

А.К. Баев, Ю.Л. Губарь, С.Е. Орехова, В.В. Жаров

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА И НЕКОТОРЫХ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЫШЬЯКА И ГАЛЛИЯ

Сведения по давлению пара и термодинамическим характеристикам процессов фазовых превращений часто являются основными при получении металлических покрытий и чистых металлов термолизом металлоорганических соединений. В связи с этим в последние годы усилилось внимание к методическим вопросам получения надежных сведений по давлению пара и поведению металлоорганических соединений в насыщенном паре. Однако в большинстве опубликованных к настоящему времени работ по алкильным соединениям галлия и мышьяка отсутствуют прямые экспериментальные данные по их поведению в парах. В настоящей работе излагаются результаты изучения насыщенного и ненасыщенного пара некоторых алкильных соединений галлия и мышьяка. Поскольку диэтиловый эфир всегда присутствует при синтезе алкильных производных галлия и мышьяка, в данную статью включены результаты нашего исследования именно этого соединения.

Для измерения давления пара насыщенного и ненасыщенного исходных соединений нами выбран статический метод с мембранным нуль-манометром с точностью отсчета 0,01 мм рт.ст. Температура измерялась набором термометров, позволяющих фиксировать 0,1°C. Температура по всей длине мембранной камеры выравнивалась с помощью массивного металлического блока. Навеску исследуемого вещества выбирали и затем помещали в мембранную камеру перегонкой из специальной стеклянной цельнопаяной системы. Перегонка осуществлялась в вакууме 10^{-2} мм рт.ст. Исследуемое вещество перегоняли в мембранную камеру, охлажденную жидким азотом в вакууме 10^{-2} мм рт.ст. Исходное количество вещества устанавливали по разнице весов ампулы.

Диэтиловый эфир. В литературе приводится теплота испарения диэтилового эфира, равная $\Delta H_T^0 = 6,38$ ккал [1]. По данным работ [2,3], температура его плавления 156,9 и кипения 307,7°K. Теплота плавления равна 1,745 ккал/моль [2].

Давление насыщенного и ненасыщенного пара измеряли в интервале (-40°C) — (+150°C) для пяти исходных навесок. Полученные данные по насыщенному пару, обработанные методом наименьших квадратов, хорошо согласуются для различных серий опытов с литературными и могут быть представлены в виде уравнения

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = - \frac{1606,3 \pm 0,100}{T} + (8,1230 \pm 0,1700).$$

Термодинамические характеристики процесса испарения:

$$\Delta H_T^0 = 7,4 \pm 0,46 \text{ ккал/моль и } \Delta S_T^0 = 24,0 \pm 0,78 \text{ э. е.}$$

На рис.1 приведены результаты изучения ненасыщенного пара, откуда следует, что переход из насыщенного в ненасыщенный пар достаточно четок. Линия, отражающая изменение давления пара в ненасыщенной области, соответствует рассчитанной по заданной навеске.

В табл.1 приведены результаты расчета молекулярного веса диэтилового эфира, в пределах погрешности отвечающие теоретическому значению. Это свидетельствует о том, что диэтиловый эфир в газообразном состоянии мономерен.

Триэтилмышьяк. Имеющиеся в литературе данные по температуре кипения $A_3(C_2H_5)_3$ [4,5] сильно различаются. Сведе-

Рис. 1. Зависимость $P = f(T)$ насыщенного (1) и ненасыщенного (2) пара диэтилового эфира.

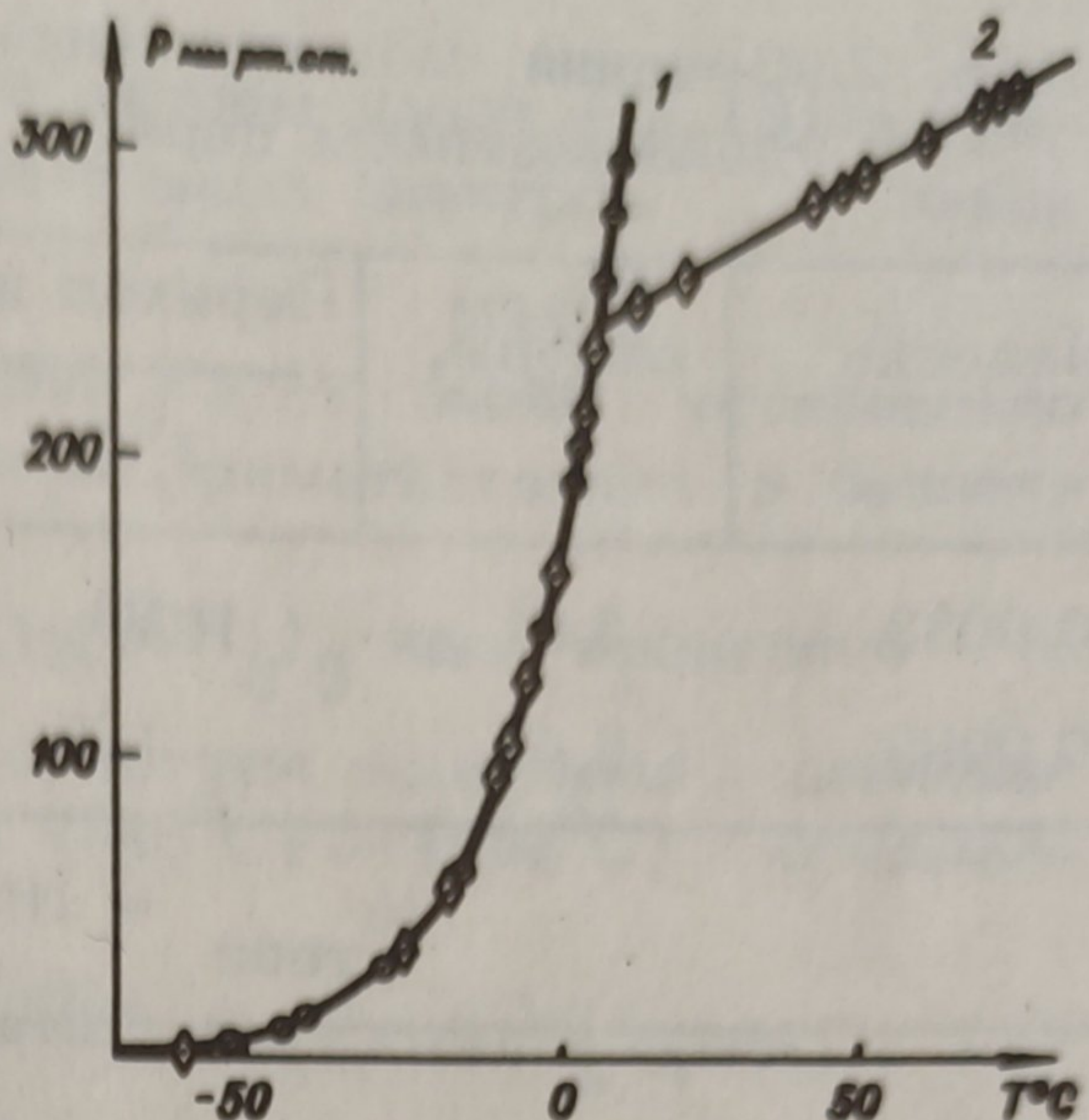


Табл.1. Средний молекулярный вес диэтилового эфира в ненасыщенном паре

Навески	Объем камеры, мл	Переход в ненасыщенный пар		$M_{\text{ср}}$
		$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт.ст.}$	
0,0036	3,37	12	258	71,8
0,0040	3,71	29	612	71,9
0,0115	5,44	37	555	72,7
0,0175	5,28	41	905	72,1

ния относительно молекулярных форм $A_3(C_2H_5)_3$ в жидкой и газовой фазах, а также зависимость $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в литературе отсутствуют.

Лаутч с соавторами [6,7] из полученных термохимических данных рассчитали энтальпию испарения $H_{297}^{\circ} = 10,3 \text{ ккал/моль}$.

Для измерения давления пара нами был взят триэтилмышьяк с содержанием основной фракции 99,49%.

Исследования проведены в интервале $(-6^\circ\text{C}) - (+150^\circ\text{C})$ в области насыщенного и ненасыщенного пара. Полученные результаты для четырех различных серий опытов в области на-

Табл. 2. Средний молекулярный вес триметилмышьяка в насыщенном паре

Навески	Объем камеры, мл	Переход в ненасыщенный пар		$M_{\text{ср}}$
		$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт.ст.}$	
0,0033	3,51	83	128	161
0,0099	5,46	106	274	158
$M_{\text{теор}} = 161,9$				

сыщенного пара хорошо согласуются между собой. Обработанные методом наименьших квадратов, они описываются уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = - \frac{1740 \pm 0,1090}{T} + (7,1023 \pm 0,1700).$$

Температура кипения определена нами равной 138°C .

Учитывая высокую точность метода измерения давления пара, используемого нами, и достаточно высокую чистоту триэтилмышьяка, мы считаем полученные в наших исследованиях данные более достоверными.

Рассчитанные из давления пара термодинамические характеристики испарения $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: $\Delta H_T^0 = 7,90 \pm 0,45$ ккал/моль и $\Delta S_T^0 = 19,30 \pm 0,70$ э. е.

Значения среднего молекулярного веса $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, установленные по результатам изучения насыщенного пара (табл.2) в пределах погрешности, не отличаются от полученного из формулы и указывают на присутствие в парах лишь молекулярных форм.

Триметилгаллий. Из данных по давлению пара Краус и Тундер получили значение теплоты испарения $\Delta H_T^0 = 7,8$ ккал/моль [8]. Аналогичные результаты присутствуют и в работе [9].

Мюллер и Отермат [10, 11] исследовали молекулярные формы в растворе бензола и циклопентана методом криоскопии и показали, что молекулярный вес соответствует мономеру. К

аналогичному заключению пришли авторы работ [12, 13] в результате изучения ИК- и колебательных спектров паров $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.

Методом, основанным на законе Рауля, было установлено присутствие лишь мономерных форм триметилгаллия в бензоле [14].

Тензиметрическое изучение $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ нами проведено в интервале $(-45^\circ\text{C}) - (+200^\circ\text{C})$. Результаты измерения давления пара для трех серий опытов для $(-45^\circ\text{C}) - (+58^\circ\text{C})$ описываются уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = - \frac{1713,9 \pm 0,024}{T} + (8,0761 \pm 0,066).$$

Термодинамические характеристики процесса испарения:

$$\Delta H_T^0 = 7,84 \pm 0,10 \text{ ккал/моль и } \Delta S_T^0 = 23,75 \pm 0,35 \text{ э.е.}$$

Для исследований взято вещество с содержанием основной фракции 99,68%.

Средний молекулярный вес при полном испарении исходного вещества в пределах погрешности измерения давления и чистоты вещества не отличается от рассчитанного из формулы.

Триэтил-, пропил- и бутилгаллий. Теплота испарения при температуре кипения приведена в работе [15]. Данные, полученные из [16, 17], имеют следующие значения: $\Delta H_T^0 = 9,9$ ккал/моль, $\Delta H_T^0 = 10,2$ ккал/моль.

Для испарения нормального трипропилгаллия Гартман и [18] приводят величины: $\Delta H_T^0 = 11,9$ ккал/моль и $\Delta S_T^0 = 26$ э.е.

и для нормального трибутилгаллия $\Delta H_T^0 = 14,0$ ккал/моль и $\Delta S_T^0 = 28$ э.е. Сведений о молекулярных формах и

жидкой фазе и парах в литературе нами не найдено.

Льюллер и Остермат [11] изучили молекулярные формы триэтилгаллия в растворах бензола и циклопентана методом криоскопии и нашли, что $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в растворах мономерен.

Кроме того, авторы пришли к выводу, что из всех метильных производных элементов третьей группы только триметилалюминий заметно димеризован в жидкой фазе. Приведенные выше данные позволяют предположить отсутствие димерных форм в растворах и парах у алкильных производных галлия.

Теплоты испарения алкильных производных галлия хорошо коррелируют с числом углерода в радикалах (рис.2). Это поз-

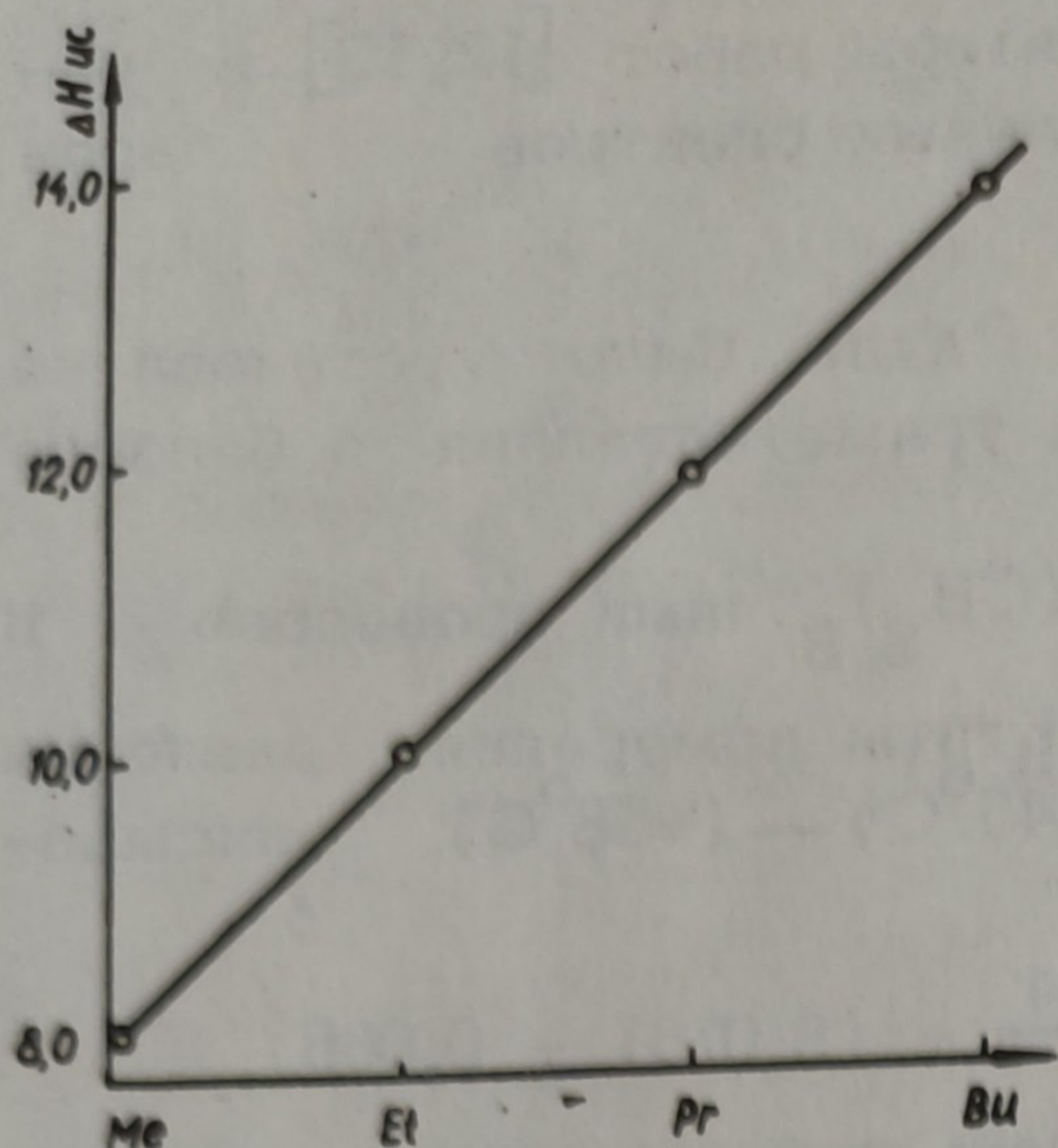


Рис. 2. Корреляционная зависимость теплот испарения алкильных производных галлия от числа атомов углерода в радикале.

долает считать наиболее надежными значения теплот испарения $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ и $\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ соответственно равные 7,84; 9,90; 11,90 и 14,00 ккал/моль.

Л и т е р а т у р а

1. Mathevs J.H., J. Am. Chem. Soc., 48, 562 (1926).
2. Parks J.S., Huffman H. J. Am. Chem. Soc., 48, 2788 (1926).
3. Jryshiewier-Jrochinowski E., Sihorski S.F. Bull. Soc. Chem. France, 4, 1570 (1927).
4. Rghach A.T., Lange W.Z. Anorg. Allgem. Chem., 326, 280 (1969).
5. Jtamm W., Rcin-del A.W. Fr.I, 337, 836, Sept 27 (1963).
6. La-utsch W.F., Erzberger P., Trober A., Wisse Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseberg, 1, 31 (1958--1959).
7. Lautsch W.F. Chem. Techn., 10, (1958).
8. Kraus C. A., Toonder F. E. Proc. Nat. Acad. Sci, 19, 292 (1933).
9. Hull D.R. Ind. Engin. Chem. 39, 517 (1947).
10. Muller N., Otermat A.L. Inorg. Chem., 2, 1075 (1963).
11. Muller N., Otermat A.L. Inorg. Chem., 4, No3, 296 (1965).
12. Holl J.R., Wood-Word L.A. Spectrochim. Acta, 20, No8, 1849 (1964).
13. Coates J.E., Dawns A.J. J. Chem. Soc. London, 3353 (1964).
14. Muller N., Otermat A.L. Inorg. Chem., 4, N3, 269 (1965).
15. Shriver D.F., Parry R.W. J. Inorg. Chem., 2, N4, 867 (1963).
16. Dennis L.M., Patrode W. J. Am. Chem. Soc., 54, No1, 182 (1932).
17. Lauber-gayer A.W., Gilliam W.F. J. Am. Chem. Soc., 63, 477 (1941).
18. Hartman H., Sutsche H. Natur-wiss, 49, 182 (1962).