

Silicium

Vorkommen:

Universum: nach H, He, C, N, O und Ne an 7. Stelle

Erdkruste: nach O (45,5%) das häufigste Element: 27,2%

nur an O gebunden: stets tetraedrische $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten

Darstellung:

Technik: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \{2000^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ (Lichtbogenofen)

SiO_2 im Überschuß: $2\text{SiC} + \text{SiO}_2 \Rightarrow 3\text{Si} + 2\text{CO}$

$3\text{M}^{\text{I}}[\text{SiF}_6] + 4\text{Al} \Rightarrow 3\text{Si} + 4\text{AlF}_3 + 2\text{M}^{\text{I}}\text{F}_2$ [$\text{M}^{\text{I}}=\text{Na, K}$]

Labor: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \Rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$ (sehr heftige Reaktion)

Hochreines Si (Verunreinigungen $<10^{-9}$ Atom-%):

a) $\text{Si} + 3\text{HCl} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{HSiCl}_3$ (Reinigung durch Destillation)

b) $\text{H}_2 + \text{HSiCl}_3 \{500^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$

c) Reinigung durch Zonenschmelzen (Einkristallbildung)

Element-Modifikationen:

α -Silicium: Diamant-Struktur (kubisch): Si-Si 2.352Å, KZ = 4

$F_p = 1410^\circ\text{C}$ (vgl. C: 3550°C)

Halbleiter: Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu

Hochdruckmodifikationen (steigende Dichte):

Silicium-II (KZ = 6) ... Silicium-VIII (KZ = 12)

Chemische Eigenschaften:

sehr reaktionsträge: reagiert mit O_2 erst ab 900°C ($\Rightarrow \text{SiO}_2$)

mit H_2O , wässrigen Säuren \boxtimes , unlöslich

+ HF/ HNO_3 c. $\Rightarrow \text{SiF}_4$; + F_2 {RT} $\Rightarrow \text{SiF}_4$; + X_2 { Δ } $\Rightarrow \text{SiX}_4$

+ 2MOH/ H_2O { Δ } $\Rightarrow \text{M}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$

Verwendung:

Transistoren, integrierte Schaltkreise, Gleichrichter, Leuchtdioden;

Legierung

Silane

Darstellung: $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}^+ \Rightarrow 2\text{Mg}^{+2} + \text{SiH}_4$

$\text{SiCl}_4 + 4\text{LiH}$ {in LiCl/KCl-Schmelze, 400°C } $\Rightarrow \text{SiH}_4 + 4\text{LiCl}$

viele Verbindungen mit SiH_3I oder KSiH_3

Reaktionen:

Silane entzünden sich spontan an der Luft oder explodieren:

SiH_4 (g) + $2\text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (verbrennt mit heftigem Knall)

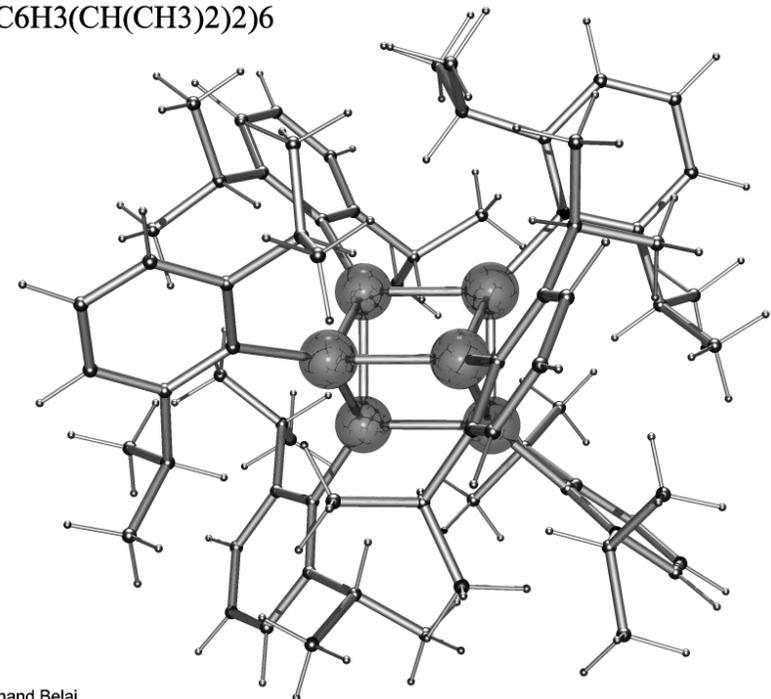
$\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$; SiH_4 { 300°C } $\Rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$

$\text{SiH}_4 + 4\text{ROH} \Rightarrow \text{Si(OR)}_4 + 4\text{H}_2$

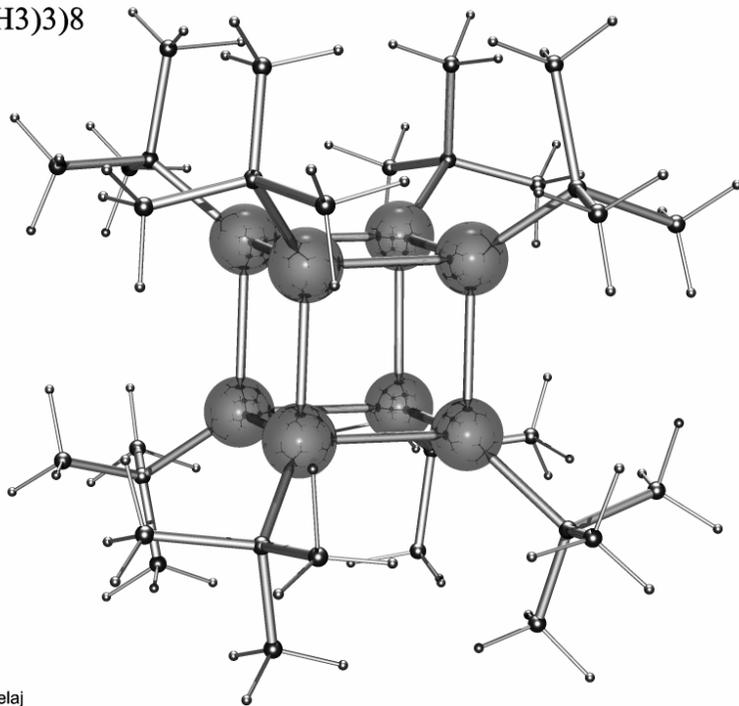
$\text{SiH}_4 + \text{HX} \Rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} \Rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \Rightarrow \dots \Rightarrow \text{SiCl}_4$

große Anzahl acyclischer und cyclischer Silane bekannt

$\text{Si}_6(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)_6$



Si8(C(CH3)3)8



© Ferdinand Belaj

Siliciumhalogenide

SiF₄: farbloses, stark rauchendes, stechend riechendes Gas

Darstellung: $\text{Si} + 2\text{F}_2 \Rightarrow \text{SiF}_4$

einfacher: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \{\text{H}_2\text{SO}_4\} \Rightarrow \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{SiO}_2 + 2\text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ c.} \Rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{BaSiF}_6 \quad \{300^\circ\text{C, Vakuu}\} \Rightarrow \text{BaF}_2 + \text{SiF}_4$

starke Lewis-Säure; reaktionsträge bei Abwesenheit von H₂O, sonst:

$\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SiO}_2(\text{aq}) + 4\text{HF}; + 2\text{SiF}_4 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6$

H₂SiF₆ (Hexafluorokieselsäure): rein nicht existent, starke Säure:

$\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_2[\text{SiF}_6^{-2}]$ (kein HF \Rightarrow ätzt Glas nicht)

Salze giftig (z.B. MgSiF₆: Holzschutzmittel)

Darstellung: $2\text{M}^I + \text{H}_2\text{SiF}_6$ oder $2\text{M}^I\text{F} + \text{SiF}_4 \Rightarrow \text{M}_2\text{SiF}_6$

SiF₂: $\text{SiF}_4 + \text{Si} \{1200^\circ\text{C}\} \Leftrightarrow 2\text{SiF}_2$; $\text{Si}_2\text{F}_6 \{700^\circ\text{C}\} \Leftrightarrow \text{SiF}_2 + \text{SiF}_4$

sehr instabil; Insertion: $+ \text{X}_2 \Rightarrow \text{X}_2\text{SiF}_2$; $+ \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HSiF}_2\text{O-SiF}_2\text{H}$

Addition: $+ \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow (\text{CH}_2)_2(\text{SiF}_2)_2$; $+ \text{Butadien} \Rightarrow (\text{CH}_2)_4(\text{SiF}_2)_2$

© Ferdinand Belaj

6

Siliciumhalogenide

SiCl₄: farblose, rauchende, stechend riechende Flüssigkeit (K_p=58°C)

Darstellung: $\text{Si} + 4\text{HCl} \Rightarrow \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$; $\text{Si} + 3\text{HCl} \Rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$

Reaktionen: $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{HCl} + \text{Si(OH)}_4 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

vorsichtige Hydrolyse:

$\text{SiCl}_4 \Rightarrow \text{HO-SiCl}_3 \Rightarrow \text{Cl-(SiCl}_2\text{-O)}_n\text{-SiCl}_3$ (n = 1-6)

$\text{SiCl}_4 + 4\text{ROH} \Rightarrow 4\text{HCl} + \text{Si(OR)}_4$

$2\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 \quad \{\text{Ether, } -60^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{Cl}_3\text{Si-NH-SiCl}_3$

Verwendung: SiCl₄, HSiCl₃ für Reinst-Si

SiCl₂:

$\text{SiCl}_4 + \text{Si} \{1250^\circ\text{C}\} \Leftrightarrow 2\text{SiCl}_2$; $\text{SiCl}_4 + (n-1)\text{SiCl}_2 \Rightarrow \text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$

Insertion: $\text{SiCl}_2 + \text{ECl}_3 \Rightarrow \text{Cl}_2\text{E-SiCl}_3$ (E = B, CCl, P)

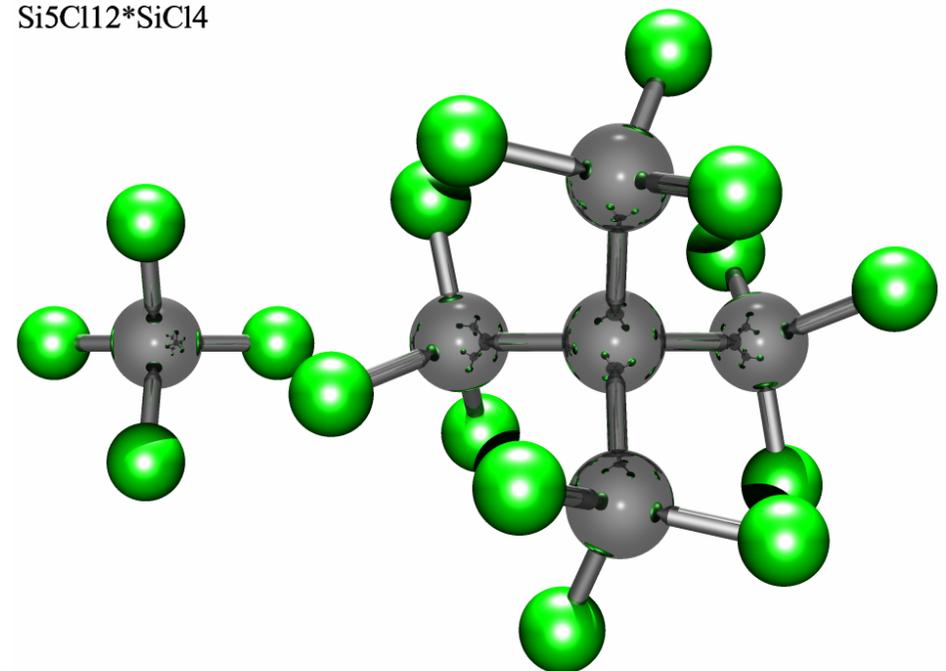
Si₂Cl₆: luftstabil, Verwendung als Reduktionsmittel:

$\text{R}_3\text{P=O} + \text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3 \Rightarrow \text{R}_3\text{P} + \text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$

© Ferdinand Belaj

7

Si5Cl12*SiCl4



© Ferdinand Belaj

SiO₂

α-Quarz: stabilste und häufigste Modifikation: Bergkristall, Rauch-, Rosenquarz, Chalcedon, Achat, Jaspis, Chrysopras, Karneol, Onyx
helikale Ketten über Ecken verknüpfter SiO₄-Tetraeder:

Enantiomorphie: piezoelektrische, optisch aktive Kristalle:
rechts- oder links-drehend [28°/mm für Na_D-Linie]

α-Quarz {573°C} ⇌ β-Quarz {867°C} ⇌ β-Tridymit {1470°C} ⇌ β-Cristobalit
durch Abkühlen werden α-Tridymit und α-Cristobalit bei RT erhalten
(α- und β-Formen unterscheiden sich nur geringfügig)

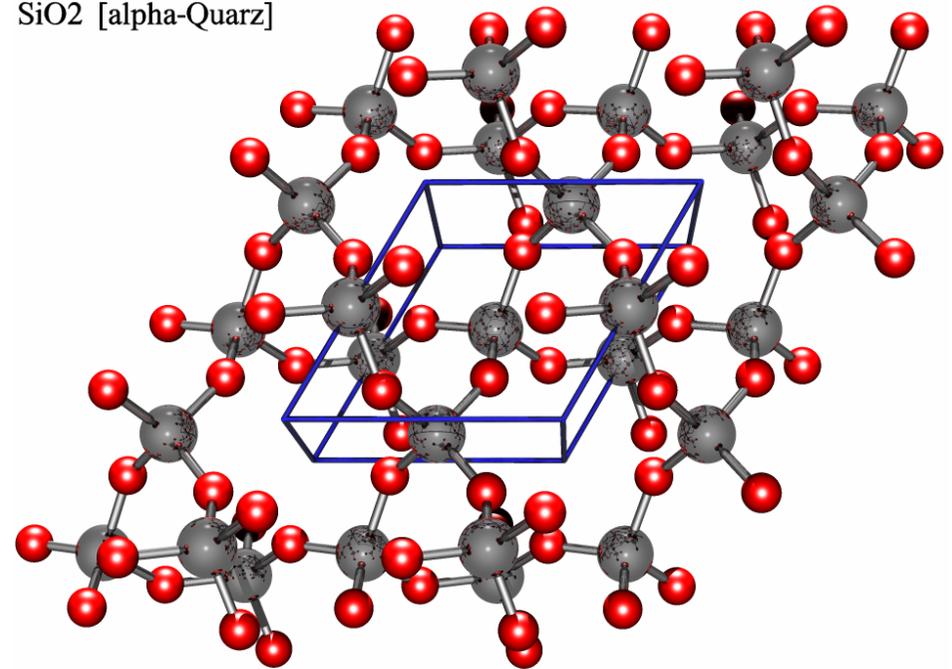
Cristobalit: von kubischer Diamant-Struktur abgeleitet

Tridymit: von hexagonaler Diamant-Struktur abgeleitet

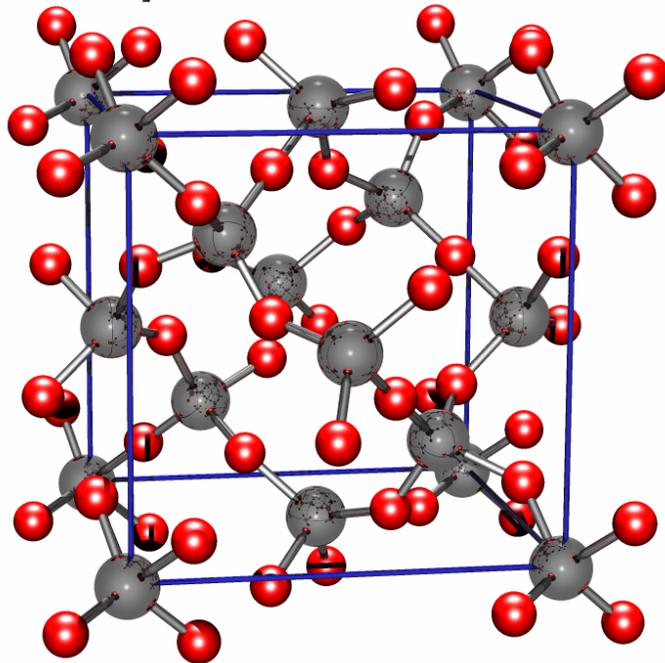
amorphes SiO₂: Obsidian, mikroporöses Kieselgel

Verwendung: Glas, Quarzglas (UV-durchlässig, temperaturbeständig)
piezoelektrisches Material (Uhren, Hochfrequenztechnik)
Kieselgur (Diatomeenerde) als Filter, Schleifmittel

SiO₂ [alpha-Quarz]



SiO₂ [beta-Cristobalit]



Kieselsäuren

H₄SiO₄ = Si(OH)₄: Monokieselsäure, Orthokieselsäure

besitzt große Neigung zu intermolekularer H₂O-Abspaltung
[Gegensatz zu H₂SO₄, H₃PO₄ bzw. H₄CO₄ (intramolekular)]:

2Si(OH)₄ ⇒ (HO)₃Si–O–Si(OH)₃ (Dokieselsäure)

⇒ Triokieselsäure ⇒ Oligokieselsäuren ⇒ Polyokieselsäuren ⇒ SiO₂

Darstellung: SiO₂ (amorph) + H₂O ⇌ H₄SiO₄ (gelöst)
(Löslichkeit bei 25°C: 120mg SiO₂ pro Liter H₂O)

nur verdünnt beständig (in Flüssen 5-75mg/l, im Meer 2-14mg/l)

schwache Säure (pK₁ = 9.51, pK₂ = 11.74)

Polyokieselsäuren: kugelförmig mit Ø 20-1500Å: Kieselcol

⇒ Kieselgel durch Verknüpfung dieser Kugeln über O-Brücken

Verwendung:

Kieselgel als Trocken-, Adsorptionsmittel, Träger-, Isoliermaterial