

Die Phasendiagramme der Systeme Dimethyldichlorsilan mit 2.4-Lutidin und 2.6-Lutidin

Phase Diagrams of Dimethyldichlorosilane with 2.4-Lutidine and 2.6-Lutidine

Karl Hensen* und Michael Dräbing

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **45b**, 99–100 (1990);
eingegangen am 30. August 1989

Phase Diagrams, Addition Compounds,
Lutidine, Dimethyldichlorosilane

A phase equilibrium study of the systems dimethyldichlorosilane with 2.4-lutidine and 2.6-lutidine is presented with evidence for the existence of the incongruently melting compounds $2.6\text{-lutidine} \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2$, $(2.6\text{-lutidine})_2 \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2$ and the congruently melting compound $2.4\text{-lutidine} \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2$.

Einleitung

Im Rahmen der Lewis-Säure-Base-Theorie sind Additionsverbindungen der Siliziumhalogenide mit organischen Stickstoffbasen seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten [1, 2].

Seit R. Busch [3] die Existenz solcher Additionsverbindungen von Methylhalogensilanen mit Pyridin durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen bei tiefen Temperaturen nachweisen konnte, sind in verschiedenen Arbeiten weitere Verbindungen dieser Substanzklasse mittels Schmelzdiagramm gefunden worden [4–7]. Darüber hinaus ist es auch möglich, mit Hilfe thermodynamisch begründeter Näherungsansätze Schmelzdiagramme solcher Systeme zu beschreiben und Zusammenhänge mit thermodynamischen Größen herzustellen [4–6].

In der vorliegenden Arbeit soll über die Schmelzdiagramme der Systeme 2.4-Lutidin/ Me_2SiCl_2 und 2.6-Lutidin/ Me_2SiCl_2 berichtet werden.

Experimenteller Teil

2.4- und 2.6-Lutidin wurden durch Destillation über CaH_2 sowie Me_2SiCl_2 über Chinolin gereinigt. Zur Vermeidung von Hydrolyse während der

Aufnahme der Aufwärmkurven wurden die Substanzen ausschließlich unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre und in vorher getrockneten Glasgeräten gehandhabt.

Zur Konstruktion der Schmelzdiagramme wurden die Aufwärmkurven von Gemischen unterschiedlicher Molenbrüche mit einem modifizierten Kryo-Refrigerator [7] aufgenommen.

Da für das System 2.6-Lutidin/ Me_2SiCl_2 aus dem Schmelzdiagramm allein nicht auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden konnte, andererseits aber aus unserer Erfahrung das Auftreten von Addukten zu vermuten war, wurden für dieses System Chloridanalysen durchgeführt. Dazu wurden die Komponenten in den durch die Silanmolenbrüche (Tab. I, Spalte d) definierten Molverhältnissen in einer Analysenapparatur zusammengegeben, mit fl. Stickstoff eingefroren, bis zu der in Tab. I aufgeführten Temperatur erwärmt und die flüssige Phase abgesaugt. Der verbleibende Feststoff wurde isoliert und der Chloridgehalt der hydrolysierten Analysensubstanz argentometrisch bestimmt.

Tab. I. Theoretische (a) und gefundene (b) Analysenwerte (Cl⁻-Gehalt) für die angegebenen Verbindungen, die Temperaturen (c) sowie die Molenbrüche der Silankomponenten in den zur Darstellung der Verbindungen eingesetzten Mischungen (d).

	a	b	c	d
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.6\text{-Lutidin})_2$	20,7%	19,1%	-40,0 °C	0,36
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2.6\text{-Lutidin}$	30,0%	29,0%	-70,0 °C	0,61

Ergebnisse und Diskussion

Aus den gemessenen Haltepunkten der Temperatur-Zeit-Kurven ergeben sich die in Abb. 1 und 2 dargestellten Phasendiagramme der Systeme 2.4-Lutidin/Dimethyldichlorsilan und 2.6-Lutidin/Dimethyldichlorsilan. In Abb. 1 ist ein Maximum beim Molenbruch von $x = 0,5$ zu erkennen, was auf eine 1:1-Verbindung der Zusammensetzung $2.4\text{-Lutidin} \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2$ hinweist. Für diese Verbindung wurde mit der DSC 30 der Firma Mettler eine Schmelzenthalpie von 5,59 kJ/mol gemessen.

In dem Phasendiagramm in Abb. 2 ist zunächst keine Verbindungsbildung aus dem Kurvenverlauf zu erkennen. Durch Chloridanalysen konnte jedoch die Existenz der Verbindungen $2.6\text{-Lutidin} \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ($\Delta H_{\text{Schmelz}}$: 5,99 kJ/mol) und $(2.6\text{-Lutidin})_2 \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ($\Delta H_{\text{Schmelz}}$: 23,80 kJ/mol) nachgewiesen werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0100-0099/\$ 01.00/0

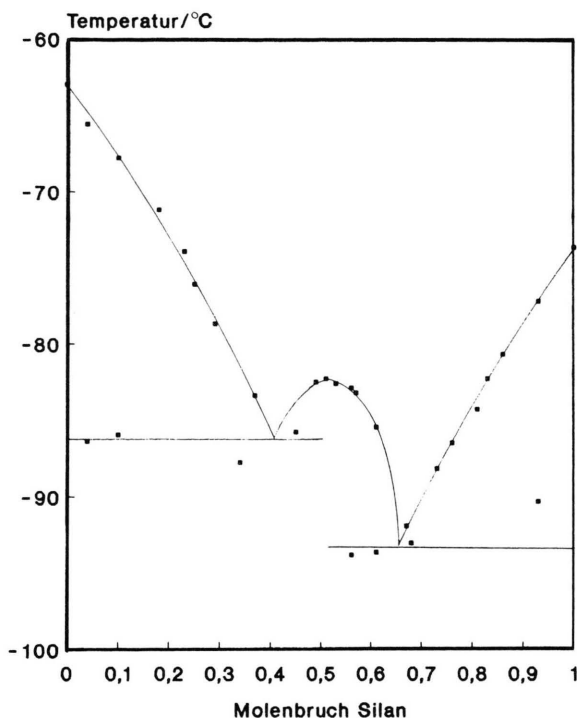


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems 2,4-Lutidin/Dimethyldichlorsilan.

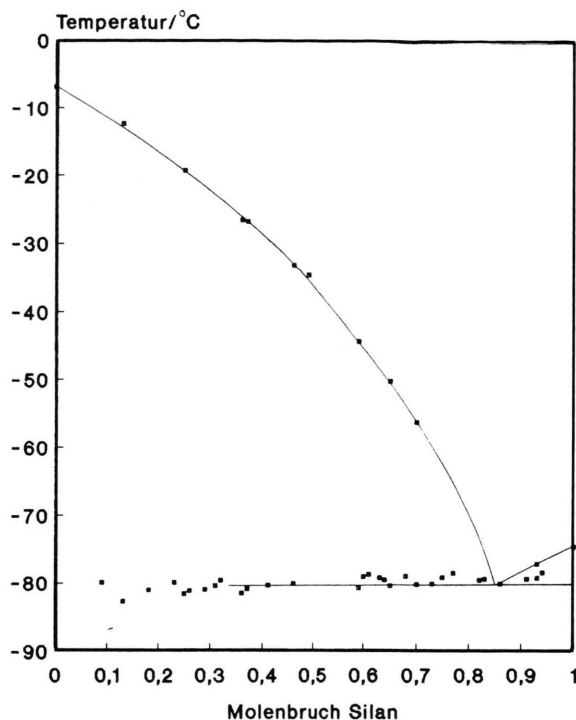


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems 2,6-Lutidin/Dimethyldichlorsilan.

Gegenüber früheren Untersuchungen zeigen diese Ergebnisse, daß in Fällen mit klar ausgeprägtem Maximum in der Gleichgewichtskurve auf eine Verbindungsbildung geschlossen werden kann (Abb. 1), daß aber bei Gleichgewichtskurven mit verdecktem Maximum (inkongruent schmel-

zende Verbindung) die Existenz einer Verbindung gelegentlich auch nicht nur andeutungsweise erkennbar ist (Abb. 2).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

- [1] H. J. Campbell und E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1508.
 [2] H. J. Campbell und E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 705.
 [3] K. Hensen und R. Busch, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1174 (1982).

- [4] K. Hensen und J. Gaede, *Z. Naturforsch.* **42a**, 341 (1987).
 [5] W. Heberer, Dissertation, Frankfurt/M. (1988).
 [6] M. Weschke, Dissertation, Frankfurt/M. (1988).
 [7] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **44b**, 63 (1989).