

## ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ С ТРИЭТИЛАМИНОМ

© А. К. Баев, М. А. Шишко, А. Е. Соколовский

УДК 536.7:547.256.2:547.233

*Измерена температурная зависимость давления пара растворов триметилалюминия с триэтиламином. Определены теплоты и энтропии суммарного процесса испарения. На основе изучения ненасыщенного пара для раствора определены парциальные составляющие и рассчитаны константы диссоциации комплекса  $(\text{CH}_3)_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , теплота и энтропия.*

При получения полупроводниковых пленок  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  методом газофазовой эпитаксии разложением элементоорганических соединений традиционно используется триметилалюминий, характеризующийся высокой реакционной способностью с кислородом и влагой. Поэтому делаются попытки использовать его в смеси с другими соединениями, образующими аддукты, диссоциирующие при повышенных температурах. В этой связи, в частности, для связывания  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  предлагается использовать триметил- и триэтиламин [1]. Однако конкретных сведений, указывающих на взаимодействие между исходными соединениями, не приводится.

Целью настоящей работы является измерение зависимостей  $P$ – $T$ – $x$  растворов системы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ – $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , установление термодинамических свойств суммарного процесса испарения и диссоциации и обоснование специфических межмолекулярных взаимодействий.

Результаты исследования триэтиламина [2] отличаются хорошей точностью, и полученные термодинамические свойства находятся в пределах погрешности с прецизионными исследованиями [3]. Измеренные давления насыщенного пара описываются уравнением  $\lg P = 7.974 - 1836.1/T$ , теплота и энтропия равны  $35.17 \pm 0.85$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $97.95 \pm 2.30$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно.

В работе [4] для триметилалюминия статическим методом установлена температурная зависимость давления насыщенного пара. Однако исследования выполнены в контакте паров исходного соединения с манометрической жидкостью, а в процессе ректификации не удалось получить для исследований соединение высокой степени чистоты. Поэтому получена более вы-

сокая теплота испарения  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  в сравнении с результатами изучения в работе [5]. Более точные исследования выполнены в работе [6] и затем статическим методом с мембранным нульманометром [7] измерены давления насыщенного и ненасыщенного пара. Обоснована полимеризация триметилалюминия, установлены энтальпии и энтропии суммарного процесса испарения мономерных и димерных форм молекул, процесса диссоциации димера [7], образующие следующие ряды.

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0(\text{дис. дим}) &> \Delta H_T^0(\text{исп. мон}) > \Delta H_T^0(\text{сум. исп}) > \\ &> \Delta H_T^0(\text{исп. дим}) \\ \Delta S_T^0(\text{дис. дим}) &> \Delta S_T^0(\text{исп. мон}) > \Delta S_T^0(\text{сум. исп}) > \\ &> \Delta S_T^0(\text{исп. дим}) \end{aligned}$$

Это определяет присутствие в парах в основном димерных молекул. Константа диссоциации димера описывается уравнением  $\lg K = (14.0 \pm 0.1) - (4612 \pm 40)/T$ , теплота и энтропия равны  $88.4 \pm 0.9$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $189.7 \pm 1.7$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно. В жидком состоянии триметилалюминий образует цепочки из димерных молекул [8].

Измеренные давления насыщенного пара над растворами различного состава системы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ – $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  приведены в табл. 1. Они хорошо описываются уравнением  $\lg P = B - A/T$ . Соответствующие прямые линии, отвечающие давлению пара над растворами, располагаются с нарушением последовательности изменения содержания исходных веществ (рис. 1). Этот экспериментальный факт отражает значительные межмолекулярные взаимодействия между компонентами раствора. Коэффициенты уравнения, а также рассчитанные из давления пара теплоты и энтропии суммарного процесса испарения растворов приведены в табл. 2. Из дан-

Таблица 1

Давление насыщенного пара (мм рт. ст.) над растворами системы триметилалюминия с триэтиламином  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3, \text{мол}\%]$ 

17.45		31.03		50.0		56.3		91.18	
$T, ^\circ\text{C}$	$P$	$T, ^\circ\text{C}$	$P$	$T, ^\circ\text{C}$	$P$	$T, ^\circ\text{C}$	$P$	$T, ^\circ\text{C}$	$P$
-2.0	4.90	-19.0	3.3	26.8	0.1	70.9	16.8	16.0	7.5
21.5	46.3	-10.6	6.5	46.8	0.5	90.0	30.9	24.0	11.5
24.5	53.2	-5.5	11.0	66.8	1.5	94.8	35.9	71.3	98.9
27.2	59.8	1.5	15.0	86.8	4.2	142.6	122.2	77.1	126.6
31.2	70.8	5.0	18.0	106.9	11.1	148.9	143.1	83.8	160.7
35.4	83.9	14.2	28.0	126.8	26.9	154.8	163.1	87.6	183.1
39.1	97.0	17.7	30.7	146.8	59.8	161.3	188.2	92.0	213.7
43.3	114.5	21.5	33.6	156.8	86.6	167.8	216.1		
47.5	133.3	26.3	39.0	166.8	123.5				
51.4	151.9	32.4	51.8	176.8	173.2				
54.0	167.6	35.0	57.5	186.8	239.4				
57.8	190.3	40.0	72.0						
		45.0	87.0						
		50.0	103.0						

ных по давлению насыщенного пара рассчитаны изотермы. Их вид отражает значительное отрицательное отклонение от закона Рауля и позволяет рассматривать данную систему как состоящую из двух частей, а состав раствора с 50 мол%  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  отнести к комплексу (рис. 2). Последний достаточно стабилен в растворе и должен переходить в пар. Привлекает внимание также то, что каждая из частей, выполняющих роль

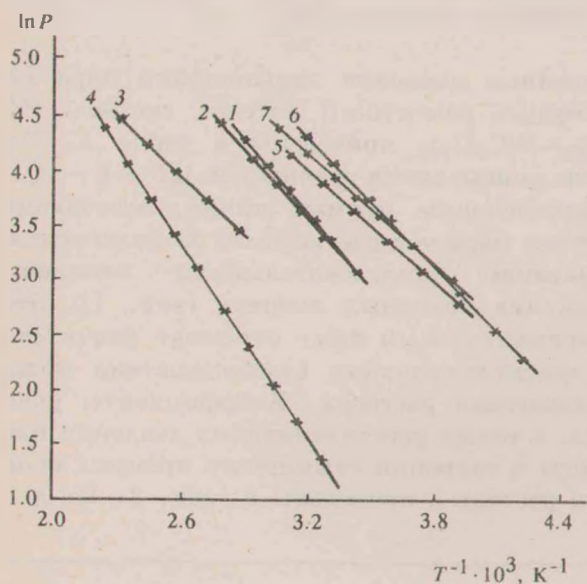


Рис. 1. Зависимость  $\ln P = f(1/T)$ . Содержание  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , мол%: 1 - 100 [2], 2 - 91.18, 3 - 56.30, 4 - 50.00, 5 - 31.63, 6 - 17.47, 7 -  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  0 [1].

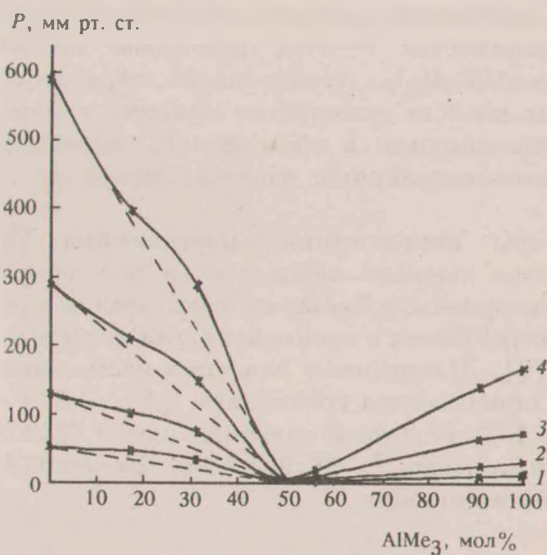


Рис. 2. Изотермы системы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Температура,  $^\circ\text{C}$ : 1 - 20, 2 - 40, 3 - 60, 4 - 80.

самостоятельных систем,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3-(\text{CH}_3)_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  характеризуется положительным отклонением от закона Рауля, степень которого снижается с повышением температуры. Это означает, что процесс диссоциации комплекса существенно развивается в температурной последовательности. Кроме того, структура растворов с содержанием 15–40 и 60–90 мол%  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  способствует переходу в пар более легколетучего ком-

Таблица 2

Коэффициенты уравнения  $\lg P = B - A/T$ , теплоты ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и энтропии ( $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) испарения растворов системы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Содержание $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , мол%	Температурный интервал, °C	A	B	$\Delta H_T^0$	$\Delta S_T^0$
17.47	-22-58	1644.7±0.0	7.25±0.01	31.49±0.06	83.70±0.20
31.63	-19-50	1650.7±5.0	7.3±0.19	31.61±1.05	81.30±3.60
50.00	27-187	2909.3±0.0	8.17±0.02	55.70±0.16	111.52±0.40
56.30	71-168	1730.2±0.0	6.26±0.01	33.13±0.11	64.42±0.30
91.18	16-92	2025.6±5.0	7.88±0.01	38.78±0.11	95.68±0.35

понента. Это указывает на то, что структура чистых триэтиламина и триметилалюминия значительно преобразуется при растворении в них второго соединения.

$P$ , мм рт. ст.

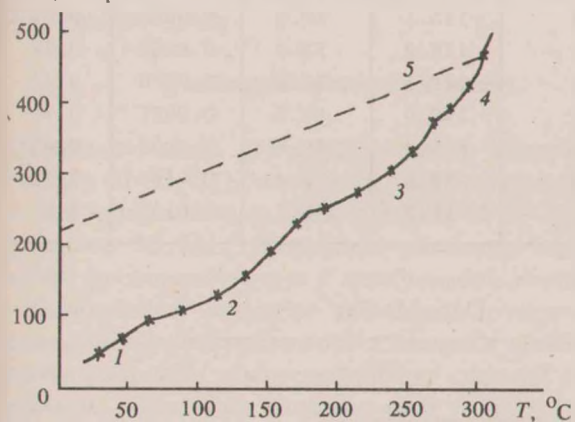


Рис. 3. Зависимость  $P = f(T)$  для состава 31.16 мол%  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и 68.84 мол%  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . 1 — испарение смеси  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с обеднением по легколетучему компоненту, 2 — область испарения состава, близкого к чистому комплексу, 3 — область ненасыщенного пара, 4 — область необратимых процессов разложения, 5 — расчетная линия газового расширения.

Для комплекса измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара для раствора с содержанием 68.84 мол%  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (рис. 3). На зависимости  $P = f(T)$  можно выделить 4 участка: одной из причин существования участков 1 и 2 является обеднение системы по легколетучему компоненту; участок 3 отражает изменение системы в области ненасыщенного пара и отвечает процессу диссоциации комплекса. Кривая 4 соответствует необратимому процессу разложения.

Итак, в области ненасыщенного пара измеренное давление равно сумме парциальных составляющих.

$$P_0 = P_d + P_m + P_N + P_K \quad (1)$$

Здесь  $P_d$ ,  $P_m$ ,  $P_N$ ,  $P_K$  соответственно давление димера, мономера, триметилалюминия, триэтиламина и комплекса  $(\text{CH}_3)_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

В парах протекают процессы с увеличением числа газовых молей (2, 3).



Поэтому разность между давлением, рассчитанным из предположения полной диссоциации димера и комплекса (кривая 5) ( $P_p$ ), и экспериментально измеренным давлением ( $P_0$ ) определяется по уравнению (4).

$$\Delta P = P_p - P_{\text{общ}} = P_d + P_K \quad (4)$$

Здесь  $P_p = P'_m + P'_N$ . Поэтому можно записать равенства (5) и (6).

$$P_m = P'_m - P_K - 2P_d \quad (5)$$

$$P_N = P'_N - P_K \quad (6)$$

Суммарное давление пара определяется уравнением (7), или (8), или (9).

$$P_0 = (P'_m - P_K - 2P_d) + (P'_N - P_K) + P_K + P_d \quad (7)$$

$$P_0 = P'_m + P'_N - P_K - P_d \quad (8)$$

$$P'_m + P'_N - P_0 = P_K + P_d = \Delta P \quad (9)$$

Для удобства расчетов по уравнению для процесса (2) запишем константу образования димера в виде выражения (10).

$$P_d = P_M^2 \cdot K \quad (10)$$

Таблица 3

Коэффициенты уравнения  $\lg K_P = B - A/T$ , теплоты (кДж·моль<sup>-1</sup>) и энтропии (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) процесса диссоциации комплекса (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AlN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Процесс	A	B	$\Delta H_T^0$	$\Delta S_T^0$
I. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AlN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ⇌ Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	7227.2±210	15.77±0.41	138.38±4.04	246.9±7.90
II. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AlN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ⇌ Al <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> + N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2697.7±234	3.17±0.42	51.65±4.50	5.50±8.00
III. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AlN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ⇌ 1/2 Al <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> + N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	5375.6±259	10.26±0.47	102.90±4.90	141.20±9.00

Таблица 4

Парциальные давления (мм рт. ст.) и константы диссоциации комплекса (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AlN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

T, °C	P <sub>общ</sub>	M <sub>ср</sub>	P <sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>	P <sub>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>	P <sub>Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub></sub>	P <sub>K</sub>	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>III</sub>
219.1	289.5	129.6	162.4	8.7	0.0	118.4	11.9	0.0047	0.24
224.9	297.5	127.6	169.0	13.3	0.1	115.1	19.6	0.0066	0.36
229.6	303.4	126.3	173.6	16.5	0.1	113.2	25.3	0.0065	0.41
230.8	305.4	129.8	175.4	17.8	0.1	112.1	27.9	0.0070	0.44
242.2	324.0	121.3	191.1	29.9	0.1	102.9	55.6	0.0087	0.70
248.6	335.6	118.4	201.3	38.9	0.2	96.3	79.6	0.0093	0.86
256.0	349.9	115.3	213.5	47.8	0.2	88.4	115.4	0.0106	1.11
266.7	382.1	107.7	242.9	73.6	0.3	65.3	273.8	0.0162	2.11

Отсюда, согласно (4), получаем уравнение (11).

$$\Delta P = P_K + K(P_M - P_K - 2P_d)^2 \quad (11)$$

Отсюда вытекает уравнение (12).

$$\Delta P = P_K + K(P_M - P_K)^2 - 4P_d(P_M - P_K) + 4P_d^2 \quad (12)$$

Наиболее удобное выражение будет иметь вид (13).

$$4KP_d^2 - [1 + 4K(P_M - P_K)]P_d + K(P_M - P_K)^2 = 0 \quad (13)$$

Решая уравнение (13) относительно P<sub>d</sub>, получаем выражение (14).

$$P_d = \frac{1}{8K} + \frac{4K(P_M - P_K)}{8K} - \frac{\sqrt{[1 + 4K(P_M - P_K)]^2 - 16K(P_M - P_K)^2}}{8K} \quad (14)$$

Или, подставляя уравнение (14) в (9), приходим к выражению (15).

$$-\Delta P + P_K + \frac{[1 + 4K(P_M - P_K)]}{8K} - \frac{\sqrt{1 + 8K(P_M - P_K)}}{8K} = 0 \quad (15)$$

Последнее уравнение содержит одно неизвестное P<sub>K</sub> и является иррациональным, поэтому требует итеративного решения. Для его решения была составлена программа, позволяющая рассчитать давление комплекса (P<sub>K</sub>) методом деления пополам. Результаты расчетов парциальных давлений димера, комплекса и констант равновесия процессов I, II, III (табл. 3) приведены в табл. 4. Полученная зависимость констант равновесия от температуры обработана по уравнению  $\lg K = B - A/T$ . Значения констант этого уравнения и установленные значения теплот и энтропий процесса диссоциации комплекса приведены в табл. 3.

Характер изменения энтропии и энтальпии испарения от состава раствора представлен на рис. 4, где максимум отвечает энтальпии (энтропии) испарения комплекса.

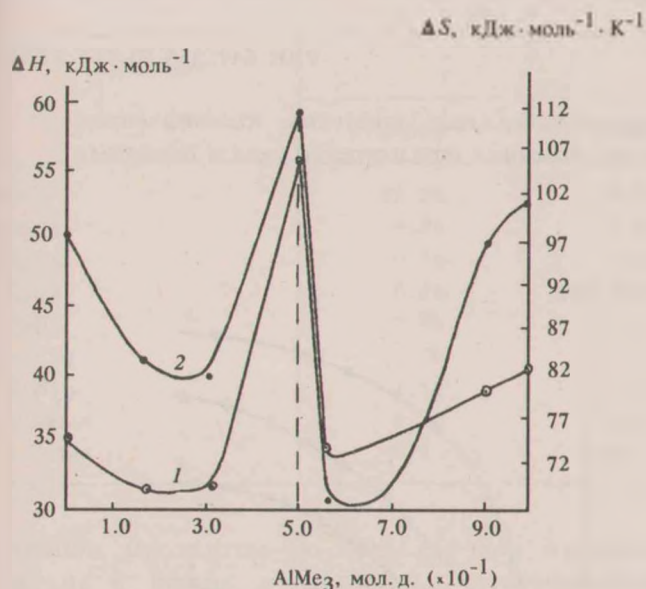


Рис. 4. Зависимость  $\Delta H_T^0$  (1),  $\Delta S_T^0$  (2) от состава системы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

#### Экспериментальная часть

Давление пара над растворами системы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  измерено статическим методом с мембранным нуль-манометром МЧР-3 с ценой деления 13 Па. Исходные растворы приготовлены непосредственно в мембранной камере дистилляцией в вакууме исходных соединений в цельнопаяной стеклянной системе с использованием разности температур, достигаемой жидким азотом. Удаление следов влаги и адсорбированных стеклом газов проводили в вакууме с цеолитным насосом при нагревании. Исследованы образцы с содержанием основного вещества, по данным жидкостной хроматографии, не ниже

99.9 мас%. Давление пара измерено при фиксированных температурах и длительном выдерживании системы в жидкофазном термостате как на подъеме, так и на спуске температуры. Растворы брали в количествах, обеспечивающих практическую неизменность состава в результате преимущественного испарения более легколетучего соединения. Температуру измеряли стеклянным термометром с ценой деления 0.1 град. Дополнительные сведения получены из результатов измерения объема мембранной камеры, количества исходного вещества, температуры и давления пара. Расчет погрешностей проведен с доверительным интервалом 0.95.

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

#### Список литературы

- [1] Jones A.C., Rushworth S.A., Roberts J.S., Button C.C., David J.P.P. // *Chemtronics*. 1989. Vol. 4. N 4. P. 235-238.
- [2] Dennis L.M., Patnode W.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54. P. 182.
- [3] Баев А.К., Силиванчик И.П., Козыркин Б.И. // *ЖОХ*. 1980. Т. 50. Вып. 9. С. 1931-1937.
- [4] Bamford C.H., Levi D.L., Newitt B.M. // *J. Chem. Soc.* 1946. P. 468-471.
- [5] Laubengager W.F., Gillian V.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1941. Vol. 63. N 3. P. 477-479.
- [6] Guiliough S.P., Messerly J.F., Moore K.T., Tods S.S. // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67. N 3. P. 677-678.
- [7] Баев А.К., Виталев С.Е. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 1993. № 6. С. 36-40.
- [8] Баев А.К. *Химия газогетерогенных систем элементо-органических соединений*. Минск: Наука, 1987. 176 с.