

Reaktionen von Siliciummonoxid mit Münzmetallhalogeniden

Erik Biehl und Ulrich Schubert*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

Reaction of Silicon Monoxide with Coinage Metal Halides

Summary. Reaction of solid SiO with CuI, AgI, AgCl, or AgF results in the formation of the silicon tetrahalides SiX₄ and elemental silver or copper. The crystal structure of SiI₄ was re-determined (Si-I 2.427(2) and 2.416(4) Å).

Keywords. Silicon compounds; Nanostructures; Structure elucidation; Solid state reactions.

Einleitung

Festes Siliciummonoxid ist ein amorpher Festkörper, dessen Struktur noch immer unbekannt ist. Geht man von der plausiblen Annahme aus, daß alle Siliciumatome sp³-hybridisiert sind, dann müssen bei gegebener 1:1-Stöchiometrie von Silicium und Sauerstoff je 50% der Bindungen Si-O- und Si-Si-Bindungen sein. Allerdings sind die relative Häufigkeit der fünf möglichen SiSi_xO_{4-x}-Tetraeder und ihre Verteilung im Festkörper unbekannt. Strukturelle Grenzfälle sind ein homogenes Gemisch von Si- und SiO₂-Nanopartikeln (50% SiSi₄- und 50% SiO₄-Tetraeder) einerseits und eine statistische Verteilung aller Baugruppen in statistischer Häufigkeit (je 6.25% SiSi₄- und SiO₄-Tetraeder, je 25% SiSi₃O- und SiSiO₃-Tetraeder und 37.5% SiSi₂O₂-Tetraeder) andererseits (*random bonding*-Modell). Alle bisherigen experimentellen und spektroskopischen Befunde belegen eindeutig, daß keiner dieser beiden Grenzfälle vorliegt.

Es wurde deswegen das sogenannte Mischphasenmodell vorgeschlagen [1], in dem nm-große Bereiche von Si und SiO₂ durch Bereiche intermediärer Stöchiometrie verbunden sind. Unser modifiziertes Mischphasenmodell geht von Bereichen aus, in denen von der Statistik abweichende Häufungen von Si-Si-bzw. Si-O-Bindungen auftreten [2]. Da das Mischphasenmodell eine unterschiedliche Häufigkeit und Verteilung der einzelnen Baugruppen erlaubt, erklärt es das Auftreten verschiedener Modifikationen von SiO mit unterschiedlicher Farbe und Reaktivität [3] sowie die teilweise widersprüchlichen spektroskopischen Befunde.

In unseren eigenen Untersuchungen zur Reaktivität von festem SiO setzen wir kommerziell erhältliches SiO ein (Patinal[®] der Fa. Merck), um so von einer

* Corresponding author

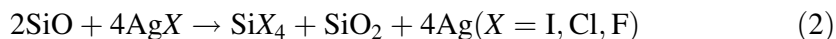
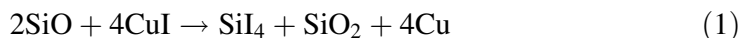
Substanz konstanter Vorgeschichte und damit konstanter Struktur auszugehen. Unsere bisherigen Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, daß SiO überwiegend entweder SiO₂-typische Reaktionen (z.B. Reaktion mit Alkylglycolaten zu Siliciumglycolaten mit 5-fach-koordiniertem Siliciumatom [4]) oder Siliciumtypische Reaktionen eingeht (z.B. Reaktion mit Magnesium zu Mg₂Si [2]).

Wir berichten in dieser Arbeit über Reaktionen von SiO mit einwertigen Münzmetallhalogeniden. Bei analogen Umsetzungen von elementarem Silicium wird dieses unter Reduktion des Münzmetallkations zu SiX₄ oxidiert [5]. Interessant sind in diesem Zusammenhang Arbeiten zur Darstellung von SiI₂ aus SiI₄ in einer Gasphasenreaktion [6] und von Si₂I₆ aus Ag und SiI₄ [7]. Es war daher nicht auszuschließen, daß bei der Umsetzung von SiO höhere Polysilane entstehen würden.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgewählte Münzmetallhalogenide wurden mit einem halben Äquivalent an festem SiO unter Vakuum in Quarzampullen eingeschmolzen und auf 600–900°C erhitzt. Die Reaktionstemperatur muß unter 1000°C gehalten werden, da SiO bei höherer Temperatur in Si und SiO₂ disproportioniert [2].

Bei der Reaktion von SiO mit CuI werden schon bei 600°C, aber auch bei höheren Temperaturen, am kalten Ende der Ampulle innerhalb von 24 h orange bis tiefrote Kristalle gebildet. Nach 72 h wurde die Reaktion abgebrochen. Die Kristalle erweisen sich als SiI₄, die allerdings in der Literatur als farblos beschrieben werden. Im Rückstand konnten durch XRD keine kristallinen Komponenten nachgewiesen werden. Gl. (1) gibt die angenommene Stöchiometrie der Umsetzung wieder. Vermutlich liegt SiO₂ amorph und Kupfer in zu kleinen Partikelgrößen (< 2 nm) vor, um durch XRD nachgewiesen werden zu können. Die Reaktion mit AgI verläuft analog, allerdings erst bei 900°C in nennenswertem Ausmaß. Es entsteht wiederum blaßgelbes bis rotes kristallines SiI₄ (Gl. (2)).



Die Struktur von SiI₄ wurde bereits in den dreißiger Jahren anhand von *Debye-Scherrer*- und Drehkristallaufnahmen und einem *Laue*-Diagramm gelöst [8]. Anhand eines der bei den Reaktionen erhaltenen Kristalle wurde sie mit nunmehr wesentlich genaueren Si-I-Abständen neu bestimmt (Tabellen 1 und 2, Abb. 1 und 2).

Bei der analogen Reaktion von SiO mit Silberchlorid bei 900°C erhält man in großer Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, die anhand eines *Raman*-Spektrums als SiCl₄ identifiziert wurde (Gl. (2)). Das *Raman*-Spektrum zeigt die vier charakteristischen Banden von SiCl₄ (T_d-Symmetrie, ν_{as} = 616, ν_s = 423, δ_{as} = 220, δ_s = 151 cm⁻¹).

Elementares Silber konnte als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von SiO mit AgF (Gl. (2)) bei 450°C durch Pulver-XRD nachgewiesen werden (Abb. 3). Das Reaktionsgemisch befand sich in einem Korundtiegel, der durch AgF nicht angegriffen wird; dieser wurde seinerseits in eine nicht vorbehandelte Glasampulle eingeschweißt. Die Glasampulle war nach der Reaktion stark angeätzt, was vermutlich auf Reaktion mit HF zurückzuführen ist, dessen Entstehung durch

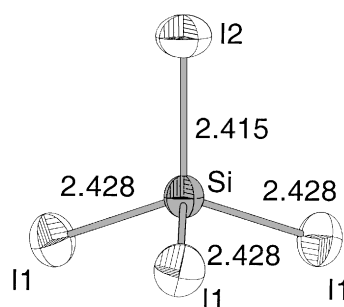
Tabelle 1. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von SiI₄

Empirische Formel	I ₄ Si
Molmasse	535.69
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	Pa $\bar{3}$ (No. 205), 10
Zellkonstante	$a = 11.980(1)$ Å
Zellvolumen	$1719.4(3)$ Å ³
Dichte (ber.)	5.174 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	18.164 mm ⁻¹
$F(000)$	2260
Kristallgröße	$0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm
Diffraktometer	Stoe IPDS
Θ -Bereich für Datensammlung	$2.95\text{--}25.97^\circ$
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELXS-86, SHELXL-97
Gemessene Reflexe	19688
Unabhängige Reflexe	562 ($R(\text{int}) = 0.2284$)
Zahl der Parameter	19
GOF (F^2)	1.092
R -Werte ($I > 2 \sigma(I)$) ^a	$R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.1064$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0593$, $wR_2 = 0.1144$
Extinktionskoeffizient	$0.0007(2)$
Max./min. Restelektronendichte	0.547 und -0.806 e/Å ³

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|}; wR_2 = \left(\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (w(F_o^2))^2} \right)^{1/2}$$

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und anisotrope thermische Parameter (Å² $\times 10^3$) für SiI₄; die Temperaturparameter haben die Form $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	200(1)	4919(1)	7480(1)	57(1)	58(1)	58(1)	-11(1)	8(1)	3(1)
I(2)	2471(1)	2529(1)	7471(1)	63(1)	63(1)	63(1)	10(1)	-10(1)	10(1)
Si	1307(2)	3693(2)	6307(2)	40(2)	40(2)	40(2)	-2(1)	2(1)	-2(1)

**Abb. 1.** Molekülstruktur von SiI₄ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Si-I1 2.427(2), Si-I2 2.416(4) Å; I1-Si-I2 109.29(9), I1-Si-I1* 109.66(9)° C_{3v}-Symmetrie

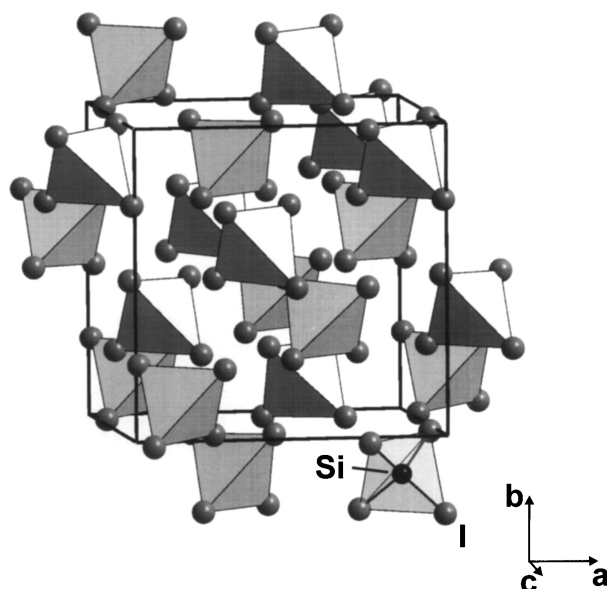


Abb. 2. Räumliche Anordnung der SiO_4 -Tetraeder in der Elementarzelle

Hydrolyse des gasförmigen SiF_4 mit an der Glaswandung adsorbiertem Wasser erklärt werden kann.

In der Zusammenschau aller Ergebnisse kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß die Umsetzungen von SiO mit Münzmetallhalogeniden nach Gl. (1) und (2) ablaufen. In diesen Reaktionen liefert SiO die gleichen Produkte wie elementares Silicium in analogen Umsetzungen.

Es ist nicht unbekannt, daß festes SiO ein Reduktionsmittel ist. So wurde beispielsweise beim Erhitzen einer Mischung von Dolomit bzw. ZnO , Kalk und

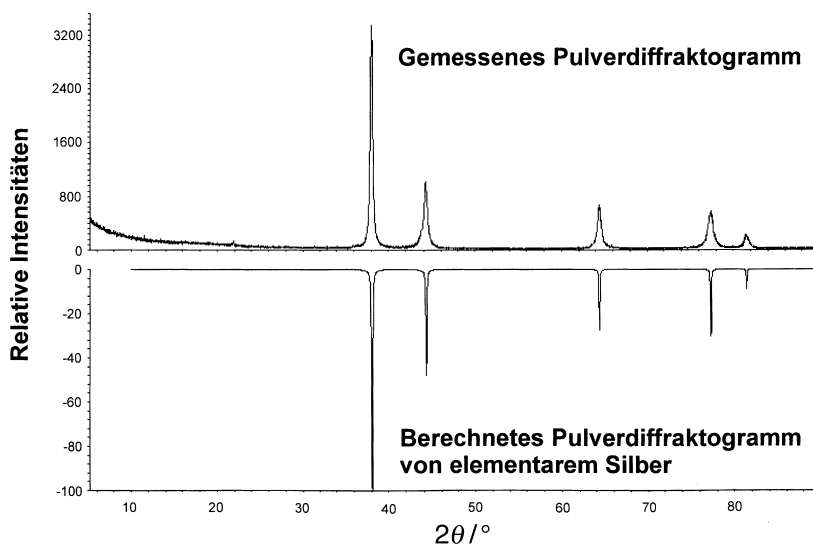


Abb. 3. Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktgemischs der Reaktion $\text{AgF} + \text{SiO}$ im Vergleich zu dem für elementares Silber berechneten Diffraktogramm

SiO auf 1350°C im Vakuum die Bildung von Ca_2SiO_3 und elementarem Mg bzw. Zn beobachtet [9]. Der Ausgang der Umsetzungen mit Münzmetallhalogeniden kann daher mit der reduzierenden Wirkung von SiO erklärt werden.

Für die Reaktionen nach Gl. (1) und (2) sind aber auch andere Abläufe denkbar:

- Im Sinne des Mischphasenmodells reagiert lediglich der im SiO enthaltene Si-Anteil ab; der SiO_2 -Anteil bleibt unverändert.
- SiO reagiert mit den Halogeniden zunächst zu Silicium, SiX_4 und Metalloxid; daran schließt sich eine Umsetzung des Metalloxids mit elementarem Silicium an. Alternative könnte bei hoher Temperatur zunächst SiX_2 gebildet werden, das über die Gasphase transportiert wird und bei tieferer Temperatur disproportioniert.

Derzeit ist eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten nicht möglich.

Experimentelles

Für alle Versuche wurde SiO der Fa. Merck (Patinal, Partikelgröße < 0.044 mm) verwendet. Die verwendeten Halogenide wurden wie erhalten eingesetzt.

Umsetzung mit CuI, AgI und AgCl

Die Reaktionsmischung (0.1 g SiO, molares Verhältnis $\text{SiO:MX}=1:2$) wird 30 min in einer Kugelmühle zerkleinert und homogenisiert und anschließend in ein Quarzrohr (0.6 mm Durchmesser, Länge von 30–40 cm) eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Das Rohr wird horizontal in einen Rohrofen ($T=600\text{--}900^\circ\text{C}$) gegeben, wobei das unbefüllte Ende ca. 10 cm aus dem Ofen herausragt. Die Rohre wurden in einer *glove box* unter Schutzgas geöffnet. Die im heißen Teil des Rohres verbliebenen festen Rückstände wurden durch Pulverdiffraktometrie untersucht.

Umsetzung mit AgF

Das fein vermahlene Feststoffgemisch (0.7 mmol, 33 mg SiO und 1 mmol, 198 mg AgF) wurde in einen Korundtiegel gegeben und dieser in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde 24 h auf 450°C erhitzt. Der Inhalt des Tiegels wurde nach Abkühlen und Öffnen der Ampulle unter Schutzgas entnommen.

Dank

Diese Arbeiten wurden vom *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (FWF) im Rahmen des Forschungsschwerpunkts *Siliciumchemie* gefördert. Wir danken der Fa. Merck für die Überlassung von SiO. Für die Hilfestellung bei der Untersuchung der luftempfindlichen Kristalle danken wir Herrn *T. Nilges* und Prof. *H. J. Deiseroth*, für die Aufnahme des *Raman*-Spektrums Frau *V. Schellenschläger* (alle Institut für Anorganische Chemie der Universität Siegen).

Literatur

- [1] Temkin RJ (1975) *J Non-Cryst Solids* **17**: 215
- [2] Füglein E, Schubert U (1999) *Chem Mater* **11**: 865
- [3] Stetter F, Friz M (1973) *Chem Zt* **97**: 138
- [4] Donhärzl W, Elhofer I, Wiede P, Schubert U (1998) *J Chem Soc Dalton* 2445
- [5] Lieser KH, Elias H, Kohlschütter HW (1961) *Z Anorg Allgem Chem* **313**: 200

- [6] Bock H, Kremer M, Dolg M, Preuß HW (1991) *Angew Chem* **103**: 1200; *Angew Chem Int Ed Engl* **30**: 1186
- [7] Jansen M, Friede B (1996) *Acta Cryst* **C52**: 1333
- [8] Hassel O, Kringstad H (1931) *Z Phys Chem* **13**: 1
- [9] Zintl EW, Krings W, Brauning W (1941) US Patent 2,242,497

Received March 2, 2000. Accepted March 10, 2000