EDWIN HENGGE

Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, I

Darstellung eines Siloxens für optische Untersuchungen

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 8. August 1961)

Eine neue Methode zur Darstellung von reinem $CaSi_2$ aus den Elementen wird beschrieben. Aus diesem Silicid kann erstmalig ein Siloxen hergestellt werden, das frei von elementarem Si ist.

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Siloxens erwies es sich als notwendig, ein von Beimengungen, insbesondere von feinverteiltem freiem Silicium freies Präparat herzustellen. Vorbedingung hierfür ist ein reines $CaSi_2$, da Siloxen aus diesem durch eine Festkörperreaktion entsteht. Alle Verunreinigungen des $CaSi_2$ bleiben auch im Siloxen, sofern sie sich bei der Umsetzung von $CaSi_2$ mit Salzsäure nicht lösen. Derartige farbige und fluoreszierende Verunreinigungen stören die Aufnahme von Spektren. Es war daher notwendig, eine Methode zur Darstellung von $CaSi_2$ zu finden, aus dem ein Siloxen hergestellt werden kann, das keine anderen farbigen oder fluoreszierenden Bestandteile enthält.

Das bisher benutzte $CaSi_2$ wurde in vielen Fällen nach dem Goldschmidt-Verfahren[1] hergestellt, wobei CaO und Silicium beim Zusammenschmelzen in Gegenwart von Flußmitteln wie $CaCl_2$ und CaF_2 in exothermer Reaktion umgesetzt werden. Aus dem etwa 1400° heißen Gemisch kann man durch Ausrühren das spezifisch leichtere $CaSi_2$ an die Oberfläche bringen und so von der Schlacke trennen. Das so entstandene $CaSi_2$ enthält außer unvermeidlichen Schlackenteilen einen nicht zu geringen Anteil an elementarem Silicium (6–12%) und einen kleinen Anteil an CaSi. Dieses CaSi macht sich bei der Reaktion mit HCl durch die teilweise Bildung selbstentzündlicher Siliciumwasserstoffe bemerkbar. Reines $CaSi_2$ gibt nach L. WÖHLER und F. MÜLLER[2] keine selbstentzündlichen Gase bei der Reaktion mit HCl. Das Si ist in dem Goldschmidtschen $CaSi_2$ so fein verteilt, daß es nicht entfernbar ist.

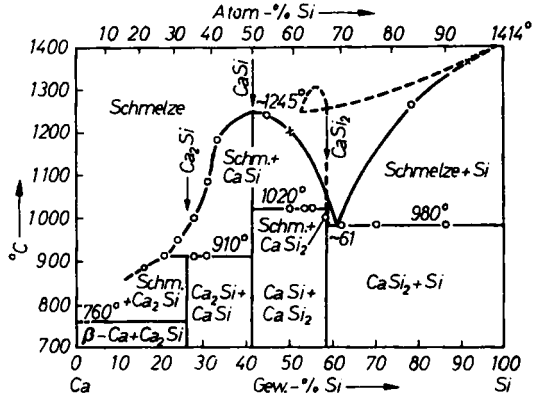
Auch das nach dem üblichen technischen Verfahren hergestellte $CaSi_2$ aus SiO_2 und CaC_2 enthält so große Verunreinigungen an Si, $FeSi_2$ usw., daß es zur Darstellung von reinem Siloxen unbrauchbar ist. Das nach L. WÖHLER und F. MÜLLER[2] durch Erhitzen von CaH_2 und Si im Vakuum erhaltene $CaSi_2$ enthält noch einige % freies Si; auch diese Methode ist zur bequemen Darstellung präparativer Mengen $CaSi_2$ ungeeignet.

Am nächsten liegt es, das $CaSi_2$ direkt aus den Elementen zu synthetisieren. Dabei würde auch eine Verunreinigung durch Fremdstoffe vermieden. L. WÖHLER versuchte dies bereits 1926; er kam jedoch zu dem Schluß, daß $CaSi_2$ auf diese Weise nicht darstellbar ist; seine Produkte enthielten sehr große Mengen Si. Auf Grund des Zustandsdiagramms des Systems Ca/Si ist dieser Befund auch zu verstehen.

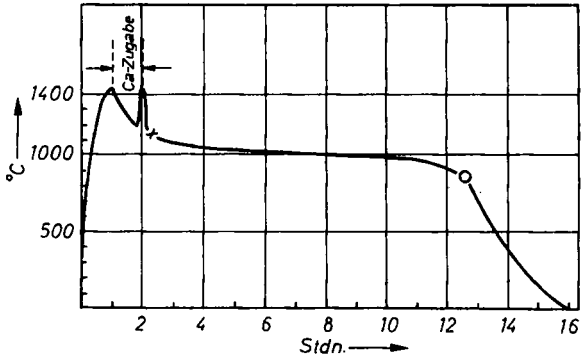
[1] TH. GOLDSCHMIDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **14**, 558 [1908]; Dtsch. Reichs-Pat. 199193 Kl. 12 i [1907]; C. **1908** II, 271.

[2] Z. anorg. allg. Chem. **120**, 49 [1922].

In seiner Arbeit mit SCHLIEPHACKE[3] stellt L. WÖHLER das Zustandsdiagramm Ca/Si auf. Aus diesem Diagramm ist zu ersehen, daß $CaSi_2$ kein ausgeprägtes Maximum liefert. Das sich bildende $CaSi_2$ umschließt das CaSi, das dadurch in seiner Umsetzung mit Si zu $CaSi_2$ gehindert wird. Sie vermuteten bereits, daß durch lang andauerndes Erhitzen eine leichtere Bildung von $CaSi_2$ zu erwarten wäre. Wegen der dabei auftretenden Ca-Verluste durch Verdampfung wird dabei jedoch viel überschüssiges Si gebildet.



Abbild. 1. Zustandsdiagramm Ca/Si



Abbild. 2. Zeit-Temperaturkurve der $CaSi_2$-Darstellung

Es wurde daher erst versucht, ein feinpulvriges Gemisch von Ca und Si in einem geschlossenen Gefäß unter Argon zur Reaktion zu bringen, in dem dieses Gemisch längere Zeit auf 1010—1020° erhitzt wurde. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte sich, daß das Ca zwar geschmolzen war, das Si jedoch vom geschmolzenen Ca nicht benetzt worden war, und kleine Ca-Kügelchen neben unverändertem Si erstarrt waren. Vermutlich verbietet die immer vorhandene Oxydhaut auf den Komponenten die Benetzung.

Aus diesen Gründen wurde erst das Si geschmolzen und in diese Schmelze Ca portionsweise eingetragen. Um die Ca-Verluste durch Verdampfung möglichst in

[3] L. WÖHLER und O. SCHLIEPHACKE, Z. anorg. allg. Chem. **151**, 1 [1926].

Grenzen zu halten, hat es sich als günstig erwiesen, entsprechend der Liquiduslinie im Diagramm die Temperatur zu senken. Sie darf aber nicht unter 1200° fallen, da sich sonst CaSi abscheiden würde.

Die unvermeidlich auftretenden Ca-Verluste können durch Zugabe eines Überschusses an Ca ausgeglichen werden. Ist alles Ca zugegeben, wird die Schmelze noch einmal kurz aufgeheizt, um sie zu homogenisieren und alsdann sehr langsam abgekühlt, so daß die peritektische Temperatur sehr langsam durchschritten wird. Im Zustandsdiagramm (Abbild. 1) ist der Weg der Darstellung strichliert eingezeichnet.

Abbild. 2 zeigt ein Zeit-Temperaturdiagramm, das nach vielen Versuchen als günstigstes erscheint.

Nach diesem Verfahren hergestellte $CaSi_2$-Präparate zeigen große Kristallflächen und haben in den meisten Fällen einen Si-Gehalt unter 2%. Sie enthalten noch 5—6% CaSi, das sich bei der Reaktion mit HCl durch das Auftreten selbstentzündlicher Si-Wasserstoffe bemerkbar macht. Versucht man den Gehalt an CaSi durch Verminderung der Ca-Zugabe zu verkleinern, so entsteht mehr freies Si.

Vermutlich ist dieser Rest an nicht umgesetztem CaSi bzw. Si dadurch zu erklären, daß der Abstand der beiden Reaktionspartner in der erstarrten Schmelze zu groß ist und die Reaktion auch bei langem Erhitzen nicht eintreten kann. Dafür spricht die Tatsache, daß das restliche Si in groben Kristalliten vorliegt. Im mikroskopischen Bild zeigt sich, daß in Siloxenblättchen, die aus Goldschmidtschem $CaSi_2$ hergestellt sind, elementares Silicium in Form kleiner Adern eingelagert ist, teilweise in so feiner Verteilung, daß es braun durchschimmernd wird.

Aus dem jetzt aus den Elementen erhaltenen $CaSi_2$ läßt sich jedoch ein Siloxen darstellen, in dem das wenige, noch vorhandene Si in groben Kristalliten neben den Blättchen vorliegt und schon durch einen einfachen mechanischen Schlämmvorgang entfernbar ist. Auch das restliche CaSi setzt sich bei der Reaktion mit verd. HCl zu SiH_4 bzw. zu Kieselsäure um, so daß es die Aufnahme von Spektren nicht stört.

Es ist also mit Hilfe des nach der neuen Methode dargestellten $CaSi_2$ möglich, ein Siloxen herzustellen, das keine gefärbten oder fluoreszierenden Verunreinigungen enthält. Ein solches Siloxen gibt bei der alkalischen Hydrolyse farblose Kieselsäure, während Siloxen aus anderen Siliciden meist eine dunkelgraue Kieselsäure lieferte.

Praktische Durchführung: Im offenen Kohletiegel werden etwa 40 g Si im Tammann-Ofen geschmolzen. Von oben wird ein Ar-Strom in den Tiegel eingeleitet, um die Luft zu entfernen und fernzuhalten. Nachdem das Si geschmolzen ist, wird die stöchiometrische Menge Ca + 25% Überschuß in 10 Portionen unter Rühren zugegeben. Während dieser Zugabe wird die Temperatur auf 1200° gesenkt. Nach beendeter Ca-Zugabe wird der Rührstab entfernt, eine Quarzglocke auf den Tiegel aufgesetzt (Schutzgasatm. besser) und das Reaktionsprodukt kurz auf 1400° aufgeheizt. Nach schnellem Abkühlen auf 1200° wird nun der ganze Tiegel langsam bis etwa 900° entsprechend der Abkühlkurve in Abbild. 2 abgekühlt, aus dem Ofen genommen und erkalten gelassen.

Herrn Prof. Dr. H. KAUTSKY danke ich herzlich für viele Anregungen und Diskussionen. Für finanzielle Unterstützung der Arbeit habe ich der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zu danken. Nicht zuletzt danke ich Frl. INGEBORG GERICKE für viele Analysen im Rahmen der Arbeit.