

Křemík

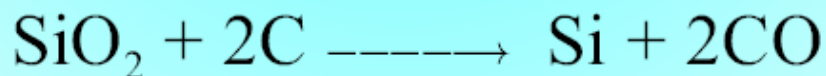
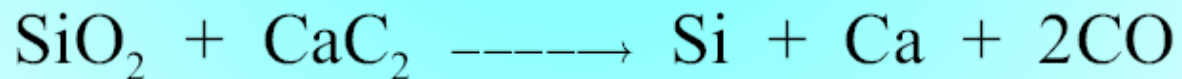
Výskyt

křemíku:

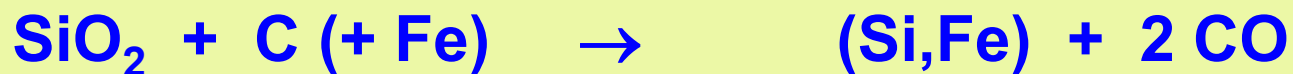
27,2 %, křemen SiO_2 a křemičitany

Výroba

křemíku:



v elektrické peci



ferrosilicium (“technický křemík”)

Výroba

čistého

křemíku:

- výroba čistého SiCl_4 – čistí se destilací, redukce vodíkem v žáru
- termický nebo rozklad SiH_4
- redukce SiCl_4 hořčíkem

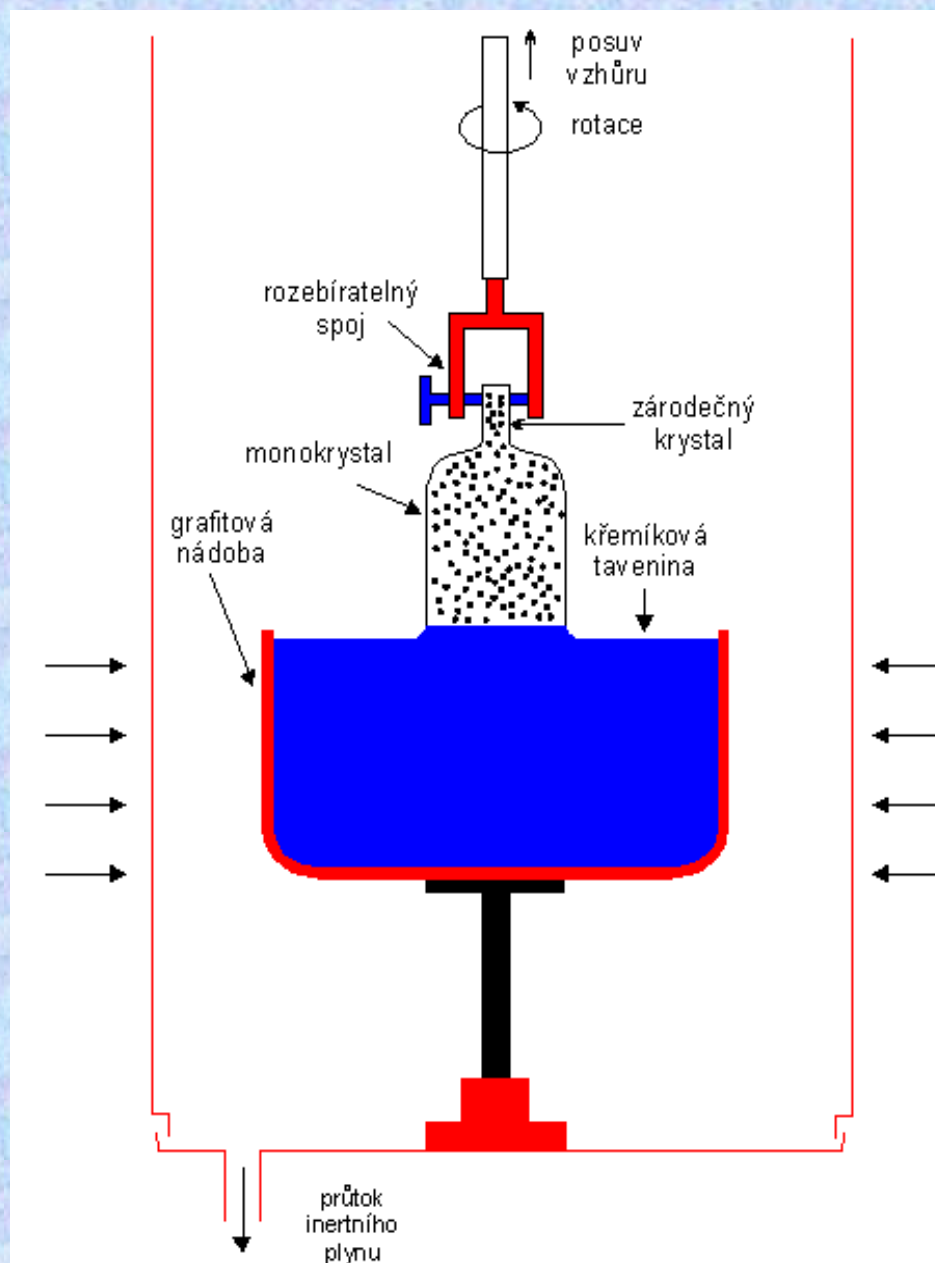


Vlastnosti křemíku

- ❖ elektronová konfigurace $3s^2p_x^1p_y^1$ + 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 \Rightarrow křemíková analoga organických sloučenin jsou nestálá
- ❖ energie vazby Si—O je vyšší než u vazby C—O \Rightarrow sloučeniny s vazbami Si—O nebo Si—O—Si jsou pro křemík charakteristické
- ❖ křemík nevytváří π_p vazby, chybí tedy všechna analoga olefinů, acetylenů, tuhy, aromatických aj. sloučenin
- ❖ křemíkový atom má neobsazené 3d orbitaly. Těmi je schopen vytvářet jak σ -vazby, tak π_{pd} interakce \Rightarrow 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 tavnou



Muzejní exponát:

Monokrystal křemíku
v Scotch National
Museum v Edinburghu



Vazebné možnosti křemíku

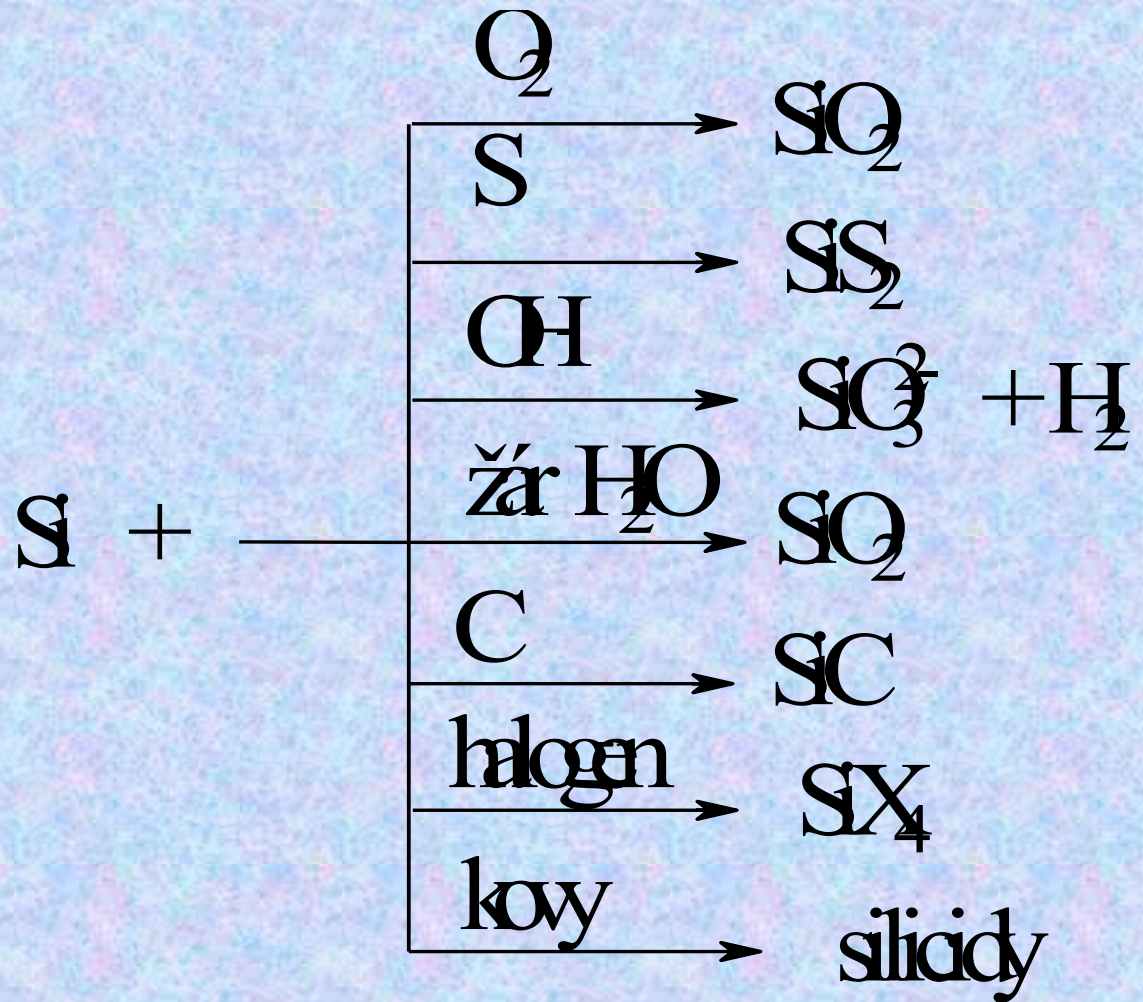
| Typ hybridizace | Typ vazby | Příklad |
|-----------------|---------------------------|--|
| sp^3 | 4σ | SiH_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ |
| | $4\sigma + 2\pi_d$ delok. | SiO_4^{4-} , SiF_4 , SiCl_4 |
| sp^3d^2 | 6σ | SiF_6^{2-} |

Reaktivita křemíku

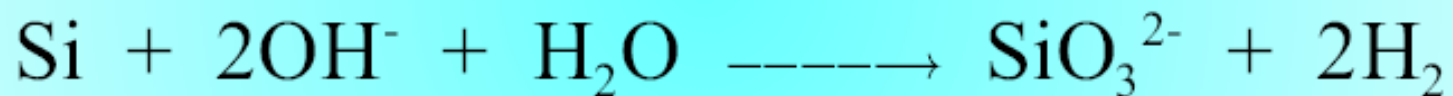
- ❖ Čistý křemík je šedá krystalická látka krystalizující krychlově se strukturou typu diamantu (vzdálenost Si—Si je 235 pm).
- ❖ Je velmi tvrdý, ale křehký.
- ❖ Chemicky není příliš reaktivní, řada reakcí probíhá až za zvýšené teploty.

Chemické chování křemíku

Přímé reakce křemíku

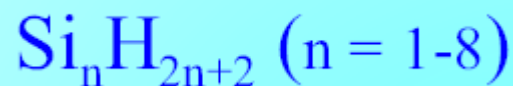


Je prakticky nerozpustný ve všech **kyselinách**, mimo kyseliny fluorovodíkové. V **loužích** se rozpouští na křemičitany:



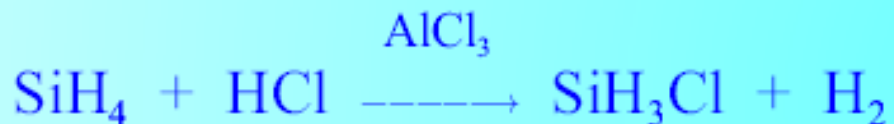
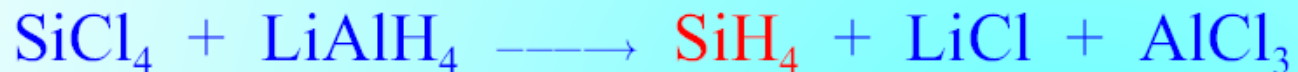
Sloučeniny křemíku - silany

Silany – binární sloučeniny křemíku s vodíkem



| | t. tání (°C) | t.varu (°C) | hustota $10^3 \text{ kg m}^{-3} / (^\circ\text{C})$ |
|----------------------------|--------------|-------------|---|
| SiH_4 | -185 | -112 | 0,68 / -186 |
| Si_2H_6 | -132 | -14 | 0,686 / -25 |
| Si_3H_8 | -117 | 53 | 0,725 / 0 |
| Si_4H_{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

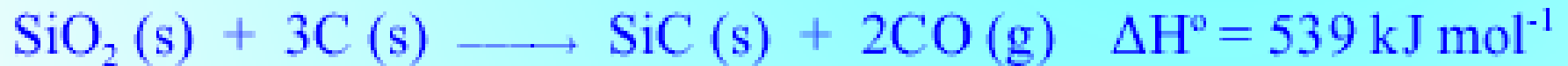
Silicidy (připomínají karbidy jen částečně)



- ❖ 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”)

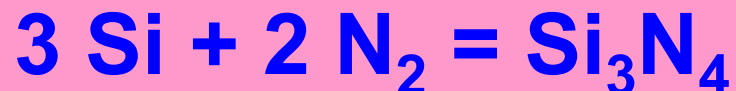


v elektrické peci

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 plyným dusíkem při 1200-1400°C:

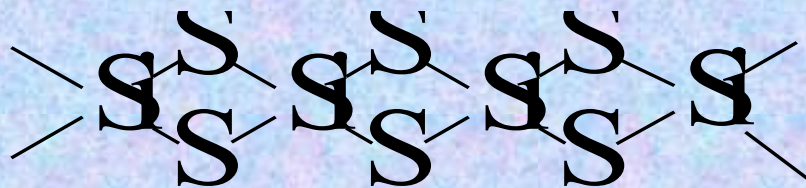


Sloučeniny křemíku – sulfid

Sulfid křemičitý

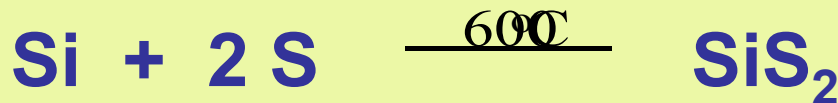
Má odlišnou strukturu, není ze stereochemického hlediska obdobou oxidu.

Na rozdíl od kyslíku je síra schopna více deformovat vazebné úhly (při zachování hybridizace křemíku sp_3)



řetězce SiS_4 tetraedrů,
majících společnou hranu

Výroba:



Vlastnosti: SiS_2 citlivý na vlhkost, vodou se rozkládá:

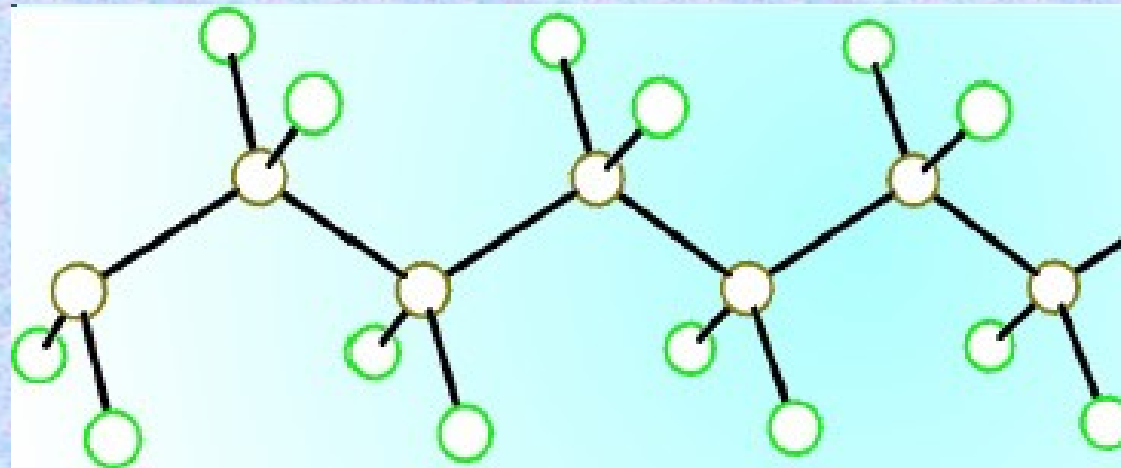
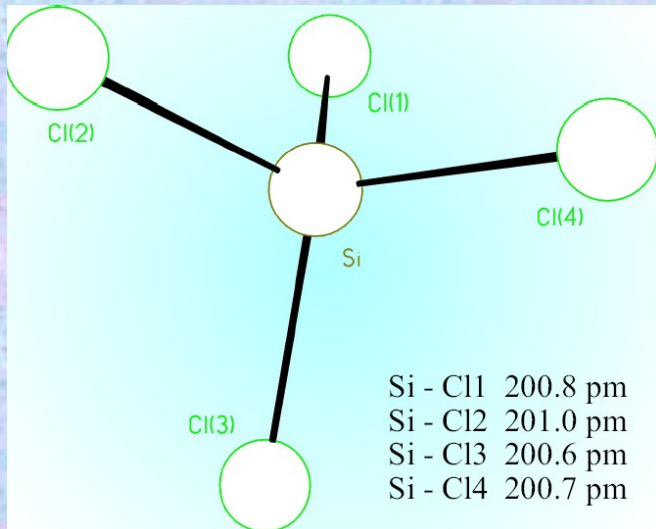


Sloučeniny křemíku - halogenidy

(formálně lze považovat za halogenderiváty silanů)

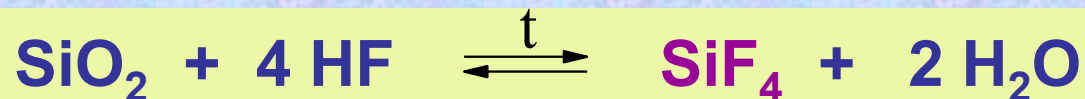
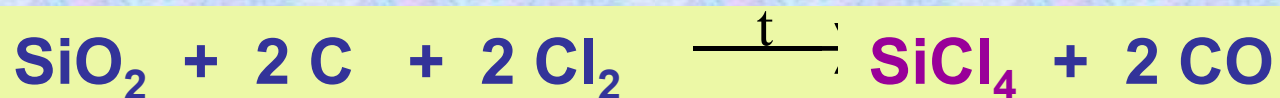
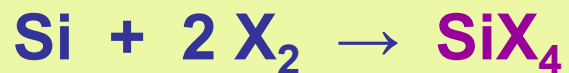


| | |
|-----------------|--|
| SiF_4 | bezb. plyn t. v. $-95\text{ }^\circ\text{C}$ |
| SiCl_4 | bezb. kapalina t. v. $57\text{ }^\circ\text{C}$ |
| SiBr_4 | bezb. kapalina t. v. $153\text{ }^\circ\text{C}$ |
| SiI_4 | bezb. krystaly t. t. $120\text{ }^\circ\text{C}$ |



Sloučeniny křemíku - halogenidy

Příprava a výroba



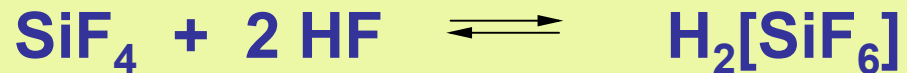
podstata leptání skla fluorovodíkem

Reakce halogenidů křemíku

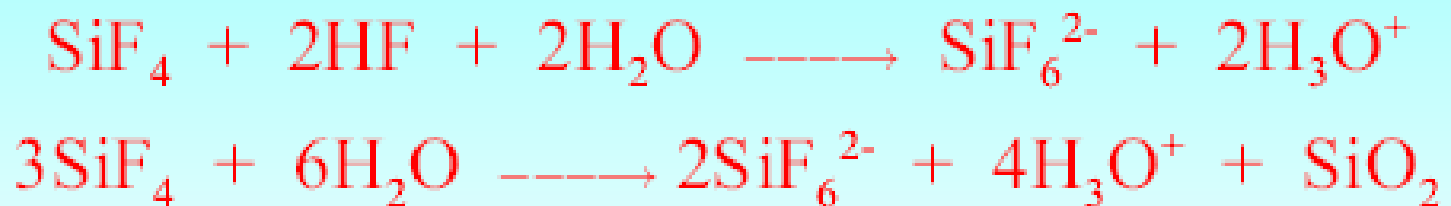


hydrolýzu umožňuje přítomnost **d- orbitalů**
⇒ CCl_4 nehydrolyzuje

Kyselina hexafluorokřemičitá



❖ 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 sp^3d^2 .

Alkylové a arylové sloučeniny křemíku

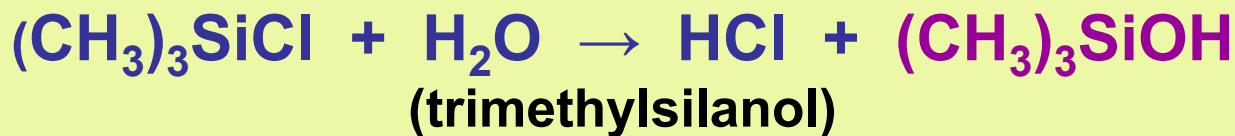
Alkyl- a arylsilany

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

Výroba (z halogenidů křemičitých pomocí Grignardových činidel)



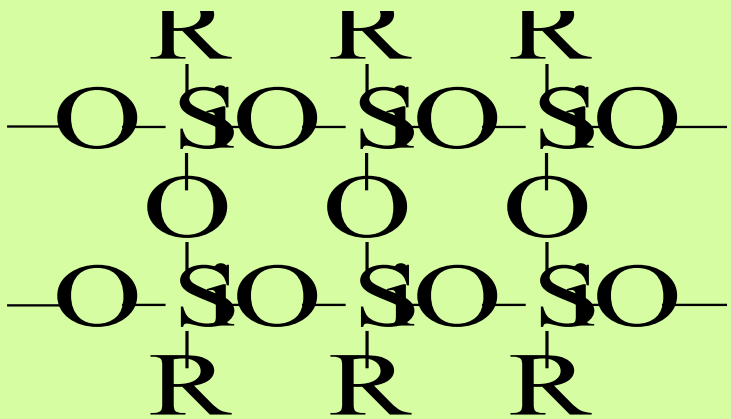
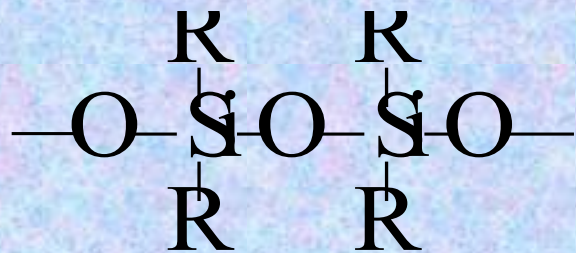
Hydrolyza vede k silanolům, které mají tendenci kondenzovat na siloxany



hexamethyldisiloxan (HMDSO)

Alkylové a arylové sloučeniny křemíku - siloxany

Siloxany (silikony)

| Výchozí alkylsilan | Produkt hydrolyzy | Produkt kondenzace |
|---------------------------|-----------------------------|--|
| RSiCl_3 | RSi(OH)_3 |  |
| R_2SiCl_2 | $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ |  |
| R_3SiCl | $\text{R}_3\text{Si(OH)}$ | $\text{R}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiR}_3$ |

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 alkyly 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

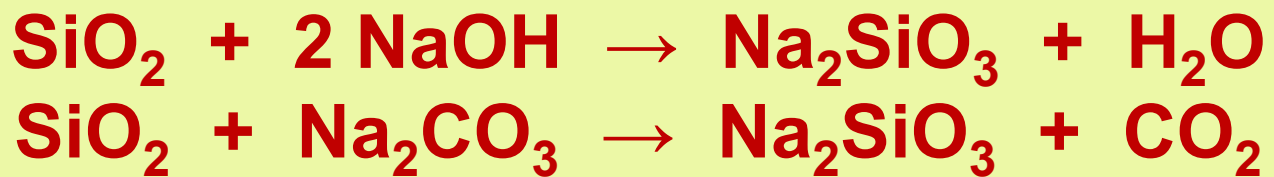
vzniká za vysokých teplot, není stálý a snadno se oxiduje (na vzduchu hoří) na oxid křemičitý.

Oxid křemičitý SiO_2

- ❖ Svými vlastnostmi diametrálně liší od CO_2 .
- ❖ Atom křemíku má hybridizaci sp^3 , je tedy ve středu tetraedru, jehož vrcholy tvoří můstkové kyslíkové atomy.
- ❖ Struktura SiO_2 je tedy makromolekulární (každý krystal představuje jedinou molekulu), přičemž tetraedry SiO_4 jsou vzájemně propojeny svými vrcholy.
- ❖ Dva sousední tetraedry mají společný vždy jen jeden kyslíkový atom.
- ❖ Uspořádání tetraedrů SiO_4 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 v geometrickém umístění tetraedrů.

Vlastnosti oxidu křemičitého

- ❖ Všechny formy SiO_2 jsou chemicky neobyčejně odolné (viz energie vazby Si-O).
- ❖ Redukuje se uhlíkem či Mg, eventuálně Al, za vysokých teplot.
- ❖ SiO_2 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.



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

➤ Výroba křemenného skla

Křemenné sklo

- ❖ Roztavením a rychlým ochlazením dochází u křemene k zborcení krystalové struktury a náhodnému pospojování tetraedrů SiO_4 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 SiO_2 .

Některé slouží jako polodrahokamy v klenotnictví

Záhněda



Chalcedon



růženín



Achát



Ametyst



Opál



Křišťál

Chemické složení:

SiO_2



OPÁL

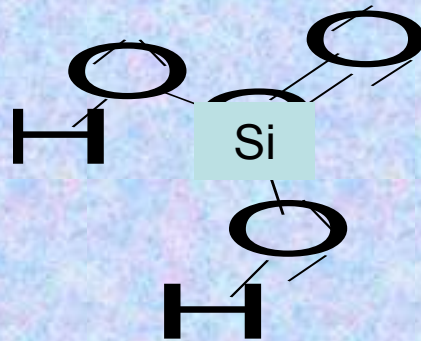
Chemické složení:

$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

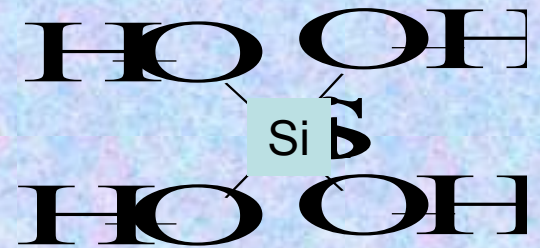


Kyslíkaté sloučeniny křemíku – kyselina křemičitá

**Kyselina
křemičitá**



kyselina metakřemičitá

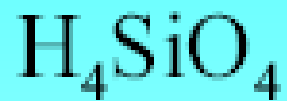


kyselina orthokřemičitá

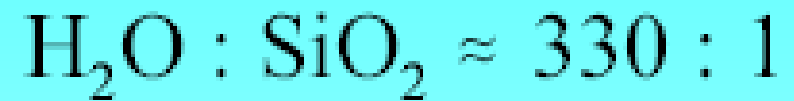
velmi slabá kyselina $pK \approx 12$

Kyselinu ORTHOkřemičitou je možno ze křemičitanů uvolnit okyselením.

Není stálá, v kyselém prostředí dochází snadno ke kondenzačním reakcím, nekontrolované tvorbě vazeb Si—O—Si a vzniku amorfních gelů polymerních kyselin křemičitých.



sol/gel



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – silikagel

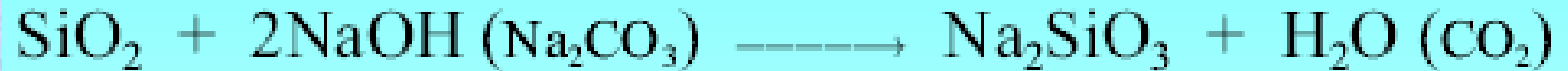
- ❖ Rosolovité gely kyseliny křemičité obsahují velké množství vody, kterou je možno zahřátím vypudit.
- ❖ Tímto způsobem je možno připravit téměř bezvodý amorfní **silikagel** SiO_2 , obsahuje koncové OH skupiny \Rightarrow aktivita silikagelu
- ❖ Vysoce neuspořádaná struktura náhodně pospojovaných tetraedrů 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**)

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – alkalické křemičitany

Alkalické křemičitany - jsou ve vodě rozpustné



“vodní sklo”



“nerozpustné” sklo

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

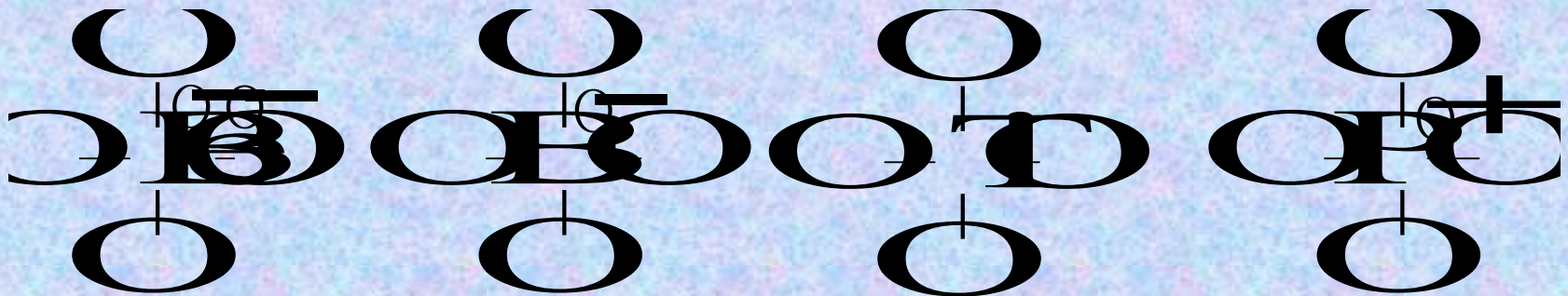
Křemičitany ostatních kovů: (jsou nerozpustné)

❖ Vyznačují se velmi rozmanitou strukturou, která je dána možnostmi uspořádání základních stavebních jednotek – **tetraedrů SiO_4**

❖ Se sousedními tetraedry se může SiO_4 vázat přes 1, 2, 3, příp. 4 můstky, čímž vzniká řetězová (1, 2 můstky), plošná (3 můstky) nebo prostorová (4 můstky) struktura.

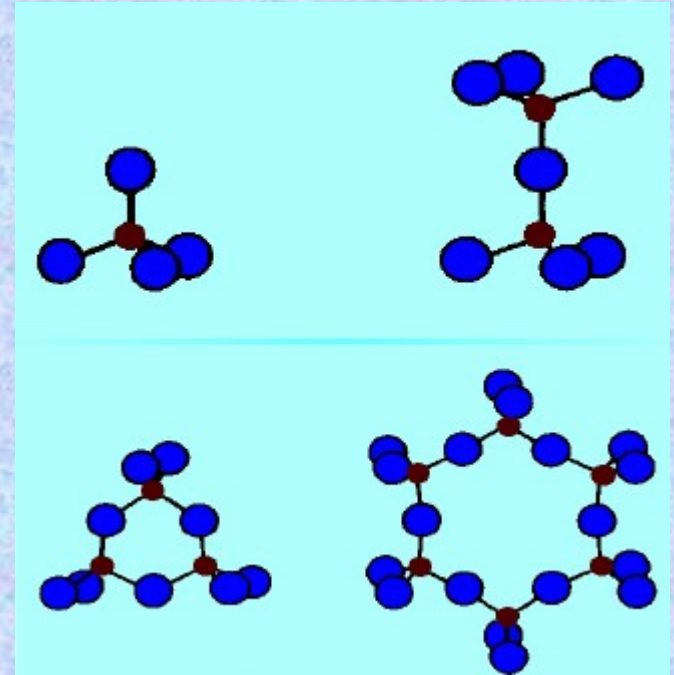
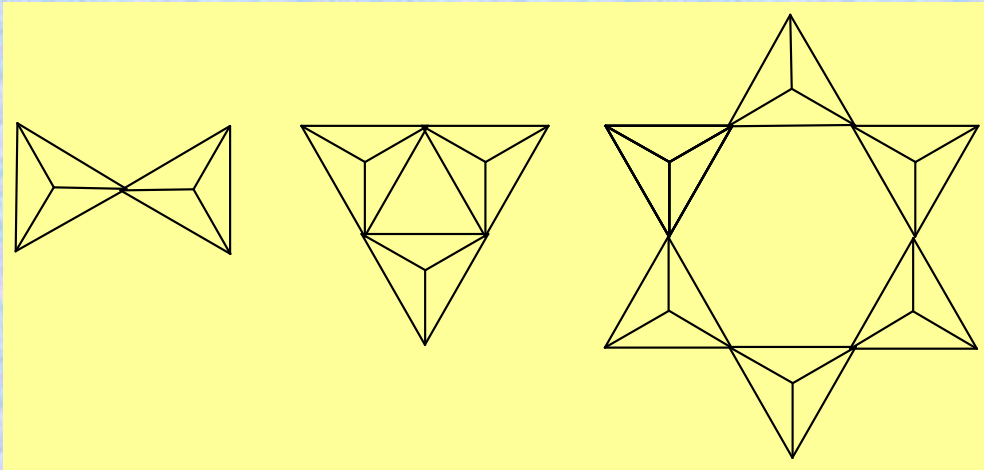
❖ Dva sousední tetraedry se mohou vázat maximálně jedním kyslíkovým můstkem.

❖ Část atomů křemíku v křemičitanové struktuře může být zastoupena některými dvojmocnými (Be, Mg), trojmocnými (B, Al), čtyřmocnými (Ti) ale i pětimocnými (P) prvky



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

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

OLIVÍN

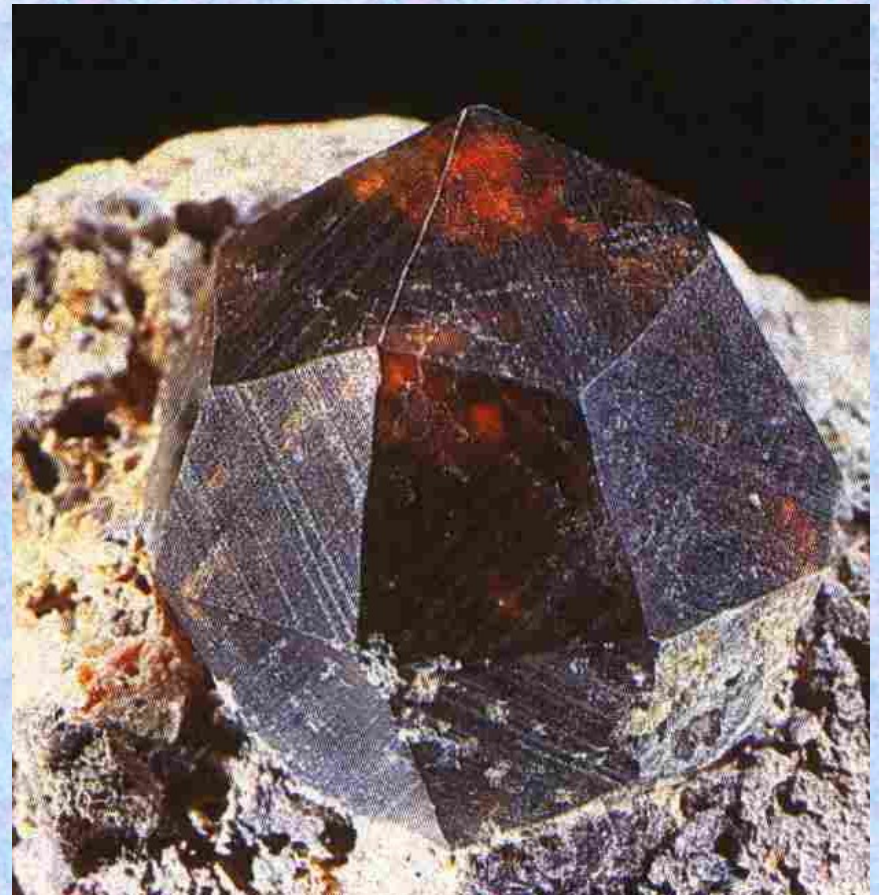
Chemické složení:



GRANÁT

Chemické složení: $\text{A}^2_3 + \text{B}^3_2 + [\text{SiO}_4]_3$
(obecný vzorec)

Tvrdost:





TOPAZ

Chemické složení: $\text{Al}_2[\text{F}_2/\text{SiO}_4]$



ZIRKON

Chemické složení: $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

Výroba

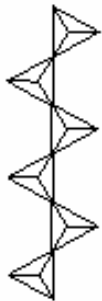
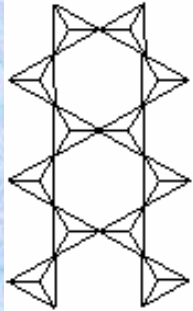
BERYL

Chemické složení: $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

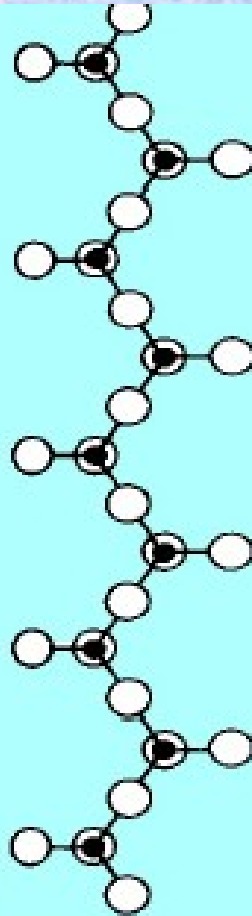
Výroba

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

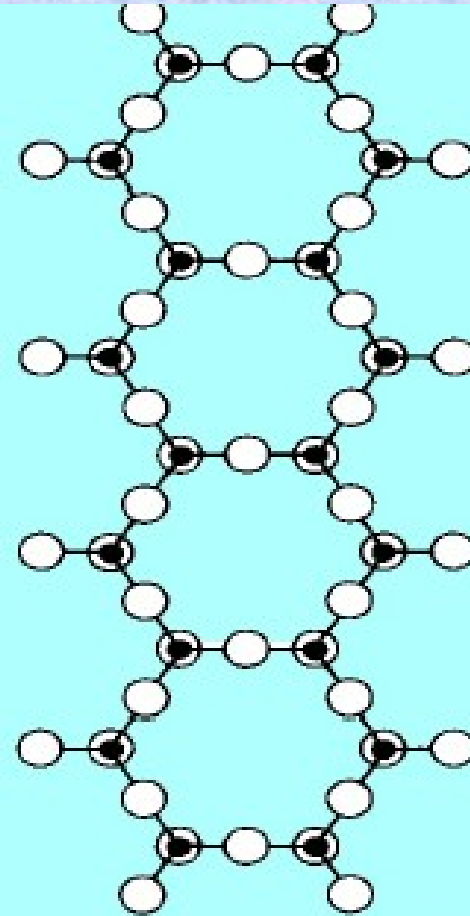
Křemičitany s řetězovitou, resp. pásovou, strukturou



pyroxeny



Spodumen $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$



amfiboly

Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

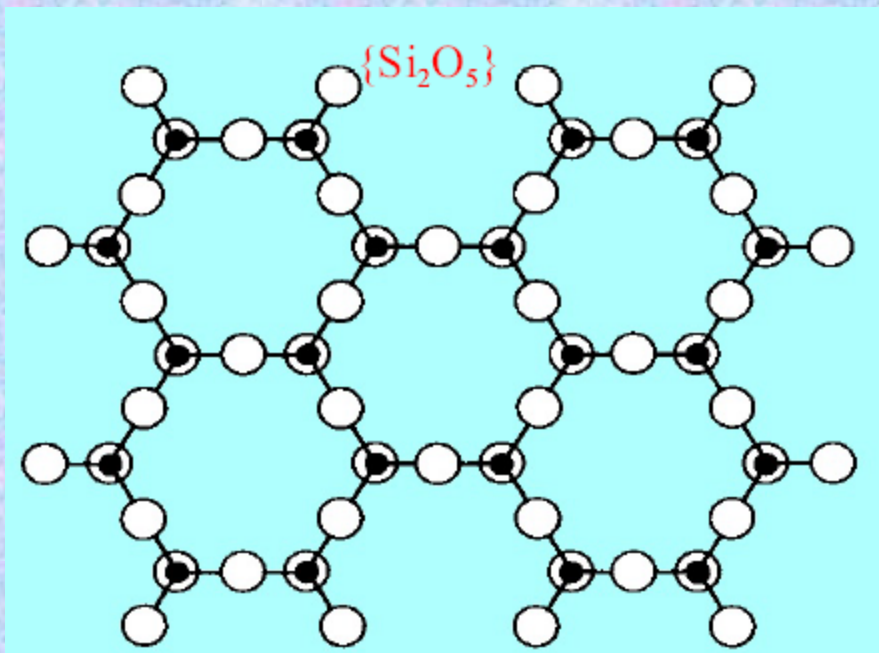
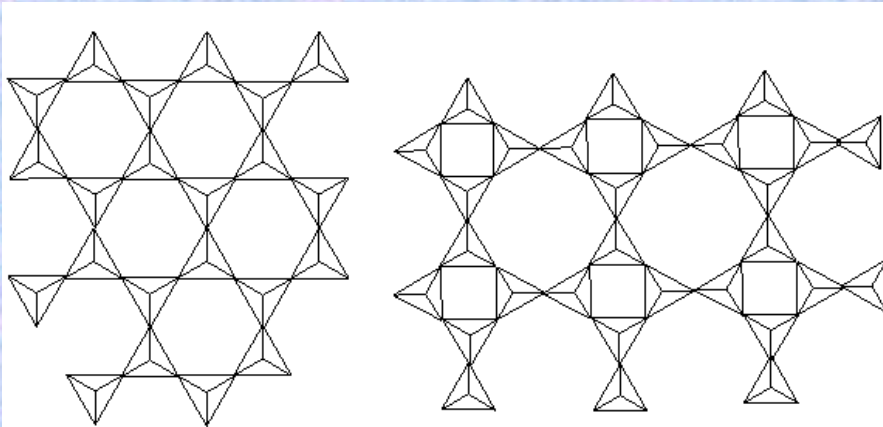
AMFIBOL



Chemické složení: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{OH}/(\text{AlSi}_3)\text{O}_{11}]_2$

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

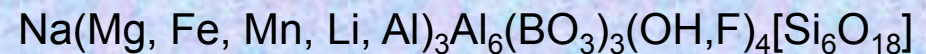
Křemičitany s plošnou strukturou



TURMALÍN

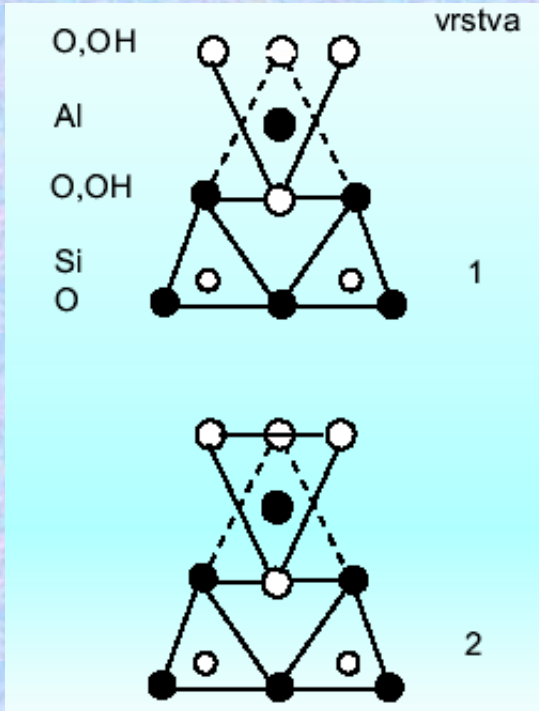


Chemické složení:

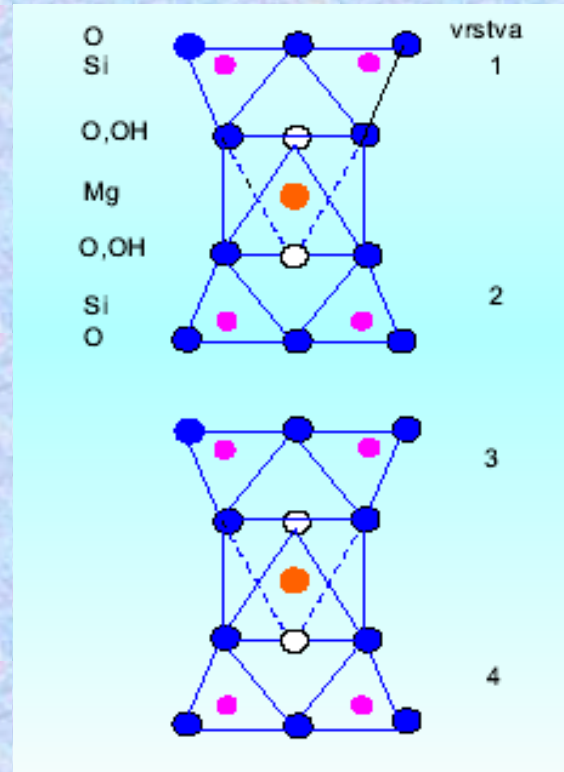


Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

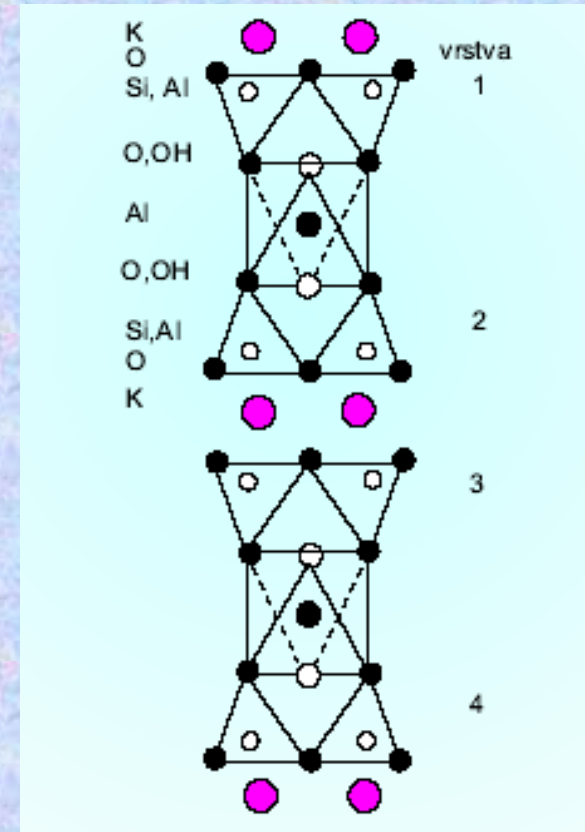
Křemičitany s plošnou strukturou - příklady



kaolinit
 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$



mastek
 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$



muskovit
 $\text{KAl}(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$
“světlá slída”

MUSKOVIT (SVĚTLÁ SLÍDA)

Chemické složení: $\text{KAl}_2 [(\text{OH}, \text{F})_2 / \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$



BIOTIT (TMAVÁ SLÍDA)

Chemické složení:

$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3 [(\text{OH})_2 / (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$



MASTEK(TALEK)

Chemické zloženie: $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{O}_{10}]$



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

Hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou

prostorová struktura

(Si, Al) : O = 1 : 2

max. 50 %

Živce

ortoklas KAlSi_3O_8

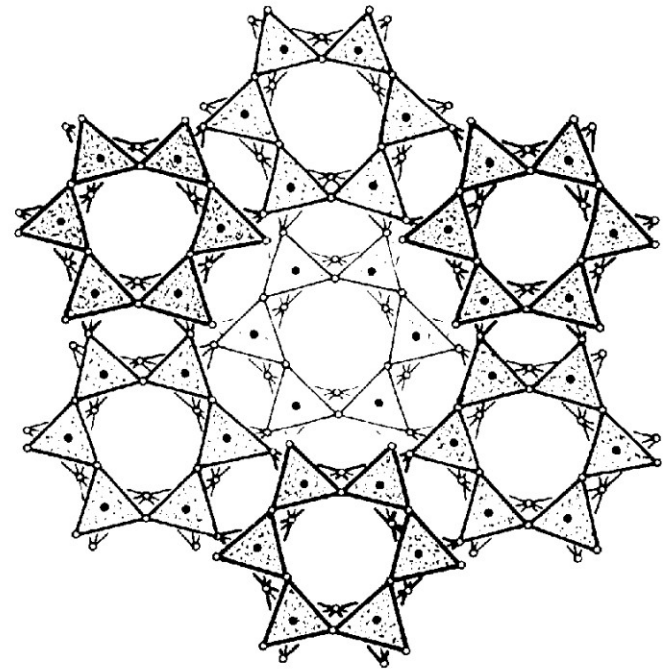
anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Zeolity

analcin $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ultramaríny

lazurit $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$



ORTHOKLAS

Chemické složení:
 $K[AlSi_3O_8]$



PLAGIOKLAS

Chemické složení: tvoří směsnou řadu
sodno-vápenatých živců



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

Zeolity - vlastnosti

Zeolity se od živců liší tím, že obsahují vodu, kterou je možno - podobně jako u silikagelu - reverzibilně odstranit.

Krystalová síť je tvořena jednotkami (např. kulovité útvary složené z 24 tetraedrů SiO_4), které obsahují dutiny určitých rozměrů, do nichž se mohou van der Waalsovými silami vázat molekuly vody nebo jiné látky.

Stejně mohou reverzibilně vyměňovat kationty kovů (iontoměniče).

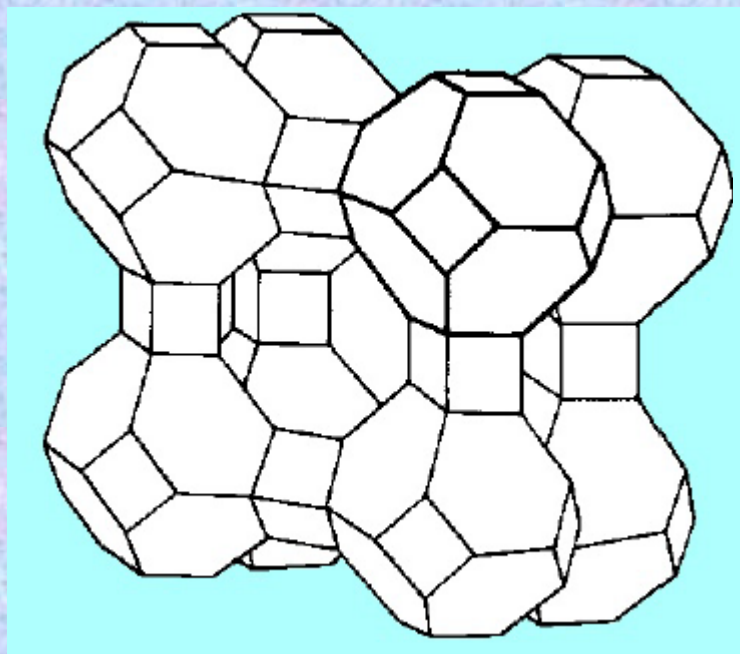
Syntetické zeolitové materiály – molekulová síta

Synteticky lze připravit **molekulová síta** o určité velikosti dutin (od 400 do 1200 pm)

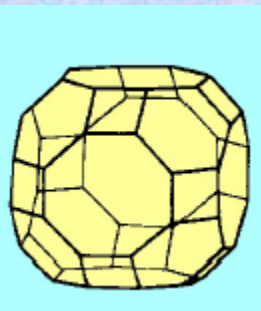
Molekulová síta slouží k selektivní adsorpci při dělení směsí kapalin, plynů, k sušení plynu, kapalin, apod.

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

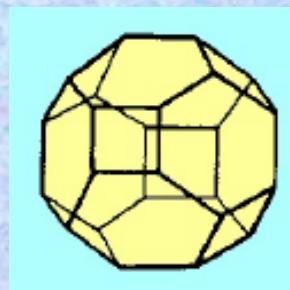
Zeolity



Zeolit A



Sodalit



CF

