

Silicium — Elemente seiner Frühgeschichte

Von Patrizia Mikulcik und Robert J. Schwankner

“It’s difficult to prophesy,
mainly if it concerns the future.“

„Das Silicium gehört unstreitig zu den merkwürdigsten Elementen unseres Planeten, weil es eines der Hauptmaterialien ist, welches zum Bau dessen gedient haben. Es ist wohl der Mühe werth, seine Eigenschaften möglichst genau kennen zu lernen“ [1]. Als *Friedrich Wöhler* 1856 diese Worte über das Silicium äußerte, war es bereits zum unerläßlichen Begleiter des Menschen bestimmt, beginnend in Form von Quarz, der schon vor 6000 Jahren in Syrien, Phönizien und an den Küsten des Schwarzen Meeres zur Glasmacherkunst herangezogen wurde, bis hin zur rechnergestützten Prozeßführung und Weltraumfahrt im Siliciumzeitalter der Mikroelektronik [2].

Quarz, eine der zugänglichsten Verbindungen des Siliciums, ist billiges Ausgangsprodukt für alle wichtigen technischen Verarbeitungsprozesse dieses Halbmetalls [3].

Besonders rein und natürlich vorkommend ist er uns als Halbedelstein bekannt. Für die Griechen der Antike stellte der Bergkristall nichts anderes als „in der Kälte der Alpen festgefrorenes Wasser“ dar. Dank von Bemühungen, die hier nicht unerwähnt bleiben sollen, wissen wir es heute besser.

Die Farbgebung von rosa (Rosenquarz) über braungrau (Rauchquarz) rührt übrigens von Spuren beigemengter Metallhydroxide, bzw. von F-Zentren [2] her, welche durch natürliche Radioaktivität entstanden sind.

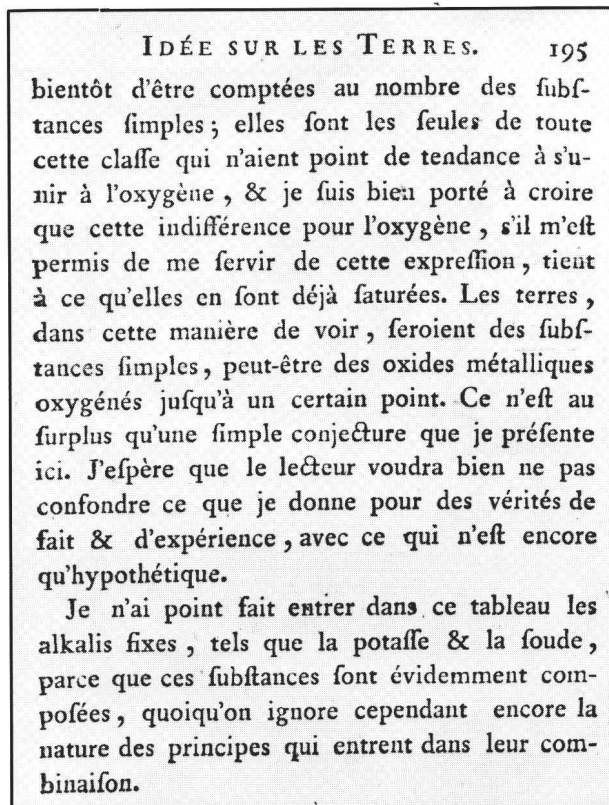
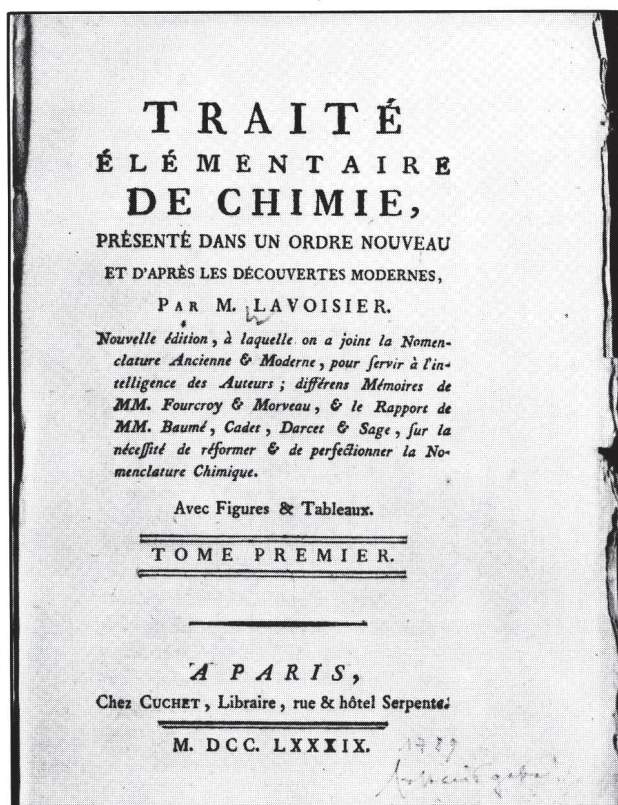
Glas muß damals teuer genug gewesen sein, um in einem Atemzug mit Gold erwähnt zu werden, so in *Hiob* 28,17, um die Kostbarkeit der Weisheit zu veranschaulichen: „Gold und Glas kommt ihr nicht gleich, noch kann man sie eintauschen gegen gülden Gerät.“ Ein berühmtes Beispiel vollendeter Glasmacherkunst ist so die Goldmaske des *Tutanhamum* (rund 1350 vor Christus), die *Howard Carter* und *Lord Carnarvon* bei ihren Ausgrabungen im Jahre 1923 fanden. *Tutanhamum* zeigt sich hier in dem gefälten Königskopftuch (blaues Glas als Lapislazuli-Imitation), dem geflochtenen Zeremonialbart aus Glas und dem vielgliedrigen Halskragen, dessen Einlegearbeiten ebenfalls hauptsächlich aus Glas bestehen.

Auf Silicium, das zweithäufigste aller Elemente, entfallen etwa 17% der gesamten Atomzahl der Erdrinde; diese besteht zu 90% aus Silicaten und Modifikationen des Siliciumdioxids (z. B. Quarz).

Gut ein Viertel aller bekannten Minerale leitet sich von Silicaten ab. Der Name stammt von *silex* (lat. Kiesel).

Abb. 1 Idées sur les terres

Im ausklingenden 19. Jahrhundert legt *Lavoisier* seine Auffassung über die Zusammensetzung der „Erden“ aus einfachen Substanzen in seiner „*Traité Élémentaire de Chimie*“ vor, in der er trotz seiner für damalige Zeiten richtigen Hypothese den Leser auffordert, zwischen Artefakt und Annahme zu unterscheiden (Photos: Deutsches Museum, München)



Erst im 17. Jahrhundert setzte sich die Auffassung durch, daß ein besonderer Stoff in den Mineralien enthalten sei, die sich zur Glasfabrikation eigneten, basierten doch Verarbeitung und die damit verbundenen chemischen Reaktionen keineswegs auf naturwissenschaftlichen Kenntnissen, sondern waren vielmehr Produkte jahrelanger wohlbehüteter Erfahrung und empirischer Mischungsverhältnisse („materials tailoring“).

Geraume Anstrengung wurde unternommen, um das Geheimnis der Terra vitrescibilis zu lüften, so versuchte *A. L. Lavoisier* die konstituierenden „Erden“ 1789 zu analysieren; drei Jahre sollten bis zur Präparation definierten Rohsiliciums durch *J. J. Berzelius* (1824) jedoch vergehen (Abb. 1). Immerhin vermutete *Lavoisier*, daß die Glaserden Verbindungen simpler Grundsteine seien [4]. *C. W. Scheele* (1742–1786, Abb. 2), der sich um die Entdeckung des „Säurebildners“ Sauerstoff verdient gemacht hat [5], charakterisierte den Flußspat als eine Verbindung einer eigentümlichen Säure, die er Flußspatsäure nannte. Da er jedoch die Zersetzung des Minerals in gläsernen Retorten ausführte, war seine Flußspatsäure im wesentlichen Siliciumtetrafluorid. Das Gas „hydrolysierte“ in der Vorlage zu Siliciumdioxid und bildete mit dem dabei freiwerdenden Hydrogenfluorid Hexafluorokieselsäure. Unter der Überschrift „Verhalten des Flußspates mit Säuren — Flußspat und Vitriolsäure“ gibt Band II seiner 1793 von *S. F. Hermbstädt* herausgegebenen Werke darüber Auskunft [6]:

„Zwey Unzen Flußspat wurden in einem gläsernen Mörser zerrieben, und hierauf in einer gläsernen Retorte, mit eben so viel Vitriolöl gemischt. Nachdem eine Vorlage angelegt, und alle Fugen mit grauem Löschpapier wohl verwahrt worden waren, wurde die Retorte einem schwachen Feuer ausgesetzt. Die darin befindliche Masse fieng bald an, aufzuschwellen und zu schäumen, und es entwickelten sich eine Menge unsichtbare elastische Dünste, die sich überall durch die Fugen durchdrängten. Gegen das Ende der Arbeit erhoben sich weiße Dämpfe, welche die inneren Flächen der Vorlagen belegten, und das Lutum so angriffen, daß es mit den Fingern zerrieben werden konnte, ohne jedoch seine Farbe zu verändern.*) Die in der Retorte zurückgebliebene Masse war Steinhart, und lies sich ohne Zerschlagung derselben nicht herausnehmen.“

— Ein Experiment, das der Chronist *Hermbstädt*, „Professor der Chemie und Pharmazie bei dem Königl. CoMegio Medico-Chirurgico, und Königl. Preuß. Hofapotheker zu Berlin, . . .“ in einer Fußnote posthum (1793) voll des Lobes kommentiert:

„*)Wer erkennt nicht aus dieser Erinnerung unseren so sehr genau arbeitenden *Scheele*. Ungeübte halten es oft der Mühe nicht werth, auf die Farbenveränderungen des Lutums Rücksicht zu nehmen, und doch ist sie oft sehr wichtig. *Scheele* konnte hieraus urtheilen, daß die entwickelnden Dünste etwas anderes als Vitriolsäure seyn mußten, die seine Vorgänger als den sauren Grundstoff im Flußspate annahmen, denn sonst müßte das Papier davon schwarz werden; so wie Salpetersäure es hätte gelb machen müssen.“

Unter § 6 fährt *Scheele* im Originaltext die Grundlage der Siliciumchemie beschreibend fort:

„Ich wiederholte den (§ 5) beschriebenen Versuch unter allen vorher bemerkten Umständen, nur mit dem Unterschiede, daß nun in die Vorlage eine Menge



Abb. 2 Carl Wilhelm Scheele (1742/Stralsund — 1786/Köping) *Börjeson* schuf dieses eiserne Standbild zum Gedenken an den schwedischen Altmeister der analytischen Chemie, dem wir die Entdeckung des Chlors, Mangans, Sauerstoffs (1774 gleichzeitig mit *Priestley*), der Flußsäure u. a. verdanken (Photo: Deutsches Museum, München)

destilliertes Wasser geschüttet wurde. Nachdem jetzt die Masse warm ward und aufschwoll, legte sich der aufsteigende Dunst auf die Oberfläche des vorgeschlagenen Wassers, und machte anfänglich gerade unter dem Retortenhalse, einen weißen Fleck, der immer mehr zunahm, bis endlich die ganze Oberfläche des Wassers, mit einer ziemlich dicken Rinde belegt worden war, die dessen Berührung mit den nachfolgenden Dünsten abhielt. Da ich die Vorlage gelinde schüttelte, zerbrach diese Rinde und senkte sich zu Boden, jedoch erzeugte sich bald wieder eine neue, und endlich wurden Vorlage und Retorte ganz weiß. Die in der Vorlage befindlich Feuchtigkeit, bestehend aus einer Mischung von Wasser mit derjenigen Säure, welche das Vitriolöl aus dem Flußspate entwickelt hatte; und wurde durchs filtrieren, von der häufigen weißen Materie abgesondert, die sich während der Arbeit abgesetzt hatte.“

Ungeachtet seiner gescheiterten Zersetzungsversuche mit Hilfe der *Voltaschen* Säule berichtete *Sir Humphrey Davy* der Royal Society am 30. Juni 1808 unter dem Titel „Electro-chemical researches on the decomposition of the earths, etc.“:

„From the general tenor of these results, and the comparison between the different series of experiments, there seems very great reason to conclude that alumine, zircone, glucine, and silex are, like the alkaline earths, metallic oxides, for on no other supposition is it easy to explain the phenomena that have been detailed“ [7], unterstellte demnach Kieselerde

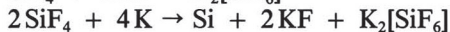
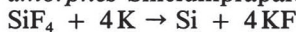
metalloxidische Konsistenz. Er ließ es sich nicht nehmen, sogleich seine „nicht vollständig gelungenen“ Entdeckungen zu benennen:

„Had I been so fortunate as to have obtained more certain evidences on this subject, and to have procured the metallic substances I was in search of, I should have proposed for them the names of silicium, aluminium, zirconium, and glucium.“

Ein entschiedener Gegner des Namens „Silicium“ war Zeit seines Lebens *J. J. Berzelius*, der bereits in seinem 1833, „mit königl. sächsischen Privilegium“, erschienenen Lehrbuch unter der Überschrift: Kiesel*) (Silicium) per Fußnote bemerkte: *) „Da das Wort Kiesel nicht für sich allein, sondern nur als Zusatz gebraucht wird, wie z. B. Kieselerde, Kieselsteine, usw., so habe ich es für durchaus unrichtig gehalten, aus einer fremden Sprache ein Wort zur Bezeichnung des Radikales der Kieselerden zu entleihen. Wir verstehen folglich unter Kiesel den brennbaren Körper in der Kieselerde, und hieraus folgt ungewungen Kieselsäure [sic!], kieselsaure Salze etc., statt des widerwärtigen: Siliciumsäure und siliciumsaure Salze“ [8].

Allein, die Nachwelt entschied sich für die Namensgebung des „Nicht“-Entdeckers.

L. Gay-Lussac und *L. J. Thénard* erhitzen nun 1811 Siliciumtetrafluorid mit Kalium und erhielten ein rotbraunes Pulver, ein vermutlich stark mit Kaliumhexafluorosilicat und Kaliumfluorid verunreinigtes *amorphes* Siliciumpräparat.



Im Jahre 1824 griff *J. J. Berzelius* (1779–1848, Abb. 3), den kein geringerer als *W. Prandtl* wie folgt charakterisierte: „*Berzelius* hatte alle zu seinen Lebzeiten bekannten Elemente und deren Verbindungen aus eigener Erfahrung gekannt, und es gab keines, zu dessen besserer Erkenntnis er nicht beigetragen hat. Eingehend hat er sich mit solchen befaßt, die noch mangelhaft bekannt waren, und so mehr zum Ausbau der experimentellen anorganischen Chemie beigetragen als irgendein anderer Forscher“ [9], das 16 Jahre

zuvor von seinen französischen Kollegen gemachte Experiment wieder auf, wusch das unter Freisetzung von Wasserstoff entstandene dunkelbraune, unlösliche Pulver sorgfältig aus und hatte den Kiesel zum ersten Male in ziemlich reinem Zustande erhalten. Er glaubte, zwei allotrope Modifikationen unterscheiden zu können:

„Kiesel vor dem Erhitzen — α -Si“ und

„Kiesel nach dem Erhitzen — β -Si“;

spätere Forschung hat ergeben, daß beide aus amorphem Silicium von unterschiedlichem Reinheitsgrad bestanden: „Noch eine andere Darstellungsweise des Kiesels, die der vorhergehenden vielleicht vorzuziehen sein möchte, ist folgende: In der Mitte einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase bläst man eine Kugel aus, und legt in diese Kalium; auf das Kalium tropft man ein wenig Chlorkiesel, eine Flüssigkeit, deren Bereitung weiter unten angegeben ist, und fügt dann an das eine Ende der Röhre eine kleine Retorte voll Chlorkiesel, den man zum Sieden erwärmt. Das Kalium wird unterdessen über einer kleinen Lampe erhitzt, wodurch der auf demselben befindliche Chlorkiesel gasförmig entweicht und aus dem Apparate die Luft austreibt. Sobald das Kalium trocken geworden ist, entzündet es sich und verbrennt auf Kosten des Chlorkieselgases, welches man nun rasch aus der Retorte ausströmen läßt. Zuletzt erhitzt man die Masse in der Kugel bis zum Glühen im Chlorkieselgas. Nach dem Erkalten treibt man allen Chlorkiesel durch einen Strom von trockner Luft aus der gelinde erwärmten Kugel aus, und löst alsdann die Masse in Wasser auf, welches das gebildete Chlorkalium aufnimmt und den Kiesel ungelöst läßt“ [8].

Eine mit unserer heutigen Kenntnis der Vorgänge vereinbarte Beschreibung publizierte *Berzelius* 1824: „Darstellungs-Art des Siliciums. Um Kalium im Gase von flußspathsaurer Kieselerde zu verbrennen, werden Anstalten gefordert, die man oft nicht besitzt. Die Doppelsalze dagegen, welche die Flußspathsäure mit Kieselerde und Kali oder Natron bildet, geben ganz vortreffliche Mittel ab, um Silicium auf eine sehr leichte Art darzustellen. Ich habe keinen Unterschied in Anwendung dieser beiden Salze finden können.“

Abb. 3 Jöns Jakob Berzelius

(1779/Westerlösa—1848/Stockholm)

Eine mit unseren heutigen Sicherheitsvorschriften unvereinbare Metamorphose von Wohnraum in Chemielabor und umgekehrt läßt eindeutige Rückschlüsse auf *Berzelius'* sympathische, wenn auch lässig-großzügige Einstellung zu, über die *Wöhler* in seinen „Jugenderinnerungen eines Chemikers“ folgendes berichtet:

„*Berzelius* war in der Regel heiter und pflegte auch während des Arbeitens sich zu unterhalten oder allerlei Späße zu erzählen, wie er denn auch über eine lustige Anekdote recht herzlich lachen konnte. War er schlechter Laune und hatte geröthete Augen, so war ein Anfall seiner periodischen Migräne vor auszusehen, bei der er sich dann einschloß und sich Tage lang, ohne etwas zu genießen, nicht sehen ließ. Eine neue Beobachtung machte ihm stets großes Vergnügen, mit freudigen Augen pflegte er mir dann zuzurufen: „Hören Sie, Doctor, da habe ich etwas Curioses gefunden.“ (Aus: Ber. Dtsch. Chem. Ges., 8. Jg., 1875, Bd. 1) (Photos: Deutsches Museum, München)



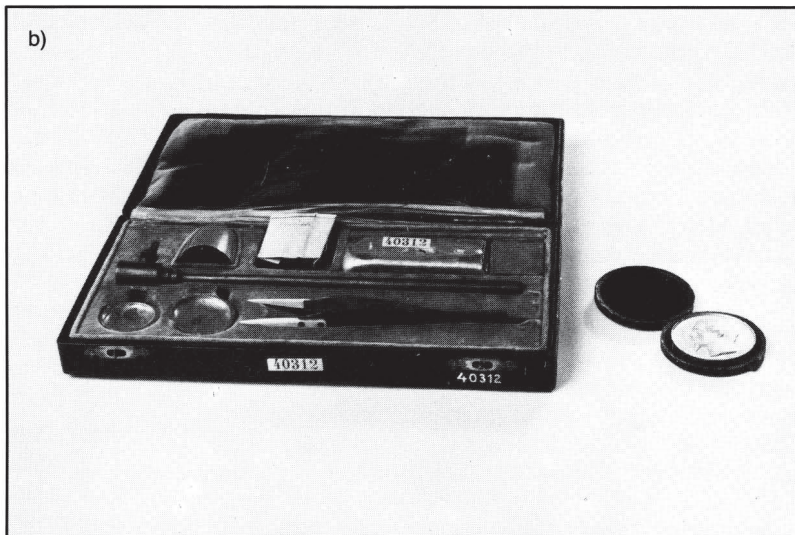
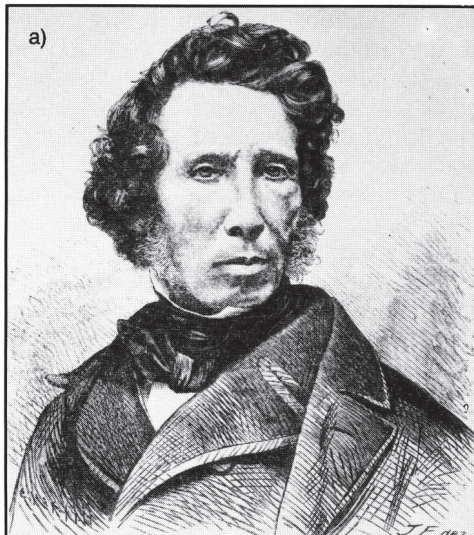


Abb. 4a Friedrich Wöhler (1800/Eschersheim — 1882/Göttingen)

Wöhler schlug seine Laufbahn als Chemiker erst nach Vollendung eines medizinischen Studiums ein. 1825 lehrte er Chemie an den Gewerbeschulen in Berlin und Kassel und erhielt 1836 eine Professur für Chemie und Pharmazie in Göttingen. 1828 begann ein reger Briefwechsel mit *Justus Liebig*, Dokument einer lebenslangen, wenn auch ab und an getrübbten Freundschaft. Obwohl Wöhler kurz vor seinem Tod die Vernichtung seiner gesamten Korrespondenz verfügt hatte, blieb sie — dank der Nachlässigkeit der Hinterbliebenen — der Nachwelt erhalten. (Photo: Deutsches Museum, München)

b Lötrohrbesteck

Wöhler erwarb dieses Instrumentarium von *Berzelius* während seines Aufenthaltes in Stockholm 1823/4 und schenkte es rund ein halbes Jahrhundert später zum Abschied seinem Assistenten *Friedrich Wilhelm Ost*, welcher — unbezahlt — am chemischen Universitätslabor zu Leipzig gearbeitet hatte. Die Medaille aus Aluminium zusammen mit dem Großkreuz der Ehrenlegion verlieh *Napoleon III.* Wöhler zum Dank für seine 1827 erfolgte Entdeckung des Aluminiums. (Photo: Deutsches Museum, München)

Das Natronsalz hat jedoch den Vorzug, daß es bei geringerem Gewicht und Volum [sic!] eine größere Menge flußpathsaurer Kieselerde enthält. Man bedient sich dieser Salze auf folgende Art: das Salz wird zu feinem Pulver gerieben, im Falle es beim Trocknen zusammengebacken war, und zur Verjagung der anhängenden Feuchtigkeit, so stark erhitzt als es ohne Zersetzung ertragen kann, d. h. weit über +100 °C. Es wird dann schichtweise mit Kalium in eine unten zugeschmolzene Glasröhre gebracht, die eine Capacität hat, welche der Menge der Masse entspricht, und man am besten so wählt, daß das Ganze auf einmal erhitzt werden kann. Das Kalium kann, wenn man will, geschmolzen, und mit einem reinen Eisendrahte etwas mit dem Salzpulver gemengt werden; worauf man die Masse über der Spirituslampe erhitzt. Noch vor dem Glühen wird das Silicium mit einem zischenden Laut und einem schwachen Feuerphänomen reducirt“ [10]. Zur Einordnung des gewonnenen Siliciums zwischen Metalle und Nichtmetalle äußert er sich dann wie folgt: „Endlich bleibt noch die Frage übrig, zu welcher Klasse der sogenannten einfachen Körper, das Silicium gerechnet werden soll? — Da die Eigenschaft des Metallglanzes und das Vermögen die Electricität zu leiten beim Silicium in dem Zustand, in dem es bis jetzt erhalten wurde, fehlen, so ist es klar, daß man es nicht den Metallen anreihen kann, sondern daß seine Eigenschaften es mehr der Kohle und dem Boron zu nähern scheinen. Einige methodische Naturforscher werden es deshalb wohl Silicon nennen, um mit der Endigung die Art der brennbaren Körper zu bezeichnen, zu welcher das Silicium gerechnet werden muß. Ich halte indes diese Bezeichnung für unnöthig, denn es giebt zwischen Metalloiden und Metallen keine scharfe Gränze. Die Kohle hat Metallglanz und leitet die Electricität, sie wird aber nicht als ein Metall betrachtet; wird man einst Silicium zum Schmelzen gebracht haben, so besitzt es vielleicht Eigenschaften, die ihm in Pulver-

form fehlen. Uran, in diesem Zustande, kann schwerlich im Aeußern von Silicium unterschieden werden, im krystallisirten dagegen zeigt es bei der Reflexion Metallglanz, und bei Refraction an dünnen Kanten Durchsichtigkeit; Tantal und Titan gleichen dem Silicium auch ihren chemischen Eigenschaften nach; was sollte wohl die Wissenschaft durch ihre Versetzung von den Metalloiden, d. h. zu den nichtmetallischen brennbaren Körpern gewinnen? Ich will mit diesen Bemerkungen nur zeigen, daß es keine natürliche Gränze zwischen diesen Körpern gebe, und das es, wenn man in der Wissenschaft nur die electro-chemischen Beziehungen der Körper richtig auffaßt, ganz gleichgültig seyn kann, ob ein brennbarer Körper unter die Metalle gestellt werde oder nicht“ [10].

Friedrich Wöhler (1800—1882, Abb. 4a) — berühmt durch seine Darstellung metallischen Aluminiums — war zu dieser Zeit *Berzelius'* Schüler in Stockholm und leistete „ihm durch Darstellung des dazu erforderlichen Kaliums Hülfe“ bei der Geburt des amorphen Siliciums [1].

Eine Schilderung seiner Ankunft im November 1823 finden wir bei *R. Meyer*: „Als er mich (1823) in sein Labor führte“ — so berichtete *Wöhler* — „war ich wie in einem Traume, wie zweifelnd, ob es Wirklichkeit sei, daß ich mich in diesen klassischen Räumen befände. Neben dem Wohnzimmer gelegen, bestand es aus zwei gewöhnlichen Stuben mit der einfachsten Einrichtung; man sah darin weder Öfen noch Dampf-abzüge, weder Wasser- noch Gasleitung. In der einen Stube standen zwei gewöhnliche Arbeitstische von Tannenholz; an dem einen hatte *Berzelius* seinen Arbeitsplatz, an dem anderen ich den meinigen. An den Wänden waren einige Schränke mit den Reagentien aufgestellt, die nicht in allzu reichlicher Auswahl vorhanden waren, denn als ich zu meinen Versuchen Blutlaugensalz bedurfte, mußte ich es mir von Lübeck erst kommen lassen. In der Mitte der Stube standen die Quecksilberwanne und der Glasblasetisch, letzte-

rer in einem in den Stubenofen-Schornstein mündenden Rauchfang von Wachstaffet. Die Spülanstalt bestand aus einem Wasserbehälter von Steinzeug mit Hahn und einem darunter stehenden Topfe. In dem andern Zimmer befanden sich die Wagen [sic!] und andere Instrumente. In der Küche, in der die alte gestrenge *Anna*, Köchin und Faktotum des nordischen Meisters, der damals noch Junggeselle war, das Essen bereitete, standen ein kleiner Glühofen und das fortwährend geheizte Sandbad“ [11].

Zwanzig Jahre später wird *Wöhler* dem Wunsch seines Lehrers nachkommen, der wiederholt äußerte, „wie interessant es sein müsse, diesen Körper (das amorphe Silicium) im dichten und krystallinischen Zustand kennen zu lernen“ [1]. Allein, er schrieb keine Veröffentlichung darüber, sondern erwähnte diese Entdeckung lediglich in einem Brief, datiert vom 4. August 1843, *Justus Liebig* gegenüber, mit dem ihn nach anfänglichen heftigen Auseinandersetzungen über chemische Fragen eine lebenslange Freundschaft verband: „Es wird Dich jetzt kaum interessieren, daß die Chloride von Wolfram, Molybdän und Silicium, dampfförmig geglüht, metallisches Wolfram und Molybdäen in dichten, eisenschwarzen Rinden und Silicium in schwarzen Krystallen geben.“ Damit fiel die erste Publikation von kristallinem Silicium dem Franzosen *Henri Sainte-Claire Deville* zu. Als er 1854 unreines Natrium-tetrachloroaluminat der Schmelzflußelektrolyse unterwarf, blieb Silicium beim Auflösen der übrigen Bestandteile mit Salzsäure in metallisch glänzenden schwarzen Blättchen (10 % Gehalt) zurück [12]. In dieser Form erwies es sich als besonders inert. Auch äußerte er die Ansicht, daß Silicium kein richtiges Metall sei und daß sich die beiden nun bekannten Formen zueinander wie Graphit zum Kohlenstoff verhalten: „Cependant, ajoute *Deville*, je ne crois pas que le Silicium soit un véritable métal; je pense, au contraire, que cette nouvelle forme du silicium est au silicium ordinaire ce qu'est le graphite au charbon“ [13].

Wenige Jahre später (1863) führte er einen neuen Prozeß ein. Er behandelte jetzt ein Alkalifluorosilicat mit Natrium/Zink. Natrium reduziert das Fluorosilicat, das Zink ($\vartheta_m = 419^\circ\text{C}$) löst das entstehende Silicium ($\vartheta_m = 1413^\circ\text{C}$). Ersteres verdampft langsam bei hohen Temperaturen, und es hinterbleibt kristallines Silicium. Im Jahre 1856 meldet sich auch *F. Wöhler* mit einer Rezeptur für ein krystallines Präparat zu Wort [1], nicht ohne Bezug auf seinen skandinavischen Lehrer zu nehmen. 1857 publiziert er die „verbesserte Darstellung des krystallisierten Siliciums“: „Mit der ihm eigenen Schärfe und Genauigkeit erforschte und beschrieb bekanntlich *Berzelius* alle die eigenthümlichen Eigenschaften, durch welche das Silicium characterisirt ist. Er erhielt es aber nur in amorpher Form, in Gestalt eines braunen, glanzlosen Pulvers. Er selbst äußerte wiederholt, wie interessant es sein müsse, diesen Körper im dichten und krystallinischen Zustand kennen zu lernen. Diese Entdeckung war aber erst in neuester Zeit Hr. *Sainte-Claire Deville* vorbehalten, der bei seinen schönen Arbeiten über das Aluminium zuweilen ein dunkelbraunes, brüchiges, krystallinisches Metall bekam, welches bei der Auflösung in Salzsäure krystallinische, metallglänzende Blättchen ungelöst zurückließ. Diese Substanz erkannte *Deville* als reines krystallinisches Silicium in einem dem Graphit ganz analogen Zustand.

Der Zufall hat mich darauf geführt, einen Weg zu finden, auf dem das Silicium in dieser schönen Form willkürlich erhalten werden kann. Bei Versuchen, das Aluminium nach der von *H. Rose* erdachten Methode, durch Reduction mit Natrium aus Kryolith darzustellen, nahm ich zu dieser Operation, statt der eisernen, gewöhnliche hessische Thontiegel. In den Fällen, wo sie glückte, bekam ich, außer geschmeidigen Kugeln von reinem Aluminium, öfters spröde Kugeln, die mit einer schwarzen krystallisirten Substanz durchwachsen waren. Bei der Auflösung des Metalls in Salzsäure blieb sie in Gestalt dunkel eisenschwarzer, metallglänzender Krystallblätter zurück. Es war dies das Silicium von *Deville*.

Beim Nachdenken über die Art, wie es unter diesen Umständen reducirt sein konnte, schien es klar, daß sich in Berührung mit der Masse des Tiegels Fluorkieselnatrium gebildet habe, und daß aus diesem durch das Aluminium das Silicium reducirt und krystallisirt erhalten worden sei. Diese Vermuthung hat sich durch zahlreiche, in dieser Hinsicht angestellte Versuche vollkommen bestätigt.

Um das Silicium in dieser Form zu erhalten schmilzt man in einem hessischen Tiegel, ungefähr bei Silberschmelzhitze, Aluminium mit dem 20- bis 40fachen Gewicht wohl getrockneten Fluorkieselnatriums oder Fluorkieselkaliums zusammen, indem man die Masse ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Fluß erhält. Nach dem ruhigen Erkalten findet man beim Zerschlagen des Tiegels in einer dichten weißen, zuweilen graulichen Schlacke einen wohlgeflossenen, dunkel eisenschwarzen Regulus. Dieser besteht aus einer Verbindung von Aluminium und Silicium, die eine große Menge von graphitförmigen, krystallinischem Silicium eingeschlossen enthält. Diese Massen sind ganz spröde und haben einen großblättrigen Bruch mit dunkel eisenschwarzen Metallglanz. Man zerdrückt sie, ohne sie aber zu pulverisiren, und übergießt sie, zur Ausziehung des Aluminiums, mit concentrirter Salzsäure, womit man sie so lange erwärmt, bis sie kein Wasserstoffgas mehr entwickeln. Man schüttet die Masse dann in ein Platingefäß, gießt die Flüssigkeit ab und erhitzt sie nun noch mit mäßig starker Flußsäure zur Entfernung der Kieselsäure, die sich bei der Auflösung der bestimmten Verbindung zwischen Aluminium und Silicium gebildet zu haben scheint. Man wascht dann die krystallinische Masse im Gefäße selbst mit Wasser aus und trocknet sie“ [14].

Etwa um die gleiche Zeit (1865) gelang dem Russen *N. N. Beketov* die Reduktion von Siliciumtetrafluorid mit Zinkdampf [5], eines der Verfahren, das noch heute den Zugang zu hochreinen Präparaten eröffnet. *Henri Moissan*, der Vater des „four électrique“, leitete 1895 die Ära des Reduktionsmittels Kohlenstoff in der Siliciumchemie ein.

Eine einfache Möglichkeit stellte *Kühne* 1902 (DRP 147871) vor, indem er 400 g Aluminium, 500 g Schwefel und 360 g Quarzsand entzündete, worauf das Gemisch heftig abbrannte. Nach Herauslösen der aluminiumhaltigen Bestandteile aus dem Produkt, das in Aluminiumsulfid eingebettetes Silicium enthielt, resultierten Siliciumkristalle.

1897 veröffentlichte *H. Goldschmidt*, der Entdecker des „Thermitprozesses“ unter anderem auch den aluminothermischen Zugang zu Silicium. Von diesem Zeitpunkt an wurde Aluminium als Reduktionsmittel



Abb. 5 Produktentwicklung in den letzten 25 Jahren: Rechts vorne: 1. Stab aus einkristallinem Reinstsilicium mit dazugehörigem Quarztiegelchen gefüllt mit polykristallinem Reinstsilicium (aus dem Jahre 1960). Bildmitte: Stab aus einkristallinem Reinstsilicium (1986) mit einem Durchmesser von 150 mm und dem entsprechenden polykristallinen Reinstsilicium. Links vorne: Scheiben aus einkristallinem Reinstsilicium und fertige IC's als Endprodukt (Photo: Wacker-Chemitronic GmbH, Burghausen)

der Wahl in dieser Reaktion eingesetzt. Siliciumhaltiges Eisen — Ferrosilicium —, das erstmals von *Berzelius* 1810 durch Erhitzen von Kieselerde, Eisenspänen und Kohlepulver erhalten worden war [15], wurde als Desoxidantium in die industrielle Stahlproduktion eingeführt. Der Amerikaner *E. G. Acheson* war es, der eine technisch akzeptable Lösung zur Gewinnung von Siliciumcarbid durch Erhitzen eines Gemenges von Quarz, Koks und Natriumchlorid im elektrischen Ofen vorlegte [16, 17]:

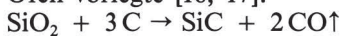
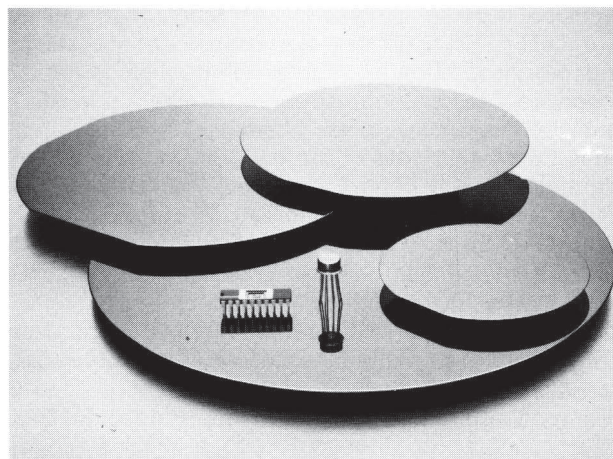


Abb. 6 Wafers (polierte Scheiben aus einkristallinem Reinstsilicium), Basismaterial der Mikroelektronik des Siliciumzeitalters (Photo: Wacker-Chemitronic GmbH, Burghausen)



Er erhielt ein Produkt von diamantähnlicher Härte, dessen Bedeutung als brillantes Schleifmittel er sofort erkannte.

Im Laufe der Jahre wurden für das Silicium vielfältige, wichtige Anwendungsmöglichkeiten erschlossen. Neben dem eingangs erwähnten Glas sei auf die vielfältigen Legierungen hingewiesen, denen Silicium, ohne die elektrische Leitfähigkeit bedeutend zu verändern, eine besondere Härte und Widerstandsfähigkeit verleiht. Des weiteren finden wir den als solchen vermuteten „Träger des anorganischen Lebens“ in Porzellan, Emaille, Zement und den durch *E. G. Rochow* zugänglich gemachten Siliconen [18]. Der Einsatz hochreinen (Abb. 5, 6) Siliciums als Halbleitermaterial bei der Herstellung von Gleichrichtern, Transistoren, Photoelementen (Photovoltaik), etc. erleichtert uns die Arbeit im kaufmännischen, medizinischen und Forschungsbereich [19, 20]. Seit neuestem werden z. B. sogenannte Pre ceramics (Si_3N_4) aufgrund ihrer enorm hohen Schmelztemperatur für die Verwendung in der Automobilindustrie getestet.

Diese Aufzählung wird in keinsten Weise alle Anwendungsgebiete des Siliciums und seiner Verbindungen auch nur annähernd erfassen, doch läßt sie vielleicht die mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten eines Elements erahnen, dessen festkörperchemische Geburt wir eben etwas beleuchteten, und das uns wie „Sand am Meer“ im wahrsten Sinne des Wortes zur Verfügung steht.

Literatur

- [1] *F. Wöhler*, Annalen der Chemie und Pharmacie **XXI**, 266 (1856)
- [2] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Themen zur Festkörperchemie I — Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Aulis, Köln 1984
- [3] *H. Bernert*, Beiträge zur Geschichte des Glases. *CU* **15** (1984)
- [4] *A. L. Lavoisier*, Traité Élémentaire de Chimie I, S. 194/5. Paris 1789
- [5] *P. R. Taube* und *J. I. Rudenko*, Vom Wasserstoff bis zu den Transuranen. Leipzig 1968
- [6] *S. F. Hermbstädt*, C. W. Scheele — Sämtliche Physische und Chemische Werke. (Nach dem Tode des Verfassers gesammelt und in deutscher Sprache herausgegeben.) II. Rottmann, Berlin 1793
- [7] *H. Davy*, Collected Works V: Bakerian Lectures and Miscellaneous papers from 1806—15. Smith-Elder-co, London 1840
- [8] *J. J. Berzelius*, Lehrbuch der Chemie I — Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt von *F. Wöhler*. Arnoldische Buchhandlung, Dresden und Leipzig 1833
- [9] *W. Prandtl*, H. Davy und J. J. Berzelius. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1948
- [10] *J. J. Berzelius*, Ann. Phys. (2) **1**, 221 (1824)
- [11] *R. Meyer*, Vorlesungen über die Geschichte der Chemie. Leipzig 1922
- [12] *H. Sainte-Claire Deville*, Comptes rendus **39**, 321 (1854)
- [13] *J. Gay*, Henri Sainte-Claire Deville, Sa vie et ses travaux. Paris 1889
- [14] *F. Wöhler*, Ann. Chem. Pharm. **XXVI**, 382 (1857)
- [15] *J. J. Berzelius*, Ann. Phys. **36**, 89 (1810)
- [16] *DRP* 76629 (1892); 85197 (1894); *AP* 542982, 654284 (1894)
- [17] *S. Engels* und *A. Novak*, Auf der Spur der Elemente. Leipzig 1977
- [18] *E. G. Rochow*, Silicon and Silicones. Springer, Berlin—Heidelberg—New York—London—Paris—Tokyo 1987
- [19] *R. J. Schwankner*, Festkörper Quo vadis? Kultur und Technik **17**, 150 (1983)
- [20] *H. Queisser*, Kristalline Krisen. München—Zürich 1985

Anschriften der Verfasser:

Patrizia Mikulcik, cd. Dipl.-Chem., Destouchesstr. 60, 8000 München 40; Dr. *Robert J. Schwankner*, Diplomchemiker, Bayerisches Staatsministerium für Unterricht und Kultus, 8000 München