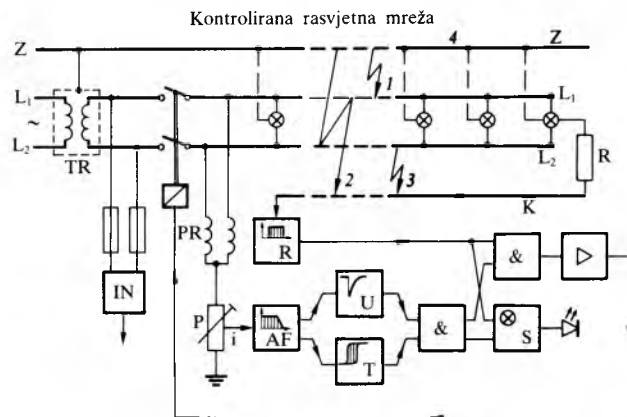


vodosabirnicima. Voda se skuplja u vodosabirnicima i uklanja se pumpanjem. Rad sustava za odvodnjavanje je automatski uz sveobuhvatnu signalizaciju. Pumpama se upravlja kontrolnikom odvodnjavanja što ga aktivira davač razine vode u vodosabirniku.

**Elektroenergetska mreža.** U rudnicima se s podzemnom eksploatacijom gotovo uvijek, a u rudnicima s metanom obavezno, upotrebljavaju izolirane elektroenergetske mreže (sustav mreže IT) s kontrolom nastanka dozernog i kratkog spoja.

U takvim mrežama uređaji za kontrolu izolacije signaliziraju u rudnicima bez metana smanjenje otpora izolacije na 50  $\Omega$  po voltu nazivnog napona mreže, a u rudnicima s metanom smanjenje izolacije na 100  $\Omega/V$ . Elektroenergetska se mreža isklapa uz odgovarajuću signalizaciju u rudnicima bez metana kad se otpor izolacije smanji na 10  $\Omega/V$ , a u rudnicima s metanom kad se otpor izolacije smanji na 20  $\Omega/V$ . Mehaničko oštećenje kabela kontrolira se pomoću kontrolnog voda u energetskom kabelu. U kontrolniku postoji logička jedinica koja reagira kad je otpor izolacije jako malen (manji od 800  $\Omega$ ) i kad je taj otpor jako velik (veći od 3–4 k $\Omega$ ), pa se tako dojavljuje kratki spoj, odnosno prekid vodiča. Postoji, osim toga, niz kontrolnih uređaja kojima se kontrolira stanje pojedinih dijelova elektroenergetske mreže. To su kontrolnik niskonaponske mreže (uz glavni transformatorski prekidač), kontrolnik rasvjetne mreže (sl. 20) i kabelni kontrolnici.



Sl. 20. Logička shema djelovanja rasvjetnog kontrolnika.  $L_1$  i  $L_2$  fazni vodiči,  $Z$  zaštitni vodič,  $K$  kontrolni vodič,  $TR$  transformator,  $P$  potencijometar za namještanje graničnog izolacijskog otpora koji je mjerodavan za djelovanje kontrolnika,  $R$  zaključni otpornik kontrolnog strujnog kruga. Brojevima su označene moguće pogreške na koje djeluje kontrolnik: 1. mjeslospoj, 2. kratki spoj zaštitnog i kontrolnog vodiča, 3. spoj faznog i kontrolnog vodiča, 4. prekid zaštitnog vodiča (uzemljenja rasvjetnih armatura ili kontrolnog vodiča)

Pomoću tih uređaja kontrolira se stanje izolacije i oštećenje kabela, a ovisno o stanju kabela kontrolnik djeluje na prekidač te kodirano signalizira stanje u mreži.

M. Matasović

LIT.: F. V. Webster, B. M. Cobbe, Traffic Signals. Her Majesty Stationery Office, London 1960. – J. W. Korte, Osnovi projektiranja gradskog i međugradskog putnog saobraćaja (prijevod). Građevinska knjiga, Beograd 1968. – P. Pützinger, E. R. Suzer, Lichtsignalanlagen für den Strassenverkehr. Bauverlag, Wiesbaden 1968. – A. Žitnik, Meritve, montaža i održavanje signalno-varnosnih naprav (skripta). Viša železniška tehnička škola Ljubljana, Ljubljana 1970. – ORE, Verwendung von elektronischen Bauelementen in der Signaltechnik, FRAGE A 118, RP1–RP13. Utrecht 1971–1975. – S. Janjanin i grupa autora, Tehnički propisi za signalno-sigurnosne uređaje na prugama Jugoslavenskih željeznica (nacrt). ZJŽ Beograd, Beograd 1974. – G. Pavel, Planen von Signalanlagen für den Strassenverkehr. Kirchbaumverlag, Bonn-Bad Godesberg 1974. – Signalni pravilnik. Jugoslavenske željeznice, Beograd 1978. – N. Marinković, Rudarska elektrotehnika. Školska knjiga, Zagreb 1982. – S. Janjanin, Teoretske osnove i tehnički uslovi za razvoj, ispitivanje i sigurnosnu analizu elektronskog signalno-sigurnosnog uređaja (Projekt: Razvoj i primjena mikroprocesora u signalno-sigurnosnim postrojenjima). Zavod za kibernetiku saobraćaja Doboj, Doboj 1983 i 1984. – A. Žitnik, Meritve, montaža i održavanje signalno-varnosnih naprav (skripta II. dio). Viša železniška tehnička škola Ljubljana, Ljubljana 1983. – D. Milutinović, Signalno-sigurnosna tehnika (udžbenik). Viša železnička škola Beograd, Beograd 1986.

M. Anžek I. Husar S. Janjanin  
M. Matasović M. Šaško

**SILICIJ** (Silicium, Si), kemijski element, metaloid, atomnog broja 14 i relativne atomne mase 28,086. Nalazi se u skupini IVB periodnog sustava elemenata između ugljika i germanija. Prirodni silicij ima 3 stabilna izotopa:  $^{28}\text{Si}$  92,2%,  $^{29}\text{Si}$  4,7% i  $^{30}\text{Si}$  3,1%. Elektronska mu je konfiguracija u osnovnom stanju  $[\text{Ne}]3s^23p^2$ . Iako ga u prirodi nema u elementarnom stanju, već samo u spojevima (pretežno s kisikom), jedan je od najrasprostranjenijih elemenata na Zemlji i u svemiru. Prema Holwegeru (1979) samo su vodik, ugljik, dušik i kisik zastupljeni u Sunčevu sustavu u većoj mjeri od silicija, a smatra se da isti poredak vrijedi i za čitav svemir. Plinoviti spojevi silicija dokazani su i u međuzvjezdanim plinovima, a čvrsti silikati nađeni su u kozmičkoj prašini i meteoritima.

Po rasprostranjenosti u Zemljinoj kori silicij se s masenim udjelom 28,15% nalazi na drugom mjestu, iza kisika. Od svih su minerala u Zemljinoj kori silicij-dioksidi ( $\text{SiO}_2$ ) i silikati najzastupljeniji. Oni su glavni sastojci eruptivnih stijena, koje pak s udjelom većim od 95% sudjeluju u izgradnji litosfere, a i veliki je dio ostalih stijena izgrađen od silikata.

Silikati su najveća i najraznovrsnija skupina anorganskih spojeva. Oni nisu prisutni samo u litosferi, već i u hidrosferi, najčešće u obliku topljivog silicij-dioksida.

Važnost silicija za život na Zemlji primarno proizlazi iz činjenice da se plodnost tla u velikoj mjeri osniva na sposobnosti glina da adsorbiraju i otpuštaju vodu, koja je nužna za sav biljni i životinjski svijet. Osim toga, neki spojevi silicija imaju bitnu ulogu u stanicama živih organizama. Velika količina silicij-dioksida nađena je u preslici, riži, trstici i bambusu, gdje pridonosi čvrstoći peteljki i listova, a nađena je i u skeletu dijatomeja.

Silicij je bitna komponenta u metabolizmu nekih bakterija, naročito onih koje žive u vrućim izvorima. Bakterija *Proteus mirabilis* čak izmjenjuje fosfor sa silicijem u fosfolipidima. Silicij je u tragovima prisutan i u ljudskom organizmu (1 mg Si/kg). Uobičajen je u stanicama vezivnog tkiva, sudjeluje u biosintezi kolagena i u stvaranju koštanog tkiva.

Dominantna uloga silikata u izgradnji Zemljine kore reflektira se i u njihovoj važnosti u tehnici. Silikati su bitna komponenta mnogih važnih proizvoda kao što je staklo, keramika i cement, a upotrebljavaju se u elektroindustriji, elektronici (silicij je najvažniji poluvodički materijal), metalurgiji, farmaceutskoj industriji, u proizvodnji vatrootalnih materijala, azbesta i mnogih drugih industrijskih proizvoda.

Ime silicij nastalo je od latinskog *silex*, *kremen*. Silicijevi spojevi već su se u starom vijeku upotrebljavali za proizvodnju stakla. Brojni istraživači pokušali su već u XVIII. st. dobiti silicij razgradnjom njegova dioksida. Tek je J. J. Berzelius uspio 1810. dobiti najprije ferosilicij redukcijom dioksida ugljikom i željezom na temperaturi taljenja željeza. Silicij bez željeza dobio je Berzelius 1823. redukcijom kalij-heksafluorosilikata,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , metalnim kalijem. Gruboznatni silicij proizveo je Sainte-Claire Deville 1854. elektrolizom taline natrij-klorida i aluminij-klorida, koja je sadržavala silicij. Daljem razvoju u dobivanju silicija pridonijeli su F. Wöhler (1855), C. Winkler (1864), Scheid (1899) i K. A. Kühne (1902).

Industrijska proizvodnja ferosilicija počela je početkom XX. stoljeća. Utvrdilo se, naime, da se u električnim pećima, koje su se upotrebljavale za proizvodnju kalcij-karbida, može proizvesti i ferosilicij, pa su zbog hiperprodukcije kalcij-karbida mnogi proizvođači započeli s proizvodnjom ferosilicija.

Za otkriće nesilikatnih, plinovitih i kovalentnih spojeva silicija trebalo je također dosta vremena. Čisti silicij-tetrafluorid,  $\text{SiF}_4$ , prvi je 1771. dobio C. W. Scheele djelovanjem fluoridne (fluorovodične) kiseline na silicij-dioksid, ali je njegovu reakciju s vodom i alkalnim otopinama objasnio J. J. Berzelius tek 1823. Iste je godine Berzelius pripremio plinoviti silicij-tetraklorid, a Ebelman je iz njega 1846. dobio etil-silikat,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Plinovite hidride (silane) otkrio je F. Wöhler. Njegova su otkrića potakla podrobniji studij sličnosti između silicija i ugljika, što je rezultiralo otkrićem prvih organosilicijevih spojeva. Silicij-tetraetilsilan,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , otkrili su C. Friedel i J. M. Crafts 1863, a Friedel je zajedno s Ladenburgom nastavio rad na istraživanju drugih organosilicijevih spojeva.

Najvećem napretku kemije kovalentnih spojeva pridonijeli su prvih godina XX. st. Stock s istraživanjem hidrida (silana) i Kipping s istraživanjem organosilana. S istim intenzitetom, ali sasvim odvojeno, istraživalo se i na području kemije silikata, tako da se danas razlikuju dvije grane kemije silicijevih spojeva, kemija organosilicijevih spojeva i kemija silikata.

## ELEMENTARNI SILICIJ

**Svojstva silicija.** Stabilna kristalna modifikacija silicija kristalizira u kubičnom sustavu s plošno centriranom rešet-

kom, a kao i ugljik, germanij i sivi kositar, ima strukturu dijamanta s konstantom jedinične ćelije  $a = 0,357 \text{ nm}$  i duljinom Si—Si veze  $0,235 \text{ nm}$ . Prema postupku proizvodnje elementarni silicij može biti kompaktan, zatim grubozrnat tamnosivog i sjajnog izgleda, u obliku svijetložutih listića ili, pak, smeđi, veoma fini prah.

Izdvajanjem kalcija iz kristala  $\text{CaSi}_2$  H. Kautsky i L. Haase dobili su drugu kristalnu modifikaciju silicija u obliku finih tamnosmeđih listića. Njenu strukturu čine prstenovi sa 6 silicijevih atoma. Amorfna modifikacija silicija dobiva se termičkom razgradnjom silicij-tetraklorida na  $800^\circ\text{C}$ .

Glavne fizikalne konstante silicija navedene su u tabl. 1. Pri taljenju se volumen silicija smanjuje za približno 10%. Elektrodni potencijal silicija ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) iznosi  $-0,86 \text{ V}$ , a prvi ionizacijski potencijal  $8,15 \text{ eV}$ .

Tablica 1  
FIZIKALNA SVOJSTVA SILICIJA

| Svojstvo                                                                     |                               | Vrijednost          |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Gustoća (rendgenografski)                                                    | $\text{g/cm}^3$               | 2,316               |
| Talište                                                                      | $^\circ\text{C}$              | 1415                |
| Vrelište                                                                     | $^\circ\text{C}$              | 3219                |
| Kritična temperatura                                                         | $^\circ\text{C}$              | 4920                |
| Kritični tlak                                                                | bar                           | 1450                |
| Toplina taljenja                                                             | $\text{kJ mol}^{-1}$          | 50,24               |
| Toplina isparivanja (na vrelištu)                                            | $\text{kJ mol}^{-1}$          | 385,2               |
| Toplina izgaranja ( $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$ )                   | $\text{kJ mol}^{-1}$          | 849,0               |
| Srednji specifični toplinski kapacitet ( $0 \dots 100^\circ\text{C}$ )       | $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ | 0,733               |
| Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja ( $15 \dots 100^\circ\text{C}$ ) | $\text{K}^{-1}$               | $2,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Vlačna čvrstoća                                                              | $\text{N/mm}^2$               | 7                   |
| Tlačna čvrstoća                                                              | $\text{N/mm}^2$               | 95                  |
| Tvrdoća (Mohs)                                                               |                               | 7                   |
| Tvrdoća (Brinell)                                                            | $\text{N/mm}^2$               | 2400                |
| Mikrotvrdoća (Vickers)                                                       | $\text{N/mm}^2$               | 13200               |

Silicij je jedan od najvažnijih poluvodiča i u te se svrhe vrlo mnogo upotrebljava. Njegova se vodljivost bitno povećava dodatkom malih količina elemenata IIIB i VB skupine periodnog sustava elemenata, u prvom redu bora, fosfora i arsena (v. *Poluvodiči*, TE 10, str. 638).

Iako se fino zrnati silicij lako otapa u fluoridnoj (fluorovodičnoj) kiselini, općenito je kompaktan i grubozrnati silicij vrlo otporan prema kiselinama, pa i fluoridnoj i nitratnoj (dušičnoj) kiselini. Naprotiv, s lužinama, čak i slabim, kompaktan silicij reagira vrlo živo uz oslobađanje vodika. Na zraku i sobnoj temperaturi prilično je inertan, ali se pri zagrijavanju u oksidacijskoj atmosferi prevlači slojem silicij-dioksida koji sprečava dalju oksidaciju. Na temperaturama višim od  $250^\circ\text{C}$  silicij reagira s plinovitim klorovodikom stvarajući  $\text{SiHCl}_3$  i  $\text{SiCl}_4$ . Lako reagira i s metil-kloridom u prisustvu bakra dajući alkilklorsilane. S plinovitim bromovodikom na temperaturi  $350^\circ\text{C}$  stvara  $\text{SiBr}_4$  i  $\text{SiHBr}_3$ , a s fluorom već i na sobnoj temperaturi stvara  $\text{SiF}_4$ .

Dok je kemijska veza Si—Si čista kovalentna veza, silicij s nemetalima, kojih je elektronegativnost veća od njegove, stvara ili pretežno kovalentnu vezu s malim udjelom ionske veze, kao npr. s dušikom i ugljikom ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiC}$ ), ili kovalentnu vezu sa znatnim udjelom ionske veze ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiF}_4$ ). S metalima silicij tvori legure, intermetalne spojeve ili silicide.

Kako se silicij u periodnom sustavu elemenata nalazi u istoj skupini i neposredno uz ugljik, sličan mu je po tetraedarskom rasporedu atoma u svojim molekulama i po pojavi optičke izomerije. Za razliku od ugljika, silicij ne tvori dvostruke i trostruke veze i njegovi se atomi ne povezuju međusobno u veće cjeline (izravno se povezuje najviše 6 silicijevih atoma). Veza Si—Si slabija je od veze C—C, a veza Si—H slabija od veze C—H, pa su silicijevi hidridi malobrojni i mnogo nestabilniji od ugljikovodika. Međutim, veza Si—C približno je po jakosti jednaka vezi C—C, pa su silikoni vrlo stabilni spojevi.

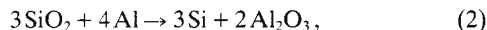
Najvažnija je kemijska karakteristika silicija to što se s kisikom veže tako da tvori tetraedarsku strukturu, u kojoj je jedan silicijev atom okružen sa 4 kisikova atoma. Takvi

tetraedri čine strukturnu osnovu silikata povezivanjem u velike i složene lance i prstenove.

**Proizvodnja silicija.** Elementarni se silicij proizvodi gotovo jedino termičkom redukcijom kremena koksom:

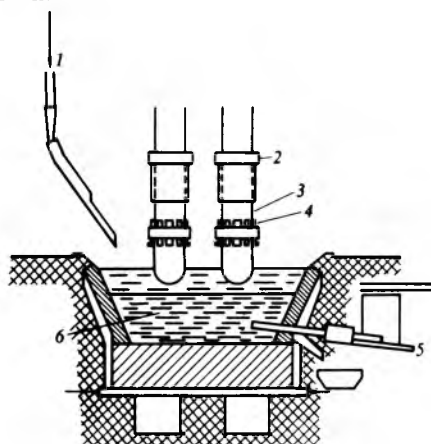


na temperaturi višoj od  $2000 \text{ K}$  u elektropečima s grafitnim elektrodama. Poznat je i postupak redukcije viškom aluminija (aluminotermija):



koji u posljednje vrijeme postaje sve važniji.

Termička redukcija kremena koksom (1) provodi se u elektropečima koje sliče pečima za proizvodnju ferosilicija (sl. 1). U tako dobivenom proizvodu maseni udjel silicija iznosi prosječno 98%, a kao onečišćenja nalaze se željezo (0,5%), aluminij (0,4%), zatim kalcij, krom, magnezij, mangan, titan i vanadij ( $100 \dots 500 \text{ ppm}$ , dijelova na milijun), te bor, fosfor i cirkonij ( $20 \dots 50 \text{ ppm}$ ). Sirovine moraju biti brižljivo izabrane kako bi se ograničili neželjeni prateći elementi, naročito aluminij, kalcij i željezo. Za proizvodnju jedne tone takvog tehničkog sirovog silicija potrebno je  $2900 \dots 3100 \text{ kg}$  kremena,  $1200 \dots 1400 \text{ kg}$  redukcijskog sredstva (koksa s niskim udjelom pepela, petrokoksa),  $1700 \dots 2500 \text{ kg}$  drvenog ugljena za postizavanje rahlosti zasipa i dobre propusnosti za plinove. Kod toga se utroši oko  $120 \dots 140 \text{ kg}$  elektroda, a utrošak električne energije iznosi  $12500 \dots 14000 \text{ kWh}$ .



Sl. 1. Elektropeč za proizvodnju silicija. 1 ulaz kremen i koksa, 2 držač elektrode, 3 grafitna elektroda, 4 električni kontakt, 5 pomoćna elektroda, 6 rastaljeni silicij

Tehnički silicij služi u kemijskoj industriji kao sirovina za dobivanje halogenida i silikona, a u metalurgiji za legiranje aluminija, bakra i magnezija te kao sastojak legura sa željezom.

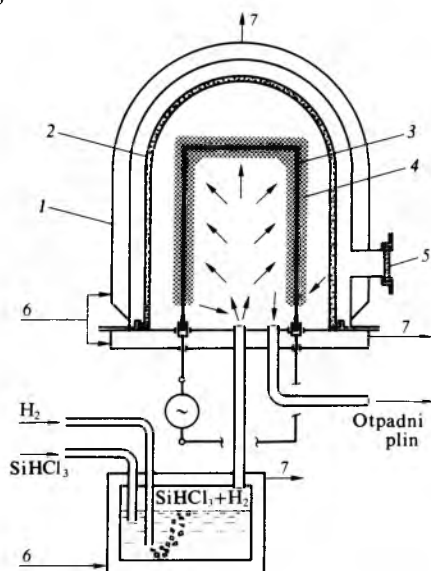
Da bi se dobio čisti silicij za potrebe industrije poluvodiča i solarne tehnike sirovi se silicij mora naknadno pročišćavati skupim i dugotrajnim postupcima. Zato se u posljednje vrijeme veći dio nečistoća nastoji ukloniti već u toku proizvodnje sirovog silicija. Tako se, npr., Silgrainovim postupkom (ELKEM, Norveška) prvo termičkom redukcijom (1) dobije legura s približno 92,5% silicija i 4% aluminija, koja se zatim izlužuje vrućom otopinom  $\text{FeCl}_3$  u kloridnoj (solnoj) kiselini. U konačnom proizvodu maseni udio silicija iznosi 99%. Upotrebom čistijih polaznih sirovina, npr. čađe umjesto koksa kao redukcijskog sredstva, te primjenom specijalne elektropeći uspjelo je tvrtki Dow Corning proizvesti 99,9%-tni silicij. Prema Wackerovom postupku pročišćeni se kremeni pijesak reducira aluminotermijski (2), a dobivena se legura podvrgava daljem čišćenju rekristalizacijom iz taline, ekstrakcijom silicija jakim kiselinama i sl.

*Vrlo čist silicij* (1 dio primjesa na milijun dijelova), kakav se danas upotrebljava u proizvodnji poluvodiča, dobiva se

redukcijom triklorosilana vodikom na temperaturi 1000 do 1300 °C:



Sirovina za proizvodnju triklorosilana jest elementarni silicij ili ferosilicij (v. poglavlje *Silicij-halogenidi* u ovom članku). Plinoviti, frakcijskom destilacijom pročišćeni triklorosilan i vodik uvode se iz posude za miješanje reakcijske smjese preko sapnice u reaktor (sl. 2). Omjer ulaznog klora i vodika bitan je za uspješno vođenje procesa, a fino se podešava temperaturom posude i brzinom strujanja plinova. U reaktoru se nalazi štapić vrlo čistog elementarnog silicija zagrijanog, provođenjem struje, na visoku temperaturu. Na njemu se taloži silicij nastao reakcijom (3), a otpadni plinovi (klorovodik i silani) izvođe se iz reaktora. Tim se postupkom proizvodi polikristalni silicij. Postoji mogućnost da bi se tako mogao dobiti i monokristalni silicij, ali takav proces još nije usavršen i komercijalno razrađen.



Sl. 2. Proizvodnja vrlo čistog silicija. 1 zaštitni pokrov, 2 kremeno zvono, 3 silicijski štapić, 4 nataloženi polikristalni silicij, 5 prozor za promatranje, 6 i 7 ulaz i izlaz sredstva za hlađenje

Troškovi opisanog postupka za proizvodnju poluvodičkog silicija veoma su visoki, pa se nastoje pronaći jeftinije metode, pogotovo za proizvodnju silicija za sunčane ćelije. Tako Union Carbide nastoji razviti povoljniji postupak dobivanja veoma čistog silicija razgradnjom monoklorosilana,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , a Dow Corning pokušava dobiti silicij disproporcioniranjem diklorosilana,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Ispituje se i mogućnost redukcije silicij-tetrahlorida i tetrafluorida cinkom ili natrijem te razgradnja tribromsilana,  $\text{SiHBr}_3$ .

Poluvodički silicij (v. *Poluvodiči*, TE 10, str. 638) koji služi u elektronici i sunčanim ćelijama proizvodi se uglavnom u obliku monokristala iz taline vrlo čistog silicija, i to zonalnim taljenjem (postupkom lebdeće zone) i postupkom Czochralskoga (v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 361, 362). Međutim, u posljednje se vrijeme skupa proizvodnja monokristala nastoji zamijeniti jeftinijim metodama. U toku su intenzivna istraživanja ekonomske proizvodnje polikristalnog silicija u obliku traka i folija izravno iz taline, a posebno je važna mogućnost upotrebe amorfno silicija (v. *Sunčana energija*).

#### SILICIJ(IV)-OKSID (SILICIJ-DIOKSID)

Silicij(IV)-oksid (silicij-dioksid),  $\text{SiO}_2$ , jedan je od najvažnijih anorganskih spojeva. Kemijski je prilično inertan, netopljiv u vodi, otporan prema djelovanju skoro svih kiselina osim fluoridne, s kojom stvara fluoride. Otporan je i prema lužinama, koje ga tek vrlo slabo i polagano otapaju. Tek taljenjem s alkalijskim hidroksidima ili karbonatima prelazi

silicij-dioksid u topljive silikate:



Udjel silicij-dioksida u nevezanom ili u vezanom obliku u izgradnji Zemljine kore je oko 90%. Unatoč svom jednostavnom kemijskom sastavu u prirodi se pojavljuje u dvadesetak različitih kristalnih i amornih modifikacija, a za neke industrijske proizvode pripravlja se i sintezom.

Dugogodišnje udisanje prašine koja sadrži čestice kristalnog silicij-dioksida može u čovjeka uzrokovati plućno oboljenje, silikozu. Bolest se može rendgenološki utvrditi nakon 20 i više godina djelovanja finih čestica te prašine na dišne putove. Međutim, ako se udiše vrlo zagađena prašina, silikoza se može primijetiti i ranije, već nakon 5...15 godina. Karakteristično je za silikozu da napreduje i nakon prestanka izloženosti djelovanju prašine. Zakonske odredbe o radu u sredinama s prašinom silicij-dioksida moraju se stoga strogo poštivati.

Za razliku od kristalnog, nije do sada poznato da amorfni silicij-dioksid u kontroliranim radnim uvjetima uzrokuje silikozu. Postoji, međutim, razlika u djelovanju prirodnih amornih (npr. diatomejska zemlja) i sintetskih amornih vrsta silicij-dioksida. Kako prirodni amorfni  $\text{SiO}_2$  često sadrži i čestice kristalnog  $\text{SiO}_2$ , pokazalo se da on može uzrokovati silikozu.

#### Kristalni silicij-dioksid

Najpoznatija i najvažnija kristalna modifikacija silicij-dioksida jest kremen, a ostale su tridimit, kristobalit, keatit, coesit, stišovit, melanoflogit i vlaknati  $\text{SiO}_2$ . Te su modifikacije, osim kremena, u prirodi rijetke ili se uopće ne pojavljuju (keatit, vlaknati  $\text{SiO}_2$ ), pa se dobivaju preradbom drugih oblika silicij-dioksida.

Kremen se zagrijavanjem transformira u tridimit, a ovaj u kristobalit. Sva tri minerala građena su od vrlo stabilnih  $\text{SiO}_4$ -tetraedara, u kojima je silicijev atom u središtu, a kisikovi atomi na uglovima. Tetraedri su međusobno tako povezani da je svaki kisikov atom zajednički dvama tetraedrima. Međutim, smještaj tetraedara u kremenu, tridimitu i kristobalitu sasvim je različit.

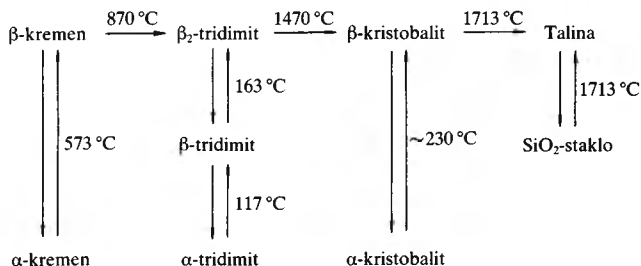
Sva tri minerala mogu postojati u niskotemperaturnoj ( $\alpha$ ) i u jednoj ili više visokotemperaturnih ( $\beta$ ) modifikacija (sl. 3), ali je u određenom temperaturnom području samo jedna od njih termodinamički stabilna. Do 573 °C stabilan je  $\alpha$ -kremen, zatim je stabilan  $\beta$ -kremen (573...870 °C), pa  $\beta_2$ -tridimit (870...1470 °C) i  $\beta$ -kristobalit (1470...1713 °C), a na višim temperaturama nastaje talina silicij-dioksida. Ostale su modifikacije metastabilne.

Među različitim faznim prijelazima postoje bitne razlike. Dok transformacije niskotemperaturne u visokotemperaturnu formu ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) uzrokuju samo male promjene kuta veze  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , dakle brze su i reverzibilne, dotle su transformacije kremena u tridimit i tridimita u kristobalit rekonstruktivne i povezane s kidanjem veza  $\text{Si}-\text{O}$  i drugačijim razmještajem tetraedara u prostoru. Stoga su te fazne transformacije vrlo spore i praktički ireverzibilne.

Te se razlike opažaju u praksi i uzrok su postojanja nestabilnih modifikacija. Zagrijavanjem će se niskotemperaturni kremen lako i brzo transformirati (na temperaturi 573 °C) u svoju visokotemperaturnu ( $\beta$ ) formu. Međutim, ona obično ne prelazi u  $\beta_2$ -tridimit, već na temperaturi >1200 °C izravno u  $\beta$ -kristobalit. Daljim zagrijavanjem ne nastaje naglo taljenje, već najprije čitava masa omekša, tako da i na temperaturi mnogo višoj od tališta u talini još zaostaju relikti kristalnih faza, čak i kremena. Mala brzina transformacije kremena u kristobalit uzrok je i njegovu izravnom taljenju na ~1600 °C. Tridimit se također, ako se brzo zagrijava, može taliti na 1670 °C bez transformacije u  $\beta$ -kristobalit. Isto se tako  $\beta$ -kristobalit uz normalne uvjete hlađenja ne transformira u  $\beta_2$ -tridimit, već na 230 °C prelazi u svoju niskotemperaturnu  $\alpha$ -formu. U tridimit se može transformirati tek veoma polagano, uz dugotrajno održavanje temperature u području 870...1470 °C. To se obično i dešava nakon duljeg rada peći

s vatrostalnim oblogom od opeke od silicij-dioksida. Ni  $\beta_2$ -tridimit se ne transformira u kremen, već prelazi najprije na 160 °C u  $\beta$ -formu, a zatim na 117 °C u  $\alpha$ -formu.

Talina silicij-dioksida hlađenjem uz normalne uvjete također ne kristalizira, već se lako pothladi i skrutne u  $\text{SiO}_2$ -staklo, a ono tek duljim održavanjem na povišenoj temperaturi kristalizira u stabilniji kristobalit.



Sl. 3. Polimorfne transformacije silicij-dioksida

Pojedine kristalne modifikacije imaju različitu gustoću, pa su polimorfne transformacije povezane s promjenom volumena, o čemu treba voditi računa prilikom proizvodnje i primjene proizvoda koji sadrže silicij-dioksid, npr. keramičkih proizvoda. Promjene volumena posebno su velike prilikom transformacije  $\alpha$ -kremena u  $\beta_2$ -tridimit (povećanje volumena 15%) i u  $\beta$ -kristobalit (19,8%). Takve se transformacije događaju za vrijeme proizvodnje i upotrebe vatrostalnog materijala, pa se to, npr., mora svakako uzeti u obzir pri primjeni opeka od silicij-dioksida.

**Kremen** (kvarc) najvažnija je kristalna modifikacija silicij-dioksida, a također i najrasprostranjeniji mineral na Zemlji. Najviše se razvio kao sastavni dio eruptivnih i metamorfnih stijena, glavni je konstituent granitnih pegmatita, a u obliku kremenog pijeska nalazi se i u mnogim sedimentima.

Kremen kristali različite su veličine, u rasponu od vrlo malih u kremenom pijesku do pojedinačnih kristala i većih od 50 cm. Najčišći varijetet kremena naziva se *prozirac*. To je čist, bezbojan i potpuno proziran kremen s >99,9% silicij-dioksida. Prozirac se u prirodi može naći u šuplinama stijena (*gorski kristal*), a najviše ga ima na Madagaskaru i u SSSR. Veliki i savršeno oblikovani primjerci gorskog kristala danas su u prirodi rijetki, pa se pripravlja umjetno, uglavnom od sitnih kristalića kremena u alkalijskim vodenim otopinama pod hidrotermalnim uvjetima u autoklavu (visok tlak, temperatura blizu kritične temperature vode).

Kremen je većinom obojen, a lijepi obojeni kremen kristali upotrebljavaju se kao ukrasno kamenje. Takvi su minerali uglavnom prozirni, npr. ametist (ljubičast), citrin (žut), čačavac (smeđ), ružičnjak, ali i neprozirni, kao što je morion (crn), mliječnjak (bijel) i drugi.

Minerali kremena kriptokristalne strukture poznati su pod zajedničkim imenom *kalcedon*. Žutocrveni i crveni kalcedoni su karneoli, zeleni su hrizopras. Ahati su sastavljeni od sitnih slojeva koji se izmjenjuju u različitim bojama, oniks je ahat sa crnim i bijelim slojevima. Gusti i mutni kalcedoni crvene i smeđe boje zovu se jaspisi, crni su liditi, kvarcin je vlaknato lisnate strukture.

Osim kao mineral, kremen se nalazi i kao sastavni dio smjesa mnogih stijena i kamenja, npr. granita, gnajsa, tinjčeva škrljavca i pješčenjaka.

Strukturno je kremen, kako je to već opisano, građen od međusobno povezanih  $\text{SiO}_4$ -tetraedara s duljinom veze Si—O od 0,161 nm. Do temperature 573 °C stabilna je niskotemperaturna ( $\alpha$ ) modifikacija kremena, koja kristalizira trigonski, a kut između atoma Si—O—Si iznosi 144°. Na temperaturama 573...870 °C stabilna je heksagonska, visokotemperaturna ( $\beta$ ) modifikacija s kutom od 153° između atoma Si—O—Si, dok se na temperaturi >870 °C kremen transformira u tridimit.

Kremen je piezoelektričan, a pripada i optički aktivnim mineralima. Odlikuje se tvrdoćom, a anizotropan je s obzirom na mnoga fizikalna svojstva. Tako mu toplinska provodnost na temperaturi 0 °C u smjeru okomitom na os *c* iznosi

7,19 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>, a paralelno s njom 13,75 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>. Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja iznosi 10·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> u smjeru okomitom na os *c*, a 18·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> u smjeru paralelnom s tom osi.

Kremen ima vrlo važnu i raznoliku tehničku primjenu. Potpuno čisti bezbojni i prozirni kristali kremena upotrebljavaju se u optičkim instrumentima, u prvom redu jer, za razliku od običnog stakla, kremen propušta i ultraljubičasto zračenje valne duljine približno 200 nm i više. Zahvaljujući svojoj piezoelektričnosti kremen se primjenjuje u različitim električnim uređajima (stabilizatori frekvencije, kristalni mikrofoni) i mehaničkim uređajima (piezoelektrični mjerač tlaka). Kristali se kremena upotrebljavaju i u aparatima za stvaranje ultrazvuka. Naime, kremene pločice titiraju u visokofrekventnom električnom polju istom frekvencijom kao i polje, pa nastaju ultrakratki zvučni valovi. Osim toga, takvi su periodni titiraji vrlo ravnomjerni i jednoliki, a na tome se temelji princip rada vrlo točnih satova (nazvanih kvarcnim satovima). Kremen se može izvući u vrlo tanke (promjer nekoliko mikrometara) elastične niti velike nosivosti.

**Kremen pijesak.** Osim opisane upotrebe većih pojedinačnih kristala kremena, upotrebljava se kremen i u sitnozrnatom obliku, i to najviše kao kremen pijesak. Tim se imenom naziva pijesak s najmanje 98%  $\text{SiO}_2$ , a nastao je dugotrajnom prirodnom degradacijom kremenih stijena. Prema veličini svog zrna, koje je približno u rasponu 0,06...2 mm, razlikuje se fini, srednji i grubi pijesak. Poznata su veća nalazišta vrlo čistog kremenog pijeska u Njemačkoj, Nizozemskoj, Belgiji i Francuskoj.

Primjese su u kremenom pijesku: glinenci, tinjci, glina i neki teški minerali. Zbog toga se kremen pijesak čisti i oplemenjuje nizom operacija, koje ovise o vrsti onečišćenja i kasnijoj upotrebi pijeska. Oplemenjivanje započinje pranjem vodom, a nastavlja se klasiranjem u vodenoj struji, rjeđe pomoću sita. Ako je potrebno, čisti se i kemijski (djelovanjem vruće sumporne i oksalne kiseline i klorirajućim prženjem), a teški se minerali odvajaju flotacijom. Sortiranje se provodi magnetski ili elektrostatički, a zatim se pijesak odvodnjava i suši.

Velike količine kremenog pijeska troše se u proizvodnji običnog stakla i različitih vrsta specijalnih stakala (v. *Staklo*). Osim toga, upotrebljava se i pri lijevanju metala, zatim kao nosilac katalizatora, punilo, sirovina za proizvodnju silicijevih spojeva, abraziva, vatrostalnog materijala, vodenog stakla i sl. Fino samljeveni kremen pijesak, tzv. *kremeno brašno*, služi također u industriji stakla, ali i u proizvodnji keramike, emajla, sredstava za poliranje, masa i kitova otpornih prema kiselinama te silikonskog kaučuka.

#### Amorfni silicij-dioksid

Od amornih modifikacija silicij-dioksida poznati su njegovi prirodni oblici te sintezom dobiveni proizvodi.

**Prirodni amorfni silicij-dioksid.** Amorfni mineral silicij-dioksida koji sadrži vodu jest *opal*,  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Obično sadrži 3...13%  $\text{H}_2\text{O}$ , tvrdoća po Mohsu mu je 5,5...6,5, gustoća 2...2,2 g/cm<sup>3</sup>. Opal može biti različite prozirnosti, bezbojan, mliječnobijel ili obojen.

Od bezvodnih amornih minerala silicij-dioksida poznat je *lešatierit*, što je prirodno  $\text{SiO}_2$ -staklo.

**Dijatomejska zemlja** naziv je za komercijalni proizvod dobiven od prirodnog amornog silicij-dioksida sadržanog u ljušturama uginulih dijatomeja. To su jednostanične, vrlo sitne (5...400  $\mu\text{m}$ ) alge kremenjače koje žive u slatkoj i morskoj vodi u mnoštvu različitih oblika i veličina. Ljušture uginulih dijatomeja taložile su se kroz tisuće godina, pa se danas nalaze u ogromnim naslagama u mnogim dijelovima svijeta.

Sirova dijatomejska zemlja vadi se uglavnom iz površinskih kopova, a zatim se čisti, suši, sinterira, aktivira, melje i sije. Gotov proizvod odlikuje se velikom poroznošću i velikom specifičnom površinom, malom gustoćom, kemijskom otpornošću i izolacijskim sposobnostima. Zbog toga se dijatomejska

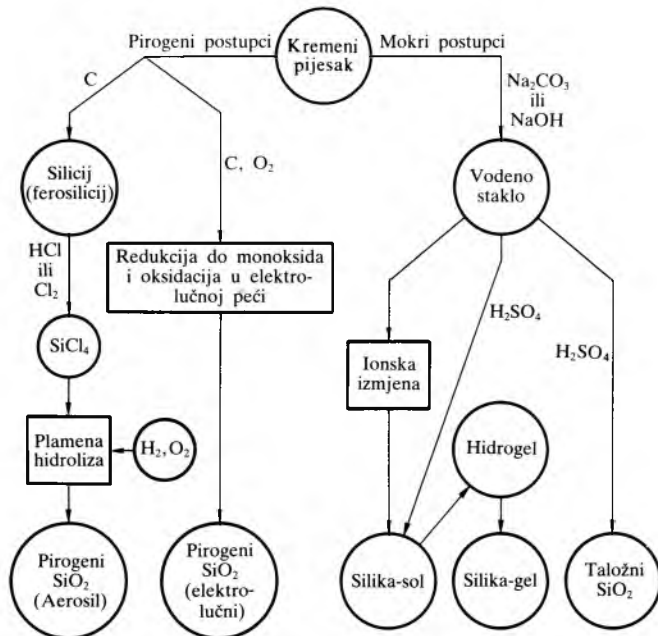
zemlja najviše upotrebljava kao pomoćno sredstvo za filtriranje, naročito kao sredstvo za bistrenje, zatim kao punilo, izolator, pri čišćenju plinova, kao nosilac katalizatora itd.

*SiO<sub>2</sub>-staklo*, nazvano i *kvarcnim staklom*, nastaje normalnim hlađenjem taline silicij-dioksida. To je, u stvari, metastabilno stanje, jer vrlo polaganim hlađenjem i duljim grijanjem na temperaturama tek malo nižim od tališta amorfno SiO<sub>2</sub>-staklo prelazi u stabilniji kristobalit.

Jasno i potpuno prozirno SiO<sub>2</sub>-staklo dobiva se od vrlo čistog kremenja njegovim potpunim taljenjem, uklanjanjem plinova iz taline i hlađenjem. Ako, međutim, talina nije izbistrena, nastaje prozračniji *kremenština*, svilenkasta sjaja i s mnogo uklopljenih mjehurića zraka.

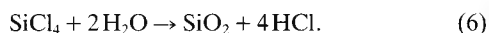
SiO<sub>2</sub>-staklo i kremenština važni su tehnički materijali. Odlikuju se vrlo malim toplinskim rastezanjem (18 puta manjim od običnog stakla), pa bez oštećenja podnose velike i nagle promjene temperature. Tako se, npr., užareni predmet od SiO<sub>2</sub>-stakla može bez opasnosti uroniti u hladnu vodu ili čak u ukapljeni zrak. Zbog toga svojstva, a i zbog velike kemijske otpornosti, SiO<sub>2</sub>-staklo i kremenština upotrebljavaju se za izradbu kemijskog laboratorijskog posuda, ali i većih procesnih aparatura. Za razliku od običnog stakla, vrlo čisto SiO<sub>2</sub>-staklo, jednako kao i kremen, propušta ultraljubičasto zračenje, pa se upotrebljava u izradbi optičkih instrumenata (leće, prizme) i živinih svjetiljki.

**Sintetski amorfni silicij-dioksid.** Među sintetski proizvedenim finodisperznim amorfnim vrstama silicij-dioksida razlikuju se pirogeni i mokrim postupkom dobiveni proizvodi, koji se obično podvrgavaju i naknadnoj toplinskoj ili kemijskoj obradi. Prvi se uglavnom dobivaju posredstvom plinovitog silicij-tetraklorida ili silicij-monoksida, a drugi djelovanjem kiselina na vodeno staklo. Međutim, kao zajednička polazna sirovina služi kremenji pijesak (sl. 4).



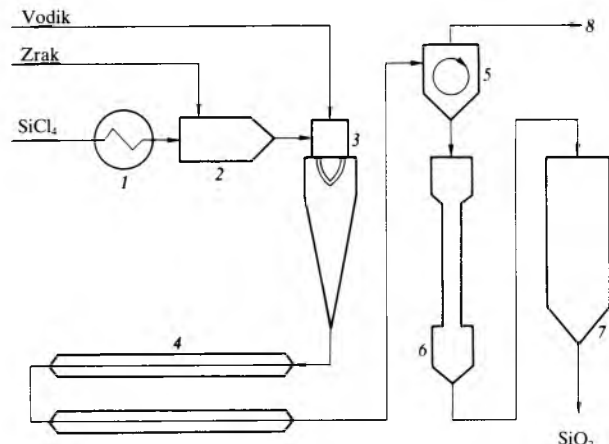
Sl. 4. Pregled proizvodnje sintetskih amorfnih vrsta silicij-dioksida

*Pirogeni silicij-dioksid* dobiva se pri visokim temperaturama koagulacijom iz plinske faze. Najvažniji je proizvodni postupak plamena hidroliza (*Aerosil-postupak*), u kojem homogena smjesa plinovitog silicij-tetraklorida, vodika i zraka, uz dodatak nekog inertnog plina, izgara u plameniku reaktora. Pri tom se zbivaju sljedeće reakcije



U hladenoj posudi nastaju čestice amorfnog silicij-dioksida podjednake dimenzije (sl. 5). Mijenjanjem omjera reaktanta i trajanja zadržavanja u plamenu i u reaktoru može se

donekle mijenjati i veličina čestica, a s time i svojstva nastalog finodisperznog proizvoda. Većina nastalog klorovodika odvaja se od proizvoda, ali ostaje i djelomično adsorbiran na površini čestica, pa se uklanja vodenom parom i zrakom u reaktoru s fluidiziranim slojem. Ispiranjem otpadnih plinova vodom dobiva se kloridna kiselina.



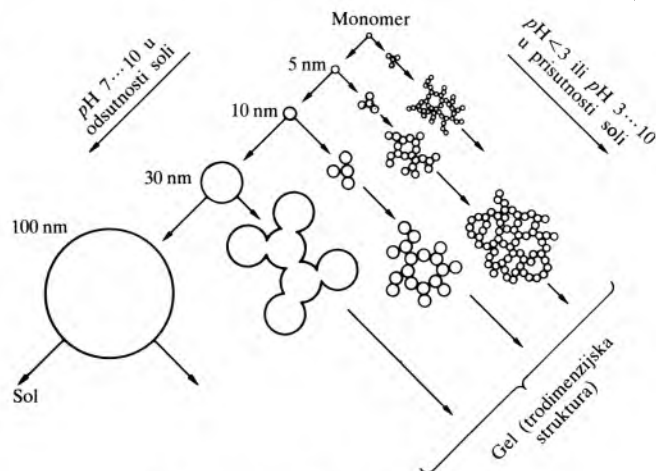
Sl. 5. Proizvodnja pirogenog silicij-dioksida (Aerosil-postupak). 1 isparivač, 2 miješanje plinova, 3 plamenik, 4 hladilo, 5 ciklon, 6 reaktor s fluidiziranim slojem, 7 spremnik, 8 apsorpcija klorovodika

Mnogo je manje važan *elektrolučni postupak*, u kojem redukcijom kremenog pijeska koksom u elektrolučnoj peći (2000 °C) nastaje plinoviti silicij-monoksid, koji se kisikom iz zraka oksidira u dioksid.

Pirogeni silicij-dioksid upotrebljava se za podešavanje reoloških svojstava mnogih polimernih materijala, ljepljiva, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda, zatim za poboljšanje električnih svojstava visokonaponskih kablskih izolacija, za izradbu izolacijskih ploča termoakumulacijskih peći, kao nosilac katalizatora za hidrogeniranje, kao punilo i sl.

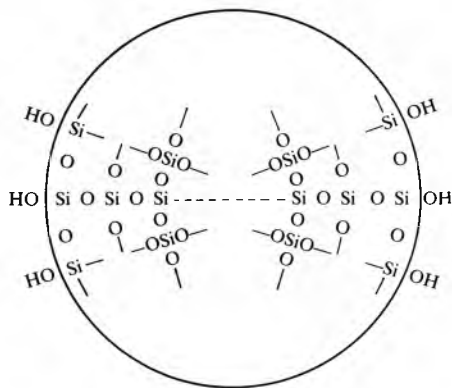
*Silicij-dioksid iz vodenih otopina* (dobiven tzv. mokrim postupkom) također se proizvodi iz kremenog pijeska, koji se prvo djelovanjem natrij-karbonata ili natrij-hidroksida prevodi u vodeno staklo (v. *Staklo*). Međutim, iz otopine vodenog stakla različitim mehanizmima agregacije nastat će i različite vrste amorfnog silicij-dioksida: silika-sol, silika-gel i taložni SiO<sub>2</sub>. U alkalnoj otopini stvaraju se diskretne čestice amorfnog silicij-dioksida različitih dimenzija, koje mogu dalje rasti i stvarati solove, dok se u području malih vrijednosti pH i uz prisutnost različitih soli manje čestice udružuju i tvore trodimenzijsku strukturu gela (sl. 6). Konačno, za dobivanje taložnog SiO<sub>2</sub> trebaju vladati takvi uvjeti da se spriječi nastajanje gela, a da se stvore nakupine čestica (flokule), koje se zbog svoje veće gustoće talože.

*Silika-sol* je koncentrirana otopina visokomolekulnih silikatnih kiselina (množinska je koncentracija SiO<sub>2</sub> 1...6 mol/L).



Sl. 6. Nastajanje silika-sola i silika-gela

Smatra se da je unutrašnjost čestica sola građena od  $\text{SiO}_4$ -tetraedara, a na površini se nalaze  $\text{SiOH}$ -skupine (sl. 7). Čestice su okrugle i negativno nabijene, promjer im je 5...150 nm, što je područje koloidnih dimenzija. Specifična površina silika-sola iznosi 50...700  $\text{m}^2/\text{g}$ .



Sl. 7. Građa čestice silika-sola

Kao izravna sirovina za proizvodnju većine silika-solova služi natrijevo vodeno staklo, dobiveno od kremenog pijeska. Alkalijske se odvajaju propuštanjem razrijeđenih otopina kroz kationske izmjenjivače, a nastali se sol zatim stabilizira. Silika-sol se može dobiti i djelovanjem sumporne kiseline na vodeno staklo, zatim peptizacijom svježeg taloženog  $\text{SiO}_2$ -gela u autoklavu uz prisutnost malih količina alkalijskih otopina ili naknadnim dispergiranjem pirogenog silicij-dioksida.

Silika-solovi se upotrebljavaju u proizvodnji nosilaca katalizatora, kao veziva u proizvodnji keramičkih kalupa za precizni lijev, kao sredstva za impregnaciju tekstilnih vlakana, za stabilizaciju i bistrenje vina i voćnih sokova i dr.

**Silika-gel** je koherentni skrućeni trodimenzijski kostur od polisilikatnih kiselina nastalih kondenzacijom otopljenih monosilikatnih kiselina. Elastične je do čvrste konzistencije i velikog broja pora. Zbog svoje porozne strukture silika-gel se ističe izvanrednom sposobnošću adsorpcije plinova i kapljevine. To se njegovo svojstvo primjenjuje u prvom redu za sušenje, tj. za adsorpciju vodene pare, koja se može reverzibilno vezati za silanolne skupine što se nalaze na površini pora (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 5).

Silika-gel se proizvodi kontinuirano djelovanjem sulfatne (sumporne) kiseline na vodeno staklo. Tom se prilikom natrij iz stakla prevodi u topljivi sulfat, a stvaraju se niskomolekularne silikatne kiseline, koje se otpuštanjem vode kondenziraju u čestice silika-sola promjera oko 10 nm. Nastali se silika-sol daljom kondenzacijom površinskih silanolnih skupina pretvara u očvrslu hidrogel, koji se ispire da se odstrani natrij-sulfat. Sušenjem hidrogela, obično na temperaturi 100 °C, nastavlja se kondenzacija silanolnih skupina i stvara se silika-gel. Ako je pri tom silika-gel nešto smanjio svoj volumen s obzirom na hidrogel, naziva ga se i *kserogelom*, a u protivnom naziv mu je *aerogel*.

Svojstva silika-gela ovise o veličini i strukturi pora, koje se po želji mogu postići specifičnom obradom gela u toku pranja i sušenja. Tehnički su važni samo silika-gelovi s porama određenih dimenzija (s malim i s velikim porama, tabl. 2). Tako, npr., temperatura prilikom pranja utječe na gustoću, a već prema tome da li se pere u kiselom ili u

alkalnom mediju, nastaje proizvod s uskim, odnosno sa širokim porama. Stvaranju širih pora pogoduje i obradba vodenom parom u autoklavu. Dodatak površinski aktivnih tvari vodi za pranje može također utjecati na veličinu pora. Otpornost silika-gela s uskim porama prema djelovanju vode povećat će se zagrijavanjem, ali se time smanjuje njegova sposobnost adsorpcije. Na temperaturi višoj od 400 °C pore se smanjuju i gel se zgušnjuje, a na 800 °C, zajedno sa zadnjim ostatkom vode, gubi poroznu strukturu, što znači da se gubi karakter gela, te silika-gel kristalizacijom prelazi u kristobalit.

Silika-gel se vrlo široko primjenjuje kao sredstvo za sušenje plinova i tekućina. Upotrebljava se za održavanje niske vlažnosti u zatvorenim prostorima (npr. unutar ambalažiranog proizvoda, u ormariću s osjetljivim instrumentima i sl.), a njime se suše struje zraka, tehničkih plinova i organskih tekućina. Nadalje se upotrebljava za odjeljivanje plinova od tekućina, kao nosilac katalizatora, kao adsorbent u kromatografiji i u rashladnim strojevima, kao aditiv u farmaciji i kozmetici itd.

**Taložni silicij-dioksid** važan je proizvod i među amorfnim vrstama tog spoja nalazi se po proizvedenim količinama na prvom mjestu. Dobiva se diskontinuirano, djelovanjem mineralnih kiselina na vodeno staklo (prevođenjem natrija iz stakla u topljivu sol). Nastala se suspenzija filtrira, filterski kolač ispire, suši i melje. Iako se, dakle, taložni  $\text{SiO}_2$  dobiva od istih polaznih sirovina kao i silika-sol i silika-gel, bitna je razlika u načinu vođenja procesa to što se intenzivnim miješanjem i višom temperaturom sprečava stvaranje većih čestica sola i njihovo umrežavanje u gel. Već prema brzini dodavanja reaktanata, koncentraciji, intenzitetu miješanja, temperaturi i trajanju taloženja mogu se dobiti proizvodi različitih svojstava.

Taložni silicij-dioksid mnogostruko se upotrebljava. Poznata je njegova primjena u poboljšavanju svojstava elastomera (povećanje tvrdoće i otpornosti prema trganju različitih gumenih proizvoda, kabela i automobilskih guma). Osim toga, upotrebljava se i kao inertan nosilac za upijanje tekućina. Tako nastaju praškasti koncentratu tekućina, koji se u tom obliku mogu po volji miješati s drugim suhim tvarima. Ostala područja primjene taloženog  $\text{SiO}_2$  uključuju poboljšanje sipkosti i tečenja praškastih materijala, izradbu vatrootalnih materijala, sredstava protiv pjenjenja mineralnih i silikonskih ulja, proizvodnju zubnih pasta itd.

## SILIKATI

Silikati su najrašireniji i najvažniji minerali koji izgrađuju Zemljinu koru. Glavni su sastojci eruptivnih stijena, koje s udjelom od 95% sudjeluju u izgradnji litosfere, a i pretežni dio ostalih stijena sedimentnog porijekla također je izgrađen od silikata. Ne samo po količini, već i po broju raznovrsnih čvrstih faza, silikati čine jednu od najvećih skupina anorganskih spojeva. Uz izvanrednu mnogostrukost pojavljivanja u prirodi silikati imaju i veliku tehničku važnost jer su bitan sastavni dio raznih sintetskih proizvoda kao što su staklo, porculan, kamenština, vatrootalni materijali i niz drugih. U kemijskoj se industriji u znatnoj količini upotrebljavaju zeoliti i minerali glina kao adsorpcijska sredstva i katalizatori. Tehnički proizvedeni natrij-silikati i kalij-silikati (vodena stakla) služe za brojne svrhe.

Velika energija veze  $\text{Si—O}$  (452 kJ/mol) u usporedbi s energijom veze  $\text{Si—Si}$  (222 kJ/mol) i  $\text{Si—H}$  (318 kJ/mol) samo je jedan od uzroka što silicij s kisikom tvori tako velik broj spojeva. Veza  $\text{Si—O}$  u spojevima u kojima je silicij oktaedarski koordiniran energetski je nepovoljnija od iste veze u tetraedarskoj koordinaciji, pa se zato u prirodi pojavljuju skoro jedino spojevi sa  $\text{SiO}_4$ -tetraedrom kao osnovnim elementom strukture. Sklonost tih tetraedara povezivanju u skupine, prstenove, lance, slojeve ili potpuno kondenzirane trodimenzijske prostorne strukture drugi je faktor koji povećava broj različitih kristalnih spojeva u skupini silikata.

Broj se silikata povećava još i time što ioni aluminija  $\text{Al}^{3+}$  mogu izomorfno zamijeniti silicij u  $\text{SiO}_4$ -tetraedrima, a u

Tablica 2

FIZIKALNE KARAKTERISTIKE SILIKA-GELA

| Karakteristika                |                        | Silika-gel     |                   |
|-------------------------------|------------------------|----------------|-------------------|
|                               |                        | s uskim porama | sa širokim porama |
| Promjer pora                  | nm                     | 2...2,5        | 8...10            |
| Specifični volumen pora       | $\text{cm}^3/\text{g}$ | <0,5           | >0,8              |
| Specifična unutarnja površina | $\text{m}^2/\text{g}$  | 600...800      | 200...400         |
| Nasipna gustoća               | $\text{g}/\text{cm}^3$ | 0,7...0,8      | 0,4...0,5         |



manjoj mjeri mogu to i još neki manji kationi (kao  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ). Silikati u kojima je dio silicija u tetraedrima zamijenjen aluminijem nazivaju se *alumosilikati* (aluminosilikati).

### Strukturna građa silikata

Do pojave difrakcijskih metoda strukturne analize detaljna struktura silikata nije bila jasna, pa su oni većinom bili shvaćeni kao soli raznih hipotetičnih silikatnih kiselina. Primjena rendgenske difrakcije na analizu strukture silikata nakon 1925. godine, kad su bile riješene strukture  $\beta$ -kremena i  $\beta$ -kristobalita, omogućila je konačno njihovu jednoznačnu klasifikaciju.

Kako je to već naglašeno, koordinacijski broj silicija u silikatima iznosi skoro uvijek 4, a vrlo rijetko 6. To znači da je svaki silicijev atom okružen sa 4 kisikova atoma. Ta 4 atoma tvore uglove zamišljenog tetraedra, a silicijev se atom nalazi u njegovu središtu. U nekim su silikatima  $\text{SiO}_4$ -tetraedri nepovezani, ali se mogu i povezati u konačne skupine: u prstenove, lance, vrpce, slojeve i prostorne skeletne strukture. Uz jedan jedini poznati izuzetak (vlaknata modifikacija  $\text{SiO}_2$ ) tetraedri su povezani uvijek samo svojim uglovima, a nikada bridovima ili plohama, pri čemu svaki zajednički ugao tetraedara predstavlja jedan povezujući (mosni) kisikov atom, a svaki slobodni ugao tetraedra predstavlja kisikov atom s jednim efektivnim negativnim nabojem. U prostorima između tetraedara smješten je pripadni broj prikladnih kationa ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i drugi), koji svojim pozitivnim nabojem neutraliziraju negativni naboj anionskih tetraedarskih kompleksa. Silikati mogu sadržavati i atome kisika koji nisu dio anionskog tetraedarskog kompleksa (nisu izravno vezani na silicij ili na neki od elemenata koji ga zamjenjuju), a također i druge, jednostavne ili kompleksne, anione ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Međutim, pri klasifikaciji se kao osnova uzima jedino oblik tetraedarskog silikatnog kompleksa.

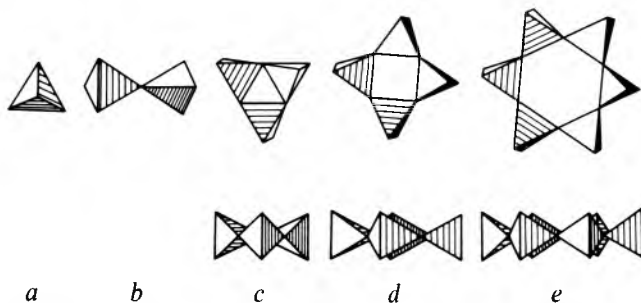
Prema načinu povezivanja  $\text{SiO}_4$ -tetraedara razlikuju se 4 skupine silikata: silikati s izoliranim anionima, inosilikati, filosilikati i tektosilikati.

**Silikati s izoliranim anionima.** Unutar te skupine svrstani su silikati s konačnom veličinom pojedinih zasebnih (izoliranih) aniona, a razlikuju se tri podskupine: nezosilikati, sorosilikati i ciklosilikati.

**Nezosilikati** (silikati s izoliranim  $\text{SiO}_4$ -tetraedrima) sadrže samostalne, nepovezane  $\text{SiO}_4$ -tetraedre (sl. 8a), tj. njihov je anionski dio samo ion  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , a uz anione se veže potreban broj kationa.

**Sorosilikati** (grupni silikati). Njihov je anion nastao linearnim povezivanjem konačnog broja  $\text{SiO}_4$ -tetraedara. Unutar te skupine silikata u prirodi se najčešće pojavljuju silikati s dva  $\text{SiO}_4$ -tetraedra povezana jednim zajedničkim kisikovim atomom u anionski kompleks  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (sl. 8b). Posljednjih desetak godina pripravljeno je više silikata s 4, 5, 8, 9 i 10  $\text{SiO}_4$ -tetraedara linearno povezanih u anionski kompleks.

**Ciklosilikati** (prstenasti silikati) sastoje se od  $\text{SiO}_4$ -tetraedara povezanih kisikovim atomima u prstenove. U prirodi se

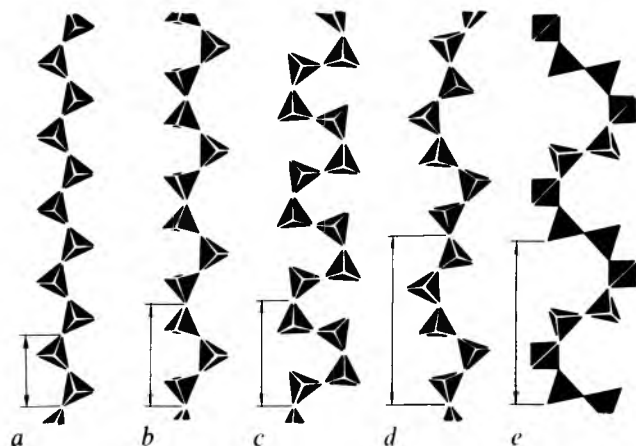


Sl. 8. Neki od izoliranih silikatnih aniona. a) izolirani tetraedar nezosilikata, b) dvostruki tetraedar sorosilikata, c, d, e) tročlani, četveročlani i šesteročlani prstenovi ciklosilikata

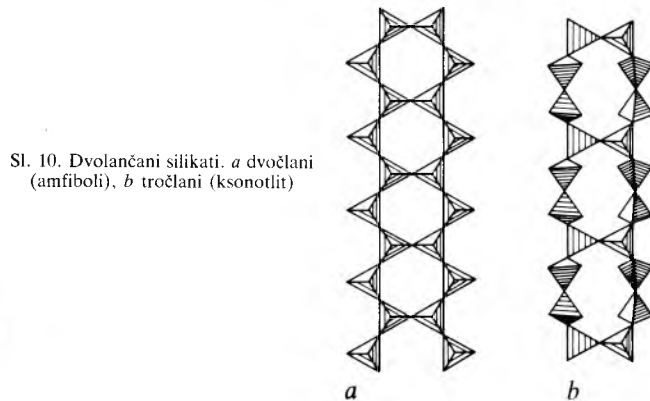
najčešće javljaju šesteročlani prstenovi (sl. 8e) s anionskim kompleksom  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ , ali postoje i tročlani, četveročlani prstenovi itd. (sl. 8c, d). I sami se prstenovi mogu povezati u skupine, pa ima, npr., udvojenih tročlanih, četveročlanih i šesteročlanih prstenova.

Silikati s izoliranim anionima često su gusto složene (pakirane) strukture. Tako su, npr., u strukturi olivina atomi kisika složeni približno po principu gustog slaganja kuglica, silicijevi atomi zapremaju tetraedarske, a dvovalentni kationi ( $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ ) oktaedarske šupljine. Zato se ta skupina silikata odlikuje relativno velikom gustoćom. Izuzetak su samo ciklosilikati, koji većinom imaju otvorenije strukture i manju gustoću.

**Inosilikati** (lančani silikati). U tim su silikatima  $\text{SiO}_4$ -tetraedri povezani u duge jednostruke i višestruke lance, pa umjesto izoliranih aniona postoji jedinstveni anionski kompleks. Silikate s jednostrukim lancem karakterizira anionski kompleks koji se može prikazati formulom  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ . Pri tome su po dva kisikova atoma svakog tetraedra povezujući atomi. Prema prostornom položaju tetraedara lančani silikati mogu biti različite periodičnosti, prema kojoj se položaj određenog broja tetraedara stalno ponavlja. Prema tome se razlikuju dvočlani, tročlani, četveročlani jednostruki lančani silikati itd. (sl. 9). Silikat koji bi imao jednočlani jednostruki lanac nije poznat. Najčešći su dvočlani (tzv. piroksenski) jednostruki lanci. Povezivanjem dvaju jednostrukih lanaca nastaju vrpčasti silikati ili silikati s dvostrukim lancem (sl. 10).



Sl. 9. Neki jednolančani silikatni anioni. a) dvočlani (enstatit,  $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ), b) tročlani ( $\beta$ -volastonit,  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ), c) četveročlani (sintetski silikat  $\text{Na}_2\text{Cu}_3[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ ), d) peteročlani (rodonit,  $(\text{Mn,Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ ), e) šesteročlani (stokezit,  $\text{Ca}_2\text{Sn}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ )

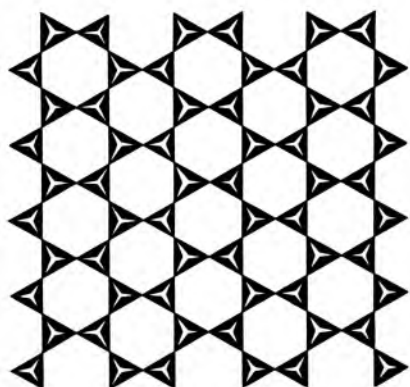


Sl. 10. Dvočlani silikati. a) dvočlani (amfiboli), b) tročlani (ksonotlit)

Zbog paralelnog poretka lanaca u strukturi, inosilikati se većinom odlikuju jasnom prizmatikom (štipčastom) kalavošću. U nekima se to strukturno svojstvo odražava u ekstremno izduženom obliku kristala (vlakna amfibolskog azbesta ili nefritski žad od gusto isprepletenih iglica).

**Filosilikati** (slojeviti silikati) strukturno su tako građeni da su im  $\text{SiO}_4$ -tetraedri u ravni povezani u sloj, za kojeg se

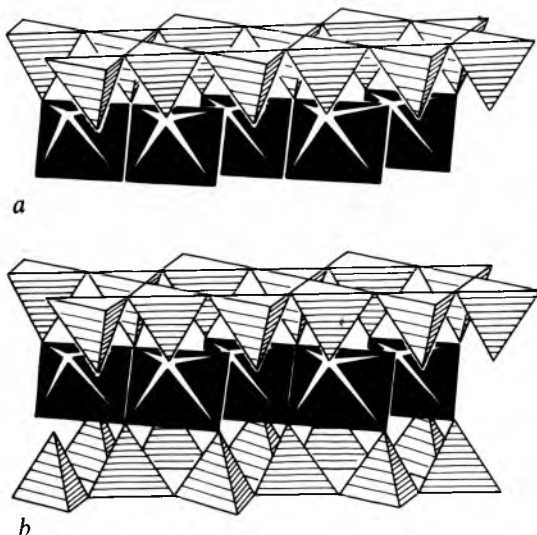
može zamisliti da je nastao paralelnim povezivanjem lanaca preko trećeg kisikova atoma svakog tetraedra. Najjednostavnija je i najčešće realizirana kondenzacija dvočlanih jednostrukih lančanih u dvočlane jednoslojne silikate s općom formulom anionskog kompleksa  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  (sl. 11). Često se ta formula piše samo s polovicom anionskog dijela:  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ .



Sl. 11. Dvočlani jednoslojni silikatni anion

U slojevitim se silikatima tetraedarski slojevi najčešće povezuju sa slojevima  $\text{M}(\text{O},\text{OH})$ -oktaedara, i to tako da su svi slobodni kisikovi atomi tetraedarskog sloja okrenuti na istu stranu prema oktaedarskom sloju, te zajedno s OH-skupinama sudjeluju u stvaranju oktaedarske koordinacije oko kationa (obično  $\text{Al}^{3+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$ ). Tako nastaje dvostruki sloj od jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja.

Osim dvostrukih, u filosilikatima se često javljaju i trostruki slojevi, u kojima se jedan oktaedarski sloj nalazi između dvaju tetraedarskih, a oktaedarsku koordinaciju oko kationa zatvaraju slobodni kisikovi atomi iz tetraedarskih slojeva i dodatne OH-skupine (sl. 12).

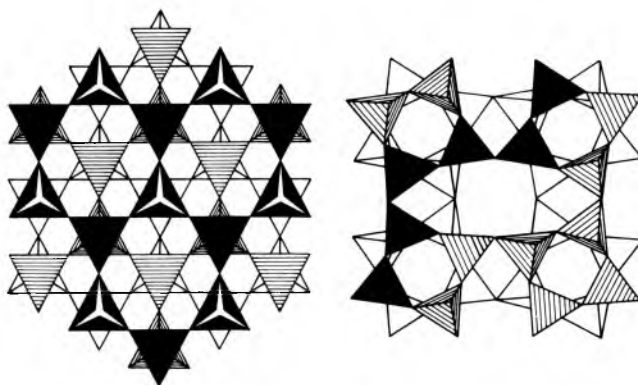


Sl. 12. Povezivanje tetraedarskih i oktaedarskih slojeva u slojevitim silikatima. a dvostruki sloj, b trostruki sloj

Jakost veze između pojedinih višestrukih slojeva mnogo je manja od one unutar opisanih višestrukih slojeva te se neki filosilikati odlikuju time što ih se može lako kalati u vrlo tanke listiće, a u nekima se u strukturu među slojeve lako ugrađuju različite količine stranih iona ili molekula.

**Tektosilikati** su silikati s trodimenzijskim skeletom. U njima su tetraedri međusobno povezani preko sva četiri kisikova atoma, pa je u najjednostavnijem primjeru njihova kemijska formula  $\text{SiO}_2$ . Ako je dio silicija zamijenjen aluminijem, višak se negativnog naboja kompenzira kationima koji se ugrađuju u strukturu. Najčešće su to kationi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ .

Trodimenzijski skeleti tektosilikata većinom sadrže relativno velike šupljine. Zbog toga su oni, u usporedbi s ostalim



Sl. 13. Neki tektosilikatni anionski skeleti. a visokotemperaturni kristobalit, b glinenci

silikatima, male gustoće, a u nekima postoji i mogućnost difuzije iona ili molekula kroz otvore u silikatnom skeletu (ionski izmjenjivači, molekularna sita, sl. 13).

**Silikati sa  $\text{SiO}_6$ -oktaedrima.** Silikati s oktaedarskom koordinacijom rijetki su i malobrojni. Taumasit i sintetski silicij-fosfati, izolirane  $\text{SiO}_6$ -oktaedre sadrže u svojoj strukturi, a trodimenzijska povezanost oktaedara utvrđena je u stišovitu i u kalijevu glinencu stabilnu na povišenom tlaku. Prijelaz tetraedarske u oktaedarsku koordinaciju silicija popraćen je smanjenjem volumena za  $\sim 13\%$ , pa su stoga spojevi s oktaedarskom koordinacijom stabilni uglavnom na povišenom tlaku.

#### Tehnički važni silikati

Silikati su danas vrlo važne tehničke sirovine. U mnogim područjima kemijske industrije upotrebljavaju se mnogi prirodni i sintetski silikati, od kojih se u nastavku opisuju samo najvažniji, dok su neki od njih, npr. azbest, opisani u ranijim svescima (v. *Azbest*, TE 1, str. 633).

Strukturne formule silikata koje se upotrebljavaju u novijoj literaturi pokazuju kationski i anionski dio spoja te građu anionskog kompleksa. Takva je opća formula

$$\text{A}_m\text{B}_n\text{C}_p[(\text{O},\text{OH},\text{F})_x | (\text{RO}_3)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O} \quad (7)$$

Ispred uglate zagrade poredani su kationi prema sve manjem ionskom polumjeru, a iza zagrade je broj molekula kristalne vode. Anionski dio spoja u uglatoj zagradi sastoji se od dodatne skupine  $(\text{O},\text{OH},\text{F})$  i od osnovnog anionskog kompleksa, u kojem je R silicijev ion u tetraedarskoj koordinaciji, koji može biti djelomično zamijenjen ionima aluminija. Silikati s djelomičnom zamjenom silicija s aluminijem u tetraedarskoj koordinaciji nazivaju se alumosilikati, dok su silikati s aluminijem u oktaedarskoj koordinaciji aluminijски silikati.

**Olivin**,  $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , jest nezosilikat sa slobodnim  $\text{SiO}_4$ -tetraedrima povezanim ionima  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . Olivin kristalizira rompski i tvori neprekinuti niz čvrstih otopina s forsteritom,  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , i fajalitom,  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ , kao krajnjim članovima niza. Ti su minerali sastavni dijelovi ultrabazičnih i bazičnih eruptivnih stijena, dunita, peridotita, gabra i bazalta. Prozirni je zelenkasti olivin dragi kamen (peridot, hrizolit). Najvažnija su nalazišta olivina u Norveškoj i Španjolskoj, a više ga ima i u Austriji, Italiji, Švedskoj, SAD, Indiji i Brazilu.

Olivin se odlikuje velikom gustoćom (čisti forsterit  $3,21 \text{ g/cm}^3$ , čisti fajalit  $4,34 \text{ g/cm}^3$ ) i visokim talištem (forsterit  $1885^\circ\text{C}$ , fajalit  $1205^\circ\text{C}$ ). Zelene je boje, razvijen u obliku pojedinačnih zrna ili zrnatog agregata, slabe kalavosti paralelno s plohom (001), male toplinske vodljivosti. Trgovački je olivin izomorfna smjesa s najmanje 85% forsterita. Njegova je gustoća oko  $3,3 \text{ g/cm}^3$ , nasipna masa  $1,4\text{--}1,7 \text{ g/cm}^3$ , početak mekšanja oko  $1700^\circ\text{C}$ , koeficijent linearnog toplinskog rastezanja  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , a tvrdoća na Mohsovoj ljestvici 6,5 (fajalit) do 7 (forsterit). (I tvrdoće ostalih silikata u ovom članku iskazane su vrijednostima na toj ljestvici).



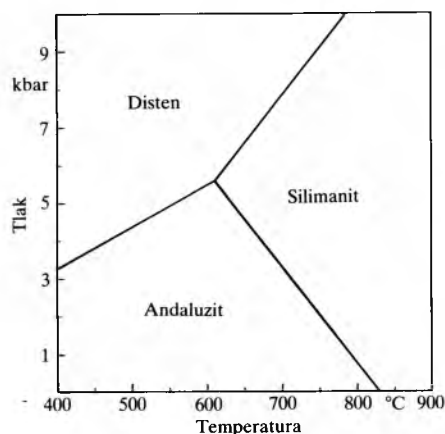
Olivin s velikim udjelom forsterita upotrebljava se kao dodatak u visokim pećima za poboljšavanje taljivosti (umjesto dolomita i kremenca), u ljevarstvu kao dodatak pijescima za dobivanje finijeg lijeva, za proizvodnju vatrootalnih forsteritnih opeka i opeka za akumuliranje topline u termoakumulacijskim pećima, prilikom izradbe visokofrekventnih izolatora itd.

**Granati.** Minerali skupine granata su nezosilikati kubične simetrije i opće formule  $X_3Z_2[SiO_4]_3$ , pri čemu je X dvovalentni kation ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) koordiniran s 8 kisikovih atoma koji čine nepravilne koordinacijske poliedre, a Z oktaedarski koordinirani kation ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ).

Granati su različitih boja, crveni, smeđi, crni i zeleni. Nalaze se u obliku okruglastih zrna s razvijenim plohama kristalnih formi, nepravilna su loma, gustoće  $3,0\text{--}4,4\text{ g/cm}^3$ , tvrdoće  $6\text{--}7,5$ . Najčešće se nalaze u metamorfnim stijenama (kristalasti škrljavci, gnajsevi), a zbog relativne rezistentnosti nakupljaju se i u pijescima. Služe kao abrazivi, a prozirni, lijepo obojeni granati poznati su kao drago kamenje (npr. crveni pirop ili zeleni demantoid).

**Cirkon,**  $Zr[SiO_4]$ , nezosilikat je s tetragonskom simetrijom. Najčešće je razvijen u malim štapičastim kristalima. Bezbojan je ili slabo obojen, tvrdoće  $7,5$ , gustoće  $4,7\text{ g/cm}^3$ , dijamantnog sjaja, na  $1670^\circ\text{C}$  disocira na  $ZrO_2$  i  $SiO_2$ . Fluorovodična kiselina ga ne razgrađuje. Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja mu je  $4,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  ( $20\text{--}800^\circ\text{C}$ ). Upotrebljava se za dobivanje visokovatrootalnih materijala na osnovi  $ZrO_2$  i  $Al_2O_3$ , a i sam služi kao vatrootalni materijal. U glazurama i emajlima služi kao zamućivač. Upotrebljava se također u specijalnim vrstama elektroporculana i obojenim keramičkim pigmentima. Crveni cirkon u krupnijim prozirnim kristalima služi kao dragulj poznat pod imenom hijacint.

**Silimanit, andaluzit i disten** polimorfne su modifikacije (sl. 14) s općom formulom  $Al_2SiO_5$ . Sva se tri minerala mogu svrstati u nezosilikate, koji uz izolirane  $SiO_4$ -tetraedre sadrže  $AlO_6$ -oktaedre međusobno povezane zajedničkim bridovima u lance. Osnovne strukturne razlike između modifikacija očituju se u tipu koordinacijskih poliedara što ga s kisikom tvori drugi aluminijev atom. U silimanitu on je tetraedarski koordiniran i zajedno sa silicijem tvori dvostruke lance s naizmjeničnom zamjenom  $SiO_4$ - i  $AlO_4$ -tetraedara (zbog toga se silimanit može svrstati i u lančane alumosilikate), u andaluzitu mu je koordinacijski broj 5 (trigonska bipiramida), a u distenu ima oktaedarsku koordinaciju. Silimanit i andaluzit rompske su simetrije, a disten triklinke. Karakteristični su minerali metamorfnih stijena srednjeg do visokog stupnja metamorfoze.



Sl. 14. Područja stabilnosti polimorfnih modifikacija s formulom  $Al_2SiO_5$

**Silimanit** se obično pojavljuje u vlaknatim agregatima, bezbojan je, bijel, plavkast ili smeđ. Gustoća mu iznosi  $3,23\text{--}3,27\text{ g/cm}^3$ , tvrdoća  $6,5\text{--}7,5$ , koeficijent linearnog toplinskog rastezanja je  $4,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ), specifični toplinski kapacitet  $1,0\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ), toplinska provodnost

$1,3\text{--}1,4\text{ Js}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ m}^{-1}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ). Fazna transformacija primjećuje se na temperaturi  $1545^\circ\text{C}$ , kada se silimanit raspada na mulit i staklastu fazu s oko 95%  $SiO_2$ . Na  $1810^\circ\text{C}$  transformira se u korund ( $Al_2O_3$ ) i staklastu fazu, a na  $1860^\circ\text{C}$  potpuno prelazi u talinu. Kao i druge modifikacije  $Al_2SiO_5$ , vrlo se teško tali i otporan je prema kiselinama. Kemijska mu je otpornost prema redukcijskoj atmosferi srednja, prema baznim i kiselim topiteljima također srednja, a prema metalnim talinama dobra. Velikih nalazišta silimanita ima u Australiji, Indiji, Namibiji, Južnoafričkoj Republici i SSSR.

Silimanit se najviše primjenjuje za proizvodnju vatrootalnog materijala (silimanitne opeke). U obliku finog granulata služi kao sirovina za visokotemperaturne mortove i nabojne mase, u finoiznatom obliku kao sirovina za građevinsku sanitarnu keramiku. Mehanički obrađen prirodni kamen upotrebljava se za ozid visokih i staklarskih peći.

**Andaluzit** se nalazi u štapičastim do zrnatim pojedinačnim kristalima i agregatima, crvene je, smeđe ili zelene boje. Gustoća mu je  $3,16\text{--}3,20\text{ g/cm}^3$ , tvrdoća  $7,5$ , a specifični toplinski kapacitet  $0,7\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$  ( $0\text{--}100^\circ\text{C}$ ). Na temperaturi  $1350^\circ\text{C}$  razgrađuje se u mulit i  $SiO_2$ -staklo, na  $1840^\circ\text{C}$  stvara se korund i  $SiO_2$ -staklo, a potpuno se tali na  $1920^\circ\text{C}$ . Mineralne ga kiseline ne nagriza, pa čak i hladna fluoridna kiselina djeluje vrlo sporo, a vruća nešto brže.

Poznata su nalazišta andaluzita u Francuskoj, Portugalu, Južnoafričkoj Republici i SAD. Andaluzit je, kao i silimanit, važna sirovina za proizvodnju vatrootalnog materijala.

**Disten** se nalazi u izduljenim štapičastim kristalima, bezbojan je, bijel ili karakteristične svijetloplave boje. Od sva je tri minerala najgušći ( $3,55\text{--}3,66\text{ g/cm}^3$ ), pokazuje veliku anizotropiju tvrdoće, koja na istom kristalu varira, već prema smjeru, od  $4,5$  do  $7$ . Po svojim faznim transformacijama sličan je andaluzitu i tali se također na  $1920^\circ\text{C}$ . Otporan je prema jakim mineralnim kiselinama. Djelovanjem klora i klorovodika pri crvenoj užarenosti razgrađuje se slabo, djelovanjem fluorovodika jače, a talina kalij-hidroksida jako ga razgrađuje.

Najveće rezerve distena nalaze se u SAD, zatim u Kanadi, Južnoafričkoj Republici, Zimbabveu, Španjolskoj i Indiji.

Disten je također sirovina za vatrootalne materijale. U usporedbi sa silimanitom, andaluzitom i mulitom volumen mu se pečenjem na temperaturi višoj od  $1325^\circ\text{C}$  najviše povećava ( $16\text{--}18\%$ ), pa se disten dodaje ostalim vatrootalnim materijalima za smanjenje stezanja prilikom pečenja.

**Mulit**, kojemu formula varira od  $Al_2[O_{0,875} | Al_{0,25}Si_{0,75}O_4]$  do  $Al_2[O_{0,8} | Al_{0,4}Si_{0,6}O_4]$ , ima strukturu vrlo sličnu silimanitu, ali s tom razlikom što je dio silicija u  $SiO_4$ -tetraedrima zamijenjen aluminijem uz proporcionalni gubitak dijela kisikovih atoma koji u strukturi ne pripadaju  $SiO_4$ -tetraedrima.

Mulit je i po svojim svojstvima sličan silimanitu. Gustoća mu iznosi  $3,15\text{--}3,26\text{ g/cm}^3$ , tvrdoća  $6\text{--}7$ , koeficijent linearnog toplinskog rastezanja  $5,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  ( $1500^\circ\text{C}$ ), specifični toplinski kapacitet  $0,633\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), a toplinska provodnost  $6,2\text{ Js}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ m}^{-1}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) i  $3,9\text{ Js}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ m}^{-1}$  ( $1000^\circ\text{C}$ ). Na  $1830^\circ\text{C}$  tali se uz stvaranje korunda i  $SiO_2$ -taline, a potpuno se tali na  $1920^\circ\text{C}$ . Mulit je općenito otporan prema djelovanju jakih mineralnih kiselina, razgrađuje ga samo vruća fluoridna kiselina. Srednje je otpornosti prema metalnim talinama i prema bazama.

U prirodi se javlja rijetko, a stvara se termičkom razgradnjom silimanita, andaluzita, distena i drugih srodnih alumosilikata. Međutim, za tehničku je primjenu vrlo važan sintetski mulit, koji nastaje sinteriranjem aluminij-oksida i silicij-dioksida na temperaturi  $1775^\circ\text{C}$ . U praksi se razlikuju elektrotaljeni mulit i sinter-mulit.

**Elektrotaljeni mulit** proizvodi se od kaolina i kalciniranog  $Al_2O_3$ , koji se u točno određenom omjeru tale u elektrolučnim pećima na oko  $1800^\circ\text{C}$ . Potrebna je velika pažnja pri izboru sirovina, a naročito su nepoželjni željezo-oxid, teški metali i alkalijske. Proizvod sadrži do 95% mulita, odnosno oko 75%  $Al_2O_3$ , a može se primijeniti do  $1750^\circ\text{C}$ .

**Sinter-mulit** sadrži više nečistoća od elektrotaljenog mulita. Briketi od kaolina, aluminij-hidroksida i nešto vode sinteriraju

se u tunelnim pećima na temperaturi 1750 °C, a proizvod sadrži oko 86% mulita, odnosno 73%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te oko 0,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sinter-mulit se može upotrebljavati do 1700 °C.

Mulit se najviše upotrebljava kao visokovatrostalni materijal u metalurškim pećima, kadnim pećima za proizvodnju stakla i uglavnom tamo gdje je potreban vatrostalni materijal otporan na djelovanje jako kiselih sredina. Osim toga, upotrebljava se i kao sirovina za elektroporculan, zamućivač u visokovrijednim emajlima, sredstvo za poliranje te kao punilo u umjetnim masama, lakovima itd.

**Beril**,  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , ciklosilikat je heksagonske simetrije, koji u strukturi sadrži šestoročlane prstenove. Pojavljuje se u štapičastim kristalima, bezbojan ili u plavoj, zelenoj i žutoj boji. Gustoće je 2,75...2,8 g/cm<sup>3</sup>, tvrdoće 7,5...8. U prirodi se nalazi najčešće u granitnim pegmatitima. Intenzivno zeleno obojen i bistar poznat je pod imenom smaragd, a plavo obojen kao akvamarin. Upotrebljava se kao sirovina za proizvodnju berilij-oksida, važnog vatrostalnog i abrazivnog materijala.

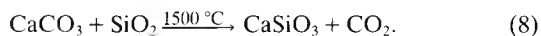
**Turmalin** je ciklosilikat vrlo složenog kemijskog sastava, koji uz šestoročlane silikatne prstenove sadrži i planarne  $\text{BO}_3$ -skupine, dodatne anione  $\text{OH}^-$  ili  $\text{F}^-$  te katione ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) u tri različita strukturna položaja. Trigonske je simetrije, a pojavljuje se u štapičastim do igličastim kristalima različite boje, od svijetlocrvene ili zelene do crne. U prirodi se najčešće nalazi u granitnim stijenama i gnajsevima. Gustoće je 3,0...3,25 g/cm<sup>3</sup>, tvrdoće 7...7,5. Lijepo obojeni prozirni primjerci kristala cijenjeni su kao drago kamenje. Turmalin je poznati piezoelektrik, a izražena su mu i piroelektrična svojstva.

**Volastonit**,  $\text{Ca}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , mineral je s triklnskom simetrijom, a sadrži tročlane jednostruke silikatne lance međusobno povezane kationima  $\text{Ca}^{2+}$  u nepravilnoj oktaedarskoj koordinaciji. Pojavljuje se najčešće u igličastim ili vlaknatim agregatima, bijel ili obojen. Gustoće je 2,8...2,9 g/cm<sup>3</sup>, tvrdoće 4,5...5. U prirodi je nastao kontaktnom metamorfizmom vapnenca.

Poznate su još dvije polimorfne modifikacije s formulom  $\text{CaSiO}_3$ : visokotlačna, u kojoj se silicij nalazi u oktaedarskoj koordinaciji i koja ima strukturu perovskita, te visokotemperaturna, koja sadrži  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  prstenove. Visokotemperaturna modifikacija nastaje zagrijavanjem volastonita na više od 1130 °C, a tali se na 1540 °C. Tako se stvara u tehničkim proizvodima, pa se, npr., nalazi u silikatnim opekama i troskama visokih peći.

Unatoč tome što je volastonit u prirodi dosta raširen mineral, u obzir za ekonomsko iskorištavanje dolazi samo mali broj nalazišta, u kojima je volastonit glavni sastojak stijene. Najvažnija su nalazišta u SAD, Finskoj, Indiji, Meksiku, Keniji i Namibiji. U našoj zemlji poznato je nalazište volastonita na Kopaoniku.

Industrijski se volastonit dobiva reakcijom vapnenca i kremenog pijeska:



Fino samljevene sirovine izmiješaju se u ekvimolarnom omjeru, rastale i naglim hlađenjem staklasto skrutnu. Nakon termička obradba na temperaturi 800...1000 °C pobuđuje kristalizaciju.

Volastonit se upotrebljava u raznim granama industrije. U keramičkoj industriji služi za proizvodnju sanitarnog i elektroporculana, podnih i zidnih pločica i električnih izolatora. Zahvaljujući svojoj luminescenciji upotrebljava se za izradbu luminofora, kao mineralna vuna služi u izolacijske svrhe, u industriji boja kao bijeli pigment, u industriji papira kao punilo koje proizvodi daje svilenkast sjaj. U manjim količinama primjenjuje se u metalurgiji te u poljoprivredi za neutralizaciju tla.

**Talk** (milovka),  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , važan je industrijski mineral. To je filosilikat s trostrukim slojevima (sl. 12b), a dio magnezija može biti zamijenjen željezom. Monoklinske je simetrije, pojavljuje se u gustim listićavim agregatima, bijel

ili zelenkasto obojen. Gustoća mu je 2,7...2,8 g/cm<sup>3</sup>, tvrdoća 1, vrlo se teško tali, savršene je kalavosti paralelno s plohom (001), masna je opipa i otporan na djelovanje kiselina. U prirodi se nalazi u stijenama niskog stupnja metamorfoze, gdje je izmijenio primarne magnezijske silikate.

Nalazišta talka u svijetu vrlo su rasprostranjena. Najveće je nalazište u Jugoslaviji u okolici Titovog Velesa, gdje se talk pojavljuje uglavnom u smjesi s kloritom.

Talk se primjenjuje kao punilo u industriji boja i lakova, papira, kaučuka, polimernih materijala, u kozmetici, keramičkoj industriji itd.

**Pirofilit**,  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , ima strukturu ekvivalentnu onoj talka, osim što se unutar oktaedarskih slojeva umjesto magnezija nalazi aluminij. Monoklinske je simetrije, bijel, mekan i masna opipa, a pojavljuje se u listićavim agregatima. Teško se tali, tvrdoće je 1,5, gustoće 2,79 g/cm<sup>3</sup>. Od kiselina razgrađuje ga samo fluoridna. Talište mu se povisuje s povišenjem tlaka, pa služi kao punilo reaktora za sintezu dijamanata, te u proizvodnji tehničke keramike.

Važnih nalazišta ima u Finskoj, Japanu, SAD, Kanadi i Brazilu. Poznato je nalazište pirofilita u nas u okolici Konjice.

**Tinjci** (liskuni) velika su skupina minerala (čine oko 3,5% volumena litosfere). To su filosilikati s trostrukim slojevima sličnim onima u talku ili pirofilitu, ali je u njima jedna četvrtina silicija zamijenjena aluminijem. Nastali višak negativnog naboja kompenziran je kationima ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), koji se smještaju između slojeva i povezuju ih. Zbog jače veze među slojevima tinjci su znatno čvršći od talka, pirofilita i minerala glina. Monoklinske su simetrije i odlikuju se savršenom kalavošću paralelno s plohom (001), pri čemu se dobivaju vrlo tanki i izuzetno elastični listići.

**Muskovit**,  $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2 | \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , sedefastog je sjaja, većinom bezbojan, žućkast ili zelenkast. Tvrdoća mu iznosi 2...2,5, gustoća 2,78...2,88 g/cm<sup>3</sup>. Otporan je prema kiselinama, čak i fluoridna kiselina djeluje na nj sporo.

Muskovit je u prirodi vrlo rasprostranjen mineral. Pojavljuje se u granitima, gnajsvima i kristalastim škrljancima, a u ekonomski iskoristivim koncentracijama ima ga uglavnom samo u pegmatitima. Hidrotermalnom razgradnjom i atmosferskim trošenjem prelazi u kaolin ili druge minerale glina. Najvažnija su nalazišta muskovita u SSSR, Indiji, Brazilu i SAD, a u Jugoslaviji u oblasti Prilepa.

**Flogopit**,  $\text{KMg}_3[(\text{OH},\text{F})_2 | \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , također je tehnički važan mineral skupine tinjaca. Pojavljuje se često u debljim, vrlo elastičnim pločama. Bezbojan je, djelomično ili potpuno proziran, žućkast do crvenkast. Tvrdoće je 2,5...3, a gustoće 2,75...2,97 g/cm<sup>3</sup>. Kloridna ga kiselina malo nagriza, dok ga vruća sulfatna razgrađuje. Tali se na 1330 °C i ima visok električni otpor. To je pneumatolitski i pegmatitski mineral, a nalazišta su mu u metamorfoziranom vapnencima, dolomitima i ultrabazičnim eruptivima.

Najveća su ekonomska važna nalazišta na Madagaskaru, u Sibiru i u Kanadi.

Tinjci muskovit i flogopit vrlo se mnogo upotrebljavaju kao važni izolacijski materijali u elektrotehnici (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 77). Osim toga, služe kao punila sa specijalnim svojstvima u mnogim područjima primjene, npr. zaštita od korozije u automobilskim lakovima i bojama, premazi za podvodne dijelove brodova, zaštitni slojevi mnogih polimernih materijala, premazi otporni na ultraljubičasto zračenje i povišene temperature, zaštitne obloge elektroda i sl.

**Vermikulit** je filosilikat s trostrukim slojevima tipa talka, koji su povezani dodatnim kationima. Silicij je obično zamijenjen aluminijem u većoj mjeri nego u tinjaca, no ioni  $\text{Al}^{3+}$  nalaze se djelomično i u oktaedarskom sloju zamjenjujući ione  $\text{Mg}^{2+}$ , pa je, u usporedbi s tinjcima, višak negativnog naboja nešto manji. Međuslojni je kation obično  $\text{Mg}^{2+}$ , a uz njega se između slojeva uklapaju molekule vode u različitim količinama. Naglim zagrijavanjem do temperature 1500 °C u 5...8 sekundi, a zatim brzim hlađenjem, gubi se međuslojna voda uz naglo bubrenje, razlistavanje i crvoliko savijanje

listića. Pri tom se volumen vermikulita poveća 15...20 puta, pa se na tome temelji proizvodnja ekspandiranog vermikulita.

Vermikulit je monoklinske simetrije, a kristali mogu doseći veličinu od desetak milimetara, međutim, većinom su manji. Izgled mu je pseudoheksagonski, pločast. Kalavost paralelno s plohom (001) slična je onoj u tinjaca, ali nastali listići nisu elastični. Ekonomski važnih nalazišta vermikulita ima u Južnoafričkoj Republici, SAD i SSSR.

Tehnički je vermikulit tvrdoće 1,5, temperatura sinteriranja mu je 1260 °C, a talište na 1315 °C. Gustoća je običnog vermikulita 2,3 g/cm<sup>3</sup>, a ekspandiranog samo 0,064...0,16 g/cm<sup>3</sup>. Primjenjuje se u građevinarstvu za toplinsku i zvučnu izolaciju, u transportu kao zaštita od udaraca i zagrijavanja materijala, za proizvodnju lakih vermikulitnih betona, zatim u hortikulturi zbog velike moći upijanja vode itd.

**Gline.** Pojam glina nije strogo definiran, ali se pod tim pojmom najčešće smatraju prirodne finodisperzne sedimentne stijene s veličinom čestica < 2 μm, koje kao glavne mineralne komponente sadrže minerale glinâ. Nastaju trošenjem nekih alumosilikata, osobito glinenaca, djelovanjem atmosferilija i hidrotermalnih procesa. Prema genezi razlikuju se sedimentne gline i gline primarnih ležišta. U tu drugu skupinu pripada *kaolin*, koji sadrži pretežno mineral kaolinit. S obzirom na druge gline, čestice kaolina nešto su većih dimenzija (do 10 μm). Osim kaolinita, kaolin sadrži veće ili manje količine drugih minerala glina, te kremen, glinenac i tinjac. Kemijski mu sastav varira, pa uz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> sadrži male količine alkalijske i obično <1,5% oksida željeza i titana, tako da je u sirovom i pečenom stanju bijele boje.

Primjena kaolina ovisi o sastavu, a najviše se upotrebljava za proizvodnju porculana, kao punilo za papir, u kozmetici itd.

**Kaolinit**, Al<sub>4</sub>[(OH)<sub>8</sub> | Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>], jest aluminij-hidrosilikat građen od dvostrukih slojeva koji su međusobno povezani vodikovim vezama (sl. 12a). Tvrdoće je 1...2, gustoće 2,58...2,59 g/cm<sup>3</sup>. U vlažnoj je atmosferi plastičan, zagrijavanjem na temperaturi 500...600 °C razgrađuje se i prelazi u metakaolinit. Na 980 °C metakaolinit prelazi u fazu sličnu spinelu, a ona se na ~1200 °C transformira u mulit i SiO<sub>2</sub> (kristobalit). Obične keramičke gline onečišćene su glinenom, kremenom, tinjcem i sl. Gline s mnogo željezo-oksida postaju pečenjem smeđe do crvene i od njih se priređuje lončarska roba, a glina koja osim željezo-oksida sadrži i pijeska naziva se ilovačom. Više o vrstama i proizvodnji glinenih robe i keramičkih proizvoda v. *Keramika*, TE 7, str. 63.

**Smektit.** Minerali montmorilonitne skupine u novijoj se literaturi često nazivaju skupnim imenom smektit (*montmorilonitne gline*). Ti minerali sadrže trostruke slojeve u kojima aluminij zamjenjuje nešto manji dio silicija nego u tinjaca. U oktaedarskom sloju dio aluminija zamijenjen je magnezijem, ali može biti zamijenjen i drugim kationima (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>). Svi se ti minerali odlikuju bubrenjem i velikim kapacitetom kationske izmjene.

Prema vrsti kationa u međusloju montmorilonitnog minerala razlikuju se natrijski i zemnoalkalijski smektit (u međusloju pretežno sadrže ione Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>). Prirodna nalazišta uglavnom sadrže zemnoalkalijske, pretežno Ca<sup>2+</sup>-smektite, ali su natrijski, Na<sup>+</sup>-smektit mnogo boljih svojstava (veće plastičnosti, viskoznosti, tiksotropije i moći adsorpcije). Zbog toga se zemnoalkalijski smektit izmjenom kationa prevode u natrijske (obradom natrij-karbonatom), u organofilne (obradom organskim aktivatorima, što su najčešće alkilamini ili alkilamonijevе soli) ili u kiselooaktivirane, H<sup>+</sup>-smektite (obradom kiselinama). Djelovanjem kiselina ne samo da se izmjenjuje kation, već se ujedno razgrađuju i neke primjese, npr. pirit, dolomit, vapnenac, oksidi te hidrati željeza i mangana i dr., a djelomično se razgrađuju i minerali montmorilonitne skupine. Time se smanjuje udio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO i MgO, a raste udio SiO<sub>2</sub> i za oko četiri se puta povećava aktivna površina gline. Prije aktiviranja glina se oplemenjuje, tj. uklanja se pijesak i drugi neglineni minerali.

Pojam *bentonit* ili bentonitna glina nije, kao ni ostale gline, strogo definiran, ali se pod tim pojmom podrazumijevaju visokoplastične koloidne gline s jako izraženim svojstvom kationske izmjene i sposobnošću apsorpcije velikih količina vode, a koje kao glavnu mineralnu komponentu sadrže montmorilonit.

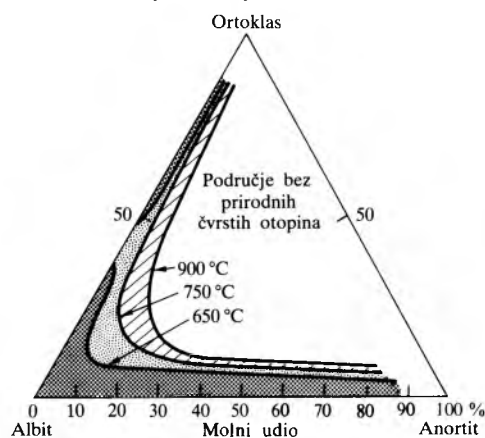
Najveća su nalazišta montmorilonitnih gline u SAD (Wyoming), Bugarskoj, Italiji (otok Ponza), Japanu, Jugoslaviji, sjevernoj Africi, Austriji, SSSR, Rumunjskoj i Mađarskoj.

Primjena je montmorilonitnih gline vrlo široka. Bubrenje i tiksotropija, aktivnost površine i reaktivnost svojstva su koja zasebno ili zajedno omogućuju mnogostruku upotrebu. Primjenjuju se u industriji ulja, masti, parafina i voskova, u ljevaonicama kao vezivo za kalupni pijesak, za isplake pri bušenju nafte, u građevinarstvu za vodonepropusnost tehničkih objekata ili zemljišta, u keramičkoj industriji za povećanje plastičnosti keramičkih masa, kao punilo u industriji sapuna i gume, u prehrambenoj industriji za pročišćavanje i bistrenje vina, voćnih sokova i piva, u sredstvima za zaštitu bilja, u proizvodnji papira, u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Organofilni se smektit upotrebljavaju pri preradbi polimera, elastomera, u industriji boja i lakova, za proizvodnju maziva visoke termičke stabilnosti i velike otpornosti na vodu, u poljoprivredi za zadržavanje vlage u obradivom zemljištu, u stočarstvu kao inhibitori pri resorpciji amonijaka, kao flokulanti i adsorbensi pri čišćenju voda za uklanjanje koloidnih nečistoća, bakterija, virusa, teških metala, boja i masti.

**Glinenci** (feldšpati) su alkalijski i zemnoalkalijski tectosilikati. To su najrašireniji minerali Zemljine kore (izgrađuju gotovo 60% volumena litosfere). Strukturno se sastoje od međusobno povezanih SiO<sub>4</sub>-tetraedara i AlO<sub>4</sub>-tetraedara, a u međuprostoru sadrže alkalijske i zemnoalkalijske katione. Najčešće su to K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, rjeđe Ba<sup>2+</sup> i Sr<sup>2+</sup>, koji kompenziraju negativan naboj nastao zbog zamjene silicija aluminijem u silikatnom skeletu. Glinenci se odlikuju sličnim fizikalnim, kristalografskim i kemijskim svojstvima.

Glavni su predstavnici glinenaca: *albit*, Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], *ortoklas*, K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] i *anortit*, Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]. Oni se u prirodi rijetko pojavljuju u sasvim čistom obliku, već stvaraju izomorfne čvrste otopine.

Osnovna je struktura silikatnog skeleta svih glinenaca jednaka. Kristalna struktura može biti različitog stupnja uredenosti, kako u rasporedu kalija, natrija i kalcija, tako i u rasporedu aluminija i silicija.



Sl. 15. Područja nastajanja čvrstih otopina u glinenima (sustav ortoklas-albit-anortit)

S obzirom na veliku razliku polumjera iona K<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup>, *alkalijski glinenci* mogu samo na relativno visokoj temperaturi tvoriti homogene čvrste otopine (sl. 15). Pri sniženju temperature izdvajaju se gotovo čista kalijska i natrijska faza. Zato se od alkalijskih glinenaca u prirodi sreću ili skoro sasvim čisti kalijski i natrijski glinenac, ili pak proraštanja tih dviju faza, poznata pod imenom *peritita*. Sniženjem temperature uređuje se i raspored aluminija i silicija. Naglim hlađenjem

kristala moguće je sačuvati visokotemperaturnu, slabo uređenu modifikaciju. Niskotemperaturni i visokotemperaturni albit triklinske je simetrije, dok je samo potpuno uređena niskotemperaturna modifikacija kalijskog glinenca, *mikroklin*, triklinske simetrije. Visokotemperaturna se modifikacija naziva *sanidin*, a ortoklasom se naziva kristal djelomično uređene strukture. Sanidin i ortoklas monoklinske su simetrije.

Kristali mješanci Na-glinenaca i Ca-glinenaca zovu se *plagioklasi*. Bolja podudarnost ionskih polumjera razlog je što oni čine homogene čvrste otopine na nižim temperaturama nego pojedini alkalijski glineneci. Čisti anortit uvijek posjeduje praktički potpuno uređeni raspored aluminija i silicija te se strukturno razlikuje čak i od potpuno uređenog niskotemperaturnog albita, jer se razlikuju u količini aluminija. Zbog male, ali ipak osjetljive strukturne razlike, često se mogu naći kristali niskotemperaturnih plagioklasa građeni od domena bogatijih na udjelu Ca + Al, odnosno Na + Si, i s anortitnim, odnosno albitnim uređenjem strukture. Te je strukturne nehomogenosti uglavnom moguće registrirati tek suvremenim metodama strukturne analize, pa su dugo vremena ostale nezapažene i plagioklasi su bili smatrani idealnim primjerom čvrstih otopina.

Alkalijski se glineneci pojavljuju kao glavna komponenta u kremenom bogatim magmatitima i metamorfiziranim, naročito u granitnim i grandioritnim stijenama. U hidrotermalnim uvjetima i atmosferskim trošenjem razgrađuju se do sericita, kaolinita ili zeolita. Plagioklasi se pojavljuju u skoro svim eruptivnim stijenama, a i u mnogim metamorfnim stijenama. Plagioklasi s većim udjelom albitne komponente tipični su minerali kiselih, a oni s većim udjelom anortitne komponente, bazičnih eruptiva.

Kao mineralne sirovine važni su, prije svega, kalijski glineneci (ortoklas i mikroklin), a od plagioklasa samo albit. Najpoznatija rudna nalazišta nalaze se u SSSR, Švedskoj, Norveškoj, Finskoj, Bugarskoj, Rumunjskoj i Kanadi. U Jugoslaviji su poznata nalazišta u prilepsko-mariovskom području, u području Prokuplja, te u Ograždenu (Strumica).

Glinenci se prvenstveno upotrebljavaju u keramičkoj industriji kao topitelji za sniženje tališta, zatim u proizvodnji stakla, za oblaganje elektroda za lučno zavarivanje itd.

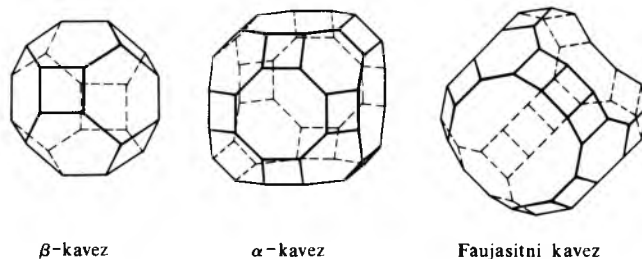
**Nefelin**,  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ , pripada skupini feldšpatoida koja obuhvaća tektosilikate siromašnije silicijem od glinenaca. S masenim udjelom do 33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nefelin je aluminijem najbogatiji alumosilikat. Heksagonske je simetrije, pojavljuje se u nepravilnim agregatima, tvrdoće 6, gustoće  $2,6 \text{ g/cm}^3$  i jasne prizmatске kalavosti. Nalazi se u magmatskim i metamorfnim stijenama siromašnim silicijem, a ekonomski su važnija nalazišta nefelinski sijeniti u Kanadi, Norveškoj, SSSR (poluotok Kola) i SAD.

Nefelin se, slično kao i glineneci, upotrebljava u prvom redu kao važna sirovina za proizvodnju stakla i keramike, zatim kao punilo za polimerne materijale (posebno za nezasićene poliestere), za kaučuk, ljepila, lakove i boje te kao sirovina za silika-gel, a u SSSR služi i kao sirovina za proizvodnju aluminija.

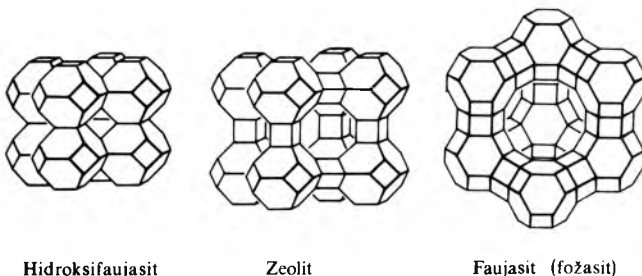
**Zeoliti** su prirodni ili sintetski tektosilikati s karakterističnom strukturom pora i šupljina, u kojima se nalaze alkalijski

i zemnoalkalijski kationi i voda. Kationska izmjena i reverzibilna dehidratacija zeolita moguća je bez razgradnje silikatnog skeleta. Primarne su strukturne jedinice zeolita  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -tetraedri povezani zajedničkim kisikovim atomima u veće (sekundarne) strukturne jedinice (sl. 16). Različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih elemenata nastaju poliedri kao tercijarne strukture (sl. 17), a povezivanje poliedara daje prostornu strukturu zeolita. Karakteristično je pri tom da su poliedri tako povezani da tvore kanale i šupljine različitih dimenzija, tzv. kaveza (sl. 18). Kavezi i kanali (pore) trodimenzijska su sita s otvorima u području veličine molekula, pa odatle i naziv molekularna sita. To vrijedi uglavnom za sintetske zeolite.

Svojstva zeolita ovise o udjelu vode, kemijskom sastavu (vrsti i količini ugrađenog kationa i omjeru  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i o



Sl. 17. Primjeri tercijskih struktura zeolita



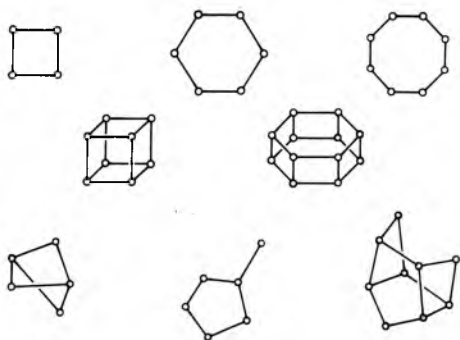
Sl. 18. Neke od struktura zeolita nastale povezivanjem tercijskih strukturnih jedinica

strukturnoj građi, jer ona određuje veličinu šupljina i pora. Gustoća je zeolita  $1,9 \dots 2,3 \text{ g/cm}^3$ . Zbog pokretljivosti kationa zeoliti pokazuju relativno veliku električnu vodljivost, a neoporni su na djelovanje mineralnih kiselina.

Zeoliti zagrijavanjem postupno gube vodu, a termička im je stabilnost različita. Sintetski zeoliti stabilni su do  $700 \dots 800^\circ\text{C}$ , a visokosilikatni zeoliti još su stabilniji. Nakon gubitka vode preostaje jednoliko šupljikava struktura s točno definiranim veličinom šupljina i pora. Zbog toga su zeoliti visokoselektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od otvora pora. Osim o veličini pora, adsorpcijska moć zeolita ovisi i o raspodjeli naboja u silikatnom skeletu, unutarnjoj površini i volumenu šupljina. Zahvaljujući elektrostatičkom naboju u šupljinama zeolita primarno se adsorbiraju molekule s izraženim dipolnim momentom, u prvom redu molekule vode. Na tome se temelji važna primjena zeolita u sušenju i čišćenju plinova i tekućina. I molekule koje se lako polariziraju ( $\text{CO}_2$ , nezasićeni ugljikovodici) mogu se dobro adsorbirati, a smjesa tvari s različitim polarnošću može se na zeolitima razdvojiti. Selektivno je odvajanje također moguće na temelju različite veličine molekula. Zeolitni se kationi mogu lako izmjenjivati, pa su zeoliti vrlo djelotvorni ionski izmjenjivači. Na izmjeni iona se, osim toga, temelji i njihova katalitička djelotvornost.

Priradni su zeoliti prilično rašireni minerali, a poznata su nalazišta u SAD, Japanu, Bugarskoj, Italiji, Islandu, Francuskoj, SSSR, Njemačkoj i Jugoslaviji.

Tehnički važni zeoliti (zeolit A, zeolit X, zeolit Y i drugi) većinom su sintetski, a pripremaju se u obliku natrijevih soli, pa nose oznaku NaA, NaX itd. (tabl. 3). Kationskom izmjenom ili supstitucijom u toku proizvodnje mogu se dobiti i zeoliti s drugim kationima.



Sl. 16. Sekundarne strukturne jedinice zeolita (kružić označuje središte  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -tetraedra)

Sintetski se zeoliti proizvode hidrogelnim postupkom ili sintezom iz kaolina. Sirovine za proizvodnju zeolita NaA hidrogelnim postupkom jesu natrijsko vodeno staklo, aluminij-hidroksid i natrijeva lužina. Otapanjem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u lužini nastaje natrij-aluminat, koji se dodaje silikatnoj komponenti na temperaturi  $60\cdots 70^\circ\text{C}$  uz stalno miješanje. Kristalizacija

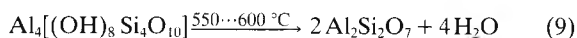
katalizatori u petrokemijskim procesima, kao kationski izmjenjivači za demineralizaciju vode, za djelomičnu supstituciju kondenziranih fosfata u sredstvima za pranje, kao dodatak cementu, za proizvodnju izolacijskog i lakog građevinskog materijala, kao punilo za papir, za sušenje plinova za pogon raketa i svemirskih brodova itd.

Tablica 3  
SASTAV I KARAKTERISTIKE POZNATIJIH ZEOLITA

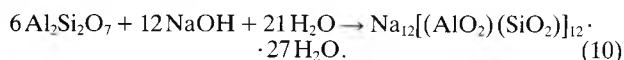
| Zeolit             | Sastav elementarne ćelije                                                                                        | Omjer $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ | Sekundarna struktura                                                               | Volumen pora % | Najveći promjer pora nm |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|
| Analcm             | $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                              | 3,6...5,6                                  |  | 18             | 0,26                    |
| Sodalit-hidrat     | $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                        | 2                                          |  | 35             | 0,22                    |
| Zeolit A           | $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)]_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$                                   | 1,8...2,4                                  |  | 47             | 0,42                    |
| Fožasit (faujasit) | $\text{Na}_{13}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ | 4,4...4,6                                  |  | 47             | 0,74                    |
| Zeolit X           | $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$                            | 2...3                                      |  | 50             | 0,74                    |
| Zeolit Y           | $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$                            | 3...6                                      |  | 48             | 0,74                    |

zeolita iz nastalog gela postiže se povećanjem temperature na  $90\cdots 95^\circ\text{C}$  (sl. 19).

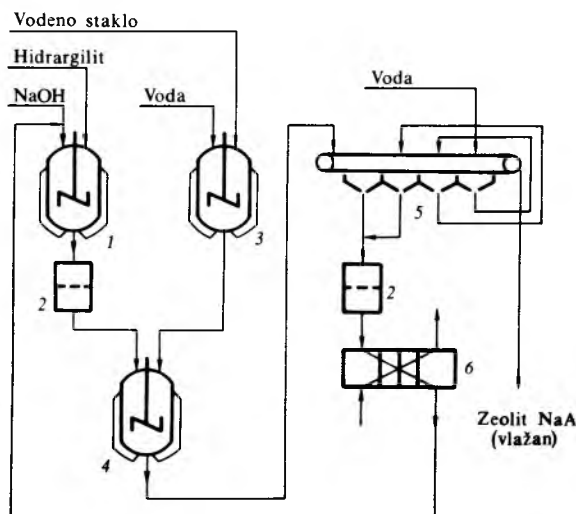
Za dobivanje zeolita iz prirodnih sirovina najpogodniji su kaolini s  $85\cdots 90\%$  kaolinita. Termičkom razgradnjom kaolinita



nastaje amorfni metakaolinit, koji se zagrijavanjem u smjesi s razrijeđenom natrijevom lužinom na temperaturi  $85\cdots 95^\circ\text{C}$  transformira u zeolit NaA



Zeoliti se primjenjuju za sušenje nafte i naftnih destilata, za čišćenje prirodnog i drugih plinova od ugljik-dioksida, sumporovodika, žive, dušičnih i sumpornih oksida, kao



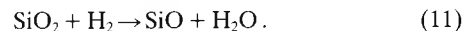
Sl. 19. Proizvodnja zeolita NaA hidrogelnim postupkom. 1 reaktor s natrij-aluminatom, 2 filtar, 3 priprava otopine vodenog stakla, 4 zeolitni reaktor, 5 filtar s protustrujnim ispiranjem, 6 uparišač

#### OSTALI ANORGANSKI SILICIJEVI SPOJEVI

**Silicij(II)-oksid** (silicij-monoksid),  $\text{SiO}$ , nalazi se na sobnoj temperaturi u metastabilnom stanju u obliku finog svijetlosmeđeg praha. Prah može nastati samo naglim hlađenjem plinovitog spoja, a polaganom se kondenzacijom dobiva u obliku crnosmeđe staklaste mase.

U praškastom je stanju zapaljiv. Komadni silicij-monoksid na sobnoj se temperaturi polako oksidira u silicij-dioksid, a na temperaturi  $>500^\circ\text{C}$  oksidacija je potpuna.

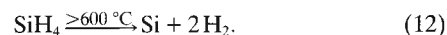
Tehnički se silicij-monoksid dobiva zagrijavanjem smjese silicij-dioksida sa silicijem, ugljikom ili silicij-karbidom u elektrolučnim pećima na  $1500\cdots 1800^\circ\text{C}$ . Stvara se također razgradnjom keramičkih materijala u prisutnosti vodika na  $1200^\circ\text{C}$ :



Najvažnija je primjena silicij-monoksida za zaštitni sloj na poluvodičima i metalnim ogledalima te za antirefleksijski sloj na optičkim staklima i sintetskim folijama za leće.

**Silicij-hidridi.** Spojevi silicija s vodikom, silicij-hidridi, analogni su ugljikovodicima. Od praktičnog su interesa *silani* opće formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Od tog homolognog niza kao čisti spojevi poznati su samo niži članovi, od  $\text{SiH}_4$  do  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ . Oni se mogu dobiti djelovanjem kloridne kiseline na magnezij-silicid,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , a dobivena se smjesa silana ukaplji i razdvoji frakcijskom destilacijom. Silani se upotrebljavaju u sintezi organosilicijevih spojeva.

*Monosilan*,  $\text{SiH}_4$ , i *disilan*,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , uz normalne su uvjete plinoviti, dok su ostali članovi niza kapljevine neprijatnog mirisa. Monosilan se zagrijavanjem bez pristupa zraka raspada na elementarni silicij i vodik:

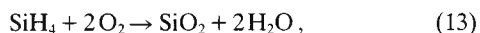


Tom se reakcijom dobiva spektralno čisti silicij.

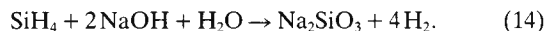
Disilan se raspada već na  $300^\circ\text{C}$ , a viši članovi homolognog niza raspada se pri još nižim temperaturama, uz stvaranje nižih članova i vodika.



Svi se silani lako oksidiraju:

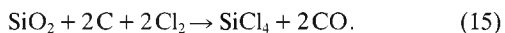


a disilan se spontano zapali stajanjem na zraku. Silani lako hidroliziraju s razrijeđenim lužinama uz razvijanje vodika i stvaranje silikata:



**Silicij-halogenidi** (halogensilani) pretežno su dimeće kapljevine koje lako hidroliziraju. Poznati su svi halogensilani, ali su tehnički važni uglavnom samo silicij(IV)-fluorid (v. *Fluor*, TE 5, str. 500), silicij(IV)-klorid, i triklorosilan.

**Silicij(IV)-klorid**,  $\text{SiCl}_4$  (tetraklorosilan, silicij-tetraklorid), bistra je, bezbojna, na zraku dimeća kapljevinna (vrelšte 58 °C). Jako nagrizava kožu i stvara teško zacjeljive rane. Djelovanjem vode brzo hidrolizira uz stvaranje  $\text{SiO}_2$ -gela. U suhom stanju ne nagrizava čelik i može se transportirati u čeličnim posudama. Otapa se u benzenu, eteru, kloroformu i benzenu. Tehnički se proizvodi kloriranjem ferosilicija (s najmanje 90% Si) ili čistog silicija diskontinuiranim ili kontinuiranim postupkom, te reakcijom silicij-karbida s klorom. Osim toga, nakon konstruiranja i primjene reaktora s fluidiziranim slojem opet je kao proizvodni postupak postala važna reakcija silicij-dioksida s koksom i klorom:



Silicij(IV)-klorid se primjenjuje za dobivanje veoma čistog elementarnog silicija, za dobivanje visokodisperznog amornog silicij-dioksida te za prevlačenje metala slojem silicija radi zaštite od korozije.

**Triklorsilan**,  $\text{SiHCl}_3$ , najvažniji je od svih silicij-halogenida. Talište mu je -134 °C, a vrelšte 36,5 °C. Kao plin lako je zapaljiv, a smjesa triklorsilana sa zrakom ili kisikom jako je eksplozivna. U dodiru s vodom raspada se uz razvijanje vodika. Dobiva se uvijek u smjesi sa silicij(IV)-kloridom djelovanjem klorovodika na silicij ili ferosilicij. Tehnički se triklorsilan proizvodi tako da klorovodik reagira sa silicijem (ili ferosilicijem s >97% Si) u reaktoru s fluidiziranim slojem na temperaturi 250–400 °C. Tako se dobiva smjesa  $\text{SiCl}_4$  i  $\text{SiHCl}_3$ , onečišćena još i drugim klorosilanima i kloridima kalcija, aluminija, titana, bakra, magnezija, željeza, bora i fosfora. Iz reakcijske se smjese prvo odstranjuju čvrsti kloridi ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), u kolonama za frakcijsku destilaciju izdvajaju se onečišćenja s nižim vrelštem ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  i dr.), a zatim i  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{PCl}_3$  i drugi kloridi s višim vrelštem. Ako se triklorsilan upotrebljava za dobivanje ultračistog silicija, koji se primjenjuje u proizvodnji poluvodiča ili sunčanih ćelija, mora se još dodatno rafinirati frakcijskom destilacijom ili prevođenjem u kompleksni spoj.

**Silicij-karbid**, karborund,  $\text{SiC}$ , spoj je silicija s ugljikom i uz kalcij-karbid najvažniji je među karbidima. Pojavljuje se u mnogim kristalnim oblicima, od kojih je najpoznatija kubična modifikacija s dijamantnom strukturom (niskotemperaturna modifikacija,  $\beta$ -SiC). Ta se struktura na temperaturi 1950–2200 °C transformira u heksagonsku (visokotemperaturna modifikacija,  $\alpha$ -SiC).

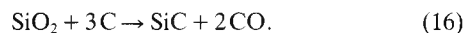
Potpuno čist silicij-karbid bezbojan je, a tehnički je proizvod, poznat pod nazivom *karborund*, zelen, žut, plav ili crn, što ovisi o vrsti primjesa. Sadrži oko 97–99%  $\text{SiC}$ , a glavna su onečišćenja silicij, silicij-dioksid i ugljik uz male udjele metala (Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Zr).

Silicij-karbid se odlikuje izvanrednim svojstvima. Njegova je gustoća 3,2 g/cm<sup>3</sup>, a po svojoj je tvrdoći (9,5–9,75) na Mohsovoj skali iza dijamanta i bor-karbida. Međutim, prilično je krhak, pa se unatoč velikoj tvrdoći relativno lako drobi. Tali se na temperaturi višoj od 2700 °C, toplinska mu je provodnost na sobnoj temperaturi 42 J s<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>, na 1400 °C 15 J s<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>, a koeficijent linearnog toplinskog rastezanja mu je nizak, što pokazuje da je vrlo otporan na temperaturne promjene. Po svojim je električnim svojstvima poluvodič.

Silicij-karbid je otporan na djelovanje lužina i kiselina (čak i na zlatotopku i dimeću dušičnu) te organskih otapala. Oksidi, taline metala i vodena para razaraju ga na temperaturi

višoj od 1000 °C, a alkalijske ga taline, uz prisutnost oksidansa, nagrizaju. Tehnički je važno djelovanje oksidirajućih plinova na povišenim temperaturama: površinskom se oksidacijom stvara sloj  $\text{SiO}_2$ , koji sprečava dalju oksidaciju. U prisutnosti zraka može se silicij-karbid upotrebljavati do približno 1500 °C.

Tehnički se silicij-karbid proizvodi reakcijom kremenog pijeska i petrokoksa u elektrolučnim (Achesonovim) pećima na temperaturi 1900–2100 °C prema zbirnoj reakcijskoj jednadžbi:



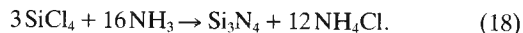
Za proizvodnju vrlo čistog, zelenog silicij-karbida potrebne su i sirovine visoke čistoće: kremeni pijesak (eventualno i kvarcit ili gorski kristal) s 99,0–99,9%  $\text{SiO}_2$  i najviše 0,05%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 0,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te koks s najmanje 92% ugljika, a s najviše 7,9% hlapljivih komponenata i 0,1% pepela. Osim toga, za prevođenje primjesa aluminija, željeza i titana u hlapljive kloride, u reakcijsku se smjesu dodaje natrij-klorid u količini i do 10%.

Izvanredna kemijska, fizikalna, mehanička, toplinska, optička i električna svojstva čine silicij-karbid jednim od važnih tehničkih materijala. Najvažnija je njegova primjena u proizvodnji abraziva, gdje se uglavnom primjenjuje krupnozrnati, veoma čvrsti, zeleni silicij-karbid. Zbog velike toplinske vodljivosti, malog koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja i velike otpornosti na temperaturne promjene, mnogo se upotrebljava kao vatrostalni materijal. Silicij-karbidom su izvedena grla i okna visokih peći, služi za izradbu nosača u pećima za pečenje keramičkih proizvoda, za proizvodnju posuda za taljenje metala, a zbog velike se tvrdoće upotrebljava za klizne tračnice u pećima za žarenje. U novije je vrijeme važna njegova upotreba u izradbi specijalnih proizvoda, npr. sapnica raketa, lopatica turbina i sl. Zbog dobre električne vodljivosti upotrebljava se za izradbu električnih grijaćih tijela za rad na temperaturama u području od 1100–1500 °C, a u metalurgiji služi i kao sredstvo za legiranje i dezoksidaciju.

**Silicij-nitrid**,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sivobijeli je prah gustoće 3,4 g/cm<sup>3</sup>, tvrdoće 9, postojan do temperature 1900 °C. Otporan je na razrijeđene kiseline (osim fluorovodične), lužine i taline metala i dobar je električni izolator. Može se proizvesti izravnom sintezom od elemenata na temperaturi oko 1400 °C, zatim redukcijom silicij-dioksida uz istodobno nitriranje



termičkom razgradnjom silicij-amida ili imida i reakcijom silicij(IV)-klorida s amonijakom



Silicij-nitrid se najviše upotrebljava za proizvodnju tzv. sinter-keramike prešanjem i sinteriranjem nitridnog praha uz dodatak  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  na temperaturi višoj od 1700 °C u inertnoj atmosferi ili u vakuumu. Može se raditi i tako da se umjesto već gotovog silicij-nitrida preša i sinterira silicijev prah uz dodavanje dušika (reakcijsko sinteriranje). Predmeti od sinter-keramike odlikuju se malim toplinskim rastezanjem, vrlo dobrom postojanošću prema toplini i temperaturnim promjenama te velikim električnim otporom. Zbog toga se upotrebljavaju kao dijelovi plinskih turbina i motora, kao zaštitne cijevi i mlaznice, u aeronautici, metalurgiji, kao abrazivi itd.

**Silicij-oksinitrid**,  $\text{Si}_2\text{ON}_3$ , kovalentni visokopolimerizirani spoj s veoma malim koeficijentom linearnog toplinskog rastezanja. Proizvodi se slično kao silicij-nitrid toplinskom razgradnjom halogenida silicija ili nekog organosilicijevog spoja u struji amonijaka i kisika. Može ga se dobiti i izravnom sintezom od elemenata na temperaturi višoj od 1000 °C. Upotrebljava se kao visokovatrostalni materijal s malim toplinskim rastezanjem te kao izolacijski i zaštitni sloj u mikroelektronici.

## ORGANOSILICIJEVI SPOJEVI

Pod organosilicijevim se spojevima razumiju spojevi silicija u kojima je u molekuli organski dio vezan izravnom vezom Si—C.

Prvi organosilicijev spoj,  $(C_2H_5)_4Si$ , bio je sintetiziran 1863. godine, a 1965. bilo je poznato već više od 14000 takvih spojeva. Kemija organosilicijevih spojeva može se podijeliti na dio koji obuhvaća samo monomere te na dio koji se bavi oligomernim i polimernim organosilicijevim spojevima sa silikonima kao najvažnijim među njima. U gotovo svim, a osobito u tehnički važnim organosilicijevim spojevima, silicij stvara tetraedrijsku koordinaciju. Spojevi većeg koordinacijskog broja također su poznati, ali ih je mnogo manje.

Organosilicijeve spojeve može se shvatiti kao derivate silana,  $SiH_4$ , s atomima vodika zamijenjenima, djelomično ili potpuno, organskim radikalima ili organskim funkcionalnim skupinama. Preostali atomi vodika mogu biti zamijenjeni i drugim, neorganskim funkcionalnim skupinama (tzv. silicijske funkcionalne skupine, npr. —OH, —OR, —Cl, —NH<sub>2</sub>, —NR<sub>2</sub>), a s obzirom na njihov broj razlikuju se mono-, di- i trifunkcionalni organosilicijevi spojevi.

**Organosilani**,  $R_nSiH_{4-n}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), derivati su silana (silicij-hidrida) u kojima su neki ili svi vodikovi atomi zamijenjeni nekim organskim radikalom ili skupinom. Tetrasupstituirani organosilani posebno se ističu velikom stabilnošću. Tako se, npr., tetrafenilsilan može destilirati na zraku na temperaturi 428 °C, a tetrametilsilan se ne razgrađuje do 600 °C, iako na 350 °C započinje njegova oksidacija.

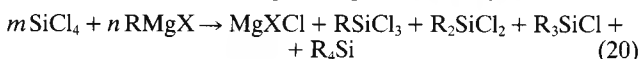
**Organoklorsilani**,  $R_nSiX_{4-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ; X = halogen). Najjednostavniji način da se organski radikal ili funkcionalna skupina veže na silicij jest priprava alkil- ili arilklorsilana, iz kojih se zatim uobičajenim reakcijama mogu dobiti različiti organosilicijevi spojevi. Industrijski su važne tri metode pripreme organoklorsilana.

*Izravna reakcija* silicija s alkilhalogenidima uz katalizator standardna je metoda sinteze



Taj se postupak industrijski primjenjuje samo za proizvodnju metilklorsilana (bakar kao katalizator) i fenilklorsilana, jer je iskorištenje pri proizvodnji ostalih organoklorsilana većinom slabo.

*Grignardova sinteza* važna je metoda pripreme jer, polazeći od različito supstituiranih klorsilana, omogućuje sintezu mnogih organosilicijevih spojeva prema reakciji



ili



Prednost je metode što se do sirovina ( $SiCl_4$  ili  $SiHCl_3$ ) lako dolazi kloriranjem silicija ili ferosilicija.

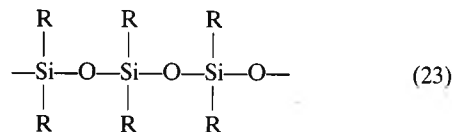
*Reakcijom adicije* mogu se silani i siloksani koji sadrže vodikov atom na siliciju vezati na dvostruku ili trostruku vezu alkena ili alkina uz prisutnost katalizatora



Tom se metodom mogu dobiti etilni i viši alkilklorsilani te vinil-klorsilani, ali ona nije pogodna za dobivanje fenilklorsilana. Reakcija se može katalizirati peroksidima, aminima, platinom i zračenjem, a odvija se na relativno niskim temperaturama i dopušta upotrebu različitih alkena i alkina bez opasnosti da se razgrade ili izomeriziraju.

Od velike skupine organoklorsilana spojevi opće formule  $X_3Si(CH_2)_nY$  u posljednje su vrijeme važni kao *sredstva za prijanjanje*, tj. sredstva koja povezuju anorganska punila s organskim polimerima. U toj formuli X (obično halogen, odnosno alkoksi-skupina nakon hidrolize) čini vezu s anionskim punilom (visokodisperzni  $SiO_2$  ili aluminij-oksidi-hidroksid), a  $(CH_2)_nY$  je organofunkcionalna skupina koja se veže uz polimernu matricu. U poznatim sredstvima za prijanjanje Y je obično amino-skupina, karboksilna, cijano-skupina, epoksidna, merkaptoskupina ili vinilna skupina. U tabl. 4 prikazana su neka od najvažnijih sredstava za prijanjanje i područje njihove primjene. Kao sredstva za povezivanje kaučuka i punila u obzir dolaze hidrolizirani organoklorsilani koji sadrže sumpor, kao npr. bis(3-trietoksilpropil)-tetrasulfid.

**Silikoni**. Silikonima se nazivaju sintetski polimeri u kojima su silicijevi atomi naizmjenično povezani s kisikovim atomima u velike lančane i umrežene strukture. Na silicijevim se atomima nalaze istovrsni ili raznovrsni organski supstituenti (R), najčešće metilna, a rjeđe fenilna, etilna ili propilna skupina



Struktura linearnog silikona

U strukturnokemijskom smislu silikoni čine prijelaz između tipičnih anorganskih polimera, silicij-dioksida i silikata, do pravih organskih, ugljikovodičnih polimera.

Zbog svojih izvanrednih fizikalnih i kemijskih svojstava silikoni imaju, posebno u novije vrijeme, veliku tehničku važnost, ali je njihova primjena zbog relativno visoke cijene ograničena samo na specijalna područja.

Za razliku od organskih (ugljikovih) polimera silikoni pokazuju veću termičku stabilnost, kemijsku inertnost, malu promjenu viskoznosti s temperaturom, inkompatibilni su s većinom organskih otapala a također su hidrofolni. Siloksan-ski skelet otporan je prema termičkoj disocijaciji zbog visoke energije disocijacije veze Si—O. I veza Si—C također pokazuje veliku termičku stabilnost, pa su silikonski elastomeri stabilni čak do temperatura 350–400 °C. Otpornost prema oksidaciji još je važnija od termičke stabilnosti.

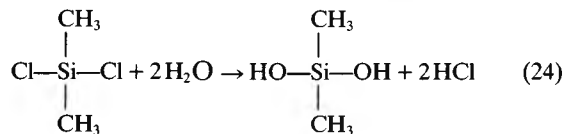
Tablica 4

SREDSTVA ZA PRIJANJANJE I PODRUČJE PRIMJENE

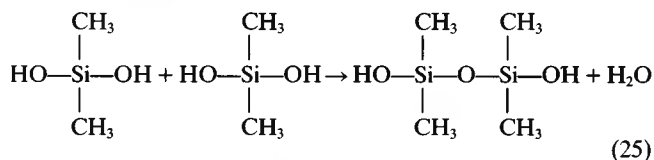
| Naziv                                                                 | Formula                                                       | Primjena                                            |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 3-merkaptopropil (trimetoksi) silan                                   | $HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$                                       | skoro svi polimeri                                  |
| N-(4-vinilbenzil)-2-[3-(trimetoksilil) propil-amino]etilamonij-klorid | $[H_2C=CHC_6H_4CH_2NH_2(CH_2)_3NH(CH_3)_3Si(OCH_3)_3]^+ Cl^-$ | polietilen, poliesteri, alkidne smole, polipropilen |
| 3-klorpropil (trimetoksi) silan                                       | $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$                                       | epoksidne smole, poli (vinil-klorid)                |
| 3-aminopropil (trietoksi) silan                                       | $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$                                   | epoksidne i fenolne smole, poliamidi (najlon)       |
| 3-(2-aminoetilamino) propil (trimetoksi) silan                        | $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$                           |                                                     |

Sulfatna, fosfatna (fosforna) i octena kiselina uopće ne djeluju na silikone, koncentrirane otopine nitrata i kromatne kiseline mogu ih oksidirati, a fluorovodična kiselina i koncentrirane otopine lužina razaraju skelet silikona. Mala promjena viskoznosti s temperaturom omogućava primjenu silikonskih guma na temperaturama od  $-70^{\circ}\text{C}$ ...  $+350^{\circ}\text{C}$ , a zahvaljujući svojoj hidrofobnosti mogu se upotrebljavati u tekstilu, papiru, za povezivanje staklenih vlakana i dr.

Silikoni se sintetiziraju kondenzacijom *organosilanola*, spojeva koji nastaju hidrolizom organohalogensilana. Tako se, npr., hidrolizom dimetildiklorsilana dobije dimetilsilandioli



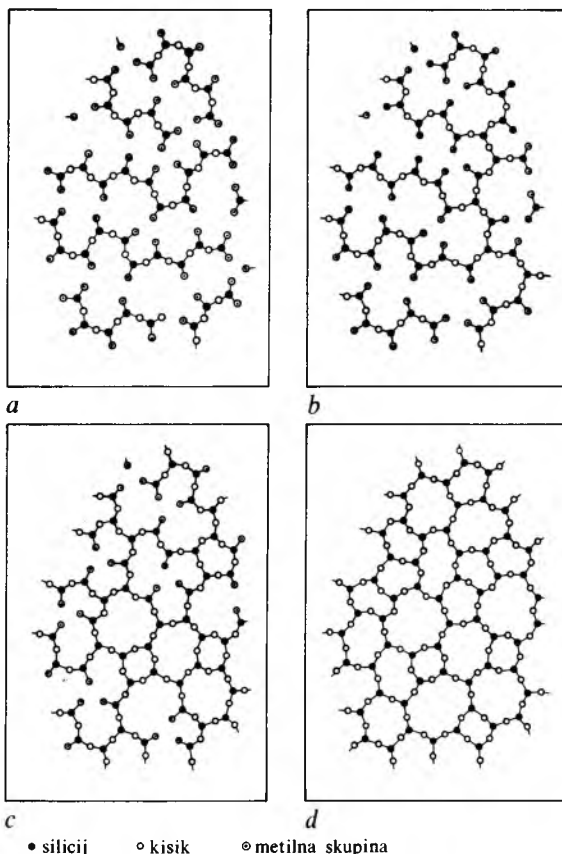
a kondenzacijom dviju takvih molekula mogao bi nastati tetrametildisiloksandioli



Općenito je to *organosiloksan*, spoj sličan ketonima. Kondenzacija se, međutim, ne zaustavlja na tom stupnju, nego

nastaju silikoni, tj. smjesa visokomolekularnih linearnih i cikličkih poliorganosiloksana.

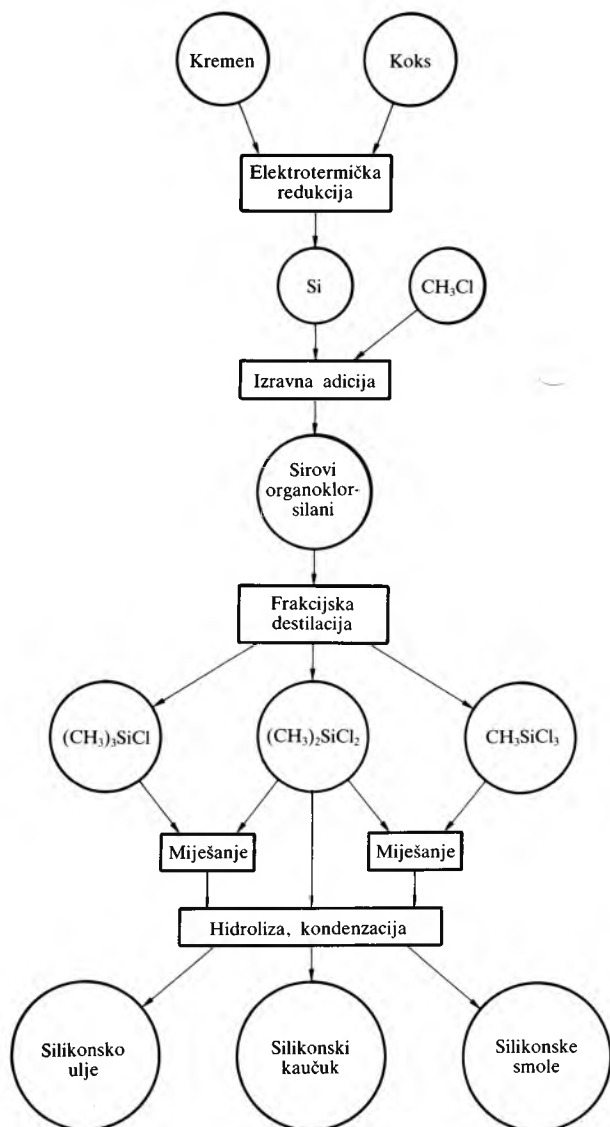
Industrijska proizvodnja silikona započinje, u stvari, od osnovnih sirovina, kremen i alkil-halogenida (sl. 20). Od nastale smjese mono-, di- i trifunkcionalnih organohalogensilana ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  i  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  na sl. 20) najvažniji je difunkcionalni spoj, jer njegovom kondenzacijom mogu nastati polimeri velike molekularne mase. Monofunkcionalni spoj djeluje kao kočnica daljoj polimerizaciji, dok trifunkcionalni spoj omogućuje umrežavanje. Prema tome, mijenjanjem omjera tih spojeva u reakcijskoj smjesi, ali i mijenjanjem alkilne skupine, mogu se dobiti vrlo različiti silikoni (sl. 21), od ulja, masti i elastomera (kaučuka) do krutina (čvrstih smola).



Sl. 21. Usporedba strukture različitih vrsta silikona i  $\text{SiO}_2$ -stakla. a silikonsko ulje, b silikonski kaučuk, c silikonska smola, d  $\text{SiO}_2$ -staklo (prikazane su samo 3 silicijeve veze, četvrta je izvan ravnine)

*Silikonska ulja* su bistre, bezbojne tekućine bez mirisa, koje se otapaju u većini organskih otapala. Stabilne su u temperaturnom području  $-70^{\circ}\text{C}$ ...  $+250^{\circ}\text{C}$ , kemijski neaktivne, neutralne i hidrofbne. Niske su površinske napetosti, viskoznost im se promjenom temperature skoro ne mijenja, a odlikuju se sposobnošću podmazivanja. Po svom u sastavu uglavnom polimetilsiloksani i polimetilfenilsiloksani.

Upotreba je silikonskih ulja vrlo raznolika. Ona olakšavaju ekstrudiranje plastomera, sastavni su dio sredstava protiv pjenjenja, u sredstvima za poliranje poboljšavaju vodootporna svojstva, daju površini sjaj i glatkoću te služe kao impregnacija za papir, tekstil i kožu. Upotrebljavaju se u tekućinama za hlađenje, kao transformatorska ulja, sredstva za podmazivanje vodilica u tekstilnoj industriji te u visokovakuumskoj tehnici kao sredstva za podmazivanje. Ulja na bazi polifenilsiloksana upotrebljavaju se za podmazivanje elektromotora, motornih ležajeva ventilatora na povišenim temperaturama te u industriji hlađenja, kao ulja difuzijskih pumpi zbog visoke otpornosti prema oksidaciji. Silikonske se masti posebno odlikuju sposobnošću podmazivanja na vrlo niskim i vrlo visokim temperaturama.



Sl. 20. Shema proizvodnje različitih vrsta silikona

Silikonska ulja dospijevaju u velikim količinama u čovjekov okoliš. Prema današnjem saznanju čini se da se silikonska ulja ne mogu biološki razgraditi. To je vjerojatno posljedica polimernog karaktera silikona, koji zbog veličine svojih makromolekula ne mogu proći kroz biološki membranski sustav, a osim toga se veza Si—C teško cijepa. Studije o fiziološkom djelovanju pokazuju da polisiloksani nisu toksični ni kancerogeni. Tako polidimetilsiloksani dodani oralno u velikoj količini imaju samo laksativni efekt. Međutim, poznato je da se djelovanjem ultraljubičastog zračenja uz prisutnost nitrata polidimetilsiloksani razgrađuju sve do SiO<sub>2</sub>. Produkti razgradnje polidimetilsiloksana djelovanjem svjetlosti i kisika iz zraka mogu se dalje razgraditi, pa nema opasnosti od njihove biološke akumulacije i zagađivanja čovjekove životne sredine.

*Silikonski kaučuk* je bijel materijal sklon tečenju i slabo elastičan na udarac. Vulkanizacijom uz djelovanje topline i organskih peroksida ili u hladnom uz pomoć katalizatora nastaje važan tehnički materijal, silikonska guma.

Silikonski se kaučuk sastoji uglavnom od visokomolekularnih lanaca polimetilsiloksana (relativna molekularna masa  $5 \cdot 10^5 \dots 10^6$ ), ali se za poboljšanje svojstava obično 10–40% metilnih skupina supstituira drugim skupinama (fenilnom, vinilnom, trifluorpropilnom, cijanoetilnom i sl.). Više o svojstvima, proizvodnji i primjeni silikonskog kaučuka i gume v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 751.

*Silikonske smole* su čvrste tvari slične silikatima, prilično krhke, s velikim udjelom silicija i kisika, a s manjim organskim udjelom. Posljedica je to sastava sirovinke smjese, u kojoj pretežu trifunkcionalni organoklorsilani (npr. CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>), koji se lako umrežuju. Silikonske su smole duromerni materijal, dakle nepovratno otvrdnjuju nakon zagrijavanja na 250 °C. Odlikuju se otpornošću prema povišenim temperaturama (180–200 °C) kroz dulji vremenski period.

Silikonske se smole upotrebljavaju za izolaciju u elektroindustriji, kao vezivo između stakla i organskih polimernih materijala, za impregnaciju papira, u obliku emulzije za impregnaciju betona i ciglenih zidova, kao veziva masâ za prešanje te u pripravi antikorozijskih premaza. Međutim, najvažnija je upotreba silikonskih smola u pripravi silikonskih lakova, u kojima su one kombinirane s alkidnim i poliesterskim smolama te anorganskim pigmentima. Silikonski su lakovi posebno važni kao izolacijski lakovi u elektromotorima i transformatorima, jer su termički otporni do skoro 250 °C. Dodatkom aluminija kao pigmenta dobivaju se temperaturno vrlo postojani lakovi (do 500 °C) koji se upotrebljavaju kao premazi za peći, ispušne cijevi, glačala i sl.

## PROIZVODNJA I POTROŠNJA SILICIJA I NJEGOVIH SPOJEVA

Od ukupno proizvedenih količina tehničkog, elementarnog silicija najviše se potroši u kemijskoj industriji (82–84%),

Tablica 5  
NAJVEĆI SVJETSKI PROIZVOĐAČI KREMENA,  
KREMOG PIESKA I DIJATOMEJSKE  
ZEMLJE

| Zemlja <sup>1</sup>     | Proizvodnja (tisuće tona) |         |         |
|-------------------------|---------------------------|---------|---------|
|                         | 1974.                     | 1982.   | 1983.   |
| SAD                     | 452 857                   | 222 400 |         |
| SR Njemačka             | 172 881                   |         | 139 938 |
| Austrija                | 16 789                    |         | 15 614  |
| Argentina               | 13 015                    |         | 12 920  |
| Belgija <sup>2</sup>    | 18 150                    |         | 11 086  |
| Peru                    |                           |         | 2 800   |
| Indija                  | 1 577                     |         | 2 575   |
| Urugvaj <sup>2</sup>    | 1 599                     |         | 2 043   |
| Danska <sup>3</sup>     | 1 607                     |         | 1 299   |
| Meksiko                 | 514                       |         | 929     |
| Indonezija <sup>4</sup> |                           |         | 900     |

<sup>1</sup> bez zemalja članica SEV

<sup>2</sup> bez dijatomejske zemlje

<sup>3</sup> u tisućama m<sup>3</sup>

<sup>4</sup> samo kremen

mного manje u metalurgiji (10–15%), dok se za poluvodiče i solarnu tehniku, dakle u područjima u kojima je silicij neobično važan materijal, troši samo 1–3%. Najveći su proizvođači tehničkog silicija Norveška, Francuska, Španjolska, SAD, Kanada, Južnoafrička Republika, SSSR, Jugoslavija i Portugal.

Tablica 6  
NAJVEĆI SVJETSKI PROIZVOĐAČI SILIMANITA,  
ANDALUZITA I DISTENA

| Zemlja <sup>1</sup>                  | Proizvodnja (tisuće tona) |       |
|--------------------------------------|---------------------------|-------|
|                                      | 1974.                     | 1983. |
| Južnoafrička Republika (bez distena) | 77,1                      | 117,4 |
| Indija (bez andaluzita)              | 45,2                      | 50,5  |
| Francuska                            | 9,9                       | 30    |
| SAD (samo sinter-mulit)              | 37,7                      | 20,9  |
| Španjolska (samo andaluzit)          | 7,3                       | 6     |
| Australija (samo silimanit)          | 0,8                       | 0,8   |
| Brazil (samo disten)                 |                           | 0,4   |

<sup>1</sup> bez zemalja članica SEV

Tablica 7  
PROIZVODNJA SILICIJA, PRIRODNIH OBLIKA  
SILICIJ-DIOKSIDA, SILIKATA I SILIKONA U JUGOSLAVIJI  
(u tonama)

| Proizvod                            | Godina    |           |           |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                     | 1983.     | 1984.     | 1985.     |
| Silicij, elementarni                | 26 256    | 28 428    |           |
| Kremeni pijesak, sirovi             |           | 616 292   | 742 000   |
| Kremeni pijesak, separirani i prani | 2 391 402 | 1 523 084 | 1 600 000 |
| Kremen i kremeni minerali           |           | 60 634    | 103 946   |
| Sirovi glinenac, natrijski          | 41 372    | 22 645    | 37 000    |
| Sirovi glinenac, kalijski           |           | 12 179    | 12 000    |
| Tinjac                              | 946       | 171       | 644       |
| Talk                                |           | 28 487    |           |
| Bentonit                            |           | 132 887   | 148 752   |
| Kaolin                              | 208 254   |           |           |
| Silikoni                            | 1 024     | 1 069     |           |

Mnoštvo silicijevih proizvoda u obliku minerala, preradenih prirodnih sirovina i sintetskih spojeva iskazuje se u statističkim pregledima pod različitim nazivima, koji često obuhvaćaju i više proizvoda, pa su podaci o proizvedenim količinama uglavnom neujednačeni i nepotpuni. U tabl. 5 i 6 navedeni su glavni svjetski proizvođači važnijih oblika silicij-dioksida i nekih silikata, a tabl. 7 prikazuje podatke za proizvodnju silicija, silicij-dioksida, silikata i silikona u Jugoslaviji.

LIT.: C. Klein, C. S. Hurlbut, Jr., *Manual of Mineralogy*. J. Wiley and Sons, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1977. – G. W. Brindley, G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Miner. Soc., London 1980. – Winnacker-Kühler, *Chemische Technologie*, Band 3, Anorganische Technologie II. C. Hanser Verlag, München, Wien 1983. – I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga, Zagreb 1985. – W. Hinz, *Silicat Lexikon*. Akademie Verlag, Berlin 1985. – F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio 1985.

E. Tkalčec

**SILOSI**, građevine u koje se spremaju zrnaste i prašnaste sipke tvari organskog i anorganskog podrijetla. Riječ potječe iz španjolskog jezika i označuje podzemne spremnike u obliku okna u koje su se spremali sitni poljoprivredni proizvodi.

Prvi primjeri građevina što podsjećaju na današnje silose kružni su spremnici promjera nekoliko metara, zidani od opeke, a izgrađeni su u starom Egiptu između 2700. i 2500. godine.

Pod pojmom silosi danas se razumijevaju spremnici koji imaju veliku visinu prema širini, za razliku od bunkera, kojima je visina prema širini mala (sl. 1).