

NOTIZEN

Umsetzungen des Siloxens in alkalischem Medium, Reaktionen der Si-Si-, Si-H- und Si-O-Si-Bindung

Von H. Kautsky und E. Daubach

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. 5b, 443 [1950]; eingeg. am 1. Nov. 1950)

Siliciumverbindungen, die Si-Si- oder Si-H-Bindungen enthalten, werden durch Lauge unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Untersucht wurde zunächst der Verlauf der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit vom p_H bei Einwirkung wäßriger Pufferlösungen auf Siloxen $Si_6O_3H_6$ ¹, welches Si-Si- und Si-H-Bindungen enthält. Die erhaltenen Kurven lassen sich aus den Anteilen der beiden Bindungsarten additiv zusammensetzen. Die zwei Geschwindigkeitskonstanten sind dabei verschieden; die Si-Si-Bindung reagiert stets rascher. Bei sehr niedrigen alkalischen p_H -Werten reagiert nur mehr die Si-Si-Bindung in meßbarem Umfang.

In wäßriger Lösung sind die Produkte dieser Umsetzung hochkondensierte, feste, nicht trennbare Stoffe. In alkalischer alkoholischer Lösung dagegen verläuft dieselbe Reaktion unter Bildung flüssiger bis fester Ester, von denen ein beträchtlicher Teil durch Destillation isoliert werden kann.

Bei Anwendung sehr geringer Alkalitäten (etwas Wasser enthaltende Carbonate von Natrium oder Guanidin) in Isopropylalkohol-Äther-Gemischen konnten folgende Verbindungen isoliert und analysiert werden: $HSi(OR)_3$, $H_2Si_2O(OR)_4$, $H_2Si_3O_2(OR)_6$ und $H_3Si_4O_3(OR)_7$. Damit ist ein Beweis für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Si-H-Bindungen erbracht.

Mit steigender Alkalität und auch bei längerer Einwirkungsdauer geringerer Alkalitäten wird die Si-H-Bindung in zunehmendem Maße angegriffen. Es entstehen H-ärmere Ester. Isoliert und analysiert wurden hier $HSi_2O(OR)_5$, $HSi_3O_2(OR)_7$, $HSi_4O_3(OR)_9$ und immer noch $HSi(OR)_3$.

Vollständige Umsetzung der Si-H-Bindungen bei weiter gesteigertem p_H führt schließlich zu Estern von Kieselsäuren. Von Kautsky² ist als Hauptprodukt dieser in Alkohol mit Alkoholat-Ion durchgeführten Reaktion das $Si_2O(OCH_3)_6$ isoliert worden. Von Price³ ist neuerdings das kinetische Verhalten der Si-H-Bindungen in Trialkylsilanen R_3SiH gegenüber alkalischen Lösungen untersucht worden.

Die flüssigen Ester bestehen zu je etwa 30–40 Mol-% aus Monomerem und Dimerem. — An Stelle der OH^- -Ionen in Alkohol kann man OR^- -Ionen anwenden. Die Umsetzungen verlaufen dann analog.

¹ H. Kautsky u. Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. 117, 209 [1921]; 139, 135 [1924]; 147, 81 [1925].

² H. Kautsky u. G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem. 139, 146 [1924].

³ F. P. Price, J. Amer. chem. Soc. 69, 2600 [1947].

Folgende experimentelle Tatsachen sind für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus in Alkohol, sowohl mit OH^- - als auch OR^- -Ion, von besonderer Bedeutung:

1. Siloxen entwickelt mit Wasser oder Alkohol allein nicht sichtbar Wasserstoff, sondern erst bei Anwesenheit von genügend OH^- - oder OR^- -Ionen.

2. In Alkohol erfolgt zunächst eine Bindung des Alkalis in der Siloxengrenzfläche. Es verschwindet dabei nachweisbar aus der Lösung. Erst nachdem mehr als die Hälfte der Si-Si-Bindungen des Siloxennetzes unter Wasserstoffentwicklung gespalten ist, gehen die Ester unter sprunghaftem Anstieg ihrer Konzentration in Lösung; gleichzeitig auch Alkali, das also wieder frei wird. Der Angriff auf die Si-Si-Bindungen des Siloxens erfolgt demnach nicht vom Rand her, sondern in der gesamten Fläche.

3. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Siloxens ist von der zugefügten Menge des Alkalis abhängig. Sie ist bereits sehr groß, wenn das Verhältnis von zugegebenem NaOH zu den Si-Atomen in Siloxen etwa 1:60 beträgt.

Diese Tatsachen legen die Vermutung nahe, daß das Alkali die Entstehung ionogener Komplexe (mit wahrscheinlich an das Si des Siloxens gebundenen OR^- -Ionen) verursacht. Letzteres ist erst die Voraussetzung für die Entladung der H-Ionen, die Spaltung der Si-Si-Bindung (bzw. der Si-H-Bindung) und die Esterbildung. — Später wird ausführlicher darüber berichtet.

Der Struktur des Siloxens nach müßte das normale Abbauprodukt — wenn alle Si-H- und Si-O-Si-Bindungen erhalten bleiben — die Verbindung $H_2Si_2O(OR)_4$ sein. Es entstehen aber auch $HSi(OR)_3$ und höherkondensierte Ester. Es werden also bei der Umsetzung des Siloxens einerseits Si-O-Si-Bindungen gespalten, andererseits neue geknüpft.

Bei Modellversuchen zur Klärung der Si-O-Si-Spaltung wurde gefunden, daß 0,5 bis 1-n. NaOH in Isopropanol den Di-Ester $Si_2O(OR)_6$ in 50 vol.-proz. Lösung in einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur zu maximal 30 Gew.-% in monomeres $Si(OR)_4$ überführt, das als solches abdestilliert wurde. Alles andere geht in Schwerflüchtige und Hochpolymere über. Nur unterhalb 0,5-n. NaOH war dabei noch Di-Ester vorhanden. $NaOC_3H_7$ (*i*-) dagegen wandelt schon in 0,5-n. Lösung unter sonst gleichen Bedingungen bis zu 70 Gew.-% des Dimeren in Mono-Ester um, wie ebenfalls durch Abdestillieren festgestellt wurde. Auch bei gewissen SiO_2 -Präparaten, die nur Si-O-Si-Bindungen enthalten, wurde mit OR^- - und OH^- -Ion in Isopropanol eine geringe Spaltung der Si-O-Si-Bindung gefunden.

Die Spaltung der Si-O-Si-Bindungen im $Si_2O(OR)_6$ ist bei so geringen Alkalitäten, wie sie beim Siloxenabbau verwandt werden, sehr klein (Größenordnung 1%). Die durch Bildung des $HSi(OR)_3$ zum Ausdruck kommende Si-O-Si-Spaltung beim Siloxenabbau muß demnach bereits in der Grenzfläche des Siloxens erfolgen und kann nicht an den Estern in der Lösung vor sich gehen.