

Fukin, K.K., Frolov, I.A., Cvetkov, V.G., Fukina, T.G.

BERECHNUNG DER THERMODYNAMISCHEN FUNKTIONEN DER METHYLDERIVATE
VON ALUMINIUM UND GALLIUM IN GASFÖRMIGEM ZUSTAND

Deutsche Vollübersetzung aus:

Chimija ėlementoorganiĉeskich soedinenij,
Gor'kij, 1978, Nr 6, S. 97 - 102.

Russ.: РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МЕТИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ
В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Rasĉet termodinamiĉeskich funkcij metil'nych
proizvodnych aljuminija i gallija v gazoobraznom
sostojanii

Nach den Molekülkonstanten wurden die thermodynamischen Funktionen der gasförmigen Monomere E Me Cl_{n-1} ($\text{E} = \text{Al, Ga}$, $n = 0, 1, 2, 3$) bei 298,15, 333, 413 K und einem Druck von 101,325 kPa berechnet. Die Normalschwingungen des Gerüsts und die Schwingungen der CH-Fragmente sind annähernd unabhängig voneinander. Die Normalschwingungen des Gerüsts wurden durch Vergleich berechnet. Als Ausgangsfrequenzen wurden die Frequenzen AlCl_3 , GaCl_3 , $[\text{AlCl}_4]$ und $[\text{GaCl}_4]$ benutzt. Bei 298,15 K betragen die Werte C_p , S_p (Cal/mol·grad), $G_p - G_0$ und $H_p - H_0$ (Cal/mol)^p für T : AlCl_3 17,22; 75,60; 18 450 und 4 000; AlMeCl_2 18,73; 84,30; 20 600 und 4 500; AlMe_2Cl 20,96; 84,30; 20 050 und 4 750; AlMe_3 21,85; 79,50; 18 900 und 4 575; GaCl_3 18,06; 79,70; 19 400 und - ; GaMeCl_2 19,20; 88,60; 21 700 und - ; GaMe_2Cl 21,60; 88,30; 21 250 und 4 950; GaMe_3 23,23; 82,70; 24 600 und 4 900.

Aus der Literatur sind einige Beispiele zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen nach den Molekülkonstanten der Methylderivate einiger Nichtübergangselemente bekannt [1 - 6]. Gegenwärtig hat das Interesse an den thermodynamischen Eigenschaften metallorganischer Verbindungen (MOV) stark zugenommen, da sie auf verschiedenen Gebieten der Technik eingesetzt werden können [7, 8].

Tabelle 1

Moleküleigenschaften der Alkylderivate von Gallium und Aluminium

Formel	AlCl ₃	AlMeCl ₂	AlMe ₂ Cl	AlMe ₃	GaCl ₃	GaMeCl ₂	GaMe ₂ Cl	GaMe ₃
Länge der Bindung, 10 ⁻⁸ , cm	2,06	2,06	2,06	—	2,22	2,22	2,22	—
M-Cl	—	1,99	1,99	1,99	—	2,05	2,05	2,05
M-C	—	1,09	1,09	1,09	—	1,09	1,09	1,09
C-H	—	—	—	—	—	—	—	—
Atomgewicht · 10 ⁻²³ , g	4,48	4,48	4,48	4,48	11,60	11,60	11,60	11,60
Ga, Al	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90
Cl	—	1,99	1,99	1,99	—	1,99	1,99	1,99
C	—	0,165	0,165	0,165	—	0,165	0,165	0,165
H	120°	120°	120°	120°	120°	120°	120°	120°
ZP (P 1)	C _{3v}	C _{2v}	C _{2v}	C _{3h}	C _{3v}	C _{2v}	C _{2v}	C _{3h}
Symmetrie	6	2	2	6	6	2	2	6
Symmetriezahlen	—	3	9	27	—	3	9	27
Äußere Drehung	133,5	112,0	92,5	72,0	176,5	155,0	135,5	115,0
Innere Drehung	—	1	2	3	—	1	2	3
Molekulgewicht, g	—	—	—	—	—	—	—	—
Kreiselszahl, t	—	—	—	—	—	—	—	—

1) möglicherweise "Bindungswinkel" (Anm.d.Übers.)

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung der thermodynamischen Funktionen der Methylderivate von Aluminium und Gallium mit der gemeinsamen Formel $\text{E Me}_n^* \text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$).

Die Berechnung wurde für den monomeren Zustand in der Näherung "quasi-starres Molekül - harmonischer Oszillator" bei einem Druck von 1 at und im Temperaturbereich 273 - 493 K durchgeführt. Die Drehbewegung wurde in zwei unabhängige Anteile zerlegt: als freie Drehung der Methylgruppen und als Drehung des Moleküls als gesamtes. Die ursprünglichen Moleküleigenschaften sind in Tab. 1 angegeben. Die nach [9] berechneten wichtigsten und reduzierten Trägheitsmomente sind in Tab. 2 dargestellt. Hauptschwierigkeiten bereitete das Fehlen der spektroskopischen Eigenschaften. Bei den zu untersuchenden Molekülreihen ist die Heranziehung von experimentellen Daten dadurch begrenzt, daß sie alle, mit Ausnahme von Trimethylgallium (TMG), Dimere sind. Die theoretische Berechnung der Frequenzen verlangt Programme und eine entsprechende Rechenmethode.

T a b e l l e 2

Reduzierte und wichtigste Trägheitsmomente der Verbindungen

Formel	Reduzierte Trägheitsmomente der Methylgruppen $\cdot 10^{-10}$, $\text{g} \cdot \text{cm}^2$	Produkt der wichtigsten Trägheitsmomente $\cdot 10^{-15}$, $\text{g}^3 \cdot \text{cm}^6$
AlCl_3	—	1059,5
AlMeCl_2	5,22	390,83
AlMe_2Cl	5,17	177,20
AlMe_3	5,17	109,22
GaCl_3	—	1626,1
GaMeCl_2	5,24	711,60
GaMe_2Cl	5,17	275,16
GaMe_3	5,17	122,42

Zum Auffinden der Frequenzen wurde in der vorliegenden Arbeit als Näherung die Unabhängigkeit der Schwingungen der Molekülfragmente, die durch das schwere Atom verbunden sind [10], verwendet. Dadurch ließen sich die Schwingungen der Methylgruppen und des Molekülgerüsts getrennt betrachten. In Arbeit [10] wurde ebenfalls aufge-

*Me entspricht durchgehend dem Methylradikal.

zeigt, daß der Teil der Spektren, die sich auf die Schwingungen der CH_3 -Gruppe beziehen, für Alkylhalogenide und Alkylderivate der Metalle identisch ist, wo die Werte des Atomgewichts von Halogen und Metall eng beieinander liegen. Auf dieser Grundlage wurden die Schwingungsfrequenzen der Methylgruppen $\text{GaMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ und $\text{AlMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ nach den Angaben für CH_3Br und CH_3Cl ausgewählt [11]. Die Frequenzen der Fragmente $\text{E} - \text{Me}$ sind in Tab 3 angegeben.

T a b e l l e 3
Schwingungsfrequenzen der Methylgruppe

Schwingungsform	Symmetrie	ν, cm^{-1}	
		$\text{AlMe}_n\text{Cl}_{3-n}$	$\text{GaMe}_n\text{Cl}_{3-n}$
q (C—H)	E	3209	3213
q (C—H)	A_1	3062	3061
α (HCH)	E	1520	1506
α (HCH)	A_1	1398	1332
δ (HC \bar{C})	E	1049	975

Die Gesamtzahl der Schwingungen, die im Molekül berücksichtigt wurden, entsprach $3N-6-t$, wobei t die Zahl der Rotatoren (CH_3 -Gruppen) bezeichnet. Im vorliegenden Fall ist dieser Ausdruck äquivalent zum Ausdruck $8t + 6$, wobei 8 und 6 die Anzahl der zu berücksichtigenden Schwingungen der CH_3 -Gruppen und des Gerüsts bezeichnen.

Bei der Untersuchung der Schwingungen des Gerüsts wurden die Methylgruppen als Massenpunkt angesehen. Es wurden die fertigen Lösungen der ebenen ($\text{EU}_3, \text{EUZ}_2$) und tetraedrischen (EU_4) Moleküle benutzt, die in Annäherung des Valenzkräftefelds ermittelt wurden [12]. Die Lösungen stellen ein System von Gleichungen dar, die die Wurzeln der Gleichung (λ_i) mit dem Atomgewicht (m), den Längen der Bindungen (l), den Winkeln zwischen ihnen (α) und den Kraftkonstanten (K) verbinden, $\lambda = f(m, l, \alpha, K)$.

Das Berechnungsverfahren bestand in der gemeinsamen Lösung dieser Systeme für das gesuchte Molekül und die Moleküle mit den bekannten Frequenzen, unter der Zusatzbedingung der Verknüpfung zwischen ihren Kraftkonstanten.

Beim Berechnen der Frequenzen der Normalschwingungen von GaCl_3 wurden als Vergleichsmoleküle AlCl_3 , $[\text{AlCl}_4]^-$ und $[\text{GaCl}_4]^-$ verwendet, deren Frequenzen in [13] angegeben sind. Die Gleichung der Verknüpfung zwischen den Kraftkonstanten wurde angeschrieben als

$$\frac{K_\delta(\text{AlCl}_3)}{K_\delta(\text{AlCl}_4)} \cong \frac{K_\delta(\text{GaCl}_3)}{K_\delta(\text{GaCl}_4)}; \quad \frac{K_\Delta(\text{AlCl}_3)}{K_\delta(\text{AlCl}_3)} \cong \frac{K_\Delta(\text{GaCl}_3)}{K_\delta(\text{GaCl}_3)} \quad (1)$$

wobei K_δ und K_Δ die Kraftkonstanten der ebenen und unebenen Verformungsschwingungen bezeichnen (Näherung des Valenzkräftefelds). Die abgestimmten Werte der Frequenzen und der Kraftkonstanten wurden ermittelt, indem während des Lösungsvorgangs über das Minimum der mittleren quadratischen Abweichung

$$Q_n = \sum_i (v_i^2 - v_i^2 \text{ vorgegeben}) = 0$$

optimiert wurde.

Die ursprünglichen Werte der Frequenzen, die für die Berechnung verwendet wurden, unterliegen während der Optimierung einigen Veränderungen (Tab. 4).

T a b e l l e 4

Frequenzen der Normalschwingungen der Aluminium- und Galliumchloride₁ und der Gerüste ihrer Methyl-derivate (EU_3), cm^{-1}

Nr. der Schwingung	Schwing. Form	Symmetrie	AlCl_3	GaCl_3	AlMe_3	GaMe_3
3	$Q(\Theta-Y)$	E'	611 (610)*	457	754	624
1	$Q(\Theta-Y)$	A'_1	347 (350)*	342	550	542 (534)*
2	$\rho(\Theta-Y)$	A''_2	211 (215)*	121	273	171
4	$\gamma(Y\Theta Y)$	E'	129 (130)*	97	221	165

⁺ Die Frequenzen AlCl_3 gelten als ursprüngliche [6].

T a b e l l e 5

Frequenzen der Normalschwingungen der Gerüste
(Euz₂₋₁) der Aluminium- und Gallium-Methylchloride,
cm⁻¹

Nr. der Schwing.	Schwing. Form	-Symme- trie	AlMeCl ₂	AlMe ₂ Cl	GaMeCl ₂	GaMe ₂ Cl
4	Q (∅Z)	B ₁	742	721	731	693
1	Q (∅Z)	A ₁	732	703	702	654
2	Q (∅Y)	A ₁	454	352	353	326
6	p (∅Z ₂)	B ₂	93	128	53	87
3	γ (Z∅Z)	A ₁	53	118	30	86
5	γ (Z∅Y)	B ₁	60	77	42	47

Beim Berechnen der Frequenzen der Normalschwingungen des Gerüsts TMA und TMG wurden als Vergleichsmoleküle AlCl₃ und GaCl₃ verwendet. Die Bedingung der Bindung zwischen den Kraftkonstanten wurde geschrieben als

$$\frac{K(\text{GaCl}_3)}{K(\text{GaMe}_3)} \cong \frac{K(\text{AlCl}_3)}{K(\text{AlMe}_3)}; \quad \frac{K_\Delta(\text{GaCl}_3)}{K_\Delta(\text{GaMe}_3)} \cong \frac{K_\Delta(\text{AlCl}_3)}{K_\Delta(\text{AlMe}_3)};$$

$$\frac{K_\delta(\text{GaCl}_3)}{K_\delta(\text{GaMe}_3)} \cong \frac{K_\delta(\text{AlCl}_3)}{K_\delta(\text{AlMe}_3)} \quad (2)$$

wobei K die Kraftkonstante der Valenzschwingungen bezeichnet. Zusätzlich wurde die Frequenz der Valenzschwingung Ga - C eingeführt, die gleich 534 cm⁻¹ ist [10].

Die Frequenzen der Normalschwingungen der Aluminium- und Gallium-Methylchloride wurden auf analoge Weise ermittelt.

T a b e l l e 6

Kraftkonstanten der Methylderivate und der
Aluminium- und Galliumchloride, dyn/cm

Formel	K · 10 ⁻⁵	$\frac{K_\delta}{l^2} \cdot 10^{-5}$	$\frac{K_\Delta}{l^2} \cdot 10^{-5}$
AlCl ₃	2,56	0,196	0,067
GaCl ₃	2,50	0,123	0,042
AlMe ₃	2,86	0,141	0,048
GaMe ₃	2,52	0,124	0,043

T a b e l l e 7

Thermodynamische Funktionen der Aluminium- und Gallium-Derivate

(1 Cal = 4,184 J; P = 101,325 kPa)

T, K	C_p	S_T	$(G_T - G_0)$	$H_T - H_0$
	Cal/mol·grad		Cal/mol	
	AlCl ₃			
298,15	17,22	75,60	18450	4000
333	17,61	77,62	21256	4591
413	18,26	81,61	27677	6028
493	18,68	84,75	34274	7508
	AlMeCl ₂			
298,15	18,73	84,30	20600	4500
333	19,58	86,42	23598	5175
413	21,44	90,90	30724	6818
493	23,07	94,82	38143	8601
	AlMe ₂ Cl			
298,15	20,96	84,30	20050	4750
333	22,25	86,64	22990	5544
413	25,20	91,81	29681	7444
493	27,94	96,50	37542	9574
	AlMe ₃			
298,15	21,85	79,50	18900	4575
333	23,78	81,88	21874	5392
413	28,12	87,53	28683	7467
493	32,17	92,84	35900	9870
	GaCl ₃			
298,15	18,06	79,70	19400	—
333	18,35	81,62	22257	4922
413	18,81	85,69	28978	6412
493	19,11	89,04	35966	7931
	GaMeCl ₂			
298,15	19,20	88,60	21700	—
333	20,06	90,84	24881	5369
413	21,88	95,42	32360	7048
493	23,46	99,41	40144	8865
	GaMe ₂ Cl			
298,15	21,60	88,30	21250	4950
333	22,80	90,76	24719	5700
413	25,84	96,06	31966	7707
493	28,54	100,80	39807	9887
	GaMe ₃			
298,15	23,23	82,70	24600	4900
333	25,15	85,40	28438	5756
413	29,39	91,32	37715	7937
493	33,32	96,85	47747	10436

Gerechnet wurde auf einem M-222-Rechner nach einem speziell ausgearbeiteten Programm. Die als Ergebnis ermittelten Frequenzen und Kraftkonstanten sind in den Tab. 4 - 6 angegeben. Die Zuverlässig-

keit ihrer Werte kann man nur indirekt beurteilen, da eine experimentelle Überprüfung nicht möglich ist. Als wichtigste Überprüfung dienten die Ergebnisse der Berechnung der thermodynamischen Funktionen.

Die Beiträge der Schwingungsfreiheitsgrade wurden nach den bekannten Formeln [9] für den harmonischen Oszillator berechnet. Die thermodynamischen Funktionen wurden nach diesen Formeln ermittelt.

$$\begin{aligned}H_T - H_0 &= 4RT + \frac{t}{\theta} RT + E_{\text{кол.}}; \\S_T &= S_{\text{пост.}} + S_{\text{ж.вр.}} + S_{\text{св.вр.}} + S_{\text{кол.}}; \\C_p &= 4R + t \frac{R}{2} + C_{\text{кол.}}; \\-(G_T - G_0) &= G_{\text{пост.}} + G_{\text{ж.вр.}} + G_{\text{св.вр.}} + G_{\text{кол.}}.\end{aligned}$$

Die Rechenergebnisse sind in Tab. 7 angegeben.

Es läßt sich ein gewisser Unterschied zu den Angaben für Trimethylgallium feststellen, wie sie in Arbeit [1] enthalten sind. Im Niedertemperaturbereich (273 - 298 K) beträgt er 5 - 10 % und ist unserer Ansicht nach akzeptabel. Es gibt auch eine Differenz in der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen, was mit dem unterschiedlichen Verfahren bei der Wahl der Frequenzen der Normalschwingungen zusammenhängt.

Eine gute Übereinstimmung des errechneten Entropiewertes von Trimethylgallium (298,15 K) mit den Angaben von Arbeit [14] läßt sich feststellen. Die Differenz beträgt 0,4 Cal/mol.grad (~0,5 %).

L I T E R A T U R

1. Мосин А. М., Голосова Р. М. Журнал физической химии, 20, 158 (1946).
Mosin, A.M., Golosova, R.M. - In: *Žurnal fizičeskoj chimii*. Moskva, 20 (1946), S. 158.
<Nicht zu ermitteln.>
2. Сталл Д., Вэстрем Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., «Мир», 1971.
Stall, D., Věstram, E., Zinke, G.
Chimiceskaja termodinamika organičeskich soedinenij. Moskva: Verlag "Mir", 1971.
Übersetzung aus dem Englischen:
The chemical thermodynamics of organic compounds. By Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum and Gerald C. Sinke.
New York: Wiley, 1969.
3. Мосин А. М. Журнал физической химии, 46, 546 (1972).
Mosin, A.M.: *Termodinamičeskie funkčii tetrametilsilana*. In: *Žurnal fizičeskoj chimii*. Moskva, 46 (1972), S. 546.
Engl.: Thermodynamic functions of tetramethylsilane.
In: *Russian journal of physical chemistry*. London, 46 (1972), Nr 2, S. 318.
4. Lippincott, Ellis R., Tobin, Marvin C.: The vibrational spectra and thermodynamic functions of lead tetramethyl, tin tetramethyl and germanium tetramethyl.
In: *Journal of the American chemical society*. Washington, D.C., 75 (1953), S. 4141 - 4147.
5. Crowder, G.A., Gorin, G., Kruse, F.H., Scott, D.W.: Tetramethyllead: Far infrared spectra, molecular vibrations, and chemical thermodynamic properties. Resolution of an entropy discrepancy.
In: *Journal of molecular spectroscopy*. New York, 16 (1965), S. 115 bis 121.
6. Scott, D.W.: Tetramethyllead. Vibrational assignment and chemical thermodynamic properties.
In: *Journal of chemical thermodynamics*. London, 4 (1972), Nr 1, S. 99 - 104.
7. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М., «Наука», 1972.
Razuvaev, G.A., Gribov, B.G., Domračev, G.A., Salamatin, B.A.
Metalloorganičeskie soedinenija v elektronike. Moskva: Verlag "Nauka", 1972.
<Metallorganische Verbindungen in der Elektronik; russ.>
8. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л., «Химия», 1970.
Charvud, Dž.
Promyslennoe primenenie metalloorganičeskich soedinenij. Leningrad: Verlag "Chimija", 1970.
Übersetzung aus dem Englischen:
Industrial applications of the organometallic compounds. A literature survey. By John Holley Harwood.
London: Chapman & Hall, 1963.

9. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. Высшая школа, 1973.
Smirnova, N.A.
Metody statističeskoj termodinamiki v fizičeskoj chimii.
Moskva: Verlag "Vyssaja škola", 1973.
<Methoden der statistischen Thermodynamik in der physikalischen Chemie; russ.>
10. Oswald, F.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Alkylverbindungen von Gallium, Indium und Antimon.
In: Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. Berlin, 197 (1963), S. 309 - 322.
11. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
Sverdlov, Lazar' Matvevič, Komer, Michail Arkad'evič, Krajnov, Evgenij Petrovič
Kolebatel'nye spektry mnogoatomnych molekul.
Moskva: Verlag "Nauka", 1970.
Englische Übersetzung:
Vibrational spectra of polyatomic molecules.
New York: Wiley, 1974.
12. Герцбергер Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
Gerzberg, G.
Kolebatel'nye i vraščatel'nye spektry mnogoatomnych molekul.
Moskva: Verlag "Inostrannaja literatura", 1949.
Übersetzung aus dem Englischen:
Molecular spectra and molecular structure. 2. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. By Gerhard Herzberg.
Princeton, N.J.: von Nostrand, 4. print, 1949.
13. Краснов К. С., Тимошин В. С., Данилова Т. Г., Хандожко С. В. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., «Химия», 1968.
Krasnov, K.S., Timošin, V.S., Danilova, T.G., Chandožko, S.V.
Molekuljarnye postojannye neorganiceskich soedinenij.
Leningrad: Verlag "Chimija", 1968.
<Molekülkonstanten anorganischer Verbindungen; russ.>
14. Маслова В. А. Канд. диссерт., Горький, 1973.
Maslova, V.A. - Gor'kij. Kandidatskaja dissertacija, 1973.
<Kandidatendissertation; russ.>

Stuttgart, den 25. August 1981

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer