

Schrittweiser Aufbau von Si-O-Gerüsten

**Beiträge zur Untersuchung der
Reaktion von SiCl_4 mit O_2**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Andreas Wilkening

geboren am 10. Juli 1968

in Hannover

Hannover 1998

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Koreferent: Prof. Dr. H. Willner

Tag der Promotion: 18.06. 1998

Inhaltsübersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die thermisch aktivierten Reaktionen im System Si/O/Cl am Beispiel der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 sowie der Pyrolyse von Si_2OCl_6 untersucht. Bei Reaktionstemperaturen von ca. 1300 K lassen sich hierbei Perchlorsiloxane in einer ungewöhnlichen Fülle und Vielfalt nachweisen und zum Teil auch isolieren.

Um über die aus der Literatur bekannten Verbindungen hinaus weitere Perchlorsiloxane in Reinform zu erhalten, wurden größere Mengen der bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 entstehenden Reaktionsgemische dargestellt und destillativ aufbereitet. Es konnten dabei jedoch über die aus der Literatur bekannten Verbindungen hinaus keine weiteren Chlorsiloxane in Reinform erhalten werden. Die bei der Destillation angefallenen Fraktionen wurden mit Hilfe eines für die Analyse dieser hydrolyseempfindlichen Substanzen modifizierten GC-MS-Systems untersucht. Dabei konnte die qualitative Zusammensetzung der Reaktionsgemische für Chlorsiloxane mit bis zu 12 Si-Atomen eindeutig bestimmt und die Existenz einer Reihe bislang unbekannter Chlorsiloxane mit zum Teil sehr hohem Sauerstoffgehalt nachgewiesen werden. Neben diesen niedermolekularen Verbindungen entsteht bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 auch eine Vielzahl von hochmolekularen Verbindungen, die aufgrund ihres geringen Dampfdruckes einer gaschromatographischen Analyse nicht mehr zugänglich sind. Massenspektrometrische Untersuchungen an den Reaktionsgemischen zeigen die Bildung von Chlorsiloxanen mit 2 bis 48 Siliciumatomen und einem relativen Sauerstoffgehalt ($n(\text{O})/n(\text{Si})$) von 0,5 bis 1,7. Im modellhaften Vergleich der massenspektrometrisch nachgewiesenen Spezies mit natürlich vorkommenden Si-O-Verbindungen zeigten sich keine Hinweise darauf, daß die Si-O-Gerüste der gebildeten Siloxane Ausschnitte aus einer der Strukturen der SiO_2 -Modifikationen darstellen könnten.

Die Pyrolyse von Si_2OCl_6 führte unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu ähnlich zusammengesetzten Reaktionsgemischen wie die Reaktion von SiCl_4 mit O_2 . Der zeitliche Verlauf des Si_2OCl_6 -Zerfalls läßt sich mit einer Kinetik erster Ordnung beschreiben.

Mit Hilfe von massenspektrometrischen und Matrix-IR-Untersuchungen an den unter vermindertem Druck bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 bzw. bei der Pyrolyse von Si_2OCl_6 gebildeten Gasphasenspezies konnte neben SiO auch SiOCl_2 nachgewiesen werden; Auftreten und Verhältnis dieser Verbindungen zueinander läßt sich mit Hilfe von Gleichgewichtsrechnungen voraussagen.

Auf Basis eines intermediär gebildeten SiOCl_2 läßt sich das Auftreten der meisten der bei den thermisch aktivierten Reaktionen gebildeten Siloxane zwanglos erklären, so daß Modelle zu Entstehung und Wachstum der Perchlorsiloxane entwickelt werden konnten.

Schlagerworte: Chlorsiloxane Bildungswege Hochtemperaturreaktion

Abstract

In this thesis the chemical processes during the thermally activated reaction of SiCl_4 with O_2 and the thermolytic decomposition of Si_2OCl_6 are described. At reaction temperatures of about 1300 K various species of silicon-oxychlorides were detected and some isolated.

The resulting mixtures of the reaction of SiCl_4 and O_2 were collected and distilled in order to isolate some pure compounds not yet mentioned in literature. These proceedings failed so that new species could not be isolated this way. The distillation fractions were analyzed by GC-MS, which was modified with regard to the moisture sensitivity of these reagents. In the range of compounds with up to 12 Si-atoms exact determination of the qualitative composition of the reaction mixture thus be carried out. A number of still unknown perchlorsiloxanes were found, some of them with a high oxygen ratio ($n\text{O}/n\text{Si}$). Higher chlorsiloxanes could not be separated by gas chromatographic methods because of their low vapour pressure. Mass spectrometric investigations of the high boiling distillation fractions showed the formation of chlorsiloxanes with up to 48 silicon atoms and $n\text{O}/n\text{Si}$ ratios of 0.5 to 1.7.

In order to understand the growth patterns of the chlorsiloxanes, the compositions of the detected compounds were compared to model species derived from naturally occurring Si-O-frames (e.g. from SiO_2 - modifications or from salts of silica acids). No indications were found for the preference of natural occurring frameworks so that the growth of the chlorsiloxanes could not be explained this way.

The thermal decomposition of Si_2OCl_6 and the reaction of SiCl_4 and O_2 both resulted in almost identical reaction mixtures. The Si_2OCl_6 decomposition could be described as a first order reaction.

By the means of mass spectrometry and matrix-IR-spectroscopy and under low pressure conditions SiO and SiOCl_2 were detected as gaseous species in the reaction of SiCl_4 and O_2 and in the thermal decomposition of Si_2OCl_6 . Their occurrence and their ratio could be predicted by equilibration calculations.

The formation of most of the analyzed chlorsiloxanes could be explained assuming an intermediately formed SiOCl_2 molecule. Reaction models were drawn up to explain the occurrence and thermal induced growth of the chlorsiloxanes.

Keywords:

chlorosiloxanes

formation patterns

high-temperature-reaction

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1994 bis Januar 1997 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. K. Jug, Herrn Dr. D. Wichmann und Frau Dr. H. Quellhorst für die gemeinsamen Diskussionen bezüglich des DFG-Schwerpunktprojektes „Spezifische Phänomene in der Siliciumchemie“.

Herrn Prof. H. Schnöckel und Herrn M. Junker (Universität Karlsruhe) danke ich für die Durchführung der IR-Matrixuntersuchungen.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. M. Binnewies und Prof. H. Willner möchte ich sehr herzlich für die gute Atmosphäre danken. Ausdrücklich erwähnen möchte ich hier die gute Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Bastelstunden mit Andreas Kornick und Heike Quellhorst. Letzteren sowie Susanne Lieke, Susanne Gerighausen, Jörg Deichsel, Ralf Neddermann, Sonja Locmelis, Rodion Kopitzky, Thorsten Plaggenborg, Andreas Blume und Christian Sack gilt mein Dank für die hilfreichen Diskussionen.

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Eigenschaften und Darstellung von Chlorsiloxanen	3
2.1 Eigenschaften und struktureller Aufbau der Chlorsiloxane	3
2.2 Verfahren zur Darstellung der Chlorsiloxane	5
2.2.1 Verfahren mit thermischer Aktivierung	6
2.2.2 Plasmachemisch aktivierte Verfahren	7
2.2.3 Partielle Hydrolyse von Si-Cl-Verbindungen	8
2.2.4 Indirekte Verfahren	8
3 Methoden zur Untersuchung der Perchlorsiloxangemische	9
3.1 Voraussetzungen für die gaschromatographischen Untersuchungen	9
3.2 GC-MS Untersuchungen an Perchlorsiloxangemischen	10
3.3 Massenspektren von reinen Perchlorsiloxanen als Grundlage für die Untersuchung von komplexen Perchlorsiloxangemischen	13
3.4 Zusammenfassung und Diskussion	16
4 Thermisch aktivierte Darstellung von Perchlorsiloxanen	18
4.1 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff	18
4.1.1 Reaktionsführung	18
4.1.2 Destillative Trennung der Reaktionsgemische	20
4.1.3 GC-MS-Analysen	21
4.2 Pyrolyse von Hexachlordisiloxan	22
4.2.1 Reaktionsführung	22
4.2.2 GC-MS-Analysen	23
4.2.3 Temperaturabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan	25
4.2.4 Zeitabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan	28
4.3 Zusammenfassung und Diskussion	31
5 Massenspektrometrische Untersuchung von hochmolekularen Perchlorsiloxangemischen	35
5.1 Massenspektrometrische Analyse der Substanzgemische	36
5.2 Grundlagen und Durchführung der Isotopenanalyse	39
5.3 Massenspektrometrische Analyse	43
5.4 Beziehungen zwischen Summenformel und Struktur der Siloxane	46
5.4.1 Prinzipieller Aufbau der Perchlorsiloxane	46
5.4.2 Modelle für den Aufbau von Perchlorsiloxanstrukturen	47
5.4.3 Vergleich mit den massenspektrometrisch ermittelten Zusammensetzungen	49
5.5 Zusammenfassung und Diskussion	51
6 Reaktive Teilchen bei den thermisch aktivierten Reaktionen im System Si/O/Cl	54
6.1 Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphasenspezies	55
6.2 Matrix-IR-Untersuchungen der Gasphasenspezies	58
6.3 Zusammenfassung	62

7 Gasphasengleichgewichte und Gasphasenreaktionen im System Si/O/Cl	63
7.1 Gleichgewichtsrechnungen im System Si/O/Cl	66
7.2 Statistische Reaktionsmodell für den schrittweisen Aufbau von Chlorsiloxanen	72
7.3 Zusammenfassung und Diskussion	74
8 Zusammenfassung	76
9 Experimenteller Teil	79
9.1 Apparative Ausstattung und chromatographische Bedingungen bei GC-MS- bzw. GC-ECD-Untersuchungen	79
9.2 Thermisch aktivierte Darstellung von Perchlorsiloxanen	80
9.2.1 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff	80
9.2.2 Pyrolyse von Hexachlordisiloxan	84
9.3 Nachweis reaktiver Teilchen im System Si/O/Cl	87
10 Literaturverzeichnis	90
Anhang A Abkürzungsverzeichnis	92
Anhang B Datenanhang	93
Anhang C Programmtexte	104

1 Einleitung und Zielsetzung

Silicium ist eines der häufigsten Elemente in der Erdkruste; es kommt hier nicht in elementarer, sondern meist in sauerstoffgebundener Form, z.B. als Quarz oder in Form von Derivaten der Kieselsäuren vor. Namentlich die Kieselsäuren zeichnen sich durch eine besondere Strukturvielfalt aus. In biogener Form treten Siliciumverbindungen z.B. in Form von amorphem SiO_2 in Kieselalgen auf; SiO_2 dient hier zur Ausbildung von filigranen Exo-Skeletten in den äußeren Membranen der Algen. Die große Verbreitung und somit gute Verfügbarkeit der Siliciumverbindungen in der Natur erklärt nicht zuletzt ihre große technische Bedeutung.

Hochreine Siliciumverbindungen mit besonderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften werden häufig durch thermische Verfahren aus den in hoher Reinheit darstellbaren Chlorsilanen synthetisiert. Neben der Umsetzung von Chlorsilanen mit Wasserstoff zur Erzeugung von Reinstsilicium wird die thermische Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff zur Darstellung von SiO_2 genutzt. Beispiele hierfür sind die Herstellung von Lichtwellenleitern [1, 2], die Abscheidung von pyrogenen Kieselsäuren (AEROSIL[®], Degussa) [3] und die Fabrikation hochreinen Quarzglases für optischen Anwendungen.

Die thermischen Verfahren zur Darstellung von SiO_2 aus Siliciumtetrachlorid und molekularem Sauerstoff verlaufen nach der Bruttoreaktionsgleichung,



wobei sich als molekulare Zwischenprodukte Chlorsiloxane bilden, die sich unter Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen isolieren lassen [1, 4-12]. Bei der Produktion von AEROSIL[®] wird die zu Reaktion (1.1) analoge Reaktion (1.2)



in einer Knallgasflamme durchgeführt.

Aus der Vielzahl der in Reaktion (1.1) als Zwischenprodukte erhaltenen Chlorsiloxane sind bislang nur wenige, ausschließlich niedermolekulare Verbindungen mit bis zu acht Siliciumatomen, eindeutig charakterisiert worden [1, 13, 14, 40]. Mit Hilfe von Si-NMR Unter-

suchungen an Derivaten der Chlorsiloxane konnten von Marsmann Strukturvorschläge für weitere Chlorsiloxane mit bis zu acht Siliciumatomen gemacht werden [9, 15-18].

Das Auftreten molekularer Zwischenprodukte bei der Bildung von SiO_2 nach (1.1) spricht für den schrittweisen Aufbau der festen Reaktionsprodukte. Ein solch schrittweiser Aufbau wird auch als möglicher Bildungsweg für die Chlorsiloxane diskutiert [1, 9, 10, 19, 30]; Aufbau und Wachstum der Chlorsiloxane verlaufen hierbei über reaktive Teilchen. Es ist bislang jedoch nicht gelungen, eines dieser Teilchen im Zuge der Reaktion nachzuweisen. Das möglicherweise bei Reaktion (1.1) als reaktives Teilchen intermediär entstehende SiOCl_2 konnte von Schnöckel durch lichtinduzierte Reaktion von SiO mit Cl_2 in der Argon-Matrix dargestellt werden [20].

Der schrittweise Übergang von den molekularen Chlorsiloxanen zum Feststoff SiO_2 verläuft wahrscheinlich über große Si-O-Cluster. Jerzembeck zeigte, daß solche Verbindungen als Zwischenprodukte bei (1) entstehen. Solche Cluster, die als Bindeglieder zwischen Molekülen und Feststoffen angesehen werden können, sind in der letzten Zeit zunehmend in das Interesse zahlreicher Chemiker und Physiker gerückt [21]. Besonders interessante Fragen sind hierbei, ab welcher Größe diese Cluster die typischen Merkmale eines Feststoffes aufweisen, in welcher Art und Weise sich der Wechsel der physikalischen Eigenschaften dieser Spezies am Übergang vom Molekül zum Feststoff vollzieht und ob diese Cluster Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen darstellen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der thermischen Bildung von Chlorsiloxanen.

Neben den Arbeiten zur Darstellung, Trennung und Charakterisierung niedermolekularer Perchlorsiloxane soll hierbei ein besonderes Augenmerk auf die Untersuchung der Zusammensetzung hochmolekularer Perchlorsiloxangemische und die Prozesse bei Aufbau bzw. Wachstum von Chlorsiloxanen sowie auf die hieran beteiligten reaktiven Spezies gelegt werden.

2 Eigenschaften und Darstellung von Chlorsiloxanen

Die Existenz von Verbindungen aus dem System Si/O/Cl ist seit 1868 bekannt [4]. Seit dieser Zeit sind einige der niedermolekularen Chlorsiloxane isoliert und charakterisiert worden. Nachfolgend sollen die Eigenschaften sowie die Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen beschrieben werden.

2.1 Eigenschaften und struktureller Aufbau der Chlorsiloxane

Die Chlorsiloxane lassen sich formal aus den Kieselsäuren ableiten, was unter anderem in ihrer strukturellen Vielfalt zum Ausdruck kommt. Die bis zu hohen Massen von bis zu ca. 5000 D hin in molekularer Form auftretenden Chlorsiloxane [12] sind sehr hydrolyseempfindlich; ihre thermische Stabilität ist höher als die der bekannten Fluor- und Bromsiloxane [10, 22].

Bis auf wenige Ausnahmen sind die Chlorsiloxane so aufgebaut, daß die Siliciumatome über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Die freien Valenzen am Silicium sind durch Chloratome abgesättigt (vgl. Kapitel 5.4.1). Die Chlorsiloxane mit der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{O}_m\text{Cl}_{4n-2m}$ können so zu Ketten ($\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$), Ringen ($\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$) bzw. Oligocyclen mit $m > n$ verknüpft sein. Der Übergang zum Festkörper SiO_2 erfolgt für $m \rightarrow 2n$; bei $m = 1,5n$ können geschlossene Si-O-Polyeder, die Silsesquioxane [13, 23-29], ausgebildet werden. Als Ausnahme von diesem Aufbauprinzip sind die Chlorsiloxane mit direkten Si-Si-Bindungen zu nennen. Chlorsiloxane mit Si-Si-Kontakten entstehen bei der plasmachemisch angeregten Zersetzung von Hexachlordisiloxan [31, 32], bei der thermisch aktivierten Umsetzung von festem Silicium mit Sauerstoff und Chlor [33] sowie bei der partiellen Hydrolyse von Hexachlordisilan [34].

Der kleinste Vertreter im System Si/O/Cl ist das phosgenanalogue SiOCl_2 . Diese sehr reaktive Verbindung konnte von Schnöckel in der Ar-Matrix, nach der lichtinduzierten Reaktion von SiO mit Chloratomen, nachgewiesen werden [20]. Ein intermediäres Auftreten von SiOCl_2 bei der thermischen Darstellung der Perchlorsiloxane bzw. Organochlorsiloxane wird vermutet [38-38]; es ist bislang jedoch nicht gelungen, SiOCl_2 in den jeweiligen Reaktionsgemischen nachzuweisen. Das Dimer dieser Verbindung, das Cyclotetrachlordisiloxan $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$,

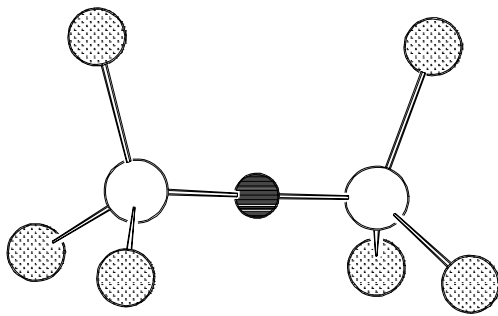
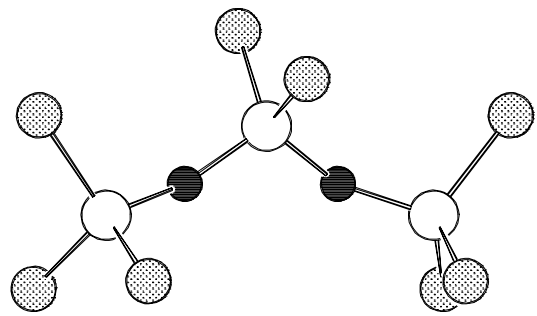
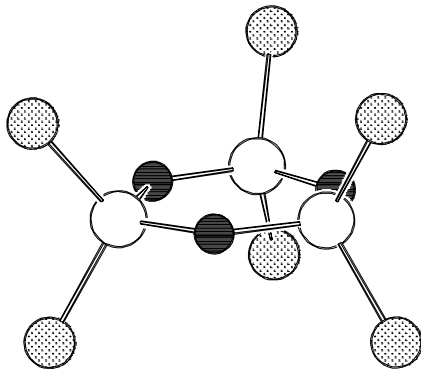
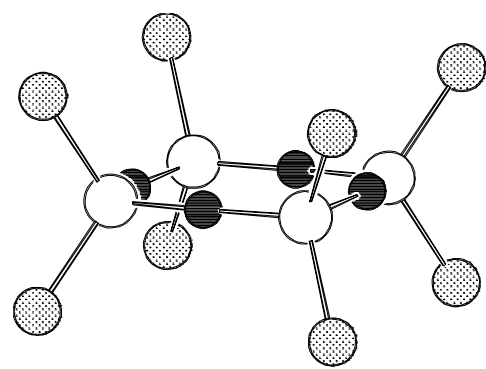
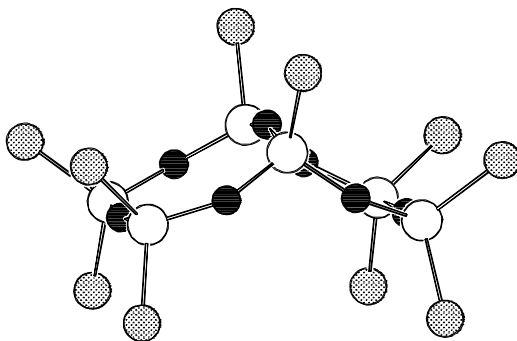
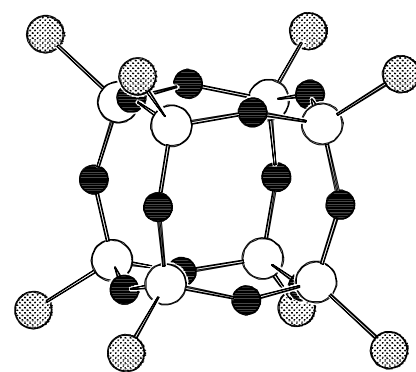
 Si_2OCl_6 [40] $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ [40] $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ [11] $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ [11,12] $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$ [40] $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ [13]

Abbildung 2.1: Durch Röntgenbeugung bestimmte Strukturen der Perchlorsiloxane

konnte massenspektrometrisch von Kornick [10] im Reaktionsgemisch bei der plasmachemisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff nachgewiesen werden. Auch $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ sollte aufgrund seiner Ringspannung [39, 40] sehr instabil sein; es ist präparativ bislang nicht dargestellt worden.

Auch von den stabileren Perchlorsiloxanen sind bislang nur wenige Verbindungen eindeutig charakterisiert worden. Bei den gängigen Darstellungsverfahren, wie der thermisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff oder der partiellen Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid (vgl. Kapitel 2.2), fallen die Chlorsiloxane als Gemische einer Vielzahl von Verbindungen an; die höhermolekularen Chlorsiloxane treten dabei in Form mehrerer Isomere auf. Die physikalische und chemische Ähnlichkeit dieser Verbindungen erlaubt nur in Einzelfällen die Reindarstellung. Da die Reindarstellung eine Grundvoraussetzung für die eindeutige strukturelle Charakterisierung einer Spezies ist, war diese bisher nur in Einzelfällen möglich.

Abbildung 2.1 zeigt die bisher durch Röntgenbeugung bestimmten Strukturen der Chlorsiloxane.

Allerdings konnte der Si-O-Si Bindungswinkel von Hexachlordisiloxan hierbei noch nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden. Der mittels Röntgenbeugung bei kristallinem Hexachlordisiloxan gefundene Si-O-Si-Bindungswinkel von $178,7^\circ$ [40] weicht deutlich von den Ergebnissen einer Elektronenbeugungsuntersuchung [14] an gasförmigem Hexachlordisiloxan (Si-O-Si-Bindungswinkel $146 \pm 4^\circ$) ab. Die Frage, ob sich diese Abweichungen durch prinzipielle Effekte bei der Strukturbestimmung erklären lassen, ist noch nicht abschließend zu beantworten. Auch durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen [43, 44] konnte nicht bestimmt werden, ob Hexachlordisiloxan in linearer oder gewinkelter Struktur vorliegt.

2.2 Verfahren zur Darstellung der Chlorsiloxane

Zur Darstellung der Chlorsiloxane wird meist von Siliciumtetrachlorid oder niedermolekularen Perchlorsiloxanen ausgegangen; diese Eduktmoleküle werden dann über Sauerstoffatome aus einem geeigneten Sauerstoffträger miteinander verknüpft. Wird als Träger molekularer Sauerstoff eingesetzt, so muß die Reaktion thermisch oder plasmachemisch aktiviert werden. Es kommt unter diesen Bedingungen häufig zu Umlagerungen und Bindungsbrüchen am Si-O-Gerüst der primär dargestellten Chlorsiloxane, so daß im Reaktionsgemisch eine Vielzahl

unterschiedlicher Perchlorsiloxane nachgewiesen werden kann. In dieser Arbeit werden ausschließlich Untersuchungen an thermisch aktivierten Reaktionen durchgeführt. Andere Verfahren zur Darstellung von Perchlorsiloxanen sind z.B. die partielle Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid oder die Photochlorierung von Hydridosiloxanen. Nachfolgend sollen die unterschiedlichen Darstellungsverfahren kurz vorgestellt werden.

2.2.1 Verfahren mit thermischer Aktivierung

Zu den thermisch aktivierten Verfahren zur Darstellung von Chlorsiloxanen gehören die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff, die Pyrolyse niedermolekularer Perchlorsiloxane, die Umsetzung von festem Silicium mit einem Sauerstoff-Chlor-Gemisch sowie die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Schwefel- bzw. Metalloxiden.

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff hat hierbei die größte präparative Bedeutung. Die eigentliche Reaktion erfolgt in einem üblicherweise mit Scherben aus z.B. Pythagorasmasse[®] gefüllten Quarzrohr, durch das bei ca. 1000°C ein Gemisch von Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff geleitet wird. Aus dem kondensierten Reaktionsgemisch können destillativ die niedermolekularen Perchlorsiloxane abgetrennt werden. Durch Variation von Reaktionstemperatur und Sauerstoffpartialdruck läßt sich in engen Grenzen die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches steuern. Unterhalb von 900 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering; es lassen sich keine nennenswerten Mengen an Chlorsiloxanen im Reaktionsgemisch nachweisen. Oberhalb von 1000 °C entstehen bereits so viele feste Reaktionsprodukte, daß das Reaktionsrohr innerhalb kürzester Zeit verstopft. Bei Reaktionstemperaturen von ca. 980 °C werden neben acyclischen Perchlorsiloxanen auch cyclische und oligocyclische Verbindungen gebildet, als Hauptprodukt entsteht jedoch Hexachlordisiloxan [1, 4-6, 8-12]. Die von den einzelnen Spezies gebildeten Mengen nehmen mit steigender Molekülgröße und steigendem Sauerstoffgehalt ab. Der Wert dieses Verfahrens liegt darin, daß sich neben acyclischen Verbindungen auch nennenswerte Mengen an cyclischen Verbindungen, namentlich Cyclohexachlortrisiloxan und Cyclooctachlortetrasiloxan isolieren lassen.

Die Gasphasenpyrolyse von niedermolekularen Chlorsiloxanen führt bei ca. 1000°C zu ähnlich komplexen Reaktionsgemischen wie die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff [8, 12, 30]. Die bei der Pyrolyse entstehenden Reaktionsprodukte sind

Folgeprodukte aus Umlagerung, Fragmentierung und Rekombination von bereits bestehenden Si-O-Gerüsten. Die Gasphasenpyrolyse von niedermolekularen Chlorsiloxanen kann als Teilreaktion der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff angesehen werden. Aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nach der Pyrolyse der niedermolekularen Perchlorsiloxane können wichtige Rückschlüsse auf das ungleich komplexere Reaktionsgeschehen bei der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff gezogen werden. Die Pyrolyse von flüssigen Chlorsiloxanen ist bislang nur am Beispiel des Hexachlordisiloxans untersucht worden. Sie führt bei 300 - 400 °C zu acyclischen Siloxanen [43].

Ein weiteres Verfahren zur thermisch aktivierten Darstellung von Chlorsiloxanen ist das Überleiten eines Gemisches von Chlor und Sauerstoff über erhitztes Silicium [7, 32]. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck entstehen hierbei auch Spezies mit Si-Si-Bindungen [32].

Bei Reaktionstemperaturen von 500°C läßt sich aus Siliciumtetrachlorid und Schwefeltrioxid Hexachlordisiloxan thermisch darstellen [44]. Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Metalloxiden hingegen führt schon bei Reaktionstemperaturen von 250 - 300°C nur zu einem weißen Feststoff [45]. Alle Versuche, diese Reaktion bei geringeren Temperaturen zur Darstellung von molekularen Siloxanen zu nutzen, sind bislang gescheitert [12].

2.2.2 Plasmachemisch aktivierte Verfahren

Anisotherme Plasmen, wie sie bei einer Gasentladung oder bei der Anregung eines Gases mit Hilfe von Mikrowellen entstehen, können chemisch zur Überwindung großer Aktivierungsenergien bei geringen Reaktionstemperaturen genutzt werden. Mit ihrer Hilfe lassen sich so oftmals metastabile Verbindungen erhalten. Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff führt unter diesen Bedingungen zu Perchlorsiloxanen mit zum Teil sehr hohem Sauerstoffgehalt [10], die Gasphasen-Plasmolyse von Hexachlordisiloxan unter anderem zu Perchlorsiloxanen mit Si-Si-Bindungen [30].

Die Plasmolyse von flüssigem Hexachlordisiloxan mit Hilfe einer Funkenentladung führt ebenfalls zu höhermolekularen Perchlorsiloxanen [12].

2.2.3 Partielle Hydrolyse von Si-Cl-Verbindungen

Bei der partiellen Hydrolyse der Si-Cl-Verbindungen werden als Intermediate Silanole gebildet. Diese kondensieren intermolekular mit weiteren Si-Cl-Verbindungen unter

Chlorwasserstoffabspaltung zu Chlorsiloxanen. An größeren Systemen konnte in jüngster Zeit eine intramolekulare Kondensation unter Ausbildung cyclischer bzw. oligocyclischer Systeme beobachtet werden [46].

Die partielle Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid ist neben der thermisch aktivierten Darstellung aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff das gebräuchlichste Verfahren zur Darstellung von Perchlorsiloxanen. Hierbei entstehen neben dem Hauptprodukt Hexachlordisiloxan auch höhermolekulare, acyclische Chlorsiloxane [15, 47-49]. Die Reaktion wird in geeigneten Lösemitteln wie z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran durchgeführt, wobei das Wasser mittels wassergesättigter Lösemittel [47-49], in fester Form als Eis [15, 49] oder mit Hilfe von Salzhydraten [49] zugeführt werden kann. Um eine größere Ausbeute an höhermolekularen Perchlorsiloxanen zu erlangen, muß bei tiefen Reaktionstemperaturen, üblicherweise -79°C , gearbeitet werden.

Die partielle Hydrolyse von niedermolekularen Chlorsiloxanen führt unter den bei der Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid genannten Bedingungen zu höhermolekularen Verbindungen [12, 16, 46]. Anders als bei den thermischen oder plasmachemischen Verfahren kommt es hier nicht zu einer Fragmentierung der Si-O-Gerüste, so daß sich die durch die Eduktmoleküle vorgegebenen Baueinheiten in den Reaktionsprodukten wiederfinden. Aus Hexachlordisiloxan bilden sich zum Beispiel nur höhermolekulare Siloxane mit geradzahlgiger Anzahl an Siliciumatomen [12, 16, 46]. Die so erhaltenen Reaktionsgemische sind deutlich weniger komplex als die aus den thermischen Verfahren und lassen sich dadurch einfacher aufarbeiten.

2.2.4 Indirekte Verfahren

Gezielter als in den bislang vorgestellten Verfahren, bei denen sie immer als Gemisch einer Vielzahl von Verbindungen entstehen, lassen sich die Perchlorsiloxane durch Photochlorierung von Hydridosiloxanen in Tetrachlorkohlenstoff darstellen. Als Beispiel hierfür sei die Darstellung von $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ aus $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_8$ genannt [29]. Die Darstellung und Trennung solcher Hydridosilsesquioxane wurde von Agaskar et. al. [24] beschrieben.

3 Methoden zur Untersuchung der Perchlorsiloxangemische

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, entstehen bei der thermischen Darstellung der Chlorsiloxane komplexe Substanzgemische. Durch destillative Aufarbeitung lassen sich aus diesen Gemischen einige Chlorsiloxane mit bis zu 6 Siliciumatomen isomerenrein abtrennen und durch die gängigen Verfahren (Elementaranalyse, Beugungsmethoden, Kernresonanz- bzw. Schwingungsspektroskopie) eindeutig charakterisieren. Die Mehrzahl der thermisch dargestellten Perchlorsiloxane läßt sich jedoch destillativ nicht isomerenrein trennen; sie liegen in den Destillationsfraktionen im Gemisch mit ihren Isomeren bzw. in Gesellschaft von anderen Chlorsiloxanen mit fast identischem Siedepunkt vor (vgl. Kapitel 4). Eine spektroskopische Untersuchung solcher Gemische ist nur in Einzelfällen möglich [9, 15-18], die massenspektrometrische Analyse eines hochmolekularen Perchlorsiloxangemisches wird in Kapitel 5 vorgestellt. Für eine eingehende Untersuchung gerade der niedermolekularen Perchlorsiloxane ist eine bessere Auftrennung der Substanzgemische unerlässlich. Ein solches Ziel läßt sich am ehesten mit Hilfe leistungsfähiger chromatographischer Verfahren erreichen. Vorarbeiten von Jerzembeck [12] haben gezeigt, daß, begünstigt durch den relativ hohen Dampfdruck dieser Verbindungen, Siloxane mit Molekülmassen bis zu 1500D im Kapillarsäulen-Gaschromatographen (GC) aufgetrennt werden können.

3.1 Voraussetzungen für die gaschromatographischen Untersuchungen

Aufgrund ihrer hervorragenden Trennleistung sind Kapillarsäulen für die Auftrennung der hier vorliegenden, komplexen Substanzgemische prädestiniert. Bei der gaschromatographischen Trennung der Perchlorsiloxane werden, aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der hohen Reaktivität dieser Verbindungen, große Anforderungen an das verwendete Material gestellt. Besonderes Augenmerk muß hierbei auf den Injektor gerichtet werden. Temperatur und Geometrie des Injektors beeinflussen wesentlich die Reproduzierbarkeit der Trennungen. Bei einer zu niedrigen Injektortemperatur verdampfen die Chlorsiloxane sehr schlecht, was zu einer deutlichen Verbreiterung der Peaks im Chromatogramm führt. Bei unseren Untersuchungen hat sich ein vollständig silylierter, zur Vergrößerung der Oberfläche mit silylierter Glaswolle befüllter Glas-Liner im Injektorblock bewährt. Unter Verwendung eines so präparierten Injektors und mit der unter 9.1 beschriebenen, unter maßgeblicher Mitwirkung

von Dr. Heike Quellhorst zusammengestellten Ausstattung, lassen sich die Perchlorsiloxangemische reproduzierbar trennen.

Neben der eigentlichen Trennung bestimmt auch das Detektionsverfahren entscheidend die Qualität der gaschromatographischen Analyse. Für die gegebene analytische Fragestellung, den sicheren und reproduzierbaren Nachweis von Chlorsiloxanen, ergeben sich folgende Anforderungen an das Detektorsystem:

- Hohe Empfindlichkeit gegenüber Silicium, Sauerstoff oder Chlor
- Großer linearer Bereich für die Analyten
- Geringe Wartungsanfälligkeit bei einfacher Bedienung
- Konstante Ergebnisse in einem bestimmten Zeitintervall

Weiterhin ist die Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der eluierten Substanzen erstrebenswert. Als für den Nachweis der Perchlorsiloxane geeignete Detektorsysteme haben sich sowohl der Elektroneneinfang-Detektor (ECD) als auch die Kopplung des GC mit einem Massenspektrometer (MS) erwiesen [14]. Der ECD ist im Vergleich zum Massenspektrometer bedeutend einfacher aufgebaut und leichter zu handhaben. Mit Ausnahme einer Intensitätszunahme während der ersten 3-4 Messungen (nach einer längeren Meßpause) zeigt der verwendete ECD eine hinreichende zeitliche Konstanz, wobei dynamischer und linearer Bereich des Detektors jedoch deutlich kleiner sind als die des Massenspektrometers. Ein weiterer Vorteil der GC-MS-Kopplung liegt in der Möglichkeit, durch Auswertung der zeitgleich mit den Chromatogrammen aufgenommenen Massenspektren, die Summenformeln der eluierten Spezies zu bestimmen und sie den Peaks im Chromatogramm zuzuordnen. Aufgrund dieser Vorteile wurden die meisten der durchgeführten qualitativen und quantitativen Untersuchungen mit Hilfe der GC-MS-Kopplung durchgeführt.

3.2 GC-MS Untersuchungen an Perchlorsiloxangemischen

Moderne Massenspektrometer mit sehr kurzen Scanzeiten eignen sich sehr gut als Detektoren für gaschromatographische Trennsysteme. Neben der Möglichkeit, nach erfolgter Auftrennung direkt die Summenformeln der einzelnen Spezies zu erhalten, sprechen auch der große dynamische und lineare Bereich für den Einsatz eines Massenspektrometers als Detektor für

die Gaschromatographie. Diesen Vorteilen stehen hohe Anschaffungskosten und ein größerer Wartungsaufwand entgegen.

Abbildung 3.1 zeigt das Chromatogramm einer niedrigsiedenden Destillationsfraktion bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach der thermisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff. Aus den zeitgleich aufgenommenen Massenspektren lassen sich die angegebenen Summenformeln der im Gemisch enthaltenen Chlorsiloxane ermitteln.

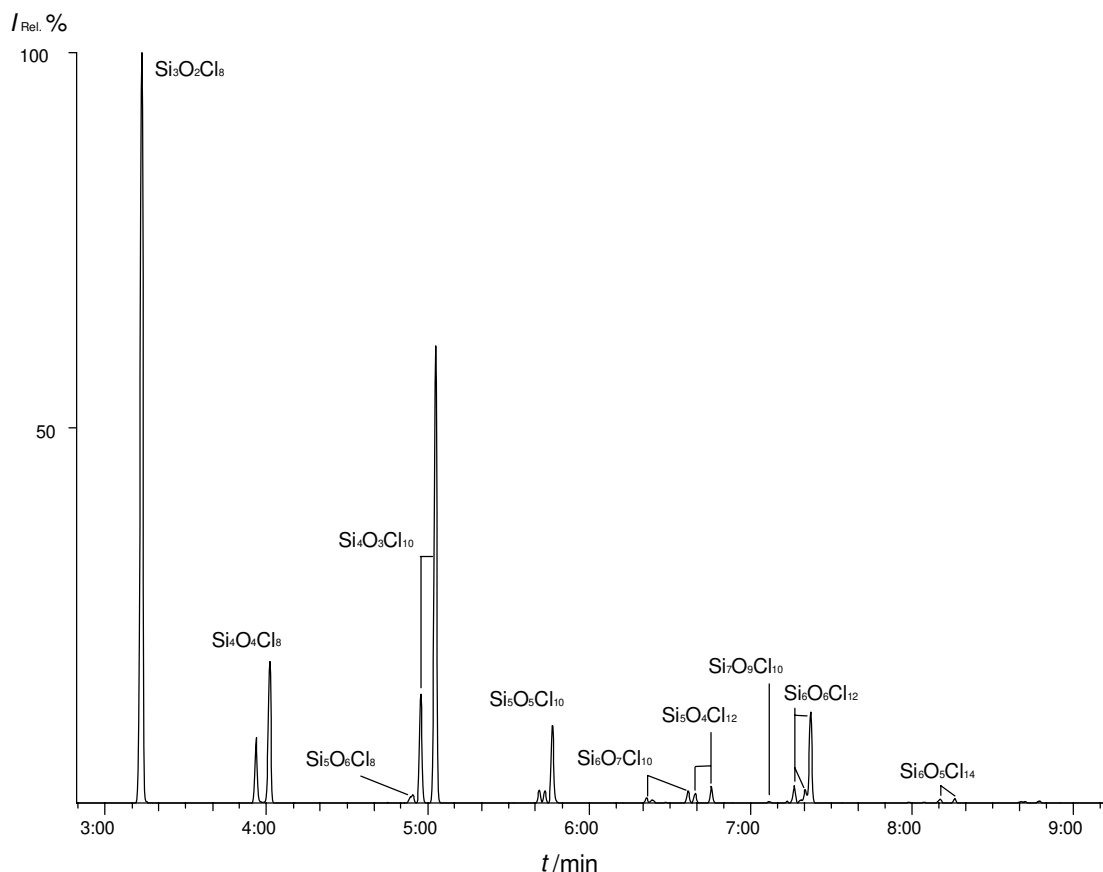


Abbildung 3.1: Chromatogramm einer niedrigsiedenden (65-120 °C, 2000 Pa) Destillationsfraktion aus thermisch aktivierter Umsetzung von SiCl₄ mit O₂

In dem Gemisch sind acyclische ($\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$: Si₃O₂Cl₈, Si₄O₃Cl₁₀, Si₅O₄Cl₁₂, Si₆O₅Cl₁₄) und cyclische ($\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$: Si₄O₄Cl₈, Si₅O₅Cl₁₀, Si₆O₆Cl₁₂) Chlorsiloxane sowie geringe Mengen oligocyclischer ($\text{Si}_n\text{O}_{n+m}\text{Cl}_{2n-2m}$: Si₆O₇Cl₁₀, Si₇O₉Cl₁₀) Verbindungen enthalten, bei Si₄O₃Cl₁₀, Si₄O₄Cl₈ und Si₅O₅Cl₁₀ ist das Auftreten von Isomeren zu erkennen. Die Retentionszeiten der eluierten Chlorsiloxane steigen mit sinkendem Dampfdruck der Verbindungen.

Abbildung 3.2 zeigt das Chromatogramm einer höhersiedenden Destillationsfraktion.

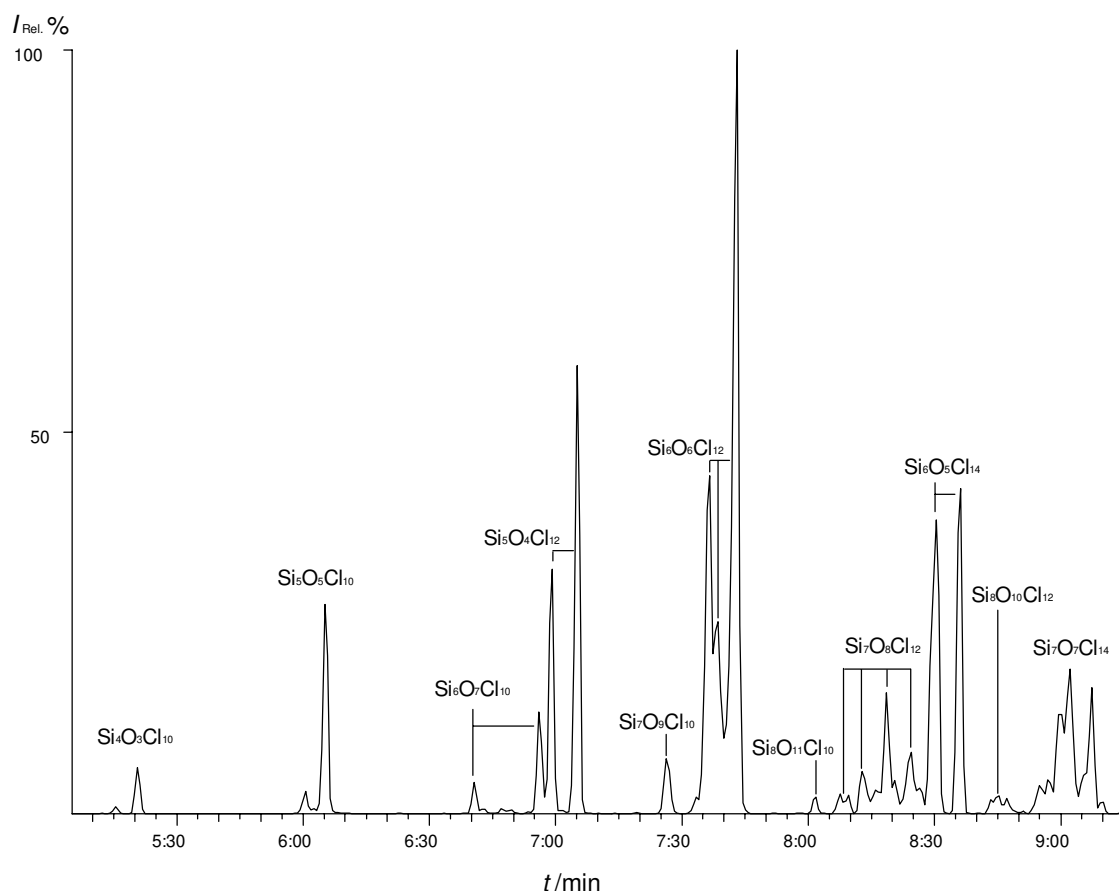


Abbildung 3.2: Chromatogramm einer höhersiedenden (125-210 °C, 2000 Pa) Destillationsfraktion aus thermisch aktivierter Umsetzung von SiCl₄ mit O₂

In diesem Gemisch sind acyclische, cyclische und oligocyclische Chlorsiloxane mit bis zu acht Siliciumatomen enthalten. Mit steigender Anzahl an Siliciumatomen werden immer mehr isomere Verbindungen einer Zusammensetzung gebildet, wobei vermehrt auch Verbindungen mit höherem Sauerstoffgehalt entstehen. Bei dieser Vielzahl an physikalisch sehr ähnlichen Verbindungen stößt das chromatographische Verfahren an seine Grenzen. Zu höheren Retentionszeiten hin rücken die einzelnen Peaks immer mehr zusammen, bis eine vollständige Auftrennung der komplexen Gemische schließlich nicht mehr möglich ist.

Abbildung 3.3 zeigt das Chromatogramm der letzten, im Hochvakuum destillativ abtrennbaren Fraktion nach der thermisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff.

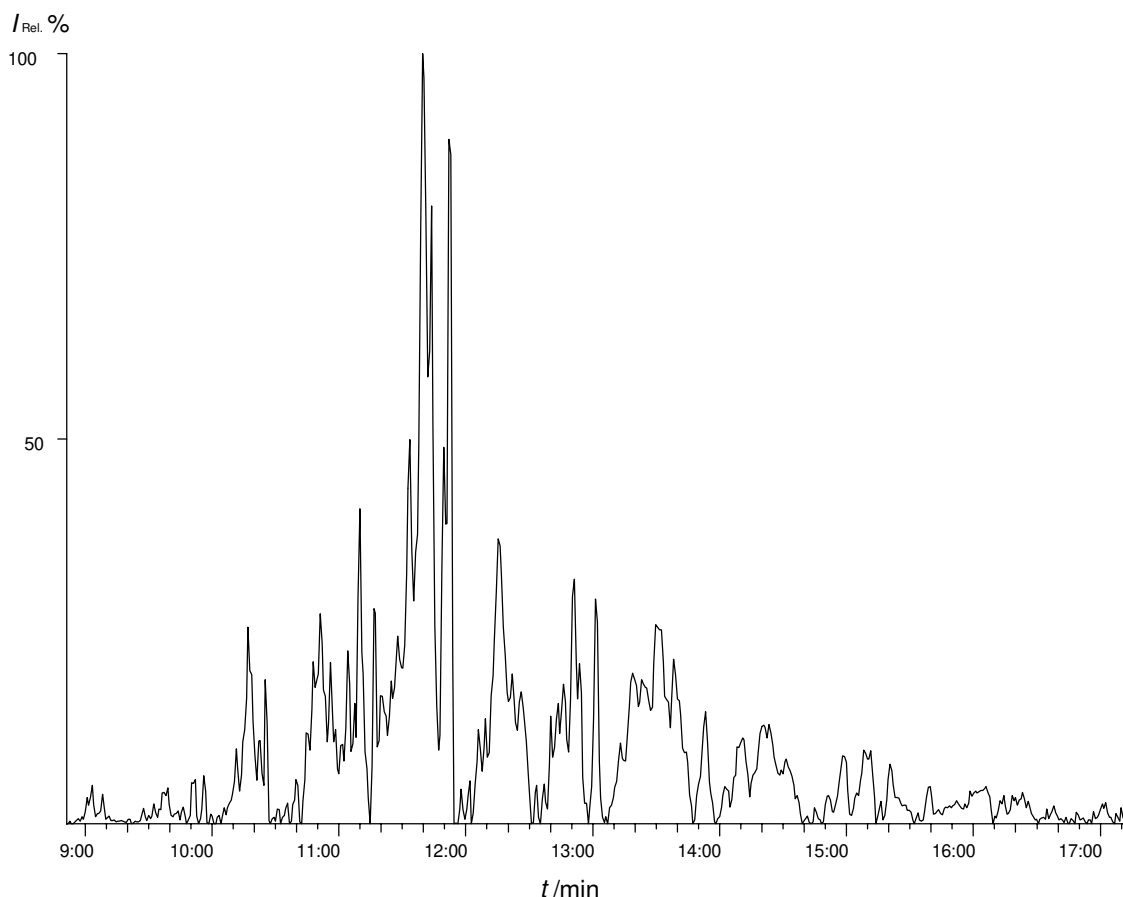


Abbildung 3.3: Chromatogramm einer hochsiedenden (210-230 °C, 2000 Pa) Destillationsfraktion aus thermisch aktivierter Umsetzung von SiCl_4 mit O_2

Die einzelnen Peaks überlagern sich hier sehr stark, so daß eine Zuordnung der Summenformeln zu den Peakgruppen nur noch in Einzelfällen möglich ist.

3.3 Massenspektren von reinen Perchlorsiloxanen als Grundlage für die Untersuchung von komplexen Perchlorsiloxangemischen

Nach Einführung geeigneter chromatographischer Verfahren können im Bereich bis ca. 1500D Massenspektren reiner, niedermolekularer Perchlorsiloxane aufgenommen werden. Bei der Aufnahme der zur Untersuchung der Chlorsiloxane routinemäßig durchgeführten EI-Massenspektren kommt es zu einer starken Fragmentierung der primär bei der Elektronenstoßionisation gebildeten Muttermolekül-Kationen (M^+). Erst die Kenntnis des Fragmentierungsverhaltens der Perchlorsiloxane erlaubt eine eindeutige Zuordnung der auftretenden Fragment-Ionen zu den Muttermolekülen. Die Fragment-Ionen der reinen

Chlorsiloxane lassen sich anhand ihrer ausgeprägten Isotopenmuster (Vgl. Kapitel 5.2) eindeutig identifizieren. Abbildung 3.4 zeigt das Massenspektrum von $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$.

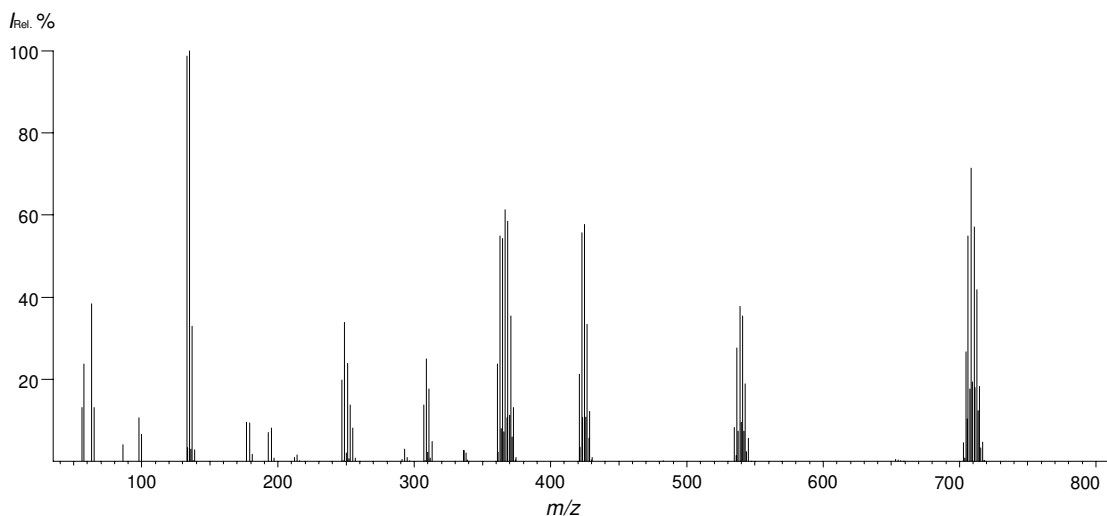


Abbildung 3.4: EI-Massenspektrum von $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$

Auffällig ist hier die starke Fragmentierung nach der Ionisation des Muttermoleküls. Wie für Verbindungen mit einer großen Anzahl an Chloratomen zu erwarten, ist das Muttermolekül-Ion ($\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}^+$, $m/z = 737,4$) sehr intensitätsschwach, so daß es im Massenspektrum von $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$ überhaupt nicht zu erkennen ist. Das Ion mit der höchsten Masse ist $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{13}^+$ ($m/z = 702,4$), es leitet sich aus dem Muttermolekül-Ion durch Abspaltung eines Chloratoms (kurz: $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ion) ab. Weitere intensitätsstarke Fragment-Ionen sind $\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_9^+$ ($m/z = 534,6$), $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_7^+$ ($m/z = 420,7$), $\text{Si}_4\text{O}_5\text{Cl}_5^+$ ($m/z = 366,7$), $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_7^+$ ($m/z = 360,7$), $\text{Si}_2\text{OCl}_5^+$ ($m/z = 246,8$), SiCl_3^+ ($m/z = 132,8$), SiCl_2^+ ($m/z = 97,9$) und SiCl^+ ($m/z = 62,95$). Zum überwiegenden Teil lassen sich die Fragment-Ionen durch formale Abspaltung stabiler Chlorsiloxane aus $\text{M}^+\text{-Cl}$ ableiten (z.B. $\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{13}^+ - \text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_7^+$). Die auftretenden Ionen entstehen auch bei der Fragmentierung zahlreicher anderer Chlorsiloxane. Da die bei den thermisch aktivierten Reaktionen gebildeten Chlorsiloxane auch über die Grenzen der Gaschromatographie (vgl. Kapitel 3.2) hinaus massenspektrometrisch nachgewiesen werden sollen, muß nun untersucht werden, inwieweit das $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ion als das für eine Verbindung typische Ion angesehen und zur Identifikation eines Chlorsiloxans herangezogen werden kann. Zu diesem Zweck wurde anhand der in unserer Arbeitsgruppe hydrolytisch [46] oder thermisch dargestellten, gaschromatographisch auftrennbaren Gemische das

Fragmentierungsverhalten der Perchlorsiloxane eingehend untersucht. Dabei wurde die Intensität des M^+-Cl -Ions ins Verhältnis zur Summe aller Fragment-Ionen (mit $m/z = 200$) gesetzt. Die graphische Darstellung der so erhaltenen Werte der Verbindungsreihen $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$, $Si_nO_nCl_{2n}$, $Si_nO_{n+1}Cl_{2n-2}$, $Si_nO_{n+2}Cl_{2n-4}$ gegen die Anzahl n der Siliciumatome ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die relative Intensität des M^+-Cl -Ions sowohl von der Anzahl der Siliciumatome als auch von dem relativen Sauerstoffgehalt der Verbindungen abhängig ist. Die anfänglich große relative Intensität des M^+-Cl -Ions nimmt in den dargestellten homologen Reihen mit steigender Anzahl an Siliciumatomen ab, wobei mit steigendem Sauerstoffgehalt dieser Abfall immer geringer wird. Für Perchlorsiloxane mit einem hohen relativen Sauerstoffgehalt ist somit das M^+-Cl -Ion intensitätsstark und kann zur Identifikation der entsprechenden Verbindungen herangezogen werden. Auf dieser Grundlage können nun Gemische aus sauerstoffreichen Perchlorsiloxanen ohne vorherige Trennung massenspektrometrisch analysiert werden.

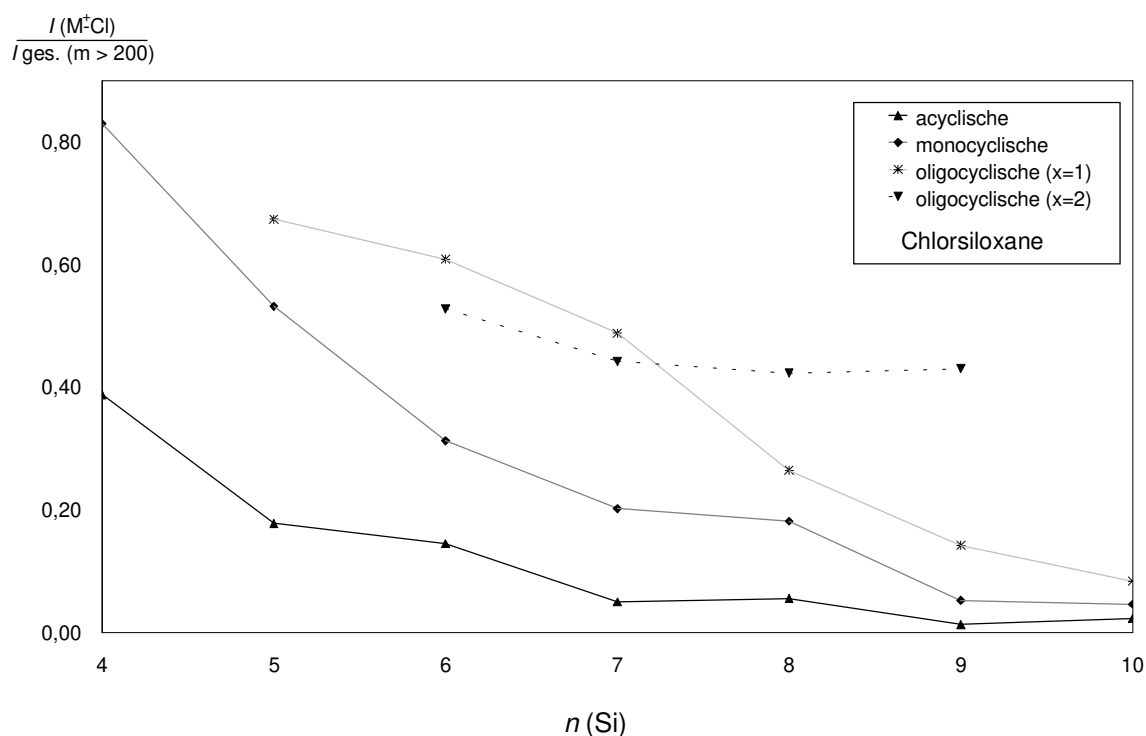


Abbildung 3.5: Verlauf der relativen Intensitäten der (M^+-Cl)-Peaks von acyclischen, monocyclischen und oligocyclischen ($Si_nO_{n+x}Cl_{2n-2x}$, $x = 1, 2$) Chlorsiloxanen.

Die der Abbildung 3.5 zugrundeliegenden Massenspektren der untersuchten Chlorsiloxane sind im Anhang aufgelistet.

Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Massenspektren isomerer Siloxane nahezu identisch sind, die Abweichungen liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Eine Unterscheidung isomerer Verbindungen anhand ihres Fragmentierungsverhaltens ist nicht möglich.

3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die unter thermischer Aktivierung gebildeten, sehr komplexen Perchlorsiloxane sind bislang nur unvollständig charakterisiert worden. Durch Modifikationen, insbesondere am Injektorsystem des Gaschromatographen, ist es gelungen, ein kommerziell erhältliches GC-MS für die Analyse der hydrolyseempfindlichen Substanzgemische vorzubereiten. Neben qualitativen Untersuchungen zur Bestimmung der Summenformeln der im Gemisch befindlichen Spezies sind nun auch quantitative Untersuchungen möglich. Je nach Komplexität der zu analysierenden Gemische kann das Verfahren für Perchlorsiloxane mit einer Molekülmasse von bis zu 1500D angewandt werden. Bei den thermisch dargestellten Perchlorsiloxangemischen beginnen sich bei Chlorsiloxanen mit Molekülmassen von ca. 1000D die zugehörigen Peaks im Chromatogramm zu überlagern, da die Vielfalt der Spezies mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften eine vollständige Auftrennung der Verbindungen verhindert.

Im Hinblick auf die ablaufenden Aufbauprozesse bei der Bildung von festem SiO_2 ist die Kenntnis der Zusammensetzung der höhermolekularen bis hochmolekularen Perchlorsiloxangemische von großer Bedeutung. Um auch die Zusammensetzung solch hochmolekularer Gemische massenspektroskopisch bestimmen zu können, wurde das Fragmentierungsverhalten der gaschromatographisch auftrennbaren, niedermolekularen Perchlorsiloxane eingehend untersucht. Die Analyse der EI-Massenspektren von hydrolytisch [46] oder von im Rahmen der vorliegenden Arbeit thermisch dargestellten Perchlorsiloxanen zeigt, daß die anfänglich hohe relative Intensität der $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ionen mit steigender Anzahl an Siliciumatomen in einer Reihe homologer Siloxanen abnimmt. Bei sauerstoffreichen Chlorsiloxanen ist dieser Abfall kaum noch merkbar, so daß für sauerstoffreiche Chlorsiloxane das $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ion auch bis zu hohen Molekülmassen hin zur eindeutigen Identifizierung dieser Verbindungen herangezogen werden kann. Auf dieser Basis können komplexe Gemische sauerstoffreicher, höhermolekularer Chlorsiloxane massenspektrometrisch charakterisiert werden.

Der Rückgang der Fragmentierung mit steigendem Sauerstoffgehalt der Perchlorsiloxane kann mit der steigenden thermodynamischen Stabilität dieser Verbindungen in Folge der Knüpfung zusätzlicher Si-O-Bindungen ($D^\circ(\text{Si-O}) = 464,8 \text{ kJ/Bindung (SiO}_2)$, $D^\circ(\text{Si-Cl}) = 399,5 \text{ kJ/Bindung (SiCl}_4)$ [50]) in Zusammenhang gebracht werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt erhöht sich auch der Vernetzungsgrad der Perchlorsiloxane, was ebenfalls einer weitergehenden Fragmentierung entgegensteuert, da hier zur Abspaltung eines Fragments gleich mehrere Si-O Bindungen gebrochen werden müssen.

4 Thermisch aktivierte Darstellung von Perchlorsiloxanen

Die verschiedenen Verfahren zur Darstellung der Chlorsiloxane sind in Kapitel 2 kurz vorgestellt worden. Die thermisch aktivierte Darstellung der Perchlorsiloxane erfolgt in dieser Arbeit durch die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff sowie durch die Thermolyse von Hexachlordisiloxan. Die Produktgemische aus der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff werden destillativ aufbereitet, die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus beiden Darstellungsverfahren wird mit Hilfe eines GC-MS-Systems analysiert.

4.1 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff führt unter geeigneten Reaktionsbedingungen zu Perchlorsiloxanen, die als Zwischenstufen bei der Bildung von festem Siliciumdioxid angesehen werden können. Das Auftreten von Si_2OCl_6 bei dieser Reaktion wurde erstmals 1868 von Friedel und Ladenburg [4] beobachtet. Seit dieser Zeit sind viele Untersuchungen an den im Verlauf der Reaktion gebildeten Produktgemischen durchgeführt worden. Aufgrund ihrer schlechten Trennbarkeit ist die Zusammensetzung der Gemische bislang nur unvollständig bestimmt worden. Nach Darstellung größerer Mengen von Perchlorsiloxangemischen soll im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, bisher noch nicht in Reinform dargestellte Perchlorsiloxane destillativ aus den Gemischen abzutrennen. Durch Untersuchung der einzelnen Fraktionen mit Hilfe einer GC-MS-Kopplung soll qualitativ die Zusammensetzung der ursprünglichen Reaktionsgemische bestimmt werden.

4.1.1 Reaktionsführung

Die Darstellung der Perchlorsiloxane aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff wurde nach einer Vorschrift von Grigor und Wilkins in einer Umlaufapparatur durchgeführt (Aufbau s. Abbildung 9.1) [51]. Der Verlauf der Reaktion ist entscheidend von der Reaktionstemperatur aber auch von den Partialdrücken der Edukte und der Strömungsgeschwindigkeit des Gasmisches durch das Reaktionsrohr abhängig. Für den verwendeten Aufbau lag die optimale Reaktionstemperatur bei 1258 K. Bei geringeren Temperaturen war die Reaktionsgeschwindigkeit gering, bei höheren Temperaturen bildeten sich neben gasförmigen

Reaktionsprodukten vermehrt auch feste Reaktionsprodukte, die innerhalb kürzester Zeit das Reaktionsrohr verstopfen. Das vermehrte Auftreten fester Reaktionsprodukte kann auch bei einem zu hohen Sauerstoffanteil im Reaktionsgemisch beobachtet werden. Da bei der Reaktion aus niedermolekularen Edukten höhermolekulare und somit schwererflüchtige Produkte gebildet werden, läßt sich der Fortlauf der Reaktion anhand des Anstiegs der Siedetemperatur im Vorratskolben messen. Abbildung 4.1 zeigt den typischen Temperaturverlauf einer solchen Reaktion.

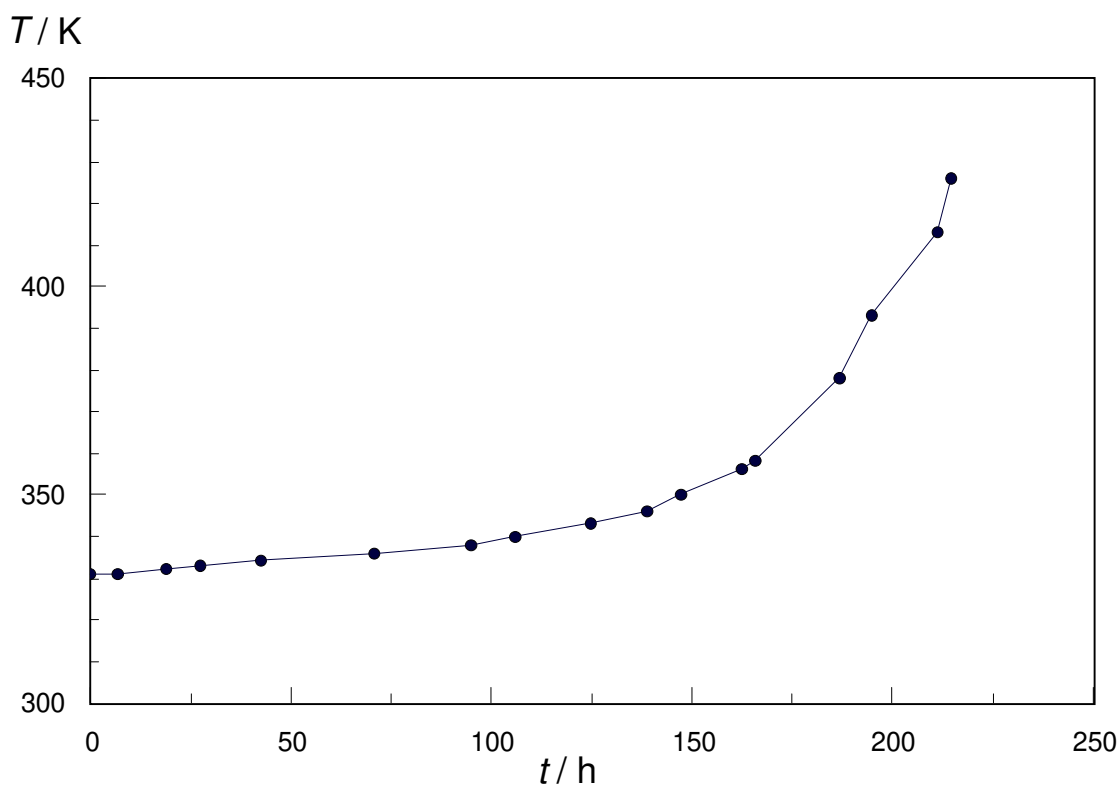


Abbildung 4.1: Verlauf der Siedetemperatur im Vorratskolben der Umlaufapparatur (Abbildung 9.1) bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 . Reaktionstemperatur 1258 K

Die Siedetemperatur steigt zunächst sehr langsam an, nach ca. 150 Stunden beginnt ein steilerer Anstieg der Siedetemperatur. Nach 215 Stunden neigt das Reaktionsgemisch, bei einer Temperatur von ca. 430 K im Vorratskolben, zu heftigem Stoßen, so daß die Reaktion abgebrochen werden muß. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich neben ca. 5% nicht umgesetztem SiCl_4 55% Si_2OCl_6 , 1,5% $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$, 23% $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, 3% $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$, 5% $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_8$, 1% $\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$ und ca. 6,5% höhermolekulare Verbindungen abtrennen.

4.1.2 Destillative Trennung der Reaktionsgemische

Nach Darstellung größerer Mengen der Perchlorsiloxangemische wurden diese destillativ aufbereitet. Die Reinheit der einzelnen Fraktionen wurde mit Hilfe von GC-MS-Messungen überprüft. Unter Normaldruck konnten die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Verbindungen abgetrennt werden.

Tabelle 4.1 *Destillation der Perchlorsiloxangemische unter Normaldruck*

Verbindung	Siedebereich °C	Anteil am Gemisch %	Bemerkungen
SiCl ₄	55	5	Edukt
Si ₂ OCl ₆	137	55	
Si ₃ O ₃ Cl ₆	166-175	1,5	kristallisiert aus Gemisch mit Si ₂ OCl ₆ bzw. Si ₃ O ₂ Cl ₈ aus, Smp. 44 °C
Si ₃ O ₂ Cl ₈	189-191	23	teilweise erst bei Vakuumdestillation abgetrennt
Rest		15,5	

Mit den Destillationsresten wurde eine Vakuumdestillation durchgeführt. Die so isolierten Chlorsiloxane sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2 *Vakuumdestillation der nach der Normaldruckdestillation verbleibenden Reste*

Verbindung	Siedebereich °C	Druck Pa	Anteil am Gemisch %	Bemerkungen
Si ₄ O ₄ Cl ₈	98-119	2670	3	kristallisiert aus Gemisch mit Si ₃ O ₂ Cl ₈ bzw. Si ₄ O ₃ Cl ₁₀ aus, Smp. 77 °C
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	119-125	2670	5	drei Isomere
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	138-140	670	1	leicht verunreinigt mit Si ₄ O ₃ Cl ₁₀ , Si ₆ O ₇ Cl ₁₀ , Si ₅ O ₄ Cl ₁₂ drei Isomere
Rest	> 140	670	6,5	

Es konnten über die aus der Literatur bekannten Verbindungen hinaus keine weiteren Perchlorsiloxane in Reinform erhalten werden.

4.1.3 GC-MS-Analysen

Wie schon unter 4.1.2 erwähnt, wurde die Reinheit der destillativ abgetrennten Fraktionen mit GC-MS-Methoden untersucht. Die hohe Trennleistung des Kapillarsäulen-Gaschromatographen erlaubte es, auch die in den destillativ nicht auftrennbaren Gemischen vorliegenden Verbindungen weitestgehend zu separieren, so daß Massenspektren von diesen Reinstoffen aufgenommen werden konnten. Anhand der Spektren konnten die Summenformeln der einzelnen Spezies eindeutig bestimmt und so im niedermolekularen Bereich ($n(\text{Si}) < 14$) qualitativ die Zusammensetzung der bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff gebildeten Reaktionsgemische ermittelt werden. Abbildung 4.2 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsgemische, wobei der auf den Siliciumgehalt bezogene Sauerstoffgehalt der Verbindungen als Funktion der Molekülgröße (Anzahl der Siliciumatome) dargestellt ist. Die Retentionszeiten der Verbindungen sind im Anhang aufgelistet.

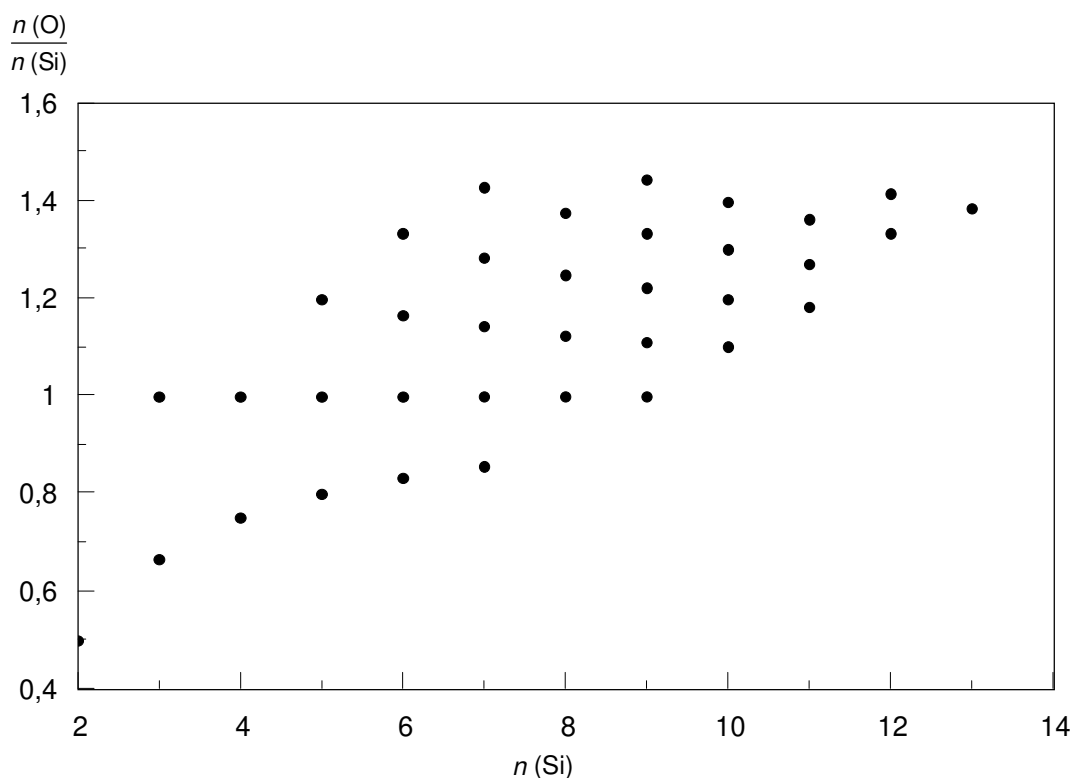


Abbildung 4.2: Sauerstoffgehalt der bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 gebildeten Perchlorsiloxane

Es zeigt sich, daß der Sauerstoffgehalt der gebildeten Perchlorsiloxane mit wachsender Molekülgröße ansteigt, bei Verbindungen mit mehr als sieben Siliciumatomen können keine sauerstoffarmen, acyclischen Spezies mehr nachgewiesen werden. Auffällig ist, daß schon bei

einer sehr kleinen Anzahl an Siliciumatomen sehr sauerstoffreiche Chlorsiloxane aufgebaut werden, was bei diesen kleinen Molekülen für den Aufbau geschlossener Polyederstrukturen spricht (vgl. Kapitel 5).

4.2 Pyrolyse von Hexachlordisiloxan

Die Gasphasenpyrolyse niedermolekularer Perchlorsiloxane führt zu höhermolekularen Chlorsiloxanen; als Nebenprodukt wird meist Siliciumtetrachlorid gebildet. Durch die Pyrolyse von Hexachlordisiloxan lassen sich bei hohen Temperaturen (ca. 1270 K) ähnlich komplexe Substanzgemische wie bei der Hochtemperaturreaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff darstellen [30]. Die Pyrolysereaktionen lassen sich als eine Art von Disproportionierungsreaktion beschreiben, dabei zerfallen die Hexachlordisiloxanmoleküle in Siliciumtetrachlorid und in, im Vergleich zum Edukt, sauerstoffreichere Spezies. Mit Ausnahme der Bildung von acyclischen Verbindungen (z.B. $5 \text{ Si}_2\text{OCl}_6 \rightarrow 4 \text{ SiCl}_4 + \text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$) laufen alle diese Bruttoreaktionen unter Molzahlvergrößerung (z.B. $7 \text{ Si}_2\text{OCl}_6 \rightarrow 8 \text{ SiCl}_4 + \text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$) und somit unter Entropiegewinn ab.

Die bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan entstehenden Produktgemische sind bislang nur im Ansatz [12, 30] untersucht worden. Mit Hilfe von GC-MS-Untersuchungen sollen die Gemische eingehender analysiert und der Einfluß von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur auf die Zusammensetzung dieser Gemische bestimmt werden.

4.2.1 Reaktionsführung

Die Pyrolyseversuche werden in geschlossenen, senkrecht stehenden Quarzampullen durchgeführt. Das sich im unteren Teil der Ampulle befindliche, flüssige Hexachlordisiloxan wird auf 408 K temperiert und so ein Hexachlordisiloxandruck von ungefähr 10^5 Pa in der Ampulle eingestellt. Der obere Teil der Ampulle, die eigentliche Reaktionszone, wird auf 873 bis 1273 K geheizt. Der Aufbau ist in Abbildung 9.1 skizziert.

Zum Vergleich mit den bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff entstehenden Produktgemischen wurden Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 1258 K durchgeführt.

Die Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion erfolgten bei 823 bis 1123 K, die Versuche zur Zeitabhängigkeit der Reaktion wurden bei 1023 K durchgeführt.

4.2.2 GC-MS-Analysen

Die bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan entstehenden Gemische wurden ohne vorherige destillative Aufarbeitung im GC-MS-System analysiert. Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf der relativen Intensitäten der Perchlorsiloxane in einem der Reaktionsgemische nach der Thermolyse bei 1258 K.

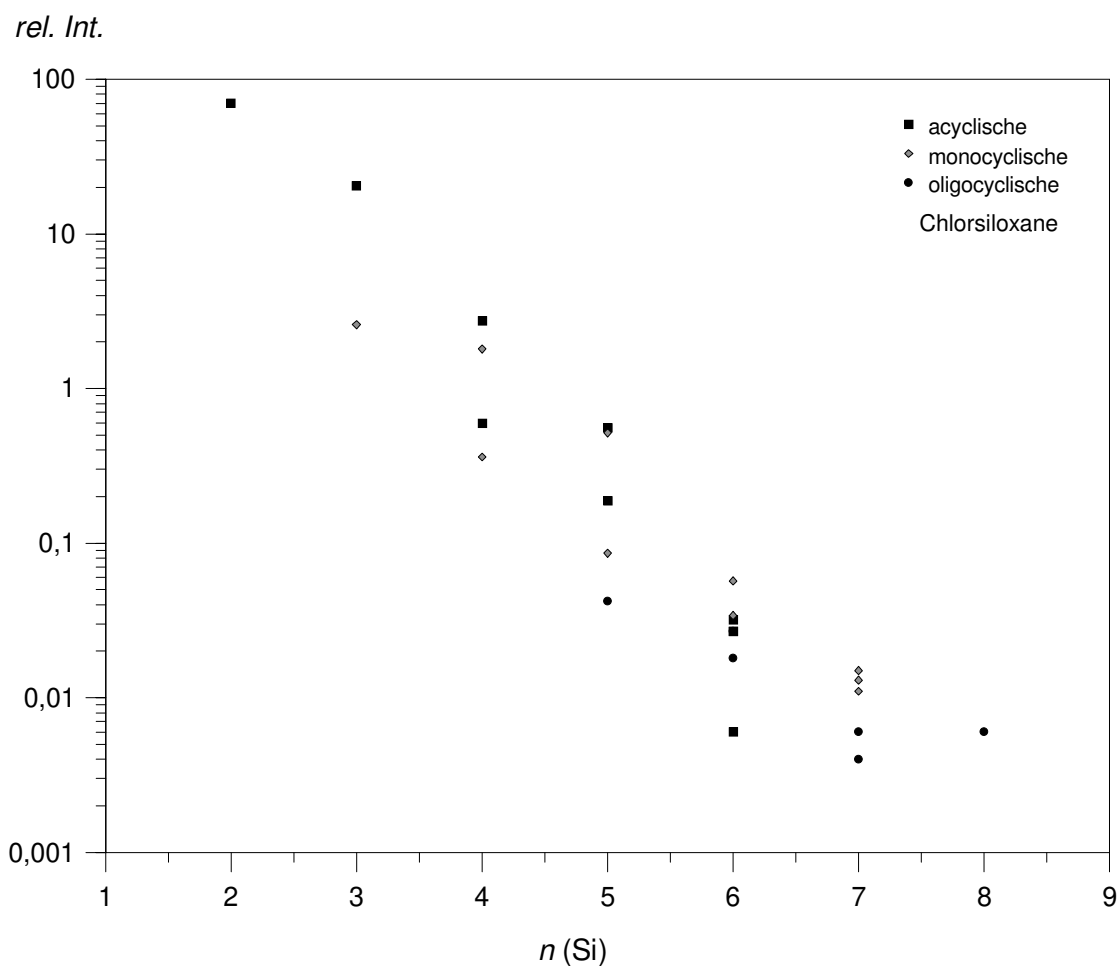


Abbildung 4.3: Intensitätsverlauf der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan entstehenden Chlorsiloxane. Reaktionstemperatur: 1258 K, Reaktionszeit: 14 Tage (halblogarithmische Auftragung), es entsteht ein Isomergemisch.

Die relative Intensität und somit auch die Konzentration der bei der Pyrolyse gebildeten Chlorsiloxane nimmt mit steigender Anzahl an Siliciumatomen exponentiell ab. Die der Grafik zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

Tabelle 4.3: GC-MS-Analyse eines thermolytisch aus Hexachlordisiloxan gewonnenen Reaktionsgemisches. (Reaktionstemperatur: 1258 K, Reaktionszeit: 14 Tage)

Verbindung	t / min	Intntensität	Rel. Int.
Si ₂ OCl ₆	01:49,5	890000000	69,83
Si ₃ O ₃ Cl ₆	02:12,9	33000000	2,59
Si ₃ O ₂ Cl ₈	03:14,0	260000000	20,40
Si ₄ O ₄ Cl ₈	03:55,7	4600000	0,36
Si ₄ O ₄ Cl ₈	04:00,7	23000000	1,80
Si ₅ O ₆ Cl ₈	04:54,0	540000	0,04
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	04:57,4	7600000	0,60
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	05:02,8	35000000	2,75
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	05:41,6	1100000	0,09
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	05:46,0	6600000	0,52
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	06:21,0	230000	0,02
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	06:37,0	350000	0,03
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	06:40,0	2400000	0,19
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	06:46,0	7100000	0,56
Si ₇ O ₉ Cl ₁₀	07:07,0	47000	0,02
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	07:17,0	430000	0,03
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	07:22,5	730000	0,06
Si ₇ O ₈ Cl ₁₂	07:53,9	71000	0,01
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:03,0	80000	0,01
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:03,0	350000	0,03
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:11,0	350000	0,03
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:16,0	410000	0,03
Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₂	08:38,0	72000	0,01
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:40,0	140000	0,01
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:43,0	190000	0,01
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:48,0	170000	0,01

Im Vergleich der hier aufgeführten relativen Intensitäten der niedermolekularen Perchlorsiloxane mit den in Tabelle 4.1 bzw. 4.2 beschriebenen Mengenverhältnissen der bei 1258 K aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff gewonnenen Perchlorsiloxane zeigt sich, daß bei beiden Reaktionen Gemische mit fast identischer Zusammensetzung gebildet werden.

Abbildung 4.4 zeigt die qualitative Zusammensetzung dieser Gemische. Es ist hier der Sauerstoffgehalt der Verbindungen als Funktion der Molekülgröße dargestellt. Die Retentionszeiten der Chlorsiloxane sind im Anhang aufgelistet.

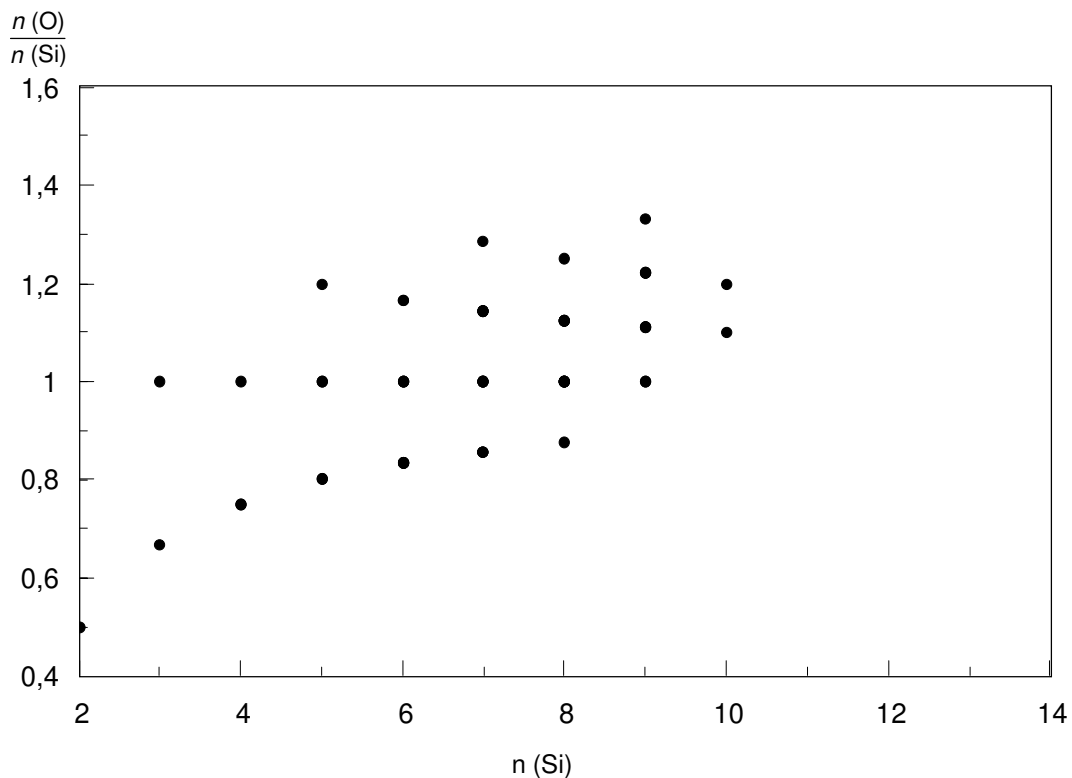


Abbildung 4.4: Sauerstoffgehalt der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Perchlorsiloxane, Reaktionstemperatur: 1258 K, Reaktionsdauer: 14 Tage.

Auch hier zeigt sich wieder, daß sich diese Gemische und die bei vergleichbaren Temperaturen aus der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff gebildeten Produktgemische in der Zusammensetzung ähneln. Bei der thermisch aktivierten Reaktion von Siliciumtetrachlorid lassen sich jedoch einige sehr sauerstoffreiche Perchlorsiloxane nachweisen, die nicht bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildet werden.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan

Die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan wurde im Temperaturbereich von 823 bis 1123 K untersucht, wobei die Reaktionszeit der einzelnen Versuche 14 Tage betrug. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische wurde gaschromatographisch analysiert. Als Detektorsysteme standen sowohl ein Elektroneneinfang-Detektor (ECD) als auch ein Massenspektrometer zur Verfügung. Aufgrund der in den Gemischen vorliegenden großen Konzentrationsunterschiede der einzelnen Spezies wurde nach Vorversuchen mit dem ECD auch hier auf das Massenspektrometer als Detektor zurückgegriffen.

Den Vorteilen durch den im Vergleich zum ECD deutlich größeren linearen und dynamischen Bereich des Massenspektrometers stehen als Nachteile längere Scanzeiten und eine - für GC-Detektoren mit 7-10% vom Meßwert - hohe Standardabweichung entgegen. Die Nachteile lassen sich jedoch durch sehr kleine Massenbereiche (bei dem verwendeten Massenspektrometer Finnigan SSQ 70000 sind bei einem Massenbereich von 8 Massen Scanzeiten von nur 0.05 Sekunden/Scan möglich) und durch das Aufnehmen entsprechend vieler Meßreihen (hier sechs pro Teilversuch) weitestgehend kompensieren.

Die hier und in 4.2.4 beschriebenen GC-MS Untersuchungen sind in einem Massenbereich von 132 bis 140 D und bei Scanzeiten von 0,05 Sekunden pro Scan durchgeführt worden. In diesem Massenbereich liegt das bei allen bislang massenspektrometrisch untersuchten Chlorsiloxanen auftretende Fragment-Ion $[\text{SiCl}_3^+]$. Mit Hilfe der bekannten Fragmentierungsmuster der Perchlorsiloxane konnten aus den Intensitäten der jeweiligen $[\text{SiCl}_3^+]$ -Ionen die Intensitäten der durch ihre Retentionszeit eindeutig zuzuordnenden Chlorsiloxane berechnet werden (vgl. Kapitel 3). Auf diese Weise läßt sich die Zusammensetzung der Gemische aus den einzelnen Pyrolyseversuchen ermitteln. In Tabelle 4.4 sind die relativen Intensitäten der Chlorsiloxane in den nach der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entstehenden Gemischen zusammengefaßt. Es wurden dabei nur die jeweils intensitätsstärksten Isomere berücksichtigt.

Tabelle 4.4: *Relative Intensitäten der bei Reaktionstemperaturen von 823 bis 1123 K aus Hexachlordisiloxan gebildeten Chlorsiloxane, Reaktionszeit: 14 Tage*

T / K	SiCl_4	Si_2OCl_6	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$
823	1,32	96,65	1,03	0,22	0,78	0	0
873	1,62	91,01	2,82	0,33	4,18	0,03	0,01
923	2,72	87,46	7,29	0,89	1,56	0,06	0,02
1073	6,97	81,96	4,96	0,55	4,64	0,74	0,18
1123	11,34	71,48	9,67	1,43	5,04	0,79	0,24

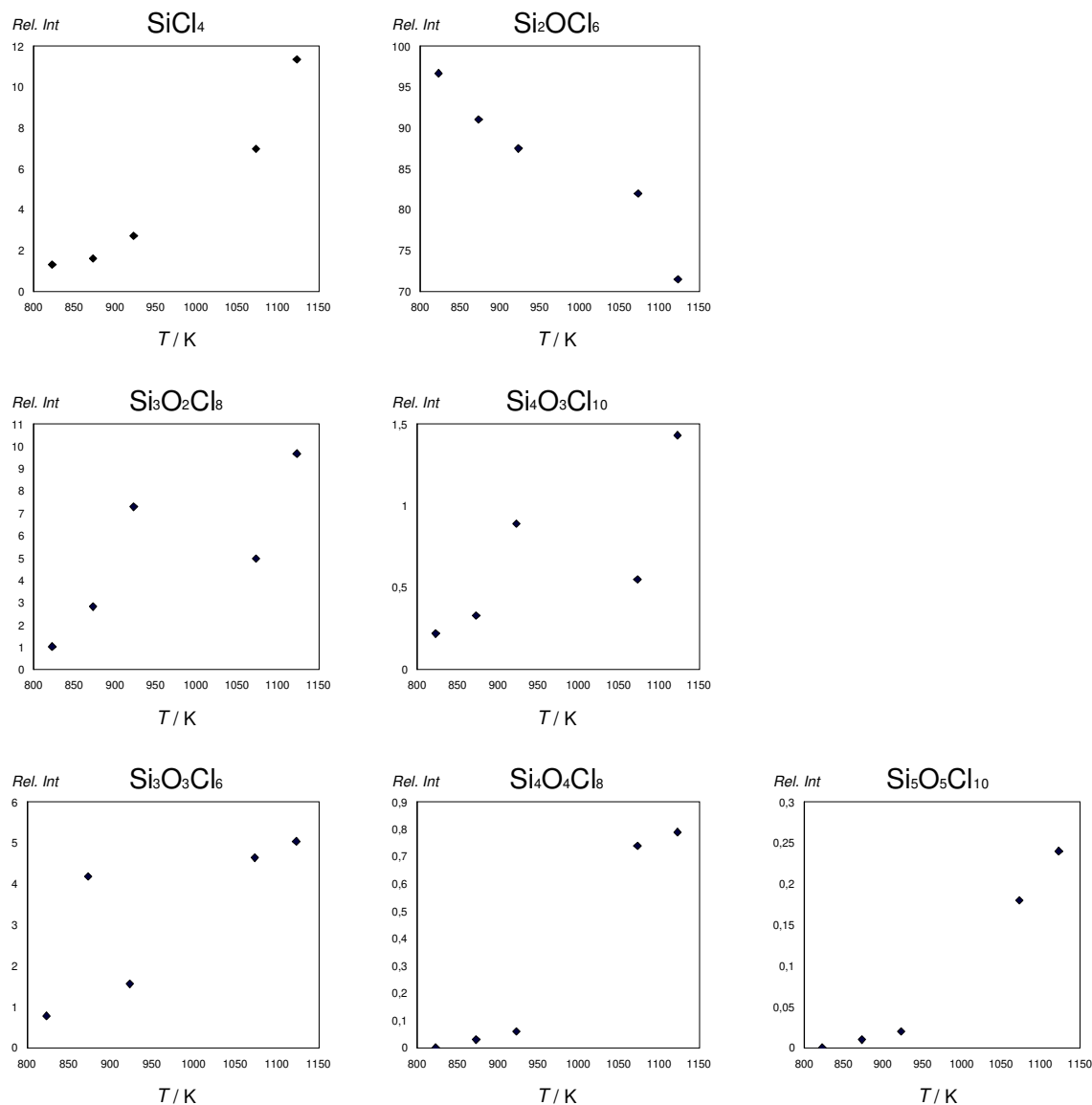


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan, Reaktionszeit: 14 Tage

Wie in Abbildung 4.5 zu erkennen ist, steigt der Umsatz bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan mit steigenden Reaktionstemperaturen. Der Umsatz zu acyclischen Chlorsiloxanen steigt bei wachsender Temperatur linear an, bei der Bildung der monocyclischen Verbindungen, insbesondere von $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ bzw. $\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$, kann ein deutlicher Anstieg des Umsatzes erst bei höheren Reaktionstemperaturen beobachtet werden.

4.2.4 Zeitabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan

Für die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan wurden Pyrolysereaktionen bei 750 °C und Reaktionszeiten von vier bis zwanzig Tagen durchgeführt. Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte wie bei den unter 4.2.3 mit Hilfe eines GC-MS-Systems. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet und in Abbildung 4.6 graphisch dargestellt.

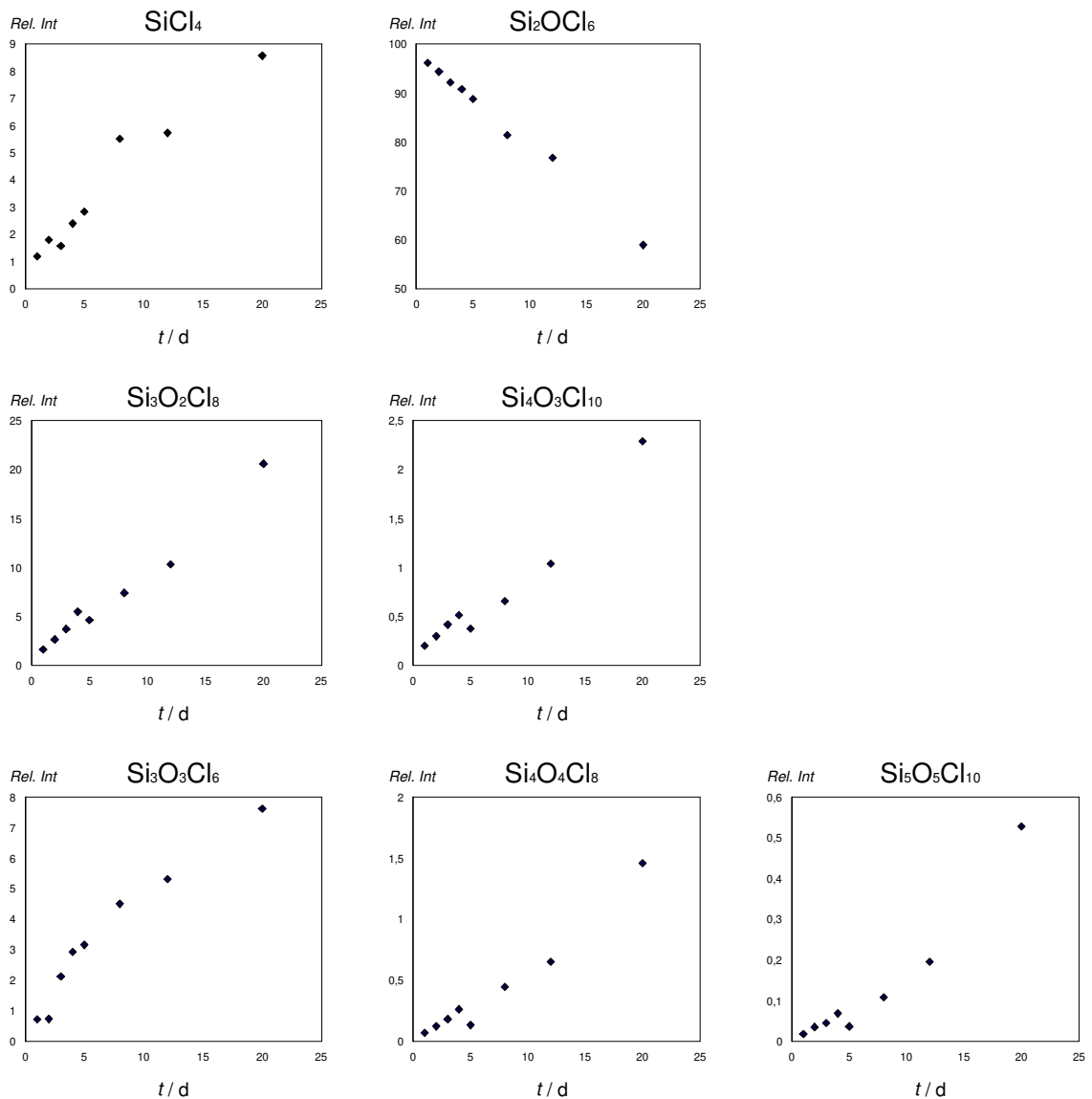


Abbildung 4.6: Zeitabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan (d=Tage), Reaktionstemp.: 1023 K

Tabelle 4.5 *Relative Intensitäten der bei einer Reaktionstemperatur von 1023 K und Reaktionszeiten von 4 bis 20 Tagen aus Hexachlordisiloxan gebildeten Chlorsiloxane*

t / d	SiCl_4	Si_2OCl_6	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$
1	1,19	96,18	1,61	0,07	0,19	0,73	0,01
2	1,8	94,37	2,63	0,12	0,29	0,73	0,03
3	1,57	92,2	3,69	0,18	0,41	2,13	0,04
4	2,41	90,77	5,45	0,26	0,51	2,93	0,06
5	2,84	88,83	4,63	0,13	0,37	3,16	0,03
8	5,52	81,38	7,38	0,44	0,65	4,5	0,1
12	5,74	76,76	10,3	0,65	1,04	5,31	0,19
20	8,57	58,94	20,59	1,46	2,29	7,62	0,52

Die relativen Intensitäten der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Chlorsiloxane steigen mit fortlaufender Reaktionsdauer an. Für die acyclischen Verbindungen ($\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$) und für das als Nebenprodukt entstehende SiCl_4 ist ein annähernd linearer Anstieg der relativen Intensitäten zu erkennen. Beim $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ ist zuerst ein starker Anstieg zu beobachten, ab einer Reaktionszeit von ca. 5 Tagen verringert sich jedoch der Anstieg. Bei $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ und $\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$ wiederum ist zunächst ein geringer Anstieg der relativen Intensitäten zu beobachten, der Anstieg erhöht sich mit fortschreitender Reaktionszeit.

Eine umfassende Reaktionskinetik läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht aufstellen, es müssten hierzu noch weitere Versuche bei längeren Reaktionszeiten sowie bei höheren Reaktionstemperaturen durchgeführt werden. Es lassen sich jedoch sowohl die Zersetzung von Si_2OCl_6 als auch die Bildung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ mit der Kinetik einer Reaktion erster Ordnung gut beschreiben (Tabelle 4.6, Abbildung 4.7).

Tabelle 4.6: *Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten bei der pyrolytischen Zersetzung von Hexachlordisiloxan*

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Geschwindigkeitskonstante	Halbwertszeit
$\text{Si}_2\text{OCl}_6 \rightarrow \dots$	$\frac{d[\text{Si}_2\text{OCl}_6]}{dt} = -[\text{Si}_2\text{OCl}_6] \cdot k$	$0,00110 \cdot \text{h}^{-1}$	630 h
$2 \text{Si}_2\text{OCl}_6 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\frac{d[\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8]}{dt} = [\text{Si}_2\text{OCl}_6] \cdot k$	$0,00046 \cdot \text{h}^{-1}$	1507 h

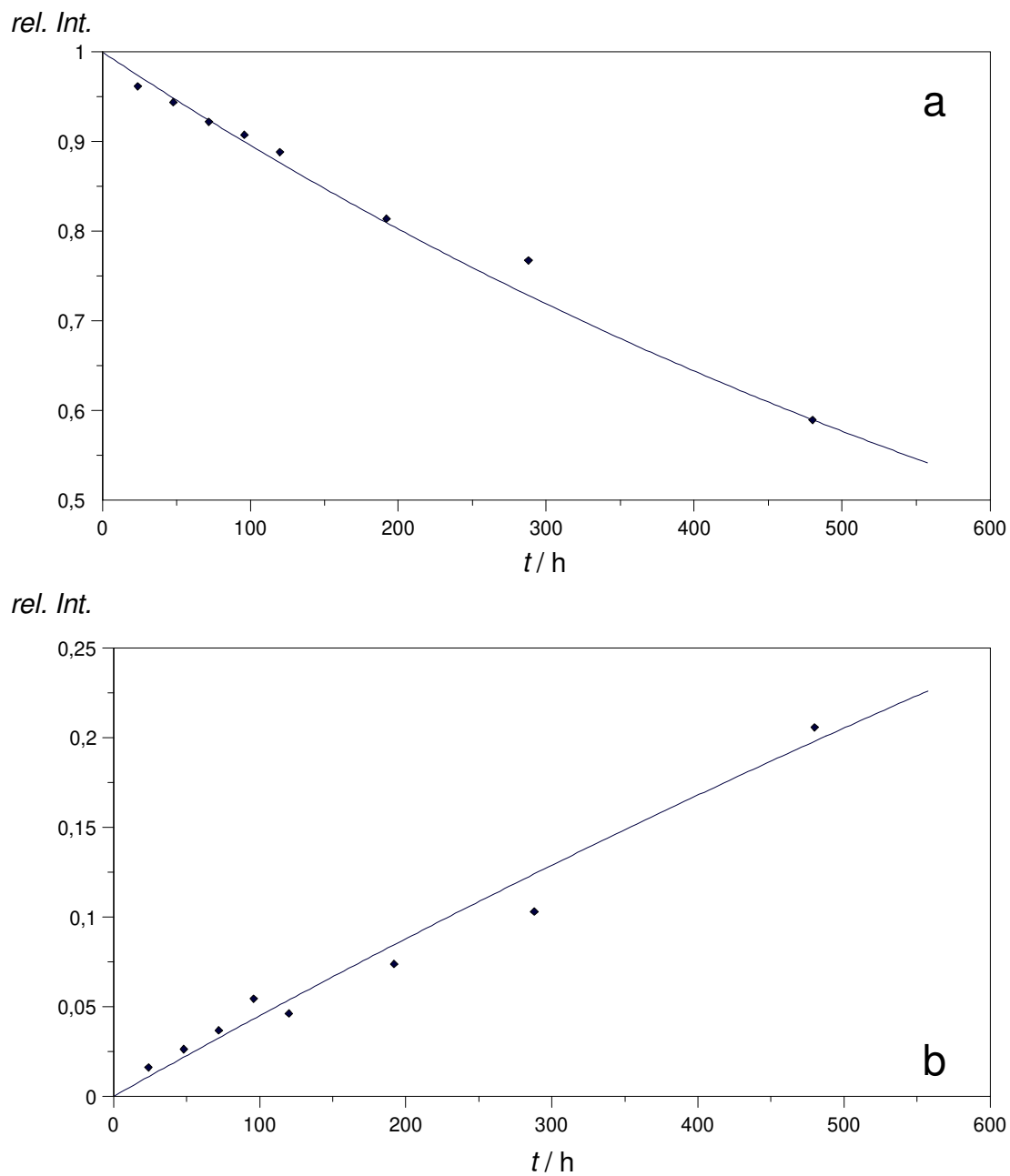


Abbildung 4.7: Pyrolyse von Hexachlordisiloxan bei 1023 K. Datenpunkte: Meßwerte, Durchgezogene Linien: Intensitätsverlauf bei Kinetik erster Ordnung für Zersetzung von Hexachlordisiloxan (a) bzw. Bildung von Octachlortrisiloxan (b).

4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Auf Basis der thermisch aktivierten Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff konnten in einer Umlaufapparatur nach Grigor und Wilkens [51] größere Mengen eines Perchlorsiloxangemisches dargestellt werden. Durch fraktionierte Destillation konnten hieraus Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$, $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ in Reinform gewonnen werden. Über diese bereits gut charakterisierten [1, 13, 14, 40] Verbindungen hinaus konnten jedoch keine weiteren Chlorsiloxane in isomenreiner Form erhalten werden.

Durch Einsatz gaschromatographischer Verfahren in Kombination mit einem Massenspektrometer ist es nach Analyse der Destillationsfraktionen gelungen, die qualitative Zusammensetzung der Reaktionsgemische für Chlorsiloxane mit bis zu zwölf Siliciumatomen zu bestimmen. Neben schon aus NMR-spektroskopischen [9, 15-18] und massenspektrometrischen [1, 10, 30, 46] Untersuchungen bekannten Verbindungen konnte so die Existenz einer Reihe bislang unbekannter Chlorsiloxane mit zum Teil sehr hohem Sauerstoffgehalt nachgewiesen werden. Die nachgewiesenen Verbindungen sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Zum Vergleich der thermisch aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff gewonnenen Gemischen mit solchen, die bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan entstehen, wurden Pyrolyseversuche unter vergleichbaren Bedingungen (gleiche Reaktionstemperatur, gleiche Reaktionszeit und gleicher Druck) durchgeführt. Nach GC-MS-Analyse dieser Gemische kann aus den relativen Intensitäten der enthaltenen Chlorsiloxane die Zusammensetzung des Gemisches bestimmt werden. Die so ermittelte Zusammensetzung der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Produktgemische entspricht weitgehend derjenigen, die bei der thermischen Darstellung aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff erhalten wird. Abweichungen in der qualitativen Zusammensetzung der jeweiligen Gemische zeigen sich im Bereich der sauerstoffreichen Perchlorsiloxane. Durch die thermisch aktivierte Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff lassen sich sauerstoffreichere Verbindungen erhalten als bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan. Die Reaktionsprodukte aus beiden thermisch aktivierten Reaktionen sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7: Vergleich der bei den thermisch aktivierten Reaktionen gebildeten Chlorsiloxane

Chlorsiloxan	SiCl ₄ + O ₂	Pyrolyse Si ₂ OCl ₆	Chlorsiloxan	SiCl ₄ + O ₂	Pyrolyse Si ₂ OCl ₆
Si ₂ OCl ₆	+	+	Si ₈ O ₉ Cl ₁₄	+	+
Si ₃ O ₂ Cl ₈	+	+	Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₂	+	+
Si ₃ O ₃ Cl ₆	+	+	Si ₈ O ₁₁ Cl ₁₀	+	
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	+	+	Si ₉ O ₉ Cl ₁₈	+	+
Si ₄ O ₄ Cl ₈	+	+	Si ₉ O ₁₀ Cl ₁₆	+	+
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	+	+	Si₉O₁₁Cl₁₄	+	+
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	+	+	Si₉O₁₂Cl₁₂	+	+
Si ₅ O ₆ Cl ₈	+	+	Si₉O₁₃Cl₁₀	+	
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	+	+	Si ₁₀ O ₁₁ Cl ₁₈	+	+
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	+	+	Si₁₀O₁₂Cl₁₆	+	+
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	+	+	Si₁₀O₁₃Cl₁₄	+	
Si ₆ O ₈ Cl ₈	+		Si₁₀O₁₄Cl₁₂	+	
Si ₇ O ₆ Cl ₁₆	+	+	Si₁₁O₁₃Cl₁₈	+	
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	+	+	Si₁₁O₁₄Cl₁₆	+	
Si ₇ O ₈ Cl ₁₂	+	+	Si₁₁O₁₅Cl₁₄	+	
Si ₇ O ₉ Cl ₁₀	+	+	Si₁₂O₁₆Cl₁₆	+	
Si ₇ O ₁₀ Cl ₈	+		Si₁₂O₁₇Cl₁₄	+	
Si ₈ O ₇ Cl ₁₈		+	Si₁₃O₁₈Cl₁₆	+	
Si ₈ O ₈ Cl ₁₆	+	+			

Die bei der jeweiligen Reaktion nachgewiesenen Verbindungen sind durch ein „+“ gekennzeichnet. Die bislang noch nicht bekannten Verbindungen sind **fettgedruckt** dargestellt.

Die in diesen Systemen unter vermindertem Druck gebildeten Produktgemische wurden von Kornick und Binnewies [10,30] untersucht. Die Reaktionen fanden hier innerhalb des Vakuumsystems eines Massenspektrometers statt, die Reaktionsprodukte wurden gleich nach Verlassen des Reaktionsrohres massenspektrometrisch analysiert. Auch unter diesen Bedingungen werden bei beiden Reaktionen hochmolekulare und zum Teil sehr sauerstoffreiche Chlorsiloxane gebildet. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der gebildeten Chlorsiloxane schließen die Autoren auf einen schrittweisen Aufbau der hochmolekularen Verbindungen. Ein solch schrittweiser Aufbau, über dabei als metastabile Zwischenstufen anzusehende, molekulare Perchlorsiloxane, müßte so auch für die unter vergleichbaren Bedingungen (z.B. bei der Herstellung von Lichtwellenleitern) erfolgende Abscheidung dünner SiO₂-Schichten formuliert werden. Das genaue Verständnis dieser Abscheidungsreaktionen ist von großem wirtschaftlichen Interesse. Viele der bislang durchgeführten Untersuchungen stützen sich nur auf kleine Gasphasenspezies, der Einfluß von intermediär gebildeten Chlorsiloxanen bleibt dabei unberücksichtigt [19].

Deutliche Hinweise auf den schrittweisen Aufbau der Chlorsiloxane finden sich auch in den Ergebnissen der in dieser Arbeit unter Normaldruck durchgeführten Untersuchungen. Veranschaulichen läßt sich dies am Verlauf der relativen Intensitäten der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Spezies.

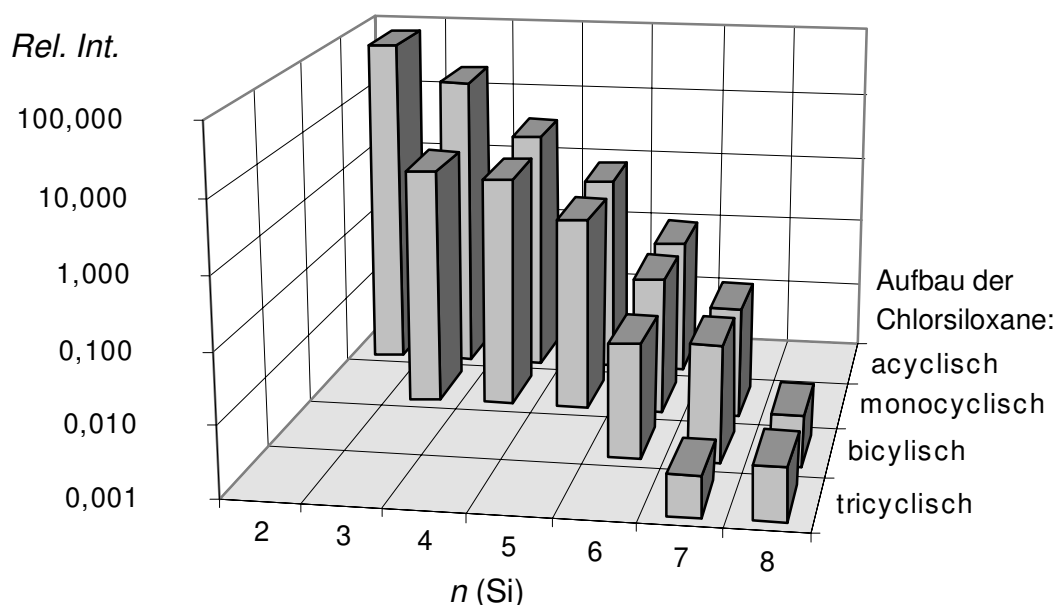


Abbildung 4.8: Relative Intensitäten der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Spezies. (Reaktionstemperatur: 1258 K, Reaktionszeit: 14 Tage, halblogarithmische Auftragung)

Mit steigender Molekülgröße (Anzahl der Siliciumatome) sinken die Intensitäten der gebildeten Chlorsiloxane annähernd exponentiell ab, wie es für den schrittweisen Aufbau der Verbindungen auch zu erwarten ist (Vgl. Kapitel 7).

Weiterhin läßt sich der Grafik entnehmen, daß der Sauerstoffgehalt der bei der Pyrolyse gebildeten Chlorsiloxane mit wachsender Molekülgröße ansteigt. Ein solcher Anstieg des Sauerstoffgehaltes geht mit einer Erhöhung des Verknüpfungsgrades innerhalb der Chlorsiloxanmoleküle einher. Die Stabilität der dabei entstehenden Verbindungen ist neben dem stabilisierenden Einfluß aus dem Energiegewinn pro eingebautem Sauerstoffatom auch von der destabilisierend wirkenden Ringspannung in den aufgebauten Ringsystemen abhängig.

Quantenchemische Rechnungen an diesen Systemen haben gezeigt [38, 39], daß erst ab Ringgrößen von zehn (5 O + 5 Si-Atome) eine von der Ringgröße unabhängige Ringspannung auftreten sollte. Ein deutlicher Energiegewinn durch Einbau eines zusätzlichen Sauerstoffatoms ist also erst bei Verbindungen zu erwarten, die beim Einbau eines weiteren

Sauerstoffatome neue 10-Ring-Systeme ausbilden können. Neue, auf Basis verbesserter Parameter durchgeführte, semiempirische Rechnungen zeigen [52], daß eine von der Ringgröße unabhängige Ringspannung schon für achtegliedrige Ringe zu erwarten ist. Ein Aufbau von sauerstoffreichen Perchlorsiloxanen auf Basis einer Achtring-Verknüpfung steht im Einklang mit den bislang bestimmten Strukturen der Perchlorsiloxane (vgl. Abbildung 2.1: Strukturen $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$).

In sehr sauerstoffreichen, niedermolekularen Perchlorsiloxanen müßten mehrere Teilstrukturen aus gespannten 6- oder sogar 4-Ringen aufgebaut werden. Solche Systeme sind jedoch energetisch so ungünstig, daß sauerstoffreichere Chlorsiloxane erst bei entsprechend größeren Molekülen ausgebildet werden.

Es wurden Versuche zu Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan durchgeführt. Erwartungsgemäß steigt der Umsatz der Pyrolyse mit steigender Reaktionstemperatur und wachsender Reaktionsdauer an. Für die Bestimmung einer umfassenden Reaktionskinetik für alle bei der Reaktion entstehenden Spezies reicht das vorliegende Datenmaterial nicht aus, es müssen hierfür noch weitere Versuche mit längeren Reaktionszeiten und bei erhöhten Reaktionstemperaturen durchgeführt werden. Sowohl der bei der Zersetzung von Hexachlordisiloxan als auch der bei der Bildung von Octachlortrisiloxan auftretende zeitliche Verlauf der entsprechenden relativen Intensitäten läßt sich mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erklären. Eine solche Kinetik erster Ordnung in bezug auf die Hexachlordisiloxankonzentration wurde von Borisova auch für die Pyrolyse von Hexachlordisiloxan in flüssiger Phase bei Temperaturen von 473 bis 703 K gefunden [43].

5 Massenspektrometrische Untersuchung von hochmolekularen Perchlorsiloxangemischen

Bei der destillativen Trennung der thermisch bei 985 °C aus Siliciumtetrachlorid und molekularem Sauerstoff dargestellten Perchlorsiloxane fällt als Rückstand eine dunkle, zähflüssige bis feste Masse an (vgl. Kapitel 9.2.1). Dieser Rückstand besteht aus einer Vielzahl von sauerstoffreichen, hochmolekularen Perchlorsiloxanen. Die Analyse von Struktur und Zusammensetzung dieser Verbindungen kann wichtige Einblicke in den schrittweisen Aufbau von festen Si-O Strukturen liefern.

Da der Rückstand aus einer Vielzahl von sehr ähnlichen Verbindungen besteht, ist eine Auftrennung, die für eine strukturelle Charakterisierung der einzelnen Verbindungen mittels IR-, raman-, kernresonanz- oder röntgenspektroskopischer Methoden unerlässlich ist, bisher nicht gelungen.

Um zumindest die Summenformeln der in den Destillationsrückständen verbliebenen Spezies zu erhalten, wurden Massenspektren von diesen Gemischen aufgenommen und im Rahmen einer sorgfältigen Isotopenanalyse ausgewertet. Selbst die hochmolekularen Perchlorsiloxane haben typisch molekulare Eigenschaften wie Löslichkeit in unpolaren Solventien wie z.B. Hexan und unzersetzte Verdampfbarkeit. Die unzersetzte Verdampfbarkeit ist dabei Grundvoraussetzung für die Aufnahme von EI- (Elektronenstoß-Ionisation) und CI- (Chemische Ionisation) Massenspektren.

5.1 Massenspektrometrische Analyse der Substanzgemische

Abbildung 5.1a zeigt Ausschnitte aus dem EI-Massenspektrum eines hochmolekularen Perchlorsiloxangemisches. Auffällig ist die Ausbildung von breiten Peakgruppen, die periodisch in einem Abstand von ca. 60 D auftreten; die Breite der Peakgruppen vergrößert sich mit steigender Massenzahl. Das Auftreten solcher Peakgruppen resultiert aus der Überlagerung von Isotopenmustern der bei der Ionisation der Perchlorsiloxane entstehenden Fragment-Ionen. Ein solches Spektrum kann nur im Rahmen einer sehr sorgfältigen Isotopenanalyse (siehe Kap. 5.2) interpretiert werden; das Ergebnis einer solchen Analyse ist

in Abbildung 5.1 zu sehen. Die Peakgruppen lassen sich in dem in der Abbildung wiedergegebenen Massenbereich durch 3-4 Ionen eindeutig beschreiben.

Die Zuordnung von Fragment-Ion zu Muttermolekül ist bei EI-Massenspektren nicht immer unproblematisch. Wie unter Kap. 3.3 beschrieben, steigt bei den Perchlorsiloxanen bei gegebener Anzahl von Siliciumatomen die relative Intensität des M^+-Cl -Ions mit der Anzahl der Sauerstoffatome im Muttermolekül. Bei den hier vorliegenden Gemischen aus sauerstoffreichen Perchlorsiloxanen sollte das M^+-Cl -Ion das signifikante Fragment sein.

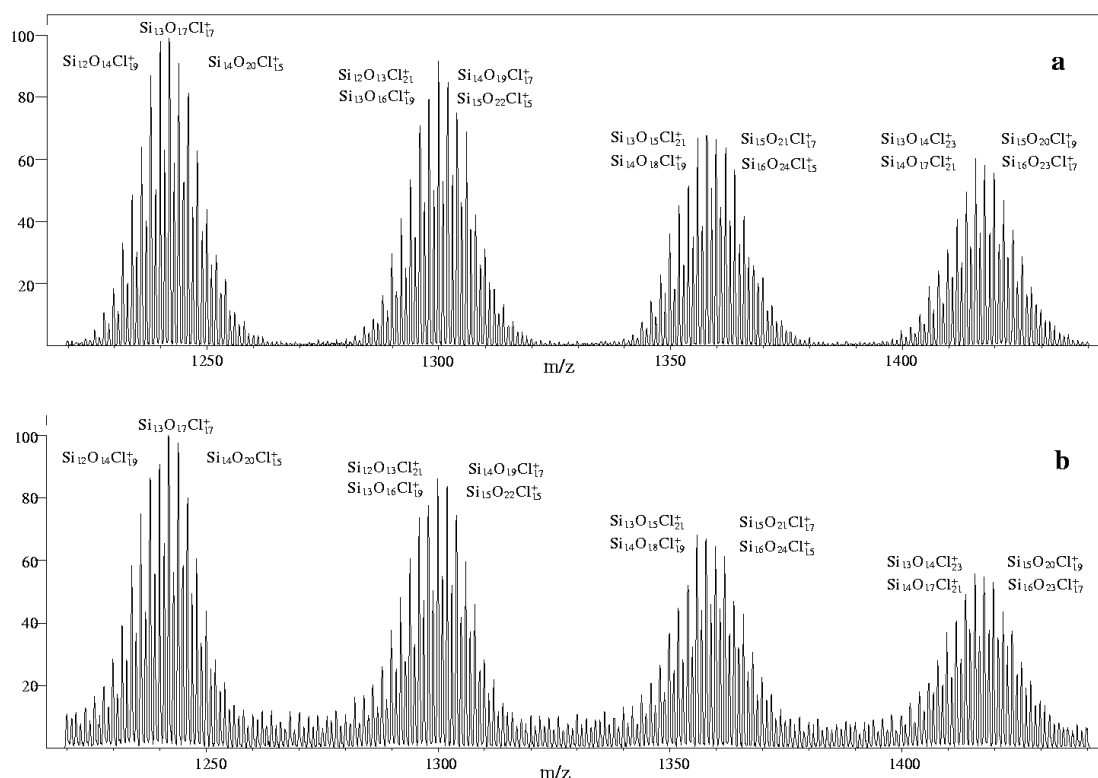


Abbildung 5.1: Ausschnitte aus den Massenspektren eines hochmolekularen Perchlorsiloxangemisches. a: EI-MS, b: CI-MS des Gemisches.

Um dies zu untermauern, wurden CI-MS Messungen von den hochmolekularen Substanzgemischen durchgeführt. Eine weitreichende Fragmentierung wird bei der Aufnahme von CI-Massenspektren, anders als bei der Aufnahme von EI-Massenspektren, bekanntermaßen nicht beobachtet, so daß die Zuordnung von Fragment-Ion zu Muttermolekül damit erheblich zuverlässiger ist. Der Vergleich von EI- und CI-Massenspektren niedermolekularer Perchlorsiloxane (Abbildung 5.2 a, b) zeigt am Beispiel von $Si_6O_5Cl_{14}$, daß dies auch für die zu untersuchende Verbindungsklasse gilt. Während im EI-MS (Abb. 5.2 a) eine weitreichende Fragmentierung des Muttermolekül-Ions zu beobachten ist, treten im CI-MS von $Si_6O_5Cl_{14}$

(Abb. 5.2 b) neben dem dominierenden M^+-Cl -Ion $Si_6O_5Cl_{13}^+$ so gut wie keine weiteren Fragmente mehr auf. Eine zuverlässige Zuordnung Fragment-Ion zu Muttermolekül ist hier also möglich.

Abbildung 5.1 b zeigt einen Ausschnitt aus dem CI-MS eines der Gemische. Im Vergleich mit dem EI-MS derselben Probe (Abbildung 5.1 a) erweisen sich beide Spektren als nahezu identisch. Es zeigt sich somit, daß auch in den EI-Massenspektren dieser Verbindungen das M^+-Cl -Ion signifikant für die entsprechenden Moleküle ist.

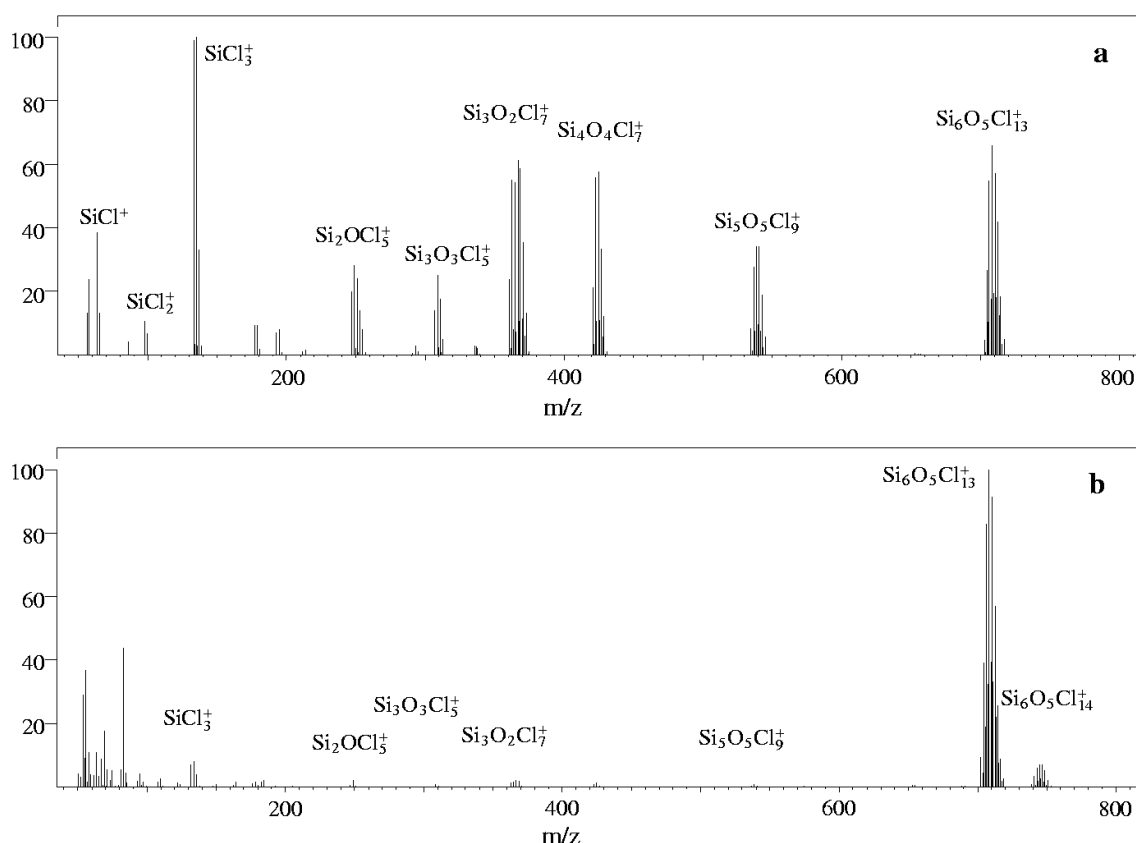


Abbildung 5.2: EI-MS (a) und CI-MS (b) von $Si_6O_5Cl_{14}$.

Zusammenfassend kann so mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Ionen zum überwiegenden Teil aus der Abspaltung eines Chloratoms aus dem Muttermolekül-Ion, und nicht aus dem Zerfall deutlich größerer Molekül-Ionen, entstehen. Die Summenformeln der hochmolekularen Perchlorsiloxane in den Destillationsrückständen können auf diese Weise ermittelt werden. Abbildung 5.3 zeigt ein vollständiges EI-Massenspektrum eines der Gemische. Die zu höheren Massen hin abnehmenden Intensitäten wurden der besseren Übersicht zuliebe korrigiert, der Intensitätsunterschied über das gesamte Spektrum beträgt ca. 2 Größenordnungen.

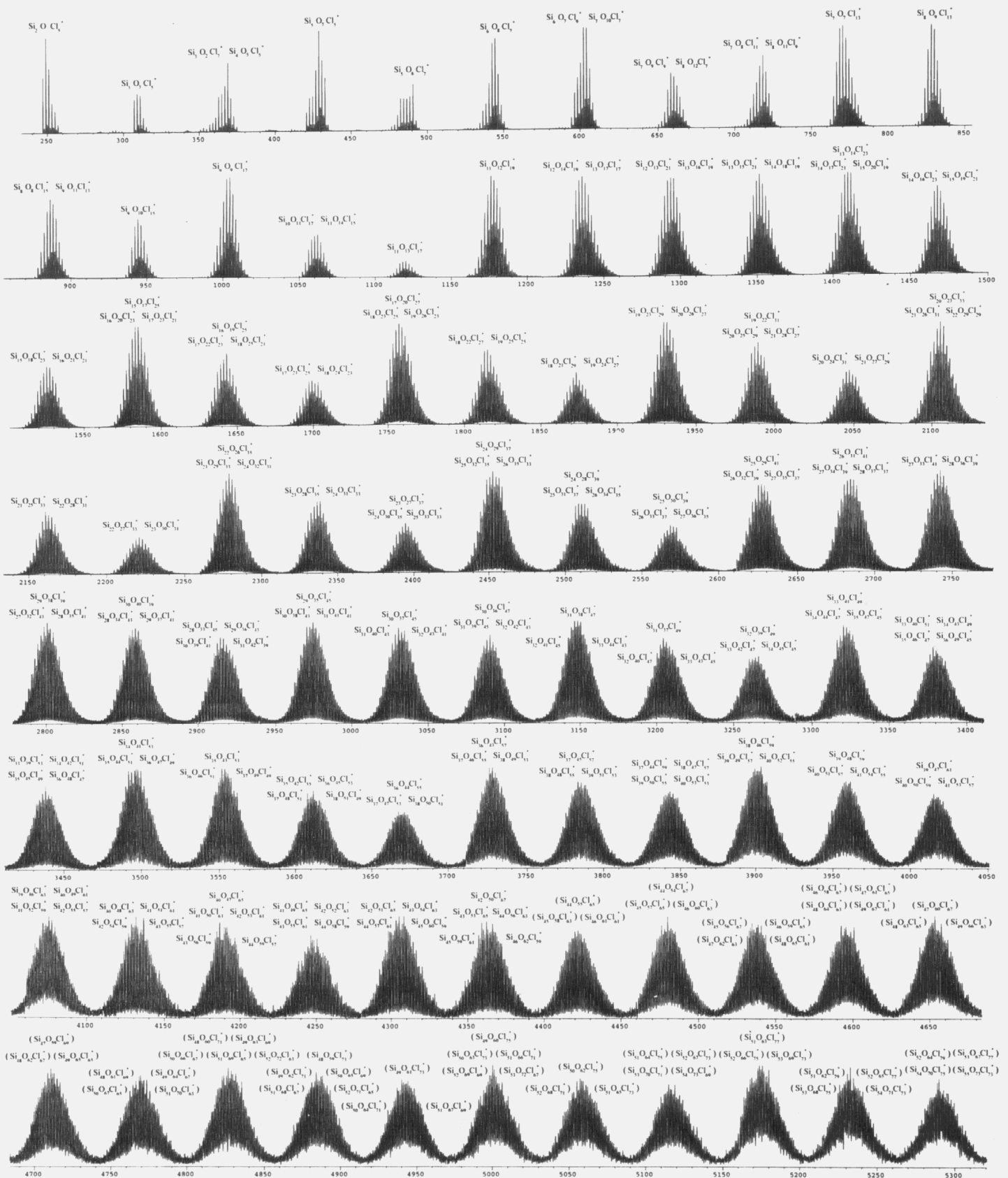


Abbildung 5.3: EI-MS eines hochmolekularen Perchlorsiloxangemisches

5.2 Grundlagen und Durchführung der Isotopenanalyse

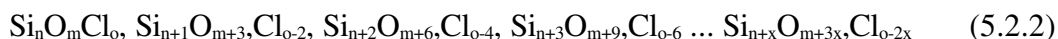
Viele der natürlich vorkommenden Elemente existieren nicht in isotopenreiner Form, sondern treten in Form mehrerer stabiler Isotope auf. Die Massenspektren von Verbindungen mit solchen Elementen sehen auf den ersten Blick sehr kompliziert aus, andererseits ist gerade die Kombination der Element-Isotopenhäufigkeiten charakteristisch für die im Zuge der Ionisierung gebildeten Fragment-Ionen. Die Kombination der entsprechenden Isotopenhäufigkeiten, auch Isotopenmuster genannt, bietet somit oftmals die Möglichkeit, Fragment-Ionen in einem Massenspektrum eindeutig zu identifizieren.

In den vorliegenden Massenspektren von Perchlorsiloxanen sind die Isotopenverteilungen von Chlor (^{35}Cl : 75,77 %, ^{37}Cl : 24,23 % [53]) und Silicium (^{28}Si : 92,23 %, ^{29}Si : 4,67 %, ^{30}Si : 3,10% [53]) für die Isotopenmuster der Fragment-Ionen maßgebend, das Isotopenmuster von Sauerstoff (^{16}O : 99,762 %, ^{17}O : 0,038 %, ^{18}O : 0,200 % [53]) trägt nur wenig zur Gesamtverteilung bei. Für die untersuchten Massenspektren von hochmolekularen Verbindungen ist die Berücksichtigung des Massendefektes der sie aufbauenden Elemente zwingend, für $\text{Si}_{40}\text{O}_{60}\text{Cl}_{40}$ addieren sich die Massendefekte auf ca. 3,1 D. Die Massendefekte wurden [54] entnommen.

In den unter 5.1 vorgestellten Massenspektren überlagern sich jeweils die Isotopenmuster mehrerer Fragment-Ionen. Für die Interpretation dieser Spektren sind genaue Kenntnisse der bei der Ionisation von Perchlorsiloxanen entstehenden Fragment-Ionen unerlässlich. Wie in Kapitel 3.3 gezeigt, werden bei der Elektronenstoß-Ionisation von niedermolekularen Perchlorsiloxanen fast ausschließlich einfach positiv geladene Ionen mit der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{O}_m\text{Cl}_{4n-2m-1}^+$ (5.2.1) gebildet. Die Isotopenanalyse stützt sich somit nur auf diese Ionen.

Im Rahmen einer solche Analyse sollte auch das Auftreten der breiten Peakgruppen in den gemessenen Massenspektren und ihr charakteristischer Abstand von 60 D erklärt werden können. Werden im Hinblick auf diese Phänomene die Isotopenmuster für die Ionen mit der Formel (5.2.1) berechnet und nach der jeweils kleinsten Massenzahl der Isotopenmuster sortiert, so fällt auf, daß die Summenformeln von Fragment-Ionen mit Isotopenmustern bei ähnlichen Massenzahlen eng miteinander in Beziehung stehen. Sie bilden jeweils eine Reihe,

die Abfolge der Formeln der Ionen einer Reihe ist



mit alternierenden Startgliedern der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+1}$ (5.2.3) bzw. $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n-1}$ (5.2.4). Ionen aus einer Reihe erscheinen im Massenspektrum als eine Peakgruppe.

Mit Hilfe von 5.2.2 läßt sich die Differenz der Startmassen der Isotopenmuster von direkt benachbarten Ionen aus einer Reihe wie folgt berechnen:

$$\Delta m_{\text{Startmasse Isotopenmuster}} = (28 (1x \text{ } ^{28}\text{Si}) + 48 (3x \text{ } ^{16}\text{O}) - 70 (-2x \text{ } ^{35}\text{Cl})) D = 6 D \quad (5.2.5)$$

Der Massendefekt bleibt hierbei unberücksichtigt. Die Maxima der Isotopenmuster liegen in der Regel um 6 Massen auseinander. Die Breite der Isotopenmuster von Ionen einer Reihe verringert sich mit steigender Massenzahl, was dazu führt, daß einige benachbarte Maxima nur um 4 Massen auseinanderliegen. Die Abstände der Peakgruppen im Massenspektrum sollten sich aus den Abständen der Startglieder zweier benachbarter Reihen ableiten lassen. Reihen, deren Startglieder die gleiche Anzahl von Siliciumatomen haben, bilden benachbarte Peakgruppen. Hierbei erscheinen die Reihen mit Startgliedern der Formel 5.2.4 gegenüber denen der Startglieder 5.2.3 stets bei kleineren Massenzahlen. Die Massenzahlen nehmen mit steigender Anzahl an Siliciumatomen in den Startgliedern zu. Zur Bestimmung der Abstände der Peakgruppen müssen also zwei Fälle unterschieden werden. Zum einen können die beiden zu vergleichenden Peakgruppen aus der Überlagerung von Isotopenmustern aus Reihen von Ionen mit Startgliedern gleicher Anzahl von Siliciumatomen gebildet werden, zum anderen kann sich die Anzahl der Siliciumatome in den Startgliedern um eins unterscheiden. Im ersten Fall berechnet sich der Abstand der Startglieder zu,

$$\Delta m_{\text{Startglieder, } \Delta n=0} = (0 + (0x \text{ } ^{28}\text{Si}) - 16 (-1x \text{ } ^{16}\text{O}) + 70 (+2x \text{ } ^{35}\text{Cl})) D = 54 D \quad (5.2.6)$$

im zweiten Fall zu

$$\Delta m_{\text{Startglieder, } \Delta n=1} = (28 (1x \text{ } ^{28}\text{Si}) + 32 (2x \text{ } ^{16}\text{O}) + 0 (0x \text{ } ^{35}\text{Cl})) D = 60 D \quad (5.2.7).$$

Der so berechnete Abstand der Peakgruppen stimmt sehr gut mit den gemessenen Abständen überein.

Ab einer Massenzahl von 1450 D könnten im Massenbereich der jeweiligen Peakgruppen, neben den Ionen aus den jeweiligen Reihen, erstmals auch Ionen mit sehr hohem Sauerstoffgehalt aus der jeweils vorherigen Reihe auftauchen. Es sollte hierbei zu einer

deutlichen Verbreiterung von Peakgruppen sowie zum Erscheinen von intensitätsstarken Peaks zwischen zwei Peakgruppen kommen. Da beides in der Praxis nicht auftritt, kommt auch eine Beteiligung mehrerer Reihen von Ionen an einer Peakgruppe in dem beobachteten Massenbereich nicht vor; dies sollte erst bei sehr hohen Massen jenseits von 7000 D erfolgen und mit dem Zusammenwachsen der Peakgruppen einhergehen.

Die eigentliche Isotopenanalyse der Massenspektren erfolgt auf der Grundlage der oben erwähnten Reihen. Für jede Peakgruppe wird die jeweils passende Reihe von Ionen herausgesucht, wobei Anfangs- und Endmasse der Peakgruppe die für die Analyse zu verwendenden Glieder der Reihe bestimmen. Die Isotopenmuster der Ionen werden berechnet und anteilig so überlagert, daß die simulierte Peakgruppe annähernd identisch mit der gemessenen Peakgruppe ist.

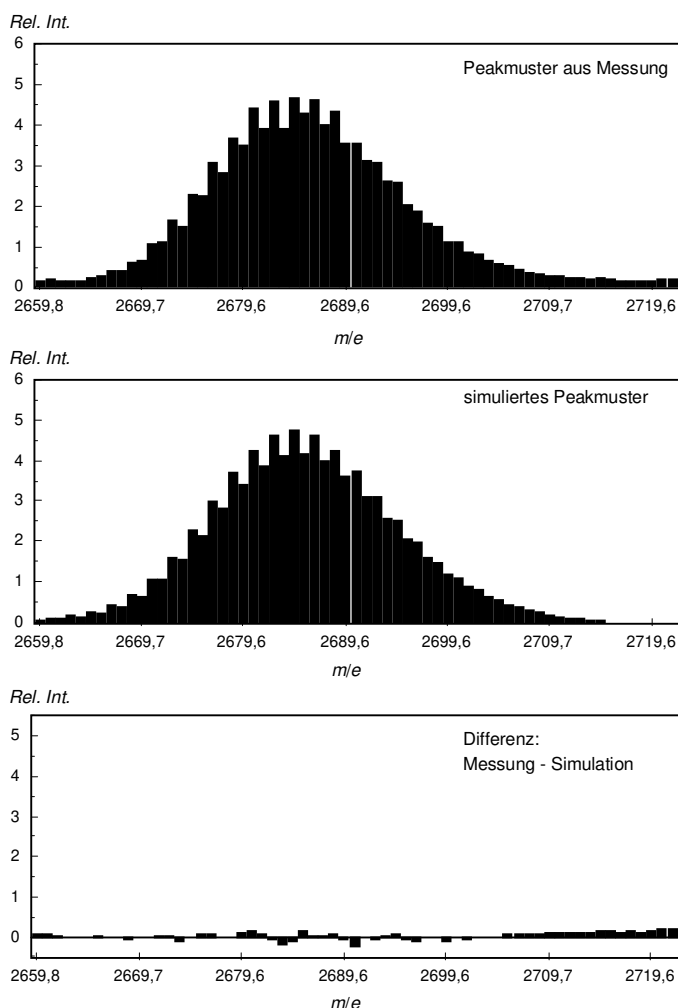


Abbildung 5.4: Vergleich zwischen den gemessenen und den simulierten Peakmustern. In der Praxis wurde dabei so vorgegangen, daß die Originaldaten zunächst in ein Programm (Tabellenkalkulation: Lotus 123) importiert wurden. Von den Originaldaten wurden die

Isotopenmuster der Ionen solange anteilig abgezogen, bis die Differenz von Original und simuliertem Spektrum nahezu Null war (siehe Abbildung 5.4). Zur Berechnung der Isotopenmuster wurde das im Arbeitskreis verwendete Isotopenprogramm [55] so verändert, daß der Massendefekt der hochmolekularen Perchlorsiloxane berücksichtigt werden konnte.

Das Verfahren ist aufgrund der günstigen Voraussetzungen

- genaue Kenntnis der in Frage kommenden Ionen
- definierter Abstand zwischen den Maxima der überlagerten Isotopenmuster ist groß genug, daß z.B. zu kleiner Anteil an Überlagerung nicht von Isotopenmustern benachbarter Ionen ausgeglichen werden kann
- sehr saubere Massenspektren mit hoher Auflösung

sehr aussagekräftig. Die Fragment-Ionen und somit auch die Summenformeln der ihnen zuzuordnenden Perchlorsiloxane aus den Destillationsresten können so mit hoher Sicherheit bestimmt werden.

5.3 Massenspektrometrische Analyse

Nach der oben vorgestellten Methode wurden die Massenspektren von zwei verschiedenen Proben ausgewertet. Die erste Probe wurde einem bei 100 °C gerade noch flüssigen Destillationsrückstand (Destillationstemperatur 210 °C, 2000 Pa, Destillation der Reaktionsprodukte: $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$, 985 °C) entnommen. Diese Probe wird in Folge als „flüssige Fraktion“ bezeichnet. Von ihr wurden EI-Massenspektren aufgenommen. Für die zweite Probe wurde ein Teil des Destillationsrückstandes ca. 60 Minuten bei 250 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach Abtrennung der unter diesen Bedingungen flüchtigen Komponenten verblieb ein gelbbrauner Feststoff, der in seinem Habitus stark an PU-Schaum erinnerte. Von dieser Probe, zukünftig „hochsiedende Fraktion“ genannt, wurden CI- und EI-Massenspektren angefertigt.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei der Firma Finnigan MAT in Bremen mit einem Sektorfeldmassenspektrometer Finnigan MAT 95S. Die Messungen wurden bei Proben Temperaturen von 50-350 °C durchgeführt. Als CI-Gas diente Isobutan. Die Beschleunigungsspannung lag bei 70 eV.

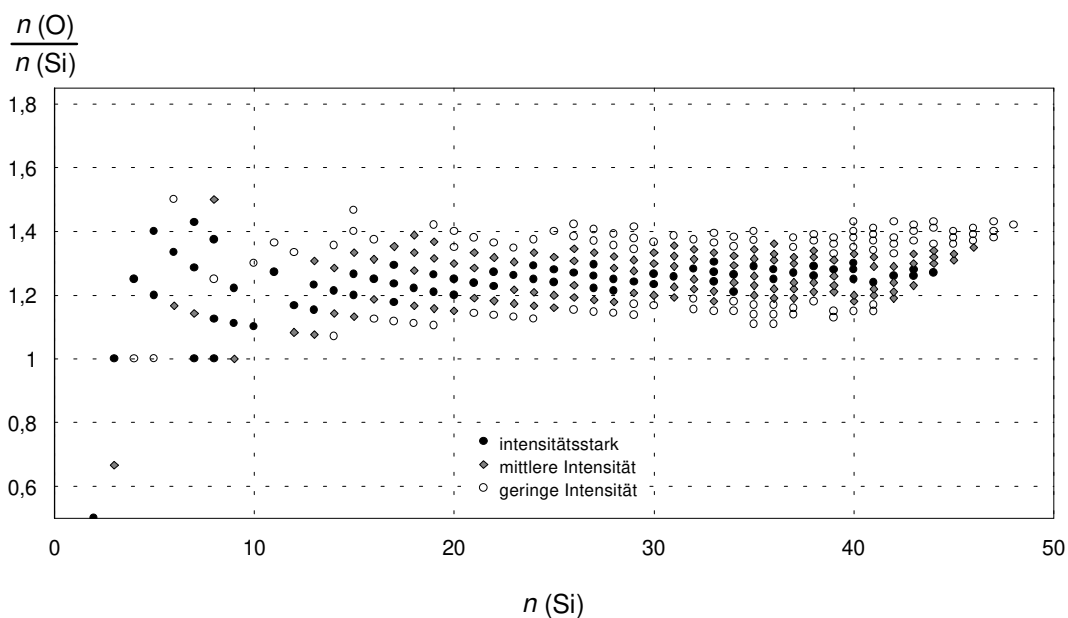


Abbildung 5.5: Sauerstoffgehalt der in der „flüssigen Fraktion“ nachgewiesenen Chlorsiloxane. EI-Messung. Die nachgewiesenen Verbindungen sind nach dem Anteil ihres $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ions an der jeweils untersuchten Peakgruppe differenziert.

Die Abbildungen 5.5-5.7 zeigen die Ergebnisse der Auswertung der Massenspektren. In den Grafiken ist der mittlere Sauerstoffanteil pro Siliciumatom gegen die Anzahl der Siliciumatome

in den Verbindungen aufgetragen. Die Verbindungen sind je nach Anteil ihres Fragment-Ions (M^+-Cl) am Aufbau der Peakgruppe in drei Gruppen aufgeteilt. In der ersten Gruppe (intensitätsstark) sind die peakbestimmenden Verbindungen; ihr Fragment-Ion hat den jeweils größten Anteil an der Ausbildung der Peakgruppe. Das der zweiten Gruppe (mittlere Intensität) hat einen mindestens 15-prozentigen Anteil, das der letzten Gruppe (geringe Intensität) einen mindestens 8-prozentigen Anteil an der Peakgruppe. Es zeigt sich, daß der Sauerstoffgehalt, als $n(O)/n(Si)$ ausgedrückt, zuerst mit wachsender Anzahl der Siliciumatome ansteigt, um dann bei einem Wert von 1,3 („flüssige Fraktion“) bzw. 1,5 („hochsiedende Fraktion“) zu stagnieren. Abbildung 5.5 zeigt die Zusammensetzung der „flüssigen Fraktion“. Der Sauerstoffreichtum der in ihr enthaltenen Verbindungen ist deutlich niedriger als in denen der hochsiedenden Fraktion (Abbildung 5.6, 5.7). Die Summenformeln der in den Fraktionen nachgewiesenen Perchlorsiloxane sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Im Anhang sind die Summenformeln der jeweils in den beiden Fraktionen nachgewiesenen Verbindungen in tabellarischer Form angegeben.

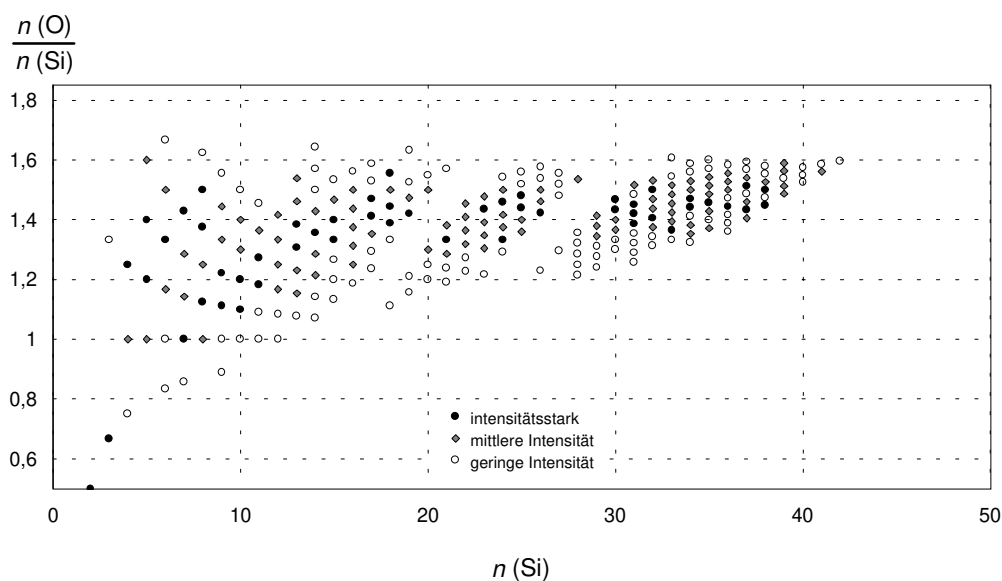


Abbildung 5.6: Sauerstoffanteil der in der „hochsiedenden Fraktion“ nachgewiesenen Chlorsiloxane. EI-Messung. Die nachgewiesenen Verbindungen sind nach dem Anteil ihres M^+-Cl -Ions an der jeweils untersuchten Peakgruppe differenziert.

5.4 Beziehungen zwischen Summenformel und Struktur der Siloxane

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen an den hochmolekularen Perchlorsiloxangemischen können nur die Summenformeln der einzelnen Spezies erhalten werden. Unter Berücksichtigung des prinzipiellen Aufbaus der Verbindungen und mit Hilfe von Modellen, die aus natürlich vorkommenden Siliciumverbindungen abgeleitet werden, sollen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Struktur der Perchlorsiloxane gefunden werden.

5.4.1 Prinzipieller Aufbau der Perchlorsiloxane

Der Aufbau der Siloxane erfolgt immer so, daß je zwei Siliciumatome über ein Sauerstoffatom verbrückt sind; die Verknüpfung mit weiteren Siliciumatomen erfolgt dann wieder über Sauerstoffatome. Die freien Valenzen am Silicium werden durch Chloratome abgesättigt, jedes Sauerstoffatom ist von zwei Siliciumatomen umgeben. Auf diese Weise lassen sich

Ketten	$\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$	I
Ringe	$\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$	II
Oligocyclen bzw. bei großem m Polycyclen	$\text{Si}_n\text{O}_{n+m}\text{Cl}_{2n-2m}$	III
Silsesquioxane	$\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}\text{Cl}_n$	IV

ableiten. Bei den Silsesquioxanen handelt es sich um geschlossene Polyederstrukturen; sie sind ein Sonderfall der polycyclischen Verbindungen mit $m = 0,50 n$. Für m gegen n gehen die Polycyclen in SiO_2 über. Die Zahl der ausgebildeten Cyclen ist durch $n_{\text{Cyclen}} = n(\text{O}) - n(\text{Si})$ (5.4.1) bestimmt. Die Anzahl der Sauerstoffatome pro Siliciumatom, der relative Sauerstoffgehalt der Verbindungen,

$$\text{relativer Sauerstoffgehalt} = \frac{n(\text{O})}{n(\text{Si})} \quad (5.4.2)$$

ist ein gutes Maß für den Vernetzungsgrad der Verbindungen. Die aus dem prinzipiellen Aufbau der Verbindungen abgeleiteten Informationen sind unter Verwendung von (5.4.2) in Abbildung 5.8 zusammengefaßt. Es lassen sich die durch die verschiedenen Aufbauprinzipien erreichbaren Vernetzungsgrade ablesen.

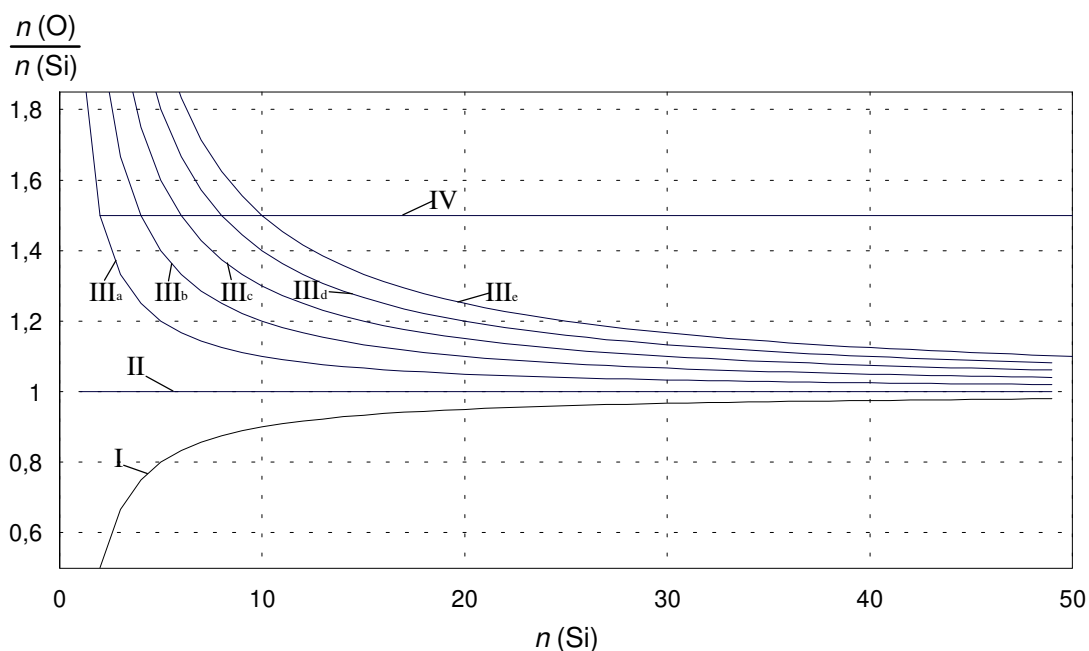


Abbildung 5.8: Sauerstoffgehalt der nach unterschiedlichen Aufbauprinzipien aufgebauten Perchlorsiloxane.

Aufbauprinzip: Ketten (I) $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$, Ringe (II) $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$,
 Oligocyclen (III_{a-e}) $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}\text{Cl}_{2n-2m}$ (III_a, $m=1$; III_b, $m=2$... III_e, $m=5$),
 geschlossene Polyeder (Silsequioxane) (IV) $\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}\text{Cl}_n$

5.4.2 Modelle für den Aufbau von Perchlorsiloxanstrukturen

Modelle für den Aufbau der Siloxane lassen sich aus den in der Natur vorkommenden Kieselsäuren und aus SiO_2 -Festkörperstrukturen ableiten. In einigen Kieselsäuren lagern sich die SiO_4 -Tetraeder eckenverknüpft zu (endlos) langen Ketten (je nach räumlicher Anordnung der Tetraeder spricht man von Einer-, Zweier- oder Dreier-Einfachketten) zusammen, welche weiter zu Doppelketten (Einer-, Zweier- oder Dreier-Doppelketten), Dreierketten bzw. Ketten höherer Multiplizität verknüpft werden können. Eine vollständige zweidimensionale Verknüpfung der Ketten führt schließlich zu den Schichtsilikaten [56].

Das Prinzip der verknüpften Ketten kommt für die Diskussion von Molekülverbindungen nicht in Betracht, da sich hieraus nur Festkörperstrukturen ableiten lassen. Mit Ausnahme der Einerketten können die oben genannten Kieselsäurestrukturen aber auch auf der Basis von kantenverknüpften n -Ringen beschrieben werden. In den Kieselsäuren werden Ringe aus vier, sechs oder acht eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern gebildet, so daß daraus acht-, zwölf- bzw. sechzehngliedrige Si-O-Ringe entstehen. Nach dem Prinzip der kantenverknüpften Ringe läßt sich nicht nur der Aufbau von Festkörperstrukturen, sondern auch der von Molekülstrukturen

beschreiben. Die nach dem Prinzip der kantenverknüpften Ringe aufgebauten Strukturen sollen als Modell für die in den Gemischen vorliegenden, molekularen Perchlorsiloxane dienen.

Neben Strukturen, die aus natürlich vorkommenden acht- und zwölfgliedrigen Ringen aufgebaut sind, sollen in den modellhaften Vergleich auch aus zehngliedrigen Ringen aufgebaute Strukturen aufgenommen werden. Nach theoretischen Berechnungen [38, 39] sind solche Ringe ähnlich stabil wie acht- bzw. zwölfgliedrige Systeme. In Anlehnung an die Anzahl der Atome in den sie aufbauenden, kantenverknüpften Ringen, werden die Modelle in Folge in die Kategorien Bauprinzip 8-Ring, 10-Ring und 12-Ring aufgeteilt .

Nach dem Bauprinzip 8-Ring kann ein gewellter Strang aus kantenverknüpften 8-Ringen aufgebaut werden. Die Verknüpfung von zwei Achtringen führt zu $\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$. Die Struktur dieser, aus dem Reaktionsgemisch nach der thermischen Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff isolierbaren [12] Verbindung, ist durch Röntgenstrukturanalyse [40] eindeutig bestimmt. Die dreidimensionale Verknüpfung der 8-Ringe endet beim ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten [13] $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$.

Mit dem Bauprinzip 10-Ring können sowohl Stränge aus kantenverknüpften 10-Ringen, als auch dreidimensionale Strukturen ausgebildet werden. Die dreidimensionale Verknüpfung von 10-Ringen endet zunächst beim Pentagondodekaeder. Durch Verknüpfung der Dodekaeder können jedoch auch größere Strukturen aufgebaut werden.

Nach dem Bauprinzip 12-Ring können Einfach- und Doppelketten, durch Anlagerung weiterer Einfachketten aber auch Flächen von kantenverknüpften 6-Ringen konstruiert werden. Die schrittweise, dreidimensionale Verknüpfung von 12-Ringen führt, z.B. nach dem Modell des β -Tridymit, schließlich zur SiO_2 -Festkörperstruktur.

Abbildung 5.9 zeigt den Vernetzungsgrad (5.4.2) ausgewählter Modellverbindungen. Die Summenformeln der Modellverbindungen werden im Anhang tabellarisch wiedergegeben.

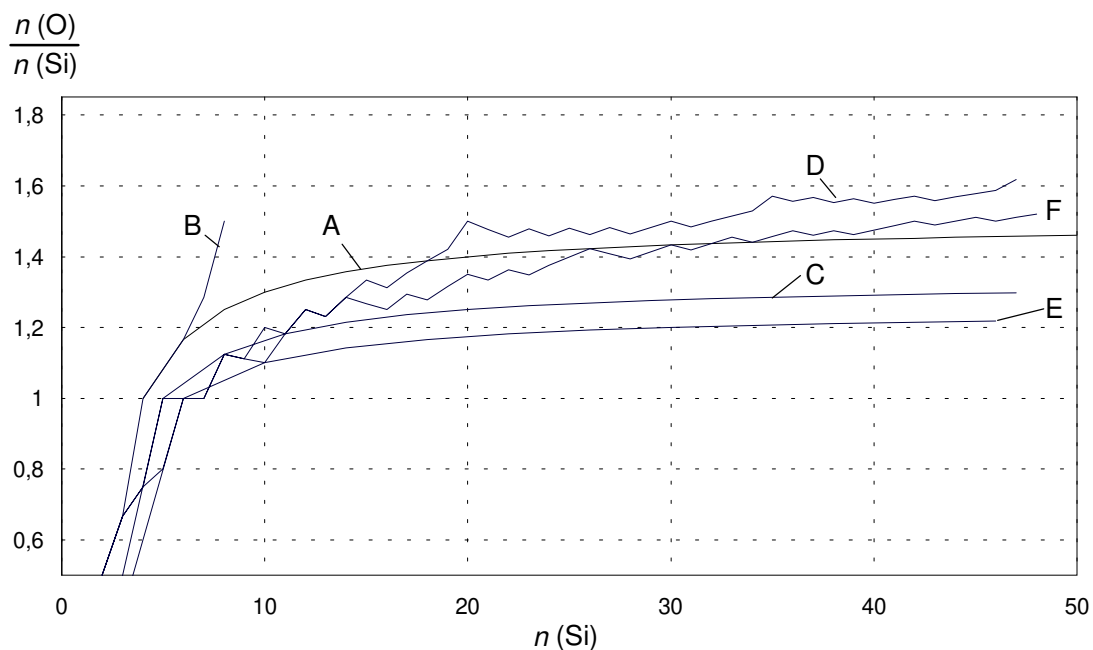


Abbildung 5.9: Sauerstoffgehalt der nach dem Modell „verknüpfte n-Ringe“ aufgebauten Perchlorsiloxane. Modell: Zu Einfachketten (A) und zu dreidimensionalen Strukturen (B) verknüpfte 8-Ringe. Zu Einfachketten (C) und zu dreidimensionalen Strukturen (D) verknüpfte 10-Ringe. Zu Einfachketten (E) und zu dreidimensionalen Strukturen (F) verknüpfte 12-Ringe.

5.4.3 Vergleich der Modelle mit den massenspektrometrisch ermittelten Zusammensetzungen

In Abbildung 5.10 sind alle massenspektrometrisch nachgewiesenen Perchlorsiloxane, deren Fragment-Ion einen mindesten 15-prozentigen Anteil an den jeweiligen Peakgruppen hat, dem Modell, das sich aus dem prinzipiellen Aufbau der Siloxane ableitet, gegenübergestellt. Im Vergleich zeigt sich, daß die Anzahl der ausgebildeten Cyclen in den nachgewiesenen Verbindungen mit steigender Anzahl an Siliciumatomen zunimmt. Acyclische (I) Verbindungen werden bei Chlorsiloxanen mit 2 und 3, monocyclische (II) bei Chlorsiloxanen mit 3 bis 9 Siliciumatomen beobachtet. Oligocyclische Perchlorsiloxane werden je nach Sauerstoffgehalt ab einer Anzahl von 4 (III_a), 5 (III_b, III_c), 8 (III_d) bzw. 11 (III_e) Siliciumatomen gebildet, die Obergrenze liegt hier bei 13 (III_a), 15 (III_b), 20 (III_c), 25 (III_d) bzw. 28 (III_e) Siliciumatomen. Chlorsiloxane, deren Zusammensetzung sich mit dem Aufbau einer geschlossenen Polyederstruktur (IV) vereinbaren läßt, treten ab einer Anzahl von 6 Siliciumatomen auf.

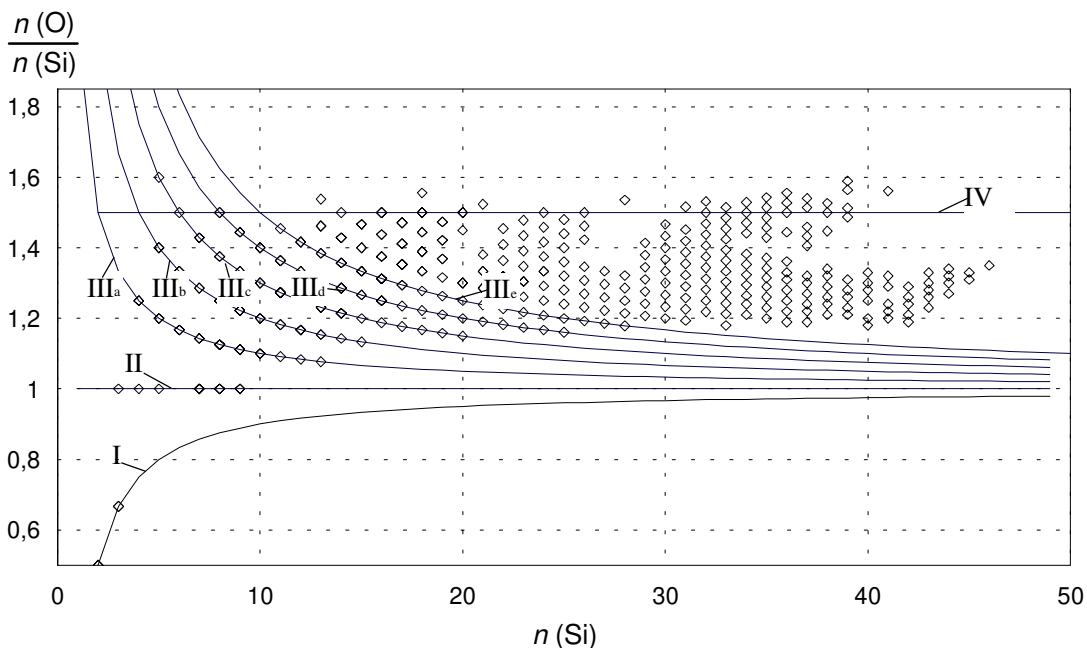


Abbildung 5.10: Vergleich von massenspektrometrisch nachgewiesenen Perchlorsiloxanen (Datenpunkte) mit den Zusammensetzungen (durchgezogene Linien) der nach unterschiedlichen Prinzipien aufgebauten Modellverbindungen.

Aufbauprinzip: Ketten (I) $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$, Ringe (II) $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$,
 Oligocyclen (III_{a-c}) $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}\text{Cl}_{2n-2m}$ (III_a, $m=1$; III_b, $m=2$... III_c, $m=5$),
 geschlossene Polyeder (Silsesquioxane) (IV) $\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}\text{Cl}_n$

Alle in der „flüssigen Fraktion“ und der „hochsiedenden Fraktion“ nachgewiesenen Perchlorsiloxane, deren Fragmentation einen mindestens 15-prozentigen Anteil am Aufbau der jeweiligen Peakgruppen hat, sind zusammengefaßt.

In Abbildung 5.11 sind die nachgewiesenen Perchlorsiloxane den Modellverbindungen, deren Aufbau sich an natürlich vorkommenden SiO-Verbindungen orientiert, gegenübergestellt. Ziel dieser Gegenüberstellung ist es, zu erfahren, ob die bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff gebildeten Perchlorsiloxane einem natürlichen Strukturprinzip folgend aufgebaut werden, so daß sich schon bei diesen molekularen Verbindungen ein Trend hin zum Aufbau von z.B. SiO_2 -Festkörperstrukturen zeigt.

Bei den niedermolekularen Perchlorsiloxanen zeigt sich hierbei ein Trend zu Verbindungen, die dem Verknüpfungprinzip 8-Ring, dreidimensionaler Aufbau (**B**), folgen. Dieses Prinzip, läuft wie oben erwähnt, bei $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ in eine Sackgasse; entsprechend werden erst wieder bei Verbindungen mit mindestens dreizehn Siliciumatomen Siloxane mit ähnlich hohem Sauerstoffgehalt pro Siliciumatom beobachtet.

Bei höheren Massen können solche Trends hin zu einem bestimmten Verknüfungsprinzip nicht mehr beobachtet werden. Der Sauerstoffgehalt der meisten der nachgewiesenen Verbindungen liegt zwar in dem Bereich, der auch von den Modellverbindungen erreicht wird; es ergeben

sich jedoch keine Hinweise darauf, daß die höhermolekularen Perchlorsiloxane einem bestimmten Bauprinzip folgen. Eine Zuordnung zu einem bestimmten strukturellen Typus ist nicht möglich.

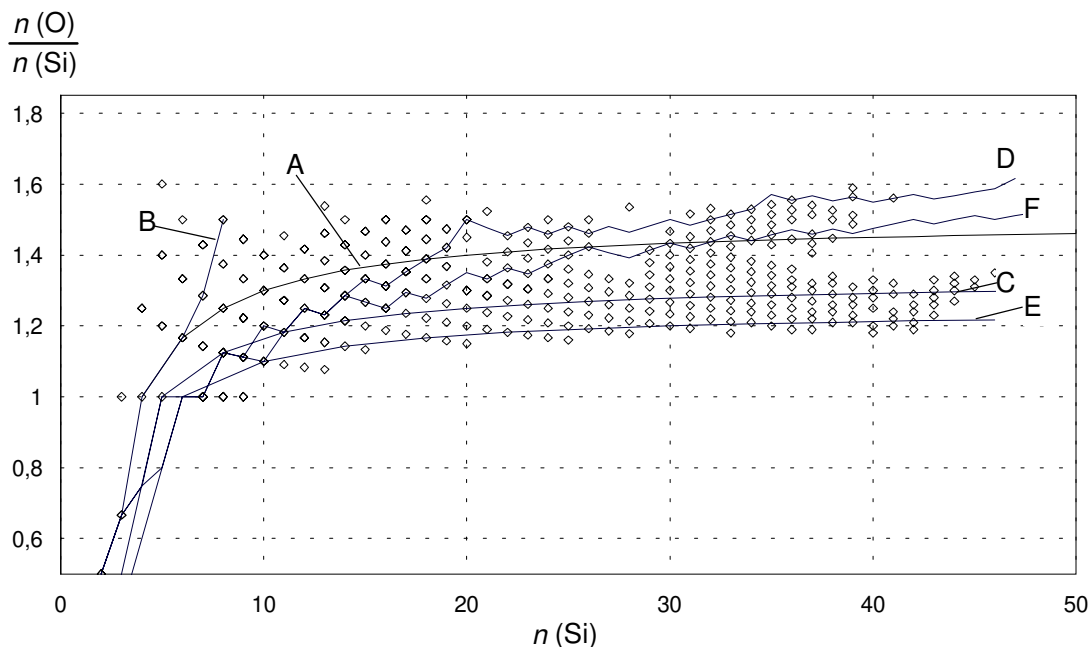


Abbildung 5.11: Vergleich von massenspektrometrisch nachgewiesenen Perchlorsiloxanen (Datenpunkte) mit den Zusammensetzungen (durchgezogene Linien) von Modellverbindungen, deren Aufbau sich an natürlich vorkommenden SiO-Verbindungen orientiert.

Modell: Zu Einfachketten (A) und zu dreidimensionalen Strukturen (B) verknüpfte 8-Ringe.

Zu Einfachketten (C) und zu dreidimensionalen Strukturen (D) verknüpfte 10-Ringe.

Zu Einfachketten (E) und zu dreidimensionalen Strukturen (F) verknüpfte 12-Ringe.

Alle in der „flüssigen Fraktion“ und der „hochsiedenden Fraktion“ nachgewiesenen Perchlorsiloxane, deren Fragmentation einen mindestens 15-prozentigen Anteil am Aufbau der jeweiligen Peakgruppen hat, sind zusammengefaßt.

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit ist es, nach sondierenden Untersuchungen von Jerzembek [12], erstmals gelungen, die Zusammensetzung eines hochmolekularen Perchlorsiloxangemisches im Massenbereich bis 4700 D mit Hilfe massenspektrometrischer Untersuchungen eindeutig zu bestimmen. Es werden Siloxane mit bis zu 48 Siliciumatomen gefunden. Der Sauerstoffgehalt in diesen Verbindungen nimmt mit steigender Anzahl an Siliciumatomen zu.

Interessanter noch als die Frage nach der Zusammensetzung der Substanzgemische ist die, ob die von den Verbindungen in den Gemischen ausgebildeten Si-O-Gerüste Ausschnitte aus einer der SiO₂-Modifikationen darstellen. Unter diesen Umständen könnte es möglich sein, den schrittweisen Aufbau von Festkörperstrukturen anhand dieser Verbindungen zu untersuchen.

Die bekannten Normaldruck-SiO₂-Strukturen beruhen auf dem Bauprinzip der kantenverknüpften 12-Ringe (vgl. Kapitel 5.4.3).

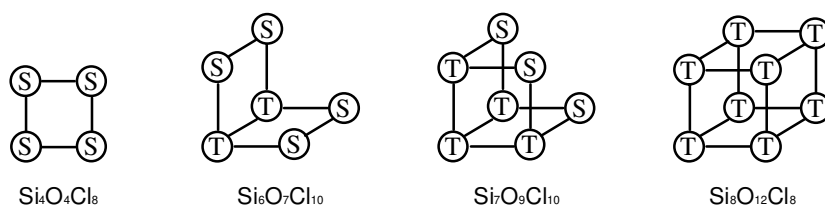


Abbildung 5.12: Aufbau einer geschlossenen Polyederstruktur bei Perchlorsiloxanen, die nach dem Bauprinzip

„kantenverknüpfte 8-Ringe“ dreidimensional verknüpft sind.

S: Zwei Sauerstoffbrücken zu benachbarten Siliciumatomen,

T: Drei Sauerstoffbrücken zu benachbarten Siliciumatomen.

Strukturelle Untersuchungen an niedermolekularen Perchlorsiloxanen haben jedoch gezeigt, daß diese Verbindungen nicht dem Bauprinzip kantenverknüpfte 12-Ringe folgen, sondern nach dem Prinzip kantenverknüpfte 8-Ringe aufgebaut sind. Dieses Prinzip führt ausgehend von Si₄O₄Cl₈ [11, 12] über Si₆O₇Cl₁₀ [40] und Si₇O₈Cl₁₀ [9] schließlich zu Si₈O₁₂Cl₈ [13] (Abbildung 5.12). Die Ausbildung einer solchen Reihe läßt sich gut mit Hilfe der durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen nachvollziehen. Bei Si₈O₁₂Cl₈ läuft dieses Bauprinzip in eine Sackgasse. Werden ausgehend von Si₈O₁₂Cl₈ noch weitere Achtringe dreidimensional miteinander verknüpft, so gelangt man schließlich zu einer Struktur ähnlich der von ReO₃ mit einer 6:2 Koordination. Hier sind weder die geforderte AB₂ Stöchiometrie (SiO₂) noch die tetraedrische Koordination des Siliciums verwirklicht. Die dreidimensionale Kantenverknüpfung von Si-O-Sechsringen endet auf ähnliche Weise beim Si₄O₆Cl₄.

Dreidimensionale Strukturen der Zusammensetzung SiO₂ können erst auf der Basis von kantenverknüpften 10- bzw. 12-Ringen aufgebaut werden. Die Kantenverknüpfung von 10-Ringen endet zunächst beim Si₂₀O₃₀Cl₂₀, das Si-O-Gerüst wird hier zu einem geschlossenen Polyeder, einem Pentagondodekaeder verknüpft. Diese Polyeder können nun ihrerseits flächenverknüpft werden, und somit, unter annähernd tetraedrischer Koordination am Silicium, größere Strukturen mit der Grenzzusammensetzung SiO₂ ausbilden. Ein so aufgebautes SiO₂ entspricht allerdings in seiner Struktur keiner der SiO₂-Normaldruckmodifikationen. Die Kantenverknüpfung von Si-O-12-Ringen führt schließlich, ohne den Umweg über eine geschlossenen Polyederstruktur, direkt zur SiO₂-Festkörperstruktur.

Der Vergleich mit massenspektrometrisch aus den Gemischen bestimmten Summenformeln der Perchlorsiloxane zeigt, daß in dem untersuchten Massenbereich einige Verbindungen gebildet werden, deren Zusammensetzung mit dem Bauprinzip 12-Ring vereinbar ist (Abbildung 5.11). Die Si-O-Gerüste dieser Verbindungen könnten somit einen Ausschnitt aus einer SiO₂-Struktur darstellen. Die überwiegende Anzahl der Verbindungen weicht jedoch in der Zusammensetzung von denen des Bauprinzips 12-Ring ab.

Im Bereich von bis zu 20 Siliciumatomen werden zum überwiegenden Teil Verbindungen gebildet, deren Sauerstoffgehalt über dem der 12-Ring Modellverbindungen liegt. Im Bereich über 25 Siliciumatomen kehren sich die Verhältnisse um. Der Sauerstoffgehalt der meisten der nachgewiesenen Verbindungen liegt unter dem der dreidimensional verknüpften Modellverbindungen.

Die Abweichungen bei den Verbindungen mit bis zu 20 Siliciumatomen können aus thermodynamischer Sicht recht gut verstanden werden. Die Stabilität der Si-O-Bindung liegt mit 464,8 kJ/Bindung deutlich über der der Si-Cl-Bindung 399,5 kJ/Bindung [50]. Der Sauerstoffreichtum der Verbindungen sollte also ein Maß für ihre Stabilität sein. Bei Verbindungen mit bis zu 20 Siliciumatomen läßt sich nach dem Bauprinzip dreidimensional kantenverknüpfte 12-Ringe nur ein relativ geringer Sauerstoffüberschuß pro Siliciumatom ($n(\text{O})/n(\text{Si})=1,35$ für $n(\text{Si})=20$) erreichen. Sauerstoffreichere Perchlorsiloxane bilden sich durch Vernüpfung kleinerer Ringe. Aus 8-Ringen kann sich z.B. schon mit acht Siliciumatomen ein Silsesquioxan (Si₈O₁₂Cl₈, $n(\text{O})/n(\text{Si})=1,5$) ausbilden, durch Kantenverknüpfung von 12-Ringen läßt sich eine vergleichbare Zusammensetzung hingegen erst bei $n(\text{Si})=42$ (Si₄₂O₆₃Cl₄₂) erreichen.

Die Abweichungen bei den höhermolekularen Verbindungen hin zu sauerstoffärmeren Spezies lassen sich vor diesem Hintergrund nicht verstehen.

Insgesamt bleibt festzustellen, daß bei gegebenem $n(\text{Si})$ stets eine große Zahl an Verbindungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und damit auch unterschiedlicher Struktur gebildet wird. Es zeigt sich kein Trend hin zu Verbindungen eines einheitlichen Bauprinzips. Ein schrittweiser Aufbau von SiO₂-Strukturen aus molekularen Ausgangsverbindungen läßt sich nicht nachvollziehen.

6 Reaktive Teilchen bei den thermisch aktivierten Reaktionen im System Si/O/Cl

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff führt bei Reaktionstemperaturen deutlich über 1270 K zu SiO_2 . Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, läßt sich bei Reaktionstemperaturen um 1270 K aus dem Reaktionsgemisch eine Vielzahl von Chlorsiloxanen isolieren, die als metastabile Zwischenprodukte bei der Synthese von SiO_2 aus SiCl_4 und O_2 angesehen werden können [1, 9, 10, 10, 30]. Die Vielzahl der dabei entstehenden Chlorsiloxane (vgl. Kapitel 4, 5) läßt vermuten, daß im Zuge der Reaktion gebildete, hochreaktive Intermediate einen wesentlichen Anteil am Aufbau der metastabilen Chlorsiloxane haben. Das Auftreten solcher Intermediate bei der thermisch aktivierten Reaktion von SiCl_4 mit O_2 ist in der Literatur vielfach diskutiert worden [11, 19, 39]. Der Nachweis solcher Teilchen konnte jedoch bislang nicht erbracht werden.

Die Pyrolyse von Si_2OCl_6 führt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu sehr ähnlichen Reaktionsprodukten wie die Reaktion von SiCl_4 mit O_2 . Dabei bilden sich Chlorsiloxane mit sowohl gerader und als auch ungerader Anzahl von Siliciumatomen. Dies läßt sich nur erklären, wenn diese Reaktion über ein reaktives Teilchen verläuft, welches ein Siliciumatom enthält. Diese Bedingung wird von SiO , SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , SiOCl aber auch von dem kleinsten, bislang nur nach der lichtinduzierten Reaktion von SiO mit Cl_2 in einer Argon-Matrix [20] nachgewiesenen, Chlorsiloxan SiOCl_2 erfüllt. Letzteres wird in unserer Arbeitsgruppe und auch von Wannagat et. al. [11] als reaktives Teilchen im System Si/O/Cl favorisiert, da sich mit seiner Hilfe die meisten der Folgeprodukte erklären lassen.

Zum Nachweis des reaktiven Teilchens werden in dieser Arbeit Reaktionen unter stark vermindertem Druck (ca. 10 Pa) durchgeführt, so daß Folgereaktionen unter Bildung höhermolekularer Perchlorsiloxane weitestgehend vermieden werden. Als Reaktionskammer dient ein dünnes Korundrohr, das in Höhe der eigentlichen Reaktionszone mit einem Heizdraht umwickelt ist. Auf diese Weise können Reaktionen bei Temperaturen von bis zu 1750 K durchgeführt werden. In der Reaktionskammer werden SiCl_4 mit O_2 , Si_2OCl_6 bzw. Si_2OCl_6 mit O_2 umgesetzt. Zur Analyse der gebildeten Gasphasenspezies wird die Apparatur an das Einlaßsystem eines Sektorfeld- Massenspektrometers bzw. an ein Matrix-IR-Spektrometer angeschlossen.

6.1 Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphasenspezies

Aufgrund der deutlich kürzeren Analysendauer wurden zuerst sondierende, massenspektrometrische Untersuchungen an den, bei den thermisch aktivierten Reaktionen im System Si/O/Cl entstehenden, Gasphasenspezies durchgeführt. Hierzu wurde in mehreren Meßreihen (vgl. Kapitel 9.3) der Einfluß von Reaktionstemperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die bei der Reaktion $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$ entstehenden Gasphasenspezies untersucht. Es konnte dabei die Bildung von SiO (SiO^+ : $m/e = 43,97$) nachgewiesen werden. Der Partialdruck von SiO stieg mit wachsender Reaktionstemperatur und steigendem Sauerstoffpartialdruck. Bei einem Partialdruckverhältnis Siliciumtetrachlorid / Sauerstoff von 3:1 konnten signifikante Mengen an SiO erst oberhalb einer Reaktionstemperatur von 1290 K nachgewiesen werden.

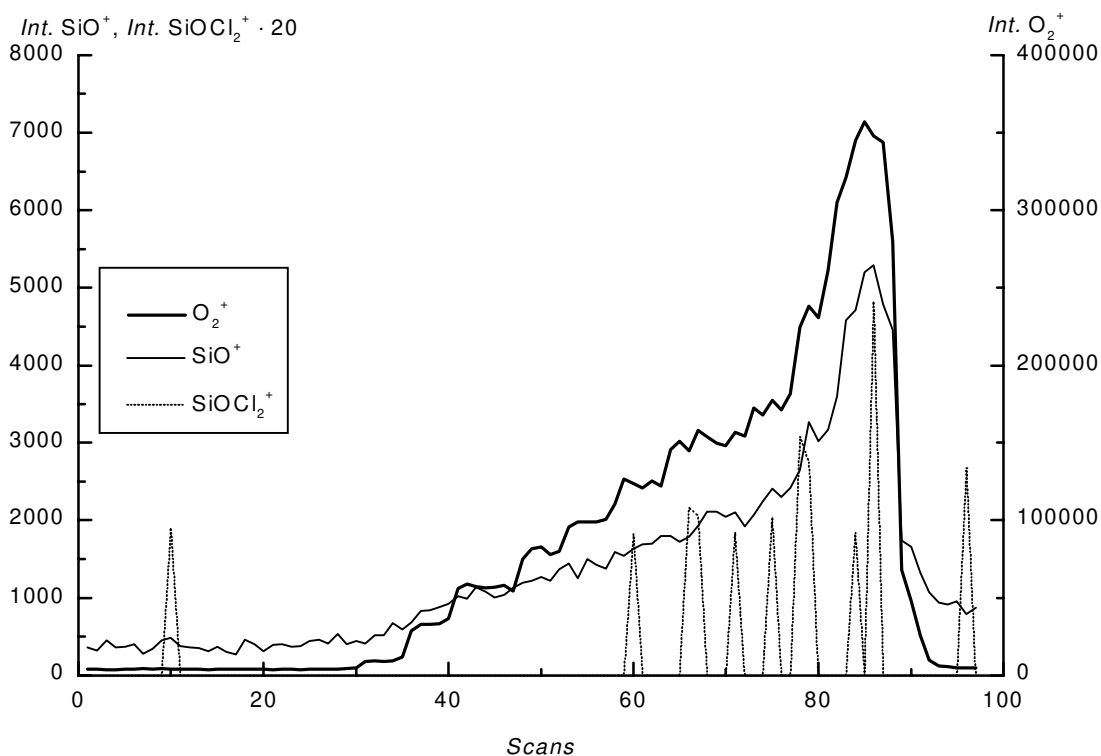


Abbildung 6.1: Verlauf der Intensitäten von O_2^+ , SiO^+ und SiOCl_2^+ bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 . Reaktionstemperatur: 1500 K, konstanter Partialdruck von SiCl_4 , variabler Partialdruck von O_2 . Die Intensität von SiOCl_2^+ wurde mit einem Faktor von 20 multipliziert.

In einigen Meßreihen zeigten sich Hinweise auf die Bildung von SiOCl_2 (SiOCl^+ : $m/e = 78,9$, SiOCl_2^+ : $m/e = 113,9$). Abbildung 6.1 zeigt die Darstellung einer dieser Meßreihen. Bei Reaktionstemperaturen von 1500 K wurde der Sauerstoffpartialdruck variiert und die Menge an zugegebenem SiCl_4 konstant gehalten. In der Abbildung sind die Massenspuren von O_2^+ , SiO^+ und SiOCl_2^+ (Muttermoleküle: O_2 , SiO bzw. SiOCl_2) gegen die Meßdauer aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, daß mit steigendem Sauerstoffpartialdruck die Intensität von SiO^+ (Muttermolekül SiO) ansteigt. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken treten vermehrt auch Peaks bei $m/e = 113,9$ (SiOCl_2^+) auf, was auf das Auftreten von SiOCl_2 im Reaktionsgemisch hindeutet.

Des weiteren wurden Versuche zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Si_2OCl_6 bzw. $\text{Si}_2\text{OCl}_6 + \text{O}_2$ durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Zersetzung von Si_2OCl_6 ab ca. 1100 K beginnt. Als Reaktionsprodukte bildeten sich neben SiCl_4 auch höhermolekulare Siloxane; im untersuchten Massenbereich (10-450 D) konnten $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ im Gasgemisch nachgewiesen werden. Die gebildeten Chlorsiloxane wiesen einen relativ schmalen Existenzbereich auf. Die Bildung von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ begann bei ca. 1100 K, bei 1575 K war kaum noch $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ in der Gasphase nachzuweisen. Bei $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ erstreckte sich der Existenzbereich von 1275 bis 1625 K, bei $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ von 1275 bis 1575 K. Auch der Partialdruck von SiCl_4 durchlief ein Maximum, es lag bei 1575 K. Ab 1600 K konnte auch SiO in der Gasphase nachgewiesen werden, die Intensität von SiO^+ stieg mit zunehmender Reaktionstemperatur.

Die Bildung von SiOCl_2 konnte bei diesen Reaktionen nicht nachgewiesen werden. SiOCl_2^+ ist ein, wenn auch sehr intensitätsschwaches, Fragment bei der Elektronenstoßionisation von Si_2OCl_6 . Die Intensität dieses Fragments lag jedoch deutlich oberhalb der bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 erhaltenen Intensitäten für SiOCl_2^+ und verhinderte somit den Nachweis von SiOCl_2 . Die Zudosierung von Sauerstoff bewirkte einen Anstieg der Intensität von SiO^+ ; auf die Bildung von höhermolekularen Perchlorsiloxanen hatte sie jedoch keinen meßbaren Einfluß.

In Abbildung 6.2 ist ein typischer Intensitätsverlauf von Si_2OCl_6 , SiCl_4 und SiO bei der Pyrolyse von Si_2OCl_6 dargestellt. Abbildung 6.3 zeigt den Intensitätsverlauf der bei dieser Reaktion gebildeten höhermolekularen Perchlorsiloxane.

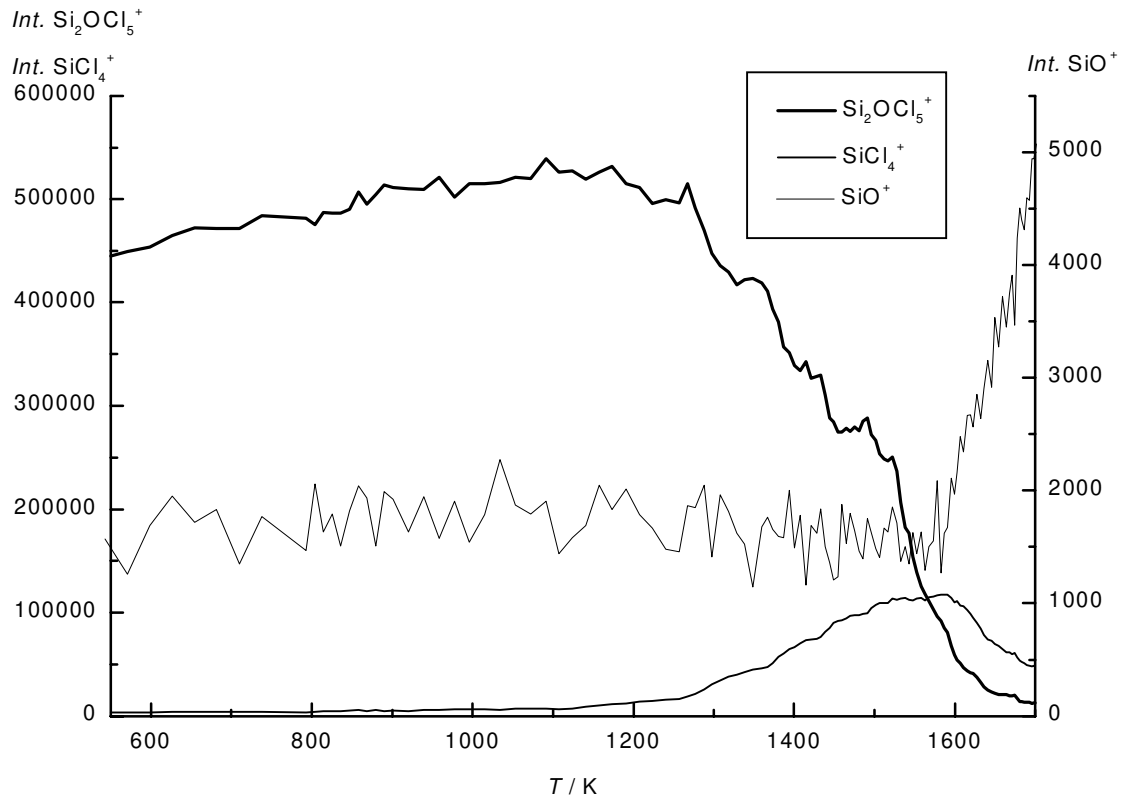


Abbildung 6.2: Pyrolyse von Hexachlordisiloxan, Reaktionstemperaturen 550 bis 1700 K. Intensitätsverlauf von $\text{Si}_2\text{OCl}_5^+$ (Si_2OCl_6), SiCl_4^+ (SiCl_4) und SiO^+ (SiO).

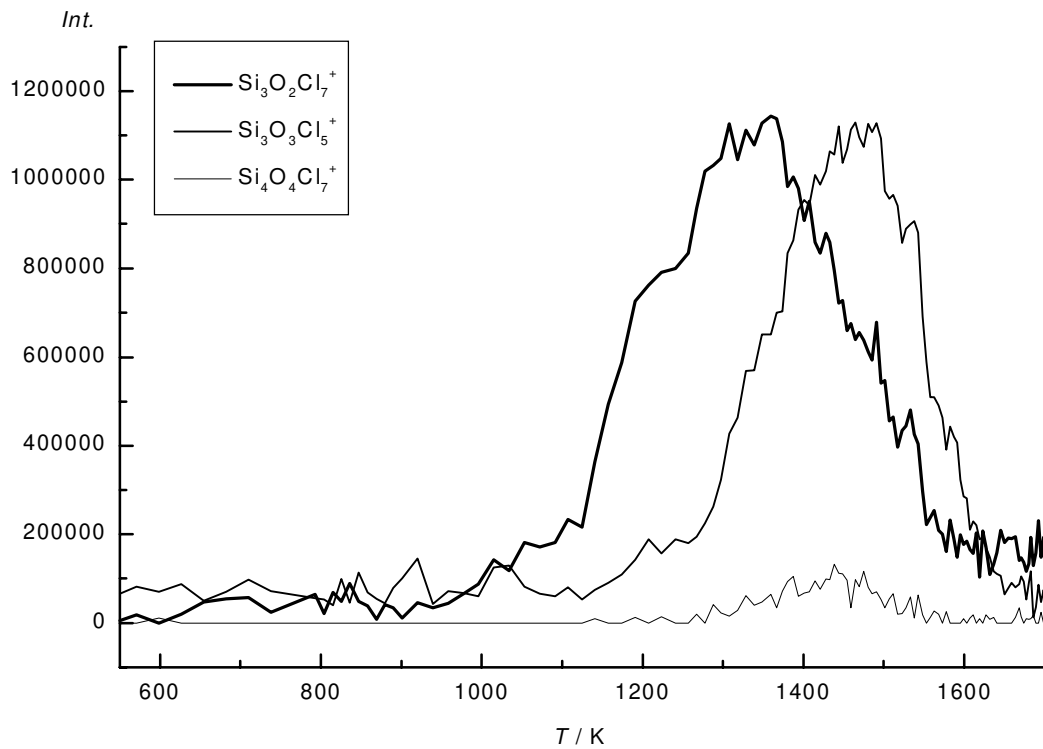


Abbildung 6.3: Pyrolyse von Hexachlordisiloxan, Reaktionstemperaturen 550 bis 1700 K. Intensitätsverlauf von $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8^+$ ($\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$), $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_5^+$ ($\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$) und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_7^+$ ($\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$).

6.2 Matrix-IR-Untersuchungen der Gasphasenspezies

Im Anschluß an die massenspektrometrischen Untersuchungen im System Si/O/Cl wurden, in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Schnöckel in Karlsruhe, die bei der Gasphasenreaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bzw. bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Spezies mit Hilfe der Matrix-IR-Methode untersucht.

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff wurde bei einer Reaktionstemperatur von 1513 K und einem Partialdruckverhältnis Siliciumtetrachlorid / Sauerstoff von 5:1 bzw. 1:1 durchgeführt. Nach Aufdampfen des Reaktionsgemisches konnte in der Argon-Matrix (Ar-Matrix) neben SiO auch SiOCl_2 (C_{2v} -Symmetrie) nachgewiesen werden. SiO tritt dabei nicht nur in monomerer Form, sondern auch in Form seiner Oligomeren $(\text{SiO})_x$ (mit $x = 2$ und 3) auf.

Abbildung 6.4 zeigt einen Ausschnitt aus dem Matrix-IR-Spektrum der Reaktionsprodukte. Die aus der Literatur bekannten Bandenlagen von matrixisoliertem SiO und SiOCl_2 sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

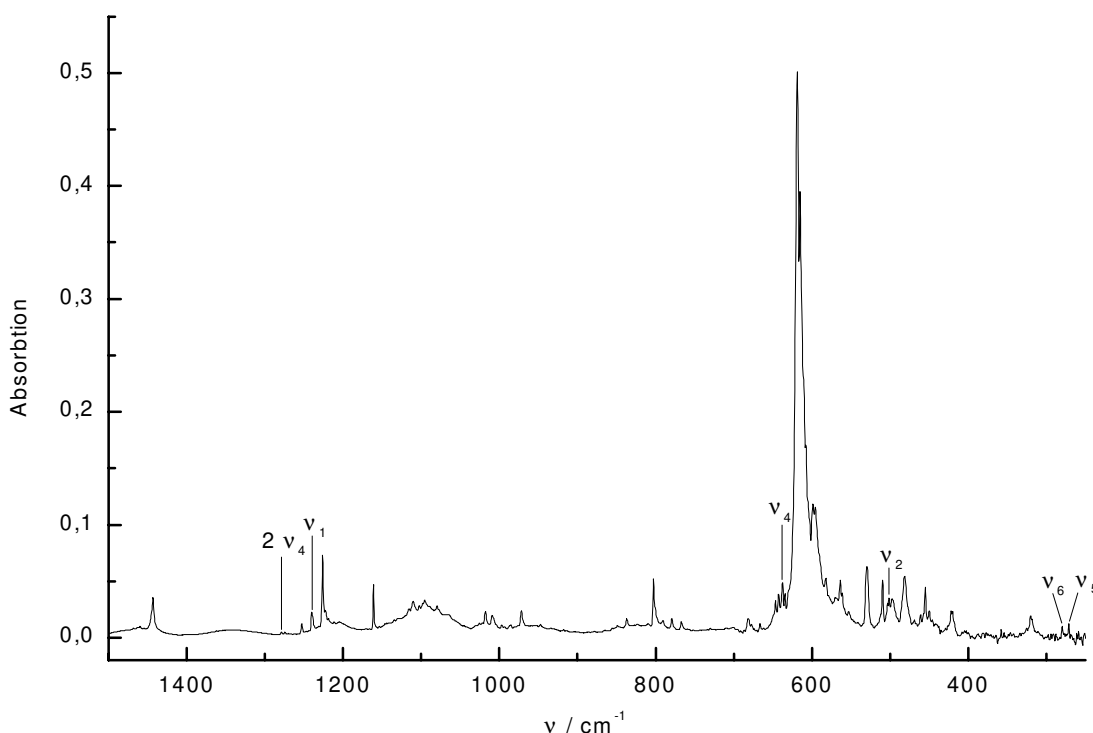


Abbildung 6.4: Matrix-IR-Spektrum der Produkte aus der Gasphasenreaktion von SiCl_4 mit O_2 . Zuordnung der SiOCl_2 Banden. Reaktionstemperatur 1513 K, $\text{SiCl}_4:\text{O}_2 = 5:1$.

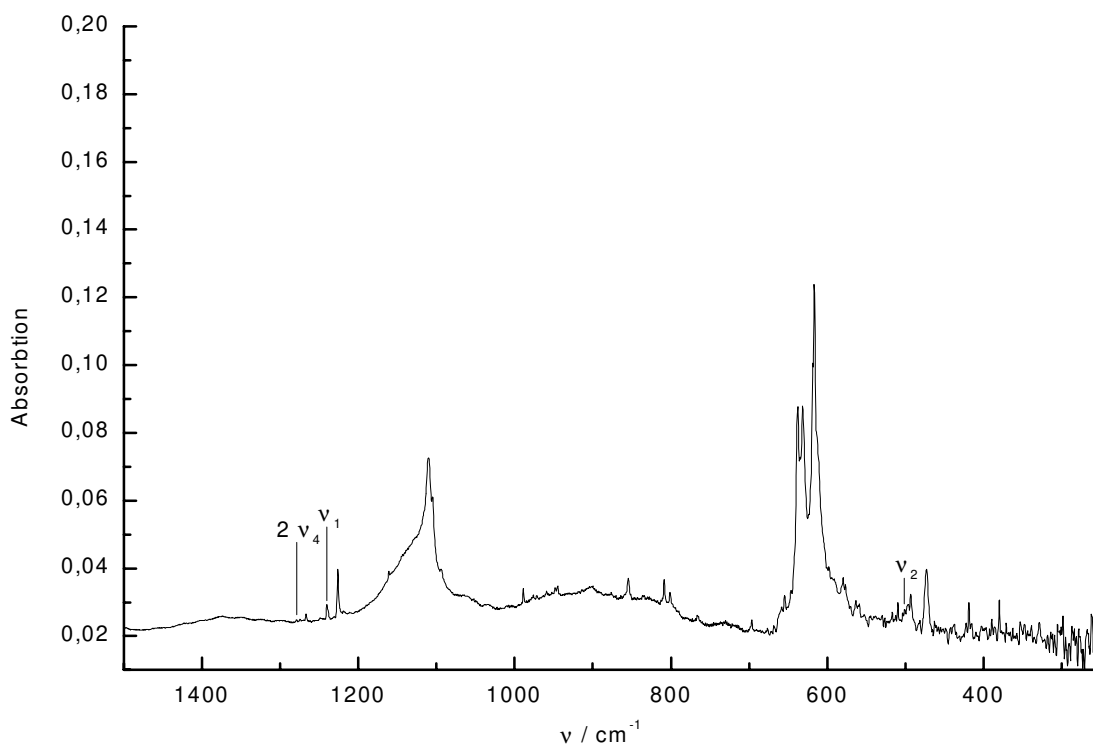
Tabelle 6.1: IR-Absorptionen von matrixisoliertem SiO und SiOCl₂

SiO	(SiO) ₂		(SiO) ₃	
1226,0	809,5	766,7	978,0	[57]
1226,0	803,0	768,0	972,0	[58]
1225,6	802,9	766,3	971,3	Messung

SiOCl₂:

v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	2v ₄	
1239,9	501,1	-	637,5	269	279,9	1278,4	[20]
1239,8	501,7	-	637,6	271,0	280,1	1278,6	Messung

Die Pyrolyse von Hexachlordisiloxan erfolgte ebenfalls bei 1513 K. Neben der Pyrolyse von reinem Hexachlordisiloxan wurden auch Versuche unter Zugabe von Sauerstoff durchgeführt. In allen Pyrolyseversuchen konnte neben SiO auch SiOCl₂ in der Matrix nachgewiesen werden. Abbildung 6.5 zeigt das Schwingungsspektrum der matrixisolierten Reaktionsprodukte.

**Abbildung 6.5:** Matrix-IR-Spektrum der Produkte aus der Gasphasenpyrolyse von Si₂OCl₆. Zuordnung der Banden von SiOCl₂. Reaktionstemperatur 1513 K.

Im Anschluß an die jeweiligen Ir-Messungen wurden die ausgebildeten Matrizen mit UV-Licht (254 nm) bestrahlt und erneut schwingungsspektroskopisch vermessen. Mit Ausnahme der Umlagerung des als Nebenprodukt gebildeten ClO_2 aus der C_s in die C_{2v} -Symmetrie (Abbildung 6.6) konnten dabei keine Reaktionen beobachtet werden.

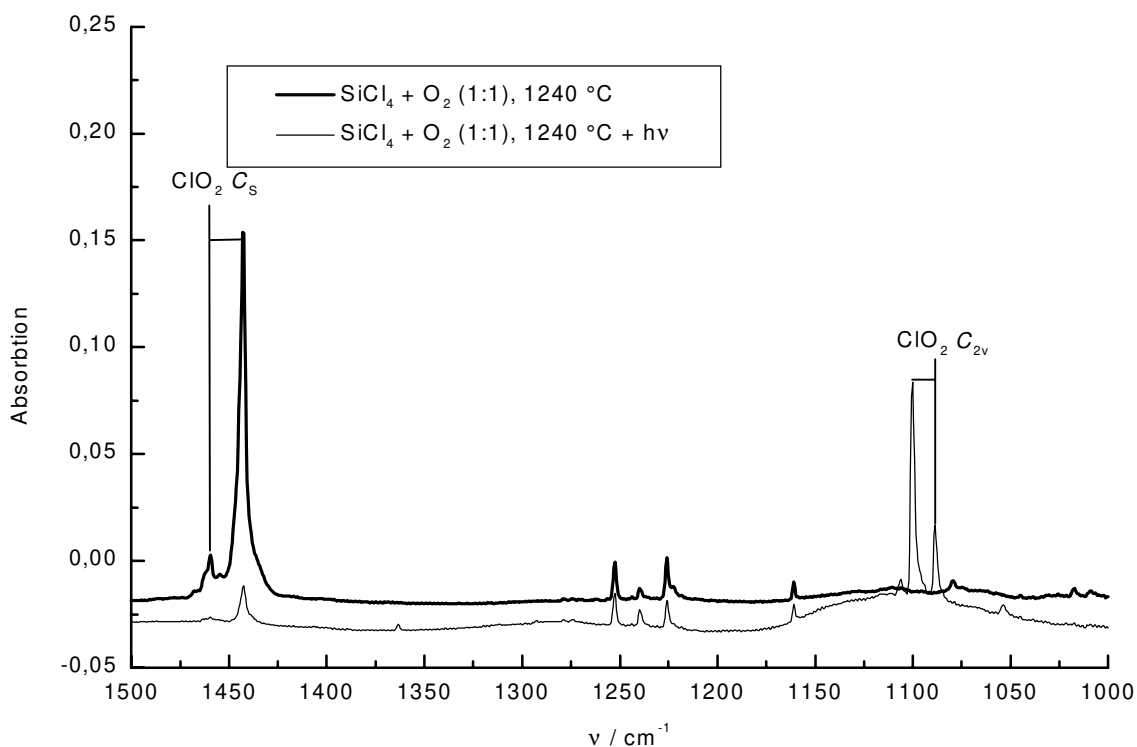
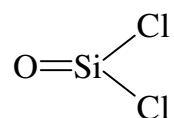


Abbildung 6.6: Matrix-IR-Spektrum der Produkte der Gasphasenreaktion von SiCl_4 mit O_2 . Umlagerung von ClO_2 aus der C_s -Symmetrie in die C_{2v} -Symmetrie nach Bestrahlen der Matrix mit UV-Licht.

Der Nachweis von SiOCl_2 in den ausgebildeten Ar-Matrizes kann noch nicht als Beweis für die Existenz von SiOCl_2 -Molekülen in der Gasphase bei den durchgeführten Reaktionen angesehen werden, da das in der Matrix nachgewiesene SiOCl_2 auch aus einer Reaktion von SiO mit Cl-Atomen oder Cl_2 -Molekülen in der Ar-Matrix hervorgegangen sein könnte. Die Reaktion von matrixisoliertem SiO mit Cl_2 zu SiOCl_2 sollte durch Bestrahlen mit UV-Licht forciert werden [20]. Nach Bestrahlen der Matrizes konnte jedoch keine Erhöhung der IR-Absorption im Bereich der SiOCl_2 -Banden und somit auch keine Bildung von weiteren SiOCl_2 -Molekülen beobachtet werden. Um auch die Reaktion von SiO mit Cl-Atomen als Quelle für die in der Matrix nachgewiesenen SiOCl_2 -Moleküle auszuschließen, wurden SiO und Cl-Atome gemeinsam mit Ar auf einer Kaltfläche abgeschieden. In der ausgebildeten Ar-Matrix konnte schwingungsspektroskopisch kein SiOCl_2 nachgewiesen werden, so daß die Reaktion von SiO mit Cl-Atomen, beide Spezies sind massenspektrometrisch und

schwingungsspektroskopisch im Reaktionsgemisch nachzuweisen, als Quelle für die gebildeten SiOCl_2 -Moleküle auszuschließen ist. Somit ist das nachgewiesene SiOCl_2 nicht durch eine Reaktion in der Matrix, sondern als Gasphasenteilchen bei der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff entstanden. Der Nachweis dieses reaktiven Zwischenproduktes, welchem wir in unserer Arbeitsgruppe bei der Bildung höhermolekularer Perchlorosiloxane eine entscheidende Rolle zuordnen, ist in dieser Arbeit erstmals gelungen.

Im Widerspruch zu der Doppelbindungsregel ist in SiOCl_2 für die Si-O-Bindung eine Doppelbindung zu formulieren [20]:



Eine solche Si-O-Doppelbindung wird auch in gasförmigem SiO ausgebildet. In Tabelle 6.2 sind die berechneten Bindungslängen einiger SiOX_n -Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 6.2: *Berechnete Bindungslängen einiger molekularer SiOX_n -Verbindungen*

Verbindung	$d(\text{Si-O}) / \text{pm}$	Lit.
Verbindungen mit Si-O-Doppelbindung		
SiO	148,9	[62]
SiO	150,97	[63]
SiO	147,9 bis 151	[64]
Si_2O (SiSiO)	147,9 bis 150,8	[64]
SiO_2	148,3	[62]
SiO_2	149,5/148,2	[62]
SiOS	148,5	[62]
SiOF_2	150,8/148,2	[66]
SiOCl_2	149,7/148,7	[66]
SiOBr_2	149,2	[66]
SiOI_2	148,2	[66]
Verbindungen mit Si-O-Einfachbindung		
$(\text{SiO})_2$	168	[65]
Si_2O (SiOSi)	163,6	[64]
Si_2OCl_6	159,2	[14]

Beim Vergleich der in Tabelle 6.2 aufgelisteten Verbindungen zeigt sich, daß, unabhängig von den jeweiligen Substituenten am Si-Atom, die Si-O-Doppelbindung eine Länge von 148 bis

149 pm aufweist. Die meisten der aufgelisteten Verbindungen konnten bislang noch nicht, oder nur durch Matrixreaktionen dargestellt werden.

6.3 Zusammenfassung

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Schnöckel wurden die unter vermindertem Druck bei der thermisch aktivierten Reaktion von SiCl_4 mit O_2 bzw. bei der Pyrolyse von Si_2OCl_6 gebildeten Gasphasenspezies sowohl massenspektrometrisch als auch schwingungsspektroskopisch untersucht.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen konnte bei Reaktionstemperaturen über 1290 K bei beiden Reaktionen neben Chlor (Reaktion: $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$) bzw. SiCl_4 (Pyrolyse von Si_2OCl_6) SiO im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 zeigten sich in einigen Meßreihen Hinweise auf die Bildung von SiOCl_2 . Ein gesicherter Nachweis von SiOCl_2 als Gasphasenteilchen war mit Hilfe dieser Messungen jedoch nicht möglich.

Die schwingungsspektroskopische Analyse der matrixisolierten Reaktionsprodukte zeigte, daß bei Reaktionstemperaturen von 1513 K sowohl bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 als auch bei der Pyrolyse von Si_2OCl_6 neben SiO auch SiOCl_2 als reaktives Gasphasenteilchen gebildet wird. Aus den beobachteten Absorptionen läßt sich das Mengenverhältnis von SiO zu SiOCl_2 auf ca. 10:1 abschätzen.

7 Gasphasengleichgewichte und Gasphasenreaktionen im System Si/O/Cl

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten, experimentellen Untersuchungen liefern wichtige Einblicke in das Reaktionsgeschehen im System Si/O/Cl.

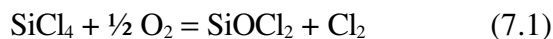
Neben einer Vielzahl bislang unbekannter, hochmolekularer und zum Teil sehr sauerstoffreicher Chlorsiloxane konnte, mit Hilfe der Matrixisolationstechnik, SiOCl_2 als hochreaktives Gasphasenteilchen bei der thermisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff nachgewiesen werden. Auch die Pyrolyse von Hexachlordisiloxan führte unter vergleichbaren Bedingungen zu einer Vielzahl von Chlorsiloxanen, wobei die Zusammensetzung der Produktgemische aus der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan vergleichbar war mit der, die bei der thermisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff erhalten wurde. Auch bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan konnte mit Hilfe der Matrixisolationstechnik SiOCl_2 als hochreaktives Teilchen nachgewiesen werden. Bei beiden Reaktionen wird neben SiOCl_2 auch SiO gebildet. Das Mengenverhältnis von SiO zu SiOCl_2 liegt bei Reaktionstemperaturen von 1500 K bei 10:1, bei höheren Temperaturen verschiebt es sich zugunsten von SiO .

Mit Hilfe von GC-MS-Untersuchungen konnten die Mengenanteile der unter thermischer Aktivierung gebildeten Chlorsiloxane im Bereich von bis zu zwölf Siliciumatomen bestimmt werden. Die zum Anteil der jeweiligen Chlorsiloxane proportionalen Peakflächen in den aufgenommenen Chromatogrammen verkleinern sich annähernd exponentiell mit der Molekülgröße (Anzahl der Siliciumatome) der Siloxane, was bedeutet, daß auch die Mengenanteile der gebildeten Perchlorsiloxane mit steigender Molekülgröße stark absinken. Dies läßt vermuten, daß die Chlorsiloxane schrittweise aus den niedermolekularen Verbindungen aufgebaut werden.

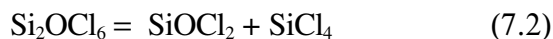
Ein solch schrittweiser Aufbau der Chlorsiloxane sollte über reaktive Teilchen verlaufen. SiOCl_2 konnte sowohl bei der thermisch aktivierten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff als auch bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan nachgewiesen werden. Auf Basis eines intermediär gebildeten SiOCl_2 kann die Bildung aller bislang bekannten Chlorsiloxane erklärt werden. Mögliche Reaktionswege werden in Folge beschrieben.

Bildung der reaktiven Teilchen

Zu Beginn der Aufbaureaktion entsteht SiOCl_2 . Die Bildung von SiOCl_2 kann hierbei entweder aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff



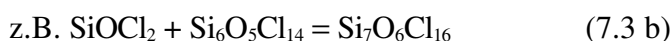
oder aus Hexachlordisiloxan



erfolgen. Mit Fortschreiten der Reaktion erniedrigt sich die Konzentration der Eduktmoleküle Siliciumtetrachlorid bzw. Hexachlordisiloxan. Es treten dann vermehrt auch andere Primärreaktionen und Teilchen auf. Einige dieser Reaktionen sollen noch am Ende dieses Kapitels besprochen werden.

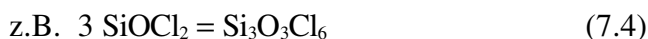
Bildung von acyclischen Siloxanen

Im zweiten Schritt der Reaktion trifft das reaktive Teilchen, zu Beginn der Reaktion SiOCl_2 , auf ein Siliciumtetrachlorid- bzw. auf ein Siloxanmolekül, wobei es zur Bildung eines Hexachlordisiloxanmoleküls oder, im Fall des Zusammenstoßes mit einem Siloxanmolekül, zur Kettenverlängerung an der Ausgangsverbindung kommt.



Bildung von monocyclischen Siloxanen

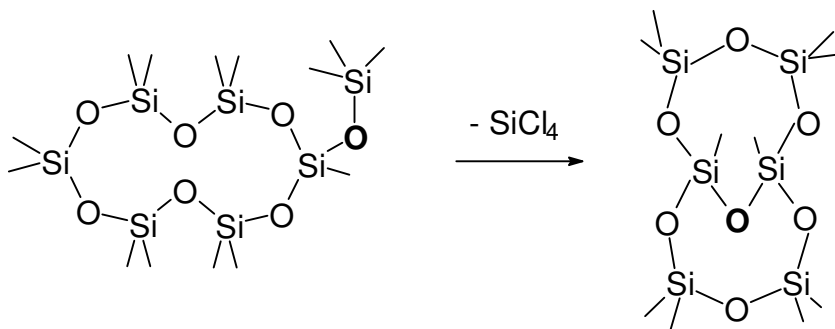
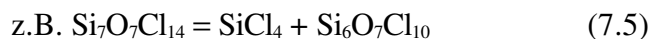
Trifft das im Primärschritt der Reaktion gebildete SiOCl_2 auf weitere SiOCl_2 -Moleküle, so kommt es zur Oligomerisierung.



Auf diese Weise kann die Ausbildung von monocyclisch aufgebauten Perchlorsiloxanen erklärt werden. Alternativ kann der Aufbau monocyclischer Chlorsiloxane auch durch Abspaltung von SiCl_4 aus bereits gebildeten Siloxanen mit anschließender intramolekularer Kondensation erfolgen. Ein solcher Reaktionsweg ist nachfolgend für die Bildung von oligocyclischen Siloxanen beschrieben.

Bildung von oligocyclischen Siloxanen

Ein höherer Verknüpfungsgrad kann durch Abspaltung sauerstoffarmer Fragmente aus bereits ausgebildeten Siloxanen und nachfolgender, intramolekularer Kondensation erreicht werden.



Einführung in die Berechnungen zum Verständnis der Gasphasenreaktionen

Zum besseren Verständnis der durchgeführten Reaktionen werden Gleichgewichtsrechnungen im System Si/O/Cl durchgeführt. Mit Hilfe dieser Rechnungen soll die Gasphasenkonzentration der im Primärschritt der Reaktion gebildeten, reaktiven SiOCl_2 Moleküle in Abhängigkeit von Gesamtdruck und Partialdruck der Eduktmoleküle Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff sowie von der Reaktionstemperatur bestimmt werden. Weiterhin soll ein vereinfachtes, statistisches Reaktionsmodell entwickelt und die daraus erhaltenen Produktverteilungen mit den experimentell ermittelten Verteilungen verglichen werden.

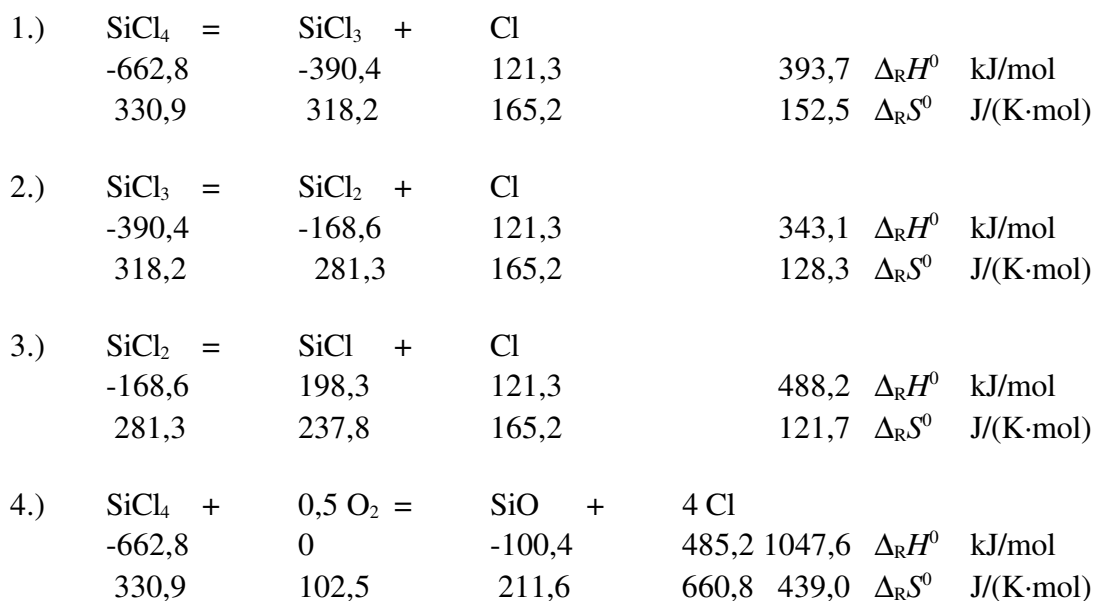
7.1 Gleichgewichtsrechnungen im System Si/O/Cl

Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung im System Si/O/Cl bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff wird unter der Randbedingung durchgeführt, daß kein festes Siliciumdioxid entsteht, daß also eine homogene Gasphasenreaktion abläuft. Die bei der Berechnung berücksichtigten Gasphasenspezies sind zusammen mit den zugehörigen thermodynamischen Daten in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Gasphasenspezies im System Si/O/Cl bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff.

Verbindung	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/(K·mol)	Lit.
SiCl ₄	-662,8	330,9	[59]
SiCl ₃	-390,4	318,2	[59]
SiCl ₂	-168,6	281,3	[59]
SiCl	198,3	237,8	[59]
Cl ₂	0	223,1	[59]
Cl	121,3	165,2	[59]
O ₂	0	205,1	[59]
O	249,2	161,1	[59]
SiO	-100,4	211,6	[59]
SiOCl ₂	-436,4	-	[60]
SiOCl	-261	218,9	[60]

Es werden folgende Gasphasengleichgewichte berücksichtigt:



5.)	O ₂	=	2 O				
	0		498,4		498,4	$\Delta_R H^0$	kJ/mol
	205,1		322,2		117,1	$\Delta_R S^0$	J/(K·mol)
6.)	Cl ₂	=	2 Cl				
	0		242,6		242,6	$\Delta_R H^0$	kJ/mol
	223,1		330,4		107,3	$\Delta_R S^0$	J/(K·mol)
7.)	SiO	+	Cl ₂	=	SiOCl ₂		
	-100,4		0		-436,4	-336	$\Delta_R H^0$ kJ/mol
	211,6		223,1		?	-137*	$\Delta_R S^0$ J/(K·mol)
*.)	CO	+	Cl ₂	=	COCl ₂		
	-100,5		0		-200,1	-99,6	$\Delta_R H^0$ kJ/mol
	197,7		223,1		283,8	-137	$\Delta_R S^0$ J/(K·mol)
8.)	SiO	+	0,5 Cl ₂	=	SiOCl		
	-100,4		0		-261	-160,6	$\Delta_R H^0$ kJ/mol
	211,6		111,6		218,9	-104,3	$\Delta_R S^0$ J/(K·mol)

Da die Literatur keinerlei Informationen über die thermodynamische Stabilität von SiOCl₂ und SiOCl liefert, wurde die Standardbildungsenthalpie von SiOCl₂ im Arbeitskreis Schnöckel quantenchemisch berechnet [60]. Die Reaktionsentropie für Reaktion 7 wurde aus der vergleichbaren Reaktion des niederen Homologen Kohlenstoff (Reaktion *) abgeleitet; die thermodynamischen Daten für diese Reaktion sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Tabelle 7.2: *Thermodynamische Daten für die Reaktion CO + Cl₂ = COCl₂.*

Verbindung	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/(K·mol)	Lit.
Cl ₂	0	223,1	[59]
CO	-100,5	197,7	[59]
COCl ₂	-200,1	283,8	[59]

Zu den Gleichgewichtsreaktionen lassen sich folgende Massenwirkungsausdrücke formulieren.

$$K_1 = \frac{p(\text{SiCl}_3) \cdot p(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_4)} \quad K_2 = \frac{p(\text{SiCl}_2) \cdot p(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_3)} \quad K_3 = \frac{p(\text{SiCl}) \cdot p(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_2)}$$

$$K_4 = \frac{p(\text{SiO}) \cdot p^4(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_4) \cdot \sqrt{p(\text{O}_2)}} \quad K_5 = \frac{p^2(\text{O})}{p(\text{O}_2)} \quad K_6 = \frac{p^2(\text{Cl})}{p(\text{Cl}_2)}$$

$$K_7 = \frac{p(\text{SiOCl}_2)}{p(\text{SiO}) \cdot p(\text{Cl}_2)} \quad K_8 = \frac{p(\text{SiOCl})}{p(\text{SiO}) \cdot \sqrt{p(\text{Cl})_2}}$$

Es stehen nur acht Massenwirkungsausdrücke zur Berechnung von elf Partialdrücken der einzelnen Gasphasenspezies zur Verfügung, so daß noch drei Gleichungen aufgestellt werden müssen, um die Partialdrücke eindeutig zu bestimmen. Diesen Zweck sollen folgende Bilanzgleichungen erfüllen.

$$X = p_{\text{ges}}(\text{Cl}) = 4 \cdot p(\text{SiCl}_4) + 3 \cdot p(\text{SiCl}_3) + 2 \cdot p(\text{SiCl}_2) + p(\text{SiCl}) + 2 \cdot p(\text{Cl}_2) + p(\text{Cl}) + 2 \cdot p(\text{SiOCl}_2) + p(\text{SiOCl})$$

$$Y = p_{\text{ges}}(\text{Si}) = p(\text{SiCl}_4) + p(\text{SiCl}_3) + p(\text{SiCl}_2) + p(\text{SiCl}) + p(\text{SiO}) + p(\text{SiOCl}_2)$$

$$Z = p_{\text{ges}}(\text{O}_2) = p(\text{O}_2) + 0,5 \cdot p(\text{O}) + 0,5 \cdot p(\text{SiO}) + 0,5 \cdot p(\text{SiOCl}_2)$$

Die Lösung der Gleichungssysteme erfolgt numerisch in einem Iterationsverfahren. Mit Hilfe der Bilanzgleichungen X, Y und Z werden hierbei die Partialdrücke von Chlor $p(\text{Cl})$, Siliciumtetrachlorid $p(\text{SiCl}_4)$ und Sauerstoff $p(\text{O}_2)$ iterativ angepaßt. Die Partialdrücke der anderen Gasphasenspezies lassen sich aus diesen Partialdrücken mit Hilfe der Massenwirkungsausdrücke berechnen. Die dazu benötigten Gleichgewichtskonstanten werden nach

$$K_i = e^{-\frac{\Delta G_{R_i}^0}{RT}} = e^{-\left(\frac{\Delta H_{R_i}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{R_i}^0}{R}\right)} \quad \text{berechnet.}$$

Für den Ablauf der Iteration kann folgendes Flußdiagramm aufgestellt werden:

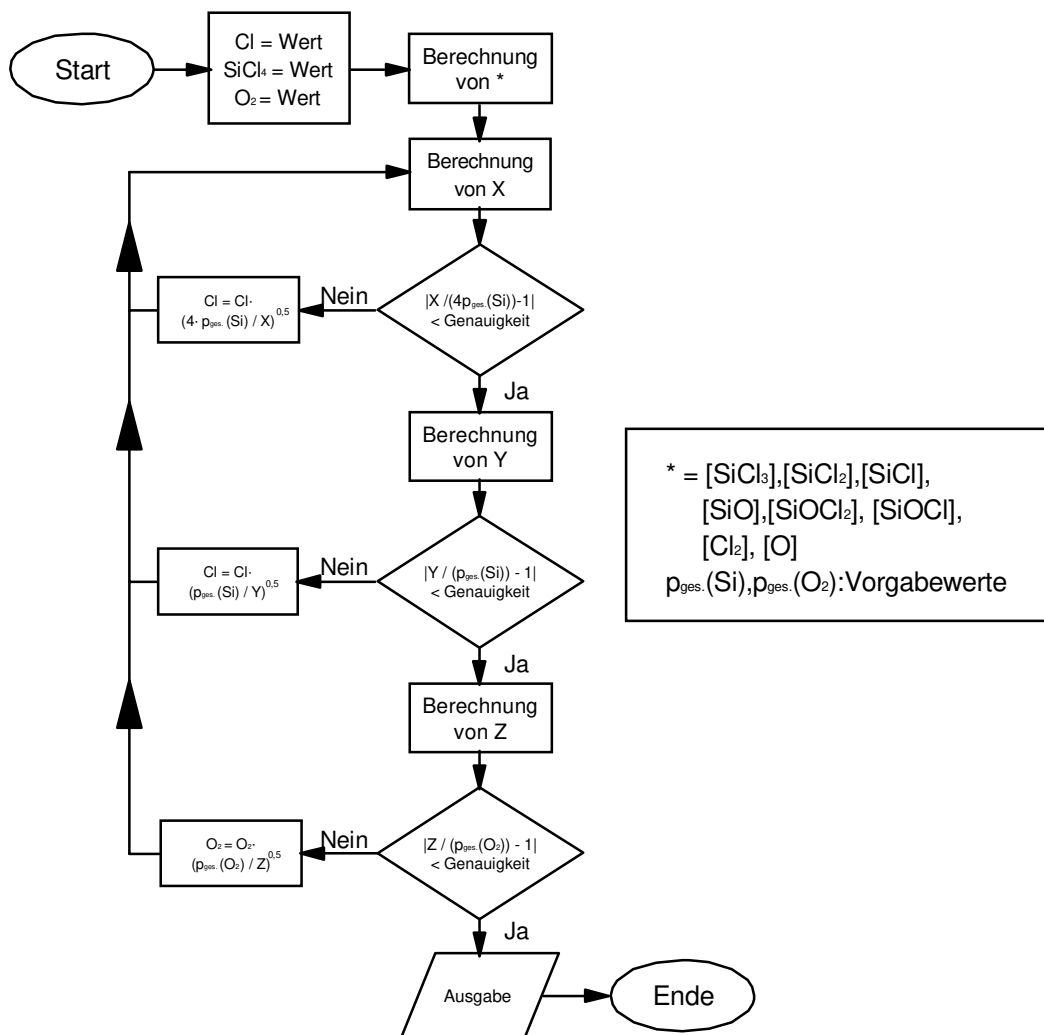


Abbildung 7.1: Flußdiagramm zur Berechnung der Gasphasengleichgewichte im System Si/O/Cl

Das Flußdiagramm wurde in ein lauffähiges Pascal-Programm überführt; der Programmtext ist in Anhang C aufgelistet. Mit Hilfe des Computerprogramms werden Gleichgewichtsrechnungen im Druckbereich 1 bis 10^{-10} bar bei Temperaturen von 800 bis 2000 K durchgeführt. Das Verhältnis von Siliciumtetrachlorid zu Sauerstoff wird dabei in 10%-Schritten von 1:9 zu 9:1 variiert.

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, daß im System Si/O/Cl mit SiO und SiOCl₂ nur zwei Gasphasenspezies in nennenswertem Umfang gebildet werden, die sowohl Silicium als auch Sauerstoff enthalten; der Partialdruck von SiOCl liegt um zwei Größenordnungen unter dem der restlichen Gasphasenspezies. Das Verhältnis dieser Spezies zueinander ist von der Reaktionstemperatur abhängig. Ab einer bestimmten Temperatur, die wiederum vom Gesamtdruck der Edukte abhängig ist (700 K bei 10^{-10} bar, 1200 K bei 1 bar), beginnt die Bildung von SiOCl₂. Mit steigender Temperatur steigt der Partialdruck von SiOCl₂ zunächst

stark an; nach Ansteigen der Temperatur um, je nach Gesamtdruck 100 bis 400 K, wird vermehrt auch SiO gebildet. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einem starken Anstieg des SiO-Partialdrucks. Nach Durchschreiten eines Maximums verringert sich der Partialdruck von SiOCl₂ hierbei und sinkt nach 200 bis 400 K auf nahezu Null ab. SiOCl₂ hat einen relativ schmalen Existenzbereich (300 bis 1000 K). Lage und Breite des Existenzbereiches sind in erster Linie vom Gesamtdruck der Edukte abhängig. Bei einem Gesamtdruck von 10⁻¹⁰ bar liegt das Partialdruckmaximum von SiOCl₂ bei 950 K, der Existenzbereich erstreckt sich von 750 bis 1050 K; bei 1 bar liegt das Maximum über 2000 K. Die Maxima erreichen eine Höhe von 3 bis 12% vom Gesamtdruck. Die Höhe der Maxima steigt mit wachsendem Gesamtdruck. Sie ist aber auch vom Verhältnis der Edukte Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff abhängig und erreicht bei einem Verhältnis von 7:3 ihren Höchstwert.

Für den Vergleich mit den Matrixexperimenten wird (der Gesamtdruck im Reaktionsrohr entzieht sich exakten Messungen) als ein realistischer Wert für den Gesamtdruck ein Druck von 10⁻⁴ bar angenommen. In Abbildung 7.2 - 7.4 sind die berechneten Gleichgewichtslagen der Gasphasenspezies bei einem Gesamtdruck von 10⁻⁴ bar für Siliciumtetrachlorid / Sauerstoff Verhältnisse von 7:3, 5:5 bzw. 3:7 graphisch wiedergegeben.

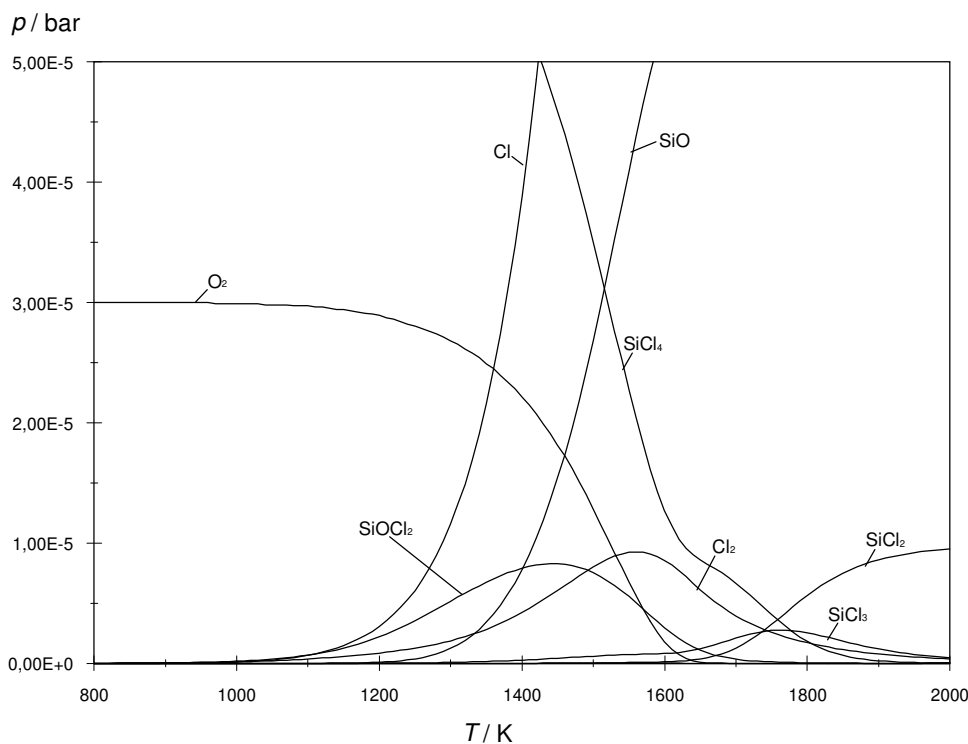


Abbildung 7.2: Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System Si/O/Cl.
Gesamtdruck: 10⁻⁴ bar, SiCl₄ : O₂ = 7:3.

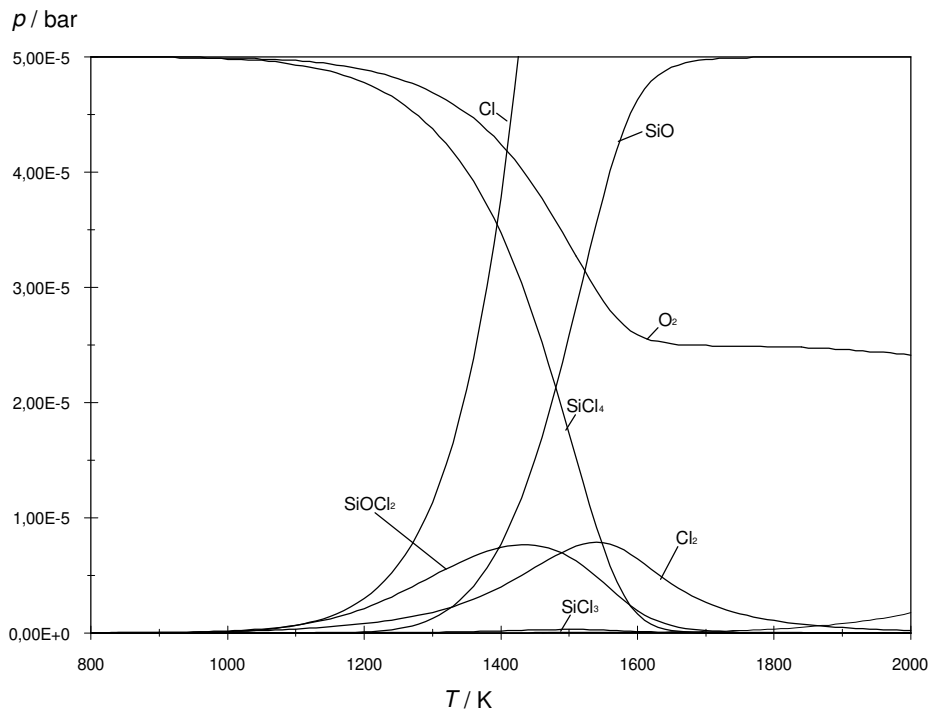


Abbildung 7.3: Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System Si/O/Cl.
Gesamtdruck: 10^{-4} bar, $\text{SiCl}_4 : \text{O}_2 = 5:5$.

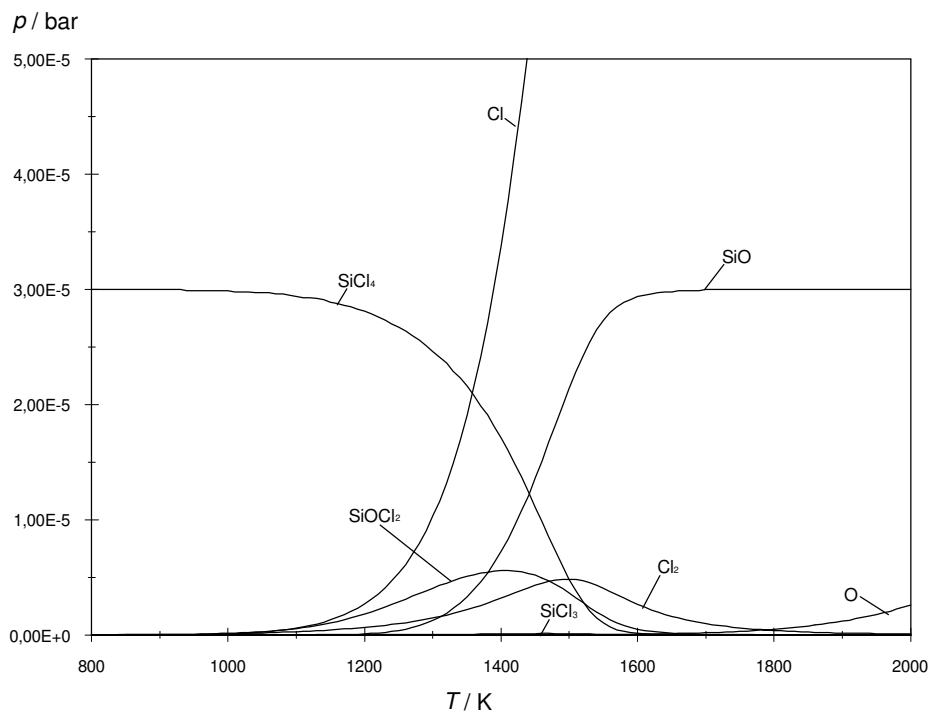


Abbildung 7.4: Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System Si/O/Cl.
Gesamtdruck: 10^{-4} bar, $\text{SiCl}_4 : \text{O}_2 = 3:7$.

Der Partialdruck von SiOCl_2 durchläuft unter diesen Bedingungen bei ca. 1420 K ein Maximum. Der maximale Druck von SiO liegt etwa eine Zehnerpotenz über dem von SiOCl_2 . Diese Werte stimmen gut mit den experimentellen Befunden überein. Dies wird als Hinweis für die Richtigkeit der Stabilitätsdaten für SiOCl_2 gewertet.

7.2 Statistisches Reaktionsmodell für den schrittweisen Aufbau von Chlorsiloxanen

Auf Basis der bisherigen Ergebnisse soll ein vereinfachtes, statistisches Reaktionsmodell für den schrittweisen Aufbau der Chlorsiloxane entwickelt werden, mit dessen Hilfe die experimentell erhaltenen Produktverteilungen bei der thermisch aktivierten Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bzw. bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan nachvollzogen werden sollen.

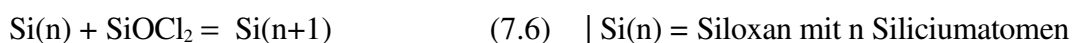
Die Grundvorstellung des Modells ist, daß alle bei der thermisch aktivierten Reaktion gebildeten Perchlorsiloxane durch Kettenverlängerung über ein reaktives Teilchen X aus ihrem nächstkleineren Homologen entstehen. Die Wahrscheinlichkeit eines molekülvergrößernden Zusammenstoßes mit X soll dabei nicht für alle im Reaktionsgemisch vorliegenden Teilchen gleich groß sein, sondern sich mit steigender Molekülgröße (Anzahl der Si-Atome) erhöhen.

Das Modell soll hier auf die Pyrolyse von Hexachlordisiloxan angewendet werden. Dem bei den experimentellen Arbeiten unter anderem bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan nachgewiesenen (vgl. Kapitel 6) Dichlormonosiloxan SiOCl_2 wird hier die Funktion des reaktiven Teilchens X zugeschrieben. Als Näherung wird davon ausgegangen, daß alle reaktiven Teilchen X ($=\text{SiOCl}_2$) ausschließlich aus Hexachlordisiloxan gebildet werden.

Die Modellreaktion läßt sich als Zwei-Schritt-Reaktion beschreiben. Im Primärschritt der Reaktion wird Si_2OCl_6 pyrolytisch in SiCl_4 und SiOCl_2 zersetzt.



Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die eigentliche Kettenverlängerung, die sich wie folgt formulieren läßt:



Die Reaktionsfolge soll so oft wiederholt werden, bis ein mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbarer Umsatz erzielt wird. Die Umsetzung des Reaktionsmodells in ein Computerprogramm wird nachfolgend beschrieben.

Die auftretenden Chlorsiloxane werden durch Variablen $\text{Si}[n]$ in Form eines Variablensatzes von $\text{Si}[1]$ (SiCl_4), $\text{Si}[2]$ (Si_2OCl_6) ... $\text{Si}[200]$ dargestellt. Die Menge des Eduktes Hexachlordisiloxan wird durch eine Anzahl von 2^{31} Teilchen repräsentiert, sie wird in der

Variablen $Si[2]$ festgehalten. Im ersten Rechenschritt (Reaktion 7.2) wird die Anzahl der Hexachlordisiloxanmoleküle um eins vermindert ($Si[2] = Si[2] - 1$) und die Anzahl der Siliciumtetrachloridmoleküle um eins erhöht ($Si[1] = Si[1] + 1$). Im zweiten Rechenschritt (Reaktion 7.6) wird über eine Zufallszahl das Teilchen ermittelt, das eine Kettenverlängerung erfährt, wobei als Wichtungsfaktor die Anzahl der Siliciumatome dient. Die zugehörige Variable wird um eins erniedrigt, die nächsthöhere um eins erhöht. Die Anzahl der Teilchen und somit auch die Summe über alle, die Perchlorsiloxane repräsentierenden, Variablen ändert sich nach den beiden Rechenschritten (Reaktionsschritten) nicht. Die beiden Rechenschritte werden in mehreren Durchläufen jeweils $2^{31}/15$ Mal wiederholt. Der Programmtext ist in Anhang C aufgelistet.

Auf diese Weise lassen sich die in Abbildung 7.5 graphisch dargestellten Verteilungen berechnen.

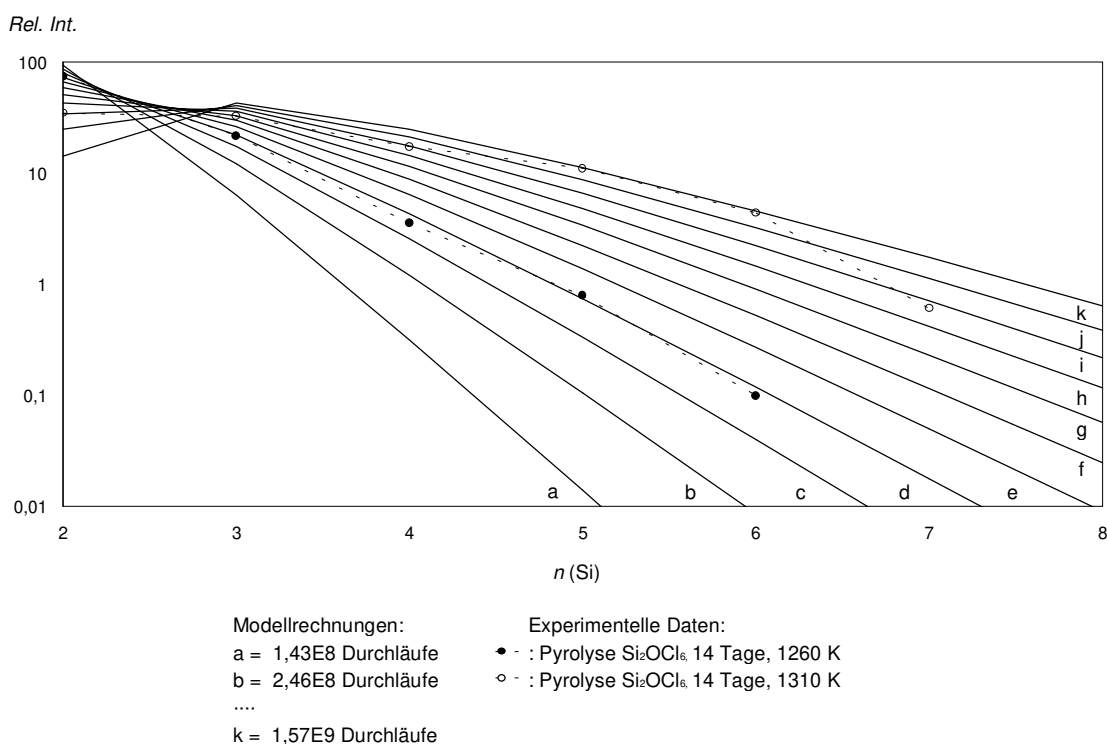


Abbildung 7.5: Aus dem statistischen Reaktionsmodell berechnete Verteilung der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten, acyclischen Chlorsiloxane im Vergleich mit experimentellen Daten.

Mit Hilfe der Modellrechnungen kann der Intensitätsverlauf der experimentell bestimmten Produktverteilungen gut nachvollzogen werden. Das Modell eines schrittweisen Aufbaus der Perchlorsiloxane über intermediär gebildetes $SiOCl_2$ läßt sich auf die hier untersuchten

acyclischen Verbindungen erfolgreich anwenden und scheint somit ein wichtiges Aufbauprinzip bei der Bildung von Perchlorsiloxanen zu sein.

7.3 Zusammenfassung und Diskussion

Mit Hilfe von Gleichgewichtsrechnungen im System Si/O/Cl lassen sich für das, in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Schnöckel, erstmals als Gasphasenteilchen nachgewiesene SiOCl_2 schmale, thermische Existenzbereiche berechnen. Lage und Breite dieser Existenzbereiche sind, wie auch der Partialdruck des gebildeten SiOCl_2 , in erster Linie vom Partialdruck der Eduktmoleküle abhängig, wobei der SiOCl_2 - Partialdruck bei einem Verhältnis von Siliciumtetrachlorid zu Sauerstoff von 7:3 sein Maximum erreicht. Neben SiOCl_2 wird bei der Reaktion auch SiO gebildet. Das Verhältnis von SiO zu SiOCl_2 ist stark temperaturabhängig, bei höheren Temperaturen überwiegt SiO . Die Ergebnisse der Gleichgewichtsrechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen Daten.

Auf Basis der bisherigen Ergebnisse wurde ein vereinfachtes Modell für die bei dem Aufbau der Perchlorsiloxane ablaufenden Gasphasenreaktionen aufgestellt. Grundvorstellung ist hierbei der schrittweise Aufbau der Perchlorsiloxane über ein reaktives Teilchen X. Am Beispiel der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan wird als reaktives Teilchen SiOCl_2 formuliert, welches ausschließlich aus Hexachlordisiloxan gebildet werden soll. Mit Hilfe eines Computerprogrammes lassen sich aus diesem Modell Produktverteilungen berechnen. Beim Vergleich der in Abhängigkeit von der Anzahl der Reaktionsschritte erhaltenen Verteilungen mit den Experimenten zeigt sich, daß sich mit Hilfe des Modells die experimentell erhaltenen Produktverteilungen gut nachvollziehen lassen.

Trotz der vereinfachenden Annahmen liefert das Modell eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Der schrittweise Aufbau der Perchlorsiloxane unter Einbeziehung von reaktiven Teilchen scheint somit ein wichtiges Aufbauprinzip bei den thermisch aktivierten Bildungsreaktionen der Perchlorsiloxane und somit auch für die hiermit verwandten, thermisch aktivierten Abscheidungsprozesse zu sein.

Werden aus größeren Siloxanen, unter Abspaltung von Siliciumtetrachlorid, reaktive Teilchen gebildet, so können diese nicht nur intermolekular mit anderen Siloxanen reagieren, sondern unter günstigen sterischen Voraussetzungen auch intramolekulare Cyclisierungsreaktionen eingehen. Die Ringspannung der dabei ausgebildeten Strukturen sollte einen maßgeblichen

Einfluß auf die Neigung zur intramolekularen Abfangreaktion der entstandenen, reaktiven Zentren haben. Aus entropischer Sicht sind die intramolekularen Reaktionen günstiger (die Teilchenzahl erniedrigt sich hierbei nicht), was bei den vorherrschenden, hohen Reaktionstemperaturen einen großen Einfluß auf die Lage der entsprechenden Reaktionsgleichgewichte hat.

Die ablaufenden Gasphasenreaktionen bei der Darstellung von hochmolekularen Perchlorsiloxanen lassen sich als Zusammenspiel von schrittweisem Aufbau über reaktive Teilchen und den unter günstigen Bedingungen erfolgenden Cyclisierungsreaktionen verstehen. Die Existenz von reaktiven Teilchen läßt sich experimentell belegen und auf Basis von Gleichgewichtsrechnungen nachvollziehen. Einzelne Reaktionsschritte können anhand von Reaktionsmodellen simuliert werden. Die Stabilität der durch intramolekulare Cyclisierungen entstehenden Perchlorsiloxane läßt sich durch quantenchemische Rechnungen näherungsweise berechnen [38, 39]. Die fehlenden Entropiedaten zu diesen Verbindungen lassen eine eindeutige Vorhersage der Produktverteilungen jedoch nicht zu.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die thermisch aktivierten Reaktionen im System Si/O/Cl am Beispiel der Reaktion von SiCl₄ mit O₂ sowie der Pyrolyse von Si₂OCl₆ untersucht.

Die Analyse der bei den thermisch aktivierten Reaktionen entstehenden, sehr komplexen Reaktionsgemische erfolgte mit Hilfe eines, für den Nachweis der hydrolyseempfindlichen Substanzen modifizierten, GC-MS-Systems. Über die eingesetzte Kapillarsäule konnten dabei, je nach Komplexität der erhaltenen Reaktionsgemische, aus der Vielzahl der Verbindungen Chlorsiloxane mit bis zu 12 Siliciumatomen isomerenrein abgetrennt werden.

Mit Hilfe der bei den GC-MS-Untersuchungen erhaltenen Massenspektren der reinen Chlorsiloxane wurde das Fragmentierungsverhalten der Chlorsiloxane eingehend untersucht. Dabei zeigte sich, daß das für viele anorganische Halogenverbindungen charakteristische M⁺-Cl-Ion nur bedingt für den Nachweis der Chlorsiloxane herangezogen werden kann. Innerhalb einer homologen Reihe nimmt die Intensität des M⁺-Cl-Ions mit wachsender Molekülgröße der Siloxane ab; dieser Abfall ist um so größer, je sauerstoffärmer die Siloxane in den entsprechenden Reihen sind. Bei sauerstoffreichen Siloxanen ist der Abfall jedoch kaum noch merklich, so daß für sauerstoffreiche Perchlorsiloxane das M⁺-Cl-Ion auch bis zu hohen Molekülmassen hin zur Identifizierung der jeweiligen Verbindungen herangezogen werden kann.

Die Reaktion von SiCl₄ mit O₂ wurde im präparativen Maßstab durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur bei 1258 K lag. Die dabei erhaltenen Reaktionsgemische wurden destillativ aufbereitet. Es konnten dabei jedoch, über die aus der Literatur bekannten, gut charakterisierten Verbindungen hinaus, keine weiteren Perchlorsiloxane in reiner Form erhalten werden. Mit Hilfe von GC-MS-Untersuchungen an den Destillationsgemischen konnte die Existenz einer Reihe bislang unbekannter Chlorsiloxane mit zum Teil sehr hohem relativen Sauerstoffgehalt (bis zu n(O)/n(Si) = 1,44) nachgewiesen werden.

Die Pyrolyseversuche wurden im halbpräparativen Maßstab unter Variation von Reaktionszeit und -temperatur durchgeführt. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen entstanden bei der Pyrolyse von Si₂OCl₆ ähnliche Produktverteilungen, wie sie auch bei der Reaktion von SiCl₄ mit O₂ erhalten wurden. Der Anteil an höhermolekularen Verbindungen bei der Pyrolyse von Si₂OCl₆ stieg mit fortschreitender Reaktionsdauer und steigender Reaktionstemperatur an. Der

zeitliche Verlauf des Zerfalls von Si_2OCl_6 ließ sich hierbei mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben.

Bei 1258 K und einer Reaktionszeit von 14 Tagen entstand bei beiden Reaktionen neben niedermolekularen Verbindungen auch eine große Anzahl von höhermolekularen Chlorsiloxanen. Mit wachsender Molekülgröße (steigender Anzahl von Si-Atomen) steigt der Sauerstoffanteil in den gebildeten Perchlorsiloxanen. Die Stoffmenge der einzelnen Verbindungen sinkt mit steigender Anzahl an Siliciumatomen annähernd exponentiell ab.

Bei der Destillation der, thermisch aktiviert, aus SiCl_4 und O_2 gebildeten Reaktionsgemische fällt ein dunkelbrauner Destillationsrückstand an. Der Rückstand wurde massenspektrometrisch untersucht. Dabei konnte, auf Basis einer aufwendigen Isotopenanalyse, im Massenbereich bis 4500 D die Zusammensetzung des Rückstandes bestimmt werden. Auf diese Weise konnten Chlorsiloxane mit einer Anzahl von bis zu 48 Siliciumatomen im Destillationsrückstand nachgewiesen werden. Interessanter noch als der Nachweis solch hochmolekularer Perchlorsiloxane war die Fragestellung, ob die Si-O-Gerüste der nachgewiesenen Chlorsiloxane Ausschnitte der Struktur einer der SiO_2 -Modifikationen darstellen. Da sich aus den Massenspektren keine strukturellen Informationen für die nachgewiesenen Chlorsiloxane ableiten ließen, wurden zur Klärung der Fragestellung Strukturmodelle nach verschiedenen Verknüpfungsprinzipien angefertigt, wobei für den Vergleich von Modell und Experiment der Sauerstoffgehalt in den jeweiligen Verbindungen herangezogen wurde. Aus dreidimensional kantenverknüpften Si-O-Zwölfringen lassen sich SiO_2 -Strukturen, aus Acht- und Zehnringen geschlossene Polyederstrukturen, sogenannte Silsesquioxane, aufbauen. Der Vergleich der Zusammensetzung der Strukturmodelle mit den nachgewiesenen Verbindungen zeigt, daß einige der im Bereich der niedermolekularen Chlorsiloxane ($n_{\text{Si}} < 10$) erreichten Sauerstoffgehalte nur durch den Aufbau von geschlossenen Polyederstrukturen zu erklären sind. Im Bereich der höhermolekularen Verbindungen läßt sich kein einheitliches Aufbauprinzip erkennen. Es werden zwar Verbindungen gebildet, deren Zusammensetzung mit der eines Ausschnittes aus einer SiO_2 -Struktur vereinbar ist, ein weitaus größerer Teil der nachgewiesenen Verbindungen weicht jedoch in seiner Zusammensetzung von diesem Aufbauprinzip ab. Die dargestellten Siloxane stellen also in der Regel keine strukturellen Ausschnitte aus festem SiO_2 dar.

Die Vielzahl der bei den thermisch aktivierten Reaktionen gebildeten Chlorsiloxane läßt vermuten, daß reaktive Intermediate einen wesentlichen Anteil am Aufbau dieser Verbindungen haben.

Mit Hilfe von massenspektrometrischen und Matrix-IR-Untersuchungen an den unter vermindertem Druck bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 bzw. bei der Pyrolyse von Si_2OCl_6 gebildeten Gasphasenspezies konnte neben SiO auch SiOCl_2 nachgewiesen werden; Auftreten und Verhältnis dieser Verbindungen zueinander läßt sich mit Hilfe von Gleichgewichtsrechnungen nachvollziehen.

Auf Basis eines intermediär gebildeten SiOCl_2 läßt sich die Bildung der meisten Reaktionsprodukte zwanglos erklären. Viele der experimentellen Befunde sprechen für einen schrittweisen Aufbau der Perchlorsiloxane; SiOCl_2 trägt hier zur Kettenverlängerung bei. Die Ausbildung sehr sauerstoffreicher Verbindungen läßt sich so jedoch nicht erklären. Ein möglicher Bildungsweg könnte hier z.B. über wiederholte SiCl_4 -Abspaltungen mit nachfolgenden intramolekularen Cyclisierungsreaktionen verlaufen. Die Prozesse zur Bildung der hochmolekularen Perchlorsiloxane ließen sich so als Zusammenspiel von schrittweisem Aufbau über reaktive Teilchen und unter günstigen Bedingungen erfolgenden Cyclisierungsreaktionen verstehen. Eine solche Reaktionsfolge scheint aus energetischer und entropischer Sicht plausibel, ein experimenteller Nachweis hierfür steht jedoch noch aus.

9 Experimenteller Teil

Die Arbeiten an den hydrolyseempfindlichen Perchlorsiloxanen erfolgten ausschließlich in geschlossenen Glasapparaturen. Als Schutzgas wurde Stickstoff (Fa. Linde) eingesetzt. Da sich die dargestellten Perchlorsiloxane als ausgezeichnete Lösungsmittel für Schliffett erwiesen, wurde statt dessen mit Teflonhülsen bzw. Teflonpaste (Fa. Roth) gearbeitet. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde als Lösungsmittel frisch über Na-K-Legierung destilliertes n-Hexan (Fa. Merck) verwendet.

9.1 Apparative Ausstattung und chromatographische Bedingungen bei GC-MS bzw. GC-ECD-Untersuchungen

GC-MS:

Geräte	Gaschromatograph	Varian 3400 CX
	Massenspektrometer	Finnigan, SSQ 7000
Säule	HTC-5P (Hochtemperatursäule, Polarität entspr. 5 % Phenyl-, 95 % Methylanteil) der Fa. Raschdorf (Weil a. Rh.), Länge 15 m, Ø 0,25mm, Schichtdicke 0,17 µm	
Trägergas	He (5.0) (Fa. Linde), 5 psi Vordruck	
Split	ca. 30 mL·min ⁻¹	
Datenverarbeitung	icis	
Temperaturprogramm	80 °C - 280 °C bei 15 °C·min ⁻¹ , Endtemperatur 10 min halten	
Injektor	Varian Model 1078, Temperatur 250 °C	
Transferline	280 °C	
Ionenquelle	220 °C	
Detektor	Massenspektrometer Fa. Finnigan MAT, Typ SSQ 7000	
Ionisierung	Elektronenstoßionisation mit 70 eV Chemische Ionisation mit CI-Gas Methan	
Gasreinigung	Typ GF-MS 1/8'' zur Trocknung, Typen GFO zur Entfernung von O ₂ Resten und AT-P zur Entfernung organischer Restspuren (alle Fa. SGE GmbH)	
Liner	Silylierte, mit deaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE	

GC-ECD:

Gerät:	Varian 3400 CX	
Säule:	HT-30P (Hochtemperatursäule mit 30 % Phenyl-, 70 % Methylanteil) der Firma Raschdorf (Weil a. Rh.), Länge 15 m, Ø 0,25 mm, Schichtdicke 0,17 µm	
Trägergas	N ₂ (5.0) (Linde), 5 psi Vordruck	
Plotgas	(ECD) N ₂ (5.0) (Linde), 50 mL/min	
Split	ca. 30 mL/min	
Datenverarbeitung	CSW (rechnergesteuert)	
Temperaturprogramm	60 °C - 250 °C bei 15 °C·min ⁻¹ , Endtemperatur 10 min halten	
Injektor	Varian Model 1078, Temperatur 250 °C	
Detektor	Varian Model, Temperatur 260 °C	
Gasreinigung	Typ GF-MS 1/8'' zur Trocknung, Typen GFO zur Entfernung von O ₂ -Resten und AT-P zur Entfernung organischer Restspuren (alle Fa. SGE GmbH)	
Liner	Silylierte, mit deaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE GmbH	

9.2 Thermisch aktivierte Darstellung von Perchlorsiloxanen

9.2.1 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff

Aufbau:

Zur Synthese der Perchlorsiloxane wurde eine Umlaufapparatur nach Grigor und Wilkens verwendet [51]. Anstelle der dort verwendeten Korkstopfen wurde mit Schliffverbindungen gearbeitet. Aufgrund diesbezüglicher negativer Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe [61] wurde in den Bereichen, die direkt mit den Reaktionsgemischen in Kontakt kamen, auf Schlauchverbindungen verzichtet. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 9.1 skizziert.

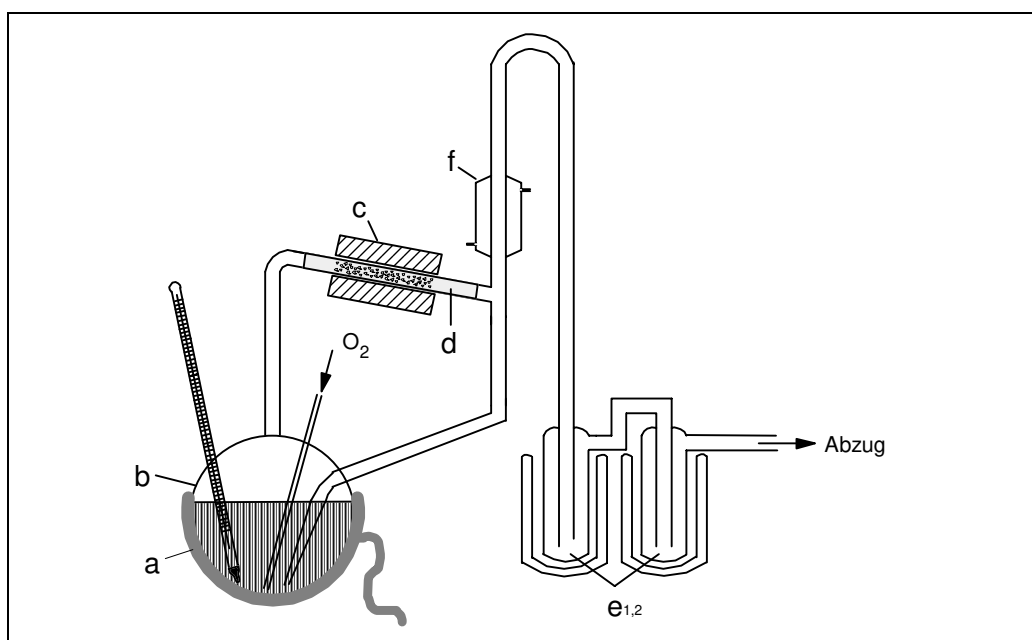


Abbildung 9.1 Aufbau der Umlaufapparatur: a) Heizpilz, b) Reaktionsgefäß (2 l), c) Ofen $T = 985\text{ °C}$, d) Quarzrohr ($l = 80\text{ cm}$, $\varnothing_{\text{außen}} = 35\text{ mm}$, mit Scherben aus Pythagorasrohr befüllt), e) Kühlfallen (1: -21 °C , NaCl / Eis, 2: -70 °C , Isopropanol / Stickstoff), f) Kühler

Durchführung:

In einem 2-l-Rundkolben wurden je Ansatz ca. 1,5 l Siliciumtetrachlorid (Fa. Merck) zum Sieden erhitzt. Der durch das Gaseinleitungsrohr mit Sauerstoff versetzte Dampf strömte dann durch ein, in Länge der Reaktionszone (ca. 40 cm), mit Scherben aus Pythagorasmasse[®]

(Mullit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$), Fa. Haldenwanger) befülltes Quarzrohr. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden im Kühler kondensiert und liefen in den Vorratskolben zurück.

Die optimalen Reaktionstemperaturen lagen bei 985 °C. Bei niedrigeren Temperaturen waren die erzielten Umsätze zu gering, bei höheren Reaktionstemperaturen bildete sich im Reaktionsrohr vermehrt ein weißer, flockiger Feststoff, der innerhalb kürzester Zeit das Quarzrohr verstopfte. Neben der Reaktionstemperatur waren auch die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches durch das Quarzrohr und der Sauerstoffpartialdruck im Eduktgemisch für den Verlauf der Reaktion von großer Bedeutung. Eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit führte zu geringen Umsätzen, ein zu hoher Sauerstoffanteil im Eduktgemisch führte wiederum zur Bildung von festen Reaktionsprodukten im Reaktionsrohr. Bei einer Sauerstoffzufuhr von 2 l pro Stunde (ca. zwei Blasen pro Sekunde) und einem Rücklauf von ca. 5 Tropfen pro Sekunde am Kühler ließen sich mit der verwendeten Apparatur die besten Umsätze erzielen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Siliciumtetrachlorids durch das Reaktionsrohr wurde über die Temperatur des Heizpilzes eingestellt. Im Zuge der Reaktion mußte die Temperatur des Heizpilzes nach und nach erhöht werden, da die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durch den immer größer werdenden Anteil an höhermolekularen Perchlorsiloxanen stieg.

In den auf -21 bzw. -70 °C temperierten Kühlfallen wurden neben Chlor auch Siliciumtetrachlorid sowie niedermolekulare Perchlorsiloxane aufgefangen. Nach Abdampfen des Chlors wurden die vereinigten Kondensate dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt.

Nach ca. 215 Stunden neigte das Reaktionsgemisch bei einer Siedetemperatur von 150 °C zu starkem Stoßen, die Reaktion mußte abgebrochen werden.

Aus 1,5 l Siliciumtetrachlorid können so ca. 600 ml eines hellbraunen Perchlorsiloxangemisches dargestellt werden. Die Gesamtmenge der so dargestellten Perchlorsiloxangemische beläuft sich auf ca. 4 Liter.

Destillative Aufarbeitung:

Die destillative Aufarbeitung der Perchlorsiloxangemische erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Destillationsschritt wurden die Reaktionsgemische über eine einfache Destillationsbrücke vorfraktioniert.

Die Zusammensetzung der dabei erhaltenen Fraktionen ist in Tabelle 9.1 aufgelistet.

Tabelle 9.1: *Destillative Vortrennung*

Fraktion	Siedebereich °C	Druck Pa	Siloxane	Anteil an Fraktion
1	85-140	10^5	SiCl_4	47,71%
			Si_2OCl_6	50,48%
			$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	0,16%
			$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	1,66%
2	140-143	10^5	Si_2OCl_6	90,89%
			$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	0,86%
			$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	8,26%
3	143-200	10^5	Si_2OCl_6	54,36%
			$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	2,03%
			$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	42,49%
			$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	0,40%
			$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	0,71%
4	65-120	2.000	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	53,82%
			$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	11,18%
			$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	26,91%
			$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	5,21%
			$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	0,56%
			$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$	1,64%
			$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	0,68%
5	125-210	2.000	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	0,38%
			$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	1,69%
			$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	12,41%
			$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	3,53%
			$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$	16,92%
			$\text{Si}_7\text{O}_9\text{Cl}_{10}$	1,47%
			$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	27,07%
			$\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_{10}$	0,49%
			$\text{Si}_7\text{O}_8\text{Cl}_{12}$	8,01%
			$\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$	15,04%
			$\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$	1,20%
			$\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{14}$	9,44%
			$\text{Si}_9\text{O}_{13}\text{Cl}_{10}$	0,38%
			$\text{Si}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_{12}$	0,24%
			$\text{Si}_{10}\text{O}_{14}\text{Cl}_{12}$	#
			$\text{Si}_9\text{O}_{11}\text{Cl}_{14}$	#
$\text{Si}_7\text{O}_6\text{Cl}_{16}$	#			
$\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_{16}$	#			
$\text{Si}_{10}\text{O}_{13}\text{Cl}_{14}$	#			
$\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$	#			

Fraktion	Siedebereich °C	Druck Pa	Siloxane	Anteil an Fraktion
6	210-230	2.000	Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	#
			Si ₁₂ O ₁₆ Cl ₁₆	#
			Si ₁₁ O ₁₃ Cl ₁₈	#
			Si ₁₃ O ₁₈ Cl ₁₆	#
			Si ₈ O ₁₁ Cl ₁₀	#
			Si ₇ O ₈ Cl ₁₂	#
			Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	#
			Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₂	#
			Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	#
			Si ₉ O ₁₃ Cl ₁₀	#
			Si ₉ O ₁₂ Cl ₁₂	#
			Si ₈ O ₉ Cl ₁₄	#
			Si ₁₀ O ₁₄ Cl ₁₂	#
			Si ₉ O ₁₁ Cl ₁₄	#
			Si ₇ O ₆ Cl ₁₆	#
			Si ₈ O ₈ Cl ₁₆	#
			Si ₁₀ O ₁₃ Cl ₁₄	#
			Si ₉ O ₁₀ Cl ₁₆	#
			Si ₁₁ O ₁₅ Cl ₁₄	#
			Si ₁₀ O ₁₂ Cl ₁₆	#
Si ₉ O ₉ Cl ₁₈	#			
Si ₁₂ O ₁₇ Cl ₁₄	#			
Si ₁₁ O ₁₄ Cl ₁₆	#			
Si ₁₀ O ₁₁ Cl ₁₈	#			

überlagerte Peaks, Intensitäten sind nicht mehr zuverlässig zu bestimmen

Die Perchlorsiloxangemische aus den Fraktionen 1 bis 4 waren farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, Fraktion 5 war hellgelb, Fraktion 6 war hellbraun gefärbt. Als Destillationsrückstand verblieb eine dunkelbraune, bei ca. 130 °C glasartig erstarrende Masse.

Im zweiten Destillationsschritt wurden die vorgetrennten Fraktionen 1 bis 5 wiederholt über eine mit Destillationskopf versehene, 45 cm Vigreuxkolonne fraktioniert. Die Ergebnisse dieser Feindestillationen sind in Tabelle 9.2 aufgelistet. Neben den in Tabelle 9.2 aufgelisteten Fraktionen konnten noch zwei Fraktionen mit den Hauptbestandteilen Si₅O₄Cl₁₂ bzw. Si₆O₆Cl₁₂ abgetrennt werden. Die Zusammensetzung der Destillationsfraktionen (Tabelle 9.1) wurde mit Hilfe eines GC-MS-Systems analysiert.

Tab.9.2 Feindestillation der Perchlorsiloxangemische

Verbindung	Siedebereich °C	Druck Torr	Reaktions- gemisch %	Bemerkungen
SiCl ₄	55	750	5	Edukt
Si ₂ OCl ₆	137	750	55	
Si ₃ O ₃ Cl ₆	166-175	750	1,5	kristallisiert aus Gemisch mit Si ₂ OCl ₆ bzw. Si ₃ O ₂ Cl ₈ aus, Smp. 44 °C
Si ₃ O ₂ Cl ₈	189-191	750	23	teilweise erst bei Vakuumdestillation abgetrennt
Si ₄ O ₄ Cl ₈	98-119	20	3	kristallisiert aus Gemisch mit Si ₃ O ₂ Cl ₈ bzw. Si ₄ O ₃ Cl ₁₀ aus, Smp. 77 °C
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	119-125	20	5	drei Isomere
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	138-140	5	1	leicht verunreinigt mit Si ₄ O ₃ Cl ₁₀ , Si ₆ O ₇ Cl ₁₀ , Si ₅ O ₄ Cl ₁₂ drei Isomere
Rest	> 140	5	6,5	

9.2.2 Pyrolyse von Hexachlordisiloxan

Aufbau:

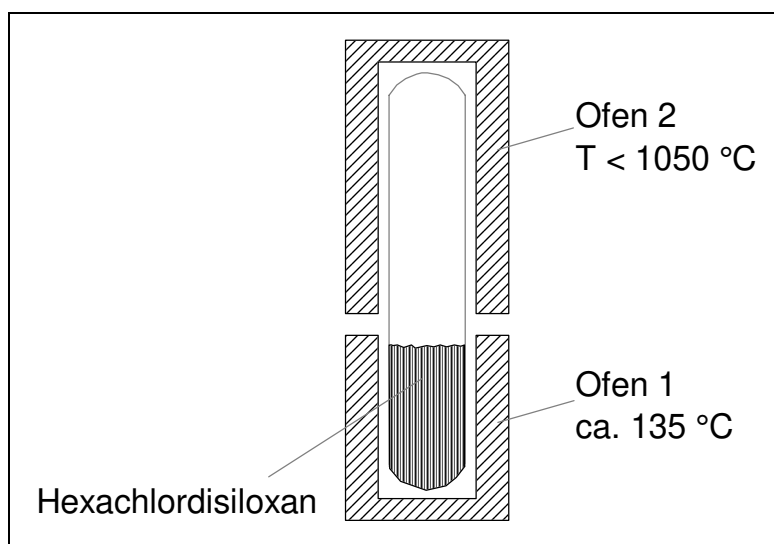


Abbildung 9.2: Pyrolyseapparatur, Öfen 1 und 2 (Höhe 250 mm, Ø 25 mm)

Die Pyrolyseversuche wurden in geschlossenen, senkrecht stehenden Quarzampullen durchgeführt, wobei die Wärmezufuhr durch zwei senkrecht übereinanderstehende Röhrenöfen erfolgte.

Durchführung:

Der Dampfdruck in den Quarzampullen wurde auf ca. 10^5 Pa eingestellt. Zu diesem Zweck wurde das Hexachlordisiloxan im unteren Teil der Ampulle auf 135 °C, den Siedepunkt von Hexachlordisiloxan, erhitzt. Die eigentliche Reaktionszone, der obere Teil der Ampulle, konnte mit Hilfe des Röhrenofens auf bis zu 1050 °C beheizt werden. Es wurden drei Versuchsreihen (a-c) durchgeführt. Die Zusammensetzungen der jeweiligen Reaktionsgemische wurde mit Hilfe einer GC-MS-Kopplung bestimmt, sie sind in Tabelle 9.3-9.5 wiedergegeben.

Versuchsreihe a:

Reaktionstemperatur:	985 °C,
Reaktionsdauer:	14 Tage
Länge der Ampulle:	280 mm
Innendurchmesser Ampulle:	16 mm
Füllmenge Hexachlordisiloxan:	5 ml

Tabelle 9.3: *Zusammensetzung der in Versuchsreihe a gebildeten Reaktionsgemische*

Verbindung	<i>t</i>	RIC	Anteil %
Si ₂ OCl ₆	01:49,5	890000000	69,83%
Si ₃ O ₃ Cl ₆	02:12,9	33000000	2,59%
Si ₃ O ₂ Cl ₈	03:14,0	260000000	20,40%
Si ₄ O ₄ Cl ₈	03:55,7	4600000	0,36%
Si ₄ O ₄ Cl ₈	04:00,7	23000000	1,80%
Si ₅ O ₆ Cl ₈	04:54,0	540000	0,04%
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	04:57,4	7600000	0,60%
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	05:02,8	35000000	2,75%
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	05:41,6	1100000	0,09%
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	05:46,0	6600000	0,52%
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	06:21,0	230000	0,02%
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	06:37,0	350000	0,03%
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	06:40,0	2400000	0,19%
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	06:46,0	7100000	0,56%
Si ₇ O ₉ Cl ₁₀	07:07,0	47000	0,00%
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	07:17,0	430000	0,03%
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	07:22,5	730000	0,06%
Si ₇ O ₈ Cl ₁₂	07:53,9	71000	0,01%
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:03,0	80000	0,01%
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:03,0	350000	0,03%
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:11,0	350000	0,03%
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:16,0	410000	0,03%
Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₂	08:38,0	72000	0,01%
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:40,0	140000	0,01%
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:43,0	190000	0,01%
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:48,0	170000	0,01%

Versuchsreihe b:

Reaktionstemperatur:	550-850 °C,
Reaktionsdauer:	14 Tage
Länge der Ampulle:	280 mm
Innendurchmesser Ampulle:	8 mm
Füllmenge Hexachlordisiloxan:	2 ml

Tabelle 9.4: *Zusammensetzung der in Versuchsreihe b gebildeten Reaktionsgemische*

$T / ^\circ\text{C}$	SiCl_4	Si_2OCl_6	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$
550	1,32	96,65	1,03	0	0,22	0,78	0
600	1,62	91,01	2,82	0,03	0,33	4,18	0,01
650	2,72	87,46	7,29	0,06	0,89	1,56	0,02
800	6,97	81,96	4,96	0,74	0,55	4,64	0,18
850	11,34	71,48	9,67	0,79	1,43	5,04	0,24

Versuchsreihe c:

Reaktionstemperatur:	750 °C,
Reaktionsdauer:	1-22 Tage
Länge der Ampulle:	280 mm
Innendurchmesser Ampulle:	5 mm
Füllmenge Hexachlordisiloxan:	1 ml

Tabelle 9.5: *Zusammensetzung der in Versuchsreihe c gebildeten Reaktionsgemische*

t / d	SiCl_4	Si_2OCl_6	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$
1	1,19	96,18	1,61	0,07	0,19	0,73	0,01
2	1,8	94,37	2,63	0,12	0,29	0,73	0,03
3	1,57	92,2	3,69	0,18	0,41	2,13	0,04
4	2,41	90,77	5,45	0,26	0,51	2,93	0,06
5	2,84	88,83	4,63	0,13	0,37	3,16	0,03
8	5,52	81,38	7,38	0,44	0,65	4,5	0,1
12	5,74	76,76	10,3	0,65	1,04	5,31	0,19
20	8,57	58,94	20,59	1,46	2,29	7,62	0,52

9.3 Nachweis reaktiver Teilchen im System Si/O/Cl

Die Versuche zum Nachweis reaktiver Teilchen im System Si/O/Cl wurden unter vermindertem Druck in einem Vakuumrezipienten durchgeführt. Als Reaktionskammer diente ein Korundrohr (Innendurchmesser: 3 mm, Länge: 180 mm), welches an einem Ende mit einer spiralförmigen Rille versehen war. Auf diese wurde ein Wolframdraht gewickelt, so daß die eigentliche Reaktionszone auf bis zu 1700 K erhitzt werden konnte. Zum Nachweis der gebildeten Spezies standen ein Sektorfeld-Massenspektrometer (Finnigan MAT CH7) sowie eine Matrix-Isolationsapparatur (Ar-Matrix, Cu-Reflektor) mit angekoppeltem IR-Spektrometer (IR-Spektrometer: Bruker IFS 113v, MCT- und DTGS-PE-Detektor) zur Verfügung. Als Reaktionsgemische wurden $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$, Si_2OCl_6 , sowie $\text{Si}_2\text{OCl}_6 + \text{O}_2$ eingesetzt. In einigen Versuchen wurde noch Argon als Stoßpartner beigemischt.

Aufbau:

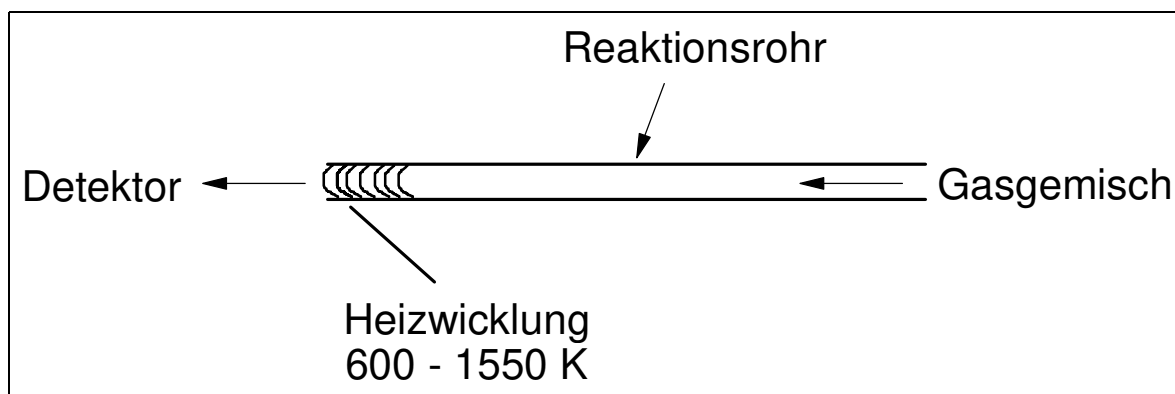


Abbildung 9.3: Schematischer Aufbau der Pyrolyseapparatur

Durchführung:

Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristika der beiden Nachweismethoden (MS: kurze Meßzeiten < 10 sec., Matrix-IR: lange Meßzeiten ca. 30 Minuten, Matrix muß langsam aufgedampft werden) wird die Durchführung hier nach dem Detektionsverfahren differenziert.

a) Massenspektrometrischer Nachweis der Reaktionsprodukte

Es wurden mehrere Meßreihen unter Variation der Gasgemische sowie unter Variation der Reaktionstemperaturen aufgenommen. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 9.6 aufgelistet.

Tabelle 9.6: *Versuche zum massenspektrometrischen Nachweis reaktiver Teilchen im System Si/O/Cl*

Versuchsreihe	Gemisch	Reaktionsbedingungen	Bemerkungen
a	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$	$\text{SiCl}_4:\text{O}_2 \approx 3:1$, T variabel, Bereich T: 293-1670 K	Ab ca. 1290 K wird SiO gebildet. Intensität von SiO steigt mit Temperatur. Hinweise auf die Bildung von SiOCl_2 .
b	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$	$\text{SiCl}_4:\text{O}_2$ variabel, T = 1000, 1400, 1450, 1500, 1550 K	Es wird SiO gebildet. Intensität von SiO steigt mit Sauerstoffpartialdruck. Hinweise auf die Bildung von SiOCl_2 .
c	Si_2OCl_6	$\text{Si}_2\text{OCl}_6 = \text{const.}$, T variabel, Bereich T: 293-1700 K	Es werden höhermolekulare Perchlorsiloxane sowie SiCl_4 und SiO gebildet.
d	Si_2OCl_6	$\text{Si}_2\text{OCl}_6 = \text{const.}$, + Ar T variabel, Bereich T: 293-1650 K	Es werden höhermolekulare Perchlorsiloxane sowie SiCl_4 und SiO gebildet.
e	$\text{Si}_2\text{OCl}_6 + \text{O}_2$	$\text{Si}_2\text{OCl}_6, \text{O}_2 = \text{const.}$, T variabel, Bereich T: 293-1600 K	Es werden höhermolekulare Perchlorsiloxane sowie SiCl_4 und SiO gebildet.

In den Versuchsreihen a und b (Reaktion $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$) konnte bei erhöhten Temperaturen (ca. 1000 K) neben Chlor auch SiO als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. In einigen Versuchen zeigten sich auch Hinweise für das Auftreten von SiOCl_2 . Die Bildung höhermolekularer Perchlorsiloxane wurde nicht beobachtet.

In den Versuchsreihen c bis e (Pyrolyse Si_2OCl_6) konnten neben SiCl_4 auch höhermolekulare Perchlorsiloxane im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Bei den Versuchen unter Zugabe von Sauerstoff wird auch hier SiO gebildet. Das Auftreten von SiOCl_2 kann nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, da die zur Identifizierung von SiOCl_2 herangezogenen Fragmentionen SiOCl^+ und SiOCl_2^+ auch bei der Fragmentierung des Eduktes Si_2OCl_6 entstehen.

b) IR-Spektroskopischer Nachweis der matrixisolierten Reaktionsprodukte

Unter Variation der Reaktionsgemische wurden mehrere Versuche bei Reaktionstemperaturen von 1513 K durchgeführt. Im Anschluß an die jeweiligen Versuche wurden die ausgebildeten

Matrizes 10 Minuten mit UV-Licht (254 nm) bestrahlt und erneut IR-Spektren aufgenommen. Die Versuche sind in Tabelle 9.7 aufgelistet.

Tabelle 9.7: *Versuche zum Nachweis reaktiver Teilchen im System Si/O/Cl, Matrix-IR-Nachweis der Reaktionsprodukte*

Versuch	Reaktionsgemisch	Reaktionsbedingungen
a	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$	(i) $\text{SiCl}_4:\text{O}_2 = 5:1$, 1513 K (ii) + hv (254 nm, 10 min.)
b	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$	(i) $\text{SiCl}_4:\text{O}_2 = 1:1$, 1513 K (ii) + hv (254 nm, 10 min.)
c	Si_2OCl_6	(i) 1513 K (ii) + hv (254 nm, 10 min.)
d	$\text{Si}_2\text{OCl}_6 + \text{O}_2$	(i) $\text{Si}_2\text{OCl}_6:\text{O}_2 = 5:1$, 1513 K (ii) + hv (254 nm, 10 min.)

Bei allen Versuchen konnte neben SiO (SiO: 1225,6; Si_2O_2 : 802,9; 766,3; Si_3O_3 : 971,3 cm^{-1}) auch SiOCl_2 (1278,4; 1239,9; 637,5; 501,7; 280,1; 271 cm^{-1}) zweifelsfrei nachgewiesen werden. Aus den beobachteten Absorptionen wurde das SiO zu SiOCl_2 Verhältnis auf 10:1 abgeschätzt. Die Bestrahlung mit UV-Licht führte zu einer Umlagerung am als Nebenprodukt gebildeten ClO_2 . Die Struktur des gebildeten ClO_2 änderte sich von der C_s in die C_{2v} -Symmetrie. Weitere Reaktionen wurden nicht beobachtet.

10 Literaturverzeichnis

- [1] M. Binnewies, M. Jerzembek, A. Kornick, *Angew. Chem.* (1991) **103**, 762
- [2] P. Bachmann, *Pure Appl. Chem* (1985) **57**, 1299
- [3] G. Michael, H. Ferch, *Schriftenreihe Pigmente, Degussa* (1993) Heft **11**, 11
- [4] C. Friedel, A. Ladenburg, *J. Liebigs Annalen der Chemie.* (1868) **147**, 355
- [5] L. Troost, P. Hautefeuille, *Ann. Chim. Phys.* (1876) **7**, 472
- [6] H. Rheinboldt, W. Wisfeld, *Annalen der Chemie* (1935) **517**, 197
- [7] W.C. Schumb, D.F. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* (1941) **63**, 2753
- [8] W.D.S. Chambers, C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* (1960) **82**, 5088
- [9] H.C. Marsmann, E. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* (1987) **548**, 193
- [10] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.* (1990) **587**, 157
- [11] U. Wannagat, G. Bogedain, A. Schervan, H.C. Marsmann, C.D.J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, Krüger, K.-H. Claus, *Z. Naturforsch.* (1991) **46b**, 931
- [12] M. Jerzembeck, Dissertation Universität Hannover 1993
- [13] K.W. Törnroos, G. Calzaferri, R. Imhof, *Acta Cryst.* (1995) **C51**, 1732
- [14] W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, *J. mol. Struct.* (1971) **8**, 413
- [15] H.C. Marsmann, E. Meyer, M. Vongehr, E.F. Weber, *Makromol. Chem.* (1983) **184**, 1817
- [16] H.C. Marsmann, E. Meyer, *Makromol. Chem.* (1987) **188**, 887
- [17] E. Bertling, H.C. Marsmann, *Z. anorg. allg. Chem.* (1987) **578**, 166
- [18] E. Bertling, H.C. Marsmann, *Phys. Chem. Minerals* (1988) **16**, 295
- [19] K.B. McAfee, R.A. Laudise, R.S. Hozak, *J. Lightwave Technol.* (1983) **4**, 555
- [20] H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* (1980) **460**, 37
- [21] G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, VCH Weinheim (1994)
- [22] W.C. Schumb, C.H. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* (1937) **59**, 261
- [23] C.L. Frye, W.T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92**, 5586
- [24] P.A. Agaskar, W.G. Klemperer, *Inorganica Chim. Acta* (1995) **229**, 355
- [25] C. Macolli, P. Lainé, R. Bühler, G. Calzaferri, J. Tomkinson, *J. Phys. Chem. (B)* (1997) **101**, 1171
- [26] T.P.E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, H. Bürgy, K.W. Törnroos, *Chimica* (1991) **45** 38
- [27] G. Köllner, U. Müller, *Acta Cryst.* (1989) **C45**, 38
- [28] B.J. Hendan, H.C. Marsmann *Organomet. Chem.* (1994) **483**, 33
- [29] V.W. Day, W.G. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107**, 8262
- [30] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.* (1990) **587**, 167
- [31] A. Kornick, Dissertation Universität Hannover 1993
- [32] J.E. Marra, E.R. Kreidler, N.S. Jacobson, D.S. Fox, *J. Electrochem. Soc.* (1988) **135**, 1571
- [33] W.C. Schumb, R.A. Lefever, *J. Am. Chem. Soc.* (1954) **76**, 2091
- [34] E.A. Chernyshev, N.A. Mudrova, T.L. Krasnova, T.N. Tarasova, A.E. Chernyshev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1987) **57**, 1142
- [35] E.A. Chernyshev, T.L. Krasnova, N.A. Mudrova, A.V. Golovkin, M.G. Kuznetsova, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1987) **57**, 1538

- [36] E.A. Chernyshev, T.L. Krasnova, N.A. Mudrova, A.B. Petrunin, G.N. Turkel'taub *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1990) **60**, 952
- [37] E.A. Chernyshev, T.L. Krasnova, N.A. Mudrova, V.N. Bochkarev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1992) **62**, 1502
- [38] K. Jug, D. Wichmann, *J. Mol. Struct. (Theochem)* (1994) **313**, 155
- [39] D. Wichmann, Dissertation Universität Hannover 1997
- [40] H. Bormann, J. Magull, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse
- [41] J.R. Durig, M.J. Flangan, V.F. Kalasinsky, *J. mol. Structure* (1975) **27**, 241
- [42] J.R. Durig, E.L. Varetti, W.J. Natter, A. Müller, *J. mol. Structure* (1978) **49**, 43
- [43] Yu. Borisova, G.S. Gol'din, L.S. Baturins, V.P. Voloshenko, S.V. Sin'ko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation)* (1993) **63**, 269
- [44] B.S. Suresh, D.K. Padma, *Polyhedron* (1986) **5**, 1579
- [45] H. Rauter, *J. Liebigs Annalen der Chemie* (1892) **270**, 235
- [46] H. Quellhorst, Dissertation Universität Hannover 1998
- [47] W.C. Schumb, A.J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* (1941) **69**, 726
- [48] J. Goubeau, R. Warnecke, *Z. anorg. Chemie* (1949) **259**, 109
- [49] W.C. Schumb, A.J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) **72**, 3178
- [50] M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, (*JANAF Thermochemical Tables*) *Phys. Chem. Ref. Data* (1985) **14**,
- [51] B.A. Grigor, C.J. Wilkins, *Inorganic Synthesis* **8**, 23
- [52] D. Wichmann, persönliche Mitteilung
- [53] P. De Bievre, P.D.P. Taylor, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* (1993) **123** 149
- [54] G. Audi, A.H. Wapstra, *Nucl. Phys.* (1995) **A 595**, 409
- [55] Andreas Kornick, Diplomarbeit
- [56] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100 Auflage*, Walter de Gruyter Berlin (1985) 769
- [57] J.W. Hastie, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Inorg. Chim. Acta* (1969) **3**, 601
- [58] H. Schnöckel, T. Mehner, H.S. Plitt S. Schunck, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 4578
- [59] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie Weinheim (1996)
- [60] H. Schnöckel, Ab Initio-Rechnungen, persönliche Mitteilung
- [61] M. Jerzembeck, persönliche Mitteilung
- [62] H. Schnöckel, R. Köppe, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 4583
- [63] I. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* (1986) **29**, 477
- [64] R.L. DeKock, B.F. Yates, H.F. Schaefer, *Inorg. Chem.* (1989) **28**, 1680
- [65] H. Schnöckel, T. Mehner, H.S. Plitt, S. Schunck, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 4578
- [66] J.J.P. Stewart, M.S. Gordon, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* (1990) **47**, 105

Anhang A Abkürzungsverzeichnis

CI	Chemische-Ionisation
D	Dalton
ECD	Elektroneneinfang-Detektor
EI	Elektronenstoß-Ionisation
GC	Gaschromatogramm, Gaschromatograph
GC-ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
<i>I</i>	Intensität
<i>I_{rel.}</i>	Relative Intensität
IR	Infrarot
M	Muttermolekül
M ⁺	Muttermolekül-Kation
m	Masse
<i>v</i>	Wellenzahl
NMR	Nuclear magnetic resonance
RT	Retentionszeit
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit

Anhang B Datenanhang

Datenanhang zu Kapitel 3

Massenspektren von Perchlorsiloxanen

Die Fragmentierungsmuster sind aus Massenspektren gaschromatographisch getrennter Chlorsiloxane über Normierung auf die gesamte Signalgruppe berechnet worden. Berücksichtigt sind in den folgenden Tabellen die Signale mit $m/z > 200$ (EI, 70 eV).

Acyclische Siloxane der Formel $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$

Si₂OCl₆:	
Ion	I / %
Si ₂ OCl ₆ ⁺	1
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100
Si ₂ OCl ₃ ⁺	4
SiCl ₃ ⁺	13
SiCl ₂ ⁺	2
SiCl ⁺	4

Si₃O₂Cl₈:	
Ion	I / %
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	100
Si ₃ O ₂ Cl ₆ ⁺	1
Si ₃ O ₂ Cl ₅ ⁺	2
Si ₂ OCl ₅ ⁺	5
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	5
Si ₂ OCl ₃ ⁺	3
Si ₃ O ₂ Cl ₆ ²⁺ ?	15
SiCl ₃ ⁺	21
SiCl ₂ ⁺	2
SiCl ⁺	8

Si₄O₃Cl₁₀:	
Ion	I / %
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	67
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	100
Si ₂ OCl ₅ ⁺	5
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	6
Si ₂ OCl ₃ ⁺	6
SiCl ₃ ⁺	28

Si₅O₄Cl₁₂:	
Ion	I / %
Si ₅ O ₄ Cl ₁₁ ⁺	100
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	81
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	16
Si ₂ OCl ₅ ⁺	41
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	4
Si ₂ OCl ₃ ⁺	4
SiCl ₃ ⁺	33
SiCl ₂ ⁺	4
SiCl ⁺	12

Si₆O₅Cl₁₄:	
Ion	I / %
Si ₆ O ₅ Cl ₁₃ ⁺	69
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	61
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	81
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	88
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	100
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	31
Si ₂ O ₁ Cl ₅ ⁺	51
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	9
Si ₂ OCl ₃ ⁺	11
SiCl ₃ ⁺	68

Si₇O₆Cl₁₆:	
Ion	I / %
Si ₇ O ₆ Cl ₁₅ ⁺	18
Si ₆ O ₆ Cl ₁₁ ⁺	10
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	27
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	55
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	28
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	24
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	85
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	56
Si ₂ OCl ₅	51
SiCl ₃ ⁺	100
SiCl ⁺	17

Si₈O₇Cl₁₈:	
Ion	I / %
Si ₈ O ₇ Cl ₁₇ ⁺	28
Si ₇ O ₇ Cl ₁₃ ⁺	7
Si ₆ O ₆ Cl ₁₁ ⁺	16
Si ₅ O ₄ Cl ₁₁ ⁺	30
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	26
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	61
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	83
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	87
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	74
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100

Si₉O₈Cl₂₀:	
Ion	I / %
Si ₉ O ₈ Cl ₁₉ ⁺	3
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	12
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	12
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	9
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	24
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	15
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	30
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	40
Si ₂ OCl ₅ ⁺	55
SiCl ₃ ⁺	100

Si₁₀O₉Cl₂₂:	
Ion	I / %
Si ₁₀ O ₉ Cl ₂₂ ⁺	10
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	10
Si ₅ O ₄ Cl ₁₁ ⁺	14
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	17
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	16
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	23
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	24
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	59
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	80
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	58
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100

Monocyclische Siloxane der Formel $Si_nO_nCl_{2n}$

Si₃O₃Cl₆:	
Ion	I / %
Si ₃ O ₃ Cl ₆ ⁺	6
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	100
Si ₃ O ₃ Cl ₄ ⁺	1
Si ₃ O ₃ Cl ₃ ⁺	7
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	9
Si ₃ O ₃ Cl ₃ ²⁺ ?	7
SiCl ₃ ⁺	3
SiCl ₂ ⁺	1
SiCl ⁺	1

Si₄O₄Cl₈:	
Ion	I / %
Si ₄ O ₄ Cl ₈ ⁺	2
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	100
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	14
Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	5
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	18
SiCl ₃ ⁺	5

Si₅O₅Cl₁₀:	
Ion	I / %
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	100
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	2
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	60
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	13
Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	13
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	5
Si ₂ OCl ₃ ⁺	1
SiCl ₃ ⁺	19
SiCl ₂ ⁺	3
SiCl ⁺	9

Si₆O₆Cl₁₂:	
Ion	I / %
Si ₆ O ₆ Cl ₁₁ ⁺	100
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	87
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	1
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	34
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	21
Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	11
Si ₂ OCl ₅	6
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	5
Si ₂ OCl ₃ ⁺	3
SiCl ₃ ⁺	53

Si₇O₇Cl₁₄:	
Ion	I / %
Si ₇ O ₇ Cl ₁₃ ⁺	51
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	38
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	15
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	59
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	29
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	16
Si ₃ O ₃ Cl ₅	15
Si ₂ OCl ₅ ⁺	29
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	4
Si ₂ OCl ₃ ⁺	5
SiCl ₃ ⁺	100
SiCl ₂ ⁺	6
SiCl ⁺	16

Si₈O₈Cl₁₆:	
Ion	I / %
Si ₈ O ₈ Cl ₁₅ ⁺	88
Si ₇ O ₈ Cl ₁₁ ⁺	26
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	24
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	100
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	27
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	52
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	30
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	36
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	26
Si ₂ OCl ₅ ⁺	65

Si₉O₉Cl₁₈:	
Ion	I / %
Si ₉ O ₉ Cl ₁₇ ⁺	5
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	4
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	4
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	11
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	6
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	4
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	8
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	11
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	14
Si ₂ OCl ₅ ⁺	25
SiCl ₃ ⁺	100

Si₁₀O₁₀Cl₂₀:	
Ion	I / %
Si ₁₀ O ₁₀ Cl ₁₉ ⁺	23
Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	48
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	13
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	13
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	15
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	27
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	30
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	30
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	54
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	44
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100

Si₁₂O₁₂Cl₂₄:	
Ion	I / %
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	42
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	56
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	25
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	13
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	9
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	20
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	10
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	17
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	8
Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	14
Si ₆ O ₆ Cl ₁₁ ⁺	7
Si ₇ O ₉ Cl ₉ ⁺	37
Si ₈ O ₁₁ Cl ₉ ⁺	4
Si ₇ O ₈ Cl ₁₁ ⁺	14
Si ₁₂ O ₁₂ Cl ₂₃ ⁺	15

Oligocyclische Siloxane der Formel $Si_nO_{n+1}Cl_{2n-2}$

Si₅O₆Cl₈:	
Ion	I / %
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	100
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	7
Si ₄ O ₆ Cl ₃ ⁺	3
Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	10
Si ₅ O ₆ Cl ₆ ²⁺ ?	27
SiCl ₃ ⁺	13
SiCl ₂ ⁺	1
SiCl ⁺	8

Si₆O₇Cl₁₀:	
Ion	I / %
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	100
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	42
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	5
Si ₅ O ₇ Cl ₃ ⁺	3
Si ₄ O ₆ Cl ₃ ⁺	2
Si ₆ O ₇ Cl ₈ ²⁺ ?	4
Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	8
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	1
SiCl ₃ ⁺	20
SiCl ₂ ⁺	2
SiCl ⁺	7

Si₇O₈Cl₁₂:	
Ion	I / %
Si ₇ O ₈ Cl ₁₁ ⁺	100
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	61
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	25
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	5
Si ₅ O ₇ Cl ₃ ⁺	3
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	2
Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	6
Si ₂ OCl ₅ ⁺	3
SiCl ₃ ⁺	22
SiCl ⁺	4

Si₈O₉Cl₁₄:	
Ion	I / %
Si ₈ O ₉ Cl ₁₃ ⁺	100
Si ₇ O ₉ Cl ₉ ⁺	32
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	14
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	20
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	27
Si ₅ O ₇ Cl ₃ ⁺	30
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	14
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	29
Si ₄ O ₅ Cl ₃ ⁺	29
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	15
Si ₂ OCl ₅ ⁺	32

Si₉O₁₀Cl₁₆:	
Ion	I / %
Si ₉ O ₁₀ Cl ₁₅ ⁺	11
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	3
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	21
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	2
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	3
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	3
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	11
Si ₂ OCl ₅ ⁺	21
SiCl ₃ ⁺	100

Si₁₀O₁₁Cl₁₈:	
Ion	I / %
Si ₁₀ O ₁₁ Cl ₁₇ ⁺	52
Si ₉ O ₁₀ Cl ₁₅ ⁺	26
Si ₈ O ₁₁ Cl ₉ ⁺	28
Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	37
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	30
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	37
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	34
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	36
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	69
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	62
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100

Si₁₂O₁₃Cl₂₂:	
Ion	I / %
Si ₂ OCl ₅ ⁺	100
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	33
Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	36
Si ₄ O ₅ Cl ₅ ⁺	20
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	21
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	16
Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	4
Si ₅ O ₆ Cl ₇ ⁺	12
Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	7
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	17
Si ₅ O ₄ Cl ₁₁ ⁺	2
Si ₆ O ₇ Cl ₉ ⁺	31
Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	17
Si ₆ O ₆ Cl ₁₁ ⁺	4
Si ₇ O ₉ Cl ₉ ⁺	45
Si ₈ O ₁₂ Cl ₇ ⁺	8
Si ₉ O ₁₃ Cl ₉ ⁺	16
Si ₁₂ O ₁₃ Cl ₂₁ ⁺	35

Oligocyclische Siloxane der Formel $Si_nO_{n+2}Cl_{2n-4}$

Si₆O₈Cl₈:		Si₇O₉Cl₁₀:		Si₈O₁₀Cl₁₂:	
Ion	I / %	Ion	I / %	Ion	I / %
Si ₆ O ₈ Cl ₇ ⁺	100	Si ₇ O ₉ Cl ₉ ⁺	100	Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₁ ⁺	100
Si ₆ O ₈ Cl ₆ ⁺	1	Si ₆ O ₉ Cl ₅ ⁺	8	Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	63
Si ₆ O ₈ Cl ₅ ⁺	3	Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	31	Si ₆ O ⁹ Cl ₅ ⁺	10
Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	22	Si ₅ O ₇ Cl ₃ ⁺	3	Si ₅ O ₇ Cl ₅ ⁺	38
Si ₅ O ₈ Cl ₃ ⁺	3	Si ₇ O ₉ Cl ₈ ²⁺ ?	75	Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₀ ²⁺	7
Si ₅ O ₇ Cl ₃ ⁺	7	SiCl ₃ ⁺	34	Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	5
Si ₄ O ₆ Cl ₃ ⁺	3	SiCl ₂ ⁺	10	Si ₃ O ₄ Cl ₃ ⁺	8
Si ₆ O ₈ Cl ₆ ²⁺ ?	50	SiCl ⁺	12	Si ₂ OCl ₅ ⁺	5
SiCl ₃ ⁺	1			Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	1
SiCl ⁺	1			Si ₂ OCl ₃ ⁺	1
				SiCl ₃ ⁺	45
				SiCl ₂ ⁺	5
				SiCl ⁺	11

Oligocyclische Siloxane der Formel $Si_nO_{n+6}Cl_{2n-4}$

Si₇O₁₀Cl₈:		Si₈O₁₁Cl₁₀:	
Ion	I / %	Ion	I / %
Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	62	Si ₈ O ₁₁ Cl ₉ ⁺	100
Si ₇ O ₁₀ Cl ₃ ⁺	8	Si ₇ O ₁₀ Cl ₇ ⁺	30
Si ₆ O ₉ Cl ₅ ⁺	13	Si ₇ O ₁₁ Cl ₅ ⁺	6
Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	94	Si ₆ O ₉ Cl ₅ ⁺	18
Si ₅ O ₈ Cl ₃ ⁺	4	Si ₈ O ₁₁ Cl ₈ ²⁺	73
Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	28	SiCl ₃ ⁺	6
Si ₇ O ₁₀ Cl ₆ ²⁺	100	SiCl ₂ ⁺	1
Si ₂ OCl ₅ ⁺	84	SiCl ⁺	2
Si ₂ O ₂ Cl ₃ ⁺	9		
Si ₂ OCl ₃ ⁺	10		
SiCl ₃ ⁺	37		
SiCl ₂ ⁺	5		
SiCl ⁺	15		

Datenanhang zu Kapitel 4

GC-MS - Analyse der bei der Reaktion von SiCl₄ und O₂ bei 1258 K gebildeten Reaktionsgemische.

Die bei der Reaktion von SiCl₄ und O₂ bei 1258 K gebildeten Reaktionsgemische wurden mit Hilfe eines GC-MS-Systems analysiert. Es sind die Summenformeln und die Retentionszeiten der bei der Reaktion gebildeten Verbindungen aufgelistet. Dabei wurden bis zu 4 Isomere der Verbindungen berücksichtigt.

Verbindung	1. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min	2. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min	3. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min	4. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min
Si ₂ OCl ₆	01:51			
Si ₃ O ₂ Cl ₈	03:33			
Si ₃ O ₃ Cl ₆	02:14			
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	05:17	05:24		
Si ₄ O ₄ Cl ₈	04:15	04:20		
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	06:59	07:05		
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	06:02	06:07		
Si ₅ O ₆ Cl ₈	05:15			
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:30	08:36		
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	07:37	07:41		
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	06:40	06:56		
Si ₆ O ₈ Cl ₈	05:58			
Si ₇ O ₆ Cl ₁₆	09:56			
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:57	08:60	09:02	
Si ₇ O ₈ Cl ₁₂	08:08	08:13	08:19	08:23
Si ₇ O ₉ Cl ₁₀	07:20	07:26	07:32	
Si ₇ O ₁₀ Cl ₈	07:02			
Si ₈ O ₈ Cl ₁₆	10:16	10:26		
Si ₈ O ₉ Cl ₁₄	09:26	09:30	09:36	
Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₂	08:40	08:47		
Si ₈ O ₁₁ Cl ₁₀	08:02			
Si ₉ O ₉ Cl ₁₈	11:10	11:17		
Si ₉ O ₁₀ Cl ₁₆	10:45	10:48		
Si ₉ O ₁₁ Cl ₁₄	09:54	10:03		
Si ₉ O ₁₂ Cl ₁₂	09:17			
Si ₉ O ₁₃ Cl ₁₀	09:09			
Si ₁₀ O ₁₁ Cl ₁₈	12:04			
Si ₁₀ O ₁₂ Cl ₁₆	11:01			
Si ₁₀ O ₁₃ Cl ₁₄	10:31			
Si ₁₀ O ₁₄ Cl ₁₂	09:51			
Si ₁₁ O ₁₃ Cl ₁₈	13:02			
Si ₁₁ O ₁₄ Cl ₁₆	11:58			
Si ₁₁ O ₁₅ Cl ₁₄	10:58	11:07		
Si ₁₂ O ₁₆ Cl ₁₆	12:22			
Si ₁₂ O ₁₇ Cl ₁₄	11:50			
Si ₁₃ O ₁₈ Cl ₁₆	13:46			

GC-MS - Analyse der bei der Thermolyse von Si₂OCl₆ bei 1258 K gebildeten Reaktionsgemische.

Die bei der Thermolyse von Si₂OCl₆ bei 1258 K gebildeten Reaktionsgemische wurden mit Hilfe eines GC-MS-Systems analysiert. Es sind die Summenformeln und die Retentionszeiten der bei der Reaktion gebildeten Verbindungen aufgelistet. Dabei wurden bis zu 4 Isomere der Verbindungen berücksichtigt.

Die mit # gekennzeichneten Verbindungen wurden mit Hilfe einer anderen Trennsäule getrennt. Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristika der Trennsäulen kommt es zu einer Verschiebung der Retentionszeiten.

Verbindung	1. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min	2. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min	3. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min	4. Isomer <i>t</i> _{Ret} / min
Si ₂ OCl ₆	01:49,5			
Si ₃ O ₃ Cl ₆	02:12,9			
Si ₃ O ₂ Cl ₈	03:14,0			
Si ₄ O ₄ Cl ₈	03:55,7	04:00,7		
Si ₅ O ₆ Cl ₈	04:54,0			
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	04:57,4	05:02,8		
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	05:41,6	05:46,0		
Si ₆ O ₇ Cl ₁₀	06:21,0	06:37,0		
Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	06:40,0	06:46,0		
Si ₇ O ₉ Cl ₁₀	07:07,0			
Si ₆ O ₆ Cl ₁₂	07:17,0	07:22,5		
Si ₇ O ₈ Cl ₁₂	07:53,9			
Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	08:03,0	08:03,0	08:11,0	08:16,0
Si ₈ O ₁₀ Cl ₁₂	08:38,0			
Si ₇ O ₇ Cl ₁₄	08:40,0	08:43,0	08:48,0	
Si ₉ O ₁₂ Cl ₁₂ [#]	06:52,0			
Si ₈ O ₉ Cl ₁₄ [#]	06:54,0	06:59,0	07:04,0	07:14,0
Si ₇ O ₆ Cl ₁₆ [#]	07:22,0	07:25,0	07:29,0	07:37,0
Si ₉ O ₁₁ Cl ₁₄ [#]	07:33,0	07:39,0	07:42,0	
Si ₈ O ₈ Cl ₁₆ [#]	07:55,0	07:58,0	08:01,0	08:07,0
Si ₉ O ₁₀ Cl ₁₆ [#]	08:15,0	08:22,0	08:28,0	
Si ₈ O ₇ Cl ₁₈ [#]	08:41,0			
Si ₁₀ O ₁₂ Cl ₁₆ [#]	08:59,0			
Si ₉ O ₉ Cl ₁₈ [#]	09:06,0	09:11,0		
Si ₁₀ O ₁₁ Cl ₁₈ [#]	09:24,0			
Si ₁₁ O ₁₃ Cl ₁₈ [#]	10:05,0			

Massenspektrometrisch in der „hochsiedenden Fraktion“ nachgewiesenen Chlorsiloxane. CI-Messung.

Die bei der Reaktion von SiCl_4 und O_2 bei 1258 K gebildeten, hochmolekularen Reaktionsgemische wurden mit Hilfe eines Sektorfeldmassenspektrometers analysiert, und im Rahmen einer Isotopenanalyse ausgewertet. Die so erhaltenen Summenformeln sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Die Massenspektren wurden im CI-Modus des Massenspektrometers aufgenommen. Die nachgewiesenen Verbindungen sind nach dem Anteil ihres $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ions an der jeweils untersuchten Peakgruppe differenziert (**a**: Zugehöriges $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ion ist das intensivitätsstärkste Ion in der jeweils untersuchten Peakgruppe. **b**: Ion hat mindestens 15-prozentigen Anteil an der Peakgruppe. **c**: Ion hat mindestens 8-prozentigen Anteil an der Peakgruppe.)

a	b	c
$\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_8\text{O}_7\text{Cl}_{18}$
$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$
$\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_9\text{O}_9\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{Cl}_{22}$
$\text{Si}_9\text{O}_{11}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_9\text{O}_{13}\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{10}\text{Cl}_{20}$
$\text{Si}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{10}\text{Cl}_{24}$
$\text{Si}_{11}\text{O}_{14}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{11}\text{Cl}_{22}$
$\text{Si}_{12}\text{O}_{16}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{14}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{17}\text{Cl}_{10}$
$\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{13}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{13}\text{Cl}_{22}$
$\text{Si}_{13}\text{O}_{18}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{16}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{12}\text{Cl}_{24}$
$\text{Si}_{13}\text{O}_{17}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{12}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{18}\text{Cl}_{12}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{18}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{15}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{19}\text{Cl}_{10}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{19}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{13}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{20}\text{Cl}_{12}$
$\text{Si}_{16}\text{O}_{23}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{12}\text{Cl}_{28}$
$\text{Si}_{17}\text{O}_{25}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{21}\text{Cl}_{10}$
$\text{Si}_{17}\text{O}_{24}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{16}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{15}\text{Cl}_{22}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{26}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{19}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{14}\text{Cl}_{24}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{25}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{20}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{13}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{24}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{21}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{16}\text{Cl}_{24}$
$\text{Si}_{19}\text{O}_{26}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{17}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{22}\text{Cl}_{12}$
	$\text{Si}_{15}\text{O}_{20}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{15}\text{Cl}_{26}$
	$\text{Si}_{15}\text{O}_{19}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{23}\text{Cl}_{10}$
	$\text{Si}_{15}\text{O}_{21}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{14}\text{Cl}_{28}$
	$\text{Si}_{15}\text{O}_{22}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{17}\text{Cl}_{26}$
	$\text{Si}_{16}\text{O}_{22}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{18}\text{Cl}_{24}$
	$\text{Si}_{16}\text{O}_{21}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{16}\text{Cl}_{28}$
	$\text{Si}_{16}\text{O}_{20}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{23}\text{Cl}_{14}$
	$\text{Si}_{16}\text{O}_{24}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{19}\text{Cl}_{26}$
	$\text{Si}_{17}\text{O}_{22}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{29}\text{Cl}_6$
	$\text{Si}_{17}\text{O}_{23}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{18}\text{Cl}_{28}$
	$\text{Si}_{18}\text{O}_{27}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$
	$\text{Si}_{19}\text{O}_{28}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{28}\text{Cl}_{12}$
	$\text{Si}_{19}\text{O}_{27}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{27}\text{Cl}_{14}$
	$\text{Si}_{20}\text{O}_{30}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{21}\text{Cl}_{26}$
	$\text{Si}_{20}\text{O}_{29}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{20}\text{Cl}_{28}$
	$\text{Si}_{21}\text{O}_{32}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{26}\text{Cl}_{16}$
		$\text{Si}_{18}\text{O}_{23}\text{Cl}_{26}$
		$\text{Si}_{18}\text{O}_{28}\text{Cl}_{16}$
		$\text{Si}_{18}\text{O}_{29}\text{Cl}_{14}$
		$\text{Si}_{19}\text{O}_{30}\text{Cl}_{16}$
		$\text{Si}_{19}\text{O}_{29}\text{Cl}_{18}$
		$\text{Si}_{20}\text{O}_{31}\text{Cl}_{18}$
		$\text{Si}_{21}\text{O}_{33}\text{Cl}_{18}$

Massenspektrometrisch in der „hochsiedenden Fraktion“ nachgewiesenen Chlorsiloxane. EI-Messung.

Die bei der Reaktion von SiCl_4 und O_2 bei 1258 K gebildeten, hochmolekularen Reaktionsgemische wurden mit Hilfe eines Sektorfeldmassenspektrometers analysiert, und im Rahmen einer Isotopenanalyse ausgewertet. Die so erhaltenen Summenformeln sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Die Massenspektren wurden im **EI**-Modus des Massenspektrometers aufgenommen. Die nachgewiesenen Verbindungen sind nach dem Anteil ihres $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ions an der jeweils untersuchten Peakgruppe differenziert (**a**: Zugehöriges $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Ion ist das intensivitätsstärkste Ion in der jeweils untersuchten Peakgruppe. **b**: Ion hat mindestens 15-prozentigen Anteil an der Peakgruppe. **c**: Ion hat mindestens 8-prozentigen Anteil an der Peakgruppe.)

a		b		c	
Si_2OCl_6	$\text{Si}_{38}\text{O}_{57}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_{25}\text{O}_{35}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_5\text{O}_2\text{Cl}_4$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{32}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$		$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{38}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{40}\text{Cl}_{24}$
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_6$		$\text{Si}_5\text{O}_8\text{Cl}_4$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{39}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{41}\text{Cl}_{22}$
$\text{Si}_5\text{O}_6\text{Cl}_8$		$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{43}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{35}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_5\text{O}_7\text{Cl}_6$		$\text{Si}_6\text{O}_9\text{Cl}_6$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{39}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_4$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{40}\text{Cl}_{28}$
$\text{Si}_6\text{O}_8\text{Cl}_8$		$\text{Si}_7\text{O}_8\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{40}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_7\text{O}_6\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{41}\text{Cl}_{26}$
$\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{14}$		$\text{Si}_7\text{O}_9\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{41}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{Cl}_6$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{42}\text{Cl}_{24}$
$\text{Si}_7\text{O}_{10}\text{Cl}_8$		$\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{41}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_9\text{O}_8\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{34}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$		$\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{42}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_9\text{O}_9\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{35}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_{10}$		$\text{Si}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{47}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_9\text{O}_{14}\text{Cl}_8$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{36}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$		$\text{Si}_9\text{O}_{13}\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{44}\text{Cl}_{40}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{10}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{37}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$		$\text{Si}_{10}\text{O}_{13}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{46}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{15}\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{38}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_9\text{O}_{11}\text{Cl}_{14}$		$\text{Si}_{10}\text{O}_{14}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{47}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{11}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{36}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$		$\text{Si}_{11}\text{O}_{15}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{49}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{12}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{37}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_{16}$		$\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{46}\text{Cl}_{40}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{16}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{38}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_{11}\text{O}_{13}\text{Cl}_{18}$		$\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{47}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{12}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{39}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{11}\text{O}_{14}\text{Cl}_{16}$		$\text{Si}_{12}\text{O}_{16}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{48}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{13}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{40}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_{13}\text{O}_{17}\text{Cl}_{18}$		$\text{Si}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{49}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{14}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{39}\text{Cl}_{46}$
$\text{Si}_{13}\text{O}_{18}\text{Cl}_{16}$		$\text{Si}_{13}\text{O}_{15}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{50}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{15}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{40}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{19}\text{Cl}_{18}$		$\text{Si}_{13}\text{O}_{16}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{46}\text{Cl}_{44}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{16}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{41}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{15}\text{O}_{20}\text{Cl}_{20}$		$\text{Si}_{13}\text{O}_{19}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{47}\text{Cl}_{42}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{21}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{42}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_{15}\text{O}_{21}\text{Cl}_{18}$		$\text{Si}_{13}\text{O}_{20}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{51}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{22}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{46}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_{17}\text{O}_{24}\text{Cl}_{20}$		$\text{Si}_{14}\text{O}_{17}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{52}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{23}\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{42}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{17}\text{O}_{25}\text{Cl}_{18}$		$\text{Si}_{14}\text{O}_{18}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{48}\text{Cl}_{44}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{17}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{43}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{25}\text{Cl}_{22}$		$\text{Si}_{14}\text{O}_{20}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{50}\text{Cl}_{40}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{18}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{44}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{26}\text{Cl}_{20}$		$\text{Si}_{15}\text{O}_{22}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{52}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{19}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{51}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{28}\text{Cl}_{16}$		$\text{Si}_{16}\text{O}_{20}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{53}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{23}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{53}\text{Cl}_{26}$
$\text{Si}_{19}\text{O}_{27}\text{Cl}_{22}$		$\text{Si}_{16}\text{O}_{21}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{54}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{19}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{45}\text{Cl}_{46}$
$\text{Si}_{21}\text{O}_{28}\text{Cl}_{28}$		$\text{Si}_{16}\text{O}_{22}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{54}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{48}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_{23}\text{O}_{33}\text{Cl}_{26}$		$\text{Si}_{16}\text{O}_{23}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{55}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{21}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{53}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{24}\text{O}_{32}\text{Cl}_{32}$		$\text{Si}_{16}\text{O}_{24}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{56}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{22}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{54}\text{Cl}_{28}$
$\text{Si}_{24}\text{O}_{35}\text{Cl}_{26}$		$\text{Si}_{17}\text{O}_{23}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{52}\text{Cl}_{44}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{26}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{49}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{25}\text{O}_{36}\text{Cl}_{28}$		$\text{Si}_{18}\text{O}_{27}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{54}\text{Cl}_{40}$	$\text{Si}_{17}\text{O}_{27}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{55}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{25}\text{O}_{37}\text{Cl}_{26}$		$\text{Si}_{19}\text{O}_{28}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{57}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{18}\text{O}_{20}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{56}\text{Cl}_{28}$
$\text{Si}_{26}\text{O}_{37}\text{Cl}_{30}$		$\text{Si}_{20}\text{O}_{26}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{58}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{18}\text{O}_{24}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{49}\text{Cl}_{46}$
$\text{Si}_{30}\text{O}_{43}\text{Cl}_{34}$		$\text{Si}_{20}\text{O}_{30}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{58}\text{Cl}_{40}$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{22}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{50}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{30}\text{O}_{44}\text{Cl}_{32}$		$\text{Si}_{21}\text{O}_{27}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{59}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{23}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{51}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{31}\text{O}_{43}\text{Cl}_{38}$		$\text{Si}_{21}\text{O}_{29}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{61}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{29}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{53}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{31}\text{O}_{44}\text{Cl}_{36}$		$\text{Si}_{22}\text{O}_{29}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{62}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{31}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{57}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{31}\text{O}_{45}\text{Cl}_{34}$		$\text{Si}_{22}\text{O}_{30}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{41}\text{O}_{64}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{20}\text{O}_{24}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{55}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{32}\text{O}_{45}\text{Cl}_{38}$		$\text{Si}_{22}\text{O}_{31}\text{Cl}_{26}$		$\text{Si}_{20}\text{O}_{25}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{58}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_{32}\text{O}_{48}\text{Cl}_{32}$		$\text{Si}_{22}\text{O}_{32}\text{Cl}_{24}$		$\text{Si}_{20}\text{O}_{31}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{59}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{33}\text{O}_{45}\text{Cl}_{42}$		$\text{Si}_{23}\text{O}_{30}\text{Cl}_{32}$		$\text{Si}_{21}\text{O}_{25}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_{34}\text{O}_{49}\text{Cl}_{38}$		$\text{Si}_{23}\text{O}_{31}\text{Cl}_{30}$		$\text{Si}_{21}\text{O}_{26}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{59}\text{Cl}_{34}$
$\text{Si}_{34}\text{O}_{50}\text{Cl}_{36}$		$\text{Si}_{23}\text{O}_{32}\text{Cl}_{28}$		$\text{Si}_{21}\text{O}_{33}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{60}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_{35}\text{O}_{51}\text{Cl}_{38}$		$\text{Si}_{23}\text{O}_{34}\text{Cl}_{24}$		$\text{Si}_{22}\text{O}_{27}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{60}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_{36}\text{O}_{52}\text{Cl}_{40}$		$\text{Si}_{24}\text{O}_{33}\text{Cl}_{30}$		$\text{Si}_{22}\text{O}_{28}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{61}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{37}\text{O}_{53}\text{Cl}_{42}$		$\text{Si}_{24}\text{O}_{34}\text{Cl}_{28}$		$\text{Si}_{23}\text{O}_{28}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{62}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_{37}\text{O}_{56}\text{Cl}_{36}$		$\text{Si}_{24}\text{O}_{36}\text{Cl}_{24}$		$\text{Si}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{63}\text{Cl}_{34}$
$\text{Si}_{38}\text{O}_{55}\text{Cl}_{42}$		$\text{Si}_{25}\text{O}_{34}\text{Cl}_{32}$		$\text{Si}_{24}\text{O}_{37}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{41}\text{O}_{65}\text{Cl}_{34}$
				$\text{Si}_{25}\text{O}_{38}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{42}\text{O}_{67}\text{Cl}_{34}$
				$\text{Si}_{25}\text{O}_{39}\text{Cl}_{22}$	

Modelle für den Aufbau von Perchlorsiloxanen

Um einen Zusammenhang zwischen Struktur und Summenformel der Perchlorsiloxane zu erhalten, wurden, ausgehend von natürlich vorkommenden Verknüpfungsprinzipien Modelle, für den Aufbau der Perchlorsiloxane entwickelt. Die auf Basis dieser Modelle erhaltenen Summenformeln sind in den folgenden Tabellen aufgelistet.

Verknüpfung von 8-Ringen:

Verknüpfung zu Ketten		Verknüpfung zu geschlossenen Polyedern
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{40}\text{Cl}_{32}$	SiCl_4
$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{43}\text{Cl}_{34}$	Si_2OCl_6
$\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{46}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$
$\text{Si}_{10}\text{O}_{13}\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{49}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$
$\text{Si}_{12}\text{O}_{16}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{52}\text{Cl}_{40}$	$\text{Si}_6\text{O}_7\text{Cl}_{10}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{19}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{55}\text{Cl}_{42}$	$\text{Si}_7\text{O}_9\text{Cl}_{10}$
$\text{Si}_{16}\text{O}_{22}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{58}\text{Cl}_{44}$	$\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{25}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{42}\text{O}_{61}\text{Cl}_{46}$	
$\text{Si}_{20}\text{O}_{28}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{44}\text{O}_{64}\text{Cl}_{48}$	
$\text{Si}_{22}\text{O}_{31}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{46}\text{O}_{67}\text{Cl}_{50}$	
$\text{Si}_{24}\text{O}_{34}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{48}\text{O}_{70}\text{Cl}_{52}$	
$\text{Si}_{26}\text{O}_{37}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{50}\text{O}_{73}\text{Cl}_{54}$	

Verknüpfung von 10-Ringen:

Verknüpfung zu Ketten	Verknüpfung zu geschlossenen Polyedern		
$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	SiCl_4	$\text{Si}_{17}\text{O}_{23}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{50}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$	Si_2OCl_6	$\text{Si}_{18}\text{O}_{25}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{52}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_{11}\text{O}_{13}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{27}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{55}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{17}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{20}\text{O}_{30}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{56}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_{17}\text{O}_{21}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{21}\text{O}_{31}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{58}\text{Cl}_{32}$
$\text{Si}_{20}\text{O}_{25}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{22}\text{O}_{32}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{59}\text{Cl}_{34}$
$\text{Si}_{23}\text{O}_{29}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{23}\text{O}_{34}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{61}\text{Cl}_{34}$
$\text{Si}_{26}\text{O}_{33}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{24}\text{O}_{35}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{62}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_{29}\text{O}_{37}\text{Cl}_{42}$	$\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{25}\text{O}_{37}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{41}\text{O}_{64}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_{32}\text{O}_{41}\text{Cl}_{46}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{38}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{42}\text{O}_{66}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_{35}\text{O}_{45}\text{Cl}_{50}$	$\text{Si}_{11}\text{O}_{13}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{40}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{43}\text{O}_{67}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{38}\text{O}_{49}\text{Cl}_{54}$	$\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{41}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{44}\text{O}_{69}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{41}\text{O}_{53}\text{Cl}_{58}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{16}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{43}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{45}\text{O}_{71}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{44}\text{O}_{57}\text{Cl}_{62}$	$\text{Si}_{14}\text{O}_{18}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{45}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{46}\text{O}_{73}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_{47}\text{O}_{61}\text{Cl}_{66}$	$\text{Si}_{15}\text{O}_{20}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{46}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{47}\text{O}_{76}\text{Cl}_{36}$
	$\text{Si}_{16}\text{O}_{21}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{48}\text{Cl}_{32}$	

Verknüpfung von 12-Ringen:

Verknüpfung zu Ketten	Verknüpfung zu Doppelketten	Verknüpfung zu Ebene
$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$
$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{16}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{15}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{13}\text{O}_{15}\text{Cl}_{22}$
$\text{Si}_{18}\text{O}_{21}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{19}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{19}\text{Cl}_{26}$
$\text{Si}_{22}\text{O}_{26}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{20}\text{O}_{24}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{23}\text{Cl}_{30}$
$\text{Si}_{26}\text{O}_{31}\text{Cl}_{42}$	$\text{Si}_{22}\text{O}_{27}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{22}\text{O}_{27}\text{Cl}_{34}$
$\text{Si}_{30}\text{O}_{36}\text{Cl}_{48}$	$\text{Si}_{25}\text{O}_{31}\text{Cl}_{38}$	$\text{Si}_{24}\text{O}_{30}\text{Cl}_{36}$
$\text{Si}_{34}\text{O}_{41}\text{Cl}_{54}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{35}\text{Cl}_{42}$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{34}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_{38}\text{O}_{46}\text{Cl}_{60}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{40}\text{Cl}_{48}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{38}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{42}\text{O}_{51}\text{Cl}_{66}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{43}\text{Cl}_{50}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{41}\text{Cl}_{46}$
$\text{Si}_{46}\text{O}_{56}\text{Cl}_{72}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{47}\text{Cl}_{54}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{45}\text{Cl}_{50}$
	$\text{Si}_{40}\text{O}_{51}\text{Cl}_{58}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{48}\text{Cl}_{52}$
	$\text{Si}_{44}\text{O}_{56}\text{Cl}_{64}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{52}\text{Cl}_{56}$
	$\text{Si}_{46}\text{O}_{59}\text{Cl}_{66}$	$\text{Si}_{42}\text{O}_{55}\text{Cl}_{58}$

Verknüpfung von 12-Ringen:

Verknüpfung zu geschlossenen Polyedern		
SiCl_4	$\text{Si}_{17}\text{O}_{22}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{33}\text{O}_{48}\text{Cl}_{36}$
Si_2OCl_6	$\text{Si}_{18}\text{O}_{23}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{34}\text{O}_{49}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	$\text{Si}_{19}\text{O}_{25}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{35}\text{O}_{51}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_{20}\text{O}_{27}\text{Cl}_{26}$	$\text{Si}_{36}\text{O}_{53}\text{Cl}_{38}$
$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{21}\text{O}_{28}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{37}\text{O}_{54}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_{22}\text{O}_{30}\text{Cl}_{28}$	$\text{Si}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{40}$
$\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{23}\text{O}_{31}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{39}\text{O}_{57}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_8\text{O}_9\text{Cl}_{14}$	$\text{Si}_{24}\text{O}_{33}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{40}\text{O}_{59}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_9\text{O}_{10}\text{Cl}_{16}$	$\text{Si}_{25}\text{O}_{35}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{41}\text{O}_{61}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{10}\text{O}_{11}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{26}\text{O}_{37}\text{Cl}_{30}$	$\text{Si}_{42}\text{O}_{63}\text{Cl}_{42}$
$\text{Si}_{11}\text{O}_{13}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{27}\text{O}_{38}\text{Cl}_{32}$	$\text{Si}_{43}\text{O}_{64}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_{18}$	$\text{Si}_{28}\text{O}_{39}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{44}\text{O}_{66}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{13}\text{O}_{16}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{29}\text{O}_{41}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{45}\text{O}_{68}\text{Cl}_{44}$
$\text{Si}_{14}\text{O}_{18}\text{Cl}_{20}$	$\text{Si}_{30}\text{O}_{43}\text{Cl}_{34}$	$\text{Si}_{46}\text{O}_{69}\text{Cl}_{46}$
$\text{Si}_{15}\text{O}_{19}\text{Cl}_{22}$	$\text{Si}_{31}\text{O}_{44}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{47}\text{O}_{71}\text{Cl}_{46}$
$\text{Si}_{16}\text{O}_{20}\text{Cl}_{24}$	$\text{Si}_{32}\text{O}_{46}\text{Cl}_{36}$	$\text{Si}_{48}\text{O}_{73}\text{Cl}_{46}$

Anhang C Programmtexte

Programmtexte Kapitel 7

Programm zur Berechnung der Gasphasengleichgewichte

Die Berechnung der Gasphasengleichgewichte im System Si/O/Cl erfolgt mit Hilfe eines Pascal Programms. Der Programmtext ist nachfolgend aufgelistet.

```

Program Sidampf;

uses crt;

const h1= 393700;          {RK SiCl4 --> SiCl3 + Cl}
      s1= 152.5;
      h2= 343100;        {RK SiCl3 --> SiCl2 + Cl}
      s2= 128.3;
      h3= 488200;        {RK SiCl2 --> SiCl + Cl}
      s3= 121.7;
      h4= 1047600;        {SiCl4 + 0,5 O2 --> SiO + 4 Cl}
      s4= 439;
      h5= 498400;        {O2 --> 2O}
      s5= 117.1;
      h6= 242600;        {Cl2 --> 2Cl}
      s6= 107.3;
      h7= -336000;        {SiO + Cl2 --> SiOCl2}
      s7= -137;
      h8= -160600;        {SiO + 0,5 Cl2 --> SiOCl}
      s8= -104.3;
      R= 8.314;
      kpoSi=1e-5;
      kpoO=1e-5;
      Schrittweite=10; {Aufloesung in K}

var
  k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,
  sicl4,sicl3,sicl2,sicl,cl1,cl2,o2,O1,SiO,sioicl2,sioCl,
  x,y,z,poO:extended;
  t,tt,laufo,laufsi,laufpges:integer;
  satz,datei:string;
  aus:text;

function hoch(Zahl,hochnzahl:extended):extended;
begin
  hoch:=exp(hochnzahl*ln(zahl));
end;

procedure Berechne(posi,poO:extended);
var wahr:boolean;

function exaus(zahl:extended):string;
var Satz:string;
  position:integer;
begin
  str(zahl,satz);
  position:=pos('.',satz);
  if position > 0 then satz[position]:='.';
  position:=pos('E-',satz);
  if position > 0 then
    repeat
      if satz[position+2]='0' then delete(satz,position+2,1);
    until satz[position + 2] <> '0';
  exaus:=satz;
end;

begin
  writeln(aus,'P0(Si)= ',posi,' P0(O)= ',Poo);

for tt:=80 to 2000 div schrittweite do
begin
  t:=tt*schrittweite;

```

```

str(t,satz);
k1:=exp(-h1/R/T+s1/r);
k2:=exp(-h2/R/T+s2/r);
k3:=exp(-h3/R/T+s3/r);
k4:=exp(-h4/R/T+s4/r);
k5:=exp(-h5/R/T+s5/r);
k6:=exp(-h6/R/T+s6/r);
k7:=exp(-h7/R/T+s7/r);
k8:=exp(-h8/R/T+s8/r);
repeat
  repeat
    repeat
      sicl3 :=k1*sicl4/cl1;
      sicl2 :=k2*sicl3/cl1;
      sicl :=k3*sicl2/cl1;
      sio :=k4*sicl4*sqrt(o2)/(cl1*cl1*cl1*cl1);
      O1 :=sqrt(o2*k5);
      cl2:=cl1*cl1/k6;
      siocl2:=k7*sio*cl2;
      siocl:=k8*sio*sqrt(cl2);
      y:=sicl4+sicl3+sicl2+sicl+siocl2+sio+siocl;
      if (sqrt(sqr((y/posi)-1)) < 1e-6)
        then wahr :=true
        else
          begin
            wahr:=false;
            sicl4:=sicl4*hoch(posi/y,0.5);
          end;
        until wahr;
      x:=4*sicl4+3*sicl3+2*sicl2+sicl+cl1+2*cl2+2*siocl2+siocl;
      if (sqrt(sqr(x/(4*posi)-1)) < 1e-6)
        then wahr :=true
        else
          begin
            wahr:=false;
            cl1 :=cl1*hoch(4*posi/x,0.8);
          end;
        until wahr;
      z:=o2+0.5*o1+0.5*siocl2+0.5*sio+0.5*siocl;
      if (sqrt(sqr(z/(poO)-1)) < 1e-7)
        then wahr :=true
        else
          begin
            wahr:=false;
            o2:=o2*hoch(poO/Z,0.5);
          end;
        until wahr;
      writeln(T,',',exaus(sicl4),',', {Ausgabe Bildschirm}
        exaus(sicl3),',',
        exaus(sicl2),',',
        exaus(sicl),',',
        exaus(cl1),',',
        exaus(cl2),',',
        exaus(O2),',',
        exaus(O1),',',
        exaus(sio),',',
        exaus(siocl2),',',
        exaus(siocl));
      writeln(aus,T,',',
        exaus(sicl4),',', {Ausgabe Drucker}
        exaus(sicl3),',',
        exaus(sicl2),',',
        exaus(sicl),',',
        exaus(cl1),',',
        exaus(cl2),',',
        exaus(O2),',',
        exaus(O1),',',
        exaus(sio),',',
        exaus(siocl2),',',
        exaus(siocl));
    end;
  end;
end;
begin

```



```
Sicl4:=1e-6;
Cl1:=1e-6;
O2:=1e-6;
for laufpges:=0 to 10 do
for lafo:=1 to 9 do
begin
  laufsi:=10-lafo;
  str(laufpges,satz);
  datei:='Ges'+satz;
  str(lafo,satz);
  datei:=datei+'O'+satz+'.prn';
  assign(aus,datei);
  rewrite(aus);
  berechne(hoch(10,-laufpges)*laufsi/10,hoch(10,-laufpges)*lafo/10);
  close(aus);
end;
readln
end.
```

Berechnung der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Produktverteilungen.

Berechnung der bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan gebildeten Produktverteilungen auf Basis eines statistischen Modells. Die Edukt-Stoffmenge wird auf 2^{31} Moleküle festgesetzt, es werden pro Durchgang $2^{31}/15$ Berechnungen durchgeführt.

```

unit verteilung;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, Grids;

const Molekuele=maxint-2;
      Anzahl=200;
      reaktionen=maxint div 15;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    StringGrid1: TStringGrid;
    Button3: TButton;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
  private
    { Private-Deklarationen }
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;

var
  Form1: TForm1;
  Verteilungen:array[1..Anzahl+1,1..300] of integer;
  Anzahl_teilchen:integer;
  V:integer;

implementation

{$R *.DFM}

Procedure Init;
var i:integer;
begin
  v:=1;
  for i:=1 to Anzahl+1 do verteilungen[i,v]:=0;
  Verteilungen[2,v]:=Molekuele;
  anzahl_teilchen:=molekuele;
end;

procedure uebernahme;
var i,j:integer;
begin
  if v > 1 then
    for i:=1 to anzahl do
      verteilungen[i,v]:=verteilungen[i,v-1];
  end;
procedure Berechne;
var i,j,gesamt,zahl,durchlauf:integer;
    ausstieg:boolean;
begin
  for durchlauf:=1 to reaktionen do
  begin
    {anzahl_teilchen:=anzahl_teilchen-1;}
    verteilungen[2,v]:=verteilungen[2,v]-1;
    verteilungen[1,v]:=verteilungen[1,v]+1;
    zahl:=random(anzahl_teilchen+1);
    if random(2)= 0 then gesamt:=0
      else gesamt:=-anzahl_Teilchen;
    i:=1;
    ausstieg:=false;

```

```
repeat
j:=0;
repeat
  if gesamt < zahl - verteilungen[i,v]
    then gesamt:=gesamt + verteilungen[i,v]
    else ausstieg:=true;
  j:=j+1;
until (j=i) or ausstieg ;
i:=i+1;
until (gesamt >= zahl) or ausstieg;
if i < anzahl+1 then
begin
  verteilungen[i-1,v]:=verteilungen[i-1,v]-1;
  verteilungen[i,v]:=verteilungen[i,v]+1;
end;
end;
end;
```

```
procedure ausgabe;
var i:integer;
    satz:string;
begin
  form1.stringgrid1.rowcount:=anzahl+1;
  form1.stringgrid1.cells[0,0]:='Größe';
  form1.stringgrid1.cells[1,0]:='Anzahl';
  for i:=1 to anzahl do
  begin
    str(i,satz);
    form1.stringgrid1.cells[0,i]:=satz;
    str(verteilungen[i,v],satz);
    form1.stringgrid1.cells[1,i]:=satz;
  end;
end;
```

```
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
  init;
  randomize;
  berechne;
  ausgabe;
end;
```

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
  close;
end;
```

```
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var Ausdat:textfile;
    i,j:integer;
begin
  repeat
    v:=v+1;
    uebernahme;
    berechne;
    ausgabe;
  until (v = 40) or (verteilungen[2,v] < reaktionen);
  assignfile(ausdat,'c:\temp\Verteilungen.prn');
  rewrite(ausdat);
  for i:=1 to anzahl do
  begin
    write(ausdat,i);
    for j:=1 to v do
      write(ausdat,',',Verteilungen[i,j]);
    writeln(ausdat);
  end;
  closefile(ausdat);
end;
end.
```

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, den 20.8. 1998 gez. Andreas Wilkening

Lebenslauf

Andreas Wilkening

10. Juli 1968	geboren in Hannover Eltern: Hans-Jürgen und Ingrid Wilkening, geb. Meyer
Aug. 1975 - Mai 1979	Grundschule Lehrte
Aug. 1979 - Juni 1981	Orientierungsstufe Lehrte - Süd
Aug 1981 - Juni 1988	Gymnasium Lehrte
16. Mai 1988	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
Okt. 1988 - Dez. 1989	Wehrdienst, ab Okt. 1989 beurlaubt
Okt. 1989	Aufnahme des Studienganges Chemie-Diplom an der Universität Hannover
27. Sept. 1991	Vordiplom im Studiengang Chemie
Feb. 1994	Ablegen der Diplomprüfungen im Studiengang Chemie
Feb. 1993 - Aug. 1994	Diplomarbeit Institut für Anorganische Chemie in Hannover, Thema: „Plasmachemisch aktivierte Zersetzung molekularer Wasserstoffverbindungen“
Nov. 1994 - Okt. 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
seit Mai 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
18. Juni 1998	Promotion

Publikationen

- Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung von Perchlorsiloxanen
H. Quellhorst, A. Wilkening und M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997) **623**, 1871-74
- Hochmolekulare Perchlorsiloxane
M. Binnewies, M. Jerzembeck und A. Wilkening, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1997) **623**, 1875-80