

## Protokoll

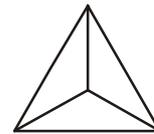
über

Versuch Nr. 12  
**Silicate: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>**

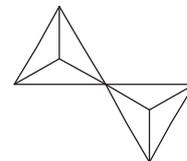
### Theorie:

Silicium kommt in der Natur meist in Form von Silicaten vor. Alle Silicate haben als kleinste Struktureinheit einen SiO<sub>4</sub>-Tetraeder gemeinsam, wobei die Tetraeder stets nur über die Ecken, nie über die Kanten verknüpft sind. In den Lücken zwischen den Silicatanionen sitzen Kationen, die durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Anionen den Kristall bilden. Durch unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten der Tetraeder kann man die Silicate in verschiedene Gruppen einteilen:

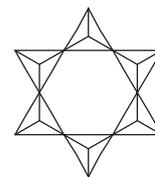
- Inselsilicate mit dem Orthosilicatanion, die aus isolierten Tetraedern bestehen.  
Kleinste Einheit: [SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,  
z.B. Olivin (Mg,Fe)[SiO<sub>4</sub>]



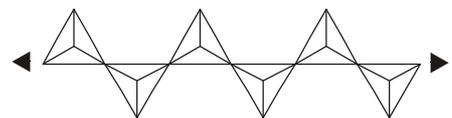
- Gruppensilicate, die aus je zwei verknüpften Tetraedern bestehen.  
Kleinste Einheit: [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup>,  
z.B. Thortveitit Sc<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]



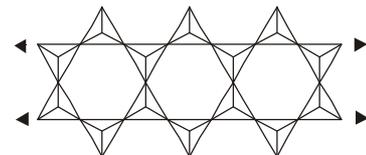
- Ringsilicate, die durch Verknüpfung von 3, 4 oder 6 Tetraedern entstehen.  
Kleinste Einheit: [SiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>,  
z.B. Beryll Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]



- Kettensilicate; die Kette aus Tetraedern setzt sich durch den ganzen Kristall fort.  
Kleinste Einheit: [SiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>,  
z.B. Enstatit Mg[SiO<sub>3</sub>]



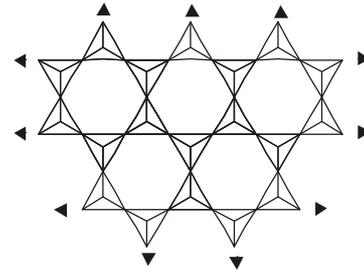
- Bandsilicate bestehen aus zwei nebeneinanderliegenden Kettensilicaten.  
Kleinste Einheit: [Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]<sup>6-</sup>,  
z.B. Tremolit



- Schichtsilicate, bei denen die Tetraeder jeweils über drei Ecken verknüpft sind und dadurch eine Ebene bilden.

Kleinste Einheit:  $[Si_4O_{10}]^{4-}$ ,  
z.B. Asbest, Kaolinit  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$

- Gerüstsilicate, bei denen sich die Verkettung in alle drei Raumrichtungen erstreckt, also die maximale Verknüpfung über vier Ecken.  
Kleinste Einheit:  $SiO_2$   
z.B. Zeolithe



Man kann für die verschiedenen Strukturtypen jeweils den Koordinationsgrad bestimmen, der sich durch das Verhältnis von Tetraederzentren (Si) zu Tetraederecken (O) ergibt. Für Orthosilicate ist der Koordinationsgrad  $1/4 = 25\%$ , bei Gruppensilicaten erhält man  $2/7 = 28,6\%$ , der maximale Koordinationsgrad ergibt sich für Gerüstsilicate mit  $1/2 = 50\%$ . Ersetzt man Sauerstoffatome gegen Stickstoffatome, erhält man sogenannte Nitridosilicate. Diese können einen höheren Koordinationsgrad erreichen, da Stickstoff aufgrund seiner 5 Valenzelektronen drei Bindungen ausbilden kann.  $Si_3N_4$  hat damit den Koordinationsgrad  $3/4 = 75\%$ .

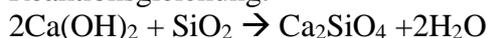
Silicate findet man z.B. in Glas. Glas ist jedoch kein Kristall, sondern eine unterkühlte Schmelze, es ist amorph, d.h. es besitzt zwar eine Nah- aber keine Fernordnung; nur dadurch ist es als durchsichtiger Werkstoff zu verwenden. Weiterhin finden Silicate Anwendung als Ionenaustauscher z.B. in Waschmitteln. Zeolithe wirken hier als Molekularsieb, in dem sie Ca- und Mg-Ionen aufnehmen und so das Wasser enthärten.

Darstellung:

Silicate werden im allgemeinen aus Metalloxiden oder -hydroxiden hergestellt. Diese werden mit Aerosil ( $SiO_2$ ) vermischt und im Simon-Müller-Ofen bei  $1000^\circ C$  gegläht. Die Reaktion läuft um so besser ab, je größer die Oberfläche ist. Aus diesem Grund ist die Herstellung aus frisch gefällten Hydroxiden vorzuziehen, da der Niederschlag eine möglichst große Oberfläche besitzt.

5 g  $Ca_2SiO_4$  entsprechen 0,029 mol. Man benötigt also 0,058 mol (=6,44 g)  $CaCl_2$ . Diese wird in Wasser gelöst und mit KOH das Hydroxid ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Außerdem benötigt man 0,029 mol (=1,74 g)  $SiO_2$ . Auch dieses wird über Nacht getrocknet. Beide Feststoffe werden im Mörser ordentlich vermischt und dann in einem Tiegel im Ofen ca. 1 Woche gegläht. Hierbei nimmt man den Tiegel jeden Tag aus dem Ofen und verreibt die Stoffe erneut im Mörser um eine optimale Vermischung und Oberflächenvergrößerung sicherzustellen.

Reaktionsgleichung:



Auswertung:

Nach einer Woche im Glühofen wurde von dem entstandenen Silicat ein Röntgendiffraktogramm zur genauen Strukturbestimmung erstellt. Da  $Ca_2SiO_4$  in vier verschiedenen Modifikationen vorliegen kann ( $\alpha$ -,  $\alpha'$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Ca_2SiO_4$ ), wurde das

Diffraktogramm mit den jeweiligen Referenzdiffraktogrammen verglichen. Folgende Ähnlichkeiten ergaben sich mit den Referenzwerten von  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ :

Präparat		Referenzwerte $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	
D [Å]	Intensität (rel.) [%]	D [Å]	Intensität (rel.) [%]
3,820	22	3,827	7
2,876	26	2,876	35
2,743	61	2,744	95
2,606	37	2,608	65
2,541	16	2,543	13
2,452	26	2,451	20
1,891	16	1,892	13
1,805	13	1,804	7
1,633	18	1,634	13

Die Peaks stimmen von der Lage her recht gut überein, auch bei den relativen Intensitäten ist der gleiche Trend zu erkennen. Unterschiede sind möglicherweise auf die Verwendung verschiedener Meßinstrumente zurückzuführen. Abweichungen bei den Peaks sind dadurch zu erklären, daß in geringen Mengen Teile der anderen Modifikation entstanden sind. Im Allgemeinen kann man aber davon ausgehen, daß der größte Teil zu  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  reagiert ist.

#### Toxikologie:

CaCl <sub>2</sub>	R 36	Reizt die Augen
	S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
	S 22	Staub nicht einatmen
	S 24	Berührung mit der Haut vermeiden
KOH	R 35	Verursacht schwere Verätzungen
	S 1/2	Unter Verschuß und für Kinder unzugänglich aufbewahren
	S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
	S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

#### Literatur:

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ca, [B]; 1961<sup>8</sup>; S. 1050ff
- Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie; Berlin u.a.; Walter de Gruyter; 1976<sup>81-90</sup>; S. 545ff
- Falbe J., Regitz M.; CD Römpp Chemie Lexikon; Stuttgart u.a.; Thieme; 1995<sup>9</sup>; Vers. 1.0