

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
411.4 mg		
Im Salpetersäureaufschluß	694.2 mg BaSO_4	23.18% S
In der H_2O_2 -Vorlage	39.8 mg „	1.32% S
Insgesamt	734.0 mg „	24.50% S

Dimethyl-äthylen-thioharnstoff wurde hergestellt durch Hydrieren von Dimethylglyoxim zum 2.3-Diamino-butan und anschließende Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol war der Schmelzpunkt 198.5° (Lit. Schmp. 198°)⁹⁾. Bei diesem Präparat ließ sich der Schwefel durch Behandeln mit Salpetersäure wieder quantitativ in Schwefelsäure überführen.

Ber. C 46.15 H 7.69 N 21.54 S 24.62 Gef. C 46.29 H 7.86 N 21.75 S 24.44

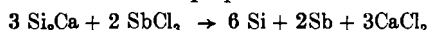
Nach Carius wurden diese Schwefelbestimmungen nicht vorgenommen, da die Oxydation von Thioharnstoff und seinen Derivaten mit Salpetersäure außerordentlich stürmisch verläuft und deshalb im geschlossenen Bombenrohr unangenehm zu arbeiten ist⁹⁾.

202. Hans Kautsky und Lieselotte Haase*): Ein Versuch, das CaSi_2 -Gitter zu freien zweidimensionalen Siliciumnetzen abzubauen**)

[Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg]

(Eingegangen am 3. September 1953)

Das Problem dieser Arbeit war, die im CaSi_2 -Kristall enthaltenen Silicium-Sechsringnetze unsubstituiert als freie zweidimensionale Silicium-Kristallnetze herauszupräparieren. Das nach



gewonnene Silicium entspricht seinem Verhalten nach dieser zweidimensionalen Kristallstruktur.

Oft ist die chemische Wechselwirkung fester Stoffe mit fremden Molekülen ihrer Umgebung auf eine Umwandlung der die Phasengrenzfläche bildenden Kristallbausteine beschränkt. Derartige Oberflächenverbindungen entziehen sich häufig dem Nachweis oder gar einer eingehenderen Charakterisierung. In der eigentlichen Festkörperchemie finden sie wenig Berücksichtigung. Mit zunehmendem Zerteilungsgrad gewinnen jedoch solche Grenzflächenvorgänge mehr Gewicht. Im Grenzfall, beim Übergang dreidimensionaler Kristallgitter in zweidimensionale, verschwindet das Phaseninnere vollständig und die Festkörperchemie wird zur reinen Oberflächenchemie. Damit treten grundlegende Änderungen in dem Verhalten der festen Körper auf. Ein zweidimensionales Gitter, wie etwa das des Siloxens, vermag sich ohne Änderung seiner Struktur quantitativ chemisch umzuwandeln, weil es nur aus Oberfläche besteht und beliebige Fremdmoleküle an sämtliche reaktionsfähigen Gruppen herandiffundieren können.

⁹⁾ L. Zahlová, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 2, 108 [1930].

⁹⁾ W. Loewenstamm, Dissertat. Berlin 1901, S. 15, Anm. 3.

*) Herrn Professor Weitz mit den herzlichsten Glückwünschen zu seinem 70. Geburtstag.

**) Darstellung einer neuartigen, besonders reaktionsfähigen Form des Siliciums. L. Haase, Dissertat., Marburg 1952 (D4); H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952]; H. Kautsky u. L. Haase, Z. Naturforsch. 8b, 45 [1953].

Bezüglich präparativer und analytischer Einzelheiten wird auf die Dissertation verwiesen.

Die bisher bekannten zweidimensionalen Netzstrukturen sind nach außen valenzmäßig meist weitgehend abgesättigt, analog den Oberflächen und den inneren Schichten von Schichtgittern. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Atomgittern wie denen des Kohlenstoffs und Siliciums. Bei ihnen ist ein Atom in der Oberfläche chemisch völlig verschieden von einem im Inneren des Gitters. Die in der Oberfläche liegenden Atome sind valenzmäßig nicht abgesättigt. Beim Kohlenstoff ist zwar ein gewisser Valenzausgleich durch Bildung von Doppelbindungen möglich. Siliciumatome dagegen besitzen keine Neigung, sich gegenseitig mehrfach zu verketteten, so daß sich reine Oberflächen von Siliciumkristallen radikalartig verhalten werden. Sie müßten außerordentlich reaktionsfähig sein.

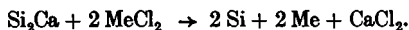
Könnten wir zweidimensionale Kristallstrukturen des Siliciums erhalten, dann wären wir in der Lage, einen die Kristallchemie sicher interessierenden Vergleich zwischen drei- und zweidimensionalen Strukturen ein und desselben Stoffes durchführen zu können.

Ein zweidimensionales Gitter kann nur unter Bedingungen beständig sein, bei denen eine Rekristallisation zum dreidimensionalen Gitter auszuschließen ist. Als ein Atomgitter bildendes Element mit hoher Schmelztemperatur und festen gerichteten Bindungen scheint sich das Silicium dazu zu eignen. Es fragt sich nur, wie es in eine zweidimensionale Netzstruktur gebracht werden kann. Nun enthält das Calciumsilicid in einer Art Schichtgitter¹⁾ die erwünschten Siliciumnetze vorgebildet. Anordnung, Valenzwinkel und Bindungsart der Siliciumatome in diesen zweidimensionalen Siliciumnetzen des Calciumsilicids stimmen mit denen des dreidimensionalen Siliciumgitters überein. Die beiden Gitter sind also bezüglich ihrer Struktur unmittelbar vergleichbar. Die vorliegende Arbeit befaßt sich speziell mit der Frage, unter welchen Bedingungen es möglich ist, die im Calciumdisilicidgitter vorgebildeten zweidimensionalen Silicium-Sechsringnetze unsubstituiert als freie, zweidimensionale Silicium-Kristallgitter aus dem Gitterverband herauszupräparieren.

1. Orientierende Versuche zur Umsetzung von CaSi_2 mit Metallchloriden

Das CaSi_2 -Gitter besteht aus parallel übereinandergeschichteten, gewellten Silicium-Sechsringnetzen, zwischen denen Calciumatome eingelagert sind. Zur Freilegung der Siliciumnetze bedarf es eines Herauslösens des Calciums. Die größte Schwierigkeit besteht in der Vermeidung einer Substitution. Salzsäure beispielsweise löst das Calcium in Form von CaCl_2 , an seine Stelle treten jedoch Wasserstoffatome an das Silicium; außerdem findet Oxydation zum Siloxen statt.

Vermag man den Wasserstoff des HCl durch das Ion eines Metalls zu ersetzen, welches kein Silicid bildet, dann wäre, vorausgesetzt daß die Siliciumnetze dabei unverletzt bleiben, folgende Reaktion in Erwägung zu ziehen:



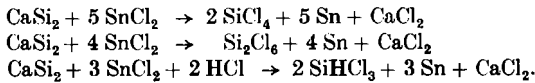
¹⁾ J. Böhm, u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 152 [1927].

Aus einer großen Reihe von Versuchen, CaSi_2 mit niedrig schmelzenden Metallchloriden wie SnCl_2 , SbCl_3 , BiCl_3 , PbCl_2 und HgCl_2 umzusetzen, greifen wir vorerst 2 Beispiele heraus:

1. Im CO_2 -Strom, der O_2 fernhält und flüchtige Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone rasch in eine Vorlage führt, erhitzen wir 6 g (erbsengroßes) CaSi_2 mit 50 g geschmolzenem wasserfreiem SnCl_2 auf 250° . Das Kondensat bestand zu 85% aus SiCl_4 und 15% aus Si_2Cl_6 .

2. Zusatz von NaCl zu einer SnCl_2 -Schmelze vermag deren Schmelzpunkt beträchtlich herabzusetzen. Über eine solche Schmelze leiteten wir HCl . CaSi_2 entwickelt unter diesen Bedingungen kondensierbare flüchtige Chloride, die ungefähr zu 70% aus SiCl_4 , 10% aus SiHCl_3 und 20% aus Si_2Cl_6 bestehen.

Die beiden Beispiele sind recht typisch für die Reaktionen der genannten Metallsalze mit CaSi_2 . Die Bedingungen sind jedoch so grob, daß mit der Reduktion von Metall gleichzeitig eine weitgehende Halogenierung des Siliciums unter Aufspaltung der Netze verknüpft ist nach den Gleichungen:



Herabsetzung der Temperatur vermehrt augenscheinlich die Ausbeute an Si_2Cl_6 . Eine weitere Milderung der Bedingungen ist durch Anwendung von SbCl_3 zu erreichen, das schon bei 73° schmilzt.

Versuch: In einem 500-ml-Rundkolben mit seitlichem Hahn zum Einleiten von CO_2 destillierten wir 250 g wasserfreies SbCl_3 und fügten 5 g CaSi_2 (Korngröße 1–2 mm) im Lauf von 5 Stdn. portionenweise zu. Während 36 Stdn. blieb die Ölbadtemperatur auf 150 – 160° . Bereits bei 140° begann langsam die Ausscheidung von Antimon. Flüchtige Siliciumchloride entwichen unterhalb von 180° nicht. Zur Prüfung auf gelöste Siliciumverbindungen wurde dem Kolben ein mit Schliff versehenes Frittenfilter aufgesetzt und die flüssig gehaltene Schmelze abfiltriert. Das Filtrat enthielt keine gelösten Siliciumverbindungen. Das gesamte Reaktionsprodukt war demnach unlöslich und fest und befand sich im Kolben, verdeckt durch das ausgeschiedene Antimon.

Das schwarze Antimon war leicht in das farblose, lösliche SbBr_3 zu verwandeln. Nach vorhergehendem Zudestillieren von 200 ml CHCl_3 fügten wir langsam eine Chloroform-Brom-Lösung (3:1) zu. Nach Extraktion mit Chloroform und Äther blieb eine feinblättrige, gelbbraune Substanz zurück. Die Verbindung enthielt Silicium und Halogen in unstöchiometrischen Verhältnissen.

2. Die Freilegung elementaren Siliciums aus CaSi_2

Eine Methode zu finden, nach der es gelingt, Netze reinen Siliciums aus den bisher gewonnenen festen Siliciumchloriden undefinierter Oxydationsstufe zu gewinnen, scheint aussichtslos zu sein. Man wird den Weg zu gehen versuchen, der vom Wöhlerschen Silicon zum Siloxen²⁾ führte, nämlich vom Ausgangsstoff, dem CaSi_2 , auszugehen und die Grenzbedingungen zu ermitteln, bei denen als primär faßbares Produkt eine einheitliche definierte Oxydationsstufe entsteht. So verfahren wir zur Darstellung der im CaSi_2 enthaltenen Siliciumnetze. Die Aufgabe besteht also darin, Bedingungen zu finden, die Geschwindigkeit der Weiteroxydation des primär entstehenden Siliciums bis

²⁾ H. Kautsky, Z. anorg. allg. Chem. 117, 209. [1921].

zur Unmeßbarkeit herabzusetzen, während die Bildungsgeschwindigkeit des Siliciums aus dem CaSi_2 groß genug bleiben muß, um eine genügende Ausbeute zu erhalten.

Von Einfluß auf die beiden Reaktionen sind: 1. die SbCl_3 -Konzentration, 2. die Temperatur, 3. die Reaktionsdauer und 4. die Korngröße des festen Reaktionspartners, des CaSi_2 .

Zu 1. Eine Herabsetzung der SbCl_3 -Konzentration ist durch Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels erreichbar. Sein Siedepunkt muß über 140° liegen, weil unterhalb dieser Temperatur die Reaktion kaum anzulaufen scheint. *o*-Dichlorbenzol eignet sich: es löst gut SbCl_3 , ist flüssig (Schmp. $-17,6^\circ$) und siedet bei 179° . Es reagiert weder mit SbCl_3 noch mit CaSi_2 .

Zu 2. Die Temperatur kann in Grenzen von 140 bis 180° variiert werden. Darunter reagiert das CaSi_2 zu langsam, darüber bilden sich flüchtige Chloride.

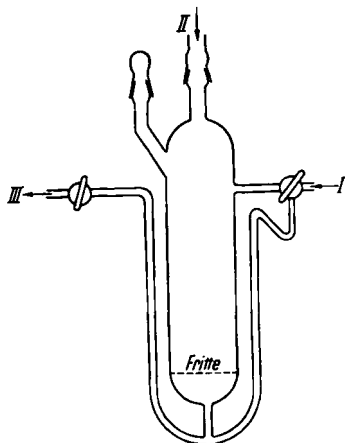
Zu 3. Die Versuchsdauer, ein sehr wichtiger Faktor, wurde in weitesten Grenzen variiert.

Zu 4. Die Korngröße kann insofern von Einfluß sein, als abnehmende Korngröße die reagierende Oberfläche vergrößert, damit die Versuchsdauer herabzusetzen erlaubt und die Vollständigkeit der Umsetzung begünstigt. Zwei Korngrößen wurden verglichen: $0,1-1$ mm und $<0,1$ mm.

Vor der Besprechung der Versuchsergebnisse in der Tafel auf S. 1231 schildern wir kurz die präparativen und analytischen Methoden. Die Abbild. veranschaulicht den wesentlichsten Teil der Apparatur.

Unter trockenem, reinem Stickstoff³⁾ destillieren wir alle benötigten verflüchtigbaren Stoffe, Antimontrichlorid, *o*-Dichlorbenzol, Benzol und Pentan, wasser-, sauerstofffrei in die Frittenapparatur, deren Wirkungsweise aus der Zeichnung ohne weiteres ersichtlich sein dürfte.

Durchführung des Vers. 1 der Tafel: Erst destillieren wir 15 g SbCl_3 (zweimal vordestilliert) in die Frittenapparatur, dann 80 ccm *o*-Dichlorbenzol (über P_2O_5 getrocknet) und fügen hernach 3 g CaSi_2 ⁴⁾ hinzu. Langsam wird die Temperatur des die Fritte umgebenden Ölbadest. Bei etwa 140° beginnt das Silicid unter Abscheidung von Antimon aufzuquellen. Nach 8 Stdn. ist sein Volumen auf ungefähr das $1\frac{1}{2}$ fache gewachsen. Um eine Chlorierung möglichst auszuschalten, brechen wir den Versuch zu diesem Zeitpunkt ab, obwohl die Umsetzung des CaSi_2 noch bei weitem nicht beendet ist. Nach Absaugen des flüssigen Anteils destillieren wir auf den Rückstand Benzol und fügen durch den



Abbild. Versuchsapparatur. I: Zustrom von Stickstoff, II: Zugabe von SbCl_3 , Lösungsmittel und Waschflüssigkeiten aus dem Destillationsapparat, III: Zum Vakuum.

³⁾ Nebelfreier Stickstoff der Firma Linde A. G., Hannover-Herrenhausen (unter $0,01\%$ O_2).

⁴⁾ Aus reinsten Ausgangsstoffen nach den Patenten der Firma Goldschmidt, Essen, Dtsch. Reichs-Pat. 199193 und 204567 (Kl. 12 i G. 37, 1908).

Ansatz A portionenweise Jod zur Lösung des ausgeschiedenen Antimons hinzu. Jod-Lösung wirkt im Gegensatz zu Chlor- oder Brom-Lösungen nicht nachweisbar halogenierend auf das Reaktionsprodukt. Die Antimonhalogenide entfernen wir mit Benzol, waschen mit Pentan einige Male nach und trocknen das Reaktionsprodukt im Vakuum. Es ist ein feines, blättriges, dunkelbraunes Pulver.

Die Schwierigkeit der Analysen liegt nicht so sehr in der Ermittlung der Bestandteile der entstehenden Siliciumverbindung, sondern vielmehr in der Bestimmung der Verunreinigungen. Von diesen kommt in erster Linie das von vornherein im Ausgangsmaterial enthaltene grobkristallisierte elementare Silicium, nicht umgesetztes CaSi_2 und das in der Reaktion entstehende CaCl_2 in Betracht. Daneben findet man in geringen Mengen FeSi_2 und SiO_2 . Die Analysen sind sehr umständlich und können in diesem Rahmen nicht eingehend behandelt werden⁵⁾. Wir erläutern hier nur kurz das Prinzip. Vor allem ist der mit Wasser oder wäßrigem Ammoniak entwickelte Wasserstoff zu bestimmen. Die auf ein Atom Silicium entfallende Anzahl entwickelter Wasserstoffatome bezeichnen wir als Wasserstoffwert. Besteht die Substanz (nach Abzug der Verunreinigungen) aus reinem Si, dann ist der Wasserstoffwert 4, nach: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}$. Enthält sie noch Halogen, z. B. $\text{SiCl}_{0.3}$, dann beträgt der Wasserstoffwert 3.7. $\text{H} + \text{Cl}$ muß immer 4 ergeben, wenn der Wasserstoff, wie in unserem Falle, ausschließlich aus Si-Si-Bindungen entwickelt wird. Der Wasserstoffwert gibt auf diese Weise sowohl die Oxydationsstufe wie auch den Grad der Chlorsubstitution des Siliciums an.

Das Prinzip der Bestimmung beruht darauf, daß man die Substanzprobe in einem evakuierten Kölbchen mit Wasser oder Ammoniak zersetzt und den entwickelten Wasserstoff mit Ammoniak und Wasserdampf durch einen Quecksilberschluß in die Aufgangbürette übertreibt. Aus der im Kölbchen verbleibenden Kieselsäure wird unter Berücksichtigung der beigemengten Verunreinigungen der Siliciumgehalt bestimmt.

Bestimmung des Siliciumgehaltes und Wasserstoffwertes der nach Nr. 2 der Tafel gewonnenen Substanz:

Einwaage	Verunreinigungen	Reinsubstanz	Si aus SiO_2	Wasserstoffwert
0.2736 g	Si 0.0333 g	0.2736 g	0.0833 g	$12 \cdot 15 \cdot 10^{-3}$
	FeSi_2 0.0038 "	-0.1901 "	= 2.97/g-Atom Si	g-Atom H
	CaSi_2 0.0942 "	0.0835 "		Si : H
	SiO_2 0.0101 "			= 1 : 4.09
	CaCl_2 0.0487 "			
Summe	0.1901 "			

Die Übereinstimmung der eingewogenen Reinsubstanz (Einwaage minus Verunreinigungen) in der Tafel mit dem aus dem SiO_2 ermittelten Silicium (die ideale Übereinstimmung der Werte entspricht nicht der Exaktheit der Methode) und der unabhängig davon ermittelte Wasserstoffwert 4.09 lassen keinen Zweifel darüber, daß die analysierte Substanz so gut wie reines Silicium ist. Das gestellte Problem ist demnach insoweit gelöst, als es gelingt, unter geeigneten Versuchsbedingungen Silicium aus dem CaSi_2 -Gitter zu isolieren. Das bedeutet aber noch keine Aussage über die Struktur des Siliciums.

Die Tafel gibt eine Übersicht über den Einfluß verschiedener Bedingungen auf den Umsatz und die Zusammensetzung der bei der Reaktion von CaSi_2 mit SbCl_3 entstehenden Stoffe.

Die Numerierung der Versuche in Spalte 1 entspricht der der erwähnten Dissertation**). Spalte 2 gibt Art und Menge der Ausgangsstoffe an, 3 die Korngröße des CaSi_2 , 4 die Reaktionszeit, 5 die Temperatur, 6 die Farbe, 7 die Wasserstoffwerte, ihre Anzahl bedeutet gleichzeitig die Anzahl der Analysen, 8 die vom CaSi_2 unter den gegebenen Bedingungen umgesetzte Menge, 9 die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

⁵⁾ Einzelheiten sind in der Dissertation von L. Haase**) zu finden.

Tafel
Einfluß der SbCl_3 -Konzentration

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Ausgangsstoffe	Korngröße mm	Versuchsdauer in Stdn.	Ölbad-Temp. in °C	Farbe	H-Wert	umges. CaSi_2 %	Reaktionsprodukte
10	70 g SbCl_3 , 3 g CaSi_2 ; 100 ccm $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.1—1	3	180	braunorange	3.36	97	$\text{SiCl}_{0.7}$
7	15 g SbCl_3 , 3 g CaSi_2 ; 80 ccm $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.1—1	8	180	dunkelbraun	3.87	95	$\text{SiCl}_{0.1}$

Einfluß der Temperatur

7	siehe Nr. 7	0.1—1	8	180	dunkelbraun	3.87	95	$\text{SiCl}_{0.1}$
1	siehe Nr. 7	0.1—1	8	140	dunkelbraun	4.06	58	Si

Einfluß der Versuchsdauer

1	siehe Nr. 7	0.1—1	8	140	dunkelbraun	4.06	58	Si
2	siehe Nr. 7	0.1—1	20	140	dunkelbraun	3.96 4.14 3.99 4.09	65	Si
3	siehe Nr. 7	0.1—1	70	140	dunkelbraun	3.87	97	$\text{SiCl}_{0.3}$

Einfluß der Versuchsdauer bei herabgesetzter Korngröße <0.1 mm

4	siehe Nr. 7	<0.1	8	140	dunkelbraun	3.95 3.95	43	Si
5	siehe Nr. 7	<0.1	13	140	dunkelbraun	4.00 3.98	82	Si
6	siehe Nr. 7	<0.1	24	140	dunkelbraun	3.47 3.63	94	$\text{SiCl}_{0.3}$

Versuchsdauer und Temperatur sind in gewissem Sinne gegenseitig vertauschbar.

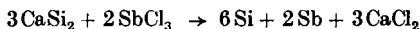
Vers. 9; kurze Versuchszeit : höhere Temperatur

Vers. 8; längere „ : tiefere Temperatur

9	15 g SbCl_3 ; 7.5 g CaSi_2 ; 150 ccm $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.1—1	2	180	dunkelbraun	4.02	70	Si
8	15 g SbCl_3 ; 7.5 g CaSi_2 ; 150 ccm $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.1—1	8	160	dunkelbraun	4.06 4.00	82	Si

Der Tafel nach gelingt es bei Wahl geeigneter Versuchsbedingungen, das im CaSi_2 enthaltene Silicium freizulegen. Günstig im Sinne der Gewinnung elementaren Siliciums wirken Herabsetzung der SbCl_3 -Konzentration, der Temperatur, der Versuchsdauer und der Korngröße. Jedoch wirkt, abgesehen von der Korngröße, die Herabsetzung aller dieser Faktoren verringernd auf die Ausbeute. Bisher erlauben die günstigsten Bedingungen etwa 80–85% des im CaSi_2 enthaltenen Siliciums freizulegen. Das bedeutet aber keine unübersteigbare Grenze.

Aus dem Einfluß der Reaktionsdauer auf die Zusammensetzung des Endproduktes geht unzweifelhaft hervor, daß die Einwirkung des SbCl_3 auf das CaSi_2 in 2 Stufen verläuft. Zunächst erfolgt die Freilegung des Siliciums nach der Gleichung



und dann die Chlorierung des Siliciums nach der Gleichung



n kann 0–4 sein, d. h. vom reinen Silicium bis zum SiCl_4 sind beliebige Zwischenstufen denkbar. Daß außer den festen in der Tafel verzeichneten Chlorverbindungen und den bei höheren Temperaturen mit Metallchloriden entstehenden flüchtigen Chloriden wie SiCl_4 und Si_2Cl_6 tatsächlich auch lösliche höher molekulare Chloride auftreten können, wird durch folgenden Versuch, Nr. 11, wahrscheinlich: bei Anwendung von 200 g SbCl_3 , 4 g CaSi_2 und 20 ccm *o*-Dichlorbenzol, Korngröße 0.1–1 mm, Versuchsdauer 70 Stdn., Temperatur 180°, sind keine festen Reaktionsprodukte mehr festzustellen, sondern lösliche Chloride geringerer Flüchtigkeit, die bisher aber nicht näher untersucht wurden.

3. Die Eigenschaften des aus dem CaSi_2 isolierten Siliciums

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Silicium ist ein dunkelbraunes, fein schuppiges Pulver. Unter dem Mikroskop vermeint man Siloxenblättchen vor sich zu haben, die aber je nach Schichtdicke gelbbraun bis dunkelbraun sind. Neben ihnen liegen metallisch glänzende Teilchen von nicht umgesetztem CaSi_2 und von grob kristallinem Si, welches dem CaSi_2 immer beigemischt ist. Die Reaktionsfähigkeit entspricht ganz der eingangs angedeuteten Vorstellung eines radikalartigen Siliciums. An der Luft bleicht es zu farblosen Blättchen aus. Ganz kurzes Erwärmen einer Reagensglasprobe mit einer Sparflamme genügt, es zur Verbrennung unter Aufglühen zu bringen. Dabei ist immer noch zu bedenken, daß die Reaktionsgeschwindigkeit infolge des aus der Reaktion stammenden, zwischen den Blättchen eingelagerten CaCl_2 herabgesetzt sein dürfte. Mit Cl_2 reagiert es sehr heftig. Einer Probe von etwa 1 g, die in unregelmäßiger Schicht unter Stickstoff auf einer Fritte ausgebreitet liegt, leiten wir langsam Chlor zu. Sie erwärmt sich, es bilden sich weiße Nebel, in wenigen Sekunden glüht sie auf, und es schießen fingerlange, glänzende Flammen daraus hervor. Flußsäure und Salpetersäure wirken ebenfalls unter Feuererscheinung ein.

Viel verwunderlicher ist es, daß beim Zufügen von etwas Wasser zu einem Häufchen Silicium heftige Wasserstoffentwicklung, oft unter Entzündung, beobachtet wird. Das erinnert schon beinahe an das Verhalten eines Alkali-

metalls. Auf diese Wasserzersetzung kommen wir noch einmal zurück. Sie kann nicht dem Alkali des Glases zugeschrieben werden, denn $n/_{100}$ HCl wirkt in gleicher Weise.

Selbst Alkoholen gegenüber ist das neue Siliciumpräparat nicht beständig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings noch nicht meßbar, aber von kochendem Äthylalkohol wird es unter Esterbildung angegriffen. Eine trockene Probe in einem Glasrohr unter Darüberleiten von Methanoldampf auf 150° erhitzt, verflüchtigt sich durch Esterbildung beinahe vollständig, und es hinterbleibt nur ein ganz geringer bräunlicher, CH_3O -Gruppen tragender Rückstand.

Die leichte Oxalkylierung des Siliciums läßt eine Esterbildung schon bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von SbCl_3 auf CaSi_2 voraussehen. Ausgeführt wurden solche Versuche ganz analog der Darstellung des Siliciums, nur wählten wir an Stelle der Lösung von SbCl_3 in *o*-Dichlorbenzol eine Lösung von SbCl_3 in Butanol oder anderen Alkoholen verdünnt mit Benzol. Schon unterhalb 100° scheidet sich Antimon aus, unter gleichzeitigem Entstehen von festen Verbindungen des Typs $\text{Si}(\text{OR})_m\text{Cl}_n$. Der Alkohol dürfte bei dieser Umsetzung in zweierlei Weise wirksam sein:

1. $\text{Si} + \text{ROH} \rightarrow \text{SiOR} + \text{H}$
2. $\text{SiCl} + \text{ROH} \rightarrow \text{SiOR} + \text{HCl}$

Auffallend sind die Beziehungen zwischen Kettenlänge des angewendeten primären Alkohols und dem Substitutionsgrad $m + n$. In weiten Grenzen unabhängig von den Reaktionsbedingungen scheint der Substitutionsgrad eine Funktion der Kettenlänge des Alkohols zu sein: Methanol $m + n = 1.2$, Äthanol $m + n = 0.55$, Butanol $m + n = \sim 0.4$. Ein analoges Verhalten findet man bei der Oxalkylierung des Siloxens⁶⁾. Mit zunehmendem Substitutionsgrad hellt sich die dunkelbraune Farbe des Siliciums nach rötlichen und schließlich gelben Tönen auf; gleichzeitig sinkt die Reaktionsfähigkeit.

4. Zur Frage der Struktur des aus dem CaSi_2 freigelegten Siliciums

Lassen die Eigenschaften des aus CaSi_2 gewonnenen Siliciums auf eine besondere, vom normalen Silicium verschiedene Struktur schließen oder sind sie einfach nur auf eine besonders feine Verteilung normalen Siliciums zurückzuführen? Eine Antwort auf diese Frage suchen wir aus einem Vergleich der bisher bekannten feinstteiligsten Formen des Siliciums⁷⁾ mit unserem Silicium zu erhalten. Wir führen diesen Vergleich an Hand des quantitativen Verhaltens gegenüber Wasser durch.

Alle bisher untersuchten Formen des Siliciums – ihr Zerteilungsgrad reicht oft bis unter 1μ – sind weitgehend gegen Luft und Wasser beständig. Das bedeutet nicht, daß eine frische Siliciumbruchfläche nicht angreifbar ist. Der Angriff bleibt aber nur auf die Oberfläche der nicht vor Luft und Wasser geschützten Präparate beschränkt und dringt nicht ins Innere der Siliciumkristalle vor. Bei höheren Zerteilungsgraden wird der Sauerstoffgehalt des Siliciums gut meßbar.

⁶⁾ H. P. Siebel, Dissertat., Marburg 1952; H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7b, 177 [1952].

⁷⁾ W. Manchot, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1441 [1930].

Demgegenüber bleicht das aus CaSi_2 mit SbCl_3 dargestellte Silicium schon an der Luft vollständig aus. Der Kernpunkt ist aber seine stürmische quantitative Umsetzung mit Wasser zu Kieselsäure. Die Wasserstoffwerte des Siliciums in der Tafel geben darüber Auskunft.

Die frische Bruchfläche eines Siliciumkristalls ist sicher ebenso ungesättigt wie die Oberfläche des aus CaSi_2 gewonnenen Siliciums. Die Oxydation des kristallisierten Siliciums ist wie gesagt eine reine Oberflächen-Reaktion. Analog kann im Falle des aus CaSi_2 dargestellten Siliciums auch nur seine Oberfläche durch Wasser angegriffen werden. Dieses Silicium wird dabei aber 100-proz. in Kieselsäure umgewandelt. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß es eben nur aus Oberfläche besteht, d.h. aus den im CaSi_2 vorgebildeten, jetzt frei isolierten Siliciumnetzen. Nur wenn sich die Umsetzung kristallisierten Siliciums mit Wasser allein auf die in der Oberfläche liegenden Atome beschränkt, ist der Schluß in dieser strengen Form gültig. Er würde an Beweiskraft gewinnen, wenn es gelänge, schon durch eine geringe dreidimensionale Verknüpfung der Siliciumatome der Netze die Umsetzung mit Wasser unvollständig werden zu lassen.

Die Struktur der aus dem CaSi_2 befreiten Siliciumnetze entspricht einem eingefrorenen metastabilen Zustand großer Oberflächenenergie. Er kann thermisch nicht beständig sein. Durch Umlagerung in die Struktur des normalen Siliciumgitters wird es bei Erhöhung der Temperatur seine Oberfläche zu verkleinern suchen. Wir erhitzen eine Probe unseres Siliciums, unter Ausschluß von Sauerstoff, nur $\frac{1}{2}$ Min. auf ungefähr 600° . Eine Probe vor und eine andere nach der Erhitzung ergaben verschiedene Wasserstoffwerte, nämlich 3.96 und 3.06. Nach der Umsetzung mit Wasser blieb bei der vorerhitzten Probe, dem geringeren Wasserstoffwert entsprechend, eine geringe Braunfärbung bestehen, die nicht umgesetztem Silicium zuzuschreiben ist. Erst bei heftigem Glühen an der Luft oder Behandlung mit Laugen verschwand die braune Farbe völlig.

Nach diesen Versuchen findet bei etwa 600° eine Strukturumwandlung statt, die eine Verminderung der Oberfläche und damit der Zahl der den Wassermolekülen zugänglichen Siliciumatome bewirkt. Bei dieser Temperatur erreichen anscheinend die Siliciumatome eine Beweglichkeit, die zur Einordnung ins dreidimensionale Gitter ausreicht. Richter⁸⁾ erhielt durch Aufdampfen kompaktes amorphes Silicium, das bei 600° kristallin wird.

Die bisher gewonnenen Versuchsergebnisse machen es wahrscheinlich, daß sich mit Hilfe von SbCl_3 aus dem Kristallgitter des CaSi_2 freie zweidimensionale Silicium-Kristallnetze gewinnen lassen.

Der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. danken wir sehr für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeit.

⁸⁾ H. Richter, G. Hass u. H. König, *Naturforschung u. Medizin in Deutschland* 1939—1946 (Fiat-Rev.), Bd. 28, S. 46 u. 78.