

## Praktikum Anorganische Chemie II

### Silicate: $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

1. *Theorie:* Silicium kommt in der Natur in Form von Silicaten vor. Sie stellen ca. 90% in der Erdkruste dar.

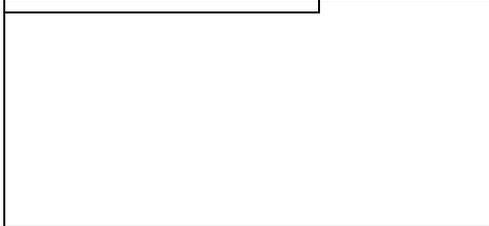
Damit stellen sie die umfangreichste Klasse der anorganischen Verbindungen dar, zumal sie viele verschiedene Strukturen einnehmen können, und durch Ersetzen einiger Si-Atome mit anderen Atomen wie z.B.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  oder  $\text{Be}^{2+}$  neue Silicate entstehen können.



Das einfachste Silicat ist ein **Insel silicat**, bei dem die vier O-Atome einen Tetraeder bilden, in dessen Zentrum das Si-Atom sitzt. Solche Silicate nennt man Insel silicate, welches auch bei diesem Präparat entsteht, nämlich  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .



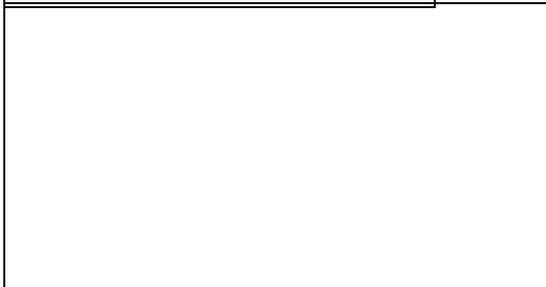
Dieses Molekül stellt ein **Disilicat** bzw. ein **Gruppensilicat** dar. Es sind zwei  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, die über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind. Dieses Silicat hat die Summenformel  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . Ein Vertreter dieser Art ist das Thortveitit:  $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ .



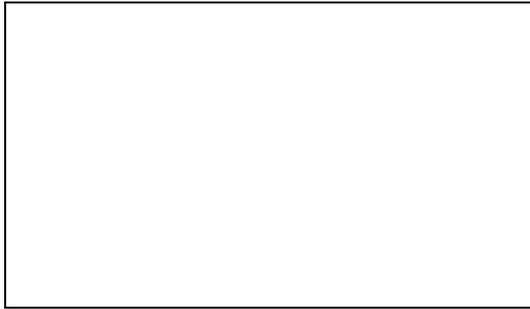
Hier ist ein **Kettensilicat** abgebildet, welches nach links und rechts so wie gezeigt weitergeführt werden kann. Die  $\text{SiO}_4$  Tetraeder sind über zwei gemeinsame Ecken verknüpft haben daher die Summenformel  $[\text{SiO}_3]^{2-}_n$ . Sie werden z.B. von  $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$  (Enstatit) gebildet.



Eine weitere Struktur bilden die Silicate, indem sie sich zu Ringen zusammensetzen (**Cyclosilicate**). Diese Ringe können aus drei, vier oder sechs Tetraeder gebildet werden. Die Ringe werden dabei aus sechs, acht oder 12 Atomen gebildet.  $\alpha$ -Wollastonit ( $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ) bildet ein Cyclosilicat. Die Ummerformel lautet  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{2-}_n$ .



**Bandsilicate** werden aus mehreren nebeneinander liegenden Kettensilicaten gebildet. Die Tetraeder teilen sich jeweils drei O-Atome, womit die Summenformel gegeben ist durch:  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_n$ . Diese Struktur kommt z.B. bei Tremolit  $\text{Mg}_5\text{Ca}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$  vor.



Die nächst höhere Silicate sind die **Schichtsilikate**. Sie bestehen aus nebeneinander liegenden Bandsilicaten. Die Tetraeder sind über drei O-Atome miteinander verknüpft, was die Summenformel  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  hervorbringt. Kaolinit  $(\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5])$  ist ein Vertreter dieser Spezies.

Als letzte Struktur sind noch die Gerüstsilicate zu erwähnen, bei denen viele Schichtsilicate übereinanderliegen und sich die  $\text{SiO}_4$  Tetraeder an allen ihren vier Ecken miteinander verbinden. Daraus resultiert die Summenformel  $(\text{SiO}_2)_n$ . Da das aber kein geladenes Molekül ist, was aber die Voraussetzung für Silicate ist sind hier teilweise die Si-Atome durch andere Atome wie oben beschrieben ersetzt. Dadurch, daß diese Atome nicht so stark positiv geladen sind wie das Silicium, wird nun das Molekül im ganzen wieder negativ geladen. Auf diese Weise entstehen Alumo-, Boro- oder Beryllsilicate.

Bestimmt man zu jedem Strukturtyp den Koordinationsgrad, indem man das Verhältnis aus Si Atomen zu den O Atomen ausdrückt, dann ergibt das für einen Tetraeder einen Koordinationsgrad von 0,25, was der niedrigste ist. Die Disilicate haben einen Koordinationsgrad von  $2/7 = 0,286$  und die Gerüstsilicate haben den höchsten Koordinationsgrad von 0,5. Ersetzt man jedoch die O Atome durch N Atome, so kann man den Koordinationsgrad erhöhen, da N drei ungepaarte Außenelektronen besitzt und demzufolge eine Bindung mehr eingehen kann als der Sauerstoff. Ein Beispiel ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einem Koordinationsgrad von 0,75.

Silicate finden Verwendung in der Waschmittelindustrie in Form von Zeolithen, um das Wasser zu enthärten. Sie bestehen aus acht  $\beta$ -Käfigen, die einen Hohlraum bilden, in den  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen eingelagert werden.

Glas besteht aus  $\text{SiO}_2$  und unterscheidet sich von Kristallen dahingehend, daß es nur eine Nahordnung und keine Fernordnung besitzt. Hätte es eine hochkristalline Struktur, wäre es nicht so durchsichtig wie gebräuchliches Glas.

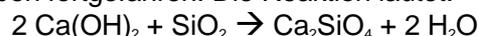
2. *Versuchsdurchführung:* Die gewünschten Mengen werden so berechnet, daß eine Maximale Ausbeute

von 2 g entsteht. Zunächst wird  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit KOH ausgefällt. Die Reaktion ginge auch mit  $\text{CaO}$ , aber  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liefert feiner verteilte Niederschläge, und da die Reaktion an der Oberfläche abläuft, ist natürlich die Körnchengröße entscheidend für die Reaktion (je kleiner desto besser). Der Niederschlag wird abfiltriert und bei ca.  $150^\circ\text{C}$  getrocknet. Zur gleichen Zeit wird das zur Reaktion benötigte  $\text{SiO}_2$  im Tiegel bei ca.  $850^\circ\text{C}$  getrocknet, da Wasserspuren die Reaktion beeinträchtigen würde. Ist die Trockenzeit (am besten über Nacht) beendet, werden beide Substanzen im Mörser gut verrieben und im Tiegel bei  $1000^\circ\text{C}$  mehrere Tage in den Ofen gestellt. Da, wie schon erwähnt, es sich um eine Festkörperreaktion handelt, an der die Reaktion an der Oberfläche stattfindet, wird der Tiegel mehrere Male herausgenommen und das Gemisch neu im Mörser zerrieben.

$M(\text{Ca}_2\text{SiO}_4) = 172,3 \text{ g/mol}$

2 g  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 = 0,0116 \text{ mol}$  es muß also  $2 \cdot 0,0116 \text{ mol}$   $\text{CaCl}_2$  eingewogen werden, was einer Masse von 2,58 g entspricht. Nun muß man noch 0,0116 mol  $\text{SiO}_2$  einwiegen, was einer Masse von 0,7 g entspricht.

Nun wird wie oben beschrieben fortgefahren. Die Reaktion lautet:



3. *Versuchsauswertung:*

Als Präparat wurde hier das  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> hergestellt, da die D - Werte des Pulverdiffraktograms mit den D - Werten dieser Verbindung am besten übereinstimmen (siehe Tabelle).

Präparat		Kartenwerte	
D-Werte	Intensität	D-Werte	Intensität
3,34	52,04	3,37	11
2,78	76,96	2,78	90
2,74	49,99	2,744	95
2,61	31,91	2,608	65
2,45	15,95	2,451	20
2,4	100	2,4	20
2,28	25,72	2,282	35
2,18	31,01	2,188	65
2,16	12,76	2,163	20
2,04	15,95	2,048	20
2,02	18,61	2,019	20
1,98	21,62	1,983	35

Daß die  
aber doch  
abweichen, ist

Intensitäten hier  
voneinander  
wahrscheinlich

darauf zurückzuführen, daß noch andere Verbindungen gebildet wurden, die sich aber an Hand von anderen Vergleichskarten nicht identifizieren ließen. Auch, daß der Peak mit der Intensität von 100 % des Diffraktograms nicht gefunden wurde, läßt auf diese Hypothese schließen. Das erklärt dann auch, warum die anderen Intensitäten von denen der Vergleichskarte abweichen. Wenn der 100 % - Peak zu einer anderen Verbindung gehören sollte, dann nimmt das natürlich auch Einfluß auf die anderen Intensitäten des Diffraktograms, die dementsprechend dann von den Intensitäten der Reinsubstanz abweichen.

#### 4. Toxikologie:

CaCl<sub>2</sub>: R 36 Reizt die Augen

S 2 von Kindern fernhalten

S 22 Staub nicht einatmen

S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.

KOH: R 35 Verursacht Verätzungen

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser ausspülen und einen Arzt konsultieren

S 36/37/38 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

S 45 Bei Unwohlsein einen Arzt konsultieren.

#### 5. Literatur:

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silicate, Teil B, 8. Auflage, S. 1050-1055
- Hollemann/ Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage S. 918-922, 930-950