

BLOQUE III: CERAMICAS TRADICIONALES

SILICATOS

Bibliografía

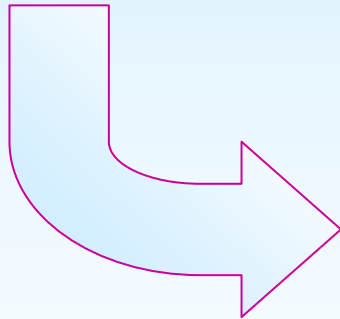
- "Química Inorgánica" , Enrique Gutierrez Rios

Características generales

Estructuras tridimensionales: XRD
En sólo Estado Sólido

Aplicación "industriales" debido a:

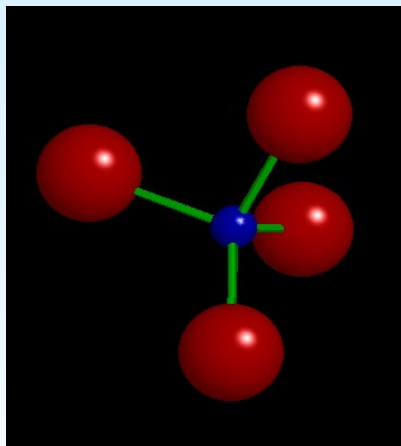
- Bajo precio
- Gran disponibilidad
- Propiedades especiales



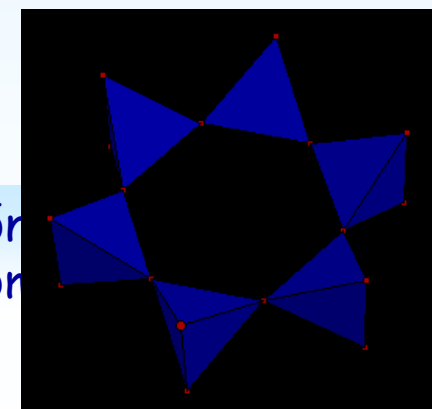
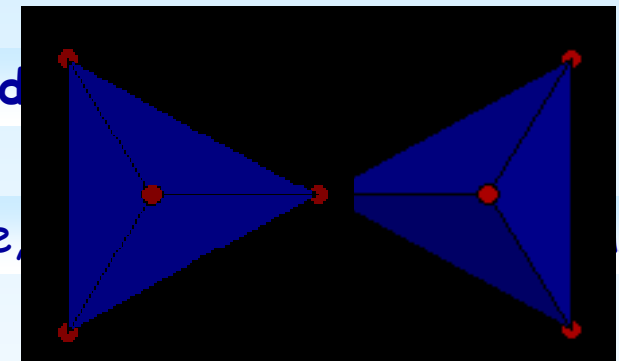
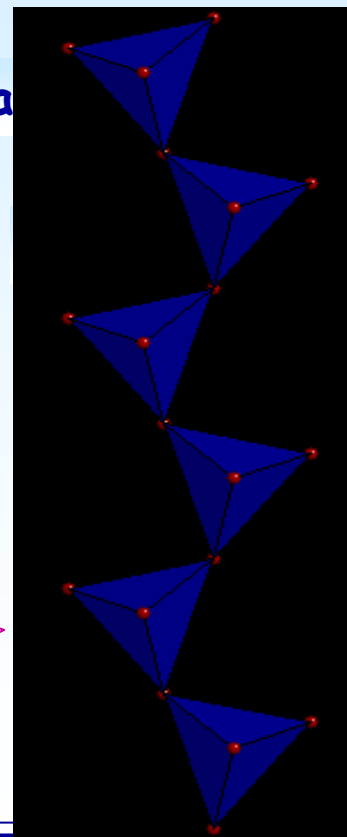
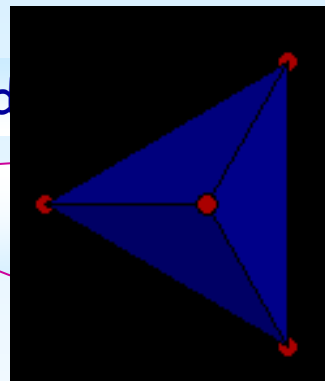
Construcción,
Refractarios (↑↑Pto. Fusión),
Catálisis

Silicatos

Óxidos mixtos de Si y otros Me donde la unidad básica son "tetraedros de SiO_4^{4-} " que pueden estar aislados o unidos por vértices formando unidades discretas superiores, cadenas, láminas o agrupaciones tridimensionales



$\text{R} (\text{O}^{2-}) \gg \text{R}(\text{cationes})$



Aspectos generales (I)

1. Los cationes ocupan, los intersticios que corresponden a su radio

$$R(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA} \Rightarrow R(h_o) = 0.78 \text{ \AA} \text{ y } R(h_+) = 0.55 \text{ \AA}$$

2. Cada átomo de oxígeno es vértice común a diferentes poliedros de coordinación. La carga negativa de cada oxígeno está compensada por la carga de los cationes que ocupan poliedros que tienen dicho oxígeno como vértice común (Z_+/n)

Ion	Radio, Å	Coordinación, n	Z_+/n
Be^{2+}	0.31	4	$\frac{1}{2}$
Si^{4+}	0.41	4	1
Al^{3+}	0.50	4	$\frac{3}{4}$
		6	$\frac{1}{2}$
Mg^{2+}	0.65	6	$\frac{1}{3}$
Ti^{4+}	0.68	6	$\frac{2}{3}$

Z_+/n : Fuerza de enlace M-O

La suma de los valores de todos los cationes que comparten un oxígeno $\Rightarrow$

$$\sum Z_{+i}/n_i = 2$$

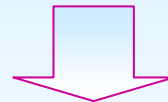
Aspectos generales (II)

3. Los cationes ocupan las posiciones más alejadas entre si: $\Rightarrow$ Eg. Repulsiva mínima

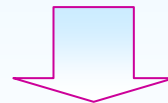
$\uparrow\uparrow n^\circ$ de oxíg. compartidos $\Rightarrow$ disminución d (Me-Me) $\Rightarrow \uparrow\uparrow\uparrow$ Eg. repulsiva

$\uparrow\uparrow Z_+$ de Me $\Rightarrow \downarrow\downarrow$ coordinación

efecto-octaedros $\ll$ efecto-tetraedros



Tetraedros de Si: sólo comparten vértices (jamás aristas o caras)



Silicatos con unidades tetraédricas de Si sin oxíg. compartidos son muy estables

Aspectos generales (III)

- Sustituciones isomórficas entre cationes de la misma coordinación

Si se mantiene la carga: $\Rightarrow$ "no modificación"

Carga diferente: $\Rightarrow$ mantenimiento de "NEUTRALIDAD"

$3 M^{2+} \leftrightarrow 2 M^{3+} \Rightarrow$ creación de "vacante catiónica"

$1 M^{2+} \leftrightarrow 1 M^{1+}$

$\Rightarrow O^{2-} \leftrightarrow OH^- \text{ o } F^-$

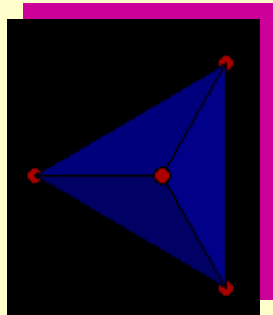
(con radios $\approx$)

$\Rightarrow$ vacantes de O^{2-}

$\Rightarrow$ + cationes voluminosos (alcalino y alc-terreos)

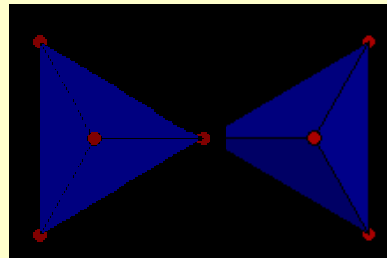
Clasificación (I)

a) Silicatos con unidades discretas



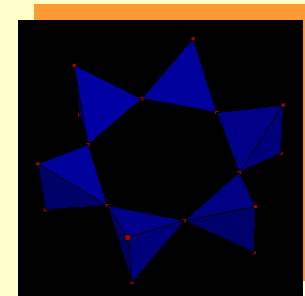
Nesosilicatos
(SiO_4^{4-})

Fosterita: Mg_2SiO_4
Olivino: $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Fayalita: Fe_2SiO_4



Sorosilicatos
($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$)

Sil. Hid. Tricalcico
 $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$



Ciclosilicatos
($\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$) – ($\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$)

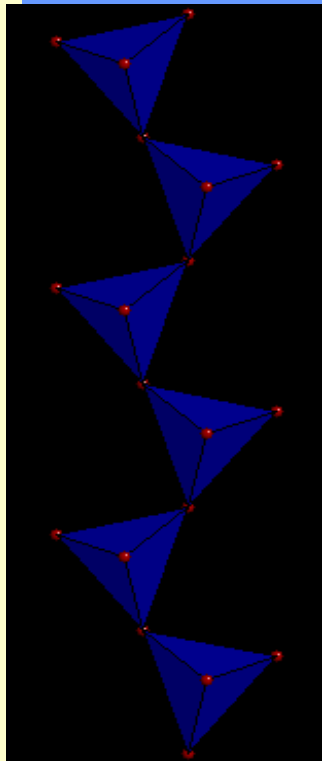
Berilo
 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$

aguas marinas y esmeraldas
son Xtales de Berilio

Clasificación (II)

b) Silicatos con aniones lineales o en cadenas de long. ∞

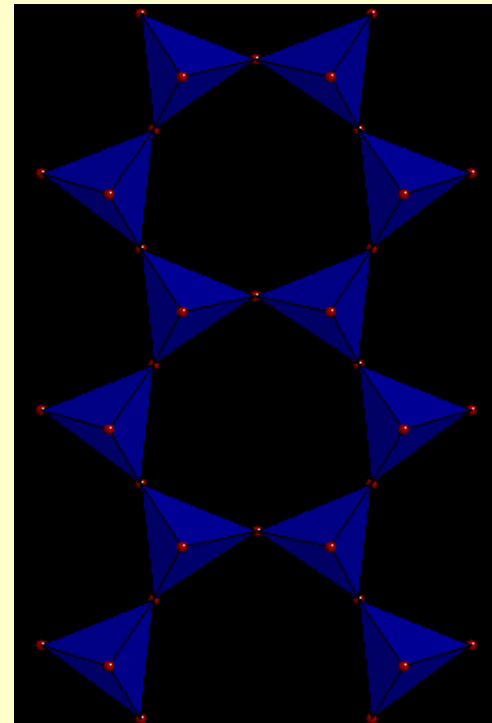
Inosilicatos



⇒ Cadenas Sencillas
(SiO_3^{2-})

Piroxenos

Enstatita
(Mg,Fe)(SiO_3)



⇒ Cadenas dobles
($\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$)

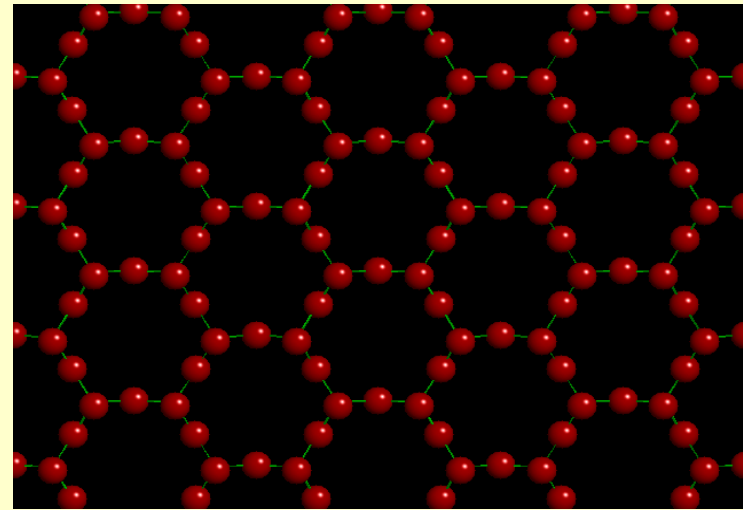
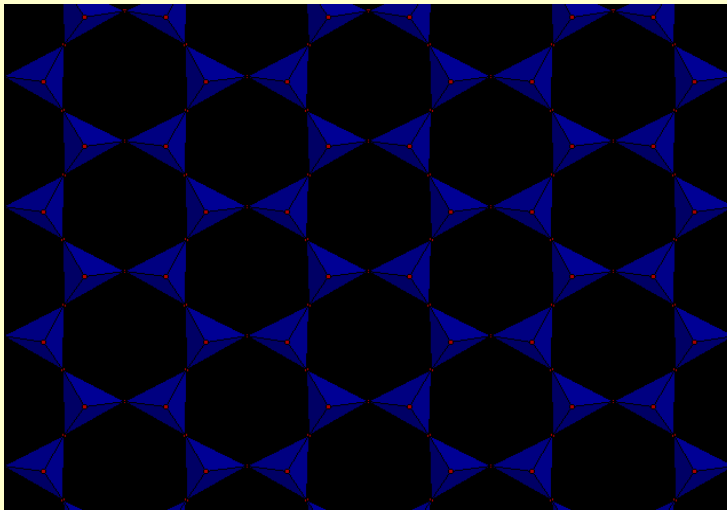
Anfíboles

Tremolita
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{HO})_2$

Clasificación (III)

c) Silicatos con aniones laminares con extensión ∞

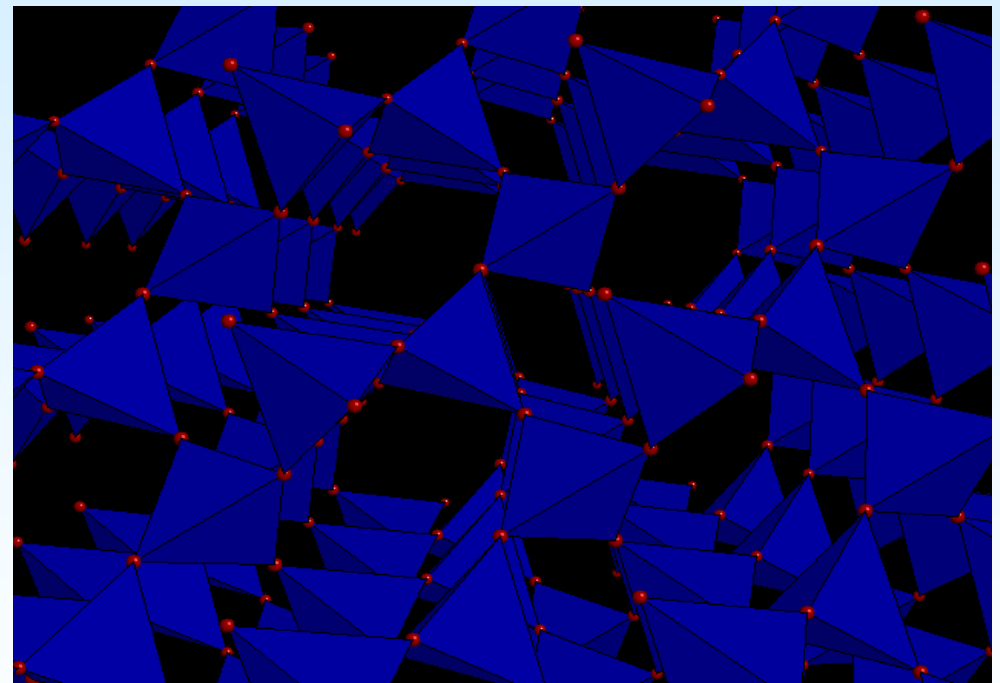
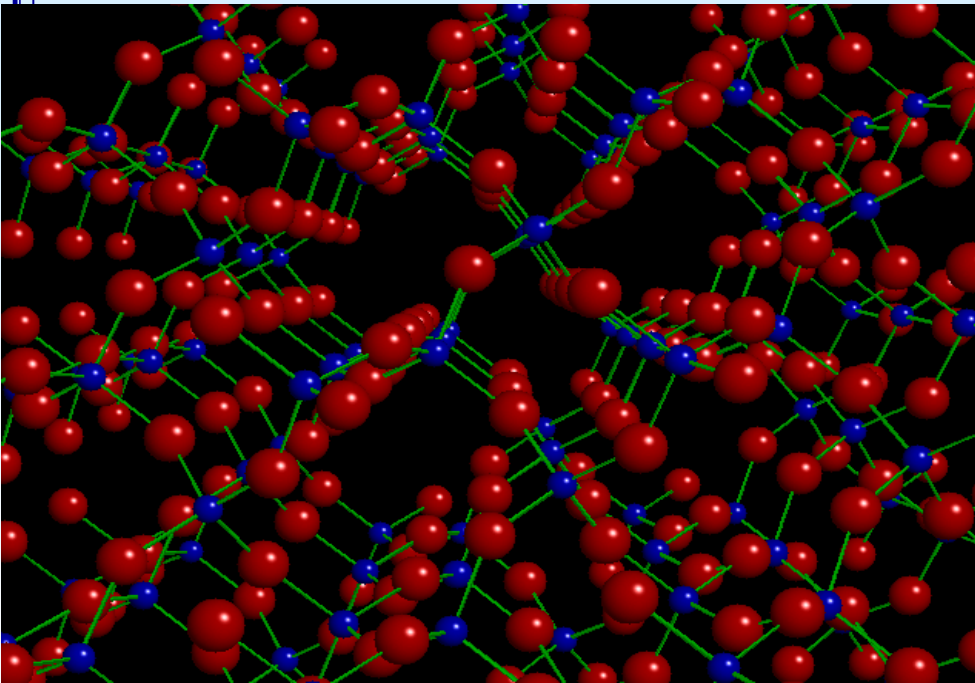
Filosilicatos



Clasificación (IV)

d) Silicatos con redes tridimensionales

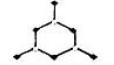
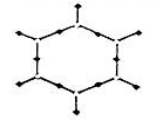
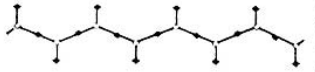
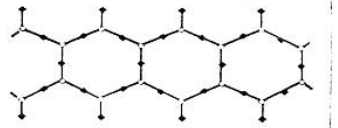
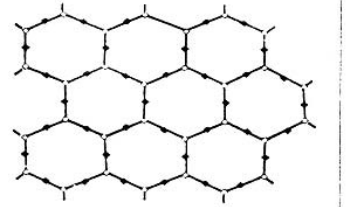
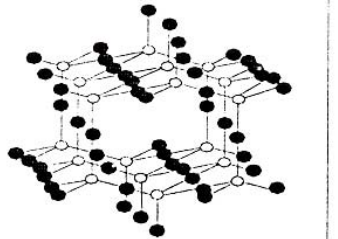
Tectosilicatos



- $[\text{SiO}_2]$ 3-D redes compactas de tetraedros con todos los vértices compartidos
- cuarzo, tridimita, cristobalita, feldspatos, zeolitas

Clasificación de los silicatos en función de la ordenación de los tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Aislados
Anillo
Cadena
Laminar
3D

Tipo	Estructura	Ejemplos
Nesosilicatos		Forsterita Mg_2SiO_4 Olivino $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ Fayalita Fe_2SiO_4
Sorosilicatos		Sil.Hid.Tricálcico $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$
Ciclosilicatos		Wollastonita $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$
		Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Inosilicatos		Enstatita $(\text{Mg, Fe})(\text{SiO}_3)$
		Tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Filosilicatos		Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ Montmorillonita $\text{K}_{0.33}(\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{0.66})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Tectosilicatos		Cuarzo SiO_2 Ortosa KAlSi_3O_8 Analcima $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{12}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

I) Silicatos con unidades discretas

a) Nesosilicatos: $(\text{SiO}_4^{4-}) \text{Me}^{n+}_{4/n}$ Me: una unidades tetraédricas entre

Fosterita: Mg_2SiO_4

Fayalita: Fe_2SiO_4

Sustitución de Me
=Z y $\approx$ R

Olivino: $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

Polaridad: $\text{Enl (Me-O)} \gg \text{Enl (Si-O)}$

Las posiciones h_o pueden estar ocupadas por otros Me (Mn^{2+} y Ca^{2+}), que constituye una de las fases xtalinas de fórmula Ca_2SiO_4 que se forman en el **proceso de endurecimiento del cemento Portland**

Olivino: $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

Atm (O^{2-}): Emp. Compacto casi Hexag.

Me (Mg, Fe): h_o

2 tipos de h_o :
 - 2 caras de 2 tetr
 - 1 cara y 3 vert. Tetr.

- $\uparrow\uparrow\uparrow\rho (>3)$
- $\uparrow$ dureza (6-7 Mohs)
- $\uparrow$ Pto. fusión

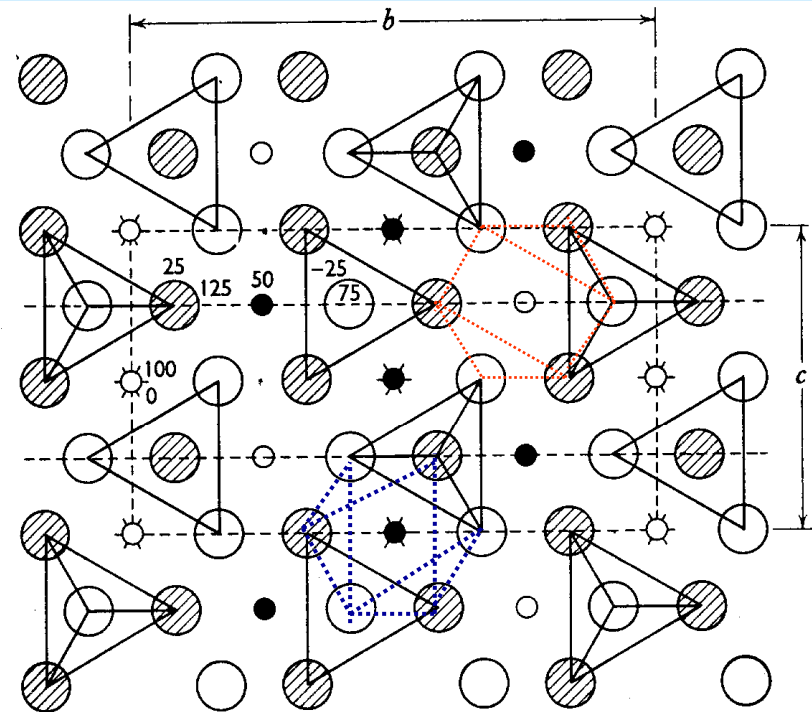


FIG. 1. Olivine structure parallel to (100) plane. Si atoms are at the centres of the tetrahedra and are not shown. Small open circles $\circ$ Mg atoms at $x = 0$; small solid circles $\bullet$ Mg atoms at $x = \frac{1}{2}$ (after Bragg and Brown, 1926).

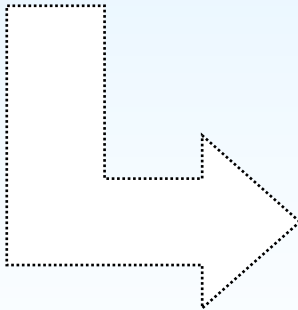
$\text{NC}(\text{Mg}) = 8$
 $\text{NC}(\text{Si}) = 4$

I) Silicatos con unidades discretas

b) Sorosilicatos: 2 tetr. con vértice común: $(\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}) \text{Me}^{n+}_{6/n}$

Me: une unidades diméricas entre sí

Silicato tricálcico hidratado $(\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$:
oxíg. de los aniones): $\Rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ho})$ y OH^-

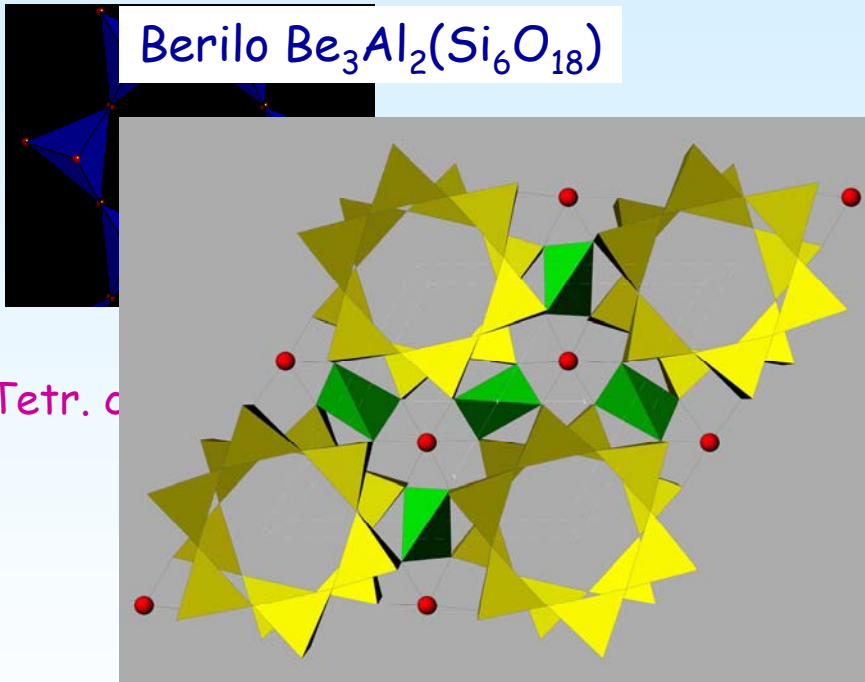


Una de las fases xtalinas del cemento endurecido

I) Silicatos con unidades discretas

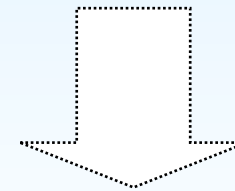
c) Ciclosilicatos: 3 ó 6 tetr. formando anillos: $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}) \text{Me}^{n+}_{6/n}$ ó $(\text{Si}_8\text{O}_{18}^{12-}) \text{Me}^{n+}_{12/n}$

Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$



$\text{Be}^{2+} (h_+)$ y $\text{Al}^{3+} (h_o)$ unen anillos

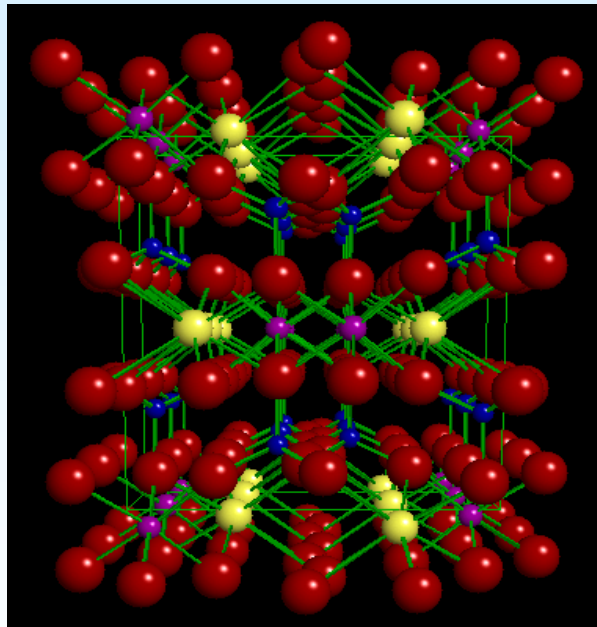
Anillos forman túneles ($R \approx \text{ion } \text{O}^{2-}$)



Adsorción He: procesos radiactivos naturales

II) Silicatos con unidades lineales o en cadenas (Inosilicatos)

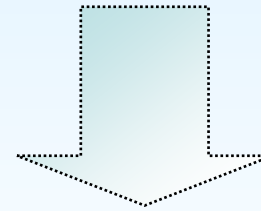
- a) Piroxenos: cadenas lineales (tetr. comparten 2 vért.). Fórmula general: $\text{SiO}_3\text{Me}_{2/n}$
 Me (Mg^{2+} , Ca^{2+} en h_o) unen cadenas //



Enstatita: $(\text{CaFe})(\text{SiO}_3)$

+ impte Diopsido: $(\text{CaMg})(\text{SiO}_3)$

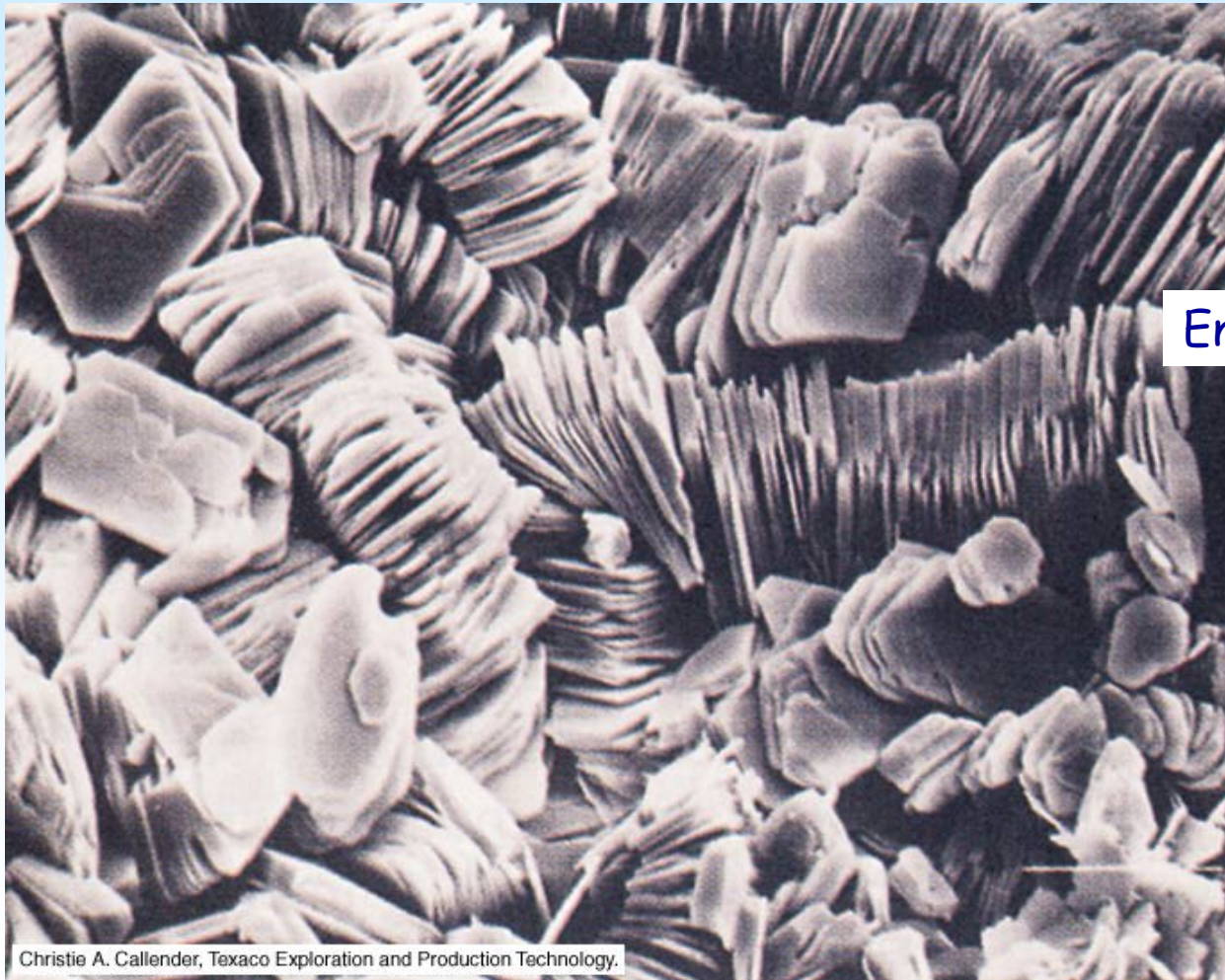
Enl (Si-O) $\gg$ Enl (Mg-O y Ca-O)



Prop.méc.: ↓ ↓ en la direcc // a las cadenas
 ↑ ↑ direcc. $\perp$ a cadenas

Textura FIBROSA

Textura fibrosa

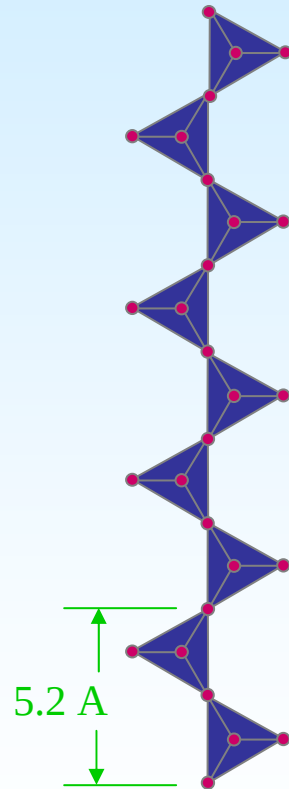


Enl (Si-O) $\gg$ Enl (Mg-O y Ca-O)

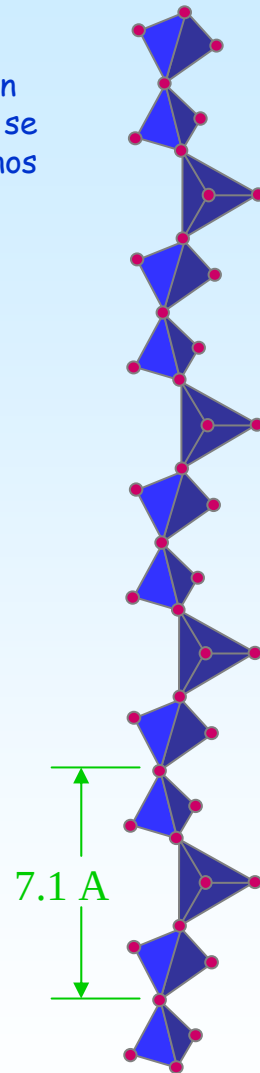
Christie A. Callender, Texaco Exploration and Production Technology.

Piroxenos

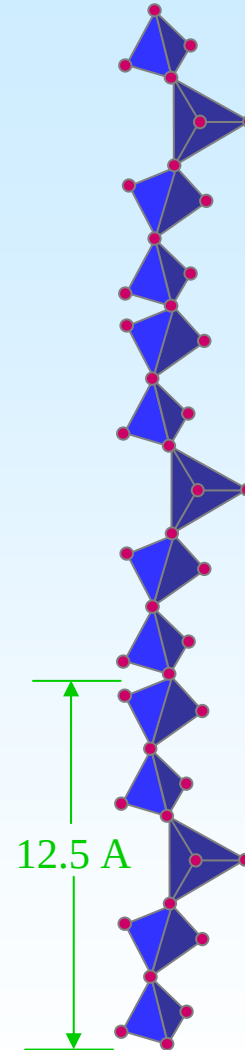
Cadenas piroxeno "Ideales" con distancias 5.2 Å (2 tetraedros) se hace distorsionado cuando algunos cationes son sustituidos



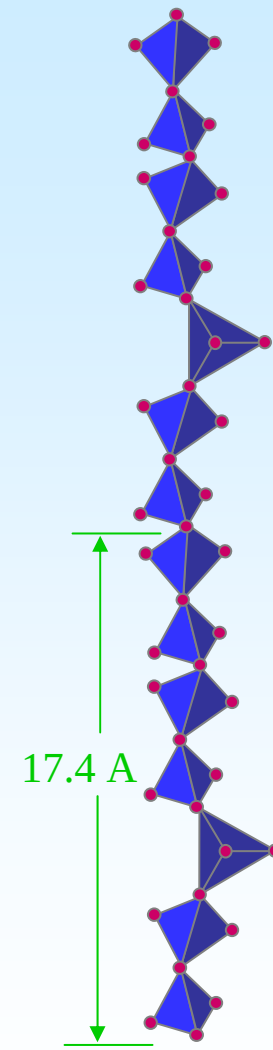
Piroxeno
2-tetr.



Wollastonita
3-tetr.



Rodonita
5-tetr.

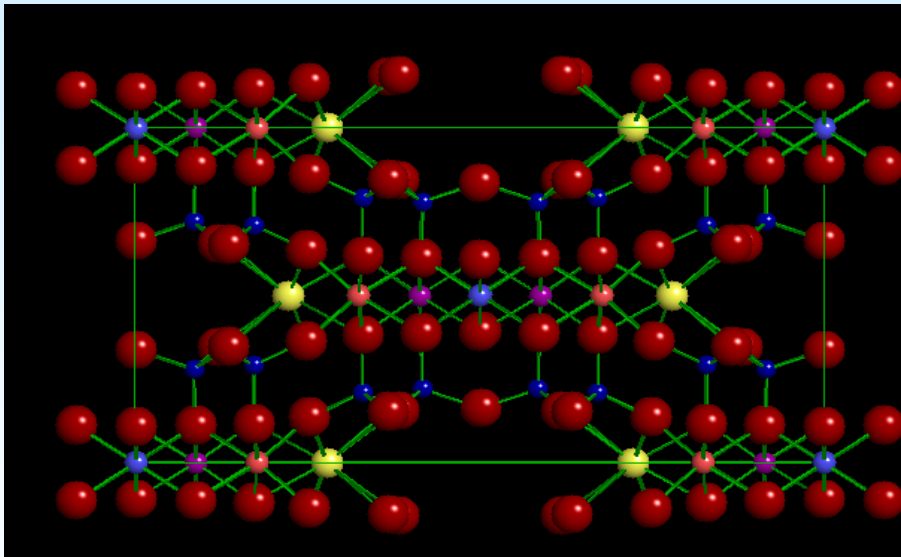


Piroxmangite
7-tetr

II) Silicatos con unidades lineales o en cadenas (Inosilicatos)

b) Anfiboles: 2 cadenas lineales unidas entre si (tetr. comparten 2 y 3 vért. de manera alternativa).

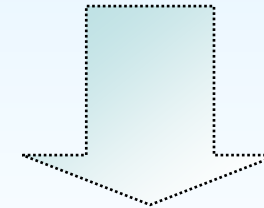
Fórmula general: $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$



plano (001): azul = Si, morado = Mg, rosa = Mg, gris = Mg, amarillo = Ca

Tremolita:
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$

Me: unen dobles cadenas y ocupan las posiciones formadas por oxíg. y OH^-



Textura FIBROSA

Sustituciones isomórficas



Asbestos: Mg^{2+} por Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}

II) Silicatos con unidades lineales o en cadenas (Inosilicatos)

Silimanita (en porcelana): $\text{Al}(\text{AlSiO}_3)$

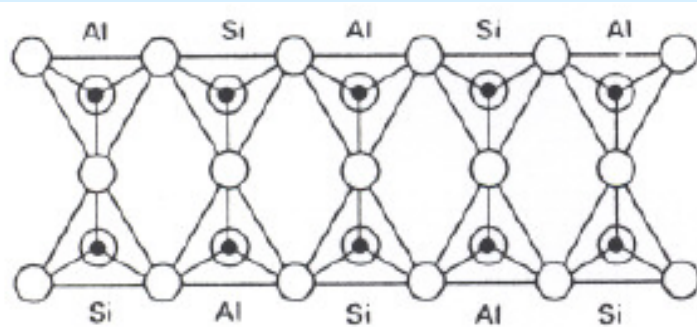
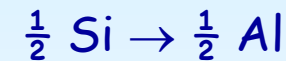


FIG. 31-4. Banda de silimanita, $(\text{AlSiO}_3)^{3-}$.

Unidad: $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2n-1}_n$



Unidad: $(\text{AlSiO}_5)^{-3n}_n$

Al^{3+} (en h_o) unen cadenas

Tetr. SiO_4 y AlO_4 alternados



SiO_4 aislados: $\Rightarrow$ "Sorosilicato"

III) Silicatos con estrc. laminares (Filosilicatos)

Cada tetr. Unido a tres, compartiendo vért en el mismo plano $\Rightarrow$ estrct. 2-D,
el cuarto tetr. (apical) se comparte con otros Me (en ho)

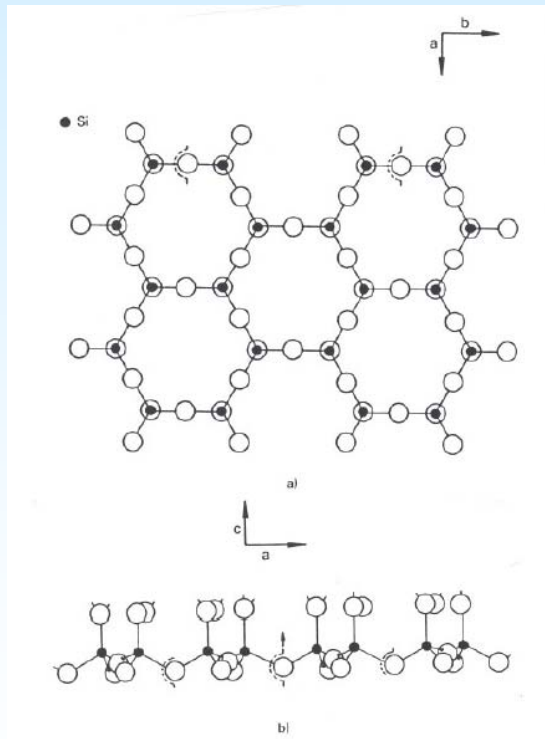
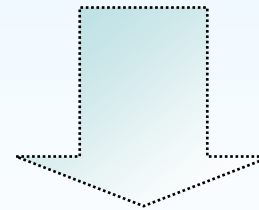


FIG. 31-5. Lámina de sílice: a) proyección sobre el plano de la figura; b) perpendicular al plano de la figura.



Capas de redes xtalinas de sílice bidimensionales
unidas entre si mediante cationes o a capas de
óxidos o de hidróxidos metálicos $\Rightarrow$!VARIEDAD!

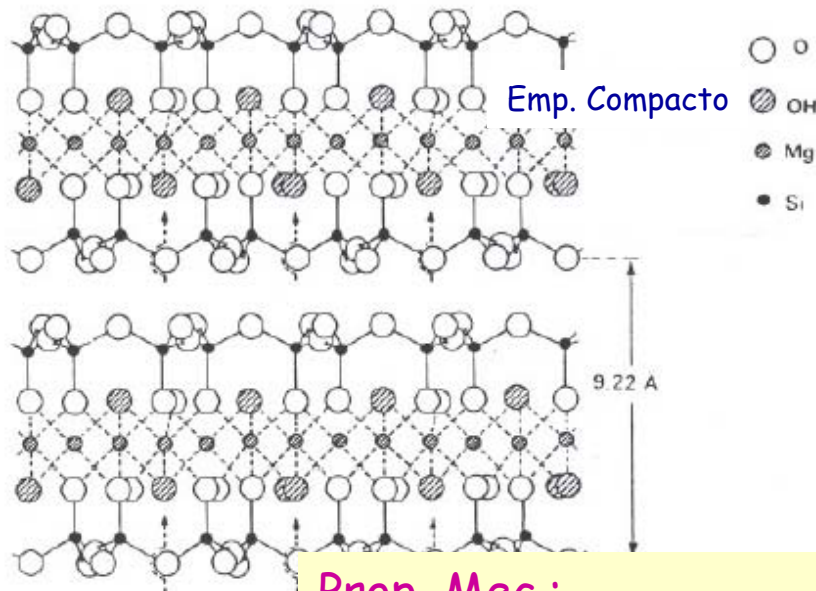


Textura LAMINAR

Filosilicatos

a) TALCO y PIROFILITA

Centro hexág. de tetr.: OH⁻



2 láminas: unión mediante los planos O²⁻ y OH⁻ y Mg²⁺ (ho)

Fórmula: $[\text{Si}_4^{4+}]_t [\text{Mg}_3^{2+}]_o \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Láminas NEUTRAS: enl Fuerza de van der Waals

Prop. Mec.:

↓↓ en la direcc // de los planos interlaminares y ↓↓ dureza
↑↑ direcc ⊥ láminas

Pirofilita: 3 Mg ↔ 2 Al

Fórmula: $[\text{Si}_4^{4+}]_t [\text{Al}_2^{3+}]_o \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ (+ vacantes)

Filosilicatos

b) Si "Talco o Pirofilita": $\frac{1}{4}$ de Si (h_+) $\leftrightarrow$ Al³⁺ (h_+) + "exceso de carga negativa"

Compensados iones K⁺ (externos y entre las láminas) $\Rightarrow$ MICAS

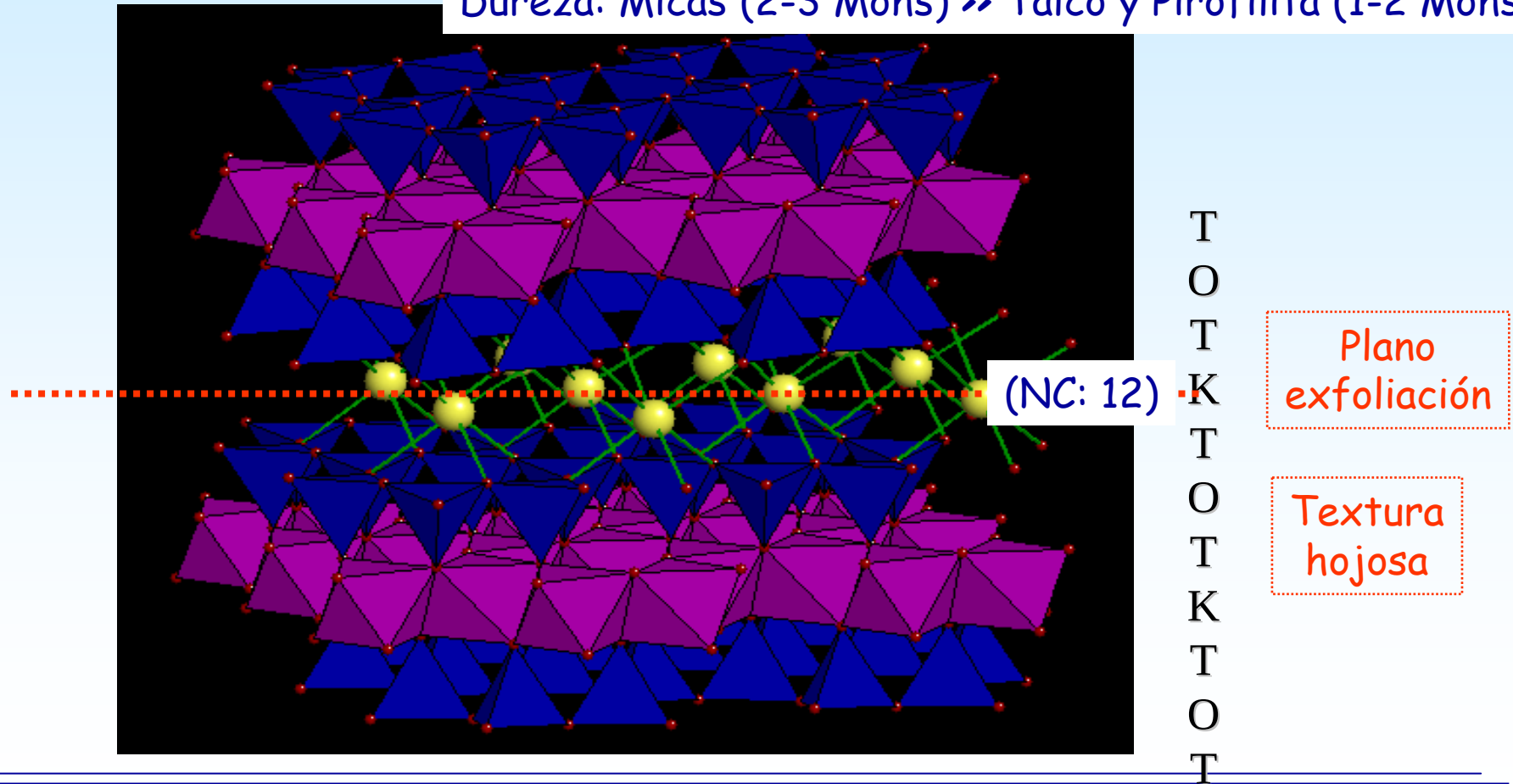


filosilicatos

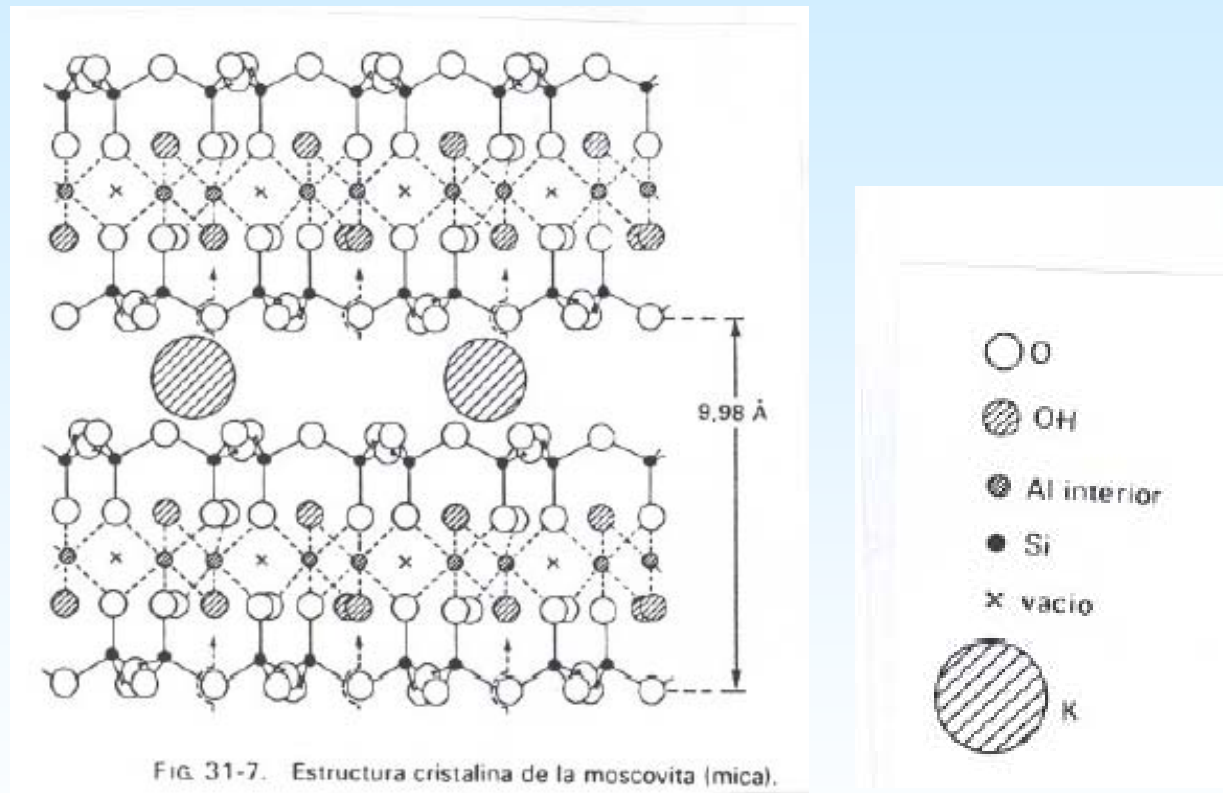
Moscovita: $K Al_2 [Si_3 AlO_{10}] (OH)_2$ (enlazado K - Al)

K entre grupos T - O - T es más fuerte (iónico) que vdW

Dureza: Micas (2-3 Mohs) $\gg$ Talco y Pirofilita (1-2 Mohs)

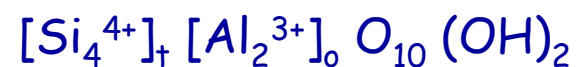


Moscovita

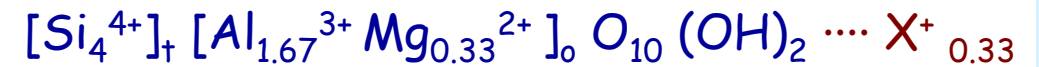
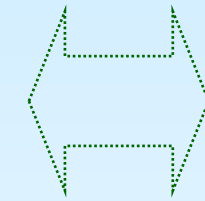


filosilicatos

c) MONTMORILLONITA (sustit. octaédricas)



Pirofilita:



Cationes externos laminas

- láminas cargadas (-)
- porción de X^+ pequeña

Unión láminas débil

Introducción H_2O : "Hinchamiento" reversible

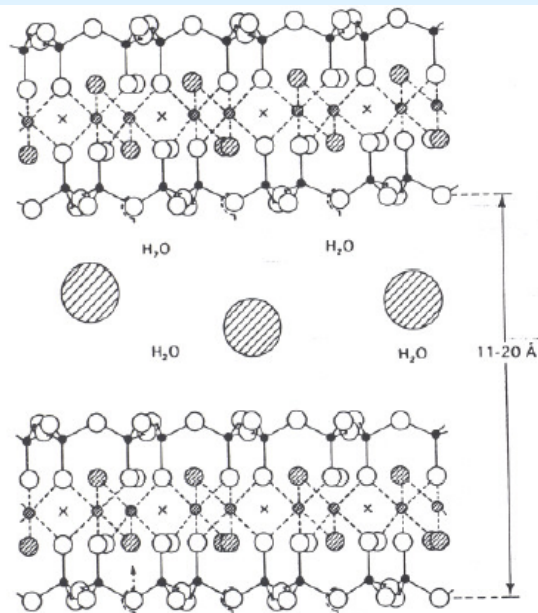


FIG. 31-8. Representación de la estructura de la *montmorillonita*.

filosilicatos

d) CAOLINITA → Capa sílice + "hidrargilita"

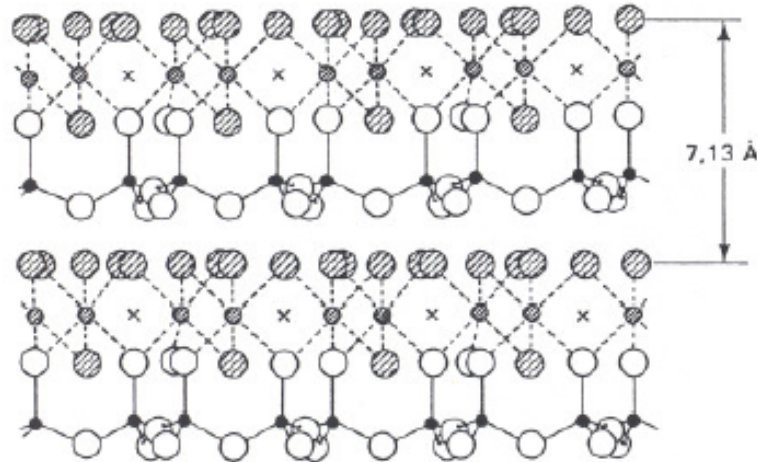
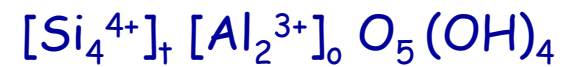
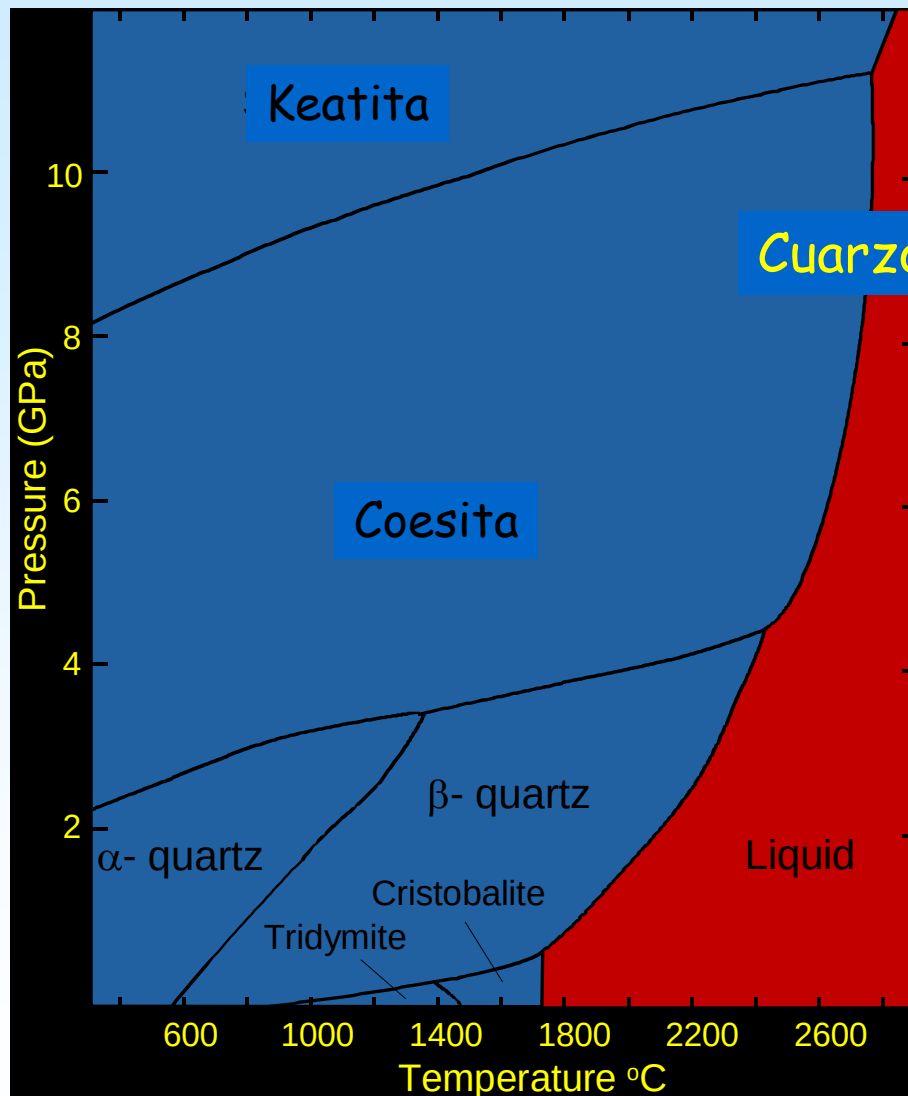


FIG. 31-10. Representación de la estructura de la caolinita.



Componente de la arcilla : ⇒ ind. cerámica

Tectosilicatos

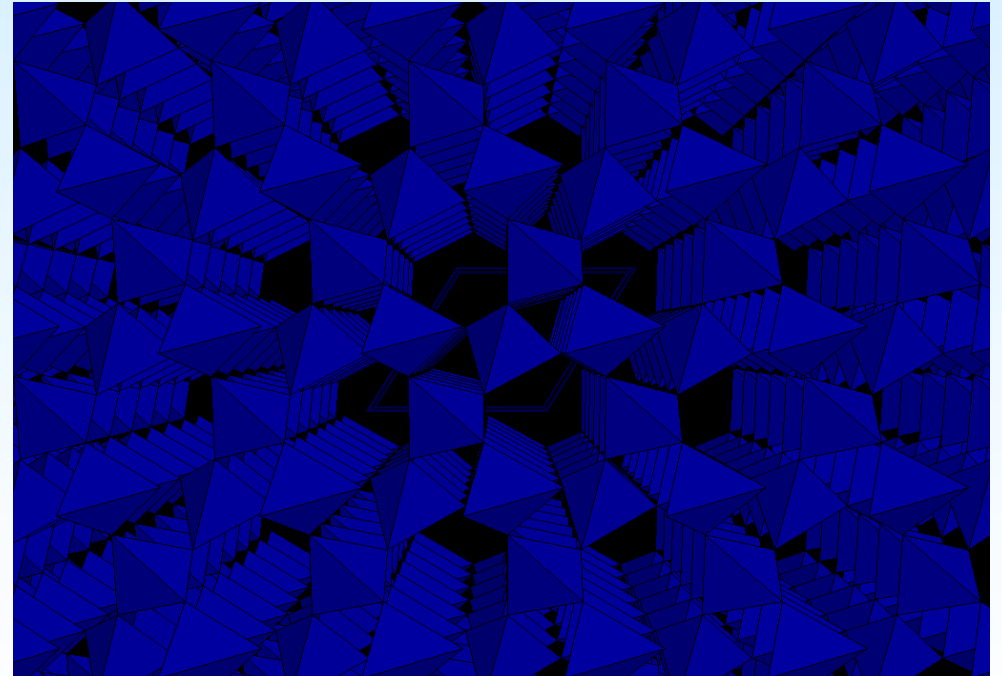
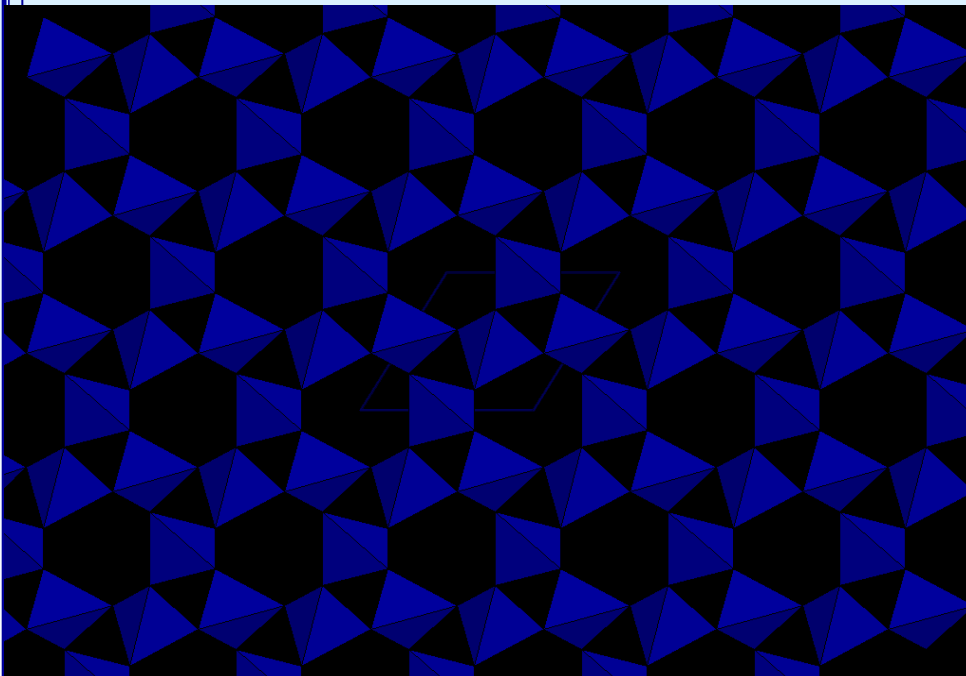
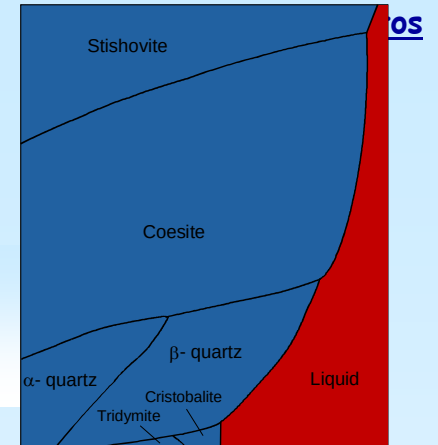


Cuarzo ↔ tridimita ↔ cristobalita ↔ fundido

- Alta dureza (cuarzo 3^{ro})
- Incoloras, transparentes a rad. Vis. y UV
- frágiles

Tectosilicatos

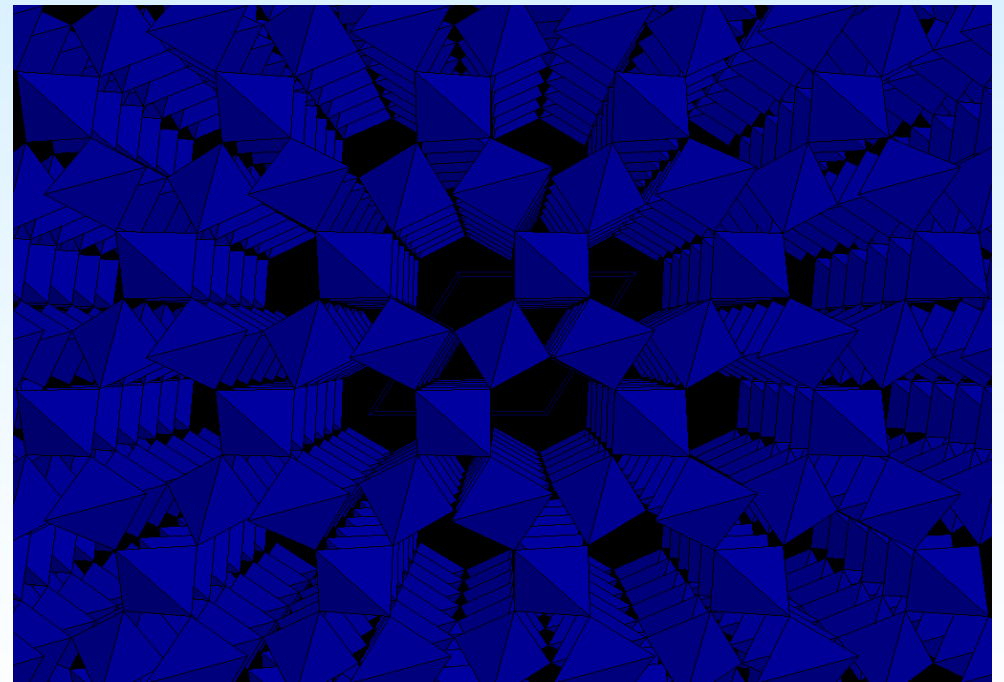
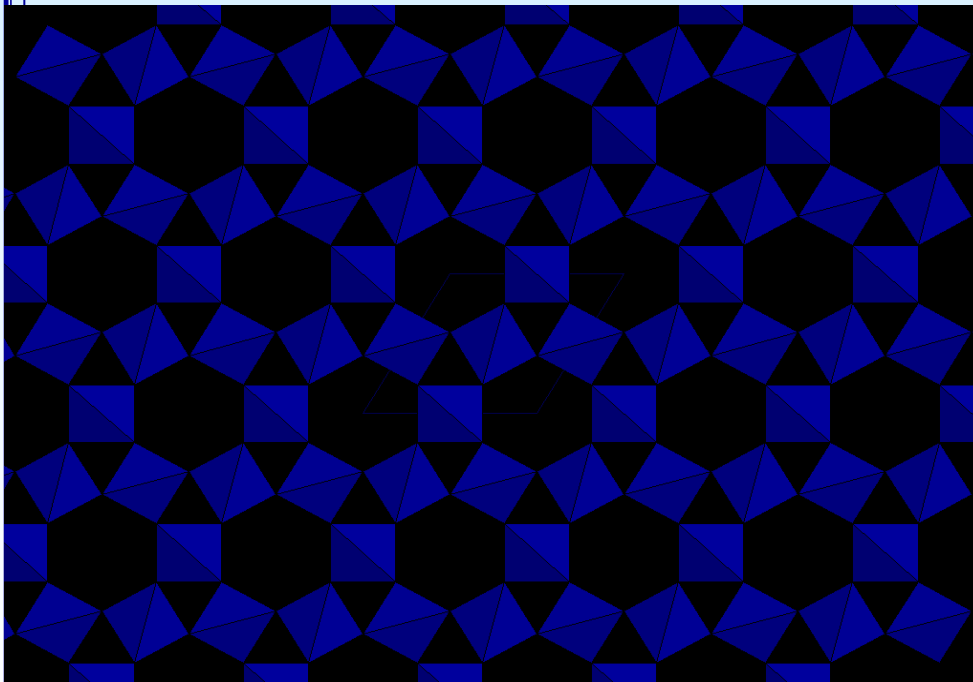
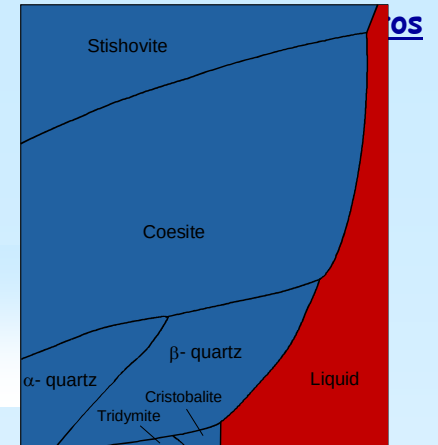
α - Cuarzo



001 Projection

Tectosilicatos

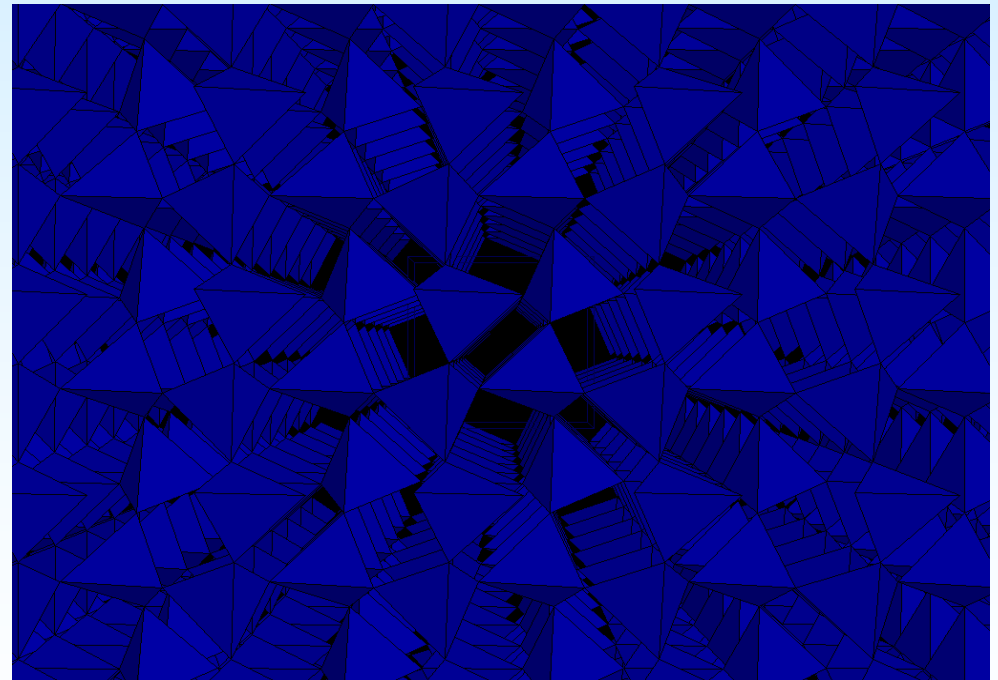
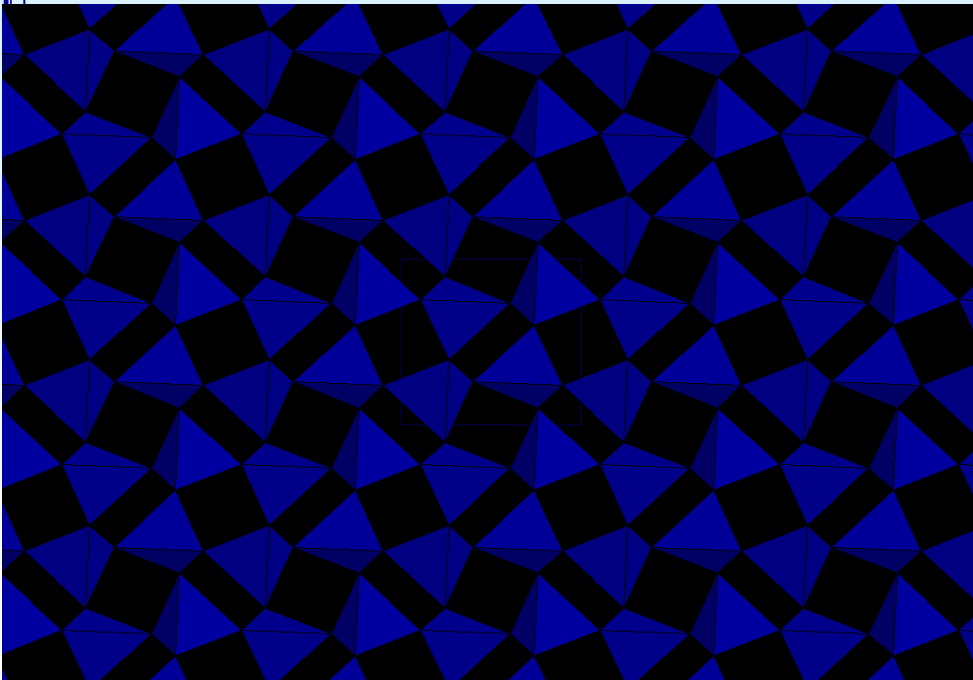
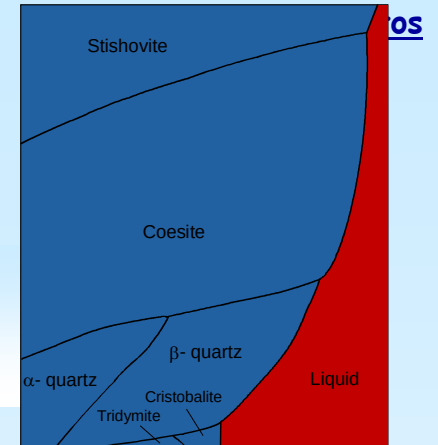
β -cuarzo 573 °C



001 Projection Crystal Class 622

Tectosilicatos

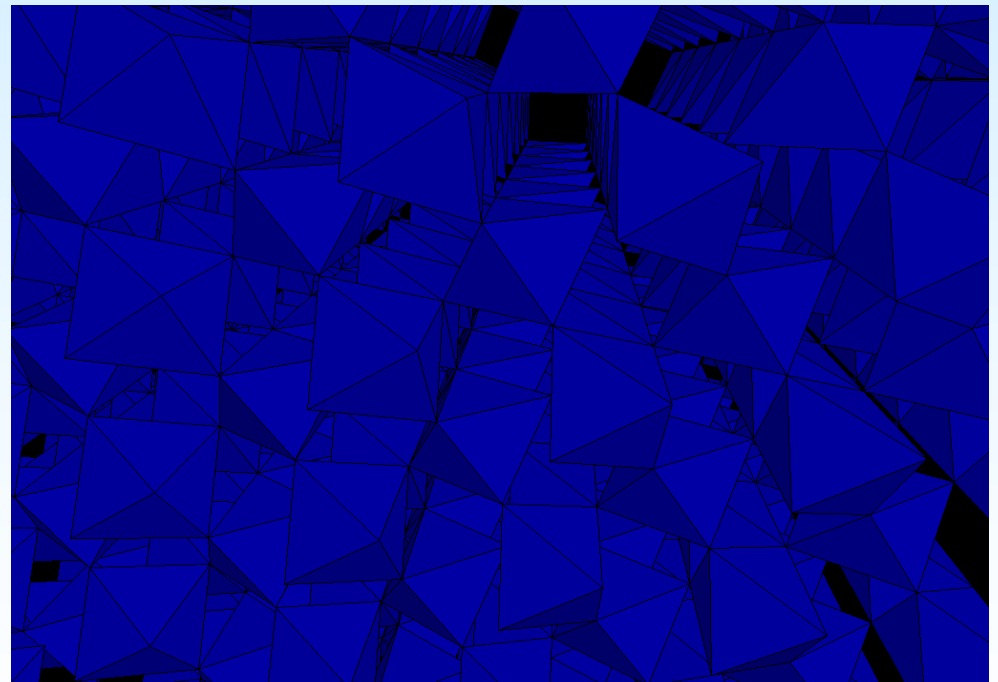
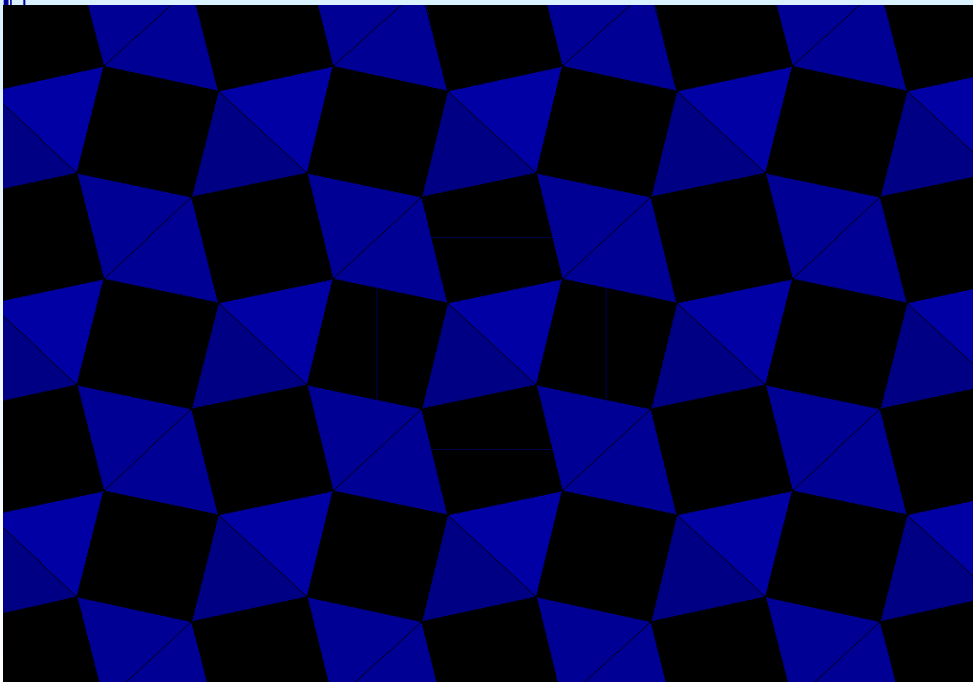
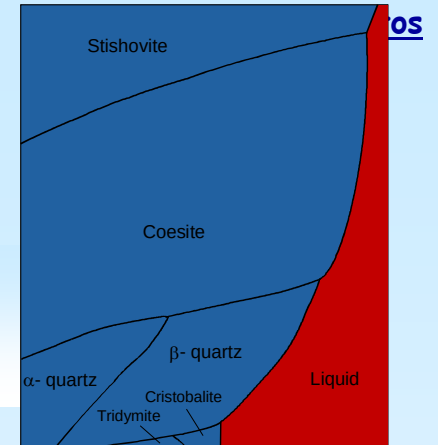
Cristobalita



001 Projection Cubic Structure

Tectosilicatos

Keatita



High pressure $\rightarrow$ Si^{VI}