

# Thermodynamische Untersuchungen der Systeme Pyridin/ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ und Pyridin/ $\text{Cl}_3\text{CCH}_3$

Thermodynamic Examinations of the Systems Pyridine/ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  and Pyridine/ $\text{Cl}_3\text{CCH}_3$

Michael W. Zenke<sup>+</sup> und Karl Hensen\*

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

*Herrn Prof. Dr. Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet*

Z. Naturforsch. **48b**, 1127–1132 (1993); eingegangen am 19. März 1993

Phase Diagrams, Pyridine, Methyltrichlorosilane, 1,1,1-Trichloroethane, Excess Values

The isobaric melting and boiling diagrams for the systems: pyridine/methyltrichlorosilane and pyridine/1,1,1-trichloroethane are reproduced. The existence of the congruently melting addition compound  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot (\text{Pyridin})_2$  could be confirmed. Some measurements of the molar volume of mixtures between pyridine and methyltrichlorosilane and pyridine and 1,1,1-trichloroethane, respectively, are reported. For both systems the molar excess volume and for the system pyridine/methyltrichlorosilane the molar excess enthalpie have been calculated as a function of the mole fractions.

## Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen sind die Methylchlorosilane von besonderem Interesse, da hier Silicium – ein Element der zweiten Achterperiode und daher mit zusätzlichen Koordinationsmöglichkeiten ausgestattet – als Zentrum einer Lewis-Säure aufgefaßt werden kann. Busch [1] konnte durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen bei tiefen Temperaturen die Existenz einer kongruent schmelzenden Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot (\text{Py})_2$  ( $\text{Py} = \text{Pyridin}$ ) sowie einer inkongruent schmelzenden Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot (\text{Py})_2$  nachweisen. Weitere kongruent und inkongruent schmelzende Addukte der Methylchlorosilane mit anderen Lewisbasen – Picolinen, Lutidinen, Pyridazin und Pyrazin – konnten später nachgewiesen werden [2–7]. Diese Resultate bedeuten, daß entweder die Koordinationszahl des Siliciums innerhalb dieser Additionsverbindungen erweitert ist oder aber Chlor aus der ersten Koordinationsphäre von der jeweiligen Stickstoffbase verdrängt wird. Fraglich ist jedoch nach wie vor, inwieweit hierfür die spezifischen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen maßgebend

sind oder aber sterische Gründe beim Aufbau des Gitters im Festkörper.

Um einen besseren Einblick in die Art der Wechselwirkungen der verschiedenen Methylchlorosilane mit Pyridin zu erhalten, bietet es sich an, einige der thermodynamischen Exzeßgrößen von Mischungen dieser Spezies als Funktion des Molenbruchs zu ermitteln und die Ergebnisse mit den entsprechenden Kohlenstoffanalogen (in diesem Fall 1,1,1-Trichlorethan) zu vergleichen.

Bei einem Vergleich ist zum einen interessant, ob die thermodynamischen Exzeßgrößen quantitativ deutliche Unterschiede aufweisen, was zu erwarten ist, wenn der den Methylchlorosilanen zugeschriebene Lewis-Säure-Charakter tatsächlich ausgeprägt ist, und zum anderen, ob sich Effekte wie die Adduktbildung bei tiefen Temperaturen bereits in der flüssigen Mischung ankündigen, wofür die Lagen der Maxima der Exzeßfunktionen Indizien wären. Bisher durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen an flüssigen Mischungen von tertiären Aminen mit Methylhalogensilanen ergeben keine Anhaltspunkte dafür, daß bereits in der flüssigen Phase eine teilweise Assoziation der Komponenten stattfindet.

Bei der Aufnahme von Gleichgewichtsdiagrammen zur Berechnung von  $\Delta G^e$  ( $e = \text{Exzeß}$ ) sind die Differenzthermoanalyse für den Phasenübergang fest  $\rightarrow$  flüssig und die Destillation in einer Umlaufapparatur mit einem theoretischen Boden für den Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  dampfförmig bewährte Methoden.

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

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

Zur Ermittlung des Exzeßvolumens bieten sich Dichtemessungen an.

Die experimentelle Bestimmung von  $\Delta H^e$  muß in einem der Hydrolyseempfindlichkeit der Methylchlorosilane Rechnung tragenden Kalorimeter vorgenommen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Schmelzdiagramme, Siedediagramme sowie einige Messungen der Molvolumina von ausgesuchten Mischungen der Systeme, bestehend aus Pyridin und Methyltrichlorsilan bzw. Pyridin und 1,1,1-Trichloräthan, vorgestellt.

Das Schmelzdiagramm des Systems Pyridin/Methyltrichlorsilan wurde erneut vermessen, da Busch [1] seinerzeit Abkühlkurven aufgenommen und dies aufgrund von auftretenden Unterkühlungen – die in der damals verwendeten Apparatur nicht nachweisbar waren – zu Abweichungen bei der Bestimmung der Schmelzpunkte geführt hatte. Des weiteren können mit Hilfe der Differenzthermoanalyse die Schmelzenthalpien der Reinsubstanzen und der kongruent schmelzenden Verbindungen direkt bestimmt werden.

Weiterhin werden für das System Pyridin/Methyltrichlorsilan die molare Exzeßenthalpie und für beide hier behandelten Systeme das molare Exzeßvolumen als Funktion des Molenbruchs wiedergegeben.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung der verwendeten Substanzen erfolgte wie bei Busch [1] beschrieben.

1,1,1-Trichloräthan wurde fraktioniert destilliert.

Die zur Konstruktion der Schmelzdiagramme benötigten Daten wurden mittels eines DSC (Differential Scanning Calorimeter) der Firma Mettler (DSC 30 System TA 3000) erhalten.

Es wurden die Aufwärmkurven der binären Substanzgemische in Glastiegeln aufgenommen.

In keinem der beiden hier vorgestellten Schmelzdiagramme läßt der Verlauf der Liquiduskurven auf die Existenz von inkongruent schmelzenden Additionsverbindungen schließen. Um jedoch auch aus den Kurvenverläufen nicht eindeutig erkennbare Additionsverbindungen nachzuweisen, wurden zusätzlich refraktometrische Analysen durchgeführt. Hierzu wurden die Komponenten entsprechend den möglichen Adduktverhältnissen in einer Analysenapparatur zusammengegeben und in einem Kryostaten solange abgekühlt, bis das angesetzte Gemisch vollständig fest geworden war. Die gesamte Apparatur wurde nun langsam erwärmt. Die

Analysentemperatur lag in jedem Fall etwa 2 °C unterhalb der Liquiduskurve. Anschließend wurde die flüssige Phase abgetrennt, der verbliebene Feststoff isoliert, aufgetaut, der Brechungsindex und damit die Zusammensetzung der nun flüssigen Mischung bestimmt.

Die für die Aufstellung der Siedediagramme benötigten Meßwerte wurden mit Hilfe einer Umlaufapparatur, welche Probenentnahmen aus Flüssigkeits- und Dampfstrom erlaubt, erhalten.

Die Analysen der entnommenen Proben geschahen refraktometrisch über eine zuvor für die beiden Systeme mit Hilfe von Wägungen ermittelten Eichkurve.

Die Messungen der Dichten von Substanzgemischen beider Systeme wurden mit einem Gerät der Firma Anton Paar K.G., welches nach der Biegeschwingermethode arbeitet, bei  $20 \pm 0,02$  °C durchgeführt.

Zenke [8] bestimmte experimentell  $\Delta H^e$  für das System Pyridin/Methyltrichlorsilan. Es wurden die zu mischenden Komponenten in einem adiabatischen, Feuchtigkeit ausschließenden Kalorimeter vorgelegt. Vor, während und nach Vermischung der Substanzen wurde die Temperatur als Funktion der Zeit rechnergestützt erfaßt.

Anschließend wurde dem System eine genau definierte Wärmemenge mit einer elektrischen Heizung zugeführt (was einer Eichung gleichzusetzen ist) und ebenfalls die Temperatur als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Über die Beziehung (2) ließ sich danach die mittlere molare Exzeßenthalpie  $\Delta H^e$  für den betrachteten Molenbruch berechnen.

$$\Delta H_m = Q_e \cdot \Delta T_m / \Delta T_h \quad (1)$$

$$\Delta H^e = \Delta H_m / (n_{py} + n_{si}) \quad (2)$$

( $\Delta H_m$  = mischungsbedingte Enthalpieänderung;  $Q_e$  = elektrisch zugeführte Wärmemenge;  $\Delta T_m$  = mischungsbedingte Temperaturänderung;  $\Delta T_h$  = heizungsbedingte Temperaturänderung;  $n_{py}$  = Molzahl Pyridin;  $n_{si}$  = Molzahl Methyltrichlorsilan).

Die in den Abb. 5–7 zusätzlich eingezeichneten Kurvenzüge wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme  $S$  (siehe Beziehung (4)) nach Nelder-Mead [9] erhalten, wobei für  $T_i^{ber}$  der folgende Ansatz [10], Beziehung (3), Verwendung fand.

$$T_i^{ber} = A + B \cdot (2x_a - 1) + C \cdot (2x_a - 1)^2 - B \cdot (2x_a - 1)^3 - (A + C) \cdot (2x_a - 1)^4 \quad (3)$$

( $A$ ,  $B$  und  $C$  = Variationsparameter;  $x_a$  = Molenbruch bezogen auf Pyridin;  $T_i^{ber}$  = Funktionswert an der Stelle  $x_a$ ).

$$S = \sum_i [T_i^{exp}(x_a) - T_i^{ber}(x_a)]^2 \quad (4)$$

( $S$  = Fehlerquadratsumme;  $T_i^{\text{exp}}$  = experimentell bestimmte Größe;  $T_i^{\text{ber}}$  = über Beziehung (3) berechnete Größe).

## Ergebnisse und Diskussion

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

In Abb. 1 ist die kongruent schmelzende Additionsverbindung der Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot (\text{Py})_2$  deutlich zu erkennen. Die Liquidusäste A und B sind nicht mehr zu sehen. Ähnliche Typen von Schmelzdiagrammen wurden von Libowitz [11] und Brebrick [12] gefunden und sind bei Reisman [13] zitiert. Sie treten oftmals dann auf, wenn die Komponenten A und B ein Intermediat bilden ( $\text{AB}$ ,  $\text{A}_2\text{B}$ ,  $\text{AB}_2$ , usw.), das einen höheren Schmelzpunkt aufweist als A und B. Die Erklärung hierfür ist, daß das sich bildende Intermediat innerhalb eines kleinen Bereichs etwas mehr A bzw. B einlagert. In solchen Fällen sind die Liquidusäste der Additionsverbindungen bis zu den Endpunkten der Molenbruchachse aufgeweitet.

Die Schmelzenthalpie der Verbindung  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot (\text{Py})_2$  wurde zu 58,6 [kJ/mol] ermittelt. Berechnet man die Summe der Schmelzenthalpien

für die Reinsubstanzen, so erhält man 25,8 [kJ] für 2 mol Pyridin + 1 mol Methyltrichlorsilan. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß eine relativ feste Assoziation der Komponenten stattgefunden hat.

Abb. 2 gibt das Schmelzdiagramm des Systems Pyridin/1,1,1-Trichlorethan wieder. Die DSC-Kurven für 1,1,1-Trichlorethan zeigen während des Erwärmens auf etwa  $-46,6^\circ\text{C}$  einen endothermen Vorgang, welcher auf das Auftreten von Rotationsfreiheitsgraden im Festkörper zurückzuführen ist. Die Energieaufnahme der Substanz beträgt 8,7 [kJ/mol] und ist somit deutlich höher als die Schmelzenthalpie der Verbindung, die mit 2,5 [kJ/mol] festgestellt wurde. Das Schmelzdiagramm des Systems Pyridin/1,1,1-Trichlorethan (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. Auffällig sind in diesem Diagramm die auch für Mischungen zusätzlich gefundenen Haltepunkte, welche ebenfalls auf Rotationsfreiheitsgrade des 1,1,1-Trichlorethan zurückgeführt werden. Die Intensitäten der zu-

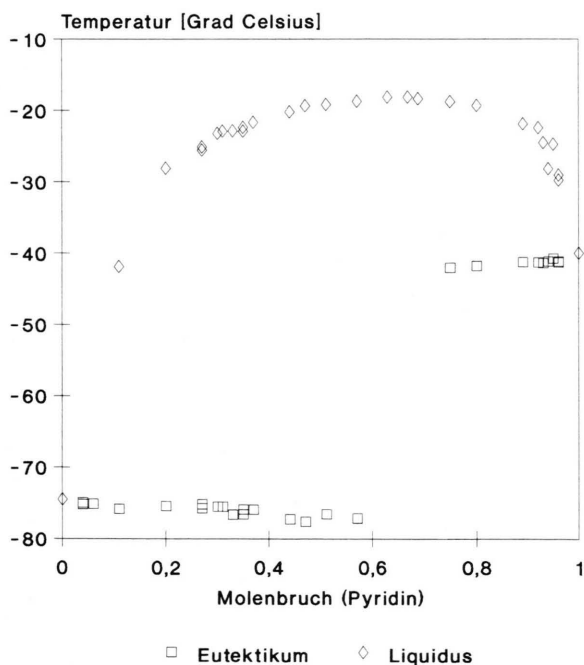


Abb. 1. Schmelzdiagramm des Systems Pyridin/Methyltrichlorsilan.

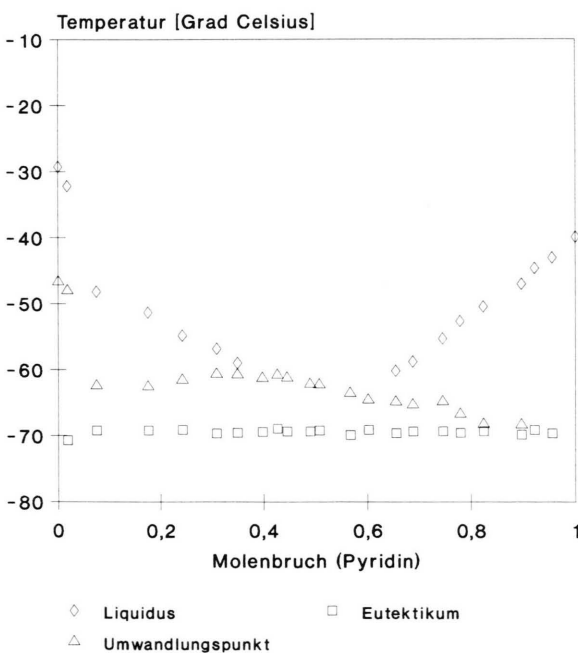


Abb. 2. Schmelzdiagramm des Systems Pyridin/1,1,1-Trichlorethan.

gehörigen endothermen Vorgänge in den DSC-Kurven nehmen mit dem Anteil an 1,1,1-Trichlorethan in den untersuchten Mischungen ab.

b) Aus den Analysen von Flüssigkeits- und Dampfstrom sowie den zugehörigen Siedetemperaturen ergeben sich die in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellten Siedediagramme. Die zusätzlich eingezeichneten Kurvenzüge spiegeln ideales Verhalten wieder. Aus den Siedediagrammen ist zu erkennen, daß beide Systeme keine großen Abweichungen vom Idealverhalten beim Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  dampfförmig aufweisen.

Vorab durchgeführte Berechnungen deuten hier darauf hin, daß das Maximum von  $\Delta G^\circ$  für das System Pyridin/Methyltrichlorsilan zum Molbruch des bei tiefen Temperaturen stabilen Adduktes ( $x = 0,66$ ) verschoben ist, während bei dem System Pyridin/1,1,1-Trichlorethan eine zum Molbruch  $x = 0,5$  symmetrische Funktion für  $\Delta G^\circ$  erhalten wird.

Eine Publikation dieser thermodynamischen Ergebnisse ist in Vorbereitung.

c) Die aus Dichtemessungen berechneten Werte der Exzeßvolumina (Abb. 5 und Abb. 6) sind für beide Systeme negativ, wobei der auftretende Effekt bei der Mischung von Pyridin mit Methyltri-

chlorsilan deutlich stärker ausfällt. Auch hier ist wiederum für das System Pyridin/Methyltrichlorsilan die Tendenz zu erkennen, daß das Maximum der Abweichung vom Idealverhalten zum Molbruch der Verbindungsbildung hin verschoben ist. Dagegen ist für Mischungen von Pyridin und 1,1,1-Trichlorethan die Symmetrie in bezug zu  $x = 0,5$  deutlich sichtbar.

d) Bei der Herstellung von Mischungen aus Pyridin und Methyltrichlorsilan entstand der Eindruck, daß sich das resultierende Substanzgemisch als Folge der Vermischung abkühlt. Genauer durchgeführte Vorversuche bestätigten dieses subjektive Empfinden. Da ein solches Verhalten den Erwartungen für die Reaktion einer Säure mit einer Base nicht entspricht – üblicherweise verlaufen diese Reaktionen exotherm – entschlossen wir uns, die Mischungsenthalpie des Systems Pyridin/Methyltrichlorsilan über den gesamten Molbruchbereich experimentell zu bestimmen. Aus den erhaltenen Daten ergibt sich das in Abb. 7 dargestellte Diagramm für die mittlere molare Exzeßenthalpie  $\Delta H^\circ$ . Trotz der durch die Hydrolyseempfindlichkeit des Silans bedingten Meßfehler zeigt sich auch hier eindeutig, daß das Maximum für  $\Delta H^\circ$  zum Molbruch der bei tiefen Temperaturen

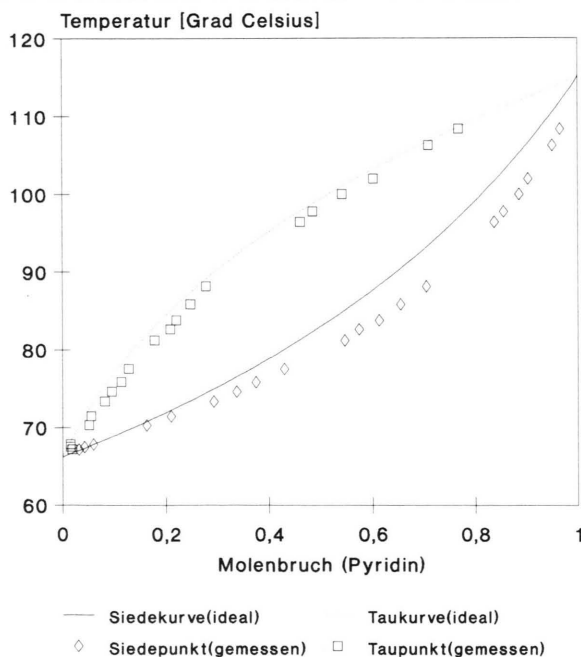


Abb. 3. Siedediagramm des Systems Pyridin/Methyltrichlorsilan.

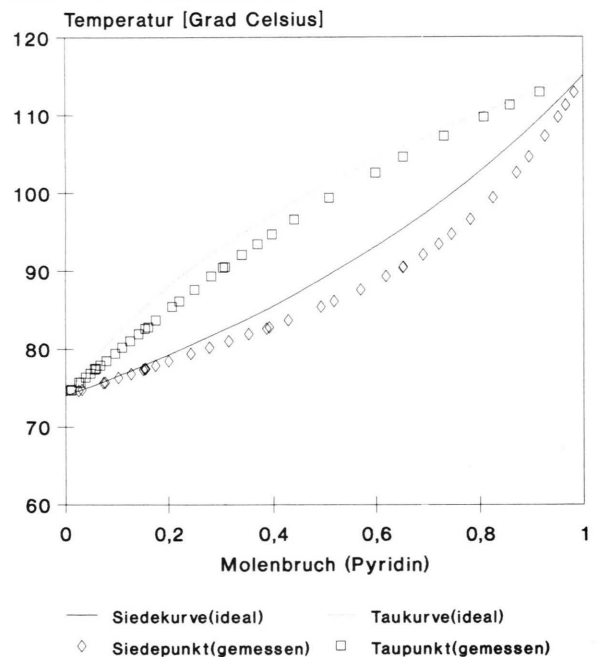


Abb. 4. Siedediagramm des Systems Pyridin/1,1,1-Trichlorethan.

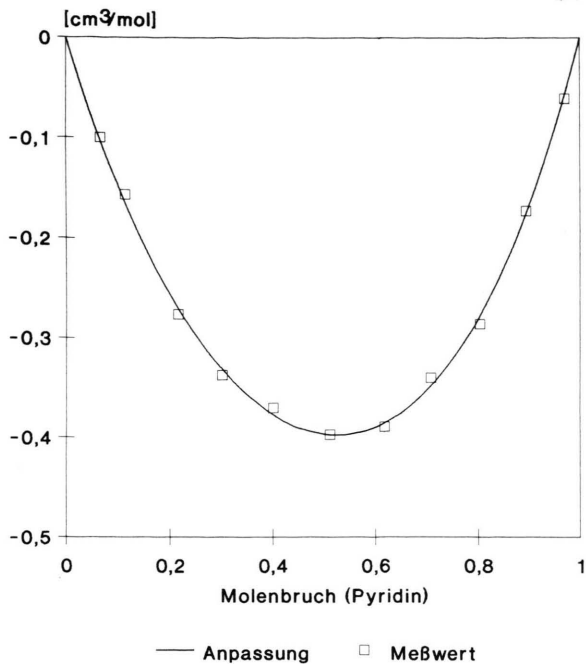


Abb. 5. Molare Exzeßvolumina für Mischungen von Pyridin mit Methyltrichlorsilan.

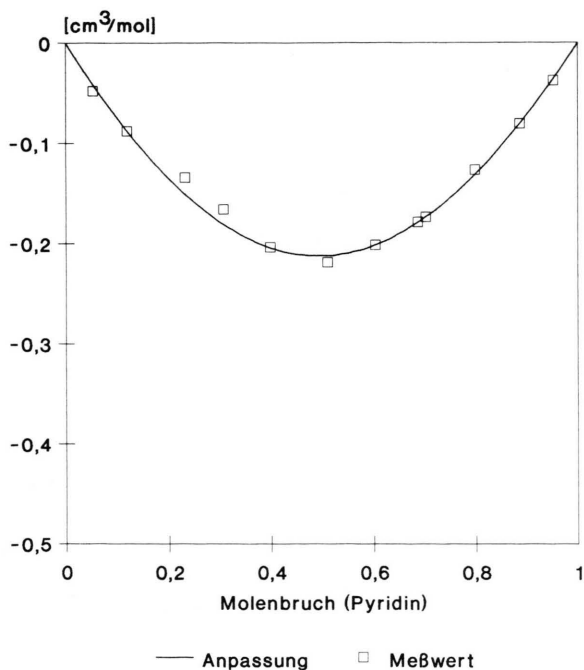


Abb. 6. Molare Exzeßvolumina für Mischungen von Pyridin mit 1,1,1-Trichlorethan.

existenten Additionsverbindung hin verschoben ist. Weiterhin bleibt zu bemerken, daß die hier bei der Mischung der Komponenten beobachteten Temperaturänderungen immer negativ waren und somit die Exzeßenthalpien stets positives Vorzeichen haben.

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß Methyltrichlorsilan in Mischung mit Pyridin auch in der flüssigen Phase deutlich stärkere Abweichungen vom Idealverhalten aufweist als seine analoge Kohlenstoffverbindung, das 1,1,1-Trichlorethan. Dies unterstützt die eingangs geschilderte Auffassung, daß Silicium in der Verbindung Methyltrichlorsilan das Zentrum einer Lewis-Säure darstellt. Weiterhin bleibt festzustellen, daß die Maxima der Exzeßfunktionen für Mischungen von Pyridin mit Methyltrichlorsilan zum Molenbruch der Verbindungsbildung hin verschoben sind und sich das Addukt sozusagen bereits bei höheren Temperaturen in der flüssigen Phase ankündigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

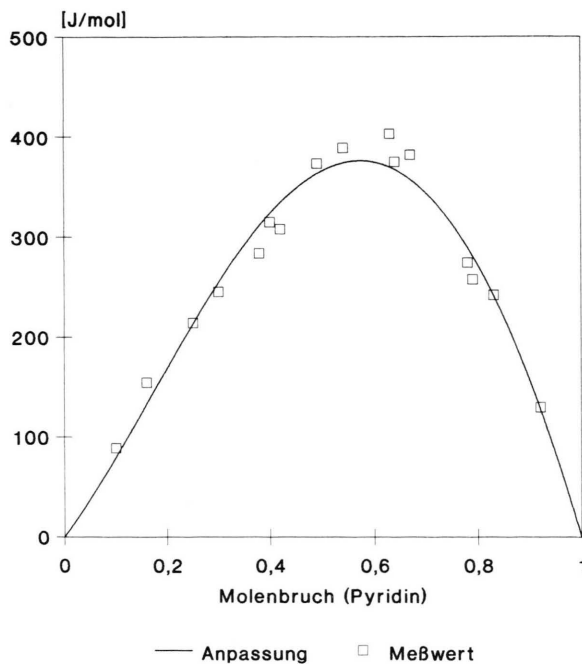


Abb. 7. Molare Exzeßenthalpien für Mischungen von Pyridin mit Methyltrichlorsilan.

- [1] K. Hensen und R. Busch, Z. Naturforsch. **37b**, 1174 (1982).
- [2] K. Hensen und J. Gaede, Z. Naturforsch. **42a**, 341 (1987).
- [3] W. Heberer, Dissertation, Frankfurt am Main (1988).
- [4] K. Hensen und M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44b**, 63 (1989).
- [5] K. Hensen und M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44a**, 1172 (1989).
- [6] K. Hensen und M. Dräbing, Z. Naturforsch. **45b**, 99 (1990).
- [7] C. M. Zengerle, priv. Mitteilung.
- [8] M. W. Zenke, Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1991).
- [9] J. A. Nelder und R. Mead, The Computer Journal **7**, 308 (1965).
- [10] Landolt-Börnstein, Neue Serie IV/2, (Einleitung).
- [11] G. G. Libowitz, Progr. Solid State Chem. **2**, 216 (1966).
- [12] R. F. Brebrick, Progr. Solid State Chem. **3**, 213 (1967).
- [13] A. Reisman, Phase Equilibria, Academic Press New York and London (1970).