

# Křemík

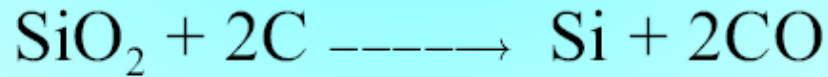
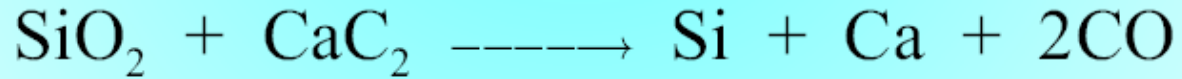
## Výskyt

křemíku:

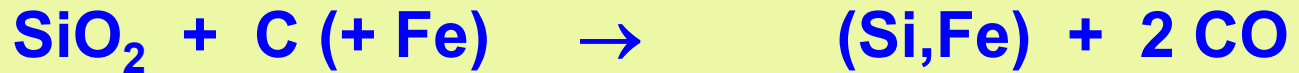
27,2 %, křemen -  $\text{SiO}_2$  a křemičitany

## Výroba

křemíku:



v elektrické peci



ferrosilicium (“technický křemík”)

# 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  $\pi_p$  vazby, chybí tedy všechna analoga olefinů, acetylenů, tuhy, aromatických aj. sloučenin
- ❖ křemíkový atom má neobsazené 3d orbitaly. Těmi je schopen vytvářet jak  $\sigma$ -vazby, tak  $\pi_{pd}$  interakce  $\Rightarrow$  značné důsledky pro strukturu i reaktivitu řady křemíkových sloučenin.

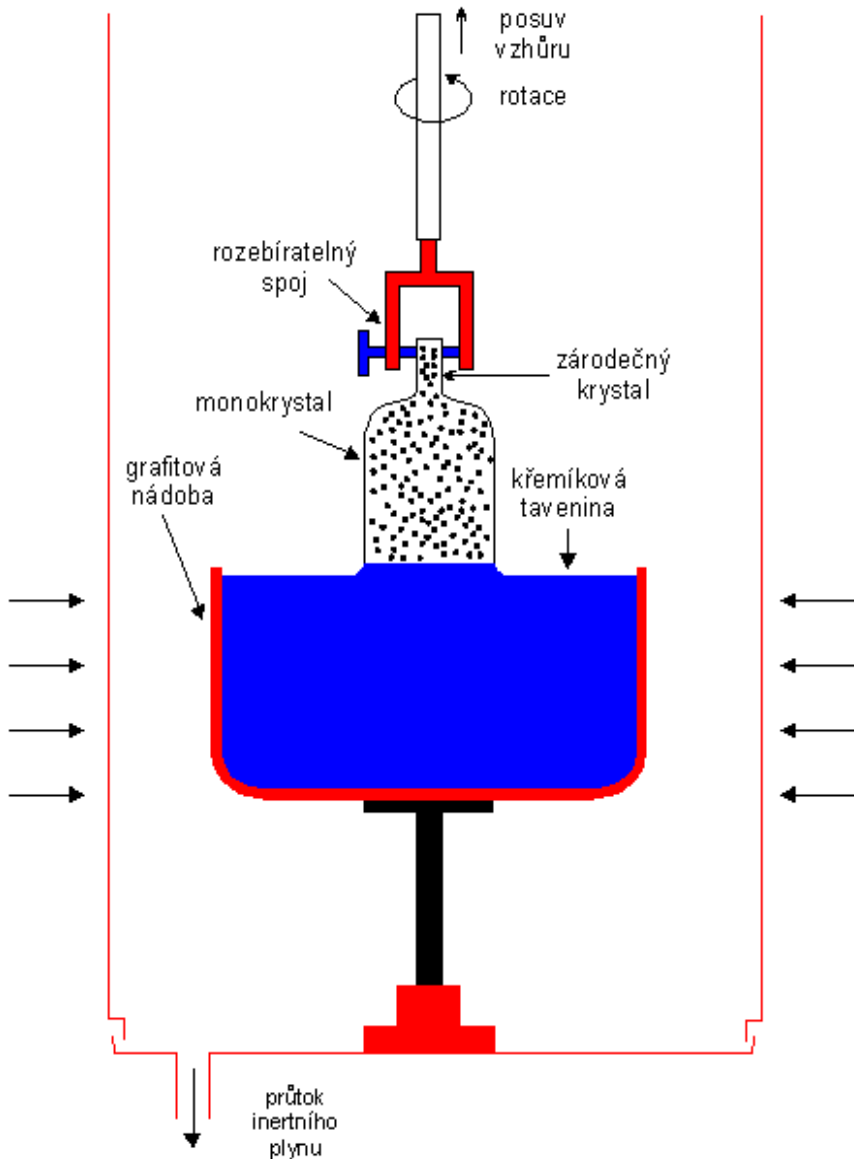
## Pro připomenutí:

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Cl</b>
<b>C</b>	347	322	297	222	414	351	485	330
<b>Si</b>	322	176			293	465	540	360
<b>Ge</b>	297		159		310	360		356
<b>Sn</b>	222			142	259			343

## Výroba čistého křemíku:

- výroba čistého  $\text{SiCl}_4$  – čistí se destilací, redukce vodíkem v žáru
- termický rozklad  $\text{SiH}_4$
- redukce  $\text{SiCl}_4$  hořčíkem
- exotermní reakcí  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4 \text{Na} \rightarrow \text{Si} + 6 \text{NaF}$

# Výroba extrémně čistého křemíku pro elektrotechnické účely - polovodič



**1. Chemická výroba čistého křemíku**

**2. Extrémně čistý křemík (čistoty 99,99 %) se získává z velmi čistého křemíku některé těkavé nebo snadno rozložitelné sloučeniny (viz bod 1)**

**zonální tavbou**

# Muzejní exponát:

## Monokrystal křemíku v Scotch National Museum v Edinburghu



## Vazebné možnosti křemíku

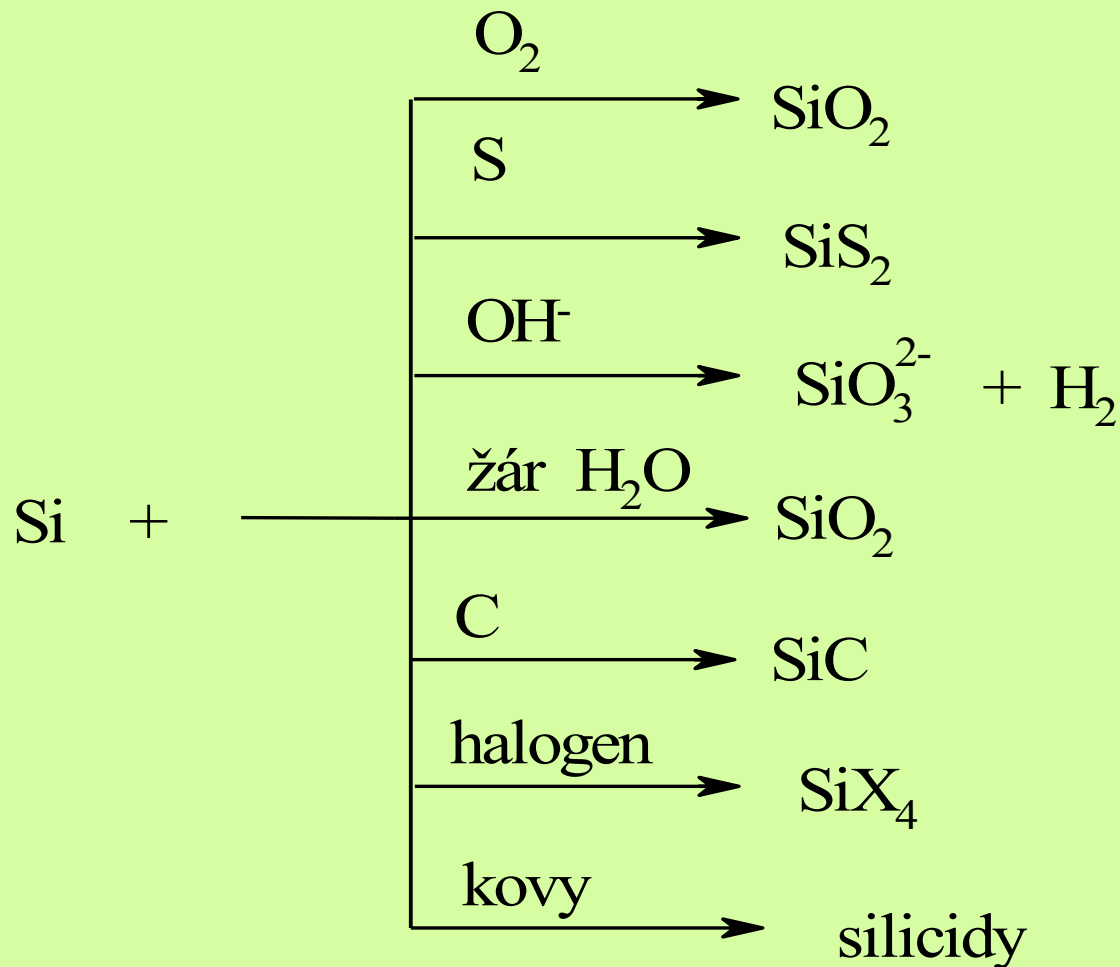
Typ hybridizace	Typ vazby	Příklad
$sp^3$	$4\sigma$	$\text{SiH}_4$ , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
	$4\sigma + 2\pi_d$ delok.	$\text{SiO}_4^{4-}$ , $\text{SiF}_4$ , $\text{SiCl}_4$
$sp^3d^2$	$6\sigma$	$\text{SiF}_6^{2-}$

## Reaktivita křemíku

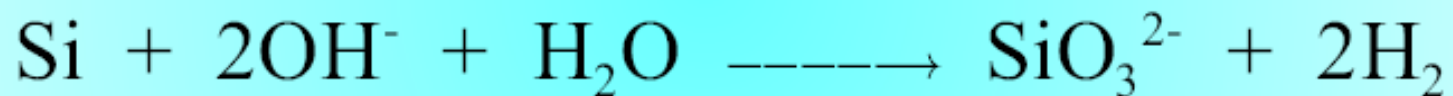
- ❖ **Čistý křemík** je šedá krystalická látka krystalizující krychlově se strukturou typu diamantu (vzdálenost Si—Si je 235 pm).
- ❖ Je velmi tvrdý, ale křehký.
- ❖ Chemicky není příliš reaktivní, řada reakcí probíhá až za zvýšené teploty.

# Chemické chování křemíku

## Přímé reakce křemíku

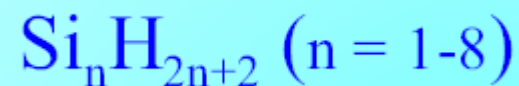


Je prakticky nerozpustný ve všech **kyselinách**, mimo kyseliny fluorovodíkové. V **loužích** se rozpouští na křemičitany:



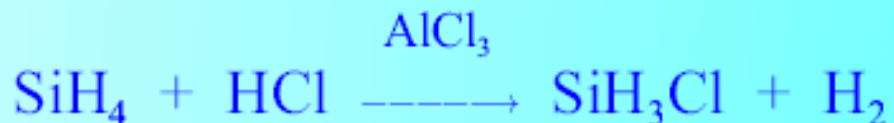
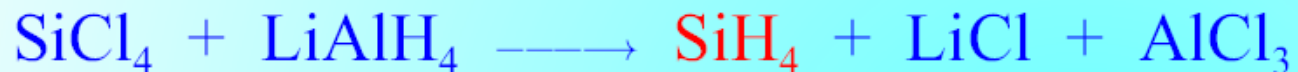
# Sloučeniny křemíku - silany

**Silany** – binární sloučeniny křemíku s vodíkem



	t. tání (°C)	t.varu (°C)	hustota $10^3 \text{ kg m}^{-3} / (^\circ\text{C})$
$\text{SiH}_4$	-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

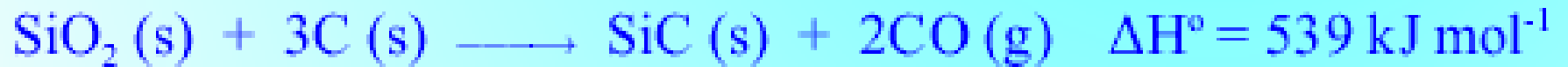
**Silicidy** (připomínají karbidy jen částečně)



- ❖ 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 křemíku **SiC** (“karborundum”)



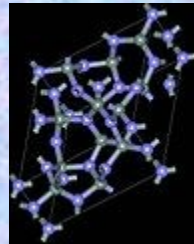
v elektrické peci

Velmi tvrdý materiál (má strukturu diamantu), **brusné materiály**

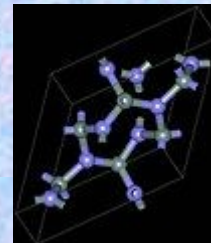


# Nitrid křemíku $\text{Si}_3\text{N}_4$

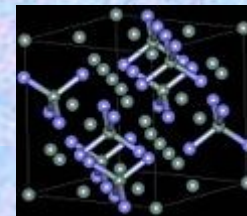
- má podobné vlastnosti jako karbid křemíku a může být použit v týchž oborech
- výroba keramiky
- prášek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se vyrábí termicky reakcí elementárního křemíku s plynným dusíkem při 1200-1400 °C:



trigonální



hexagonální



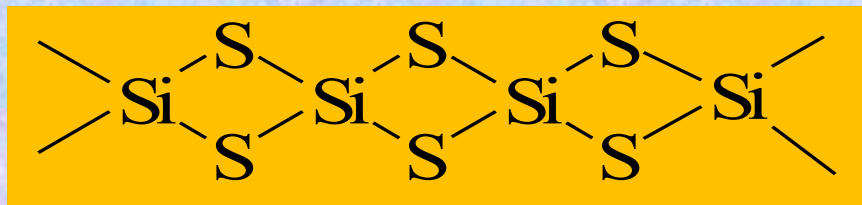
krychlová

# Sloučeniny křemíku – sulfid

## Sulfid křemičitý

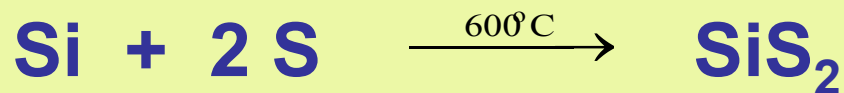
Má odlišnou strukturu, není ze stereochemického hlediska obdobou oxidu.

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



řetězce  $\text{SiS}_4$  tetraedrů,  
majících společnou hranu

Výroba:



Vlastnosti:  $\text{SiS}_2$  citlivý na vlhkost, vodou se rozkládá:

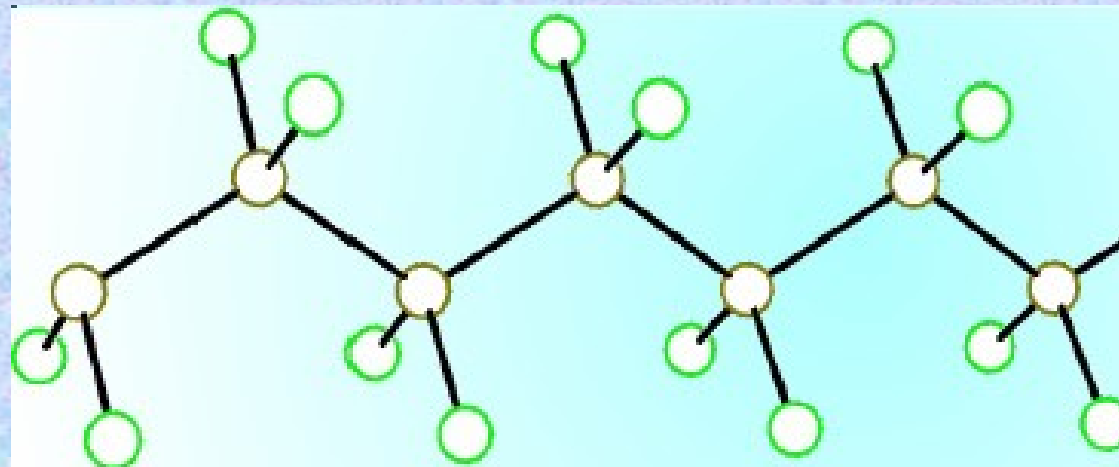
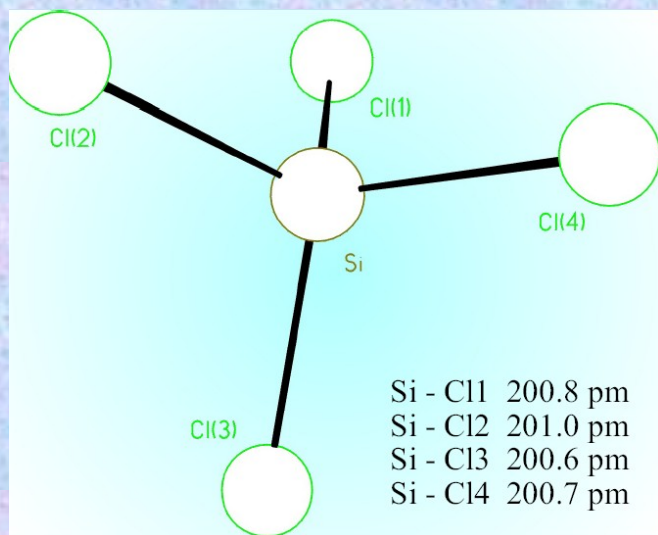


# Sloučeniny křemíku - halogenidy

(formálně lze považovat za halogenderiváty silanů)

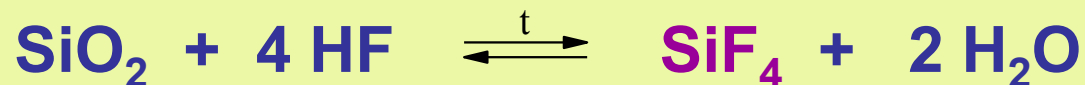
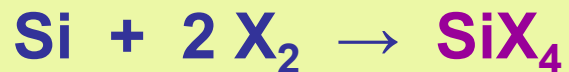


$\text{SiF}_4$	bezb. plyn t. v. $-95\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SiCl}_4$	bezb. kapalina t. v. $57\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SiBr}_4$	bezb. kapalina t. v. $153\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SiI}_4$	bezb. krystaly t. t. $120\text{ }^\circ\text{C}$



# Sloučeniny křemíku - halogenidy

## Příprava a výroba



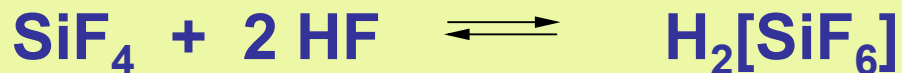
podstata leptání skla fluorovodíkem

## Reakce halogenidů křemíku

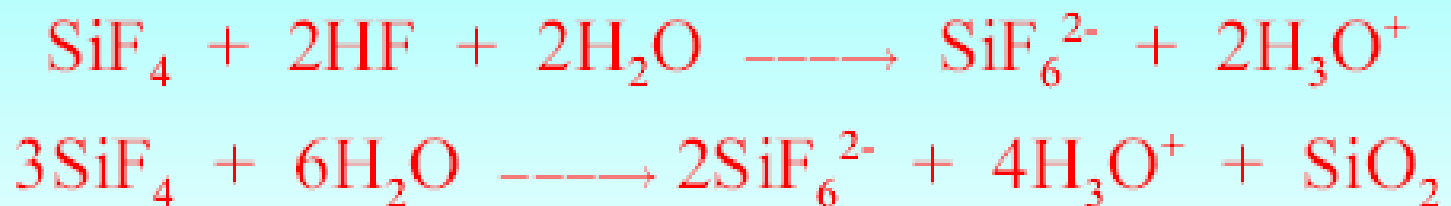


hydrolýzu umožňuje přítomnost **d- orbitalů**  
⇒  $\text{CCl}_4$  nehydrolyzuje

## 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

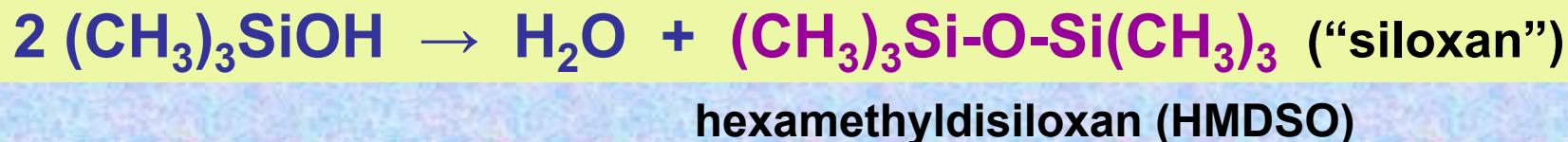
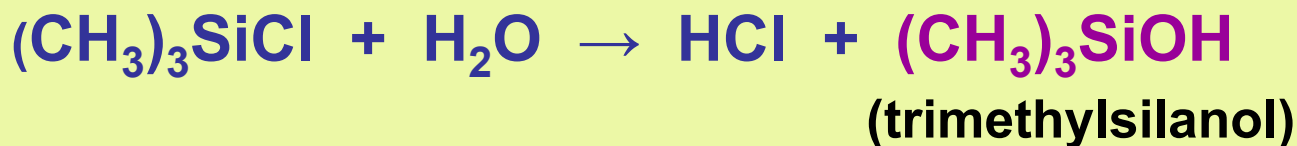
## Alkyl- a arylsilany

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

Výroba (z halogenidů křemičitých pomocí Grignardových činidel)



Hydrolyza vede k silanolům, které mají tendenci kondenzovat na siloxany





# Alkylové a arylové sloučeniny křemíku - siloxany

## Polyorganosiloxany (technický název **silikony**)

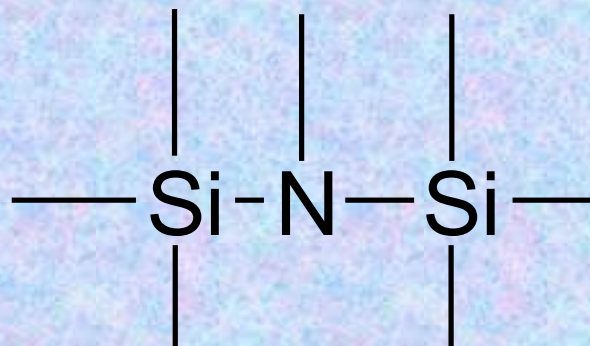
Výchozí alkylsilan	Produkt hydrolyzy	Produkt kondenzace
$\text{RSiCl}_3$	$\text{RSi(OH)}_3$	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \\  &   & &   & &   & \\  \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} \\  &   & &   & &   & \\  & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & \\  &   & &   & &   & \\  \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} \\  &   & &   & &   & \\  & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} &   \end{array}  $
$\text{R}_2\text{SiCl}_2$	$\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{R} & & \text{R} & & & \\  &   & &   & & & \\  \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & & \\  &   & &   & & & \\  & \text{R} & & \text{R} & & &   \end{array}  $
$\text{R}_3\text{SiCl}$	$\text{R}_3\text{Si(OH)}$	$\text{R}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiR}_3$

## 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:



## 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

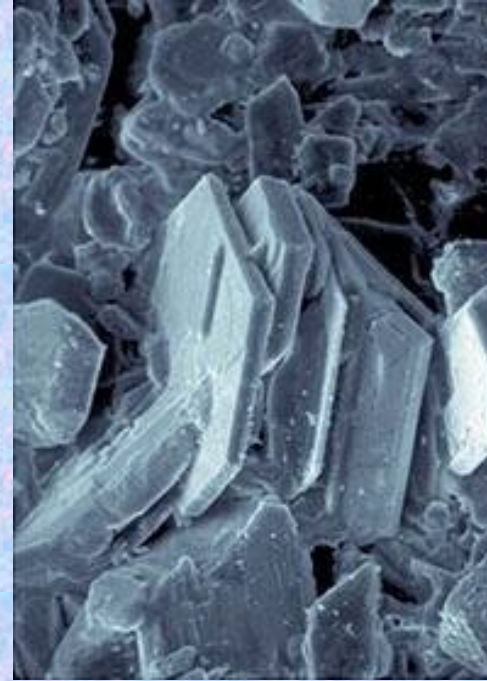
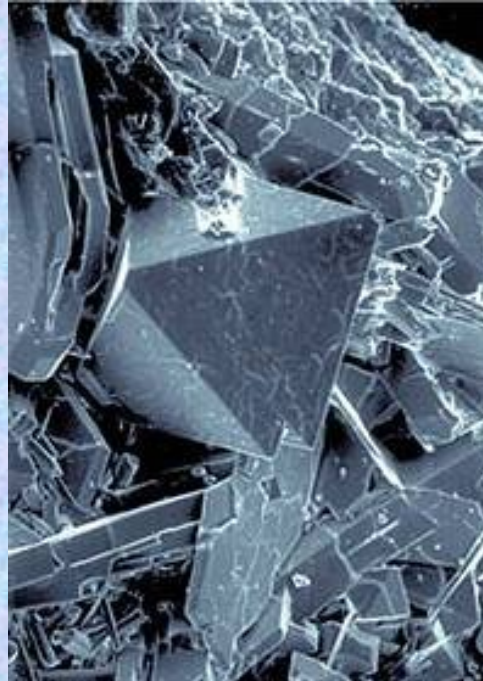
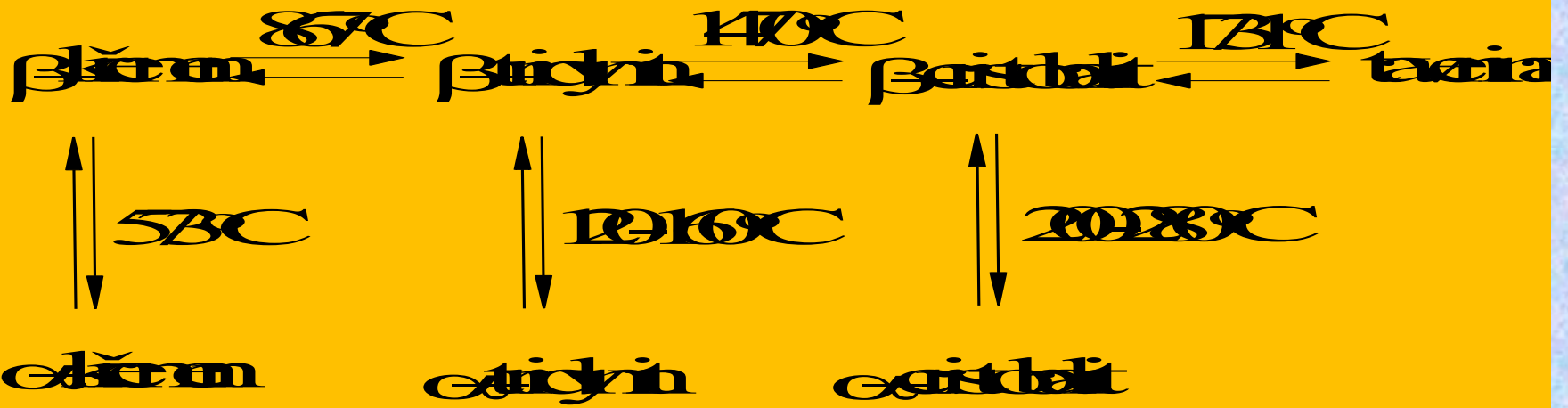
# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – oxidy

## Oxid křemnatý $\text{SiO}$

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

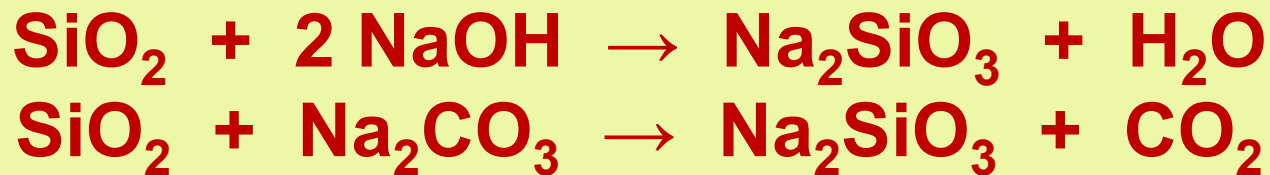
## Oxid křemičitý $\text{SiO}_2$

- ❖ Svými vlastnostmi diametrálně liší od  $\text{CO}_2$ .
- ❖ Atom křemíku má hybridizaci  $sp^3$ , je tedy ve středu tetraedru, jehož vrcholy tvoří můstkové kyslíkové atomy.
- ❖ Struktura  $\text{SiO}_2$  je tedy makromolekulární (každý krystal představuje jedinou molekulu), přičemž tetraedry  $\text{SiO}_4$  jsou vzájemně propojeny svými vrcholy.
- ❖ Dva sousední tetraedry mají společný vždy jen jeden kyslíkový atom.
- ❖ Uspořádání tetraedrů  $\text{SiO}_4$  umožňuje existenci tří krystalových modifikací oxidu křemičitého: křemen, tridymit a cristobalit.
- ❖ Každá z těchto modifikací může existovat ve dvou formách, nízkoteplotní  $\alpha$  a vysokoteplotní  $\beta$ , které zachovávají typ vzájemného spojování tetraedrů v prostoru, liší se malými rozdíly v geometrickém umístění tetraedrů.



## Vlastnosti oxidu křemičitého

- ❖ Všechny formy  $\text{SiO}_2$  jsou chemicky neobyčejně odolné (viz energie vazby Si-O).
- ❖ Redukuje se uhlíkem či Mg, eventuálně Al, za vysokých teplot.
- ❖  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_4$  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  $\text{SiO}_2$ .

Některé slouží jako polodrahokamy v klenotnictví.

**Záhněda**



**Chalcedon**



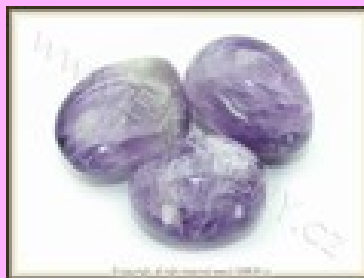
**růženín**



**Achát**



**Ametyst**



**Opál**





# Křišťál

Chemické složení:

$\text{SiO}_2$



# OPÁL

Chemické složení:

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



# Geoda



# Drúza

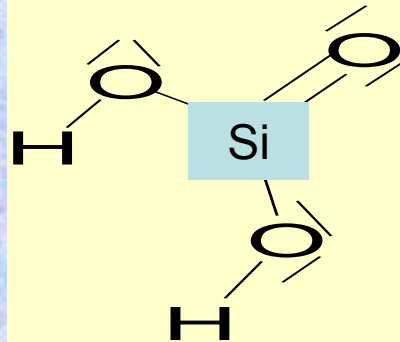


# Drúza

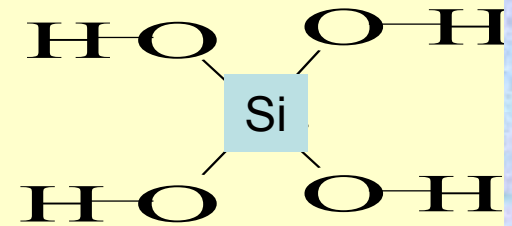


# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – kyselina křemičitá

**Kyselina  
křemičitá**



**kyselina metakřemičitá**

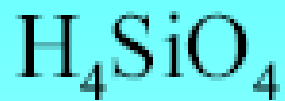


**kyselina orthokřemičitá**

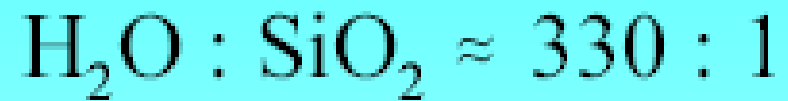
velmi slabá kyselina pK ≈ 12

**Kyselinu ORTHOkřemičitou** je možno z 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.... **silikagel**



sol/gel



# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – silikagel

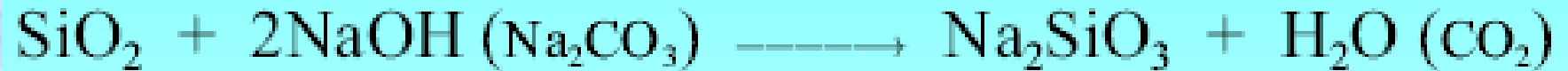
- ❖ Rosolovité gely kyseliny křemičité obsahují velké množství vody, kterou je možno zahřátím vypudit.
- ❖ Tímto způsobem je možno připravit téměř bezvodý amorfní **silikagel**  $\text{SiO}_2$ , obsahuje koncové OH skupiny  $\Rightarrow$  aktivita silikagelu
- ❖ Vysoce neuspořádaná struktura náhodně 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**)

# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – alkalické křemičitany

**Alkalické křemičitany** - jsou ve vodě rozpustné



“vodní sklo”

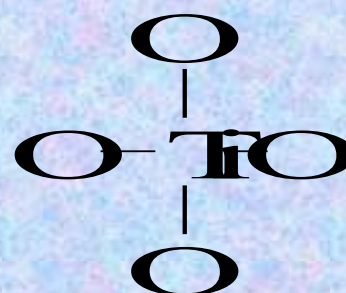
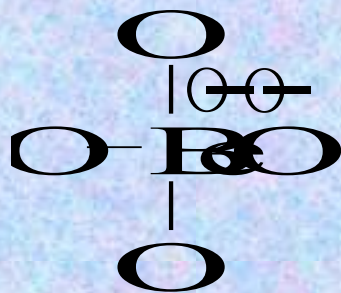


“nerozpustné” sklo

# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

## Křemičitany ostatních kovů: (jsou nerozpustné)

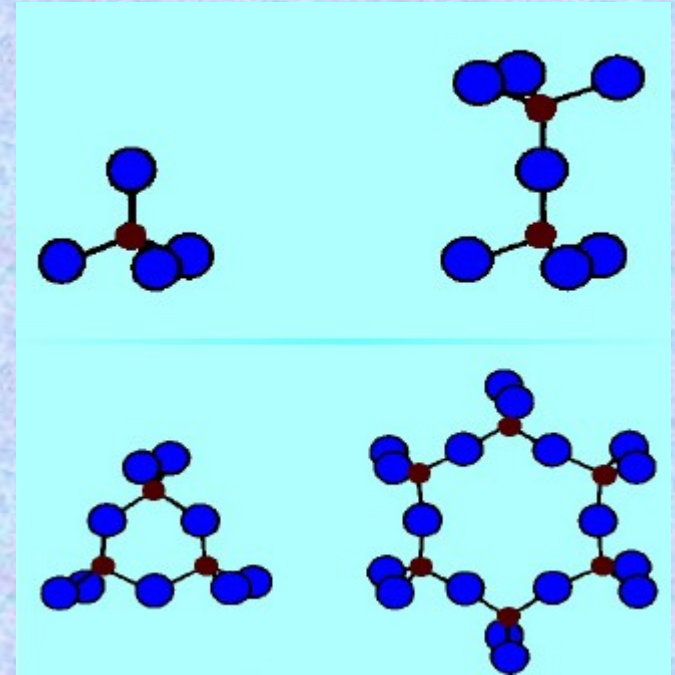
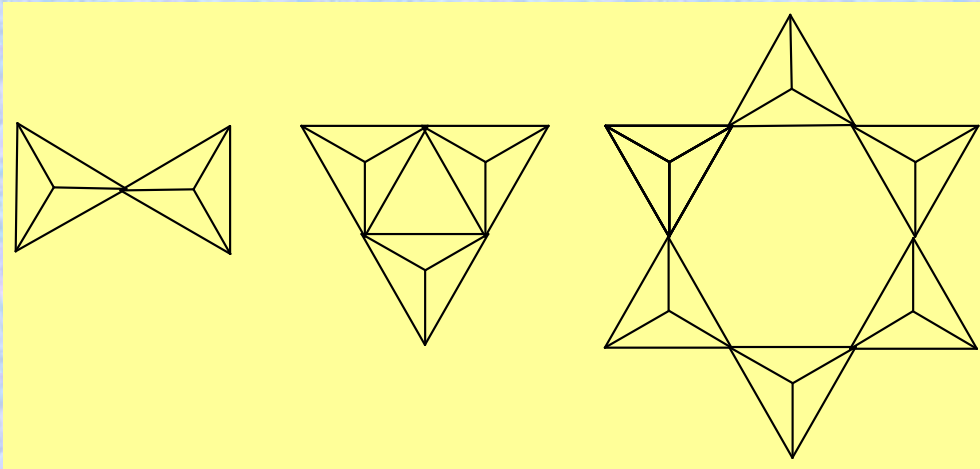
- ❖ Vyznačují se velmi rozmanitou strukturou, která je dána možnostmi uspořádání základních stavebních jednotek – **tetraedrů  $\text{SiO}_4$**
- ❖ Se sousedními tetraedry se může  $\text{SiO}_4$  vázat přes 1, 2, 3, příp. 4 můstky, čímž vzniká řetězová (1, 2 můstky), plošná (3 můstky) nebo prostorová (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 pětimocnými (P) prvky





# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

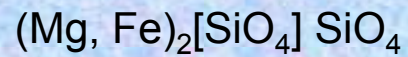
## Křemičitany s ostrůvkovitou strukturou



- 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

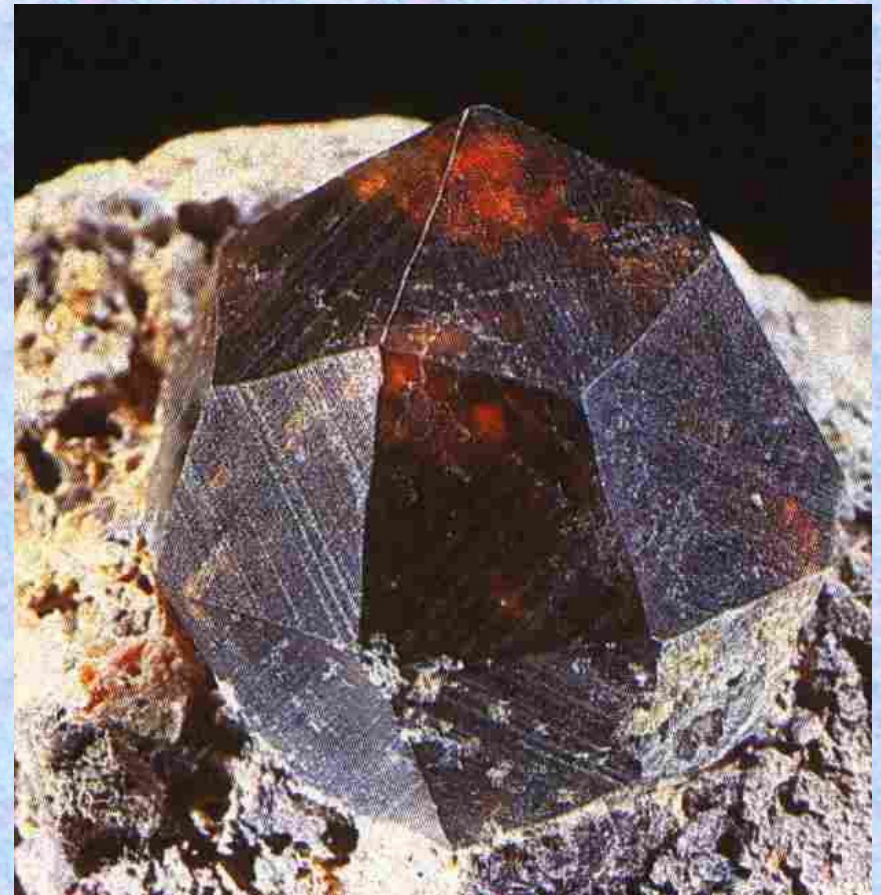
**Chemické složení:**



# 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:

$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

Čtyřosť

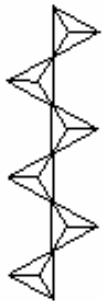
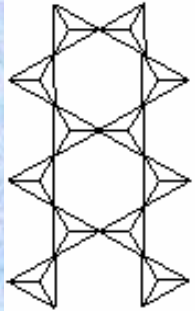
# BERYL

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

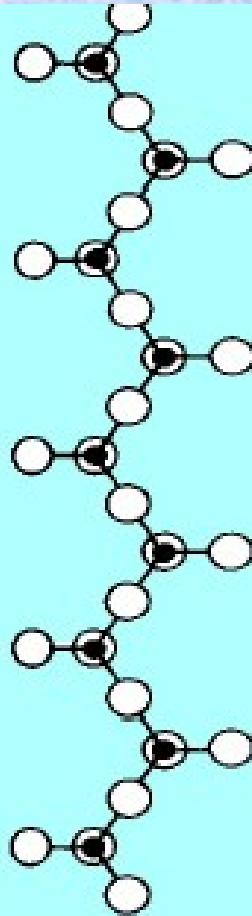
Čtyřosť

# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

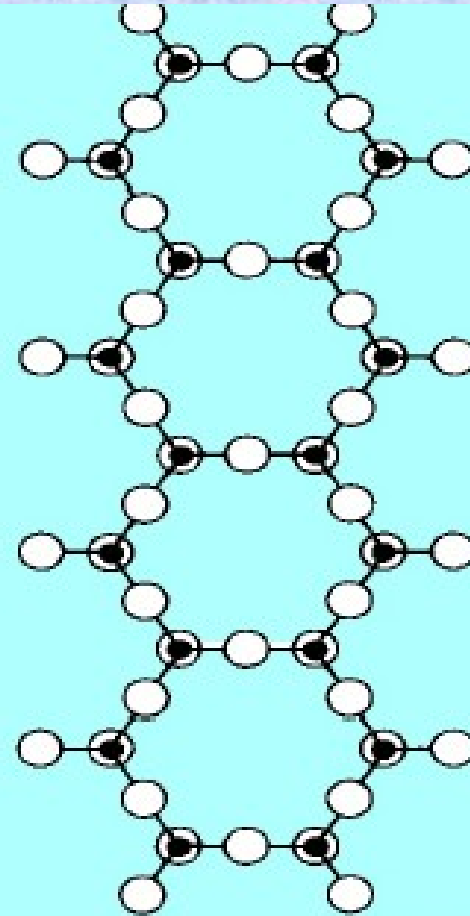
Křemičitany s řetězovitou, resp. pásovou, strukturou



pyroxeny



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



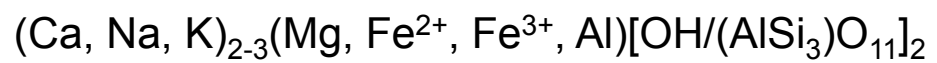
amfiboly

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

# AMFIBOL

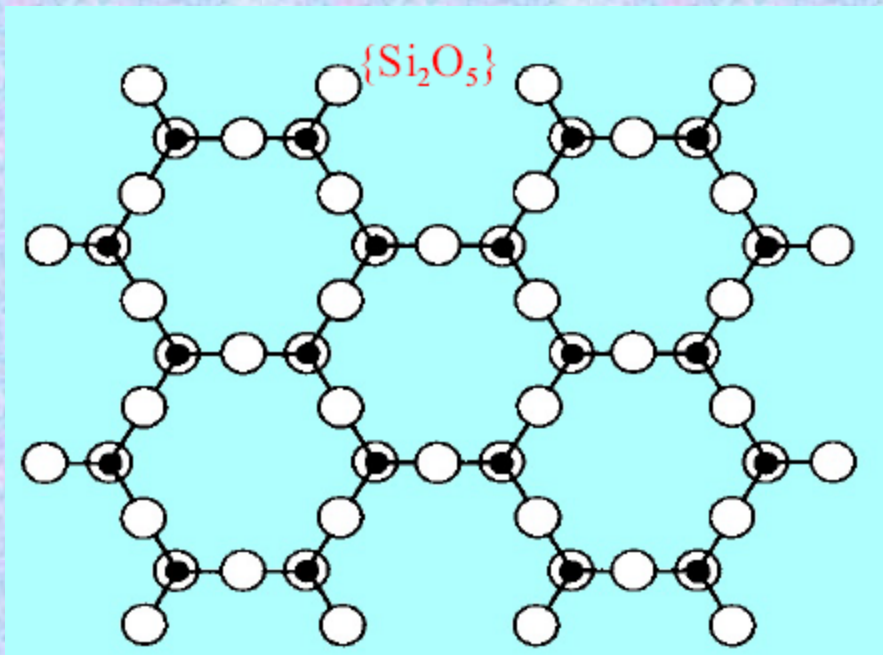
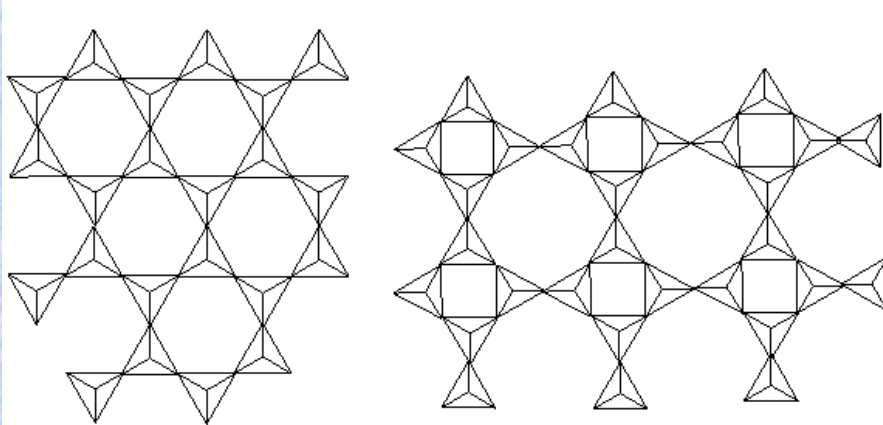


**Chemické složení:**



# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

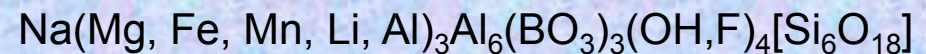
## Křemičitany s plošnou strukturou



# TURMALÍN

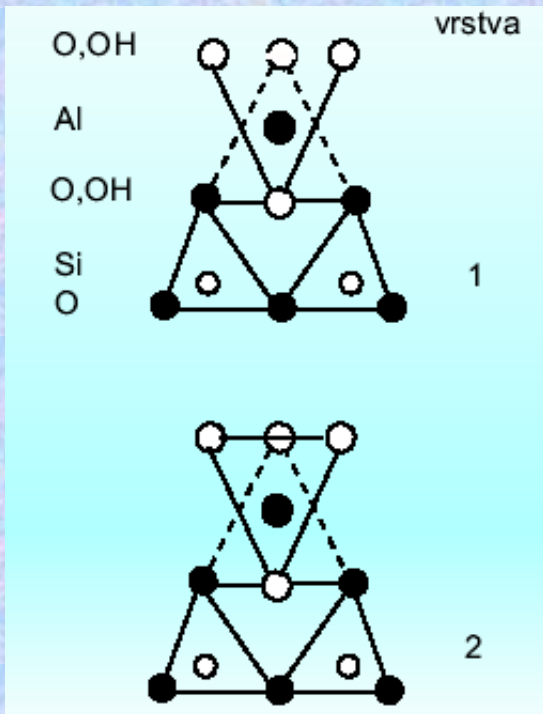


**Chemické složení:**

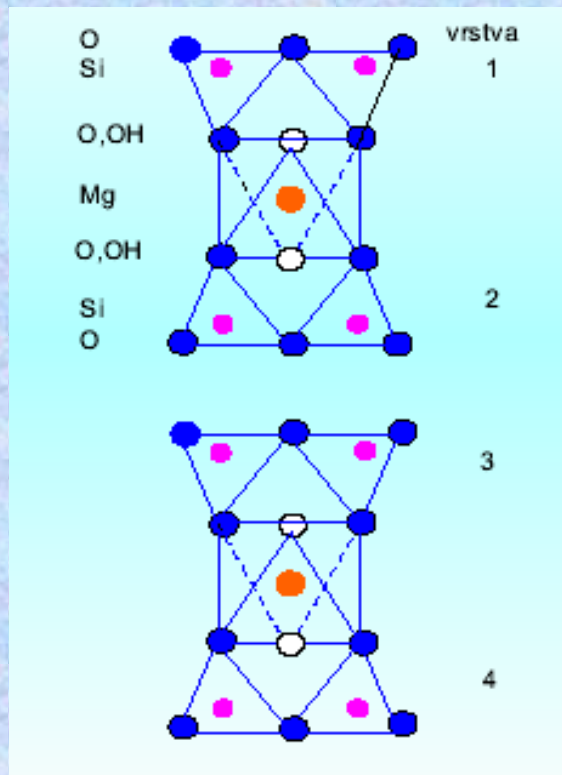


# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

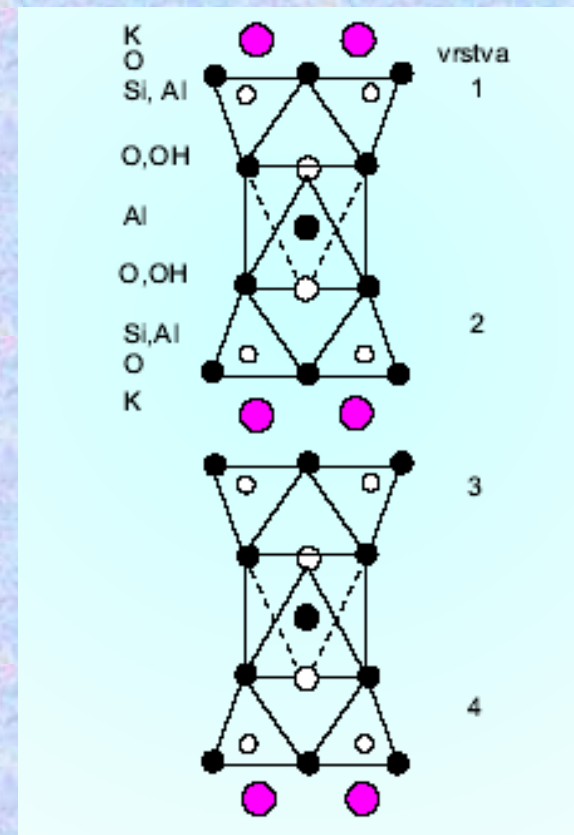
## Křemičitany s plošnou strukturou - příklady



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



# ORTHOKLAS

**Chemické složení:**  
 $K[AlSi_3O_8]$



# PLAGIOKLAS

**Chemické složení:** tvoří směsnou řadu sodno-vápenatých živců



# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

## Hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou

prostorová struktura

(Si, Al) : O = 1 : 2

max. 50 %

Živce

ortoklas  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

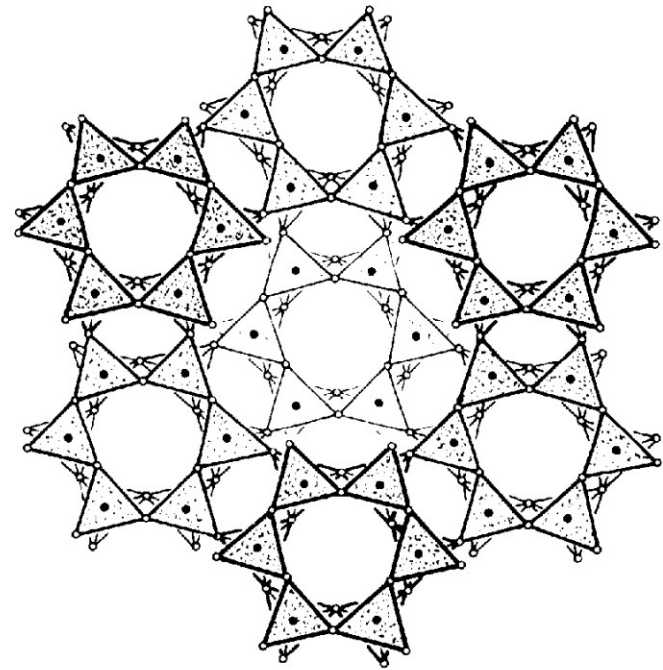
anorthit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Zeolity

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

Ultramaríny

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



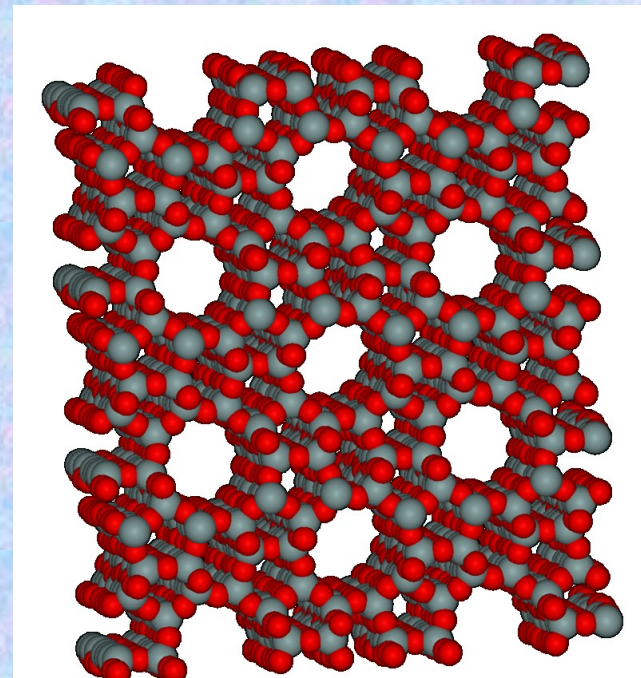
# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

## Zeolity - vlastnosti

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

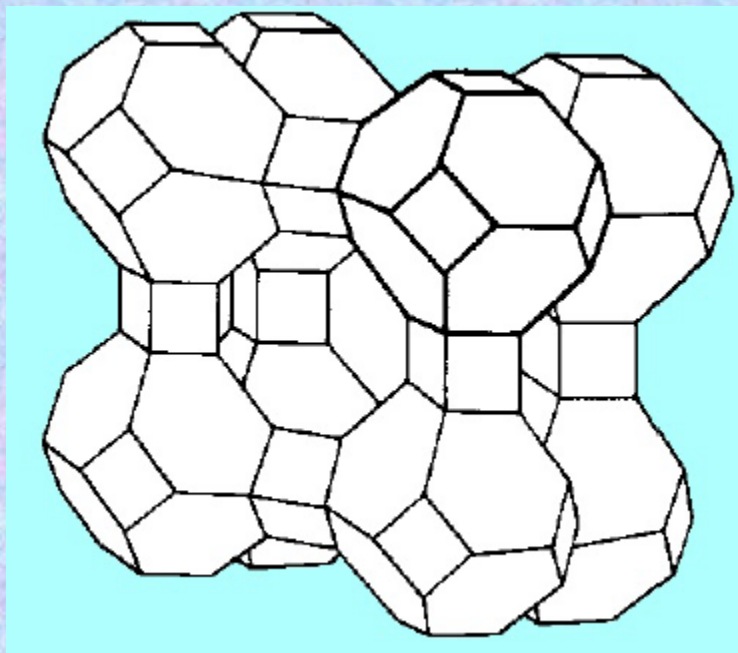
Krystalová síť je tvořena jednotkami (např. kulovité útvary složené z 24 tetraedrů  $\text{SiO}_4$ ), které obsahují dutiny určitých rozměrů, do nichž se mohou van der Waalsovými silami vázat molekuly vody nebo jiné látky.

Stejně mohou reverzibilně vyměňovat kationty kovů (iontoměniče).

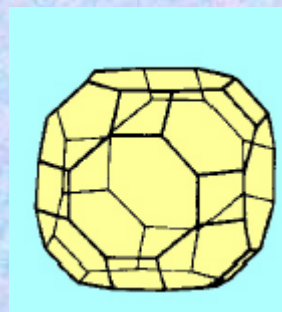


# Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

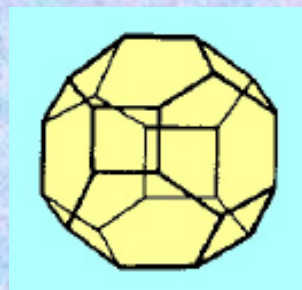
## Zeolity



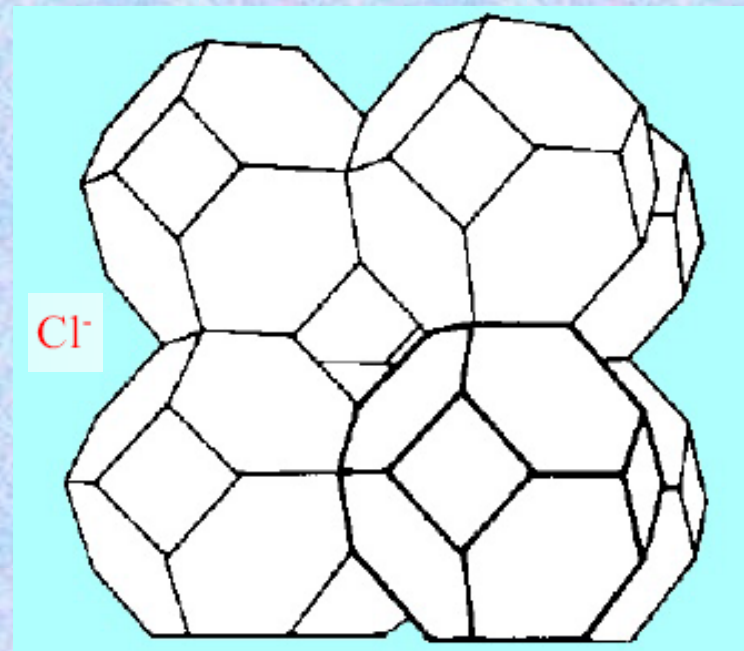
Zeolit A



Sodalit



CF



# 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 plynů, kapalin, apod.

