

УДК 541.11:547.245

В. Л. Игнатьев

ДОСТИЖЕНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕРМОХИМИИ

Термохимия, как важнейшая часть химической термодинамики, изучает прежде всего энергетические эффекты реакций, связанные с изменением химического состава и строения вещества. Термохимические данные позволяют быстро и оптимально проектировать и внедрять новые технологические линии, а также решать многие теоретические вопросы взаимосвязи энергетических характеристик веществ с их строением, свойствами, химической активностью и устойчивостью.

Основным методом термохимического исследования является бомбовая калориметрия сжигания в кислороде.

В настоящее время значительный интерес представляют термохимические данные для элементарорганических, металлорганических и других соединений, используемых в новейших техноло-

гиях. Но для их исследования необходимо наличие соответствующих приборов и методик, т.к. традиционные приборы и методики здесь неприемлемы, поскольку при сжигании в кислороде бомбы, в начальной стадии, образуются оксиды, препятствующие дальнейшему горению, а статическое состояние калориметрической бомбы не дает достижения определенного конечного термодинамического состояния.

Поэтому для достижения полноты сгорания металлорганических, элементарорганических, в том числе и кремнийорганических соединений, их надо сжигать по новым эффективным методикам, а для достижения определенного термодинамического состояния, необходимо наличие динамического бомбового калориметра (более предпочтительный вариант) или калориметра с вращающей-

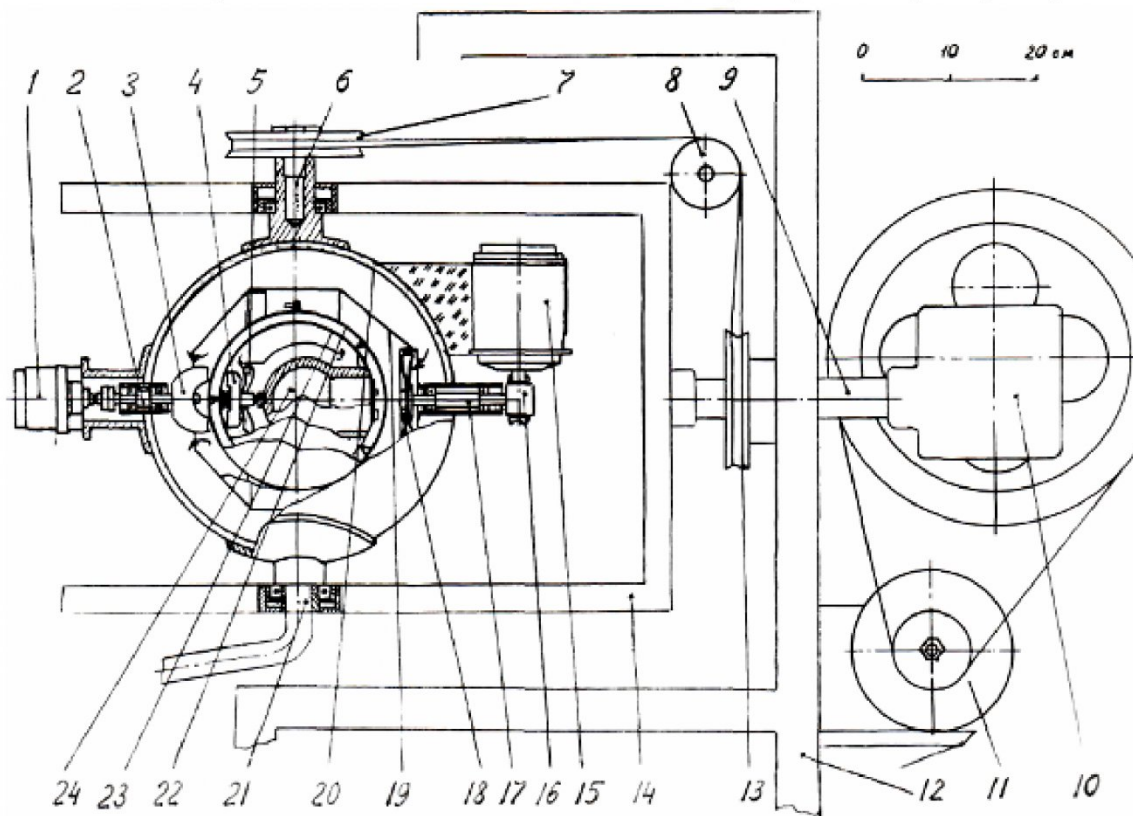


Рис. 1. Динамический бомбовый калориметр:

1 – электродвигатель магнитной мешалки, 2 – вал магнита, 3 – внешний магнит, 4 – магнит блока-сосуда, 5 – мешалка блока-сосуда, 6 – ось вращения калориметра, 7 – шкив вращения калориметра, 8 – направляющие шкивы, 9 – вал вилки калориметра, 10 – редуктор, 11 – электродвигатель привода вращения калориметра, 12 – основание калориметра, 13 – статический шкив, 14 – вилка калориметра, 15 – электродвигатель мешалки термостата, 16 – червячная передача, 17 – вал мешалки термостата, 18 – мешалка термостата, 19 – ширма, 20 – корпус термостата, 21 – вывод проводов и вакуумного шланга, 22 – вакуумная оболочка калориметра, 23 – блок-сосуд, 24 – калориметрическая бомба.

ся бомбой (имеет определенные недостатки).

Также развитие термохимии вышеуказанных соединений и соединений кремния, тормозится из-за отсутствия стандартных образцов энергии сгорания для этих классов веществ.

Для решения проблемы термохимического исследования элементоорганических, в том числе и кремнийорганических соединений, в лаборатории термохимии КузПИ, под руководством профессора С.Н.Гаджиева, был создан динамический бомбовый калориметр нового типа [1, 2].

Конструкция данного прибора объединяет достоинства и устраняет основные недостатки существующих видов калориметров: жидкостных и анероидных (с массивным блоком).

К недостаткам жидкостных калориметров относится неудобство работы с водой, а также возможность возникновения ошибок, связанных с ее испарением. Анероидные калориметры свободны от недостатков жидкостных калориметров, но имеют свои недостатки: более медленное выравнивание температуры и неравномерное ее распределение по всему массивному блоку.

Динамический бомбовый калориметр нового типа (рис. 1) имеет герметично запаянный блок-сосуд 23, внутри которого находится калориметрическая бомба 24.

Пространство между бомбой и блок-сосудом заполнено органической жидкостью (н-нонаном), перемешиваемой с помощью магнитной мешалки 4 – 5, вращаемой от электродвигателя 1 через вал 2 и внешний магнит 3. Эффект, вызванный испа-

рением н-нонана в блоке-сосуде, а также увеличение его объема в результате подъема температуры во время калориметрического опыта, составляет 0,05 Дж на величину подъема температуры в 2 К, т.е. находится в интервале ошибок измерений. Блок-сосуд помещается внутри вакуумной оболочки 22, которая, в свою очередь, находится внутри водяного термостата 20.

За счет составляющих привода 7 – 14, калориметр целиком вращается вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Ось вращения вала вилки калориметра 9 совпадает с осью вращения вала мешалки термостата 17. Вилка калориметра 14 вращается вместе с термостатом 20 от электродвигателя 11 через ременную передачу 10. При вращении вала 9 и вместе с ним вилки 14 с калориметром, из-за статического шкива 13, вращательное движение передается шкиву 7, который приводит калориметр во второе вращательное движение, т.е. происходит доворот калориметра относительно второй оси. Оси этих двух вращений ортогональны.

Провода и вакуумный шланг выводятся через вывод 21 и во время вращения калориметра не закручиваются, т.к. вращательное движение термостата относительно одной оси компенсируется движением относительно второй оси, и эти движения происходят в противоположных направлениях.

Благодаря такой системе вращения, достигается полное обмывание рабочей жидкостью внутренней поверхности калориметрической бомбы,

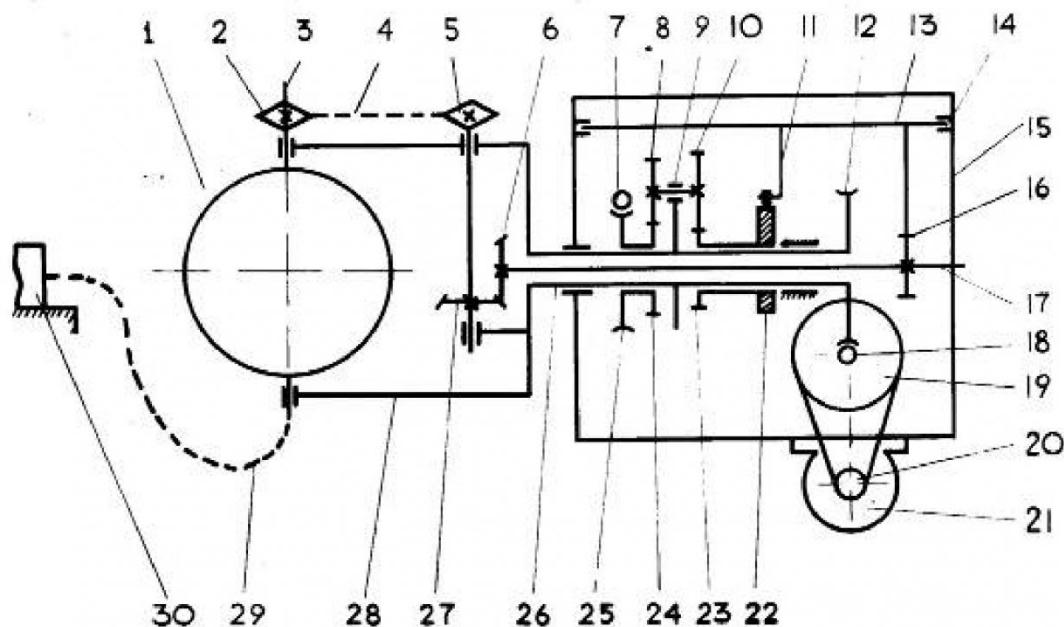


Рис. 2. Схема калориметра с усовершенствованной системой привода:

1 – термостат калориметра, 2 – ведомая звездочка, 3 – ось вращения калориметра, 4 – цепная передача, 5 – ведущая звездочка, 6, 27 – шестерни, 7, 18 – червяки, 8, 10, 16, 23, 24 – зубчатые колеса, 9 – водило, 11 – толкатель, 12, 25 – червячные колеса, 13 – вал толкателя, 14 – зубчатый сектор, 15 – корпус привода, 17 – продольная ось вращения, 19, 20 – шкивы, 21 – электродвигатель, 22 – кулачок, 26 – полый вал, 28 – вилка, 29 – вакуумный шланг, 30 – вакуумный насос.

что необходимо при исследовании элементарно-органических и ряда других соединений.

Данный прибор имеет главные достоинства жидкостных калориметров: быстрое выравнивание температуры во время опыта и преимущества анероидных калориметров: постоянную теплоемкость, удобство в работе как на приборе с "сухой системой", возможность вращать калориметр целиком.

Это полностью устраняет тепловую энергию, выделяющуюся при вращении только бомбы (у калориметров с вращающейся бомбой) и связанные с этим возможные ошибки.

С другой стороны, данный прибор устраняет недостатки калориметров с массивным блоком: медленного выравнивания температуры и неравномерности ее распределения в блоке, а также основной недостаток жидкостных калориметров: возможное возникновение ошибок, связанных с испарением жидкости во время эксперимента.

Измерение подъема температуры во время калориметрического опыта внутри блока-сосуда и поддержание ее в оболочке термостата осуществлялось с помощью термисторных схем пульта управления [3]. Точность измерения температуры составляла $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ К, а точность поддержания ее в оболочке термостата – $\pm 0,001$ К. Энергетический эквивалент калориметра, определенный посредством сжигания бензойной кислоты марки К-1, составил $6308,4 \pm 1,4$ Дж·К⁻¹.

Надежность работы калориметра была проверена определением константы охлаждения, а также по вторичному стандарту – янтарной кислоте чистотой 99,99 мол. %. Среднее значение константы охлаждения калориметра составило $4,15 \pm 0,07$ (30с)⁻¹, т.е. оно сохранялось в интервале 1,7 % от средней величины, что является хорошим показателем. Полученное значение энергии сгорания янтарной кислоты $\Delta_c U^0/M = -12637,0 \pm 2,8$ Дж·г⁻¹, согласуется со справочными данными [4].

В дальнейшем был разработан новый калориметр (рис. 2) с усовершенствованной системой привода, позволяющей полностью обмывать внутреннюю поверхность бомбы ограниченным объемом жидкости [2, 5].

Принцип конструкции самого калориметра остался прежним, но были изменены формы термостата, вакуумной оболочки, блока - сосуда и самой калориметрической бомбы с целью технологичности их изготовления. Эти конструкции приобрели вместо шарообразного – бочонкооб-

разный вид. Благодаря этому, кроме калориметрической бомбы из нержавеющей стали, были изготовлены бомба из никеля и платинированная бомба, что позволило намного расширить возможности калориметрических исследований.

В качестве датчиков для измерения подъема температуры в блоке-сосуде и поддержания ее в термостате калориметра, использовались медные термометры сопротивления [6]. Чувствительность измерительной схемы составила $5 \cdot 10^{-5}$ К, а точность поддержания ее в термостате – $\pm 0,001$ К.

Градуировка калориметра была произведена сжиганием первичного стандарта - бензойной кислоты марки К-1. Энергетический эквивалент калориметра составил $1730,4 \pm 0,3$ Дж·Ом⁻¹. Постоянство константы охлаждения калориметра сохранялось в пределах $\pm 1,4$ %.

Также надежность работы калориметра была проверена сжиганием вторичного стандарта – янтарной кислоты и полученное значение $\Delta_c U^0/M = -12637,6 \pm 3,2$ Дж·г⁻¹, хорошо согласуется со справочными данными [4].

На данном калориметре был исследован ряд кремнийорганических, металлорганических и элементарно-органических соединений.

Как указывалось ранее, для успешного термохимического исследования кремнийорганических соединений, кроме динамических бомбовых калориметров, необходимо также наличие стандартных образцов энергии сгорания для этого класса веществ.

На основании термохимического исследования ряда кремнийорганических соединений [2], был разработан стандартный образец энергии сгорания – гексаметилциклотрисилоксан, который был утвержден и включен в раздел «Стандартные образцы» Государственного реестра средств измерений, прошедших Государственные испытания, под № 2829-83.

В качестве кандидатов в стандартные образцы были предложены следующие соединения: тетрафенилсилан – для калориметрии сжигания кремнийорганических соединений с малым содержанием кремния и гексаметилдисилоксан – для калориметрии сжигания жидких кремнийорганических соединений.

Проведенные разработки позволили в своем большинстве решить проблему термохимического исследования элементарно-органических и многих других соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hajiev S. N., Kerimov K. K., Hajieva F. S., Ignatjev V. L. A modern bomb calorimeter // J. Chem. Thermodynamics. – 1980 – V.12. – No.6. – P. 509-519.
2. Игнатьев В. Л. Стандартные энтальпии образования метилфенилсилоксанов: автореф. дис. канд. хим. наук. - Кемерово, 1988.
3. Гаджиев С. Н., Игнатьев В. Л., Малинина А. Т. и др. Регулирование температуры во вращающемся термостате // Ж. Физ. Химии. – 1981. – Т. 54. – № 4. С. 1087-1089.

4. Энергии сгорания органических кислот: Сборник: ГСССД 50-83-ГСССД 54-83. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 28 с.

5. А. с. 1001068 СССР, (51) М. Кл.³. Привод / Гаджиев С. Н., Ермак В. Н., Игнатъев В. Л. и др. (СССР) – № 3346438. Заявлено 24.09.81; Оpubл. 28.02.83. Бюл. № 8. – 3 с.

6. *Игнатъев В. Л., Гаджиев С. Н., Губарева А. И.* Пульт управления калориметрической установкой // ЦНТИ / Кемерово, 1983. – Информационный лист № 143. – 4 с.

□ Автор статьи:

Игнатъев
Виктор Леонидович
- канд. хим. наук, доц.
каф. химии, Кемеровского гос. сель-
скохозяйственного института
Тел. 3842-58-05-76

УДК 541.11:547.245

В. Л. Игнатъев

ТЕРМОХИМИЯ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Термохимические данные для соединений кремния представляют значительный интерес в связи с развитием производства новых, прогрессивных материалов с уникальными свойствами. Этими соединениями являются кремнийорганические полимеры - силиконы. Но для большинства соединений кремния, из-за сложности их исследования, надежные термохимические величины или отсутствуют, или требуют уточнения.

Основным методом термохимического исследования соединений кремния является бомбовая калориметрия сжигания в кислороде. Но для применения этого метода необходимо наличие соответствующих приборов и методик, т.к. традиционные приборы и методики здесь неприемлемы, поскольку при сжигании в кислороде бомбы, в начальной стадии, образуется диоксид кремния, который плотным слоем покрывает поверхность вещества и препятствует доступу кислорода к нему. В результате вещество подвергается пиролизу и образуется сложная, трудно анализируемая смесь продуктов. При этом не достигается как полнота сгорания, так и определенное конечное термодинамическое состояние.

Поэтому для достижения полноты сгорания соединений кремния, их надо сжигать в смеси со вспомогательным веществом, инициирующим горение, а для достижения определенного конечного термодинамического состояния, необходим динамический бомбовый калориметр или калориметр с вращающейся бомбой.

Исследованы следующие соединения с различным числом атомов кремния: тетрафенилсилан (I), гексаметилдисилоксан (II), гексафенилдисилоксан (III), 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан (IV), 1,3,5-триметил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксан (V), гексаметициклотрисилоксан (VI), гексафенилциклотрисилоксан (VII), 1,3,5,7-тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенилтетрасилоксан (VIII), октаметилциклотетрасилоксан

(IX), октафенилциклотетрасилоксан (X), 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан (XI), 1,1,3,3,5,5-гексафенил-7,7-диметилциклотетрасилоксан (XII), 1,3,5,7-тетра-метил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан (XIII), 1,1,3,3-тетраметил-5,5,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан (XIV) и 1,1,5,5-тетраметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан (XV), которые являются важными и характерными веществами, используемыми в производстве силиконов.

Для соединений (I – XV) определены энергии сгорания ($\Delta_c U^0$), рассчитаны энтальпии сгорания ($\Delta_c H^0$) и стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$).

Все опыты по исследованию метилфенилсилоксанов проводились на динамических бомбовых калориметрах нового типа [1 - 4]. Энергетические эквиваленты калориметров были определены по первичному стандарту – бензойной кислоте марки К – 1.

Надежность их работы была проверена определение константы охлаждения, а также по вторичному стандарту – янтарной кислоте чистотой 99,99 мол. %.

Полученные значения энергий сгорания янтарной кислоты $\Delta_c U^0/M = -12637,0 \pm 2,8 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ и $\Delta_c U^0/M = -12637,6 \pm 3,2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, хорошо согласуются со справочными данными [5].

Сжигание твердых соединений (I, III, IV, VI, VII, X - XV) проводилось в кислороде бомбы в смеси с пероксидом бензоила, во взвешенном состоянии, по усовершенствованной методике [6], позволяющей достичь полноты сгорания. Сжигание жидких соединений (II, V, VIII, IX) осуществлялось по эффективной методике со взрывом [7]. Управление работой калориметра, замер подъема температуры во время опыта, поддержание ее в термостате оболочки и поджог навески, осуществлялось при помощи схем пульта управления калориметром [3,8].