

## Über die Verbesserung der Synthese von Kationenaustauschern auf siliziumorganischer Basis

VON FRIEDRICH WOLF, HERMANN BEYER UND UDO HÄDICKE

Mit 1 Abbildung

*Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird eine verbesserte Herstellungsmethode für temperaturbeständige Kationenaustauscher durch die Reaktion von Benzylsiloxansulfosäure mit Kieselgallerte beschrieben und mit bekannten Herstellungsmethoden verglichen.

---

Kationenaustauscher auf Polysiloxanbasis wurden zuerst von F. RUNGE und W. ZIMMERMANN<sup>1)</sup> dargestellt. Ihre Arbeiten hatten das Ziel, einen Ionenaustauscher zu entwickeln, der bei Temperaturen über 200 °C beständig ist und hauptsächlich bei katalytischen Reaktionen eingesetzt werden sollte. Die organischen Kunstharzaustauscher sind bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig. Es lag daher nahe, als Träger austauschaktiver Gruppen das temperaturbeständige SiO<sub>2</sub>-Gerüst zu benutzen. Die direkte Verknüpfung solcher Gruppen über Si—O-Bindungen war jedoch nicht möglich und führte zu unbeständigen Produkten. ZIMMERMANN verband deshalb die Sulfogruppen über Kohlenstoffbrücken mit dem Silizium. Dies gelang beim Benzyltrichlorsilan, nachdem zunächst Versuche mit Methyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan, deren Sulfosäurederivate durch die starke Polarisierung der Si—C-Bindung unbeständig sind, erfolglos blieben.

Die Synthese erfolgt, indem in saurer Lösung zu der Benzylsiloxansulfosäure Alkalisilikatlösung gegeben wird, die nach Einstellen auf etwa pH-Wert 5 ein austauschaktives Mischkondensat entstehen läßt. Bei der zweiten Methode nach F. RUNGE und W. ZIMMERMANN, der Aktivierung von SiO<sub>2</sub>-Gel, wird Benzyltrichlorsilan über die am Kieselgel vorhandenen freien Hy-

---

<sup>1)</sup> F. RUNGE u. W. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.* **62**, 451; W. ZIMMERMANN, *Dissertation*, Halle 1952; F. RUNGE, W. ZIMMERMANN u. G. NAUMANN, DWP 8560.

droxylgruppen mit handelsüblichem Silicagel kondensiert und dieses Umsetzungsprodukt, ein organisch substituiertes Kieselgel, mit Chlorsulfonsäure sulfiert. Eine Verbesserung der Kapazität konnte W. ZIMMERMANN noch durch nachträgliches Sulfieren der fertigen Austauscher mit Chlorsulfonsäure erreichen.

Die auf diese Weise hergestellten Kationenaustauscher sind gegenüber den gebräuchlichen Kunstharaustauschern bis etwa 300 °C beständig. Dagegen sind Kapazität, Körnung und Alkalilöslichkeit noch unbefriedigend.

Bei der Aktivierung von Kieselgel ist die erreichbare Ionenaustauschkapazität durch die Anzahl der vorhandenen freien Hydroxylgruppen und die Porengrößen begrenzt. Eine weniger stark kondensierte Vorstufe des Kieselgels, die Gallerte, enthält naturgemäß weit mehr freie Hydroxyl-Gruppen zur Kondensation. Außerdem war zu erwarten, daß die einzelnen Gelpartikel vor der Schrumpfung für eine eindiffundierende Sulfosäure besser zugänglich sind. Kiesel-Gallerten wurden deshalb von uns mit Benzylsiloxansulfosäure umgesetzt. Läßt man letztere lange genug in die Gallerte eindiffundieren, so wird beim Schrumpfen und Trocknen ein großer Teil davon in das Kieselsäurerüst einkondensiert. So erhaltene Kationenaustauscher haben gegenüber den früher von F. RUNGE und W. ZIMMERMANN beschriebenen eine wesentlich höhere Kapazität. Für die Synthese wird elektrolytfrei gewaschene Supergellgallerte mit dem Hydrosol der Benzylsiloxansulfosäure bedeckt, das etwa einer 0,4 n Lösung dieser Säure entspricht. Geringere Konzentrationen senken die Kapazität des Austauschers, bei höheren Konzentrationen nimmt die Ausbeute stark ab, da Peptisation des Geles eintritt.

Die Sulfosäure läßt man einige Tage eindiffundieren, dann kann die Gallerte geschrumpft, getrocknet und gewaschen werden. Die überschüssige Säure läßt sich weiter verwenden.

Die Methode der Ankondensation von Kieselgallerte liefert Kationenaustauscher mit Kapazitäten von etwa 1 mval/g. Eine weitere Erhöhung der Kapazität hat eine Verringerung der Ausbeute und der Beständigkeit zur Folge. Die Körnung hängt von der verwandten Gallerte ab und kann nach Belieben variiert werden. Zu große Gallertestücke erschweren jedoch das gleichmäßige Eindiffundieren der Sulfosäure. Die Temperaturbeständigkeit der Austauscher reicht bis etwa 300 °C, die Säurestärke entspricht etwa einer 0,1 n HCl.

Die wesentlichen Unterschiede der einzelnen Synthesen liegen in den verschiedenen Kondensationsstufen des angewandten Silikat-Gerüsts. Die Mischkondensation geht von einem oligomeren, löslichen Silikat aus, das in Gegenwart der sauren Komponente kondensiert. Selbst bei einem Überschuß derselben wird jedoch nur ein bestimmter Teil in das entstehende Silikat-

gerüst eingebaut. Der übrige Teil wird wieder ausgewaschen. Wahrscheinlich sind sterische Gründe maßgebend dafür, daß das relativ große Benzylsilanol-sulfosäuremolekül nur beschränkt in das sich bildende  $\text{SiO}_2$ -Netz einkondensiert wird. Entgegen der Annahme von W. ZIMMERMANN konnte dabei ein Überwiegen der analytisch ermittelten Schwefelgehalte der Austauscher gegenüber denen aus der Ionenaustauschkapazität abzuleitenden nicht festgestellt werden. Damit wird unwahrscheinlich, daß ein Teil der Sulfogruppen räumlich am Austausch gehindert ist.

Bei der Verwendung von Kieselgallerte als Gerüststoff dagegen liegt ein vorkondensiertes, weitmaschiges  $\text{SiO}_2$ -Netz vor, daß stark hydratisiert ist und in das die Benzylsiloxansulfosäure leicht eindiffundieren kann. Bei der

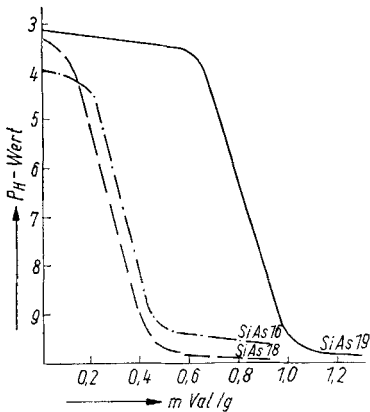


Abb. 1. pH-Titrationskurven der Kationenaustauscher auf Polysiloxanbasis. SiAs 16: Mischkondensierter Austauscher; SiAs 18: Si-Gelaktivierter Austauscher; SiAs 19: Ankondensierter Austauscher

trotz der Gleichartigkeit der aktiven Gruppen ein Ansteigen der relativen Säurestärke mit der Austauschkapazität, eine Erscheinung, die nur durch den Einfluß des Kieselgelgerüsts auf die organischen Substituenten hervorgerufen werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die untersuchten Produkte die Eigenschaften stark saurer Ionenaustauscher zeigen und bis zu Temperaturen von über  $300^\circ\text{C}$  eingesetzt werden können. Ihre Anwendung wird sich jedoch auf Gebiete beschränken, bei denen die relativ geringe Ionenaustausch-Kapazität, die nur knapp an die der organischen Kondensationsharze heranreicht, gegenüber dem großen Vorteil der Temperaturbeständigkeit nicht ins Gewicht fällt. Dies ist besonders der Fall bei kata-

nachfolgenden Schrumpfung und Trocknung treten die einzelnen Partikel unter Wasseraustritt zusammen, und ein großer Teil der sauren Komponente wird mit eingebaut. Dabei wird die Zahl der eingebauten aktiven Gruppen durch die Zahl der oberflächenständigen OH-Gruppen und ihre Zugänglichkeit im Porengefüge des Kieselgels begrenzt. Der Vergleich zeigt, daß der Einbau der Benzylsiloxansulfosäure am günstigsten in ein vorkondensiertes  $\text{SiO}_2$ -Gerüst, wie es die Gallerte darstellt, vonstatten geht (Abb. 1).

Eine weitere Erhöhung der Kapazität wesentlich über  $1,2 \text{ mVal/g}$  hinausgehend, hat wie die Untersuchungen zeigen zur Folge, daß die Beständigkeit des Austauschers stark zurückgeht. Die Ergebnisse der Neutralsalzspaltung zeigen aber

lytischen Reaktionen. Eine Anwendung ist hierbei nicht nur auf die Säurekatalyse ( $H^+$ -Form) beschränkt, es können beispielsweise auch Austauscher verwendet werden, die katalytisch wirksame Metalle ionogen gebunden enthalten.

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium des VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1963.