

## ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕТИЛИНДИЯ И ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ТРИМЕТИЛИНДИЙ — ТРИЭТИЛИНДИЙ

А. К. Баев, А. Е. Соколовский

*Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова  
220630, Минск, ул. Свердлова, 13а*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** термодинамика, давление пара, специфические взаимодействия, триметилиндий, триэтилиндий.

**А н н о т а ц и я.** Статическим методом с использованием мембранного нуль-манометра измерены давления пара триметилиндий и растворов  $\text{In}(\text{CH}_3)_3\text{—In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Показано, что триметилиндий в парах не полимеризуется. Рассчитаны теплоты и энтропии процессов парообразования. На основании полученных термодинамических свойств и их зависимостей от состава конденсированной фазы рассмотрены особенности специфических взаимодействий в системе и показано, что  $D \text{InC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{In}(\text{CH}_3)_3 > D \text{InCH}_3 \rightarrow \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

## THERMODYNAMICS OF VAPOURIZATION OF TRIMETHYLINDIUM AND BINARY SYSTEM TRIMETHYLINDIUM — TRIETHYLINDIUM

A. K. Bayev, A. E. Sokolovskii

*S. M. Kirov Byelorussian Technological Institute  
220630, Minsk, Byelorussia, Sverdlov Str., 13a*

**Key words:** thermodynamics, vapour pressure, specific interactions, trimethylindium, triethylindium.

**A n n o t a t i o n.** Statistical method with application of membrane zeromanometer was used to measure the vapour pressure of trimethylindium and  $\text{In}(\text{CH}_3)_3\text{—In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  solutions. It has been shown that trimethylindium in vapour is not polymerized. Heat and entropies of vapourization processes have been calculated. The thermodynamic properties obtained and their dependences on the condensed phase composition have been used to consider the peculiarities of the specific interactions in the system, and it has been shown that  $D \text{InC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{In}(\text{CH}_3)_3 > D \text{InCH}_3 \rightarrow \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

### Введение

Современная органическая химия позволяет обеспечить синтез алкильных соединений элементов I—VI групп. Их применение в электронике, основанное на способности разлагаться с образованием металлов, позволяет не только улучшить качество получаемых изделий и воспроизводимость их параметров, но упростить также технологию изготовления полупроводниковых материалов. Из летучих органических соеди-

ний индия, перспективных в процессе образования индийсодержащих полупроводниковых пленок, наибольшее внимание специалистов привлекают алкильные соединения с небольшим числом атомов углерода, способных образовывать сложные ассоциативные формы. Для правильного выбора алкильных соединений необходимо знание их физико-химических свойств.

Большинство исследований проводилось достаточно давно с использованием устаревших методик и веществ, чистота которых недостаточно установлена. Данные по термической стабильности алкильных соединений индия в литературных источниках практически отсутствуют. При нормальных условиях триметилиндий находится в твердом состоянии. Температура его плавления составляет 361.8 К [1]. Измерено давление пара триметилиндия в интервалах температур 323—361 и 361—408 К и установлены теплоты его сублимации и испарения, равные соответственно  $(57.8 \pm 1.6)$  и  $(41.9 \pm 0.4)$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Зависимость давления пара  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  от температуры описывается уравнением  $\lg P = -3014/T + 0.645$  и  $\lg P = -200/T + 10.363$ . Для триэтил-индия измерено давление пара, описываемое уравнением  $\lg P = -2340/T + 10.7$  [2].

### Эксперимент и методика

Исследования триметилиндия и системы  $\text{In}(\text{CH}_3)_3 - \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  выполнены статическим методом с мембранным нуль-манометром в широком интервале температур и составов конденсированной фазы. Вещества вводились в мембранную камеру с использованием цельнопаяной системы, охлажденной жидким азотом. Давление пара измерено с точностью  $\pm 13$  Па манометром марки МЧР-3 на подъеме и спуске температур при их строгом фиксировании. Постоянство температуры в термостате поддерживалось в пределах  $\pm 0.7$  град. Для исследования использованы соединения с содержанием основного вещества по данным газожидкостной хроматографии 99.95 % по массе. Все растворы готовились в мембранной камере.

### Результаты и обсуждение

Давление пара  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  в виде зависимости  $P = f(T)$  представлено на рис. 1. Ход экспериментальной кривой отражает наличие двух участков, отвечающих сублимации 1 и испарению 2 триметилиндия. Участок 3 соответствует полному испарению исходного соединения. Четкий переход от насыщенного к ненасыщенному пару связан с отсутствием заметной адсорбции стеклом триметилиндия и высокой степенью его чистоты. Давление пара в ненасыщенной области изменяется по закону Гей-Люссака. Средняя молекулярная масса, рассчитанная по навеске исходного вещества, объему мембранной камеры, температуре и давлению в двух независимых опытах, равна  $(160.0 \pm 0.2)$  а. е. м. В пределах ошибки она совпадает с вычисленной из формулы, что свидетельствует о существовании триметилиндия в парах в форме мономерных молекул. Давление насыщенного пара в виде  $\lg P = f(1000/T)$  представлено на рис. 2. Эта зависимость также свидетельствует о наличии двух прямолинейных участков, описывающих изменение давления пара от температуры в процессе сублимации и испарения  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ . Пересечение прямых соответствует температуре плавления триметилиндия — 361 К. Рассчитанные по прямолинейным зависимостям константы А и В, теплоты и энтропии процессов фазовых превращений  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  приведены в табл. 1. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [1]. Соглас-

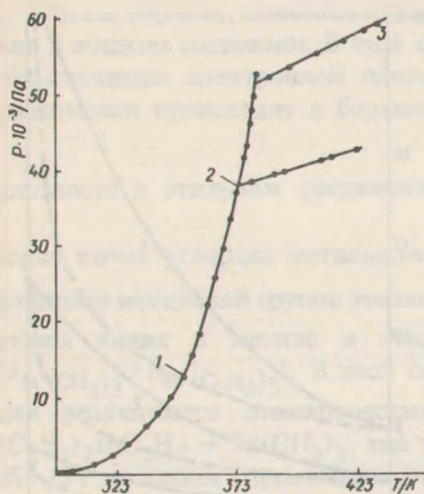


Рис. 1. Зависимость давления пара триметил-индия от температуры

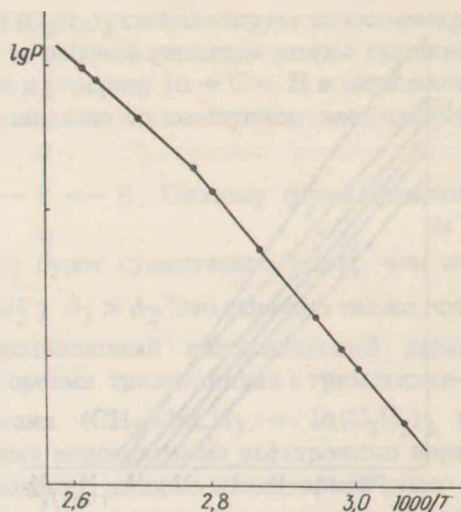


Рис. 2. Зависимость логарифма давления пара триметилиндия от обратной температуры

но развитой теории [3] отсутствие полимерных форм молекул у метильного соединения исключает возможность их появления у других алкилов металла.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения  $\lg P = -A/T + B$ , теплоты и энтропии парообразования алкилов индия

Соединение	Процесс	A	B	$\Delta H_T^0 / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S_T^0 / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	Сублимация	$3017 \pm 45$	$12.65 \pm 0.3$	$59.9 \pm 6.5$	$146.5 \pm 3.0$
	Испарение	$2195 \pm 34$	$10.36 \pm 0.2$	$42.1 \pm 4.1$	$102.7 \pm 2.6$
	Плавление	—	—	$15.8 \pm 10$	$43.8 \pm 5.6$

Давление пара в системе  $\text{In}(\text{CH}_3)_3 - \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  измерено в интервале 290—390 К, что связано с низкой термической стабильностью  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Полученные значения давления пара описываются уравнением  $\lg P = -A/T + B$ . Все зависимости прямолинейны за исключением одной, отвечающей составу 97.09 % триметилиндия (рис. 3), имеющей излом при температуре плавления данной системы. Соответствующие прямолинейные зависимости располагаются между прямыми, которые описывают давление насыщенного пара индивидуальных  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Термодинамические параметры процесса испарения и коэффициенты уравнения A и B приведены в табл. 2. Полученные данные по давлению пара использованы для расчета изотерм рассматриваемой системы (рис. 4). Характер их изменения указывает на отрицательное отклонение от закона Рауля. Отсутствие минимумов на изотермах указывает на отсутствие в системе азеотропов. Значительное отрицательное отклонение от закона Рауля связано с заметным межмолекулярным взаимодействием в конденсированной фазе,

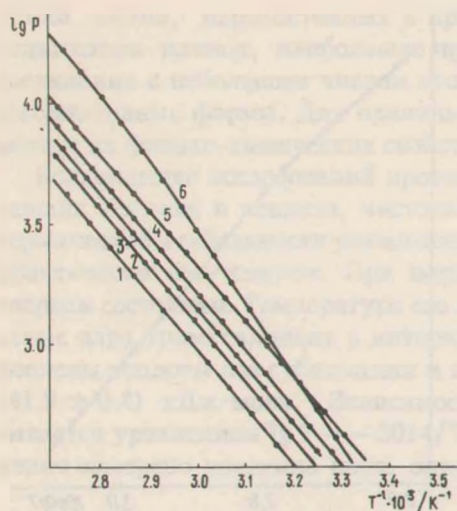


Рис. 3. Зависимость  $\lg P - (1000/T)$  для системы  $\text{In}(\text{CH}_3)_3 - \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ :

1 — 0.126; 2 — 0.4087; 3 — 0.4627; 4 — 0.5923;  
5 — 0.7535; 6 — 0.9709 — мольные доли  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$

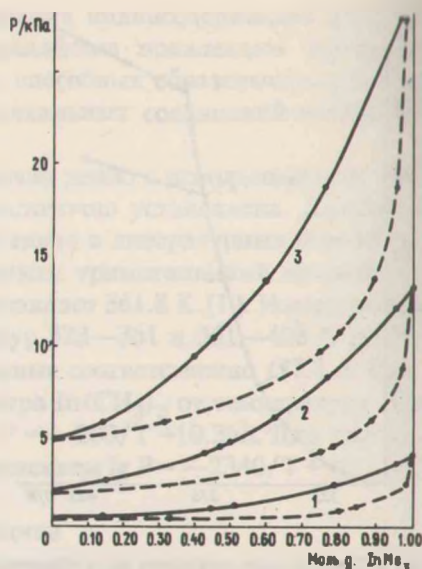


Рис. 4. Изотермы давления пара (сплошные линии) и составы паровой фазы (пунктирные линии) системы  $\text{In}(\text{CH}_3)_3 - \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ :  
1 — 323; 2 — 353; 3 — 373 К

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса испарения  
в системе триметиллиний — триэтиллиний и коэффициенты уравнения  $\lg P = -A/T + B$

$\text{In}(\text{CH}_3)_3/\text{моль. \%}$	A	B	$\Delta H_T^0/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S_T^0/\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.1260	$2533 \pm 10$	$10.71 \pm 0.02$	48.5	109.3
0.4087	$2445 \pm 28$	$10.56 \pm 0.08$	46.8	106.4
0.4627	$2417 \pm 13$	$10.53 \pm 0.04$	46.3	105.8
0.5923	$2413 \pm 15$	$10.59 \pm 0.04$	46.2	106.9
0.7535	$2372 \pm 20$	$10.58 \pm 0.04$	45.4	106.9

обусловленной различной склонностью метильного и этильного лиганда к специфическому взаимодействию [4]. Из данных по давлению пара были рассчитаны коэффициенты активности компонентов при 323, 353 и 373 К. Эмпирические параметры взаимодействия рассчитаны методом оптимизации по двухпараметрическому уравнению Вильсона. С использованием полученных коэффициентов активности вычислены составы паровой фазы при указанных температурах. Представленная на рис. 4 зависимость состава паровой фазы от состава конденсированной фазы повторяет зависимость изотерм давления пара. Состав пара значительно отличается от состава жидкой фазы, что также указывает на более прочное взаимодействие между триметиллинием и триэтиллинием по сравнению с взаимодействием, осуществляющимся в жидких исходных соединениях.

Таким образом, повышение концентрации  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  стабилизирует взаимодействие в жидком состоянии. В этой связи в качестве рабочей гипотезы можно принять, что смещение электронной плотности от индия к углероду  $\text{In} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{H}$  в метильном соединении происходит в большей мере по сравнению со смещением электронной

плотности в этильном соединении  $\text{In} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \leftarrow \text{H}$ . Поэтому отрицательный заряд атома углерода метильного лиганда ( $\delta_1^-$ ) будет существенно выше, чем на

концевой метильной группе этильного лиганда ( $\delta_2^-$ )  $\delta_1^- > \delta_2^-$ . Это означает также, что атомы индия в метиле и этиле имеют неодинаковый положительный заряд ( $\delta_{\text{In}}(\text{CH}_3)_3 > \delta_{\text{In}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ). В этой связи при растворении триэтилиндия в триметилиндии реализуются специфические взаимодействия  $(\text{CH}_3)_2\text{InCH}_3 \rightarrow \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{In}(\text{CH}_3)_3$ , так как существенно неподделенные электронные пары  $2\text{S}^2$  [5] способны принимать участие в образовании донорно-акцепторной связи с атомом индия. Основываясь на фактах отрицательного отклонения от закона Рауля, мы вынуждены признать, что в энергию межмолекулярных взаимодействий они вносят более высокий вклад по сравнению с аналогичными специфическими взаимодействиями, реализующимися в жидком состоянии у триметилиндия или триэтилиндия. Именно в силу этих причин суммарная теплота испарения, отражающая разрыв всех реализующихся в растворе связей при составах раствора, близких по своему содержанию к чистому  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  или  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , имеет более высокие значения в сравнении с теплотой испарения чистых исходных веществ (рис. 5). Конкретное проявление этого

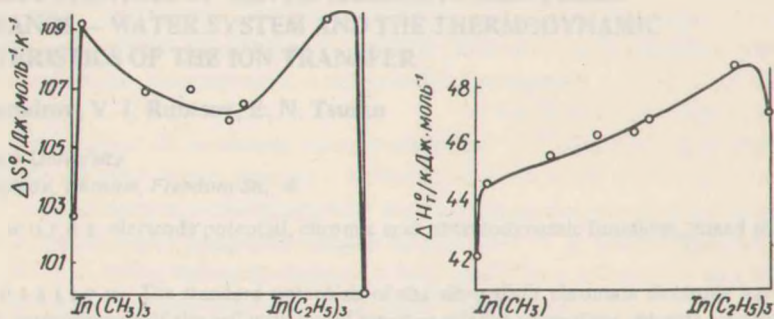


Рис. 5. Изменение энтальпии и энтропии процесса испарения в системе  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ — $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при различных составах

факта на зависимости  $\Delta H^\circ = f(x)$  обусловлено также тем, что при растворении  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  реализуются все три связи этильного лиганда с атомом индия триметилиндия  $(\text{CH}_3)_3\text{In} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , а при растворении  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  реализуются все три связи метильного лиганда  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In} \leftarrow \text{CH}_3\text{In}(\text{CH}_3)_2$ . При этом происходит существенное нарушение структуры триметилиндия и триэтилиндия соответственно, что проявляется на энтропиях суммарного процесса испарения (см. рис. 5). На основании характера изменения зависимости  $\Delta H^\circ = f(x)$  необходимо признать, что растворение  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  в

триэтилиндии увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий (1.5 кДж) в меньшей мере по сравнению с растворением  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в триметилиндии (2.5 кДж). Это дает основание полагать, что образующиеся соответственно специфические взаимодействия  $\text{InC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{In}(\text{CH}_3)_3$  вносят больший вклад по сравнению с донорно-акцепторными связями  $\text{InCH}_3 \rightarrow \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , т. е.  $D \text{InC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{In}(\text{CH}_3)_3 > D \text{InCH}_3 \rightarrow \text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Laubengager W. F., Gilliam W. E//J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 3. P. 427—479.
2. Лохов Н. С., Зорин А. Д., Кузнецова Г. В. Получение и анализ чистых веществ. Горький. 1978. № 3. С. 83—86.
3. Баев А. К. Тез. докл. VI Всес. конф. по термодинамике органических соединений. Минск. 1990. С. 3.
4. Баев А. К.//Журнал химической термодинамики и термохимии, 1992. Т. 1. № 2. С. 143.
5. Шусторович Е. М. Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. С. 106.

