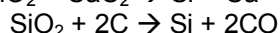


## Křemík

**Výskyt křemíku:** 27,2 %, křemen - SiO<sub>2</sub> a křemičitany

**Výroba křemíku:** SiO<sub>2</sub> + CaC<sub>2</sub> → Si + Ca + 2CO



v elektrické peci SiO<sub>2</sub> + C (+Fe) → (Si, Fe) + 2CO

ferrosilicium („technický křemík“)

**Výroba čistého křemíku:**

- výroba čistého křemíku SiCl<sub>4</sub> – čistí se destilací, redukce vodíkem v žáru
- termický nebo rozklad SiH<sub>4</sub>
- redukce SiCl<sub>4</sub> hořčíkem
- exotermní reakcí  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{Na} \rightarrow \text{Si} + 6\text{NaF}$

**Vlastnosti křemíku**

- elektronová konfigurace 3s<sup>2</sup>px<sup>1</sup>py<sup>1</sup> + volné d-orbitaly
- vazebné i chemické vlastnosti uhlíku a křemíku se proto podstatně liší
- tvorba kovalentních sloučenin
- energie vazby Si—Si i Si—H podstatně nižší než energie vazby C—C či C—H ⇒ křemíková analoga organických sloučenin jsou nestálá
- energie vazby Si—O je vyšší než u vazby C—O ⇒ sloučeniny s vazbami Si—O nebo Si—O—Si jsou pro křemík charakteristické
- křemíkový atom má neobsazené 3d orbitaly. Těmi je schopen vytvářet jak σ-vazby, tak π<sub>pd</sub> interakce ⇒ značné důsledky pro strukturu i reaktivitu řady křemíkových sloučenin.

**Výroba extrémně čistého křemíku elektrotechnické účely - polovodič**

- Extrémně čistý křemík (čistoty 99,99 %) se získává z velmi čistého křemíku tzv. zonální tavbou

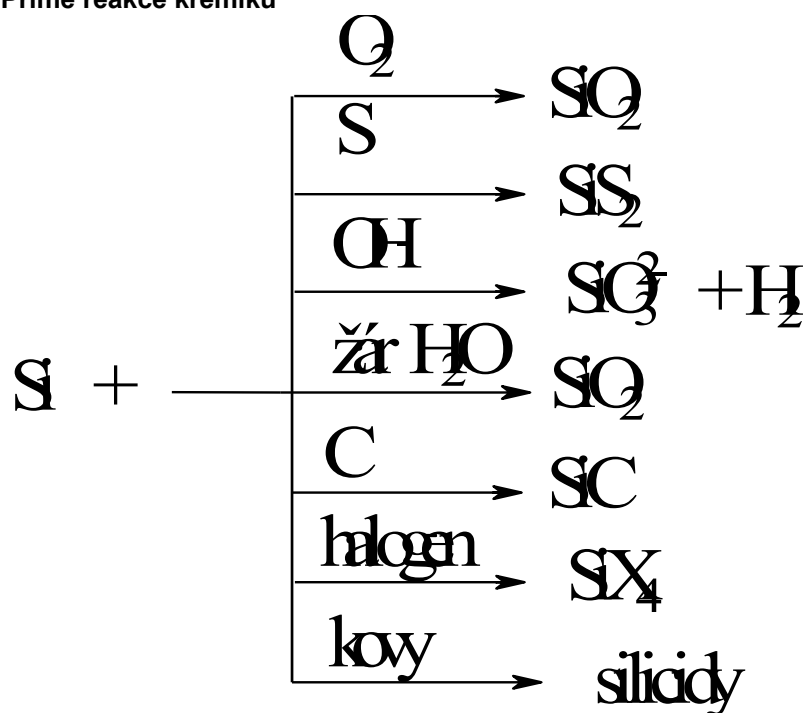
**Vazebné možnosti křemíku**

| Typ hybridizace                | Typ vazby                   | Příklad   |
|--------------------------------|-----------------------------|---|
| sp <sup>3</sup>                | 4σ                          | SiH <sub>4</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si                 |
|                                | 4σ + 2π <sub>d</sub> delok. | SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , SiF <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> |
| sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> | 6σ                          | SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>  |

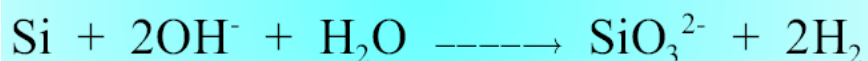
**Reaktivita křemíku**

- Čistý křemík je šedá krystalická látka krystalizující krychlově se strukturou typu diamantu (vzdálenost Si—Si je 235 pm).
- Je velmi tvrdý, ale křehký.
- Chemicky není příliš reaktivní, řada reakcí probíhá až za zvýšené teploty.

**Chemické chování křemíku**  
**Přímé reakce křemíku**



Je prakticky nerozpustný ve všech kyselinách, mimo kyseliny fluorovodíkové.  
 V loužích se rozpouští na křemičitany:

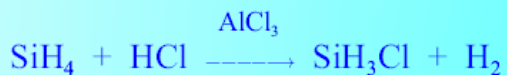
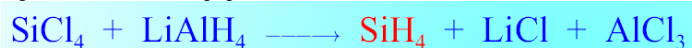


**Sloučeniny křemíku - silany**

Silany – binární sloučeniny křemíku s vodíkem  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (n = 1-8)

|                            | t. tání (°C) | t. varu (°C) | hustota $10^3 \text{ kg m}^{-3} / (^\circ\text{C})$ |
|----------------------------|--------------|--------------|---|
| $\text{SiH}_4$             | -185         | -112         | 0,68 / -186   |
| $\text{Si}_2\text{H}_6$    | -132         | -14          | 0,686 / -25   |
| $\text{Si}_3\text{H}_8$    | -117         | 53           | 0,725 / 0   |
| $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ | -90          | 108          | 0,82 / 0  |

**Výroba silanů a jejich chloroderivátů**

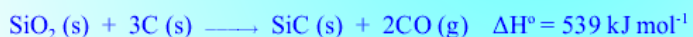


Na rozdíl od alkanů jsou vysoce reaktivní (malá energie vazby Si—Si a Si—H)  
 – jsou samozápalné a citlivé na vlhkost.

## Sloučeniny křemíku - silicidy

- Silicidy (připomínají karbidy jen částečně)  $M_6Si$  až  $MSi_6$
- Pouze některé mají stechiometrické složení, např.  $Mg_2Si$
- Většina silicidů má charakter intermetalických slitin.
- Bývají složité, často obsahují řetězce či prostorové sítě, kde vzdálenosti Si—Si jsou blízké délce vazby Si—Si ( $Mo_3Si$ ,  $U_3Si_2$ ,  $USi_2$ ,  $CaSi_2$ ,  $BaSi_3$ ).
- Chemicky bývají značně odolné.
- Příprava vychází buď z přímého slučování, nebo z redukce  $SiO_2$  nadbytkem kovu.

## Sloučeniny křemíku – karbid a nitrid Karbid křemíku SiC (“karborundum”) v elektrické peci

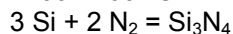


Velmi tvrdý materiál (má strukturu diamantu), brusné materiály

## Nitrid křemíku $Si_3N_4$

Nitrid křemíku má při použití na keramiku podobné vlastnosti jako karbid křemíku a může být použit v týchž oborech. Prášek  $Si_3N_4$  se vyrábí termicky reakcí elementárního křemíku s plynným dusíkem při

1200-1400 °C:



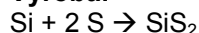
## Sloučeniny křemíku – sulfid

Má odlišnou strukturu, není ze stereochemického hlediska obdobou oxidu.

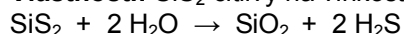
Na rozdíl od kyslíku je síra schopna více deformovat vazebné úhly (při zachování hybridizace křemíku  $sp^3$ )



## Výroba:



**Vlastnosti:**  $SiS_2$  citlivý na vlhkost, vodou se rozkládá:



## Sloučeniny křemíku - halogenidy

(formálně je lze považovat za halogenderiváty silanů)

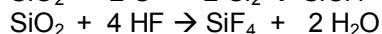
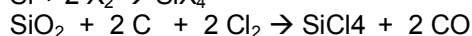
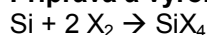


$Si_nX_{2n+2}$  (n je pro F = 14, Cl = 6, Br, I = 2)

|          |                                    |
|----------|------------------------------------|
| $SiF_4$  | bezb. plyn t. v. $-95^\circ C$     |
| $SiCl_4$ | bezb. kapalina t. v. $57^\circ C$  |
| $SiBr_4$ | bezb. kapalina t. v. $153^\circ C$ |
| $SiI_4$  | bezb. krystaly t. t. $120^\circ C$ |

## Sloučeniny křemíku - halogenidy

### Příprava a výroba

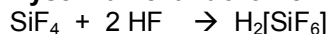


podstata leptání skla fluorovodíkem

## Reakce halogenidů křemíku

$\text{SiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$   
 hydrolyzu umožňuje přítomnost d- orbitalů  $\Rightarrow$   $\text{CCl}_4$  nehydrolyzuje

### Kyselina hexafluorokřemičitá

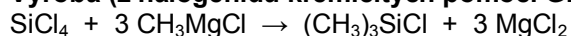


- je stálá do koncentrace asi 13 %, značně stálé jsou její soli.
- Je velmi silnou kyselinou.
- Anion  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  má oktaedrickou strukturu, kde atom křemíku má hybridizaci  $\text{sp}^3\text{d}^2$ .

### Alkylové a arylové sloučeniny křemíku

- Formálně tyto sloučeniny odvozujeme náhradou vodíků v silanech alkylem či arylem.
- Jsou mnohem stářejší než silany, nejsou samozápalné.
- Kovalentní sloučeniny, rozpustné v nepolárních rozpouštědlech

### Výroba (z halogenidů křemičitých pomocí Grignardových činidel)



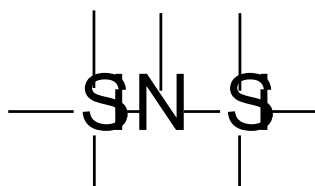
### Siloxany

| Výchozí alkylsilan        | Produkt hydrolyzy           | Produkt kondenzace                              |
|---------------------------|-----------------------------|---|
| $\text{RSiCl}_3$          | $\text{RSi(OH)}_3$          |   |
| $\text{R}_2\text{SiCl}_2$ | $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ |   |
| $\text{R}_3\text{SiCl}$   | $\text{R}_3\text{Si(OH)}$   | $\text{R}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiR}_3$ |

### Silazany

Tyto sloučeniny vznikají podobně jako siloxany.

K reakci s halogenidy křemičitými však byly použity sloučeniny obsahující amino- skupinu, tedy organické aminy, apod.



Obsahují vazebné seskupení:

### Alkylové a arylové sloučeniny křemíku - vlastnosti a použití Vlastnosti silikonů a silazanů

- Vhodnou kombinací mono-, di- a trihalogenalkylsilanů, dále volbou alkylu a solvolytických podmínek lze ovlivnit nejen molekulovou hmotnost, ale i fyzikální vlastnosti vznikajícího technického silikonu nebo silazanu.
- Silikony a silazany jsou (podle struktury) kapaliny, oleje, příp. pryskyřice, velmi tepelně odolné, vodou nesmáčivé (hydrofobní), elektricky i tepelně nevodivé.

#### **Použití silikonů a silazanů**

- silikonová mazadla, silikonové oleje
- izolátory
- pryže (silikonový kaučuk)
- hydrofobizující kapaliny pro sanaci staveb (Lukofob)
- hydrofobizující kapaliny pro konzervování předmětů kulturního dědictví

#### **Kyslíkaté sloučeniny křemíku – oxidy**

##### **Oxid křemnatý SiO**

- vzniká za vysokých teplot, není stálý a snadno se oxiduje (na vzduchu hoří) na oxid křemičitý.

##### **Oxidu křemičitý SiO<sub>2</sub>**

- Svými vlastnostmi diametrálně liší od CO<sub>2</sub>.
- Atom křemíku má hybridizaci sp<sup>3</sup>, je tedy ve středu tetraedru, jehož vrcholy tvoří můstkové kyslíkové atomy.
- Struktura SiO<sub>2</sub> je tedy makromolekulární (každý krystal představuje jedinou molekulu), přičemž tetraedry SiO<sub>4</sub> jsou vzájemně propojeny svými vrcholy.
- Dva sousední tetraedry mají společný vždy jen jeden kyslíkový atom.
- Uspořádání tetraedrů SiO<sub>4</sub> umožňuje existenci tří krystalových modifikací oxidu křemičitého: křemen, tridymit a cristobalit.
- Každá z těchto modifikací může existovat ve dvou formách, nízkoteplotní α a vysokoteplotní β, které zachovávají typ vzájemného spojování tetraedrů v prostoru, liší se malými rozdíly geometrickém umístění tetraedrů.

##### **Vlastnosti oxidu křemičitého**

- ❖ Všechny formy SiO<sub>2</sub> jsou chemicky neobyčejně odolné (viz energie vazby Si-O).
- ❖ Redukuje se uhlíkem či Mg, eventuálně Al, za vysokých teplot.
- ❖ SiO<sub>2</sub> reaguje pouze s HF a s alkalickými hydroxidy či uhličitany, štěpí se můstkové vazby Si—O—Si, vazby Si—O však zůstávají v produktech štěpení zachovány.
- ❖  $\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$

#### **Použití:**

Technický oxid křemičitý (písek) slouží k výrobě skla a ve stavebnictví.

Výroba křemenného skla

#### **Kyslíkaté sloučeniny křemíku – oxidy**

##### **Křemenné sklo**

- ❖ Roztavením a rychlým ochlazením dochází u křemene k zborcení krystalové struktury a náhodnému pospojování tetraedrů SiO<sub>4</sub> za vzniku křemenného skla.
- ❖ Na rozdíl od zákonité krystalové stavby křemene (nebo tridymitu či cristobalitu) vzniká sklovitá amorfní látka, mající některé pro praktické účely velmi výhodné vlastnosti (nízký koeficient roztažnosti, vysokou teplotu tání, propustnost pro UV oblast spektra).
- ❖ Dlouhodobým zahříváním (temperováním) skla blízko teploty tání dochází k tvorbě zárodečných krystalů, sklo se „rozesklívá“.

### Použití křemenného skla:

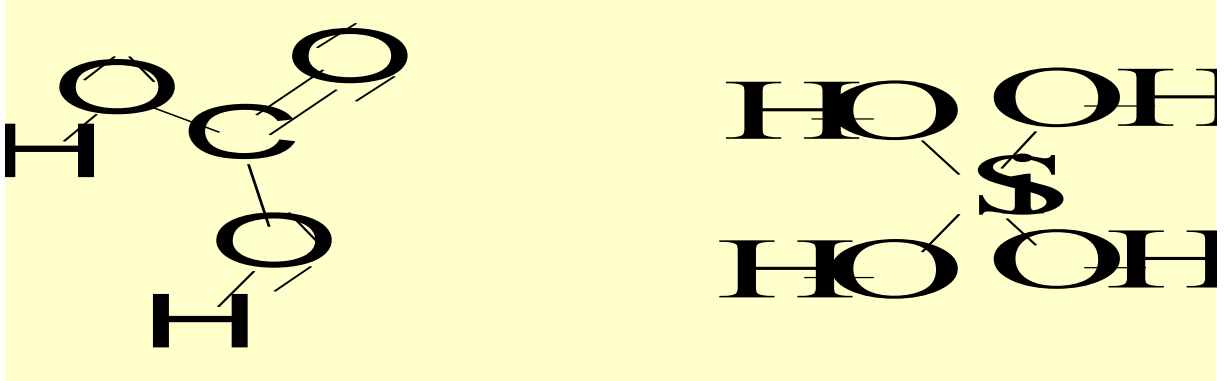
- výroba součástí křemenných aparatur,
- kyvety pro UV spektroskopii
- křemenné baňky pro zdroje UV světla, apod

V přírodě se nachází celá řada krystalických i amorfních, bezvodých i částečně hydratovaných minerálů  $\text{SiO}_2$ .

Některé slouží jako polodrahokamy v klenotnictví (záhněda, chalcedon, růženín, achát, ametyst, opál)

### Kyslíkaté sloučeniny křemíku – kyselina křemičitá

#### Kyselina křemičitá



#### kyselina metakřemičitá

Kyselinu ORTHOKřemičitou je možno ze křemičitanů uvolnit okyselením.

#### kyselina orthokřemičitá

Není stálá, v kyselém prostředí dochází snadno ke kondenzačním reakcím, nekontrolované tvorbě vazeb

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  a vzniku amorfních gelů polymerních kyselin křemičitých.... silikagel

### Kyslíkaté sloučeniny křemíku – silikagel

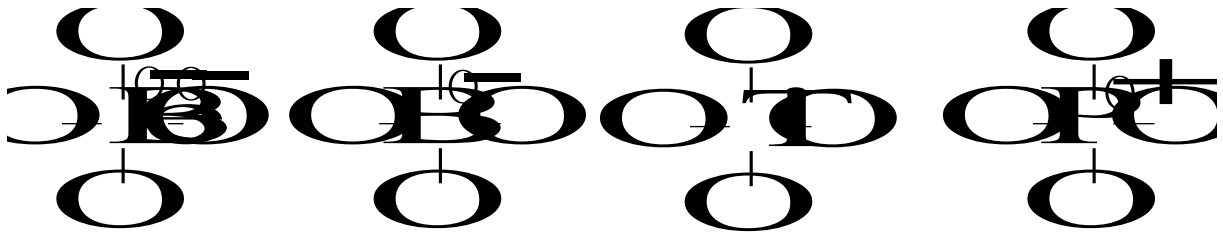
- Rosolovité gely kyseliny křemičité obsahují velké množství vody, kterou je možno zahřátím vypudit.
- Tímto způsobem je možno připravit téměř bezvodý amorfní silikagel  $\text{SiO}_2$ , obsahuje koncové OH skupiny  $\Rightarrow$  aktivita silikagelu
- Vyrovně neuspořádaná struktura náhodně pospojovaných tetraedrů  $\text{SiO}_4$  má velký povrch, a proto vykazuje bohaté možnosti absorpce vody, různých plynů atd.
- Tento jev se prakticky využívá, protože termické uvolňování adsorbované vody či plynů je vratné.

### Praktické užití silikagelu:

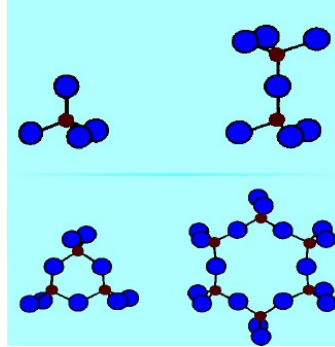
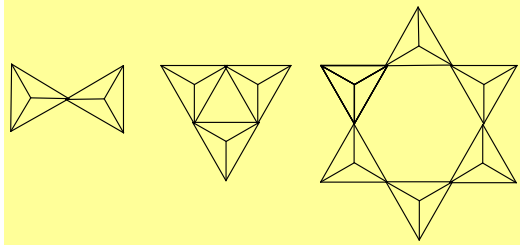
- adsorpční materiál pro různé chromatografické kolony
- Silufol pro tenkovrstevnou chromatografii
- sušidlo pro exsikátory (na povrch je zpravidla adsorbována kobaltnatá sůl, která jako bezvodá je modrá a hydratovaná jako růžová)

### Křemičitany ostatních kovů: (jsou nerozpustné)

- Vyznačují se velmi rozmanitou strukturou, která je dána možnostmi uspořádání základních stavebních jednotek – tetraedrů  $\text{SiO}_4$
- Se sousedními tetraedry se může  $\text{SiO}_4$  vázat přes 1, 2, 3, příp. 4 můstky, čímž vzniká řetězová (1, 2 můstky), plošná (3 můstky) nebo prostorová (4 můstky) struktura.
- Dva sousední tetraedry se mohou vázat maximálně jedním kyslíkovým můstkem.
- Část atomů křemíku v křemičitanové struktuře může být zastoupena některými dvojmocnými (Be, Mg), trojmocnými (B, Al), čtyřmocnými (Ti) ale i pětmocnými (P) prvky

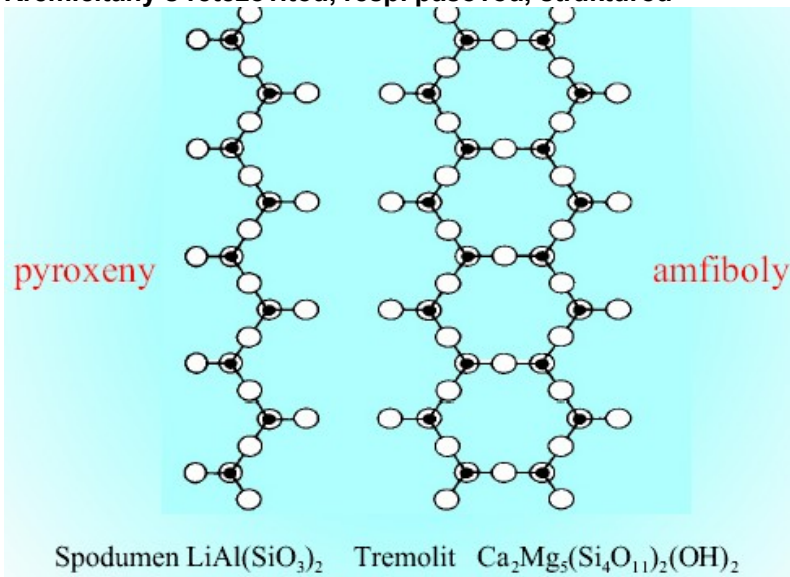


### Křemičitany s ostrůvkovitou strukturou



- olivín  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ,
- granáty  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Me}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ , kde  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Mg, Fe}$  a  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe}$
- hemimorfit  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- benitoit  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
- wollastonit  $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
- beryl  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

### Křemičitany s řetězovou, resp. pásovou, strukturou



### Křemičitany s plošnou strukturou

