

**Prom. Nr. 3540**

**Über  
die hydrothermale Alterung  
von Silicagelen**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**MARCEL ROBERT BÜHLMANN**

dipl. Ing.-Chem. ETH

von Ruswil (Kt. Luzern) und Basel

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. N. Ibl

Juris-Verlag Zürich  
1964

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Anhand einer kurzen Literaturübersicht wurde der derzeitige Stand der Kenntnisse über die hydrothermale Alterung von Silicagelen besprochen.
2. Die theoretischen Grundlagen der Strukturbestimmung poröser Stoffe wurde in knapper Form dargelegt und im weiteren die Porengrößenbestimmung mittels der Adsorption und der Quecksilber-Druckpenetration im Zusammenhang mit verschiedenen Porenformen diskutiert.
3. An eng-, mittel- und weitporigem Silicagel wurde die hydrothermale Alterung unter dem Einfluss von Temperatur, Wasserdampfdruck und Behandlungsdauer studiert.
4. Die resultierenden Alterungsprodukte wurden eingehend auf ihre Struktur untersucht. Es gelangten hiezu verschiedene Methoden zur Anwendung,
  - die Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen, mittlerem Porenradius, Porenvolumen und Grössenverteilung der Mikroporen,
  - die Quecksilber-Druckpenetration zur Charakterisierung der Makroporen bezüglich Porengrößenverteilung und Porenvolumen,
  - die Flüssigkeitspyknometrie zur Ermittlung von scheinbarer und wahrer Dichte sowie des Porenvolumens.
5. Es konnte gezeigt werden, dass die Alterung im wesentlichen eine Folge von Dehydratisierungsvorgängen ist. Der Verlauf der bei der Alterung stattfindenden chemischen Reaktionen wurde mit Hilfe der Silanolgruppenzahl gekennzeichnet.
6. Alle drei Silicageltypen sind unter dem Einfluss von Wasserdampf und Temperatur einer merkbaren Alterung unterworfen. Die Alterung bewirkt eine Oberflächenabnahme mit gleichzeitiger Porenvergrößerung. Das Porenvolumen bleibt demgegenüber unverändert.
7. Die Untersuchungen führten zum Befund, dass der Alterungsgrad vorwiegend vom Wasserdampfpartialdruck abhängt und die Temperatur nur von sekundärer Bedeutung ist.

8. Es zeigte sich, dass die strukturelle Umwandlung von eng- und mittelporigem Silicagel unter dem Einfluss von Temperatur und Alterungsdauer durch numerische Beziehungen erfasst werden kann. Auf Grund dieser Beziehungen lassen sich die zur Herstellung von Silicagelen definierter Struktur erforderlichen Reaktionsbedingungen eindeutig festlegen.
9. Im weitem wurde gefunden, dass die Silanolgruppennzahl von gealterten Silicagelen eine streng lineare Abhängigkeit zur spezifischen Oberfläche aufweist, und diese demzufolge durch eine Silanolgruppenbestimmung ermittelt werden kann.
10. Mit Hilfe der hydrothermalen Alterung ist es möglich, Silicagele gegebener Struktur in solche beliebiger grösserer Porendimension mit entsprechend kleinerer Oberfläche umzuwandeln.