

# Thermodynamische Untersuchungen zur Lewis-Acidität von Trimethylchlorsilan – die Phasendiagramme und Exzeßvolumina der Systeme $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Pyridin}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{Pyridin}$

Thermodynamic Examinations on the Lewis Acidity of Trimethylchlorosilane – the Phase Diagrams and Excess Volumes of the Systems  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Pyridine}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{Pyridine}$

Michael W. Zenke\*, Karl Hensen\*\*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **49b**, 759–762 (1994); eingegangen am 7. Februar 1994

Phase Diagrams, Pyridine, Trimethylchlorosilane, Trimethylchloromethane, Excess Volumes

The isobaric melting and boiling diagrams for the systems: trimethylchlorosilane/pyridine and trimethylchloromethane/pyridine are reproduced. Some measurements of the molar volume of mixtures between trimethylchlorosilane and pyridine and trimethylchloromethane and pyridine are reported. For both systems the molar excess volume has been calculated as a function of the mole fractions.

## Einleitung

In dieser Arbeit werden von uns die Schmelz- und Siedediagramme der Systeme Trimethylchlorsilan/Pyridin und *tert*-Butylchlorid/Pyridin vorgestellt. Weiterhin werden die Ergebnisse von Dichtemessungen (zur Ermittlung des mittleren molaren Exzeßvolumens) und den anschließend durchgeführten Ausgleichsrechnungen für  $\Delta V^e$  wiedergegeben. Die Gründe für die Untersuchung dieser Phasengleichgewichte und Dichtemessungen wurden schon in zwei bereits veröffentlichten Arbeiten [1, 2] ausführlich dargelegt. Im Rahmen dieser Publikationen [1, 2] sind ebenfalls die auch hier angewendeten experimentellen Vorgehensweisen und Auswerteverfahren geschildert, die zu den folgenden Resultaten führten.

Das Schmelzdiagramm des Systems Pyridin/Trimethylchlorsilan wurde erneut vermessen, da sowohl die von Busch [3] als auch die von Dräbing [4] erzielten Meßwerte mit Hilfe von Abkühlkurven erhalten wurden und sich zeigte, daß diese Art der Versuchsführung wegen des Auftretens von teilweise nicht reproduzierbaren Unterkühlungen zu Fehlern führt.

\* Vorabveröffentlichung von Teilen der Dissertation von M. W. Zenke.

\*\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Hensen.

## Ergebnisse und Diskussion

a) Aus den aufgenommenen DSC-Meßkurven ergeben sich die in Abb. 1 und 2 dargestellten Schmelzdiagramme.

Das von Dräbing [4] nachgewiesene, inkongruent schmelzende Addukt der Zusammensetzung  $\text{Me}_3\text{SiCl} \cdot (\text{Py})_2$  (Me = Methyl; Py = Pyridin) kann, ausgehend von dem hier vorgestellten Schmelzdiagramm (Abb. 1), durch einfache Inspektion nicht bestätigt werden, da endotherme Effekte, die dem

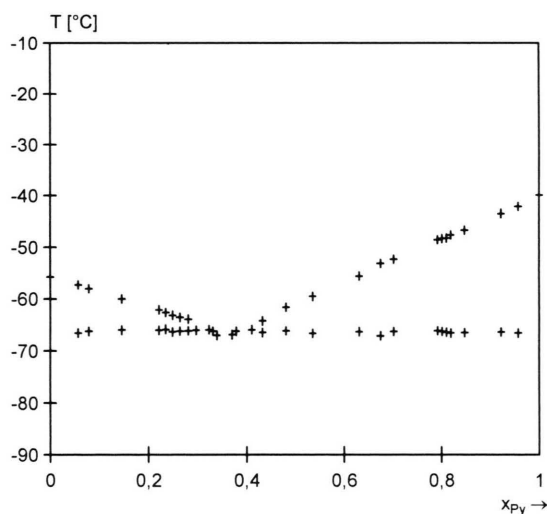


Abb. 1. Schmelzdiagramm des Systems Trimethylchlorsilan/Pyridin.

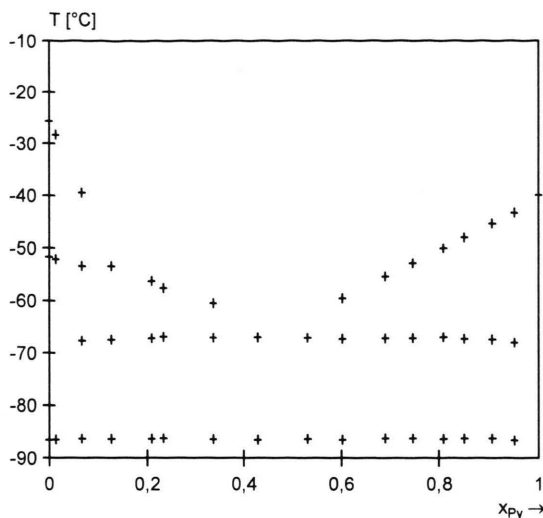


Abb. 2. Schmelzdiagramm des Systems *tert*-Butylchlorid/Pyridin.

Aufschmelzen des eutektischen Gemisches zu geordnet werden können, über den gesamten Molenbruchbereich gefunden wurden. Auch der Liquidus-A-Ast (A = Pyridin) liefert keine diesbezüglichen Hinweise (sprunghafte Änderung der Steigung zwischen  $x_{eu}$  und  $x = 1$ ; eu = Eutektikum). Das System verhält sich also ausgehend von Abb. 1 einfach eutektisch.

Die durchgeführten Analysen zeigen jedoch eindeutig, daß bei tiefen Temperaturen ein Addukt definierter Zusammensetzung ( $Me_3SiCl \cdot (Py)_2$ ;  $A_2B$ ) existiert.

Da weiterhin in den DSC-Meßkurven keine weiteren Haltepunkte für den Übergang  $A_2B_{(s)} \rightarrow A_{(s)} + \text{Schmelze}$  gefunden wurden, obwohl in diesem System ein inkongruent schmelzendes Addukt vorliegt, ist anzunehmen, daß – wie in früheren Arbeiten [2–9] – Einschlußverbindungen vorliegen. Ein weiterer Grund für das Fehlen der obengenannten Haltepunkte könnte sein, daß die Umwandlungsenthalpie des Adduktes zu gering ist, um sich von anderen thermischen Effekten (z. B. Liquidusschmelzpeak), die diese überlagern, abzuheben.

Inkongruent schmelzende Additionsverbindungen anderer stöchiometrischer Zusammensetzungen konnten mittels der durchgeführten Tieftemperaturanalysen nicht nachgewiesen werden.

Abb. 2 gibt das Schmelzdiagramm des Systems *tert*-Butylchlorid/Pyridin wieder. Die DSC-Kurven

für  $Me_3CCl$  zeigen während des Erwärmens bei etwa  $-86,5^{\circ}C$  (Umwandlungspunkt B2) und  $-51,7^{\circ}C$  (Umwandlungspunkt B1) endotherme Vorgänge, welche auf das Auftreten von Rotationsfreiheitsgraden im Festkörper zurückzuführen sind [10]. Die Energieaufnahme der Substanz konnte mit Hilfe der DSC erstmals kalorimetrisch bestimmt werden und beträgt bei  $-86,5^{\circ}C$  2,2 [kJ/mol] und bei  $-51,7^{\circ}C$  6,4 [kJ/mol]. Die Schmelzenthalpie der Verbindung wurde bei  $-25,7^{\circ}C$  zu 2,5 [kJ/mol] festgestellt. Das Schmelzdiagramm des Systems *tert*-Butylchlorid/Pyridin (Abb. 2) beschreibt ein einfaches eutektisches Gemisch, da sich weder durch die vorgenommenen Analysen noch aufgrund der DSC-Meßkurven eine inkongruent schmelzende Verbindung nachweisen läßt, obwohl bei  $x \approx 0,1$  ein Knick der Liquiduskurve festzustellen ist. Diese sprunghafte Änderung in der Steigung des Liquidus-B-Astes (B = *tert*-Butylchlorid) wird darauf zurückgeführt, daß ab Erreichen der Umwandlungstemperatur B1 ( $-51,7^{\circ}C$ ) die zugehörige Umwandlungsenthalpie zu der Schmelzenthalpie des *tert*-Butylchlorids – zumindest näherungsweise – addiert werden muß.

Auffällig sind in diesem Diagramm die auch für Mischungen zusätzlich gefundenen Haltepunkte (Umwandlungspunkt B2), welche ebenfalls auf Rotationsfreiheitsgrade des *tert*-Butylchlorid zurückgeführt werden. Die Intensitäten der zugehörigen endothermen Vorgänge für den Umwandlungspunkt B2 in den DSC-Kurven nehmen mit dem Anteil an  $Me_3CCl$  in den untersuchten Mischungen ab.

Aus dem Schmelzdiagramm Abb. 2 ist weiterhin zu entnehmen, daß der Umwandlungspunkt B1 des  $Me_3CCl$  nach Mischung mit Pyridin (ab  $x \approx 0,1$ ) nicht mehr zu detektieren ist. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, daß ab hier die Festkörperumwandlung mit dem Aufschmelzen konzertiert stattfindet.

Aufgrund der auffälligen Ähnlichkeit der Liquidus-A-Äste beider Schmelzdiagramme kann – ausgehend von Beziehung (1) – der Schluß gezogen werden, daß zumindest in erster Näherung die Aktivität von Pyridin in der flüssigen Phase für beide Systeme nahezu gleich ist.

$$\ln a_A = (\Delta H_A^s/R) \cdot (1/T_A - 1/T) \quad (1)$$

( $a_A$  = Aktivität von Pyridin;  $\Delta H_A^s$  = Schmelz-

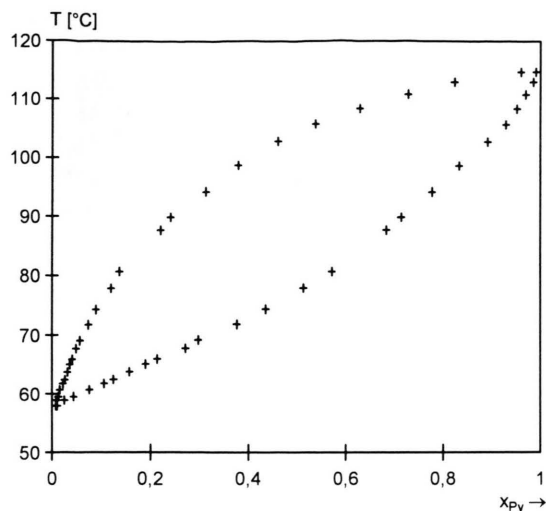


Abb. 3. Siedediagramm des Systems Trimethylchlorsilan/Pyridin.

enthalpie von Pyridin;  $R$  = Gaskonstante;  $T_A$  = Schmelzpunkt von Pyridin;  $T$  = Schmelzpunkt der untersuchten Mischung)

Dieses Erscheinungsbild des Liquidus-A-Astes deckt sich mit den für die Systeme  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Pyridin}$  und  $\text{Me}_2\text{CCl}_2/\text{Pyridin}$  beobachteten Gegebenheiten [2].

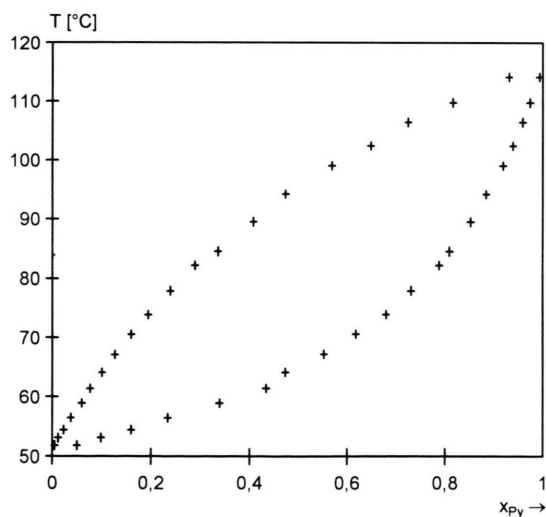
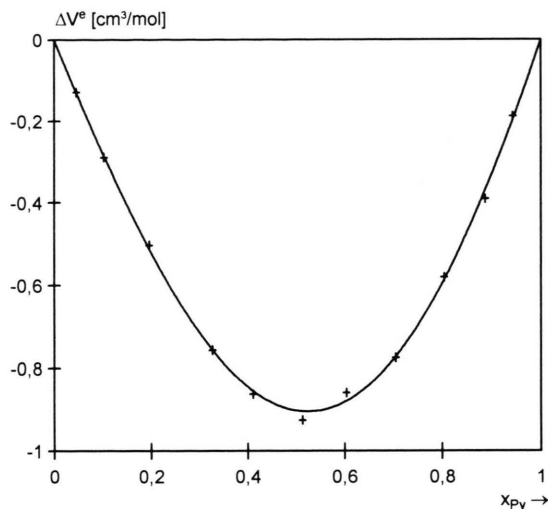
Abb. 4. Siedediagramm des Systems *tert*-Butylchlorid/Pyridin.

Abb. 5. Mittlere molare Exzeßvolumina für Mischungen von Trimethylchlorsilan mit Pyridin.

Weiterhin wurden fast identische Schmelztemperaturen für die eutektischen Gemische beider Systeme gemessen.

b) Aus den Analysen von Flüssigkeits- und Dampfstrom sowie den zugehörigen Siedetemperaturen ergeben sich die in Abb. 3 und 4 dargestellten Siedediagramme.

Der Unterschied beider Siedelinien ist zwar augenfällig, aber nicht so gravierend, wie zu erwarten, wenn die Wechselwirkungen von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  mit Pyridin eine andere Qualität aufweisen würde als die von  $\text{Me}_3\text{CCl}$  mit Pyridin.

Weiterhin ist bei einem Vergleich zu beachten, daß die Siedepunkte der beiden Substanzen,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $\text{Me}_3\text{CCl}$ , um *ca.* 6 °C differieren, was als Grund für die Verschiedenheit beider Siedediagramme angesehen werden kann.

Eine Publikation, die thermodynamische Auswertung der vorgestellten Phasendiagramme betreffend, ist in Vorbereitung.

c) Die aus Dichtemessungen berechneten Werte der mittleren molaren Exzeßvolumina (Abb. 5 und Abb. 6) sind für beide Systeme negativ, wobei der auftretende Effekt bei der Mischung von Trimethylchlorsilan mit Pyridin nur geringfügig stärker ausfällt. Es ist für beide Systeme die Symmetrie in Bezug zu  $x = 0,5$  sichtbar. Die folgenden Parametersätze – einzusetzen in Gl. (2) – gestat-

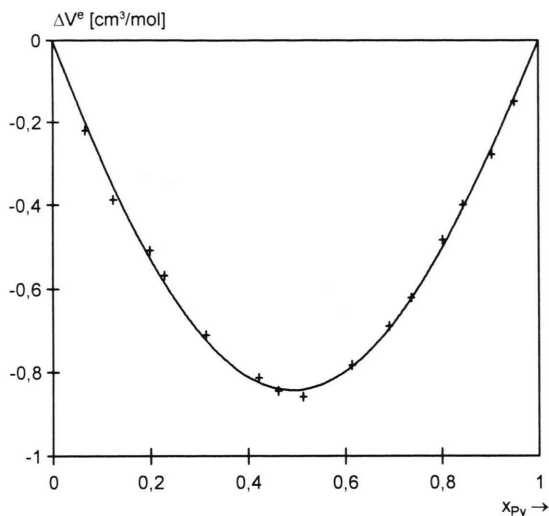


Abb. 6. Mittlere molare Exzeßvolumina für Mischungen von *tert*-Butylchlorid mit Pyridin.

ten die Berechnung der in den Abb. 5 und 6 eingezeichneten Kurven.

$$\Delta V^e = \mathcal{A} + B \cdot (2x - 1) + C \cdot (2x - 1)^2 \quad (2)$$

$$- B \cdot (2x - 1)^3 - (\mathcal{A} + C) \cdot (2x - 1)^4$$

( $\mathcal{A}$ ,  $B$  und  $C$  = Variationsparameter;

$x$  = Molenbruch, bezogen auf Pyridin;

$\Delta V^e$  = Funktionswert an der Stelle  $x$ ).

Pyridin/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$ :  $\mathcal{A} = -0,9021$

$B = -9,662 \cdot 10^{-2}$

$C = 0,9831$

Pyridin/ $\text{Me}_3\text{CCl}$ :  $\mathcal{A} = -0,8416$

$B = -3,447 \cdot 10^{-2}$

$C = 0,9401$

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß sich flüssige Mischungen von Trimethylchlorsilan mit Pyridin in den makroskopisch zu beobachtenden Eigenschaften nicht wesentlich von Mischungen, zusammengesetzt aus der analogen Kohlenstoffverbindung ( $\text{Me}_3\text{CCl}$ ) und Pyridin, unterscheiden.

Sollte die in den vorangegangenen Publikationen [1, 2] geschilderte Arbeitshypothese richtig sein, so läßt sich aus den Resultaten dieser Arbeit der Schluß ziehen, daß der Lewis-Säure-Charakter der Verbindung Trimethylchlorsilan nur schwach ausgeprägt ist.

Eine Parallelität zu dem Mischungsverhalten der Siliciumtetrahalogenide mit Pyridin kann lediglich in der inkongruent schmelzenden Additionsverbindung  $\text{Me}_3\text{SiCl} \cdot (\text{Py})_2$  gesehen werden.

Weiterhin bleibt festzustellen, daß das Maximum der Funktion für das mittlere molare Exzeßvolumen der Mischung Trimethylchlorsilan/Pyridin etwa beim Molenbruch  $x = 0,5$  liegt und sich somit kein Hinweis – in der flüssigen Phase – auf ein inkongruent schmelzendes Addukt finden läßt.

Der Hermann-Willkomm-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

- [1] K. Hensen, M. W. Zenke, Z. Naturforsch. **48b**, 1127 (1993).  
 [2] K. Hensen, M. W. Zenke, Z. Naturforsch. **49b**, 412 (1994).  
 [3] K. Hensen, R. Busch, Z. Naturforsch. **37b**, 1174 (1982).  
 [4] K. Hensen, M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44b**, 63 (1989).  
 [5] K. Hensen, J. Gaede, Z. Naturforsch. **42a**, 341 (1987).

- [6] W. Heberer, Dissertation, Frankfurt am Main (1988).  
 [7] K. Hensen, M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44a**, 1172 (1989).  
 [8] K. Hensen, M. Dräbing, Z. Naturforsch. **45b**, 99 (1990).  
 [9] C. M. Zengerle, priv. Mitteilung.  
 [10] E. O. Stejskal, D. E. Woessner, T. C. Farrar, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **31**, 5559 (1959).