

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

© А.Е.Соколовский, А.К.Баев,
И.Н.Черняк, Б.И.Козыркин

УДК 541.122.3:(661.719.3+661.719.4)

Статическим методом с мембранным нуль-манометром изучено равновесие жидкость—пар диаллилселенида, метилаллилселенида и диаллилтеллурида. На основании полученных результатов рассчитаны энтальпии и энтропии процесса испарения.

При выращивании эпитаксиальных структур типа А^{II}В^{VI} широко используются элементо-органические соединения селена и теллура. Наиболее часто применяют алкильные производные, однако они не полностью удовлетворяют технологическим потребностям, что стимулирует поиск других соединений. В частности, в последние годы появились работы, в которых в качестве источников селена и теллура используются аллильные производные: диаллил- и метилаллилселенид и диаллилтеллурид [1—4]. Физико-химические свойства этих соединений в настоящее время практически не изучены.

В настоящей работе с использованием статического метода с мембранным нуль-манометром проведены исследования температурной зависимости давления насыщенных паров диаллил- и метилаллилселенида и диаллилтеллурида. Для исследований использовали образцы с содержанием основного вещества, по данным газожидкостной хроматографии, не менее 99.5 мол%. Заполнение нуль-манометров проводили переконденсацией навески соединения в мембранный объем из промежуточного объема жидким азотом под вакуумом 10⁻³ мм рт.ст. Одновременно осуществляли дегазацию навески. Давление в процессе исследований измеряли манометром МЧР-3 с точностью 0.1 мм рт.ст., а температуру — ртутным термометром с ценой деления 0.1°C.

В предварительных опытах было установлено, что при длительном термостатировании диаллилселенид стабилен до 100, метилаллилселенид до 120, а диаллилтеллурид до 90°C.

Вместе с тем термическое разложение соединений при указанных температурах протекает сравнительно медленно, что позволило при усло-

вии быстрого подъема температуры несколько расширить область исследований и провести изучение равновесия жидкость—пар в интервале температур (°C): для диаллилселенида — 25.2—140.2, метилаллилселенида — -1.9—98.5, диаллилтеллурида — 40.9—124.3.

Таблица 1

Давление паров аллильных производных селена и теллура

<i>t</i> (°C)	<i>P</i> (мм рт.ст.)	<i>t</i> (°C)	<i>P</i> (мм рт.ст.)	<i>t</i> (°C)	<i>P</i> (мм рт.ст.)
Se(C ₃ H ₅) ₂		(CH ₃)Se(C ₃ H ₅)		45.2	4.7
				49.6	5.8
25.2	4.5	-1.9	5.0	53.9	6.5
53.5	19.9	49.1	76.6	58.0	9.1
91.4	96.4	53.1	93.4	62.3	10.2
96.8	115.7	57.8	113.4	66.9	11.8
100.8	135.6	61.5	131.9	71.2	14.0
107.3	173.5	62.3	142.3	75.6	19.4
113.6	214.3	66.8	170.0	79.7	21.8
117.7	246.3	72.3	214.5	84.1	25.5
121.8	280.0	76.8	251.6	87.9	32.1
126.2	318.4	81.0	288.5	92.3	37.8
132.4	389.0	85.6	336.6	96.4	43.2
136.4	440.0	90.1	394.0	100.2	51.2
140.2	491.4	94.5	465.0	104.2	59.3
144.7	557.3	98.5	533.2	107.8	69.3
148.8	627.7			111.7	83.0
		Te(C ₃ H ₅) ₂		115.9	92.9
				119.8	98.5
		40.9	3.3	124.3	124.7

Полученные *P—t* данные приведены в табл. 1. Для метилаллилселенида было проведено изучение давления ненасыщенного пара. Рассчитан-

Таблица 2

Термодинамические параметры процесса испарения аллильных производных селена и теллура

Соединение	A	B	ΔH_T^0 (кДж·моль ⁻¹)	ΔS^0 (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
Se(C ₃ H ₅) ₂	2181±4	7.96±0.01	41.7±0.1	97.2±0.2
(CH ₃)Se(C ₃ H ₅)	2027±9	8.18±0.04	38.8±0.2	101.5±0.7
Te(C ₃ H ₅) ₂	2315±24	7.91±0.07	44.3±0.5	96.3±1.3

ная из полученной зависимости по уравнению Менделеева—Клапейрона с учетом объема мембранной камеры и массы навески молекулярная масса совпала с рассчитанной по формуле. Это указывает на отсутствие ассоциации в парах. Для диаллилселенида и диаллилтеллурида такие исследования не проводили в связи с неблагоприятными соотношениями между давлением паров и термической стабильностью.

Обработку полученных результатов проводили методом наименьших квадратов, получили следующие значения констант A и B уравнения $\lg P = -A/T + B$, с использованием которых рассчитали энтальпии и энтропии испарения. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Анализ результатов показывает, что полученные значения термодинамических параметров диаллилтеллурида несколько ниже, чем у соот-

ветствующего пропильного аналога [5]. Это характерно и для других гомологических рядов. Для диаллилселенида и метилаллилселенида в связи с отсутствием данных о соответствующем предельном аналоге сравнение провести невозможно.

Список литературы

- [1] Giapis K.P., Jensen K.F. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 101. N 1-4. P. 111-117.
- [2] Shenai-Khthate V., Webb P., Cale-Hamilton D.J. et al. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. N 1-4. P. 744-749.
- [3] Giapis K.P., Jensen K.F., Potts J.E., Pachuta S.J. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 5. P. 463-465.
- [4] Kornstein R., Hoke W.E., Lemonias P.J. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 12. P. 429-431.
- [5] Подковыров А.И., Баев А.К., Козыркин Б.И. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Минск, 1990. С. 73.