

Organisch substituierte Kieselsäuregele¹⁾

VON FRANZ RUNGE UND WOLFGANG ZIMMERMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es werden zwei Möglichkeiten besprochen, organische Gruppen über Silizium-Kohlenstoff-Brücken in Kieselsäuregele einzubauen, einmal durch Mischkondensation einer silizium-organischen Komponente mit niedermolekularer Polykieselsäure, hergestellt aus Wasserglas oder Siliziumtetrachlorid; zum anderen durch Umsetzung von freien Oxy-Gruppen an der Oberfläche getrockneter Kieselsäure-Xerogele. Die Produkte können als Katalysatoren für Reaktionen bei höheren Temperaturen mit Erfolg eingesetzt werden.

Aus der Praxis in Labor und Technik sind die festen Kieselsäuregele bekannt, welche mit verschieden großer innerer Oberfläche und Korngröße in den Handel gebracht werden und viele neue Möglichkeiten in der Adsorptions- und Katalysatorteknik erschlossen haben.

Die stürmische Entwicklung der siliziumorganischen Chemie hat uns angeregt, auch hier eine Brücke zwischen organischer und anorganischer Chemie zu schlagen und zu versuchen, siliziumorganische Verbindungen in die Kieselsäuregele einzubauen.

Verankert auf der großen inneren Oberfläche sollte dann der organische Rest dem gesamten Gel bestimmte Funktionen, hauptsächlich katalytischer Art, erteilen.

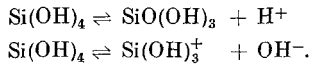
Zum Verständnis des Nachfolgenden möchte ich kurz das Grundsätzliche der Herstellung von Kieselsäuregele, auch Silicagele genannt, streifen.

Als Ausgangsprodukte kommen einerseits Alkalisilikate, Wassergläser verschieden hoch kondensierter Kieselsäuren, und andererseits Siliziumtetrachlorid und Kieselsäureorthoester in Frage.

Aus allen diesen Stoffen muß zunächst eine kolloid gelöste niedermolekulare Kieselsäure erzeugt werden, welche bei einem p_H -Wert von 1–2 am beständigsten ist; aus Wasserglas durch Eintropfen in einen Überschuß an Mineralsäure, aus Siliziumtetrachlorid durch einfache Hydrolyse.

¹⁾ Aus einem Vortrag von WOLFGANG ZIMMERMANN auf der Chemiedozententagung Dresden 1954.

Die Abhängigkeit des Kondensationsgrades der Kieselsäure von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums läßt sich nach dem Amerikaner HURD²⁾ durch Betrachtung folgender Gleichgewichte formal veranschaulichen:



Danach trifft man im alkalischen Gebiet in der Hauptsache auf Silikationen, hier der Einfachheit halber als primäre Orthosilikationen aufgeführt.

Im sauren Medium sollen danach vorwiegend positive Silantrioationen vorliegen.

Diese entgegengesetzt geladenen Ionen können unter Bildung von Siloxanolen bzw. Polykieselsäuren zusammentreten, und zwar wird diese Kondensation, wie sich aus beiden Gleichungen ergibt, in der Nähe des Neutralpunktes, am isoelektrischen Punkt, am leichtesten vonstatten gehen. Diese entstandenen Polykieselsäuren können wiederum dissoziieren, so daß immer weitere Kondensation erfolgt.

Obwohl niedermolekulare Kieselsäuresole sowohl im alkalischen als auch im sauren Gebiet beständig sein können, kommt für die Herstellung eines homogenen Kieselsäurehydrogels nur die Koagulation eines Sols aus dem sauren Gebiet, wie schon gesagt aus dem p_H 2 heraus in Betracht. Dazu wird dieses Sol unter Vermeidung örtlicher Konzentrationsbildungen auf einen p_H -Wert von etwa 4–5,5 gebracht, bei dem es dann von selbst innerhalb einiger Minuten geliert. Man kann dies erreichen durch Zugabe von Natronlauge, Soda, Natriumbicarbonat oder durch weitere Zugabe von Wasserglas selbst, wie es in der Technik gemacht wird.

Mannigfache Untersuchungen vieler Autoren dienen dem Erstarrungsvorgang und damit dem Chemismus der Kondensation der Kieselsäure, um damit ein Bild von der Struktur der gelförmigen Kieselsäurepolykondensate zu gewinnen.

Danach kann man das Fortschreiten der Kondensation in zwei Phasen zerlegen; in eine Hauptperiode mit vorwiegendem Kettenwachstum, und in eine sich daran anschließende schnell verlaufende zweite Periode, in welcher hauptsächlich eine räumliche Vernetzung eintritt. Die Wasserstoffionenkonzentration des Sols beim Erstarrungsvorgang und die Kondensationszeit in der Hauptperiode sind einander direkt proportional.

Hat sich eine Kieselsäuregallerte gebildet, dann beobachtet man nach einige Zeit eine gewisse Entmischung unter Kontraktion der Gallerte, „Synäresis“, genannt, welche günstigen Einfluß auf die späteren Eigenschaften des Xerogels hat. Die unangenehmste und langwierigste Operation ist die sich anschließende Befreiung des Hydrogels von löslichen Salzen, welche sehr sorgfältig durch Auswaschen mit entsalztem Wasser vorgenommen werden muß; unter Umständen kann im Laboratorium auch dialysiert werden.

Das salzfreie gewaschene Hydrogel wird entwässert, wobei sich sein Volumen um ein Vielfaches verringert. Meist erfolgt diese Operation in zwei Stufen, zuerst bei etwa 150° und später bis zu 400°. Je nachdem die Gallerte vor dem Trockenprozeß leicht alkalisch oder sauer eingestellt wurde, erhält man grob- oder feinporeige Xerogele.

Zurück zum eigentlichen Thema ergab sich die Frage, ob und wie organische Gruppen in diese Kieselsäuregele einzubauen sind.

Letzten Endes ergaben sich zwei Möglichkeiten:

1. Die Mischkondensation einer mehrfunktionellen siliziumorganischen Komponente mit niedrigmolekularer Kieselsäure und

²⁾ D. T. HURD, Chem. Reviews **22**, 403 (1938).

2. die Reaktion restlicher Oxygruppen des fertig gebildeten Kieselsäurexerogels mit einer mehrfunktionellen siliziumorganischen Komponente, worauf ich später noch zu sprechen komme.

In beiden Fällen wird der organische Rest zweckmäßig in Form einer siliziumorganischen Verbindung eingeführt. —

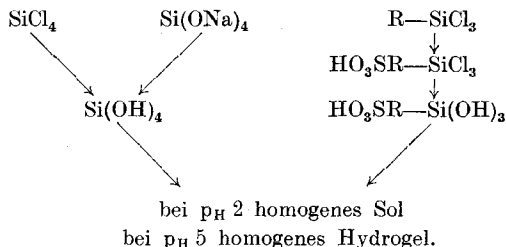
Um eine Mischkondensation mit organisch substituierten Kieselsäuren, wie etwa den mehrfunktionellen Bausteinen der Silikone, zu erzielen, ist unbedingt ein gemeinsames Medium beider Komponenten notwendig. Im Gegensatz zu den nur in organischen Lösungsmitteln löslichen Organosiliumverbindungen ist jedoch die niedermolekulare Kieselsäure lediglich in Wasser, und da auch nur kolloid, löslich. Es lag nahe, homogene Lösungen beider Komponenten in organischen Lösungsmitteln aus dem entsprechenden Kieselsäurechlorid, also aus Siliziumtetrachlorid und den entsprechenden Organo-trichlorsilanen herzustellen, oder die ebenfalls organisch gut löslichen analogen Kieselsäureester zu verwenden, und diese Lösungen einer gemeinsamen Hydrolyse zu unterwerfen.

Leider erhielten wir auf diesem Wege keine homogenen Gallerten, sondern nur krümelige Fällungen, gleichgültig, wie die Versuchsbedingungen auch variiert wurden.

Ebenso führte der Weg über wasserlösliche Alkalisilikate, vermischt mit den unter Umständen auch wasserlöslichen Alkalisalzen der mehrfunktionellen Organosilane, am isoelektrischen Punkt nur zu inhomogenen Ausfällungen.

Ein einziger Weg führte schließlich zum Erfolg. Allerdings beschränkt er sich auf siliziumorganische Mischkomponenten, deren organischer Rest hydrophil ist, was jedoch gleichzeitig die Möglichkeit eröffnete, Kieselsäuregele mit Ionenaustauschaktivität zu entwickeln.

Wir sulfonierten die siliziumorganische Komponente, wodurch sie wasserlöslich wird und mit niedermolekularer Kieselsäure ohne weiteres ein homogenes Sol bei p_H 1—2 ergibt, welches in der Nähe des isoelektrischen Punktes bei p_H 4—6 zu einem homogenen Hydrogel erstarrt:



Als sulfonierte siliziumorganische Verbindung wurde fast ausschließlich die Benzylsilantriol-*p*-sulfosäure verwendet. Die entsprechenden Phenylsilanverbindungen zer-

setzen sich bei der Sulfonierung. Das Hydrogel wurde dann wie bei der Herstellung von Silicagel aufgearbeitet, und enthält die berechnete Menge siliziumorganischer Komponente chemisch gebunden. Um noch brauchbare Xerogele zu bekommen, ist das Mischungsverhältnis beider Ausgangskomponenten nicht unbegrenzt variierbar (Abb. 1).

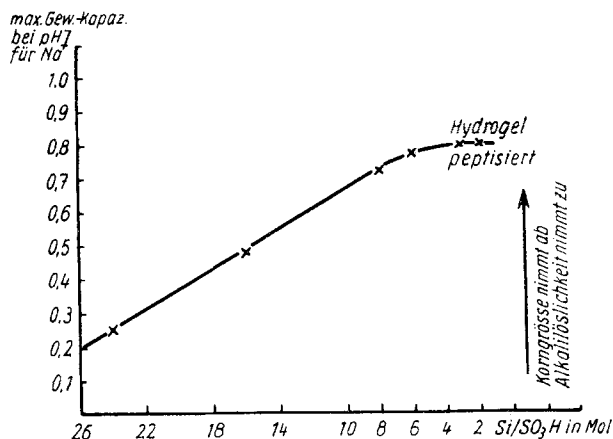


Abb. 1. Abhängigkeit der Austauschkapazität vom Sulfonkomponentenanteil eines Gels

Sobald das Verhältnis $\text{Si}/\text{SO}_3\text{H}$ kleiner wird als 6, d. h. wenn mehr als $\frac{1}{6}$ Mol, = 17 Mol-%, des Gels aus Sulfongruppen bestehen, steigt die Austauschkapazität nicht mehr weiter an, d. h. die überschüssige sulfonierte Komponente wird nicht mehr in das Hydrogel einkondensiert und geht beim Auswaschprozeß verloren. Bei noch höheren Schwefelgehalten neigt das Hydrogel zum Peptisieren.

Die Austauschkapazität kann allerdings durch nachträgliche Sulfonierung des Xerogels noch erhöht werden.

Nun möchte ich noch auf die zweite grundsätzliche Möglichkeit zu sprechen kommen, sie gestattet, organische Reste direkt in die Xerogele, d. h. also in die im Handel erhältlichen Silicagele einzubauen.

Es ist bekannt, daß, wenn man Kieselgele bei Temperaturen bis 600° trocknet, sie noch immer hartnäckig einen geringen Prozentsatz Wasser zurückhalten. Man ist der Auffassung, daß dieses Wasser etwa in Form eines monomolekularen Films auf der inneren Oberfläche des Xerogels festgehalten wird; in Verbindung mit Untersuchungen über die katalytische Aktivität von Kieselgelen durch HAUSER³⁾ und Mitarbeiter und Untersuchungen mittels Ultrarotadsorption, thermischer Differentialanalyse usw. durch TAMELE⁴⁾ ist man in jüngerer Zeit zu der Ansicht gekommen, daß außer diesem Wasserfilm freie Silanolgruppierungen an der inneren Oberfläche bestehen, deren Oxygruppen infolge sterischer Hinderung nicht mehr zu Siloxanen kondensieren konnten.

Wir versuchten nun, diese freien Oxygruppen und jene adsorbierte Wasserschicht mit multifunktionellen siliziumorganischen Verbindungen reagieren zu lassen, wobei

³⁾ E. A. HAUSER, LE BEAU u. PEVEAR, J. phys. Colloid Chem. **55**, 68 (1951).

⁴⁾ M. W. TAMELE, Discuss. Faraday Soc. **1950**, 270; Chem. Zbl. **51** II, 2017.

sich dann an dem Wasserfilm Silanole und mit den Silanolgruppen Siloxanverknüpfungen ergeben sollten.

Dies war tatsächlich der Fall. Die multifunktionellen Organo-chlorsilane reagieren mit hochgetrocknetem Silicagel unter Chlorwasserstoffabspaltung. Nachdem überschüssige Chlorsilane mit trockenen organischen Lösungsmitteln erschöpfend extrahiert worden sind, erhält man nach der Trocknung ein Xerogel, das etwa 4,1 Mol-% organische Reste enthält.

Diese Menge ist zwar sehr gering, jedoch muß man bedenken, daß alle organischen Reste auf der inneren Oberfläche des starren Gelgerüsts sitzen und somit für irgendwelche weiteren Funktionen voll wirksam werden können.

Es wurden vorerst wiederum Benzyl-substituierte Gele sulfoniert und die erwartete Ionenaustauschaktivität gemessen. Weitere Versuche, bei denen andere aktive organische Moleküle an ein Kieselsäuregerüst fixiert werden, sind bei uns im Gange.

Zusammengefaßt habe ich zwei Möglichkeiten dargelegt, nach denen organische Gruppen in starre Kieselsäurexerogele eingebaut werden können. Die erste, die Mischkondensation von Kieselsäure mit organischen Siliziumverbindungen beschränkt sich nur auf Siliziumverbindungen mit einem hydrophilen organischen Rest und ist daher wohl in der Hauptsache auf die Darstellung hitzebeständiger ionenaustauschender Katalysatoren beschränkt.

Die zweite Methode, gekennzeichnet durch die Reaktion des festen Silicagels mit funktionellen siliziumorganischen Verbindungen ist universeller und kann als eine neue Methode zur Fixierung organischer Wirkungsgruppen bezeichnet werden; Voraussetzung hierbei ist, daß die betreffenden organischen Reste mit einer Trichlorsilylgruppe substituierbar sind, wobei der Umstand günstig sein wird, daß mesomere Effekte, katalytische Wirkungen usw. des organischen Restes durch Substitution mit dem Brückensiliziumatom wenig beeinflußt werden; gegebenenfalls kann auch ein organischer Rest nach seiner Fixierung am Silicagel noch verschiedenen Umsetzungen unterworfen werden, wie wir dies im einfachen Fall der Sulfonierung des benzylierten Gels zeigten.

Halle (Saale), Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1954.