

Das Silizium

Silizium – ein wichtiges Element

Silizium ist ein Element der **dritten Periode**:

- ⇒ Valenzelektronenkonfiguration: **$3s^2, 3p^2$**
- ⇒ **Silizium** (EN = 1.8) ist **elektropositiver** als **Kohlenstoff** (EN = 2.5) entsprechend der **allgemeinen Tendenz**: die **Elektronegativität nimmt** innerhalb einer **Gruppe im PSE** von **oben nach unten** ab.
- ⇒ **Koordination**: bei **Kohlenstoff** bis **KZ = 4**; **Silizium** ist **größer** und kann auch **KZ = 6** erreichen.
- ⇒ **Kohlenstoff** ist ein **Nichtmetall**; **Silizium** zeigt **Halbleitereigenschaften**.
- ⇒ **CO₂** ist **molekular** und **gasförmig**, **SiO₂** ist **polymer** und **fest** (**Doppelbindungsregel**).
- ⇒ Silizium hat eine besonders **hohe Affinität zu Sauerstoff**.
- ⇒ **Zweithäufigstes Element** (25.8 %) nach Sauerstoff (48.9 %) in Erdkruste

Vorkommen: wegen der **stabilen Si-O Bindung** kommt Silizium im Gegensatz zum Kohlenstoff **nicht elementar** vor, sondern nur **oxidisch** ⇒ **SiO₂, Silikate**.

Silizium wird in **verschiedenen Reinheitsgraden** hergestellt:

- ⇒ **Ferrosilizium**: **Legierung** mit **Eisen**, Si-Anteil von 8-13 % (FeSi10) bis 87-95% (FeSi90); Weltjahresproduktion **2010**: **5.5 Mio Tonnen**.
- ⇒ **Technisches (metallurgisches) Silizium**: Si-Anteil bis 99.5 %, Weltjahresproduktion **2010** etwa **2 Mio Tonnen**.
- ⇒ **Reinstsilizium (Halbleitersilizium)**: Si-Anteil > 99.9999 %; Weltjahresproduktion **2010** etwa **159000 Tonnen**.

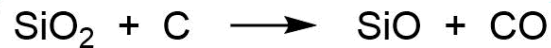
Herstellung von Silizium

⇒ **Ferrosilizium** und **technisches Silizium**: durch **Reduktion von Quarziten** (Quarzminerale, Silikate) mit **Koks** im **Lichtbogenofen** bei **2000 °C** (carbothermische Reduktion):

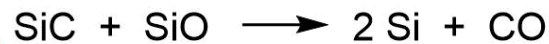
⇒ **Gesamtvorgang**:



⇒ Die Reduktion erfolgt in **mehreren** Schritten:



Siliziumcarbid



⇒ Für **Ferrosilizium**: SiO_2 -Gehalt der Quarzite **> 96 %**.

⇒ Für **technisches Silizium**: SiO_2 -Gehalt der Mineralien **> 98 %**.

⇒ Für **Ferrosilizium**: **Zusatz** von **Eisen** in Form von **Drehspänen** oder **Shreddermaterial**.

⇒ Der **Ofen** wird **rotiert** bzw. **oszilliert**, um die Bildung von **SiC** zu **reduzieren** bzw. zu **vermeiden**.

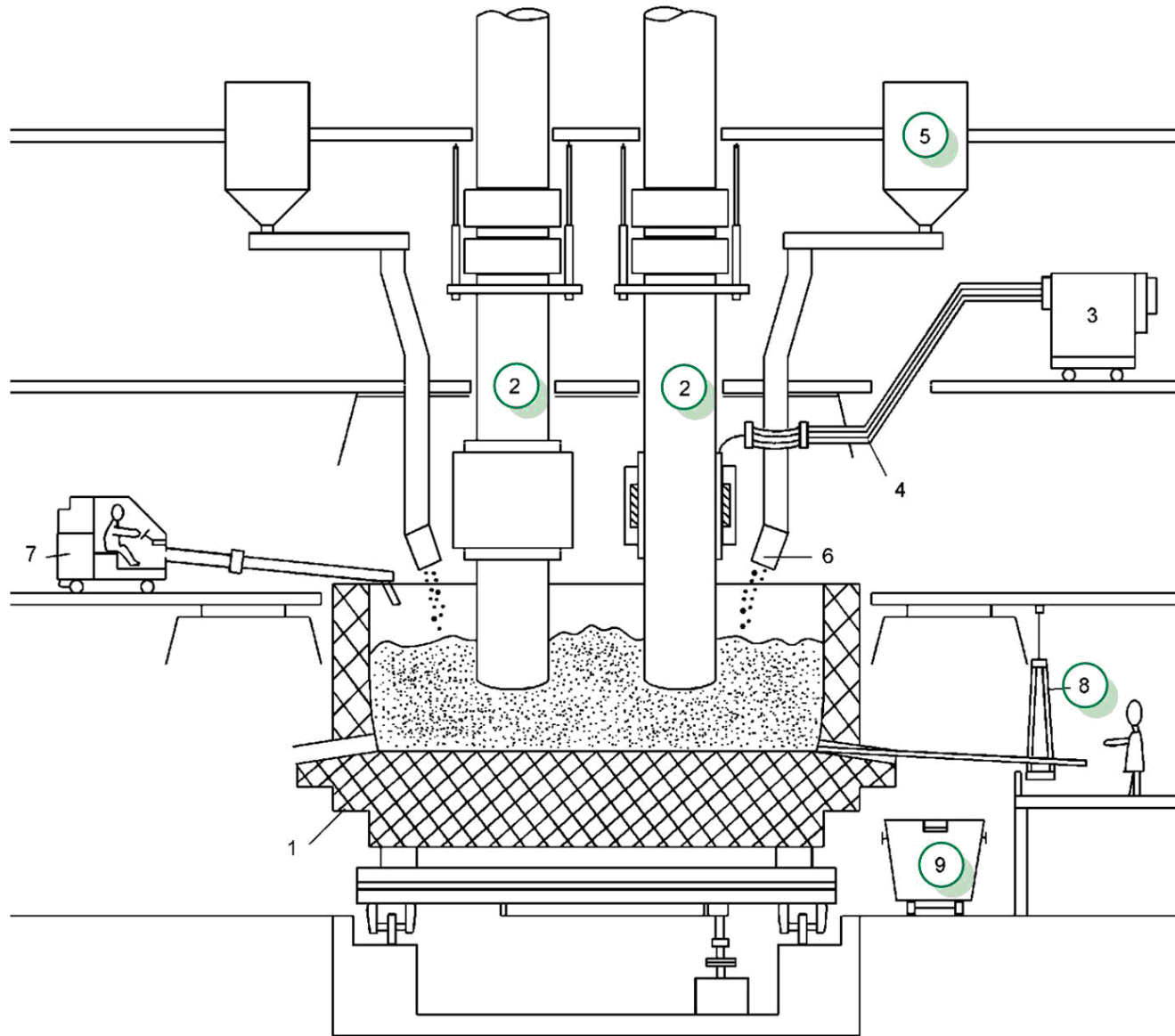
⇒ Für die Herstellung von **1 Tonne Silizium**: etwa **12 MWh** elektrische Energie benötigt; **Ausbeute** ca. **80 %** bezogen auf die im Quarz vorhandene Si-Menge; **Anteil** der **Energiekosten** etwa **25 - 30 %**.

⇒ **Kontinuierlicher Betrieb** des Ofens; **Abstich** alle **1 - 2 Stunden**; flüssiges Silizium wird in Pfannen aufgefangen; erstert in **brüchig-blockiger Form**; wird für die weitere Verwendung **mechanisch zerkleinert**.

Für technisches Silizium

Bestandteil	Gehalt (%)
SiO_2	min. 98
Fe_2O_3	max. 1,5
Al_2O_3	max. 1,0
CaO	max. 0,2
MgO	max. 0,2

Herstellung von Silizium



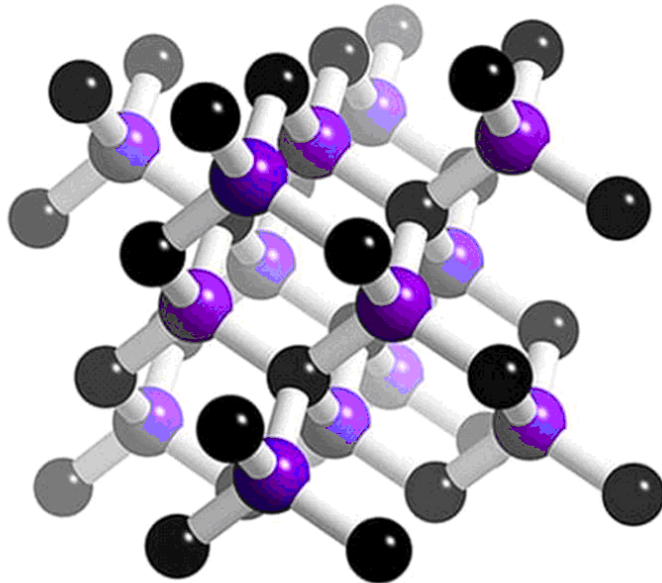
- 1) Ofengehäuse mit Auskleidung (drehbar); 2) Elektroden;
- 3) Transformatoren; 4) sekundäre Energieversorgung;
- 5) Rohstoffbunker; 6) Chargierrohre; 7) Stochemaschine;
- 8) Absticheinheit; 9) Aufnahmepfanne

Siliziumcarbid SiC

⇒ Bei **tieferen Temperaturen** (< 2000 °C) und **überschüssigem Koks** wird **Siliziumcarbid** (SiC) erhalten:



⇒ SiC kristallisiert im **Diamantgitter**; ist **fast so hart wie Diamant**.



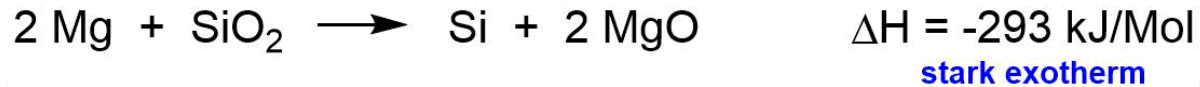
⇒ **Großtechnisches Produkt**; reines SiC (99.8 %) ist **hellgrün**, mit abnehmendem SiC-Gehalt wird die Farbe **dunkelgrün** (99.5 %), **schwarz** (99.0 %) und **grau** (90 %).

⇒ **Verwendung von SiC**: etwa **25 %** für **metallurgische Zwecke**, etwa **25 %** für **Schleif- und Poliermittel**, die restlichen **50 %** hauptsächlich in der **Keramikindustrie**; Herstellung von **Siliziumcarbidkeramiken**.

⇒ Weltjahresproduktion **2006**: **870000 Tonnen**.

Herstellung von Silizium

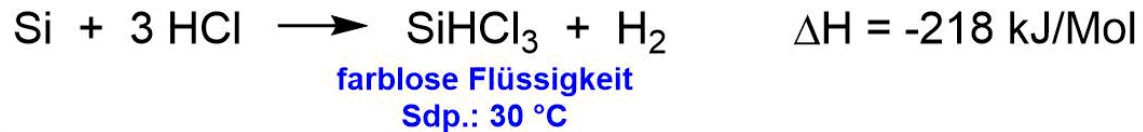
⇒ Herstellung von **Silizium** im **Labor**: durch **Reduktion** von **SiO₂** mit **Mg**:



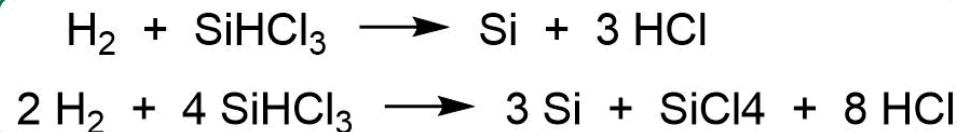
⇒ **SiO₂** muss im **Überschuß** verwendet werden, ansonsten Bildung von **Mg₂Si** (Magnesiumsilizid).

⇒ Nach erfolgter Synthese kann das **MgO** mit **wässriger HCl** herausgelöst werden; Si bleibt zurück als **braunes Pulver**.

⇒ Für die Mikroelektronik wird **Reinstsilizium** benötigt; **aus Rohsilizium** durch **destillatives Reinigungsverfahren**; Si wird in **flüchtiges** Trichlorsilan **SiHCl₃** (**Silachloroform**) überführt, welches **destillativ gereinigt** wird:

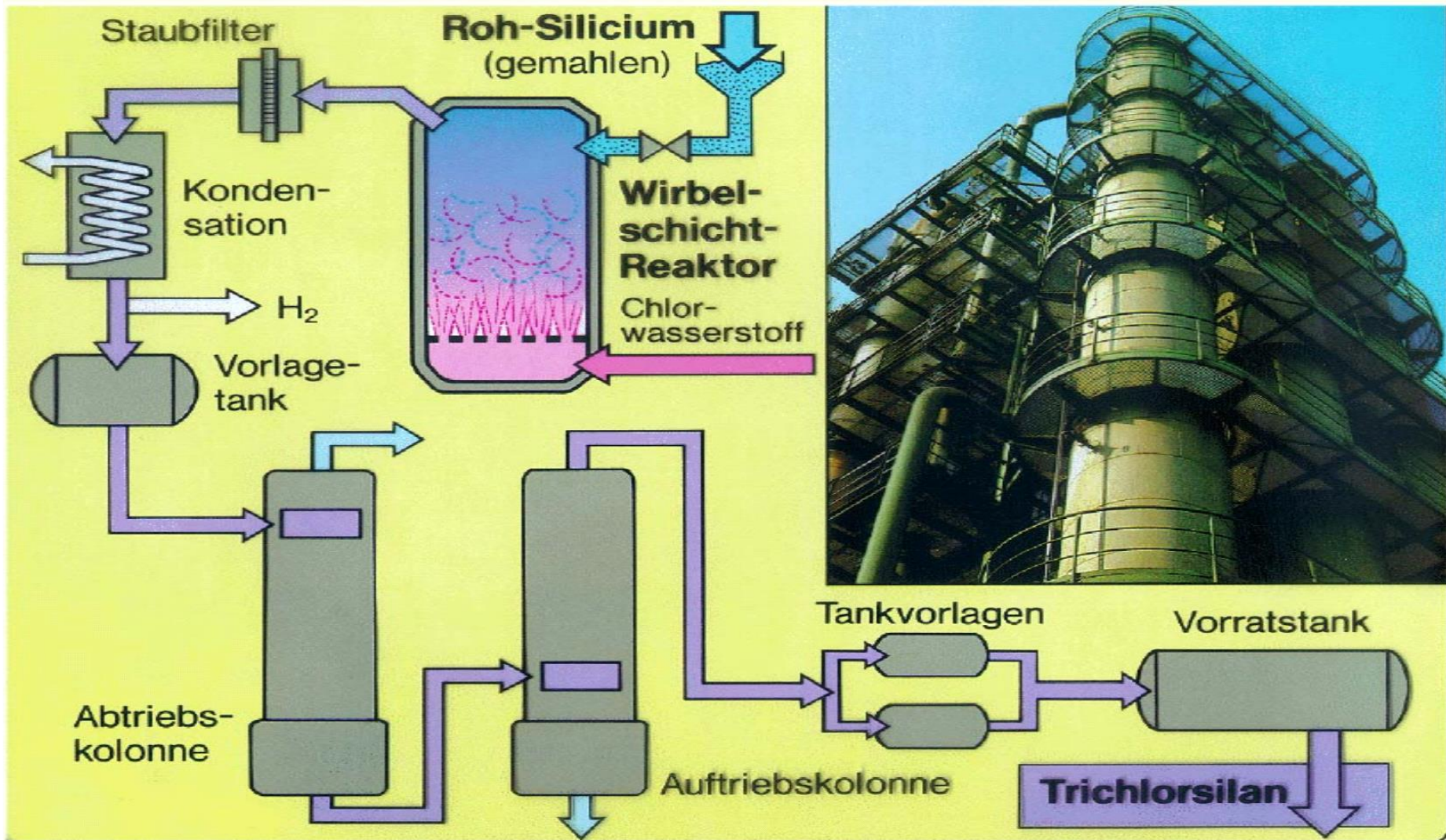


⇒ **Nach** der **Destillation**: **Si-Abscheidung** durch **Reduktion mit H₂** bei **hohen Temperaturen** (im Prinzip Umkehrung der Bildungsreaktion):

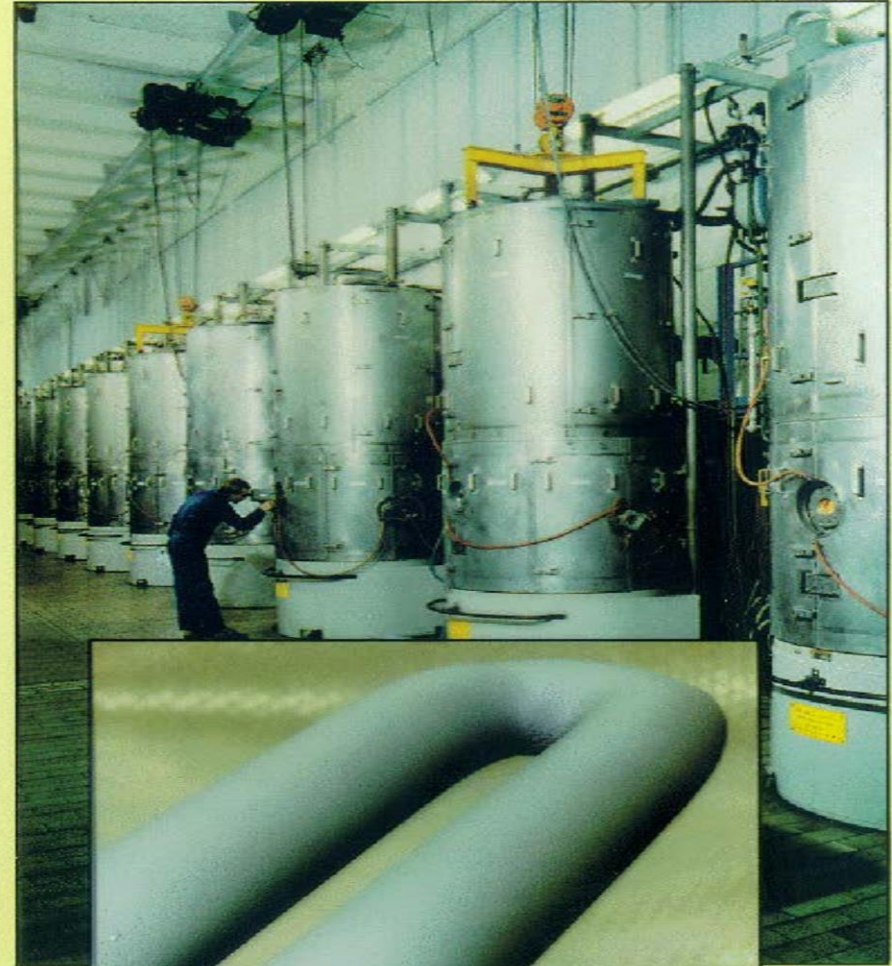
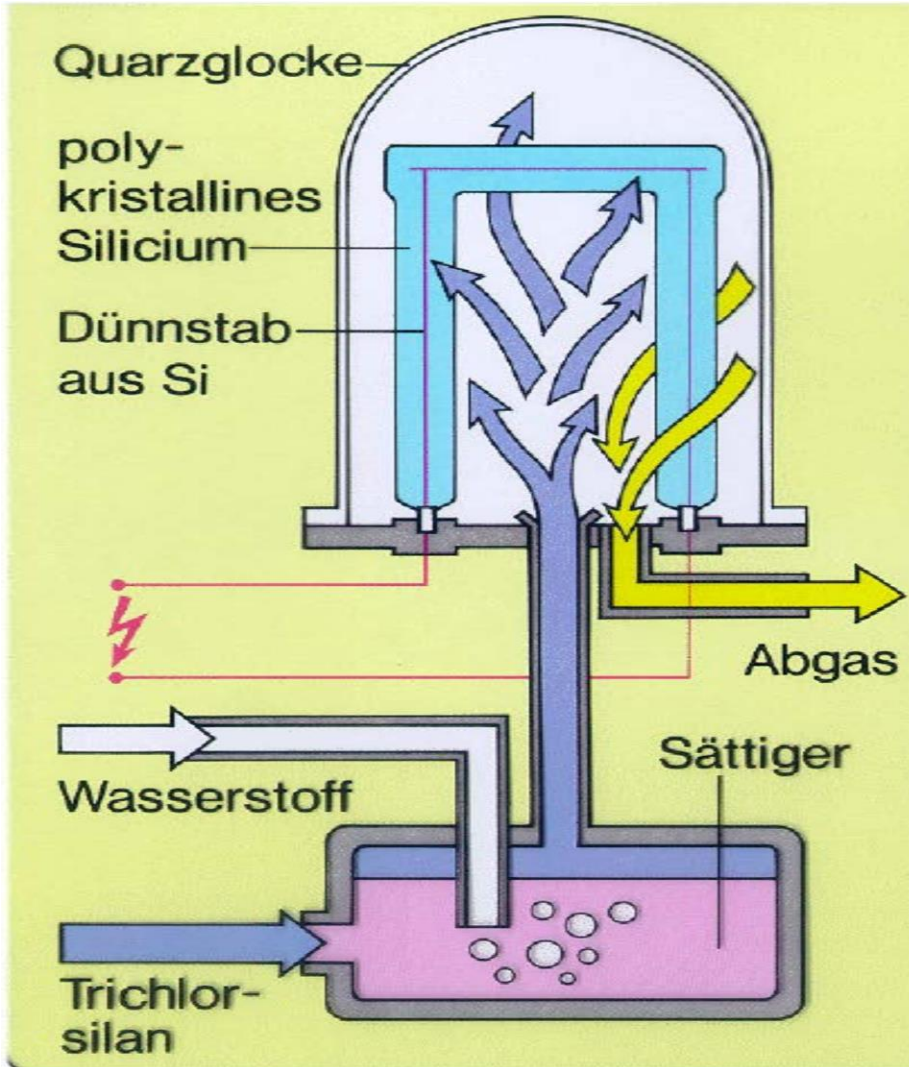


⇒ Auf diesem Wege wird **polykristallines Silizium** erhalten; Reinheit **99.9999999 %**.

Herstellung von Trichlorsilan HSiCl_3



Gewinnung von EGS (Electronic Grade Silicon)



In einem **Abscheidungsreaktor** wird ein Gemisch aus HSiCl_3 und H_2 bei über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in Kontakt mit dünnen **Si-Stäben** gebracht.

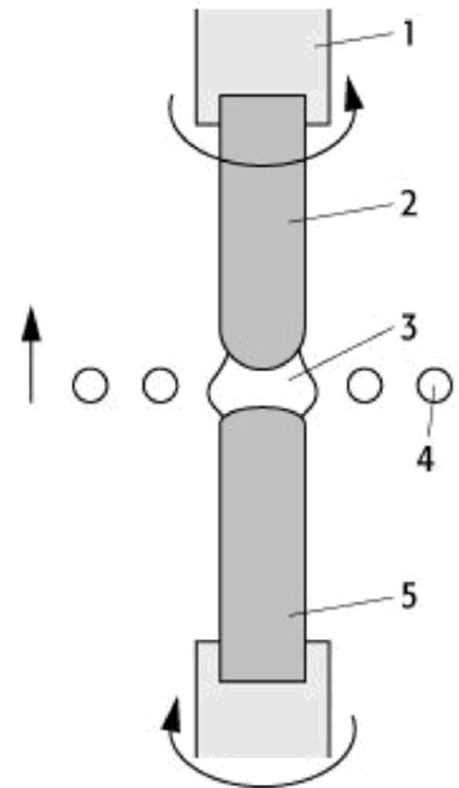
An den Stäben scheidet sich **polykristallines Silizium** ab.

Einkristallines Silizium - Zonenschmelzverfahren

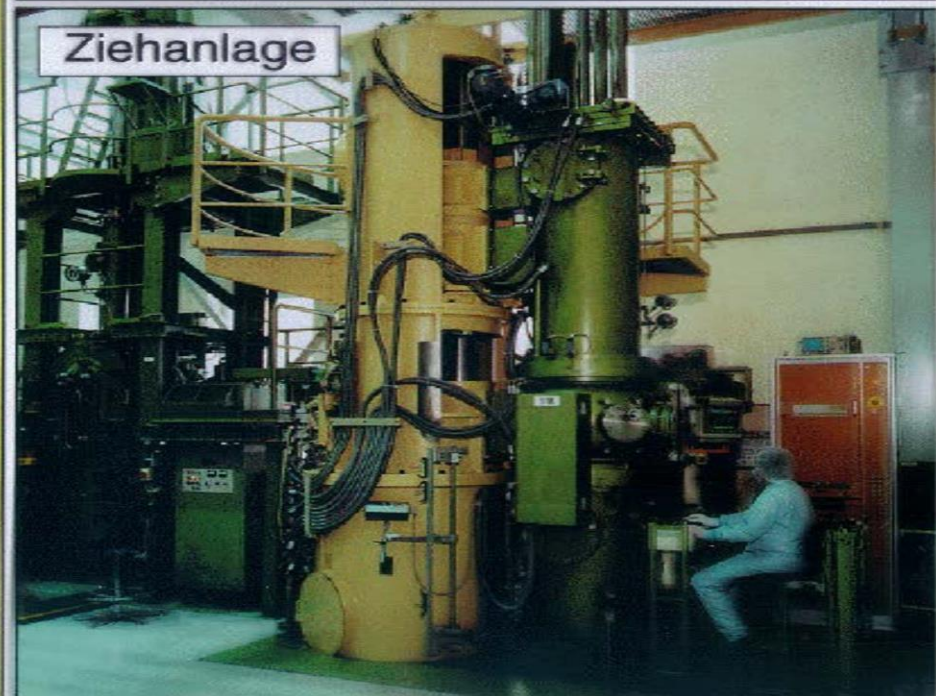
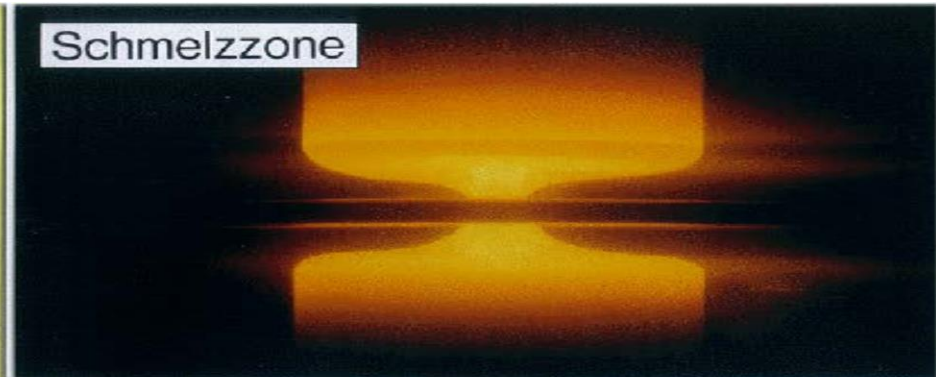
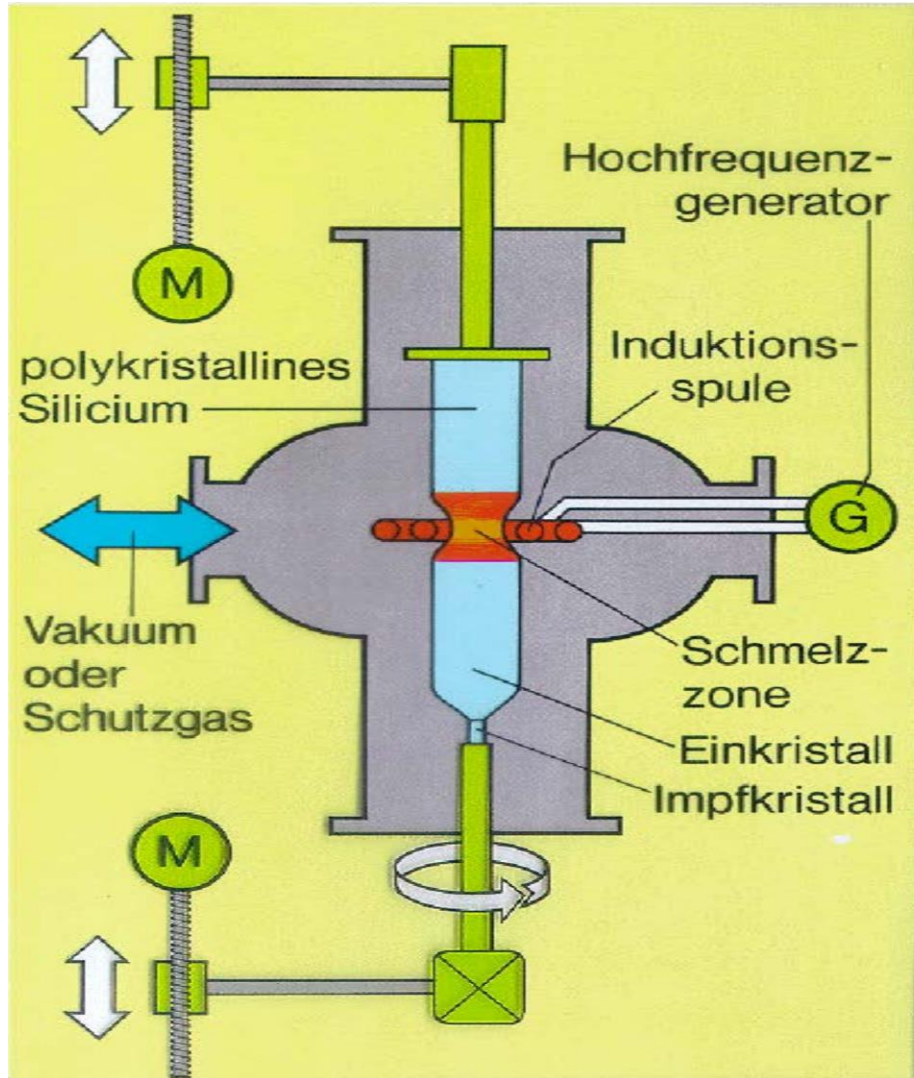
Einkristallines Silizium (Reinheit 99.999999999 %):

⇒ **Zonenschmelzverfahren:**

- Ein **polykristalliner Stab** aus Silizium (2) wird **induktiv** durch eine Hochfrequenzheizung (Ringspule) (4) **teilweise aufgeschmolzen** und die Schmelzzone (3) wird langsam **längs des Stabes** bewegt
- **Hinter der Heizspule** erstarrt das aufgeschmolzene Material **einkristallin** (5).
- Die **Oberflächenspannung** der Si-Schmelze **verhindert** das **Wegfließen**.
- Durch **langsame Drehung** des Stabs wird für **gleichmäßiges Aufschmelzen** gesorgt.
- Die **Orientierung** des Kristalls wird durch einen **Impfkristall** vorgegeben.
- **Verunreinigungen** sind in der **geschmolzenen Zone** **besser löslich** und werden auf diese Weise aus dem Stab herausgelöst.
- Das Verfahren arbeitet **tiegelfrei**.
- Es können **sehr hohe Reinheiten** erreicht werden.



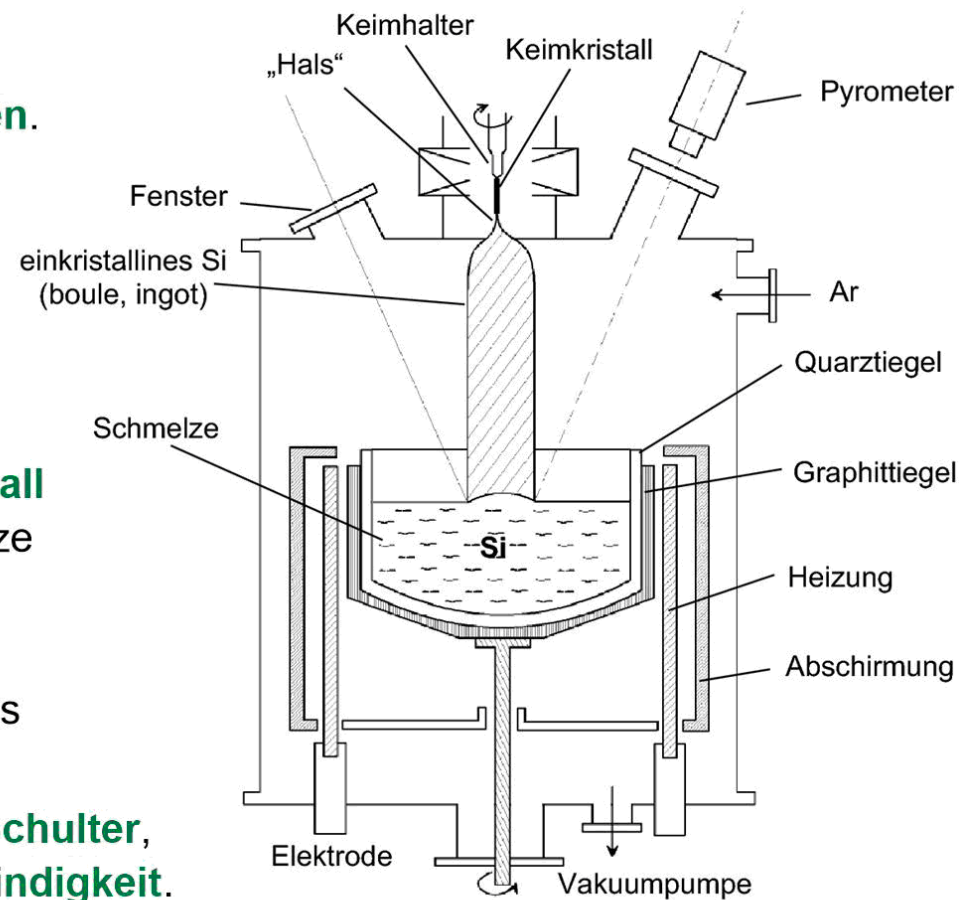
Einkristallines Silizium - Zonenschmelzverfahren



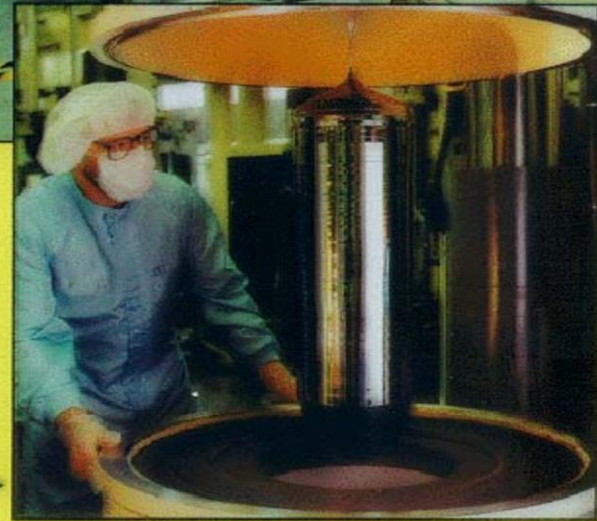
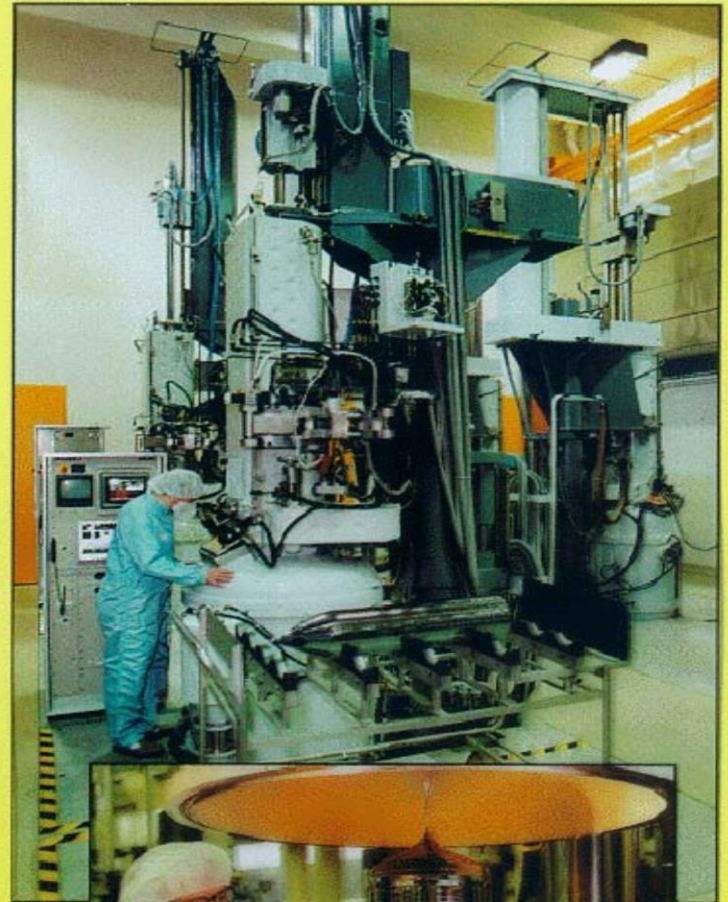
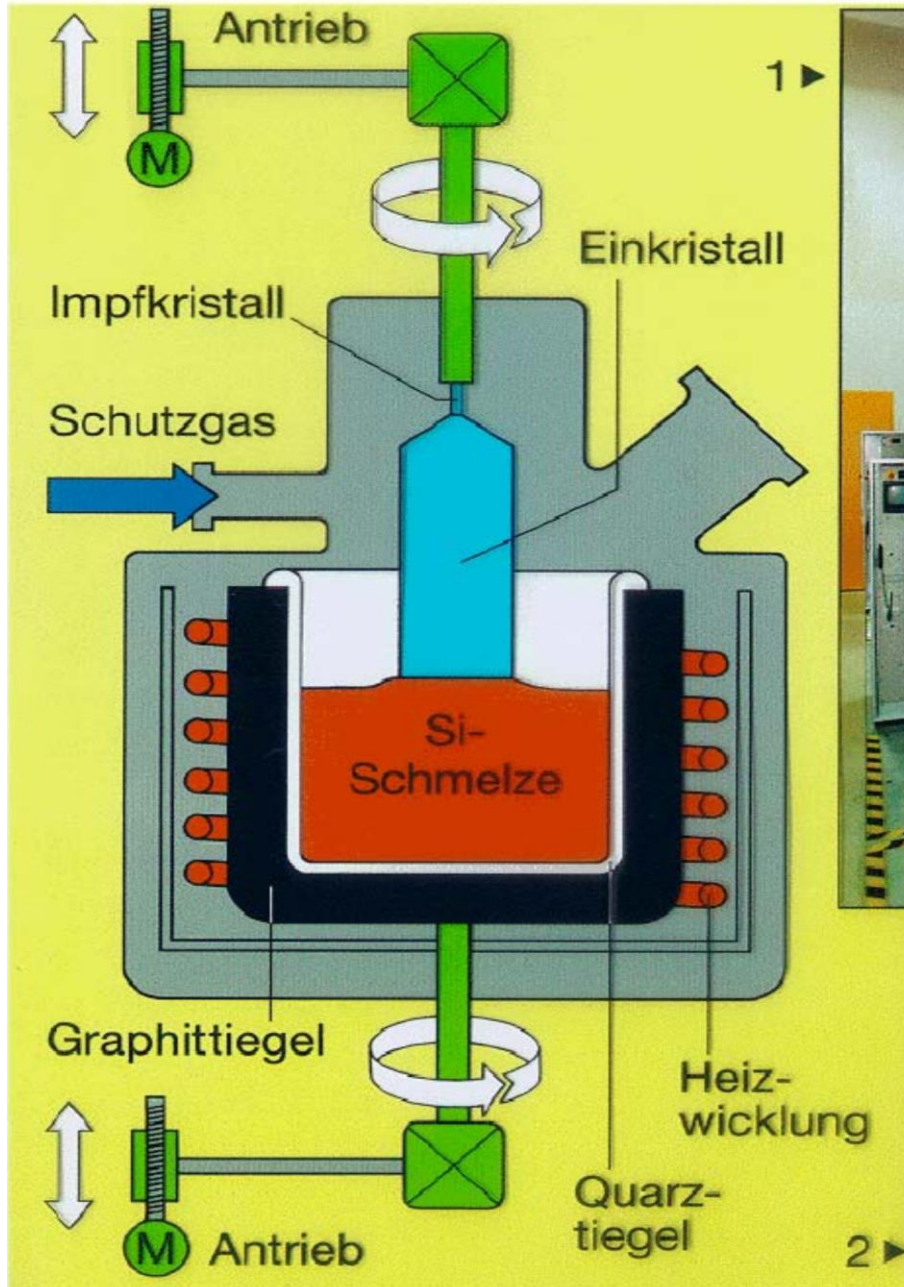
Einkristallines Silizium - Tiegelziehverfahren

⇒ Tiegelziehverfahren (Czochralski-Verfahren):

- Zerkleinertes hochreines **polykristallines Si** wird bei **1400 °C** in einem **Quarztiegel** unter **Schutzgas** (hochreines Argon) **aufgeschmolzen**.
- Die Schmelze wird sehr genau **auf** die **Ziehtemperatur gekühlt**.
- Ein **Si-Impfkristall** wird in die Schmelze eingeführt und unter **langsamer Rotation** wieder **herausgezogen**.
- Die **Oberflächenspannung** zwischen **Impfkristall** und **Schmelze** zieht eine kleine Menge Schmelze mit heraus.
- Beim **Abkühlen kristallisiert** sie mit derselben **Orientierung wie der Impfkristall** in Form eines Stabs.
- **Durchmesser** des Stabes bestimmt durch die **Schulter**, eingestellt durch **Temperatur** und **Ziehgeschwindigkeit**.
- Gesamter Vorgang dauert **bis zu 3 Tage**.



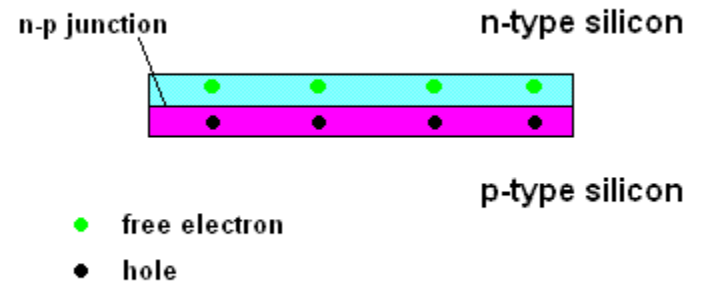
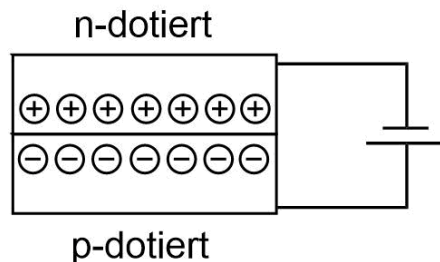
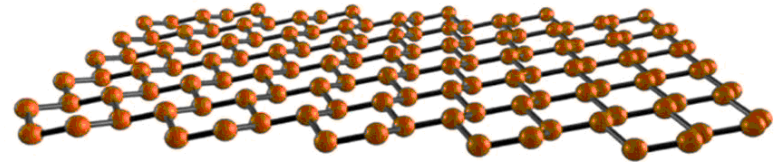
Einkristallines Silizium - Tiegelziehverfahren



Silizium – das Element

Eigenschaften:

- ⇒ Silizium kristallisiert im **Diamantgitter**.
- ⇒ Bisher ist **keine** zu **Graphit analoge 3D-Modifikation** bekannt.
- ⇒ **Silicen**, analog zu **Graphen**, **Schicht** aus aneinander **kondensierten sechsgliedrigen Ringen**, **nicht planar**, gewellt.
- ⇒ **Weniger hart als Diamant** ⇒ größere Si-Si Abstände.
- ⇒ **Si-Si Bindungsenergie** ist **geringer** als die **C-C Bindungsenergie** im Diamant.
- ⇒ Wichtigste Eigenschaft: **Silizium ist ein Halbleiter!**
- ⇒ Anwendung in der **Halbleitertechnik**: Gleichrichter, Transistoren, Solarzellen u.a.
- ⇒ **n-Dotiertes Si** (z. B. mit Phosphor) und **p-dotiertes Si** (z. B. mit Bor); bei einem **Kontakt** gehen an der **Grenzfläche** Elektronen **vom n-dotierten** zum **p-dotierten** Material über.
- ⇒ Auf der Seite des **n-dotierten Si** entsteht eine **positiv** geladene Schicht, auf der Seite des **p-dotierten Si** entsteht eine **negativ** geladene Schicht:



- ⇒ Aufbau eines **permanenten elektrischen Feldes**.

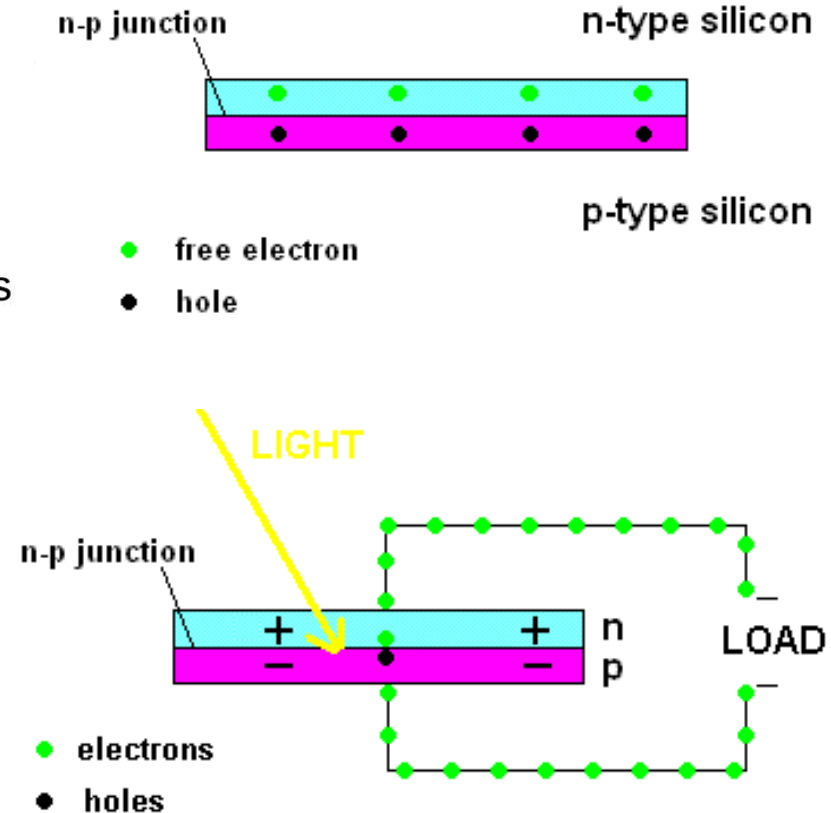
Halbleiterdiode:

- ⇒ Spannung: **Minus am n-** und **Plus am p-dotierten** Ende: **leitet**.
- ⇒ Spannung: **Plus am n-** und **Minus am p-dotierten** Ende: **sperrt** (Sperrichtung)

Silizium – das Element

Solarzellen:

- ⇒ Das **permanente elektrische Feld** gibt die **Richtung** für die Elektronen vor.
- ⇒ Jetzt werden nur **frei bewegliche Elektronen** gebraucht.
- ⇒ **Belichten** der Halbleiterdiode hebt Elektronen in das **Leitungsband** an, wo sie **frei beweglich** sind.
- ⇒ Ihre **Bewegungsrichtung** ist durch das elektrische Feld **vorgegeben** ⇒ sie werden sich zur **positiven Seite der Diode** bewegen.
- ⇒ Die durch die Anregung **gleichzeitig** entstandenen **positiven "Löcher"** werden sich zur **negativen Seite der Diode** bewegen.
- ⇒ Es fließt ein **elektrischer Strom**.



Silizium – das Element

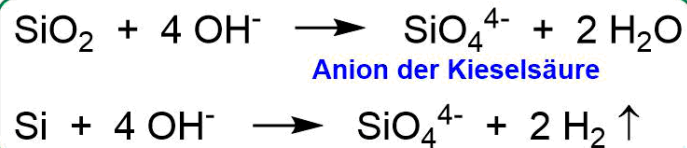
Chemische Eigenschaften:

⇒ Silizium ist in **Säuren unlöslich**; **SiO₂-Schutzschicht** (Passivierung).

⇒ **Ausnahme** ist Fluorwasserstoff (**HF**); SiO₂ löst sich **leicht** in HF:



⇒ Silizium ist jedoch **sehr unedel**; wenn die schützende **SiO₂-Schicht zerstört** wird, z.B. **durch OH⁻**, dann löst es sich **in Wasser** unter **H₂-Entwicklung**:



Silizide:

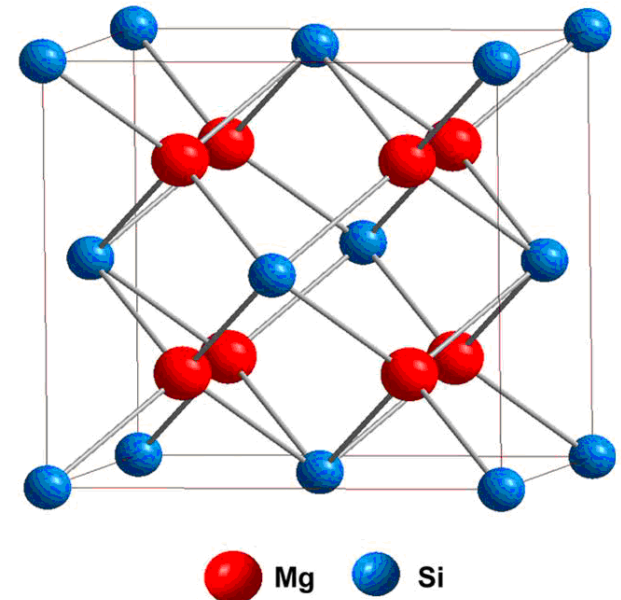
⇒ **Salzartige Verbindungen** (analog zu den Carbiden), die **Anionen ausschließlich aus Siliziumatomen** enthalten.

⇒ Beispiel: **Mg₂Si** (Magnesiumsilizid); kann aus **SiO₂** mit **überschüssigem Magnesium** hergestellt werden:



⇒ Mg₂Si kristallisiert im **anti-CaF₂** Typ: **Mg²⁺** (Kation) nimmt die **Position von F⁻** in CaF₂ und **Si⁴⁻** (Anion) nimmt die **Position von Ca²⁺** in CaF₂.

⇒ **Mg²⁺**: **KZ = 4**, **tetraedrische** Umgebung; **Si⁴⁻**: **KZ = 8**, **kubische** Umgebung.



Zintl-Phasen – Silizide

⇒ Mg_2Si gehört zur Familie der **Zintl-Phasen**.

Zintl-Phasen sind **Verbindungen** zwischen **stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetallen** und den **weniger elektropositiven Metallen** der Gruppen 13 - 16 im PSE.

⇒ Aufgrund der **geringen Elektronegativitätsdifferenz** weisen sie **Bindungen** zwischen einer **Metall-** und einer **Ionenbindung** auf.

The Zintl line defined by Zintl (red) and Klemm (blue)

1 H hydrogen 1.008																	2 He helium 4.003
3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.012											13 B boron 10.81	14 C carbon 12.01	15 N nitrogen 14.01	16 O oxygen 16.00	17 F fluorine 18.998	18 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305											13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.45	18 Ar argon 39.948
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.798
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906	44 Ru ruthenium 101.07	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29
55 Cs cesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon

Zintl-Klemm-Busmann-Konzept:

⇒ Das **unedlere** Metall gibt die **Valenzelektronen** an das **edlere** Metall ab, welches damit das **Anionenteilgitter** aufbaut.

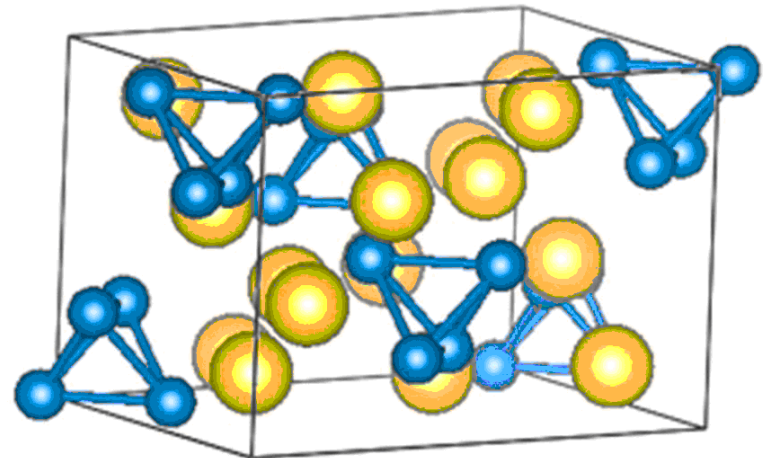
⇒ Die **Anordnung** der Atome im **Anionenteilgitter** entspricht der **Atomanordnung eines Elementes**, welches die **gleiche Valenzelektronenkonfiguration** hat.

Beispiel: **NaSi**

⇒ **Natrium** ist **elektropositiver** und gibt sein **Valenzelektron** an das **Silizium**, also formal Na^+Si^- .

⇒ Im Si^- hat das Silizium **5 Valenzelektronen** (wie ein Element der **5. Hauptgruppe**, z. B. Phosphor, und verhält sich **strukturell wie Phosphor** ⇒ bildet **Si_4^{4-} Tetraeder**.

⇒ Sehr **nützlich**es und weitreichendes Konzept!

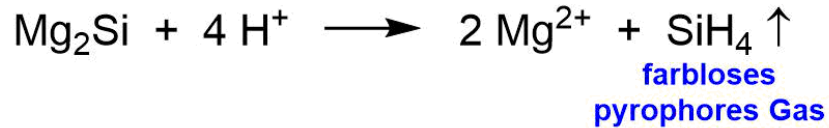


Wasserstoffverbindungen des Siliziums

(Poly)silane:

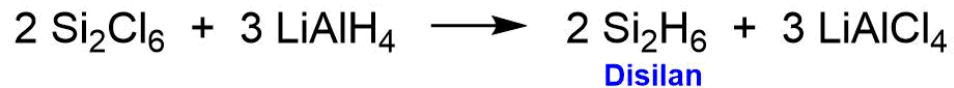
⇒ Einfachste Verbindung: **Monosilan SiH₄**; entspricht dem **Methan CH₄**.

⇒ SiH₄ ist **leicht herstellbar** aus Magnesiumsilizid **Mg₂Si**, welches **Si⁴⁻** Anionen enthält:



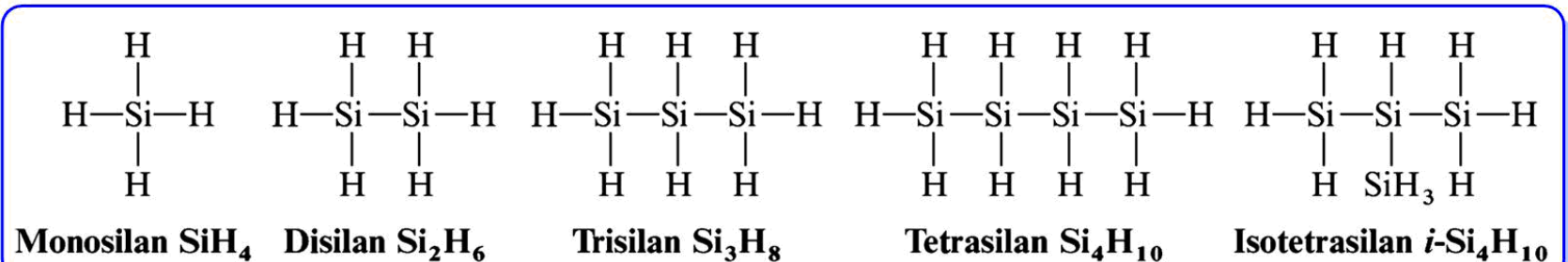
⇒ Daneben entstehen auch kleine Mengen von **Disilan Si₂H₆** (analog **Ethan C₂H₆**) und **Trisilan Si₃H₈** (analog **Propan C₃H₈**).

⇒ **Disilan Si₂H₆** kann ausgehend vom entsprechenden Hexachlorderivat **Si₂Cl₆** und einer **Hydridquelle** hergestellt werden:



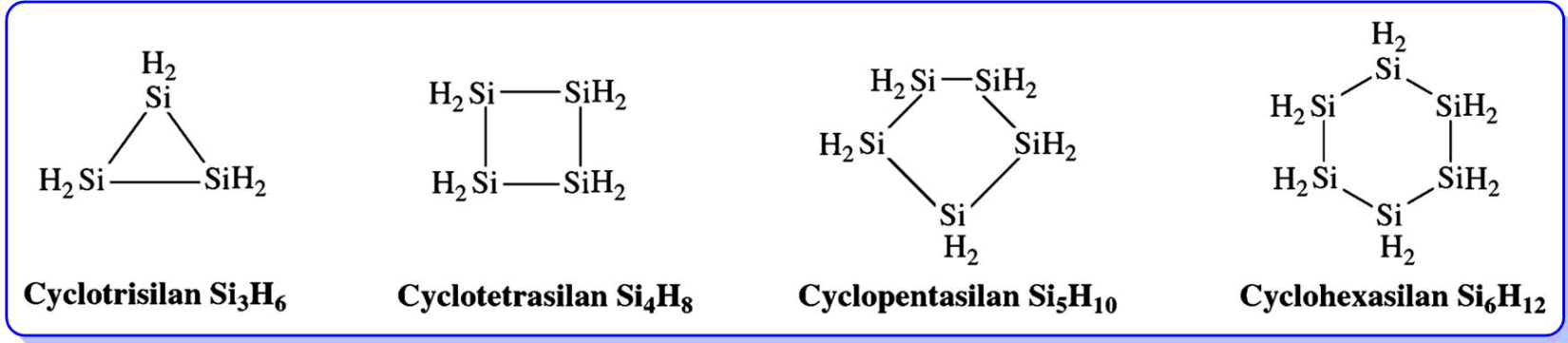
⇒ **Kettenförmige Polysilane Si_nH_{2n+2}**, können auch **verzweigt** sein; bilden auch **Isomere**; enthalten alle **Si-Si Bindungen**; isoliert und gut charakterisiert bis **n = 6**.

⇒ **Strukturen analog** der entsprechenden **Kohlenwasserstoffe**:



Wasserstoffverbindungen des Siliziums

⇒ Auch **zyklische Polysilane** Si_nH_{2n} bekannt:

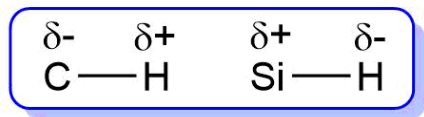


⇒ **Großer Unterschied** zwischen **Kohlenwasserstoffe** und **Siliziumwasserstoffe**: unterschiedliche **Polarität** der **Element-Wasserstoff-Bindung**:

⇒ Elektronegativitäten: **EN(C): 2.5**; **EN(H): 2.1**; **EN(Si): 1.8**.

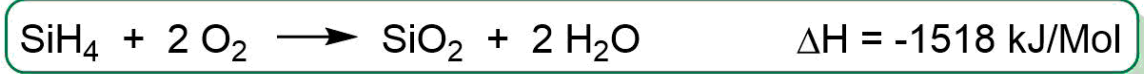
⇒ **Kohlenstoff** ist **elektronegativer**, **Silizium** aber **elektropositiver** als **Wasserstoff**.

⇒ Daraus resultieren die **unterschiedlichen Polaritäten** der Element-Wasserstoff-Bindungen:

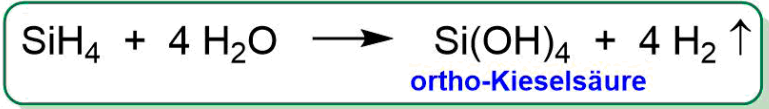


⇒ Dies hat **Konsequenzen** für die **chemische Reaktivität**:

• Im Gegensatz zu Methan (CH_4) ist **Silan (SiH_4) selbstentzündlich**:



• Methan reagiert nicht mit Wasser; **Silan reagiert mit Wasser** unter Bildung von **Wasserstoff**:



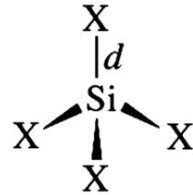
Halogenverbindungen des Siliziums

⇒ Silizium bildet Halogenide der Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$), Si_nX_{2n} ($n = 4, 5, 6, \dots$) und $(\text{SiX})_n$; X = Halogen:

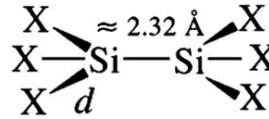
Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
SiX_4 Silicium- tetrahalogenide	SiF_4^a Farbloses Gas Smp. $-90.2^\circ/1.75$ bar Sblp. -95.5°C $\Delta H_f = -1615 \text{ kJ mol}^{-1}$	SiCl_4^a Farblose Flüssigk. Smp. -70.4°C Sdp. 57.57°C $\Delta H_f = -663 \text{ kJ mol}^{-1}$	SiBr_4^a Farblose Flüssigk. Smp. 5.2°C Sdp. 152.8°C $\Delta H_f = -415 \text{ kJ mol}^{-1}$	SiI_4^a Farblose Kristalle Smp. 120.5°C Sdp. 287.5°C $\Delta H_f = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$
Si_2X_6 Disilicium- hexahalogenide	Si_2F_6 Farbloses Gas Smp. $-18.7^\circ/1.02$ bar Sblp. -19.1°C	Si_2Cl_6 Farblose Flüssigk. Smp. 2.5°C Sdp. 146°C	Si_2Br_6 Farblose Kristalle Smp. 95°C Sdp. 265°C	Si_2I_6 Blaßgelbe Kristalle Smp. 250°C
Si_3X_8 Trisilicium- octahalogenide	Si_3F_8^b Farblose Flüssigk. Smp. -1.2°C Sdp. 42.0°C	Si_3Cl_8^c Farblose Flüssigk. Smp. -76°C Sdp. 216°C	Si_3Br_8^d Farblose Kristalle Smp. 46°C	Si_3I_8 ?
$(\text{SiX}_2)_n$; $n = 1$	SiF_2 Nur Gasphase	SiCl_2 Nur Gasphase	SiBr_2 Nur Gasphase	SiI_2 Nur Gasphase
$(\text{SiX}_2)_n$; $n = 4, 5, 6$	–	$(\text{SiCl}_2)_{4,5,6}$ Blassgelbe Feststoffe	$(\text{SiBr}_2)_{4,5,6}$ Gelbe Feststoffe	$(\text{SiI}_2)_{4,5,6}$ Dunkelgelbe Feststoffe
$(\text{SiX}_2)_n$; $n = \text{groß}$	$(\text{SiF}_2)_x$ Farbl. Feststoff	$(\text{SiCl}_2)_x$ Blassgelber Feststoff	$(\text{SiBr}_2)_x$ Gelber Feststoff	$(\text{SiI}_2)_x$ Gelbroter Feststoff
$[\text{SiX}]_x$ Polysilicium- monohalogenide	$[\text{SiF}]_x$ Farbloser Feststoff	$[\text{SiCl}]_x$ Gelber Feststoff	$[\text{SiBr}]_x$ Dunkelgelber Feststoff	$[\text{SiI}]_x$ Orangeroter Feststoff

Halogenverbindungen des Siliziums

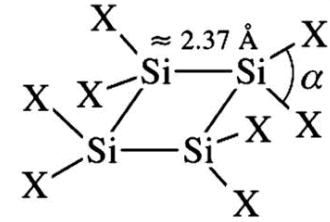
Strukturen:



F	$d = 1.55 \text{ \AA}$
Cl	$= 2.09 \text{ \AA}$
Br	$= 2.18 \text{ \AA}$
I	$= 2.43 \text{ \AA}$



$d \approx 1.50 \text{ \AA}$
$= 2.00 \text{ \AA}$
$\approx 2.30 \text{ \AA}$
$\approx 2.40 \text{ \AA}$

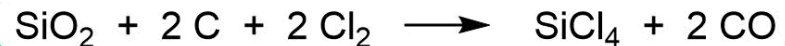


$\alpha = -$
$= 112^\circ$
$= 113^\circ$
$?$

Tetrachlorsilan SiCl_4 : analog zu Tetrachlorkohlenstoff **CCl_4** :

⇒ **Großtechnische Synthese**:

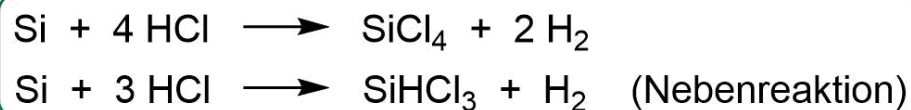
- Früher: aus **SiO_2** durch Reaktion mit **Koks** in Gegenwart von **Chlorgas**:



- Heute durch **Chlorierung von Ferrosilizium** oder **Rohsilizium**; in wassergekühlten **Schächtofen**, **Chlorgas** wird **von unten** zugeführt; **Nebenprodukte** sind **AlCl_3** und **FeCl_3** ; SiCl_4 durch **Destillation** abtrennbar:

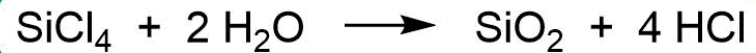


- Alternativ durch Behandlung von **Rohsilizium** mit **Chlorwasserstoff**; **verunreinigt** mit **wasserstoffhaltigen Komponenten**; Trennung durch **Destillation** notwendig:



Halogenverbindungen des Siliziums

⇒ SiCl_4 : farblose Flüssigkeit, raucht an Luft; hydrolysiert sehr leicht:



⇒ CCl_4 hydrolysiert praktisch nicht, die Reaktion ist sehr, sehr langsam; obwohl thermodynamisch begünstigt ist sie kinetisch gehemmt.

⇒ Das kleinere C-Atom wird durch die vier Cl-Atome sehr effektiv abgeschirmt gegen den Angriff von H_2O .

⇒ Verwendung von SiCl_4 : Grundstoff für die Herstellung von pyrogener Kieselsäure (reines amorphes SiO_2), von Kieselsäureestern und von synthetischem Quarzglas.

Siliziumtetrafluorid SiF_4 :

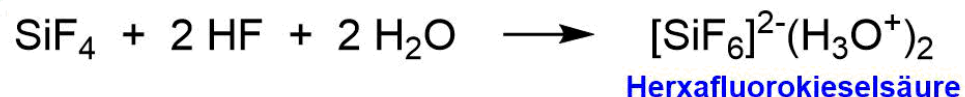
⇒ Die Synthese erfolgt aus SiO_2 und HF:



⇒ Grosstechnisch wird ein Gemisch aus CaF_2 und Quarzsand (SiO_2) mit konz. H_2SO_4 behandelt. Die konz. H_2SO_4 bewirkt aufgrund der wasserentziehenden Wirkung eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der SiF_4 Bildung.

⇒ Farbloses Gas; hydrolyseempfindlich wie SiCl_4 .

⇒ Mit überschüssigem HF in Wasser entsteht die Hexafluorokieselsäure:



Sauerstoffverbindungen des Siliziums

Sauerstoff-Verbindungen des Siliziums sind **von größter Bedeutung!**

⇒ **SiO₂** und **Silikate** bilden das **Grundgerüst** des **festen Erdreiches**.

⇒ Produkte der **Silikatindustrie** sind **Gläser**, **Tonwaren**, **Porzellan** und **Zement**.

Siliziumdioxid (SiO₂):

⇒ **Einfachste** Si,O-Verbindung, in der **Natur weit verbreitet**; kommt in **mehreren Modifikationen** vor; die **wichtigste** und **häufigste** Modifikation ist **Quarz**.

⇒ Kommt im Urgestein vor, **Granit**; auch als **Bergkristall** oder **Quarzsand**.

⇒ Im Gegensatz zu **CO₂** (**gasförmig**) ist **SiO₂** **fest**, **polymer**; Ausbildung von **starken Si-O-Bindungen**; **hoher Schmelzpunkt**. ⇒ **Doppelbindungsregel!**

⇒ Struktur: **AB₂-Grundstruktur**; **Si** weist **KZ = 4** auf; Ausbildung von vier Si-O-Bindungen; **tetraedrisch** von vier O-Atomen umgeben; jedes **O-Atom** an **zwei Si-Atomen** gebunden.

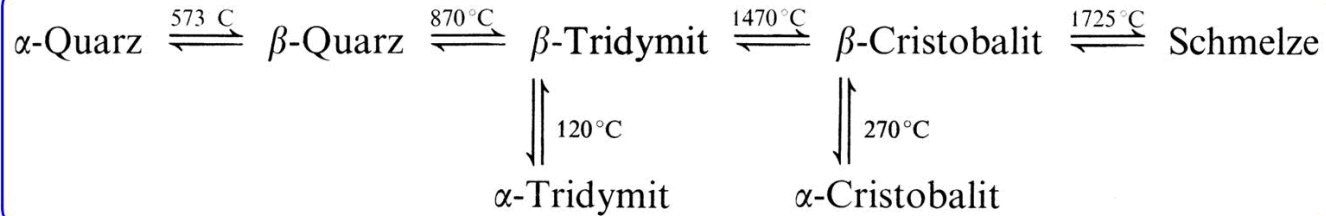
⇒ Die **Si-O-Bindung** ist **sehr stabil**: 444 kcal/Mol; **hohe Bindungsenergie**; eine der **stabilsten Bindungen** überhaupt.

⇒ Die **Verbrennung** von Silizium liefert **viel Energie**:



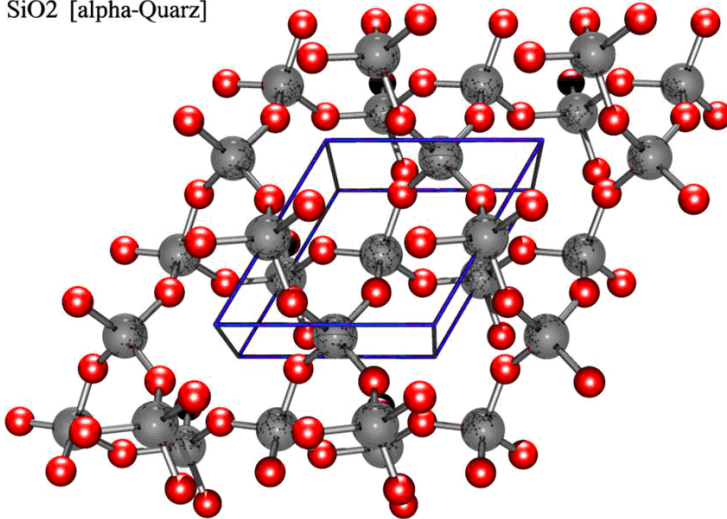
Sauerstoffverbindungen des Siliziums

⇒ SiO₂ ist **polymorph**; es kommt in **verschiedenen Modifikationen** vor:

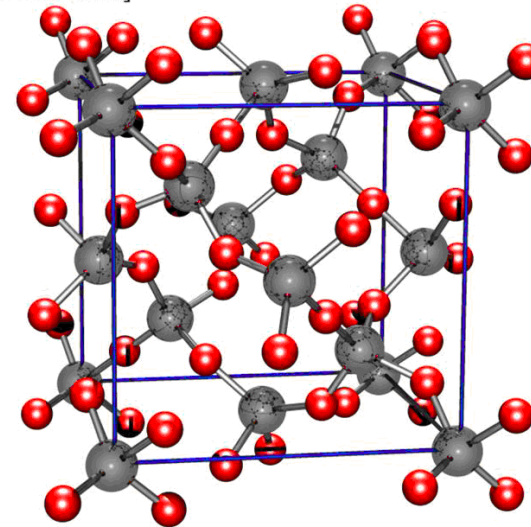


⇒ In allen Modifikationen liegen **über Ecken verknüpfte SiO₄-Tetraeder** vor; sie unterscheiden sich durch die **Art der Verknüpfung der SiO₄-Tetraeder**.

SiO₂ [alpha-Quarz]



SiO₂ [beta-Cristobalit]



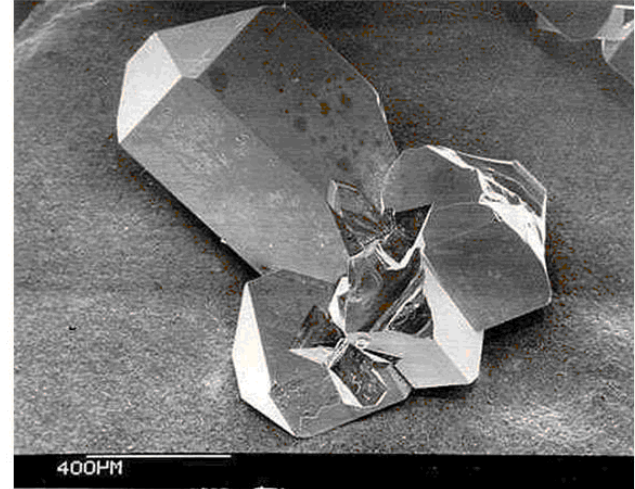
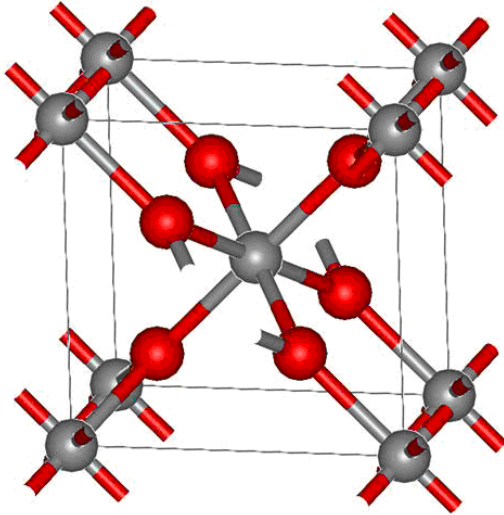
⇒ **α-Quarz** ist die **bei RT stabile** Modifikation; bei **raschem Abkühlen** werden die Hochtemperatur-Modifikationen **"eingefroren"** und bleiben **bei RT erhalten**; sie sind **metastabil**.

⇒ Die **gegenseitige Umwandlung** ist mit **hoher Aktivierungsenergie** verbunden ⇒ es müssen **Si-O-Si Bindungen gelöst** und **neu gebildet** werden.

⇒ **β-Cristobalit** ist **kubisch**, Struktur **AB₂-Grundtyp**; **Tridymit** kristallisiert **hexagonal**; unterscheidet sich von **β-Cristobalit** wie **hexagonaler Diamant** vom **kubischen Diamant**.

Sauerstoffverbindungen des Siliziums

- ⇒ Unter **hohem Druck** entstehen **Hochdruckmodifikationen**, z. B. **Stishovit**.
- ⇒ Kristallisiert im **Rutil-Typ** (TiO_2 -Struktur); **Si** nimmt die **Position der Ti-Atome** an; **KZ** von Silizium **ist 6**; **verzerrt oktaedrische Koordination**.
- ⇒ Kommt in der Natur vor an **Einschlagstellen von Meteoriten**, z. B. im Nördlinger Ries.



- ⇒ In der Natur vorkommender Quarz ist häufig durch **Verunreinigungen gefärbt**; wird z. T. als **Halbedelstein** geschätzt.
- ⇒ **Amethyst (violett)**; enthält Fe^{3+} Ionen.



Amethyst, Veracruz, Mexiko

Sauerstoffverbindungen des Siliziums

⇒ **Rosenquarz**; Ti^{3+} auf oktaedrische Zwischengitterplätze.



Sauerstoffverbindungen des Siliziums

⇒ Rauchquarz; Al^{3+} auf Si-Gitterplätze; O^- statt O^{2-} zur Ladungskompensation.



Sauerstoffverbindungen des Siliziums

⇒ Citrin; gelb durch Fe^{3+} Ionen.



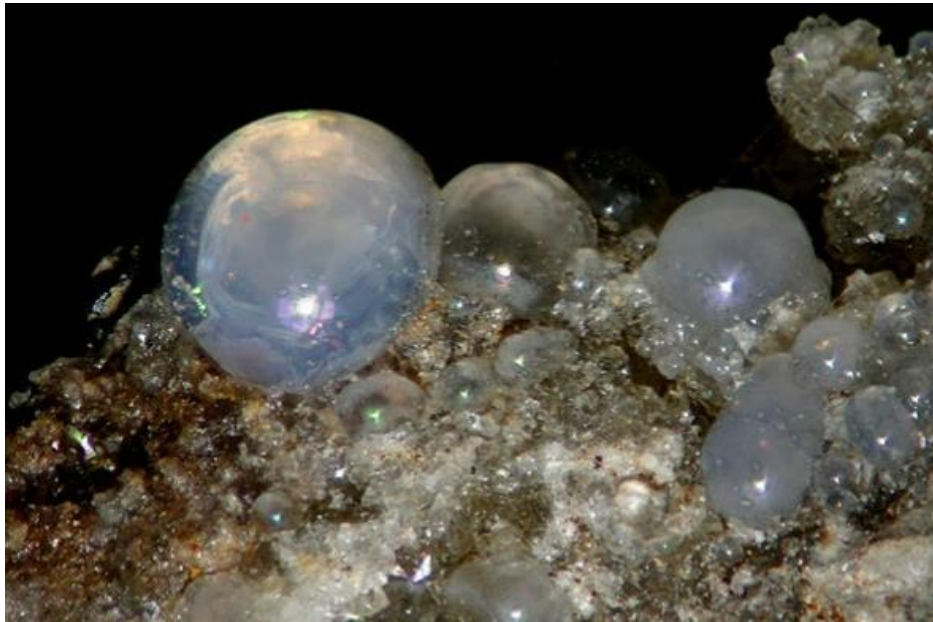
Sauerstoffverbindungen des Siliziums

⇒ **Bergkristall**; klar, farblos.



Sauerstoffverbindungen des Siliziums

- ⇒ **Synthetische Quarzkristalle** mit **hoher Reinheit**; Synthese nach dem **Hydrothermalverfahren**; im **Druckautoklaven** wird bei **400 °C** eine wässrige Lösung **mit SiO_2 gesättigt**; bei **380 °C** scheidet sich Quarz an einem **Impfkristall** ab.
- ⇒ **Quarz ist piezoelektrisch**; durch angelegte **Wechselspannung** wird der Kristall zu **Schwingungen** angeregt; Verwendung in der **HF-Technik**; Bau von **Quarzuhren**.
- ⇒ **Opal**: **Lichtbrechung** an **SiO_2 -Kügelchen**.



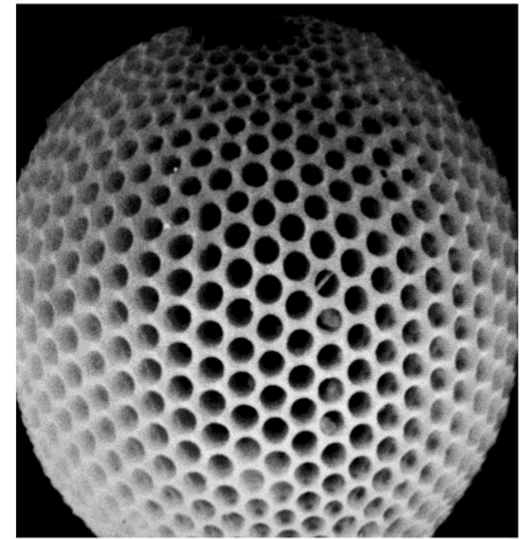
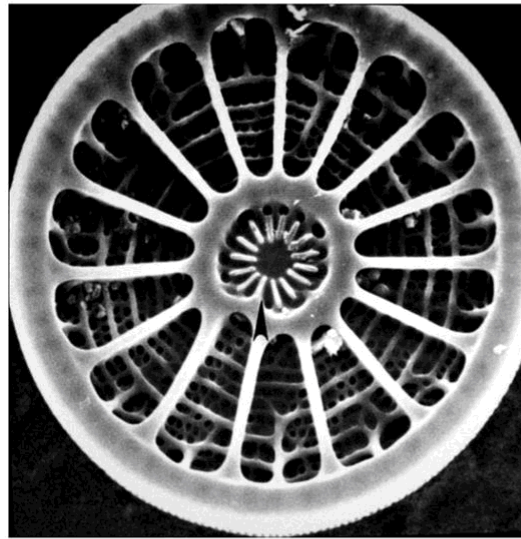
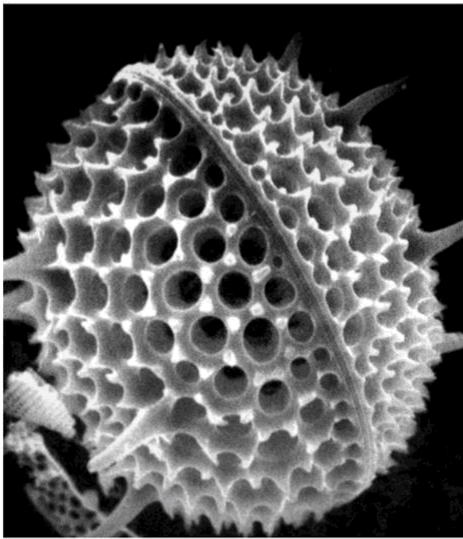
Sauerstoffverbindungen des Siliziums

⇒ **Achat**: **hart**, verwendet für **Reibschalen**, aber auch für **Schmuck**.



Sauerstoffverbindungen des Siliziums

- ⇒ **Kieselalgen** (Diatomeen): haben eine **Zellenhülle** aus **SiO₂**.
- ⇒ **Extrahieren** die in Wasser enthaltenen winzigen Mengen von **Kieselsäure H₄SiO₄** und **polymerisieren** sie zu **SiO₂**, Zellenhüllen bilden kunstvolle **Muster** mit **Porenstruktur**.
- ⇒ Nach Schätzungen: **Diatomeen** sind für **1/5** der **weltweiten CO₂-Fixierung** verantwortlich; ihr Beitrag zur CO₂-Aufnahme entspricht dem **aller Regenwälder zusammen**.



- ⇒ **Pyrogenes SiO₂**: **amorphe SiO₂-Teilchen** mit einer Größe von **5 - 50 nm**, **aggregiert** zu größeren **kettenförmigen Einheiten**, bilden dadurch **poröse dreidimensionale Partikel**.
 - Durch **Hochtemperaturpyrolyse** von **SiCl₄** in **Knallgas** (H₂ / O₂); HCl als Nebenprodukt.
 - Verwendung als **Isolierstoff**, **Rheologie-Additiv**, **Verdickungsmittel**, **Antiabsetztmittel**, **Rieselhilfe**, **verstärkender Füllstoff**.

Der Glaszustand und Gläser

⇒ Nach **langer Zeit** bei **Raumtemperatur** oder beim **Tempern** kann Quarzglas (metastabiler Zustand) in den **kristallinen Zustand** übergehen ⇒ **Entglasen** ⇒ unter **Trübung**; **verliert Festigkeit** und **Temperaturbeständigkeit**.

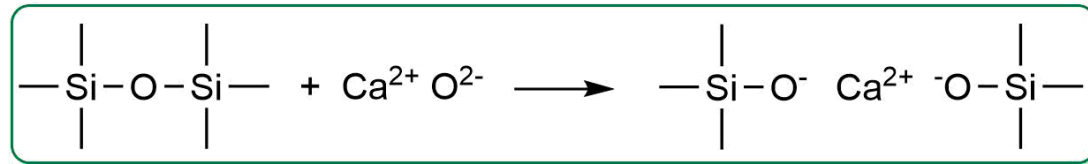
Fensterglas:

⇒ Wird hergestellt durch **Zusammenschmelzen** von **Quarzsand** und Soda (**Na₂CO₃**), Pottasche (**K₂CO₃**), **CaCO₃** oder **Na₂SO₄**.

⇒ Dabei entweichen **CO₂** bzw. **SO₃** und es entstehen die **Oxide**, z. B. CaO:



⇒ In der **Schmelze** werden einzelne **Si-O-Si** Bindungen durch **Oxidionen aufgespalten**:

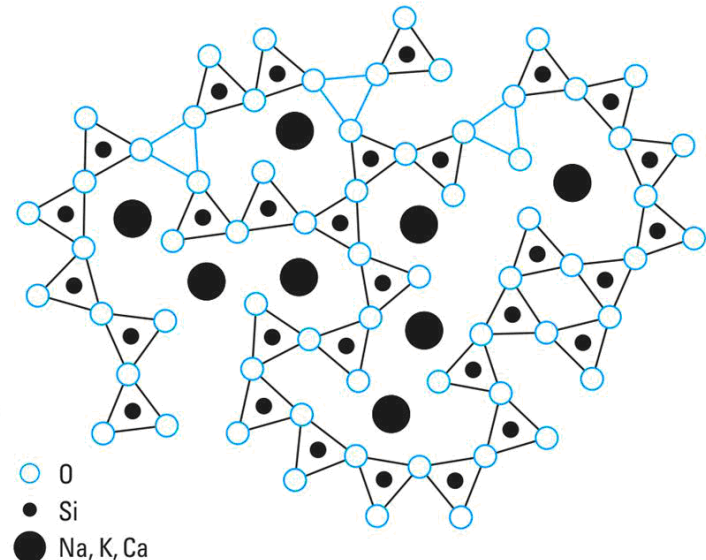


⇒ Es entstehen **Trennstellen**; **Oxide** sind **Trennstellenbildner**.

⇒ Es bilden sich **kleinere Einheiten**, Bereiche, die zueinander **ungeordnet** sind ⇒ so entsteht der **Glaszustand**.

⇒ Gläser sind **nicht stöchiometrisch** zusammengesetzt.

⇒ Beispiel: Na₂O · CaO · 6 SiO₂, **Natron-Kalk-Glas** (Fensterglas).

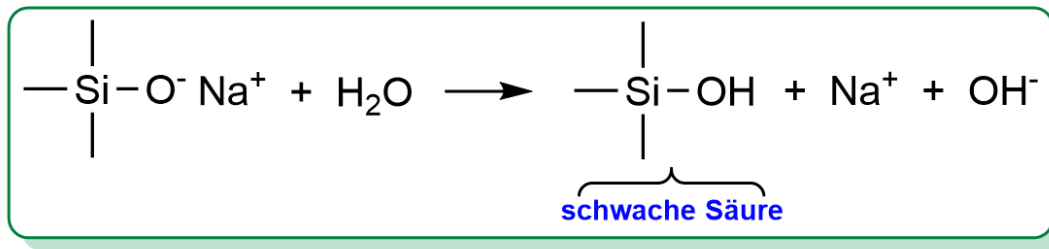


Der Glaszustand und Gläser

⇒ **Färbung** von Glas durch **Metallkationen**:

- **Fe²⁺**: grün.
- **Fe³⁺** (Fe₂O₃), **Mn³⁺**, **Mn⁴⁺** (MnO₂): braun.
- **Co²⁺**: blau.

⇒ Mit Wasser findet an der **Oberfläche Hydrolyse** statt:



⇒ **Glaswolle**: große **Oberfläche**; nach Behandlung mit Wasser **alkalische Reaktion**.

⇒ **Quarzwolle** ergibt **keine alkalische Reaktion**.

Besondere Gläser im Labor:

⇒ **Jenaer Glas**: hohe Erweichungstemperatur, geringer Alkaligehalt.

⇒ **Borosilikat-Gläser**: ein Teil von SiO₂ durch **B₂O₃ (Boroxid)** ersetzt; enthalten **BO₄-Tetraeder**.

⇒ **Duran-Glas**: ein Teil von SiO₂ durch **Al₂O₃ (Aluminiumoxid)** ersetzt; enthalten **AlO₄-Tetraeder**; relativ **geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient**, springen nicht so leicht bei rascher Temperaturänderung.

⇒ **Bleikristall**: **nicht kristallin**, ist ein Glas! Enthält viel **PbO (Bleioxid)**, zeigt **starke Lichtbrechung**.

Der Glaszustand und Gläser

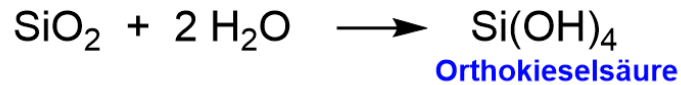
- ⇒ Bei **rascher Abkühlung** der Glasschmelze können im Glas **starke Spannungen** entstehen.
- ⇒ **Bologneser Tränen**: nur an der **Innenseite starke Spannung**; verkräften starke **mechanische Belastung** von **aussen**; **zerspringen** jedoch beim **Anritzen der Oberfläche innen**.



Sauerstoffsäuren des Siliziums

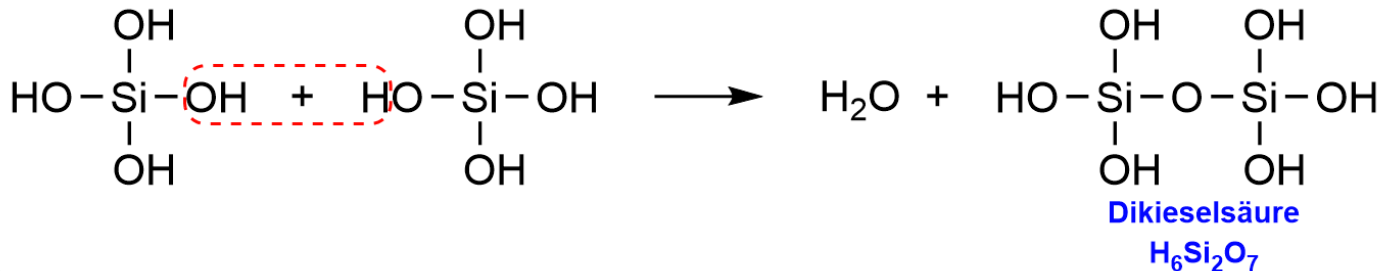
Kieselsäure:

⇒ SiO_2 ist in Wasser nur **wenig löslich** (etwa 120 mg SiO_2 in 1 Liter H_2O). SiO_2 ist das **Anhydrid der Kieselsäure**, welche nur in **sehr verdünnter Lösung** enthalten ist:



⇒ Die **Orthokieselsäure** ist eine **sehr schwache Säure**, $\text{pKs} = 9.5$. Sie entsteht auch durch **Hydrolyse von SiCl_4** .

⇒ In **konzentrierter Lösung** erfolgt **Kondensation**:



⇒ Es entsteht die **Dikieselsäure**; analog zur Diphosphorsäure.

⇒ Es folgen **weitere Kondensationsschritte** zu **Polykieselsäuren**.

⇒ Die **Kondensationsprozesse** sind **unregelmäßig** und alle **vier OH-Gruppen** der Orthokieselsäure sind daran beteiligt; Kondensation in **drei Dimensionen**.

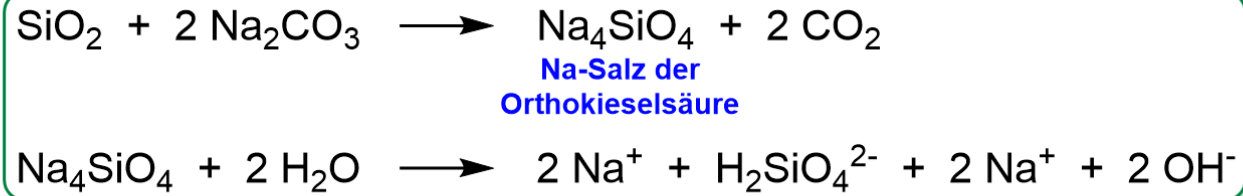
⇒ Im Gegensatz zur **Phosphorsäure**, wo **bevorzugt Ketten** entstehen, bildet sich **hier** ein **dreidimensionales weitmaschiges lockeres Netzwerk** aus.

⇒ Nur an der **Oberfläche** sind **OH-Gruppen** vorhanden, **gallertartige Masse**; es entsteht **Kieselgel**.

Sauerstoffsäuren des Siliziums

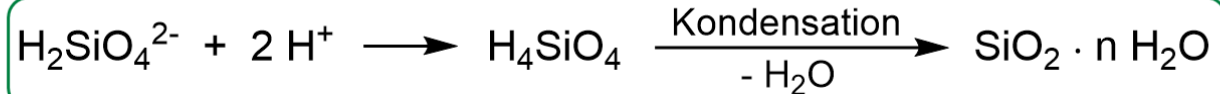
⇒ **Kieselgel** entsteht, wenn **aus Wasserglas** mit **Säure** Kieselsäure freigesetzt wird.

⇒ **Wasserglas** wird hergestellt durch **Zusammenschmelzen** von **Quarzsand** mit Na_2CO_3 gefolgt vom **Auflösen** des Produktes in **Wasser**:



⇒ H_4SiO_4 ist eine **sehr schwache Säure** ⇒ daher **alkalische** Reaktion.

⇒ **Mit Säure** wird daraus H_4SiO_4 freigesetzt, die unter Abspaltung von H_2O **polykondensiert**:



⇒ Nach Auswaschen und Trocknen wird ein **feinporiges amorphes Material** erhalten ⇒ **Silicagel**.

⇒ **Silicagel**: entwässertes Kieselgel, polymerer Stoff mit **großer spezifischer Oberfläche**; ist zur **Adsorption** von **Gasen** und **Dämpfen** geeignet; wird z. B. als **Trockenmittel** oder wie Aktivkohle als **Adsorptionsmittel** verwendet.

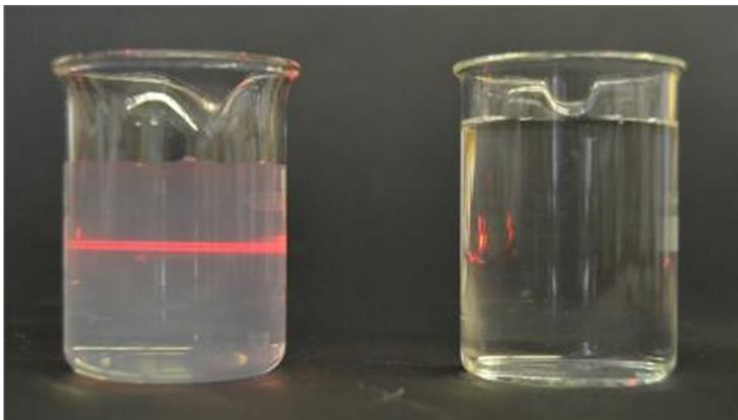
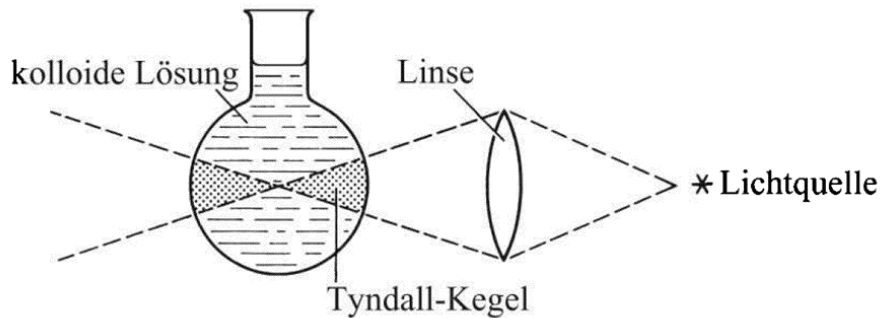
⇒ Durch die vielen **endständigen OH-Gruppen** hat Silicagel eine **hohe Affinität zu Wasserdampf**: Ausbildung von **H-Brücken**; **hohe Adsorptionswärme**; **Trockenmittel**; Zusatz von CoCl_2 lässt erkennen, ob das Gel **trocken** ist (CoCl_2 blau) oder mit H_2O **beladen** ist.

⇒ **Oberhalb 100 °C** wird das **Wasser abgegeben**; Wasser-Adsorption **reversibel**.

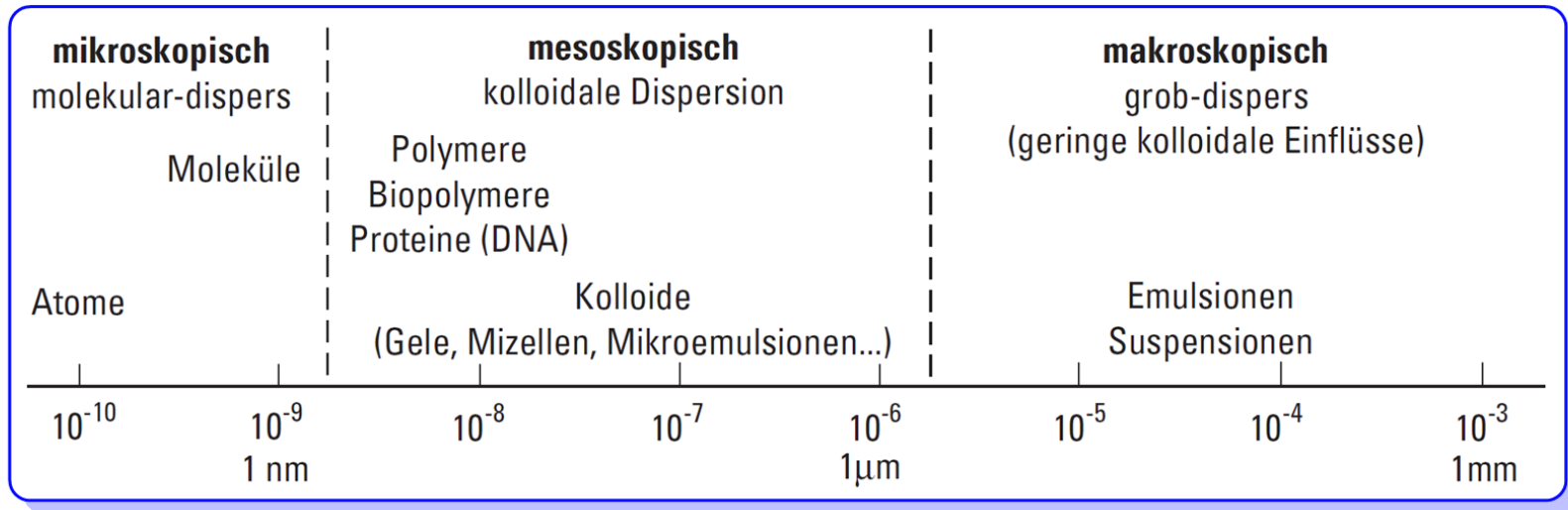
Kolloide

Kolloide:

- ⇒ Wird **Kieselsäure** in hoher Verdünnung **freigesetzt**, so bilden sich in der Lösung durch **Kondensation** daraus **sehr kleine SiO_2 -Teilchen**.
- ⇒ Es entsteht eine **scheinbar klare Lösung**, die aber **feste** mit bloßem Auge nicht erkennbare sehr kleine **SiO_2 -Teilchen** enthält ⇒ **Kolloide**.
- ⇒ Kolloide sind Teilchen mit einem **Durchmesser** von etwa **100 - 1000 Å (10 - 100 nm)**. Sie sind **kleiner** als die **Wellenlänge des sichtbaren Lichtes** (4000 - 8000 Å bzw. 400 - 800 nm); daher können wir die kolloiden Teilchen nicht sehen.
- ⇒ Hingegen wird **Licht an den Teilchen gestreut** ⇒ **Tyndall-Effekt**.



Kolloide

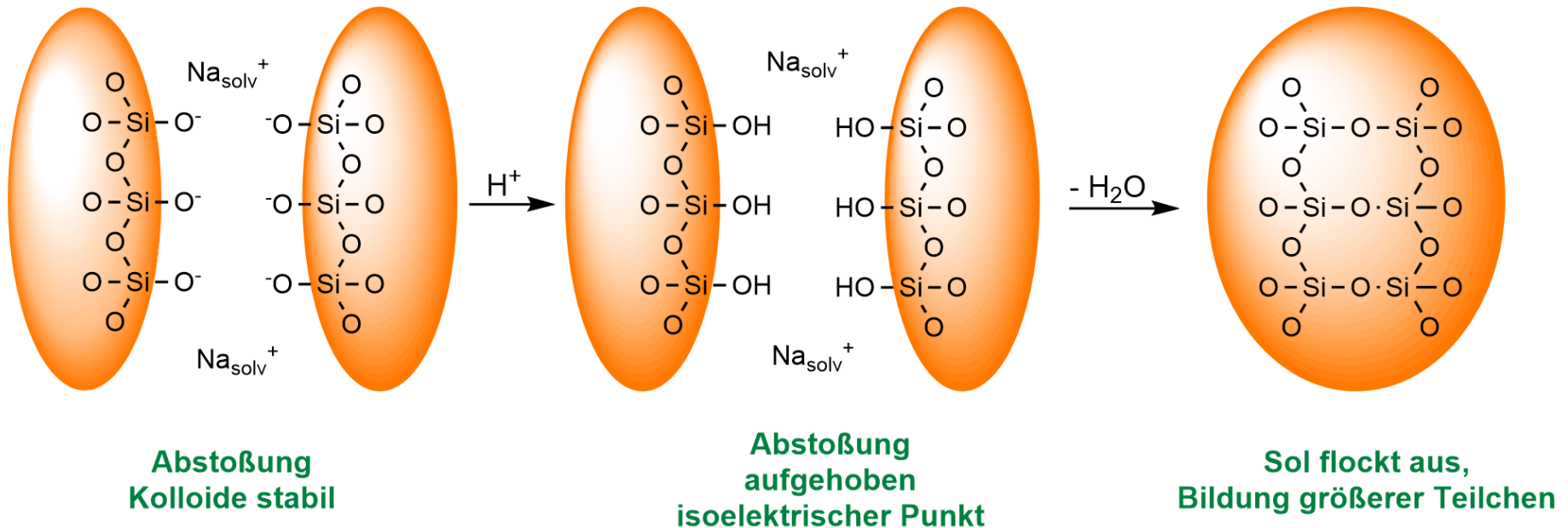


- ⇒ **Größe** der **kolloiden Teilchen** zwischen der von **Molekülen** oder **Ionen** (in der Größenordnung von **Å**) und der von **grob-dispersen Systemen**.
- ⇒ **Suspension**: **feste** Teilchen in **flüssiger** Phase.
- ⇒ **Emulsion**: fein verteilte **Flüssigkeit** (Tröpfchen) in **flüssiger** Phase.
- ⇒ **Trennung** von **kolloiden** und **molekular-dispersen Stoffen** durch **Dialyse** (Membran) oder **Zentrifuge**.
- ⇒ An sich ist der **kolloide Zustand nicht stabil**; Zustand mit **sehr großer Oberfläche**, sehr **energiereich**; je **kleiner** die **Teilchen**, umso **größer** die auf **Volumeneinheit** bezogene **Oberfläche**.
- ⇒ Bei der **Zusammenlagerung** von kolloiden Teilchen zu **größeren Teilchen** mit geringerer auf die Volumeneinheit bezogene Oberfläche **wird Energie frei**.

Warum existieren kolloide Lösungen überhaupt?

Kolloide

⇒ Kolloide werden durch **gleichsinnige elektrische Ladung** an der **Oberfläche** stabilisiert.



⇒ **Isoelektrischer Punkt:** der Zustand, bei dem die **Ladung** an der **Oberfläche** der Teilchen **neutralisiert** ist; mehrere Teilchen bilden dann **größere Aggregate**, hier z. B. durch **Kondensation**; das **Kolloid flokkt aus** und es entsteht ein **Gel**.

⇒ **Ausflocken** kann auch durch **Zusatz anderer Elektrolyte** bewirkt werden, z. B. durch **hochgeladene (saure) Kationen** wie **Al³⁺**.

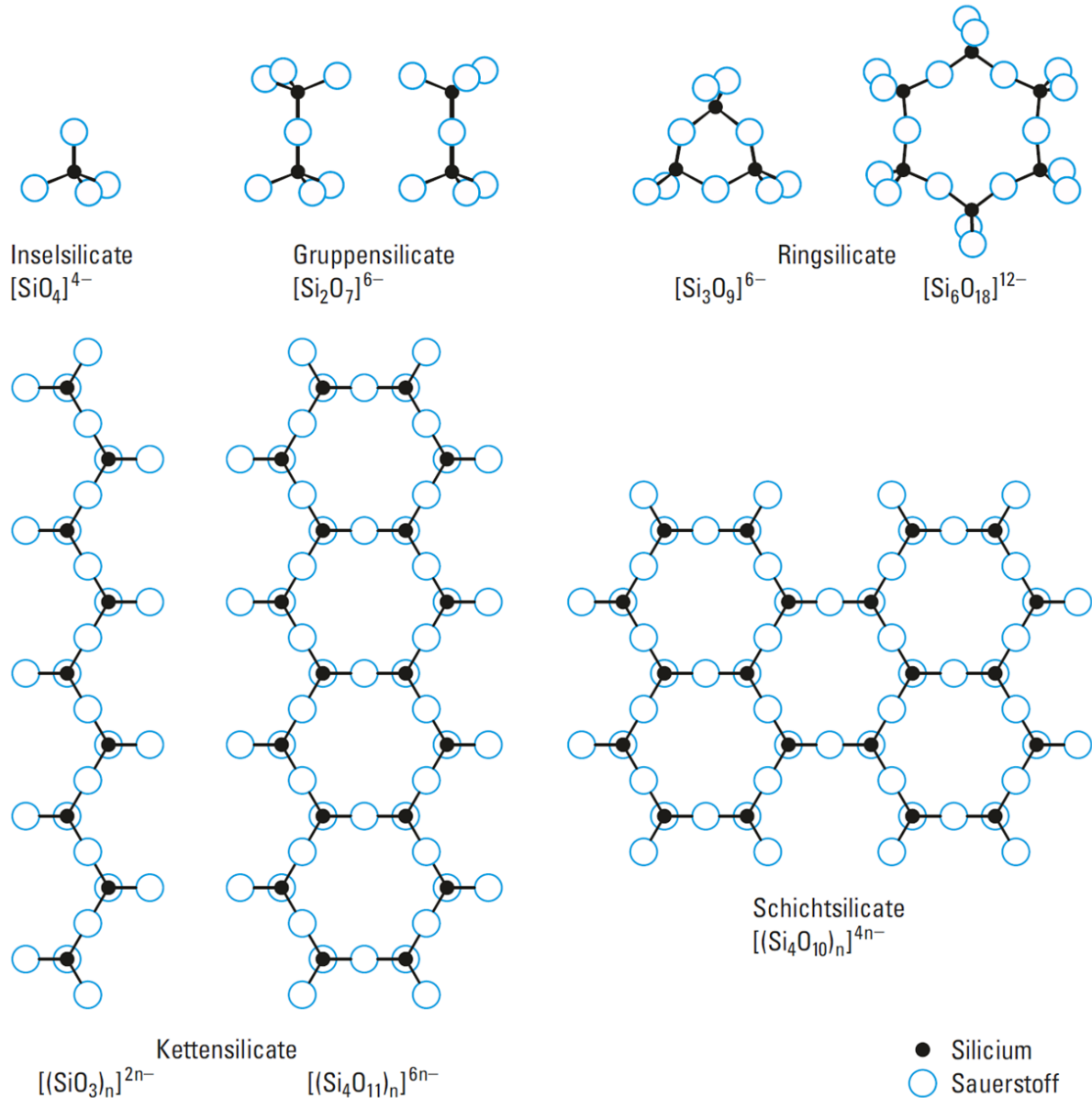
Silikate

Silikate: Salze der Kieselsäuren.

⇒ In den Silikaten hat Silizium die **Koordinationszahl vier** und bildet mit Sauerstoff **SiO₄-Tetraeder**. Die Tetraeder sind nur über **gemeinsame Ecken** verknüpft, nicht über Kanten oder Flächen.

⇒ Die **Einteilung** der **Silikate** erfolgt nach der **Anordnung** der **SiO₄-Tetraeder**.

⇒ Die Silikatanionen bilden **Lücken**, in denen die **Kationen** sitzen, die durch **elektrostatische Wechselwirkung** mit den **Anionen** den Kristall zusammenhalten.

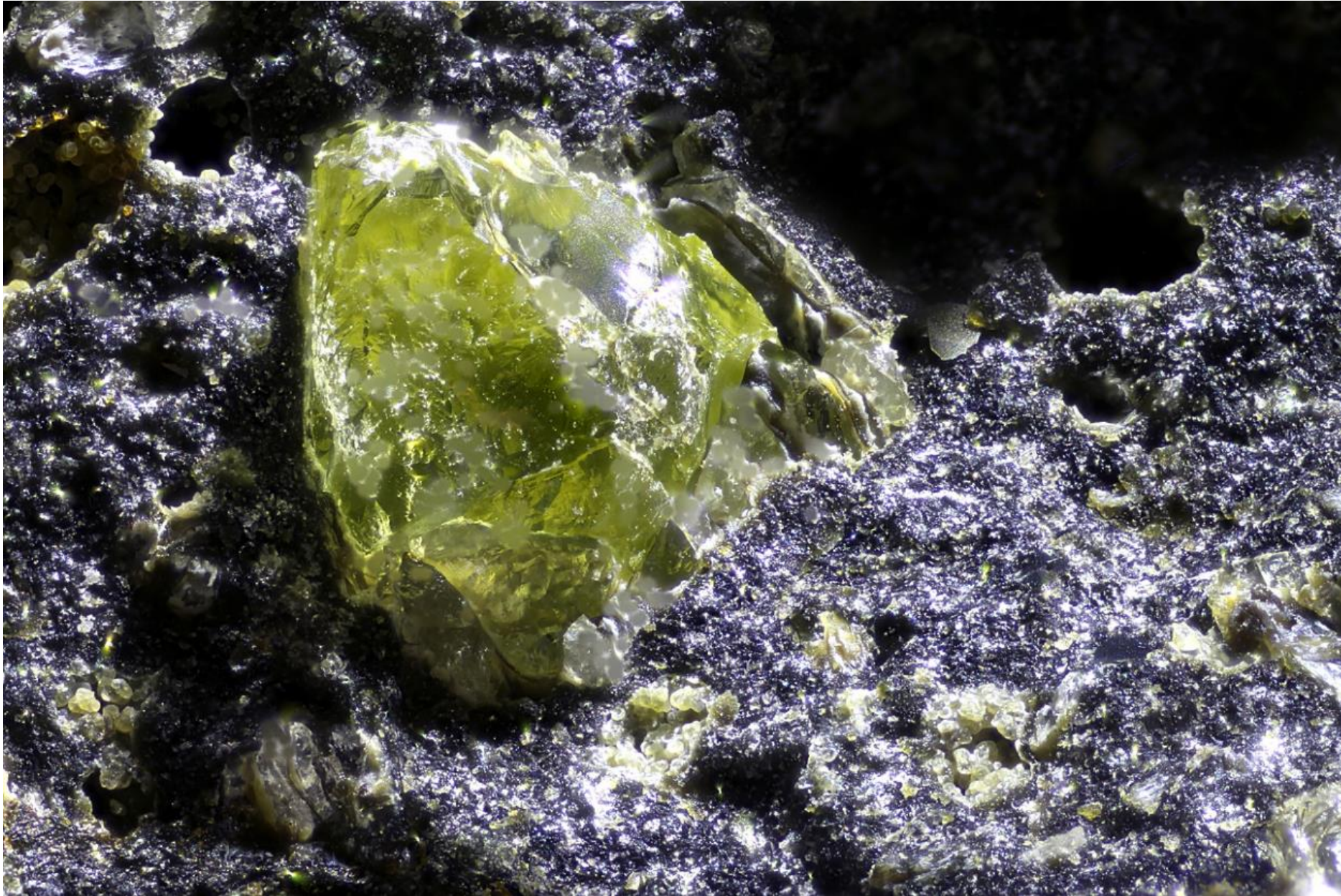


Inselsilikate: ZrSiO_4 (Zirkon) (Deutschland)

⇒ **Inselsilikate**: Silikate mit **isolierten SiO_4^{4-} Tetraedern**, die nur durch Kationen miteinander verbunden sind.



Inselsilikate: $\text{MgFe}[\text{SiO}_4]$ (Olivin) (Frankreich)



Inselsilikate: $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ (Granat) (Norwegen)



Inselsilikate: $\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{F,OH}]_2$ (Topas) (Mexiko)



Gruppensilikate: $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Thorveitit) (Norwegen)



Ringsilikate: $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (Beryll) (Norwegen)

⇒ Ringsilikate: enthalten **zyklische Silikatanionen**, z. B. das Anion $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$.



Ringsilikate: $(\text{Al,Cr})_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (Smaragd) (Kolumbien)



Ringsilikate: $(\text{Al,Fe})_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (Aquamarin) (Mongolei)



Kettensilikate: $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Enstatit) (Frankreich)

⇒ **Kettensilikate**: enthalten $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ Anionen; Familie der **Pyroxene**.



Bandsilikate: Amphibol (Deutschland)

⇒ Bandsilikate: enthalten $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$ Anionen, Familie der **Amphibole**.



Schichtsilikate: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Chrysotil) (Kanada)

⇒ Schichtsilikate: enthalten das Anion $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$.



Alumosilikate

Gerüstsilikate: dreidimensionale Anordnung von eckenverknüpften EO_4 -Tetraedern.

⇒ Mit $\text{E} = \text{Si}$ alleine landet man bei SiO_2 .

⇒ Häufig ist in Silikaten ein Teil der **Si-Atome durch Aluminium** ersetzt ⇒ **Alumosilikate**.

⇒ **Al** hat **eine Kernladung weniger** als **Si**; bei **gleicher Zahl an O-Atomen** (SiO_2) bildet sich ein **negativ geladenes dreidimensionales Gerüst**.

⇒ Die **negative Ladung** wird durch **Metallionen** kompensiert, die im Gerüst eingebettet und verteilt sind. Diese Metallionen können auch durch andere Kationen **ausgetauscht** werden ⇒ **Ionenaustauscher, Zeolithe**.

⇒ **Beispiele:**

- Ersetzt man **in SiO_2** jedes **vierte Si-Atom durch Al** gelangt man zum Anion $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_n^-$; **Feldspäte**, z. B. Natronfeldspat (Albit) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, Kalifeldspat $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.



Albit



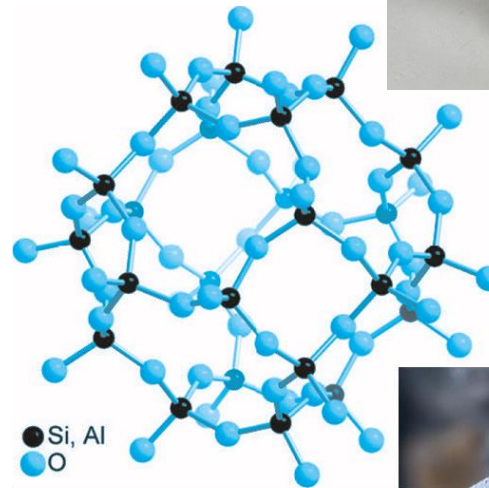
Kalifeldspat

Alumosilikate

- Ersetzt man in **Schichtsilikaten** $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$ jedes **vierte Si-Atom** durch **Al** gelangt man zum Anion $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}]_n$; **Glimmer**, z. B. **Muskovit** $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

- ⇒ **Zeolithe: Alumosilikate** mit einem **drei-dimensionalen Gerüst** und relativ großen **Hohlräumen** bzw. **Kanälen**, die **kleine Moleküle aufnehmen** können.
- ⇒ Die Hohlräume enthalten **Alkalimetall-** oder **Erdalkalimetallionen** und **Wassermoleküle**.
- ⇒ Die **Kationen** sind nicht fest gebunden und können **leicht ausgetauscht** werden; ebenso kann das **Wasser leicht entfernt** werden.
- ⇒ Verwendung als **Kationenaustauscher**.
- ⇒ Man kennt etwa **40 in der Natur** vorkommende Zeolithe.
- ⇒ Beispiel: **Faujasit** $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$.

Muskovit
(Brasilien)



Faujasit
Deutschland

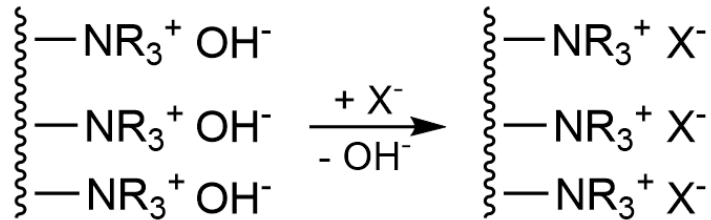


Ionenaustauscher

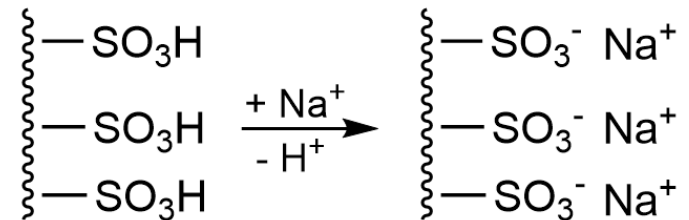
Ionenaustauscher (Ionentauscher):

⇒ Ionenaustauscher sind **Materialien**, mit denen **gelöste Ionen** durch **andere Ionen gleicher Ladung** (positiv oder negativ) **ausgetauscht** werden können.

⇒ Anionenaustauscher:



⇒ Kationenaustauscher:



⇒ Ionenaustauschchromatographie:

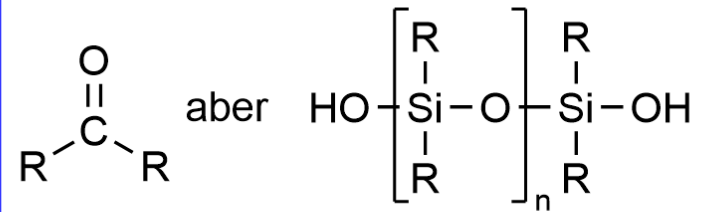
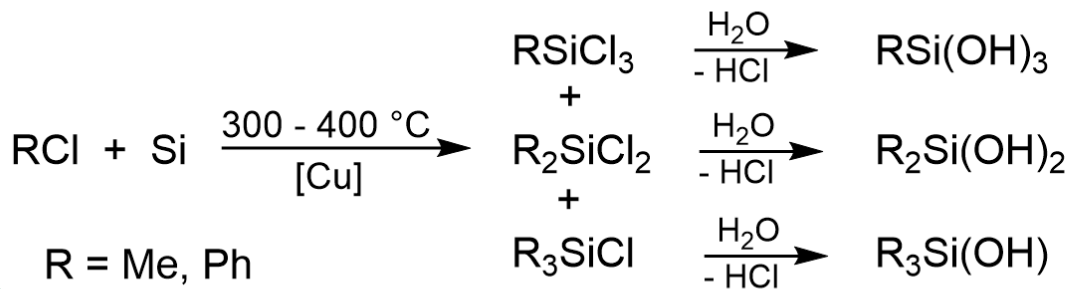


Silizium basierte Kunststoffe

Silikone:

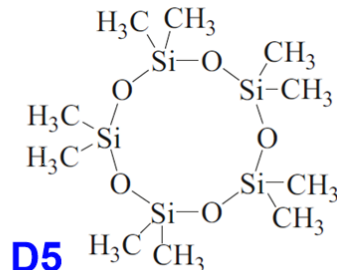
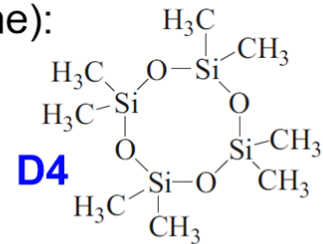
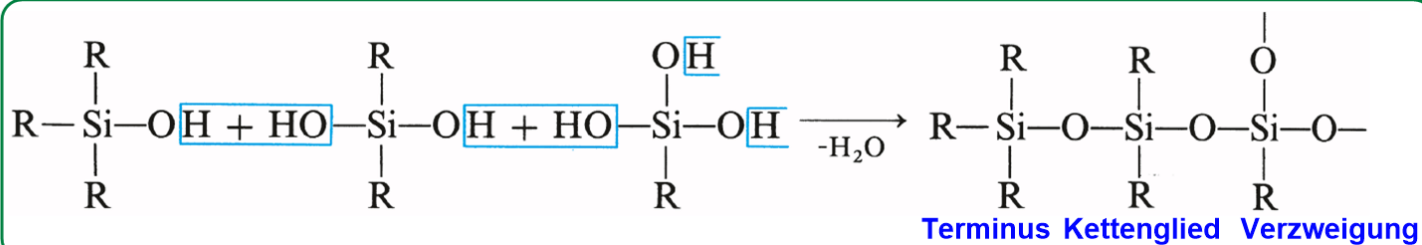
⇒ Silikone sind **chemisch** und **thermisch** sehr **beständige** Kunststoffe, in denen die **Stabilität** der **Si-O-Si** Bindung und die **chemische Resistenz** der **Si-C** Bindung ausgenutzt wird.

⇒ **Ausgangprodukte** der Silikondarstellung sind **Methylchlorsilane**, die aus **Methylchlorid** und **Si** mit **Cu** als **Katalysator** hergestellt werden können (**Rochow-Synthese**):



Doppelbindungsregel!

⇒ Die **spontane Polymerisierung** durch **Kondensation** liefert Polysiloxane (Silikone):

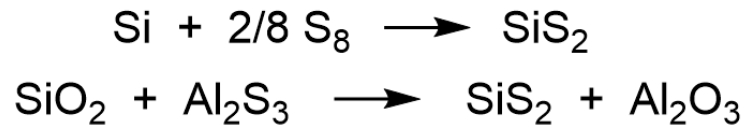


⇒ Silikone sind **beständig** gegen höhere **Temperaturen**, **Oxidation** und **Wettereinflüsse**, sind **hydrophobierend**, elektrisch **nicht leitend**, physiologisch **indifferent** und daher sehr vielseitig verwendbar (**Schmier-** und **Isoliermaterial**, **Dichtungen**, **Imprägniermittel**, Lackrohstoff, **Schläuche**, Kabel).

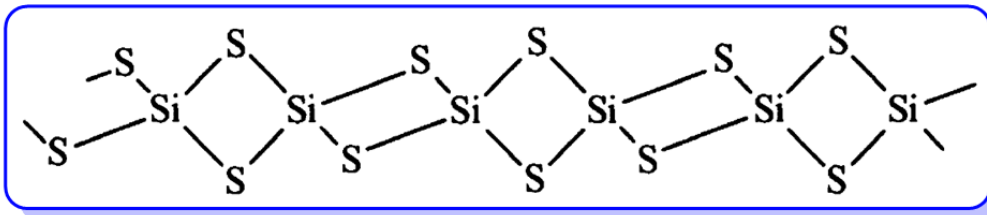
Siliziumchalkogenide

Siliziumdisulfid SiS_2 :

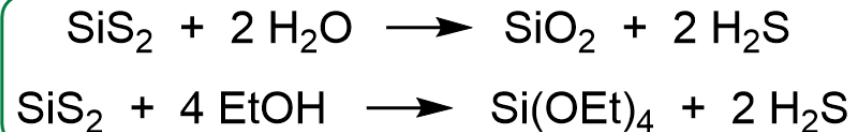
⇒ Durch **Zusammenschmelzen der Elemente** bei 1000 °C oder durch Umsetzung von SiO_2 mit Al_2S_3 bei 1100 °C:



⇒ **Kettenstruktur** aus Si_2S_2 -Ringen, verknüpft über **tetraedrisch koordinierte Si-Atome**; Gegensatz zur dreidimensionalen Struktur von SiO_2 .



⇒ Deutlich **reaktiver als SiO_2** :



Siliziumdiselenid SiSe_2 : farblose faserartige Kristalle.

Siliziumditellurid SiTe_2 : tiefrote plättchenförmige Kristalle.