

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И МОЛОДЕЖНОЙ ПОЛИТИКИ
КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ
Государственное автономное профессиональное образовательное учреждение
Краснодарского края
«НОВОРОССИЙСКИЙ КОЛЛЕДЖ СТРОИТЕЛЬСТВА И ЭКОНОМИКИ»
(ГАПОУ КК «НКСЭ»)

Практическая работа № 2
«Изучение модификаций кремнезёма»

Учебная дисциплина «Химия кремния»
в рамках основной профессиональной образовательной программы (ОПОП)
по специальности 18.02.05 «Производство тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов и изделий»
(базовая подготовка)

Разработчик – Кузьмина Ирина Викторовна

2023

Цель: Изучить модификации кремнезёма

Наиболее широко распространённым в природе и хорошо изученным кислородным соединением **кремния** является **кремнезем**, или **диоксид кремния**.

По приблизительным подсчётам общее содержание кремнезема в поверхностных, слоях земной коры составляет около 58,2 %. Он является **наиболее устойчивым соединением кремния**. Энергия связи равна 464 кДж/моль. **Кремнезем**, который состоит из атомов кремния и кислорода и с атомами каких-либо других элементов не связан, **встречается в природе** как в **кристаллическом**, так и в **аморфном** видах.

К **кристаллическим разновидностям кремнезема** относятся **кварц**, **тридимит**, **кристобалит** и **халцедон**. В зависимости от температурных условий эти разновидности, кроме халцедона, способны к **полиморфным превращениям** и могут существовать в виде **нескольких кристаллических модификаций**, рис. 1.

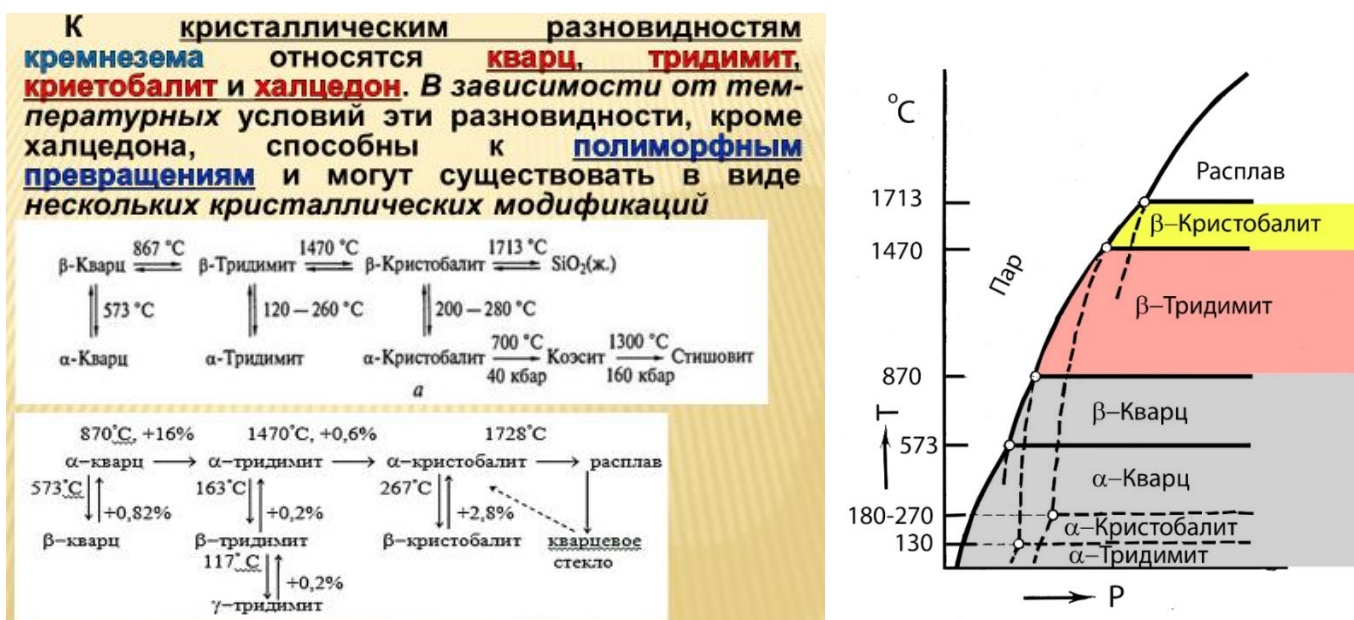


Рисунок 1– Кристаллические разновидности кремнезема в зависимости от температурных условий

Таблица 1 – Область устойчивости температуры и давления различных модификаций диоксида кремния

Область устойчивости модификации	Температура, °C	Давление, кбар
Китит	400–500	0,8–1,3
Коэсит	от 300 до 1700	от 15 до 40
СТИШОВИТ	1200–1400	160

Взаимные переходы между различными модификациями в графическом виде, рис. 2.

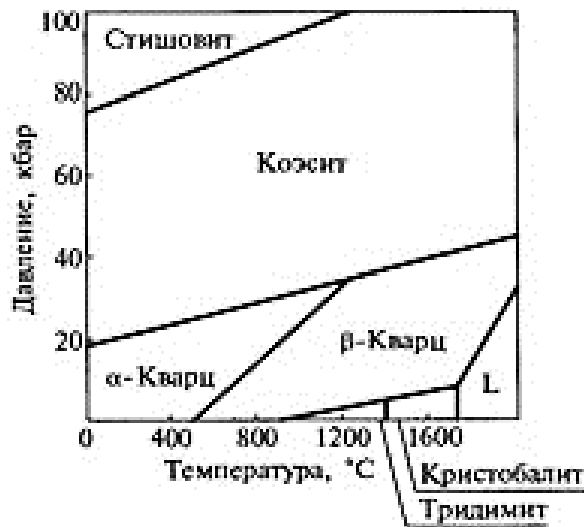


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма переходов различных модификаций SiO₂

Наиболее устойчивой из них при обычных температурах является минерал **кварц**, образующий в природе оплошные или зернистые, бесцветные, полупрозрачные или окрашенные в молочно-белый или в другие цвета и оттенки массы и отдельные включения в различные горные породы. В чистом виде **кристаллический кварц** представляет собой правильные шестигранные призмы, заканчивающиеся шестигранными пирамидами.

Кварц (нем. *Quarz* ← древнепольский. *kwardy*) – один из самых распространённых минералов в земной коре, породообразующий минерал большинства магматических и метаморфических пород. Свободное содержание в земной коре – 12 %. Входит в состав других минералов в виде смесей и силикатов. Химическая формула: **SiO₂** (является полиморфной модификацией диоксида кремния).

Молочно-белый кварц (друза) Щётка кварца Кварц кремнезём

Горный хрусталь Кварц Халцедон

Бесцветная прозрачная, хорошо развитая кристаллическая разновидность **кварца** называется **горным хрусталем**. **Горный хрусталь**, окрашенный растворенными в нем примесями марганца в лиловый цвет, называется **аметистом**, окрашенный в буровато-темный цвет – дымчатым **топазом**, в черный цвет – **морионом**, а в золотисто-желтый или в лимонно-желтый – **цитрином**. Кроме прозрачных разновидностей **кварца** встречаются отдельные кристаллы его, **окрашенные** в тот или иной цвет различными включениями посторонних минералов. К этой группе относится **авантюрин** – желтовато- или буровато-

красный кварц с мерцающим отливом, обусловленным мельчайшими включениями слюд и железной слюдки (Fe_2O_3), а также празем – кварц с включениями зеленых иголок минерала актинолита. При обычных температурах кварц существует в виде β -кварца. С повышением температуры до 573°C β -кварц превращается в α -кварц, который свыше 870°C переходит в α -тридимит, а затем при 1470°C в α -кristобалит. Он плавится при 1728°C , образуя вязкую стекломассу, которая, остывая, превращается в кварцевое стекло (аморфную разновидность кремнезема).



Блеск **кварца** – стеклянный, оптические константы его $N_g = 1,553$ и $N_m = 1,544$, спайность несовершенная, излом раковистый, твердость 7, плотность $2,65 \text{ г/см}^3$. Кристаллический кварц и кварцевое стекло прозрачны для ультрафиолетовых лучей; при нагревании или охлаждении на поверхности кварца появляются электрические заряды, меняющие свой знак с изменением температуры (нагревания или охлаждения). **Кварц** обладает свойством пьезоэлектризации.

Особенно распространенную в природе микроволокнистую, скрытокристаллическую разновидность кварца представляет собой минерал халцедон, содержащий в своем составе в растворенном виде некоторое количество воды, удаляющейся при нагревании до $650\text{--}800^\circ\text{C}$. Халцедон окрашен в молочно-серый, синевато-черный, желтый, красный, оранжевый (сердолик), коричневый, бурый (сардер), яблочно-зеленый (хризопраз), зеленый с красными пятнышками (гелиотроп) и в другие различные цвета. Плотность халцедона колеблется в пределах от $2,55$ до $2,61 \text{ г/см}^3$, твердость 6–7.

Разновидности халцедона – агат, яшма и кремень. Агат и яшма состоят из окрашенных в различные цвета, подчас тончайших, плоско-параллельных или концентрически расположенных слоев халцедона. Это придает им своеобразно красивый вид. Кремень при прокаливании подобно халцедону, β -кварцу, претерпевая полиморфные превращения, в конечном итоге превращается в α -кristобалит.



Тридимит в природе встречается в виде шестиугольных пластинок, достигающих иногда 3–4 мм, среди кислых эффузивных горных пород. Искусственным путем он получается в виде копьевидных двойников в кислых огнеупорах (динасе) и в ряде керамических масс, подвергающихся продолжительному прокаливанию при высоких температурах. При остывании он претерпевает полиморфные превращения. Устойчивой модификацией тридимита при обычных температурах вплоть до 117 °С является γ -тридимит. Свыше этой температуры до 163 °С тридимит существует в промежуточной модификации в виде β -тридимита. При более высоких температурах вплоть до 1470 °С устойчивой модификацией считается α -тридимит, который при дальнейшем повышении температуры превращается в α -кристобалит.



Кристобалит встречается довольно редко в естественном виде, чаще он получается в α -модификации при прокаливании **кремнезема** при высоких температурах. Устойчивой модификацией кристобалита при обычных

температурах является β -кристобалит. При полиморфных превращениях **кремнезема** из одной модификации в другую изменяется объем его, но масса остается постоянной. В связи с этим **кремнеземсодержащие** изделия, изготовленные из кварцевого сырья, в модификации β -кварца во время термической обработки свыше 1000 °С, превращаясь в α -тридимит, увеличиваются в объеме примерно на 16 %, что вызывает соответствующие деформации и приводит к нарушению сплошности в виде трещин.



Кислородные соединения кремния состоят из атомов кремния и кислорода. Четыре атома, кислорода с одной ненасыщенной связью каждый присоединяются к одному атому кремния и образуют прочно связанную группу атомов $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В результате ненасыщенности $[\text{SiO}_4]^{4-}$ кремнекислородные соединения могут образовывать структуры из многократно повторяющихся групп атомов, состоящих из одного атома кремния и двух атомов кислорода, что соответствует формуле SiO_2 , рис. 3.

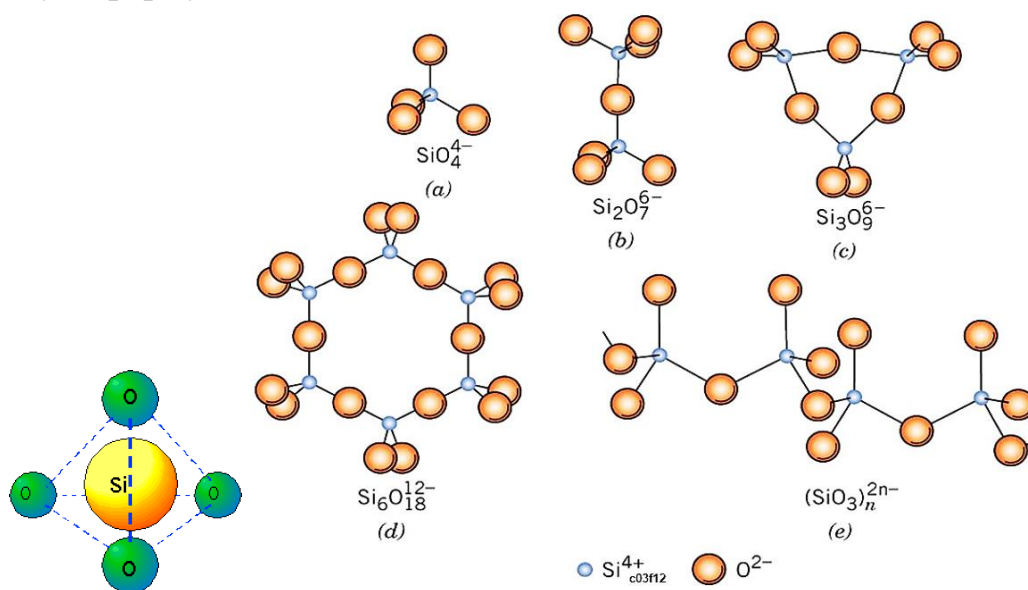


Рисунок 3 – В результате ненасыщенности $[\text{SiO}_4]^{4-}$ кремнекислородные соединения могут образовывать структуры из многократно повторяющихся групп атомов

Из схемы видно, что атомы кремния непосредственно между собой не связаны, а соединение их осуществляется только с помощью атомов кислорода по так называемой силоксановой связи, рис. 4.

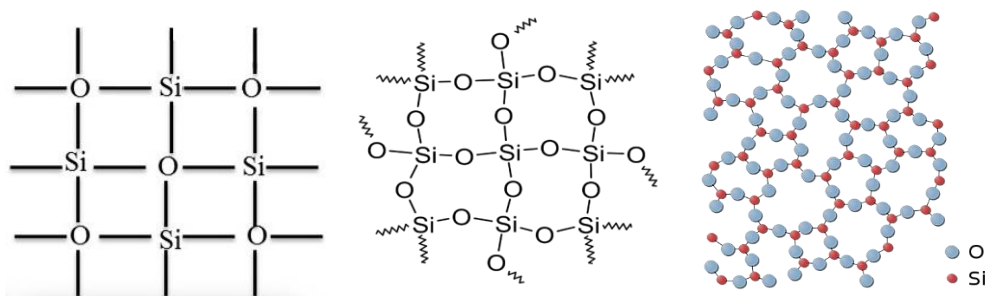


Рисунок 4 – Атомы кремния непосредственно между собой не связаны, а соединение их осуществляется только с помощью атомов кислорода по так называемой силоксановой связи

Основная особенность такого, сочетания атомов кремния и кислорода заключается в том, что в основе этого сочетания лежит структурная группа, состоящая из одного атома кремния и четырех атомов кислорода, отстоящих от атома кремния на одинаковом расстоянии, равном 0,16нм. В то же время атомы кислорода друг от друга располагаются тоже на одинаковом расстоянии, равном 0,264 нм. Таким образом, вся группа $[\text{SiO}_4]^{4-}$ представляет собой правильный тетраэдр, в центре которого находится атом кремния, а в каждой вершине по одному атому кислорода. Атом кремния с каждым из окружающих его атомов кислорода связан только одной полной ковалентной связью. Благодаря этому у каждого атома кислорода остается еще по одной полной свободной связи, за счет которых группа $[\text{SiO}_4]^{4-}$ может присоединять подобные группы атомов или отдельные атомы различных элементов или сама присоединяться к ним. Группу атомов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ можно рассматривать как четырехзарядный отрицательный ион $[\text{SiO}_4]^{4-}$, каким он и является в виде основной структурной единицы в кремнекислородных соединениях, рис. 5.

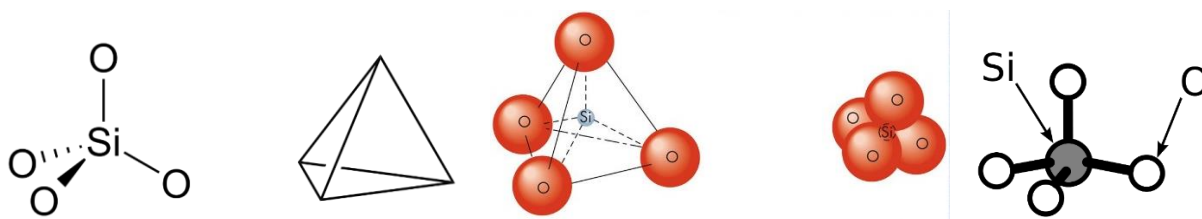


Рисунок 5 – Условное обозначение иона $[\text{SiO}_4]^{4-}$

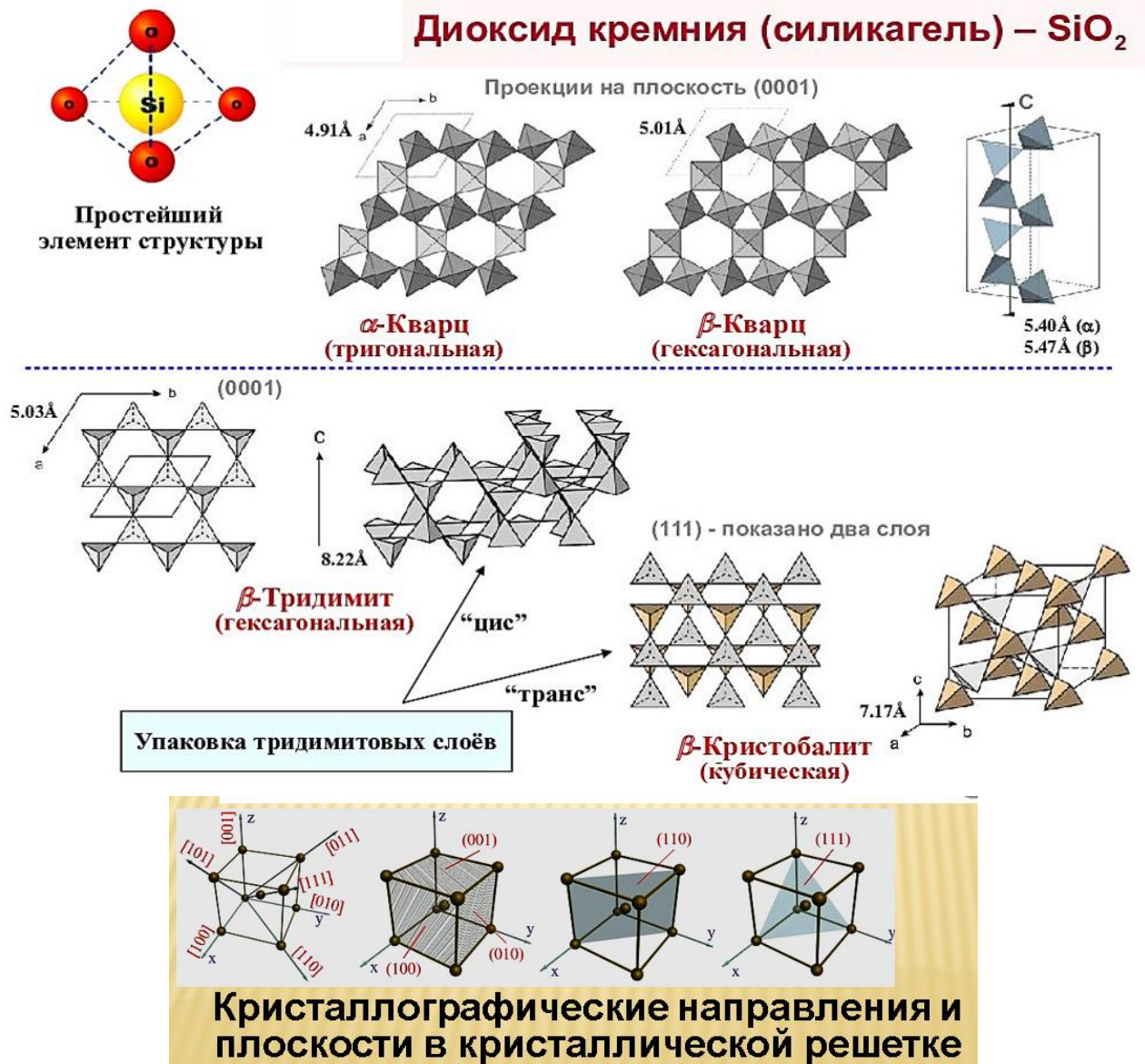
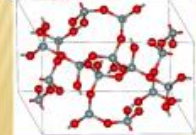
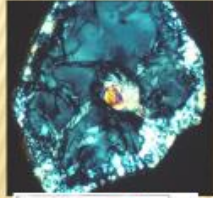


Рисунок 6 – Строение модификаций диоксида кремния

Кремнекислородные тетраэдры, соединяясь друг с другом по всем направлениям через общие атомы кислорода, создают пространственные решетки, которые обуславливают кристаллическое строение полиморфных разновидностей кремнезема, рис. 6.

Кроме перечисленных **кристаллических разновидностей кремнезема** в настоящее время известны еще коэсит, китит, стишовит и **волокнистая модификация**, называемая кремнеземом W. Коэсит представляет собой более плотную, чем кварц (плотность $2,93 \text{ г/см}^3$), прозрачную, переходящую в кристаллит при $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ кристаллическую модификацию кремнезема. В плавиковой кислоте он нерастворим. **Коэсит** образуется при давлении 3,5 тыс. МПа*. Этим объясняется, что в природе он был обнаружен в больших метеоритных кратерах.

Козсит (англ. *Coesite*) – высокобарическая модификация кремнезёма. Козсит минерал очень редкий. Дело в том, что он образуется при высоких давлениях (порядка 2–3 ГПа), где породы с высоким содержанием SiO_2 относительно редки, и при уменьшении давления козсит превращается обратно в кварц.

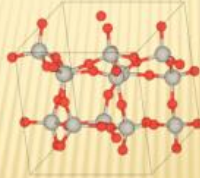


Козсит стишовит



Китит образуется при давлении около 100 МПа и 380—580° С. При нагревании до 300 °С он сокращается в объеме, свыше 300° С расширяется и при 1620° С переходит в кристобалит; в холодной плавиковой кислоте китит растворим.

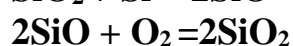
Китит – силикатный минерал с химической формулой SiO_2 (диоксид кремния), который был обнаружен в природе в 2013 году. Это тетрагональный полиморф кремнезема, впервые известный как синтетическая фаза. Сообщалось о мельчайших включениях в кристаллах клинопироксена (диопсида) в пироксенитном теле граната сверхвысокого давления.



Стишовит образуется при очень высоких давлениях порядка 10—18 тыс. МПа и температуре от 600 до 1400° С. Он обладает наибольшей плотностью, равной 4,3 г/см³ (пл. β -кварца 2,6 г/см³). Твердость стишовита колеблется от 8 до 8,5. Основу кристаллической структуры его составляют октаэдры SiO_6 . Стишовит в природе был впервые обнаружен вместе с козситом в аризонском метеоритном кратере США.



Кремнезем W волокнистого строения, кристаллы его достигают до 9 мм. Получают его из смеси, состоящей из эквимолекулярных количеств SiO_2 и Si. Смесь нагревают до 1400°C в атмосфере кислорода. Газообразные продукты реакции охлаждают в холодильнике. Процесс протекает в две стадии: сначала образуется оксид кремния в газообразном состоянии; который затем, конденсируясь, окисляется и превращается в кремнезем:



Кристаллическая решетка кремнезема W состоит из деформированных тетраэдров, связанных между собой двумя атомами кислорода в силоксановые цепи:

Некристаллические разновидности кремнезема

К разновидностям **аморфного кремнезема**, не обладающего четко выраженной кристаллической структурой, относятся **кварцевое стекло** и **порошкообразный кремнезем**. В природе кварцевое стекло встречается в виде минерала **лешательерита** в незначительном количестве. Обычно его получают искусственным путем, расплавляя жильный кварц или чистые кварцевые пески в электропечах при температуре свыше 1728°C (т. пл. α -кристобалита). При этом образуется густой вязкий расплав, содержащий большое количество мелких газоздушных пузырьков. Чтобы сделать его подвижнее и удалить из него эти пузырьки, температуру расплава повышают свыше 2000°C . При охлаждении он превращается в прозрачное кварцевое стекло.

Плотность **кварцевого стекла** $2,204 \text{ г/см}^3$, после облучения его потоком $2 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см² она увеличивается до $2,26 \text{ г/см}^3$. **Кварцевое стекло** обладает весьма малым коэффициентом термического расширения, который примерно в 60 раз меньше, чем у кристаллического кремнезема, поэтому оно обладает высокой термостойкостью вплоть до 1000° . **Кварцевое**

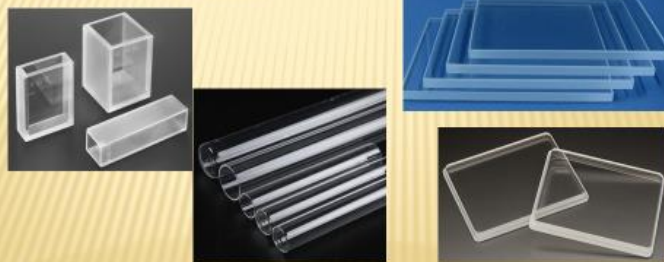
стекло прозрачно не только для волн видимого спектра, но и для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей. Оно является великолепным электроизоляционным материалом. Характерной особенностью **кварцевого стекла** является высокая проницаемость его для многих газов даже при невысоких температурах.

Лешательерит – редкий минералоид, природное кварцевое стекло. Его описал в 1915 году французский минералог Антуан Франсуа Альфред Лакруа и назвал в честь французского химика Анри Луи Ле-Шателье. Чаще всего образуется из кварцевого песка, сплавленного ударом молнии или метеорита. Соответственно, образует фульгуриты или тектиты.



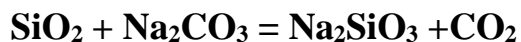
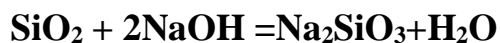
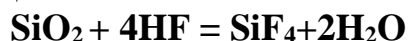
Фульгурит, состоящий из **лешательерита**

Кварцевое стекло, плавленый кварц – однокомпонентное **стекло** из чистого **диоксида кремния** (SiO₂), получаемое плавлением природных разновидностей **кремнезёма** высокой чистоты – **горного хрустала, жильного кварца** и **кварцевого песка**, а также синтетического диоксида кремния.



Кварцевые кюветы, трубки, пластины

Так, при разности давлений в 0,1 Мпа азот диффундирует через **кварцевое стекло**, начиная с 430 °С, а водород при 330 °С. С повышением температуры скорость диффузии возрастает. Вода и минеральные кислоты, за исключением плавиковой и ортофосфорной, на кварцевое стекло не действуют. Последняя практически разлагает его при температурах выше 260 °С и тем интенсивнее, чем выше температура. Карбонаты щелочных металлов и едкие щелочи хорошо разлагают **кварцевое стекло** с образованием силикатов щелочных металлов. Процессы химического взаимодействия **кварцевого стекла** с соответствующими реагентами протекают, в таком виде:



Ценные свойства **кварцевого стекла** используются в приборо- и аппарато-строении, в лабораторной практике, в технике и в медицине. Из кварцевого стекла изготавливают химически стойкую лабораторную посуду, огнеупорные трубки, ртутно-кварцевые лампы, крутильные нити для измерительных приборов и многие другие весьма ценные изделия.

Опáл (от санскр. उपलः [upalah] «камень» через др.-греч. ὀπάλλιος и лат. *opalus*) – минералоид, **аморфный кремнезём** $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гидрат диоксида кремния), широко используемый в ювелирном деле.



Порошкообразный тонкодисперсный аморфный кремнезем получают путем обезвоживания гелей кремниевых кислот прокаливанием при температурах порядка 1000 °С. Порошкообразный кремнезем является тонкодисперсным материалом, обладает большой поверхностью, поэтому широко используется как хороший адсорбент (Вспомним коллоидную химию: «**Адсорбентами** называют вещества, способные поглощать своей поверхностью отдельные молекулы других веществ») В отличие от кристаллического **аморфный кремнезем химически активен**.

Задание: изучите приведённый выше материал и подготовьте презентацию, позволяющую углубить данный материал.