes with methylmagnesium halides, J. Chem. Soc. (1955), 4029; Chem. Abstr. (1956), 4604.

C 96. Ridge D., Todd M., Würtz-Fittig reactions involving silicon tetrachloride, J. Soc. Chem. Ind. (1949), 68, 127; Chem. Abstr. (1949), 7463.
C 97. Robison R., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part V. Benzylethylsilicone, dibenzylsilicone and other benzyl and benzylethyl derivatives of silicone, J. Chem. Soc. 93 (1908), 439; Proc. Chem. Soc. 24 (1908), 25; Ch. Zbtt. (1908, I), 1587.
C 98. Rochow E. G., Herstellung organischer Siliciumverbindungen, Fr. pat. 54515 (1951), дополнение к пат. 867517.
C 99. Rochow E. G., Herstellung von Organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 982256 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 3735.
C100. Rosenberg S. D., Rochow E. G., Preparation of organomagnesium compounds of substituted silicon esters, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2907, Chem. Abstr. (1956), 3272; РЖхим (1956), 12951; Ch. Zbtt. (1956), 5809.
C101. Rust J. B., MacKenzie Ch. A., Organosilicon derivatives, their manufacture and utilisation, Can. pat. 497832 (1953); РЖхим (1955), 30036.
C102. Санин П. С., О синтезе и свойствах некоторых арилдисиланов, ЖОХ 23 (1953), 986.
C103. Санин П. С., Петров А. Д., О синтезе и свойствах некоторых триарилалкилсиланов, ЖОХ 22 (1952), 1124.
C104. Verfahren zur Herstellung von Poly-dialkylsiloxan, Швейц. пат. 267383 (1950).
C105. Schumb W., Saffer C., Studies in organo-silicon synthesis, II. Reactions of aryl Grignard reagent with silicon halides, J. Am. Chem. Soc. (1939), 363.
C106. Sliwinski S., Müller R., Ueber Silicone, 5. Mitt. Trifunktionelles Trichlorsilan als Ausgangsstoff für die Gewinnung monofunktionellen Hexamethyldisiloxans und seiner Vorprodukte, Chem. Techn. 3 (1951), 293. Ch. Zbtt. (1956), 7504.
C107. Sommer L. B., Organische Siliciumverbindungen, U. S. pat. 2507551 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 652.
C108. Sommer L. H., Tertiary butylsilanes, U. S. pat. 2626270 (1953); Chem. Abstr. (1955), 4705; Ch. Zbtt. (1954), 2272.
C109. Сошественская Е., ЖОХ 8 (1938), 294.
C110. Сошественская Е., К вопросу о взаимодействии смешанных магнийорганических соединений с солями кремнефтористоводородной кислоты, III, ЖОХ 22 (1952), 1122.
C111. Speier J. L. Jr., Substituted phenoxysilanes, U. S. pat. 2611778—2611781 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11244; DBR pat. 863341 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 5576.
C112. Speier J. L. Jr., Trimethylsilylphenoxyesters, Brit. pat. 688818 (1953); Chem. Abstr. (1953), 4909; U. S. pat. 2584752; Chem. Abstr. (1946) 912; Reissue 23654 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6976.
C113. Spialter L., Priest D. C., Harris Ch., Organosilicon chemistry, I. The mixed phenyl- and p-biphenylylsubstituted silanes, their physical properties and infrared absorption spectra, J. Am. Chem. 77 (1955). 6227; Chem. Abstr. 50 (1956), 8500.
C114. Stelling O., Flemmert G. L., Method for conducting the Grignard reaction to produce organosilicon compounds, U. S. pat. 2654771 (1953); РЖхим (1955), 41309.
C115. Herstellung von Siliconen, Fr. pat. 1060387 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 2323.
C116. Swiss J., Arntzen C. E., Organosiloxanes containing alkyl radicals and heat-treated products, U. S. pat. 2595730 (1952); Fr. pat. 941516 (1947); Ch. Zbtt. (1950), 1767.
C117. Tiganik L., Alkylation of organic compounds, Шведск. пат. 145290 (1954); Chem. Abstr. (1955), 11002.
C118. Tiganik L., Alkylieren, Arylieren oder Alkarylieren von Verbindungen der allg. Formel $X(OR)_n$, Шведск. пат. 132873 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 3476.

C119. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Поваров Л. С., Кремнесодержащий аналог 2,2,4-триметилпентана и некоторые его производные, ДАН СССР, 97 (1954), 99.
C120. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Щербакова А. А. Гексаметил- и гексаэтилпроизводные дисиланметана и дисиланэтана, ДАН СССР 86 (1952), 559.
C121. Tyler L. T., Sommer L. H., Whitmore F. C., *t*-Butylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 2876; Chem. Abstr. (1949), 562.
C122. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Запевалова Н. П., Изучение взаимодействия тетраэтоксисилана с литийалкилами. Синтез алкилэтоксизамещенных силанов $R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ ($n=1$—4), их физические свойства, Ученые Записки ЛГУ, серия хим. наук, 12 (1953), 161.
C123. Воронков М. Г., Якубская А., ЖОХ 25 (1955), 1124.
C124. Herstellung einer organischen Siliciumverbindung, Швейц. пат. 276407 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 5332.
C125. Procédé de préparation de fluorures organosiliciques, Fr. pat. 966619 (1950).
C126. Process for the introduction of hydrocarbon radicals into organopolysiloxanes, Brit. pat. 732533 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1363.
C127. West R., Cyclic organosilicon compounds, I. Preparation of cyclic silanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 6012; Chem. Abstr. (1955), 14767; Ch. Zbtt. (1955), 9564.
C128. West R., Cyclic organosilicon compounds, III. Fourmembered ring containing one silicon atom, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2339; Chem. Abstr. (1956), 3216; Ch. Zbtt. (1955), 9564.
C129. West R., Rochow E., Alkyldilithium compounds and organosilicon spiranes, Naturwiss 40 (1953), 142; Chem. Abstr. (1954), 9314; РЖхим (1954), 10551.
C130. West R., Rochow E. G., Reaktionen von Dibromalkanen mit Lithiummetall, J. Org. Chem. 18 (1953), 1739; Chem. Zbtt. (1954), 6211.
C131. Westermark H., The exchange of ethoxy groups in methylethoxysilanes for alkyl groups, Svensk Kem. Tid. 64 (1952), 283; Chem. Abstr. (1953), 9911.

D. Дополнительная литература к главе 4, раздел 5

D 1. Андрианов К. А., и др., О роли меди в реакции между хлористым этилом и кремнием, ДАН СССР 108 (1956), 465.
D 2. Araki T., Ohsuga K., Catalyst for synthesis of organohalosilanes with binding agents, Japan. pat. 4715 (1952); Chem. Abstr. (1954), 8253.
D 3. Araki T., Ohsuga K., Silicon resins, V. Synthesis of methylchlorosilanes by the powder method in a semipilot plant, Repts. Gov. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 47 (1952), 103; Chem. Alstr. (1953), 10890.
D 4. Araki T., Ohsuga K., Silicon resins, VI. Direct synthesis of methylchlorosilanes by using a contact mass of silicon and copper dust bound by low-melting substances, Repts. Gov. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 47 (1952), 107; Chem. Abstr. (1952), 1800.
D 5. Baba H., Koyama J., Organohalosilane, Japan. pat. 4160 (1952); Chem. Abstr. (1954), 5879.
D 6. Barry A. J., DePree L., Alkyl silicon halides, DBR pat. 870257 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10763; Brit. pat. 609507 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2221.
D 7. Barry A. J., DePree L., Herstellung von Alkylhalogensilanen, DBR pat. 883146 (1953).
D 8. Barry A. J., Gilkey J. W., Organosiloxanes, U. S. pat. 2681355 (1954); Chem. Abstr. (1955), 6301; Ch. Zbtt. (1955), 4933.
D 9. Barry A. J., Hook D. E., Powdered siloxanes and silica, U. S. pat. 2676091 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9746; Chem. Abstr. (1955), 9459.

D 10. Brisbane H. L., Wunderlich Ltd., Production of alkylhalo silanes, Austral. pat. 149572 (1953); РЖхим (1955), 44245.
D 11. Aryl-substituted halogenosilanes, Brit. pat. 695761 (1953).
D 12. Herstellung von Di (2-dipyridyl) dichlorsiloxan, Brit. pat. 685187 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1358.
D 13. Phenylchlorosilanes. U. S. pat. 2595767 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7820.
D 14. Pyridylchlorosilanes, U. S. pat. 2584665; Chem. Abstr. (1946), 4279.
D 15. Cachemille A. S., Improvements in and relating to methods of preparing organosilicon halides, Brit. pat. 575667 (1946); Chem. Abstr. (1947), 6894.
D 16. Cachemille A. S., Improvements in and relating to methods of producing organo-silicon compounds, Brit. pat. 590654 (1947); Chem. Abstr. (1948), 586.
D 17. Coe J. Th., Schwenker W. A., Herstellung von Arylhalogensilanen, Fr. pat. 1040222 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8906.
D 18. Decker R., Holz H., Catalyseurs et leur procêdê de prêparation, Fr. pat. 1008896 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 4503.
D 19. Decker R., Holz H., Catalysts for the manufacture of organic silicon compounds, Brit. pat. 681387 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4129; Ch. Zbtt. (1953), 7927.
D 20. Decker R., Holz H., Organohalogensilane, Швейц. пат. 282375 (1952) Ch. Zbtt. (1953), 9632.
D 22. Herstellung von Alkylhalogensilanen, Fr. pat. 991023 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 4445.
D 23. Manufacture of powdered siloxanes and or silica, Brit. pat. 719430 (1952); J. Applied Chem. 5 (1955), 72; Ch. Zbtt. (1955), 8982.
D 24. English W. D., Tourins A., Nicholls R. V. J., Disilylalkanes, Can. J. Chem. 30 (1952) 646; Chem. Abstr. (1953), 9258.
D 25. Preparation des dialcoyl dihalogênosilanes, Fr. pat. 968156 (1950).
D 26. Procede de pyrolyse permettant d'oetenir des halogènures organosiliciques. Franc. pat. 55291 (1952).
D 27. Alkylhalogensilane, Швейц. пат. 279908 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8996.
D 28. Alkylhalosilanes, Brit. pat. 673436 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4898.
D 29. Catalysts for the production of alkyl- or arylhalosilanes, DBR pat. 824049 (1951); Chem. Abstr. (1955), 6990.
D 30. Contact mass for use in the preparation of organo halogenosilanes, Brit. pat. 708823 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 7979.
D 31. Herstellung von Organohalogensilanen, Швейц. пат. 275795 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 2754.
D 32. Herstellung von Organohalogensilanen, Швейц. пат. 280469 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2028.
D 33. Organohalosilanes, Brit. pat. 680953 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4128.
D 34. Poröse, hochreaktionsfähige Si und Cu enthaltende Kontaktmasse, Brit. pat. 676260 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 4004.
D 35. Fergúson Ch. S., Sellers J. E., Herstellung von Dialkyldihalogensilanen, DBR pat. 844902 (1952).
D 36. Fukukawa S., Preparation of methylchlorosilanes, Science and Ind. (Japan) 28 (1954) 75; Chem. Abstr. (1955), 1307.
D 37. Fukukawa S., Preparation of methylchlorosilanes by the so-called direct method, Science and Ind. (Japan), 28 (1954) 71; Chem. Abstr. (1955), 13073.
D 38. Gilliam W. F., Dialkyldihalogensilane, DBR pat. 854951 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7927; Шведск. пат. 134707 (1952).
D 39. Gilliam W. F., Herstellung von Dialkyldihalogensilanen, Fr. pat. 961856 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 929.
D 40. Gilliam W. F., Preparation of dialkylsubstituted dihalogenosilanes, Can. pat. 496787 (1953); РЖхим (1955), 53283.
D 43. Herstellung neuer hydrolysierbarer Organosilane, Oester. pat. 171154 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7892.

D 44. Hizawa J., Nojimoto E., Di (trichlorosilyl) methane and its allied compounds, Japan. pat. 988 (1953); Chem. Abstr. (1954), 2084; РЖхим (1955), 12645.
D 45. Hizawa J., Nojimoto E., Organohalosilanes, Japan. pat. 1709 (1951); Chem. Abstr. (1953), 4899.
D 46. Hoshino T., Kojima K., Methylchlorosilane, Japan. pat. 15 (1951); Chem. Abstr. (1953), 3334.
D 47. Hurd D. T., Alkenyl-substituted chlorosilanes, Can. pat. 497725 (1953); РЖхим (1955), 30042.
D 48. Imelik B., Trambouze P., Katalyse. Untersuchung der Struktur der für die Synthese von Methylchlorsilanen verwendeten Kupferkatalysatoren, Compt. rend. 238 (1954), 680; Ch. Zbtt. (1955), 999.
D 49. Dialkylsubstituierte Dihalosilane. Швейц. пат. 278283 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 6763; U. S. pat. 2420540 (1947); Ch. Zbtt. (1948, 11), 254.
D 50. Herstellung von dialkylsubstituierten Dihalogensilanen, Швейц. пат. 268528 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2806.
D 51. Herstellung von Organosiliciumhalogeniden. Oester. pat. 162930 (1949).
D 52. Methylsiliciumtrichlorid und Dimethylsiliciumdichlorid, Швейц. пат. 272826 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 927.
D 53. Kautsky H., Haase L., Preparation of a new, especially reactive form of silicon, Z. Naturforsch. 86 (1953), 45; Chem. Abstr. (1953), 7927; РЖхим (1954), 12583.
D 53a. Kohlschütter H. W., Klump O., Umsetzung von Silicium mit Kupfer (I) chlorid., Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956), 193.
D 54. Kumada M., Ichihuji H., Ashikawa E., Utilisation of higher-boiling fractions formed in the reaction of methyl chloride with silicon-copper, II. Scission of the silicon—silicon bond by halogens, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. 57 (1954), 230.
D 55. Kumada M., Kuriyagawa, M., Alkylalkoxydisilane, Japan. pat. 7223 (1954); Chem. Abstr. (1956). 10125.
D 56. Kumada M., Kuriyagawa M., Hexaalkyldisilanes, Japan. pat. 7222 (1954); Chem. Abstr. (1956), 10125.
D 57. Kumada M., Yamaguchi H., Utilisation of higher-boiling fractions formed in the reactions of methylchloride with silicon-copper, I. Three types of compounds with groupings SiOSi, SiSi and $SiCH_2Si$, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 57 (1954), 175; Chem. Abstr. (1955), 11542.
D 58. Liebhafsky H. A., Broak L. B., Rückgewinnung von Silber aus silberhaltigen Kontaktmassen, Fr. pat. 955284 (1947); Ch. Zbtt. (1950, II), 1400.
D 59. Matsuyama T., J., Apparatus for manufacture of chlorosilane, Japan. pat. 4764 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11481; РЖхим (1955), 30103.
D 60. Mertens W., Herstellung von siliziumhaltigen Kontakten als Katalysatoren für chemische Synthesen im Durchströmverfahren, insbesondere zur Herstellung von Alkylchlorsilanen, DBR pat. 823450 (1951); Chem. Abstr. (1955), 3241.
D 61. Müller R., Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Silicium-Halogenverbindungen, DBR pat. 5348 (1953); РЖхим (1955), 30375.
D 62. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Карташева Л. И., Реакции бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием, ДАН СССР 101 (1955), 885, РЖхим (1955), 45957.
D 63. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. И., Синтез гексаалкилпроизводных циклотриметилентрисилана, ДАН СССР 93 (1953), 1045; РЖхим. (1954), 39509.
D 64. Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Образование кремнийорганических соединений из дихлорметана и 1,2-дихлорэтана, Труды Московского нефт. инст. им. И. М. Губкина № 13 (1953), 152.
D 65. Nishikawa K., Halogenated silanes containing a residual hydrocarbon group, Japan. pat. 670 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11482.

D 66. Nishikawa K., Silicon halogen compound containing a residual hydrocarbon group, Japan. pat. 74 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10055; РЖхим. (1955), 22267.
D 67. Nitzsche S., Herstellung von Alkyl- bzw. Arylhalogensilanen, DBR pat. 921566 (1954).
D 68. Nitzsche S., Herstellung von Aethylchlorsilanen, DBR pat. 906455 (1954).
D 69. Nitzsche S., Herstellung von Methyl- oder Phenylhalogensilanen, DBR pat, 899352 (1953).
D 70. Nitzsche S., Preparation of organosilanes by reaction of silicon with organic halides, U. S. pat. 2666775 (1954); РЖхим (1955), 38488.
D 71. Nitzsche S., Production of organic silicon compounds, U. S. pat. 2666776 (1954); Chem. Abstr. (1954), 5552; Ch. Zbtt. (1955), 215; РЖхим (1955), 35667.
D 72. Nitzsche S., Schmidt E., Abtrennung von siliciumhaltigen Verbindungen, DBR pat. 897705 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2051.
D 73. Nitzsche S., Schmidt E., Aufarbeitung bei der Organosilanherstellung, DBR pat. 901889 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 3333.
D 74. Nojimoto E., Bis (trichlorosilyl) methane, Japan. pat. 3968 (1952); Chem Abstr. (1954), 5207.
D 75. Nojimoto E., Silanes, Japan. pat. 4519 (1951); Chem. Abstr. (1953), 9344.
D 76. Noll, W., Simons P., Organohalogensilane, DBR pat. 848953 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8996.
D 77. Noll W., Simons P., Poröse, hochreaktionsfähige Kontaktmasse aus Si und Cu zur Herstellung von Alkylbezw. Arylhalogensilanen, DBR pat. 824049 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 6763.
D 78. Ôkawara R., Sakiyama M., Dimethylchlorosilane and some of its derivatives from the low-boiling product of the silicon—methyl chloride reaction, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58 (1955), 805.
D 79. Ôkawara R., Sakiyama M., Lower-boiling product of the silicon-methylchloride reaction, Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), 236.
D 80. Passino H. J., Rubin L. C., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2686194 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1363; РЖхим (1955), 47592.
D 81. Patnode W. J., Contact masses, U. S. pat. 2380997 (1945).
D 82. Patnode W. J., Herstellung von Kontaktmassen poröser Beschaffenheit, Fr. pat, 938727 (1948); Ch. Zbtt. (1950, I), 229.
D 83. Петров А. Д., Никишин Г. И., Синтез и превращения металлилхлорсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1956), 243.
D 83а. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Чернышев Е. А., Миронов В. Ф., Прямой синтез алкилполисиланхлоридов, ЖОХ 26 (1956), 1248.
D 84. Петров А. Д., Пономаренко Б. А., Синтез и свойства дисилилметана, 1,2-дисилилэтана, 1,3-дисилилпропана, 1,3,5-трисилен-2,4,6-триметиленциклоалкана, ДАН СССР 90 (1953), 387; РЖхим 10550 (1954).
D 84а. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Сметанкина Н. П., Егоров Ю. П., Прямой синтез силанхлоридов на основе дихлоридов винилаллилового типа, ЖОХ 26 (1956), 1255.
D 85. Петров А. Д., Сметанкина Н. П., Никишин Г. И., Прямой синтез пропил-, изопропил-, бутил- и изобутилсиланхлоридов, ЖОХ 25 (1955), 2332.
D 85а. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Цетлин И. Л., Прямой синтез алкил- и алкенилхлорсиланов на основе 1,1-дихлорэтана и 2,2-дихлорпропана, ДАН СССР 107, (1956), 99.
D 86. Пономаренко В. А., Миронов В. Ф., Синтез некоторых алкенил- и алкилсиланов и их производных, Известия АН СССР, ОХН (1954), 497; РЖхим (1955), 40187.

D 87. Ranbo J., Sugimoto N., Methyltrichlorosilane, Japan. pat. 4716 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11223.
D 88. Riccoboni L., Zotta M., Direct synthesis of phenylchlorosilanes, J. Soc. Chem. Ind. (London) 67 (1948), 235; Chem. Abstr. (1949), 1027.
D 89. Ridding J. W., Improvements in and relating to the preparation of phenylchlorosilanes, Brit. pat. 713981 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2499.
D 90. Неорганические синтезы, III, 1952, стр. 58.
D 91. Rochow E. G., Herstellung von Organosiliciumhalogeniden, Шведск. пат. 131800 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 643.
D 92. Rochow E. G., Herstellung organischer Siliciumhalogenide, DBR pat. 842055 (1952); Fr. pat. 867507 (1950); Ch. Zbtt. (1951).
D 93. Неорганические синтезы, III, 1952, стр. 50 сл.
D 94. Rochow E. G., Patnode W. J., Organosiliciumhalogenide, DBR pat. 842059 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2677.
D 95. Rościszewski P., Sobiczewski Z., Direct synthesis of methylchlorosilanes. Przem. Chem. 10 (1954), 565. РЖхим (1955), 34531.
D 96. Садых-заде С. И., Чернышев Е. А., Миронов В. Ф., Прямой синтез полисиланхлоридов из α- и β-хлоралкилсиланов, ДАН 105 (1955), 496.
D 97. Садых-заде С. И., Петров А. Д., Прямой синтез 3-хлорбутен-2-силанхлоридов, ДАН 96 (1954), 765; РЖхим (1956), 25725.
D 98. Sekino M., Hani H., Organohalosilanes, Japan. pat. 421 (1954); Chem. Abstr. (1955), 11002.
D 99. Sekino M., Miyake S., Hani H., Imamura K., Ichikawa W., Direct synthesis of methylchlorosilanes, Repts. Research Lab., Asaki Glass Co., 1 (1950), 87; Chem. Abstr. (1956), 2417.
D100. Setínek K., Bažant V., Šorm F., Organokřemičité sloučeniny XI. Látková bilance přímé synthesy methylchlorsilanů, Chem. Listy (в печати).
D101. Sellers J. E., Davis J. L., Verfahren u. Vorrichtung zur Herstellung organischer Siliciumhalogenverbindungen, Can. pat. 475123 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 5107.
D102. Schmidt W., Jost K., Herstellung von Alkylchlorsilanen, DBR pat. 887343 (1953).
D103. Schmidt W., Jost K., Herstellung von Alkylchlorsilanen, DBR pat. 920187 (1954).
D104. Setínek K., Bažant J., Šorm F., Organokřemičité sloučeniny, XIV. Inhibiční vliv přídavku kyslíčníku dusnatého na přímou synthesu methylchlorsilanů, Chem. Listy (в печати).
D105. Sprung M. M., Gilliam W. F., Herstellung von Organosiliciumhalogeniden, Fr. pat. 938858 (1946); Ch. Zbtt. (1950, I), 458.
D106. Sprung M. M., Gilliam W. F., Herstellung von Organosiliciumhalogeniden, DBR pat. 859165 (1952); Chem. Zbtt. (1950, I), 458.
D107. Stelling P. O., Eklund R. B. M., Acceleration of chemical reactions by vibration, Шведск. пат. 138857 (1953); Chem. Abstr. (1953) 6714.
D108. Strother C. O., Wagner G. H., Method for preparation of vinyl silicon chlorides, U. S. pat. 2532430 (1950).
D109. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Исследования в области синтеза и превращений непредельных кремнийорганических соединений, I. Синтез винилсиланхлоридов прямым методом, Известия АН СССР, ОХН (1954), 174; РЖхим (1954), 37693.
D110. Takahashi H., Shigeniwa J., Silicon copper catalyst, Japan. pat. 2962 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4910.

D111. Tamura K., Chloromethylsilane, Japan. pat. 5127 (1952); Chem. Abstr. (1954), 8814.
D112. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Прямой синтез алкил- и арилсиланхлоридов, ЖОХ 23 (1953), 76.
D113. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Die-Synthese siliciumorganischer Verbindungen aus Chlormethylen und Silicium, Chem. Techn. 4 (1952), 508; Ch. Zbtt. (1954), 7393.
D114. Trambouze P., Imelik B., Catalysts based on copper used in the synthesis of the methylchlorosilanes, J. chim. phys. 51 (1954) 505; Chem. Abstr. (1955), 14635; Ch. Zbtt. (1955), 11552.
D115. Herstellung eines hochporösen Katalysators, U. S. pat. 2606877 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 4454.
D115a. Vavruška M., Organokřemičité sloučeniny, XIII. Příspěvek k mechanismu přimé synthesy fenylchlorsilanu, Chem. Listy (в печати).
D116. Wagner G. H., Catalytic production of chlorosilanes, U. S. pat. 2657114 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3163; РЖхим (1955), 30041; Ch. Zbtt. (1954), 4724.
D117. Weise J., Welz H., Alkylsiliciumhalogenide, DBR pat. 859164 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2519.
D118. Yamada S., Organohydrohalosilane, Japan. pat. 3617 (1952); Chem. Abstr. (1954), 3992.
D119. Yamada S., Yasunaga E., A direct catalyst for the synthesis of organohalosilanes, Japan. pat. 4010 (1951); Chem. Abstr. (1953), 9345.
D120. Yamada S., Yasunaga E., Catalyst for direct synthesis of alkyl-aryl- or aralkylhalosilanes, Japan. pat. 3965 (1951); Chem. Abstr. (1953), 8089.
D121. Yamada S., Yasunaga E., Organohalosilane. Japan. pat. 6162 (1951); Chem. Abstr. (1953), 9996.
D122. Yamada S., Yasunaga E., Organohalosilane, Japan. pat. 7010 (1952); Chem. Abstr. (1953), 5165.

E. Дополнительная литература к главе 4, разделы 6—10

E 1. Agre C. L., Unsaturated organosilanes, U. S. pat. 2682512 (1954); Chem. Abstr. (1955), 10359.
E 2. Андреев Д. Н., О цепном механизме реакции четыреххлористого кремния с циклогексаном и бензолом в тихих разрядах, ДАН СССР 100 (1955), 263; РЖхим (1955), 28790.
E 3. Bailey D. L., Wagner G. H., Methylchlorsilane, U. S. pat. 2532387 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 2524.
E 4. Barry A. J., Arylhalosilanes, U. S. pat. 2611775 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8092; Ch. Zbtt. (1953), 7935.
E 5. Barry A. J., Arylhalosilanes, U. S. pat. 2626266 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7636; DBR pat. 830644 (1952); Chem. Abstr. (1955), 4011.
E 6. Barry A. J., Herstellung von aromatischen Halogensilanen. Fr. pat. 1010206 (1952); Ch. Zbtt. (1955), 7086.
E 7. Barry A. J., Chloroaromatic chlorosilanes, Brit. pat. 671710 (1952), Chem. Abstr. (1953), 4909.
E 8. Barry A. J., Chloroaromatic chlorosilanes, DBR pat. 854950 (1952), Chem. Abstr. (1956), 2667.
E 9. Barry A. J., Organohalosilanes, DBR pat. 849841 (1952); Chem. Abstr. (1956), 2667.
E 10. Barry A. J., Organohalosilanes, U. S. pat. 2626267 (1953); Chem. Abstr. (1953), 2766; Brit. pat. 646466 (1948); Chem. Abstr. (1951), 5184.
E 11. Barry A. J., Gilkey J. W., Herstellung von Dimethylsiliciumdichlorid, Шведск. пат. 129533 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 767.
E 12. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Herstellung von Organotrihalogensilanen, Шведск. пат. 133691 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 3476.

E 13. Barry A. J., DePree L., Aliphatische Silane, U. S. pat. 2626268 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2271; Chem. Abstr. (1954), 13712.
E 14. Barry A. J., DePree L., Gilkey J. W., Herstellung von Polyhalogensilanen, Fr. pat. 966214 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 1072.
E 15. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Herstellung von organischen Siliciumverbindungen, Швед. пат. 133692 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 4117.
E 16. Barry A. J., DePree L., Hook D. E., Herstellung von Organohalogensilanen. Fr. pat. 947513; Ch. Zbtt. (1950, I), 2161.
E 17. Barry A. J., Gilkey J. W., Organochlorosilane pyrolysis, DBR pat. 870104 (1953); Chem. Abstr. (1956), 2655.
E 18. Barry A. J., Gilkey J. W., Organochlorosilane pyrolysis, U. S. pat. 2628243 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3992; РЖхим (1955), 30040; Brit. pat. 677464 (1952); Chem. Abstr. (1954), 1419.
E 19. Barry A. J., Gilkey J. W., DePree L., Herstellung von Siliciumhalogeniden bzw. von halogensubstituierten Monosilanen, DBR pat. 870256 (1953).
E 20. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Aromatische Organohalosilane, DBR pat. 862605 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 2847.
E 21. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Herstellung von organischen Halogensilanen, DBR pat. 134105 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7937.
E 22. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Herstellung von Organohalogensilanen, DBR pat. 875354 (1953).
E 23. Barry A. J., Hook D. E., DePree L., Organohalosilanes, U. S. pat. 2626271 (1953), Chem. Abstr. (1953), 2766; Brit. pat. 633732 (1951); Chem. Abstr. (1951), 3409.
E 24. Beránek L., Bažant V., Organokřemičité sloučeniny, IX. Methylace chlorsilanů v plynné fázi, Chem. Listy 50 (1956), 1250.
E 25. Bluestein B. A., Cleavage of organohalopolysilanes, U. S. pat. 2709176 (1955); Chem. Abstr. (1955), 15284.
E 26. Brewer S. D., Herstellung von Phenyltrichlorsilan, Fr. pat. 1055352 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 5899.
E 27. Brewer S. D., Phenylchlorsilane, U. S. pat. 2600198 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7935.
E 28. Improvements in and relating to the preparation of phenyltrichlorsilane, Brit. pat. 704304 (1954); Chem. Abstr. (1954), 8584; J. Appl. Chem. 4 (1954), 89; РЖхим (1955), 47231.
E 29. Organohalosilanes, Brit. pat. 685656, 685657 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6976; Chem. Abstr. (1953), 4647; U. S. pat. 2598434, 2598435 (1952).
E 30. Organohalosilane, Brit. pat. 684638 (1952). Chem. Abstr. (1954), 141.
E 31. Organosilicon halides, Brit.pat. 663740 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11228.
E Burke W. J., Holfman W. A., Organosiliciumverbindungen, U. S. pat. 2551571 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 2582.
E Calas R., Duffaut N., Organic silicon derivatives of 10-undecyenic acid. Preparation of a long-chain fatty acid containing silicon, Oléagineux 8 (1953), 21; Chem. Abstr. (1953), 12223.
Calas R., Duffaut N., Some new silicon compounds derived from 10-undecenoic acid, Chem. Abstr. (1954), 11303.
Clark H., Phenylchlorsilane. DBR pat. 863655 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 2847.
Coe J. T., Schwenker Wm. A., Phenylchlorsilanes, DBR pat. 869985 (1953); Chem. Abstr. (1956), 2202; U. S. pat. 2595767 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7820.
Perfectionnements à la préparation des composés organosiliciques, Fr. pat. 964342 (1950).
Culbertson J. B., Method of producting silanes, Can. pat. 498256 (1953); РЖхим (1955), 38485.

E 39. Чернышев Е. А., Петров А. Д., Взаимодействие кремнехлороформа и метилдихлорсилана с бензолом, Известия АН СССР, ОХН (1956), 630.
E 40. Daudt Wm. H., Alkyltrichlorsilanes, U. S. pat. 2672475 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3241; РЖхим (1955), 10427; Ch. Zbtt. (1955), 8031.
E 41. Daudt W. H., Herstellung von Alkyl- und Alkylarylchlorsilanen, DBR pat. 917248 (1954).
E 42. Daudt Wm. H., Hydrocarbon-substituted chlorosilanes, U. S. pat. 2710875 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5726.
E 43. Daudt W. H., Sätt att framställa alkylsubstituerade klorsilaner, Шведск. пат. 142082 (1953); РЖхим (1955), 27392.
E 44. Decker R., Holz H., Procédé de fabrication de polyarylsiloxanes. Fr. pat. 1038976 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 1115; РЖхим (1955), 53699.
E 45. DePree L., Barry A. J., Hook D. E., Herstellung von Alkyltrihalogensilanen, DBR pat. 862606 (1953).
E 46. Doak G. O., Freedman L. D., Organometallic compounds, U. S. pat. 2653160 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10765; РЖхим (1956), 22299.
E 47. Alkylchlorosilanes, Brit. pat. 688087 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3384; Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 225; РЖхим (1955), 38486; Ch. Zbtt. (1954), 417.
E 48. Aromatische Chlorsilane, Швейц. пат. 286488 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6976.
E 49. Herstellung eines Organohalogensilans, Швейц. пат. 272478 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 1083.
E 50. Herstellung von Phenyltrichlorsilan, Швейц. пат. 278284; Ch. Zbtt. (1952), 7094.
E 51. Organohalosilane preparation, Brit. pat. 694526 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10765.
E 52. Organohalosilanes, DBR pat. 890505 (1953); Chem. Abstr. (1955), 2483.
E 53. Organochlorsilan, DBR pat. 870104 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 7926.
E 54. Perfectionnements relatifs à la préparation d'arylchlorosilanes, Fr. pat. 1024246 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 236; РЖхим (1955), 22530.
E 55. Perfectionnements relatifs à la préparation de phénylchlorosilanes, Fr. pat. 1024245 (1953); РЖхим (1955), 22529; Chimie et Industrie 70 (1953), 236.
E 56. Procédé de fabrication d'organohalosilanes, Швейц. пат. 267385 (1950).
E 57. Procédé de fabrication d'organohalosilanes, Швейц. пат. 268526 (1950).
E 58. Procédé de production d'arylhalosilanes, Fr. pat. 1036722 (1953) Chimie et Industrie 70 (1953), 924; РЖхим (1955), 44282.
E 59. Production of organohalosilanes, Brit. pat. 692596 (1953); Paint. Manuf. 23 (1953), 309; РЖхим (1955), 41349.
E 60. Production of organosilanes, Brit. pat. 646584 (1947); Brit. Abstr. 1951, B-II-312.
E 61. Herstellung von siliciumhaltigen polymerisierten aliph. Monoolefinkohlenwasserstoffen, U. S. pat. 2407181 (1944); Ch. Zbtt. (1947), 519.
E 62. Herstellung von Organohalogensilanen, Fr. pat. 1038184 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 3733; Chimie et Industrie 70 (1953), 925; РЖхим (1955), 30039.
E 63. Organohalogensilane, Brit. pat. 689436 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 7660; Chem. Abstr. (1954), 3992.
E 64. Fife J. G., Fabrication de composés organosiliciés, Fr. pat. 1046461 (1953).
E 65. Fife J. G., Herstellung von Organosiliciumhalogeniden, Fr. pat. 990500 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 4847.
E 66. Frainnet E., Calas R., Synthesis of 1(7)-p-menthene by intermediate organosilicon derivatives, Compt. rend. 240 (1955), 203; Chem. Abstr. (1956), 1679; Ch. Zbtt. (1956), 2755.

E 67. Fritz G., Synthesis of organosilicon compounds, I. Reactions of ethylene with hydrosilicon derivates, Z. Naturforsch. 76 (1952), 207; Chem. Abstr. (1953), 7434.
E 68. Fritz G., Synthesis of organosilicon compounds, II. Reactions between silane andvinylchloride, Z. Naturforsch. 76 (1952) 379; Chem. Abstr. (1953), 8636.
E 69. Fritz G., Kautsky H., Organic silicon compounds, Brit. pat. 730379 (1955); Chem. Abstr. (1955), 12875.
E 70. Hatcher D. B., Poly(alkylsubstituted) silanes, U. S. pat. 2555589 (1951); Chem. Abstr. (1951), 8814.
E 71. Hatcher D. B., Cyclic organosilicon compounds, U. S. pat. 2665287 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1105; Ch. Zbtt. (1955), 8500.
E 72. Hatcher D. B., Organosilanes, U. S. pat. 2618647 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8089; Ch. Zbtt. (1954), 5627.
E 73. Hazelwood R. N., Organosilicon compounds from acetone and trichlorosilane, U. S. pat. 2727880 (1955); Chem. Abstr. (1956), 6090.
E 74. Hertwig K. A., Ueber Siliciumsubchloride, 2. Mitt. Umsetzung von Siliciumsubchloriden mit Methylchlorid, Z. Naturforsch. 66 (1951), 337; Ch. Zbtt. (1952), 977.
E 75. Hurd D. T., Erhöhung des Alkylgehaltes von Alkylhalogensilanen, DBR pat. 855558 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7926.
E 76. Způsob výroby halogenovaných sloučenin křemíku, zejména alkylsiliciumhalogenidů a siliciumtetrachloridu, Чешск. пат. 79135 (1950).
E 77. Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Диазометод синтеза элементоорганических соединений алифатического ряда, Успехи химии, 20 (1951), 734.
E 78. Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Синтез элементоорганических соединений алифатического ряда диазометодом. III, Синтез соединений элементов IV группы—кремнийорганические соединения, ЖОХ 22 (1952), 1783.
E 79. Kleiman N., Silanes and siloxane, U. S. pat. 2697089 (1954); Chem. Abstr. (1955), 14027.
E 80. Krieble R. H., Herstellung von halogenierten organischen Siliciumverbindungen, Fr. pat. 966029 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2225.
E 81. Krieble R. H., Preparation of organosilicon compounds, Can. pat. 504423 (1954); РЖхим (1955), 38487.
E 82. Krieble R. H., Preparation of organosilicon halides, Can. pat. 496283 (1953); РЖхим (1955), 12646.
E 83. Köster R., Neue präparative Möglichkeiten in der Bor- und Silicium-chemie, Angew. Chem. 68 (1956), 383.
E 84. Mac Kenzie Ch. A., Spialter L., Schoffman M., Organosilicon derivatives from unsaturated compounds, Brit. pat. 684597 (1952); Chem. Abstr. (1954), 2761.
E 85. Mac Kenzie Ch. A., Spialter L., Schoffman M., Reaction of silanes with unsaturated aliphatic compounds, U. S. pat. 2721873 (1955); Chem. Abstr. (1956), 7844.
E 86. Alkyltrichlorosilanes, Brit. pat. 735610 (1955); Chem. Abstr. (1955), 14796.
E 87. Organosilicon Compounds, Brit. pat. 737963 (1955); J. Appl. Chem. 6 (1956), *ii*=87.
E 88. Mohler D., Sellers E. J., Aryltrichlorosilanes, U. S. pat. 2598436 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3875; Ch. Zbtt. (1953), 7934.
E 89. Organosilicon derivatives from unsaturated compounds, Brit. pat. 684662 (1952).
E 90. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Соловова О. П., О присоединении водородсодержащих галоидпроизводных дисиланметана к непредельным углеводородам, ДАН СССР 93 (1953), 285; РЖхим (1954), 28812.
E 91. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. И., Получение кремнийорганических соединений на основе хлористого

метилена и дихлорэтана, Труды Московского нефт. института им. И. М. Губкина № 13 (1953), 152.
E 92. Nishikava K., Halogenated silanes containing a residual hydrocarbon group, Japan. pat. 669 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11481.
E 93. Nishikava K., Halogenated silane containing a residual hydrocarbon group from silane or hydrochlorosilanes, Japan. pat. 16 (1951); Chem. Abstr. (1953), 334.
E 94. Nitzsche S., Herstellung von organischen Siliciumverbindungen, DBR pat. 916529 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 3002.
E 95. Nitzsche S., Wiberg E., Hertwig A., Organosilicon halides, U. S. pat. 2640065 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9054.
E 96. Noll W., Jonas H., Herstellung von Alkyl- und Arylhalogeniden, DBR pat. 908019 (1954).
E 97. Noll W., Jonas H., Organohalogensilane, DBR pat. 888 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 8996.
E 98. Nozakura S., Konotsune S., Cyanoethylation of trichlorosilane. Part I. β-Addition. Part 2. α-Addition, Bull. Chem. Soc. Japan (1956), 322.
E 98a. Nozakuro S., Addition of trichlorosilane to acetylene and to vinyltrichlorosilane, Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), 660.
E 99. Patnode W. I., Schiessler R. W., Herstellung von Tetraäthylen u. Chlorsilanen, Fr. pat. 949100 (1947); Ch. Zbtt. (1950, II), 1
E 99a. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Вдовин В. М., Сидых-заде С. И., Цианэтилирование кремнехлороформа, Известия АН СССР, ОХН (1956), 256.
E100. Pluedemann E. D., β,γ-Alkenylhalosilanes, U. S. pat. 2642447 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5216.
E101. Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Миначев Х. М., Петров А. Д., Присоединение метилдихлорсилана и этилдихлорсилана к аллилгалогенидам, ДАН СССР 106 (1956), 76.
E101a. Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Петров А. Д., Присоединение CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к хлористому винилу, хлористому перфторвинилу и тетрафторэтилену, Известия АН СССР, ОХН (1956), 628.
E102. Rochow E. G., Preparation of alkylsubstituted halogenosilanes, Can. pat. 504442 (1954); РЖхим (1955), 38489.
E103. Rochow E. G., West R., The preparation of organosilanes from dichlorosilane, J. Org. Chem. 18 (1953), 303.
E104. Silicon alkyl halides, Brit. pat. 596800 (1948); Chem. Abstr. (1948), 54 Ch. Zbtt. (1949), 706.
E105. Sauer R. O., Organohalogensilane, DBR pat. 886308 (1953); Zbtt. (1953), 9320.
E106. Seyferth D., The preparation of organometallic and organometalloidal compounds by the diazoalkano method. Chem. Rev. 55 (1955), 1 Chem. Abstr. (1956), 4771.
E107. Seyferth D., Rochow E. G., Preparation of chloromethyl derivatives of germanium and silicon by the diazomethane method, J. Chem. Soc. 77 (1955), 907; РЖхим (1956), 12953; Chem. Abstr. (19 1643.
E108. Shafer P. W., Wagner G. H., Alkylchlorsilane, U. S. 2660597 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 11298; Chem. Abstr. (1954), 2085; РЖ (1955), 15061.
E109. Schenk W., Organosiliciumtrihalogenide, DBR pat. 899500 (19 Ch. Zbtt. (1954), 2051; РЖхим (1955), 15063.
E110. Schott G., Berge H., Addition of ethylene to silicochloroform Chem. Techn. 6 (1954), 503; Chem. Abstr. (1955), 14634; РЖхим (19 31692.
E111. Simons J. H., Dunlop R. D., Silicon halides containing orocarbon radicals, U. S. pat. 2651651 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1 Ch. Zbtt. (1954), 4724.

E112. Speier J. L., Zimmerman R., Webster J., Addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part. I. Use of phenylsilane, diphenylsilane, methylphenylsilane, amylsilane, and tribromosilane, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 2278.
E113. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. Синтез винилалкилдихлорсиланов взаимодействием алкилдихлорсиланов с ацетиленом, ДАН СССР, 109 (1956), 113.
E114. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Дургарьян С. Г., Некоторые производные дисиланпропана, ДАН СССР 110 (1956), 97.
E115. Wagner G. H., Reaction of silanes with aliphatic unsaturated compounds, U. S. pat. 2637738 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4038; Chem. Abstr. (1954), 8254; РЖхим (1955), 41308.
E116. Wagner G. H., Strother C. O., Organische Siliciumverbindungen, Brit. pat. 670617 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7927.
E117. Wagner G. K., Strother C. O., Process of producing organosilicon compounds, U. S. pat. 2632013 (1953); РЖхим (1955), 30035; Chem. Abstr. (1954), 2760.
E118. Walton W. L., Organohalosilane, U. S. pat. 2636895 (1953); Chem. Abstr. (1954), 4002; РЖхим (1954), 19017.
E119. Weyenberg D. R., Herstellung von Vinylchlorsilanen, DBR pat. 936445 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 7085.
E120. White D. G., Rochow E. G., Reactions of silane with unsaturated hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3897; Chem. Abstr. (1955), 8788; РЖхим (1955), 18784.

F. Дополнительная литература к главе 5

F1. Albright and Wilson new silicone plant, Chem. Ind. (1954), 1272.
F2. New plant answers demand for silicones, Product Eng. 19 (1948), 146.
F3. Silicone production steps up. Plant for Chemical department of the General Electric Co., Mod. Plast. 25 (1948), 88.
F4. Silicones. Full-scale production in Britain, Chem. Proc. Eng. (1954), 355.
F5. Still more silicones. Chem. Age 59 (1948), 221; Ch. Zbtt. (1949, II), 597.
F6. Coe J. T., Progress report on the silicone industry, Yale Scient. Mag. 29 (1954), 12; РЖхим (1956), 11141.
F7. Dutt P. K., Preparation of silicones. Science and Culture 20 (1955), 559.
F8. Nitzsche, S., Silicon in Deutschland, Chem. ind. 3 (1951), 651; Ch. Zbtt. (1952), 5339.
F9. Quail F. J., Silicon horizons, Chem. Abstr. (1954), 4249; РЖхим (1955), 36011.

G. Дополнительная литература к главе 6

G 1. Reinigen von Dimethyldichlorsilan, Brit. pat. 675777 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7926.
G 2. Trennung einer azeotropen Mischung aus Trimethylchlorsilan und $SiCl_4$, Brit. pat; 670476 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7926.
G 3. Methode de séparation des mélanges de chlorosilanes, Fr. pat. 955351 (1950).
G 4. Decker R., Holz H., Trimethylsilanol and hexamethyldisiloxane, DBR pat. 824050 (1951); Chem. Abstr. (1955), 6990.
G 5. Di Giorgio Ph. A., Newkirk A. E., Trennung von Trimethylchlorsilan und Tetrachlorsilan, Fr. pat. 1002797 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 3333.
G 6. Hunter M. J., Servais P. C., Procédé de récupération du triméthyl chlorure de silicium à partir de l'azéotrope triméthyl chlorure de silicium-tétrachlorure de silicium, Fr. pat. 970668 (1951).

G 7. Kahlert M., Clauss H., Gewinnung von Hexamethyldisiloxan. DDR pat. 4955 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 6851; РЖхим (1955), 15065.
G 8. Lucas G. R., Herstellung von praktisch reiner Diorganodihalogensilanen aus Gemischen mit Organotrihalogensilanen, DBR pat,. 900095 (1953).
G 9. Mertens W., Kleeberg W., Trennung von Alkylhalogensilangemischen, DBR pat. 936038 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 4282.
G10. Newkirk A. E., Resolution of azeotropic mixtures of chlorosilanes, U. S. pat. 2449815 (1948).
G11. Nishikava Z., Separation of halosilanes and organohalosilanes by metalhalide adsorption, Japan. pat. 75 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10055; РЖхим (1955), 22268.
G12. Ridding J. W., Improvements in and relating to methods of separating diorganodihalogenosilanes from mixtures of the latter and organotrihalogenosilanes, Brit. pat. 712059 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2114.
G13. Rošciszewski P., Sobiczewski Z., Separation of methylchlorosilanes and isolation of monomers, Przem. Chem. 10 (1954), 570; РЖхим (1955), 34532.
G14. Ryo Shimamoto, Eiichi Itsugi; Separation of silicon tetrachloride and trimethylmonochlorosilane, Japan. pat. 5421 (1953); Chem. Abstr. (1955), 9688.
G15. Radosavljević M. D., Jačović M. S., Resolution of chlorosilane mixtures, Bull. Soc. chim. Belgrade 21 (1956), 51.

H. Дополнительная литература к главе 7

H 1. Acton J., Gerrard W., Interaction of silicon tetrachloride and carboxylic acids, Research Correspondence 8 (1955), 55; Chem. Abstr. (1956), 3993.
H 2. Aelion R., Loebel A. Eirich F., Hydrolysis of ethyl silicate, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 69 (1950), 61; Ch. Zbtt. (1953), 7269.
H 3. Agamennone M., Dakli F., Apparatus for the continuous preparation of organic silicates, Ital. pat. 467258 (1951); Chem. Abstr. (1954), 1415.
H 4. Allen Ch. A., Burnes D. H., Bispyridyl compounds containing a silicon atom and process of preparation, U. S. pat. 2500110 (1948).
H 5. Anderson H. H., Stanislavs G. M., Ethylsilicon (mono-, di-or triacyloxy-tri-, di- or monoethylsilanes) esters and transesterifications. J. Org. Chem. 18 (1953), 1716; Chem. Abstr. (1955) 5275; Ch. Zbtt. (1955), 1717; РЖхим. (1955), 23781.
H 6. Андреев Д. Н., Долгов Б. Н., Кухарская Е. В., Синтез и свойства кремнеорганических сложных эфиров пропионовой и изомасляной кислот, ДАН СССР (1955), 465; РЖхим. 895 (1956); Известия АН СССР, ОХН (1955), 528.
H 7. Андреев Д. Н., Щуковская Л. Л., Синтез и свойства кремнеорганических сложных эфиров одно- и двухосновных кислот, Известия АН СССР, ОХН (1953), 121, 135.
H 8. Андреев Д. Н., Заворотнова Г. И., Сложные кремнеорганические эфиры уксусной и изомасляной кислот. Известия АН СССР, ОХН (1955), 707; РЖхим (1955), 37351.
H 8a. Андрианов К. А., Дубровина В. Г., Синтез алкилацетоксиэпоксисиланов, ДАН СССР 108 (1956), 83.
H 9. Андрианов К. А., Голубцов С. А., Лобусевич Н. П., О симметризации метилэтоксихлорсиланов, ЖОХ 26 (1956), 197.
H 9a. Андрианов К. А., Ганина Т. Н., Соколов Н. Н., ЖОХ 26 (1956), 1691.
H 10. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Хрусталева Е. М., Юкина Л. Н., О реакции эпихлоргидрина и глицидного спирта с органохлорсиланами, ДАН СССР (1955), 469; РЖхим (1956), 9851; Известия АН СССР, ОХН (1955), 531.

Н 11. Андрианов К. А., Жданов А. А., Богданова А. А., О реакции взаимодействия алкилацетоксисиланов со спиртами, ДАН СССР 94 (1954), 697.
Н 12. Les esters siliciques, L'industrie chimique 36 (1949), 442.
Н 13. Ueber das Verhalten der Estere sekundärer Alkohole bei der Hydrolyse und beim thermischen Zerfall, Ann. 44 (1930), 99—160; Ch. Zbtt. (1930), 1130.
Н 14. Арбузов Б. А., Богоносцева Н. П., Действие треххлористого фосфора на этиловый эфир ортопропионовой и ортокремневой кислот, Известия АН СССР, ОХН (1953); 484; Chem. Abstr. (1954), 9905.
Н 15. Арбузов Б. А., Виноградов В. С., Цетиловые эфиры неорганических кислот, Известия АН СССР, ОХН (1952), 505; Chem. Abstr. (1953), 4835.
Н 16. Herstellung von Organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 1001536 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 7301.
Н 17. Herstellung von Siliconen, Fr. pat. 1002015 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 7302.
Н 18. Barry A. J., Herstellung von Organosiliciumverbindungen. Can. pat. 467675 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 119.
Н 19. Bažant V., Не опубликовано.
Н 20. Bažant V., Rathousky J., Způsob přípravy organokřemičitých monomerů a polymerů, Čs. pat. přihl. PV 756—54 (1954).
Н 21. Bidaud A. F., Dumont P., Herstellung von Mono- und Dimethylsilylacetat, Fr. pat. 1003073 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 418.
Н 22. Bowman A., Evans E. N., Myles J. R., Payman L. C. Manufacture of organic silicon compounds, Can. pat. 498191 (1953); РЖхим. (1955), 22518.
Н 23. Boyd T., Copolymer of organic derivatives of titanium and silicon, Brit. pat. 728751 (1952); J. Appl. Chem. 5 (1955), 848.
Н 24. Boye F. C., Selected reactions of the isomeric chloroethyltrialkoxysilanes, Univ. Microfilms 12 (1952), 446; Chem. Abstr. (1953), 8635.
Н 25. Boye F. C., Post H. W., XXIII. Acyloxyderivatives of the β-chloroethyltrialkoxysilanes, J. Org. Chem. 17 (1952), 1386; Chem. Abstr. (1953), 12224; Ch. Zbtt. (1956), 6363.
Н 26. Boye F. C., Post H. W., Untersuchungen über siliciumorganische Verbindungen, 24. Mitt. Hydrolyse und Dismutation von α- und β-Chloräthyltrialkoxysilanen, J. Org. Chem. 17 (1952), 1389; Ch. Zbtt. (1956), 6363.
Н 27. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Swanwich J. D., Wardlaw W., Structural chemistry of the alkoxides, IV. Normal alkoxides of silicon, titanium and zirconium, J. Chem. Soc. (1953) 2025; Chem. Abstr. (1953), 12082; РЖхим. (1954), 19841.
Н 28. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Wardlaw W., Structural chemistry of the alkoxides, II. Tertiary alkoxides of silicon, titanium, zirconium and hafnium, J. Chem. Soc. (1952), 4204; Chem. Abstr. (1953), 8573.
Н 29. Breederveld H., Waterman H. J., Preparation of tetra (cyclopentyloxy) silane, tetracyclopentyl orthotitanate and some alkoxytrichlorosilanes, Research Correspondence 6 (1953), 195; Chem. Abstr. (1954), 6375.
30. Breederveld H., Waterman H. J., Preparation of tetra-tert-butoxysilane, Rec. trav. chim. Pays-Bas 73 (1954), 871; Chem. Abstr. (1955), 8792; РЖхим. (1955), 26247.
31. Breederveld H., Waterman H. J., Reaction of chlorine with methoxy- and ethoxytrichlorosilane, Research (London) 7 (1954), S12—S14; РЖхим. (1954), 44658; Chem. Abstr. (1956), 9282; Ch. Zbtt. (1956), 7777.
32. Breederveld H., Waterman H. J., The preparation of two new tetraalkoxysilanes, Rec. trav. chim. Pays-Bas 72 (1953), 166; Chem. Abstr. (1954), 5078.

H 33. Alkali metal salts of organosilicon compounds, Brit. pat. 688407 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6976; U. S. pat. 2583322 (1952).
H 34. Organosilane, Brit. pat. 672162 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8996.
H 35. Calas R., Duffaut N., Ducas V., Preparation of silicoesters of sebacic acid, Rev. franc. corps. gras 1 (1954), 387; Chem. Abstr. (1955), 10854.
H 36. Alkoxysiloxangemische, Brit. pat. 706029 (1954); Ch. Zbtt. (1954), РЖхим. (1955), 50557.
H 37. Mixed polyaryloxy aryl silanes, Brit. pat. 696237 (1953); Chem. (1955), 1792; Ch. Zbtt. (1954), 3086.
H 38. Organic polysilicates, Brit. pat. 716323 (1954); Chem. Abstr. (1955), РЖхим. (1956), 20810.
H 39. Unsymmetrical alkoxy tri- and tetrasiloxanes, Brit.pat. 709345 (1954); Chem. Abstr. (1955), 10358.
H 40. Clark H. A., Alkoxysilanes, Brit. pat. 667553 (1952); Chem. Abstr. (1953), 6437.
H 41. Clark H. A., Monocyclische Arylalkoxysilane, DBR pat. 845659 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 438.
H 42. Préparation des alcoylhalogenosilanes, Fr. pat. 966623 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 653.
H 43. Préparation des polysiloxanes à substituants organiques, Fr. pat. 966624 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 930.
H 44. Herstellung von organischen Kieselsäureestern, Fr. pat. 966772 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 652.
H 46. Da Fano E., Herstellung von haltbaren Tetraarylorthosilikonen, Fr. pat. 970355 (1951); Chem. Zbtt. (1952), 1737.
H 47. Daubach J. E., Reaction of methanol with silicon dioxide, Z. Naturforsch. 8b (1953) 58, Chem. Abstr. (1954), 9907; РЖхим. (1955), 7365.
H 48. Decker R., Holz H., Herstellung von Polyacyloxysiloxanen, DBR pat. 839868 (1950).
H 49. Decker R., Holz H., Herstellung von Polyalkoxy, Polyaryloxy und Polyacyloxysiloxanen, Fr. pat., 1040941 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 936; РЖхим. (1955), 38492.
H 50. Decker R., Holz H., Polyalcoxysiloxanes et polyaryloxysiloxanes et leur préparation, Fr. pat. 1037037 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 924; РЖхим (1955), 22532.
H 51. Organosilicon polymers, Brit. pat. 695823 (1953); Chem. Abstr. (1954), 401; Rubber Abstr. 31 (1953), 516; РЖхим. (1955), 15286; Ch. Zbtt. (1956), 7948.
H 52. Dodgson D. P., Polymeres Aethylsilicat, Brit. pat. 722425 (1955); Ch. Zbtt. (1955), 10393; Chem. Abstr. (1955), 11978.
H 53. Долгов Б. Н., Харитонов Н. П., Воронков М. Г., Реакция взаимодействия триалкилсиланов с монокарбоновыми кислотами. Новый метод синтеза триалкилацилоксисиланов и их физические свойства, ЖОХ 24 (1954), 861; РЖхим. (1955), 34529.
H 54. Alkoxypolysiloxanes. Fr. pat. 1028502 (1953); Peintures, pigments, vernis 29 (1953), 1005; РЖхим. (1955), 30471.
H 55. Alkoxysiloxanes, Brit. pat. 685173 (1952), Ch. Zbtt. (1953), 8464; Chem. Abstr. (1954), 2761.
H 56. A process for the manufacture of organosubstituted silanes, Brit. pat. 712081 (1954); J. Appl. Chem. (1955), i-239; Chem. Zbtt. (1955), 5652.
H 57. Halogenierte Siliciumverbindungen, Brit. pat., 692660 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 7660.
H 58. Halophenoxysilanes, Brit. pat. 685539 (1953).
H 59. Organosilicon compounds, Brit. pat. 685183 (1952); Chem. Abstr. (1954), 2761.
H 60. Plasticizers comprising organosilicon compounds, Brit. pat. 691628 (1953); Paint Manufact. 23 (1955), 239; РЖхим. (1955) 22534.

H 61. Substituted phenoxysilanes, Brit. pat. 685540, 685541, 685543 (1953); Chem. Abstr. (1954), 2085; U. S. pat. 2611779—2611881 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11244.
H 62. English W. D., Sommer L. H., Organosilicon chemistry. XLV. Synthesis of tetrakis (trimethoxysiloxy)-titanium, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 170 ; РЖхим. (1955), 51980; Chem. Abstr. (1956), 793; Ch. Zbtt. (1956), 996.
H 63. Metal alkoxides, Brit. pat. 716126 (1954); Chem. Abstr. (1955), 12534.
H 64. Orthosilicate-polyalcohol condensation products, Brit. pat. 712845 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2780.
H 65. Procédé pour la production d'organooxypolysiloxanes, Fr. pat. 1061723 (1953); Chimie et industrie 72 (1954), 104; РЖхим. (1955), 47186.
H 66. Silicic acid esters composition, Brit. pat. 711380 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1243; РЖхим. (1955), 47187.
H 67. Telomer from trifluorochloroethylene and silicic acid ester, Brit. pat. 702788 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9111.
H 68. Fejgin J., Tomaszewicz M., Zoledziowski W., Preparation of n-butoxysilanes, Przem. Chem. 11 (1955), 198; РЖхим (1956), 3947.
H 69. Filler R., Some new phenyltrialkoxysilanes, J. Org. Chem. 19 (1954), 544; Chem. Abstr. (1955), 5346; РЖхим. (1955), 9541.
H 70. Friedel C., Crafts J. M., Sur un alcool nouveau dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium, Compt. rend. 61 (1865), 792.
H 71. Gerrard W., Kilburn D., Formation of tetraalkoxysilanes from alcohols containing a phenyl group, Research Correspondence 7 (1954) 57; Chem. Abstr. (1955), 13142; РЖхим. (1955), 18788.
H 72. Gerrard W., Tolcher P., Neopentyl chloride, J. Chem. Soc. (1954), 3640; Chem. Abstr. (1955), 11543; Ch. Zbtt. (1955), 1018.
H 73. Gluck B., Herstellung von höherpolymeren Kieselsäureester, Fr. pat. 957820 (1950); Ch. Zbtt. (1950), 2014.
H 74. Goodwin J. T., Hunter M. J., Reaction of organosilane, glycerol and glyceroldicarboxylic acid ester, U. S. pat. 2584341 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4852.
H 75. Goodwin J. T., Hunter M. J., Reaction of siloxane-glycerol ester with acid ester of dicarboxylic acid and glycerol, U. S. pat. 2584342 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4852.
H 76. Goodwin J. T., Hunter M. J., Reaction of polysiloxane with glycerol and then with dicarboxylic acid, U. S. pat. 2584343 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4852.
H 77. Goodwin J. T, Hunter M. J., Reaction of siloxane with glycerol-dicarboxylic acid ester and then with dicarboxylic acid, U. S. pat. 2584344 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4853.
H 78. Goubeau J., Mundiel R., Trichlorsilicon acetate, Z. anorg. allg. Chem. 272 (1953), 313; Chem. Abstr. (1954), 9313; РЖхим. (1955), 2113.
H 79. Gresham W. F., Polysilicates, U. S. pat. 2630446 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7257; Fr. pat. (1956), 8240. Ch. Zbtt. (1954), 2052.
H 80. Grimaux E., Sur quelques substances colloidales, Compt. rend. 98 (1884), 1434.
H 81. Haber Ch. P., Herstellung von Orthosilicaten, Fr. pat, 961808 (1950) Ch. Zbtt. (1951, I), 119.
H 82. Hahn W., Ueber die Bildung von spirocyclischen Kieselsäureestern aus Siliciumtetrachlorid und zweiwertigen Alkoholen, 389. Mitt. Ueber makromolekulare Verbindungen, Makromolekulare Chem. 11 (1953), 51; Ch. Zbtt. (1955), 10762; Chem. Abstr. (1955), 1711.
H 83. Hahn W., Ueber die Bildung von Kieselsäureestern aus Siliciumtetrachlorid und Cyanhydrinen, 390. Mitt. Ueber makromolekulare Verbindungen, Makromolekulare Chem. 11 (1953) 64; Ch. Zbtt. (1955), 10763; Chem. Abstr. (1955). 1541.

H 84. Hance Ch. R., Wagner G. H., Disproportionierung von Alkoxysilanen, U. S. pat. 2530367 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 1662.
H 85. Hopf H., Jost K., Mono-, Di- oder Trihalogenalkoxyhalogensilane, DBR pat. 833646 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 6603.
H 86. Hunter M. J., Organosilicon derivatives of cellulose. Can. pat. 507967 (1954); РЖхим. (1955), 41725.
H 87. Hunter M. J., Rauner L. A., A process for the preparation of silicon-containing silicon-modified alkyd resin copolymers, Brit. pat. 675076 (1952).
H 88. Hunter M. J., Rauner L. A., Herstellung von Organosiliciumharzen, Fr. pat. 1001741 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1369.
H 89. Hunter M. J., Rauner L. A., Mischpolymerisate aus einem Silan, einem Alkohol und einer Carbonsäure, DBR pat. 851854 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3484.
H 90. Hunter M. J., Rauner L. A., Phenylmethyldialkoxysilanepolyhydric alcoholdicarboxylic acid or anhydride reaction product, U. S. pat. 2628215 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5719; Ch. Zbtt. (1954), 2285; Fr. pat. 1023970 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 236; РЖхим. (1955), 36084.
H 91. Hunter M. J., Servais P. C., Alkoxyhydrosilanes, U. S. pat. 2626273 (1953); Chem. Abstr. (1953), 4129.
H 92. Hunter M. J., Servais P. C., Procédé de fabrication des alkoxyhydrosilanes, Fr. pat. 974364 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 2272.
H 93. Hunter M. J., Servais P. C., Procèdè de fabrication des composes organo-siliciés, Fr. pat. 974365 (1951).
H 94. Hunter M. J., Servais P. C., Production of alkoxy chlorosilanes, Can. pat. 507758 (1954); РЖхим (1955), 50167.
H 95. Hyde J. F., Cyclische siliciumorganische Verbindungen, DBR pat. 873085 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 417.
H 96. Hyde J. F., Curry J. W., Preparation of tetra-tert.-butoxysilane and tri-tert.-butoxyfluorosilane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3140; Chem. Abstr. (1956), 3216; РЖхим (1956), 12952.
H 97. Чашкин И. Г., Водородный обмен ацетилсиликата и конденсация его с бензальдегидом. Сборник статей общей химии 2 (1953), 1530; РЖхим. (1955), 387.
H 98. Chiang Yin-Yen, Darstellung von Aethylorthosilicat nach einer kontinuierlichen Methode, Acta chim. sinica 21 (1955), 33; Ch. Zbtt. (1956), 4107.
H 99. Iler R. K., Butoxy chlorosilanes; hydrolysis and condensation, Ind. Eng. Chem. 20 (1948), 705.
H100. Iler R. K., Method of esterifyling the surface of a silica substrate having a reactive silanol surface and product thereof. U. S. pat. 2657149 (1953); РЖхим (1956), 2297.
H101. Iler R. K., Silicic acid compositions, U. S. pat. 2408655 (1946); Chem. Abstr. (1947), 572; Ch. Zbtt. (1947), 925.
H102. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., Синтез элементоорганических соединений ароматического ряда взаимодействием арилсиланов с хлористым алюминием и галогенидами различных элементов, ЖОХ 23 (1953), 1547; РЖхим (1954); 19843.
H103. Johns F. B., Jr., Silicon compounds, U. S. pat. 2673870 (1954); Chem. Abstr. (1954), 7932.
H103a. Johns I. B., Silicon compounds, U. S. pat. 2680098 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4713.
H104. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Тетраацилоксисиланы в синтезе кетонов ряда селенофена, ДАН 102 (1955), 763; РЖхим (1956), 3957.
H105. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Белякова Е. В., Ацилоксисиланы в синтезе кетонокислот ряда тиофена, ДАН 102 (1955), 113.
H106. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Белякова Е. В., Ацилоксисиланы в синтезе кетонокислот ароматического ряда, ЖОХ 24 (1954), 1568; РЖхим (1955), 9478.

H107. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Тетраалкилоксисиланы в синтезе кетонов ряда тиофена и фурфурола, ДАН СССР 86, (1952) 337 Chem.Abstr. 8725 (1953).
H108. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Химия селенофена. II. Ацилирование 3,4-диметилселенофена тетрацилоксисиланами, ЖОХ 26 (1956). 930.
H109. Keeber W. H., Post H. W., Organosilicon compounds, Part 31. Sila compounds containing phosphorus, J. Org. Chem. 21 (1956), 509.
H110. Kerr R. W., Hobbs K. C., Substituted silyl derivatives of starch, Ind. Eng. Chem. (1953), 2542; Chem. Abstr. (1954), 3720; Ch. Zbtt. (1955). 8879.
H111. Кирсанов А. В., Левченко Е. С., Трелякова Г. С., Получение азотола А из смешанного ангидрида кремневой и 2,3-оксинафтойной кислот, Украинск. хим. ж. **19**, № 5 (1953), 504; РЖхим (1954), 23410.
H112. Knauf K. G., Ueber Alkoxysilane, Oligokieselsäuren und Alkoxygermane, Z. Vereines dtsch. Ingr. **95**, 31 (1953), 1074; РЖхим (1954), 23464.
H113. Kohlschütter H. W., Jackee G., Entwicklung eines 3-dimensionalen Atomverbandes in System Siliciumtetrachlorid—1,4-butandiol, Z. anorg. allg. Chem. 271 (1953), 185; Ch. Zbtt. (1954), 496.
H114. Kojima K., Tamura N., Honda M., Synthesis of silikoorthoester and its application as plasticizer, Chem. High Polymers, Japan, 11 (1954), 103; Chem. Abstr. (1956), 1361.
H115. Крешков А. П., Чивикова А. Н., О взаимодействии тетраэтоксисилана с глицератом кальция, ЖПХ 27 (1954), 1128; Chem. Abstr. (1955), 2924.
H116. Kuis J, Waterman H. I., Preparation of tetraphenoxysilane from a sintered silicon-copper mixture and phenol, Research 8 (1955), 52; РЖхим (1955), 43069; Chem. Abstr. (1956), 859; Ch. Zbtt. (1956), 4410.
H117. Kumada M., Interactions between methylchlorosilanes, acetylbromosilanes, and methylethoxysilanes, J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Sect. 55 (1952), 750; Chem. Abstr. (1955), 2999.
H118. Kumada M., Preparation of ethoxychlorosilanes and their alkyl derivatives by ethoxy-chlorine interconversions, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., Ser. C2 (1952), 139; Chem. Abstr. (1954), 11303.
H119. Kumada M., Hattori H., Cleavage of some ethers by halosilanes, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56 (1953), 269; Chem. Abstr. (1954), 10543; РЖхим (1956), 25736.
H120. Kumada M., Hattori H., Cleavage of some ethers by halogenosilanes, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., ser., C., 3 (1952), 77; Chem. Abstr. (1954), 7542.
H121. Kumada M., Kuriagawa M., Hexaalkyldisiloxanes, Japan. pat. 5625 (1954); Chem. Abstr. (1956), 5725.
H122. Kumada M., Terama K., Ethanolysis of silicon tetrachloride and methylation of tetraethylsilicate, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 54 (1951), 213; Chem. Abstr. (1953), 2581.
H123. Kumada M., Terama K., Preparation of ethoxychlorosilanes by chlorine-ethoxy interconversions, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55 (1952), 371; Chem. Abstr. (1954), 10545.
H124. Кузнецов-Тетисов Л. И., Милюкин А. И., Синтез и свойства этилового эфира ортокремневой кислоты, Труды Казанск. хим. технол. ин-та 17 (1952), 69; РЖхим (1954), 48094.
H125. Lanning F. C., Darstellung und Eigenschaften von Siliciumtetrapropionat, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1596; Ch. Zbtt. (1955), 7893.
H126. Lanning F. C., Preparation and properties of silicon tetrapropionate, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1596; Chem. Abstr. (1953), 8572.
H127. Lanning F. C., Silicon tetrabenzoate, J. Org. Chem. 19 (1954), 1171; РЖхим (1955), 43070; Chem. Abstr. (1956), 238.

H128. Larsson E., Acetoxysilanes, Trans. Chalmers Univ. Technol. Göteborg Sweden 115 (1951), 9, Chem. Abstr. (1953), 10469.
H129. Larsson E., Notiz über einige Reaktionsprodukte von Dimethyldiäthoxysilan mit einwertigen Phenolen, Ber. 86 (1953), 1382; РЖхим. (1954) 30598; Chem. Abstr. (1955), 1542.
H130. Larsson E., Some reaction products of dimethyldiethoxysilane a amino alcohols, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 898; Chem. Abstr. (195 10836; РЖхим (1955), 18787.
H131. Lasocki Z., Synthesis of methylethoxysilanes, Chem. Abstr. (1956), 3991.
H132. Law H. B., A technique for the making and mounting of fine mesh screens, R. Sci. Instr. 19 (1948), 879.
H133. Linke P., Stamm H., Alkoxy- und aryloxysilane, DBR pat. 862449 (1953), 862995 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 3477.
H133a. Martin R. W., Epoxy-substituted esters of silanes, U. S. pat. 2730532 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12108.
H134. Martin R. W., Frisch K. C., Condensation products of organosilanes and (hydroxy-methyl) benzenes, U. S. Pat. 2707191 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13691; Ch. Zbtt. (1956), 8497.
H135. Mehrotra R. C., Dealcoholation reactions of the alkoxides of group IV elements (replacement of OR by Cl), J. Indian Chem. Soc. Ind. and News Ed., 30 (1953), 731.
H136. Mehrotra R. C., Reaction of the alkoxides of silicon, titanium, and zirconium with hydrogen bromide, J. Indian Chem. Soc., Ind. and News Ed., 32 (1955), 759.
H137. Merill C. R., Organic nitrogen-base silicates, U. S. pat. 2689245 (1954); Chem. Abstr. (1955), 14796.
H138. Milton M. M., Schmitt A. C., Process of forming a silicocontaining hydrogel, U. S. pat. 2419272 (1944).
H139. Tert. -Alkoxysilane, Brit. pat. 656774 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 1919.
H140. Orthosilansäureester, U. S. pat. 2579414 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 417.
H141. Perfectionnements relatifs au silicate d'ethyle, Fr. pat. 1064961 (1954); Chimie et industrie 72 (1954), 713; РЖхим (1955), 44644.
H142. Silicon compounds, Brit. pat. 706288 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11839; U. S. pat. 2673870; Chem. Abstr. (1954), 7932.
H143. Morgan C. R., Higher alkyl orthosilicates, Brit. pat. 703451 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4011; J. Appl. Chem. (1956), i-703.
H144. Morgan C. R., Higher sec-alkyl orthosilicates, U. S. pat. 2643263 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5206.
H145. Morgan C. R., Olds W. F., Viscosity-temperature properties of alkylsilicates, Ind. Eng. Chem. (1953), 2592; Chem. Abstr. (1954), 3760; РЖхим (1955), 23872.
H146. Morrill V., Jr., Producing oxychlorides of silicon by thermal conversion of alkoxytrichlorosilanes, U. S. pat. 2633408 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7743; РЖхим (1954), 17261.
H147. Moschel W., Müller W., Telomer from trifluorochloroethylene and silicic acid ester, U. S. pat. 2690423 (1954); Chem. Abstr. (1954), 14300; Brit. pat. 702788; Chem. Abstr. (1954), 9111.
H148. Nagel R., Post H. W., XXII. Alkoxyl and aroxyl derivatives of vinyltrichlorosilane, J. Org. Chem. 17 (1952), 1382; Chem. Abstr. (1953), 12224; Ch. Zbtt. (1956), 6363.
H149. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Зеткин В. И., О некоторых ароматических и гидроароматических производных гексоксидисиланэтана, ДАН 87 (1952), 59.
H150. Nishikava K., Polymerized organic silicon compounds containing boron, Japan, pat. 3493 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7932.
H151. Nitzsche S., Carbonsäurederivate siliciumorganischer Verbindungen, DBR pat. 870554 (1953); Ch. Zbtt. 30 (1953), 4767.
H152. Nitzsche S., Pirson E., Herstellung von Alkoxy- und (oder)

Aryloxypolysiloxanen. DBR pat. 896414 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4503.

H153. Nitzsche S., Pirson E., Herstellung von Polycyklooxysiloxanen, DBR pat. 839868 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3160.

H154. Ôkawara R., Alkylalkoxypolysiloxanes, III. Lower members of the ethylmethoxypolysiloxanes with one to six silicon atoms, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 360.

H155. Ôkawara R., Ethylisopropoxypolysiloxanes, Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954), 582; Chem. Abstr. (1956), 1622.

H156. Ôkawara R., Preparation of ethylorthosilicate by a two-step method. Tech. Repts. Osaka Univ. 2 (1952), 119; Chem. Abstr. (1953), 4778.

H157. Ôkawara R., Preparation of ethylorthosilicate by a continuous method (using two packed columns). Tech. Repts. Osaka Univ. 3 (1953), 351.

H158. Ôkawara R., Ko, E., Watase, T., Preparation of ethyl polysilicate, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56 (1953), 785; Chem. Abstr. (1954), 12600.

H159. Ôkawara R., Hotta S., Shimura T., Lower members of diethoxycyclopolysiloxanes from diethoxydichlorosilane, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 541.

H160. Ôkawara R., Hotta S., Watase T., Hexaethoxy cyclotrisiloxane, J. Chem. Soc. Japan 75 (1954), 759.

H161. Ôkawara R., Chiang Y. Y., Watase T., Preparation of ethylpolysilicate. Tech. Repts. Osaka Univ. 4 (1954), 167; Chem. Abstr. (1955), 5189.

H162. Ôkawara R., Numa J., Watase T., Partial ethanolysis of ethyltrichlorosilane, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57 (1954) 118; Chem. Abstr. (1955), 11544.

H163. Ôkawara R., Numa Y., Watase T., Partial ethanolysis of ethyltrichlorosilane. Tech. Repts. Osaka Univ. 4 (1954), 391.

H164. Ôkawara R., Sakiyama M., Alkylalkoxypolysiloxanes. V. Lower membres of the vinylmethoxypolysiloxanes with one to five silicon atoms, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 367.

H165. Ôkawara R., Tanaka T., Hexamethoxydisilane, Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954), 119; РЖхим (1955), 31694; Chem. Abstr. (1956), 163.

H166. Ôkawara R., Tanaka T., Ishimaru I., Isopropoxypolysiloxanes, Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954), 45; Chem. Abstr. (1955), 7488.

H167. Ôkawara R., Tanaka T., Maruo K., Alkoxydisilanes, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 189.

H168. Orkin B. A., Hexaalkoxydisilanes, U. S. pat. 2612511 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8088.

H169. Orkin B. A., Hexaalkoxy and hexakis (alkylthio) disiloxanes, U. S. pat. 2626957 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6132.

H170. Orth H., Herstellung von Polyäthersiloxacycloacetalen. DBR pat. 924102 (1955), Ch. Zbtt. (1955), 6634.

H171. Patnode W. J., Lower alkylpolysiloxaneborates and their production. Can. pat. 492014 (1953), РЖхим (1955), 22528.

H172. Pedlow G. W., Miner C. Sh., Jr., Ester der orthokieselsäure, U. S. pat. 2566365 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 10101.

H173. Pedlow G. W., Miner C. S., Jr., Tert.-Alkoxychlorsilane. U. S. pat. 2566957 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 3802.

H174. Петров А. Д., Миронов В. И., Вдовин В. М., Синтез и свойства α-цианизопропоксисиланов. Известия АН СССР, ОХН (1955), 1122; Chem. Abstr. (1956), 11234.

H175. Herstellung von Kieselsäureestern. Швейц. пат. 261971 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I), 342.

H176. Condensed aryl silicates, Brit. pat. 727321 (1955); Chem. Abstr. (1955) 12035.
H177. Organic silicates, Austral. pat. 158332 (1954); РЖХим (1955), 44642.
H178. Production of arylsilicates, Austral. pat. 153657 (1953); РЖХим (1955), 44643.
H179. Production of organic silicates, Brit. pat. 713881 (1953); J. Appl. Chem. 5 (1955), 407; Chem. Abstr. (1955), 9326.
H180. Tetra alkyl aryl orthosilicate compositions, Austral. pat. 150793 (1953); РЖхим (1954), 26178.
H181. Pirani R., Agamennone M., Organic polysilicates, Ital. pat. 467303 (1951); Chem. Abstr. (1954), 14141.
H182. Proszt J., Lipovetz J., Nagy J., Szilikonole előallètáse alkoxiszilándeból, Magyar, Kèm. Lapja. 7 (1952), 347, 373.
H183. Radosavljevič S. D., Dragojevič M. D., Condensation products of dihydroxybenzenes with alkylchlorosilanes, I. Bull. Soc. Chim. Belgrade 20 (1955), 199; Chem. Abstr. (1956), 7074.
H184. Radosavljevic S. D., Jačović M. S., Dragojevic M. D., Condensation products of dihydroxybenzenes with alkylchlorosilanes, II. Bull. Soc. Chim. Belgrade 20 (1955), 273.
H185. Reuther H., Kinetics of the hydrolysis of triethoxysilane, Z. anorg. allg. Chem. 272 (1953), 122; Chem. Abstr. (1953), 5773.
H186. Ridge D., Todd M., Formation mechanisms of alkyl orthosilicates, J. Chem. Soc. (1949), 2637; Chem. Abstr. (1950), 2913.
H187. Roach J. R., Polyallylether compositions containing an orthosilicic acid ester, U. S. pat. 2477548 (1949); Chem. Abstr. (1949), 9538.
H188. Rodziewicz W., Preparation of orthosilicic esters in the gaseous phase, Roczniki Chem. 29 (1955), 284; Chem. Abstr. (1956), 4771; РЖхим (1956), 9853.
H189. Rodziewicz W., Jasinski T., Ethylphenylesters of orthosilicic acid, Roczniki Chem. 27 (1953), 332; Chem. Abstr. (1955), 2306; РЖхим (1954), 34166.
H190. Rochow E. G., Herstellung von Alkylhalogensilanen, Fr. pat. 966623 (1950); Chem. Zbtt. (1951), 653.
H191. Rochow E. G., Herstellung von $Si(OCH_3)_4$. Fr. pat. 948340; Ch. Zbtt. (1950 II), 226.
H192. Runge F., Zimmermann W., Organic-substituted silicic acid gels, J. prakt. Chem. 1 (1954—1955), 283.
H193. Rust J. B., Mac Kenzie Ch. A., Organic silicon derivatives, U. S. pat. 2625520 (1953) РЖхим (1955), 50558.
H194. Rust J. B., Spialter L., Esters of silicic acids, U. S. pat. 2650934 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10052; РЖхим (1955), 10424; Ch. Zbtt. (1954), 4038.
H195. Schmidt H. W., Schmeisser M., Jenker M., Production of esters or thioesters of inorganic acids, Brit. pat. 738703 (1953); J. Applied. Chem. (1956), *ii*-136.
H196. Rust J. B., Van Joy H. B., Acyloxysilanes, U. S. pat. 2634285 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6698.
H197. Shorr L. M., Alkoxysilanes, U. S. pat. 2698861 (1955); Chem. Abstr. (1955), 4328; Ch. Zbtt. (1956), 3152; РЖхим (1955), 50166.
H198. Shorr L. M., A new method of preparation for alkoxysilanes. J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1390; Chem. Abstr. (1955), 3794, РЖхим (1955), 45958.
H199. Schäfer H. G., Versuche zur Darstellung spezieller Kieselsäureester (Silicone) unter teilweisem Ersatź von Silicium durch Bor, Bergakademie Freiberger Forschh. 2 (1951), 19; Ch. Zbtt. (1952), 1017.
H200. Schmeisser M., Jenkner H., Herstellung von Kieselsäureestern, DBR pat, 892438 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 6828.
H201. Schmeisser M., Jenkner H., Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride, 3. Mitt. Reaktion von SiF_4, BF_3 und AsF_3 mit Äthylenoxyd, Z. Naturforsch. 76 (1952), 583; Ch. Zbtt. 38 (1953), 5995.

H202. Schmidt F., Cross-linking reactions with esters of orthotitanic acid and other metal alkoholates, Angew. Chem. 24 (1952), 536.
H203. Schmulder F. D., Ueber Polyacetale des Formaldehyds mit Methylsilanolen, Z. Vereines dtsch. Ingr. 96 (1954), 940; РЖхим (1955), 7534.
H204. Schreiber R. S., Herstellung von Estern von fluorsubstituierter Orthokieselsäure, Can. pat. 464492 (1950); Ch. Zbtt. (1950), 2614.
H205. Schwarz R., Baronetzki E., Schoeller K., Silicose. New compounds of silicic acid derivatives with monosaccharides, Angew. Chem. 68 (1956), 335.
H206. Schwarz R., Knauff K. G., Silicic acids, X. Alkoxysilanes and oligosilicic acids (and their esters), Z. anorg. allg. Chem. 275 (1954), 176; Chem. Abstr. (1955), 15725; РЖхим (1955), 7507.
H207. Schwarz R., Kuchen W., Silicic acids, XII. 2 : 2'-Dihydroxydiphenylas an ester component, Z. anorg. allg. Chem. 279 (1955), 84; Chem. Abstr. (1956), 3336.
H208. Schwarz R., Kuchen W., Silicic acids, IX. Some new esters of orthosilicic acid, Ber. 86 (1953) 1144; Chem. Abstr. (1954), 10647; РЖхим (1954), 32405.
H209. Orthosilicate-polyalcohol condensation products, Brit. pat. 717408 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2780.
H209a. Production of siliceous dispersions, Brit. pat. 647528 (1947); Brit. Abstr. B-11 (1951), 437.
H210. Simons P., Jonas H., Noll W., Herstellung von polykieselsäurehaltigen Verbindungen, DBR pat. 897627 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8681.
H211. Simons P., Noll W., Herstellung von Organopolysiloxanen, DBR pat. 895650 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 1841; РЖхим. (1955), 44647.
H212. Simpson W., Herstellung von Alkoxysilanen, Fr. pat. 950449 (1949); Ch. Zbtt. (1949), 137; Дополнение 58418 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 10345.
H213. Singer R., Gross H., Ueber polymere Kieselsäureester und Kieselsäuren, Ann. 488 (1931), 56.
H214. Smith B., Silicoörganic compounds, Doktorsavhandl. Chalmers Tek. Högskola 6 (1951), 154; Chem. Abstr. (1955), 909.
H215. Sowa F. J., Herstellung von Organosiliciumfluoriden, Fr. pat. 960180 (1950); Ch. Zbtt. (1950), 2614.
H216. Шихиев И. А., Комаров Н. В., Исследование в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Синтез кремнеорганических ацеталей на основе винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана, кремнеорганических спиртов и силанола, ДАН 108 (1956) 279.
H216a. Шихиев И. А., ДАН АзССР 11 (1955), 243.
H217. Speier J. L., Jr., Alkoxysilane, U. S. pat. 2626272 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1418.
H218. Speier J. L., Jr., Grignard reagents of organoalkoxysilanes, U. S. pat. 2640067 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5206.
H219. Speier J. L., [2-(*o*-Chlorophenoxy)ethoxy]-trimethylsilanes, U. S. pat. reissue 23654 (1953); A reissue of U. S. pat. 2584752 (1952).
H220. Spencer W. F., Gieseling J. E., Organic derivatives of montmorillonite, J. Phys. Chem. 56 (1952), 751; Chem. Abstr. (1952). 8928.
H221. Sprung M. M., Nelson I. S., Trimethylsilyl derivatives of polyols, J. Org. Chem. 21 (1956), 1750; Chem. Abstr. (1956), 11235.
H222. Stafford M. M., Stabilisieren von Polyvinylchlorid mit $(R_3SiO)P_6$. Can. pat. 467158 (1950); Ch. Zbtt. (1950), 2495.
H223. Staudinger H., Hahn W., Herstellung von monomeren und bezw. oder polymeren Kieselsäureestern, DBR pat. 937920 (1956); Ch. Zbtt. (1956), 6534.

H224. Staudinger H., Hahn W., Versuche zur Darstellung von polymeren Kieselsäureestern, 388. Mitt. über makromolekulare Verbindungen, Makromolekulare Chem. 11 (1953), 24; Ch. Zbtt. (1955), 10528; Chem. Abstr. (1954), 7469.

H225. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. 2. Винилирование водородсодержащих галоидсиланов и алкилдигалоидсиланов контактным способом, Известия АН СССР. ОХН (1956), 1150.

H225a. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Рогов В. М., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. 6. Получение вторичных диалкил-(арил)хлорсиланов, диалкил-(арил)силанов и некоторые их превращения: Известия АН СССР. ОХН (1956), 1062.

H226. Шостаковский М. Ф., Андрианов К. А., Шихиев И. А., Кочкин Д. А., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Синтез метил-, этил- и изопролилтриэтилсиланацеталей. ДАН СССР 93 (1953), 681; РЖхим (1954), 23444.

H227. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Власов В. М., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Сообщение I. Синтез и некоторые свойства 2-хлорэтокситриалкил(арил)-силанов. Известия АН СССР. ОХН (1954), 1120; РЖхим (1955), 34533.

H227a. Шостаковский М. Ф., Кондратьев Х. И., Исследование в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений, 4. Синтез метил-, этил- или (пропил-) изопропилдиметилфенилсилилацеталей, Известия АН СССР, ОХН (1956), 811.

H228. Шостаковский М. Ф., Кондратьев Х. И., Беляев В. И., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Синтез *н*-бутил, изобутил-, вторично-бутил- и третично-бутилдиметилфенилсиланацеталей, ДАН СССР 100 (1955), 287; РЖхим (1955), 28988.

H228*a*. Шостаковский М. Ф., Малиновский М. С., Романцевич М. К., Кочкин Д. А., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. 3. О взаимодействии окиси пропилена с алкил-(арил)-хлорсиланами, Известия АН СССР, ОХН (1956), 632.

H229. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Беляев В. И. Исследования в области кислородсодержащих кремнийорганических соединений, V. Получение кремнийорганических ацеталей, ЖОХ 26 (1956), 706.

H230. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Кочкин Д. А., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих соединений. Сообщение 1. Синтез кремнийорганических ацеталей. Известия АН СССР, ОХН (1953), 941; РЖхим (1954), 23443.

H231. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Кочкин Д. А., Синтез кремнийорганических ацеталей. Известия АН СССР. ОХН (1953), 837; Chem. Abstr. (1955), 5274.

H232. Takatani T., Silicic acid esters. I. The hydrolysis of ethyl silicate, 1. The dimer and trimer, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), 409; Chem. Abstr. (1953), 10460.

H233. Takatani T., Silicic acid esters. II. Hydrolysis of ethylsilicate (2). Hydrolysis of dimer and trimer, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74 (1953), 890; Chem. Abstr. (1955), 3784; РЖхим (1956), 25732.

H234. Takatani T., Silicic acid esters, III. Hydrolysis of ethylsilicate (3), J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74 (1953), 892; РЖхим (1956), 25733; Chem. Abstr. (1956), 3784.

H235. Takatani T., Silicic acid esters. IV. Viscosity of ethyl silicate and its polyme[illegible] J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74 (1955), 3785; РЖхим (1[illegible] 25734.

H236. Takatani T., Silicic acid esters, V. Physical properties of the aliphatic alkyl esters, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74 (1953), 948; Chem. Abstr. (1955), 3785; РЖхим (1956), 25735.
H237. Takatani T., Silicic acid esters, VI. Hydrolysis of methyl and ethyl silicate, VII. Allyloxy- and *o*-allylphenoxyderivatives of silane, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76 (1955), 7, 9.
H238. Takatani T., Silicic acid esters, VIII. Hydrolysis of n-butyl and isoamyl silicate, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76 (1955), 697.
H239. Tamborski Ch., The preparation and properties of certain alkoxy derivatives of methyltrichlorosilane and vinyltrichlorosilane, Univ. Microfilms Publ. 5448, 95; Dissertation Abstr. 13 (1953), 478; Chem. Abstr. (1953), 12223.
H240. Tamborski Ch., Post H. W., XXVII. Derivatives of methyltrichlorosilane, J. Org. Chem. 17 (1952), 1400; Chem. Abstr. (1953), 12225.
H241. Топчиев А. В. Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Получение гексаалкоксипроизводных циклотриметилентрисилана ДАН СССР 103 (1955), 95; РЖхим (1956), 9850.
H242. Trautman Ch. E., Organosiliconphosphorus condensation products, U. S. pat. 2488449 (1949).
H243. Triggs W. W., Herstellung von kondensierten Arylsilicaten, Fr. pat. 1008820 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9639.
H244. Triggs W. W., Orthosilicate esters, Brit. pat. 713881 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2780.
H245. Tyler L., Herstellung eines copolymeren Polyesters, DBR pat. 867301 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 4294.
H246. Upson R. W., Herstellung von polymeren Produkten aus Organosilanolen und Borsäuren, U. S. pat. 2517945 (1950); Ch. Zbtt. (1951, 1), 2662.
H247. Ван Бао-жень, Хуан Чжи-тан, Сунь Шу-мэнь, Люй Шу-ин. К вопросу о получении этилового эфира ортокремневой кислоты, Хуасюэ сюэбао 20 (1954), 148; РЖхим (1955), 45959.
H248. Vavruška M., Bažant V., Nepřetrzitá automatická esterifikace nízkovroucích halogenidů prvků, III., IV., V. skupiny alkoholy a fenoly. přihl. PV 755—54 (1954); Chem. Listy 48 (1954), 1598; РЖхим (1955), 40191; Chem. Abstr. (1956), 14633; Ch. Zbtt. (1956), 6928.
H249. Вольнов Ю. М., ЖФХ 29 (1955), 1646.
H250. Вольнов Ю. М., Глезер П. М., Райкина Т. И., Взаимодействие некоторых хлоридов элементов IV группы с ацетоуксусным эфиром. Сборник статей общей химии 2 (1953), 976; РЖхим. (1956), 897.
H251. Воронков М. Г., Кремнеорганические эфиры фосфорной кислоты. Трис-(триалкилсилил)-фосфаты, ЖОХ 25 (1955), 469; РЖхим (1955), 37356.
H252. Alkoxy-, aryloxy- and acyloxymethylpolysiloxanes. Brit. pat. 707564 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11839; Rubber Abstr. 32 (1954), 367; РЖхим (1956), 2295.
H253. Manufacture of polyacyloxy-siloxanes, Brit. pat. 708073 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 3749; РЖхим (1955), 53688.
H254. Manufacture of polyalkoxy-, polyaryloxy-or polyacyloxy-siloxanes, Brit. pat. 707587 (1954); Rubber Abstr. 32 (1954), 367; РЖхим (1956), 2295.
H255. Wiberg E., Kruerke N., Cleavage of silicon-oxygen bonds by boron halides, I. Reaction of boronhalides with alkyl silicates, Z. Naturforsch. 86 (1953), 608; Chem. Abstr. (1954), 4346; Ch. Zbtt. (1954), 8529.
H256. Wolffhardt E., Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäureestern, DBR pat. 913769 (1954); Chem. Zbtt. (1955), 216; РЖхим (1955), 50165.
H257. Wolinski L,. Tieckelman H., Post H. W., 18. Mitt. Die Darstellung und Eigenschaften von Vinyltrialkoxysilanen, J. Org. Chem. 16 (1951), 1768.
H257a. Wright J. R., Silicate esters, U. S. pat. 2727054 (1955); Chem. Abstr. (1956),12096.

H258. Yamada S., Yasunaga E., Alkylalkoxysilanes, arylalkoxysilanes and aralkylalkoxysilanes, Japan. pat. 286 (1951); Chem. Abstr. (1953), 3334.
H259. Zeitler V. A., Brown C. A., Tetrakistrifenylsiloxytitan, Abstr. 128th. Meeting Amer. Chem. Soc. (1955), 49R, 116.

I. Дополнительная литература к главе 8

I 1. Anderson H. H., Äthylsiliciumisocyanate. Monopropylsiliciumisocyanate und isothiocyanate, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 196; Ch. Zbtt. (1954), 2378.
I 2. Anderson H. H., Exchange reactions in volatile isocyanates of silicon, germanium and phosphorus, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1576; РЖхим (1956), 9856.
I 3. Anderson H. H., Rückverteiliung in Halogensilanen und Alkylhalogensilanen; Alkyljodchlorsilane und Dimethylisocyanatochlorsilan, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 5804; Ch. Zbtt. (1955), 9546.
I 4. Anderson H. H., Fischer H., Methylsilicon esters. Esters in an organosilicon «conversion series», J. Org. Chem. 19 (1954), 1296; Chem. Abstr. (1956), 164; РЖхим. (1956), 25737.
I 5. Aylett B. J., Emeléus H. J., Phosphine and arsine derivatives of monosilane, J. Inorg. Nuclear Chem. 1 (1955), 187.
I 6. Aylett B. J., Emeléus H. J., Maddock A. G., New volatile compounds of silicon, Research 6 (1953), 303; РЖхим (1954), 12584; Chem. Abstr. (1953), 8570; Ch. Zbtt. (1954), 496.
I 7. Батуев М. И., Шостаковский М. Ф., Беляев В. И., Матвеева А. Д., Дубова Е. В., Исследование химических и физических свойств гидроксильной группы триметилсиланола, ДАН СССР 95 (1954), 531; Chem. Abstr. (1955), 6089.
I 8. Benkeser A. R., Foster D. J., The reaction of sodium with organosilanes at elevated temperatures, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5314; Chem. Abstr. (1954), 4458; Ch. Zbtt. (1955), 567.
I 8a. Binkhofer L., Ritter A., New organosilicon compounds: silicoamino-acids and silazanecarboxylic esters, Angew. Chem. 68 (1956), 461.
I 9. Bluestein B. A., Herstellung von Organosiliciumverbindungen $R_nSi(NCO)_{4-n}$ Fr. pat. 967528 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 1804.
I 10. Beederveld H., Skuns C. H., Waterman H. J., The preparation of some 1,2,3-tris(trialkylsiloxy) propanes, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 72 (1953), 706; Chem. Abstr. (1954), 9908; Ch. Zbtt. (1954), 8790.
11. Breederveld H., Waterman H. J., Preparation of tetrakis-(diethylamino)silane, Research correspondence 6 (1953), 18; Chem. Abstr. (1954), 6374.
I 12. Breederveld H., Waterman H. J., Preparation of tetrakis (tert-butylamino)silane, Research (London) 6 (1953), 48; Chem. Abstr. (1954), 10545.
I 13. Breederveld H., Waterman H. J., Reaction of tert-butylamine with silicon tetrachloride, Research Correspondence 6 (1953), 435; Chem. Abstr. (1954), 9314; Ch. Zbtt. (1954), 4141.
I 14. Breederveld H., van Thoor T. J. W., Waterman H. J., Reaction of hexachlorodisilane with diethylamine, Research 7 (1954), 529; РЖхим (1956), 25738.
I 15. Breederveld H., Waterman H. J., Substitution of chlorine in hexachlorodisiloxane by diethylamino groups, Research (Supplement) 5 (1953), 35; РЖхим (1954), 14522; Chem. Abstr. (1956), 9283.
I 16. Breederveld H., Waterman H. J., Substitution of chlorine in octachlorotrisiloxane by diethylamino groups, Research Corresrpondence 6 (1953), 41. Chem. Abstr. (1954), 9313; РЖхим (1954), 34165.

I 17. Breederveld H., Waterman H. J., Substitution of chlorine in silicon tetrachloride by dimethylamino, diethylamino, and piperidino groups, Research (London) 5 (1952), 537; Chem. Abstr. (1953), 3169.
I 18. Breederveld H., Waterman H. J., Substitution of chlorine in silicon tetrachloride by diisopropylamino and ethylanilino groups, Research (London) 7 (1954), 5; Chem. Abstr. (1955), 2307; РЖхим (1955), 2114; Ch. Zbtt. (1956), 6645.
I 19. Methyl-substituted 1,3-disiloxanediols, U. S. pat. 2600307; Chem. Abstr. (1953), 1727.
I 20. Brook A. G., Gilman H., Cleavage of hexaphenyldisilane by sodium and lithium, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 278; Chem. Abstr. (1955), 9537; РЖхим. (1955), 2111.
I 21. Brook A. G., Gilman H., Formation of tetraarylsilanes from the reaction of triarylsilylmetallic compounds, III. Reactions with triarylmethanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2338; РЖхим (1956), 25730; Ch. Zbtt. (1956), 8609.
I 22. Brook A. G., Gilman, H., Formation of tetraarylsilanes from the reactions of triarylsilyl metallic compounds, II. Reactions with triarylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2333; Chem. Abstr. (1955), 8163; Ch. Zbtt. (1956), 8609.
I 23. Brook A. G., Tai K. M., Gilman H., Reactions of triphenylsilyl-lithium with stilbene, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6219; Chem. Abstr. (1956), 8591.
I 24. Бугоркова А. А., Петрова Л. Н., Родионов В. М., Роданирование непредельных соединений, I. Роданирование непредельных углеводородов и кремнеуглеводородов, ЖОХ 23 (1953), 1808; РЖхим (1955), 31505.
I 25. Burkhard Ch. A., Alkalisalze von Organosiliciumverbindungen, U. S. pat. 2583322 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 6603.
I 26. Неорганические синтезы, III 1952, стр. 61.
I 27. Burkhard Ch. A., Sels alkalins d'organosilicones, Fr. pat. 1061613 (1954); Chimie et industrie 72 (1954) 725; РЖхим (1955), 44650.
I 28. Alkoxysilanols and alkoxysiloxanols, Brit. pat. 709346 (1954); Chem. Abstr. (1955), 10359; Ch. Zbtt. (1954), 10345.
I 29. Cooper G. D., Organosilicon mercaptans, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 2500; Chem. Abstr. (1955), 8792; Ch. Zbtt. (1955), 793 РЖхим (1955), 37347.
I 30. Cooper G. D., Sulphur-containing silanes, U. S. pat. 2719165 (1955); Chem. Abstr. (1956), 8709.
I 31. Чернышев Е. А., Петров А. Д., Синтез хлорангидридов кремнезамещенных этилфосфиновых кислот, ДАН СССР 105 (1955), 282; Chem. Abstr. (1956), 11283.
I 32. Чугунов В. С., Синтез и свойства гексафенилдисилазана и гекса-*п*-толилдисилазана, ЖОХ 24 (1954), 868; РЖхим (1955), 37352.
I 33. Чугунов В. С., Синтез и свойства некоторых α-нафтиламино- и β-нафтиламиносиланов, ЖОХ 23 (1953), 777; Chem. Abstr. (1954), 4461.
I 34. Decker R., Holz H., Herstellung von Trimethylsilanol, Fr. pat. 1009560 (1952); Ch. Zbtt. (1955), 4698.
I 35. Di Giorgio P. A., Sommer L. H., Whitmore F. C., Diäthylsilandiol, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 344; Ch. Zbtt. (1948), 542.
I 36. Долгов Б. Н., Харитонов Н. П., Воронков М. Г., Реакции триэтилсилана с аммиаком и аминами, ЖОХ 24 (1954), 678; РЖХим (1955), 522.
I 37. Improvements in or relating to organosilicon amines, Brit. pat. 709691 (1954).
I 38. Improvements in or relating to organosilylamines, Brit. pat. 686068 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 94; РЖхим (1954), 17263; Chem. Abstr. (1954), 3385.

I 39. Eaborn C., Organosiliciumverbindungen, 2. Mitt. Eine «Umwandlungsreihe» für siliciumorganische Halogenide, Pseudohalogenide und Sulfide, J. Chem. Soc. (London) 1949, 2755; (Ch. Zbtt. (1955), 4083.
I 40. Eaborn C., Organosilicon compounds, XIV. Reaction between trisubstituted silanes and silver perchlorate, J. Chem. Soc. (1955), 2517; Ch. Zbtt. (1956), 5793.
I 41. Eaborn C., Hartshorn V. H., Mesomorphism of diisobutylsilanediol, J. Chem. Soc. (1955), 549; Chem. Abstr. (1955), 7948; Ch. Zbtt. (1956), 968.
I 42. Eaborn C., Parker S. H., Organosilicon compounds, VIII. (Trimethylsilylmethyl) benzoic acids, J. Chem. Soc. 1954, 939.
I 43. Elliot J. R., a Boldebuch E. M., The photochemical chlorination of methylsilicones, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1853; Chem. Abstr. (1953), 5804.
I 44. Emeléus H. J., MacDiarmid A. G., Maddock A. G., Sulphur and selenium derivatives of monosilane, J. Inorg. Nuclear Chem. 1 (1955), 194.
I 45. Fertig J., Gerrard W., Formation of trimethylsilylphosphorodichloridate, Chem. and Ind. (1956), 83.
I 46. Frisch K. C., Goodwin P. A., Unsaturated siloxanediols, U. S. pat. 2678938 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4713.
I 47. Frisch K. C., Wolf M., Cyanoalkoxysilanes, J. Org. Chem. 18 (1953), 657; Chem. Abstr. (1954), 6957.
I 48. Fritz G., New hydrogen compounds of silicon and phosphorus, silylphosphine, $SiH_3 \cdot PH_2$, Z. Naturforsch. 86 (1953) 776; Chem. Abstr. (1954), 5704; РЖхим. (1955), 5450.
I 49. Fritz G., Preparation, properties and reactions of silylphosphine, Z. anorg. allg. Chem. 280 (1955), 332.
I 50. Fukukawa S., Kohama S., Preparation of sodium trimetlhylsilanolate, Science and Ind. (Japan) 29 (1955), 70; Chem. Abstr. (1955), 13888.
I 50a. Fukukawa S., Products from phenylsilicone by alkaline cleavage, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58 (1955), 940; Chem. Abstr. (1956), 12523.
I 51. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., Dialkylsilanediols, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1585; Chem. Abstr. (1955), 5273.
I 52. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., Reaktionen des Di-tert.-butoxydiaminosilanes, 36. Mitt. Ueber Organosiliciumverbindungen, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 6308; Ch. Zbtt. (1954), 8555.
I 53. Gilman H., Wu T. C., Formation of triphenylsilane from reactions involving triphenylsilylpotassium, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2509; РЖхим (1954), 12743; Chem. Abstr. (1955), 6162.
I 54. Gilman H., Wu T. C., Reactions of triphenylsilylpotassium with benzophenon and with 4,4′-dimethylbenzophenon, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2935; РЖхим (1955), 2112; Chem. Abstr. (1954), 7566.
I 55. Gilman H., Wu, T. C., Reaction of triphenylsilylpotassium with formaldehyde, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2502; Chem. Abstr. (1955), 8843; Ch. Zbtt. (1955), 798; РЖхим (1955), 11726.
I 56. Gilman H., Wu T. C., Triphenylsilylpotassium, J. Org. Chem. 18 (1953), 753; Chem. Abstr. (1954), 6982; РЖхим (1954), 35873.
I 57. Grubb W. T., Osthoff R. C., Physical properties of organosilicon compounds, II. Trimethylsilanol and triethylsilanol, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2230; Chem. Abstr. (1953), 9088.
I 58. Gustus E. L., Cheronis N. D., Organosilamine (Aminosilane). U. S. pat. 2579418 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 131.
I 59. Hyde J. F., Silanol derivatives of the dimethyl substituted organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2166; Chem. Abstr. (1954), 5080; РЖхим (1954), 19840.

I 60. Hyde J. F., Johannson O. K., Daudt W. H., Fleming R. F., Laudenslager H. B., Roche M. P., Sodium and potassium salts of triorganosilanols, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 5615; Chem. Abstr. (1955), 914; РЖхим (1955), 26248; Ch. Zbtt. (1956), 6374.
I 61. Cheronis N. D., Organosilicon-ammonia compounds, U. S. pat. 2579416 (1951).
I 62. Cheronis N. D., Gustus E. L., Organosilicon-ammonia compounds, U. S. pat. 2579417 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2850; Ch. Zbtt. (1953), 6777.
I 63. Irigai S., Silicon compound, Japan. pat. 1109 (1951); Chem. Abstr. (1953) 5438.
I 64. Johannson O. K., Alkyl(dialkylamino)silanes, Brit. pat. 629483 (1949); Chem. Abstr. (1950), 3518.
I 65. Kantor S. W., Dimethylsilanediol, U. S. pat. 2717258 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1893; Шведск. пат. 148217.
I 66. Kantor S. W., The hydrolysis of methoxysilanes. Dimethylsilandiol, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2712; Chem. Abstr. (1954), 8169; РЖхим (1954), 21652.
I 67. Kautsky H., Siebel H. P., Alkylamino u. Alkoxysiloxane, Z. anorg. allg. Chem. 273 (1953), 113; Ch. Zbtt. 125 (1954), 2934; Chem. Abstr. (1954), 10539; РЖхим (1956), 25739.
I 68. Klemm W., Struck M., Notiz über die Verbindungen zwischen Lithium und Silicium, Z. anorg. allg. Chem. 278 (1955), 117.
I 69. Kohl Ch. F., Jr., Silanole, U. S. pat. 2640063 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4503.
I 70. Larsson E., N-Substituted dibutoxydiaminosilanes, Kgl. Fysiograf. Sällskap Lund Förh. 24 (1954), 145; Chem. Abstr. (1956), 791; Ch. Zbtt. (1956), 1567.
I 71. Larsson E., Productions of the reactions of some n-butoxychlorosilanes with ammonia and ethylamine, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 1084; РЖхим. (1955), 31695; Chem. Abstr. (1955), 10836.
I 72. Larsson E., The reaction products of *n*-butoxytrichlorosilane with primary amines, Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund Förh. 24 (1954), 149; Chem. Abstr. (1956), 791.
I 73. Larsson E., Tributoxyaminosilane and related compounds, Kgl. Fysiograf. Sällskap Lund Förh. 24 (1954), 139; Chem. Abstr. (1956), 790; Ch. Zbtt. (1956), 1566.
I 74. Larsson E., Über die Reaktionsprodukte von *n*-Butoxytrichlorsilan mit primären Aminen, Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund Förh. 24 (1954), 1; Ch. Zbtt. (1956), 1567.
I 75. Larsson E., Bjellerup L., The reaction of diphenyldichlorosilane with ammonia and amines, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 995; Chem. Abstr. (1955), 3866.
I 76. Larsson E., Marin R., Notiz über die Reaktion zwischen Trialkylaminosilanen und Schwefelwasserstoff, Acta Chem. Scand. 5 (1951), 964; Ch. Zbtt. (1954), 6211.
I 77. Larsson E., Marin R. E. F., Organosilicon compounds containing one or more silicon-sulfur linkages, Шведск. пат. 138357 (1952); Chem. Abstr. (1954), 2761.
I 78. Larsson E. Smith B., Über einige N-substituierte Dimethyldiaminosilane u. verwandte Verbindungen, Acta Chem. Scand. 3 (1949), 487; Ch. Zbtt. (1950), 1807.
I 79. Lucas G. R., Martin R. W., Herstellung von Methyldisiloxandiolen, Fr. pat. 1041648 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 215.
I 80. Lucas G. R., Martin R. W., Tetramethyldisiloxane-1,3-diol, U. S. pat. 2600307 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9633.
I 81. Миронов В. Ф., Погонкина Н. А., Синтез и превращения кремнеорганических роданидов и меркаптанов, Известия АН СССР, ОХН (1956), 707.

I 82. McBride J. J. Jr., Beachell H. C., Methylisocyanosilanes, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5247; Chem. Abstr. (1953), 8011; Chem. Zbtt. (1955), 1021.
I 83. A process for the manufacture of silazanes, Brit. pat. 737229 (1953).
I 84. Миронов В. Ф., Петров А. Д., Погонкина Н. А., Цианоэтилирование кремнийорганических аминов, Известия АН СССР, ОХН (1955), 768.
I 85. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Мачус Ф. Ф., Получение дифенилсиландиола, ДАН СССР 93 (1953), 495; РЖхим (1955), 521.
I 85a. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров С. С. Гарнитуская Г. В., Синтез соединений с силазановыми звеньями, ДАН СССР 109 (1956), 787.
I 86. Noll, J. E. :Synthesis of silylmethyl thiocyanates and isothiocyanates. J. Am. Chem. Soc. 77(1955),3149, Chem. Abstr.(1956,) 3216.
I 87. Ôkawara R., Hashitani K., Watase T., Dialkylsilanediol, Bull. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 26 (1953), 279; Chem. Abstr. (1954), 5081; РЖхим (1954), 39507.
I 88. Panckhurst D. J., Wilkins C. J., Craighead P. W., Products from the high-temperature reaction between silicon tetrachloride and hydrogen sulphide, J. Chem. Soc. (1955), 3395.
I 89. Reynolds J. E., Untersuchungen über Siliciumverbindungen, VI. Über Silikodiphenyldiimid und silikotriphenylguanidin, Proc. Chem. Soc. 16 (1900), 133; Ch. Zbtt. (1900, 11), 193.
I 90. Richter F. P., Orkin B. A., Reaction products of organosilicohalides with organodithiols and diselenyl substituted organic compounds, U. S. pat. 2590039 (1952); Chem. Abstr. (1952), 5892.
I 91. Robison R., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon Part XVIII. Dibenzylsilicanediol and its anhydroderivative, J. Chem. Soc. 101 (1912), 2142; Proc. Chem. Soc. 28 (1912), 245; Chem. Abstr. (1913), 977.
I 92. Robison R., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part XIX. The preparation and properties of some silicane-diols of the type $SiR_2(OH)_2$, J. Chem. Soc. 101 (1912), 2156; Proc. Chem. Soc. 28 (1912), 245; Chem. Abstr. (1913), 977.
I 93. Roquet R., Ancey-Moret M. F., Sulfids of silicon, Bull. Soc. chim. France (1954), 1038; Chem. Abstr. (1955), 7429.
I 94. Schrader G., Arsen-Silicium- und Borpolyaminverbindungen, DBR pat. 870275 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 9633.
I 95. Schumb W. C., Bernard W. J., Thiochlorides of silicon, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 862; Chem. Abstr. (1955), 8021.
I 96. Schumb W. C., Lefever R. A., Ammonolysis of hexachlorodisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 5882; РЖхим (1955), 45961.
I 97. Schumb W. C., Towle L. H., The partial ammonolysis of silicon tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 6085; Chem. Abstr. (1954), 3834; РЖхим (1955), 3834.
I 98. Sommer L. H., Triorganosilylamine, U. S. pat. 2634283 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 3333.
I 99. Sowa F. J., Herstellung von org. Siziumverbindungen, Fr. pat. 959099; Ch. Zbtt. (1950), 1744.
I100. Šostakovskij M. F., Koĕkin D. A., Oxygen containing organosilicon compounds, Preparation of diethylphenylchlorosilane, diethylphenylsilanol, tetraethyldiphenyldisiloxane, and some of their transformations, Industria y química (Buenos Aires) 17 (1955), 276, 304; Chem. Abstr. (1956), 7079.
I101. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Исследования в области кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Получение диэтилфенилсиланхлорида, диэтилфенилсиланола, тетраэтилдифенилдисилоксана и некоторые их превращения, ДАН СССР 95 (1954), 821; РЖхим (1954), 46331.

I 102. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Рогов В. М., Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих соединений. Сообщение 2. О взаимодействии диэтил- и дифенилсиландиолов с виниловыми эфирами, Известия АН СССР, ОХН (1955), 953; РЖхим (1956), 25731.

I 103. Шостаковский М. Ф., Кочкин А. Д., Шихиев И. А., Власов В. М., Исследования в области кислородсодержащих кремнийорганических соединений, VII. Синтез и некоторые превращения силанолов, ЖОХ 25 (1955), 622; РЖХим (1955), 45960.

I 104. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Кочкин Д. А., Беляева В. И., Исследование в области кислородсодержащих кремнийорганических соединений, III. Получение триметил- и триэтилсиланов и их превращения, ЖОХ 24 (1954), 2202; РЖхим (1955), 43071.

I 105. Tyler L. J., Phenylsilanetriol, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 770; РЖхим (1955), 43072; Chem Abstr. (1956), 1644.

I 106. Власов В. М., Исследования в области превращений простых виниловых эфиров и силанолов, Автореферат диссерт. на степень кандидата хим. наук; РЖхим (1955), 14053.

I 107. Вольнов Ю. Н., Соединения хлористого кремния с ацетанилидом и ацетотолуидидами, Сборник статей общей химии 2 (1953), 979; РЖхим (1955), 523.

I 108. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Роданзамещенные силаны, ЖОХ 24 (1954), 1082; РЖхим (1955), 40190, ЖОХ 24 (1954), 1079; Chem. Abstr. (1956), 6298.

I 109. Voss H., Ueber die Reaktionen von Siliciumtetrahalogeniden mit tertiären organischen Basen, Z. Vereines dtsch. Ingr. 96 (1954), 1020; РЖхим (1955), 11743.

I 110. Trimethylsilanol and trimethylsilyl ether, Brit. pat. 735101 (1955); Chem. Abstr. (1956), 7844.

I 111. Wannagat M., Schwarz R., Compounds of silicon tetrahalides with aromatic N-heterocycles, Z. anorg. Chem. 277 (1954), 73; РЖхим (1955), 18789.

I 112. Warrick E. L., Dimethylpolysiloxandiole, U. S. pat. 2607792 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 4504.

I 113. Warrick E. L., Polydimethylsiloxanediols, Brit. pat. 671579 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3869.

I 114. Warrick E. L., Herstellung von Dimethylpolysiloxandiolen, DBR pat. 854580 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 4294.

I 115. Weigel F., Heterocyclisch substituierte Siliciumverbindungen, DBR pat. 886456 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 9322.

I 116. Weigel F., Knoll K., Verfahren zur Herstellung von Silazanen, DBR pat. 901174 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 3579; РЖхим. (1956), 17676.

I 117. Weist M., XVI. Beitrag zur unmittelbaren Darstellung von Trimethylsilanol, Chem. Techn. 5 (1953), 303; РЖхим (1955), 2822.

I 118. Wiberg E., Midaud H., Silicone tetraazide $Si(N_3)_4$, Z. Naturforsch. 96 (1954), 500; Chem. Abstr. (1955), 767; РЖхим (1955), 11455.

I 119. Wilkins C. J., The reactions of hexachlorodisilane with ammonium halides and trimethylamine hydrohalides, J. Chem. Soc. (1953), 3409.

I 120. Wolinski L., Tieckelmann H., Post H. W., Silicoorganic compounds, XV. The preparation of alkylmerkaptosilanes, J. Org. Chem. 16 (1951), 395; Chem. Abstr. (1952), 1952.

I 121. Yoshida T. Inosse T., The reaction between ammonia and silicon tetrachloride, Nat. Sci. Rept. Ochanomizu Univ. 1 (1951); 57; Chem. Abstr. (1954), 4349.

K. Дополнительная литература к главе 9

K 1. Андреев Д. Н., Конденсация метилтрихлорсилана под действием тихих разрядов, ДАН 100 (1955), 697; РЖхим. (1955), 40188.

К 1а. Андрианов К. А., Голубенко М. А., О реакциях замещения α-галоида хлорметилдиметилхлорсилана *бис*-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана, ДАН СССР, 104 (1955), 725.
К 2. Андрианов К. А., Горнец Л. В., Синтез алкил-(арил)- алкоксисиланов, ДАН СССР 101 (1955), 259; РЖхим (1955), 51977; Chem. Abstr. (1956), 3216.
К 3. Андрианов К. А., Лезнов Н. С., Миндлин Я., О реакциях хлорметилдиэтоксисилана с натрийацетоуксусным и натриймалоновым эфирами, ДАН СССР 94 (1954), 237; РЖхим (1954), 44659.
К 3а. Андрианов К. А., Макарова Л. И., Синтез алкилалкоксисиланов с эфирными группами в радикале. Известия АН СССР, ОХН (1956), 702.
К 4. Андрианов К. А., Макарова Л. И., Волкова Л. М., Одинец В., Синтез α-хлорметилалкоксисиланов и замещение в них галоида на эфирные группы, ДАН СССР 95 (1954), 269 РЖхим (1955), 23783.
К 5. Андрианов К. А., Миндлин Я., Лезнов Н. С., Хлорирование диметилдихлорсилана и гексаметилдисилоксана, ДАН СССР 94 (1954), 873, РЖхим (1954), 34164.
К 5а. Андрианов К. А., Одинец В., Синтез хлорфенилэтилдихлорсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1956), 457.
К 6. Андрианов К. А., Рутовский Б. Н., Казакова А. А., Синтез триалкилсиланфосфорных кислот, ЖОХ 26 (1956), 267.
К 7. Андрианов К. А., Волкова Л. М., Синтез аминометилалкоксисиланов, ДАН СССР 98 (1954), 67; РЖхим (1955), 14032.
К 8. Bailey D. L., Silane disproportionation, U. S. pat. 2723983 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10125.
К 9. Bailey D. L., Silane disproportionation, U. S. pat. 2723984 (1955), Chem. Abstr. (1956), 10125.
К 10. Bailey D. L., Silane disproportionation, U. S. pat. 2723985 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10125.
К 10а. Bailey D. L., Wagner G. H., Chlorosilane disproportionation, U. S. pat. 2732280 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12097; U. S. pat. 2732281 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12098; U. S. pat. 2732282 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12098.
К 11. Barry A. J., Chloroaromatic chlorosilanes, U. S. pat. 2626269 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10549; Brit. pat. 671710; Chem. Abstr. (1953), 4909.
К 12. Barry A. J., Tolyldimethylsilan, DBR pat. 836648 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7094.
К 13. Barry A. J., Gilkey J. W., Herstellung von Dimethyldichlorsilan, DBR pat. 855851 (1952).
К 14. Barry A. J., Gilkey J. W., Organopolysiloxane, Brit. pat. 669790 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9406.
К 15. Barry A. J., Gilkey J. W., Procédé de fabrication de dichlorure de diméthyl-silicium, Fr. pat. 985985 (1951).
К 16. Barry A. J., Gilkey J. W., Production of dimethyl silicon dichloride, U. S. pat. 2647912 (1953); Chem. Abstr. (1954), 8254; РЖхим (1955), 17378.
К 16а. Батуев М. И., Петров А. Д., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д., Оптическое исследование тетраэтилсилана, этилсиланхлоридов и закономерности хлорирования этих соединений, Известия АН СССР, ОХН (1956), 1070.
К 17. Beermann C., Hartmann H., Organometallic derivatives of acetylene, Z. anorg. allg. Chem. 276 (1954), 20; Chem. Abstr. (1955), 6087.
К 18. Benkeser R. A., Krysiak H. R., Friedel—Crafts alkylation with trimethylsilylbenzoylchlorides, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 599; Chem. Abstr. (1955), 3889; РЖхим (1955), 26249; Ch. Zbtt. (1956), 6090.
К 19. Benkeser R. A., Landsman H., Nitration of tolyltriethylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 904; Chem. Abstr. (1955), 10873; РЖхим (1955), 7506; Ch. Zbtt. (1956), 3561.

К 20. Benkeser R. A., Robinson R. E., Landesman H., The true identity of the solvated free radical «triphenylsilicyl ethylamine». The multiple addition of lithium to an aromatic system in ethylamine, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5699; Chem. Abstr. (1953), 12281.
К 21. Bluestein B. A., Organosilane redistribution, U. S. pat. 2717257 (1955); Chem. Abstr. (1956), 8708.
К 22. Boye F. C., Post H. W., XXIV. Hydrolysis and disproportionation of 1- and 2-(chloroethyl)-trialkoxysilanes, J. Org. Chem. 17 (1952), 1389; Chem. Abstr. (1953), 12224.
К 23. Alkyl 3-thia-7-sila-7,7,7-trialkoxyheptanoates, Brit. pat. 684993 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4358; U. S. pat. 2563516 (1951); Chem. Abstr. (1952). 1580.
К 24. Bis-(halogendimethylsilylmethane), Brit. pat. 656388 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 6435.
К 25. Organohalogensilane, U. S. pat. 2684638 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7935.
К 26. Organosilicon aldehydes, Brit. pat. 702933 (1954); Chem. Abstr. (1954), 6460; РЖхим (1955), 30380; J. Appl. Chem. 4 (1954), 727.
К 27. Organosilicon thia acids and esters, Brit. pat. 688408 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10055.
К 28. 2-Thienylsilanes, Brit. pat. 694440 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10775; РЖхим (1955), 27453.
К 29. 2-Thienyl substituted silanes, Brit. pat. 695461 (1953).
К 30. 1-(p-Tolylthio)-3-trimethylsilylpropane, Brit. pat. 671879; Chem. Abstr. (1952), 8146; U. S. pat. 2544296 (1951); Chem. Abstr. (1951), 7786.
К 31. Brook A. G., Thermal rearrangements of organosilicon and organogermanium compounds, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4827; Chem. Abstr. (1956), 6347.
К 32. Bunnell R. H., Siliconheteropolymers, U. S. pat. 2632755 (1951); Chem. Abstr. (1953), 6442; Brit. pat. 663770 (1951); Chem. Abstr. (1952), 11228.
К 33. Burkhard Ch. A., Chlorphenylsilane, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 6275; Ch. Zbtt. (1956), 8322.
К 34. Burkhard Ch. A., Organosilicon compounds, U. S. pat. appl. 111091; Official Gazz. 663571 (1952); Chem. Abstr. (1953), 10894.
К 35. Burkhard Ch. A., Hurd D. T., Herstellung von Silicium enthaltenden Aldehyden, Fr. pat. 1043039 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 7083.
К 36. Burkhard Ch. A., Hurd D. T., Organosilicon aldehydes, J. Org. Chem. 17 (1952), 1107; Chem. Abstr. (1953), 4839; Ch. Zbtt. (1953), 4780.
К 37. Calas R., Duffaut N., Valade J., Preparation of silicon ether oxides. Fission of these compounds $[CH_3(CH_2)_n \cdot CH(OR) \cdot Si(OR')_3]$ by acetyl chloride in the presence of zinc chloride, Bull. Soc. chim. France (1955), 790; Chem. Abstr. (1956), 5536; РЖхим (1956), 3946; Ch. Zbtt. (1956), 6365.
К 38. Campagna P. J., The preparation and properties of certain trialkylsilylphenyl alkyl alcohols and ketones, Chem. Abstr. (1953), 8635
К 39. Campagna P. J., Post H. W., Silicoorganic compounds, XXVIII. The preparation of p-trialkylsilylphenylcarbinols, J. Org. Chem. 19 (1954), 1749; Chem. Abstr. (1955), 15768; РЖхим (1955), 28989.
К 40. Campagna P. J., Post H. W., Silicoorganic compounds, XXIX. The preparation and properties of certain silaketones, J. Org. Chem. 19 (1954), 1753; Chem. Abstr. (1955), 15769; РЖхим. (1955), 28990.
К 41. Campagna P J., Post H. W., Organosilicon compounds, XXX. Certain «sila» (traialkylsilyl), aldehydes and an acid, Rec. Trav. chim Pays-Bas 74 (1955), 77; РЖхим (1956), 40189; Chem. Abstr. (1956), 856.
К 42. Clark H. A., Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan, DBR pat. 842057 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 607.
К 43. Clark H. A., Herstellung von Phenyldichlorsilan, Fr. pat. 1000457 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9141.
К 44. Clark H. A., Herstellung von Phenylmethyldichlorsilan, Fr. pat. 999637 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9628.

К 45. Clark H. A., Chlorophenylsilanes, Brit. pat. 674591 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3875.
К 46. Clark H. A., Phenylmethyldichlorsilan, DBR pat. 836649; Ch. Zbtt. (1952) 7094.
К 47. Cooper G. D., Organosilicon compounds containing the thiocyanomethyl group attached to silicon (Si-substituted silylmethylthiocyanates), J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2499; Chem. Abstr. (1955), 8792; Ch. Zbtt. (1955), 793; РЖхим (1955), 37348.
К 48. Cooper G. D., Organosiliconthiols (Si-substituted silylmethanethiols), J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2500.
К 49. Cooper G. D., The preparation and properties of some organosilicon sulfides and sulfones, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3713; Chem. Abstr. (1955), 10168; РЖхим (1955), 18790; Ch. Zbtt. (1955), 5050.
К 50. Cooper G. D., Sulfur-containing silanes, U. S. pat. 2719165 (1955); Chem. Abstr. (1956), 8709.
К 50a. Chloromethylpentamethyldisiloxane, U. S. pat. 2510149 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8362.
К 51. Чернышев И. А., Кожевникова Л. Г., Присоединение лития к α-триалкилсилилнафталинам, ДАН 98 (1954), 419; РЖхим (1955), 25727.
К 52. Долгов Б. Н., Голодников Г. В., Глушкова Н. Е., ЖОХ 26 (1956), 1688.
К 53. Aminomethylsiloxanes, Brit. pat. 697684 (1953); Chem. Abstr. (1955), 1778, РЖхим (1955), 4778; Paint Manuf. 23 (1953), 385.
К 54. Aminoéthylsiloxanes, Fr. pat. 1036843 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 924; РЖхим (1955), 41312.
К 55. Bis (aminoalkyl) siloxanes and their hydrochlorides, Brit. pat. 684296 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3869; U. S. pat. 2557803 (1952); Chem. Abstr. (1952), 1581.
К 56. Bis-trialkylsilylphenoxysilanes, Brit. pat. 685531 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8, № 2, (1953), 93; РЖхим (1954), 17267.
К 57. Bis-(triorganosilyl) amines, Brit. pat. 709691 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11481; J. Appl. Chem. (1955), i-239; U. S. pat. 2634283; Chem. Abstr. (1954), 2762.
К 58. Bis(triorganosilyl)substituted ketones, Brit. pat. 709689 (1954); Chem. Abstr. (1955), 6301; Ch. Zbtt. (1954), 9391; J. Appl. Chem. (1955), i-239; U. S. pat. 2674625 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3241.
К 59. Bis(triorganosilyl)substituted oximes, Brit. pat. 709690 (1954); Chem. Abstr. (1955), 6300; Ch. Zbtt. (1955), 925; РЖхим (1955), 38493; U. S. pat. 2672473; Chem. Abstr. (1955), 3241.
К 60. Bromoalkylsilane, Brit. pat. 683460 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7926.
К 61. 1,2-Dichloroethylsilanes, Brit. pat. 675050 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8088.
К 62. Halogênures d'organosilylacyles, Fr. pat. 1033064 (1953); РЖхим. (1955), 10425; Chimie et Industrie 70 (1953), 715.
К 63. Chlorage des chlorométhylméthylsilanes, Fr. pat. 1031207 (1956); Chimie et Industrie 70 (1953), 713; РЖхим (1955), 10426.
К 64. Chlorinated xenyl-chlorosilanes, Brit. pat. 672446 (1952).
К 65. 1-Chlorovinylsilanes, Brit. pat. 675051 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8088.
К 66. Chlorophenylsilanes, DBR pat. 863655 (1953); Chem. Abstr. (1955), 2775.
К 67. Improvements in or relating to bis-phenylol silanes, Brit. pat. 685538 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr., 8 (1953), 93; РЖхим (1954), 20940.
К 68. Improvements in or relating to halophenoxysilanes, Brit. Plast. Federat. Abstr. 2 (1953), 93; РЖхим (1954), 20941.
К 69. Improvements in or relating to phenylol silanes and resins prepared therefrom, Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 114; РЖхим. (1954) 22764.
К 70. Organochlorsilane, Brit. pat. 681527 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7926.
К 71. Organosiliciumester, Brit. pat. 688818 (1953); Ch. Zbtt. 43 (1953), 7189.

K 72. Organosiliciumverbindungen, Англ. пат. 655105 (1951); Ch. Zbtt. (1955) 4699.
K 73. Organosilylacylhalides, Brit. pat. 684294 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11224.
K 74. Organosilicon alcohols, Brit. pat. 631049 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4491.
K 75. Improvements in or relating to organosilicon oximes, Brit. pat. 709690 (1954), Chem. Abstr. (1955), 6300.
K 76. Organosilicon amides, Brit. pat. 709157 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9746.
K 77. Organosilicon compounds, Brit. pat. 684295 (1952).
K 78. Organosilicon compounds, Brit. pat. 685533 (1953); РЖхим (1954), 17262; Chem. Abstr. (1954), 2760; Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 94.
K 79. Organosilicon compounds, Brit. pat. 688177 (1953).
K 80. Organosiliconesters, Brit. pat. 635733 (1950), Chem. Abstr. (1950), 6876
K 81. Organosilicon diketones, Brit. pat. 710249 (1952); J. Appl. Chem. (1955), *i*-87.
K 82. Organosilyl alcohols, Brit. pat. 692669 (1953); Paint Manuf. 23 (1953) 273; Ржхим (1955), 38491.
K 83. Organosilyl-alcoyl-amines et leur chlorhydrates, Fr. pat. 1033132 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 922; РЖхим (1955), 41313.
K 84. Organosilyl amides, Brit. pat. 684293 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11224.
K 85. Organosilylamides, Fr. pat. 1033063 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 715; РЖхим (1955), 30043.
K 86. Oxymethyltrimethylsilan, Швейц. пат. 285769 (1953); Ch. Zbtt. 45 (1953), 7660.
K 87. Phenylol silanes and resins prepared therefrom, Brit. pat. 685542 (1953); Chem. Abstr. (1953), 4951.
K 88. Dutt P. K., Silicones. Part 2. Hydrolysis and anhydridisation of dibutoxydipentylsilane, Science and Culture 22 (1956), 109.
K 89. Procêdé de fabrication de dichlorure de dimethyl-silicium, Швейц. пат. 288417 (1953).
K 90. Procèdè de prèparation de mètatrifluoromèthylphènyl-trichlorosilane. Швейц. пат. 287216 (1953); Chimie 7 (1953), 244; РЖхим (1955), 30079.
K 91. Sym-bis(oxymethyl)tetramethyldisiloxan, Швейц. пат. 282727 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8997.
K 92. Trialkylsilyl-phenoxysilanes, Brit. pat. 685540 (1953).
K 93. Trimethylsilyladipinsäure, Brit. pat. 688178 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 7660.
K 94. Triorgano-silyl-phenoxy silanes. Brit.pat. 685543 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 93; РЖхим (1954), 17268.
K 95. Eaborn C., Jeffrey J. C., New organosilicon rearrangement, Chem. and. Ind. (1955), 1041; Chem. Abstr. (1956), 4055.
K 96. Eaborn C., Organosilicon compounds. Part V. The reaction between organofluorosilanes and aluminium halides, J. Chem. Soc. (1953), 494; Ch. Zbtt. (1953), 9131; Chem. Abstr. (1954), 1948.
K 97. Eaborn C., Parker S. H., Organosilicon compounds, VIII. The (trimethylsilylmethyl)benzoin acids, J. Chem. Soc. (1954), 939; Chem. Abstr. (1955), 5321; Ch. Zbtt. (1956), 1254.
K 98. Eaborn C., Shaw R. A., Organosilicon compounds, XV. Derivatives of α- and γ-picoline, J. Chem. Soc. (1955), 3306; Ch. Zbtt. (1956), 7763.
K 98a. Eberson L., Diethyl trimethylsilylmethylhalogenomalonates, Acta Chem. Scand. 10 (1956), 633.
K 99. Eberson L., Synthesis of some aliphatic organosilicon dicarboxylic acids. Part 2. Acta Chem. Scand. 10 (1956), 1711.
K99a. Eberson L., Synthesis of some aliphatic organosilicon dicarboxylic acids. Part. 3. Acta Chem. Scand. 10 (1956), 629.
K100. Eberson L., The preparation of bis (trimethylsilylmethyl)-acetic acid, Acat Chem. Scand. 8 (1954), 1083; Chem. Abstr. (1955), 10855.
K101. Eberson L., The synthesis of some aliphatic organosilicondicarboxylic acids, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 1183; Chem. Abstr. (1955), 11543; Ch. Zbtt. (1955), 7419; РЖхим (1955), 23784.

K102. Elliot J. R., Aminoaliphatische Silicone, Fr. pat. 1065545 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 3703.
K103. Elliot J. R., Aminoorganosiliciumverbindungen, Belg. pat. 513521 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 7948.
K104. Elliot J. R., Krieble R. H., Herstellung von chlormethylierten Silanen, U. S. pat. 2513924 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 930.
K105. Emeléus H. J., Haszeldine R. N., Organometallische und organometalloide Verbindungen mit Fluoralkylgruppen, Science (Washington) 117 (1953), 311; Ch. Zbtt. (1954), 4830.
K106. Fife J. G., Herstellung von Organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 1018485 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 1447.
K107. Fletcher H. J., Digman H. D., Halogenaryltrichlorsilane, Brit. pat. 673322 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9639.
K108. Frisch K. C., Cyclopentadienylsilane derivatives, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 6050; Chem. Abstr. (1955), 7502.
K109. Frisch K. C., Organosilylphenols, U. S. pat. 2711417 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5742.
K110. Frisch K. C., Lyons H., Siliciumhaltige aromatische Phosphorderivate, J. Am. Chem. Soc. 64 (1952), 2982; Ch. Zbtt. (1954), 5278.
K111. Frisch K. C., Lyons H., Silicon-containing aromatic phosphorus derivatives, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4048; Chem. Abstr. (1955), 8163.
K112. Frisch K. C., Lyons H., (Triorganosilyl)phenyl phosphorus derivatives, U. S. pat. 2673210 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4018.
K113. Frisch K. C., Shroff P. D., Functional aromatic silanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1249; РЖхим (1954), 37694; Chem. Abstr. (1955), 3866.
K114. Frisch K. C., Shroff P. D., (Triorganosilyl)benzaldehydes, U. S. pat. 2641605 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5215.
K115. Frisch K. C., Shroff P. D., Triorganosilylbenzamide, U. S. pat. 2647137 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2052; Chem. Abstr. (1954), 7635.
K116. Frisch K. C., Wolf M., Cyanalkoxysilane, U. S. pat. 2657226 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4724;
K117. Frisch K., C. Wolf M., Cyanalkoxysilanes, J. Org. Chem. 18 (1953), 657; РЖхим (1954), 35874; Ch. Zbtt. (1954), 7630.
K118. Frisch K. C., Young R. B., Hexaorgano ethynyl silicon derivatives, U. S. pat. 2671099 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2498.
K119. Frisch K. C., Young R. B., Hydrolyzable organosilyl ethynes, U. S. pat. 2671100 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2494.
K120. Frisch K. C., Young R. B., Organoethynyl hydrolyzable organosilanes, U. S. pat. 2671101 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2499; Ch. Zbtt. (1955), 691.
K121. Frisch K. C., Young R. B., Organoethynyl organosilanes, U. S. pat. 2641795 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3241; Ch. Zbtt. (1955), 691.
K122. Fritz G., Formation of organosilicon compounds, III. By thermal decomposition of silane, Z. Naturforsch. 7b (1952) 507; Chem. Abstr. (1953), 2621.
K123. Fritz G., Synthesis of organosilicon compounds, IV. The thermal decomposition of the ethylsilanes, Z. anorg. allg. Chem. 273 (1953), 275; Chem. Abstr. (1953), 12223; РЖхим (1954), 3587.
K124. Fritz G., Raabe B., New cyclic organosilicon compounds (obtained) through thermal decomposition of $Si(CH_3)_4$, Z. Naturforsch. 11b. (1956), 57.
K125. Fritz G., Raabe B., Bildung siliciumorganischer Verbindungen, V. Die thermische Zersetzung von $Si(CH_3)_4$ und $Si(C_2H_5)_4$, Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956), 149.
K126. Frost L. W., Trifluormethylphenylgruppenhaltige Organosilane, U. S. pat. 2636896 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4503; Chem. Abstr. (1954), 4002.

K127. Frost L. W., Preparation and physical properties of some negatively substituted organosilanes, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 3855.
K128. Fuane J. J., Dehalogenating organohalogenosilanes, Brit. pat. 683182 (1952).
K128 a. Gadsby G. N., Synthese von Organosiliciumcarbonsäuren, Research 3 (1950), 338; Ch. Zbtt. (1954), 3460.
K129. Gainer G. C., Lewis D. W., Herstellung von Organosiliconen, Fr. pat. 1039652 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 5182.
K130. Gamboa J. M., Chlorinated and nitrogenated derivatives of the silanes. Anal real. soc. esp. fís. quím. 46B (1950), 699; Chem. Abstr. (1955), 6766.
K131. Divinyltetramethyldisiloxane and copolymers, Brit. pat. 743836 (1956); Chem. Abstr. (1956), 10444; U. S. pat. 2716638; (1955), Chem. Abstr. (1956), 7502.
K132. Improvements in and relating to hexaorganoethynyl silicon derivatives, Brit. pat. 733570 (1955); Chem. Abstr. (1955), 14029.
K133. Organoethynyl hydrolyzable organosilanes, Brit. pat. 741094 (1955); Chem. Abstr. (1956), 8708; U. S. pat. 2671101 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2499.
K134. Organoethynyl organosilanes, Brit. pat. 733571 (1955); Chem. Abstr. (1955), 14797; U. S. pat. 2671795 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3241.
K135. (Triorganosilyl)benzamides, Brit. pat. 741007 (1955); Chem. Abstr. (1956), 8731.
K136. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., Redistribution of Et_4Si and Pr_4Si, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1677.
K137. George P. D., Thienylhalosilanes, U. S. pat. 2636883 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7064.
K138. George P. D., Thienylhalosilanes, U. S. pat. 2645644 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7064.
K139. George P. D., Thienylsilanes, U. S. pat. 2640833 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5227.
K140. George P. D., Elliott J. R., Amination of (chloromethyl)-siloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3493; Chem. Abstr. (1956), 4105 РЖхим (1956), 19306.
K141. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., Organosilicon compounds, XLVI. Redistribution of tetraethyl and tetrapropylsilane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1677; Chem. Abstr. (1956), 2418.
K141a. Gilman H., Brannen C. G., Ingham R. K., Some tetraarylsilanes containing functional groups, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 1689.
K142. Gilman H., Cason L. F. Brooks H. G., The synthesis of (arylthioalkyl)- and (arylsulfonylalkyl) silanes., J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 3760; РЖхим (1955), 16399; Chem. Abstr. (1954), 10644; Ch. Zbtt. (1954), 7152.
K143. Gilman H., Gorsich R. D., Silicon analogue of 9,9-diphenylfluorene, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6380; Chem. Abstr. (1956), 9381.
K144. Gilman H., Melvin H. W., Goodman J. J., Reaction of *p*-bromophenyltrimethylsilane with lithium dimethylamide, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3219; Chem. Abstr. (1955), 8791; Ch. Zbtt. (1955), 2403; РЖхим (1956), 25728.
K145. Gordon A. F., Silanes and siloxanes containing perhaloalkane radicals, U. S. pat. 2715113 (1955); Chem. Abstr. (1956), 7131.
K146. Hance Ch. R., Hauser Ch. R., Silicoalkylation of sodio esters with trimethylchlorsilane to form silyl esters, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 994; Chem. Abstr. (1955), 3787.
K147. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Hydrolysierbare Silane, U. S. pat. 2612510 (1952); Ch. Zbtt. (1955), 7555.
K148. Hatcher D. B. Bunnell R. H., (Chloroalkyl)halosilanes and (chlorocycloalkyl)halosilanes, U. S. pat. 2684974 (1954); Chem. Abstr. (1956), 5725; Ch. Zbtt. (1955), 6850.

K149. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Organosilanes, U. S. pat. 2618646 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8088; Ch. Zbtt. (1953), 9639.
K150. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Vinylaromatische Silane, U. S. pat. 2570551 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 4117.
K151. Hauser Ch. R., Hance Ch. R., Preparation and reactions of α-halo derivatives of certain tetrasubstituted hydrocarbon silanes. Grignard syntheses of some silyl compounds, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5091; Chem. Abstr. (1954), 6956; Ch. Zbtt. (1956), 695.
K152. Henglein F. A., Schmulder P., Polyacetals of formaldehyde with methylhydroxysilanes, Makromolekulare Chem. 13 (1954), 53.
K153. Henglein F. A., Schmulder P., Polyacetals of formaldehyde with methylsilanols, Chem. Techn. 7 (1955), 210.
K154. Неорганические синтезы, III, 1952, стр. 58.
K155. Chih-Tang H., Pao-Jen W., Chlorination of methylchlorosilanes, Acta Chim. Sinica 22 (1956), 123.
K156. Hoshino Kodzima, Masuhara, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74 (1953), 397; РЖхим (1955), 43067.
K157. Ipatjew V. N., Dolgow, B. N.: Hydrogenation and decomposition of Si-organic compounds at high temperature and pressure, Ber. 62 (1929), 1220; Chem. Abstr. (1929), 3661.
K158. Яковлев Б. Н., Виноградова Н. В., Синтез и полимеризация непредельных кремнийорганических соединений, II. Синтез триаллилэтилсилана, ЖОХ 22 (1952), 1464.
K159. Якубович А. Я., Гинзбург В. А., Синтез элементоорганических соединений алифатического ряда диазометодом, III. Синтез соединений элементов IV группы—кремнийорганические соединения, ЖОХ 22 (1952), 1783; Chem. Abstr. (1953), 9256.
K160. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., Об особенностях бромирования фенилтрихлорсилана, ЖОХ 23 (1953), 412.
K160a. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., ЖОХ 26 (1956), 1413.
K161. Kanazashi M., Unsaturated organosilicon compounds, II. Reactions and properties of vinyltrimethylsilane, Bull. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 28 (1955), 44, РЖхим. (1956), 6855.
K162. Kanazashi M., Takakusa M., Syntheses of tetracyclohexylsilane and methylcyclohexylsilanes, Bull. Chem. Soc. Japan, 27 (1954), 441; Chem. Abstr. (1955), 8096.
K163. Kohl F. Ch., Jr., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2640066 (1953); Chem. Abstr. (1953), 8772; Brit. pat. 665515; Chem. Abstr. (1952), 11239.
E164. Kropa E. L., Fluorieren hochpolymerer aliphatischer Verbindungen, U. S. pat 2497046 (1950); Ch. Zbtt. (1960), 2977.
K165. Larsson E., [(2-Triethylsilylethyl)thio]acetic acid, Trans. Chalmers Univ. Technol., Götheborg, 115 (1951), 21; Chem. Abstr. (1953), 11124.
K166. Larsson E., The addition of hydrobromic acid to the double bond of triethylvinyl and trietylallylsilane, Trans. Chalmers Univ. Technol., Gotheborg, 115 (1951), 25; Chem. Abstr. (1953), 10470.
K167. Михеев Е. П., Фотохлорирование диэтилдихлорсилана в жидком состоянии, ДАН СССР 108 (1956), 484.
K168. Masao K., Kunihiko J., Polystyrene trichlorosilane product, Japan, pat. 5645 (1954); Chem. Abstr. (1955), 14377.
K169. Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Петров А. Д., Синтез и свойства 1,1- и 1.2-*бис*-(триметилсилил)-этиленов и β-хлорвинилтриметилсилана, ДАН СССР 104 (1955), 865.
K170. Миронов В. Ф., Погонкина Н. А., Синтез кремнеуглеводородов с γ- и ε-положением двойной связи относительно атома кремния. Известия АН СССР, ОХН (1955), 182; Chem. Abstr. (1956), 1574.
K171. Mac Gregor R. R., Warrick E. L., Herstellung von chlorierten Hexamethyldisiloxanen, DBR pat. 852088 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2520.

К172. Миллер В. Б., Нейман Н. Б., Савицкий А. В., Миронов В. Ф., Исследование ионного изотопного обмена α-иодалкилтриалкилсиланов с ионами иода, ДАН СССР, 101 (1955), 495; Chem. Abstr. (1956), 3217.
К173. Silicon halides containing fluorocarbon radicals, Brit. pat. 714846 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2776.
К174. Mohler D., Sellers J. E., Abbau von Organohalogenpolysilanen. Fr. pat. 1023146 (1953).
К175. Morgan C. R., Hoffman H. A., Granchelli, F. E., Synthesis of 3,5-dibromophenylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4602; РЖхим (1954), 25267; Chem. Abstr. (1955), 7511.
К176. Morris R. C., van Winkle J. L., Sulfur-containing esters of silicon acids, U. S. pat. 2719860 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10125.
К177. Noller D. C., Post H. W., XXV. The preparation of silaalkylsulfides, J. Org. Chem. 17 (1952), 1393; Chem. Abstr. (1953), 12224.
К178. Nozakura S., Organosilicon compounds, II. Synthesis of silicon-containing thiuronium salts, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75 (1954), 958.
К179. Nozakura Sh., Organosilicon compounds, I. The reaction of (chloroalkyl)silyl derivatives with trimethylamine, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75 (1954), 427; Chem. Abstr. (1955), 10167.
К180. Nozakura S., Reactions of chloromethylpolysiloxanes with thiourea, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 299.
К181. Okawara R., Alkoxyalkylpolysiloxanes, I. Ethoxyethylpolysiloxanes, Bull. Soc. Chem. Japan 27 (1954), 428. РЖхим (1955), 52082; Chem. Abstr. (1956), 162.
К181а. Orth H., Verfahren zur Herstellung von Polyäther-siloxa-cycloacetalen, DBR pat. 924102 (1955).
К182. Passino H., Perfluoralkylhalogensilane, U. S. pat. 2686194 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 10151.
К183. Perklev T., Preparation of (1-methyl-3-trimethylsilylpropylthio) acetic acid, Svensk Kem. Tid. 65 (1953), 253; РЖхим (1954), 46335; Chem. Abstr. (1955), 1541; Ch. Zbtt. (1955), 3843.
К184. Perklev T., 4-Trimethylsilbut-1-ene, Svensk Kem. Tid. 65 (1953), 216; РЖхим (1954), 28813; Chem. Abstr. (1955), 1541; Ch. Zbtt. (1955), 2656.
К185. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Долгая М. Е., ЖОХ 25 (1955), 2469; Chem. Abstr. (1956), 9319.
К186. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Кулиш И. А., Ацетилирование по Фриделю и Крафтсу триметилбензилсилана, ДАН 100 (1955), 929; РЖхим (1955), 3734.
К187. Петров А. Д., Лавришев В. П., Синтез кремнеуглеводородов через β-силикогалогениды и литийалкилы, Известия АН СССР, ОХН (1952), 1125; Ch. Zbtt. (1953), 7272.
К188. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Взаимодействие непредельных кремнеуглеводородов с диалкилдитиофосфорными кислотами, ДАН 93 (1953), 499; РЖхим (1955), 527.
К188а. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Дегидрохлорирование дихлоризопропилтрихлорсиланов и метилирование хлоризопропенилтрихлорсиланов, ДАН СССР 110 (1956), 93.
К189. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г. Синтез диаллилсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1954) 1123; РЖхим (1955), 37342.
К190. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Погонкина Н. А., Синтез триалкилсилилроданидов и β-(триалкилсилилалкокси)пропионитрилов ДАН СССР 100 (1955), 81; Chem. Abstr. (1956), 1573.
К191. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А., Хлорирование алкилсилан- и дисиланхлоридов и алкилирование образующимися галогенидами ароматических углеводородов, ДАН СССР 97 (1954), 687; РЖхим (1955), 34530.

К192. Петров А. Д., Никишин Г. И., Синтез и свойства непредельных кремнеуглеводородов диметилдиметаллилсилана, метилтриметаллилсилана, тетраметаллилсилана, триметилциклопентадиенсилана и триметилбутен-3-силана. Известия АН СССР, ОХН (1952), 1128 Ch. Zbtt. (1954), 750.

К193. Петров А. Д., Никишин Г. И., Синтез и свойства изокротилсиланов, изопропенилсилана и метилсиликонеопентилацетилена, ДАН СССР, 93 (1953); 1049; РЖхим (1954), 30597.

К193а. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Машанскер Д., Дегидрохлорирование ди- и монохлоралкилсиланхлоридов. Перегруппировка 1,2-бис-(трихлорсилил)-хлорэтана при дегидрохлорировании хлористым алюминием, Известия АН СССР, ОХН (1956), 550.

К194. Петров А. Д., Никишин Г. И., Сметанкина Н. П., Егоров Ю. П., Синтез 1,1-дихлорциклокремнепентена, Известия АН СССР, ОХН (1955). 947; Chem. Abstr. (1956), 9282.

К195. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Бойков В. И., Синтез и свойства α- и γ-метилаллилсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1954), 504, РЖхим (1955), 45956.

К196. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Михтарян Л. Л., Снегова А. Д., Синтез и свойства монохлорпроизводных этилсиланхлоридов ДАН СССР 100 (1955), 1107; РЖхим (1955), 43066.

К196а. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Соколов Б. А. Рошаль В., ЖОХ 26 (1956), 1229.

К197. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Синтез и свойства кремнеуглеводородов енинового ряда, ДАН СССР 85 (1952), 1297; Chem. Abstr. (1953), 4281.

К198. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Егоров Ю. П., Синтез, физические и химические свойства винилэтинилсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1954), 722; Chem. Abstr. (1955), 10835.

К199. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Вдовин В. М., О взаимодействии MgBr-винилэтинила с трифенилгалоидсиланами, Известия АН СССР, ОХН (1955), 191; РЖхим (1955), 38969.

К200. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Вдовин В. М., Синтез и реакции β-трихлорсилилпропионитрила, ДАН СССР 100 (1955), 711; РЖхим (1955), 40193.

К201. Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Синтез и свойства симметрических ацетиленовых дисиланов, ДАН СССР, 86 (1952), 551.

К202. Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Егоров Ю. П., Синтез и свойства одно- и двузамещенных кремнеацетиленовых углеводородов, ДАН СССР 93 (1953), 293; РЖхим. (1954), 23442.

К203. Pierce O. R., McBee E. T., Cline R. E., The synthesis of fluorine-containing organosilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 5618 Chem. Abstr. (1955), 842; РЖхим (1956), 25750.

К203а. Плате А. Ф., Беликова Н. А., Егоров Ю. П., О взаимодействии пяти- и шестичленных кремнеуглеводородов с атомом кремния в цикле с концентрированной серной кислотой, Известия АН СССР, ОХН (1956), 1085.

К204. Пономаренко В. А., Миронов В. В., Новый метод синтеза α-иодалкилтриалкилсиланов, ДАН СССР 94 (1954), 485; РЖхим (1951), 5651.

К205. Prober M., Anomalous silico-alkylation of acetonitrile, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 2274.

К206. Prober M., Cyanomethylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3224; Chem. Abstr. (1956), 3469; РЖхим (1956), 12950; Ch. Zbtt. (1956), 4152.

К207. Prober M., Hydroxylkyalcyclosiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5180; Chem. Abstr. (1956), 8442.

К207а. Разуваев Г. А., Дычковская О. С., ЖОХ 26 (1956), 1107.

K208. Roberts J. D., Sukh Dev, Reaction of bis (halomethyl)-dimethylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 1879; Chem. Abstr. (1952), 2995.
K209. Rochow E. G., Herstellung von fluorierten Organopolysiloxanen, Шведск. пат. 131844 (1949); Ch. Zbtt. (1953), 3484.
K210. Runge F., Zimmermann W., Chloromethylchlorosilanes, Ber. 87 (1954), 282; Ch. Zbtt. (1954), 9266; Chem. Abstr. (1955), 6087; РЖхим. (1955), 43068.
K210a. Садых-заде С. И., Цетлин И. И., Петров А. Д., ЖОХ 26 (1956), 1239.
K211. Санин П. С., Петров А. Д., О синтезе и свойствах некоторых триарил-алкиланов, ЖОХ 22 (1952), 1124; Chem. Abstr. (1953), 8029.
K212. Sauer R. O., Herstellung von Alkylhalogensilanen, Fr. pat. 979312 (1951); Ch. Zbtt. (1955), 8497.
K213. Sauer R. O., Herstellung von Alkylhalogensilanen. DBR pat. 824048 (1951).
K214. Sauer R. O., Methylchlorosilanes, U. S. pat. 2647136 (1953); Chem. Abstr. (1954), 8252.
K214a. Sauer R. O., Phenylalkylchlorosilanes, U. S. pat. 2730540 (1956), Chem. Abstr. (1956), 12108.
K215. Severson R. G., Rosscup R. J., Substituted phenylsilanes, I. The autoxidation of *o*-, *m*- and *p*-trimethylsilylethylbenzene, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4552; Ch. Zbtt. (1955), 8836; Chem. Abstr. (1955), 12340; РЖхим. (1955), 26250.
K216. Seyferth D., Rochow E. G., Organopolysiloxanes containing group IV organometallic substituents in the side chains, J. Polymer Sci. 18 (1955), 543.
K217. Seyferth D., Rochow E. G., The preparation of polymerizable silanes containing organometallic substituents in the side-chains, J. Org. Chem. 20 (1955), 250; Chem. Abstr. (1955), 13888.
K218. Shaw R. A., Compounds of silicon, I. Silicon derivatives of β-amino-α,γ-diphenylcrotononitrile, J. Chem. Soc. (1956), 2779.
K219. Sommer L. H., Amino- und Ketosiloxane, U. S. pat. 2662909 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 10360.
K220. Sommer L. H., Bis-triorganosilylamines, U. S. pat. 2634283 (1953); РЖхим. (1954), 26177; Chem. Abstr. (1954), 2762.
K221. Sommer L. H., Bis-triorganosilyl-substituted ketones, U. S. pat. 2672474 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3241.
K222. Sommer L. H., Bis-triorganosilyl-substituted oximes, U. S. pat. 2672473 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3241.
K223. Sommer L. H., 1,2-Dichloroethylsilanes, U. S. pat. 2605273 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3869.
K224. Sommer L. H., Disiloxane zweibasischer Säuren, U. S. pat 2589446 (1952), Ch. Zbtt. (1954), 665.
K225. Sommer L. H., Herstellung von Organosiliciumamiden, Fr. pat. 1060090 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 7101.
K226. Sommer L. H., Chlorovinylsilanes, U. S. pat. 2512390 (1950).
K227. Sommer L. H., Ketodisiloxane, DBR pat. 901284 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1373; Brit. pat. 688017 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7256.
K228. Sommer L. H., Ketosiloxanes, DBR pat. 901289 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1363.
K229. Sommer L. H., Ketosilanes, U. S. pat. 2635108 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6697.
K230. Sommer L. H., Ketosilanes, U. S. pat. 2662910 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5553.
K231. Sommer L. H., Organodisiloxanes, DBR pat. 869956 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10763.
K232. Sommer, L. H., Organosilane, DBR pat. 865447 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 3637.
K233. Sommer L. H., Jr., Organosilanes, DBR pat. 874311 (1953); Chem. Abstr. (1954), 10763.

K234. Sommer L. H., Organosiliciumverbindungen, U. S. pat. 2687418. (1954); Ch. Zbtt. (1955), 9905.
K235. Sommer L. H., Organosilicon acids, Brit. pat. 684268 (1952); Chem Abstr. (1954), 709.
K236. Sommer L. H., Organosilicon acids, Brit. pat. 684310 (1952); Chem. Abstr. (1954), 2760.
K237. Sommer L. H., Organosilicon nitriles and their derivatives, U. S. pat. 2687424 (1954); Chem. Abstr. (1955), 11684.
K238. Sommer L. H., Organosilylamides, U. S. pat. 2610198 (1952); Chem. Abstr. (1953), 9346; Ch. Zbtt. (1953), 4940.
K239. Sommer L. H., Organosilyl acyl halides, U. S. pat. 2610199 (1952); Chem. Abstr. (1953), 9346; Ch. Zbtt. (1953), 4940.
K240. Sommer L. H., Silalactones, U. S. pat. 2635109 (1953); Chem. Abstr. (1954), 8252.
K241. Sommer L. H., Triorganosilylcyclohexenones, U. S. pat. 2698860 (1955); Chem. Abstr. (1956), 2663.
K242. Sommer L. H., (Triorganosilyl) cyclopentenones, U. S. pat. 2698859 (1955); Chem. Abstr. (1956), 2663; Ch. Zbtt. (1956), 1737.
K243. Sommer L. H., Triorganosilyl-substituted diketones, U. S. pat. 2634282 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6700; РЖхим. (1954), 26176; Ch. Zbtt. (1954), 4504.
K244. Sommer L. H., Bailey D. L., Gould J. R., Whitmore F. C., New intramolecular rearrangements of α-chloroalkylsilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 801; Ch. Zbtt. (1954), 9966; Chem. Abstr. (1955), 3791.
K245. Sommer L. H., English W. D., Ansul G. R., Vivona D. N., Aliphatic organo-functional siloxanes, III. Synthesis and physical properties, and organopolysiloxane diesters, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2485; Chem. Abstr. (1956), 5516.
K246. Sommer L. H., Evans F. J., Intramolecular rearrangement isopropenyltrimethylsilane, J.Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1186; Ch. Zbtt. (1954), 9960; Chem. Abstr. (1955), 10837.
K247. Sommer L. H., Goldberg G. M., Barnes G. H., Stone L. S., Malonic ester syntheses with organosilicon compounds. New silicon, containing malonic esters, mono- and dicarboxylic, barbituric acids, and a disiloxane tetracarboxylic acid, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1609; Chem. Abstr. (1955), 3793; Ch. Zbtt. (1955), 73.
K248. Sommer L. H., Masterson J. M., Steward O. W., Leitheiser R. H., Aliphatic organo-functional siloxanes. Part. 4. Direct synthesis of organosiloxane esters and acids from halogenomethylsiloxanes and halogenomethylethoxysilanes, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 2010.
K249. Sommer L. H., Pioch R. P., Aliphatic organo-functional siloxanes, II. Diesters with dimethyl-(β-carbethoxyethyl)-siloxy end groups, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 6337; Ch. Zbtt. (1954), 8554; РЖхим. (1955), 9542.
K250. Sommer L. H., Pioch R. P., Further studies on siliconcontaining carbonyl compounds: diketones, ketoesters and cyclic unsaturated ketones, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1606; Chem. Abstr. (1955), 3788; Ch. Zbtt. (1955), 73.
K251. Sommer L. H., Pioch R. P., Marans N. S., Goldberg G. M., Rochett J., Kerlin J., Organosilicon chemistry XXXIII, Aliphatic organo-functional siloxanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2932; Chem. Abstr. (1954), 7541; РЖхим. (1955), 520.
K252. Сошественская Е. М., К вопросу о получении арилгалоидмоносиланов, ЖОХ 26 (1956), 231.
K253. Speck S. B., Synthetic linear condensation polymers of silanes, U. S. pat. 2722524 (1955); Chem. Abstr. (1956), 4122.
K254. Speier J., Jr., Acyloxymethyl-substituted siloxanes, DBR pat. 874908 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11481.

K255. Speier J. L., Jr., (Aminomethyl)-siloxanes, U. S. pat. 2738357 (1956); Chem. Abstr. (1956), 7123; Brit. pat. 697684, Chem. Abstr. (1955), 1778.
K256. Speier J. L., Jr., Bis (hydroxyphenyl) silanes, U. S. pat. 2611776 (1952); U. S. pat. 2611778—2611781 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11244.
K257. Speier J. L., Jr., Bromoalkylsilanes, U. S. pat. 2640064 (1953); Chem. Abstr. (1954), 5207; Brit. pat. 683460 (1952); Chem. Abstr. (1954), 1419.
K258. Speier J. L., Jr., Carboxyorganosilanes, U. S. pat. 2723987 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10128.
K259. Speier J. L., Die Nitrierung von Trimethylphenylsilan, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 29301; Ch. Zbtt. (1954), 3683; РЖхим. (1955), 16398.
K260. Speier J. L., Herstellung neuer Aminomethylsiloxane, DBR pat. 902190 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 10103.
K261. Speier J. L., Jr., Herstellung von Organosiliciumpolyestern, Fr. pat. 989519; Ch. Zbtt. (1952), 7423.
K262. Speier J. L., Herstellung von symetrischem Dichlormethyltetramethyldisiloxan, Fr. pat. 942954; Ch. Zbtt. (1950), 1406.
K263. Speier J. L., Chlorination of (chloromethyl) methylsilanes, U. S. pat. 2715134 (1955); Chem. Abstr. (1956), 8708.
K264. Speier J. L., Chlorination of organosilicon compositions, Can. pat. 498802, 498803 (1953); РЖхим. (1955), 41311.
K265. Speier J. L., Monochloromethylsiliciumchloride, DBR pat. 855709 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2520.
K266. Speier J. L., Neue Aminomethylorganosiloxane, DBR pat. 888694 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 8997.
K267. Speier J. L., Organosilicon amines, U. S. pat. 2715133 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13290; Brit. pat. 686068 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3385.
K268. Speier J. L., Organosilicon compounds, Brit. pat. 688178 (1953).
K269. Speier J. L., Jr., Silyl alcohols, DBR pat. 888695 (1953); Chem. Abstr. (1956), 2655; U. S. pat. 2629727 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1418; Ch. Zbtt. (1953), 8997.
K270. Speier J. L., The nitration of trimethylphenylsilane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2930; Chem. Abstr. (1954), 8187.
K271. Speier J. L., Jr., Trialkylsilyladipic acid. U. S. pat. 2628245 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 247; РЖхим. (1955), 47291.
K272. Speier J. L., Jr., Trialkylsilylcyclohexanols, Brit. pat. 688177 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7256; РЖхим. (1955), 47184; U. S. pat. 2628244 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5720.
K273. Speier J. L., Triorganosilylalkohole, DBR pat. 876243 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6358.
K273a. Speier L. J., Silylphenoxy alcohols, Brit. pat. 688817 (1953), Chem. Abstr. (1953), 4909.
K274. Speier J. L., Zimmermann R. F., Disproportionation of phenylsilanes with aluminium chloride as the catalyst, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6395; Chem. Abstr. (1956), 9820.
K275. Sunthankar S. V., Gilman H., Silicon-containing azo dyes, J. Org. Chem. 18 (1953), 47; Chem. Abstr. (1953), 6141.
K276. Sunthankar S. V., Gilman H., Silicone containing azo dyes, IV. Dyeing properties and lightfastness, Textile Res. J. 25 (1953), 53; Chem. Abstr. (1953), 2988.
K277. Szmant H. H., Skendrovich S., Friedel—Crafts acylation of phenylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2282; РЖхим. (1955), 37344; Chem. Abstr. (1955), 8207.
K278. Щуковская Л. Л., Синтез и реакции непредельных углеводородов, Автореферат кандидатской диссертации, ЛГУ (1954), РЖхим. (1954), 48106.
K279. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Исследования в области синтеза и превращений кремнийорганических соединений, сообщение I. Синтез винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана, Известия АН СССР, ОХН (1954), 745; Chem. Abstr. (1955), 10837.

К279а. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., ДАН СССР 109 (1956), 113.
К280. Шостаковский. М. Ф., Шихиев И. А, Кочкин Д. А., Беляев В. Ф., Исследования в области кислородсодержащих кремнеорганических соединений, III. Получение триметил- и триэтилсиланов и их превращения, ЖОХ 24 (1954), 2202; Chem. Abstr. (1956), 162.
К280а. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Комаров Н. А., Исследования в области синтеза и превращений непредельных кремнийорганических соединений. Синтез кремнийорганических гликолей цианэтилированного ряда, ДАН СССР 109 (1956), 344.
К281. Tamborski Ch., Post H. W., XXVI. Additional derivatives of vinyltrichlorosilane, J. Org. Chem. 17 (1952), 1397; Chem. Abstr. (1953), 12225.
К282. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Соколова О. П., Получение кремнийорганических соединений из непредельных углеводородов, ДАН СССР 86 (1952), 965.
К283. Tsuchiya J., Kanazashi M., Peroxide catalyzed chlorination of dimethyldichlorosilane, Bull. Electrotech. Lab. Japan 16 (1952), 897; Chem. Abstr. (1955), 160.
К284. Valade J., Calas R., Preparation and structure of an ether containing silicon (methyl 3-trimethylsilyl propyl ether), Comp. rend. 243 (1956), 386.
К285. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Карпенко Г. Б., ЖОХ 24 (1954), 269; РЖхим. (1954), 37692.
К286. Herstellung von Carbonsäurederivaten siliciumorganischer Verbindungen, Österr. pat. 177143 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4038.
К287. Wagner G. H., Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L., McIntyre D. B., Reactions of vinyltrichlorosilane and vinyltriethoxysilane, Ind. Eng. Chem. 45 (1953), 367; Chem. Abstr. (1954), 2574; РЖхим. (1954), 27047.
К288. Wannagat U., Brandmair F., Silicon analogues of crystal-violet. Z. anorg. allg. Chem. 280 (1955), 223; Chem. Abstr. (1956), 7752.
К289. Winslow F. H., Trimethylsilylstyrol, U. S. pat. 2642415 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9058; Ch. Zbtt. (1954), 3117.
К290. Зазосов В. А., Кочешков К. А., О влиянии строения некоторых галоидсодержащих элементоорганических соединений на реакцию их с магнием, III. Синтез карбоновых кислот, содержащих кремний или олово в молекуле, Сборник статей общей химии 1 (1953), 290; РЖхим (1954), 46337.
К291. Зазосов В. А., Кочешков К. А., Синтез кремний-, олово- и свинецорганических соединений, содержащих галоид в ароматическом ядре, Сборник статей органической химии 1 (1953), 278; РЖхим. (1954). 37695.
292. Zimmermann W., Stability of chlorinated methylchlorosilane an chlorinated methylsiloxanes, Ber. 87 (1954), 887; Ch. Zbtt. (1955), 5768; Chem. Abstr. (1955), 9496; РЖхим. (1955), 23782.

L. Дополнительная литература к главе 10

L 1. Bailey D. L., Pines A. V., Reactions of allylic silicon compounds, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2363; Chem. Abstr. (1955), 11543; Ch. Zbtt. (1956), 2022.
L 2. Benkeser R. A., Krysiak H. R., Electrophilic substitution by hydrogen in the xylenes. The kinetics of acid cleavage of the trimethyl, silylxylenes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 6353; Chem. Abstr. (1955), 15769.
L 3. Benkeser R. A., Krysiak H. R., The hydrogen chloride cleavage of some trimethylarylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4528; Chem. Abstr. (1954), 11375; РЖхим. (1955), 16394.

L4. Benkeser R. A., Torkelson A., The analogy between aromatic bromination and the cleavage of trialkylarylsilanes by bromine, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1252; Chem. Abstr. (1955), 6159.
L5. Bluestein B. A., Method for preparing alkylfluorosilanes, Can. pat. 504956 (1954); РЖхим. (1955), 24744.
L6. Booth H. S., Freedman M. L., Spaltung von Siliconen durch Fluorwasserstoff, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2847; Ch. Zbtt. (1954), 2612.
L7. Alkylfluorosilanes, Brit. pat. 657132 (1951); Chem. Abstr. (1952), 7113.
L8. Brook A. G., Gilman H., Base-catalysed elimination reactions of triphenylsilanecarboxylic acid and its derivatives, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2322; Ch. Zbtt. (1956), 8312; Chem. Abstr. (1956), 3278.
L9. Clark H. A., Fabrication de méthylchlorosilanes, Fr. pat. 999729 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9627.
L10. Eaborn C., Organosilicon compounds. Part. VI. The kinetics of the acid-catalysed cleavage of the p-methoxyphenyltrimethylsilane, J. Chem. Soc. (1953), 3148; Chem. Abstr. (1954), 3772; РЖхим. (1954), 34042.
L11. Eaborn C., Parker S. H., Organosilicon compounds, XI. Alkali-catalysed cleavage of substituted benzyltrimethylsilanes, J. Chem. Soc. (1955), 126; РЖхим. (1955), 48968; Chem. Abstr. (1956), 1642; Ch. Zbtt. (1956), 5515.
L12. Eaborn C., Shaw R. A., Organosilicon compounds, XII. Substituted 9-fluorenyltrimethylsilanes (some unusual Si—C bond cleavages), J. Chem. Soc. (1955), 1420; Ch. Zbtt. (1956), 5792.
L13. Elliot J. R., Krieble R. H., Abspaltung von Chlormethyl oder Polychlormethylgruppen aus Polysiloxanen, Fr. pat. 929922 (1946); Ch. Zbtt. (1949, 11), 706.
L14. Fritz G., Breaking of the Si—O bond with $LiAlH_4$ and the formation of silicon hydride compounds, Z. Naturforsch. 10b (1955), 423.
L14 a. Fritz G., Ueber die Spaltung der Si—O Bindung mit $LiAlH_4$ unter Bildung von Siliciumwasserstoff-Verbindungen, Angew. Chem. (1955), 709.
L15. Fukukawa S., Products (obtained) from phenylsilicone by alkaline cleavage , J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58 (1955), 940.
L16. Fukukawa S., Kohama S., Products from polymethyl siloxanes by alkaline cleavage, Science a u d Ind. (Japan) 29 (1955), 253; Chem. Abstr. (1956), 1355.
L17. Gilman H., Benedict H. N., Hartzfeld H., Preparation and cleavage of some hexasubstituted disiloxanes, J. Org. Chem. 19 (1954), 419; Chem. Abstr. (1955), 4556; РЖхим. (1955), 37350.
L18. Gilman H., Brook A. G., Miller L. S., The alkaline cleavage of tetrasubstituted silanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4531; Chem. Abstr. (1954), 11376.
L19. Gilman H., Oita K., Cleavage of some organosilicon compounds by formic acid, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3386; Chem. Abstr. (1956), 4057.
L20. Grafstein D., Reactions of allylsilanes with iodine, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6650; Chem. Abstr. (1956), 9282.
L21. Holzapfel L., Kayser T., Herstellung organischer Fluorsiliciumverbindungen, DBR pat. 889695 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 9327.
L22. Hoshino T., Kojima K., Phenylchlorosilane, Japan, pat. 1874 (1953); Chem. Abstr. (1954), 4880; РЖхим. (1955), 47230.
L23. Hyde J. F., Trimethylchlorosilane, U. S. pat. 2615034 (1952); Chem. Abstr. (1953), 8772; Ch. Zbtt. (1953), 7926.
L24. Chvalovský V., Bažant V., Organokřemičité sloučeniny, XVI. Štěpeni fenylkřemičitých sloučenin kyselinou sírovou, Chem. Listy, в печати.
L25. Chvalovský V., Bažant Vl., Organokřemičité sloučeniny V. Štěpent fenylkřemičitých sloucenin vodnym chlorovodikem, Chem. Listy

49 (1955), 894; Chem. Abstr. (1956), 3276; Collection Czechoslov. Chem. Communs. 21 (1956), 93; Chem. Abstr. (1956), 3276.
L26. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., ЖОХ 25 (1955), 1748; Chem. Abstr. (1956), 5550.
L27. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., К вопросу образования металлорганических соединений при взаимодействии ароматических силанов с хлоридами металлов, I. Образование алюминийорганических соединений при взаимодействии фенилхлорсиланов с $AlCl_3$, ЖОХ 23 (1953), 771; РЖхим. (1954), 12740.
L28. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., К вопросу образования металлорганических силанов с хлоридами металлов, II. Образование железоорганических соединений при взаимодействии фенилхлорсиланов с хлоридами железа, ЖОХ 23 (1953), 1059; РЖхим. (1954), 12741.
L29. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., К вопросу образования металлорганических соединений при взаимодействии ароматических силанов с хлоридами металлов, III. Образование сурьмяноорганических соединений при взаимодействии фенилхлорсиланов с $SbCl_5$, ЖОХ 23 (1953), 1414; Chem. Abstr. (1953), 1228.
L30. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., Об особенностях галоидирования фенилхлорсиланов, ДАН СССР 90 (1953), 387.
L31. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., Об особенностях галоидирования фенилхлорсиланов, ДАН СССР 91 (1953), 277; РЖхим. (1954), 12742.
L32. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., О природе влияния галогенидов металлов на изменение ориентирующего эффекта силилхлоридной группы и механизме деарилирующего действия их, ДАН 99 (1954), 1015 РЖхим. (1955), 25055.
L33. Kohlschütter H. W., Mattner H., Decomposition of hexachlorodisilane on copper and in glass vessels, Z. anorg. allg. Chem. 282 (1956), 169.
L34. Lenfesty F. A., Farr T. D., Brosher J. C., Gleichgewicht in dem System Siliciumtetrafluorid—Wasser, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 1448; Ch. Zbtt. (1953), 3048.
L35. Lewis R. N., Herstellung von substituierten Organohalogensilanen, Fr. pat. 967592 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 1804.
L36. Marans N. S., Sommer L. H., Whitmore F. C., Preparation of organofluorsilanes using aqueous hydrofluoric acid, J. Am. Chem. Soc. 11 (1951), 5127.
L37. Meen R. H., Gilman H., Preparation and cleavage of some organosilanes containing heterocyclic groups, J. Org. Chem. 20 (1955), 73; Chem. Abstr. (1955), 3400; РЖхим. (1955), 896.
L38. Miller L. S., Preparation and basic cleavage of some arylsilanes, Iowa St. Coll. J. Sci. 25 (1952), 249; Chem. Abstr. (1954), 143.
L39. Nojimoto E., Silanes, Japan. pat. 4518 (1951); Chem. Abstr. (1953), 9344.
L40. Nojimoto E., Silanes, Japan. pat. 4921 (1951); Chem. Abstr. (1953), 9345.
L41. Payne D. S., Fluorination (with ammonium fluoride) of organochlorodisiloxanes, J. Chem. Soc. (1954), 2143; Chem. Abstr. (1955), 3789; Ch. Zbtt. (1955), 335; РЖхим. (1955), 11737.
L42. Плате А. Ф., Беликова Н. А., Егоров Ю. П., О взаимодействии диалкилтетраметилсиланов с концентрированной серной кислотой, ДАН СССР 102 (1955), 1131; РЖхим. (1956), 12948.
L43. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Чернышев Е. А., О прочности связи Si—C ароматических и гидроароматических силанов к действию кислых реагентов, ЖОХ 26 (1956), 138.
L44. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Механизм взаимодействия магнийгалоидалкилов с β-силикогалогенидами, Известия АН СССР, ОХН (1952), 635.

L45. Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Отношение к химическим реагентам связи кремний—углерод в α-алкинил- и β-алкенилсиланах, ЖОХ 25 (1955), 1128; Chem. Abstr. (1956), 3275.
L46. Shorr L. M., The mechanism of methyl-silicon cleavage of certain substituted carboxylic acids in sulfuric acid, Univ. Microfilms Publ. 7948, Chem. Abstr. (1954), 9907.
L47. Shorr L. M., Freiser H., Speier J. L., Methyl-silicon cleavage of certain substituted carboxylic acids in sulfuric acid, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 547; Chem. Abstr. (1955), 7345.
L48. Schumb W. C., Robinson D. W., Cleavage of disiloxanes to silane by metal hydrides, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5294.
L49. Sommer L. H., Fluorosilanes, U. S. pat. 2713063 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5742.
L50. Sommer L. H., Bailey D. L., J., Vinylsilanes, chlorovinylsilanes and β-styryltrimethylsilane. Further studies on the α-silicon effect and β-eliminations involving silicon, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1613; Ch. Zbtt. (1955), 74.
L51. Sommer L. H., Barie W. P., Gould J. R., Organosilicon chemistry, XXXIV. Kinetics and mechanism of methylsilicon cleavage by sulfuric acid, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953); 3765; РЖхим. (1955), 16237; Chem. Abstr. (1954), 10544; Ch. Zbtt. (1953), 9436.
L52. Thomas O. H., Reductions with lithium in low molecular weight amines. Acid. catalysed cleavages of various trialkylarylsilanes, Univ. Microfilms Publ. 14431; Chem Abstr. (1956), 6350.
L53. Improvements in the preparation of aryldichlorosilanes, Brit. pat. 738541 (1955).
L54. Wiberg E., Kruerke N., Cleavage of silicon-oxygen bonds by boron halides, III. Reaction of boron halides with siloxanes, Z. Naturforsch. 8G (1953), 610. Chem. Abstr. (1954), 4346; Ch. Zbtt. (1954), 8529.

M. Дополнительная литература к главе 11

M1. Akerman E., (Kinetics of) Hydrolysis of trialkylphenoxysilanes, Acta Chem. Scand. 10 (1956), 298.
M1a. Albisetti C. J., Hogsed M. J., 4-Alkenylsilanes, U. S. pat. 2728785 (1955); Chem. Abstr. (1956), 12098.
M2. Андрианов А. К., Голубенко М. А., О реакциях замещения α-галоида хлорметилдиметилхлорсилана и бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана, ДАН СССР 104 (1955), 725.
M3. De Boer C. E., Robinson R. E., Sauve D. M., Factors influencing the resonance contribution of an expanded valence shell. Comparison of the electrical effects of the triphenylsilyl and triphenylgermanyl groups on an aromatic ring, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 682; Ch. Zbtt. (1956), 8304.
M4. Benkeser R., Krysiak H. R., The conjugative ability of the trimethylsilyl group, J. Am. Chem. Soc 75 (1953), 2421 РЖхим. (1954), 19/53; Ch. Zbtt. (1953), 8036; Chem. Abstr. (1954), 6390.
M5. Benkeser R. A., Robinson R. E., Landesman H., The true identity of the solvated free radical «triphenylsilicylethylamine». The multiple addition of lithium to an aromatic system in ethylamine, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5699; Ch. Zbtt. (1956), 695.
M6. Berry K. L., Organosilicon peroxy compounds, U. S. pat. 2692887 (1954); Chem. Abstr. (1955), 13290; Ch. Zbtt. (1955), 10870.
M7. Billy M., Action of ammonia on silicon tetrachloride, Compt. rend. 242 (1956), 137.
M8. Blix M., Wirbelauer W., Ueber das Siliciumsulfochlorid, Siliciumimid, Siliciumstickstoffimid und den Siliciumstickstoff, Ber. 36 (1903), 4220.
M9. Brannen C. G., Steric hindrance in arylsilicon compounds, Iowa St. Coll. J. Sci. 26 (1952), 170; Chem. Abstr. (1954), 624.

M10. Brook A. G., Gilman H., Miller L. S., Analogs of hexaphenylethane, II. Triphenylmethyltriphenylsilane, J. Am. Cem. Soc. 75 (1953), 4759; Chem. Abstr. (1954), 12713; РЖхим. (1954), 39511.
M11. Burg A. B., Trimethylamine adducts of the chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2674; Chem. Abstr. (1955), 6821; РЖхим. (1955), 5475.
M12. Bye T. S., Evans F. J., Whitmore F. C., Sommer L. H., Bailey D. L., Goldberg G. M., Buck C. E., Vinylsilanes, chlorovinylsilanes and β-styryltrimethylsilane. Further studies on the α-silicon effect and β-eliminations involving silicon, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1613; Chem. Abstr. (1955), 3789.
M13. Cooper G. D., Prober M., Effect of adjacent silicon in displacement reactions: kinetics of the reaction of (chloromethyl) silicon compounds with iodide ion, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3943; Ch. Zbtt. (1955), 1014.
M14. Curtice J. S., A study of organosilicon free radicals, Iowa St. Coll. J. Sci. 29 (1955), 399; Chem. Abstr. (1955), 10025.
M15. Daubach E., The velocity of decomposition of siloxene in alkaline solutions, Z. Naturforsch. 7b (1952), 329; Chem. Abstr. (1953), 2024.
M16. Eaborn C., Organosilicon compounds, VII. A molecular complex between iodine and tricyclohexyliodosilane, J. Chem. Soc. (1953), 4154; Chem. Abstr. (1955), 5321.
M17. Eaborn C., Organosilicon compounds, XIII. Coordination to silicon, J. Chem. Soc. (1955), 2047; Chem. Abstr. (1955), 14549; Ch. Zbtt. (1956), 5505.
M18. Eaborn C., Jeffrey J. C., Organosilicon compounds, X. Kinetics of the reaction between organosilylmethyl chlorides and iodide ion, J. Chem. Soc. (1954), 4266; РЖхим. (1955), 48967; Chem. Abstr. (1956), 217; Ch. Zbtt. (1956), 2134.
M19. Ebler E., Schott E., Zur Kenntnis des Hydroxylamins I. Hexafluosilikat und Hexafluotitanat des Hydroxylamins, J. prakt. Chem. 78, (1908), 338.
M20. Emblem H. G., Ridge D., Todd M., Mechanism of the Wurtz—Fittig reaction between organic halides, silicon tetrachloride and sodium, Chem. and. Ind. (1955), 905; Chem. Abstr. (1956), 3271; РЖхим. (1956), 15936.
M21. Emeléus H. J., Maddock A. G., Reid C., New Iodine and Fluorine derivatives of monosilane, Nature 144 (1939), 328.
M22. Fajans K., Electric forces and electronic configurations in carbon compounds, Chem. Eng. News 27 (1949), 9003; Chem. Abstr. (1950), 386.
M23. Freiser H., Eagle M. V., Speier J., Electric moments and structures of organosilicon compounds, II. The aromatic carbon-silicon bond, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2930; РЖхим. (1954), 17963.
M24. Freiser H., Eagle M. V., Speier J., Electric moments and structures of organosilicon compounds, III. The oxygen-silicon bond, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2824; РЖхим. (1954), 17964.
M25. Fritz G., Radikalreaktionen von Siliciumwasserstoffverbindungen, Angew. Chem. (1955), 732.
M26. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., Steric effects of Grignard couplings with alkoxysilanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6647; Chem. Abstr. (1956), 9281; Ch. Zbtt. (1956), 7193.
M27. Gerrard W., Kilburn K. D., Correlation between reactivity of the 1-carbon atom in alcohols, and certain properties of alkoxysilanes, J. Chem. Soc. (1956), 1536.
M28. Gilman H., Dunn G. E., I., Some relationships between organosilicon compounds and analogous carbon compounds, J. Polymer. Sci. 9 (1952), 253; Ch. Zbtt. (1953), 7520.
M29. Gilman H., Smart G. N. R., Steric hindrance in higher substituted organosilicon ccmpounds, III. Preparation and properties of some triarylsilylether, J. Org. Chem. 19 (1954), 441; Chem. Abstr. (1955), 5348; РЖхим. (1955), 16397.

M30. Gilman H., Wu T. C., Analogs of hexaphenylethane, I. Hexaaryldisilanes containing phenyl and p-tolyl groups, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 3762; Chem. Abstr. (1954), 10640; РЖхим. (1954), 39510.
M31. Gingold K., Rochow E. G., Addition compounds of silicon tetrachloride with amides, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 288; Chem. Abstr. (1955), 12284; Ch. Zbtt. (1955), 56; РЖхим. (1955), 23785.
M32. Gross-Ruyken H., Ammoniak- und Aminanlagerungsverbindungen von Fluorsilanen. Sonderdruck aus dem Tagungsbericht der chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik (1955), 88; Chem. Techn. (1954), 119.
M33. Hertwig K. A., Ueber Siliciumsubchloride, I. Darstellung und Eigenschaften von Siliciumsubchloriden, Z. Naturforsch. 6b (1951), 326; Ch. Zbtt. (1952), 977.
M34. Чашкин И. Г., Кислородный обмен и гидролиз некоторых соединений кремния, Сборник статей общей химии 2 (1953), 1534.
M35. Чашкин И. Г., Некоторые применения дейтерия и тяжелого кислорода в химии кремния, ДАН СССР 85 (1952), 129.
M36. Чашкин И. Г., Подвижность водорода в некоторых кремнийорганических соединениях, ЖОХ 23 (1953), 32.
M37. Chatt J., Williams A. A., The nature of the coordinate link, J. Chem. Soc. (1954), 4403; Chem. Abstr. (1955), 5081.
M38. Iler R. K., Complex of polysilicic acid with N-diethylaniline hydrochloride, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 2929; Ch. Zbtt. (1953), 5638; Chem. Abstr. (1954), 2627.
M39. Kautsky H., Haase L., Darstellung einer neuartigen, besonders reaktionsfähigen Form des Siliciums, Z. Naturforsch. 8b (1953) 45; РЖхим (1954), 12583.
M40. Kirschner S., The stereochemistry of organosilicon and complex inorganic compounds, The mechanism of nucleophilic substitution reaction on an organosilicon compound, Univ. Microfilms Publ. 9096; 14 (1954), 1530.
M41. Klemm W., Anomale Wertigkeiten, Angew. Chem. 63 (1951), 396; Ch. Zbtt. (1952), 3620.
M42. Krysiak H. R., Effect of substituents in trimethylarylsilanes, I. Conjugative ability of the trimethylsilyl group, II. Friedel—Crafts acylations with trimethylsilylbenzoyl chlorides, III. Electrophilic substitution by hydrogen in the xylenes. Kinetics of acid cleavage of the trimethylsilylxylenes, Dissertation Abstr. 14 (1954), 1928.
M43. Макарова Л. Г., Матвеева М. К., Распад и образование ониевых солей и синтез элементоорганических соединений, Известия АН СССР, ОХН (1956), 435.
M44. Miller D. B., Sisler H. H., Addition compound of silicon tetrafluoride and ammonia (SiF_4 $2NH_3$), J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4998.
M45. Pearson G. L. Bardeen J. Elektrische Eigenschaften von reinem Silicium und Siliciumlegierungen, Phys. Rev. (2), 73 (1948), 1956; Ch. Zbtt. (1949), 962.
M46. Peck R. A., Jr., Die Al (*d*, *n*)- und Si(*d*, *n*)-Neutronenspektren, Phys. Rev. (2), 73 (1948), 1264; Ch. Zbtt. (1949), 1202.
M47. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Синтез и свойства тетрапропилметана, тетрабутилметана и тетрагексилсилана, Известия АН СССР, ОХН (1952), 1082.
M48. Piper T. S., Rochow E. G., Addition compounds of silicon tetrahalides, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4318, Chem. Abstr. (1955), 2244.
M49. Reynolds J. E., Recent advances in our knowledge of silicon and of its relations to organised structures, Chem. News 100 (1909), 245.
M50. Roberts J. D., McElhill E. A., Armstrong R., The electrical effect of the trimethylsilyl group, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2923.
M51. Robison R., Kipping E. S., Organic derivatives of silicon. Part VI. The optically active sulfobenzylethylpropylsilicyl oxides, J.

Chem. Soc., 93 (1908), 457; Proc. chem. Soc. 24 (1908), 25; Ch. Zbtt. (1908, 1), 1688.
M52. Schumb W. C., Cook P. S., Silicon tetrafluoride complex with ethylenediamine, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 5133; Chem. Abstr. (1954), 11303; РЖХим. (1955), 20993; Ch. Zbtt. (1954), 1210.
M53. Sisler H. M., Cory F. C., Molekülladditionsverbindung der tetrachloride der IVa Gruppe, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 1515; Ch. Zbtt. (1948), 458.
M54. Sommer L. H., Blankman H. D., Miller P. C., Nonrearrangement reactions of the neopentyl-oxygen bond. New syntheses of neopentylhalides, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 803; Chem. Abstr. (1955), 3778.
M55. Sommer L. H., Murch R. H., Hitch F. A., Further studies on highly-branched aliphatic organosilicon compounds; trimethylsilylmethyl groups, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1619; Ch. Zbtt. (1955), 75; Chem. Abstr. (1955), 6088.
M56. Sommer L. H., Tyler L. J., Steric effects of the t-Butyl Group in organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1030; Chem. Abstr. (1955), 3792; РЖХим. (1955), 40186.
M57. Stone F. G. A., Seyferth D., The chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals, J. Inorg. Nuclear Chem. 1 (1955), 112; Chem. Abstr. (1955), 9979.
M58. Takahashi U., Reaction of hexaisopropoxydisilane at the Si—Si bond with sodium methoxide, Bull. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., 28 (1955), 443.
M59. Trost W. R., Addition compounds of the group IV halides, I. Triethylamine and the tetrachlorides of silicon, germanium, tin and titanium. Canad. J. Chem. 30 (1952), 385; Chem. Abstr. (1953), 2076.
M60. Trost W. R., Addition compounds of the group IV halides, II. Ethylamine and the tetrachlorides of Silicon, germanium, tin and titanium. Canad. J. Chem. 30 (1952), 842; Chem. Abstr. (1953), 2076.
M61. Trost W. R., Additionsverbindungen von Siliciumtetrachlorid, Nature 169 (1952), 289; Ch. Zbtt. (1952), 6501; Canad. J. Chem. 29 (1951), 877; Ch. Zbtt. (1956), 8582.
M62. Вольнов Ю. Н., Глезер П. Н., Райкина Т. И., Взаимодействие некоторых хлоридов элементов IV группы с ацетоуксусным эфиром, Сборник статей общей химии, 2 (1953), 976.
M63. Wartenberg H., Ueber Silicium, Z. anorg. allg. Chem. 265 (1951), 186; Ch. Zbtt. (1952), 2478.
M64. Wilkins C. J., Grant D. K., The system silicon tetrafluoride—trimethylamin, J. Chem. Soc., (1953), 927; Ch. Zbtt. (1953), 4833.

N. Дополнительная литература к главе 12

N 1. Алимарин И. П., Зав. лаб. 9 (1940), 915.
N 2. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., О применении кремнийорганических покрытий в ультрамикроанализе, ЖАХ 10 (1955), 251.
N 3. Anderson H. H., Methyl silicon isothiocyanates. Molar refractions, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947), 3049.
N 4. Андреев Д. Н., Определение кремния в легко гидролизующихся кремнийорганических соединениях, ЖПХ 28 (1955), 641.
N 5. Андрианов К. А., Докторская диссертация, Хим. технол. инст. им. Менделеева, 1943.
N 6. Андрианов К. А., Кардашев Д. А., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 94.
N 7. Bannister D. U., Phillips C. S. G., Williams R. J. P., Absorption chromatography and liquid partition of high polymers. Silicones, Anal. Chem. 26 (1954), 1451.

N 8. Bardwell J., Herberg G., Laboratory experiments on the detectability of silane (SiH_4) and methyl deuteride (CH_3D) in the atmospheres of the outer planets, Astrophys. J. 117 (1953), 462; Chem. Abstr. (1953), 7314.
N 9. Bažant V., Vavruška M., Organokřemičité sloučeniny, X. Hydrolysa fenylchlorsilanu na kysličníku hlinitém, Chem. Listy, в печати.
N10. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J., не опубликовано.
N11. Belcher R., Gibbons D., Sykes A., Determination of metals in organic compounds, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta 40 (1952), 76; Chem. Abstr. (1953), 998.
N12. Blix M., Wirbeloner W., Ueber das Siliciumsulfochlorid, $SiSCl_2$, Siliciumimid, $Si(NH_2)_2$, Siliciumstickstoffimid Si_2N_3H und den Siliciumsticksstoff Si_3N_4, Ber. 36 (1903), 4220.
N13. Борк В. А., Кандидатская диссертация, МХТИ им Д. И. Менделеева, 1950.
N14. Bournique, A. Raymond, Bestimmung des Aethoxylgehaltes in Alkyläthoxysilanen, Assoc. Offic. Agr. Chemists 15 (1932), 136; Ch. Zbtt. (1955), 9158.
N15. Brockway L. O., Davidson N. R., J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 719.
N16. Будников П. П., Жуковская С. С., К методике определения кремния объемным путем в чугунах и сталях, ЖПХ 21 (1948), 959.
N17. Cerevitinov F. B., Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. 40 (1907), 2023.
N18. Clausen D., Shroyer J., Molybdenum blue reaction, Anal. Chem. 20 (1948), 925; Chem. Abstr. (1949), 1680.
N19. Čugajev L. A., Magnesiumorganische Verbindungen als Reagens auf die Hydroxylgruppe, Ber. 30 (1902), 3912.
N20. Даин Б. Я., Вайсберг З. М., ЖОХ 18 (1948), 1037.
N21. Dennstedt M., Utermark W., Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse nach der Makro- und Mikromethode, Otto Meissner Verlag, Hamburg, 1947.
N22. Emblem H. G., Davy V. P., A new method for the estimation of silicon in silicon tetrachloride, J. Chem. Soc. Ind. 69 (1950), 255; Chem. Abstr. (1951), 2366.
N23. Emeléus H. G., Heal H. G., The ethoxyfluorosilanes, J. Chem. Soc. (1949), 1696; Chem. Abstr. (1949), 8939.
N24. Fritz G., Method for the quantitative determination of the SiH group, Z. anorg. allg. Chem. 280 (1955), 134; Chem. Abstr. (1956), 1522.
N25. Frondel C., Hurblut C. S., Jr., Determination of the atomic weight of silicon by physical measurements on quartz, J. Chem. Phys. 23 (1955), 1215.
N26. Gilman H., Ingham R. K., Gorsick R. D., A qualitative test for silicon in organosilicon compounds and for germanium in organogermanium compounds, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 918; Chem. Abstr. (1954), 5724.
N27. Gilliam W. E., Liebhafsky H. A., Winslov A. F., Dimethyl silicon dichloride and methyl silicon trichloride, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 801.
N28. Gilliam W. F., Meals R. N., Sauer R. O., Methylbromosilanes, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1161.
N29. Горный Я. Ю., Зав. лаб. 6 (1937), 541.
N30. Grady R. J., Chittum J. W., Lyon C. K., Die Beziehung zwischen Dichte und Zusammensetzung bei Mischungen von Trichlorsilan und Tetrachlorsilan, Anal. Chem. 23 (1951), 805; Ch. Zbtt. (1952), 23.
N31. Григорьев П. Н., Пожарская, Зав. лаб., 5 (1936), 1433.

N32. Goto H., Kakita Y., Rapid volumetric determination of silicon in iron and steels and silica in slag and rocks, Science Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Japan, Ser. 1, (1949), 175; Chem. Abstr. (1951), 6123.
N33. Гурецкий И. Я., канд. диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1951.
N34. Holzapfel L., Gottschalk G., Silicium- und Halogen-Schnellanalysenverfahren für fluorhaltige siliciumorganische Verbindungen, Z. anal. Chem. 142 (1954), 115; РЖхим. (1955), 19068.
N35. Jacobson C. A., Pray H. A., Fluorosilicates of some organic bases, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 3055; Chem. Abstr. (1929), 117.
N36. Kahlert M., Clauss H., XX. Gehaltsbestimmung und Reinheitsprüfung organischer Siliziumhalogenide, Chem. Techn. 1 (1954), 14.
N37. Kautsky H., Fritz G. Siebel H. P., Sibel D., Quantitative determination of volatile and gaseous organosilicon compounds, Z. anal. Chem. 147 (1955), 327.
N38. King E. J., Stacy B. D., Holt P. F., Yates D. M., Pickles D., Colorimetric determination of silicon in the microanalysis of biological material and mineral dusts, Analyst 80 (1955), 441; Chem. Abstr. (1955), 12193.
N39. Климова В. А., Коршун М. О., Скоростные методы микроэлементарного анализа, ЖАХ 6 (1951), 231.
N40. Климова В. А., Коршун М. О., Березницкая И. Г., Скоростные методы микроэлементарного анализа. Одновременное определение углерода, водорода и кремния сожжением в присутствии катализатора, ДАН СССР 96 (1954), 81.
N41. Knox J. H., Application of gas-phase partition chromatography, Chem. and Ind. (1955), 1631.
N42. Kohn S., Zur Analyse des Kieselfluornatriums, Chem. Ztg. 31 (1907).
N43. Körbl J., Analytické využití manganistanu stříbrného, I. Vlastnosti manganistanu stříbrného a produktu jeho tepelního rozkladu, Chemy. Listy 49 (1955), 858.
N44. Körbl J., Analytické využití manganistanu stříbrného, II. Stanovení uhlíku a vodíku v organických látkách, Chem Listy 49 (1955), 862.
N45. Körbl J., Analytické využití manganistanu stříbrného, III. Stanovení uhlíku a vodíku s použitím krátké katalytické náplně spalovací trubice, Chem. Listy 49 (1955), 1532.
N46. Körbl J., Blabolil K., Analytické využití manganistanu stříbrného, IV. Mikrostanovení uhlíku a vodíku, Chem. Listy 49 (1955), 1664.
N47. Körbl, J., Komers R., Organokřemičité sloučeniny, VIII. Stanovení uhlíku a vodíku v organokřemičitých sloučeninách, Chem. Listy 50 (1956), 1120.
N48. Korecký J., Kysil B., Titrační stanovení křemíku v oceli, Hutnické Listy 6 (1951), 541.
N49. Коршун М. О., Климова В. А., ЖАХ 2 (1947), 274; 3 (1948), 176; 4 (1949), 292.
N50. Кошелева М. М., Чернецова В. И., Определение кремния в фтористых солях спектральным методом, Зав. лаб. 21 (1955), 460.
N51. Крешков А. П. и др., Труды МХТИ 13 (1948), 142.
N52. Крешков А. П. Борк В. А., Мышляева Л. В., Несонова Г. Д., Анализ кремнийорганических сединений, Госхимиздат, 1954.
N53. Крешков А. П., Борк В. А., Шемятенкова В. И., Анализ кремнийорганических соединений: качественный анализ смесей алкоксисиланов со спиртами и четыреххлористым кремнием, ЖАХ 9 (1954), 185.
N54. Крешков А. П., Гурецкий И. Я., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева 18, 7 (1952).
N55. Крешков А. П., Михайленко И. И., Якимович Г. Ф.,

Качественный анализ кремнийорганических соединений методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии, ЖАХ 9 (1954), 208.
N56. Крешков А. П., Михайленко И. И., Никанорова Е. В., Вороновская М. Н., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева 16 (1949), 114.
N57. Крешков А. П., Михайленко И. И., Никанорова Е. В., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 14 (1951), 17.
N58. Крешков А. П., Мышляева Л. В., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева 13 (1948), 38.
N59. Крешков А. П., Нессонова Г. Д., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 12 (1947), 44.
N60. Крешков А. П., Нессонова Г. Д., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева 12 (1947), 50.
N61. Lacroix S., Melle, Anal. Chim. Acta 3 (1949), 387.
N62. Ladenburg A., Ueber die Reduktionsprodukte des Kieselsäureäthers, Ber. 5 (1872), 565.
N63. Lafuma J., Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Silicium, Rev. Matér. Construct Trav. publ. Edit. C (1953), 275; Ch. Zbtt. (1954), 7475.
N64. Lämmer H., Silicones, XII. Determination of carbon and hydrogen in organic silicon compounds, Chem. Techn. 4 (1952), 491; Chem. Abstr. (1953), 11076.
N65. Mc Hard J. A., Servais P. C., Clark H A., Determination of silicon in organosilicon compounds, Anal. Chem. 20 (1948), 325.
N66. Malzer W., Ueber Siliconsäuren und einige ihrer Derivate, Ber. 41 (1908), 3390.
N67. Merz J. A., Rapid analytical methods for the silicate industry, I. Silica. Svensk. Kem. Tid. 53 (1941), 374; Chem. Abstr. (1942), 1867.
N68. Miriassy M. H., Borsiczky V., Somogyi, I., Спектральный метод определения двуокиси кремния и фторида кальция в криолите и других фторсодержащих соединениях, Kohász. lapok 9 (1954), 267; РЖхим. (1955), 2266.
N69. Ogg C. L., Willits C. O., Organic Microchemistry, Anal. Chem. 23 (1951), 47; Chem. Abstr. (1951), 1897.
N70. Перегуд Е. А., Козлова Т. П., Метод определения паров алкилхлорсиланов в воздухе, ЖАХ 9 (1954), 47; РЖхим (1955), 7701.
N71. Petty G. M., Determination of silicones in textile materials, Anal. Chem. 28 (1956), 250.
N72. Pinkasen, Roman, Bioch. Z. 233 (1931), 344.
N73. Пономарев А. И., Зав. лаб. 6 (1937), 691.
N74. Ridge D., Todd H., Determination of silicon and halogen in some organic compounds of silicon, J. Soc. Chem. Ind. (London) 69 (1950), 49.
N75. Ricard R., Spectrographic analysis of silicon, Chem. Abstr. (1956), 2362.
N76. Savage R. M., Patch tests on silicone products, G. E. Engineering Report (1947) 3575, B68.
N77. Sawaya I., Chemical analysis of silicate, I. A new volumetric determination of silicic acid, J. Chem. Soc. Japan 71 (1950), 292; Chem. Abstr. (1951), 4602.
N78. Scholenberger C. J., Total carbon in soil by wet combustion, Ind .Eng. Chem. 8 (1916), 1126.
N79. Schucht L., Möller W., Zur Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure, Ber. 39 (1906), 3693.
N80. Schütz F., Titrimetrische Kieselsäurebestimmung, Fette und Seifen 51 (1944), 433.
N81. Straschill M., Die Bestimmung von Silicium und Kieselsäure mit Hilfe von Gelatine, Lab. Praxis 6 (1954), 85; РЖхим. (1955), 19027.
N82. Sir Ž., Komers R., Organokřemičité sloučeniny, VI. Stanovení křemíku v organokřemičitých sloučeninách, Chem. Listy 50 (1956), 88; Coll. Czech. Chem. Commun. 21 (1956), 873.

N83. Šír Z., Komers R., Organokřemičité sloučeniny, VII. Stanovení halogenu na křemíku, Chem. Listy 50 (1956), 162; Coll. Czech. Chem. Commun. 21 (1956), 1066.
N84. Шкотова С. Н., Зав. лаб. 8 (1939), 213.
N85. Štolba F., Ueber die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse, Z. Anal. Chem. 3 (1864), 298.
N86. Тананаев И. В., Зав. лаб., 11 (1945), 246.
N87. Tananajev N. A. a Babko A. K., Die Massanalytische Bestimmung der Kieselsäure in Silicaten, Z. anal. Chem. 82 (1930), 145.
N88. Терентьев А. П., Щербакова К. Д., ЖОХ, 10 (1940), 2041.
N89. Терентьев А. П., Щербакова К. Д., ЖОХ 15 (1945), 86.
N90. Thomsen S. M., Acidimetric titrations in the fluorosilicic acid system, Anal. Chem. 23 (1951), 973.
N91. Tseng C., Chao T., Untersuchung über die Darstellung und Analyse des Siliciumtetraäthyls und tetrabutyls, Sci. Rep. Univ. Peking 1 (1936), 21; Ch. Zbtt. (1937), 3314.
N92. Vasilev Ch., Spectrophotometric determination of silicon in organic compounds, God. Chim.-Techn. Inst. (Bulgaria) 1 (1954), 3.
N93. Веприцкая В. В., Зав. лаб. 4 (1935), 1514.
N94. Vieböck F., Brecher C., New method for the volumetric determination of methoxy- and ethoxy-groups, II. Microanalysis, Ber. 63 (1930), 3207; Chem. Abstr. (1931), 896.

О. Дополнительная литература к главе 13

O1. Abati G., Ueber das Refractions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in seinen Verbindungen, Z. phys. Chem. 25 (1898), 353.
O2. Altshuller A. P., Thermodynamic functions for silane, J. Chem. Phys. 23 (1955), 761; Chem. Abstr. (1955), 10037.
O3. Altshuller A. P., Rosenblum L., Dielectric properties of some alkylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 272; Chem. Abstr. (1955), 14635; Ch. Zbtt. (1955), 8580.
O4. Andersen F. A., Bak B., Infrared absorption spectra of SiD_3Cl, SiH_3F and SiD_3F, Acta Chem. Scand. 8 (1954), 738.
O5. Andersen H. C., Belz L. H., Vapor pressure of boron triiodid and silicon tetraiodide, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4828; Chem. Abstr. (1955), 7311.
O6. Арбузов Б. А., Виноградова В. С., Парахоры метилтриалкилсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1955), 1031.
O7. Asada E., The cleavage surface of metallic silicon, Kagaku 23 (1953), 262; Chem. Abstr. (1953), 6247.
O8. Aloji M., Lipscomb W. N., The structure of silicon tetrafluoride, Acta Cryst. 7 (1954), 597; Chem. Abstr. (1954), 13332.
O9. Bak B., Bruhn J., Rastrup—Andersen J., Microwave spectrum and structure of SiD_3Cl, J. Chem. Phys. 21 (1953), 753; Chem. Abstr. (1953), 7324.
O10. Bak B., Bruhn J., Rastrup-Andersen J., Microwave spectrum and structure of SiD_3F, J. Chem. Phys. 21 (1953), 752; Chem. Abstr. (1953), 6770.
O11. Ballinger R. A., March N. H., Bond lengths and force constants for methane, silane and germane, Nature 174 (1954), 179; Chem. Abstr. (1955), 5902.
O12. Ballinger R. A., March N. H., Molecules with tetrahedral and octahedral symmetry, II. Energy calculations and molecular constants for methane, silane and germane, Proc. Cambridge Phil. Soc. 51 (1955), 504; Chem. Abstr. (1955), 15305.
O13. Banks W. H., Surface films of polydimethylsiloxanes on organic liquid substrates, Nature 174 (1954), 365; Chem. Abstr. (1955), 1403; РЖхим (1955), 13696.

O14. Barrow R. F., Rowlinson H. C., Absorption spectra of the gaseous monoxides of silicon, germanium and tin in the Schumann region, Proc. Roy. Soc. (London) 224 (1954), 374.
O15. Barry A. J., Viscosimetric investigation of dimethylsiloxane polymers, J. Applied Phys. 17 (1942), 1020; Chem. Abstr. (1947), 1132.
O16. Батуев М. И., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д., Петров А. Д., Физические и химические свойства кремнеуглеводородов (дисилилметана, 1,2-дисилилэтана, дипропилсилана и гексилсилана), ДАН СССР 95 (1954), 805.
O17. Baughan E. C., Comments on the thermochemistry of the elements of the groups IVB and IV, Quart. Revs. (1953), 103.
O18. Бажулин П. А., Егоров Ю. П., Миронов В. Ф., Оптический метод исследования кремнийорганических соединений, ДАН СССР 92 (1953), 515.
O19. Becherer G., Düring O., Structure of dioxosiloxane, Naturwiss. 43 (1956), 300.
O19a. Bellamy L. J., The infrared spectra of complex molecules, Methuen Co. Ltd. London, 1954, p. 274—281.
O20. Bock H., Messung der Wärmeleitfähigkeit von Silikonlack, Chem. Techn. 5 (1953), 387; РЖхим (1954), 29867.
O21. Bond A. C., Brockway L. O., Molecular structure of mono-, di- and trimethylsilane, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3312; Chem. Abstr. (1954), 11127; Ch. Zbtt. (1956), 2130.
O22. Breederveld H., Waterman H. J., The calculation of the specific refraction of tri-n-alkylalkoxysilanes, Rec. trav. chim. Pays-Bas 72 (1953), 711; РЖхим (1954), 25266; Ch. Zbtt. (1954), 8790.
O23. Breederveld H., Waterman H. J., The calculation of the refraction of tri-n-alkylchlorosilanes, Research Correspondence 6 (1953), 14; Chem. Abstr. (1953), 7276.
O23a. Brügel W., Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Steinkopf—Darmstadt, 1954.
O24. Buisset F. F., Buisset M. B., Attack of finely-divided silicon by gaseous hydrogen bromide Raman spectra of tribromo- and dibromosilanes. Compt. rend. 230 (1950), 1946—1948.
O24a. Burnelle L., Duchesne J., The infrared spectrum of methyltrichlorsilane, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1324.
O25. Cerato C. C., Lauer J. L., Beachell H. C., Eine experimentelle Untersuchung der Schwingungsspektren von Hexamethyldisilan und verwandten Verbindungen, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1; Ch. Zbtt. (1955), 1232.
O26. Cottrell T. L., The strength of chemical bonds, Butterworths scientific publications, London, 1954.
O27. Černý Č., Erdös E., Thermodynamic functions of methane, silane and their chloroderivatives, I. Chem. Listy 47 (1953), 1742; Chem. Abstr. (1954), 4273.
O28. Dailey B. P., Mays J. M., Townes C. H., Molekularstruktur u. Dipolmoment von Chlorsilan, Phys. Rev. (2), 76 (1949), 472; Ch. Zbtt. (1950, II), 1787.
O29. Denel H., Organic derivatives of clay minerals, Ber. deut. keram. Ges. 31 (1954), 1; Chem. Abstr. (1955), 8791.
O30. Dibeler H. V., Mass spectra of the tetramethyl compounds of carbon, silicon, germanium, tin and lead, Research Natl. Bur. Standards 49 (1952), 235; Chem. Abstr. (1953), 4181; Ch. Zbtt. (1953), 5792.
O31. Dibeler V. H., Mohler F. L., Reese R. M., Ionization and dissociation of methyl siloxanes by electron impact, J. Chem. Phys. 21 (1953), 180; Chem. Abstr. (1953), 9139.
O31a. Dixon R. N., Sheppard N., The vibration-rotation spectrum of silyl iodide, J. Chem. Phys. 23 (1955), 215.
O32. Duchesne J., Raman spectrum of trimethylsilicon chloride, J. Chem. Phys. 16 (1948), 1006; Ch. Zbtt. (1950, II), 510.

O 33. Duchesne J., Moufilo A., Auspach C., Ramanspectrum von Tetraäthylorhosilicat und Ramanspectrum von Trimethylsiliconchlorid, J. Chem. Phys. 17 (1949), 110; Ch. Zbtt. (1950, I), 510.
O 34. Frisch H., Martin I., Mark H., Zur Struktur der Polysiloxane, РЖхим. (1954), 28835.
O 35. Gibian T. G., McLinney D. S., Infrared spectra and force constants of chloroform and trichlorosilane, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 1431; Ch. Zbtt. (1952), 500.
O 36. Goldblum K. B., Moody L. S., Heat of combustion of some organosilicon compounds, Ind. Eng. Chem. 47 (1955), 847; Chem. Abstr. (1955), 8688.
O 37. Goldblum K. B., Moody L. S., Satterthwaite, Heat of combustion of organosilicon compounds and polymers, Chem. and. Ind. (1954), 12.
O 38. Goubeau J., Behr H., Thermal behavior and Raman spectrum of trichloromethoxysilane, Z. anorg. allg. Chem. 272 (1953), 2; Chem. Abstr. (1953), 6767.
O 39. Goubeau J., Siebert H., Winterwert M., Die Ramanspektren der Methylchlorsilane, J. Inst. Petrol. 35, 293.
O 40. Gunton R. C., Ollom J. F., Rexroad H. N., Das Mikrowellenspektrum und die Molekularstruktur von $(CH_3)_3SiF$, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1942; Ch. Zbtt. (1955), 10706.
O 41. Harvey M. C., Nebergall W. H., Peake J. S., The preparation and infrared spectra of some dialkylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4555; Chem. Abstr. (1955), 12274.
O 42. Hawkins J. A., Polo S. R., Wilson M. Zent, Note on the vibrational spectra of $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 and SiH_2Br_2, J. Chem. Phys. 21 (1953), 1122; Chem. Abstr. (1953), 9149.
O 43. Hawkins J. A., Wilson M. K., The infrared and Raman spectra of SiH_2Cl_2, J. Chem. Phys. 21 (1953), 360; Chem. Abstr. (1953), 4198.
O 44. Herring W. H., Davis D. S., Ein Nomogram für Dampfdruck der Organochlorsilane, Chem. Eng. 57 (1950), 145; Ch. Zbtt. (1952), 2812.
O 45. Hoffmann J. D., Thermal and dielectric study of octamethyl cyclotetrasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 6313; Chem. Abstr. (1954), 3773; Ch. Zbtt. (1954), 6913.
O 46. Holland R. S., Smyth Ch. P., The dielectric properties and molecular structure of hexamethyldisiloxane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 268; Chem. Abstr. (1955), 4352.
O 47. Honig R. E., Sublimation studies of silicon in the mass spectrometer, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1610.
O 48. Charlesby A., Viscosity measurements in branched silicones, J. Polymer Sci. 17 (1955), 379; РЖхим (1956), 29239.
O 49. Iguchi K., Vibration force constants of $Si(OCH_3)_4$; J. Chem. Phys. 22 (1954), 1937; Chem. Abstr. (1955), 1389.
O 50. Jida Ch., Yokoi M., Yamasaki K., Molecular structure of ethyltrichlorosilane and its derivatives and hexachlorodisilmethylene, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), 882; Chem. Abstr. (1953), 6200.
O 51. Исмаилзаде И. Г., ЖФХ 26 (1952), 1139.
O 52. Исмаилзаде И. Г., Жданов Г. С., ЖФХ 26 (1952), 1619.
O 53. Jaffé H. H., Konjugation von verschiedenen Phenylradikalen, die an ein einfaches Zentralatom gebunden sind, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1431; Ch. Zbtt. (1955), 312.
O 54. Jaffé H. H., Stability of organometallic compounds, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1462.
O 55. Егоров Ю. П., Бажулин П. А., ДАН СССР 88 (1953), 647.
O 56. Jenkins A. C., Chambers G. F., Vapour pressure of (organic) silicon compounds, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2367; Chem. Abstr. (1955), 2803.

7. Jenkins A. C., Reid A. J., Thermal conductivities of liquid silicon compounds, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2566; Chem. Abstr. (1955), 3639.
7a. Jones R. N., в книге «Technique of Organic Chemistry» (A. Weissberger—Editor), vol. IX, Chemical applications of spectroscopy, 552.
8. Kakiuchi Y., The normal vibrations of some silicon tetrahalides as calculated by the Urey—Bradley field, Bull. Chem. Soc. Japan 26 (1953), 260; Chem. Abstr. (1954), 6177.
59. Kakudo M., Kasai N., Watase T., Krisrallstructur von Silanolen und ihre Infrarotspektren, J. Chem. Phys. 21 (1953), 1894; Ch. Zbtt. (1954), 9004.
60. Kakudo M., Watase T., Crystal structure of diethylsilanediol and its hydroxyl groups, J. Chem. Phys. 21 (1953), 167; Chem. Abstr. (1953), 7854; Ch. Zbtt. (1954), 1506.
61. Kakudo M., Watase T., Crystal structure of diethylsilanediol, Technol. Repts. Osaka Univ. 2 (1952), 247; Chem. Abstr. (1953), 10309.
2. Kaplan L., The infrared spectra of tripropylsilane, triphenylsilane and triphenyldeuterosilane, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 5880.
3. Kasai N., Kakudo M., Crystal structure of diallylsilanediol, Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954), 605; Chem. Abstr. (1955), 792; Ch. Zbtt. (1956), 8035.
4. Касаточкин В. И., Шостаковский Н. Ф., Зильберброндт О. И., Кочкин Д. А., О водородных связях в силанолах, Известия АН СССР, ОФН (1954), 726.
5. Katz J. R., Die Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten als Ausdruck von Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustande, Z. angew. Chem. 41 (1928), 329.
66. Katz J. R., Selman J., Einfluss von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten, II. Mitt. Ueber das Auftreten von zwei intensiven amorphen Ringen bei Substanzen, deren Molekül mehrere gleiche Gruppen oder Teile enthält, Z. Phys. 46, 396; Ch. Zbtt. (1928, I), 1743.
67. Kautsky H., Vogele W., Use of electron-microscopical investigations for the determination of the constitution and structure of siloxene, Z. Naturforsch. 10b (1955), 597.
68. Kaye S., Tannenbaum S., Infra-red absorption spectra of alkylsilanes, J. Org. Chem. 18 (1953), 1750; Ch. Zbtt. (1956), 3248.
69. Kenji K., Masaji K., Analysis of silicon varnishes by infrared absorption, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952) 576; Chem. Abstr. (1953), 4103.
70. Kirschner St., The stereochemistry of organosilicon and complex inorganic compounds, Dissertation Abstr. 14 (1954), 1530; Chem. Abstr. (1955), 4437.
71. Kivelson D., Theorie der Wechselwirkung der gehinderten innermolekularen Rotation mit Rotationen des Gesamtmoleküls, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1733; Ch. Zbtt. (1956), 3248.
72. Kobe K. A., The critical properties of elements and compounds, Chem. Rev. 121 (1953), 197, 200, 219.
73. Колесова В. А., Кухарская Е. В., Андреев Д. В., Спектры комбинационного рассеяния некоторых кремнеуглеводородов, Известия АН СССР, ОХН (1953), 294; Chem. Abstr. (1953), 9776.
74. Королев А. И., Андрианов К. А., Утешева Л. С., Введенская Т. Е., Молекулярный вес и характеристическая вязкость фракции полидиметилсилоксана, ДАН СССР 89 (1953), 65.
75. Крешков А. П., Михайленко И. И., Якимович Г. Ф., ЖФХ 28 (1954), 537.
76. Kurita Y., Kondo M., Dipole moments of cyclic siloxanes and thiosiloxanes, Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954), 160; Chem. Abstr. (1955), 9988; Ch. Zbtt. (1955), 8580.

O 77. Lange E., Möhring K.. Integrale Verdünnungswärmen einiger Nichtelektrolyte in Wasser und Oktamethyltetrasiloxan bei kleinen Konzentrationen, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953), 660; Ch. Zbtt. (1955), 2632.
O 78. Larsson E., Dipole moments of organic silanes. Trans. Chalmers Univ. Technol., Götheborg, (1951), 15; Chem. Abstr. (1953), 3639.
O 79. Lide D. R., Coles D. K., Microwave spectroscopic evidence for internal rotation in methylsilane, Phys. Rev. 80 (1950), 911.
O 80. Livingston H. K., Contact angles and adsorption on solid surfaces, J. Phys. Chem. 48 (1944), 120.
O 81. Lufcy C. W., Palubinskas F. S., Maxwell L. B., Elektronenbeugung beim Durchgang durch dünne Flüssigkeitsfilme, J. Chem. Phys. 19 (1951), 217; Ch. Zbtt. (1951, II), 2574.
O 82. Луцкий А. И., ДАН СССР 94 (1954), 513.
O 83. McGregor R. R., Structure and properties of silicones, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2323; Chem. Abstr. (1955), 2771.
O 84. McKean D. C., Das Dipolmoment der Si—F-Bindung, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2660; Ch. Zbtt. (1956), 63.
O 84a. Margoshes M., Fassel V. A., Infrared functional group analysis of arylsilanes, Anal. Chem. 27 (1955), 351.
O 85. Mays J. H., Dailey B. R., Microwave spectra and structures of XYH_3 molecules, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1695; Chem. Abstr. (1953), 4148.
O 86. Mills A. P., MacKenzie C. A., Application of bond parachors to organosilicon chemistry, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 2672.
O 87. Mockler R. C., Gordy W., Mikrowellenspektrum von Trimethylchlorsilan, Phys. Rev. (2), 91 (1953), 222; Ch. Zbtt. (1954), 6688.
O 88. Monfils A., Infrared spectrum and molecular structure of monochlorosilane, Compt. rend. 236 (1953), 795.
O 89. Monfils A., Vibration-rotation spectrum and structure of monochlorosilane, J. Chem. Phys. 19 (1951), 138.
O 90. Murata H., Das Raman-Spektrum von Vinyl- und Dichlorvinyltrichlorsilan, J. Chem. Phys. 21 (1953), 181; Ch. Zbtt. (1954), 7148.
O 91. Murata H., Raman spectra of methylchlorosilanes and ethylchlorosilanes. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), 465; Chem. Abstr. (1953), 3599; Ch. Zbtt. (1956), 4086.
O 92. Murata H., Raman spectra of vinyl- and dichlorovinyltrichlorosilane, J. Chem. Phys. 21 (1953), 181; Chem. Abstr. (1953), 2600.
O 93. Murata H., Kumada M., The Raman spectra of hexamethyldisilane and hexamethyldisiloxane, J. Chem. Phys. 21 (1953), 945; Chem. Abstr. (1953), 7896; РЖхим. (1954), 23338; Ch. Zbtt. (1954), 5963.
O 94. Murata H., Shimizu K., Structure of hexamethyldisilane, J. Chem. Phys. 23 (1955), 1968; Chem. Abstr. (1956), 1388; Ch. Zbtt. (1956), 6622.
O 95. Nakamuta M., The viscosity of concentrated polymer solutions, I. Toluene solutions of linear dimethylpolysiloxane, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75 (1954), 980; Chem. Abstr. (1955), 7332.
O 96. Nakamuta M., Viscosity of concentrated polymer solutions, III. Toluene Solution of the linear dimethylpolysiloxane of low polymerization degree, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76 (1955), 1279; Chem. Abstr. (1956), 6876.
O 97. Нефедов В. Д., Варшав Н. А., Исследование изомерной сокристаллизации тетрафенилпроизводных свинца, олова, кремния, ЖФХ 28 (1954), 981; Chem. Abstr. (1955), 7354.
O 98. Osthoff R. C., Grubb W. T., Physical properties of organosilicon compounds, III. Thermodynamic properties of octamethylcyclotetrasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 399; Chem. Abstr. (1954), 5583.
O 99. Osthoff R., Grubb W., Burkhard Ch., Physical properties of organosilicon compounds, I. Hexamethylcyclotrisiloxane and octa-

methylcyclotetrasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2227; РЖхим (1954), 16019.
O100. Perry E. S., Weber W. H., Vapor pressures of phlegmatic liquids, II. High molecular weight esters and silicone oils, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 3726; Ch. Zbtt. (1950), 1220.
O101. Петров А. Д., Егоров Ю. П., Миронов В. Ф., Никишин , Бугоркова А. А., О реакционной способности и молекулярно-оптических свойствах алкенилсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1956), 50.
O102. Peyronel G., Crystalline structure of hexamethylcyclotrisiloxane, Atti Accad. Lincei 15 (1953), 402.
O103. Polo S. R., Wilson K., Rotational constants of SiH_3D, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1559; Chem. Abstr. (1955), 15.
O104. Reilly E. L., Currau C., McCushes P. A., Electric moments of organosilicon compounds, II. Bromides, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3311; Chem. Abstr. (1954), 11858.
O105. Reuther H., Silicones XI. Ueber das Viskosität-Temperatur-Verhalten von Silikonölen unter besonderer Berücksichtigung des Bereiches unter O°C, Chem. Techn. 10 (1952), 451.
O106. Reuther H., Silicones, XVIII. Determination of the ignition temperature of some defined organosilicon compounds, Chem. Techn. (Berlin) 5 (1953), 330; Chem. Abstr. (1954), 11304.
O107. Reuther H., Silikones XXIII. Oberflächenspannung von Methylchlorsilanen, Chem. Techn. 6 (1953), 127.
O108. Reuther H., Silicones, XXIII. Surface tension of methylchlorosilanes, Chem. Techn. 6 (1953), 302; Chem. Abstr. (1954), 11139.
O109. Reuther H., Maass C., Silicones, XXIII. Determination of specific heats of silicone oils, Chem. Techn., 6 (1954), 127.
O110. Reuther H., Maass C., Silikones XXIV. Verbrennungs- und Bildungsvärmen einiger definierter siliziumorganischer Verbindungen, Chem. Techn. 6 (1954), 328.
O111. Reuther H., Reichel G., Silikone XXVI, Ueber den Dampfdruck und die Verdampfungswärme einiger definierter siliciumorganischer Verbindungen, Chem. Techn. 6 (1954), 479.
O112. Reuther H., Rosenbaum E., Die kryoskopische Konstante von Oktamethylcyclotetrasiloxan, Chem. Techn. 7 (1955), 424; Chem. Abstr. (1955), 15386.
O113. Richards R. E., Thompson H. W., Infrarotspektren von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, 4. Mitt. Silikone und verwandte Verbindungen, Trans. Farad. Soc. 41 (1945), 246; J. Chem. Soc. (1949), 124; Ch. Zbtt. (1950, I), 510.
O114. Richardson E., Waddams J. A., Use of the silicon-molybdate reaction to investigate the polymerization of low molecular weight silicic acids in dilute solutions, Research 7 (1954), 542; РЖхим (1955), 9393.
O115. Robert J. D., Regan Cl., The electrical effect of the trimethylsilyl group, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4102; РЖхим (1954), 21546; Ch. Zbtt. (1954), 5489; Chem. Abstr. (1955), 8184.
O116. Rochow E. G., Le Clair H. G., The molecular structure of methyl silicone, J. Inorg. Nuclear Chem. 1 (1955), 92.
O117. Savidan L., Les spectres Raman de quelques composés organiques du silicium, Bull. (1953) 411; Ch. Zbtt. (1954), 9961; РЖхим (1954), 2337.
O118. Sharbaugh A. H., Heath G. A., Thomas L. F., Sheridan J., Microwave spectrum and structure of iodosilane, Nature 171 (1953), 87; Chem. Abstr. (1953), 7898.
O118a. Sheppard N., Simpson D. M., The infrared spectra of hydrocarbons, I, Quart. Rev. 6 (1952), 23.
O119. Shimanonchi T., Tsuchiya, Hikawa Y., Ramanspektren und Normal koordinatenbehandlung der Methylchlorsilane, J. Chem. Phys. 18 (1956), 1306; Ch. Zbtt. (1951, II), 798.

O120. Schäfer H., Nickl J., The equilibrium: $Si+SiCl_4=2SiCl_2$ and the thermochemical properties of $SiCl_2$ gas, Z. anorg. allg. Chem. 274 (1953), 250; Chem. Abstr. (1954), 5716.
O120a. Schneider B., Plíva J., Vibrační spektra některých halogenderivátů silanu, I. Dynamické a potenciální konstanty a thermodynamické funkce látek řady $SiCl_nBr_{4-n}$. Chem. Listy 48 (1954), 336.
O121. Simon J., McMahon H. O., Infrared spectra of some alkylsilanes and siloxanes in gaseous, liquid, and solid phases, J. Chem. Phys. 20 (1952), 905; Chem. Abstr. (1953), 2040.
O122. Sisler H. H., Mattair R., Phase studies on the binary systems of diethylether with the methylchlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 3826.
O123. Skalska S., Oznaczanie duzych zawartósci kryemu metoda mikrofotometrycznej szerokósci linii spektralnych, Przem. chem. 10 (1954), 90: РЖхим (1954), 36413.
O124. Skinner H. A., A revision of some bond energy values and the variation with bond length, Trans. Farad. Soc. 41 (1945), 645.
O125. Smart G. N. R., Gilman H., Otto H. W., Stereoisomeric tetra-o-tolylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5193; Chem. Abstr. (1956), 6347; Ch. Zbtt. (1956), 4125.
O126. Smith B., Calculation of densities and refractive indexes for organosilicon compounds, Svensk Kem. Tid. 64 (1952), 326; Chem. Abstr. (1953), 4679.
O127. Smith B., Identification of liquid organosilicon compounds by refractometric constants, Svensk Kem. Tid. 64 (1952), 330; Chem. Abstr. (1953), 4645.
O128. Smith B., Preparative refractometric, and spectrophotometric investigation of some phenoxysilanes, Acta Chem. Scand. 9 (1955), 1337.
O129. Smith J. V., A review of the Al—O and Si—O distances, Acta Cryst. 7 (1954), 479; Chem. Abstr. (1954), 12503.
O130. Соколов Н. Н., Андрианов К. А., Акимова С. М., ЖОХ 25 (1955), 675.
O131. Spialter L., Priest D. C., Harris C. W., Organosilicon Chemistry. Part I. Mixed phenyl- and *p*-diphenylylsubstituted silanes, their physical properties and infrared absorption spectra, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6227; Chem. Abstr. (1956), 8500.
O132. Staveley L. A. K., Warren J. B., Paget H. P., Dowrick D. J., Some thermodynamic properties of compounds of the formula MX_4, II. Tetraalkyl compounds, J. Chem. Soc. (1954), 1992; Chem. Abstr. (1954), 12537; Ch. Zbtt. (1955), 1933.
O133. Steinfink H., Post B., Fankuden J., The crystal structure of octamethyl cyclotetrasiloxane, Acta Cryst. 8 (1955), 420.
O134. Stuart A. A. V., la Lau C., Breederveld H., Die Infrarotspektren von einigen Alkoxytrichlorsilanen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 74 (1955), 747; Ch. Zbtt. (1956), 7183.
O135. Stull D. R., Vapor pressure of pure substances, Organic compounds, Ind. Eng. Chem. 39 (1947); 517; Chem. Abstr. (1947), 2945.
O136. Sujishi S., Witz S., Effect of replacement of carbon by silicon in trimethylamine on the stability of the trimethyl boron addition compounds, Estimation of the resonance energy for silicon-nitrogen partial double bond, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4631; Chem. Abstr. (1955), 2836.
O137. Svirbely W. J., Lander J. J., Die Dipolmomente von Diäthylsulfid, Triäthylphosfat und Tetraäthylsilicat, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 4121; Ch. Zbtt. (1950, I), 171.
O138. Simon J., Spektroskopie im Infrarot durch Reflexion und ihre Verwendung für stark absorbierende Substanzen, J. Opt. Soc. 41 (1951), 336; Ch. Zbtt. (1951, II), 3638.
O139. Tanaka T., Takahashi U., Ôkawara R., Watase T., Heats of combustion and formation of some organosilicon compounds, Bull. Soc. Chim. Japan 28 (1955), 15.

O140. Tanaka T., Takahashi U., Okawara R., Watase T., Heats of combustion and formation of some organosilicon compounds, J. Chem. Phys. 22 (1954), 957; Chem. Abstr. (1954), 12538.
O141. Tanaka T., Watase T., Heats of combustion and formation of some methoxy-polysilanes and polysiloxanes: Si—O bond energy, J. Chem. Phys. 22 (1954), 1268; Chem. Abstr. (1954), 12539.
O142. Tannenbaum S., Si—C bond energy in alkylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1027; Chem. Abstr. (1954), 10393; Ch. Zbtt. (1954), 7150.
O143. Thompson R., Heats of combustion and formation of some linear polydimethylsiloxanes; the Si—C and Si—O bond—energy terms, J. Chem. Soc. (1953), 1908; Chem. Abstr. (1953), 10326; Ch. Zbtt. (1955), 7874.
O144. Tobin M. C., Asignment of frequencies for the methyl halomethanes and methylhalo silanes $(CH_3)XY_3$, $(CH_3)_2XY_2$ and $(CH_3)_3XY$, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1788; Chem. Abstr. (1953), 9776.
O145. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Сравнительная физико-химическая характеристика кремнеуглеводородов и силоксанов, ДАН СССР 99 (1954), 551; РЖхим (1955), 37129.
O145a. Ulbrich R., Ramanspektren von Methylsiloxanen, Z. Narurforschung 9b (1954), 380.
O146. Varshni J. P., Mohan H., Boiling-point additive function for methane and silane derivatives, J. Indian Chem. Soc. 32 (1955), 211; Chem. Abstr. (1955), 15323.
O147. Vogel A. J., Cresswell W. T., Leicester J., Bond refractions for tin, silicon, lead, germanium, and mercury compounds, J. Phys. Chem. 58 (1954), 174; Chem. Abstr. (1954), 6767.
O148. Волькенштейн М. В., Покровский И. М., Спектры комбинационного рассеяния двух силанов, Известия АН СССР, ОХН (1953), 177.
O149. Wardlaw W., A problem in structural chemistry, J. Chem. Soc (1955), 3569; Chem. Abstr. (1955), 2223.
O150. Warrick E. L., Piccoli W. A., Stark F. O., Melt viscosities of dimethylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5017; Chem. Abstr. (1956), 2244.
O151. Weist M., Ueber spektroskopische Untersuchungen an Trialkylsilanolen und Hexaalkyldisiloxanen, Chem. Techn. 6 (1954), 568.
O151a. Westermark H., Infrared spectra of alkylsilanes, Acta Chem. Scand. 9 (1955), 947.
O152. Wilkins C. J., Sutton L. E., Electron-diffraction investigation of the molecular structures of some silicon compounds, Trans. Farad. Soc. 50 (1954), 783; Chem. Abstr. (1955), 2796.
O153. Wolf F., Sauerwald F., Oberflächenspannungsmessungen, Kolloid Zeitschrift zur Zeit Vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. 118 (1950), 1; Ch. Zbtt. (1951), 972.
O154. Yamazaki K., Kotera A., Yokoi M., Ueda Y., Electron-diffraction study of structures of tetramethyl orthosilicate, hexamethyl disiloxane, and hexachloro disiloxane. J. Chem. Phys. 18 (1950), 1414.
O155. Yatendra Pal Varshni, Mohan, H., Boiling point additive function for methane and silane derivatives, J. Ind. Chem. Soc. 32 (1955), 211; Chem. Abstr. (1955), 15323.
O156. Yokoi M., The molecular structure of organosilicon compounds, Chem. Abstr. (1954), 13616.
O157. Yokoi M., Molecular structures of tetraphenylsilane and phenyltrichlorosilane, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), 822; Chem. Abstr. (1953), 9929.
O158. Yokoi M., Nomura T., Yamasaki K., Electron diffraction investigation of tetramethylcyclodi- and hexamethylcyclotrisilthiane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4484; Chem. Abstr. (1955), 15305.

O159. Yokoi M., Yamasaki K., An electron diffraction investigation of hexamethyl cyclotri- and octamethyl cyclotetrasiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4139; Chem. Abstr. (1953), 11875.
O160. Жданов Г. С., Исманлзаде И. Г., ЖФХ 24 (1950), 1495.

Р. Дополнительная литература к главе 14

P1. Андрианов К. А., О механизме образования и превращения кремнийорганических полимеров, Успехи химии 24 (1950), 430.
P2. Андрианов К. А., Ганина Т. И., Полиорганоалюмосилоксаны, Известия АН СССР, ОХН (1956), 74.
P3. Андрианов К. А., Ганина Т. И., Хрусталева Е. Н., Полиорганосилоксаны и полиорганотитанесилоксаны, Изв. АН СССР, ОХН (1956), 798.
P4. Андрианов К. А., Одинец В. А., Синтез хлорфенилэтилдихлорсиланов, Известия АН СССР, ОХН (1956), 457.
P5. Андрианов К. А., Павлов С. А., Тепловой эффект гидролиза алкил- и арилхлорсиланов, ДАН СССР 88 (1953), 811.
P6. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., О гидролизе дифункциональных кремнийорганических мономеров, ДАН СССР 101 (1955), 81; РЖхим (1956), 894.
P7. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Хим. пром. (1955), 329; Chem. Abstr. (1956), 7499.
P7a. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Хрусталева Е. Н., ЖОХ 26 (1956), 1102.
P8. Андрианов К. А., Жданов А. А., О механизме образования трехфункциональных полифенилсилоксанов, Известия АН СССР, ОХН (1954), 1033; РЖхим (1955), 23871.
P9. Андрианов К. А., Жданов А. А., Павлов С. А., О термическом превращении алкил (арил) ацетоксисиланов и алкилгидроксисиланов в полиорганосилоксаны и полиорганометаллосилоксаны, ДАН СССР 102 (1955), 85; РЖхим (1956), 12949.
P10. The polysiloxanes, Chem. Age 66 (1952), 967.
P11. Baines J. E., Eaborn C., Organosilicon compounds, XVI. Alkaline hydrolysis of triorganomonosilanes, J. Chem. Soc. (1955), 4023, Chem. Abstr. (1956), 7716; Ch. Zbtt. (1956) 7760.
P12. Barry A. J., Organo-silicals and process of production, Can. pat. 504617 (1954); РЖхим (1955), 53684.
P13. Barry A. J., Daudt W. H., Domicone J. J., Crystalline organosilsesquioxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4248; Chem. Abstr. (1956), 4770.
P14. Barry A. J., Gilkey J. W., Carboxyphenylpolysiloxane, Fr. pat. 1017903 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 7526.
P15. Barry A. J., Gilkey J. W., Carboxyphenylpolysiloxane, U. S. pat. 2601237 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 10829.
P16. Barry A. J., Gilkey J. W., Herstellung von Siloxan—Mischpolymerisaten, DBR pat. 865804 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6773.
P17. Батаев, П. Силоксаны. Наука и жизнь Život. Wiss. u. Leben 20 (1953) 15; Ch. Zbtt. (1954), 1129.
P18. Bidaud A. F., Ceyzeriat L., Nichtflüchtige Oele von Organosiliciumverbindungen, Can. pat. 491020 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 9639.
P19. Bluestein, B. G., Hexamethylcyclotrisiloxane, U. S. pat. 2618645 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7928.
P20. Braley O. A., Organopolysiloxane compositions, Can. pat. 504282 (1954); РЖхим (1955), 53696.
P21. Alkylchlorpolysiloxane, Brit. pat. 597178 (1948); Ch. Zbtt. (1949, II), 914.
P22. Arylsilicone condensation products, Brit. pat. 544143 (1942); Chem. Abstr. (1948), 6170.
P23. Improvements in and relating to organopolysiloxanes, Brit. pat. 707666 (1954).
P 24. Silicone resin solutions, Brit. pat. 731673 (1955); J. Appl. Chem. (1956), i-149.

P 25. Stabilizing methyl-substituted siloxanes with ketene, Brit. pat. 629049 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4023.
P 26. Linear silmethylenesiloxanes, Brit. pat. 696572 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3163; Rubber Abstr. 31 (1953), 516; РЖхим (1955), 36082.
P 27. Organopolysiloxane. Brit. pat. 698300 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 6153; Paint Manuf. 24, 1 (1954), 29; РЖхим (1955), 44645.
P 28. Organosilicon polymers, Brit. pat. 586956 (1947); Chem. Abstr. (1954), 2266.
P 29. Organosilicon polymers, Brit. pat. 586188 (1947); Chem. Abstr. (1954), 2266.
P 30. Organosilicon polymers, Brit. pat. 586189 (1947); Chem. Abstr. (1954), 2266.
P 30a. Polysiloxanes derivés des monomères à groupes alkenyle univalents, Fr. pat. 927641 (1947).
P 31. Production of polymethylsilanes, Brit. pat. 666359 (1952); Chem. Abstr. (1952), 3862.
P 32. Thienyl-substituted polysiloxanes, Brit. pat. 695462 (1953); Rubber Abstr. 31 (1953), 466; РЖхим (1955), 38899; Chem. Abstr. (1953), 10894.
P 33. Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 851129 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 4612.
P 34. Brooks M. C., Ewart R. H., Reaction products of diols with trichlorosilanes, U. S. pat. 2680124 (1954); Chem. Abstr. (1955), 9324.
P 35. Bunnell R. H., Harzartige Organosiloxanole, U. S. pat. 2679495 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 6409.
P 36. Bunnell R. H., Stable, liquid organosiloxanes, U. S. pat. 2624749 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1419.
P 37. Burkhard Ch. A., Chlorinated organopolysiloxanes, U. S. pat. 2689859 (1954); Chem. Abstr. (1955), 5026; РЖхим (1955), 53682.
P 38. Clark H. A., Organosiliciumverbindungen der alg. Formel $R_3SiC_6H_4SiR_2C_6H_4SiR_3$, DBR. pat. 845513 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 1560.
P 39. Campbell A. H., Silicon polymers, Brit. pat. 609324 (1948); Chem. Abstr. (1949), 2221.
P 40. Clark H. A., Herstellung von Organosiliciumpolymeren, DBR pat. 865658 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6375.
P 41. Clark H. A, Herstellung von polymeren siliciumorganischen Verbindungen, DBR. pat. 853350 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3160.
P 42. Clark H. A., Herstellung von Polysiloxanen, Brit. pat. 710319 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1153.
P 43. Clark H. A., Herstellung von siliciumorganischen Verbindungen DBR pat. 915746 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 1744.
P 44. Clark H. A., Organosilicon compounds, Brit. pat. 675041 (1952); Chem. Abstr. (1953), 7826.
P 45. Clark H. A., Organosiloxanes, U. S. pat. 2507510 (1950); Chem. Abstr. (1951), 2265.
P 46. Clark H. A., Siloxanes, Brit. pat. 710319 (1954), Chem. Abstr. (1955), 666.
P 47. Clasen H., Herstellung von Organopolysilanen, DBR pat. 933231 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 1744.
P 47a. Clark H. A., 1,3-Substituted 1,1,3,3-tetrachloro-1,3-disilapropane, Brit. pat. 672284 (1952), Chem. Abstr. (1952), 9120.
P 48. Cohen M., Ladd J. R., Divinyltetramethyldisiloxane and copolymers, U. S. pat. 2716638 (1955); Chem. Abstr. (1956), 7502; Ch. Zbtt. (1956), 6534.
P 49. Cook H. A., Organosilicon compounds, Brit. pat. 671553 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4909.
P 50. Fabrication d'organosiloxanes, Fr. pat. 927276 (1947).
P 51. Fabrication de polymères d'organosilicium, Fr. pat. 926769 (1947).
P 52. Fabrication perfectionnée d'organosiloxane, Fr. pat. 927340 (1947).
P 53. Herstellung einer flüssigen Mischung von Organosiloxanen, Швейц. пат. 261375 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I), 2039.

P 54. Herstellung eines Mischpolymerisates aus Monoorganosiloxanen, Швейц. пат. 266897 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 756.
P 55. Herstellung eines Organosiloxanmischpolymerisats, Швейц. пат. 267384 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 3817.
P 56. Herstellung polymerer Organosiloxane, Швейц. пат. 265835 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 1841.
P 57. Herstellung von Gemischen von cyclischen Dimethyl—siloxanen, Швейц. пат. 265834 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 5397.
P 58. Procédé de fabrication d'un mélange de copolymères de methylsiloxanes, Швейц. пат. 268160 (1950).
P 59. Procédé de préparation de silicones et de produits deuves de celle—ci, Fr. pat. 926832 (1947).
P 60. Procédé pour préparer un liquide constitué par un mélange de polymeres silicoorganiques, Швейц. пат. 267683 (1950).
P 61. Organosilicon compounds, Brit. pat. 675188 (1952); Chem. Abstr. (1954), 13712.
P 61a. Чугунов В. С., Синтез и свойства трифенилсилоксисиланов и продуктов их гидролиза, Известия АН СССР, ОХН (1956), 1059.
P 62. Daudt W. H., Herstellung von symmetrischem Tetramethyldiphenyldisiloxan, Can. pat. 478710 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 4935.
P 63. Daudt W. H., Organosiloxanes and methods of making them, Can. pat. 497854 (1953); РЖхим (1955), 44244.
P 64. Daudt W. H., Hyde J. F., Herstellung von Siloxanmassen, Шведск. пат. 128546; Ch. Zbtt. (1951, I), 2974.
P 65. Daudt W. H., Hyde J. F., Herstellung von Siloxanmischpolymerisaten, DBR pat. 854579 (1952); Ch. Zbtt. (1955), 1395.
P 66. Daudt W. H., Hyde J. F., Organosiloxane, Brit. pat. 583878 (1947), Ch. Zbtt. (1948), 519.
P 67. Daudt W. H., Tyler L. J., Herstellung von Siloxanmischpolymerisaten, DBR pat. 912756 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1394; РЖхим. (1955), 53685.
P 68. Daudt W. H., Tyler L. J., Siloxanmischpolymere, Fr. pat. 1046736 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 231.
P 69. Daudt W. H., Tyler L. J., Kauppi T. A., Improvements in or relating to co-polymeric siloxanes and the application thereof, Brit. pat. 706719 (1954); J. Soc. Dyers and Colourists 70 (1954), 325; РЖхим (1955), 53766.
P 70. Decker R., Holz H., Verfahren zur Hydrolyse von siliciumorganischen Verbindungen, Österr. pat. 174921 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 9168; РЖхим (1955), 50559.
P 71. Dereich J. E., Improvements in or relating to siloxane materials. Brit. pat. 731631 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 3163.
P 72. Dereich J. E., Organosiloxane copolymers, U. S. pat. 2684354 (1954); Chem. Abstr. (1954), 14295; РЖхим (1955), 53695; Ch. Zbtt. (1955), 7334.
P 73. Dereich J. E., Siloxane compositions and method of making same, U. S. pat. 2637719 (1953); РЖхим (1954), 38657; Ch. Zbtt. (1955), 7100.
P 74. Doyle Ch. D., Removal of hydrogenhalide from organosubstituted polysiloxanes, U. S. pat. 2447330 (1949); Chem. Abstr. (1950), 374.
P 75. Improvements in or relating to siloxane materials, Brit. pat. 735906 (1955).
P 76. Di Giorgio Ph. D., Thienylreste enthaltende Polysiloxane, DBR pat. 851551 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8465.
P 77. Triorganosilylphenoxysilane, DBR pat. 862607 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6946.
P 78. Procédé de préparation d'un mélange d'organosiloxanes, Швейц. пат. 266887 (1950).
P 79. Alkyl- and alkenylchlorosilanes, Brit. pat. 677462 (1952); Chem. Abstr. (1953), 5959.

P 80. Copolymeric organosiloxanes, Brit. pat. 684440 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 6343.
P 81. Cyclic ethylmethylpolysiloxanes, U. S. pat. 659011 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4853.
P 82. Cyclische Silicon-Polymerisate, Brit. pat. 667435 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 2513.
P 83. Die Herstellung von Organosiloxanen, Brit. pat. 659022 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 2711.
P 84. Diphenylsiloxane copolymers, U. S. pat. 2611774 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4129.
P 85. Herstellung einer Lösung eines Polysiloxanharzes in einem organischen Lösungsmittel, Швейц. пат. 268167 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 3348.
P 86. Herstellung einer Organosiloxanlösung. Швейц. пат. 269514 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 3102.
P 87. Herstellung von (Chlormethyl) methylpolysiloxanen, Fr. pat. 1015768 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 11267.
P 88. Herstellung von Polysiloxanen, Brit. pat. 671586 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 394.
P 89. Improvements in or relating to polysiloxanes, Brit. pat. 716535 (1954); J. Applied Chem. 5 (1955), i-716; РЖхим (1956), 11218.
P 90. Improvements in or relating polysiloxanes, Brit. pat. 716536 (1954); J. Appl. Chem. 5 (1955), i-671; РЖхим. (1956), 11218.
P 91. Improvements in or relating to the manufacture of siloxane polymers, Brit. pat. 710319 (1954); J. Appl. Chem. (1955), i-296.
P 92. Mischpolymerisate aus organischen Siliciumverbindungen, Brit. pat. 659012 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 2722.
P 93. Niedermolekulare, lösliche Alkylsesquisiloxane, Brit. pat. 657169 (1951); Ch. Zbtt. (1955), 7318.
P 94. Organische Siliconpolymerisate, Brit, pat. 667436 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 296.
P 95. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 663689 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4560.
P 96. Organosilicon compounds, Brit. pat. 694605 (1953).
P 97. Organosiloxane copolymers, Brit. pat. 682488 (1952).
P 98. Organosilicon copolymers, Brit. pat. 688799 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7700.
P 99. Organosiloxane compositions, Brit. pat. 686575 (1953).
P100. Organosilicon compounds, Brit. pat. 668903 (1952); Chem. Abstr. (1954), 3063.
P101. Organosilicon polymers, Brit. pat. 694605 (1953); Chem. Abstr. (1954), 401.
P102. Organosiloxanes, Fr. pat. 977435 (1951); Chem. Absir. (1953), 4128.
P103. Organosiloxanes, Brit. pat. 618459 (1949); Chem. Abstr. (1949), 6221.
P104. Perfectionnements relatifs aux procédés de préparation des halosilanes, Fr. pat. 1038489 (1953); Chimie et Industrie 71 (1954), 114; РЖхим (1955), 17377.
P105. Phenylene-linked organopolysilanes, Brit. pat. 682835 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4128; U. S. pat. 2557931 (1951); Chem. Abstr. (1950), 8816.
P106. Polymerisation of organosiloxanes, Brit. pat. 722482 (1955); Chem. Abstr. (1955), 7890; Ch. Zbtt. (1956), 4007; U. S. pat. 2634284 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6697.
P107. Polysiloxane, Brit. pat. 706290 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 8232; Chem. Abstr. (1955), 6300.
P108. Preparation of siloxane-silphenylene fluids and resins, U. S. pat. 2696480 (1954).
P109. Preparing siloxanes, Austral. pat. 151027 (1953); РЖхим (1955), 33230.
P110. Procédé de préparation d'organosiloxanes. Fr. pat. 1038381 (1953); Chimie et Industrie 71 (1954), 114; РЖхим (1955), 8314.
P111. Duane J. J., Silanol and siloxane preparation, Brit. pat. 683182 (1950); Chem. Abstr. (1953), 5720.

P112. Duane J. J., Siloxane and silanol formation, U. S. pat. 2646441 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9666; РЖхим (1955), 38490, Brit. pat. 683182 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5720.
P113. High-molecular alkyl polysiloxanes, Brit. pat. 703271 (1954); Chem. Abstr. (1954), 7931.
P114. Emblem H. G., Meadowcroft A. E., Silicone polymers, Brit. pat. 698866 (1953); Paint Manuf. 24 (1954), 102; Chem. Abstr. (1954), 10378; РЖхим (1956), 8241.
P115 Herstellung von Methylphenylsiliconpolymeren, Fr. pat. 1042915 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 10360; РЖхим (1955), 53686.
P116. High-molecular alkyl-polysiloxanes, Brit. pat. 703276 (1954); Chem. Abstr. (1954), 7932; РЖхим (1955), 47185.
P117. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 702755 (1954); Chem. Abstr. (1954), 7931.
P118. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 722441 (1955); Chem. Abstr. (1955), 9324.
P119. Organosiloxane. Швейц. пат. 282080 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7946.
P120. Polysiloxanes, Brit. pat. 709341 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11109.
P120a. Ferguson Ch. S., Welsh Ch. E., Polysiloxane resins, Fr. pat. 943656 (1946); Ch. Zbtt. (1950), 2041.
P121. Fellermeier S., Kall E., Hydrolysieren siliciumorganischer Verbindungen, DBR pat. 831694 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 6763.
P122. Fife J. G., Organosiliciumpolymere, Fr. pat. 994753 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 2367
P123. Fletcher H. J., Konkle G. M., Verarbeitung von Siliconen, Fr. pat. 993350 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1133.
P124. Flory P. J., Mandelkern L., Kinsinger J. B., Schultz W. B., Molekülgrössen von Polymethylsiloxanen, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 3364; Ch. Zbtt. (1956), 5852.
P125. Francis J. D., Silcarbone polymers, U. S. pat. 2573426 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1300.
P126. Frisch H. L., Martin J., Mark H., The structure of polysiloxanes, Monatshefte für chemie 84 (1953), 250; Chem. Abstr. (1953), 9659.
P127. Gainer G. C., Polyarylenesiloxane compositions, U. S. pat. 2709692 (1955); Chem. Abstr. (1955), 12875.
P128. Condensation products of organosilanes and (hydroxymethyl) benzenes, Brit. pat. 746198 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9059; U. S. pat. 2707191 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13692.
P128a. Hydrolysis of organohalosilanes, Brit. pat. 745154 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11713.
P129. Methylarylsilicone, Норвежск. пат. 78310; Chem. Zbtt. (1952), 7871.
P130. Polymere Methylsiloxane, Швейц. пат. 289679 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8681; Chimia 7 (1953), 244; РЖхим (1955), 38900.
P131. George P. D., Thienylsubstituted Polysiloxane, U. S. pat 2640818 (1953).
P132. Gilkey J. W., Organosilicon compounds and their polymers, U. S. pat. 2723986 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1076.
P133. Goodspeed N. C., Reactions of metal borohydrides with methylchlorosilanes, Chem. Abstr. (1956), 10588.
P134. Goodwin J. T. Jr., Cyclic silahydrocarbons, U. S. pat. 2607791 (1952); Chem. Abstr. (1954), 1332.
P135. Goodwin J. T., Jr., Herstellung von Organosiliciumverbindungen, Fr. pat. 968130 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 1377.
P136. Goodwin J. T., Herstellung neuer Siloxan-Mischpolymerisate, DBR pat. 863416 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 8830.
P137. Goodwin J. T., Herstellung von Siloxan-Mischpolymerisaten, DBR pat. 865210 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 3805.
P138. Goodwin J. T. Jr., Methylenbrückenhaltige Si—organische Verbindungen, DBR pat. 847594 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7927.
P139. Goodwin J. T. Jr., Monofunctional polysilahydrocarbons, DBR pat. 877306 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11481.

P140. Goodwin J. T., Organosilicon compounds, Brit. pat. 631619 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4491.
P141. Goodwin J. T., Jr., Organosilicon compounds, Brit. pat. 673139 (1952); Chem. Abstr. (1954), 13712.
P142. Goodwin J. T. Jr., Organosilicon compounds, Brit. pat. 684102 (1952), Chem. Abstr. (1954), 1419.
P143. Goodwin J. T. Jr., Organosiloxanes, U. S. pat. 2527809 (195 Chem. Abstr. (1951), 2016.
P144. Goodwin J. T., Jr., Organosiloxanes, DBR pat. 862893 (195 Chem. Abstr. (1954), 10763; U. S. pat. 2511056 (1950); Chem. Abstr. (195 8362.
P145. Goodwin J. T., Jr., Organosiloxanes and their production, Can. pat. 503 (1954); РЖхим (1955), 30363.
P146. Goodwin J. T., Organosilylmethylene, DBR pat. 855401 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7928.
P147. Goodwin J. T., Polymere Organosiliciumverbindungen, DBR pat. 854519 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9633.
P148. Goodwin J. T. Jr., Silahydrocarbons and their production, Can. pat. 503089 (1954); РЖхим (1955), 53281.
P149. Goodwin J. T., Siliciumhaltige harzartige Mischpolymerisate. DBR pat. 880488 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 2085; РЖхим (1956), 17608.
P150. Goodwin J. T., Tetrafunktionelle Si-organische Verbindungen, DBR pat. 848631 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 650.
P151. Goodwin J. T. Jr., 1,3,5-Trisilpentan, U. S. pat. 2527807 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 1964.
P152. Gordon A. F., Clark A. H., Silicone polymers containing siloxane, phenylene and silane linkages, U. S. pat. 2696480 (1954); Chem. Abstr. (1955), 9324; Ch. Zbtt. (1955), 1105; РЖхим (1956), 11220.
P153. Grubb W. T., Rate study of the silanol condensation at 25° in alcoholic solvents, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 3408; Chem. Abstr. (1954), 12453.
P154. Guillissen C. J., Gancberg A., Herstellung von polymerisierten organischen Siliciumverbindungen, Шведск. пат. 129200 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 2394; Шведск. пат. 138009 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 4049.
P155. Guillissen C. J., Gancberg A., Manufacture of silicone polymers without hydrolysis, U. S. pat. 2695307 (1954); Chem. Abstr. (1955), 9325; РЖхим (1955), 30364.
P156. Guillissen C. J., Gancberg A., Organopolysiloxane copolymers, U. S. pat. 2684379 (1954); Chem. Abstr. (1954), 13240; РЖхим (1956), 5294.
P157. Guillissen J. C., Gancberg A., Recherches récentes en Belgique sur les polysiloxanes, Ind. chim. Belge 17 (1952), 481.
P158. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Cross-linked silanes, U. S. pat. 2612510 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11242.
P159. Henglein F. A., Krohe W., Gel formation in the reaction of methylsilanols with monosilicic acid in aqueous solutions, Makromolekulare Chem. 13 (1954), 171; Chem. Abstr. (1955), 5927; Ch. Zbtt. (1955), 6531; РЖхим (1955), 51979.
P160. Hersh J. M., Siloxanes produced by hydrolysis of halogensubstituted silacyclohydrocarbons, U. S. pat. 2615033 (1952); Chem. Abstr. (1953), 9345.
P161. Henglein F. A., Lang R., Scheinost K., Polyester of boric acid with methyleneglycol and with dimethylsilanediol, Makromolekulare Chem. 15 (1955), 177; Chem. Abstr. (1955), 12285; РЖхим (1956), 3944.
P162. Hizava K., Nojimoto F., A liquid alkylaryldisilane, Japan. pat. 1281 (1953); Chem. Abstr. (1954), 12801.
P163. Hizava K., Nojimoto F., Organic silicon compounds having silikon-carbon nuclei, Japan. pat. 3418 (1952); Chem. Abstr. (1954), 3992.

P164. Hizava K., Nojimoto E., Polymerized organic silicon compounds Japan. pat. 4792 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11109; РЖхим (1955), 50562.
P165. Hizava K., Nojimoto E., Polymers containing boron and silicon, Japan. pat. 4791 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11109.
P166. Hizava K., Nojimoto E., Silicone condensate, Japan. pat. 1297 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1731.
P167. Hizava K., Nojimoto E., Silicon condensate, Japan. pat. 2995 (1952); Chem. Abstr. (1953), 6697.
P168. Hizava K., Nojimoto E., Silicone copolymer, Japan. pat. 4940 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11109; РЖхим (1955), 53698.
P168a. Hizawa K., Nojimoto E., Organic silicon polymer, Japan. pat. 637 (1955); Chem. Abstr. (1956), 13503.
P169. Hizava K., Nojimoto E., Siloxysilylmethyl compounds, Japan. pat. 330 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11481.
P170. Holtoch K., Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Polykondensations- und Polyadditionsprodukte, Mitt. chem. Forsch. Inst. Wirtsch. Oesterr. 6 (1952), 1.
P171. Holzapfel L., Organische Kieselsäureverbindungen, XXV. Sauerstoff und Schallpolymerisation von Siliconen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 57 (1953), 738; Chem. Abstr. (1955), 2824.
P172. Huang Chih-Tang, Wang Pao-Jen. San Shu-Men, Oktamethylcyclotetrasiloxan, Acta chim. sinica 21 (1955), 69; Ch. Zbtt. (1956), 4116.
P173. Hunter M. J., Herstellung von Methylpolysilanen, Fr. pat. 999668 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9639.
P174. Hunter M. J., Dudley Ch. F., Polysiloxanes containing a zirconium compound, U. S. pat. 2728736 (1955); Chem. Abstr. (1956), 6826.
P175. Hurd D. T., Mechanism of the acid-catalyzed rearrangement of siloxane linkages in organopolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2998; Chem. Abstr. (1955), 11542.
P176. Hurd D. T., Vinylpolysiloxanes, U. S. pat. 2645628 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10274; РЖхим (1955), 17603; Ch. Zbtt. (1956), 2893.
P177. Hurd D. T., Osthoff R. C., Dekaäthylcyclopentasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 234; Ch. Zbtt. (1956), 1256.
P178. Hurd D. T., Osthoff R. C., Corrin M. L., The mechanism of the base-catalyzed rearrangement of organopolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 249; Chem. Abstr. (1955), 1540.
P179. Hurd Ch. B., Winterberger A. R., Gels of methylsiliconic acid, I. Method of formation and energy of activation, J. Colloid Sci. 11 (1956), 15; Chem. Abstr. (1956), 6142.
P180. Hyde J. F., Condensation of siloxanes, Can. pat. 500498 (1954); РЖхим (1955), 3037.
P181. Hyde J. F., Halosiloxanes, U. S. pat. 2629726 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5720.
P182. Hyde J. F., Herstellung eines organischen Siliciumpolymeren, Can. pat. 474189 (1951); Ch. Zbtt. (1951, II), 3523.
P183. Hyde J. F., Herstellung von niedermolekularen Organosiliciumverbindungen, Can. pat. 464634; Ch. Zbtt. (1951, II) 1072.
P184. Hyde J. F., Herstellung von organischen Siloxanmischpolymerisaten, Шведск. пат. 129968 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 3382.
P185. Hyde J. F., Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 833122—833124, 833254, 833255 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3159.
P186. Hyde J. F., Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 854264 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3160.
P187. Hyde J. F., Herstellung von Organosiloxanen, Can. pat. 467171; Ch. Zbtt. (1950), 2614.
P188. Hyde J. F., Herstellung von Organosiloxanen, Fr. pat. 968178 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 1673.
P189. Hyde J. F., Herstellung von Organopolysiloxanen, Шведск. пат. 134355 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1604.

P190. Hyde J. F., Herstellung von siliciumorganischen Copolymeren, Fr. pat. 949419 (1947); Ch. Zbtt. (1950, II), 117.
P191. Hyde J. F., Methyl-siloxanes, U. S. pat. 2462640 (1949); Chem. Abstr. (1955), 4517.
P192. Hyde J. F., Organosilicium polymere, Can. pat. 474192 (1951); Zbtt. (1952), 455.
P193. Hyde J. F., Organosilicon polymers and methods of preparing the Can. pat. 503076 (1954); РЖхим (1955), 30367.
P194. Hyde J. F., Organosiloxane, DBR pat. 829500 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7106.
P195. Hyde J. F., Organosiloxane, Can. pat. 474190 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 607.
P196. Hyde J. F., Polymerisation flüssiger Organosiliciumoxydpolymeren, U. S. pat. 2467976 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I), 2293.
P197. Hyde J. F., Polymerisation flüssiger Organosiloxane, DBR. pat. 833126 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 6942.
P198. Hyde J. F., Polymerization of organosiloxanes, U. S. pat. 2634284 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6697; РЖхим (1954), 19145.
P199. Hyde J. F., Polymerization of siloxanes, Can. pat. 503078 (1954); РЖхим (1955), 30369.
P200. Hyde J. F., Polymerisieren von polymerisierbaren Organosiloxanen, Шведск. пат. 125091 (1946); Ch. Zbtt. (1950, I), 2040.
P201. Hyde J. F., Polysiloxanes, U. S. pat. 2457677 (1948).
P202. Hyde J. F., Siloxane-aluminum compositions, U. S. pat. 2645654 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7050.
P202a. Hyde J. F., Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 833254 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3159.
P203. Hyde J. F., Siloxane copolymers, U. S. pat. 2456783 (1948); Chem. Abstr. (1955), 2036.
P204. Hyde J. F., Siloxanes, U. S. pat. 2629725 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5720.
P205. Hyde J. F., Siloxanes and halosiloxanes, Brit. pat. 699658 (1953); Chem. Abstr. (1954), 4251.
P206. Hyde J. F., Zerlegung von organischen Siliciumverbindungen, Шведск. пат. 124961 (1946); Ch. Zbtt. (1950), 619.
P207. Hyde J F., Daudt W. H., Herstellung von Organosiloxanen, Can. pat. 483905 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 5575.
P208. Hyde J. F., Daudt W. H., Polymerizable organopolysiloxanes, DBR pat. 851258 (1952); Chem Abstr. (1956), 2202; Brit. pat. 668192 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9342.
P209. Hyde J. F., Daudt W. H., Production of siloxanes, Can. pat. 495019 (1953); РЖхим (1956), 5293.
P210. Hyde J. F., Johannson O. K., Herstellung hochmolekularer Polymerisate von Organosiloxanen, DBR pat. 910341 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 706; РЖхим (1956), 5295.
P211. Hyde J. F., Johannson O. K., Herstellung polymerer Organosiloxane, Fr. pat. 969571 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 3429.
P211a. Hyde J. F., Daudt W. H., Disiloxanes, Can. pat. 483906 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 196.
P212. Hyde J. F., Johannson O. K., Production of organosiloxane polymers, Brit. pat. 647167 (1948); Brit. Abstr. B-II (1951), 519.
P213. Hyde J. F., McGregor R. R., Warrick E. L., Polymerisation flüssiger Organosiloxanpolymere, DBR pat. 880487 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8232; РЖхим (1955), 41722.
P214. Charlesby A., Effect of molecular weight on the crosslinking of siloxanes by high-energy radiation, Nature 173 (1954), 679; Ch. Zbtt. (1955), 3394.
P215. Charlesby A., Changes in silicone fluids due to high energy radiation, A. E. R. E. report 4/R (1954), 1456 by Dept. of Atomic Energy.

P216. Chvalovský V., Bažant V., Organokřemičité sloučeniny XII. Příprava hexamethyldisiloxanu alkalickou hydrolysou, Chem. Listy, в печати.
P217. Chevalier P. J., Herstellung flüssiger Methylpolysiloxane, DBR pat. 840395 (1950); Ch. Zbtt. (1953), 4951.
P218. Infiesta J., Guzmán G. M., Polyorganosiloxane nach der Grignard-Methode. Anal. real soc. esp. fis. quim., Ser. B46 (1955), 130; Ch. Zbtt. (1955), 7692.
P219. Hetstellung eines Gemisches von Methylphenylpolysiloxanen, Швейц. пат. 277020 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 7106.
P220. Herstellung eines Organopolysiloxangemisches, Швейц. пат. 271111 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 451.
P221. Herstellung neuer Polysiloxane, Oesterr. pat. 173556 (1953); Ch. Zbtt. (1953) 7674.
P222. Irigai Sh., Condensation of silanols, Japan. pat. 4898 (1952); Chem. Abstr. (1953), 9032.
P223. Irigai Sh., Polymerization of silanol, Japan. pat. 1097 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1731.
P224. Jacobson H., Stockmayer N. H., Intramolekulare Reaktion bei Polykondensationen. Die Theorie der linearen Systeme. Dimethylsilandiol, J. Chem. Phys. 18, (1950), 1600; Ch. Zbtt. (1955, II), 2192.
P225. Johannson O. K., Herstellung von Organosiloxanfolien, Fr. pat. 965282 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 311.
P226. Johannson O. K., Hyde J. F., Katalytische Polymerisation von cyclischen Diorganosiloxanen DBR pat. 886075 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 897; РЖхим (1955), 53694.
P226a. Jonhs F. B., Silicon compounds, U. S. pat. 2680098 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4713.
P227. Herstellung von Organosiliciumpolymerisaten, Датск. пат. 75115 (1952); Ch. Zbtt. (1956), 4579.
P228. Jost K., Herstellung siliciumhaltiger Polykondensationsprodukte, DBR pat. 840763 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2038.
P229. Irigai S., Condensation of silanols, Japan. pat. 3898 (1952); Chem. Abstr. (1953), 9032.
P230. Kantor S. W., Grubb W. T., Osthoff R. O., The mechanism of the acid- and base-catalyzed equilibration of siloxanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 5190; Chem. Abstr. (1955), 2842.
P231. Kantor S. W., Osthoff R. C., Hurd D. T., Methylvinylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1685; РЖхим (1955), 49082; Chem. Abstr. (1956), 2415; Ch. Zbtt. (1956), 5801.
P232. Kautsky H., Herberg G., Ueber einige neue Siliciumverbindungen. Z. angew. Chem. 36 (1923), 508; Ch. Zbtt. (1924, II), 2234.
P233. Kautsky H., Michel R., Oxidation products of the siloxenes and their charakterization with fluorescent indicators, Z. Naturforsch. 7b (1952) 414; Chem. Abstr. (1953), 2077.
P234. Kautsky H., Richter T., Acidic siloxenes as independent surface-active compounds, Z. Naturforsch, 11b (1956), 365.
P235. Kipping F. S., Highly complex condensation products of diphenyl- and di-*p*-tolyl siliconediol, J. Chem. Soc. (1928), 1427.
P236. Kleine J., Kleine H. H., Herstellung von Polymerisaten aus Vinylverbindungen, DBR pat. 929875 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 2322.
P236a. Kohlschütter H. W., Best P., Wirzig G., Umsetzung von Trimethylsiliciummonochlorid mit Silicagel, Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956), 236.
P237. Королев А. Я., Андрианов К. А., Утешева Л. С., Введенская Т. Е., Молекулярный вес и характеристическая вязкость фракции полидиметилсилоксана, ДАН СССР, 89 (1953), 65.
P238. Krieble R. H., Elliot J. R., Herstellung von Solen und Gelen von Alkylsiliconen, Fr. pat. 944432 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I), 2042.

P239. Krieble R. H., Elliot J. R., Method of preparing organopolysiloxanes, Can. pat. 492793 (1953); РЖхим (1955), 22523.
P240. Kumada M., Preparation of organopolysiloxanes by the interaction of ethoxysilanes with bromosilanes, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., Ser. C2 (1952), 147; Chem. Abstr. (1954), 11304.
P241. Kumada H., Preparation of organopolysiloxanes by the reaction of halosilanes with ethoxysilanes. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55 (1952), 752; Chem. Abstr. (1955), 2999.
P242. Kumada M., Habuchi A., Preparation and properties of α,ω-disilylalkane derivatives and related compounds, J. Inst. Polytech. Osakacity univ. Ser. 3C (1952), 65; Chem. Abstr. (1954), 9907.
P243. Lamoreaux H. F., Hydrolyzing chlorosilanes and preparing polysiloxane resins, U. S. pat. 2483209 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4719.
P244. Lieberman E. R., α,ω-Bis-(2-chloroäthoxy)-polymethylpolysilane, U. S. pat. 2506676 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 653.
P245. McGregor R. R., Polymerisieren von flüssigen Organosiloxanen, U. S. pat. 2437204 (1943); Ch. Zbtt. (1948), 1016.
P246. McGregor R. B., Warrick E. L., Förfaringssätt för isolering av cyklisko polymerer av dimetylsiloxan, Шведск. пат. 139914 (1953); РЖхим (1955), 41719.
P247. McGregor R. R., Warrick E. L., Herstellung flüssiger polymerer Silicone, Швейц. пат. 267683 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 3816.
P248. McGregor R. R., Warrick E. L., Herstellung polymerer Chlormethylsiloxane, Fr. pat. 941486; Ch. Zbtt. (1950, I), 801.
P249. McGregor R. R., Warrick E. L., Herstellung von Dimethylpolysiloxanölen, DBR pat. 891451 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 209; РЖхим (1955), 30381.
P250. McGregor R. R., Warrick E. L., Herstellung von flüssigen Methylsiloxanmischpolymerisaten, Шведск. пат. 133540 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 4612.
P251. McGregor R. R., Warrick E. L., Hochmolekulare Dimethylpolysiloxane, DBR pat. 891330 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4503.
P252. McGregor R. R., Warrick E. L., Organosilicon polymers, U. S. reissue 23060 (1948) [reissue U. S. 2375998 (1946)]; Chem Abstr. (1949), 2469.
P253. McGregor R. R., Warrick E. L., Polymeric silicone, Can. pat. 495020 (1953); РЖхим (1955), 4779.
P254. Martin R. W., Boric acid-methylpolysiloxane composition, U. S. pat. 2644805 (1953); РЖхим (1954), 24439.
P255. Marvel C. S., Polyalkylene sulfides containing silicon, J. Polymer Sci. 9 (1952),57.
P256. Merten H., Gilman H., Some long chained organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 5798; Chem. Abstr. (1955), 15728; РЖхим (1955), 28991; Ch. Zbtt. (1955), 5772.
P257. Organosilicon compounds and their polymers, Brit. pat. 737963 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10760.
P258. Siloxane polymers, Brit. pat. 737230 (1955); Chem. Abstr. (1956), 605.
P258a. Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Петров А. Д., Синтез и свойства 1,1- и 1,2-бис-(триметилсилил)-этиленов и β-хлорвинилтриметилсилана, ДАН СССР 104 (1955), 865; Chem. Abstr. (1956), 11234.
P259. Mixer R. Y., Bailey D. L., Mode of peroxide-catalyzed polymerisation of vinyltriethoxysilane, J. Polymer. Sci. 18 (1955), 573; J. Appl. Chem. (1956), i-763.
P260. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 682969 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4648; Ch. Zbtt. (1953), 9655.
P261. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 700101 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7931; Ch. Zbtt. (1954), 10359.
P262. Organopolysiloxanes, Austral. pat. 154339, 154340 (1953); РЖхим (1955), 17376.

P263. Organo-polysiloxanes, Austral. pat. 150974 (1953); РЖхим (1955), 22526.
P264. Organo polysiloxanes, Austral. pat. 155272 (1954); РЖхим (1955), 30365.
P265. Polymere Silicium-Verbindungen, Brit. pat. 644046 (1950); Ch. Zbtt. (1953), 6579.
P266. Production of silicones, Austral. pat. 156777 (1954); РЖхим (1955), 30366.
P266a. Moody L. S., Polysilthianes, U. S. pat. 2567724 (1951); Chem. Abstr. (1953), 7534.
P267. Müller R., Herstellung von Siliconkunststoffen, DBR pat. 1757 (1952), Ch. Zbtt. (1954), 3816.
P268. Müller R., Klenk L., Silicones, XXVIII. Condensation processes in the formation of methylphenyl- and phenylsiloxanes, J. prakt. Chem. 1 (1954—55), 129.
P269. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., Синтез линейных тетрамеров с силоксаноуглеродной цепью с пропильными и алкильными радикалами, ДАН СССР 103 (1955), 435; РЖхим (1956), 9852.
P270. Nishikawa K., Polymers of organic silicon compounds, Japan. pat. 6042 (1954); Chem. Abstr. (1955), 639; (1956), 605; Chem. Abstr. (1956), 13503.
P271. Nitzsche S., Siloxane polymerization accelerators, U. S. pat. 2645629 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10273.
P272. Nitzsche S., Kalb E., Fellermeier S., Hydrolysis of organosilicon compounds, U. S. pat. 2719859 (1955); Chem. Abstr.(1956),1363.
P273. Nitzsche S., Pirson E., Methylhydrogenpolysiloxane, U. S. pat. 2647911 (1953); Chem. Abstr. (1953), 11804; РЖхим (1955), 2980.
P274. Nojimoto E., Boron-containing organic silicon condensate, Japan. pat. 1441 (1952); Chem. Abstr. (1953), 6179.
P275. Noll W. Simons P., Herstellung von höhermolekularen Organosiloxanen, DBR pat. 895651 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1841; приложение к пат. 873142; Ch. Zbtt. (1953), 6778.
P276. Noll W., Simons P., Herstellung von höhermolekularen Organosiloxanverbindungen, DBR pat. 873142 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6778.
P277. Noll W., Simons P., Herstellung von Organosiloxanen, DBR. pat. 903994 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 231; дополнение к пат. 864152 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6778.
P278. Noll W., Simons P., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2687399 (1954); Chem. Abstr. (1955), 5026.
P279. Noll W., Simons P., Organosiloxane, DBR pat. 864152 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6778.
P280. Noller D. O., Post H. W., Untersuchungen über siliciumorganische Verbindungen, 20. Mitt. Darstellung eines Silakohlenwasserstoffs und eines Dichlorids, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 1361; Ch. Zbtt. (1956), 6362.
P281. Nomura T., Yokoi M., Yamazaki K., Preparation of tetramethylcyclodisilthiane by thermal rearrangement of hexamethylcyclotrisilthiane, Proc. Japan. Acad. 29 (1953), 342; РЖхим (1954), 46336; Chem. Abstr. (1955), 12274.
P282. Ôkawara R., Asada E., Watase T., Cyclo-polysiloxanes from dichlorethylsilane, Bull. Chem. Soc. Japan 26 (1953), 141.
P283. Ôkawara R., Ishimaru I., Alkoxyalkylpolysiloxanes, II. Preparation of Ethylisopropoxypolysiloxanes, Bull. Chem. Soc. Japan, 27 (1954), 582; РЖхим (1956), 4058.
P283a. Ôkawara R., Sakiyama M., Methylhydropolysiloxanes from cohydrolysis of methylhydrochlorosilanes and methylchlorosilanes, Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), 547.
P284. Osthoff R. C., Grubb W. F., Burkhard Ch. A., Physical properties of organosilicon compounds, I. Hexamethylcyclotrisiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 2227; Chem. Abstr. (1953), 9088.

P285. Patnode W. J., Composition of matter comprising polysiloxane-amines, Can. pat. 497728 (1953); РЖхим (1956), 22533.
P286. Patnode W. J., Organopolysiloxanes, U. S. pat. 2469890 (1949); Chem. Abstr. (1955), 6220.
P287. Петров А. Д., Полякова А., Сахарова А. А., Коршак В. В., Миронов В. Ф., Никишин Г. И., Полимеризация под высоким давлением моно- и полиалкенилсиланов, ДАН СССР 99 (1954), 785; РЖхим (1955), 26369.
P288. Петров А. Д., Пономаренко К. А., Синтез и свойства дисилилметана 1,2-дисилилэтана, 1,3-дисилилпропана и 1,3,5-трисилен-2,4,6-триметиленциклоалкана, ДАН СССР 90 (1953), 387.
P289. Peyrot P. P., Dumoulin L. J., Herstellung von formbaren Organopolysiloxanen, Fr. pat. 1050760 (1954); DBR pat. 915740 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 5440.
P290. Herz und Kühlflüssigkeit, Brit. pat. 653780 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 2561.
P291. Pletcher D. E., Herstellung von Siloxanen, DBR. pat. 887124 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 209; РЖхим (1955), 30376.
P292. Price F. P., Bianchi J. P., Structure of polysiloxanes: Influence of solvent on size and polymer-solvent interaction of linear polydimethylsiloxanes, J. Polymer Sci. 15 (1955), 355; РЖхим (1956), 6981.
P293. Prober M., Hydroxyalkylcyclosiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5180; Chem. Abstr. (1956), 8442.
P294. Proszt J., Lipovetz J., Nagy J., Herstellung der Silicone aus Alkoxysilanen, Magyar Kém Lapja 7 (1952), 347, 373; Ch. Zbtt. (1956), 1459.
P295. Pyle J. J., Alkenyl silane interpolymer, Can. pat. 498983 (1954); РЖхим (1955), 53693.
P295a. Reed C. E., Tome J. M., Alkylpolysiloxanes, U. S. pat. 2741630 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12530.
P296. Robie P. N., Preparation and polymerization of terminally unsaturated silicon compounds, U. S. pat. 2481349 (1949); Chem. Abstr. (1950), 876.
P297. Robie N. P., Sheibley F. E., Polymers of unsaturated oxysilicols, U. S. pat. 2438520 (1948); Chem. Abstr. (1948), 4794.
P298. Robison R., Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part XX. Some condensation products of dibenzylsilicanediol, J. Chem. Soc. 105 (1914), 40; Proc. Chem. Soc. 29 (1914), 348; Chem. Abstr. (1914), 1266.
P299. Robison R., Kipping F. S., XXI. Condensation products of diphenylsilicanediol, J. Chem. Soc. 105 (1914), 484; Proc. Chem. Soc. 29 (1913), 374; Chem. Abstr. (1914), 1956.
P300. Rochow E. G., Herstellung organischer Silicone, DBR pat. 926811 (1955); Ch. Zbtt. (1955), 8982.
P301. Rochow E. G., Herstellung von Kondensations- u. Polymerisationsprodukten aus Siliciumverbindungen, Шведск. пат. 128668 (1939); Ch. Zbtt. (1951, II), 146.
302. Rochow E. G., Herstellung von Methylarylsiloxan, Шведск. пат. 125413 (1950); Ch. Zbtt. (1950, I), 2268.
P303. Rochow E. G., Herstellung von Methylsiliconen und verwandten Produkten, Норвежск. пат. 76194 (1950); Ch. Zbtt. (1955, II), 311.
P304. Rochow E. G., Gingold K., Conversion of chlorosilanes to siloxanes by dimethylformamide, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4852; Chem. Abstr. (1955), 11542; РЖхим (1955), 23870; Ch. Zbtt. (1956), 687.
P305. Rummel Th., Herstellung polymerer Siloxane und siloxanhaltiger Stoffe und Gemische, DBR pat. 845267 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7581.
P306. Rust J. B., Copolymers containing hydrogen bonded directly to silicon, U. S. pat. 2637718 (1953); Chem. Abstr. (1953), 11804; Ch. Zbtt. (1955), 7100.

P307. Rust J. B., Copolymers including siliconols and hydrogen bonded to silicon, U. S. pat. 2628213 (1953); Chem. Abstr. (1953), 572; РЖхим (1954), 28089; Ch. Zbtt. (1955), 6409.
P308. Rust J. B., Polysilyl derivatives, U. S. pat. 2689860 (1954); Chem. Abstr. (1955), 140804; РЖхим (1955), 50560; Ch. Zbtt. (1955), 10638.
P309. Rust J. B. Reaction of alkoxysilanes with silane hydrolysis products, U. S. pat. 2698314 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4328; РЖхим (1955), 41721; Ch. Zbtt. (1955), 1749.
P310. Silthiane polymers and their use in compounding rubber, Brit. pat. 734457 (1956); J. Appl. Chem. (1956), i-578.
P311. Rust B., Mac Kenzie Ch. A., Organosilicon compounds, U. S. pat. 2698334 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4328.
P312. Rust J. B., MacKenzie Ch. A., Polymere organische Si-Verbindungen, U. S. pat. 2625520 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4963.
P313. Sauer R. O., Herstellung von Cyclopolysiloxanen, Fr. pat. 943015 (1949), Ch. Zbtt. (1950, I), 2041.
P314. Sauer R. O., Herstellung von linearen Polysiloxanen, Fr. pat. 943752 (1949).
P315. Sauer R. O., Herstellung von Organopolysiloxanen, Fr. pat. 966624 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 930.
P316. Sauer R. O., Preparation of organo-substituted polysiloxanes, Can. pat. 492013 (1953); РЖхим (1955), 44247.
P317. Seidel M. P., Swiss J., Arntzen C. E., Behandlung von teilweise dehydratisierten Silanolpolymeren, Шведск. пат. 128667 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2969.
P318. Seidel M. P., Swiss J., Arntzen C. E., Siloxane polymers, Can. pat. 496623 (1953); РЖхим (1955), 30368.
P319. Servais P. C., Herstellung von Siloxanen aus Silanen, Шведск. пат. 132173 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 6156.
P320. Shiihara T., Itsugi E., Prevention of an excessive condensation of semicondensed organic silicones, Japan. pat. 1098 (1953); Chem. Abstr. (1954), 2411; РЖхим (1955), 22517.
P321. Schumb W. C., Stevens A. J., The partial hydrolysis of silicon tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 3178.
P322. Schwab G. N., Grabmaier J., Simmler W., The structure of sym-tetra-tert-butylhexoxasilamantane, $[(OH_3)_3CSi]_4O_6$, Z. phys. Chem. 6 (1956), 376; Chem. Abstr. (1956), 7539.
P323. Schwarz R., Neues aus der Chemie langkettiger Siliciumverbindungen. Angew. Chem. A59 (1947), 20; Ch. Zbtt. (1947), 1741.
P324. Simons P., Noll W., Herstellung von höhermolekularen Organosiloxanen, DBR pat. 895649 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 1841.
P325. Simons P., Herstellung von niedermolekularen cyclischen Dialkylsiloxanen, DBR pat. 888851 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 8997.
P326. Simons P., Herstellung von niederigviscosen Alkylsiloxanen, DBR pat. 859671 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 209.
P327. Simons P., Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 863263 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 665.
P328. Sliwinski S., Silicones, XXXIV. Tetrakis (trimethylsiloxy)-silane, a new defined methylsiloxane, J. prakt. Chem. 2 (1955), 243.
P329. Smith B., Silanolysis of alkoxysilanes and chlorosilanes, Svensk Kem. Tid. 63 (1953), 101; Chem. Abstr. (1954), 9907; РЖхим (1954), 21653.
P330. Smith B., Silanolysis of alkoxysilanes and chlorosilanes, II, Svensk kem. Tid. 67 (1955), 421.
P331. Smith P. J., The search for new plastics, Discovery 8 (1948), 19; Chem. Abstr. (1948), 339.
P332. Dimethylsiloxan, Швейц. пат. 282726 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8996.
P333. Herstellung von Methylsiloxanen, Brit. pat. 645389 (1950); Ch. Zbtt. (1953), 7414.
P334. Liquid organopolysiloxanes, Brit. pat. 661737 (1951); Chem. Abstr. (1952), 4853.

P335. Methylpolysiloxanes, Fr. pat. 979605 (1951); Chem. Abstr. (1953), 7824.
P336. Соколов Н. Н., Андрианов К. А., Акимова С. М., Исследование в области органосилоксанов, ЖОХ 26 (1956), 933.
P337. Sommer L. H., Aminosiloxane polymers, U. S. pat. 2662909 (1953); Chem. Abstr. (1954), 9746; РЖхим (1955), 22527.
P338. Sommer L. H., Ester end-blocked polysiloxanes, U. S. pat. 2691032 (1954); Chem. Abstr. (1955), 11684.
P339. Sommer L. H., Perfectionnement aux polysiloxanes dont l'extrémité de la chaine est bloquée par un ester, Fr. pat. 1060089 (1954); Chimie et industrie 72 (1954), 112; РЖхим (1955), 50565.
P340. Sommer L. H., Siloxanes containing carboxy groups and their copolymers, U. S. pat. 2721856 (1955); Chem. Abstr. (1956), 2190.
P341. Sommer L. H., Ansul G. R., Hydrid paraffin-siloxanes containing the 1,6-disilahexane group, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2582. Chem. Abstr. (1956), 5515.
P342. Sommer L. H., Baum G. A., Silicon containing 4-(membered) ring, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 5002; Chem. Abstr. (1955), 9606; РЖхим (1955), 23786.
P343. Speck S. B., Silicon-containing condensation polymers (silicon-containing polyamides and polyesters), J. Org. Chem. 18 (1953), 1689; Chem. Abstr. (1955), 5353; Ch. Zbtt. (1955), 10763.
P344. Speier J. L., Herstellung von Trimethylsilylmethylpentamethyldisiloxan, Fr. pat. 942955 (1949); Ch. Zbtt. (1950), 1406.
P345. Speier J. L., Organische Siliciumverbindungen, U. S. pat. 2567131 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 6296.
P346. Speier J. L. Jr., Siloxane polymers, U. S. pat. 2676163 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9746; РЖхим (1956), 17611; Ch. Zbtt. (1955), 7100.
P347. Speier J. L., Symetrisches Dichlormethyltetramethyldisiloxan, DBR pat. 827494 (1953); Ch. Zbtt. (1952), 5486.
P348. Speier J. L., Trialkylsilylphenoxysilane, DBR pat. 863340 (1953); U. S. pat. 2611779 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3637.
P349. Speier J. L., Triorganosilylphenoxysilane, DBR pat. 862607 (1953); Brit. pat. 685543 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 6976; Chem. Abstr. (1956), 4211; U. S. pat. 2611781 (1953); Chem. Abstr. (1953), 11244.
P350. Sprung M. M., Guenther F. O., Partial hydrolysis of ethyltriethoxysilane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3996; Chem. Abstr. (1956), 6300; Ch. Zbtt. (1956), 3880.
P351. Sprung M. M., Guenther F. O., Partial hydrolysis of methyltriethoxysilane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3990; Chem. Abstr. (1956), 6299; Ch. Zbtt. (1956), 3880.
P352. Sprung M. M., Guenther F. O., Partial hydrolysis of methyltrimethoxysilane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4173; Chem. Abstr. (1956), 4772; Ch. Zbtt. (1956), 4986.
P353. Sprung M. M., Guenther F. O., Partial hydrolysis of methyltri-n-propoxysilane, methyltri-isopropoxysilane and methyltri-n-butoxysilane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6045; Chem. Abstr. (1956), 8443; Ch. Zbtt. (1956), 7777.
P354. Sprung M., Wilcock D. F., Liquid organo-substituted polysiloxanes, Can. pat. 497726 (1953); РЖхим (1955), 36081.
P355. Swiss J., Stabilized organic silicon polymers, Fr. pat. 942611 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I), 2142.
P356. Takahashi U., Kinetics of the condensation of triethylsilanol to hexaethyldisiloxane, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., 75 (1954), 245; Chem. Abstr. (1955), 9496.
P357. Tanaka T., Ôkawara R., Alkylalkoxypolysiloxanes, IV. Lower membres of methoxy-end blocked dimethylpolysiloxanes with one to six silicon atoms, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 364.

P358. Tarama K., Kumada M., Taketa A., Rate of hydroly... of hydrosilanes (alkyl- and alkoxysilanes), Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ. 31 (1953), 217.
P359. Tatlock W. S., Rochow E. G., The preparation and hydrolysis of some organosilanolates, J. Org. Chem. (1952), 1555; Chem. Abstr. (1954), 566.
P360. Ternichiro K., Wazo K., Hidehira H., Organosilicon polymers, I. Mechanism of the condensation for the cohydrolysis products of chloromethylsilanes, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 51 (1948), 617; Chem. Abstr. (1953), 10269.
P361. Топчиев А. В., Наметкин А. С., Поваров Л. С., Синтез кремнийорганических соединений типа бис-(тетраалкилдисиланметан)-циклодиоксида, ДАН СССР 109 (1956) 332.
P362. Linear dimethylpolysiloxane, Швейц. пат. 290881 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8682; Chimia 7 (1953), 244; РЖхим (1955), 50564.
P363. Liquid polysiloxanes, Belg. pat. 491799 (1950); Chem. Abstr. (1954), 9746.
P364. Methylphenylpolysiloxan, Швейц. пат. 284401 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1370.
P365. Methylphenylsiloxane, Швейц. пат. 292791 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8682.
P366. Organopolysiloxanes, Belg. pat. 486565 (1949); Chem. Abstr. (1954), 3584.
P367. Organopolysiloxanes, Belg. pat. 491765 (1950); Chem. Abstr. (1954), 11839.
P368. Procédé de préparation d'un mélange de diethylpolysiloxanes, Швейц. пат. 267684 (1950).
P369. Procédé de préparation de méthylphenyl polysiloxane, Швейц. пат. 291097, 291098 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4503; РЖхим (1956), 17607.
P369a. Organic polysiloxane resins, Belg. pat. 491767 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 9713.
P370. Procédé de préparation d'une composition de revetement contenant des methylphenyl-polysiloxanes, Швейц. пат. 292089 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 3580; РЖхим (1956), 17677.
P371. Reaction products of diols with trichlorosilanes, Brit. pat. 714132 (1954); Chem. Abstr. (1955), 13691.
P372. Upson R. W., Polymeric compounds from hydrocarbon silane diols and polyisocyanates, Can. pat. 491324 (1953); РЖхим (1955), 36083.
P373. Upson R. W., Polymerisationsprodukte aus Silandiolen, U. S. pat 2511310 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2974.
P374. Hydrolyse von siliciumorganischen Verbindungen, Oesterr. pat. 180064 (1954), Ch. Zbtt. (1955), 3748.
P375. Methylhydrogenpolysiloxane, Brit. pat. 708827 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11839.
P376. Wagner G. H., Erickson Ch. E., Polysiloxanes, U. S. pat. 2731485 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8247.
P377. Warrick E. L., Effects of radiation on organopolysiloxanes, Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 2388; Chem. Abstr. (1956), 3002.
P378. Warrick E. L., Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 853352 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3160.
P379. Warrick E. L., Method of polymerizing organosiloxanes with alkoxides and alcoholhydroxide complexes, U. S. pat. 2634252 (1953); РЖхим (1954), 13835; Ch. Zbtt. (1955), 6868, Chem. Abstr. (1953), 8415.
P380. Warrick E. L., Polymerisation of organo-siloxanes, Can. pat. 495377 (1953); РЖхим (1955), 53691.
P381. Warrick E. L., Polymerisation von flüssigen Diorganopolysiloxanen, Brit pat. 682541 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 3347.
P382. Воронков М. К., Худобин И. Л., Реакция гексаалкилдиизосилоксанов с иодом и алюминием, Известия АН СССР, ОХН (1956), 713.
P383. Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J., Polymer chemistry of the linear siloxanes, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 2196; Chem Abstr. (1953), 11797; Ch. Zbtt. (1953), 7823.

P384. Warrick E. L., McGregor R. R., Polymerisation von Organosiloxanen, DBR pat. 841506 (1952); Ch. Zbtt. (1956), 7096.
P385. Weissenberg G., Herstellung klarer Mischpolymerisate, DBR pat. 891026 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 210; РЖхим (1955), 30377.
P386. West R., Cyclic organosilicon compounds, I. Ring size and reactivity in the alkali-catalyzed hydrolysis of silanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 6015; Chem. Abstr. (1955), 14767; РЖхим (1956), 3945.
P387. West J. P., Polysiloxane olefin condensation product, U. S. pat. 2716128 (1955); Chem. Abstr. (1955), 15284; Ch. Zbtt. (1956), 7097.
P388. West R., The partial hydrolysis of chlorosilanes, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 1002; РЖхим (1954), 14378.
P389. Organosilicon compounds and products, Austral. pat. 149747 (1953); РЖхим (1954), 22765.
P390. Wiberg E., Simmler W., Ueber eine neue Klasse von Siliconen mit Urotropin-struktur, Z. anorg. allg. Chem. 282 (1956), 330; Angew. Chem. (1955), 723.
P391. Wilcock D. F., Hurd D. T., Liquid polysiloxanes, Can. pat. 491841 (1953); РЖхим (1955), 17602.
P392. Yamada S., Silicone condensate. Japan. pat. 1691 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3722.
P393. Zappel A., Reaction of chlorosilanes with benzaldehyde (giving siloxanes), J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4428; Chem. Abstr. (1956), 7074.

R. Дополнительная литература к главе 14, раздел А.

R 1. Alexander P., The application of organosilicon polymers to wool, J. Soc. Dyers Colourists 65 (1950), 107.
R 2. Verfahren zur Herstellung von Viskose-Kunstseidefäden, Oesterr. pat. 166048 (1950).
R 3. Způsob zlepšování spřádání viskosy na umělé hedvábí a při tom použitá přádácí dyšna, Čs. pat. 79052 (1950).
R 4. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., ЖАХ 10 (1955), 251.
R 5. Improvements in glass fiber filled alkyd resins, Brit. pat. 722628 (1955).
R 5a. Remove silicon coatings with water spray after 2 to 15 minute soak, Food Processing (1950), 36.
R 6. Silicones and their applications in textile finishing, Brit. Rayon and Silk J. 29, № 341 (1952), 68, 70; Chem. Abstr. (1953), 6663.
R 7. Silicones for packaging sticky items. Fibre containers 37 (1952), 407.
R 7a. Silicone can improve glass performance, The Glass Packer (1954), 25, 53.
R 7b. Silicone coating reduces breakage, Brockway full-scale test shows. The Glass Packer (1954), 63.
R 8. Silicones and the baker. Technical results of treatment and retreatment of tins, Milling 119 (1952), 454.
R 9. They cant stick to silicones, Food Processing (1953).
R 9a. Silicone treated parchment for sweet goods'pans, Baking Industry (1952), 48.
R 10. The water repellency by silicone resin, I. Repelling test of glass by the liquidphase method, Chem. High Polymers (Japan) 10 (1953), 242; Chem. Abstr. (1955), 5019.
R 11. Aruett L. M., Bechtold M. F., Benson R. E., Silica powders having organophilic properties, U. S. pat. 2728732 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5950.
R 12. Bazer W. O., Grisdale R. O., Winslow F. H., Carbonized substances containing silicon, U. S. pat. 2697029 (1954); Chem. Abstr. (1955), 5883; РЖхим (1955), 47589; Ch. Zbtt. (1955), 10151.
R 13. Bass S. L., Hyde J. F., Britton E. C., McGregor R. R., The Laboratory 15 (1944), 42.
R 14. van Bavel C. H. M., Use of volatile silicons to increase water stability of soil, Soil. Sci. 70 (1950), 291.

R 15. Benedetti-Pichler A. A., Erzeugnisse von Interesse für den Mikrochemiker, Mikrochem. v. Mikrochim. Acta 39 (1952), 319; Ch. Zbtt. (1953), 4090.
R 16. Bidaud A. F., Herstellung wasserabstossender Si-haltiger Produkte, Fr. pat. 943915 (1947); Ch. Zbtt. (1950, 1), 2042.
R 17. Bidaud A. F., Manufacture of waterproof products, U. S. pat. 2677658 (1954); РЖхим (1956), 17612.
R 18. Bidaud A. F., Wasserabstossende organische Siliciumverbindungen, DBR pat. 837173 (1950); Ch. Zbtt. (1953), 454.
R 19. Biefeld L. P., Coating glass fibers with unsaturated polysiloxanolate and article produced thereby, U. S. pat. 2683097 (1954); РЖхим (1956), 8309.
R 20. Bjorksten J., Yaeger L. L., Henning J. E., Polyester resin-glass fibre laminates, Ind. Eng. Chem. (1954), 1632.
R 21. Brick B. R., Masonry treatment, Can. pat. 502794 (1954); РЖхим. (1956), 14535.
R 22. Erhöhung der Haftfestigkeit von Organopolysiloxanen, Brit. pat. 676464 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 5188.
R 23. Water repellent compositions, Brit. pat. 720454 (1954); Rubber Abstr. 33 (1955), 159; РЖхим (1956), 14412.
R 24. Broge E. C., Herstellen von hydrophoben Kieselsäurematerialien, U. S. pat. 2680696 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 10378.
R 25. Clapsadle L. J., Wasserabstossendmachende Mittel für Textilien, U. S. pat 2541154 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 1265.
R 26. Clapsadle L. J., Wasserfestmachen von Textilgut mit Siliconen, Brit. pat. 654450 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 4868.
R 27. Cook A. A., Shane M. C., Application of silicone water repellents to cotton. Textile Res. J. 25 (1955), 105; Chem. Abstr. (1955), 4300.
R 28. Cook A. A., Shane N. C., Silicones make cottons water repellent, Textile Inds. 119 (1955), 143; Chem. Abstr. (1955), 2741.
R 28a. Coppock J. B. M., Some present trends in baking research, J. Sci. Agric. 1 (1950), 125.
R 29. Cornford M. M., Haythorntwaite E., The effect of certain finisches for glass fabrics on the strength of glass fabric-polyester laminates, Royal Aircraft Establish. Techn. Memo. (1954), 118.
R 30. Covle A. A., Shane N. C., Silicones make cottons water repellent, Textile Ind. 119 (1955), 143; Chem. Abstr. (1955), 2741.
R 31. Fromkörper und Ueberzüge aus Organopolysiloxanen, Brit. pat. 675239 (1952), дополнение к пат. 675188 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 7201; Ch. Zbtt. (1954), 3587.
R 32. Treatment of glass materials with organosilicon compounds, Brit. pat. 705261 (1954); РЖхим (1956), 24030.
R 33. Cruz H. H., Wasserfestmachen von Cellulosefasern, -gamen und -geweben, U. S. pat. 2519232 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 2606.
R 34. Currie Ch. C., Silicon leather water repellents, U. S. pat. 2672455 (1954); Chem. Abstr. (1954), 7924.
R 34a. Currie C. C., What silicons can do for the food processor, The Canner (1952), 10.
R 35. Danforth J. D., Structure of silica-alumina cracking catalysts, Division of Petrochem. Chemistry, 127th Meeting ACS, Cincinnati, 1955.
R 36. Daudt W. H., Tyler L. J., Copolymeric siloxanes, U. S. pat. 2676182 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9590; РЖхим (1956), 17609.
R 37. Denneth F. L., Silicones in the textile industry, Am. Digest Rep. 39 (1950), 63.
R 38. Denneth F. L., Silicone water-repellent easily applied to nylon, Textile World 100 (1950), 155.
R 39. Denneth E. L., Water-repellent fabrics, Brit. pat. 680265 (1952).
R 40. Film aus Dimethylpolysiloxanen, DBR pat. 888614 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 4004.

R 41. Herstellung von feinteiliger, hydrophober Kieselsäure, Brit. pat. 710553 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 233.
R 42. Improvements in or relating to the treatment of ceramic materials, Brit. pat. 688086 (1953).
R 43. Procédé pour empêcher le papier d'adhérer aux solides organiques, Fr. pat. 997744 (1952).
R 44. Rendering fabrics water repellent, Brit. pat. 686212 (1953).
R 45. Traitement de papiers et de nappes de fibres aux moyens d organosiloxanes, Fr. pat. 983776 (1951).
R 46. Easton R. P., Oberflächenbehandlung von Folien und Filmen, Fr. pat. 938438 (1946); Ch. Zbtt. (1950, I), 150.
R 47. Elliot J. R., Krieble A. H., Can. pat. 469488 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 3137.
R 48. Emblem H. G., Improvements relating to the treatment of textile materials, Brit. pat. 697461 (1953).
R 49. Erickson P. W., Silver J., Allylaroxydichlorosilanes and their application to glass, U. S. pat. 2720470 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5259.
R 50. A process of rendering materials hydrophobic, Brit. pat. 720778 (1954).
R 51. Fife J. G., A method of rendering materials water-repellent, Brit. pat. 650131 (1951).
R 52. Fife J. G., Wasserabstossendmachen von Stoffen, Fr. pat. 971039 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 2425.
R 53. Fortess F., Silicone resins in textile, Ind. Eng. Chem., 46 (1954), 2325; Chem. Abstr. (1955), 2740.
R 54. Protection contre les poussières de matières colorantes organiques en poudre, Fr. pat. 978238 (1951).
R 55. Water-proofing of fabrics, Brit. pat. 575675, 572740 (1946); Chem. Abstr. (1949), 9478.
R 56. Gibson G. E., Dennett F. L., Silicones in the textile industry. Am. Dyestuff Reptr. (1953), 275.
R 57. Glaser M. A., Silicon in protective coatings, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2334; Chem. Abstr. (1955), 2752; Ch. Zbtt. (1956), 3433.
R 58. Goebel E., Bautenschutz durch Silikonanstriche, Deutsches Malerblatt (1954).
R 59. Goebel E., Silicone im Bautenschutz, Baumeister 3 (1954), 167; РЖхим (1955), 24970.
R59a. Grant W. C., How bakers pans are glazed with silicone, Ind. Gas (1950), 26.
R 60. Green L. G, Solvent-soluble water-repellency composition, U. S. pat. 2628170 (1953); Chem. Abstr. (1953), 5131.
R 60a. Grotenhuis T. A., Reinforce articles of textile fabrics, U. S. pat. 2742378 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11682.
R 61. Haber Ch. P., Wasserabstossende Ueberzüge, Can. pat. 478489 (1951); Ch. Zbtt. (1955), 1851.
R 62. Haddace R., Improvements in manufacture of glass yarn, Brit. pat. 583927 (1947).
R 63. Harding T. R., Wasserabweisende Eigenschaften von Textilien, J. Textile Inst. Proceed. 42 (1951), 691; Ch. Zbtt. (1952), 6783.
R 64. Hatcher H. B., Bunell R. H., Waterproofing masonry with alkyl polysiloxanes, U. S. pat. 2683674 (1954); Chem. Abstr. (1954), 13132; РЖхим (1955), 47675; Ch. Zbtt. (1956), 2321.
R 65. Haveshadt L., Arens H., Verbesserung der Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel u. Anstrichmassen an festen Oberflächen, DBR pat. 800685 (1951); Ch. Zbtt. (1951), I), 3429.
R 66. Hofmann G., Die Verwendung von Polyoxodisiloxan, ein Produkt der Silikonchemie, in der Kunstledererzeugung, Chem. Techn. 5, 8 (1953), 473; РЖхим (1954), 33404; Chem. Abstr. (1954). 9097.
R 67. Holzapfel L., Sajak F., Organic silica compounds. Part 31. Demonstration of adsorption of organic components of spittle on quartz dust, Kolloid Z. 144 (1955), 149.

R 68. Hyde J. F., Oberflächenbehandlungsmittel, DBR pat. 864303 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 9003.
R 69. Hyde J. F., Oberflächenbehandlungs- und Impregniermittel, DBR pat. 889500 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2280.
R 70. Chassot J., New organosilicon resins and their preparation, Brit. pat. 736971 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 4007.
R 71. Cheronis N. D., Emulsions of resinous or elastomeric polymers for impregnation of leather, U. S. pat. 272145 (1955); Chem. Abstr. (1956), 2198.
R 72. Cheronis N. D., Resin-impregnated, water-resistent leather, U. S. pat. 2635059 (1953); Chem. Abstr. (1953), 12859.
R 73. Cheronis N. D., Resin-impregnated water-resistant leather, Brit. pat. 675028 (1953); Official Gaz. (1953), 669—2—545.
R 74. Cheronis N. D., Newburg E. W., Water resistant leather, U. S. pat. 2635060 (1953); Chem. Abstr. (1953), 12858.
R 74a. Chivers R. E., Production innovations cut costs, aid quality, Food Ind. 9 (1950), 84.
R 75. Fremgangsmade til fortedring af adhaesionen af silikogummiarter eller silikonharpikser til faste overflader, Датск. пат. 76858 (1953); РЖхим (1955), 22535.
R 76. Janes J. R., Textile treating compounds and their apllication to textiles, U. S. pat. 2637623 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7227.
R 77. Jellinek M. H., Vinyl silicone resin treatment of glass fibers, Mod. Plast. 30 (1952), 150.
R 78. Ionescu R., Considerat in en privire la utilizarea polimerilor organosilici penten marirea gradului de hidrofobic apieilor tabacite, Rev. de Chime 6 (1955), 591.
R 79. Johannson K. O., Ueberziehen von Gegenständen, Шведск. пат. 129634 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 1089.
R 80. Jost K., Herstellung wässeriger Dispersionen von Silanolen, DBR pat. 840696 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 6459.
R 81. Kather W. S., Torkelson A., Sodium methylsiliconate, Ind. Eng. Chem., 46 (1954), 381; Chem. Abstr. (1954), 6158.
R 82. Kauppi T. A., Organosiloxane coating, U. S. pat. 2588393 (1952); Chem. Abstr. (1952), 4853.
R 82a. Kauppi T. A., Silicones speed, sanitize processes, Food Ind. 194 (1951), 44.
R 83. Kauppi T. A., Siloxanes as water repellents for shoe leather, U. S. pat. 2678893 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9736.
R 84. Kauppi T. A., Verfahren zur Herstellung von Filmen aus Dimethylpolysiloxanen, DBR pat. 888614 (1953); РЖхим. (1955), 53769; Ch. Zbtt. (1954), 4004.
R 85. Kohlschütter H. W., Mattner H., Abscheidung von Kieselsäure in Baumwollfasern, Z. anorg. allg. Chem. 262 (1950).
R 86. Knessl O., Keil B., Malý A., Šorm F., Proteins and aminoacids, IV. Partition chromatography of dinitrophenyl amino acids on kieselguhr and siliconated materials, Coll. Czech. Chem. Commun. 15 (1951), 918; Chem. Abstr. (1952), 5622.
R 87. Kotte W., Silicone zum Verpacken klebriger Füllgüter, Allg. Pap. Rdsch. (1952), 1031.
R 88. Krieble R. N., Elliot J. R., Water aerogels, U. S. pat. 2441423 (1948); Chem. Abstr. (1954), 7903.
R 89. Kropscott E. L., Lipke P. H., Oberflächengeformte Gegenstände aus Aethylcellulose, U. S. pat. 2494513 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 402.
R 90. Lane F. W., Verbesserung des Glanzes und der hydrophoben Eigenschaften weisser, calcinierter, hydrophiler anorganischer (besonders TiO_2-) Pigmente, U. S. pat. 2615006 (1952); Ch. Zbtt. (1956), 872.

R 91. MacMullen C. W., Marocchi A., Stable silanetriol composition and treating glass fibers or fabrics therewith, U. S. pat. 2723211 (1955); Chem. Abstr. (1956), 6011.
R 92. Mac Mullen C. W., Shaver C. R., Tifus R., Papermaking fibres sized with organosilicon compounds, U. S. pat. 2646373 (1953); Chem. Abstr. (1953), 12816.
R 93. March J. T., Bell G., Thompson A. G., Cellulose Textile Materials, Brit. pat. 695703 (1953).
R 94. Miskel J., Umbdenstock R., Woodward W. E., Surface treatment of containers coated with silicones, U. S. pat. 2688568 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2096.
R 95. Noll A., Erhöhung der Nassfestigkeit von Papier, Neue deut. Papier Ztg. 2 (1948), 87; Ch. Zbtt. (1948), 783.
R 96. Norton F. J., Waterproofing treatment of materials, U. S. pat. 2386259 (1955).
R 97. Ohl, F. Die Verwendung von Siliconen bei der Metalloberflächenbehandlung. Metalloberfläche 7 (1953), A185; РЖхим (1955), 33175.
R 97a. Olson L. R., Silicone coating on pans easily removed after soak in converter at 125°F, Food Processing (1950), 10.
R 98. Enduit pour fibres de verre, Швейц. пат. 259385 (1949).
R 99. Procédé pour la fabrication de faisceaux de fibres de verre et faisceaux ainsi obtenir, Швейц. пат. 260520 (1949).
R100. Pirson E., Natriummethylsiliconat, ein wasserlösliches Silicon-Impregniermittel, Chemie-Ingenieur-Technik 27, 7 (1955), 449.
R100a. Pugh M. H., Siliconfilme an der Ausflussöffnung von Mikrobüretten und Pipetten, Anal. Chem. 28 (1956), 557.
R101. Rassmussen T. J., Water-repellent compositions, U. S. pat. 2612482 (1952); Chem. Abstr. (1953), 2997.
R102. Reuther H., Schneider Ch., XXVII. Silikone in der Textilveredelung, Textil und Faserstofftechnik 4 (1954), 11.
R103. Rhoton A. L., Herstellung von Füllhaltertintenbehältern, U. S. pat. 2525272 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 2670.
R104. Rust J. B., Spialter L., Water resistant, hygroscopic, soluble solids, U. S. pat. 2689166 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1247.
R105. Safford M. M., Herstellung wasserabstossender, feinpulveriger Pigmente, Fr. pat. 954109 (1947); Ch. Zbtt. (1950, II), 348.
R106. Safford M. M., Herstellung von wasserabstossendem Papier U. S. pat. 2510661 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 2380.
R106a. Safford M. M., Titanium dioxide dielectric materials, U. S. pat. 2424853 (1947); Chem. Abstr. (1947), 6355.
R107. Sage C. M., Gegen Pigmentflotation beständige Ueberzugsmittel, U. S. pat. 2467858 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I), 2290.
R108. Sargent E. H., Mit Glasfasern verstärkte Wasser, Ind. Chem. 22 (1946), 665; Ch. Zbtt. (1947), 1330.
R109. Searight Ch. E., Silicon-coated glass beads, U. S. pat. 2730841 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8987.
R110. Serey M., Die Hauptanwendungsgebiete der «Rhodorsil»—Silicone. Ind. Plast. Mod. 6, 3 (1954), 99; Ch. Zbtt. (1955), 4947.
R110a. Schulz M. E., Kock M., Siegfried H., Das Kleben des Käsestoffes an nichtrostendem Stahl, Deutsche Mölkerei-Zeitung, Kempten, 75 (1954), 1.
R111. Smith-Johannsen R., Improving the adhesion of organopolysiloxanes to solid surfaces, U. S. pat. 2643964 (1953); Chem. Abstr. (1954), 397.
R112. Smith-Johannsen R., Verbesserung des Haftvermögens von Polysiloxanen, Шведск. пат. 135786 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 8724.
R113. Herstellung von Elektroden aus Kohle und Graphit, Brit. pat. 646023 (1947); Ch. Zbtt. (1954), 2246.
R114. Improvements in or relating to water-repelling organosilicon products, Brit. pat. 640162 (1950); Chem. Abstr. (1950), 10378.

R115. Waterproofing of textile materials and polysiloxane compositions thereof, Brit. pat. 736184 (1955).
R116. Stamm H., Arens H., Siliconisieren von Gegenständen aller Art, DBR pat. 903621 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 2790.
R117. Steinman R., Aus Glasfasern u. Harzen zusammengesetzte Formkörper, Can. pat. 473440 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 3664.
R118. Steinmann L., Compostition and process for improving the adhesion of resins to glass fibers utilizing hydrolyzed vinylalkoxy silane, U. S. pat. 2688006 (1954); РЖхим (1955), 50569.
R119. Sykes R. L., Waterproofing vegetable-tanned sole leather with silicones, Tanner 8, 12 (1954), 11; Chem. Abstr. (1954), 10366.
R120. Thurston A. P., Improvements in the production of fibrous glass in strand and other formes, Brit. pat. 586908 (1947).
R121. Trigg W. M., Rowley R. D., Process of impregnating unfired inorganic body with organosilicon compounds and article resulting therefrom, U. S. pat. 2685533 (1954); РЖхим (1955), 30383.
R122. Tyler L. J., Silicon compositions, Brit. pat. 682574 (1952).
R123. Umblia E., Glas oak planter, Glastechn. I, 7 (1952), 6.
R124. Herstellung von Ueberzügen aus Organopolysiloxanen, Швейц. пат. 295764 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1618.
R125. Siliceous coatings for textiles, Belg. pat. 526768 (1954); Chem. Abstr. (1955), 3549.
R126. Воронков М. Т., Долгов Б. Н., Водоотталкивающие кремнийорганические покрытия, Природа 5 (1954), 22; РЖхим (1956), 2361.
R127. Walt H., Imprägnieren von Sichtmauerwerk, Putz und Anstrichen durch Silicone, Schweiz. Techn. Z. 51 (1954), 673; РЖхим (1955), 53747.
R128. Weltzien W., Hauschild G., Investigation of the losses of silicon during the condensation of silicones, Melliand Textilber. 37 (1956), 449; Chem. Abstr. (1956), 11051.
R129. Weltzien W., Hauschild G., Silicones and their use in textile finishing, Melliand Textilber. 37 (1956), 316; Chem. Abstr. (1956), 11051.

S. Дополнительная литература к главе 15, раздел B

S 1. Andrews A. C., Noble G. G., A study of bituminous-soil stabilization by methods of physical chemistry. Highway Research Board Proc. 29 (1949), 496; Chem. Abstr. (1951), 7769.
S 2. Ethylsilicate has 5 advantages in refractories, Brick Clay Rec. 123 (1953), 71, 76.
S 3. Neues Formstoff in der Giesserei, Giesserei Prax. 70 (1952), 378.
S 4. Verwendungsmöglichkeiten für Aethylsilicat, Chim. Peintures 11 (1948), 320; Ch. Zbtt. (1949, II), 920.
S 5. Baker Ch. L., Sams K. H., Water-resistant silicate adhesives for the machine fabrication of paper board, U. S. pat. 2681290 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11844.
S 6. Barry A. J., Finely divided silica, U. S. pat. 2715060 (1955); Chem. Abstr. (1955), 15193.
S 7. Beavers E. M., Polyester lubricants, U. S. pat. 2499983 (1950).
S 8. Benoit G. J., Pour point depressant for mineral oil-tetraalkyl silicate blends, U. S. pat. 2691633 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2727.
S 9. Berry K. L., Salcberg P. L., Silica-containing polymers, U. S. pat. 2692868 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2776.
S10. Blackburn W. C., Grundierungs- und Fugenfüllmasse, U. S. pat. 2618570 (1952); Ch. Zbtt. (1955), 2740.
S11. Plastische Masse, Brit. pat. 698618 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 467.
S12. Verbinden des Vereisens, Brit. pat. 679559 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8465.
S13. Removal of free phenol from tetraarylsilicates, Brit. pat. 667691 (1950); Chem. Abstr. (1952), 7113.

S14. Improvements in organic silicon compounds and their preparation, Brit. pat. 709634 (1954).
S15. Da Fano E., Alkyl orthosilicate mixtures as heat-transfer media, U. S. pat. 2640032 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7840; РЖхим (1955), 27394.
S16. Da Fano E., Amylphenyl orthosilicate mixtures as heat-transfer mediums, U. S. pat. 2684945 (1954); Chem. Abstr. (1954), 14050.
S17. Da Fano E., Heat-transfer media, U. S. pat. 2641581 (1953); Chem. Abstr. (1953), 7841.
S18. Da Fano E., Herstellung von Kühlflüssigkeiten, insbesondere für Autokühler, Fr. pat. 1036626 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 7255.
S19. Da Fano E., Wärmeübertragungsflüssigkeit, U. S. pat. 2640031 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 6302.
S20. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt (vormals Roessler): Herstellung von feinverteilten Oxyden besonders Siliciumdioxyd, Fr. pat. 1007493 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1135.
S21. Dunlop A., Foundry Trade J. 75 (1945), 107.
S22. Coating of solid organic polymers with polysilicic acid esters, Brit. pat. 596005 (1947).
S23. Emblem H. G., Silicon ester paints, Paint Technol. 13 (1948), 309; Chem. Abstr. (1948), 8485.
S23a. Emblem H. G., Improvement relating to the treatment of textile materials, Brit. pat. 697451 (1953).
S24. Emblem F. G., Meadowcroft E. A., Stockwell G. E., Ethylsilicate for use in refracting materials, Fr. pat. 1028026 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 3427.
S25. Emblem H. G., Shaw M., Langrish-Smith W. E., Liquids comprising silicyl ester, U. S. pat. 2661538 (1953); Chem. Abstr. (1954), 2185.
S26. Emblem H. G., Stockwell G. E., Properties and industrial applications of silicon tetrachloride, Ind. Chem. 29 (1953), 3; Chem. Abstr. (1953), 6099.
S27. Process for the production of poly-condensation products containing silicon, Brit. pat. 712845 (1954); Paint, Oil and Colour J. 126, 2919 (1954), 696; РЖхим (1955), 44649; Ch. Zbtt. (1955), 8044.
S28. Focke A. E., Metal Progress 49 (1945), 489.
S29. Fukuhara N., Organic esters by the use of silicon tetrafluoride catalyst, Japan. pat. 3966 (1952); Chem. Abstr. (1954), 5209.
S30. Fukukawa S., Preparation of ethyl silicate, Science and Ind. (Japan) 27 (1953), 200; Chem. Abstr. (1955), 11315.
S31. Gantenberg H., Lösch- und Isolierflüssigkeiten. DBR pat. 871172 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 624.
S32. Getty R., McCready N., Viscosities and solubilities of synthetic detergent mixtures containing soluble silicates, J. Am. Oil Chem. Soc 30 (1953), 193.
S33. Hartzog B. H., Isoliermittel, U. S. pat. 2582200 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7550.
S34. Herstellung von feinteiligen Siliciumdioxyd, Brit. pat. 672163 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2980.
S35. Henderson A. S., Howter E. E., Gouser B. W., Siliconising process, U. S. pat. 2501051 (1943).
S36. Improvements in silicate plastics and methods of preparing them, Brit. pat. 605441 (1948).
S37. Hill D. A. W., Shaw C., Langrish-Smith W. E., Hydrolyse von Orthokieselsäureestern, Brit. pat. 647537 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 4262.
S38. Hunter M. J. Rainer L. A., Weichmacher für Siliconharze, U. S. pat. 2628215 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2285.
S39. Chudzyński S., Esters of silicic acid, Przem. Chem. 27 (1948), 645; Chem. Abstr. (1950), 1401.

S40. Inaba K., Ueber Kieselsäurealkosol, Ch. Zbtt. (1929, I), 208; Bull. Inst. physical chem. Res. Tokyo 1 (1928), 92.
S41. Flüssiges Präparat aus Kieselsäureestern für die Verwendung als Bindemittel, Ueberzugsmittel oder Dichtungsmittel, 24647 (1947); Ch. Zbtt. (1951), 1973.
S42. Herstellung von Polykondensationsprodukten von Kieselsäureestern, Finn. pat. 24646 (1947); Ch. Zbtt. (1951), 1673.
S43. Kazno Endo, Higher alcohol from lower alcohol, Japan. pat. 2269 (1952); Chem. Abstr. (1954), 2082.
S44. Kobayashi Rikio, Fujii G., V. Synthesis of 2-ethylhexanol by condensation of butanol in the presence of tetrabutoxysilicon at normal pressure, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56 (1953), 359; Chem. Abstr. (1954), 10532.
S45. Kobayashi Rikio, Saito Toshiichi, Mizutani Kiynichi, Synthesis of plasticiser, IV. Synthesis of 2-ethylhexanol by condensation of butanol in the presence of tetrabutoxysilicon, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56 (1953), 256; Chem. Abstr. (1954), 10532.
S46. Kobayashi Rikio, Saito Toshiichi, Mizutani Kynichi, Synthesis of plasticizer, III. Synthesis of 2-ethylhexanol by condensation of butanol in the pressure of tetrabutoxysilicon, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56 (1953), 169; Chem. Abstr. (1954), 9099.
S47. Law H. B., Fine-mesh silica screens, U. S. pat. 2572497 (1951); Chem. Abstr. (1952), 1672.
S48. Law H. B., Formation of insulating layers by the thermal decomposition of ethyl silicate, Rev. Sci. Inst. 20 (1949), 958.
S49. Lieber E., Cashman E. P., Silicon containing aliphatic aromatic four depressant condensation product, Can. pat. 497954 (1953); РЖхим (1955), 50567.
S50. MacKenzie Ch. A., Schoffman M., Polymerizing silicon acylates, U. S. pat. 2623832 (1952); Chem. Abstr. (1953), 11804.
S51. Meadowcroft A. E., Wärmeübertragungsmittel für Heiz- oder Kühlsystem, DBR. pat. 894839 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 9873.
S53. Mills H. D., Indirect-process heating and cooling systems using organosilicate liquids, Chem. Products, 16 (1953), 45; Chem. Abstr. (1953), 4661; Ch. Zbtt. (1955), 9408.
S53. Mills H. D., Use of an organo-silicate heat-transfer fluid for high-temperature distillation, Ind. Chem. 29 (1953), 529; Chem. Abstr. (1954), 2424.
S54. Herstellung von Formen und Kernen für Giessereizwecke, Датск. пат. 72010 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7408.
S55. Morgan C. R., Olds W. F., Mixed polyaryloxy aryl silanes, U. S. pat. 2674579 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4713; РЖхим (1955), 35699; Brit. pat. 696237 (1953); Chem. Abstr. (1955). 1792.
S56. Morrell J. C., Stabilized organic silicates in heat-transfer process, U. S. pat. 2698836 (1955); Chem. Abstr. (1955), 5727.
S57. Moulton H. R., Verringerung der Lichtreflektion von Körpern, Can. pat. 462196 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 531.
S58. Müller R., Technical uses of the hydrolysis and condensation products of inorganic halosilanes, Chem. Techn. (1950).
S59. Müller R., Martin N., Gerbverfahren mit niedermolekularen Dioxodisiloxanen, DBR pat. 444 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 476.
S60. Mülligan R. P., Bactericide for well-drilling muds containing starch, U. S. pat. 2676147 (1954); Chem. Abstr. (1954), 8529.
S61. Herstellung von matter Kunstseide, U. S. pat. 2030736; 2030737; 2030738; 2030739 (1934), Ch. Zbtt. (1936), 1468.
S62. Orkin B. A., Synthetic lubricants, U. S. pat. 2701803 (1955), Chem. Abstr. (1955), 7236.
S63. Петров Г. С., Крешков А. П., Соенко А. Д., Авт. свидетельство 67925 (1946); Chem. Abstr. (1949), 4894.

S64. Pierce J. B., Hydrolyse beständiges Wärmeübertragungsmittel, D. R gat. 851704 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 1699.
S65. Pierce J. B., Wärmeübertragungsmittel, Brit. pat. 696772 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 7051; U. S. pat. 2640031; Ch. Zbtt. (1954), 6302.
S66. Ray A. B., Mold and method for its production, U. S. pat. 2027932 (1936).
S67. Rice J. L., Interim Report on the Shell-moulding Process, Foundry Trade J. 98 (1955), 2001.
S68. Rider S. H., Modified methylol melamine resins, U. S. pat. 2482508 (1949); Chem. Abstr. (1950), 4719.
S69. Robinson J. W., Silicic acid product and processes for producing same, U. S. pat. 2392767 (1946); Chem. Abstr. (1946), 1978.
S70. Rose R. A., Heating by means of tetracresylsilicate, Fluid Handl. 14 (1951), 39.
S71. Royer L. G., Amick Ch. A., Shrinkproofing and mothproofing, U. S. pat. 2620322 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4102.
S72. Shaw C., Foundry Trade J. 78 (1946), 31.
S73. Shaw C., Langrish-Smith W. E., Greensmith D. E. B., Herstellung von feuerfesten Stoffen, Шведск. пат. 132625 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 3138.
S74. Shunji K., Dielectric properties of polysilicic butylesters, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), 877; Chem. Abstr. (1953), 3639.
S75. Schwarz R., Kuchen W., Herstellung eines siliciumhaltigen Kondensationsproduktes, DBR pat. 930480; (1955), Ch. Zbtt. (1956), 2323.
S76. Kondensationsprodukte des Siliciums, Fr. pat. 1026808 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 2605.
S76a. Use of silicylesters as water-repelling compositions, Brit. pat. 647923 (1948). Brit. Abstr. B-II (1951), 503.
S77. Spialter L., MacKenzie Ch. A., Finely divided silica from chlorosilicon hydrides, U. S. pat. 2614906 (1952); Chem. Abstr. (1953), 5650.
S78. Strachan M. N., Formstoff, Brit. pat. 660604 (1948); Ch. Zbtt. (1952), 7408.
S78a. Tsui Y., Fine grains of silica, Japan. pat. 1514 (1952); Chem. Abstr. (1953), 6620.
S79. Harzartige Kondensate aus Aethylsilicat, Швейц. пат. 291416 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 10359; дополнение к пат. 284797 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 5925.
S80. Heat conveying tetraaryl orthosilicates, Belg. pat. 484567 (1948); Chem. Abstr. (1955), 1794.
S81. Herstellung und Verwendung von Emulsionen von Siliciumestern und deren Polymeren, Fr. pat. 967442 (1950); Ch. Zbtt. (1951, 11), 1517.
S82. Organopolysiloxanes. Belg. pat. 484566 (1948); Chem. Abstr. (1954), 8585.
S83. Whitehill L. N., Herstellung von Polyesterharz, U. S. pat. 2545184 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 2089.
S84. Williams W. E., Herstellung von Gegenständen, U. S. pat. 2408540 (1942); Ch. Zbtt. (1947), 1712.
S85. Zerver C., Gradsztain N., Treatment of textiles with orthosilicates, U. S. pat. 2477779 (1949); Brit. Abstr. B-11 (1951), 98; Chem. Abstr. (1949), 8175.

T. Дополнительная литература к главе 15, раздел C

T1. Silicones in polishing compositions, Electroplating (1953).
T2. Silicone lubricant for conveyor in 700°F furnace, Iron Age 166 (1950), 83.
T3. Supergreases for supersonics. Silicone greases, thickened with arylureas, offer high melting points and thermal stability, Chem. Eng. News (1953), 4776.
T4. The glaze that stays, Chem. Ind. (1950).
T5. Tne use of silicones as release agents, Toy and Game Manufacture (1954).

T6. Arnold J. C., Lubricant compositions, Brit. pat. 690807 (1953).
T7. Baddeley A. R., Scott H. F., Herstellung von Wärme übertragenden und hydraulischen Flüssigkeiten, Fr. pat. 1075170 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 2849.
T8. Bannister D. W., Phillips C. S. G., Adsorptionschromatographie und flüssige Verteilung von Hochpolymeren, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 4790; Ch. Zbtt. (1955), 1983.
T9. Barker H. H., Jerabek R. D., Dispersion aus Siloxanpolymerisaten, Шведск. пат. 129433 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 2811.
T10. Barry A. J., Ethylmethylpolysiloxanes, U. S. pat. 2495363 (1950); Chem. Abstr. (1950), 3299.
T11. Barry A. J., Siloxan silica gels, U. S. pat. 2645588 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10273; Ch. Zbtt. (1955), 5914.
T12. Barth R. M., Mold parting surface and method of application, U. S. pat. 2639213 (1953); РЖхим. (1955), 36085.
T13. Bass S. L., Pastenförtige elektricshe Isoliermasse, DBR pat. 869982 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 624.
T14. Beerbower A., Zimmer J. C., Lubricant grease, U. S. pat. 2431453 (1944); Chem. Abstr. (1948), 1418.
T15. Bestian H., Luce W., Herstellung von Formkörpern, DBR pat. 927831 (1955); Ch. Zbtt. (1955), 8981.
T16. Bewley Th., Branwyche P. L., Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren, U. S. pat. 2623078 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 8873.
T17. Bidau A. F., Siliceous products, Can. pat. 502713 (1954); РЖхим (1955), 30379.
T18. Boggs J. H., Sibitt W. L., Thermal-conductivity measurements of viscous liquids, Ind. Eng. Chem. 47 (1955), 284; Chem. Abstr. (1955), 6713.
T19. Brannen C. G., Swakon E. A., Indogen-thickened grease composition, U. S. pat. 2679480 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9679.
T20. Polysiloxanové mazadlo a jeho příprava, Brit. pat. 666360 (1952).
T21. Herstellung organischer Siliconöle, Brit. pat. 686039 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 7800.
T22. Improvements in and relating to organopolysiloxane lubricants, Brit. pat. 708260 (1954).
T23. Improvements in and relating to pigmented coating compositions, Brit. pat. 675956 (1952).
T24. Organopolysiloxane oils, Brit. pat. 691486 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 9168; РЖхим (1955), 41720.
T25. Organopolysiloxanes, Brit. pat. 698326 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3992.
T28. Pigmented coating compositions, Brit. pat. 674865 (1952); 675956 (1953).
T29. Stabilisierung flüssiger kohlenwasserstoffsubstituierter Polysiloxane, Brit. pat. 650800 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 438.
T30. Stabilizing methyl-substituted siloxanes with ketene, Brit. pat. 629046 (1949); Chem. Abstr. (1948), 4602; U. S. pat. 2437501; Chem. Abstr. (1950), 4023.
T31. Brophy J. E., Larson J., Militz R. O., High-temperature performance of silicone fluids in juornal bearings, Ttans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 70 (1948), 929.
T32. Burkart W., Gerl L., Silicon-containing metal polishing pastes, Metalloberfläche 7B (1953), 75; Chem. Abstr. (1953), 10431.
T33. Burkhard A., Organosilicone oils, U. S. pat. 2604487 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3334.
T34. Barrows G., Preece T. H., Der Prozess der Gasentwicklung in Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck bei Druckverminderung, Trans. Instn. Chem. Engr. 32 (1954), 99; Ch. Zbtt. (1955), 9408.
T35. Clayton D., Boundary friction tests with silicone polymers, I. Selected Govt. Res. Epts. Lubricants and Lubrication 2, Rept. № 17 (1952), 199; Chem. Abstr. (1954), 6107.

T36. Cooke H. H., Russo D., Wax and silicone oil auto polish, U. S. pat. 2626870 (1953).
T37. Herstellung von flüssigem Phenylethylsiloxan, Швейц. пат. 261130 (1950); Ch. Zbtt. (1950, I), 2039.
T38. Craig M., Verhinderung des Anschwimmens von Pigmenten in Lackfarben, Can. pat. 480065 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9003.
T39. Currie C. Ch., Antifoaming agents, U. S. pat. 2632736 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6697; Fr. pat. 953838; Ch. Zbtt. (1950, II), 208.
T40. Currie Ch. C., Emulgiertes Automobilpoliermittel, DBR pat. 843128 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 293.
T41. Currie Ch. C., Mould release agents for rubber, Brit. pat. 693798 (1953).
T42. Currie Ch. C., Schaumverhütungsmittel, Шведск. пат. 132510 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 10788.
T43. Currie Ch. C., Silicone fluids, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2331; Chem. Abstr. (1955), 2645.
T44. Currie Ch. C., Siloxane lubricants, U. S. pat. 2642395 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9001.
T45. Currie Ch. C., Todd C. W., Polishing compositions, Brit. pat. 695514 (1953).
T46. Cenicek J. A., Stabilization of organosiloxanes, U. S. pat. 2697114 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4329.
T47. De Buccar M., Siliconfette und Isoliermittel, Chem. Peintures 11 (1948), 358; Ch. Zbtt. (1949, II), 469.
T48. Decker R., Holz H., Stabilisierung von Siliconen, DBR pat. 831098 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 6450.
T49. Antischaummittel, Швейц. пат. 274835 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 2561.
T50. Automobile polish, Austral. pat. 151758 (1953); РЖхим (1955), 41804.
T51. Composition de scellent à base de siloxane, Fr. pat. 1036134 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 918; РЖхим. (1955), 44652.
T52. Encaustique pour automobiles et son procédé de préparation, Fr. pat. 1027976 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 240; РЖхим (1954), 40624.
T53. Improvement relating to organopolysiloxanes; Brit. pat. 719437 (1954).
T54. Liquid organosilicon copolymers, Brit. pat. 688799 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 247; РЖхим. (1955), 50563.
T55. Lubricating moving metallic parts, Brit. pat. 688166 (1953).
T56. Lubricating moving metallic parts and a lubricant therefor, Brit. pat. 695308 (1953).
T57. Mouthwash, Brit. pat. 689679 (1953).
T58. Organopolysiloxanes compositions and silica gels, Brit. pat. 690888 (1953).
T59. Pastenförmige elektrische Isoliermasse, DBR pat. 869982 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 624.
T60. Polishes, Brit. pat. 695070 (1953).
T61. Polysiloxane sealing compositions, Brit. pat. 689609 (1953).
T62. Weichmacher für Polyvinylchlorid, Brit. pat. 691628 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 7189.
T63. Doyle C. D., Stabilisieren von Organopolysiloxanen, Fr. pat. 970063 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2226.
T64. Polishing compositions containing polysiloxanes, Prod. Finishing 6 (1953), 96; РЖхим (1954), 29876.
T65. Elliot J. R., Stabilisieren von flüssigen nichtharzigen Organosiloxanen, Шведск. пат. 125491 (1949); Ch. Zbtt. (1950), 1405.
T66. Elliot J. R., Stabilisierung flüssiger Organopolysiloxane, DBR pat. 840001 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 6143.
T67. Endres D. R., How Firestone uses silicone release agents, Rubber Age 76 (1954), 239; Chem. Abstr. (1955), 2768.
T68. Frank Ch. E., Swarts D. E., Mecklenborg K. J., Lubricants of reduced flammability, Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note. 3117 (1954); Chem. Abstr. (1954), 5478.

T69. Fourneau M. R., Application des silicones à la détermination de la porosité et de la densité apparente des matériaux granulés, Ind. Chim. Belge 16 (1951) 3.
T70. Gadsby G. N., Silicones, part I, Sci. Lubric. 3 (1951), 15, 32.
T71. Gainer G. C., Silicone oils for lubricating steel versus steel, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2355; Chem. Abstr. (1955), 2718.
T72. Gancberg A., Synthesis of methylsilicone oils of determined viscosities, Compt. rend. 27th Congr. intern. chim. ind. (Brussels) (1954) 3; Ind. chim. Belge 20 (1955), 382; Chem. Abstr. (1956), 6831.
T73. Garwood W., Seger F. M., Synthetic lubricants, U. S. pat. 2681905 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9679.
T74. Gilbert A. R., Organopolysiloxane fluids stabilized with organic phosphites, U. S. pat. 2717902 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1299.
T75. Herstellung von Polysiloxanemulsionen, Fr. pat. 1074887 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 5421.
T76. Grant G., Relation between bearing clearances und bearing life with silicone grease at 150°, Lubrication Eng. (1953).
T77. Green L. Q., Water—dispersible emulsions of polysiloxanes, U. S. pat. 2702276 (1955); РЖхим. (1955), 50568.
T78. Hain G. M., Zisman W. A., Silicon grease, DBR pat. 850047 (1952); Chem. Abstr. (1956), 2162.
T79. Hain Geo. M., Zisman Wm. A., Silicone greases, U. S. pat. 2693449 (1954); Chem. Abstr. (1955), 1320.
T80. Heidebrock E., Mineral und Silikonöle als Schmiermittel, Berlin. Verlag-Tech. (1953); Chem. Abstr. (1954), 11045.
T80a. Hizawa K., Nojimoto E., Heat- and water-resistant silicone oil, Japan. pat. 638 (1955); Chem. Abstr. (1956), 13503.
T81. Hommel M. C., Currie Ch. C., Mold release emulsion, U. S. pat. 2666685 (1954); РЖхим (1955), 33232.
T82. Hommel M. C., Currie Ch. C., Organopolysiloxane mould release agents, Brit. pat. 710033 (1952); J. Appl. Chem. (1955), i-312.
T83. Hundley R. A., A new engine coolant, S. A. E. Journal 58 (1956), 33.
T84. Hunter M. J., Oele für Hochvakuumdiffusionspumpen, DBR pat. 922370 (1955); Ch. Zbtt. (1955), 6098.
T85. Hunter M. J., Stabilisierte und weichgemachte hochpolymere Chlorkonlenwasserstoffe, z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder Chloropren, DBR pat. 883647 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2283.
T86. Hunter M. J., Fletcher H. J., Hochviscose flüssige Organosiloxane, U. S. pat. 2614989 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 4740.
T87. Hiroshi I., Ultimate pressure obtained by oil diffusion pump, Oyo Butsuri 22 (1953), 69; Chem. Abstr. (1953), 7829.
T88. Hunter M. J., Siloxane plasticizers, U. S. pat. 2645624 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10274; РЖхим (1955), 4579.
T88a. Hyde J. F., Herstellung von Organosiloxanen, DBR pat. 833255 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3159.
T89. Chevalier P. J., Fluid methyl polysiloxanes, U. S. pat. 2641589 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9054; РЖхим. (1955), 8524; Fr. pat. 979605 (1951); Chem. Abstr. (1953), 7824.
T90. Chevalier P. J., Methylpolysiloxanes, U. S. pat. 2642411 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10894; РЖхим (1955), 2979; Fr. pat. 979605, 979606 (1951); Chem. Abstr. (1953), 7824.
T91. Chrzczonowicz S., Lasocki Z., Nowakowski A., Tomaszewski J., Mesotowska W., Low-freezing methylsilicone oils, Zeszyty Nauk Politechn. Lôdź. 3 (1955), 45; Chem. Abstr. (1956), 5194.
T92. Iler R. K., Lubricating compositions containing a surfaceesterified siliceous solid and a silicone oil, U. S. pat. 2705700 (1955); Chem. Abstr. (1955), 11270.

T 93. Ivanovszky L., New analytical technique, Solution for the problems of silicone polishes, Paint 25, 313.
T 94. Jack St. E., Walker C. A., Verhinderung des Schwimmens von Aluminiumpigmenten. Fr. pat. 1046701 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 3978.
T 95. Jackson E. G., Lamoreaux H. F., Booser E. R., Silicone oils and greases, Product Eng. 25 (1954), 154; Chem. Abstr. (1955), 15221.
T 96. Javitz A. J., Bearings and lubricants for high temperature motor operation. Elec. Manuf. (1949).
T 97. Wachspräparat, Brit. pat. 681877 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8465.
T 98. Wax-dimethylpolysiloxane composition, Austral. pat.150412 (1953); РЖхим (1954), 15589.
T 99. Johnson R. L., Swikert M. A., Bisson E. E., Aircraft turbine engine synthetic lubricants and their lubricating properties. Presented to Society of Automotive Engineers (1953).
T100. Johnson L. R., Swikert M. A., Bisson E. E., Effective lubrication range for steel surfaces boundary lubricated at high sliding velocities by various classes of synthetic fluids, Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note 2846 (1952), 23; Chem. Abstr. (1953), 4068.
T101. Kather W. S., Wiener T., Lubricating grease containing alkyl orthosilicate, U. S. pat. 2681313 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9678
T102. Kaupi T. A., Currie C. C., Silicone fluids in hydraulics and lubrication, Product Eng. 19 (1949), 108.
T103. Kittleson A. R., Antifoam agents for oils, U. S. pat. 2724698 (1955); Chem. Abstr. (1956), 4492.
T104. Kröhnke F., Thoma M., Siliconöl in der Laboratoriumpraxis, Angew. Chem. 67 (1955), 128.
T105. Lesser M. A., Moderne Autopolituren, Soap Sanit. Chem. 28 (1952), 144, 173; Ch. Zbtt. (1953), 292.
T106. Linville R. C., Organopolysiloxanes stabilized with organophosphorus compounds, U. S. pat. 2739952 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9784.
T107. Lontz J. F., Tetrafluorethylene polymer compositions containing polyorganosiloxane lubricants, U. S. pat. 2644802 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9058.
T108. Mac Donald R. T., Dreher J. L., Preparation and properties of greases, I. Additives for greases, II. Silica aerogel-thickened greases, III. A continuous method for manufacture of lithium grease, IV. Performance of synthetic greases, Oil Gas J. 51, 35 (1953), 54—61; Chem. Abstr. (1953), 3551.
T109. McGregor R. R., Warrick E. L., Dielektrische Oele, DBR pat. 882260 (1953) Ch. Zbtt. (1954), 8183; РЖхим (1955), 44653.
T110. McGregor R. R., Stabilisieren von Organosiloxanen, Can. pat. 464482 (1950); Ch. Zbtt. (1950, II), 2614.
T111. Мамедалиев И. Г., Кулиев А. М., Мустафаев Л. С., Применение силоксанов в качестве антипенных добавок к смазочным маслам, ЖПХ 26 (1953), 854.
T112. Merker R. L., Zisman W. A., Synthetic lubricants containing cyclopolysiloxanes, U. S. pat. 2719123 (1955), Chem. Abstr. (1956), 3753.
T113. Moreton D. H., Trialkyl phosphates improve anti-seize properties of silicone lubricants, U. S. pat. 2684336 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11775.
T114. Morill V., Neues Füllmittel für Thermoregulatoren, U. S. pat. 2413513 (1943); Ch. Zbtt. (1953), 1223.
T115. Morway A. J. Young D. W., Cottle D. L., Lubricating greases, U. S. pat. 2642397 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10216.
T116. Müller R., Sliwinski S., Reuther H., Silikone, XIII. Silikonöle, Chem. Techn. (1953), 68, 119, 402.
T117. Murphy C. M., Romans J. B., Zisman W. A. Viscosities and densities of lubricating fluids from 40 to 700°F, Tranc. Am. Soc. Mech. Eng. 71 (1949), 561; Chem. Abstr. (1949), 6399.

T118. Murray S. F., Johnson L. R., Effects of solvents in improving boundary lubrication of steel by silicones, Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note 2788 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4068.
T119. Nakajima Talsuji, Sudo Takashi, Elektrical properties of silicone oils, Bull. Electrotech. Lab. Japan 16 (1952), 417; Chem. Abstr. (1954), 14044.
T120. Nitzsche S., Stabilisieren von Silikonölen, DBR pat. 859672 (1952), Ch. Zbtt. (1953), 9654.
T121. Nitzsche S., Pirson E., Siliconöle, DBR pat.. 840158 (1952), Ch. Zbtt. (1952), 7580.
T122. O'Connor, Torsional vibration damper, Machine Design (1947).
T123. Ohl F., Poliermittel für metalloberflächen, Siliconpolituren, Metalloberfläche A9 (1955), 93; Ch. Zbtt. (1956), 2602.
T124. Peyrot P. P., Wasserabweisende Pasten, Fr. pat. 1002041 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1218.
T125. Read Ch. L., Solvent extraction of petroleum oils, U. S. pat. 2602044 (1952); Chem. Abstr. (1953), 302.
T126. Reuther H., Ueber Silikone, XIV. Ueber das Viskosität-Temperatur Verhalten von Silikonölen unter besonderer Berücksichtigung des Bereichs unter 0°C, Chem. Techn. 4 (1953), 268.
T127. Ridding J. W., Improvements in and relating to organopolysiloxane lubricating compositions, Brit. pat. 713735 (1954).
T128. Roehner T. G., Robinson R. C., The effect of soapstructures on apparent viscosities of lubricating greases, Inst. Spokesman 10 (1947), 4, 8; Chem. Abstr. (1947), 5292.
T129. Ross G., Chemische Antischaummittel, Paper Maker—Brit. Paper Trade J. 119 (1950) 329; Ch. Zbtt. (1950), 1759.
T130. Rossiter W. T., Currie Ch. C., Organosiliconkompositionen, Brit. pat. 713233 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 9922.
T130a. Rossiter W. T., Currie Ch. C., Stabilized, corrosion-inhibiting polymeric organosilicon compositions, U. S. pat. 2742368 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11713.
T131. Ruedrich P. M., Composition of watter, its preparation and utilization, U. S. pat. 2428340 (1947).
T132. Rushton E., The dielectric properties of silicone liquids, Technical Reports, L/T 201 and L/T 247.
T133. Rushton E., Parry J. V. L., The dielectric properties of silicone liquids and greases, III. ERA report L/T 296.
T134. Sakurai Toshio, Ogasawara S., Baba Ts., Furusawa A., Oiliness of lubricating oils, XVIII. Improvement of the oiliness of silicone oils, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57 (1954), 311; Chem. Abstr. (1955), 4272.
T135. Schwenker H., King J. A., Mosteller J. C., Synthetic aircraft greases, Lubrication 10 (1954), 266; Chem. Abstr. (1955), 598.
T136. Sliwinski S., Verfahren zur Gewinnung von Methylsilikonölen besonderer Reinheit, hohem Flammpunkt und geringer Flüchtigkeit, DBR pat. 7408 (1954); РЖхим (1955), 30382.
T137. Sliwinski S., Reuther H., Siliciumverbindungen als Antischaummittel, DBR pat. 5966 (1953); РЖхим (1955), 15062.
T138. Sliwinski S., Reuther H., Silicones, XXX. Silicone fats. Chem. Techn. (Berlin) 7 (1955), 252; Chem. Abstr. (1955), 13683.
T139. Smith L. P., Silicones as release agents in the plastics industry. Plastics 19 (1954), 296 J. Appl. Chem. 5 (1955), 663; Ch. Zbtt. (1956), 6817.
T140. Herstellung von wasserbeständigen Siliconpasten oder Kitten, Brit. pat. 656662 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 5311.
T141. Siliconöle, Швейц. пат. 279282 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 6362.
T142. Stebelton L. F., New antofoam compounds may help in rendering, Meat (1952), 46.

T142a. Stebelton L. F., Silicone quiets foam in rendering, The National Praisioner (1952), 118.
T143. Stamm H., Arens H., Wässerige Emulsionen von Polysiloxanen DBR pat. 894771 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2721; РЖхим (1956), 5297.
T144. Stove A., Morill V., Jr., Neues Füllmittel für Thermoreg, U. S. pat. 2413513 (1943); Ch. Zbtt. (1947), 1223.
T145. Swiss J., Stabilisieren von Siloxanen, Швейц. пат. 128764 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 311.
T146. Taber D., Löslichkeit von Silicorhahnfett, Chemist-Analyst 44 (1955), 26; Ch. Zbtt. (1956), 203.
T147. Todd C. W., Silicone in Wachsen und Polituren. Prakt. Chem. 4 (1953), 251; Ch. Zbtt. (1955), 6629; РЖхим (1955), 4792.
T148. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Лезнов Н. С., Органополисилоксановые жидкости, Успехи химии 20 (1951), 714.
T149. Oily silicones, Belg. pat. 526767 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4282.
T150. Abdichtungs-Kitt- und Isoliermassen, Oesterr pat. 175900 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 855.
T151. Herstellung eines Siliconöls, Швейц. пат. 297401 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 9406.
T152. Stabilisieren der Viscosität von Siliconölen, Oester. pat. 174736 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 1161; дополнение к пат. 859672 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9654.
T153. Walton R. K., Thomas Ph. A., Polyethylsiloxane antifoam agents, U. S. pat. 2643240 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10245; Ch. Zbtt., (1955), 3982; РЖхим (1955), 41314.
T154. Warrick E. L., Kitt- und Dichtungsmasse, DBR pat. 878689 (1953); Brit. pat. 689604 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 391.
T155. Weltman R. N., Consistency and temperature of oils and printing inks at high shearing stresses, Ind. Eng. Chem. 40 (1948), 272.
T156. Weltman R. N., Thixotropic behavior of oils, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), 424.
T157. Wenaas P. F., Liquid polishing composition, U. S. pat. 2681859 (1954); Chem. Abstr. (1954), 10358.
T158. Improvements in or relating to organosilicon compositions, Brit. pat. 706703 (1954).
T159. Verfahren zur Stabilizierung von Organopolysiloxanen, Швейц. пат. 267949 (1950).
T159a. Weyland P., Erfahrungen mit Silikonen als Trennmittel, Allg. Bäcker-Ztg. 42 (1952).
T160. White J. F., Herstellung plastischer Massen aus SiO_2, U. S. pat. 2494295 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 531.
T161. Wilcock D. F., Herstellung flüssiger Gemische von linearen Methylpolysiloxanen, Fr. pat. 941296 (1949); Ch. Zbtt. (1950), 1407.
T162. Wilcock D. F., Sprung M. M., Halogenated organopolysiloxanes, U. S. pat. 2716129 (1955); Chem. Abstr. (1955), 15284.
T163. Young O. B., Dickerman Ch. E., Dielectric constants of dimethylsilicones, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 364; Chem. Abstr. (1954), 5578.
T164. Zimmer J. C., Wärmeaustausch und hydraulische Druckflüssigkeit, Can. pat. 473484 (1945); Ch. Zbtt. (1951, II), 2507.
T165. Zimmer J. C., Beerbower A., Continuous method for determining the apparent viscosity of a grease, U. S. pat. 2459483 (1949).
T166. Zimmer J. C., Morway A. J., Grease compositions, U. S. pat. 2436347 (1948); Chem. Abstr. (1948), 2763.

U. Дополнительная литература к главе 15, раздел Д

U 1. Adams G. D., Sherwin W. C., On the vacuum properties of silastic, Rev. Sci. Instr. 20 (1949), 957.
U 2. Agnes M. C., Methylsiloxane elastomers, U. S. pat. 2448756 (1948).
U 3. Amberry, Pneumosilicosis, India Rubb. World 128 (1953), 345.

U 4. Chicago Rubber Group Symposium on rubber-to-metal bonding, India Rubb. Wld. 125 (1952), 590.
U 5. Low temperature potentialities of the silicone rubbers, Rubb. Age 67 (1950), 687.
U 6. New silicone elastomers retains properties over wide temperature range, Mater. and Meth. 33 (1951), 67.
U 7. New silicon rubber, Chemical Age 72 (1955), 324.
U 8. Silicone compound for cold-resistant rubber, Chem. Eng. News (1953), 2530.
U 9. Silicon rubbers best for use at tow temperature, Rubber Age and Synthetics (1950), 222.
U10. Silicone rubber for use in conventional molds, Chem. Eng. News (1953), 2804.
U11. Silicones in packaging, Packaging 36, 292 (1954), 42; РЖхим (1956), 11145.
U12. Tires developed for high temperature use, Chem. Eng. News (1955), 2902.
U13. Transportation award to American Locomotive Company: Silicone rubber, Mod. Plastics 26 (1948), 180.
U14. Araki Tsunao, Osuga Kiyoshi, Polymerization of cyclic dimethylsiloxane, J. Chem. Soc. Japan 58 (1955), 302; Chem. Abstr. (1955), 14369.
U15. Araki T., Ohsuga K., Silicone rubber, III. Polymerisation of cyclic dimethylsiloxane by ring opening, Repts. Gov. Chem. Ind. Research Inst., Tokyo, 50 (1955), 161.
U16. Araki T. Ohsuga K., Regeneration of polymerized organic silicon compound from silicon rubber scraps, Japan. pat. 3492 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7932.
U17. Baare J., Enkele eigenschappen en toepassingen van siliconeurubber, Ingenieur 66 (1954) 5, РЖхим (1955), 12821.
U 18. Baker C. J., Siliconelastomers, Research 6 (1953), 458; РЖхим (1955), 22484.
U 19. Barry A.J., Silico-containing rubber compositions, U. S. pat. 2561177 (1951).
U 20. Barry A. J., Hook D. E., de Pree L., Herstellung von mit Silicium modifiziertem Kautschuk, DBR pat. 913583 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1155.
U 21. Barry A. J., Hook D. E., de Pree L., Hydrochlorosilicyl-addition product with rubber U. S. pat. 2475122 (1949); Brit. Abstr. B-11 (1951), 165.
U 22. Beatty J. R., Davies J. M., Time and stress effects in the behaviour of rubber at low temperature, Rubber Chem. and Technol. 23 (1950), 54.
U 23. Flexible cupreous articles (with a silicone rubber coating). Brit. pat. 694952 (1950); J. Appl. Chem. 4 (1954), 63.
U 24. Improvements in and relating to methods of hydrolyzing dimethyldihalogenosilanes, Brit. pat. 594485 (1947).
U 25. Improvements in and relating to silicone compositions, Brit. pat. 630883 (1949).
U 26. Improvements in and relating to silicone resin compositions, Brit. pat. 605218 (1945).
U 27. Silicone rubber, Brit. pat. 740968 (1952); J. Appl. Chem. (1956), ii-151.
U 28. Bueche A. M., Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents, J. Polymer Sci. 15 (1955), 97; Chem. Abstr. (1955), 7931; РЖхим (1956), 4029.
U 29. Bueche A. M., The curing of silicone rubber with benzoylperoxide, J. Polymer Sci. 15 (1955), 105; РЖхим (1956), 4059.
U 30. Improvements in or relating to manufacture of silicone rubber, Brit. pat. 738042 (1955).
U 31. Fabrication améliorée d'articles enduits au moeyn de compositionsa d'organosilicium, Fr. pat. 926981 (1947).

U32. Herstellung fester, kautschukartiger Silicone, Швейц. пат. 279913 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 429.
U33. Polymerisation von octamethylcyclotetrasiloxan, Швейц. пат. 276406 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 6942.
U34. Polymerisieren von Siloxanen, Швейц. пат. 289995 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 4049; Chimia 7 (1953), 243; РЖхим (1955), 47590.
U35. Crandell W. H., Evaluation of silicone rubber modified with Teflon, Rubber World 133 (1955), 236; Chem. Abstr. (1956), 1352.
U36. Deasy, Polymer-production, India Rubb. World 128 (1953), 783.
U37. De Buccar M., The silicones, II. Silicone rubber, Chim. peintures 11 (1948), 70; Chem. Abstr. (1948), 5704.
U38. Dexter J. F., Silicon rubber emerges as a dielectric material, Elec. Manuf. (1950), 100.
U39. Organosilicon compositions, Brit.pat. 691821 (1953); Prod. Finishing 6, (1953), 114; РЖхим (1954), 19146.
U40. Elastomeric polysiloxanes, Brit. pat. 685731 (1953).
U41. Improvements in or relating to compositions containing organosilicon compounds, Brit. pat. 727938 (1955).
U42. Organosilicon compositions, Brit. pat. 720454 (1954); Rubber Abstr. 33 (1955), 159; РЖхим (1956), 14411.
U43. Organosilicon compounds and methods of making them. Brit. pat. 685664 (1953); Rubber Abstr. 31 (1953), 177; РЖхим (1955), 35988.
U44. Polysiloxane compositions, Brit. pat. 687759 (1953); Rubber Abstr. 31 (1953), 265; РЖхим (1955), 22524.
U45. Adhesive compositions, Austral. pat. 162085 (1955); РЖхим (1956), 11253.
U46. Drogin J., Ingredients for compounding research, India Rubb. World 127 (1953), 345.
U47. Drogin J., Methods employed in compounding research, VIII, India Rubb. World 128 (1953), 345, 350, 353; Chem. Abstr. (1953), 9657.
U48. Fairbank H. A., Walker Ch. A., Doede C. M., Theory of reinforcement hydrocarbon and silicone rubbers, Phys. Rev. 83 (1951), 204; Chem. Abstr. (1953), 7245.
U49. Fischer H. L., Elastomere. Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1210; Ch. Zbtt. (1948, I), 414.
U50. Fisher H. L. Elastomere, Ind. Eng. Chem. 43 (1951), 2227; Ch. Zbtt. (1952), 5017.
U51. Fontana M. G., Synthetic rubber and plastics as materials of construction in chemical industry, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 42 (1946), 359.
U52. Gale R. F., Machin C. F., The use of silicon rubber gaskets for high-vacuum work, J. Sci. Instrum. 30 (1953), 97; Chem. Abstr. (1953), 6712; Ch. Zbtt. (1954), 2381.
U53. Hydrocarbon-substituted polysiloxanes, Brit. pat. 714471 (1954); Chem. Abstr. (1955), 661; U. S. pat. 2596085 (1952); Chem. Abstr. (1952), 7812.
U54. Improvements in and relating to silicone rubber, Brit.pat. 735807 (1955).
U55. Improvements in and relating to silicone rubbers, Brit. pat. 735736 (1955).
U56. Improvements in and relating to silicone rubbers, Brit. pat. 738419 (1955); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-65.
U57. Ueberzüge aus Siliconkautschuk; Швейц. пат. 291284 (1953); Ch Zbtt. (1955), 5433.
U58. Glime A. C., Compounding of silicone rubber, India Rubb. World 128 (1953), 766, 774.
U59. Glime A. C., Duke N. A., Doede C. N., Compounding of silicone rubber. India Rubb. World 128 (1953), 766, 774; РЖхим (1955), 35957.
U60. Glimm A. C., Duke N. A., Doede C. M., Silicone rubber, Rubber Age 68 (1951), 564; Brit. Abstr. B-11 (1951), 694.
U61. Improvements in or relating to surfacecoated silicon-containing particular material and rubbery composition and method of making same, Brit. pat. 728227 (1955).

U62. Goodwin J. T., Jr., Plastische Masse für die Herstellung elastomerer Körper, DBR pat. 908796 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 9874; РЖхим (1955), 47598.
U63. Gregory J. B., Silicone rubber—a literature review, Rubber Age 70 (1951) 211; Ch. Zbtt. (1952), 6943.
U64. Grubb W. T., Osthoff R. C., Kinetics of the polymerisation of a cyclic dimethylsiloxane, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1405; Chem. Abstr. (1956), 2263; РЖхим (1956), 10006.
U65. Hammond G. L., Poole, Moakes R. C. W., Silicon rubber, Institute of Rubber (1946).
U66. Hauser E. A., Morphological studies of elastic silicones, Rubber Age 76 (1954), 74.
U67. Hauser E. A., The morphology of a sulfur-vulcanizable rubber-silicone polymer, Rubber Age 77 (1955), 73; Chem. Abstr. (1955), 10657.
U68. Hansch W., The effect of various surface treatments on the reinforcement and rate of cure of silica loaded stocks, India Rubb. World 130 (1954), 59; РЖхим (1955), 33131.
U69. Hizawa Kaku, Nojimoto Eiji, Elastic silicone, Japan. pat. 2996 (1952); Chem. Abstr. (1953), 6692.
U70. Hohe W., Natural and synthetic rubbers, their most important properties in respect of commercial use, Gummi u. Asbest 7 (1954), 293.
U71. Holland-Merton E. L., Reuther H., Sliwinski S., XV. Ueber die Anwendung von Silikonöl als Betriebsflüssigkeit für Diffusionspumpen, Chem. Techn. 6 (1953), 301.
U72. Hosang E., Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der elastischen Dichtungen für bewegte und lösbare Maschinenteile, Werkstoffe u. Korrosion 2 (1951), 191; Ch. Zbtt. (1952), 3548.
U73. Humphrey B. J., Wasserman H. H., Improvements in or relating to liquefaction of silicone rubber gum and products thereof, Brit. pat. 738318 (1955). J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-65.
U74. Humphrey B J., Wasserman H. H., Liquefied silicone rubber, U. S. pat. 2673843 (1954); Chem. Abstr. (1954), 8580.
U75. Hunter M. J., A method for the production of high vacua, Brit. pat. 612595 (1948).
U76. Hurd D. T., Osthoff R. C., Sulphur-curable silicone rubber compositions and blends with hydrocarbon elastomers, Rubber Age 75 (1954), 698.
U77. Hyde J. F., Vulkanisierbare, zu elastischen Körpern verformbare Masse, DBR pat.. 916587 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 8045.
U77a. Hyde J. F., Shatterproof organopolysiloxane-bonded laminates, such as safety glass, U. S. pat. 2692844 (1954); Chem. Abstr. (1954), 2782.
U78. Herstellung eines neuen künstlichen Kautschuks aus Dimethylsiloxan, Oesterr. pat. 168264 (1951); Ch. Zbtt. (1951, II), 1822.
U79. Herstellung von festen elactischen Silikonen, Норвежск. пат. 79271 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 454.
U80. Irby G. S., Reinforcement of Silicone, Rubber Age 76 (1955), 742.
U81. Irby G. S., Reinforcement of Silicone with Teflon, General Electric Co. prospect.
U83. Johnson D. H., McLonghlin J. R., Tobolsky A. V., Chemorheology of some specially prepared silicone rubbers, J. Phys. Chem. 58 (1954), 1073; Chem Abstr. (1955), 2767; РЖхим (1956), 1009.
U84. Jones H. F., Vergütigung von Dimethylsilikon-Kautschuk, DBR pat. 838213 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7425.
U85. Kidwell A. S., Chlorinated silicone rubber, U. S. pat. 2736720 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11051.
U86. Kilbourne F. L., Moroney T. L., Adhesive composition for pressuresensitive tape, U. S. pat. 2774079 (1956); Chem. Abstr. (1956), 12553.
U87. Kilbourne F. L., Jr., Davis W. B., Silicone rubber, U. S. pat. 2709161 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13684.

U 88. Kilbourne F. L. Jr., Doede M. M., Stasiunas K. J., Compounding fo silicon rubber, III. Rubber World 132 (1955), 193; Chem. Abstr. (1955), 10656.
U 89. King A. L., Law of elasticity for ideal elastomer, Am. J. Physics 14 (1946), 261.
U 90. Konkle G. M., Low-compression-set siloxane rubbers, U. S. pat. 2684957 (1954); Chem. Abstr. (1954), 12452; Ch. Zbtt. (1956), 4863.
U 90a. Konkle G. M., McIntyre J. T., Fenner J. V., The effect of high temperature on the properties of organic and silicone rubbers. Rubber Age 79 (1956), 445, Chem. Abstr. (1956), 11706.
U 91. Koslow N. S., Synthetischer Kautschuk (Silicon-Kautschuk und Lösungen); Kautschuk u. Gummi 2 (1949), 18; Ch. Zbtt. (1949), 1428.
U 92. Lancaster D. W., Silicone rubbers, Rubb. Age Synth. Supp. (1952), 37.
U 93. Lorenz J. H., Dunham M. L., Silikonový kaučuk, Chem. Eng. News 34 (1956), 2798.
U 94. Silicone rubber, Brit. pat. 739116 (1953); J. applied Chem. (1956), ii-151.
U 95. MacIntyre, Dexter J. E., Silicone rubber tape for heavy-duty motor insulation. Elec. Manuf. (1951).
U 96. Magner, Fabrication and reclaiming, India Rubber World 128 (1953), 783.
U 97. Maneri R. R., Stabilisation of silicone rubber, U. S. pat. 2658882 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3060.
U 98. Marsden J., Härten von Polysiloxan, Fr. pat. 968082 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2226.
U 99. Marsden J., In der Hitze umwandelbare elastische Masse, U. S. pat. 2521528 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 460.
U100. Martin, Molding and curing of Silicone, India Rubber World 128 (1953), 784.
U101. Improvements in or relating to organosiloxane elastomers, Brit. pat. 731166 (1955).
U102. The processing of silastomer, Silicone Notes-Midland Silicone No. 8—2.
U103. The properties of silastomer, Silicone Notes K 1—4 Midland Silicone.
U104. Moore J., Einige chemische und physikalische Eigenschaftem von Kautschuk, Brit. J. Appl. Phys. 1 (1950), 6; Ch. Zbtt. (1951), 795.
U105. Morel P. H., Applications des silicones dans l'industrie du caoutchouc, Mgr. et Techniciens 46 (1952), 33.
U106. Morel P. H., Les nouvelle gomme silicones, leurs mélange, les propriétés de ces mélanges, Rev. gen. caout. 30 (1953), 481; Ch. Zbtt. (1953), 7953.
U107. Nico L., Die Silikone, Rev. gén. caout. 24 (1947), 337; Ch. Zbtt. (1948), 348.
U108. Nitzsche S., Die Siliconisolation und Anwendung, Kunststoffe (1953), 43.
U109. Noad R. B., Silicone rubbers, Chem. Ind. (1954), 368.
U110. Noble M. G., Silicone rubber: a new insulating material for wire and cable, Wire and Wire Prod. 27 (1952), 1064, 1141.
U111. Noble M. G., Tailoring of silicon rubbers to meet electrical requirements, Rubber World 131 (1954), 71.
U112. Новиков, Свойства полисилоксанового каучука, Хим. пром. № 1 (1954).
U113. Osthoff R. C., Bueche A. M., Grubb W. T., Chemical stress relaxation of polydimethylsiloxane elastomers, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4659; Chem. Abstr. (1955), 5876.
U114. Painter G. W., Dynamic characteristics of silicone rubber, Rubber Age 74 (1954), 701; Chem. Abstr. (1954), 6155; РЖхим (1955), 17546.
U115. Panagrossi A., Sobol T. J., Bonded silicone rubber products, U. S. pat. 2703775 (1955); Chem. Abstr. (1955), 8628.

U116. Peter J., Die Einsatzgrenzen von Silikonkautschuk im Vergleich zu einigen wärmebeständigen organischen Elastomeren, Angew. Chem. (1955), 80.
U117. Peter J., The limits of application of silicone rubber in comparison with a few heat-resistant organic elastomers, Kautschuk u. Gummi 8 (1955), WT 59—63; Chem. Abstr. (1955), 8627.
U118. Pfeifer C. W., Compounding principles of silicone rubbers, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2342; Chem. Abstr. (1955), 2767.
U119. Pfeifer Ch. W., Reclaimed silicone rubber, U. S. pat. 2666035 (1954); Chem. Abstr. (1954), 4876.
U120. Pfeifer Ch. W., Silicone rubber, U. S. pat. 2666041 (1954), Chem. Abstr. (1954), 4876.
U121. Pfeifer Ch. W., Silicone rubbers with improved compression set, U. S. pat. 2704748 (1955); Chem. Abstr. (1955), 9958.
U122. Pfeifer C. W., Savage R. M., White B. B., Compounding of silicone gums, India Rubber World 129 (1954), 481; Chem. Abstr. (1954), 4245; Ch. Zbtt. (1954), 9640.
U123. Pietsch W., Silikonöl als Dämpfungsöl für Waagen, Chem. Techn. 11 (1954), 316.
U124. Proske G. E., Die Einsatzmöglichkeiten von Silicongummi bei tiefen Temperaturen, Rubber Age 67 (1950), 686; Ch. Zbtt. (1951), 665.
U125. Reuther H., Sliwinski S., XVII. Schaumbekämpfung durch den Einsatz von Silikonen, Chem. Techn. 6 (1953), 306.
U126. Ridding J. W., Improvements in and relating to methods of preparing organopolysiloxane elastomers, Brit. pat. 716035 (1954).
U127. Ridding J. W., Improvements in and relating to methods of preparing organopolysiloxane elastomers, Brit. pat. 718905 (1954).
U128. Ridding J. W., Improvements in and relating to methyl polysiloxane diols, Brit. pat. 705639 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 7302; РЖхим (1955), 35666.
U129. Rose A., Silicones, properties and uses, Mater. and Met. (1955), 109.
U130. Safford M. M., Buechе A. M., Organopolysiloxane-polytetrafluoroethylene elastomer, U. S. pat. 2710290 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13684.
U131. Sagglio G., Gau R., Un cable d'avenir: le cable amiante silicone, Bull. techn. Bur. «Veritas» 36 (1954), 145; РЖхим (1956), 20756.
U132. Savage R. M., γ-Alumina-filled silicone rubber, U. S. pat. 2671069 (1954); Chem. Abstr. (1954), 7332; Ch. Zbtt. (1955), 9209.
U133. Savage Compounding of silicone gums, India Rubber World 129 (1954), 481.
U134. Servais P. C., Compounding silicone rubber, Rubber Age 76 (1955), 879; Chem. Abstr. (1955), 9955.
U135. Servais P. C., New developments in silastic, heat resistant silicone rubber, India Rubber World 114 (1946), 657.
U136. Servais P. C., Preparation, properties. Rubber Age 77 (1955), 265.
U137. Servais P. C., Silastic heat-stable silicone rubber, India Rubber World 114 (1946), 657.
U138. Servais P. C., Youngs D. C., Molding the specialized plastics. Silicone rubber, Mod. Plastics 28 (1950), 83; Chem. Abstr. (1951), 896; Ch. Zbtt. (1953), 7420.
U139. Smith-Johannsen R., Elastic, heat-resistant organopolysiloxanes, U. S. pat. 2710289 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13684.
U140. Smith-Johannsen R., Oliver C. S., Organopolysiloxanes of improved adhesion, containing peroxides. U. S. pat. 2639276 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9046; U. S. pat. 643964 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 9596.
U141. Regenerieren vulkanisierter polymerer Siloxaneabfälle, Fr. pat. 1044171 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 940.

U142. Spencer W. B. Jr., Davis W. B., Kilbourne F. L., Jr. Montermoso J. C., Compounding of silicone rubber, Ind. Eng. Chem. 45 (1953), 1297; Chem. Abstr. (1953), 10265.
U143. Spooner L. W., Silicone putty as an engineering material, Product Eng. 21 (1950), 90.
U144. Stock R. P., Heat-resistant rubberlike coating, U. S. pat. 2650206 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1026.
U145. Warrick E. L., Curing polysiloxane elastomers, U. S. pat. 2572227 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 5497.
U146. Warrick E. L., Elastomere vom Siloxantyp, Fr. pat. 1061361 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 7567.
U147. Warrick E. L., Herstellung von elastomeren Siloxankörpern, DBR pat. 934910 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 4860.
U148. Warrick E. L., Herstellung von Siloxanelastomeren, DBR pat. 909995 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 706.
U149. Warrick E. L., Methylpolysiloxane-Kautschuk. U. S. pat. 2567117 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 7107.
U150. Warrick E. L., Improved manufacture of articles coated with organosilicon compositions, Brit. pat. 610152 (1948).
U151. Warrick E. L., Organische Silicium enthaltende Elastomere, Brit. pat. 682540 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 3347.
U152. Warrick E. L., Polymerization of organosiloxanes, Brit. pat. 608956 (1948); Chem. Abstr. (1955), 3237.
U153. Warrick E. L., Polymerisation von Organosiloxanen, DBR pat. 856222 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 9654.
U154. Warrick E. L., Preparation of rubbery silicones, U. S. pat. 2460795 (1949); Brit. Abstr. B-II (1951), 156.
U155. Warrick E. L., Rheology of filled siloxane polymers, Ind. Eng. Chem. 47 (1955), 1816; Chem. Abstr. (1956), 3002.
U156. Warrick E. L, Vulkanisierbare Masse zur Herstellung von elastischen Organosiloxankörpern, DBR pat. 933359 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 4861.
U156a. Warrick E. L., Siloxane elastomers, U. S. pat. 2541137 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5444.
U157. Warrick E. L., Effects of radiation on organopolysiloxanes, Ind. Eng. Chem. 47 (1955), 2388.
U158. Weiling G., Vom Oel zum Kautschuk, Tägliche Rundschau 9 (1953), 6.
U159. Weir C. E., Leser W. H., Wood L. A., Crystallization and second-order transition in silicone rubbers, J. Res. Nat. Bur. Stand. 44 (1950), 367; Research Paper RP 2084; Ch. Zbtt. (1951, II), 1744.
U160. Weir C. E., Leser W. H., Wood L. A., Kristallisation und Uebergänge zweiter Art in Silicongummis, Phys. Rev. 78 (1950), 357; Ch. Zbtt. (1951, II), 235.
U161. Whelton J. J., Silicone rubber having improved flameretardant properties, U. S. pat. 2684349 (1954); Chem. Abstr. (1954), 12452.
U162. Wick M., Dietz W., Eigenschaften von Siliconkautschuk, Kunststoffe 44 (1954), 127; РЖхим (1955), 127.
U163. Wick M., Dietz W., Experience with silicone rubber, Kautschuk u. Gummi 7 (1954), 222; Chem. Abstr. (1955), 658.
U164. Wick M., Dietz W., Verarbeitung und Anwendung von Silicon, Kunststoffe 44 (1954), 200.
U165. Wright J. G. E., Dimethylsilicone products, U. S. pat. 2452416 (1948); Chem. Abstr. (1955), 2026.
U166. Wright J. G. E., Heat-curable elastic compositions, U. S. pat. 2453562 (1948); Chem. Abstr. (1949), 1212.
U167. Wright J. G. E., Oliver C. S., Способ получения эластичных производных полисилоксана, Шведск. пат. 139912 (1953) дополнение к пат. 136052 (1953); РЖхим (1955), 47597.
U168. Youngs, Konkle G. M., Continuous hot air vulcanisation, Rubber World 131 (1955), 500.

V. Дополнительная литература к главе 15, раздел Е

V1. A b e M., Copolymer of polyvinyl alcohol and silicone resin, Japan. pat. 7043 (1954); Chem. Abstr. (1956), 3801.

V2. A g e u s M. C., Silicone resins cured with aluminium crotonate, U. S. pat. 2714585 (1955); Chem. Abstr. (1955), 14344.

V3. Fire retardant paints, Chem. Eng. News 31, № 37 (1953), 3730.

V4. High temperature heat resistant organic coatings, Prod. Finishing (1950).

V5. Introduction to A. I. E. E. Standards—General principles upon which temperature limits are based in the rating of electric machines and apparatus, Am. Inst. Electr. Eng. 1 (1947).

V6. Les silicones dans les peintures et emaux, Ind. Vernice 6 (1952), 104.

V7. Les silicones en électronique. Electronique 89 (1954), 40; РЖхим (1955), 27674.

V8. Molding the «specialized» plastics, Mod. Plastics 28 (1950), 83, 151.

V9. New silicone resin-foamed in place is high temperature insulator, Mat. and Meth. 38 (1953), 96; РЖхим (1956), 11159.

V10. New synthetic resins and derivatives, Paint Technol. 17 (1952), 407.

V11. New uses of silicone resins, Rubb. Age Synth. 34 (1950), 117.

V12. Rhodorsil, poudre à moules silicone, Ind. Plast. Mod. 3 (1951), 8.

V13. Silicon-based cermets may be useful in aircraft engines, Chem. Eng. News 71 (1953), 1976.

V14. Silicone (Class H). Rewound motors. Relative cost and profit margin, Henry Electric Company, Saginaw, Michigan.

V15. Silicon roof coating, Chem. Eng. News (1953), 2956.

V16. Silicone white baking enamels, Paint, Oil and Chem. Rev. 11 (1948), 49.

V17. Silikony—nové americké isolační látky, Elektrotechnik 1 (1946), 55.

V18. Some electrical and other properties of glass reinforced plastics, Brit. Plastics. 25 (1952), 382.

V19. Thermal endurance of silicon motor insulation, Westinghouse Eng. 9 (1949), 168.

V20. Werkstoffe für Kohlenwasserstofflösungsmittel, Chem. Eng. 58 (1951), 220, 224; Ch. Zbtt. (1956), 1691.

V21. A r e n s H., Herstellung wässeriger Lösungen von Organosiliciumverbindungen, DBR pat. 872943 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 4767.

V22. Non-linear resistors, Brit. pat. 683103 (1952).

V22a. Silicon-containing polycondensation products, DBR pat. 802895 (1951); Chem. Abstr. (1951), 5453.

V23. B a l s l e v N., Silikonisolation for elektriske mashines, Ingiren 62 (1953), 698.

V24. B a r k e r H. H., H i l l L. R., Semiconducting composition, U. S. pat. 2377600 (1945); Chem. Abstr. 45, 3861.

V25. Electrophotographic plates, Brit. pat. 693112 (1953).

V26. B a u g h A., Modern insulating materials and warnishes suitable for use in mining electrical machinery, Mining Electr. and Mech. Eng. 33, 392 (1953), 371 РЖхим (1954), 33425.

V27. B e d u n e a u H., L'emploi des résines de silicones dans la préparation des vernis, Revue des produits chimiques 55 (1952), 265; Ch. Zbtt. (1953), 1088.

V28. B e r n h a r d P., I siliconi nella tecnica delle vernici, Ind. vernice 8 (1954), 39 (итальянск.) 43—45 (немецк.); РЖхим (1956), 8273.

V29. B e r n h a r d P., Silicones in the coating fiels, Ind. vernice 8 (1954) 39 (итальянск.) 43 (немецк.); Chem. Abstr. (1954), 12423; Ch. Zbtt. (1955), 462.

V30. B i c h e n d e L. F., B y e r s L. W., Katalytische Behandlung von Siliconharzen, U. S. pat. 2521672 (1950); Ch. Zbtt. (1950, II), 2261.

V31. B i r n t h a l e r W., Neue dielektrische Werkstoffe, Electrician 143 (1949), 735.

V 32. Bobalek E. G., Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der als Anstrichbindemittel verwendeten Kondensationspolymeren, Off. Digest Fe. derat. Paint Varnish Product Clubs 27 (1955), 220; Ch. Zbtt. (1955), 9451-
V 33. Bowman A., Evans E. M., Alkyd resins modified with silicols, Can. pat. 492049 (1953); РЖхим (1955), 17621.
V 34. Boyd Th., Copolymers of silicon compounds with titanium compounds, U. S. pat. 2716656 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1372.
V 35. Boyle S. C., Improvements relating to aluminium and aluminium alloy articles having silicone-resin surface coatings, Brit. pat. 737616 (1955).
V 36. Braley O. A., Laminated materials, Brit.pat. 672829 (1952).
V 37. Adhesion of organopolysiloxanes to solid surfaces, Brit. pat. 676464 (1952).
V 38. Chlorination of methylpolysiloxane resins, Brit. pat. 611494 (1948).
V 39. Improvements in and relating to polysiloxane resin compositions, Brit. pat. 596768 (1945).
V 40. Improvements in and relating to polysiloxane resin enamels, Brit. pat. 607022 (1948).
V 41. Methylsilicone resins, Brit. pat. 592552 (1947); Chem. Abstr. (1954), 1759.
V 42. Polysiloxane resins, Brit. pat. 624020 (1949); Chem. Abstr. (1950), 872.
V 43. Resinous organopolysiloxanes, Brit. pat. 707143 (1954); Prod. Finishing 7 (1954), 116; РЖхим (1955), 53697.
V 44. Silicone resins, Brit. pat. 591221 (1947); Chem. Abstr. (1948), 410.
V 45. Surface finish of insulated conductors and electric cables, Brit. pat. 689954 (1953); Wire Ind. 20 (1953), 498; РЖхим (1954), 35268.
V 46. Verkleben von härtbaren Silikonen, Brit. pat. 711374 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 7800; Electroplat. and Metal Spraying 7 (1954), 390; РЖхим 47679 (1955).
V 47. Britton E. C., Byers L. W., Process of preparing organosiloxane resins, Can. pat. 500017 (1954); РЖхим (1956), 2298.
V 48. Britton E. C., White H. C., Heat-hardenable organopolysiloxane resins, Can. pat. 500018 (1954); РЖхим (1956), 2299.
V 50. Bunnell R. H., Organosilicon coating compositions, U. S. pat. 2679496 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9713.
V 51. Bunnell R. H., Production of silicon-containing resins, Can. pat. 507921 (1954); РЖхим (1955), 47594.
V 52. Bye W. F., American Shell-moulding Practice, Foundry Trade J. 97 (1954), 783.
V 53. Cachemaille A. S., Improvements in and relating to methods of preparing silicon resins, Brit. pat. 585627 (1947).
V 54. Camperio G., Die Lacke für Automobile auf der Basis Silicone, Ind. Vernice 5 (1951), 77; Ch. Zbtt. (1951, II), 2807.
V 55. Caunegieter D., Die Verwendung von Silikonen in der Farbenindustrie, Verf. Kroniek 26 (1953), 112; Ch. Zbtt. (1953), 7412; Chem. Abstr. (1953), 8387.
V 56. Clark F. M., Chemistry and the electrical engineering, Gen. Elec. Rev. 54 (1951), 11.
V 57. Clark H. A., Curing thermosetting organosiloxane resinous compositions with 2-hydroxyethyltrimethyl ammonium bicarbonate, U. S. pat. 2647881 (1953); Chem. Abstr. (1953), 10894; Ch. Zbtt. (1954), 7068; РЖхим (1955), 8523.
V 58. Clark H. A., Dimere Organosiliciumverbindungen. DBR pat. 845514 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 1401.
V 59. Clark H. A., Gegebenenfalls durch Hitze härtbares Ueberzugsmittel für Gebrauchsgegenstände, DBR pat. 918527 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 2790.
V 60. Clark H. A., Herstellung von Organopolysilan-Polysiloxanharzen, Fr. pat,. 1023918 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 9639.
V 61. Clark H. A., Herstellung von Polysilan-Polysiloxanharzen. Fr. pat. 1024068 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 9639.

V 62. Clark H. A., Herstellung von Siloxanharzen. DBR pat. 912023 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 10829; РЖхим (1955), 41723.
V 63. Clark H. A., Herstellung von Siloxanharzen, DBR pat. 897626 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 5670.
V 64. Clark H. A., Organopolysilane resins, Brit. pat. 675057 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9890.
V 65. Clark H. A., Organopolysilane—polysiloxane resins, U. S. pat. 2672104 (1954); Chem. Abstr. (1954), 8591.
V 66. Clark H. A., Organopolysiloxane-polysiloxane resins U. S. pat. 2672105 (1954); Chem. Abstr. (1954), 8591.
V 67. Clark H. A., Organosilicon resins and break baking, Brit. pat. 675912 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 3347.
V 68. Clark H., Silicone resins having phenyl and methyl groups attached to silicon, U. S. pat. 2706190 (1955); Chem. Abstr. (1955), 10664; Ch. Zbtt. (1956), 3711.
V 69. Clark H. A., Siloxane resins and laminates therefrom, U. S. pat. 2718483 (1953); Chem. Abstr. (1956), 606; Ch. Zbtt. (1956), 6534.
V 70. Clark H. A., Treatment of siloxane resins, Brit. pat. 699661 (1953); J. Appl. Chem. 4 (1954), 289; РЖхим (1956), 20812.
V 71. Clark H. A., Verbesserung von Siloxanharzen, DBR pat. 889982 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 9655.
V 72. Clark H. A., Hoffman K. R., Effect of glass fibers on cure of silicone resins, Ind. Eng. Chem. 48 (1956), 104; Chem. Abstr. (1956), 5324.
V 73. Clarke T. T., Thermoplastic insulators, Brit. pat. 673962 (1952).
V 74. Collings R., Pressure-sensitive organosiloxane sheet material, U. S. pat. 2703289 (1955); Chem. Abstr. (1955), 11320.
V 75. Collings W. R., Fenn H. N., Fletcher H. J., Herstellung von Siloxanharzen, DBR pat. 907602 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 7068; РЖхим (1955), 41724.
V 76. Connelly H. H., Silicone in Anstrichstoffen, Ind. Finishing 28, 5 (1952), 72; Ch. Zbtt. (1952), 8052.
V 77. Cook G. S., Kennedy D. W., Silicones in protective coatings Canad. Paint Varnish Mag. 25 (1951), 34; Digest Federat. Paint Varnish Product Clubs (1951), 629; Ch. Zbtt. (1952), 3739.
V 79. Daudt W. H., Härten von Organopolysiloxanharzen, Fr. pat. 1066163 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 7567.
V 80. Daudt W. H., Improvements in or relating to organosiloxane resins, Brit. pat. 716293 (1954); J. Appl. Chem. 5 (1955), i-671.
V 81. Daudt W. H., Hyde J. F., Isoliermaterial, DBR pat. 872087 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 1089.
V 82. Decker R., Holz H., Herstellung eines besonders zur Lackgewinnung geeigneten löslichen Organosiloxanharzes, Швейц. пат. 283435 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 8723.
V 83. De Cashe J. B., Malnn F. S., Waltder V. T., Ein neues französisches Organosiliciumprodukt, das Bindemittel Rhodorsil. Ind. Plast. Mod. 3 (1951), 7; Ch. Zbtt. (1951, II), 3381.
V 84. De Kiep J., Hill L. R., Moses G. L., The application of silicone resins to insulation for electrical machinery, Am. Inst. Electr. Engrs. Technical Paper 23 (1944), 12.
V 85. Delmonte J., Plastics in electrical applications, Machine Design 18 (7), (1946), 114, 172.
V 86. Dereich J. E., Siloxane composition, U. S. pat. 2695281 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2775; РЖхим (1955), 30378.
V 87. Dereich J. E., Siloxane resins, U. S. pat. 2648654 (1953); Chem. Abstr. (1954), 4019; РЖхим (1955), 44646; Ch. Zbtt. (1955), 9685.
V 88. Derksen J. C., Stel M., Kunststoffe und ihre Anwendung in der elektrotechnischen Industrie. Philips' techn. Rdsch. 11 (1949), 37; Ch. Zbtt. (1950, I), 1790.
V 89. De Senarcleus G., Les silicones. Leur utilisation dans la construction électrique, Bull. Assoc. Suisse Electricien (1946), 9.

V 90. Dexter J. F., Insulated coils, Brit. pat. 688602 (1953).
V 91. Dexter J. F., Siloxane adhesions, U. S. pat. 2736721 (1956); Chem. Abstr. (1956), 7502.
V 92. Dexter J. F., Manning M. L., Walker H. P., Transformer size and weight with silicone insulation, Elect. Manuf. 41 (1948), 90.
V 93. Harzartige organische Siliciumverbindungen, Brit. pat. 691395 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9666; Ch. Zbtt. (1954), 8233; РЖхим (1955), 15285.
V 94. Mouldable siloxane compositions, Brit. pat. 683912 (1952).
V 94a. Organosilicon polymers, Brit. pat. 695823 (1953); Chem. Abstr. (1954), 401.
V 95. Polysiloxane resins, Brit. pat. 695457 (1953); Chem. Abstr. (1954), 402; J. Appl. Chem. 4 (1954), 63.
V 96. Siloxane-containing composition, Brit. pat. 683914 (1952).
V 97. Organosiloxane molding compositions, Brit. pat. 683905 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4648.
V 98. Dinley C. F., Apparatus for removing silicone resin glaze from utensils, U. S. pat. 2698288 (1954); Chem. Abstr. (1955), 5728.
V 99. Adhesive compositions, Austral. pat. 159211 (1954); РЖхим (1955), 53700; дополнение к пат. 162085 (1955); РЖхим (1956), 11253.
V100. A process for the manufacture of thermosetting resinous silicon-modified alkydres ins materials, Brit. pat. 689662 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 318; РЖхим (1955), 53690.
V101. A process for the manufacture of thermosetting resinous materials. Silicon modified alkyd resin, Brit. pat. 691015 (1953).
V102. A process for the manufacture of thermosetting resinous silicon-modified alkyd resins, Brit. pat. 691013 (1953).
V103. Baking of bread, Brit. pat. 675058 (1952).
V104. Condensation of an organosilane with a polyhydric alcohol and then with a polycarboxylic acid, Brit. pat. 663599 (1951); Chem. Abstr. (1953), 8415; U. S. pat. 2584351 (1951); Chem. Abstr. (1952) 4851.
V105. Copolymeric organosilicon resins, Brit. pat. 692829 (1953).
V106. Copolymeric organosilicon resins, Brit. pat. 693938 (1953).

V107. Filmbindende Gemische mit einem Gehalt an Polysiloxanen, Brit. pat. 658979 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 5658.
V108. Herstellung von Siloxanharzen, Fr. pat. 941204 (1949); Ch. Zbtt. (1950, I) 624.
V109. Herstellung von Organopolysiloxanharzen, Fr. pat. 977436 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 8723.
V110. Improvements in or relating to siloxane structural foams, Brit. pat. 717807 (1954).
V111. Improvements in or relating to thermosetting resinous silicon-modified alkyd resins, Brit. pat. 689663 (1953); Brit. Plast. Federat. Abstr. 8 (1953), 318; РЖхим (1955), 53690.
V112. Improvements in the manufacture of siloxane resins, Brit. pat. 633849 (1949).
V113. Improvements in the manufacture of siloxane resins, Brit. pat. 633850 (1949).
V114. Manufacture of thermosetting resinous materials, Silicon-modified alkyd resin, Brit. pat. 691014 (1953).
V115. Organopolysiloxane electrical insulating material, Brit. pat. 722593 (1955).
V116. Silylphenol resins, Brit. pat. 685395 (1953); Chem. Abstr. (1954), 401.
V117. Organosilicon resins and paints, Austral. pat. 157983 (1954); РЖхим (1955), 47595.
V118. Organosilicon resins to the baking of bread. Brit. pat. 689648 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 3020.
V119. Organosiloxanharz-Lösungen, Швейц. пат. 269515 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 311.
V120. Procédé de préparation de résines d'organosilicium, Fr. pat. 1029689 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 936; РЖхим (1955), 22519.

V121. Procédé de préparation de résines d'organosilicium et résines obtenues au moyen de ce procédé. Résines d'organosilicium et leur procédés de préparation, Fr. pat. 1029687, 1029688 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 936; РЖхим (1956), 2296.
V122. Procédé de traitement des résines siloxanes, Fr. pat. 1043142 (1953); Chimie et Industrie 71 (1954), 333; РЖхим (1955), 22537.
V123. Procédé de préparation d'une solution d'une résine d'organosiloxanes, Швейц. пат. 267692 (1950).
V124. Résines copolymeres d'organosilicium et leur procédé de fabrication, Fr. pat. 1034072 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 719; РЖхим (1955), 12854.
V125. Résines d'organosilicium, Fr. pat. 1036771 (1953); Chimie et Industrie 70 (1953), 936; РЖхим (1955), 22521.
V126. Siliciummodifizierte Phenolaldehydharze, Brit. pat. 722822 (1955); Ch. Zbtt. (1955), 9920.
V127. Silylphenol resins. Brit. pat. 685542 (1953); Chem. Abstr. (1954), 401.
V128. Doyle C. D., Herstellung harzartiger Polysiloxane, Шведск. пат. 133358 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 3484.
V129. Doyle C. D., Herstellung von Polysiloxanharzen, Fr. pat. 970062 (1948); Ch. Zbtt. (1951, I) 1673.
V130. Doyle Ch. D., Preparation of polysiloxane resins, Can. pat. 498985 (1954); РЖхим (1955), 53692.
V131. Dubien M., Vacelet P., Härten von Siliconharzen, Fr. pat. 1042019 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 7526; РЖхим (1955), 30373.
V132. Doggau P., Fortes F., Le resine di silicone, Riv. tessile 8 (1953), 957; РЖхим (1954), 11757; (1955), 6582.
V133. Duncan F. J., Composition for removing hardened silicone resin glazes, U. S. pat. 2662837 (1953); Chem. Abstr. (1954), 7341; РЖхим (1955), 22536.
V134. Durkin A. E., Horner A. H., Silicone-aluminium paints for high temperatures, Mat. and meth. 38 (1953), 114 Ch. Zbtt. (1955), 4220.
V135. Durkin A. E., Horner A. H., Silicone-aluminium paints stretch high temperature life of steel, Mat. and Met. 38 (1953), 114; РЖхим (1955), 38964.
V136. Egau F. W., Equipment for treating paper or paperboard with resins, Paper Industry and Paper World 27 (1945), 428; Paper Trade J. 121 (1945), 29.
V137. Ehlers F., Silikon-Isolierstoffe im Transformatorenbau, Elektrotechn. Z. 74 (1953), 553, РЖхим (1955), 30428.
V138. Erber G., Silikone in der Elektrotechnik, Elektr. u. Mech. 63 (1948), 117.
V139. Elfring T., Isolierplatte, Шведск. пат. 133990 (1945).
V140. Fenn H. N., Rauner L. A., Herstellung von Siloxanharzen, DBR pat. 854708 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 2038.
V141. Fenn H. N., Rauner L. A., Production of siloxane resins, Can. pat. 497891 (1953); РЖхим (1955), 33231.
V142. Fenn H. N., Rauner L. A., Siliconharze U. S. pat. 2517777 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 2261.
V143. Fenn H. N., Rauner L. A., Siloxanharze, DBR pat. 855163 (1952), Ch. Zbtt. (1953), 9654.
V144. Fenn H. N., Rauner L. A., Siloxanharze, DBR pat. 855164 (1952), Ch. Zbtt. (1954), 1610.
V145. Fenn H. N., Rauner L. A., Pedersen W. W., Hitzehärtbare Siloxanharze, Brit. pat. 635994 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 2722.
V146. Fisk P. M., Emulsions, flat alkyds and some new raw materials, Paint Technol. 18 (1954), 51.
V147. Mould coating process, Brit. pat. 715727 (1954).
V148. Formhals W. V., Gibson G. P., Higher ratings for totally inclosed non-ventilated motors by using high temperature insulation, Product Eng. 18 (1947), 134.

V149. Fuller J. L., Use of silicone insulation in electric motors, Elec. Manuf. 37 (1946), 125.
V150. Gardner Ch., Recent developments in drier technology, Paint and Varnish Production 43 (1953), 38, 76; РЖхим (1954), 15578.
V151. Condensation products of organosilanes and (hydroxy-methyl)benzenes, Brit. pat. 746498 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9059.
V152. Silicone rubber finds many uses, Chem. Eng. News 24 (1946), 3086.
V153. Génin G., Peintures et vernis aux silicones, Trav. d. Peint. 7 (1952), 232.
V154. Glaser M. A., Miller E., Colored silicone finishes, Product Eng. 24 (1953), 167; Chem. Abstr. (1953), 9029.
V155. Glaser M. A., Miller E., Colored silicone finishes, Product. Eng. 24 (1953), 167; РЖхим (1954), 28111.
V156. Glidden Co., Improvements in or relating to coating compositions baking enamels, Brit. pat. 682348 (1952).
V157. Goodwin J. T., Herstellung thermisch stabiler Alkydharze. Fr. pat. 1060898 (1954), Ch. Zbtt. (1955), 7098.
V158. Goodwin J. T., Jr., Herstellung von modifizierten Organosiloxanharzen, Brit. pat. 701013 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 1154.
V159. Goodwin J. T., Can. pat. 506440 (1954); РЖхим (1955), 41728.
V160. Grant G., Kauppi T. A., Moses G. L., Gibson G. P., Motor tests evaluate thermal endurance of Class H insulation and silicone varnish, Trans. Am. Inst. Elect. Eng. (1949), 68.
V161. Grant G., Kauppi T. A., Moses G. L., Investigation of silicone insulation on high-temperature railway motor, Trans. Am. Inst. Electr. Eng. 66 (1947), 305.
V162. Grant G., Kauppi T. A., Moses G. L., Thermal endurance of class H insulation. Electr. Eng. 69 (1950), 505.
V163. Griffin P. A., Some chemical and technological aspects of silicone resins, Chem. Ind. (1954), 397.
V164. Grigg J. C., Watkins J. E., Overload protection of silicone-insulated motors for shipboard use, Trans. Am. Ind. Chem. Eng. (1947) 67.
V165. Guillisen C. J., Gancberg A., Grinding organopolysiloxane gels in a solvent, U. S. pat. 2706187 (1955); Chem. Abstr. (1955), 10638.
V166. Gulledge H. C., Titanated organosiloxane polymers, U. S. pat. 2512058 (1950).
V167. Gündel C., Roch J., Ueber Silikone, XXIX. Ueber die Anwendung von Silikonen als Lacke und Anstrichmittel, Plaste u. Kautschuk 12 (1954).
V168. Hälls E. E., Wiederdruckschichtstoffe aus Siliconen und Glasfasern, Ind. Plast. Mod. 4 (1952), 30; Ch. Zbtt. (1953), 2037.
V169. Hamanaka Goro, Yamada Teikichi, Addition of silicone resins to molds of urea resin and phenolics, Bull. Electrotech. Lab. Jahan 16 (1952), 803; Chem. Abstr. (1954), 14292.
V170. Herstellung von Pressformen aus Siliconeharzen, Fr. pat. 963643 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 1674.
V171. Hatcher D. B., Polysiloxane resin composition U. S. pat. 2695276 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2775; РЖхим (1955), 30371; Ch. Zbtt. (1956), 4294.
V172. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Organosilicon resins, U. S. pat. 2624721 (1953); Chem. Abstr. (1953), 3613; РЖхим (1955), 22525.
V174. Hatcher D. B., Bunnell R. H., Siloxane-modified alkyd resins, U. S. pat. 2624720 (1953); Chem. Abstr. (1953), 3614; РЖхим (1955), 17605; Ch. Zbtt. (1955), 11299.
V175. Silicocarbon, thermal decomposition product of silicone resin, J. Phys. Soc. Japan 8 (1953), 134; Chem. Abstr. (1953), 6695.
V176. Havlíček V., Proč silikony, Elektrotechnik 8, № 4 (1953), 79; РЖхим (1954), 29836.
V177. Haward R. N., Klebstoff zur Herstellung von splitterfreiem Glas, Brit. pat. 654049 (1951); Ch. Zbtt. (1951, II), 2791.

V178. Hayden J. D., High temperature silicones, Electr. Rev. 153 (1953), 330.
V179. Hedlund R. C., New developments in silicone resins for protective coatings, Paint. Ind. Mag. 70 (1955), 17; Chem. Abstr. (1956), 584.
V180. Hedlund R. C., Nitrocelluloselack, Fr. pat. 1090848 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 2603.
V181. Hedlund R. C., Silicone finishes for high-temperatures applications, Finish 10 (1953), 45, 107; Chem. Abstr. (1954), 1701.
V181a. Hedlund R. C. Recent developments in silicon vehicles for maintenance paints, Organic Finishing 15, (2), (1954), 16.
V182. Heering H., Kunststoffe in der Elektrotechnik, Chem. Ind. 3 (1951), 747; Ch. Zbtt. (1952), 4827.
V183. Heering H., Anwendung neuerer Kunststoffe in der Elektrotechnik Kunststoffe 41 (1951), 58.
V184. Hirsch A., Moldable material comprising asbestos and a cohydrolyzate of phenyl silicon trihalide and ethyl silicon trihalide, U. S. pat. 2658881 (1953); РЖхим (1955), 15291.
V185. Hizawa K., Nojimoto E., Resinous material, Japan. pat. 1144 (1950); Chem. Abstr. (1954), 7341.
V186. Hizawa Kaku; Nojimoto Eiji, Silicone-resin coating materials, Japan. pat. 4794 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11082; РЖхим (1956), 5349.
V187. Hoffman K. R., Siloxane structural foams, U. S. pat. 2655485 (1953); Chem. Abstr. (1954), 2411; Ch. Zbtt. (1955), 1395; РЖхим (1955), 17604.
V188. Hoffman K. R., Low-pressure lamination of silicone resins, Mod. Plastics 30 (1952), 146, 148, 219, 223.
V189. Hoffman K. R., Niederdurchschichtstoffe aus Siliconharzen, Mod. Plastics 30, 3 (1952), 103; Ch. Zbtt. (1953), 1408.
V190. Holdt H., Die Isolierlacke im Elektromaschinenbau, Elektrotechn. Ztg. 5 (1953), 11 РЖхим (1954), 15576.
V191. Holzapfel L., Silikone, ein neuer Kunststoff der Elektroindustrie, Funk und Ton (1947), 158; Ch. Zbtt. (1948, I), 497.
V192. Homeyer H. M., Preston J. H., Casapulla S., Beekman E. M., Siliconpressmassen, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2349; Ch. Zbtt. (1956), 875; Chem. Abstr. (1955), 2771.
V192a. Hunter M. J., Rauner L. A., Phenylmethyldialkoxysilane-polyhydric alcohol-dicarboxylic acid or anhydride reaction product, U. S. pat. 2628215 (1953); Chem. Abstr. (1953) 5719.
V193. Hunter M. J., Smith E. J., Siloxane resins, U. S. pat. 2652385 (1953); Chem. Abstr. (1954), 1060; Ch. Zbtt. (1955), 1394; РЖхим (1955), 47593.
V194. Hurd D. T., Harzartige polymerisierbare Polysiloxane, DBR pat. 838830 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 5986.
V195. Hutchison J. W., Silicone resins in the protective coatings industry, Am. Paint J. 35 (1951), 62, 64, 68.
V196. Hutchison J. W., Silicone resins in the protective coatings industry, Am. Paint J. 35 (1951), 80, 82, 84, 86.
V197. Hyde J. F., Der derzeitige Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Glasfaser-Silicon-Schichtstoffe, Brit. Plastics 26 (1953), 174; Ch. Zbtt. (1953), 7416.
V198. Hyde J. F., Splitterproof organopolysiloxane-bonded laminates, such as safety glass, U. S. pat. 2612844 (1954); Chem. Abstr. (1955), 2782; Ch. Zbtt. (1956), 4293; РЖхим (1956), 5296.
V199. Hyde J. F., Daudt W. H., Härtung thermoplastischer Polysiloxane, Fr. pat. 993791 (1951); Ch. Zbtt. (1953), 4613.
V200. Hyde J. F., Daudt W. H., Preparation of thermoplastic polysiloxanes, Can. pat. 503092 (1954); РЖхим (1955), 44648.
V201. Chassot J., Preparation of organosilicon resins, Brit. pat. 736971 (1952).

V202. Chevalier P. J., Herstellung von katalytisch härtbaren Lösungen siliciumorganischer Harze, DBR pat. 844034 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 5423.
V203. Chevalier P. J., Waterproof siloxane cements, U. S. pat. 2635084 (1953); Chem. Abstr. (1953), 8413; РЖхим (1954), 13836.
V204. Chevalier P. J., Wasserfeste Bindemittel aus Siloxanen, DBR pat. 887946 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 10604.
V206. Chudzynski S., Silicone resins, Przem. Chem. 27 (1948), 22; Chem. Abstr. (1948), 4389.
V207. Chvalosk̊ý V., Způsob předkondensace teplem tvrditelných organosiloxanů plynným chlorovodíkem, Čs. pat. 85588 (1956).
V208. Rollers for processing plastic and other materials, and the electrical heating thereof, Brit. pat. 716863 (1954).
V209. Imhoff A., Elektrische Isolierstoffe, Bull. SEV 39 (1948), 129.
V210. Aethyl-Polysiloxan-Harze, Норвежск. пат. 77502 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 454.
-210a. Alkyd-Polysiloxan-Harze, 77502 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 454.
V211. Härten von Polysiloxanharzen, Швейц. пат. 264917 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 3348.
V212. Herstellung von Polysiloxanharzen, Норвежск. пат. 77372 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 1671.
V213. Pigmenthaltiges Anstrichmittel, Норвежск. пат. 77850 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 1742; DBR. pat. 77850 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 1742.
V214. Irigai Shinichi, Silicone varnish, Japan. pat. 139 (1954); Chem. Abstr. (1954), 13240; РЖхим (1956), 14508.
V215. Johanson O. K., Herstellung wärmebeständiger Isoliermasse, Fr. pat. 941162 (1946), Ch. Zbtt. (1950), 597.
V216. Kapur S. L., Die Silicone, Paint Manuf. 21 (1951), 323, 339; Ch. Zbtt. (1954), 662.
V217. Kariya H., Das wasserabstossende Siliconharz «Evertit». Kinzoku 23 (1953), 742; Ch. Zbtt. (1956), 2603.
V217a. Kazuki A., Silicone resin, Japan. pat. 636 (1955); Chem. Abstr. (1956), 13503.
V218. Kauppi T. A., Moses G. L., Organo-silicon compounds for insulating electrical machines, Am. Ind. Electr. Eng., Technical Paper (1944), 45; Electr. Eng. 64 (1945), 90.
V219. Kienle R. H., Eastes J. W., Cook Th. F., Titanium dioxide pigment coated with a hydrous oxide and a polysiloxane, U. S. pat. 2717246 (1955); Chem. Abstr. (1956), 2188.
V220. Kieswetter K., Isolierlacke im Elektromaschinenbau, Elektro-Anzeiger 29/21 (1953), 3; РЖхим (1954), 15577.
V221. Kin M., Air-drying organosilicon compositions containing titanic acid esters, U. S. pat. 2721855 (1955); Chem. Abstr. (1956), 6090.
V222. Krauss W., Kubeus R., The curing of silicone resins, Deut. Farben-Ztg. 10 (1956), 1; Chem. Abstr. (1956), 6811.
V223. Kress H. B., Hoppens H. A., Silicon alkyds, Offic. Dig. Federation Paint and Varnish Production Clubs 333 (1952), 689; Chem. Abstr. (1953), 4104; Ch. Zbtt. (1953), 4945.
V224. Kretschmer H. E., Improved composite tape for electric insulating and other purposes, Brit. pat. 609367 (1948).
V225. Kropa E. L., Unschmelzbare Kunstharze, U. S. pat. 2409633 (1943); Ch. Zbtt. (1947), 1712.
V226. Kühlthau, Don't overlook silicone insulation, Allis-Chalmers Electr. Rev. 13 (1948), 22.
V227. Anstrichmittel, Brit. pat. 652136 (1951); Ch. Zbtt. (1954), 1837.
V228. Layman M. K., Triazine-aldehyde-polysiloxane resins, U. S. pat. 2731438 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8247.
V229. Lehman A. J., Chemicals in foods, Bull. Assoc. Food and Drug. Off. (1951) 89; Chem. Abstr. (1952).

V230. Lehman A. J., Chemicals in foods. Bull. Assoc. Food and Drug. Off (1951), 82; Chem. Abstr. (1952).
V231. Lehman A. J., Chemicals in foods. A report to the Assoc. of Food and Drug Offic. on current developments, Bull. Assoc. Food and Drug Off. XV., (1951), 86; Chem. Abstr. 46 (1952).
V232. Lepretre R., Revue des principaux isolants synthétiques nouveaux, Rev. gén. électr. 57 (1948), 356.
V233. Lewis D. W., Philofsky H. M., Resinous silicon-containing compositions for electrical insulation, U. S. pat. 2739638 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9788.
V234. Silicon-containing alkyd resins, Brit. pat. 694716 (1953); Chem. Abstr. (1954), 9753; Paint Manuf. 23 (1953), 308; РЖхим (1955), 6633; Ch. Zbtt. (1956), 877.
V235. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
V236. Ludington R. S., Polysiloxane-resin catalyst, U. S. pat. 2689843 (1954); Chem. Abstr. (1955), 643; РЖхим (1955), 41727; Ch. Zbtt. (1955), 10638.
V237. Lurnaga M., Herstellung und Anwendung der Lackfarben auf Silikonharzgrundlage, Lack Farben Chem. 6 (1952), 716.
V238. Lurnaga M., Preparazione ed impieghi di smalti a base di resine di silikone. Ind. Vernice 6 (1952), 140.
V239. McIntyre J. T., Der Silikonschutz vom Standpunkt des Technikers, Bull. In. Min. Metallurgy № 529; Trans. 60 (1950), 55; Ch. Zbtt. (1952), 5953.
V240. McKenzie A., Siliconharze, U. S. pat. 2507414 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 1671.
V241. McKinley R. B., Promise of synthetics as wire and cable insulators, Elect. World 124, 25 (1945), 52; Chem. Abstr. (1946), 1128.
V242. McLean W. M., Composition of silicon-alkyd resin, an epoxy resin, and a phenol-formaldehyde resin, U. S. pat. 2687398 (1954); РЖхим (1955), 41726.
V243. McLean W. M., Kunstharz, U. S. pat. 2687396 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 3159.
V244. McNulty H. W., Killian D. J., Phenyl methyl siloxane solution containing a zirconium salt, U. S. pat. 2687388 (1954); Chem. Abstr. (1955), 666; РЖхим (1955), 53767; Ch. Zbtt. (1956), 3163.
V245. Maglinovskaja J. W., Versuch zur Anwendung einer Walzenmasse aus Stärke Harnstoff in der Buchdruckerei: «Funke der Revolution», Ind. Plast. Mod. 3, 5 (1951), 8; Ch. Zbtt. (1953), 1251.
V246. Manning M. L., The application of class H insulation to transformers, Technical Paper 51-264.
V247. Marbaker E. Z., Materials for wire-wound resistors—some recent developments, Mat. and. Meth. 25 (1947), 83.
V248. Martin R. W., Frisch K. C., Modifizierte siliciumorganische Harze, U. S. pat. 2707191 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 8497.
V249. Martini Lumaga G., Die Siliconharze in der Herstellung von Glasuren und Lacken, Pitture e Vernici 10 (1954), 701; Ch. Zbtt. (1955), 7327; РЖхим (1955), 50616.
V250. MatthisA. R., Les silicones etl'électrotechnique, Bull. Soc. Belge Electr. 62 (1946), 188.
V251. Mase Kyioshi, Adhesive force between enamel film and conductor, X. Film of silicone resin, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56 (1953), 514; Chem. Abstr. (1954), 12423.
V252. Mathes K. N., Härten eines Kohlenwasserstoffsubstituierten Polysiloxanharzes, U. S. pat. 2518160 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 2663.
V253. Mathes K. N., Isolierter Kupferleiter, U. S. pat., 2523037 (1952); Ch. Zbtt. (1951, II), 729.
V254. Meakins R. J., Mulley J. W., Churchavard V. R., Untersuchungen der Tropenfestigkeit elektrischer Baustoffe 1943—1946,

3. Mitt. Versuche mit organischen Siliciumverbindungen an Glas u. keramischen Stoffen, Austral. J. Appl. Sci. 1 (1950), 113; Ch. Zbtt. (1953), 7624.
V255. Mertens W., Have R., Ehlers G., Verfahren zur Herstellung einbrennbarer Silikonlacke, DBR pat. 896980 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2062; РЖхим (1956), 17682.
V256. Kabelisolation, Brit. pat. 674408 (1952); Ch. Zbtt. (1955), 10107.
V257. Organopolysiloxane moulding compositions, Brit. pat. 729605 (1953); J. Appl. Chem. 5 (1955), ii-848.
V258. Pigmented compositions, Brit. pat. 729608 (1953); дополнение к пат. 706719 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8267; J. Appl. Chem. 5 (1955), ii-848; Ch. Zbtt. (1956), 4574.
V259. Resinous compositions, Brit. pat. 737515 (1955).
V259a. Resinous compositions, Brit. pat. 737142 (1953); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-85.
V260. Resinous compositions, Brit. pat. 737614 (1955); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-87.
V261. Millar R. L., Alkyd modified siloxane coating compositions, U. S. pat. 2663694 (1953); РЖхим (1956), 2376.
V262. Miyagawa Ichiro, Takizava J., Silicone resins, Research Rept. Nagoya Ind. Sci. Research Inst. 2 (1950), 43; Chem. Abstr. (1954), 10371.
U263. Modlinger R., Die Anwendung der Silikonharze für Isolationen in elektrischen Maschinen, Elektrotechn. Z. 71 (1950), 521; Ch. Zbtt. (1951), 910.
V264. Molinari A., Silicones. Pitture e Vernici 6, 31 (1950), 33; Brit. Abstr. B-11 (1951), 674.
V265. Coating compositions, Austral. pat. 160934 (1955); РЖхим (1956), 24027.
V266. Härtbare Organopolysiloxane, Brit. pat. 712697 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 8044; Chem. Abstr. (1956), 1074; J. Appl. Chem. (1955), i-296.
V267. Organopolysiloxanlacke, Brit. pat. 707007 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1851.
V268. Siliciummodifizierte Alkydharze, Brit. pat. 740265 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 7671.
V269. Morel P., Einige Anwendungen der Silicone in Anstrichfarben, Peintures, Pigments, Vernis 28 (1952), 310; Ch. Zbtt. (1953), 450.
V271. Morel P. H., Quelques emplois des silicones dans la fabrication des matériaux résistant à chaud, Mét. Corros. Industries. 27 (1952), 511.
V272. Morris A. L., Small power transformers for aircraft electrical equipments, Proc. Inst. Elect. Eng, part III, 96 (1949), 279.
V273. Moses G. L., Essayes acelerades de envejeciemento termico realizades con aislacienes a base de «Silicone», Revista electrotechn. 35 (1949), 191.
V274. Müller J. E., Mold lubricants in injection molding, Plast. Industry 11 (1953), 14.
V275. Müller R., Reuther H., Verkitten gleicher oder verschiedenartiger Materialien wie Glas, Keramik, Metall usw. mittels Siliconen, DBR pat. 2476 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 9595.
V276. Naumann E., Die Silikone und das Isolierstoffideal, Elektrotechnik, Berlin, 3 (1949), 373.
V276a. Nelson H. C., Increasing the viscosity of organopolysiloxane resins, U. S. pat. 2579632 (1951); Chem. Abstr. (1952), 2843.
V277. Neuwelier N. G., Endurance thermique des isolants en silicone pour moteurs, Schweiz. techn. Z. 47 (1950), 141.
V278. Nicodemus P. O., Erzeugung von schützenden u. elektrisch isolierenden Ueberzügen auf Metallen, besonders Cu, Fr. pat. 947297 (1951); Ch. Zbtt. (1950, I), 2142.
V279. Nicodemus P. O., Polysiloxane electrical insulating composition, U. S. pat. 2442613 (1948); Chem. Abstr. (1954), 6168.

V280. Nishida M., Furukawa J., Matsumoto S., Mold-release silicone resin for rubber use, J. Soc. Rubber Ind. Japan 23 (1950), 200; Chem. Abstr. (1953), 5712.
V281. Nitzsche S., Die Silikonisolation und ihre Anwendung, Elektrotechn. Z. 5 (1953), 9; РЖхим (1954), 19126.
V282. Nitzsche S., Entwicklung der Silikonisolation, Chem. Techn. 5 (1952), 112.
V283. Nitzsche S., Lösliche Siliconharze, U. S. pat. 2647880 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 8457.
V284. Nitzsche S., Siliconharze mit lacktechnisch günstigen Eigenschaften, DBR pat. 833253 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 6942.
V285. Nitzsche S., Silikonové isolanty a jejich použití, Elektrotechnický obzor 42 (1953), 601.
V286. Nitzsche S., Dietz W., Kalla S. H., Silikonisolierstoffe und ihre Anwendung, Elektrotechn. Z. 74 (1953), 71.
V287. Nitzsche S., Verfahren zur Herstellung von Siliconlacken, DBR pat. 873433 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 204; РЖхим (1956), 8306.
V288. Nitzsche S., Reichstaller S., Herstellung von Siliconharzen, DBR pat. 920213 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 10151.
V289. Nitzsche S., Wick M., Reichstaller S., Härtungsbeschleuniger für Siliconharze, DBR pat. 935455 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 5421.
V290. Nolan J. F., Pan cleaning and glazing, Industr. Finish. 26 (1950), 26, 28, 30, 33.
V291. Nordlander B. W., Chlorinated methylpolysiloxane resins, U. S. pat. 2439669 (1948); Chem. Abstr. (1948), 7101; Can. pat. 492790 (1953); РЖхим (1955), 44651.
V292. Nowak P., Rickling E., Heat-hardenable silicones in the electric industry, Kunststoffe 44 (1954), 191; Chem. Abstr. (1954), 8581; Ch. Zbtt. (1954), 8453.
V293. Ohl F., Die Verwendung von Siliconen bei der Metalloberflächenbehandlung, Metalloberfläche A7, 12 (1953), 185.
V294. Improvements in or relating to the manufacture of textile of glass fibers, Brit. pat. 719466 (1954).
V295. Palumbo H. J., Schichtförmiges Dichtungsmaterial, U. S. pat. 2530906 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 1794.
V296. Parker Ch. H., Silikone in der Lacktechnik. Ind.-Lackier.-Betrieb. 20 (1952), 123; Ch. Zbtt. (1953), 1728.
V297. Patterson J. R., Silicone resins in protective and decorative finishes. Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs 258 (1946), 281; Chem. Abstr. (1946), 6842.
V298. Patterson J. R., Silicone resins in protective and decorative finishes-progress report III. Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, 266 (1947), 144; Chem. Abstr. (1947), 5733.
V299. Pederson W. W., Aufbau und Anwendung von Siliconschutzüberzügen, Paint. Ind. Mag. 63 (1948), 274.
V300. Pedersen W., Molding powder containing an organosiloxane resin and ethanolamine, DBR pat. 863259 (1953); Chem. Abstr. (1954), 11109.
V301. Perrin R. D., Engel S., Brown C. F., Silicone resins, Chem. Abstr. (1951), 6866.
V302. Peusak K., Conduction induced by electron bombardment in thin insulating films, Phys. Rev. 75 (1949), 472.
V303. Peyrot P. P., Wasserabweisende Ueberzüge, Fr. pat. 1002122 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 1128.
V304. Peyrot P. P., Dumoulin L. J., Novel organopolysiloxane resin compositions and process for their manufacture, Brit. pat. 715319 (1954).

V305. Peyrot P. P., Dumoulin L. J., Organopolysiloxane compositions contg. ethanolamine and benzoyl peroxide, U. S. pat. 2707179 (1955); Chem. Abstr. (1955), 13692; РЖхим (1956), 20811.
V306. Peyrot P. P., Dumoulin L. J., Production of organosilicic resins, Can. pat. 499225 (1954); РЖхим (1955), 53687.
V307. Peyrot P. P., Chevalier P. J., Herstellung eines elektrischen Isoliermaterials, U. S. pat. 2546474 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 3716.
V308. Phillips L. N., Improvements in or relating to organosilicon modified alkyd resins, Brit. pat. 736953 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 6254.
V309. Pirson E., Wick M., Siliconharze als Anstrich- und Isolierstoffe, Fette und Seifen 55 (1953), 792; РЖхим (1955) 2778.
V310. Plueddemann E. P., Hatcher D. B., Oil modified organosilicon compounds, U. S. pat. 2717900 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1337.
V311. Poole H. R., Silicones, with reference to some laboratory tests on resin DC 2103, Plastic Inst. Trans. (London) 17 (1949), 12; Chem. Abstr. (1950), 869.
V312. Powers P. O., Organic silicon polymers, Natl. Paint Bull. 9 (1945), 5, 12, 13; Chem. Abstr. (1946), 476.
V313. Ramsauer R., Effects of silicone-containing varnishes on glass windshields,Glastech. Ber. 28 (1955), 451; Chem. Abstr. (1956), 2939.
V314. Rasmussen T. J., Silicone-impregnated surfaces suitable for ironing U. S. pat. 2635040 (1953); Chem. Abstr. (1953), 6669.
V315. Rauner L. A., Lufttrockende Organosiliciumfarben, Fr. pat. 1076919 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 3744.
V316. Rauner L. A., Organosilicon paint resins, U. S. pat. 2718508 (1955); Chem. Abstr. (1956), 3777.
V317. Reed J. R., Tyner J. J., A new resilient class H material for the insulation of traction motor field coils, Trans. Am. Inst. Electr. Eng. (1950), 69.
V318. Reeder W., Rust J. J., Mittel zur Entfernug von Mehrfachüberzügen erhitzter Siliconharze auf verzinnten Backformen oder dergleichen, U. S. pat. 2525079 (1950); Ch. Zbtt. (1951, II), 1971.
V319. Renwick W., Reed J. R., Silicone resins in insulation at power frequencies, Engineer 195 (1953), 471; РЖхим (1954), 17380.
V320. Reuther H., Kaden A., Beschleunigung der Kondensation von Siliconpolymeren, DBR pat. 1898 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 3816.
V321. Reuther H., Kaden A., Herstellung pulverförmiger Siliconharze für Pressmischungen, DBR. pat. 34 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 3806.
V322. Reuther H., Kaden A., Verfahren zur Beschleunigung der Kondensation von Silikonpolymeren, DBR pat. 3925 (1953); РЖхим (1955), 22516.
V323. Reuther H., Müller R., Neuer Siliconcement. Rhodorsil, Austral. Plastics 7 (1951), 51; Ch. Zbtt. (1952), 2265.
V324. Reynolds J. W., Silicone application for the paint industry, Am. Paint. J. 35 (1951), 77, 80.
V325. Reynolds J. W., Silicone application for the paint industry, Off. Digest 310 (1950), 896.
V326. Ridding J. W., Improvements in and relating to electric insulating materials, Brit. pat. 730289 (1955).
V327. Ridding J. W., Improvements in and relating to silicone resin solutions, Brit. pat. 731673 (1955).
V327a. Rider S. H., Modified methylol melamine resins, U. S. pat. 2485508 (1949).
V328. Rollason E. C., Ueberzüge auf Elektroden, U. S. pat. 2452493 (1948).
V239. Rowley R. D., Curing catalyst for polysiloxane resins, U. S. pat. 2676948 (1954); Chem. Abstr. (1954), 9747; Ch. Zbtt. (1955), 7334.
V330. Roy G., Peyrot P. P., Härten von Organopolysiloxanharzen, Fr. pat. 1032011 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 5639.

V331. Roy R., McVerone E., Warrick E. L., Herstellung von Organosiloxanpressmassen, DBR pat. 832496 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 6774.
V332. Runge F. Phillip H. J., Silikonisolierstoffe und ihre Anwendungen in der Elektrotechnik, Techn. Messe-Sonderheft (1953), 158; РЖхим (1956), 11144.
V333. Rupprecht W., Silicone insulation for maintenance, Elect. Contracting 44 (1945), 58.
V334. Ryan J. W., Effect of pile radiation on electrical insulation, Mod. Plastics 31, (8), (1954), 148.
V335. Sevestre J., L'hydrofugation de la maçonnerie; préparation d'un hydrofuge à base de silicones. Peintures, Pigments. Vernis 29 (1953), 912.
V336. Shea T. E., Pitts G. C., O'Neal J. D., Effect of temperature and operation time upon the production of noxious gazes from silicone insulated electrical equipment under condition of simulated submarine operation, Report № 1, Project X-755, Naval Medical Research Institute (1947).
V337. Schreiber J., Silikone, eine neue Gruppe, Farbe u. Lack (1947), 7; Ch. Zbtt. (1948), 351.
V338. Sieffert L. E., Schoenborn E. M., Heat resistance of laminated plastics, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 497.
V339. Shiihara Tsune, Niiriu Kazunari, Silicone-resin coating material, Japan. pat. 6639 (1953); Chem. Abstr. (1954), 12426.
V340. Smith E. J., Herstellung von Siloxanharzen, DBR pat. 853351 (1952); Ch. Zbtt. (1953), 1255.
V341. Smith E. J., Herstellung von Siloxanharzen, DBR. pat. 868975 (1953); дополнение к пат. 853351 (1953); Ch. Zbtt. (1953), 5587.
V342. Smith-Johannsen R., Silicone bonding agents, U. S. pat. 2601337 (1952); Chem. Abstr. (1952), 9342.
V343. Suadow R., Plastische Masse aus Methylsilicon, DBR pat. 845265 (1952); Ch. Zbtt. (1952), 7580.
V344. Asbestos-containing materials, Brit. pat. 682959 (1952).
V345. Electrical insulating materials, Brit. pat. 683068 (1952).
V346. Herstellung eines Anstrichmittels aus Organosiliciumharzen, Швейц. пат. 283767 (1952); Ch. Zbtt. (1954), 892.
V347. Herstellung eines Organosiliciumharzes, Швейц. пат. 265520 (1950); Ch. Zbtt. (1954), 3348.
V348. Methyl polysiloxane compositions, Brit. pat. 693103 (1953); РЖхим (1955), 27393; J. Appl. Chem. 4 (1954), 497.
V349. Procédé de durcissement des resines organopolysiloxaniques, Chimie et Industrie 70 (1953), 719; РЖхим (1955), 47596.
V350. Procédé de préparation d'une résine organosilicique, Швейц. пат. 287225 (1953); Chimia 7 (1953), 242; РЖхим (1955), 22520.
V351. Verformbare Organopolysiloxanmassen, Швейц. пат. 296006 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1153.
V352. Spawn O. J., New finishes give refrigerator parts improved runoff properties, Refrig. Eng. 60 (1952), 944; Chem. Abstr. (1953), 2999.
V353. Speier J. L., Herstellung von siliciumhaltigen Phenolformaldehydharzen, DBR pat. 916227 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 1395; РЖхим (1955), 50566.
V354. Speier J. L., Manufacture of synthetic resins, Can. pat. 503091 (1954); РЖхим (1955), 30372.
V355. Speier J. L., Jr., Silylphenol-formaldehyde-type resin, U. S. pat. 2645630 (1953); Chem. Abstr. (1953), 11809; РЖхим (1955), 17606.
V356. Speier J. L., Jr., Silylphenol resins, U. S. pat. 2611777 (1952); Chem. Abstr. (1953), 4127.
V357. Stafford D. E., Entwicklungen in Spulen und Isoliermaterialien, Iron Steel Eng. 29 (1952), 97; Ch. Zbtt. (1954), 6077.
V358. Stache K., Schichtpresstoffe in der Hochspannungstechnik, Chem. Techn. 4 (1952), 223; Ch. Zbtt. (1953), 110.

V359. Stanley, O., Dorst., Electrical coils, U. S. pat. 2707693 (1955); Chem. Abstr. (1955), 12039.
V360. Stapleton L. F., Silicone paint resins, Paint. Ind. Mag. 69 (1954). 15; РЖхим (1955), 20099.
V361. Stapleton L. F., Siliconlackharze, Paint, Oil, Colour J. 125 (1954), 1007; Ch. Zbtt. (1955), 9203.
V362. Stebleton L. F., Removal of siloxane—resin coatings from tinned baking pans, U. S. pat. 2710843 (1955); Chem. Abstr. (1955), 12875.
V363. Stebleton L. F., Hedlund R. C., Silicones in the paint industry, Paint Ind. Mag. 69 (1954), 14; Chem. Abstr. (1955), 1341; РЖхим (1956), 11264.
V364. Steinman R., Produkt bestehend aus Glasfasern oder einem Glasgewebe, einem Harz und einem Silicat, Шведск. пат. 124766 (1950); Ch. Zbtt. (1950, I), 2170.
V365. Swiss J., Arntzen S. E., Herstellung von Siliconharzen, Шведск. пат. 131041 (1950); Ch. Zbtt. (1952), 3910.
V366. Шапошников А. М., Электричество 78 (1949); Ch. Zbtt. (1950), 903.
V367. Talet P., Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Schichtstoffe, Ind. Plast. Mod. 2 (1950), 33; Ch. Zbtt. (1951), 792.
V368. Thrume R. J., Graphite articles, Brit. pat. 674324 (1952).
V369. Tixson E., Wich M., Silikonharze als Anstrich- und Isolierstoffe, Fette, Seifen, Anstrichmittel 55 (1953), 792.
V369a. Todd M., Shaw C., Smith E. J., Organosilicon resins, Brit. pat. 635927 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8697.
V370. Towner J. C., Technical review of synthetic resin development, Australia, Dept. Supply and Develop. Paint. Notes 3 (1948), 360; Chem. Abstr. (1952), 3319.
V371. Tyner J. J., Silicones in the protective coating industry, Finish 7 (1950), 30, 66.
V372. Alkyd resins containing organopolysiloxanes, Belg. pat. 510419 (1952); Chem. Abstr. (1954), 11839.
V373. Härten von Organopolysiloxanlack, Fr. pat. 1049931 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 3744.
V374. Herstellung von Organopolysiloxanharzen, Fr. pat. 1037411 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 7754; Chimie et industrie 70 (1953), 925; РЖхим (1955), 4780.
V375. Organic polysiloxane resins, Belg. pat. 491766 (1950); Chem. Abstr. (1954), 9713.
V376. Organic polysiloxane resins, Belg. pat. 496045 (1950); Chem. Abstr. (1954), 9713.
V377. Van Brunt G. A., Windings that resists heat. Factory Mguet and Maintenance 103 (1945), 136.
V377a. Resin-bonded glass-fibre compositions, Brit. pat. 735405 (1953), J. Appl. Chem. (1956), i-610.
V378. Varileff Natcho, Pressmasse für Elektrotechnick, U. S. pat. 2541896 (1951); Ch. Zbtt. (1952), 6912.
V379. Herstellung von modifizierten Polysiloxanen, Oesterr. pat. 176020 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 2513.
V380. Herstellung von Siliconharzen. Oesterr. pat. 180406 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 3984.
V381. Organopolysiloxane resins and methods of preparing them, Brit. pat. 722410 (1955); Chem. Abstr. (1955), 9324; Prod. Finishing 8 (1955), 112; РЖхим (1955), 53689.
V382. Herstellung von Siliconharzen, Fr. pat. 1059280 (1954); Ch. Zbtt. (1955), 6153.
V383. Manufacture of silicone lacquers, Brit. pat. 729202 (1955).
V384. Verfahren zur Herstellung von insbesondere harzartigen siliciumorganischen Massen, Oesterr. pat. 175063 (1953); РЖхим (1955), 5056.
V385. Walker H. P., Silicone insulation as applied to naval electric power equipment, Trans. Am. Inst. Electr. Eng. 66 (1947), 977.

V387. Walker H. P., Test of silicones for shipboard use, Electr. Eng. 66 (1947), 647.
V388. Walker H. P., van Lear G. M., Silicone für elektrische Ausrüstungen auf Schiffen, Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 2345; Ch. Zbtt. (1956), 4859.
V389. Walker H. P., Shea T. E., Silicone insulation in submarine; toxicity, Elec. Eng. 67 (1948), 1142; Trans. Am. Inst. Electr. Eng. 67 (1948), 1323.
V390. Walter H. A., Wärmehärtende Si-haltige Aminoplaste, U. S. pat. 2514268 (1950); Ch. Zbtt. (1951), 1673.
V391. Warrick E. L., Herstellung von giessbaren, in der Wärme härtbaren Siloxanen, Шведск. пат. 137153 (1952); Ch. Zbtt. (1956), 7096.
V392. Warrick E. L., Herstellen von Ueberzügen aus Organopolysiloxanen, DBR pat. 921792 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 6251.
V393. Warrick E. L., Herstellung von Ueberzügen, besonders auf elektrischen Leitern, Шведск. пат. 125490 (1946); Ch. Zbtt. (1950, I), 2268.
V394. Warrick E. L., Wärmehärtbare Polysiloxane, Brit. pat. 697057 (1953); Ch. Zbtt. (1955), 1394; Paint Manuf. 23 (1953), 419; РЖхим (1956), 8242.
V395. Watson F. W., The use of silicone resins in protective coatings, Bull. Inst. Metal Finishing 4 (1954—55), 299; Chem. Abstr. (1955), 10635.
V396. Welsh Ch. E., Holdstock N. G., Polysiloxane resins, U. S. pat. 2661348 (1953); Chem. Abstr. (1954), 3163; Ch. Zbtt. (1955), 1153; РЖхим (1955), 22522.
V397. Stable curable polyorganosiloxane compositions, Can. pat. 505235 (1954).
V398. Herstellung von Isolationen gegen hohe Temperaturen, Oele oder Lösungsmittel, Швейц. пат. 268850 (1950); Ch. Zbtt. (1951, I), 265.
V399. Improvements in or relating to organo-polysiloxane compositions, Brit. pat. 633973 (1949).
V400. Improvement in or relating to silicone resin composition, Brit. pat. 596833 (1948).
V401. Wentworth V. H., New materials for electric cable making, Electrician 146 (1951), 463.
V402. Weyenberg D. R., Flüssige Organopolysiloxanharze, U. S. pat. 2714099 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 8224.
V403. Weyer D. E., Vorgemischtes Pulver vereinfacht die Herstellung von Siliconschaum, Mat. and Meth. 40, (1954), 102; Ch. Zbtt. (1956), 583; РЖхим (1956), 11158.
V404. Weyer D. E., Hoffman K. R., Heat-resistant silicone foams, Mod Plastics 31 (1954), 133, 202; Chem. Abstr. (1954), 7333; Ch. Zbtt. (1955), 465.
V405. Weyland P., Die Silikone in der Bäckerei. Brot u. Gebäck 6 (1952), 130.
V406. Whight J. G. E., Härten von Methylpolysiloxane, Fr. pat. 982753 (1951).
V407. White H. C., Britton E. C., Process of preparing organopolysiloxane resins, Can. pat. 500159 (1954), РЖхим (1956), 17610.
V408. Wickham G. C., Improvements relating to compositions containing organo-polysiloxane resins, Brit. pat. 723989 (1955).
V409. Wood G. W., Vorschriften für Autopolituren, Manufact. Chemist Pharmac. Fine Chem. Trade J. 22 (1951), 59; Ch. Zbtt. (1951, II), 457.
V410. Yen E. C., Stirn F. E., Silicone resin medicament coating, U. S. pat. 2512192 (1950).
V411. Youngs D. C., Myron K., Significant improvements in silicone resins, Plastics and Resins 5 (1946), 13; Chem. Abstr. (1947), 3997.

Y. Дополнительная литература к главе 15, раздел F

Y1. Abramson, E. M., Silicone-treated tubes for obtaining serum, Am. J. Clin. Path. 22 (1953), 603.

Y2. Chem. pharmac. Techn. 8 (1953), 15.
Y3. Chem. pharmac. Techn. 8 (1953), 327.
Y4. Kunststoffe 43 (1953), 467.
Y5. Kunststoffe 43 (1953), 468.
Y6. Mod. Plastics (1952), 79.
Y7. Plastica 7 (1954), 36.
Y8. Readers Digest (1953), 69.
Y9. Werkstoffe u. Korrosion 7 (1953), 270
Y10. Application des silicones en parfumerie et en cosmétique, Parfum. mod. 44 (1952), 52.
Y11. DC Antifoam A, report on physiological test data presented to food and drug administration, Dow Corning Co., Silicone Notes, AA-1 (1948).
Y12. Dermatologische Kosmetik im Dienste der Praeventivmedizin, Kosmet. Monatschr. 18 (1952).
Y12a. Die Rezepturmässige Verwendbarkeit der Silicone in der Dermatologie, Dtsch. Apothek. Ztg. 96 (1956), 634.
Y13. Erzeugung von Trockenplasmakonserven, Dow Corning Co., Silicone Newsletter, 5 (1953).
Y14. Silicon and silicon halogens, J. Am. Med. Assoc. 118 (1942), 857; Ref. J. Industr. Hyg. and Tox. (1942), 90.
Y15. Silicone Bouncing Putty Accepted. Thera-Plast Accepted, J. Am. Med. Assoc. 146 (1951), 817.
Y16. Silicone in der Dermatologie, Chem. Ztg. 4 (1953), 116.
Y17. Silicone resin pigment for clinical thermometers, Nat. Bur. Stand., Techn. News Bull. 35 (1951), 131.
Y18. Useful formulas for the manufacturing Pharmacist, Pharm. Internat. 7 (1953), 17.
Y19. Wonder-drug marketing, Mod. Packaging (1952), 138.
Y20. Appleton J. D., The operation of a syringe service, Pharm. J. 2 (1952).
Y21. Arnborger K., Farm. Rev. 53 (1954), 50.
Y22. Austin J. A., Ratcliff K. A., Treatment of frothy bloat in ruminants and tympanic colic in horses, U. S. pat. 2635981 (1953); Chem. Abstr. (1953), 9574.
Y23. Badinand A., Bearlier M., Toxicité du silicate de méthyle et de quelques silicones, Arch. Mal. Profess., Méd. trav. séc. (1948), 558; Exc. Med. II (1949), 1230, 4961.
Y24. Barrondes R., Judge W. D., Towne C. G., Baxter, M. L., Silicones in medicine, new organic derivatives and some their unique properties, Mil. Surgeon 106 (1950), 379; Chemische Technik (1952) 75.
Y25. Bauer A., Über Kieselsäure und Krebs, Zbl. allg. Path. u. path. Anat. 86 (1950), 67.
Y26. Bayer, Neue Arzneimittel, Pharm. Ztg. 66 (1921), 1012; Ch. Zbtt. (1922, II), 417.
Y27. Bergagna L., A machine that can restore life is born at Turin, Tempo 13 (1951), 34.
Y27a. Berres H. H., Morphologische Veränderungen der Meerschweinchenhaut nach Salbeneinwirkung, Arch. f. Dermat. u. Syphil. 194 (1952), 259.
Y28. Berry H., Pharmaceutical aspects of glass, Pack Rev. (1953), 58.
Y29. Bradley D. C., Chemistry, properties and uses of silicones, II. Silicone-treated glassware in pharmacy and medicine, Chem. and. Drug. 195 (1952), 44, 424; Chem. Abstr. (1953), 4645.
Y29a. Bosserhoff H., Mono-Fettsäureester des Glycerins, Parfümerie u. Kosmetik 34 (1953), 286.
Y30. Browning E., Toxicity of industrial organic solvents, H. M'. s Stationary Office, London, 1953.
Y31. Brudenell J. M., Silicone-rubber tubing, The Lancet 6 (1954).

Y32. Burlage H. H., Hall E. J. W., Jones M. E., A study of the antibacterial effect of silicones, Drug Stand. 22 (1954), 7.
Y33. Carrié C., Über das allergische Berufsekzem, Allergie u. Asthma 6 (1955), 291.
Y34. Caudwell G. G., Farmer A. W., Franke W. R., The experimental study of methods of prevention of adhesion in injured tendons, Rev. canad. Biol. 7, 1 (1948) 180; Exl. Med. 9 (1948), 1807.
Y35. Clark L. C., Artificial heart-lung used successfully, Antioch. Coll. News (1952), 2.
Y36. Clark L. C., Gollan F., Gupta V. B., The oxygenation of blood by gas dispersion, Science 111 (1950), 85.
Y37. Clark L. C., Gupta V. B., Gollan F., Dispersion oxygenation for effecting survival of dogs breathing pure nitrogen for prolonged periods, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 74 (1950), 268.
Y38. Cook W. A., Ind. Med. 14 (1945), 936.
Y39. Coppock P. D., Züchtung von Streptomycin erzeugeuden Mikroorganismen, U. S. pat. 2523245; Ch. Zbtt. (1951), 3089.
Y40. Crowe F. W., The use of silicone oils in maintaining surgical instruments, J. Am. Med. Assoc. 149 (1952), 1464.
Y41. Crowley M. C., New Developments in clinical sterilisation and hygienic procedures, Univ. Mich. Off. Publ. School of Dentistry, Alumni Bull. (1951).
Y42. Crowley M., Ostrander F. D., Silicone fluid for sterilization of dental hand pieces, Science 108 (1948), 542.
Y43. Curreri A. R. et all., Plastic sponge prothesis following resection in pulmonary tuberculosis, J. Thorac. Surg. 24 (1952), 587.
Y44. Currie C. C., Francisco D. M., Silicones. New cosmetic vehicles, Am. Perfum. and. Essent. Oil Rev. (1954).
Y45. Curry C. F., Nickerson M., Control of pulmonary oedema with silicone aerosols, J. Pharm. and Exp. Therap. 106 (1952), 379.
Y46. Cutting W. C., Surface-tension agents and aortic arteriosclerosis in rabbits, Stanford Med. Bull. 10 (1952), 21.
Y47. Cutting W. C., Toxicity of silicone. Stanford Med. Bull. 10 (1952), 23.
Y48. Czetsch-Lindenwald H., Schmidt-LaBaume, Salben, Puder, Externa 11, 37, Berlin 1944.
Y49. Dailey M. E., Rider J. A., Silicone antifoam tablet in gastroscopy, J. Am. Med. Assoc. 155, 9, 859.
Y50. Darling G. H., Spencer J. G. C., Silicones in syringe sterilisation, Brit. Med. J. (1951), 300; Ch. Zbtt. (1951, II), 3067.
Y51. De Nicola R. R., Permanent artificial silicone Urethra, J. Urol. 63 (1950), 168.
Y52. Denton C. R., Skin protective agents, Univ. of Mich. Med. Bull. 18 (1953), 143.
Y53. Dimant S., Silicone rubber in surgery, The Lancet 267 (1954), 533.
Y54. Dimbleby V., Glass for pharmaceutical purposes, Packaging (1953), 47.
Y55. Fr. pat. 1032743 (1953).
Y56. Dentifrices, Brit. pat. 686429 (1953).
Y57. Improvements in or relating to mouthwash, Brit. pat. 689679 (1953).
Y58. Dowgall, Toxicity studies of silicones, Nature 172 (1953), 124.
Y59. Duggan E. L., Smith K. C., The accuracy and convenience of silicone-treated microliter pipettes, Science 116 (1952), 305.
Y60. Elson W., Pharmaceutical composition for use in the treatment of keratin, U. S. pat. 2614962 (1952); Chem. Abstr. (1953), 3527.
Y61. Engel W., Planta 41 (1953), 358.
Y62. Etchells D., Small-scale manufacture of injections, Chem. and Drug. 21 (1951), 5.

Y63. Faber J., Münzel K., Silicon-Emulsionen als Schaumzerstörer, Schw. Ap. Ztg. 92 (1954), 453.
Y64. Favre-Gilly J., Hirsch J., Dameshek W., Succès d'une transfusion de sang par seringue siliconée dans un cas de thrombocytapathie hémorrhagique. Intérêt du silicone pour la survie des plaquettes après transfusion, Sang, 21 (1950), 681.
Y65. Feinmann E. L., Sharp J., Wilkinson J. F., Observation on the behaviour of erythroblasts in normal and «pernicious anaemia» sera, Brit. Med. J. (1952), 14.
Y66. Felix W., Groll W., Die Messung des Blutstromes mit Thermistoren, Z. Biol. 106 (1953), 208.
Y67. Ferris D. O., Grindlay J. H., Use of polyethylene and polyvinyl tubing in urethrostomy, nephrostomy and cytostomy, Proc. of Staff Meetings Mayo Clinic 23 (1948), 383.
Y68. Finnerty E. F., Silicone protectives—a clinical evaluation, Ind. Med. and Surg. 23, 4 (1954), 156.
Y69. Fisher M. W., The growth of tubercle bacilli in siliconetreated glass tubes, J. Bacteriol. 67 (1954), 613.
Y70. Fowler P. J., Dangers in syringe lubricants, Pharm. J. 170 (1953), 14; Chem. Abstr. (1953), 4549.
Y71. Gardner F. H., Doris H., Hirsch E. O., Platelet-transfusions utilizing plastic equipment, J. Lab. and Clin. Med. 43 (1954), 196.
Y72. Gilbert P. T., The use of silicone-water-repellents in the laboratory, Chemist Analyst 41 (1953).
Y73. Girandeau R., Amado R., Siliconpasten und ihre Schutzwirkung, Bull. soc. franc. Dermat. 61 (1954), 137.
Y74. Glimm G., Erfahrungen mit Kombinationspräparaten der Kieselsäure in der Wundbehandlung, Zbl. Chir. 77 (1952), 1187.
Y75. Gloxhuber Ch., Hecht G., Pharmacologische Untersuchung an Silikonen, Arzneimittel-Forsch. 5 (1955), 10.
Y76. Goldman R., Drain—clear container for aqueous-vehicle liquid pharmaceutical preparations, U. S. pat. 2504482 (1950).
Y77. Goldschmidt M. C., Koffler H., Effect on surface-active agents on penicillin yields, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 1819.
Y78. Grieve J., Sterilisable thermometer for measuring intraabdominal temperature, The Lancet (1951), 431.
Y79. Grossmann L. J., Polyantibiotic treatment of pulpless teeth, J. Am. Dent. Assoc. 43 (1951), 265.
Y80. Grossman L. J., Root Canal Therapy, Lea and Febiger, New York, 1946.
Y81. Grossmann L. J., Treatment of infected root canals, Internat. Dent. J. 2 (1952), 6.
Y82. Grossmann L. J., Use of antibiotics in endodentic practice, Brit. Dent. J. 2 (1953), 281.
Y83. Grunbaum B. W., Kirk P. L., Self adjusting and dispersing micropipettes, Anal. Chem. 27 (1955), 333.
Y84. Günzel C., Weiss, Z. anal. Chem. 140 (1953), 89.
Y85. Gye N. F., Purdy W. J., The poisonous properties of colloidal. Silica, I. The effects of parenteral administration of large doses, Brit. J. Exper. Path. 3 (1922), 75.
Y86. Hartmann R. C., Conley C. L., Clot retraction as a measure of platelet function, I. Effects of certain experimental conditions on platelets in vitro, Bull. of the John Hopkins Hospital, Baltimore (1953).
Y87. Heller R., Sur l'action physique favorable exercée sur la croissance de culture de tissus végétaux par le contact d'un milieu gélose ou d'un gel de silice, Comp. rend. Soc. biol. Paris. 145 (1951), 675.
Y88. Helmsworth J. A., Clark L. C. J., An oxygenator-pump for use in total bypass of heart and lungs, J. Thorac. Surg. (1953), 617.

Y89. Helmsworth J. A., Clark L. C., Kaplan S., Sherman, Largen T. L., Clinical use of extracorporell oxygenation with oxygenator-pump, J. Am. Med. Assoc. 150 (1952), 451.
Y90. Herrmann R., Baumann R., Eine Mikromethode zur flammenphotometrischen Bestimmung von Na, K u. Ca, Z. Ges. exp. Med. 119 (1952), 487.
Y91. Herrmann R., Schellhorn H., Ein neuer Zerstäuber für die Flammenphotometrie, J. angew. Phys. 4 (1952), 210.
Y92. Hesse E., Meissner G., Studien zur Chemotherapie der Tuberculose, VI. Die Wirkung des Silogran, Dtsch. med. Wschr. 66 (1940), 407.
Y93. Heynemann H., DBR pat. 551617 (1933).
Y94. Hiob J., Hippins H., Über Empfindlichkeitserscheinungen der Haut durch Megaphen, Ärztl. Wschr. 22 (1955), 501.
Y95. Hirsch J., Favre-Gilly J., Dameshek W., Thrombopathie thrombocytopenia; successful transfusion of blood platelets, Blood 5 (1950), 568.
Y96. Hoeltzenbein J., Chirurg 25 (1954), 287.
Y97. Holt P. F., Bowcott J. E. L., The interaction of proteins with silicic acid, Biochem. J. 57 (1954), 471.
Y98. Holt P. F., Yates D. M., Tissue silicon: a study of the ethanol soluble fraction using silicon^{31}, Biochem. J. 54 (1953), 300; Chem. Abstr. (1953), 8122.
Y98a. Holt P. F., Yates D. M., Tomlin D. H., Distribution of injected Si^{31} in rats, Biochem. J. 48 (1951).
Y98b. Holzapfel L., Naturwiss. 34 (1947), 189.
Y99. Hussong J., Klinische Erfahrungen mit Siliconsalben, Medizinische (1955), 1477.
Y100. Child G. P., Paquin H. P., Jr., Deichmann W. B., Chronic toxicity of the methyl-polysiloxane «DC Antifoam «A» in dogs, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 3, 5 (1951), 479.
Y100a. Isaacs L., Bull. Soc. Chim. biol., Paris, 6 (1924), 157.
Y101. Jacques L. B., Fidlow E., Felsted E. T., Mac Donald A. G., Silicons and blood coagulation, Canad. Med. Assoc. J. 55 (1946), 26.
Y102. Kahle H., Rössle, Einiges über den Kieselsäurestoffwechsel bei Krebs und Tuberculose und seine Bedeutung für die Therapie der Tuberculose, Münchn. med. Wschr. 61 (1914), 752.
Y103. Kaminsky A., Los silicones en Dermatologia, Prensa méd. argent. 41 (1954), 1217.
Y104. Kasper, The toxicity of organic silicon compounds, I. Tetraethylorthosilikate, Ind. med. 6 (1937), 660.
Y105. Kawakita Y. O., Matzumoto S. K., Japan. pat. 3349 (1955).
Y106. Kern S. F., Anderson R. C., Harris P. N., Observation of the toxicity of methylsilicone, J. Am. Pharm. Ass., Sci. ed., 38 (1949), 575; Exc. Med. II (1950), 841.
Y107. Kettlitz V., Schoen G., Silicones in pharmacy, Farm. chilena 26 (1952), 531; Chem. Abstr. (1953), 6092.
Y107a. King E. J., Stantial H., Biochem. J. 27 (1933), 990.
Y108. Kirsten W., Lubrication of buret stopcocks, Anal. Chem. 25 (1953), 1137.
Y109. Kleine-Natrop H. E., Die thermische Wirkung salbenartiger Silicone auf die Haut, Fette u. Seifen 54 (1952), 675; Chem. Abstr. (1953), 5076.
Y110. Kobert R., Über Kieselsäure haltige Heilmittel, Rostock 1918.
Y111. Koffler H., Goldschmidt M. C., Effect of surface-active agents on Penicillin yields, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 1819.
Y111a. King E. J., Stantial H., Biochem. J. 27 (1933), 990.

Y112. Kritchevsky D., Tiselius A., Reversed phase partition chromatography of steroids on silicone-treated paper, Science 114 (1951), 298.
Y113. Kuck M., Dtsche. Zahnärzt. Z. 9 (1954), 1352.
Y114. Kuck M., Zahnärzt. Welt (1955), 10.
Y115. Kühn A., Zur Behandlung der Lungentuberkulose mit Kieselsäure, Therap. Monatsh. 33 (1919), 201.
Y116. Künh A., Südd. Apoth. Ztg. 78 (1938), 142.
Y117. Kugel E., Chirurgenkongress, München, 1955.
Y118. Kukin J., Rochow E. G., Effect of silicone coatings of denaturation of egg albumin, J. Polymer Sci. 13 (1954), 301.
Y119. Kurzweil H., Arch. Hyg. Bakt. 138 (1954), 77.
Y120. Kutzim H., Untersuchungen an Salbengrundlagen, Kosmet. Monatsschr. (1952).
Y121. Ladenburg A., Ber. 5 (1872), 568.
Y122. Lahey F., Further experiences with injured bile ducts, Repair with silicone rubber, New England J. of Med. 240, 161, Feb. 3 (1949).
Y123. Lantzius-Beninga E. F., Die Verwendung von Kunststoffen in der Urologie, Z. Urol., Sonderheft 1951.
Y124. Lavallé G., Journée Sci. 1955, Liège.
Y125. Largent E., Blackstone M., Roth J., Report on the immediate toxicity of DC 200 silicone oil given orally to rats, U. S. Air Force Medical Service (1950).
Y126. Лазарев Н. В., Химические вредные вещества в промышленности, Госхимиздат, 1951.
Y127. Lazarow A., Clark M. R., Microgasometric analysis, II. Determination of the carbon dioxide combining power of serum, J. Lab. Invest. 2 (1953), 227.
Y128. Lebert O., Die Silikone in Kosmetik und Dermatologie, Kosmetik-Parfum-Drogen-Rundschau (1954).
Y129. Lehman A. J., Some toxicological reasons why certain chemicals may or may not be permitted as food additives, Bull. Ass. Food and Drug Off. U. S. 14 (1950), 82.
Y130. Leiss F., Peter K. H., Die Silicone in Medizin, Pharmazie und Lebensmittelindustrie I, II, III, Arzneimittel—Forsch. 4 (1954), 571, 614, 664.
Y131. Lesser M. A., Silicones in medicine and pharmacy, Drug and Cosmet. Ind. 72 (1953), 616, 688; Chem. Abstr. (1953), 10173.
Y132. Liesegang R. E., Z. zahnärzt. Mater. u. Met. (1925), 1.
Y133. Lützkendorf W., Zur Anwendungstechnik der Silicone, Chem. Ztg. 79 (1955), 9.
Y134. MacCleery R. S., Yarborough J. A., Weidner M. G., The silicone-tube coagulation time as an aid in the diagnostic of phlebothrombosis, Surgery 31 (1952), 28.
Y135. Mac Dougall J. D. B., Toxicity studies on silicone rubber and other substances, Nature (London) 172 (1953), 124.
Y136. Mac Gregor R. R., Silicones in pharmacy, Pharm. Intern. (1950), 539.
Y137. Mac Gregor R. R., Silicones in pharmasy, Pharm. Intern. (1953).
Y138. Mac Namara B. O., Mac Kay E. Q., Quille M. M., Silicone fluids as vehicles for the intramuscular administration of drugs, Federation Proc. 9 (1950), 301.
Y139. Malloch M., Pharm. J. 173 (1954), 140.
Y140. Margulies H., Barker N. W., Coagulation time of blood in silicone tubes, Am. J. Med. Science 218 (1949), 42.
Y141. Margulies H., Barker N. W., Coagulation time of blood in silicone tubes in patient receiving dicumarol, Am. J. Med. Science 218 (1949), 52.
Y142. Markwardt F., Zur Papierchromatographie der Oestrogene, Naturwiss. 41 (1954), 139.

Y143. Martin J. B., Stabilization of fats and oils, U. S. pat. 2634213 (1953).
Y144. Mattausch F., Über Kieselsäuredrogen, Münchn. med. Wschr. (1940), 1037.
Y145. Melrose D. G., A mechanical heart-lung for use in man, Brit. Med. J. (1953), 57.
Y146. Menke L., Erfahrungen mit Gastro-Sil und Gastro-Sil B in der Behandlung von Magen- und Duodenalerkrankungen, Med. Klin. Berlin 47, 18 (1952), 624.
Y147. Merril J. P., Smith L. H., Callahan E. J., Thorn G. W., The use of an artificial kidney, II. Clinical experience, J. Clin. Invest. 29 (1950), 425.
Y148. Merril J. P., Thorn G. W., Walter P. W., Callahan E. J., Smith L. H., The use of artificial kidney, I. Techniques, J. Clin. Invest. 29 (1950), 412.
Y149. Middendorf L., Kempe, Die protrahiert wirkenden Penicillininjektabilia im Lichte der galenischen Pharmazie, Arzneimittelforschung 4 (1954), 168.
Y150. Moe G. K., Malton S. D., Remick B. R., Freyburger W. A., The role of arterial pressure in the induction of idioventriculer rhytmus under cyclopropane anaesthesia, J. Pharm. Exp. Therap. 94 (1948), 319.
Y151. Morel P. H., Les Silicones et leurs applications industrielles, Chimia 7 (1953), 32.
Y152. Morris G. G., Silicone protective creams, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 9 (1954), 194.
Y153. Morrow G., The Use of silicones to protect the skin, Calif. Med. 80 (1954), 21.
Y154. Morse R. E., Moss H. V., Defoamers, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 346.
Y155. Müller R., DBR pat. 725945.
Y156. Müller R., Über Silicone, XXXI. Silicone in der Pharmazie, Therapie und Kosmetik, Die Pharmazie 12 (1954), 949.
Y157. Müller R., Über Silicone in Deutschland, Chem. Industrie 4 (1952), 562.
Y158. Nauji D. R., Shaw J., J. Soc. Chem. Ind. 44 (1925), 1.
Y159. Nickerson M., Bolt R. J., Treatment of histamine-induced peptic ulcers in dogs with a methylpolysiloxane, Federation Proc. 13 (1954), 391.
Y160. Nickerson M., Curry C. F., Prevention of gastric ulceration with methyl polysiloxane surface coating agents, Federated Proc. 12 (1953).
Y161. Ohl F., Silicone. Dtch. Drog. Ztg. 15 (1953), 379.
Y161a. Ohlmeyer P., Olpp U., Hoppe-Seylers Z. 281 (1944), 203.
Y162. Oppenheimer E. T., Stokes A. T., Danishevsky I., Malignant tumore resulting from embadding plastic in rodents, Science 118 (1953), 305.
Y163. Pady S. M., Kelly C. D., Uses of silicones in aerobiology, Science 110 (1949), 187.
Y164. Patton T. B., Ware A. C., Seegers W. A., Clotting of plasma and silicone surfaces, Blood (J. of Haematol.) 3 (1948), 656.
Y165. Perrins G., Waxes and resins, Retail Chemist, 41 (1952).
Y166. Perutz, Hdb. Haut- u. Geschlechtskr, 5 (1930), 1.
Y167. Peter K. H., Neu und wichtig für die Medizin: Siliconkautschuk, Medizinal-Markt 3 (1955), 338.
Y168. Peter K. H., Silikonkautschuk—ein neuer Kunststoff für die Medizin, Medizin heute für die Praxis morgen 4 (1955), 625.
Y169. Pfau L., Wiederherstellung des natürlichen Harnabflusses bei einer gefistelten Restniere, J. Urol. 7 (1954).

Y170. Plein J. B., Plein E. M., A preliminary study of silicone oils as dermatological vehicles, J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed. 42 (1953), 77; Chem. Abstr. (1953), 4047.
Y171. Poláková K., Amoeboidní aktivita leukocytů v prvních dvou letech života, Čs. pediatrie 10 (1955), 101.
Y172. Polemann G., Tierexperimentelle Untersuchungen zur biologischen Verträglichkeit von Silicon-Kautschuk, Klinische Wochenschrift 33 (1955), 1011.
Y173. Polemann G., Berufsdermatosen 3 (1955), 89.
Y174. Polemann G., Froitzheim G., Tierexperimentelle Untersuchungen zur biologischen Verträglichkeit von Silikonen, Arzneimittel-Forsch. 3 (1953), 457; Angew. Chem. (1954), 38.
Y175. Polemann G., Proitzheim G., Zur Verwendung von Silikonen als Hautschutzsalben, Berufsdermatosen 3 (1955), 89.
Y176. Polunin N., Kelly C. D., Arctic Aerobiology, Nature 170 (1952), 314.
Y177. Pozzani N. C., Carpenter C. P., Response of rodents to replated inhalation of vapors of tetraethyl orthosilicate, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 4, 5 (1951), 465.
Y178. Princiotto J. V., Howell W. L., Morgan C. F., Antifoaming effect of a methylpolysiloxane compound in experimental pulmonary edema, Am. J. Physiol. 171 (1952), 758.
Y179. Quick A. J., Favre-Gilly J. E., Fibrin, a factor influencing of the consumption of prothrombin in coagulation, Am. J. Physiol. 158 (1949), 387.
Y180. Quin A. H., Austin J. A., Ratcliff K., A new approach to the treatment of bloat in ruminants, J. Am. Veter. Med. Assoc. 114 (1949), 313.
Y181. Rehberg H. J., Dtsche Zahnärzt. Z. 8 (1953), 1043.
Y182. Reuther H., Sliwinski S., Über Silikone, XVII. Schaumbekämpfung durch Einsatz von Siliconen, Chem. Techn. 5 (1953), 396.
Y183. Rice W. G., Use of silicone-treated needles in blood donation, Americ. J. Clin. Pathol. 18 (1948), 752.
Y184. Roberg M., Ersatz des Gallopsis segetum (-ochroleucum) durch andere Gallopsisarten und kritische Würdigung der Herba Gallopsidis, Pharm. Z-halle 84 (1943), 196.
Y185. Robinson R. C. V., Contact dermatitis from silicon putty, Arch. Dermat. u. Syphyl. 65, 1 (1952), 99.
Y186. Rosenbluth M. B., Epstein F. H., Feldman D. J., Study of antifoaming agents and preliminary evaluation of their use in experimental pulmonary oedema, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 89 (1952), 691.
Y187. Rowe V. K., Spencer H. C., Bass S. L., Toxicological studies on certain commercial silicones and hydrolyzable silane intermediates, J. Industr. Hyg. Tox. 30 (1948), 332.
Y188. Rubin B. A., A source of error in tracer experiments with P^{32}, Science 110 (1949), 425.
Y189. Ruge W., Die Behandlung des Typhus abdominalis mit kolloidalen Siliciumverbindungen, Schweiz. med. Wochenschr. 78 (1948), 407.
Y190. Sanborn E. C., Ligtvoet J. W., Hoffmann R. G., Use of silicones as antifoaming and nonwetting agents in determination of CO_2 capacity of plasma, Am. J. Clin. Pathol. 24 (1954), 499.
Y191. Shay, Gastroenterology 5 (1945), 43.
Y192. Schaaf F., Gross F., Tierexperimentelle Untersuchungen mit Salben und Salbengrundlagen, Dermatologica 106 (1953), 357.
Y193. Schaaf F., Gross F., Die Reaktion der Haut gegenüber äusserlich applizierten Stoffen, Dermatologica 106 (1953), 170.
Y193a. Scheidemandel H., Verbandmaterial für Wunden, DBR pat. 875994.

Y194. Schmid R., Untersuchungen zur Farmakognosie cutanwirkender Pharmaca oder deren Grundstoffe als Medikamentträger, Klin. Wschr. 20 (1941), 787.
Y195. Schmitt A., Silicones and silicone treatment of pharmaceutical and laboratory glassware, Dtssh. Apothek. Ztg. 93 (1953), 60; Chem. Abstr. (1953), 7164.
Y196. Schneider W., Wagner H., Erdöl und neuzeitliche Erdölprodukte als auslösende Ursachen von Hautschäden, Berufsdermatosen 2 (1954), 207.
Y197. Schoog M., Die Bedeutung der Silikone für die Dermatologie, Arzneimittel-Forsch, 1 (1951), 167.
Y198. Schulman J. W., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc. B122 (1937), 46.
Y199. Schwarz R., Ueber die biologische und therapeutische Bedeutung der Kieselsäure, Fortschr. Therap. 16 (1940), 182.
Y200. Schwarz R., Baronetzky E., Schoeller K., Zum Silikoseproblem. Neue Verbindungen von Kieselsäure—Derivaten mit Monosacchariden, Angew. Chem. 68 (1956), 335.
Y201. Siboulet M. A., Studie über die Verhütung von Hautschäden durch Araldit und Glaswolle mittels Silikonen, Bull. soc. franc dermat. syphiligr. 61 (1954), 535.
Y202. Sidi E., Hincky M., Die Ekzeme durch Gummihandschuhe, Presse méd. (1954), 1305.
Y203. Siebert G., Zur Frage der Penicillinstabilität in üblichen Salbengrundlagen ung Silikonsalbe, Medizinische (1952), 1631.
Y204. Silvermann L., Respiratory air flow characteristic and their relation to certain lung conditions occuring in industry, J. Industr. Hyg. Tox. 28 (1946), 183.
Y205. Skeggs L. T., Leonards J. R., Studies on artificial kidney, I. Preliminary results with a new type of continuous dialyzer, Science 108 (1948), 212.
Y206. Smith C. C., Day T. L., Zimmermann E. H., Studies of a nitrocellulose silicone cream as a skin protectant against eczematogenous contact allergens, J. Invest. Dermatol. 21, (2), (1953), 111.
Y207. Smyth H. F. Jr., Seaton J., Acute response of Guinea pigs and rats to inhalation of the vapours of tetraethyl orthosilicate, J. Industr. Hyg. Tox. 22 (1940), 288.
Y208. Sommerville J., Milne A. J., Pseudo-tuberculoma silicoticum. Form of cutaneous «Sarcoid», Brit. J. Dermat. 62 (1950), 105.
Y209. Springer R., Herzinger R., Die Analyse von Salben auf Silikonbasis, Arch. Pharmaz. 4 (1954).
Y210. Stejskal K., Beitrag zur Behandlung entzündlicher Erkrankungen der oberen und unteren Luftwege, Wien. med. Wschr. 93 (1943), 402.
Y211. Stutz E., Sterilisation mit Silikonöl, Schweiz. Monatschr. f. Zahnheilkunde 51 (1951), 438.
Y212. Suskind R. R., An industrial and laboratory evaluation of a silicon protective cream, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 9 (1954), 101.
Y213. Tajkonsky E. G., Reilly T. H., Silicones in cosmetics, Drug and Cosmet. Ind. 74 (1954), 190, 282.
Y214. Talbot J. R., Mac Gregor J. K., Crowe F. K., The use of «Silicote» as a skin protectant, J. Invest. Dermatol. 17 (1951), 125.
Y215. Taylor H., Non-metallic toxicological hazards: some of the newer compounds in industry, Brit. Med. Bull. 7 (1950), 13.
Y216. Thayer E. M., Method of rendering materials water-repellent, U. S. pat. 2474704 (1949).
Y217. Thomas D. M. E., Chemistry, properties and uses of silicones, II. Silicone-treated glassware in pharmacy and medicine, Chem. and. Drg. 159 (1953), 114; Chem. Abstr. (1953), 4645.
Y218. Thomas D. M. E., Silicones and their uses in medicine and pharmacy, The Alchimist (1954), 21.

Y219. Ullmann E., Moderne Salbengrundlagen, ein Teilgebiet pharmazeutischer Emulsionen, Dtsch. Apoth.-Ztg. 94 (1954), 535.
Y220. Ullrich W., Silicones and their importance in industry, chemistry and pharmacy, Oesterreich. Apoth. Ztg. 7 (1953), 690; Chem. Abstr. (1954), 4249; Ch. Zbtt. (1954), 2281.
Y221. Vaumier L., Silicea et ses complémentaires, Homeopathie française 26, 8 (1950), 502.
Y222. Vogt H., Pharm.Z-halle, 94 (1955), 166.
Y223. Vonkennel J., Grundlagenforschung zur Prophylaxe der Berufsdermatosen, Vortrag anlässlich der I. Arbeitsmed, Tagung in Düsseldorf (1952).
Y224. Vonkennel J., Zur Prophylaxe und Therapie der Hautkrankheiten, Vortrag Tagung Nordwestdtsch. Dermat. Ges. Kiel (1951).
Y225. Vrba J., Účinky organických sloučenin křemíku, Pracovní lékařství, в печати.
Y226. Wagner F., Die Bedeutung der Kieselsäure für das Wachstum einiger Kulturpflanzen, ihren Nährstoffhaushalt und ihre Anfälligkeit gegen echte Mehltaupilze, Phytopath. Z. 12 (1940), 427.
Y227. Walker H. P., Shea T. E., Silicone insulation in submarine-stoxicity, Trans. Am. Inst. Electr. Engrs. 67 (1948), 1232.
Y228. Warren R., Postoperative thrombophilia, New England J. of Med. 249 (1953), 99.
Y229. Wilson Ch. O., Pharmacy Forum: Silicones, Southern pharm. J. 45 (1953), 52.
Y230. Wingo W. J., Gast J. H., Aldrich F. L., Verwendung von Siliconen bei der Präparation von Proben für radioaktive Messungen, Science 115 (1952), 714; Chem. Zbtt. 125 (1954), 6547.
Y231. Worth G., Klin. Wschr. 30 (1952), 82.
Y232. Worth G., Tuberkulosearzt 6 (1952), 149.
Y233. Yen E. C., Stirn F. E., Silicone resin medicament coating, U. S. pat. 2512192 (1950); Chem. Abstr. (1950), 8067.
Y234. Zingsheim M., Das Triphenyltetrazoliumchlorid zur Untersuchung von Salbengrundlagen, Arch. Dermatol. 194 (1952), 118.
Y235. Zingsheim M., Kontakt-Alterationen der Haut und Mundschleimhaut, Med. Klin. 48 (1953), 883.
Y236. Zingsheim M., Lange R., Silicone als Salbengrundlage zur Prüfung lichtschützender Substanzen, J. f. Med. Kosm. u. Sexuol. 5 (1952), 139.
Y237. Zingsheim M., Lange R., Die Strahlendurchlässigkeit salbenartiger Silikone in verschiedenen Wellenbereichen, Strahlentherapie 90 (1953), 638.
Y238. Zopf L. C., Silicones in Pharmacy, Iowa Pharmacist (1953), 6.

Z. Дополнительная литература к главе 16

Z1. Андрианов К. А., Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
Z2. Андрианов К. А., Кремнийорганические соединения, Хим. пром. № 6 (1953), 1; РЖхим (1955), 516.
Z3. Андрианов К. А., Жданов А. А., Успехи в области химии кремнийорганических соединений, Успехи химии 21 (1952), 207; Chem. Abstr. (1954), 565; Ch. Zbtt. (1954), 2155.
Z4. A high strength silicone, Mat. and Meth. 36 (1952), 119.
Z5. Anwendungsbeispiel für Silikone, Techn. Rundschau 45 (1953), 9; РЖхим (1954), 33414.
Z6. Do you know what silicones will do for your motors? Factory Management and Maintenance (1953).
Z7. Gen. Electric's silicone production goes commercial, Business Week (1948), 21.
Z8. Growing interest in silicones in Europe, Chem. Eng. News (1953), 2312.

Z9. How silicones are licking some tough electrical problems, Factory Mngt. and Maintenance, (1953).
Z10. Chemie entdeckt das Silicium, Lab. Praxis 5 (1953), 23; РЖхим (1954), 13807.
Z11. Les silicones et leurs application, II. Application des silicones, Rev. prod. chim. 52 (1949), 93.
Z12. Neue technische Erzeugnisse der Siliciumchemie, Techn. Rundschau 45 (1953), 5; РЖхим (1954), 24555.
Z13. Organic silicon compounds in industry Chem. Age 69 (1953), 917.
Z14. Production and uses of silicones, Inst. Chem. Engng 31 (1950), 311.
Z15. Silicone Horizons, Canad. Chem. Process (1953).
Z16. Silicone process scramble, Chem. World 28 (1951), 69.
Z17. Silicones shoulder their way into the big time, Chem. Eng. News 31 (1953), 2074, 2076, 2080; РЖхим (1954), 19119.
Z18. Barreff J. W., Emblem A. G., Roebuck D. S. P., Scott H. P., Die Silikone in der Industrie, Chem. Trade J. Chem. Engr. 126 (1950), 1165; Ch. Zbtt. (1950), 2011.
Z19. Barry A. J., Properties and news of silicones, Tappi 36 (1953), 18A, 20A; Chem. Abstr. (1953), 12814.
Z20. Батаев П. С., Наука и жизнь 20 (1953), 15; Ch. Zbtt. (1954), 1129.
Z21. Bažant V., Silikony, Vesmír 33 (1954), 189; РЖхим (1955), 20057.
Z22. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J., Silikony, organokřemičité sloučeniny, jejich vlastnosti, příprava a použití, Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1954;, Panstwowe wydawnictwa techniczne, Warszawa, 1955.
Z23. Berthelot L., Silicones, Ingén. et Techniciens (1950), 247.
Z24. Bombi L. J., Siliconas, Ion 14 (1954), 418; РЖхим (1955), 19781.
Z25. Brook A. G., Organosilicon chemistry, Chemistry in Can. 7 (1955), 43; Chem. Abstr. (1956), 5515.
Z26. Clauser H. R., Material for high-temperature service, Mat. and Meth. (1954).
Z27. Claver-Salas M., Las siliconas. Sus notables propriedades y aplicationes, Metalurgia y eléctr. 19 (1955), 89; РЖхим (1956), 17531.
Z28. Ducrocq A., Die Silicone, Electronique 76 (1953), 17; Ch. Zbtt. (1953), 7415.
Z29. Dumitrescu N. N., Contributii sovietica la studiue chimici siliconilor, Rev. Chim. Bucuresti 4 (1953), 20.
Z30. Dumitrescu N. N., Intrabniuterea siliconilor in industrie, Rev. Chim. Bucuresti 4 (1953), 30.
Z31. Dutt P. K., Silicones, Science and Culture 20 (1955), 559; Chem. Abstr. (1955), 13074.
Z32. Ebert A., Silicone, Techn. Rundschau 45 (1953), 9; РЖхим (1954), 24554.
Z33. Elliott V. R., Prober M., George P. D., Carbon functionals. The new silicone frontier, Chem. Eng. News 33 (1955), 4512.
Z34. Emeléus H. G., Sos F. L., Silicon organic compounds, Chem. and Ind. (1946), 450.
Z35. Eskola Pentti Silicones, Technillisen Kemian Aikakausilehti 11 (1954), 139; Chem. Abstr. (1954), 11831.
Z36. Eveleth W. T., Silicones—a new familly of chemical polymers, Paper Trade J. 124 (1947); Paper Mill News 70 (1947), 116; Chem. Abstr. (1947), 6765.
Z37. Favini G., The chemistry of silicones, Tinctoria 52 (1955), 267; Chem. Abstr. (1955), 15279; Chem. Zbtt. (1956), 6253.
Z38. Filotto G., Die Silicone, Chimica (Milano) 6 (1951), 154; Ch. Zbtt. (1952), 140.
Z39. Gay R., Les silicones, Ind. Plast. Mod. 3 (1951), 15.

Z40. Gilman H., Dunn G. E., Some relationships between organosilicon compounds and analogous carbon compounds, J. Polymer Sci. 9 (1953), 253; Chem. Abstr. (1954), 9313.
Z41. Goodwin J. T. Jr., Silicones, Chem. Eng. Progress 5 (1955), 31.
Z42. Goodwin R., Silicones, Minnesota Technolog 34 (1954), 18, 40; РЖхим (1955), 27672.
Z43. Guillissen C. J., Gancberg A., Recent investigations in Belgium on the polysiloxanes, Ind. chim. Belge 17 (1954), 481; Chem. Abstr. (1952), 9339.
Z44. Haegi W., Recent progress in the chemistry of the organic complexes of the metalloids, Bull. soc. chim. France (1955), 581; Chem. Abstr. (1955), 8025.
Z45. Hardy D. V. N., Die Chemie der Organosiliciumverbindungen als Grundlage neuer Materialien, Chem. Age 60 (1949), 322; Ch. Zbtt. (1950, I), 922.
Z46. Hardy D. V. N., Silicones., J. Oil Colour Chem. Assoc. XXXII (1949), 202.
Z47. Harjanne A., Suomen Kem. 37 (1954), A280; РЖхим (1955), 47523.
Z48. Hatoyama Michio, Silicocarbon, I. General consideration, Bull. Electrotech. Lab. Japan 17 (1953), 106; Chem. Abstr. (1954), 14044.
Z49. Hedlund R. C., Silicones, Paint and Varnish Prod. 44 (1954), 61; РЖхим (1955), 41770.
Z50. Hizawa J., Silicone und deren Wärmebeständigkeit, Kinzoku 23 (1953), 739; Ch. Zbtt. (1956), 2890; РЖхим (1956), 17532.
Z51. Hoffmeister R., The silicones—their chemistry and technical application, Urania (Germany) 17 (1954), 289; Chem. Abstr. (1955), 5019.
Z52. Hunyar A., Chemie der Silikone, Verlag Technik Berlin (1952).
Z53. Hutchinson J. F., Engineering applications of silicones, Tool. Engr. 26 (1951), 38.
Z54. Christensen D. F., Silicon dielectric materials, Product Eng. 25 (1954), 187; Chem. Abstr. (1954), 12453; РЖхим (1955), 36117.
Z55. Tjak F., Das Neueste von Silikonen, Chem. Eng. chem. Metallurg Eng. 58 (1951), 162; Ch. Zbtt. (1952), 4382.
Z56. Ingram G. B., Silicones, Trans. Plastics Inst. 23 (1955), 258; Ch. Zbtt. (1956), 7670.
Z57. Jeffes J. H. E., Industrial development of silicones, Chem. and Ind. (1954), 498; РЖхим (1955), 41646.
Z58. Jeffes J. H. E., Wolstenbolnee A. W., Silicone in der chemischen Industrie, Chem. Products Chem. News 15 (1952), 3; Ch. Zbtt. (1953), 2202.
Z59. Kauppi T. A., Silicones speed sanitise processes, Food Ind. 23 (1951), 44, 194.
Z60. Kauppi T. A., Silicones, Mod. Plastics, 32 (1954), 537; РЖхим (1956), 5217.
Z61. Kauppi T. A., Silicones, Machine. Design 26 (1954), 184; РЖхим. (1955), 24971.
Z62. Kittel H., Ueber Silikone, Metalloberfläche, 3 (1949), A156.
Z63. Koeppel T., Silicone, organische Kunststoffe, Chem. Rdsch. (Solothurn) 4 (1951), 1, 13; Ch. Zbtt. (1952), 2929.
Z64. Kohlschütter H. W., Ueber die Chemie der Silikone, Angew. Chem. (1948), 243.
Z65. Krane W. C., Die Verwendbarkeit von Siliconen, Canad. Paint Varnish Mag. 27 (1953), 11, 18, 20, 22, 62; Ch. Zbtt. (1955), 3262; РЖхим (1955), 17611.
Z66. Kubo, Chimija silikonov, Kagaku—no hyôiki 7 (1953), 20; РЖхим (1954), 49729.
Z67. Lützkendorf W., Zur Anwendungstechnik der Silicone, Chem. Ztg. 79 (1955), 282; РЖхим (1956), 17533.
Z68. Mc Gregor R. R., Silicones and their uses, McGraw-Hill, New York, 1954.

Z69. McHard J. A., Intyre Mc. J. T., Silikone, Chem. Engng. 58 (1951), 212; Ch. Zbtt. (1952), 4539.
Z70. Mark H., Polymere Siliziumverbindungen, Oesterr. Chem. Ztg. 7/8 (1947), 150.
Z71. Martens K. H., Silicone, ihre Darstellung und Anwendung, Seifen-Oele-Fette-Wachse 76 (1950), 235; Ch. Zbtt. (1950), 2742.
Z72. Martin T. P. C., Chemistry of the silicones, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst. 22 (1955), 20; РЖхим (1955), 43073.
Z73. Marty C., Les silicones, Concours méd. 74, 42 (1952), 3507.
Z74. Matthis A. R., Les matières plastiques, leurs solvants et plastifiants. Constitution, caractéristiques et usages, Industrie chim. Belge 18 (1953), 905.
Z75. Mendelsohn R., The chemistry of silicones since world war I, silicones have been discovered and developed to the point of tremendous industrial potentialities, RPI Engr. 8 (1953), 12, 34, 38; РЖхим (1955), 22512.
Z76. Miller H. R. H., Silicone—Bedeutung und industrielle Anwendungen, Canad. Plast. (1954), 51, 82; Ch. Zbtt. (1955), 4947; РЖхим (1956), 11142.
Z77. Morel P. H., Die Silikone u. ihre technischen Anwendungen, Chimia (Zürich) 7 (1953), 25; Ch. Zbtt. (1953), 2844.
Z78. Müller R., Sliwinski S., X. Silikone als Hilfsstoffe in der Kunststoffindustrie, Chem. Techn. 7 (1952), 334.
Z79. Nitzsche S., Hochmolekulare Organosiloxane und ihre Anwendungen, Chem. Ztg. 76 (1952), 677; Ch. Zbtt. (1953), 6265.
Z80. Noll W., Silicone—Konstitution, Eigenschaften, Synthese, Umschau 55 (1955), 353; РЖхим (1956), 14365.
Z81. Noll W., Zur Chemie und Technologie der Silicone, Angew. Chem. 66 (1954) 41; Ch. Zbtt. (1954), 3810; Chem. Abstr. (1954), 4249; РЖхим (1955), 1123.
Z81a. Petrov A. D., Silanes. Bull Soc. chim. France (1956), 1098.
Z82. Petrov A. D., Mironov V. F., Darstellung und Eigenschaften von Siliciumkohlenwasserstoffen, Akademie Verlag Berlin, 1955, 48; Chem. Abstr. (1956), 7839.
Z83. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Синтез и свойства кремнийуглеводородов, Успехи химии 22 (1953), 377.
Z84. Piccozi L., Silicones, Chimica (Milan) 9 (1954), 281; Chem. Abstr. (1955), 4323; Ch. Zbtt. (1956), 3433.
Z85. Ponomarev J. F., Synopsis of literature concerning the chemical combination of silicon, Trans. Inst. Exps. Silicates 91 (1924); Chem. Abstr. (1926), 1362.
Z86. Poole H. R., The silicone polymers, their development, manufacture and chemistry with additional notes on the preparation and properties of silicone resin bonded asbestos-based laminates, Plastics Inst. Trans. 18 (1950), 1.
Z87. Quail J. F., Silicones—what they are and what they do, Canad. Chem. Processing (1952), 56.
Z88. Rathouský J., Silikony, Chem. průmysl 5 (1955), 24; РЖхим (1956), 2221; Chem. Abstr. (1955), 12031.
Z89. Reichherzer R., Die Silicone—neue Type von Kunststoffen, Naturwiss. Rdsch. 4 (1951), 294; Ch. Zbtt. (1954), 4735.
Z90. Reichherzer R., Verhalten der Kunststoffe gegenüber thermischen und chemischen Beanspruchungen, Oesterr. Chem. Ztg. 51 (1950), 182; Ch. Zbtt. (1951), 661.
Z91. Renwick W. J., Redd J. R., Silicon resins, fluids and elastomers in insulation for use at power frequencies, I. E. E. Symposium of Papers on Insulating Materials (1953).
Z92. Resen F. L., Silicones—new tools for petroleum operations—they make many refining jobs easier, simpler, Oil Gas J. 53 (1954), 66; Chem. Abstr. (1954), 11038.

Z93. Reynolds J. E., Researches on silicon compounds. Part V., Chem. News 59 (1889), 296.
Z94. Robinson S. R., An introduction to organosilicon chemistry, Sci. J. Roy. Coll. Sci. 15 (1945), 24; Chem. Abstr. (1946), 2783.
Z95. Романов В. М., Голубцов С. А., Хим. пром. (1954), 217; РЖхим (1955), 41647.
Z96. Rose K., Silicones properties and uses, Mat. and Meth. 41 (1955); Materials and Meth. Manual 109; J. Applied Chem. 5 (1955), 943; Chem. Abstr. (1955), 4323.
Z97. Saccenti G., Was Silicone zu leisten vermögen, Mod. Plastics 30, 1 (1952), 73, 184, 187; Ch. Zbtt. (1953), 1728.
Z98. Sauer R. O., Uses of commercial silicone products, Gen. Electr. Rev. 54 (1950), 39.
Z99. Schwarz R., Silicon chemistry, Angew. Chem. 67 (1955), 117; Chem. Abstr. 49 (1955), 6787.
Z100. Simonet R., Die Silikone, Usine nouv. 7, 18 (1951), 39; 20 (1951), 27; Ch. Zbtt. (1952), 300.
Z101. Sips R., Die industriellen organischen Siliziumverbindungen, Ind. chim. Belge 16 (1951), 279; Ch. Zbtt. (1952), 4696.
Z102. Smith L. P., Silicones as engineering materials electricals, mechanical and chemical applications, Engineering 179 (1955), 789; РЖхим (1956), 11143.
Z103. Spalding D. P., Lecture demonstrations with silicones, J. Chem. Education 29 (1952), 288; Chem. Abstr. (1952), 7832.
Z104. Stock A., The Hydrides of boron and silicon, Cornell Univ. Press, 1933, pp. 32—33; Chem. Abstr. (1934), 1296.
Z105. Sykes P., The silicones, School Sci. Rev. 35 (1954), 322; Chem. Abstr. (1955), 5388; РЖхим (1955), 47522.
Z106. Todd C. W., Silicones, J. Soc. Glass Techn. 34 (1950), 58; Brit. Abstr. II (1951), 597.
Z107. Topčijev A. V., Organosilicon compounds, J. prakt. Chem. 2 (1955), 31; РЖхим (1956), 12946.
Z108. Trevor J. S., Plastics in the colliery, Colliery Eng. 27 (1950), 178. 203.
Z109. Воронков М. Г., Химия кремнийорганических соединений, Природа 1 (1953), 44; Ch. Zbtt. (1954), 4595.
Z110. Wandeberg E., Neue Kunststoffe in der Technik, Konstruktion 5 (1953), 277; РЖхим (1954), 33398.
Z111. Wardlaw W., Bradley D. C., Organic compounds of the metals, Endeavour 14 (1955), 140; РЖхим (1956), 16114.
Z112. Waring R. H., Silicones are now used in polishes—paints—lubricants—for insulators and seals—and in a host of other hardware industry, Ironmongery and Hardware (1954), 140; РЖхим (1955), 12567.
Z113. Wolstenholme A., Baker C. J., Silicones in the plastics and rubber industries, Plastics Inst. (London) Trans. 21 (1953), 61; Chem. Abstr. (1953), 10890; РЖхим (1954), 26280.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ЗА 1956 г.

В. Дополнительная литература к главе 3

1. Baines J. E., Eaborn C., Organosilicon compounds 17. Acidic solvolysis of organosilicon hydrides, J. Chem. Soc. 1956, 1436; Chem. Abstr. (1957), 1063.
2. Brynko C., Dunn G. E., Gilman H., Hammond G. S., Isotope effect in the hydrolysis of (H^2) triphenylsilane, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 4909; Chem. Abstr. (1957), 1876.
3. Kautsky H., Michel R., Metal catalysis of reductions trough siloxene, Z. Naturforsch. 11b (1956), 301; Chem. Abstr. (1956), 12616.

4. Kempter C. P., Reactions of silicon with the silicon tetrahalides, Diss. Abs. 16 (1956), 1209.
5. Ключников Н. Г., ЖПХ, 29 (1956), 130.
6. Kohlschütter H. W., Mattner H., Decomposition of hexachlorodisilane on copper and in glass vessels, Z. anorg. Chem. 282 (1956), 169.
7. Lang J., New study of calcium siliacyanamide, Ann. Chim. (France), 13 (1956), 745.
8. Silazanes, Brit. pat. 737, 229 (1955); Chem. Abstr. (1956), 13985.
9. Myers C. E., High-temperature chemistry of silicon, germanium, and boron, Diss. Abs. 16 (1956), 864.
10. Nemetschek T., Fine crystalline silicon, Z. Naturforsch. 11b (1956), 148.
11. Nitzsche S., Wick M., Reductions with polymethylsiloxanes. Reduction of organic compounds, especially in non-aqueous solutions, Angew Chem. 69 (1957), 96.
12. Воронков М. Г., Худобин Ю. И., Известия АН СССР, ОХН (1956), 805.
13. Von Wartenberg H.: Pure silicon, Z. anorg. Chem. 283 (1956), 372.

C. Дополнительная литература к главе 4, разделы 1—4

1. Barry A. J., Organohalosilanes, DBR pat. 849841 (1952); Chem. Abstr. (1956), 2667.
2. Bažant Vl., Kadlec M., Šorm F., Vavruška M., Continuous manufacture of Grignard compounds, Чешск. пат. 83572 (1955); Chem. Abstr. (1957), 2021.
3. Brook A. G., Tai K. M., Gilman H., Die Reaktionen von Triphenylsilyllithium mit Stilben, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6219; Ch. Zbtt. (1956), 11411.
4. Eaborn C., Shaw R. A., Organosilicon compounds, XV. Derivatives of α-and γ-Picoline, J. Chem. Soc. (1955), 3306; Chem. Abstr. (1956), 11300; Ch. Zbtt. (1956), 7763.
5. Emblem H. G., Ridge D., Todd M., Mechanism of the Wurtz-Fittig reaction between organic halides, silicon tetrachloride and sodium, Chem. and Ind. (1955), 905; Chem. Abstr. (1956), 3271; РЖхим (1956), 15936.
6. Frisch K. C., Young R. B., Hydrolysierbare Organosilane, Belg. pat. 518433 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 12140.
7. George P. D., Sommer L. H., Whitmore F. C., Steric effects of Grignard couplings with alkoxysilanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6647; Chem. Abstr. (1956), 9281; Ch. Zbtt. (1956), 7193.
8. Mac Mullen C. W., Marzocchi A., Alkylbenzyltrichlorosilanes, U. S. pat. 2740801 (1956); Chem. Abstr. (1956), 15585.
9. Медокс Г. В., Сошественская Е. М., ЖОХ 26 (1956), 3310.
10. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Чернышева Т. И., ДАН СССР 111 (1956), 1260.
11. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., Синтез линейных тетрамеров с силоксаноуглеродной цепью с пропильными и бутильными радикалами, ДАН СССР 103 (1955), 435; РЖхим (1956), 9852.
12. Петров А. Д., Никишин Г. И., ЖОХ 26 (1956), 1233.
13. Воронков М. Г., Худобин Ю. И., ЖОХ 26 (1956), 584.

D. Дополнительная литература к главе 4, раздел 5

1. Клебанский В. С., Фихтенгольц, ЖОХ 26 (1956), 2502.
2. Ökavara R., Sakiyama M., Dimethylchlorosilane and some of its derivatives from the low boiling product of silicon-methylchloride rea-

ction, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58 (1955), 805; Chem. Abstr. (1956), 11939.
3. Ŏkawara R., Sakiyama M., Products in the silicon-methyl chloride reaction, Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), 236; Chem. Abstr. (1957), 1027.
4. Петров А. Д., Садых-заде С. И., Цейтлин И. Л., ДАН СССР 107 (1956), 147; Chem. Abstr. (1957), 3441.
5. Петров А. Д., Сметанкина Н. П., Никишин Г. И., Прямой синтез пропил-, изопропил-, бутил- и изобутилсиланхлоридов, ЖОХ 25 (1955), 2332; РЖхим (1956), 29063.
6. Садых-заде С. И., Чернышев Е. А., Миронов В. Ф., Прямой синтез полисиланхлоридов из α- и β-хлоралкилсилонхлоридов, ДАН СССР 105 (1955), 496; РЖхим (1956), 35919.
7. Setínek K., Bažant V., Šorm F., Organosilicon compounds. II. Material balance of the direct synthesis of chloromethylsilanes, Chem. Listy 50 (1956), 1954.
8. Vavruška M., Organokřemičité sloučeniny, XIII. Příspěvek k mechanismu přímé synthesy fenylchlorsilanů, Chem. Listy 51 (1957), 319.

Е. Дополнительная литература к главе 4, разделы 6—10

1. Barry A. J., Alkylhalosilanes and method of making same, Can. pat. 498412 (1953); РЖхим (1956), 23467.
2. Preparation of phenylchlorosilanes, Brit. pat. 713981 (1954); J. Appl. Chem. 5 (1955), i-414; РЖхим (1956), 23512.
3. Calas R., Frainnet E., Structure of the monoaddition product of trichlorosilane to β-pinene. Compt. rend. 243 (1956), 595; Chem. Abstr. (1957), 4292.
4. Methylchlorosilanes, Austral. pat. 154536 (1953); РЖхим (1956), 26722.
5. Organochlorosilanes, Austral. pat. 161538 (1955); РЖхим (1956), 4841.
6. Geyer A. M., Haszeldine R. N., Polyfluoroalkyl compounds of silicon, 2. Free-radical reaction of dialkylsilanes with fluoro-olefins, J. Chem. Soc. (1957), 1038.
7. Haszeldine R. N., Marklow R. J., Polyfluoroalkyl compounds of silicon, 1. Reaction of trichlorosilane with tetrafluoroethylene, J. Chem. Soc. (1956), 962; Ch. Zbtt. (1956), 11969; Chem. Abstr. (1956), 15413.
8. Horny Ch., Guinet M., Perfectionnements apportés aux procédé pour la fabrication par synthèse de composés organosilicique halogénés, Fr. pat. 1046295 (1953); Chimie et industrie 71 (1954), 534; РЖхим (1956), 1802.
9. Lengyel B., Székely T., Methylation of silicon tetrachloride, Z. anorg. Chem. 287 (1956), 273.
10. Nishikawa K., Shiihara I., Shimamoto R., Halogenated silanes containing a residual hydrocarbon group, U. S. pat. 2759960 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2849.
11. Nozakura S., Konotsune S., Cyanoethylation of trichlorosilane. I. β-Addition, Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), 322; Chem. Abstr. (1957), 3599.
12. Nozaknra Sh., Konfsune Sh., Cyanoethylation of trichlorosilane, II. α-Addition, Bull. Chem. Soc. Japan 29 (1956), 326; Chem. Abstr. (1957), 3599.
13. Петров А. Д., Миначев Х. М., Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Одабашьян Т. В., Исследование некоторых маталлов VIII группы, как катализаторов в реакции присоединения $RSiHCl_2$ к непредельным соединениям, ДАН 112 (1957), 273.

14. Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Миначев Х. М., Петров А. Д., ДАН СССР 106 (1956), 17; Chem. Abstr. (1957), 3441.
15. Schwenker W. A., Préparation des phénylchlorosilanes, Fr. pat. 1051863 (1954); Chimie et industrie 71 (1954), 1178; РЖхим (1956), 7839.
16. Sommer L. H., t-Butylsilicon compounds and their production, Can. pat. 508128 (1954); РЖхим (1956), 17157.
17. Speier J. L., Webster J. A., Addition of trichlorsilane to pent-1-ene with peroxide initiators, J. Org. Chem. 21 (1956), 1044.
18. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H., Addition of silicon hydrides to olefinic double bonds, 2. Use of Group VIII metal catalysts, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), 974.
19. Щуковская Л. Л., Петров А. Д., Егоров Ю. П., ЖОХ 26 (1956), 3338.
20. Yamada S., Phenylchlorosilane, Japan. pat. 220 (1955); Chem. Abstr. (1956), 16852.

F. Дополнительная литература к главе 5

1. Erzeugung von Siliconen, Nature (London) 174 (1954), 1041; Ch. Zbtt. (1956), 11298.
2. First British silicone plant, Industr. Chemist. 30 (1954), 529; РЖхим (1956), 30180.
3. New uses for new silicones, Chem. Eng. News, Jan. (1957), 16.
4. Production of organic silicon compounds, Brit. pat. 741067 (1953); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-310.

G. Дополнительная литература к главе 6

1. Methods of separating diorganodihalogenosilanes from mixtures of the latter and organodihalogenosilanes, Brit. pat. 712059 (1954); J. Appl. Chem. 5 (1955), i-239; РЖхим (1956), 26724.
2. Hyde J. F., Separating chlorosilanes, U. S. pat. 2738359 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2020.
3. Kuriyagawa M., Mizutani Sh., Refining of dimethyldichlorosilane, Japan, pat. 219 (1955); Chem. Abstr. (1956), 16829.
4. Wagner G. H., Whitehead Wm. G., Resolving chlorosilane mixtures, U. S. pat. 2752379 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1246.

H. Дополнительная литература к главе 7

1. Андрианов К. А., Жданов А. А., Моргунова Е. Ф., Синтез дихлорфенилтриацетоксисилана и его оксипроизводных, ЖОХ 27 (1957), 156.
2. Андрианов К. А., Голубенко М. А., Реакции замещения хлора у дихлорметилдиметилхлорсилана и бис-(хлорметил)-метилхлорсилана на алкоксигруппы, ДАН СССР 112 (1957), 257.
3. Broge E. C., Methoxylation of siliceous materials, U. S. pat. 2736668 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8943.
4. Чжан Ин-янь, Непрерывные методы получения этилового эфира ортокремневой кислоты, Acta Chim. Sinica 21 (1955), 33; РЖхим (1956), 43218.
5. Долгов Б. Н., Харитонов Н. Р., Воронков М. Г., ЖОХ 24 (1954), 1169; Chem. Abstr. (1956), 4771.
6. Fertig J., Gerrard W., Herbst H., Interaction between phosphorus halides and alkoxytrimethylsilanes, J. Chem. Soc. (1957), 1488.
7. Gerrard W., Kilburn K. D., Correlation between reactivity of the 1-carbon atom in alcohols, and certain properties of alkoxysilanes, J. Chem. Soc. (1956), 1536; Chem. Abstr. (1957), 2586.

8. Goebel M. T., Activation and esterification of the surface of silica particles having surface silanol groups, U. S. pat. 2736669 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8944.
9. Henglein F. A., Niebergall H., Silyl- and polysilylchloral, Chem. Ztg. 80 (1956), 611; Chem. Abstr. (1957), 4267.
10. Henglein F. A., Scheinost K., Substituted silyl-derivatives of pectin and of glucose, Makromol. Chem. 21 (1956), 59.
11. Hyde J. F., Silane esters, U. S. pat. 2746982 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1246.
12. Jaćović M., Condensation products of methylchlorsilane with dihydroxybenzenes, Z. anorg. Chem. 288 (1956), 324.
13. Jenkner H., Oxidation of SiC_2H_5 to $SiOC_2H_5$ (stated by the author to be that of silanes to silicones), Z. Naturforsch. 11b (1956), 606.
14. Юрьев Ю. К., Еляков Т. Б., ЖОХ 27 (1957), 176.
15. Alkoxysilanes, Brit. pat. 751665 (1956); Chem. Abstr. (1956), 16177; U. S. pat. 2698861; Chem. Abstr. (1955), 4328.
16. Morgan C. R., Higher alkyl orthosilicates, Brit. pat. 703451 (1954); Chem. Abstr. (1955), 4011; J. Appl. chem. (1956), i-703.
17. Peppel W. J., Schiefelbein R. S., Orthosilicate esters of alkylthioalkanols, U. S. pat. 2752381 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2020.
18. Schwarz R., Kuchen W., Ether cleavage with silicon tetrachloride, Ber. 89 (1956), 169; Chem. Abstr. (1956), 14603.
19. Smith B. E. F., Tiganik L., (Uddeholms Aktiebolag) Chlorosilanes from alkoxysilanes, Шведск. пат. 153259 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1246.
20. Staudinger H., Hahn W., Spiro cyclic esters of silicic acid, DBR pat. 929189 (1955); Chem. Abstr. (1956), 4241; Ch. Zbtt. (1956), 6819.
21. Stierli R., Beitrag zur Kenntnis von Silicoäthern primärer aliphatischer Alkohole, Diss., techn. Wiss, ETH, Zürich, 1954; Schweiz. Buch, B55, № 2 (1955), 92; РЖхим (1956), 29108.
22. Sumrell G., Ham G. E., Preparation of esters by reaction of alkyl orthosilicates with organic acids, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 5573.
23. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Виноградов В. Л., Петерман Б. А., Исследование в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений, 6. О взаимодействии водородсодержащих алкил-(арил)-дихлорсиланов со спиртами, Известия АН СССР, ОХН (1956), 1269.
24. Шостаковский М. Ф., Кондратьев Х. И., Известия АН СССР, ОХН (1956), 811, Chem. Abstr. (1957), 3486.
25. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Беляев В. И., Исследования в области кислородсодержащих кремнеорганических соединений V. Получение кремнеорганических ацеталей, ЖОХ 26 (1956), 706.
26. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Комаров Н. В., ДАН АзССР 12 (1956), 177; Chem. Abstr. (1957), 2046.
27. Воронков М. Г., Лазарев А. Н., Байложин А. К., ЖОХ 26 (1956), 3072.
28. Yoshikawa M., Kawamatsu S., Polymers of butyl silicate, Japan. pat. 896 (1955); Chem. Abstr. (1956), 16178.
29. Zappel A., Reaction of chlorosilanes with benzaldehyde (giving siloxanes), J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 4228; Chem. Abstr. (1956), 7074; Ch. Zbtt. (1956), 11408.

I. Дополнительная литература к главе 8

11. Андрианов К. А., Рутовский Б. Н., Казакова А. А., ЖОХ 26 (1956), 267; Ch. Zbtt. (1956), 12243; Chem. Abstr. (1956), 13730.
12. Billy M., Action of ammonia on silicon tetrachloride, Compt. rend. 242 (1956), 137.

3. Чугунов В. С., ЖОХ 26 (1956), 2472.
4. Emeléus H., Onyszchuk M., Kuchen W., Some derivatives of monoiodomonomethylsilane, Z. anorg. Chem. 283 (1956), 74.
5. Fukukawa S., Preparation of methylphenylsilanediol, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 59 (1956), 1206.
6. Gilman H., Gerow C. W., Analogs of hexaphenylethane, V. Triphenylsilyltriphenylgermane, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 5823; Chem. Abstr. (1957), 2605.
7. Hizawa I., Nojimoto E., Synthesis of amino-derivatives of organochlorosilanes and their condensation products, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 59 (1956), 1445.
8. Jenkner H., Versuch zur Darstellung von Ammoniumalkylsilicofluoriden $[(NH_4)_2SiR_xF_{6-x}]$. Z. Naturforsch. 10b (1955), 721; РЖхим (1956), 47040.
9. Kantor S. W., Dimethylsilanediol, U. S. pat. 2717258 (1955); Chem. Abstr. (1956), 1893; Шведск. пат. 148217.
10. Keeber W. H., Post H. W., Silicoörganic compounds, XXXI. The chemistry of silica compounds containing phosphoruo; preliminary paper, J. Org. Chem. 21 (1956), 509; Chem. Abstr. (1957), 3440.
11. Kühn K., Verfahren zur Herstellung siliciumorganischer Verbindungen, DBR pat. 909153 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 7526; РЖхим (1956), 1801.
12. Kuchen W., Pseudo-Halogen derivatives of methylsilanes, Z. anorg. Chem. 288 (1956), 101.
13. Mac Diarmid A. G., Pseudo-halogen derivatives of monosilane, J. Inorg. Nuclear Chem. 2 (1956), 88.
14. Миронов В. Ф., Погонкина Н. А., Известия АН СССР, ОХН (1956), 707.
15. Piper T. S., Lemal D., Wilkinson G., Silyliron compound; a Fe—Si bond, Naturwiss. 43 (1956), 129.
16. Поваров Л. С., Синтез и свойства кремнийорганических соединений с силоксаноуглеродными, силазинуглеродными и силтиануглеродными звеньями, Автореф. канд. диссерт. Ин-т нефти АН СССР, РЖхим (1956), 22517.
17. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Кондратьев Х. И., Рогов В. М., ЖОХ 26 (1956), 3344.
18. Шостаковский М. Ф., Кондратьев Х. И., Известия АН СССР, ОХН (1956), 967.
19. Воронков М. Г., ЖОХ 25 (1955), 469.

К. Дополнительная литература к гл. 9

1. Chem. Ing. News 35, 6 (1957), 82.
2. «Organic» silanes, Mod. plast. (1956), 270.
3. Bailey D. L., Disproportionation of alkoxydisilyl hydrocarbons, U. S. pat. 2745860 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2021.
4. Bailey D. L., Shafer P. W., Wagner G. H., Chlorosilane disproportionation, Brit. pat. 755753 (1956); Chem. Abstr. (1957), 4414.
5. Brandmair F., Wannagat U., Examination of the silicon analogue of crystalviolet, 2 Z. anorg. Chem. 288 (1956), 91.
6. Brook A. G., Mauris R. J., Thermal rearrangement of silanecarboxylic esters, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), 971.
7. Brynolf S., Synthesis of some organosilicon alcohols, Acta Chem. Scand. 10 (1956), 883.
8. Brynolf S., Synthesis of some organosilicon alcohols, I. Acta Chem. Scand. 10 (1956), 1143.
9. Buncel E., Davies A. G., Preparation of Organoperoxysilanes, Chem. and Ind. (1956), 1052.
10. Burkhard Ch. A., Nitro derivatives of organosilanes, U. S. pat. 2756246 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2021.

11. Calas R., Duffant N., A trimethoxysilyloamine and a trimethoxysilyl ketone derived from 10-undecenoic acid, Rev. frac. corps gras 3 (1956), 5; Chem. Abstr. (1956), 12890.
12. Cooper G. D., Sulphochlorination of organosilicon compounds, J. Org. Chem. 21 (1956), 1214.
13. Чернышев Е. А., Долгая М. Е., Взаимодействие хлоралкилсиланхлоридов с ароматическими соединениями в присутствии металлического алюминия, ЖОХ 27 (1957), 48.
14. Deans F. B., Eaborn C., Organosilicon componuds, 19. Trimethyl-*p*-nitrophenylsilane, J. Chem. Soc. (1957), 498.
15. Bis-amino-alcoyl-siloxanes et leur chlorhydrates, Fr. pat. 1036716 (1953); Chimie et industrie 70 (1953), 924; РЖхим (1956), 7786.
16. Eaborn C., Jeffrey J. C., Organosilicon compounds, X. Kinetics of the Reaction between organosilylmethyl chlorides and iodide ion, J. Chem. Soc. (1954), 4266; РЖхим (1955), 48967; Chem. Abstr. (1956), 217; Ch. Zbtt. (1956), 2134.
17. Eaborn C., Jeffrey J. C., Organosilicon compounds, 18. Interaction of (aryldimethylsilyl)methyl chlorides and sodium ethoxide in ethanol J. Chem. Soc. (1957), 137.
18. Erickson Ch. E., Wagner G. H., Disproportionation of trisubstituted chlorosilanes, U. S. pat. 2735861 (1956); Chem. Abstr. (1956), 13986.
19. Frisch K. C., Kary R. M., Preparation of Pyrrylsilanes, J. Org. Chem. 21 (1956), 931.
20. Fritz G., Raabe B., Synthesis of organosilicon compounds, V. Thermal decomposition of tetramethyl- and tetraethylsilicon Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956), 149; Chem. Abstr. (1957), 4267.
21. George P. D., Thienylsubstituierte Polysiloxane, U. S. pat. 2640818 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 1462; Brit. pat. 695462 (1953).
22. Geyer A. M., Haszeldine R. N., Free-radical reactions with inorganic covalent hydrides: a route to polyfluoroalkylsilicon compounds, Nature 178 (1956), 808.
23. Gilman H., Lichtenwalter G., Preparation of some m-diphenylylsubstituted silicon compounds, J. Org. Chem. 21 (1956), 1307.
24. Grafstein D., Reaktionen von Allylsilanen mit Jod, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 6650; Ch. Zbtt. (1956), 11160; Chem. Abstr. (1956), 9282.
25. Chatt J., Williams A. A., The Si—C aromatic bond in polyphenylsilyl compounds: the acid strenghts of the series of acids p-Me_{4-n} Ph_{n-1} $SiC_6H_4CO_2H$, J. Chem. Soc. (1956), 688; Chem. Abstr. (1956), 8302.
26. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., О влиянии природы катализатора на течение реакции деструктивного галоидирования фенилхлорсиланов, ЖОХ 25 (1955), 1748.
27. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., ЖОХ 26 (1956), 568.
28. Jenkner H., Reaction of dichlorodiethylsilane with pure hydrogen peroxide in presence of ammonia, Z. Naturforsch. 11b (1956), 757.
29. Larsson E., Compounds with unsaturated groups bound to silicon, I. Allylethoxysilanes, Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Forh. 25 (1955), 60; Chem. Abstr. (1956), 16662.
30. Larsson E., Zur Kenntnis der Verbindungen mit siliziumgebundenen ungesättigten Gruppen, Kgl. Fysiograf Sälskap. Lund Forh. 25 (1955), 1; РЖхим (1956), 43216.
31. Kaesz H. D., Stone F. G. A., Conversion of methyltrichlorosilane into chloromethyl derivatives of silane, J. Chem. Soc. (1957), 1433.
32. Keeber W. H., Post H. W., Studies in silico-organic compounds, XXXI. The Chemistry of sila compounds containing phosphorus, J. org. Chem. 21 (1956), 509.
33. Kumada M., Yamaguchi M., Yamamoto Y., Nakajima J., Shina K., Synthesis of some methyldisilanes containing functional groups, J. Org. Chem. 21 (1956), 1264.

34. Миронов В. Ф., Петров А. Д., Погонкина М. А., Цианэтилирование кремнийорганических аминов, Известия АН СССР, ОХН (1955), 768.
35. Моцарев Г. В., Якубович А. Я., ЖОХ 26 (1956), 2692.
36. Noll J. E., Synthesis of silylmethyl thiocyanates and isothiocyanates, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 3149; РЖхим (1956), 29065; Chem. Abstr. (1956), 3216; Ch. Zbtt. (1956), 10445.
37. Oita K., Gilman H., Preparation of some derivatives of phenoxasilin, a silicon analogue of xanthene, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), 339.
38. Oita K., Gilman H., Some organosilicon compounds derived from aryl ethers, J. Org. Chem. 21 (1956), 1009.
39. Overberger C. G., Mulvaney J. E., Beringer F. M., Addition of thiols to vinyl silanes, J. Org. Chem. 21 (1956), 1311.
40. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Биску М., Известия АН СССР, ОХН (1956), 1445.
41. Петров А. Д., Никишин Г. И., Известия АН СССР, ОХН (1956), 233; Chem. Abstr. (1957), 2607.
42. Петров А. Д., Никишин Г. И., Известия АН СССР, ОХН (1956), 243.
43. Петров А. Д., Никишин Г. И., Сметанкина Н. П., Егоров Ю. П., Известия АН СССР, ОХН (1955), 86; Chem. Abstr. (1956), 12230.
44. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Снегова А. Д., ДАН СССР 112 (1957), 79.
45. Pines A. V., York E. R., Allylchlorosilanes, U. S. pat. 2736736 (1956); Chem. Abstr. (1956), 13986.
46. Russell G. A., Chlorination of dimethylphenylsilane, J. Org. Chem. 21 (1956), 1190.
47. Speier J. L., Silylating organic compounds, U. S. pat. 2746956 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1246.
48. Шихиев И. А., Шостаковский М. Ф., Комаров Н. В, ДАН АзССР 12 (1956), 533.
49. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Комаров Н. В., Исследование в области синтеза и превращений непредельных кремнеорганических соединений, 1. Синтез и превращения третичных кремнеорганических ацетиленовых спиртов, Известия АН СССР, ОХН (1956), 1271.
50. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Комаров Н. В., Известия АН СССР, ОХН (1956), 1493.
51. Dehydrochlorination of chloro(chloroalkyl)silanes, Brit. pat. 743968 (1953); J. appl. Chem. 6 (1956), ii-457.
52. Wagner G. H., (Chloroalkenyl) chlorosilanes, U. S. pat. 2735859 (1956); Chem. Abstr. (1956), 13986.
53. Wagner G. H., Dehydrochlorination of poly(chloroalkyl)-chlorosilanes, U. S. pat. 2737520 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2020.
54. Wagner G. H., Dehydrochlorination of poly (α-chlorovinyl) trichlorosilane, U. S. pat. 2737521 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2020.
55. Wagner G. H., Pines A. N., Dehydrochlorination of (chloroalkyl) chlorosilanes, U. S. pat. 2752380 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2020; Brit. pat. 743968 (1956).
56. Wannagat U., Brandmair F., Silicon analogues of crystal-violet, Z. anorg. Chem. 280 (1955), 223; Chem. Abstr. (1956), 7752.
57. Wiese H. K., Nelson J. F., Herstellung von Cyclodiensilanen, Fr. pat. 1102019 (1955); Ch. Zbtt. (1956), 12697.

L. Дополнительная литература к главе 10

1. Eaborn C., Aromatic reactivity, I. Effects of substituents on the acid cleavage of phenyltrimethylsilanes, J. Chem. Soc. (1956), 4858.
2. Gordon A. F., Phenyltrichlorosilane, U. S. pat. 2755295 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2033.

3. Chvalovský V., Bažant V., Organosilicon compounds, 12. Preparation of hexamethyldisiloxane by alkaline hydrolysis of an azeotropic mixture of trimethylchlorosilane and tetrachlorosilane, Chem. Listy 51 (1957), 108.
4. Phenylhalosilanes, Brit. pat. 749938 (1956).
5. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Чернышев Е. А., ЖОХ 26 (1956), 138.
6. Plueddemann E. P., Arylchlorosilane stabilization, U. S. pat. 2739165 (1956); Chem. Abstr. (1956), 15585.
7. Wagner G. A., Burnham M. N., Preparation of dichloroarylsilanes, Brit. pat. 738541 (1953); Chem. Abstr. (1956), 13992.

М. Дополнительная литература к главе 11

1. Bailey D. L., Silane disproportionation, U. S. pat. 2723983 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10125.
2. Bailey D. L., Silane disproportionation, U. S. pat. 2723984 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10125.
3. Bailey D. L., Silane disproportionation, U. S. pat. 2723985 (1955); Chem. Abstr. (1956), 10125.
4. Barry A. J., Gilkey J. W., Organochlorosilane pyrolysis, DBR pat. 870104 (1953); Chem. Abstr. (1956), 2655.
5. Батуев М. И., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д., Снегова А. Д., Известия АН СССР, ОХН (1956), 1420.
6. Rondestvedt Ch. S., Blanchard H. S., Arylation of unsaturated systems by free radicals, V. Phenylation of o-xylene, phenyltrimethylsilane, and benzotrifluoride. Interpretation of orientation phenomena in arylation of substituted benzenes, J. Org. Chem. 21 (1956), 229; Chem. Abstr. (1956), 15473.
7. Brook A. G., Organosilicon chemistry, Chemistry in Can. 7, № 9 (1955), 43; Chem. Abstr. (1956), 5515.
8. Eaborn C., Parker S. H., Organosilicon compounds, 20. Medium effects in the reaction between trimethylsilylmethylbenzoate ions and hydroxide ion, J. Chem. Soc. (1957), 955.
9. Fritz G., Higher chlorine-containing silicohydrocarbons from methylchlorosilanes, Z. Naturforsch. 12b (1957), 66.
10. Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Отношение к химическим реагентам связи кремний—углерод в α-алкенил- и β-алкенилсиланах, ЖОХ 25 (1955), 1128; РЖхим (1956), 47037.
11. Fritz G., A cyclic silicon hydrocarbon from $(CH_3)_3SiCl$, Z. Naturforsch. 12b (1957), 123.
12. Smart G. N. R., Gilman H., Otto H. W., Stereoisomeric tetra-*o*-tolylsilanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5193; Chem. Abstr. (1956), 6347; Ch. Zbtt. (1956), 4125; РЖхим (1956), 47038.
13. Sommer L. H., Bennett O. F., Stereochemistry of substitution at a silicon atom. Bridgehead organosilicon compounds, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), 1008.

О. Дополнительная литература к главе 13

1. Батуев М. И., Петров А. Д., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д., Оптическое исследование связи Si—H и особенности ее химического поведения в различных соединениях, Известия АН СССР, ОХН (1956), 1243.
2. Delhaye-Buisset M. B., Preparation and identification by Raman spectra of three chlorobromides of silicon (IV), Compt. rend. 244 (1957), 770.
3. Fehér F., Kuhlbörsch G., Blümcke A., Keller H., Lippert K., Preparation and Raman spectra of silicophosphoric esters, Ber. 90 (1957), 134.

4. Goodman L., Silverstein R. M., Shoolery J. N., Application of nuclear magnetic resonance spectra in structure determination of isomeric silicon halides, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 4493; Chem. Abstr. (1957), 3441.
5. Kakudo M., The crystal structure of 2,4-dihydroxy-2,4-dimethyl-2,4-disilapentane, Technol repts. Osaka Univ. 5 (1955), 211; Chem. Abstr. (1956), 9818.
6. Крешков А. П., Елинек В. И., Смиренкина И. П., Матвеев В. Д., ЖФХ 29 (1955), 368; Chem. Abstr. (1956), 16327.
7. Mathur R. M., Kanekar C. R., Diamagnetism of organosilicon compounds, Chemistry and Industry (1956), 767; Chem. Abstr. (1956), 16219.
8. Rexroad H. N., Howgate D. W., Gunton R. C., Ollom J. F., Mikrowellenspektrum und Molekularstruktur von $(CH_3)_3SiJ$, J. Chem. Physics 24 (1956), 625; Ch. Zbtt. (1956), 11145.
9. Smith B., Bond refractions, bond dispersions, and ring refractions in cyclopolymethylenesilanes, Acta Chem. Scand. 9 (1955), 1286; Chem. Abstr. (1956), 8270.
10. Schwab G. N., Grabmaier J., Simmler W., The structure of sym-tetra-tert-butylhexoxasilamantane $[(CH_3)_3CSi]_4O_6$, Z. physik. Chem. 6 (1956), 376; Chem. Abstr. (1956), 7539.
11. Voigt D., Magnetic rotatory power of some silicon derivatives, Compt. rend. 242 (1956), 2929; Chem. Abstr. (1956), 14285.

P. Дополнительная литература к главе 14

1. Åkerman E., Hydrolysis of trialkyl-phenoxysilanes, Acta. Chem. Scand. 10 (1956), 298; Chem. Abstr. (1956), 12616.
2. Андрианов К. А., Ганина Т. Н., Хрусталева Е. Н., Известия АН СССР, ОХН (1956), 798.
3. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов, Хим. пром. 9. Ch. Zbtt. (1956), 12017.
4. Андрианов К. А., Жданов А. А., Галина Т. М., Новые полимеры—полиорганометаллосилоксаны, Сообщение о научных работах членов Всесоюзн. хим. общества им. Д. И. Менделеева № 3, 2 (1955); РЖхим (1956), 47044.
5. Barry A. J., Siloxane-silicate compositions, U. S. pat. 2746926 (1956); Chem. Abstr. (1956), 15073.
6. Великова Н. А., Исследование в области циклических кремнеуглеводородов, Автореф. канд. диссерт. Ин-т органической химии АН СССР, 1955; РЖхим (1956), 22518.
7. Bidaud A. F., Processes for the preparation of siloxanes, Can. pat. 502128 (1954); РЖхим (1956), 20354.
8. Brooks M. C., Ewart R. H., Reaction products of glycols with vinyltrichlorosilane, U. S. pat. 2715135 (1955); Chem. Abstr. (1956), 2198.
9. Brooks M. C., Kuhns R. K., Vinyl chlorosilane-hydrogen sulfide reaktion products for use in rubber, U. S. pat. 2763674 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1642.
10. Bueche A. M., Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents, J. Polymer Sci. 15 (1955), 97; Chem. Abstr. (1955), 7931; РЖхим (1956), 4029.
11. Clark H. A., Organosilicon materials, Can. pat. 520302 (1956).
12. Clasen H., Kahles A., Polyorganosiloxanes, U. S. pat. 2757189 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1653.
13. Curry J. W., Synthese und Polymerisation von Vinyl und Wasserstoff am selben Siliciumatom enthaltenden Organosilanen, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 1686; Ch. Zbtt. (1956), 12242.
14. Decker R., Holz H., Substituted organic silicon polymers, DBR pat. 827256 (1952); Chem. Abstr. (1956), 605.

15. Bis-(triorganosilyl)amines, Brit. pat. 709691 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11481; J. Applied Chem. (1955), i-239; РЖхим (1956), 4844; U. S. pat. 2634283; Chem. Abstr. (1959), 2762.
16. Doyle Ch. D., Removal of hydrogen halide from organo-substituted polysiloxanes, Can. pat. 500485 (1954); РЖхим (1956), 27235.
17. Dunham M. L., Wagner G. H., High-pressure polymerization of alkylcyclotrisiloxanes, U. S. pat. 2759006 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2322.
18. Dunham M. L., Wagner H., High-pressure polymerization of dialkylcyclosiloxanes, U. S. pat. 2759007 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2322.
19. Dunham M. L., Wagner G. H., High-pressure polymerization of alkylcyclosiloxanes with acid catalysts, U. S. pat. 2759008 (1956); Chem. Abstr. (1957), 2323.
20. Eaborn C., Shaw R. A., Organosilicon compounds, XIV. The reaction between trisubstituted silanes and silver perchlorate, J. Chem. Soc. (1955), 2517; Chem. Abstr. (1956), 11300.
21. Elliott J. R., (Aminomethyl) siloxane compositions, U. S. pat. 2754311 (1956); Chem. Abstr. (1957), 4423.
22. Everest D. A., Hydrolysis and stability of trichlorogermane—comparison with similar compounds by carbon, silicon and tin, Research Correspondence, Suppl. to Research (London), 8 (1955), S61; Chem. Abstr. (1956), 9118.
23. Hydrolysis of organohalogenosilanes, Austral. pat. 161930 (1955); РЖхим (1956), 23466.
24. Gibbins S. G., Reactions of silane with triethylzincate anion and dibutylborate (1) anion. (Preparation of a silyl metallic compound and a silicon-boron bonded compound.) Diss. Abs. 16 (1956), 446.
25. Guillissen Cl. J., Gancberg A., Organopolysiloxane layers, U. S. pat. 2732320 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9038.
26. Guzmán G. M., Orbiso J. L., Organosilicon polymers, 4. Polysubstitution with ethyl orthosilicate, 5. Alkenylpolysiloxanes, Anal. real. soc. esp. fís. quím. 52 (1956), B739, 745. English summaries 739, 745.
27. Hizawa I., Silicone und deren Wärmebeständigkeit, Kinzoku (Metals) 23 (1953), 739; Ch. Zbtt. (1956), 2890; РЖхим (1956), 17532.
28. Hizawa J., Nojimoto E., Condensed organic siloxymethylene compounds, Japan. pat. 894 (1955); Chem. Abstr. (1957), 2021.
29. Hizawa J., Nojimoto E., Oily polysiloxanes having terminal trimethylsilyl groups, Japan. pat. 895 (1955); Chem. Abstr. (1957), 2021.
30. Hizawa I., Nojimoto E., Synthesis of alkyl and alkoxy-derivatives of hexachlorodisilylmethylene and their hydrolysis products, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 59 (1956), 1359.
31. Holdstock N. G., Ethanol miscible methyl phenylbutoxypolysiloxane, U. S. pat. 2714115 (1955); РЖхим (1956), 30735.
32. Hurd D. T., Osthoff R. C., Organopolysiloxane, U. S. pat. 2737506 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9054.
33. Hyde J. F., Organosiloxane, DBR pat. 841217 (1952); Ch. Zbtt. (1956), 9586.
34. Charlesby A., Viskosity measurements in branched silicones, J. Polymer Sci. 17 (1955), 379; РЖхим (1956), 23239.
35. Charlesby A., Änderungen in flüssigen Siliconpolymeren infolge hochenergetischer Bestrahlung. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A. 230 (1955), 120; Ch. Zbtt. (1956), 10957.
36. Hizawa, Maeda, Химия органических силиконов. Juki gosej kagaku kjokajsi, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan 13 (1955), 149; РЖхим (1956), 43213.
37. Ходаков Ю. П., К вопросу о силоксанах. Труды московского авиац. ин-та 52 (1955), 35; РЖхим (1956), 35922.
38. Хуан Чжи-тан, Ван Бао-жень, Сунь Шу-мэнь, Октаметилцик-

лотетрасилоксан, Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. sinica 21 (1955), 69; РЖхим (1956), 43219.
39. Inaba: Свойства и применение полиорганосилоксанов, 1. Puras tikkusu, Japan Plastics 5 (1954), 32; РЖхим (1956), 48703.
40. Ingram G. B., Silicones, Tranc. Plastics Inst. 23 (1955), 258. Discussion 272; Ch. Zbtt. (1956), 7670.
41. Joerges-Heyden M., Markgraf H. G., Mikuradse A., Ulbrich R., Physical properties of methyl siloxanes, Z. Naturforsch. 10a (1955), 10; Chem. Abstr. (1956), 11748.
42. Kahlert M., Knopp E., Verfahren zur Gewinunug von Dioxodisiloxan, DBR pat. 6631 (1954); РЖхим (1956), 30261.
43. Коршак В. В., Петров А. Д., Матвеева Н. Г., Миронов В. Ф., ЖОХ 26 (1956), 1209.
44. Kruerke N., Über Darstellung und Eigenschaften der Borosiloxane, Diss., Naturwiss. F., München 1953; Dtsch. Nationalbibliogr. B (1955), № 11, 807; РЖхим (1956), 29107.
45. Kumada M., Kuriyagawa M., Alkylalkoxydisilane, Japan. pat. 7223 (1954); Chem. Abstr. (1956), 10125.
46. Kumada M., Kuriyagawa M., Hexaalkyldisilanes, Japan. pat. 7222 (1954); Chem. Abstr. (1956), 10125.
47. Kumada M., Kuriyagawa M., Hexaalkyldisiloxanes, Japan. pat. 5625 (1954); Chem. Abstr. (1956), 5725.
48. Linville R. C., Organopolysiloxanes stabilized with organophosphorus compounds, U. S. pat. 2739952 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9784.
49. McGregor R. R., Warrick E. L., Organo-silicon compositions and methods of making them. Can. pat. 501847 (1954); РЖхим (1956), 27234.
50. de Masy F., Herstellung von Siliciumorganischen Verbindungen, Franc. pat. 980680 (1951); Ch. Zbtt. (1956), 8768.
51. Merker R. L., Association and Entanglement in high Polymers, I. Effect on viscometric Properties of dimethylpolysiloxanes, J. Polymer, Sci. 22 (1956), 353.
52. Merker R. L., Noll J. E., Methacryloxymethyl and acryloxymethyl silicones, J. Org. Chem. 21 (1956), 1537.
53. Organosilicon polymers, Brit. pat. 746193 (1956).
54. Physical Society exhibition—Irradiation apparatus, Rubb. J. 130 (1956), 599.
55. Silicones, Brit. pat. 712697 (1954); Chem. Abstr. (1956), 1074.
56. Müller R., Kahlert M., Körner E., Jäger R., Bläh-, Treib und Schaummittel, DBR pat. 8283 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 11578.
57. Nakamuta M., Viscosity of concentrated polymer solutions, IV. Reinvestigation of the viscosity—concentration relations of linear dimethylpolysiloxane solutions, J. Chem. Soc. Japan 77 (1956), 570; Chem. Abstr. (1956), 14317.
58. Nakamuta M., Viscosity of concentrated polymer solutions, III. Toluene solution of the linear dimethylpolysiloxane of low polymerization degree, J. Chem. Soc. Japan. 76 (1955), 1279; Chem. Abstr. (1956), 6876.
59. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Щуковская Е., Термическая теломеризация метилдихлорсилана с олефинами, ДАН СССР 112 (1957), 271.
60. Noll W., Silicone-Konstitution, Eigenschaften, Synthese, Umschau 55 (1955), 353; РЖхим (1956), 14365.
61. Ôkawara R., Alkoxyalkylpolysiloxanes, 1. Ethoxyethylpolysiloxanes. Bull. Soc. Chem. Japan 25 (1954), 428; РЖхим (1955), 52082; Chem. Abstr. (1956), 162.
62. Ôkawara R., Ethylisopropoxypolysiloxanes, Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954), 582; Chem. Abstr. (1956), 162.
63. Ôkawara R., Hotta S., Shimura T., Lower members of die-

thoxycyclopolysiloxanes from diethoxydichlorosilane, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955), 541; Chem. Abstr. (1956), 11939.
64. Pike R. M., Bailey D. L., Copolymerisation of vinylsiloxanes with organic vinyl monomers, J. Polymer Sci. 22 (1956), 55.
65. Reuther H., Rosenbaum E., Die kryoskopische Konstante von Oktamethylcyclotetrasiloxan, Chem. Techn. 7 (1955), 424; Chem. Abstr. (1955), 15386; Chem. Abstr. (1956), 47.
66. Salzberg P. L., Berry K. L., Kieselsäure enhaltende Polymere, U. S. pat. 2692868 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 1749.
67. Schwenker W. A., Hydrolysis of organohalogenosilanes, U. S. pat. 2758124 (1956); Chem. Abstr. (1957), 760.
68. Соколов Н. Н., Акимова С. М., Циклические органические силоксаны. 2. Этилхлорциклосилоксаны, ЖОХ 26 (1956), 2276.
69. Соколов Н. Н., Андрианов К. А., Акимова С. М., Исследования в области органоциклосилоксанов. I. Метилхлорциклосилоксаны, ЖОХ 26 (1956) 933.
70. Sommer L. H., Fluorosilanes, U. S. pat. 2713063 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5742.
71. Sommer L. H., Perfectionnements aux aminosiloxanes, Fr. pat. 1072503 (1954); Chimie et industrie 74 (1955), 96; РЖхим (1956), 30736.
72. Sommer L. H., Perfectionnement aux cetosiloxanes, Fr. pat. 1072504 (1954); Chimie et industrie 74 (1955), 96; РЖхим (1956), 20355.
73. Herstellung von Siliconen, Fr. pat. 1060387 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 2323.
74. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Поваров Л. С., ДАН СССР 109 (1956), 332.
75. Воронков М. Г., Худобин Ю. Ф., Гексаалкилдисиланы, ЖОХ 26 (1954), 584.
76. Воронков М. Г., Худобин Ю. Ф., Известия АН СССР, ОХН (1956), 713.
77. Alkoxy, aryloxy and acyloxy methylpolysiloxanes, Brit. pat. 707564 (1954); Chem. Abstr. (1954), 11839; Rubber Abstr. 32 (1954), 367; РЖхим (1956), 2295.
78. Hydrolysis of organic silicon compounds, Brit. pat. 740534 (1951); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-224.
79. Manufacture of poly-alkoxy-, poly-aryloxy or poly-acyloxy-siloxanes, Brit. pat. 707587 (1954); Rubber Abstr. 32 (1954), 367; РЖхим (1956), 2295.
80. Wardlaw W., Bradley D. C., Organic compounds of the metals, Endeavour 14 (1955), 140; РЖхим (1956), 16114.
81. Warrick E. L., Piccoli W. A., Stark F. O., Melt viskosities of dimethylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 5017; Chem. Abstr. (1956), 2244.
82. Weigel F., Knoll K., Verfahren zur Herstellung von Silazanen, DBR pat. 901174 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 3579; РЖхим (1956), 17676.
83. Weigel F. Cyclic organosilicon compounds, II. Ring size and reactivity in the alkali-catalyzed hydrolysis of silanes, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 6015; Chem. Abstr. (1955), 14767; РЖхим (1956), 3945.
84. Wiberg E., Kanzler K. H., Herstellung von Alumosiliconen, DBR pat. 937557 (1956); Ch. Zbtt. (1956), 7375.

R. Дополнительная литература к главе 15, раздел А

1. Titandioxydpigment, Brit. pat. 743630 (1956); Ch. Zbtt. (1956), 7944.
2. Silicones in packaging, Packaging 36, 292 (1954), 42; РЖхим (1956), 11145.
3. Tire release agent, Chem. Eng. (1956), 152.
4. Arnett L. M., Bechtold M. F., Benson R. E., Silica powders having organophobic properties, U. S. pat. 2728732 (1955); Chem. Abstr. (1956), 5950.

5. Bunnell R. H., Siloxane water-proofing composition of superior permanency, U. S. pat. 2679495 (1954); РЖхим (1956), 48885.
6. Caroselli R. F., Treatment of glass fibers with colloidal silica, U. S. pat. 2754221 (1956); Chem. Abstr. (1956), 15043.
7. Ford R. A., Use of silicones in the textile industry, Am. Dyestuff Reptr. 45, Proc. Am. Assoc. Textile Chemists Colorists (1956), 377; Chem. Abstr. (1956), 12487.
8. Gagarine D. M., Repokes H., Water-repellent treatment of textiles, U. S. pat. 2750305 (1956); Chem. Abstr. (1956), 13469.
9. Hyde J. F., Verfahren zur Wasserabsstosendmachen von Gegenständen, DBR pat. 889046 (1953); РЖхим (1956), 45046.
10. Iler R. K., Surface-modified siliceous particles, U. S. pat. 2739074 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11564.
11. Iler R. K., Surface-modified siliceous particles, U. S. pat. 2739075 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11564.
12. Iler R. K., Surface-modified siliceous particles, U. S. pat. 2739076 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11565.
13. Iler R. K., Surface-modified siliceous particles, U. S. pat. 2739077 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11565.
14. Iler R. K., Surface-modified siliceous particles, U. S. pat. 2739078 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11565.
15. Kariya H., Das wasserabstossede Siliconharz «Everlit», Kinzoku (Metals) 23 (1953), 742; Ch. Zbtt. (1956), 2603.
16. Lanning F. C., The effectiveness of silicones as water repellents when applied to various types of brick, Trans. Kansas. Acad. Sci. 58 (1955); Chem. Abstr. (1956), 11633.
17. Pech J., Písky pro elektrotechniku, Elektrotechnický obzor (1956), 180.
18. Solomon M. M., Water-repellent compositions for textiles and paper, U. S. pat. 2757152 (1956); Chem. Abstr. (1956), 14240.
19. Stebleton L. F., Method of removing a siloxane resinous coating from a tin surface, U. S. pat. 2710843 (1955); РЖхим (1956), 34153.
20. Ticozzi R., Water-repellent silicones in the textile industry, Tinctoria 52 (1955), 429; Chem. Abstr. (1956), 9746.
21. Wagner G. H., Coated silica powder, U. S. pat. 2705206 (1955); РЖхим (1956), 34144.
22. Weltzlen J. W., Hauschild G., Silicones and their use in textile finishing, Melliand Textilber. 37 (1956), 695; Chem. Abstr. (1956), 13448.
23. Wessel H., Silikonfilme auf Glasoberflächen, I. Silikattechnik 6 (1955), 1, 3; РЖхим (1956), 48711.

S. Дополнительная литература к главе 15, раздел В

1. Paint media from silicon esters, Austral. pat. 154835 (1954); РЖхим (1956) 34130.
2. Emblem H. G., Methods of hydrolysis of ethylsilicate, Industrial Chemist (1957), 55.
3. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Милштейн И. М., Тетраацилоксисиланы в органическом синтезе, VII. Кремнеангидриды непредельных одноосновных органических кислот в синтезе непредельных кетонов ряда бензола, тиофена и селенофена, ЖОХ 26 (1956), 3194.
4. Юрьев Ю. К., Еляков Е. Б., Высокосов А. Н., Тетраацилоксисиланы в синтезе α,β-непредельных кислот: I. Синтез коричной кислоты, ЖОХ 26 (1956), 926.
5. Юрьев Ю. К., Садовая Н. К., ЖОХ 26 (1956), 930.
6. Krejci J. C., Herstellung eines als Kautschukfüllstoff und Verstärker besonders geeigneten Russes, U. S. pat. 2632713 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 878.

7. Merker R. L., Zisman Wm. A., Organic orthosilicates as oxidation inhibitors for synthetic greases, U. S. pat. 2735816 (1956); Chem. Abstr. (1956), 9736.
8. Sumrell G., Ham G. E., Preparation of esters from the reaction of alkyl orthosilicates with organic acids, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 5573; Chem. Abstr. (1957), 2536.

T. Дополнительная литература к главе 15, раздел C

1. Die Rezepturmässige Verwendbarkeit der Silicone in der Dermatologie, Dtsch. Apothek. Ztg. 96 (1956), 634.
2. Fast-acting Silicone defoamer, Chem. Eng. 63, 12 (1956), 150.
3. Agens M. C., Organopolysiloxane lubricants, U. S. pat. 2742428 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11012.
4. Баклаστов А. М., Григорьев В. А., Пром. энерг. 11 (1956), 1; Chem. Abstr. (1956), 17521.
5. Bernhard P., Die Silikone—ihr Wesen und ihre praktische Anwendung. Technische Rundschau 47, № 45 (1955), 17, 19; РЖхим (1956), 48704.
6. Healy N., Drilling fluid containing water-soluble silicones, U. S. pat. 2726207 (1955); Chem. Abstr. (1956), 9729.
7. Hotten B. W., Poly (siloxyglycol) lubricating greases U. S. pat. 2756212 (1956); Chem. Abstr. (1956), 16102.
8. King L. F., Pattenden W. C., Water-resistant soda-base lubricating greases, U. S. pat. 2731417 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8200.
9. Monaghan J. E., Silicones in the rubber industry, Rubber and Plast. Age 36, № 5 (1955), 285, 287; РЖхим (1956), 8078.
10. Pawlowski W., Mladechi J., Oleje i zywice alkoksy i aryloxysiloksanowe. Alkoxy- a aryloxy siloxanové oleje a pryskyřice, Przem. chem. XII, 36 (1956), 687.
11. Runing E. A., Silicones in industry, Industr. Recorder 4, № 3 (1955), 204; РЖхим (1956), 33989.
12. Saigo S., Lubricating grease containing a nonvolatile silicone, Japan. pat. 8685 (1954); Chem. Abstr. (1956), 10396.
13. Simons P., Moschel H., Noll W., Heat-transfer agents, U. S. pat. 2742433 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11563.
14. Stamm H., Arens H., Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen von Polysiloxanen, DBR pat. 900018 (1953); Ch. Zbtt. (1954), 5407; РЖхим (1956), 23922.
15. Torricelli G., Die selbstlöslichen Schellacke und ihre Verwendung zur Herstellung von flüssigen Wachsen und Bodenpflegemitteln, Ind. Vernice-Lack- u. Farben.-Chem 9 (1955), 309, 10 (1956), 3; Ch. Zbtt. (1956), 10813.
16. Tucker P. E., Watson F. W., Silicon-Wachspolituren. Grundsätzliches zur Rezeptur, Manufact. Chemist. 26 (1955), 536; Ch. Zbtt. (1956), 10342.
17. Volkmann R. J., Baecker H. J., Organosiloxane emulsions, U. S. pat. 2755194 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1652.
18. Weyenberg D. R., Vinyl containing organosiloxane fluids, U. S. pat. 2714099 (1955); РЖхим (1956), 30734.
19. Weyer D. E., Silicones. Mod. Plast. Encycl. issue 33, № 1A (1955), 616, 618; РЖхим (1956), 48712.

U. Дополнительная литература к главе 15, раздел D

1. Chem. Eng. 64, 1 (1957), 146.
2. Angew. Chem. (1956), 285.
3. Nový katalysátor pro silikonový kaučuk, Revue des produits chimique 59 (1956), 495.
4. Sulfur-vulcanisable silicone rubber, Rubber and Plast. Age 36 (1955), 99; РЖхим (1956), 2141.

5. Bitner C. L., Dunham M. L., Carbon black filled silicone rubber, Div. Rubb. Chem., Am. Chem. Soc., Meet. Atlantic City, Sept. (1956), 19.
6. Method of preparing organopolysiloxane elastomers, Brit. pat. 718905 (1954); Rubber Abstr. 33 (1955), 115; РЖхим (1956), 2174.
7. Bueche A. N., Investigation of the theory of rubber elasticity using irradiate polydimethylsiloxanes, J. Polymer Sci. 19 (1956), 297.
8. Burniston R. L., Silicone elastomers. Applications in the electrical industry, Electr. rev. 155 (1954), 753; РЖхим (1956), 11060.
9. Herstellung von Deckschichten auf elastischen Massen oder Metallen, Fr. pat. 1075808 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 13866.
10. Crandell Wm. H., Evaluation of silicone rubber modified with Teflon, Rubber India 8, № 2 (1956); 25, № 4, 25; Chem. Abstr. (1956), 15115.
11. Deasy J. J., White B. B., Compounding silicone rubber for minimum shrinkage, Rev. Rubb. Chem., Am. Chem. Soc., Meet. Atlantic City, Sept. (1956), 19.
12. Dickmann N. G., Organosiloxane elastomers containing boron compounds, U. S. pat. 2721857 (1955); Chem. Abstr. (1956), 3794.
13. Adhesive compositions, Austral. pat. 159211 (1954); РЖхим (1955), 53700; дополнение к пат. 162085 (1955); РЖхим (1956), 11253.
14. Method of producing siloxane elastomers using dichlorobenzoyl peroxyde, U. S. pat. 2723966 (1955).
15. Process for causing silicone rubber to adhere to metal. Brit. pat. 725506 (1955); Rubber Abstr. 33 (1955), 256; РЖхим (1956), 37548; Ch. Zbtt. (1956), 4863.
16. Dunham M. L., Bailey D. L., Mixer R. Y., New curing system for silicone rubber, Rubber World 75 (1956), 134; Rubber Age 100 (1956), 79.
17. Fabre R., Les elastomères silicones, Rev. gén. caount. 33 (1956), 232 328.
18. Fife J. G., Vulkanisierbare Mischung aus Organosiloxanelastomeren, Fr. pat. 1077756 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 7100.
19. Fockedey G., Vom synthetischen Kautschuk zu den Siliconen, Fermentatio (Gand) (1955), 190; Ch. Zbtt. (1956), 7949.
20. Low shrinkage silicone rubbers, Rubber World 134 (1956), 286; Rubber Age 79 (1956), 317.
21. Silicone rubber. Brit. pat. 744246 (1953); J. Appl. Chem. 7 (1957), i-53.
22. Hauser R. L., Walker C. A., Kilbovrne F. L., Swelling of silicone elastomers. Ind. Eng. Chem. 48 (1956), 1202; J. Appl. Chem. 7 (1957), i-50.
23. Flexible electric cables for use at high temperatures, Brit. pat. 743396 (1956).
24. Hyde J. F., Herstellung elastomerer Polysiloxane, U. S. pat. 2571039 (1951); Ch. Zbtt. (1956), 3163.
25. Irby G. S., Reinforcement of silicone rubber with teflon, Rubb. Plast. Age 37 (1956), 105.
26. Irby G. S., Tear-resistant silicone rubber, Mat. and Meth. 42 (1955), 106; РЖхим (1956), 44793.
27. Johannsen R. S., Caoutchoucs de silicone, Fr. pat. 1072769 (1954); Chimie et Industrie 73 (1955), 314; РЖхим (1956), 2173.
28. Kidokovo, Ochasi, Kavadzumi, Gonoi, Свойства и применение японских силиконовых каучуков, Tosiba rebju, Toshiba Rev. 9, № 10, (1954), 967; РЖхим (1956), 2139.
29. Kilbourne F. L., Moroney Th. S., Coating of silicone-rubber articles, U. S. pat. 2764505 (1956); Chem. Abstr. (1957), 4040.
30. Lane F. W., Verbesserung des Glanzes und der hydrophoben Eigenschaften weisser, calcinierter, hydrophiler anorganischer (besonders TiO_2-) Pigmente, U. S. pat. 2615006 (1952); Ch. Zbtt. (1956), 872.
31. Leonard N. C., Low-adhesion silicone-containing chewing gum, U. S. pat. 2761782 (1956); Chem. Abstr. (1956), 17259.

32. Lewis F. M., Lawton E. J., Vulcanization of silicone rubber by high-energy electrons, U. S. pat. 2763609 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1642.
33. Lorenz J. H., Dunham M. L., Properties and uses of a new vinylcontaining silicone rubber, Rubber World 134 (1956), 75; Rubber Age 79 (1956), 100.
34. Marohesini G., Gregoretti G., Lombardi L., Silicone rubber for the electrical insulation of cables, Sci. Abs. 59B (1956), abs. 595.
35. Siloxane elastomers, Brit. pat. 743950 (1956); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-467.
36. Siloxane elastomers, Brit. pat. 750534 (1956); Chem. Abstr. (1956), 16170.
37. Moxness S. K., Silicone rubber: properties, forming, applications, Product. Eng. 27 (1956), 173.
38. Oburger, Die Klebung mit Silikonen, Österr. Maschinenmarkt 8 (1953), 383; РЖхим (1956), 23773.
39. Pfeifer Ch. W., Caoutchoucs de silicone régénérée, Fr. pat. 1070585 (1954); Rev. gén. caoutchouc. 32 (1955), 586; РЖхим (1956), 37549.
40. Polemann G., Biological compatibility of silicone rubber in experimental animals, Klin. Wochschr. 33 (1955), 1011; Chem. Abstr. (1956), 4543.
41. Polmanteer K. E., Koch R. J., Sulfur vulcanization of vinyl-substituted polysiloxanes, Ind. Eng. Chem. 49 (1957), 49; Chem. Abstr. (1957), 4753.
42. Safford M. M., Hurd D. T., Elastic organopolysiloxanes prepared with the aid of boron hydride, DBR pat. 885312 (1953); Chem. Abstr. (1957), 1642.
43. Safford M. M., Hurd D. T., Herstellung von Siloxangummi, Шведск. пат. 142988 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 10611.
44. Sears D. S., Reaction product of silicon monoxide and ammonia and rubber compositions containing the same, U. S. pat. 2666754 (1954); РЖхим (1956), 5175.
45. Sherppard H. R., Croop E. J., Gainer G. C., Electron vulkanisation of silicon rubber, Chem. Eng. News 34 (1956), 2374.
46. Short L. B., Application of silicone rubber insulated sins and cables, Rubb. Plast. Age 36 (1955), 671; 37 (1956), 41.
47. Smith-Johannsen R., Elastic polysiloxane compositions, U. S. pat. 2744878 (1955); Chem. Abstr. (1956), 16170.
48. Smith-Johannsen R., Silicone rubber with preaged carbon black, U. S. pat. 2711399 (1955); РЖхим (1956), 44825.
49. Smith-Johannsen R., Siliconkautschuk, Belg. pat. 517466 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 11302.
50. Talcoft Th. D., Stabilized organosilicon elastomers, U. S. pat. 2759904 (1956); Chem. Abstr. (1957), 4750.
51. Silicone Rubber compound, Rubb. Age N. Y. 79 (1956), 128; Rubb. World 134 (1956), 127.
52. Warrick E. L., Can. pat. 520308 (1956).
53. Warrick E. L., Curing siloxane elastomers containing halogenated aliphatic radicals with polyamines, U. S. pat. 2728743 (1955).
54. Warrick E. L., Herstellen von Überzügen aus Organopolysiloxanen DBR pat. 921792 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 6251.
55. Warrick E. L., Organosiloxane elastomers with improved heat stability, U. S. pat. 2723964 (1955); Chem. Abstr. (1956), 9056.
56. Warrick E. L., Siloxane elastomers containing zinc oxide or zinc peroxide and silica, U. S. pat. 2718512 (1955); Chem. Abstr. (1956), 3795.

V. Дополнительная литература к главе 15, раздел Е

1. Adams N. M., Film-forming compositions for shaping of metals, U. S. pat. 2739128 (1956); Chem. Abstr. (1956), 10396.

2. Андрианов К. А., Калитоянский В. И., Электричество 4 (1955), 62.
3. Insulating varnish, Chem. Eng. 63, 12 (1956), 144.
V 4. New silicone yields void-free insulation, Chem. Eng. 63, (1956), 146; Take the solvents from Silicones, Chem. Eng. News (1956), 5764.
5. Silane finishes, Chem. Eng. News (1957), 90.
6. Silicone assist, Chem. Eng. News (1956), 6154.
7. Silicone finish, Chem. Eng. Apr. (1956), 148.
8. Baudin J., Autres résines d'alkyl silicones, Techn. et applic. pétrole 10, 118 (1955), 4145, 4148; РЖхим (1956), 48707.
9. Beduneau H., Les silicones a groups organiques functionnels, Rev. prod. chim. 59 (1956), 471.
10. Alkyd resins, Austral. pat. 163900 (1955); РЖхим (1956), 44977.
11. Bieфeld L. P., Coating glass fibers with unsaturated polysiloxanolate and article produced thereby, U. S. pat. 2683097 (1954); РЖхим (1956), 8309.
12. Clark H. A., Mischung aus Glimmer, Fr. pat. 1073050 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 9006.
13. Clark H. A., Stabilized organosilicon resins, U. S. pat. 2755261 (1956); Chem. Abstr. (1956), 15122.
14. Clark H. A., Treatment of siloxane resines, Brit. pat. 699661 (1953); J. Appl. Chem. 4 (1954), 289; РЖхим (1956), 20812.
15. Claver-Salas M., Las siliconas. Sus notables propiedades y aplicationes, Metalurgia yeléctr. 19 (1955), 89; РЖхим (1956), 17531.
16. Conning J., Kretschmer H. E., Isolieren elektrischer Leiter, Brit. pat. 622413 (1949); Ch. Zbtt. (1956), 2278.
17. Dale A., It's simpler with silicones, Technique (Montréal), 30 (1955), 56; РЖхим (1956), 14366.
18. Dexter J. F., American Usage of Silicone Insulation, Electrical Times (1956).
19. Hirsch A., Phenyl ethyl siloxane resins, U. S. pat. 2749326 (1956); Chem. Abstr. (1956), 14265.
20. Ingram G. B., Silicones, Trans. and J. Plast. Inst. 23 (1955), 258; РЖхим (1956), 48702.
21. Johannson O. K., Heat resistant insulating materials, Can. pat. 503077 (1954); РЖхим (1956), 30738.
22. Kauppi T. A., Neuere Entwicklungen der Silicone, Austral. Plastics 11, 118 (1955), 27; 11, 120 (1955), 6, 7, 9, 11, 12; Ch. Zbtt. (1956), 9043.
23. Kauppi T. A., New developments in silicones, Machine Design. 26 (1954), 117, РЖхим (1956), 20663.
24. Kauppi T. A., Silicones. Mod. Plast. Encycl. Issue 33 (1955), 193; РЖхим (1956), 48706.
25. Kauppi T. A., Silicones; Mod. Plast. 32, № 1A (1954), 537; РЖхим (1956), 5217.
26. Koblitz F. F., Hilden J. G., Siloxane-resin interlayers for laminated glass, U. S. pat. 2760893 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1652.
27. Kraus W., Kubens R., Neue Untersuchungen über Aushärtung von Siliconharzen, Svenska Plast För Tek. Medd. № 15 (1956), 11.
28. Kress B. H., Silicone-alkyd coating compositions, U. S. pat. 2735825 (1956); Chem. Abstr. (1956), 8228; Ch. Zbtt. (1956), 12408.
29. Kronstein M., Untersuchung von filmbildenden Stoffen, 2. Mitt. Uber katalytisches Festwerden, Paint Varnish Product. 41 (1951), 17; Ch. Zbtt. (1956), 11078.
30. Mathes K. N., Curing of hydrocarbon-substituted polysiloxane resins, Can. pat. 500486 (1954); РЖхим (1956), 27233.
31. Curing of completely condensed thermosetting organosiloxanes, Brit. pat. 741065 (1953); J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-343; Ch. Zbtt. (1956), 11859.
32. Silicone resins, Brit. pat. 743312 (1956); J. Appl. Chem. 7 (1957), i-68.

33. Millar R. L., Alkyd-silicone coating compositions, U. S. pat. 2724704 (1955); Chem. Abstr. (1956), 6072.
34. Miller D. C. R., Silicone resins as plastic materials, Canad. Plast. (1955), 36, 51; РЖхим (1956), 30659.
35. Moorhead K. W., Organosilicon-modified phenol-aldehyde resins, U. S. pat. 2755269 (1956); Chem. Abstr. (1957), 1660.
36. Nowak P., Erfahrungen mit Silikonen in der Elektrotechnik, Elektrotechn. Z. B7 (1955), 354; РЖхим (1956), 48705.
37. Petze C. L., Silicone alloys-new engineering materials, Mod. Plastics 33 (1956), 207, 210, 212, 214, 219, 223; J. Appl. Chem. 6 (1956), ii-474.
38. Peyrat P. P., Dumoulin L. J., Isoliermaterial, Fr. pat. 983527 (1951); Ch. Zbtt. (1956), 2278.
39. Pigg J. C., Bopp C. D., Sisman O., Robinson C. C., The Effect of Reactor Irradiation on Electrical Insulation, Communication and Electronics (1956), 717.
40. Pike R. M., Bailey D. L., Copolymerisation of vinyl siloxanes with organic vinyl monomers, Rubber Age 79 (1956), 308.
41. Rochow E. G., Pressmassen zur Herstellung von Formkörpern, DBR pat. 910225 (1954); Ch. Zbtt. (1954), 10115; РЖхим (1956), 30737.
42. Seymour R. B., Grundierung für Schutzüberzüge, Org. Finishing 14, № 3 (1953), 9; Ch. Zbtt. (1956), 11572.
43. Shih W. Y., Silicone resins, Chemistry (Taiwan) (1956), 61; Chem. Abstr. (1957), 1641.
44. Schnurrbusch R., Die Bedeutung Siliziumorganischen Verbindungen als Zwischenharze für glasfaserverstärkte Kunststoffe, Plaste u. Kautschuk 4 (1957), 45.
45. Smith L. P., Silicones as engineering materials: electrical, mechanical and chemical applications, Engineering 179, № 4665 (1955), 789; РЖхим (1956), 11143.
46. Smith E. J., Siloxane resins, Can. pat. 497892 (1953); РЖхим (1956), 45047.
47. Thomas F. L., Safety glass laminate containing transparent filler for silicone resines, U. S. pat. 2756171 (1956); Chem. Abstr. (1956), 16065.
48. Torricelli G., Untersuchung der Bindemittel und Pigmente für hochhitzebeständige Anstriche, Amer. Paint. J. 38, 6 (1953), 19; Ch. Zbtt. (1956), 10813.
49. Herstellung Organopolysiloxane enthaltender Alkydharze, Fr. pat. 1073878 (1954); Ch. Zbtt. (1956), 9046.
50. Vorbereitung von hochpolymeren, in Lösungsmitteln unlöslichen Organopolysiloxanen für die Lackfabrikation, Fr. pat. 1044304 (1953); Ch. Zbtt. (1956), 10813.
51. Whitn R. W., Heat-resistant siloxane coatings, U. S. pat. 2743192 (1956); Chem. Abstr. (1956), 11686.

Y. Дополнительная литература к главе 15, раздел F

1. Bauerschmitt A., Béné R., Quelques notions concernant les silicones. La liason Si-O, Chimie, Toxicologie, Bull. Assoc. diplômés microbiol. Fac. Pharmac. Nancy 39 (1955), 3; РЖхим (1956), 43442.
2. Müller R., Silicones, XXXI. Silicones in pharmacy, therapy and cosmetology, Pharmazie 9 (1954), 949; Chem. Abstr. (1956), 17328.
3. Polemann G., Biological compatibility of silicone rubber in experimental animals, Klin. Wochschr. 33 (1955), 1011; Chem. Abstr. (1956), 4543.
4. Schwab G. M., Wahl B., Structure of silicic acid occurring in organisms, Naturwiss. 43 (1956), 513.
5. Schwarz R., Baronetzky E., Ein chemischer Beitrag zum Silicoseproblem, Angew. Chem. (1956), 573.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автометилирование 90
Азеотропные смеси галоидсиланов 102 сл.
Азосоединения кремнийорганические 147
Азот, определение в кремнийорганических соединениях 219
Алкенилсиланы 144, 266, 267, 268
Алкенилсилоксаны 374
Алкилалкоксисиланы 54, 276
  гидролиз 17
Алкиламиносиланы 130, 148, 334
Алкиламинотриалкилсиланы 133
Алкиламинотрифенилсиланы 131
Алкилгалоидсиланы
  анализ 214
  промышленное производство 98 сл.
  прямой синтез 66
  свойства 102, 108, 419
  термическая стойкость 200
Алкилгидросилоксаны 280
Алкилирование
  алкокси- и ароксигалоидсиланов 52
  галоидсиланов 40, 52, 58
  — со связью Si—H 95 сл.
  — углеводородами 90
  гексахлордисилана 52
  кремния диалкиловыми эфирами 96
  литийорганическими соединениями 64
  метилхлорсиланов 89
  ортокремневых эфиров 122
  полихлорсиланов с расщеплением связи Si—Si 96
  по методу Гриньяра 58
  ртутьорганическими соединениями 53
  тетрахлорсилана 53
  тетраэтоксисилана 53
  трихлорсилана 52
  хлоралкилхлорсиланов 143
  хлорэтоксисиланов 62
  хлорэфиров ортокремневой кислоты 54
  цинкорганическими соединениями 52
Алкилнитрит, реакция с $SiCl_4$ 118
Алкилполисилоксанбораты 293 см. Силилбораны
Алкилсилазаны 272
Алкилсиланы
  инфракрасные спектры 246
  пиролиз 166
  свойства 417, 432
Алкилсилиллитий 64
Алкилсилилсульфаты 282
Алкилтрибромсиланы 70
Алкилтрихлорсиланы 130
Алкилтриэтоксисиланы
  переэтерификация полиэтиленгликолем 270
Алкилфторсиланы 221, 419
Алкоксиалкилсиланы 155
  свойства 424
Алкоксиалкоксисилан 40
Алкоксиаминосиланы 291
Алкоксигалоидсиланы, алкилирование 52
Алкоксигруппы, определение в кремнийорганических соединениях 220
Алкоксиметилсиланы 155
Алкоксиполисилоксаны 125
Алкоксисиланы 413
  в синтезе Гриньяра 61, 63
  в синтезе смешанных ангидридов ортокремневой кислоты 120
  инфракрасные спектры 245
  ненасыщенные 267
  получение полимерных эфиров 125
  смешанные 115
Алкокситрихлорсилан, пиролиз 50
Алкоксихлорсиланы, получение полимерных эфиров 125
Аллилдиметилэтоксисилан, расщепление иодом 170
Аллилсиланы 60, 249
Аллилсилоксаны 269
Аллилтрихлорсилан 82, 164
  присоединение галоидсиланов 94
Аллилтриэтоксисилан 268
Альдегиды кремнийорганические 160
Алюминия окись 369, 370, 379
Алюмогидрид лития 43, 132
Алюмосилоксаны 387
Амиды силилкарбоновых кислот 159

Аминирование галоидалкилсиланов 147
Аминоалкилсиланы 130, 148, 334
Аминоалкилсилоксаны 149
Аминоалкоксисиланы 129
Аминоарилсиланы 146 сл.
Аминометилтриметилсилан 147
Аминопроизводные кремнийорганические 26
Аминосиланы 26, 130 сл.
инфракрасные спектры 243
Аминофенилсиланы 147
Аммонолиз
алкилтрихлорсиланов 130
галоидсиланов 128
Анализ кремнийорганических соединений 210 сл.
количественный 211 сл.
определение заместителей 225
— функциональных групп 220 сл.
физико-химические методы 223
Ангидриды ортокремневой кислоты смешанные 120 сл., 318, 326
Антисептики кремнийорганические 153, 155
Арилалкоксисиланы 17, 54
N-Ариламиносиланы 148
Арилгалоидсиланы
анализ 214
прямой синтез 66
термическая стойкость 200
Арилирование
галоидсиланов 40, 95, 198
ортокремневых эфиров 122
хлорэфиров ортокремневой кислоты 54
Арилметилсиланы, рефракция 228
Арилсиланы
инфракрасные спектры 249
нитрование 173
Арилсульфонилалкилсиланы 151
Арилтиоалкилсиланы 151
Ароксигалоидсиланы, алкилирование 52
Ароксиполисилоксаны 125
Ароксисиланы 413
свойства 424
смешанные 115
Ассоциация
силанолов 135, 136
дисилоксандиола 137
Ацетали
кремнийорганические 136
синтез с помощью ортокремневых эфиров 127
Ацетилацетонаты кремния 184
Ацетилен, присоединение галоидсиланов 94
Ацетиленирование галоидсиланов 56
Ацетиленовые производные силанов 60
Ацетоксиалкилсиланы 153
1,3-*бис*-(Ацетоксиметил)-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан 272
Ацетоксиметилсилоксаны 179
1,3-*бис*-(Ацетоксиметил)-тетраметилдисилоксан 272
Ацетонитрил при разделении галоидсиланов 106
Ацидиметрическое определение кремния 214
Ацилоксисиланы 120, 291
свойства 426

Бензилирование фторосиликата натрия 62
Бензилсилан, расщепление щелочами 178
Бензилтриметилсилан, расщепление щелочами 178
Бензилтрифенилсилан, расщепление щелочами 178
Бензилфенилэтилсиланол 134, 209
Бензилэтилсиландиол 136
Бензоила перекись 372 сл.
Бензоилацетона кремниевые соединения 184
Бензоилацетофенона кремниевые соединения 184
Борсодержащие кремнийорганические соединения 121, 141, 237, 294
Бромалкилсиланы 143
Бромирование
алкилсиланов в присутствии хлора 143
фенилтрихлорсилана 144
9-Бром-9-триметилсилилфлуорен, нитрование 173
Бутадиен, присоединение галоидсиланов 93
трет-Бутоксисиламины 129

Взвешивание кремнийорганических соединений 211
Винилзамещенные силаны 201
Винилсиланы 164
инфракрасные спектры 248
Винилсилоксаны 365
Винилтриметилсилан 202
Винилтрихлорсилан 70, 81, 94, 164
Винилхлорсиланы 163, 164
Винилциклогексен-3, присоединение галоидсиланов 93
Воска полировочные 338
Восстановление
галоидсиланов 43
гексахлордисилоксана 45
дисилоксана 46
нитроарилсиланов 146, 145
Вулканизаторы силиконовых эластомеров 372

Вулканизация силиконовых эластомеров 372, 376
Вюрца синтез четырехзамещенных силанов 54
Вяжущие кремнийорганические 319
Вязкость
метилсиликоновых жидкостей 330, 331
силоксановых полимеров 250 сл.
температурный коэффициент ТКВ 253, 330, 436, 438, 440

Галогенирование
галоидсиланов 142 сл.
кремнийорганических соединений 187
ортокремневых эфиров 125
связи Si—H 196
силанов 39, 142 сл.
Галогенхлорсиланы 241
Галогены, определение в кремнийорганических соединениях 214
Галоидалкилсиланы
аминирование 147
дегидрогалогенирование 163
расщепление хлористым алюминием 171
Галоидалкилы в прямом синтезе галоидалкилсиланов 70, 78
Галоидалкоксисиланы, алкилирование по Гриньяру 58, 62
Галоидарилсиланы 144
Галоидарилы в прямом синтезе галоидарилсиланов 71, 78
Галоиддейтеросиланы 242
Галоидполисиланы 259
этерификация 113
Галоидполисилоксаны, этерификация 113
Галоидсиланы 45, 236
азеотропные смеси 102 сл.
алкилирование 40, 52, 58, 95 сл.
аммонолиз 128
арилирование 40, 95, 198
ацетилирование 56
восстановление 43
в синтезе силаминов 128
— — смешанных ангидридов ортокремневой кислоты 120
действие $AlCl_3$ и B 266
комплексы с пиридином 211
методы получения 74 сл.
непредельные 81 сл.
предельные 78 сл.
присоединение к непредельным соединениям 92
реакционная способность 197
свойства 417
этерификация 185
— окисью этилена 115
Галоидсилоксаны 50
Гексаалкилдисиланы 55
Гексаалкилдисилоксан 55
Гексаалкоксидисилазаны 129
Гексаалкоксидисилоксан 110
Гексаарилдисилоксаны 55
Гексабифенилдисилан 262
Гексабутоксидисилоксан 124
Гексадецен, присоединение галоидсиланов 93
Гексаиоддисилан 48
Гексаметилдисилазан 128, 132
Гексаметилдисилан 52
Гексаметилдисилоксан 107, 132, 139, 156, 223, 277, 328, 404
действие олеума 121
расщепление NaOH 178
хлорирование 143
Гексаметилциклотрисилоксан 231, 236, 254
Гексаметилциклотрисилтиан 273
Гекса-*трет*-бутоксидисилоксан 129
Гекса-*трет*-бутоксициклотрисилазан 133
Гексафенилдисилазан 129, 131
Гексафенилдисилан 55, 259, 260
устойчивость 220
Гексафенилдисилоксан 55, 132, 134
Гексафенилциклотрисилазан 130
Гексахлордисилазан 128
Гексахлордисилан 47, 49, 55 236
алкилирование 52
Гексахлордисилгексен 94
Гексахлордисилметилен 70, 71, 82
Гексахлордисилоксан 55, 138
аммонолиз 128
реакция с ацетилацетоном 184
Гексахлордисилэтилен 71, 94
Гексахлорциклотрисилметилен 82
Гексаэтилдисилазан 131
Гексаэтилдисилан 55, 182
Гексаэтилдисилоксан 171
Гексаэтинилдисилоксан 268
Гексаэтоксидисилан 126
Гексен-1, присоединение галоидсиланов 93
Гексенилтрихлорсилан 94
Гель метилсиликоновый 339
Гемолиз 104
Гептаметилдисилазан 148
Германийсодержащие кремнийорганические соединения 141
Гетероциклические группировки в кремнийорганических соединениях 65
Гетероциклы кремнийорганические 60, 265
Гидравлические жидкости 316, 330, 342
Гидразоны кетосиланов 162

Гидразосоединения кремнийорганические 147
Гидрид лития 43
Гидриды кремния см. Силаны
Гидрирование ненасыщенных силанов 165
Гидрогенизация деструктивная тетраэтил- и фенилтриэтилсилана 182
Гидроксильные группы, определение в кремнийорганических соединениях 220
Гидролиз
алкилалкоксисиланов 17, 124
алкоксисиланов 124, 134
арилалкоксисиланов 17
ацеталей кремнийорганических 136
галоидсиланов 40, 51, 134
дисилоксанов 41
кремнийорганических мономеров 276
— — изолированных 277
— — смеси 276
связи Si—H 186
связи Si—Si 261
силазанов 273
силалкиленов 263
силаминов 134
силанов 38, 40
силилфосфатов 121
тетраалкоксисиланов 110, 124
трифенилфторсилана 186
хлорсилалкиленовых полимеров 265
хлорсиланов 174
хлорэфиров 124
Гидролизующиеся группы 274
Гидрофобизация 285 сл., 327, 339
бумаги 289, 302, 406
керамики 300
кожи 304
медицинского оборудования 406
способы осуществления 299 сл.
стекла 299, 339, 406
строительных материалов 295, 300
текстиля 303
Гидрофобизирующие средства 129, 132, 264, 273, 288 сл., 354, 445
способы применения 299
Гидрохинон, этерификация $SiCl_4$ 115
Гликолевый эфир ортокремневой кислоты, комплекс с метилатом натрия 187
Глицериды
переэтерификация низших тетраэфиров 117
этерификация четыреххлористого кремния 112
Гриньяра реактивы 57 сл., 181
Гриньяра синтез 16
двухстадийный 57
одностадийный 63
промышленный 98, 99 сл.

Двуокись кремния, аэрогель 325, 351, 354, 367, 368, 375, 379, 381
Дегидратация триэтилсиланола 135
Дегидрогалогенирование
галоидалкилсиланов 163
хлорэтилтрихлорсилана 81
Дегидрохлорирование алкилгалоидсиланов 164, 259
Дейтерирование
галоидсиланов 43
силанов 41
Дейтеродисиланы 237
Дейтеросиланы 237, 241
Декаэтилциклопентасилоксан 254
Демпферные жидкости 339
Деполимеризация силоксанов 283
Диазометан, действие на хлорсиланы 144
α,ω-Диалкоксиполидиалкилсилоксаны 293
Диаллилдихлорсилан 82
Диаллилсиландиол 136
Диаллилсилоксан 269
Диамагнитные свойства 237
диметилсилоксанов 257
α,ω-Диаминометилполисилоксаны 293
α,ω-Диаминополиалкилсилазаны 272
Диатомит 368
Дибензилдихлорсилан 260
Дибромфенилтетраметилдисилоксан 159
Дибромфенилтрихлорсилан 144
Дибутиламинотри-(*о*-толил)-силан 131
Дибутилсиландиол 136, 231
Ди-*трет*-бутоксидисиландиамин 129
Дивинилдиметилсилан 269
Дивинилдихлорсилан 70, 81
Дивинилсилоксан 269
Диизонитрил кремнийорганический 139
Дикетонаты кремния 184
п-Диметиламинофенилсиланы 146
Диметилдибутоксисилан 137
Диметилдифторсилан 197
Диметилдихлорсилан 55, 76, 97, 361
симметричный 73
химически чистый 114
Диметилдиэтоксисилан 63
Диметилполисилоксаны 300, 303, 358, 365
гибкость цепей 360
термическая стойкость 360 сл.
Диметилсиландиол 136
Диметилсилилсерные эфиры 354

Диметилсилоксаны
диэлектрические свойства 257
линейные 250
циклические 231, 253, 361
Диметилэтилендиоксисилан 270
Дипольные моменты 236, 238, 254
силанолов 135
Дипропилсиландиол 136, 231
Дисилазаны 22
Дисилалкилены 94
Дисиланол 135
Дисиланы 41, 64
гексазамещенные 59
замещенные 261
Дисилилалкилсульфиды 150
Дисилилметилены 64
Дисилоксандиолы 137
Дисилоксаны 40, 176, 209
восстановление 46
гексазамещенные 59
Диспергаторы 316
Диспропорционирование
алкилхлорсиланов 166
диметилдиацетоксисилана 107
ортокремневых эфиров 126
тетраалкоксисилана и $SiCl_4$ 114
тетрабутоксисилана 114
тиоцианохлорсиланов 139
триметилалкоксисилана и $SiCl_4$ 107
фенилсиланов и фенилхлорсиланов 167
хлоралкоксисиланов 114, 126
Дитолилдихлорсилан 260
Дитолилсиландиол 136
Дифенилдихлорсилан 59, 74, 167, 260, 329
разделение 108
расщепление 170, 172
Дифенилдиэтилдипропилдисилан 220
Дифенилдиэтилсилан 182
Дифенилдиэтоксисилан 62
Дифенилсиландиол 136, 137
Дифтордихлорсилан 50, 114
Дихлорвинилтрихлорсилан 94
Дихлорметилметилдихлорсилан 143
α,ω-Дихлорметилполисилоксаны 292
Дихлорсилан 49
Дихлортетраметилдисилилметилен 266
Диэлектрические константы силоксанов 135, 225
Диэлектрические свойства диметилсилоксанов 257
Диэтилдихлорсилан, частичная этерификация 114
Диэтилметилхлорсиланы 168
Диэтилсиландиол 136, 137, 231
Диэфирносиликоновые смазки 349
Длина связей 232 сл.
Додекаметилциклогексасилан 260
Додецилтрихлорсилан 98

Единицы течения 253

Жидкости
гидравлические 316, 330, 342
демпферные 339
для холодильных ванн 314
силиконовые 327 сл., 339 сл.
эфирные 315

Загустители
кремнийорганические 325
силиконовых жидкостей 261, 347 сл., 357
Замазки силиконовые 349
термостойкие для стекла 324
уплотняющие 350
упругие 384, 407
Зауера номенклатура кремнийорганических соединений 21
Защитные покрытия силиконовые 326, 396
Зубные цементы силиконовые 409

Изобутилен, присоединение галоидсиланов 93
Изобутилтриэтоксисилан, гидролиз 124
Изомерия нитроарилсиланов 145, 146
Изонитрилы кремнийорганические 139
Изотиоцианаты кремнийорганические 139
Изотопное замещение силанов 41
Изотопы кремния 237
Индуктивный эффект 208
Инсектициды кремнийорганические 273
Инфракрасная спектроскопия 237
алкилсиланов 246, 248
алкоксисиланов 245
аминосиланов 243
силанов 239
силоксанов 224
Иодалкилсиланы 143
Иодсиланы 45, 141
«Ионность» связи Si—C 188 сл., 199
Ионные связи кремния 188 сл., 199

Карбид кремния 216
Карбоксиалкилсиланы см. Силилалкилкарбоновые кислоты
Карбоксиарилсиланы см. Силиларилкарбоновые кислоты
Катализаторы
запекания пленок 398
полимеризации силоксанов 362, 363
прямого синтеза алкил- и арилгалоидсиланов 67
Каучуки силиконовые см. Силиконовые эластомеры

Кварц плавленный и спеченный 308
Кетали 127
Кетоны кремнийорганические 127, 160
Кетосиланы 161, 162
Кетоэфиры кремнийорганические 161
Киппинга видоизмененный синтез Гриньяра 59
—номенклатура кремнийорганических соединений 21
Клеящие цементы 318
Ковикон 409
Колориметрическое определение кремния 212
Комплексные соединения кремния 146, 184 сл.
Конденсация
в присутствии Na, см. Синтез Вюрца
лаковых смол 385
термическая 386
щелочная 386
Консистентные смазки и пасты 347 сл.
свойства 355, 446
Контактные массы в прямом синтезе 66 сл.
в кипящем слое 76
методы приготовления 68
неподвижные 75
перемешиваемые 75
регенерация 72
составы 66
Корковое литье 337
Косметические средства 410
Крезол, этерификация SiS_2 116
Крекинг высших алифатических галоидсиланов 97
Кремнемолибденовая синь 212
Кремнефтористый натрий, этерификация 117
Кремний
валентность 184
двуокись 307, 325, 375, 379, 381
двухвалентный 188
изотопы 237
ионный характер связей 188 сл.
количественное определение 211
образование двойной связи 193
реакция с хлором 46
свойства 183 сл.
связь с неуглеродистыми атомами 194 сл.
— — углеродом 198 сл.
содержание в растениях 401
соединения с ковалентной связью 37 сл.
субхлорид 49
четырехбромистый 48
четыреххлористый см. Четыреххлористый кремний
элементарный в прямом синтезе органических соединений 66 сл.
энергия связей 189, 190
Кремнийорганические кислоты, этерификация 271
Кремнийорганические материалы, поверхностно-активные свойства 285
Кремнийорганические соединения
анализ см. Анализ кремнийорганических соединений
в медицине 405
металлсодержащие 27, 139
методы получения 52 сл.
— разложения 211 сл.
мышьяковые 141
окисление 200, 213
оптически активные 199
практическое использование 285 сл. 401 сл.
расщепление 169 сл.
свободная энергия 195
с метиленовым мостиком 56, 59
структурные особенности 191
с фениленовым мостиком 56, 59
сурьмяные 141
теплота горения 190
термическая стойкость 199
токсичность 403
физические методы исследования 237 сл.
физиологические свойства 401 сл.
фосфорсодержащие 141, 151 сл.
энтальпия 135, 195
энтропия 135, 195
Ксиленол, этерификация SiS_2 116

Лаки
силиконовые 19, 385
защитные 325, 396
электроизоляционные 393
Лаковые силиконовые смолы 385, 419
Лактоны кремнийорганические 163
Лечебное действие кремнийорганических соединений 405
Литий
алюмогидрид 43, 132
гидрид 43
стеарат 348, 355 сл.
Литийорганические соединения в синтезе алкилсиланов 40, 64
Литтон 345
Литье по выплавляемым моделям 320
Люминесцентные материалы 308

Магнийорганические соединения 57 сл.
Мази силиконовые в дерматологии 409
Масла силиконовые 279, 327 сл.
для диффузионных насосов 346

Медицинское оборудование, обработка силиконами 405
Межатомные расстояния в связях Si—C и Si—Cl 192
Металлиловые кремневые эфиры 268
Металлилсилоксаны 269
Метилацетоксисиланы 291
Метилбромсиланы 236
2-Метилбутен-2, присоединение галоидсиланов 93
[illegible]лбутоксисиланы, температуры кипения 104
[illegible]лвинилсилоксан 269
[illegible]тилгептен-1, присоединение галоидсиланов 93
Метилгидросилоксаны 302, 303, 304, 327, 410
Метилдихлорсилан 73, 289
бис-(Метилдихлорсилил)-хлорбензол 96
Метилирование
диметилдихлорсилана 90
метилтрихлорсилана 89, 90, 100
Метилметоксисиланы 290
Метилполисилоксаны 17, 179, 244, 404, 405, 409
Метилсиликонат натрия 295, 301, 303, 305
Метилсиликоновые жидкости (масла) 330 сл.
вязкость 330, 436
добавка к воскам 338
линейные 328
производство 328
разветвленные 328, 329
свойства 340, 342 сл., 436
смазочные свойства 335, 340
стойкость 328, 332, 336
температурный коэффициент вязкости 330
Метилсиликоновые пасты 336, 351 сл.
свойства 352, 446
Метилсиликоновые смазки и пасты 347 сл.
Метилсиликоновый гель 399
Метилсилметилены 255
Метилсилоксандиол 137
Метилсилоксаны 224, 279, 281, 294, 328
линейные 250, 251
хлорирование 143
Метилсилфениленовые полимеры 265
Метилтрибутоксисилан
диспропорционирование 114
Метилтрифторсилан
стойкость к гидролизу 197
Метилтрихлорсилан 73, 97, 289
диспропорционирование 114
химически чистый 114
Метилтриэтоксисилан 63
Метилфенилдиэтоксисилан 98
Метилфенилполисилоксаны 174, 396
Метилфенилсиликоновые жидкости (масло) 339 сл.
применение 339 сл., 406
производство 329
свойства 440
смазки 339 сл.
стойкость 344 сл.
Метилфенилсилоксаны 225, 329, 336, 339 и сл., 348, 354, 365, 407
Метилфторсиланы, температуры кипения 105, 419
Метилхлорбутоксисиланы 114
Метилхлордисиланы 103
Метилхлорсиланы 17, 61, 67, 78 сл., 385, 407
отгонка 61
повышение степени алкилирования 88
применение 289
промышленный синтез по Гриньяру 99
прямой синтез в трубчатом реакторе 76
тепловой эффект образования 86
Метилхлорсилоксаны 292
Метилэтоксисиланы 62, 290
отгонка 61
разделение 63, 108
температуры кипения 104, 424
Метоксиорганосиланы 403
Метоксисиланы 104
2-Метокси-3-трифенилсилилнафталин 175
n-Метоксифенилтриметилсилан, расщепление хлорной кислотой 173
Метоксихлорсиланы 236
Метосилоксаны 30
Минерализация кремнийорганических соединений
гидролизом 211, 215
окислением 213, 215
сожжением 212, 216
сплавлением с флюсами 212
Молекулярная рефракция 223
Молекулярный вес полисилоксанов 256
Мышьяковые кремнийорганические соединения 141

Наполнители силиконовых эластомеров 366, 381
Наркойль 345
Нафталин, присоединение галоидсиланов 93
Ненасыщенные силаны 163
полимеризация 165

Неотражающее стекло 308
Нитрид кремния 128
Нитрилы при разделении метилхлорсиланов 106
Нитрование
арилсиланов 173
9-бром-9-триметилсилилфлуорена 173
кремнийорганических соединений 145
Нитротетрафенилсиланы 145
Номенклатура кремнийорганических соединений 21 сл.
радикалов 22
Норпинен, присоединение галоидсиланов 93
Нуклеофильное замещение 178, 179, 180
Нуклеофильное расщепление органосиланов серной кислотой 177
Нуклеофильные реагенты 195, 203

Окисление
алкилсиланов 134
кремнийорганических соединений 200, 213
метилсилоксанов 182
эфиров кремневой кислоты 125
Окса-аза номенклатура 21, 28, 30
Оксасилметилены 30
Оксиалкилсиланы 153
Оксиалкилсилоксаны 153
бис-(Оксиметил)-диметилсилан 153
Оксиметилсилоксаны, расщепление щелочами 179
Оксимы кетосиланов 162
Оксинитрид кремния 128
Оксипроизводные кремнийорганические см. Силанолы
Оксисоединения, этерификация четыреххлористого кремния 112
9-Окси-9-триметилсилилфлуорен 182
Оксифенилсиланы 153, 155
Оксифенилтриметилсилан 154
Оксосинтез кремнийорагнических альдегидов 160
Октаалкоксисилан 110
Октадецен-1, присоединение галоидсиланов 93
Октадецилтрихлорсилан 298
Октадецилтриэтоксисилан 298
Октаметилспиро-(5,5-)пентасилоксан 254, 255
Октаметилциклотетрасилоксан 236, 362, 363
Октафенилтетрасилан 187, 260
Октахлортрисилан 259
Октахлортрисилоксан 138
аминирование 131
Октен-1, присоединение галоидсиланов 93
Октен-2, присоединение галоидсиланов 93
Октойль 345
Олефины
присоединение галоидсиланов 92
— к силанолам 119
Оптически активные кремнийорганические соединения 199
Органические заместители, определение 225
Органополисиланы 259
Органосилоксаны
высокомолекулярные линейные 360 см.
определение функциональности 221
Ориентация полисилоксанов на поверхности 288
Ориентирующее влияние триалкилсилильного радикала 145, 146
Ортокремневая кислота
смешанные ангидриды с органическими кислотами 120
— — с минеральными кислотами 121
— эфиры 115
2-хлорэтиловый эфир 115
хлорэфиры 54
этиловый эфир 16
эфиры 109 сл.
Ортокремневые эфиры
комбинация с пластмассами 317 сл.
комплексы с многоатомными спиртами 187
Ортокремневые эфиры
вяжущие для стекла 318, 319
методы получения 109 сл.
— — взаимодействием спирта с Mg_2Si 117
— — из алкилнитрила и $SiCl_4$ 118
— — переэтерификацией низших тетраэфиров 116
— — присоединением непредельных соединений 119
— — прямым синтезом 117
— — этерификацией $SiCl_4$ 109 сл.
модификация пластмасс 317
непредельные 316, 317
обработка строительных материалов 19, 326
— текстиля 19, 319
применение 307 сл.
реакции 122 сл.
смешанные 115
устойчивость к влаге воздуха 123
фторэфиры 114
Отвердители силиконовых лаков 121
Охлаждающие жидкости 314

Парахлорфенилсиланы 59
Парахор 230
Пасты силиконовые 336, 351, 408
Пеногасители силиконовые 19, 261, 264, 314, 333 сл., 408
1,1,3,5,5-Пента-(диэтиламино)-1,3,5-трихлортрисилоксан 131
Пентафенилхлордисилан, гидролиз 135
Пентахлордисилметилен 82
Пентен-1, присоединение галоидсиланов 93
Пентен-2, присоединение галоидсиланов 93
Переаминирование N-алкилсиламинов 133
Перегруппировки
алкилхлорсиланов при пиролизе 167
силоксанов 121, 281, 327, 329
Переэтерификация
алкоксисиланов 186, 270
низших тетраэфиров 116
Перфторолефины, конденсация с алкенилсиланом 144
Пигменты для лаковых смол 375, 398 сл.
β-Пинен, присоединение галоидсиланов 93
Пиперидинхлорсиланы 130
Пиридилгалоидсиланы 71
Пиролиз
алкилсиланов 166
алкокситрихлорсилана 50
тетраалкилсиланов 166
Пирролхлорсиланы 130
Пластификаторы 316
Пластмассы
модификация ортокремневыми эфирами 317
силиконами 411
Пленки кремнийорганические
защитные 285, 296, 325, 398, 405
нанесение сухой смазкой 305
свойства 306
Показатели преломления 228, 418 сл.
Полиалкоксисиланы 414
Полиалкоксисилоксаны 414
Полибутоксисилоксаны 315
Поливиниловый спирт, введение кремнийорганических заместителей 267
Полигалоидсиланы 46, 51
Полигидросилоксаны 327
Полидиметилсиланы 55
Поликонденсация силанолов 274
Полимеризация
алкенилсиланов 266
катализаторы 362, 363
ненасыщенных силанов 165
Полимеризация
непредельных ортокремневых эфиров 317
полисилоксанов с олефиновыми радикалами 268
силоксанов 362
Полимеры кремнийорганические 193, 258 сл.
несилоксановые 258 сл.
номенклатура 33
полисилметиленовые 262
силалкиленовые 262
силариленовые 265, 329 сл.
силоксановые 244 сл., 250 сл., 258 сл., 274, 360 сл.
токсичность 404
углеродные с кремнийорганическим заместителем 266
физико-химические исследования 250 сл.
Полиметилгидросилоксаны 327, 442
Полиметилсиланы 261
Полиорганосилоксаны линейные 244 360
Полировочные составы 338
Полисиланы 258, 416
арилирование 199
Полисилметилены 262
Полисилоксаны 193, 194, 360 сл.
линейные 360
молекулярный вес 256
свойства 428
с непредельными радикалами 268
физико-хим. исследования 250
циклические 244, 362
Полихлорсиланы 48
алкилирование с расщеплением связи Si—Si 96
Полихлорсилметилен 70
Полициклические кремнийорганические соединения 25
Полициклосилоксаны 25
Полимерные эфиры кремневых кислот 110, 117, 123 сл., 270, 271, 315
Прессматериалы кремнийорганические 316, 396
Проба на желатинизацию 222, 223
Продерна 409
Пропилен, присоединение галоидсиланов 93
Пропилтрихлорсилан, хлорирование 143
Пропитывающие составы силиконовые 19, 319, 326
Просилоксан 40, 41
Прямой синтез кремнийорганических соединений 66 сл., 78, 100, 117
аппаратурное оформление 74
в присутствии водорода 72

Прямой синтез кремнийорганических соединений в присутствии
— — галогена 73
— — инертного газа 73
— — хлористого водорода 73
катализаторы 66 сл.
— регенерация 72
механизм реакции 84
под давлением 78
условия реакции 77
эфиров ортокремневой кислоты 117

Радикалы кремнийсодержащие, номенклатура 22, 23
Разделение
силиконовых мономеров 102 сл.
метилхлорсиланов 103
химическими методами 103, 105
физическими методами 106
Разрыв связи Si—C 169 сл., 181
Расщепление арилсиланов
галогенами 169
кислотами 172
натрием и калием 180
основаниями 178
реактивом Гриньяра 180, 181
хлоридами металлов 170
хлористым водородом 173
Резорцин, этерификация $SiCl_4$ 115
Рентгенографические исследования 231
Рефрактометрия 223, 227
Руффа реакция 45

Свободная энергия кремнийорганических соединений 195
Свободные радикалы кремнийорганические 199
Связь
Si—алкил 176, 178, 180, 246
Si—аллил 249
Si—арил 169 сл., 180, 249
Si—винил 179, 248
Si—галоген 241
Si—CN 246
Si—D 241
Si—H 239
Si—O 242, 244, 245, 246, 254
Si—OH 242, 246
Селеноортокремневые эфиры 119
Силазаны 22, 128, 272, 288, 291
действие кислот 132
свойства 418
Силазулон 409
Силалкиленовые полимеры 262, 263, 264
Силалактоны 163
Силалканы 32
Силалкены 32
Силалкидные смолы 390 сл., 401
Силалкины 32
Силамины 31, 128 сл., 129, 291
конденсация 272
свойства 132
Силан 21, 41, 45
инфракрасные спектры 239
реакции 41
свойства 417
Силандиамины 26, 129
Силандиолы 26, 136
Силанметилены (Силметилены) 31
Силанолы 26, 51, 118
инфракрасные спектры 242, 246
поликонденсация 274
получение 133 сл.
свойства 427
Силаноляты 136, 363, 364
Силантиолы 138
Силантриолы 26
Силанфенилены 31
Силаны
ацетиленовые производные 60
бромзамещенные 237
ненасыщенные 60, 163, 165, 201
присоединение к ацетилену 164
свойства 198 сл.
синтез 42 сл.
четырехзамещенные 198, 432
Силариленовые полимеры 262, 264
Силарены 32
Силикагель гидрофобизированный 291, 304
Силикоз 401, 404
Силиколипин 401
Силикон-алкидные смолы 388, 389
Силикониевый ион 176, 207
«Силиконовая» кислота 17
Силиконовые жидкости см. Метилсиликоновые и метилфенилсиликоновые жидкости
Силиконовые лаки см. Лаки силиконовые
Силиконовые консистентные с
347 сл.
Силиконов. пасты 336, 347 сл., 35
Силиконовые теплоносители см. лоносители
Силиконовые эластомеры 358
виды изделий 384
вулканизаторы 372
вулканизация 376
методы получения 360
наполнители 366, 381
переработка смесей 376
применение в хирургии 417
присадки 375
свойства 360, 379, 456
составы смесей 364
токсичность 404
энергия набухания 360

Силиконовые эмали 398
Силиконорганические смолы см. Смолы
Силиконы 18, 258
применение в дерматологии 409
— — косметике 410
— — стоматологии 409
— — фармакологии 410
Силикон-эпоксидные смолы 389
Силикоут 409
Силикохлороформ 18, 164
присоединение к олефинам 199
Силилалкилальдегиды 160
Силилалкилизотиоцианаты 150
Силилалкилирование хлоридов и оксихлоридов фосфора 141
Силилалкилкарбонолы 155
Силилалкилкарбоновые кислоты 156
Силилалкилкетон 155
Силилалкилмагнийбромид 155
Силилалкилмеркаптаны 150
Силилалкилнитрилы 149, 150
Силилалкиловые эфиры 133
Силилалкилсульфиды 150
Силилалкилтиокислоты 151
Силиламины 25, 51
Силиларилкарбоновые кислоты 156, 158, 159
Силиларилкетоны 162
Силиларилмагнийбромид 155
Силилацетат 156
Силилбарбитуровая кислота 405
Силилбензальдегид 160, 162
Силилбораты 29, 121, 293
Силилдикарбоновые кислоты 157
N-Силилзамещенные амиды 159
Силилизотиоцианаты 138, 149
Силилизоцианиды, инфракрасные спектры 246
Силилирование 133
Силилкарбинолы
окисление 158
цианэтилирование 155
Силилкарбониевый ион 207
Силилкарбоновые кислоты 140, 156, 209
амиды 159
хлорангидриды 159
циклические 158
Силилметилтиоцианаты 149
Силилсульфаты 29, 121, 136, 282
Силилтиоцианаты 138, 149
Силилуксусные кислоты 209
Силилундециловая кислота 157
Силилфеноксикарбинолы 154
Силистрен 405
Силициды магния, этерификация спиртами 117
Силициды металлов
разложение 42
хлорирование 48
Силилфосфаты 29, 121
Силкиды (Силалкидные поликонденсаты) 388, 390, 392, 401
Силметиленовые радикалы 373
Силогран 405
Силоксаназан 128
Силоксанилалкилкарбоновые кислоты 156
Силоксанилалкилмагнийбромид 155
Силоксанные связи, перегруппировка 121
Силоксановые группы, определение 221
Силоксановые полимеры см. Полисилоксаны
действие HF и H_2SO_4 197
прочность связи Si—O 197
термостабильность 191
Силоксан-силариленовые полимеры 264
Силоксаны 22, 327 сл.
диэлектрические константы 135, 225
инфракрасные спектры 244
линейные 244, 274, 281, 328
перегруппировки 121, 281, 329
полимерные 276, 327 сл.
разгонка смеси 281
циклические 244
Силоксен 42
Силтианы 22, 273
Силциклаиы 32
Силэтиленовые мостики 373, 374, 377
Смазки
для форм 336 сл.
ингибиторы окисления 348
консистентные 347, 355 сл.
консистенция 351
метилфенилсилоксановые 339 сл.
силиконовые 19, 316, 336 сл., 339 сл.
сухие 305
фталоцианиновые 350, 357 сл.
Смазочные свойства, определение 340 сл.
Смешанные эфиры ортокремневой кислоты 115
Смолы
кремнийорганические 316 сл.
лаковые 316 сл., 385 сл.
отверждение 387
силалкидные 390
силиконовые 385 сл., 448
— модифицированные органическими смолами 388 сл.
— применение 392
— свойства 392, 448
термостойкие 387
Сожжение кремнийорганических соединений 212, 217

Сополимеризация
алкилсиланов со стиролом 267
непредельных ортокремневых эфиров с органическими мономерами 317
Сплавление см. Минерализация кремнийорганических соединений
Средства для чистки силиконовые 19
Стабилизация вулканизованных силиконовых эластомеров 375
Степень замещения силиконов 223
Стерические эффекты у кремнийорганических соединений 209
Стирилсиланы 164
п-Стирилтрихлорсилан 164
Стирол, присоединение галоидсиланов 93
Субхлорид кремния 49
Сульфирование аралкильных кремнийорганических соединений 152
Сульфоны кремнийорганические 152
Сульфопроизводные кремнийорганические 152
Сурьмяные кремнийорганические соединения 141
Сухое горючее 325

Теплоносители 309
кремнийорганические 312
метилфенилсилоксановые 346
Теплота испарения силанов 135
Теплоты сгорания и образования 237
Термическая стойкость кремнийорганических соединений 126, 200
Тетра-(алкиламино)-силаны 130
Тетраалкилсиланы 121
свойства 432
устойчивость к серной кислоте 176
Тетраалкоксисиланы 62, 116, 117, 119
алкилирование по Гриньяру 58
гидролиз 110
Тетрааллилсилан 268, 269
расщепление бромом 170
Тетраарилсиланы 140, 198, 432
Тетрааароксисиланы 112, 116, 126
Тетраацилоксисиланы 415
Тетрабензилсилан 63
гидрирование 165
скорость расщепления серной кислотой 175
Тетра-(*трет*-бутиламино)-силан 130
Тетрабутоксисилан 110, 111
диспропорционирование 114
Тетравинилсилан 269
Тетрагалоидсиланы
алкилирование 53
длина и углы связей 232, 234
координационные комплексы 185
Тетрадецен-1, присоединение галоидсиланов 93
Тетра-(диметиламино)-силан 130
Тетрадодецилоксисилан 316
Тетраизоамилоксисилан 127
Тетраизобутенилсилан 165
Тетраизоцианатсилан 138
Тетракрезоксисилан 310, 312
Тетраметилдисилметилендиол 231
Тетраметилдисилоксан-1,3-диол 137
Тетраметил-1,3-*бис*-(карбоксифенил)-дисилоксан 271
Тетраметилсилан 191, 236
пиролиз 166
Тетраметоксисиланы 110, 111, 236, 403
Тетра-*м*-нитрофенилсилан 145
Тетракистриметилсилоксисилан 107
Тетраорганозамещенные силаны 52
Тетрапентоксисилан 111
Тетрапропилсилан 52
пиролиз 166
Тетрапропоксисилан 110, 111
Тетратиоцианатсилан 138
симм-Тетрафенилдиаминодисилазан 130
Тетрафенилсилан 62, 140, 191, 231, 259
расщепление хлористым алюминием 171
— хлором 170
скорость расщепления серной кислотой 175
устойчивость 200
Тетрафенилциколдисилтиан 273
Тетрафеноксисилан 105
Тетрафурилсиликат 319
Тетрахлорсилан, алкилирование 53
Тетраэтилсилан 16, 53, 55, 182
деструктивная гидрогенизация 182
пиролиз 166
Тетраэтоксисилан 58, 109, 110, 111, 112, 126, 236, 403
алкилирование 53
гидролиз 124
Тетраэфиры 124
2-Тиенилсиланы 151
Тиоортокремневые эфиры 119
Тиоцианотрихлорсилан 139
Титана двуокись 369, 379, 399
Титаносилоксаны 387
Токсичность кремнийорганических соединений 403
Толилтриэтилсилан, нитрование 146
Топчиева и *Андрианова* номенклатура кремнийорганических соединений 32
Триалкилаллилсилан 151
Триалкилвинилсилан 151
Триалкилсилилалканолы 153
Триалкоксисиламин 129
Триалкоксисиланы, гидролиз 17

Триарилсилан 40
Трибензилсиланол 231
Трибензилфторсилан 175
Три-(2-Бифенилил)-силанол 134
Трибромсилан 49, 70
Три-(*трет*-бутиламино)-хлорсилан 130
Тривинилметилсилан 269
Триизоамилоксисилан 126
Триизопропоксисилан 126
Триодсилан 49
2,2,4-Триметилпентен-3, присоединение галоидсиланов 93
Триметилсиланол 121
Триметилсилиладипиновая кислота 157
Триметилсилилалкилкарбоновая кислота, деметилирование 157
Триметилсилилизомасляная кислота 157
Триметилсилилинден 175
Триметилсилилксилолы, расщепление 175
Триметилсилилмасляная кислота 177
Триметилсилилметанол 153, 208
1,1 -*бис*-(Триметилсилилметил)-амин 147
Триметилсилилметилбензойная кислота 159
Триметилсилилпропионовый альдегид 160
Триметилсилилуксусная кислота 156
этиловый эфир 202
Триметилсилилцеллюлоза 286
Триметилсилилциклогексанолы (*цис*- и *транс*-) 154, 157
N-(2-Триметилсилилэтил)-β-триметилсилилпропионамид 159
Триметилсилоксифенилтриметилсилан 154
Триметил-4-(сульфобензил)-силан 152
Триметилфеноксисилан 105
Триметилфторсилан 197
Триметилхлорсилан 73, 114
Триметилэтоксисилан 63
Трипропилсилан 52
Трипропоксисилан 126
Трисилоксан 125
Трисилоксандиолы 137
трис-(Трифенилгерманил)-силан 141
Трифенилгерманилнатрий 141
Трифенилсиламин 129
Трифенилсилан 260
Трифенилсиланол 134, 140, 175, 231
Трифенилсилилизотиоцианат 138
Трифенилсилилкалий 140, 260
Трифенилсилилкарбинол 140
Трифенилсилилкарбоновая кислота, расщепление щелочами 179
Трифенилсилиллитий 140
Трифенилсилилнатрий 140
Трифенилтриметилдисилан несимметричный 260
Трифенилфторсилан 129
гидролиз 186
скорость расщепления серной кислотой 175
Трифенилхлорсилан 59, 260
Трифенилэтоксисилан 62
Трифторхлорсилан 50, 236
Трихлоргексилоксисилан 126
Трихлормеркаптосилан 198
Трихлорметилтрихлорсилан 122
Трихлороктилоксисилан 126
Трихлорсилан 39, 49
алкилирование 52
бис-(Трихлорсилил)-этан 82
Трихлорфеноксисилан 126
Триэтилбромсилан 55
Триэтилвинилсилан 268
Триэтилкарбинол 135
Триэтилсиламин 131
Триэтилсилиллитий 196
Триэтилсилилсульфат 135
бис-(Триэтилсилил)-этилфосфинат 121
Триэтоксисилан 126
Трубчатые реакторы для синтеза органогалоидсиланов 75

Углерод, определение в кремнийорганических соединениях 215 сл.
Углы связей 232 сл.
Ультрафиолетовые спектры 236
силоксанов 225

Фенилбензилсиландиол 136
Фенилбромсиланы 71, 84
Фенилгалоидсиланы 82 сл.
Фенилдиметилсилилалкилкарбоновая кислота 163
Фенилдиметилсилилизоянтарная кислота 163
Фенилирование
трифенилсилана 180
четыреххлористого кремния 85
Фенилнатрий 180
Фенилсилантриол 137
Фенилтриметилсилан
нитрование 146
расщепление иодом 170
Фенилтрихлорсилан 53, 59, 74, 167
разделение 108
Фенилтриэтилсилан, деструктивная гидрогенизация 182
Фенилхлорсиланы 61, 71, 74, 82 сл., 385
промышленный синтез по Гриньяру 99
прямой синтез 86
расщепление хлористым алюминием 171

Фенилэтилсиландиол 136, 137
Фенилэтинилэтоксисилан 268
Фенилэтинильные производные силанов 60
Ферросилиций 45, 47
Физико-химические методы
исследования свойств кремнийорганических соединений 227 сл.
— полисилоксанов 250
определения заместителей 223 сл.
Физиологические свойства кремнийорганических соединений 401
Физические свойства кремнийорганических соединений 413 сл.
Флюид-процесс 76
Форконденсация 283
Фосфорсодержащие кремнийорганические соединения 141, 151, 152
Фталоцианиновые смазки 350, 357
Фторалкилированные кремнийорганические соединения 143
Фторосиликаты 184
алкилирование по Гриньяру 58
бария 48
бензилирование 62
натрия 62
Фторсиланы 46, 50, 138
в анализе кремнийорганических соединений 221
Фтортрихлорсилан 50
Фторэфиры ортокремневой кислоты 114
Фунгициды кремнийорганические 273
Функциональность
звеньев полиорганосилоксанов 221
органосилоксанов 221
Функциональные группы, определение в кремнийорганических соединениях 22

Хемилюминесценция силоксена 42
Хлоралкенилсиланы 144
Хлоралкенилхлорсиланы 71
Хлоралкоксисиланы 125, 129, 415
смешанные 115
Хлорангидриды
силилкарбоновых кислот 159
Хлорбутоксисиланы 124, 315
гидролиз 124
Хлоргидрины, этерификация SiS_2 116
Хлорирование
алкилхлорсиланов 143
кремния 46
метилсилоксанов 143
метилтрихлорсилана 142
метилхлорметилсиланов 142
метилхлорсиланов 142
силицидов металлов 48
этилтрихлорсилана 81
этилхлорсилана 163
Хлорметилдихлорсилан 144
Хлорметилметилдихлорсилан 143
Хлорметилпентаметилдисилоксан 143
расщепление щелочами 179
Хлорметилсиланы 144
Хлорметилтриметилсилан 143, 208
Хлорметильные производные силанов 201
Хлорорганосиланы 143, 404
Хлорполисиланы 259
бис-(γ-Хлорпропил)-дихлорсилан, дегидрохлорирование 164
Хлорпропилтрихлорсилан, дегидрохлорирование 164
Хлорсилалкиленовые полимеры 265
Хлорсилан-углеводородный синтез 92
Хлорсиланы 45, 121
гидролиз 174
межатомные расстояния 192
Хлорсилариленовые полимеры 265
Хлорсилметилены 70, 82 сл., 262
Хлорсилоксаны 50
Хлорсилфенилены полимерные 266
Хлорсилэтилены 70, 82 сл.
Хлортриэтоксисилан, этилирование 53
Хлорфенилметилдихлорсилан 96
Хлорфенилсиланы 203
α-Хлорэтилдиэтилсиланол 134, 209
2-Хлорэтиловый эфир ортокремневой кислоты 115, 119
α-Хлорэтилтриметилсилан 202
β-Хлорэтилтрихлорсилан 202
β-распад 205
Хлорэтилтрихлорсиланы 143, 163, 202
Хлорэтоксисиланы 114
алкилирование 62
температура кипения 105
термическое разложение 126
Хлорэфиры, селективный гидролиз 124

Целлюлоза
гидрофобизация 286
этерификация четыреххлористого кремния 112
Цианэтилирование силилкарбонилов 155
Циклические
кремнийорганические соединения 23
полимеры 194, 244
полисилоксаны 134
Циклопропан 206
Циклосилазаны 130
Циклотрисилоксаны 134
Цинкорганические соединения в синтезе кремнийорганических соединений 52

Четырехбромистый кремний 48, 417

Четырехиодистый кремний 46 сл., 61, 417
Четырехфтористый кремний
в синтезе Гриньяра 59, 61
— — полисилоксанов 276
полная этерификация 109
реакция с азидом натрия 132
этерификация влажным спиртом 123

Экстракция, кремнийорганических соединений при синтезе Гриньяра 61
Эластомеры силиконовые 279 см. Силиконовые эластомеры
Электроизоляционные силиконовые лаки 393
Электронная диффракция 231, 254
Электротехнические материалы силиконовые 19, 393
Электрофильное ароматическое замещение 174, 175
Электрофильные реакции 204
Эмали силиконовые 398
Энергия набухания каучука 360
Энтальпия кремнийорганических соединений 135, 195
Энтропия кремнийорганических соединений 135, 195
Этерификация галоидполисиланов и галоидполисилоксанов 113 сл.
Этерификация галоидсиланов 185
окисью этилена 115
эфиром 118
Этерификация метилхлорсиланов
окисью этилена 105
спиртами 103
фенолом 105
Этерификация силиката натрия спиртом 125
Этерификация сульфида кремния спиртами или фенолами 116
Этерификация четыреххлористого кремния 123
многоатомными фенолами и спиртами 115
спиртом 109
— частичная 113 сл.
фенолами 112
Этилгалоидсиланы 70
Этилдиметилхлорсиланы 168
Этилен, присоединение галоидсиланов 93
Этилирование хлортриэтоксисилана 53
Этилсиланы, пиролиз 166
Этилсиликат 19, 69, 122, 123, 314, 319—324, 326, 373
конденсированный 118, 326
Этилтрихлорсилан, хлорирование 81, 143
Этилтриэтилсилилэтилфосфинат 121
Этилтриэтоксисилан, гидролиз 124
Этилхлорсиланы 74, 80 сл., 385
Этинилсиланы 164, 165
Этинильные производные силанов 201
Этоксихлорсиланы 236
Эфирные жидкости 315
Эфиры
ортокремневой кислоты см. Ортокремневые эфиры
селеноортокремневой кислоты 119
смешанные 115
тиоортокремневой кислоты 119
фторэфиры 114
хлорэфиры 124

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
33	4 сверху	$(C_6H_5O_3)Si(OC_6H_5)_3$	$(C_6H_5O)_3SiSi(OC_6H_5)_3$
56	2 снизу	соприкасается весьма	соприкасается с весьма
64	4 снизу	дилилметилены	дисилметилены
85	18 снизу	$(Si—Cl)+CH_3CH$	$(Si—Cl)+CH_3Cu$
131	1 сверху	Тритичный	Третичный
414	Графа 1, строка 5 сверху	$(н\text{-}C_4H_9)_6Si_2O$	$(н\text{-}C_4H_9O)_6Si_2O$
417	Графа 4, строка 1 сверху	(185°)	(—185°)
438	1 снизу	удельная теплоемкость	удельный вес
439	Графа 7, строка 5 снизу	1,402[а]	1,402(20°)