

BESTIMMUNG VON AN SILICIUM IN ORGANO-SILICIUM-SUBSTANZEN GEBUNDENEN METHYLGRUPPEN

J.FRANC und K.PLAČEK

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice - Rybitví

Eingegangen am 11. Oktober 1971

Es wurde eine auf der Zersetzung durch Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur beruhende Methode zur Bestimmung von Methylgruppen in Organo-silicium-substanzen ausgearbeitet. Das abgespaltene Methan wird im Kohlendioxidstrom in den Azometer getragen. Die beim Abspalten anderer Funktionsgruppen entstehenden Produkte werden in einer Aktivkohlschicht adsorbiert.

Mit der Bestimmung von an Silicium der Organo-silicium-verbindungen gebundenen Alkylgruppen befaßten sich schon früher viele Autoren. Bei der halbquantitativen Methode¹ wird zum Abspalten der Alkylgruppe Schwefelsäure und zur Identifizierung der Produkte die Massenspektrometrie herangezogen. Es werden nur etwa 70% der Alkylgruppen abgespalten. In der Arbeit fehlen die Angaben über die bei der Spaltung herrschende Temperatur, wiewohl sie sehr wichtig ist⁸. In der Mehrzahl der Methoden bedient man sich der Infrarotspektroskopie²⁻⁵ und des NMR⁶. Ihre Übersicht wird in der Arbeit von Wokroj^{2,3} geboten. Nach Voronkov⁷ wird das Alkyl mit Kaliumhydroxid abgespalten und der entstehende Kohlenwasserstoff wird in Gasbüretten gemessen. Die Methode wird in statischer Form durchgeführt und die Gleichgewichtseinstellung dauert länger als zwei Stunden. Außerdem kann die Methode in Gegenwart anderer, besonders sauerstoffhaltiger Funktionsgruppen, nicht zur Anwendung gelangen. Der Bestimmungsfehler beträgt 2 Abs.%. Von den Autoren wird auch angeführt, daß das gewonnene Methan nicht immer rein ist. Auf Grund unserer Beobachtungen entsteht in Gegenwart von $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ beim Spalten mit Lauge auch $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ und eine größere Menge Hexamethyldisiloxan.

Wie bei der thermischen Reaktionsanalyse von Organo-silicium-substanzen von uns festgestellt wurde⁸, ist die Spaltung aller Alkylgruppen mit Schwefelsäure bei ungefähr 280°C abgeschlossen. Auf dieser Grundlage wurde von uns eine neue gasometrische Methode ausgearbeitet, bei der die Spaltung durch Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur im den entstandenen Kohlenwasserstoff davortragenden Kohlendioxidstrom verwertet wird. Das Gemisch wird über eine KOH-Lösung in den Azotometer geführt, wo das Kohlendioxid absorbiert und das Volumen des entstandenen Kohlenwasserstoffs gemessen wird. Zur Entfernung der aus anderen Funktionsgruppen entstandenen Spaltprodukte ist dem Azotometer eine Schicht von Aktivkohle vorgeschaltet. Die Methode ist bis auf unwesentliche Ausnahmen allgemeinverwendbar, schnell und präzise.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reinheit der zu testenden Substanzen wurde mittels Elementaranalyse, Papier- und Dünnschichtchromatographie, sowie GLC überprüft. Die Apparatur zur Bestimmung des Methylgruppengehaltes in Organo-silicium-substanzen besteht aus einem Glasreaktor in einem Volumen von ungefähr 5 ml, der mit einem Schliffstopfen und einem Messingheizblock versehen ist. Im oberen Teil des Reaktors befindet sich die Trägergaszufuhr, die in ein Dewarsches Gefäß reicht; dieses ist mit festem Kohlendioxid gefüllt und mit einem Verschuß versehen. Beim Austritt aus dem Reaktor ist ein ungefähr 7 cm langes Glasröhrchen montiert, das mit Aktivkohle gefüllt ist und aus dem eine Ableitung in einen 25 ml-Azotometer mündet; dieses ist in einem mit 50%igem KOH gefüllten Glaszylinder eingesetzt.

Arbeitsgang

Zuerst wird der Nullgang des Apparates festgestellt, der durch eine kleine, im festen Kohlendioxid eingeschlossene Luftmenge verursacht wird. Diese so gemessene Menge wird dann vom ermittelten Methanvolumen subtrahiert. Darauf werden in den Glasreaktor genau 20 mg Probe eingewogen und mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Der Reaktor wird verschlossen und die in ihn eingedrungene Luft wird mit Kohlendioxid ausgetrieben. Nach Austreibung der Luft wird das Azotometer auf Null eingestellt und nach Heben des auf 280–300°C aufgeheizten Heizblocks wird mit der Zersetzung begonnen, die bis zur Beendigung der Methanbildung fortgesetzt wird. Die Zersetzung dauert maximal 20 Minuten. Darauf wird das Methanvolumen abgelesen und die Temperatur der Kaliumhydroxidlösung sowie der Barometerdruck werden gemessen. Die Berechnung wird mit Berücksichtigung der Dampftension einer 50%igen KOH-Lösung auf übliche Weise durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle I sind die mittels dieser Methode mit Standardsubstanzen gewonnenen Ergebnisse verzeichnet. Die Modellstoffe wurden so gewählt, daß die zu analysierenden Organo-silicium-substanzen neben Methylgruppen auch Funktionsgruppen enthielten, die fallweise die Ergebnisse beeinflussen könnten. Es zeigte sich jedoch, daß die Aktivkohlschicht außer Methan und Wasserstoff sämtliche Spaltprodukte aufnimmt. Wie festgestellt wurde, wirkt sich die Gegenwart der Gruppen C_6H_5- , $-OR$, $-NH-$, $CH_2=CH-$, $Cl-$, CH_2CH_2CN , $-CH_2-$, CH_2CH_2 bei der Bestimmung nicht störend aus. In Gegenwart von $Si-H$ -Gruppen muß das gewonnene Gas noch mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert und das Verhältnis Wasserstoff-Methan bestimmt werden. Es handelt sich um eine Schnellmethode, die weit präziser ist, als die bisherigen Methoden. Die statistisch ermittelte Exaktheit der Bestimmung beträgt $s = \pm 1,6\%$, die Reproduzierbarkeit $\sigma = \pm 1,7\%$.

Wie sich aus den Ergebnissen in Tabelle I ergibt, ist die Methode allgemeinverwendbar. Die einzige Ausnahme bilden flüchtige Organo-silicium-stoffe, die sich verflüchtigen, bevor die Abspaltung der Methylgruppe erfolgt. In solchen Fällen muß zunächst ohne Erhitzen, ggf. unter Kühlung gearbeitet werden und erst beim Analysierende wird das Reaktionsgemisch auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Aber auch bei dieser Anordnung sind die Ergebnisse wesentlich niedriger als der Theorie entspricht. Die Apparatur zur Analysendurchführung ist sehr einfach und falls im Laboratorium die Einrichtung zur Stickstoffbestimmung nach Dumas oder der

Gaschromatograph nach Janák zur Verfügung stehen, ist die für diesen Zweck erforderliche Adaptierung einfach.

TABELLE I

Bestimmung des Methylgruppengehaltes der Modellsubstanzen

Bei den Standardsubstanzen wurde Elementaranalyse durchgeführt, die Reinheit wurde mittels Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie festgestellt.

Standardsubstanz	Sdp. °C/Torr	% CH ₃		Δ Rel. %
		ber.	gef.	
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₃ OSi(CH ₃) ₃	190°/2	23,7	23,9	+0,8
(CH ₃) ₃ Si[OSi(CH ₃) ₂ OSi(CH ₃) ₃	194°/760	48,4	48,0	-0,8
[OSi(CH ₃) ₂] ₇	154°/20	40,5	40,8	+0,7
(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₂ [OSi(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂ OSi(CH ₃) ₃	—	29,5	30,4	+3,0
[OSi(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₄	237°/1,5	11,0	11,3	+2,7
[NHSi(CH ₃) ₂] ₄	225°/756	41,1	41,8	+1,7
(CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₃	126°/760	55,8	55,6	-0,4
(CH ₂ =CH)(CH ₃)—Si—O—Si(CH ₃) ₂ <div style="margin-left: 40px;"> </div>	84°/20	34,1	34,8	+2,1
(CH ₃) ₂ —Si—O—Si(CH ₃) ₂ <div style="margin-left: 40px;"> </div>	224°/758	17,4	17,3	-0,6
[OSi(CH=CH ₂)(CH ₃) ₄	—	—	—	—
(C ₂ H ₅ O) ₂ (CH ₃)Si—CH ₂ —N— <div style="margin-left: 40px;"> </div>	—	6,5	6,5	0
(C ₂ H ₅ O) ₃ Si—CH ₂ —N— <div style="margin-left: 40px;"> </div>	—	0	0,1	—
(CH ₃ SiCl ₂ CH ₂ CH ₂ CN	60°/4	8,95	8,9	-0,6
C ₆ H ₅ Si(CH ₃) ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	120°/20	33,8	33,4	-1,2

LITERATUR

- Burkhard Ch. A., Novton F. J.: Anal. Chem. 21, 304 (1949).
- Snowacka-Wokroj A., Biernacka T.: Chem. Anal. (Warsaw) 9, 303 (1964).
- Biernacka T., Wokroj A.: Chem. Anal. (Warsaw) 10, 1233 (1965).
- Shull E. R.: Anal. Chem. 32, 1627 (1960).
- Lady J. H., Bower G. M., Adams R. H., Byrne F. P.: Anal. Chem. 31, 1100 (1959).
- Kubota T., Takamura T.: Bull. Chem. Soc. Japan 33, 70 (1960).
- Voronkov M. G., Šemjatenkova T. V.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Chem. Ser 1961, 178.
- Franc J., Pour J.: Anal. Chim. Acta 48, 129 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.