

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

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Deuel,

Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, danke ich für seine persönliche Anteilnahme und die wissenschaftliche Förderung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit stets entgegengebracht hat.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Columbia-Southern Chemical Corporation, Barberton (Ohio, U.S.A.), ermöglicht, für die ich bestens danke.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	13
2. Literaturbesprechung	14
21. Amorphe Kieselsäuren und Silikagele	14
211. Allgemeines	14
212. Vorkommen und Herstellung	16
213. Eigenschaften und Verwendung	17
214. Bildungsmechanismus und Struktur	18
214.1 Niedermolekulare Kieselsäuren	18
214.2 Kolloide Kieselsäure	22
214.21 Herstellung	22
214.22 Stabilität	23
214.23 Innere Struktur	26
214.24 Aeussere Struktur	26
214.25 Charakterisierung	29
214.3 Silikagele	31
214.31 Herstellung	31
214.32 Bildungsmechanismus	32
214.33 Innere Struktur	33
214.34 Aeussere Struktur	33
214.35 Charakterisierung	35
214.4 Kieselsäurefällungen	37
214.41 Herstellung	37
214.42 Bildungsmechanismus	38
214.43 Innere Struktur	38
214.44 Aeussere Struktur	39
214.45 Charakterisierung	39
215. Oberfläche	39
215.1 Konstitution	39
215.2 Bestimmung der Silanolgruppen am Silikagel	42
215.3 Mechanismus der thermischen Entwässerung	46
215.4 Einfluss der Silanolgruppen auf die Eigenschaften des Silikagels	49
22. Organische Derivate von Silikagel und deren Charakterisierung	53
221. Allgemeines	53
222. Eigenschaften der verschiedenen Bindungen	54
222.1 Si-O-C-Bindung	54
222.2 Si-C-Bindung	55
222.3 Si-O-Si-Bindung	59
222.4 Si-NH-C-Bindung	61
223. Herstellung der Derivate	62
223.1 Derivate mit Si-O-C-Bindungen	62

	Seite	
223.2	Derivate mit Si-C-Bindungen	66
223.3	Derivate mit Si-NH-C-Bindungen	70
224.	Charakterisierung der Derivate	70
224.1	Chemische Methoden	70
224.11	Mikroanalysen	70
224.12	Abbau von Derivaten	71
224.2	Physikalische Methoden	71
224.21	Benetzungstest	71
224.22	Adsorptionsversuche	72
224.23	Infrarotspektren	72
224.24	Differentialthermoanalysen	73
3.	Eigene Untersuchungen	73
31.	Allgemeines	73
32.	Bestimmung des Wassergehaltes im Silikagel	74
321.	Thermische Entwässerung	74
322.	Bestimmung des adsorbierten Wassers mit Karl-Fischer-Reagens	75
323.	Bestimmung des Wassergehaltes mit LiAlH_4	75
33.	Silikagelderivate mit Si-O-C-Bindungen	78
331.	Herstellung des Methylesters mit Diazomethan	78
332.	Herstellung von Estern durch direkte Reaktion des Silikagels mit Alkoholen	78
333.	Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SOCl_2 und anschließende Umsetzung mit Alkoholen	79
333.1	"Nasses Verfahren"	79
333.11	Gewinnung des Silikagelchlorids	79
333.12	Herstellung der Ester	81
333.2	"Trockenes Verfahren"	82
333.21	Gewinnung des Silikagelchlorids	83
333.22	Herstellung der Ester	84
334.	Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SiCl_4 und anschließende Umsetzung mit Alkoholen	85
335.	Herstellung von Acylderivaten	89
335.1	Azetylderivat	89
335.2	Benzoylderivat	91
34.	Silikagelderivate mit Si-C-Bindungen	92
341.	Herstellung des Phenylderivats nach der Methode von Friedel-Crafts	92
342.	Herstellung des Butylderivats mit Hilfe von Butylmagnesiumbromid	93
343.	Herstellung des Butyl- und Phenylderivats mit Hilfe von Butyl- und Phenyllithium	94
344.	Herstellung des Trimethyl- und Triphenylsiloxyderivats	96

	Seite
344.1 Mit Trimethyl- und Triphenylchlorsilan	96
344.2 Mit Hexamethyldisilazin	97
35. Silikagelderivate mit Si-NH-C-Bindungen	99
36. Charakterisierung der Derivate	100
361. Chemische Methoden	100
361.1 Mikroanalysen	100
361.2 Abbau von Derivaten	100
361.21 Allgemeines	100
361.22 Alkalischer Abbau von Phenylderivaten	101
361.23 Chromatographische Fraktionie- rung der Abbauprodukte	102
361.24 Identifizierung der Abbauprodukte	104
361.25 Untersuchung der Bildung von Tetraphenylsilan bei der Her- stellung des Phenylderivats mit LiC_6H_5	109
362. Physikalische Methoden	110
362.1 Benetzungstest	110
362.2 Adsorptionsmessungen	110
362.21 Bestimmung der Wasseraufnahme verschiedener Derivate mit dem Enslinapparat	110
362.22 Bestimmung der Stabilität von Butoxyderivaten mit dem Enslinapparat	114
362.3 Infrarotspektren	115
362.4 Differentialthermoanalysen	115
4. Diskussion der Resultate	117
41. Bestimmung des adsorbierten und des gebundenen Wassers im Silikagel	117
42. Derivate mit Si-O-C-Bindungen	117
43. Derivate mit Si-C-Bindungen	119
431. Alkyl- und Arylderivate	119
432. Trimethyl- und Triphenylsiloxylderivate	121
44. Derivate mit Si-NH-C-Bindungen	122
45. Charakterisierung der Derivate	122
451. Infrarotspektren	122
452. Differentialthermoanalysen	122
5. Experimenteller Teil	123
51. Ausgangsmaterialien	123
52. Bestimmung des Wassergehaltes im Silikagel	124
521. Thermische Entwässerung	124
522. Bestimmung des adsorbierten Wassers mit Karl-Fischer-Reagens	124
523. Bestimmung des Wassergehaltes mit LiAlH_4	124
53. Silikagelderivate mit Si-O-C-Bindungen	125

	Seite
531. Herstellung des Methylesters mit Diazomethan	125
532. Herstellung von Estern durch direkte Reaktion des Silikagels mit Alkoholen	125
533. Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SOCl_2 und anschliessende Umsetzung mit Alkoholen	125
533.1 "Nasses Verfahren"	125
533.11 Gewinnung des Silikagelchlorids	125
533.12 Herstellung der Ester	126
533.2 "Trockenes Verfahren"	126
534. Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SiCl_4 und anschliessende Umsetzung mit Alkoholen	129
535. Herstellung von Acylderivaten	129
535.1 Azetylderivat	129
535.2 Benzoylderivat	130
54. Silikagelderivate mit Si-C-Bindungen	130
541. Herstellung des Phenylderivats nach der Methode von Friedel-Crafts	130
542. Herstellung des Butylderivats mit Hilfe von Butylmagnesiumbromid	131
543. Herstellung des Butyl- und Phenylderivats mit Hilfe von Butyl- und Phenyllithium	131
544. Herstellung des Trimethyl- und Triphenyl- siloxyderivats	132
544.1 Mit Trimethyl- und Triphenylchlorsilan	132
544.2 Mit Hexamethyldisilazin	132
55. Silikagelderivate mit Si-NH-C-Bindungen	133
56. Charakterisierung der Derivate	133
561. Chemische Methoden	133
561.1 Mikroanalysen	133
561.2 Abbau von Derivaten	133
561.21 Allgemeines	133
561.22 Alkalischer Abbau von Phenylderivaten	133
561.23 Chromatographische Fraktionie- rung der Abbauprodukte	134
561.24 Identifizierung der Abbauprodukte	135
561.25 Untersuchung der Bildung von Tetraphenylsilan bei der Herstel- lung des Phenylderivats mit LiC_6H_5	137
562. Physikalische Methoden	139
562.1 Benetzungstest	139
562.2 Adsorptionsmessungen	139
562.21 Bestimmung der Wasseraufnahme verschiedener Derivate mit dem Enslinapparat	139

	Seite
562.22 Bestimmung der Stabilität von Butoxyderivaten mit dem Enslin- apparat	139
562.3 Infrarotspektren	139
562.4 Differentialthermoanalysen	140
6. Zusammenfassung	141
7. Literaturverzeichnis	144

Leer - Vide - Empty

1. EINLEITUNG

Organische Derivate des Silikagels sind Verbindungen, bei denen organische Reste kovalent an das Gerüst des Silikagels gebunden sind. Auf Grund neuerer Untersuchungen (thermischer Abbau, spezifisches Adsorptionsvermögen, aktiver Wasserstoff mit LiAlH_4 und B_2H_6 usw.; vergl. Kap. 215) muss die Existenz von Silanolgruppen an der Oberfläche von Silikagel als gesichert betrachtet werden. Als Reaktionszentren für die Bildung von organischen Silikagelderivaten kommen deshalb hauptsächlich diese Silanolgruppen in Frage.

1941 beschrieb Berger (25) erstmals die Herstellung von organischen Silikagel- und Tonderivaten durch Reaktion von Silikagel resp. Tonmineralien mit Diazomethan. In den folgenden Jahren erschienen dann verschiedene Arbeiten über die Herstellung von organischen Silikagel- (vergl. Kap. 223) und Tonderivaten (vergl. Zusammenfassung: 84).

In der vorliegenden Arbeit stellte sich die Aufgabe, verschiedene organische Derivate des Silikagels herzustellen und zu charakterisieren. Bei der Herstellung von Silikagelderivaten sollten die Resultate besser interpretierbar sein als bei den Tonderivaten, da das Silikagel einen einheitlicheren Aufbau zeigt als die kompliziert aufgebauten Tonmineralien.

Dazu wurde versucht, verschiedene aus der siliziumorganischen Chemie, besonders der Chemie der Silanole, bekannte Reaktionen zur Herstellung solcher Derivate auszunutzen. Zur Charakterisierung der organischen Silikagelderivate wurden neben physikalischen Methoden, wie Adsorptionsmessungen und Differentialthermoanalyse, auch chemische Methoden, nämlich der alkalische Abbau von Phenylsilikagel und die Isolierung von niedermolekularen siliziumorganischen Verbindungen, angewendet.

2. L I T E R A T U R B E S P R E C H U N G

21. A M O R P H E K I E S E L S Ä U R E N U N D S I L I K A G E L E

211. A l l g e m e i n e s

Nach Iler (202) sind die Erscheinungsformen des amorphen, polymeren Siliziumdioxids ausserordentlich mannigfaltig; sie erstrecken sich vom harten, dichten Opal bis zum extrem leichten und hochporösen "Aerogel" und über die wasserlöslichen oligomeren Kieselsäuren bis zur monomeren Orthokieselsäure.

Die meisten dieser Modifikationen werden als Silikagele bezeichnet und bestehen aus teilweise dehydratisierter, kolloidaler Kieselsäure. Kieselsäuren nennt man im allgemeinen alle durch Polykondensation von Orthokieselsäure entstandenen Stoffe. Silikagele sind meist aus kugelförmigen, kolloiden Kieselsäurepartikeln aufgebaut. Die Einzelteilchen sind oft an den Berührungspunkten durch Siloxanbindungen ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$) zu einem zusammenhängenden Netzwerk verknüpft.

Neben den eigentlichen Silikagelen gibt es noch sogenannte Kieselsäurefällungen und -pulver, die mit den Silikagelen in bezug auf die Struktur und Eigenschaften verwandt sind.

Anhand von Fig. 1 sollen diese Verhältnisse näher erläutert werden.

Kieselsäuresol (I) ist eine Dispersion von Kieselsäure in einem flüssigen Medium (204), die Teilchengrösse der Kieselsäure beträgt in diesem Zustand 5 μm - 200 μm . Aggregieren solche Teilchen, so entsteht in der Regel (oft über eine Zwischenstufe Ia) ein Kieselsäuregel (II). Das netzwerkartige Gerüst umschliesst dann die gesamte Menge des Suspensionsmittels (in der Regel Wasser, Hydrogel). Durch nachfolgende Entwässerung des Hydrogels entsteht ein Trockengel (Xerogel). Man unterscheidet zwei Arten von Kieselsäurexerogelen: das eigentliche Silikagel (III) und das Aerogel (IV), dem noch weitgehend die Struktur des Ursprungsgels eigen ist.

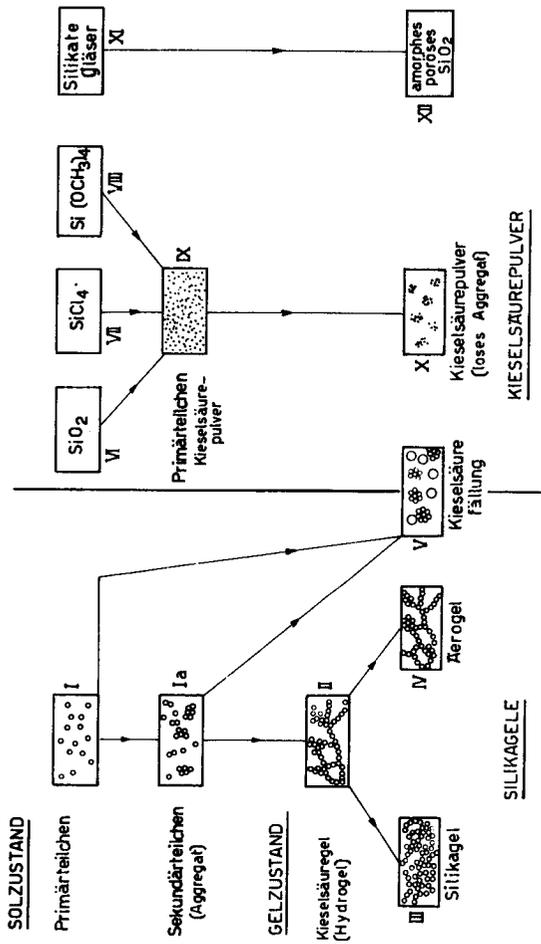


Fig. 1 Schematische Darstellung der Bildung und der Struktur von Silikagelen und Kieselsäurepulvern.

Unterbindet man durch geeignete Massnahmen die Bildung einer kontinuierlichen Gelstruktur, so erhält man eine Kieselsäurefällung (V). Infolge der grossen Aehnlichkeiten dieser Niederschläge mit den eigentlichen Silikagelen werden sie auch zu diesen gezählt.

Sämtliche Produkte, die durch Verdampfung und Oxydation von SiO und anschliessende Kondensation des gebildeten Siliziumdioxids (VI), durch Verbrennung von Siliziumtetrachlorid (VII) - oder Orthokieselsäuremethylesterdämpfen (VIII) entstehen, sind zu den Kieselsäurepulvern zu zählen. Die entstehenden kolloiden Primärteilchen (IX) aggregieren in äusserst loser Form zu den Kieselsäurepulvern (X).

Amorphe Kieselsäurepräparate (XII), welche durch Zersetzung von Mineralien (176, 338) und Gläsern (157, 278) entstehen, haben oft ähnliche Eigenschaften wie die Kieselsäuregele und -pulver. Hier soll aber nicht näher auf diese Produkte eingetreten werden.

212. Vorkommen und Herstellung

Modifikationen von amorpher Kieselsäure kommen in der Natur häufig vor. Die Kieselgur, die aus sehr fein verteilter, amorpher und hydratisierter Kieselsäure besteht, bildet das hauptsächlichste natürliche Vorkommen (207).

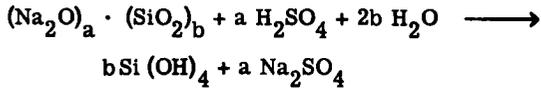
Eine weitere Erscheinungsform sind die Opale, d. h. mehr oder weniger hydratisierte Modifikationen von amorpher Kieselsäure (289), die oft mit Kieselsäurehydrogel vergesellschaftet vorkommen (411).

Die Kieselsäure findet man oft in Pflanzen (128). So wurde der Tabaschir, der als gelartige Masse in gewissen Bambusstämmen gefunden wird, eindeutig als Kieselsäurehydrogel identifiziert (309, 418, 128).

Neben diesen natürlichen Vorkommen werden sehr grosse Mengen von amorpher Kieselsäure künstlich hergestellt. Die Herstellungsverfahren sind äusserst zahlreich (vergl. Zusammenfassungen: 257, 219, 243, 388, 202).

Die weitaus grösste Menge der eigentlichen Silikagele wird nach dem Verfahren von Patrick und McGavack (294) durch Mischen von löslichen Alkalisilikaten (Wassergläser, z. B. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$) mit einem Ueberschuss von

Mineralsäuren erhalten. Die Reaktion verläuft wie folgt (186):



Die dabei auftretende Orthokieselsäure kann nun je nach den Reaktionsbedingungen durch Polymerisation und Kondensation in die verschiedenen Gelformen, gemäss Fig. 1, übergeführt werden.

Ebenso werden Silikagele durch Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid (50, 23) oder Orthokieselsäuretetramethylester (1) gebildet.

Bei vielen Verfahren stellt man zuerst ein Kieselsäuresol (215) her, das in gewissen Fällen durch Ionenaustausch (212, 231, 3, 7, 215, 420) von Fremdionen befreit wird. Diese oft sehr stabilen Sole werden durch Elektrolyte oder organische Lösungsmittel entweder in ein Hydrogel oder unter Vermeidung der Bildung einer kohärenten Gelstruktur in eine Kieselsäurefällung (275, 38, 130) übergeführt.

Aerogele, die noch die ursprüngliche Hydrogelstruktur aufweisen (262), werden nach der Methode von Kistler (236) hergestellt. Im Hydrogel wird zuerst das Wasser durch ein organisches Lösungsmittel (oft Alkohol) verdrängt. Dann wird das Gel im Autoklav über die kritische Temperatur des organischen Lösungsmittels erhitzt, worauf die Lösungsmitteldämpfe plötzlich abgeblasen werden.

Die Siliziumdioxidpulver werden durch Verbrennung von Siliziumtetrachlorid oder Orthokieselsäuretetraalkylester (264, 205) erhalten.

Zur Herstellung von sehr fein verteiltem Siliziumdioxidpulver wird SiO_2 zu gasförmigem Siliziummonoxyd reduziert und dieses anschliessend wieder oxydiert (306, 312).

213. Eigenschaften und Verwendung

Die ausgedehnte Verwendung der Silikagele ist hauptsächlich ihrer grossen spezifischen Oberfläche ($100-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (107)) zuzuschreiben.

Die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete werden von Vail (390), Carrero (66), Castro Ramos (67) und Ortuño (284) eingehend beschrieben. Infolge der grossen Sorptionskräfte und der ausgesprochen hydrophilen Eigenschaften ist das Silikagel ein ideales Entwässerungsmittel. Dämpfe organischer Lösungsmittel werden am Silikagel adsorbiert und auf diese Weise leicht zurückgewonnen. Das Adsorptionsvermögen (vor allem aus Lösung) des Silikagels ist für verschiedene Stoffe spezifisch (89, 297, 283). Das Silikagel findet deshalb für chromatographische Zwecke zur Trennung komplexer Stoffgemische, zur Raffination von Ölen und zur Konzentrierung von Stoffen aus verdünnter Lösung ausgedehnte Anwendung.

Silikagel ist infolge seiner Oberflächengestaltung ein ausgezeichneter Katalysator, z. B. für die Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure (114). Die katalytischen Eigenschaften werden oft durch geringe Zusätze von Fremdstoffen noch verbessert (Crackkatalysatoren in der Erdölindustrie).

Die hochporösen, sehr leichten Silikagele werden auch als Isolationsmaterial und als Füllstoffe für Gummi und Kunststoffe verwendet (416, 251).

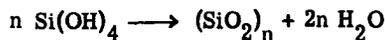
214. Bildungsmechanismus und Struktur

Bildung und Struktur des Silikagels sind eingehend beschrieben worden (vergl. Zusammenfassungen: 102, 202).

Um einen Einblick in den strukturellen Aufbau und in die spezielle Beschaffenheit der Oberfläche zu gewinnen, verfolgt man zweckmässig die strukturelle Gelbildung aus Orthokieselsäure.

214.1 Niedermolekulare Kieselsäuren

Der Mechanismus der Silikagelbildung wird als eine Polymerisations- und Kondensationsreaktion einer Lösung von Orthokieselsäure dargestellt (118, 179, 408, 409, 185):



Aus Orthokieselsäure entsteht somit unter Wasseraustritt Siliziumdioxid. Es ist aber notwendig, den Reaktionsmechanismus genauer zu kennen, um verschiedene Eigenschaften des Silikagels besser zu verstehen.

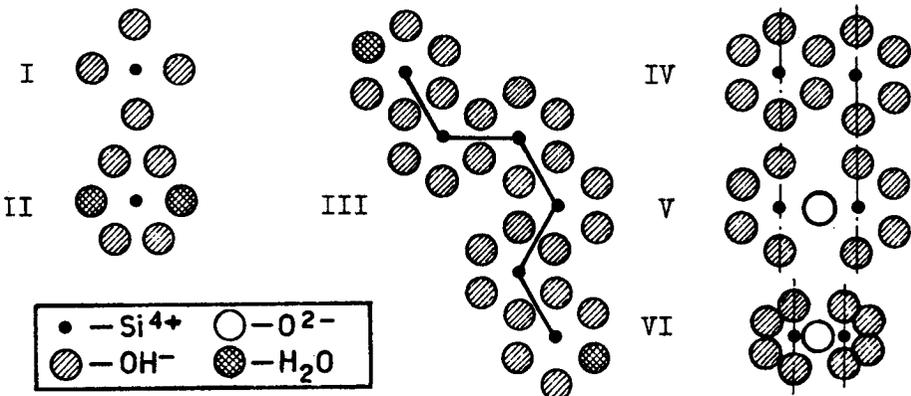
Nach Treadwell und Wieland (382) ist in der Orthokieselsäure das vierwertige Silizium koordinativ noch ungesättigt. In Analogie zu den komplexen Fluorsilikaten, z. B. $\text{Na}_2(\text{SiF}_6)$, könne danach das Silizium neben den vier Hauptvalenzen noch 2 Nebervalenzen betätigen. Diese Nebervalenzen seien verantwortlich für den grundlegenden Unterschied zwischen dem Siliziumdioxid (polymer, nichtflüchtig) und dem Kohlendioxid (monomer, leichtflüchtig).

In den meisten Silikaten und im Siliziumdioxid ist das Si^{4+} -Ion von 4 Sauerstoffionen umgeben (14); es kommt dem Siliziumion allgemein die Koordinationszahl 4 zu. Weyl und Hauser (408, 409) zeigen nun, dass dies nicht unbedingt der Fall sein muss. Tritt nämlich ein Proton (H^+) in die Elektronenwolke eines O^{2-} -Ions ein, so wird durch einen Polarisierungseffekt der Ionenradius verkürzt. Das auf diese Weise entstandene OH^- -Ion ist in vielen Beziehungen dem F^- -Ion ähnlich. Vom kristallchemischen Standpunkt aus sind diese beiden Ionen äquivalent, was in ihrem diadochen Verhalten, z. B. im Apatit, Topas und Glimmer, zum Ausdruck kommt. Analog dem $(\text{SiF}_6)^{2-}$ -Ion könnte demnach auch das $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Ion existieren. Silizium in koordinativ sechswertiger Form wurde ferner im SiP_2O_7 (258) und in einem organischen komplexen Ion gefunden (321).

Der Aufbau der Polykieselsäure aus Orthokieselsäure nach Weyl und Hauser (408, 409) ist in Fig. 2 in einem zweidimensionalen Schema dargestellt:

Fig. 2 Schematische Darstellung der Polykieselsäurebildung

(nach Weyl und Hauser (408, 409))



Die Orthokieselsäuremoleküle (I) assoziieren sich in wässriger Lösung mit je 2 Molekülen Wasser, um das stark positive Feld des Kations abzuschirmen (II). Die relativ schwach polarisierbaren Wassermoleküle schirmen aber das positive Feld des Siliziumions nicht so stark ab, wie das die gleiche Anzahl OH^- -Ionen vermögen. Es ist deshalb naheliegend, dass zwei hydratisierte Moleküle (II) durch gemeinsame Beanspruchung zweier ihrer OH^- -Ionen zu einem Dimeren zusammentreten. Diese Art von Polymerisation kann sich fortsetzen und führt zu kettenartigen Polymeren (III), da die Endglieder des Dimeren noch koordinativ ungesättigt sind und deshalb zur weiteren Anlagerung von Orthokieselsäuremolekülen befähigt sind. Diese Kettenbildung und die relative Nähe der OH^- -Gruppen zu den Feldern von 2 Si^{4+} -Ionen begünstigt nun eine zweite Reaktionsmöglichkeit, nämlich die intramolekulare Wasserabspaltung. (IV) zeigt zwei aufeinanderfolgende Gruppen einer Polymerenkette. Die Abspaltung von Wasser von 2 OH^- -Gruppen führt zu einem Zustand (V), bei dem 2 Si^{4+} -Ionen über ein O^{2-} -Ion verbunden sind. Durch die infolge der Kondensation veränderten energetischen Verhältnisse wird der Abstand zwischen zwei Si^{4+} -Ionen verkürzt (VI). Diese Abstandsverkürzung kann bei grossen Molekülen (z. B. im Hydrogelzustand) von grosser Bedeutung sein, da eine Verkürzung der Ketten zur Synärese führen kann.

Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wurde u. a. auch von Fricke und Hüttig (121) vorgeschlagen.

Diese Theorie (408, 409) erklärt aber nur die Bildung der Siloxanbindungen ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$); sie sagt aber nichts über die Natur der gebildeten Kieselsäuren aus. Da die Orthokieselsäure vier unter sich gleichartige OH -Gruppen trägt, von denen jede zur Polymerisation mit andern Kieselsäuremolekülen befähigt ist, ist die Bildung einer grossen Zahl von kettenförmig, ringförmig, verzweigt und vernetzt aufgebauten Kieselsäuren denkbar. Es wurde deshalb schon oft versucht, einige dieser möglichen Kieselsäuren herzustellen und zu isolieren.

Die Existenz der Orthokieselsäure in verdünnter, wässriger Lösung wurde schon mehrfach (414, 156, 403, 191, 3) durch Molekulargewichtsbestimmung bewiesen. Ebenso konnten Treadwell (380) und Alexander (4) die Dikieselsäure ($\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$) in wässriger Lösung darstellen. Baumann (26) konnte papierchromatographisch die Existenz von oligomeren Kieselsäuren nachweisen.

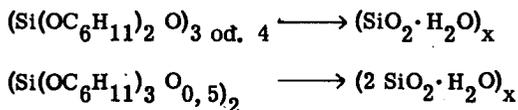
Es wurde auch versucht, höhermolekulare, definierte Kieselsäuren zu isolieren. Solche konnten durch Hydrolyse von Siliziumdisulfid (333), durch Zersetzung von Natriumdisilikat (336, 337, 349, 328) und durch Hydrolyse von Orthokieselsäureestern (376) erhalten werden.

Schwarz und Knauff (335) untersuchten den Hydrolyseverlauf von Tetramethoxysilan, ohne dabei Anzeichen für die Bildung von definierten Oligokieselsäuren zu finden.

Bei der Hydrolyse von oligomeren Kieselsäuremethylestern stiessen sie auf die erstaunliche Tatsache, dass durch die Hydrolyse nicht etwa die entsprechende Oligokieselsäure, sondern zuerst Orthokieselsäure entsteht.

Aelion et al. (2) verfolgten den Verlauf der Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen. Bei unvollständiger Hydrolyse erhielten sie zahlreiche, komplex gebaute Alkoxypolysiloxane. Bei totaler Hydrolyse fanden sie als Endprodukt nur amorphes Silikagel.

Signer und Gross (348) konnten durch Hydrolyse von Kieselsäurecyclohexylestern wohl Kieselsäuren mit bestimmtem Hydratisierungsgrad herstellen. Die entstandenen Kieselsäuren waren aber schon derart hochpolymer, dass kein Molekulargewicht bestimmt werden konnte. Sie erhielten Kieselsäuren folgender Zusammensetzung:



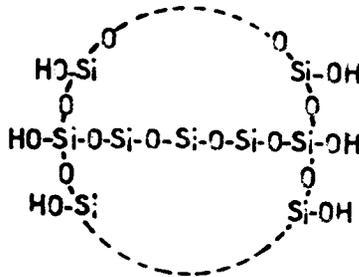
Orthokieselsäure und einige oligomere Säuren können unter bestimmten Bedingungen hergestellt werden. Diese Säuren sind aber äusserst labil und neigen stark zur Weiterpolymerisation. Es scheint, dass erst hochpolymere Kieselsäuren, z. B.: $(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ und $(\text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O})_x$, relativ beständig sind. Aber auch diese Säuren gehen noch leicht in wasserärmere Modifikationen über; von adsorbiertem Wasser befreite Silikagele weisen z. B. eine Zusammensetzung von $(\text{SiO}_2 \cdot 0,13 \text{H}_2\text{O})$ bis $(\text{SiO}_2 \cdot 0,16 \text{H}_2\text{O})$ auf (15).

Die Bildung von Silikagelen aus Orthokieselsäure kann somit nur auf Grund einer rein chemischen Reaktion verstanden werden, die über Ortho-, Dikieselsäure usw. zu hochkondensierten Isopolysäuren führt.

Carman (65) und Weyl (408) kamen auf Grund von theoretischen Ueberlegungen zur Ueberzeugung, dass prinzipiell jedes durch Polymerisation von Orthokieselsäure entstandene Produkt (kolloide Kieselsäure, Silikagel, Quarz etc.) Si-OH-Gruppen enthalten müsse.

Eine Masse von Siliziumdioxid besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk, aufgebaut aus $(\text{SiO}_{4/2})$ Tetraedern (65, Fig. 3) :

Fig. 3 Schematische Darstellung einer kolloiden Kieselsäurepartikel
(nach Carman (65))



214.2 Kolloide Kieselsäure

Durch Polymerisation von Kieselsäuren entstehen Kieselsäuresole, die oft auch "kolloide Kieselsäure" oder "Sol von hydratisierter Kieselsäure" genannt werden (179, 202). Deren Eigenschaften sind eingehend beschrieben (vergl. Zusammenfassungen: 103, 199).

214.21 Herstellung

Kieselsäuresole werden oft durch folgende Prozesse hergestellt:

- Neutralisation einer Alkalisilikatlösung mit anschließender Dialyse der Elektrolyte durch eine semipermeable Membran nach Graham (152). Elektrodialyse einer Natriumsilikatlösung (382).
- Reaktion von Alkalisilikat mit Säuren, wobei je nach der verwendeten Säuremenge saure oder basische Sole entstehen.

- Peptisierung von Silikagelen, z. B. durch Behandlung von Silikagel mit Alkali (381, 410, 379).
- Entfernung von Kationen aus Metallsilikatlösungen durch Kationenaustauscher. Diese Methode wird heute grosstechnisch angewendet (z. B. : 36, 30, 214, 420).

214.22 Stabilität

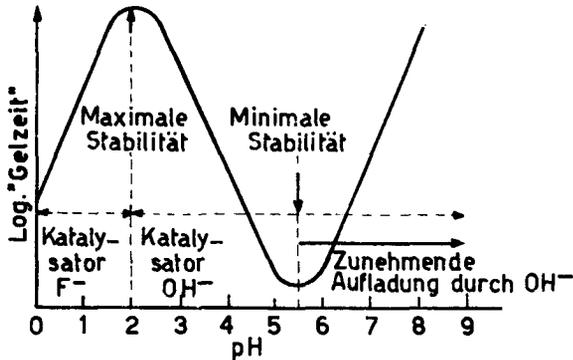
Kieselsäuren, deren "Molekulargrösse" im kolloiden Bereiche liegt, sind unlöslich. Darum verbleibt Kieselsäure bei der Polymerisation von Orthokieselsäure zu hochkondensierten Kieselsäuren nur so lange im Solzustand, wie die Partikelgrösse 5 μ - 200 μ beträgt. Sobald die obere Grenze überschritten wird, entsteht entweder ein Kieselsäuregel oder eine Kieselsäurefällung. Der Solzustand ist also labil; die relative Stabilität der Sole steht deshalb in engem Zusammenhang mit den Faktoren, die einen massgebenden Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Kieselsäure ausüben (pH-Wert, Katalysatoren, Elektrolyte, Konzentration von SiO_2 , Polarisierungseffekte). Diese Faktoren beeinflussen sich oft gegenseitig, so dass sie nicht streng getrennt behandelt werden können.

pH-Wert

Iler (198) hat die Abhängigkeit der "Gelierzeit" (Zeit, die eine Kieselsäurelösung oder ein Sol benötigt, um ein Gel zu bilden) in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt (Fig. 4, Seite 24).

Viele Autoren (u. a. 414, 41, 242, 380, 179, 181) fanden, dass Kieselsäuresole im Bereich von pH 2 ... 3 am stabilsten sind. Iler (193, 194) gibt für den stabilsten Bereich pH 1 ... 2 an. Er konnte zeigen, dass unterhalb pH 2 ein Kieselsäuresol stabil ist, sofern keine F^- -Ionen vorhanden sind. Eine Polymerisation findet nur bei Anwesenheit von F^- -Ionen statt; die Polymerisationsgeschwindigkeit ist dann proportional der Konzentration an F^- -Ionen. Oberhalb pH 2 wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch OH^- -Ionenkonzentration beeinflusst (112, 181, 182, 300).

Fig. 4 Abhängigkeit der Gelierzeit von Kieselsäuresolen vom pH-Wert
(nach Iler (198))



Von pH 3 ... 7 durchläuft die Polymerisationsgeschwindigkeit ein Maximum, das zwischen den Werten pH 5 und pH 7 liegt (381, 182, 5).

Mit zunehmendem pH-Wert (pH 7 ... 10) werden Kieselsäuresole allgemein wieder stabiler, bis dann bei pH 10 ... 11 das Gebiet erreicht wird, in dem unter dem Einfluss der OH^- -Ionenkonzentration die Kieselsäuren durch Spaltung von Si-O-Si-Bindungen depolymerisiert werden (68, 381).

Partikelaufladung

Primär ist, wie oben angeführt, die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb pH 2 proportional der OH^- -Ionenkonzentration. Mit steigendem pH-Wert müsste also auch die Reaktionsgeschwindigkeit stetig zunehmen. Bis $\text{pH} \approx 6$ nimmt die Instabilität der Sole tatsächlich rasch zu, sinkt dann aber oberhalb des Neutralpunktes (pH 7) wieder ab. Es muss also noch ein anderer Effekt mitwirken. Hazel (170) konnte zeigen, dass von pH 4 an die Kieselsäurepartikeln durch Adsorption von OH^- -Ionen negativ aufgeladen werden. Durch Adsorption von OH^- -Ionen negativ aufgeladene Partikeln werden aber entsprechend den elektrostatischen Gesetzen an einem erfolgreichen Zusammenstoß stark gehindert; dadurch sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit, und das Sol wird stabilisiert.

Die Aufladung ist abhängig von der Teilchengröße (je kleiner das Teilchen, desto grösser die Aufladung pro Volumeneinheit (64)) und vom Elektrolytgehalt des Sols.

Elektrolytzusatz

Saure ungeladene Sole werden durch Zusatz von Elektrolyten kaum verändert. Negativ aufgeladene Sole ($\text{pH} \sim 5$) werden durch Elektrolytzusätze unter Bildung von Kieselsäuregelten oder Kieselsäurefällungen entladen (119).

Baxter und Bryant (28) setzen Kieselsäuresolen mit einem bestimmten Anfangsgehalt an Natriumchlorid steigende Mengen von Natronlauge zu. Anfänglich wurden diese Sole durch negative Aufladung stabilisiert. Die Autoren konnten zeigen, dass für eine maximale Stabilität eine optimale Menge von Natronlauge benötigt wird, welche ihrerseits wiederum vom Gehalt des Sols an anderen Natriumsalzen abhängig ist. Ein Ueberschuss an Na^+ -Ionen bewirkt, dass eine zunehmende Anzahl derselben in die Nähe der negativ aufgeladenen Doppelschicht der Partikel gepresst wird. Dadurch wird die Aufladung geschwächt und schliesslich zum Verschwinden gebracht. Ein Ueberschuss an Na^+ -Ionen, ganz gleichgültig ob sie von Kochsalz oder von Natronlauge herkommen, vermindert also die Stabilität eines Sols.

Bungenberg de Jong (58) untersuchte zahlreiche Kationen auf ihre Fähigkeit, die negative Aufladung der Kieselsäurepartikeln zu reduzieren. Die Reduktion nimmt in folgender Reihe zu: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Ag}$. Die Entladung der Solpartikel hört aber nicht unbedingt bei einem bestimmten Punkt auf. Das Sol lädt sich im stark alkalischen pH-Bereich durch Ionenaustausch erneut mit einer, nach aussen positiv geladenen, elektrischen Doppelschicht auf, wodurch es sich wieder stabilisiert (65). Eine noch weitere Konzentrationserhöhung an Natronlauge führt jedoch, wie Harman (161) nachweisen konnte, nicht zu einer erneuten Entladung des Sols durch überschüssige OH^- -Ionen, sondern zu einer Auflösung des Sols durch Spaltung von Si-O-Si-Bindungen. Die Stabilität eines alkalischen Kieselsäuresols ist somit auch vom Verhältnis $\text{Na}_2 : \text{SiO}_2$ abhängig (169).

Organische Lösungsmittel

Auch der Zusatz von organischen Lösungsmitteln beeinflusst die Stabilität der Sole. Im stark sauren Gebiet bilden polare, organische Reagenzien (Alkohol, Aceton) mit Kieselsäure durch Wasserstoffbrückenbindung stabile Komplexe (27). Bei höheren pH-Werten, wo die Solpartikel aufgeladen sind, vermindert ein Zusatz von organischen Lösungsmitteln die Stabilität der Sole durch Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase.

Kirk (231) konnte Kieselsäuresole durch verschiedene Alkohole und andere polare, organische Verbindungen (z. B. Trialkylphosphat) stabilisieren. Bei Verwendung von mit Wasser nicht mischbaren Alkoholen gelang es ihm, Organosole herzustellen. Die organische Komponente entzieht dabei dem wässrigen Sol die Kieselsäure. Nur diejenigen organischen Komponenten sind zur Assoziation befähigt, welche Elektronendonatorgruppen tragen (192). Die Assoziation erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Silanol- und den Elektronendonatorgruppen.

SiO₂-Konzentration

Die Stabilität von Kieselsäurelösungen und -solen ist auch von der Konzentration an SiO₂ abhängig. Es konnte mehrmals nachgewiesen werden, dass bei pH ~ 4 die "Gelzeit" umgekehrt proportional zur Konzentration von SiO₂ ist (184, 265, 194).

214.23 Innere Struktur

Radczewski und Richter (308) haben den intramolekularen Aufbau von Solpartikeln mit Hilfe von Röntgenaufnahmen und Elektronenbeugungsuntersuchungen studiert. Sie konnten keinerlei Anzeichen für einen kristallinen Aufbau der Partikel finden.

Dagegen berichten Krejci und Ott (244) auf Grund von Röntgenaufnahmen, dass ein frisch gefälltes Silikagel kristalline (crystalitähnliche) Zentren von kolloider Grössenordnung aufweise. Aehnliche Angaben machen Randall et al. (310).

Warren (397) fand mit Hilfe von kristallographischen Berechnungen, dass die an Silikagel gemessenen (244, 310) Röntgeninterferenzbanden kein Beweis für Cristobalitstruktur sein können.

214.24 Aeusserer Struktur

Kieselsäurepartikel im Sol sind kugelförmig, und zwar entweder porös oder dicht.

Poröse, kugelförmige Kieselsäurepartikel haben eine grössere Oberfläche als eine Kugel von gleichem Durchmesser; sie sind stark hydratisiert und schliessen viel Wasser ein (56).

Durch Ansäuern von Natriumsilikatlösungen und anschliessende Dialyse wurden schwach negativ aufgeladene Sole (Konzentration SiO_2 : 0,5-1%) erhalten (249). Ihre Viskosität ist anfänglich sehr gering und nimmt kontinuierlich bis zur Bildung eines Kieselsäuregels oder einer -fällung zu. Demnach liegt die Kieselsäure anfänglich in hochdispenser, eventuell sogar monomerer Form vor, und die einzelnen Solpartikeln werden erst durch Wachstum kolloid. Hochporöse Solpartikel mit einem Durchmesser von ca. 200 μm wurden auch durch Hydrolyse von SiCl_4 bei pH 6, 8 erhalten (308; Fig. 5a).

Hingegen wurden durch Erhitzen eines konzentrierten, alkalischen Kieselsäuresols dichte, kugelförmige Partikel erhalten (30, 48; Fig. 5b). Auch mit anderen Methoden konnte festgestellt werden, dass diese Partikel eine Oberfläche haben, die einer dichten Kugel mit dem im Elektronenmikroskop gemessenen Durchmesser entspricht (419).

Die porösen oder dichten kolloiden Primärteilchen können anschliessend zu kolloiden Sekundärteilchen aggregieren (64; Fig. 5c).

Fig. 5 Strukturen von kolloiden Kieselsäurepartikeln



a

Fig. 5a

poröse
Solpartikel (308)



b

Fig. 5b

dichte
Solpartikel (30)



c

Fig. 5c

aggregierte
Solpartikel (64)

Die Ursache der Bildung von Solpartikeln ganz verschiedener Struktur liegt zweifellos in den Herstellungsbedingungen der entsprechenden Sole. Es können dabei alle Faktoren, welche die Stabilität von Kieselsäuren beeinflussen, eine gewisse Rolle spielen.

Die verschiedene äussere Struktur der Solpartikel kann durch Messungen am Sol selbst bewiesen werden (vergl. 200). Mooney (274) hat gezeigt, dass seine modifizierte Einstein'sche Viskositätsgleichung auf Sole mit kugelförmigen Partikeln anwendbar ist:

$$\ln \eta_r = \frac{(2,5 \cdot \varphi)}{(1 - K_1 \cdot \varphi)}$$

η_r = relative Viskosität

φ = Anteil des Gesamtvolumens, der von der festen Phase eingenommen wird.

K_1 = Konstante; für gleichgrosse Kugelteilchen = 1,43

Bechtold und Snyder (30) erhielten bei einem Kieselsäuresol mit 10 Gewichtsprozent SiO_2 eine relative Viskosität von 1,15. Unter der Annahme, dass die Dichte von amorpher Kieselsäure 2,2 beträgt, beträgt φ 0,045. Dieser Wert ergibt in obige Gleichung eingesetzt eine relative Viskosität von 1,13. Die Uebereinstimmung dieser Werte ist gut.

Kruyt und Postma (249) bestimmten an einem Kieselsäuresol mit 0,78 Gewichtsprozent SiO_2 ($\varphi = 0,0035$) eine relative Viskosität von 1,2. Nach obiger Gleichung würde dieser Wert einem φ von 0,066 entsprechen. Dieser Wert gibt aber eine ca. zwanzigmal zu hohe Konzentration an SiO_2 an. Die Solpartikeln müssen deshalb stark hydratisiert sein und viel Wasser einschliessen, was nur durch einen porösen Aufbau der Partikel erklärt werden kann.

Die Viskositätsmessungen geben aber nur einen qualitativen Hinweis auf die äussere Struktur der Solpartikel. Eine Uebereinstimmung der gemessenen und berechneten Viskositätswerte deutet auf dichte, kugelige Teilchen hin; eine bedeutende Abweichung der beiden Werte weist auf eine poröse Struktur hin. Wird für ein Sol viskosimetrisch eine poröse Struktur ermittelt, liegen die einzelnen Solpartikel auf keinen Fall als diskrete, dichte Kugeln vor. Man muss in diesem Falle zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen:

- Die einzelnen Solpartikel treten als kugelförmiges Aggregat von winzigen Primärteilchen auf. Diese Aggregate sind stark hydratisiert und enthalten in den Poren eingeschlossenes Wasser (Fig. 5a).
- Die Partikel treten als loses Aggregat von grösseren kugelförmigen, porösen oder dichten Einzelteilchen auf. Das Aggregat hat eine geometrisch undefinierbare Struktur. Dieser Fall tritt oft bei stark

gealterten Kieselsäuresolen, kurz vor der Bildung eines Gels oder einer Fällung von Kieselsäure, ein (308; Fig. 5c).

Nähere Angaben über die äussere Struktur dieser Solpartikel erhält man durch elektronenmikroskopische Aufnahmen. Allgemein nehmen die Solpartikel in einem Kieselsäuresol entweder kugelförmige Gestalt an, oder sie bestehen aus Aggregaten von kugeligen Primärteilchen.

214.25 Charakterisierung

Eine gute Möglichkeit zur Bestimmung der Teilchengrösse sowie der Form von kolloiden Partikeln bietet das Elektronenmikroskop (328). Mit Hilfe von Elektronenmikroskopaufnahmen kann man den Durchmesser der einzelnen, kugelförmigen Partikel ausmessen. Da die Kieselsäuresole selten monodispers sind, gibt es verschiedene Methoden zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers (399, 16):

a) Numerischer mittlerer Durchmesser d_n :

Dieser ist das arithmetische Mittel aus allen gemessenen Durchmessern.

b) Spezifische Oberfläche S_c :

Die spezifische Oberfläche S_c ist definiert als die Summe O_T der Oberflächen aller ausgemessenen Teilchen, dividiert durch die Summe G_T der Gewichte aller Partikel (399, 16)

$$S_c = \frac{O_T}{G_T} = \frac{6 \sum d^2}{\text{Dichte} \cdot \sum d^3}$$

wobei der Wert $d_s = \frac{\sum d^3}{\sum d^2}$ ("Surface average diameter") dem Durchmesser der Kugel entspricht, welche die spezifische Oberfläche S_c hat.

c) Gewichtsmässiger mittlerer Durchmesser d_w :

Der gewichtsmässig mittlere Durchmesser d_w entspricht dem Durchmesser einer Kugel mit dem mittleren Gewicht G_w :

$$G_w = \frac{\sum G}{N} \quad N = \text{Anzahl der gemessenen Teilchen}$$

$$\text{Dichte} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_w^3 = \text{Dichte} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \frac{1}{N} \sum d^3$$

$$d_w = \sqrt[3]{\frac{\sum d^3}{N}}$$

Eine weitere Methode zur Bestimmung der mittleren Partikelgrösse ist die Messung der Lichtstreuung in einem Sol (362). Aus dem daraus berechneten mittleren Molekulargewicht \bar{M} lässt sich der mittlere Durchmesser d_m eines Partikels vom Molekulargewicht \bar{M} berechnen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Solen durch direkte Messung ist schwierig. Um die spezifische Oberfläche zu messen, muss das Sol zuerst getrocknet werden. Die Trocknung des Sols bewirkt grosse Änderungen in dessen äusserer Struktur (Bildung von Partikelaggregaten, Kieselsäurefällung oder Gelbildung). Der pH-Wert, bei dem die Trocknung erfolgt, hat einen grossen Einfluss auf die spezifische Oberfläche (323); im alkalischen pH-Bereich getrocknete Sole zeigen viel kleinere spezifische Oberflächen als im sauren Bereich (pH 3...5) getrocknete Sole.

Im gleichen Masse wie der pH-Wert die äussere Struktur der Solpartikeln und damit deren spezifische Oberfläche stark beeinflusst, zeigen die spezifischen Oberflächen von Silikagelen und Kieselsäurefällungen eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt in den meisten Fällen durch Adsorption von Molekülen bekannter Grösse am trockenen Sol. Man misst die Anzahl Moleküle, die nötig sind, um das trockene Sol mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Durch Multiplikation der gefundenen Anzahl Moleküle mit dem Flächenbedarf eines Moleküls ermittelt man die bedeckte Oberfläche.

Am häufigsten wird die Stickstoffadsorption bei tiefen Temperaturen angewandt (53). Der nach dieser Methode gewonnene Wert für die spezifische Oberfläche wird allgemein mit dem Symbol S_n bezeichnet. Weitere Methoden dieser Art, die sich in der Berechnungsart unterscheiden, findet man bei Aebi (1).

Eine neuere Methode für die Ermittlung der spezifischen Oberflächen von Silikagelen und verwandten Produkten beschreiben Shapiro und Kolthoff (340; vergl. auch 16): Die spezifische Oberfläche S_d wird durch Adsorption von Methylrot aus benzolischer Lösung bestimmt. 1 Molekül Methylrot bedeckt $1,16 \mu^2$. Diese Methode gibt aber nur diejenige spezifische Oberfläche an, welche von Methylrot bedeckt werden kann, da die relativ grossen Farbstoffmoleküle nicht in feine Poren eindringen können. Weil die Adsorption von Methylrot an Silikagelen direkt vom Gehalt der Silanolgruppen des Substrates

abhängig ist, darf diese Methode nur bei bis maximal 150° C getrockneten Solen angewandt werden.

Die spezifische Oberfläche kann auch durch Adsorption von Alkoholen usw. bestimmt werden (232).

Alle angeführten Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößen und der spezifischen Oberfläche gehen von anderen Voraussetzungen aus; es ist deshalb interessant, diese auf ein bestimmtes Sol anzuwenden und die Resultate zu vergleichen.

Alexander und Iler (7) untersuchten verschiedene, nach Bechtold und Snyder (30) hergestellte Sole. Sie bestimmten aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen d_n , d_s , d_w und aus der spezifischen Oberfläche S_n (Stickstoffadsorption) den Radius eines Teilchens, dem diese spezifische Oberfläche entspricht; durch Lichtstreuungsmessungen bestimmten sie auch d_m . Sie fanden gute Uebereinstimmung zwischen d_w und d_n ($\frac{d_w}{d_n} = 0,83$ bis $1,26$) und zwischen d_a und d_s ($\frac{d_a}{d_s} = 0,75$ bis $0,89$); d_w war in allen Fällen nur ca. 26 % grösser als d_n , was dafür spricht, dass die Teilchen weitgehend uniform sind. Aus all diesen Daten kann geschlossen werden, dass die Partikel in diesen Solen dicht und weitgehend gleich gross waren.

214.3 Silikagele

Kieselsäuregel entsteht durch Polymerisation und Polykondensation von Kieselsäuren. Der Gelbildung geht oft ein Solzustand voraus, welcher aber labil ist. Durch Ueberschreiten des Solzustandes können unter geeigneten Bedingungen Kieselsäuregele oder Kieselsäurefällungen entstehen. Die Bildung von Kieselsäuregelen kann so rasch vor sich gehen, dass man einen Solzustand überhaupt nicht erkennen kann; Kieselsäurefällungen entstehen immer aus einem mehr oder weniger stabilen Sol.

214.31 Herstellung

Ueber die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Kieselsäuregelen wurde früher berichtet (Kap. 212). Je nachdem die Gelbildung in einem wässeri-

gen oder organischen Medium erfolgt, spricht man von Hydro- oder Organogelen. Aus diesen Gelen entstehen durch Entzug der flüssigen Phase Trockengele (sog. Xerogele), die allgemein als Silikagele bezeichnet werden.

214.32 Bildungsmechanismus

Hurd (179) gibt eine Uebersicht über die hauptsächlichsten Theorien über Bildung und Struktur von Silikagelen; nach Ostwald (285) sind Kieselsäuregele Emulsionen von hochviskoser Kieselsäure in einem flüssigen Medium; Bütschli (63) betrachtet die Kieselsäuregele als feste Massen von Kieselsäure, die Wasser in Form von Tröpfchen eingeschlossen enthalten (Honigwabensstruktur). Eine dritte Theorie (Fibrillatheorie) geht auf Nägeli (279) zurück; dieser definiert Gele wie folgt: Die Gele bestehen aus einer flüssigen (H_2O) und einer festen Phase (SiO_2). Jede dieser Phasen ist kontinuierlich; die feste Phase bildet ein Netzwerk von Fibrillen, die flüssige Phase ist in den Hohlräumen zwischen den Fibrillen eingeschlossen.

Heute wird die Fibrillatheorie für die Kieselsäuregele allgemein anerkannt. Es stellt sich aber noch die Frage nach der Entstehung und der Struktur dieser Fibrillen. Nach den heutigen Anschauungen (vergl. Kap. 214.1) über den Polymerisations- und Kondensationsmechanismus von Kieselsäuren sind zwei Wege zur Fibrillenbildung denkbar:

- Durch Polymerisation von löslichen Kieselsäuren entstehen kettenförmige, verzweigte Kieselsäuren, die unter sich durch Si-O-Si-Bindungen vernetzt sind.
- Aus den löslichen Kieselsäuren entstehen zuerst kolloide, hochkondensierte Kieselsäurepartikel, die dann zu vernetzten, kettenförmigen Gebilden (Perlenschnüren) aggregieren.

Da Kieselsäuresole mit kugeligen, dichten Kieselsäurepartikeln (30) in Kieselsäuregele übergeführt werden können, liegt die Annahme nahe, dass die Gele durch Aggregation von kolloiden Primärpartikeln entstehen. Diese Theorie wird noch dadurch gestützt, dass die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass Silikagele aus kugeligen Partikeln aufgebaut sind (308, 167, 369, 400). Nach Carman (65) erfolgt die Bildung von Kieselsäuregelen wie folgt: In einem ersten Schritt polymerisiert die niedermolekulare Kieselsäure zu kolloiden Primärpartikeln. In einem zweiten Schritt kondensieren diese

Primärpartikel und bilden eine kontinuierliche, offene Struktur, die das flüssige Medium völlig durchdringt. Bei beiden Vorgängen ist der Mechanismus derselbe, nämlich die Bildung von Si-O-Si-Bindungen. Zuerst werden unter Bildung von Siloxanbindungen die kugeligen und relativ dichten Primärpartikel gebildet; dann aggregieren diese Partikel wieder unter Bildung von Siloxanbindungen zwischen den einzelnen Partikeln. Da die einzelnen Teilchen sich nicht über eine gemeinsame Fläche verbinden können, ist die Anzahl der Siloxanbindungen zwischen den Partikeln kleiner als in ihrem Innern. Diese relativ wenigen Bindungen zwischen den Partikeln genügen aber, um die Teilchen in gegenseitig festgelegten Positionen zu halten; dabei entsteht ein poröses Netzwerk.

214.33 Innere Struktur

Der intramolekulare Aufbau der Primärpartikel, die das Gel aufbauen, wurde schon oft auf röntgenographischem Weg untersucht (vergl. 1). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Silikagele allgemein amorph sind. Unter gewissen Bedingungen (Alterung, thermische Alterung, Vorhandensein von kristallinen Keimen als Folge der Herstellungsbedingungen, Anwesenheit von Verunreinigungen, die beim Erhitzen als Flussmittel dienen) neigt das Gel zum Uebergang in β -Cristobalit.

214.34 Äussere Struktur

Für die äussere Struktur sind drei Faktoren massgebend (64):

- Die äussere Struktur der Primärpartikel,
- die gegenseitige räumliche Anordnung dieser Partikel im Gel;
- die Natur der Bindungen zwischen den Partikeln.

Äussere Struktur der Primärpartikel

Der Aufbau der kolloiden Primärpartikel ist von den gleichen Faktoren abhängig wie die Bildung von Solpartikeln (vergl. Kap. 214.22). Die hauptsächlichsten strukturbestimmenden Faktoren sind: pH-Wert, Elektrolytzusatz, Temperatur und SiO_2 -Konzentration (281). Kugelförmige Primärpartikel

können sich in der Grösse unterscheiden, sie sind entweder dicht oder porös. Grösse und Struktur der Primärpartikel bestimmen die spezifische Oberfläche der Gele.

Gegenseitige räumliche Anordnung der Partikel

Die gegenseitige räumliche Anordnung der Primärpartikel, die sog. Packungsdichte (Teil des Gelvolumens, der von den Primärpartikeln eingenommen wird), ist ebenfalls strukturbestimmend (233). Die Packungsdichte und die Grösse der Primärpartikel bestimmen zusammen die Grösse der Hohlräume (Poren) zwischen den Partikelketten.

Manegold (260) hat die Möglichkeiten der Anordnung von Kugeln im Raum studiert. Eine geordnete Packung kann man durch Variieren der "Koordinationszahl" der Kugeln erreichen (diese Zahl gibt an, mit wieviel andern Kugeln jede Kugel verbunden ist). Das Volumen aller Kugeln, dividiert durch das Volumen des Gels, gibt die Raumfüllungs-Konstante S . Die kleinstmögliche Koordinationszahl ist 3, die grösste 12; S nimmt in diesen Fällen den Wert 0,05 respektive 0,74 an. Zwischen diesen Grenzwerten sind aber noch viele andere Strukturen möglich (50, 401). Bei Gelen geringer Raumfüllung kann die Koordinationszahl auch zwischen 2 und 3 liegen.

Natur der Bindungen zwischen den Partikeln

Natur und Stärke der Bindungen zwischen den Primärpartikeln haben vor allem einen Einfluss auf die Strukturbildung von Xerogelen.

Trocknet man ein Hydro- oder Organogel, so übt die Oberflächenspannung der in den Poren enthaltenen flüssigen Phase eine Kraft auf das Netzwerk der Kieselsäurepartikel aus (17, 35). Diese Kraft nimmt mit abnehmender Porengrösse zu (405). Der daraus resultierende Druck auf das Gelgerüst kann sehr gross sein, z. B. wurde für ein Alkogel mit Poren von 1,5 μ Durchmesser ein Druck von ca. 700 kg/cm^2 berechnet (113).

Ist nun die Wirkung der Oberflächenspannung stärker als die Stärke der Bindungen zwischen den Partikeln, so werden diese Bindungen gebrochen; die ursprüngliche Struktur des Gels wird zerstört. Durch den Zusammenbruch der ursprünglichen Gelstruktur nehmen die Primärpartikel neue Plätze ein, und an den neuen Kontaktpunkten bilden sich wieder Si-O-Si-Bindungen (65); die Gelschrumpfung ist deshalb irreversibel.

Es sind aber Methoden bekannt, die es ermöglichen, Kieselsäuregele zu trocknen, ohne dass die ursprüngliche Struktur verloren geht. Kistler (236) ersetzt die flüssige Phase des Gels durch Luft, indem er das Gel im Autoklaven über die kritische Temperatur der Flüssigkeit erhitzt und dann die Dämpfe entweichen lässt. Marshall (262) konnte zeigen, dass diese Aergelge weitgehend die ursprüngliche Struktur beibehalten haben.

Iler (194a) und Alexander et al. (6) schützen die Struktur der Hydrogele während des Trocknungsprozesses durch das "Reinforcing"-Verfahren vor dem Zusammenbruch. Die Hydrogele werden vor dem Trocknen erneut mit einer Kieselsäurelösung behandelt; dadurch wird auf die schon bestehenden Fibrillen von Primärpartikeln erneut Kieselsäure aufkondensiert und somit die Bindung zwischen den einzelnen Partikeln beträchtlich erhöht (Fig. 6). So verstärkte Gele bleiben beim Trocknen voluminös und hochporös.

Infolge der Wechselwirkung dieser drei strukturbestimmenden Faktoren können Silikagele mit stark verschiedenen Strukturen und unterschiedlichen Eigenschaften gebildet werden.

Fig. 6 Schematische Darstellung des "Reinforcing"-Prozesses von Silikagelen (nach Iler (199))



214.35 Charakterisierung

Grösse der Primärpartikel und spezifische Oberfläche

Mit Hilfe des Elektronenmikroskopes ist es möglich, den Durchmesser der Primärpartikel zu messen (11, 399, 384, 74, 16). Verschiedentlich wurde auch versucht, die Partikelgrösse mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung zu bestimmen (346, 55, 216, 177). Es scheint aber, dass die Streuung der Röntgenstrahlen je nach der Gelstruktur von der Teilchengrösse oder von der Porengrösse abhängig ist (vergl. 1).

Analog zu den bei den Solen beschriebenen Methoden (vergl. Kap. 214, 25) kann auch beim Silikagel die spezifische Oberfläche S_n , S_d und S_c bestimmt werden:

- S_n bestimmt durch Adsorption von Stickstoff;
- S_d bestimmt durch Adsorption von Methylrot;
- S_c gemessen mit Hilfe des Elektronenmikroskops.

Der Vergleich von S_c , S_n , und S_d erlaubt es, qualitative Angaben über die Struktur der Primärpartikel und des Gels zu machen:

$S_c < S_n$ Enthalten die Primärpartikel selbst Poren, die infolge des beschränkten Auflösungsvermögens der Elektronenmikroskope (ca. 1 μ) nicht sichtbar sind, so wird S_c viel kleiner als S_n . Dass solche Poren existieren, geht aus der Berechnung der Verteilung der Porenradien hervor (siehe unten).

$S_c \sim S_n$ Ist S_n ungefähr gleich S_c , so besteht das Gel aus dichten, kugelförmigen Partikeln. Die Kontaktpunkte der Teilchen haben keinen grossen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Für derartige Gele wird meist ein Verhältnis $S_c : S_n = 0,75-0,9$ gefunden (7).

$S_c > S_n$ Hier sind die Partikel stark zusammengebunden; die Kontaktstellen sind gross und haben einen merklichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Gele, die nach dem "Reinforcing"-Verfahren hergestellt wurden, zeigen ein Verhältnis $S_c : S_n = 1,1$ (194a).

Ist $S_n = S_d$, so besteht das Gel aus dichten, kugelförmigen Primärpartikeln. Ermittelt man für S_n einen grösseren Wert als für S_d , so enthalten das Gel oder die Primärpartikel noch Poren von weniger als 1 μ Durchmesser, weil der Farbstoff nicht in so enge Poren eindringen kann.

Grösse und Volumen der Poren: Packungsdichte

Die Bestimmung der Porengrösse und des Porenvolumens (V_p) kann nach zahlreichen Methoden erfolgen (vergl. 1, 53), speziell aus den Adsorptionsisothermen von Stickstoff (173) und der Röntgenwinkelstreuung (346).

Die Packungsdichte (260) kann leicht aus dem Volumen aller Poren V_p berechnet werden:

$$S = \frac{0,455}{V_p + 0,455}$$

S gibt an, wieviel Gramm SiO_2 in einem Kubikzentimeter Gel enthalten sind.

Zur Herstellung von Silikagelen mit ganz bestimmten Eigenschaften wurde der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Struktur der Silikagele eingehend untersucht (vergl. 389, 1, 203).

Vor allem wurde die Beeinflussung der spezifischen Oberfläche und der Porengrösse durch pH-Wert, Fällungs- und Trocknungstemperatur und SiO_2 -Konzentration untersucht:

- Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die spezifische Oberfläche der Gele ab, gleichzeitig nimmt der mittlere Porenradius zu.
- Höhere Fällungs- und Trocknungstemperaturen bewirken eine geringe Abnahme der spezifischen Oberfläche; die Porenradien werden grösser.
- Bei steigender SiO_2 -Konzentration im Ausgangssol nimmt vor allem die Porosität der Silikagele zu; es werden viel mehr grosse Poren gebildet.

Durch Variation der Herstellungsbedingungen kann eine grosse Zahl von Silikagelen mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden.

214.4 Kieselsäurefällungen

214.41 Herstellung

Iler (194a, 203) beschreibt eine ganze Anzahl von Methoden zur Herstellung von Kieselsäurefällungen. Nach Boss (38) werden die grosstechnischen Produkte "Hi-Sil" und "Silene" (Columbia-Southern Chem. Corp. U. S. A.) durch Fällen einer Natronwasserglaslösung mit Kalziumchlorid unter genau definierten Bedingungen hergestellt. Bei den am häufigsten verwendeten Herstellungsmethoden werden zuerst Sole hergestellt, in denen man die Partikel bis zur gewünschten Grösse wachsen lässt (30, 9). Dann werden die Partikel aggregieren gelassen durch Einstellen des pH-Wertes auf pH 5 ... 8 oder bei höherem pH-Wert durch Zugabe von viel Natriumsalzen. Ein Zusatz von Alkohol fördert die Bildung von Aggregaten ebenfalls. Aggregate können zur Festigung ihrer Struktur auch dem "Reinforcing"-Verfahren unterworfen werden (194a).

214.42 Bildungsmechanismus

Normalerweise bilden die Partikel eines Kieselsäuresols beim Verlassen des Solzustandes ein dreidimensionales Netzwerk; es entsteht eine Gelstruktur.

Unter Bedingungen, welche die Aggregation von Solpartikeln stark fördern, erhält man hingegen Aggregate von Kieselsäurepartikeln in Form eines feinen Niederschlages. Es gibt viele Ursachen, die zur Bildung von Kieselsäurefällungen führen können. Nach Weiser (401) unterscheiden sich Kieselsäureniederschläge von Gelen oft nur dadurch, dass die Fällungen nur einen Teil der flüssigen Phase einschliessen. Ein Sol muss deshalb eine gewisse, minimale Kieselsäurekonzentration aufweisen, um überhaupt ein Gel bilden zu können. Buzagh (64) erläutert die Ursachen, die dynamisch unabhängige Solpartikel durch Zusatz eines "Koagulationsmittels" zur Aggregation bringen. Es müssen zwischen den Teilchen entweder Anziehungskräfte bestehen, oder eine Abstossungskraft, die vorher die Aggregation verhinderte, muss verschwinden. Er fand, dass die Solpartikel in der Regel nur aggregieren können, wenn sie wenigstens einen Teil ihrer Aufladung verlieren.

Verwey und Overbeck (393) fanden, dass alle Mittel, die die Aufladung von Solpartikeln verringern, die Bildung von Aggregaten (Niederschlägen) fördern.

Bei der Bildung von Kieselsäurefällungen erfolgt zuerst eine Polymerisation von Kieselsäuren zu kolloiden Primärpartikeln. Damit nun die Kieselsäurepartikel des Sols aggregieren und als Niederschlag ausfallen, anstatt ein Gel zu bilden, muss deren Aufladung möglichst niedrig gehalten werden und zwar durch Einstellen des pH-Wertes auf pH 5 ... 7 oder bei höheren pH-Werten durch Zugabe von Elektrolyten. Entsprechend der Valenzregel von Schulze und Hardy haben polyvalente Kationen einen grösseren Effekt als einwertige. Die Aggregation von Primärpartikeln kann auch durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration, welche die Bildung von Si-O-Si-Bindungen zwischen den Partikeln beschleunigt, gefördert werden.

214.43 Innere Struktur

Entsprechend der analogen Herstellungsweise zeigen die Primärpartikel der Kieselsäurefällungen denselben intramolekularen Aufbau wie die Primärpartikel des Gels oder des Sols (vergl. Kap. 214.33).

214.44 Äussere Struktur

Nach Iler (194a) besteht mikroskopisch der prinzipielle Unterschied zwischen einem Hydrogel und einer Fällung von Kieselsäure darin, dass das Gel als eine zusammenhängende, relativ elastische Masse erscheint, die Kieselsäurefällung dagegen aus einem "Kuchen" von diskreten kleinen Partikeln besteht, die leicht wieder dispergiert werden können.

Untersucht man die Feinstruktur dieser Aggregate mit dem Elektronenmikroskop, so erscheinen sie als dreidimensionale Anhäufung von kugelförmigen Kieselsäurepartikeln (206). Die Struktur dieser Aggregate unterscheidet sich kaum von der Struktur eines Gelbruchstückes. Wird eine nasse Fällung von Kieselsäure ohne besondere Vorsichtsmassnahmen getrocknet, so kondensieren die einzelnen Aggregate, deren Primärpartikel Si-OH-Gruppen tragen, durch Bildung von Si-O-Si-Bindungen; die resultierende Masse erscheint wie ein echtes Silikagel (194a). Durch Mahlen kann sie aber leicht in die ursprünglichen Aggregate zerlegt werden. Da der feinstrukturelle Bau der Kieselsäurefällungen und der echten Silikagele weitgehend identisch ist, folgen ihre von der Struktur abhängigen Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Porengrösse, Adsorptionsvermögen etc.) den gleichen Gesetzen wie die echten Silikagele.

214.45 Charakterisierung

Infolge der engen feinstrukturellen Verwandtschaft mit den Silikagelen lassen sich die Kieselsäurefällungen mit den gleichen Methoden charakterisieren wie die Silikagele (vergl. Kap. 214.35).

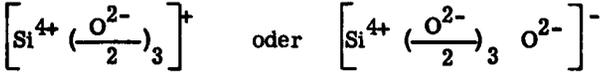
215. Oberfläche

215.1 Konstitution

Verschiedene Eigenschaften der Silikagele (spezifisches Adsorptionsvermögen, Kationenaustauschvermögen und Reaktionsfähigkeit mit verschiedenen organischen Reagenzien) lassen sich nur mit der Existenz von Silanolgruppen an der Oberfläche der Gele erklären. Carman (65) und Weyl (408) versuchten

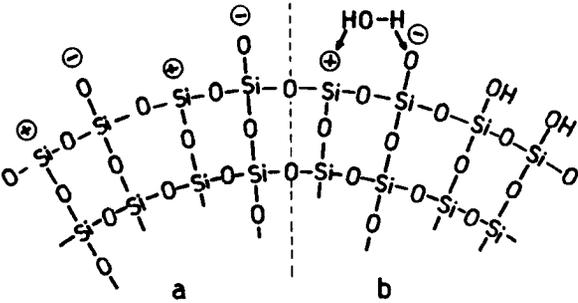
auf theoretischem Weg die Bildung von Silanolgruppen an der Oberfläche von Silikagel zu erklären.

Wenn die exakte Zusammensetzung SiO_2 genau eingehalten werden soll, so müssen an einer Grenzfläche unvollständige Tetraeder vorkommen (Fig. 7a). Da ein Sauerstoffion an der Oberfläche nur noch an ein Siliziumion gebunden sein kann, trägt es eine negative Ladung; fehlt an einem oberflächlichen Si-Ion ein Sauerstoffion, so muss das Si-Ion positiv geladen sein. Diese freien Valenzen müssen abgesättigt werden; im Kontakt mit Feuchtigkeit wird dies durch Bildung von Si-OH-Gruppen (Fig. 7b) erreicht. Weyl (408) nimmt ebenfalls an, dass eine Masse von Siliziumdioxid aus $(\text{Si}^{4+} (\frac{\text{O}^{2-}}{2})_4)$ Tetraedern aufgebaut ist. Durch Mahlen dieser Masse entstehen neue Oberflächen, welche aktiv sind, weil sie nun unvollständige Tetraeder der Zusammensetzung:



enthalten, die sich nun durch Anlagerung von Ionen vervollständigen können. In Gegenwart von Feuchtigkeit werden sich durch Hydratation ebenfalls Si-OH-Gruppen bilden. Da die Si-OH-Gruppen sich danach nur an der Oberfläche der Teilchen befinden (65), ist deren Anzahl einzig und allein von der Teilchengröße der Partikel abhängig. Der Hydratationsgrad nimmt somit von der Orthokieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) über kolloide Kieselsäure (ca. $\text{SiO}_2 \cdot 0, 2\text{H}_2\text{O}$)_x bis zu den kristallinen und amorphen Massen des "wasserfreien" Siliziumdioxids (SiO_2)_x ab.

Fig. 7 Schematische Darstellung einer SiO_2 -Oberfläche
(nach Carman (65))



Pauli und Valko (295) betrachten kolloide Kieselsäurepartikel als eine Art von Additionsverbindung von Siliziumdioxid und ionisierter Kieselsäure von folgender Zusammensetzung: $x \cdot \text{SiO}_2 \cdot y \cdot \text{SiO}_3\text{H}^- + y\text{H}^+$. Nach Carman (65) besteht ein kolloides Kieselsäureteilchen aus dichtem SiO_2 , das an der Oberfläche Silanolgruppen trägt. Unter der Annahme, dass jedes Silizium an der Oberfläche eine OH-Gruppe trägt, zeigt eine solche Partikel das in Fig. 7 dargestellte schematische Bild.

Dieses Idealbild einer Kieselsäurepartikel stellt die von Pauli und Valko (295) postulierte Additionsverbindung anschaulich dar.

Kennt man den Durchmesser d einer Partikel, so kann man nach Iler (201) die theoretische Zusammensetzung des Teilchens, ausgedrückt durch die Formel $(\text{SiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ berechnen.

Zur Berechnung der Faktoren x und y gilt:

$$x = \frac{22\pi}{6} \cdot d^3 \quad ; \quad y = \frac{\pi}{2} (2,8d)^2$$

Für eine Partikel mit $d = 10 \mu\text{m}$ wird $x = 11'500$ und $y = 1'240$. Diesen Werten entspricht eine Verbindung der Zusammensetzung: 96,9 % SiO_2 und 3,1 % H_2O . Solche schon sehr kleine Partikel bestehen noch hauptsächlich aus SiO_2 . Einem Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ entspricht eine Zusammensetzung von $(\text{SiO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O})_x$. Je kleiner der Durchmesser der Partikel ist, desto mehr nähert sich die Zusammensetzung dem Wert $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Orthokieselsäure).

Man kann auch leicht die Anzahl der OH-Gruppen, die pro Flächeneinheit ($1 \mu\text{m}^2 = 100\text{\AA}^2$) vorhanden sind, berechnen:

$$\text{OH-Gruppen}/100 \text{\AA}^2 = \frac{(2,8d)^2}{d^2} = 7,84$$

Nach der Carman'schen Theorie entfällt auf je $12,5\text{\AA}^2$ Oberfläche eine Hydroxylgruppe. Ähnliche Werte sind auch noch auf andern Wegen erhalten worden und zwar: $12,5\text{\AA}^2$ (54), 15\AA^2 (96) und $16,5\text{\AA}^2$ (223). Stöber (366) erläutert verschiedene Methoden, die für die Abschätzung der OH-Gruppenkonzentration an Quarz und amorphen SiO_2 vorgeschlagen worden sind.

Die ermittelten Werte streuen stark ($7,3 - 16 \mu\text{Aequ. OH-Gruppen/m}^2$); der wahrscheinlichste Wert dürfte ca. $8 - 10 \mu\text{Aequ. OH-Gruppen/m}^2$ betragen. Experimentell fand Stöber (366) eine OH-Gruppen-Konzentration von $11,2 \mu\text{Aequ./m}^2$ (ca. $15 \text{ \AA}^2/\text{OH-Gruppe}$). Dieser Wert stimmt aber nur, wenn die Analysenpräparate bei 120°C kein adsorbiertes Wasser mehr enthielten.

215.2 Bestimmung der Silanolgruppen am Silikagel

Es sind eine ganze Anzahl von Methoden zur Bestimmung der Silanolgruppen am Silikagel entwickelt worden. Die Mehrzahl dieser Verfahren erlauben aber nur eine qualitative Bestimmung der Si-OH-Gruppen.

Qualitative Methoden

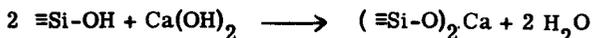
Die Infrarotspektroskopie wurde in neuerer Zeit mehrfach zur Bestimmung von Si-OH-Gruppen der verschiedensten Kieselsäuremodifikationen und Silikate verwendet. Den OH-Gruppen des gebundenen Wassers werden im IR-Spektrum folgende Banden zugeordnet (vergl. Tab. 1).

Tab. 1 Der Si-OH-Gruppe zugeordnete IR-Absorptionsbanden

IR- Absorptionsbanden für Si-OH-Gruppen in cm^{-1}	Literatur
3749 (Silikagel)	263, 426
3770 (Silikagel)	70
3640 (Silikagel)	99
3650 (Kieselglas)	425
3640 (Gläser)	330
3700 (Montmorillonit)	168, 166
3640 (Montmorillonit)	62, 61, 252, 204

Neben der für Si-OH-Gruppen charakteristischen Bande (bei 3640-3770 cm^{-1}) tritt aber immer noch eine Bande bei 3400-3500 cm^{-1} auf. Bis heute ist die Zuordnung dieser Bande noch umstritten; einzelne Autoren schreiben diese Bande weitgehend dem adsorbierten Wasser zu (62, 61, 168, 99). Dagegen gelang es Roy und Roy (322) durch Austauschversuche mit schwerem Wasser zu zeigen, dass die Bande bei 3400-3500 cm^{-1} nicht allein dem adsorbierten Wasser zugeordnet werden kann. Yaroslavskii und Terenin (424) fanden, dass durch Adsorption von Fremdstoffen die Bande bei 3700 cm^{-1} in gleichem Masse verschwindet, wie die Absorptionsbanden für das Adsorbat zunehmen. Oft tritt bei der Adsorption von polaren Molekülen (Wasser, Amine, Alkohole) eine neue Bande im IR-Spektrum bei niedrigeren Frequenzen auf (70, 425, 263). Bei der Adsorption von Wasser an Silikagel verschwindet die Bande bei 3700 cm^{-1} , dafür tritt eine neue Bande bei 3420-3450 cm^{-1} auf; diese Bande wird denjenigen Silanolgruppen zugeordnet, die unter Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung Wassermoleküle assoziiert haben (70, 263). Filimonov und Terenin (111) fanden für verschiedene Adsorbate keine Bandenverschiebung für die Si-OH-Gruppen, dafür einen starken Rückgang der Absorptionsintensität der 3700 cm^{-1} -Bande. Diese Intensitätsabnahme weist auf eine starke Protonisierung der Si-OH-Gruppen hin ($\text{Si-OH} \longrightarrow \text{SiO}^-\text{H}^+$). Eine quantitative Bestimmung der Si-OH-Gruppen am Silikagel durch Messung der Absorptionsintensität der Bande bei 3700 cm^{-1} war bis jetzt nicht möglich (37).

Das durch die Silanolgruppen bedingte Kationenaustauschvermögen der Silikagele ist eingehend untersucht worden (134, 222, 387, 115, 153; Zusammenfassung 277). Es hat sich gezeigt, dass der Kationenaustausch sehr stark von der Natur der Kationen abhängig ist und dass kaum alle Si-OH-Gruppen am Austausch teilnehmen (277). Nur Greenberg (153) fand, dass bei folgender Reaktion:



beinahe alle Si-OH-Gruppen des Silikagels den Wasserstoff gegen Kalzium austauschen können.

In neuer Zeit wurden oft Versuche unternommen, die OH-Gruppen am Silikagel und an Tonmineralien gegen schweres Wasser (D_2O) auszutauschen (303, 322, 126, 320, 135). Pimentel et al. (303), Romo (320) und Roy (322) konnten nur einen Teil des gebundenen Wassers mit D_2O austauschen. Sie fanden, dass der Austausch stark temperatur-, druck- und zeitabhängig ist. Fripiat

(126, 125) und Gastuche (135) scheinen den Austausch quantitativ durchführen zu können.

Es wurde auch versucht, die SiOH-Gruppen von Silikagelen und Tonmineralien mit Diazomethan in Aether reagieren zu lassen (321, 100, 394, 335, 99, 342):



Die dabei gebildeten Methoxylgruppen können nach Zeisel bestimmt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass diese Reaktion infolge der grossen Instabilität des Methylesters und wegen Nebenreaktion (Polymethylenbildung) nicht gut für die quantitative Bestimmung der Si-OH-Gruppen verwendet werden kann. Neuerdings wird das Diazomethan gasförmig auf Silikagel und Tonmineralien einwirken gelassen (127, 104, 126, 124, 125). Dabei soll ein quantitativer Umsatz erzielt werden; diese Methode ist aber wegen der grossen Explosionsgefahr nicht zu empfehlen. Kohlschütter (238, 239) versucht die Silanolgruppen am Silikagel durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan quantitativ zu bestimmen:



Es reagieren aber höchstens 50 % aller vorhandenen Si-OH-Gruppen. Nach Stöber (367) können wegen des grossen Flächenbedarfes einer Trimethylsilylgruppe (34, 8Å²) nicht alle Si-OH-Gruppen zum Umsatz gebracht werden.

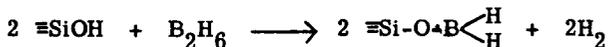
Quantitative Methoden

Die am meisten verwendete Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes ist die thermische Entwässerung des Silikagels. Beim Erhitzen des Silikagels nimmt der Wassergehalt mit steigender Temperatur ab; bei 1000^o-1200^o C ist alles Wasser entfernt (75, 96, 299). Der totale Wassergehalt eines Silikagels kann also direkt durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Glühen des Gels auf 1000-1200^o C ermittelt werden.

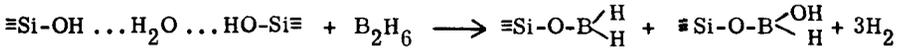
Da sich der totale Wassergehalt aus dem adsorbierten und dem in Form von Si-OH-Gruppen gebundenen Wasser zusammensetzt, wurden Methoden gesucht, die es erlauben, diese verschiedenen Wassermengen zu bestimmen.

Evans und Jackson (109) extrahieren das adsorbierte Wasser mit absolutem Methanol und titrieren das Wasser mit Karl-Fischer-Reagens. Den totalen Wassergehalt bestimmen sie durch Glühen der Silikagelprobe im Quarzrohr. Dabei wird das desorbierte Wasser in absolutem Methanol aufgefangen und anschliessend titriert. Die Autoren stellten fest, dass durch Trocknen des Gels bei 110° C alles adsorbierte Wasser entfernt werden kann. Mit Hilfe von physikalischen Messungen konnte gezeigt werden, dass das adsorbierte Wasser, das bei 110° C quantitativ desorbiert werden kann, ganz andere dielektrische Eigenschaften aufweist als dasjenige, welches oberhalb 110° C weggeht (256, 253). Heute wird trotz einiger gegenteiliger Angaben allgemein angenommen, dass das adsorbierte Wasser bei 100°-120° C vollständig entfernt werden kann (402, 38, 96, 340, 299, 82). Stöber (366) vertritt dagegen die Ansicht, dass bei 110° C pro zwei Silanolgruppen noch eine Wassermolekel adsorbiert bleibt, die erst bei 150°-200° C desorbiert werden kann (vergl. auch 383). Nach Holt und King (175) ist auf verschiedenen SiO₂-Modifikationen eine Schicht von freier Orthokieselsäure adsorbiert, welche durch Si³¹-Kieselsäure ausgetauscht werden kann. Das bei höheren Temperaturen desorbierte Wasser stammt nach ihrer Meinung nicht aus dem Abbau von oberflächlichen Hydroxylgruppen, sondern es entsteht durch Kondensation der adsorbierten Monokieselsäure. Kieselsäuregele und Sole bestehen nach Holt und King (175) aus einer Masse von koordinierten Orthokieselsäuremolekülen; es sollen in diesem Stoff gar keine Si-O-Si-Bindungen vorkommen.

Die direkte Bestimmung der Si-OH-Gruppen am Silikagel kann nach Shapiro und Weiss (341) auch durch Umsatz mit Diboran erfolgen (341). Unter der Annahme, dass bei 120° C kein adsorbiertes Wasser mehr am Gel vorhanden ist, verläuft die Reaktion wie folgt:



Je nach Art des Gels konnten 73 % - 99 % der vorhandenen Hydroxylgruppen bestimmt werden. Es ist möglich, dass das Diboran nicht mit allen Si-OH-Gruppen reagieren kann, welche sich in den feinsten Poren des Gels befinden. Stöber (366) bezweifelt die Gültigkeit der angegebenen Gleichung, da er glaubt, dass bei 120° C noch Wasser adsorbiert ist. Er schlägt folgenden Mechanismus vor:

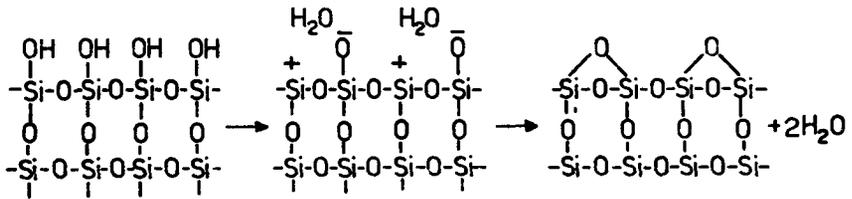


Nach den heutigen Kenntnissen über die thermische Entwässerung des Silikagels muss die Gleichung von Shapiro und Weiss (341) bevorzugt werden.

215.3 Mechanismus der thermischen Entwässerung

Beim Erhitzen des Silikagels auf hohe Temperaturen (1000⁰ C) geht bis zu ca. 100⁰-120⁰ C das adsorbierte Wasser weg. Bei über 120⁰ C kann das desorbierte Wasser nur durch Kondensation von Si-OH-Gruppen entstanden sein. Stöber (366, 368) und andere (149, 25, 81, 217, 227, 426) schlagen folgendes Reaktionsschema vor (vergl. Fig. 8):

Fig. 8 Schematische Darstellung des thermischen Si-OH-Gruppenabbaus
(nach Stöber (366))



Die bei der Dehydratisierung der Oberfläche neu gebildeten Si-O-Si-Bindungen können auf zwei Arten entstehen (81):

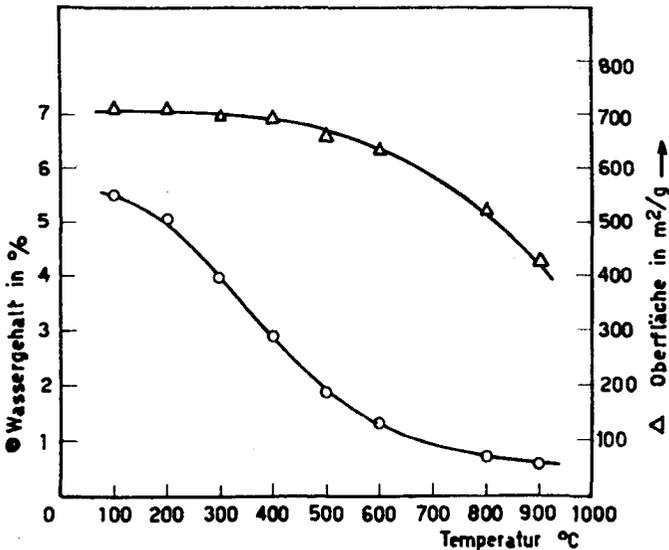
- Durch Wasserabspaltung zwischen an der Oberfläche benachbarten Si-OH-Gruppen.
- Bei hohen Temperaturen (ca. 500 - 600⁰ C) beginnt das Silikagel, seine Struktur zu ändern, es sintert. Durch diesen Strukturzusammenbruch können Si-OH-Gruppen, die an der Oberfläche von verschiedenen Gelpartikeln sitzen, sich einander nähern und unter Wasseraustritt kondensieren.

Die nach (a) entstandenen Siloxanbindungen müssen unter einer gewissen Spannung stehen, weshalb die Oberfläche sehr aktiv ist.

Mills und Hinden (272) liessen dermassen aktiviertes Silikagel mit H_2O^{18} reagieren. Sie konnten experimentell feststellen, dass an der Oberfläche dieser partiell kalzinierten Gele nicht mehr genügend OH-Gruppen vorhanden waren, um alle Restvalenzen der oberflächenständigen Si-Atome abzusättigen. Sie fanden aber mehr Sauerstoff, als den restlichen Hydroxylgruppen entsprach. Dieser Sauerstoff wird in einer ungewöhnlichen Art zwischen zwei oder eventuell mehr Si-Atomen festgehalten.

Es wurde mehrfach bewiesen, dass die Oberfläche von partiell entwässerten Silikagelen äusserst reaktiv ist (vergl. Kap. 223.1). Ueber den quantitativen Verlauf des thermischen Abbaus des am Silikagel gebundenen Wassers sind zahlreiche Arbeiten erschienen (u. a. 319, 96, 340, 24, 288, 366, 82, 426). In Fig. 9 ist der für ein Silikagel gültige quantitative Verlauf der thermischen Entwässerung graphisch dargestellt.

Fig. 9 Graphische Darstellung der thermischen Entwässerung eines Silikagels (nach Bastick (24))



Bis ca. 600°C nimmt das gebundene Wasser des Gels linear ab; oberhalb 600°C verläuft der Abbau der restlichen Silanolgruppen bedeutend langsamer. Es ist interessant festzustellen, dass die spezifische Oberfläche bis 600°C annähernd unverändert bleibt (Abnahme ca. 10 %), um dann oberhalb dieser Temperatur rasch abzufallen. Aus dieser Tatsache kann folgendes geschlossen werden:

Bis 600°C werden hauptsächlich Si-OH-Gruppen, welche weniger als einige Atomdurchmesser auseinanderliegen, unter Bildung von gespannten Si-O-Si-Bindungen abgebaut. Es können auch einige Silanolgruppen, die in der Nähe von Kontaktpunkten der Gelpartikel liegen, kondensieren (81). Dadurch wird die Bindung zwischen den einzelnen Teilchen verstärkt; dieser Prozess bewirkt eine kleine Abnahme der spezifischen Oberfläche (83).

Bei noch höheren Temperaturen ist infolge der stark zunehmenden Oberflächenabnahme ein anderer Mechanismus in Betracht zu ziehen (340, 83). Die Gelpartikel werden beweglich, und sie nehmen eine grössere Packungsdichte an. Durch diesen Prozess wird einerseits das Porenvolumen kleiner, andererseits bewirkt die gegenseitige Annäherung der Gelpartikel, dass vorher zu weit auseinanderliegende Si-OH-Gruppen nun ebenfalls unter Austritt von Wasser Siloxanbindungen bilden können. Infolgedessen wird die Kontaktfläche der Gelpartikel vergrössert, und es resultiert daraus eine stärkere Abnahme der spezifischen Oberfläche (82, 83).

Shapiro und Kolthoff (340) verfolgten gleichzeitig mit dem thermischen Abbau der Silanolgruppen die Einwirkung der Temperatur auf die scheinbare Dichte und die Porosität des Silikagels. Beide Werte waren bis ca. 700°C konstant. Oberhalb 700°C nahm die scheinbare Dichte von 0,8 bis auf $2,2\text{ g/cm}^3$ bei 1175°C zu; die Porosität verminderte sich innerhalb desselben Temperaturintervalls von 60 % auf 0 %. Mehrere Autoren (315, 392, 24) beobachteten, dass beim fortschreitenden Sintern des Gels der mittlere Porenradius konstant blieb. Obschon die Struktur des Gels zusammenbricht und die spezifische Oberfläche abnimmt, bleiben die restlichen Poren unverändert. Es scheint, dass die Strukturumwandlung zuerst in ganz lokalisierten Bezirken vor sich geht, während die umliegende Struktur vorerst unverändert bleibt (392).

Die untersuchten Gele zeigten fast ausnahmslos einen qualitativ gleichen Verlauf des Silanolgruppenabbaus, sie unterscheiden sich nur durch den Gehalt an gebundenem Wasser (als Funktion der verschiedenen spez. Oberflächen) und durch die Temperatur, bei welcher das Gel zu sintern beginnt. Die Silikagele enthalten durchschnittlich 1 % - 10 % Wasser, was ungefähr der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot 0,06 \text{H}_2\text{O}$ bis $\text{SiO}_2 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$ entspricht (319, 15, 75, 96, 288, 417, 25). Für die Temperatur des Sinterbeginns werden folgende Werte angegeben: 500°C (217, 288, 25, 426); 600°C (96, 24); 700°C (293, 340) und 800°C (319).

215.4 Einfluss der Silanolgruppen auf die Eigenschaften des Silikagels

Die bedeutendste Eigenschaft der Silikagele ist ihr hervorragendes Adsorptionsvermögen. Bei Adsorptionsprozessen können prinzipiell zwei Arten von Adsorption unterschieden werden:

a) Die physikalische (Van der Waal'sche) Adsorption (vergl. 52):

Bei dieser Art von Adsorption werden die Moleküle durch die gleichen Kräfte (Van der Waal'sche Kräfte) an die Oberfläche von Stoffen adsorbiert, die auch die Kohäsion der Moleküle im flüssigen Zustand bewirken (148). Bei der Adsorption werden demnach Wärmemengen frei, die in der Größenordnung der Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten liegen (5-10 Kcal/Mol). Das Ausmass der Adsorption bei festgelegten Bedingungen ist eine Funktion des Siedepunktes der betreffenden Stoffe. Je höher der absolute Siedepunkt einer Flüssigkeit ist, desto besser werden ihre Dämpfe adsorbiert (148).

b) Die Chemisorption

Während die physikalische Adsorption für alle festen Körper charakteristisch ist, findet man die Chemisorption nur bei einer beschränkten Anzahl von Gas-Festkörper- oder Flüssigkeit-Festkörper-Systemen. Die bei der Chemisorption auftretenden Adsorptionswärmen (10-100 Kcal/Mol) sind viel höher als bei der physikalischen Adsorption (5-10 Kcal/Mol). Die Chemisorption kommt durch eine Wechselwirkung von Kräften chemischer Natur zwischen Adsorbent und Adsorbens zustande (148).

Nach Kipling und Peakall (227) kann die Chemisorption ganz bestimmten Stellen des Adsorbenten (z. B. Si OH-Gruppen) zugeordnet werden. Bei Kenntnis der Oberflächenstruktur des Adsorptionsmittels sollte sich die chemisorbierte Menge eines bestimmten Stoffes berechnen lassen.

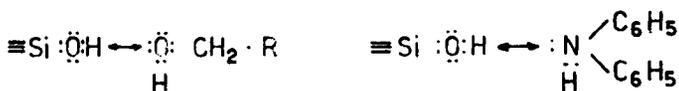
Am Silikagel können beide Adsorptionsarten beobachtet werden.

Die physikalische Adsorption ist abhängig von der Porengrösse, der integralen Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche (52).

Die Chemisorption ist eine Funktion der chemischen Oberflächenkonstitution, speziell der Si-OH-Gruppen.

Die Chemisorption kommt durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den SiOH-Gruppen des Gels und dem Adsorbens zustande (234). Bemerkenswert ist die Ansicht von Kiselev (234), dass die Chemisorption am Silikagel (Elektronendonator und -akzeptor-Wechselwirkung) eine Vorstufe zur Bildung von echten chemischen Bindungen sei. Bei der Bildung von chemischen Bindungen (kovalente Bindungen) zwischen Adsorbens und Adsorbent müsste dann die Adsorption irreversibel werden. Tatsächlich wurde die irreversible Adsorption, hauptsächlich von Alkoholen, am Silikagel unter Bildung von kovalenten Si-O-C-Bindungen (Ester des Silikagels) mehrmals beobachtet (z. B. 95, 378, 13, 366, 368; vergl. auch Kap. 223, 1). Die Chemisorption am Silikagel wird heute allgemein auf die primäre Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Adsorptionsmittel und Adsorbens zurückgeführt (105, 116, 174, 347, 234, 351, 366, 39, 368). Zur Bildung solcher Wasserstoffbrückenbindungen mit Si-OH-Gruppen sind nur diejenigen Moleküle fähig, die z. B. durch Einbau von Heteroatomen (O, N) polarisiert sind. Es kommen hauptsächlich Wasser, Alkohole, org. Säuren und Amine in Frage. Fig. 10 zeigt schematisch die Struktur von solchen Wasserstoffbrücken-Komplexen:

Fig. 10 Schematische Darstellung von Adsorptionskomplexen zwischen den SiOH-Gruppen des Silikagels und polaren Molekülen



Wasserstoffbrückenbindungen bei der Chemisorption von Alkoholen und Aminen können mit Hilfe der Infrarotspektroskopie bewiesen werden (116, 347).

Kipling und Peakall (228) fanden bei der Adsorption von organischen Basen (Pyridin, Piperidin etc.), dass ein Teil der Amine irreversibel adsorbiert wird. Diese Art von irreversibler Adsorption soll unabhängig von den Si-OH-Gruppen sein. Die Autoren nehmen an, dass die starke Bindung nicht durch eine Wasserstoffbrücke, sondern durch eine koordinative Bindung zwischen dem Stickstoff des Amins und einem Silizium der Oberfläche gebildet wird. Die Stärke der Bindung soll mit zunehmender Basenstärke zunehmen.

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, dass das spezifische Adsorptionsvermögen des Silikagels eine Funktion der Si-OH-Gruppen ist. Wären die Adsorptionsprozesse am Silikagel rein physikalischer Natur, so müsste die Adsorption hauptsächlich von der spezifischen Oberfläche, dem Porenvolumen und der Porengrößenverteilung abhängig sein (52). Da die Struktur des Silikagels erst beim Erhitzen auf 600° - 800° C (vergl. Kap. 215.3) verändert wird, so ist zu erwarten, dass das Adsorptionsvermögen des Silikagels von einer Vorerhitzung des Gels auf 600° - 800° C unabhängig ist.

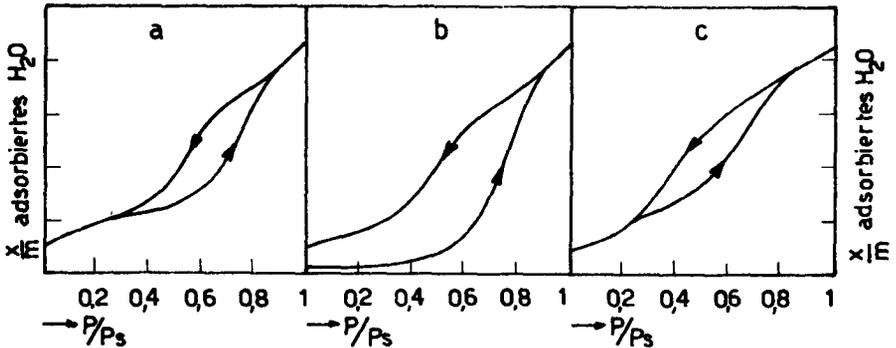
Die Adsorption von nicht polaren Molekülen, z. B. Stickstoff, Kohlendioxyd und Argon, ist tatsächlich von einer Vorerhitzung des Gels, im angegebenen Temperaturbereich, weitgehend unabhängig (271, 340, 15, 96, 340, 24, 270, 366, 25, 240). Dagegen ist die Adsorption von Molekülen, die polare Gruppen tragen, von einer Vorerhitzung des Silikagels ausserordentlich stark abhängig. Diese Abhängigkeit kann aber nur gut beobachtet werden, wenn das Gel nach dem Erhitzen unter Feuchtigkeitsausschluss erkalten gelassen wird, da die thermische Entwässerung der Oberflächen in gewissen Grenzen reversibel ist (429, 221, 82).

Bei der Adsorption polarer Moleküle wie Wasser (429, 287, 82, 155, 426), Ammoniak (269, 366, 367, 25, 225), Amine (269, 235), Farbstoffe (75, 340, 221), organische Säuren (82) und Alkohole sowie Phenole (235, 282) nimmt die adsorbierte Menge der betreffenden Stoffe mit zunehmender Vorerhitzung des Gels ab. Dieser Vorgang verläuft parallel mit der Abnahme der Si-OH-Gruppen an der Oberfläche des Gels.

Bei vorerhitzten Gelen steht die adsorbierte Menge der polaren Stoffe in direktem Zusammenhang mit den restlichen Silanolgruppen an der Geloberfläche (340); die Adsorption erfolgt daher an den restlichen Si-OH-Gruppen und nicht an der entwässerten Si-O-Si-Oberfläche.

Bei der Adsorption von Wasser und Alkoholen an thermisch modifizierten Silikagelen sind einige bemerkenswerte Feststellungen gemacht worden: Zhadnov (429), DeBoer (82), Kohlschütter und Kämpf (240) untersuchten die Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Wasserdampf an vorerhitzten Silikagelen. Schematisch zeigten die gefundenen Isothermen folgendes Bild (Fig. 11).

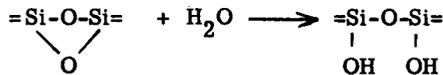
Fig. 11 Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Wasser an thermisch modifiziertem Silikagel (nach De Boer (82))



x = adsorbierte Menge H₂O in g ; p = Dampfdruck von H₂O
m = Gewicht des Silikagels in g ; p_s = Sättigungsdampfdruck von H₂O

Abbildung 11 a zeigt die charakteristischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Wasserdampf an einem trockenen Silikagel. Die bei Wasserdampfdrücken $P/P_s = 0,5$ auftretende Hysterese ist eine Folge der Kapillarkondensation. Unterhalb $P/P_s = 0,5$ fallen die beiden Isothermen für alle mit Si-OH-Gruppen bedeckten Silikagele zusammen. Die erste Adsorptionsisotherme für Wasserdampf an einem vorerhitzten Gel (Fig. 11 b) zeigt einen deutlich hydrophoben Charakter der entwässerten Silikageloberfläche. Der

Wasserdampf wird bei kleinem Dampfdruck ($P/P_S \leq 0,5$) sehr schlecht aufgenommen. Im Gebiet der Kapillarkondensation wird der Wasserdampf wieder gut adsorbiert. Die Desorption fällt bei $P/P_S = 0,5$ nicht mehr mit der Adsorptionsisotherme zusammen. Die Desorptionsisotherme verläuft gleich wie diejenige des mit Silanolgruppen bedeckten Silikagels (Fig. 11 a). Diese Tatsache kann nur dadurch gedeutet werden, dass ein Teil des adsorbierten Wassers irreversibel - unter Wiederherstellung der ursprünglichen Si-OH-Gruppenbedeckung der Oberfläche - adsorbiert worden ist (429, 240, 82). Die durch Abspaltung von Wasser von der Oberfläche gebildeten gespannten Si-O-Si-Gruppen (vergl. Kap. 215.3) werden durch Wasser unter Rückbildung von Si-OH-Gruppen aufgespalten:



Wird nach diesem ersten Adsorptions-Desorptionszyklus ein zweites Mal Wasserdampf adsorbiert und desorbiert, so zeigen die entsprechenden Isothermen (Fig. 11 c) wieder den gleichen Verlauf wie beim ursprünglichen Gel; die Oberfläche der beiden Gele müssen also weitgehend identisch sein.

Eine derartige Regeneration von Si-OH-Gruppen an entwässerten Silikageloberflächen (unter irreversibler Adsorption von Wasser) ist aber nur total reversibel, solange das Gel durch das Erhitzen keine bleibenden Strukturänderungen erlitten hat (18, 82, 240). Die Rückbildung der Si-OH-Gruppen an thermisch modifizierten Silikageloberflächen erfolgt in direktem Kontakt mit flüssigem Wasser schneller als mit Wasserdampf (82).

22. ORGANISCHE DERIVATE VON SILIKAGEL UND DEREN CHARAKTERISIERUNG

221. Allgemeines

In den letzten 15 Jahren wurde intensiv versucht, die Si-OH-Gruppen von Silikagelen und Tonmineralien mit verschiedenen Reagenzien umzusetzen. Bei diesen Reaktionen entstehen eine ganze Reihe von Derivaten der Silikagele und der Silikate. Ueber die an Tonmineralien durchgeführten Arbeiten

ist kürzlich eine umfassende Zusammenstellung erschienen (84). Die Derivate wurden vorwiegend nach Methoden hergestellt, wie sie aus der Chemie der niedermolekularen organischen Silizium- (316, 304, 317) und der rein organischen Verbindungen bekannt sind. Es hat sich gezeigt, dass Analogieschlüsse zwischen der rein organischen und der organischen Siliziumchemie nicht immer gestattet sind, da die Kohlenstoff- und die Siliziumchemie neben vielen Ähnlichkeiten mindestens ebensoviele Gegensätze aufweisen (144, 143, 317, 413).

Nachstehend wird über organische Derivate des Silikagels mit kovalenten Bindungen folgender Typen berichtet: Si-O-C, Si-C und Si-NH-R.

Silikagele, die, um die stark hydrophilen Eigenschaften des Silikagels zu dämpfen (339, 195, 165, 298, 267), adsorbierte Alkohole, Phenole oder Amine enthalten, können nicht zu den Derivaten gezählt werden. Obschon diese Stoffe zum Teil ausserordentlich stark am Silikagel haften, sind diese nur durch Protonenresonanzerscheinungen (Wasserstoffbrückenbindung) adsorbiert (vergl. Kap. 215. 4). Man kann diese Art von Adsorption in gewissen Fällen (Alkohole, Phenole) als Vorstufe zur Bildung von echten Derivaten auffassen (234).

Silikagelpräparate, die, um der Oberfläche hydrophoben Charakter zu verleihen (z. B. 29, 224, 352, 350, 302), mit einer Schicht von Kunstharz überzogen wurden, werden ebenfalls nicht berücksichtigt.

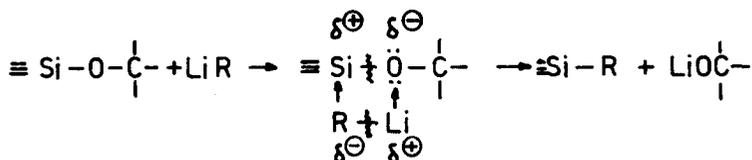
222. Eigenschaften der verschiedenen Bindungen

222.1 Si-O-C - Bindung

Die Si-O-C-Bindung ist allgemein sehr reaktionsfähig, sie wird schon durch Wasser leicht hydrolysiert; Säuren und Basen beschleunigen die Hydrolyse (317). Nach Kriable und Burkhard (247) wird die Si-O-C-Bindung immer zwischen dem Silizium und dem Sauerstoff gelöst. Trotzdem sie im allgemeinen leicht hydrolysierbar ist, sind Fälle bekannt, bei denen sie nur durch kochende Jodwasserstoffsäure gespalten werden konnte (348). Die Untersuchungen über die Hydrolyse von Alkoxysilanen (2) zeigten, dass die scheinbare

Stabilität der Si-O-C-Bindung eine Funktion eines Abschirmungseffektes durch die Alkoxygruppen ist. In einer Verbindung vom Typ Si-O-R kann der organische Rest durch sterische Effekte den Zutritt von Wasser zur Si-O-C-Bindung stark hindern.

Metallorganische Verbindungen, wie Lithiumalkyle und -aryle (316, 304, 317), Grignardverbindungen (316, 304, 317, 406, 273) und Zinkalkyle (255), vermögen die Si-O-C-Bindung oft sehr leicht zu spalten. Dabei wird der organische Rest der metallorganischen Verbindung direkt an das Silizium gebunden:



222.2 Si-C - B i n d u n g

Rochow (318) gibt eine allgemeine Zusammenfassung über die Theorie und die Eigenschaften der Siliziumkohlenstoffbindung. Die Eigenschaften der Si-C-Bindung unterliegen kaum allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten; eine Betrachtung über die "durchschnittlichen" Eigenschaften dieser Bindungen kann nur eine ganz oberflächliche Orientierung geben.

Nach Berechnungen von Pauling (296) zeigt die Si-C-Bindung 12 %, die Si-O-Bindung 50 % Ionenbindungscharakter. Die Polarität der Si-C-Bindung ist gegenüber der Si-O-Bindung bescheiden, trotzdem genügt diese Polarität zusammen mit der Eigenschaft des Siliziums, neben den Hauptvalenzen noch Nebervalenzen betätigen zu können, um die Si-C-Bindung für viele Spaltungsreaktionen anfällig zu machen.

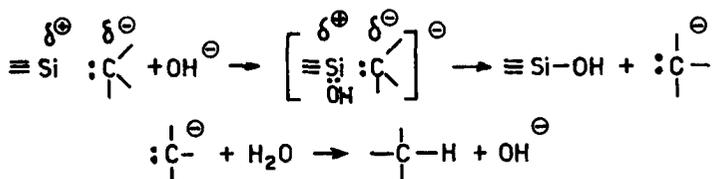
In Tab. 2 sind einige dieser Spaltungsreaktionen zusammengestellt.

Tab. 2 Reaktionen zur Spaltung von Si-C-Bindungen

Ausgangsmaterial	Reagens	Spaltprodukte	Literatur
Me ₃ SiAryl	HCl	Me ₃ SiCl + ArH	144, 31
Me ₃ SiC ₆ H ₅ u. and.	HCl	Me ₃ SiCl + C ₆ H ₆	72
Ph ₃ SiAryl	HCl in AcOH	Ph ₃ SiCl + ArH + Ph ₃ SiOSiPh ₃	144, 147
Et ₃ SiC ₁₀ H ₇	HCl	Et ₃ SiCl + C ₁₀ H ₈	301
Et ₃ SiC ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	HCl in AcOH	Et ₃ SiCl + C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	301
Me ₃ Si(CH ₂) ₂ COOH	H ₂ SO ₄	2CH ₄ + [HOOC(CH ₂) ₂ SiMe ₂] ₂ O od. CH ₄ + (CH ₃) ₂ HOOC(CH ₂) ₂ SiOSO ₂ H	355, 354, 344
Aryl ₄ Si	H ₂ SO ₄	SiO ₂ + 4 ArylSO ₃ H; SiO ₂ + ArH	60, 371
Aryl _x SiAlkyl _{4-x}	H ₂ SO ₄	SiO ₂ + ArylH + AlkylH	60
Aryl _x SiAlkyl _{4-x}	HNO ₃ in AcOH	Alkyl _{4-x} Si(OH) _x + xArylNO ₂	71
Arylalkylsiloxane	HNO ₃	Alkylsiloxane + ArylNO ₂	
Me ₃ SiAryl	KOH	Me ₃ SiOSiMe ₃ + ArH	142
Ph ₃ SiAryl	KOH	Ph ₃ SiOH + ArH	
Ph ₃ SiAlkyl	KOH	meist keine Spaltung	268
Ph ₃ SiAryl	KOH	Ph ₃ SiOH + ArH	
Et ₃ SiPh	AlCl ₃	Et ₃ SiOH + C ₆ H ₆ ; EtSiCl ₃ + PhAlCl ₂	92
Me ₄ Si	AlCl ₃	SiCl ₄ + 4 CH ₄	139
Ph ₄ Si	AlCl ₃	SiCl ₄ + 4 C ₆ H ₆	163, 372
PhSiCl ₃	AlCl ₃		
Ph ₂ SiCl ₂	SbCl ₃ FeCl ₃	SiCl ₄ + C ₆ H ₆	422
Me ₃ SiCH ₂ Cl	AlCl ₃	Me ₂ SiCH ₂ CH ₃	
R ₃ SiCHCH ₃ Cl	AlCl ₃	R ₃ SiCl + CH ₂ =CH ₂ ; R ₂ Si ^R CHCH ₃ Cl	353

Die Spaltung der Si-C-Bindung erfolgt hauptsächlich durch starke Mineral-säuren, Basen und "saure" Metallchloride. Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Aluminiumchlorids, die Si-C-Bindung zu spalten. In der Kohlenstoff-chemie ist das AlCl_3 als Katalysator für die Synthese von C-C-Bindungen (Friedel-Crafts-Reaktion) bekannt; dagegen gilt das AlCl_3 in der Silizium-chemie allgemein als destruktiver Katalysator (110, 31, 422), obwohl es in einzelnen Fällen gelungen ist, Si-C-Bindungen mit Hilfe von AlCl_3 aufzubauen (345, 19, 99, 137).

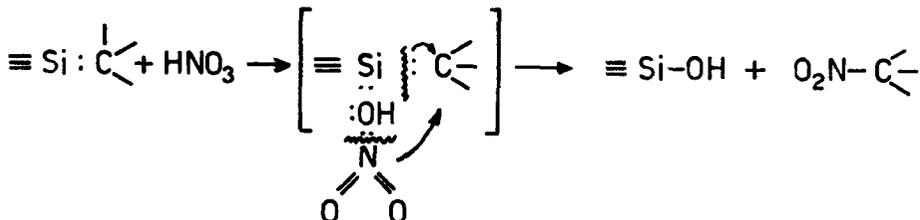
Die Spaltung der Si-C-Bindung unter dem Einfluss von Basen erfolgt durch nukleophilen Angriff des OH^- -Ions auf das Si-Atom (370, 268, 142):



Bei der sauren Spaltung der Si-C-Bindung sind verschiedene, von den beson-
dern Umständen abhängige Reaktionen wirksam:

a) Nukleophile Reaktion:

Durch Behandlung von Arylalkylsilanen und -siloxanen mit 70-proz. HNO_3 in Azetanhydrid werden die Arylgruppen unter Bildung der entsprechenden Nitroaryle abgespalten (71). Bei diesem Prozess greift die Salpetersäure das Si-Atom nukleophil an; bei der Spaltung der pentakovalenten Zwischen-
verbindung entstehen Silanole und Nitroaryle:



Die Leichtigkeit, mit welcher ein organischer Rest vom Si-Atom abgespalten wird, hängt weitgehend von der Natur der am Si-Atom befindlichen Substituenten ab. Enthält der abzusplattende Rest stark negative Gruppen (Halogenmethylgruppen, Carbonylgruppen etc.), so wird die Si-C-Bindung stärker polarisiert und deshalb leichter gespalten. Besonders stark kommt dieser Induktionseffekt durch negative Substituenten am zur Si-C-Bindung β -ständigen C-Atom zur Geltung (318). Man kann aber die Polarität der Si-C-Bindung auch vermindern, z. B. durch Anbringung positiver Substituenten (H-Atome) am Kohlenstoff oder negativer Substituenten (Sauerstoff) am Silizium.

Chvalovsky und Bazant (72) konnten zeigen, dass die Abspaltung von Phenylgruppen aus Phenylsiloxanen durch Salzsäure mit zunehmendem Siloxancharakter der Verbindung erschwert wird. Durch negative Induktionswirkung des Sauerstoffs wird die Polarität der Si-C-Bindung vermindert und dadurch stabilisiert. Allgemein werden Arylgruppen leichter als Alkylgruppen abgespalten (144, 318).

Die Si-C-Bindung ist viel stabiler als die Si-O-C-Bindung. Die Spaltung der Si-C-Bindung erfolgt meist erst durch konzentrierte Mineralsäuren oder starke Basen, die Spaltung der Si-O-C-Bindung schon durch Wasser.

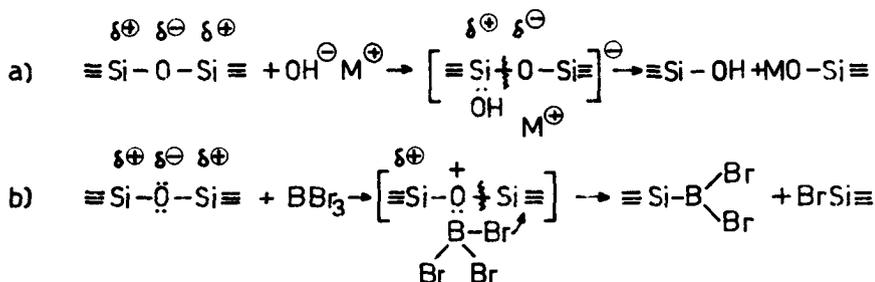
222.3 Si-O-Si-Bindung

Die Eigenschaften der Si-O-Si-Bindung werden durch deren grosse Polarität bestimmt. Pauling (296) berechnete den polaren Anteil der Si-O-Bindung zu 51 %, Hannay und Smith (160) berechneten ihn zu 37 %. Der heteropolare Charakter bedingt die leichte chemische Spaltbarkeit dieser Bindung (398). Die Siloxanbindung wird durch Säuren, Basen, Metallhalogenide und metallorganische Verbindungen gespalten. In Tab. 3 sind einige Spaltungsreaktionen angeführt.

Tab. 3 Reaktionen zur Spaltung von Si-O-Si-Bindungen

Ausgangsmaterial	Reagens	Spaltprodukte	Literatur
$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ $\equiv^*\text{SiOSi}^*$ $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ $(\text{RSiO}_{1,5})_x$	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ KOH $\equiv\text{SiOK}$ KNH_2 KOH, NaOH	Me_3SiOH $\text{Me}_3\text{SiOK} + \text{Me}_3\text{SiOH}$ $\equiv^*\text{SiOK} + \equiv^*\text{SiOSi}^*$ $\text{Me}_3\text{SiOK} + \text{Me}_3\text{SiNH}_2$ $\text{R}_3\text{Si(ONa)}_3$	218 190, 183 189, 183 189 133, 131
$\equiv\text{SiOSi}^*$ $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	HF, HCl, HBr, HJ $\text{HCl} + \text{SOCl}_2 + \text{FeCl}_3$	$\equiv\text{SiOH} + \equiv\text{SiF}$ etc. $2 \text{Me}_3\text{SiCl}$	218, 180 43
$\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ $\equiv\text{SiOSi}^*$ $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$	ZnCl_2 in Ac_2O $\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{BBr}_3$ $\text{Al} + \text{J}_2$	$2 \text{R}_3\text{SiOAc}, (\text{R}_3\text{SiCl})$ $\equiv\text{SiOBBr}_2 + \equiv\text{SiBr}$ R_3SiJ	391 412, 106 395
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ $(\text{SiO}_2)_x$	LiAlH_4 $\text{LiAlH}_4, \text{LiBH}_4$ LiAlH_4	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ $2 \text{R}_3\text{SiH}$ SiH_4	129 331 129
$(\text{R}_2\text{SiO})_x$ $(\text{SiO}_2)_x$ $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$	$\overset{*}{\text{R}}\text{MgX}$ RMgX $\text{Li}\overset{*}{\text{R}}$ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{R}_2\overset{*}{\text{R}}\text{SiOH} + \text{R}_2\text{SiOLi}$ $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ $\text{R}_3\overset{*}{\text{R}}\text{SiR} + \text{R}_3\text{SiOLi}$ $2 \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	229, 332 220 141, 140, 162 122
$\equiv\text{SiOSi}^*$	CH_3OH	$\equiv\text{SiOCH}_3 + \equiv\text{SiOH}$	80, 368

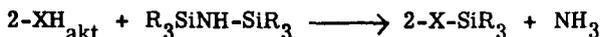
Die Spaltung der Siloxanbindung kann je nach Art des Reagens nukleophil (a) oder elektrophil (b) erfolgen:



Wie bei der Si-O-C-Bindung können die am Silizium sitzenden Substituenten durch sterische Effekte (Abschirmungseffekt) der Si-O-Si-Bindung eine scheinbar grosse Stabilität gegen Spaltungsreaktionen verleihen. So ist z. B. Hexamethyldisiloxan durch ZnCl_2 in Acetanhydrid leicht spaltbar; Hexaphenyldisiloxan wird durch dieselbe Behandlung gar nicht angegriffen (391).

222.4 Si-NH-C - Bindung

Die Si-N-Bindung, wie sie in Silazinen ($\equiv \text{Si-NH}_2$) und dessen Derivaten vorkommt, hat ungefähr dieselbe Polarität (32 %) wie die Si-Cl-Bindung (296). Die Silazine (z. B. Hexamethyldisilazin) werden sehr leicht durch Wasser unter Bildung von Silanolen und Ammoniak hydrolysiert (326). Die Silazine reagieren auch leicht mit Hydroxylgruppen (123), Silanolgruppen (172, 192) und allgemein mit aktivem Wasserstoff (357) nach folgender Gleichung:



Die Si-N-Bindung ist allgemein leicht hydrolysierbar und reaktionsfähig (vergl. 305).

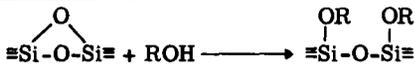
223. Herstellung der Derivate

223.1 Derivate mit Si-O-C-Bindungen

Es sind schon viele Derivate mit Si-O-C-Bindungen von Tonmineralien (84) und Silikagelen hergestellt worden. Die zur Gewinnung von organischen Silikagelderivaten benutzten Methoden sind meistens auch schon zur Herstellung von Tonderivaten angewendet worden.

In Tab. 4 sind die für die Herstellung von Silikagelderivaten bekannten Methoden zusammengestellt.

Tab. 4 Methoden zur Herstellung von organischen Silikagelderivaten mit Si-O-C-Bindungen

Derivate	Herstellungsmethoden	Literatur
Methylester $\equiv\text{SiOCH}_3$	$\equiv\text{SiOH} + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow \equiv\text{SiOCH}_3 + \text{N}_2$	32, 100, 333, 334, 99, 342, 125
Ester $\equiv\text{SiOR}$	$\equiv\text{SiOH} + \text{ROH} \longrightarrow \equiv\text{SiOR} + \text{H}_2\text{O}$ ROH: normale, verzweigte, ein- und mehrwertige Alkohole ($\text{C}_1 - \text{C}_{18}$)	230, 213, 95, 378, 13, 194a, 45, 164, 197, 6, 33, 40, 46, 47, 149, 150, 208, 366, 57, 227, 307, 368
Ester $\equiv\text{SiOR}$	 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{ROH} \longrightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv$	79, 149, 368
Ester $\equiv\text{SiOR}$	$\equiv\text{SiOH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \equiv\text{SiCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ $\equiv\text{SiCl} + \text{ROH} \longrightarrow \equiv\text{SiOR} + \text{HCl}$	343, (für Tone: 87, 276, 137)
Ester $\equiv\text{SiOR}$	$\equiv\text{SiOH} + \text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \longrightarrow$ $\equiv\text{SiOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 + \text{HBr}$	159
Acylderivate $\equiv\text{SiOCOR}$	$\equiv\text{SiOH} + \text{ClCOCH}_3 \longrightarrow \equiv\text{SiOCOCH}_3 + \text{HCl}$	125 (für Tone: 84)
"Urethan" $\equiv\text{SiOCONHR}$	$\equiv\text{SiOH} + \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R} \longrightarrow \equiv\text{SiOCONHR}$	375

1941 liess Berger (32) Diazomethan in ätherischer Lösung auf trockenes Silikagel und Montmorillonit einwirken; er erhielt dabei die entsprechenden Methylester. Er bezeichnet die Si-OH-Gruppen als Reaktionszentren und beschrieb damit erstmals ein organisches Silikagelderivat. Diese Reaktion wurde später weiter untersucht und zur Gewinnung der Methylester von Silikagel und Tonmineralien angewendet. Vivaldi und Hendricks (394) erhielten niemals eine vollkommene Veresterung aller Si-OH-Gruppen. Wahrscheinlich hindert die von ihnen und Eistert (101) beobachtete intensive Zersetzung von CH_2N_2 unter Bildung von Polymethylen eine vollständige Umsetzung durch Verstopfen der feinen Poren und Kanäle des kolloiden Substrates. Schwarz und Hennicke (334) untersuchten die Einwirkung von Diazomethan auf kristalline Dikieselsäure $(2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$. Sie bestätigten die Feststellung von Vivaldi und Hendricks (394), dass die Veresterung eine Zeitreaktion ist und nie vollständig verläuft (maximal 13 % der Theorie). Im Falle der krist. Dikieselsäure haben wahrscheinlich nur die oberflächlichen Si-OH-Gruppen reagiert, da das Reagens kaum in das Kristallgitter eindringen konnte. Zur Interpretation dieser Ergebnisse sollte man die spezifische Oberfläche der verwendeten Dikieselsäure kennen.

Da das gebildete Polymethylen nicht mehr von Silikagel getrennt werden kann, sind Charakterisierungen von mit CH_2N_2 veresterten Gelen durch Adsorptionsmessungen, wie sie Ebert (99) durchführte, mit grösster Vorsicht zu interpretieren.

Es sei auch noch erwähnt, dass Brown, Green-Kelley und Norrish (51) die Bildung von Methylestern von Tonmineralien nach der Methode von Berger (32) stark anzweifeln.

Die Umsetzung von Silikagel mit Alkoholen aller Art ist wohl die einfachste und weitverbreitetste Methode zur Gewinnung von Alkoxyderivaten des Silikagels. Diese Reaktion ist in den U. S. A. zum grosstechnischen Verfahren zur Gewinnung von Silikagelestern entwickelt worden. Die Produkte finden vor allem Verwendung zur Herstellung von Schmierfetten aus Oelen (196, 266) und als Füllstoffe für Gummi und Kunststoffe (358, 164, 40, 91).

Die Veresterung des Silikagels erfolgt prinzipiell wie folgt (194a):

- a) Aus einem Kieselsäurehydrogel oder einer Kieselsäurefällung wird das Wasser so gut wie möglich durch Butanol verdrängt. Das hauptsächlich

butanolhaltige Produkt wird mit einem grossen Ueberschuss an Butanol versetzt und das restliche Wasser azeotrop mit dem Butanol abdestilliert. Nach diesem Prozess ist das Silikagel schon weitgehend verestert; das Butoxyderivat kann durch Abzentrifugieren des überschüssigen Butanols und anschliessendes Trocknen leicht isoliert werden. Trockenes Silikagel wird schon durch Kochen im entsprechenden Alkohol verestert.

- b) Wird durch die azeotrope Destillation oder das blosses Kochen des Silikagels mit Alkoholen nicht ein genügend grosser Veresterungsgrad erreicht, so werden wasserfreie Silikagele zusammen mit dem gewünschten absoluten Alkohol in einem Autoklaven über den Siedepunkt des Alkohols erhitzt. Der dabei entstehende Ueberdruck beschleunigt die Veresterung sehr stark. Die angewandten Temperaturen (bis 300° C) liegen oft über der kritischen, aber immer unterhalb der Zersetzungstemperatur der entsprechenden Alkohole.

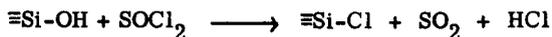
Die Veresterung von Silikagel nach dieser Methode wurde schon mit vielen normalen und verzweigten Mono- und Polyalkoholen durchgeführt. Es wurden auch Ester von festen Alkoholen hergestellt. Diese Alkohole wurden in einem inerten Lösungsmittel (Benzol, Aceton etc.) gelöst. Das Silikagel wurde dann mit dieser Lösung von Alkohol im Autoklaven verestert. Diese Produkte mussten noch durch Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln von überschüssigem, adsorbiertem Alkohol gereinigt werden.

Daubach (79) hat auf die Möglichkeit der Bildung von Kieselsäuremethylestern durch Spaltung von Siloxanbindungen mit Methanol hingewiesen. Bei der Veresterung von gewöhnlichem Silikagel mit Alkoholen kann eine solche Reaktion wohl möglich sein, aber nur schwer nachgewiesen werden.

Silikagele, die vor der Veresterung auf 500° - 800° C erhitzt worden sind, können nachher viel leichter verestert werden als ohne eine solche Vorbehandlung (149, 368). Da durch die thermische Vorbehandlung die Si-OH-Gruppen des Gels unter Bildung von aktiven, gespannten Si-O-Si-Bindungen abgebaut worden sind, muss die anschliessende Veresterung unter Aufspaltung dieser aktiven Siloxanbindungen erfolgt sein.

Den mit Methanol erzielten, ungewöhnlich hohen Veresterungsgrad glauben Stöber et al. (368) einer zusätzlichen Aufspaltung von Si-O-Si-Bindungen des Gelgerüstes zuschreiben zu dürfen.

In Analogie zu der in der organischen Siliziumchemie bestbekanntesten Methode zur Gewinnung von Alkoxysilanen aus Chlorsilanen und Alkoholen (316, 304, 317, 365) wurden bis jetzt hauptsächlich Alkoxyderivate von Tonmineralien hergestellt (87, 276, 137). Von Silikagel ist einzig die Herstellung des Methyl-esters aus chloriertem Silikagel und Methanol beschrieben worden (343). Die entsprechenden "Chloride" wurden durch Substitution von OH durch Cl mit Hilfe von Thionylchlorid erhalten (87):



Die Herstellbarkeit von Ton- und Silikagelchlorid nach obigem Verfahren ist wiederholt bezweifelt worden. Der an "Tonchloriden" festgestellte Chloridgehalt soll von adsorbiertem Thionylchlorid (51) oder Metallchloriden her-rühren (154). Schwarz und Hennicke (334) konnten an mit Thionylchlorid be-handelter Dikieselsäure überhaupt keinen Chlorgehalt nachweisen. Die Bildung von Tonchlorid mit Hilfe von Thionylchlorid ist eingehend untersucht worden. Auf Grund dieser Resultate (137) muss die Existenz von $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen in diesen Produkten als gesichert betrachtet werden.

Weitere Arbeiten sprechen für die Ersetzbarkeit von OH durch Halogen in Silanolen und Silikagelen:

- Organische Silanole konnten durch Behandlung mit Thionylchlorid in die entsprechenden Chlorsilane übergeführt werden (90).
- Aus Triphenylsilanol wurde mit Hilfe von trockener Salzsäure Triphenylchlorsilan erhalten (241).
- An Silikagelen konnten die OH-Gruppen mit Flußsäure durch F ersetzt werden (226, 282). Die Silikagelfluoride waren hydrophob (226) und zeigten ein stark vermindertes Adsorptionsvermögen für polare Moleküle (282).
- Bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Silikagel bei 200° C entsteht neben Salzsäure, Phosgen und Kohlendioxyd ein stark chloridhaltiges Silikagel (311, 374). Das Chlor scheint nach neueren Untersuchungen kovalent an das Silizium ($\equiv\text{Si-Cl}$) gebunden zu sein (329).

Die sehr grosse Empfindlichkeit der Si-Cl-Bindung gegen Hydrolyse verlangt, für eine erfolgreiche Herstellung von Silikagelestern über das Chlorid, die Beachtung folgender Vorsichtsmassnahmen:

- Bei der Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids muss das Silikagelchlorid vor jeglichem Kontakt mit Feuchtigkeit geschützt werden.
- Die für die Alkoholyse verwendeten Alkohole müssen absolut wasserfrei sein.

Haller und Duecker (159) liessen die Silanolgruppen an Glasoberflächen mit p-Nitrobenzylbromid reagieren. Sie erhielten unter Bildung von Bromwasserstoff p-Nitrobenzoylderivate. Während die Bildung von Alkoxyderivaten aus Silikagelchlorid und Alkoholen sehr leicht eintritt, reagieren aber halogensubstituierte organische Verbindungen mit Silanolgruppen nur, wenn das Halogen besonders reaktionsfähig ist (im vorliegenden Fall: Aktivierung des Cl durch die Nitrogruppe in para-Stellung).

Acylderivate von Tonmineralien sind schon lange bekannt (84). Von Silikagel ist erst die Herstellung eines Azetylderivates durch Umsetzung von Silikagel mit Azetylchlorid beschrieben (125).

Nach Te Grotenhuis (375) reagieren die Si-OH-Gruppen des Silikagels mit Iso- und Diisocyanaten analog der Urethanbildung aus Isocyanaten und Alkoholen.

223.2 Derivate mit Si-C - Bindungen

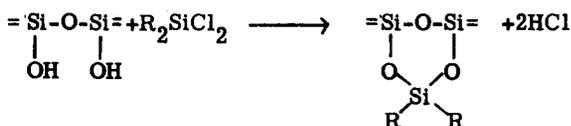
Neben einer Anzahl organischer Tonderivate mit Si-C-Bindungen (vergl. 84) sind solche Derivate auch von Silikagel hergestellt worden. Die dazu verwendeten Methoden sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5 Methoden zur Herstellung von organischen Silikagelderivaten mit

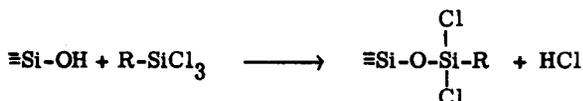
Si-O-C-Bindungen

Derivate	Herstellungsmethoden	Literatur
Trimethylsil- oxylderivat $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\equiv\text{SiOH} + \text{ClSi}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow \equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl}$	238, 239, 367
Alkyl-, Arylsil- oxyderivate $\equiv\text{SiOSiCl}_2\text{R}$	$\equiv\text{SiOH} + \text{Cl}_3\text{SiR} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \equiv\text{SiOSiR} \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{HCl}$	290, 136, 363, 172, 237, 49, 286, 20, 108, 324, 396, 404, 254, 360, 8, 99
Alkyl-, Arylsil- oxylderivate $\equiv\text{SiOSiR}_3$	$2 \equiv\text{SiOH} + \text{R}_3\text{SiNHSiR}_3 \longrightarrow 2 \equiv\text{SiOSiR}_3 + \text{NH}_3$ (auch Polysilazine)	77, 291, 44, 69, 158, 172
Phenylderivat $\equiv\text{SiC}_6\text{H}_5$	$\equiv\text{SiOH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \equiv\text{SiCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ $\equiv\text{SiCl} + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \equiv\text{SiC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$	99 (für Tone: 84)
$\equiv\text{SiR}$	Silikagel (Quarz) in inerter Atmosphäre mahlen; die aktive Oberfläche reagiert dann mit organischen Reagenzien (Styrol). $\equiv\text{Si}^* + \text{Styrol} \longrightarrow \equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	12, 85

Bei der Umsetzung mit Chlorsilanen reagieren die Si-OH-Gruppen des Silikagels unter Bildung von Alkyl- und Arylsiloxyderivaten. Für die Gewinnung solcher Derivate sind neben den mono- auch polyfunktionelle Chlorsilane ($R_{4-x}SiCl_x$) geeignet. Will man Rückschlüsse auf die Zahl der substituierten Si-OH-Gruppen ziehen, so dürfen nur Monochlorsilane verwendet werden, da pro Molekül Monochlorsilan nur eine Si-OH-Gruppe reagieren kann. Bei der Verwendung von Di- oder Trichlorsilanen kann ein solches Molekül unter günstigen Umständen mit zwei Si-OH-Gruppen reagieren:



Neben dieser Möglichkeit tritt aber noch folgende Reaktion ein:



Solche Derivate tragen neben den Si-C-Bindungen noch äusserst reaktionsfähige Si-Cl-Gruppen, die leicht unter Bildung von Si-OH-Gruppen hydrolysiert werden. Diese Si-Cl- oder Si-OH-Gruppen werden oft noch mit Alkoholen reagieren gelassen (360, 8), wobei neben den Si-C-Bindungen auch Si-O-C-Bindungen entstehen.

Lässt man Di- und Trichlorsilane mit nicht ganz trockenen Silikagelen reagieren, so erhält man Derivate mit ungewöhnlich hohem Kohlenstoffgehalt. Es muss angenommen werden, dass durch das adsorbierte Wasser die Chlorsilane teilweise unter gleichzeitiger Bildung von Alkylchlorpolysiloxanen hydrolysiert werden. Diese polymeren Chlorsiloxane können nun auch mit den Si-OH-Gruppen reagieren. Man erhält Produkte, die mit einer Schicht eines organischen Polysiloxans bedeckt sind, wobei das Polymere aber an gewissen Stellen kovalent an das Silikagel gebunden ist (237, 99).

Silazine reagieren mit Silanolgruppen unter Bildung von Alkylsiloxyverbindungen (vergl. Kap. 221. 4). Auf analoge Weise wurden mit Disilazinen ($R_3\text{-Si-NH-SiR}_3$) und zyklischen Polysilazinen vom Typ $(R_2\text{SiNH})_x$ organische Silikagelderivate hergestellt.

Ebert (99) hat in Analogie zur bekannten Synthese von Phenylmontmorillonit (84) das Phenylsilikagel nach der Methode von Friedel-Crafts aus Silikagelchlorid und Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator gewonnen. Die Herstellbarkeit des Phenylderivates mit Hilfe von Aluminiumchlorid ist besonders bemerkenswert, weil das AlCl_3 in der organischen Siliziumchemie allgemein als destruktiver Katalysator (110, 31, 422) bekannt ist.

Es soll auch erwähnt werden, dass zwischen einem nach dieser Methode hergestellten Phenyl- und einem Phenylsiloxyderivat ein grundlegender Unterschied besteht:

- Beim Phenylderivat wird der Phenylrest an der Stelle einer OH-Gruppe kovalent mit den Siliziumatomen des Gelgerüsts verknüpft. Die Si-C-Bindung wird am Silikagel selbst aufgebaut.
- Bei der Herstellung des Phenylsiloxyderivates (allgemein von Siloxyderivaten) wird am Silikagel keine Si-C- sondern eine Si-O-Si-Bindung aufgebaut. Die in diesen Derivaten auftretenden Si-C-Bindungen waren schon im Reagens (Chlorsilan, Silazin), das mit den Si-OH-Gruppen des Gels unter Bildung einer neuen Si-O-Si-Bindung reagierte, vorhanden.

Durch Mahlen von Silikagel (Aerogele) oder Quarz werden Si-O-Si-Bindungen gespalten, nach Weyl heterolytisch (408). Die durch Mahlen entstandenen energiereichen Oberflächen reagieren in Abwesenheit von Wasser leicht mit organischen Verbindungen, wie Styrol (12) oder Butanol (85), vermutlich unter Bildung von Derivaten mit Si-C-Bindungen.

Neben den eigentlichen Derivaten mit Si-C-Bindungen sind zahlreiche ähnliche Produkte bekannt, die aus einem dreidimensionalen Siloxannetzwerk mit kovalent an Silizium gebundenen Alkyl- oder Arylresten bestehen.

Solche Produkte werden nach folgenden Methoden erhalten:

- Kondensation von Monoalkyltrisilanolen (187).
- Hydrolyse und Kondensation von organischen Chlorsilanen (22).
- Mischkondensation von niedermolekularen Kieselsäuren mit Alkylsilanolen (42, 248, 171, 245, 324, 210, 407).

Entsprechend der Herstellungsweise können diese Stoffe aber nicht als organische Derivate von Silikagel betrachtet werden.

223.3 Derivate mit Si-NH-C-Bindungen

Silikagelderivate mit Si-NH-C-Bindungen sind bis jetzt noch nie beschrieben worden.

224. Charakterisierung der Derivate

Für die Charakterisierung von organischen Ton- und Silikagelderivaten sind verschiedene chemische und vor allem physikalische Methoden angewendet worden.

224.1 Chemische Methoden

224.11 Mikroanalysen

Zur quantitativen Bestimmung der organischen Substanz diene hauptsächlich die C-Analyse.

Aus der Mikroanalyse lässt sich der Umsetzungsgrad (mÄq.-OR- oder -R-Gruppen/100g Derivat) unter Berücksichtigung eines im Ausgangssilikagel schon vorhandenen C-Gehaltes wie folgt berechnen:

$$\text{Umsetzungsgrad} = \frac{\%C_{\text{Derivat}} - \%C_{\text{Ausgangsmaterial}}}{\text{Anzahl der C-Atome von R} \times 12} \cdot 1000$$

(mÄq.-R/100g)

Da die Derivatbildung vorwiegend an der Oberfläche erfolgt, werden die Derivate oft durch die Zahl (E) der pro Flächeneinheit (100 μm^2) vorhandenen organischen Reste charakterisiert (194a, 46).

$$E = \frac{50200 \cdot C}{n \cdot S_n}$$

C = Gramm C gebunden/100g Derivat

n = Anzahl C-Atome in der organischen Gruppe

S_n = Spezifische Oberfläche des Gels in m^2/g .

224.12 Abbau von Derivaten

Die Existenz von kovalenten Bindungen zwischen dem Silikagelgerüst und den Alkyl- oder Arylresten kann am Derivat selbst nur äusserst schwer nachgewiesen werden.

In der Chemie organischer Polymere beweist man eine neu ins Molekül eingeführte Gruppe durch Abbau des Derivats zu monomeren, gut charakterisierbaren Spaltprodukten. Diese chemische Methode ist auch schon auf Phenylton angewendet worden, um das Vorhandensein von Si-Phenylbindungen nachzuweisen. Durch Abbau von Phenylmontmorillonit mit Hilfe von Salzsäure und Natronlauge konnten niedermolekulare siliziumorganische Verbindungen gewonnen werden. In diesen Spaltprodukten konnte die Existenz von Si-C₆H₅-Bindungen bewiesen werden (137, 138).

Diese Methode sollte auch auf Silikagelderivate anwendbar sein. Es sei aber erwähnt, dass nur Derivate mit Si-C-Bindungen abbaufähig sind; bei Alkoxyderivaten wird der organische Rest unter der Einwirkung von Natronlauge sofort abgespalten.

224.2 Physikalische Methoden

224.21 Benetzungstest

Vor der Derivatbildung sind die Silikagele infolge der zahlreichen Si-OH-Gruppen hydrophil. Werden diese Si-OH-Gruppen durch Veresterung durch Si-OR-Gruppen ersetzt, so verliert das Gel seine hydrophilen Eigenschaften; durch die Zunahme der organischen Reste wird das Produkt organophil (194a).

Mit Hilfe eines einfachen Tests können die Derivate auf ihre hydrophoben und organophilen Eigenschaften geprüft werden (194a, 368).

Eine kleine Menge trockenes, reines Derivat wird im Reagensglas mit wenigen ml Wasser versetzt, einige Male geschüttelt und dann stehen gelassen:

Schwimmt das Derivat nach 15 Minuten noch auf der Wasseroberfläche, so wird es als hydrophob bezeichnet.

Ist das Derivat von Wasser benetzt worden (viele unveresterte Si-OH-Gruppen), so gibt man wenig Butanol oder Benzol ins Reagensglas und schüttelt erneut: Geht nun das Derivat von der wässrigen in die organische Phase, so wird es als organophil bezeichnet.

Nach Iler (194a) muss ein organophiles Derivat mindestens 100, ein hydrophobes sogar über 200 organische Reste pro $100 \mu\text{m}^2$ aufweisen. Aber selbst in einem hydrophoben Produkt können noch freie Si-OH-Gruppen vorhanden sein.

224.22 Adsorptionsversuche

Adsorptionsversuche mit polaren Molekülen haben gezeigt, dass das spezifische Adsorptionsvermögen der Silikagele durch die Umsetzung der Si-OH-Gruppen bei der Derivatbildung zurückgeht (194a, 343, 99, 137, 342). Für die Charakterisierung organischer Silikagelderivate scheinen folgende Methoden am besten geeignet zu sein:

- Die Messung der Wasseraufnahme der Derivate im Enslinapparat (137).
- Die Methylrotadsorption nach Shapiro und Kolthoff (194a, 46).

224.23 Infrarotspektren

Es wurde auch schon versucht, organische Ton- (86) und Silikagelderivate (99) mit Hilfe der Infrarotspektroskopie zu charakterisieren. Die veröffentlichten Spektren von Silikagemethylestern (99) und Phenylmontmorillonit (86) zeigen aber deutlich, dass die Interpretation solcher Spektren schwierig ist, da die Banden für die Methyl- oder Phenylgruppen nur sehr schwach auftreten.

Auf Grund der IR-Spektren kann oft nicht eindeutig auf eine tatsächliche Derivatbildung geschlossen werden. So wird z. B. das Auftreten von CH-Dehnfrequenzbanden bei $3,42 \mu$ und $3,50 \mu$ in IR-Spektren von mit Diazomethan behandelten Silikagelen als Beweis für die Bildung des Methylesters angesehen (99). Da neben der Methylesterbildung durch Zersetzung von Diazomethan bedeutende Mengen von hochpolymerem Polymethylen gebildet werden (101, 394), können die beobachteten CH-Banden auch von adsorbiertem Polymethylen herrühren.

Aus IR-Spektren können nur sichere Schlüsse gezogen werden, wenn im Spektrum für bestimmte Atomverbände (z. B. $\equiv\text{Si-O-C}$, $\equiv\text{Si-C}$) eindeutig charakteristische Absorptionsbanden auftreten.

224.24 Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse wurde für die Charakterisierung von Phenylmontmorillonit verwendet (88, 137). Es konnten zwei exotherme Maxima (480°C ; 700°C), die auf die Zersetzung des Derivats (Bruch der Si-Phenyl-Bindung) zurückgeführt werden, festgestellt werden. Die Differentialthermoanalyse sollte auch zur Charakterisierung von organischen Silikagelderivaten nützlich sein.

3. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

31. ALLGEMEINES

Mit einer einzigen Ausnahme (vergl. Kap. 352) wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche mit dem gleichen, im Kap. 51 charakterisierten Silikagel (HI-SIL-X-303) durchgeführt.

Für die Berechnung der pro 100 g trockenes Derivat oder der pro $100\text{ m}\mu^2$ Oberfläche eingeführten organischen Gruppen wurde der im Ausgangsmaterial vorhandene C-Gehalt jeweils vom C-Gehalt des Derivats abgezogen.

32. BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTS IM SILIKAGEL

Da bei der Herstellung von organischen Silikagelderivaten die Si-OH-Gruppen als Reaktionszentren dienen, wurden diese quantitativ bestimmt, um ein Mass für den optimal erreichbaren Umsetzungsgrad zu erhalten. Gleichzeitig wurde eine analytische Methode gesucht, die eine sichere Bestimmung des gebundenen und des adsorbierten Wassers erlaubt.

321. Thermische Entwässerung

An verschiedenen Silikagelproben wurde der Gehalt an adsorbiertem Wasser durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen des Gels auf 105^o C im Vakuum ermittelt.

Der totale Wassergehalt wurde durch Glühen des Silikagels auf 1000^o C bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6 Bestimmung des H₂O-Gehaltes des Silikagels durch thermische Entwässerung

	Einwaage g	Auswaage g	Gewichts- verlust g	% H ₂ O	% H ₂ O Mittel
Totaler H ₂ O-Gehalt, durch thermische Ent- wässerung bei 1000 ^o C bestimmt	1, 251	1, 158	0, 093	7, 44	7, 60
	1, 139	1, 050	0, 089	7, 80	
Adsorbiertes H ₂ O, durch Trocknen bei 105 ^o C/11mm Hg best.	0, 754	0, 713	0, 041	5, 43	5, 40
	1, 008	0, 954	0, 054	5, 36	
Gebundenes H ₂ O (berechnet)	% H ₂ O total-% H ₂ O adsorbiert = 7, 60-5, 40 =				2, 2

322. Bestimmung des adsorbierten Wassers mit Karl-Fischer - Reagens

Lufttrockene Silikagelproben wurden in absolutem Methanol (99,99 %) aufgeschwemmt. Das adsorbierte Wasser wurde dann mit Karl-Fischer-Reagens (KFR) titriert. Die ermittelten Resultate sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7 Bestimmung des am Silikagel adsorbierten H₂O durch Titration mit Karl-Fischer-Reagens

Silikagel einwaagen g	ml MeOH zugefügt	ml KFR verbraucht	ml KFR von H ₂ O verbraucht	H ₂ O titriert g	% H ₂ O adsorbiert	% H ₂ O adsorbiert im Mittel
0,7364	100	11,50	9,50	0,0395	5,38	5,40
0,9263	100	14,07	12,07	0,0502	5,42	

100 ml absolutes Methanol verbrauchten 2,0 ml KFR;
1 ml KFR entsprach 4,16 mg H₂O.

323. Bestimmung des Wassergehaltes mit LiAlH₄

In organischen Substanzen (Säuren, Phenole, Alkohole) wird der aktive Wasserstoff (H_{akt.}) oft mit Hilfe von LiAlH₄ bestimmt (250, 259, 364, 76). Pro Äquivalent H_{akt.} setzt das LiAlH₄ ein Mol Wasserstoff frei. Der gebildete Wasserstoff wird manometrisch bestimmt.

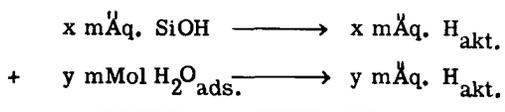
In einem geschlossenen System wird die Substanz mit LiAlH₄ reagieren gelassen. Die durch den ausgeschiedenen Wasserstoff bedingte Druckerhöhung wird mit einem Manometer gemessen. Wird die Reaktion bei 0° C durchgeführt, so kann H_{akt.} wie folgt berechnet werden (250):

$$\frac{n \text{Äq. H}_{\text{akt.}}}{g} = \frac{\Delta p \cdot V}{17'030 \cdot G}$$

Δp = gemessene Druckdifferenz (mm Hg)
 V = inneres Volumen der Apparatur (ml)
 G = Gewicht der Substanz in g

Es wurde nun versucht, diese Methode zur quantitativen Bestimmung der Si-OH-Gruppen am Silikagel zu verwenden.

- Am lufttrockenen Silikagel wurde der totale Gehalt an H_{akt} ermittelt. Dieser Wert setzt sich wie folgt zusammen:



$$x \text{ mÄq. SiOH} + y \text{ mMol H}_2\text{O}_{ads.} \longrightarrow (x+y) \text{ mÄq. } H_{akt} = H_{akt, total}$$

- Silikagel wurde durch Trocknen bei $105^\circ \text{C}/11\text{mm Hg}$ von adsorbiertem Wasser befreit; darauf wurde am trockenen Material der aktive Wasserstoff der SiOH-Gruppen ($x \text{ mÄq. } H_{akt}$) bestimmt. Aus den Werten $H_{akt, total}$ und $x \text{ mÄq. } H_{akt}$ (der SiOH-Gruppen) lässt sich dann die Menge des adsorbierten Wassers berechnen:

$$(x+y) \text{ mÄq. } H_{akt} - x \text{ mÄq. } H_{akt} = y \text{ mMol H}_2\text{O}_{ads.}$$

Die Resultate dieser Wasserbestimmung sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8 Bestimmung des H_2O -Gehaltes des Silikagels mit LiAlH_4

Material	Art des best. H_{akt} .	Einwaage g	Δp mm Hg	V ml	mÄq. $H_{akt.}/100\text{g}$	mÄq. $H_{akt.}/100\text{g}$ im Mittel	% H_2O
Silikagel lufttrocken	$H_{akt, total}$	0,075	54	125	528	520	7,20* berechnet
	$H_{akt, total}$	0,188	133	125	513		
Silikagel bei $105^\circ\text{C}/11\text{mm Hg}$ getrocknet	$H_{akt.}$ von SiOH	0,134	43	125	241	240	2,16
	$H_{akt.}$ von SiOH	0,040	13	125	238		
mMol $\text{H}_2\text{O}_{ads.}$ (berechnet pro 100g)	mÄq. $H_{akt. total}$ - mÄq. $H_{akt. (SiOH)} = \text{mMol H}_2\text{O}_{ads.}$						5,04
	580	-	240	=	280		

* Der Wert 7,2 % H₂O entspricht dem totalen H₂O-Gehalt des Silikagels; dieser wurde fogendermassen berechnet:

$$\begin{array}{r}
 240 \text{ mÄq. Si-OH-Gruppen} / 100 \text{ g} \longrightarrow 2,16 \text{ Gew.-% H}_2\text{O} \\
 + 280 \text{ mMol H}_2\text{O}_{\text{ads.}} / 100 \text{ g} \longrightarrow 5,04 \text{ Gew.-% H}_2\text{O} \\
 \hline
 \text{Totaler Wassergehalt} \longrightarrow 7,20 \text{ Gew.-% H}_2\text{O}
 \end{array}$$

Die verschiedenen zur Wasserbestimmung benützten Methoden zeigen eine gute Uebereinstimmung der Resultate (vergl. Tab. 9):

Tab. 9 Zusammenstellung der Resultate der H₂O-Gehaltbestimmungen im Silikagel

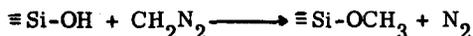
Natur des best. H ₂ O	Bestimmungs-Methode	mÄq. SiOH/100g	mMol H ₂ O/100g	Gewichts-prozent H ₂ O
Totaler Wassergehalt	LiAlH ₄	-	400	7,2
	Glühen be 1000°C	-	422	7,6
Adsorbiertes Wasser	KFR-Titration	-	300	5,4
	Trocknen 105°C/11mm Hg	-	300	5,4
Gebundenes Wasser (Si-OH-Gruppen)	LiAlH ₄	240	120	2,16
	thermische Entwässerung	244 ber.	122 ber.	2,20 ber.

Auf Grund dieser übereinstimmenden Resultate (max. Abweichung 5 %) kann geschlossen werden, dass mit Hilfe der oben angeführten Methoden sowohl das gebundene Wasser (Si-OH-Gruppen) als auch das adsorbierte Wasser in Silikagelen mit genügender Genauigkeit bestimmt werden kann.

33. SILIKAGELDERIVATE MIT Si-O-C-BINDUNG

331. Herstellung des Methylesters mit Diazomethan

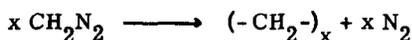
Gut getrocknetes Silikagel wurde während 54 Stunden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan reagieren gelassen.



Das Produkt wurde mit abs. Aether extrahiert und vorsichtig getrocknet. Das Derivat bildete im Gegensatz zum Ausgangssilikagel (feines Pulver) Klümpchen und fühlte sich fettig an. Es war mit Wasser benetzbar, zeigte aber organophile Eigenschaften. Eine Mikroanalyse zeigte folgendes Resultat:

$$\text{C} = 8,38\% \quad \text{OCH}_3 = 1,36\%$$

Der aus dem C-Gehalt berechnete Umsetzungsgrad beträgt 700 mÄq. OCH₃-Gruppen / 100 g Derivat. Die Methoxygruppenbestimmung ergibt, dass aber effektiv nur 43 mÄq. OCH₃-Gruppen / 100 g vorhanden sind. Der viel zu hohe C-Gehalt muss auf adsorbiertes Polymethylen zurückgeführt werden, das sich durch katalytische Zersetzung von Diazomethan bildete (394, 101) :



332. Herstellung von Estern durch direkte Reaktion des Silikagels mit Alkoholen

Eine Suspension von gut getrocknetem Silikagel in abs. Äthanol resp. Butanol wurde im Bombenrohr (V4A-Stahl) 12 Stunden auf 280° C erhitzt.



Anschliessend wurden die Derivate mit abs. Alkohol gewaschen und getrocknet.

Die Resultate der C-Bestimmung und des Benetzungstestes sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Tab. 10 Charakterisierung von Alkoxyderivaten, hergestellt durch direkte

Reaktion von Silikagel mit Alkoholen

Derivat	% C	mÄq. -OR pro 100 g	Anzahl -OR ₂ * pro 100 m ²	Benetzungstest	
				organophil	hydrophob
Äthylester	4, 13	172	680	++	++
Butylester	3, 36	70	280	++	++

* berechnet bei einer spez. Oberfläche von 150 m²/g.

Beide Derivate waren sehr stark hydrophob und organophil.

333. Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SOCl₂ und anschliessende Umsetzung mit Alkoholen

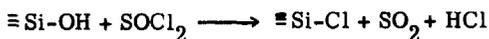
Für die Herstellung solcher Derivate gelangten zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung :

- - Das Ausgangsmaterial wurde mit flüssigen Reagenzien (Thionylchlorid, Alkohole) reagieren gelassen: "nasses Verfahren".
- - Die Bildung des Silikagelchlorids und des organischen Derivats erfolgte durch Behandlung des Silikagels mit gasförmigen Reagenzien bei hohen Temperaturen: "trockenes Verfahren".

333.1 "Nasses Verfahren"

333.11 Gewinnung des Silikagelchlorids

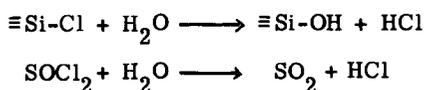
Zur Chlorierung wird das Silikagel gut getrocknet, in abs. Benzol aufgerührt und darauf das Thionylchlorid zugegeben :



Das überschüssige Reagens und das Benzol werden nach der Reaktion abdestilliert, und das Silikagelchlorid wird anschliessend sorgfältig getrocknet.

Bei der Herstellung des Chlorids muss peinlichst darauf geachtet werden, dass nie Feuchtigkeit in das Reaktionsgefäß gelangt, da das Silikagelchlorid äusserst leicht hydrolysiert. Das getrocknete Chlorid wurde deshalb nicht isoliert, sondern sofort zu Derivaten weiterverarbeitet.

In separaten Chlorierungsversuchen wurde der Chlorgehalt des Silikagels durch Hydrolyse und Titration der entstandenen Salzsäure bestimmt. Da bei der Hydrolyse des Chlorids eventuell noch adsorbiertes Thionylchlorid auch zersetzt wird, wurde auch auf eventuell vorhandene schweflige Säure jodometrisch geprüft:



Die Resultate dieser Chloridbestimmungen sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tab. 11 Charakterisierung von Alkoxyderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagelchlorid mit Alkoholen

Silikagelchlorid g	HCl mÄq.	H ₂ SO ₃ mÄq.	Chlor mÄq./100g Silikagel- chlorid
1,33	0,80	0,00	60
1,49	0,83	0,00	55
1,27	0,91	0,00	72
1,74	1,28	0,00	73

Die einzelnen Werte für den Chlorgehalt streuen stark. Dies rührt wohl daher, dass beim Umschütten des Chlorids in das Wägegglas bereits geringe Mengen des Chlorids hydrolysiert werden. Schweflige Säure konnte im Hydrolysat nie nachgewiesen werden; es darf deshalb angenommen werden,

dass die getrockneten Silikagelchloride frei von absorbiertem Thionylchlorid waren.

Da mit LiAlH_4 ein Gehalt an SiOH-Gruppen von $240 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q}/100 \text{ g}$ bestimmt wurde, bei der Chlorierung aber nur $60\text{-}70 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q}$. Chlorgehalt gefunden wurde, scheint es, dass nur ca. $25\text{-}30\%$ aller Si-OH-Gruppen mit Thionylchlorid reagieren können.

333.12 Herstellung der Ester

Das getrocknete Silikagelchlorid wird direkt mit dem entsprechenden abs. Alkohol und etwas abs. Pyridin als Säureakzeptor bei 80°C behandelt:



Nach beendigter Reaktion wird das Derivat abzentrifugiert, mehrmals mit abs. Methanol und Äther gewaschen und extrahiert und zum Schluss vorsichtig (unter Feuchtigkeitsausschluss) getrocknet.

Die nach dieser Methode hergestellten Derivate sind in Tab. 12 aufgeführt.

Mit Ausnahme des Methylesters zeigen alle Derivate, die mit normalen Alkoholen hergestellt wurden, einen Gehalt an -OR-Gruppen von $30\text{-}50 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q}/100\text{g}$. Da der Chloridgehalt des Ausgangsmaterials zwischen 50 bis $70 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q. Cl}/100\text{g}$ betrug, haben nicht alle $\equiv \text{Si-Cl}$ -Gruppen reagiert, oder ein Teil der Estergruppen wurden hydrolysiert.

Der ungewöhnlich hohe Veresterungsgrad des Methylesters kann kaum durch alleinige Reaktion des Methanols mit dem Silikagelchlorid entstanden sein. Entweder hat das Methanol auch noch direkt mit Si-OH-Gruppen reagiert, oder es wurden Methylestergruppen durch Spaltung von Si-O-Si-Bindungen gebildet (79, 368):



Mit Isoalkoholen konnte nur ein sehr geringer Veresterungsgrad ($5\text{-}20 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q. -OR-Gruppen}/100 \text{ g}$) erreicht werden.

Alle Derivate mit Ausnahme des tert. Butyl- und iso-Propylesters waren organophil. Dagegen waren nur diejenigen Derivate hydrophob, die mit n-Alkoholen mit mehr als 5 C-Atomen hergestellt worden waren.

Tab. 12 Charakterisierung von Alkoxyderivaten, hergestellt durch Reaktion
von Silikagelchlorid mit Alkoholen nach dem "nassen Verfahren"

Alkohol	% C	mÄq. -OR-Gruppen /100 g	Anzahl -OR-Gruppen /100 μm^2	Benetzungstest organo- phil	hydro- phob
Methanol	1,24	74	296	+	- -
Methanol	1,61	105	420	++	- -
Äthanol	1,27	38	152	++	- -
Äthanol	1,29	40	160	++	- -
n-Propanol	1,83	42	168	++	- -
n-Butanol	2,35	42	167	++	(+)
n-Pentanol	2,38	34	136	++	++
n-Hexanol	3,79	47	180	++	++
n-Oktanol	3,22	30	120	++	++
Benzylalkohol	3,04	32	128	++	++
Benzylalkohol	3,34	36	144	++	++
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	4,93	48	192	++	++
Isopropanol	0,94	16	64	(+)	- -
Isobutanol	1,32	20	80	+	- -
tert. Butanol	0,61	5-6	20	- -	- -

333.2 "Trockenes Verfahren"

Da die Derivatbildung nach dem "nassen Verfahren" zeitraubend und umständlich ist, wurde eine Methode entwickelt, nach der die Derivate in kürzerer Zeit (ca. 60 Min.) hergestellt werden können.

In einem von aussen beheizbaren Reaktionsturm wird das lufttrockene Silikagel erhitzt (z. B. auf 200°C). Durch das Reaktionsgefäss wird von unten ein Trägergasstrom (Stickstoff) gedrückt, der das Silikagel aufwirbelt (Wirbelschicht).

Zuerst wird nun durch das Trägergas das am Silikagel adsorbierte Wasser entfernt, dann wird der Gasstrom mit Thionylchloriddampf beladen, worauf sich sofort das Silikagelchlorid bildet. Nach einer kurzen Spülperiode (zur Entfernung von SOCl_2 , SO_2 und HCl) mit reinem Stickstoff wird der Gasstrom mit Alkoholdampf beladen, wobei dieser sofort mit dem Silikagelchlorid unter Bildung des Alkoxyderivats reagiert. Das Derivat kann nach Abkühlen der Apparatur ohne weitere Behandlung im trockenen Zustand gewonnen werden.

Diese Methode ermöglicht es, das beim "nassen Verfahren" notwendige Abdestillieren des Thionylchlorids, die Trocknung des Chlorids und das Reinigen des Derivats zu umgehen.

333. 21 Gewinnung des Silikagelchlorids

Zum Vergleich mit der Chlorbildung nach dem "nassen Verfahren" wurden separate Chlorierungsversuche mit gasförmigem Thionylchlorid durchgeführt. Das Silikagel wurde bei verschiedenen Temperaturen mit gasförmigem SOCl_2 reagieren gelassen. Anschliessend wurde das Chlorid noch geraume Zeit im Stickstoffstrom belassen, um das überschüssige SOCl_2 sowie die gebildeten SO_2 - und HCl -Dämpfe zu entfernen. Zuletzt wurde das Chlorid hydrolysiert und im Hydrolysat die gebildeten Säuren (HCl und ev. H_2SO_3) mit Natronlauge, die schweflige Säure jodometrisch und die Chloridionen mit Silbernitrat titriert.

Die Untersuchung der gebildeten Chloride hat gezeigt, dass die Chlorierung bei 200°C erfolgen muss, wenn man von Schwefeldioxyd resp. Thionylchlorid freie Chloride erhalten will. Die Chlorierung wurde deshalb für die Derivatgewinnung immer bei 200°C durchgeführt. Die Resultate einiger Versuche sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Aus der Analysenbestimmung kann geschlossen werden, dass die bei 200°C chlorierten Silikagele praktisch kein Schwefeldioxyd resp. Thionylchlorid mehr enthalten.

Trotzdem in zwei Fällen unerklärlicherweise die Ergebnisse der Säurebestimmung mit den entsprechenden Chloridgehalten nicht übereinstimmen, darf angenommen werden, dass die Chloride pro 100g 70-80 mÄq. kovalent an Silizium gebundenes Chlor enthalten haben. Die Chloridgehalte können auf keinen Fall von adsorbierter Salzsäure herrühren, da Silikagel bei 200°C keine Salzsäure mehr adsorbieren kann (313).

Der Chloridgehalt von 70-80 mÄq./100 g liegt etwas höher als bei den nach dem "nassen Verfahren" hergestellten Chloriden (50 - 70 mÄq./100 g).

Tab. 13 Chlorgehalt einiger nach dem "trockenen Verfahren" bei 200° C hergestellten Silikagelchloride

Chlorierungs- Zeit Min.	Spülzeit Min.	hydrolysiert mit	NaOH mÄq. /100g	SO ₂ mÄq. /100g	Cl ₂ mÄq. /100g
15	15	H ₂ O; 65° C	95	0,5	75
15	15	H ₂ O; 65° C	86	0,5	68
20	20	H ₂ O; 90° C	78	0,0	78

Die Chloridbestimmungen wurden von Herrn Dr. U. Schobinger ausgeführt; für seine Mithilfe danke ich bestens.

333.22 Herstellung der Ester

Nach beendigter Silikagelchloridbildung wurde der Stickstoffstrom mit Alkoholdämpfen beladen; dieses Gemisch wurde dann während 15-20 Minuten bei 200° C mit dem Chlorid reagieren gelassen. Anschliessend wurde das Produkt im Stickstoffstrom von allfällig adsorbiertem Alkohol befreit. Die Resultate der einzelnen Versuche sind in Tab. 14 aufgeführt.

Alle über das Silikagelchlorid hergestellten Derivate waren organophil und hydrophob. Ein Vergleich mit den entsprechenden, nach dem "nassen Verfahren" hergestellten Derivaten zeigt, dass beide Methoden ungefähr gleichwertig sind.

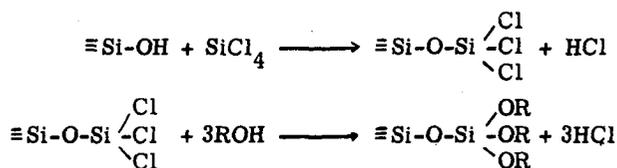
Tab. 14 Charakterisierung von Alkoxyderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagelchlorid mit Alkoholen nach dem "trockenen Verfahren"

Chlorierungs-Zeit Min.	Verwendeter Alkohol	Reaktions-Zeit Min.	Analyse % C	mÄq. -OR/ 100g	Anzahl -OR/ 100 m μ ²	Benetzungstest	
						organo- phil	hydro- phob
--	n-Butanol	15	1,76	32	130	+	-
20	n-Butanol	15	2,35	45* (42)	180	+	+
15	n-Pentanol	15	2,38	36* (33)	146	+	++
15	n-Hexanol	15	3,65	48* (46)	192	+	++
15	n-Oktanol	20	3,82	38* (30)	152	+	++

* Die in Klammer angegebenen Zahlen beziehen sich auf die nach dem "nassen Verfahren" erzielten Substitutionsgrade (vergl. Kap. 333.12).

334. Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SiCl₄ und anschliessender Umsetzung mit Alkoholen

Um stärker substituierte Silikagelderivate herzustellen, als es nach den in Kap. 333.1 und 333.2 beschriebenen Methoden möglich ist, wurde Silikagel mit Siliziumtetrachlorid und anschliessend mit Alkoholen umgesetzt:



Falls das Siliziumtetrachlorid mit Si-OH-Gruppen reagiert, sollte ein stark chlorhaltiges Chlorsiloxyderivat des Silikagels entstehen, das durch nachfolgende Alkohololyse in das entsprechende Alkoxyloxyderivat übergeführt werden kann.

Die Gewinnung der Alkoxyloxyderivate des Silikagels erfolgt analog den oben beschriebenen Methoden zur Herstellung von Silikagelestern (vergl. Kap. 333.1 und 333.2), wobei statt Thionylchlorid Siliziumtetrachlorid verwendet wurde.

Die hergestellten Derivate sind in Tab. 15 aufgeführt.

Alle nach dem "nassen Verfahren" hergestellten Derivate wiesen einen höheren Substitutionsgrad auf, als die entsprechenden mit Hilfe von Thionylchlorid gewonnenen Produkte. Nach dem "trockenen Verfahren" scheint die Reaktion mit SiCl_4 eher schlechter zu verlaufen. Wahrscheinlich kann der Alkohol mit dem Chlorid nur in Gegenwart eines Säureakzeptors (Pyridin) genügend reagieren. Ein ohne Pyridin hergestelltes Derivat Nr. 5 wies einen Substitutionsgrad von nur 14 mÄq./100g auf, gegenüber 58 mÄq./100g beim entsprechenden mit Pyridin behandelten Derivat Nr. 4. Diese Annahme wird noch durch die Beobachtung gestützt, dass ohne Pyridin hergestellte Derivate (gleichgültig ob "nass" oder "trocken" gewonnen) im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zum Teil noch Salzsäure (Hydrolyse von Si-Cl-Gruppen) entwickeln.

Im Gegensatz zu den mit SOCl_2 nass hergestellten, noch hydrophilen Vergleichsderivaten, waren alle mit SiCl_4 gewonnenen Derivate (ohne Nr. 5) hydrophob. Sogar das Methoxy- und das Äthoxyderivat zeigten dieses Verhalten, allerdings nur für kurze Zeit, da bei diesen Verbindungen die Si-O-C-Bindung sehr leicht gespalten wird.

Diese Zunahme im hydrophoben Verhalten kann einerseits durch den grösseren Umsetzungsgrad, andererseits durch eine andere Verteilung der Alkoxygruppen an der Oberfläche des Derivats bedingt sein.

Um die Abhängigkeit des erzielten Substitutionsgrades von der zur "Chlorierung" verwendeten Menge SiCl_4 festzustellen, wurde Silikagel in Benzol mit steigenden Mengen SiCl_4 behandelt und anschliessend mit Butanol und Pyridin reagieren gelassen.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Tab. 15 Charakterisierung von Alkoxyderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagel mit SiCl_4 und anschliessender Umsetzung mit Alkoholen

Nr.	Verwendeter Alkohol	Chlorierungs-Verfahren	C-Gehalt % C	mÄq. -OR-Gruppen /100 g	Anzahl-OR-Gruppen /100mm ² urspr. Oberfläche	Benetzungstest	
						organophil	hydrophob
1	Methanol	nass	1,86	113 (75-100)	453	++	+ (kurze Zeit)
2	Äthanol	nass	5,15	194 (40)	776	++	+ (kurze Zeit)
3	Propanol	nass	2,63	59 (42)	236	++	+
4	Butanol	nass	3,30	58 (42)	232	++	++
5	Butanol (ohne Pyridin)	nass	1,15	14	55	+	-
6	Isopropanol	nass	2,85	65 (16)	260	++	++
7	Butanol	trocken	1,76	32 (42)	128	+	+
8	n-Pentanol	trocken	2,33	33 (36)	132	+	++

* In Klammern gesetzte Zahlen: entsprechende Substitutionsgrade mit Thionylchlorid.

Der Umsetzungsgrad nahm mit steigender SiCl_4 -Konzentration von 46 mÄq. Butoxygruppen/100 g (Nr. 1) auf 73 mÄq./100g (Nr. 8) zu. Eine weitere Konzentrationserhöhung an SiCl_4 (Nr. 9) hatte keine Auswirkung mehr.

Sämtliche Derivate waren hydrophob und stark organophil. Mit steigendem Substitutionsgrad nahm die Stabilität der Derivate gegen Hydrolyse durch Wasser zu; so verlor das Produkt Nr. 1 im Kontakt mit Wasser seine hydrophoben Eigenschaften nach einer Stunde, dagegen war das am stärksten substituierte Derivat Nr. 8 während mehreren Tagen stabil (vergl. Kap. 362. 22).

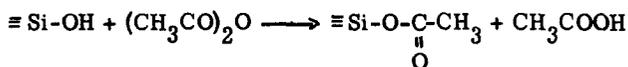
Tab. 16 Charakterisierung von Butoxyderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagel mit steigenden Mengen von SiCl_4 und anschließende Umsetzung mit Butanol

Nr.	SiCl_4 in ml /5g Silikagel	C-Gehalt %	mÄq. Butoxy- Gruppen /100 g	Anzahl Butoxy- Gruppen /100 μm^2	Benetzungstest	
					organo- phil	hydro- phob
1	0,5	2,21	46	186	++	+
2	1,0	2,26	47	189	++	+
3	1,5	2,77	58	232	++	++
4	2,5	2,09	44	776	++	+
5	5,0	2,37	49	198	++	+
6	7,5	3,31	67	268	++	+++
7	10	3,11	65	260	++	+++
8	20	3,45	73	290	++	+++
9	80 SiCl_4 (ohne Benzol)	3,35	70	280	++	+++

335. Herstellung von Acylderivaten

335.1 Azetylderivat

Silikagel wurde in Formamid mit einem Gemisch von Azetanhydrid und Pyridin (Säureakzeptor) reagieren gelassen.



Das Derivat wurde abzentrifugiert und mit abs. Äthanol, Äther und Benzol gewaschen und anschliessend erschöpfend mit Benzol extrahiert. Der Gehalt an Azetylgruppen wurde durch Mikroanalysen und nach Freudenberg und Harder (117) bestimmt.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Die Azetylgruppenbestimmung durch Mikroanalyse und als Essigsäuremethylester zeigten gut übereinstimmende Resultate. Die Azetylderivate wiesen einen Gehalt von 30 - 40 mÄq. Azetylgruppen/100g auf. In einem Blindversuch (Nr. 2) wurde Silikagel mit 1-n Essigsäure geschüttelt (120 Minuten), dann getrocknet und nach beiden Methoden die Azetylgruppenbestimmung durchgeführt. Es konnte keine adsorbierte Essigsäure festgestellt werden; die in den Derivaten bestimmte Essigsäure kann deshalb nicht adsorbiert sein.

Auffallenderweise waren die Derivate bei einem Substitutionsgrad von 116 - 170 Azetylgruppen/100 μm^2 nur schwach organophil und überhaupt nicht hydrophob.

Tab. 17 Charakterisierung von Azetylderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagel mit Azetanhydrid

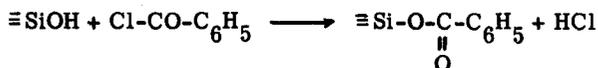
Nr.	Bemerkungen	C-Ge- halt %	Mikroanalyse		Freudenberg - Harder	Benetzungstest	
			mÄq. -Az. Gruppen /100 g	Anzahl Az. Gr. / Gruppen /100m μ^2	mÄq. Az. Gruppen /100 g	organo- phil	hydro- phob
1	Ausgangs- Material	1,15	-	-	-	-	-
2	Ausgangs- Material mit ads. CH ₃ COOH	1,15	-	-	-	-	-
3	Azetyl- derivat	2,11	39	156	42	schwach	-
4	Azetyl- derivat	2,19	43	170	44	schwach	-
5	Azetyl- derivat	1,87	29	116	30	schwach	-
6	Azetyl- derivat	1,88	29	116	29	schwach	-

Bei den Derivaten Nr. 3 bis Nr. 6 handelt es sich um Wiederholungen von Versuchen unter gleichen Bedingungen.

Die Azetyl-derivate wurden von Herrn Dr. K. Hutschneker hergestellt und analysiert; für seine Mithilfe danke ich bestens.

335.2 Benzoylderivate

Das Silikagel wurde in Dioxan bei erhöhter Temperatur mit einem Gemisch von Benzoylchlorid und Pyridin reagieren gelassen.



Das Derivat wurde abzentrifugiert, mit abs. Dioxan und Benzol gewaschen und anschliessend getrocknet und analysiert (vergl. Tab. 18).

Tab. 18 Charakterisierung von Benzoylderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagel mit Benzoylchlorid

Nr.	Analyse % C	mÄq. C ₆ H ₅ CO-Reste in 100 g	Anzahl C ₆ H ₅ CO-Reste pro 100 m ²	Benetzungstest	
				organophil	hydrophob
1	2,01	10	40	schwach	-
2	1,95	9	35	-	-
3	1,83	7,5	30	-	-

Die Benzoylderivate wurden von Herrn Dr. K. Hutschneker hergestellt; für seine Mithilfe danke ich bestens

Das Benzoylchlorid reagiert schlecht mit den Si-OH-Gruppen; deshalb wurden keine weiteren Benzoylderivate hergestellt und charakterisiert.

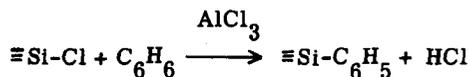
Die in Kap. 33 besprochenen Derivate mit Si-O-C-Bindungen sind mehr oder weniger leicht hydrolysierbar. Die organischen Reste konnten wohl quantitativ bestimmt werden, aber an den Derivaten selbst liessen sich keine weiteren Reaktionen (Substitution des organischen Restes) durchführen, ohne dass das Derivat zerstört wurde.

Da die Si-C-Bindung gegenüber Wasser, ja selbst gegenüber Basen und Säuren recht stabil ist, wurden Derivate des Silikagels mit solchen Bindungen hergestellt. An diesen Derivaten konnte auch bewiesen werden, dass wirklich kovalente Si-C-Bindungen vorliegen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Derivaten mit Si-C-Bindungen diente in allen Fällen das Silikagelchlorid.

341. Herstellung des Phenylderivats nach der Methode von Friedel - Crafts

Silikagelchlorid wurde direkt nach der Herstellung im gleichen Reaktionsgefäss weiterverarbeitet, ohne dass es mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kam. Das Chlorid wurde mit Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid reagieren gelassen:



Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet, das Phenylderivat isoliert, gereinigt und analysiert (Tab. 19).

In einem Blindversuch mit benzolgetränktem Silikagel zeigte das Silikagel nach dem Trocknen bei 40° C/11 mm Hg kein adsorbiertes Benzol mehr. Die bei den Derivaten beobachtete Zunahme des C-Gehaltes muss deshalb von kovalent gebundenen Phenylgruppen herrühren.

Da beim Phenylmontmorillonit die Phenylreste mit Hilfe von Chlorsulfonsäure beinahe quantitativ sulfoniert werden konnten (137), wurde das Phenylsilikagel Nr. 1 in analoger Weise mit Chlorsulfonsäure behandelt:



Tab. 19 Charakterisierung von Phenylderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagelchlorid mit Benzol in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3

Nr.	C-Gehalt %	mÄq. C_6H_5 -Gruppen /100 g	Anzahl C_6H_5 -Gruppen /100 μm^2	Benetzungstest	
				organophil	hydrophob
1	2,89	26	105	+	-
2	2,47	20	82	+	-

Im Reaktionsprodukt wurde dann Kohlenstoff und Schwefel bestimmt. Die Mikroanalyse zeigte folgende Zusammensetzung:

$$\text{C} = 0,21\% \quad ; \quad \text{S} = 0,08\%$$

Im Gegensatz zum Phenylmontmorillonit (137) hat in diesem Fall die Chlorsulfonsäure das organische Derivat zerstört. Wahrscheinlich ist durch die Wirkung der starken Säure die Si-Phenylbindung gelöst worden (vergl. Kap. 222. 2). Dieser Abbau von Phenylgruppen lässt vermuten, dass bei der Herstellung des Phenylderivats nach der Methode von Friedel-Crafts ursprünglich ein höherer Umsetzungsgrad erzielt worden ist. Durch die Salzsäure, die bei der Zerstörung des überschüssigen AlCl_3 freigesetzt wird, findet möglicherweise eine partielle Zerstörung des Derivats statt. Auf jeden Fall scheint die Si-Phenyl-Bindung an Phenylmontmorillonit bedeutend stabiler zu sein als beim Phenylsilikagel.

342. Herstellung des Butylderivats mit Hilfe von Butylmagnesiumbromid

Silikagelchlorid wurde mit abs. Äther aufgerührt, zu dieser Suspension wurde eine Lösung von Butylmagnesiumbromid langsam zugetropft.



Es konnte eine stark exotherme Reaktion beobachtet werden. Anschliessend

wurde das überschüssige Grignardreagens durch Zugabe von 1-n.Essigsäure zerstört, das Derivat gereinigt und getrocknet.

Es wurden verschiedene Derivate hergestellt, die meisten waren aber weder organophil noch hydrophob. Das beste Produkt, das gut organophil war, wurde näher untersucht. Es wies einen C-Gehalt von 2,0 % auf, was - unter Berücksichtigung eines C-Gehaltes von 0,39 % des Ausgangsmaterials - einem Butylgruppengehalt von $37 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q.}/100\text{g}$ resp. $150 \text{ Butylgruppen}/100 \text{ m}\mu^2$ entspricht.

Versuche, Phenylderivate mit Phenylmagnesiumbromid herzustellen, hatten keinen Erfolg.

343. Herstellung des Butyl- und Phenylderivats mit Hilfe von Butyl- und Phenyllithium

Da Lithiumalkyle und -aryle sehr leicht mit Halogensiliziumverbindungen unter Bildung von Alkyl- und Arylsilanen reagieren, wurde diese Reaktion auch auf das Silikagelchlorid übertragen:



In ⁿÄther suspendiertes Silikagelchlorid wurde portionenweise mit einer ätherischen Lösung der lithiumorganischen Verbindung (Butyl- und Phenyllithium) versetzt. Nach Abklingen der heftigen, stark exothermen Reaktion wurde das überschüssige Reagens zersetzt. Das Derivat wurde gereinigt, getrocknet und analysiert (vergl. Tab. 20).

Die Butylderivate mit $47\text{-}59 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q.}$ Butylgruppen/100g waren hydrophob und sehr stark organophil.

Die Phenylsilikagele mit $30\text{-}40 \text{ m}\ddot{\text{A}}\text{q.}$ Phenylgruppen/100g waren wohl organophil, aber nicht hydrophob. Nur die Derivate Nr. 4 und Nr. 5, die, wie sich später (vergl. Kap. 361.2) herausstellte, noch adsorbierte organische Stoffe enthielten, waren mit Wasser schlecht benetzbar.

Die Phenylderivate wurden, um die Existenz von Si-Phenylbindungen am Derivat zu beweisen, mit Natron- resp. Kalilauge abgebaut. Aus dem Abbauprodukt konnten organische Siliziumverbindungen isoliert werden, die eindeutig als Phenylsiloxane identifiziert werden konnten (vergl. Kap. 361.2).

Tab. 20 Charakterisierung von Butyl- und Phenylderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagelchlorid mit Butyl- und Phenyllithium

Nr.	Derivat	C-Gehalt %	mÄq. R-Gruppen /100 g	Anzahl R-Gruppen ₂ /100 m μ ²	Benetzungstest	
					organophil	hydrophob
1	Butyl	2,85	59	238	++	+
2	Butyl	2,25	47	188	++	+
3	Butyl	2,45	51	205	++	+
4	Phenyl	4,21	*	*	++*	++*
5	Phenyl	3,47	*	*	++*	++*
6	Phenyl	2,42	33	132	++	-
7	Phenyl	2,30	32	128	++	-
8	Phenyl	2,18	30	120	++	-
9	Phenyl	2,88	40	160	++	-
10	Phenyl	2,34	32	128	++	-
11	Phenyl	2,40	33	132	++	-

* Derivate Nr. 4 und Nr. 5 enthielten noch adsorbierte organische Substanz, es konnten daher keine Umsetzungsgrade berechnet werden.

344. Herstellung des Trimethyl- und Triphenylsiloxyderivats

344.1 Mit Trimethyl- und Triphenylchlorsilan

Gut getrocknetes Silikagel wurde mit einer Lösung des entsprechenden Chlorsilans in Benzol reagieren gelassen; zur Aufnahme der gebildeten Salzsäure wurde während der Reaktion ein Strom von trockenem Ammoniak durch das Reaktionsgemisch geschickt:



Da das Ammoniumchlorid in Benzol unlöslich war, enthielten die Derivate beträchtliche Mengen von NH_4Cl . Dieses konnte vor allem beim stark hydrophoben Trimethylsiloxyderivat nur durch langwieriges Auswaschen mit Wasser: Methanol = 1:2 entfernt werden. Nach dem Auswaschen wurden die Derivate mit Benzol extrahiert, getrocknet und analysiert (vergl. Tab. 21).

Tab. 21 Charakterisierung von Trimethyl- und Triphenylsiloxyderivaten, hergestellt durch Reaktion von Silikagel mit Trimethyl- und Triphenylchlorsilan

Nr.	Silyl-derivat	C-Gehalt %	mÄq. -SiR ₃ /100 g	Anzahl-SiR ₃ /100 μm ²	Benetzungstest	
					organophil	hydrophob
1	Phenyl	4,44	19	76 (228*)	++	-
2	Phenyl	3,98	13	52 (156*)	+	-
3	Methyl	1,62	36	144 (432*)	++	+++

* Diese Werte geben die Zahl der pro 100 μm² eingeführten einzelnen Phenyl- resp. Methylgruppen an.

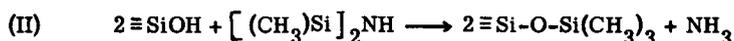
Mit Triphenylchlorsilan wurde nur ein bescheidener Umsatz erzielt (13-19 mÄq. $(C_6H_5)_3Si$ -Gruppen/100g); Triphenylsiliziumverbindungen reagieren wohl infolge sterischer Hinderung durch die drei Phenylgruppen schlechter als die entsprechenden Trimethylverbindungen (318, 304, 317).

Das Trimethylsilyloxylderivat (36 mÄq. $(CH_3)_3Si$ -/100g) war entsprechend seinem hohen Gehalt an CH_3 -Gruppen ($432/100 \mu^2$) extrem hydrophob.

344.2 Mit Hexamethyl-disilazin

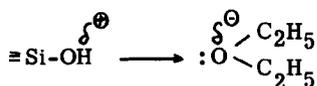
Um die unerwünschte Verunreinigung der Derivate durch Ammoniumchlorid beim Umsatz des Silikagels mit Chlorsilanen in Gegenwart von Ammoniak zu umgehen, wurden statt Trimethylchlorsilan Hexamethyl-disilazin verwendet.

Die Disilazine reagieren mit Silikagel unter Bildung der entsprechenden Alkyl- resp. Arylsilyloxyderivate (vergl. Tab. 5; Kap. 223. 2). Da Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Ammoniak sehr leicht in das Hexamethyl-disilazin übergeht (325), lag die Vermutung nahe, dass bei der in Kap. 351 angegebenen Reaktion das Trimethylchlorsilan primär gar nicht mit den Si-OH-Gruppen des Silikagels reagiert, sondern zuerst Hexamethyl-disilazin (I) gebildet wird, das dann sekundär (II) mit dem Silikagel reagiert:



Zwei verschiedene Silikagele (Standardsilikagel HI-SIL-X-303 und Santocel ARD der Monsanto Chem. Corp.) wurden deshalb mit reinem Hexamethyl-disilazin in Äther oder Benzol reagieren gelassen. Die Derivate wurden nach beendeter Reaktion abzentrifugiert, mit Äther extrahiert, getrocknet und analysiert (vergl. Tab. 22 und 23).

In allen drei Versuchen wurden sehr stark hydrophobe Derivate erhalten; es ist aber auffallend, dass die Reaktion in Äther viel schlechter vor sich geht als in Benzol. Wahrscheinlich assoziieren die schwach sauren Si-OH-Gruppen mit dem Äther durch Wasserstoffbrückenbindung und werden somit an einer Reaktion mit Hexamethyl-disilazin gehindert:



Tab. 22 Charakterisierung von Trimethylsiloxyderivaten, hergestellt durch

Reaktion von Silikagel mit Hexamethyldisilazin

Nr.	Silikagel	Lösungs- mittel	C- Ge- halt %	mÄq. (CH ₃) ₃ Si- /100 g	Anzahl (CH ₃) ₃ Si- /100 mμ ²	Benetzungstest	
						organo- phil	hydro- phob
1	HI-SIL-X-303	Äther	0,99	27	108 (324*)	++	+++
2	HI-SIL-X-303	Benzol	1,95	54	216 (648*)	++	+++
3	Santocel	Benzol	3,60	72	-	++	+++

* Diese Werte geben die Anzahl der pro 100 mμ² eingeführten CH₃-Gruppen an. Für Santocel-ARD konnte dieser Wert nicht berechnet werden, da die genaue spezifische Oberfläche von Santocel-ARD unbekannt war.

Es wurde auch versucht, Trimethylsiloxyderivate von Santocel-ARD mit verschiedenem Substitutionsgrad zu erhalten. Dazu wurden gleiche Mengen von Santocel-ARD mit verschiedenen Mengen Hexamethyldisilazin reagieren gelassen und dann die Derivate analysiert (vergl. Tab. 23).

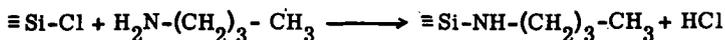
Die Resultate zeigen, dass durch Variation der Konzentration an Hexamethyldisilazin leicht Derivate mit verschiedenem Substitutionsgrad erhalten werden können. Es ist aber zu beachten, dass die Zahl der eingeführten Trimethylsilylgruppen/100g unter den gewählten Verhältnissen erst merklich abnimmt, wenn das Gewichtsverhältnis Silikagel : Reagens grösser als 10 : 1 wird.

Tab. 23 Charakterisierung von Trimethylsiloxyderivaten, hergestellt durch
Reaktion von Santocel-ARD mit verschiedenen Mengen von Hexa-
methylidisilazin

Nr.	Santocel in g	g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ in 70 ml Benzol	C- Gehalt %	mÄq. $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ /100g	Benetzungstest	
					organophil	hydrophob
1	5	3	2,80	68	++	++++
2	5	1	2,92	71	++	++++
3	5	1	2,78	67	++	++++
4	5	0,5	2,64	63	++	++++
5	5	0,3	1,66	36	++	++
6	5	0,1	1,34	28	++	++

35. SILIKAGELDERIVATE MIT Si-N-C-BINDUNGEN

Silikagelchlorid wurde mit einer Lösung von n-Butyl- und n-Dibutylamin in Benzol reagieren gelassen:



Die erhaltenen Derivate wurden mit absolutem Benzol und Äther extrahiert vorsichtig getrocknet und analysiert. Beide Derivate enthielten nur 9 mÄq. Butylaminogruppen/100g und waren nur ganz schwach organophil.

Der bei diesen Derivaten erreichte Substitutionsgrad ist so gering, dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob tatsächlich ein Derivat gebildet worden ist. Es wurden deshalb keine weiteren Versuche unternommen.

36. CHARAKTERISIERUNG DER DERIVATE

361. Chemische Methoden

361.1 Mikroanalysen

Die Resultate der C-Bestimmungen der einzelnen Derivate und die daraus berechneten Substitutionsgrade in mÄq. organische Reste/100g, resp. die Anzahl der pro $100 \text{ m}\mu^2$ Oberfläche eingeführten organischen Gruppen sind schon in den Kap. 33 bis 35 angeführt worden.

361.2 Abbau von Derivaten

361.21 Allgemeines

Der chemische Abbau von organischen Silikagelderivaten sollte es ermöglichen, niedermolekulare, gut charakterisierbare organische Siliziumverbindungen zu fassen.

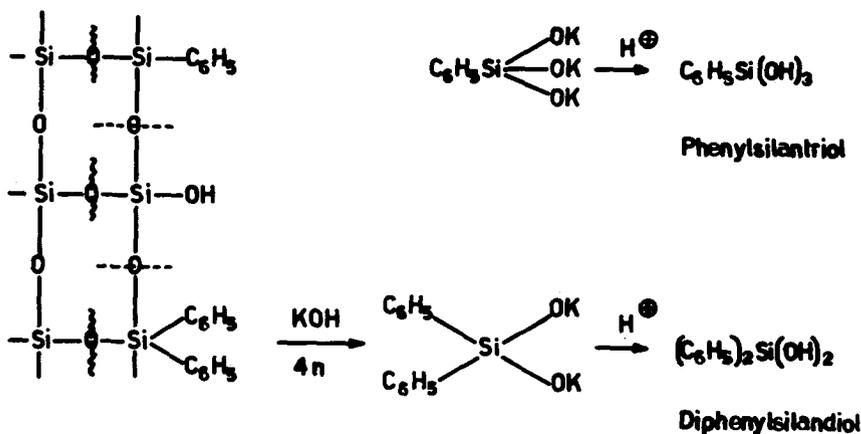
Entsprechend dem Aufbau dieser Derivate - hauptsächlich Si-Atome, die von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind, und einzelne Si-Atome, die eine oder eventuell mehr organische Gruppen tragen (vergl. Fig. 12) - sollten Mittel gefunden werden, die es ermöglichen, die Si-O-Si-Bindungen zu spalten, ohne dass die organischen Reste abgespalten werden. Dieser Forderung entsprechen aber nur die Derivate mit Si-C-Bindungen, da die Si-O-C-Bindungen sehr leicht hydrolysierbar sind (vergl. Kap. 222. 1).

Als Reagenzien zur Spaltung von Si-O-Si-Bindungen kommen vor allem Flusssäure und Natron- oder Kalilauge in Frage. Ein Abbau mit Flusssäure wurde nicht durchgeführt, weil bei einem Abbauersuch von Phenylmontmorillonit mit Flusssäure grosse verfahrenstechnische Schwierigkeiten aufgetreten sind (137).

Die Abbauersuche wurden deshalb mit Natronlauge durchgeführt; dieser Weg schien besonders erfolgversprechend, da ein ähnlicher Abbau an Phenylmontmorillonit erfolgreich durchgeführt worden ist (137). Für die Abbauersuche wurde das Phenylsilikagel verwendet, weil die Si-Phenylbindung nicht einmal durch 10 bis 20-n. Natronlauge in der Wärme angegriffen wird (131, vergl. auch 137). Dazu sind die beim Abbau zu erwartenden Spaltprodukte

(Phenylsilanole und deren Oligomere) in der Literatur schon eingehend untersucht und charakterisiert worden. In Fig.12 ist der Abbau eines Phenylsilikagels schematisch dargestellt :

Fig. 12 Schematische Darstellung des alkalischen Abbaus von Phenylsilikagel



Durch den alkalischen Abbau sollten erwartungsgemäss neben Wasserglas auch Phenylsilantriol und eventuell Diphenylsilandioliol resp. deren Natriumsalze gebildet werden. Es ist aber kaum anzunehmen, dass diese Phenylsilanole in monomerer Form anfallen, da sie sehr leicht kondensieren. Die Kondensationsprodukte des Phenylsilantriols sind aber mindestens zum Teil nur oligomer und daher in verschiedenen Lösungsmitteln löslich (10, 21, 386). Das Diphenylsilandioliol und seine Oligomeren, vorwiegend Hexaphenylzyklotrisiloxan und Oktaphenylzyklotetrasiloxan, sind ebenfalls eingehend untersucht und charakterisiert worden (59, 188, 427, 314, 280, 373, 246, 359, 132, 428).

361.22 Alkalischer Abbau von Phenylderivaten

Es wurden insgesamt vier Abbauprobungen durchgeführt (Nr. 1-4). In den Versuchen Nr. 1 und Nr. 2 wurden ungereinigte Phenylderivate abgebaut; für die Versuche Nr. 3 und Nr. 4 wurden gereinigte, von adsorbierten Substanzen

freie Derivate verwendet.

Bei allen Versuchen wurde gleich vorgegangen :

Die Derivate wurden mit 4-n. NaOH bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis alle Substanz in Lösung gegangen war. Das Abbauprodukt wurde darauf mit Toluol erschöpfend ausgeschüttelt. Die restliche Silikatlösung wurde auf pH ca. 10 eingestellt (Überführung der Natriumsalze der Phenylsilanole in Silanole) und erneut ausgeschüttelt. Die Toluolfractionen wurden vereinigt, neutralgewaschen und dann das Toluol abdestilliert. Der dunkelbraune Rückstand wurde zur Auftrennung in die einzelnen Bestandteile chromatographiert.

Die bei den einzelnen Abbauprobungen eingesetzten Phenylderivatmengen sind in Tab. 24 angegeben.

Tab. 24 In den einzelnen Abbauprobungen eingesetzte Phenylderivatmengen und die daraus gewonnenen Mengen von toluollöslichen Abbauprodukten

Abbau	Phenylsilikagel g	toluollösliche Abbauprodukte g
1	100	7,47
2	300	27,6
3	250 ca. 2,7% C	2,5
4	300 ca. 2,3% C	2,0

361.23 Chromatographische Fraktionierung der Abbauprodukte

Die beim Laugenabbau erhaltenen Fraktionen wurden an einer Aluminiumoxydkolonnen chromatographisch getrennt. Die einzelnen Fraktionen, die erhalten wurden, sind, soweit diese siliziumhaltig oder sonst von Interesse waren, in Tab. 25 zusammengestellt.

Tab. 25 Fraktionierung der Abbauprodukte von Phenylsilikagel

Abbau Nr.	Substanz Nr.	Eluiert mit:	Charakterisierung:
1	1	Petroläther	weisse Kristalle, Smp. 69° C.
1	2	Petroläther: Benzol = 9:1	gelbes Öl und weisse Nadelchen, Smp. 190-200° C
1	3	Benzol	weisse Plättchen, Smp. 213° C.
2	1	Petroläther	weisse Kristalle, Smp. 69° C.
2	2	Petroläther: Benzol = 9:1; 5:1; 2:1; Benzol	wenig gelbes Öl und weisse Nadelchen, Smp. 233° C.
2	3	Benzol:Äther = 4:1	farblose Plättchen, Smp. 213° C.
3	1	Essigester: Methanol 1:5 Methanol	weisses Pulver, Smp. 300° C.
4	1	Petroläther: Benzol = 1:3	gelbliche, amorphe Masse, Smp. 128° C.
4	2	Benzol	amorphe, weisse Substanz, Smp. 137° C.
4	3	Essigester	gelbliches Harz
4	4	Methanol	bräunliches Pulver, Smp. 270° C.

361.24 Identifizierung der Abbauprodukte

Neben den in Tab. 25 angeführten Substanzen wurden noch eine ganze Reihe von anderen Fraktionen erhalten, die aber verworfen wurden, weil in ihnen nach der Methode von Stegemann und Fitzek (361) kein Silizium nachgewiesen werden konnte. Die einzelnen Substanzen wurden durch Umkristallisation gereinigt und mit folgenden Methoden charakterisiert:

- Schmelzpunkt, ev. Mischschmelzpunkt mit authentischem Material,
- Mikroanalyse,
- Infrarotspektren,

Die Resultate aus diesen Untersuchungen sind in Tab. 26 zusammengestellt; die angeführten Infrarotspektren sind in Tab. 27 separat dargestellt.

Die aufgenommenen IR-Spektren beweisen eindeutig, dass die siliziumhaltigen Abbauprodukte den Kohlenstoff in Form von kovalent an Si gebundenen Phenylgruppen enthalten. Anhand der aus der Literatur bekannten Daten über die Infrarotspektroskopie von Phenylsiliziumverbindungen (vergl. Zusammenfassung 137) konnten die in den Spektren aufgetretenen Absorptionsbanden den in Tab. 28 aufgeführten Atomverbänden zugeordnet werden.

Bei den ersten zwei Abbauversuchen, die mit ungereinigten Phenylderivaten durchgeführt worden waren, konnten neben Tetraphenylsilan noch Diphenyl und Triphenyl isoliert werden.

Bei der Verwendung von erschöpfend extrahierten Phenylderivaten (Abbau Nr. 3 und Nr. 4) konnte kein Diphenyl, Triphenyl und Tetraphenylsilan gefunden werden. Damit war erwiesen, dass diese Substanzen keine eigentlichen Abbauprodukte sind; sie müssen schon vor dem Abbau in den Derivaten vorhanden gewesen sein. Tatsächlich konnten diese Substanzen im Äther- und Benzolextrakt, welcher bei der Reinigung der Derivate erhalten wurde, wieder nachgewiesen werden (vergl. Kap. 561, 25). Das Di- und das Triphenyl sind zweifellos Nebenprodukte der Herstellung von Lithiumphenyl:



Die Bildung von Tetraphenylsilan war vorerst noch unklar; zweifellos muss aber das Silizium dieser Verbindung vom Silikagel stammen.

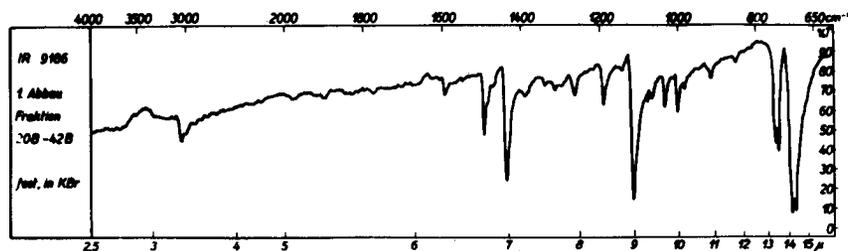
Tab. 26 Identifizierung der Abbauprodukte von Phenylsilikagel

Abbauprodukt-Nr.	Substanz-Nr.	Smp. °C	Mikroanalysen						IR-Spektrum-Nr.	Bemerkungen	Identifiziert als
			gefunden			berechnet					
			% C	% H	% Si	% C	% H	% Si			
1	1	69°	93,33	6,33	-	93,49	6,33	-	Mischschmelzpunkt keine Depression	Diphenyl	
1	2	200°							9186 (10981) IR-10981 mit auth. (C ₆ H ₅) ₄ Si	Tetraphenylsilan	
1	3	213°	93,71	5,98	-	93,90	6,10	-	Mischschmelzpunkt keine Depression	Triphenyl	
2	1	69°							Mischschmelzpunkt keine Depression	Diphenyl	
2	2	233°	85,26	6,07	8,31	85,67	5,99	8,36	wie No. 9186 Molekulargewicht gef.: 310; ber.: 336.	Tetraphenylsilan	
2	3	213°							Mischschmelzpunkt keine Depression	Triphenyl	
3	1	300°	70,12	4,83	8,52				10013	Phenylsiloxan	
4	1	128°	2,66	0,00	0,09				IR-Spektrum keine SiC ₆ H ₅ -Banden	unbekannt	
4	2	137°	64,19	3,59	0,22				IR-Spektrum schwache SiC ₆ H ₅ -Banden	unbekannt	
4	3	-	53,99	3,86	22,67	55,87	3,89	21,76	10979 (11115) IR-11115 mit auth. Monophenylsiloxan	(C ₆ H ₅ SiO _{1,5}) _x	
4	4	270°	67,30	4,39	7,79				10977	Phenylsiloxan	

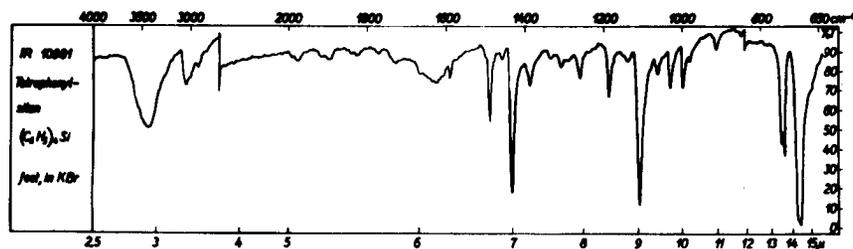
Aus den Abbauprodukten der Versuche Nr. 3 und Nr. 4 konnte je ein Produkt gefasst werden, das im IR-Spektrum (Nr. 10013 bzw. 10977) Si-C₆H₅-, Si-O-Si- und Si-OH-Bindungen aufweist; es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um ein Kondensationsprodukt von Mono- und Diphenylsilanol. Dazu konnte im Abbau Nr. 4 noch ein Oligomeres des Phenylsilantriols identifiziert werden.

Es müssen an den Derivaten also zweifellos kovalente Si-Phenylbindungen vorhanden gewesen sein.

Tab. 27 IR - Spektren der Abbauprodukte von Phenylsilikagel

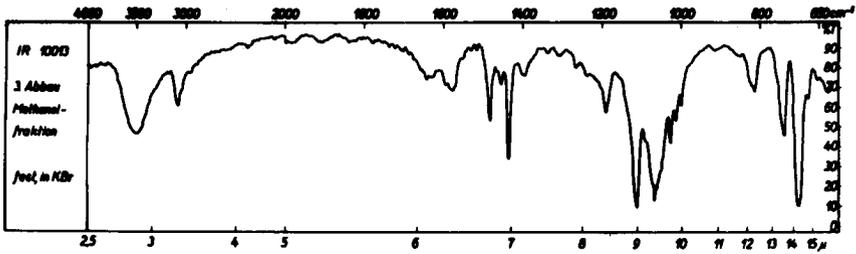


IR-Nr. 9186: Abbau Nr. 1; Substanz Nr. 2

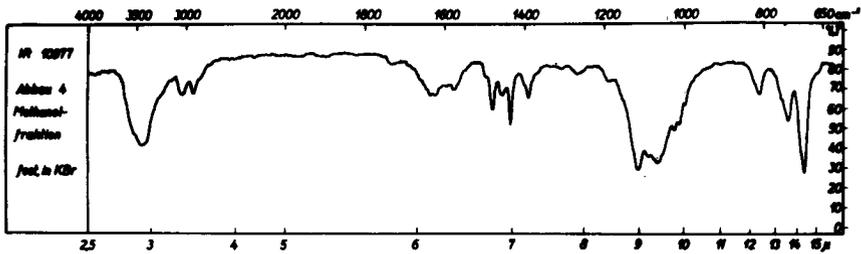


IR-Nr. 10981: auth. Tetraphenylsilan

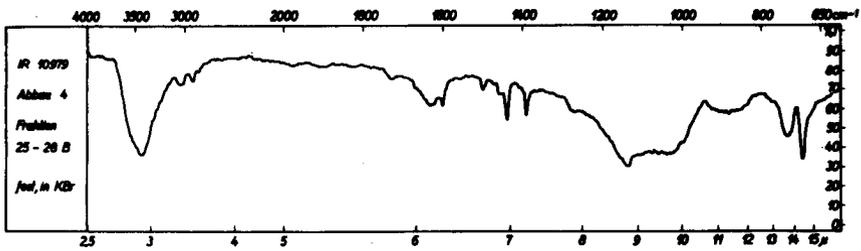
(Fortsetzung)



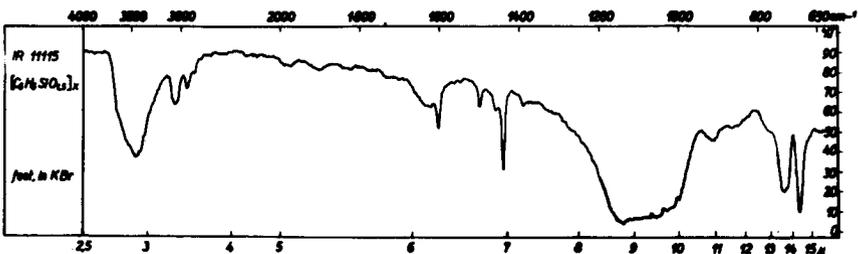
IR-Nr. 10013: Abbau Nr. 3; Substanz Nr. 1



IR-Nr. 10977: Abbau Nr. 4; Substanz Nr. 4



IR-Nr. 10979: Abbau Nr. 4; Substanz Nr. 3



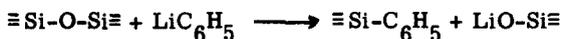
IR-Nr. 11115: auth. $(C_6H_5SiO_{1,5x})_x$; hergestellt durch
Kondensation von $C_6H_5Si(OH)_3$ bei $200^\circ C$.

Tab. 28 Zuordnung der IR-Banden der Abbauprodukte der Phenylsilikagele (Banden in cm^{-1})

IR-Nr. 9186 (10981)	IR-Nr. 10013	IR-Nr. 10977	IR-Nr. 10979 (11115)	Angaben der Literatur	
				Banden	Zuordnung
698-702 (695-705)	704	698	695 (695)	699-700	Si-C ₆ H ₅ 377, 427, 314, 261, 359, 386
743-750 (740-748)	740	740	740 (740)	735-750	Si-C ₆ H ₅ 377, 427, 314, 73, 261, 359, 386
				806	Si-OH Lösung 261
	815	C15	Andeut.	833-843	Si-OH fest 377, 314, 261, 386
1002 (1000)	1000	1000	1000	995	Si-C ₆ H ₅ 427
	1014	1010	bis	1010-1020	SiOSi zyklisch trimer 421, 427
1085 (1031)	1026	1025	1200	1031	Si-C ₆ H ₅ 427, 359
	1070	1065		1076-1078	SiOSi offenkettig 359
		1090	brettes	1082-1094	SiOSi zyklisch tetramer 421, 427
1113 (1110)	1115	1115		1113-1124	Si-C ₆ H ₅ 427, 359, 386
1189 (1186)	1190		Band	1190	Si-C ₆ H ₅ 427, 359
1430 (1432)	1435	1430	1436 (1436)	1420-1438	Si-C ₆ H ₅ 377, 427, 314, 386
1491 (1490)	1485	1480	1499 (1499)	1493	Si-C ₆ H ₅ 427
1592 (1590)	1560	1595	1600 (1600)	1561-1592	Si-C ₆ H ₅ 377, 427, 314, 386
				3175-3250	Si-OH 377, 314, 373, 386

361.25 Untersuchung der Bildung von Tetraphenylsilan bei der Herstellung des Phenylderivats mit LiC_6H_5

Die Bildung von Tetraphenylsilan bei der Einwirkung von LiC_6H_5 auf Silikagelchlorid legte die Vermutung nahe, dass das Reagens nicht nur mit den Si-Cl-Gruppen reagiert, sondern dass das LiC_6H_5 gleichzeitig auch Si-O-Si-Bindungen unter Bildung von siliziumorganischen Verbindungen spaltet:



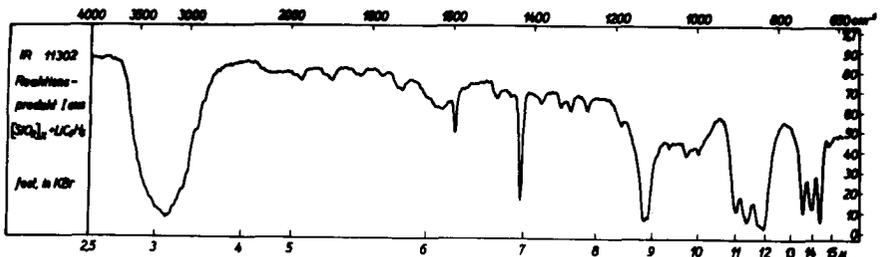
Diese Reaktion wurde bei organischen Siloxanen schon beobachtet (141, 140, 162; vergl. Kap. 222.3). In ähnlicher Weise haben Kautsky und Bartocha (220) durch Kochen von Quarz und Silikagel mit Phenylmagnesiumbromid Diphenylsilandiol erhalten.

Zur Abklärung der Tetraphenylsilanbildung wurde deshalb LiC_6H_5 auf Silikagel einwirken gelassen. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden untersucht und identifiziert.

In einem Vorversuch wurde Oktaphenylzyklotetrasiloxan mit LiC_6H_5 gekocht. Im Reaktionsprodukt konnte neben Diphenyl Triphenylsilanol und Tetraphenylsilan nachgewiesen werden.

Auf Grund dieses Versuches wurde reines Silikagel mit einer Lösung von LiC_6H_5 in Benzol:Äther = 1:2 gekocht. Das überschüssige Silikagel wurde abzentrifugiert und durch Extraktion mit Äther und Benzol gereinigt. Das gereinigte Silikagel war frei von Kohlenstoff. Der Extrakt wurde mit dem restlichen, flüssigen Reaktionsgemisch vereinigt. Das resultierende Gemisch wurde gereinigt, und die Lösungsmittel wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde an einer Aluminiumoxydkolonnen chromatographiert. Neben Diphenyl konnte noch Diphenylsilandiol (1), Triphenylsilanol (5) und Tetraphenylsilan (3) isoliert werden. Diese Phenylsiliziumverbindungen wurden mit Hilfe ihrer Infrarotspektren charakterisiert. In Tab. 29 sind die Infrarotspektren der isolierten Verbindungen zusammen mit den aus authentischen Substanzen erhaltenen Spektren dargestellt.

Tab. 29 IR-Spektren der Reaktionsprodukte von LiC_6H_5 mit Silikagel



Substanz 1



authentisches Diphenylsilandiol

362. Physikalische Methoden

362.1 Benetzungstest

Das Verhalten der einzelnen Derivate im Benetzungstest ist bereits bei den einzelnen Derivaten beschrieben worden. (Für die Ausführung des Testes vergl. Kap. 224. 21.)

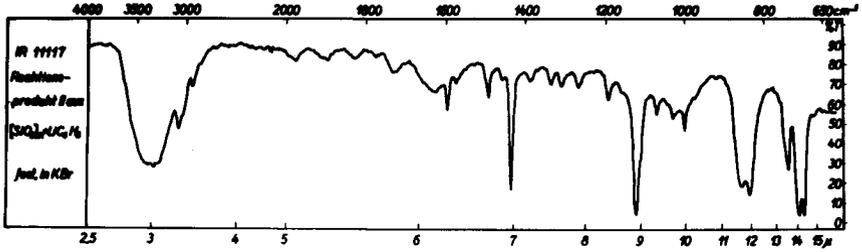
362.2 Adsorptionsmessungen

An einigen Derivaten wurde das Wasseraufnahmevermögen im Enslinapparat (120) bestimmt. Die aufgenommene Wassermenge gibt ein qualitatives Mass für das hydrophile resp. hydrophobe Verhalten der Derivate.

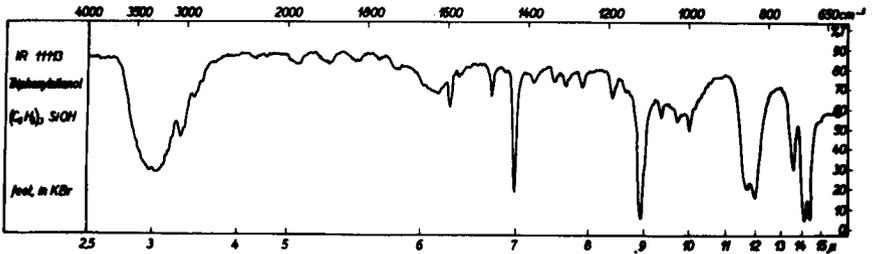
362.21 Bestimmung der Wasseraufnahme verschiedener Derivate mit dem Enslinapparat

Die für die verschiedenen Derivate nach 150 Sekunden gemessenen Wasseraufnahmekapazitäten sind in Tab. 30 zusammengestellt.

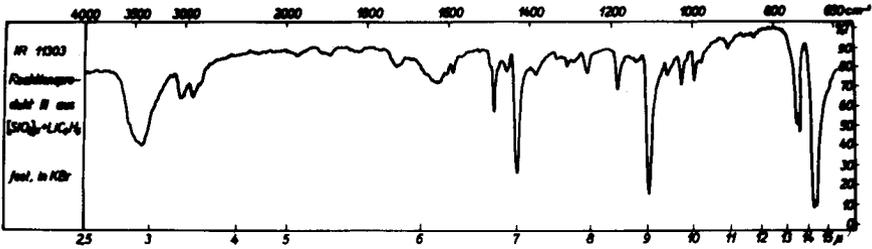
Tab. 29 IR-Spektren der Reaktionsprodukte von LiC_6H_5 mit Silikagel
(Fortsetzung)



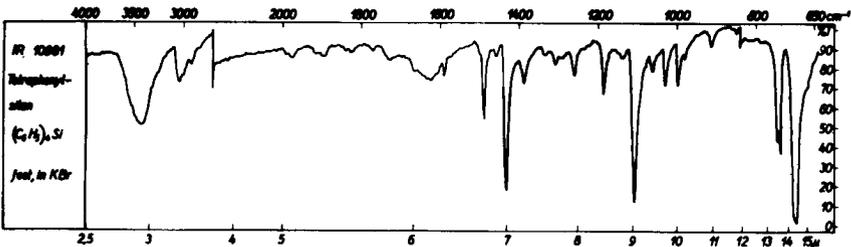
Substanz 5



authentisches Triphenylsilanol



Substanz 3



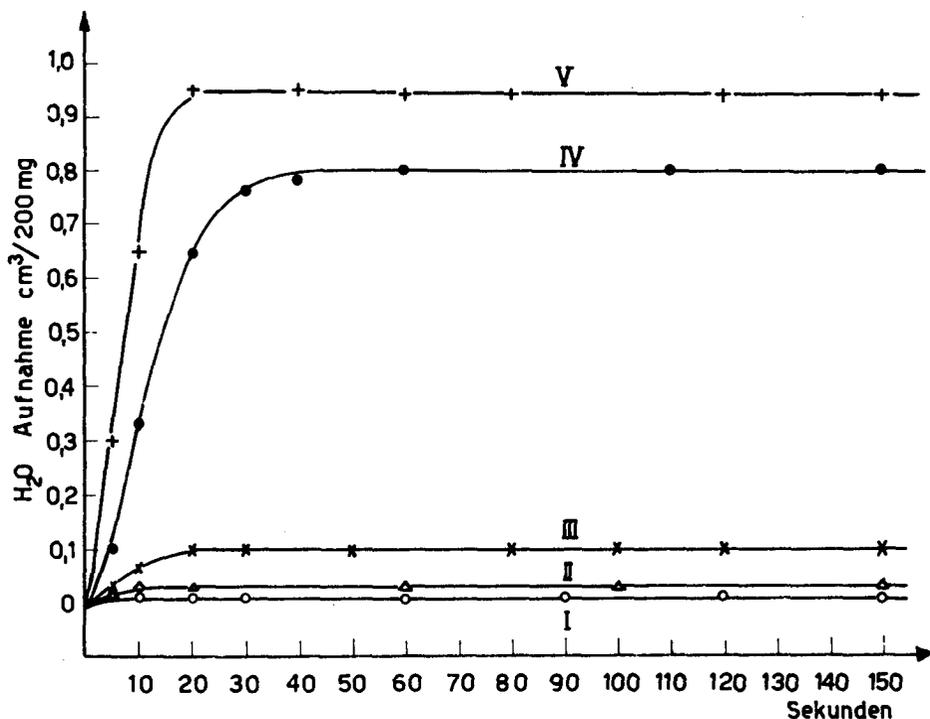
authentisches Tetraphenylsilan

Tab. 30 Wasseraufnahmevermögen verschiedener Silikagelderivate

Derivat	Substitutionsgrad		Wasseraufn. in cm ³ /g Derivat	Wasseraufn. in Prozent von Ausgangs- silikagel
	mÄq. org. R /100 g	Anzahl org. R /100 mm ²		
I Trimethyl- siloxyl- derivat	54	(216 · 3)=648	0,05	1,3
II Butoxy- derivat	70	280	0,15	3,2
III Butyl- derivat	59	238	0,40	8,5
IV Phenyl- derivat	33	232	4,0	85,0
V Ausgangs- silikagel	-	-	4,70	100

Die in obiger Tabelle angegebenen Wasseraufnahmewerte (cm³ H₂O/g) wurden aus den in Fig. 13 dargestellten Kurven berechnet.

Fig. 13 Wasseraufnahme verschiedener Silikagelderivate



- I. Trimethylsiloxylderivat III. Butylderivat V. Ausgangssilicagel
 II. Butoxyderivat IV. Phenylderivat

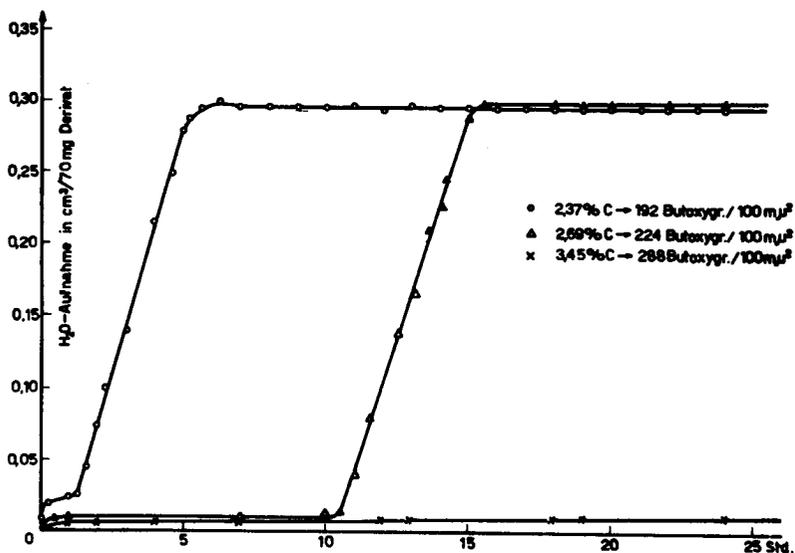
Die Wasseraufnahmekurven zeigen deutlich den Unterschied zwischen dem hydrophilen Charakter des Ausgangsmaterials (V) sowie des Phenylderivats (IV) und dem ausgesprochen hydrophoben Verhalten des Butoxy- (II), Butyl- (III) und Trimethylsiloxylderivats (I). Aber auch die hydrophoben Derivate nehmen noch geringe (vom Substitutionsgrad abhängige) Wassermengen auf.

362.22 Bestimmung der Stabilität von Butoxyderivaten mit dem Enslinapparat

Bei der Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens von organischen Silikagelderivaten wird das Wasser sehr rasch aufgenommen. Nach maximal 60 Sek. wird der "Endwert" erreicht. Es hat sich gezeigt, dass der nach 150 Sek. gemessene Wert nur für Derivate mit Si-C-Bindungen einen echten Endwert der Wasseraufnahme darstellt. Derivate mit Si-O-C-Bindungen beginnen nach einer gewissen Zeit (wenige Minuten bis mehrere Tage) erneut Wasser aufzunehmen, bis dann ein definitiver Endwert erreicht wird, der 90-100 % der Wasseraufnahmekapazität des Ausgangsmaterials beträgt. Diese erneute Wasseraufnahme muss durch Hydrolyse der Si-O-C-Bindungen unter Verlust des hydrophoben Charakters des Derivates entstanden sein.

Um die Verhältnisse genauer zu studieren, wurden drei Butoxyderivate des Silikagels mit verschiedenen Substitutionsgraden (192, 224 und 288 Butoxygruppen/100 μ^2) im Enslinapparat genau untersucht. Der Verlauf der Wasseraufnahme dieser Derivate ist in Fig. 14 dargestellt.

Fig. 14 Wasseraufnahme von Butoxyderivaten verschiedenen Umsetzungsgrades



Die drei untersuchten Butoxyderivate nahmen zuerst nur geringe, vom Veresterungsgrad abhängige Wassermengen auf; die Derivate waren anfänglich hydrophob und scheinbar stabil. Das am wenigsten veresterte Derivat begann aber schon nach einer Stunde erneut Wasser aufzunehmen, bis dann nach weiteren 4 Stunden ein konstanter Endwert ($4,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O/g}$) erreicht wurde. Das stärker substituierte Derivat zeigte dasselbe Verhalten, nur begann die Zerstörung des Derivats erst nach 5 Stunden. Das Derivat mit dem grössten Veresterungsgrad blieb dagegen mehr als 25 Stunden stabil. Auffallenderweise schreitet die Hydrolyse der Si-O-C-Bindungen schnell fort, wenn sie einmal begonnen hat.

362.3 Infrarotspektren

Von einigen Silikagelderivaten wurden IR-Spektren aufgenommen. In den meisten Fällen traten in den Spektren nur ganz schwache Banden auf, die auf eine Bildung von organischen Silikagelderivaten hinweisen. Nur beim Azetylderivat trat eine deutliche, für die Carbonylgruppe charakteristische Bande bei 1700 cm^{-1} auf. Da auf Grund der IR-Spektren aber oft nicht entschieden werden kann, ob die für die organische Substanz charakteristischen Banden von adsorbierter oder gebundener organischer Substanz herrühren (vergl. Kap. 224.23), wurde dieser Charakterisierungsmethode bei den Derivaten selbst keine weitere Beachtung geschenkt.

362.4 Differentialthermoanalyse

In Fig. 15 sind die Differentialthermoanalysen-Kurven einiger Silikagelderivate und Vergleichspräparate zusammengestellt. Sämtliche Proben wurden zur Analyse im Verhältnis 1 : 2 mit kalziniertem Aluminiumoxyd vermischt und bei $60^\circ \text{C}/0,005 \text{ mm Hg}$ getrocknet.

Es wurden folgende Substanzen untersucht :

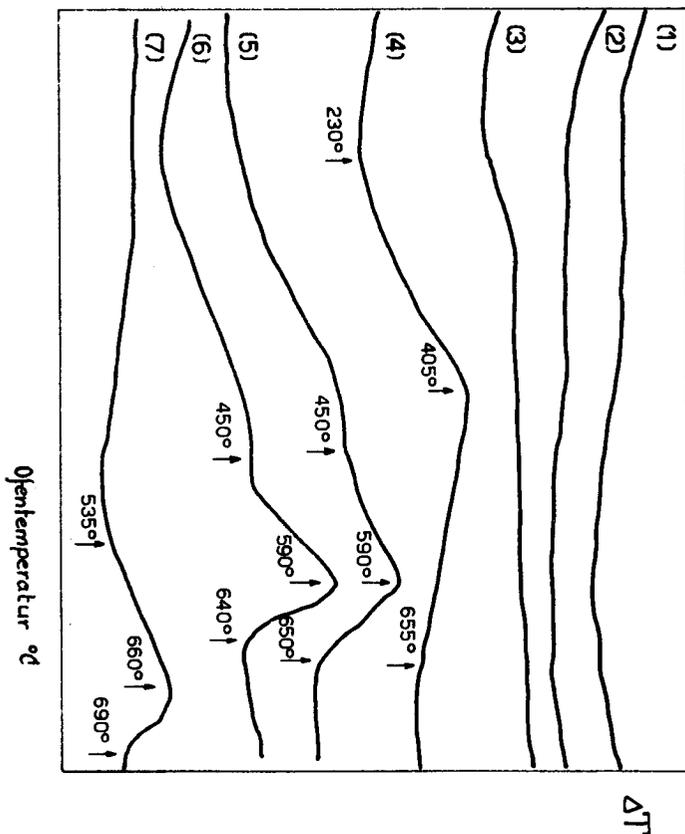
- 1) gewöhnliches Silikagel
- 2) Silikagel mit adsorbiertem Benzol
- 3) Silikagel mit adsorbiertem Butanol
- 4) Butylester des Silikagels ($\equiv \text{SiOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 3,36 % C)
- 5) Butylderivat ($\equiv \text{Si-CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$; 2,85 % C)
- 6) Phenylderivat ($\equiv \text{Si-C}_6\text{H}_5$; 2,40 %)
- 7) Trimethylsiloxylderivat ($\equiv \text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$; 1,95 % C).

Das Ausgangssilikagel 1 und die Präparate mit adsorbiertem Benzol 2 oder Butanol 3 zeigen keine besonderen Merkmale. Es kann deshalb angenommen werden, dass die adsorbierten Stoffe beim Trocknen der Präparate entfernt worden sind.

Bei den organischen Silikagelderivaten zeigen die entsprechenden Kurven ausgeprägte exotherme Reaktionen. Das Maximum der exothermen Reaktion liegt beim Butoxyderivat bei 405°C , beim Butyl- und Phenylderivat bei 590°C und beim Trimethylsiloxylderivat sogar erst bei 660°C .

Fig. 15 Differentialthermoanalysen einiger organischer Silikagelderivate

ΔT = relatives Mass für die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur der Probe und der Ofentemperatur



4. DISKUSSION DER RESULTATE

41. BESTIMMUNG DES ADSORBIERTEN UND DES GEBUNDENEN WASSERS IM SILIKAGEL

Die Bestimmung des adsorbierten Wassers durch Trocknen des Silikagels ($105^{\circ}\text{C}/0,001\text{ mmHg}$) und durch Titration mit Karl-Fischer-Reagens ergab sehr gut übereinstimmende Resultate. Das adsorbierte Wasser konnte also durch Trocknen des Silikagels bei $105^{\circ}\text{C}/0,001\text{ mmHg}$ quantitativ entfernt werden. Die gute Übereinstimmung dieser Methoden spricht auch dafür, dass das Karl-Fischer-Reagens im Gegensatz zu den niedermolekularen organischen Silanolen (146) nicht so leicht mit den SiOH-Gruppen des Silikagels reagieren kann.

Die SiOH-Gruppen konnten mit guter Übereinstimmung durch thermische Entwässerung des getrockneten Silikagels bei 1000°C und durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs dieser Gruppen mit LiAlH_4 bestimmt werden. Die von Fritz (129) beobachtete Einwirkung von LiAlH_4 auf Quarz und Silikagel unter Bildung von gasförmigem SiH_4 scheint bei den gewählten Versuchsbedingungen (0°C) die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von SiOH-Gruppen noch nicht zu stören. LiAlH_4 reagierte sehr rasch (innert 60 Sek.) mit den Si-OH-Gruppen unter Entwicklung von Wasserstoff. Die nach dieser Zeit abgelesene Druckdifferenz blieb während mehreren Stunden konstant; es konnte also keine langsame Entwicklung von SiH_4 festgestellt werden.

42. DERIVATE MIT Si-O-C-BINDUNGEN

Die Ergebnisse, die bei der Herstellung von organischen Silikagelderivaten mit Si-O-C-Bindungen erhalten wurden, deuten darauf hin, dass es sich wirklich um chemische Verbindungen handelt.

Aus dem Kohlenstoffgehalt konnte der Umsetzungsgrad berechnet werden. Verschiedene Eigenschaften dieser Derivate, wie das Wasseraufnahmevermögen, das organophile oder hydrophobe Verhalten und die Stabilität gegen Hydrolyse, sind direkt vom Umsetzungsgrad (Zahl der organischen Reste pro Oberflächeneinheit) abhängig.

Von einem Gehalt von 50 organischen Resten/ $100\text{ m}\mu^2$ an werden die Derivate

organophil; für hydrophobe Derivate sind mindestens 130-140 Reste/100 μ^2 notwendig. Das hydrophobe Verhalten der Derivate ist aber nicht nur eine Funktion des Substitutionsgrades, sondern auch der Kettenlänge (Anzahl C-Atome) und der Raumbeanspruchung der organischen Gruppen. So war z. B. ein Äthoxyderivat des Silikagels mit 160 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen/100 μ^2 überhaupt nicht, ein mit Oktylalkohol hergestelltes Derivat mit 120 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen/100 μ^2 dagegen sehr stark hydrophob.

An drei Butoxyderivaten verschiedenen Umsetzungsgrades (192, 224 und 288 Butoxygruppen/100 μ^2) konnte die Abhängigkeit der Stabilität dieser Derivate gegen Hydrolyse als Funktion des Umsetzungsgrades mit Hilfe des Enslinapparates gezeigt werden.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die scheinbar grosse Stabilität der Si-O-C-Bindung gegen Hydrolyse in stark substituierten Alkoxyderivaten des Silikagels nur durch einen Abschirmungseffekt bewirkt wird. Je mehr organische Reste auf der Oberfläche vorhanden sind, desto mehr wird der Zutritt von Wasser zur Si-O-C-Bindung durch die wasserabstossenden Alkylreste gehindert. Wird diese Abschirmung an einer Stelle der Derivatpartikel aber einmal durch Hydrolyse zerstört, so schreitet diese schnell fort. Ein ähnlicher Abschirmungseffekt wurde auch bei der Hydrolyse von niedermolekularen Alkoxysilanen beobachtet (2).

Das Silikagelchlorid, das für die Herstellung verschiedener Derivate (mit Si-O-C- und Si-C-Bindungen) als Zwischenprodukt diente, wurde separat untersucht.

Durch Behandlung des Silikagels mit flüssigem und gasförmigem Thionylchlorid konnten 50-80 $\text{m}\ddot{\text{A}}\text{q. Cl}/100\text{g}$ Gel eingeführt werden. Dieser Chloridgehalt kann auf keinen Fall von adsorbiertem Thionylchlorid herrühren, da bei der Hydrolyse der Chloride kein SO_2 nachgewiesen werden konnte. Auch adsorbiertes HCl kommt nicht in Frage, da das Silikagel unter den gewählten Trocknungsbedingungen des Chlorids (200°C) keine HCl zu adsorbieren vermag (313).

Es scheint, dass nicht alle Si-OH-Gruppen mit Thionylchlorid zu reagieren vermögen, da der Chloridgehalt von 50-80 $\text{m}\ddot{\text{A}}\text{q}/100\text{g}$ nur 20-30 % der gesamten SiOH-Gruppen (240 $\text{m}\ddot{\text{A}}\text{q}/100\text{g}$) entspricht.

43. DERIVATE MIT Si-C-BINDUNGEN

431. Alkyl- und Arylderivate

Durch Reaktion von Silikagelchlorid mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3 , Grignardverbindungen und Lithiumalkylen oder -arylen konnten Derivate mit Si-C-Bindungen hergestellt werden.

Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, am Phenylderivat die Existenz von kovalenten Si-Phenyl-Bindungen zu beweisen. Zu diesem Zweck wurden grössere Mengen von Phenylderivaten mit NaOH abgebaut.

Aus den Abbauprodukten konnten folgende siliziumorganischen Substanzen isoliert werden:

-- $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_x$, ein Oligomeres des Phenylsilantriols $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$.

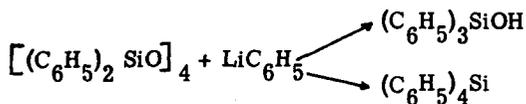
Dieses polymere Phenylsiloxan konnte durch die Mikroanalyse und das IR-Spektrum eindeutig charakterisiert werden.

-- Polymere Phenylsiloxane unbekannter Struktur. Die IR-Spektren zeigen eindeutig Si- C_6H_5 -Banden und Banden für Si-O-Si-Bindungen bei ca. 1010 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} und 1090 cm^{-1} . Diese Si-O-Si-Banden zeigen, dass die Substanzen aus einem Gemisch von ringförmig und kettenartig aufgebauten Phenylsiloxanen bestehen.

Bei der Herstellung der Phenylderivate mit LiC_6H_5 konnte auch die Bildung von Tetraphenylsilan beobachtet werden. Da diese Substanz schon vor dem Abbau entstanden war, muss sie durch Einwirkung des LiC_6H_5 auf das Phenylsilikagel entstanden sein.

Zur Abklärung dieser Nebenreaktion wurde LiC_6H_5 in einem Modellversuch auf Oktaphenylzyklotetrasiloxan einwirken gelassen. Als Reaktionsprodukt konnten Triphenylsilanol und Tetraphenylsilan isoliert werden.

Das LiC_6H_5 hat also die Si-O-Si-Bindungen des zyklischen Diphenylsiloxans unter Bildung von höher phenylierten Siliziumverbindungen gespalten:



Aehnliche Spaltungsreaktionen von Siloxanbindungen durch organische Lithiumverbindungen sind schon wiederholt beobachtet worden (141, 140, 162).

Die Spaltbarkeit von zyklischen Diphenylsiloxanen durch LiC_6H_5 unter Bildung von Tetraphenylsilan liess vermuten, dass bei der Einwirkung von Phenyllithium auf reines Silikagel ebenfalls siliziumorganische Verbindungen entstehen können.

Tatsächlich konnten aus dem Reaktionsgemisch von LiC_6H_5 und Silikagel verschiedene bekannte Phenylsiliziumverbindungen isoliert werden: Diphenylsilandiol, Triphenylsilanol und Tetraphenylsilan. Das überschüssige Silikagel wies bemerkenswerterweise nach der Extraktion mit Äther keinen nennenswerten C-Gehalt auf.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das LiC_6H_5 reines Silikagel unter Bildung von siliziumorganischen Verbindungen abzubauen vermag. Die Bildung von Tetraphenylsilan zeigt, dass diejenigen Si-O-Si-Bindungen, die an einem ihrer Si-Atome schon durch Phenylgruppen substituiert sind, bei der Spaltung durch LiC_6H_5 wenigstens teilweise bevorzugt sind; dabei wird der Phenylrest an dasjenige Si-Atom gebunden, das bereits Phenylreste trägt. Würde nämlich der Angriff der Lithiumverbindung auf die Siloxanbindungen des Silikagels statistisch erfolgen, so müssten vor allem Diphenylsilandiol oder dessen Oligomere entstehen (vergl. auch 220).

Die Tatsache, dass das überschüssige Silikagel selbst keinen merklichen C-Gehalt aufweist, spricht ebenfalls dafür, dass die Reaktion des LiC_6H_5 bevorzugt an Siloxanbindungen, deren Si-Atome bereits Phenylgruppen tragen, erfolgt. Durch diese bevorzugte Reaktionsweise werden die Si-Atome, die Phenylgruppen tragen, unter Bildung von niedermolekularen Si-Verbindungen rasch vom Silikagel abgespalten.

Man muss sich deshalb die Bildung von Phenylsiliziumverbindungen aus Silikagel und LiC_6H_5 folgendermassen vorstellen:

- Durch eine Primärreaktion, die wahrscheinlich langsam verläuft, werden unter Spaltung von Si-O-Si-Bindungen Phenylgruppen in das Silikagel eingebaut.
- Durch eine Sekundärreaktion, die, verglichen mit der Primärreaktion, schnell verläuft, werden die bereits durch Phenylgruppen substituierten Si-Atome unter gleichzeitiger Abspaltung vom Gelgerüst weiter phenyliert. Diese Sekundärreaktion verläuft

wahrscheinlich so schnell, dass in der Zwischenzeit nur ganz wenige neue Phenylgruppen in das Silikagel eingebaut worden sind; deshalb ist am Silikagel selbst kein merklicher C-Gehalt feststellbar.

Die bei der Herstellung von Phenylsilikagel aus Silikagelchlorid und LiC_6H_5 beobachtete Bildung von Tetraphenylsilan muss deshalb vorwiegend durch sekundäre Reaktion des überschüssigen LiC_6H_5 mit dem Phenylsilikagel entstanden sein.

Eine ähnliche Reaktion von Silikagel mit metallorganischen Verbindungen unter Bildung von siliziumorganischen Verbindungen ist auch schon von Kautsky und Bartocha (220) beschrieben worden. Sie erhielten bei der Einwirkung von Grignardverbindungen auf Silikagel vorwiegend Verbindungen vom Typus $(\text{R}_2\text{SiO})_x$.

Die Siloxanbindungen des Silikagels werden durch Grignardverbindungen hauptsächlich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit gespalten (220); es entstehen deshalb vorwiegend Dialkyl- resp. Diaryldisilanole oder deren Oligomere. Diese Feststellung steht aber im Gegensatz zu den Beobachtungen, die bei der Verwendung von LiC_6H_5 als Spaltungsreagens gemacht worden sind. Bei der Verwendung von LiC_6H_5 entstanden neben 2,4 mMol Diphenylsilandiol 2,15 mMol Triphenylsilanol und 0,65 mMol Tetraphenylsilan. Die Reaktion verläuft also keineswegs einseitig.

Da Grignardverbindungen und organische Lithiumverbindungen sonst sehr ähnlich reagieren, wäre es interessant, zu untersuchen, ob unter geeigneten Bedingungen aus Silikagel und Grignardverbindungen nicht auch tri- und tetrasubstituierte organische Siliziumverbindungen hergestellt werden können.

432. Triphenyl- und Trimethylsiloxylderivate

Das Triphenylchlorsilan reagiert viel schlechter mit Silikagel als das Trimethylchlorsilan. Dieses Ergebnis steht in Uebereinstimmung mit der Erfahrungstatsache, dass Triphenylsiliziumverbindungen infolge sterischer Hinderung allgemein reaktionsträger sind als die entsprechenden Trimethylverbindungen (316, 304, 317).

Auffallenderweise waren die Triphenylsiloxylderivate mit 156 - 228 Phenyl-

gruppen/100 m μ^2 Oberfläche, im Gegensatz zu andern Silikagelderivaten mit weniger organischen Resten/100 m μ^2 Oberfläche (Alkoxyderivate aus Silikagelchlorid und Amyl-, Hexyl- und Oktylalkohol etc.), gar nicht hydrophob. Das hydrophobe Verhalten ist deshalb nicht nur eine Funktion des Umsetzungsgrades, sondern auch von der Grösse und Form der kovalent an das Gel gebundenen organischen Reste.

44. DERIVATE MIT Si-NH-C-BINDUNGEN

Auf Grund der wenigen Resultate kann nicht gesagt werden, ob durch Reaktion von Aminen mit Silikagelchlorid tatsächlich organische Silikagelderivate entstehen.

45. CHARAKTERISIERUNG DER DERIVATE

451. Infrarotspektren

Aus den Infrarotspektren von organischen Silikagelderivaten konnten keine eindeutigen Schlüsse in Bezug auf eine tatsächliche Derivatbildung gezogen werden.

452. Differentialthermoanalysen

Die Differentialthermoanalysen verschiedener organischer Silikagelderivate zeigen gegenüber dem Ausgangsmaterial sehr deutliche exotherme Reaktionen.

Die exothermen Reaktionen der Derivate können nicht von adsorbierter organischer Substanz herrühren, da z. B. Silikagelproben, die mit Benzol und Butanol geschüttelt worden sind und die anschliessend unter den gleichen Bedingungen wie die Derivate getrocknet wurden, bei der Differentialthermoanalyse dasselbe Verhalten zeigen wie das Ausgangsmaterial.

Die Maxima dieser exothermen Reaktionen liegen je nach Derivat bei ganz verschiedenen Temperaturen; Butoxyderivat 405 $^{\circ}$ C; Butyl- und Phenylderivat 590 $^{\circ}$ C und Trimethylsiloxyderivat 660 $^{\circ}$ C.

Im Gegensatz zum Phenylmontmorillonit, wo die Differentialthermoanalyse zwei exotherme Maxima bei 480 $^{\circ}$ C und 700 $^{\circ}$ C ergab (137), ist beim

Phenylsilikagel nur ein scharfes Maximum bei 590°C zu erkennen. Es muss deshalb angenommen werden, dass am Phenylsilikagel alle Phenylgruppen gleichwertig sind.

Die im Verlauf der Differentialthermoanalysen der organischen Silikagel-derivate aufgetretenen exothermen Maxima können nur durch Bruch der Si-O-C- oder Si-C-Bindung unter sofortiger Verbrennung der organischen Substanz erklärt werden. In den untersuchten Derivaten muss die organische Substanz deshalb kovalent an das Gelgerüst gebunden gewesen sein.

Die hohen Zersetzungstemperaturen der Derivate stehen im Einklang mit der bekannt grossen Thermostabilität der organischen Siliziumverbindungen.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

51. AUSGANGSMATERIALIEN

Als Ausgangsmaterial für die Derivatherstellung wurde in der Regel das Silikagel HI-SIL-X-303 der Columbia-Southern Chem. Corp., Barberton (Ohio, U. S. A.), in einer Versuchsserie zusätzlich auch Santocel-ARD der Monsanto-Chem. Corp., St. Louis (Miss., U. S. A.), verwendet.

Für das Standardsilikagel (HI-SIL-X-303) waren folgende Daten bekannt:

- spezifische Oberfläche	150 m ² /g
- mittlerer Partikeldurchmesser	22,5 µ
- Kohlenstoffgehalt	1-1,5 %

Das Santocel-ARD wies ungefähr den gleichen C-Gehalt auf und hatte einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 15 µ. Die spezifische Oberfläche war nicht bekannt.

Anfänglich wurde das Silikagel in rohem Zustand zur Derivatstellung verwendet; später wurde es, um den störenden Einfluss des "derivatfremden" C-Gehalts auszuschalten, mit Äther während 60-70 Stunden extrahiert. Nach der Extraktion enthielt das Silikagel noch 0,0 bis 0,3 % C.

Vor Gebrauch wurde das Silikagel jeweils während 12-16 Std. am Hochvakuum (110°C/0,001 mmHg) getrocknet.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gereinigt und wasserfrei gemacht. Zur Sicherheit wurden sie vor ihrem Einsatz nochmals über Kalziumhydrid destilliert.

52. BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES IM SILIKAGEL

521. Thermische Entwässerung

Das adsorbierte Wasser wurde durch gravimetrische Bestimmung des Gewichtsverlustes nach 12-stündigem Erhitzen des Gels auf $105^{\circ}\text{C}/0,001\text{ mm Hg}$ ermittelt.

Zur Bestimmung des totalen Wassergehaltes (adsorbiertes und gebundenes H_2O) wurde das Silikagel im Platintiegel 12 Std. in einem Muffelofen auf 1000° erhitzt. Der Gewichtsverlust wurde als totaler Wassergehalt bezeichnet.

522. Bestimmung des adsorbierten Wassers mit Karl-Fischer - Reagens

Lufttrockenes Silikagel wurde in absolutem Methanol 15 Min. aufgeführt. In dieser Suspension wurde dann das freie Wasser mit KFR elektrometrisch nach der "Dead-Stop-Methode" (vergl. 98) titriert. Die zur Titration verwendete Apparatur war gänzlich gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt.

523. Bestimmung des Wassergehaltes mit LiAlH_4

In einem geschlossenen System wurde die durch Einwirkung von LiAlH_4 bei 0°C auf Silikagel freigesetzte Wasserstoffmenge manometrisch gemessen (250).

Der Gehalt an gebundenem Wasser (Si-OH-Gruppen) wurde an bei $105^{\circ}\text{C}/11\text{ mm Hg}$ 12 Std. getrocknetem Silikagel bestimmt.

Der totale Wassergehalt wurde an lufttrockenem Silikagel ermittelt. (Gleiches Gel wie in Kap. 521 und 522).

53. SILIKAGELDERIVATE MIT Si-O-C-BINDUNGEN

531. Herstellung des Methylesters mit Diazomethan

5 g getrocknetes Silikagel (12 mÄq. Si-OH-Gruppen) wurden in 200 ml ätherische Diazomethanlösung (50 mMol CH_2N_2) eingetragen. Es setzte sofort eine heftige N_2 -Entwicklung ein. Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde diese Mischung 54 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Anschliessend wurde das Derivat abzentrifugiert, mit abs. Äther im Soxhletapparat extrahiert (48 Std.) und vorsichtig getrocknet ($45^\circ\text{C}/0,001$ mm Hg).

532. Herstellung von Estern durch direkte Reaktion des Silikagels mit Alkoholen

Je 5 g trockenes Silikagel wurden in 150 ml Äthanol resp. Butanol aufgeschlämmt und im Bombenrohr (V4A-Stahl) 12 Std. auf 280°C erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Derivat abzentrifugiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei $60^\circ\text{C}/0,001$ mm Hg getrocknet.

533. Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit SOCl_2 und anschliessende Umsetzung mit Alkoholen

533.1 "Nasses Verfahren"

533.11 Gewinnung des Silikagelchlorids

Je 5 g getrocknetes Silikagel wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit mit 80 ml Benzol und 40 ml SOCl_2 15 Std. am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das überschüssige SOCl_2 und das Benzol im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Das zurückgebliebene Silikagelchlorid wurde noch 4 Std. unter den gleichen Bedingungen ohne Öffnen des Kolbens getrocknet.

Für präparative Zwecke wurde das Chlorid direkt weiterverarbeitet. Zur Bestimmung des Chloridgehaltes wurde der Kolben geöffnet, die Probe in ein Wägegläschen abgefüllt, hydrolysiert und die gebildete Salzsäure mit NaOH, die schweflige Säure jodometrisch titriert.

Die zur Herstellung von Silikagelchlorid verwendete Apparatur ist bereits anderorts eingehend beschrieben worden (84, 137).

Für grössere Ansätze wurden die zugesetzten Reagens- und Lösungsmittelmengen proportional zur Silikagelmenge erhöht (je 5 g Silikagel : 80 ml Benzol und 40 ml Thionylchlorid).

533.12 Herstellung der Ester

Das getrocknete Silikagelchlorid wurde direkt weiterverarbeitet; es wurde mit einem Gemisch von 80 ml des entsprechenden Alkohols und 40 ml Pyridin 4 Std. bei 80^o C unter ständigem Rühren reagieren gelassen.

Mit Methanol und Äthanol wurde die Reaktion beim Siedepunkt dieser Reagenzien durchgeführt. Für das β -Phenyläthoxyderivat wurden 17 g β -Phenyläthylalkohol in 80 ml Benzol gelöst und diese Lösung anstelle des festen Alkohols verwendet.

Nach beendigter Reaktion wurden die Derivate abzentrifugiert, 5-mal mit abs. Methanol gewaschen und zuletzt mit abs. Äther im Soxhletapparat extrahiert und unter Feuchtigkeitsausschluss getrocknet (12 Std. bei 50^oC/0,001 mm Hg).

533.2 "Trockenes Verfahren"

Die für dieses Verfahren benützte Apparatur ist in Fig. 16 dargestellt.

Je 5 g Silikagel wurden in den Reaktionsturm (Länge 90 cm, Durchmesser 4 cm) eingefüllt, so dass das Silikagel eine gleichmässige Schicht auf der eingeschmolzenen Glasfritte bildete.

Der Reaktionsturm wurde nun von aussen aufgeheizt, bis das Silikagel auf eine Temperatur von 200^o C gebracht worden war. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement in der Silikagelschicht. Nun wurde ein Stickstoffstrom, der zuerst eine mit konz. H₂SO₄ gefüllte Gaswaschflasche (Trocknung von N₂) und einen Strömungsmesser passieren musste, mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 13 l/Std. durch den Reaktionsturm gedrückt. Dadurch wurde die kompakte Silikagelschicht aufgelockert und in einen Schwebezustand (Wirbelschicht) gebracht; in diesem Zustand nahm das Silikagel ein vier- bis fünfmal grösseres Volumen ein.

Nachdem dieser Grundzustand erreicht war, erfolgte die Derivatbildung in

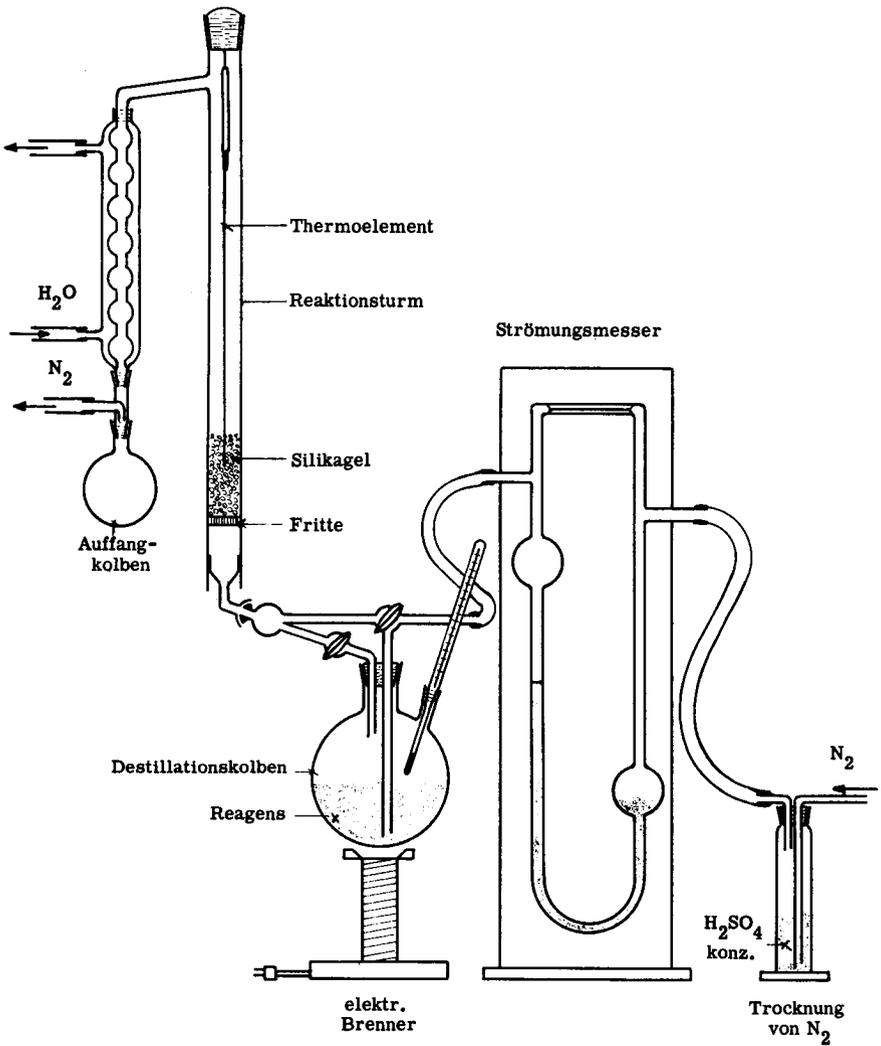


Fig. 16 Apparatur für die Herstellung von Silikagelderivaten nach dem "trockenen Verfahren".

folgenden, kontinuierlich aufeinanderfolgenden Stufen (die Temperatur im Innern des Reaktionsstumes wurde während des ganzen Prozesses konstant auf 200°C gehalten):

a) Trocknungsperiode :

Das Silikagel wurde 15 - 20 Min. im reinen Stickstoffstrom von adsorbiertem H₂O befreit.

b) Silikagelchloridbildung :

Der Trägergasstrom (N₂) wurde nun vor dem Eintritt in den Reaktionssturm 15 - 20 Min. durch reines Thionylchlorid, das sich in dem auf 70°C erwärmten Destillationskolben befand, perlen gelassen. Durch diesen Prozess wurde der Stickstoffstrom mit SOCl₂-Dämpfen gesättigt. Das gasförmige SOCl₂ reagierte dann mit dem Silikagel unter Bildung von Silikagelchlorid. Das überschüssige Reagens wurde in dem am Reaktionsturm angeschlossenen Kühler kondensiert und im Auffangkolben zurückgewonnen.

c) Spülperiode I :

Um die sich noch im Reaktionsturm befindenden SOCl₂-Dämpfe sowie das entstandene SO₂ und die HCl zu entfernen, wurde der Trägergasstrom wieder direkt in den Turm geleitet. Nach 15 Minuten konnte im N₂-Strom jeweils keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden; die Chloridbildung war somit beendet.

Zur Derivatbildung wurde das Chlorid direkt nach (d) weiterverarbeitet, für die Untersuchung des Chlorids wurde dieses unter Feuchtigkeitsausschluss abgewogen, hydrolysiert und im Hydrolysat die Salzsäure, die schweflige Säure und das Chlorid titrimetrisch bestimmt.

d) Derivatbildung :

Während der Spülperiode I wurde der Destillationskolben mit dem SOCl₂ gegen einen mit dem zur Derivatbildung gewünschten Alkohol gefüllten Kolben ausgetauscht. Der Alkohol wurde sofort durch einen elektrischen Brenner auf eine ca. 10°C unter seinem Siedepunkt liegende Temperatur erhitzt. Nun wurde der Stickstoffstrom erneut über den Destillationskolben umgeleitet und mit Alkoholdampf beladen;

dieser reagierte dann mit dem Silikagelchlorid. Diese Periode dauerte jeweils je nach der Art des Alkohols 15 - 20 Minuten.

e) Spülperiode II:

Zur Entfernung der überschüssigen Alkoholdämpfe wurde das Derivat erneut 15 Min. im reinen N_2 -Strom gereinigt. Darauf wurde das Derivat im Trägergasstrom erkalten gelassen und anschliessend im trockenen Zustand der Apparatur entnommen.

534. Herstellung von Estern durch Reaktion von Silikagel mit $SiCl_4$ und anschliessende Umsetzung mit Alkoholen

Die Derivatbildung nach dieser Methode erfolgte analog den oben beschriebenen Methoden zur Herstellung von Silikagelestern aus Silikagelchlorid und Alkoholen (Kap. 533) und zwar sowohl nach dem "nassen" und dem "trockenen" Verfahren. Der einzige Unterschied bestand darin, dass anstatt $SOCl_2$ die gleichen Mengen $SiCl_4$ eingesetzt wurden.

In einer speziellen Versuchsserie (Tab. 16; Kap. 334) wurde die Derivatbildung in Abhängigkeit von der Konzentration an $SiCl_4$ untersucht:

Je 5 g trockenes Silikagel wurden mit 80 ml Benzol aufgerührt und auf $80^\circ C$ erwärmt. Diesem Gemisch wurden nun steigende Mengen von $SiCl_4$ zugefügt. Die gebildeten Chlorsilyloxyderivate wurden mit einem Gemisch von 80 ml Butanol und 40 ml Pyridin analog dem Silikagelchlorid (vergl. Kap. 533. 12) umgesetzt.

535. Herstellung von Acylderivaten

535.1 Azetylderivat

Je 5 g getrocknetes Silikagel wurden in 200 ml Formamid aufgerührt und bei $60^\circ C$ tropfenweise mit einem Gemisch von 10 ml Azetanhydrid und 10 ml Pyridin versetzt (20 Min.). Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Std. bei $60^\circ C$ gerührt. Das leicht braun gefärbte Derivat wurde abzentrifugiert, mit Alkohol und Äther gewaschen, bis es wieder weiss war, im Soxhletapparat 48 Std. mit Äther extrahiert und anschliessend bei $40^\circ C/0,02$ mm Hg getrocknet.

Die Azetylgruppen wurden in einer modifizierten Apparatur (78) nach der Methode von Freudenberg und Harder (117) bestimmt. Dabei wurde das Azetylderivat in wasserfreiem Milieu mit methanolischer p-Toluolsulfonsäure verseift. Der entstandene Essigsäuremethylester wurde abdestilliert und in der Vorlage mit NaOH verseift. Aus dem durch Titration bestimmten Laugenverbrauch konnte die Zahl der Azetylgruppen berechnet werden.

535.2 Benzoylderivat

Je 5 g getrocknetes Ausgangsmaterial wurden durch Rühren in 200 ml Dioxan bei 60°C suspendiert. Dann wurden 5 ml Pyridin und 5 ml Benzoylchlorid zugegeben. Dieses Gemisch wurde noch 1 Std. bei 60°C reagieren gelassen. Das gewonnene, rohe Derivat wurde mit warmem Benzol, Alkohol und Äther gewaschen und zusätzlich noch 48 Std. mit Äther extrahiert. Anschliessend wurde das Derivat bei 40°C/0,02 mm Hg getrocknet.

54. SILIKAGELDERIVATE MIT Si-C-BINDUNGEN

541. Herstellung des Phenylderivats nach der Methode von Friedel - Crafts

Aus 5 g Silikagel frisch hergestelltes Silikagelchlorid ("nasses Verfahren") wurde im gleichen Reaktionsgefäss unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit weiterverarbeitet.

Das Chlorid wurde in 150 ml abs. Benzol unter ständigem Rühren am Rückfluss gekocht. Zur siedenden Suspension wurden portionenweise 5 g wasserfreies AlCl₃ zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Std. wurde der gesamte Kolbeninhalt in 700 ml Eiswasser gegossen. Das dunkelbraune Derivat wurde durch Waschen mit Benzol und Alkohol wieder rein weiss. Nach Extraktion mit Benzol im Soxhletapparat (48 Std.) wurde das Derivat bei 60°C/0,02 mm Hg getrocknet.

Zur Sulfonierung des Derivates wurden 5 g Phenylsilikagel unter ständigem Rühren 1 Std. mit 50 ml Chlorsulfonsäure bei 0°C reagieren gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 g Eis gegossen und das Derivat nach mehrmaligem Waschen mit H₂O und Alkohol bei 50°C/11 mm Hg getrocknet.

542. Herstellung des Butylderivats mit Hilfe von Butylmagnesiumbromid

Silikagelchlorid (aus 5 g Silikagel) wurde unter ständigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluss in 50 ml abs. Äther suspendiert. In diese Suspension liess man bei Zimmertemperatur eine Lösung von Butylmagnesiumbromid in 150 ml Äther (Butylmagnesiumbromid: aus 13,8 g Butylbromid und 2,4 g Magnesium) langsam eintropfen, da die Reaktion stark exotherm war. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Std. bei Zimmertemperatur und eine weitere Std. am Rückfluss gut gerührt. Darauf wurde das überschüssige Grignardreagens mit 1-n. Essigsäure zerstört, das Derivat abzentrifugiert und 3-mal mit 1-n. Essigsäure und Methanol gewaschen. Nach Extraktion im Soxhletapparat mit Äther (48 Std.) wurde das Präparat bei 60° C/11 mm Hg getrocknet.

543. Herstellung des Butyl- und Phenylderivats mit Hilfe von Butyl- und Phenyllithium

Das Butyllithium wurde nach der Vorschrift von Gilman und Miller (145), das Phenyllithium nach Wittig (415) hergestellt.

Silikagelchlorid (aus 5 g Silikagel) wurde mit 50 ml Äther angerührt. Zu dieser Suspension wurde unter ständigem Rühren bei Zimmertemperatur entweder eine Lösung von Butyllithium (aus 18,5 g Butylchlorid + 3 g Lithium) oder Phenyllithium (aus 32 g Brombenzol + 3 g Lithium) in 150 ml Äther zutropfen gelassen. Der Zusatz der Reagenzien musste infolge der äusserst heftigen Reaktion sehr vorsichtig erfolgen. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend noch 1 Std. am Rückfluss gekocht.

Das rohe Derivat wurde abzentrifugiert und erneut in 500 ml Methanol suspendiert (Zerstörung von adsorbiertem Lithiumreagens).

Das Derivat wurde darauf mit wässrigem Methanol neutral gewaschen, mit Äther 48 - 60 Std. extrahiert und bei 80° C/11 mm Hg getrocknet.

544. Herstellung des Trimethyl- und Triphenylsiloxyderivats

544.1 Mit Trimethyl- und Triphenylchlorsilan

Je 5 g Silikagel wurden in 150 ml Benzol bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss suspendiert. Dieser Suspension wurde nun 3 g Triphenylchlorsilan oder 3 g Trimethylchlorsilan zugesetzt. Während der ganzen Reaktionszeit (3 Std.) wurde ein Strom von trockenem NH_3 durch das Reaktionsgemisch perlen gelassen.

Die Derivate wurden dann zur Entfernung des beigemengten NH_4Cl 10-mal mit einem Gemisch von Wasser : Methanol = 1 : 2 gewaschen, mit Benzol extrahiert (48 Std.) und bei $80^\circ\text{C}/11\text{ mm Hg}$ getrocknet.

544.2 Mit Hexamethyldisilazin

Das Hexamethyldisilazin wurde durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lösung von Trimethylchlorsilan in Benzol hergestellt. (327):

Eine Lösung von 100 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan in 800 ml Äther wurde unter Feuchtigkeitsausschluss auf 0°C gekühlt. In diese Lösung wurde nun trockenes Ammoniak eingeleitet, bis kein NH_3 mehr aufgenommen wurde (4 Std.). Vom ausgefallenen NH_4Cl wurde abfiltriert und die ätherische Lösung fraktioniert destilliert. Insgesamt wurden 48,5 g (0,675 Mol) Hexamethyldisilazin mit einem Siedepunkt von 125°C (Lit. $125\text{-}126^\circ\text{C}$ 327) erhalten.

Zur Herstellung der Derivate wurden je 5 g Silikagel unter Feuchtigkeitsausschluss mit einer Lösung von 2,5 g Hexamethyldisilazin in 80 ml Benzol oder Äther versetzt. Dieses Gemisch wurde 2 Std. bei Zimmertemperatur heftig gerührt. Nach beendigter Reaktion wurde das Derivat isoliert, mit Äther im Soxhletapparat extrahiert (48 Std.) und bei $80^\circ\text{C}/11\text{ mm Hg}$ getrocknet.

In einer speziellen Versuchsreihe wurde Santocel-ARD mit Hexamethyldisilazin umgesetzt. Unter sonst gleichbleibenden Bedingungen wurde die Reaktion in Benzol mit verschiedenen Reagenskonzentrationen (vergl. Tab. 23, Kap. 352) durchgeführt.

Silikagelchlorid (aus je 5 g Silikagel) wurde in einer Lösung von 5 g n-Butylamin bzw. 7,5 g n-Dibutylamin in 80 ml Benzol am Rückfluss 4 Std. gekocht. Die Derivate wurden abzentrifugiert, 3-mal mit Benzol ausgewaschen, mit Ather 48 Std. extrahiert und bei 50°C/11 mm Hg getrocknet.

56. CHARAKTERISIERUNG DER DERIVATE

561. Chemische Methoden

561.1 Mikroanalysen

Sämtliche Derivate wurden vor der Mikroanalyse vom Mikroanalytiker bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (60-80°C/2 mm Hg).

561.2 Abbau von Phenylsilikagel

561.21 Allgemeines

Insgesamt wurden vier Abbaueversuche durchgeführt; diese wurden alle genau gleich nach dem nachfolgend beschriebenen Verfahren durchgeführt (Beispiel 4. Abbau).

561.22 Alkalischer Abbau von Phenylderivaten

Insgesamt wurden 300 g Phenylsilikagel (ca. 2,3% C) aus verschiedenen Grossansätzen (25 g Silikagel pro Ansatz) abgebaut:

Je 150 g Derivat wurden mit 1,5 l 4-n. NaOH und 300 ml Toluol in einer Flüssigkeitsflasche (3000 ml) 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach war praktisch alle Substanz in Lösung gegangen.

Die überstehende goldgelb gefärbte Toluollösung wurde im Scheiderichter abgetrennt und die restliche Silikatlösung 5-mal mit je 300 ml Toluol extrahiert. Nach Einstellen des pH der wässrigen Lösung auf pH 10...11 wurde

diese erneut 2-mal mit je 300 ml Toluol ausgeschüttelt. Sämtliche Toluolfraktionen wurden vereinigt, mit H_2O neutralgewaschen und über kalzinier-tem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols blieb eine dunkelbraune, schmierige Masse (2,0 g) zurück, die zur Reinigung und Auftrennung in ihre Bestandteile chromatographiert wurde.

561.23 Chromatographische Fraktionierung der Abbauprodukte

Die Abbauprodukte wurden an einer Aluminiumoxydsäule (bas. Al_2O_3 , Aktivität 1, der Firma Woelm, Eschwege) chromatographiert. Die Säulen wurden immer mit Petroläther $50^0-70^0 C$ aufgezogen; das Verhältnis des Durchmessers zur Säulenlänge betrug immer mindestens 1 : 8. Die verwendete Aluminiumoxydmenge entsprach dem 50-fachen Gewicht der zu chromatographierenden Substanz.

Zur Chromatographie wurden die Substanzen der einzelnen Abbauprodukte in möglichst wenig Petroläther gelöst. Waren die Produkte in Petroläther nicht ganz löslich, so wurde noch etwas Benzol bis zur klaren Lösung zugesetzt. Diese Lösungen wurden dann auf die Säule aufgetragen, und die Substanz wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln mit steigendem Elutionsvermögen eluiert.

Als Elutionsmittel gelangten Petroläther (PAE), Benzol (BB), Äther (AE), Essigester (EE) und Methanol (ME) sowie verschiedene Mischungen zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Lösungsmitteln zur Verwendung.

Die einzelnen Fraktionen wurden sofort qualitativ nach der Methode von Stegemann und Fitzek (361) auf ihren Si-Gehalt geprüft. Nicht Si-haltige Substanzen wurden, soweit sie nicht besonders interessant waren, verworfen.

Die durch Chromatographie gewonnenen Fraktionen sind in Tab. 25 (Kap. 362.22) angeführt.

Das Chromatogramm für die Substanz des 4. Abbaus verlief z. B. wie folgt :

Verwendete Säule :

100 g Aluminiumoxyd (basisch, Aktivität 1) aufgezogen mit Petroläther; Säulenlänge : 23,6 cm, Durchmesser : 2,6 cm.

Substanz :

Da sich der Rückstand vom Abbau Nr. 4 in PAE nicht löste, wurde er in 45 ml Benzol aufgenommen; dabei gingen von den 1,97 g 1,77 g in Lösung. Der Rückstand (0,20 g; Sm. 195⁰C) enthielt kein Si und wurde verworfen. Die Lösung in Benzol wurde auf die Aluminiumoxydsäule aufgetragen und die Substanz fraktioniert eluiert (vergl. Tab. 31).

Tab. 31 Chromatogramm der toluollöslichen Substanzen aus dem 4. Abbaue
versuch von Phenylsilikagel

Fraktion	Elutionsmittel		eluierte Substanz mg	Bemerkungen	Substanz Nr.
		ml			
1	PAE:BE = 1:3	200	366	gelbl. Kristalle	1
2	Benzol	280	65	amorphe, weisse Substanz	2
3	BE:AE = 4:1	280	37	amorphe, weisse Substanz	2
4	Äther	160	18	enthält kein Si	
5	AE:EE = 1:1	80	7	enthält kein Si	
6	Essigester	200	344	gelbliches Harz	3
7	Methanol	480	619	bräunliches Pulver	4

Die toluollöslichen Abbauprodukte aus den drei vorangegangenen Versuchen wurden in analoger Weise chromatographiert. Die einzelnen Fraktionen sowie die Lösungsmittel, mit denen diese eluiert wurden, sind in Tab. 25 (Kap. 361. 22) aufgeführt.

561. 24 Identifizierung der Abbauprodukte

Die einzelnen Fraktionen wurden durch Umkristallisieren oder Umfällen gereinigt :

Abbau Nr. 1

Die Substanzen Nr. 1 und Nr. 3 wurden 3-mal aus Petroläther, Substanz Nr. 2 1-mal aus Essigester umkristallisiert.

Abbau Nr. 2

Die Substanzen Nr. 1 und Nr. 3 wurden 3-mal aus Petroläther, Substanz Nr. 2 3-mal aus Essigester umkristallisiert.

Abbau Nr. 3

Die Substanz Nr. 1 konnte nicht kristallin erhalten werden. Sie wurde 3-mal in warmem Methanol gelöst und durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt. Am Schluss wurde sie noch mit einem Gemisch von CHCl_3 : PAE = 1 : 1 ausgekocht.

Abbau Nr. 4

Die Substanzen Nr. 1 und Nr. 2 wurden 3-mal aus Benzol umkristallisiert (Nr. 1) oder umgefällt (Nr. 2).

Substanz Nr. 3 konnte aus keinem Lösungsmittel kristallin erhalten werden. Das Harz wurde in Benzol gelöst und mit Aktivkohle aufgekocht. Das nun farblose Harz wurde auf einem Objektträger 3 Std. auf 200°C erhitzt, wobei es zu einer harten, spröden Masse kondensierte.

Substanz Nr. 4 wurde je 3-mal in warmem Methanol gelöst und durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt.

Von den einzelnen Substanzen wurden die Schmelzpunkte (bei bekannten Stoffen auch Mischschmelzpunkte mit authentischen Substanzen) bestimmt. Zusätzlich wurde der Gehalt an C, H und Si mikroanalytisch bestimmt. Von den siliziumhaltigen Präparaten wurden auch IR-Spektren aufgenommen. (Die Resultate sind in den Tab. 26, 27 und 28; Kap. 361.22 zusammengestellt.)

561.25 Untersuchung der Bildung von Tetraphenylsilan bei der Herstellung des Phenylderivats mit LiC_6H_5

Untersuchung des flüssigen Reaktionsgemisches nach der Herstellung des Phenylderivats

Die bei der Herstellung von 250 g Phenylderivat (Abbau Nr. 3) angefallenen ätherischen Reaktionslösungen wurden zusammen mit den bei der Reinigung der Derivate im Soxhletapparat erhaltenen Extrakten vereinigt. Das Gemisch wurde bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung über kalz. Na_2SO_4 wurde die ätherische Lösung zur Trockene eingedampft. Der dunkelbraune, teilweise kristalline Rückstand wurde genau gleich wie die Abbauprodukte an Aluminiumoxyd chromatographiert.

8,2 g Extrakt wurden chromatographisch aufgetrennt; die Zusammensetzung des Extraktes ist in Tab. 32 angegeben.

Tab. 32 Zusammensetzung der bei der Herstellung von Phenylsilikagel aus Silikagelchlorid und LiC_6H_5 angefallenen, ätherlöslichen Reaktionsprodukte

Substanz (aus 8,2 g Extrakt)	g	%
Diphenyl	4,34	53,0
Triphenyl	1,57	19,1
Tetraphenylsilan	0,87	10,6
ölige, Si-freie Substanzen	1,42	17,3

Reaktion von Silikagel mit LiC_6H_5

5 g trockenes Silikagel wurden unter Feuchtigkeitsausschluss mit 0,2 Mol LiC_6H_5 in einer Lösung von 200 ml Benzol und 150 ml Äther 14 Std. am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das überschüssige Silikagel von der flüssigen Phase abgetrennt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und 72 Std. im Soxhletapparat extrahiert. Im gereinigten Silikagel konnte kein C festgestellt werden. Der Extrakt wurde mit dem flüssigen Reaktionsgemisch

vereinigt. Diese Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, bis das Wasser neutral reagierte. Nach Abdampfen der Lösungsmittel blieben 4,927g einer gelben kristallinen Masse zurück. Der Rückstand wurde mit 60 ml Petroläther + 5 ml Benzol versetzt; dabei gingen 0,523 g (Substanz Nr. 1) nicht in Lösung und wurden abfiltriert.

Die Lösung (4,4 g Substanz) wurde an einer Aluminiumoxydsäule (150 g basisches Al_2O_3 , Aktivität 1; Säulenverhältnis: Durchmesser:Länge = 1:12) chromatographiert (vergl. Tab. 33).

Tab. 33 Fraktionierung der petrolätherlöslichen Substanzen aus dem Abbau von Silikagel mit LiC_6H_5

Fraktion Nr.	Elutionsmittel		eluierte Substanz mg	Bemerkungen	Substanz Nr.
		ml			
1	PAE	280	2858	weisse Blättchen	2
2	PAE:BE=4:1	80	60	weisse Blättchen	
3	PAE:BE=4:1	80	178	farblose Nadelchen	3
4	PAE:BE=1:1	80	41	farblose Nadelchen	
5	BE	200	49	gelbes Öl	4
6	BE:AE=1:1	160	4	-	
7	EE	240	492	braunes Öl	
8	EE:ME=1:1	240	361	kristalline Masse	5
9	ME	640	232	kristalline Masse	

Die Substanz Nr. 2 wurde sofort als Diphenyl erkannt (Smp. 69°C); Substanz Nr. 4 enthielt kein Si und wurde nicht weiter untersucht.

Die Si-haltigen Substanzen Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5 konnten durch ihre IR-Spektren charakterisiert werden (vergl. Tab. 29; Kap. 362.21).

Substanz Nr. 1 IR-Nr. 11302;	Vergleichsspektrum Nr. 9325 Diphenylsilandiol
Substanz Nr. 5 IR-Nr. 11117;	Vergleichsspektrum Nr. 11113 Triphenylsilanol
Substanz Nr. 3 IR-Nr. 11303;	Vergleichsspektrum Nr. 10981 Tetra-phenylsilan

Die Vergleichsspektren wurden mit reinen, authentischen Substanzen aufgenommen.

562. Physikalische Methoden

562.1 Benetzungstest

Die Benetzungsteste wurden genau nach der Methode von Iler (194a) durchgeführt (vergl. Kap. 224.21).

562.2 Adsorptionsmessungen

562.21 Bestimmung der Wasseraufnahme verschiedener Derivate mit dem Enslinapparat

Von je 200 mg bei 60^oC/0,005 mm Hg getrocknetem Derivat wurde im Enslinapparat (120) die Wasseraufnahmekurve aufgenommen (vergl. Fig. 13; Kap. 362.21). Die nach 150 Sek. abgelesenen Wassermengen wurden auf cm³ H₂O/g umgerechnet und sind in Tab. 30 (Kap. 362.21) zusammengestellt.

562.22 Bestimmung der Stabilität von Butoxyderivaten mit dem Enslinapparat

Von drei Butoxyderivaten verschiedenen Umsetzungsgrades wurde im Enslinapparat die Wasseraufnahme während 25 Std. beobachtet. Es wurden pro Versuch 70 mg bei 60^oC/0,005 mm Hg getrocknetes Derivat verwendet. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Fig. 14 (Kap. 362.22) graphisch dargestellt.

562.3 Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden von je 10 mg gut getrocknetem Derivat in Nujol aufgenommen.

Ausser beim Azetylderivat, wo im Spektrum die für Karbonylgruppen charakteristische Bande bei 1700 cm⁻¹ auftrat, konnten keine weiteren ein-

deutigen Absorptionsbanden gefunden werden. Auf die Wiedergabe der Spektren wurde deshalb verzichtet.

562.4 Differentialthermoanalysen

Zur Differentialthermoanalyse wurden die Derivatproben bei 60^oC/0,005 mm Hg getrocknet und zum Schutz der Thermoelemente im Verhältnis 1:2 mit kalziniertem Al₂O₃ vermischt. Die aufgenommenen Differentialthermoanalyse-Kurven sind in Fig. 15 dargestellt.

Sämtliche angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einem Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli (Firma Büchi, Flawil) bestimmt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Bernhardt, mikroanalytisches Laboratorium am Max Planck Institut, Mülheim (Ruhr), ausgeführt.

Die Infrarotspektren wurden im Institut für organische Chemie der E. T. H., Zürich, aufgenommen.

Den Herren Professoren Dr. H. H. Günthard und Dr. B. Engel sei für die Hilfe bei der Interpretation verschiedener Spektren bestens gedankt.

Die Differentialthermoanalysen wurden am Institut Agronomique, Laboratoire des Colloïdes des Sols Tropicaux, I. N. E. A. C., Louvain (Belgien), aufgenommen.

Den Herren Prof. Dr. J. J. Fripiat und J. Uytterhoeven sei für diese Aufnahmen bestens gedankt.

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°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 ⁿÄther;
 - 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 LiC_6H_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°C und 660°C .

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

1. Aebi, A., Diss. E. T. H., Zürich, (1955).
2. Aelion, R., Loebel, A., und Eirich, F., Proc. Intern. Colloq. Macromolecules, Amsterdam, 1949, p. 118; Rec. trav. chim. 69, 61 (1950); J. Am. Chem. Soc. 72, 5705 (1950).
3. Alexander, G.B., J. Am. Chem. Soc. 75, 2887 (1953).
4. Alexander, G.B., J. Am. Chem. Soc. 75, 5655 (1953).
5. Alexander, G.B., J. Am. Chem. Soc. 76, 2094 (1954).
6. Alexander, G.B., Broge, E.C., und Iler, R.K., U.S. 2'765'242 (1956).
7. Alexander, G.B., und Iler, R.K., J. Phys. Chem. 57, 932 (1953).
8. Alexander, G.B., und Iler, R.K., U.S. 2'801'186 (1957).
9. Alexander, G.B., Iler, R.K., und Wolter, F.J., U.S. 2'601'235 (1952).
10. Andrianov, K.A., und Zhdanov, A.A., Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1954, 1033; ref.: C. A. 50, 215 f (1956).
11. Ardenne, M. von, und Beischer, D., Angew. Chem. 53, 103 (1940).
12. Arnett, L.M., Bechtold, M.F., und Benson, R.E., U.S. 2'728'732 (1955)
13. Avgul, N.N., Dzighit, O.M., Kiselev, A.V., und Shcherbakova, K.D., Zhur. Fiz. Khim. 26, 977 (1952); ref.: C. A. 47, 3079 c (1953).
14. Badalucco, A., Ceramica 11, 41 (1956).
15. Balandin, A.A., und Rodé, T.V., Problemy Kinetiki i Kataliza, Akad. Nauk S. S. S. R., 5, 135 (1948); ref.: C. A. 46, 10821 i (1952).
16. Baltis, J.H., U.S. 2'614'995 (1952).
17. Barkas, W.W., Trans. Faraday Soc. 42, 147 (1946).
18. Barrett, H.H., Birnie, A.W., und Cohen, M., J. Am. Chem. Soc. 62, 2839 (1940).
19. Barry, A.J., Brit. 671'710 (1952).
20. Barry, A.J., U.S. 2'715'060 (1955).
21. Barry, A.J., Daudt, W.H., Domicone, J.J., und Gilkey, J.W., J. Am. Soc. 77, 4248 (1955).
22. Barry, A.J., und Hook, D.E., U.S. 2'676'091 (1954).
23. Bartell, F.E., und Donahue, D.J., J. Phys. Chem. 56, 665 (1952).
24. Bastick, J., Bull. soc. chim., France, 20, 437 (1953).
25. Bastick, J., Chim. & ind. (Paris), 78, 9 (1957).
26. Baumann, H., Naturwiss. 43, 300 (1956).

27. Baxter, S., und Bryant, K.C., J. Chem. Soc. 1952, 3021.
28. Baxter, S., und Bryant, K.C., J. Chem. Soc. 1952, 3024.
29. Bechtold, M.F., und Pinkney, P.S., U.S. 2'404'426 (1946).
30. Bechtold, M.F., und Snyder, O.E., U.S. 2'574'902 (1951).
31. Benkeser, R.A., und Krysiak, H.R., J. Am. Soc. 75, 4528 (1953).
32. Berger, G., Chem. Weekblad 38, 42 (1941).
33. Berry, K.L., Joyce, R.M., und Kerby, J.E., U.S. 2'757'098 (1956).
34. Bidaud, A.F., U.S. 2'567'316 (1947); Fr. 943'915 (1949); ref.: C.A. 45, 790 g (1951).
35. Bikerman, J.J., Surface Chemistry for Industrial Research, Academic Press, Inc., New York, 1948, p. 33.
36. Bird, P.G., U.S. 2'244'325 (1941).
37. Bissinger, W.E., private Mitteilung.
38. Boss, A.E., Chem. Eng. News 27, 677 (1949).
39. Bost, J.J., Kepner, R.E., und Webb, A.D., J. Org. Chem. 22, 51, (1957).
40. Braendle, R.O., U.S. 2'751'366 (1956).
41. Brintzinger, H., und Troemer, B., Z. anorg. u. allgem. Chem. 196, 44 (1931).
42. British Thompson-Houston Comp., Brit. 607'427 (1948).
43. British Thompson-Houston Comp., Brit. 645'103 (1950).
44. British Thompson-Houston Comp., Brit. 650'822 (1951).
45. Broge, E.C., U.S. 2'680'696 (1954).
46. Broge, E.C., U.S. 2'736'668 (1956).
47. Broge, E.C. und County, C., U.S. 2'739'078 (1956).
48. Broge, E.C., und Iler, R.K., U.S. 2'680'721 (1954).
49. Brooks, M.C., und Ladd, E.C., U.S. 2'665'264 (1954).
50. Broughton, D.B., U.S. 2'535'036 (1950).
51. Brown, G., Green-Kelley, R., und Norrish, K., Nature 169, 756 (1951); Clay Minerals Bull. 1, 214 (1952).
52. Brunauer, S., The Adsorption of Gases and Vapors on Solids, Princeton University Press, N.J., Vol. I, 1945.
53. Brunauer, S., Emmet, P.H., und Teller, E., J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
54. Brunauer, S., Kantro, D.L., und Weise, C.H., Can. J. Chem. 34, 1483 (1956).
55. Brusset, H., Bull. soc. chim. France 1949, 319.

56. Bryant, K.C., J. Chem. Soc. 1952, 3017.
57. Büche, A.M., und Oliver, C.S., U.S. 2'805'958 (1957).
58. Bungenberg de Jong, H.G., in Colloid Science, Elsevier Publ. Corp., New York, 1949, p. 296.
59. Burkhard, C.A., Decker, B.F., und Harker, D., J. Am. Chem. Soc. 67, 2174, (1945).
60. Burkhard, C.A., und Norton, F.J., Anal. Chem. 21, 304 (1949).
61. Bushwell, A.M., und Dudenbostel, F., J. Am. Chem. Soc. 63, 2554 (1941).
62. Bushwell, A.M., Krebs, K., und Rodebush, W.H., J. Am. Chem. Soc. 59, 2603 (1937).
63. Bütschli, O., Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten, Heidelberg, 1900.
64. Buzagh, A. von, in Colloid Systems, The Technical Press Ltd., London, 1937, p. 149.
65. Carman, P.C., Trans. Faraday Soc. 36, 964 (1940).
66. Carrero, J.G., und Ramallo, O.C., Anales real soc. españ. fis. y quim. (Madrid) 50B, 211 (1954).
67. Castro Ramos, Marques de, und Nosti Vega, M., Rev. cienc. apl. (Madrid) 8, 11 (1954).
68. Chatterjee, B., J. Indian Chem. Soc. 16, 586 (1939).
69. Cheronis, N.D., und Gustus, E.L., U.S. 2'579'418 (1951).
70. Chevet, A., J. phys. radium 14, 493 (1953).
71. Chvalovsky, V., und Bazant, V., Czechosl. Chem. Commun. 16, 580 (1951).
72. Chvalovsky, V., und Bazant, V., Czechosl. Chem. Commun. 21, 93 (1956).
73. Clark, H.W., Gordon, A.F., Young, C.W., und Hunter, M.J., J. Am. Chem. Soc. 73, 3798 (1951).
74. Cohan, L.H., und Watson, J.H.L., Rubber Age (N.Y.) 68, 687 (1951).
75. Cohn, G., und Kolthoff, I.M., Festschr. Tillägnad J. Arvid Hedvall, Gothenburg, 1948, p. 97.
76. Colson, F., Analyst 82, 358 (1957).
77. Compagnie Française Thompson-Houston, Fr. 949'783 (1949).
78. Cramer, F.B., Gardner, T.S., und Purves, C.B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 319 (1943).
79. Daubach, E., Z. Naturforsch. 7b, 329 (1952).

80. Daubach, E., Z. Naturforsch. 8b, 58 (1953).
81. de Boer, J.H., Angew. Chem. 69, 714 (1957).
82. de Boer, J.H., Hermans, M.E.A., und Vleeskens, J.M., Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc., 60B, 45 (1957).
83. de Boer, J.H., und Vleeskens, J.M., Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc., 60B, 234 (1957).
84. Deuel, H., Agrochimica 1, 248 (1957).
85. Deuel, H., und Gentili, R., Helv. Chim. Acta 39, 1586 (1956).
86. Deuel, H., Huber, G., und Günthard, H.H., Helv. Chim. Acta 35, 1799 (1954).
87. Deuel, H., Huber, G. und Iberg, R., Helv. Chim. Acta 33, 229 (1950).
88. Deuel, H., und Iberg, R., Helv. Chim. Acta 36, 808 (1953).
89. Dickey, F.H., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 35, 227 (1949).
90. Di Giorgio, P.A., Sommer, L.H., und Whitmore, F.C., J. Am. Chem. Soc. 68, 344 (1946).
91. Doede, C.M., und Kilbourne, F.L., U.S. 2'777'827 (1957).
92. Dolgov, B.N., und Panina, O.K., Zhur. Obsheei Khim. 18, 1293 (1948); ref.: C.A. 43, 2177 i (1949).
93. Döttling, H., Diss. E.T.H., Zürich, (1956).
94. Duclaux, J., Colloides et Gels, Gauthier-Villars, Paris, 1953.
95. Dzighit, O.M., Kiselev, A.V., Mikos-Avgul, N.N., und Shcherbakova, K.D., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 70, 441 (1950); ref.: C.A. 44, 4304 i (1950).
96. Dzis'ko, V.A., Vishnevskaya, A.A., und Chesalova, V.S., Zhur. Fiz. Khim. 24, 1416 (1950); ref.: C.A. 45, 4123 f (1951).
97. Earbor, C., J. Chem. Soc. 1953, 3148.
98. Eberius, E., Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Reagens, Verlag Chemie, Weinheim, 1954, p. 49.
99. Ebert, K.H., Monatsh. 88, 275 (1957).
100. Edelman, C.H., Verre et silicates inds. 12, 3 (1947).
101. Eistert, B., in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1949, p. 473.
102. Eitel, W., The Physical Chemistry of the Silicates, University of Chicago Press, Chicago, III., 1954.
103. Eitel, W., The Physical Chemistry of the Silicates, University of Chicago Press, Chicago, III., 1954, p. 363.

104. Ekka, E., und Fripiat, J.J., Trans. Intern. Congr. Soil Sci., 6th Congr., Paris, 1956, im Druck.
105. Elder, A.L., und Springer, R.A., J. Phys. Chem. 56, 665 (1952).
106. Eméleus, H.J., und Onyszuck, M., J. Chem. Soc. 1958, 604.
107. Emmet, P.H., in The Adsorption of Gases and Vapors on Solids, Princeton University Press, N.J., Vol. I, 1943.
108. Erickson, P.W., und Silver, J., U.S. 2'720'470 (1955).
109. Evans, E.J., und Jackson, M. L., Soil Sci. Soc. Am., Proc. 16, 364 (1952).
110. Evison, W.E., und Kipping, F.S., J. Chem. Soc. 1931, 2774.
111. Filimonov, V.N., und Terenin, A.N., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 109, 982 (1956); ref.: C.A. 51, 15517 a (1957).
112. Flemming, W., Z. physik. Chem. 41, 427 (1902).
113. Foster, A.G., Proc. Roy. Soc. (London) 147A, 128 (1934); ibidem 150A, 77 (1935).
114. Foster, H.D., und Keyes, D.B., Ind. Eng. Chem. 29, 1254 (1937).
115. French, C.M., und Howard, J.P., Chem. & Ind. (London) 1956, 572.
116. French, R.O., Wadsworth, E., Cook, M.A., und Cutler, I.B., J. Phys. Chem. 58, 805 (1954).
117. Freudenberg, K., und Harder, M., Ann. Chem. 433, 230 (1923).
118. Freundlich, H., J. Phys. Chem. 41, 901 (1937).
119. Freundlich, H., und Cohn, H., Kolloid-Z. 39, 28 (1926).
120. Freundlich, H., Enslin, O., und Lindau, G., Kolloid-Beih. 37, 242 (1933).
121. Fricke, R., und Hüttig, G.F., Handbuch der allgemeinen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1937, Vol. 9, p. 146.
122. Friedel, C., und Crafts, J., Ann. Chem. 147, 355 (1868).
123. Friedman, S., Steiner, W.A., und Raymond, R., Angew. Chem. 69, 741 (1957).
124. Fripiat, J.J., Mémoire, Univ. Louvain, (1957).
125. Fripiat, J.J., persönliche Mitteilung.
126. Fripiat, J.J., Gastuche, M.C., und Uytterhoeven, J., Trans. Intern. Congr. Soil Sci., 6th Congr., Paris, 1956, im Druck.
127. Fripiat, J.J., Gastuche, M.C., und Vancompernelle, G., Trans. Intern. Congr. Soil Sci., 5th Congr., Léopoldville, 1954, Vol. 2, p. 401.

128. Frison, E., *Microscope and Entomol. Monthly* **7**, 38 (1948);
ref.: C.A. 42, 7842 (1948).
129. Fritz, G., *Z. Naturforsch.* **10b**, 423 (1955).
130. Fühner, W. von, *Ger.* 940'763 (1956).
131. Fukukawa, S., *J. Chem. Soc. (Japan); Ind. Chem. Sect.* **58**, 940 (1955);
ref.: C.A. 50, 12523 f (1956).
132. Fukukawa, S., *Kagaku to Kôgyô (Osaka)* **30**, 71 (1956).
133. Fukukawa, S., und Kohama S., *Kagaku to Kôgyô (Osaka)* **29**, 253 (1955);
ref.: C.A. 50, 1355 c (1956).
134. Ganguly, A.K., *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 1417 (1951).
135. Gastuche, M.C., *Diss., Louvain*, (1957).
136. General Electric Comp., *Brit.* 575'696 (1946).
137. Gentili, R., *Diss. E. T. H., Zürich*, (1957).
138. Gentili, R., und Deuel, H., *Helv. Chim. Acta* **40**, 106 (1957).
139. George, Ph.D., *U.S.* 2'802'852 (1957).
140. Gilman, H., Benedict, N., und Hartzfeld, H., *J. Org. Chem.* **19**, 419
(1954).
141. Gilman, H., Benkeser, R.A., und Dunn, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*
72, 1689 (1950).
142. Gilman, H., Brook, G.A., und Miller, L.S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**,
4531 (1953).
143. Gilman, H., und Dunn, G.E., *Chem. Rev.* **52**, 77 (1952); *J. Polymer
Sci.* **9**, 253 (1953).
144. Gilman, H., und Marshall, F.J., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2066 (1949).
145. Gilman, H., und Miller, L.S., in *Organic Reactions*, New York, 1951,
Vol. 6, p. 353.
146. Gilman, H. und Miller, L.S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2367 (1951).
147. Gilman, H., und Nobis, J.F., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2629 (1950).
148. Glasstone, S., *The Elements of Physical Chemistry*, MacMillan and
Co., London, 1950, p. 550.
149. Goebel, M.T., *U.S.* 2'736'669 (1956).
150. Goebel, M.T., *U.S.* 2'739'077 (1956).
151. Gold, J.R., Sommer, L.H., und Whitmore, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*
70, 2874 (1948).
152. Graham, T., *Ann. Physik* **190**, 187 (1861); *J. Chem. Soc.* **15**, 216
(1862); *J. Chem. Soc.* **17**, 318 (1864).

153. Greenberg, S.A., J. Phys. Chem. 60, 325 (1956).
154. Greenland, D.J., und Russel, E.W., Trans. Faraday Soc. 51, 1300 (1955).
155. Gregg, S.J., in Chemisorption, London, 1957, p. 68.
156. Gruner, E., und Elöd, J., Z. anorg. u. allgem. Chem. 208, 317 (1932).
157. Guthrie, R.G., und Wilber, O.J., U.S. 1'898'830 (1933).
158. Haber, C.P., U.S. 2'553'314 (1951).
159. Haller, W., und Duecker, C.H., Nature 178, 376 (1956).
160. Hannay, N.B., und Smith, C.P., J. Am. Chem. Soc. 68, 171 (1946).
161. Harman, R.W., J. Phys. Chem. 30, 1100 (1926).
162. Harvey, M.C., Nebergall, W.H., und Peake, J.S., J. Am. Chem. Soc. 79, 1437 (1957).
163. Hatcher, D.B., und Bunnel, R.H., U.S. 2'618'646 (1952).
164. Hausch, W.R., India Rubber World 130, 59 (1954).
165. Hauser, E.A., Kautschuk u. Gummi 7, 13 (1954).
166. Hauser, E.A., Silicic Science, VanNostrand Comp., Inc., Princeton, N.J., 1955, p. 84.
167. Hauser, E.A., und LeBeau, D.S., J. Phys. Chem. 56, 136 (1952).
168. Hauser, E.A., LeBeau, D.S., und Pevear, P.P., J. Phys. Colloid Chem. 55, 68 (1951).
169. Hazel, J.F., J. Phys. Chem. 49, 520 (1945).
170. Hazel, J.F., J. Phys. Colloid Chem. 52, 409 (1948).
171. Henglein, H., Makromol. Chem. 13, 171 (1954).
172. Hirschler, A.E., U.S. 2'614'135 (1952).
173. Holmes, J., und Emmet, P.H., J. Phys. Colloid Chem. 51, 1262 (1947).
174. Holt, P.F., und Bowcott, J.E.L., J. Biochem. 57, 471 (1954).
175. Holt, P.F., und King, D.T., J. Chem. Soc. 1955, 773.
176. Hood, H.P., und Nordberg, M.E., U.S. 2'106'744 (1938).
177. Hosemann, R., Ergeb. exakt. Naturw. 24, 142 (1951); ibidem, p. 443.
178. Hoyer, H., Kolloid-Z. 121, 121 (1951).
179. Hurd, C.B., Chem. Rev. 22, 403 (1938).
180. Hurd, D.T., J. Am. Chem. Soc. 77, 2998 (1955).
181. Hurd, C.B., und Barclay, R.W., J. Phys. Chem. 44, 847 (1940).
182. Hurd, C.B. und Marotta, A.R., J. Am. Chem. Soc. 62, 2767 (1940).
183. Hurd, D.T., Osthoff, R.C., und Corrin, M.L., J. Am. Chem. Soc. 76, 249 (1954).
184. Hurd, C.B., und Scheffer, H.E., J. Phys. Chem. 45, 588 (1941).

185. Hurd, C.B., Smith, M.D., Witzel, F., und Glamm, A.C., J. Phys. Chem. 57, 70 (1953).
186. Hurd, C.B., Smith, M.D., Witzel, F., und Glamm, A.C., J. Phys. Chem. 57, 678 (1953).
187. Hurd, C.B., und Winterberger, A.R., J. Colloid Sci. 11, 15 (1956).
188. Hyde, J.F., Frevel, L.K., Nutting, H.S., Petrie, P.S., und Purcell, M.A., J. Am. Chem. Soc. 69, 488 (1947).
189. Hyde, J.F., und Johannson, O.K., U.S. 2'453'092 (1947).
190. Hyde, J.F., Johannson, O.K., und Daudt, W.H., J. Am. Chem. Soc. 75, 5615 (1953).
191. Iler, R.K., U.S. 2'588'389 (1952).
192. Iler, R.K., J. Phys. Chem. 56, 673 (1952).
193. Iler, R.K., J. Phys. Chem. 56, 678 (1952); ibidem 57, 604 (1953).
194. Iler, R.K., J. Phys. Chem. 56, 680 (1952).
- 194a Iler, R.K., U.S. 2'657'149 (1953).
195. Iler, R.K., U.S. 2'663'650 (1953).
196. Iler, R.K., U.S. 2'676'148 (1954).
197. Iler, R.K., U.S. 2'727'876 (1955).
198. Iler, R.K., The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955, p. 45.
199. Iler, R.K., ibidem, p. 87.
200. Iler, R.K., ibidem, p. 97
201. Iler, R.K., ibidem, p.p. 99, 242.
202. Iler, R.K., ibidem, p. 127.
203. Iler, R.K., ibidem, p. 137.
204. Iler, R.K., ibidem, p. 156.
205. Iler, R.K., ibidem, p.p. 159, 168.
206. Iler, R.K., ibidem, p. 160.
207. Iler, R.K., ibidem, p. 280.
208. Iler, R.K., U.S. 2'733'160 (1956).
209. Iler, R.K., U.S. 2'739'074 - 2'739'076 (1956).
210. Iler, R.K., U.S. 2'786'042 (1957).
211. Iler, R.K., U.S. 2'801'185 (1957).
212. Iler, R.K., und Kirk, J.S., U.S. 2'408'655 (1946).
213. Iler, R.K., und Pinkney, P.S., Ind. Eng. Chem. 39, 1379 (1947).
214. Iler, R.K., und Wolter, F.J., U.S. 2'631'134 (1953).
215. Iler, R.K., und Wolter, F.J., U.S. 2'650'200 (1953).

216. Imelik, B., und Carteret, J., Compt. rend. 231, 280 (1950).
217. Kaliko, M.A., Proceedings of a conference on adsorption commemorating the 2nd centenary of the Moscow State University, Moscow University Press, Moscow, 1957, p. 155; ref.: C.A. 51, 17372 a (1957).
218. Kantor, S.W., Grubb, W.T., und Osthoff, R.C., J. Am. Chem. Soc. 76, 5190 (1954).
219. Kausch, O., Das Kieselsäuregel und die Bleichererden, Julius Springer Verlag, Berlin, 1927
220. Kautsky, H., und Bartoča, G., Z. Naturforsch. 10b, 422 (1955).
221. Kautsky, H., und Michel, R., Z. Naturforsch. 7b, 414 (1952).
222. Kautsky, H., und Wesslau, H., Z. Naturforsch. 9b, 568 (1954).
223. Keenan, A.G., Monney, R.W., und Wood, L.A., J. Phys. Colloid Chem. 55, 1462 (1951).
224. Keyser, W., Belg. 482'300 (1948).
225. Khodadady, G., Compt. rend. 244, 198 (1957).
226. Kimberlin, C.N., U.S. 2'477'695 (1949).
227. Kipling, J.J., und Peakall, D.B., in Chemisorption, London, 1957, p. 68.
228. Kipling, J.J., und Peakall, D.B., J. Chem. Soc. 1958, 184.
229. Kipping, F.S., und Hackford, J., J. Chem. Soc. 1911, 138.
230. Kirk, J.S., U.S. 2'395'880 (1946).
231. Kirk, J.S., U.S. 2'408'654 - 2'408'656 (1946).
232. Kiselev, A.V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1950, 71; ref.: C.A. 48, 2441 c (1954).
233. Kiselev, A.V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 98, 431 (1954); ref.: C.A. 49, 3618 g (1955).
234. Kiselev, A.V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 106, 1046 (1956); ref.: C.A. 50, 11763 h (1956).
235. Kiselev, A.V., Krasil'nikov, K.G., und Soboleva, L.N., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 94, 85 (1954); ref.: C.A. 49, 6687 b (1955).
236. Kistler, S.S., U.S. 2'093'454 (1937); U.S. 2'249'767 (1941).
237. Kistler, S.S., U.S. 2'589'705 (1952).
238. Kohlschütter, H.W., Angew. Chem. 67, 710 (1955); ibidem 69, 183 (1957).
239. Kohlschütter, H.W., Best, P., und Wirzing, G., Z. anorg. u. allgem. Chem. 285, 236 (1956).
240. Kohlschütter, H.W., und Kämpf, G., Z. anorg. u. allgem. Chem. 292, 298 (1957).

241. Kraus, C. A., und Rosen, R., J. Am. Chem. Soc. 47, 2739 (1925).
242. Kraut, H., Ber. 64B, 1709 (1931).
243. Krczil, F., Kolloid-Z. 77, 273 (1936).
244. Krejci, L., und Ott, E., J. Phys. Chem. 35, 2061 (1931).
245. Kreshkov, A. P., und Darashkevich, M. L., Trudy Moskov. Khim. Tekhnol. Inst. 1954, 3; ref.: C. A. 51, 17992 i(1957).
246. Kreshkov, A. P., Mikhailenko, Y. Y., und Yakimovich, G. F., Zhur. Fiz. Khim. 28, 537 (1954); ref. : C. A. 48, 13247 d (1954).
247. Kriehle, R. H., und Burkhard, C. A., J. Am. Chem. Soc. 69, 2689 (1947).
248. Kriehle, R. H., und Elliot, J. R., U. S. 2'441'423 (1948).
249. Kruyt, H. R., und Postma, J., Rec. trav. chim. 44, 765 (1925).
250. Krynitsky, J. H., Johnson, J. E., und Carhardt, H. W., J. Am. Chem. Soc. 70, 486 (1948).
251. Kunowski, H., und Hoffmann, U., Angew. Chem. 67, 289 (1955).
252. Kurbatov, L. N., und Neuimin, G. G., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 68, 341 (1949); ref. : C. A. 45, 453 f (1951).
253. Kurosaki, S., J. Phys. Chem. 58, 320 (1954).
254. Ladd, E. C., U. S. 2'744'879 (1956).
255. Ladenburg, A., Ann. Chem. 173, 143 (1874).
256. LeBot, J., und LeMontagner, S., Compt. rend. 233, 862 (1951).
257. Le Chatelier, H., Kieselsäuren und Silikate, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1920.
258. Levi, G. R., und Peyronel, G., Z. Krist. 92, 190 (1935).
259. Lieb, H., und Schöniger, W., Mikrochim. Acta 35, 400 (1950).
260. Manegold, E., Kolloid-Z. 96, 186 (1941).
261. Margoshes, M., und Fassel, V. A., Anal. Chem. 27, 351 (1955).
262. Marshall, M. D., U. S. 2'285'449 (1942).
263. McDonald, R. S., J. Am. Chem. Soc. 79, 850 (1957).
264. McNabb, F. L., U. S. 2'399'687 (1946).
265. Merill, R. C., und Spencer, R. W., J. Phys. Colloid Chem. 54, 806 (1950).
266. Meyer, G. C., und Braendle, R. O., Inst. Spokesman 18, 10 (1954); ref. : C. A. 49, 3519 d (1955).
267. Michaels, A. S., Ind. Eng. Chem. 48, 297 (1956).
268. Miller, L. S., Iowa State Coll. J. Sci. 26, 249 (1952).
269. Miller, L. S., Kolloid-Z. 131, 154 (1953).
270. Miller, L. S., und Stöber, W., Staublungenerkrankungen 2, 160 (1954).
271. Milligan, W. O., und Rachford, H. H., J. Phys. Colloid Chem. 51, 333 (1947).

272. Mills, G. A., und Hinden, S. G., J. Am. Chem. Soc. 72, 5549 (1950).
273. Mixer, R. Y., und Bailey, D. L., J. Polymer Sci. 18, 573 (1955).
274. Mooney, M., J. Colloid Sci. 6, 162 (1951).
275. Moyer, E. F., U.S. 2'386'337 (1945).
276. Mukerjee, H., Naturwiss. 42, 412 (1955).
277. Mukerjee, J. N., und Chatterjee, B., Nature 155, 85 (1945).
278. Murata, K. J., und Schlecht, W. G., U.S. Geol. Survey Bull. No. 950, 1946, p. p. 25, 35.
279. Nägeli, K. von, Pflanzenphysiologische Untersuchungen, Zürich, 1858.
280. Nametkin, N. S., Topchiev, A. V., und Machus, F. F., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 83, 705 (1952); ref.: C. A. 47, 2723 e (1953).
281. Neimark, I. E., Pionkovskaya, M. A., und Slinyakova, I. B., Kolloid. Zhur. 18, 61 (1956); ref.: C. A. 50, 9103 h (1956).
282. Neimark, I. E., Sheinfain, R. Y., und Svintsova, L. G., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 108, 871 (1956); ref.: C. A. 51, 3230 i (1957).
283. Olson, J. L., U.S. 2'564'717 (1951).
284. Ortuno, A. V., und Salamanca, S. J. G., Anales real. soc. españ. fis. y quim. (Madrid) 50B, 517 (1954).
285. Ostwald, W., Kolloid-Z. 46, 248 (1928).
286. Padlow, G. W., und Miner, C. S., U.S. 2'668'151 (1954).
287. Papée, D., Compt. rend. 234, 952 (1952).
288. Papée, D., Bull. soc. chim. France [5], 1955, 14.
289. Parker, R. L., Mineralienkunde, Büchergilde Gutenberg, Zürich, 1945, p. 171.
290. Patnode, W. I., U.S. 2'306'222 (1942).
291. Patnode, W. I., U.S. 2'503'919 (1950).
292. Patnode, W. I., U.S. 2'614'135 (1952).
293. Patrick, W. A., Froyer, J. C. W., und Rush, R. I., J. Phys. Chem. 31, 1511 (1927).
294. Patrick, W. A., und McGavack, J., U.S. 1'297'724 (1919); J. Am. Chem. Soc. 42, 946 (1920).
295. Pauli, W., und Valko, E., Kolloid-Z. 36, 325 (1925); ibidem 38, 289 (1926).
296. Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1948.
297. Pauling, L., Chem. Eng. News 27, 913 (1949).
298. Pechukas, A., U.S. 2'692'869 - 2'692'871 (1954).
299. Pechukas, A., U.S. 2'764'572 (1956).
300. Penner, S. S., J. Polymer. Sci. 1, 441 (1946).

301. Petrov, A. D., Chernysheva, T. I., und Chernyshev, E. A., Zhur. Obshechi Khim. 26, 138 (1956); ref.: C. A. 50, 13852 d (1956).
302. Phreaner, E. H., U. S. 2'720'495 (1955).
303. Pimentel, G. C., Garland, C. W., und Jura, G., J. Am. Chem. Soc. 75, 803 (1953)
304. Post, H. W., Silicones and other Organic Silicon Compounds, New York, 1949.
305. Post, H. W., in Silicones and other Organic Silicon Compounds, New York, 1949, p. 146.
306. Potter, H. N., U. S. 886'637 (1908).
307. Puddington, I. E., und Sirianni, A. F., U. S. 2'805'961 (1957).
308. Radczewski, O. E., und Richter, H., Kolloid-Z. 96, 1 (1941).
309. Rakusin, M. A., Chemiker-Ztg. 75, 568 (1926).
310. Randall, J. T., Rooksby, H. P., und Cooper, B. S., J. Soc. Glass Technol. 15, 54 (1931).
311. Rao, M. R., und Rao, B. S., J. Indian Chem. Soc. 12, 322 (1935).
312. Reik, R., und Byrns, A. C., U. S. 2'428'178 (1947).
313. Reyerson, L. H., und Bemmels, C., J. Phys. Chem. 46, 35 (1942).
314. Richards, R. E., und Thompson, A. W., J. Chem. Soc. 1949, 124.
315. Ries, H. E., in Advances in Catalysis and Related Subjects, Academic Press Inc., New York, Vol. 4, 1950, p. 87.
316. Rochow, E. G., Chemistry of Silicones, Reinhold Publ. Comp., New York, 1946.
317. Rochow, E. G., Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim, 1952.
318. Rochow, E. G., in Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim, 1952, p. 29.
319. Rodé, T., und Balandin, A., Acta Physiochim. U. S. S. R. 21, 853 (1946); ref.: C. A. 41, 1920 d (1947).
320. Romo, L. A., J. Phys. Chem. 60, 987 (1956).
321. Rosenheim, A., Raibmann, B., und Schendel, G., Z. anorg. u. allgem. Chem. 196, 160 (1931).
322. Roy, D. M., und Roy, R., Proc. 4th Nat. Conference on Clays and Clay Minerals, Pen. State Univ., University Park, Pa., 1955, p. 82.
323. Rule, J. M., U. S. 2'577'485 (1951).
324. Runge, F., und Zimmermann, K., J. prakt. Chem. 4 1, 283 (1955).

325. Sauer, R. O., J. Am. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).
326. Sauer, R. O., J. Am. Chem. Soc. 66, 1708 (1944).
327. Sauer, R. O., und Hasek, N., J. Am. Chem. Soc. 68, 241 (1946).
328. Scheffer, W. D., Polley, M. N., und Smith, W. R., J. Phys. Colloid Chem. 54, 227 (1950).
329. Schobinger, U., unveröffentlicht.
330. Scholze, H., Angew. Chem. 68, 624 (1956).
331. Schumb, W. C., und Robinson, D. W., J. Am. Chem. Soc. 77, 5294 (1955).
332. Schumb, W. C., und Saffer, C. M., J. Am. Chem. Soc. 61, 363 (1939).
333. Schwarz, R., Z. anorg. u. allgem. Chem. 276, 33 (1954).
334. Schwarz, R., und Hennicke, H. W., Z. anorg. u. allgem. Chem. 283, 346 (1956).
335. Schwarz, R., und Knauff, K. G., Z. anorg. u. allgem. Chem. 275, 176 (1954).
336. Schwarz, R., und Menner, E., Ber. deut. chem. Ges. 57, 1477 (1924).
337. Schwarz, R., und Richter, H., Ber. deut. chem. Ges. 60, 1111 (1927).
338. Schwartz, F. A., J. Am. Ceram. Soc. 32, 390 (1949).
339. Sear, D. S., und Newton, E. B., U. S. 2'578'605 (1951).
340. Shapiro, I., und Kolthoff, I. M., J. Am. Chem. Soc. 72, 776 (1950).
341. Shapiro, I., und Weiss, H. G., J. Phys. Chem. 57, 219 (1953).
342. Shcherbakova, K. D., Proceedings of a conference on adsorption commemorating the 2nd centenary of the Moscow State University, Moscow University Press, Moscow, 1957, p. 175; ref.: C. A. 51, 17326 b (1957).
343. Shcherbakova, K. D., und Slovetskaya, K. J., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 111, 855 (1956); ref.: C. A. 51, 10172 f (1957).
344. Shorr, L. M., Freiser, H., und Speier, J. L., J. Am. Chem. Soc. 77, 547 (1955).
345. Shtetter, I. I., Russ. 44'934 (1935); ref.: in E. G. Rochow's Einführung in die Chemie der Silikone; ref.: 318, p. 53.
346. Shull, C. G., Elkin, P. B., und Roess, L. C., J. Am. Chem. Soc. 70, 1410 (1948).
347. Sidorova, H. I., Zhur. Fiz. Khim. 28, 525 (1954); ref.: C. A. 49, 7348 f (1955).
348. Signer, R., und Gross, H., Ann. Chem. 488, 56 (1931).
349. Simon, H., und Rath, P., Z. anorg. u. allgem. Chem. 202, 191 (1931).
350. Sirianni, A. F., und Puddington, I. E., U. S. 2'583'603-2'583'606 (1952).
351. Smith, G. W., und Jacobson, H. W., J. Phys. Chem. 60, 1008 (1956).

352. Société des Usines Chimiques, Rhône-Poulenc, Brit. 640'162 (1950).
353. Sommer, L.H., Bailey, D.L., Gould, J.R., und Whitmore, F.C.,
J. Am. Chem. Soc. 76, 801 (1954).
354. Sommer, L.H., Barie, W.P., und Gould, J.R., J. Am. Chem. Soc. 75,
3765 (1953).
355. Sommer, L.H., Marans, N.S., Goldberg, G.M., Rockett, J., und
Pioch, R.P., J. Am. Chem. Soc. 73, 882 (1951).
356. Sommer, L.H., und Pioch, R.P., J. Am. Chem. Soc. 76, 1606 (1954)
357. Speier, J.L., U.S. 2'746'956 (1956).
358. Spencer, W.B., Davis, W.B., Kilbourne, F.L., und Montermoso, J.C.,
Ind. Eng. Chem. 45, 1297 (1953).
359. Spialter, L., Priest, D.C., und Harris, C.W., J. Am. Chem. Soc. 77,
6227 (1955).
360. Stearns, R.S., und Johnson, B.L., Ind. Eng. Chem. 48, 961 (1956).
361. Stegemann, H., Fitzek, H., Beitr. Silikoseforsch. 31, 31 (1954).
362. Stein, R., und Doty, P., J. Am. Chem. Soc. 68, 159 (1946).
363. Stelling, O., Swed. 123'381 (1948).
364. Stenmark, G.A., und Weiss, F.T., Anal. Chem. 28, 1784 (1956).
365. Stierli, R., Diss. E. T. H., Zürich, (1954).
366. Stöber, W., Kolloid-Z. 145, 17 (1956).
367. Stöber, W., Kolloid-Z. 149, 39 (1956).
368. Stöber, W., Bauer, G., und Thomas, K., Ann. Chem. 604, 104 (1957).
369. Sugar, I., und Guba, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 7, 233 (1955).
370. Swain, C.G., Esteve, R.M., und Jones, R.H., J. Am. Chem. Soc. 71,
965 (1949).
371. Szmant, H.H., Devlin, O.M., und Brost, G.A., J. Am. Chem. Soc. 73,
3059 (1951).
372. Szmant, H.H., und Skendrovich, S., J. Am. Chem. Soc. 76, 2282 (1954).
373. Tatlock, W., und Rockow, E.G., J. Org. Chem. 17, 1555 (1952).
374. Taylor, R.K., J. Am. Chem. Soc. 75, 2521 (1953).
375. TeGrothenhuis, T.A., U.S. 2'780'611 (1957).
376. Thiessen, P.A., und Koerner, O., Z. anorg. u. allem. Chem. 189,
168 (1930); ibidem 197, 307 (1931).
377. Thompson, H.W., J. Chem. Soc. 1947, 289.
378. Topchieva, K.V., und Ballod, A.P., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 75,
247 (1950); ref.: C. A. 45, 2760 c (1951).
379. Trail, H.S., U.S. 2'572'578 (1951).

380. Treadwell, W.D., Trans. Faraday Soc. 31, 297 (1935).
381. Treadwell, W.D., und König, W., Helv. Chim. Acta 16, 468 (1933).
382. Treadwell, W.D., und Wieland, W., Helv. Chim. Acta 13, 842 (1930)
383. Trueblood, K.N., und Malmberg, E.W., Anal. Chem. 21, 1055 (1949).
384. Turkevich, J., und Hillier, J., Anal. Chem. 21, 475 (1949).
385. Turkevich, J., Stevenson, P.C., und Hillier, J., Discussions Faraday Soc. 11, 56 (1951).
386. Tyler, L.J., J. Am. Chem. Soc. 77, 770 (1955).
387. Umland, F., und Kirchner, K., Z. anorg. u. allgem. Chem. 280, 211 (1955).
388. Vail, J.G., Soluble Silicates, Reinhold Publishing Corp., New York, 2 Vol., 1952.
389. Vail, J.G., ibidem, Vol. 2, p. 549.
390. Vail, J.G., ibidem, Vol. 2, p. 562.
391. Valade, J., Compt. rend. 246, 952 (1958).
392. VanNordstrand, R.A., Kreger, W.E., und Ries, H.V., J. Phys. Colloid Chem. 55, 641 (1951).
393. Verwey, E.J.W., und Overbeck, J.T.G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier Publ. Corp., New York, 1948, p. 12.
394. Vivaldi, J., und Hendricks, S.B., Congr. géol. intern., Compt. rend. 19th Session, Algiers, 1952, p. 85; ref.: C.A. 48, 8134 b (1954).
395. Voronkov, M.G., und Khudobin, I.Y., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1956, 713; ref.: C.A. 51, 1819 f (1957).
396. Wagner, G.H., U.S. 2'705'206 (1955); U.S. 2'705'222 (1955).
397. Warren, B.E., J. Appl. Phys. 8, 645 (1937); Z. Krist. 86, 349 (1933)
398. Warrick, E.L., Hunter, M.J., und Barry, A.J., Ind. Eng. Chem. 44, 2196 (1952).
399. Watson, J.H.L., Anal. Chem. 20, 576 (1948).
400. Watson, J.H.L., ref.: Iler, R.K.; ref.: 198, p. 134.
401. Weiser, H.B. Colloid Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1950, p. 307.
402. Weiser, H.B., Milligan, W.O., und Coppoc, W.J., J. Phys. Chem. 43, 1109 (1939).
403. Weitz, E., Franck, H., und Schuchard, M., Chemiker-Ztg. 74, 256 (1950).
404. Wessel, H., Silikat Tech. 6, 3 (1955).
405. Wesselowski, W.S., und Selajew, I.A., Kolloid-Z. 72, 197 (1935).
406. Westermarck, H., Svensk Kem. Tidskr. 64, 283 (1952).
407. Wetzel, J.W., U.S. 2'802'850 (1957).
408. Weyl, W.A., A New Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis, State College, Pa., 1951, p. 51.

409. Weyl, W. A., und Hauser, E. A., Kolloid-Z. 124, 72 (1951).
410. White, J. F., U. S. 2'375'738 (1945).
411. White, D. E., Brannock, W. W., und Murata, K. J., Geochim. et Cosmochim. Acta 10, 27 (1956).
412. Wiberg, E., und Krüerke, R., Z. Naturforsch. 8b, 608 (1953).
413. Wilk, I. J., J. Chem. Educ. 34, 463 (1957).
414. Willstätter, R., Kraut, H., und Lobinger, K., Ber. deut. chem. Ges. 58B, 2462 (1925); ibidem 61, 2280 (1928); ibidem 62, 2027 (1929).
415. Wittig, G., in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1949, p. 473.
416. Wolf, R. F., Kautschuk u. Gummi 7, 279 (1954).
417. Wolf, R. F., U. S. 2'760'894 (1956).
418. Wolter, H., Angew. Chem. 40, 1113 (1927).
419. Wolter, F., U. S. 2'601'352 (1952).
420. Wolter, F., U. S. 2'671'056 (1954).
421. Wright, N., und Hunter, M. J., J. Am. Chem. Soc. 69, 803 (1947).
422. Yakubovich, A. Y., und Motsarev, G. V., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 91, 277 (1953); ref.: C. A. 48, 8750 h (1954).
423. Yaroslavskii, N. G., Zhur. Fiz. Khim. 24, 68 (1950); ref.: C. A. 44, 4768 g (1950).
424. Yaroslavskii, N. G., und Terenin, A. N., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 66, 885 (1949); ref.: C. A. 43, 7343 i (1949).
425. Yates, D. J. C., Sheppard, N., und Angell, C. L., J. Chem. Phys. 23, 1980 (1955).
426. Young, G. J., J. Colloid Sci. 13, 67 (1958).
427. Young, C. W., Servais, P. C., Currie, C. C., und Hunter, M. J., J. Am. Chem. Soc. 70, 3758 (1948).
428. Zeitler, V. A., und Brown, C. A., J. Phys. Chem. 61, 1174 (1957).
429. Zhdanov, S. P., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 68, 99 (1949); ref.: C. A. 43, 8790 h (1949).

Lebenslauf

Am 15. März 1931 wurde ich, Hans-Jörg Wartmann, von Zürich, in Horgen geboren. Dort besuchte ich während sechs Jahren die Primarschule. Vom Frühjahr 1944 an besuchte ich das kantonale Realgymnasium in Zürich, wo ich im Herbst 1950 mit der Matura (Typus B) abschloss. Anschliessend begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erhielt im Herbst 1954 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither arbeitete ich als Mitarbeiter und Assistent am Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo auch die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.