

Eine Auswertmethode für DSC-Kurven binärer Gemische sowie die Phasendiagramme einiger Methylchlorsilane mit Lutidin

Karl Hensen und Michael Dräbing

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

Z. Naturforsch. **44a**, 1172–1176 (1989); received September 18, 1989

A New Evaluation of DSC-curves of Binary Mixtures and the Phase Diagrams of Some Methylchlorosilanes with Lutidine

A new evaluation of DSC-curves of binary mixtures is given. By analyzing the phase diagrams of methyltrichlorosilane and dimethyldichlorosilane with some lutidines the existence of the incongruently melting addition compounds $\text{MeSiCl}_3 \cdot (2.3\text{-Lutidine})_2$, $\text{MeSiCl}_3 \cdot 2.3\text{-Lutidine}$, $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.4\text{-Lutidine}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.3\text{-Lutidine})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.5\text{-Lutidine})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2.5\text{-Lutidine}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.6\text{-Lutidine})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2.6\text{-Lutidine}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (3.4\text{-Lutidine})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 3.4\text{-Lutidine}$, $(\text{Me}_2\text{SiCl}_2)_2 \cdot 3.4\text{-Lutidine}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (3.5\text{-Lutidine})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 3.5\text{-Lutidine}$, and the congruently melting compound $\text{MeSiCl}_3 \cdot (3.4\text{-Lutidine})_2$ was proven.

Key words: DSC-Curves, Melting Point, Phase Diagrams, Addition Compounds, Methylchlorosilanes, Lutidine

Einleitung

Mit der Aufnahme von Schmelzdiagrammen gelang der Nachweis der Existenz von zumindest bei tiefen Temperaturen stabilen Addukten von Methylhalogensilanen mit organischen Stickstoffbasen wie Pyridin¹⁾, Pyrazin, Pyridazin²⁾, Picolin³⁾, sowie Lutidin^{4,5)}. Dabei handelt es sich in der Regel um kongruent bzw. inkongruent schmelzende 1:1- oder 1:2-Addukte. Über den Kurvenverlauf kann auf eine zumindest teilweise Dissoziation der Addukte im geschmolzenen Zustand geschlossen werden.

Zur Aufnahme der Schmelzkurven hat sich die Differentialthermoanalyse als Standardmethode durchgesetzt. Die Auswertung der DSC-Kurven binärer Substanzgemische erfolgt dabei nach dem Maximum bzw. nach dem Schnittpunkt der an den abfallenden Kurvenast am Ende des DSC-Peaks⁵⁻⁸⁾ angelegten Tangente mit der Basislinie. Beide Auswertmethoden zeigen jedoch eine starke Abhängigkeit von der Einwaage und der Heizrate. Im folgenden wird eine Auswertung für DSC-Kurven binärer Gemische vorgestellt, mit der die Temperatur der Liquiduskurven weitgehend substanzmengen- und heizratenunabhängig ermittelt werden kann. Weiterhin werden die

Schmelzdiagramme der Systeme MeSiCl_3 mit 2.3- und 3.4-Lutidin, sowie Me_2SiCl_2 mit 2.3-, 2.5-, 2.6-, 3.4- und 3.5-Lutidin beschrieben.

Experimenteller Teil

Die Aufwärmkurven der Methyltrichlor- bzw. Dimethyldichlorsilan/Lutidin-Systeme wurden mit einer DSC 30 der Firma METTLER in Glastiegeln aufgenommen und daraus die Phasendiagramme der Abb. 3 bis 9 konstruiert. Für die Temperatureauswertung von Reinsubstanzen liefert die Bestimmung der Onsettemperatur gute Ergebnisse. Zur Auswertung des DSC-Peaks der Liquiduskurve von binären Gemischen ist diese Methode jedoch ungeeignet, da der Schmelzpeak der Liquiduskurve oftmals bereits am Eutektikum beginnt und das Anlegen einer Tangente zur Bestimmung der Onsettemperatur zwangsläufig zu falschen Ergebnissen führen muß. Zur Auswertung der DSC-Kurven der binären Silan-Lutidin-Gemische wurde eine weitgehend einwaagen- und heizratenunabhängige Temperatureauswertmethode entwickelt, bei der eine „extrapolierte Onsettemperatur“ ermittelt wird. Dazu wurden die Schmelzkurven mehrerer hochreiner Substanzen aufgenommen und der „Onsetpunkt“ sowie die Wärmeleistung und die DSC-Ofentemperatur am Peakmaximum bestimmt. Anschließend ist das Verhältnis zwischen der Heiz-

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

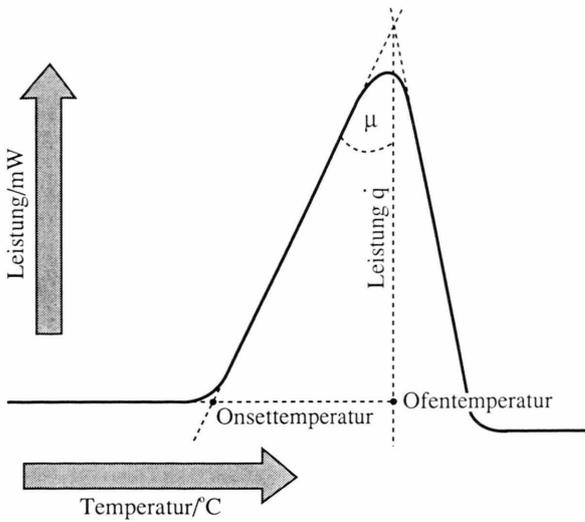


Abb. 1. DSC-Peak einer Reinsubstanz; Bestimmung der relevanten Größen zur Berechnung der Größe Ω .

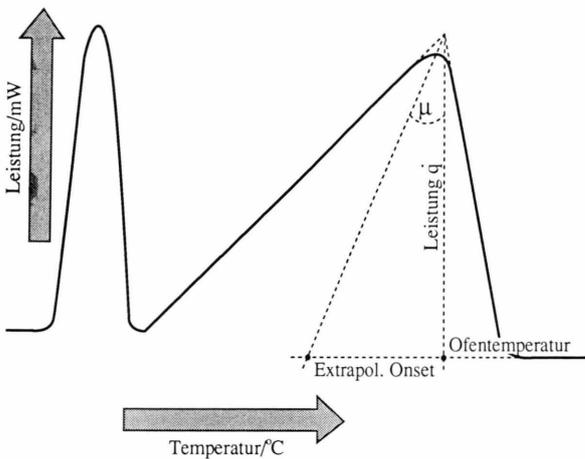


Abb. 2. DSC-Peak eines binären Gemisches; Bestimmung der extrapolierten Onsettemperatur $T_{\text{extrapol. Onset}}$.

leistung und der Temperaturdifferenz von DSC-Ofentemperatur ($T_{\text{DSC-Ofen}}$) und der Onsettemperatur (T_{Onset}) (Abb. 1) nach der Gleichung

$$\cot \mu = \Omega = \frac{\dot{q}}{T_{\text{(DSC-Ofen)}} - T_{\text{(Onset)}}} \quad (1)$$

ermittelt worden. Für die in Standardaluminiumtiegel vermessenen Substanzen Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , Pyrazin, D_2O , 2.6-Lutidin und Pyridin errechnete sich dabei ein Wert für das Verhältnis Ω von $6,8 \pm 1,1$ [mW/°C]. Die Gültigkeit dieses Wertes

konnte auch für Messungen in Glastiegeln gezeigt werden. Mit diesem Wert wurden die Schmelztemperaturen der Liquiduskurven für die in den Abb. 3 bis 9 dargestellten Schmelzdiagramme ausgewertet. Analog zur Auswertung der Reinsubstanzen wurde die Heizrate und die DSC-Ofentemperatur $T_{\text{(DSC-Ofen)}}$ am Peakmaximum ermittelt (Abb. 2) und nach

$$T_{\text{(extrapol. Onset)}} = T_{\text{(DSC-Ofen)}} - \frac{\dot{q}}{\Omega} \quad (2)$$

der extrapolierte Onsetpunkt bestimmt ($T_{\text{(extrapol. Onset)}}$). Zur graphischen Ermittlung des Peakmaximums, der Auswertung der Peakhöhe und der Temperatur am Peakmaximum, sowie der Berechnung der „extrapolierten Onsettemperatur“ wurde ein Computerprogramm entwickelt, mit dem darüber hinaus auch die Bestimmung der Onsettemperatur für Reinsubstanzen sowie der Schmelzenthalpien durch numerische Integration möglich ist. Als Schmelztemperatur des Eutektikums wurde der Onsetpunkt des eutektischen Schmelzpeaks ermittelt.

Die Schmelzwärmen der Reinsubstanzen und der in dieser Arbeit beschriebenen inkongruent schmelzenden Verbindungen wurden durch einfache Integration über die Fläche des DSC-Schmelzpeaks errechnet. Da inkongruent schmelzende Verbindungen keinen definierten Schmelzpunkt und damit auch keinen scharfen Schmelzpeak besitzen, muß bei der Bestimmung der Schmelzenthalpie auch der Schmelzpeak des Eutektikums in die Berechnung einbezogen werden. Dazu wird über den gesamten Kurvenverlauf der DSC-Aufnahme eines binären Gemisches integriert. Über den Molenbruch kann man sich das Verhältnis der beiden Komponenten und damit den Überschuß einer der beiden Komponenten für eine, vorher mittels Analyse bestimmten Verbindung berechnen. Da die Schmelzenthalpien der reinen Komponenten bekannt sind, kann man die Enthalpie berechnen, die zum Schmelzen dieses Überschusses nötig ist und diese dann von der Gesamtschmelzenthalpie abziehen. Der Rest stellt näherungsweise die Schmelzenthalpie der inkongruent schmelzenden Verbindung dar (Tabelle 1).

Da aus den Kurvenverläufen der Schmelzdiagramme nicht immer eindeutig auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden konnte, wurden für die Systeme der Abb. 3 bis 9 Chloridanalysen durchgeführt. Dazu wurden die Komponenten der in Tab. 2 aufgeführten Substanzen mit den angegebenen Molenbrüchen in einer Analysenapparatur zusammengegeben, mit fl. Stickstoff eingefroren, jeweils auf die in

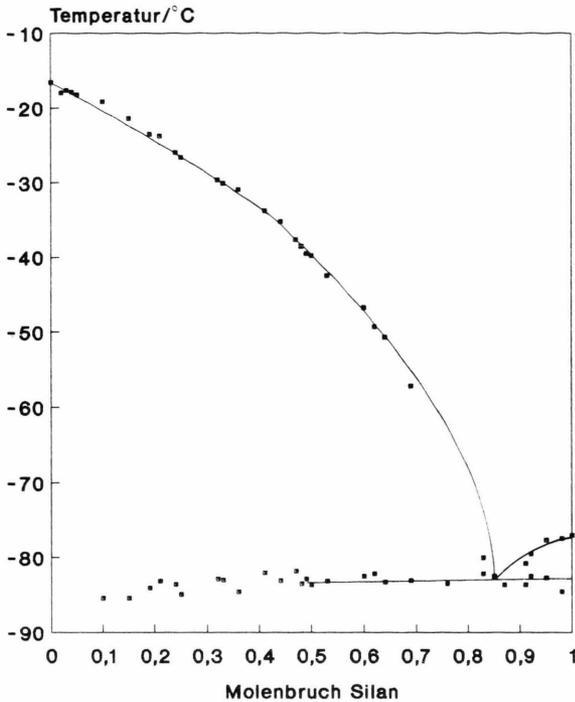


Abb. 3. Phasendiagramm des Systems Methyltrichlorsilan/2,3-Lutidin.

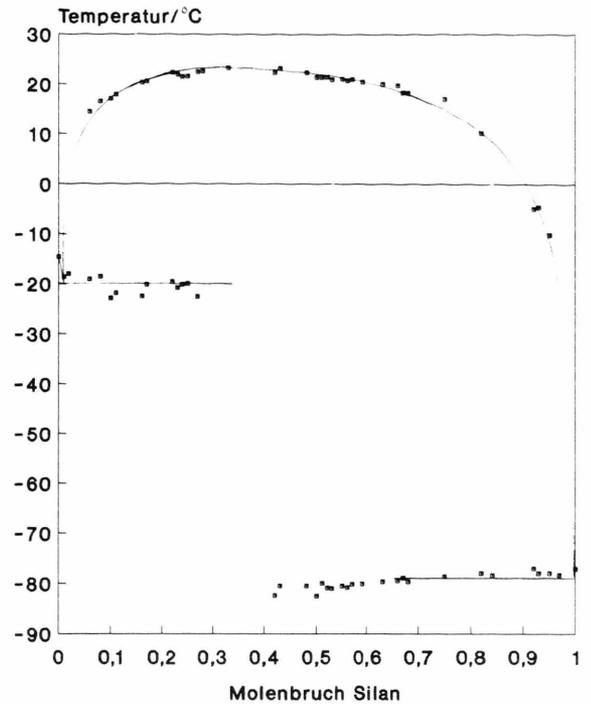


Abb. 4. Phasendiagramm des Systems Methyltrichlorsilan/3,4-Lutidin.

Tab. 1. Schmelzenthalpien der Lutidine, sowie der ermittelten Verbindungen.

Substanz	Schmelzenthalpie [kJ/mol]
2,3-Lutidin	11,85
2,4-Lutidin	7,81
2,5-Lutidin	13,06
2,6-Lutidin	12,45
3,4-Lutidin	12,14
3,5-Lutidin	12,59
Me ₂ SiCl ₃ · (2,3-Lutidin) ₂	35,12
Me ₂ SiCl ₂ · 2,4-Lutidin ⁵⁾	5,59
Me ₂ SiCl ₂ · 2,5-Lutidin	16,95
Me ₂ SiCl ₂ · (2,5-Lutidin) ₂	22,69
Me ₂ SiCl ₂ · 2,6-Lutidin	5,99
Me ₂ SiCl ₂ · (2,6-Lutidin) ₂	23,80
Me ₂ SiCl ₂ · 3,5-Lutidin	11,49
Me ₂ SiCl ₂ · (3,5-Lutidin) ₂	28,59
MeSiCl ₃ · (2,3-Lutidin) ₂	28,40
MeSiCl ₃ · 2,4-Lutidin ⁴⁾	16,80
MeSiCl ₃ · (2,5-Lutidin) ₂ ⁴⁾	31,40
MeSiCl ₃ · (2,6-Lutidin) ₂ ⁴⁾	30,30
(MeSiCl ₃) ₂ · 3,4-Lutidin	31,43
MeSiCl ₃ · (3,4-Lutidin) ₂	66,79
(MeSiCl ₃) ₂ · 3,4-Lutidin ⁴⁾	29,32
MeSiCl ₃ · (3,5-Lutidin) ₂ ⁴⁾	75,10

Tab. 2. Theoretische (a) und gefundene (b) Analysenwerte für die angegebenen Verbindungen, die Molenbrüche der Silankomponenten in den zur Darstellung der Verbindungen angesetzten Mischungen (c), sowie die Isolationstemperaturen der Feststoffe (d). Inkongruent (i) und kongruent (k) schmelzende Verbindung.

	a [%]	b [%]	c	d [°C]
MeSiCl ₃ · (2,3-Lutidin) ₂	29,2	26,8	0,49	-55,0 (i)
MeSiCl ₃ · 2,3-Lutidin	41,4	46,0	0,65	-70,0 (i)
MeSiCl ₃ · (3,4-Lutidin) ₂	29,2	32,9	0,59	18,0 (k)
(MeSiCl ₃) ₂ · 3,4-Lutidin	52,2	49,5	0,82	-8,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · (2,3-Lutidin) ₂	20,7	23,7	0,50	-69,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · (2,5-Lutidin) ₂	20,6	18,6	0,42	-43,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · 2,5-Lutidin	30,0	33,4	0,59	-78,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · (2,6-Lutidin) ₂	20,7	19,1	0,36	-40,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · 2,6-Lutidin	30,0	29,0	0,61	-70,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · (3,4-Lutidin) ₂	20,7	21,9	0,38	-36,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · 3,4-Lutidin	30,0	30,1	0,54	-58,0 (i)
(Me ₂ SiCl ₂) ₂ · 3,4-Lutidin	38,8	38,0	0,71	-76,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · (3,5-Lutidin) ₂	20,7	17,8	0,45	-46,0 (i)
Me ₂ SiCl ₂ · 3,5-Lutidin	30,0	28,8	0,62	-70,0 (i)

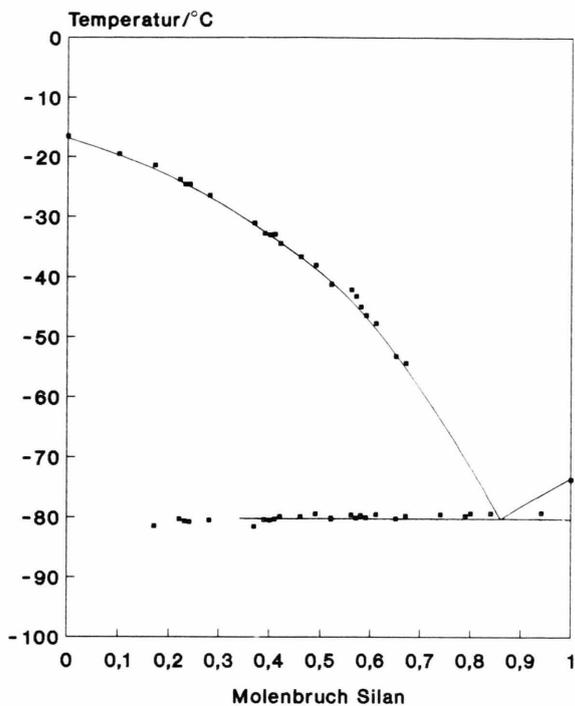


Abb. 5. Phasendiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/2,3-Lutidin.

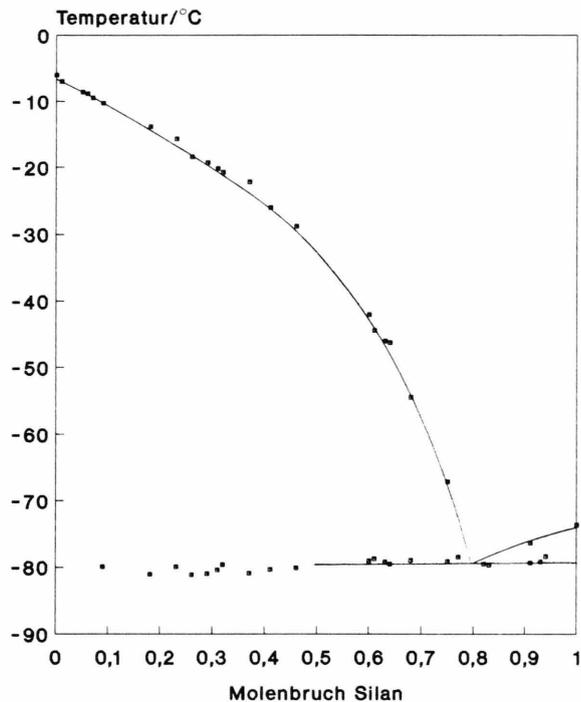


Abb. 7. Phasendiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/2,6-Lutidin.

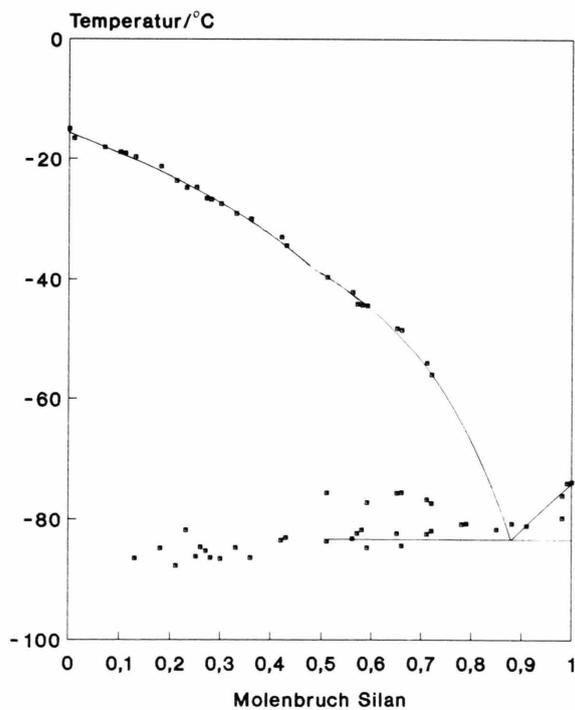


Abb. 6. Phasendiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/2,5-Lutidin.

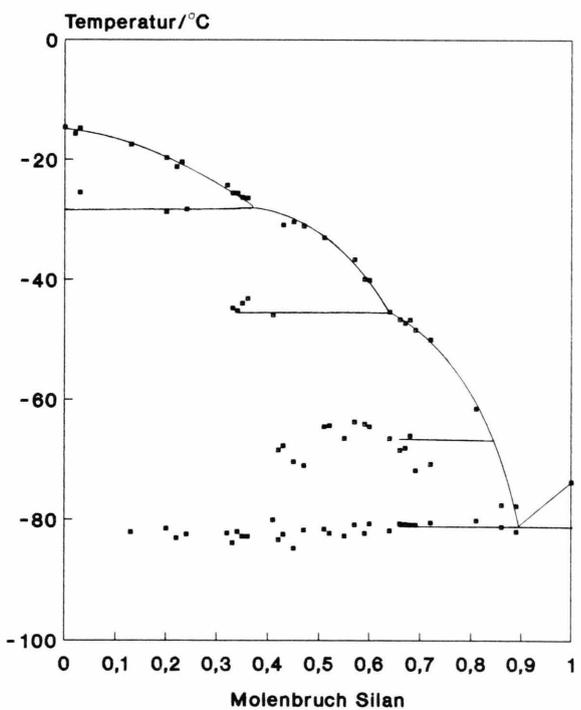


Abb. 8. Phasendiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/3,4-Lutidin.

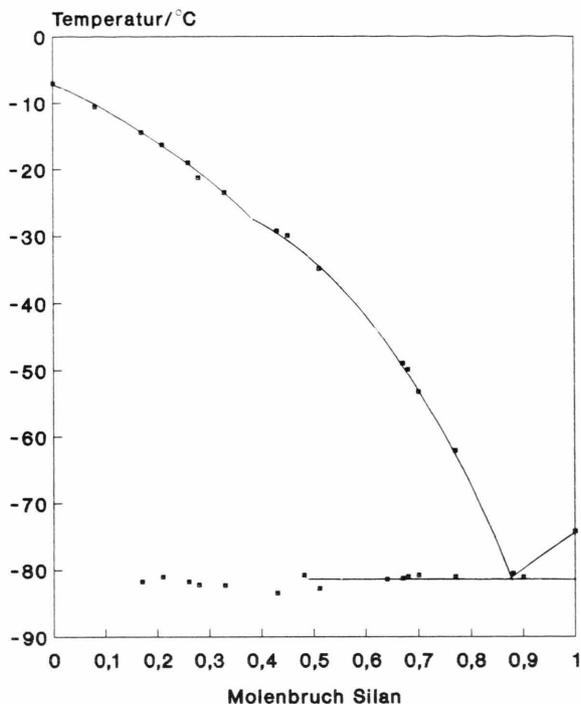


Abb. 9. Phasendiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/3.5-Lutidin.

Tab. 2 angegebene Temperatur erwärmt und die flüssige Phase abgesaugt. Der verbleibende Feststoff wurde geschmolzen und der Chloridgehalt argentometrisch bestimmt (Tabelle 2). Trotz den zum Teil größeren Abweichungen vom theoretischen Chloridgehalt konnte die Zusammensetzung der Addukte eindeutig identifiziert werden.

Die Reinigung der verwendeten Substanzen erfolgte im Fall der Methylchlorsilane durch Destillation über Chinolin, sowie der Lutidine durch Destillation über Calciumhydrid.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Systeme MeSiCl_3 mit 2.3- und 3.4-Lutidin, sowie Me_2SiCl_2 mit 2.3-, 2.5-, 2.6-, 3.4- und 3.5-Lutidin wurden die Aufwärmkurven mit einer DSC 30 der Firma Mettler in Glastiegeln aufgenommen, mit der

beschriebenen Auswertmethode ausgewertet und daraus die Phasendiagramme der Abb. 3 bis 9 konstruiert.

Mit Ausnahme des Schmelzdiagramms in Abb. 4, welches eine kongruent schmelzende 1:2-Verbindung ($\text{MeSiCl}_3 \cdot (3.4\text{-Lutidin})_2$) aufweist, zeigen die Analysenwerte bei den übrigen aufgeführten Diagrammen inkongruent schmelzende 1:2-Addukte der Zusammensetzung $\text{MeSiCl}_3 \cdot (2.3\text{-Lutidin})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.3\text{-Lutidin})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.5\text{-Lutidin})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (2.6\text{-Lutidin})_2$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (3.4\text{-Lutidin})_2$ und $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (3.5\text{-Lutidin})_2$. Durch Chloridanalysen von in der Nähe der eutektischen Temperatur isolierten Feststoffen (Tab. 2) konnten neben diesen inkongruent schmelzenden 1:2-Verbindungen für die Systeme nach Abb. 6 bis 9 auch inkongruent schmelzende 1:1-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{MeSiCl}_3 \cdot 2.3\text{-Lutidin}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2.3\text{-Lutidin}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2.5\text{-Lutidin}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2.6\text{-Lutidin}$, $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 3.4\text{-Lutidin}$ und $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot 3.5\text{-Lutidin}$ nachgewiesen werden. Das Diagramm des Systems Me_2SiCl_2 mit 2.5-Lutidin (Abb. 6) zeigt dabei im Molenbruchbereich $0,5 < x_{\text{Si}} < 0,8$ eine Umwandlung im Festkörper der 1:1-Verbindung.

Analog zu dem Phasendiagramm des Systems MeSiCl_3 mit 3.5-Lutidin⁴⁾ konnte für das System MeSiCl_3 mit 3.4-Lutidin die Existenz einer inkongruent schmelzenden 2:1-Verbindung der Zusammensetzung $(\text{MeSiCl}_3)_2 \cdot 3.4\text{-Lutidin}$ nachgewiesen werden. Eine diesem Verbindungstyp analoge Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{SiCl}_2)_2 \cdot 3.4\text{-Lutidin}$ zeigt auch das Phasendiagramm in Abbildung 8. Das hier dargestellte Diagramm ist das erste Beispiel in der Reihe der aus Methylhalogensilanen/Pyridinohomologen bestehenden Systeme, bei dem drei inkongruent schmelzende Addukte nachgewiesen sind.

Die Vielzahl der gefundenen Addukte zeigt, daß es in den Systemen dieser Substanzklasse nicht ausreicht, lediglich die Phasendiagramme zu ermitteln. Obwohl der Kurvenverlauf oft auf ein „einfaches“ eutektisches Gemisch der eingesetzten Substanzen deutet, lassen sich dennoch mittels Chloridanalyse eine ganze Reihe von Addukten nachweisen.

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

[1] K. Hensen u. R. Busch, Z. Naturforsch. **37b**, 1174 (1982).
 [2] K. Hensen u. J. Gaede, Z. Naturforsch. **42a**, 341 (1987).
 [3] W. Heberer, Dissertation Frankfurt am Main (1988).
 [4] K. Hensen u. M. Dräbing, Z. Naturforsch. **44b**, 63 (1989).
 [5] K. Hensen u. M. Dräbing, Z. Naturforsch. eingereicht.

[6] M. A. Macip, Mater. Chem. and Phys. **8**, 259 (1983).
 [7] G. Bruzzone, Thermochim. Acta **96**(2), 239 (1985).
 [8] M. A. Berchiesi, A. Cingolani, u. G. Berchiesi, J. Chem. Eng. Data Vol. **17**(1), 61 (1972).