

Die Bildungsenthalpien einiger Siliciumtetrahalogenid—Pyridin-Addukte

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
80. Mitt.^{1, 2};

Über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin
und seinen Homologen, 10. Mitt.³)

Von

U. Wannagat*⁴ F. Vielberg*⁵ und H. Voß*⁵
sowie K. Hensen** und W. Sarholz**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen
Hochschule Aachen (*) und dem Institut für Physikalische Chemie der
Universität Frankfurt am Main (**)

(Eingegangen am 8. April 1969)

Die Bildungsenthalpien der Additionsverbindungen $F_4Si(py)_2$ ⁶,
 $Cl_4Si(py)_2$, $Br_4Si(py)_2$ und $I_4Si(py)_4$ wurden kalorimetrisch auf
zwei verschiedenen Wegen bestimmt (vgl. Tab. 1). Literatur-
werte^{7, 8} konnten in keinem Fall bestätigt werden. Für die Accep-
torstärke der Siliciumhalogenide gegenüber Pyridin ergibt sich
die Reihenfolge $SiF_4 < SiBr_4 \sim SiCl_4 > SiI_4(?)$.

*Enthalpy of Formation of Some Silicon Tetrahalogenide—
Pyridine Complexes*

The enthalpies of formation of the addition compounds
 $F_4Si(py)_2$, $Cl_4Si(py)_2$, $Br_4Si(py)_2$ and $I_4Si(py)_4$ have been measured

¹ 79. Mitt.: O. Smrekar und U. Wannagat, Mh. Chem. **100**, 760 (1969).

² Vorläufige Mitt.: U. Wannagat, Angew. Chem. **69**, 516 (1957).

³ 9. Mitt.: U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **99**, 1186
(1968).

⁴ Neue Adresse: U. W., Institut für Anorg. Chemie der Techn. Universität,
D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4.

⁵ Mit Auszügen aus den Dissertationen H. Voß, Techn. Hochschule
Aachen 1954, und F. Vielberg, Techn. Hochschule Aachen 1956.

⁶ *py* = Pyridin.

⁷ J. M. Miller und M. Onyszchuk, Proc. Chem. Soc. [London] **1964**, 290.

⁸ J. M. Miller und M. Onyszchuk, J. Chem. Soc. [London] **1967**, 1132.

calorimetrically by two different ways (see table 1). It was not possible to confirm enthalpy data published in^{7, 8}. The sequence $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4 \sim \text{SiBr}_4 > \text{SiI}_4(?)$ is proposed for the acceptor power of the silicon tetrahalides towards pyridine.

1. Einleitung

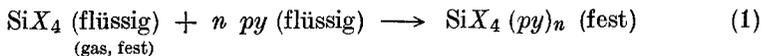
Einige Siliciumhalogenide wie SiCl_4 , SiBr_4 oder auch SiHCl_3 verbinden sich heftig mit Pyridin: gießt man beide Komponenten zusammen, so erfolgt die Umsetzung unter Knattem, Zischen und Verspritzen der Reaktionsprodukte — ähnlich wie beim Einschütten von Wasser in konz. Schwefelsäure. Die hierbei auftretenden Reaktionswärmen hatten uns geholfen, über kalorimetrische Titrations⁹ die Additionsverhältnisse der Reaktionsprodukte zu ermitteln. Auch der absolute Wert der Bildungsenthalpien wurde vermessen. Da er geringer war als erwartet und die beobachtete Heftigkeit der Reaktionen nicht widerspiegelte, gaben wir die Ergebnisse nur in einer Kurzmittteilung² bekannt.

Es überraschte uns, als etwa zehn Jahre später *Miller* und *Onyschuk* die gleichen Umsetzungen kalorimetrisch verfolgten^{7, 8} — vermutlich ohne unsere frühere Mitteilung zu kennen — und dabei nahezu doppelt so hohe Bildungsenthalpien ermittelten. So ließen wir die Messungen zur Kontrolle noch einmal an anderer Stelle wiederholen und fanden unsere früheren Ergebnisse im Rahmen geringer Abweichungen bestätigt. Sie sollen daher an dieser Stelle zusammen mit den neueren Bestimmungen dargelegt werden.

2. Bestimmung der Bildungsenthalpien

Zwei Verfahren wurden zur Messung der Bildungsenthalpien herangezogen.

1. Einmal war es möglich, die kalorischen Daten aus der direkten Vereinigung der Komponenten nach der Gleichung



$$n = 2 \text{ für } X = \text{F, Cl, Br} \text{ und } n = 4 \text{ für } X = \text{J}$$

zu bestimmen.

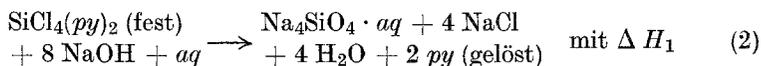
Hierbei legten wir das jeweilige Siliciumhalogenid, in wenig Benzol gelöst, in geringem Überschuß in einer Zelle innerhalb des wassergefüllten Kalorimeters vor und fügten dann das Pyridin durch Injektion oder durch Zerdrücken kleiner Ampullen innerhalb der benzolischen Lösung zu. Nach etwa 10—15min. Rühren war die Wärmeentwicklung beendet. Die so erhaltene Reaktionsenthalpie mußte um die Lösungsenthalpie der vorgelegten Silicium-

⁹ U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voß und K. G. Knauff, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 73 (1954).

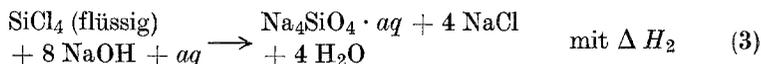
halogenide in Benzol korrigiert werden. Zelle und Benzolmenge waren in den Wasserwert des Kalorimeters mit einbezogen worden.

Bei der Bestimmung der in der Tab. 1 unter „1968“ angegebenen Werte verwandten wir eine andere Versuchsanordnung. Das Kalorimeter bestand hierbei aus einem speziell für diesen Zweck angefertigten Dewargefäß von etwa 1 l Inhalt, das mit 700 ml Benzol beschickt war. Letzteres diente gleichzeitig als Reaktionsmedium und Kalorimeterflüssigkeit. Die Menge der umgesetzten Reaktionspartner wählten wir so, daß bei der Umsetzung eine Temperaturerhöhung von 1 bis 2° C auftrat.

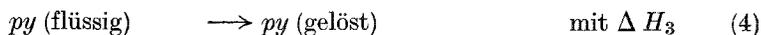
2. Zur Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse bot sich ein indirekter Weg an. Die Zersetzung des Siliciumhalogenids, z. B. des SiCl_4 , in wäßriger Natronlauge mußte sich von der des $\text{SiCl}_4(py)_2$ um den Betrag der Bildungsenthalpie des Addukts aus den Komponenten unterscheiden. Aus der Subtraktion der repräsentativen Gleichungen



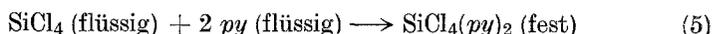
und



sowie



ergibt sich

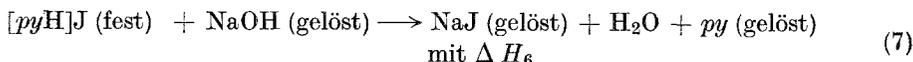
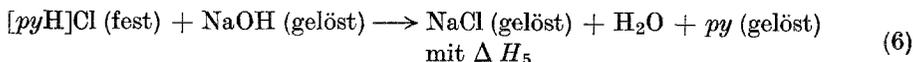


$$\text{mit } \Delta H_4 = \Delta H_2 - (\Delta H_1 - 2 \Delta H_3).$$

Die Messungen erfolgten in einem zu einem Kalorimeter umgestalteten Dewargefäß von 500 ml Flüssigkeitsinhalt (0,2*n*-NaOH). Die Substanz wurde in dünnwandigen Ampullen in die Flüssigkeit eingebracht und für die Messungen durch Zerstoßen der Glaswand der Ampulle freigemacht.

Dieses indirekte Verfahren erwies sich im Falle des $\text{SiJ}_4(py)_4$ — hierfür gilt analog $\Delta H'_4 = \Delta H'_2 - (\Delta H'_1 - 4 \Delta H_3)$ — als das einzig brauchbare, da die direkte Vereinigung von SiJ_4 mit Pyridin in benzolischer Lösung bis zur Gleichgewichtseinstellung relativ langsam verläuft und die Meßfehler über den langen Temperaturverlauf hin zu groß werden.

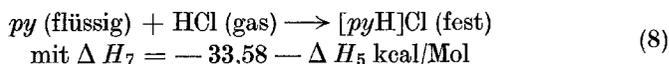
Analog wurden die Bildungsenthalpien für Pyridiniumchlorid und für Pyridiniumjodid durch Auflösen in wäßriger Natronlauge ermittelt:



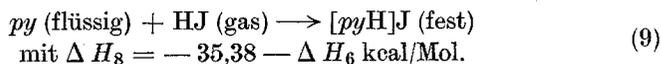
wobei aus Literaturwerten entnommen werden können

a) HCl [bzw. HJ] (gelöst) + NaOH (gelöst) \longrightarrow NaCl [bzw. NaJ] (gelöst) + H₂O mit $\Delta H = -13,7$ kcal/Mol; b) HCl (gas) \longrightarrow HCl (gelöst) mit $\Delta H = -17,44$ kcal/Mol; c) HJ (gas) \longrightarrow HJ (gelöst) mit $\Delta H = -19,24$ kcal/Mol; d) *py* (flüssig) \longrightarrow *py* (gelöst) mit $\Delta H = -2,44$ kcal/Mol,

so daß resultieren



und



Die Bildungsenthalpien für Pyridiniumchlorid und -jodid sind unseres Wissens auf direktem Wege noch nicht bestimmt worden. Sie waren uns wichtig zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Umsetzungen von Siliciumhalogenid—Pyridin-Addukten mit Halogenwasserstoffen bzw. von Siliciumhalogeniden mit Pyridiniumhalogeniden¹⁰ (vgl. auch Kap. 4).

3. Meßergebnisse

Die Messungen in den oben erwähnten Kalorimetern fanden in einem temperaturkonstanten Raum statt ($20 \pm 0,5^\circ$). Zur Wasserwertbestimmung diente KNO₃ als Eichsubstanz, für dessen molare Lösungswärme bei 20° in 350 Molen Wasser 8,452 kcal/Mol übernommen wurden¹¹. Der Wasserwert ermittelte sich nach $W = (\text{Einwaage KNO}_3[\text{g}]) \cdot (8,452 \text{ [kcal/Mol]}) / (\text{Molmasse KNO}_3 \text{ [g/Mol]} \cdot (\Delta T [^\circ\text{C}]))$ [kcal/°C]. Reaktions- und Bildungsenthalpien konnten dann gemäß $\Delta H = (W) \cdot (\Delta T) \cdot (\text{Molmasse}) / (\text{Einwaage-Substanz})$ [kcal/Mol] bestimmt werden.

Als Lösungsenthalpien der Siliciumhalogenide in Benzol bei den angewandten Konzentrationen wurden für SiCl₄ + 0,6 kcal/Mol, für SiBr₄ — 1,0 kcal/Mol gemessen. Die Reaktionsenthalpien für die gelösten Siliciumhalogenide mit Pyridin betragen für SiCl₄ — 29,9 kcal/Mol, für SiBr₄ — 28,6 kcal/Mol, so daß sich für die Bildungsenthalpien der Siliciumhalogenid—Pyridin-Addukte gemäß Rk. (1) die in Tab. 1 unter ΔH angeführten Werte errechnen. Die Werte für ΔH_4 und $\Delta H_4'$ ergaben sich aus den gemessenen Werten $\Delta H_1 = -105,1$; $\Delta H_1' = -117,0$; $\Delta H_2 = -130,7$; $\Delta H_2' = -141,5$; $\Delta H_3 = -2,44$, die für ΔH_7 und ΔH_8 aus den gemessenen Werten $\Delta H_5 = -8,5$; $\Delta H_6 = -2,6$ (alle in kcal/Mol). Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus jeweils 3 Messungen mit Abweichungen von $\pm 0,3$ kcal/Mol.

¹⁰ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg und H. Voß, Mh. Chem. **99**, 438 (1968).

¹¹ W. A. Roth und C. Eymann, Z. physik. Chem. **143**, 351 (1929).

Tabelle 1. Bildungsenthalpien (in kcal/Mol) der Siliciumhalogenid—Pyridin-Addukte (ΔH , ΔH_4 , $\Delta H_4'$) und der Pyridiniumhalogenide (ΔH_7 , ΔH_8)

| | ΔH [gemäß Rk. (1)] | | ΔH_4 bzw. $\Delta H_4'$ | ΔH_9 (nach ^{7,8}) | $\Delta H_9/\Delta H$ (1968) | ΔH_7 | ΔH_8 |
|-----------------------------------|----------------------------|--------|---------------------------------------|--|---------------------------------|--------------|--------------|
| | Messungen 1954/56 | 1968 | | | | | |
| SiF ₄ py ₂ | | — 17,9 | | — 33,1 | 1,85 | | |
| SiCl ₄ py ₂ | — 29,3 | — 27,7 | — 30,5 | — 51,7 | 1,87 | | |
| SiBr ₄ py ₂ | — 29,6 | — 26,8 | | — 46,1 | 1,72 | | |
| SiJ ₄ py ₄ | | | — 34,2 | | | | |
| [pyH]Cl | | | | | | — 25,1 | |
| [pyH]J | | | | | | | — 32,8 |

4. Diskussion der Ergebnisse

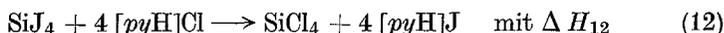
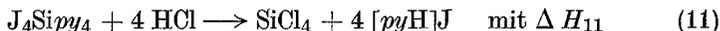
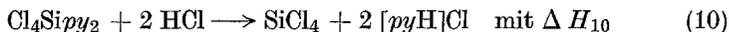
Die so viel höheren Bildungsenthalpien der Siliciumhalogenid—Pyridin-Addukte bei *Miller* und *Onyszchuk*^{7, 8} (ΔH_9 in Tab. 1) bleiben uns unverständlich. Da unsere Werte in zwei verschiedenen Laboratorien und zum Teil nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt wurden und dabei um weniger als 3 kcal/Mol differierten, sollten sie hinreichend genau der Wirklichkeit entsprechen. Vielleicht haben die kanadischen Autoren ihr Pyridin nicht von Feuchtigkeit und ihre Siliciumhalogenide nicht sorgfältig genug von Halogenwasserstoffverunreinigungen befreit. Vielleicht hatten sie, da sie ihre Umsetzungen in überschüssigem Pyridin als Lösungsmittel durchführten, bei der Wasserwertbestimmung nicht die stark abweichende spezifische Wärme des Pyridins oder die Tatsache, daß die Siliciumhalogenid—Pyridin-Addukte in Pyridin etwas löslich sind, berücksichtigt. Auffallend ist vor allem, daß ihre Werte genau um den Faktor 1,8 ($\pm 0,08$) höher als die unseren liegen. Dieses ist aber gerade auch der Grad Fahrenheit/Grad Celsius-Umrechnungsfaktor.

Für die Acceptorstarke der Siliciumhalogenide gegenüber Pyridin geben *Miller* und *Onyszchuk* die Reihenfolge SiF₄ > SiCl₄ > SiBr₄ an. Deren Abweichung von der relativen Größe der Addukt-Bildungsenthalpien begründen sie mit der *trans*-Struktur der Pyridin-Liganden im F₄Sipy₂ und ihrer *cis*-Struktur (mit starken Dipol—Dipol-Wechselwirkungen im Kristallgitter) bei Cl₄Sipy₂ und bei Br₄Sipy₂. Grobe Abschätzungen über die Größe der zusätzlichen Gitterenergie infolge Dipol-Wechselwirkungen lassen aber höchstens 6—7 kcal/Mol für gerechtfertigt erscheinen, so daß allein hieraus die Reihenfolge der Acceptorstarke der Siliciumhalogenide gegenüber Pyridin kaum anders als die Reihenfolge der Bildungsenthalpien ihrer Addukte lauten dürfte*.

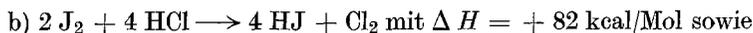
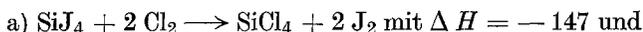
* Nach neuesten rontgenstrukturanalytischen Untersuchungen (vgl. *I. R. Beattie, T. R. Gilson* und *G. A. Ozin*, *J. Chem. Soc. [London] A* **1968**, 2772) liegt auch Cl₄Si(py)₂ in *trans*-Struktur vor.

Diese Reihenfolge der Acceptorstärke $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4 \cong \text{SiBr}_4$ steht auch im Einklang mit UV-spektroskopischen Untersuchungen¹². SiJ_4 läßt sich in diese Reihenfolge nur schwer einordnen, da es die doppelte Zahl an Pyridin-Liganden bindet und der Wert der Bildungsenthalpie von $\text{J}_4\text{Si}(\text{py})_4$ mit einigen Unsicherheiten behaftet ist, letzten Endes auch die vorgeschlagene Struktur $[\text{J}_2\text{Si}(\text{py})_4]\text{J}_2$ ¹³ einen direkten Vergleich nicht gestattet.

Für die bereits früher untersuchten Reaktionen¹⁰



ergeben sich unter Berücksichtigung der Literaturwerte für



der gemessenen Werte aus Tab. 1 für ΔH , $\Delta H_4'$, ΔH_7 und ΔH_8 in allen Fällen exotherme Reaktionsabläufe mit den Reaktionsenthalpien

$$\Delta H_{10} = -22, \Delta H_{11} = -162 \text{ und } \Delta H_{12} = -96 \text{ kcal/Mol.}$$

¹² K. Hensen und W. Sarholz, Theoret. chim. Acta **12**, 206 (1968).

¹³ E. L. Muetterties, J. inorg. nucl. Chem. **15**, 182 (1960).