

Geschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Siloxens durch alkalische Pufferlösungen

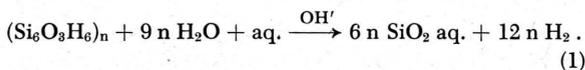
Von E. DAUBACH

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

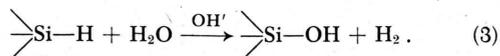
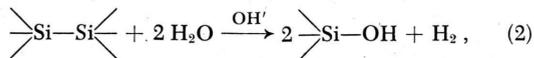
(Z. Naturforschg. 7 b, 329—333 [1952]; eingegangen am 31. März 1952)

Die Geschwindigkeiten der Umsetzungen der Si—Si- und Si—H-Bindungen des Siloxens mit alkalischen Pufferlösungen von verschiedenem p_H werden gemessen und daraus die Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Siloxen, eine feste Substanz der Zusammensetzung $(Si_6O_8H_6)_n$ ¹⁻³ wird durch Lauge unter Wasserstoffentwicklung oxydiert nach der Bruttogleichung



An dieser Reaktion sind die Si—Si- und die Si—H-Bindungen des Siloxens beteiligt. Gl. (1) setzt sich daher additiv aus den beiden Teilen (2) und (3) zusammen:



Messung der Geschwindigkeit der Zersetzung des Siloxens durch wäßrige Pufferlösungen

In Versuchsreihe 1 wird die Umsetzung (1) durch Messung des zu bestimmten Zeiten entwickelten Wasserstoffvolums verfolgt mit dem Ziel, die p_H -Abhängigkeit der Reaktion zu ermitteln. Dabei dienen Pufferlösungen des p_H -Bereichs 6—13 zur Zersetzung des Siloxens.

Versuchsreihe 1

Das Siloxen wird aus dem Darstellungsgefäß⁴ in einer Menge von höchstens 100 mg alkoholflecht (Isopropanol)⁵ und stets in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre in

¹ H. Kautsky, Z. anorg. allg. Chem. 117, 209 [1921].

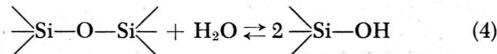
² H. Kautsky u. G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem. 139, 135 [1924].

³ H. Kautsky u. G. Herzberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1665 [1924].

⁴ H. Kautsky u. A. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem. 170, 1 [1928].

den mit einer Gasauffangbürette verbundenen Zersetzungskolben gebracht. Ein kurzes, breites Reagensglas, das 50 ml Pufferlösung enthält, wird in den Kolben gestellt und die Apparatur verschlossen. Durch Kippen des Zersetzungskolbens wird dann die Wasserstoffentwicklung in Gang gebracht und bis zur Beendigung des Versuchs dauernd geschüttelt. Die Temperatur des reagierenden Systems betrug $20,0 \pm 0,1^\circ C$.

Das Hauptgewicht wurde auf die Messungen bei niedrigem alkalischem p_H gelegt; hier ist die Reaktion (1) wegen ihrer geringen Geschwindigkeit noch bequem zu verfolgen. Außerdem liegt hier das Gleichgewicht



auf der Seite der Si—O—Si-Bindungen. Da ferner die Kondensationsgeschwindigkeit der Si—OH-Gruppen, welche nach (2) und (3) aus den Si—Si- und Si—H-Bindungen entstehen, groß ist, besteht die Oxydation des Siloxens bei niedrigem alkalischem p_H in einer Umsetzung an festen Grenzflächen. Erst im stark alkalischen Gebiet wird das Gleichgewicht (4) unter Auflösung des Siloxennetzes zu Silikaten ganz nach rechts verschoben.

In den Abbildungen 1 und 2 ist die Meßgröße $x = 1 - V_t/V_\infty$ als Funktion der Zeit t in Form der *einzelnen Punkte* dargestellt (über die ausgezogenen Kurven wird später berichtet)⁶. V_t ist das zur Zeit t entwickelte und in der Auffangbürette abgelesene Wasserstoffvolum; t ist gerechnet von Beginn der Wasser-

⁵ Völlig trockenes Siloxen wird durch Wasser nicht benetzt. Die Menge des Isopropanols ist jedoch so gering, daß sie keine merkliche Konzentrationsänderung in der wäßrigen Phase hervorrufen kann.

⁶ Für das umfangreiche Zahlenmaterial und alle Einzelheiten wird auf die Dissertation von E. Daubach verwiesen (Marburg 1951).

stoffentwicklung an. V_∞ ist das Endvolumen nach völliger Oxydation des Siloxens; es wird gemessen nach Eindrücken von 5 ml starker NaOH in den Zersetzungskolben (unter Abzug dieser 5 ml).

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Aus der Meßgröße x können die Geschwindigkeitskonstanten für die Teilreaktionen (2) und (3) unter

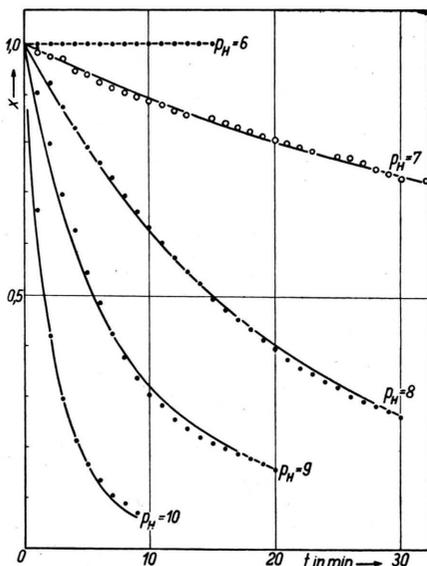


Abb. 1. Zersetzungsgeschwindigkeiten des Siloxens bei den p_H -Werten 6—10 (Meßgröße $x = 1 - V_t/V_\infty$).

folgenden einfachsten Annahmen, welche sich später als berechtigt herausstellen, errechnet werden:

1. Die beiden Teilreaktionen sind unabhängig voneinander.
2. Die Si—Si- bzw. Si—H-Bindungen des Siloxens gehen jeweils mit der Ordnung 1 in die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen ein.
3. Die Reaktion ist eine Grenzflächenreaktion. Die Größe der zunächst für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebenden Oberfläche ist wegen der permutoiden Netzstruktur⁷ des Siloxens^{2, 8—10} proportional der Gesamtzahl der Si—Si- und Si—H-Bindungen.

⁷ Definition der Permutoidstruktur: Zahl der Bindungen in der Oberfläche dividiert durch Gesamtzahl der Bindungen in der festen Phase = 1. Vgl.¹⁰.

⁸ H. Kautsky u. G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem. 147, 81 [1925].

⁹ H. Kautsky, Kolloid-Z. 102, 1 [1943].

4. Diffusionseffekte an der Siloxengrenzfläche beeinflussen die Geschwindigkeit der Umsetzungen nicht¹¹.

5. Die Reaktionsbedingungen bleiben während des gesamten Vorganges der Siloxenoxydation gleich (vgl. S. 331).

Das Volum V_t setzt sich additiv aus den Anteilen V_s (aus den Si—Si-Bindungen stammend) und V_h (aus den Si—H-Bindungen) zusammen. Für einen bestimmten p_H -Wert gilt daher für die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen:

für die Si—Si-Bindungen

$$\frac{dV_s}{dt} = -C \frac{dS}{dt} = k'_s S, \quad (5)$$

für die Si—H-Bindungen

$$\frac{dV_h}{dt} = -C \frac{dH}{dt} = k'_h H, \quad (6)$$

und für die Gesamtgeschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung

$$\frac{dV_t}{dt} = \frac{dV_s}{dt} + \frac{dV_h}{dt}. \quad (7)$$

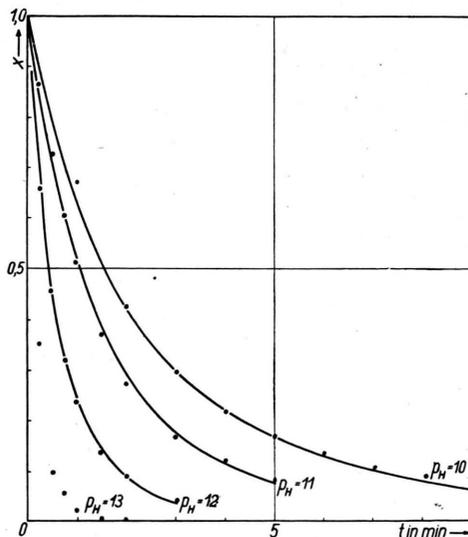


Abb. 2. Wie Abb. 1, bei den p_H -Werten 10—13.

S ist die zur Zeit t vorhandene Menge an Si—Si-Bindungen, entsprechend H die der Si—H-Bindungen.

¹⁰ H. Kautsky, Z. Naturforschg. 7b, 174 [1952].

¹¹ Die Siloxenteilchen gehen in ihren Abmessungen nicht über 10^{-2} mm hinaus.

p_H	\bar{k}_s (min ⁻¹)	\bar{k}_h (min ⁻¹)
6	0,000	0,000
7	0,025 (5%)	0,000
8	0,061 (7%)	0,033 (9%)
9	0,24 (10%)	0,058 (5%)
10	0,77 (5%)	0,231 (2%)
11	1,07 (10%)	0,38 (8%)
12	2,73 (3%)	0,87 (5%)
13	ca. 4,6	ca. 3,5

Tab. 1. Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die Siloxenzersetzung durch wäßrige Pufferlösungen. Angaben in % = mittlere Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert \bar{k} .

t (min)	k_s	t	k_s	t	k_s
(1)	(0,035)	11	0,026	21	0,024
2	27	12	26	22	24
3	23	13	25	23	24
4	29	14	24	24	24
5	27	15	23	25	24
6	29	16	24	26	23
7	28	17	24	27	24
8	27	18	24	28	25
9	27	19	24	29	25
10	26	20	25	30	25
				31	25
				32	25

Tab. 2. Einzelwerte der Geschwindigkeitskonstanten k_s nach Gl. (10) für $p_H = 7$.

k_s' und k_h' sind die für das betrachtete p_H geltenden Geschwindigkeitskonstanten. C ist ein Proportionalitätsfaktor.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Siloxen die gleiche Anzahl an Si—Si- und Si—H-Bindungen enthält, ergibt sich für die Meßgröße x

$$x = 0,5 (e^{-k_s t} + e^{-k_h t}), \quad (8)$$

wobei $k_s = k_s'/C$ und $k_h = k_h'/C$.

Aus zwei zu den Zeiten t und $2t$ gemessenen x -Werten lassen sich die Konstanten k_s und k_h mittels einer einfachen quadratischen Gleichung errechnen⁶. Dies wurde für alle möglichen Intervalle t bis $2t$ des betreffenden p_H durchgeführt und aus den so erhaltenen Zahlen (welchen ein Gewicht proportional der Länge der Intervalle zugeteilt wurde) die Mittelwerte \bar{k}_s und \bar{k}_h für jedes p_H errechnet (Tab. 1)¹².

Mit Hilfe dieser \bar{k} -Werte der Tab. 1 wurden nach Gl. (8) die x -Werte für jedes p_H errechnet und als *ausgezogene Kurven* in die Abb. 1 und 2 eingetragen. Die Übereinstimmung zwischen den Meßpunkten und den Kurven ist befriedigend und zeigt, daß die Annahmen 1 bis 5 und der zu Gl. (8) führende Ansatz im wesentlichen zutreffen. Die geringen Abweichungen dürften vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die Annahme 5 nicht streng erfüllt ist.

Für $p_H = 7$ erhält man $k_h = 0$ ¹². Gl. (8) wird hier zu

$$x = 0,5 (e^{-k_s t} + 1) \quad \text{und} \quad (9)$$

$$k_s = -\frac{2,303}{t} \cdot \log(2x-1). \quad (10)$$

¹² Über die Zuordnung der Zahlenwerte der Konstanten \bar{k} zu den Bindungsarten s. folgenden Abschnitt.

Die nach (10) erhaltenen k_s -Werte sind (außer dem Anfangswert) sehr genau konstant (s. Tab. 2) und zeigen, daß die Siloxen-Oxydation bei $p_H = 7$ sich allein durch die Umsetzung der Si—Si-Bindungen darstellen läßt, während bei allen höheren p_H -Werten die Si—H-Bindungen mitreagieren, aber langsamer als die Si—Si-Bindungen.

Zuordnung der Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten zu den einzelnen Bindungsarten

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen läßt sich nicht folgern, daß die rascher reagierenden Bindungen die Si—Si-Bindungen sind. Bei der Umsetzung des Siloxens mit ganz schwach alkalischem *Isopropylalkohol* erhält man jedoch Alkoxysilane, die keine Si—Si-Bindungen mehr enthalten, in denen aber die Si—H-Bindungen des Siloxens fast unverändert vorhanden sind¹³.

Diese Tatsache macht es wahrscheinlich, daß auch im sehr ähnlichen System *Wasser/OH'-Ionen/Siloxen* die Si—Si-Bindungen schneller oxydiert werden. Daher wurde in den Gln. (8) bis (10) den Si—Si-Bindungen die größere der beiden Geschwindigkeitskonstanten zugeordnet.

Hieraus folgt, daß unter den Bedingungen der Versuchsreihe 1 bei $p_H = 7$ die Silicoameisensäure entstehen müßte. Dieser Versuch ist jedoch noch nicht durchgeführt worden.

Durch die oben getroffene Zuordnung der kleineren Geschwindigkeitskonstanten zu den Si—H-Bindungen

¹³ H. Kautsky u. E. Daubach, Z. Naturforschg. 5b, 443 [1950].

p_H	\bar{k}_s (min ⁻¹)	\bar{k}_h (min ⁻¹)
Oberflächenaktiver Stoff: Äther (Abb. 4)		
9	0,039 (3%)	0,011 (5%)
10	0,16 (5%)	0,038 (6%)
12	0,56 (2%)	0,11 (5%)
13	1,84 (10%)	0,40 (10%)
14		ca. 7,0
Oberflächenaktiver Stoff: Pentan (Abb. 5)		
8	0,000	0,000
9	0,035 (3%)	0,000
10	0,079 (7%)	0,015 (12%)
11	0,097 (9%)	0,036* (10%)
12	0,32 (10%)	0,036* (11%)
13	1,35 (5%)	0,11 (9%)

* Berechnung ergibt hier möglicherweise etwas fehlerhafte Werte.

Anmerkung zu Tab. 3. Die Größe der Oberflächenbelegung wurde nicht ermittelt. In bezug auf diese sind die in Versuchsreihe 2 beschriebenen Experimente rein qualitativen Charakters. Aus anderen, nicht weiter verfolgten Untersuchungen ging hervor, daß mit veränderlicher Menge des auf der Siloxenoberfläche adsorbierten oberflächenaktiven Stoffes geringe Schwankungen der Konstanten \bar{k}_s und \bar{k}_h verbunden sind.

Tab. 3. Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die Siloxenzersetzung durch wäßrige Pufferlösungen in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen. Angaben in % = mittlere Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert \bar{k} .

ist es auch verständlich, daß die Reaktionsbedingungen bis zum vollständigen Ablauf der Oxydation an den einzelnen Orten der Oberfläche weitgehend konstant bleiben [siehe Annahme 5]. Der hydrophobe Charakter der Oberfläche, der durch die Si—H-Gruppen bestimmt wird, ändert sich erst durch deren Oxydation, welche ihrerseits erst nach der Oxydation der Si—Si-Bindungen der betreffenden Stelle erfolgt.

Die p_H -Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

In erster Näherung (s. Abb. 3) lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\bar{k}_s \approx 18 \cdot [\text{OH}']^{0,4} \quad (p_H \geq 7) \quad (11)$$

$$\text{und} \quad \bar{k}_h \approx 6 \cdot [\text{OH}']^{0,4} \quad (p_H \geq 8). \quad (12)$$

Die gebrochenen Exponenten der OH'-Ionen-Konzentration weisen darauf hin, daß die Teilreaktionen (2) und (3) nicht in einem Schritt, sondern in Stufen verlaufen.

t (min)	k_s	t (min)	k_s	t (min)	k_s
1	0,037	8	0,036	16	0,035
2	37	9	36	17	35
3	38	10	36	18	34
4	37	11	35	19	34
5	36	12	35	20	34
6	36	13	35	21	35
7	36	14	35	22	34
		15	35		

Tab. 4. Einzelwerte der Geschwindigkeitskonstanten k_s nach Gl. (10) für $p_H = 9$ (oberflächenaktiver Stoff Pentan).

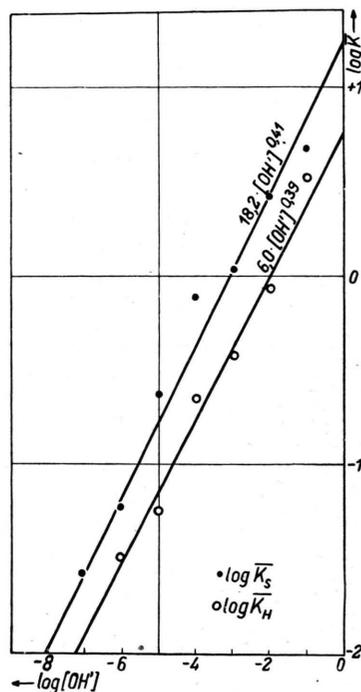


Abb. 3. p_H -Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Einfluß oberflächenaktiver Stoffe (Äther und Pentan) auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Siloxens durch wäßrige Pufferlösungen

Versuchsreihe 2

Zersetzt man äther- oder pentanfeuchtes Siloxen mit Pufferlösungen in der auf S. 329 beschriebenen Weise, so wird die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung gegenüber den bei gleichem p_H ausgeführten Versuchen der Versuchsreihe 1 verringert, und zwar bei Pentan noch etwas mehr als bei Äther.

Aus den gemessenen Volumina V_t ⁶ wurden wie oben die Konstanten \bar{k}_s und \bar{k}_h errechnet. Sie sind in Tab. 3 angegeben, um eine Vorstellung von der Größe des Effektes zu vermitteln. In den Abb. 4 und 5 sind (in analoger Weise wie zuvor) die gemessenen Werte von x als Punkte und die errechneten als ausgezogene Kurven dargestellt.

Für $p_H = 9$ wird in Gegenwart von Pentan als oberflächenaktivem Stoff $k_h = 0$ (s. Tab. 3). Die für diesen Versuch nach Gl. (10) errechneten k_s -Einzelwerte sind in Tab. 4 enthalten.

Versuch einer Erklärung der Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe

An der hydrophoben Siloxenoberfläche adsorbierte Stoffe bilden auf ihr eine Schicht aus.

Wie Versuchsreihe 2 zeigt, besteht die Wirkung von hydrophoben, oberflächenaktiven Stoffen wie Pentan oder Äther in einer Verringerung der Anzahl der wirksamen, zur Umsetzung führenden Stöße gegenüber der als Bezugsversuch dienenden Versuchsreihe 1, bei welcher hydrophiler Isopropylalkohol die Oberfläche bedeckte. Diese Schutzwirkung von Äther bzw. Pentan läuft auf eine Konzentrationsverringering der einwirkenden Teilchen (H_2O und OH^- -Ionen) auf der Siloxenoberfläche hinaus und steigt offensichtlich mit zunehmendem hydrophobem Charakter des oberflächenaktiven Stoffes.

Herrn Prof. Dr. H. Kautsky spreche ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen meinen besten Dank aus.

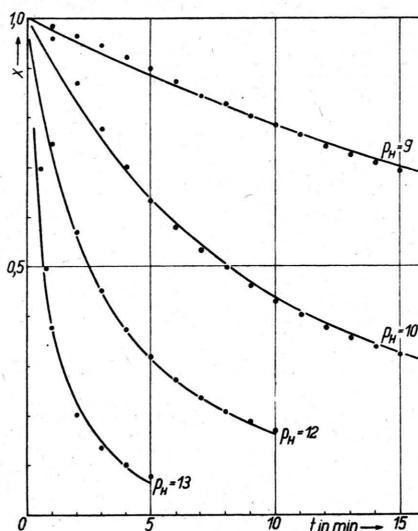


Abb. 4. Zersetzungsgeschwindigkeit von Siloxen bei Gegenwart von Äther.

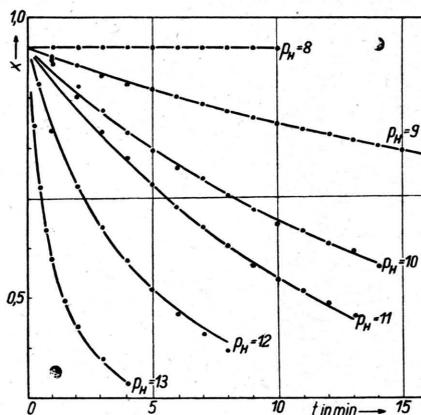


Abb. 5. Wie Abb. 4, bei Gegenwart von Pentan.