

Г. М. КОЛЬЯКОВА, И. Б. РАБИНОВИЧ, Е. Н. ЗОРИНА

ТЕРМОХИМИЯ ТРИЭТИЛ-, ТРИБУТИЛ- И ТРИИЗБУТИЛГАЛЛИЯ

(Представлено академиком Г. А. Разувеевым 18 IX 1972)

Определение термохимических характеристик галлийорганических соединений необходимо для термохимических расчетов процессов получения из этих соединений полупроводниковых материалов. В частности, нужны данные об энтальпиях образования соединений галлия с другими элементами. Однако таких данных в литературе очень мало.

В связи с этим в настоящей работе калориметрически определены энтальпии сгорания $(C_2H_5)_3Ga(I)$; $(n-C_4H_9)_3Ga(II)$ и $(изо-C_4H_9)_3Ga(III)$. Рассчитаны энтальпии образования тех же соединений в жидком и газообразном состоянии и средние энергии диссоциации связей $Ga-Alk$ в I—III. Синтезы и очистка I—III соединений выполнены по методикам, описанным в работах ⁽¹⁻³⁾ соответственно. Полученные соединения имели температуры кипения указанные в ⁽¹⁻³⁾. Результаты элементарного анализа I—III с точностью 0,5% отвечали формульному содержанию углерода, водорода и галлия. Все вещества были хроматографически индивидуальными.

Тепловой эквивалент калориметрической системы установлен по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U = -6324$ кал/г при взвешивании в воздухе,

Таблица 1

Стандартные энтальпии сгорания (ΔH_c^0), образования (ΔH_f^0) и средние энергии диссоциации связей D ($Ga-Alk$), ккал/моль

Соединение	$-\Delta H_c^0 \pm 1$	$-\Delta H_f^0 \text{ ж} \pm 1$	$-\Delta H_f^0 \text{ г} \pm 1,5$	Связь	$\bar{D} \pm 3$
$(C_2H_5)_3Ga$	1181	28	18	$Ga-Et$	54
$(n-C_4H_9)_3Ga$	3113	67	53	$Ga-n-Bu$	56
$(изо-C_4H_9)_3Ga$	2111	69	56	$Ga-изо-Bu$	54

1 кал. = 4,1840 джоулей). Он составлял 2608 ± 1 кал/град. В оболочке калориметра поддерживалась температура $25,00 \pm 0,5^\circ C$. Давление кислорода в бомбе было 30 ± 1 атм. Подъем температуры во время опыта, составлявший $1,9 \div 2,2^\circ$, измеряли метастатическим термометром с точностью $0,001^\circ$.

Все вещества сжигали в стеклянных ампулах, заполнение которых производили при пониженном давлении, в токе сухого аргона. Чтобы обеспечить полное сгорание вещества, а также поджигание его и указанный выше подъем температуры, исследуемые вещества сжигали совместно с таблеткой бензойной кислоты, посредством хлопчатобумажной нити. Воду в бомбу не вводили. Условия поджигания во всех опытах были одинаковыми.

В каждом опыте определяли количество образовавшейся углекислоты, причем принимались во внимание результаты только тех опытов, в кото-

рых получалось $100 \pm 0,1\%$ CO_2 относительно содержания углерода в навесках сгоревших веществ. В этих опытах при анализе твердых продуктов сгорания не было найдено следов сажи или металлического галлия. Отсутствие окиси углерода было установлено методом ⁽⁴⁾. Суммарное количество теплоты, выделившегося во время опыта в бомбе, составляло 5500—6200 кал. При вычислении теплот сгорания изучаемых веществ учитывались поправки на теплообмен (по формуле Реньо — Пфаундлера), на сгорание бензойной кислоты (3500—4000 кал.), сгорание нити (7—10 кал.), образование азотной кислоты (1—3 кал.).

Найденные энтальпии сгорания органических соединений галлия до CO_2 (газ), H_2O (жидк.), Ga_2O_3 (тв.) при $P = 1$ атм. и $T = 298^\circ \text{K}$ приведены в табл. 1. Для энтальпий сгорания указаны удвоенные средние квадратичные ошибки 7—9 измерений.

Энтальпии парообразования ($\Delta H_{\text{пар}}^0$), необходимые для расчета $\Delta H_{f\text{г}}^0$ по $\Delta H_{f\text{ж}}^0$, были вычислены по температурной зависимости давления пара для I—III по данным ⁽⁵⁻⁷⁾ соответственно.

В расчетах $\Delta H_{f\text{ж}}^0$ по ΔH_c^0 использованы значения: $\Delta H_{f\text{г}}^0 (\text{CO}_{2\text{г}}) = -94,051$; $\Delta H_{f\text{г}}^0 (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -68,315$ ⁽⁸⁾ и $\Delta H_{f\text{г}}^0 (\text{Ga}_2\text{O}_{3\text{тв}}) = -258$ ⁽⁹⁾.

По вычисленным значениям $\Delta H_{f\text{г}}^0$ изученных веществ, данным ⁽¹⁰⁾ для ΔH_f^0 радикалов $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ равное 26, $n\text{-C}_4\text{H}_9^\cdot$ 16, $\text{изо-C}_4\text{H}_9^\cdot$ 13,7 и ΔH_f^0 атомарного галлия равного 65,8 ккал/г-ат ⁽¹¹⁾ рассчитаны теплоты диссоциации $\Delta H_{\text{дисс}}^0$ алкилпроизводных галлия на атомарный галлий и указанные радикалы.

По формуле

$$\bar{D}(\text{Ga}-\text{R}) = 1/3 \Delta H_{\text{дисс}}^0 (\text{R}_3\text{Ga})$$

рассчитаны средние энергии диссоциации связей галлий — алкил в I—III.

В указанных расчетах считали, что Et_3Ga , $n\text{-Bu}_3\text{Ga}$, $\text{изо-Bu}_3\text{Ga}$, в газовой фазе мономерны ^(11, 12).

В литературе имеются две работы, в которых по термохимическим данным рассчитаны значения средней энергии диссоциации связи $\text{Ga}-\text{Me}$ в Me_3Ga : 57,7 ⁽¹⁴⁾ и 56,7 ⁽¹³⁾ ккал., которые согласуются с нашими данными (табл. 1) для $D(\text{Ga}-\text{Alk})$.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
12 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. H. Kraus, F. S. Toonder, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., № 19, 292 (1933).
- ² H. Hartmann, H. Zutsche, Naturwiss., № 49, 182 (1962). ³ J. P. Oliver, L. G. Stevens, J. Inorg. and Nucl. Chem., 24, 953 (1962). ⁴ Б. Г. Еремينا, Газовый анализ, М.—Л., 1955. ⁵ L. M. Dennis, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., 54, 182 (1932). ⁶ G. E. Coates, M. L. N. Green, K. Wade, The Main Group Elements, London, 1967. ⁷ H. Hartmann, H. Lutsche, Naturwiss., 48, 601 (1961).
- ⁸ U. S. Nat. Bur. Stand., Techn. Note, № 270—3, Washington, 1968. ⁹ У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др., Термодинамические свойства неорганических веществ, Справочник, М., 1965. ¹⁰ S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 1968. ¹¹ L. H. Long, J. F. Sackman, Trans. Farad. Soc., 54, 1797 (1958). ¹² И. Посон, Химия металлоорганических соединений, М., 1970, стр. 10. ¹³ C. T. Mortimer et al., J. Chem. Soc., 1958, 3734.