

# ÜBER DIE TRENNUNG VON METHYL-ÄTHOXY-SILANEN DURCH DESTILLATION

Von

GY. KOLLÁR und P. LITERÁTY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität

Budapest

(Eingegangen am 26. Juni, 1964)

Vorgelegt von Dr. József NAGY, Leiter des Lehrstuhles

Die industrielle Trennung von Methyl-äthoxysilanen sah sich in erster Linie vor die Aufgabe gestellt, ihre Azeotropbildung zu untersuchen, einerseits weil eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür bestand, daß die Komponenten des zu destillierenden Gemisches untereinander Azeotrope bilden und somit die übliche Reinigung durch Destillation verhindern, andererseits weil daran gedacht werden mußte, ob sich die vollständige Trennung des industriell wichtigsten Produkts, der difunktionellen Komponente, vom Monomer nicht eben durch azeotropische Destillation am besten ausführen ließe.

Zur Untersuchung der Azeotropbildung eignet sich am besten die bekannte Methode von Swentoslawsky. Da aber die Aufgabe rasch gelöst werden mußte, wurde nach einer einfacheren und schnelleren Methode gesucht. Die sog. »Eintropfmethode« schien hierzu das aussichtsreichste zu sein [1].

Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Wird einer siedenden Flüssigkeit eine Flüssigkeit mit höherem Siedepunkt zugetropft und stellt sich trotzdem eine Gleichgewichts-Siedetemperatur ein, die unter dem Siedepunkt der ursprünglichen Flüssigkeit liegt, dann hat sich ein Azeotrop von minimalem Siedepunkt gebildet; tropft man hingegen eine Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt in ein Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt und steigt die sich einstellende Gleichgewichts-Siedetemperatur trotzdem an, liegt ein Azeotrop von maximalem Siedepunkt vor. Die Temperatureffekte lassen sich mit dem Beckmann-Thermometer gut registrieren.

Zur Bestimmung dient ein Ebullioskop mit einem Siedegefaß, das etwa 100 ml des Gemisches faßt (Abb 1). Diese relative große Flüssigkeitsmenge ermöglicht die Vernachlässigung der Stoffmenge im Dampfraum. Um ein Überhitzen zu verhindern, setzt man unter das Dampflicht kleine Kapillarstücke, andererseits wird der Boden des Siedegefaßes vor jeder Bestimmung mit einem scharfen Glasrohr zerkratzt, womit die Blasenbildung gefördert wird. Die sich einstellende Gleichgewichts-Siedetemperatur wird mit einem Beckmannschen Thermometer bzw. mit einem Thermometer (Skalenteilung 0,1 °C) gemessen.

Die Komponenten wurden mit Hilfe einer Mikrobürette in den Siede-  
raum eingebracht. Die Dämpfe kondensierten sich in einem Stabrückfluß-  
kühler, der durch eine Calcium-chloridröhre mit der freien Luft verbunden war.  
Ein Vakuummantel aus Glas, der das Gerät umhüllte, schützte es vor Tempe-  
raturschwankungen. Auf den Boden des Gefäßes wurde eine der Lage des  
Dampflichtes entsprechende durchlochte Asbestplatte gelegt, durch die das

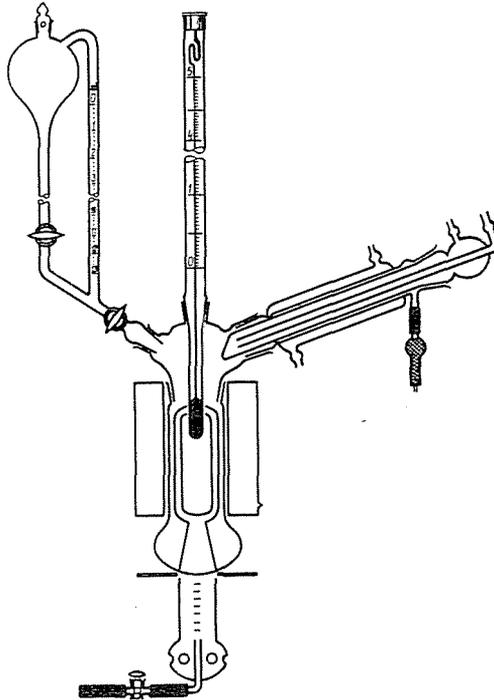


Abb. 1. Ebullioskop für die Eintropfmethode

Ebullioskop erhitzt wurde, wozu ein mit Druckregulator und Flammenhöhe-  
messer versehener Mikrobrenner diente. Eine Hülle aus Aluminium schützte  
das Gerät von Temperaturschwankungen infolge der Luftströmung; während  
der Messung ragte nur die Mikrobürette, der obere Teil des Thermometers  
und der Rückflußkühler aus dem Aluminiummantel heraus. Im Hinblick auf  
die Rohstoffe und Destillationsverhältnisse mußte mit folgenden Verbindun-  
gen gerechnet werden:

Trimethyl-äthoxysilan (monofunktionelles Kondensat), Dimethyl-di-  
äthoxysilan (difunktionelles Kondensat), Methyl-triäthoxysilan (trifunktio-  
nelles Kondensat), Tetra-äthoxysilan (tetrafunktionelles Kondensat) und Ätha-  
nol, das durch die geringfügige Hydrolyse zustande kommt.

Theoretisch war vorauszusehen, daß sich äthanolische Azeotrope bilden würden. Sie konnten nach der Eintropfmethode schnell und mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des azeotropen Gemisches von Trimethyl-äthoxysilan und Äthanol wurden zunächst annähernde Versuche unternommen, worauf der zu erwartenden Zusammensetzung entsprechend 50 ml 6 Gewichts% Äthanol enthaltendes Äthoxysilan in das Ebullioskop

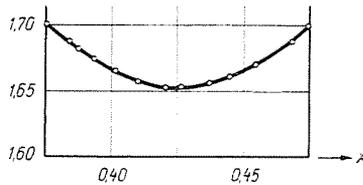


Abb. 2. Minimum der Siedepunktkurve des Gemisches von Trimethyl-äthoxysilan und Äthanol in Abhängigkeit vom Molbruch des Äthanols

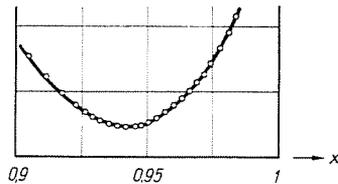


Abb. 3. Minimum der Siedepunktkurve des Gemisches von Dimethyl-diäthoxysilan und Äthanol in Abhängigkeit vom Molbruch des Äthanols

eingewogen und dazu 0,5 ml-weise das weitere Äthanol zugesetzt wurde (die 6%ige Lösung war erforderlich, um die Temperaturänderung innerhalb des Temperaturbereichs des Beckmannschen Thermometers halten zu können). Nach jedem Zusatz wurde das Thermometer, nachdem sich der Siedepunkt eingestellt hatte, abgelesen. Anhand der zusammengehörigen Werte wurde die Änderung der Gleichgewichts-Siedetemperaturen in Funktion der Zusammensetzung aufgezeichnet (Abb. 2). Auf ähnliche Weise erfolgte auch die Bestimmung des azeotropen Gemisches von Äthanol und Dimethyl-diäthoxysilan. Hier wurden nach annähernder Bestimmung der azeotropen Zusammensetzung 50 ml Äthanol 0,5 ml-weise mit Dimethyl-diäthoxysilan versetzt und das entsprechende Diagramm ermittelt (Abb. 3).

Die Ergebnisse unserer Messungen zeigten, daß sich untereinander keine Azeotrope bilden.

Aus der bekannten Zusammensetzung der Azeotrope wurden auch ihre Siedepunkte bestimmt. Die Messung wurde ebenfalls mit dem Ebullioskop

Tabelle I

Destillat	Siedepunkt °C	Menge des Äthanol im Azeotrop	
		Gewichts%	Mol%
Äthanolisches Azeotrop von Trimethyl-äthoxysilan	66,8	77,8	42,3
Trimethyl-äthoxysilan .....	75,7	—	—
Äthanolisches Azeotrop von Dimethyl-diäthoxy- silan .....	78,2	83,6	94,3
Dimethyl-diäthoxysilan .....	113,5	—	—
Methyl-triäthoxysilan .....	143,5	—	—
Tetra-äthoxysilan .....	168,5	—	—

unter Anwendung eines Thermometers (Skalenteilung 0,1 °C) ausgeführt. Die Siedepunkte und die Zusammensetzung der Azeotrope der Methyl-äthoxysilane und des von ihnen sich abspaltenden Alkohols zeigt Tabelle 1.

Um die Trennung durch Destillation zu ermöglichen, mußte ein Azeotropenbildner gesucht werden, mit dessen Hilfe das Dimethyl-diäthoxysilan vom Trimethyl-äthoxysilan völlig gereinigt werden kann. Das gesuchte Lösungsmittel mußte gegenüber den Methyl-äthoxysilanen chemisch indifferent sein und mit Trimethyl-äthoxysilan ein Azeotrop von minimalem Siedepunkt ergeben, damit die Trennungstemperaturen der Äthoxysilane voneinander möglichst weit entfernt liegen. Es war ferner erwünscht, daß das gesuchte Azeotrop einen um einige Grade niedrigeren Siedepunkt besitze als die Monofunktion.

Bei der Wahl der azeotropbildenden Flüssigkeit waren in erster Linie die technologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkte vor Augen zu halten, weshalb nur Aceton und Benzol in Betracht kommen konnten.

Trimethyl-äthoxysilan bildete mit Benzol kein Azeotrop, mit Aceton kam jedoch ein Azeotrop von minimaler Zusammensetzung zustande. Da sich mit Aceton im Vergleich zum Siedepunkt des reinen Lösungsmittels nur eine Siedepunktänderung von ungefähr 0,2 °C ergab, das äthanolische Azeotrop hingegen um fast 9 °C unter dem Siedepunkt des Trimethyl-äthoxysilan zu sieden begann, kam als Azeotropbildner nur letzteres in Betracht.

Mit Tetra-äthoxysilan wurden keine Versuche unternommen, weil die Verbindung infolge ihres hohen Siedepunktes keine Schwierigkeiten bei der destillativen Trennung des erhaltenen rohen Grignard-Produkts verursacht.

Die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten der binären Gemische von Trimethyl-äthoxysilan, Dimethyl-diäthoxysilan und Äthanol wurden nach einer Methode bestimmt, die die Ermittlung der Liquiduslinie und die Bestimmung des Dampfcondensatgewichtes (2) erfordert. Die Ergebnisse sind für die industrielle Herstellung der Produkte interessant.

Aus den in Tab. 1 zusammengefaßten Angaben ist ersichtlich, daß bei der Destillation des rohen Methyl-äthoxysilans zuerst das azeotrope Gemisch von Trimethyl-äthoxysilan, dann das Trimethyl-äthoxysilan überdestillieren. Die Menge des gegenwärtigen Äthanolis ist nämlich nur ein Bruchteil des Trimethyl-äthoxysilans, sie beträgt viel weniger, als zum 77 gewichts%igen Azeotrop erforderlichlich.

Obzwar zwischen den Siedepunkten von Trimethyl-äthoxysilan und Dimethyl-diäthoxysilan eine wesentliche Differenz besteht, enthält unter industriellen Umständen Dimethyl-diäthoxysilan immer etwas Trimethyl-äthoxysilan. (Das zweimal destillierte Produkt enthält — mit dem Ebullioskop geprüft —, im Durchschnitt in 0,05 Gewichts% monofunktionelle Fraktionen.) Versetzt man jedoch das rohe Dimethyl-diäthoxysilan mit Äthanol, besteht schon zwischen den Siedepunkten des Trimethyl-äthoxysilan- und Äthanol-Azeotrops (66,8 °C) und des Dimethyl-diäthoxysilans eine Temperaturdifferenz von 47 °C, die selbst unter industriellen Trennungsumständen zur völligen Befreiung vom Dimethyl-diäthoxysilan-Monomer ausreicht.

Äthanol stört übrigens keinerlei weitere Aufarbeitung des Dimethyl-diäthoxysilans.

Sofern die industrielle Trennung nach obiger Methode erfolgt, ist Äthanol in bezug auf die zu erwartende Trimethyl-äthoxysilanmenge in geringem Überschuß zuzusetzen, so daß auch noch das äthanolische Azeotrop des Dimethyl-diäthoxysilans dem Überdestillieren des hochreinen Dimethyl-diäthoxysilans vorausgeht. Das Azeotrop des Dimethyl-diäthoxysilans und des Äthanolis kann beim Destillieren weiterer Rohprodukte wieder benutzt werden, so daß nur das mit dem Trimethyl-äthoxysilan bei der azeotropen Destillation entweichende Äthanol zu ersetzen ist.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dozenten J. NAGY, Leiter des Lehrstuhls für Anorganische Chemie meinen aufrichtigen Dank für seine nützlichen Ratschläge aussprechen.

### Zusammenfassung

Es werden Probleme der industriellen Destillation der Methyl-äthoxysilane unter besonderer Berücksichtigung der Azeotropbildung besprochen. Nach einer hier beschriebenen »Eintropfmethode« wurde die Zusammensetzung der äthanolischen Azeotrope bestimmt und ein Destillationsverfahren zur Herstellung von reinem, kein Trimethyl-äthoxysilan enthaltendem Dimethyl-diäthoxysilan entwickelt.

### Literatur

1. KOLLÁR, GY.—PROSZT, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **8**, 171 (1955).
2. KOLLÁR, GY.—LITERÁTY, P.: Magy. Kém. Folyóirat **70**, 416 (1964).

Dr. György KOLLÁR }  
Péter LITERÁTY } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn