

# Über die Darstellung von Siliciummonoxid aus Silicium und den verschiedenen Siliciumdioxid-Modifikationen<sup>1)</sup>

VON H.-H. EMONS UND H. BOENICKE<sup>2)</sup>

Mit 5 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wird Silicium mit Siliciumdioxid in Form von Quarz, Cristobalit, Tridymit,  $\text{SiO}_{2(\text{amorph})}$  und Silipur im Hochvakuum bei 1000 bis 1300° umgesetzt. Dabei nimmt die Reaktionsfähigkeit gemäß



in der Reihe  $\text{SiO}_{2(\text{amorph})}$ —Quarz—Cristobalit—Tridymit—Silipur ab. Dieses Phänomen wird aus dem Zustandsdiagramm des Siliciumdioxids sowie durch das Auftreten von HEDVALL-Effekten erklärt. Bei der Reaktion entstehen ein gelbes und ein schwarzes Kondensationsprodukt. Ein Einfluß der verschiedenen Modifikationen des Siliciumdioxids auf die Endprodukte ist nicht feststellbar. Sie werden durch gravimetrische Analyse, pyknometrische Dichtebestimmung und Röntgen- und Elektronenbeugung charakterisiert. Die schwarze Substanz stellt festes Siliciummonoxid mit geringem Dioxid-Anteil dar. Die gelbe Substanz ist ein stöchiometrisches Gemisch von Silicium und amorphem Siliciumdioxid. Siliciummonoxid mit kristalliner Struktur wird nicht beobachtet.

---

## 2. Einleitung

H. N. POTTER<sup>3)</sup> erhielt beim Erhitzen von Siliciumdioxid mit Kohle, Silicium oder Siliciumcarbid ein Sublimat der analytischen Zusammensetzung  $\text{SiO}$ . Das Spektrum des gasförmigen Siliciummonoxids fanden A. DE GRAMMONT und C. DE WATTEVILLE<sup>4)</sup> in Emmission und K. F. BONHOEFFER<sup>5)</sup> in Absorption. Nach diesen Arbeiten und einer ergänzenden Untersuchung von P. G. SAPER<sup>6)</sup>, der die Angaben BONHOEFFERS bestätigte und präzierte, konnte die Existenz der gasförmigen Verbin-

---

<sup>1)</sup> H.-H. EMONS u. H. BOENICKE, Z. Chem. **1**, 370 (1961).

<sup>2)</sup> H. BOENICKE, Diplomarbeit, Merseburg 1961.

<sup>3)</sup> H. N. POTTER, DRP 189833 (1905); DRP 182082 (1905).

<sup>4)</sup> A. DE GRAMMONT u. C. DE WATTEVILLE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **147**, 239 (1908).

<sup>5)</sup> K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. **131**, 363 (1928).

<sup>6)</sup> P. G. SAPER, Physic. Rev. **42**, 498 (1932).

dung als gesichert angesehen werden. W. BILTZ und P. EHRLICH<sup>7)</sup> sowie E. ZINTL<sup>8)</sup> befaßten sich mit der Reaktion von Silicium mit Siliciumdioxid. Sie erhielten übereinstimmend jeweils zwei Produkte, eine glasige dunkle Substanz und ein feinteiliges hellbraunes Pulver. Ob eine dieser beiden Substanzen eine einheitliche chemische Verbindung darstellte – eventuell metastabil – konnten ihre Untersuchungen nicht entscheiden. G. GRUBE und H. SPEIDEL<sup>9)</sup> synthetisierten durch Umsetzung von Silicium und Quarz im Vakuum bei 1200 bis 1300° ein braunschwarzes, schellackartiges, röntgenamorphes Produkt der durchschnittlichen Zusammensetzung  $\text{SiO}_{1,14}$  und einen gelben Körper gleicher Zusammensetzung, der sich röntgenographisch als ein Gemisch von Silicium und Siliciumdioxid identifizieren ließ.

Über die Existenz eines kristallinen Siliciummonoxids mit kubischer Elementarzelle der Kantenlänge  $a = 5,13 \text{ \AA}$  berichteten M. S. BELETZKI und M. B. RAPOPORT<sup>10)</sup>. Ebenfalls kubisches Siliciummonoxid erhielten M. HOCH und H. L. JOHNSTON<sup>11)</sup> durch Umsetzung von Silicium mit amorphem Siliciumdioxid. Aus Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen bestimmten sie eine Gitterkonstante  $a = 7,135 \text{ \AA}$ . Ihre Befunde konnten S. GELLER und C. D. THURMOND<sup>12)</sup> jedoch nicht bestätigen. Angaben über die thermodynamischen Daten des Siliciummonoxids sind schon verschiedentlich veröffentlicht worden. Es wurden bestimmt die Bildungsenthalpie<sup>9)13)14)</sup>, die Normalentropie<sup>14)</sup>, die Verdampfungswärme<sup>15)</sup> und die spezifische Wärme<sup>13)</sup>. Durch die Bestimmung der Bildungswärme des festen Siliciummonoxids zu  $103 \pm 3 \text{ kcal}$  wurde von H. v. WARTENBERG<sup>15)</sup> der Beweis der thermodynamischen Stabilität des  $\text{SiO}$  erbracht. Nach der Regel von H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD<sup>16)</sup> ist eine niedere Valenzstufe stabil, wenn ihre Bildungswärme mindestens gleich der Hälfte der Bildungswärme der höheren Valenzstufe ist, hier 206 kcal für Cristobalit. Besonders verwiesen sei hier auf die zusammenfassende Arbeit über das  $\text{SiO}$  von D. SCHULZE<sup>17)</sup>. In allen uns bekannten Arbeiten, außer der zitierten von HOCH und JOHNSTON<sup>11)</sup>, wird – sofern näher

7) W. BILTZ u. P. EHRLICH, *Naturwissenschaften* **26**, 188 (1938).

8) E. ZINTL u. Mitarb., *Z. anorg. allg. Chem.* **245**, 1 (1940).

9) G. GRUBE u. H. SPEIDEL, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53**, 339, 341 (1949).

10) M. S. BELETZKI u. M. B. RAPOPORT, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **72**, 669 (1950).

11) M. HOCH u. H. L. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5224 (1953).

12) S. GELLER u. C. D. THURMOND, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5285 (1955).

13) L. BREWER u. R. K. EDWARDS, *J. physik. Chem.* **58**, 351 (1954).

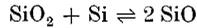
14) H. SCHAEFER u. R. HOERNLE, *Z. anorg. allg. Chem.* **263**, 261 (1950).

15) H. v. WARTENBERG, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53**, 343 (1949).

16) H. G. GRIMM u. K. F. HERZFELD, *Z. physik. Chem.* **19**, 144 (1923).

17) D. SCHULZE, *Chem. Techn.* **8**, 341 (1956).

beschrieben — als Siliciumdioxid-Komponente bei der Siliciummonoxid-Darstellung handelsüblicher Quarzsand als Ausgangsmaterial verwendet. Es schien nun interessant zu untersuchen, ob eine Veränderung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente sich auf Gang und Ergebnis der Reaktion



auswirken würde. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden deshalb auch die anderen Modifikationen des Siliciumdioxids einschließlich der amorphen Form eingesetzt.

Die erhaltenen Produkte wurden durch analytische, röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie durch Bestimmung der pyknometrischen Dichte charakterisiert.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Ausgangsstoffe

Silicium wurde nach H. v. WARTENBERG<sup>18)</sup> aus Schwefelblume, Quarzsand und Aluminiumpulver hergestellt. Es ließ spektralanalytisch nur Aluminium und Eisen als Verunreinigungen erkennen.

SiO <sub>2</sub> -Gehalt:	1,66%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt:	0,90%

Der verwendete Quarz hatte 0,9% Glühverlust und 2,4% flußsäureunlöslichen Anteil.

Zur Herstellung von amorphem  $\text{SiO}_2$  wurde reines, Fe-freies  $\text{SiCl}_4$  hydrolysiert, die ausgeschiedene Kieselsäure chloridfrei gewaschen, im Trockenschrank bei 100° vorge-trocknet und anschließend 10 Minuten bei 950° geglüht. Das Produkt war danach röntgen-amorph und hatte nach weiteren sechsständigem Glühen bei 950° durchschnittlich 0,5% Glühverlust. Der Rückstand beim Abrauchen mit Flußsäure war unwägbare.

Für die Darstellung von Cristobalit wurde amorphes  $\text{SiO}_2$  mit 1 Mol-%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vermischt und 340 Stunden bei 950° getempert<sup>19)</sup>. Der nicht umgewandelte Quarzanteil wurde durch pyknometrische Dichtebestimmung in grober Näherung ermittelt<sup>20)</sup>. Aus den Dichten der reinen Komponenten Quarz ( $D_{25} = 2,65 \text{ g/cm}^3$ ) und Cristobalit ( $D_{25} = 2,32 \text{ g/cm}^3$ ) und der hier für das Temperprodukt „Cristobalit I“ ermittelten Dichte von  $2,35 \text{ g/cm}^3$  ergab sich eine Zusammensetzung des „Cristobalits I“ von ungefähr 90% Cristobalit + 10% Quarz.

Als Tridymit wurden aus Gaskammeröfen stammende Silika-Steine eingesetzt, die nach Reinigung mit 20proz. HCl 92,4%  $\text{H}_2\text{F}_2$ -flüchtigen Anteil besaßen.

Als weitere  $\text{SiO}_2$ -Komponente wurde das sehr feinteilige, röntgenamorphe Silipur des VEB Farbenfabrik Wolfen eingesetzt. Es hatte ein Schüttgewicht von  $0,1 \text{ g/cm}^3$  und besaß nach der Reinigung mit 20proz. HCl und 10 Minuten Glühbehandlung bei 950°C folgende analytische Zusammensetzung:

Glühverlust:	0,05%
SiO <sub>2</sub>	98,85%
nicht $\text{H}_2\text{F}_2$ -flüchtiger Anteil	1,1%

<sup>18)</sup> H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 247 (1956).

<sup>19)</sup> O. W. FLOERKE, Geologie **3**, 71 (1954).

<sup>20)</sup> A. SIMON u. F. TRUEMLER, Ber. dtsh. keram. Ges. **27**, 177 (1950).

## 2.2. Apparatur

Die für die Darstellung des Siliciummonoxids verwendete Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben; sie ist der Apparatur von GRUBE und SPEIDEL<sup>9)</sup> ähnlich.

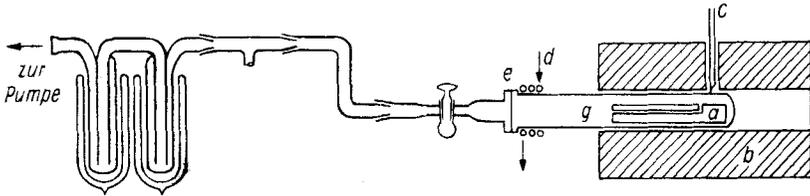


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung des Siliciummonoxids

In einem zweiteiligen Nickelschiffchen (a) wurde das jeweilige fein gemörserte Reaktionsgemisch aufgehäuft. Das Schiffchen lag in einem einseitig geschlossenen Pyrolanrohr (g), welches durch den Ofen (b) geheizt wurde. Für Temperaturen bis 1200° diente ein 2-kW-Röhrenofen, für Temperaturen über 1200° ein Superkanthalofen. Die Temperatur wurde außen am Rohr mit einem Pt—PtRh-Thermoelement (c) gemessen. Das Pyrolanrohr war durch einen mit einer Kupferspirale (d) gekühlten Planschliff (e) an den Hochvakuumteil der Apparatur angeschlossen. Der Schliff wurde mit Silikonfett gedichtet. Das Vakuum wurde durch eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe und eine Ölpumpe erzeugt.

## 2.3. Darstellung von Siliciummonoxid

Silicium und Siliciumdioxid wurden im stöchiometrischen Verhältnis im Sinterkorundmörser innig verrieben und am Ende des Nickelschiffchens aufgehäuft. Nachdem der Ofen die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht hatte, wurde das Schiffchen in das schon im Ofen befindliche Pyrolanrohr geschoben und die Apparatur evakuiert ( $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr). Die Versuchsdauer betrug jeweils 4 Stunden. Danach wurde die Apparatur mit Bombenstickstoff gespült, der zur Reinigung und Trocknung vorher über einen Kupferturm nach F. R. MEYER und G. RONGE<sup>21)</sup>, durch konzentrierte Schwefelsäure und Trockentürme mit Ätzkali und Bimsstein-Phosphorpentoxid geleitet wurde. Das verschlossene Reaktionsrohr wurde dann aus dem Ofen herausgenommen. Nach völliger Abkühlung konnten die Reaktionsprodukte ohne irgendwelche Veränderung für die Dauer des Mörserns und Abfüllens in Wägegläschen bzw. Ampullen der Atmosphäre ausgesetzt werden<sup>22)</sup>.

Das bei der Reaktion von Silicium mit Siliciumdioxid gasförmig entstehende Siliciummonoxid schlug sich an den kühleren Teilen des Nickelschiffchens in zwei scharf voneinander getrennten Zonen nieder. Die erste 3 bis 4 cm breite Zone bestand aus einer schmutzig gelb, mitunter leicht graugelb gefärbten feinteiligen Substanz, die am Schiffchen anbackte (im folgenden als „gelbe Substanz“ bezeichnet). In der zweiten, breiteren Zone kondensierte eine schwarz bis schwarzbraun gefärbte Substanz, die beim Erkalten lackartig von den Wänden abblätterte (im folgenden „schwarze Substanz“ genannt).

<sup>21)</sup> F. R. MEYER u. G. RONGE, *Angew. Chem.* **52**, 637 (1939).

<sup>22)</sup> Ein Testversuch, bei dem SiO 240 Stunden normaler Laboratoriumsluft ausgesetzt war, zeigte bei röntgenographischer und analytischer Untersuchung keine Veränderung des eingesetzten Produktes.

## 2.4. Analysen- und Untersuchungsmethoden

### 2.4.1. Chemische Analyse

Zur Bestimmung der analytischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1:1) aufgeschlossen und in bekannter Weise die Kieselsäure zur Auswaage gebracht<sup>23)</sup>.

### 2.4.2. Dichtebestimmung<sup>24)</sup>

Die Dichten wurden pyknometrisch bei 28° unter Xylol ( $D_{28} = 0,8527$ ) bestimmt.

### 2.4.3. Röntgenbeugung

Für die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden die Substanzen in Zellonröhrchen gefüllt.

Aufnahmebedingungen:  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert  
Kammerdurchmesser: 57,28 mm

Die Auswertung geschah durch die üblichen Strichdiagramme, in denen die geschätzte Intensität der Interferenzen gegen den Glanzwinkel aufgetragen wurde.

### 2.4.4. Elektronenbeugung<sup>25)</sup>

Für die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden von den Substanzen Sedimente aus wäßriger Aufschlämmung auf Kollodiumträgerfolien und Aufdampfpräparate auf Steinsalz hergestellt.

Beschleunigungsspannung: 48 kV  
Wellenlänge: 0,0559 Å

Als Eichsubstanz für die Bestimmung des Abstandes Objekt-Platte (Kameralänge) wurde Gold verwendet ( $a_0 = 4,0704$  Å).

## 2.5. Die Versuche zur Reaktion $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightleftharpoons \text{SiO}$ und ihre Ergebnisse

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse der Umsetzungen der einzelnen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen mit Silicium zusammengestellt.

Spalte (I) enthält das jeweilige Ausgangsprodukt, Spalte (II) die Reaktionstemperatur ( $\pm 10$  bis  $15^\circ$ ). Die Werte der Spalte (III) „Umsatz in %“ wurden durch Rückwägung des für die Versuche eingesetzten Gemisches ermittelt. Spalte (IV) enthält das gravimetrisch bestimmte Si:O-Verhältnis der Reaktionsprodukte.

Die Analysenwerte zeigen, daß die Bruttozusammensetzung der beiden Reaktionsprodukte eines Versuches und auch aller Reaktionsprodukte untereinander annähernd gleich ist. Höhere Sauerstoffwerte kamen nur bei einigen Versuchen vor, bei denen das Vakuum nicht konstant blieb. Dieses Ergebnis und der auf Seite 14 erwähnte Test zum Reduktionsvermögen der schwarzen Substanz bei Zimmertemperatur scheinen die Ansicht von SCHAEFER und HOERNLE<sup>14)</sup> zu stützen, daß eine Oxidation nicht erst beim Herausbringen der Proben an die freie Luft stattfindet, sondern daß das Siliciummonoxid schon in der Gasphase oder auf der Kondensationsfläche im Reaktionsrohr eine teilweise Oxidation erfährt.

<sup>23)</sup> G. O. MÜLLER, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. Leipzig 1937.

<sup>24)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **121**, 257 (1922).

<sup>25)</sup> A. STAHL, Z. angew. Physik **3**, 349 (1951).

Tabelle 1

(I) Ausgangs-SiO <sub>2</sub>	(II) Reaktions- temperatur in °C	(III) Umsatz in %	(IV) Verhältnis Si:O		
			schwarze Substanz	gelbe Substanz	
Quarz	1000	0	}	1:0,99	1:0,97
	1100	10			
	1200	34; 30			
	1250	69			
	1280	95			
Cristobalit	1000	0	}	1:1,05	1:0,99
	1100	0			
	1200	8			
	1250	19			
	1300	100			
Tridymit	1000	0	}	1:1,10	1:0,93
	1100	0			
	1200	5			
	1250	32,5			
	1300	65			
SiO <sub>2(amorph)</sub>	1000	0	}	1:1,01	1:0,95
	1100	22			
	1200	40; 43			
	1250	100			
Silipur	1000	0	}	1:1,08	1:0,96
	1100	2,5			
	1200	12			
	1250	35			
	1300	67			

Tabelle 2

Ausgangs-SiO <sub>2</sub>	schwarze Substanz Dichte D <sub>28</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	gelbe Substanz Dichte D <sub>28</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
Quarz	2,195	2,358
Cristobalit	2,234	2,378
Tridymit	2,184	2,412
SiO <sub>2(amorph)</sub>	2,157	2,407
Silipur	2,12	2,371
	D <sub>28</sub> = 2,1 <sub>78</sub>	D <sub>28</sub> = 2,3 <sub>85</sub>

Bei den pyknometrischen Dichtebestimmungen wurden die in Tab. 2 zusammengestellten Werte gefunden.

In der Literatur sind bisher folgende Dichte-Angaben für „SiO“ publiziert worden:

D = 2,24 H. N. POTTER (1907)<sup>3)</sup>  
und R. FLUSIN (1922)<sup>26)</sup>

<sup>26)</sup> R. FLUSIN, Ind. chimica **9**, 391 (1922).

$D = 2,146$  P. V. GELD und M. J. KOCHNEW (1948)<sup>27)</sup>

$D = 2,2$  H. DE WET ERASMUS und I. A. PERSSOW (1949)<sup>28)</sup>

$D = 2,18$  H. v. WARTENBERG (1949)<sup>15)</sup>

$D = 2,13$  M. S. BELATZKI und M. B. RAPOPORT (1950)<sup>10)</sup>

Die Dichte unserer schwarzen Substanz fügt sich in diese Reihe ein und stimmt mit dem Wert von v. WARTENBERG annähernd überein.

Die Röntgenaufnahmen der gelben Substanz ergaben übereinstimmend das Interferenzmuster des elementaren Siliciums und außerdem einen verwaschenen Ring, für den sich ein Netzebenenabstand  $d = 4,15$  bis  $4,25 \text{ \AA}$  bestimmen ließ. Das Debyeogramm der schwarzen Substanz zeigte immer einen breiten, sehr diffusen Ring, der sich jedoch als aus zwei Schwärzungsmaxima bestehend erwies, die den Netzebenenabständen  $4,15$  und  $3,5 \text{ \AA}$  entsprachen. Mitunter, besonders bei Präparaten mit hohen Sauerstoffwerten, traten schwache Quarzlinien auf.

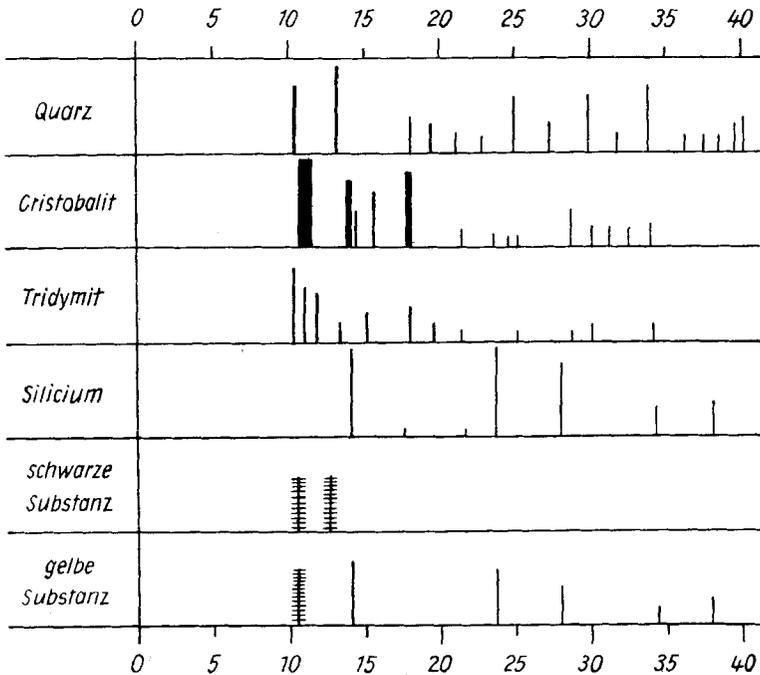


Abb. 2. Strichdiagramme der Ausgangs- und Endprodukte

### 3. Diskussion

Bei zusammenfassender Betrachtung der Ergebnisse kann festgestellt werden, daß keine der benutzten Untersuchungsmethoden einen Anhaltspunkt für eine Veränderung der erhaltenen Reaktionsprodukte

<sup>27)</sup> P. V. GELD u. M. J. KOCHNEW, J. appl. Chem. UdSSR **21**, 1249 (1948).

<sup>28)</sup> H. DE WET ERASMUS u. I. A. PERSSON, J. electrochem. Soc. **95**, 316 (1949).

in Abhängigkeit von der  $\text{SiO}_2$ -Komponente gibt. Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umsetzung mit Silicium unterscheiden sich die  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen jedoch ganz erheblich, wie aus der Tab. 1 zu ersehen war. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigt Abb. 3.

Es ist der Umsatzgrad als Funktion der Temperatur aufgetragen. Danach reagiert das amorphe Siliciumdioxid offenbar am besten, obwohl die Werte etwas streuen. Quarz steht dem amorphen  $\text{SiO}_2$  kaum nach.

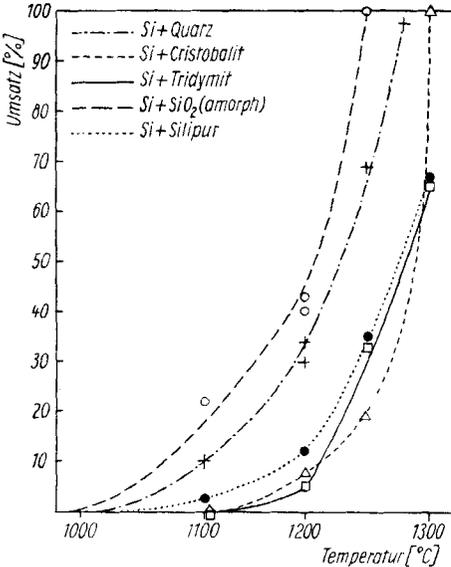


Abb. 3. Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Umsetzung des Cristobalits ist bis 1200° gering, steigt dann aber bis 1300° steil an. Mit Tridymit und auch mit amorphem Silipur war bis 1300 °C kein vollständiger Umsatz zu erreichen. Zur Klärung – insbesondere der geringen Aktivität des Silipurs – wurden die einzelnen  $\text{SiO}_2$ -Formen ohne Siliciumbeimengung den Temperatur- und Druckbedingungen (1000, 1100, 1200, 1250 °C, Hochvakuum) für 4 Stunden ausgesetzt und röntgenographisch untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die kristallinen Formen sich nicht merklich veränderten, während amorphes  $\text{SiO}_2$  nach vierstündigem Erhitzen auf 1000° teilweise,

bei 1250° gut kristallisierte. Silipur war erst bei 1250 °C etwa so weit in Quarz übergegangen, wie amorphes  $\text{SiO}_2$  bei 1000 °C. (Es konnten nur die Interferenzen des Quarzes festgestellt werden, obwohl wir uns im Stabilitätsgebiet des Cristobalits bzw. Tridymits befinden.)

Daß diese Tatsache eine Folge der sehr geringen Teilchengröße des Silipurs (Schüttgewicht 0,1 g/cm<sup>3</sup>) und des daraus resultierenden mangelhaften Kontaktes der Körner miteinander ist, wurde durch einen zweiten Temperversuch bestätigt, bei dem vergleichend amorphes  $\text{SiO}_2$ , Silipur und zu Tabletten gepreßter Silipur 20 Stunden bei 700° (und 24 Stunden bei 800°) getempert wurden. Aus den Debyeogrammen war zu entnehmen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit eindeutig in der Reihe  $\text{SiO}_{2(\text{amorph})}$  – Silipur (gepreßt) – Silipur (geschüttet) abnimmt.

Aus dem Zustandsdiagramm des Siliciumdioxids geht hervor, daß bei den Temperaturen, die bei der Umsetzung mit Silicium angewendet

wurden, der Tridymit die stabile Modifikation ist. (Es wird das Zustandsdiagramm verwendet, das im wesentlichen aus Arbeiten von C. FENNER

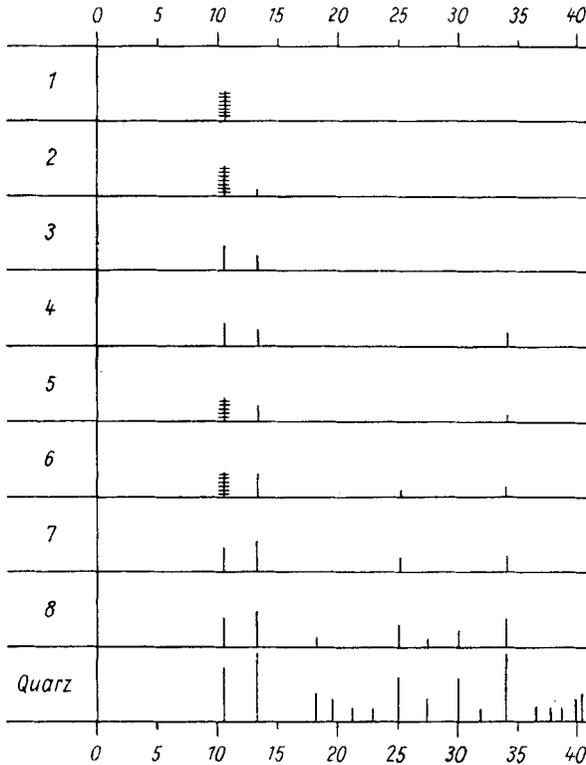


Abb. 4. Nr. 1 bis 4 = Silipur 1000, 1100, 1200, 1250°; Nr. 5 bis 8 = SiO<sub>2(amorph)</sub> 1000, 1100, 1200, 1250°

und R. WITZEL resultiert, obwohl in neuerer Zeit, insbesondere durch Arbeiten von O. W. FLOERKE<sup>29)</sup> wahrscheinlich gemacht wurde, daß Tridymit beim Vorliegen von reinem SiO<sub>2</sub> nicht als stabile Phase existenzfähig ist.) Am leichtesten von den kristallinen Modifikationen reagiert der Quarz mit Silicium. Das amorphe

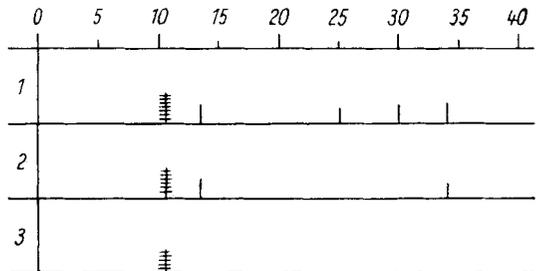


Abb. 5. Nr. 1 SiO<sub>2(amorph)</sub>, Nr. 2 Silipur gepreßt, Nr. 3 Silipur geschüttet

<sup>29)</sup> O. W. FLOERKE, Ber. dtsh. keram. Ges. **32**, 369 (1955); Naturwissenschaften **43**, 419 (1956).

SiO<sub>2</sub> wandelt sich in den zur Verfügung stehenden Zeiträumen teilweise in Quarz um, wobei man nach SCHAEFER und HOERNLE<sup>14)</sup> zudem bei Gegenwart von SiO-Dampf eine bedeutende Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit des amorphen SiO<sub>2</sub> annehmen darf. Nach A. HEDVALL<sup>30)</sup> treten bei in Umwandlung begriffenen Phasen hochaktive Zwischenstufen auf (HEDVALL-Effekt)<sup>31)</sup>. Da diese Umwandlungen in allen Fällen, außer bei Einsatz des Trimydit, auftreten, kann wohl die geringe Aktivität desselben auf das Fehlen von HEDVALL-Effekten zurückgeführt werden. Daß bei 1300° auch mit Tridymit und Silipur fast 70proz. Umsatz erreicht wurde, ist mit dem reaktionsbeschleunigenden Einfluß der hohen Temperatur und der schnellen Umwandlung des Silipurs zu erklären.

Nach der Analyse enthält sowohl die gelbe als auch die schwarze Substanz Silicium und Sauerstoff im Verhältnis 1:1, beide entsprechen also der Formel SiO. Die Dichte der beiden Produkte ist jedoch verschieden.

Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsaufnahmen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Si sedimen- tiert d (Å)	Si aufge- dampft d (Å)	SiO <sub>2</sub> sedimen- tiert d (Å)	gelbe S. sedimen- tiert d (Å)	gelbe S. aufge- dampft d (Å)	schw. S. sedimen- tiert d (Å)	schw. S. aufge- dampft d (Å)
	3,97	4,16	4,13	4,16		3,97
		3,12 <sub>2</sub>	3,01 <sub>4</sub>		3,64	
2,57 <sub>7</sub>	2,57 <sub>7</sub> 2,06 <sub>8</sub>	2,09 <sub>6</sub> 1,90	2,06 <sub>8</sub> 1,90	2,09 <sub>6</sub> (1,90)	2,06 <sub>8</sub>	(2,06 <sub>8</sub> )
1,56	1,54 <sub>5</sub>		1,56			
1,34 <sub>5</sub>	1,33 <sub>3</sub> (1,23)	1,21 <sub>4</sub>	1,21 <sub>4</sub>	1,23 <sub>2</sub>	1,23 <sub>2</sub>	1,23 <sub>2</sub>

Es seien zunächst nur die Aufnahmen der Sedimentationspräparate betrachtet. Die gelbe Substanz zeigt die Interferenzen, die beim SiO<sub>2</sub> am kräftigsten sind und außerdem eine Si-Interferenz. Die schwarze Substanz

<sup>30)</sup> A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1937.

<sup>31)</sup> s. a. A. SIMON, F. THÜMLER u. E. KLÜGEL, Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg 1952.

ergibt drei Ringe, einen starken mit  $d = 3,64 \text{ \AA}$ , der mit dem von GRUBE und SPEIDEL<sup>9)</sup> aus Röntgenaufnahmen berechneten Netzebenenabstand  $d_{\text{SiO}} = 3,6 \text{ \AA}$  übereinstimmt, und zwei schwächere mit  $d = 2,06_8$  bzw.  $1,23_2 \text{ \AA}$ , die sich bei Vergleich mit dem reinen  $\text{SiO}_2$  zwanglos diesem zuordnen lassen. Damit übereinstimmend ergeben die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der gelben Substanz Si-Interferenzen und den diffusen Ring des amorphen  $\text{SiO}_2$  ( $d = 4,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ). Die Debyeogramme der schwarzen Substanz zeigen einen diffusen Ring mit zwei Schwärzungsmaxima, welche  $d = 4,15 \text{ \AA}$  bzw.  $3,5 \text{ \AA}$  entsprechen. Daraus ergibt sich, daß die gelbe Substanz ein Gemisch von Silicium und amorphen Siliciumdioxid ist. Die schwarze Substanz besteht aus Siliciummonoxid, das oberflächlich zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert ist.

In Einklang mit unseren Ergebnissen stehen die Angaben von H. KOENIG<sup>32)</sup>, der bei Elektronenbeugungsaufnahmen von „Kieselglashäuten“ die stärksten Interferenzen mit  $d = 4,1$  und  $1,18 \text{ \AA}$  findet.

Die Aufdampfpräparate ergeben beim Silicium zusätzliche Schwärzungsmaxima, die dem  $\text{SiO}_2$  zuzuordnen sind, und einen Ring mit  $d = 3,97 \text{ \AA}$ . Diese Interferenz tritt auch bei dem Aufdampfpräparat der schwarzen Substanz auf und liegt also zwischen  $d_{\text{SiO}_2} = 4,16$  und  $d_{\text{SiO}} = 3,64 \text{ \AA}$ . Da auch bei der aufgedampften Folie der gelben Substanz die Silicium-Interferenzen fehlen, kann man annehmen, daß die Substanzen beim Verdampfen oxydiert werden. In Übereinstimmung mit KOENIG, der an dünnen sich an der Luft befindlichen Schichten von Siliciummonoxid Werte zwischen  $3,6 \text{ \AA}$  ( $\text{SiO}$ ) und  $4,1 \text{ \AA}$  ( $\text{SiO}_2$ ) beobachtete, kann man den bei unseren Präparaten auftretenden Zwischenwert von  $d = 3,97 \text{ \AA}$  durch Überlagerung der Ringe mit  $d_{\text{SiO}} = 3,64 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{SiO}_2} = 4,16 \text{ \AA}$  erklären.

Zu der schon früher zitierten Publikation von HOCH und JOHNSTON<sup>11)</sup> sei noch folgendes bemerkt. Die Verfasser erhalten aus Silicium und amorphen Siliciumdioxid bei  $1300^\circ$  ein Siliciummonoxid, das sie durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen in einer Hochtemperaturkamera als kubisch kristallisierend identifizierten. Die Gitterkonstante beträgt  $a_{1300} = 7,135 \text{ \AA}$  und nach raschem Abschrecken  $a_{25} = 7,09 \text{ \AA}$ .

In einer kritischen Diskussion dieser Arbeit schlossen GELLER und THURMOND<sup>12)</sup>, daß unter den beschriebenen Bedingungen ein Gemisch von Cristobalit und Siliciumcarbid entstehen müsse, wobei der Kohlenstoff aus dem zum Pressen des Ausgangsgemisches verwendeten organischen Bindemittel stamme. Wenn von uns auch keine Hochtemperaturaufnahmen gemacht wurden, kann es doch als eine Bestätigung dieser

<sup>32)</sup> H. KOENIG, *Optik* **3**, 419 (1949).

Auffassung angesehen werden, daß bei unseren Versuchen, bei denen in keinem Falle — auch nicht beim Einsatz von amorphem Siliciumdioxid — Bindemittel verwendet wurden, keine kristallinen Produkte beobachtet wurden.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden im Institut für Physik der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg angefertigt. Den Herren Prof. Dr. H. JUNG und Dr. H. SCHNEIDER sind wir für ihr Entgegenkommen zu Dank verpflichtet.

Merseburg, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1961.