

# 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  $x_{\text{Si}}$  größer als dem, welcher dem inkongruenten Schmelzpunkt des Addukts entspricht, abgekühlt und die flüssige Phase von den ausgefallenen

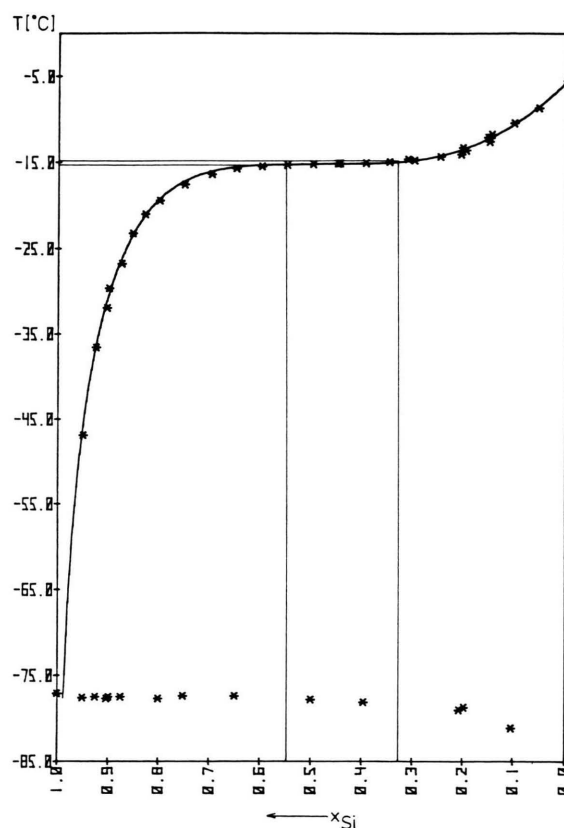


Abb. 1. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyridazin –  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ; \* = Meßwerte.

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

0340-4811 / 87 / 0400-0341 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

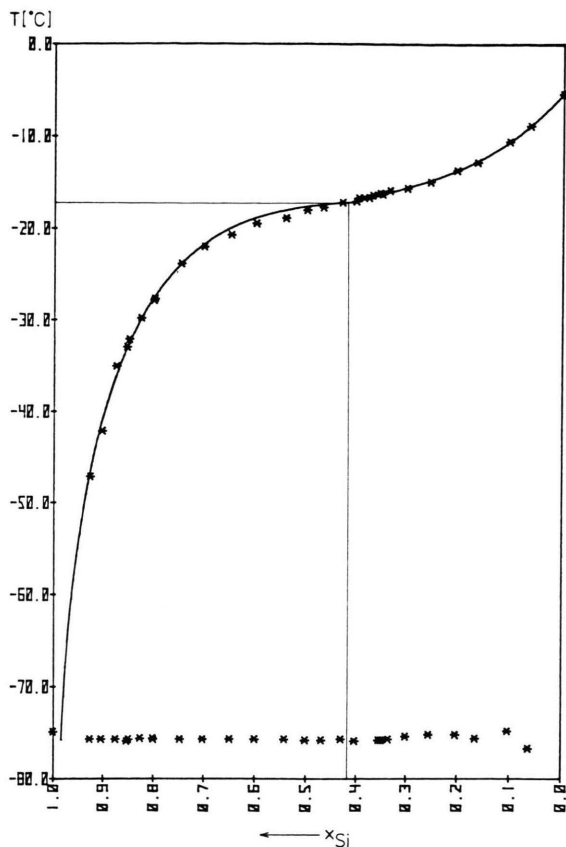


Abb. 2. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyridazin –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ; \* = Meßwerte.

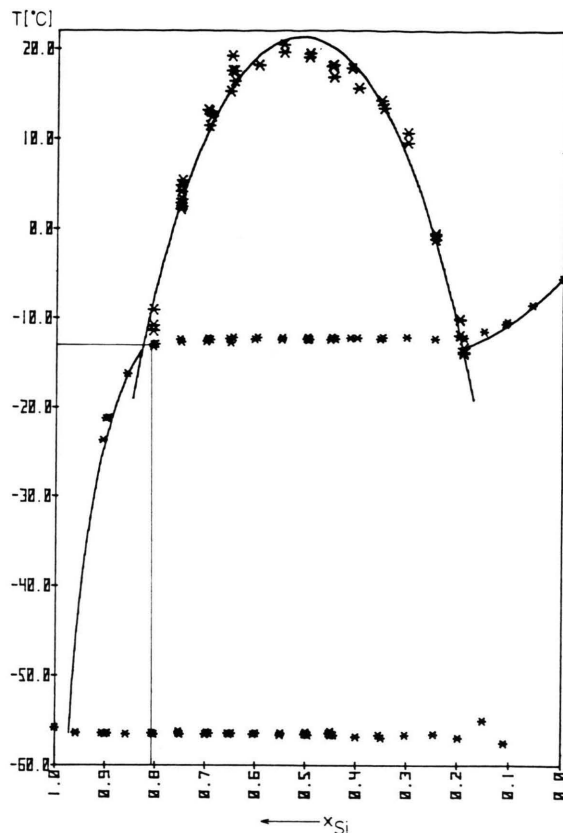


Abb. 3. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyridazin –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ; \* = Meßwerte.

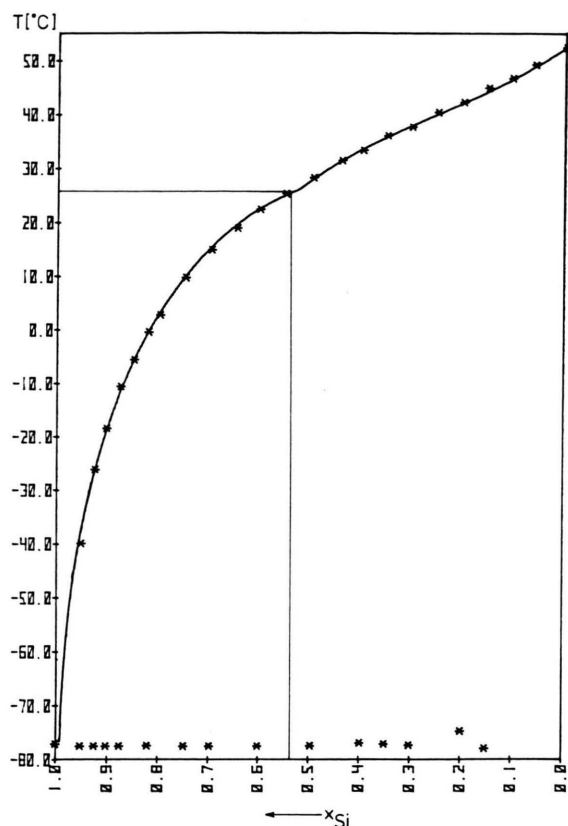
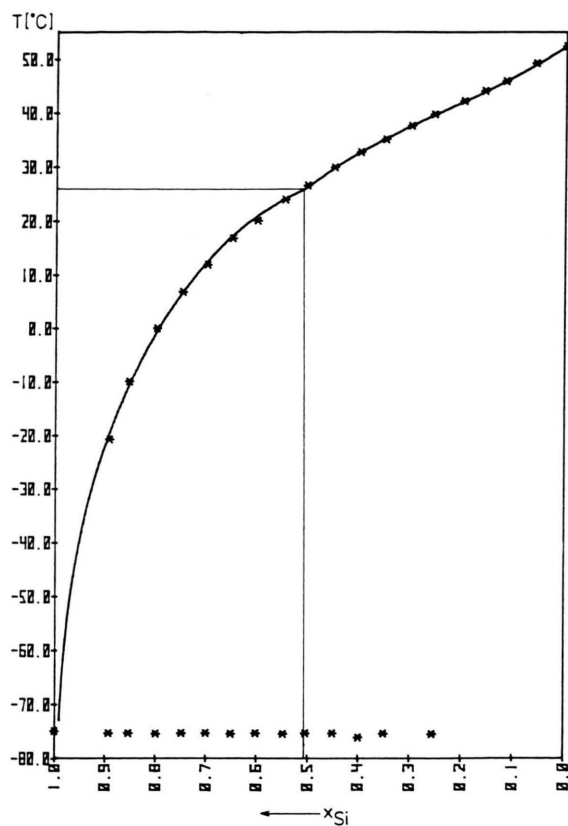
Tab. 1. Theoretische und gefundene Chloridgehalte der Addukte zwischen Chlormethylsilanen und Pyridazin bzw. Pyrazin.

	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 Chlorgehalt 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 –  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ; \* = 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			
	$x_{\text{Si}}$	$\vartheta (^{\circ}\text{C})$	$x_{\text{Si}}$	$\vartheta (^{\circ}\text{C})$	$x_{\text{Si}}$	$\vartheta (^{\circ}\text{C})$
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ -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
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ -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-

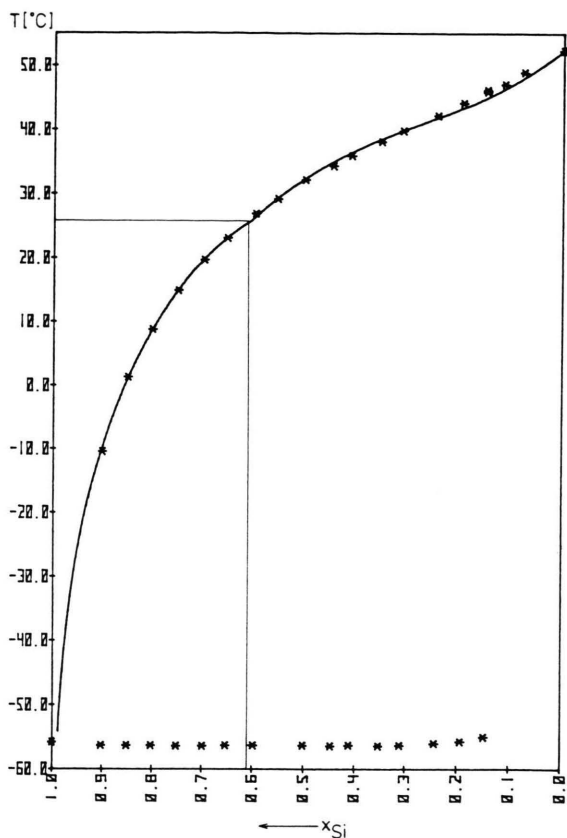


Abb. 6. Berechnetes Phasendiagramm des Systems Pyrazin –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ; \* = Meßwerte.

temperaturen konnten anhand von elektrooptischen Trübungsmessungen [3] als Funktion des Molbruchs verfolgt werden. Da die Entmischungsercheinungen 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  $26^\circ\text{C}$  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 Molbrüche  $x_{\text{Si}} < 0,33$  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.  $\text{AB}_2$  aus, d. h. es treten keine Mischkristalle auf.

2. Die im Festkörper vorhandenen AB- bzw.  $\text{AB}_2$ -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 Moleküllarten 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  $\Delta G^E$  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- $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  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:

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

$\Delta H_{SB}$  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



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

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



sowie der molaren Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_D^0$  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  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  nicht bestimmt werden kann und auch  $\Delta H_S$  unbekannt ist.

### 3. Liquiduskurve von $AB_2$

Entsprechend (9) ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts



ausgedrückt als Funktion der Aktivitäten  $a_A$  und  $a_B$ :

$$\frac{a_A a_B^2}{a_A^0 a_B^{02}} = \exp \left( \frac{\Delta H_S}{R} \left( \frac{1}{T_{AB_2}^0} - \frac{1}{T} \right) \right). \quad (15)$$

Analog zu (12) setzt sich auch hier  $\Delta H_S$  additiv aus  $\Delta H_S^0$  und der Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_D^0$  zusammen.

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

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

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)

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

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,

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

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

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

folgt

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

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- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , 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  $\text{AB}_2$  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, unbekannten 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- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  jedoch müssen die fünf Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $B$ ,  $\Delta H_S$  und  $T_{AB}^0$  variiert werden, da hier die Kurvenäste von B und AB durch ein Stück der Liquiduskurve  $\text{AB}_2$  unterbrochen sind und es wegen deren Kürze nicht sinnvoll ist, sie den Meßwerten anzupassen.

Da die experimentell bestimmten Festpunkte bzw. Trübungspunkte  $T_i^{\text{exp}}$  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  $\sigma_T$  der Fehler in der gemessenen Temperatur (ca. 0,3 K bis 0,8 K) und  $\sigma_{x_B}$  die Ungenauigkeit des eingestellten Molenbruchs  $x_B$  (ca. 0,001) [3]. Wie oben erläutert, hängt (24) bei dem System Pyridazin- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  von fünf Parametern ab, und  $T_{AB_2}^0$  muß durch  $T_{AB}^0$  ersetzt werden. Die in (24) zu berechnende Temperatur  $T^{\text{ber}}$  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].

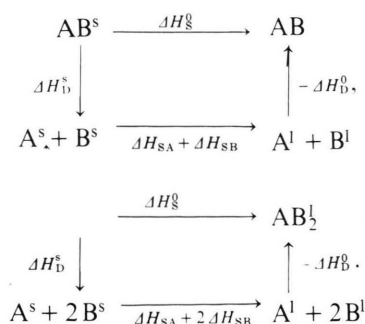
Hierzu wurden in einem vorgelagerten Anpassungsverfahren die beiden Konstanten  $a$  und  $b$ , die natürlich nur in (25) Anwendung finden dürfen, berechnet:

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

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  $\alpha = 1$  ( $\alpha$  = Reflektionskoeffizient),  $\beta = 0,5$  ( $\beta$  = Kontraktionskoeffizient) und  $\gamma = 2$  ( $\gamma$  = Expansionskoeffizient) gefunden werden.

## 6. Zur näherungsweisen Berechnung der Dissoziationsenthalpie der Addukte

Gemäß (12) ist die Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_D^0$  für die Reaktionen  $\text{AB}^I \rightarrow \text{A}^I + \text{B}^I$  bzw.  $\text{AB}_2^I \rightarrow \text{A}^I + 2 \text{B}^I$  implizit in dem jeweiligen Parameter  $\Delta H_S$  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.  $\text{AB}_2$  herangezogen werden:



Setzt man näherungsweise die Dissoziationsenthalpien  $\Delta H_D^s$  und  $\Delta H_D^0$  in den koexistierenden Phasen gleich, eine Annahme, die auch schon von Piekilny [17] verwendet wurde, so läßt sich die Schmelzwärme  $\Delta H_S^0$  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  $\Delta H_D^0$  sowie die bei der Bildung der Addukte im flüssigen Zustand auftretende molare Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  (= 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  $\Delta H_{SA}$  bzw.  $\Delta H_{SB}$  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  $\Delta H_S$  und die Schmelztemperatur  $T^0$  am (experimentell nicht zu erreichenden) dystektischen Punkt für das System Pyridazin- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  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  $\Delta H_R$  wurden nach (28) bzw. (30), die Maximalwerte der Exzeßenthalpie  $\Delta H_{\max}^E$  bzw. Exzeßentropie  $\Delta S_{\max}^E$  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/ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	Pyridazin/ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	Pyridazin/ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Pyrazin/ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	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
$\Delta H_S$	[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
$\Delta H_R$	[kJ/mol]	–2,92	–2,98	15,1	6,62	12,7	8,18
$\Delta H_{\max}^E$	[kJ/mol]	–1,41	0,91	1,67	1,33	2,63	2,79
$\Delta S_{\max}^E$	[J/(mol K)]	–9,63	0,28	1,51	2,93	7,74	7,24

Die molare Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  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  $((\text{Pyridazin})_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$ , 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  $\Delta H_{\text{max}}^E$ : Während sie bei dem System Pyridazin- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  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- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  findet offenbar eine erhebliche Adduktbildung in der flüssigen Phase statt, was sich in dem negativen Wert der Mischungswärme  $\Delta H_{\text{max}}^E$  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- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$   $-9,63$  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. Piekelnny, Dissertation, Frankfurt am Main 1978.
- [18] F. Kohler, Monatsh. Chem. **82**, 913 (1951).
- [19] S. E. Wood, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1963 (1946).