

УДК 541.124/128 : 547.441 : 547.442 : 547.312

**РЕАКЦИИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ С ГАЛОГЕНАМИ,
ГИДРИД- И ОРГАНОГАЛОГЕНАМИ**

А. И. Горбунов, А. П. Белый и Г. Г. Филиппов

Обобщены результаты исследований кинетики и механизма реакций кремния и германия с галогенами и их гидрид- и органопроизводными по публикациям, включая 1972 г.

Рассмотрены кинетические характеристики и механизм образования важнейших органических, галоген- и гидридгалогенпроизводных кремния и германия, нашедших широкое промышленное применение.

Литературные данные проанализированы в свете современных представлений о закономерностях протекания гетерогенных каталитических реакций.

Библиография — 162 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	683
II. Кинетика реакций	684
III. Механизм реакций	693

I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие кремния и германия с галогенами и их гидрид- и органопроизводными представляет собой сложный гетерофазный каталитический процесс, в котором газообразные галогениды реагируют с твердым телом в присутствии катализаторов с образованием, в основном, газообразных продуктов реакции. Кинетика подобного типа процессов «газ — твердое тело», исключая реакции газификации углей¹, оставалась в течение длительного периода мало изученной областью.

Однако в последнее десятилетие реакции кремния и германия с галогенуглевородами получили широкое применение в синтезе элементоорганических мономеров^{2—4} для промышленного производства нового типа олигомеров и полимеров, обладающих цennыми техническими свойствами. Реакция галогенирования и гидрогалогенирования кремния и германия используются не только для синтеза мономеров, но и в различных областях полупроводниковой техники^{5, 6}.

Практическая значимость этих реакций обусловила в последние годы широкие исследования кинетики и механизма синтеза гидрид- и органогалогенидов кремния и германия. Глубокое изучение этой области химии оказалось возможным в связи с тем, что элементарный кремний и германий нужной степени чистоты стали доступными в необходимых количествах для кинетических экспериментов.

Нам представляется, что реакции кремния и германия с галогенами и органическими галогенидами являются удачным объектом для выяснения общих вопросов реакционной способности твердых тел при взаимодействии с газообразными реагентами с образованием летучих продуктов: влияние примесей и каталитических добавок, природы галогена

и других факторов на энергию активации, кинетический порядок реакции и т. д.

Следует отметить, что изучение кинетики и механизма ряда синтезов гидрид- и органогалогенпроизводных кремния, являющихся основой крупнотоннажных производств⁷⁻¹² было связано с развитием современных методов проектирования реакторов и моделирования химических процессов^{13, 14}.

Выполненные ранее обобщающие работы¹⁵⁻¹⁹ касаются главным образом реакций кремния с хлоралкилами и хлористым водородом и не затрагивают данных о реакциях с другими галогенидами, а также сведений о сходных реакциях аналога кремния — германия, о которых в литературе уже имеется большое число публикаций. Возникла необходимость в анализе и обобщении работ по кинетике и механизму образования галоген-, гидрид- и органогалогенпроизводных кремния и германия, чему и посвящен настоящий обзор.

В данном обзоре не рассматриваются химические свойства и методы синтеза галогенидов и органогалогенидов кремния и германия, поскольку этому вопросу посвящен ряд специальных работ^{2-4, 20, 21}.

II. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

1. Реакции кремния и германия с галогенами (X_2)

Взаимодействие галогенов с кремнием и германием является простейшим методом синтеза галогенидов кремния и германия. Кремний и германий образуют с галогенами соединения типа MX_4 и MX_2 (M — металл, X — галоген), а также полигалогенсиланы (германы) M_nX_{2n+2} ^{21, 22}. Для кремния более типичны четырехвалентные соединения; для германия характерно образование как четырех-, так и двухвалентных галогенидов. Полигалогениды в обычных условиях образуются в небольших количествах.

Реакция кремния с фтором протекает уже при комнатной температуре с образованием газообразного четырехфтористого кремния. Эта реакция с образцами монокристаллического кремния детально изучена с использованием гравиметрического метода²³⁻²⁵. В начальной стадии процесс идет медленно вследствие наличия окисной пленки на поверхности. При 20° и давлении фтора 20—150 тор на грани (III) идет реакция первого порядка по фтору²⁴. При изучении фторирования пластин кремния (99,9%-ной чистоты) в интервале давлений 2,8—52,5 тор и области температур 75—900° установлено²⁵, что при низкой температуре (120—150°) значение энергии активации составляет 12 ккал/моль и порядок по фтору $n_{F_2}=1$. При высокой температуре вследствие влияния внешней диффузии энергия активации снижается до 1,3 ккал/моль и порядок $n_{F_2}=0,6$.

Каких-либо данных о кинетике фторирования германия в литературе не имеется.

При исследовании хлорирования кремния и германия²⁶⁻³⁰ установлено, что кинетические характеристики реакции зависят от чистоты твердого реагента и наличия каталитических добавок меди^{28, 27}. В области низкой температуры основными продуктами являются тетрахлорпроизводные. В табл. 1 приведены кинетические характеристики реакций их образования. Согласно полученным данным, добавки меди к чистым образцам и примеси в техническом кремнии способствуют повышению реакционной способности твердого реагента. Это выражается в резком снижении температуры начала реакции, энергии активации и в повы-

ТАБЛИЦА I

Кинетические характеристики реакций образования тетрагалогенидов кремния и германия

Тип контактной массы	Условия опыта		Порядок реакции, n_{X_2}	Энергия активации, ккал/моль	Ссылки на литературу
	T, °C	P _{X₂} , тор			
Фторирование					
Si монокристаллический	20	20—150	1,0	—	24
Si поликристаллический (99,9%)	120—150	3—52	1,0	12	25
Хлорирование					
Si монокристаллический	20—580	—	2,0	35	28
Si поликристаллический (99,9999%)	284—292	12—64	0,4	24,4	26
Si химически очищенный (99,8%)	320—370	—	—	18	29
Si технический (98%)	180—240	12—82	1,0	15,1	26
Сплав SiCu·Si поликристаллический, Cu — 10%	96—115	20—68	0,6	11,6	27
Ge монокристаллический	175—258	15—160	0	25,0	30
Ge поликристаллический (99,999%)	115—142	19—70	0,4	18,1	27
Сплав GeCu·Ge поликристаллический, Cu — 13,5%	117—160	16—70	0,7	8,4	27
Иодирование					
Ge поликристаллический (99,999%)	300—550	10 ⁻² —10 ⁻⁴	—	18,5	31
Ge поликристаллический	—	—	0,5	31	32

шении порядка реакции по хлору. При этом энергия активации в случае реакций с кремнием (моно- и поликристаллические образцы с добавкой меди), как правило, выше, чем для сравнимых образцов германия.

Бромирование образцов монокристаллического, технического кремния и ферросилиция (15% Fe) изучалось в работах^{33, 34}. Добавки металлов (Cu, Fe, Co, Ni, Ag) снижают температуру начала бромирования монокристаллического кремния. Добавки меди и ее бромидов также повышают активность технического кремния и ферросилиция и способствуют повышению выхода тетрабромсилана.

Кинетические данные о реакциях бромирования кремния и германия и иодирования кремния в литературе отсутствуют. О реакции *иодирования германия* имеются противоречивые данные. В области температур, когда реакция не осложняется диффузией, энергия активации составляет 31 ккал/моль, и порядок реакции $n_{I_2}=0,5$ ³². В работе³¹ показано, что для реакции на гранях германия (110), (100), (111) энергия активации равна 18,5 ккал/моль и $n_{I_2}=1,18$; согласно³⁵ $n_{I_2}=0$. Вероятно, эти различия связаны с неточностью эксперимента, поскольку характер образцов германия и область исследуемой температуры в работах^{31, 32} были близкими (280—460 и 300—500°).

2. Реакции кремния и германия с галогенводородами (HX)

Реакция протекает, в основном, с образованием ди-, три- и тетрагалогенпроизводных кремния и германия H_2MX_2 , HMX_3 и MX_4 . В определенных условиях образуется незначительное количество моногалогенпроизводного. Состав продуктов зависит от температуры синтеза, чистоты

ты твердого реагента, добавки меди, катализитическое влияние которой в реакциях с хлористым водородом отмечалось уже в ранней работе Комба³⁶.

Впервые кинетика процесса гидрохлорирования кремния была изучена Трамбузом³⁷. Значение энергии активации синтеза трихлорсилана составляло для чистого кремния $E=3$ ккал/моль и для SiCu-сплава $E=10$ ккал/моль. Однако в более поздней работе Иоклика и Бажанта³⁸, использовавших для синтеза трихлорсилана в сходных условиях смесь порошков технического кремния (Si — 98%) и меди (Si : Cu = 11 : 1) в области 180—220° наблюдалось более высокое значение энергии активации ($E=28$ ккал/моль). Столь противоречивые значения энергии активации связаны с методическими погрешностями в работе³⁷; вероятно, данные опытов, проведенных при высокой температуре 250—600°, были искажены диффузионными факторами.

В ряде последующих работ^{39—41} обращено особое внимание на усовершенствование методики эксперимента. Изучено также влияние давления и изменения поверхности. Реакция кремния с хлористым водородом в области низкой температуры протекает, в основном, с образованием трихлорсилана. Кинетика изменения поверхности твердого реагента и влияние этого изменения на скорость реакции изучены в работе⁴¹. Как оказалось, активность кремния существенно зависит от наличия примесей в нем. Температура начала реакции и энергия активации снижаются по мере увеличения содержания примесей в кремни в ряду: кремний чистый (99,9999%) > очищенный (99,8%) > технический (98%). Несмотря на существенное различие в активности, состав продуктов реакции в области температуры начала взаимодействия для указанных образцов кремния практически идентичен — содержание трихлорсилана в конденсате составляет 93—98%.

Добавление меди к кремнию оказывает существенное влияние на состав продуктов реакции. Отмечено, что для кремния каждого типа чистоты имеется определенная область температуры, в пределах которой наблюдается повышение содержания дихлорсилана⁴¹. В присутствии меди концентрация дихлорсилана возрастает до 30—35%⁴³. Температурный интервал избирательного образования дихлорсилана составляет 420—440° для чистого кремния, 250—320° для технического и 220—320° для всех видов кремния в присутствии меди^{43, 44}.

Порядок реакции по хлористому водороду в случае образцов чистого и очищенного кремния близок к нулевому, а для технического кремния равен 0,5. Продукты реакции — водород и трихлорсилан — не оказывают влияния на скорость процесса и порядок по ним нулевой⁴⁰.

Поскольку реакция образования трихлорсилана практически необратима⁴², кинетическое уравнение может быть выражено в виде:

$$r = k \cdot P_{\text{HCl}}^n$$

Добавки меди к чистому кремнию даже при малых концентрациях (0,001—0,04%) влияют на кинетические параметры процесса: снижают температуру начала реакции почти на 100° (см. табл. 2) и энергию активации на 6—10 ккал/моль, а порядок реакции по хлористому водороду повышают^{43—45}. Как видно из табл. 2, в случае образцов кремния с медью нет корреляции между ее содержанием и кинетическими характеристиками E и n_{HCl} . Так, образцы, отличающиеся содержанием меди в 10 раз (0,04 и 0,3%), имеют практически одинаковые кинетические характеристики. Это, вероятно, связано с характером распределения меди при приготовлении сплавов.

ТАБЛИЦА 2

Влияние примесей в кремнии и добавок меди на кинетические характеристики синтеза трихлорсилина⁴³⁻⁴⁵

Тип контактной массы	Температура начала реакции, °C	Порядок реакции, n_{HCl}	Энергия активации, ккал/моль	Удельная скорость, ммоль/м²мин ^к
Кремний чистый (99,9999%)	300—320	0,0—0,1	34,4	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Кремний химически очищенный (99,8 %)	220—240	0,0—0,1	27,0	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Кремний технический (98,0 %)	180—200	0,45—0,5	20—23	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Кремний чистый, легированный медью, %				
0,0013	250	—	27,0	—
0,04	200	0,65	24,0	—
0,08	200—240	0,24	28,4	—
0,3	180—200	0,54	24,5	—
Сплав кремния (чистый) и меди				
Cu — 2,4%	180—200	0,21	29,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Cu — 8,6%	180—200	0,43	23,0	$3,6 \cdot 10^{-1}$

* Удельная скорость рассчитана для: $T=250^\circ$, $P_{HCl} = 450$ тор.

ТАБЛИЦА 3

Кинетические характеристики реакции гидрохлорирования германия^{46,163}

Тип контактной массы	Температура начала реакции, °C	Порядок реакции, n_{HCl}	Энергия активации E , ккал/моль
Германий чистый (99,9999%)	340	0,35	22—24,0
Смесь порошков германия и меди (10%)	300	1,0	12,5
Сплав GeCu (30% Cu)	180	0,8	11,4—12,3
Сплав GeCu (3% Cu)	210	1,3	10,2—13,1

При сравнении реакционной способности кремния различной степени чистоты оказалось⁴⁴, что удельная скорость реакции в случае чистого кремния на четыре и химически очищенного на два порядка ниже, чем для образцов технического кремния и сплавов SiCu.

В реакции гидрохлорирования германия использование меди как в виде сплава⁴⁶, так и в виде механической смеси порошков⁴⁷, оказывает резкое влияние на кинетику процесса — снижается температура начала реакции, повышается выход основного продукта синтеза — трихлоргермана. С ростом температуры увеличивается содержание тетрахлоргермана. Образование дихлоргермана не наблюдается.

По сравнению с аналогичными процессами для кремния, медь в случае германия оказывается еще более эффективной⁴⁶: энергия активации снижается примерно в два раза; порядок реакции по хлористому водороду повышается с ~0,35 до 1,0 (табл. 3). Значение порядка реакции по хлористому водороду для чистого германия $n_{HCl}=0,8$, приведенное в работе⁴⁶, вероятно, ошибочно. Повторное измерение показало, что $n_{HCl}=0,35$.

Как оказалось, энергия активации реакции для сплавов GeCu и смеси порошков имеет близкие значения, однако наблюдается различие в температурах начала реакции. Можно полагать, что в первом случае скорее всего является более развитой активной поверхностью контакта медь — германий, либо добавка меди способствует повышению величины предэкспоненциального множителя в константе скорости реакции.

Скорость вступления германия в реакцию возрастает по мере его расходования⁴⁸. Это, вероятно, обусловлено увеличением поверхности германия в ходе реакции, как было установлено в случае гидрохлорирования кремния⁴¹.

Гидробромирование кремния и германия протекает аналогично реакциям гидрохлорирования. Примеси в твердом реагенте и добавки меди резко влияют на кинетические характеристики процесса. В табл. 4 приведены данные, полученные в сравнимых условиях.

ТАБЛИЦА 4

Кинетические характеристики реакций гидробромирования кремния⁴⁸ и германия⁴⁹

Тип контактной массы	Температура начала реакции, °C	Удельная скорость, ммоль/м ² ·мин при 250° и Р _{HCl} = 300 тор	Порядок реакции, nHBr	Энергия активации E, ккал/моль
Кремний				
чистый (99,9999 %)	320	1,2·10 ⁻⁵	0,06—0,2	35—37
то же + 10% Cu из CuCl	220	2,9·10 ⁻²	0,6—0,8	20—22
технический (98%)	220	1·10 ⁻²	0,55—0,51	24—25
то же + 10% Cu из CuCl	185	—	0,6—0,63	18,0
Германий				
чистый (99,9999%)	325	—	0,1—0,15	24—25
то же + 10% Cu из CuCl	175	—	0,75—0,8	12,0

В присутствии меди резко снижается температура начала реакции и энергия активации и повышается кинетический порядок по газообразному реагенту.

Приведенное в табл. 4 значение энергии активации для чистого образца германия 25 ккал/моль несколько отличается от данных, полученных в работе⁵⁰ (19 ккал/моль), что, вероятно, объясняется различиями в условиях проведения эксперимента и, в первую очередь, более высокой областью температуры (400—600°), использованной в цитируемой работе. Как известно⁵¹, при повышенной температуре при гидробромировании германия в продуктах реакции, наряду с HGeBr₃, в заметных количествах содержится GeBr₄. Поэтому в указанной работе оценка скорости по убыли веса германия в ходе реакции отражает фактически скорость образования двух продуктов (HGeBr₃ и GeBr₄).

Кинетика реакции иодистого водорода с германием [моноокристалл, грань (III)] исследована в работе⁵², в которой найдено $n_{HI}=1$ и $E=16,6$ ккал/моль.

3. Реакции образования органогалогенсиланов и -германов

Реакция органогалогенидов с кремнием и германием в присутствии катализаторов лежат в основе так называемого процесса прямого синтеза органогалогенсиланов и -германов — основного способа получения кремнийорганических^{16, 22, 53} и германийорганических^{54, 55} мономеров. При синтезе образуется смесь продуктов типа: RMX₃, R₂MX₂, R₂MX, RMHX₂, где R=Me, Et, Ph и др.; X=Cl, Br; M=Si, Ge.

По сравнению с галогенированием и гидрогалогенированием кремния (германия) высокоселективный синтез их органогалогенпроизводных весьма трудно осуществить. Только диметилдигалогенпроизводные кремния и германия удается получить с большим выходом (90—95%) в довольно мягких условиях. Более широкое применение в промышленно-

сти находит диметилдихлорсилан и, очевидно, поэтому в литературе наиболее полно представлены исследования кинетических закономерностей его синтеза.

Кинетика синтеза диметилдихлорсилана в ранних работах^{15, 56–61} изучалась без учета влияния чистоты образцов кремния, что могло бы оказаться весьма существенным, как это видно из описанных выше данных по хлорированию и гидрохлорированию кремния. Вероятно также из-за других методических погрешностей, кинетические характеристики,

ТАБЛИЦА 5

Кинетические характеристики синтеза диметилдихлорсилана (ДМДХС)

№ п/п	Тип контактной массы	Давление, атм	Порядок реакции, n_{MeCl}	Энергия активации, E , ккал/моль	Ссылки на литературу
1.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—99,9%	0,1—0,6	1,0	25,3	56
2.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—98%	1—7	1,0	20,1	57
3.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—99,0%, Cu из CuCl	1	1,0	26,6	16,58
4.	Сплав SiCu (9:1) Si—99,98%, добавки Al, Zn	4,6—12,7	1,0	25,8	16,58,59
5.	Смесь порошков Si—Cu (9:1)	—	4,0	20,0	60
6.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—99,0%	1	1,85	9,0	61
7.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—99,9999%	0,15—0,9	0,96—1,1	29,0	62
8.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—99,85%	0,15—0,9	0,96—1,2	25,0	62
9.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—98% Cu из CuCl	0,15—0,9	0,91—0,96	24,0	62
10.	Смесь порошков Si—Cu (9:1); Si—98% Cu из $\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,15—0,9	1,1	19,2—20,0	63

полученные разными исследователями, значительно различались. Так, приводимые значения порядка реакции по хлористому метилю колеблются от 1 до 4, а энергии активации от 9 до 27 ккал/моль. Хотя по данным работы⁶², порядок по хлористому метилю практически не зависит от чистоты кремния, она все же оказывается на энергии активации (табл. 5, п. п. 1, 2 и 7—9). Данные для контактных масс на основе технического кремния, полученных восстановлением CuCl и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (табл. 5, п. п. 9, 10) указывают на то, что первостепенным является химический состав, чистота исходных компонентов, а не способ приготовления контактной массы.

Приведенные выше экспериментальные данные согласуются с кинетическим уравнением синтеза диметилдихлорсилана следующего вида:

$$r = K \cdot P_{\text{MeCl}}$$

Весьма распространенное кинетическое уравнение синтеза диметилдихлорсилана, предложенное Бажантом с сотр.⁵⁶ и включающее адсорбционные коэффициенты хлористого метила (a_{MeCl}) и продукта ($a_{\text{Me}_2\text{SiCl}_2}$) = $a_{\text{ДМДХС}}$

$$r = \frac{K \cdot P_{\text{MeCl}}}{[1 + a_{\text{Me}_2\text{SiCl}_2} \cdot P_{\text{Me}_2\text{SiCl}_2} + \sqrt{a_{\text{MeCl}} \cdot P_{\text{MeCl}}}]}^2,$$

в ряде случаев существенно упрощается. Согласно кинетическим данным, порядок по хлористому метилю первый, поэтому членом $\sqrt{a_{\text{MeCl}} P_{\text{MeCl}}}$ можно пренебречь. Без этого слагаемого авторы^{56, 57} смогли хорошо описать экспериментальные данные о реакции в динамических условиях при изменении P_{MeCl} от 1 до 6 атм при низкой температуре, хотя с повышением температуры член $(a_{\text{MeCl}} \cdot P_{\text{MeCl}})^{1/2}$ пришлось учитывать. По-видимому, этот член формально отражает дезактивацию контактной

ТАБЛИЦА 6

Кинетические характеристики синтеза метил-⁶⁸ и этилдихлорсилана¹⁸

Реакция; тип контактной массы	Порядок реакции, n_{RCI}	Энергия активации E , к ккал/моль
Синтез метилдихлорсилана		
Si технический	0,9—1,25	18,3—21,5
Si технический + 10% Cu (смесь порошков)	1,2	24,2
Si технический + 10% Cu из CuCl	0,85	19—22
Si чистый (99,9999%) + 10% Cu из CuCl	0,9—1,1	18—20,5
Синтез этилдихлорсилана		
Si технический	1,2	18,3
Si чистый (99,9999%) + 10% Cu из CuCl	0,9—1,04	18—22

массы при повышенной температуре, когда идет заметный пиролиз органической группы. Относительно учета тормозящего влияния продукта ($a_{\text{дмдхс}} \cdot P_{\text{дмдхс}}$) литературные данные противоречивы. Как показали специально проведенные эксперименты¹⁸ с использованием смесей хлористого метила и до 50 об. % диметилдихлорсилана, какого-либо влияния продукта на скорость реакции не обнаружено.

В условиях прямого синтеза решающее влияние на селективное образование метилдихлорсилана оказывает хлористый водород, вводимый извне в реакционную зону^{63—65}, либо получающийся при пиролизе хлористого метила^{66, 67}. Благодаря использованию смеси хлористого метила с хлористым водородом кинетика синтеза метилдихлорсилана⁶⁸ была исследована в сравнительно мягких температурных условиях, при этом концентрация метилдихлорсилана в конденсате находилась в пределах 86—95 %. Как оказалось, энергия активации синтеза метилдихлорсилана для кремния разной степени чистоты в присутствии меди практически одинакова (табл. 6).

Технический кремний, достаточно активный в синтезе трихлорсилана даже без добавки меди, активен и в синтезе метилдихлорсилана. Порядок реакции по хлористому метилю (n_{MeCl}) не зависит от типа контактной массы и близок к первому, а энергия активации лежит в пределах 18—24 ккал/моль.

Энергия активации образования метилтрихлорсилана и тетрахлорсилана была оценена¹⁸ по температурной зависимости отношения скоростей их образования в синтезе метилдихлорсилана⁶⁸, когда в продуктах реакции они содержатся в небольших количествах (4—5%). Ориентировочно энергия активации синтеза метилтрихлорсилана составляет ~40 ккал/моль и тетрахлорсилана 3—6 ккал/моль.

При взаимодействии германия с хлористым метилем в присутствии хлористого водорода⁶⁸ не удалось получить водородсодержащих герма-

нийорганических соединений, и сведения об их образовании в процессе прямого синтеза отсутствуют.

В связи с кинетикой синтеза метилхлорсиланов представляют интерес данные Ворхуфа и сотр.⁶⁷ о взаимодействии хлористого метила с кремнием в присутствии каталитических добавок олова и свинца. В опытах с контактной массой SiSn (Sn 9 и 17%) в интервале 300—500° основными продуктами реакции были метилтрихлорсилан (80—90%) и тетрахлорсилан (~10%). Энергия активации синтеза метилтрихлорсилана в этих условиях составила 15,6 ккал/моль.

Взаимодействие германия с хлористым метилом в присутствии меди протекает в направлении образования диметилдихлоргермана⁶⁸ с высокой селективностью. Его содержание в смеси при 320—400° составляет 90—98% и не зависит от состояния меди в контактных массах и ее концентрации (в пределах 3—30%). Способ приготовления контактной массы (сплав или смесь порошков германия с медью), как и в случае кремния⁶², не оказывает заметного влияния на основные кинетические характеристики процесса. Порядок реакции по хлористому метилу $n_{\text{MeCl}} = 1,5$ и энергия активации составляет 24—27,5 ккал/моль.

Кинетика синтеза этилхлорсиланов исследована сравнительно слабо. Это объясняется тем, что при взаимодействии хлористого этила с кремнемедными контактными массами образуется одновременно ряд продуктов в значительных количествах, что осложняет трактовку полученных экспериментальных данных и расчет кинетических характеристик процесса.

Кроме того, в ходе реакции расщепляется хлористый этил с образованием этилена и других углеводородов. В продуктах реакции, наряду с диэтилдихлорсиланом, содержится большое количество этилдихлорсилана. В работах^{70, 71} установлено, что общая скорость превращения хлористого этила на кремнемедной контактной массе характеризуется первым порядком по хлористому этилу; при этом процесс в динамических условиях хорошо описывается известным уравнением Фроста и Панченкова⁷². Позже Бажант и Краус⁷³, предполагая, что реакции образования этилхлорсиланов и углеводородов (этан+ этилен) являются параллельными, оценили для обоих суммарных процессов энергии активации, составившие 18 и 25 ккал/моль соответственно.

Исследована также кинетика образования этилдихлорсилана как индивидуального продукта реакции на образцах технического кремния и чистого кремния в присутствии меди¹⁸. В опытах, как и в синтезе метилдихлорсилана, была использована смесь хлористого этила с хлористым водородом. Концентрация этилдихлорсилана в продуктах реакции составляла 90—95%. Получены значения порядка реакции по хлористому этилу $n_{\text{EtCl}} = 0,9—1,2$ и энергии активации 18—22 ккал/моль (табл. 6). Как и в случае синтеза метилдихлорсилана, кинетические характеристики процесса не зависят от добавок меди, если кремний достаточно активный в синтезе трихлорсилана.

Кинетика взаимодействия хлорбензола с кремнемедными контактными массами количественно не исследована. Опубликованы лишь некоторые сведения о параллельном образовании основных продуктов реакции^{75, 74}, фенилтри- и дифенилдихлорсилана и побочных продуктов — бензола, дифенила и тетрахлорсилана. Некоторые представления о характере реакции арилгалогенида с кремнием можно получить из кинетических данных о синтезе фенилбромсиланов⁷⁵. Опыты проведены в проточной установке в интервале давления бромбензола 0,3—19 атм. Основным продуктом реакции был дифенилдибромсилан. Энергия активации его образования равна 22,8 ккал/моль.

В работах^{76, 77} изучено влияние заместителя в арилбромиде на скорость реакций образования диарилдибромсилана и арилтрибромсилана в присутствии кремнемедной контактной массы при 400°. Установлена линейная зависимость логарифма относительных начальных скоростей от констант Гамметта для индивидуальных заместителей (*p*-F, *p*-Cl, H, *m*-Me, *p*-Me, *p-t*-Bu, *p-i*-Pr) в ряду арилбромидов. Получены были также кинетические уравнения синтеза ди-*p*-фторфенилдибромсилана и *p*-фторфенилтрибромсилана; реакции их образования рассматриваются как параллельные.

Большое значение в прямом синтезе органогалогенсиланов и германов имеют топохимические процессы, протекающие в твердой фазе. В контактных массах в зависимости от методов их приготовления, могут образовываться различные продукты взаимодействия меди и твердого реагента. Как известно, сплав SiCu до реакции состоит из двух фаз — кремния и интерметаллического соединения Cu₃Si (η-фаза)^{37, 78–82}. Последняя образуется также в контактных массах из смеси кремния и одноклористой меди как в ходе предварительного восстановления, так и в процессе синтеза по мере образования CuCl при распаде органического хлорида, особенно в начальный (индукционный) период реакции^{79, 80}. В этих работах высказано предположение, что органохлорсиланы образуются именно за счет взаимодействия органохлорида с кремнием, выделяющимся при распаде η-фазы.

Кинетику распада η-фазы изучали на примере реакции кремнемедных сплавов с хлористым метилом^{83, 84}; за скорость процесса принимали количество кремния, вступившего в реакцию с образованием метилхлорсиланов. При этом предполагают, что реагирует только кремний из Cu₃Si. Таким путем были определены скорости распада η-фазы, а полученное значение энергии активации составило 16 ккал/моль. В присутствии добавок 0,2% Sb, 0,5% As энергия активации снижается до 8—10 ккал/моль, а от 0,5% Ti — повышается до 28 ккал/моль. Приведенные значения весьма условны, так как в реакции мог принимать участие и кремний, не связанный в виде Cu₃Si.

В работах^{81, 82, 85} авторы, используя рентгеноструктурный анализ, прошли во времени превращения в сплаве SiCu (24,7% Cu) при взаимодействии с хлористым этилом в интервале температур 280—360°. Показано, что распад η-фазы протекает с довольно высокой энергией активации $E=30$ ккал/моль и подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Полученное более низкое значение энергии активации превращения хлористого этила ($E=20$ ккал/моль) по сравнению с энергией активации распада η-фазы авторы объясняют катализитическим действием образующейся меди.

Контактные массы в условиях прямого синтеза претерпевают не только структурные и химические изменения, но меняются также: текстура (размер зерен), величина удельной поверхности и пористость^{44, 86}, при повышенной температуре большая роль принадлежит процессам пиролиза органических групп^{87–89}. К сожалению, кинетика пиролиза органохлоридов на кремнемедных контактных массах и на меди практически не изучена. Исследования Бажанта и сотр.^{15, 87–89} говорят в пользу ступенчатого превращения органических групп на контактных массах с образованием полимерных продуктов (полиметиленов, полифениленов и др.).

Некоторые данные о кинетике распада хлористого метила на меди в динамических условиях содержатся в работе Трамбуза⁹⁷, определившего энергию активации этого процесса. Ее величина в зависимости от типа меди составляет от 4 до 7 ккал/моль. Однако в этом исследовании

не был обнаружен метан и предлагается схема распада метильной группы до углерода и водорода. Этот вывод находится в противоречии с результатами работ Бажанта⁸⁹, Андерсона⁹⁰, Ивановой и др.⁹¹. В работе⁹⁰ установлено, что хлористый метил при разложении на поверхности чистой пленки меди, сублимированной в вакууме, образует водород, метан и другие углеводороды.

В работах^{90, 91} оценена энергия активации распада хлористого метила, оказавшаяся в случае кремнемедного сплава (14,9 ккал/моль) значительно ниже, чем для технического (24,2 ккал/моль) и чистого (44 ккал/моль) кремния.

III. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

1. Характер реакций

Прямой синтез с точки зрения агрегатного состояния реагирующих компонентов и образующихся продуктов является гетерофазным процессом. До последнего времени не было ясно, является ли процесс чисто гетерогенным, протекающим на поверхности твердого тела, или гетерогенно-гомогенным, когда на поверхности образуются промежуточные активные вещества, переходящие в объем и далее реагирующие в газовой фазе.

Хэрд и Рохов⁹² полагали, что процесс прямого синтеза является гетерогенно-гомогенным. Исследуя взаимодействие хлористого метила с кремнием и медью, они предположили, что на поверхности кремнемедной контактной массы образуются активные частицы Me и CuMe, которые переносятся в газовую фазу и реагируют с активными промежуточными соединениями кремния с хлором (SiCl и SiCl_2) с образованием конечных продуктов. Функция меди в предложенном механизме сводится к образованию промежуточных соединений (CuMe и CuCl), играющих роль алкилирующих и хлорирующих агентов. Эту схему Рохов в дальнейшем распространил и на реакции прямого синтеза других органогалогенсиланов.

Согласно второй точке зрения, высказанной в работах Клебанского и Фихтенгольца⁷⁸, Трамбуза³⁷, Бажанта¹⁵ и Ворхуфа⁹³, реакции прямого синтеза рассматриваются как гетерогенно-катализитические, стадии которых протекают только на поверхности твердого тела.

Некоторые положения механизма Хэрда и Рохова нашли свое отражение в ряде работ. Одно время в исследованиях Андрианова с сотр.⁹⁴ предполагалось участие свободных радикалов, образующихся при распаде промежуточного соединения метилмедьхлорида (MeCuCl). Хольцапфель⁹⁵ считает, что реакции промежуточных хлорированных соединений кремния протекают в газовой фазе. Даже для фторирования кремния³⁵ отмечается возможность протекания некоторых стадий в газовой фазе с участием SiF и SiF_2 .

В исследованиях Андрианова и Голубцова с сотр.^{96–101} показано, что в реакциях $\text{CuCl} + \text{Si}$ и $\text{HCl}_{(g)} + \text{Si}$ могут образовываться в заметных количествах промежуточные соединения типа SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , HSiCl_2 в газовой фазе. Термодинамические расчеты, а также прямые исследования дихлорсилена (SiCl_2) методами масс-спектрометрии и УФ-спектроскопии указывают на сравнительно высокие концентрации его при восстановлении однохлористой меди кремнием в области температуры прямого синтеза (180° и выше)^{96, 97, 100–102}. Делались попытки¹⁰³ изучения взаимодействия промежуточных продуктов хлорирования кремния (SiCl_2) с хлористым метилом в присутствии меди.

Придавая однохлористой меди большое значение, как и в механизме Хэрда и Рохова, а также учитывая возможность образования SiCl_2 , Андрианов и Голубцов с сотр. предлагали схему прямого синтеза¹⁰³, в которой важная роль отводится гипотетическому соединению $\text{RCl}\cdot\text{Cu}$, реагирующему с SiCl_2 до R_2SiCl_2 и RSiCl_3 , с регенерацией CuCl и Cl соответственно. Из работы не ясно, где протекают основные стадии, в частности с участием SiCl_2 — на поверхности или в газовой фазе. Авторы исключают этапы алкилирования с участием R или CuR . Вместе с тем Черноцкий¹⁰⁴ на основании изучения влияния добавок диметилового эфира на синтез метилхлорсиланов, приходит к выводу, что диметилдихлорсилан образуется при взаимодействии дихлорсилена с метильными радикалами, которые, согласно Мюллеру и Гумбелю¹⁰⁵, образуются при взаимодействии хлористого метила с медью.

Против radicalного механизма прямого синтеза неоднократно высказывались возражения^{15, 16, 93}. Специальные эксперименты с введением доноров или акцепторов радикалов — окиси азота¹⁰⁶, иода¹⁵, азометана^{15, 58} в реакционную смесь при синтезе метилхлорсиланов также не подтверждают radicalного механизма. Сравнительный анализ¹⁰⁷ продуктов пиролиза хлорбензола и побочных продуктов, не содержащих кремния, также делает маловероятным участие свободных фенильных радикалов в синтезе фенилхлорсиланов.

Для решения вопроса о характере реакций синтеза галогенидов и органических кремния и германия в ряде работ^{26, 27, 44, 108–110} был использован прямой способ оценки гомогенной составляющей в гомогенно-гетерогенных процессах — метод раздельного калориметрирования. В синтезе трихлорсилана^{44, 110} количественное сравнение степени разогрева, рассчитанного теоретически для чисто гетерогенного течения синтеза и экспериментально обнаруженного, показало хорошее совпадение. Следовательно, сколь-либо существенные экзотермические стадии в газовой фазе отсутствуют. Аналогичным способом были изучены хлорирование кремния²⁶, хлорирование²⁷ и гидрохлорирование германия¹⁸, синтез метилхлорсиланов^{108, 109}, германов¹⁸ и этилхлорсиланов¹⁸. Полученные результаты также указывают на отсутствие гомогенных экзотермических реакций.

Таким образом, основные стадии большинства исследованных процессов, для которых к тому же имеются и наиболее полные кинетические данные, необходимо рассматривать как гетерогенные, протекающие только на поверхности твердого реагента.

2. Промежуточное поверхностное химическое взаимодействие

В случае чисто гетерогенных реакций наиболее важной может оказаться первая стадия — адсорбция газообразного реагента. В работе Россишевского¹¹³ сделана первая попытка качественно оценить адсорбцию хлористого метила на SiCu -контактных массах. Установлено, что при температуре ниже 230° адсорбция хлористого метила незначительна и на сплавных контактных массах (15% Cu) она больше, чем на смеси порошков кремния и меди.

В работе Бажанта с сотр.⁵⁶ показано, что хлористый метил ни на меди, ни на кремнии при 100° не адсорбируется, хотя на кремнемедном сплаве (10% Cu) адсорбция имеет место и при 200 тор величина ее достигает, как нам представляется, невероятно высокого значения $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г, что соответствует примерно девяти монослоям адсорбированного хлористого метила.

Более подробно адсорбция хлористого метила была изучена Мюллером и Гумбелем¹⁰⁵. Они пришли к выводу, что значительная адсорбция происходит на поверхности кремнемедной контактной массы, содержащей SiCl- и CuCl-связи (предварительно хлорированная или побывавшая в условиях синтеза масса). Заметная адсорбция наблюдается и на однохлористой меди, которая может присутствовать в хлорсодержащих контактных массах. В работе отсутствуют сведения об удельных поверхностях изученных адсорбентов, а опыты проведены лишь при одной, довольно высокой температуре (245—250°), когда исследования адсорбции могли быть осложнены протеканием химической реакции на поверхности.

О природе адсорбционных связей RX с контактными массами имеются разноречивые мнения. В литературе по прямому синтезу без достаточных экспериментальных обоснований широко используется представление о диссоциативной адсорбции RCl. Так, Трамбуз³⁷ и Бажант с

сотр.¹⁵ предполагают адсорбцию на двух центрах типа $\begin{array}{c} \text{R} & \text{Cl} \\ | & | \\ \text{Cu} & — \text{Si} \end{array}$, а Вор-

хуф⁵⁸, Клебанский и Фихтенгольц⁷⁸ с учетом электроотрицательности

элементов предлагают адсорбцию вида $\begin{array}{c} \text{R} & \text{Cl} \\ | & | \\ \text{Si} & — \text{Cu} \end{array}$.

В ряде работ хемосорбцию RCl на кремнемедных контактных массах пытались рассматривать на основе зонной теории твердого тела. Так, Трамбуз³⁷ использовал известные взгляды Даудена¹¹ о катализе и хемосорбции на металлах. Драгоевич¹¹² объясняет хемосорбцию и влияние меди и других добавок в кремнии с позиций полупроводниковой теории Волькенштейна¹¹⁴, однако прямые экспериментальные подтверждения выводов авторов отсутствуют. В работе Драгоевича не учитывается специфика кремния, имеющего квазизолированную поверхность. Рассмотрение же адсорбции на кремнемедных контактных массах, содержащих 10—20% меди, с позиций электронной теории полупроводникового катализа не корректно по той причине, что такие адсорбенты уже являются сильно легированными, вырожденными полупроводниками.

В последние годы появились работы, позволяющие более полно оценить характер адсорбции. В исследованиях Бунстра, Ван-Рулер^{115, 116} и Бootсма¹¹⁷ волюметрическим методом, а также в работах Подгорного и др.^{118—125} методом контактной разности потенциалов¹²⁶ установлено, что при адсорбции хлористого водорода на образцах чистого поликристаллического кремния и германия выявляются две характерные формы адсорбции: γ -форма проявляется как быстрая адсорбция с меньшей энергией активации и β -форма — медленная адсорбция, требующая большей энергии активации^{118, 119—121}. Аналогичным образом происходит адсорбция HBr и HI^{116, 117}. Для технического кремния (98%) хроматографическим методом были оценены теплоты адсорбции для низкотемпературной и активированной разновидности адсорбции HCl¹²⁷, оказавшиеся весьма низкими.

Как оказалось, адсорбция хлористого водорода на кремнии сильно зависит от его чистоты, наличия в нем примесей и каталитических добавок меди. Добавки меди способствуют проявлению формы адсорбции с большей энергией активации¹²³.

Была изучена также адсорбция газообразных: хлора, хлористого метила и хлористого этила^{118—121} на кремний и германии¹²⁰, а также хлорбензола, хлористого винила и хлористого аллила на кремний¹²². Как и

в случае хлористого водорода, при адсорбции хлора и хлористых метила и этила на чистом поликристаллическом кремнии проявляются обе формы адсорбции, но в случае алкилхлоридов, по сравнению с HCl и Cl_2 , адсорбционные эффекты оказываются весьма низкими.

Учитывая, что хемосорбция изученных адсорбатов как на кремнии, так и на германии протекает весьма быстро даже при комнатной температуре, и обратимо, можно полагать, что она не является лимитирующей стадией.

Что касается природы хемосорбционных связей, то, как следует из работ ¹¹⁸⁻¹²⁴, хлористый водород, хлористый метил и хлористый этил при комнатной температуре адсорбируются на кремнии в основном в молекулярном виде. Предлагается механизм образования адсорбционной связи через атом хлора молекулы RCl : β -форма адсорбции обусловлена затягиванием пары $3p$ -электронов атома, хлора на d -орбиталь кремния (германия), т. е. донорно-акцепторной связью; γ -форма соответствует образованию связи типа дативной (затягивание электронов от адсорбента на $3d$ -орбиталь атома хлора). Заметим в связи с этим, что в исследованиях ^{115, 116}, посвященных адсорбции галоидводородов на кремнии и германии, предполагается диссоциативный характер адсорбции.

Отсутствие достаточно полных данных о первой стадии поверхностного химического взаимодействия — адсорбции газообразного реагента RX — естественно вносит некоторую неопределенность в описание последующих превращений поверхностных соединений на кремнии (германии) до образования конечных продуктов.

При рассмотрении стадий поверхностного химического взаимодействия в литературе описаны два подхода. В первом случае авторы исходят из представления о существовании лимитирующей стадии всего процесса, а во втором случае предполагается стационарное протекание процесса без лимитирующей стадии. Так, по Трамбузу ³⁷ синтезы трихлорсилина и метилхлорсиленов, а по Ворхуфу ¹⁶ синтезы этил-, фенил- и винилхлорсиленов лимитируются стадией адсорбции RX . Однако Бажант с сотр. ¹⁵ для ряда процессов прямого синтеза (гидридхлорсиленов ³⁸, диметилдихлор- ^{56, 57} и диметилдигромсиленов ¹²⁷, фенилбромсиленов ⁷⁵) рассматривают акт адсорбции как весьма быстрый, полагая, что скорость реакции лимитируется поверхностным превращением адсорбированного RX в диссоциированном виде. Сходных взглядов придерживаются Мюллер и Гумбель ¹⁰⁵. В свете вышеприведенных данных об адсорбции взгляды последних авторов представляются достаточно обоснованными. Вместе с тем предположение авторов этих работ о диссоциативной адсорбции RX , как уже отмечалось, не имеет прямого экспериментального подтверждения. Поэтому в последние годы в ряде работ ¹¹⁹⁻¹²⁴ принято, что как на кремнемедных ¹¹⁹, так и на германий-медных ¹²⁰ контактных массах достаточно быстро и обратимо происходит адсорбция хлористого метила в молекулярной форме. На основании кинетических данных ^{62, 69} о синтезе диметилдихлорсилина (порядок по хлористому метилу — см. раздел II) в активированный комплекс лимитирующей стадии входит одна молекула хемосорбированного $MeCl$, а в случае диметилдихлоргермана — две молекулы хлористого метила ^{18, 19}.

Даже на более простые процессы — галогенирование кремния и германия — также имеются разные точки зрения. Согласно ²⁵ фторирование кремния лимитируется стадией адсорбции. Иодирование германия ³² до GeI_2 описывается четырехстадийной схемой с участием диссоциированных форм хемосорбированного I_2 , объемных и поверхностных носителей тока в кристалле. При хлорировании кремния в первый период происходит образование линейных полимерных молекул хлорсиленов, связанных

ных с поверхностными атомами^{128–130}. В случае хлорирования германия³⁰ предполагается, что поверхность полностью покрыта хемосорбированным газообразным реагентом, а лимитирующей стадией является превращение поверхностного соединения германия с хлором; при этом важная роль отводится носителям тока в полупроводнике.

Более изучены реакции кремния и германия с галогенводородами. В области температуры, близкой к началу реакции, процессы гидрохлорирования и гидробромирования как кремния, так и германия идут с образованием основного продукта — тригалогенпроизводного (HMX_3). На основании данных об адсорбции, исследований кинетического изотопного эффекта в реакциях кремния^{34, 131} и германия^{34, 46} с HX и DX (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и кинетических данных (см. раздел II) предполагается, что медленной стадией является поверхностная химическая реакция хемосорбированного HX в молекулярном виде. При этом молекула HX , входящая в активированный комплекс, деформируется по-разному в зависимости от реакционной способности твердого реагента: на высокоактивных образцах (содержащих медь или примеси) молекула H—X в активированном комплексе по существу находится в диссоцииированном виде (с образованием связей M—X и M—H); на малоактивных образцах (кремний и германий высокой чистоты) молекула H—X в активированном комплексе находится в состоянии, сходном с адсорбированным.

При действии на германий иодистого водорода, когда образуется основной продукт — дииодид (GeI_2) — лимитирующей стадией, согласно предложенному механизму⁵², является десорбция продукта, образующегося за счет взаимодействия поверхностного соединения (HGeI) и газообразного HI .

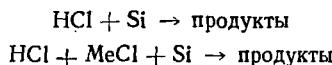
В связи с обсуждаемым вопросом следует отметить, что получить прямым синтезом органодихлоргерманы (HRGeCl_2) не удается⁴. Так, реакции смесей $\text{CH}_3\text{Cl} — \text{HCl}$ с германий-медными контактными массами в широком интервале температуры не привели к желаемым результатам⁶⁸. Это, по-видимому, связано с тем, что поверхностное соединение (HGeCl) быстро реагирует с HCl с образованием поверхностного соединения (GeCl_2), которое при взаимодействии с MeCl дает конечный продукт MeGeCl_3 . В отличие от германия, для кремния образование S—H -связи в условиях прямого синтеза алкилдихлорсиланов оказывается более вероятным вследствие специфики поверхностного соединения (HSiCl).

Таким образом, первый подход при трактовке поверхностного химического взаимодействия в процессах образования соответствующих газообразных производных кремния или германия, как правило, основывается на данных об адсорбции, а в ряде случаев привлекаются кинетические результаты (вид кинетического уравнения образования индивидуального продукта). При этом здесь совершенно не используются данные о селективности процесса, что является его важной характеристикой¹⁶².

Однако на практике весьма часто, например в процессах гидрогалоидирования, синтезе алкилдихлорсиланов и др. образуется одновременно несколько продуктов⁶⁸. Так, при синтезе метилдихлорсилана с использованием смесей $\text{HCl} — \text{MeCl}$, наряду с трихлорсиланом с близкой скоростью образуется четыреххлористый кремний. Аналогично в определенной области температуры при гидрохлорировании кремния с близкими скоростями образуются трихлорсилан и дихлорсилан. Поэтому в этих случаях описание поверхностного химического взаимодействия на основе представления и лимитирующей стадии оказывается невозможным.

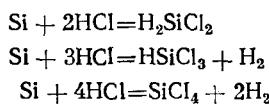
Для таких более сложных ситуаций в последние годы применяли

теорию стационарных реакций Хориути — Темкина^{132, 133}, которая уже широко используется для описания поверхностного химического взаимодействия в сложных гетерогенных катализитических реакциях^{13, 134}. Этот второй подход оказался весьма полезным при трактовке механизма реакций:



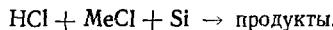
По-видимому, он может оказаться достаточно эффективным при исследовании прямого синтеза метилхлорсиланов и других кремний-органических мономеров¹⁹.

В указанных работах принято, что газообразный реагент адсорбируется в виде молекулы, а промежуточные поверхностные соединения не содержат медь. Для гидрохлорирования кремния предложен стадийный механизм, в котором предполагается образование поверхностных промежуточных соединений (ZHCl), ($\text{ZHCl}\cdot\text{HCl}$), (ZHSiCl), (ZSiCl_2), (ZSiCl_3), (ZH), где Z — означает активный центр на поверхности¹³³. Процесс описывается девяностостадийной схемой с тремя независимыми маршрутами:

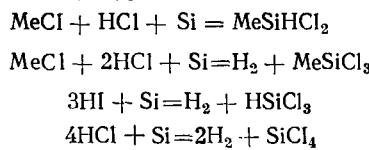


Предложенный механизм удовлетворительно согласуется с кинетическими данными (раздел II) и опытными данными о линейной зависимости селективности S от обратного значения парциального давления газообразного реагента ($1/P_{\text{HCl}}$), где S — отношение скоростей по второму и первому маршруту ($S=r_{\text{II}}/r_1$).

Аналогичным образом¹³² проанализирован механизм более сложной реакции:

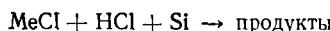


Дополнительно к вышеприведенным поверхностным промежуточным соединениям здесь рассматриваются адсорбированные на поверхности кремния молекулы — (ZCH_3Cl). Механизм состоит из десяти стадий с четырьмя независимыми маршрутами:

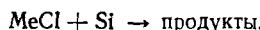


Полученное кинетическое уравнение для образования метилдихлорсилана согласуется с наблюдаемым первым порядком по хлористому метилю. Выражение для селективности $S=r_1/r_{\text{IV}}$ (отношение скоростей по первому и четвертому маршрутам) оказалось линейно зависящим от отношения парциальных давлений газообразных реагентов $P_{\text{HCl}}/P_{\text{CH}_3\text{Cl}}$, что хорошо согласуется с опытом.

Поскольку (ZHCl) либо (ZHSiCl) могут образоваться при пиролизе хлористого метила, то можно попытаться распространить стадийный механизм процесса

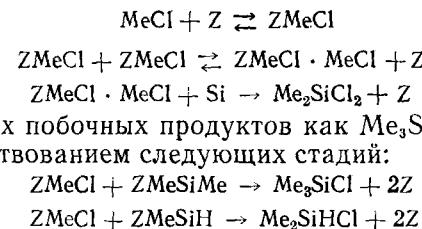


на процесс



В частности, одна из возможных схем образования Me_2SiCl_2 может со-

стоять из стадий¹⁹:



Однако при этом остается открытым вопрос о стадиях, которые ведут к образованию промежуточных веществ (ZMeSiMe), (ZMeSiH), (ZHMeCl) и (ZSiCl_2). Здесь необходимы более детальные исследования механизма пиролиза алкилхлорсиланов на кремнемедной контактной массе.

Отметим, что идея образования симметричных производных, таких как H_2SiCl_2 и Me_2SiCl_2 , через промежуточные соединения с участием двух молекул газообразного реагента, содержится в ряде работ, как уже было указано выше. Однако основное внимание в них уделялось качественной стороне вопроса — выяснению природы активного центра Z . Так, Ворхуф¹⁸ предполагал, что активный центр прямого синтеза метилхлорсиланов содержит два атома меди и один атом кремния. В ряде последующих исследований Голубцова с сотр.¹³⁵ предполагается, что активный центр в этом процессе является группой типа SiCl . Теория стационарных реакций позволяет подойти с количественной точки зрения к вопросу о включении промежуточных соединений типа ($\text{ZRCl} \cdot \text{RCl}$) в стадийную схему, так как вытекающие из этого следствия могут быть проверены экспериментально. Например, если предположить, что дихлорсилан в процессе гидрохлорирования кремния образуется на стадии $\text{ZHCi} + \text{ZHSiCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SiCl}_2 + 2Z$, то отмеченная выше селективность процесса $S = r_{11}/r_1$ вообще не зависела бы от P_{HCl} , что противоречило бы опыту.

В методе Хориути — Темкина природа активного центра при кинетическом анализе стадийных схем не является существенной, поскольку предполагается стационарное состояние поверхности.

Роль меди и примесей. При сопоставлении кинетических данных о хлорировании и гидрохлорировании кремния и германия с данными о взаимодействии их с хлористым и бромистым метилом выявляются следующие особенности:

а. Энергии активации синтезов с участием германия меньше, чем с участием кремния.

б. В случае германий-медных контактных масс наблюдается более высокий порядок реакции по газообразному реагенту, чем в случае кремния.

в. На кинетику процесса сильное влияние оказывают примеси и добавки меди, значительно снижая энергию активации, причем для реакции с германием этот эффект более значительный. Так, в реакциях хлорирования и гидрохлорирования кремния порядок по хлору повышается в присутствии меди и примесей, а энергия активации снижается на ~10—12 ккал/моль, т. е. на ~30% (табл. 1, 2). В случае германия энергия активации снижается в два раза. Подобная зависимость наблюдается в реакциях гидробромирования (табл. 3, 4) и в синтезе диметилдигалогенпроизводных (табл. 5).

г. В синтезе гидрид- и органогалогенсиланов и германов не наблюдается резкого влияния типа галогена в $\text{RX}(\text{Cl}, \text{Br})$ на кинетические характеристики процесса (см. табл. 2—4).

Можно считать, что определяющим фактором является, как это отмечалось^{27, 131}, прочность связи М—М на поверхности твердого реагента. Более высокие значения энергии активации для кремния можно объяснить более прочной связью между атомами кремния, если принять, что в качестве составляющих в энергию активации входит одинаковая доля энергии связи Si—Si и Ge—Ge в поверхностном и приповерхностных слоях^{28, 131}. В случае гидрогалогенирования технических образцов кремния, а также кремний- и германий-медных контактных масс примеси и добавки меди, вероятно, влияют на величину энергии связи M—M, способствуя как более легкому ее разрыву в переходном состоянии, так и сильной деформации H—X-связи, вплоть до диссоциации последней.

Эффект меди не носит универсального характера. В некоторых процессах уже образцы технического кремния достаточно реакционноспособны и в отсутствие меди (хлорирование²⁶, гидрохлорирование⁴⁵ и гидробромирование⁴⁸ кремния, синтез метил-⁶⁸ и этилдихлорсилана¹⁸ из смесей RCl—HCl). Вместе с тем образцы кремния высокой чистоты при введении меди становятся значительно более активными и реагируют при более низкой температуре.

Для объяснения специфического действия меди на протекание реакций прямого синтеза в литературе постулировались в качестве промежуточных разнообразные поверхностные соединения меди, а в ряде случаев их рассматривают как самостоятельные фазовые образования (CuR⁹², CuCl, RCuCl⁹⁴, HCuCl₂¹³⁶, Cu₃Si⁷⁸ и др.). При этом роль меди в основном сводят к переносу атомов хлора, группы R или RCl к атому кремния. Регенерированная медь снова участвует в образовании промежуточного соединения.

Из приведенных в литературе механизмов прямого синтеза функции меди как катализатора прямого синтеза недостаточно ясны. Существующие мнения по этому вопросу в ряде случаев прямо противоположны. В первой работе Хэрда и Рохова⁹² как непременное условие эффективности синтеза предполагался близкий контакт фазы кремния и меди, поскольку именно на границе раздела фаз происходило быстрое расходование кремния. По существу этих же позиций придерживается Бажант с сотр.^{56, 137}, а также Россми¹³⁸. В то же время, начиная с работ Клебанского⁷⁸, Трамбуза³⁷ и последующих исследований Ворхуфа⁹³, Кольстера¹³⁰ принимается, что реакционноспособным является кремний, входящий в интерметаллическое соединение. В работах Андрианова и Голубцова с сотр.¹⁴⁰, Крылова и др.^{81, 82} показано, что интерметаллическое соединение играет роль донора каталитически активной меди, ибо каталитически активными являются и контактные массы, не содержащие Cu₃Si^{141, 142}. Из этих работ не ясно, в чем же проявляются функции катализатора — меди, образующейся в ходе распада интерметаллического соединения.

Столь разноречивые взгляды обусловлены, по-видимому, тем, что в указанных работах отсутствуют прямые исследования поверхностных и приповерхностных слоев контактных масс. Что касается однохлористой меди, то на примере взаимодействия хлористого водорода, бромистого водорода и бромистого метила с кремнием (синтез трихлорсилана⁴³, трибромсилана³⁴, метилдихлорсилана¹⁸, метилбромсиланов¹²⁷) установлено, что она, как и CuBr³⁴, не является катализатором, так как синтез начинается только после ее восстановления кремнием и выделением свободной меди и фазы Cu₃Si.

Как показано в работе^{124, 143}, даже низкое содержание меди (от 10¹⁷ до 10¹⁹ атом/см³) оказывается весьма эффективным как для адсорбции хлористого водорода¹²⁴, так и для резкого увеличения реакционной спо-

собности кремния¹⁴³. Этот эффект можно объяснить изменением коллективных электронных свойств поверхностных атомов кремния. Эти изменения сказываются также на характере связей поверхностных атомов кремния, что находит отражение в изменении пластичности приповерхностных слоев. Так, микротвердость монокристалла кремния снижается при введении добавок меди в интервале концентраций 10^{17} — 10^{20} атом/ см^3 с 1250 кг/мм² для монокристалла до 700 кг/мм² для образца с концентрацией меди 10²⁰ атом/ см^3 ¹⁴³. Имеются также, хотя и менее полные, данные^{144, 145} об изменении микротвердости германия при достаточно высоком легировании (10^{18} — 10^{20} атом/ см^3) добавками других элементов. В литературе отмечалась¹⁴⁶ симбатность в изменении микротвердости и удельной поверхностной энергии полупроводниковых кристаллов с ковалентными связями. Такое изменение состояния поверхностных атомов должно способствовать повышению их реакционной способности, что и наблюдается, например, в синтезе трихлорсилана. Коллективный электронный эффект малых добавок меди, проявляющийся во влиянии на микротвердость, реакционную способность и хемосорбционную способность кремния, не может рассматриваться как специфичный, присущий только меди. Высокая реакционная способность технического кремния без добавок меди в отношении ряда реакций прямого синтеза (хлорирование, гидрохлорирование, синтез метил- и этилдихлорсилана) подтверждают такое заключение.

Однако изменение коллективных электронных свойств кремния с введением небольших количеств меди оказывается недостаточным для протекания реакции с хлористым метилем. Так, реакция образования метилдихлорсилана из смеси хлористый водород — хлористый метил на образцах технического и чистого кремния, легированного медью (0,04—0,3%), протекает в области температуры (210—240°)⁶⁸, близкой к температурному интервалу синтеза трихлорсилана (160—210°). Образование же диметилдихлорсилана при взаимодействии одного хлористого метила с такими образцами кремния не наблюдалось вплоть до 400°. Отсюда можно заключить, что для образования диметилдихлорсилана в отличие от синтеза водородсодержащих хлорсиланов, необходимы дополнительные электронные изменения в кремнии, связанные, вероятно, с локальным действием меди на его поверхностные атомы. Такого эффекта можно достичь лишь при сравнительно высоком содержании меди в поверхностных и приповерхностных слоях кремния.

По-видимому, для локального действия меди на поверхностные атомы кремния, то есть для обеспечения синтеза диметилдихлорсилана и, вероятно, других диорганодихлорсиланов, не обязательно присутствие η -фазы или другого интерметаллического соединения кремния с медью. При наличии высокоактивной и развитой поверхности меди (с учетом аномально высокой скорости диффузии атомов меди в кристалле кремния и Cu₂Si)¹⁴⁹, для проявления локального эффекта может быть достаточным образование промежуточного соединения кремния с медью типа поверхностного соединения. Образование η -фазы является предельным случаем.

Известный из практики большой индукционный период реакции при использовании контактных масс из смеси порошков кремния и меди, а также некоторых сплавных масс, по-видимому, обусловлен процессом формирования активной поверхности и приповерхностных слоев.

Имеющийся в литературе большой экспериментальный материал о действии примесей посторонних элементов и промоторов в контактных массах, а также газообразных контактных ядов касается в основном оценки общей и избирательной активности их в синтезе галоген-гидрид-

и органогалогенсиланов и германов. Каких-либо количественных данных о влиянии примесей и промоторов на кинетику процесса в литературе нет, поэтому в данном обзоре этот вопрос подробно не анализируется.

В ряде работ ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ отмечается, что обычно сопутствующие примеси алюминия, железа, кальция в кремний в пределах суммарно до 2% и железа до 10% не оказывают существенного влияния на общую и избирательную активность контактных масс. Однако при более высокой концентрации отдельных элементов (Ti—1%, Al—2%, Ca—1,5%) наблюдается снижение этих показателей ¹⁴⁸. Промотирующее влияние отдельных элементов (Sb, Zn, Cd, Bi, P, As, Sn, In) или их определенных сочетаний (Sb+Zn, Zn+Cd, Sb+Bi и др.) проявляется в повышении выхода диалкилдихлорсиланов. Использование некоторых из этих промоторов в синтезе алкилгалогенгерманов (Zn, Sb, As) ¹⁵⁰ приводит к резкому повышению выхода алкилтрихлорпроизводного. В синтезе этилхлорсиланов введение добавок (в %) Al—1,7, Ti—1, Ca—2 приводит к повышению выхода этилдихлорсилана ¹⁵¹. Установлено ^{51, 148, 152}, что только определенная концентрация промоторов, не превышающая, например, в случае Sb и Bi—0,001—0,005%, является оптимальной для общей и избирательной активности. Введение в контактную массу Zn и Al в более высокой концентрации способствует образованию триалкилхлорсиланов ¹⁵³. Установлено ^{148, 152}, что примеси свинца в контактной массе выше 0,01% приводят к полной дезактивации контактной массы. При синтезе метилхлоргерманов повышение выхода триметилхлоргермана наблюдается при введении добавок Al и галлия ¹⁵⁴.

Примеси диметилового эфира ¹⁵⁵, хлористого метиlena ¹⁵⁶ и сернистого ангидрида ¹⁵⁷ в алкилхлоридах снижают активность контактных масс.

В работе ¹⁵⁸ делается попытка объяснить промотирующее влияние Zn, Cd и Hg их реакцией с органогалогенидами в газовой фазе с образованием хлоридов элементов и последующей передачей хлора атому меди с образованием CuCl, которая в свою очередь оказывается эффективной в синтезе органохлорсиланов, являясь переносчиком атома хлора к кремнию. Однако об образовании CuCl судили по содержанию Cu₃Si в контактной массе, хотя Cu₃Si могла образоваться и не за счет реакции Si с CuCl.

Большего внимания заслуживают работы, в которых изучалось влияние промотирующих добавок ряда элементов (Al, Fe, Ti, Zn, Sb, P, As, Bi, B, In, Ga, Sn и др.) к образцам чистого, очищенного и технического кремния. На основании полученных данных сделан вывод ^{159, 160}, что промотирующие добавки, введенные в кристаллическую решетку кремния, могут оказывать положительное или отрицательное влияние на прямой синтез в зависимости от их способности вступать в реакцию с органогалогенидом и быть, таким образом, активаторами или ингибиторами катализического процесса.

Согласно ¹⁶¹, благоприятное влияние примесей и промотирующих добавок в кремний заключается в облегчении проникновения меди в кристаллическую решетку кремния, либо в образовании низкоплавких силицидов.

Учитывая, что особенно чувствительным к влиянию примесей является катализатор — медь, можно полагать, что как газообразные примеси в органогалогениде, так и твердые добавки элементов в контактных массах влияют на медь и на поверхностные атомы кремния, и тем более, если при адсорбции они могут образовать связь донорно-акцепторного типа. Адсорбция на меди, в особенности поверхностно-активных веществ, может оказаться на ее катализических свойствах и способности образовывать те или иные соединения с кремнием на границе фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реакции углерода с газами, ИЛ, М., 1963.
2. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии, Кремний, «Наука», М., 1968.
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
4. В. М. Миронов, Т. К. Гар, Органические соединения германия, «Наука», М., 1967.
5. И. И. Лапидус, Б. А. Коган, В. В. Перепелкин, В. В. Карелин, Г. Н. Гельфант, В. В. Новиков, В. Б. Ериванцева, Металлургия поликристаллического кремния высокой чистоты, «Металлургия», М., 1971.
6. Г. Н. Конарева, Л. Ф. Ронская, Газовое травление германия и кремния, «Электроника», М., 1968.
7. С. А. Голубцов, Докт. диссерт., ИНХС АН СССР, М., 1963.
8. Н. П. Лобусевич, Кандид. диссерт. ИОС АН Латв. ССР, Рига, 1964.
9. Р. А. Турецкая, Кандид. диссерт. ГИПХ, Л., 1963.
10. Л. П. Морозова, Кандид. диссерт., МХП, М., 1964.
11. Р. А. Турецкая, Б. Г. Дзвонарь, С. А. Голубцов, М. М. Смирнова, В. Г. Курбатов, Авт. свид. СССР, кл. С07 7'16, № 314755, 1971; РЖХим, 1972, 10Н127П.
12. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, ЖПХ, 32, 2332 (1959).
13. М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 13, 555 (1972).
14. М. Г. Слинько, Там же, 13, 566 (1972).
15. V. Bazant, Pure and Appl. Chem., 18, 313 (1966); 19, 473 (1970).
16. R. J. H. Vooghoede, Organohalosilanes-Precursors to Silicones, Elsevier, Publ. Co., Amsterdam, N. Y.—London, 1967.
17. А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Прямой синтез алкил-(арил)-хлорсиланов и гидридхлорсиланов, НИИТЭХИМ, М., 1969.
18. А. И. Горбунов, Докт. диссерт. НИФХИ им. Карпова, М., 1970.
19. А. И. Горбунов, А. П. Белый, Г. Г. Филиппов, Химия и технология элементоорганических соединений, Кремнийорганические соединения, Труды НИИТЭХИМ, М., 1972, стр. 32.
20. M. Yesbre, P. Mazerolles, J. Sabage, The organic compounds of germanium, John Wiley, Inter Sci., N. Y., 1971.
21. И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт, Химия германия, «Химия», М., 1967, стр. 43.
22. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955, стр. 50.
23. В. В. Тяпкина, Н. С. Гусева, ЖФХ, 40, 1064 (1966).
24. В. А. Арсламбеков, К. М. Горбунова, Н. С. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН, 1969, 80.
25. A. K. Kurianose, J. L. Mugggrave, J. Phys. Chem., 68, 2671 (1964).
26. Н. С. Фельдштейн, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, В. Т. Шарафанов, ЖФХ, 43, 747 (1969).
27. Н. С. Фельдштейн, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Там же, 45, 2514 (1971).
28. J. V. Florio, W. D. Robertson, Surface Sci., 18, 397 (1969).
29. Ю. П. Кузнецов, Е. С. Петров, А. И. Вахрушева, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., 1972, вып. 3, 42—46.
30. J. I. Catasso, I. Stelzer, J. Chem. Soc., 1960, 1797.
31. W. J. Heinecke, S. Ing, J. Appl. Phys., 32, 1498 (1961).
32. D. R. Olander, Industr. Engng Chem. Fundament, 6, 178 (1967).
33. Г. Н. Ходалевич, Л. Г. Сакович, В. В. Серебренников, ЖПХ, 45, 1592, 1863 (1972).
34. Л. Г. Сакович, Кандид. диссерт. ТГУ, Томск, 1972.
35. В. Н. Колесников, Э. А. Демьянов, Г. В. Слепцов, В. П. Корниенко, Укр. хим. ж., 32, 642 (1966).
36. С. Сомбес, С. г., 122, 531 (1896).
37. P. Tammouze, Bull. soc. chim., France, 1956, 1756.
38. J. Joklik, V. Bazant, Collect. Czechosl. chem. Commun., 29, 603 (1964).
39. А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, International Symposium on Organosilicon Chem. Sci., Commun., Prague, 1965, 395.
40. А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Р. М. Флид, Н. С. Фельдштейн, И. В. Трофимова, Collect. Czechosl. chem. Commun., 32, 1259 (1969).
41. А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Р. М. Флид, Н. С. Фельдштейн, Л. Д. Пригожина, И. В. Трофимова, Кремнийорганические соединения, Труды совещания, вып. II, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1966.
42. K. Fischer, E. Wolff, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 333, 46 (1964).

43. А. П. Белый, А. И. Горбунов, И. М. Подгорный, Р. М. Флид, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, *ЖФХ*, **43**, 1770 (1969).
44. А. П. Белый, Кандид. диссерт. МХП, М., 1967.
45. А. И. Горбунов, А. В. Щеголев, А. П. Белый, С. А. Голубцов, *ЖФХ*, **46**, 631 (1972).
46. А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Там же, **43**, 2046 (1969).
47. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 855.
48. Л. Г. Сакович, А. П. Белый, А. И. Горбунов, Н. Н. Рыбаков, Редколлегия *ЖФХ*, Деп. ВИНИТИ, № 4397-72; РЖХим, 1972, 206 02 деп.
49. Л. Г. Сакович, А. И. Горбунов, А. П. Белый, Н. Н. Рыбаков, Р. Н. Поцекина, *ЖФХ*, **46**, 2168 (1972). Деп. ВИНИТИ № 4397—72.
50. В. И. Белый, Ф. А. Кузнецова, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., **1967**, вып. 1, № 2, 68.
51. F. Bgewerg, L. Dennts, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1101, 1530 (1927).
52. A. Reisman, M. Berkenblit, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 146 (1966).
53. E. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones, J. Wiley and Sons, N. Y., 1951.
54. E. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1729 (1947).
55. Г. Н. Зуева, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1966.
56. J. Joklik, M. Kraus, V. Bazant, *Collect. Czechosl. chem. Commun.*, **26**, 427 (1961).
57. M. Kadlec, M. Kraus, V. Bazant, Там же, **26**, 436 (1961).
58. R. J. H. Vooghove, Thesis, Delft, 1964.
59. R. J. H. Vooghove, B. I. H. Geertsema, *J. Catalysis*, **4**, 43 (1965).
60. H. Kunze, Thesis, Aachen, 1956.
61. М. Иосихару, Капаку Когаку, Кадаки Кодаки, *Chem. Engng. Japan*, **28**, 933 (1964).
62. А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Р. М. Флид, Н. С. Фельдштейн, *ЖФХ*, **43**, 2317 (1970).
63. J. Joklik, V. Bazant, *Collect. Czechosl. chem. Commun.*, **29**, 834 (1964).
64. B. Lenguel, B. Czakavari, *Acta chim. Hung.* Том., **39**, 27 (1963).
65. Ю. М. Попова, Н. Г. Морозов, С. А. Голубцов, Л. Е. Каллиопий, А. И. Попов, Л. П. Морозова, В. Н. Пенский, Ю. В. Мартыновский, Н. Г. Уфимцев, Кремнийорганические соединения, Труды совещания НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. II, стр. 30.
66. Л. П. Морозова, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, И. В. Трофимова, Н. Г. Морозов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1005.
67. R. J. H. Vooghove, J. C. Vlugter, *Rec. trav. chim.*, **82**, 605 (1962).
68. А. П. Белый, А. И. Горбунов, Н. С. Фельдштейн, С. А. Голубцов, *ЖФХ*, **46**, 521 (1972).
69. А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, *J. Organometal. Chem.*, **17**, 485 (1969).
70. С. А. Голубцов, Сб. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, ЦБТИ, Л., 1958, № 1, стр. 36.
71. Я. И. Вабель, Сб. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Изд. АН СССР, Л., 1961, № 6, стр. 31.
72. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, МГУ, 1961, стр. 52.
73. V. Bazant, M. Kraus, *Collect. Czechosl. chem. Commun.*, **26**, 2028 (1961).
74. J. Rathousky, O. Krushna, V. Bazant, Там же, **29**, 1633 (1964).
75. L. Schanel, J. Rathousky, V. Bazant, Там же, **30**, 3140 (1965).
76. L. Schanel, J. Rathousky, V. Bazant, Там же, **32**, 3404 (1967).
77. T. Krosnag, J. Rathousky, V. Bazant, Там же, **34**, 1286 (1969).
78. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, *ЖОХ*, **26**, 2502 (1956).
79. В. С. Фихтенгольц, А. Л. Клебанский, Там же, **27**, 2475 (1957).
80. R. J. H. Vooghove, J. C. Vlugter, *J. Catalysis*, **4**, 123 (1965).
81. В. Д. Крылов, Ю. Н. Ефремов, Труды НИИ Госхимиздат, М., 1958, стр. 97.
82. В. Д. Крылов, Ю. Н. Ефремов, *ЖФХ*, **31**, 2522 (1957).
83. Н. П. Лобусевич, Д. И. Лайнер, И. В. Трофимова, Л. А. Малышева, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1757.
84. Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, И. В. Трофимова, *ЖОХ*, **36**, 345 (1966).
85. В. Д. Крылов, Я. И. Вабель, Ю. М. Ефремов, А. М. Кленина, С. Л. Лельчук, *ЖФХ*, **33**, 1594 (1959).
86. А. А. Петрова, Я. И. Вабель, С. А. Голубцов, Труды НИИ, Госхимиздат, М., 1958, стр. 102.
87. F. Jost, Z. Pelzbauer, V. Bazant, *Collect. Czechosl. chem. Commun.*, **31**, 1813 [1966].
88. Z. Pelzbauer, F. Jost, V. Bazant, Там же, **31**, 902 (1966).

89. F. Jost, D. Tomanova, J. Joklik, Z. Pelzbauer, V. Bazant, Там же, **32**, 2310 (1967).
90. J. R. Anderson, B. H. McCopkey, J. Catalysis, **11**, 54 (1968).
91. Н. Т. Иванова, Л. Д. Пригожина, С. А. Голубцов, А. И. Горбунов, ЖХХ, **47**, 1115 (1972).
92. D. T. Hurd, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1057 (1945).
93. R. J. H. Vooghoede, J. C. Vlugter, J. Catalysis, **4**, 220 (1965).
94. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Голубцов, М. В. Соболевский, Усп. химии, **18**, 145 (1949).
95. L. J. Holzapfel, Ztschr. Electrochem., **54**, 273 (1950).
96. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ДАН, **159**, 599 (1964).
97. С. А. Голубцов, В. В. Коробов, К. К. Попков, И. В. Трофимова, Р. А. Турецкая, К. А. Андрианов, З. В. Беликова, Р. М. Голосова, А. А. Ойгенблик, В. Г. Аристова, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 1009.
98. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ДАН, **188**, 594 (1969).
99. К. А. Андрианов, М. В. Тихомиров, С. А. Голубцов, В. И. Зубков, В. К. Потапов, В. В. Сорокин, Там же, **194**, 1077 (1970).
100. В. И. Зубков, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, М. В. Тихомиров, ЖФХ, **47**, 107 (1973).
101. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, М. В. Тихомиров, В. И. Зубков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, 444.
102. Р. М. Голосова, Кандид. диссерт. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1968.
103. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, З. В. Беликова, И. В. Трофимова, Н. Г. Морозов, ДАН, **151**, 1329 (1963).
104. A. Czergotolsky, International Symposium on Organosilicon Chem., Scientific Comptums, Prague, 1965, стр. 381.
105. R. Müller, H. Gimbel, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **327**, 302 (1964).
106. K. Setinek, V. Bazant, F. Sorg, Collect. Czechosl. chem. Commun., **22**, 1822 (1957).
107. M. Vaugruska, Там же, **22**, 1814 (1957).
108. А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, И. М. Подгорный, Р. М. Флид, Н. С. Фельдштейн, II Symposium international sur la Chimie des composés organiques du silicium. Résumés des communications, Bordeaux, 1968, стр. 81.
109. Н. С. Фельдштейн, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Тезисы докладов, представленных на 4-ю конф. по химии и прим. кремнийорг. соед. НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 23.
110. Н. С. Фельдштейн, А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, ЖФХ, **43**, 1112 (1969).
111. D. A. Dowden, J. Chem. Soc., **1950**, 242.
112. M. Dragoevic, International Symposium on Organosilicon Chem., Scientific Comptums, Prague, 1965, стр. 389.
113. П. С. Росцишевский, сб. Химия и практическое применение кремний-органических соединений, Изд. АН СССР, Л., 1961, стр. 42.
114. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
115. A. H. Voornstra, J. V. Ruler, Surf. Sci., **4**, 441 (1966).
116. А. Бонистра, Поверхностные свойства германия и кремния, «Мир», М., 1970.
117. G. A. Bootsma, Surf. Sci., **15**, 340 (1969).
118. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Доклад на Всесоюзн. совещ. по хемосорбции и ее роли в катализе, «Химия», М., 1966.
119. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, ЖФХ, **43**, 1873 (1969).
120. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Там же, **43**, 2393 (1969).
121. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Там же, **43**, 2665 (1969).
122. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Там же, **43**, 2668 (1969).
123. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, А. В. Щеголев, ДАН, **185**, 1091 (1969).
124. И. М. Подгорный, Кандид. диссерт., МХП, М., 1970.
125. Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулакова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, **5**, 179 (1964).
126. Н. Т. Иванова, А. А. Жуховицкий, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, ЖФХ, **41**, 2987 (1967).

127. J. Joklik, M. Kraus, V. Bazant, Collect. Czechosl. chem. Commun., **27**, 974 (1962).
128. G. Martin, J. Chem. Soc., **105**, 2836 (1914).
129. К. А. Андрианов, ДАН, **28**, 66 (1940).
130. Ю. П. Кузнецов, Е. С. Петров, А. И. Вахрушева, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., **1969**, № 9, вып. 4.
131. А. П. Белый, А. И. Горбунов, Р. М. Флид, С. А. Голубцов, ЖФХ, **43**, 1144 (1969).
132. А. И. Горбунов, К. А. Андрианов, Г. Г. Филиппов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, ДАН, **194**, 92 (1970).
133. Г. Г. Филиппов, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, ЖФХ, **46**, 340 (1972).
134. М. И. Темкин, В сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 45.
135. С. А. Голубцов, А. А. Турацкая, Н. П. Лобусевич, Э. Г. Мангалин, З. В. Белякова, И. В. Трофимова, В. В. Пономарев, М. Г. Померанцева, Н. Т. Иванова, В. Н. Пенский, З. В. Беликова, М. А. Езерец, В. В. Московцев, Химия и технология элементоорг. соед. Кремнийорг. соед. Труды НИИТЭХИМ, М., 1972, стр. 5.
136. P. G. Dugdale, H. G. Priest, Nature, **194**, 85 (1962).
137. В. Бажант, Доклад на Междунар. симп. по химии орг. и несиликатных соед. кремния, Дрезден, 1963.
138. G. Rossamy, International Symposium on Organosilicon chem. Scientific Commun., Prague, 1965, стр. 376.
139. В. Н. Колстег, Dissertation Abstracts (B), **30**, 3539 (1970).
140. Р. А. Турацкая, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ЖХО, **33**, 2015 (1969).
141. В. Д. Крылов, Р. А. Турацкая, С. Л. Лельчук, ЖФХ, **37**, 1377 (1969).
142. И. В. Трофимова, С. А. Голубцов, М. А. Лузганова, Авт. свид. СССР, 124436 (1959); бол. изобр., **23**, 16 (1959).
143. А. И. Горбунов, А. В. Щеголев, А. П. Белый, С. А. Голубцов, ЖФХ, **46**, 631 (1972).
144. Ю. Х. Векилов, М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский, О. Г. Столяров, Л. П. Холодный, Изв. АН СССР, неорг. материалы, **1966**, 636.
145. С. С. Горелик, Ю. М. Литвинов, М. Г. Лозинский, Т. Г. Терещенко, Там же, **1966**, 1686.
146. Б. Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, «Высшая школа», М., 1968, стр. 321.
147. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, А. П. Белый, Сб. «Химия и практ. прим. кремнийорг. соед.», Труды конф., Изд. АН СССР, Л., 1961, вып. 6, стр. 28.
148. И. В. Трофимова, Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, ЖХО, **32**, 841 (1962).
149. Н. П. Лобусевич, ЖХО, **35**, 173 (1965).
150. Г. Я. Зуева, А. Г. Погорелов, В. И. Писаренко, А. Д. Снегова, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, неорг. материалы, **1966**, 1359.
151. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, ЖПХ, **35**, 1496 (1962).
152. В. В. Московцев, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Н. П. Лобусевич, Изв. АН СССР, ОХН, **1970**, 1079.
153. С. А. Голубцов, Г. И. Белик, К. А. Андрианов, Н. Г. Морозов, ЖХО, **41**, 1266 (1971).
154. Г. Я. Зуева, Н. В. Лукьянкина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, **1971**, 2777.
155. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ЖПХ, **38**, 2882 (1965).
156. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Там же, **38**, 1887 (1965).
157. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Там же, **38**, 1884 (1965).
158. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, А. М. Мосин, З. В. Пастухова, В. Г. Дзвонарь, И. В. Трофимова, Изв. АН СССР, ОХН, **1970**, 802.
159. J. Joklik, V. Bazant, Collect. Czechosl. chem. Commun., **26**, 436 (1961).
160. J. Joklik, V. Bazant, Там же, **32**, 3803 (1967).
161. G. Rossamy, International Symposium on organosilicon Chemistry, Sci. Commun., Prague, 1965, стр. 376.
162. J. J. Sagger, Ind. Engng. Chem., **58**, 10, 40 (1966).
163. Л. Г. Сакович, А. И. Горбунов, А. П. Белый, Н. Н. Рыбаков, ЖФХ, **47**, 1448 (1973).