

К. С. АНДРИАНОВ

**К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ  
И ЭФИРОВ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ***(Представлено академиком В. А. Кистяковским 22 III 1940)*

Несмотря на то, что четыреххлористый кремний и получаемые на его основе эфиры кремневой кислоты являются важными реагентами для многих химических реакций, они не нашли еще практического применения. Это объясняется главным образом тем, что о них в широких кругах химиков сложилось не совсем правильное представление, как о мало доступных лабораторных препаратах. Между тем четыреххлористый кремний может выявляться как отход при получении хлористого алюминия. Кроме того, как будет показано ниже, получение указанных веществ является очень простым, поэтому они могут быть очень дешевыми техническими продуктами.

Широкое использование четыреххлористого кремния и эфиров кремневой кислоты в технике является чрезвычайно важной народнохозяйственной задачей, потому что их получение базируется на исключительно доступном недефицитном сырье, имеющемся в стране в практически неограниченном количестве, а использование их в таких синтезах, как получение хлористого бензоила, освобождает от необходимости применять такие дефицитные вещества, как пятихлористый фосфор и др. Кроме того, эфиры кремневой кислоты являются веществами, катализирующими получение магний-органических соединений без серного эфира, что дает возможность практически широко использовать последние не только для лабораторных синтезов, но и для получения некоторых продуктов в промышленном масштабе <sup>(1)</sup>.

Особый интерес приобретают указанные выше продукты как исходные материалы для получения смол и пленкообразующих веществ <sup>(2)</sup>, а также для защиты металлов от коррозии <sup>(3)</sup>. Работая в одном из этих направлений, мы встретились с необходимостью получения четыреххлористого кремния и эфиров кремневой кислоты в значительных количествах. Это заставило нас проработать способы их получения. В обсуждаемой работе будут приведены данные о получении четыреххлористого кремния и эфиров кремневой кислоты на его основе.

а) П о л у ч е н и е ч е т ы р е х х л о р и с т о г о к р е м н и я. Впервые четыреххлористый кремний был получен Берцелиусом <sup>(4)</sup>. Эрштедт <sup>(5)</sup> предложил практический способ получения его пропусканием хлора над раскаленным углем и кремнием. Трост и Готфейль <sup>(6)</sup> получали его продуванием хлора над чистым кремнием или обработкой кремнезема треххлористым бором. Мартин <sup>(7)</sup> получал четыреххлористый силиций хлорированием раскаленных ферросилиция и карборунда. Будников и Шилова <sup>(8)</sup>

получали его обработкой кремнезема и угля при 1000° полухлористой серой или фосгеном. В американском патенте (9) описан способ получения четыреххлористого кремния из алюмосиликатов, угля и хлора.

Предварительные опыты хлорирования указанных выше веществ с целью получения четыреххлористого кремния показали, что они требуют высокой температуры. Только ферросилиций, как было замечено, начинает реагировать с хлором при температуре около 200°. Это обстоятельство чрезвычайно важно для практики, так как энергия на подогрев продукта тратится только для подъема температуры до начала реакции, дальнейшее нагревание идет за счет теплоты реакции. Кроме того, незначительная стоимость и доступность ферросилиция давала возможность сделать вывод о практической целесообразности использования этого сырья для получения четыреххлористого кремния и его производных.

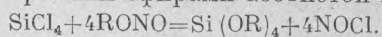
Методика работы состояла в следующем. Ферросилиций с содержанием 65 или 35% кремния, раздробленный на куски размером в обыкновенный орех, помещался в фарфоровую трубку. Трубку заполнялась на  $\frac{2}{3}$  ее общего объема. Один конец трубки соединялся с осушающей хлор системой, а через нее — с баллоном хлора, второй конец — с конденсационной установкой, охлаждаемой льдом и водой. Температура в трубке измерялась с помощью термопары. Хлорирование начинали, когда температура в трубке достигала 200°.

Так как реакция хлорирования ферросилиция идет с большим выделением тепла, обогрев выключался, и температура повышалась за счет теплоты реакции. Желаемая температура в трубке поддерживалась скоростью подачи хлора. Благодаря интенсивности реакции подача хлора может производиться с большой скоростью без опасности проскока его.

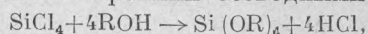
Увеличение скорости пропускания хлора не влияет на выход четыреххлористого кремния, но время хлорирования при этом сокращается, и температура реакции значительно увеличивается. При хлорировании ферросилиция наряду с четыреххлористым кремнием получают также хлорное железо и гексахлордисилан. Однако следует отметить, что хлорное железо в этих условиях получается в очень незначительных количествах. Гексахлордисилана получается от 3 до 10% от веса четыреххлористого кремния только при температурах хлорирования ниже 450°. При температурах выше указанной он не получается. Гексахлордисилан при осаждении его на поверхности и трении дает легкую вспышку. На выход четыреххлористого кремния значительное влияние оказывает температура хлорирования.

На фиг. 1 показана зависимость выхода четыреххлористого кремния от температуры. Из фиг. 1 видно, что повышение температуры хлорирования выше 600° не дает увеличения выхода, температура ниже 450° дает малые выходы, главным образом, за счет образования при этих условиях наряду с четыреххлористым кремнием также гексахлордисилана.

Получение эфиров кремневой кислоты. Эфиры на основе четыреххлористого кремния можно получать двумя способами. Первый способ, предложенный Вернер Больцани (10), состоит в действии на четыреххлористый кремний эфирами азотистой кислоты по равенству:



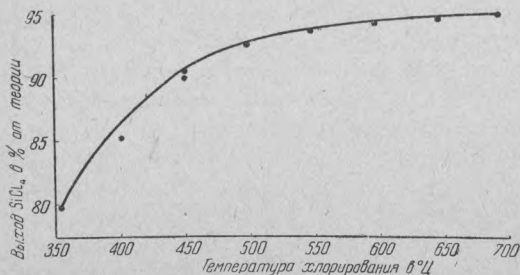
Второй способ, предложенный Гельферих и Гаузен (11), состоит в действии на четыреххлористый кремний безводными спиртами



где R может быть алкильным или арильным радикалом. Второй способ для увеличения выходов подвергался видоизменениям, состоящим в отгонке по окончании реакции хлористого водорода сухим воздухом (12) или

проведении реакции в сухом инертном растворителе<sup>(13)</sup>. Мы в своей работе пользовались вторым способом. Предварительные опыты показали, что выходы кремне-эфиров увеличивались очень незначительно при проведении реакции между спиртом и четыреххлористым кремнием в среде растворителей (бензол).

Повышение выхода эфиров наблюдалось только при применении бензола, высушенного над металлическим натрием; бензол, высушенный над



Фиг. 1.

хлористым кальцием, не повышал выхода, а очень часто влиял отрицательно. Учитывая, что проведение реакции в среде растворителя значительно осложняет процесс отделения эфира и т. д., в дальнейшей работе была принята следующая методика: в круглодонной колбе, снабженной трехгорлым фортоссом, в одно из горл была пропущена мешалка с ртутным затвором, в другое—вставлена

капельная воронка, в третье—обратный холодильник, противоположное

отверстие которого было соединено с хлоркальциевой трубкой. Колба

охлаждалась смесью льда и воды. К спирту обычно прибавлялся четы-

реххлористый кремний при размешивании его со скоростью 500—600 г

в час при общей загрузке спирта 2,5 л. Реакция идет с сильным выделе-

нием тепла. Выделяющийся чистый хлористый водород может быть

использован для получения соляной кислоты.

После введения четыреххлористого кремния смесь перемешивается

1 час при комнатной температуре, а затем нагревается 2 часа при 80—90°

для завершения реакции и удаления

остатков хлористого водорода. Хлористый водород можно удалять про-

дувкой сухим воздухом. Полученный

продукт реакции подвергался пере-

гонке при обыкновенном давлении.

На выход эфиров оказывают значи-

тельное влияние количественные соот-

ношения реагирующих компонентов

и влага. При недостаточном количе-

стве спирта частично получают

хлорэфиры, которые трудно полно-

стью отделить от эфира. Лучшие вы-

ходы для всех эфиров получаются

при проведении реакции с 10% избытка спирта против показанного в

уравнении. Избыток спирта при этом отгоняется в начальной фракции

в смеси с хлорэфирами, которые вновь могут употребляться для получения

эфира. Вода действует на эфир, подвергая его гидролизу, поэтому боль-

шое влияние на выход эфиров оказывает содержание влаги в спирте.

На фиг. 2 показана кривая зависимости выхода этилового эфира орто-

кремневой кислоты от содержания воды в этиловом спирте. Как видно

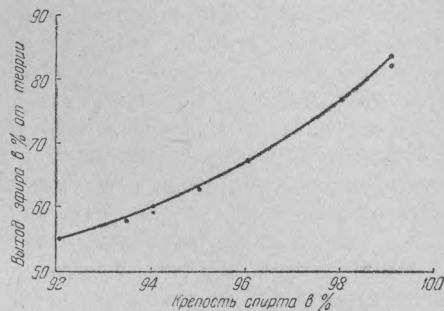
из фиг. 2, выход чистого эфира резко увеличивается с уменьшением воды

в спирте. При 92%-ном спирте выход эфира равен 55%, а при 99%-ном

он достигает 84% от теории. В таблице показаны выходы различных

эфиров кремневой кислоты, полученных указанным выше способом при

избытке спирта в 10% против теории.



Фиг. 2.

при проведении реакции с 10% избытка спирта против показанного в уравнении. Избыток спирта при этом отгоняется в начальной фракции в смеси с хлорэфирами, которые вновь могут употребляться для получения эфира. Вода действует на эфир, подвергая его гидролизу, поэтому большое влияние на выход эфиров оказывает содержание влаги в спирте. На фиг. 2 показана кривая зависимости выхода этилового эфира ортокремневой кислоты от содержания воды в этиловом спирте. Как видно из фиг. 2, выход чистого эфира резко увеличивается с уменьшением воды в спирте. При 92%-ном спирте выход эфира равен 55%, а при 99%-ном он достигает 84% от теории. В таблице показаны выходы различных эфиров кремневой кислоты, полученных указанным выше способом при избытке спирта в 10% против теории.

Название эфиров	Содержание воды в спирте	Температура кипения эфира в °C	Выход эфира в % от теории	Элементарный состав эфиров в %			
				C	H	Si	O
Тетраметоксимоносилан . . .	2,4	121—122	71,3	31,5	8,01	18,4	42,09
Тетраэтоксимоносилан . . .	2,5	165—166	84	46,15	9,61	13,46	30,78
Тетриэтоксимоносилан . . .	1,8	256—260	81	60,06	11,24	8,70	20,06
Тетрбутоксимоносилан . . . .	1,75	150—153(16)	79	59,96	11,16	8,78	20,37

В ы в о д ы. 1. Установлено, что четыреххлористый кремний с выходом в 94% от теории получается хлорированием ферросилиция. 2. Чистые эфиры ортокремневой кислоты получаются с 85% выходами при непосредственном действии на спирт четыреххлористого кремния.

Поступило  
29 III 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Андрианов, ЖОХ, VIII, № 6 (1938). <sup>2</sup> К. Андрианов, Промышленность орг. химии, VI, № 4—5 (1939). <sup>3</sup> И. Д. Юдин, ДАН, XXV, № 7 (1939). <sup>4</sup> Berzelius, Jahresberichte, 4, 91 (1823). <sup>5</sup> Berzelius, Jahresberichte, 6, 119 (1825). <sup>6</sup> Bulletin de la Societe Chimique de France, 2, 35, 360 (1881). <sup>7</sup> Soc., 105, 2839 (1914). <sup>8</sup> Zeitschr. für angew. Chem., 39, 765 (1926). <sup>9</sup> U. S. P., № 1663838. <sup>10</sup> DRP 459738 (1928). <sup>11</sup> Ber., 57, 795 (1924). <sup>12</sup> Диринг и Эммет Райд, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 3058 (1929). <sup>13</sup> М. Н. Калинин, ДАН, VIII, № 7 (1938).