Neue Modifikationen des Siliciumdioxids

New Modifications of Silica

Gerhard Lagaly*, Klaus Beneke und Haymo Kammermeier

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

Z. Naturforsch. **34b**, 666–674 (1979); eingegangen am 28. Dezember 1978

Silicic Acids, Silica, Dehydration of Silica, Intercalation, Thermal Analysis

A new family of modifications of silica is obtained by thermal dehydration of crystalline silicic acids with layer structures. Examples are $\text{SiO}_2 \cdot 0.11 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot 0.04 \text{H}_2\text{O}$, SiO_2 prepared by dehydration of $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot 5.4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. The "water content" can amount up to 3 weight percent and results from uncondensed interlayer silanol groups or from water molecules which are trapped between the layers. In some cases dehydration in the presence of organic interlayer molecules leads to different forms of silica.

Einleitung

Fast alle bisher bekannten Modifikationen des Siliciumdioxids entstehen aus amorphem Siliciumdioxid oder Quarz bei erhöhter Temperatur (Cristobalit, Tridymit) und erhöhtem Druck (Coesit, Stichovit, Keatit). Tridymit bildet sich nur, wenn geeignete Fremdstoffen (bis 0,5% Alkalioxide, bis 3% Wasser) anwesend sind [1, 2]. Keine dieser Formen kann in faseriges Siliciumdioxid umgewandelt werden. Diese unbeständige Modifikation bildet sich bei der Gasphasenoxidation von Siliciummonoxid bei niedrigen Drücken [3]. Silicalit [4] mit zeolithischer Hohlraumstruktur und ungewöhnlichen Molekülsiebeigenschaften entsteht durch thermische Zersetzung bestimmter Alkylammoniumsilicate, die bei 100–200 °C im alkalischen Bereich in Gegenwart von Alkylammoniumionen aus amorphem Siliciumdioxid gebildet werden.

Weitere, neue Modifikationen können aus kristallinen Kieselsäuren hergestellt werden. Diese entstehen durch Kationenaustausch mit Protonen aus wasserhaltigen Alkalisilicaten mit Schichtstruktur. Beim Kationenaustausch bleibt die Struktur der Silicatschichten weitgehend erhalten, die Alkalionen zwischen den Schichten werden gegen Protonen ausgetauscht und die Protonen je nach Basenstärke der SiO^- -Gruppen [5] als SiOH gebunden. Die Schichtstruktur der gebildeten Kieselsäuren wird durch die Fähigkeit zur Bildung von Einlagerungsverbindungen bewiesen.

Da die Schichten Si-OH Gruppen tragen, können durch Wasserabspaltung bei höherer Temperatur nach

Siloxanbrücken zwischen den Schichten ausgebildet werden. Bleibt dabei die kristalline Ordnung erhalten, entstehen kristalline Siliciumdioxidmodifikationen (Abb. 1). Deren Struktur sollte das Bau-

Abb. 1. Schematische Darstellung der interlamellaren Kondensation kristalliner Kieselsäuren zu Siliciumdioxid.

prinzip der ursprünglichen Schichten enthalten, auch wenn durch Ausbildung der Zwischenschichtsiloxanbrücken Veränderungen auftreten, z.B. in der Art und dem Ausmaß der Faltung bei gefalteten Schichten.

Kondensieren alle SiOH -Gruppen bei der interlamellaren Kondensation, sind die entstehenden Siliciumdioxidmodifikationen bis auf das an den äußeren Oberflächen gebundene Wasser und einige SiOH -Gruppen als Defekte im Kristallinneren wasserfrei. Der geringe Wassergehalt hängt dann wie bei allen bekannten Modifikationen und den amorphen Produkten von der spezifischen Oberfläche ab. Wenn dagegen je nach Struktur und Stapelfolge der Schichten nicht alle SiOH -Gruppen kondensieren können, bleiben isolierte Silanolgruppen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Lagaly.
0340-5087/79/0500-0666/\$ 01.00/0

pen bis zu hohen Temperaturen erhalten. Die Präparate enthalten dann – analytisch gesehen – größere Mengen Wasser (max. Gew. 3%)*. Bei den „wasserhaltigen“ Formen können auch Wassermoleküle zwischen den miteinander kondensierenden Schichten eingeschlossen werden.

Experimentelles

Die kristallinen Kieselsäuren wurden durch Austausch der Alkaliionen durch Protonen in wäßriger, saurer Lösung aus Alkalisilicaten hergestellt [6]. Sie wurden nach dem Kationenaustausch meist lufttrocken aufbewahrt.

Die wasserhaltigen Alkalisilicate und $\text{KHSi}_2\text{O}_5\text{-II}$ wurden aus Mischungen von Alkalihydroxid, Kieselgel und Wasser in verschiedenen Verhältnissen bei 100 °C nach zwei bis vier Wochen in dicht abgeschlossenen Teflonflaschen erhalten. Verschiedene Modifikationen des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wurden aus $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ -Schmelzen gewonnen. Die wichtigsten der untersuchten Kieselsäuren sind:

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, mehrere Modifikationen, z. B. aus α - und β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Schmelzen von 1 mol Na_2CO_3 und 2 mol SiO_2 [7, 8]); $\text{KHSi}_2\text{O}_5\text{-II}$ (2 mol KOH, 2 mol SiO_2 , 20 mol H_2O , 100 °C);

$\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ aus $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (hydrothermal aus $\text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ – Glas [9]);

$\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2 mol NaOH, 4 mol SiO_2 , 20 mol H_2O , 100 °C [5]);

$\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (1 mol NaOH, 2,5 mol SiO_2 , 18 mol H_2O , 100 °C [10]);

$\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (z. B. 1 mol KOH, 3 mol SiO_2 , 40 mol H_2O , 100 °C [5]);

$\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (Maga-diit) (2 mol NaOH, 9 mol SiO_2 , 75 mol H_2O , 100 °C [11]).

Die Angabe genauer Formeln für kristalline Kieselsäuren ist problematisch, da der „Wassergehalt“ zwischen einzelnen Proben schwanken kann. Die hier verwendeten Formeln beziehen sich auf standardisierte Präparate [5]. Eine abweichende Zusammensetzung wird angegeben.

In einigen Fällen wurde die thermische Wasserabspaltung von Kieselsäuren nach Einlagerung verschiedener organischer Neutramoleküle untersucht. Zur Herstellung der Einlagerungsverbindungen wurden die Kieselsäuren mit den Gastverbindungen (Dimethylsulfoxid, langkettige Alkylamine) oder mit deren konzentrierten wäßrigen Lösungen (Harnstoffderivate) mehrere Tage bei 65 °C umgesetzt. Im letzten Fall wurde nach der Reaktion durch kurzes Waschen mit Wasser ein größerer Über-

schuß der Gastverbindung entfernt. Zu den Abbauversuchen wurden die lufttrockenen Proben eingesetzt. Bei Einlagerung flüchtiger Verbindungen wurden die Proben direkt auf höhere Temperaturen erhitzt.

Zur Bestimmung der thermischen Wasserabspaltung wurden neben den DTA- und TG-Kurven die Gewichtsverluste durch mindestens 24-stündiges Tempern ermittelt. In manchen Fällen erfolgt die Wasserabspaltung so langsam, daß die aufgezeichneten DTA- und TG-Kurven die Verhältnisse nicht richtig wiedergeben. In vielen der erhitzten Proben wurde zudem der SiO_2 -Gehalt gravimetrisch bestimmt, da einige Hochtemperaturformen bis über 1000 °C merkliche Mengen Wasser festhalten. Der Gesamtwassergehalt der Probe läßt sich nur dann aus dem Gewichtsverlust bis 1000 °C und höher ermitteln, wenn die Umwandlung in Cristobalit röntgenographisch sichergestellt wird.

Die Pulveraufnahmen wurden in Debye-Scherrer-Kameras (Radius: $360/2\pi = 57,30 \text{ mm}$) angefertigt. Wegen der meist erheblichen Linienbreite wurde auf andere Aufnahmetechniken verzichtet. Die in den Tabellen angegebenen Pulverdiagramme sind für die einzelnen Phasen typisch, aber nicht unbedingt bei allen Präparaten streng identisch. In manchen Fällen können Lage und Intensitäten der Reflexe durch die Versuchsbedingungen bei der Wasserabspaltung beeinflusst werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Siliciumdioxidmodifikationen aus

$\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$

Die Kieselsäure aus $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ hat im lufttrockenen Zustand die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$ [6, 11]; der Wassergehalt kann von Probe zu Probe etwas unterschiedlich sein. Sie besteht aus stabilen Silicatschichten mit einer Dicke von etwa 1,1 nm, die im lufttrockenen Zustand durch monomolekulare Wasserschichten voneinander getrennt sind. Charakteristisch ist die ausgeprägte Fähigkeit zur Bildung von Einlagerungsverbindungen.

Beim Erhitzen wird Wasser im wesentlichen in zwei Stufen abgegeben (Abb. 2): bis etwa 250 °C wird die überwiegende Anzahl der Wassermoleküle zwischen den Schichten desorbiert (3,7 mol H_2O pro mol bei $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$). Oberhalb 350 °C werden weitere 1,2 mol Wasser durch Abspaltung aus SiOH-Gruppen abgegeben. Dabei geht die Fähigkeit zur Bildung von Einlagerungsverbindungen verloren, weil SiOH-Gruppen benachbarter Schichten miteinander kondensieren.

Oberhalb 600 °C wird kein Wasser mehr abgespalten, obwohl gravimetrische SiO_2 -Bestimmungen

* „Wassergehalt“ bezeichnet nur die analytische Zusammensetzung und bedeutet nicht, daß tatsächlich Wassermoleküle vorhanden sind.

Abb. 2. Thermische Entwässerung verschiedener Präparate der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $\blacktriangle$ $x = 4,3$ (No. 16), $\bullet$ $x = 5,4$ (No. 9c), $\blacksquare$ feucht (No. 25S). (Jede Probe von Z.T. auf die jeweilige Temperatur erhitzt; genaue analytische Zusammensetzung der Siliciumdioxidphase durch gravimetrische SiO_2 -Bestimmung ermittelt; d_L ist der Schichtabstand).

zeigen, daß noch etwa 1,5 mol Wasser pro 14 mol SiO_2 gebunden sind. Diese Hochtemperaturform der Kieselsäure geht erst oberhalb 1000 °C in Cristobalit über. Sie ist als Siliciumdioxidmodifikation mit maximal 3% Wasser (= 1,5 mol H_2O /14 mol SiO_2) anzusehen. Das erinnert an Tridymit, der ebenfalls bis zu 3% Wasser bindet.

Der „Wassergehalt“ hängt von der Vorbehandlung der Probe ab. Werte für drei typische Präparate sind in Tab. I zusammengestellt. Probe 25 S mit dem höchsten Schichtabstand und dem höchsten Gehalt an Zwischenschichtwasser verliert bereits bei 60 °C merkliche Mengen Zwischenschichtwasser.

Nach Erhitzen auf 80 °C sinkt der Schichtabstand auf 1,18 nm. Die Präparate mit kleineren Schichtabständen (Nr. 9C und 16) weisen dagegen nach Erhitzen auf 100 °C noch Abstände von 1,29 nm auf (Abb. 2). In der Hochtemperaturform hält aber Probe 25S trotz der leichteren Abspaltung des Zwischenschichtwassers bei tieferen Temperaturen deutlich höhere Mengen von Wasser zurück.

Dieses widersprüchliche Verhalten folgt aus der speziellen Reaktionskinetik von Schichtverbindungen. Wenn die Schichtzwischenräume den maximal möglichen Abstand haben (1,37 nm), können die Wassermoleküle bei niedriger Temperatur ungehindert desorbiert werden. Bei Proben mit kleinerem Schichtabstand sind die Wassermoleküle zwischen die Schichten „eingespannt“ und werden erst bei höherer Temperatur desorbiert. Der Schichtabstand sinkt daher bei der wasserreicheren Form bereits unterhalb 100 °C fast sprunghaft auf 1,18 nm, während er bei den wasserärmeren Präparaten erst oberhalb 150 °C kleiner als 1,2 nm wird. Die Desorption des restlichen Zwischenschichtwassers, das zwischen den dicht zusammenliegenden Schichten gebunden ist, schleppt sich dagegen auch bei 25S über einen weiten Temperaturbereich hin. Das „Einklemmen“ der Wassermoleküle zwischen den Kieselsäureschichten läßt sich im Protonenresonanzspektrum deutlich erkennen [5,12].

Für die Wasserabspaltung bei Temperaturen über 200 °C spielt die unterschiedliche Schichtaufweitung der Ausgangsproben keine Rolle. Die wasserärmste Ausgangsform gibt das Siliciumdioxid mit dem kleinsten Wassergehalt. Möglicherweise läßt sich daraus folgern, daß einige Wassermoleküle zwischen den dicht aufeinanderliegenden, über Siloxanbrücken vernetzten Schichten eingeschlossen und nicht mehr desorbiert werden.

Die Struktur der Silicatschichten ist nicht bekannt. Bei einer ähnlichen Verknüpfung der SiO_4 -

Tab. I. „Wassergehalt“ der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und der daraus gebildeten Siliciumdioxidmodifikation.

Probe	x bei Z.T.	Zwischenschichtwasser (mol H_2O /14 mol SiO_2)	Schichtabstand [nm] bei					Wassergehalt ^b des Siliciumdioxids (mol H_2O /mol SiO_2)
			Z.T.	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	
25 S	(14–15) ^a	4,0	1,37	1,16	1,15	1,12	1,12	0,11
9 C	5,4	3,7	1,32	1,29	1,26	1,21	1,13	0,10
16	4,3	3,0	1,29	1,29	1,26	1,12	1,12	0,06, 0,07; 0,04 ^c

^a Feuchtes Präparat; ^b nach 24-stündigem Erhitzen auf 800 °C; ^c nach langsamem Erhitzen auf 900 °C innerhalb von 130 h.

Abb. 3. Siliciumdioxid aus der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$.

- a) Präparat nach Entwässern der Kieselsäure 24 h, 800 °C.
- b) Umwandlung des Siliciumdioxids in Cristobalit, mehrere Tage, > 800 °C.
- c, d) Umwandlung des Siliciumdioxids aus der Kieselsäure-N.N'-Diethylharnstoffverbindung in Cristobalit, 34 h, 800 °C.

Tetraeder wie in einer der bisher bekannten Siliciumdioxidmodifikationen könnte man erwarten, daß die Kondensation der Schichten zu dieser Modifikation führt. Das typische Röntgendiagramm der Hochtemperaturform unterscheidet sich aber deutlich von allen bisher bekannten Siliciumdioxidmodifikationen. Es tritt nach dem Erhitzen auf etwa 250 °C auf, bleibt ohne wesentliche Veränderung bis über 1000 °C bestehen und enthält nur wenige Linien mit ähnlicher Breite wie in der Kieselsäure (Tab. II). Die Linienverbreiterung ist nicht durch eine extrem kleine Teilchengröße, sondern durch Fehlordnung bedingt. Die spezifische Oberfläche nimmt von etwa $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nach Erhitzen bei 400 °C–500 °C auf etwa $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 1000 °C ab [11]. Die für die Kieselsäure typische Aggregation der Schichten bleibt bei der Entwässerung zum Silicium-

dioxid erhalten (Abb. 3a). Bei der Umwandlung in Cristobalit oberhalb 1000 °C erscheinen neben den Fragmenten der Schichtaggregate Cristobalitnadeln (Abb. 3b).

Die Wasserabspaltung von den äußeren Oberflächen amorpher Kieselsäuren (z.B. Aerosil) zeigt sich im IR-Spektrum durch das Verschwinden der Wasserstoffbrückenbande um 3300 cm^{-1} und der bis etwa 300 °C zunehmenden Intensität der Schwingung bei 3700 cm^{-1} , die den freien Silanolgruppen zugeordnet wird [13]. Bei der Entwässerung der kristallinen Kieselsäure bleibt auch bei hohen Temperaturen die breite Bande um 3300 cm^{-1} erhalten, weil die isolierten Silanolgruppen an den inneren Oberflächen im Gegensatz zu denen an äußeren Oberflächen noch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.

Tab. II. Pulverdiagramme der Siliciumoxidmodifikationen aus $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$.

Aus reiner Kieselsäure ^a bei 300–800 °C		aus dem Kieselsäure- Harnstoffkomplex ^b	
d [pm]	I/I ₀	d [pm]	I/I ₀
1100	50	1150	80
731	30	741	60
		671	50
542	40	572	50
		480	10
		433	20
363	30	371	70
		356	70
341	100	337	100
318	20	313	30
		275	10 ^c
		250	10 ^c
218	10 ^c	240	10 ^c
185	50	188	50
170	10 ^c	182	10
165	10 ^c		
157	25		
141	10		
127	20		

^a Hier ein Präparat (H-Magadiit No. 7) nach 24-stündigem Erhitzen auf 300 °C;

^b nach Erhitzen der N,N'-Diethylharnstoffverbindung, 122 Stunden auf 200 °C;

^c schwache, stark verbreiterte Reflexe.

Einfluß organischer Zwischenschichten

Die Wasserabspaltung aus der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$ führt unter verschiedenen experimentellen Bedingungen zu Siliciumdioxidpräparaten, die sich zwar in ihrem „Wassergehalt“ unterscheiden können, aber identische Pulverdiagramme haben. Offenbar gibt es nur eine Möglichkeit, wie die Schichten miteinander kondensieren. Eine zweite, besser geordnete Form entsteht beim Erhitzen der Kieselsäure nach Einlagerung organischer Verbindungen.

Bei der Einlagerung von N-Ethylharnstoff steigt der Schichtabstand von 1,32 nm auf 1,49 nm und erniedrigt sich bis 110 °C nur auf 1,47 nm. Erst oberhalb 120 °C sinkt er ab. Bereits bei 200 °C tritt das charakteristische Röntgendiagramm einer zweiten Hochtemperaturform der Kieselsäure auf. Nach dem Schichtabstand von 1,26 nm liegen die Silicatschichten noch nicht dicht aufeinander; der Schichtkontakt wird erst bei 400 °C mit 1,15 nm Schichtabstand erreicht. Bis 1000 °C erniedrigt sich der Abstand zwischen den Schichten nur noch wenig (auf 1,13 nm). Die über 200 °C erhitzten Proben haben gleichartige Röntgendiagramme, abgesehen

von geringfügiger Verschiebung einiger Linien infolge der Schichtabstandsänderung. Das Pulverdiagramm läßt sich nicht mit genau gleichen *a*- und *b*-Achsen wie die Kieselsäure indizieren. Die etwas veränderten *a*- und *b*-Achsen ($a_0 = 670 \text{ pm}$, $b_0 = 750 \text{ pm}$, $c_0 = 2290$ gegenüber $a_0 = 711 \text{ pm}$, $b_0 = 742 \text{ pm}$, $c_0 = 1320 \text{ pm}$, $\beta = 94^\circ$ der Kieselsäure [6]) zeigen eine geringe Verzerrung der Schichten bei der Kondensation an. Die Identitätsperiode in *c*-Richtung umfaßt zwei Schichten. Ähnliche Veränderungen treten beim Austausch der Protonen gegen Natriumionen auf ($a_0 = b_0 = 7,25 \text{ pm}$, $c_0 = 1570 \text{ pm}$, $\beta = 96,8^\circ$ [14]).

Unter den Einlagerungsverbindungen mit anderen Harnstoffderivaten wandeln sich nur die beiden Diethylharnstoffverbindungen in die zweite Hochtemperaturform um. Sie tritt mit N,N'-Diethylharnstoff bereits bei 200 °C auf, wandelt sich aber bereits bei 800 °C in Cristobalit um (Tab. III). Auch einige andere Einlagerungsverbindungen zum Beispiel mit Decylamin, Octadecylamin, Cyclododecylamin. Methylimidazol bilden diese Siliciumdioxidform, meist jedoch mit weniger scharfen Röntgendiagrammen.

Der SiO_2 -Gehalt des Siliciumdioxids entspricht dem der Präparate aus der reinen Kieselsäure; die Zusammensetzung wird daher ähnlich sein (z.B. nach Erhitzen der N-Ethylharnstoffverbindung: 97,7% SiO_2 , gravimetrisch, entsprechend $14\text{SiO}_2 \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot 0,08 \text{H}_2\text{O}$), doch können noch geringe Mengen organischer Substanz eingeschlossen sein. Durch direkte Kohlenstoffelementaranalyse lassen sich nur 0,06% Kohlenstoff bestimmen, denn im Gitter eingeschlossene organische Reste werden nicht erfaßt. Möglicherweise liegen ähnliche Verhältnisse wie bei dem natürlich vorkommenden Melanophlogit [15] vor, einer Siliciumdioxidform, die geringe Mengen organischer Substanz enthält (Kohlenstoffgehalt um 1%).

Beim Erhitzen der Einlagerungsverbindungen wirkt die organische Substanz als „thermischer Puffer“. Die Silicatschichten können auf der sich zersetzenden organischen Substanz gleiten, bis sie in regelmäßige Lagen zueinander mit guter Möglichkeit der Kondensation der Silanolgruppen einrasten. Dadurch entstehen besser geordnete Präparate mit wesentlich höherer Linienstärke im Vergleich zur Siliciumdioxidmodifikation aus reiner Kieselsäure.

Tab. III. Bildung von Siliciumdioxidmodifikationen aus Harnstoffeinlagerungsverbindungen der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$.

Gastmoleküle	bei Z. T. ^a	Schichtabstand [nm] nach Erhitzen auf			Gebildete SiO ₂ -Modifikationen
		200 °C	400 °C	800 °C	
—	1,32	1,12	1,05	1,10	Form I
Harnstoff	1,37	1,34	1,19	Cristobalit	Form I
Methyl~	1,44	1,27	1,19	1,16	Form I
N.N'-Dimethyl~	1,46	1,28	1,17	1,15	Form I
N.N'-Dimethyl~	1,44	1,27	1,16	1,10	Form I
Ethyl~	1,45	1,34	1,17	1,15	Form II
N.N'-Diethyl~	1,61	1,30	1,15	1,12	Form II
N.N'-Diethyl~	1,65	1,13	1,13	1,11 + Cristobalit	Form II

^a Etwas ausgewaschen zur Entfernung eines größeren Überschusses der Gastmoleküle, luftgetrocknet.

Nach dieser Vorstellung sind mögliche geringe Reste der organischen Substanz nicht als Stabilisatoren des Siliciumdioxidgitters anzusehen, sondern verbleiben im Gitter, weil sie durch die dicht aufeinander liegenden Schichten eingeschlossen werden. Möglicherweise kann der Gehalt an organischem Material im Melanophlogit durch einen ähnlichen Vorgang erklärt werden.

Die durch die Zersetzung der organischen Substanz veränderte Struktur wirkt sich noch auf die Umwandlung in Cristobalit aus. In den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Abb. 3 c, d) läßt sich deutlich die Auflösung der Schichten in parallel ausgerichtete stäbchenförmige oder in netzartig miteinander verbundene Cristobalitkristalle erkennen.

Einfluß von Natriumionen

Nach Austausch der aciden Protonen gegen Natriumionen verliert das entstandene Natriumsilicat durch Erhitzen bis 500 °C nur das Zwischenschichtwasser (Schichtabstand: 1,15 nm) und behält das Quellungsvermögen (Schichtabstand unter Wasser: 1,54 nm). Oberhalb 500 °C bildet sich Quarz. Wird das Natriumsilicat auf 800 °C oder höher erhitzt, entsteht relativ gut kristallisierter Tridymit mit einem ähnlichen Pulverdiagramm wie von Sato angegeben (ASTM 18/1170). (Die Pulverdiagramme verschiedener Tridymitpräparate können relativ stark voneinander abweichen [1, 2].)

Werden in einer weiteren Reaktion die Natriumionen auch nur zum Teil durch organische Kationen ersetzt, entsteht beim Entwässern kein Tridymit mehr, sondern die Siliciumdioxidform II.

Siliciumdioxidmodifikationen aus anderen Kieselsäuren Dikieselsäuren

Die Dikieselsäuren $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ werden oberhalb 300 °C amorph und bilden keine kristallinen Hochtemperaturformen. Offenbar werden die dünnen flexiblen Schichten der Dikieselsäuren bereits bei relativ niedriger Temperatur so stark verzerrt, daß sie nicht regelmäßig miteinander kondensieren. Das Gitter bricht jedoch nicht vollständig zusammen. So ist zum Beispiel im Röntgendiagramm der $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -I bei 200 °C bis 400 °C noch ein Reflex mit deutlich abnehmender Intensität zu erkennen, der sich von $d = 386$ pm auf 369 pm verschiebt. Bereits bei 300 °C erscheint der (101)-Reflex ($d = 405$ pm) des Tiefercristobalits, dessen Absolutintensität bis 600 °C zunimmt, so daß ab dieser Temperatur auch die schwächeren Cristobalitreflexe erkannt werden. Normalerweise bildet sich Tiefercristobalit aus amorphem Siliciumdioxid oberhalb 1000 °C. Offenbar wandelt sich die Kieselsäure über stärker gestörte Zwischenstufen topotaktisch in Cristobalit um. Da die Dikieselsäure „Zweiereinfachschichten“ [16, 17] enthält und der Cristobalit aus eben solchen, miteinander kondensierten Schichten besteht („Zweiergerüst“ $\frac{3}{2}[\text{Si}_2\text{O}_4]$ [2, 17, 18]), kann die Reaktion weitgehend ohne Aufspaltung von Si-O-Si -Bindungen eingeleitet werden, indem sich die Tetraeder der Einfachschichten verdrehen und die Einfachschichten miteinander kondensieren.

$\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

Die Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ entsteht aus $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, dessen Struktur aus $\frac{2}{3}[\text{Si}_3\text{O}_{18}]$ Zweier-Einfachschichten besteht [9]. Sie bildet ab 200 °C eine

Abb. 4. Thermische Entwässerung der Kieselsäuren $H_2Si_4O_9$ (hier ein Präparat $H_2Si_4O_9 \cdot 0,6 H_2O$ (x)) und $H_2Si_8O_{17} \cdot 1,1 H_2O$ („Iler-Kieselsäure“, hier ein Präparat $H_2Si_8O_{17} \cdot 1,3 H_2O$ (•)) und Bildungsbereich der Siliciumdioxidmodifikationen. (Proben fortlaufend jeweils 24 Stunden bei den angegebenen Temperaturen getempert).

weitere neue Siliciumdioxidmodifikation, die oberhalb 900 °C in Cristobalit übergeht (Abb. 4). Wie die Indizierung der Pulveraufnahmen (Tab. IV) zeigt, verändern sich die Achsen deutlich bei der Umwandlung des Silicates in die Kieselsäure und bei deren Dehydratisierung zum Siliciumdioxid [19]).

Da $K_2Si_4O_9$ -Einkristalle hydrothermal gewonnen wurden, lassen sich möglicherweise Einkristalle dieser Siliciumdioxidmodifikation gewinnen.

$H_2Si_8O_{17} \cdot 1,1 H_2O$

Aus der zuerst von Iler [10] beschriebenen kristallinen Kieselsäure entsteht zwischen 150 °C und 500 °C eine neue Phase. Mit steigender Temperatur ändern sich die d-Werte nicht, doch nehmen die Intensitäten der Reflexe bis 500 °C stark ab. Bei höherer Temperatur werden die Präparate amorph. Cristobalit bildet sich oberhalb 800 °C. Eigenartigerweise entspricht der Stabilitätsbereich der Phase von 140 °C–500 °C keinem Plateau in der TG-Kurve (Fig. 4); der „Wassergehalt“ erniedrigt sich von $SiO_2 \cdot 0,2 H_2O$ bei 200 °C kontinuierlich auf $SiO_2 \cdot 0,01 H_2O$. In diesem Fall hängen Ordnung und Stabilität des Gitters mit dem „Wassergehalt“ zusammen. Mit zunehmender Wasserabspaltung werden die Röntgeninterferenzen breiter und schwächer. (Möglicherweise besteht eine Beziehung zu der Siliciumdioxidmodifikation aus der Kieselsäure $H_2Si_{14}O_{29} \cdot 5,4 H_2O$ bei Gegenwart von N-Ethylharnstoff, deren Pulverdiagramm eine gewisse Ähnlichkeit hat.)

$H_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$

Die Kieselsäure $H_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$ ($x \approx 0,5$ nach Gefriertrocknung) ist die reaktionsfähigste Kieselsäure. Sie hat bei einer relativen Luftfeuchtigkeit

Tab. IV. Pulverdiagramm der entwässerten Kieselsäuren $H_2Si_4O_9$, $H_2Si_8O_{17} \cdot 1,1 H_2O$ („Iler-Kieselsäure“) und $H_2Si_8O_{17} \cdot 0,5 H_2O$ (aus $K_2Si_8O_{17} \cdot x H_2O$).

SiO ₂ aus H ₂ Si ₄ O ₉ ^a		SiO ₂ · 0,2 H ₂ O aus H ₂ Si ₈ O ₁₇ · 1,1 H ₂ O ^b		SiO ₂ · 0,04 H ₂ O aus H ₂ Si ₈ O ₁₇ · x H ₂ O ^c	
d [pm]	I/I ₀	d [pm]	I/I ₀	d [pm]	I/I ₀
637	100	731	30	1640	100
572	30	660	50	812	40
472	40	523	25	711	40
444	70	459	30	611	20
379	70	401	30	537	15
353	20	369	30	341	100
318	30	343	100	315	40
285	20	329	10	251	10
265	10	316	30	183	50
255	20	304	30		
		265	10		
		246	10		
		226	20		
		186	50		

^a Aus einem Präparat $H_2Si_4O_9 \cdot 0,6 H_2O$ nach Erhitzen auf 600 °C;

^b aus einem Präparat $H_2Si_8O_{17} \cdot 1,3 H_2O$ nach Erhitzen auf 140 °C;

^c aus einem Präparat $H_2Si_8O_{17} \cdot 0,5 H_2O$ nach Erhitzen auf 500 °C.

Abb. 5. Thermische Entwässerung der Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (hier ein Präparat $x = 0,5$ nach Gefriertrocknung ($\blacktriangle$)). Zusätzlich ist eine Änderung des Schichtabstandes beim Erhitzen eines feuchten Präparates angegeben ($\triangle$); beide Proben fortlaufend bei den angegebenen Temperaturen getempert.

unter 40% einen Schichtabstand von 1,80 nm und entspricht in dieser Form der lange gesuchten Siliciumdioxidmodifikation „Silica X“ [20–22].

Zwischen 150 °C und 300 °C ist der Wassergehalt konstant (2,6%, $8 \text{SiO}_2 \cdot 0,69 \text{H}_2\text{O}$), der Schichtabstand erniedrigt sich auf 1,72 nm (Abb. 5). Geeignete Gastmoleküle können noch zwischen die Schichten eindringen. Eine weitere Wasserabspaltung zwischen 300 °C und 400 °C führt zur Kondensation der Schichten und dem Verlust des Einlagerungsvermögens. Der Wassergehalt nimmt von 1,5% ($\text{SiO}_2 \cdot 0,05 \text{H}_2\text{O}$) bei 400 °C auf 0–0,3% oberhalb 800 °C ab, der Schichtabstand sinkt auf 1,62 bis 1,68 nm. „Wassergehalt“ und Schichtabstand der hocherhitzten Proben werden durch die experimentellen Bedingungen bei der Entwässerung festgelegt. Entscheidend ist die Wasserabspaltung zwischen 300 und 400 °C. Kondensieren dabei die Schichten auf einen Abstand von 1,68 nm, verringert sich der Schichtabstand auch bei höheren Temperaturen und langdauerndem Erhitzen höchstens um 0,02 nm.

Wie in anderen Fällen macht sich die Änderung der Zusammensetzung oberhalb 100 °C im Röntgendiagramm (Tab. IV) nur insofern bemerkbar, als

sich die Lage der meisten Reflexe mit abnehmendem Schichtabstand verschiebt; die Intensitätsverhältnisse werden weniger beeinflusst.

$\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O}$

Die Kieselsäure aus dem Natriumsilicat $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (in der Natur als Mineral „Makattit“), unterscheidet sich in ihrem thermischen Verhalten von den anderen Kieselsäuren. Oberhalb 175 °C entsteht die Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot 0,15 \text{H}_2\text{O}$, deren Zusammensetzung bis 300 °C konstant bleibt. Bei höheren Temperaturen nimmt der Wassergehalt kontinuierlich auf Null ab. Kristalline Präparate entstehen nur, wenn nicht alle Silanolgruppen kondensieren. Sinkt der „Wassergehalt“ unter 0,03 mol H_2O /mol SiO_2 , werden die Präparate amorph. Offensichtlich bildet sich keine eigene Siliciumdioxidmodifikation; die Kieselsäure spaltet oberhalb 300 °C kontinuierlich Wasser ab, bis durch Kondensation aller Silanolgruppen amorphe Präparate entstehen.

Schlußbemerkungen

Die thermische Wasserabspaltung aus kristallinen Kieselsäuren führt zu einer Reihe neuer Siliciumdioxidmodifikationen. In vielen Fällen enthalten diese nicht kondensierte oder nicht kondensierbare Silanolgruppen oder Wassermoleküle, die zwischen den zusammentretenden Schichten eingeschlossen werden. Der „Wassergehalt“ übersteigt selten 3%.

Die aus einer Kieselsäure hergestellten, sich im „Wassergehalt“ unterscheidenden Siliciumdioxidformen könnte man als eigene Verbindungen betrachten. Dies würde vor allem nahe liegen, wenn

Tab. V. Beispiele für Siliciumdioxidphasen aus kristallinen Kieselsäuren.

Analytische Zusammensetzung	Ausgangskieselsäure	Bildungstemperatur [°C]
$\text{SiO}_2 \cdot 0,11 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$	≥ 600
$\text{SiO}_2 \cdot 0,06 \text{H}_2\text{O}$		≥ 600
$\text{SiO}_2 \cdot 0,06 \text{H}_2\text{O}$		$\geq 400^a$
$\text{SiO}_2 \cdot 0,09 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	150–300
$\text{SiO}_2 \cdot 0,04 \text{H}_2\text{O}$		450–600
$\text{SiO}_2 \cdot 0,02 \text{H}_2\text{O}$		700–900
$\text{SiO}_2 \cdot 0,01 \text{H}_2\text{O}$		≥ 900
$\text{SiO}_2 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 1,1 \text{H}_2\text{O}$	≈ 200
$\text{SiO}_2 \cdot 0,01 \text{H}_2\text{O}$		≥ 400
SiO_2	$\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	400–800

^a Aus Einlagerungsverbindungen.

die Zusammensetzung über einen größeren Bereich der Entwässerungstemperaturen konstant bleibt. Tab. V zeigt einige dieser Siliciumdioxidphasen. In ähnlicher Weise werden bekanntlich die einzelnen Phasen von Einlagerungsverbindungen als eigenständige Verbindungen aufgeführt (siehe z. B. 23). Bedenkt man aber, daß Tab. V nur einige typische Phasen enthält und mit gleicher Berechtigung weitere Phasen aufgeführt werden könnten, wird offensichtlich, daß diese Auffassung nicht zu weit getrieben werden sollte. Schon die geringen oder kontinuierlichen Änderungen der Röntgendiagramme sprechen dafür, die aus einer Kieselsäure hergestellten Präparate so weit wie möglich als ein- und dieselbe Siliciumdioxidmodifikation anzusehen. So sollte man zum Beispiel alle in Tab. V aufgeführten Phasen der $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ als *eine* Modifikation des Siliciumdioxids zusammenfassen. Unter Umständen erschwert jedoch die kontinuierliche Änderung des

Röntgendiagramms die Entscheidung, wo der Stabilitätsbereich der Kieselsäure endet und der der Siliciumdioxidmodifikation beginnt. Dazu müssen neben dem Wassergehalt andere Eigenschaften berücksichtigt werden. Z. B. fällt bei $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nicht nur die stufenweise Abnahme des Wassergehaltes bei etwa 300 °C auf, sondern auch das Absinken des Schichtabstandes auf einen konstanten Wert und der Verlust des Einlagerungsvermögens. Die auf 300 °C und höher erhitzten Proben sind daher als Siliciumdioxid, die bei tieferen Temperaturen entwässerten Proben als Kieselsäure zu bezeichnen.

Die Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen wurden im Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. C. Samtleben, Herrn W. Reimann und Frau U. Schuld.

-
- [1] O. W. Flörke, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 369 (1955) und **38**, 89 (1961).
 - [2] O. W. Flörke, Fortschr. Mineral. **44**, 181 (1967).
 - [3] A. Weiss und A. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **276**, 95 (1954).
 - [4] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner und J. V. Smith, Nature (London) **271**, 512 (1978).
 - [5] G. Lagaly, Adv. Colloid Interface Sci. **11**, 105 (1979).
 - [6] G. Lagaly, K. Beneke und A. Weiss, Z. Naturforsch. **28b**, 234 (1973).
 - [7] F. Liebau, Acta Crystallogr. **14**, 395 (1961).
 - [8] A. Willgallis und K. J. Range, Gastechn. Ber. **37**, 194 (1964).
 - [9] H. Schweinsberg und F. Liebau, Z. Anorg. Allg. Chem. **387**, 241 (1972) und Acta Crystallogr. **B30**, 2206 (1974).
 - [10] R. K. Iler, J. Colloid Sci. **19**, 648 (1964).
 - [11] G. Lagaly, K. Beneke und A. Weiss, Am. Min. **60**, 642, 650 (1975).
 - [12] J. Voitländer, E. K. H. Wittich und G. Lagaly, Z. Naturforsch. **30a**, 1330 (1975).
 - [13] H. Rupperecht, Arch. Pharm. **305**, 149 (1972); E. Killmann und K. Winter, Angew. Makrom. Chem. **43**, 53 (1975).
 - [14] G. W. Brindley, Am. Mineral. **54**, 1583 (1969).
 - [15] L. Zak, Am. Mineral. **57**, 779 (1972), B. J. Skinner und D. E. Appleman, Am. Mineral. **48**, 854 (1963).
 - [16] F. Wodtke und F. Liebau, Z. Anorg. Allg. Chem. **276**, 95 (1954).
 - [17] F. Liebau, in: Handbook of Geochemistry Vol. II/3, Kap. 14, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972; Naturwissenschaften **49**, 480 (1962).
 - [18] M. O'Keeffe und B. G. Hyde, Acta Crystallogr. **B32**, 2923 (1976).
 - [19] R. Matouschek, Dissertation, Kiel 1977.
 - [20] A. Heydemann, Beitr. Mineral. Petrogr. **10**, 242 (1964).
 - [21] P. Bettermann und F. Liebau, Contrib. Mineral. Petrol. **53**, 25 (1976).
 - [22] K. Beneke und G. Lagaly, Z. Naturforsch. **34b**, 648 (1979).
 - [23] A. Lerf und R. Schöllhorn, Inorg. Chem. **16**, 2950 (1977).