

BESTIMMUNG VON $\equiv\text{Si-H}$ GRUPPEN IN NICHTFLÜCHTIGEN SILIZIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN*

Von

T. GÁBOR und J. NÁGY

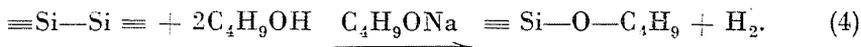
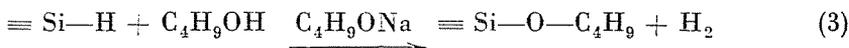
Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 30. September 1969)

Die funktionelle Gruppe $\equiv\text{Si-H}$ läßt sich grundsätzlich auf zweifache Weise bestimmen: 1) durch alkalische Hydrolyse [1, 2, 3, 4, 6, 7]; 2) durch Redoxvorgänge [5, 8]. Nachteil der alkalischen Hydrolyse ist, daß nur die Summe der Mengen der Silizium-Wasserstoff und der Disilan Bindungen aufgrund der folgenden Bruttoreaktionsgleichungen zu erhalten ist



Liegen nichtflüchtige Verbindungen vor, so werden zur Bestimmung von $\equiv\text{Si-H}$ Gruppen alkoholische Natriumhydroxyd- [1, 4] oder buthyl-alkoholische Natriumbuthylatlösungen [6] verwendet. In letzterem Falle gehen folgende Reaktionen vor sich:



Bei dieser Methode läßt sich jedoch die Menge der funktionellen Gruppe $\equiv\text{Si-H}$, sofern sterisch hindertes Siliziumatom vorliegt, nicht vollständig bestimmen.

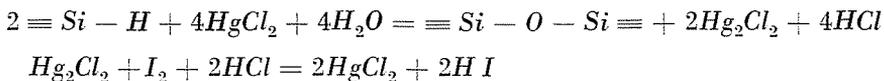
Es ist bekannt, daß durch $\equiv\text{Si-H}$ Bindungen Kaliummanganat (VII) und Kaliumchromat (VI) schnell reduziert werden. Da aber die Reduktionsstufe von der gegenwärtigen Menge der $\equiv\text{Si-H}$ Bindungen abhängig ist, kann die Reaktion zu analytischen Zwecken nicht herangezogen werden.

Fritz empfahl folgende Reaktion zur Bestimmung [5]:



* Prof. L. Erdey zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Reaktion verläuft eigentlich nur indirekt, und zwar auf folgendem Weg:



Auf diese Weise gelang es Fritz, die Menge der funktionellen Gruppen $\equiv \text{Si}-\text{H}$ in gasförmigen Substanzen, in erster Linie in Silanen, zu bestimmen.

KRESKOW und Mitarbeiter [8] erweiterten die Anwendbarkeit der Methode: Unter hohem Vakuum können auch leichtflüchtige Verbindungen auf

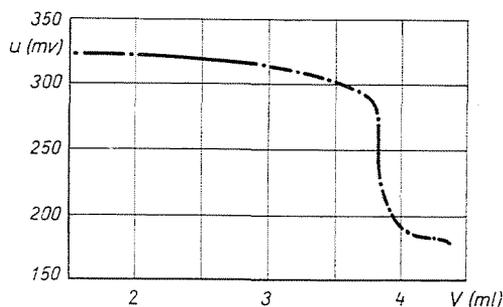


Abb. 1. Die Änderung des Potentials in Abhängigkeit von der Quantität der 0,1 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

die erwähnte Weise analysiert werden. Die genannten Verfasser [9] entwickelten weiterhin eine gravimetrische und eine nephelometrische Methode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffgehalts von nichtflüchtigen Verbindungen. Eine 2%ige benzolische methyläthylketonische Quecksilber(II)chloridlösung diente als Reagens, wobei die Reduktion eine Zeitdauer von 1 Stunde benötigte.

Unsere Zielsetzung war, die Fritzsche Methode zur schnellen Bestimmung der $\equiv \text{Si}-\text{H}$ Gruppen in nichtflüchtigen siliziumorganischen Verbindungen geeignet zu machen. Es wurde festgestellt, daß eine wäßrige Lösung von Quecksilber(II)chlorid mit $\equiv \text{Si}-\text{H}$ Gruppen enthaltenden Verbindungen auch bei achtstündigem intensivem Durchrühren nicht in Reaktion tritt. Da zu vermuten war, daß die heterogene Phase für die Reaktion ungünstig ist, wurde im weiteren in homogener Phase gearbeitet. Die meisten siliziumorganischen Verbindungen sind in apolarischen Lösungsmitteln z. B. in Benzol löslich. Das Quecksilber(II)chlorid mußte folglich in einem mit Benzol vermischbaren Lösungsmittel gelöst werden. Äthylalkohol war hierzu besonders geeignet, da so die zweite Stufe der Bestimmung, die jodometrische Titration, schon in wäßriger Lösung durchgeführt werden kann.

Wir fanden, daß die Geschwindigkeit der Reduktion von der Struktur der Verbindung abhängig ist. In Stoffen die aus kleinen, sterisch ungehinderten Molekülen (z. B. Tetramethylcyclo-tetrasiloxan) bestehen, verläuft die Reduktion in 2—3 Minuten, in sterisch gehemmten Verbindungen (z. B. Triphenylsilan) erfolgt die Reduktion nur nach 30—40 Minuten langem Sieden. Der Wasserstoff der $\equiv\text{Si}-\text{H}$ Bindung ist im Triphenylsilan dermaßen abgeschirmt, daß durch alkalische Hydrolyse Wasserstoff nur sehr langsam und nicht in stöchiometrischer Menge entsteht. Im weiteren wurde gefunden, daß der aktive Wasserstoff durch Quecksilber(II)chlorid auch in mit Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd neutralisierten Silikonölen nachgewiesen werden kann. Wir untersuchten ein zur Herstellung von Silikongummi geeignetes, folglich garantiert $\equiv\text{Si}-\text{H}$ freies Oktanmethylcyclotetrasiloxan. Es trat keine Reduktion auf. Ohne $\equiv\text{Si}-\text{H}$ Gruppen erfolgt also keine Reduktion, die obige Reaktion ist für den aktiven Wasserstoff der $\equiv\text{Si}-\text{H}$ Bindung kennzeichnend.

Bei der Reduktion muß ein zwei-dreifacher Überschuß von Quecksilber(II)chlorid vorhanden sein, sonst scheidet Quecksilber aus, wodurch die quantitative Auswertung der Reaktion unmöglich wird. Nach Reduktion erfolgt die weitere Bestimmung in wäßriger Lösung. Das überschüssige Quecksilber(II)chlorid wird mit Kaliumjodid in Kaliumtetrajodomerkurat(II) überführt und das bei der Reduktion entstandene Quecksilber(I)jodid jodometrisch titriert.

Wenn die Substanz nur wenig aktiven Wasserstoff enthält oder färbig ist, so läßt sich der visuelle Endpunkt schwer erkennen, solchenfalls ist es ratsam, potentiometrisch zu titrieren. Es wurden hierzu eine Kalomel Bezugselektrode, eine Platin-Indikatorelektrode und ein Titriergerät Clamann & Grahner, Dresden, Typ MV 11 benutzt (Abb. 1).

Unter Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen läßt sich die Bestimmung sehr genau ausführen. Die Ergebnisse sind auch im Falle von keine Disilan-Bindungen enthaltenden Verbindungen genauer als durch Titration mit Natriumhydroxyd (Tab. 1—3).

Arbeitsvorschrift

Je nach dem aktiven Wasserstoffgehalt (Tab. 4) werden Mengen von 0,001—1 g der zu analysierenden Substanz in einem mit Äthylalkohol vermischbarem Lösungsmittel gelöst. Von einer völlig unbekanntem Substanz bereitet man eine konzentrierte Lösung von 5—10 g/100 ml. 10 ml der Lösung werden mit 10 ml gesättigter Quecksilber(II)chloridlösung vermischt. Sofern kein weißer Quecksilber(I)chlorid-Niederschlag entsteht, ist die Prüflösung auf das 10fache zu verdünnen und der Versuch mit 10 ml der verdünnten Lösung zu wiederholen. Es ist solange weiter zu verdünnen, bis der weiße Nieder-

Tabelle I

Bestimmung des Gehaltes an aktivem Wasserstoff in Triphenylsilan auf verschiedene Weisen

Einwaage mg	gerechnet mg	aktiver Wasserstoff					
		gefunden durch					
		HgCl ₂			alkalische Hydrolyse		
		Abweichung			Abweichung		
mg	mg	%	mg	mg	%		
13,0	0,050	0,048	0,002	4,00	0,000	0,050	100
		0,050	0,000	0,00	0,000	0,050	100
		0,050	0,000	0,00	0,004	0,046	92
		0,050	0,000	0,00	0,008	0,042	84
		0,052	-0,002	4,00	0,008	0,042	84
26,0	0,1000	0,098	0,002	2,00	0,000	0,100	100
		0,100	0,000	0,00	0,008	0,092	92
		0,100	0,000	0,00	0,008	0,092	92
		0,100	0,000	0,00	0,012	0,088	88
		0,102	-0,002	2,00	0,016	0,084	84
39,1*	0,150	0,148	0,002	1,33	0,008	0,142	94,67
		0,148	0,002	1,33	0,008	0,142	94,67
		0,150	0,000	0,00	0,008	0,142	94,67
		0,150	0,000	0,00	0,016	0,134	89,33
		0,150	0,000	0,00	0,016	0,134	89,33
		0,150	0,000	0,00			
		0,150	0,000	0,00			
		0,150	0,000	0,00			
		0,150	0,000	0,00			
		0,152	-0,002	1,33			
0,152	-0,002	1,33					
52,1	0,200	0,198	0,002	1,00	0,008	0,192	96
		0,198	0,002	1,00	0,016	0,184	92
		0,198	0,002	1,00	0,016	0,184	92
		0,200	0,000	0,00	0,020	0,180	90
		0,200	0,000	0,00	0,024	0,176	88
57,6	0,225	0,220	0,005	2,25	0,016	0,209	92,89
		0,222	0,003	1,37	0,016	0,209	92,89
		0,222	0,003	1,37	0,020	0,205	91,11
		0,225	0,000	0,00	0,024	0,201	89,33
		0,225	0,000	0,00	0,024	0,201	89,33

* Mittlerer Fehler:

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{n-1}} = \pm 0,0012 \text{ mg}$$

Tabelle 2

Bestimmung des Gehaltes an aktivem Wasserstoff in Tetramethylcyclotetrasiloxan auf verschiedene Weisen

Einwaage mg	aktiver Wasserstoff						
	gerechnet mg	gefunden durch					
		HgCl_2			alkalische Hydrolyse		
		Abweichung			Abweichung		
	mg	mg	%	mg	mg	%	
2,4	0,040	0,038	0,002	5,00	0,038	0,002	5,00
		0,040	0,000	0,00	0,038	0,002	5,00
		0,040	0,000	0,00	0,040	0,000	0,00
		0,040	0,000	0,00	0,040	0,000	0,00
		0,040	0,000	0,00	0,042	-0,002	5,00
4,8	0,080	0,078	0,002	2,50	0,076	0,004	5,00
		0,080	0,000	0,00	0,078	0,002	2,50
		0,080	0,000	0,00	0,080	0,000	0,00
		0,080	0,000	0,00	0,080	0,000	0,00
		0,082	-0,002	2,50	0,082	-0,002	2,50
7,2	0,120	0,118	0,002	1,67	0,117	0,003	2,50
		0,120	0,000	0,00	0,118	0,002	1,67
		0,120	0,000	0,00	0,120	0,000	0,00
		0,120	0,000	0,00	0,120	0,000	0,00
		0,122	-0,002	1,67	0,122	-0,002	1,67
9,6	0,160	0,158	0,002	1,25	0,157	0,003	1,87
		0,158	0,002	1,25	0,159	0,001	0,62
		0,160	0,000	0,00	0,159	0,001	0,62
		0,160	0,000	0,00	0,160	0,000	0,00
		0,162	-0,002	1,25	0,160	0,000	0,00
12,0	0,200	0,196	0,004	2,00	0,195	0,005	2,50
		0,198	0,002	1,00	0,197	0,003	1,50
		0,198	0,002	1,00	0,197	0,003	1,50
		0,200	0,000	0,00	0,199	0,001	0,50
		0,200	0,000	0,00	0,200	0,000	0,00
14,4	0,240	0,234	0,006	2,50	0,235	0,005	2,08
		0,236	0,004	1,67	0,236	0,004	1,67
		0,236	0,004	1,67	0,236	0,004	1,67
		0,238	0,002	0,83	0,238	0,002	0,83
		0,238	0,002	0,83	0,240	0,000	0,00

Tabelle 3

Bestimmung des Gehaltes an aktivem Wasserstoff in Silikonölen auf verschiedene Weisen

Art des Öles	Einwaage mg	gefunden			
		mit HCl_2		durch alk. Hydrolyse	
		mg	%	mg	%
Mit Na_2CO_3 neutr. Silikonöl	1000	0,018	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,018	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,020	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,020	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,022	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
	1500	0,028	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,028	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,030	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,030	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,030	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
	2000	0,038	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,040	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,040	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,040	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
		0,042	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,00
Mit NaOH neutr. Silikonöl	5000	0,0008	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0010	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0010	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0010	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0012	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
	6000	0,0010	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0012	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0012	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0012	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0012	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
	7000	0,0012	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0014	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0014	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0014	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
		0,0016	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,00
NM 30 Imprä- gnierflüssigkeit	4,00	0,042	1,05	0,040	1,00
		0,045	1,12	0,042	1,05
		0,045	1,12	0,042	1,05

Art des Öles	Einwaage mg	gefunden			
		mit HgCl_2		durch alk. Hydrolyse	
		mg	%	mg	%
	6,00	0,045	1,12	0,044	1,10
		0,048	1,20	0,044	1,10
		0,066	1,10	0,064	1,07
		0,068	1,13	0,066	1,10
		0,068	1,13	0,066	1,10
		0,068	1,13	0,066	1,10
	8,00	0,070	1,17	0,068	1,13
		0,088	1,10	0,082	1,02
		0,090	1,12	0,084	1,05
		0,090	1,12	0,086	1,08
		0,090	1,12	0,088	1,10
	12,0	0,092	1,25	0,088	1,10
		0,132	1,10	0,124	1,04
		0,135	1,12	0,126	1,05
		0,135	1,12	0,126	1,05
		0,138	1,15	0,130	1,08
	16,0	0,138	1,15	0,130	1,08
		0,171	1,10	0,168	1,05
		0,178	1,12	0,170	1,06
		0,178	1,12	0,174	1,09
		0,180	1,13	0,174	1,09
	20,0	0,180	1,13	0,174	1,09
		0,220	1,10	0,208	1,04
		0,222	1,11	0,208	1,04
		0,222	1,11	0,210	1,05
		0,222	1,11	0,212	1,06
		0,225	1,12	0,212	1,06

Tabelle 4
Größe der Einwaage

Aktiver Wasserstoffgehalt %	einzuwägen g
unter 0,01	1
0,01 — 0,1	0,1 — 1
0,1 — 1	0,01 — 0,1
1 — 10	0,001 — 0,01

schlag erscheint. Die Daten in Tab. 1—3 zeigen, daß die Bestimmungen bei 3—3,5 ml Maßlösungsverbrauch am genauesten ausfallen.

Bestimmung: Die Prüflösung wird mit der gesättigten Lösung von 10 ml Quecksilber(II)chloridlösung versetzt, die Mischung 5 Minuten stehen gelassen. (Es ist ratsam, inzwischen mit einem magnetischen Rührwerk schnell zu rühren.) Im Falle von sterisch gehemmten Verbindungen oder von Polymeren ist das Reaktionsgemisch 15 Minuten unter Rückflußkühler zu erwärmen. Dann wird die Lösung mit dest. Wasser auf das Doppelte verdünnt und unter fortwährendem Rühren solange mit 40%iger wäßriger Kaliumjodidlösung versetzt, bis sich das entstandene Quecksilber(II)jodid gerade auflöst. Die erhaltene grünliche Lösung versetzt man unter weiterem Umrühren mit 5 ml 0,1 n Jodlösung, wobei der Überschuß nach 2—3 minutenlangem Rühren mit 0,1 n Natriumthiosulfatmaßlösung zurücktitriert wird. Bei visueller Indikation dient Stärke zur Endpunktsanzeige. Der aktive Wasserstoffgehalt wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$H = \frac{(v_2 - v_1) \cdot f \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{g} \% ,$$

wo v_2 die in der Blindprobe verbrauchten, v_1 die in der Bestimmung verbrauchten Milliliter der 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lsg, f den Faktor, g die Einwaage und 0,5 das Äquivalentgewicht bedeuten.

Wir danken Frau Cs. Ricsóy für die Mithilfe bei den Versuchen.

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Redoxmethode zur titrimetrischen Bestimmung des aktiven Wasserstoffgehalts von $\equiv\text{Si}-\text{H}$ Gruppen in siliziumorganischen Verbindungen entwickelt. Die Methode ist genauer als das bisher übliche hydrolytische Verfahren, da die Disilanbindung nicht in die Reaktion tritt und auch eine sterisch gehemmte $\equiv\text{Si}-\text{H}$ Bindung genau bestimmbar ist.

Literatur

1. TANNENBAUM, S., KAYE, S., LEWENZ, G. F.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3753 (1953)
2. WEST, R.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 6015 (1954)
3. SCHUMB, W. C., LEFEVER, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2091 (1954)
4. WHITE, D. G., ROCHOW, E. G.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 3897 (1954)
5. FRITZ, G.: Z. Anorg. Chem. **280**, 134 (1955)
6. SPEIER, J. L., ZIMMERMANN, R., WEBSTER, J.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2278 (1956)
7. TSHUGUNOW, V. S.: Z. Obsch. Him. **27**, 494 (1957)
8. KRESKOW, A. P.: Praktitscheskoe rukowodstwo po analisu monomernyh i polimernyh kremnijorganitscheskih szoedineni, Moskau, 1961.
9. KRESKOW, A. P., BORK, V. A., SVÜRKOWA: Savodskaja Laboratorija **28**, 151 (1962)

Prof. Dr. József NAGY }
 Dr. Tamás GÁBOR } Budapest XI., Gellért-tér 4. Ungarn