

PHYSIKO-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ALLYLÄTHOXY-SILANE I

Von

J. NAGY und K. BECKER-PÁLOSSY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 14. November 1974)

Die theoretische und praktische Bedeutung der ungesättigte organische Gruppen enthaltenden organischen Silizium-Verbindungen nimmt immer mehr zu. Besondere Bedeutung haben unter den Alkenyl-silanen die Allyl-Derivate, deren chemisches Verhalten nach Angaben der Fachliteratur [1, 2, 3, 4] von dem der entsprechenden Vinyl-, Propenyl- und Butenyl-Derivate wesentlich abweicht.

Diese Tatsache gab den Anlaß, die in der Fachliteratur ausführlich noch nicht mitgeteilten physikalischen Konstanten der von uns früher mit lösungsmittelfreiem katalytischem Grignard-Verfahren hergestellten reinen Allyl-äthoxy-silane: (Allyl-triäthoxy-silan (T), Diallyl-diäthoxy-silan (D), Triallyläthoxy-silan (M)) und die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte zu bestimmen (I). Wir wollten auch die Bindungsstruktur der einzelnen Derivate auf Grund der Dipolmomentmessungen und der infrarot- und ultraviolettspektroskopischen Untersuchungen erklären.

So werden in dem ersten Teil unserer Arbeit die Ergebnisse der physikochemischen Untersuchungen der Allyl-äthoxy-silane mitgeteilt, um die die Molekeln zusammenhaltenden Kräfte und die inneren Kohäsionsverhältnisse zu untersuchen.

I. Dichtemessungen

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Allyläthoxy-silane wurde auf dilatometrischem Weg mit $\pm 0,05$ °C Genauigkeit bestimmt.

Auch im Fall der Allyl-äthoxy-silane ist der Zusammenhang zwischen Dichte und Temperatur gültig [6].

$$d_4^T = a + bT$$

Die Daten der Dichtemessungen und die ermittelten Werte der Konstanten a und b sowie das für 25 °C gerechnete Molvolumen wurden in Tabelle I zusammengefaßt (Tab. I).

Tabelle I

Dichte, Konstanten »a« und »b« und Molvolumen der Allyl-äthoxy-silane

Produkt	Dichte des Produktes (g/ml)				60 °C	a	b · 10 ⁻⁴	V ₂₅ ²⁵ (ml)
	0 °C	20 °C	25 °C	40 °C				
Allyl-triäthoxy-silan	—	0,9089	0,9016	0,8867	0,8677	1,2078	—10,2378	226,48
Diallyl-diäthoxy-silan	0,9014	0,8842	0,8800	0,8669	0,8488	1,1409	— 8,7566	227,61
Triallyl-äthoxy-silan	0,8754	0,8612	0,8569	0,8478	0,8286	1,0907	— 7,8540	228,75

Auf Grund der Daten in Tabelle I kann festgestellt werden, daß bei gegebener Temperatur sich der Dichtewert mit der Erhöhung der Zahl der Allyl-Gruppen vermindert, das Molvolumen zunimmt. Aus den Angaben in der Tabelle wird auch klar, daß die Veränderung der Konstanten *a* und *b* nicht linear ist, sondern in Abhängigkeit von der Zahl der Allyl-Gruppen in einer Richtung verläuft.

2. Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität wurde — bei gegebener Temperatur — mit dem Oswald-Viskosimeter und auf Grund des Eyring-Zusammenhangs bestimmt [4].

$$\eta = \frac{hN}{V_t} e^{\frac{-\Delta F^*}{RT}} = \frac{hN}{V_t} e^{\frac{-\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta E^*}{RT}},$$

- wo *h* = Planck-Konstante
N = Loschmidtsche Zahl,
V_t = Molvolumen bei einer Temperatur *t* °C,
 ΔE^* = Viskositäts-Aktivierungsenergie,
 ΔS^* = Viskositäts-Aktivierungsentropie,
 ΔF^* = freie Viskositäts-Aktivierungsenergie.

Die Meßergebnisse sowie die daraus berechneten Werte ΔE^* , ΔS^* und ΔF^* sind in den Tabellen II und III enthalten.

Tabelle II

Viskositätsangaben der Allyl-äthoxy-silane

[$\eta \cdot 10^{-2}$ poise]

Produkt	0 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C	log η_∞
Allyl-triäthoxy-silane	—	0,7641	0,7158	0,6127	0,5214	—1,4945
Diallyl-diäthoxy-silane	1,1753	0,8732	0,8081	0,6722	0,5473	—1,7410
Triallyl-äthoxy-silane	1,3629	0,9612	0,8900	0,7291	0,5850	—1,8161

Tabelle III

Werte der Viskositäts-Aktivierungsenergie ΔE^* , der Viskositäts-Aktivierungsentropie ΔS^* und der freien Viskositäts-Aktivierungsenergie ΔF^* der Allyl-äthoxy-silane

Produkt	ΔE^* (kal/mol)	ΔS^* (kal/mol)	ΔF^* (kal/mol)
Allyl-triäthoxy-silan	1843,58	-14,95	5304,62
Diallyl-diäthoxy-silan	2252,53	-13,79	6366,40
Triallyl-äthoxy-silan	2404,37	-13,46	6418,70

Aus den Angaben in Tabelle III ist es klar, daß die inneren Kohäsionskräfte im Falle der Allyl-triäthoxy-silane am kleinsten sind, weil auch die Werte ΔE^* und ΔF^* hier die niedrigsten sind. Diese Tatsache kann damit erklärt werden, daß unter den Allyläthoxy-silanen das Allyl-triäthoxy-silan die am meisten asymmetrische Struktur hat; es enthält drei Äthoxy-Gruppen, infolgedessen sind die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte hier am kleinsten.

Auch der Wert der Viskositäts-Aktivierungsenergie ist bei diesem Produkt im höchsten Grade negativ, woraus zu erkennen ist, daß sich die Ordnung des dynamischen Systems im Vergleich zu dem stationären Zustand im Falle des Allyl-triäthoxy-Silans im größten Maße verändert.

3. Messung der Tension der Allyl-äthoxy-silane

Die Tension der Allyl-äthoxy-silane wurde mit einem modifizierten Roloffschen Apparat, nach dynamischem Meßverfahren bestimmt (Abbildung 1).

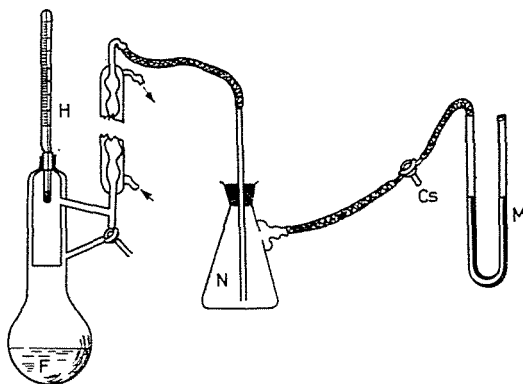


Abb. 1. Modifizierter Roloffscher Apparat

Die Meßergebnisse wurden in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV
Tensionsangaben der Allyl-äthoxy-silane

Druck (Torr)	Allyl-triäthoxy-silan C°	Diallyl-diäthoxy-silan C°	Triallyl-äthoxy-silan C°
10	60,0	69,1	76,8
20	74,2	83,6	92,1
30	83,0	92,7	101,6
40	89,0	99,5	108,7
60	99,3	107,0	117,0
80	106,5	116,8	126,9
100	112,3	122,7	133,2
200	131,4	142,3	153,8
760	174,2	186,0	200,3

Die Konstanten der Clausius—Clapeyron Gleichung

$$\log p = \frac{\Delta H_p}{RT} + A$$

wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und gleichzeitig wurden auch die Werte der sog. mittleren Verdampfungswärme der einzelnen Allyl-äthoxy-silane (ΔH_p) berechnet.

Nach Ermittlung der mittleren Verdampfungswärme ist es möglich, mit Hilfe des Zusammenhanges $\lambda_b = \Delta H_p - RT_{fp}$ die sog. innere Verdampfungswärme (λ_b) zu berechnen, die beim Siedepunkt der Flüssigkeit mit der gemessenen Kohäsionsenergie identisch ist.

Die Angaben wurden in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V
Innere Verdampfungswärme, mittlere Verdampfungswärme der Allyl-äthoxy-silane

Produkt	λH_p (kal/mol)	λ_b (kal/mol)	$\lambda_b/\Delta F^*$	λ_b/T_{fp}
Allyl-triäthoxy-silan	11,560	10,355	1,95	23,13
Diallyl-diäthoxy-silan	11,576	10,666	1,67	23,22
Triallyl-äthoxy-silan	11,560	10,621	1,65	22,43

Auf Grund der Tabelle V kann festgestellt werden: Die Allyl-äthoxy-silane entsprechen der Troutonschen Regel, sie verhalten sich, wie jede Flüssigkeit mit einem Siedepunkt zwischen 0 und 200 °C, wo keine Assoziation auftritt.

Der Wert $\lambda_b/\Delta F^*$ liegt zwischen 1,6 und 1,95, zeigt also bei den einzelnen Funktionen keine großen Abweichungen. Die Werte der mittleren Verdampfungswärme ΔH_p sind auch ziemlich gleich. Bei dem Vergleich der inneren Kohäsionsverhältnisse ist es jedoch richtiger, die nach der Gleichung $\lambda_b = \Delta H_p - RT_{fp}$ berechneten Werte der Verdampfungswärme in Betracht zu ziehen. Aus diesen Werten ist zu erkennen, daß bei Allyl-triäthoxy-silan die inneren Kohäsionskräfte kleiner sind als bei den Di- und Monoallyl-äthoxy-silanen. Das stimmt mit der schon beschriebenen Tatsache (Tabelle III) gut überein, daß auch die Viskositäts-Aktivierungsenergie im Falle des Allyl-triäthoxy-silans am niedrigsten ist und gegen das Triallyl-äthoxy-silan zunimmt.

Zusammenfassung

Die wichtigsten physikalischen Konstanten der Allyl-äthoxy-silane (Allyl-triäthoxy-silan, Diallyl-diäthoxy-silan, Triallyl-äthoxy-silan): Dichte, Viskosität, Tension, Verdampfungswärme usw. wurden bestimmt, um die inneren Kohäsionsverhältnisse zu klären. Auf Grund der Viskositäts-Aktivierungsenergie (ΔE^*) und der inneren Verdampfungswärme (λ_b) kann festgestellt werden, daß die inneren Kohäsionskräfte von den untersuchten Allyl-äthoxy-silanen bei Allyl-äthoxy-silan mit der am meisten asymmetrischen Struktur die kleinsten sind.

Ass. Prof. József NAGY	}	H-1521 Budapest
Dr. Katalin BECKER-PÁLOSSY		