

# Bildung von Perchlorsiloxanen

Beiträge zur Untersuchung der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$   
mit  $\text{NO}_2$  und mit  $\text{O}_2$

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl. -Chem. Christian Sack**

geboren am 12. Februar 1967  
in Celle

Hannover 2000

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies  
Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens  
Tag der Promotion: 29.6.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Januar 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Bei ihm bedanke ich mich für die interessante Themenstellung und seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Frau H. Quellhorst, Frau N. Söger, Herr A. Kornick und Herr A. Wilkening standen mir mit Rat und Tat beim GC-MS-System zur Seite. Frau A. Kohlmann fertigte für mich Bilder am Elektronenmikroskop und EDX-Analysen an. Frau S. Knitter führte für mich Messungen am Pulverdiffraktometer durch. Herr E. Milke übersetzte mir russischsprachige Texte. Die Mitarbeiter der Mechaniker- und der Glasbläserwerkstatt des chemischen Instituts unterstützten mich mit ihrer guten Arbeit. Ihnen allen gilt an dieser Stelle mein ganz besonderer Dank.

Meinen herzlichen Dank möchte ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. M. Binnewies für ihre stete Hilfs- und Gesprächsbereitschaft aussprechen. Ihnen und den Arbeitskreisen von Prof. Dr. H. Willner und Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die immer freundliche Arbeitsatmosphäre.

Abschließender Dank gilt Meike und all denen, die mich in den letzten Monaten mit guten Worten und Gedanken begleitet haben.

## Inhaltsübersicht

In dieser Arbeit wurde die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der thermisch aktivierten Reaktion von Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) mit Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) bzw. mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) untersucht.

Es wurden Versuche zur Temperaturabhängigkeit des Reaktionsverlaufs im Temperaturbereich zwischen 673 und 1273 K gemacht. Außerdem wurde die Zeitabhängigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen, 773 K bzw. 903 K, bei einer gesamten Reaktionsdauer von 16 bzw. 9 Tagen untersucht. Es wurden nur kettenförmige Perchlorsiloxane ( $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ , mit  $n = 2, 3, 4$ ) massenspektrometrisch nachgewiesen.

Die Bildung von Perchlorsiloxanen erfolgte schrittweise vom  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , über  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  bis zum  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ . Durch die Addition von  $\text{SiOCl}_2$ -Einheiten an  $\text{SiCl}_4$  oder Siloxane ließen sich alle entstandenen Produkte erklären.

Bei konstanter Reaktionsdauer und Temperaturen von 673 bis 873 K wurde im System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  experimentell ein höherer Umsatz festgestellt als im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . Bei höheren Temperaturen (1073 K, 1273 K) stiegen in beiden Systemen die Umsätze, die Unterschiede zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  als Reaktionspartner verschwanden zunehmend. Diese experimentellen Ergebnisse wurden mit numerischen Rechnungen verglichen. Hierbei wurde die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrücke der betrachteten Verbindungen anhand von thermodynamischen Daten berechnet. Besonderes Augenmerk wurde auf das Intermediat  $\text{SiOCl}_2$  gelegt, da hiermit das strukturelle Wachstum der Siloxane erklärt werden kann. Im System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  errechnete sich bis 930 K ein höherer Partialdruck von  $\text{SiOCl}_2$  als im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . Im Rahmen der Genauigkeit des thermodynamischen Modells weisen die Ergebnisse keinen Widerspruch zu den experimentellen Daten auf.

**Schlagworte:** Chlorsiloxane  
thermisch aktivierte Reaktion  
Stickstoffdioxid

## Abstract

The thesis deals with temperature and time dependence of the reaction of silicon tetrachloride ( $\text{SiCl}_4$ ) with oxygen ( $\text{O}_2$ ) and with nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ), respectively.

The temperature dependence of the reaction was studied in an interval from 673 K to 1273 K. The time dependence was examined at two different temperatures, 773 K and 903 K, in an overall reaction time of 9 and 16 days, respectively. Only chainlike chlorsiloxanes ( $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ ,  $n = 2, 3, 4$ ) were detected by mass spectrometry.

The chlorsiloxanes form stepwise from  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  to  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ , passing the intermediate product  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ . The formation of siloxanes is explained by the addition of  $\text{SiOCl}_2$ -segments to  $\text{SiCl}_4$  or siloxanes.

At 673 K and 873 K the turnover in the experiments with constant reaction time in the system  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  was higher than in the system  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . At higher temperatures (1073 K, 1273 K) the turnover raised in both systems and the differences between  $\text{NO}_2$ - and  $\text{O}_2$ -System decreased. The experimental results were compared to numeric calculations. The equilibrium partial pressure of each compound was calculated based on thermodynamic data. Especially interesting was the partial pressure of  $\text{SiOCl}_2$  is of interest, because it is one key compound for the explanation of the structural growth of the chlorsiloxanes. Up to the temperature of 903 K its partial pressure was calculated higher in the system of  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  than in the system of  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . The numerical and experimental results match in terms of accuracy of the calculation.

**Keywords:** chlorsiloxanes  
thermal activated reaction  
nitrogen dioxide

## Inhaltsverzeichnis

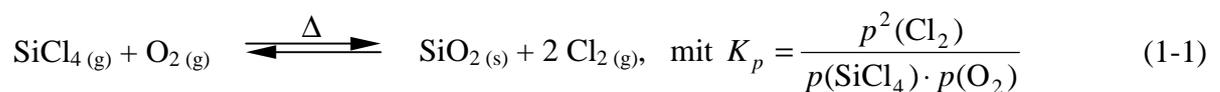
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht ausgewählter Reaktionen der Tetrachloride der Elemente der IV. Hauptgruppe</b>	<b>3</b>
2.1 Sauerstoff und Stickstoffdioxid	3
2.1.1 Eigenschaften als Oxidationsmittel	4
2.2 Kohlenstofftetrachlorid	6
2.3 Siliciumtetrachlorid	9
2.4 Germaniumtetrachlorid	14
2.5 Zinntetrachlorid	16
2.6 Zusammenfassung	18
<b>3 Analyse von Perchlorsiloxangemischen</b>	<b>21</b>
3.1 GC-MS-Analytik	22
<b>4 Thermisch aktivierte Reaktionen von Siliciumtetrachlorid</b>	<b>29</b>
4.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff	30
4.1.1 Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid	30
4.1.2 Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff	32
4.1.3 Untersuchungen des pulverförmigen Reaktionsproduktes	34
4.1.4 Vergleichende Interpretation der Temperaturabhängigkeit	35
4.1.5 Diskussion	37
4.2 Zeitabhängigkeit der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff	46
4.2.1 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bei 773 K	46
4.2.2 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bei 773 K	48
4.2.3 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff und Stickstoffdioxid bei 903 K	49
4.2.4 Schwingungsspektroskopische Messung der Gasphase	51

---

4.2.5 Zur Zeitabhängigkeit der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff	53
4.2.6 Diskussion	57
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>
<b>6 Experimenteller Teil</b>	<b>63</b>
6.1 Verwendete Meßinstrumente	64
6.1.1 Apparativer Aufbau des Gaschromatograph-Massenspektrometer-Systems	64
6.1.2 Infrarot-Spektrometer	65
6.2 Durchführung der Versuche	66
6.2.1 Versuchsdurchführung zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	67
6.2.2 Versuchsdurchführung zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit	69
<b>7 Anhang</b>	<b>73</b>
7.1 Abkürzungsverzeichnis	73
7.2 Verwendete Programmtexte	74
7.2.1 Berechnung der Gasphasengleichgewichte	74
7.3 Massenspektrometrische Daten	81
7.3.1 Relative Intensität von $\text{SiCl}_3^+$ in ausgewählten Perchlorsiloxanen	81
7.4 Verwendete Chemikalien	81
7.5 Charakterisierung des pulverförmigen Reaktionsproduktes	82
7.5.1 Werte der EDX-Analysen, rasterelektronenmikroskopische Bilder	82
7.5.2 Pulverdiffraktogramm des pulverförmigen Reaktionsproduktes	84
7.6 Thermodynamische Daten bei Standardbedingungen	85
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>86</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Umsetzung von Halogensilanen mit Sauerstoff wird technisch auf verschiedene Weise durchgeführt. Je nach Reaktionsbedingungen entstehen aus diesen molekularen Edukten dreidimensional vernetzte Festkörper mit unterschiedlichen Eigenschaften. Bei der Betrachtung der zugrundeliegenden chemischen Reaktion ist dies zunächst nicht ohne weiteres ersichtlich.



Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  ist bis hin zu sehr hohen Temperaturen sehr viel größer als eins. Aber erst oberhalb von 1000 °C entsteht  $\text{SiO}_2$ , wenn Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff in einem Strömungsrohr reagiert. Das Dioxid scheidet sich als amorphes Pulver ab. Im Temperaturbereich von 700 bis 1000 °C entstehen Perchlorsiloxane ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ) in einer großen strukturellen Vielfalt [1, 2].

Verschiedene Forschergruppen interpretieren die Siloxanbildung als Zwischenstufe beim Aufbau eines dreidimensionalen Si/O-Netzwerkes aus den Edukten. Die Siloxane wachsen durch die Addition von  $\text{SiOCl}_2$ , welches von Junker et al. als Produkt der Verbrennung von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff gefunden wurde [3]. Die Siloxane unterliegen bei den oben genannten Reaktionstemperaturen aber auch einem thermischen Abbau, wobei immer eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere Verbindung, bevorzugt Siliciumtetrachlorid entsteht. Hierbei kann es auch zu intramolekularen Ringschlüssen kommen. Im Grenzfall zerfallen die Moleküle vollständig zu Siliciumtetrachlorid und  $\text{SiO}_2$  [1, 2, 4, 5]. Mit der Kombination dieser Aufbau- und Abbaumechanismen kann die Vielzahl verschiedener Perchlorsiloxane erklärt werden [1].

Die Produktverteilung der Siloxane ist abhängig von den Versuchsbedingungen. Durch die Wahl eines anderen Reaktionspartners für Siliciumtetrachlorid kann ein anderer als der oben genannte Reaktionsmechanismus in den Vordergrund treten. Einige Forschungsgruppen haben beispielsweise Wasser statt Sauerstoff als Sauerstoffüberträger benützt. Bei der

Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in großer Verdünnung tritt Chlorsilanol ( $\text{SiCl}_3\text{OH}$ ) als reaktives Teilchen auf [6], als Produkte entstehen durch Kondensationsreaktionen eine Vielzahl von catena- und cyclo-Perchlorsiloxanen. Wird bei der Umsetzung mit Wasser ein Siloxan ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ) als Edukt gewählt, so treten als Produkte nur Siloxane mit einem ganzzahligen Vielfachen (**a**) von x auf ( $\text{Si}_{a \cdot x}\text{O}_y \cdot \text{Cl}_z$ ). Hier tritt als Zwischenstufe ein Siloxanol ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Cl}_{z-1}\text{OH}$ ) auf und grenzt so die Produktvielfalt ein.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Frage, ob mit einem anderem Sauerstoffüberträger als molekularem Sauerstoff die Bedingungen für die Reaktion in der Gasphase so gewählt werden können, daß auch hier ein anderes Produktspektrum entsteht. Als Sauerstoffüberträger wurde Stickstoffdioxid ausgewählt, da dieses sehr leicht Sauerstoff zur Verfügung stellt. Des weiteren handelt es sich bei Stickstoffdioxid im Gegensatz zu Sauerstoff um eine metastabile Verbindung. Eine genauere Analyse dieser Reaktion, insbesondere hinsichtlich des Einflusses der gewählten Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung, sollte im Rahmen dieser Arbeit erstellt werden. Darüber hinaus sollten die Reaktionen des Siliciumtetrachlorids gegenüber Stickstoffdioxid bzw. gegenüber Sauerstoff miteinander verglichen werden.

## 2 Literaturübersicht ausgewählter Reaktionen der Tetrachloride der Elemente IV. Hauptgruppe

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht die thermische Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff. Dieser Abschnitt ist eine Literaturübersicht über einige Reaktionen der Tetrachloride der Elemente der IV. Hauptgruppe. Behandelt wird das unterschiedliche Verhalten der Tetrahalogenide von Kohlenstoff bis Zinn gegenüber Sauerstoff und Stickstoffdioxid. Das thermische Verhalten der Verbindungen wird auch betrachtet. Das Verhalten der einzelnen Substanzen gegenüber Wasser ist von Interesse, da hierbei unterschiedliche Substitutionsmechanismen deutlich werden. Bleitetrachlorid ist aufgrund seiner geringen thermischen Stabilität für diesen Vergleich nicht von Belang.

### 2.1 Sauerstoff und Stickstoffdioxid

Molekularer Sauerstoff und Stickstoffdioxid sind bekannte Oxidationsmittel. Stickstoffdioxid liegt in Abhängigkeit von Temperatur und Druck als Monomer und/oder Dimer (Distickstofftetraoxid) vor (vergl. Abbildung 2-1). Wenn in dieser Arbeit von Stickstoffdioxid gesprochen wird, handelt es sich um ein Gemisch aus dem Monomer und dem Dimer, deren Verhältnis zueinander den herrschenden Bedingungen entspricht.

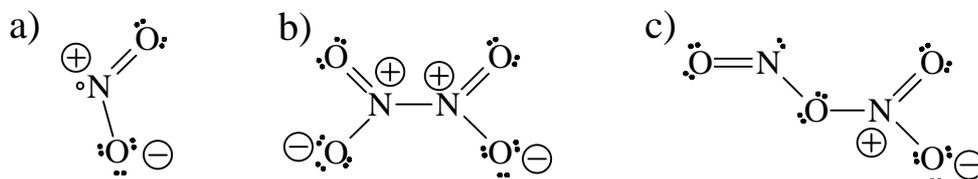


Abbildung 2-1: Molekülformen des Stickstoff(IV)-oxids in der Gasphase in mesomeren Grenzzuständen:  $\text{NO}_2$  a),  $\text{N}_2\text{O}_4$  b) und c). Hiervon ist b) die stabilere Form [7].

Sauerstoff kommt elementar als Disauerstoff und als Ozon vor (s. Abbildung 2-2), wobei bei den folgenden Untersuchungen nur Disauerstoff eine Rolle spielt. Bei Disauerstoff sind der energieärmere Triplett-Sauerstoff  $^3\text{O}_2$  als Grundzustand und der mittels chemischer,

thermischer und photochemischer Prozesse darstellbare energiereichere Singulett-sauerstoff  $^1\text{O}_2$  beschrieben [8, 9].

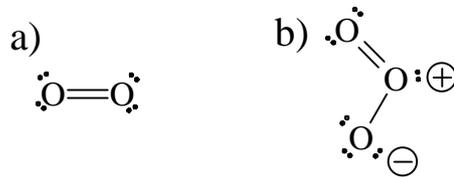


Abbildung 2-2: Molekülformen des Sauerstoffs: Disauerstoff  $\text{O}_2$  a) und ein mesomerer Grenzzustand des Ozons  $\text{O}_3$  b).

### 2.1.1 Eigenschaften als Oxidationsmittel

Oxidiert man Elemente mit Sauerstoff, so erhält man abhängig von Reaktionspartner und Bedingungen Oxide, Peroxide, Hyperoxide oder Ozonide (2-1).



Die Oxidation von Elementen durch Stickstoffdioxid kann unter anderem auch zu Nitraten führen (2-2).



Weitere mögliche Produkte sind Nitrite ( $\text{A}(\text{NO}_2)_x$ ) oder Oxoverbindungen ( $\text{AO}_x$ ) oder aber Gemische dieser Produkte.

Mischt man die beiden Oxidationsmittel Sauerstoff und Stickstoffdioxid, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation unter Anwesenheit von Stickstoffdioxid erhöht. Zum Beispiel wird bei der Knallgasreaktion die Zündtemperatur um einige hundert Grad gesenkt, wenn ein geringer Anteil von Stickstoffdioxid dem Gasgemisch zugesetzt wird [10, 11].

Mit einigen Elementen reagiert Sauerstoff erst bei höheren Temperaturen als Stickstoffdioxid. Während in trockenem Sauerstoff Natrium und Kalium destilliert werden können, reagieren diese heftig, wenn sie mit Stickstoffdioxid erwärmt werden [12]. Beide Moleküle stellen bei Reaktionen Sauerstoff zur Verfügung, wobei zu beobachten ist, daß Stickstoffdioxid dies leichter als Disauerstoff tut. Ein Grund hierfür ist die geringere Dissoziationsenergie der N-O-Bindung. Im wäßrigen Medium ist das Redoxpotential des Sauerstoffs größer, das kann unter anderen mit Solvatisierungseffekten begründet werden (s. Tabelle 2-1).

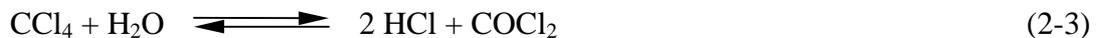
**Tabelle 2-1: Ausgewählte Eigenschaften von NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>.**

<b>Eigenschaft</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>Literatur</b>
<b>X-O Bindungsenergie</b>			
$D_{298} / \text{kJmol}^{-1}$	498,36	305	[13]
<b>Redoxpotential <math>\epsilon_0</math> /eV</b>			
$\text{NO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$		1,08	[7]
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229		[7]

Für die vorliegende Arbeit war weniger das Oxidationsverhalten von Sauerstoff und Stickstoffdioxid gegenüber Elementen von Interesse, als vielmehr das unterschiedliche Verhalten der beiden gegenüber Siliciumtetrachlorid. Im Folgenden wird das Verhalten ausgewählter Tetrahalogenide der Elemente der IV. Hauptgruppe skizziert.

## 2.2 Kohlenstofftetrachlorid

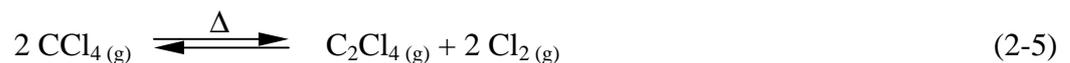
Kohlenstofftetrachlorid ( $\text{CCl}_4$ ) ist die erste Verbindung der homologen Reihe von Perchloralkanen ( $\text{C}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ). Bei Raumtemperatur ist die Verbindung stabil, wobei sie sich aber mit der Luftfeuchtigkeit sehr langsam zu Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoff umsetzt (Halbwertszeit 70 000 Jahre [14]). Bei Temperaturen oberhalb von  $70\text{ }^\circ\text{C}$  läuft diese Reaktion in der Gasphase oder in Lösung gemäß (2-3) über eine partielle Hydrolyse ab, durch die zunächst Phosgen ( $\text{COCl}_2$ ) gebildet wird [15].



Als Endprodukt entsteht auch bei dieser Reaktionsführung Kohlenstoffdioxid:



Bei thermischer Belastung zersetzt sich Kohlenstofftetrachlorid zu Tetrachlorethylen und Chlor (2-5). Eine merkliche Reaktion beginnt bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , und bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  liegt bereits 70 %  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  vor. Intermediär bildet sich Hexachlorethan. Sein Anteil ist abhängig von der Temperatur [16 - 18].



Kohlenstofftetrachlorid setzt sich bei höheren Temperaturen mit Luftsauerstoff teilweise zu Phosgen um (dies ist ein Grund dafür, daß  $\text{CCl}_4$  nicht mehr als Feuerlöschmittel eingesetzt wird). Bei einer kontrollierten Umsetzung in der Gasphase ist zu beobachten, daß sich zunächst  $\text{COCl}_2$  bildet (2-6), das dann weiter zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt wird (2-7). Weitere Kohlenstoffoxidchloride treten hierbei nicht auf.



Ketov et al. [19] beobachteten den Beginn der Umsetzung bei 120 °C, bei 400 °C liegen 99,5 % des Gemisches als CO<sub>2</sub> vor. Parallel dazu findet thermische Zersetzung des CCl<sub>4</sub> statt (vergl. 2-5). Sie stellten fest, daß die Reaktion (2-6) zum COCl<sub>2</sub> langsamer erfolgt, als die darauf folgende Reaktion (2-7) zum CO<sub>2</sub>. Die Folgereaktion läuft schon bei niedrigeren Temperaturen ab [19, 20]. Der Anteil von Phosgen, nach 40 Minuten bei verschiedenen Temperaturen gemessen, erreicht bei 420 °C ein Maximum mit 7% (Abbildung 2-3). Im Gegensatz dazu wird der Anteil von Kohlenstoffdioxid mit steigender Temperatur immer größer.

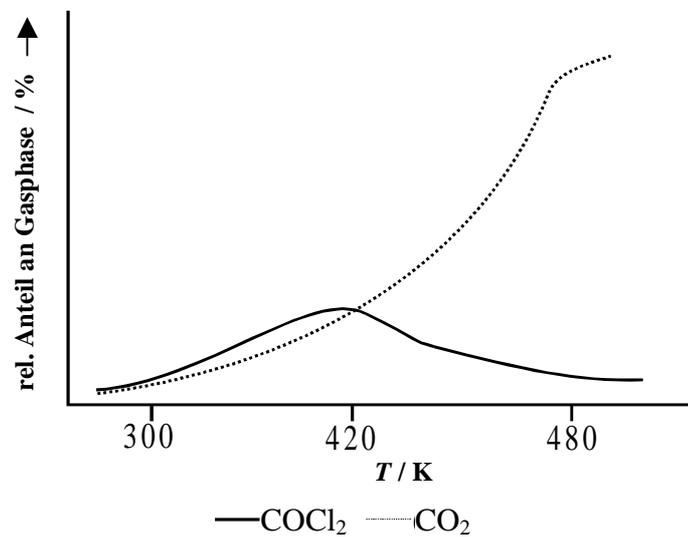
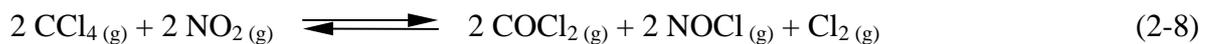


Abbildung 2-3: Temperaturabhängigkeit der Produktanteile COCl<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> der thermisch aktivierten Reaktion von CCl<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei einem Eduktverhältnis von  $n(\text{O}_2)/n(\text{CCl}_4) = 10$  [19].

George et al. stellten fest, daß Kohlenstofftetrachlorid mit Stickstoffdioxid erst ab 430 °C reagiert [21]. Demgegenüber stellt Ponomarenko ab 250 °C einen Umsatz fest [22]. In beiden Fällen wurde Nitrosylchlorid neben Kohlenstoffdioxid und Phosgen gefunden (vergl. (2-8) und (2-9)).



Wenn flüssiges Stickstoffdioxid mit chlorierten Kohlenwasserstoffen in Kontakt kommt, so besteht Explosionsgefahr [12].

Die Reaktion von Kohlenstofftetrachlorid mit Wasser zu Phosgen und Kohlenstoffdioxid setzt ab 70 °C ein. Ab 120 °C reagiert Kohlenstofftetrachlorid mit Sauerstoff zu demselben Produktspektrum. Die Umsetzung mit Stickstoffdioxid setzt erst bei 250 °C ein. Bei höheren Temperaturen ist auch eine Zersetzung und damit die Umsetzung zu  $C_2Cl_4$  zu beachten (s. Tabelle 2-2).

**Tabelle 2-2: Betrachtete Reaktionen von  $CCl_4$  im Vergleich.**

<b>Reaktion</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Produkte</b>
thermische Belastung	Zersetzung ab 300 °C	$C_2Cl_4$ , $Cl_2$
Hydrolyse	ab 70 °C	$COCl_2$ , $CO_2$
Umsetzung mit Sauerstoff	ab 120 °C	$COCl_2$ , $CO_2$
Umsetzung mit Stickstoffdioxid	ab 250 °C	$COCl_2$ , $CO_2$

### 2.3 Siliciumtetrachlorid

Siliciumtetrachlorid ist eine an feuchter Luft rauchende, thermisch stabile Flüssigkeit. Die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Wasser läuft bei Raumtemperatur heftig ab. Aber bei einer vorsichtigen partiellen Hydrolyse (geringere Temperatur und/oder geringeren Wasseranteil in verdünnten Lösungen) wurden eine Vielzahl von Perchlorsiloxanen dargestellt. Einige wurden mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$ -NMR bzw. Beugungsmethoden auch strukturell aufgeklärt [1] (Abbildung 2-4). Perchlorsiloxane sind durch die allgemeine Formel



zu beschreiben:

z. B.:

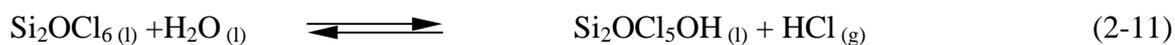
$x = -1$  kettenförmige Siloxane ( $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ )

$x = 0$  monocyclische Siloxane ( $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ ).

Bei der partiellen Hydrolyse von Si-Cl-Verbindungen tritt als reaktives Intermediat ein Silanol ( $\text{SiR}_3\text{OH}$ , mit  $\text{R} = \text{Cl}$ , Siloxanreste) auf [23 - 25], vergl. (2-10). Das intermediär auftretende Chlorsilanol wurde massenspektrometrisch, IR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen [6, 25 - 28].



Bei der partiellen Hydrolyse von Perchlorsiloxanen, z.B. Hexachlordisiloxan (2-11), wird auch ein Chlorsubstituent durch eine Hydroxylgruppe ersetzt:



Das Silanol kann anschließend zunächst mit einem weiteren Chlorsiloxan unter Chlorwasserstoffabspaltung zu einer höhermolekularen Verbindung kombinieren [6, 25, 29, 30]. Ebenso kann es zu einem intramolekularen Ringschluß kommen, wenn die Kettenlänge es ermöglicht (ab drei Siliciumatomen).

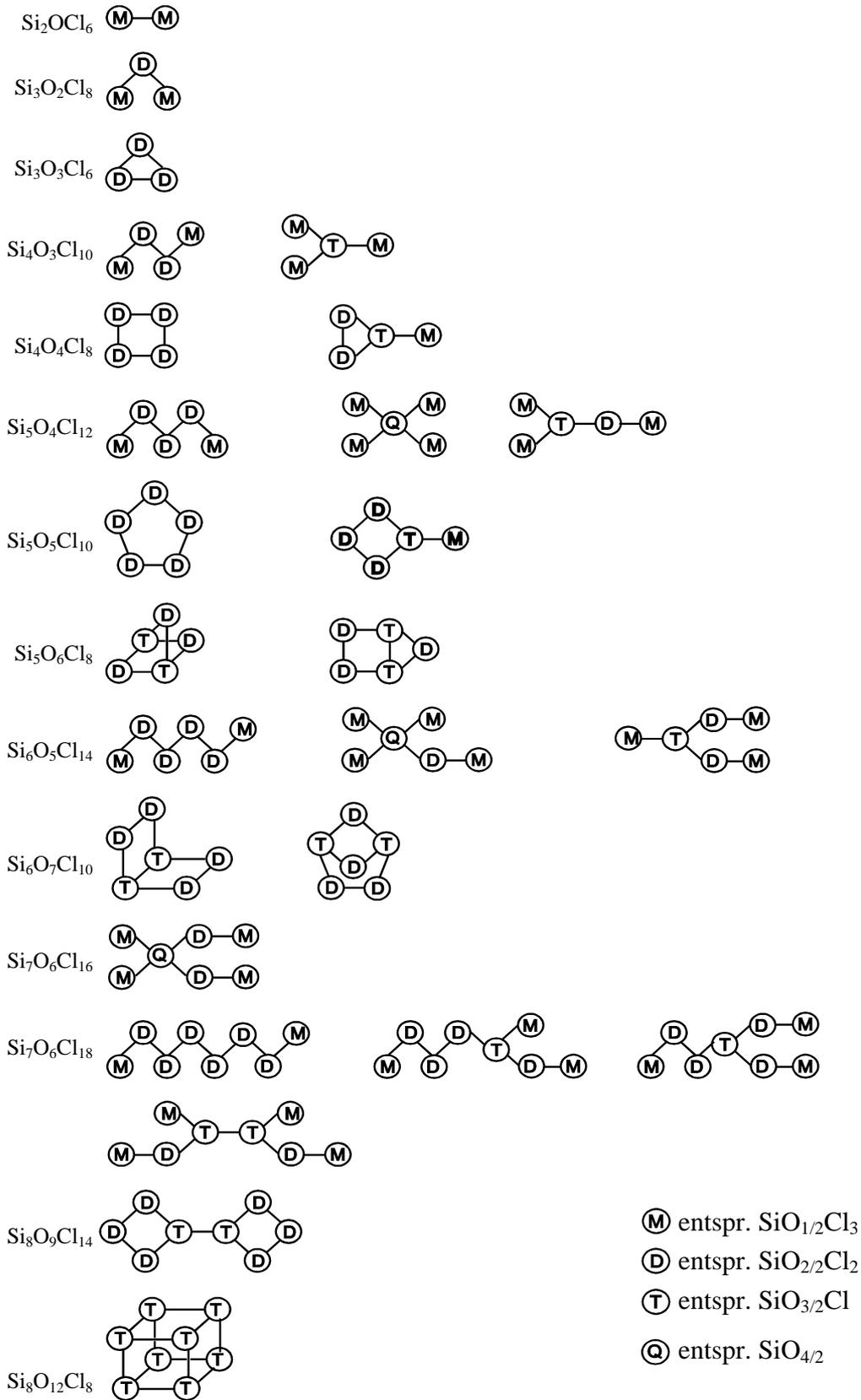
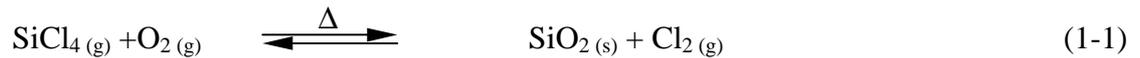


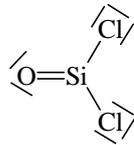
Abbildung 2-4: Bekannte Strukturen hydrolytisch dargestellter Perchlorsiloxane, Daten aus Beugungs- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen [1].

Auch bei der thermischen Umsetzung von Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff wurde eine große Vielfalt von Perchlorsiloxanen gefunden (ausführliche Beschreibung in [1]) und teilweise strukturell charakterisiert (Abbildung 2-6). Technisch wird diese Reaktion bei einer Temperatur von ca. 1100 °C zur Darstellung von hochreinem SiO<sub>2</sub> genutzt, z.B. bei der Herstellung von Glasfasern.



Erfolgt die Reaktion in einer Knallgasflamme, so entsteht statt Chlor Chlorwasserstoff neben Siliciumdioxid (vergl. auch Darstellung Aerosil<sup>®</sup> durch Flammenhydrolyse [31]).

Als Intermediat wurde SiOCl<sub>2</sub> anhand der Interpretation des Kettenwachstums [32] vorgeschlagen. Mit IR-Messungen in der Argonmatrix wurde SiOCl<sub>2</sub> bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff, sowie bei der Pyrolyse von Hexachlordisiloxan, nachgewiesen [2, 3] (Abbildung 2-5).



**Abbildung 2-5: Struktur von SiOCl<sub>2</sub>. Das Molekül besitzt die Punktsymmetrie C<sub>2v</sub> [33].**

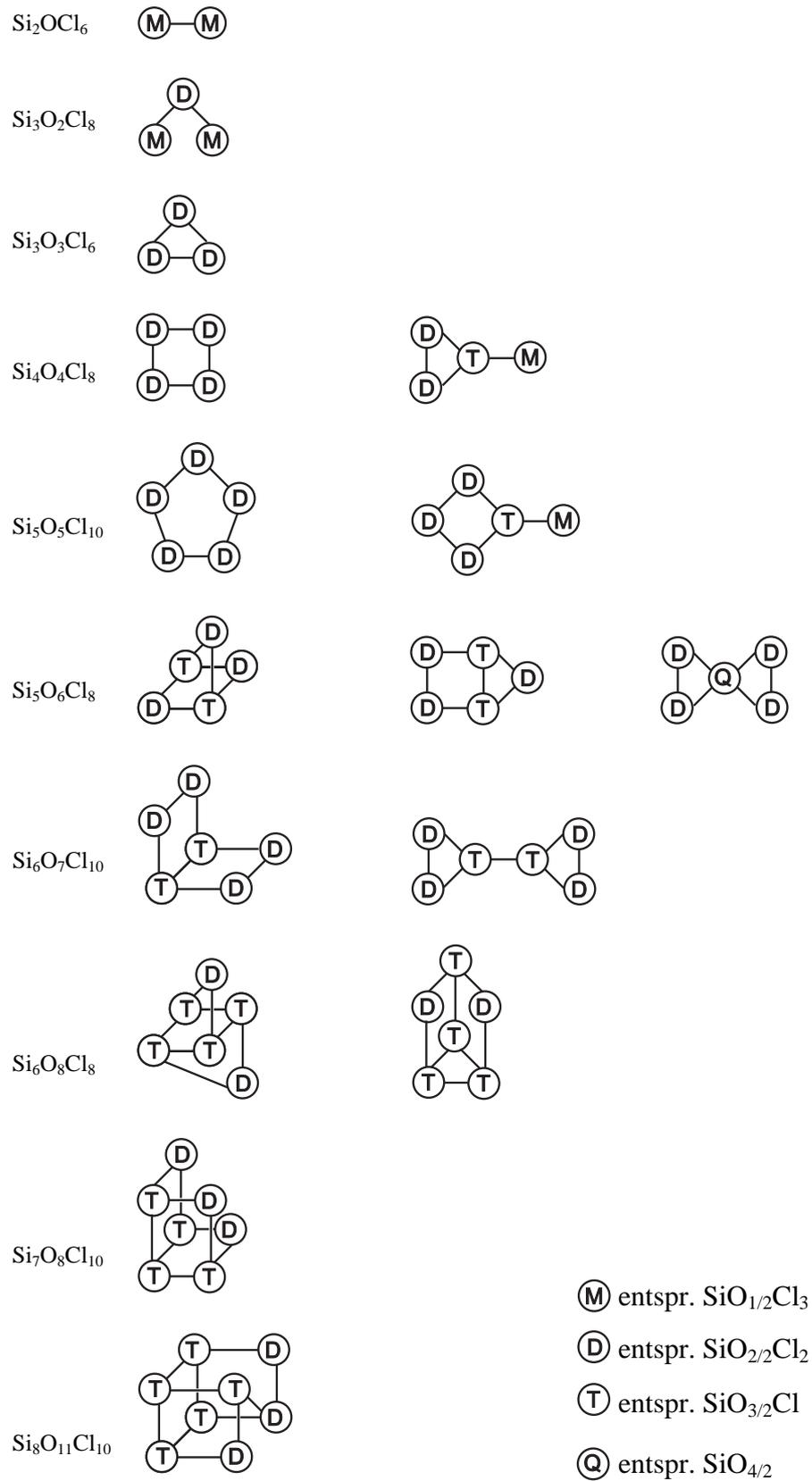
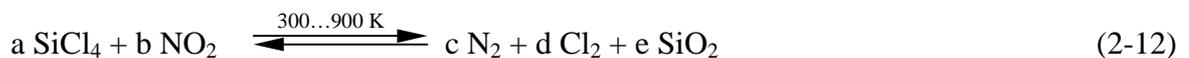


Abbildung 2-6: Bekannte Strukturen thermisch dargestellter Perchlorsiloxane, Daten aus Beugungs- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen [1].

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickoxiden wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen unter unterschiedlichen Aspekten untersucht. Ende des 19. Jahrhunderts stellten Weber [34] und Harold [35] keine Ausbildung kristalliner Addukte aus  $\text{SiCl}_4$  und Stickstoffdioxid fest. Varma et al. (zit. nach [36]) beobachteten nach UV-Bestrahlung eines Gemisches von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NO}$  Hexachlordisiloxan und  $\text{SiCl}_3\text{NO}$ . Aylett et al. beobachteten nach der Bestrahlung (Quecksilberlampe) einer äquimolaren Mischung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NO}$  ein Produktgemisch von  $\text{NOCl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Spuren von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{N}_2$  und einen nicht näher charakterisierten Feststoff, vermutlich  $\text{SiO}_2$  [36].

Atkins et al. untersuchten in einem Temperaturbereich von 600 bis 1250 °C die Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $\text{O}_2$  mit 1 Vol.%  $\text{SiCl}_4$  in der Gasphase in einem Durchflußreaktor [37]. Sie maßen die Anteile von  $\text{SiCl}_4$  und von Perchlorsiloxanen ( $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ ) IR-spektroskopisch und wiesen auch  $\text{NO}_2$  in dem Produktstrom nach. Unter diesen Bedingungen setzte die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  bei einer 150 Grad niedrigeren Temperatur ein als mit reinem  $\text{O}_2$ . Mit  $\text{N}_2\text{O}$  fand bei 950 °C ein vollständiger Umsatz zu  $\text{SiO}_2$  statt. Dagegen waren nach der Reaktion mit reinem  $\text{O}_2$  bei 1260 °C noch 10 %  $\text{SiCl}_4$  und Anteile von Perchlorsiloxanen nachweisbar.

Butskii et al. berechneten 1988 anhand thermodynamischer Daten numerisch die Gleichgewichtslage der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid (2-12). In einem Temperaturbereich von 300 K bis 900 K variierten sie das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{NO}_2)/n(\text{SiCl}_4)$  von 0,5 bis 4 [38]. Die Rechnungen ergaben, daß in diesem Temperaturbereich die Reaktion bis zum  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{Cl}_2$  stattfinden sollte. Die Einstellung dieses Gleichgewichts konnte experimentell nicht bestätigt werden.



Bei einem Stoffmengenverhältnis von 1 zu 4,8...6,8 beobachteten Butskii et al. [39] eine Umsetzung bis zum  $\text{SiO}_2$  und schlugen einen Mechanismus über ein  $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$  vor. Bei dem von ihnen vorgeschlagenen Reaktionsverlauf unterliegt  $\text{NO}_2$  einer Disproportionierung zu Nitrosylchlorid ( $\text{NOCl}$ ) und Nitrylchlorid ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ), s. (2-13).



Siliciumtetrachlorid reagiert mit Wasser schon bei tiefen Temperaturen zu Perchlorsiloxanen bzw. Kieselgel ( $\text{SiO}_2(\text{aq})$ ). Das Produktverhältnis wird durch das Mischungsverhältnis und die Konzentration der Reaktionspartner beeinflusst. Die Reaktion mit Sauerstoff zu Siliciumdioxid ist erst ab  $900\text{ °C}$  zu beobachten. Die Umsetzung mit Stickstoffdioxid kann bei  $60\text{ °C}$  durchgeführt werden (s. Tabelle 2-3).

**Tabelle 2-3: Betrachtete Reaktionen von  $\text{SiCl}_4$  im Vergleich.**

Reaktion	Temperatur	Produkte
Hydrolyse	auch bei $T < 0\text{ °C}$	Siloxane, $\text{SiO}_2(\text{aq})$
Umsetzung mit Sauerstoff	ab $700\text{ °C}$	Siloxane, $\text{SiO}_2$
Umsetzung mit Stickstoffdioxid	ab $60\text{ °C}$	$\text{SiO}_2$

## 2.4 Germaniumtetrachlorid

Germaniumtetrachlorid ist eine an feuchter Luft rauchende, thermisch stabile Flüssigkeit. Die Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit Wasser läuft rasch ab [8, 40]. Man erhält Germaniumdioxid, wenn der hierbei entstandene Niederschlag bei  $150\text{ °C}$  getrocknet wird [41]. Wenn die Hydrolyse in 3...9 molarer Chlorwasserstoffsäure erfolgt, treten verschiedene Anionen  $[\text{Ge}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  auf [42]. Bei der partiellen Hydrolyse ( $T = -78\text{ °C}$ ) wurden von Schumb et al. neben Germaniumdioxid ein polymerer Feststoff, dessen Analyse auf  $\text{Ge}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  wies, aber keine mit den Siloxanen vergleichbare Germaniumoxidhalogenide ( $\text{Ge}_n\text{O}_{n+x}\text{Cl}_{2(n-x)}$ ) gefunden [43]. Bei chromatographischen Untersuchungen von Verschmutzungen in Germaniumtetrachlorid fanden Glavin et al. anhand von Massenspektren neben Germaniumoxidhalogeniden ( $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ) auch Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen ( $\text{Ge}_2\text{OCl}_5(\text{OH})$ ,  $\text{Ge}_3\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2$ ). Es wird nicht erläutert, wie diese Produkte entstanden sein könnten [44], wobei die Hydroxylgruppen auf eine Hydrolyse hindeuten.

Die Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Sauerstoff führt oberhalb von  $950\text{ °C}$  neben Germaniumdioxid zur Bildung von geringer Mengen  $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$  (s. 2-14) [45 - 47]. Kleinert et al. beobachteten oberhalb von  $1250\text{ °C}$  nur noch Germaniumdioxid als Produkt.



$\text{Ge}_2\text{OCl}_6$  kann nicht durch Destillation gereinigt werden, da es sich beim Sieden zu Germaniumtetrachlorid und  $\text{GeO}_2$  zersetzt [46]. Schwarz et al. berichteten von  $\text{GeOCl}_2$  als Produkt der Reaktion von  $\text{GeHCl}_3$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  [48], dies wird von Schumb et al. bezweifelt, sie schlugen  $\text{GeCl}_2$  als mögliches Produkt vor [49].

Atkins et al. untersuchten im Rahmen der Versuche mit  $\text{SiCl}_4$  (vergl. S.13) auch die Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid in einem Durchflußreaktor. Die Reaktion mit Stickstoffdioxid setzte bei  $800 \text{ } ^\circ\text{C}$  ein. Es wurden neben Germaniumdioxid keine Oxidchloride als Produkt nachgewiesen [37].

Germaniumtetrachlorid reagiert mit Wasser bei niedriger Temperatur zu einem polymeren Feststoff mit der analytisch bestimmten Zusammensetzung  $\text{Ge}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  und/ oder  $\text{GeO}_2 (\text{aq})$ . Bei der Umsetzung mit Sauerstoff wird unterhalb von  $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$  neben  $\text{GeO}_2$  auch  $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$  nachgewiesen.

**Tabelle 2-4: Betrachtete Reaktionen von  $\text{GeCl}_4$  im Vergleich.**

Reaktion	Temperatur	Produkte
Hydrolyse	auch bei $T < 0^\circ\text{C}$	$\text{Ge}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ , $\text{GeO}_2 (\text{aq})$
Umsetzung mit Sauerstoff	ab $950^\circ\text{C}$	$\text{Ge}_2\text{OCl}_6$ , $\text{GeO}_2$
Umsetzung mit Stickstoffdioxid	ab $800 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\text{GeO}_2$

## 2.5 Zinntetrachlorid

Zinntetrachlorid ist eine an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit. Bei vorsichtiger Hydrolyse bilden sich Wasseraddukte unterschiedlicher Zusammensetzung ( $\text{SnCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , mit  $x = 9, 8, 5, 3, 2$ ) aus. Ein Gemisch von Hydraten wird aufgrund der halbfesten Konsistenz und der Verflüssigung bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  „Zinnbutter“ genannt. Die Zusammensetzung ist unter anderem von der Temperatur abhängig. So findet man bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  das monoklin kristallisierende  $\text{SnCl}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  liegt  $\text{SnCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  vor [50]. In Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert und Konzentration findet die Hydrolyse bis zum  $\text{SnO}_2$  statt [51 - 53]. In der Technik wird eine wäßrige Lösung von  $\text{SnCl}_4$  auf eine ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  heiße Oberfläche gespritzt, wobei sich eine Schicht von Zinndioxid ausbildet [54]. Dies wird ausgenutzt, um die Eigenschaften (Festigkeit, Oberflächenleitfähigkeit) von Glas zu verändern [52, 55].



Casselmann et al. (zit. nach [50]) beobachteten unter ähnlichen Bedingungen  $\text{SnOCl}_2$  als Intermediat, was von Dehnicke [56] aufgrund der geringen thermischen Stabilität (Zersetzung zu  $\text{SnO}_2$  und Chlor) aber bezweifelt wird. Er stellte amorphes  $\text{SnOCl}_2$  aus flüssigem  $\text{SnCl}_4$  und gasförmigem  $\text{Cl}_2\text{O}$  dar. Die einzelnen Forschergruppen stellten abhängig vom Darstellungsverfahren bei  $\text{SnOCl}_2$  unterschiedliche physikalische Eigenschaften fest. Aufgrund von Molmassenbestimmungen fanden sie, daß  $\text{SnOCl}_2$  sowohl monomer als auch trimer [57] auftritt (Abbildung 2-7). Die Reaktionsprodukte zersetzen sich ab  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zu  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SnO}_2$ .

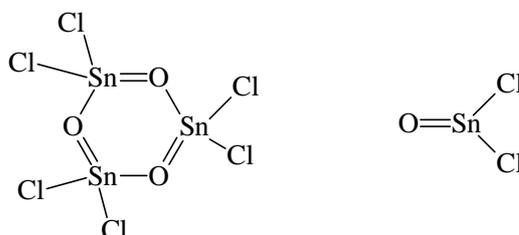
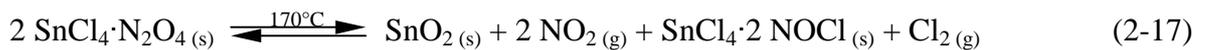


Abbildung 2-7: Trimer und Monomer des  $\text{SnOCl}_2$  [57].

Die Oxidation von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  in der Gasphase zur Darstellung von  $\text{SnO}_2$  wird technisch bei einer Temperatur von 1000...1700 °C durchgeführt [50, 58]. Bei niedrigeren Temperaturen ist der Umsatz unvollständig.



Das System Zinntetrachlorid und Stickstoffdioxid wurde zunächst unter dem Aspekt der Ausbildung von kristallinen Addukten bei niedrigen Temperaturen untersucht [50, 59]. Die Zusammensetzung des Produktes  $\text{SnCl}_4 \cdot x \text{N}_2\text{O}_4$  wurde unterschiedlich mit  $x = 0,5, 1,0, 1,25$  u.  $1,5$  bestimmt. Addison et al. beschreiben den Zerfall von  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  bei 170 °C gemäß [59]:



Das Addukt aus Nitrosylchlorid und Zinntetrachlorid liegt hierbei wahrscheinlich als Komplexion Dinitrosyl-Hexachlorostannat vor  $((\text{NO}^+)_2[\text{SnCl}_6]^{2-})$  [59].

Die Hydrolyse von verdünnten Zinntetrachloridlösungen läuft bereits bei Raumtemperatur ab, bei Molzahlverhältnissen  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SnCl}_4)$  von zwei bis neun entstehen entsprechende Zinntetrachloridhydrate. Die Reaktion von Zinntetrachlorid mit Stickstoffdioxid führt schon bei 170 °C zu Zinndioxid, während dies mit Sauerstoff erst ab ca. 1000 °C geschieht.

**Tabelle 2-5: Betrachtete Reaktionen von  $\text{SnCl}_4$  im Vergleich.**

Reaktion	Temperatur	Produkte
Hydrolyse	ab 20°C	Zinntetrachloridhydrate, $\text{SnO}_2$
Umsetzung mit Sauerstoff	ab ca. 1000 °C	$\text{SnO}_2$
Umsetzung mit Stickstoffdioxid	ab 170°C	Stickstoffdioxidaddukte, $\text{SnO}_2$

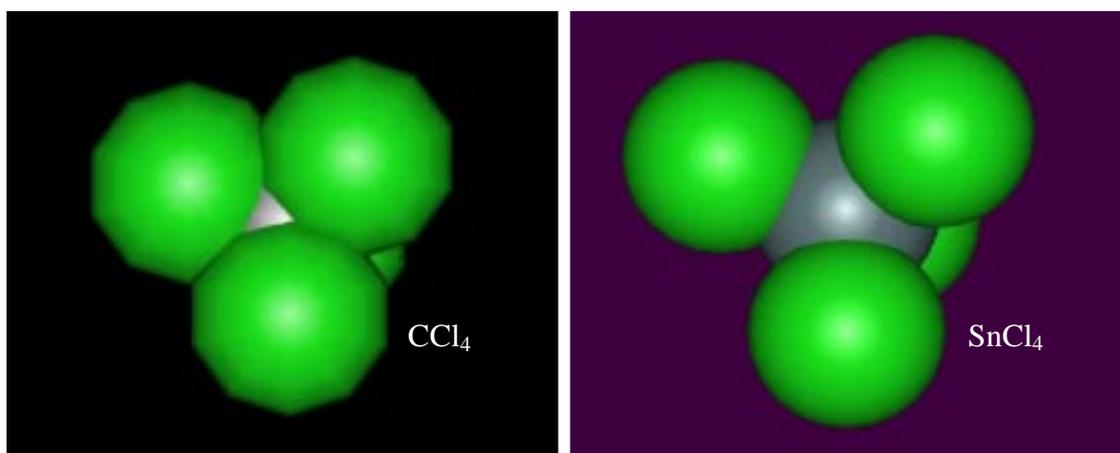
## 2.6 Zusammenfassung

In dem chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Tetrahalogenide spiegelt sich ihre Position im Periodensystem wider.

Die Radien, und somit der Raum für die Liganden bzw. nächsten Nachbarn, werden innerhalb der Gruppe größer (Tabelle 2-6, Abbildung 2-8).

**Tabelle 2-6: Ausgewählte Eigenschaften von C, Si, Ge und Sn [6].**

Eigenschaft	C	Si	Ge	Sn
Ionenradius $A^{4+}$ CN 4/6 in pm	29/30	40/54	53/67	69/83
Kovalenzradius in pm	77	117	122	140
Van-der-Waals-Radius in pm	170	210	-	220



**Abbildung 2-8: Sterische Verhältnisse von Kohlenstofftetrachlorid und Zinntetrachlorid im Vergleich.**

Dies führt dazu, daß Kohlenstoff im molekularen Bereich nur mit der Koordinationszahl vier zu finden ist. Nur im Übergangszustand einer  $SN_2$ -Reaktion ist er zu fünf Nachbarn orientiert, die den Kohlenstoff in der Form einer gestreckten trigonalen Bipyramide umgeben [60]. Mit Silicium gibt es eine Vielzahl von fünffachkoordinierten Verbindungen [61]. Zinn und Germanium wiederum treten auch in sechsfachkoordinierten Chlorokomplexen  $[ACl_6]^{2-}$  auf [18, 55], während bei Silicium kein  $[SiCl_6]^{2-}$  gefunden wurde [62, 63].

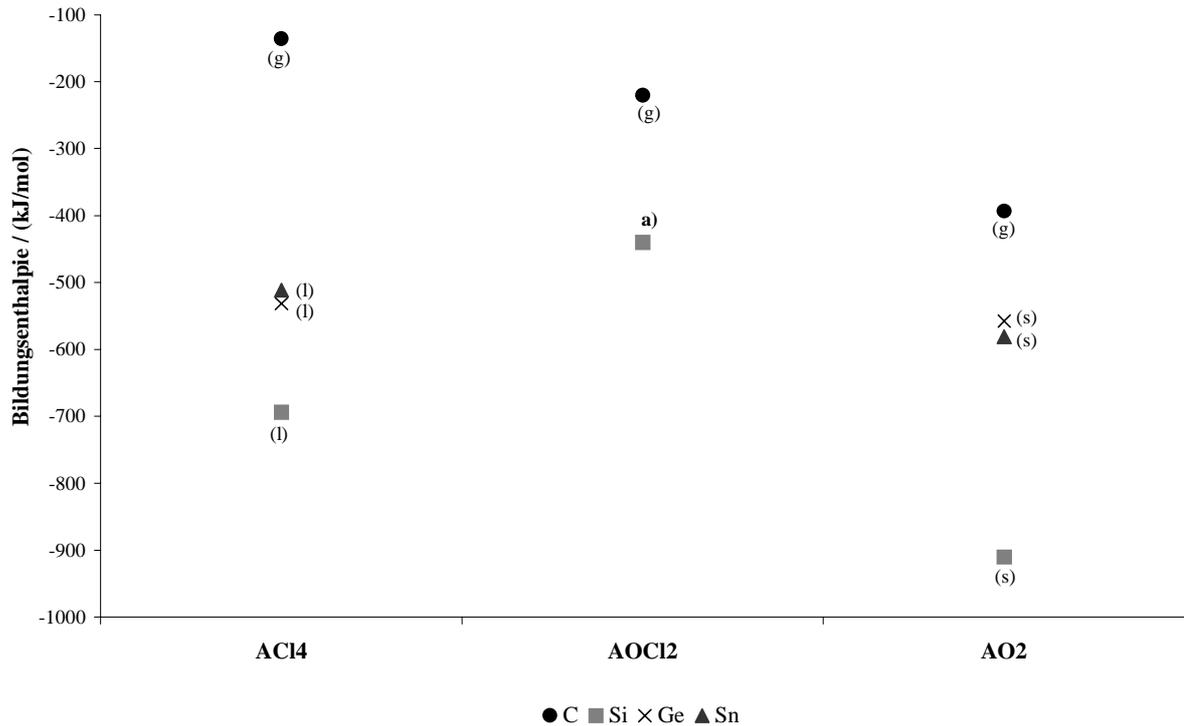
Als Element der 2. Periode hat Kohlenstoff 2s- und 2p-Orbitale zur Verfügung, Silicium kann seine Koordinationssphäre mit Hilfe der 3d-Orbitale, Germanium mit Hilfe der 4d erweitern und Zinn hat neben den 5d-Orbitalen auch noch die 4f-Orbitale zur Verfügung.

Die sterischen und orbitalbedingten Faktoren begründen die abnehmende Lewisacidität vom Zinn- zum Kohlenstofftetrachlorid, d.h.  $\text{SnCl}_4$  wird in vielen organischen Synthesen als Lewissäure eingesetzt [64] und  $\text{SiCl}_4$ , sowie  $\text{GeCl}_4$  werden als schwache Lewissäuren genannt [63], während  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel verwendet wird [65]. Dies zeigt sich auch besonders bei der Reaktion der Tetrahalogenide mit Wasser.  $\text{CCl}_4$  reagiert nur sehr langsam oder bei erhöhter Temperatur, die Umsetzung mit  $\text{SiCl}_4$ , sowie mit  $\text{GeCl}_4$  setzt schon bei weit niedrigeren Temperaturen ein und  $\text{SnCl}_4$  bildet zunächst Wasseraddukte, bevor es weiter zu  $\text{SnO}_2$  reagiert.

Die Reaktionen der Halogenide mit Sauerstoff verlaufen bei Kohlenstoff, Silicium und Germanium über Oxidchloride als Intermediate, bei Zinn sind diese nicht nachweisbar. Dies wird auch durch plasmachemische und thermische Untersuchungen von Kornick [45] bestätigt, der unter Versuchsbedingungen, bei denen mit  $\text{SiCl}_4$  Siloxane nachweisbar waren, entweder keinen Umsatz oder aber nur  $\text{SnO}_2$  nachweisen konnte.

Die Reaktion von Kohlenstofftetrahalogenid mit Stickstoffdioxid setzt erst bei höherer Temperatur ein als die Umsetzung mit Sauerstoff. Bei Zinntetrachlorid und Siliciumtetrachlorid verläuft die Reaktion mit Stickstoffdioxid unter mildereren Bedingungen. Ob dies nun mit dem größeren Raumbedarf des Stickstoffdioxids oder mit möglichen d-p-Orbitalwechselwirkungen zu erklären ist, kann hier nicht geklärt werden.

Für alle hier betrachteten Oxide, Tetrahalogenide und für einige Oxidchloride existieren thermodynamische Daten. Alle Verbindungen bilden sich exotherm aus den Elementen.



**Abbildung 2-9: Bildungsenthalpien einiger Verbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe (Daten bei Standardbedingungen, siehe Anhang 7.6). Der Wert für  $\text{SiOCl}_2$  (a) ist für den gasförmigen Zustand mit quantenchemischen DFT-Rechnungen berechnet [3], thermodynamische Daten für Perchlorsiloxane sind nicht bekannt.**

Auffallend ist die geringe Stabilität des  $\text{SiOCl}_2$  im Vergleich zu der großen Stabilität von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiCl}_4$ , worin sich auch die besondere Stellung des Siliciums in der Gruppe widerspiegelt. Für Perchlorsiloxane sind keine thermodynamischen Daten bekannt. Die Instabilität der Siloxane gegenüber dem Tetrachlorid und Dioxid zeigt sich bei der Pyrolyse von Perchlorsiloxanen, wobei Siliciumtetrachlorid und  $\text{SiO}_2$  als Endprodukte zu finden sind [5].



Germaniumoxidchloride ( $\text{Ge}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ) sind noch instabiler als Siloxane und zerfallen schon bei niedrigeren Temperaturen zum entsprechenden Tetrachlorid und Dioxid [46].

### 3 Analyse von Perchlorsiloxangemischen

Perchlorsiloxane wurden in der Vergangenheit mit verschiedensten Methoden untersucht und charakterisiert. Die Analytik erfolgte anhand von Elementaranalyse, Massenspektrometrie (MS), IR- und Raman-Spektroskopie,  $^{29}\text{Si}$ -NMR und Röntgen- und Elektronenbeugung (eine Übersicht der Analysemethoden zu den entsprechenden Perchlorsiloxanen findet man in [1]).

Die drei letzteren Methoden sind geeignet, um Aussagen über die Struktur der dargestellten Siloxane zu machen. Die Analyse eines Gemischs ist nicht mit allen genannten Methoden möglich. Bei einigen Methoden (Elementar-, Beugungs-Analysen) ist es notwendig, reine Stoffe zu untersuchen. Bisher wurden aufgrund ihrer großen chemischen und physikalischen Ähnlichkeit nur sehr wenige Perchlorsiloxane in reiner Form isoliert. Da bei dieser Arbeit aber Reaktionsgemische von Perchlorsiloxanen unterschiedlichster Zusammensetzung entstehen, waren diese Analysemethoden hier nicht anwendbar.

Im allgemeinen sind Raman- und IR-Untersuchungen geeignet, auch Gemische zu analysieren. Speziell IR-Messungen können mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes und entsprechend angefertigten Kalibrationskurven der einzelnen Substanzen zur Quantifizierung dienen. Hierbei ist zu beachten, daß das Lambert-Beer-Gesetz nur anwendbar ist, wenn keine spektroskopisch detektierbaren Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten. Dies gilt meist nur bei kleinen Konzentrationen [66, 67]. Bei Perchlorsiloxanen ist zu beachten, daß die charakteristischen Signale der homologen Reihen von Ketten ( $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ ) und Ringen ( $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ ) sich sehr ähnlich sind [68] und teilweise nur mit einer sehr geringen Intensität auftreten, wodurch eine Kalibrierung stark erschwert ist. Somit ist auch eine schwingungsspektroskopische Analyse nicht sinnvoll.

Mit Hilfe massenspektrometrischer Untersuchungen wurden viele Perchlorsiloxane aus unterschiedlichsten Darstellungsverfahren nachgewiesen [1, 2, 25, 69]. Anhand der charakteristischen Isotopenmuster der Fragmentionen ist es möglich, auf die Summenformel dieser Ionen zu schließen. Koppelt man nun ein Massenspektrometer (MS) mit einem Gaschromatographen (GC), so ist eine Aussage zur Zusammensetzung eines

Produktgemisches möglich. Dies ist bei bekanntem Retentionsverhalten auch mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) statt des MS als Detektor möglich [2, 25].

### 3.1 GC-MS-Analytik

Diese Form der Analytik wird vielfältig eingesetzt, z. B. im Bereich der Umweltanalytik, der Qualitätssicherung und Spurenanalyse. Ein hier verwendeter und typischer Aufbau eines Gaschromatographen besteht aus einer vom Trägergas durchströmten Säule, die sich in einem Ofen zwischen Injektor und Detektor befindet. Auf der Säule werden die Spezies in Abhängigkeit von den verwendeten Säulenmaterialien und anderen Parametern durch unterschiedliche Wechselwirkungen (Raumbedarf und Adsorptions-/Desorptionsvermögen) voneinander getrennt. Im Bereich der Analyse von apolaren Perchlorsiloxanen haben sich Kapillarsäulen bewährt, die nur einen sehr geringen Anteil an funktionellen Gruppen aufweisen (detaillierte Angaben über den Aufbau in Abschnitt 6.2). Ein weiterer Vorteil von Kapillarsäulen ist ihre einfache Handhabung [70].

Andere Variablen, mit denen die Retentionszeit und Auftrennung der einzelnen Siloxane beeinflusst werden können, sind:

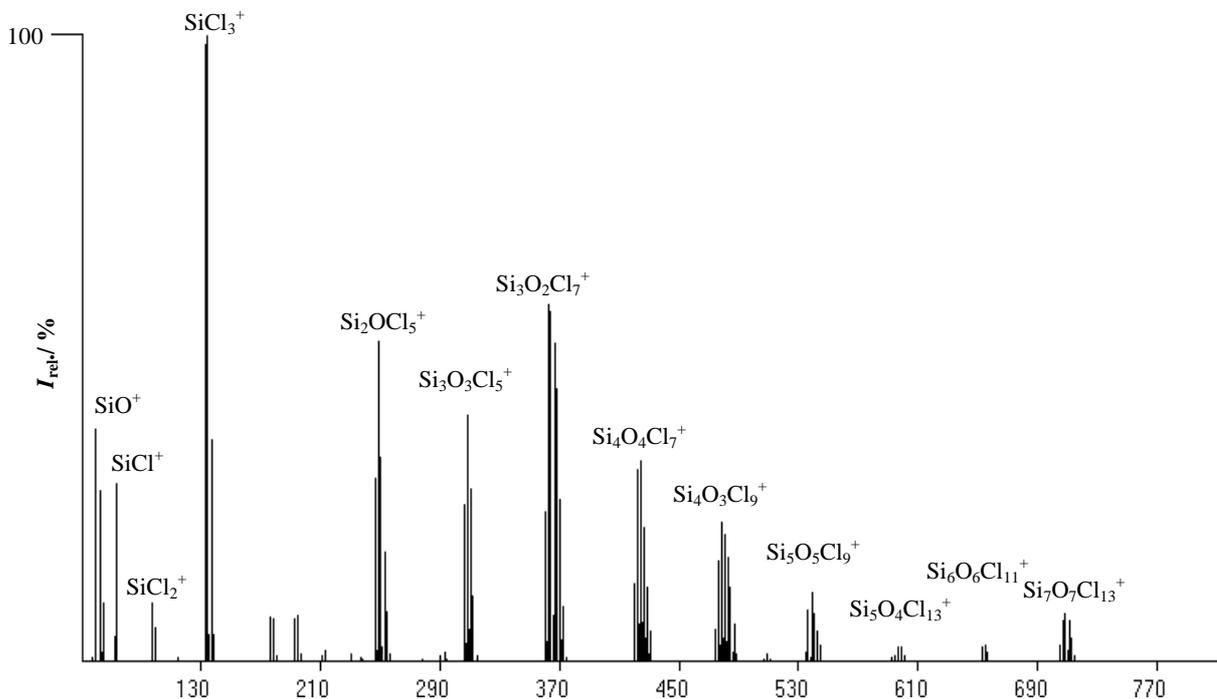
- Temperatur und Temperaturprofil:

Je geringer die Säulentemperatur, desto länger ist die jeweilige Retentionszeit der Substanzen, und somit sind die Substanzen eines Gemisches mit einem breiten Siedebereich zeitlich gut getrennt. Bei längeren Retentionszeiten verbreitern sich die Peaks im Chromatogramm. Bei einer höheren Temperatur verkürzen sich die Retentionszeiten und die Peakform verbessert sich, aber die Peaks rücken zeitlich zusammen. Mit einem zeitlichen Temperaturprofil ist es möglich, eine bessere Trennwirkung zu erreichen, da hiermit die Temperatur dem Austauschverhalten der Substanzen angepaßt werden kann.

- Art des Trägergases:  
Die Gase unterscheiden sich u.a. in der Viskosität, Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und der Art der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial.
- Vordruck des Trägergases:  
Je höher der Vordruck desto größer ist die Fließgeschwindigkeit des Trägergases.

Als Detektor wurde in dieser Arbeit ein Quadrupol-MS eingesetzt. Das Quadrupol-MS bietet einen annehmbaren Kompromiß aus Auflösung und benötigter Scanzeit.

Wird eine Lösung nicht durch ein vorgeschaltetes GC in Fraktionen aufgetrennt, erhält man zwar eine Vielzahl von Signalen, die aber keine klare Aussage über die Zusammensetzung des Gemisches erlauben (Abbildung 3-1). Die Signale im Spektrum ergeben sich aufgrund von Fragmentierung der Mutterionen ( $M^+$ ). Einerseits ist das Fragmentierungsmuster von Perchlorsiloxanen gut untersucht [2, 25, 71], andererseits ist hier z. B. beim Signal von  $Si_2OCl_5^+$  nicht klar, ob es das Fragment  $M^+-Cl$ , oder  $M^+-A$  ist (A entspricht einem beliebigen Siloxanfragment). Die Mutterionen sind bei vielen Verbindungen nicht oder nur mit sehr geringer Intensität zu sehen, am deutlichsten treten sie bei kurzen Ketten und kleinen Ringen auf.



**Abbildung 3-1: Spektrum einer Probe Perchlorsiloxane ohne gaschromatographische Trennung (Direkt-einlaß, EI, 70eV).**

Bei der hier verwendeten Elektronenstoßionisation (EI) ist bei chlorreichen Verbindungen das ( $M^+ - Cl$ )-Signal meist sehr intensiv. Dies ist auch bei den Perchlorsiloxanen der Fall, wobei aber bei allen untersuchten Verbindungsklassen (Ketten, Ringe, Polycyclen) die Intensität dieses Signals mit zunehmender Anzahl von Siliciumatomen kontinuierlich abnimmt. Das für die Analyse wichtige Signal des Fragmentions  $SiCl_3^+$  ist mit unterschiedlicher relativer Intensität in den Spektren aller Perchlorsiloxane enthalten (vergl. Abbildung 3-2). Es entsteht durch Abspaltung aus dem Mutterion  $M^+$ .

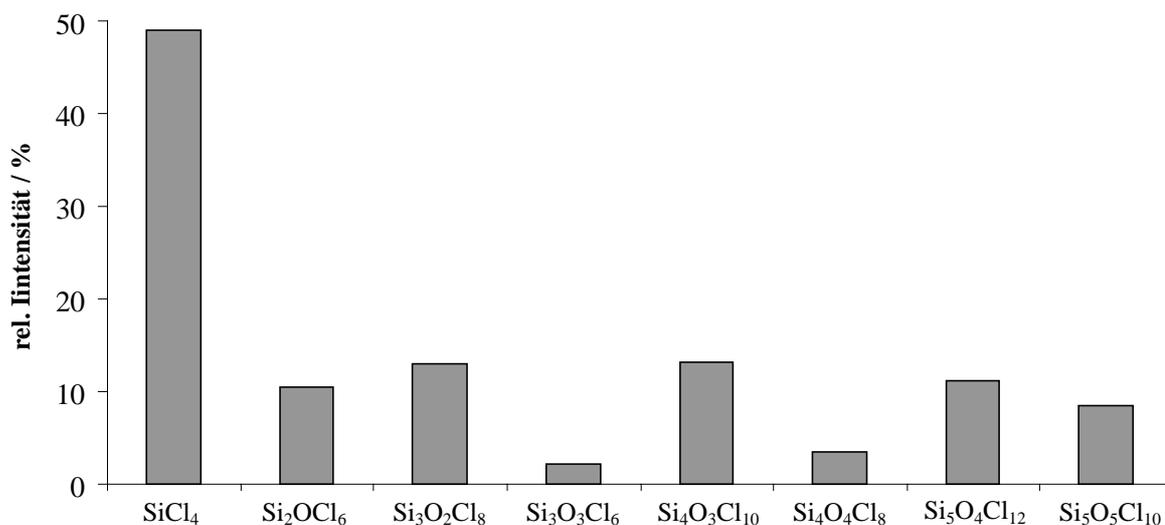


Abbildung 3-2: Relative Intensität des  $\text{SiCl}_3^+$ -Fragments im Massenspektrum einiger Perchlorsiloxane (Wertetabelle s. Anhang 7.3.1).

Ist ein GC vor ein MS geschaltet, so können Gemische aus thermisch dargestellten Perchlorsiloxanen mit bis zu einer Anzahl von acht Siliciumatomen aufgetrennt werden [2]. Danach ist aufgrund der steigenden Anzahl an Isomeren und deren chemischer und physikalischer Ähnlichkeit die Grenze der gaschromatographischen Trennung mit dem verwendeten System erreicht. Eine Zuordnung von möglichen Isomeren zu bestimmten Signalen im Chromatogramm ist aufgrund der geringen Unterschiede der Fragmentierungsmuster nicht möglich. In Tabelle 3-1 sind Retentionszeiten und Intensitäten von Siloxanen eines Reaktionsgemisches angegeben. Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 3-3 zu sehen. Die bei der Reaktion entstandenen Isomere von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  sind aufgetrennt worden.

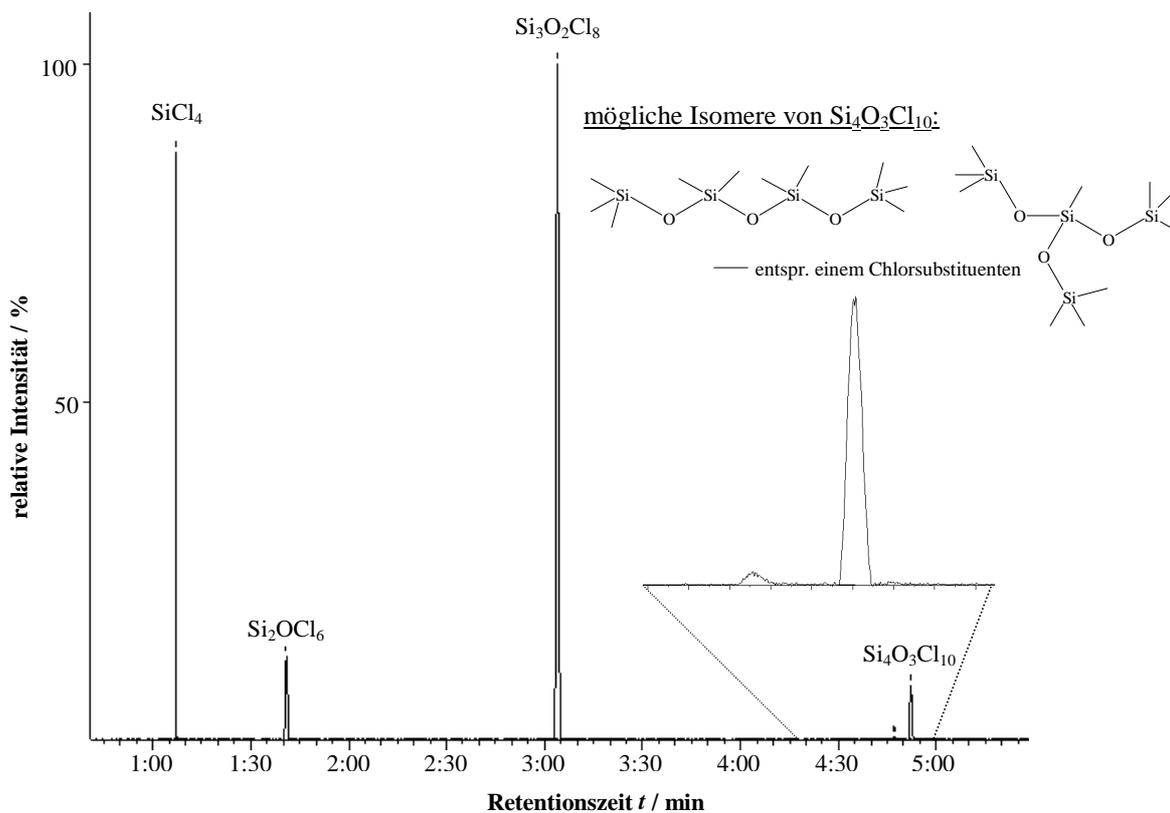


Abbildung 3-3: Gaschromatogramm eines Siloxangemisches dargestellt durch thermische Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NO}_2$  nach 6 Tagen ( $m/z=132\dots140$  D, Meßzeit: 0,05 Sekunden).

Tabelle 3-1: GC-MS-Analyse eines Perchlorsiloxangemisches dargestellt durch thermische Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NO}_2$  bei 903 K nach 6 Tagen.

Verbindung	Retentionszeit $t$ / min	Intensität	Rel. Intensität
$\text{SiCl}_4$	1:08	40799	2,77
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	1:43	119361	8,10
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	3:10	1223406	83,01
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	4:54	90297	6,13

Im Chromatogramm tritt der Siliciumtetrachlorid-Peak im Vergleich zu den Perchlorsiloxanen mit einer viel geringeren Breite auf. In Abbildung 3-4 sind zur Verdeutlichung die Signale von Hexachlordisiloxan und Siliciumtetrachlorid gegenübergestellt.

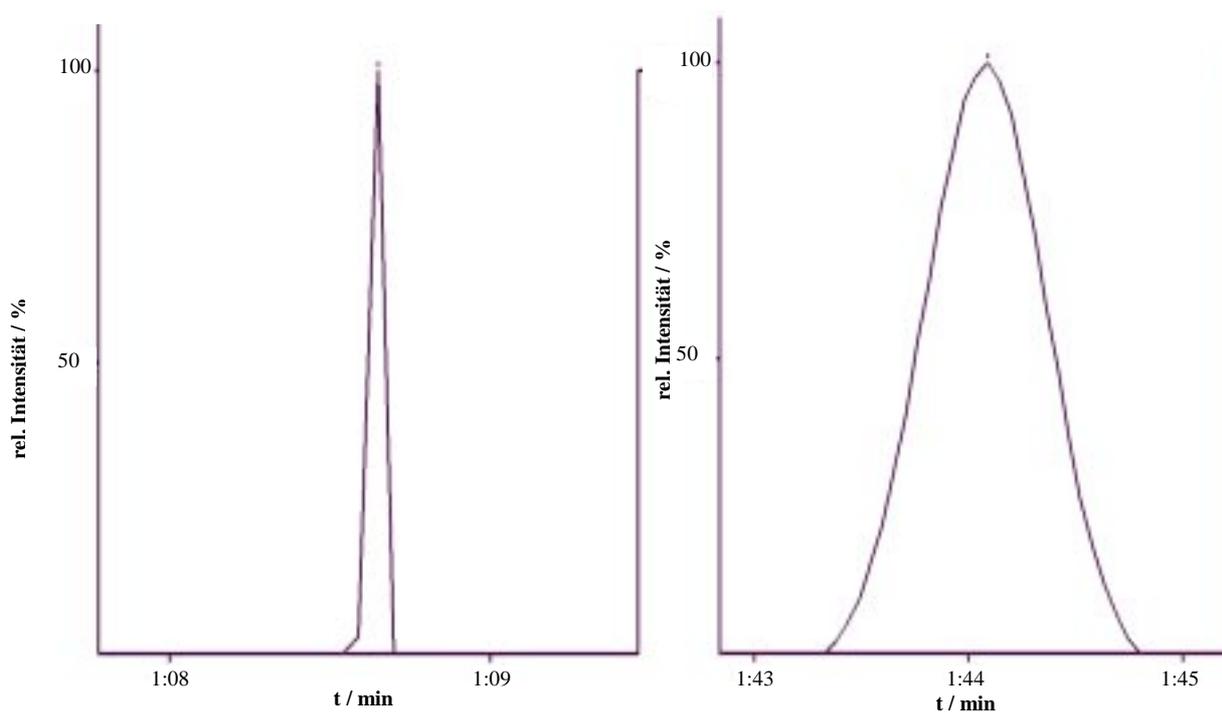


Abbildung 3-4 : Vergleich der Peakbreiten von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  im Chromatogramm.

Aufgrund der geringen Peakbreite des  $\text{SiCl}_4$ -Signals muß das Massenspektrum mit sehr kurzen Scanzeiten aufgenommen werden. Das verwendete Massenspektrometer ermöglicht, acht Massen in 0,05 s zu messen. Es kann somit nur ein kleiner Massenbereich erfaßt werden.

In dieser Arbeit wurde der Massenbereich 132...140 D in 0,05 s gemessen. In diesem Massenbereich liegt das  $\text{SiCl}_3^+$ -Fragment vor (s. Abbildung 3-5), welches in allen massenspektrometrisch vermessenen Siloxanen als Fragment auftritt.

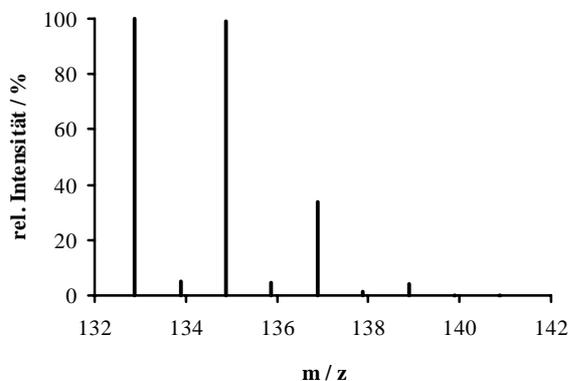


Abbildung 3-5: Berechnetes Isotopenmuster von  $\text{SiCl}_3^+$  auf Basis der Isotopenvielfalt von Silicium ( $^{28}\text{Si}$ : 92,23 %,  $^{29}\text{Si}$ : 4,67 %,  $^{30}\text{Si}$ : 3,10 %) und Chlor ( $^{35}\text{Cl}$ : 75,77 %,  $^{37}\text{Cl}$ : 24,23 %) [13, 72].

Ein weiterer Vorteil dieses Massenbereichs ist, daß das verwendete Lösungsmittel n-Hexan ( $C_6H_{14}$ ,  $M = 86,17$  g/mol) hier keine Signale aufweist. Dies ist besonders wichtig, da Siliciumtetrachlorid und n-Hexan ähnliche Retentionszeiten haben. Eine vollständige Trennung ist daher nicht gewährleistet.

Der relative Anteil des  $SiCl_3^+$ -Fragments am jeweiligen Spektrum ist für alle in dieser Arbeit gemessenen Perchlorsiloxanen bekannt (s. Anhang 7.3.1) [71, 73]. Die im Chromatogramm aufgenommenen Signale wurden entsprechend der bekannten Retentionszeiten entweder Siliciumtetrachlorid oder den Siloxanen zugeordnet (vergl. Abbildung 3-3). Die gemessene Intensität entspricht der Intensität des  $SiCl_3^+$ -Fragments der jeweiligen Verbindung. Aus der Intensität des  $SiCl_3^+$ -Peaks kann anhand der bekannten spezifischen Fragmentierungsmuster die relative Intensität ( $I_{rel.}$ ) des Siliciumtetrachlorids und der Siloxane berechnet werden (vergl. Tabelle 3-2). Die so erhaltenen Intensitäten wurden über vier Messungen gemittelt.

**Tabelle 3-2: GC-MS-Analyse eines Perchlorsiloxangemisches dargestellt durch thermische Umsetzung von  $SiCl_4$  und  $NO_2$  bei 903 K nach 6 Tagen mit den relativen Intensitäten der Verbindungen.**

Verbindung	Retentionszeit $t_R$ / min	Intensität	$I_{rel.}$
$SiCl_4$	1:08	40799	0,7
$Si_2OCl_6$	1:43	119361	10,0
$Si_3O_2Cl_8$	3:10	1223406	83,2
$Si_4O_3Cl_{10}$	4:54	90297	6,0

## 4 Thermisch aktivierte Reaktionen von Siliciumtetrachlorid

Die thermisch aktivierte Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff wurde bereits im Detail untersucht. Dabei wurde eine Vielzahl an Produkten gefunden [1, 2, 45, 69]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid, über deren genauen Reaktionsvorgänge und -mechanismen bislang erst wenig bekannt ist (s. auch Kapitel 2.3).

Bei den Versuchen wurde Siliciumtetrachlorid als Flüssigkeit in eine Ampulle gegeben. Der Gasraum wurde mit Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff befüllt. Die Versuche wurden in einem isochoren, geschlossenen System gemacht. In einem solchen System sind Reaktionsdauer, Dampfdruck, Reaktionstemperatur und Verhältnis der Edukte als Parameter zu wählen. Die Reaktionen mit Stickstoffdioxid bzw. mit Sauerstoff wurden in Ampullen von verschiedener Form (**A**, **B** s. Abschnitt 6.2) und aus unterschiedlichen Materialien (Quarz- bzw. Duranglas) durchgeführt.

Die Ampullen standen senkrecht, der obere Teil, die eigentliche Reaktionszone, ragte in einen temperaturgeregelten Röhrenofen. Der untere Teil tauchte über den Flüssigkeitsspiegel hinaus in ein Ölbad, um den gewünschten Dampfdruck des Siliciumtetrachlorids einzustellen (s. experimenteller Teil 6.2: Abbildung 6-3 u. 6-4.). Das Ölbad hatte eine Temperatur von 54 °C, was einem Dampfdruck des Siliciumtetrachlorids von 900 mbar entspricht [74]. Die Gase Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff wurden mit einem Anfangsdruck von ca. 890 bzw. ca. 800 mbar bei Raumtemperatur eingefüllt.

## **4.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff**

Die Versuche zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden in Quarzglasampullen der Form **B** durchgeführt, die paarweise zwischen Ofen und Heizbad eingebaut waren (s. auch Abschnitt 6.2.1). Die Ampullen enthielten neben Siliciumtetrachlorid in den benötigten Mengen Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff (s. Tabelle 6-1). Nach der Reaktionszeit von sieben Tagen wurde die Reaktionslösung mit 2 ml getrocknetem Hexan aufgenommen. Diese Lösung wurde dann ohne weitere Aufarbeitung mit Hilfe des in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen GC-MS-Systems analysiert und die relativen Intensitäten ( $I_{\text{rel.}}$ ) der Verbindungen bestimmt, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. In dieser Art wurden alle Reaktionslösungen in beiden Versuchsreihen analysiert.

### **4.1.1 Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid**

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden die Edukte Siliciumtetrachlorid und Stickstoffdioxid in einem Stoffmengenverhältnis von  $n(\text{NO}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 0,90$  eingesetzt.

In Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 sind die Meßergebnisse dargestellt (s. auch Tabelle 6-2).

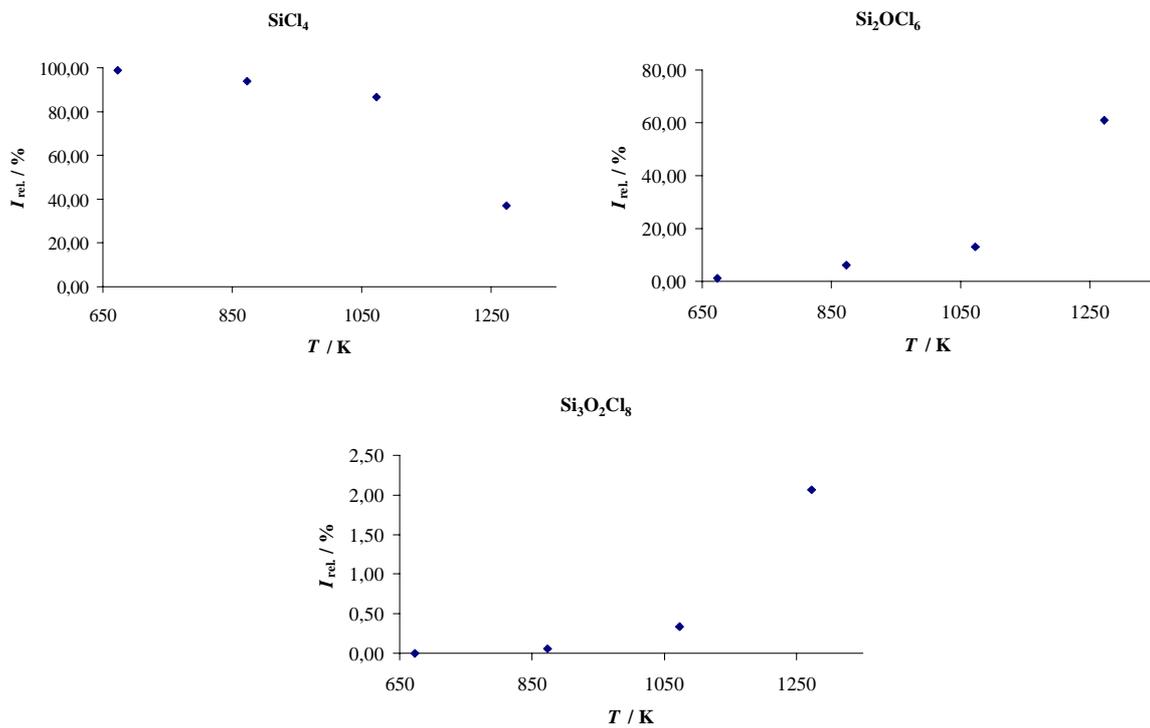


Abbildung 4-1: Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten der Perchlorsiloxane bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit NO<sub>2</sub> in einem Temperaturbereich von 673 bis 1273 K (Reaktionszeit: 7 Tage).

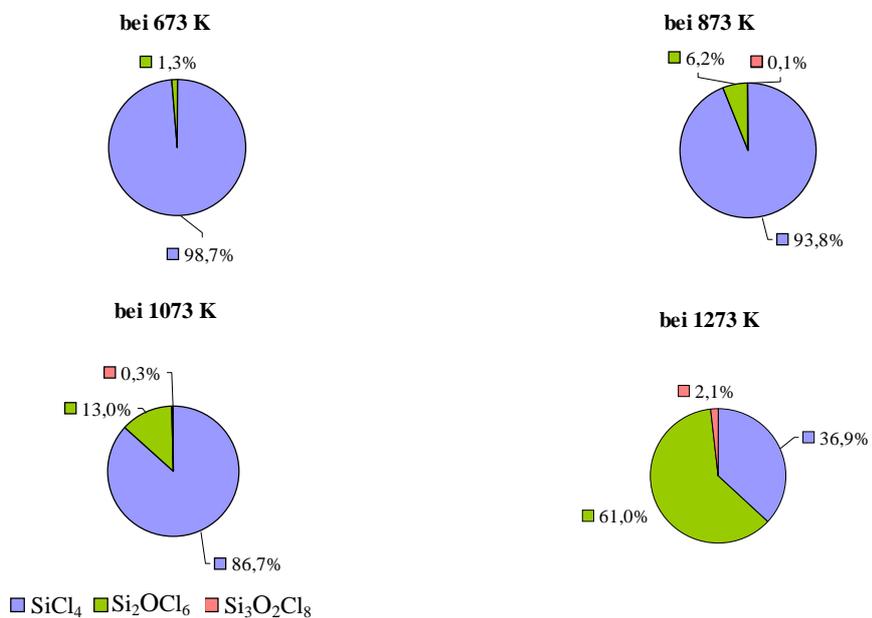


Abbildung 4-2: Produktverteilung in der Lösung bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit NO<sub>2</sub> in einem Temperaturbereich von 673 bis 1273 K (Reaktionszeit: 7 Tage).

In der Reaktionslösung nahm mit steigender Temperatur die relative Intensität von Siliciumtetrachlorid ab und gleichzeitig die Intensität der Siloxane zu. Während Disiloxan ab 673 K nachgewiesen wurde, trat das Trisiloxan erst ab 873 K auf. Bei 1073 K und 1273 K war das Abscheiden eines pulverförmigen Feststoffes zu beobachten (s. Abschnitt 4.1.3).

#### 4.1.2 Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff

Die Edukte Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff wurden in einem Stoffmengenverhältnis von  $n(\text{O}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 0,54$  eingesetzt (s. Tabelle 6-1). Nach der Reaktionszeit von sieben Tagen wurde das Produktgemisch wie oben beschrieben analysiert.

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 abgebildet (s. auch Tabelle 6-3).

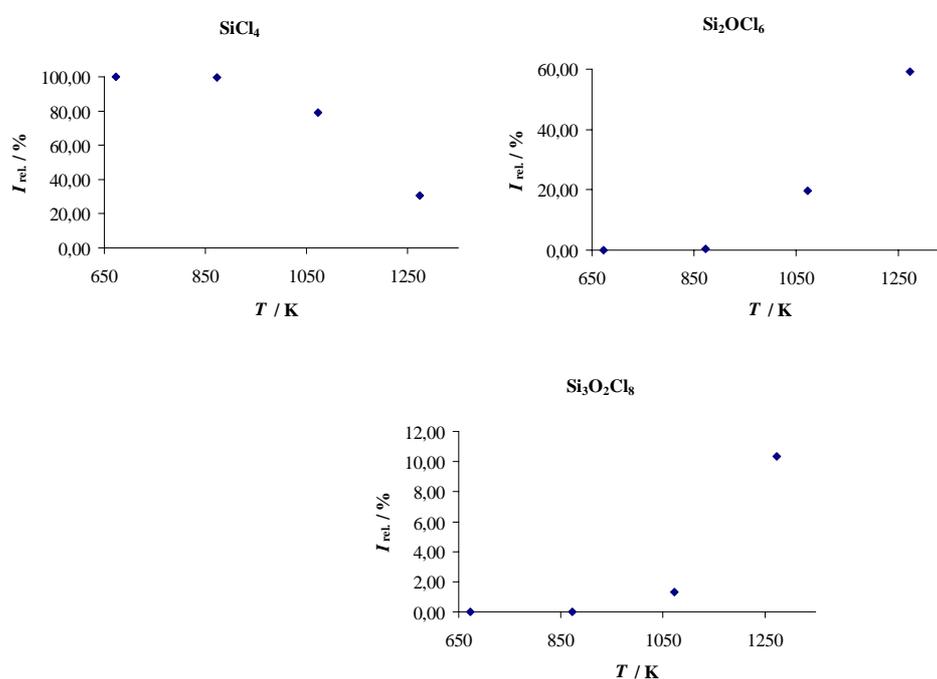


Abbildung 4-3: : Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten der Perchlorsiloxane bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  in einem Temperaturbereich von 673 bis 1273 K (Reaktionszeit: 7 Tage).

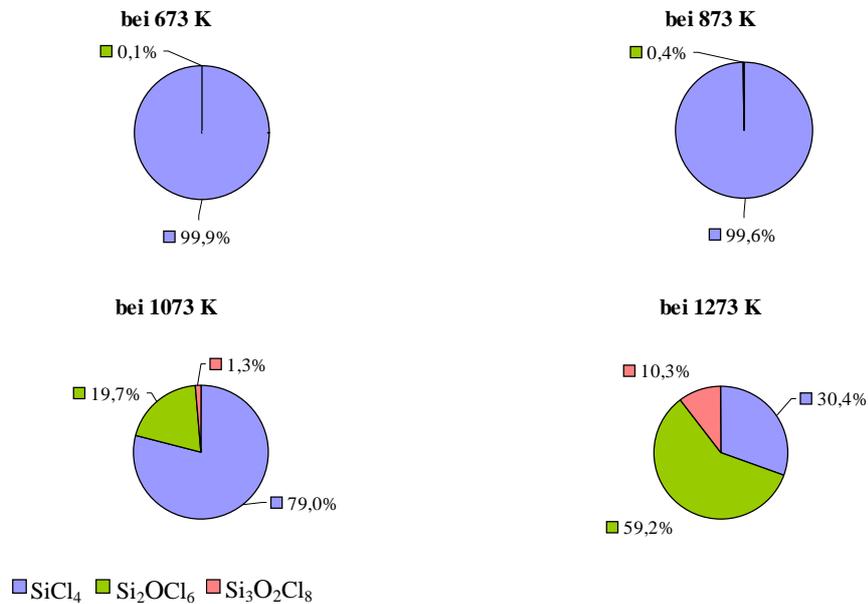
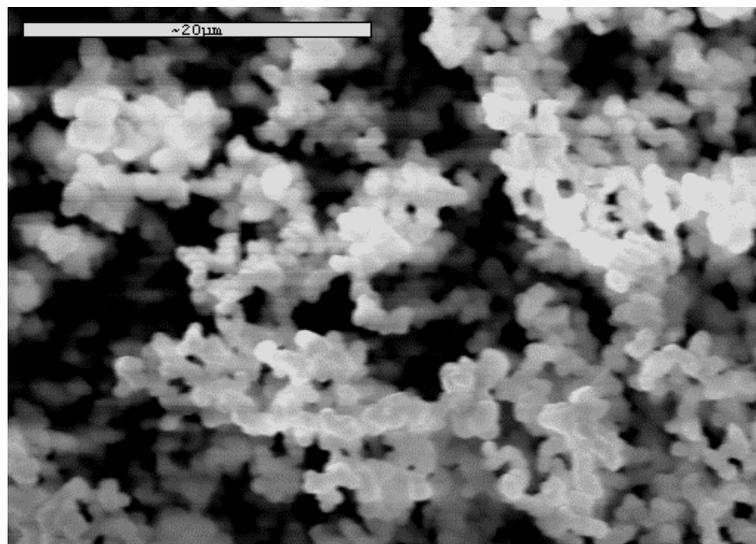


Abbildung 4-4: Produktverteilung in der Lösung bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> in einem Temperaturbereich von 673 bis 1273 K (Reaktionszeit: 7 Tage).

Der Anteil des Siliciumtetrachlorids nahm auch hier zu höheren Temperaturen ab, während der Anteil an Disiloxan beständig anwuchs. Trisiloxan wurde hier erst ab 1073 K nachgewiesen. Auch hier trat bei den höheren Temperaturen 1073 K und 1273 K ein pulverförmiger Feststoff auf (s. 4.1.3 ).

#### 4.1.3 Untersuchungen des pulverförmigen Reaktionsproduktes

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  schied sich bei 1073 K und 1273 K ein Feststoff im Reaktionsbereich an der Gefäßwandung ab. Die farblosen Pulver aus den Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff wurden untersucht. Laut Bildauswertung am Elektronenmikroskop handelt es sich hierbei um ca. 80  $\mu\text{m}$  große Agglomerate, die aus kuguligen Primärteilchen mit einem Durchmesser von ca. 0,6...0,8  $\mu\text{m}$  bestehen.



**Abbildung 4-5:** Abgeschiedener amorpher Feststoff der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{O}_2$  bei 1273 K, aufgenommen von einem Elektronenmikroskop mit 3000facher Vergrößerung.

Mit Hilfe einer energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) wurde ein Sauerstoff- zu Siliciumverhältnis in Atomprozent von drei zu eins gefunden. Dies deutet eher auf Siliciumdioxid hin als auf höhermolekulare Siloxane, obwohl unregelmäßig spurenweise Chlor nachgewiesen wurde. Dies könnte von noch vorhandenen Si-Cl-Verbindungen stammen (vergl. Anhang 7.5.1). Aus dem Pulverdiffraktogramm wird ersichtlich, daß es sich um ein amorphes Pulver handelt, das spurenweise  $\beta$ -Cristobalit (Kristalldicke  $L$  ca. 60 nm) enthält (s. Tabelle 4-1, vergl. Anhang 7.5.2). Die Kristalldicke  $L$  des kristallinen Anteils kann anhand der von Bragg und Scherrer erarbeiteten Näherungsformel [75] berechnet werden:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Wobei  $K$  ein Formfaktor,  $\beta$  die Substanz-Halbhöhenbreite, welche hier ein Vielfaches der Geräte-Halbhöhenbreite beträgt,  $\theta$  der gemessene Beugungswinkel des Reflexes und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist.

**Tabelle 4-1: Auftragung von Beugungswinkel  $\theta$ , Substanz-Halbhöhenbreite  $\beta$  und Kristalldicke  $L$  für das amorphe Feststoffprodukt der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  bei 1273 K ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15405 \text{ nm}$ , Formfaktor  $K = 0,9$  für unbestimmte Form).**

Probe	$\theta / \text{rad}$	$\beta / \text{rad}$	$L / \text{nm}$
$\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$	0,1861	0,0022	64
$\text{SiCl}_4/\text{O}_2$	0,1862	0,0025	56

#### 4.1.4 Vergleichende Interpretation der Temperaturabhängigkeit

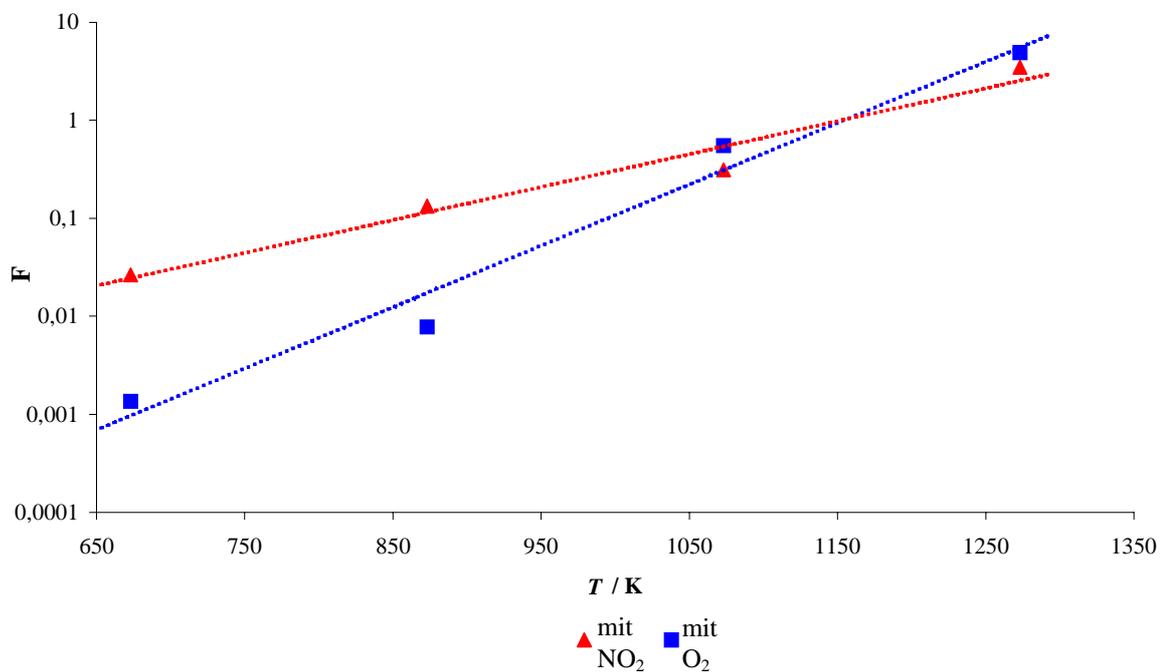
Im Vergleich der Ergebnisse der beiden Versuchsreihen von Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 zeigt sich, daß einerseits Siliciumtetrachlorid bei niedrigeren Temperaturen mit Stickstoffdioxid mit höherem Umsatz reagiert, andererseits aber bei höheren Temperaturen mit Sauerstoff die Produktgemische mit einem höheren Disiloxan- bzw. Trisiloxananteil entstehen.

Um daraus eine klare graphische Darstellung zu erhalten, vereinfacht man das Reaktionsbild mit folgenden Annahmen:

- in den gefundenen Siloxanen und Siliciumtetrachlorid sind alle Siliciumatome des Systems enthalten
- das nachgewiesene Siliciumtetrachlorid ist noch vorhandenes Edukt
- die Siloxane sind die Produkte
- man betrachtet das Silicium-Atomverhältnis von Edukten zu Produkten  $F$ , d.h.: jedes  $\text{SiCl}_4$ -Molekül zählt ein Si-Atom und die Siloxane mit  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  zählen jeweils  $n$  Si-Atome und die gleiche Gewichtung ergibt sich bei den gemessenen relativen Intensitäten  $I_{\text{rel.}}$ . Somit ergibt sich:

$$F \equiv \frac{2 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_2\text{OCl}_6) + 3 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8)}{I_{\text{rel.}}(\text{SiCl}_4)}$$

Trägt man nun für beide Versuchsreihen die gewichteten Verhältnisse in Abhängigkeit zur Temperatur halblogarithmisch auf (s. Abbildung 4-6), so werden die Differenzen in den Umsätzen deutlich.



**Abbildung 4-6: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Silicium in Siloxanen zu Silicium in  $\text{SiCl}_4$  bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  (halblogarithmische Auftragung mit Trendlinien).**

Bei niedrigeren Temperaturen ist der Umsatz insgesamt gering. Bei der Umsetzung mit Stickstoffdioxid ist der Umsatz um eine Größenordnung größer als bei der Reaktion mit Sauerstoff. Bei höheren Temperaturen gleichen sich die Umsätze an, sie sind mit Sauerstoff sogar ein wenig größer.

#### 4.1.5 Diskussion

Im vorangegangenen Abschnitt wurde deutlich, daß die Größe des Umsatzes der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bzw. Stickstoffdioxid einerseits von den Reaktionspartnern, andererseits von der Temperatur abhängt. In diesem Zusammenhang soll in diesem Abschnitt die Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzungen bei den gewählten Versuchsbedingungen betrachtet werden.

Die Bildung von Perchlorsiloxanen bei Anwesenheit von Sauerstoff verläuft vermutlich schrittweise über ein reaktives Teilchen, das Siloxyldichlorid ( $\text{SiOCl}_2$ ) (s. (4-1) u. (4-2), vergl. Abschnitt 2.3) [1 - 3].



Allgemein gilt für die Bildung von Siloxanen durch Addition von  $\text{SiOCl}_2$ :

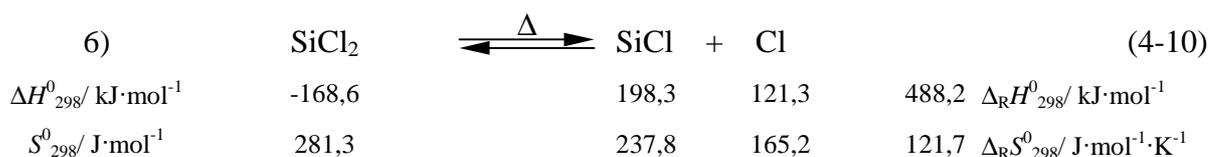
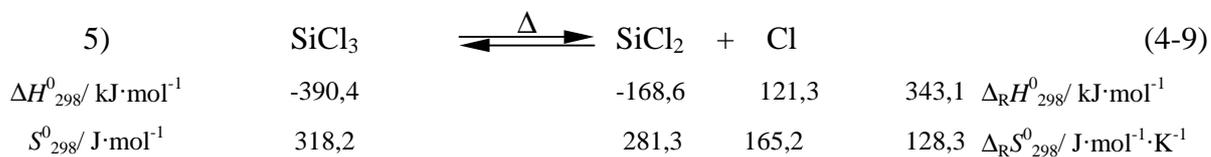
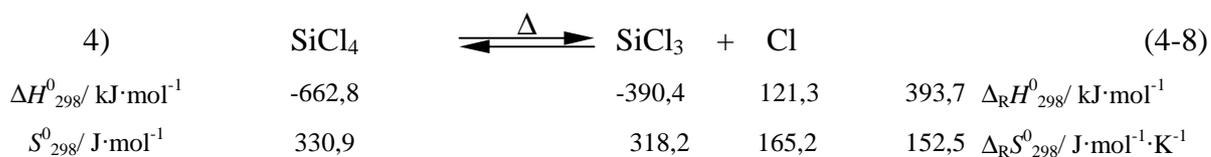
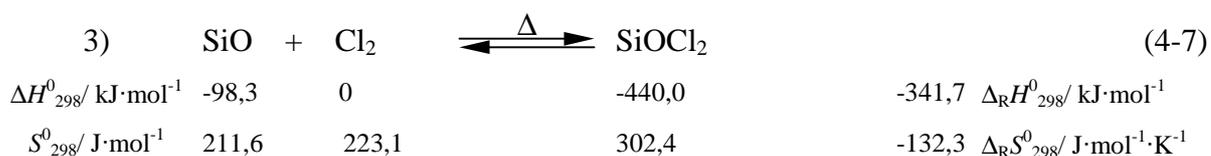
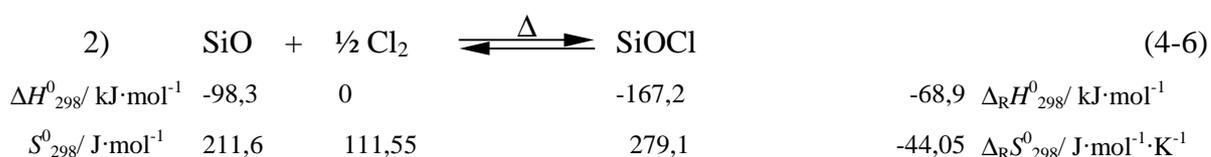
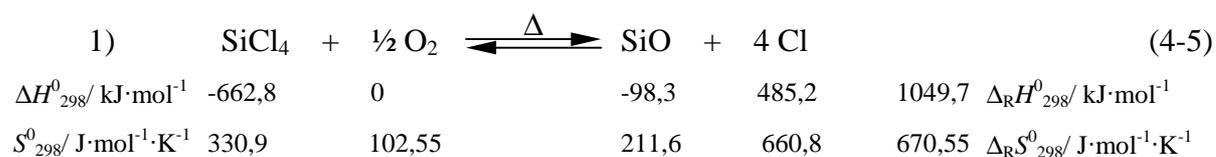


Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff traten in beiden Versuchsreihen nur kettenförmige Siloxane im Produktgemisch auf. Die Bildung der Siloxane erfolgte bei der Untersuchung der Zeitabhängigkeit in beiden Reaktionssystemen schrittweise (vergl. Abschnitt 4.2). Dies deutet darauf hin, daß auch hier das Reaktionsgeschehen von der Anwesenheit von  $\text{SiOCl}_2$  abhängt. Die Bildung von  $\text{SiOCl}_2$  aus Siliciumtetrachlorid und Stickstoffdioxid kann wie in (4-4) beschrieben geschehen.



Nun stellt sich die Frage, in wie weit die  $\text{SiOCl}_2$ -Konzentration in den beiden Systemen  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  bzw.  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  von der Temperatur abhängig ist. Dies kann anhand von Gleichgewichtsrechnungen in den beiden Systemen beleuchtet werden.

Bei der numerischen Berechnung der Gasphasengleichgewichte wurde das Entstehen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{N}_2$  nicht in Betracht gezogen. Die Randbedingungen sind am Experiment orientiert ( $p(\text{SiCl}_4) = 900$  mbar,  $p(\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4) = 900$  mbar und  $p(\text{O}_2) = 800$  mbar). Die Temperatur wurde von 500 K bis 2000 K variiert. Die berücksichtigten Gleichgewichte und thermodynamischen Daten sind in 1) bis 13) aufgeführt (Wertetabelle mit Literaturangaben s. Anhang 7.6). Für das System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  sind die Reaktionsgleichungen 1) bis 13) bzw. für das System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  die Gleichungen 1) bis 8) notwendig.



7)	$\text{Cl}_2$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$2 \text{Cl}$	(4-11)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0		224,6	242,6 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	223,1		330,4	107,3 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
8)	$\text{O}_2$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$2 \text{O}$	(4-12)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0		498,4	498,4 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	205,1		322,2	117,1 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
9)	$\text{NO}_2$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(4-13)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	33,1		90,3      0	57,2 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	240,0		210,8      102,55	73,35 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
10)	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$2 \text{NO}_2$	(4-14)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	9,1		66,2	57,1 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	304,4		480,0	157,6 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
11)	$\text{NO}_3$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(4-15)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	224,6		33,1      0	-38,0 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	330,4		223,1      102,55	89,95 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
12)	$\text{NO}_2\text{Cl}$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	(4-16)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,1		33,1      0	21,0 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	272,2		240,0      111,55	79,35 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
13)	$\text{NOCl}$	$\rightleftharpoons^{\Delta}$	$\text{NO} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	(4-17)
$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	51,7		90,3      0	38,6 $\Delta_R H_{298}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	261,7		210,8      111,55	60,65 $\Delta_R S_{298}^0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Die Gleichgewichtskonstanten werden anhand von

$$K_i = e^{-\frac{\Delta_{R_i} G^0}{R \cdot T}} = e^{\left( \frac{-\Delta_{R_i} H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_{R_i} S^0}{R} \right)}$$

errechnet.

Gleichung 4-2

Es lassen sich folgende Ausdrücke des Massenwirkungsgesetzes aus den vorherigen Reaktionsgleichungen herleiten:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{p(\text{SiO}) \cdot p^4(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_4) \cdot p^{0.5}(\text{O}_2)} & K_2 &= \frac{p(\text{SiOCl})}{p(\text{SiO}) \cdot p^{0.5}(\text{Cl}_2)} \\
 K_3 &= \frac{p(\text{SiOCl}_2)}{p(\text{SiO}) \cdot p(\text{Cl}_2)} & K_4 &= \frac{p(\text{SiCl}_3) \cdot p(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_4)} \\
 K_5 &= \frac{p(\text{SiCl}_2) \cdot p(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_3)} & K_6 &= \frac{p(\text{SiCl}) \cdot p(\text{Cl})}{p(\text{SiCl}_2)} \\
 K_7 &= \frac{p^2(\text{Cl})}{p(\text{Cl}_2)} & K_8 &= \frac{p^2(\text{O})}{p(\text{O}_2)} \\
 K_9 &= \frac{p(\text{NO}) \cdot p^{0.5}(\text{O}_2)}{p(\text{NO}_2)} & K_{10} &= \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} \\
 K_{11} &= \frac{p(\text{NO}_2) \cdot p^{0.5}(\text{O}_2)}{p(\text{NO}_3)} & K_{12} &= \frac{p(\text{NO}_2) \cdot p^{0.5}(\text{Cl}_2)}{p(\text{NO}_2\text{Cl})} \\
 K_{13} &= \frac{p(\text{NO}) \cdot p^{0.5}(\text{Cl}_2)}{p(\text{NOCl})}
 \end{aligned}$$

Es stehen somit für das System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  nur 13 Massenwirkungsgesetzesausdrücke zur Verfügung, um 17 Partialdrücke zu errechnen, daher werden zur Lösung dieses Gleichungssystems noch 4 Bedingungen benötigt. Für das System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  stehen 8 Massenwirkungsgesetzesausdrücke zur Verfügung, um 11 Partialdrücke zu errechnen, hier werden 3 weitere Bedingungen benötigt, um dieses Gleichungssystem zu lösen. Mit folgenden Bilanzgleichungen wird dies ermöglicht:

#### Chlorbilanz **X**

$$\mathbf{X} \equiv p(\text{Cl})_{\text{ges}} = 4 \cdot p(\text{SiCl}_4) + 3 \cdot p(\text{SiCl}_3) + 2 \cdot p(\text{SiCl}_2) + p(\text{SiCl}) + p(\text{Cl}) + 2 \cdot p(\text{Cl}_2) + 2 \cdot p(\text{SiOCl}_2) + p(\text{SiOCl}) + p(\text{NOCl}) + p(\text{NO}_2\text{Cl})$$

#### Siliciumbilanz **Y**

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

#### Sauerstoffbilanz **Z**

$$\mathbf{Z} \equiv p(\text{O}_2)_{\text{ges}} = p(\text{O}_2) + \frac{1}{2} p(\text{O}) + \frac{1}{2} p(\text{SiO}) + \frac{1}{2} p(\text{SiOCl}_2) + \frac{1}{2} p(\text{SiOCl}) + 2 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) + 1,5 \cdot p(\text{NO}_3) + \frac{1}{2} p(\text{NO}) + \frac{1}{2} p(\text{NOCl}) + p(\text{NO}_2\text{Cl})$$

Stickstoffbilanz **W**

$$W \equiv p(N)_{\text{ges}} = 2 \cdot p(N_2O_4) + p(NO_2) + p(NO_3) + p(NO) + p(NOCl) + p(NO_2Cl)$$

Für das System  $SiCl_4/O_2$  werden die Bilanzgleichungen X, Y und Z, für das System  $SiCl_4/NO_2$  wird zusätzlich auch W benötigt. Die Gleichungssysteme werden in einem Iterationsverfahren numerisch gelöst. Folgendes Flußdiagramm erläutert den Iterationsablauf (s. Abbildung 4-7):

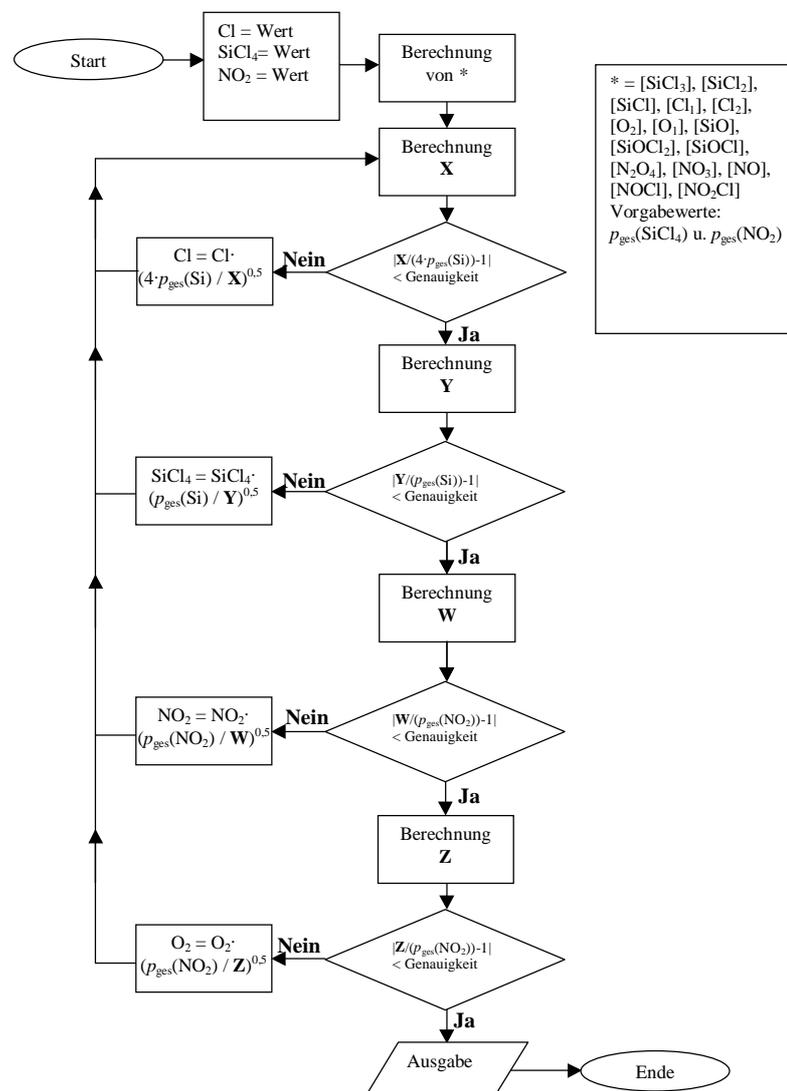


Abbildung 4-7: Flußdiagramm zur Berechnung der Gasphasengleichgewichte in dem System  $SiCl_4/NO_2$  (bei dem System  $SiCl_4/O_2$  entfällt die Berechnung von W).

Je ein lauffähiges Pascalprogramm für jedes Gleichgewichtssystem wurde anhand des Flußdiagramms entwickelt (Programmtexte s. Anhang 7.2). Die Temperatur wurde von 500 K bis 2000 K variiert.

Die Rechnungen ergeben, daß der Partialdruck von  $\text{SiOCl}_2$  ( $p(\text{SiOCl}_2)$ ) in beiden Systemen im untersuchten Bereich mit steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt, wobei es bei 1300 K ca. 3,8 % und bei 2000 K 21,7 % des Gesamtdrucks ausmacht. Diese Tendenz stimmt gut überein mit der experimentell ermittelten Erhöhung des Umsatzes bei Zunahme der Temperatur in beiden Systemen. Die Partialdrücke von SiO und SiOCl treten mit einem um einige Größenordnungen geringeren Anteil am Gesamtdruck auf. Abbildung 4-8 gibt einen Überblick über die numerischen Ergebnisse für das System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$ .

Wie zu erwarten verringert sich der Anteil an  $\text{NO}_2$  mit zunehmender Temperatur, ab 700 K sind NO und  $\text{O}_2$  mit einem größeren Partialdruck vorhanden.

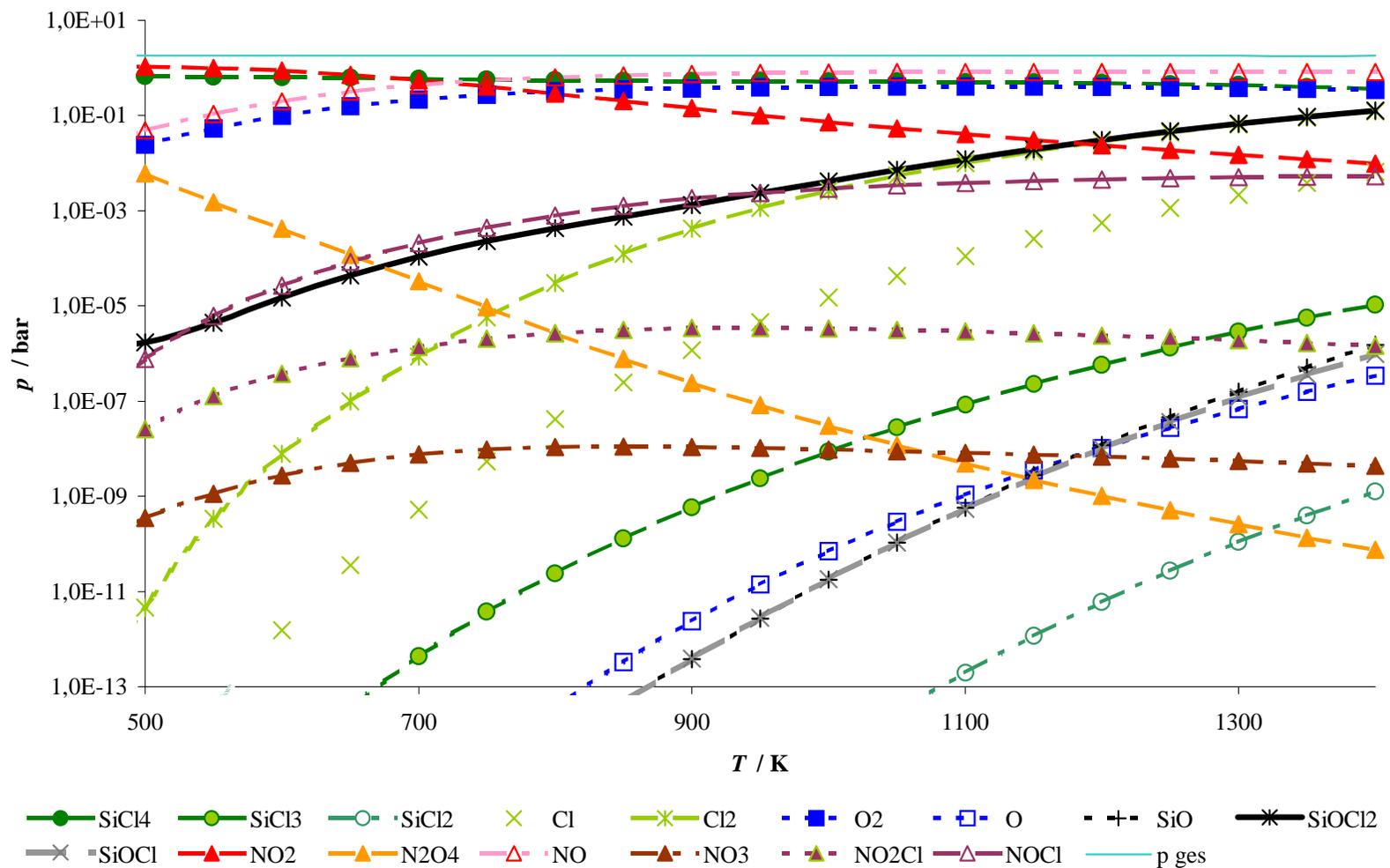
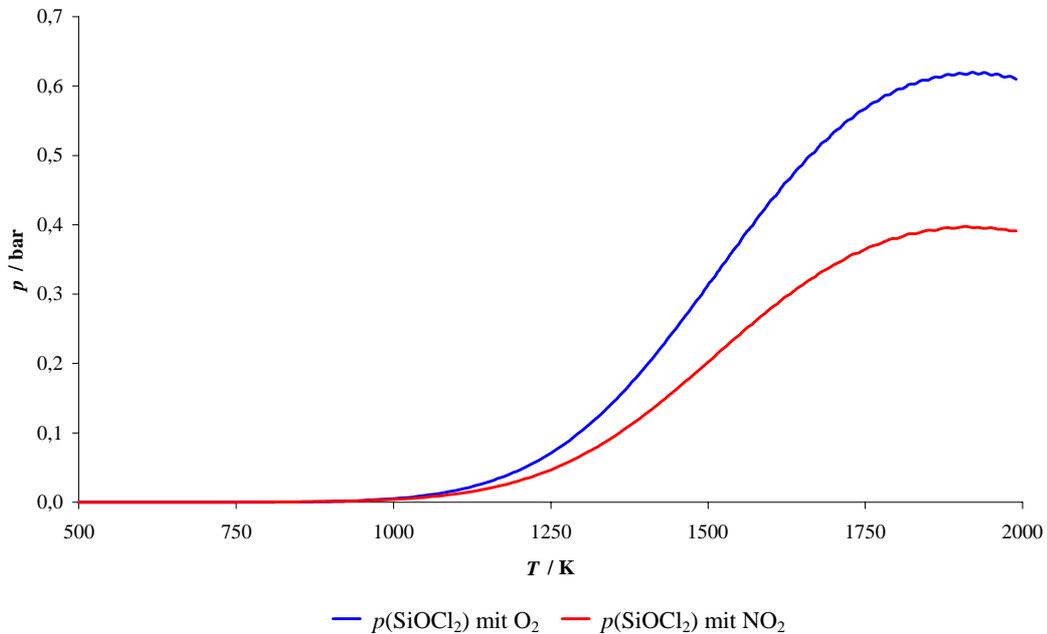


Abbildung 4-8: Temperaturabhängigkeit der numerisch berechneten Partialdrücke der Gasphasenspezies in dem System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  ( $p_{\text{ges}} = 1,8$  bar,  $p(\text{NO}_2)/p(\text{SiCl}_4) = 1,69$ ).

In beiden Systemen liegt  $\text{SiOCl}_2$  zunächst nur mit einem geringen Partialdruck vor, der ab 1000 K stärker ansteigt und bei ca. 1900 K seinen Scheitelpunkt erreicht (Abbildung 4-9).



**Abbildung 4-9:** Temperaturabhängigkeit des berechneten  $\text{SiOCl}_2$ -Partialdruck in den Systemen  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw. mit  $\text{O}_2$ . Im System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  gilt:  $p_{\text{ges.}} = 1,8$  bar,  $p(\text{NO}_2)/p(\text{SiCl}_4) = 1,69$ . Im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  gilt:  $p_{\text{ges.}} = 1,7$  bar,  $p(\text{O}_2)/p(\text{SiCl}_4) = 0,89$ .

Das Verhalten im unteren Temperaturbereich ist in der halblogarithmischen Darstellung in Abbildung 4-10 deutlicher zu erkennen. Da der Kurvenanstieg des  $p(\text{SiOCl}_2)$  mit zunehmender Temperatur in dem System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  zwar insgesamt steiler ist, aber erst später einsetzt, ist im unteren Temperaturbereich der  $p(\text{SiOCl}_2)$  in dem System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  höher. Oberhalb von 930 K liegt der Partialdruck mit  $\text{O}_2$  dann höher. Dieses grundlegende Verhalten zeichnet auch die experimentellen Werte aus (s. Abbildung 4-6).

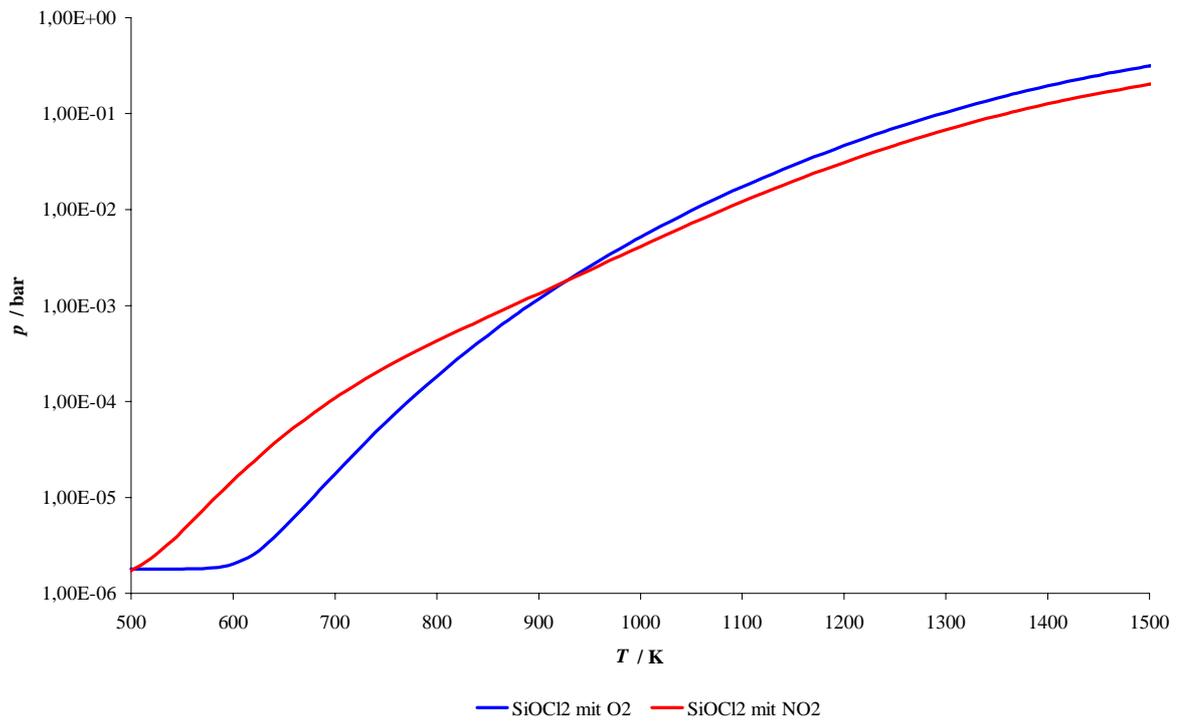


Abbildung 4-10: Berechnete Partialdrücke von  $\text{SiOCl}_2$  in den Systemen  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  bzw.  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  in halblogarithmischer Auftragung. Parameter wie in Abbildung 4-9.

## 4.2 Zeitabhängigkeit der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff

Die Zeitabhängigkeit der Reaktionen zur Darstellung von Siloxanen wurde schon vielfach untersucht, z. B. als Pyrolyse von Hexachlordisiloxan [2, 4], Hydrolyse von Disiloxan [25]. In diesem Abschnitt soll nun die Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff vergleichend untersucht werden.

Das experimentelle Vorgehen folgte im wesentlichen der Beschreibung zu Beginn dieses Kapitels. Davon abweichend wurden die Versuche in Duranglasampullen bzw. Quarzglasampullen der Form A durchgeführt. Vier Ampullen wurden gemeinsam zur Reaktion gebracht (vergl. Versuchsaufbau in Abbildung 6-4). Es waren je zwei Reaktionsgefäße mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff als Reaktionspartner des Siliciumtetrachlorids befüllt. Die Reaktionszeit variierte von 1 bis zu 16 Tagen. Abweichend von den vorherigen Versuchen wurden nach Ablauf der Reaktion die Reaktionslösungen mit 3 ml getrocknetem Hexan aufgenommen. Die größere Lösungsmittelmenge wurde wegen des größeren Reaktionsansatzes notwendig. Die weitere GC-MS-Analyse erfolgte wieder in der Art wie oben beschrieben.

### 4.2.1 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bei 773 K

Die Edukte Siliciumtetrachlorid und Stickstoffdioxid wurden in einem Stoffmengenverhältnis von  $n(\text{NO}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 0,87$  in Duranglasampullen eingefüllt (vergl. Tabelle 6-4). Die Ofentemperatur betrug 773 K und die Reaktionsdauer betrug 1 bis 16 Tage.

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 dargestellt und in Tabelle 6-5 zusammengefaßt.

Die relative Intensität von Siliciumtetrachlorid nahm kontinuierlich bis zum vierten Tag ab, nahm dann aber leicht wieder zu. Die relative Intensität des Disiloxans durchlief ein

Maximum bei vier Tagen, während die Intensität des Trisiloxans nach starkem Anstieg zwischen dem zweiten und vierten Tag nur noch langsam anstieg. In ähnlicher Weise nahm die relative Intensität des Tetrasiloxans zwischen dem vierten und achten Tag am stärksten zu (s. Abbildung 4-11).

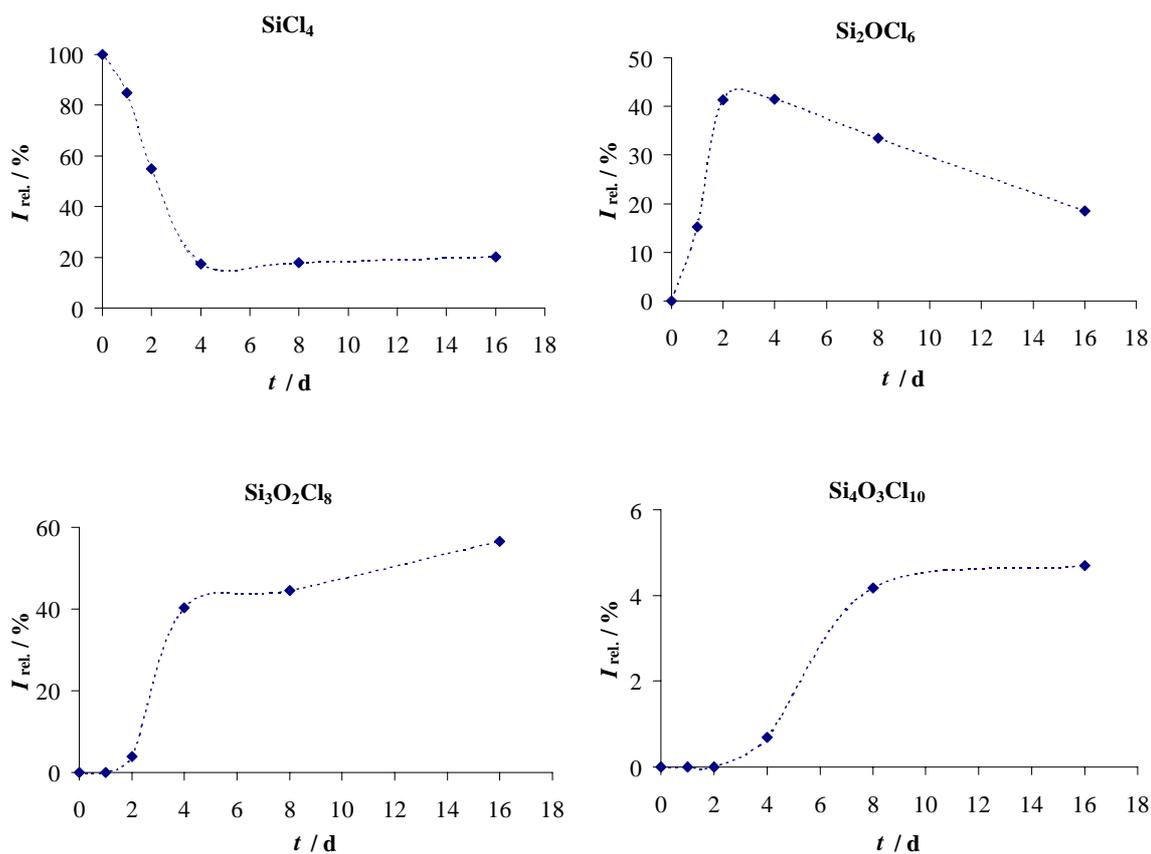


Abbildung 4-11: Zeitabhängigkeit der relativen Intensitäten der Perchlorsiloxane bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit NO<sub>2</sub> bei einer Reaktionszeit von 1 bis 16 Tagen (Reaktionstemperatur: 773 K).

Die Zusammensetzungen der Lösungen nach der Reaktion sind in Abbildung 4-12 dargestellt.

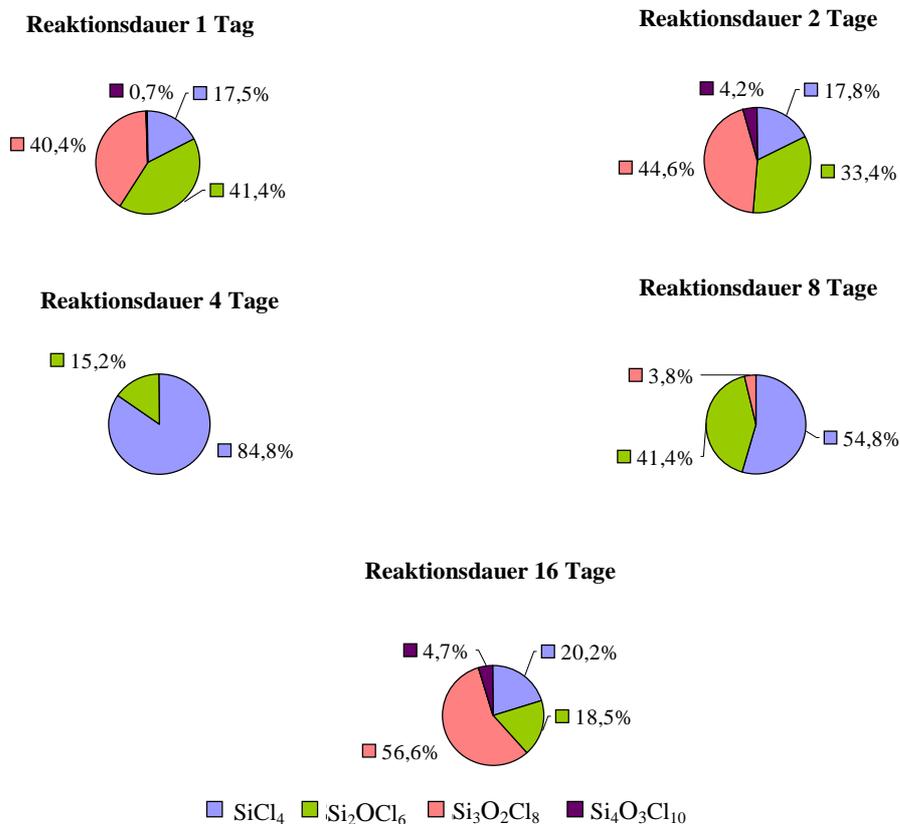


Abbildung 4-12: Produktverteilung in den Lösungen bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit NO<sub>2</sub> bei 773 K nach verschiedenen Reaktionszeiten.

#### 4.2.2 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bei 773 K

Die Edukte Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff wurden in einem Stoffmengenverhältnis von  $n(\text{O}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 0,53$  eingesetzt (vergl. Tabelle 6-4). Die Reaktionsdauer betrug wie bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid 1 bis 16 Tage mit einer Reaktionstemperatur von 773 K.

Diese Reaktion lief mit geringen Umsätzen ab und erst nach 16 Tagen waren neben Disiloxan auch geringe Mengen von Trisiloxan nachzuweisen (s. Abbildung 4-13).

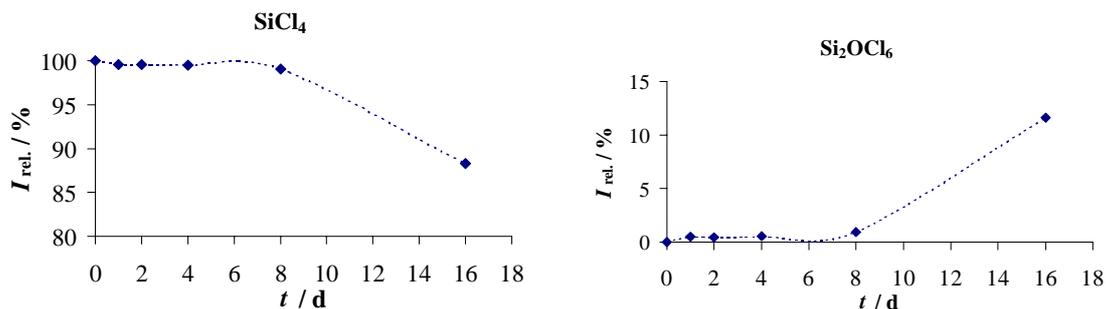


Abbildung 4-13: Die Zeitabhängigkeit der relativen Intensitäten der Verbindungen bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei einer Reaktionszeit von 1 bis 16 Tagen. Nach einer Reaktionszeit von 16 Tagen betrug  $I_{rel.}(\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) = 0,1 \%$  (Reaktionstemperatur: 773 K).

#### 4.2.3 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff bei 903 K

Die Reaktionen bei 903 K wurden in vier Quarzglasampullen der Form A angesetzt. Davon waren drei Ampullen mit Siliciumtetrachlorid und Stickstoffdioxid gefüllt, die Reaktionszeiten betragen zwei, sechs und neun Tage. Die vierte Ampulle war mit Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff gefüllt, hierbei betrug die Reaktionszeit neun Tage. Die Stoffmengenverhältnisse betragen  $n(\text{NO}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 0,89$  für die Reaktion mit Stickstoffdioxid und  $n(\text{O}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 0,53$  für die Reaktion mit Sauerstoff (vergl. Tabelle 6-7).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-14 bis 4-16 dargestellt.

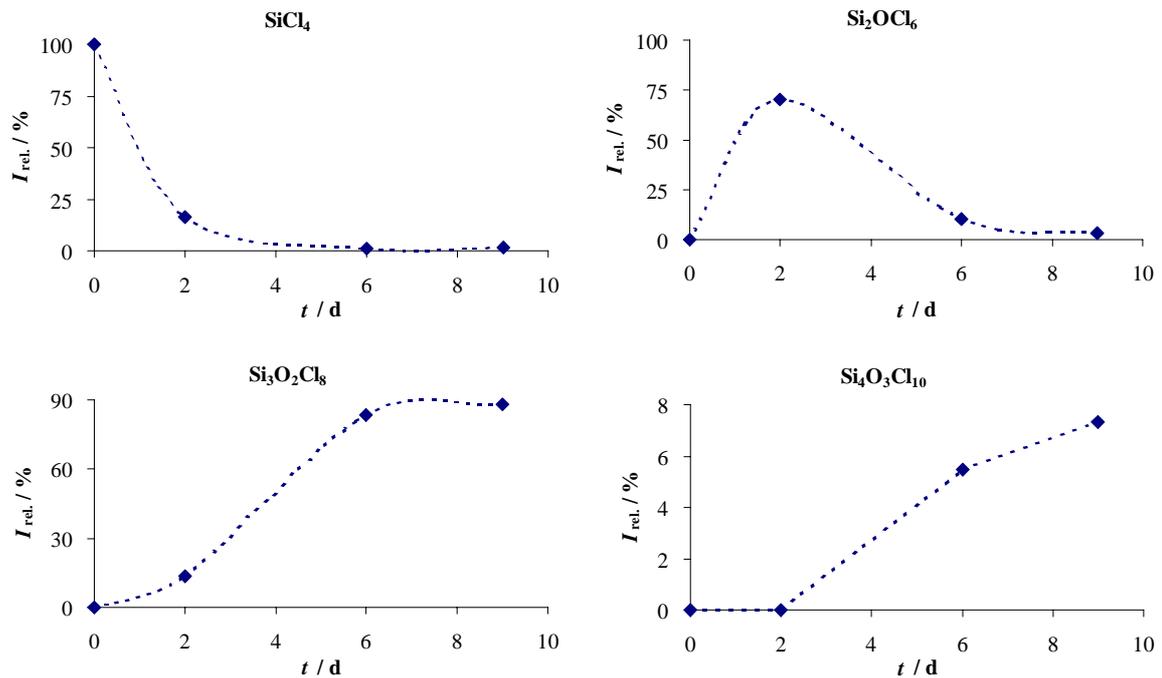


Abbildung 4-14: Zeitabhängigkeit der relativen Intensitäten der Perchlorsiloxane bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit NO<sub>2</sub> bei einer Reaktionszeit von 2, 6 und 9 Tagen (Reaktionstemperatur: 903 K).

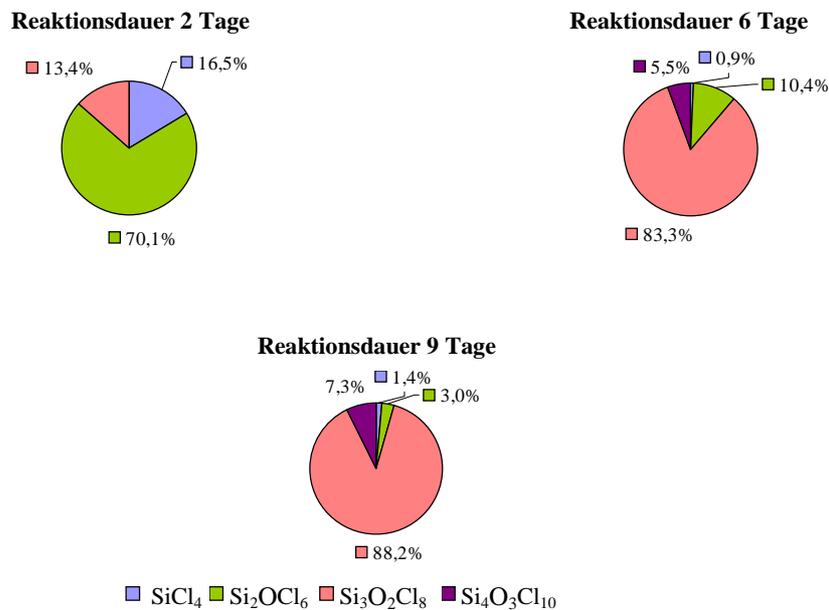
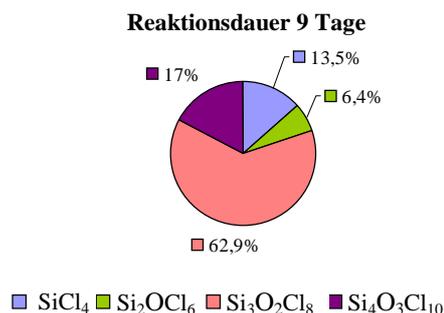


Abbildung 4-15: Produktverteilung in den Lösungen bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit NO<sub>2</sub> bei 903 K nach einer Reaktionszeit von 2, 6 und 9 Tagen.



**Abbildung 4-16: Produktverteilung in der Lösung bei der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> nach einer Reaktionszeit von 9 Tagen bei 903 K.**

Bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid nahm die relative Intensität des Siliciumtetrachlorids stärker und schneller ab als bei 773 K, aber auch hier stieg die Intensität am Ende wieder an. Die relative Intensität des Disiloxans hatte ein früheres und höheres Maximum. Bei der Intensität von Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> war wie bei 773 K der Anstieg steiler und früher als beim Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>. Die Reaktion mit Sauerstoff war nach neun Tagen reich an Perchlorsiloxanen, ähnlich wie bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid.

#### 4.2.4 Schwingungsspektroskopische Messung der Gasphase

Bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid wurde nach einer Reaktionsdauer von neun Tagen ( $T_{\text{Reaktion}} = 903 \text{ K}$ ) neben der GC-MS-Untersuchung die Gasphase IR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde die flüssige Phase aus der Reaktionsampulle abgegossen und anschließend das Reaktionsgefäß mit einer Schraubkappe an die in Abbildung 6-1 dargestellte Vakuumapparatur angeschlossen. Mit drei Kühlfallen der Vakuumapparatur wurde die Gasphase durch Umkondensation gereinigt (Trap to Trap : drei Kühlfallen,  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , N<sub>2(l)</sub>). Die so gereinigte Gasphase wurde in einer Küvette am IR-Spektrometer aus Abschnitt 6.1.2 vermessen.

Es konnten neben Nitrosylchlorid (NOCl, Abbildung 4-17) geringe Spuren von Nitrylchlorid (NO<sub>2</sub>Cl) nachgewiesen werden. Diese waren durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffdioxid mit dem durch die Reaktion freigesetzten Chlor entstanden. Die

Gleichgewichtslage liegt bei Raumtemperatur auf der Seite der chlorierten Verbindungen [76].

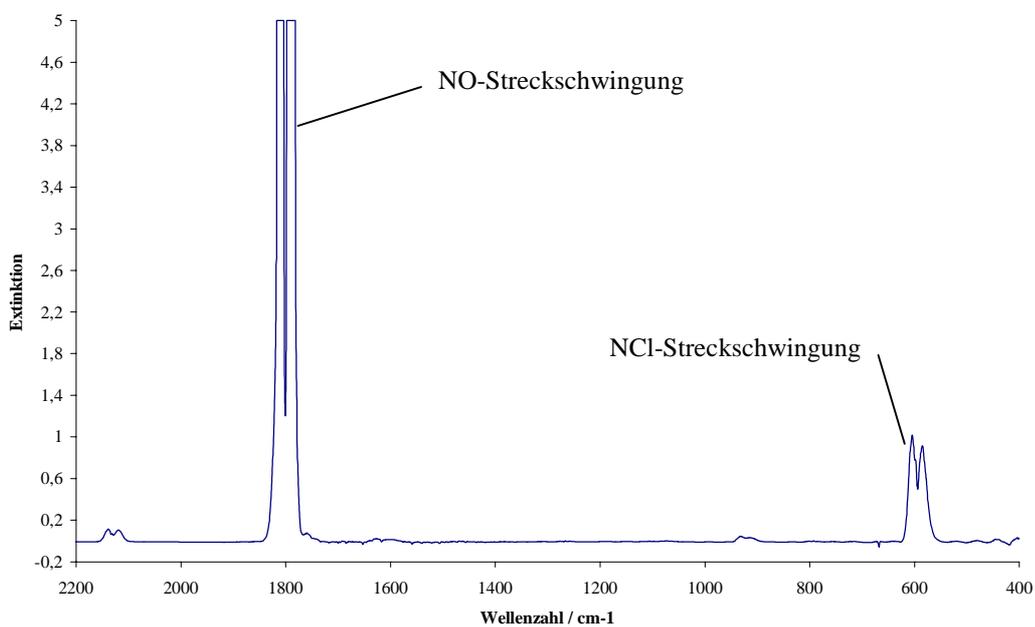
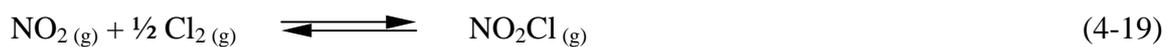
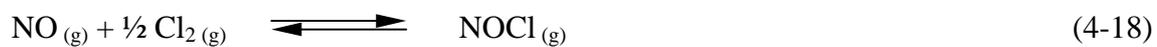


Abbildung 4-17: Gasphasen-IR von NOCl (Symmetrie C<sub>s</sub> [77], *p* = 11 mbar).

#### 4.2.5 Zur Zeitabhängigkeit der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid und mit Sauerstoff

Der zeitliche Verlauf der relativen Intensitäten der Verbindungen in der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bei 773 K ist in Abbildung 4-18 dargestellt. Die relative Intensität des Siliciumtetrachlorids nahm in den ersten vier Tagen stark ab, danach war nur noch eine geringe Änderung zu beobachten, mit einer leichten Zunahme zum sechzehnten Tag hin. Die Intensität von Hexachlordisiloxan trat am frühesten auf, erreichte ein Maximum nach etwa vier Tagen, um dann danach kontinuierlich abzufallen. Nach zwei Tagen nahm die relative Intensität von Octachlortrisiloxan ( $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ) stark zu, nach vier Tagen war die Zunahme nur noch gering. Die Intensität von Decachlortetrasiloxan ( $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ ) begann bei vier Tagen und nahm ab dann kontinuierlich zu.

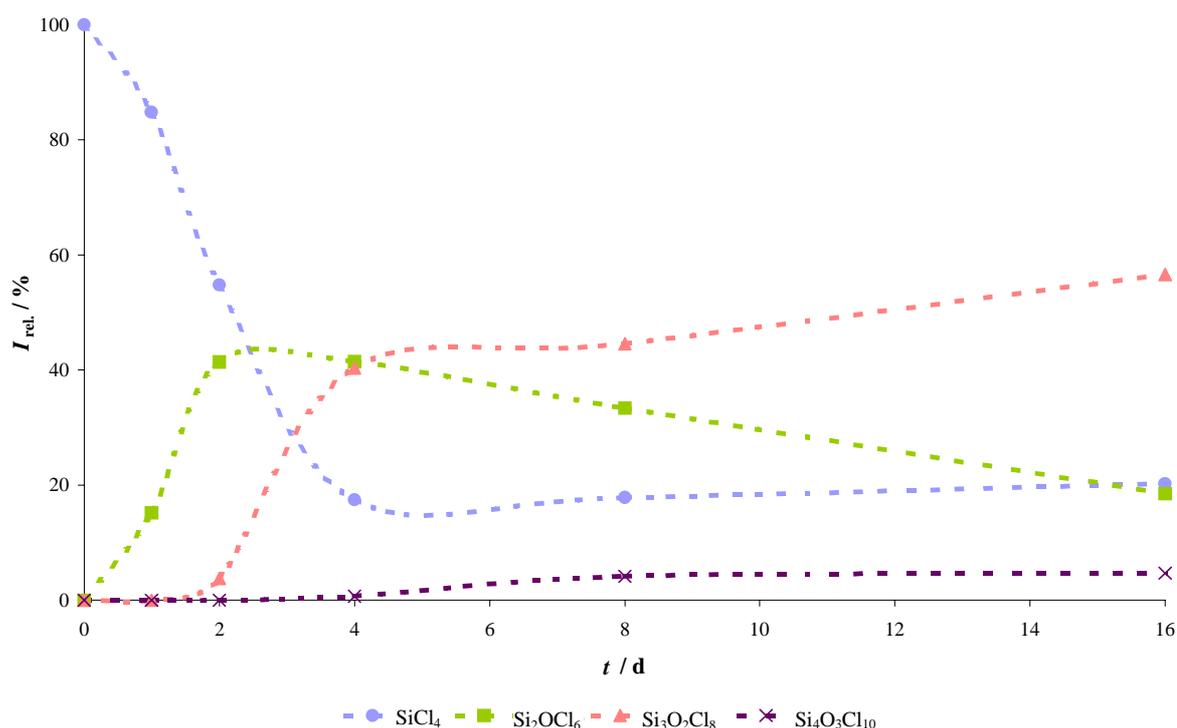


Abbildung 4-18: Zeitlicher Verlauf der relativen Intensitäten bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bei 773 K.

Bei 903 K war ein strukturell ähnlicher Verlauf zu beobachten (Abbildung 4-19), mit folgenden Unterschieden: Die relative Intensität von Siliciumtetrachlorid fiel schneller auf einen erheblich geringeren Wert ab. Das Maximum der relativen Intensität von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  war

stärker ausgeprägt und fiel schneller ab. Die relative Intensität von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  stieg über einen längeren Zeitraum auf einen höheren Wert an als bei 773 K.

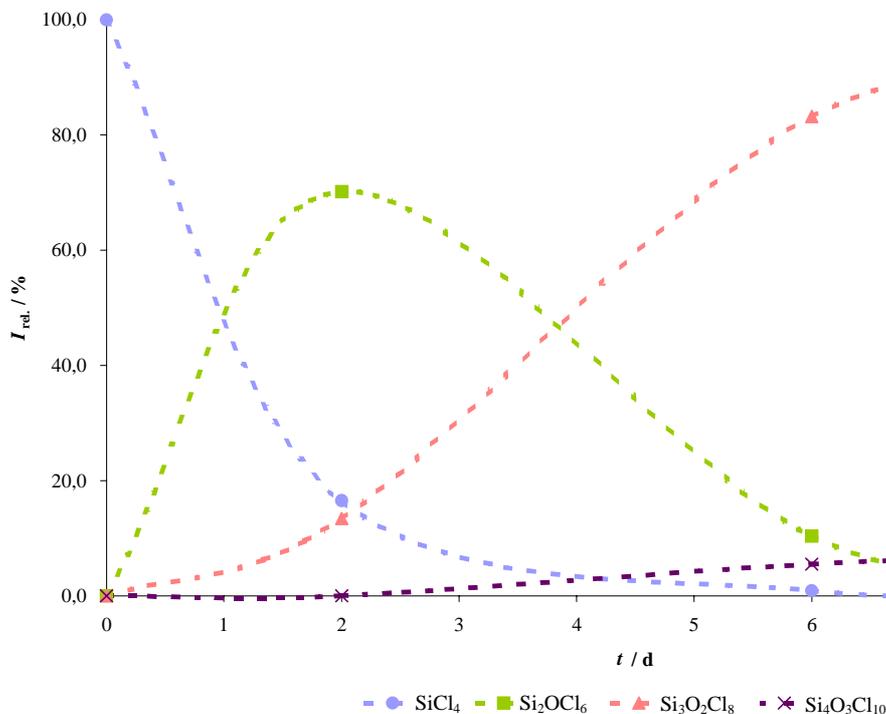


Abbildung 4-19: Zeitlicher Verlauf der relativen Intensitäten bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bei 903 K.

Die Messungen im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  bei 773 K wiesen nur sehr geringe Umsätze auf, die Reihenfolge des Auftretens der Siloxane war jedoch die gleiche. Bei 903 K liegen keine Verlaufsinformationen vor, aber die Intensitätsverhältnisse nach neun Tagen wiesen keine grundlegenden Unterschiede zu dem System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  bei gleicher Temperatur auf.

Der relative Sauerstoffgehalt ( $I_{\text{rel.}}(\text{O})/I_{\text{rel.}}(\text{Si})$ ) der Siliciumverbindungen in der Lösung wurde mit der Formel

$$\frac{I_{\text{rel.}}(\text{O})}{I_{\text{rel.}}(\text{Si})} = \frac{I_{\text{rel.}}(\text{Si}_2\text{OCl}_6) + 2 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) + 3 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10})}{I_{\text{rel.}}(\text{SiCl}_4) + 2 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_2\text{OCl}_6) + 3 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) + 4 \cdot I_{\text{rel.}}(\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10})}$$

berechnet. In beiden Systemen und bei 773 K, sowie 903 K nahm der relative Sauerstoffgehalt der Lösung mit der Reaktionsdauer zu (s. Abbildung 4-20, sowie die Werte in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3).

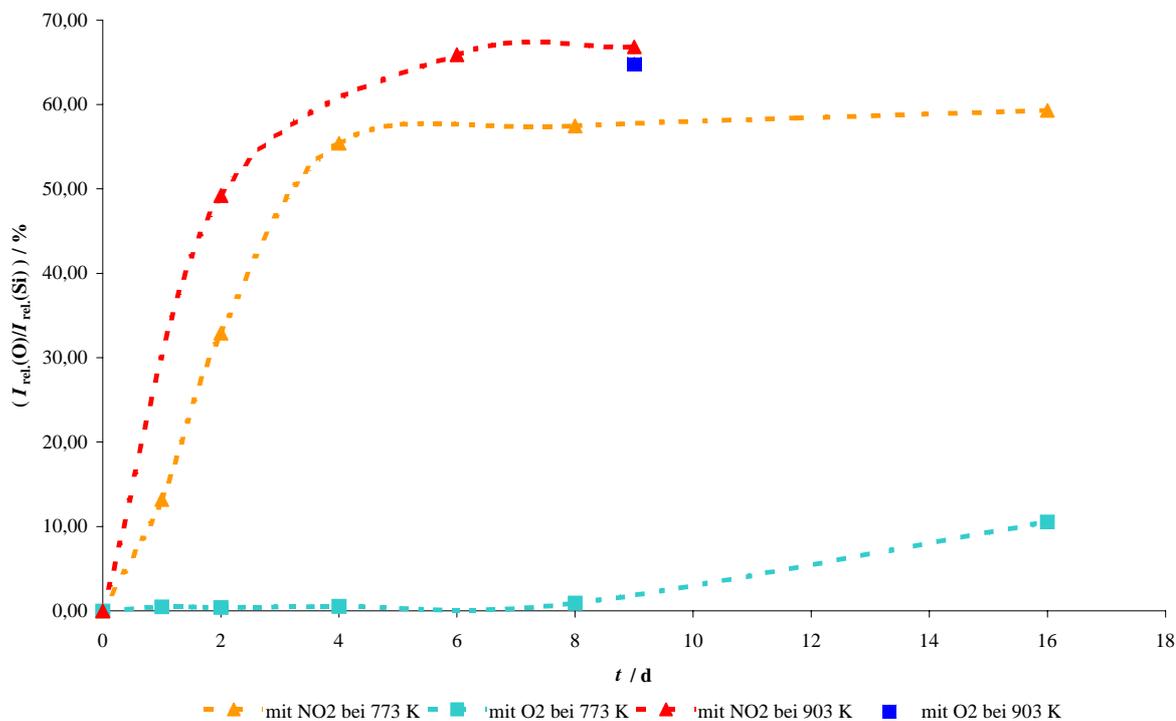


Abbildung 4-20: Zeitlicher Verlauf des relativen Sauerstoffgehalts in der Reaktionslösung in den Systemen SiCl<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub> bzw. SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> bei 773 und 903 K.

Tabelle 4-2: Zeitabhängigkeit des relativen Sauerstoffgehalts ( $I_{rel.(O)}/I_{rel.(Si)}$ ) in der Reaktionslösung in dem System SiCl<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen.

t / d	$\left( \frac{I_{rel.(O)}}{I_{rel.(Si)}} \right)_{773 \text{ K}}$	$\left( \frac{I_{rel.(O)}}{I_{rel.(Si)}} \right)_{903 \text{ K}}$
	/ %	/ %
1	13,2	-
2	32,9	49,2
4	55,4	-
6	-	65,9
8	57,5	-
9	-	66,8
16	59,3	-

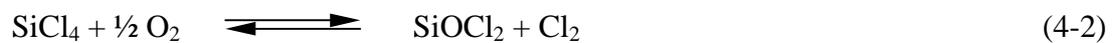
**Tabelle 4-3: Zeitabhängigkeit des relativen Sauerstoffgehalts ( $I_{\text{rel.}}(\text{O})/I_{\text{rel.}}(\text{Si})$ ) in der Reaktionslösung in dem System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.**

$t / \text{d}$	$\left( \frac{I_{\text{rel.}}(\text{O})}{I_{\text{rel.}}(\text{Si})} \right)_{773 \text{ K}}$	$\left( \frac{I_{\text{rel.}}(\text{O})}{I_{\text{rel.}}(\text{Si})} \right)_{903 \text{ K}}$
	/ %	/ %
1	0,5	-
2	0,4	-
4	0,5	-
6	-	-
8	0,9	-
9	-	64,8
16	10,5	-

#### 4.2.6 Diskussion

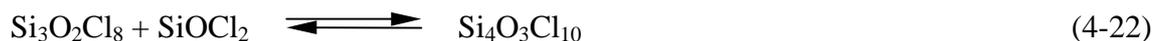
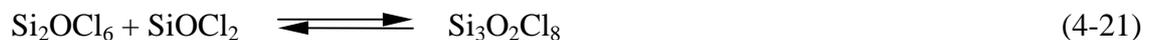
Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit molekularem Sauerstoff bzw. Stickstoffdioxid in der Gasphase läßt sich am besten mit einer Folge von Einzelreaktionen auf Basis von intermediär gebildetem  $\text{SiOCl}_2$  beschreiben (vergl. [1 - 3]).

Die Bildung von  $\text{SiOCl}_2$  kann hierbei direkt aus Siliciumtetrachlorid und Sauerstoff bzw. Stickstoffdioxid erfolgen.



<sup>1)</sup> NO reagiert mit  $\text{Cl}_2$  bei RT zu NOCl (vergl. 4.2.4)

$\text{SiOCl}_2$  steht dann als Edukt in den Reaktionen zur Bildung von Perchlorsiloxanen zur Verfügung.



Betrachtet man nun die einzelnen Reaktionen, so haben die Gleichgewichtsrechnungen in Abschnitt 4.1.5 gezeigt, daß bei 773 K im System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  eine höhere Konzentration von  $\text{SiOCl}_2$  herrschen sollte, als im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . Bei 903 K liegt  $\text{SiOCl}_2$  in beiden Systemen mit sehr ähnlichen Konzentrationen vor (Tabelle 4-4).

**Tabelle 4-4: Berechneter Gleichgewichtspartialdruck von  $\text{SiOCl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen (s. Abschnitt 4.1.5).**

$T / \text{K}$	$p(\text{SiOCl}_2)_{\text{NO}_2}$	$p(\text{SiOCl}_2)_{\text{O}_2}$
	/ bar	/ bar
770	2,96E-04	9,56E-05
900	1,33E-03	1,17E-03

Die Bildung der Perchlorsiloxane ist nach den Reaktionsgleichungen (4-20) bis (4-22) solange bevorzugt, wie  $\text{SiOCl}_2$  durch die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid (4-4) bzw. Sauerstoff (4-2) gebildet wird. Werden die Edukte der Reaktionen (4-2) und (4-4) verbraucht, so verlagern sich die Reaktionen in Richtung des Zerfalls und die Siloxane unterliegen einer Pyrolyse.

In den durchgeführten Experimenten überwog die Bildung der Siloxane, dies wurde deutlich an dem stetig wachsenden relativen Sauerstoffgehalt bei allen betrachteten Verläufen. Des weiteren reicherte sich die Lösung mit höheren Siloxanen an, die aufgrund ihres geringeren Dampfdrucks (s. Tabelle 4-5) im Reaktionsraum unterrepräsentiert waren. Darin zeigt sich, daß das System während der untersuchten Reaktionsdauern noch keinen Gleichgewichtszustand erreicht hatte.

**Tabelle 4-5: Kochpunkte der betrachteten Verbindungen.**

Substanz	<i>bp</i> / °C	Literatur
$\text{SiCl}_4$	57	[78]
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	137	[2]
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	184	[68]
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	205	[23]

Zu Beginn der Umsetzung liegen ausschließlich  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  in der Gasphase vor. Somit erfolgt die Bildung von  $\text{SiOCl}_2$  vornehmlich nach (4-2) bzw. (4-4). Das gebildete  $\text{SiOCl}_2$  reagiert mit  $\text{SiCl}_4$  zu Hexachlordisiloxan. Mit fortschreitender Reaktion bildet sich Disiloxan, welches zum einen mit  $\text{SiOCl}_2$  weiter zu Octachlortrisiloxan reagiert, zum anderen zerfällt es zu  $\text{SiOCl}_2$  und Siliciumtetrachlorid. Die Reaktion schreitet weiter fort und  $\text{SiOCl}_2$  kann nun auch mit Trisiloxan zu Decachlortetrasiloxan reagieren. Gegen Ende tritt die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  zurück und die Pyrolysereaktionen treten in den Vordergrund. Auf diese Weise kann es dazu kommen, daß  $\text{SiCl}_4$  am Ende wieder zunimmt.

Bei der Pyrolyse nimmt der relative Sauerstoffgehalt eines Produkts gegenüber des Eduktes zu. In den Systemen  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  bzw.  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  finden die Pyrolysen von  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  und  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  kaum oder gar nicht statt, da sie aufgrund ihres geringen Dampfdrucks nur in geringen Teilen in der Gasphase vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist bei 773 K im System

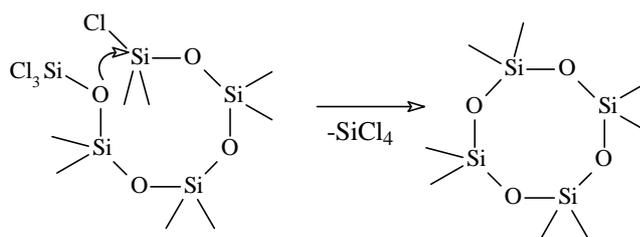
$\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  vorwiegend der Zerfall von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  zu beobachten. Es bildet sich  $\text{SiCl}_4$  und das Intermediat  $\text{SiOCl}_2$ , welches mit weiteren  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  zu  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  reagiert. Als Bruttoreaktion ergibt dies:



Die Kettenverlängerungen finden bei wachsender Kettenlänge mit geringerer Wahrscheinlichkeit statt. Dies ist mit geringeren Teilchendichten im Reaktionsraum aufgrund des geringeren Dampfdrucks der größeren Verbindungen begründet (vergl. die Kochpunkte in Tabelle 4-5).

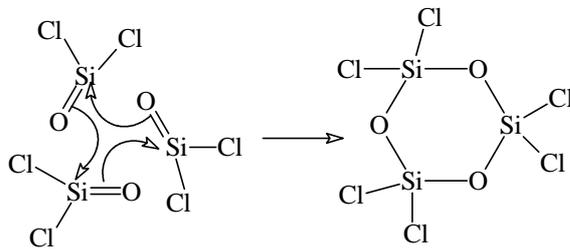
Die Produkte dieser Reaktionen waren nur die drei Anfangsglieder der homologen Reihe der kettenförmigen Siloxane, wobei  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  mit beiden Isomeren in dem Produktgemisch vertreten war. Ringe wurden nicht nachgewiesen. Bei anderen Arbeiten und Versuchsbedingungen wurden verschiedene Ringe nachgewiesen [1]. Bei der Pyrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  nimmt der Anteil der Ringe mit der Reaktionsdauer zu [2]. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie ein Ring unter thermischen Versuchsbedingungen gebildet werden kann:

a) Ringschluß durch Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$  aus einer Kette



**Abbildung 4-21: Bildung von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  aus  $\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$  unter Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$ .**

Die Kette muß mindestens vier Siliciumatome enthalten, da ein viergliedriger Ring eine zu große Ringspannung hat [79, 80]. Unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit ist der Partialdruck von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  so gering, daß auf diese Weise ggf. entstehendes  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  nicht nachgewiesen wird.

b) Kombination von  $\text{SiOCl}_2$ **Abbildung 4-22: Drei  $\text{SiOCl}_2$  kombinieren zu  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ .**

Mit der Trimerisierung von  $\text{SiOCl}_2$ -Molekülen kann prinzipiell das Auftreten von monocyclischen Verbindungen erklärt werden [2]. Unter den Versuchsbedingungen ist das Auftreten von  $\text{SiOCl}_2$  sehr wahrscheinlich, jedoch es sind keine Ringe nachweisbar. Dies deutet darauf hin, daß die Trimerisierung von  $\text{SiOCl}_2$  bei der Ringbildung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der thermisch aktivierten Reaktion von Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) mit Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) bzw. mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) untersucht. Von besonderem Interesse war der Vergleich der Produktzusammensetzung bei den Umsetzungen mit den beiden verschiedenen Reaktionspartnern des Siliciumtetrachlorids.

Es wurden Versuche zur Temperaturabhängigkeit des Reaktionsverlaufs im Temperaturbereich zwischen 673 und 1273 K gemacht. Außerdem wurde die Zeitabhängigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen, 773 K bzw. 903 K, bei einer gesamten Reaktionsdauer von 16 bzw. 9 Tagen untersucht. Es wurden nur kettenförmige Perchlorsiloxane ( $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ , mit  $n = 2, 3, 4$ ) massenspektrometrisch nachgewiesen. Im Gegensatz zu anderen thermischen Verfahren [1, 2] wurden hier keine ringförmigen Siloxane gefunden.  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  konnte nicht in meßbarer Weise unter Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$  durch intramolekularen Ringschluß  $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$  bilden. Dies war durch den geringen Dampfdruck dieses Siloxans begründet.

Die Siloxane bildeten sich schrittweise vom  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , über  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$  bis zum  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ . Durch die Addition von  $\text{SiOCl}_2$ -Einheiten ließen sich alle entstandenen Produkte erklären.

Bei konstanter Reaktionsdauer und Temperaturen von 673 bis 873 K wurde im System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  experimentell ein höherer Umsatz festgestellt als im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . Bei höheren Temperaturen (1073 K, 1273 K) stiegen in beiden Systemen die Umsätze, die Unterschiede zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  als Reaktionspartner verschwanden zunehmend. Diese experimentellen Ergebnisse wurden mit numerischen Rechnungen verglichen. Hierbei wurde die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrücke der betrachteten Verbindungen anhand von thermodynamischen Daten berechnet. Besonderes Augenmerk wurde auf das Intermediat  $\text{SiOCl}_2$  gelegt, da hiermit das strukturelle Wachstum der Siloxane erklärt werden kann. Im System  $\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$  errechnete sich bis 930 K ein höherer Partialdruck von  $\text{SiOCl}_2$  als im System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ . Im Rahmen der Genauigkeit des thermodynamischen Modells weisen die Ergebnisse keinen Widerspruch zu den experimentellen Daten auf.

Es ist nach den erzielten experimentellen Ergebnissen und Rechnungen nicht unwahrscheinlich, daß ein höherer Druck im Reaktionsgefäß bei noch niedrigeren Temperaturen  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  zur Reaktion bringen kann. Des weiteren könnte mit Änderung der Heizbadtemperatur, und somit Erhöhung bzw. Erniedrigung der Dampfdrücke der Siloxane, das Produktspektrum gezielt verändert werden. In zukünftigen Arbeiten könnte es auch interessant sein, ob man mit geringen Beimischungen von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{O}_2$  bei niedrigeren Temperaturen ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachten kann wie mit reinem  $\text{NO}_2$ .

## 6 Experimenteller Teil

Siliciumtetrachlorid und Stickstoffdioxid wurden weitgehend unter Ausschluß von Luft gehandhabt. Stickstoffdioxid wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe (s. Abbildung 6-1) und des definierten Schenkelvolumens  $V_1$  in die Ampullen über eine Schraubkappe an Schliff **a** einkondensiert. Sauerstoff wurde anhand der Druckanzeige des Baratron-Manometers in die Reaktionsgefäße gefüllt.

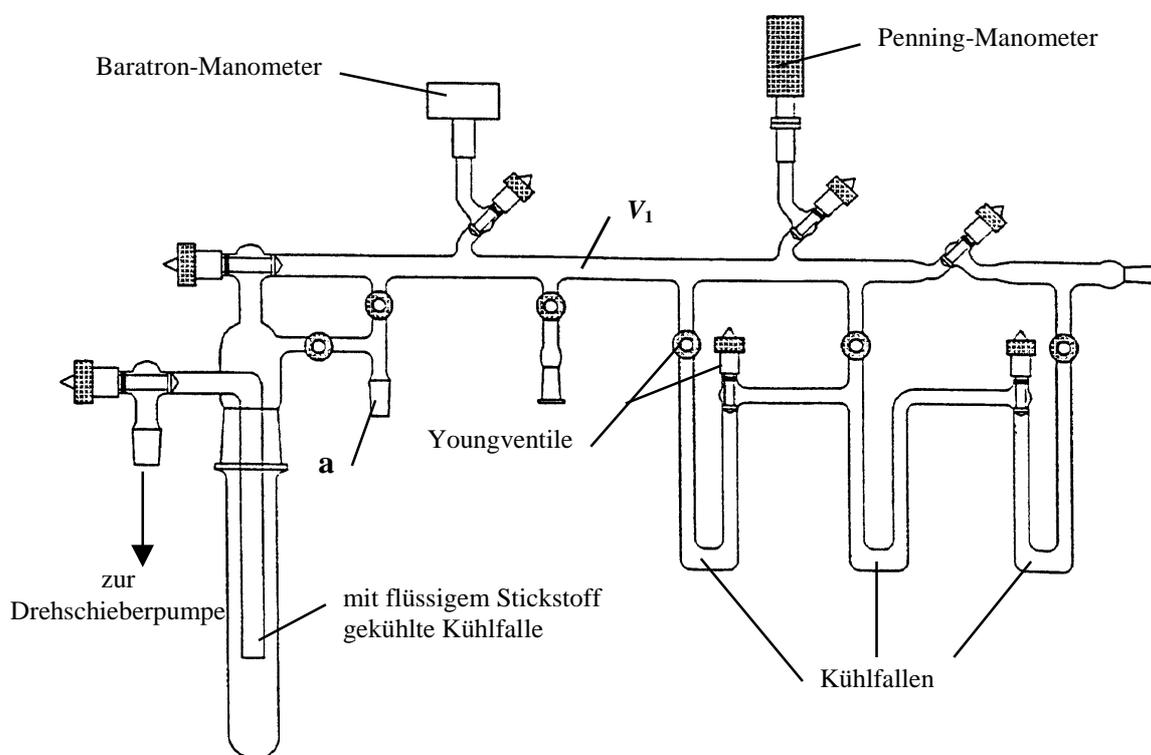


Abbildung 6-1 : Verwendete Vakuumpumpe.

Mit den Chemikalien wurde so weit wie möglich unter Stickstoff-Gegenstrom (Schlenk-technik) gearbeitet. Die Abdichtung der Schliffe erfolgte mit fluoriertem Fett, bzw. Wachs und Teflonrillenmanschetten.

## 6.1 Verwendete Meßinstrumente

Zur Analyse der Reaktionslösungen wurde ein GC-MS-System verwendet. Produkte und Edukte in der Gasphase wurden mit einem IR-Spektrometer charakterisiert.

### 6.1.1 Apparativer Aufbau des Gaschromatograph-Massenspektrometer-Systems

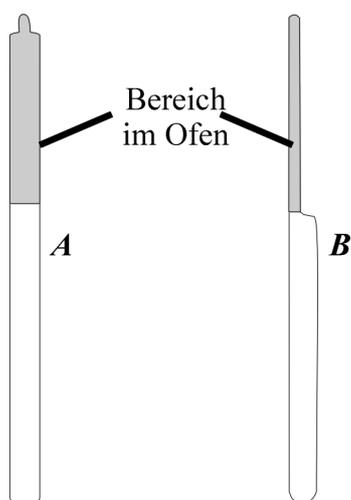
<b>Geräte:</b>	Gaschromatograph Varian 3400 CX Massenspektrometer Finnigan, SSQ 7000
<b>Injektor:</b>	Varian Model 1078
<b>Liner:</b>	Silylierte, mit desaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE
<b>Split:</b>	ca. 30 ml·min <sup>-1</sup>
<b>Säule:</b>	BPX5 (Hochtemperatursäule, Polarität entspr. 5 % Phenyl (equiv.) polysilphenylene-siloxane, unpolar) der Fa. SGE, Länge ca. 30 m, Ø 0,25mm, Schichtdicke 0,17 µm
<b>Träergas:</b>	He (5.0) (Fa. Linde), 10 psi Vordruck
<b>Gasreinigung:</b>	Typ GF-MS 1/8'' zur Trocknung, Typen GFO zur Entfernung von O <sub>2</sub> -Resten und AT-P zur Entfernung organischer Restspuren (alle Fa. SGE GmbH)
<b>Detektor:</b>	Massenspektrometer s.o.
<b>Ionisierung:</b>	Elektronenstoßionisation mit 70 eV Chemische Ionisation mit CI-Gas Methan
<b>Datenverarbeitung:</b>	ICIS 8.1 (Fa. Finnigan Corp.)
<b>Temperaturprogramm:</b>	80 °C - 280 °C bei 15 °C·min <sup>-1</sup> , Endtemperatur 10 min halten
<b>Injektor:</b>	250 °C
<b>Transferline:</b>	280 °C
<b>Ionenquelle:</b>	220 °C

### 6.1.2 Infrarot-Spektrometer

<b>Gerät:</b>	IFS 66 von Bruker
<b>Meßbereich:</b>	400...4000 $\text{cm}^{-1}$
<b>Strahlenquelle:</b>	SiC-Globar
<b>Strahlenteiler:</b>	KBr/Ge
<b>Detektor:</b>	MIR-DTGS, spektrale Auflösung 4 $\text{cm}^{-1}$
<b>Probenhalter:</b>	Gaszelle aus Duranglas mit Fenstern aus 0,5 mm dicken Si-Scheiben (Wacker Chemie)

## 6.2 Durchführung der Versuche

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bzw. Stickstoffdioxid wurde bei unterschiedlichen Temperaturen in verschiedenen Ampullen durchgeführt. Die Ampullenarten unterschieden sich im Gesamtvolumen und im Reaktionsvolumen. Um einen temperaturabhängigen Vergleich der Reaktion zu erhalten, war eine gute Temperaturkonstanz nötig. Somit wurde die Reaktion in einem Röhrenofen mit einem geringen inneren Durchmesser durchgeführt. Bei der zeitabhängigen Reaktion war der Produktverlauf entscheidend, somit mußte mit einem größeren Umsatz gearbeitet werden. Dies war mit einem größeren Reaktionsraum zu erreichen (vergl. Abbildung 6-2).

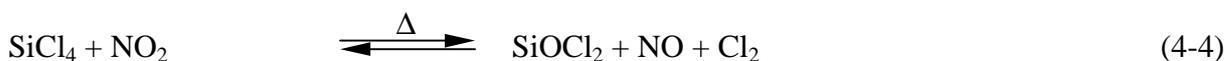
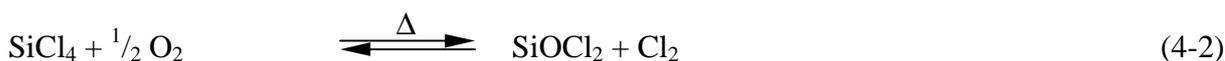


Form des Reaktionsgefäßes	V <sub>Reaktion</sub> / ml	V <sub>gesamt</sub> / ml
<i>A</i>	160	417
<i>B</i>	9	284

mit  $V_{\text{Reaktion}} = \pi \cdot r_{\text{innen}}^2 \cdot h$

Abbildung 6-2: Verwendete Ampullenformen *A* und *B* mit grau unterlegter Reaktionszone.

Aus den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff zunächst zu SiOCl<sub>2</sub> und Chlor reagiert. Stickstoffdioxid wird bei diesen Temperaturen nicht bis zum Stickstoff reduziert, sondern bis Stickstoffmonoxid.



Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid ein Eduktverhältnis  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{NO}_2) = 1$  und mit Sauerstoff ein Verhältnis  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{O}_2) = 0,5$ .

Die Versuche wurden mit jeweils 2 bzw. 3 ml Siliciumtetrachlorid durchgeführt, um eine bessere Analyse zu ermöglichen. Bei geringeren Mengen wären durch mögliche Hydrolyse die Analysenergebnisse verfälscht worden.

### 6.2.1 Versuchsdurchführung zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Die Reaktion erfolgte in senkrecht befestigten Quarzampullen (Form **B**). Zwei Reaktionsgefäße mit einem Volumen von je 284 ml werden paarweise in den Aufbau aus Röhrenofen und Heizbad eingebaut (s. Abbildung 6-3).

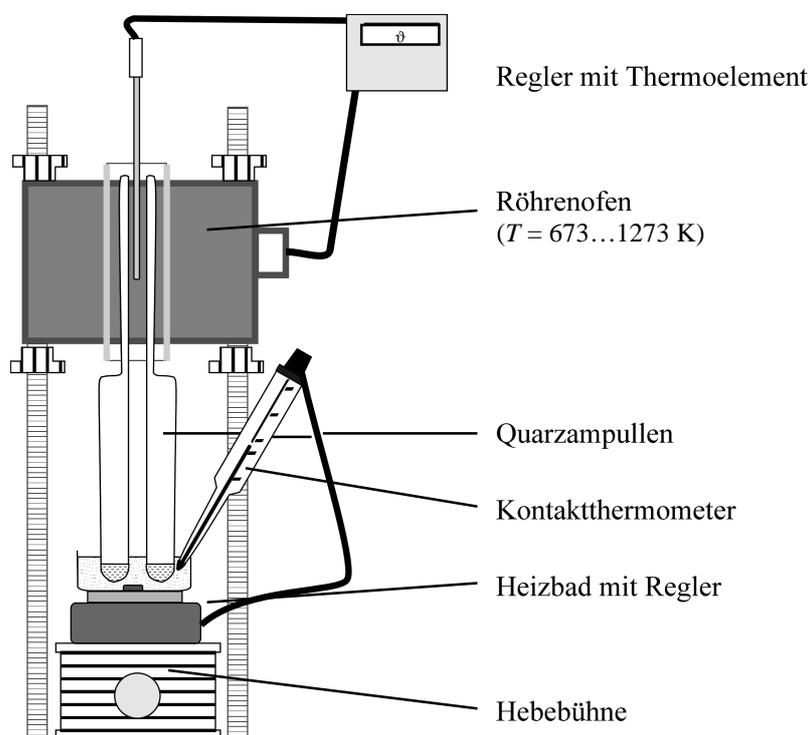


Abbildung 6-3: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit.

Die Ampullen wurden mit 2 ml Siliciumtetrachlorid befüllt. Anschließend wurde an der Vakuumpappatur Stickstoffdioxid und Sauerstoff in den entsprechenden Mengen einkondensiert (s. Tabelle 6-1). Mit Hilfe des Heizbades wurde eine Temperatur von 54 °C eingestellt, was einem Dampfdruck des Siliciumtetrachlorid von 900 mbar entspricht [74].

Zur Analyse wurde das Reaktionsgemisch mit 2 ml getrocknetem Hexan herausgespült. Das Gemisch aus Hexan und Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen GC-MS-Methode analysiert. Es wurden dann die relativen Intensitäten der einzelnen Perchlorsiloxane in der Reaktionslösung bestimmt (s. Tabelle 6-2 u. 6-3).

**Tabelle 6-1: Stoffmengen und Stoffmengenverhältnisse der Edukte der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.**

$T$ / K	$n$ ( $\text{SiCl}_4$ ) / mmol	$n$ ( $\text{NO}_2$ ) / mmol	$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{SiCl}_4)}$	$n$ ( $\text{O}_2$ ) / mmol	$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{SiCl}_4)}$
673	17,42	15,66	0,90	9,37	0,54
873	17,42	15,62	0,90	9,39	0,54
1073	17,42	15,69	0,90	9,32	0,54
1273	17,42	15,64	0,90	9,37	0,54

**Tabelle 6-2 : Zusammensetzung der Lösung nach der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.**

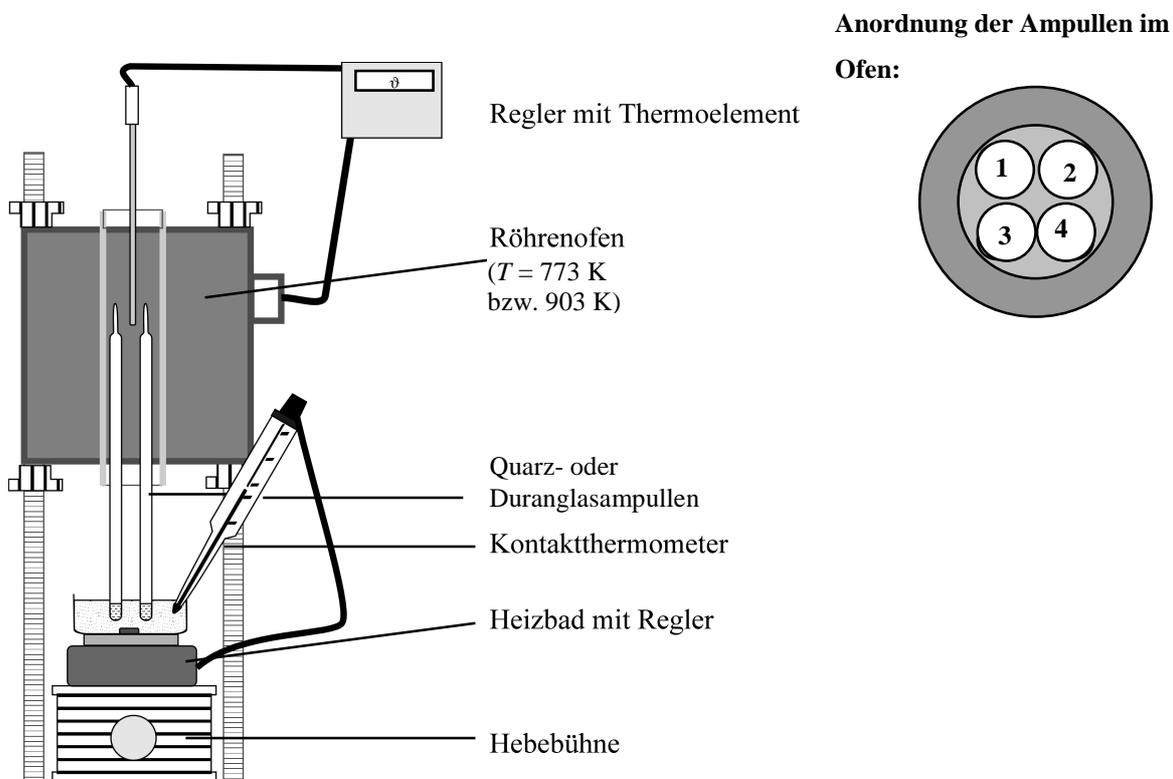
$T / \text{K}$	$I_{\text{rel.}} (\text{SiCl}_4) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_2\text{OCl}_6) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) / \%$
673	98,7	1,3	0,0
873	93,8	6,2	0,1
1073	86,7	13,0	0,3
1273	36,9	61,0	2,1

**Tabelle 6-3: Zusammensetzung der Lösung nach der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.**

$T / \text{K}$	$I_{\text{rel.}} (\text{SiCl}_4) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_2\text{OCl}_6) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) / \%$
673	99,9	0,1	0,0
873	99,6	0,4	0,0
1073	79,0	19,7	1,3
1273	30,4	59,2	10,3

### 6.2.2 Versuchsdurchführung zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit

Die Reaktion erfolgte in senkrecht befestigten Quarz- oder Duranglasampullen (Form A). Vier Ampullen wurden mit einem Volumen von je 417 ml in den Aufbau aus Röhrenofen ( $T = 773$  bzw.  $903^\circ\text{K}$ ) und Heizbad ( $T = 327 \text{ K}$ ) eingebaut (s. Abbildung 6-4).



**Abbildung 6-4: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit.**

Die Ampullen wurden mit 3 ml Siliciumtetrachlorid befüllt. Anschließend wurde an der Vakuumanlage Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff in entsprechenden Mengen eingefüllt (s. Tabelle 6-4 bzw. 6-7). Der Ofen wurde auf 773 K bzw. 903 K aufgeheizt.

Nach Ablauf der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 3 ml getrocknetem Hexan herausgespült und die relativen Intensitäten der Perchlorsiloxane in der Reaktionslösung, wie oben beschrieben, bestimmt (s. Tabelle 6-5 u. 6-6 bzw. Tabelle 6-8 bis 6-9).

**Tabelle 6-4 : Stoffmengen und Stoffmengenverhältnisse der Edukte der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Reaktionszeiten (Reaktionstemperatur: 773 K).**

$t$ / d	$n$ ( $\text{SiCl}_4$ ) / mmol	$n$ ( $\text{NO}_2$ ) / mmol	$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{SiCl}_4)}$	$n$ ( $\text{O}_2$ ) / mmol	$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{SiCl}_4)}$
1	26,13	22,61	0,87	13,75	0,53
2	26,13	22,60	0,86	13,77	0,53
4	26,13	22,66	0,87	13,77	0,53
8	26,13	22,63	0,87	13,75	0,53
16	26,13	22,42	0,87	13,74	0,53

**Tabelle 6-5 : Zusammensetzung der Lösung nach der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  nach verschiedenen Zeiten bei 773 K.**

$t$ / d	$I_{\text{rel.}} (\text{SiCl}_4) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_2\text{OCl}_6) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}) / \%$
0	100	0	0	0
1	84,8	15,2	0,0	0,0
2	54,8	41,4	3,8	0,0
4	17,5	41,4	40,4	0,7
8	17,8	33,4	44,6	4,2
16	20,2	18,5	56,6	4,7

**Tabelle 6-6 : Zusammensetzung der Lösung nach der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  nach verschiedenen Zeiten bei 773 K.**

$t / \text{d}$	$I_{\text{rel.}} (\text{SiCl}_4) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_2\text{OCl}_6) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) / \%$
0	100	0	0
2	99,6	0,4	0,0
4	99,5	0,5	0,0
8	99,1	0,9	0,0
16	88,3	11,6	0,1

**Tabelle 6-7 : Stoffmengen und Stoffmengenverhältnisse der Edukte der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Reaktionszeiten (Reaktionstemperatur: 903 K).**

$t / \text{d}$	$n \text{SiCl}_4 / \text{mmol}$	$n (\text{NO}_2) / \text{mmol}$	$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{SiCl}_4)}$	$n (\text{O}_2) / \text{mmol}$	$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{SiCl}_4)}$
2	26,13	21,71	0,82	-	-
6	26,13	23,35	0,89	-	-
9	26,13	23,35	0,89	-	-
9	26,13	-	-	13,74	0,53

**Tabelle 6-8: Zusammensetzung der Lösung nach der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  nach verschiedenen Zeiten bei 903 K.**

$t / \text{d}$	$I_{\text{rel.}} (\text{SiCl}_4) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_2\text{OCl}_6) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) / \%$	$I_{\text{rel.}} (\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}) / \%$
0	100,00	0,00	0,00	0,00
2	16,5	70,1	13,4	0,01
6	0,9	10,4	83,3	5,5
9	1,4	3,0	88,2	7,3

**Tabelle 6-9: Zusammensetzung der Lösung nach der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  nach 9 Tagen bei 903 K.**

<b>Verbindung</b>	<b><math>I_{\text{rel.}}/\%</math></b>
$\text{SiCl}_4$	13,5
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	6,4
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	62,9
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	17,2

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

$\lambda$	Wellenlänge
$\beta$	Substanz-Halbhöhenbreite
$\theta$	Beugungswinkel
<i>bp</i>	Kochpunkt (boiling point)
D	Dalton
d	Tag
EDX	energiedispersive Röntgenmikroanalyse
EI	Elektronenstoßionisation
eV	Elektronenvolt
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph mit einem Massenspektrometer als Detektoreinheit
<i>I</i>	Intensität
IR	Infrarotspektroskopie
$K_p$	Gleichgewichtskonstante
l	Liter
<i>L</i>	Kristalldicke
<i>m</i>	Masse
$M^+$	Mutterion
min	Minute
MS	Massenspektrometer
<i>n</i>	Stoffmenge
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
<i>p</i>	Druck
$p(A)$	Partialdruck von A
psi	Druckeinheit (pounds per square inch)
<i>R</i>	Allgemeine Gaskonstante
$I_{rel.}$	relative Intensität
RT	Raumtemperatur

s	Sekunde
t	Zeit
T	Temperatur
V	Volumen

## 7.2 Verwendete Programmtexte

### 7.2.1 Berechnung der Gasphasengleichgewichte

Die Gasphasengleichgewichte wurden mit Hilfe eines Pascal-Programms berechnet (vergl. Abschnitt 4.1.5). Die Programmtexte für die beiden Reaktionssysteme sind hier aufgeführt.

#### a) Das System $\text{SiCl}_4 / \text{NO}_2$

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= 1049700;         {SiCl4 + 0,5 O2 --> SiO + 4 Cl}
  s4= 484;
  h5= 498400;          {O2 --> 2O}
  s5= 117.1;
  h6= 242600;          {Cl2 --> 2Cl}
  s6= 107.3;
  h7= -341700;         {SiO + Cl2 --> SiOCl2}
  s7= -132.3;
  h8= -068900;         {SiO + 0,5 Cl2 --> SiOCl}
  s8= -044.05;
  h9= 57200;           {NO2 --> NO + 0,5 O2}
  s9= 73.35;
  h10= 57100;          {N2O4 --> 2 NO2}
  s10= 157.6;
  h11= -38000;         {NO3 --> NO2 + 0,5 O2}
  s11= 89.95;
  h12= 21000;          {NO2Cl --> NO2 + 0,5 Cl2}
  s12= 79.35;
  h13= 38600;          {NOCl --> NO + 0.5 Cl2}
  s13= 60.65;
  R= 8.314;

```

Schrittweite=10; {Aufloesung in K}

```

var
  k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,k11,k12,k13,
  sicl4,sicl3,sicl2,sicl,c11,c12,o2,O1,SiO,siocl2,sioCl,n2o4,no2,no3,no,nocl,no2cl,
  w,x,y,z,poO:extended;
  t,tt,laufo,laufsi,laufpges:integer;
  satz,datei:string;
  aus:text;

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

end;

procedure Berechne(aposi,apoNO2:extended);
var wahr:boolean;
    poSi,poNo2:extended;

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
  posi := aposi;
  pono2 := apono2;
  writeln(aus,'P0(Si)= ',posi,' P0(O)= ',PoNO2);

for tt:=30 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);
  k9:=exp(-h9/R/T+s9/r);
  k10:=exp(-h10/R/T+s10/r);
  k11:=exp(-h11/R/T+s11/r);
  k12:=exp(-h12/R/T+s12/r);
  k13:=exp(-h13/R/T+s13/r);

  repeat
    repeat

```

```

repeat
  repeat
    N2O4 := NO2*NO2/k10;
    NO := k9*NO2/sqrt(O2);
    NO3 := NO2*sqrt(o2)/k11;
    NO2Cl:= NO2*sqrt(Cl2)/k12;
    NOCl := NO*sqrt(Cl2)/k13;
    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(sqrt((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+NOCl+NO2Cl;
  if (sqrt(sqrt((x/(4*posi)-1)) < 1e-6)
  then wahr :=true
  else
  begin
  wahr:=false;
  cl1:=cl1*hoch(4*posi/x,0.8);
  end;
  until wahr;
  w:=NO2+2*N2O4+NO+No3+NO2Cl+NOCl;
  if (sqrt(sqrt((w/(poNO2)-1)) < 1e-6)
  then wahr :=true
  else
  begin
  wahr:=false;
  No2:=No2*hoch(poNO2/w,0.5);
  end;
  until wahr;

z:=o2+0.5*o1+0.5*sioCl2+0.5*sio+0.5*siocl+NO2+2*N2O4+0.5*NO+1.5*NO3+NO2Cl+0.5*NOCl;
if (sqrt(sqrt((z/(poNO2)-1)) < 1e-7)
then wahr :=true
else
begin
wahr:=false;
o2:=o2*hoch(poNO2/Z,0.5);
end;
if ((sicl4+sicl3+sicl2+sicl+cl1+cl2+o2+o1+sio+siocl+siocl2+no2+n2o4+no+no3+nocl+no2cl-1.8) > 0.01)
then begin
posi := posi
/(sicl4+sicl3+sicl2+sicl+cl1+cl2+o2+o1+sio+siocl+siocl2+no2+n2o4+no+no3+nocl+no2cl)*(1.8);
pono2 := pono2
/(sicl4+sicl3+sicl2+sicl+cl1+cl2+o2+o1+sio+siocl+siocl2+no2+n2o4+no+no3+nocl+no2cl)*(1.8);

```

```

        wahr:=false;
    end;
until wahr;
writeln(T,',',exaus(sic14),',', {Ausgabe Bildschirm}
        exaus(sic13),',',
        exaus(sic12),',',
        exaus(sic1),',',
        exaus(c11),',',
        exaus(c12),',',
        exaus(O2),',',
        exaus(O1),',',
        exaus(siO),',',
        exaus(siOcl2),',',
        exaus(siOcl));
writeln(aus,T,',',
        exaus(sic14),',', {Ausgabe Drucker}
        exaus(sic13),',',
        exaus(sic12),',',
        exaus(sic1),',',
        exaus(c11),',',
        exaus(c12),',',
        exaus(O2),',',
        exaus(O1),',',
        exaus(siO),',',
        exaus(siOcl2),',',
        exaus(siOcl),',',
        exaus(NO2),',',
        exaus(N2O4),',',
        exaus(NO),',',
        exaus(NO3),',',
        exaus(NO2Cl),',',
        exaus(NOCl));

end;
end;

begin
Sic14:=1e-6;
C11:=1e-6;
O2:=1e-6;
NO2:=1e-6;
laufpges := 1;
{for laufpges:=0 to 10 do}
for lauft:=1 to 1 do
begin
    lauft:=10-lauft;
    str(laufpges,satz);
    datei:='Ges'+satz;
    str(lauft,satz);
    datei:=datei+'NO'+satz+'.prn';
    assign(aus,datei);
    rewrite(aus);
    berechne(0.9,0.89154*1.7);
    close(aus);
end;
readln
end.

```

b) Das System  $\text{SiCl}_4 / \text{O}_2$ 

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= 1049700;     {SiCl4 + 0,5 O2 --> SiO + 4 Cl}
      s4= 484;
      h5= 498400;      {O2 --> 2O}
      s5= 117.1;
      h6= 242600;      {Cl2 --> 2Cl}
      s6= 107.3;
      h7= -341700;     {SiO + Cl2 --> SiOCl2}
      s7= -132.3;
      h8= -068900;     {SiO + 0,5 Cl2 --> SiOCl}
      s8= -044.05;
      R= 8.314;
Schrittweite=10; {Aufloesung in K}

var
  k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,
  sicl4,sicl3,sicl2,sicl,cl1,cl2,o2,O1,SiO,siocl2,sioCl,
  x,y,z,poO:extended;
  t,tt,lafo,laufsi,laufpges:integer;
  satz,datei:string;
  aus:text;

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

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

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);
  posi := aposi;
  poo:= apoo;

  for tt:=30 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
        sicl3 :=k1*sicl4/cl1;
        sicl2 :=k2*sicl3/cl1;
        sicl :=k3*sicl2/cl1;
        sio :=k4*sicl4*sqrt(o2)/(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;
    if ((sicl4+sicl3+sicl2+sicl+cl1+cl2+o2+o1+sio+siocl+siocl2-1.7) > 0.01)
    then begin
      posi := posi /(sicl4+sicl3+sicl2+sicl+cl1+cl2+o2+o1+sio+siocl+siocl2)*(1.7);
    end;
  end;
end;

```

```

    poo := poo / (sicl4+sicl3+sicl2+sicl+c11+c12+o2+o1+sio+siocl+siocl2)*(1.7);
    wahr:=false;
end;

until wahr;
writeln(T,',',exaus(sicl4),',', {Ausgabe Bildschirm}
    exaus(sicl3),',',
    exaus(sicl2),',',
    exaus(sicl),',',
    exaus(c11),',',
    exaus(c12),',',
    exaus(O2),',',
    exaus(O1),',',
    exaus(siO),',',
    exaus(siOcl2),',',
    exaus(siOcl));
writeln(aus,T,',',
    exaus(sicl4),',', {Ausgabe Drucker}
    exaus(sicl3),',',
    exaus(sicl2),',',
    exaus(sicl),',',
    exaus(c11),',',
    exaus(c12),',',
    exaus(O2),',',
    exaus(O1),',',
    exaus(siO),',',
    exaus(siOcl2),',',
    exaus(siOcl));
end;
end;

begin
    Sicl4:=1e-6;
    C11:=1e-6;
    O2:=1e-6;
    laufpges := 1;
    {for laufpges:=0 to 10 do}
    for laufo:=1 to 1 do
    begin
        laufsi:=10-laufo;
        str(laufpges,satz);
        datei:='Ges'+satz;
        str(laufo,satz);
        datei:=datei+'O'+satz+'.prn';
        assign(aus,datei);
        rewrite(aus);
        { berechne(hoch(10,-laufpges)*laufsi/10,hoch(10,-laufpges)*laufo/10);}
        { berechne(0.9,0.8);}
        berechne(0.9,0.8);
        close(aus);
    end;
    readln
end.

```

## 7.3 Massenspektrometrische Daten

### 7.3.1 Relative Intensität von $\text{SiCl}_3^+$ in ausgewählten Perchlorsiloxanen

Zur GC-MS-Analyse der Reaktionsgemische wurde die relative Intensität des  $\text{SiCl}_3^+$ -Fragmentes ( $I_{\text{rel.}}(\text{SiCl}_3^+)$ ) im jeweiligen Massenspektrum der entsprechenden Verbindung benötigt (vergl. Abschnitt 3.1). Diese Werte sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

**Tabelle 7-1 : Relative  $\text{SiCl}_3^+$ -Signalintensität im Massenspektrum der entsprechenden Verbindung (EI 70 eV).**

Verbindung	$I_{\text{rel.}}(\text{SiCl}_3^+) / \%$	Literatur
$\text{SiCl}_4$	48,34	[74]
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	10,48	[2, 71]
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	12,96	[2, 71]
$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	2,22	[2, 71]
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	13,21	[2, 71]
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	3,47	[2, 71]
$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$	11,19	[2, 71]
$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	8,44	[2, 71]

## 7.4 Verwendete Chemikalien

Siliciumtetrachlorid	Siliciumtetrachlorid zur Synthese, Gehalt > 99 %, Merck Schuchardt
Stickstoffdioxid	Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid 2.0, Kleinststahlflasche, Linde Gase
Sauerstoff	Sauerstoff 4.5, Linde Gase
n-Hexan	n-Hexan zur Synthese, Merck Schuchardt über $\text{NaK}_{2,8}$ getrocknet

## 7.5 Charakterisierung des pulverförmigen Reaktionsproduktes

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  schied sich bei 1073 K und 1273 K ein pulverförmiger Feststoff ab (vergl. Abschnitt 4.1.3). Dieser wurde mit EDX-Analysen, mit einem Rasterelektronenmikroskop (vergl. Abschnitt 7.5.1) und mit einem Pulverdiffraktometer (vergl. Abschnitt 7.5.2) untersucht.

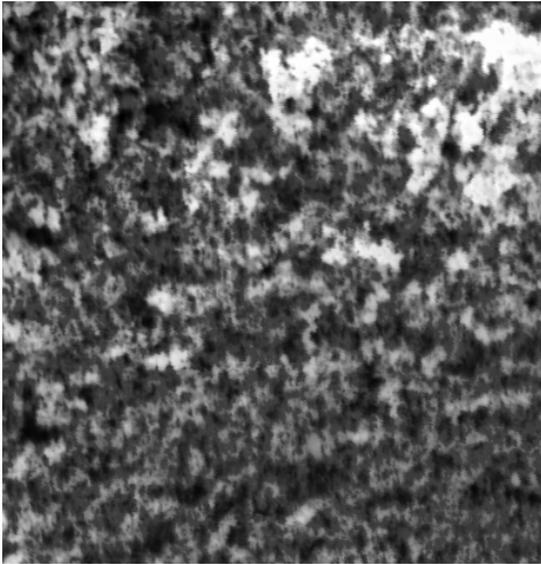
### 7.5.1 Werte der EDX-Analysen, rasterelektronenmikroskopische Bilder

Das pulverförmige Reaktionsprodukt der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Stickstoffdioxid bzw. Sauerstoff bei 1273 K wurde mit EDX-Methoden untersucht. Die Meßergebnisse für die Elemente Silicium, Chlor und Sauerstoff sind in Tabelle 7-2 aufgeführt. Das in den ersten vier Messungen verwendete EDX-System konnte aus technischen Gründen nur Elemente mit einer Ordnungszahl größer als zehn bestimmen.

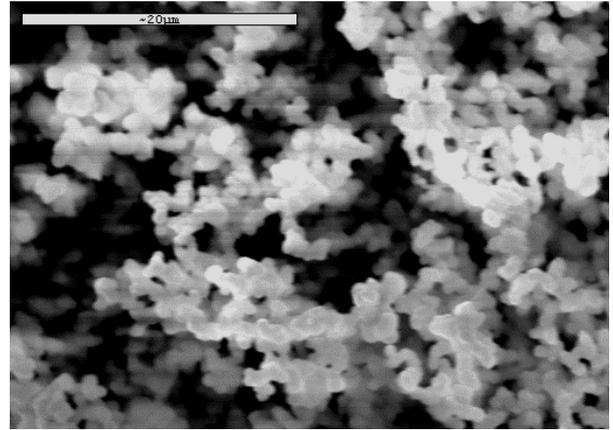
**Tabelle 7-2 :EDX-Analysenwerte der pulverigen Feststoffe aus der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  bei 1273 K.**

System	Silicium in Atom %	Chlor in Atom %	O Aom%
$\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$	98,6	nicht nachweisbar	-
$\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$	100	nicht nachweisbar	-
$\text{SiCl}_4/\text{O}_2$	92,6	7,4	-
$\text{SiCl}_4/\text{O}_2$	96,8	nicht nachweisbar	-
$\text{SiCl}_4/\text{NO}_2$	22,7	0,3	77,1
$\text{SiCl}_4/\text{O}_2$	28,7	0,6	70,7

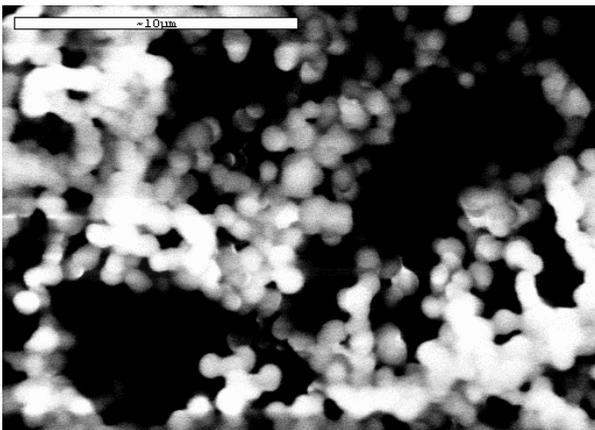
Weitere elektronenmikroskopische Aufnahmen sind in Abbildung 7-1 bis 7-3 aufgeführt.



**Abbildung 7-1: Pulver in 160facher Vergrößerung  
(SiCl<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub>, bei 1273 K)**



**Abbildung 7-2 : Pulver in 3000facher Vergrößerung  
(SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, bei 1273 K)**



**Abbildung 7-3: Pulver in 6000facher Vergrößerung  
(SiCl<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub>, bei 1273 K)**

### 7.5.2 Pulverdiffraktogramm des pulverförmigen Reaktionsproduktes

In Abbildung 7-4 ist das Pulverdiffraktogramm des pulverigen Produktes aus der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei 1273 K dargestellt. Die eingetragenen roten Linien sind die Reflexe von  $\beta$ -Cristobalit aus dem Programm STOE Win XPOW 1.0.4.

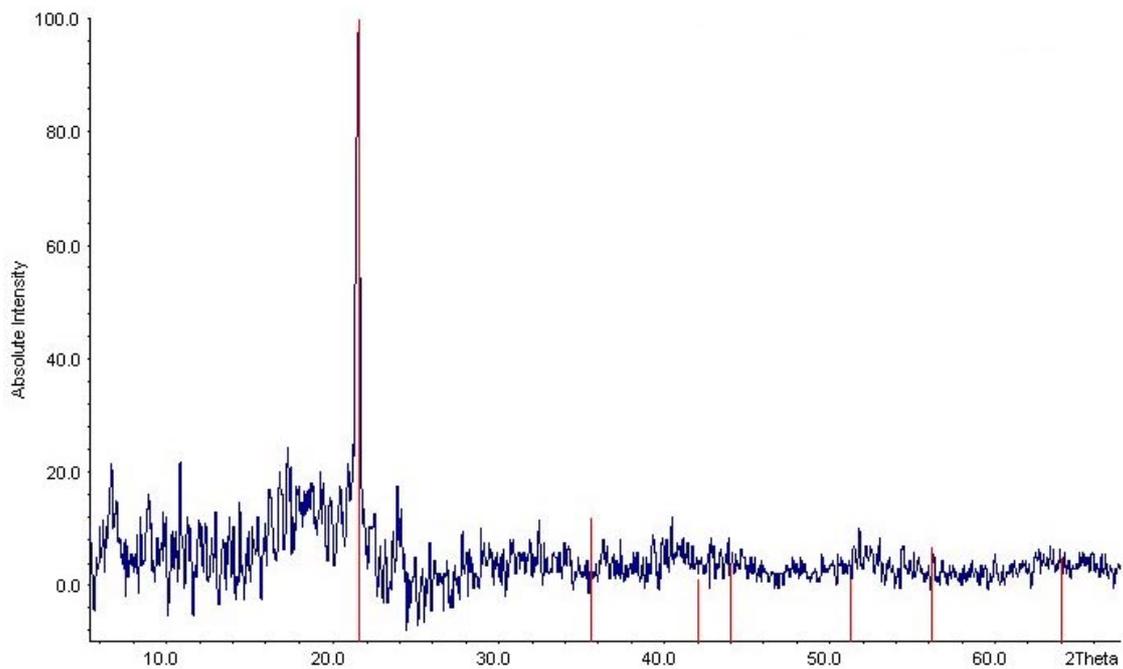


Abbildung 7-4 : Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei 1273 K (nach Nivellierung der Grundlinie und mehrfachen Glätten der Kurve).

## 7.6 Thermodynamische Daten bei Standardbedingungen

Verbindung	$\Delta_f H^0_{298} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^0_{298} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Literatur
$\text{CCl}_4(\text{g})$	-135,4	216,4	[78]
$\text{CO}(\text{g})$	-110,5	197,7	[78]
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	213,8	[78]
$\text{COCl}_2(\text{g})$	-220,1	283,8	[78]
$\text{Cl}(\text{g})$	121,3	165,2	[78]
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	223,1	[78]
$\text{GeCl}_4(\text{l})$	532,8	245,6	[78]
$\text{GeO}_2(\text{s})$	557,7	55,2	[78]
$\text{NO}(\text{g})$	90,3	210,8	[78]
$\text{NO}_2(\text{g})$	33,1	240,0	[78]
$\text{NO}_2\text{Cl}(\text{g})$	12,1	172,2	[78]
$\text{NO}_3(\text{g})$	224,6	330,4	[78]
$\text{NOCl}(\text{g})$	51,7	261,7	[78]
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,1	[78]
$\text{SiCl}_4(\text{g})$	-662,8	330,9	[81]
$\text{SiCl}_4(\text{l})$	-693,8	236,5	[78]
$\text{SiO}(\text{g})$	-98,3	211,6	[78]
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910	43,4	[78]
$\text{SiOCl}(\text{g})$	-167,2	279,1	[3]
$\text{SiOCl}_2(\text{g})$	-440,0	302,40	[3]
$\text{SnCl}_4(\text{l})$	-511,3	258,7	[78]
$\text{SnO}(\text{s})$	-285,9	57,2	[78]
$\text{SnO}_2(\text{s})$	-580,8	52,3	[78]

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1127
- [2] A. Wilkening, Dissertation Universität Hannover **1998**
- [3] M. Junker, A. Wilkening, M. Binnewies, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1531
- [4] I. Y. Borisova, G.S. Gol'din, L.S. Baturins, V.P. Voloshenko, S.V. Sin'ko, *J. Gen. Chem. USSR.* **1993**, 63, 269
- [5] M. I. Rogovik, V. I. Vatamaniuk, N. M. Mel'nik, *Onité Khim Cherkassy.* **1979**, Ne 2646/79
- [6] H. Quellhorst, A. Wilkening, N. Söger, M. Binnewies, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 577
- [7] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: 101. Auflage Walter de Gruyter, **1995**
- [8] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*. Berlin: 2. Auflage Walter de Gruyter, **1998**
- [9] J. Falbe, M. Regitz, CD-Römpf 9. Überarbeitete und erweiterte Auflage des Römpf Chemie Lexikons auf CD-Rom, Version 1.0. Stuttgart: Thieme, **1995**
- [10] P. Gray, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 1069
- [11] B. Lewis, *Chem. Rev.* **1932**, 10, 60
- [12] L. Bretherick, *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. London: 4<sup>th</sup> Edition Butterworth & Co. Publishers Ltd., **1990**
- [13] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York: 78. Auflage CRC Press Boca Raton, **1997**
- [14] R. Johns, Mitre Corp. Tech. Rep. MTR 7144. **1967**, Mc Lean, Va.; Mitre Corp.
- [15] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowsky, *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff D2*. Berlin: 8. Auflage Springer Verlag, **1974**, 251
- [16] M. S. Gaisinovich, A. N. Ketov, *J. Appl. Chemistry USSR.* **1971**, 44, 1087
- [17] G. Schiemann, O. Immel, *Z. Physik. Chem.* **1962**, 32, 137
- [18] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. CD-ROM-Ausgabe, Weinheim: 5. Auflage Wiley-VCH, **1997**
- [19] A. N. Ketov, M. S. Gaisinovich, V. V. Pechkovskii, *Obsh. Prikl. Khim.* **1970**, 2, 5
- [20] M. S. Gaisinovich, A. N. Ketov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, 14, 601
- [21] D. V. E. George, J. H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 262

- [22] A. A. Ponomarenko, Proc. Acad. Sciences USSR. **1961**, 136, 105
- [23] J. Goubeau, R. Warncke, Z. anorg. Chem. **1949**, 259, 111
- [24] W. C. Schumb, A. J. Stevens, J. Am. Chem. Soc. **1950**, 72, 3178
- [25] H. Quellhorst, Dissertation Universität Hannover **1998**
- [26] A. Kornick, M. Binnewies, Z. Anorg. Allg. Chem. **1990**, 587, 157
- [27] N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry- From Molecules to Materials*. Weinheim: VCH, **1994**, 71
- [28] R. Gooden, Inorg. Chem. **1983**, 22, 2272
- [29] H. C. Marsmann, M. Vongehr, Makromol. Chem. **1983**, 184, 1817
- [30] H. C. Marsmann, E. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **1987**, 548, 193
- [31] G. Michael, H. Ferch, *Schriftenreihe Pigmente Heft 11*. Degussa, **1993**
- [32] M. Binnewies, M. Jerzembeck, A. Kornick, Angew. Chem. **1991**, 103, 762
- [33] H. Schnöckel, Z. anorg, allg. Chem. **1980**, 460, 37
- [34] R. Weber, Pogg. Ann. **1863**, 118, 471
- [35] J. F. X. Harold, J. Am. Soc. **1898**, 20, 13
- [36] B. J. Aylett, I. A. Ellis, J. R. Richmond, J. Chem. Soc. Dalton. **1973**, 1523
- [37] R. M. Atkins, V. A. Hoban, J. Mat. Res. **1989**, 4, 641
- [38] V. D. Butskii, L. N. Zorya, V. B. Lazarev, V. A. Panasyuk, L. G. Podzolko, Russ. J. Inorg. Chem. **1988**, 33, 1407
- [39] V. D. Butskii, L. N. Zorya, V. B. Lazarev, G. P. Panasyuk, A. F. Podzolko, A. T. Fal'kengof, Russ. J. Inorg. Chem. **1989**, 34, 1247
- [40] H. Oppermann, D. Schmidt, P. Kleinert, Z. anorg. Allg. Chem. **1983**, 506, 7
- [41] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowsky, *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Germanium Ergänzungsband*. Berlin: 8. Auflage Springer Verlag, **1958**
- [42] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: 5<sup>th</sup> Edition John Wiley & Sons, **1988**, 278
- [43] W. C. Schumb, D. M. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, 2133
- [44] G. G. Glavin, V. E. Kvin, Y. A. Beilin, B. E. Mindlin, L. A. Nisel'son, High purity substances. **1989**, 3, 348
- [45] A. Kornick, Dissertation Universität Hannover **1993**
- [46] R. Schwarz, P. W. Schenk, H. Giese, Chem. Ber. **1931**, 64, 362
- [47] P. Kleinert, D. Schmidt, H.-J. Laukner, Z. anorg. Allg. Chem. **1982**, 495, 157

- [48] R. Schwarz, F. Heinrich, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1932**, 209, 273
- [49] W. C. Schumb, D. M. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3003
- [50] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowsky, *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Zinn C1*. Berlin: 8. Auflage Springer Verlag, **1972**
- [51] Y. Kobayshi, M. Okamoto, A. Tomita, *J. Mat. Sci.* **1996**, 31, 6125
- [52] K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai, *J. Phys. Chem. Japan.* **1958**, 13, 296
- [53] S. H. Park, Y. C. San, W. S. Willis, S. L. Suib, K. E. Creasy, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2389
- [54] A. Fischer, *Z. Naturforsch.* **1954**, 9a, 508
- [55] P. J. Smith, *Chemistry of Tin*. London: 2<sup>nd</sup> Edition Blackie Academic & Professional, **1998**, 451 ff.
- [56] K. Dehnicke, *Z. anorg. Chem.* **1963**, 308, 72
- [57] S. S. Batsanov, N. A. Shestakova, *Inorg. Materials. USSR.* **1966**, 2, 92
- [58] N. Zenaidi, P. Vergnon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 5, 697
- [59] C. C. Addison, W. B. Simpson, *J. Chem Soc. A, Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 775
- [60] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*. Weinheim: VCH, **1990**, 198
- [61] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17
- [62] S. Brownstein, A. Morrison, L. K. Tan, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 265
- [63] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, **1997**, 475
- [64] W. Walter, *Beyer-Walter Lehrbuch der Organischen Chemie*. Stuttgart: 22. Auflage S. Hirzel Verlag, **1991**, 77
- [65] H. G. O. Becker, Autorenkollektiv, *Organikum*. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1990**
- [66] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart: 5. Auflage Georg Thieme Verlag, **1995**, 65
- [67] J. Polster, *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Meßdaten*. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1995**, 5 ff.
- [68] J. Goubeau, R. Warncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, 259, 233
- [69] M. Jerzembeck, Dissertation Universität Hannover **1993**
- [70] P. J. Baugh, *Gaschromatographie – Eine anwenderorientierte Darstellung*. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1997**

- [71] H. Quellhorst, A. Wilkening, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, 623, 1871
- [72] A. Wilkening, Computerprogramm zur Berechnung von Isotopenmustern für Win 95
- [73] National Institut of Science and Technology, *ICIS 8.1 Supplemental & NIST Library 70001-30133 Rev. A*. Finnigan Corp., **1994**, 14812
- [74] K. Schäfer, *Landolt-Börnstein Bd. II/2a Abschnitt 22 112*. Berlin: 6. Auflage Springer, **1960**
- [75] R. Allmann, *Clausthaler Tektonische Hefte 29*. Köln: Sven von Loga Verlag, **1994**, 193 ff.
- [76] D. L. Baulch, J. Duxbury, S. J. Grant, D. C. Montague, *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions Vol. 4*, *J. Physic. Chem. Ref. Data.* **1981**, 10 Supplement No. 1
- [77] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*. Stuttgart: 2. Auflage Georg Thieme Verlag, **1988**, 82
- [78] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Weinheim: Wiley-VCH, **1999**
- [79] K. Jug, D. Wichmann, *J. Mol. Stuct. (Theochem.)*. **1997**, 398-399, 365
- [80] K. Jug, D. Wichmann, *J. Mol. Stuct. (Theochem.)*. **1994**, 313, 155
- [81] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*. Weinheim: VCH, **1996**

---

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

Hannover, den 5.6.2000

Christian Sack

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Christian Sack  
Geburtsort, -datum: Celle, 12. Februar 1967  
Eltern: Ilse Sack, geb. Ronning und Hans Joachim Sack  
Familienstand: verheiratet

## Schulbesuch

August 1973 bis Juni 1977 Grundschule Rehmerfeld in Hannover  
August 1977 bis Juli 1985 Gymnasium Misburg in Hannover  
Januar 1984 bis Januar 1985 Auslandsaufenthalt in Kenia, Besuch der Upper Hill-Highschool in Nairobi  
August 1985 bis Juni 1987 Gymnasium Leibnizschule in Hannover  
29. Mai 1987 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

## Zivildienst

September 1987 bis April 1989 Heimsonderschule Brachenreuthe in Überlingen

## Studium

Oktober 1989 Aufnahme des Studiengangs Chemie-Diplom an der Universität Hannover  
Juni 1992 Vordiplom im Studiengang Chemie  
April 1996 Ablegen der Diplomprüfungen im Studiengang Chemie  
Mai bis Dezember 1996 Diplomarbeit  
Institut für Anorganische Chemie in Hannover, Thema:  
„Charakterisierung und Darstellung von Phosphoroxidchloriden“

## Berufliche Tätigkeit

Februar 1997 bis Dezember 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover