



SiO₂ – Modifikationen und Silicate

Silizium und Sauerstoff sind die beiden häufigsten Elemente dieses Planeten (betrachtet wird die Masse in der Erdhülle, der Erdkruste und den Wassermassen). Der größte Teil der Erdkruste und der Erdhülle besteht aus Silicaten, also Verbindungen die Silizium und Sauerstoff enthalten. Das Grundgerüst der Silicate leitet sich von Siliziumdioxid ab. Einige Silicate werden aufgrund ihrer Eigenschaften in der Glas- und Keramikindustrie eingesetzt andere sind als Schmucksteine begehrt.

SiO₂:

Siliziumdioxid tritt in der Natur in unterschiedlichen Modifikationen auf, die sich in der geometrischen Anordnung der Atome unterscheiden. Anders als CO₂ (gleiche Hauptgruppe lässt Ähnlichkeiten in den Eigenschaften vermuten) ist SiO₂ kein Gas welches linear Moleküle enthält, sondern ein unter Normalbedingungen dreidimensional aufgebauter Feststoff, der aus SiO₄-Tetraedern besteht. Jedes Silizium besitzt vier Sauerstoffbindungspartner und jeder Sauerstoff zwei Siliziumbindungspartner (jeder Sauerstoff „gehört“ zu zwei Siliziumatomen → SiO_{4/2} = SiO₂). Bei den wichtigsten SiO₂-Modifikationen sind diese SiO₄-Tetraeder eckenverknüpft, um den größt möglichen Abstand der positiven Siliziumkerne voneinander zu ermöglichen. SiO₂-Verbindungen sind sehr hart (Mohshärte ca. 7) und chemisch äußerst stabil.

Modifikationen sind:

α-Quarz ⇌ β-Quarz ⇌ β-Tridymit ⇌ β-Cristobalit ⇌ Schmelze

Die Umwandlungen erfolgen bei den Temperaturen (von links nach rechts) 537°C, 870°C, 1470°C und 1725°C sehr langsam, da die Strukturen teilweise komplett geändert werden.

Quarz enthält entweder linksdrehenden oder rechtsdrehenden Helices aus verknüpften SiO₄-Tetraedern. Dadurch hat Quarz kein Inversionszentrum. Das Fehlen eines Inversionszentrums führt zu spezifische Eigenschaften wie z.B. der Piezoelektrizität. Der Unterschied zwischen den α- und β-Varianten ist nur sehr gering (geringe Abweichung der Atomabstände und der Bindungswinkel). Quarz ist die stabilste und am häufigsten vorkommende Form.

Tridymit ist ähnlich aufgebaut wie hexagonaler Diamant. Alle C-Positionen sind in Tridymit durch SiO_4 -Tetraeder besetzt.

Die Struktur von Cristobalit entspricht der kubischen Diamantstruktur, wobei wiederum alle C-Positionen durch SiO_4 -Tetraeder besetzt sind.

Auch Tridymit und Cristobalit kommen in der α -Form vor, jedoch nur unter bestimmten Bedingungen, wobei auch hier der Unterschied zur β -Form nur äußerst gering ist.

Entstehung von Silicaten

Sowohl Quarz als auch alle Silicate entstehen formal bei der Kondensation von Kieselsäuremolekülen (H_4SiO_4), der einfachsten Sauerstoffsäure des Siliziums. Unter Wasserabspaltung verknüpfen sich die Kieselsäuremoleküle zu einzelnen Silicatverbindungen oder zum dreidimensionalen Quarz.

Silicate

Silicate sind die Salze der Kieselsäure bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silicatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können:

Inselsilicate $[\text{SiO}_4]^{4-}$: isolierte Tetraeder, die mit Kationen in Verbindung treten; z.B. Zirkon, Granat, Topas

Gruppensilicate $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$: zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte Tetraeder; seltenes Vorkommen; z.B. Thortveitit

Ringsilicate $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$: Dreier- oder Sechsering aus Tetraedern; z.B. Beryll (Beryll mit Chrom- und Vanadiumverunreinigung \rightarrow Smaragd, mit Titan oder Eisen \rightarrow Aquamarin)

Kettensilicate $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$: Einer- oder Doppelketten aus Tetraedern; z.B. Spodumen

Schichtsilicate $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$: Einzel- oder Doppelschichten aus eckenverknüpften Tetraedern, die durch Van-der-Waals Kräfte (\rightarrow weiche Tone), Kationen (\rightarrow mittelharte Verbindungen) oder direkt verbunden sind

Gerüstsilicate: Strukturen aus dreidimensional-verknüpften SiO_4 -Tetraedern

Quellen:

Riedel, Janiak: *Anorganische Chemie*. 7. Auflage, Berlin 2007
<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate.html>

Fragen:

- 1) Aus welcher Säure entstehen Silicate? Gib die Summenformel an und zeichne die Lewis-Formel. Beschreibe den Kondensationsvorgang.
- 2) Erkläre grob den Aufbau von SiO_2 und vergleiche ihn mit dem von CO_2 . Welches sind die markantesten Unterschiede?