Über die Natur der Siliciumdioxidmodifikation Silica-X

On the Nature of the Silica Modification "silica-X"

Klaus Beneke und Gerhard Lagaly*

Institut für anorganische Chemie
der Universität Kiel,
Olshausenstraße 40/60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **34b**, 648–649 (1979);
eingegangen am 26. Januar 1979

Silica, Silicic Acids, Intercalation,
Potassium Silicate, Silica Synthesis

Silica-X described in 1964 as a new SiO_2 modification is the dehydrated form of the crystalline silicic acid $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ which is obtained by cation exchange from the potassium silicate $\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

1964 wurde von A. Heydemann [1] eine neue Siliciumdioxidmodifikation „Silica-X“ beschrieben. Sie bildet sich unter hydrothermalen Bedingungen bei etwa 200 °C in kaliumhydroxidhaltiger Lösung (meist 2-proz. Lösungen) an Kieselgel. Das Auftreten von Silica-X als Zwischenstufe bei der Quarzbildung bei relativ niedrigen Temperaturen (≤ 200 °C) wurde mehrfach bestätigt [2, 3], doch blieb die Natur dieser Siliciumdioxidmodifikation rätselhaft. Von den anderen Siliciumdioxidmodifikationen unterscheidet sich Silica-X durch den hohen maximalen d-Wert von 1,80 nm, die bei verschiedenen Proben stark schwankende Breite und Intensität der Röntgenreflexe und eine auffallende Verschiebung des Reflexes $d = 1,80$ nm beim Erhitzen (z. B. auf 1,73 nm bei 300 °C [2]).

Nach unseren Untersuchungen ist Silica-X die teilweise entwässerte Form einer kristallinen Kieselsäure. Unter Normaldruck bildet sich bei 100–150 °C in kaliumhydroxidhaltigen Lösungen in einem weiten Konzentrationsbereich aus Kieselgel (typischer Ansatz: 1 mol KOH, 3 mol SiO_2 , 40 mol H_2O) ein quellungsfähiges Kaliumsilicat $\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [4], das bereits bei intensivem Waschen mit Wasser die Kaliumionen gegen Protonen austauscht und in eine kristalline Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ übergeht. ($x \approx 0,5$ nach Gefriertrocknung [5]). Die Schichtstruktur der Kieselsäure läßt sich durch die Fähigkeit zur Einlagerung polarer Neutalmoleküle nachweisen [5]. Die dabei beobachteten Veränderungen des Röntgendiagramms zeigen, daß der maximale d-Wert der reinen Kieselsäure den Schichtabstand angibt. Dieser ist bei der reinen, voll hydratisierten Kieselsäure bei Zimmertemperatur 2,21 nm. Durch Verlust des Zwischenschichtwassers erniedrigt er sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen oder mit abnehmendem relativem Dampfdruck (Tab. I).

Tab. I. Schichtabstände der kristallinen Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und des Kaliumsilicates $\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter verschiedenen Bedingungen.

Probe	Schichtabstand [nm]
Kieselsäure	
feucht	2,21
lufttrocken	1,96
über P_4O_{10}	1,80
20–40% Feuchtigkeit	1,80
nach Erhitzen auf 200 °C	1,73–1,78*
nach Erhitzen auf 800 °C	1,62, 1,68*
nach Einlagerung von:	
Dimethylsulfoxid	2,36
Dimethylformamid	2,21
Glycol	2,33
Kaliumsilicat	
feucht	2,21
lufttrocken	1,99
nach Erhitzen auf 200 °C	1,77

* Je nach experimentellen Bedingungen [7].

Das Pulverdiagramm ändert sich dementsprechend mit den äußeren Bedingungen.

Nach Desorption von Zwischenschichtwasser bei etwa 100 °C oder isothermer Entwässerung bei $p/p_0 < 0,4$ beträgt der Schichtabstand etwa 1,80 nm, und die d-Werte des Pulverdiagramms stimmen weitgehend mit den Angaben von Heydemann für Silica-X überein (Tab. II). Die Unterschiede in den Intensitäten hängen mit den Herstellungsbedingungen von Silica-X zusammen. Primär bildet sich das Kaliumsalz, das auch unter stark variierenden Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen bevorzugt entsteht. Da die Kaliumionen sehr leicht gegen Protonen ausgetauscht werden und bereits beim Trocknen an der Luft Wasser aus den Schichtzwischenräumen desorbiert wird, entstehen je nach der Art der Weiterbehandlung Präparate mit unterschiedlichem Kaliumionengehalt und etwas unterschiedlichen Pulverdiagrammen. Die Unsicherheit bei der Identifizierung von Silica-X geht auf diese Veränderungen zurück. Die bei der Wiederholung der Heydemannschen Versuche entstehenden Präparate haben unter der Lösung die für das vollhydratisierte Kaliumsilicat typischen Schichtabstände um 2,2 nm, die sich erst beim Auswaschen und Trocknen auf die in der Literatur [1, 2] berichteten Werte erniedrigen.

Silica-X bildet sich auch in natriumhydroxid-, nicht aber in lithiumhydroxidhaltiger Lösung [1, 3]. Bei Gegenwart von Natriumhydroxid entsteht das entsprechende Natriumsilicat, das sich in gleicher Weise wie das Kaliumsilicat in die Kieselsäure umwandelt. Die Bildungsbedingungen für das Natriumsilicat sind enger; zudem bilden sich noch andere Natriumsilicate. Kalium-, Natriumsilicat und die Kieselsäure können durch Kationenaustausch reversibel ineinander umgewandelt werden. Das Natriumsilicat steht in Beziehung zu Kenyait, unterscheidet

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Lagaly.
0340-5087/79/0400-0648/\$ 01.00/0

Tab. II. Pulverdiagramme von Silica-X und der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Silica-X (Heydemann, 1964)		Kristalline Kieselsäure über P_4O_{10}		bei 32% Feuchtigkeit		nach Erhitzen auf 200 °C, 24 h		bei Zimmertemperatur lufttrocken	
I/I ₀	d [pm]	I/I ₀	d [pm]	I/I ₀	d [pm]	I/I ₀	d [pm]	I/I ₀	d [pm]
20	1800	100	1803	100	1785	100	1776	100	1900
10	893	60	884	70	889	70	888	50	930
12	732	40	728	20	728	40	728	40	728
16	630	30	663	10	668	< 10	668*		
		20	582	10	587	30	585*		
12	511								
6	437	30	439	20	444	30	444*	20	449*
6	364	10	366			30	366	30	364
100	342	70	338	70	339*	70	341**	70	348
		20	315					60	329*
10	185	50	184	60	184	50	183	50	183
		15	179					25	179

* Verbreitert; ** breite Bande.

sich von ihm aber durch die erhöhte Reaktionsfähigkeit. Darüber wird ausführlich berichtet werden.

Neben Silica-X können weitere neue Siliciumdioxidmodifikationen aus kristallinen Kieselsäuren [6] erhalten werden [7].

[1] A. Heydemann, Beitr. Mineral. Petrogr. 10, 242 (1964). [2] R. Greenwood, Am. Min. 52, 1662 (1967). [3] P. Bettermann und F. Liebau, Contrib. Mineral. Petrol. 53, 25 (1976). [4] G. Lagaly und R. Matouschek, Deutsche Patentanmeldung P 2742912.5, 1977.	[5] G. Lagaly, Adv. Colloid Interface Sci. 11, 105 (1979). [6] G. Lagaly, K. Beneke und A. Weiss, Z. Naturforsch. 28b, 234 (1973) und Am. Min. 60, 642 (1975). [7] G. Lagaly, K. Beneke und H. Kammermeier, Z. Naturforsch. 34b (1979).