

BESTIMMUNG VON ÄTHOXYGRUPPEN IN ORGANISCHEN SILIZIUMVERBINDUNGEN

Von

S. FERENCZI-GRESZ, E. BRANDT-PETRIK und É. GERGŐ

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 5. Januar, 1966)

Vorgelegt von Dr. J. NAGY

In der elementoorganischen Forschungsarbeit ist es notwendig geworden, Analysemethoden für organische Siliziumverbindungen auszuarbeiten, insbesondere aber eine schnelle und verlässliche Methode zur Bestimmung des Äthoxygehalts zu finden.

Äthoxygruppen werden in der organischen Analyse zumeist nach ZEISEL [1] bestimmt. Wie bekannt, wird hier die Prüfsubstanz durch Sieden mit Wasserstoffjodid zersetzt, das entstehende Äthyljodid überdestilliert und gravimetrisch oder bromatometrisch bestimmt. Die Methode ist zwar genau, aber ziemlich langwierig und unbequem.

KRESKOW und BORK [2] bestimmten die Äthoxygruppe in organischen Siliziumverbindungen photometrisch, indem sie die Verbindung mit Lauge hydrolysierten, den entstehenden Alkohol abdestillierten und photometrierten. Es gelang uns nicht, Kreskows Methode mit annehmbarer Genauigkeit zu reproduzieren; wir fanden, daß die Färbung des benützten Methylviolettfarbstoffs vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft und von der Temperatur abhängig war.

Wir versuchten eine Methode auszuarbeiten, die sich bei hinreichender Genauigkeit rasch ausführen läßt.

Experimenteller Teil

Die Abspaltung der Äthoxygruppe der organischen Siliziumderivate erfolgt in konzentrierter Alkalihydroxydlösung nach der Reaktion



Diese Reaktion bildete die Grundlage unserer Arbeit. Der entstehende Alkohol wurde mengenmäßig dielektrometrisch oder refraktometrisch bestimmt.

2–4 g der Substanz werden mit analytischer Genauigkeit in einen Erlenmeyer-Kolben gewogen, der sofort mit dem in *Abb. 1* dargestellten Apparat verbunden wird. In den Rezipienten werden 0,8 g wasserfreies Kupfersulfat eingewogen. Durch den mit Hahn versehenen Trichter läßt man in Überschuß

gesättigte Natriumhydroxydlösung zur Substanz tropfen, etwa doppelt soviel wie theoretisch nötig. Dann setzt man das magnetische Rührwerk in Gang und rührt 10 Minuten in der Kälte, dann weitere 10 Minuten unter Erwärmen. Durch den Seitenhahn wird die Substanz mit 8 ml Benzol übergossen. Bei 66° C destilliert das azeotropische Gemisch vom Benzol und Alkohol über. Nachdem die erste Portion überdestilliert ist, wird die Destillation mit je 6 ml Benzol unter ständigem Rühren noch zweimal wiederholt.

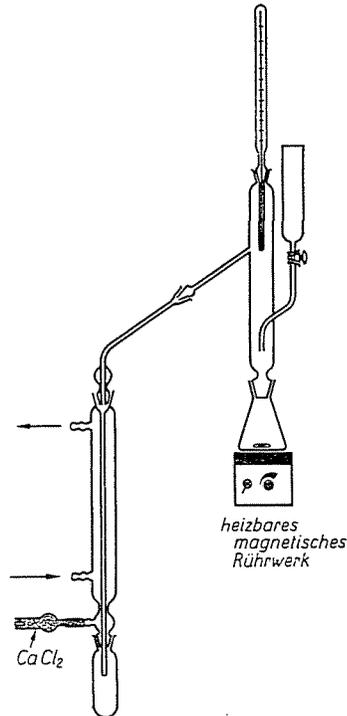


Abb. 1

Verfärbt sich das Kupfersulfat im Rezipienten blau, sind dem Destillat nach Zerlegung des Apparats weitere 0,5–0,8 g wasserfreien Kupfersulfats zuzusetzen. Das aufgefangene Gemisch wird mit frischem Absolutbenzol mehrmals abzentrifugiert, die Flüssigkeit in einen 50 ml Meßkolben gefüllt und im Thermostat bei 25° C mit Absolutbenzol bis zur Marke gefüllt. Zur Entfernung der evtl. noch anwesenden Wasserspuren werden dem Alkohol-Benzolgemisch erneut 0,4 g wasserfreies Kupfersulfat zugesetzt und zusammengeschüttelt. Nach Absetzen wird der reinen Flüssigkeit ein aliquoter Teil entnommen und in ihm die dielektrometrische bzw. refraktometrische Bestimmung unternommen. Zur Erzielung einer genügenden Genauigkeit sind 4–5 dielektrometrische oder refraktometrische Bestimmungen auszuführen.

1. Refraktometrische Indikation

Die Brechzahlen von Benzol ($n_D^{25} = 1,49792$) und Äthanol ($n_D^{25} = 1,35929$) liegen ziemlich weit voneinander, die Alkoholkonzentration des Gemisches läßt sich folglich durch Messung der Brechzahl bestimmen.

Zur Bestimmung diente das Zeissche Tauchrefraktometer. Mit Gemischen von bekannten Benzol-Alkoholverhältnissen wurde die Kalibrationskurve in Funktion der n_D^{25} /Alkoholkonzentration aufgenommen. In *Tab. 1* sind die Ergebnisse unserer Bestimmungen des Äthoxygehalts von Tetraäthoxy-silan zusammengefaßt.

Tabelle 1

Refraktometrische Bestimmung des Äthoxygehalts von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

No.	Äthoxygehalt %		% Δ	Fehler %
	Gefunden	Sollwert		
1.	86,6		+0,1	+0,12
2.	87,1		+0,6	+0,69
3.	86,5	86,5	+0,0	$\pm 0,0$
4.	86,0		-0,5	-0,58
5.	86,1		-0,4	-0,46
Durchschnitt:	86,46		-0,04	-0,046

2. Dielektrometrische Methode

Die dielektrische Konstante des Absolutbenzols beträgt 2,27, die des absoluten Äthanol 24,14. Die Messung der Dielektrizitätskonstante eines Benzol-Alkohol-Gemisches gestattet folglich ebenfalls die Ermittlung der Alkoholkonzentration. Die Messung erfolgte mit einem von uns konstruierten Kapazitätsmeßgerät [3] in einem Flüssigkeitskondensator von großer Grundkapazität ($\epsilon = 240$ pF) bei 25° C.

Die Kalibrationskurve enthält die $\Delta\epsilon$ -Differenz zwischen den Dielektrizitätskonstanten des Absolutbenzols und des bekannten Alkohol-Benzol-Gemisches in Funktion der Alkoholkonzentration. Die Ergebnisse unserer dielektrometrischen Bestimmungen des Äthoxygehalts von Tetraäthoxy-silan enthält *Tab. 2*.

Der Äthoxygehalt verschiedener organischer Siliziumverbindungen wurde nach den beschriebenen Verfahren bestimmt; die Ergebnisse sind in *Tab. 3* zusammengefaßt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, läßt sich die Äthoxygruppe in Alkyläthoxy-silanen nach beiden Methoden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ bestimmen. Bei Phenyläthoxyverbindungen ist der Fehler etwas größer und

Tabelle 2

Dielektrometrische Bestimmung des Äthoxygehalts von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

No.	Äthoxygehalt %		% Δ	Fehler %
	Gefunden	Sollwert		
1.	88,0	86,5	+1,5	+1,7
2.	86,7		+0,2	+0,24
3.	85,1		-1,4	-1,62
4.	87,5		+1,0	+1,15
5.	85,7		-0,8	-0,93
Durchschnitt:	86,6		+0,1	+0,12

immer negativ. Wahrscheinlich hindert die Phenylgruppe aus sterischen Gründen die Abspaltung der Äthoxygruppen. Mit wachsender Zahl der Phenylgruppen wächst auch der Fehler an. Bei $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{OEt})$ war der Fehler schon sehr groß.

Tabelle 3

No.	Verbindung	Äthoxy Sollwert, %	Refraktometrisch			Dielektrometrisch		
			Gefunden	% Δ	Fehler %	Gefunden	% Δ	Fehler %
1.	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	86,5	86,46	-0,04	+0,046	86,6	+0,1	+0,12
2.	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	75,9	75,6	+0,3	+0,4	75,8	-0,1	-0,13
3.	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	60,8	60,7	-0,1	-0,17	61,2	+0,4	+0,66
4.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	56,25	55,78	-0,47	-0,84	55,68	-0,57	-1,0
5.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	42,8	42,7	-0,1	-0,23	42,2	-0,6	-1,43

Unbrauchbar ist unsere Methode bei flüchtigen Äthoxyverbindungen bzw. bei solchen, deren Hydrolyseprodukte mit dem azeotropischen Gemisch Benzol-Alkohol überdestillieren. Dies ist der Fall z. B. beim Trimethyläthoxysilan, bei dem durch die alkalische Hydrolyse $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ entsteht, das mit dem Azeotrop überdestilliert.

*

Herrn Dozenten J. Nagy, der unsere Untersuchungen ermöglichte und uns mit seinen Ratschlägen behilflich war, sprechen wir unseren verbindlichen Dank aus. Wir danken weiterhin Fr. S. Fekete und Frau E. Rédey für die technische Hilfe bei den Versuchen.

Zusammenfassung

Die Äthoxygruppe von organischen Siliziumverbindungen läßt sich quantitativ ermitteln, indem der entstehende Alkohol nach alkalischer Hydrolyse destilliert und im Destillat refraktometrisch oder dielektrometrisch bestimmt wird. Bei flüchtigen Verbindungen kann die Methode nicht angewandt werden.

Literatur

1. ZEISEL, S.: Monatshefte f. Chemie. VI, 989 (1885)
2. KRESKOW, A. P.—BORK, W. A.: Schurnal Analititscheskoj Chimii XIII, 499 (1958), XV, 410 (1960)
3. NÁGY, J.—GRESZ, I.—GRESZ, S.: Im Druck.

Sarolta FERENCZI-GRESZ }
Edit BRANDT-PETRIK } Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn
Éva GERGŐ }