

Eine Methode zur quantitativen Gruppenbestimmung in Methylsilanen und Siliciummethylen-Verbindungen

VON G. FRITZ, J. GROBE UND D. KSINSIK

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird ein Weg zur quantitativen Bestimmung der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -, $\text{Si}-\text{CCl}_3$ -, $\text{Si}-\text{CHCl}_2$ -, $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - und $\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}$ -Gruppen in siliciumorganischen Verbindungen auf folgenden Grundlagen angegeben.

1. In den kohlenstoffchlorierten Silicium-methyl- und Silicium-methylen-Verbindungen läßt sich die Silicium-Kohlenstoff-Bindung hydrolytisch quantitativ spalten (die Hydrolyse erfolgt um so leichter, je höher chloriert ist), wobei aus der $\text{Si}-\text{CCl}_3$ -Gruppe quantitativ HCCl_3 ; aus $-\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}$ das H_2CCl_2 ; aus $-\text{SiCHCl}_2$ H_2CCl_2 entsteht. Die $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe wird in HCl und CH_3Cl zerlegt. Die gebildeten Chlormethane werden gaschromatographisch bestimmt. Die Titration der Cl -Ionen und die gaschromatographische Bestimmung des CH_3Cl gestatten die quantitative Bestimmung der SiCH_2Cl -Gruppe.

2. Bei der Photochlorierung der Silicium-methyl- und Silicium-methylen-Verbindungen wird leicht die maximale Chlorierungsstufe erreicht ($\text{C}-\text{H}$ in $\text{C}-\text{Cl}$), so daß über die Chlorierung die Bestimmung der $\text{Si}-\text{CH}_3$ und $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Gruppe nach 1. möglich ist.

Es werden die Bedingungen zur quantitativen Hydrolyse der angegebenen Gruppen und die Arbeitsvorschrift zu ihrer Bestimmung mitgeteilt. Die Methode eignet sich zur Reinheitsprüfung chlorierter siliciumorganischer Verbindungen und läßt sich bei Konstitutionsermittlungen verwenden.

Summary

A method of the quantitative determination of the $\text{Si}-\text{CH}_3$ -, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -, $\text{Si}-\text{CCl}_3$ -, $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - and $\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}$ -groups in silicon-organic compounds is described.

1. The chlorine-substituted methyl and methylene groups of silicon-methyl and silicon-methylene compounds quantitatively undergo hydrolytic cleavage of the silicon-carbon bond (the ease of the reaction increases with the degree of chlorination of the methyl group) yielding the corresponding chloromethanes, i.e. the $\text{Si}-\text{CCl}_3$ is quantitatively converted into HCCl_3 , $\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}$ and $\text{Si}-\text{CHCl}_2$ into H_2CCl_2 , $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ into HCl and CH_3Cl . The chloromethanes are analyzed by gas-chromatography. $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ is quantitatively determined by titration of hydrolyzable chlorine and determination of CH_3Cl by gaschromatography.

2. Photochemical chlorination of the silicon-methyl and silicon-methylene compounds easily yields the maximal degree of chlorination ($\text{C}-\text{H}$ to $\text{C}-\text{Cl}$). Thus it is possible to determine the $\text{Si}-\text{CH}_3$ and $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ groups by chlorination according to 1.

The conditions of the quantitative hydrolysis of the above mentioned groups and the procedure for their determination are described. Use may be made of this method for the determination of the purity of chlorinated silicon-organic compounds and for further confirmation of their structure.

Die Beschäftigung mit Siliciummethylenverbindungen fordert die Entwicklung von Methoden zur Unterscheidung und quantitativen Bestimmung der CH_2 - und CH -Gruppen im Gerüst der Verbindung sowie der als Substituenten auftretenden CH_3 -Gruppen. Die bisher bekannten quantitativen Verfahren liefern lediglich eine Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Verbindung¹⁾. Da in den Methylsilanen und Siliciummethylenverbindungen die Silicium—Kohlenstoff-Bindung gegen chemische Einwirkungen sehr beständig ist, muß man durch Substitutionsreaktionen zu Derivaten gelangen, die sich übersichtlich und quantitativ abbauen lassen. Dieses Problem läßt sich lösen, indem man bereits bekannte Eigenschaften der Methylsilane kombiniert und entsprechend ergänzt

I. Grundlage der Methode

Die Beständigkeit der Si—C -Bindung bei der alkalischen Hydrolyse nimmt stark ab, wenn man in der Si—CH_3 -Gruppe Wasserstoff durch Chlor substituiert²⁾. Die Spaltung wird mit steigendem Substitutionsgrad erleichtert. Die Reaktion erfolgt nach



so daß die der Chlorierungsstufe entsprechenden Chlormethane frei werden.

Bei der Photochlorierung der Methylchlorsilane erfolgt die Aufnahme von Chlor um so leichter, je mehr Chlor (SiCl -Gruppen) bereits in der Molekel gebunden ist³⁾. Es wird die sterisch mögliche Endstufe erreicht. So bildet sich aus CH_3SiCl_3 das $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$, ohne daß die niederen Chlorierungsstufen überhaupt mit Sicherheit gefaßt werden können³⁾. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, bei denen jedoch je eine CH -Gruppe erhalten bleibt $[(\text{CCl}_3)(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2; (\text{CCl}_3)_2(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}]$.

¹⁾ E. G. ROCHOW u. W. F. GILIAM, J. Amer. chem. Soc. **63**, 798 (1941); H. KAUTSKY G. FRITZ, H. P. u. D. SIEBEL, Z. analyt. Chem. **147**, 327 (1955).

²⁾ R. H. KRIEBLE u. I. R. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1870 (1945); **68**, 2291 (1946); E. G. ROCHOW, Einführung in die Chemie der Silicone. Verlag Chemie Weinheim 1952, S. 35; Ph. A. DI GIORGIO, L. H. SOMMER u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3512 (1948).

³⁾ G. F. ROEDEL, J. Amer. chem. Soc. **71**, 269 (1949); F. RUNGE u. W. ZIMMERMANN Chem. Ber. **87**, 282 (1954).

Die Photochlorierung der CH_2 -Gruppe zwischen zwei Si-Atomen wurde bereits früher unter verschärften Reaktionsbedingungen (35 Stunden, Temperatur bis 240°C) am $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ durchgeführt⁴⁾. Es bildet sich $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$, während eine teilweise Aufspaltung der Molekel eintritt. Wir haben die Photochlorierung des $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ unter milderen Bedingungen durchgeführt (Abschn. IV). Auch dann erhält man $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$, ohne daß die niedere Chlorierungsstufe gefaßt werden kann. Eine Aufspaltung der Molekel ist nicht zu beobachten. Über die Hydrolyse der $\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}$ -Gruppe lagen bisher keine Ergebnisse vor. (Man erhält CH_2Cl_2 , Tab. 1.)

Bei der Entwicklung einer quantitativen Bestimmungsmethode waren folgende Fragen zu klären:

1. Unter welchen Bedingungen erfolgt die Abspaltung des chlorierten Kohlenstoffatoms quantitativ, und läßt sich unter diesen Bedingungen eine quantitative Bestimmung der gebildeten Chlormethane durchführen?

2. Wie weit entstehen bei den nach Gl. (1) zu erwartenden Chlormethanen Nebenprodukte?

3. Lassen sich bei der Hydrolyse auftretende Nebenprodukte quantitativ fassen und ist dann die Bestimmung der betreffenden Gruppe ($-\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$) noch möglich?

Zu 1. In der Literatur sind Angaben über die alkalische Hydrolyse der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppe⁵⁾ und ihrer chlorierten Abkömmlinge $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{Si}-\text{CHCl}_2$; $\text{Si}-\text{CCl}_3$ zu finden²⁾. Danach setzt die Spaltung der $\text{Si}-\text{CCl}_3$ -Gruppe mit H_2O schon bei Zimmertemperatur, die der $\text{Si}-\text{CHCl}_2$ -Gruppe (mit H_2O) bei 45°C ein, während die Hydrolyse der $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe mit 10proz. KOH erst bei 110°C beobachtet wurde. Im Hexamethyldisiloxan werden die $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppen um 170 bis 200°C mit wäßrig alkalischen Lösungen (NaOH-Gehalt: 25 bis 30%) hydrolysiert⁵⁾.

Zunächst war zu prüfen, ob bekannte Mengen der Chlormethane aus siedenden alkalischen Lösungen unverändert zurückerhalten und bestimmt werden können. Zu diesem Zweck haben wir eingewogene Mengen von HCCl_3 und H_2CCl_2 in 40proz. NaOH gebracht, die Lösung 30 Minuten gekocht, die flüchtigen Bestandteile mit N_2 abgetrieben, kondensiert (Abschn. II) und anschließend gaschromatographisch getrennt (Abschn. III).

Beispiel: Gemisch aus 117,91 mg CH_2Cl_2 und 132,20 mg CHCl_3 , das sind 31,1 ml CH_2Cl_2 und 25 ml (Normalbedingungen) CHCl_3 , gef. 31,1 ml CH_2Cl_2 und 24,8 ml CHCl_3 . Abb. 1 zeigt das Diagramm der gaschromatographischen Trennung eines Gemisches der drei Chlormethane.

Die Chlormethane sind also unter diesen Verhältnissen quantitativ zu erfassen.

⁴⁾ R. MÜLLER u. G. SEITZ, Chem. Ber. **91**, 22 (1958).

⁵⁾ W. S. TATLOCK u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **72**, 528 (1950).

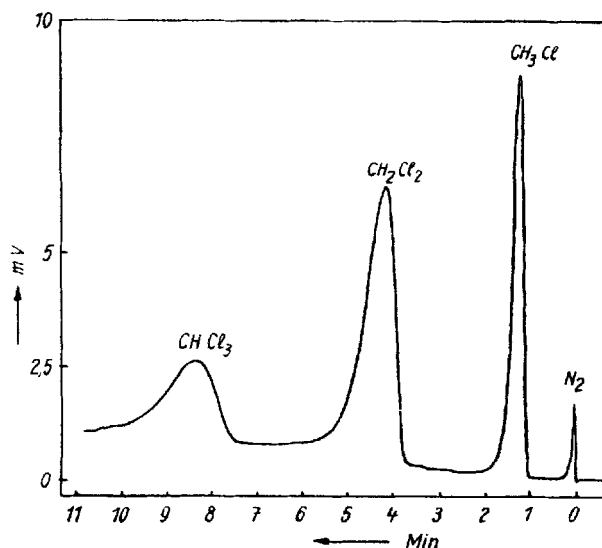
Abb. 1. Gaschromatographisches Diagramm von CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CH_3Cl

Tabelle 2

Versuche zur quantitativen Abspaltung von H_2CCl_2 bzw. HCCl_3 aus $\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$; $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ und $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$

Nr.	Substanz	Ein- waage	NaOH %	ber. Vol. des Chlor- methans in ml	gef. Vol. des Chlor- methans in ml	
1	$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	220,6	30	25,0	24,5	CH_2Cl_2
2	$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	364,1	10	41,3	40,9	CH_2Cl_2
3	$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	436,0	10	49,4	50,6	CH_2Cl_2
4	$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	316,7	n/10	35,8	34,5	CH_2Cl_2
5	$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	354,2	sauer	40,2	0	CH_2Cl_2
6	$\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$	237,7	neutral	26,6	19,1	CH_2Cl_2
7	$\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$	218,7	30	21,0	1,7 + 18,3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3$
8	$\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$	221,3	sauer	24,4	20,2	CHCl_3 , kein CH_2Cl_2
9	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	328,7	30	20,9	19,9	CH_2Cl_2
10	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	540,9	10	34,5	35,3	CH_2Cl_2
11	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	477,6	3	30,4	31,4	CH_2Cl_2
12	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	504,3	3	32,2	32,4	CH_2Cl_2
13	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	469,7	n/10	29,7	28,4	CH_2Cl_2
14	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	429,5	neutral	27,4	28,0	CH_2Cl_2
15	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$	518,4	sauer	32,9	2,5	CH_2Cl_2

Bei den Versuchen Nr. 1 bis 3, 5, 6, 7, 8, 9 bis 12 und 15 wurden 20 ml Lösung verwendet, bei Nr. 4 40 ml, bei Nr. 13 bis 14 je 80 ml. Die Lösungen wurden stets 30 Minuten gekocht.

Über Versuche zur quantitativen Spaltung verschieden chlorierter Methylchlorsilane und des $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ gibt Tab. 2 Aufschluß.

Alle untersuchten Verbindungen werden mit Alkalien quantitativ gespalten (0,1 n Lösung ist ausreichend). Die $\text{Si}-\text{CHCl}_2$ -Gruppe im $\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$ ist in schwach salzsaurer Lösung (p_{H} ist bestimmt durch die bei der Hydrolyse der $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppe gebildete HCl) beständig (Nr. 5). Beim $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ erfolgt unter gleichen Bedingungen eine Spaltung zu 7,5%. In neutraler wäßriger Lösung wird das $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ quantitativ unter Bildung von CH_2Cl_2 hydrolysiert (die bei der Hydrolyse der $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen frei werdende HCl wurde vorher mit NaOH genau neutralisiert) (Nr. 14). Im $\text{CH}_3(\text{CHCl}_2)\text{SiCl}_2$ tritt unter gleichen Bedingungen nur eine Spaltung zu 72% ein (Nr. 6). Nach Versuch Nr. 5 und 15, sowie Nr. 6 und 14 erfolgt die Abspaltung des CH_2Cl_2 aus der SiCCl_2Si -Gruppe leichter als aus der SiCHCl_2 -Gruppe. Im $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ (Nr. 7 und 8) erfolgt die Spaltung bereits im schwach sauren Gebiet. Die Abweichungen sind durch Verunreinigungen des Präparates (SiCHCl_2 -Gruppen) bedingt, wie man aus dem Auftreten von CH_2Cl_2 bei der alkalischen Hydrolyse in Nr. 7 erkennt. In Nr. 8 (saure Hydrolyse, p_{H} bedingt durch Hydrolyse der $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen) tritt CH_2Cl_2 nicht auf, da unter diesen Bedingungen die SiCHCl_2 -Gruppe beständig ist. Dieses Beispiel läßt die Anwendungsmöglichkeit der Methode zur Reinheitsprüfung chlorierter Verbindungen erkennen.

Zu 2. und 3. Schwierigkeiten bei der hydrolytischen Spaltung treten nur bei der SiCH_2Cl -Gruppe auf. Diese ist so beständig, daß beim $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (Sdp. 98–99°C, 760 mm Hg) keine Spaltung beobachtet wurde; die Verbindung destilliert unzersetzt aus der alkalischen Lösung ab. In höhersiedenden Siliciumverbindungen oder solchen mit wenigstens einer $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppe (diese bedingt bei der Hydrolyse eine Kondensation, wodurch eine schwerer flüchtige Substanz entsteht) ist jedoch mit 30% NaOH die quantitative Zersetzung der SiCH_2Cl -Gruppe möglich. Dabei erhält man neben CH_3Cl eine Spaltung der CCl -Bindung (Cl^- -Ionen). (Eingesetztes CH_3Cl wurde unter gleichen Bedingungen quantitativ zurückerhalten.) Da aber keine anderen Chlormethane entstehen, ist die Bestimmung der SiCH_2Cl -Gruppe möglich, indem man das gebildete CH_3Cl gaschromatographisch bestimmt und die entstehenden Cl^- -Ionen argentometrisch titriert. Aus der Summe beider kann man auf die SiCH_2Cl -Gruppe schließen. In SiCl -haltigen Verbindungen titriert man in einer Probe die aus der SiCl -Gruppe gebildete HCl (Hydrolyse mit Alkohol–Wasser), führt mit einer zweiten Einwaage die alkalische Hydrolyse durch (CH_3Cl) und bestimmt anschließend darin die gesamten Chlorionen durch Titration. Aus der

Differenz beider Chlorwerte ergibt sich die aus der SiCH_2Cl -Gruppe gebildete Chlorionenkonzentration.

Beispiel für die quantitative Bestimmung der SiCH_2Cl -Gruppe:

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$.

1. Bestimmung des gebildeten CH_3Cl ; Einwaage: 170,06 mg; (zersetzt mit 20 ml 30proz. NaOH und 5 ml Isopropanol als Homogenisierungsmittel; 30 Minuten gekocht) ergeben 18,1 ml CH_3Cl (Normalbedingungen).

2. Bestimmung der hydrolytisch aus der SiCl -Gruppe im $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$ gebildeten Cl^- -Ionen; Einwaage: 111,6 mg; $\text{Cl} = 25,0\%$ (titriert); ber. $\text{Cl} = 24,8\%$.

3. Bestimmung der Chlorionen nach der alkalischen Hydrolyse des $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$: Einwaage: 170,06 mg; $\text{Cl} = 33,0\%$ (titriert). Bei der alkalischen Hydrolyse zusätzlich gebildete Chlorionen $(33,0 - 25,0) = 8\%$. Der Einwaage von 170,06 mg $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$ entsprechen bei vollständiger Aufspaltung der SiCH_2Cl -Gruppe zu CH_3Cl 26,6 ml CH_3Cl . Gefunden wurden 18,1 ml. Der Differenz $(26,6 - 18,1)$ entspricht die Bildung von 13,4 mg Chlorionen $(7,9\%)$; gef. $\text{Cl} = 8\%$.

Beispiel für die Reinheitsprüfung von Reaktionsprodukten:

Für präparative Zwecke wurde die Synthese des $(\text{CH}_3)(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_3$ angestrebt⁶⁾. Das erhaltene Reaktionsprodukt stimmt in seinen analytischen Daten (Elementaranalyse und Molekulargewicht) mit der gewünschten Verbindung überein. Die Gruppenbestimmung durch alkalische Hydrolyse führt zu folgendem Ergebnis:

Aus 252,14 mg des Reaktionsproduktes wurden 0,27 ml CH_3Cl (0,8% Cl), 8,9 ml CH_2Cl_2 (11,2% Cl), 1,1 ml CHCl_3 (2,1% Cl) und 11,8% Cl -Ionen (titriert) erhalten. (Die Prozentangaben des Chlors sind auf die Einwaage bezogen.) Summe des insgesamt gefundenen Chlors $(0,8 + 11,2 + 2,1 + 11,8 \%) = 25,9\%$. Chlorgehalt des

$(\text{CH}_3)(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_3)$: $\text{Cl} = 24,5\%$.

Aus der Bildung des CH_2Cl_2 (9,8 ml) und des CHCl_3 (1,1 ml) bei der alkalischen Hydrolyse folgt, daß im vorliegenden Reaktionsprodukt zu etwa 46% die isomere Verbindung

$(\text{CH}_3)(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CHCl}_2)(\text{CH}_3)_2$ vorliegt. Die Bildung des CHCl_3 ist auf eine geringe Verunreinigung (SiCCl_3 -Gruppe) zurückzuführen. Darauf beruht auch die Abweichung im Gesamtchlorwert, Cl (gef.) = 25,9%, Cl (ber.) = 24,5%.

II. Apparatur

Die Anordnung zur quantitativen Hydrolyse der Siliciumverbindungen ist in Abb. 2 dargestellt. Im Kolben K erfolgt die Zersetzung der Verbindung. Kühler R wird mit einem Thermostaten geheizt (Temperatur etwa 10°C über dem Siedepunkt des betreffenden Chlormethans), damit die ge-

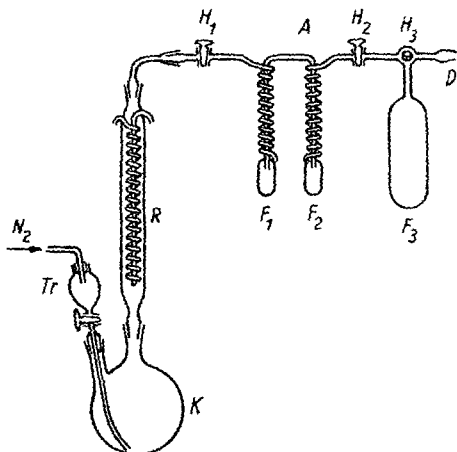


Abb. 2. Anordnung zur Durchführung der Hydrolyse

⁶⁾ G. FRITZ u. H. BURDT, unveröffentlicht.

bildeten Chlormethane nicht mit dem Wasser kondensiert werden. Die ganze Anordnung wird über den Trichter Tr mit Stickstoff gespült.

Die Anordnung zur gaschromatographischen Trennung ist in Abb. 3 und 4 wiedergegeben. Zum Bau des Gaschromatographen standen Wärmeleitfähigkeitszellen der Firma Hartmann und Braun und ein elektronischer Kompensationsschreiber dieser Firma

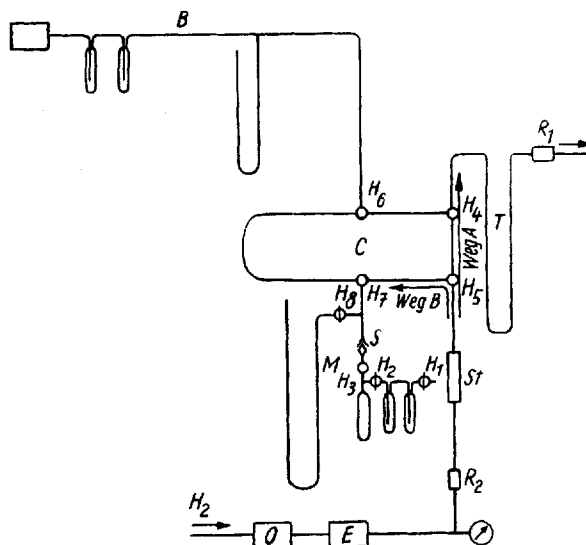


Abb. 3. Anordnung zur gaschromatographischen Trennung

(Meßbereiche: 0—2,5; 0—5; 0—25 mV) zur Verfügung. Abb. 3 gibt einen Überblick über die Apparatur. Sie besteht aus einem Vakuumteil mit Manometer (B), einer Anordnung zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases (C) mit Manometer M, einem Schliffansatz S zum Ansetzen des Vorratsgefäßes A mit der Analysensubstanz (Abb. 2), der Trennsäule T (2,4 m lange Säule mit Silikagel, Firma Merck, 0,2—0,5 mm Korngröße, 12 Stunden auf 1000° C erhitzt, 8% Paraffinöl als stationäre Phase, mit einem Thermostaten auf 90° C geheizt) und der Meßzelle R_1 . Der als Spülgas verwendete Wasserstoff wird der Stahlflasche entnommen, passiert den Ofen O mit Cu (Befreiung von O_2 , 600° C), die Trockenvorrichtung E (Silikagel, Natronkalk, P_2O_5) gelangt über die Meßzelle R_2 (Vergleichszelle) und den Strömungsmesser St (Rotameter) zu Hahn H_5 . Die Schaltung der Meßbrücke und des Schreibers ist aus Abb. 4 ersichtlich.

III. Arbeitsvorschrift

Die in einem Wägeröhrchen abgewogene Substanz wird in den Kolben K gebracht (Apparatur mit Stickstoff gespült). Die Temperatur des Kühlwassers im Kühler R wird auf 50° C gehalten. Die Fallen F_1 und F_2 sind mit flüssiger Luft gekühlt (keinen flüssigen N_2 verwenden). Die Stellung der Hähne H_1 und H_2 , sowie die des Dreiwegehahns H_3 ermöglicht den Durchgang des Stickstoffs. Nun wird die alkalische Lösung über Tr zugepöppt, wobei sich in den meisten Fällen die Zersetzung der Verbindung bemerkbar macht (N_2 -Strom langsamer stellen). Nach Kochen der Lösung (30 Minuten) werden die gebildeten

Chlormethane mit Stickstoff durch den Kühler nach F_1 und F_2 gespült, wo sie kondensieren, während Wasser (und zur Homogenisierung zugesetztes Propanol) im Kühler weitgehend zurückgehalten werden. Nach 5 Minuten wird H_1 geschlossen, der N_2 -Strom abge-

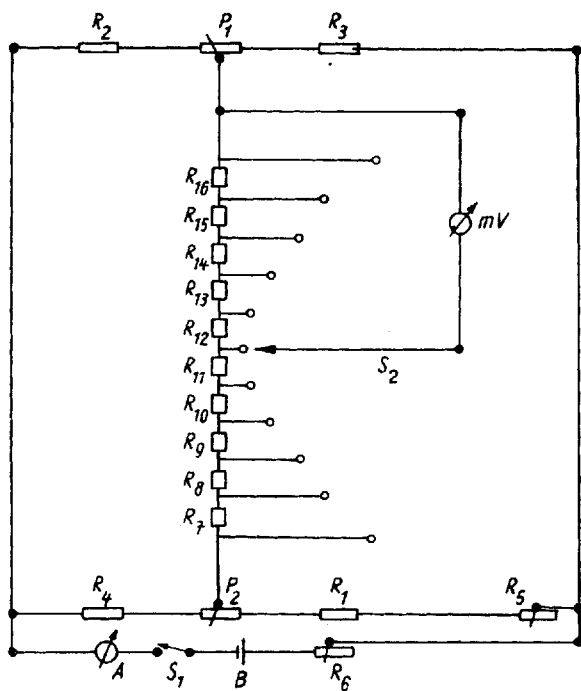


Abb. 4. Schaltung der Meßbrücke. B Batterie, 12 Volt, A Amperemeter 0–1 Amp zum Messen des Heizstroms, R_1 Meßzelle $11\ \Omega$, R_2 Vergleichszelle $11\ \Omega$, R_3 und R_4 Kompensationswiderstände je $11\ \Omega$, R_5 Widerstand $10\ \Omega$ zum Regulieren der Meßzellenempfindlichkeit, R_6 Widerstand $10\ \Omega$ zum Regulieren der Heizstromstärke, R_7 bis R_{16} Widerstände je $100\ \Omega$ zur dekadischen Regulierung der Schreiberempfindlichkeit, P_1 Potentiometer $10\ \Omega$ zur Grobeinstellung des Nullpunkts, P_2 Potentiometer $0,2\ \Omega$ zur Feineinstellung des Nullpunkts, S_1 Ein-aus-Schalter, S_2 Dekadenschalter, mV Schreiber (Meßbereiche 0–2,5, 0–5, 0–25 mV)

bis H_7) abgeschlossen ist (Volumen 10 ml). H_3 wird geöffnet (Gas strömt bis H_7), und der Druck wird mit dem Manometer M gemessen. Das Volumen von F_3 und das der Anschlußleitung bis H_7 ist bekannt (296 ml). Aus dem gemessenen Druck wird unter Berücksichtigung der Raumtemperatur und des Wasserdampfdruckes das Gasvolumen in F_3 berechnet. Am Gaschromatographen (Abb. 3) sind die Dreieckgehäuse H_4 und H_5 so gestellt, daß das Trägergas (Wasserstoff) über den Weg A zur Trennsäule läuft. Nun läßt man durch Umstellen von H_7 das zu analysierende Gasgemisch in den Gasansatzteil strömen,

die mit flüssiger Luft gekühlten Fallen werden evakuiert, anschließend Gefäß F_3 bei geschlossenem Hahn H_2 sorgfältig ausgepumpt (Kühlbäder bei F_1 und F_2 entfernen). Nun werden die flüchtigen Bestandteile in F_1 und F_2 nach F_3 kondensiert (F_3 mit fl. Luft gekühlt), anschließend Gefäß F_3 mit H_3 abgeschlossen und auf Zimmertemperatur erwärmt. Das Volumen von F_3 (271 ml) ist so zu bemessen, daß die gebildeten Chlormethane bei Zimmertemperatur völlig verdampfen. Da immer etwas Wasser nach F_3 gelangt, kondensiert man dort so viel Wasser, daß sich sein Dampfdruck einstellen kann. Teil A der Hydrolysenapparatur wird vom Kühler gelöst und mit Schliff D an die Schliffhülse S des Gaseinsatzteiles (Gaschromatograph Abb. 3) angesetzt. Nun erfolgt die Bestimmung der Gesamtgasmenge unter Normalbedingungen. Die Hähne H_6 , H_7 und H_8 werden so geöffnet, daß der ganze Gaseinsatzteil bis H_3 evakuiert werden kann. H_6 und H_7 werden so gestellt, daß der Gaseinsatzteil C (von H_6

schließt H_3 , H_8 und stellt die Hähne H_5 , H_7 , H_6 und H_4 so ein, daß das Spülgas jetzt über den Weg B die Gasprobe in die Trennsäule spült. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes beträgt 15 ml/min. Folgendes Beispiel zeigt die Auswertung und die Meßgenauigkeit:

Zur Trennung wurden 132,0 mg $CHCl_3$ (25,0 ml Normalbedingungen) und 117,9 mg CH_2Cl_2 (31,1 ml) eingesetzt. Gesamtdruck 195 mm Hg, Raumtemperatur $28^\circ C$, $p_{H_2O} = 28,4$ mm Hg, Gasdruck des Gemisches demnach 166,6 mm Hg (das sind 58,3 ml unter Normalbedingungen). Von dem Gasgemisch wurden zwei Chromatogramme aufgenommen. Analysendauer 5 Minuten. Es wurden drei Peaks erhalten (N_2 , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$).

Auswertung: N_2 ; Höhe 115,8 mm, Halbwertsbreite 0,6 mm, Gesamtfläche 69,48 mm². (N_2 gelangt beim Übertreiben der Gase in die Apparatur.) CH_2Cl_2 : Höhe 167,6 mm, Halbwertsbreite 5,32, Gesamtfläche 891 mm². $CHCl_3$: Höhe 80,8 mm, Halbwertsbreite 8,8 mm, Gesamtfläche 712 mm². Das ergibt 4,2% N_2 , 53,3% CH_2Cl_2 , 42,5% $CHCl_3$. Die zweite Auftrennung des Gasgemisches ergab 4,1% N_2 , 53,4% CH_2Cl_2 , 42,5% $CHCl_3$. Das sind 31,1 ml CH_2Cl_2 , 24,8 ml $CHCl_3$.

IV. Die Chlorierung des $Cl_3SiCH_2SiCl_3$ zum $Cl_3SiCCl_2SiCl_3$

Als Ausgangsprodukt stand das $Cl_3SiCH_2SiCl_3$ aus der Pyrolyse von CH_3SiCl_3 ⁷⁾ zur Verfügung. In eine Lösung von 30 g der Substanz in 100 ml CCl_4 wurde 16 Stunden lang unter UV-Bestrahlung (Hg-Lampe) und ständigem Rühren Chlor eingeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten $Cl_3SiCH_2SiCl_3$ (5 ml) wurden 20 ml, Sdp. = $89-90^\circ C$, 8 mm Hg, erhalten. Für das in Alkohol-Wasser hydrolysierbare Chlor wurde durch Titration gefunden $Cl = 60,4\%$. Für die zu erwartende Verbindung $Cl_3SiCCl_2SiCl_3$ ist der ber. Wert $Cl = 60,5\%$.

Die erhaltene Verbindung wurde unter gleichen Verhältnissen weitere 12 Stunden mit Chlor behandelt. In den anschließend abdestillierten Lösungsmitteln (CCl_4) waren keine niederen Chlorsilane nachzuweisen, so daß eine Aufspaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung bei der Photochlorierung des $Cl_3SiCCl_2SiCl_3$ weitgehend ausgeschlossen werden kann.

V. Darstellung und Analyse der verwendeten Methylchlorsilane

a) $CH_3(CCl_3)SiCl_2$ wurde dargestellt durch Photochlorierung des $(CH_3)_2SiCl_2$ ⁸⁾. Das erhaltene kristalline Produkt destilliert bei $109^\circ C$, 150 mm Hg. Elementaranalyse: Si = 11,9%, 12,0%, C = 11,0%, 11,1%, H = 1,4%, 1,3%, Cl = 75,8%, 75,8%. Hydrolysierbares Chlor, Cl = 31,0%, 31,1% (ber. Werte: Si = 12,1%, C = 10,3%, H = 1,3%, Cl = 76,3%; hydrolysierbares Chlor 30,5%).

b) $(CH_3)(CHCl_2)SiCl_2$ wurde ebenfalls durch Photochlorierung des $(CH_3)_2SiCl_2$ dargestellt⁸⁾. Die erhaltene Verbindung destilliert unter Normaldruck bei $150^\circ C$. Elementaranalyse: Si = 13,6%, 13,6%, C = 12,5%, 12,4%, H = 2,0%, 1,9%, Cl = 70,1%, 70,8%, hydrolysierbares Chlor; Cl = 36,0%, 35,3% (ber. Werte: Si = 14,2%, C = 12,1%, H = 2,0%, Cl = 71,7%, hydrolysierbares Chlor, Cl = 35,8%).

7) G. FRITZ u. G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 60 (1959).

8) R. H. KRIEBLE u. J. R. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1810 (1945).

Die geschilderte Analysenmethode läßt sich leicht zur Bestimmung weiterer organischer Gruppen in Siliciumverbindungen ausdehnen. Wir werden gelegentlich darüber berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. J. GROBE dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für sein Stipendium.

Münster (Westf.), Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1959.