

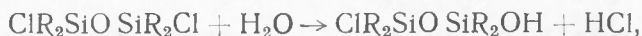
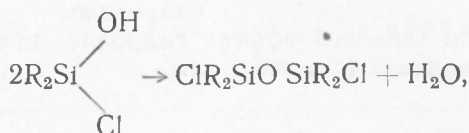
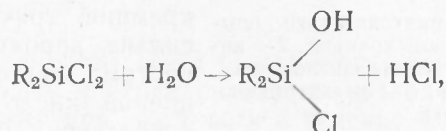
К. А. АНДРИАНОВ и С. А. ПАВЛОВ

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ГИДРОЛИЗА АЛКИЛ- И АРИЛХЛОРСИЛАНОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 XII 1952)

Реакция гидролиза алкил- и арилхлорсиланов имеет важное значение при получении органополисилоксанов. При действии воды алкил(арил)хлорсиланы обменивают галоид на гидроксил и конденсируются в сложные кислородсодержащие продукты.

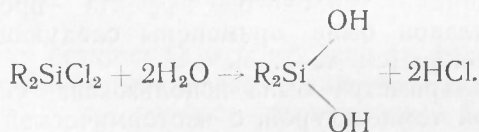
Как известно ⁽¹⁾, при действии небольших количеств воды в неводных средах алкил(арил)хлорсиланы гидролизуются с одновременной конденсацией продуктов гидролиза по таким схемам реакций:



Механизм реакции гидролиза алкил(арил)хлорсиланов в условиях большого избытка воды не изучен. В этих условиях возможность замены всех галоидов на гидроксилы, очевидно, более благоприятна, и поэтому реакция взаимодействия алкил(арил)хлорсиланов с водой должна иметь механизм, отличный от того, какой представлен в приведенном выше уравнении.

Изучение тепловых эффектов гидролиза четыреххлористого кремния, метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, триметилхлорсилана, этилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана в водной среде подтверждает это предположение.

Опыты показали, что галоиды у атома кремния обмениваются на гидроксил уже в первой фазе реакции. Этот процесс можно изобразить в таком виде:



Реакция гидролиза исследованных алкил(арил)хлорсиланов и четыреххлористого кремния протекает в такой степени быстро, что скорость гидролиза становится соизмеримой со скоростью ионных реакций.

Это обстоятельство затрудняет количественную характеристику кинетики рассматриваемых процессов.

Скорость реакции гидролиза четыреххлористого кремния и упомянутых выше органохлорсиланов практически не зависит от природы и числа органических радикалов, связанных с кремнием (см. рис. 1).

Тепловой эффект процесса гидролиза падает с уменьшением функциональности алкилхлорсиланов; однако тепловой эффект, отнесенный к иону хлора, практически остается без изменения (см. табл. 1).

Некоторое относительное повышение количества тепла, выделенного в реакции и отнесенного к галоиду, у четыреххлористого кремния, три- и диметилдихлорсилана, вероятно, связано с процессом конденсации ортокремниевой кислоты и алкилгидроксисиланов, образующихся при гидролизе.

Установлено, что тепловой эффект гидролиза практически не зависит от природы радикала (см. табл. 2).

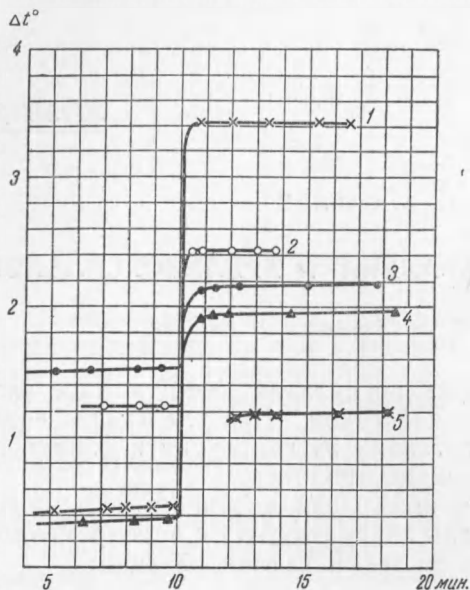


Рис. 1. Кривые калориметрического опыта. 1 — четыреххлористый кремний, 2 — метилтрихлорсилан, 3 — диметилдихлорсилан, 4 — триметилхлорсилан, 5 — фенилтрихлорсилан

Таблица 1

Тепловой эффект гидролиза метилхлорсиланов и четыреххлористого кремния

Соединение	Колич. тепла, выделенного в гидролизе, в ккал/моль	Колич. тепла на ион хлора в ккал/моль
SiCl ₄	76,6	18,65
CH ₃ SiCl ₃	51,6	17,20
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	32,5	16,25
(CH ₃) ₃ SiCl	16,15	16,15

Таблица 2

Тепловой эффект гидролиза алкил- и арилтрихлорсиланов

Соединение	Колич. тепла, выделенного в гидролизе, в ккал/моль	Колич. тепла, на ион хлора, в ккал/моль
CH ₃ SiCl ₃	51,6	17,2
C ₂ H ₅ SiCl ₃	52,3	17,43
C ₆ H ₅ SiCl ₃	48,6	16,2

Экспериментальная часть

Для определения теплового эффекта процесса гидролиза алкил(арил)хлорсиланов были применены следующие синтезированные нами соединения (см. табл. 3).

В качестве калориметра была использована установка простого типа с переменной температурой, с изотермической оболочкой. Кало-

риметрическим сосудом служил сосуд Дьюара цилиндрической формы, емкостью 1 л. Сосуд при помощи свинцовой подставки погружали в водяную баню с температурой $26 \pm 0,5^\circ$ (в некоторых случаях опыты проводились при комнатной температуре). Реакционная среда размешивалась стеклянной двухлопастной мешалкой с числом оборотов около 120 в минуту. Температура отсчитывалась по ртутному метастатическому термометру с ценой деления $0,01^\circ$. В качестве калориметрической жидкости и реакционной среды служила одновременно дистиллированная вода объемом около 0,5 л.

Таблица 3

Соединения	Уд. вес	Т. кип. в °	Содержание хлора в %*
Четыреххлористый кремний	1,490	57	83,3
Метилтрихлорсилан	1,206	66	71,6
Диметилдихлорсилан	1,206	70	55,6
Триметилхлорсилан	0,907	57,6	34,0
Этилтрихлорсилан	1,225	97	63,79
Фенилтрихлорсилан	1,343	199	49,2

* По Фольгардту.

Взвешенное количество (1—3 г) жидкого алкил(арил)хлорсилана помещалось в ампулку и перед разбитием последней термостатировалось в калориметрической жидкости в течение 10—15 мин.

Таблица 4

Результаты калориметрических опытов

Соединение	Прирост т-ры калориметра в °/г		Тепловой эффект гидролиза в ккал/моль
	для паралл. опытов	средн.	
SiCl_4	0,801; 0,801	0,801	76,6
CH_3SiCl_3	0,623; 0,602	0,612	51,5
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0,416; 0,416; 0,422; 0,418	0,418	32,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,253; 0,275	0,264	16,15
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	0,515; 0,500; 0,509; 0,504; 0,521; 0,521; 0,530; 0,517	0,515	52,1

Данные для поправки на тепловое излучение калориметра находили из графиков зависимости прироста температуры от времени опыта, что представлялось вполне допустимым, так как образование тепла прекращалось быстро. Весь калориметрический опыт длился более 30 мин.

Тепловой эффект реакции Q рассчитывали по формуле $Q = Kt$, где K — водяной эквивалент, или полная теплоемкость калориметра, составлявшая 564 кал/° , t — прирост температуры. Воспроизводимость измерения составляла от 2 до 4%; подъем температуры был от 0,2 до 2°

и выше (в зависимости от природы органохлорсилана и взятого для опыта количества его).

Результат определения теплового эффекта гидролиза четыреххлористого кремния несколько отличается от литературных данных⁽²⁾. По данным различных авторов, тепловой эффект гидролиза SiCl_4 составляет величину от 69,3 до 70,1 против 76,6 ккал/моль по нашим определениям. Образовавшаяся в опыте соляная кислота создавала невысокие концентрации, что позволяет считать растворы «разбавленными». Результаты одной из серий калориметрических опытов представлены в табл. 4.

Таблица 5

Результаты определения содержания соляной кислоты в калориметрической жидкости

№ опыта	Колич. продукта, взятого для опыта, в г	Содерж. HCl в калориметрич. жидкости, в г	
		найд.	выч.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$			
1	1,43	0,79	0,81
2	2,07	1,17	1,17
3	2,16	1,14	1,22
4	2,89	1,63	1,67

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$			
1	1,55	0,86	0,80
2	1,68	0,86	0,87
3	1,74	0,84	0,90
4	2,04	0,92	1,03

CH_3SiCl_3			
1	0,86	0,56	0,62

Полнота гидролиза контролировалась определением содержания соляной кислоты в калориметрической жидкости (титрованием слабым раствором натриевой щелочи). Соответствующие данные для некоторых опытов приведены в табл. 5.

Выводы

1. Определены тепловые эффекты гидролиза четыреххлористого кремния, метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, триметилхлорсилана, этилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана в условиях избытка воды.

2. Установлено, что тепловой эффект реакции зависит от функциональности упомянутых алкил- и арилхлорсиланов и практически не

зависит от природы органического радикала.

3. Скорость реакции гидролиза высока и соизмерима со скоростью ионных реакций.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
10 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Андрианов, ЖОХ, № 13, 1255 (1938). ² Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анвар (составители), Термические константы неорганических веществ, 1949.