



HAL
open science

Kristallin und amorph: Die Vielfalt des Siliciumdioxids

Bernd Friede, Eloise Gaillou

► **To cite this version:**

Bernd Friede, Eloise Gaillou. Kristallin und amorph: Die Vielfalt des Siliciumdioxids. *Chemie in unserer Zeit*, 2018, 52 (2), pp.84 - 93. <10.1002/ciuz.201700788>. <hal-01769406>

HAL Id: hal-01769406

<https://hal.science/hal-01769406v1>

Submitted on 26 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Kristallin und amorph: die Vielfalt des Siliciumdioxids

Bernd Friede¹, Eloïse Gaillou²

Von Siliciumdioxid (silica) ist eine Vielzahl unterschiedlicher Formen bekannt. Nach dem Beitrag „Sand als Rohstoff“ in der ChiuZ Ausgabe 3 (2016) spannt dieser Beitrag einen weiteren Bogen und beschreibt amorphe Silicavarietäten wie Kieselgur biologischen Ursprungs, Opal vulkanischen Ursprungs und silica fume als technisches Nebenprodukt sowie ihre Anwendungen.

Vielfalt des Siliciumdioxids

Sowohl chemische Elemente als auch ihre Verbindungen können in unterschiedlichen Formen existieren. Diese bei Elementen als Allotropie bezeichnete Formenvielfalt ist z.B. bei Schwefel (S_2 - S_8), Phosphor (weiß, rot, schwarz, violett) oder Kohlenstoff (Graphit, Diamant, Fulleren, Graphen, Abb. 1) bekannt.

Bei Verbindungen hingegen spricht man von Polymorphie, wenn z.B. Titandioxid als Rutil, Anatas oder Brookit kristallisiert. Trotz ihrer Formenvielfalt sind die Elemente oder Verbindungen meist nur unter einer CAS-Nummer registriert. Bei Siliciumdioxid hingegen, das eine Vielzahl kristalliner und amorpher Modifikationen umfasst, wurden den verschiedenen Polymorphen spezifische CAS-Nummern zugeordnet (Abb. 2). Quarzsand und die synthetischen amorphen Silicatypen, die flammenhydrolytisch (pyrogene Silica) oder durch Fällungsreaktionen gewonnen werden (Präzipitat Silica, Fällungskieselsäure), wurden bereits im Artikel *Sand als Rohstoff* behandelt und sind nicht Gegenstand dieses Beitrags.

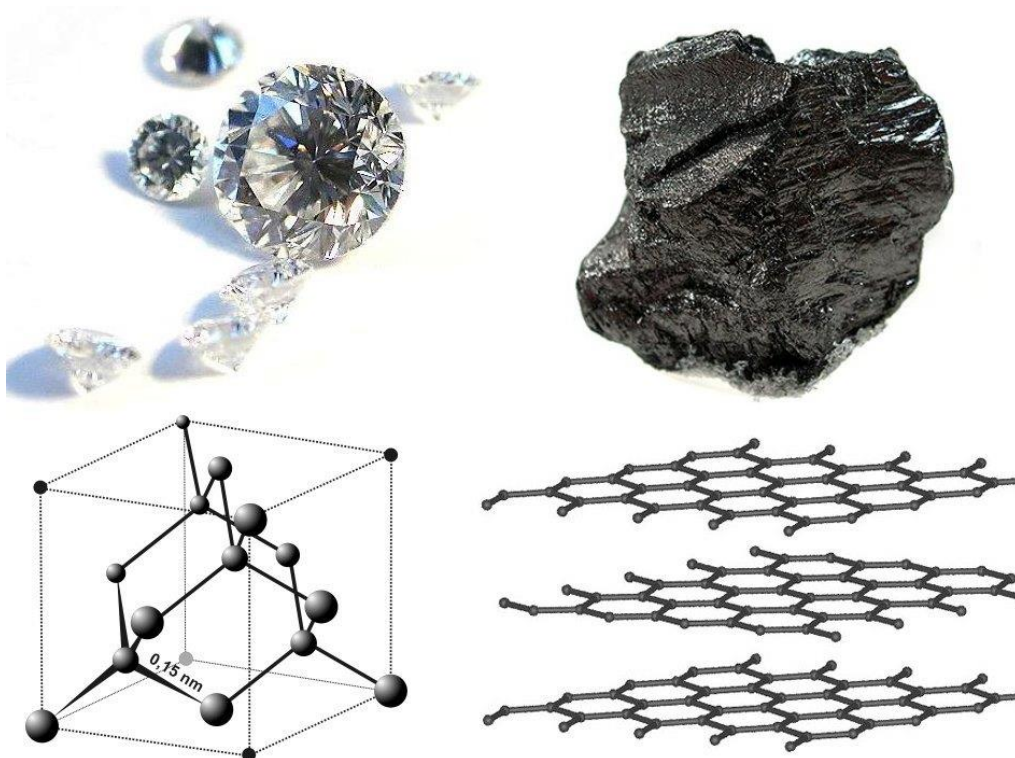


Abb 1: Allotrope Modifikationen von Kohlenstoff: Diamant (links) und Graphit (rechts).
Bildquelle: Wikipedia

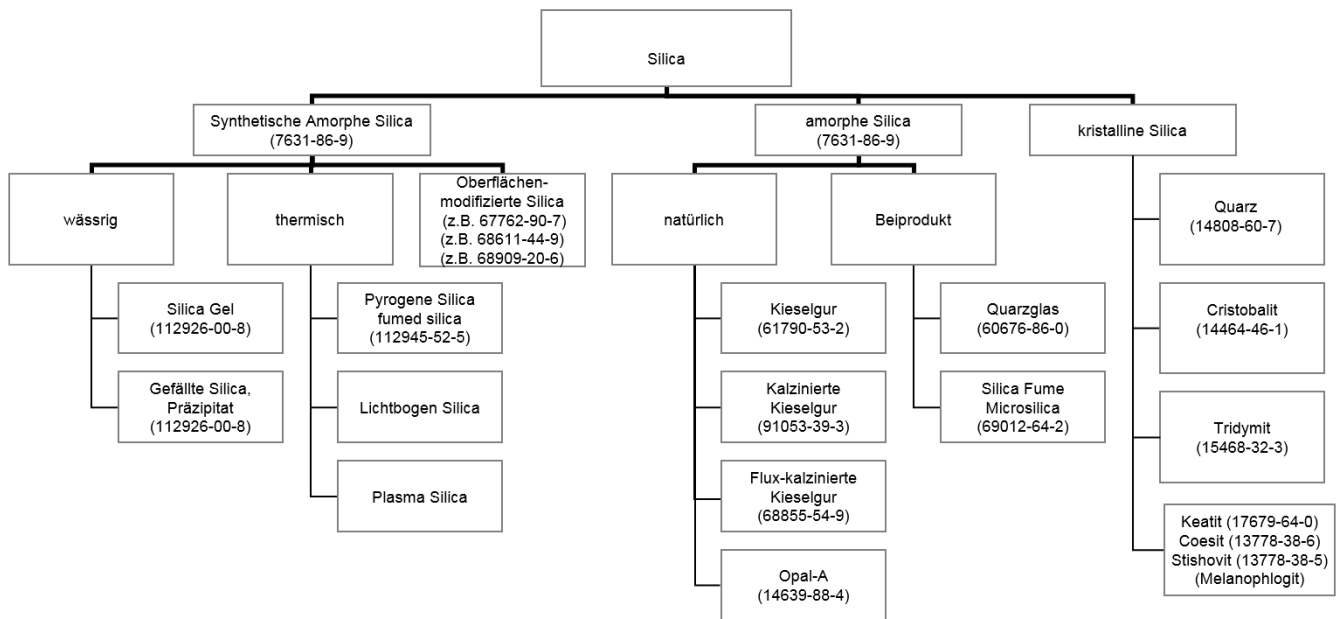


Abb. 2 Polymorphe Modifikationen von Siliciumdioxid (CAS-Nummern in Klammern)

Kristallin und amorph

Der Begriff der Amorphizität leitet sich aus dem griechischen *amorphos* ab, was übersetzt *ohne Form (oder Gestalt)* bedeutet. Betrachtet man jedoch Vertreter amorpher Silicas, wie z.B. Diatomeenerde (Kieselgur) oder silica fume, so haben diese durchaus eine Form (Abb. 3):

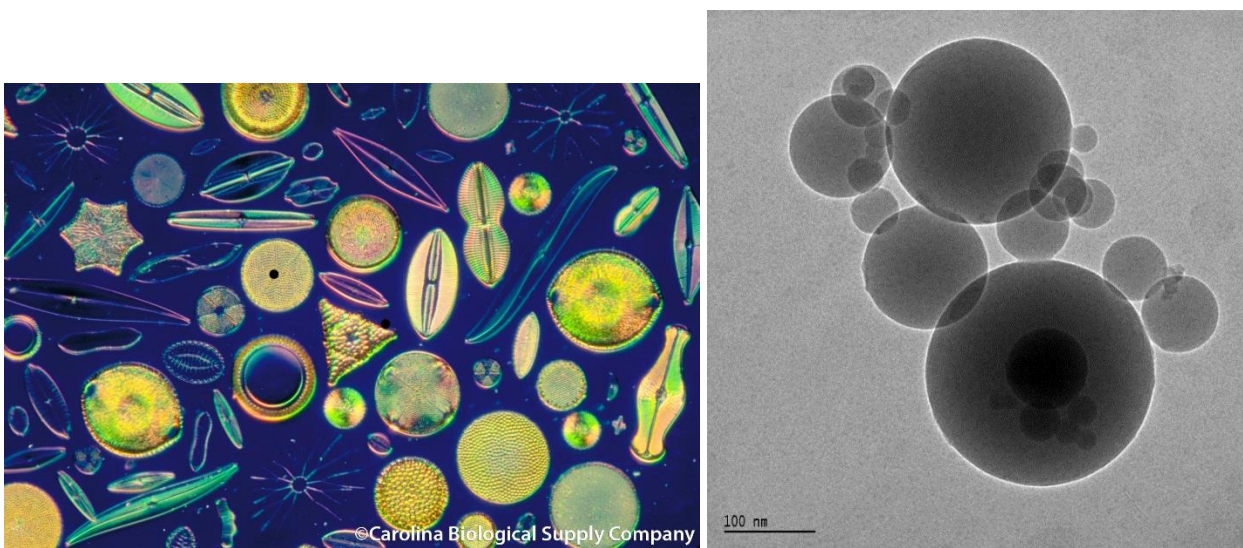


Abb 3: Struktur ausgewählter Diatomeen (links, mit freundlicher Genehmigung der Carolina Biological Supply Company; Flickr CC BY-NC-ND 2.0) und silica fume (rechts).

Daher präzisieren Festkörperchemiker, dass es sich bei amorphen Festkörpern eigentlich nicht um makroskopisch oder morphologisch amorphe sondern um röntgenamorphe Festkörper handelt. Röntgenstrahlung wird an Kristallebenen kristalliner Festkörper gebeugt und erzeugt Bragg-Reflexe nach der bekannten Gleichung $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (Abb. 4). Voraussetzung für die Röntgenbeugung ist daher das Vorhandensein einer dreidimensionalen Translationsymmetrie. Fehlt diese, liegt ein röntgenamorpher Stoff vor.

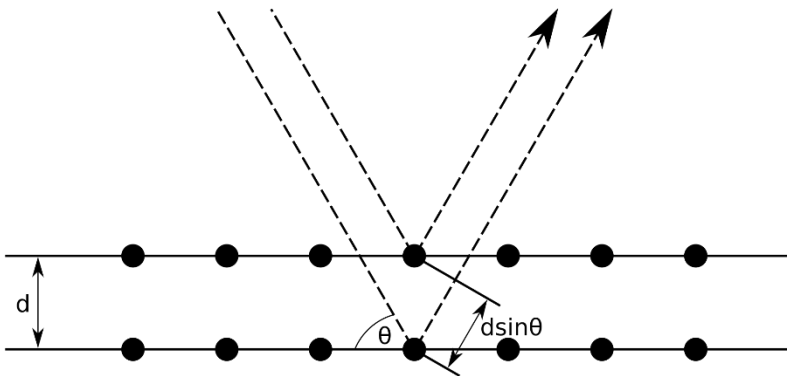


Abb 4: Darstellung der Röntgenbeugung am Kristallgitter nach der Bragg-Gleichung. d = Netzebenenabstand, θ = Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (Glanzwinkel).

Da die Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung die wirksamste Methode zur detaillierten Strukturaufklärung kristalliner Feststoffe darstellt, steht man bei röntgenamorphen Stoffen vor einer entsprechend großen Herausforderung. Um Strukturinformationen über röntgenamorphe Feststoffe zu erhalten, muss man auf das Arsenal komplementärer Sonden zurückgreifen (FT-IR, NMR, HR-TEM, Neutronenbeugung, inelastische Neutronenstreuung, XANES etc.) und die daraus erhaltenen Teilinformationen wie ein Puzzle zusammensetzen [1-3].

Das kleinste Strukturelement, die Nahordnung sowohl im kristallinen als auch amorphen SiO_2 , ist das SiO_4 -Tetraeder. Die entsprechenden Bindungslängen und Bindungswinkel sind in kristallinen und amorphen Silicapolymeren gleich [4]. Jedoch unterscheiden sich die Verknüpfungsmuster und Torsionswinkel der Tetraeder, die Fernordnung, voneinander [5]. Um dies zu veranschaulichen, benutzte der Sonderforschungsbereich 408 der Deutschen Forschungsgemeinschaft zum Thema „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ (1995-2004) das folgende schematische Logo (Abb. 5), wobei die geordneten Verknüpfungsmuster am Rand kristalline Strukturmerkmale ausdrücken sollen und die ungeordnete Anordnung der Tetraeder durch Fehlen der Translationsperiodizität den amorphen Zustand beschreibt.

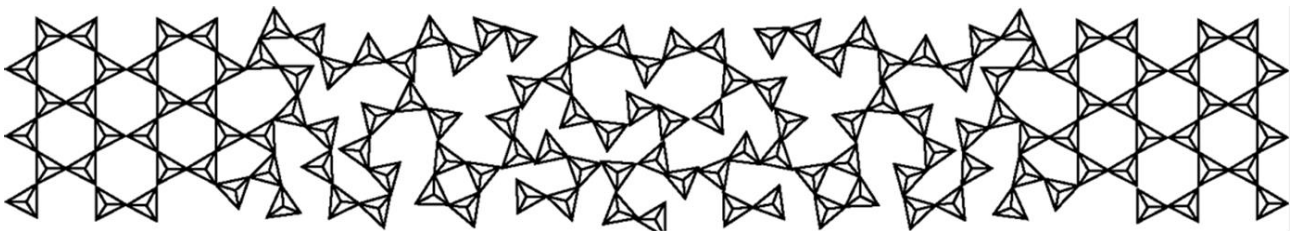


Abb 5: Logo des Sonderforschungsbereichs 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“, das geordnete und ungeordnete Verknüpfungsmuster der Silica-Tetraeder in kristallinen und amorphen Festkörpern symbolisiert.

Die meisten natürlichen und synthetischen Feststoffe liegen im energieärmeren, kristallinen Zustand vor. Im schematischen Energieprofil nach Weyl und Marboe [6-7] in Abb. 6 steigt im idealen Kristall die Energie zur Oberfläche hin an, was durch unabgesättigte Bindungen und Oberflächenspannungen erklärt wird. Im Gegenzug werden amorphe Feststoffe wegen ihrer inneren Oberfläche mit einem ungeordneten und höheren Energieprofil beschrieben. Dadurch lässt sich z.B. im Falle von SiO_2 eine höhere Wasserlöslichkeit der amorphen Phasen gegenüber ihren kristallinen Pendanten erklären (ca. 100 mg/L für amorphes SiO_2 , 5 mg/L für Quarz), aber auch eine höhere Reaktivität. Im fehlgeordneten Kristall sorgen vereinzelte Gitterdefekte oder Korngrenzen für lokale Energieerhöhungen. Und selbst im homogenen Glas ohne interne

Strukturen und Oberflächen herrscht die Fehlordnung vor, so dass Stellen konstanter Energie wie z.B. im idealen Kristall fehlen.

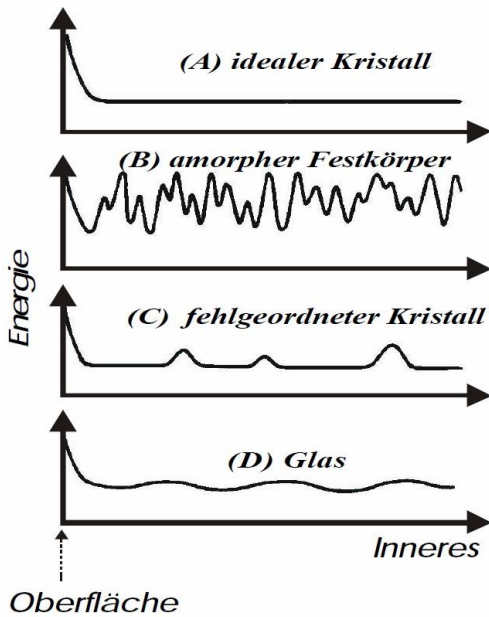


Abb 7: Energieprofile von Festkörpern [6]

Bei näherer Betrachtung stellt sich die Frage, ob alle Gläser amorph oder alle amorphen Feststoffe Gläser sind. In der Tat ist Quarzglas röntgenamorph, aber alle anderen amorphen Silicas sind keine Gläser. Gläser werden allgemein als unterkühlte Schmelze beschrieben: schmilzt man Quarz bei einer Temperatur von 1713 °C und kühlt die Schmelze wieder ab, so beobachtet man keine erneute Kristallisation, wie man es von anderen Feststoffen kennt sondern ein „Einfrieren“ der Schmelze. Die Viskosität der Schmelze ist nämlich zu hoch als dass sich das Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern wieder zu kristallinen Strukturen umordnen kann. Gläser haben eine charakteristische Glasübergangstemperatur, die man z.B. durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) oder Dilatometrie messen kann. Andere amorphe Silicapolymermorphie, wie z.B. pyrogene Silica oder silica fume haben keine Glasübergangstemperatur. Bei Temperaturen über 1000 °C (silica fume) oder 1300 °C (pyrogene Silica) kristallisieren sie in Form von Cristobalit. Also sind alle Gläser amorph aber nicht alle amorphen Feststoffe sind Gläser.

Ethymologische Betrachtungen

Der Elementname Silicium und nachfolgend auch Silica hat seinen Ursprung im lateinischen *silix* für (Kiesel)Stein. Die lösliche Form von Siliciumdioxid ist die Ortho- oder Monokieselsäure (H_4SiO_4 bzw. $\text{Si}(\text{OH})_4$). Diese kann über Sol-Gel-Prozesse polymerisieren und nach Wasserabspaltung (Kondensation) als amorphes Siliciumdioxid ausfallen. Somit ist SiO_2 das Anhydrid der Kieselsäure. Weil Siliciumdioxid formal das Polymerisationsprodukt der Monokieselsäure ist, werden die amorphen Silicaformen im deutschen Sprachraum fälschlicherweise als Kieselsäure bezeichnet. Tatsächlich ist die Oberfläche von Silicapartikeln mit isolierten, geminalen und vicinalen Silanolgruppen bedeckt [8], die schwingungsspektroskopisch nachgewiesen [9] und z.B. durch Reaktion mit LiAlH_4 quantifiziert werden können [10]. Wenngleich Silanolgruppen deprotonieren können und pKa-Werte von 4,5-8,5 aufweisen [11], sollte der Begriff der Kieselsäure jedoch den löslichen Kieselsäuren vorbehalten bleiben.

Opal, Diatomeenerde (Kieselgur) und silica fume

Die Eigenschaften der Silicapolymerie Opal, Diatomeenerde und silica fume sind unter Chemikern eher weniger bekannt oder werden gar stiefkindlich behandelt. Dies mag daran liegen, dass es sich bei diesen Formen des Siliciumdioxids nicht um synthetisch reine Verbindungen sondern um Naturstoffe oder Nebenprodukte handelt. Der Weg vom Quarz aus Ausgangsmaterial zur Herstellung von Silicium im elektrischen Lichtbogenofen, der Umsetzung zu Chlorsilanen bis hin zum flammenhydrolytisch gewonnenen, synthetischen pyrogenen Siliciumdioxid (fumed silica) spricht Chemiker einfach mehr an. Wenn dann noch Oberflächenmodifizierungen und high-tech Anwendungen dazukommen, können die Silica-Stiefkinder kaum noch mithalten.

Doch auch diese weniger bekannten amorphen Phasen haben eine faszinierende Seite, sei es in Hinblick auf ihre Ästhetik, Genese oder technische Anwendung.

Opal

Der natürlich vorkommende Opal (CAS Nr. 14639-88-4) gehört nach der Strunz'schen Mineralsystematik zur Mineralklasse der Oxide und Hydroxide und wird durch die chemische Formel $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ beschrieben, wobei der Wassergehalt üblicherweise bei 4-10 % liegt, jedoch auch extreme Werte von 0,8 % und 21 % aufweisen kann. Man unterscheidet die amorphe Form des Opals (Opal-A) und die mikrokristalline Form (Opal-CT), die Anteile der kristallinen Polymorphe Cristobalit und Tridymit enthält. Als sekundäre Minerale wurden sie durch Verwitterungsprozesse im Wirtsgestein gebildet. Sie sind entweder sedimentären Ursprungs, wie z.B. im australischen Sandstein, oder vulkanischer Herkunft, wie im Falle der mexikanischen Feueropale in Rhyolithmatrix. Da die chemische Zusammensetzung des Wirtsgesteins mit der des darin enthaltenen Opals korreliert, liegt es nahe, dass Opal durch lokale Auswaschung von Kieselsäure und anschließende Wiederausfällung von wasserhaltigem SiO_2 in den entstandenen Hohlräumen *in-situ* gebildet wird. Die Struktur von Opal lässt sich durch die perfekte Stapelung amorpher Silicakugeln mit einem typischen Durchmesser von 250 nm beschreiben. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 8) zeigen eindrucksvoll die Anordnung der Silicakugeln.



Photographie Eloïse Gaillon - © MINES ParisTech

Abb 8: Ungeschliffener Opal aus Mezzezo, Ethiopien, der die klassischen optischen Effekte des Opalisierens und der Opaleszenz widerspiegelt.

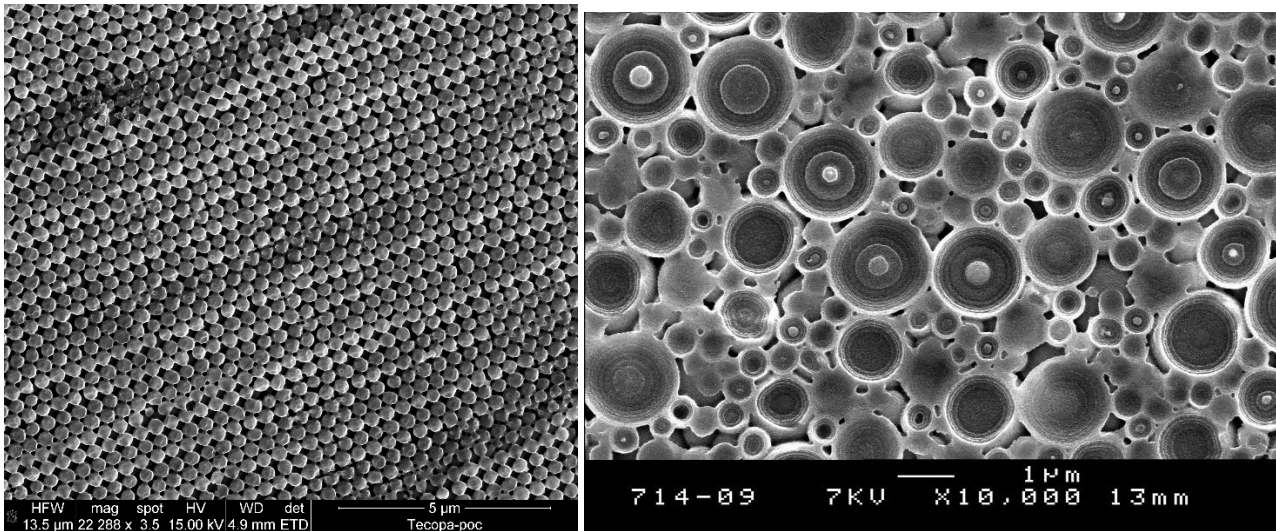


Abb 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Stapelung von Silicakugeln im amorphen Opal von Tecopa, California (links). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines amorphen, milchigen Opals aus der Slowakei nach Ätzen mit Flusssäure (rechts).

Auch der innere Aufbau der Silicakugeln ist beeindruckend, denn sie bestehen aus Nanopartikeln der Größe 25 nm, die konzentrische Ringe bilden und ein Zwiebelmuster aus vielen Schichten formen. Die Silicakugeln im Opal werden ihrerseits durch weiteres Eindringen von SiO_2 in die Zwischenräume festzementiert. Dieser Silicazement wurde auf den elektronenmikroskopischen Abbildungen durch vorheriges Ätzen mit Flusssäure entfernt.

Das faszinierende bunte Farbenspiel der Edel-Opale (Abb. 8), das buchstäbliche Opalisieren, wird durch Interferenz an den Schichten aus Silicakugeln hervorgerufen. Die Bragg-Gleichung, die die Röntgenbeugung an Kristallebenen beschreibt, findet auch hier bei den Schichten aus amorphen Silicakugeln Anwendung. Interferenzen an dünnen Schichten begegnen wir in der Natur ebenfalls beim Perlmutt oder bei Schmetterlingsflügeln. Beispiele aus der Chemie sind die bekannten Anlauffarben von Bismut oder künstliche Pigmente aus Metalloxid-beschichteten Schichtsilicaten. In vielen Fällen gewöhnlicher Opale, die also nicht das erwünschte Farbenspiel der Edelsteinqualitäten zeigen, sind die Silicakugeln entweder von unterschiedlicher Größe oder von ungleichmäßiger Form, so dass keine perfekte Stapelung der Silicakugeln stattfinden kann. Somit bleiben auch die beschriebenen Interferenzeffekte aus [12]. Stattdessen tritt die sogenannte Opaleszenz der Opale in Erscheinung, die für den milchig-bläulichen Farbeindruck verantwortlich ist. Sie beruht auf wellenlängenabhängiger Rayleigh-Streuung an ungeordneten Partikeln unterschiedlicher Größe. Wenn die Silicapartikel zu groß sind, um sichtbares Licht zu beugen, sind die Bedingungen für das Interferenz-Farbenspiel ebenfalls nicht erfüllt. Dann sorgt die Mie-Streuung dafür, dass das gestreute Licht mehr Rotanteile enthält und für den Betrachter weißlicher erscheint. Dieser Effekt wird als Opazität bezeichnet. Die Grundfarbe des Opals wird durch Verunreinigungen beeinflusst, z.B. gelb durch Hämatiteinschlüsse (Fe_2O_3), orange durch Realgar (AsS), pink durch Cinnabarit (HgS), violett durch Fluorit (CaF_2), blau durch Kupfer und Magnesium. Darüberhinaus treten bei Opal auch Lumineszenzerscheinungen auf, die durch metallische Verunreinigungen, vornehmlich Eisen und Uran, verursacht werden.

Anwendungsbereiche für Opal

Natürliche Opale beeindrucken durch ihr schillerndes Farbenspiel und sind daher seit der Antike als Schmucksteine begehrt. Nachdem man dank der Elektronenmikroskopie Aufbau, Struktur und optische Eigenschaften natürlicher Opale verstanden hat, benutzt man heute auch synthetische Opale, die nicht notwendigerweise aus SiO_2 bestehen müssen. Einsatzbereiche sind z.B. Effektpigmente in Lacken, Displays oder optische Sensoren [13], in denen man sich gezielt der optischen Eigenschaften der Opale bedient.

Biogene Silica

Silicium ist nach Sauerstoff das häufigste Element in der Erdkruste und somit quasi ubiquitär, wenngleich nicht ausschließlich in Form von Siliciumdioxid sondern auch in Form von Silicaten. Kieselsäure ist die lösliche Form von SiO_2 und entsteht bei der natürlichen, chemisch-physikalischen Verwitterung von Quarzen, Tonmineralen und silicatischen Gesteinen. Pflanzen nehmen Kieselsäure über ihr Wurzelsystem auf und lagern Silica zur mechanischen Stabilisierung in ihre Zellwände ein. Wenngleich Silicium nicht als essenzielles Element für das Pflanzenwachstum aufgefasst wird, ist es mittlerweile doch Bestandteil von Pflanzendüngern.

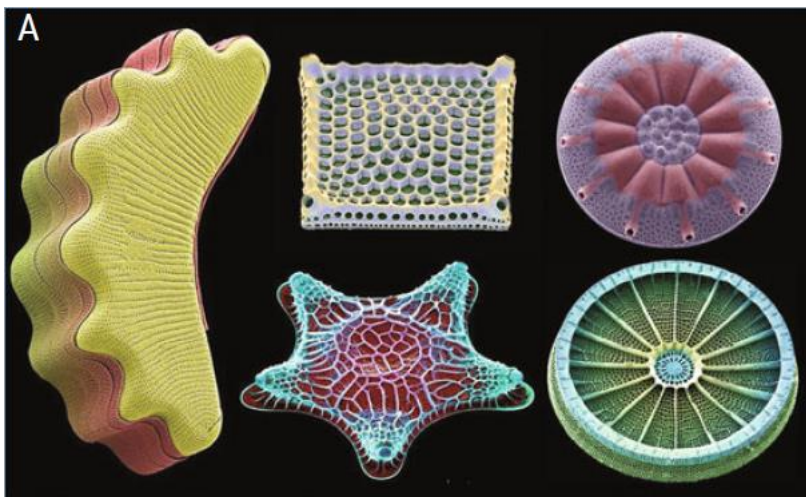


Abb 10: Morphologie verschiedener Kieselalgen. Wenngleich die Zellwände aus röntgenamorphem silica bestehen, sind die Einzeller ganz und gar nicht formlos. *Eunotia* sp. (links), *Triceratium* sp. (Mitte oben), *Amphitetras* sp. (Mitte unten), *Asterolampra* sp. (rechtsoben) *Arachnoidiscus* sp. (rechts unten). Bildquelle: Science Photo Library/Agentur Focus.

Weltmeister im Einbau von Silica in ihren Organismus sind zweifellos die Kieselalgen, die auch als Diatomeen bezeichnet werden und sowohl in Süßwasser als auch in Salzwasser vorkommen. Die Gattung der Diatomeen (Bacillariophyta) umfasst Tausende unterschiedlicher Arten, die einen entsprechenden Formenreichtum aufweisen (Abb 10). Nach ihrem Ableben bzw. ihrer Verdauung sinken die Mikroorganismen zu Boden und können Sedimente aus kompakten Silicaskeletten bilden. Die Vorkommen aus sedimentierten, fossilen Kieselalgen in der Lüneburger Heide wurden vor mehreren 100.000 Jahren gebildet und erreichten Mächtigkeiten von bis zu 28 m. Lagerstätten in den USA sind demgegenüber z.T. sogar mehrere 100 m mächtig (Abb. 11). Diese Sedimente werden auch als Diatomeenerde bezeichnet und haben eine Reihe Synonyme wie Kieselgur, Bergmehl, Diatomit, Tripolit oder Infusorienerde.



Abb.11: Tagebau von Diatomeenerde in der weltgrößten Mine in Lovelock, Nevada, USA (mit freundlicher Genehmigung von EP Minerals, USA).

Biomineralisation

Die Biomineralisation anorganischer Feststoffe ist ein weitverbreitetes und faszinierendes Phänomen in der Natur. Wir begegnen ihr u.a. beim Hydroxylapatit, der unsere Knochen bildet, bei Calciumcarbonat, aus dem Muschelschalen und Vogeleier aufgebaut sind, und bei amorphem silica der Kieselalgen (Abb. 12). Der komplexe Prozess der Biomineralisation der Kieselalgen, die Morphogenese der Silica-Zellwände, ist noch nicht vollständig aufgeklärt, dank biochemischer Analyse und Genomsequenzierung wurden in den letzten Jahren jedoch bahnbrechende Erkenntnisse über die zugrundeliegenden molekularen Abläufe gewonnen [13].

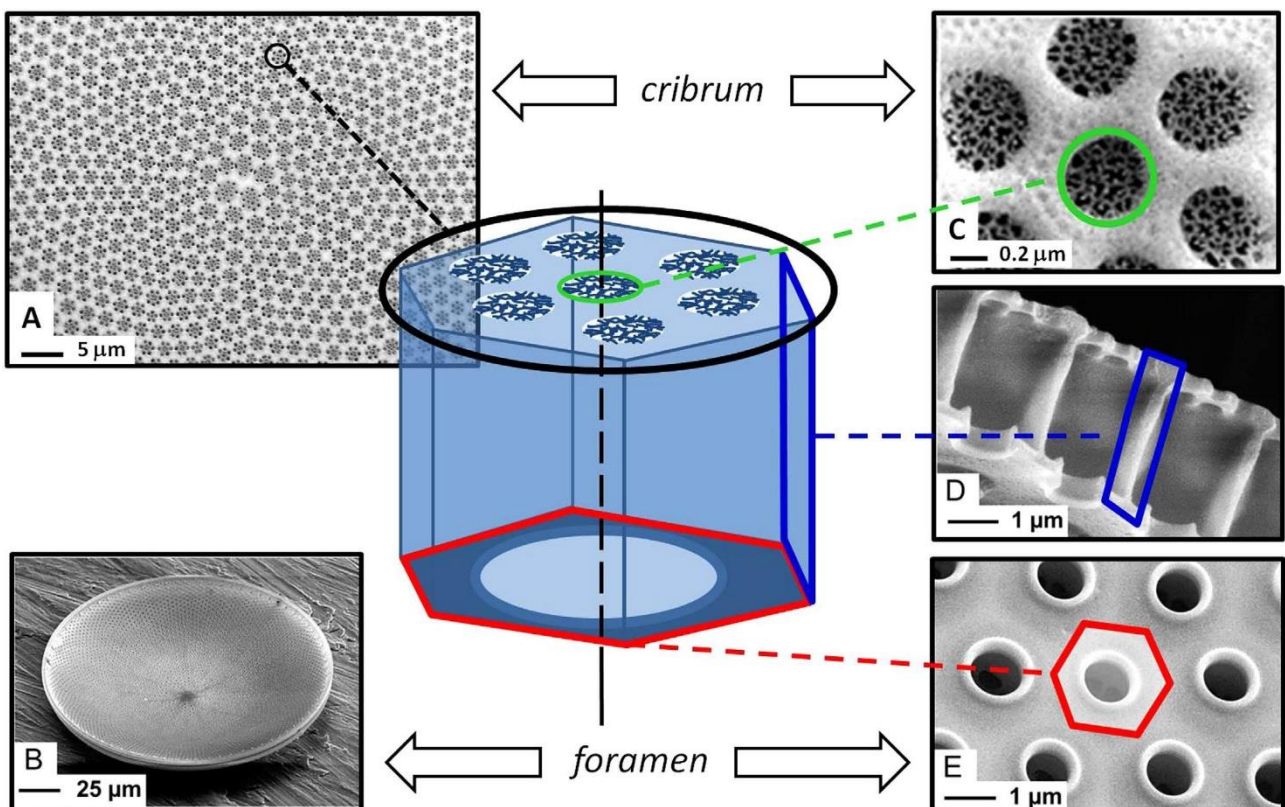


Abb 12: Nanostrukturierte Diatomeenzellwände (*Coscinodiscus centralis*) aus amorphem silica. A: *Cribrum Sieb*, B: *Foramen Außenwand*, C: *Cribrum Sieb Details*, D: *Areola Kammernseitenwand*, E: *Foramen Außenwand* [14] (mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlags).

Angesichts der großen Formenvielfalt fossiler und existierender Diatomeen liegt es nahe, dass die Morphologie der dreidimensionalen Silicazellwand genetisch kodiert ist. Mit Hilfe silica-spezifischer Transportmembranproteine (SIT) gelangt die lösliche Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ in die Zelle. Über einen nicht aufgeklärten intrazellulären Transportmechanismus sammelt sich die Kieselsäure dann in den als Silica Deposition Vesikeln (SDV) bezeichneten Zellorganellen an, in denen die Morphogenese der Silica-Bausteine abläuft (Abb. 13). Daran sind Biomoleküle beteiligt, bei denen es sich um Proteine, wie Silaffine und Silacidine handelt, aber auch um langkettige Polyamine. Diese Proteine beschleunigen die Ausfällung von silica durch Kondensation der löslichen Kieselsäure in der Zelle, stabilisieren die entstehenden silica-Sole mit Partikelgrößen von 40-100 nm und bilden hexagonale Silicastrukturen aus. Die Bauelemente werden durch Exocytose aus dem SDV ausgeschieden und an der Zelloberfläche der Diatomeen abgelagert. Was jetzt noch fehlt, um die artspezifischen Strukturelemente der Diatomeenschalen zu bilden, sind formgebende Proteine. Cinguline bilden z.B. mikroskopische, ringförmige organische Strukturen, an denen sich silica anlagern kann. Kugelförmige Aggregate aus den langkettigen Polyaminen und Silacidinen sind möglicherweise daran beteiligt, die nano-porösen Silicamuster auszubilden. Weiterhin wurden Chitinnetzwerke, Polysaccharide, in Diatomeen nachgewiesen, die in das silica eingelagert sind. Solche Hybridmaterialien aus organischen Biomolekülen und anorganischen Stoffen sind auch beim Muschelkalk und bei Vogeleiern bekannt.

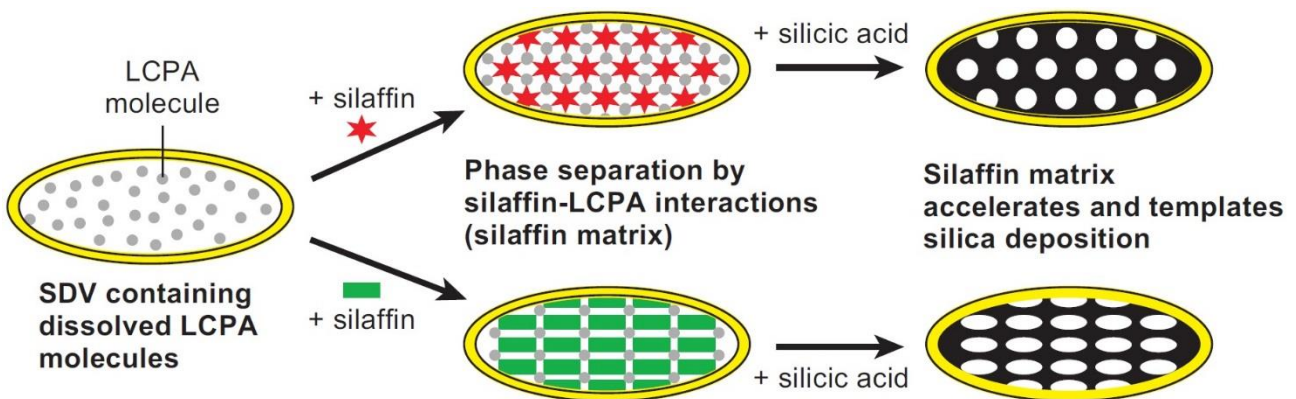


Abb 13: Modell der Silica Morphogenese in Kieselalgen. Silaffine und LCPA im Silica Deposition Vesikel bilden eine nanostrukturierte Silaffinmatrix, welche als Templat für die Ausfällung von silica dient. Silica wird bevorzugt in LCPA-reichen (Silaffin-armen) Regionen gebildet [15] (mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlags).

Seit Millionen von Jahren betreiben die Kieselalgen natürliche Nanotechnologie, die heutige Ingenieure und Wissenschaftler inspiriert. Die Aufklärung des Biomineralisationsprozesses ist wichtig, um neue funktionelle Materialien, Template, Beschichtungen usw. gezielt herzustellen, und zwar im wässrigen Milieu und bei Raumtemperatur. Potenzielle Anwendungsgebiete solcher auf Biomineralisation gründenden Nanomaterialien sind z.B. Membranen mit definierten Porengröße, maßgeschneiderte Biosensoren, Katalysatoren oder Lichtfilter.

Anwendungsbereiche für Silica-Skelette der Kieselalgen

Weil Silica als chemisch inert gilt und die Skelette der Kieselalgen durch ihre Porenstruktur eine hohe Porosität und mechanische Stabilität aufweisen, eignet sich Diatomeenerde hervorragend als Filtermaterial, sei es für Wasser, Wein, Bier, Säfte, Öle oder Industriechemikalien. Das Filtervermögen geht sogar so weit, dass sich krankheitserregende Bakterien absondern lassen. Diese Eigenschaft kam bei der Choleraepidemie in Hamburg 1892 in den sog. Berkefeld-Filtern (Abb. 14) zum Einsatz. Diese Filter made-in-Germany werden nach wie vor produziert und zur Trinkwasseraufbereitung in Krisensituationen verwendet. Ein Kubikzentimeter Diatomeenerde enthält mehrere Millionen Schalen der fossilen Kieselalgen. Die spezifische Oberfläche liegt entsprechend bei 10-25 m²/g. Alfred Nobel machte sich das hohe Absorptionsvermögen zunutze, in dem er das sensible und hochexplosive Nitroglycerin in Kieselgur band und sodann als Dynamit handtierbar machte. Den Kieselalgen verdanken wir also die Nobelpreise. Durch Einmischen in Polymerfilme erzeugt Kieselgur eine mikroskopische Rauheit der Oberfläche, die dafür sorgt, dass die Filme oder Folien nicht aneinander haften. Auch in Zündhölzern wird Silica aus Diatomeen verwendet, um die gewünschte Friktion zwischen Zündkopf und Reibfläche zu erzeugen. Weitere Anwendungsbereiche amorpher Diatomeenerde sind Füllstoffe für schnelltrocknende Farben, Papier, Isolationsmaterialien, Poliermittel, Trägermaterial für Katalysatoren und vieles mehr. Da auch die Silicaoberfläche der Diatomeenerde Silanolgruppen enthält, kann man durch vorsichtiges Tempern die Polarität und somit das Adsorptionsvermögen beeinflussen. Das Kalzinieren muss jedoch bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C geschehen, um Sintern und die Phasenumwandlung zum kristallinen Cristobalit zu vermeiden. Das globale Produktionsvolumen der Diatomeenerde liegt bei ca. 2 Millionen Tonnen im Jahr.



Abb 14: Berkefeld Tropffilter zur Wasseraufbereitung, Bomann Museum Celle. Bildquelle Wikimedia

Silica fume (Kieselrauch)

Die carbothermische Reduktion von Quarz im elektrischen Lichtbogenofen hat zum Ziel, elementares Silicium herzustellen, welches wiederum als Legierungsbestandteil für Aluminiumprodukte, als Ausgangsmaterial für die Silan- und Silikonindustrie und für Elektronik- und Photovoltaikanwendungen dient.

Die einfach anmutende Reaktionsgleichung $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$ ist in Wirklichkeit viel komplexer und besteht aus einer Kette von Teilreaktionen, die Siliciumcarbid (SiC), Kohlenmonoxid (CO) und auch Siliciummonoxid (SiO) enthalten [14]. Bei Reaktionstemperaturen von bis zu 2000 °C kann nicht alles intermediär entstehende, gasförmige SiO mit der Ofencharge reagieren. Ein Teil SiO entweicht aus der Reaktionszone, wird in den oberen Bereichen des offenen Ofens durch Luftsauerstoff zum SiO_2 oxidiert und kondensiert in Form perfekter Kugeln. Aufgrund der hohen Kondensationsgeschwindigkeit können die Silica-Partikel kein regelmäßiges Kristallgitter bilden und liegen folglich röntgenamorph vor. Die Partikel werden durch Membranfilter aus dem Abgasstrom entfernt und in riesigen Silos gesammelt (Abb. 15).

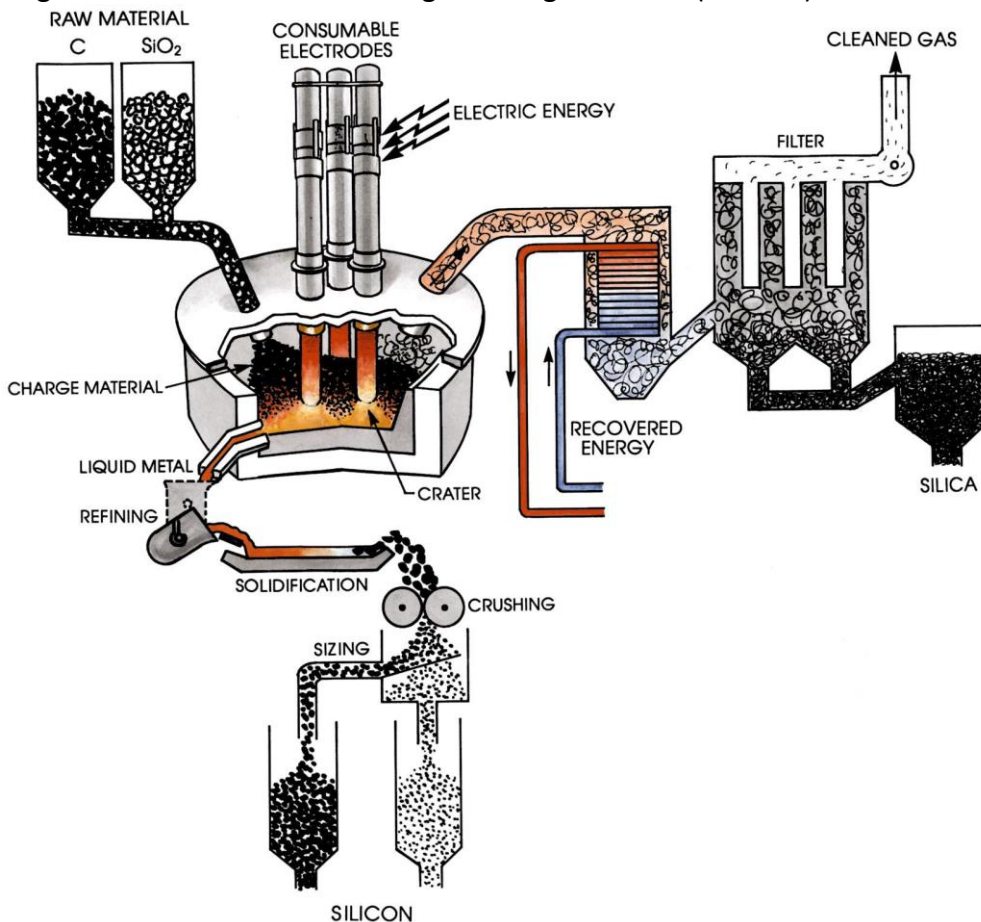


Abb 15: Schematische Darstellung der Produktion von amorphem silica fume als Nebenprodukt der Silicium- und Ferrosiliciumherstellung im elektrischen Lichtbogenofen. [16]

Weil diese Silicapartikel aus dem Rauchgas der Schmelzöfen gewonnen werden, hat sich für sie der englische Name „silica fume“ eingebürgert, auf deutsch „Kieselrauch“. Auch in der großtechnischen Ferrosilicium-Produktion fällt silica fume an. Pro Tonne produzierten Siliciums fallen etwa 400 kg silica fume an. Beim Ferrosilicium entstehen ca. 200 kg silica fume pro Tonne.



Abb 16: Bevor silica fume als Nebenprodukt der Silicium- und Ferrosiliciumproduktion marktfähig wurde, wurde es einfach in die Luft geblasen. Elkem Schmelzwerk Kristiansand, Norwegen 1970.

Silica fume wurde zwischen 1910 und 1970 einfach ungefiltert in die Atmosphäre entlassen (Abb. 16). Die Hausfrauen des vorigen Jahrhunderts mussten somit auf die Windrichtung achten, wenn sie ihre Wäsche im Freien trockneten, damit sie nicht mit silica fume verschmutzt wurde. Wenngleich silica fume weder umwelt- noch gesundheitsgefährdend ist, belastet der Ausstoß von ca. 20.000 Tonnen silica fume in einem Werk durchschnittlicher Größe die Luft. Ende der 60er Jahre traten dann behördliche Auflagen zur Luftreinhaltung in Kraft, so dass die Unternehmen Filteranlagen installieren mussten. Zuerst wurden diese riesigen Silicamengen offen deponiert, aber man versuchte nach und nach, dieses technische Nebenprodukt gewinnbringend zu vermarkten. Wenngleich die erste Publikation zum Einsatz von silica fume in Beton bereits 1952 erschien (Abb. 17), dauerte es doch bis in die 90er Jahre, bevor das Produkt Marktreife erlangte.

BETONGEN IDAG

ORGAN FOR
NORSK CEMENTFORENING
REDAKTØR: OVERING, S. W. STEPHENSEN

NR. 2

APRIL 1952

17. ÅRG

SiO₂-støv som cementtilsetning.

Innledning.

Det har lenge vært kjent at tilstrekkelig finkornet SiO₂ ved vanlig trykk og temperatur kan reagere med kalk og danne faste, cementliknende forbindelser som viser stor trykkstyrke. Dette forhold er utnyttet ved at f. eks. kiselgur og vulkansk aske (pussolan og trass) er blitt anvendt til støpearbeider i forbindelse med vanlig Portland cement. Enkelte industrielle avfallsprodukter som slagg og flyaske gir tilsvarende virkning.

I den senere tid har det vært gjort store framstøt spesielt i amerikansk forskning for å klarlegge fullt ut virkningen av disse stoffer (1). Ved A/S Fiskaa Verk, Kristiansand, fåes som biprodukt et stoff som kan betegnes som en flyaske. Kjemiske analyser viser et innhold av SiO₂ på 80—90 %. Av andre bestanddeler kan nevnes ca. 5 % Fe₂O₃ og ca. 7 % C. Det finnes ikke Ca og ikke S i stoffet. Stoffet er uhyre finkornet. Ved betraktning i mikroskop viser det seg at hovedmengden av stoffet består av kuleformede partikler av størrelsesorden 0,3 μ. Disse kuler klumper seg sammen i løse baller av størrelsesorden 10—12 μ. For å gi et inntrykk av størrelsesforholdet mellom SiO₂ støvet, cementpartiklene og de fineste partikler av vanlig støpesand er vist mikrofotos av de tre stoffer. Samtlige stoffer er siktet gjennom sikt med maskevidde 88 μ (4900 masker pr. cm²). Mikroskopets forstørrelse var 1000 x,

29

Abb 17: Die erste Veröffentlichung im Journal der norwegischen Zementvereinigung über den Gebrauch von silica fume (1952). C.J. Bernhard.

Die Metallurgen betrachteten früher silica fume mehr als Ärgernis, da es die Metallausbeute reduziert. Angesichts variierender Metallpreise auf dem Weltmarkt ist silica fume mittlerweile jedoch ein wirtschaftlich unverzichtbarer Bestandteil der Schmelzwerke.

Die offizielle CAS-Bezeichnung ist „fumes, silica“. Die orthographische Nähe zu „fumed silica“, dem pyrogenen Silica, ist deutlich und führt leicht zur Verwechslung dieser beiden doch sehr unterschiedlichen amorphen Silicatypen.

Sowohl hinsichtlich ihrer Genese, der physico-chemischen Eigenschaften, als auch ihres technischen Anwendungsbereichs weist der Kieselrauch silica fume gegenüber seinen auch als SAS (synthetische amorphe silica) bezeichneten Verwandten, pyrogenes und gefälltes Siliciumdioxid, deutliche Unterschiede auf.

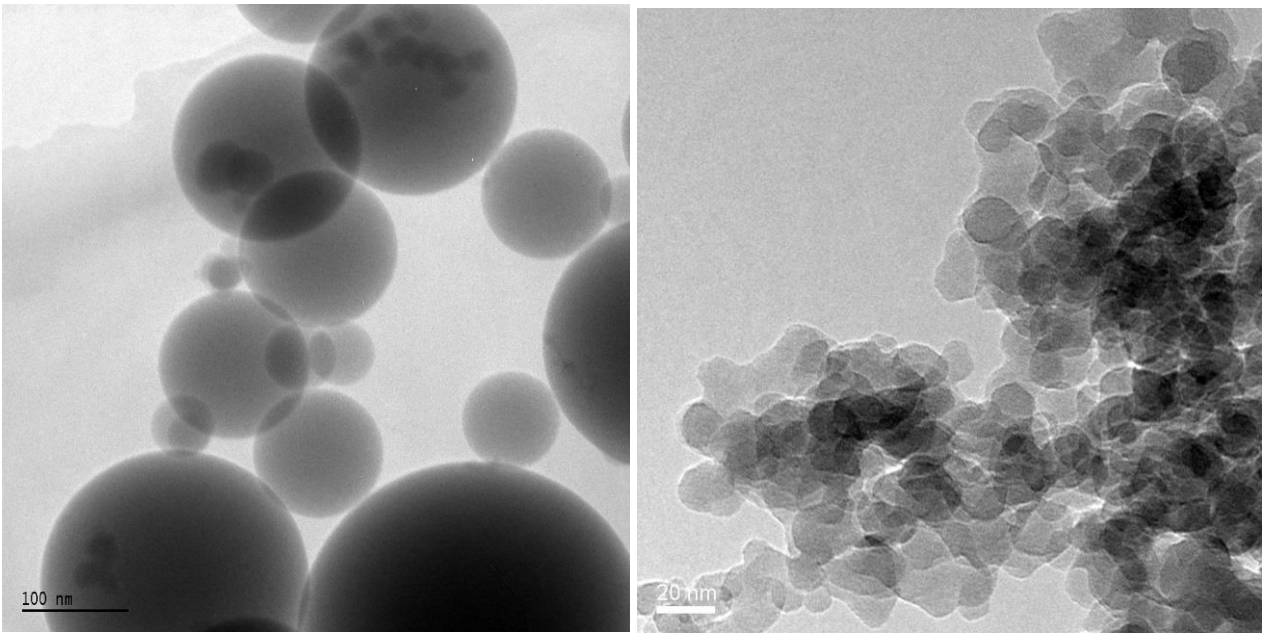


Abb 18 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von amorphem silica fume (links) und synthetischer amorpher Silica (rechts).

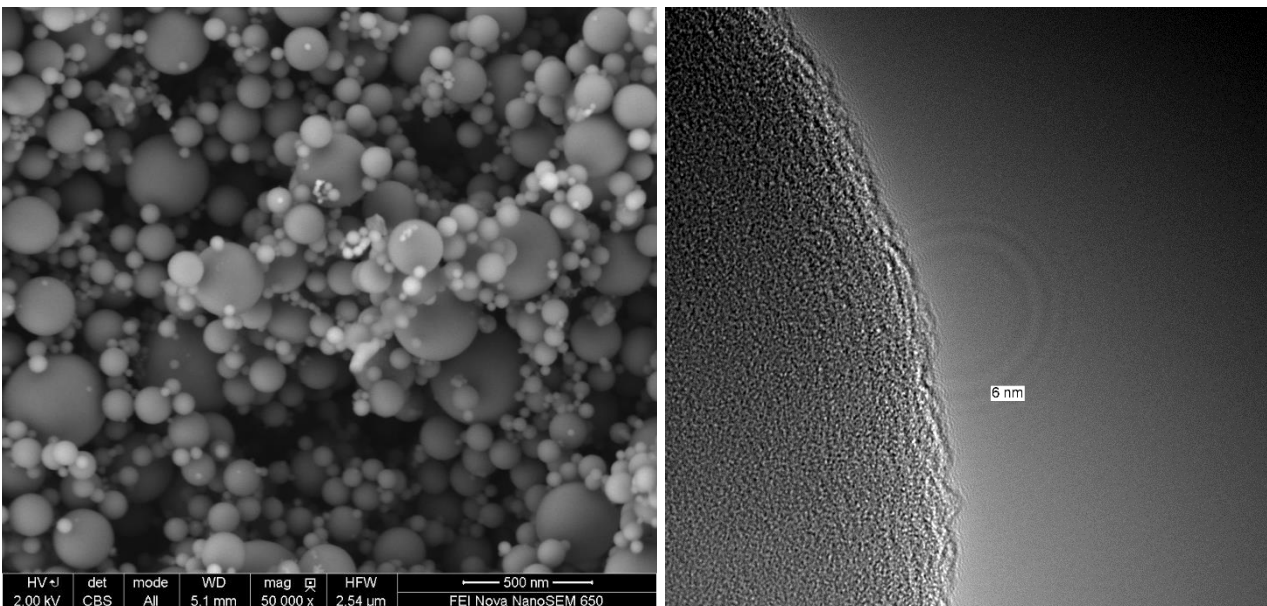


Abb. 19 Elektronenmikroskopische Aufnahme von silica fume Partikeln (links) 50.000 fache Vergrößerung. Rechts: hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer einzelnen silica fume Kugel (800.000 fache Vergrößerung), die den amorphen Charakter der Probe zeigt.

Chemisch reines, pyrogenes SiO_2 besteht nicht aus diskreten Primärpartikeln sondern aus einem Kontinuum von SiO_4 -Tetraedern, die eine unregelmäßig verzweigte Struktur bilden. Die Aggregatgröße liegt im Bereich mehrerer 100 nm, wobei sphärische Bereiche zwischen den Sinterhälsen 5-20 nm messen (Abb. 18). Demgegenüber handelt es sich beim silica fume um lose und vollständig dispergierbare Agglomerate aus sphärischen Primärpartikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 150 nm (Abb. 19). Dass es sich bei diesen Kugeln in der Tat nicht um Hohlkugeln handelt, lässt sich sowohl von den Messungen der spezifischen Dichte ableiten, aber noch eleganter durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) im Transmissionselektronenmikroskop (Abb. 20).

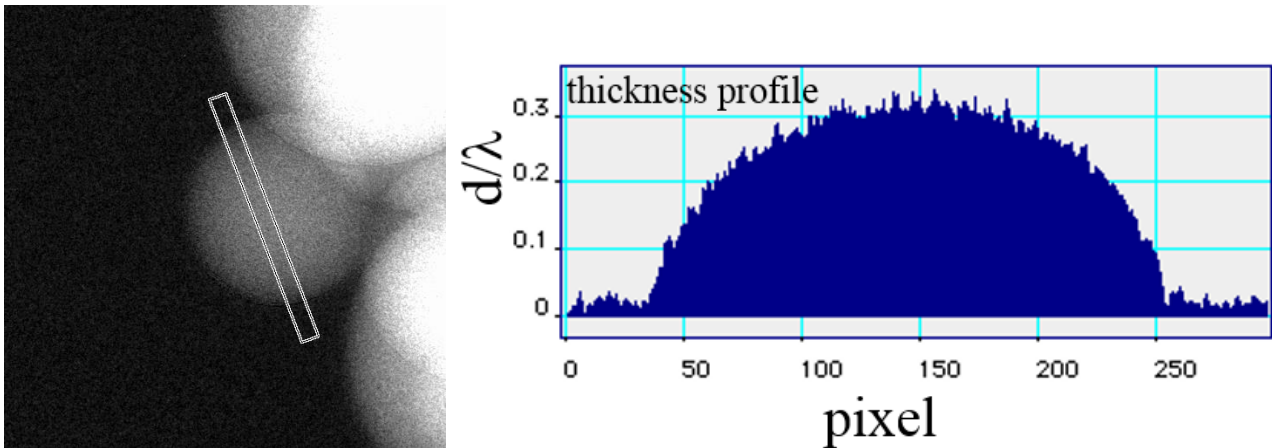


Abb 20 Messung des Schichtdickenprofils an einem amorphen silica fume Partikel durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS). Philips CM30, Gatan Image Filter.

Tabelle 1 Unterschiede zwischen silica fume und synthetischem amorphen silica (SAS).

	Silica fume	SAS
Primärpartikelgröße	20-1000 nm	5-20 nm
Partikelform	Rund	Verzweigte Struktur
Feinstruktur	Agglomerat	Aggregat
BET Oberfläche	15-25 m ² /g	50-200 m ² /g
SiO ₂ -Gehalt	85-98 %	> 99 %

Im Gegensatz zu den vielfältigen Anwendungsgebieten der synthetischen amorphen Silicas (SAS) [17] beschränkt sich der Einsatz von silica fume überwiegend auf die Bauindustrie. Schätzungen gehen von jährlich 1 Million Tonnen silica fume aus [18], die als wertvoller Betonzuschlag weltweit verwendet werden.

Tabelle 2 Eigenschaften von amorphem silica fume und die daraus abgeleiteten Effekte im Beton.

Eigenschaft von amorphem silica fume	Effekt in der Betonanwendung
Reaktion mit Calciumhydroxid aus der Zementhydratisierung (Puzzolaneffekt)	<ul style="list-style-type: none"> • Bildung stabiler Calciumsilicat-hydrat Phasen mit Betondruckfestigkeiten von 150 MPa • Vorbeugen der Alkali-Silica-Reaktion (Betonkrebs) • Sulfatresistenz
Sphärische Partikelform	<ul style="list-style-type: none"> • Verbesserung der rheologischen Eigenschaften (Fließfähigkeit) frischen Betons, Pumpbarkeit • Reduktion des Wasserbedarfs und somit schnellere Härtung und geringe Rissbildung
Durchschnittliche Partikelgröße von 150 nm	<ul style="list-style-type: none"> • Dichtigkeit durch Versiegelung von Poren • Impermeabilität für Chloridionen • Beugt Frostsprengung vor • Hohe Erosionsbeständigkeit durch glatte Oberfläche
Amorphizität	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Silica-Löslichkeit (100 mg/l) beschleunigt die Zementreaktion • Frühe hohe Anfangsstärke des Betons

Silica fume ist ein Puzzolan, was bedeutet, dass es das aus der Zementreaktion freigewordene Calciumhydroxid bindet und damit die als Betonkrebs gefürchtete Alkali-Silica-Reaktion verhindert.



Weiterhin macht silica fume durch die Reaktion mit Calciumhydroxid den Beton sulfatresistent. Da wegen seiner geringen Partikelgröße von durchschnittlich 150 nm auf ein Zementkorn etwa 100.000 silica fume Partikel kommen, wird der Beton nicht nur wasserdicht und gasdicht sondern erhält eine besonders glatte Oberfläche, die für eine hohe Erosionsbeständigkeit (z.B. in Staudämmen) sorgt. Für Bauwerke, die Salzwasser ausgesetzt sind, wie z.B. Brücken, Tunnel und Parkhäuser, verhindert silica fume haltiger Beton das Eindiffundieren von Chloridionen, die den Armierungsstahl korrodieren würden (Abb. 22). Bauwerke aus solchen Spezialbetons zeichnen sich durch besondere Langlebigkeit aus, was nicht nur finanzielle Anreize bietet sondern ebenfalls Ressourcen schonend ist [19].

Die Produktion von Zement ist mit hohen CO₂ Emissionen verbunden: je nach Prozess rechnet man ca. 900 kg CO₂ pro Tonne Zement [20]. Durch Einsatz sog. sekundärer Zementmaterialien, wie Flugasche, Schlacke und silica fume wird der Kohlenstoff-Fußabdruck reduziert [21-22]. Dabei weist silica fume wegen seiner hohen Puzzolanaktivität das größte Substitutionspotenzial auf, den sog. k-Wert [23-24].

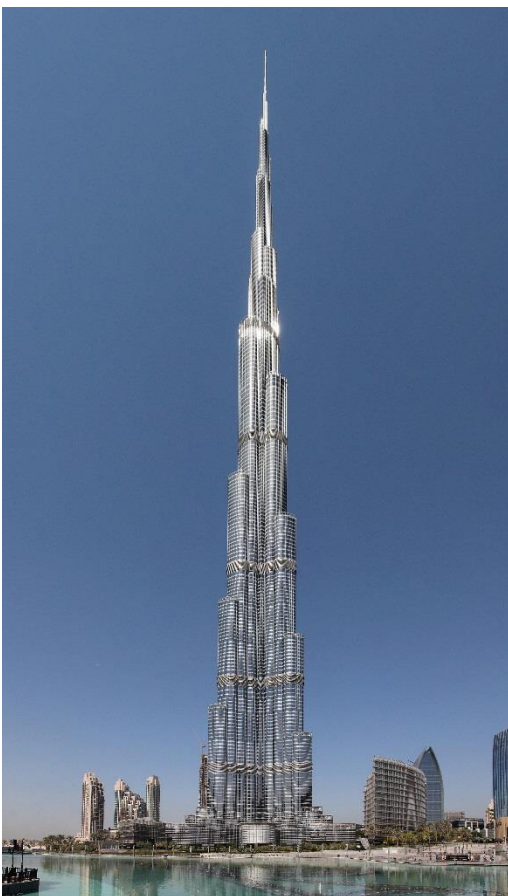


Abb 21 Burj Khalifa in Dubai (UAE). Beim Bau des mit 828 m hohen, höchsten Gebäudes der Welt wurden ca. 20.000 Tonnen silica fume verwendet.



Abb 22 Die Öresundbrücke, die Dänemark und Schweden verbindet. Für ein solches Bauwerk ist die Langlebigkeit und Beständigkeit unverzichtbar. Daher bestehen alle überirdischen und unterirdischen Betonelemente aus silica fume haltigem Beton.

Zusammenfassung

Siliciumdioxid (silica) ist allgegenwärtig und weist eine erstaunliche Vielfalt kristalliner und amorpher Formen auf, die sowohl synthetischen wie auch natürlichen Ursprungs sein können. Vertreter röntgenamorpher Silicaphasen sind die synthetisch reinen, pyrogenen oder Fällungssilica, der als Schmuckstein bekannte Opal, die in riesigen Lagerstätten anfallenden Kieselalgenskelette und der als Nebenprodukt der Silicium- und Ferrosilicium gewonnene Kieselrauch (silica fume). Alle amorphen Silicatypen beeindrucken durch ihre eigene, faszinierende Entstehungsgeschichte und mit einer Vielzahl technischer Anwendungen.

Summary

Silicon dioxide (silica) is ubiquitous, and a variety of crystalline and amorphous silica polymorphs is known. They originate from both, natural and synthetic processes. Examples of silica polymorphs that are amorphous to X-rays are synthetically pure precipitated or fumed silica, gem opal, diatoms that form huge deposits of their silica skeletons, and silica fume, which is collected as by-product from silicon and ferroalloy production. All of these amorphous silica polymorphs have a fascinating origin and are used in a large number of technical applications, accordingly.

Schlagworte

Silica, amorph, Opal, Kieselalgen, fume

Literatur

- [1] B. Friede, W. Hoffbauer, M. Jansen, K. Schulmeister, W. Assenmacher und W. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2269.
- [2] H.F. Poulsen, J. Neufeind, H.B. Neumann, J.R. Schneider und M.D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 63.
- [3] M. Arai, A.C. Hannon, A.D. Taylor, T. Otomo, A.C. Wright, R.N. Sinclair, D.L. Price, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* **1991**, 27, 113
- [4] D.A. Keen und M.T. Dove, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, 11, 9263.
- [5] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3841.
- [6] H. Salmang und H. Scholze; *Keramik Teil 1*, 6. Auflage, Springer Verlag Berlin, 1982.
- [7] W.A. Weyl and E.C. Marboe, *J. Soc. Glass Technol.* **1959**, 43, 191.
- [8] L.T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A* **2000**, 173, 1.
- [9] S. Läufer, *J. Mol. Structure*, **1980**, 60, 409.
- [10] J. Mathias und G. Wannemacher, *J. Colloid and Interface Science*, **1988**, 125(1), 61.
- [11] K. Leung, I.M.B. Nielsen und L.J. Criscenti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 18358.
- [12]: E. Gaillou, E. Fritsch, B. Aguilar-Rezes, B. Rondeau, J. Post, A. Barreau und M. Ostroumov, *American Mineralogist* **2008**, 93, 1865
- [13] F. Fleischhaker und R. Zentel, *Chem. Unserer Zeit* **2013**, 47, 368.
- [14] J. Romann, J-C. Valmalette, M. Skogen Chauton, G. Tranel, M-A. Einarsrud und O. Vadstein, *Scientific Reports*, **2015**, 5, Artikelnummer 17403.
- [15] N. Kröger, N. Poulsen, in *Handbook of Biomineralization* (Hrsg. E. Bäuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [16] A. Schei, J.K. Tuset und H. Tveit, *Production of High Silicon Alloys*, Tapir Verlag, Trondheim, 1998, ISBN 82-519-1317-9.
- [17] P. Albers, H. Offermanns und M. Reisinger, *ChiuZ*, **2016**, 50, 162.
- [18] B. Friede und P. Fidjestøl, *Nachrichten aus der Chemie*, **2011**, 59, 956.
- [19] B. Friede und P. Fidjestøl, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, 638, 1565.
- [20] Cement Sustainability Initiative of the World Business Council for Sustainable Development: "Getting Numbers Right" (GNR) database. <http://www.wbcscement.org/index.php/en/key-issues/climate-protection/gnr-database>
- [21] R. Siddique und M.I. Khan, *Supplementary Cementing Materials*, Springer Verlag 2011, ISBN 978-3-642-17866-5.
- [22] R. Snellings, G. Mertens und J. Elsen, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **2012**, 74, 211.
- [23] F.V. Ajileye, *Global Journal of Researches in Engineering Civil and Structural Engineering*, **2012**, 12, 17.
- [24] CEN, EN 206:2014-07. *Concrete – Specification, performance, production and conformity*. **2014**, Brussels, Belgium: European Committee for Standardisation.

Kurzbiographie

Bernd Friede, Jahrgang 1968, promovierte 1999 bei Prof. Martin Jansen über amorphe Siliciumsuboxide. Seit 2000 arbeitet Friede bei Elkem in Norwegen als Forscher, REACH Manager und Product Stewardship Manager. Er repräsentiert Elkem im Vorstand des Siliciumkonsortiums und engagiert sich in technischen Fachgruppen verschiedener Industrieverbände (Eurosil, Euroalliances) und der ISO Silica-Arbeitsgruppe.



Eloïse Gaillou studierte Geologie in Clermont-Ferrand in Frankreich und promovierte 2006 in Materialwissenschaften in Nantes. Nach einem Post-doc Aufenthalt im Smithsonian und im Carnegie Institute in Washington und 3 Jahren als Kuratorin im Naturhistorischen Museum Los Angeles ist sie seit 2015 Kuratorin im Mineralogischen Museum der Minenschule MINES Paris Tech in Paris. Der Schwerpunkt ihrer Forschung liegt bei Schmucksteinen, insbesondere Opal und Diamant.



Korrespondenzadresse:

Dr. Bernd Friede, Elkem AS, P.O. Box 8126 Vaagsbygd, 4675 Kristiansand, Norwegen.
E-Mail: bernd.friede@elkem.no