

CHROM. 4442

SYSTEMATISCHE ANALYSE SILIZIUMORGANISCHER VERBINDUNGEN
MIT REAKTIONSCHROMATOGRAPHISCHEN METHODEN

JAROSLAV FRANČEK UND KAREL PLAČEK

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)

SUMMARY

Systematic analysis of organosilicon compounds by means of reaction chromatography

A systematic analysis of organosilicon compounds has been developed, using reaction gas, thin-layer and paper chromatography for the identification of several functional groups and bonds in the molecule. For this purpose cleavage reactions are carried out with boron trifluoride, boron trichloride, sulphuric acid, nitric acid, hydrogen iodide, zinc powder and sodium hydroxide.

EINLEITUNG

Da sich die industrielle Auswertung der siliziumorganischen Stoffe erst vom letzten Weltkrieg datiert, wurden noch keine einschlägige analytische Methoden gründlich ausgearbeitet. Ausserdem handelt es sich, soweit solche Methoden bestehen, um die Anwendung älterer Methoden¹. Vor allem wurde bisher keine systematische Analyse ausgearbeitet, welche uns wenigstens die hauptsächlichsten Angaben für identifizierende oder strukturelle Arbeiten bieten würde.

Da wir bereits einige analytische Methoden für siliziumorganische Stoffe ausgearbeitet haben, und zwar hauptsächlich unter Anwendung chromatographischer Methoden²⁻⁷, versuchten wir in der vorliegenden Arbeit mit Benützung dieser und einiger neuen Methoden eine systematische Analyse auszuarbeiten.

Im Wesentlichen handelt es sich um die Ausnützung der Reaktions-Gas-, -Papier- und -Dünnschichtchromatographie. Der zu untersuchende Stoff wird zuerst einer Spaltungsreaktion unterworfen und die Spaltprodukte werden je nach ihrer Natur der entsprechenden chromatographischen Identifizierung unterzogen. Aus einer Reihe von Angaben, seien es positive oder negative, lässt sich schliessen, welche Bindungen, Funktionsgruppen und Anordnung das Molekül des siliziumorganischen Stoffes besitzt. Die Angaben sind in der Tabelle III zusammengefasst, welche eine Anleitung für den Arbeitsvorgang gibt.

Für die systematische Analyse brauchten wir vorwiegend reine Stoffe. Soweit sie in Mischungen vorliegen ist es nötig sie erst zu trennen. Auch dazu verwendeten wir am besten chromatographische Methoden.

SPALTUNG MIT BORFLUORID

Das Borfluorid spaltet die Polysiloxankette an der Stelle der Siloxanbindung, ersetzt Halogene und Wasserstoff, die an Silizium gebunden sind durch Fluor, spaltet die Phenylgruppe in Form von Benzol ab, usw. Man gewinnt Spaltprodukte, welche vorwiegend Alkylfluorsilane sind, die sich sehr leicht durch Gaschromatographie identifizieren lassen².

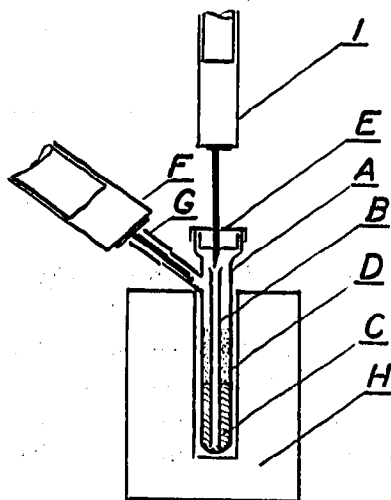


Fig. 1. Glasreaktor zur Durchführung von Spaltungsreaktionen vor Einführung in die chromatographische Kolonne. Erläuterungen s. Text.

Arbeitsvorgang

Die Spaltung eines siliziumorganischen Stoffes erfolgt in einem kleinen Reaktor welcher auf Fig. 1 abgebildet ist. Der Reaktor besteht aus dem Glasteil A, worin fast bis zum Boden das Glasröhrchen B eingeführt ist. Im unteren Teil des Glasreaktors befindet sich eine Schicht CaF_2 (C) und über ihr eine Schicht von porösem Material (D) (wir verwendeten den festen Träger für Gaschromatographie Rysorb). Diese poröse Schicht wird mit einer Probe von ungefähr 0.2 g des siliziumorganischen Stoffes getränkt, den man spalten will. Der ganze gläserne Reaktor ist mit einem Penzillinstopfen E geschlossen und an die Seitenöffnung des Reaktors ist eine Injektionspritze F von 10 ml Inhalt angeschlossen; die Spritze ist ganz aus Glas, ihr Kolben ist mit konz. Schwefelsäure geschmiert und ist mit dem Reaktor durch einen kleinen Gummischlauch G verbunden. Der ganze Reaktor wird mit einem Messingblock H erwärmt. Zum Dosieren der Mischung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ verwendet man die Injektionspritze I von 1 ml Inhalt. Die Mischung der Schwefelsäure und des Boroxydes bereitet man im Vorrat auf folgende Weise. Ein Teil Borsäure und sechs Teile konz. Schwefelsäure werden bis zu dem Augenblick erwärmt, wo weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Nach Abkühlen im Exsikkator wird die Mischung in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gefüllt.

Bei der eigentlichen Spaltung dosiert man mit der Injektionsnadel I ungefähr 1 ml der Mischung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ durch das Glasröhrchen auf den Boden des Reaktors (den wir vorher auf 120° erwärmt haben). Der Reaktor enthält bereits die poröse Schicht mit der Probe. Die frei gewordenen Spaltungsprodukte sammeln sich zusam-

men mit dem überschüssigen BF_3 in der Injektionsspritze F an. Sobald diese gefüllt ist, können wir ihren Inhalt direkt in den vorbereiteten Gaschromatograph dosieren.

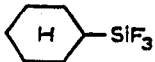
Die Gaschromatographie haben wir in einem Apparat mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgeführt. Die Länge der Kolonne betrug 3 m, der Durchmesser 6 mm. Die Kolonne war mit Rysorb mit 20% fluoriertem Silikonöl gefüllt (FS-16). Die Arbeitstemperatur der Kolonne betrug 23° , die Durchlaufzeit des Trägergases (Stickstoff) 3 l/Std.

Die Elutionszeiten verschiedener Fluorsilane, die als Spaltprodukte auftreten können, sind in Tabelle I angeführt.

TABELLE I

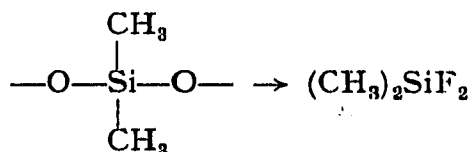
ELUTIONSZEITEN

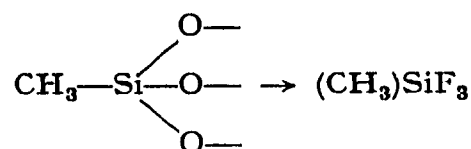
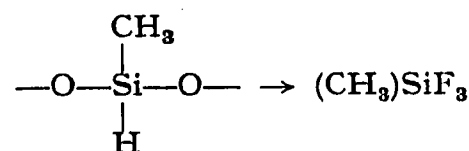
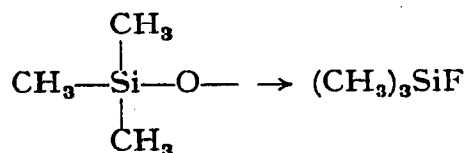
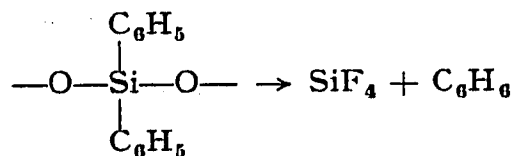
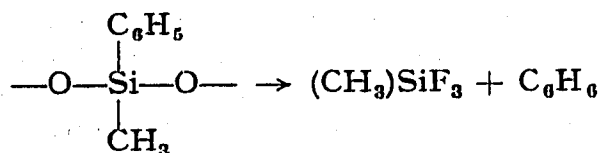
Die Arbeitsbedingungen sind im Text angeführt.

Fluorsilane	Relative Elutionszeit	Spaltprodukte der Verbindungen mit BF_3	Relative Elutionszeit
SiF_4	0.16	C_6H_6	12.5
CH_3SiF_3	0.32	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	0.77
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	1.00		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	1.59	CH_3OH	1.00
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	0.73	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.60
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$	7.3	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.77
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	13.6		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{SiF}$	11.1		
$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiF}_2$	0.59		
$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiF}_2$	1.87		
$(\text{CH}_3)(\text{iso-C}_4\text{H}_9)\text{SiF}_2$	12.7		
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{SiF}_2$	0.77		
	0.77		
$(\text{ClCH}_2)\text{CH}_2\text{SiF}_2$	6.9		
$(\text{ClCH}_2)_2\text{SiF}$	2.73		
$(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}$	11.0		
$(\text{iso-C}_4\text{H}_9)\text{SiF}_2$	3.1		

Diskussion

Die Spaltung mit Borfluorid ermöglicht in beträchtlichem Masse festzustellen, wie die einzelnen Funktionsgruppen einer siliziumorganischen Verbindung angeordnet sind, ob es sich um ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Gebilde handelt. Es wurde nämlich festgestellt, dass es bei der Spaltung mit BF_3 zu folgenden Reaktionen kommt.





Wenn die Verbindungen andere Alkylgruppen enthalten, entstehen selbstverständlich entsprechende Alkylfluorsilane. (Näheres siehe Lit.2.)

An dieser Stelle möchten wir erwähnen, dass es manchmal zu uneinheitlicher Auslegung kommt. Man gewinnt z.B. Spaltprodukte mit gleichen Retentionszeiten im Falle, dass der siliziumorganische Stoff Aryl- oder Akrylgruppen enthält. Man gewinnt auch Spaltprodukte mit gleicher Retentionszeit von Äthylenglykol und Apiezon. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um einen niedrigeren fluorierten Kohlenwasserstoff. Die Gegenwart der Akrylgruppe festzustellen gelingt durch Spaltung mit Zn (siehe das entsprechende Kapitel).

Bei Gegenwart von $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ oder freien Alkoholen (soweit sie als Lösungsmittel dienen) erscheinen die entsprechenden Spaltprodukte, die ebenfalls in Tabelle I angeführt sind.

FESTSTELLUNG DER GEGENWART EINER BINDUNG $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---Si---H} \\ \diagdown \end{array}$ BZW. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---Si---Si---} \\ \diagdown \end{array}$

Zur Feststellung der Gegenwart der $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---Si---H} \\ \diagdown \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---Si---Si---} \\ \diagdown \end{array}$ Bindung verwendet

man die Spaltungsreaktion mit Natronlauge und identifiziert den entstandenen Wasserstoff mittels Gaschromatographie³.

Arbeitsvorgang

Zur Durchführung der Spaltung verwendet man den gleichen Reaktor wie in Falle der Spaltung mit BF_3 (siehe Fig. 1). Der Reaktor wird zuerst vor dem Verschliessen mit der porösen Masse, die mit KOH imprägniert ist, angefüllt. (Als poröse Masse haben wir den chromatographischen Träger Rysorb verwendet.) Die Imprägnierung wird mit einer gesättigten Lösung von KOH so ausgeführt, dass der Gehalt von KOH in der porösen Masse ungefähr 15–20% beträgt. Das Abdampfen des Wassers geschieht auf einer Porzellanschale so, dass die Masse noch etwas feucht bleibt.

Nach dem Verschliessen des Reaktors mit dem Penicillinstopfen spritzt man mit der Injektionspritze I die nötige Menge der Probe ein. Die gasförmigen Produkte, welche man bei der Spaltung gewinnt, werden in der Injektionspritze F gesammelt, aus der sie nach Erreichen eines geeigneten Volumens in den Gaschromatograph dosiert werden.

Im Falle der Gegenwart der —Si—Si— Bindung ist es nötig den ganzen Reaktor auf 100° zu erwärmen. Die chromatographische Trennung und Identifizierung wird in einem einfachen Gaschromatograph mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vorgenommen. Die Kolonne des Chromatographs ist mit aktiver Kohle gefüllt (Supersorbon), hat eine Länge von 180 cm und arbeitet bei einer Temperatur von 25° . Das Trägergas Stickstoff hat einen Durchlauf von 1 l/Std.

Diskussion

Die Unterscheidung der Bindung —Si—H und —Si—Si— wird nur durch ihre ungleiche Reaktionsgeschwindigkeit möglich. Während die Bindung —Si—H mit KOH schon bei normaler Temperatur reagiert und die Entwicklung von Wasserstoff zuerst stürmisch ist und allmählich nachlässt, ist es bei der Bindung —Si—Si— beinahe umgekehrt. Bei der chromatographischen Aufzeichnung stellen wir dies mittels mehrmals wiederholter Dosierung der Spaltprodukte aus einem Versuch fest.

SPALTUNG MIT PULVERFÖRMIGEM ZINK

Die Spaltung mit Zink verwendet man zur Unterscheidung der Akrylgruppe bzw. Metakrylgruppe von anderen Spaltprodukten mit BF_3 , welche die gleiche Retentionszeit aufweisen (Allylgruppe, Äthylenglykol, Apiezon, Methanol). Wie sich gezeigt hat, entwickelt die Akryl- und Metakrylgruppe bei der Spaltung mit Zink Kohlendioxyd, was die übrigen Gruppen nicht tun.

Arbeitsvorgang

In ein 10 cm langes Reagensglas vom 0.6 cm Durchmesser wird eine 0.1 g Probe des untersuchten Stoffes gebracht, und ungefähr die 20fache Menge einer

Mischung von vier Teilen getrocknetem Aluminiumchlorid, zwei Teilen Zinkstaub und einem Teil Natriumchlorid zugefügt. Man mischt und verschliesst mit einem Gummistopfen. Dann legt man das Reagenzglas in den Heizblock der auf 300° erhitzt ist und schliesst mittels Gummistopfen die 10 ml Injektionsspritze an, welche als Sammelbehälter für die gasförmigen Spaltprodukte dient. Bei dieser Temperatur lässt man sie 20 Min. stehen. Die gasförmigen Produkte (10 ml) werden in den Gaschromatograph dosiert und werden in einer 90 cm langen, mit aktiver Kohle gefüllten Kolonne, bei einer Temperatur von 25° getrennt. Als Trägergas wird Stickstoff mit einem Durchlauf von 3 l/Std. verwendet. In der Kolonne werden die Bestandteile H_2 , O_2 , CO , CH_4 und CO_2 getrennt.

Diskussion

Wie wir schon im Abschnitt, der die Spaltung mit Borfluorid behandelt, erwähnten, haben einige Spaltprodukte die gleiche Retentionszeit. Bei der Akryl- und Metakrylgruppe wurde jedoch bei der Spaltung mit Zink eine erhebliche Entwicklung von Kohlendioxyd bei Gegenwart dieser Gruppen festgestellt. Eine einzige Ausnahme bildet der Ester der Karboxygruppe. In gewissem Masse ist auch diese Ausnahme eine Bestätigung dafür, dass das Kohlendioxyd gerade durch die Karboxygruppe frei wird. Ursprünglich haben wir angenommen, dass alle siliziumorganischen Stoffe, die Sauerstoff im Molekül enthalten, Kohlendioxyd lieferten. Wie es sich gezeigt hat, trifft dies aber nicht zu bei Stoffen die Alkoxygruppen, Silatrane, Siloxane und ähnliche Gruppen enthalten.

Interessant ist es auch die Entstehung von Methan zu verfolgen. Es entsteht immer wenn die Verbindung die $-CH_3$ Gruppe oder eine andere Alkylgruppe enthält. Wenn nur Aryl- oder Alkoxygruppen anwesend sind, entsteht es nicht. Kohlenmonoxyd begleitet gewöhnlich das entstehende Kohlendioxyd, das ist aber nicht die Regel und kann vorläufig nicht eindeutig zu weiteren Schlüssen verwendet werden.

DIE ALKALISCHE HYDROLYSE

Zur Bestimmung verschiedener Funktionsgruppen, die über Sauerstoff an Silizium gebunden sind, verwendeten wir die Spaltung analysierter Verbindungen mit Kalilauge und identifizierten die entstandenen Alkohole als 3,5-Dinitrobenzoyl ester mittels der Papierchromatographie.

Arbeitsvorgang

Drei Gramme der Probe (oder entsprechend weniger) werden 1 Std. lang am Rückflusskühler mit 1 g KOH und ungefähr 2 ml Wasser gekocht. Aus der Lösung wird nach durchgeführter Hydrolyse 1 ml entnommen und 0.1 ml Pyridin in 1 ml Benzol zugegeben. Unter Kühlung wird 1 g K_2CO_3 zugesetzt und danach eine Lösung von 0.5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 2 ml Benzol. Nach 3 Min. Schütteln werden 3 ml Äther zugefügt und 10 Min. lang geschüttelt. Die Ätherschicht wird auf chromatographisches Papier Whatman Nr. 1 gebracht, welches mit Formamid imprägniert ist (30% Formamid in Äthanol) und es wird mit Cyklohexan entwickelt.

Nach dem Trocknen des Chromatogramms wird dieses mit Zinnchlorid bespritzt (10% $SnCl_2$ in 5% HCl) und nach Trocknen bespritzt man mit Ehrlichs Reagens (1% einer Lösung von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 2 N HCl). Aus dem

gefundenen R_F -Wert wird die Art des Alkohols bestimmt mit Hilfe von auf gleicher Weise zubereiteten Standards (siehe Tabelle II).

Diskussion

Bei der Analyse muss man den Umstand bedenken, dass bei der alkalischen Spaltung Alkohole auch aus Estern der Karbonsäuren frei werden können.

TABELLE II

R_F -WERTE DER 3,5-DINITROBENZOYLESTER VON ALKOHOLEN

Papier: Whatman No. 1 imprägniert mit Formamid und entwickelt mit Cyklohexan. Die Detektion erfolgte mit Ehrlichs Reagens nach der Reduktion mit SnCl_2 .

	R_F -Werte
1 Methanol	0.20
2 Äthanol	0.43
3 Propanol	0.60
4 Butanol	0.79
5 Äthylenglykolmonomethyläther	0.13
6 Äthylenglykolmonoäthyläther	0.37
7 Äthylenglykolmonobutyläther	0.72

SPALTUNG MIT NATRONLAUGE

Bei der alkalischen Hydrolyse siliziumorganischer Stoffe wurde festgestellt, dass im Falle stickstoffhaltiger Stoffe Spaltprodukte mit typischem Aminogeruch entstehen. Es wurde daher eine einigermaßen drastischere Spaltung mit Natriumhydroxyd vorgenommen und die Spaltprodukte wurden mit der Gaschromatographie identifiziert.

Arbeitsvorgang

Zur Spaltung wird wieder der kleine Reaktor (Fig. 1) verwendet, in den man zuerst einige Körner Natriumhydroxyd und ungefähr zwei Tropfen Wasser gibt. Nach Verschliessen des Reaktors fügt man ungefähr 0.2 g der Probe hinzu und fängt die Spaltprodukte in der 10 ml Injektionspritze auf. Manchmal füllt sich die Injektionspritze schon bei der Temperatur des Reaktors von 25°, manchmal muss man auf 50° erwärmen, manchmal bis zum Kochen (im Falle der Silatrane). Gasförmige Produkte werden (soweit sie überhaupt entstehen) direkt in den Gaschromatograph dosiert. Der Gaschromatograph arbeitet bei 0°. Man modifiziert den normalen Chromatograph so, dass man eine chromatographische Glaskolonne verwendet, welche in eine breithalsige Thermosflasche gelegt ist, die mit Wasser und Eis gefüllt ist. Die Kolonne ist mit Kieselgur (Hájek) gefüllt, die mit 20% Silikonelastomer E-301 imprägniert ist. Die Länge der Kolonne beträgt 1.5 m, die Durchlaufzeit des Trägergases (Stickstoff) 2 l/Std. Man verfolgt das Erscheinen von Methylaminen. Im Falle, dass man Äthylamine verfolgen möchte, ist es nötig die Temperatur der Kolonne auf 40° zu erhöhen. Die relative Retentionszeiten (siehe lit. 8) sind: Ammoniak, 0.41; Monomethylamin, 1.00; Dimethylamin, 1.41; Trimethylamin, 1.64.

Diskussion

KREŠKOV¹ führt an, dass man durch alkalische Zerlegung siliziumorganischer Stoffe Ammoniak gewinnt, welchen man mit Lackmuspapier nachweist. Uns ist es aber nicht gelungen, Ammoniak nachzuweisen, bis auf einen Fall, der fraglich ist. Ausserdem hat Ammoniak eine sehr kleine Elutionszeit und lässt sich unter diesen Arbeitsbedingungen nur sehr schwer von Methan unterscheiden, das, wie es sich gezeigt hat, bei der alkalischen Spaltung der Methylpolysiloxane entsteht.

SPALTUNG MIT JODWASSERSTOFFSÄURE

Zu der Identifizierung der Alkoxygruppe wurde die bekannte Zeiselsche Methode angewendet, welche die Spaltung dieser Gruppe durch Jodwasserstoffsäure benützt. Die abgespaltenen Alkyljodide werden wiederum mittels Gaschromatographie bestimmt.

Arbeitsvorgang

Den kleinen Glasreaktor, der auf 80° erwärmt ist, füllt man mit einer geeigneten Menge Kaliumjodid und konz. Phosphorsäure. Der Reaktor wird mit dem Stopfen verschlossen und mit der Injektionsspritze werden 0.1–0.2 g der Probe zugesetzt. Man lässt 10–15 Min. reagieren und die gasförmigen Produkte sammeln sich in der 10 ml Injektionsspritze. Dann werden sie in den Gaschromatograph dosiert, welcher unter folgenden Bedingungen arbeitet: Die 90 cm lange Kolonne ist mit Rysorb und 20% Destillationsrückstand vom Methylphenylsilikonöl gefüllt und arbeitet bei $t = 40^\circ$ und einem Durchlauf von Stickstoff von 5 l/Std. Die einzelnen Alkyljodide lassen sich gut unterscheiden.

Diskussion

Die zur Spaltung benötigte Jodwasserstoffsäure wird direkt im Reaktor aus Kaliumjodid bereitet. Der Vorteil besteht darin, dass die so bereitete Jodwasserstoffsäure kein freies Jod enthält und die Reaktion ohne störende Einflüsse verläuft.

DETEKTION MITTELS RAUCHENDER SALPETERSÄURE

Bei der Trennung siliziumorganischer Stoffe mit der Papierchromatographie oder der Dünnschichtchromatographie^{5,6} haben wir festgestellt, dass Verbindungen, welche Phenylgruppe an Silizium gebunden haben, auf dem Papier oder an der Silikagelschicht mit rauchende Salpetersäure schwarze bis schwarzbraune Flecke bilden.

Diesen Umstand benützten wir zur Bestätigung der Gegenwart von an Silizium gebundener Phenylgruppe.

Arbeitsvorgang

Einige Mikrogramme des Stoffes werden in Alkohol, Toluol oder einem anderen flüssigen Lösungsmittel gelöst und dann auf einen Streifen chromatographisches Papiers mit einer kleinen gläsernen Kapillare aufgetragen, wonach man das Papier durch rauchende Salpetersäure zieht und nach einigen Sekunden durch destilliertes Wasser. Die Phenylgruppe am Silizium zeigt sich als schwarzer Fleck.

Diskussion

Was die Intensität der Färbung des Flecks betrifft, ist diese weniger deutlich, wenn die Phenylgruppe in der *p*-Stelle zum Silizium durch Chlor substituiert ist.

Im Falle, dass Phenyl über Sauerstoff gebunden ist (Aryloxygruppe), ist die Färbung gelb. Offenbar entsteht durch Abspaltung Phenol, das sich nitriert. Ist die Detektion mit Salpetersäure positiv, so kann man erst dann zur Bestimmung des Verhältnisses der $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen mittels Papierchromatographie schreiten.

BESTIMMUNG DES VERHÄLTNISSSES DER $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -GRUPPEN BEI SILOXANEN

Zur Bestimmung des Verhältnisses der $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen bei Siloxanen benutzt man die Beziehung zwischen dem chromatographischen Verhalten der siliziumorganischen Stoffe und dem R_F -Werte, den wir für Polyorganosiloxane abgeleitet haben, die auf Papier chromatographiert wurden⁵. Den Wert dieses Verhältnisses und die R_F -Werte lesen wir direkt vom Diagramm ab (siehe Fig. 2)⁵.

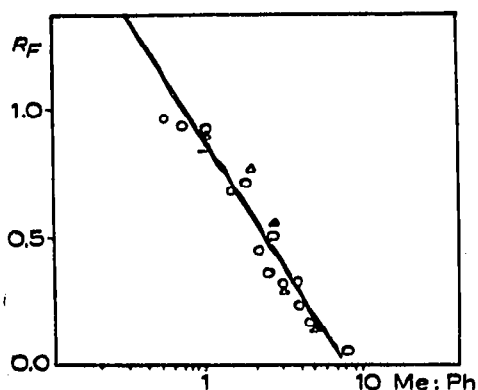


Fig. 2. Zusammenhang zwischen R_F -Werte und $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen bei Siloxanen.

Arbeitsvorgang

Das Papier Whatman No. 1 wird mit einer 5%igen Lösung von Silikonelastomer (VChZ Kolín) in Toluol imprägniert. Nach der Imprägnierung wird das Papier in horizontaler Lage zwischen zwei Bogen Filtrierpapier getrocknet. Auf den Start des Chromatogramms wird eine 2%ige äthanolische Lösung aufgetragen, die ungefähr 5–20 μg Siloxan enthält. Als Entwicklungsmittel wird Wasser-Dimethylformamid (1:8) verwendet. Es ist nötig dieses Verhältnis genau einzuhalten. Die Entwicklung dauert 6–8 Std. Zur Korrektur der R_F -Werte verwenden wir einen Standard, den wir gleichzeitig mit der Probe auf das Chromatogramm auftragen und bei dem das Verhältnis der $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen bekannt ist. Die Detektion wird durch Durchziehen durch rauchende Salpetersäure vorgenommen (siehe vorhergehende Beschreibung der Detektion).

Das Verhältnis der $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen wird direkt vom Diagramm in Fig. 2 abgelesen.

Diskussion

Bei einer Reihe von definierten Polyorganosiloxanen ist es gelungen, den R_F -Wert zu bestimmen. Durch Chromatographieren auf Papier und aus der Abhängig-

keit dieses Wertes von der molekularen Anordnung wurde ein Graph hergestellt, aus dem hervorgeht, dass der Logarithmus des Verhältnisses der $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen dem gefundenen R_F -Werte direkt proportional ist. Aus diesem Diagramm ist zu ersehen, dass eine erhöhte Anzahl von CH_3 -Gruppen einen niedrigeren R_F -Wert bewirkt, während eine erhöhte Anzahl von Phenylgruppen ein gegenteiliges Verhalten hervorruft. In gleicher Weise kann man die Gaschromatographie anwenden².

SPALTUNG MIT KONZ. SCHWEFELSÄURE

Wie bekannt, spaltet sich unter gewissen Bedingungen die Si-C Bindung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, und zwar unter Bildung des zugehörigen Kohlenwasserstoffes. Diese Tatsache wurde zur Bestimmung der Art des an Silizium⁴ gebundenen Alkyls oder Aryls ausgenutzt und zwar so, dass mit der Spaltung der Bindung Si-C die Identifizierung der entstandenen Spaltprodukte mittels Gaschromatographie verbunden ist.

Arbeitsvorgang

Die Spaltung erfolgt wiederum im Mikroreaktor (Fig. 1). Zur Spaltung wird konz. Schwefelsäure (1.834) gesättigt mit V_2O_5 verwendet. Die Temperatur des Reaktors beträgt 175° , die Dauer der Spaltung 15–20 Min.

(1) Die Gaschromatographie wird in einer 180 cm langen Kolonne, welche mit Silikagel (Uebeticon) gefüllt ist, bei $30\text{--}40^\circ$ ausgeführt, der Durchlauf vom Trägergas (N_2) ist 2.9 l/Std. Man identifiziert bei Alkylsilanen und Alkylsiloxanen die Paraffine.

(2) Verwendet man eine 180 cm lange Kolonne gefüllt mit Rysorb + 20% MFSD-5 (Polymethylphenylsiloxan, Siedepunkt $285^\circ/0.3$ Torr, n_D^{25} 1.5278, d_{25}^{25} 1.085), so kann man die Spaltprodukte der Arylsilane und Arylsiloxane bei 80° an der chromatographischen Kolonne bestimmen und bei 20° die der Chloralkylsilane und Chloralkylsiloxane. In beiden Fällen beträgt die Durchlaufgeschwindigkeit des Trägergases (N_2) 2.9 l/Std.

(3) Bei Vinylsilanen und -siloxanen ist es zuerst notwendig Chlor zuzugeben (während einer Zeit von 60 Min. im Wasserbad). Dann spaltet man weiter in konz. Schwefelsäure, wie in den vorhergehenden Fällen. Die Gaschromatographie wird wie bei den Chloralkylsilanen durchgeführt.

Diskussion

Die Spaltung mit Schwefelsäure erlaubt bis zu einem gewissen beschränkten Masse dieselbe Aussage wie die Spaltung mit BF_3 , in einigen Fällen verwendeten wir sie aber für eine grössere Genauigkeit und zur Bestätigung unserer Befunde.

SPALTUNG MIT BORTRICHLORID

Wie schon früher angeführt wurde, spaltet Bortrifluorid die Siloxanbindung unter Bildung der entsprechenden Fluoride. Ähnlich ist es, wenn wir zur Spaltung Bortrichlorid verwenden. Die Spaltung ist allerdings nicht so leicht, sie erfordert höhere Temperaturen und gibt weniger Spaltprodukte. Sie hat aber einen Vorteil, nämlich die Möglichkeit der Trennung von Siliziumchlorid von den übrigen Bestandteilen (hauptsächlich HCl und BCl_3), was im Falle von SiF_4 nicht möglich ist.

Arbeitsvorgang

Die Spaltung der siliziumorganischen Verbindungen mit Bortrichlorid wird praktisch ebenso durchgeführt wie im Falle der Spaltung mit Bortrifluorid, nur geben wir in den Reaktor statt Kalziumfluorid Kalziumchlorid. Ebenso ist die Spaltungstemperatur höher und zwar 250°. Die Identifizierung der Spaltprodukte erfolgt mittels Gaschromatographie, in einer 3 m langen Kolonne (Durchmesser 0.5 cm) gefüllt mit Chezasorb und 10% fluoriertem Silikonöl (FS-16), bei einer Temperatur von 50°. Der Druck des Trägergases beträgt 0.5 atm. Die Reihenfolge der Elution der einzelnen Komponenten lautet:

	<i>Relative Retentionszeit</i>
HCl	0.20
CH ₃ Cl	0.23
SiCl ₄	0.50
SiHCH ₃ Cl ₂	0.62
(CH ₃) ₃ SiCl	0.69
CH ₃ SiCl ₃	0.89
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1.00
Benzol	1.65

THERMISCHE ANALYSE

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, ist es möglich mit der thermischen Analyse bei Polysiloxanen die Anzahl der Phenylgruppen zu bestimmen. Wenn auch diese Arbeit nicht unter die chromatographischen Methoden gehört, haben wir sie doch hier aus dem Grunde eingereiht, weil sie am umgestalteten Gaschromatograph durchgeführt wird. Die Beschreibung der Methode, die verhältnismässig umfangreich ist, führen wir hier nicht an und wir verweisen auf die frühere Arbeit².



















GESAMTBEWERTUNG DER SYSTEMATISCHEN ANALYSE VON SILIZIUMORGANISCHEN STOFFEN

In der vorliegenden Arbeit ist die systematische Analyse siliziumorganischer Stoffe unter Verwendung chromatographischer Methoden wiedergegeben. Es ist selbstverständlich, dass den beschriebenen Verfahren einige geläufige Feststellungen vorausgehen müssen, wie z.B. ob es sich um ein chemisches Individuum oder um ein Gemisch handelt, weiter muss mit klassischen Methoden die Gegenwart von Silizium, Schwefel, Stickstoff, Halogen und ähnlichen Elementen festgestellt werden. Die mit der systematischen Analyse gewonnenen Angaben werden auch mit Angaben ergänzt die man mit anderen Methoden gewonnen hat, z.B. mit NMR, mit der Elementaranalyse, durch Bestimmung physikalischer Konstanten und Ähnlichem.

Es ist klar, dass mit dieser Arbeit die systematische Analyse der siliziumorganischen Stoffe nicht erschöpft ist, weil sie weitaus nicht vollständig alle vorliegenden Fragen beantwortet. Die Antworten sind aber soweit ausreichend, dass wir uns wenigstens eine ungefähre Vorstellung von dem geprüften Stoff bilden können. Es ist unbedingt notwendig, weitere Möglichkeiten der Verwendung von Spaltungsreaktionen mittels der Chromatographie zu suchen, weil diese Kombination sehr rasch und verlässlich ist.

BELLE III

ÜBERSICHT DER SPALTPRODUKTEN VERSCHIEDENER FUNKTIONSGRUPPEN UND BINDUNGEN

<i>Bindung</i>	<i>Spaltung mit H₂SO₄</i>	<i>Spaltung mit H₂SO₄ nach Chlorierung</i>	<i>Spaltung mit HI</i>	<i>Spaltung mit NaOH</i>
$\text{CH}_3\text{—Si}$ 	CH_4			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—Si}$ 	C_2H_6			
$\text{C}_3\text{H}_7\text{—Si}$ 	C_3H_8			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si}$ 	C_6H_6			
$\text{CH}_3=\text{CH—Si}$ 		$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$		
$\text{ClCH}_2\text{—Si}$ 	CH_3Cl			
$\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}$ 	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$			
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{—Si}$ 	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$			
$\text{CH}_3\text{O—Si}$ 	—		CH_3I	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O—Si}$ 	—		$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O—Si}$ 	—			
H—Si 				$\text{H}_2(20^\circ)$
—Si—Si— 				$\text{H}_2(100^\circ)$
$\text{CH}_2=\text{CH—COOCH}_2\text{—Si}$ 				
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—COOCH}_2\text{—Si}$ 				
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 	CH_4			
$(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—}$	CH_4			
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 	CH_4			
$(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—Si—O—}$	$\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$			
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—Si}$ 	$\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$			

<i>Spaltung mit BF₃</i>	<i>Detektion mit rauch. HNO₃</i>	<i>Spaltung mit Zn</i>	<i>Spaltung mittels alkalischer Hydrolyse</i>	<i>Spaltung mit BCl₃</i>
	—	CH ₄	—	—
	—	CH ₄	—	
	—	CH ₄	—	
	Schwarz	—	—	$\text{>SiCl} + \text{C}_6\text{H}_6$
	—	CH ₄	—	CH ₃ Cl
	—	—	—	
	—	—	—	
	Gelb	—	—	
	—	—	CH ₃ OH	>SiCl
	—	—	C ₂ H ₅ OH	>SiCl
	Gelb	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	CH ₄ + CO ₂ + CO		
	—	CH ₄ + CO ₂ + CO		
(CH ₃) ₂ SiF ₂	—	CH ₄		(CH ₃) ₂ SiCl ₂
(CH ₃) ₃ SiF	—	CH ₄		(CH ₃) ₃ SiCl
(CH ₃)SiF ₃	—	CH ₄		—
(CH ₃) ₂ SiF ₂ + C ₆ H ₆	Schwarz	CH ₄		(CH ₃) ₂ SiCl ₂ + C ₆ H ₆
(CH ₃)SiF ₃ + C ₆ H ₆	Schwarz	CH ₄		

TABELLE III (Fortsetzung)

No.	Bindung	Spaltung mit H_2SO_4	Spaltung mit H_2SO_4 nach Chlorierung	Spaltung mit HI	Spaltung mit NaOH
21	$(C_6H_5)_2Si \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{array}$	C_6H_6			
22	$(CH_3)HSi \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{array}$	CH_4			
23	$C_6H_5Si \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \\ \diagdown O- \end{array}$	C_6H_6			
24	$H_2Si \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{array}$				
25	$(ClCH_2)(CH_3)Si \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{array}$	$CH_4 + CH_3Cl$			
26	$(CH_3)(OCH_3)Si \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{array}$	CH_4		CH_3I	
27	$(CH_3)(OC_2H_5)Si \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown O- \end{array}$	CH_4		C_2H_5I	
28	$(C_2H_5OOC)_3CH-CH_2-Si \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$				
29	$CH_3OCH_2CH_2O-Si \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$				
30	$NCH_2CH_2O-Si \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$				$NH(CH_3)_2$
31	$C_6H_5NHCH_2-Si \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$				
32	$CNCH_2-Si \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$				

Ausserdem ist es nötig, Spaltungen bei weiteren Standardstoffen vorzunehmen, damit auch etwaige Abweichungen von den in Tabelle III enthaltenen Angaben, welche die bisherigen Kenntnisse zusammenfassen, wahrgenommen werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine systematische Analyse siliziumorganischer Verbindungen ausgearbeitet, die für die Identifizierung verschiedener Funktionsgruppen und Bindungen im Molekül die Reaktions-Gas-, -Dünnschicht- und -Papierchromatographie benutzt. Für diese Zwecke werden Spaltungen mit Bortrifluorid, Bortrichlorid, Schwefelsäure, Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure, Zink, Natronlauge u.a. verwendet.

<i>Spaltung mit BF₃</i>	<i>Detektion mit rauch. HNO₃</i>	<i>Spaltung mit Zn</i>	<i>Spaltung mittels alkalischer Hydrolyse</i>	<i>Spaltung mit BCl₃</i>
SiF ₄ + C ₆ H ₆	Schwarz	—		SiCl ₄ + C ₆ H ₆
(CH ₃)SiF ₃	—	CH ₄		
SiF ₄ + C ₆ H ₆	Schwarz	—		SiCl ₄ + C ₆ H ₆
SiF ₄	—	—		
(ClCH ₂)(CH ₃)SiF ₂	—	CH ₄		
(CH ₃)SiF ₃	—	CH ₄	CH ₃ OH	
(CH ₃)SiF ₃	—	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	
	—	CH ₄ + CO ₂		
			CH ₃ O(CH ₂) ₂ OH	
	Schwarz	CH ₄		
—		CH ₄		

LITERATUR

- 1 A. P. KREŠKOV, U. A. BORK, E. A. BONDAREVSKAYA, L. V. MYŠLJAJEVA, C. B. SJAVCILLO UND V. T. ŠEMKATENKOVA, *Praktičeskoje rukovodstvo po analizu monomernych i polimernych kremnijorganičeskich sojedinenij*, Gosgortekkhizdat., Moskau, 1962, S. 208.
- 2 J. FRANC, K. PLAČEK UND F. MIKEŠ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 2242.
- 3 J. FRANC UND F. MIKEŠ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 365.
- 4 J. FRANC UND J. DVOŘÁČEK, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 340.
- 5 J. FRANC UND J. CEEOVÁ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 1570.
- 6 J. FRANC UND J. ŠENKÝŘOVÁ, *J. Chromatog.*, 36 (1968) 512.
- 7 J. FRANC UND M. WURST, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 701.

J. Chromatog., 48 (1970) 295–309

SECTION VI

**COMBINATION OF PAPER AND THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY
WITH OTHER PHYSICO-CHEMICAL METHODS**