

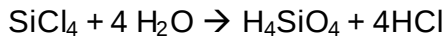
Protokoll zum Versuch der Silikate

Von Thomas Altenburg
25.5.2004

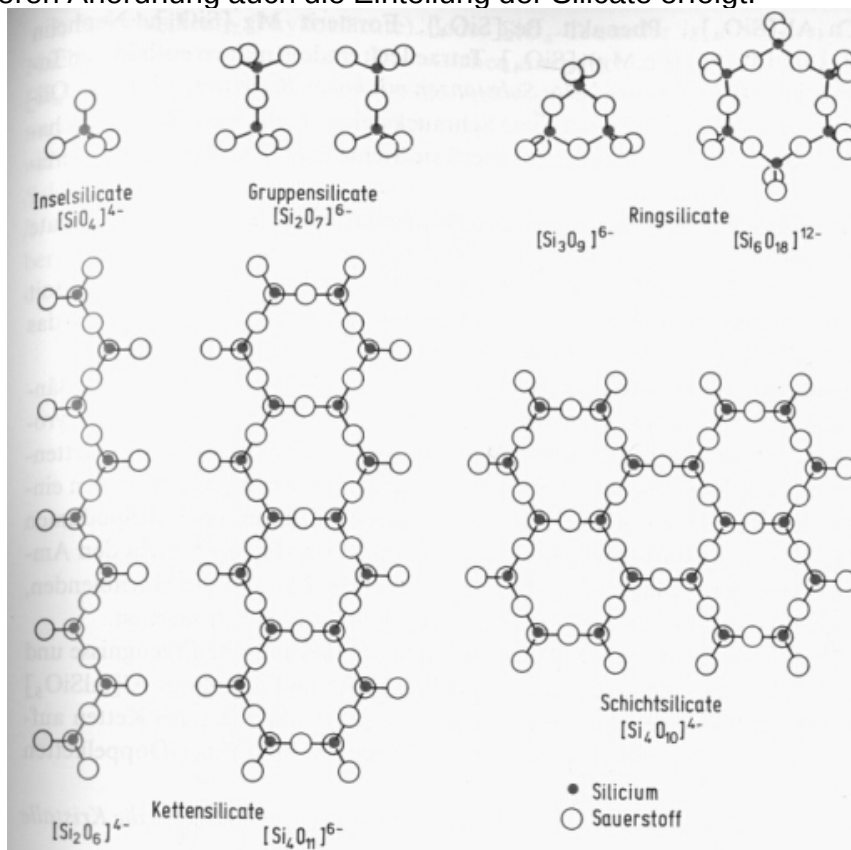
Herzustellendes Silikat: Cd_2SiO_4

Allgemeines:

Durch Reaktion von SiO_2 und Silicaten entsteht in der Natur Orthokieselsäure; bei der gezielten Darstellung wird diese meist durch Hydrolyse von SiCl_4 erhalten.



Orthokieselsäure ist nur in sehr verdünnten Lösungen beständig; wegen der hohen Bindungsenergie der Si-O-Bindung ($\rightarrow$ stark polar wegen (d-p) π -Bindungsanteile) neigt sie zur spontanen dreidimensionalen Kondensation. Diese ist Konzentrations-, Temperatur- und pH-abhängig. Entstehende Kieselsäuren sind allerdings nur in Form ihrer Salze, der Silicate, stabil. Diese sind aus ausschließlich Eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut, nach deren Anordnung auch die Einteilung der Silicate erfolgt.



Die außerordentliche Vielfalt der Silicate begründet sich schon durch die zahlreichen Koordinationsmöglichkeiten der SiO_4 -Tetraeder; aber auch durch die weite Austauschbarkeit der Kationen, die den Kristall zusammenhalten.

1. Inselsilicate heißen auch Nesosilicate und sind isolierte $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, die durch Kationen verbunden sind. Es sind sehr harte Substanzen mit hoher Brechzahl. Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ etwa gehört mit dem Topas $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$ zu den Schmucksteinen, findet aber auch als feuerfeste Substanz Verwendung. Das herzustellende Cd_2SiO_4 ist ein Inselsilikat.
2. Gruppensilicate (Sorosilicate) und enthalten Doppeltraeder der Form $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.
3. Ringsilicate nennt man auch Cyclosilicate. Sie treten als Dreiringe ($[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$) und Sechsringe ($[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$) auf.
4. Kettensilicate heißen auch Inosilicate. Die Tetraeder sind hier zu Ketten ($[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ -Struktureinheiten) oder Bändern ($[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ -Struktureinheiten) verknüpft. Die Ketten nennt man Pyroxene, die Bänder Amphibole.
5. In Schichtsilicaten (Phyllosilicaten) sind die Tetraeder über je drei Ecken verknüpft; es entstehen zweidimensionale Schichten $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, im Allgemeinen über sechsgliedrige Ringe. Im Talk $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ etwa sind diese Schichten nur durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten und somit sehr leicht verschiebbar; in Glimmern dagegen werden sie durch Kationen gehalten und sind somit wesentlich härter.
6. Als Gerüstsilikate werden alle dreidimensionalen Silikate bezeichnet, alle Ecken eines Silikattetraeders sind mit weiteren Tetraedern verknüpft, Sie können beliebig groß werden. Eine Untereinheit davon sind die Zeolithe, die im Inneren der Struktur große Hohlräume einschließen, die mit kleinen Kanälen miteinander verbunden sind. Sie eignen sich hervorragend als Ionentauscher.

Durchführung

Man verwendet der Einfachheit halber eine Mischung aus Cadmiumcarbonat und SiO_2 (Aerosil), man könnte aber auch das Cadmium(II)oxid verwenden, dann müsste man aber bei wesentlich höhere Temperaturen glühen. Es wurde eine Mischung aus 1,69g $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ und 0,58g SiO_2 in einem unglasierten Tiegel vermischt und 3 Tage lang bei 1000°C geglüht, wobei das weiße Pulver täglich gemörsert wurde.

Ausbeute

Es wurde auf eine Ausbeute von 2g Cd_2SiO_4 gerechnet. Dabei ist im Labor ein Rechenfehler unterlaufen, so dass die eingewogenen Mengen nicht korrekt sind. Hier der richtige Rechenweg:

$M(\text{Cd}_2\text{SiO}_4) = 316 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow n = 6,33 \text{ mmol}$

$M(\text{Cd}(\text{CO}_3)) = 172 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow$ mit $n = 6,33 \text{ mmol}$ müssen 1,08g $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ eingewogen werden.

$M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow$ mit $n = 6,33 \text{ mmol}$ müssen 0,38g SiO_2 eingewogen werden.

Es wurden mit der verwendeten Mischung 1,6g weißes Pulver hergestellt, das entspräche einer Ausbeute von 80%, bzw. 5,1 mmol.

Auswertung der Röntgenbeugungs-Analyse:

Es wurde von dem Produkt eine Röntgenbeugungsaufnahme gemacht, mit der sich die Gitterebenenabstände (d) bestimmen lassen, sowie die Intensität der Reflexion der einzelnen Ebenen (I). Das Diagramm befindet sich im Anhang. Die Werte sind hier nochmals aufgeführt:

No	Ist-Werte Produkt		Soll-Werte Cd ₂ SiO ₄		Soll-Werte CdO		Soll-Werte SiO ₂	
	d	I	d	I	d	I	d	I
1	5,31	8						
12	4,88	33	4,71	16			4,25	35
3	3,76	24	3,78	40			3,94	100
4	3,44	21					3,45	13
5	3,24	27						
6	3,16	25						
7	3,04	30						
8	2,93	100	2,95	60				
9	2,78	35						
10	2,75	22			2,71	100		
11	2,66	31	2,68	100				
12	2,49	35	2,56	75				
13	2,44	45	2,44	25				
14	2,31	33	2,32	6	2,34	88	2,31	12
15	2,25	33					2,23	9
16	2,15	45	2,14	35			2,12	6
17	1,93	23	1,93	10				
18	1,91	25						
19	1,81	42	1,82	20				
20	1,77	26						
21	1,72	27						
22	1,68	44	1,68	30	1,66	43		
23	1,64	22	1,64	8				
24	1,58	33	1,57	2	1,41	28		

Allgemein lässt sich aus den Werten ablesen, dass zwar Cd₂SiO₄ hergestellt wurde, aber wohl nicht hauptsächlich und auch nicht ausschließlich. Es sind auch noch Spuren von CdO und von Nichtreagiertem SiO₂ dabei. Es fand also keine vollständige Umsetzung statt, weil das Cadmium wohl schon zu Cadmiumoxid reagiert ist, bevor es mit dem Siliziumdioxid weiterreagieren konnte. Dies wäre wohl bei einer höheren Temperatur als den angelegten 1000°C möglich. Aber es ist wohl noch eine andere oder mehrere Verbindungen entstanden, die ich nicht gefunden hatte, zumindest nicht in dem Karteikasten. Möglich wäre auch, dass etwas aus dem Tiegel von dem vorigen Versuch war, das dann wiederum meine Substanz verunreinigt hat. Dies ist durchaus möglich, da ich mir den Tiegel einer Kommilitonin geliehen hatte, aber ich habe ihn, ohne ihn selbst zu putzen, verwendet. Die Auswirkungen sieht man an diesem Versuch.

Toxizität

- SiO_2 S-Satz: S 22
(Nichts spezielles zu Aerosil gefunden)

- $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ R-Satz: R 20, 21, 22, 50/53
S-Satz: S 60, 61

gesundheitsschädlich, umweltgefährlich (Giftkl.(CH): 1 (Äußerst starke Gifte))

Allgemein: Metallstäube und Aerosole nicht einatmen!

Literatur

- Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage; de Gruyter, Berlin/New York 1995
- Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage; Verlag Chemie, Weinheim 1972
- Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Auflage, Band 1; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1972
- Riedel, Anorganische Chemie, 5.Auflage; Walter de Gruyter Verlag, Berlin 2002;
- Referenzwerte für die Röntgenbeugungsanalyse aus dem Karteikasten im Labor abgeschrieben.

Anhang:

Röntgenbeugungsdiagramm mit ausgerechnetem d und I auf der Rückseite, sowie die Referenzwerte für d und I von $\text{Cd}_2(\text{SiO}_4)$, CdO und SiO_2 (Quarz), abgeschrieben aus dem Karteikasten im Labor.