

02.00.04
X24

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

« На правах рукописи

Уасанов Игорь Марселевич

СОЗДАНИЕ МЕТОДИКИ, АППАРАТУРЫ ПЛАМЕННОЙ КАЛОРИМЕТРИИ
И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА



Специальность 02.00.04 - "Физическая химия"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск - 1994

Научный
методический кабинет

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Тыменского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор С.Н.Гаджиев

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Ю.И.Сухарев;
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
С.А.Арчугов

Ведущая организация: Воронежский технологический институт

Защита диссертации состоится "15" 1994 г.
в 14 часов на заседании специализированного совета
Д 053.13.03 в Челябинском государственном техническом
университете

Адрес университета: 454080, г.Челябинск, пр.им.В.И.Ленина,
76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета

Автореферат разослан " 1994 г.

Уданный секретарь специализированного совета кандидат
физико-математических наук В.П.Безакис



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кремнийорганические и кремнийхлорорганические соединения (КОС и КХОС) являются исходными веществами для промышленного получения полимеров. Благодаря уникальным свойствам — высокой термостойкости, влагостойкости, химической инертности, гидрофобности и долговечности кремнийорганические полимеры являются важнейшими материалами для новой техники, энергетики, строительства, текстильной промышленности, медицины.

Полимеры из КОС и КХОС получают в две стадии: 1) синтез мономеров; 2) полимеризация мономеров. Вторая стадия проходит легко и с хорошим выходом конечных продуктов. Первая же стадия, определяющая эффективность всего процесса, не всегда даёт максимальный выход продуктов. Поэтому необходим подбор оптимальных условий синтеза, который можно осуществить лишь на научной основе, путём термодинамических расчётов, исходя из термохимических исследований КОС и КХОС.

В связи со сложностью термохимического исследования КОС и КХОС надёжных данных по их энтальпиям сгорания ($\Delta_c H_m^0$) и образования ($\Delta_f H_m^0$) крайне недостаточно. Основным методом термохимического исследования данных соединений является метод кислородной бомбовой калориметрии. Однако здесь используются сложные аппаратура, методика и не всегда достигается полнота сгорания КОС и КХОС. Другим, более простым, доступным и неизученным до настоящей работы методом видится метод кислородной пламенной калориметрии.

Целью настоящей работы явились создание новой, сравнительно простой и в то же время достаточно эффективной аппаратуры, методики пламенной калориметрии и термохимическое исследование соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_mSiCl_{4-n-m}$.

Объекты исследования: $(C_2H_5O)_4Si$ (ж.), $(C_2H_5O)_3SiCl$ (ж.), $(C_2H_5O)_2SiCl_2$ (ж.), $CH_3(C_2H_5O)_2SiCl$ (ж.), $CH_3(C_2H_5O)SiCl_2$ (ж.) и $(CH_3)_3SiCl$ (ж.).

Научная новизна. Созданы специальная реакционная камера для калориметрического сжигания соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_mSiCl_{4-n-m}$ и адсорбционная трубка новой конструкции для гравиметрического анализа газообразных продуктов (CO_2 и влаги), новизна которых подтверждена тремя авторскими свидетельствами на изобретения.

Впервые исследованы соединения $(C_2H_5O)_2SiCl_2$ (ж.), $CH_3(C_2H_5O)_2SiCl$ (ж.) и $CH_3(C_2H_5O)SiCl_2$ (ж.). Для других соединений — $(C_2H_5O)_4Si$

Копию выдана
№ 100-У/100-1000
1958

(ж.), $(C_2H_5O)_3SiCl$ (ж.) и $(CH_3)_3SiCl$ (ж.) полученные величины удовлетворительно согласуются с источниками.

Впервые из графических зависимостей $-Δ_f H_m^0 = f(n(Cl))$ и $-Δ_f H_m^0 = f(n(CH_3))$ найдены величины энтальпии образования соединений $(C_2H_5O)_n SiCl_{4-n}$ (ж.), $(CH_3)_n(C_2H_5O)_{3-n} SiCl_{4-n}$ (ж.), $CH_3(C_2H_5O)_3 Si$ (ж.), $(CH_3)_2(C_2H_5O)_2 Si$ (ж.) и $(CH_3)_3(C_2H_5O) Si$ (ж.).

Впервые расчётным методом Бернштейна определены величины энтальпии образования газообразных соединений $CH_3(C_2H_5O)_2 SiCl$ (г.), $CH_3(C_2H_5O) SiCl_2$ (г.), $(CH_3)_2(C_2H_5O) SiCl$ (г.), $CH_3(C_2H_5O)_3 Si$ (г.), $(CH_3)_2(C_2H_5O)_2 Si$ (г.) и $(CH_3)_3(C_2H_5O) Si$ (г.).

Практическая ценность. Полученные в работе величины $Δ_c H_m^0$ и $Δ_f H_m^0$ соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_m SiCl_{4-n-m}$ могут быть использованы в теоретической химии КОС и КХОС, а также в термодинамических расчётах, связанных с установлением технологических параметров промышленных установок для синтеза мономеров и полимеров.

Разработанная и изготовленная аппаратура пламенного калориметра — реакционная камера применена для прецизионных термохимических исследований. Данная аппаратура может быть вполне пригодна для термохимического исследования других жидких элементоорганических, органических и металлоорганических соединений с различными содержанием хлора и температурами кипения.

Адсорбционная трубка новой конструкции, созданная для гравиметрического анализа на содержание газообразных продуктов, может быть использована также для анализа воздуха, содержащего экологически вредные газы (NO_2 , SO_2 , H_2S и др.) на промышленных предприятиях.

На защиту выносятся: 1. аппаратура — реакционная камера и адсорбционная трубка; 2. новые методики пламенной калориметрии и количественного определения газообразных продуктов; 3. результаты экспериментального определения энтальпии сгорания и образования шести соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_m SiCl_{4-n-m}$; 4. величины энтальпии образования пяти соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_m SiCl_{4-n-m}$, найденные из графических зависимостей; 5. величины энтальпии образования шести соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_m SiCl_{4-n-m}$ для газообразного состояния, рассчитанные теоретическим методом.

Апробация работы. Результаты работы доложены на V Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений (г. Кузбывшев, 1987 г.), на IV научно-технической конференции молодых учёных и специалистов предприятий и организаций химической и нефтехимической промышленности, студентов вузов (г. Омск, 1988 г.), на VII Всесоюзной

конференции по химической термодинамике и калориметрии (г. Горький, 1988 г.), на областной конференции "Химические проблемы отраслей народного хозяйства Тюменского региона и пути их решения" (г. Тюмень, 1989 г.), на Международном симпозиуме по калориметрии и химической термодинамике (г. Москва, МГУ, 1991 г.), на кафедре неорганической химии Тюменского государственного университета.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из 6 глав. Работа изложена на 127 стр., содержит 25 рис. и 16 табл.

Краткое содержание работы

Введение. Обоснована актуальность работы, изложены цель и новизна исследования.

Глава I. Дается анализ существующих методик бомбовой калориметрии для термохимического исследования КОС и КХОС. Традиционная методика бомбовой калориметрии не позволяет достигнуть полноты сгорания КОС и КХОС из-за образования на поверхности исследуемого образца "корки" из твердого продукта SiO_2 , которая препятствует процессу горения. Это значительно усложняет состав конденсированных продуктов и затрудняет анализ для установления конечного состояния содержимого бомбы.

Начиная с 1950 г. было разработано немало методик для сжигания КОС и КХОС. Наиболее надёжными из них являются методики Гуда, Кокаса и Гаджиева. Гаджиевым с сотрудниками был разработан новый метод, позволяющий полностью сжигать во вращающейся калориметрической бомбе жидкие КОС с содержанием хлора до 70% по массе. Суть метода, по принципу отличающегося от существующих, сводится к испарению части вещества (10% по массе) и взрыванию при помощи платинового воспламенителя смеси паров с кислородом, что способствует полному сгоранию всего вещества. Выделяющийся при горении свободный Cl_2 весь переводится в раствор HCl путём восстановления водным раствором гидразина дигидрохлорида ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$). Для достижения полной инертности применялась платинированная или танталовая бомба.

Однако перечисленные методики сложны в оформлении, требуют ещё дальнейшего совершенствования применительно к исследуемым образцам

и не всегда приводят к надёжным результатам.

Глава 2. Дается описание метода пламенной калориметрии, особый интерес в которой представляет "универсальная" горелка Томсона, созданная в конце 19 века. Эта горелка действует по принципу керосиновой лампы и предназначена для сжигания легкокипящих и газообразных веществ в калориметре. Для сжигания жидких веществ с высокой температурой кипения эта горелка не годится, т.к. от электронагревательной обмотки горелки, расположенной вне калориметра и служащей для испарения вещества из горелки, в калориметр вносится некоторое количество трудноучитываемой энергии.

В современных пламенных калориметрах этот недостаток устранён путём ввода электронагревательной обмотки с горелкой внутрь калориметра. На электронагреватель подаётся известное количество энергии для превращения вещества в пар, которое достаточно точно фиксировалось стандартными вольтметром, амперметром и секундомером. В расчётах на энергию электронагрева вводится калориметрическая поправка.

Метод пламенной калориметрии является более простым и доступным по сравнению с методом бомбовой калориметрии. Работы по термохимическому исследованию КОС и КХОС данным методом до нас не проводились.

В главе 3 описаны устройство и методика работы на бомбовом калориметре.

Глава 4 посвящена разработке и созданию специальной аппаратуры и методики пламенной калориметрии для термохимического исследования соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_4$ - н - м.

Обнадёживающим в методе пламенной калориметрии нам показалось то, что сжигание образцов проводится в парах, в которых из-за отсутствия поверхности исключено образование "корки" из твёрдого продукта SiO_2 . Для испытания мы взяли за основу горелку Томсона. Однако такая горелка оказалась непригодной, т.к. при горении на сопле горелки вскоре появлялся твёрдый продукт SiO_2 в виде "шапки"; горение прекращалось. Таким образом, сгорала лишь небольшая часть образца, а основная его часть оставалась в резервуаре горелки. То же наблюдалось при испытании современных калориметрических горелок.

После длительных подборов условий нам удалось устранить этот существенный недостаток и создать специальную горелку с теплопередающим приспособлением, которое позволило:

1. отдалить пламя от сопла горелки, что устраняло закупоривание его твёрдым продуктом SiO_2 ;

2. использовать тепло пламени для испарения образца из горелки, что давало возможность не использовать стороннюю балластную энергию.

На рис.1 представлена предлагаемая кварцевая горелка с теплопередающими и другими приспособлениями. Она состоит из капилляра 5, резервуара 6, к которому припаян отросток - трубка 13. В резервуаре 6 находится образец исследуемого жидкого вещества 8. Через капилляр 5 до дна резервуара 6 введены параллельно асбестовостекловатный фитиль 7 и тонкая серебряная проволока 14 с ушком 21. Сопло 22 закрыто герметично полиэтиленовой плёнкой 18 при помощи серебряного кольца 4, закреплённого в канавке 20. От кольца 4 на нихромовую спираль накаливания 19 отведён запал - хлопчатобумажная нить 2. Горелка расположена внутри теплопередающего приспособления, состоящего из кварцевой трубки 15, на верхнем конце которой прикреплены теплопередающие от пламени платиновые пластинчатые лепестки 3 и проволочная спираль 1 при помощи обмотки 16 из серебряной проволоки, намотанной на кварцевую трубку 15. От нижней части кварцевой трубки 15 отходит спираль 12 из посеребрённой медной проволоки, в которой при помощи отростка 13 крепится горелка. Кварцевая трубка 15 с обмоткой 16 и спиралью 12 расположены внутри теплоизолирующей кварцевой пробирки 17. В свою очередь пробирка 17 установлена в ёмкости металлической крышки 9 с внешней резьбой и уплотнительной резиновой прокладкой 10. Через крышку 9 пропущены изолированные токоподводы 11. Для герметичности проходы токоподводов 11 залиты эпоксидной смолой.

На рис.2 представлена реакционная камера с описанной выше горелкой 7 для сжигания в потоке кислорода или смеси кислорода с инертным газом соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_mSiCl_4 - n - m$. Сферическая камера сгорания I ёмкостью 350 см³ изготовлена из термостойкого стекла пирекс и укреплена сверху на теплообменном змеевике 8 из нержавеющей стальной трубки внутренним диаметром 5 мм, длиной 10 мм и толщиной стенок 1 мм. Камера сгорания I имеет горловину 15, в которую вставлена горелка 7 с приспособлениями. Горловина 15 состоит из стеклянной трубки и отходящей от неё металлической трубки с внутренней резьбой. Прочное и герметичное соединение металлической и стеклянной трубок сделано при помощи заливки из смеси эпоксидной смолы и кварцевого порошка. Горловина 15 закрыта снизу металлической крышкой 10 путём ввинчивания её в металлическую трубку. Для надёжной герметизации крышка 10 снабжена уплотнительной резиновой прокладкой.

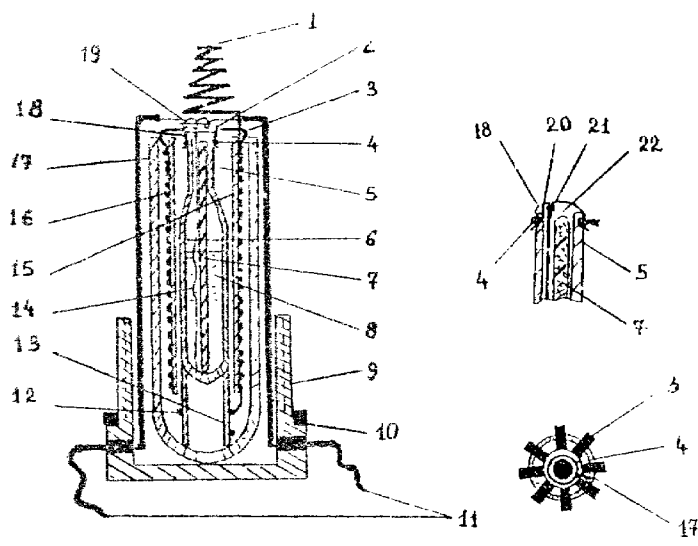


Рис. 1. Горелка с приспособлениями для калориметрического сжигания жидких КОС и КХОС:

- 1 - платиновая спираль; 2 - хлопчатобумажная нить - заделка
- 3 - платиновые лепестки; 4 - серебряное кольцо; 5 - кварцевый капилляр; 6 - кварцевый резервуар; 7 - асбестовостекловатный фитиль; 8 - образец жидкого вещества; 9 - металлическая крышка;
- 10 - резиновая прокладка; 11 - токоподводы; 12 - медная спираль; 13 - кварцевый отрезок; 14 - серебряная проволока; 15 - кварцевая трубка; 16 - обмотка из серебряной проволоки; 17 - кварцевая теплоизолирующая пробирка; 18 - полиэтиленовая плёнка - крышка;
- 19 - нихромовая спираль; 20 - канавка для крепления кольца 4; 21 - серебряное ушко; 22 - спица.

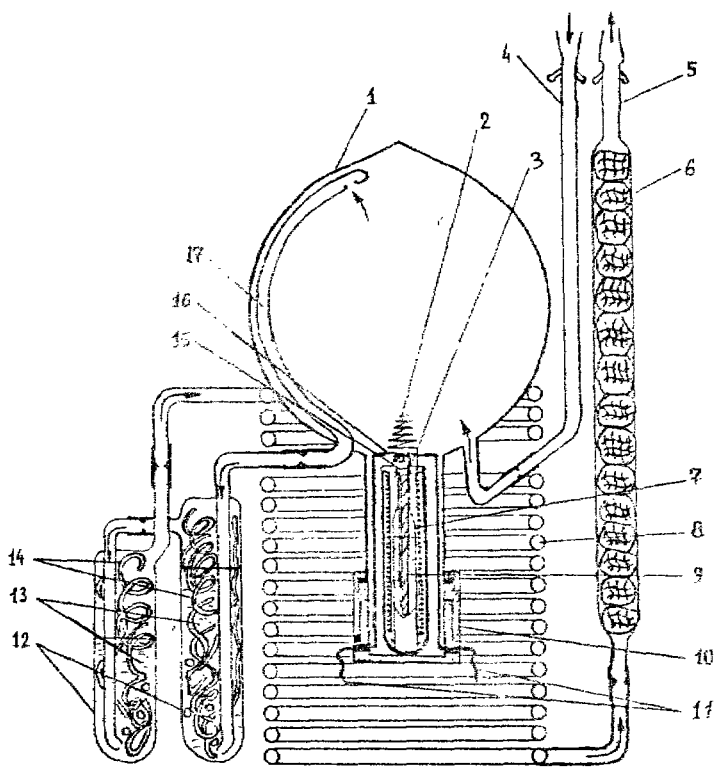


Рис. 2. Реакционная камера для calorиметрического сжигания жидких КОС и КХОС:

- I - стеклянная камера сгорания; 2 - платиновая спираль; 3 - хлопчатобумажная нить - запай; 4 - кислородподводящая трубка; 5 - газовыводящая трубка; 6 - тампоны из стекловаты; 7 - кварцевая горелка с приспособлениями; 8 - змеевик из стальной трубки; 9 - образец жидкого вещества; 10 - металлическая крышка; II - токоподводы; 12 - стеклянные поглотители; 13 - раствор гидразина дигидрохлориде; 14 - тефлоновая лента; 15 - полиэтиленовая плёнка - крышка; 16 - нихромовая спираль; 17 - газостоящая

С боков от камеры сгорания I отходят кислородподводящая трубка 4 и газовыводящая трубка Г7. К газовыводящей трубке Г7 и верхнему концу змеевика 8 подсоединены два стеклянных поглотителя I2, заполненные восстановителем I3 - водным раствором 0,7-1,0%-го гидразина дигидрохлорида ($N_2H_4 \cdot 2HCl$) с тонкой тефлоновой лентой I4 для лучшего контакта образующегося при горении свободного Cl_2 с раствором I3. К нижнему концу змеевика 8 присоединена газоотводящая трубка 5, заполненная тампонами из стекловаты.

Реакционная камера помещена в изотермический калориметр сжигания В-08МА вместо калориметрической бобы. Эксперимент по сжиганию образца в потоке чистого кислорода проводился при давлении близком к I атм и температуре 298,15К. Поджигание образца 8 (рис. I) осуществлялось электрическим разрядом с конденсаторной системы на спираль накаливания I9, от которой загорались запал - хлопчатобумажная нить 2, крышка горелки - полиэтиленовая плёнка I8, а от неё - образец исследуемого вещества 8.

При горении хлорсодержащих соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_mSiCl_4$ - n - m помимо HCl образуется свободный Cl_2 , который, выходя из камеры сгорания I (рис. 2) с избытком кислорода, барбартировался через раствор гидразина дигидрохлорида I3 поглотителей I2 и весь превращался в раствор HCl . Результирующий же энергетический эффект сгорания данных соединений относили к идеализированной реакции:

$$(CH_3)_n(C_2H_5O)_mSiCl_4 - n - m (ж.) + (3m + 2n)O_2(г.) + 0,5(I2O(4 - k - m) - (3n + 5m))H_2O(ж.) = (2m + n)CO_2(г.) + (4 - n - m)(HCl \cdot 600 H_2O(p-p)) + SiO_2(аморфн., гидратир., тв.)$$

После калориметрического опыта в растворе I3 определяли содержание непревращённого $N_2H_4 \cdot 2HCl$, а также NH_4Cl , HNO_3 и Cl^- методами Пеннемана, Кьельдаля, Девазда и Фольгарда. Твёрдый продукт анализировали на свободный кремний (Si), карбид кремния (SiC) и углерод (C). Двух первых веществ в твёрдом продукте обнаружено не было. Методом рентгенофазового анализа установлено, что SiO_2 , полученный в наших калориметрических опытах, является аморфным, гидратированным.

Для гравиметрического анализа на содержание газообразных продуктов - CO_2 и влаги, были применены созданные нами стеклянные трубки новой конструкции (рис. 3), которые собирались в поглотительный аппарат из четырёх трубок. Нижняя, первая трубка, заполненная ангидроном, служила для улавливания влаги газа. Вторая, основная и третья, контрольные трубки, заполненные аскаритом и ангидроном, служили для улавливания CO_2 , по количеству которого определялась масса сгорев-

шего образца. Четвертая, верхняя трубка, аналогичная третьей, защищала третью трубку от действия влаги и газов среды. К верхней трубке присоединялась индикаторная трубка марки ГХ-400-02 для объёмного определения монооксида углерода (CO). Содержание CO в газообразном продукте CO₂ составляло не более 0,005% от его объёма, что не вносит существенной калориметрической погрешности. Погрешность же анализа газообразных продуктов в использовании такого поглотительного аппарата составляла ± 0,03%.

Расчёт и исправление изменения температуры (ΔT_{испр.}) по формуле ΔT_{испр.} = ΔT / K, где ΔT - замеренный скачок температуры, K; δ - поправка на теплообмен, которая определялась по формуле Реньо-Фраундлера, К.

Глава 5. Приводятся результаты экспериментальных определений энтальпии сгорания (Δ_сН_с⁰) соединений ряда (CH₃)_n(C₂H₅O)_mSiCl_{4-n-m} методом пламенной калориметрии на изготовленной нами специальной аппаратуре по разработанной методике.

Исследованные вещества были синтезированы, очищены и запаяны в стеклянные ампулы в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений. Их чистота составила 99,6%, что не вносит существенной погрешности в величину теплоты сгорания.

Энтальпия сгорания исследуемых веществ (Δ_сН_с⁰(в), Дж·г⁻¹) определялась по формуле

$$\Delta_{\text{с}}\text{H}_{\text{с}}^{\text{0}}(\text{в}) = -(\text{E}_{\text{f}}^{\text{0}} \cdot \Delta T(\text{испр.}) - q_{\text{f}}^{\text{I}} - q_{\text{f}}^{\text{2}} + q_{\text{f}}^{\text{3}} + q_{\text{f}}^{\text{4}} - q_{\text{f}}^{\text{5}} + q_{\text{f}}^{\text{6}} - q_{\text{f}}^{\text{7}}) \cdot m(\text{в})^{-1},$$

где E_f⁰ = (14823,6 ± 21,5) Дж·К⁻¹ - энергетический эквивалент пла-

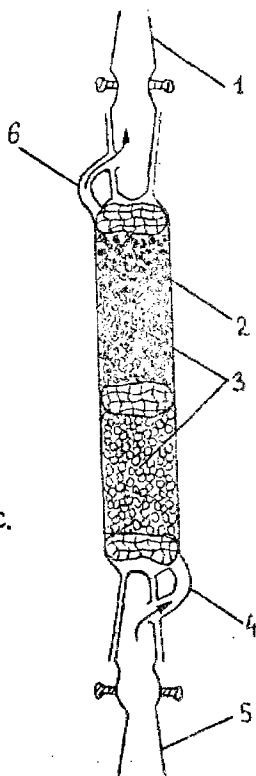


Рис. 3. Адсорбционная трубка новой конструкции:
1, 5 - пробки; 2 - корпус; 3 - твёрдый адсорбент; 4, 6 - соединительные трубки.

менного калориметра, определённый по сжиганию хорошо изученного вещества - этанола (C_2H_5OH); ΔT (испр.) - исправленное изменение температуры, К; q - теплота, выделявшаяся при накале никромовой спирали 16 (рис. 2), Дж; q_1^I - теплота, выделявшаяся при сгорании хлопчатобумажной нити 3, Дж; q_2^I - теплота, выделявшаяся при сгорании полиэтиленовой плёнки 15, Дж; q_3^I - теплота, поглощённая на образование сажи (С), Дж; q_4^I - теплота, поглощённая на испарение воды (H_2O) из калориметра, Дж; q_5^I - теплота, выделявшаяся при образовании раствора азотной кислоты (HNO_3), Дж; q_6^I - теплота поглощённая (выделявшаяся) при прохождении газа кислорода (O_2) через калориметр во время калориметрического опыта, Дж; q_7^I - теплота, выделявшаяся при окислении гидразина дигидрохлорида ($N_2H_4 \cdot 2HCl$) кислородом (O_2) до N_2 (г.), HCl (р-р) и H_2O (ж.) в поглотителе 12, Дж.

В качестве контрольного образца был использован триметилхлоридан ($(CH_3)_3SiCl$), для которого в источниках даётся надёжная величина $\Delta_f H_m^0((CH_3)_3SiCl, ж.) = -(3016,7 \pm 3,1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для веществ с известными энтальпиями были получены следующие величины:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0((CH_3)_3SiCl, ж.) &= -(3012,2 \pm 6,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \Delta_f H_m^0((C_2H_5O)_4Si, ж.) &= -(5558,7 \pm 10,0) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \Delta_f H_m^0((C_2H_5O)_3SiCl, ж.) &= -(4207,1 \pm 10,0) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Эти величины удовлетворительно согласуются с источниками.

В табл. 1-3 приведены результаты калориметрических опытов по определению величин энтальпии сгорания ($\Delta_c H_m^0$) трёх неисследованных веществ: $(C_2H_5O)_2SiCl_2$ (ж.), $CH_3(C_2H_5O)_2SiCl$ (ж.) и $CH_3(C_2H_5O)SiCl_2$ (ж.).

Глава 6 посвящена определению величин энтальпии образования ($\Delta_f H_m^0$) соединений ряда $(CH_3)_n(C_2H_5O)_mSiCl_{4-n-m}$ исходя из полученных экспериментальных результатов энтальпии сгорания, из графических зависимостей и расчётным методом Вернштейна.

Для вычисления величин энтальпии образования были приняты следующие величины: $\Delta_f H_m^0(CO_2, г.) = -(393,51 \pm 0,13) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_f H_m^0(H_2O, ж.) = -(285,83 \pm 0,042) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_f H_m^0(SiO_2, \text{аморфн. тв., гидратир.}) = -(910,4 \pm 2,1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_f H_m^0(HCl \cdot 600H_2O, \text{р-р}) = -(166,54 \pm 0,04) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

На рис. 4-5 даны графические зависимости $-\Delta_f H_m^0 = f(n(Cl))$ и $-\Delta_f H_m^0 = f(n(CH_3))$, из которых впервые найдены величины энтальпии образования соединений $(C_2H_5O)SiCl_3$ (ж.), $(CH_3)_2(C_2H_5O)SiCl$ (ж.), $CH_3(C_2H_5O)_2Si$ (ж.), $(CH_3)_2(C_2H_5O)_2Si$ (ж.) и $(CH_3)_3(C_2H_5O)Si$ (ж.).

Расчётным методом Вернштейна впервые определены величины энталь-

Таблица I.

Результаты calorиметрических опытов по определению энтальпии сгорания жидкого диэтоксидхлорсилана ((C₂H₅O)₂SiCl₂).

M = 189,11460 г·моль⁻¹

m'(в) = 1,07427·m(CO₂)

	Количество calorиметрических опытов:					
	I	2	3	4	5	6
m'(CO ₂), г	0,51377	0,50229	0,51789	0,40912	0,58177	0,80026
m'(в), г	0,55193	0,53960	0,55635	0,43951	0,62498	0,85970
m ¹ (нить), г	0,00036	0,00038	0,00039	0,00047	0,00095	0,00064
m ² (плёнка), г	0,00034	0,00089	0,00055	0,00052	0,00024	0,00026
m ³ (саж), г	0,00073	0,00084	0,00059	0,00027	0,00042	0,00065
m ⁴ (H ₂ O), г	0,12241	0,10716	0,11469	0,08241	0,14154	0,15707
n ⁵ (HNO ₃), моль	0,00025	0,00020	0,00034	0,00012	0,00031	0,00037
n ⁶ (O ₂), моль	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246
n ⁷ (N ₂ H ₄ ·2HCl), моль	0,00063	0,00069	0,00058	0,00050	0,00072	0,00091
T(д°), К	0,0032	0,0095	- 0,0043	- 0,0028	0,0074	0,0098
ΔT(испр.), К	0,5748	0,5696	0,5798	0,4620	0,6548	0,9034
-q ₁ (накал), Дж	3,4	3,2	3,6	3,6	3,2	4,0
-q ₁ ¹ (нить), Дж	6,1	6,4	6,6	7,9	16,1	10,8
-q ₂ ² (плёнка), Дж	15,8	41,4	25,6	24,2	11,2	12,1
-q ₃ ³ (саж), Дж	23,9	27,6	19,4	8,9	13,8	21,3
-q ₄ ⁴ (H ₂ O), Дж	299,0	261,8	280,2	201,3	345,8	383,7
-q ₅ ⁵ (HNO ₃), Дж	14,9	11,9	20,3	7,2	18,5	22,1
-q ₆ ⁶ (O ₂), Дж	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
-q ₇ ⁷ (N ₂ H ₄ ·2HCl), Дж	354,5	388,3	326,4	281,4	405,2	512,1
- G (суммар.), Дж	8451,0	8883,9	8514,0	8736,6	9614,1	13237,7
- Δ _c H ⁰ , Дж·г ⁻¹	15311,7	15351,9	15303,3	15327,5	15383,1	15309,1

$$\Delta_c H^0((C_2H_5O)_2SiCl_2, ж.) = - (15345,9 \pm 40,6) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \text{ или}$$

$$\Delta_c H_m^0((C_2H_5O)_2SiCl_2, ж.) = - (2902,1 \pm 7,7) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Таблица 2.

Результаты калориметрических опытов по определению энтальпии сгорания жидкого метилдиэтоксихлорсилана ($\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}$).

$$M = 168,69666 \text{ г.моль}^{-1}$$

$$m(\text{в}) = 0,76662 \cdot m(\text{CO}_2)$$

	Количество калориметрических опытов:					
	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2)$, г	0,96715	0,73055	0,58375	0,71523	0,53318	0,85606
$m(\text{в})$, г	0,74144	0,56005	0,44751	0,54831	0,40875	0,65627
m^1 (нить), г	0,00054	0,00071	0,00063	0,00049	0,00046	0,00039
m^2 (плёнка), г	0,00026	0,00080	0,00018	0,00014	0,00029	0,00026
m^3 (сахар), г	0,00015	0,00095	0,00054	0,00029	0,00075	0,00020
m^4 (H_2O), г	0,13775	0,09099	0,12637	0,11603	0,10238	0,12044
n^5 (HNO_3), моль	0,00022	0,00031	0,00025	0,00036	0,00027	0,00032
n^6 (O_2), моль	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246
n^7 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), моль	0,00080	0,00056	0,00038	0,00061	0,00045	0,00072
$T(\delta^\circ)$, К	0,0076	0,0014	0,0054	0,0086	0,0009	- 0,0033
ΔT (испр.), К	1,1504	0,8670	0,6786	0,8476	0,6255	1,0179
$-q$ (накал), Дж	2,9	9,1	10,8	3,4	3,8	3,6
$-q^1$ (нить), Дж	9,1	12,0	10,7	8,3	7,8	6,6
$-q^2$ (плёнка), Дж	12,1	37,2	8,4	6,5	13,5	12,1
$-q^3$ (сахар), Дж	4,9	31,2	17,7	9,5	24,6	6,6
$-q^4$ (H_2O), Дж	336,5	222,3	308,7	283,5	250,1	294,2
$-q^5$ (HNO_3), Дж	13,1	18,5	14,9	21,5	16,1	19,1
$-q^6$ (O_2), Дж	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
$-q^7$ ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), Дж	450,2	315,1	213,8	343,3	253,2	405,2
$-q$ (суммар.), Дж	16909,3	12745,9	10129,3	12476,7	9254,7	14945,3
$-\Delta_c \text{H}^\circ$, Дж. г ⁻¹	22606,0	22704,9	22634,8	22754,8	22641,5	22773,1

$$\Delta_c \text{H}^\circ(\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl, ж.}) = - (22719,1 \pm 74,3) \text{ Дж. г}^{-1} \text{ или}$$

$$\Delta_c \text{H}_m^\circ(\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl, ж.}) = - (3832,6 \pm 12,5) \text{ кДж. моль}^{-1}$$

Таблица 3.

Результаты calorиметрических опытов по определению энтальпии сгорания жидкого метилтоксидихлорсилана ($\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCl}_2$).

$M = 159,08811 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$

$m(\text{в}) = 1,20494 \cdot m(\text{CO}_2)$

Количество calorиметрических опытов:

$m(\text{CO}_2)$, г	0,47475	0,44643	0,47761	0,58024	0,51684	0,37221
$m(\text{в})$, г	0,57205	0,53792	0,57549	0,69915	0,62276	0,44849
m^1 (нить), г	0,00062	0,00059	0,00059	0,00042	0,00089	0,00036
m^2 (плёнка), г	0,00044	0,00011	0,00042	0,00089	0,00076	0,00078
m^3 (сажа), г	0,00069	0,00037	0,00017	0,00022	0,00057	0,00042
m^4 (H_2O), г	0,08129	0,10606	0,12791	0,14646	0,11293	0,05601
n^5 (HNO_3), моль	0,00014	0,00020	0,00026	0,00032	0,00029	0,00015
n^6 (O_2), моль	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246
n^7 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), моль	0,00065	0,00071	0,00059	0,00082	0,00090	0,00046
$T(\delta^{\circ})$, К	0,0057	0,0028	0,0064	0,0029	0,0087	0,0040
ΔT (испр.), К	0,6186	0,5796	0,6176	0,7548	0,6794	0,4864
$-q^1$ (накал), Дж	2,9	3,4	2,9	3,2	3,4	3,2
$-q^2$ (нить), Дж	10,5	10,0	10,0	9,5	5,6	6,1
$-q^3$ (плёнка), Дж	20,5	5,1	19,6	41,4	35,4	36,3
q^4 (сажа), Дж	22,6	12,1	5,6	7,1	18,7	13,8
q^5 (H_2O), Дж	198,6	259,1	312,5	357,8	275,9	136,8
$-q^6$ (HNO_3), Дж	8,4	11,9	15,5	19,1	17,3	9,0
q^7 (O_2), Дж	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
$-q^7$ ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), Дж	365,8	399,5	332,0	461,4	506,5	286,9
$-Q$ (суммар.), Дж	8985,3	8435,3	9095,4	11021,4	9799,7	704
$-\Delta_c H^{\circ}$, Дж \cdot г $^{-1}$	15707,2	15681,3	15804,6	15764,0	15735,9	1571

$$\Delta_c H^{\circ}(\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCl}_2, \text{ж.}) = - (15735,2 \pm 46,0) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \text{ или}$$

$$\Delta_c H_m^{\circ}(\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCl}_2, \text{ж.}) = - (2508,3 \pm 7,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

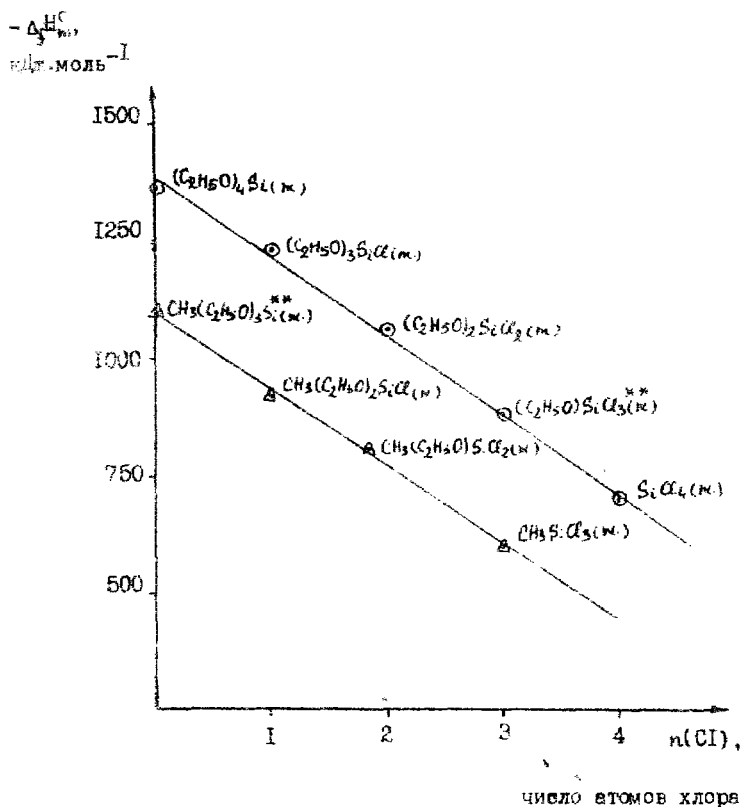


Рис. 4. Зависимость энтальпии образования ($\Delta_f H_m^0$) гомологических рядов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m \text{SiCl}_{4-m}$ (ж.) и $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m \text{SiCl}_{4-m}$ (ж.) от содержания в них хлора ($n(\text{Cl})$).

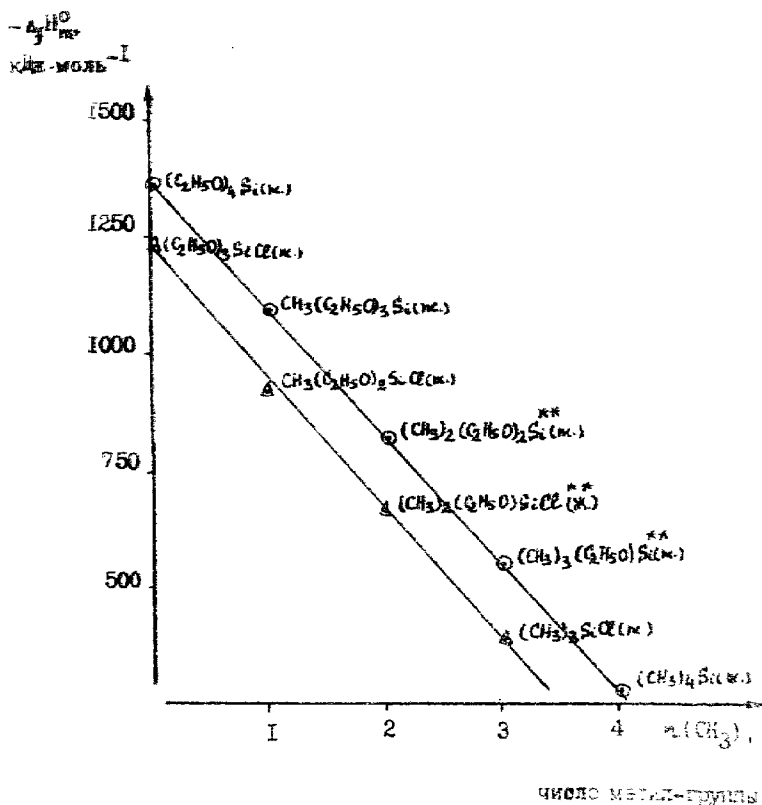


Рис. 5. Зависимость энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^\circ$) гомологических рядов $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{Si}(\text{Cl})_m$ и $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{Si}(m)$ от содержания в них метил-группы ($n(\text{CH}_3)$).

Таблица 4

Энтальпия образования соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5)_m\text{SiCl}_{4-n-m}$
в кДж·моль⁻¹

Формула соединения	$-\Delta_f H_m^0(\text{ж.})$ (экспер.)	ΔH_m^0 (ж→г)	$-\Delta_f H_m^0(\text{г.})$ (экспер.)	$-\Delta_f H^0(\text{г.})$ (теор.)	Источники
SiCl_4	712,1 692,5	29,3	682,8	685,8	54,107
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	269,0	26,4	242,5	241,4	108
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	384,1 388,6 *	31,0	353,1 357,6	355,6	54,55 108
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	487,9	32,6	455,3	467,8	54,92
$(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$	608,4	31,8	576,6	578,2	54,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	1355,6 1358,1 *	49,8	1305,8 1308,3 *	1373,2	44,45
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	1247,7 1231,7 *	45,4	1202,3 1186,3 *	1208,8	44,45, 83
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	1058,7 *	41,7	1017,0 *	1035,5	83
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_3$	885,5 **	37,0	848,5 **	853,3	83
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	926,9 *	-	-	915,3 °	101
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}$	662,9 **	-	-	630,5 °	104
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	778,2 *	36,7	741,5 *	749,5 °	104
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$	1089,7 **	45,2	1044,5 **	1072,3 °	45
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}$	814,7 **	41,4	773,3 **	779,9 °	47
$(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}$	542,1 **	32,7	509,4 **	496,2 °	45

Знаки *, **, ° - определены нами впервые экспериментально, из графика, расчётным методом.

при образовании шести газообразных соединений - $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}(\text{г.})$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCl}_2(\text{г.})$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCl}(\text{г.})$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{г.})$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{г.})$ и $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{г.})$.

В табл. 4 приведены экспериментальные и расчётные величины энтальпии образования соединений всего ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_{4-n-m}$.

Основные выводы

1. Проведён критический анализ источников по термохимическому исследованию КОС и КХОС. Выяснено, что соединения ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_{4-n-m}$ недостаточно изучены ввиду отсутствия надёжной экспериментальной методики исследования. Обычная аппаратура бомбовой калориметрии не позволяет достигнуть полноты сгорания КОС и КХОС, так как на их поверхности образуется корка из твёрдого продукта SiO_2 , которая препятствует дальнейшему процессу окисления. Проведённые же работы с применением специальной аппаратуры и методики бомбовой калориметрии оказались также недостаточно эффективными для исследования соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_{4-n-m}$.
2. Впервые в практике пламенной калориметрии создано и применено специальное теплопередающее приспособление, которое позволило достигнуть полноту сгорания соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_{4-n-m}$ путём отдаления пламени от сопла горелки, что устраняло закупоривание его твёрдым продуктом SiO_2 и использования тепла пламени для испарения исследуемого образца жидкого вещества из горелки вместо введения в неё сторонней балластной энергии.
3. Разработана и применена новая методика сжигания жидких КОС и КХОС в калориметре с реакционной камерой.
4. Создана и применена адсорбционная трубка новой конструкции для гравиметрического анализа на содержание газообразных продуктов. Данная трубка отличается от существующих простотой устройства и технологии изготовления, удобством в обращении и надёжностью результатов.
5. Методом пламенной калориметрии по новой методике определены величины энтальпии сгорания и образования шести соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_{4-n-m}$, из которых для трёх — впервые.

6. Из графических зависимостей впервые найдены величины энтальпии образования пяти соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_4$ -и-и.
7. Расчётным методом впервые определены величины энтальпии образования шести соединений ряда $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_m\text{SiCl}_4$ -и-и-и.

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Гаджиев С.Н., Хасанов И.М., Герасимов П.А., Усольцева И.В. А.с. № 1520420 "Устройство для калориметрического сжигания жидких элементорганических веществ", 1989.
2. Гаджиев С.Н., Хасанов И.М. А.с. № 1721493 "Пламенный калориметр для определения энтальпии сгорания и образования жидких кремнийхлорорганических и металлоорганических веществ", 1991.
3. Гаджиев С.Н., Хасанов И.М., Ермоленко С.Н., Бурки С.Г. А.с. № 1581239 "Адсорбционная трубка для газового анализа", 1991.
4. Гаджиев С.Н., Хасанов И.М., Усольцева И.В. Определение энергии сгорания кремнийорганических веществ методом пламенной калориметрии. // Всесоюзная конференция по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1987, с. 24.
5. Гаджиев С.Н., Хасанов И.М. Использование калориметра с горелкой для определения энтальпии образования жидких кремнийхлорорганических соединений. // Ж. "Химия и химическая технология", Иваново, 1989, т. 32, вып. 12, с. 122-124.
6. Хасанов И.М., Ермоленко С.Н., Гаджиев С.Н. Адсорбционная трубка новой конструкции для точного газового анализа. // Областная научная конференция. Тюмень, ТИГУ, 1989, с. 67.
7. Хасанов И.М. Применимость пламенной калориметрии к кремнийорганическим соединениям. // IV научно-техническая конференция. Омск, 1988, с. 58-59.
8. Хасанов И.М., Кин М.А. Изучение возможности применения пламенной калориметрии к жидким кремнийорганическим соединениям. // VII Всесоюзная конференция по химической термодинамике и калориметрии. Горький, 1986, с. 233.
9. Najev S.N., Khasanov I.M., Gerasimov P.A., Head A.J. // International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, USSR, Moscow, June 23-28, 1991, p. 99.

И.Хасанов

Подписано в печать 5.04.94 Заказ № 006

Объем I п.л. Тираж 100 экз.

Ротапринт Тименского государственного университета.

625003, г. Тимень, ул. Семакова, 10.