

## Kieselsäureester als Hilfsmittel bei paläontologischen Präparationsarbeiten

Von HEINRICH OTT, Schloßberg & ERNST OTT, München\*)

### Zusammenfassung

Es werden einige Versuche zur Härtung besonders brüchiger Fossilien durch Kieselsäureester beschrieben.

### Summary

Some experiments in hardening fragile fossils by hydrolysis of alkoxy silanes are described.

### Inhalt

Einleitung . . . . .	189
1. Chemische Reaktionen der Kieselsäureester . . . . .	190
2. Physikalische Eigenschaften . . . . .	191
3. Toxikologie . . . . .	192
4. Arbeitstechnik . . . . .	192
5. Anwendungsbeispiele . . . . .	193

### Einleitung

Ausgehend von der zahnmedizinischen Verwendung von Kieselsäureestern zur Erhärtung erweichten Dentins<sup>1)</sup> haben wir mit einigen dieser Verbindungen Versuche zur Härtung von besonders brüchigen und daher schwer präparierbaren Fossilien unternommen.

Kieselsäureester (hiermit werden im engeren Sinne Ester der ortho-Kieselsäure bezeichnet) werden unter der Einwirkung von Wasser in Siliciumdioxid und Alkohol hydrolysiert. Diese Reaktion ermöglicht es, die natürliche Konservierung von Fossilien durch Verkieselung in einem gewissen Sinne im Labo-

\*) Dipl.-Chem. Dr. H. OTT, 8201 Schloßberg, Salzburger Str. 32. Dr. E. OTT, Institut für Paläontologie und historische Geologie der Universität, 8 München 2, Richard-Wagner-Str. 10.

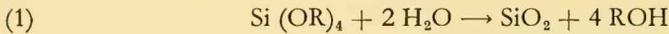
<sup>1)</sup> LENZ, W.: Experimentelle Untersuchung der indirekten Überkappungsmittel Tiranal und Dentilith. — Dtsch. zahnärztl. Z., 6, 75 (1951).

ratorium nachzuahmen. Die Ester niedriger Alkohole dringen als leicht bewegliche Flüssigkeiten gut in poröses Material ein; die Hydrolyse führt dann zur Abscheidung von Siliciumdioxid in den Hohlräumen und damit zu einer in vielen Fällen beachtlichen Verfestigung des Materials. Das natürliche Aussehen der Präparate wird dabei, abgesehen von einer manchmal zu beobachtenden geringen Farbvertiefung, nicht verändert. Eine Sprengwirkung konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Die Untersuchungen wurden mit handelsüblichen Präparaten von Tetramethylsilicat und Tetraäthylsilicat<sup>2)</sup> durchgeführt. Für orientierende Versuche fand außerdem Methyl-triäthoxy-silan<sup>2)</sup> Verwendung, ein substituierter Ester, von dem uns ein technisches Versuchsprodukt zur Verfügung stand.

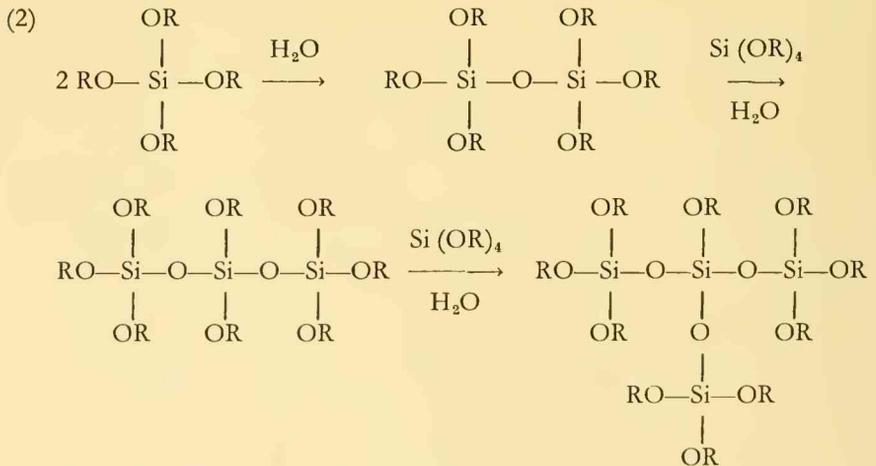
## 1. Chemische Reaktionen der Kieselsäureester

Die Hydrolyse der Kieselsäureester kann in vereinfachter Form durch die Bruttogleichung



wiedergegeben werden, wonach aus 1 Mol Ester mit 2 Molen Wasser 1 Mol Siliciumdioxid (neben 4 Molen Alkohol) entsteht.

Die Reaktion verläuft jedoch keineswegs spontan, sondern bei Raumtemperatur verhältnismäßig langsam über Zwischenstufen (Ester von Kieselsäuren verschiedenen Polymerisationsgrades) zum Netzwerk des Siliciumdioxids:



<sup>2)</sup> Bezugsquellen: Riedel-deHaen-AG, 3016 Seelze (Tetramethyl- u. Tetraäthylsilicat). — Th. Goldschmitt-AG, 43 Essen (Tetraäthylsilicat, Methyl-triäthoxy-silan). — 1 kg Tetraäthylsilicat etwa 10 DM.



Tabelle 1

Ester	Siedepunkt °C <sup>3)</sup>	Dichte <sup>3)</sup>	Oberflächenspannung dyn/cm <sup>4)</sup>
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	121	1,03	25,0/18°
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	168,5	0,93	21,7/20°
CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	143	0,89	

### 3. Toxikologie

Die Toxikologie der Kieselsäureester ist in den Einzelheiten noch wenig untersucht. Aus Tierversuchen ist bekannt, daß hohe Dampfkonzentrationen — insbesondere von Tetramethylsilicat — narkotisierend wirken und bei längerer Einwirkung Dauerschäden verursachen, besonders Augenschädigungen<sup>5)</sup>. Beim Menschen sind eindeutige Gesundheitsschädigungen durch Umgang mit Kieselsäureestern bisher nicht bekanntgeworden. Der deutsche MAK-Wert (zulässige maximale Arbeitsplatzkonzentration) liegt mit 850 mg/m<sup>3</sup> <sup>6)</sup> in der Größenordnung der meisten organischen Lösungsmittel. Dieser Wert wird bei Arbeiten mit kleineren Mengen in gut belüfteten Räumen nicht erreicht. Höhere Konzentrationen sind am charakteristischen Geruch leicht erkennbar<sup>7)</sup>. Immerhin erscheint es ratsam, bei Präparationsarbeiten mit Kieselsäureestern geeignete Vorkehrungen zu treffen, größere Mengen unter einem Abzug zu verarbeiten und Spritzer in die Augen unbedingt zu vermeiden (Schutzbrille). Methyltriäthoxy-silan ist resorptiv wesentlich weniger toxisch als die Kieselsäureester<sup>8)</sup>.

### 4. Arbeitstechnik

Die Anwendung des Verkieselungsverfahrens ist bei allen Präparationsarbeiten denkbar, bei denen normalerweise Schellack zur Materialhärtung Ver-

<sup>3)</sup> ULLMANN'S Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., 15 (1964), S. 762.

<sup>4)</sup> GMELIN'S Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Silicium, Teil C (1958), S. 329ff.

<sup>5)</sup> KASPER, J. A., C. P. McCORD & W. G. FREDERICK: Toxicity of Organic Silicon Compounds. — Ind. Medicine, 6, 660 (1937).  
PATTY, F. A: Industrial Hygiene and Toxicology, Interscience Publ., New York—London 1962.

POZZANI, U. C. & C. P. CARPENTER: Response of Rodents to repeated Inhalation of Vapors of Tetraethyl Orthosilicate. — Arch. Ind. Hyg. occupat. Med., 4, 465 (1951).

SMYTH, H. F. & J. SEATON: Acute response of Guinea Pigs and Rats to Inhalation of the Vapors of Tetraethyl Orthosilicate (Ethyl-Silicate). — J. ind. Hyg. Toxicol., 22, 228 (1940).

<sup>6)</sup> MAK-Wert Liste 1963, Bekanntmach. d. Bundesarbeitsministeriums in Bonn v. 26. 8. 1963, III b 4/2410/63.

<sup>7)</sup> Amer. Conf. of Governm. Ind. Hygienists: Documentation of Threshold Limit Values, Cincinnati 1962.

<sup>8)</sup> ROWE, V. K., H. C. SPENCER & S. L. BASS: Toxicological studies on certain commercial silicones and hydrolyzable silane intermediates. — J. ind. Hyg. Toxicol., 30, 332 (1948).

wendung findet. Der Vorteil der Methode liegt in der schnellen und vollständigen Durchtränkung des Objekts, ein gewisser Nachteil in der längeren Erhärtungsdauer. Für größere Präparationen wird man trotz des schlechteren Verhältnisses von  $\text{SiO}_2$  zu eingesetztem Ester das billigere Tetraäthylsilicat bevorzugen.

Die zu präparierenden Stücke werden mit einem Pinsel mit dem Ester bestrichen, der in poröses Material sehr rasch und tief eindringt. Wegen der großen Beweglichkeit und der niederen Oberflächenspannung werden auch die „inneren Oberflächen“ vollständig benetzt. Das Auftragen wird fortgesetzt, bis das Material voll durchtränkt ist. Kleinere Stücke werden getaucht.

Ein Teil des zur Reaktion nötigen Wassers ist auch in lufttrockenem Fossilmaterial stets vorhanden. Die weitere Wasseraufnahme aus der Luft wird durch Lagerung in Räumen hoher Luftfeuchtigkeit begünstigt (geschlossenes Glas mit feuchtem Schwamm o. dgl.).

Nach 2- bis 3tägiger Lagerung ist die Reaktion soweit fortgeschritten, daß eine erhebliche Verfestigung eingetreten ist, die im Verlauf von weiteren 8—10 Tagen noch zunimmt. In vielen Fällen ist eine einmalige Behandlung ausreichend; andernfalls kann diese ein- oder mehrmals wiederholt werden.

Lagerung bei höherer Temperatur beschleunigt zwar die Hydrolyse, führt aber andererseits zu Verdampfungsverlusten noch nicht hydrolysierten Esters.

Dagegen kann die erste Phase der Reaktion durch Zusatz eines Lösungsvermittlers zwischen Wasser und dem hydrophoben Ester beschleunigt werden. Bewährt haben sich dabei Zusätze von 10—20% Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Aceton zum Kieselsäureester. Dies erscheint besonders angezeigt bei der Behandlung noch bergfeuchten Materials. Im weiteren Verlauf der Reaktion wirkt der bei der Hydrolyse freiwerdende Alkohol als Lösungsvermittler.

Die Verwendung einer 50%igen Lösung des Esters in Äthanol oder Methanol, der kurz vor Behandlung 20% Wasser zugesetzt wurden, brachte keine Vorteile.

Der Zusatz von Katalysatoren zur Beschleunigung der Aushärtung soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, desgleichen die Verwendung von „Äthylsilicat 40“, einem technischen Produkt, das aus Äthylestern verschiedener Polykieselsäuren besteht. Dieses liefert bei der Hydrolyse 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und bietet wegen seiner geringen Flüchtigkeit den Vorteil geringer Toxizität neben der Möglichkeit, die Aushärtung durch Erwärmen zu beschleunigen.

## 5. Anwendungsbeispiele

Die besten Erfolge erzielt man bei der Behandlung von mürbem, kalkigem Substrat, z. B. Schneckengehäusen in Kalktuffen und Seekreide, Kalkschalen in kreidiger Erhaltung, Knochenresten usw. Bei dünnen Kalkschalen genügt es schon, die Objekte nach der Durchtränkung über Nacht liegenzulassen, um eine bedeutende Verfestigung zu erreichen und Oberflächenskulpturen (z. B.

Rippen bei costaten Muscheln) abriebfest zu konservieren, ohne eine störende Farbveränderung oder einen lackartigen Überzug in Kauf nehmen zu müssen. Auf diese Weise präparierten wir Bohrmuscheln (Pholaden), die wir noch in ihren Bohrgängen an miocänen Austern mit Ester betupften. Die nur ca. 0,1 mm dicken Schalen waren vorher so brüchig, daß sie zwischen den Fingern kaum zu halten waren. Nach der Behandlung konnte man sie ohne Schädigung zu Boden fallen lassen.

Es war nicht das Ziel unserer orientierenden Versuche, die Zunahme der Festigkeit mit physikalischen Methoden zu messen. Die manuelle Prüfung des Effektes können wir nur so formulieren, daß beispielsweise Stückchen von fossilem Knochenmark, die sich vorher leicht zwischen den Fingerkuppen zerdrücken ließen, nach der Verkieselung nur mehr unter Kraftanwendung zerbröckelt werden konnten.

Mit Erfolg verlief auch die Behandlung von brüchigem Kalktuff (Moostuff, Blätterlagen), von Elefanten-Stoßzahnresten und von Kleinsäuger-Kiefern aus tertiären Spaltenfüllungen.

Wenn man Fossilien in kalkigem Sediment mit Säuren anätzt, erhält man meist ein etwas bröseliges Relief auf der geätzten Oberfläche. Auch dessen Festigkeit kann durch Nachbehandlung mit Kieselsäureester verbessert werden.

Um die Wirkung auf organisch erhaltene Materialien zu prüfen, haben wir auch Stückchen von Torf und tertiäre Früchtchen verkieselt. Eine Verfestigung tritt gleichermaßen ein, nur ist sie hier von einer bleibenden Farbvertiefung begleitet. Bei Torf und vermodertem Holz erwies sich Methyl-triäthoxy-silan als besonders geeignet, eine hohe Verfestigung zu erzielen.

Die Präparation mürber Sandsteine (Steinkerne tertiärer Muscheln und Schnecken) verlief in einigen Fällen sehr erfolgreich, doch fehlten uns hier größere Mengen geeigneten Versuchsmaterials. Die mehrfach beschriebene Verwendung von Kieselsäureestern zur Verfestigung von Sanden, Glimmern usw. (z. B. in der Gießereitechnik<sup>9)</sup> und zur Verfestigung von Bohrlöchern<sup>10)</sup>) ermutigt uns, auch hierfür die Verwendung zu empfehlen.

---

<sup>9)</sup> TEDDS, D. F. B.: *Met. Ind.* London **75**, 27 (1949).

<sup>10)</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, F. P. 825 079 (1938). Union Oil Co. California, U. S. P. 2 747 671 (1952).

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mitteilungen der Bayerischen Staatssammlung für Paläontologie und Histor. Geologie](#)

Jahr/Year: 1965

Band/Volume: [5](#)

Autor(en)/Author(s):

Artikel/Article: [Kieselsäureester als Hilfsmittel bei paläontologischen Präparationsarbeiten 189-194](#)