

Thermodynamische Interpretation der Schmelzdiagramme binärer Systeme aus Methylchlorsilanen und Pyridazin bzw. Pyrazin

Karl Hensen und Jens Gaede

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

Z. Naturforsch. **42a**, 341–351 (1987); eingegangen am 23. Juli, 1986

Thermodynamic Interpretation of the Phase Diagrams of the Binary Systems of Chloromethylsilanes and Pyridazine respectively Pyrazine

By analyzing the cooling curves and the resulting melting point diagrams of the chloromethylsilane-pyridazine and pyrazine systems the existence of the incongruently melting addition compounds $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot \text{Pyridazine}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot (\text{Pyridazine})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \cdot (\text{Pyridazine})_2$, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot (\text{Pyrazine})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot (\text{Pyrazine})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \cdot (\text{Pyrazine})_2$ was proved. By electro-optical measurements of the turbidity point it was proved that the system $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Pyridazine exhibits a miscibility gap which intersects the liquidus curve of the amine. Based on certain approximations it was possible to fit thermodynamic functions to the experimental results to obtain the excess data of mixing of the corresponding systems. These data allow for a more profound understanding of the Lewis-acid base behaviour of the silanes and amines.

Chloromethylsilanes, Pyridazine, Pyrazine, Phase Diagrams, Addition Compounds, Thermodynamic Excess Functions

A) Experimentelle Ergebnisse

Ausgehend von den Untersuchungen von Hensen und Busch [1, 2] haben wir die Abkühlungskurven der sechs Systeme Trichlormethylsilan-Pyridazin bzw. Pyrazin, Dichlordimethylsilan-Pyridazin bzw. Pyrazin und Chlortrimethylsilan-Pyridazin bzw. Pyrazin aufgenommen und daraus die entsprechenden Phasendiagramme der Abb. 1–6 konstruiert. In diesen sind neben den Meßpunkten auch die nach dem noch später zu erläuternden Verfahren errechneten Gleichgewichtskurven eingezeichnet. Alle Diagramme weisen nur ein Eutektikum auf, d. h. die Addukte schmelzen alle inkongruent.

Da aus den Abkühlungskurven und Phasendiagrammen nicht immer eindeutig auf die Existenz oder Zusammensetzung eines Addukts geschlossen werden konnte, mußten die bei tiefer Temperatur auftretenden kristallinen Niederschläge isoliert und anhand ihres Chloridgehaltes identifiziert werden. Hierzu wurden Gemische mit einem Molenbruch x_{Si} größer als dem, welcher dem inkongruenten Schmelzpunkt des Addukts entspricht, abgekühlt und die flüssige Phase von den ausgefallenen

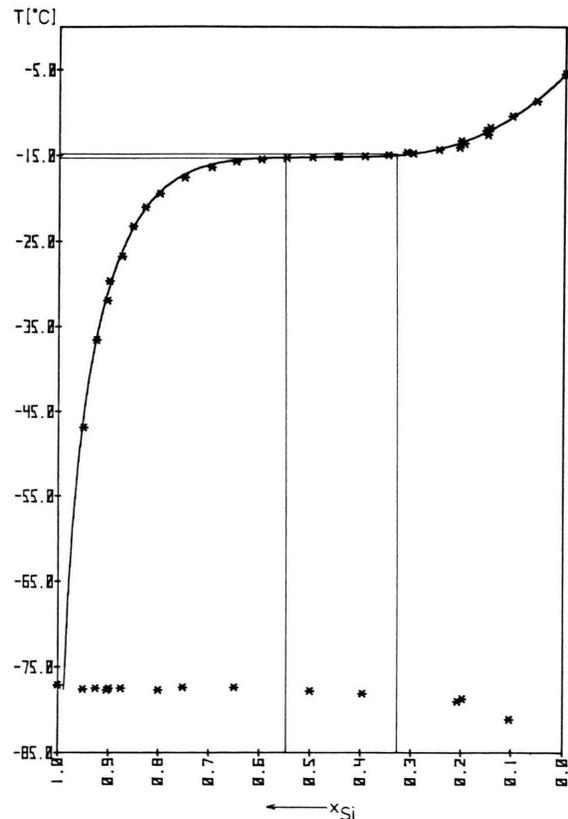


Abb. 1. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyridazin – CH_3SiCl_3 ; * = Meßwerte.

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

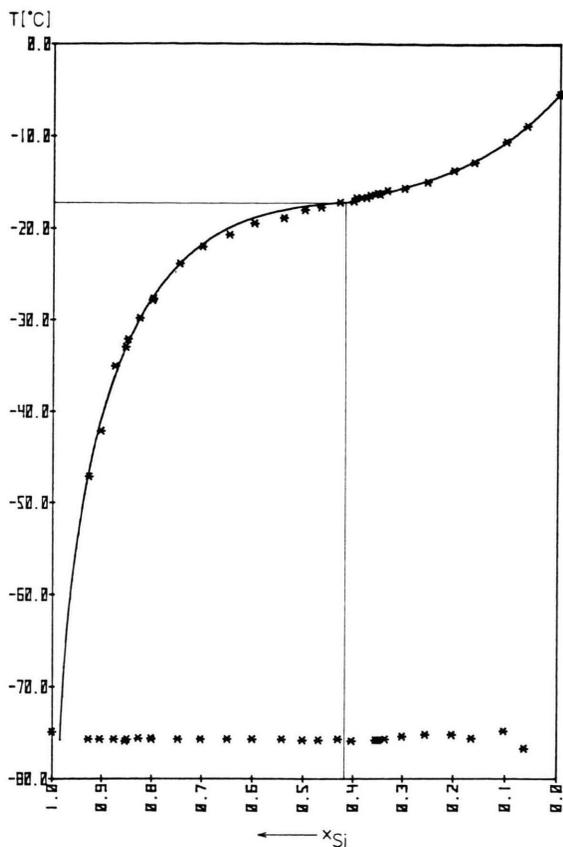


Abb. 2. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyridazin - $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$; * = Meßwerte.

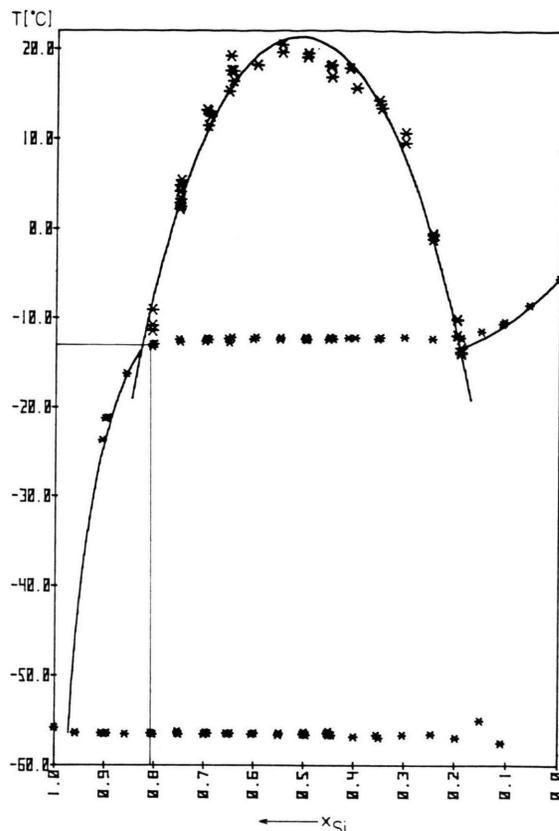


Abb. 3. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyridazin - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; * = Meßwerte.

Tab. 1. Theoretische und gefundene Chloridgehalte der Addukte zwischen Chlormethylsilanen und Pyridazin bzw. Pyrazin.

	Pyridazin		Pyrazin ge- funden
	theoretisch	gefunden	
$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	46,3% Cl	44,0% Cl	
$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	34,3% Cl		36,3% Cl
$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	33,9% Cl		
$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	24,5% Cl	22,6% Cl	24,0% Cl
$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	18,8% Cl		
$(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	13,2% Cl	11,7% Cl	15,0% Cl

Kristallen durch Absaugen getrennt. Der Chloridgehalt der Addukte wurde argentometrisch bestimmt. Wie Tab. 1 zeigt, fiel dieser Wert für Addukte mit Pyridazin als einer Komponente im Vergleich zum theoretischen Chloridgehalt generell

etwas zu niedrig aus, was sich dadurch erklären läßt, daß sich während des mehrfachen scharfen Absaugens der flüssigen Phase die Temperatur des Niederschlags nicht ganz konstant halten ließ und sich somit das ursprünglich vorliegende inkongruent schmelzende 1:1- bzw. 1:2-Addukt teilweise in eine 1:2-Verbindung bzw. festes Pyridazin und flüssiges Silan umwandeln konnte, welches dann mit abgesaugt wurde.

Tabelle 2 zeigt die charakteristischen Temperaturen und Molenbrüche der einzelnen Systeme. Die sich auf das eingesetzte Silan beziehenden Molenbrüche ließen sich anhand der Phasendiagramme, in denen auch die Koordinaten der Umwandlungspunkte eingezeichnet wurden, abschätzen. Die Abkühlungskurven des Systems Trichlormethylsilan-Pyridazin wiesen für Molenbrüche $x_{\text{Si}} < 0,34$ zwei dicht beieinander liegende Haltepunkte auf, welche auf die Bildung eines 1:2- und anschließend eines 1:1-Adduktes zurückzuführen sind. Letzteres

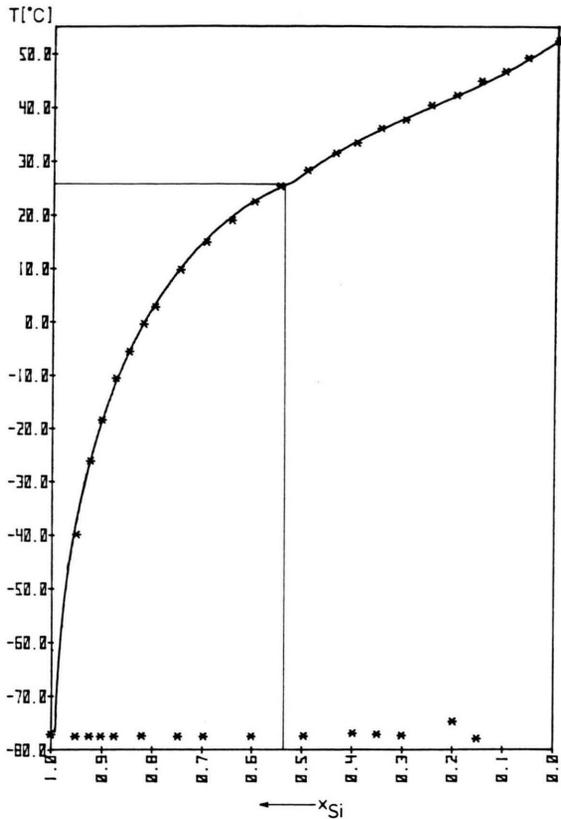


Abb. 4. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyrazin – CH_3SiCl_3 ; * = Meßwerte.

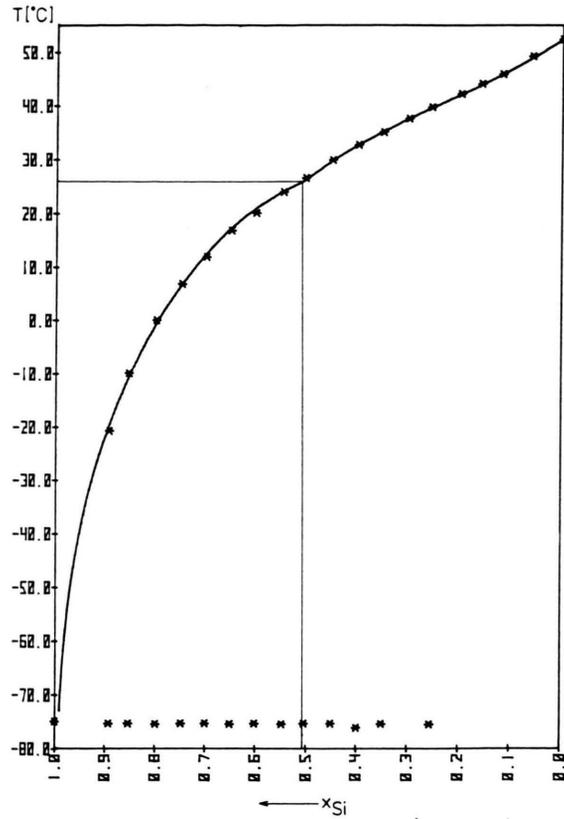


Abb. 5. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyrazin – $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$; * = Meßwerte.

Tab. 2. Charakteristische Temperaturen und Molenbrüche der sechs Schmelzdiagramme.

System	Umwandlungspunkt (inkongruenter Schmelzpunkt)				Eutektikum	
	1:1-Addukt		1:2-Addukt		x_{Si}	ϑ (°C)
	x_{Si}	ϑ (°C)	x_{Si}	ϑ (°C)		
CH_3SiCl_3 -Pyridazin	0,55	-15,28	0,33	-14,78	0,99	-77,5
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ -Pyridazin			0,42	-17,26	0,98	-75,7
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Pyridazin			0,81	-12,66	0,96	-56,5
CH_3SiCl_3 -Pyrazin			0,54	25,97	0,99	-77,5
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ -Pyrazin			0,51	25,89	0,99	-75,3
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Pyrazin			0,61	25,88	0,98	-56,3

konnte auch analytisch nachgewiesen werden (Tabelle 1). Wegen des extrem flachen Verlaufs der fest-flüssig-Gleichgewichtskurve war eine Isolierung eines 1:2-Adduktes nicht möglich; daß sich ein solches jedoch bildet, ist durchaus wahrscheinlich, da in dem von Busch [1, 2] untersuchten System

Trichlormethylsilan-Pyridin auch ein, in jenem Falle kongruent schmelzendes 1:2-Addukt gefunden wurde.

Wie das Phasendiagramm der Abb. 3 zeigt, weist das System Chlortrimethylsilan-Pyridazin eine Mischungslücke auf. Die entsprechenden Entmischungs-

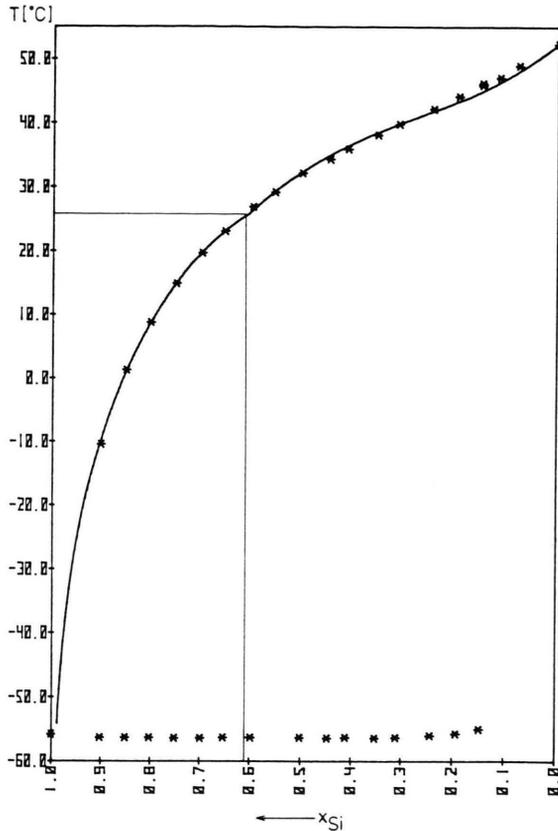


Abb. 6. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyrazin - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; * = Meßwerte.

temperaturen konnten anhand von elektrooptischen Trübungsmessungen [3] als Funktion des Molenbruchs verfolgt werden. Da die Entmischungerscheinungen außerordentlich empfindlich auf geringe Verunreinigungen reagieren [4], sind die registrierten Temperaturen mit einem Fehler von etwa 0,8 K behaftet. Bei ca. $-12,4^\circ\text{C}$ befinden sich festes Pyridazin und zwei flüssige Phasen im Gleichgewicht. Die Umwandlung des Pyridazins zum 1:2-Addukt erfolgt bei etwa $-12,66^\circ\text{C}$. Bei der Interpretation der Abkühlungskurven der Systeme mit Pyrazin als einer Komponente war zu beachten, daß dieses Amin bei etwa 26°C einer Phasenumwandlung unterliegt [5–8], welche sich auf den Abkühlungskurven durch einen Knick bemerkbar macht, der somit nicht von vornherein auf die Bildung eines Addukts hinweist. Analytisch konnte jedoch eine 1:2-Verbindungsbildung nachgewiesen werden (Tabelle 1). Da nur *ein* Haltepunkt in den Abkühlungskurven gefunden wurde, muß daher ange-

nommen werden, daß im Augenblick der beginnenden Phasenumwandlung des festen Pyrazins auch die Adduktbildung durch Aufnahme von Silan aus der flüssigen Phase einsetzt.

Die Adduktbildungen verlaufen generell offensichtlich nicht vollständig, da die Abkühlungskurven auch für Molenbrüche $x_{\text{Si}} < 0,33$ oftmals einen Knick aufweisen, welcher der Bildung eines Eutektikums zuzuschreiben ist. In Abb. 1–6 sind diese entsprechenden Meßpunkte ebenfalls eingetragen.

B) Thermodynamische Interpretation der Schmelzdiagramme

In diesem Abschnitt soll ein Modell zur Beschreibung der Schmelzgleichgewichtskurven vorgestellt werden, um durch dessen Anpassung an die experimentell gefundenen Phasendiagramme quantitative Aussagen über die Wechselwirkungen der zwei Amine mit den drei Silanen zu gewinnen. Insbesondere sind hier die Reaktionswärmen der Adduktbildung zwischen Lewis-Säure und -Base interessant, da sie einen Hinweis auf die Akzeptorstärke des Siliciumatoms in den verschiedenen substituierten Silanen liefern können. Diese Reaktionsenthalpien werden unter Zugrundelegung der folgenden Modellannahmen über eine Reihenentwicklung der mittleren molaren Exzeßfunktionen und den daraus folgenden Gleichungen für die verschiedenen Liquiduskurven bzw. die Mischungslücke abgeschätzt.

1. Entlang der Liquiduskurven kristallisieren nur die reinen Substanzen A, B, AB bzw. AB_2 aus, d. h. es treten keine Mischkristalle auf.

2. Die im Festkörper vorhandenen AB- bzw. AB_2 -Addukte, welche entlang den entsprechenden Liquiduskurven auskristallisieren, dissoziieren in der Schmelze vollständig in die Ausgangssubstanzen A und B. Diese Näherung ist als Modellannahme akzeptabel, da schon Wagner [9] und Simon [10] eine praktisch vollständige Dissoziation vieler Addukte ähnlicher Zusammensetzung in Lösung gefunden hatten.

3. Die an den Gleichgewichtsreaktionen beteiligten Molekulararten A und B verhalten sich nicht ideal.

4. Die in den Gleichungen auftretenden Schmelzenthalpien sollen temperaturunabhängig sein.

5. Eine eventuell vorliegende Assoziation der Amine in Lösung wird nicht explizit berücksichtigt.

Nach Redlich und Kister [11] kann für die molare freie Zusatzenthalpie ΔG^E einer binären Mischphase die Potenzreihe

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

angesetzt werden. Hierin sind A , B , C , empirische, von Temperatur und Druck abhängige Parameter. Die späteren Rechnungen zeigen, daß es zur zufriedenstellenden Kurvenanpassung genügt, sich auf folgende Annahmen zu beschränken: A ist linear von der Temperatur abhängig, während B konstant und die weiteren Parameter Null sind. Die Druckabhängigkeit kann ebenfalls vernachlässigt werden.

$$\Delta G^E = x_B(1 - x_B) \cdot (a + bT + B(2x_B - 1)). \quad (2)$$

Ein temperaturabhängiges Glied ist notwendig, da man "regulären Mischungen" nie, auch nicht in erster Näherung, begegnet [12] und außerdem sonst die Mischungslücke des Systems Pyridazin-(CH₃)₃SiCl nicht zufriedenstellend beschrieben werden könnte.

Aus (2) resultieren die Aktivitäten der Komponenten sowie die molare Exzeßentropie und die mittlere molare Mischungsenthalpie [13]:

$$RT \cdot \ln a_A = x_B^2(a + bT + B(4x_B - 3)) + RT \cdot \ln(1 - x_B), \quad (3)$$

$$RT \cdot \ln a_B = (1 - x_B)^2(a + bT + B(4x_B - 1)) + RT \cdot \ln x_B, \quad (4)$$

$$\Delta S^E = -x_B(1 - x_B)b, \quad (5)$$

$$\Delta H^E = x_B(1 - x_B)(a + B(2x_B - 1)). \quad (6)$$

1. Liquiduskurve von B

Mit den oben aufgeführten Näherungen ergibt sich aus der Gleichung für die nicht-ideale Schmelzkurve von B (Van't Hoff'sche Reaktionsisobare) [13]

$$\ln a_B = \frac{\Delta H_{SB}}{R} \left(\frac{1}{T_B^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

und unter Berücksichtigung von (4) die Schmelztemperatur von reinem festem B als Funktion des Molenbruchs x_B der flüssigen Mischphase, wobei noch die Abhängigkeit von den drei das nicht-ideale Verhalten repräsentierenden Parametern a , b und B zu beachten ist:

$$T = \frac{\Delta H_{SB} + (1 - x_B)^2(a + B(4x_B - 1))}{\left(\frac{\Delta H_{SB}}{T_B^0} \right) - R \ln x_B - b(1 - x_B)^2}. \quad (7)$$

ΔH_{SB} ist die nach Voraussetzung temperaturunabhängige molare Schmelzenthalpie von B und T_B^0 die Schmelztemperatur von reinem B. Beide Größen stellen keine Variationsparameter dar, weil erstere mit einem Differentialkalorimeter bestimmt werden konnte und letztere der sehr genau bekannte Schmelzpunkt von reinem B ist.

2. Liquiduskurve von AB

Berücksichtigt man, daß die Aktivität a_{AB}^s des festen AB gleich Eins ist, so lautet die van't Hoff'sche Reaktionsisobare für das Gleichgewicht



$$\frac{a_A a_B}{a_{AB}^0} = \exp \left(\frac{\Delta H_S}{R} \left(\frac{1}{T_{AB}^0} - \frac{1}{T} \right) \right). \quad (9)$$

In dieser Gleichung ist ΔH_S die „molare Schmelzenthalpie“ des Addukts AB bezogen auf das Gleichgewicht (8). Sie setzt sich zusammen aus der molaren Schmelzenthalpie ΔH_S^0 für den eigentlichen Schmelzvorgang



sowie der molaren Dissoziationsenthalpie ΔH_D^0 für den Zerfall des Addukts AB in der Schmelze:



$$\Delta H_S = \Delta H_S^0 + \Delta H_D^0. \quad (12)$$

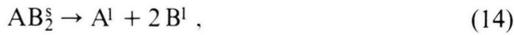
T_{AB}^0 ist die Schmelztemperatur der Verbindung AB am dystektischen Punkt. Mit (3) und (4) und unter Berücksichtigung, daß bei der dystektischen Schmelztemperatur $T_{AB}^0 x_A = x_B = 0,5$ ist, folgt aus (9)

$$T = \frac{\Delta H_S + a(1 - 2x_B + 2x_B^2) + B(6x_B - 12x_B^2 + 8x_B^3 - 1)}{\frac{\Delta H_S + 0,5(a + bT_{AB}^0)}{T_{AB}^0} - R \cdot \ln 4x_B(1 - x_B) - b(1 - 2x_B + 2x_B^2)}. \quad (13)$$

In diesem Fall ist (13) von fünf Parametern abhängig, da T_{AB}^0 wegen des inkongruenten Verhaltens des Addukts aus Pyridazin mit CH_3SiCl_3 nicht bestimmt werden kann und auch ΔH_S unbekannt ist.

3. Liquiduskurve von AB_2

Entsprechend (9) ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts



$$T = \frac{\Delta H_S + a(2 - 4x_B + 3x_B^2) + B(12x_B - 21x_B^2 + 12x_B^3 - 2)}{\frac{\Delta H_S + \frac{2}{3}(a + bT_{AB_2}^0) + \frac{2}{9}B}{T_{AB_2}^0} - R \ln \frac{27}{4} x_B^2(1 - x_B) - b(2 - 4x_B + 3x_B^2)}. \quad (16)$$

Wie (13) hängt auch (16), neben dem Molenbruch, von fünf Parametern ab, die so bestimmt werden müssen, daß sich eine optimale Anpassung der theoretischen an die experimentelle Schmelzkurve ergibt.

4. Beschreibung der Mischungslücke

Mit Hilfe des Ansatzes (2) läßt sich eine Gleichung für die isobare Koexistenzkurve der beiden flüssigen Phasen ' und '' gewinnen. Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\mu'_A = \mu''_A$ und $\mu'_B = \mu''_B$ folgt mit (3) und (4)

$$RT \cdot \ln(1 - x'_B) + x'^2_B(a + bT + B(4x'_B - 3)) = RT \cdot \ln(1 - x''_B) + x''^2_B(a + bT + B(4x''_B - 3)) \quad (17)$$

und

$$RT \cdot \ln x'_B + (1 - x'_B)^2(a + bT + B(4x'_B - 1)) = RT \cdot \ln x''_B + (1 - x''_B)^2(a + bT + B(4x''_B - 1)). \quad (18)$$

Beide Gleichungen, die bei gegebener Temperatur gleichzeitig erfüllt sein müssen, können nach T aufgelöst,

$$T = \frac{x''^2_B \cdot (a + B(4x''_B - 3)) - x'^2_B \cdot (a + B(4x'_B - 3))}{R \cdot \ln \frac{1 - x'_B}{1 - x''_B} - b(x''^2_B - x'^2_B)} \quad (19)$$

bzw.

$$T = \frac{(1 - x''_B)^2(a + B(4x''_B - 1)) - (1 - x'_B)^2(a + B(4x'_B - 1))}{R \cdot \ln \frac{x'_B}{x''_B} - b((1 - x''_B)^2 - (1 - x'_B)^2)} \quad (20)$$

und gleichgesetzt werden. Da sich das Resultat nicht nach x'_B oder x''_B auflösen läßt, muß z. B. x''_B bei gegebenem x'_B iterativ berechnet werden, was sich durch partielles Auflösen nach x''_B erreichen läßt. Mit der Abkürzung

$$\Omega = \frac{((1 - x''_B)^2(a + B(4x''_B - 1)) - (1 - x'_B)^2(a + B(4x'_B - 1))) \cdot (R \cdot \ln \{(1 - x'_B)/(1 - x''_B)\}) - b(x''^2_B - x'^2_B)}{R \cdot \ln(x'_B/x''_B) - b((1 - x''_B)^2 - (1 - x'_B)^2)}$$

folgt

$$x''_B = \sqrt{\frac{\Omega + x'^2_B(a + B(4x'_B - 3))}{a + B(4x'_B - 3)}} = f(x'_B, x'_B). \quad (21)$$

ausgedrückt als Funktion der Aktivitäten a_A und a_B :

$$\frac{a_A a_B^2}{a_A^0 a_B^2} = \exp \left(\frac{\Delta H_S}{R} \left(\frac{1}{T_{AB_2}^0} - \frac{1}{T} \right) \right). \quad (15)$$

Analog zu (12) setzt sich auch hier ΔH_S additiv aus ΔH_S^0 und der Dissoziationsenthalpie ΔH_D^0 zusammen.

Mit (3) und (4) und $x_B = 2/3$ bei der dystektischen Schmelztemperatur $T_{AB_2}^0$ folgt

Diese Gleichung, die neben den Parametern eine Funktion des vorzugebenden Molenbruchs x'_B und der gesuchten Größe x''_B ist, läßt sich über den Algorithmus nach Steffensen [14] lösen:

$$x''_{B_{n+1}} = x''_{B_n} - \frac{(f(x'_B, x''_{B_n}) - x''_{B_n})^2}{f(x'_B, f(x'_B, x''_{B_n})) - 2f(x'_B, x''_{B_n}) + x''_{B_n}} \quad (22)$$

Zusammenfassend sei der Weg zur Errechnung der Koexistenzkurve $T = T(x'_B, x''_B)$ der zwei flüssigen Phasen beschrieben:

Ausgehend von einer Parameterkombination a, b, B und einem geeigneten Startwert x''_{B_0} wird zunächst mit dem Steffensen-Verfahren (22) unter Zugrundelegung eines zu einer bestimmten Trübungstemperatur gehörenden Molenbruchs x'_B , der ja von der Einwaage der Reaktionskomponenten her bekannt ist, der der koexistierenden Phase entsprechende Molenbruch x''_B ermittelt. Diesen setzt man dann, zusammen mit x'_B , in (19) (oder auch (20)) ein und erhält dadurch die für das Phasengleichgewicht entscheidende Temperatur T , welche mit der experimentell erhaltenen Trübungstemperatur verglichen werden kann.

Der folgende Abschnitt widmet sich der rechnerischen Verarbeitung der Meßwerte (Fest- bzw. Trübungspunkte als Funktion des Molenbruchs x_B), mit dem Ziel, die experimentellen Phasendiagramme durch die entsprechenden Gln. (7), (13), (16) und (19) zu simulieren. Hierzu müssen auf geeignete Weise die fünf Parameter $a, b, B, \Delta H_S$ und T_{AB}^0 bzw. $T_{AB_2}^0$ bestimmt werden.

5. Ausgleichsrechnung

Mit Ausnahme des Systems Pyridazin- CH_3SiCl_3 , von dem man annehmen muß, daß beim Abkühlen geeigneter Mischungen intermediär ein 1:2-Addukt auftritt, ist bei allen anderen Systemen ein direkter Übergang von auskristallisiertem Amin (Substanz B) in ein 1:2-Addukt, welches bis zum eutektischen Punkt stabil ist, bei der Temperatur des inkongruenten Schmelzpunktes des Addukts zu beobachten. Das bedeutet, daß sich die Phasengrenzkurven von B und AB_2 bei der aus den Abkühlungskurven zu entnehmenden Umwandlungstemperatur T_u schneiden müssen. Mit dieser Nebenbedingung ist es möglich, einen der fünf die Kurvenverläufe beschreibenden Parameter zu eliminieren. Hierzu wäre es sicherlich am natür-

lichsten, die entsprechenden Gleichungen nach x_{B_u} aufzulösen, sie gleichzusetzen und schließlich einen der Parameter, z.B. a , aus den übrigen ($b, B, \Delta H_S, T_{AB_2}^0$), sowie der bekannten Umwandlungstemperatur T_u zu berechnen. Wegen der logarithmischen Abhängigkeit von x_B kann dieser Weg jedoch nicht eingeschlagen werden, vielmehr müssen von den ursprünglich fünf Parametern zwei durch den bei der Umwandlungstemperatur vorliegenden, unbekanntem Molenbruch x_{B_u} ersetzt werden, so daß insgesamt vier zu variierende Größen übrigbleiben. Prinzipiell könnte x_{B_u} auch dem experimentell erstellten Phasendiagrammen entnommen werden; da bei den hier vermessenen Substanzen aber kein deutlicher, dem Umwandlungspunkt zuzuordnender Knick in den Gleichgewichtskurven zu erkennen ist und sie zudem in diesem Bereich oft sehr flach verlaufen, wurde hierauf verzichtet und x_{B_u} zur Variation freigegeben (der Index B wird aus Gründen der Übersichtlichkeit fortan weggelassen).

Die Gln. (7) und (16) können nach a aufgelöst werden und müssen an der Stelle $T = T_u, x = x_u$ den gleichen Wert ergeben. Man kann sie daher gleichsetzen und das Resultat nach b auflösen. Es resultiert mit den Abkürzungen

$$P = \left\{ T_u \left[\frac{\Delta H_{SB}}{T_B^0} - R \cdot \ln x_u \right] - B(1 - x_u)^2(4x_u - 1) - \Delta H_{SB} \right\} \cdot \left\{ \frac{2T_u}{3T_{AB_2}^0} - (2 - 4x_u + 3x_u^2) \right\}$$

und

$$Q = \left\{ \Delta H_S + B(12x_u - 21x_u^2 + 12x_u^3 - 2) - T_u \left[\frac{\Delta H_S + \frac{2}{9}B}{T_{AB_2}^0} - R \cdot \ln \frac{27}{4} x_u^2(1 - x_u) \right] \right\} (1 - x_u)^2$$

der Parameter b zu

$$b = \frac{P - Q}{(1 - x_u)^2 T_u \cdot \frac{2}{3} \left(\frac{T_u}{T_{AB_2}^0} - 1 \right)} \quad (23)$$

Ausgehend von einem Parametersatz $x_u, B, \Delta H_S, T_{AB_2}^0$ kann jetzt über (23) b errechnet und daraus mit der nach a aufgelösten Gl. (7) (oder (16)), in der

$T = T_u$ und $x = x_u$ gesetzt wurde, die Größe a bestimmt werden. Anschließend findet man mit Hilfe von (7) und (16) und im Falle der Mischungslücke zusätzlich mit (19) die zu den verschiedenen eingestellten Molenbrüchen gehörenden theoretischen Gleichgewichtstemperaturen, um diese dann mit den experimentell gefundenen zu vergleichen. Bei dem System Pyridazin- CH_3SiCl_3 jedoch müssen die fünf Parameter a , b , B , ΔH_S und T_{AB}^0 variiert werden, da hier die Kurvenäste von B und AB durch ein Stück der Liquiduskurve AB_2 unterbrochen sind und es wegen deren Kürze nicht sinnvoll ist, sie den Meßwerten anzupassen.

Da die experimentell bestimmten Festpunkte bzw. Trübungspunkte T_i^{exp} unterschiedlich genau sind, müssen sie mit entsprechendem Gewicht in die Rechnung eingehen. Die beste Parameterkombination erhält man daher durch Aufsuchen des Minimums der Funktion

$$F(x_{B_u}, B, \Delta H_S, T_{AB_2}^0) = \sum_{i=1}^n \frac{(T_{(x_{B_i})}^{\text{ber}} - T_i^{\text{exp}})^2}{\sigma_T^2 + \left(\frac{dT}{dx_B}\right)_{x_B=x_{B_i}}^2 \sigma_{x_B}^2} \quad (24)$$

In ihr ist σ_T der Fehler in der gemessenen Temperatur (ca. 0,3 K bis 0,8 K) und σ_{x_B} die Ungenauigkeit des eingestellten Molenbruchs x_B (ca. 0.001) [3]. Wie oben erläutert, hängt (24) bei dem System Pyridazin- CH_3SiCl_3 von fünf Parametern ab, und $T_{AB_2}^0$ muß durch T_{AB}^0 ersetzt werden. Die in (24) zu berechnende Temperatur T^{ber} sowie die Ableitung nach dem Molenbruch x_B ergeben sich aus den drei das Schmelzgleichgewicht beschreibenden Gln. (7), (13) und (16). Da die Mischungslücke des Systems Pyridazin- $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in etwa symmetrisch verläuft, wurde die nur als untergeordneter Wichtungsfaktor in (24) eingehende erste Ableitung der Entmischungskurve über die einfache Gleichung

$$T = \frac{a(1-2x)}{R \cdot \ln \frac{1-x}{x} - b(1-2x)}, \quad (25)$$

die bequem nach x differenziert werden kann, bestimmt [12].

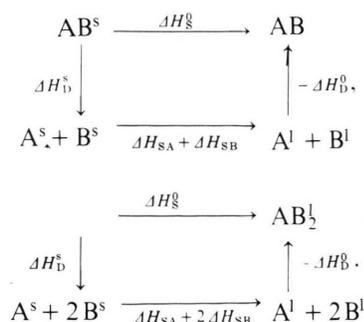
Hierzu wurden in einem vorgelagerten Anpassungsverfahren die beiden Konstanten a und b , die natürlich *nur* in (25) Anwendung finden dürfen, berechnet:

$$a = 6274 \text{ J/mol} \quad \text{und} \quad b = -4,64 \text{ J/(mol K)}.$$

Es sind nun alle Gleichungen bekannt, um die drei das nicht-ideale Verhalten beschreibenden Parameter a , b , und B sowie die Schmelzwärmen und dystektischen Schmelztemperaturen der Addukte aufgrund einer Kurvenanpassung zu ermitteln. Das Minimum der mehrdimensionalen Funktion (24) konnte über das Nelder-Mead-Verfahren [15], [16] mit den von Nelder und Mead vorgeschlagenen Konstanten $\alpha = 1$ (α = Reflektionskoeffizient), $\beta = 0,5$ (β = Kontraktionskoeffizient) und $\gamma = 2$ (γ = Expansionskoeffizient) gefunden werden.

6. Zur näherungsweise Berechnung der Dissoziationsenthalpie der Addukte

Gemäß (12) ist die Dissoziationsenthalpie ΔH_D^0 für die Reaktionen $\text{AB}^1 \rightarrow \text{A}^1 + \text{B}^1$ bzw. $\text{AB}_2^1 \rightarrow \text{A}^1 + 2 \text{B}^1$ implizit in dem jeweiligen Parameter ΔH_S enthalten und kann in dieser Näherungsstufe nicht der Form der Schmelzkurven entnommen werden. Um dennoch zu einer Aussage über die Dissoziationsenthalpie zu kommen, deren negativ genommener Wert die eigentlich interessierende Reaktionsenthalpie zwischen Silan und Amin darstellt, können die folgenden Kreisprozesse für die Addukte AB bzw. AB_2 herangezogen werden:



Setzt man näherungsweise die Dissoziationsenthalpien ΔH_D^s und ΔH_D^0 in den koexistierenden Phasen gleich, eine Annahme, die auch schon von Piekelný [17] verwendet wurde, so läßt sich die Schmelzwärme ΔH_S^0 für die jeweiligen Prozesse durch

$$\Delta H_S^0 = \Delta H_{SA} + \Delta H_{SB} \quad (26)$$

bzw. für das 1:2-Addukt durch

$$\Delta H_S^0 = \Delta H_{SA} + 2 \Delta H_{SB} \quad (27)$$

ausdrücken.

Mit (12) folgt dann die molare Dissoziationsenthalpie ΔH_D^0 sowie die bei der Bildung der Addukte im flüssigen Zustand auftretende molare Reaktionsenthalpie ΔH_R (= negativ genommene Dissoziationsenthalpie), die bei der Vielzahl der ihr nun innewohnenden Näherungen sicher nur einen die einzelnen Systeme klassifizierenden Charakter haben kann:

$$\Delta H_D^0 = -\Delta H_R = \Delta H_S - \Delta H_{SA} - \Delta H_{SB} \quad (28)$$

für den Prozeß



$$\Delta H_D^0 = -\Delta H_R = \Delta H_S - \Delta H_{SA} - 2\Delta H_{SB} \quad (30)$$

für die Reaktion



Die zur Berechnung von (28) und (30) notwendigen Schmelzenthalpien ΔH_{SA} bzw. ΔH_{SB} der Silane bzw. Amine wurden mit einem Differential Scanning Calorimeter (DSC 7) der Firma Perkin-Elmer bestimmt:

$$\Delta H_{SA}(\text{CH}_3\text{SiCl}_3) = 8,21 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{SA}((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2) = 8,10 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{SA}((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}) = 7,47 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{SB}(\text{Pyridazin}) = 9,54 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{SB}(\text{Pyrazin}) = 13,50 \text{ kJ/mol}.$$

7. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3 zeigt die durch Minimierung von (24) erhaltenen Werte der Anpassungsparameter $a, b, B, \Delta H_S$ und T^0 . Dabei beziehen sich die Schmelzenthalpie ΔH_S und die Schmelztemperatur T^0 am (experimentell nicht zu erreichenden) dystektischen Punkt für das System Pyridazin- CH_3SiCl_3 auf das 1:1-Addukt (vgl. (11)), in allen anderen Fällen auf die inkongruent schmelzende Verbindung AB_2 (siehe (14)). Die mit diesen Parametern nach (7), (13), (16) und (19) errechneten Gleichgewichtskurven sind in den Abb. 1–6 wiedergegeben. Die ebenfalls in Tab. 3 aufgeführten Reaktionsenthalpien ΔH_R wurden nach (28) bzw. (30), die Maximalwerte der Exzeßenthalpie ΔH_{\max}^E bzw. Exzeßentropie ΔS_{\max}^E durch Differentiation von (5) bzw. (6) nach dem Molenbruch berechnet. Es muß mit einem Fehler dieser Größen von etwa 10–15% gerechnet werden [3].

Bei dem nun folgenden Vergleich der für die sechs verschiedenen Systeme erhaltenen thermodynamischen Kenngrößen, muß man sich immer die zum Teil drastischen Näherungen vor Augen halten, die zu ihrer Berechnung verwandt wurden. So war insbesondere die wahrscheinlich vorliegende Assoziation der Amine sowie der möglicherweise unvollständige Zerfall der Addukte in Lösung nur implizit, anhand der die Aktivitäten der Komponenten A und B beschreibenden Parameter a, b und B (Gln. (3) und (4)), zu erfassen.

Tab. 3. Thermodynamische Daten der sechs vermessenen Systeme.

		System					
		Pyridazin/ CH_3SiCl_3	Pyridazin/ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	Pyridazin/ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Pyrazin/ CH_3SiCl_3	Pyrazin/ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	Pyrazin/ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
a	[kJ/mol]	-5,66	3,59	6,67	5,27	10,5	11,1
b	[kJ/(mol K)]	38,3	-1,13	-6,03	-11,7	-31,0	-29,0
B	[kJ/mol]	0,334	0,653	-0,926	1,10	1,43	1,46
ΔH_S	[kJ/mol]	20,7	30,2	11,4	28,5	22,4	26,2
T^0	[°C]	-15,27	-17,16	-12,43	29,11	29,08	31,24
x_{B_u}			0,591	0,183	0,475	0,492	0,396
ΔH_R	[kJ/mol]	-2,92	-2,98	15,1	6,62	12,7	8,18
ΔH_{\max}^E	[kJ/mol]	-1,41	0,91	1,67	1,33	2,63	2,79
ΔS_{\max}^E	[J/(mol K)]	-9,63	0,28	1,51	2,93	7,74	7,24

Die molare Reaktionsenthalpie ΔH_R steigt generell mit zunehmendem Alkylgehalt des Silans an. Eine Ausnahme bildet das System Pyrazin- $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, bei dem auch eine relativ schlechte Kurvenanpassung (Abb. 6) festgestellt werden kann. Bei dem Vergleich der Werte $-2,92$ und $-2,98$ kJ/mol ist zu berücksichtigen, daß diese sich auf Addukte unterschiedlicher Stöchiometrie beziehen. Setzt man, ausgehend von dem 1:2-Addukt ((Pyridazin) $_2$ - $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$), im Rahmen der üblichen problematischen Vorstellungen, die Bindungsenthalpie einer AB-Bindung mit etwa $-1,5$ kJ/mol an, so zeigt der nun mögliche direkte Vergleich mit dem 1:1-Addukt die oben beschriebene Tendenz in den Reaktionsenthalpien an. Entsprechend seiner geringeren Basizität im Vergleich zum Pyridazin, wiesen die Addukte mit Pyrazin ausschließlich positive Reaktionsenthalpien auf. Interessant ist auch der Verlauf der Mischungswärme ΔH_{max}^E : Während sie bei dem System Pyridazin- CH_3SiCl_3 noch negativ ist, liegen ansonsten nur endotherme Mischungen vor. Man kann dieses Verhalten mit der zum Aufbrechen der Assoziate zwischen den Amin-Molekülen notwendigen Energie (Assoziationswärme) erklären, die aufgebracht werden muß, wenn eine andere Flüssigkeit (Silan) mit den Lewis-Basen gemischt wird. Nur im Falle des Systems Pyridazin- CH_3SiCl_3 findet offenbar eine erhebliche Adduktbildung in der flüssigen Phase statt, was sich in dem negativen Wert der Mischungswärme ΔH_{max}^E niederschlägt: Die oben erwähnte, positiv zu zählende Assoziationswärme des Pyridazins wird durch die bei der teilweisen Bildung der Addukte freiwerdende (negative) Reaktionswärme überkompensiert. Dies bedeutet natürlich gleichzeitig, daß der Dissoziationsgrad der Addukte, entgegen der ursprünglichen Annahme, keineswegs Eins ist, sondern sich möglicherweise sogar 1:1- und 1:2-Addukte in der Schmelze befinden. Beim Vergleich der beiden Tabellenteile kommt wieder die geringere Basizität des Pyrazins in der molaren Exzeßenthalpie zum Ausdruck.

Schließlich gibt auch die Exzeßentropie einen Anhaltspunkt für Adduktbildungstendenzen in der Schmelze. So beträgt sie für das System Pyridazin- CH_3SiCl_3 $-9,63$ J/(mol K), d. h. ihr Absolutwert

übertrifft sogar den Maximalwert der idealen (positiven) Mischungsentropie von $5,78$ J/(mol K) ($\Delta S_{\text{id}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$). Hier ist also die gesamte Mischungsentropie $\Delta S = \Delta S_{\text{id}} + \Delta S^E$, bis auf die Bereiche $x_{\text{Si}} = 0$ bis $0,03$ und $x_{\text{Si}} = 0,97$ bis 1 , negativ, was wieder auf eine Adduktbildung in der Flüssigkeit hinweist. Ein ähnlich gelagerter Fall liegt bei Mischungen aus Alkylaminen und Wasser vor, bei denen der Ordnungszustand durch Bildung starker Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Komponenten vergrößert wird [18].

Im Gegensatz dazu ergeben sich die Exzeßentropien der Systeme Pyrazin- $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und Pyrazin- $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu etwa $7,5$ J/(mol K), so daß die gesamte Mischungsentropie die ideale um das Doppelte übertrifft. Auch dieser Fall ist bei dem System Methanol-Cyclohexan schon beobachtet worden [19]. Hier verursacht die Kettenassoziation der Molekeln im reinen Methanol auf Grund von Wasserstoffbrücken einen höheren Ordnungszustand, der beim Mischen mit Cyclohexan mehr oder weniger aufgehoben wird und so die hohe Zusatzmischungsentropie bedingt. Ähnliche Verhältnisse liegen wohl auch beim Pyrazin vor.

Insgesamt ist festzustellen, daß sich die unterschiedliche Akzeptorstärke der Chlormethylsilane sowie die verschiedene Basizität von Pyrazin und Pyridazin auch in den errechneten Exzeßgrößen sowie den näherungsweise bestimmten Reaktionsenthalpien ausdrücken. Grundsätzlich ist es also möglich, aus der Form der Schmelzkurven weitergehende Informationen über die Lewis-acidität der Silane und mögliche Assoziationen der Amine zu erhalten. Wegen der vielen in diesem Modell enthaltenen Näherungen soll aber in weiteren Arbeiten versucht werden, Dissoziationsgrade über unabhängige Methoden, beispielsweise mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu gewinnen. Ebenso sollen mit einem Differential Scanning Calorimeter (DSC) die Schmelzenthalpien der Addukte, trotz der Komplikationen durch Dissoziation und inkongruentem Schmelzen, abgeschätzt werden, um so die Anzahl der Variationsparameter zu verringern. Andererseits kann dann die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Modellgrößen berücksichtigt werden.

- [1] K. Hensen u. R. Busch, Z. Naturforsch. **37b**, 1174 (1982).
- [2] R. Busch, Dissertation, Frankfurt am Main 1981.
- [3] J. Gaede, Dissertation, Frankfurt am Main 1985.
- [4] F. Becker, M. Kiefer, P. Rhensius, A. Spoerner u. A. Steiger, Z. Phys. Chem. **112**, 139 (1978).
- [5] V. Schettino, G. Sbrana u. R. Righini, Chem. Phys. Lett. **13**, 284 (1972).
- [6] G. Sbrana, V. Schettino u. R. Righini, J. Chem. Phys. **59**, 2441 (1973).
- [7] R. K. Boyd, J. Comper u. G. Ferguson, Can. J. Chem. **57**, 3056 (1979).
- [8] S. K. Ghoshal, S. K. Sarkar u. G. S. Kastha, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **91**, 1 (1983).
- [9] B. Wagner, Dissertation, Frankfurt am Main 1973.
- [10] F. Simon, Dissertation, Frankfurt am Main 1976.
- [11] O. Redlich u. A. T. Kister, Ind. Engn. Chem. **40**, 345 (1948).
- [12] R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956.
- [13] G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1972.
- [14] G. Jordan-Engeln u. F. Reutter, Numerische Mathematik für Ingenieure, Bibliographisches Institut, Mannheim 1973.
- [15] J. A. Nelder u. R. Mead, The Computer Journal **7**, 308 (1965).
- [16] U. Hoffmann u. H. Hoffmann, Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1972.
- [17] U. Piekilny, Dissertation, Frankfurt am Main 1978.
- [18] F. Kohler, Monatsh. Chem. **82**, 913 (1951).
- [19] S. E. Wood, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1963 (1946).