



Doctoral Thesis

Organische Derivate des Montmorillonites

Author(s):

Gentili, Renato

Publication Date:

1957

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000091436> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2709

Organische Derivate des Montmorillonites

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Renato Gentili

Dipl. Ing.-Chem. ETH
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Zürich 1957

L. Speich, Reproduktionsanstalt, Brandschenkestraße 47/49

Qualitativ wurde in den Fraktionen 1 - 4, 5 - 13 (Präparat 2), 14 - 25 (Präparat 3), 26 - 33, 34 - 38 (Präparat 4), 52 - 58, 64 - 66 und 70 - 73 Kohlenstoff und Silizium nachgewiesen.

Die Infrarotspektren wurden im organisch-chemischen Institut der E.T.H., Zürich, aufgenommen. Den Herren Prof. Dr. H.H. Günthard und Dr. B. Engel sei für die Interpretation der verschiedenen IR-Spektren bestens gedankt.

Die Röntgenaufnahmen und die Differentialthermoanalysen wurden im Forschungsinstitut der Aluminium Industrie Aktiengesellschaft, Neuhausen, aufgenommen. Den Herren Dr. F. Röhner und Dr. R. Iberg sei für diese Aufnahmen und für die Hilfe bei der Interpretation bestens gedankt.

Die Mikroanalysen wurden durch Herrn J. Schneller, mikroanalytisches Laboratorium der chem. techn. Abteilung der E.T.H., Zürich, oder durch Herrn A. Bernhardt, mikroanalytisches Laboratorium im Max Planck Institut, Mühlheim (Ruhr), ausgeführt.

Die Firmen Meier-Gaissert, Zürich, und Süd-Chemie, München, stellten die Montmorillonite, die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der verschiedenen organischen Montmorillonitderivate dienen, zur Verfügung, wofür ihnen bestens gedankt sei.

6. Zusammenfassung .

1. Durch Umsetzung der SiOH-Gruppen des Montmorillonites wurden Azetyl-, Benzoyl- und Butylderivate hergestellt. Es handelt sich dabei um organische Derivate mit Si-O-Bindung. An Hand der Mikroanalysen und teilweise durch chemische Gruppenbestimmung (Azetyl- und Benzoylgruppen) konnte der Umsatz der Reaktion quantitativ bestimmt werden.
2. Als Zwischenprodukt für die Herstellung von Butylmontmorillonit und von Derivaten mit Si-C-Bindung (Phenylmontmorillonit) wurde das Montmorillonitchlorid durch Chlorierung des Montmorillonites mit Thionylchlorid hergestellt. Es enthält ca. $80 \text{ mÄq. Cl} / 100 \text{ g}$. Bei der Hydrolyse von Montmorillonitchlorid konnte in der Hydrolyselösung keine schweflige Säure bestimmt werden, sodass es sich also beim hergestellten Produkt nicht um Montmorillonit mit adsorbiertem Thionylchlorid handelt. Bei der Hydrolyse des Chlorides, das aus Na-Montmorillonit hergestellt wurde, wird ein Teil der entstandenen Salzsäure verbraucht, um den Montmorillonit von der Na- in die H-Form zu überführen. Die Differenz der Salzsäuremengen, die bei der Hydrolyse des Chlorides aus H-Montmorillonit und Na-Montmorillonit bestimmt wurden, entspricht vielleicht dem Anteil der Kationenaustauschkapazität,

der durch isomorphen Ersatz bedingt ist.

3. Phenylmontmorillonit wurde nach der Methode von Friedel-Crafts aus Montmorillonitchlorid und Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator hergestellt. Dabei konnten bis $175 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q. Phenylgruppen}/100 \text{ g}$ eingeführt werden. Es muss daher angenommen werden, dass während der Friedel-Crafts-Reaktion Si-O-Si- oder Si-O-Al-Bindungen gespalten werden, wodurch neue Reaktionsstellen geschaffen werden.
4. Die Quelleigenschaften des Phenylmontmorillonites sind gegenüber dem organophoben und hydrophilen Ausgangsmaterial stark verändert. Phenylmontmorillonit ist organophil und weniger hydrophil. Die Abnahme der hydrophilen Eigenschaft konnte in Versuchen mit dem Enslin-Apparat gezeigt werden.
5. Der Kohlenstoffgehalt des Phenylmontmorillonites ist gegenüber dem Ausgangsmontmorillonit stark erhöht. Er beträgt bis zu $13,20\%$. Beim Trocknen bei $80^{\circ}/0,001 \text{ mm Hg}$ bleibt er konstant. Hingegen geht er bei Montmorillonit, der das Benzol nur adsorbiert enthält, beim Trocknen unter den gleichen Bedingungen wieder auf den Wert des Ausgangsmaterials zurück.
6. Die Kationenaustauschkapazität des Phenylmontmorillonites ist niedriger ($40-80 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q.}/100 \text{ g}$) als beim unbehandelten Montmorillonit (ca. $100 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q.}/100 \text{ g}$). Sie entspricht wahrscheinlich der Kationenaustauschkapazität, die durch isomorphen Ersatz bedingt ist.
7. Die innerste 001-Röntgeninterferenz, die mit dem Abstand der einzelnen Schichtpakete variiert, beträgt beim Phenylmontmorillonit $14-16 \overset{\circ}{\text{A}}$, gegenüber $10,5 \text{ A}$ beim Ausgangsmaterial. Die Differenz entspricht den Dimensionen einer Phenylgruppe. Aus den restlichen Interferenzen geht hervor, dass das Montmorillonitgerüst während der Phenylierung nicht zerstört wird.
8. Die Differentialthermoanalysen der Phenylmontmorillonite zeigen gegenüber dem Ausgangsmaterial, das unter 1000° keine exotherme Reaktionen zeigt, exotherme Reaktionen bei 480 und 700° . Die typischen Montmorillonitreaktionen über 700° zeigen ebenfalls, dass das Montmorillonitgerüst durch die Phenylierung nicht zerstört wird.

9. Die Phenylgruppen im Phenylmontmorillonit liessen sich durch Chlorsulfonsäure sulfonieren, während das Tongerüst des Ausgangsmaterials durch Chlorsulfonsäure total zerstört wurde.
10. Mit 5-n. NaOH und 2-n. HCl konnte das Tongerüst im Phenylmontmorillonit soweit abgebaut werden, dass toluollösliche, oligomere Phenylsiloxane isoliert werden konnten, die chromatographisch getrennt wurden. Die Si-Phenylbindung konnte an Hand der IR-Spektren der Abbauprodukte erkannt werden. Die Mikroanalysen der Abbauprodukte deuten darauf hin, dass es sich vor allem um cyclische Oligomere des Diphenylsilandiols handeln dürfte, deren Konstitution jedoch noch nicht abgeklärt ist.
11. Aus den Ergebnissen der physikalischen Untersuchungsmethoden, speziell aber aus den Resultaten des chemischen Abbaues geht hervor, dass die Phenylgruppen im Phenylmontmorillonit kovalent an Si-Atome gebunden sind.