

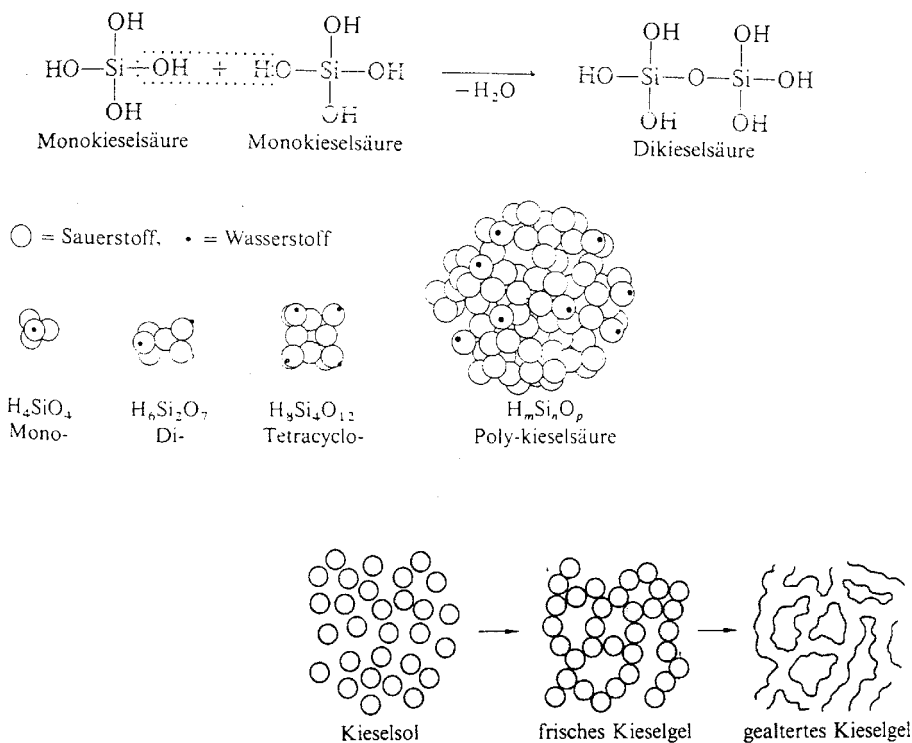
## Silicate und Silicone

### Einleitung:

Silicate, die Salze der Kieselsäuren, und Siliciumdioxid machen etwa 90 % der festen Erdkruste aus<sup>1</sup>. Sie „...bilden nicht nur mengenmäßig, sondern auch hinsichtlich der Zahl unterschiedlicher Verbindungen die umfangreichste Klasse anorganischer Verbindungen“<sup>1</sup>. Silicate befinden sich in erstarrtem Vulkangestein, wo sie durch Erosion als Kieselsäuren ausgewaschen werden und von verschiedenen Organismen wie Diatomeen (Kieselalgen), Kieselchwämmen und bestimmten Pflanzen (v. a. Gräser) aufgenommen und eingelagert werden können. Die anorganischen Überreste dieser Organismen, wie zum Beispiel der Kieselgur aus Diatomeen-Schalen, und Erosionsprodukte der Vulkangesteine bilden als Tone und Sande Böden aus, oder verbinden sich zu Sekundärgesteinen wie Sandstein und Schiefer. Die Ursache für die Vielfalt der Verbindungen ist einerseits durch die Strukturvariabilität der Silicat-Anionen, andererseits durch die Art der Silicat-Gegenionen, meist Metallkationen, gegeben.

### Grundlagen:

Silicate sind die Salze von Kieselsäuren. Die Mono- oder Orthokieselsäure stellt mit der Summenformel  $H_4SiO_4$  oder  $Si(OH)_4$  die einfachste Kieselsäure dar. Über intermolekulare Kondensation bilden sich unter Wasserabgabe über Di-, Tri-, Tetrakieselsäuren usw. schließlich Oligo- und Polykieselsäuren aus. Polykieselsäuren in Lösung werden als Kieselgel bezeichnet und dienen zum Beispiel in Trennsäulen als Medium. Kondensieren Polykieselsäuren zu größeren Molekülen, so erhält man Kieselgel, das durch weitere Kondensation „altern“ kann.



Abbildungen aus Holleman, Wiberg; S. 919 und S. 923

<sup>1</sup> nach Holleman, Wiberg; S. 920.

## Versuch 1: Der „chemische Garten“

**Geräte und Chemikalien:** 800 ml oder 1000 ml Becherglas, Glasstab, Spatel.  
200 ml Natriumsilicat, 400 ml destilliertes Wasser und farbige, leicht lösliche Metallsalze, wie zum Beispiel: Cobalt(II)-nitrat, Eisen(III)-sulfat, Kupfer(II)-chlorid und Mangan(II)-sulfat.

**Durchführung:** in ein großes Becherglas gebe man 200 ml Natriumsilicat und verrühre es gründlich mit dem zweifachen Volumen destillierten Wassers. Anschließend gebe man Kristalle einiger farbiger und leicht löslicher Metallsalze zu.

**Beobachtung:** nach einiger Zeit bilden sich um die auf den Grund gesunkenen Metallsalze korallenartige Gebilde aus, die allmählich in Richtung Oberfläche „wachsen“. Je nach Auswahl der Metallsalze erhält man eine gelblich-grünliche „Algenvegetation“ oder einen bunten „Korallengarten“.

**Erklärung:** die farbigen, sich auflösenden Metallsalze bilden mit dem Kieselgel Metasilikate. Es entstehen semipermeable Membranen als schlauchförmige „Gewächse“ über den sich lösenden Metallsalzen von farbigem Aussehen.

Da die Konzentration der gelösten Metallsalze innerhalb des von den Metallsilicaten eingeschlossenen Raums größer ist als in der umgebenden Silikatlösung, diffundieren durch die semipermeable Membran mehr Wassermoleküle in den Zwischenraum hinein, als von diesem nach außen. Dadurch steigt der osmotische Druck innerhalb des Zwischenraums, dem die Membran aus Metallsilicaten irgendwann nicht mehr standhalten kann, bis sie schließlich platzt. Da die Metallionenkonzentration aufgrund der Schwerkraft und der Kristalle am Gefäßboden höher ist, ist die Membran oben viel dünner als unten und so platzt die Membran bevorzugt am oberen Ende auf. Dieses hat zur Folge, dass sich das Wachstum nach oben fortpflanzt und der „Garten“ in Richtung Oberfläche „wächst“.

(nach [www.versuchschemie.de](http://www.versuchschemie.de))

**Entsorgung:** Das noch flüssige, beziehungsweise gallertige Natriumsilikat kann durch vorsichtiges Dekantieren mit viel Wasser über das Abwasser entsorgt werden. Die restlichen Metallreste und die farbigen Membran-Strukturen gehören in den Feststoff-Schwermetallabfall.

**Quelle:** <http://www.versuchschemie.de/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=49>  
(23.06.'04)

## Allgemeine Strukturmerkmale der Silicate:

Silicate bestehen aus unterschiedlichen Silicat-Anionen, die mit Metallkationen zu größeren Strukturen verbunden sind.

In Silicaten besitzt das Silicium die Koordinationszahl 4. Das Silicium-Atom im Zentrum ist tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben. Die Anordnung und Verknüpfung dieser Tetraeder bestimmen die Systematik der Silicate. Man unterscheidet folgende Typen:

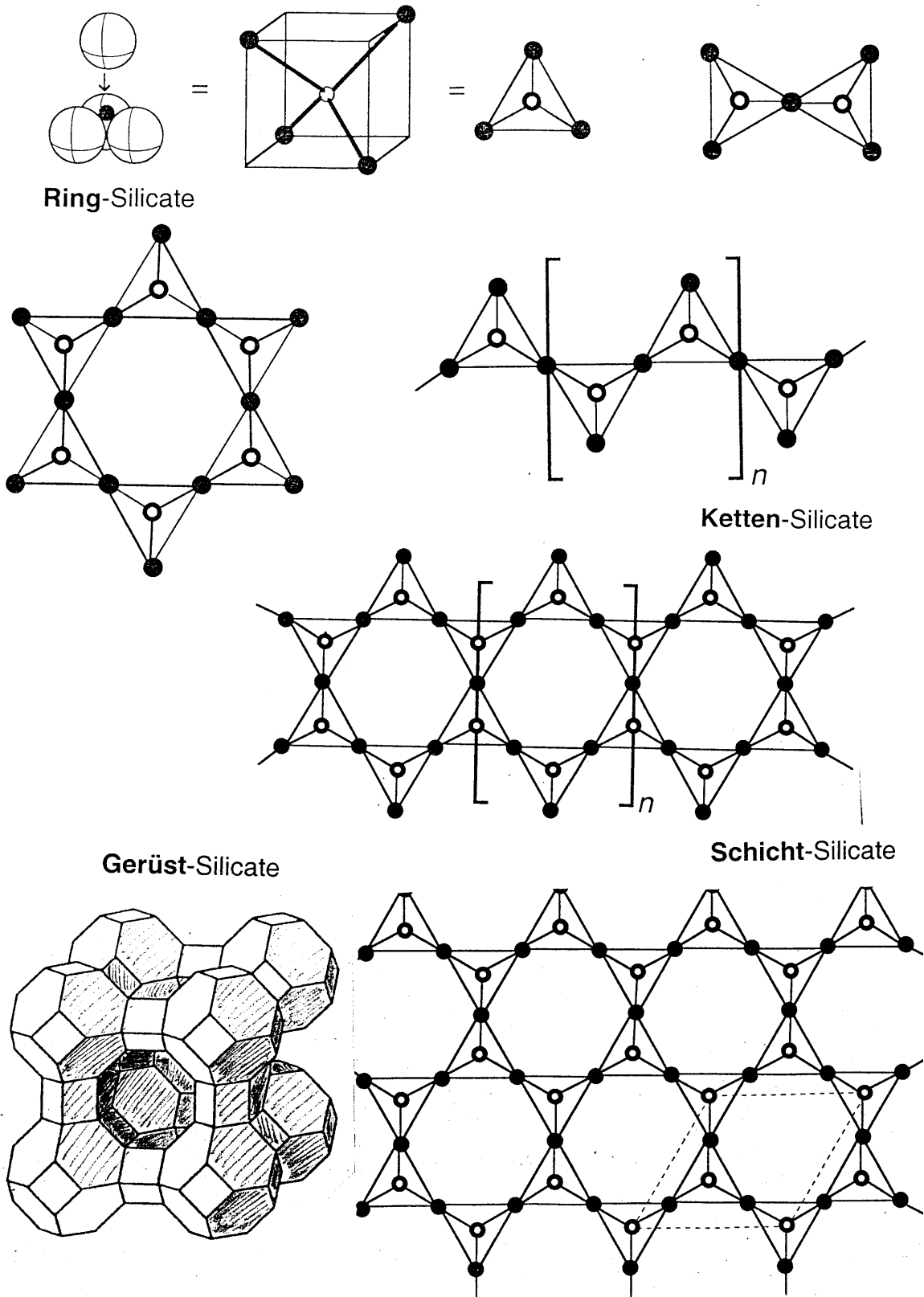
<b>Typus</b> des Silicats:	<b>Formel</b> des Silicat-Ions:	<b>Beispiele</b> für natürlich vorkommende Silicate:
<b>Insel-Silicate</b>	$[\text{SiO}_4^{4-}]$	Olivin, Granate, Zirkon
<b>Gruppen-Silicate</b>	$[\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}]$	Thortveitit
<b>Ring-Silicate</b>	$[\text{SiO}_3^{2-}]_6$	Beryll, z. B. Smaragd
<b>Ketten-Silicate</b>	$[\text{SiO}_3^{2-}]_x$	Pyroxene
<b>Band-Silicate</b>	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_x$	Amphibole <sup>1</sup>
<b>Schicht-Silicate</b>	$[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_x$	Asbest, Talk (Speckstein), Glimmer, Kaolinit <sup>1</sup>
<b>Gerüst-Silicate</b>		Feldspäte, Zeolithe (Lapis lazuli) <sup>1</sup>

<sup>1</sup>: bis zu 50 % der Si-Atome können durch Al-Atome ersetzt sein, man spricht von „**Alumosilicaten**“

(Übersicht nach Holleman, Wiberg; S. 921, Tab. 84)

Die **Silicat-Gegenionen** besetzen je nach ihrer Größe:

- Oktaederlücken ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )
- Tetraederlücken ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ )
- Lücken der Koordinationszahl 8 ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )



Beispiele der Tetraederanordnung in verschiedenartigen Silicaten (schematisch, in die Zeichenebene projiziert). Abbildung nach Holleman, Wiberg; S. 921

## Natürliche Silicate und ihre Verwendung:

**Inselsilicate** bilden unter anderem die als Schmucksteine beliebten Granate, Olivin, Zirkon und Topas. Granate dienen zudem in der Mechanik als extrem reibungsarme Lager. So zum Beispiel als Uhrenlager.

**Ketten- u. Band-Silicate** finden als feuerfeste Baustoffe Verwendung. Sillimanit und Mullit sind Vertreter dieser Hochtemperatur-Werkstoffe.

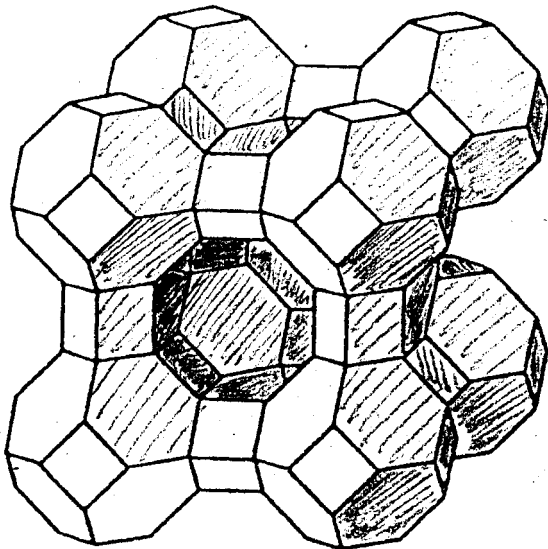
**Schichtsilicate** können zu ebenfalls feuerfesten anorganische Fasern versponnen werden. So wird Serpentinbest aus Chrysotil hergestellt. Verwendung finden diese Fasern unter anderem in Bremsbelägen oder Eternit-Eindeckungen. Andere Schichtsilicate, wie der Kaolinit, sind für die Keramik- und Porzellan-Industrie von besonderer Bedeutung. Talk und Pyrophyllit sind als Schichtsilicate Werkstoffe für Bildhauerei, Füllmasse vieler Kosmetika, inerte Substrate für Medikamente, Insektizide und Füllstoffe in Lacken und Farben.

Bei den **Gerüstsilicaten** kommt den Zeolithen (= Siedesteine) besondere Bedeutung zu. Diese porösen Strukturen bestehen aus in Schichten oder Ketten von eckenverknüpften Tetraedern gebildeten Silicaten. Da Zeolithe extrem porenreich sind und von langen Kanälen durchzogen werden, finden sie Verwendung als Adsorptionsmittel für Gase und Flüssigkeiten, als Ionenaustauscher, Wasserenthärter und als Molekularsieb. Ihr Anteil in Tonböden entscheidet auch über die Nährstoffspeicherungsfähigkeit landwirtschaftlich genutzter Flächen.

## Versuch 2: Zeolithe als Wasserenthärter

**Geräte und Chemikalien:** zwei große Reagenzgläser, Indikatorstäbchen zur Ermittlung der Wasserhärte (z. B. von Fa. Merck), Spatel, 10 ml Regensburger Leitungswasser, 10 g Zeolith A,  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ .

### Gerüst-Silicate



**Zeolith A**,  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ . Abbildung nach Holleman, Wiberg; S. 940, Fig. 206

**Durchführung:** zwei große Reagenzgläser werden mit Regensburger Leitungswasser zur Hälfte gefüllt. In ein Reagenzglas wird zusätzlich ein Löffel voll von weißem, pulverförmigem Zeolith A gegeben. Nach kurzem Schütteln wird mit den Indikatorstäbchen die Wasserhärte beider Proben, das heißt, die Konzentration an gelösten  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, ermittelt.

**Beobachtung:** das unbehandelte Regensburger Leitungswasser weist einen hohen Härtegrad von 17° deutscher Härte auf. Das mit Zeolith A behandelte Leitungswasser hingegen war mit 8° deutscher Härte wesentlich „weicher“.

**Erklärung:** die wasserenthärtende Wirkung basiert auf dem Austausch von Natrium- gegen Calcium-Ionen des Wassers. Die für die Härte verantwortlichen Kationen ( $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$ ) werden an das negativ geladene Grundgerüst des Zeolith gebunden und in die zahlreichen Poren und Kanäle eingelagert. Die gebundenen Kationen sind so aus dem wässrigen Überstand entfernt worden und verringern die gemessene Gesamthärte. Diese Eigenschaft der Zeolithe findet ihre praktische Anwendung in umweltfreundlichen Waschmitteln.

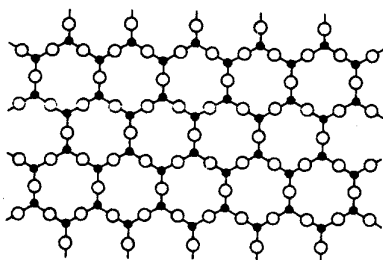
**Quelle:** Holleman, Wiberg; S. 940

### Technische Silicate:

Von den technischen Silicaten kommt sicher den **Gläsern** die größte Bedeutung zu. „Unter einem ‚Glas‘ im weiteren Sinne versteht man ganz allgemein eine amorphe, d. h. ohne Kristallisation erstarrte (metastabile), beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze (‚eingefrorene Flüssigkeit‘), deren Atome zwar eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen...“ (Holleman, Wiberg; S. 942-943). Sehr alte Gläser, zum Beispiel in mittelalterlichen Kirchenfenstern, sind an der Basis am stärksten und verjüngen sich nach oben. Dies ist die Folge eines extrem langsamen „Flusses“ im Laufe der Jahrhunderte. Gemäß dieser Definition von Glas, kann auch aus anderen Materialien Glas entstehen, wenn die flüssige Phase nur schnell genug erkaltet. So entsteht auch aus Metallen Glas, wenn diese um  $10^8$  K pro Sekunde abgekühlt werden.

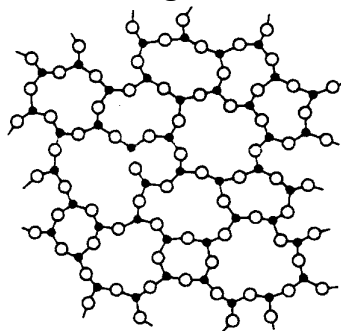
Neben diesen Überlegungen ist auch eine genauere Betrachtung der Silicat-Gläser lohnend, da Gläser sich sowohl chemisch, als auch durch ihre Materialeigenschaften deutlich unterscheiden lassen. Wie in der folgenden Skizze veranschaulicht, besteht Quarz aus symmetrisch geordneten  $SiO_{4/2}$ -Tetraedern. Es ist also ein Kristall, kein Glas. Quarzglas hingegen, ebenfalls aus reinem  $SiO_2$ , besteht aus unregelmäßig eckenverknüpften dreidimensionalen Baueinheiten und ist ein „echtes“ Glas. Quarzglas entsteht in der Natur durch Blitzeinschläge in Quarzsande. Bei den meisten künstlich hergestellten Gläsern werden der  $SiO_2$ -Schmelze Metall-Ionen (z. B.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) zugesetzt. Diese lagern sich zwischen die unregelmäßig verknüpften dreidimensionalen  $SiO_{4/2}$ -Baueinheiten während des Erstarrens ein und wirken dort als „Trennstellenbildner“. Je mehr Trennstellen vorhanden sind, desto niedriger liegt der Erweichungspunkt eines Glases.

#### Kristallines Quarz



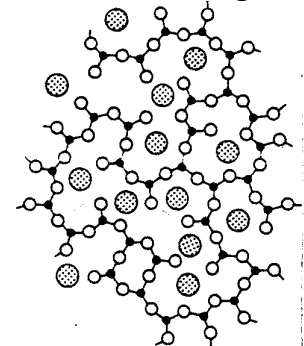
(a)

#### Quarzglas



(b)

#### Alkali-Silicatglas

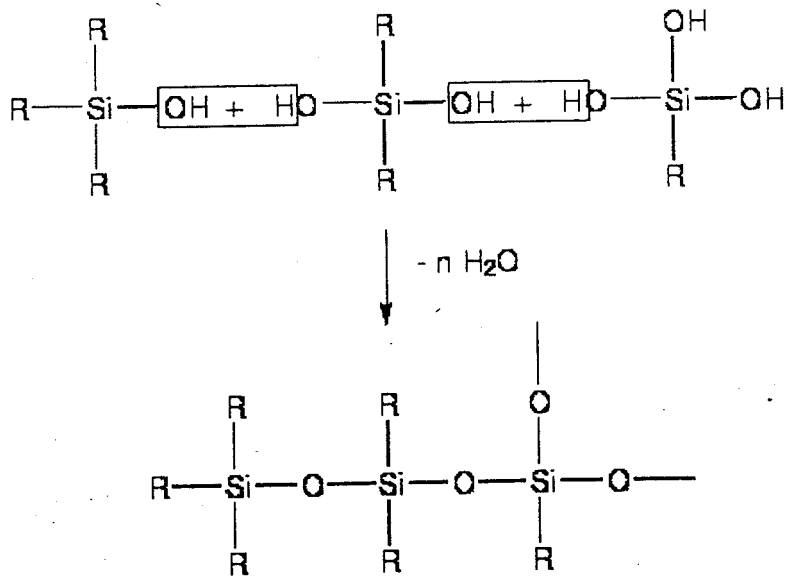
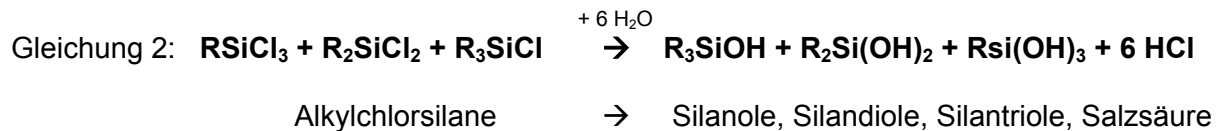
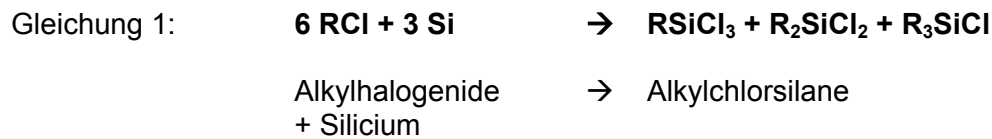


(c)

• = Silicium    ○ = Sauerstoff    ⊙ = Alkalimetallion

(Holleman, Wiberg; S. 943) Die Elemente und die Zusammensetzung des Glases bestimmen auch andere Materialeigenschaften wie zum Beispiel seinen Ausdehnungskoeffizienten.

Anstatt auf die vielen anderen technischen Silicate wie Tonwaren, Porzellan und Emaille soll an dieser Stelle auf die Gruppe der **Silicone** eingegangen werden. Silicone entstehen aus Alkylhalogeniden, die mit Silicium bzw. Siliciumverbindungen zu Alkylchlorsilanen reagieren (Gleichung 1). Durch Hydrolyse entstehen Silanole (auch Dirole und Triole). (Gleichung 2)



Diese Silanole fungieren in einer nachfolgenden intermolekularen Kondensation als End-, Ketten- oder Verzweigungsglieder und bilden polymere Strukturen aus, die sogenannten Silicone. (Nach Holleman, Wiberg; S. 950)

Silicone sind wegen ihrer Materialeigenschaften vielseitig einsetzbare Werkstoffe. Im Vergleich zu Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen und Nylon sind Silicone relativ temperaturbeständig. Sie sind physiologisch neutral, weshalb sie als Implantate Verwendung finden. Je nach Kondensationsgrad und Vernetzungsmuster sind Silicone von der Konsistenz von Leichtölen über Schmierfette bis zu Festblöcken produzierbar und finden daher unterschiedlichsten Einsatz. Selbst eine therapeutische Anwendung von kurzkettigen Siliconen ist bekannt.

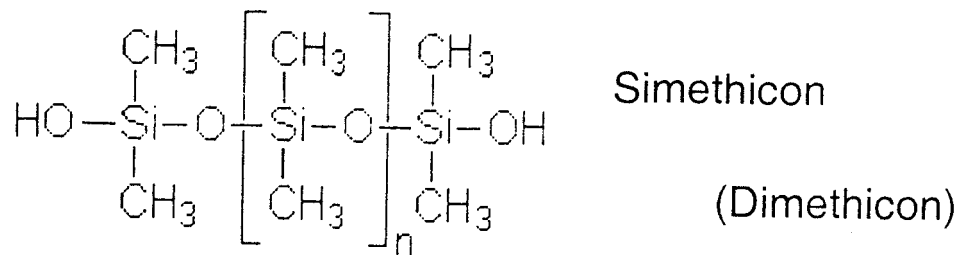
**Versuch 3: Simethicon, ein Silicon wirkt der Schaumblasenbildung entgegen**  
(Experiment des Monats Februar 2003 der Uni. Ulm)

**Geräte und Chemikalien:** 500 ml Erlenmeyerkolben, 50 ml Wasser, Spülmittel, Siliconhaltiges Medikament *sab simplex* © bzw. *Lefax*©.

**Durchführung:** in einem großen Erlenmeyerkolben wird ein Tropfen Spülmittel oder flüssige Seife mit wenigen Millilitern Wasser versetzt. Nach kräftigem Schütteln werden einige Tropfen *sab simplex* © oder einige Pumpstöße von *Lefax*© Tropfen zugegeben.

**Beobachtung:** durch das kräftige Schütteln der Seifenlösung bilden sich im Erlenmeyerkolben Schaumblasen. Durch das Zugabe der siliconhaltigen Medikamente *sab simplex* © bzw. *Lefax*© und erneutes Schütteln lösen sich die Schaumblasen auf und auch erneutes Zugabe von Seife bewirkt keine Schaumentstehung.

**Erklärung:** die Medikamente enthalten ein kurzkettiges Silicon (Dimethicon), das mit Siliciumdioxid versetzt wurde (→ „Simethicon“). Wasserlösliche Silicone erhöhen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, hier im Versuch die der Seifenlauge. Dadurch zerfallen bestehende Schaumblasen, und der Entstehung neuer Blasen wird entgegengewirkt.



Strukturformel von Dimethicon (n = 2).  
(nach [www.chemie.uni-ulm.de/experiment/edm0302.html](http://www.chemie.uni-ulm.de/experiment/edm0302.html))

**Anwendung:** zum Einsatz kommen die beiden Medikamente im Rettungsdienst bei der Behandlung von Kindern, die Badeschaum oder andere stark schäumende Lösungen getrunken haben und Gefahr laufen, den entstehenden Schaum zu aspirieren. Daneben kann durch die Einnahme der Medikamente Blähungen vorgebeugt werden, da auch Gasblasen im Darm zum Platzen gebracht werden, so dass die freien Gase an den Schleimhäuten im Darm resorbiert werden können.

**Quelle:** <http://www.chemie.uni-ulm.de/experimente/edm0302.html> (12. 05. '04)

**Literatur:**

- <http://www.chemie.uni-ulm.de/experimente/edm0302.html> (12. 05. '04)
- <http://www.versuchschemie.de/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=49> (23.06.'04)
- Holleman, A. F., Wiberg, N.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter-Verlag, 101. Auflage (1995). Seiten: 919, 920, 921, 923, 940, 943, 950.