

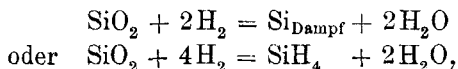
Über die Reduktion der Kieselsäure.

Von

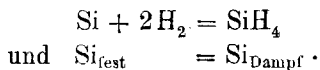
H. VON WARTENBERG.

Mit 3 Figuren im Text.

§ 1. Eine beim Gebrauch von Thermoelementen, Pt-Drahtöfen u. dgl. bei höheren Temperaturen in reduzierenden Atmosphären, speziell H_2 , wohlbekannte Erscheinung ist deren rasches Verderben durch Si-Aufnahme. Da diese auch ohne direkte Berührung mit SiO_2 oder Silikaten eintritt, so wurde mehrfach¹ angenommen, daß dabei eine Reduktion zu gasförmigen Si-Verbindungen stattfände. Die Tatsache selbst ließ sich sehr eklatant durch folgenden Versuch nachweisen. Ein Stück Pt-Blech wurde zur Hälfte hochkant in ein mit reinem Thoroxyd gefülltes Magnesiaschiffchen gesteckt und 1 Stunde in einem Quarzrohr im H_2 -Strom bei 1350° geglüht. Das Blech schmolz dabei zu einer Kugel zusammen, die beim Auflösen in Königswasser eine weiße Kieselsäurekugel hinterließ. Es existiert also in der Tat Si irgendwie gasförmig im heißen Rohre und das Pt dient nur als Anreicherungsmittel. Um nun die bei der Reduktion stattfindenden Reaktionen zu ermitteln, kann man zwei Möglichkeiten ins Auge fassen, nämlich:



von denen besonders die letztere mehrfach angenommen ist. Um hierüber zu entscheiden, mußten zunächst die einzelnen zugrunde liegenden Gleichgewichte studiert werden, nämlich:



I. Das SiH_4 -Gleichgewicht.

§ 2. Die SiH_4 -Zerlegung geht nach der Gleichung vor sich:
 $SiH_4 = Si_{\text{fest}} + 2H_2 - q$ oder nach dem NERNSTschen Wärmetheorem:

¹ Vgl. z. B. E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 378.

$$\log \frac{p_{\text{SiH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = \frac{q}{4.57 T} - 1.75 \log T + 2.5 - 2 \cdot 1.6.$$

Hierbei ist die chemische Konstante des SiH_4 berechnet nach an gereinigtem Material angestellten Dampfdruckmessungen von ADWENTOWSKI und DROZDOWSKI,¹ nach graphischer Ausgleichung derselben,

mit der NERNSTschen Formel: $C = - \frac{\log \frac{\pi}{p}}{\frac{\tau}{T} - 1} \cdot 1.1$. Sie ist gleich der

von Methan 2.5. Die Wärmetönung q kann man berechnen aus den Daten für die Verbrennungswärme des SiH_4 zu flüssigem Wasser: $324.3 \pm 0.6\%$ von OGIER² und des Si von mir:³ $195 \pm 2\%$ zu: $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2 - 8.0 \pm 50\%$ Cal bei konstantem Druck. Diese Bestimmungsart von q ist allerdings recht ungünstig, da die gemessene Wärmetönung 40mal größer ist als die gesuchte. Versuche zur direkten Messung durch Explodieren mit Knallgas oder Durchleiten durch im Kalorimeter glühende Röhren mißlangen wegen des allzulangsamem Zerfalles des SiH_4 . Dieser langsame Zerfall ließ auch eine Gleichgewichtsbestimmung ziemlich aussichtslos erscheinen, bis im SABATIERSchen Nickel ein geeigneter Katalysator gefunden wurde nach Analogie mit Kohlenwasserstoffverbindungen.

§ 3. Zur Gleichgewichtsbestimmung wurde SiH_4 in einem Glasgefäß erhitzt und die Druckzunahme bei der Zersetzung gemessen. Die nötigen SiH_4 -Mengen wurden nach der Methode von FRIEDEL und LADENBURG in Quantitäten von mehreren Litern in folgender Weise gewonnen. Ein Glasrohr (4×50 cm) wurde mit bohnen-großen Si-Stücken gefüllt und bei 300° ⁴ im elektrischen Ofen ein ziemlich rascher Strom von HCl durchgeleitet, der aus NH_4Cl -Stücken in einem großen Trockenturm bereitet wurde, auf die konz. H_2SO_4 tropfte, welche unten durch einen Überlauf abfloß. Das gebildete Siliciumchloroform kondensierte sich in einem mit fester CO_2 gekühlten Destillierkolben in Mengen von 300—400 g in 7 Stunden. Das Rohchloroform wurde dann aus einem mit 75 cm langen Halse versehenen Kolben bei 37° fraktioniert, wobei etwa 10% SiCl_4 zu-

¹ K. ADWENTOWSKI u. E. DROZDOWSKI, *Chem. Centrbl.* 1911 II, 1906.

² OGIER, *Ann. chim. phys.* [5] 20 (1880), 25.

³ v. WARTENBERG, *Nernstfestschrift*, Halle 1912, S. 459.

⁴ COMBES, *Compt. rend.* 122 (1896), 531.

rückblieben. Von dem so gewonnenen SiHCl_3 wurden 50 g in einen mit Eis gekühlten Destillierkolben getan, 50 g absoluter Alkohol hinzutropfen gelassen, wobei massenhaft HCl entwich und schließlich der Kolben mit einem Thermometer versehen allmählich auf 134° , den Siedepunkt des entstandenen $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, erwärmt. Der gewonnene Ester kam dann in ein Kölbchen von 6 cm Durchmesser mit 20 cm langem Halse, das mit einigen Stücken Na versehen wurde. Beim Erhitzen auf freier Flamme, schließlich bis zum Sieden, bildeten sich dann neben etwas Si in ca. 2 Stunden 2 l SiH_4 , der in einem vorher mit H_2 sorgfältig ausgespülten Hg -Gasometer aufgefangen wurde. Das Gas ist (mit Zersetzung durch KHO analysiert) fast rein aber nicht frei von anderen Siliciumwasserstoffen, indem verschiedene Operationen verschieden leicht selbstentzündliches Gas ergaben. Leichter, bei niedrigerer Temperatur, geht die Entwicklung an Kalium vor sich. Sorgfältig ist aus den Behältern Sauerstoff auszuschließen, da sonst bei plötzlichen Druckänderungen Explosionen entstehen können, die bei den großen Glasbehältern unangenehm sind.

§ 4. Der SiH_4 wurde in eine etwa 50 ccm fassende Birne aus Jenaer Verbrennungsglas gefüllt, die durch eine enge Kapillare mit einem 1 cm weiten Hg -Manometer in Verbindung stand, an welchem die Drucke auf 1 mm genau bei konstantem Volumen abgelesen wurden. Die Glasbirne (Quarz war für den sich bildenden Wasserstoff viel zu durchlässig, während das Glas es erst langsam bei 400° zu werden anfang) lag in einem elektrischen Ofen, der mit einer Genauigkeit von $\pm 3^\circ$ auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden konnte. Zur Erzielung dieser Konstanz passierte der Lichtstrom eine Reihe von Nernstlampenvorschaltwiderständen aus Eisen in Wasserstoff. Da die erhältlichen Abstufungen derselben eine beliebige Stromstärke im Ofen nicht erlauben, war parallel zum Ofen ein Schiebewiderstand von etwa derselben Größe wie dieser geschaltet, durch dessen passende Einstellung es leicht eingerichtet werden konnte, daß sich die Eisenwiderstände gerade in dem für die Polsterung günstigsten Glühzustande befanden. Nach Evakuieren und Ausspülen der Birne mit H_2 konnte der SiH_4 eingelassen werden. Als Katalysator wurde aus Kalbaums „kobaltfreien Nickelnitrat“ bei möglichst niedriger Temperatur bereitetes NiO eingefüllt und in der Birne selbst reduziert mit H_2 bei $330\text{--}360^\circ$. Ein Versuch wurde nun in folgender Weise angestellt und berechnet. Mit nur roher Druckablesung eingefüllter SiH_4 wurde auf eine Temperatur T_1 erhitzt und zwar so lange, bis sich in 24 Stunden der

Druck nicht mehr änderte. Dann wurde in ca. 2 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt (wobei sich das Gleichgewicht nicht verschob) und unter Barometerablesung der Druck gemessen p_1' . Durch die Abkühlung wurde der Einfluß des kleinen schädlichen Raumes vermieden. Der Druck wurde dann von Zimmertemperatur auf 0° reduziert: p_1 . Der Rest des noch nicht zerlegten SiH_4 wurde in der Weise bestimmt, daß 2 Stunden auf 380° erhitzt wurde, wobei aller SiH_4 sich zersetzte. Nach Abkühlung gewann man so den Enddruck p_3 . Diese Erhitzung wurde wiederholt zur Sicherstellung der völligen Zersetzung. Eventuell schob man noch eine Messung bei einer höheren Temperatur T_2 vor der völligen Zerstörung des SiH_4 ein, die einen zweiten Gleichgewichtsdruck p_2 ergab. Es waren nun im Gleichgewichte bei T_1 vorhanden gewesen $p_3 - p_1 = p_{\text{SiH}_4}$ und $p_1 - p_{\text{SiH}_4} = p_{\text{H}_2}$; der Dissoziationsgrad α war für jede T gleich $\frac{p_{\text{H}_2}}{2p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{H}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_3}$. Bei allen Versuchen mit und ohne Katalysator zersetzte sich der SiH_4 erst sehr rasch bis zu 90% des Endwertes, dann aber verlangsamte sich die Zerlegung rapide, so daß auch beim Katalysator ein Versuch meist erst in 8—14 Tagen beendet war. Bei der Einfüllung zerfiel bereits bei Zimmertemperatur der reine SiH_4 so rasch am Ni, daß man einen genauen Anfangsdruck nicht beobachten konnte.

§ 5. Als Resultat der Versuche ergab sich, daß ohne Katalysator unterhalb etwa 350° überhaupt keine Zerlegung auch während mehrerer Tage stattfand. Bei 380° zerfiel reiner SiH_4 in 170 Stunden bis zu 97%. Die Zeitdissoziationsgradkurve ließ jedoch erkennen, daß bei unendlich langer Erhitzung praktisch aller SiH_4 bei dieser Temperatur zersetzt gewesen wäre. Das Si hatte sich als ein braundurchsichtiger, spiegelnder, gleichförmiger Belag an den Wänden der Birne abgeschieden. Beim Katalysator lag es nur in diesem so fein verteilt, daß es sich beim Behandeln mit HNO_3 zu SiO_2 oxydierte. Der Prozeß spielt sich offenbar als chemische Reaktion von großer Trägheit nur an der Wand ab, so daß die chemische Reaktion das Tempo bestimmt. Die Resultate der Versuche gibt folgende Tabelle, wobei die Drucke p in Millimeter auf 0° reduziert sind, nachdem sich als Gleichgewichtswerte bei den Temperaturen $t^\circ\text{C}$ eingestellt hatten. Sie sind in derselben Reihenfolge notiert wie sie beobachtet sind, erst immer bei der tieferen t und schließlich bei der völlig zerlegenden 380° . Wenn $\alpha = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2} + 2p_{\text{SiH}_4}}$ ist, so lassen sich

die beobachteten α bis auf die eingeklammerten Werte durch die Formel wiedergeben:

$$\log \frac{p_{\text{SiH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{1}{2p_{\text{H}_2}} = \frac{8700}{4.57 T} - 1.75 \log T - 0.7,$$

wobei diejenige Wärmetönung q zwischen 8500—9000 cal ausprobiert ist, welche am besten die Beobachtungen wiedergibt. Für 380° gibt diese Formel bei $p_{\text{H}_2} = 1$ Atm.: $\alpha = 0.996$, d. h. praktisch vollständige Zerlegung.

Tabelle 1.

Nr.	p	p_{SiH_4}	p_{H_2}	t	α beob.	α ber.
1	955	53	902	180	0.90	0.86
	970	38	932	260	0.93	0.97
	1008	—	1008	380	—	—
2	776	(4)	(772)	100	(0.99)	0.99
	742	38	704	200	0.97	0.92
	780	—	780	380	—	—
3	874	26	848	205	0.94	0.92
	900	—	900	380	—	—
4	1007	(48)	(959)	100	(0.91)	0.94
	1055	—	1055	380	—	—
5	1325	(85)	(1240)	150	(0.88)	0.63
	1410	—	1410	380	—	—

Sehr auffällig erscheinen die eingeklammerten Werte bei den niedrigen Temperaturen von 100—150°, bei welchen erheblich höhere Drucke sich einstellen, als nach der Formel resp. den bei höheren Temperaturen gewonnenen Werten zu erwarten wäre. Besonders instruktiv ist in dieser Hinsicht der Versuch Nr. 2. Nachdem sich bei 100° ein Gesamtdruck von 776 mm eingestellt hatte, fiel dieser Druck beim Weitererhitzen auf 200° auf 742 mm, anstatt wie bei weitergehender Dissoziation zu erwarten, zu steigen. Man kann hieraus schließen, daß sich bei tieferen t über die eigentliche Dissoziation ein anderer drucksteigernder Vorgang lagert, z. B. eine Polymerisation unter H_2 -Abspaltung, z. B.: $2\text{SiH}_4 = \text{Si}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2$. Oberhalb ca. 180° tritt jedoch diese Reaktion gegenüber der Dissoziation praktisch völlig zurück, da die α von 180—260° bis auf einige Prozent mit den berechneten übereinstimmen, während die α beob. unterhalb 180° nur scheinbare sind.

Die auf diesem Wege ermittelte Wärmetönung 8700 cal (bei konstantem Druck) stimmt genügend mit der (§ 2) thermochemisch gewonnenen 8000 ± 4000 überein.

II. Die Si-Verdampfung.

§ 6. Die Konzentration des Si-Dampfes über festem Si wurde nach der dynamischen Methode gemessen, indem elektrolytisch entwickelter und gemessener Wasserstoff über ein gewogenes Schiffchen mit kristallisiertem Si bei einer bestimmten Temperatur geleitet und der Gewichtsverlust des Schiffchens festgestellt wurde. Hierzu diente nach vielen Vorversuchen der in Fig. 1 in natürlicher Größe abgebildete Apparat. In ein außen glasiertes Berliner Porzellanrohr war ein Marquardtrohr eingeschoben und mit einem zwischengebrachten wässerigen Brei von Marquardtmasse festgossen, so daß das Rohr nach dem Trocknen und Glühen fest und gasdicht saß aber doch, ohne das Porzellanrohr zu berühren, sich unabhängig von ihm ausdehnen konnte. Ein einfach hineingelegtes Rohr schmolz fest und brachte das Porzellanrohr zum Springen. In das Abströmungsende des Rohres war eine 1 mm weite Kapillare dicht eingekittet, während das Einströmungsende mit einem eingeschliffenen Stück Marquardtrohr verschlossen war, das mit Marquardtmasse vollgegossen und mit einer Nickeldrahtöse zum Herausziehen versehen war. Dieser so gebildete Stöpsel bewegte sich mit einigen Zehntel Millimeter Spielraum, da eine genauere Einpassung wegen der nicht genauen Rundung des Rohres unmöglich war. Der H_2 drängte sich durch den Zwischenraum zwischen Stöpsel und Rohr, sättigte sich dann über dem mit Si gefüllten Schiffchen aus Marquardtmasse mit Si und verließ das Rohr durch die Kapillare. Diese Vorrichtung bot folgende Vorteile:

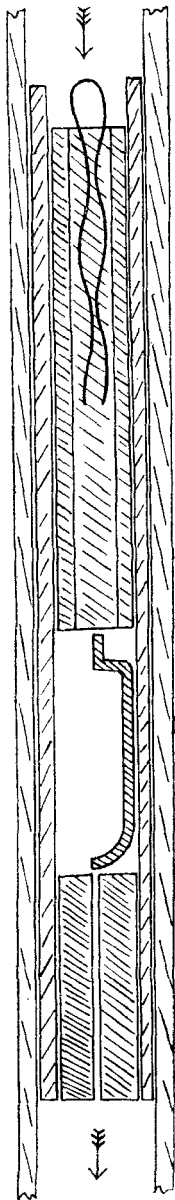


Fig. 1.

1. Das Schiffchen klebte nicht an dem erweichenden Porzellan.
2. Das Rohr war gasdicht, was Marquardtmasse allein nicht wäre.
3. Die zum Ein- und Auschieben des Schiffchens nötige große Öffnung war möglichst gut verschlossen, so daß dem Dampf eine Diffusion gegen die Gasstromrichtung möglichst erschwert war.

Diese Rückdiffusion ist bei langsamem Gasstrom nicht völlig zu vermeiden; da das rückwärtsdiffundierte Si sich an den kälteren Partien niederschlägt, verdampft mehr, als dem Gleichgewicht entspricht, die Dampfdrucke erscheinen zu groß und zwar um so mehr, je weiter die Öffnung ist. Das Porzellanrohr ragte durch einen mit niedergespanntem Wechselstrom betriebenen 20 cm langen Pt-Rohr-Ofen; die Temperatur wurde mit einem außen befindlichen Thermoelement (ein inneres wäre verdorben) konstant gehalten auf $\pm 10^\circ$ und nach Beendigung der Versuche mit einem mit den Schmelzpunkten von Zn, Sb, Cu geeichten guten Thermoelement innen im Rohre gemessen, während das äußere Thermoelement dieselbe Temperatur wie bei den Versuchen anzeigte, wobei sich das Durchblasen eines ziemlich heftigen Luftstromes als ohne Einfluß auf die Temperatur erwies. Der Wasserstoff wurde aus zwei parallel geschalteten mit KHO gefüllten U-Röhren elektrolytisch entwickelt, über heißes Pt und konz. H_2SO_4 geleitet und nur mit angeschmolzenen oder angekitteten Glasröhren über das Schiffchen getrieben. Die Stromstärke wurde an einem Präzisionsampèremeter abgelesen und mit Nernstlampenvorschaltwiderständen auf 1% konstant gehalten. 1 Amp.-Stunde entsprach 834 ccm H_2 .

§ 7. Die Versuche wurden mit zwei Sorten $\text{Si}_{\text{krist.}}$ angestellt; einem Präparat mit 4.1% SiO_2 und weniger als 0.1% Fe + Al, Si I, und einem Kahlbaumschen mit 1.8% SiO_2 und 0.1% Fe + Al, Si II.

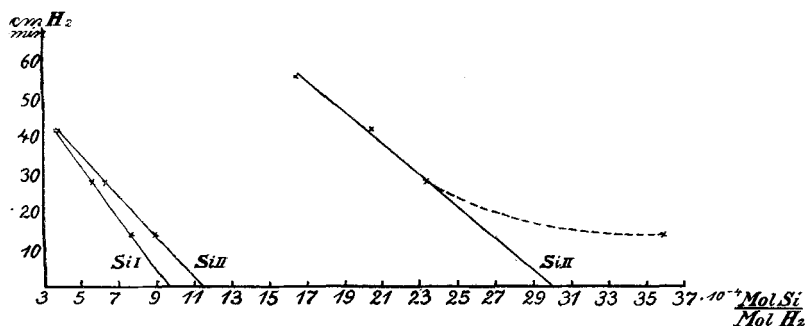


Fig. 2.

Beide Präparate waren durch mehrmaliges heftiges Glühen an der Luft und Auskochen mit HFl und H_2SO_4 gereinigt worden war vor der Analyse. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

$\frac{\text{ccm H}_2}{\text{min}}$	ccm H ₂	mg Si	$\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol H}_2}$	Mittelwerte	Bemerkung
41.8	12520	5.0	$3.16 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	Temperatur 1205° C Si I
41.8	8760	3.3	$2.93 \cdot 10^{-4}$		
41.8	7500	4.4	$4.60 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	
27.8	8340	5.2	$4.92 \cdot 10^{-4}$		
27.8	8340	6.7	$6.30 \cdot 10^{-4}$		
27.8	8340	6.0	$5.65 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	
13.9	7680	7.4	$7.65 \cdot 10^{-4}$		
13.9	5840	5.7	$7.75 \cdot 10^{-4}$		
41.8	9020	4.3	$3.78 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	Temperatur 1205° C Si II
41.8	10020	4.7	$3.70 \cdot 10^{-4}$		
27.8	8520	5.9	$5.50 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	
27.8	8340	7.8	$7.40 \cdot 10^{-4}$		
27.8	8680	6.4	$5.85 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	
13.9	6680	7.6	$9.0 \cdot 10^{-4}$		
13.9	6680	7.6	$9.0 \cdot 10^{-4}$		
55.6	5000	9.4	$15.0 \cdot 10^{-4}$	$16.4 \cdot 10^{-4}$	Temperatur 1315° C Si II
55.6	6680	13.3	$17.7 \cdot 10^{-4}$		
41.8	5000	12.4	$19.8 \cdot 10^{-4}$	$20.4 \cdot 10^{-4}$	Die letzten beiden Versuche zeigten eine Schwärzung des Verschluß- stöpsels durch Rück- diffusion
41.8	6260	16.7	$21.0 \cdot 10^{-4}$		
27.8	3340	9.2	$21.8 \cdot 10^{-4}$	$23.3 \cdot 10^{-4}$	
27.8	6000	18.8	$24.8 \cdot 10^{-4}$		
13.9	2500	11.5	$36.4 \cdot 10^{-4}$	$36.0 \cdot 10^{-4}$	
13.9	2580	11.6	$35.6 \cdot 10^{-4}$		

In der ersten Spalte sind die Gasgeschwindigkeiten, in der vierten die numerischen Konzentrationen in Mol Si pro Mol H_2 angegeben, die bei Einatomigkeit des Si-Dampfes Dampfdrucken in Atmosphären entsprächen. Die graphische Darstellung zeigt, daß die Konzentrationen proportional der Gasgeschwindigkeit wachsen, so daß man extrapolieren kann auf die Geschwindigkeit 0. Nur die beiden letzten Versuche ergeben infolge der Rückdiffusion erheblich zu hohe Konzentrationen, so daß man sie vernachlässigen muß. Die beiden Si-Sorten geben fast identische Zahlen und da der höhere Dampfdruck in dubio der richtigere ist, da die Verunreinigungen ihn herabsetzen, so sind den folgenden Betrachtungen nur die Zahlen

für Si II zugrunde gelegt. Als Resultat der Extrapolation erhält man so die Zahlen:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol H}_2}$	λ
1205	$1.15 \cdot 10^{-3}$	44000
1315	$3.00 \cdot 10^{-3}$	

woraus sich mittels der Isochore und Umrechnung von Molenbrüchen auf Konzentrationen eine innere Verdampfungswärme $\lambda = 44000$ cal ergibt (konstante Dampfdichte in diesem Temperaturintervall vorausgesetzt). Für amorphes Si gelten dieselben Zahlen bei dem sehr kleinen Energieunterschied¹ zwischen den beiden Modifikationen.

§ 8. Obwohl die in § 5 angegebene Formel für das SiH_4 -Gleichgewicht für diese hohen Temperaturen eine nur sehr kleine SiH_4 -Konzentration ergibt (nämlich $p_{\text{SiH}_4} = 10^{-5}$ Atm., d. h. ca. 1% der erhaltenen Si-Mengen) und sich ferner auch kein SiH_4 im abströmenden Gas nachweisen² ließ, wenn man den H_2 mit einer bis auf das glühende Si ragenden Kühlkapillare absog, so wurde der Sicherheit halber doch durch Anwendung von Argon anstatt Wasserstoff untersucht, ob die als verdampft angegebenen Si-Konzentrationen nicht durch gebildeten SiH_4 gefälscht seien. N_2 ließ sich nach den Untersuchungen von WEISS und ENGELHARDT³ wegen der Bildung von Si_3N_4 nicht verwenden. Hierzu wurde Argon aus einer 8-Literflasche mit einer Hebeflasche mittels Paraffinöl durch den Apparat gedrückt, das eine innen mit Ni-Blech ausgekleidete elektrisch geglühte, 30 cm lange, mit Ca-Spänen erfüllte Porzellanröhre, eine Röhre mit glühendem CuO , einen Blasenähler mit konzentrierter H_2SO_4 passierte und schließlich über das Schiffchen in eine mit Manometer versehene, mit einer Hebeflasche verbundene zweite Flasche strömte. Die Gasmenge wurde durch Wägung des aus der zweiten Flasche verdrängten Öles auf einer Dezimalwaage unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Öles, der Temperatur und des Barometerstandes ermittelt. Leider erwies es sich als unmöglich, die beträchtlichen Argonmengen bei der ziemlich großen Strömungsgeschwindigkeit unter 0.1% von N_2 zu befreien, auch als das Rohr mit Ca durch ein solches mit Li ersetzt wurde. Es bildete sich auf dem

¹ V. WARTENBERG, Nernstfestschrift (Halle 1912), 459.

² Zum Nachweis von SiH_4 -Mengen unter 1% läßt sich eine HgCl_2 -Lösung verwenden, die, besonders an der Eintrittsstelle des Gases, trüb wird durch HgCl -Bildung. Die sonst empfohlene CuSO_4 -Lösung reagiert nur auf größere Konzentrationen und AgNO_3 schon auf Wasserstoff allein.

³ Z. anorg. Chem. 65 (1910), 86.

Si eine flaumartige Schicht Si_3N_4 , die die Verdampfung hinderte, so daß die erhaltenen Si-Konzentrationen sicher zu klein sind. Zur Ermittlung der Menge des verdampften Si aus dem Gewichtsverlust des Schiffchens war noch eine Korrektur für die aufgenommene Si-Menge nötig. Dazu wurde der Inhalt quantitativ mit KHO behandelt, das rückständige Si_3N_4 gewogen und das dem darin enthaltenen N_2 entsprechende Gewicht dem durch Verdampfung entstandenen Gewichtsverlust zugezählt (z. B. bei 3250 ccm Ar: $5 \text{ mg} = 4 \text{ ccm N}_2 = 0.12\%$ des Ar). Die angegebenen Gasvolumina sind reduziert auf 0° und 760 mm.

Tabelle 3.

$\frac{\text{ccm Ar}}{\text{min}}$	ccm Ar	mg Si	$\frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol Ar}}$	
40	1900	5.0	$21.0 \cdot 10^{-4}$	Si II Temperatur 1315° C
11.7	3330	6.4	$15.3 \cdot 10^{-4}$	
11	3000	7.3	$19.2 \cdot 10^{-4}$	
14	5900	2.0	$2.7 \cdot 10^{-4}$	Temperatur 1205° C

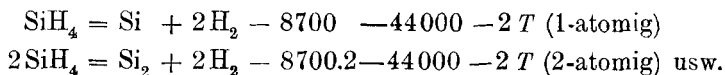
Diese Versuche geben also Konzentrationen, die nur etwa $\frac{2}{3}$ der mit H_2 erhaltenen betragen, was sich jedoch sehr einfach durch die schützende Si_3N_4 -Schicht erklärt. In der Tat gibt der erste Versuch mit der kleinsten Menge Ar, also der dünnsten Si_3N_4 -Schicht einen Wert, der genau in die Kurve Fig. 2 hineinpaßt. Eine derartige Schicht von Nitrid oder Oxyd ermöglicht es offenbar auch, daß man Si an der Luft oder in N_2 schmelzen kann ohne bemerkbare Verdampfung, während diese beim Verdrängen des N_2 mit H_2 sofort stark einsetzt.

Es folgt also wenigstens aus diesen Versuchen, daß die in § 7 angegebenen Si-Dampfkonzentrationen nicht wesentlich durch SiH_4 -Bildung gefälscht sein können. Wennschon die SiH_4 -Drucke bei solchen Temperaturen also sehr klein sind, so ist damit natürlich nicht ausgeschlossen, daß man geringe Spuren nachweisen kann, wie es DUFOUR¹ gelang, als er H_2 über in einem Quarzrohr mit einem Knallgasbrenner geschmolzenes Si leitete. Da hierbei noch die Schmelzwärme des Si zu der Wärmetönung von 8700 cal hinzuzuzählen ist, werden die Stabilitätsbedingungen etwas günstiger als bei festem Si als Bodenkörper. Z. B. sind die SiH_4 -Drucke bei 1700° absolut (dem Si-Schmelzpunkt) der Formel in § 5 entsprechend

¹ DUFOUR, *Compt. rend.* 138 (1904), 1040.

über festem resp. flüssigem Si $6 \cdot 10^{-6}$ resp. $2 \cdot 10^{-5}$ Atm. bei Annahme einer Schmelzwärme von 4000 cal. Für die Reduktion des Quarzes kommen jedoch diese Mengen gegenüber Konzentrationen von 4 mg Si pro Liter, wie sie bei 1300°C erhalten wurden, nicht in Betracht.

§ 9. Bei der ziemlich erheblichen Si-Verdampfung muß untersucht werden, welche SiH_4 -Mengen mit dampfförmigem Si ohne Gegenwart von Si als Bodenkörper im Gleichgewicht sind, d. h. das Gleichgewicht: $\text{SiH}_4 = \text{Si}_{\text{Dampf}} + 2\text{H}_2$. Zur Berechnung nach dem NERNSTschen Wärmetheorem wird zur Wärmetönung der in § 5 untersuchten Reaktion die Verdampfungswärme¹ addiert, wobei aber die Unkenntnis der Dampfdichte des Si dazu nötigt, mit verschiedenen Annahmen über die Atomzahl im Si-Molekül zu rechnen. Aus Analogie mit den Metalloiden sonst ist ja im hohen Grade eine Polymerisation wahrscheinlich; ferner spricht die Zusammenziehung des Si beim Schmelzen dafür.² Man kann je nach Annahme von 1, 2 usw. Atomen folgendes Schema von Gleichungen aufstellen:



und dementsprechend die Näherungsgleichungen des Wärmetheorems, worin für die chemische Konstante des Si-Moleküls 3 gesetzt werden soll:

$$\begin{aligned}\log \frac{p_{\text{SiH}_4}}{p_{\text{Si}} \cdot p_{\text{H}_2}^2} &= \frac{52700 + 2T}{4.57 \cdot T} - 2 \cdot 1.75 \log T + 2.5 - 3 - 2 \cdot 1.6 \\ \log \frac{p_{\text{SiH}_4}^2}{p_{\text{Si}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4} &= \frac{61400 + 2T}{4.57 \cdot T} - 3 \cdot 1.75 \log T + 2 \cdot 2.5 - 3 - 4 \cdot 1.6 \text{ usw.}\end{aligned}$$

Setzen wir nun $p_{\text{H}_2} = 1$ Atm., $T = 1590^{\circ}$ absolut (die höchste T , für welche in § 7 die Konzentration des Si-Dampfes bestimmt ist zu $3.0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol H}_2}$), so erhält man für verschiedene Atomzahlen 1. folgende Partialdrucke des Si-Dampfes, 2. folgende SiH_4 -Partialdrucke:

¹ Bei der Anwendung des NERNSTschen Wärmetheorems im folgenden ist mit der gesamten Verdampfungswärme zu rechnen, d. h. es sind RT cal zu addieren.

² TAMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 18 (1912), 660. Die dort von mir ausgesprochene Ansicht, aus dem Reduktionsgleichgewicht das Molekulargewicht abschätzen zu können, ist irrig.

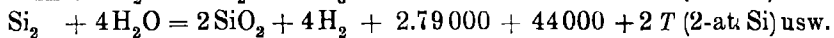
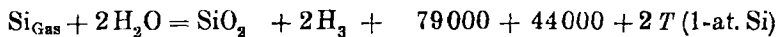
Tabelle 4.

	1	Atomzahl im Si-Molekül		
		2	3	4
π_{Si}	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$
p_{SiH_4}	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$2.7 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$

während nach § 5 p_{SiH_4} über festem Si bei 1590° gleich $8.0 \cdot 10^{-6}$ Atm. ist.

III. Die SiO_2 -Reduktion.

§ 10. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, sind bei Gegenwart von Si und H_2 die Partialdrucke des SiH_4 unter allen Umständen so klein, daß sie gegen die Si-Mengen im Dampfraum nicht in Betracht kommen. Man kann daher bei den in § 1 erwogenen Möglichkeiten der SiO_2 -Reduktion durch H_2 gleich die SiH_4 -Bildung außer acht lassen und nur die Reaktion $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ betrachten. Auch hier hat man verschiedene Gleichungen aufzustellen für verschiedene Atomzahlen im Si-Molekül. Setzt man die Wärmetönung der erwähnten Reaktion zu $-195 + 2 \times 58$ Cal, so hat man mit der Verdampfungswärme des Si zusammen z. B.



und weiter nach dem NERNSTschen Wärmetheorem, wenn man bedenkt, daß die Reaktionsprodukte links in äquivalenter Menge auftreten, und $p_{\text{H}_2} = 1$ Atm. setzt:

$$\log \frac{p_{\text{Si}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2} = 3 \lg p_{\text{Si}} = - \frac{124000 + 2T}{4.57T} + 1.75 \log T + 3 + 2 \cdot 3.6 - 2 \cdot 1.6,$$

$$\log \frac{p_{\text{Si}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^4}{p_{\text{H}_2}^4} = 5 \lg p_{\text{Si}_2} = - \frac{204000 + 2T}{4.57T} + 1.75 \log T + 11 \text{ usw.}$$

Hieraus ergibt sich für $p_{\text{H}_2} = 1$ Atm. und $T = 1590^\circ$ unter Zusammenstellung mit den schon in Tabelle 4 notierten Si-Dampfdrucken die folgende Tabelle 5, deren letzte Zeile später erläutert werden soll:

(Siehe Tabelle 5, S. 83.)

Hiernach sind die Reduktionsdrucke stets größer als die Dampfdrucke und das Si müßte sich fest abscheiden; hat man im Gleichgewicht eine bestimmte Menge ruhendes Gas, so schlägt sich so lange Si nieder, bis genügend H_2O gebildet ist, daß das Produkt

Tabelle 5.

	Atomgewicht im Si-Molekül				
	1	2	3	4	10
Dampfdruck π_{Si}	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
Partialdruck bei der Reduktion mit H_2 p_{Si}	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
Partialdruck bei der Reduktion mit CO p_{Si}	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	

$\pi_{\text{Si}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^n$ den durch die Gleichungen vorgeschriebenen Wert erlangt hat, wozu schon nicht direkt nachweisbare Si-Mengen genügen. Im strömenden H_2 sind die Verhältnisse komplizierter und lassen sich vielleicht am besten übersehen bei Trennung in Wirklichkeit zusammenfallender Vorgänge. Teilt man den H_2 -Strom in Partien, so reduziert die erste, schlägt Si nieder und führt H_2O und Si weg, aber weniger als dem π_{Si} entspricht, da der Überschuß an H_2O die Si-Konzentration zurückdrängt und zwar um so mehr, je höher das Molekulargewicht des Si ist; schon geringe Mengen üben einen großen Einfluß aus. Die nächste Partie des H_2 nimmt dann bloß das niedergeschlagene Si mit in einem π_{Si} entsprechenden Maße, bis kein Si mehr da ist. Dann tritt wieder Reduktion ein usw. In Summa führt also der H_2 weniger Si mit, als wenn er über festes Si striche, d. h. man erhält kleinere Si-Konzentrationen als dem π_{Si} entsprechen. Dazu kommt noch, daß bei nicht momentaner Abkühlung in Umkehrung der Reaktion der Si-Dampf mit dem H_2O unter Ablagerung von SiO_2 reagiert, so daß SiO_2 von den heißen Partien des Rohres nach den kalten sublimiert unter intermediärer Si-Bildung.

§ 11. Die Versuche zur Reduktion von SiO_2 wurden in der Weise angestellt, daß mit heißem Pt und H_2SO_4 gereinigter elektrolytischer H_2 durch ein 1 cm weites durchsichtiges Quarzrohr strich, das durch einen Pt-Kurzschlußofen ragte von 10 cm Länge und 1.7 cm Weite mit einem Thermolement außen. Das Quarzrohr war zur Hälfte mit SiO_2 -Stücken gefüllt und das Gas strömte durch eine wassergekühlte Kapillare, innen 1.1 mm, außen 4 mm weit, ab, auf deren Ende ein Quarzröhrchen geschoben war, so daß die gekühlte Kapillarenspitze sich etwa mitten im Ofen befand (Fig. 3). Es zeigte sich nun erstens, daß sich bei 1350—1400° in der Kapillarenmündung ein braunes Pulver abschied, das mit KHO stürmisch H_2 entwickelte, also Si war. Damit war zunächst gezeigt, daß sich

SiO_2 mit H_2 reduzieren läßt. Ferner war das Quarzröhrchen, soweit es gekühlt war, wie auch die SiO_2 -Stücke an der kalten Einströmungsstelle des Rohres mit einem sehr dünnen kupferfarbenen blanken Überzuge bedeckt, der folgende Reaktionen zeigte:

Unlöslich in heißer HNO_3 , HF , KHO .

Rapide löslich in HF mit einem Tropfen HNO_3 .

Langsam ohne Gasentwicklung löslich, vielleicht bloß fein verteilt in kochender HCl .

Beim Glühen in Cl_2 partiell verschwindend.

Die Menge war sehr gering, so daß man aus den Reaktionen nur vermuten kann, daß entweder ein inniges Gemenge von SiO_2

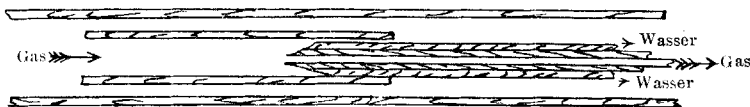


Fig. 3.

und Si vorlag oder vielleicht das hypothetische Siliciummonoxyd. Außerdem wuchs schließlich ca. 1 cm von der Kapillarenmündung ein radialfaseriges Quarzbüschel¹ an, offenbar von der umgekehrten Reaktion herrührend. Ein quantitativer Versuch gab bei 3,5stündigem Durchleiten von 11,6 Liter H_2 eine Si-Konzentration von $8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol H}_2}$, wobei die SiO_2 -Menge, die etwa 3—4 mal so groß war, noch nicht gerechnet ist. Mit ihr kommt man auf etwa $2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol H}_2}$, was noch unter dem π_{Si} der Tabelle 5 bleibt. Im abströmenden Gas war mit HgCl_2 -Lösung kein SiH_4 zu erkennen. Ein anderer Versuch ohne Kühlkapillare, wo bloß das, so gut es ging, abgekratzte SiO_2 -Sublimat gewogen wurde, gab $4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol Si}}{\text{Mol H}_2}$.

Hier war das Sublimat als feine Wolle verteilt. Ein von Luft oder N_2 durchströmtes Quarzrohr gab auch bei 1400° keine Spur von Sublimat. Als einmal die Kühlkapillare schief lag, so daß die Spitze die heiße Wand etwas hinter der Mitte berührte, schied sich ein Bart von SiO_2 gerade an dieser Stelle ab, indem vielleicht der heftige Wirbel, der an dem Temperatursturzpunkt eintreten muß, die Bildung einer solchen Anhäufung erleichtert.

¹ Herr ENDELL, der die Güte hatte, diesen Quarz kristallographisch zu untersuchen, fand, daß er aus isotropem Material vom Brechungsexponenten $n_D = 1.46$ bestand, also wahrscheinlich amorphem Quarz.

Diese SiO_2 -Sublimation erscheint noch aus dem Grunde von Interesse, daß sie eine Reihe bisher nicht erklärter Verdampfungen von SiO_2 bei niedrigerer Temperatur zu deuten vermag. So tritt sie auf bei Temperaturen von ca. 1000 — 1300° in den oberen kälteren Partien von Hochöfen, in Steingutöfen (CRAMER)¹, in Vulkanen.² MOISSAN³ beobachtete bei 1200° in mit CaO , C und H_2 gefüllten Quarzröhren die Bildung von Kalksilikatnadeln auf dem Kalk. Bei all diesen Beobachtungen wurde stets darauf hingewiesen, daß eigentliche Verdampfung des Quarzes erst bei Pt-Schmelzhitze bemerkbar sei. Als CRAMER¹ SiO_2 in einem Graphittiegel bei ca. 1600° (Segerkegel 26) erhitzte, fand keine Sublimation statt, erst bei 1750° trat sie stark auf. Ich selber fand, daß ein Pt-Schiffchen bei 1350° in einem konstanten Luftstrom allein pro Stunde 0.0013 g an Gewicht verlor,⁴ mit SiO_2 beladen 0.0011 g, d. h. SiO_2 verdampft bei 1350° noch nicht. Da nun unter Umständen, wo die Verflüchtigung bei tiefen Temperaturen beobachtet war, stets H_2 oder $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$, also jedenfalls ein reduzierendes Gas vorhanden war, ist das Phänomen einfach als eine lokale Reduktion des SiO_2 und Sublimation und Verbrennung des Si-Dampfes an kälteren Partien zu deuten.

Silikate verhalten sich ganz ähnlich wie SiO_2 ; bei ihrer gegenüber der SiO_2 -Bildungswärme meist geringen Verbindungswärme⁵ sind die Verhältnisse fast genau dieselben, nur daß die Reduktion etwas erschwert ist, da noch die Affinität der Silikatbindung zu überwinden ist.

§ 12. Dagegen führen die letzterwähnten Beobachtungen ohne weiteres zur Frage, wie andere Reduktionsmittel zumal C und CO auf SiO_2 wirken. Für CO kann man zunächst genau wie in § 10 für H_2 mehrere Gleichungen aufstellen für verschiedene Molekulargewichte von Si:

¹ CRAMER, *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 484.

² Sammlung von Beispielen vgl. CLARKE, *Data of Geochemistry* (Geological Survey, Washington 1908) p. 223.

³ MOISSAN, *Compt. rend.* **138** (1904), 243.

⁴ Der Gewichtsverlust von Pt findet nur bei Gegenwart von O_2 statt (wie auch bei der Zerstäubung beim elektrischen Glühen), also in Form eines Oxyds; in reinem N_2 konnte ich auch bei 1400° keine Gewichtsabnahme bemerken. Je nach dem O_2 -Gehalt der Atmosphären werden also die Gewichtsverluste von Tiegeln schwanken, was die Diskrepanz zwischen den Angaben verschiedener Autoren erklärt.

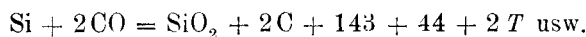
⁵ MULERT, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 198.

$$\text{Si}_{\text{Gas}} + 2\text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{CO} + 59 + 44 + 2T,$$

$$\log \frac{p_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} = 3 \log p_{\text{Si}} = - \frac{100000 + 2T}{4.57T} + 1.75 \log T + 3 + 2.3.2 - 2.3.5 \text{ usw.}$$

woraus sich dann für $T = 1590^\circ$ und $p_{\text{CO}} = 1$ Atm. die Zeile 3 der Tabelle 5 erwähnten Drucke ergeben. Diese sind durchweg etwa 5 mal kleiner als die bei der Reduktion mit H_2 und bei höheratomigem Si auch kleiner als die Dampfdrucke. In der Tat ergaben auch Versuche, wobei in ähnlicher Weise wie bei H_2 mit Kühlkapillare 3 l CO ein auf 1350° erhitztes Quarzrohr durchströmten sehr geringe Mengen SiO_2 -Sublimat, die sich gerade noch durch Abkratzen nachweisen ließen.

§ 13. Für C gelten die Gleichungen:



Es liegen hier also vollständige heterogene Gleichgewichte vor, bei welchen jeder T ein bestimmtes Produkt $p_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}}^2$, $p_{\text{Si}_2} \cdot p_{\text{CO}}^4$ usw. entspricht. Eine Bildung von CSi ist dabei ziemlich bedeutungslos, da dessen Verbindungswärme aus den festen Komponenten nach MIXTER¹ nur 2000 cal, also sehr wenig, beträgt und daher die π_{Si} über Si und CSi fast gleich sind. Berechnet man wiederum für verschiedene Molekulargewichte die Gleichgewichtskonstanten K und p_{Si} , so erhält man Tabelle 6:

Tabelle 6.

T	Atomzahl im Si-Molekül			
	1		4	
	K	p_{Si}	K	p_{Si}
1200	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-33}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
1400	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-17}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
1600	6.4	1.8	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.43

Die unter Annahme äquivalenter Si- und CO-Mengen berechneten Partialdrucke des Si-Dampfes sind unter allen Umständen größer als die Dampfdrucke π_{Si} über festem Si. Hat man also C mit SiO_2 im geschlossenen Raum, so schlägt sich solange Si nieder, bis der stark wirkende CO-Überschuß die weitere Reduktion hindert. Entfernt man das CO durch ein indifferentes Gas oder Abpumpen, so bekommt man wie beim strömenden H_2 höchstens etwas kleinere

¹ MIXTER, *Am. Journ. Sci. (Silliman)* [4] 24 (1907), 138.

p_{Si} als über festem Si. Jedenfalls ist die Reduktionswirkung recht energisch und läßt sich auch leicht nachweisen. An ein Quarzkölbchen von ca. 1×4 cm wurde nach Füllung mit einem Gemische von feinst geschlämmtem SiO_2 und Achesongraphit eine Quarzkapillare geschmolzen und an eine Gaedequecksilberpumpe angeschlossen. Nachdem unter fortwährendem Pumpen, wobei sich merkliche Gasmengen entwickelten, 2 Stunden auf 1250° erhitzt war, fand sich in der Kapillare ein braunes, in verdünnter NaHO mit Gasentwicklung lösliches Si-Sublimat. Trotz der zu erwartenden Reaktionsträgheit der Kohle und des bloß mechanischen Gemisches war also das SiO_2 reduziert.

Zusammenfassung.

1. Es wurde für die Reaktion: $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2 \text{H}_2$ das Gleichgewicht bestimmt und die Wärmetönung bei konstantem Druck zu 8700 cal berechnet (§ 5).

2. Es wurden die Konzentrationen des Si-Dampfes über kristallisiertem Si bei 1205 — 1315° bestimmt und die innere Verdampfungswärme zu 44000 cal berechnet (§ 7).

3. Die Reduktion des SiO_2 zu Si mittels H_2 wurde theoretisch und experimentell nachgewiesen (§ 10) und die Sublimation von SiO_2 bei relativ niedrigen Temperaturen erklärt.

4. Das gleiche geschah für die Reduktion mit CO und C (§ 13).

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1912.