

# Thermodynamische Betrachtungen von Schmelzdiagrammen einiger Systeme aus Methylchlorosilanen und Lutidinen

Karl Hensen und Michael Dräbing

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **45a**, 1158–1164 (1990); eingegangen am 1. Juni 1990

*Thermodynamic Interpretation of the Phase Diagrams of some Methylchlorosilanes with Lutidines*

A thermodynamic interpretation of the liquidus curves of some methyltrichloro- respectively dimethyldichlorosilane/lutidine-systems is given. Based on certain approximations it was possible to fit thermodynamic functions to the experimental results to obtain the excess datas of binary systems. A comparison between the models of Redlich-Kister, Wilson and the NRTL-formalism for the free excess enthalpy of binary mixtures is given.

*Key words:* Phase diagrams, Methylchlorosilanes, Lutidines, Addition compounds, Thermodynamic excess functions.

## Einleitung

Durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen gelang Hensen und Mitarbeitern der Nachweis von Additionsverbindungen zwischen Methylhalogensilanen und organischen Stickstoffbasen bei tiefen Temperaturen [1–8]. Dabei konnte neben den für diese Substanzklasse bekannten 1:1- und 1:2-Verbindungen erstmals die Existenz von inkongruent schmelzenden 2:1-Addukten der Zusammensetzung  $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.4\text{-Lutidin}$ ,  $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.5\text{-Lutidin}$  bzw.  $(\text{Me}_2\text{SiCl}_2)_2 \cdot 3.4\text{-Lutidin}$  aufgezeigt werden [3, 5].

Mit Hilfe eines differentiellen Thermoanalyse-systems der Firma Mettler (DSC 30) konnten für die Systeme aus Methyltrichlor- und Dimethyldichlorosilan mit Lutidin die Schmelzenthalpien der gefundenen, meist inkongruent schmelzenden Verbindungen, ermittelt werden [3–5].

In der vorliegenden Arbeit wird die thermodynamische Berechnung der Exzeßgrößen aus den Phasendiagrammen von Systemen aus Methyltrichlor- bzw. Dimethyldichlorosilan und den 6 isomeren Lutidinen mittels der Modellansätze nach Redlich-Kister [9], Wilson [10] sowie mit dem Non Random Two Liquid (NRTL)-Ansatz [12] beschrieben. Die in den Parameter-sätzen für die jeweiligen Ansätze auftretende Schmelz-

enthalpie  $\Delta H_s$  wird mit den gemessenen Schmelzenthalpien der auftretenden Verbindungen verglichen.

Darüber hinaus werden aus den gemessenen Schmelzenthalpien näherungsweise Dissoziationsenthalpien für die in diesen Systemen auftretenden Addukte berechnet.

## Thermodynamische Interpretation der Schmelzdiagramme

*Redlich und Kister-Ansatz*

Nach Redlich und Kister [9] wird für die molare freie Exzeßenthalpie  $\Delta G^E$  einer binären Mischphase die Potenzreihe

$$\Delta G^E = x_B x_A (A + B(2x_B - 1) + C(2x_B - 1)^2 + \dots) \quad (1)$$

angesetzt. Die Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sind empirische, von Druck und Temperatur abhängige Größen. Für die durchgeführten Rechnungen wurde jedoch nur der Parameter  $A$  mit  $A = a + bT$  als temperaturabhängig angenommen.  $B$  wurde als konstant, alle weiteren Parameter Null gesetzt.

Zur Beschreibung der Gleichgewichtskurven der Amine sowie der 1:1- bzw. 1:2-Verbindungen mit Hilfe des Ansatzes nach Redlich und Kister wurden die von J. Gaede [2] aufgrund von Näherungsannahmen aufgestellten Gleichungen verwendet ( $\Delta H_{SB}$  = Schmelzenthalpie der reinen Base;  $\Delta H_{SAB}$ ,  $\Delta H_{SA_2B}$  = Schmelzenthalpien der Verbindungen  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B$ ;  $x_A$ ,  $x_B$  = Molenbruch des reinen Silans bzw.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main.

0932-0784 / 90 / 0900-1158 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der reinen Base;  $T_B^\circ$ ,  $T_{AB}^\circ$ ,  $T_{AB_2}^\circ$ ,  $T_{A_2B}^\circ$  = Schmelzpunkte (in K) der reinen Komponente  $B$  bzw. der Verbindungen):

Liquiduskurve von  $B$ :

$$T = \frac{\Delta H_{SB} + (1 - x_B)^2 (a + B(4x_B - 1))}{\frac{\Delta H_{SB}}{T_B^\circ} - R \ln x_B - b(1 - x_B)^2}; \quad (2)$$

Liquiduskurve von  $AB$ :

$$T = \frac{\Delta H_{SAB} + a(1 - 2x_B + 2x_B^2) + B(6x_B - 12x_B^2 + 8x_B^3 - 1)}{\frac{\Delta H_{SAB} + 0,5(a + bT_{AB}^\circ)}{T_{AB}^\circ} - R \ln(4x_B(1 - x_B)) - b(1 - 2x_B + 2x_B^2)}; \quad (3)$$

Liquiduskurve von  $AB_2$ :

$$T = \frac{\Delta H_{SAB_2} + a(2 - 4x_B + 3x_B^2) + B(12x_B - 21x_B^2 + 12x_B^3 - 2)}{\frac{\Delta H_{SAB_2} + (2/3)(a + bT_{AB_2}^\circ) + (2/9)B}{T_{AB_2}^\circ} - R \ln((27/4)x_B^2(1 - x_B)) - b(2 - 4x_B + 3x_B^2)}; \quad (4)$$

Liquiduskurve von  $A_2B$ :

$$T = \frac{\Delta H_{SA_2B} + a(1 - 2x_B + 3x_B^2) + B(6x_B - 15x_B^2 + 12x_B^3 - 1)}{\frac{\Delta H_{SA_2B} + (2/3)(a + bT_{A_2B}^\circ) - (2/9)B}{T_{A_2B}^\circ} - R \ln((27/4)x_B(1 - x_B)^2 - b(1 - 2x_B + 3x_B^2))}. \quad (5)$$

Die Exzeßentropie  $\Delta S^E$ , die mittlere molare Mischungsenthalpie  $\Delta H^E$  sowie die partiellen molaren Mischungsenthalpien berechnen sich für den Redlich-Kister-Ansatz nach den folgenden Gleichungen:

$$\Delta S^E = -x_B(1 - x_B)b, \quad (6)$$

$$\Delta H^E = x_B(1 - x_B)(a + B(2x_B - 1)), \quad (7)$$

$$H_A^E = x_B^2(a + B(4x_B - 3)), \quad (8)$$

$$H_B^E = (1 - x_B)^2(a + B(4x_B - 1)). \quad (9)$$

#### Wilson-Ansatz

Aufgrund molekularer Überlegungen leitet Wilson [10] folgenden zweiparametrischen Ausdruck für die freie Exzeßenthalpie  $\Delta G^E$  einer binären flüssigen Mischung her:

$$\Delta G^E = RT(-x_A \ln(x_A + A1 x_B) - x_B \ln(x_B + A2 x_A)). \quad (10)$$

Der Ansatz nach Wilson stellt eine Modifikation der Flory-Huggins'schen Theorie der athermischen Mischungen dar. Durch die Einführung eines empirischen A-B-Wechselwirkungsgliedes wurde der Anwendungsbereich auch auf Mischungssysteme mit  $H^E$

ungleich Null erweitert. Die Herleitung der folgenden, die Liquiduskurven der  $B$ -,  $AB$ - und  $AB_2$ -Addukte beschreibenden Gleichungen sind der Arbeit von Weschke [8] zu entnehmen.

Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten ergeben sich dabei zu

$$\ln f_A = -\ln(x_A + A1 x_B) + x_B \left[ \frac{A1}{(x_A + A1 x_B)} - \frac{A2}{(x_B + A2 x_A)} \right], \quad (11)$$

$$\ln f_B = -\ln(x_B + A2 x_A) + x_A \left[ \frac{A1}{(x_A + A1 x_B)} - \frac{A2}{(x_B + A2 x_A)} \right]. \quad (12)$$

Die beiden Parameter  $A1$  und  $A2$  enthalten die Molvolumina der reinen Komponenten und sind mit den charakteristischen Energiedifferenzen  $g_{AB}$  und  $g_{BA}$  folgendermaßen verknüpft:

$$A1 = (v_B/v_A) \exp(-g_{AB}/(RT)), \quad (13)$$

$$A2 = (v_A/v_B) \exp(-g_{BA}/(RT)). \quad (14)$$

Die Energiedifferenzen  $g_{AB}$  und  $g_{BA}$  in (13) und (14) beinhalten die Wechselwirkungsenergien  $l_{ij}$  zwischen den sich in der Flüssigkeit befindlichen Teilchen:

$$g_{AB} = l_{AB} - l_{AA}, \quad (15)$$

$$g_{BA} = l_{BA} - l_{BB}. \quad (16)$$

Zur besseren Übersicht seien die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$A1T = \left[ \frac{\partial A1}{\partial T} \right]_{p,x} = \frac{(v_B/v_A)}{RT^2} g_{AB} \exp(-g_{AB}/(RT)), \quad (17)$$

$$A2T = \left[ \frac{\partial A2}{\partial T} \right]_{p,x} = \frac{(v_A/v_B)}{RT^2} g_{BA} \exp(-g_{BA}/(RT)), \quad (18)$$

$$K1 = -x_A \ln(x_A + A1 x_B) - x_B \ln(x_B + A2 x_A), \quad (19)$$

$$K1T = \left[ \frac{\partial K1}{\partial T} \right]_{p,x} = -\frac{x_A A1T x_B}{(x_A + A1 x_B)} - \frac{x_B A2T x_A}{(x_B + A2 x_A)}, \quad (20)$$

$$K2 = \frac{A1}{(x_A + A1 x_B)} - \frac{A2}{(x_B + A2 x_A)}, \quad (21)$$

$$K2T = \left[ \frac{\partial K2}{\partial T} \right]_{p,x} = \frac{A1T x_A}{(x_A + A1 x_B)^2} - \frac{A2T x_B}{(x_B + A2 x_A)^2}. \quad (22)$$

Mit den Aktivitätskoeffizienten für den Wilson-Ansatz (11) und (12) ergeben sich die Gleichungen, welche die Liquiduskurven für den B-, AB-, AB<sub>2</sub>- sowie A<sub>2</sub>B-Ast beschreiben:

Liquiduskurve von B:

$$T = \frac{T_B^\circ \Delta H_{SB}}{\Delta H_{SB} - RT_B^\circ (\ln x_B - \ln(x_B + A2 x_A) - x_A K2)}; \quad (23)$$

Liquiduskurve von AB:

$$T = \frac{T_{AB}^\circ \Delta H_{SAB}}{\Delta H_{SAB} - RT_{AB}^\circ (\ln(x_A x_B) - \ln a_A^\circ - \ln a_B^\circ + \ln f_A + \ln f_B)}; \quad (24)$$

Liquiduskurve von AB<sub>2</sub>:

$$T = \frac{T_{AB_2}^\circ \Delta H_{SAB_2}}{\Delta H_{SAB_2} - RT_{AB_2}^\circ (\ln(x_A x_B^2) - \ln a_A^\circ - 2 \ln a_B^\circ + \ln f_A + 2 \ln f_B)}; \quad (25)$$

Liquiduskurve von A<sub>2</sub>B:

$$T = \frac{T_{A_2B}^\circ \Delta H_{SA_2B}}{\Delta H_{SA_2B} - RT_{A_2B}^\circ (\ln(x_B x_A^2) - \ln a_B^\circ - 2 \ln a_A^\circ + \ln f_B + 2 \ln f_A)}; \quad (26)$$

Für die Exzeßentropie  $\Delta S^E$ , die mittlere molare Mischungsenthalpie  $\Delta H^E$  sowie die partiellen molaren Mischungsenthalpien  $H_i^E$  ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\Delta S^E = -R(K1 + TK1T), \quad (27)$$

$$\Delta H^E = -RT^2 K1T, \quad (28)$$

$$H_A^E = -RT^2 \left[ \frac{-A1T x_B}{(x_A + A1 x_B)} + x_B K2T \right], \quad (29)$$

$$H_B^E = -RT^2 \left[ \frac{-A2T x_A}{(x_B + A2 x_A)} + x_A K2T \right]. \quad (30)$$

*NRTL-Ansatz*

Der NRTL-Ansatz von Renon und Prausnitz [12] stellt eine Verknüpfung der „Two Liquid-Theorie“ von Scott [11] mit den „lokalen Volumenbrüchen“ [12] dar.

Die freie Exzeßenthalpie  $\Delta G^E$  einer binären flüssigen Mischung hat im NRTL-Ansatz die Form

$$\Delta G^E = RT x_A x_B \left[ \frac{t2 G2}{x_A + x_B G2} + \frac{t1 G1}{x_B + x_A G1} \right], \quad (31)$$

mit

$$t1 = \frac{(g_{AB} - g_{BB})}{RT}, \quad t2 = \frac{(g_{AB} - g_{AA})}{RT}. \quad (32), (33)$$

$g_{ij}$  ist ein charakteristischer Energieparameter und steht für die Wechselwirkungen der  $i$ -ten mit der  $j$ -ten Komponente. Die charakteristischen Energiedifferenzen in (32) und (33) werden in den Parametern  $A3$  und  $A4$  zusammengefaßt:

$$A3 = g_{AB} - g_{BB}, \quad A4 = g_{AB} - g_{AA}, \quad (34), (35)$$

$$G1 = \exp(-\mu t1), \quad G2 = \exp(-\mu t2). \quad (36), (37)$$

Der Parameter  $\mu$  ist eine temperaturunabhängige, empirische Konstante, welche die Abweichung von der Zufallsverteilung in der Mischung darstellt. Für die Aktivitätskoeffizienten gilt im NRTL-Ansatz

$$\ln f_A = x_B^2 \left[ t2 \left( \frac{G2}{x_A + x_B G2} \right)^2 + \frac{t1 G1}{(x_B + x_A G1)^2} \right], \quad (38)$$

$$\ln f_B = x_A^2 \left[ t1 \left( \frac{G1}{x_B + x_A G1} \right)^2 + \frac{t2 G2}{(x_A + x_B G2)^2} \right]. \quad (39)$$

Unter Verwendung der Aktivitätskoeffizienten aus (38) und (39) lassen sich die Liquiduskurven B, AB, AB<sub>2</sub> und A<sub>2</sub>B herleiten:

Liquiduskurve von B:

$$T = \frac{T_B^\circ \Delta H_{SB}}{\Delta H_{SB} - RT_B^\circ \ln x_B + \ln f_B}; \quad (40)$$

Liquiduskurve von AB:

$$T = \frac{T_{AB}^\circ \Delta H_{SAB}}{\Delta H_{SAB} - RT_{AB}^\circ (\ln(x_A x_B) - \ln a_A^\circ - \ln a_B^\circ + \ln f_A + \ln f_B)}; \quad (41)$$

Liquiduskurve von AB<sub>2</sub>:

$$T = \frac{T_{AB_2}^\circ \Delta H_{SAB_2}}{\Delta H_{SAB_2} - RT_{AB_2}^\circ (\ln(x_A x_B^2) - \ln a_A^\circ - 2 \ln a_B^\circ + \ln f_A + 2 \ln f_B)}; \quad (42)$$

Liquiduskurve von A<sub>2</sub>B:

$$T = \frac{T_{A_2B}^\circ \Delta H_{SA_2B}}{\Delta H_{SA_2B} - RT_{A_2B}^\circ (\ln(x_B x_A^2) - \ln a_B^\circ - 2 \ln a_A^\circ + \ln f_B + 2 \ln f_A)}; \quad (43)$$

Mit den Abkürzungen

$$t1T = \left[ \frac{\partial t1}{\partial T} \right]_{p,x}, \quad t2T = \left[ \frac{\partial t2}{\partial T} \right]_{p,x}, \quad (44), (45)$$

$$G1T = \left[ \frac{\partial G1}{\partial T} \right]_{p,x}, \quad G2T = \left[ \frac{\partial G2}{\partial T} \right]_{p,x}, \quad (46), (47)$$

$$K3 = \frac{t2 G2}{x_A + x_B G2} + \frac{t1 G1}{x_B + x_A G1}, \quad (48)$$

$$K3T = \left[ \frac{\partial K3}{\partial T} \right]_{p,x} = \frac{x_A(t2T G2 + G2T t2) + x_B G2^2 t2T}{(x_A + x_B G2)^2} + \frac{x_B(t1T G1 + G1T t1) + x_A G1^2 t1T}{(x_B + x_A G1)^2}, \quad (49)$$

$$K4 = t2 \left[ \frac{G2}{x_A + x_B G2} \right]^2 + \frac{t1 G1}{(x_B + x_A G1)^2}, \quad (50)$$

$$K4T = \left[ \frac{\partial K4}{\partial T} \right]_{p,x} = \left[ \frac{G2}{x_A + x_B G2} \right]^2 t2T + \frac{t2 2G2T x_A G2}{(x_A + x_B G2)^3} + \frac{(t1T G1 + t1 G1T)(x_B + x_A G1) - 2 x_A G1T t1 G1}{(x_B + x_A G1)^3}, \quad (51)$$

$$K5 = t1 \left[ \frac{G1}{x_B + x_A G1} \right]^2 + \frac{t2 G2}{(x_A + x_B G2)^2}, \quad (52)$$

$$K5T = \left[ \frac{\partial K5}{\partial T} \right]_{p,x} = \left[ \frac{G1}{x_B + x_A G1} \right]^2 t1T + \frac{t1 2G1T x_B G1}{(x_B + x_A G1)^3} + \frac{(t2T G2 + t2 G2T)(x_A + x_B G2) - 2 x_B G2T t2 G2}{(x_A + x_B G2)^3}, \quad (51)$$

lassen sich die Exzeßgrößen darstellen:

$$\Delta S^E = -R x_A x_B (K3 + TK3T), \quad (54)$$

$$\Delta H^E = -RT^2 x_A x_B K3T, \quad (55)$$

$$H_A^E = -RT^2 x_B^2 K4T, \quad (56)$$

$$H_B^E = -RT^2 x_A^2 K5T. \quad (57)$$

Eine ausführliche Ableitung der Gleichungen zur Beschreibung der Liquiduskurven B, AB, AB<sub>2</sub> für den Wilson- und den NRTL-Ansatz findet sich bei Weschke [8].

### Ausgleichsrechnung

Die unbekannt Parametersätze für die den nicht-idealen Fall beschreibenden Liquiduskurven wurden mit dem Minimierungsverfahren nach Nelder-Mead [13] so ermittelt, daß die jeweils zutreffenden Funktionen optimal den entsprechenden Meßpunkten aus den Schmelzdiagrammen der Methyltrichlor- und Dimethyldichlorsilane mit Lutidin [3–5] angepaßt waren.

Neben der Schmelzenthalpie, sowie bei inkongruent schmelzenden Verbindungen der Schmelztemperatur der jeweils betrachteten Verbindungen finden im Ansatz nach Redlich und Kister die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $B$  [2], im Ansatz nach Wilson  $A1$  und  $A2$  sowie im NRTL-Ansatz die Parameter  $\mu$ ,  $A3$  und  $A4$  [8] Verwendung. Die Parametersätze der die Liquiduskurven beschreibenden Gleichungen wurden variiert und das gemeinsame Minimum nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aufgesucht [2]. Nach diesem Verfahren wurden die Parametersätze des jeweiligen Ansatzes für die verschiedenen Berechnungsmethoden – 1. Berechnung des Amin-Astes (B-Ast) zusammen mit dem Kurvenast der sich anschließenden Verbindung ( $\Delta H_{SB}$  wurde fest vorgegeben,  $\Delta H_S$  der Verbindung wurde variiert), 2. Berechnung des B-Astes mit  $\Delta H_{SB}$  (variabel), 3. Berechnung des B-Astes mit  $\Delta H_{SB}$  (fest vorgegeben) – ermittelt.

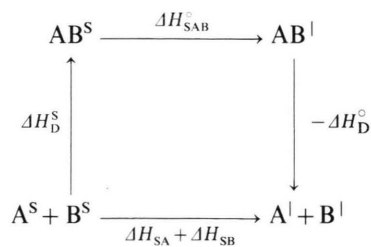
### Näherungsweise Berechnung der Dissoziationsenthalpie

Die Schmelzenthalpie einer Verbindung setzt sich aus dem Teil der Schmelzenthalpie, der dem Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand ohne Dissoziation der Verbindung zuzuordnen ist, und der Dissoziationsenthalpie unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation zusammen:

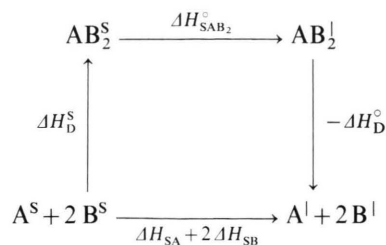
$$\Delta H_S = \Delta H_S^\circ + \Delta H_D \quad (58)$$

Da der Anteil der Dissoziationsenthalpie nicht einfach durch direkte Messung mit einem Thermoanalysegerät zugänglich ist, muß er durch indirekte Methoden bestimmt werden. Unter der Annahme von Näherungen kann man dazu folgende Kreisprozesse für die Addukte AB, AB<sub>2</sub> [2] und A<sub>2</sub>B benutzen:

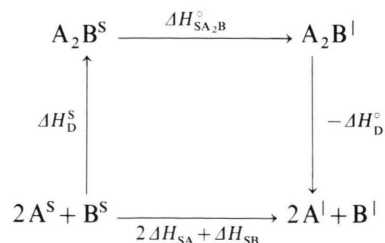
AB-Addukt:



AB<sub>2</sub>-Addukt:



A<sub>2</sub>B-Addukt:



Setzt man nun näherungsweise die Dissoziationsenthalpie in den beiden koexistenten Phasen gleich, so

läßt sich die Schmelzenthalpie (ohne Dissoziationsenthalpie) der Prozesse nach

$$\Delta H_{\text{SAB}}^\circ = \Delta H_{\text{SA}} + \Delta H_{\text{SB}} \quad (\text{für ein 1:1-Addukt}),$$

$$\Delta H_{\text{SAB}_2}^\circ = \Delta H_{\text{SA}} + 2 \Delta H_{\text{SB}} \quad (\text{für ein 1:2-Addukt}),$$

$$\Delta H_{\text{SA}_2\text{B}}^\circ = 2 \Delta H_{\text{SA}} + \Delta H_{\text{SB}} \quad (\text{für ein 2:1-Addukt})$$

berechnen. Die Dissoziationsenthalpien können damit aus den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\Delta H_{\text{DAB}}^\circ = -\Delta H_{\text{RAB}}^\circ \quad (\text{für ein 1:1-Addukt})$$

$$= \Delta H_{\text{SAB}} - \Delta H_{\text{SA}} - \Delta H_{\text{SB}},$$

$$\Delta H_{\text{DAB}_2}^\circ = -\Delta H_{\text{RAB}_2}^\circ \quad (\text{für ein 1:2-Addukt})$$

$$= \Delta H_{\text{SAB}_2} - \Delta H_{\text{SA}} - 2 \Delta H_{\text{SB}},$$

$$\Delta H_{\text{DA}_2\text{B}}^\circ = -\Delta H_{\text{RA}_2\text{B}}^\circ \quad (\text{für ein 2:1-Addukt})$$

$$= \Delta H_{\text{SA}_2\text{B}} - 2 \Delta H_{\text{SA}} - \Delta H_{\text{SB}},$$

$\Delta H_{\text{D}}^\circ$  = Dissoziationsenthalpie,

$\Delta H_{\text{R}}^\circ$  = Reaktionsenthalpie.

Zur Berechnung der Dissoziationsenthalpie der Methyltrichlor- bzw. Dimethyldichlorosilan/Lutidin-Addukte wurden die mit Hilfe einer DSC 30 der Firma Mettler gemessenen Schmelzenthalpien der Reinsubstanzen sowie der Verbindungen verwendet [5].

### Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe einer DSC 30 der Firma Mettler wurden die Schmelzenthalpien eines Teils der für die Systeme, bestehend aus Methyltrichlor- bzw. Dimethyldichlorosilan mit Lutidin, nachgewiesenen Verbindungen gemessen [5]. Dabei zeigte sich, daß die Schmelzenthalpien für die MeSiCl<sub>3</sub>/Lutidin-Addukte bis auf eine Ausnahme (2.3-Lutidin) größer als die der Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/Lutidin-Verbindungen waren. Da die gemessenen Schmelzenthalpien einen unbekanntem Anteil an Kristallisationsenthalpie enthalten, erschien es sinnvoll, die Dissoziationsenthalpien näherungsweise zu berechnen (Tab. 1). Dabei ergibt sich für die 1:2-Verbindungen eine deutliche Abhängigkeit der Dissoziationsenthalpie vom Silan. MeSiCl<sub>3</sub> weist dabei mit 3.4- und 3.5-Lutidin eine stark positive Dissoziationsenthalpie (negative Reaktionsenthalpie) auf, was auf Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern in der flüssigen Phase schließen läßt. Für die übrigen 1:2-Addukte ist die Dissoziationsenthalpie nahezu Null bzw. negativ. Da die Dissoziationsenthalpie als ein

Tab. 1. Gemessene und errechnete Schmelzenthalpien für die Systeme Methyltrichlor- bzw. Dimethyldichlorsilan mit Lutidin sowie die berechneten Dissoziationsenthalpien für diese Verbindungen.

System	$\Delta H_S$ (gemessen) [kJ/mol]	$\Delta H_D^\circ$ [kJ/mol]	Redlich-Kister [kJ/mol]	Wilson [kJ/mol]	NRTL [kJ/mol]
MeSiCl <sub>3</sub> · (2.3-Lutidin) <sub>2</sub>	28,4	-3,9	12,2	1,7	12,3
MeSiCl <sub>3</sub> · 2.4-Lutidin	16,8	0,4	111,9	46,0	89,5
MeSiCl <sub>3</sub> · (2.5-Lutidin) <sub>2</sub>	31,4	-3,3	17,3	17,5	14,2
MeSiCl <sub>3</sub> · (2.6-Lutidin) <sub>2</sub>	30,3	-3,2	16,5	15,1	15,1
(MeSiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3.4-Lutidin	31,4	2,2	11,6	29,9	38,1
MeSiCl <sub>3</sub> · (3.4-Lutidin) <sub>2</sub>	66,8	33,9	270,4	90,0	152,8
(MeSiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3.5-Lutidin	29,3	-0,4	57,4	40,7	35,5
MeSiCl <sub>3</sub> · (3.5-Lutidin) <sub>2</sub>	75,1	41,4	103,4	172,5	125,0
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · (2.3-Lutidin) <sub>2</sub>	35,1	3,1	11,7	14,2	16,9
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · 2.4-Lutidin	5,6	-10,6	8,4	4,5	4,3
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · 2.5-Lutidin	17,0	-4,5			
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · (2.5-Lutidin) <sub>2</sub>	22,7	-11,8	28,3	20,9	19,1
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · 2.6-Lutidin	6,0	-14,8			
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · (2.6-Lutidin) <sub>2</sub>	23,8	9,5	9,7	11,8	11,6
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · 3.5-Lutidin	11,5	-9,5			
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> · (3.5-Lutidin) <sub>2</sub>	28,6	-5,0	3,8	9,6	9,5

Maß für die Lewis-Säure-Base-Reaktion der Moleküle angesehen werden kann, zeigt sich, daß die Bildung der Addukte bis auf die Verbindungen MeSiCl<sub>3</sub> · (3.5-Lutidin)<sub>2</sub> und MeSiCl<sub>3</sub> · (3.4-Lutidin)<sub>2</sub> überwiegend durch die Kristallisationsenthalpie begünstigt wird, also weniger auf eine spezifische Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Diese Aussage wird dadurch bekräftigt, daß keine Korrelation zwischen dem pK<sub>A</sub>-Wert der Lutidine (gegenüber Protonen [14]) und der Dissoziationsenthalpie, mit Ausnahme von 3.5-Lutidin als stärkster Base unter den Lutidinen, besteht.

Mit den mittels Minimierungsverfahren nach Nelder-Mead für die Ansätze nach Redlich und Kister, Wilson sowie für den NRTL-Ansatz ermittelten Parametersätzen werden die Kurvenverläufe der Schmelzdiagramme, bestehend aus Methyltrichlor- bzw. Dimethyldichlorsilan mit Lutidin gut wiedergegeben [15]. Wie jedoch bereits von Weschke [8] beschrieben, ergeben sich auch bei diesen Systemen in der Regel unterschiedliche numerische Werte für die Schmelzenthalpien in den drei Ansätzen (Tab. 1). Der Vergleich dieser errechneten Schmelzenthalpien mit den gemessenen  $\Delta H_S$ -Werten zeigt nur in einigen Fällen für den Wilson- und den NRTL-Ansatz eine Abweichung unter 25% vom gemessenen  $\Delta H_S$ -Wert. Mit dem Ansatz nach Redlich und Kister konnten keine befriedigenden  $\Delta H$ -Werte errechnet werden.

Da diese Ansätze nur bedingt zur Berechnung von komplexeren Schmelzdiagrammen dieser Substanzklasse geeignet erschienen, wurden sie zur Berechnung

Tab. 2. Gemessene und errechnete Schmelzenthalpien für die B-Äste in den Systemen Methyltrichlorsilan mit Lutidin.

System	$\Delta H_S$ (gem.) [kJ/mol]	Redlich-Kister [kJ/mol]	Wilson [kJ/mol]	NRTL [kJ/mol]
2.3-Lutidin	11,9	4,0	20,5	11,4
2.4-Lutidin	7,8	12,0	8,9	8,9
2.5-Lutidin	13,6	7,2	6,9	6,7
2.6-Lutidin	12,5	11,5	12,1	9,7

einzelner Abschnitte der Phasendiagramme, speziell der Amin-Äste, herangezogen. Wie schon im zuvor beschriebenen Fall der Berechnung des B-Astes mit der sich anschließenden Liquiduskurve der Verbindungsbildung (als  $\Delta H_{SB}$  wurden hier die gemessenen Werte eingesetzt), konnten die Schmelzenthalpien der Amine mit dem Ansatz nach Redlich und Kister bis auf eine Ausnahme nicht befriedigend berechnet werden; für die Schmelzenthalpie von 3.4-Lutidin in dem System 3.4-Lutidin/Dimethyldichlorsilan wurde sogar eine physikalisch unsinnige negative Schmelzenthalpie errechnet (Tab. 2 und 3). Dagegen lieferten der Wilson- und der NRTL-Ansatz in jeweils 50% der Fälle eine mit den gemessenen  $\Delta H_{SB}$ -Werten gut übereinstimmende Schmelzenthalpie. Beide Ansätze lieferten in bezug auf die errechneten Schmelzenthalpien zumindest in der Tendenz der numerischen Werte das gleiche Ergebnis. Daraus ergibt sich, daß die Amin-Äste der Phasendiagramme in der Regel von beiden Ansätzen gemeinsam besser oder schlechter beschrieben

Tab. 3. Gemessene und errechnete Schmelzenthalpien für die B-Äste in den Systemen Dimethyldichlorsilan mit Lutidin.

System	$\Delta H_s$ (gem.) [kJ/mol]	Redlich- Kister [kJ/mol]	Wilson [kJ/mol]	NRTL [kJ/mol]
2.3-Lutidin	11,9	21,6	25,0	24,8
2.4-Lutidin	7,8	2,4	8,2	10,7
2.5-Lutidin	13,6	2,9	5,0	7,3
2.6-Lutidin	12,5	7,9	10,1	9,6
3.4-Lutidin	12,1	(-1,3)	38,8	35,0
3.5-Lutidin	12,6	7,7	15,6	15,6

werden. Für die Systeme, bei denen die Übereinstimmung der gemessenen mit den errechneten Schmelzenthalpien für das Amin gut war, zeigten auch die aus den jeweiligen Parametersätzen errechneten Exzeßgrößen nahezu die gleichen Kurvenverläufe.

Das Einsetzen der mit einer DSC gemessenen Schmelzenthalpien in die verwendeten Ansätze zur Berechnung der Amin-Äste führte neben der Verringerung der Variationsparameter zu einer höheren Sicherheit beim Auffinden des Parametersatzes mit der kleinsten Fehlerquadratsumme für verschiedene Startparametersätze. Die Wahrscheinlichkeit, durch ungünstige Wahl der Startparameter in ein Nebenminimum zu gelangen, wird dadurch deutlich ge-

ringer. Bei den zuvor beschriebenen Berechnungen wurde diese Fehlerquelle durch eine breite Variation in der Wahl der Startparameter weitestgehend ausgeschlossen. Über die Güte der Ergebnisse dieser Rechnung kann jedoch erst durch die Gegenüberstellung der errechneten mit den gemessenen Exzeßgrößen eine Aussage gemacht werden.

Vergleicht man die Exzeßfunktionen für die einzelnen Berechnungsmethoden (1. Berechnung des B-Astes mit der Liquiduskurve der sich anschließenden Verbindung,  $\Delta H_{SB}$  (vorgegeben),  $\Delta H_s$  der Verbindung wurde variiert; 2. des B-Astes,  $\Delta H_{SB}$  (variiert); 3. des B-Astes,  $\Delta H_{SB}$  (vorgegeben)) der verwendeten Ansätze im Molenbruchbereich  $0 < x < 0,35$ , dann zeigen sich für einen Ansatz oft sehr unterschiedliche Kurvenverläufe. Zusammenfassend ergibt sich, daß die auf molekularen Überlegungen beruhenden Ansätze (Wilson, NRTL) in bezug auf die errechnete Schmelzenthalpie bessere Ergebnisse liefern, als der aus einer Potenzreihe resultierende Redlich-Kister-Ansatz. In Verbindung mit den Ergebnissen bei der Berechnung der Dissoziationsenthalpien, speziell der hohen Dissoziationsenthalpien bei den Systemen Trichlormethylsilan mit 3.4- und 3.5-Lutidin, sollte man bei der Betrachtung der numerischen Ergebnisse die zur Aufstellung der Gleichungen verwendeten Vereinfachungen nicht vergessen.

- [1] K. Hensen u. R. Busch, Z. Naturforsch. **37b**, 1174 (1982).  
 [2] K. Hensen u. J. Gaede, Z. Naturforsch. **42a**, 341 (1987).  
 [3] K. Hensen u. M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44b**, 63 (1989).  
 [4] K. Hensen u. M. Dräbing, Z. Naturforsch. **45b**, 99 (1990).  
 [5] K. Hensen u. M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44a**, 1172 (1989).  
 [6] W. Heberer, Dissertation, Frankfurt am Main 1988.  
 [7] J. Grebner, Diplomarbeit, Frankfurt am Main 1988.  
 [8] M. Weschke, Dissertation, Frankfurt am Main 1988.  
 [9] O. Redlich u. A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 345 (1948).  
 [10] G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 127 (1964).  
 [11] R. L. Scott, J. Amer. Phys. **25**, 193 (1956).  
 [12] J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.  
 [13] J. A. Nelder u. R. Mead, The Computer Journal **7**, 308 (1965).  
 [14] R. J. L. Andon, J. D. Cox u. E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc. **50**, 918 (1954).  
 [15] M. Dräbing, Dissertation, Frankfurt am Main 1989.