

Phasendiagramme und Exzeßvolumina der Systeme $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{Pyridin}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2/\text{Pyridin}$

Phase Diagrams and Excess Volumes of the Systems $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{Pyridine}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2/\text{Pyridine}$

Michael W. Zenke**, Karl Hensen*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 412–416 (1994); eingegangen am 20. September 1993

Phase Diagrams, Pyridine, Dimethyldichlorosilane, 2,2-Dichloropropane, Excess Volumes

The isobaric melting and boiling diagrams for the systems: dimethyldichlorosilane/pyridine and 2,2-dichloropropane/pyridine are reproduced. The existence of the incongruently melting addition compounds $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot (\text{Pyridine})_2$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2]_3 \cdot \text{Pyridine}$ could be proved. Some measurements of the molar volume of mixtures of pyridine and dimethyldichlorosilane, and pyridine and 2,2-dichloropropane are reported. For both systems the molar excess volume has been calculated as a function of the mole fractions.

Einleitung

Additionsverbindungen, welche bei der Umsetzung von Siliciumhalogeniden mit organischen Stickstoffbasen – wie Pyridin – unter zumeist starker Wäremeentwicklung [1–3] entstehen, sind schon seit längerer Zeit bekannt. Kalorimetrische Studien der Reaktion von SiCl_4 mit stickstoffhaltigen Lewisbasen, in Hexan als Lösungsmittel, ergaben Werte für die Bildungsenthalpien der kristallinen Addukte $\text{SiCl}_4 \cdot \text{A}_2$ (A = Amin oder stickstoffhaltige Lewisbase) von ca. 120 kJ/mol [1, 2]. Da diese Bildungsenthalpien jedoch unbekannte Anteile der Kristallisationsenthalpie enthalten, ist ein Rückschluß auf die Akzeptorstärken der Silane schlecht möglich.

Im Gegensatz zu SiCl_4 führt die direkte Vereinigung der Methylchlorsilane mit Pyridin nicht zu bei Raumtemperatur stabilen Addukten.

Bei tieferen Temperaturen konnte Busch [4] – durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen – jedoch die Existenz einer kongruent schmelzenden Additionsverbindung $\text{MeSiCl}_3 \cdot (\text{Py})_2$ (Me = Methyl; Py = Pyridin) nachweisen. Dieses Ergebnis wurde in einer neueren Arbeit von Hensen und

Zenke [5], in deren Fortsetzung auch diese Publikation zu sehen ist, bestätigt. Weiterhin lassen die von Busch [4] durchgeführten Messungen darauf schließen, daß im Schmelzdiagramm des Systems $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Pyridin}$ ein inkongruent schmelzendes Addukt gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt.

Mehrere kongruent und inkongruent schmelzende Addukte der Methylchlorsilane mit anderen Lewisbasen – Picolinen, Lutidinen, Pyridazin und Pyrazin – konnten in den folgenden Jahren nachgewiesen werden [6–11]. Fraglich ist jedoch nach wie vor, welcher Anteil den spezifischen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen bei der Adduktbildung zukommt, bzw. wie groß der Anteil sterischer und anderer Faktoren beim Aufbau des Gitters im Festkörper ist. Um einen tieferen Einblick in die Art der für die Verbindungsbildung verantwortlichen Wechselwirkungen zu erhalten, bietet es sich daher an, einige der thermodynamischen Exzeßgrößen (ΔG^e , ΔS^e und ΔH^e ; e = exzeß) von flüssigen Mischungen der Methylchlorsilane mit Pyridin und von Mischungen der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen (1,1,1-Trichlorethan, 2,2-Dichlorpropan und *tert*-Butylchlorid) mit Pyridin als Funktion des Molenbruchs – ausgehend von den Phasendiagrammen – zu ermitteln und die Ergebnisse zu vergleichen.

Sollte der Vergleich der thermodynamischen Exzeßgrößen zeigen, daß keine deutlichen quantitativen Unterschiede auftreten, so wird die Auffassung gestützt, daß einerseits für die Adduktbil-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

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

dung überwiegend Kristallisationseffekte entscheidend sind und andererseits der den Methylchlorsilanen zugeschriebene Lewis-Säure-Charakter nur geringfügig ausgeprägt ist. Weiterhin ist bei einem Vergleich interessant, ob sich Effekte wie die Aduktbildung bei tiefen Temperaturen bereits in der flüssigen Mischung ankündigen, wofür die Lagen der Maxima der Exzeßfunktionen Indizien wären. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen [12] an flüssigen Mischungen von tertiären Aminen mit Methylhalogensilanen konnten bislang keine Anhaltspunkte dafür gefunden werden, daß bereits in der flüssigen Phase eine teilweise Assoziation der Komponenten stattfindet.

In der vorliegenden Arbeit werden die Schmelz- und Siedediagramme sowie einige Messungen der mittleren Molvolumina von ausgesuchten Mischungen der Systeme, bestehend aus Dimethyldichlorsilan und Pyridin bzw. 2,2-Dichlorpropan und Pyridin, vorgestellt.

Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/Pyridin wurde aus den bereits in [5] geschilderten Gründen erneut vermessen.

Weiterhin wird für beide hier behandelten Systeme das mittlere molare Exzeßvolumen als Funktion des Molenbruchs wiedergegeben.

Experimenteller Teil

Die Reinigung der verwendeten Substanzen erfolgte wie bei Busch [4] beschrieben.

2,2-Dichlorpropan 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.

Um auch aus den Kurvenverläufen nicht eindeutig erkennbare inkongruent schmelzende Additionsverbindungen nachweisen zu können, wurden zusätzlich 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 Endtemperatur lag in jedem Fall unterhalb der Liquiduskurve und oberhalb der eutektischen Temperatur. Hiernach wurde die flüssige Phase abgetrennt und der ver-

bliebene Feststoff isoliert. Dieser wurde anschließend aufgetaut und analysiert.

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 erfolgten refraktometrisch über zuvor für die beiden Systeme mit Hilfe von Wägungen ermittelte Eichkurven.

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. Mit Hilfe von Gleichung (1) [13] konnte dann das mittlere molare Exzeßvolumen der untersuchten Mischungen berechnet werden.

(1)

$$\Delta V_{\text{exp}}^e = \{[x \cdot M_A + (1-x) \cdot M_B] / d - x \cdot M_A / d_A - (1-x) \cdot M_B / d_B\}$$

(M_A bzw. M_B = Molmasse von A bzw. B; d_A bzw. d_B = Dichte von A bzw. B; x = Molenbruch; d = Dichte der untersuchten Mischung)

Die in den Abb. 5 und 6 zusätzlich eingezeichneten Kurvenzüge wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme S (siehe Beziehung (3)) erhalten. Hierzu wurden die in Gl. (2) [14] (Reihenentwicklung für ΔV_{iber}^e) enthaltenen Variationsparameter A , B und C – unabhängig voneinander variiert [15].

(2)

$$\Delta V_{\text{iber}}^e = A + B \cdot (2x_A - 1) + C \cdot (2x_A - 1)^2 - B \cdot (2x_A - 1)^3 - (A + C) \cdot (2x_A - 1)^4$$

(A , B und C = Variationsparameter; x_A = Molenbruch bezogen auf Pyridin; ΔV_{iber}^e = Funktionswert an der Stelle x_A ; i = lfd. Nr. des Meßwertes).

(3)

$$S = \sum_i [\Delta V_{\text{exp}}^e(x_A) - \Delta V_{\text{iber}}^e(x_A)]^2$$

Ergebnisse und Diskussion

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

Das von Busch [4] vorgeschlagene, inkongruent schmelzende Addukt der Zusammensetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot (\text{Py})_2$ kann ausgehend von dem hier vorgestellten Schmelzdiagramm (Abb. 1) zunächst nicht direkt bestätigt werden, da in den DSC-Meßkurven auch für Molenbrüche größer 0,66 Haltepunkte auftreten, die dem Aufschmelzen des eutektischen Gemisches zugeordnet werden können. Auch der Liquidus-A-Ast (A = Pyridin) liefert

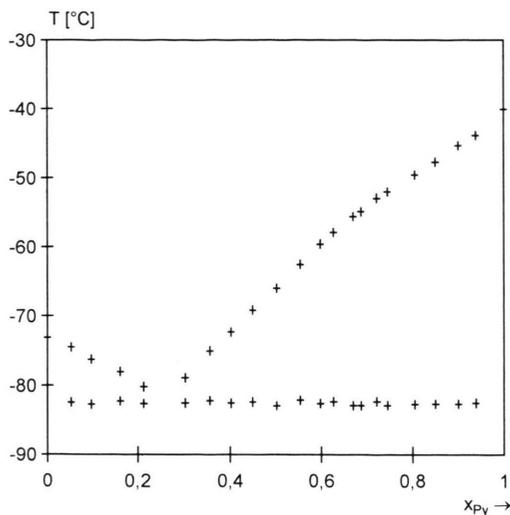


Abb. 1. Schmelzdiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/Pyridin.

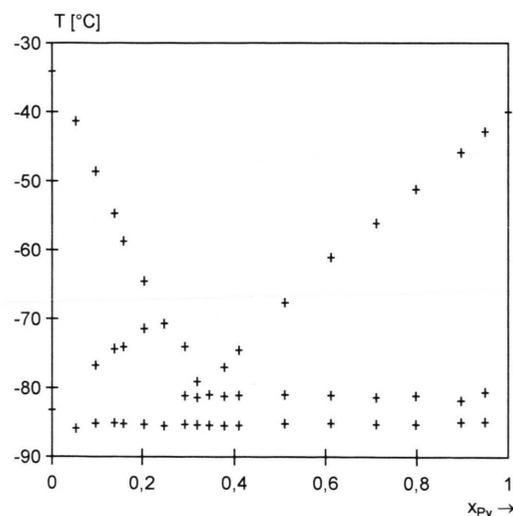


Abb. 2. Schmelzdiagramm des Systems 2,2-Dichlorpropan/Pyridin.

diesbezüglich keine Hinweise (sprunghafte Änderung der Steigung zwischen $x = 0,66$ und x_e ; $x_e =$ Molenbruch der der eutektischen Zusammensetzung entspricht). Das System verhält sich also ausgehend von Abb. 1 einfach eutektisch.

Die Analyse – durchgeführt wie oben beschrieben – beweist jedoch eindeutig die Existenz der oben erwähnten inkongruent schmelzenden Additionsverbindung. Da aber in den DSC-Meßkurven

keine Haltepunkte für den Übergang $A_2B_{(s)} \rightarrow A_{(s)} +$ Schmelze gefunden wurden, wird – wie in früheren Arbeiten [6–12] – die Bildung von Einschlussverbindungen angenommen. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Umwandlungsenthalpie des Adduktes zu gering ist, um sich von anderen thermischen Effekten sichtbar abzuheben.

Weitere inkongruent schmelzende Additionsverbindungen konnten mittels durchgeführter Analysen nicht nachgewiesen werden. Aus den oben genannten Gründen ist das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/Pyridin (Abb. 1) vom Typ $A-A_2B_{(i)}-B$ ($i =$ inkongruent).

Das Schmelzdiagramm des Systems 2,2-Dichlorpropan/Pyridin (Abb. 2) zeigt, daß erst für Molenbrüche größer 0,25 eutektische Gemische vorliegen. Hingegen treten zwischen $x = 0$ und $x = 0,25$ weitere Haltepunkte in den DSC-Meßkurven auf. Sie können dem Übergang $AB_{3(s)} \rightarrow B_{(s)} +$ Schmelze zugeordnet werden. Im fraglichem Molenbruchbereich (zwischen $x = 0,25$ und x_e) ist weiterhin ein Knick in der Liquidskurve des B-Astes ($B = \text{Me}_2\text{CCl}_2$) zu erkennen. Sachverhalte, welche auf die Existenz einer inkongruent schmelzenden Additionsverbindung der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{CCl}_2)_3 \cdot \text{Py}$ schließen lassen. Diese Schlußfolgerung konnte analytisch bestätigt werden.

Interessant ist weiterhin das Schmelzverhalten der Reinsubstanz 2,2-Dichlorpropan. Beim Erwärmen zeigen die DSC-Meßkurven ein endothermes Ereignis bei einer Temperatur von $-83,3^\circ\text{C}$, welches auf das Freiwerden von Rotationen im Festkörper zurückgeführt wird. Die Energieaufnahme der Verbindung ist an diesem Punkt mit *ca.* $7,59 \text{ kJ/mol}$ deutlich höher, als ihre Schmelzenthalpie, welche mit $2,45 \text{ kJ/mol}$ bei einer Temperatur von $-34,1^\circ\text{C}$ bestimmt wurde. Diese Befunde, in bezug auf die Temperatur bei der die Festkörperumwandlung des 2,2-Dichlorpropans stattfindet, decken sich mit den Resultaten NMR-spektroskopischer Untersuchungen von Stejskal und Mitarbeitern [16].

Dem Schmelzdiagramm Abb. 2 ist weiterhin zu entnehmen, daß der Umwandlungspunkt des Me_2CCl_2 nach Mischung mit Pyridin um etwa $2,2^\circ\text{C}$ erniedrigt wird, dann aber, im Gegensatz zu Mischungen von 1,1,1-Trichlorethan mit Pyridin [5], über den gesamten Molenbruchbereich bei konstanter Temperatur stattfindet. Die Intensitäten der dem Umwandlungspunkt zugeordneten

endothermen Ereignisse nehmen mit dem Anteil an Me_2CCl_2 in den untersuchten Mischungen ab.

Zu den beiden hier gezeigten Schmelzdiagrammen bleibt abschließend zu bemerken, daß sich die Liquidus-A-Äste auffällig ähneln. Man kann daraus – ausgehend von Beziehung (4) – den Schluß ziehen, daß zumindest in erster Näherung die Aktivität von Pyridin in der flüssigen Phase für beide Systeme gleich ist.

$$\ln a_A = \Delta H_A^s / R \cdot (1/T_A - 1/T) \quad (4)$$

(a_A = Aktivität von Pyridin; ΔH_A^s = Schmelzenthalpie von Pyridin; R = Gaskonstante; T_A = Schmelzpunkt von Pyridin; T = Schmelzpunkt der untersuchten Mischung)

b) Aus den Analysen von Flüssigkeits- und Dampfstrom sowie den zugehörigen Siedetemperaturen ergeben sich die in Abb. 3 und 4 dargestellten Siedediagramme. Auffallend ist die große Ähnlichkeit beider Siedelinsen, was zum einen auf die fast identischen Siedepunkte von Me_2SiCl_2 ($70,4^\circ\text{C}$) bzw. Me_2CCl_2 ($69,6^\circ\text{C}$) und zum anderen auf das vergleichbare p-T-Verhalten dieser Reinsubstanzen zurückzuführen ist.

Es wäre jedoch zu erwarten gewesen, daß größere Unterschiede erkennbar werden, wenn die Wechselwirkungen von Me_2SiCl_2 mit Pyridin eine andere Qualität aufweisen als die von Me_2CCl_2 mit Pyridin. Eine Publikation der thermodynamischen Ergebnisse ist in Vorbereitung.

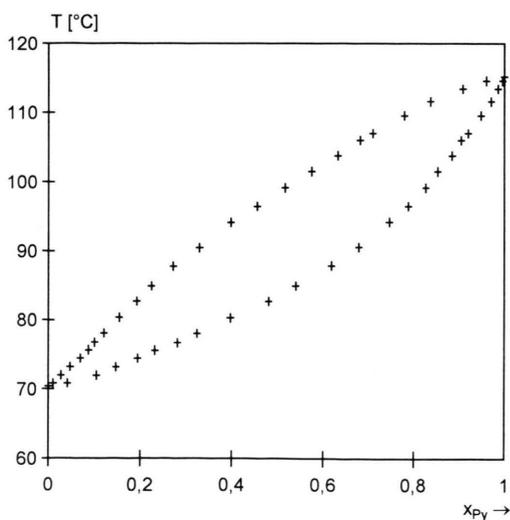


Abb. 3. Siedediagramm des Systems Dimethyldichlorsilan/Pyridin.

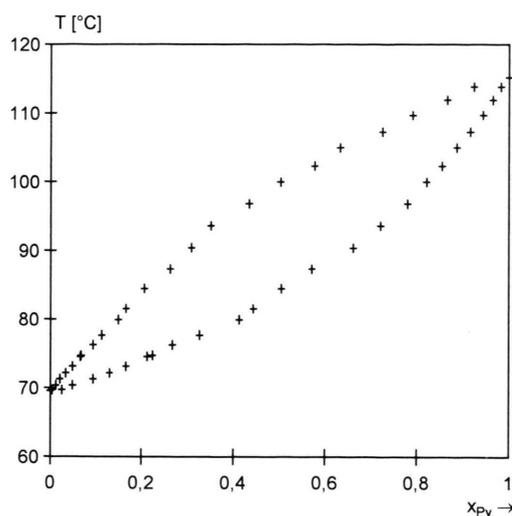


Abb. 4. Siedediagramm des Systems 2,2-Dichlorpropan/Pyridin.

c) Die aus Dichtemessungen berechneten Werte der mittleren molaren Exzeßvolumina (Abb. 5 und Abb. 6) sind für beide Systeme negativ, wobei der auftretende Effekt bei der Mischung von Pyridin mit Dimethyldichlorsilan deutlich stärker ausfällt. Hier ist für beide Systeme die Symmetrie hinsichtlich $x = 0,5$ deutlich sichtbar.

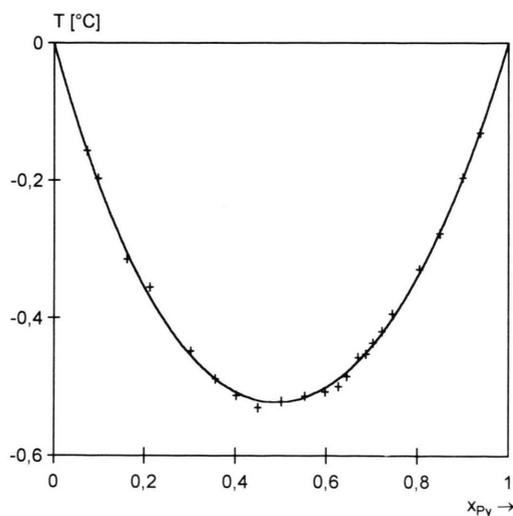


Abb. 5. Mittlere molare Exzeßvolumina für Mischungen von Dimethyldichlorsilan mit Pyridin.

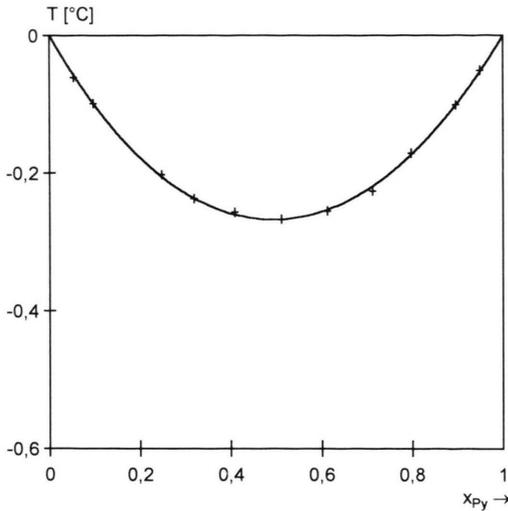


Abb. 6. Mittlere molare Exzeßvolumina für Mischungen von 2,2-Dichlorpropan mit Pyridin.

Es wurden die folgenden Parametersätze – einzusetzen in (2) – ermittelt.

$Me_2SiCl_2/Pyridin:$	$A = -0,5221$
	$B = -1,837 \cdot 10^{-2}$
	$C = 0,4641$
$Me_2CCl_2/Pyridin:$	$A = -0,2673$
	$B = -7,047 \cdot 10^{-3}$
	$C = 0,2526$

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß Dimethyldichlorsilan in Mischung mit Pyridin in der flüssigen Phase keine wesentlich größeren Abweichungen vom Idealverhalten aufweist, als seine analoge Kohlenstoffverbindung, das 2,2-Dichlorpropan.

Divergierend hiervon verhält sich das mittlere molare Exzeßvolumen, wobei jedoch zu bedenken ist, daß sich die Maximalwerte nur um etwa $0,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ unterscheiden.

Diese Resultate lassen den Schluß zu, daß entweder der Lewis-Säure-Charakter der Verbindung Dimethyldichlorsilan nur schwach ausgeprägt ist, oder aber 2,2-Dichlorpropan eine ebenso starke Lewisäure ist. Weiterhin bleibt festzustellen, daß die Maxima der Funktionen für das mittlere molare Exzeßvolumen der Mischungen jeweils symmetrisch zum Molenbruch $x = 0,5$ verlaufen und sich somit keine Hinweise – über die Lagen der Maxima – auf die inkongruent schmelzenden Addukte finden lassen.

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

-
- | | |
|--|--|
| [1] J. M. Miller, M. Onyszchuk, J. Chem. Soc. (A), 1132 (1967). | [9] K. Hensen, M. Dräbing, Z. Naturforsch. 44a , 1172 (1989). |
| [2] G. Vandrish, M. Onyszchuk, J. Chem. Soc. (A), 3327 (1970). | [10] K. Hensen, M. Dräbing, Z. Naturforsch. 45b , 99 (1990). |
| [3] U. Wannagat, F. Vielberg, H. Voss, K. Hensen, W. Sarholz, Monatsh. Chem. 100 , 1127 (1969). | [11] C. M. Zengerle, priv. Mitteilung. |
| [4] K. Hensen, R. Busch, Z. Naturforsch. 37b , 1174 (1982). | [12] J. Grebner, Dissertation, Frankfurt am Main (1992). |
| [5] K. Hensen, M. W. Zenke, Z. Naturforsch. 48b , 1127 (1993). | [13] M. L. McGlashan, Chemical Thermodynamics, Academic Press (London), 34 (1979). |
| [6] K. Hensen, J. Gaede, Z. Naturforsch. 42a , 341 (1987). | [14] Landolt-Börnstein, Neue Serie IV/2 (Einleitung). |
| [7] W. Heberer, Dissertation, Frankfurt am Main (1988). | [15] J. A. Nelder, R. Mead, The Computer Journal 7 , 308 (1965). |
| [8] K. Hensen, M. Dräbing, Z. Naturforsch. 44b , 63 (1989). | [16] E. O. Stejskal, D. E. Woessner, T. C. Farrar, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 31 , 5559 (1959). |