

# Organische Derivate des Silikagels

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Wartmann, Hans-Jörg

**Publication date:**

1958

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098999>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Prom. Nr. 2820

# Organische Derivate des Silikagels

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES  
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE  
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**Hans-Jörg Wartmann**

Dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

---

Zürich 1958

L. Speich, Reproduktionsanstalt, Brandschenkestr. 47/49

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die moderne Literatur über
  - amorphe, polymere Kieselsäuren
  - die Konstitution von Silikageloberflächen und
  - die organischen Derivate von Silikagel besprochen.
2. Die experimentellen Untersuchungen über organische Derivate von Silikagel wurden alle mit dem gleichen Silikagel HI - SIL - X - 303 der Columbia Southern Chemical Corporation, Barberton (Ohio, U.S.A.), durchgeführt.
3. Der Gehalt des Silikagels an adsorbiertem Wasser konnte
  - durch Ermittlung des Gewichtsverlustes des Silikagels (5,4 %) beim Trocknen ( $105^{\circ}\text{C}/0,001\text{ mm Hg}$ ) und
  - durch Titration des adsorbierten Wassers mit Karl-Fischer-Reagens (5,4 %)

bestimmt werden.

Das gebundene Wasser (SiOH-Gruppen) konnte

- durch thermische Entwässerung des trockenen Silikagels bei  $1000^{\circ}\text{C}$  (2,2 %) und
  - durch Reaktion des trockenen Gels mit Lithiumaluminiumhydrid (2,16 %) bestimmt werden
4. Organische Derivate des Silikagels mit Si-O-C-Bindungen konnten hergestellt werden durch Reaktion der SiOH-Gruppen mit
    - Diazomethan in Äther;
    - Alkoholen unter Druck und hohen Temperaturen;
    - flüssigem oder gasförmigem Thionylchlorid resp. Siliziumtetrachlorid und anschließender Alkoholyse der gebildeten chloridhaltigen Silikagele mit flüssigen oder gasförmigen Alkoholen;
    - Azetanhydrid und Benzoylchlorid.
  5. Die Bildung von Silikagelchlorid durch Reaktion von Silikagel und Thionylchlorid wurde untersucht. Das Silikagelchlorid enthielt durchschnittlich 50 bis 80 mÄq. SiCl-Gruppen/100 g

6. Organische Silikagelderivate mit Si-C-Bindungen wurden hergestellt durch Reaktion
- von Silikagelchlorid mit Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator;
  - von Silikagelchlorid mit Grignard- und organischen Lithiumverbindungen;
  - der SiOH-Gruppen mit Triphenyl- oder Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Ammoniak;
  - der SiOH-Gruppen mit Hexamethyldisilazin.
7. Es wurde versucht, Silikagelderivate mit Si-N-C-Bindungen durch Reaktion von Silikagelchlorid mit aliphatischen Aminen herzustellen.
8. Der Umsatz der Reaktion konnte quantitativ durch Bestimmung des Kohlenstoffs in den Derivaten bestimmt werden. Die an den Derivaten bestimmten Substitutionsgrade lagen zwischen 10 und 100 mÄq. organischen Resten/100 g Derivat; es konnten nie alle SiOH-Gruppen des Silikagels zur Reaktion gebracht werden.
9. Mit 4-n. NaOH wurde das Phenylderivat, - hergestellt durch Reaktion von Silikagelchlorid mit  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  - total abgebaut; aus den Abbauprodukten konnten toluollösliche, oligomere Phenylsiloxane isoliert werden, die chromatographisch aufgetrennt wurden. Ein Abbauprodukt konnte als  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_x$  eindeutig identifiziert werden. In allen siliziumhaltigen Abbauprodukten konnte die Si-Phenyl- und Si-O-Si-Bindung anhand der IR-Spektren erkannt werden.

Dadurch ist die Bildung kovalenter Si-C-Bindungen bei der Herstellung des Phenylderivates von Silikagel eindeutig bewiesen.

10. Die bei der Herstellung von Phenylsilikagel aus Silikagelchlorid und Phenyllithium beobachtete Bildung von Tetraphenylsilan wurde näher untersucht.

Es konnte festgestellt werden, dass das Phenyllithium die Si-O-Si-Bindungen von zyklischen Diphenylsiloxanen und Silikagel zu spalten vermag. Durch die Einwirkung von Phenyllithium auf Silikagel entstanden Diphenylsilandiol, Triphenylsilanol und Tetraphenylsilan.

Die Bildung von Tetraphenylsilan im Verlauf der Phenylsilikagel-

synthese aus Silikagelchlorid und Lithiumphenyl ist wohl auf eine Sekundärreaktion des überschüssigen Reagens mit dem Phenylsilikagel zurückzuführen.

11. Die Derivate wurden in einem Benetzungstest auf ihr organophiles und hydrophobes Verhalten geprüft.

Diese Eigenschaften sind abhängig vom Substitutionsgrad und vom Raumbedarf des betreffenden organischen Restes.

12. Die von den Derivaten pro Gewichtseinheit aufgenommene Wassermenge, die im Enslinapparat gemessen wurde, ist von der Zahl der pro Oberflächeneinheit vorhandenen organischen Reste abhängig.

13. Die Stabilität einiger Butoxyderivate verschiedenen Umsetzungsgrades wurde im Enslinapparat qualitativ bestimmt.

Die scheinbar grosse Stabilität von Alkoxyderivaten des Silikagels gegen Hydrolyse ist sehr stark vom Gehalt an organischen Gruppen abhängig. Sie kommt durch einen Abschirmungseffekt zustande; je mehr organische Reste pro Oberflächeneinheit vorhanden sind, desto stärker wird der Zutritt des Wassers zur Si-O-C-Bindung durch den hydrophoben Charakter der organischen Reste gehindert.

14. Von einzelnen Derivaten wurden IR-Spektren aufgenommen.

Aus den Spektren können keine Schlüsse in Bezug auf eine tatsächliche Derivatbildung gezogen werden.

15. Die Differentialthermoanalysen verschiedener Silikagelderivate zeigen gegenüber dem Ausgangsmaterial, das überhaupt keine exotherme Reaktion zeigt, ausgeprägte exotherme Reaktionen. Deren Maxima liegen je nach Art des Derivates zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  und  $660^{\circ}\text{C}$ .

Diese exothermen Reaktionen sind auf die Abspaltung und gleichzeitige Verbrennung der kovalent an das Silikagel gebundenen organischen Gruppen zurückzuführen.