

Vorbemerkung: Die in kleinerer Schriftgröße gedruckten Informationen werden bei Abschlussprüfungen nicht als bekannt vorausgesetzt.

Kieselensäuren und Verkieselung

Alle Sauerstoffsäuren des Siliciums werden als **Kiesel-säuren** bezeichnet, sämtliche Salze (Säurerestionen) heißen **Silicate**.

Die einfachste Kieselensäure ist die **ortho-Kieselensäure** $\text{Si}(\text{OH})_4$ (= H_4SiO_4). Sie zeigt das grundlegenden Bauelement aller Si-O-Verbindungen. Si-Atome umgeben sich

tetraedrisch mit O: **SiO_4 -Tetraeder** (siehe Abb. unten!)

Ortho-Kieselensäure ist eine sehr schwache Säure ($\text{pK}_{\text{S}1} = 9,5$) und liegt vor, wenn man SiO_2 in Kleinstmengen (unterer mmol/L-Bereich) in Wasser löst oder das Gewässer silicathaltige Böden passiert hat – also praktisch immer! Schon beim Versuch H_4SiO_4 (= $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) etwas aufzukonzentrieren, kommt es zu nicht kontrollierbaren fortgesetzten Kondensationsreaktionen zwischen den Molekülen. Die zuerst entstehenden niedermolekularen Spezies, wie **Dikieselensäure** $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ (= $(\text{SiO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$) und **Trikieselensäure** $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ (.....=.....), sind auch in Kleinstmengen wasserlöslich und natürlicherweise darin enthalten. Allgemein kann man einfach von **gelösten Formen des SiO_2** sprechen ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0-2$). Karlsruher Trinkwasser enthält im Mittel ca. 0,2 mmol/L $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Langkettige, eher unverzweigte Polykondensate haben im Idealfall die wiederkehrende Einheit $[-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-]_n$. Die Grenzformel dieser **Metakieselensäuren** ist

Normalerweise erfolgen die Kondensationsreaktionen ungeordnet in alle Raumrichtungen. Die anfängliche geringfügige Wasserlöslichkeit geht zunehmend weiter verloren. Beim Stehenlassen führen die Kondensationsreaktionen zu immer größeren, unlöslichen Partikeln **amorpher Polykieselensäuren**.

Das Endprodukt, wenn alle Hydroxylgruppen untereinander kondensiert sind, ist das **Siliciumdioxid**, das Anhydrid der Kieselensäure. Liegt SiO_2 als hoch regelmäßig kristallisierte Verbindung vor, so spricht man von **Quarz**.

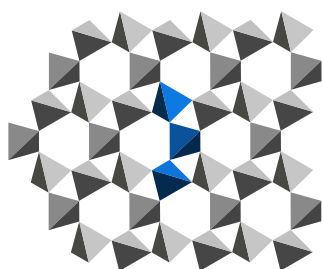


Abb. 1: Quarz: kristallines SiO_2 aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern. Q: wikicommons A: Bubenik Leyo.

Weniger ideale Ansammlungen des SiO_2 sind **Quarzsand** oder das gel- bis gummiartige **Kieselgel (SiO_2)**. SiO_2 fossilen Ursprungs, nennt man **Kieselgur**. Schmilzt man Quarzsand vollenden sich die letzten Kondensationsreaktionen zu einem amorphen Produkt, dem **Quarzglas (SiO_2 , fused silica)**.

Die Tendenz zur Bildung wasserärmerer, unlöslicher $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Feststoffe nennt man **Verkieselung (Silifizierung)**. Die Ablagerung kann nicht nur in Poren von Mineralien erfolgen, sondern auch in organischem Material. Die gleichzeitig eintretende Verdrängung von Wasser und Imprägnierung führt zu **Versteinerungen**, beispielsweise **versteinertem Holz**.



Abb. 2: Versteinertes Stück Holz. Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Jan Helebrant

Die gezielte künstliche Verkieselung von porösem Material kann zur Imprägnierung und Versiegelung von porösen und undichten Strukturen wie Porenbeton, Sandstein oder poröse alte Fliesen genutzt werden. Hierzu nutzt man **Wasserglas**. Das ist eine leicht alkalische Silicat-reiche Lösung, die erst bei Wasserverdunstung zu verkieseln beginnt.

Zusammenfassung:

- **ortho-Kieselensäure:** H_4SiO_4 (= $\text{SiO}_2 \cdot \text{.....}$)
- **meta-Kieselensäure:** H_2SiO_3 (= )
- **poly-Kieselensäure:** SiO_2 (= ).
- $\Rightarrow$ allgemeine Formel aller Kieselensäuren: $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0,0 - 2,0$
- allgemeine Formel der linearen und verzweigten Kieselensäuren: $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$

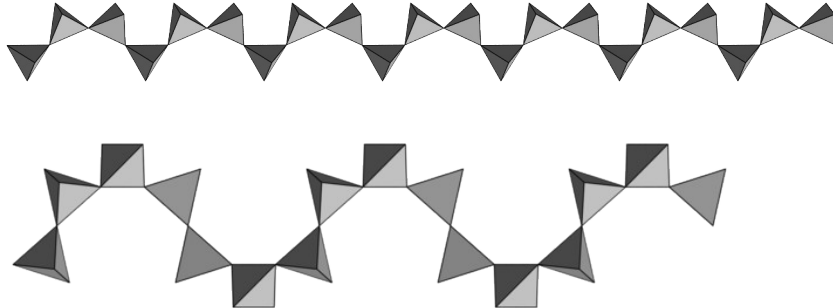
1. Zeigen Sie, dass diese Formel für Di-, Tri- und Tetrakieselensäure (verzweigte Variante) zutrifft.

- Man beachte, dass es sich beim H_2O der Kieselensäuren nicht um **Kristallwasser**, sondern um chemisch gebundenes Wasser handelt.

Viel wichtiger als die freien Kieselensäuren, sind deren Salze, die **Silicate**. Sie existieren als Mineralien in zahlreichen regelmäßigen Silicat-Strukturen.

Inselsilicate (z.B. Zirkon: ZrSiO_4)

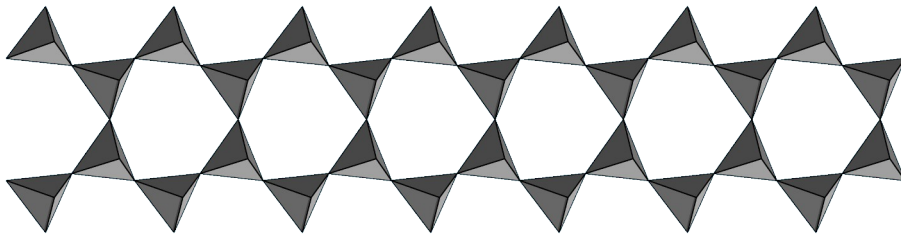
Kettensilicate



Strukturmerkmal:

Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Bubenik

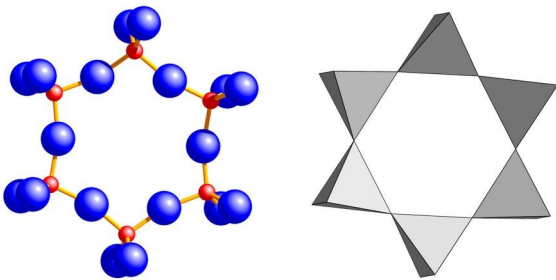
Bandsilicate



Strukturmerkmal:

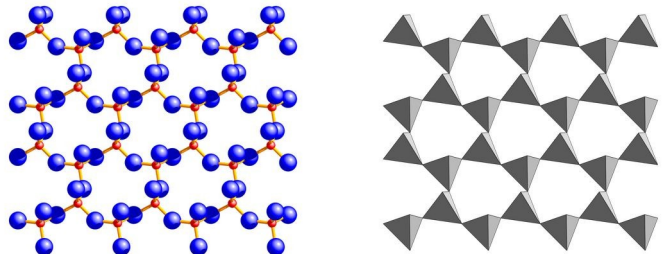
Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Bubenik

Ringsilicate (Bsp. $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, Beryl)



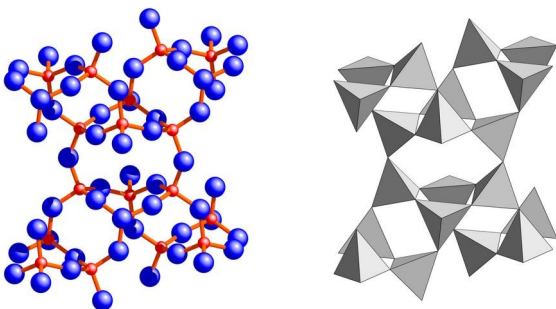
Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Bubenik

Schichtsilicate (Bsp. Muskovit)



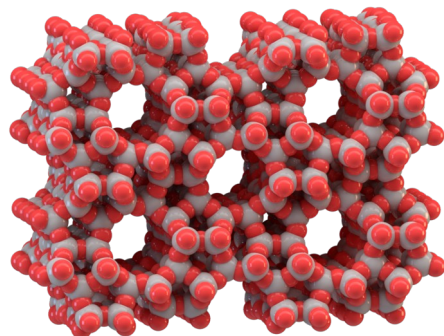
Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Bubenik

Gerüstsilicate (Bsp. Orthoklas)



Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Bubenik

Gerüst-Alumosilicat (Zeolith)



Merke: Silikate, Kieselsäuren und auch Alumosilicate bestehen stets auchverknüpften Tetraedern.knüpfte Tetraeder treten nicht auf!

Alumosilicate und Zeolithe

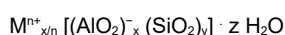
Alumosilicate

Ein bestimmter Anteil von Siliciumatomen in Silicaten kann regelmäßig oder unregelmäßig durch Aluminiumatome ersetzt sein. Die so aufgebauten Mineralien werden **Alumosilicate** genannt. Ein Silicium- bzw. ein Aluminiumatom ist von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Tetraeder teilen sich immer die Sauerstoffatome (also Si-O-Al-Bindungen). Das Al:Si-Verhältnis kann dabei den Wert 1 nicht überschreiten. Für Alumosilicate gilt die **Löwenstein-Regel**, nach der AlO_4 -Tetraeder nie direkt miteinander verknüpft sind. Die Baugruppe Al-O-Al wird also vermieden, weil sie instabil ist. Aufgrund der Löwensteinregel kommen reine Aluminate in der Natur nicht vor. Bei Einbau von Aluminium (Al^{3+} statt Si^{4+}) in das Mineralgitter muss ein Ladungsausgleich durch weitere Kationen erfolgen: Den Al^{3+} -Ionen stehen pro Formeleinheit je zwei O^{2-} -Ionen gegenüber. Alumosilicate haben deshalb ein anionisches Silicat-Gerüst. An den Oberfläche befinden sich daher weitere Kationen.

Zeolithe

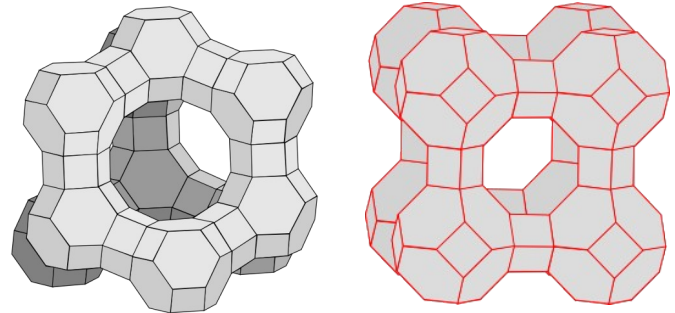
Zeolithe sind Alumosilicate mit einem regelmäßig-gerüstartigen Aufbau und Alkali- oder Erdalkalimetallionen als Gegenionen. Zeolithe kommen in zahlreichen Modifikationen in der Natur vor, aber werden auch im Megatonnenmaßstab (!) (halb)synthetisch hergestellt. Sie können Wasser und andere niedermolekulare Stoffe aufnehmen und beim Erhitzen wieder abgeben, ohne dass ihre gerüstartige Kristallstruktur dabei zerstört wird.

Ihre allgemeine Summenformel lautet:



1. Die Zahl **n** (Kationladung von M) ist meist 1 oder 2.
2. **M** ist typischerweise ein Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetalls (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+}). Diese Kationen werden zum elektrischen Ladungsausgleich der negativ geladenen Aluminium-Tetraeder benötigt und nicht in das Haupt-Gitter des Kristalls eingebaut, sondern halten sich in Hohlräumen des Gitters auf (häufig in gelöster Form, $\text{M}^{n+}_{\text{aq}}$) - und sind daher auch leicht innerhalb des Gitters beweglich und auch im nachhinein austauschbar.
3. Der Faktor **z** gibt an, wie viele Wassermoleküle vom Kristall aufgenommen wurden.
4. Das molare Verhältnis von SiO_2 zu AlO_2 bzw. **y/x** in der Summenformel wird als **Modul** bezeichnet. Es kann aufgrund der Löwenstein-Regel (siehe oben) nicht kleiner als 1 werden.

Beispiele für Porenstrukturen von Zeolithen:



Faujasit: $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$

Zeolith A: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ Porenstruktur

Es gibt auch natürliche Zeolithe, z.B. "Lapis lazuli" oder "Ultramarin": $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{S}_n$, [incl. blauen S_3^- -Ionen]

2. Zeigen Sie, dass die allgem. Summenformel der Zeolithe für die drei oben erwähnte Formeln zutrifft. Geben Sie **n**, **z**, **x** und **y** an und berechnen Sie das Modul.

Verwendung im Labor und Industrie

Zeolithe weisen eine riesige innere Oberfläche (600–700 m^2/g) auf und haben einheitliche Porendurchmesser, die in der Größenordnung der Durchmesser von Molekülen liegen. Trocknet man Zeolithe bei ca. 400 °C, am besten vakuumunterstützt, so verlieren sie ihr in den Poren eingelagertes Kristallwasser teilweise oder vollständig. Sie nehmen dann begierig in exothermer Reaktion H_2O wieder auf und sind damit sehr gute **Trockenmittel für Erdgase, Luft, Lösungsmittel etc.**

Zur Trocknung der meisten gängigen Lösungsmittel in der Laborchemie ist ein Molekularsieb 4 Å geeignet. Für Lösungsmittel mit relativ kleinen Molekülen (beispielsweise Methanol, Ethanol, Dichlormethan oder Acetonitril) ist die Porenweite 4 Å ungeeignet, da die Lösungsmittelmoleküle selbst in die Poren eindringen und darin befindliches Wasser wieder herausdrängen können. Für solche Stoffe verwendet man lieber Molekularsiebe der Porenweite 3 Å.

Aber auch andere kleine Moleküle wie CO_2 oder NH_3 werden durch die Poren aufgenommen, so dass Zeolithe allgemein als **Adsorptionsmittel** zur Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile genutzt werden. Im Gegensatz zu anderen Adsorptionsmittel ist die Porenstruktur von Zeolithen einheitlich, so dass sie auch zur **selektiven Adsorption** genutzt werden können: Die Größe und Gestalt der gewählten Hohlräume und der Porenzugänge bestimmt, **welche** Stoffe adsorbiert werden können.

Auf diese Weise lassen sich getrocknete Zeolithe als **Molekularsiebe** einsetzen, z.B. zur Trennung von geradkettigen Aliphaten (adsorbierbar in Ca^{2+} -ausgetauschtem Zeolith A) von verzweigt-kettigen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen (nicht adsorbierbar). Durch Adsorptions-Desorptionsvorgänge an Zeolithen lässt sich z.B. auch Luftsauerstoff von Luftstickstoff trennen. Selbst die Trennung von H_2 , HD, D_2 und sogar von o- H_2 und p- H_2 ist mit Zeolithen möglich!

Überblick über die Porengröße und den Einsatzgebiet:

- **3 Å:** Adsorbiert u.a. NH_3 und H_2O . Geeignet zur Trocknung polarer Lösungsmittel.
- **4 Å:** Adsorbiert u.a. H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , C_2H_x , Ethanol, Propen. Adsorbiert NICHT C_3H_8 und höhere Kohlenwasserstoffe. Geeignet zur Trocknung apolarer Lösungsmittel und Gase.
- **5 Å:** Adsorbiert z.B. n-KW bis n-Butan und Alkohole bis 1-Butanol. Adsorbiert KEINE C-verzweigte Verbindungen
- **8 Å:** Adsorbiert verzweigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten. Geeignet zur Trocknung von Gasen.

Auch hier ist eine thermische Regeneration (z.T. vakuumgestützt) möglich und wird im Labor auch praktiziert. Die in den Poren vorhandenen Kationen von Zeolithen führen in einigen Fällen sogar zur chemischen Veränderung der adsorbierten Moleküle. So werden Zeolithe als **Katalysatoren** eingesetzt, um unverzweigte in verzweigte Alkane zu isomerisieren. Deshalb werden sie bei Crack-Prozessen zur Treibstoffherstellung aus Erdölfraktionen häufig eingesetzt.

Verwendung im Alltag

Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist die Austauschfähigkeit gebundener Ionen gegen andere Ionen, was ihren Einsatz als Ionenaustauscher zur **Enthärtung von Wasser** ermöglicht. Hierbei werden Alkalimetallzeolithe (z.B. Zeolith A, Sasil) genutzt:

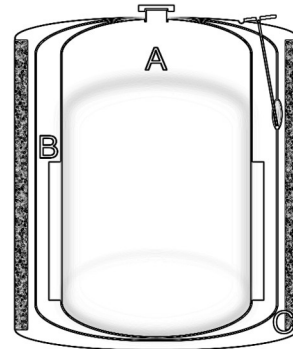
$$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Na}^+$$

Zeolith A ist der übliche Ersatzstoff für Phosphate in Waschmitteln, gilt als umweltneutral und ist ungiftig. Er stellt den größten Teil des Waschpulvers und liegt während des Waschvorgangs im Körnchenform im Waschwasser suspendiert vor. Der Nachteil ist sein Anfallen in großen Mengen im Klärschlamm.

Das Mineral ist zwar nicht umweltschädlich aber grundsätzlich auch nicht biologisch abbaubar und bereitet den Kläranlagen Probleme.

Zeolithe werden **nicht** als Ionenaustauscher in Ionenaustauschern der Geschirrspülmaschine oder im Labor zur Herstellung von demineralisiertem Wasser genutzt. Hierzu nutzt man statt dessen wesentlich effizientere aber auch teurere (und deswegen regenerierte) Kunstharze.

Die Zeolith-Anwendung, die die Menschheit eindeutig am weitesten vorangebracht hat, ist die des **selbstkühlenden Bierfasses**. In einem speziellen Bierfass ist die mit Bier gefüllte Fassblase (A) von einer saugfähigen Schicht umgeben, z.B. Watte (B), die mit Wasser getränkt ist. Um diese Schicht herum befindet sich eine zweite Schicht (C), die ein aktiviertes Zeolith enthält. Die Schichten (B) und (C) sind evakuiert. Schicht (C) ist evakuiert.



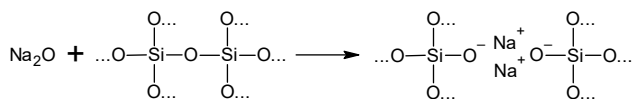
Wird nun durch Öffnen eines Ventils eine Verbindung zwischen (B) und (C) geschaffen, sinkt durch Druckausgleich der Druck in (B) schlagartig ab. Das ständig verdunstende Wasser wird vom Zeolith in (C) adsorbiert. Während der Zeolith den Wasserdampf bindet (adsorbiert), erwärmt er sich. Die Energie, die das Wasser benötigt, um von der Flüssig- in die Dampfphase überzutreten, wird schlussendlich dem Bier innerhalb der Fassblase (A) in Form von Wärme entzogen werden. Der **Verdunstungskälte** des Wassers ist so stark, dass ein Teil des Wassers in (B) gefriert.

Durch ein Erhitzen des Fasses in der Brauerei ist der Vorgang reversibel, da Molekularsiebe bei höheren Temperaturen den gebundenen Stoff (hier Wasser) schlechter halten können als bei tiefen Temperaturen. Das Erhitzen darf allerdings nicht zu schnell geschehen, da ansonsten das Molekularsieb zu stark altert oder vollständig zerstört wird. Danach kann Schicht (B) wieder mit Wasser versorgt, (B) leicht und (C) gut evakuiert werden, wodurch das wieder mit Bier befüllte Fass (A) dann erneut durch Umlegen eines Hebels gekühlt werden kann.

Was ist eigentlich Glas?

Im Gegensatz zu Kristallen sind Gläser **amorph**, d.h. sie haben keinen weiterreichenden Anordnungszustand der Atome. Statt einer Fernordnung wie in Kristallen ist nur eine Nahordnung in unmittelbarer Umgebung eines Atoms vorhanden, beispielsweise eine tetraedrische Koordination um ein Si-Atom. Gläser entstehen aus Schmelzen, die ohne Kristallisation erstarren, häufig weil die Abkühlungszeit nicht dafür ausgereicht hat. Deshalb spricht man auch von **unterkühlten Schmelzen**. Nicht nur das SiO_2 der Silicatgläser (= „Glas“ im engeren Sinn), sondern auch einige andere Oxide, wie GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 können Gläser bilden.

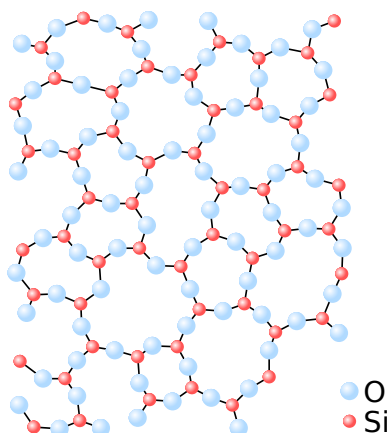
Silicatgläser bestehen aus großen Anteilen eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern. Da jedes O-Atom zwei Si-Atomen gehört, lautet die Grenzformel für diesen Anteil SiO_2 . Dieses SiO_2 wird auch als **Netzwerkbildner** bezeichnet. Hinzu kommen ein Anteil an **Netzwerkmodifizierern**, das sind basische Oxide. Die Oxide trennen das Netzwerk an den Si-O-Si-Brücken auf, indem sich die Metallionen dazwischen schieben.



Je mehr Trennstellen vorhanden sind, desto niedriger ist der Erweichungspunkt.

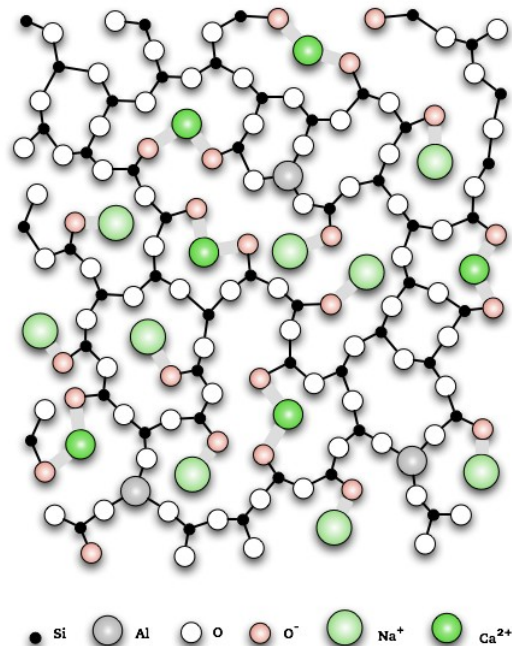
Quarzglas:

- Reines SiO_2 ohne Zuschläge an basischen Oxiden $\Rightarrow$ Erweichungspunkt bei ca. 1500 °C. Kann gegläht werden, ohne zu schmelzen.
- Anordnung der SiO_2 -Tetraeder zwar auch unregelmäßig, aber dem Quarz noch am nächsten.



2-D-Ausschnitt aus Quarzglas. Q: commons.wikimedia.org. Autor: Jdrewitt

Fensterglas, Gebrauchsglas, Kalk-Natron-Glas: SiO_2 mit größeren Zuschlägen Na_2O und CaO .



2-D-Ausschnitt aus Gebrauchsglas (Kalk-Natron-Glas) mit eingebauten Netzwerkmodifizierern. Quelle: commons.wikimedia.org.

Autor Mwrm

Borosilicatglas: 70-80% SiO_2 , 7-13% B_2O_3 , 4-8% Na_2O und K_2O , 2-7% Al_2O_3 . **Die B_2O_3 und Al_2O_3 -Anteile erhöhen die Bruchfestigkeit, die Temperatur und die chemische Resistenz.** Beispiele: Laborglasgeräte, Jenaer Glas

Bleiglas: Ein Anteil von PbO erhöht das Lichtbrechungsvermögen und die Dichte.