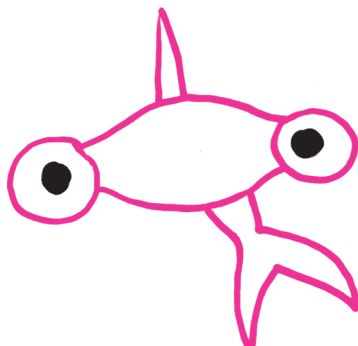


Krzem jest pierwiastkiem chemicznym o symbolu Si (łac. *Silicium*), położonym w 14. grupie układu okresowego (węglowce) i w 3. okresie. Jego liczba atomowa wynosi 14, co oznacza, że atom tego pierwiastka zawiera 14 protonów i 14 elektronów. Przynależność tego pierwiastka do grupy węglowców wskazuje, że powinien on mieć własności chemiczne podobne do węgla.



Krzem występuje w postaci odmiany krystalograficznej, której odpowiada sieć przestrzenna typu diamentu. Każdy atom krzemu połączony jest z czterema innymi atomami, tworząc trójwymiarową polimeryczną strukturę. Podstawowy układ tej struktury jest czworościanem foremnym, w którym wszystkie wierzchołki są obsadzone atomami krzemu i znajdują się w jednakowej odległości od atomu krzemu, zajmującego środek tego czworościanu. Stopień krzemu wymaga rozerwania silnych wiązań działających we wszystkich kierunkach, czego wynikiem jest wysoka temperatura topnienia krzemu (1420°C). Kryształy krzemu mają ciemnoszarą barwę, wykazują one znaczną twardość, ale są bardzo kruche. W temperaturze pokojowej krzem jest substancją mało aktywną chemicznie, gdyż jego powierzchnia pokryta jest cienką warstwą tlenku.

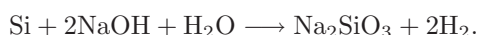
Położenie krzemu w układzie okresowym jednoznacznie definiuje rozkład jego elektronów w atomie. Ma on konfigurację elektronów walencyjnych $3s^23p^2$. Oznacza to, że ma cztery elektrony na zewnętrznej powłoce i dlatego może on tworzyć cztery wiązania, których kąty wynoszą około 109°, co jest charakterystyczne dla układów tetraedrycznych (czworościanów foremnych). Elektroujemność (tendencja do przyciągania elektronów) krzemu wynosi 1,8, a zatem pierwiastek ten chętniej oddaje, niż przyjmuje elektrony w związkach. Wysokie wartości energii jonizacji (oderwania elektronów) świadczą o tym, że krzem nie występuje w postaci prostych jonów.

Czysty krzem otrzymuje się z krzemionki SiO_2 w reakcji z magnezem, glinem lub węglem, zgodnie ze wzorem

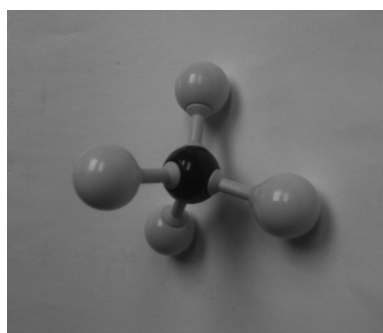


Tak otrzymany krzem jest dodatkowo oczyszczany w reakcjach z kwasem solnym i kwasem fluorowodorowym oraz poprzez topnienie strefowe. „Ultraczysty” krzem jest wykorzystywany w elektronice jako półprzewodnik (patrz strona 16).

Czysty krzem łatwo rozpuszcza się nawet w rozcieńczonych roztworach mocnych zasad, tworząc krzemiany zgodnie ze schematem

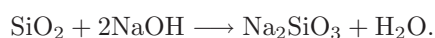


Powstały w powyższej reakcji metakrzemian sodowy jest solą rozpuszczalną w wodzie i często jest składnikiem detergentów. Jony SiO_3^{2-} przywierają do cząstek brudu, nadając im ładunek ujemny. Zapobiega to łączeniu się cząstek brudu w większe nierozpuszczalne agregaty, jak również przyczepianiu się brudu do powierzchni tkanin.



Rys. 1

Kolejnym niezwykle ważnym związkiem jest dwutlenek krzemu, który podobnie jak dwutlenek węgla ma charakter kwasowy. Jednak, mimo że oba pierwiastki leżą w tej samej grupie układu okresowego, SiO_2 , w przeciwieństwie do CO_2 nie rozpuszcza się w wodzie. Sole kwasu krzemowego otrzymuje się poprzez rozpuszczenie dwutlenku krzemu w roztworach mocnych zasad, np.

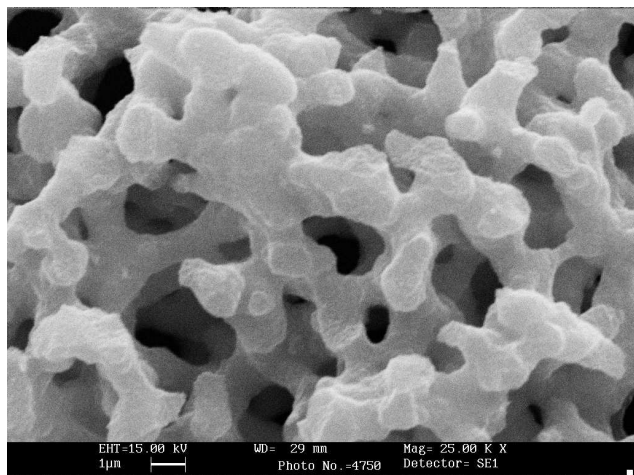


Krzemiany należą do ważnych związków nieorganicznych krzemu. W stanie stałym są to układy tetraedryczne, w których atom krzemu znajduje się w środku, a cztery atomy tlenu rozmieszczone są w narożach (rys. 1). Różnice między poszczególnymi krzemianami wynikają z wypadkowego ładunku każdego tetraedru, liczby uwspólnionych z innymi tetraedrami atomów tlenu, a także rozmieszczenia tetraedrów względem siebie.

Krzemiany sodowe ulegają w wodzie reakcji hydrolizy, w wyniku czego powstaje słaby kwas ortokrzemowy H_4SiO_4 . Kwas ten wykazuje tendencję do odszczepiania

*Wydział Chemii,
Uniwersytet Warszawski

cząsteczki wody i kondensowania z utworzeniem kwasów wielokrzemowych. Kwasy te mogą mieć strukturę prostych lub rozgałęzionych łańcuchów $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Szybkość kondensacji zależy od pH roztworu i jest najwyższa w pH 7 (roztwór obojętny). Kwasy krzemowe słabo rozpuszczają się w wodzie, tworzą roztwory koloidalne lub galaretowate osady, przy czym cały roztwór może zakrzepnąć w jednolity żel. Mieszanie kwasów krzemowych przypisuje się ogólny wzór $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Stosunek ilościowy SiO_2 do wody jest zmienny, zależny od warunków otrzymania żelu. Suszenie żelu prowadzi do produktu o bardzo rozwiniętej powierzchni i doskonałych własnościach sorpcyjnych.



Zdjęcie żelu krzemionkowego otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

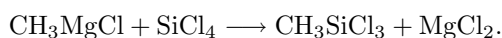
Wysuszony osad uwodnionej krzemionki (żel krzemionkowy) w zetknięciu z roztworami wodnymi pochłania z nich różne substancje, ale również sam częściowo rozpuszcza się w wodzie. Ta własność wykorzystywana jest do stosowania żelu jako środka chroniącego przed wilgocią. Silnie rozwinięta powierzchnia żelu krzemionkowego pozwala na adsorbowanie na niej wielu substancji. Zatrzymane w żelu związki chemiczne mogą być z niego wymyte i żel taki nadaje się do ponownego użycia.

Krzem, podobnie jak węgiel, tworzy bardzo wiele związków łańcuchowych. Porównanie wartości energii wiązania $\text{Si}-\text{O}$ (368 kJ/mol) i $\text{Si}-\text{Si}$ (176 kcal/mol) wskazuje, że trwałe łańcuchy są tworzone przede wszystkim przez atomy tlenu i krzemu ułożone na przemian $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Z tego powodu większość związków chemicznych krzemu zawiera tlen.

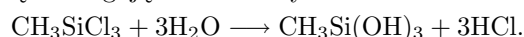
Krzem z wodorem tworzy silany (krzemowodory) typu $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, ale, jak dotąd, udało się otrzymać tylko nierozgałęzione łańcuchy o 6 atomach krzemu. Silany łatwo ulegają reakcji hydrolizy z wydzielaniem wodoru



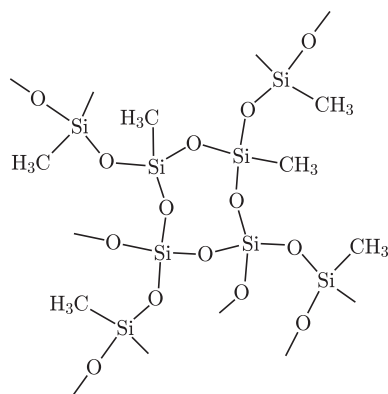
Do znacznie trwalszych związków krzemu należą silikony, czyli organiczne związki krzemu. Powstają one z chlorosilanów (SiCl_4), w których jeden, dwa lub trzy atomy chloru zostały zastąpione przez łańcuchy węglowodorowe zgodnie ze schematem reakcji



Tak utworzone związki ulegają w wodzie hydrolizie



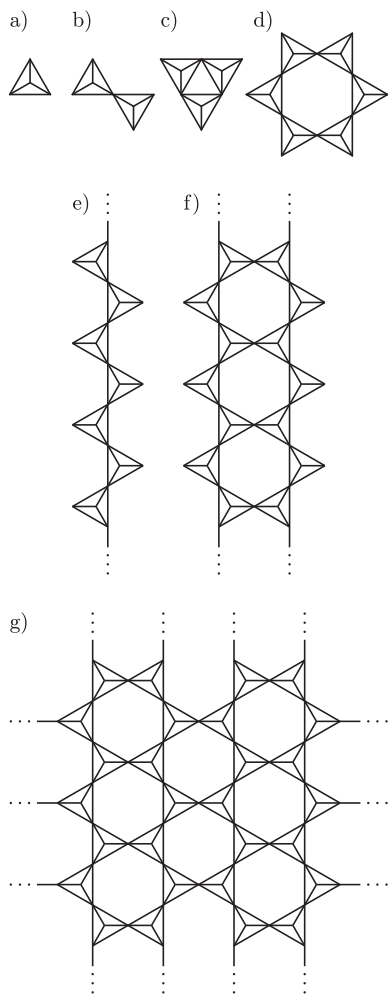
W wyniku kondensacji otrzymanych metylosilanoli $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ powstają polimery – układy łańcuchowe, które mogą być dodatkowo połączone (usieciowane) wiązaniami poprzecznymi $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Przykładowy fragment takiego polimeru przedstawiony jest na rysunku 2.



Rys. 2. Fragment usieciowanego silikonu powstałego z metylosilanolu.

Silikony znalazły szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwie domowym. W zależności od warunków otrzymywania mogą występować w postaci olejów, żywic lub elastomerów. Wykazują one niezwykle cenne własności praktyczne, takie jak odporność chemiczna i temperaturowa. Większość z nich nie ulega rozkładowi w temperaturach poniżej 200°C . Znikomo mała prężność pary oraz niezmienną się lepkość w szerokim zakresie temperatur powoduje, że silikony mogą być wykorzystywane jako smary w urządzeniach pracujących w podwyższonej temperaturze. Silikony mają własności silnie hydrofobowe (odpychające wodę) i dlatego są wykorzystywane do impregnowania tkanin. Atomy tlenu przywierają do tkaniny, a hydrofobowe grupy metylowe sterczą z powierzchni tkaniny na zewnątrz jak mikroskopijne odwrócone parasole. Z tych samych powodów silikony są bierne biologicznie i nie ulegają zmianom pod wpływem płynów ustrojowych. Dlatego właśnie mogą być wykorzystywane w medycynie jako np. protezy stawów.

W stanie naturalnym krzem występuje w postaci krzemionki SiO_2 i minerałów krzemianowych, stanowiąc materiał, z którego zbudowana jest przeważająca część



Rys. 3. Struktury niektórych anionów występujących w krystalicznych krzemianach: a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$, b) $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, c) $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, d) $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, e) $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2n-}$, f) $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6n-}$, g) $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^-$.

skorupy ziemskiej. Pierwiastek ten zajmuje drugie miejsce (26,99% wagowych) pod względem obecności w przyrodzie. Krzemiany i glinokrzemiany stanowią grupę najbardziej rozpowszechnionych minerałów w przyrodzie. Głównym ich elementem są czworosciany SiO_4 , które istnieją zawsze niezależnie od wzoru chemicznego krzemianu. Badania rentgenowskie krzemianów wskazały, że duże jony tlenu O^{2-} (promień jonowy $r = 1,32 \text{ \AA}$) otaczają małe jony krzemu Si^{4+} ($r = 0,39 \text{ \AA}$). Stosunek promieni jonowych wskazuje na liczbę koordynacyjną 4, czyli, że każdy jon krzemu otoczony jest przez cztery jony tlenu. Składnikami budującymi sieć krystalograficzną są czterowartościowe aniony SiO_4^{4-} oraz kationy np. magnezu, żelaza, cynku, cyrkonu, wapnia, znajdujące się w sieci między czworoscianami. Struktury anionów, odpowiadających niektórym grupom krzemianów występujących w przyrodzie, przedstawia rysunek 3. Różnicom struktur wewnętrznych krzemianów odpowiadają materiały o różnych właściwościach, od kamieni szlachetnych do włókien (azbest). W zależności od wzajemnego położenia czworoscianów SiO_4^{4-} rozróżnia się

- krzemiany wyspowe, czyli takie, w których każdy jon tlenu należy tylko do jednego jonu krzemu – np. oliwin Mg_2SiO_4 ;
- krzemiany grupowe, w których czworosciany łączą się narożami poprzez wspólny atom tlenu – np. $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, tworząc układy łańcuchowe – np. $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$, lub pierścieniowe – $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_5\text{O}_{16}^{12-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$; przykładami takich minerałów mogą być wolastonit $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, azbest $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$;
- krzemiany warstwowe, w których utworzone warstwy – np. $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, powstają w wyniku tego, że każdy z trzech atomów tlenu każdego czworoscianu związany jest jednocześnie z dwoma atomami krzemu sąsiednich tetraedrów, a czwarty atom tlenu połączony jest tylko z jednym atomem krzemu; takimi krzemianami są np. mika i talk $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
- krzemiany przestrzenne (szkieletowe), w których wszystkie atomy tlenu każdego czworoscianu należą jednocześnie do dwóch czworoscianów; czworosciany stykające się narożami tworzą trójwymiarową sieć koordynacyjną o stosunku $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$. Tego rodzaju struktury mają wszystkie odmiany kwarcu.

Naturalne krzemiany stanowią cenne surowce dla przemysłu szklarskiego, ceramicznego i cementowego, a także wykorzystywane są jako kamienie jubilerskie.

Krzem widziany okiem chemika to niezwykle ciekawy pierwiastek. Jego zdolność do tworzenia długich łańcuchów Si-O-Si, które można stosunkowo łatwo modyfikować, jest coraz częściej wykorzystywana do tworzenia nowych materiałów o unikalnych właściwościach chemicznych i mechanicznych.

Krzem w inżynierii materiałowej

Krzem a metoda Czochralskiego. Polski metaloznawca Jan Czochralski opracował metodę wyciągania kryształu z cieczy, służącą po dziś dzień przy wytwarzaniu monokryształów krzemu. Polega ona na zetknięciu pręta z powierzchnią ciekłego metalu. Poprzez różnicę temperatur cieczy i pręta (przechłodzenie), na czołowej jego powierzchni tworzy się zarodek krystalizacji wzrastający przy podnoszeniu pręta z szybkością krystalizacji. Pręt wykonuje ruch obrotowy dla wyeliminowania różnic gradientu temperatury na obwodzie. Po utworzeniu kryształu długości kilku średnic obniża się temperaturę ciekłego metalu, dzięki czemu powiększa się średnica kryształu. „Wyciąganie” jest podstawową metodą otrzymywania monokryształów krzemu na potrzeby elektroniki.

Krzem w metalurgii. Krzem należy do najczęściej stosowanych pierwiastków stopowych (czyli pierwiastków wprowadzanych celowo do stali w ilości przekraczającej minimalne stężenie, przy którym nie stwierdza się wyraźnego wpływu pierwiastka na strukturę i właściwości stali). Krzem w stalach stopowych wpływa korzystnie na następujące właściwości mechaniczne: podwyższa twardość, wytrzymałość, granice plastyczności, żarowytrzymałość oraz znacznie poprawia sprężystość. Natomiast dodatek krzemu zmniejsza: udarność, odporność na zużycie, skrawalność oraz podatność na obróbkę plastyczną.