



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences

CIW

FB Chemieingenieurwesen
Department of Chemical Engineering

Siliciumdioxid (SiO_2) – Stoffsteckbrief

Tim Pier

Inhaltsverzeichnis

1. ALLGEMEINES
 - 1.1 Allgemeines
 - 1.2 Geschichte
 - 1.3 Vorkommen

2. EIGENSCHAFTEN
 - 2.1 Kristallstruktur/ Konfigurationen
 - 2.2 Chemische Eigenschaften

3. HERSTELLUNG

4. ANWENDUNGEN

5. REFERENZEN

1. Allgemeines

1.1 Allgemeines

Siliziumdioxid ist eine anorganische Verbindung mit der Summenformel SiO_2 . Sie besteht aus den beiden Elementen Silizium und Sauerstoff. Silizium ist Teil der vierten Hauptgruppe, der Kohlenstoffgruppe, sowie der dritten Periode. Silizium wird in die Gruppe der Halbmetalle eingeordnet, was bedeutet, dass es sowohl typische Eigenschaften der Metalle aber auch der Nichtmetalle besitzt. Sauerstoff ist ein Element der sechsten Hauptgruppe und bildet mit Schwefel, Selen, Tellur, Polonium und Livermorium die Gruppe der Chalkogene. SiO_2 – haltige Verbindungen werden als Silikate

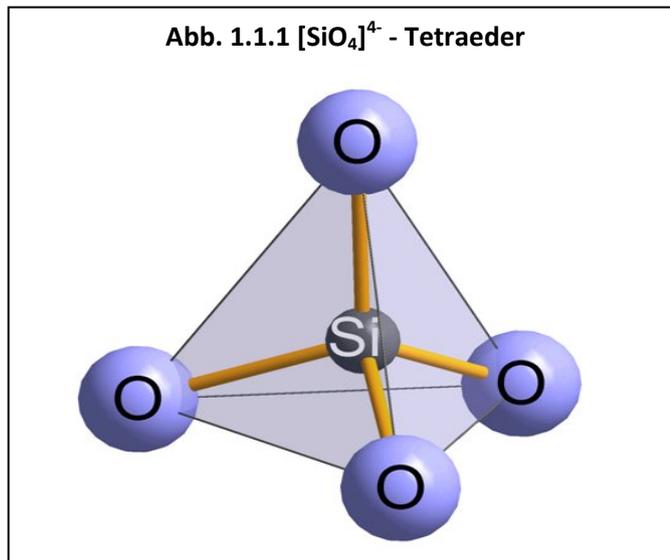
bezeichnet. Auch die Bezeichnung als Quarz ist gängig. Falsch ist jedoch die Gleichsetzung von SiO_2 mit Sand. Sand ist, je nach Herkunft eine Zusammensetzung verschiedener Verbindungen, jedoch ist SiO_2 in vielen ein Hauptbestandteil, was auch die Bezeichnung als Quarzsand rechtfertigt.

Silizium und Sauerstoff sind massenmäßig die häufigsten Elemente der Erde. Sauerstoff liegt, mit 48,9% der Erdmasse vor Silizium mit ca. 15% der Erdmasse, auf Platz 1. In der Verbindung SiO_2 liegt Silizium in der Oxidationsstufe plus 4 vor (Si^{+IV}) und ist gebunden an 2 Sauerstoffatome der Oxidationsstufe minus 2 (O^{-II}).

Siliziumdioxid ist eine Sammelbezeichnung für die vielen verschiedenen Modifikationen des SiO_2 . Grundlegende Struktur für die verschiedenen Kristallstrukturen ist dabei der Tetraeder, in dem Siliziumatome von 4 Sauerstoffatomen umgeben sind. Die verschiedenen Kristallstrukturen unterscheiden sich dann in der räumlichen Anordnung dieser $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - Tetraeder (Abbildung 1.1.1).

1.2 Geschichte

Als einer der Hauptbestandteile der Erdkruste spielten siliziumhaltige Verbindung, die sich in einem großen Teil der natürlich vorkommenden Gesteine finden lassen, bereits früh in der Menschheitsgeschichte eine Rolle. Bereits in der Frühzeit wurden diese Verbindung als Baumaterialien eingesetzt, zum Beispiel in der Form von Lehm oder Zement, der erstmals von den Römern entwickelt wurde.



Erste wissenschaftliche Postulierungen zur Existenz von Silizium wurden 1798 von Antoine Lavoisier aufgestellt. Er postulierte das es sich bei Silex, allgemein bekannt als Feuerstein, um das Oxid eines Metalls handelt. 18 Jahre später im Jahre 1807 postulierte der englische Chemiker Humphry Davy nach einer Reihe elektrochemischer Versuche die Existenz von vier neuen Metallen, darunter Silizium neben Aluminium, Zirconium und Beryllium. Seine Funde wurden jedoch schnell aufgrund mangelnder zuverlässiger Beweise nicht anerkannt. Erst 1811 gelang es den beiden französischen Chemikern Joseph Louis Gay-Lussac und Louis Jacques Thénard unreines amorphes Silizium, durch umsetzen von Siliziumtetrafluorid (SiF_4) mit reinem metallischem Kalium, herzustellen. Durch ein ähnliches Verfahren stellte auch Jöns Jakob Berzelius amorphes Silizium her, durch Waschprozesse reinigte er dieses und erkannte die elementare Struktur, wofür ihm auch die Namengebung zugesprochen wurde. Die erste Synthese von reinem, kristallinen Siliziums gelang Mitte des 19. Jahrhunderts Henri Etienne Sainte-Claire Deville, mittels Elektrolyse.

1.3 Vorkommen

**Abb. 1.3.1
Amethyst**



Ca. 25,8 Prozent der Erdkruste besteht aus Silizium. Im Wesentlichen liegt das Silizium hier als silicatische Mineralien oder als reines Siliziumdioxid vor. Bei silicatischen Mineralien handelt es sich um die Salze der Ortho-Kieselsäure (H_4SiO_4), die protonierte Form der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - Tetraeder. Reines Silizium ist wie bereits erwähnt zu einem großen Teil in Sand zu finden, hervorzuheben ist dabei der Quarzsand. Er besteht aus reinem Siliziumdioxid.

**Abb. 1.3.2
Rosenquarz**



Weitere natürliche Quellen sind einer Reihe von Schmucksteinen. So bestehen Schmucksteine wie zum Beispiel Amethyst, Rosen- und Rauchquarz, Achat, Jaspis und Opal zu einem Großteil aus Siliziumdioxid. Jedoch befindet kann sich dieses in verschiedenen Konfigurationen befinden und „verunreinigt“ oder dotiert mit einer Reihe von Metallionen. Typische Substituierungen in Siliziumkristallen sind zum Beispiel Fe^{3+} , Al^{3+} .

Siliziumdioxid kommt ist in der Natur sowohl in amorphen und in kristallinen Formen zu finden. Im Gegenteil zu den amorphen Formen, wie zum Beispiel: Geysirit, Tachylit und Obsidian, sind die kristallinen Formen weniger anfällig für Verunreinigungen. Da die Hohe Fernordnung im kristallinen Zustand den Einbau erschwert. Diese ist in den amorphen Formen nicht zu vorhanden, lediglich eine Nahordnung, d.h. ein geordneter Aufbau auf atomarer Ebene ist vorhanden.

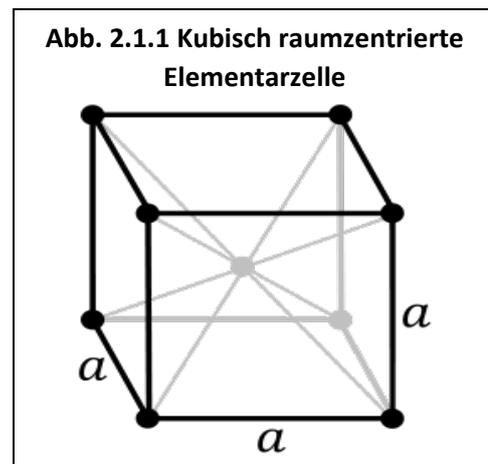
Einige natürlich vorkommenden kristallinen Formen des Siliziumdioxids sind α -Quarz (auch Tiefquarz), β -Quarz (auch Hochquarz), Tridymit, Cristobalit und Weitere jedoch auch seltenere Formen. Tiefquarz oder α -Quarz ist hierbei die häufigste Form. Die restlichen Konfigurationen benötigen extremere Bedingungen zur Bildung. So dass sie nur an bestimmten Orte gefunden werden.

2. EIGENSCHAFTEN

2.1 Kristallstrukturen/ Modifikationen

Siliziumdioxid (SiO_2) ist ein natürlich vorkommendes Kristallmaterial. Es kristallisiert in 9 verschiedenen Modifikationen. 8 davon natürlich vorkommend. Die wichtigsten Modifikationen sind jedoch die „Quarze“, aufgeteilt in α -Quarz und β -Quarz, die „Tridymite“, aufgeteilt in α -Tridymit und β -Tridymit und die „Cristobalite“, auch aufgeteilt in α -Cristobalit und β -Cristobalit.

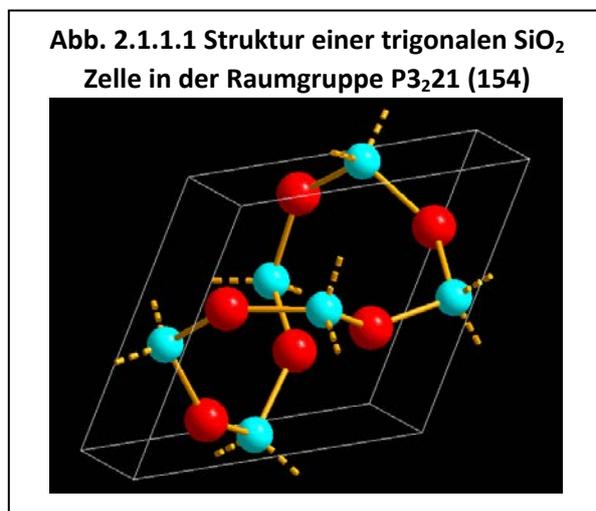
All diese Modifikationen bestehen aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern, diese sind über, die sich auf den Ecken der Tetraeder befindenden Sauerstoffatome verbunden, d.h. sie sind eckenverknüpft. Aufgrund der Eckenverknüpfung teilen sich immer 2 Siliziumatome ein Sauerstoff, sie sind über ein Sauerstoffatom verbunden. Die verschiedenen Modifikationen unterscheiden sich letztendlich in der dreidimensionalen Anordnung dieser SiO_4 – Tetraeder in der so genannten Elementarzelle. Als Elementarzelle bezeichnet man die kleinste Einheit, in einer festen Verbindung, aus durch wiederholte Translation in drei Richtungen ein Kristallgitter aufgebaut werden kann, sie wird auch als Einheitszelle bezeichnet. Abbildung 2.1.1 zeigt beispielhaft eine kubische Elementarzelle mit einem raum- oder innenzentrierten Aufbau. Wichtige Parameter die, die Form dieser Elementarzelle definieren sind die Kantenlängen (hier a) und die Winkel zwischen diesen Kanten (hier: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).



Die unterschiedlichen Modifikationen des Siliziumdioxids unterscheiden sich sowohl in räumlichen Anordnung der Tetraeder als in der Symmetrie der Elementarzellen.

2.1.1 α – Quarz (Tiefquarz)

Tiefquarz ist ein natürlich vorkommendes Mineral mit der chemischen Zusammensetzung SiO_2 : Es kristallisiert trigonal in den enantiomorphen Raumgruppe $P3_121$ (Nr. 152) und $P3_221$ (Nr. 154). Aufgrund der trigonalen Kristallisation gilt für die Elementarzelle $a = b \neq c$. Die Kantenlänge a entspricht 4,9124 Ångström und die Kantenlänge c 5,4 Ångström (1 Ångström entspricht 100pm). Eine jede Elementarzelle enthält 3 Formeleinheiten Die beiden enantiomorphen Raumgruppen unterscheiden sich in der Drehrichtung der Tetraederschrauben. In linksdrehendem α -Quarz (Raumgruppe: $P3_121$)



sind die SiO_4 – Tetraeder eckenverknüpft und winden sich im Uhrzeigersinn umeinander. α – Quarz der in der Raumgruppe $P3_221$ kristallisiert windet sich dem entsprechend entgegen des Uhrzeigersinns. Abbildung 2.1.1.1 zeigt die räumliche Anordnung der Tetraeder in der Elementarzelle, Abbildung 2.1.1.3 zeigt die Verknüpfung und die Windung der verknüpften Tetraeder.

Als eine kristalline Verbindung des SiO_2 ist α – Quarz sehr rein und andere Elemente nur in geringen Mengen ins Kristallgitter ein. Eine typische Substituierung ist die des vierwertigen Si^{4+} durch Al^{3+} und, zu Ladungskompensation, Na^+ . Die Fremdionen können sowohl auf den Si-Positionen des Gitters eingebaut werden aber auch leeren Zwischengitterplätzen.

α –Quarz ist massenmäßig das zweithäufigste Mineral auf der Erde. Die trigonale Struktur ist nur bei „niedrigen“ Temperaturen stabil. Bei 573 °C findet eine Phasenumwandlung statt in die hexagonale β –Quarzstruktur (das Hochquarz). Verschiedene Modifikationen des SiO_2 können durch Anpassung der Temperatur und des Druckes entstehen. Was auch die Bildung weitere Modifikationen im Erdinneren und die Fundorte dieser, in der Nähe früherer vulkanischer Aktivität, erklärt. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.1.1.2 belegt das die beiden häufigsten Modifikationen, das Tief- und das Hochquarz, unter normal Bedingungen am häufigsten zu finden sein sollten. Was der Realität entspricht.

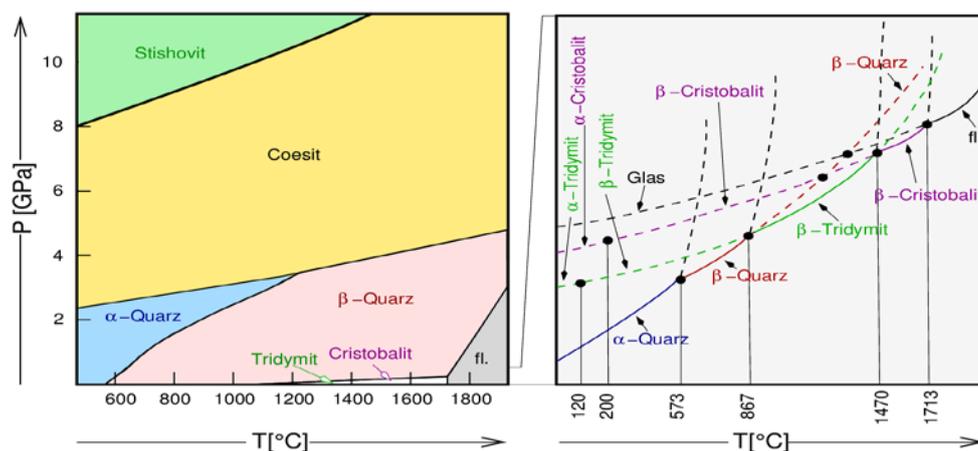
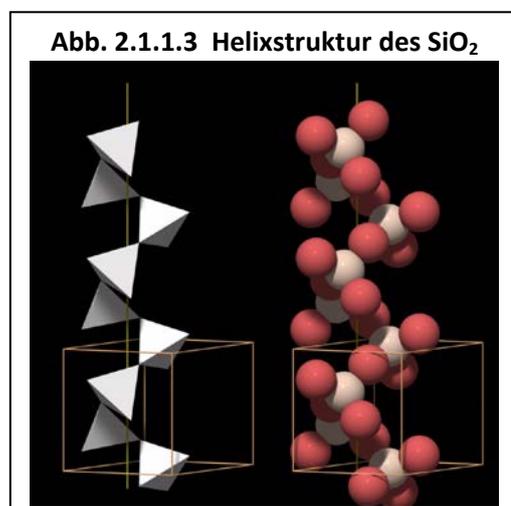


Abb. 2.1.1.2 p – T – Phasendiagramm von SiO_2

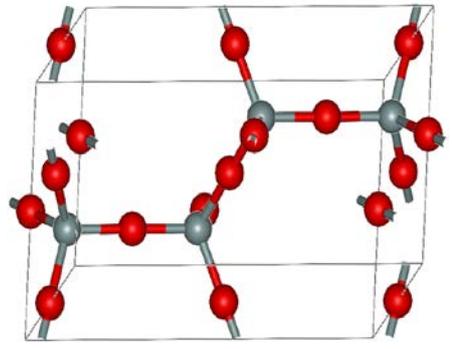
Aufgrund der Enantiomorphie des Quarzes sind sie optisch aktiv. Sie besitzen jedoch keine Symmetriezentren, weswegen sie Piezoelektrizität zeigen. Dies bedeutet, dass Ausüben von Druck auf den Kristall zur Dipolbildung führt und zur Aufladung entgegengesetzter Flächen des Kristalls. α –Quarz ist sehr hart und hat eine Mohs Härte von 7. Die Dichte der verschiedenen Modifikationen unterscheiden sich, die für α – Quarz liegt bei $2,65 \text{ g/cm}^3$. Die Schmelztemperatur des SiO_2 liegt bei 1712 °C und der Siedepunkt oberhalb 2200 °C .



2.1.2 Tridymit

Tridymit ist ein Sammelbegriff für eine Reihe metastabiler Modifikationen des SiO_2 . Tridymit ist bis maximal 3 kbar stabil und entsteht durch eine Phasenumwandlung des β -Quarzes bei 870 °C und Normaldruck. Es wandelt bei 1470 °C selber in Cristobalit um. Es gibt 5 strukturelle Modifikationen, die in verschiedenen Temperaturbereichen stabil sind und sich in ihrer Raumgruppe und im Aufbau der Elementarzelle unterscheiden. Die wichtigsten Tridymite sind das Hochtemperatur Tridymit in seiner α - und β -Form welche einen Stabilitätsbereich von $465 - 1470\text{ °C}$ haben und hexagonal (β -Tridymit) in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 195) und orthorhombisch in der Raumgruppe $C22_1$ (α -Tridymit) kristallisieren. Die beiden Hochtemperatur Tridymite unterscheiden sich ähnlich wie das Tiefen- und Hochquarz nur durch geringen Atomverschiebungen. In der Natur kommt Tridymit nicht sehr häufig vor und nur mit Verunreinigungen durch Alkali- und Erdalkalimetallkationen. Tridymit hat eine Dichte von $2,36\text{ g/cm}^3$.

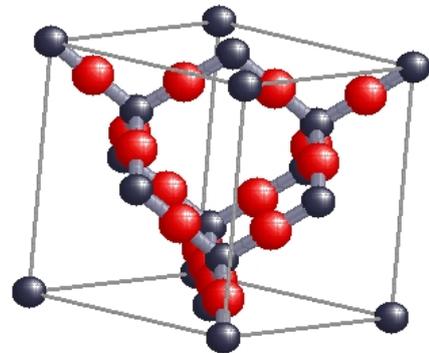
Abb. 2.1.2.1 Elementarzelle des β -Tridymit



2.1.3 Cristobalit

Cristobalit eine stabile Modifikation des bei einer Temperatur von 1470 °C . Es entsteht durch Erhöhung der Temperatur und Phasenumwandlung aus Tridymit. Natürlich kommt Cristobalit nur in geringen Mengen vor und mit Verunreinigungen. Cristobalit existiert in zwei Modifikationen, dem tetragonalen α -Cristobalit und dem kubisch kristallisierenden β -Cristobalit. Auch diese beiden Modifikationen bestehen aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]$ – Tetraedern. Unterscheiden tun sie sich darin das die Tetraeder leicht zueinander verdreht sind. Das tetragonale α -Cristobalit kristallisiert in der Raumgruppe $P4_12_12$ (Nr. 92) ($Z = 4$). Das kubische β -Cristobalit kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) ($Z = 8$).

Abb. 2.1.3.1 Elementarzelle von Cristobalit



2.1.4 Hochdruckmodifikationen

Neben den zuvor genannten unter Normaldruck stabilen Modifikationen, gibt es kristalline metastabile Formen. Es sind insgesamt 3 Hochdruckmodifikationen bekannt. 1. Coesit ist in der Natur nur in Meteorkratern vorzufinden, hat eine Dichte von $2,91\text{ g/cm}^3$. Es handelt sich um eine monokline Struktur, welche aus Vierrinden von $[\text{SiO}_4]$ – Tetraedern besteht, welche weiter zu Ketten verknüpft sind. 2. Keatit ist eine Modifikation mit einer Dichte von $3,01\text{ g/cm}^3$ und entsteht in der Natur durch hydrothermale Prozesse bei 100 kbar und 500 °C . 3. Stishovit ist die SiO_2 – Modifikation mit der höchsten Dichte von $4,39\text{ g/cm}^3$. Künstlich ist die Synthese bei 180 kbar möglich, die Struktur

entspricht dem Rutil – Typ (TiO_2 – Modifikation). Dies bedeutet Si befindet sich in oktaedrischer Umgebung von Sauerstoff. Die SiO_6 Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft.

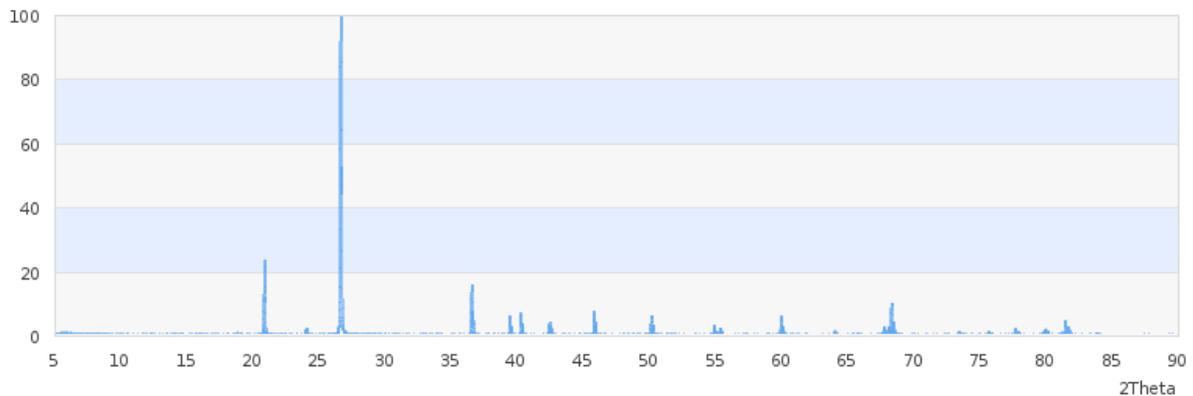


Abb. 2.1.2 Röntgendiffraktogramm (Kupfer K_α – Strahlung)

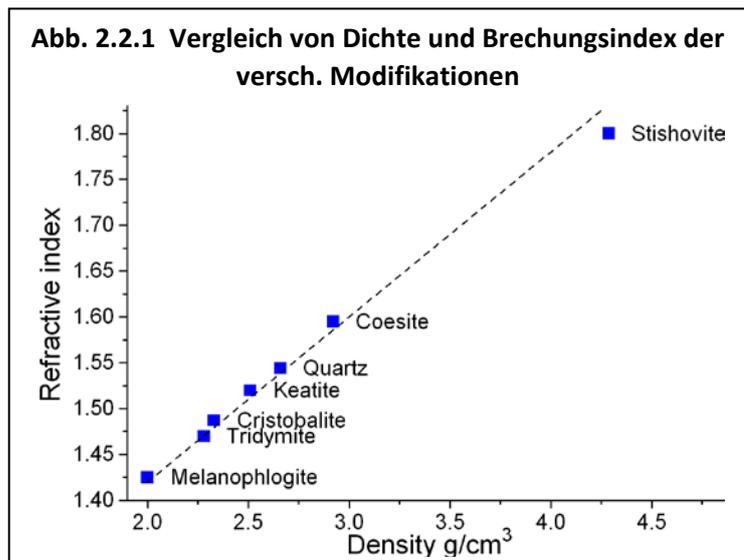
2.2 Chemische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften sind stark davon abhängig in welcher Modifikation das Siliziumdioxid vorliegt. Gut zu erkennen ist dies anhand der Dichte oder auch dem Brechungsindex.

3. HERSTELLUNG

3.1 Herstellung

Die großtechnische Herstellung von synthetischem SiO_2 erfolgt meist durch Ausfällung von ausgehend vom Wasserglas. Natürlich wird Quarzsand genutzt welches durch Reinigungsprozesse und Thermische Behandlungen in die gewünschte Modifikation gebracht werden kann.



4. Anwendungen

SiO_2 spielt im Alltag in vielen Produkten eine unbemerkte Rolle. Dazu gehören zum Beispiel Farben und Lacke sowie Kunst- und Klebstoffe. Wie in modernen Fertigungsprozessen in der Halbleitertechnik. Auch Anwendungen in pharmazeutischen Artikeln sind vorhanden. Mengenmäßig am häufigsten wird SiO_2 in der Form von Glas verarbeitet. In Form von Linsen und Prismen findet es

sich in der Optik wieder. In Laboren findet es sich in Quarzgläsern (Laborausstattung) und Trägermaterialien in der Chromatographie wieder. Glasfasern und als piezoelektrisches Material in Kristalloszillatoren sind Beispiele aus der Kommunikationstechnik.

5. Referenzen

<https://de.wikipedia.org/wiki/Siliciumdioxid>

<http://www.spektrum.de/lexikon/physik/siliciumdioxid/13304>

<https://www.mindat.org/min-3337.html>

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_2_5.html