

**Beiträge zur Untersuchung der
Reaktionen von SiCl_4 und GeCl_4 mit N_2 ,
 NH_3 , PH_3 , H_2O und CH_4**

Von dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Nils Schiefenhövel

geboren am 06.04.1973 in Haselünne

2003

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 10.07.2003

Inhaltsübersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gasphasenreaktionen von SiCl_4 mit H_2O , NH_3 , PH_3 und CH_4 und von GeCl_4 mit NH_3 im Hinblick auf die Bildung molekularer Produkte untersucht. Weiterhin wurden plasmachemisch, durch Einwirken einer Gasentladung auf ein N_2/MX_4 -Gemisch ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), molekulare Silazane und Germazane dargestellt. Die Analyse der erhaltenen flüssigen und festen Produkte erfolgte hauptsächlich massenspektrometrisch bzw. durch GC-MS. Gasförmige Produkte wurden IR-spektroskopisch charakterisiert.

Die Untersuchung der Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Wasser bzw. Methan bestätigten die aus der Literatur bekannten Ergebnisse. So wurden bei der Hochtemperaturhydrolyse von SiCl_4 niedermolekulare kettenförmige bzw. monocyclische Perchlorsiloxane beobachtet. Die Umsetzung von SiCl_4 mit CH_4 führte nicht zu Si- und C-haltigen Verbindungen, sondern zur Abscheidung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoff.

Die gasförmigen Produkte der Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 wurden durch Gasphasen- und Matrix-Isolations-IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde Aminotrichlorsilan (SiCl_3NH_2) nachgewiesen und durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen genauer charakterisiert. Im Gegensatz dazu konnten bei den durchgeführten Umsetzungen von GeCl_4 mit NH_3 und SiCl_4 mit PH_3 keine molekularen Reaktionsprodukte beobachtet werden.

Die Umsetzung von SiCl_4 mit N_2 wurde in einem Mikrowellenplasma durchgeführt. Durch die GC-MS-Analyse des Produktgemisches wurden neben den aus früheren Arbeiten bekannten Hauptprodukten NSi_3Cl_9 und $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ weitere rein chlosubstituierte Silazane identifiziert. Es wurden sowohl kettenförmige als auch mono- und bicyclische Chlorsilazane nachgewiesen. Die Synthese von Bromsilazanen durch die Plasmareaktion von SiBr_4 und N_2 gelang dagegen nicht. Als Hauptprodukt wurde hier das Hexabromdisilan (Si_2Br_6) erhalten.

Die Produkte der plasmachemischen Umsetzung von GeCl_4 mit N_2 wurden massenspektrometrisch untersucht. Dabei wurden chlosubstituierte Germazane mit bis zu vier Ge-Atomen und die Chlorgermene $\text{Ge}_n\text{Cl}_{2n+2}$ (mit $n = 2, 3$) beobachtet.

Schlagworte: Gasphasenreaktionen

Plasmachemie

Chlorsilazane

Abstract

The gas phase reactions of SiCl_4 with H_2O , NH_3 , PH_3 and CH_4 and of GeCl_4 with NH_3 were studied with special regard to the formation of molecular products. Further on molecular silazanes and germazanes were synthesized by the reaction of nitrogen with gaseous SiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and GeCl_4 , respectively, in a microwave plasma. The liquid or solid products were analyzed by means of mass spectrometry and GC-MS. Gaseous products were characterized by IR spectroscopy.

From the high-temperature hydrolysis of SiCl_4 open chain and monocyclic chlorosiloxanes with up to four Si-atoms were obtained. The reaction of SiCl_4 with CH_4 yielded no Si- and C-containing molecular compounds but aromatic hydrocarbons and carbon black. These results go along with observations known in literature.

The gaseous products of the ammonolysis of SiCl_4 were studied by means of IR spectroscopy in the gas phase and under matrix-isolation conditions. By comparison to quantum chemical calculations Aminotrichlorosilane (SiCl_3NH_2) was identified as the primary molecular reaction product and characterized in detail. The reactions of GeCl_4 with NH_3 and SiCl_4 with PH_3 , respectively, yielded no molecular products under the applied conditions.

The products obtained from the plasma induced reaction of SiCl_4 with N_2 were analyzed by GC-MS. In addition to the two main products NSi_3Cl_9 and $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, known from earlier publications, new open chain, mono- and bicyclic chloro-substituted silazanes were identified. The preparation of bromo-substituted silazanes was not achieved by the plasma reaction of SiBr_4 with N_2 . Instead of silazanes the bromosilane Si_2Br_6 was formed during the mentioned reaction. The products obtained from the plasma experiments with GeCl_4 and N_2 were studied by means of mass spectrometry. The chlorogermanes Ge_2Cl_6 and Ge_3Cl_8 were identified as well as chloro-substituted germazanes with up to four Ge-atoms.

keywords: gas phase reactions
plasma chemistry
chlorosilazanes

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Mai 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. D. Phil. H.-J. Himmel danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen und die Unterstützung bei den Matrix-Isolations-IR-Untersuchungen.

Den Angehörigen der Werkstatt der Anorganischen Chemie und insbesondere deren Leiter Herrn U. Löhr danke ich für die oft sehr kurzfristige Anfertigung dringend benötigter Teile.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. M. Binnewies möchte ich für die herzliche Atmosphäre – auch nach dem offiziellen Arbeitstag – danken. Ausdrücklich erwähnen möchte ich die gute Zusammenarbeit mit Thomas Giesenberg, Christoph Rose, Mike Schütte und Nicola Söger. Letzteren sowie Andreas Schneider gilt mein Dank für die vielen interessanten Diskussionen.

Ganz besonders möchte ich mich bei Nora Hoffmann für ihre Unterstützung in den letzten drei Jahren bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Gasphasenverfahren	3
2.1.1	Gasphasenabscheidung von SiO_2	4
2.1.2	Synthese von Si_3N_4 durch Gasphasenabscheidung	5
2.1.3	Gasphasenabscheidung von SiC	6
2.2	Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau	7
2.2.1	Umsetzungen im Strömungsrohr	7
2.2.2	Umsetzungen im abgeschlossenen Reaktionsgefäß	9
2.3	Eigenschaften und Darstellung von Chlorsilazanen	11
2.3.1	Eigenschaften und Aufbau	11
2.3.2	Darstellungsverfahren	13
2.4	Bromsilazane und Germazane	14
2.5	Plasmachemie	15
2.5.1	Grundlegende Plasmaparameter	15
2.5.2	Plasmodelle	16
2.5.3	Erzeugung von kalten Plasmen	17
2.5.4	Plasmachemisch aktivierte Stoffumwandlungen	20
2.5.5	Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau	21
3	Aspekte der Analytik	23
3.1	Chromatographische Verfahren	23
3.2	GC-MS	24
3.3	Massenspektrometrie	24
3.3.1	Elektronenstoßionisation (EI)	24
3.3.2	Chemische Ionisation (CI)	25
3.3.3	Isotopenanalyse und Fragmentierungsmuster	25
3.4	IR-Spektroskopie	28
4	Umsetzung von SiCl_4 mit H_2O	30
4.1	Ergebnisse	32
4.2	Zusammenfassung und Diskussion	34
5	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3	36
5.1	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Strömungsrohr	36
5.2	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Massenspektrometer	37
5.3	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Reaktionskolben	37
5.3.1	Umsetzung von SiCl_4 mit $^{14}\text{NH}_3$ bei Raumtemperatur	37
5.3.2	Umsetzung von SiCl_4 mit $^{14}\text{NH}_3$ bei -100 bis -50 °C	38
5.3.3	Umsetzung von SiCl_4 mit $^{14}\text{ND}_3$ und mit $^{15}\text{NH}_3$ bei -100 bis -50 °C	39

5.4	Ergebnisse	39
5.4.1	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Strömungsrohr	39
5.4.2	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Massenspektrometer	40
5.4.3	Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Reaktionskolben	41
5.5	Zusammenfassung und Diskussion	51
6	Reaktionen mit GeCl_4 und PH_3	55
6.1	Umsetzung von GeCl_4 mit NH_3	55
6.2	Umsetzung von SiCl_4 mit PH_3	55
6.3	Ergebnisse	57
6.3.1	Umsetzung von GeCl_4 mit NH_3	57
6.3.2	Umsetzung von SiCl_4 mit PH_3	58
6.4	Zusammenfassung und Diskussion	59
7	Umsetzung von SiCl_4 mit CH_4	60
7.1	Ergebnisse	61
7.2	Zusammenfassung und Diskussion	64
8	Umsetzung im N_2-Plasma	66
8.1	Allgemeine Versuchsdurchführung	66
8.2	Einfache Reaktionsführung mit SiCl_4	66
8.3	Einfluss des SiCl_4-Partialdrucks	67
8.4	Cyclische Reaktionsführung mit SiCl_4	67
8.5	Umsetzung von SiBr_4 und GeCl_4 im N_2-Plasma	69
8.5.1	Darstellung von SiBr_4	69
8.5.2	Umsetzung von SiBr_4	69
8.5.3	Umsetzung von GeCl_4	70
8.6	Ergebnisse Plasmachemie	71
8.6.1	Einfache Reaktionsführung mit SiCl_4	71
8.6.2	Einfluss des SiCl_4 -Partialdrucks	74
8.6.3	Cyclische Reaktionsführung mit SiCl_4	74
8.6.4	Umsetzung von SiBr_4	82
8.6.5	Umsetzung von GeCl_4	83
8.7	Zusammenfassung und Diskussion	86
9	Literaturverzeichnis	92
10	Anhang	96

1 Einleitung

Der Einsatz von keramischen Materialien ist in allen Bereichen der Technik von zunehmendem Interesse, da sie aufgrund ihrer Eigenschaften den klassischen Werkstoffen auf vielen Gebieten überlegen sind. So zeichnen sich sogenannte Hochleistungskeramiken durch Hochtemperaturbeständigkeit und -festigkeit, Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit, geringe Dichte und besondere thermische, elektrische und magnetische Eigenschaften aus. Die Basis für solche Hochleistungskeramiken bilden hochwertige Pulver, die nach der Formgebung gesintert werden. Keramische Pulver werden auch für andere Anwendungen, z.B. als Schleifmittel und Trägermaterialien eingesetzt.^[1] Weiterhin werden in letzter Zeit keramische Pulver zunehmend auf katalytische Eigenschaften hin untersucht. Dabei gilt das Interesse zum Teil auch den reaktiven Zwischenprodukten, die bei der Herstellung der Pulver auftreten. Ein Beispiel hierfür sind die Siliciumimidnitride, die als Zwischenstufen bei der Herstellung von Si_3N_4 auftreten.^[2, 3, 4] Die gezielte Synthese solcher Pulver mit definierten Eigenschaften ist eine Voraussetzung für die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten. Eine bedeutende Methode zur Darstellung von Pulvern ist das sogenannte CVD (*Chemical Vapor Deposition*)-Verfahren. Dabei werden die gasförmigen Ausgangssubstanzen zur Reaktion gebracht und die Produkte als Pulver abgeschieden. Obwohl dieses Verfahren in vielen Anwendungsbereichen genutzt wird, sind die den einzelnen Reaktionen zugrunde liegenden Mechanismen häufig noch nicht geklärt. Die Kenntnis solcher Mechanismen und der auftretenden Spezies ist im Hinblick auf die Steuerung und Modellierung der Prozesse von grundlegendem Interesse.^[5 - 10]

In dieser Arbeit werden ausgewählte Gasphasenreaktionen, die z.T. auch Bedeutung für die technische Darstellung von SiO_2 , Si_3N_4 und SiC besitzen, untersucht. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt bei Reaktionen, die zur Bildung von Siliciumnitrid genutzt werden können. Bei allen Umsetzungen steht die Detektion und Charakterisierung molekularer Produkte im Vordergrund. Es werden verschiedene Synthesemethoden untersucht. Die Hochtemperaturreaktionen von SiCl_4 mit Elementwasserstoffverbindungen werden in einem Strömungsrohr durchgeführt. Durch geeignete Synthesebedingungen sollen molekulare Verbindungen abgefangen werden. Der Einsatz der GC-MS-Analyse bietet dabei die Möglichkeit, geringe Mengen komplexer Produktgemische in ihre Komponenten aufzutrennen und diese zu identifizieren.

Die Ammonolyse von Siliciumtetrachlorid wird zusätzlich durch massenspektrometrische *in-situ*-Methoden und bei instationärer Reaktionsführung in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen untersucht. Bei den Umsetzungen im abgeschlossenen Reaktionsgefäß werden weitere Experimente durchgeführt, wobei die Elemente Silicium und Stickstoff durch ihre schwereren Homologen ersetzt werden. Durch diese Versuche soll überprüft werden, ob die für SiCl_4 und NH_3 erhaltenen Ergebnisse auf vergleichbare Systeme innerhalb der entsprechenden Hauptgruppe übertragbar sind.

Durch die Anwendung der Plasmachemie können häufig Verbindungen dargestellt werden, die durch die konventionelle Aktivierung von Reaktionen nicht darstellbar sind. Auch im technischen Bereich, u.a. zur Herstellung von Si_3N_4 , gewinnt die plasmachemische Anregung von Reaktionen zunehmend an Bedeutung.^[11 - 14] Durch die Einwirkung einer N_2 -Gasentladung auf Siliciumtetrachlorid sollen in dieser Arbeit neue molekulare Verbindungen aus dem System Si/N/Cl synthetisiert werden. Die Methode wurde von ERNST und FLINDT bereits zur Darstellung einfacher Chlorsilazane eingesetzt.^[15, 16] Diese rein chlorsubstituierten Si-N-Verbindungen haben gegenüber den teilweise wasserstoffsubstituierten Verbindungen, die bei der Ammonolyse von SiCl_4 erhalten werden konnten^[17, 18], den Vorteil, dass sie weniger zur Polymerisation neigen.^[19] Bei der Untersuchung der zu erwartenden geringen Produktmengen bietet die GC-MS-Analyse vielversprechende Möglichkeiten.

Es wird außerdem die Einwirkung einer N_2 -Gasentladung auf Siliciumtetrabromid und Germaniumtetrachlorid untersucht. Diese Umsetzungen könnten einerseits Aufschluss über die im Plasma ablaufenden Reaktionsmechanismen geben. Andererseits kann durch die Identifizierung der möglichen Produkte geklärt werden, ob die Strukturmerkmale der Chlorsilazane auf die entsprechenden Brom- bzw. Germaniumverbindungen übertragbar sind.

2 Grundlagen

2.1 Gasphasenverfahren

Durch Gasphasenverfahren lässt sich aus gasförmigen Stoffen eine große Anzahl unterschiedlicher Produkte herstellen. Bei der Abscheidung von Feststoffen aus der Gasphase wird zwischen der sogenannten PVD (*Physical Vapor Deposition*) und der CVD (*Chemical Vapor Deposition*) unterschieden. Bei der PVD werden die Ausgangsmaterialien bei hohen Temperaturen verdampft und durch Abschrecken in feine Pulver überführt. CVD-Verfahren bewirken eine chemische Reaktion in der Gasphase, z.B. die Zersetzung von Vorläufersubstanzen oder die Reduktion bzw. Oxidation von Metallhalogeniden. Die Anregung der chemischen Reaktion bei CVD-Prozessen erfolgt häufig thermisch. Dazu werden z.B. Heißwandreaktoren oder die Flammenhydrolyse eingesetzt. Auch plasmachemische Verfahren werden in zunehmendem Maße in CVD-Prozessen angewendet.^[14] Dabei besteht die Möglichkeit die chemische Reaktion sowohl durch thermische als auch durch nicht-thermische Plasmen (siehe Kap. 2.5) anzuregen.

Die charakteristischen Eigenschaften von CVD-Prozessen lassen sich wie folgt zusammenfassen:^[1]

- Die Herstellung von hochschmelzenden Stoffen ist bei relativ niedrigen Temperaturen möglich (im Vergleich zu Sinterprozessen)
- Das Verfahren bietet den Zugang zu einer großen Anzahl von Produkten, wie z.B. ein- und polykristalline Partikel, amorphe Pulver, Fasern, Filme usw.
- Es können verschiedenste Arten von Substraten einfach oder mehrfach beschichtet werden (coating)

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden CVD-Verfahren häufig für großtechnische Prozesse, z.B. die Herstellung von keramischen Pulvern, eingesetzt. Sie sind daher Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten. Diese befassen sich in den meisten Fällen mit dem Vergleich unterschiedlicher Ausgangssubstanzen, den Syntheseprodukten und den verfahrenstechnischen Aspekten des Reaktionsablaufs. Über die Reaktionen in der

Gasphase, die gebildeten Zwischenprodukte sowie deren Eigenschaften ist teilweise nur sehr wenig bekannt.

Im Folgenden werden einige CVD-Verfahren zur Herstellung von SiO_2 -, Si_3N_4 - und SiC -Pulvern vorgestellt. Dabei wird besonders auf die ablaufenden Reaktionen bzw. die gebildeten Zwischenprodukte eingegangen, soweit diese bisher untersucht worden sind.

2.1.1 Gasphasenabscheidung von SiO_2

Die Umsetzung von SiCl_4 mit Sauerstoff in der Gasphase bei $J \gg 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu amorphem SiO_2 . Die Reaktion wurde von BINNEWIES et al. intensiv untersucht. Die ablaufenden Mechanismen konnten dabei weitestgehend aufgeklärt werden. Aus SiCl_4 und O_2 entsteht zunächst das Silaphosgen SiOCl_2 als hochreaktives Zwischenprodukt. Dieses reagiert mit SiCl_4 in einer Einschubreaktion, die zur Bildung von Si_2OCl_6 führt. Durch weitere Einschubreaktionen entstehen auf diesem Wege hochmolekulare Chlorsiloxane (s. Abb. 2-1). Parallel zu der Wachstumsreaktion verläuft eine Abbaureaktion, bei der SiCl_4 aus den Chlorsiloxanen abgespalten wird. Durch die Abbaureaktion werden die Siloxane sauerstoffreicher, was letztlich zur Bildung von SiO_2 führt.^[20 - 23]

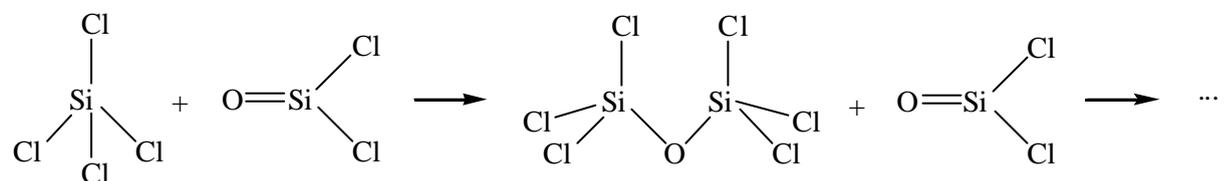


Abb. 2-1: Mechanismus der Reaktion von SiCl_4 mit O_2

Durch die Flammenhydrolyse von SiCl_4 werden großtechnisch sogenannte pyrogene Kieselsäuren – z. B. unter dem Namen Aerosil® bekannt – hergestellt. Dabei wird Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme im Temperaturbereich von 700 bis 1500 $^\circ\text{C}$ mit Sauerstoff und Wasserstoff umgesetzt. Die Reaktion entspricht formal der Hydrolyse von SiCl_4 .

Die partielle Hydrolyse von SiCl_4 , Si_2OCl_6 und höheren Chlorsiloxanen in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur) ist aus der Literatur bekannt.^[24 - 27] Es wird die Bildung kettenförmiger Perchlorsiloxane beschrieben. Untersuchungen von QUELLHORST haben gezeigt, dass bei solchen Hydrolysereaktionen auch mono- und oligocyclische Siloxane gebildet werden.^[28] Die Reaktion von SiCl_4 mit Wasser bei hohen Temperaturen ist im Hinblick auf die gebildeten Zwischenprodukte bislang wenig

untersucht. Als reaktives Zwischenprodukt dieser Reaktion bei 785 °C konnte das Trichlorsilanol SiCl_3OH nachgewiesen werden.^[21]

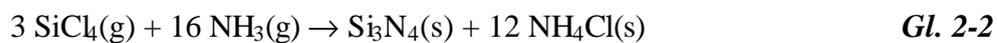
2.1.2 Synthese von Si_3N_4 durch Gasphasenabscheidung

Ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Si_3N_4 -Pulvern basiert auf der Gasphasenreaktion von SiCl_4 und NH_3 . Wird die Umsetzung gemäß Gl. 2-1 formuliert, so ist die Reaktion stark endotherm, jedoch mit erheblichem Entropiegewinn verbunden.



$$\Delta H_{\text{R}}^0(298) = 319 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_{\text{R}}^0(298) = 591,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad [29]$$

Unter Vernachlässigung der Molwärmern ergibt sich erst bei Temperaturen über 540 K eine negative freie Standardreaktionsenthalpie ($\Delta G_{\text{R}}^0 < 0$). Erst oberhalb dieser Temperatur ist also aus thermodynamischer Sicht mit der Bildung von Si_3N_4 zu rechnen. Bezieht man die Bildung von Ammoniumchlorid in die Gl. 2-1 mit ein so ergibt sich eine exotherme Reaktion, die mit starkem Entropieverlust verbunden ist (Gl. 2-2).



$$\Delta H_{\text{R}}^0(298) = -1801,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_{\text{R}}^0(298) = -2846 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad [29]$$

Für Gl. 2-2 ergibt sich ein negatives ΔG_{R}^0 bei Temperaturen unterhalb 630 K, wenn die Molwärmern sowie die Verdampfung von NH_4Cl nicht berücksichtigt werden. Aus thermodynamischer Sicht sollte die Bildung des Si_3N_4 in diesem Fall bereits bei Raumtemperatur erfolgen.

Siliciumtetrachlorid reagiert bei Raumtemperatur spontan mit Ammoniak. Die Reaktion führt bei Temperaturen bis zu 1000 K aber nicht zum Si_3N_4 , sondern zu polymerem Siliciumdiimid mit der Zusammensetzung $[\text{Si}(\text{NH})_2]_n$. Dieses kann durch Calcinieren bei 1300 K in amorphes Si_3N_4 überführt werden.^[30]

Da Siliciumnitrid eines der wichtigsten nicht-oxidischen keramischen Materialien ist, sind in der Literatur zahlreiche Arbeiten bekannt, die sich mit dem beschriebenen Reaktionsweg befassen.^[5, 6, 11, 12, 30 - 40] Der Schwerpunkt dieser Arbeiten liegt fast ausschließlich in verfahrenstechnischen Aspekten der Reaktion oder bei den Eigenschaften bzw. der Weiterverarbeitung der beiden Produkte $[\text{Si}(\text{NH})_2]_n$ und Si_3N_4 .

Das als Zwischenprodukt auftretende Siliciumdiimid wurde in jüngster Zeit auch zur Darstellung mesoporöser Siliciumimidnitride eingesetzt. Letztere sind aufgrund der großen Oberfläche für die heterogene Katalyse interessant.^[2, 3, 4]

Über molekulare Vorstufen und die Zwischenprodukte der Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 , die zur Bildung des $[\text{Si}(\text{NH}_2)]_n$ führen, ist dennoch wenig bekannt. Die Untersuchungen der Hochtemperaturreaktion von SiCl_4 mit NH_3 bei 850 °C von SCHUMB und TOWLE^[41], FLINDT^[15] und ZIEGENBALG^[42] führten bezüglich der Bildung molekularer Verbindungen zu widersprüchlichen Ergebnissen. Von ZIEGENBALG durchgeführte *in-situ*-Untersuchung der Hochtemperaturammonolyse (500 – 900 °C) von Siliciumtetrachlorid ergaben Hinweise auf die Bildung zahlreicher Aminochlorsilane.^[42] Die vorgeschlagenen Verbindungen konnten jedoch nicht eindeutig charakterisiert werden. Durch partielle Ammonolyse von SiCl_4 in Diethylether bei -70 °C erhielten WANNAGAT et al. die Verbindungen $\text{C}_3\text{SiNHSiCl}_3$ und $\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{Cl}_6$ und konnten diese durch Destillation im Vakuum isolieren.^[17, 18, 19] Weitere molekulare Verbindungen aus dem System Si/N/H/Cl mit rein chloresubstituierten Si-Atomen konnten bislang nicht charakterisiert werden. Der Mechanismus der Reaktion ist daher bisher noch nicht aufgeklärt worden.

2.1.3 Gasphasenabscheidung von SiC

Die heute verwendeten CVD-Verfahren zur Synthese von Siliciumcarbidpulvern lassen sich in zwei Kategorien einteilen, die sich durch die verwendeten Ausgangssubstanzen unterscheiden:^[43, 44]

1. Die Komponenten Silicium und Kohlenstoff werden der Reaktionszone getrennt, in Form leicht flüchtiger Verbindungen, zugeführt. Als Siliciumquelle werden Silane und Halogensilane eingesetzt. Als Kohlenstoffquelle dient in den meisten Fällen Methan.
2. Es werden Vorläufermoleküle, sogenannte *Precursor*, die bereits beide Komponenten enthalten thermisch oder plasmachemisch zersetzt. Als Vorläufermoleküle werden methylierte Silane z.B. Methyltrichlorsilan (MTS) oder Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

Ein typisches Verfahren, Siliciumcarbid nach der ersten Methode zu synthetisieren, ist die Umsetzung eines $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Gemisches bei 1250 bis 1800 °C. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass bei diesem Verfahren die Eduktmoleküle thermisch zersetzt werden und Silicium und Kohlenstoff in elementarer Form nebeneinander abgeschieden werden. Erst in einer folgenden Festkörperreaktion reagieren diese dann zu Siliciumcarbid.^[9, 44, 45] Der

zweite Reaktionsschritt erklärt die relativ hohe Temperatur, die für die SiC-Synthese benötigt werden.

Bei der zweiten Methode zur Synthese von SiC wird z.B. ein Methylsilan thermisch bei Temperaturen von 800 bis 1400 °C oder plasmachemisch zersetzt.^[9, 10, 46] In älteren Arbeiten wird davon ausgegangen, dass die Bildung des Siliciumcarbids über eine Polymerisation des Methylsilans, d.h. zunächst über molekulare Vorstufen verläuft. Das Polymer wird dann unter Methanabspaltung zum Siliciumcarbidge zersetzt.^[9] Dieser Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit Untersuchungen von FRITZ et al. zur Pyrolyse von Tetramethylsilan. Dabei wurde eine Vielzahl von linearen, cyclischen und polycyclischen Verbindungen mit Si-C-Gerüsten charakterisiert, die z.T. auch dreidimensionale, dem Adamantan analoge Strukturen aufweisen.^[47 - 49] Auch die Pyrolysen von $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$ bei 700 °C führten zu zahlreichen molekularen Produkten.^[50 - 52] Neuere Arbeiten, die Trichlormethylsilan als Vorläufermolekül verwenden, gehen jedoch davon aus, dass der Precursor bei der Reaktionstemperatur in rein Si- und C-haltige Spezies zerfällt und diese für die Bildung des Siliciumcarbids verantwortlich sind.^[10]

2.2 Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau

Für die Untersuchung chemischer Reaktionen insbesondere für Gasphasenreaktionen stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Der Nachweis von sehr reaktiven und kurzlebigen Zwischenprodukten kann durch verschiedene *in-situ*-Untersuchungen (z.B. MS oder IR-Spektroskopie) erfolgen. Weiterhin können Zwischenprodukte der Reaktion durch Quenchen oder durch die Wahl der Reaktionsparameter erhalten werden. So führt z.B. die Reaktion von SiCl_4 mit O_2 bei Temperaturen unter 1000 °C nicht zu SiO_2 sondern dessen molekularen Vorstufen, den Perchlorsiloxanen. Der apparative Aufbau muss der jeweiligen Methode entsprechend angepasst werden.

In dieser Arbeit kommen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Die Reaktionsführung erfolgt je nach Reaktion stationär bzw. instationär.

2.2.1 Umsetzungen im Strömungsrohr

Für die Gasphasenumsetzungen bei stationärer Reaktionsführung wird ein Strömungsrohr eingesetzt. Die Abb. 2-2 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Das Strömungsrohr besteht aus Quarzglas und lässt sich mit Hilfe eines Röhrenofens auf bis zu

1000 °C aufheizen. Die gasförmigen Edukte werden getrennt zugeführt und direkt vor der Heizzone gemischt. Bei Raumtemperatur flüssige Edukte werden in den Waschflaschen vorgelegt. Durch diese wird ein Argon-Trägergasstrom geleitet. Es wird davon ausgegangen, dass der Partialdruck des Eduktes dem Sättigungsdampfdruck der Substanz bei Raumtemperatur entspricht. Die Stoffmengenströme können dann aus dem Volumenstrom des Trägergases über das ideale Gasgesetz berechnet werden. Die Abkühlung der Flüssigkeit aufgrund der Verdampfung kann wegen der geringen Stoffdurchsätze vernachlässigt werden. Die in Abb. 2-2 dargestellte Waschflaschenanordnung II kann durch die darunter abgebildete Verzweigung ersetzt werden. Über diese können bei Raumtemperatur gasförmigen Edukte (NH_3 , CH_4) und Argon zugeleitet werden. Die Volumenströme werden durch Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) reguliert.

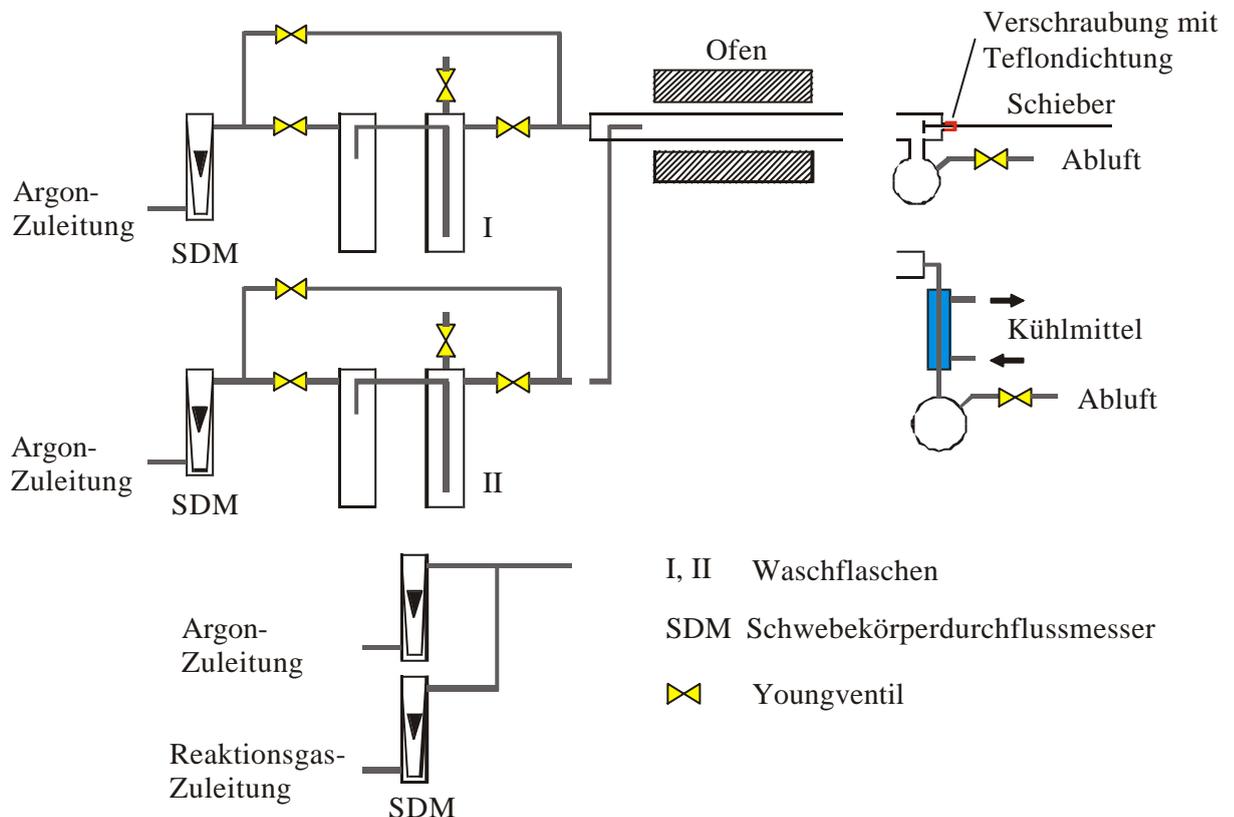


Abb. 2-2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Gasphasenreaktionen

Zum Auffangen der Produkte stehen zwei Endstücke zur Verfügung, die über eine Schliifverbindung an das Reaktionsrohr angeschlossen werden. Für feste und schwer flüchtige Reaktionsprodukte wird das Endstück mit Schieber an das Strömungsrohr angesetzt. Mit dem Schieber können Produkte aus dem Reaktionsrohr in den Schlenkkolben befördert werden. Um leicht flüchtige Reaktionsprodukte abzufangen, wird das Endstück mit Kühler an das

Reaktionsrohr angeschlossen. Die Temperatur des Kühlmittels wird durch einen Kryostaten geregelt.

Bei einigen Reaktionen werden außerdem massenspektrometrische *in-situ*-Untersuchungen durchgeführt. Die dabei eingesetzten Messanordnungen (M 2 und M 3) sind im Anhang A beschrieben.

2.2.2 Umsetzungen im abgeschlossenen Reaktionsgefäß

Die Umsetzungen bei instationärer Reaktionsführung werden in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen durchgeführt. Diese bestehen aus zwei Kammern, die über ein Youngventil miteinander verbunden sind. Über ein weiteres Youngventil mit Schliff können die Gefäße befüllt und hochvakuumdicht verschlossen werden. Es werden zwei Reaktionsgefäße mit unterschiedlichen Volumina eingesetzt. Die Abb. 2-3 zeigt das Bild eines der verwendeten Reaktionsgefäße.



Abb. 2-3: Reaktionsgefäß für instationäre Reaktionsführung

Die Reaktionsgefäße werden in evakuiertem Zustand und nach dem vollständigen Befüllen mit Wasser gewogen. Über die temperaturkorrigierte Dichte des Wassers werden die Volumina der Reaktionsgefäße bzw. der einzelnen Kammern bestimmt. Mit dem bekannten

Volumen kann der Fülldruck für die einzusetzende Stoffmenge über das ideale Gasgesetz berechnet werden.

Das Befüllen der Gefäße und die Handhabung der Reaktionsprodukte erfolgt mit Hilfe der in Abb. 2-4 gezeigten Vakuumapparatur.

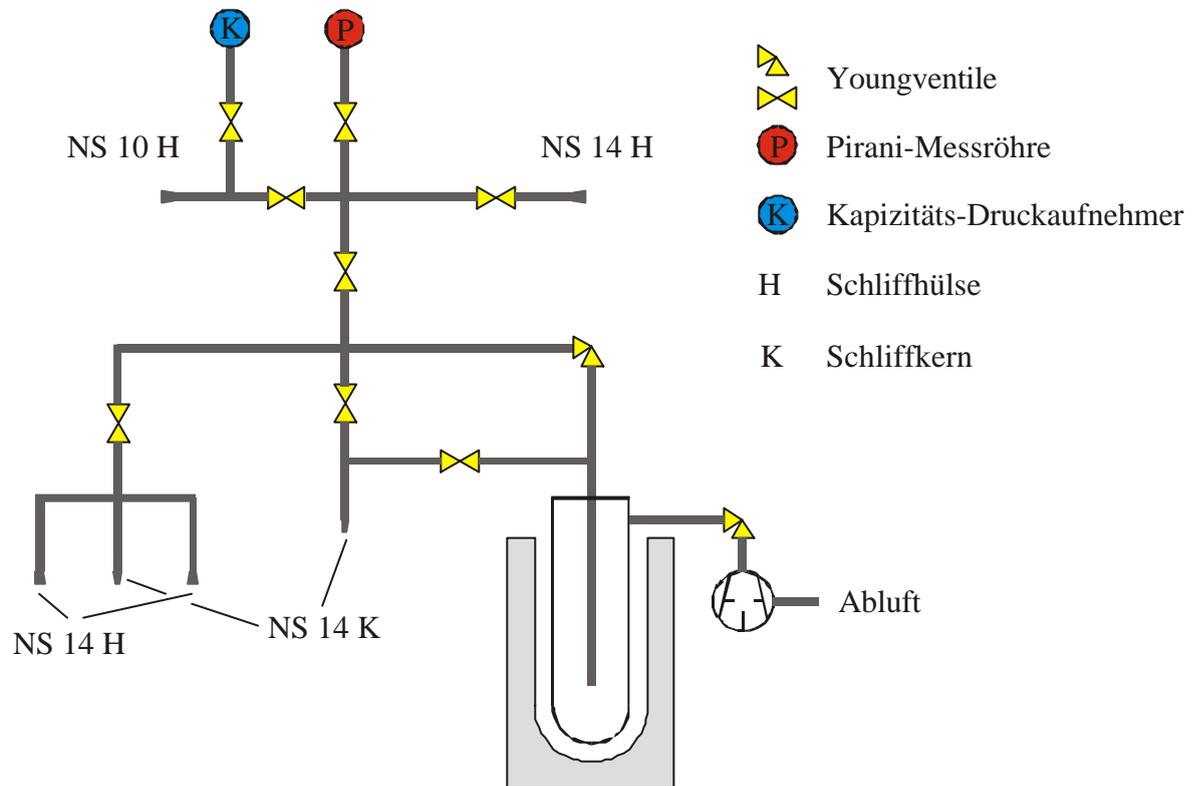


Abb. 2-4: Schematische Darstellung der Vakuumapparatur

Das Volumen der Vakuumapparatur wird ebenfalls bestimmt. Dazu werden $9 \cdot 10^4$ Pa (p_1) Argon in ein Reaktionsgefäß (V_1) gefüllt. Nach dem Expandieren des Argons in die evakuierte Apparatur wird der Druck (p_2) gemessen. Gemäß $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ kann das Volumen der Vakuumapparatur berechnet werden.

2.3 Eigenschaften und Darstellung von Chlorsilazanen

2.3.1 Eigenschaften und Aufbau

Die Benennung von Silicium-Stickstoff-Verbindungen bezieht sich im einfachsten Fall auf das Ammoniakmolekül NH_3 oder auf das Monosilan SiH_4 . Der Grundbaustein $\text{H}_3\text{Si-NH}_2$ wird daher als Aminosilan oder als Silylamin bezeichnet. Höhere lineare oder ringförmige Si-N-Verbindungen werden Silazane genannt. Die Anzahl der Silicium- und Stickstoffatome wird mit den üblichen griechischen Zahlworten (di-, tri-, tetra-, usw.) angegeben. Die exakte Nomenklatur richtet sich nach dem vergleichbaren Kohlenwasserstoffgerüst. Dabei wird der Ersatz einer CH_2 -Einheit durch eine SiH_2 - bzw. NH -Einheit mit *Sila-* bzw. *Aza* gekennzeichnet. So werden z.B. die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{SiNHSiCl}_3$ und $\text{Si}(\text{NH})_3\text{Cl}_6$ als Hexachlordisilazan und Hexachlorcyclotrisiltriazan bezeichnet.

Die Verbindungen des Siliciums im ternären System Si/N/Cl werden als Chlorsilazane bezeichnet. Die exakte Benennung erfolgt analog der allgemeinen Nomenklatur für Si-N-Verbindungen. Die Chlorsilazane sind hydrolyseempfindliche molekulare Substanzen, die im Vergleich zu den Perchlorsiloxanen eine geringere Temperaturstabilität aufweisen. Im Gegensatz zu den Perchlorsiloxanen sind im System Si/N/Cl, wie auch im System Si/N/Cl/H (mit ausschließlich chlorsubstituierten Si-Atomen), nur wenige Verbindungen bekannt.

Der einfachste Vertreter, das Nonachlortrisilazan $\text{N}(\text{SiCl}_3)_3$, ist erstmals 1956 als Produkt der Einwirkung einer Glimmentladung auf ein SiCl_4/N_2 -Gemisch erhalten worden.^[53] Als weitere Produkte dieser Reaktion sind durch Elementaranalyse und kryoskopische Molmassenbestimmung die Verbindungen $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{N}_2\text{Si}_5\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_3\text{Si}_7\text{Cl}_{19}$ identifiziert worden.^[16, 53]

Aus der Hochtemperaturreaktion von SiCl_4 mit NH_3 bei 825°C lässt sich nach SCHUMB und TOWLE neben Hexachlordisilazan $\text{NH}(\text{SiCl}_3)_2$ ein Produkt der Zusammensetzung $\text{N}_4\text{Si}_8\text{Cl}_{20}$ isolieren.^[41]

Eindeutig charakterisiert sind bislang allerdings nur die Verbindungen $\text{N}(\text{SiCl}_3)_3$ und $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$.^[15, 54] Diese sind von FLINDT 1988 ebenfalls durch die Einwirkung einer Glimmentladung auf ein SiCl_4/N_2 -Gemisch sowie die Umsetzung eines $\text{SiCl}_3\text{H}/\text{N}_2$ -Gemisches in einem Mikrowellenplasma erhalten worden.^[15] Die von SCHUMB und TOWLE angegebene Verbindung $\text{N}_4\text{Si}_8\text{Cl}_{20}$ konnte von FLINDT in einer analogen Hochtemperaturreaktion nicht nachgewiesen werden. Auch bezüglich der Verbindungen $\text{N}_2\text{Si}_5\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_3\text{Si}_7\text{Cl}_{19}$ herrscht

eine gewisse Unsicherheit, da deren Identifizierung durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung keine eindeutigen Daten lieferte.

Tab. 2-1 enthält eine Zusammenfassung veröffentlichter Ergebnisse. Die bekannten Strukturen sind in Abb. 2-5 und Abb. 2-6 dargestellt.

Tab. 2-1: Physikalische Größen einiger isolierter Chlorsilazane

	$mp / ^\circ\text{C}$	$bp / ^\circ\text{C}$	Punktgruppe
NSi_3Cl_9	78 ^{[15], a)}	50-55 / 0,01 Torr ^[15]	C_{3h} ^{b)}
$\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$	66 ^[15]	65-70 / 0,01 Torr ^[15]	C_i
$\text{N}_2\text{Si}_5\text{Cl}_{14}$ ^{c)}	125 - 135 ^[16]	220 – 230 ^{[16], d)}	-
$\text{N}_3\text{Si}_7\text{Cl}_{19}$ ^{c)}	170 – 180 ^[16]	220 – 230 ^{[16], d)}	-

a) kristalline Modifikation; weitere wachsartige Modifikation schmilzt bei 44-46 °C

b) Fehlordnung der Siliciumatome

c) Zusammensetzung durch Molmassenbestimmung und Elementaranalyse bestimmt

d) viskoses Öl, bestehend aus $\text{N}_2\text{Si}_5\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_3\text{Si}_7\text{Cl}_{19}$ ^[16]

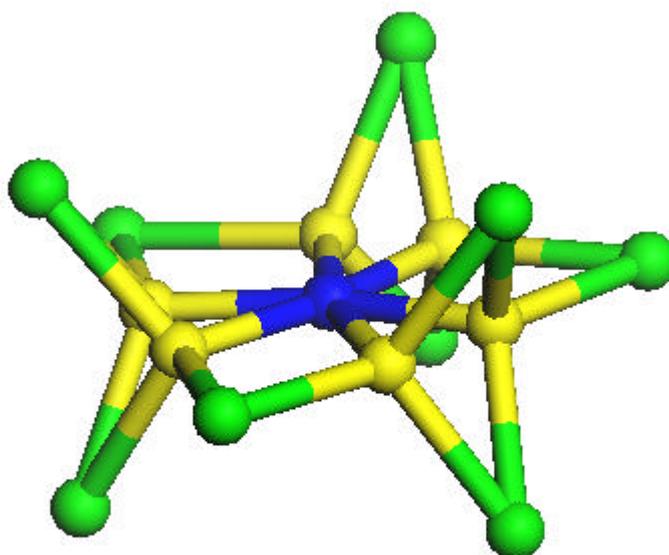


Abb. 2-5: Struktur von NSi_3Cl_9 , blau: Stickstoff, gelb: Silicium, grün: Chlor; es liegt eine Fehlordnung der Si-Atome vor: nur die Hälfte der Si-Plätze ist besetzt, wobei das N-Atom trigonal planar koordiniert ist

Wie bei vergleichbaren Organylsilazanen^[55] zeichnet sich auch die Struktur des NSi_3Cl_9 durch die beinahe planare Umgebung des Stickstoffatoms aus. Die Stickstoffatome ragen nur 4,5 bzw. 2,0 pm aus den Flächen, die von jedem Satz Siliciumatome eines NSi_3 -Fragmentes definiert werden. Die Si-N-Si -Bindungswinkel liegen beim kristallinen NSi_3Cl_9 zwischen $118,2^\circ$ und $121,7^\circ$. Der Bindungswinkel wie auch die Si-N -Bindungslänge von 173,1 pm sind auf eine π -Orbitalbeteiligung an der Bindung zurückzuführen.

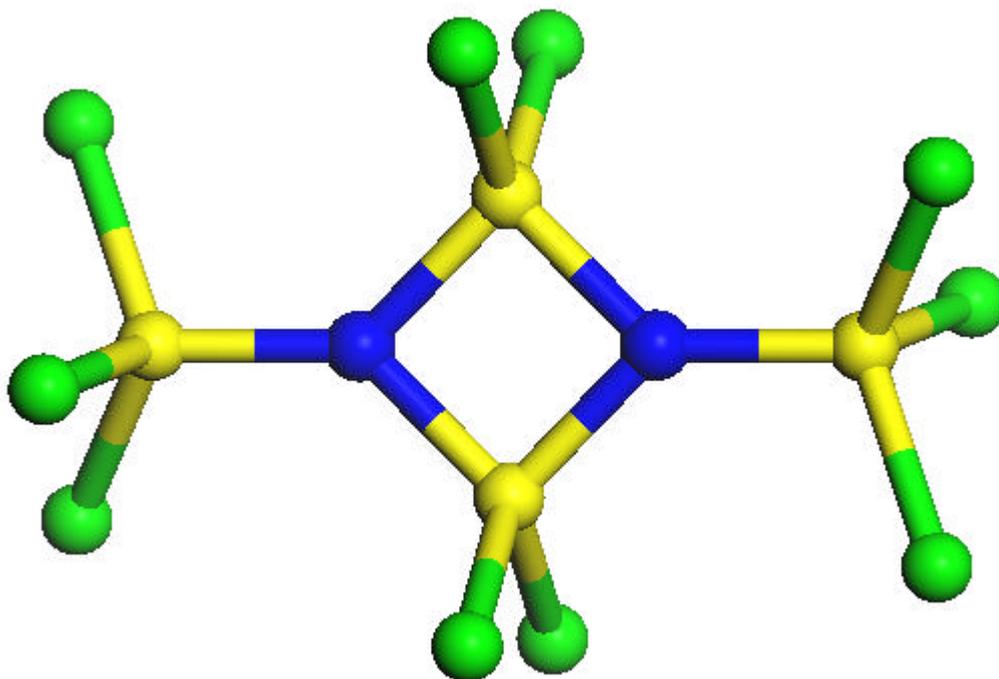


Abb. 2-6: Struktur von $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, blau: Stickstoff, gelb: Silicium, grün: Chlor

Das cyclische $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ zeichnet sich durch einen planaren Vierring mit einem Si-N-Si -Bindungswinkel von $90,2^\circ$ und einer ebenfalls kurzen Si-N -Bindungslänge von 172,9-173,3 pm aus.

2.3.2 Darstellungsverfahren

Eine potentielle Möglichkeit zur Darstellung von Chlorsilazanen ist die Ammonolyse von SiCl_4 . Die aus der Literatur bekannten Arbeiten zu dieser Methode wurden bereits in Kap. 2.3.1 erwähnt. Eindeutig charakterisierbare molekulare Verbindungen wurden bisher nur durch die Tieftemperaturammonolyse von SiCl_4 bei -70°C erhalten.

Der gezielte Aufbau verschiedenster organylsubstituierter Silazangerüste durch die Umsetzung von Aminen oder Organylsilazanen mit Halogensilanen oder Disilazanen ist aus der Literatur bekannt.^[56 - 60] Auch der Einbau weiterer Elemente wie Schwefel, Germanium, Zinn, Bor oder Aluminium stellt dabei kein Problem dar.^[61 - 67] Über die Synthese von ausschließlich chloresubstituierten Silazanen hingegen ist wenig bekannt.

So ist es beispielsweise bisher nicht gelungen NSi_3Cl_9 gezielt darzustellen. Die Umsetzung von Hexachlordisilazan mit Methylolithium und SiCl_4 ergibt vorrangig $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und als Nebenprodukt Hexachlorcyclotrisilazan $\text{N}_3\text{H}_3\text{Si}_3\text{Cl}_6$.^[18, 68, 69] Weitere ausschließlich chloresubstituierte Silazane konnten bisher nicht gezielt dargestellt werden.

Das bereits 1956 von PFLUGMACHER et al. und später von FLINDT angewandte Verfahren der Einwirkung einer Gasentladung auf ein SiCl_4/N_2 -Gemisch stellt bis heute eine wichtige Methode dar, einen Zugang zu höheren rein chloresubstituierten Silazanen zu erhalten. Die von FLINDT durchgeführten Versuche, ein SiCl_4/N_2 -Gemisch durch ein Mikrowellenplasma zur Reaktion zu bringen, führten nicht zu molekularen Produkten. Durch den Einsatz eines $\text{SiCl}_3\text{H}/\text{N}_2$ -Gemisches im Mikrowellenplasma konnten die Produkte HNSi_2Cl_6 , NSi_3Cl_9 und $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ erhalten werden.

In den erwähnten Arbeiten zur Einwirkung von Gasentladungen auf SiCl_4/N_2 -Gemische wurden stets geringe Mengen ölig oder harziger Substanzen erhalten, die aufgrund der geringen Menge, der geringen Flüchtigkeit sowie mangelnder thermischer Stabilität nicht isoliert oder identifiziert werden konnten. Die Autoren gingen davon aus, dass es sich bei diesen Substanzen um höhere Silazane handeln muss, konnten dies jedoch nur anhand von Elementaranalysen nachweisen. Ob es sich dabei um molekulare oder polymere Verbindungen handelt, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

2.4 Bromsilazane und Germazane

Bei den Halogensiloxanen sind sowohl die Verbindungen des Chlors als auch des Broms bekannt. Über rein Brom-substituierte Silazane ist dagegen in der Literatur nichts bekannt. Der Einsatz einer Gasentladung, die zur Darstellung von Perbromsiloxanen erfolgreich verwendet wurde^[21], stellt jedoch eine potentielle Möglichkeit zur Herstellung von Bromsilazanen dar.

Wird im System $\text{Si}/\text{N}/\text{Cl}$ Silicium durch das homologe Germanium ersetzt, führt dies zu den Chlorgermazanen. Von ERNST wurde ein solches Chlorgermazan als Produkt einer N_2 -

Glimmentladung mit GeCl_4 gefunden. Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde dieses als NGe_3Cl_9 identifiziert.^[16] Weitere Verbindungen aus diesem System sind bisher nicht bekannt.

2.5 Plasmachemie

Um chemische Reaktionen anzuregen, ist in der Regel das Aufbringen der sogenannten Aktivierungsenergie erforderlich. Am häufigsten wird dazu die thermische Anregung verwendet. Aber auch andere Methoden, wie z.B. die Anregung durch Licht (Photochemie), durch Ultraschall (Sonochemie) oder durch mechanische Energie (Mechanochemie) sind gebräuchlich und eröffnen oftmals den Zugang zu Verbindungen, die durch thermische Anregung nicht erhalten werden können. Die Plasmachemie stellt eine weitere Möglichkeit der nicht-thermischen Anregung von chemischen Reaktionen dar.

Unter einem Plasma versteht man ein ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und Neutralteilchen (Atome, Radikale, Moleküle) besteht. Für die Plasmachemie ist es von Bedeutung, ob es sich bei dem auf das chemische System einwirkenden ionisierten Gas um ein thermisches oder ein nicht-thermisches Plasma handelt.

Thermische Plasmen entstehen z.B. in einem Lichtbogen und zeichnen sich durch eine hohe thermodynamische Gleichgewichtstemperatur aus, wobei die Elektronentemperatur gleich der Gastemperatur ist. Die Temperatur solcher Gase kann bis zu 30.000 K erreichen. Damit stellt die thermische Plasmachemie ein Grenzgebiet zur konventionellen thermischen Chemie dar.

Nicht-thermische oder anisotherme Plasmen treten z.B. in elektrischen Glimmentladungen auf. Sie sind durch niedrige Gas- aber hohe Elektronentemperatur gekennzeichnet und werden als kalte Plasmen bezeichnet.

2.5.1 Grundlegende Plasmaparameter

Die Ladungsträger eines Plasmas können durch verschiedene Ionisierungsreaktionen, z.B. durch elektrische Felder (Stoßionisation) oder durch Bestrahlung (α -, β -, γ -Strahlung), erzeugt werden. Im allgemeinen entstehen bei diesem Ionisationsprozess aus Gasen sogenannte quasineutrale Plasmen, d.h. im Durchschnitt werden pro Volumeneinheit ebenso viele Elektronen wie positive Ionenladungen erzeugt, so dass – makroskopisch gesehen – das Plasma elektrisch neutral erscheint.

Ein Plasmazustand wird quantitativ im Wesentlichen durch die folgenden Parameter bestimmt^[70]:

- ◆ Teilchenzahldichte der Elektronen/Ionen: Anzahl der Elektronen n_e bzw. der Ionen n_I pro cm^3

- ◆ Ionisierungsgrad:

$$\mathbf{a} = \frac{n_e}{n_N + n_e} \quad \text{Gl. 2-3}$$

n_N : Teilchenzahldichte der neutralen Spezies

- ◆ kinetische Temperatur T_e der Elektronen bzw. T_I der Ionen, die sich nach Gl. 2-4 berechnet

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad \text{Gl. 2-4}$$

- ◆ Gastemperatur T der elektrisch neutralen Plasmaspezies (meist gilt $T_I \approx T$)

Bei Ionisierungsgraden von $\mathbf{a} < 10^{-4}$ spricht man von schwach ionisierten Plasmen, bei $\mathbf{a} > 10^{-4}$ von stark ionisierten Plasmen.

2.5.2 Plasmamodelle

Es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung von Plasmazuständen.^[70] Im sogenannten Stoßmodell wird ein Plasma aus mikroskopischer Sicht als eine Gesamtheit aller sich gegenseitig stoßenden individuellen Plasmaspezies aufgefasst. Das sogenannte Flüssigkeitsmodell beschreibt ein Plasma aus makroskopischer Sicht als eine Flüssigkeit aus mehreren Komponenten wie Elektronen, Ionen und Neutralteilchen.

2.5.2.1 Stoßmodell

In schwach ionisierten Plasmen ist das Verhältnis von Ladungsträgern zu Neutralteilchen nicht größer als $1:10^4$. Daraus ergibt sich, dass unter den Stößen, die speziell die Elektronen mit den übrigen Plasmaspezies ausführen, die Elektron-Neutralteilchen-Stöße (e -N-Stöße) der vorherrschende Stoßtyp sind. Dabei treten elastische und unelastische Stöße auf. Der Betrag der mittleren relativen Energieübertragung auf die Neutralteilchen pro einzelnen elastischen e -N-Stoß ist $\sim m_e / m_N$. Die bei elastischen e -N-Stößen auf die Neutralteilchen übertragene Energie ist damit sehr gering. Analoges gilt für Elektronen-Ionen-Stöße. Daraus ergibt sich, dass die Energieverteilung der einzelnen Plasmakomponenten nahezu unbeeinflusst voneinander ist, und man erhält ein in seinen Komponenten weitgehend entkoppeltes schwach ionisiertes Plasma. Der Vorteil dieses sogenannten Lorentz-Modells ist, dass zu den elastischen e -N-Stößen sukzessive alle unelastischen Elektron-Atom-Stöße (z.B.

Elektronenanregung der Atome, Ionisation) bzw. Elektron-Molekül-Stöße (Anregung der Moleküle, Elektronenanlagerung an elektronegative Moleküle, usw.) in das Modell eingefügt werden können.

2.5.2.2 Flüssigkeitsmodell

In diesem Modell wird das Plasma als makroskopisch strömende Flüssigkeit aufgefasst, die aus Elektronen-, Ionen- und Neutralteilchenkomponente besteht, die ihrerseits im allgemeinen noch einem äußeren elektromagnetischen Feld unterworfen sind. Die Beschreibung der in der Entladung auftretenden Vorgänge erfolgt hier sowohl hydrodynamisch als auch elektrodynamisch. Dieses Modell wird deshalb oft als magnetohydrodynamische Näherung (MHD-Näherung) bezeichnet. Ein solches phänomenologisches Plasmamodell ist vor allem dafür geeignet, die außerordentlich variantenreichen Schwingungs- und Wellenphänomene eines Plasmas zu verstehen. Die folgenden Prototypen der Wellenbewegung im Plasma seien dabei hervorgehoben:

- ◆ Plasmaschwingungen als longitudinale Schwingungen der Ionen und Elektronen gegeneinander: Zu diesem Schwingungstyp sind z.B. die Langmuir-Schwingungen zu zählen, die sich mit der sogenannten Plasmafrequenz ω_p (meist im Mikrowellenbereich) fortpflanzen.
- ◆ Alfvén-Wellen als transversale Wellen, die sich längs eines äußeren Magnetfeldes ausbreiten: Für die Beschreibung von Stoßwellen im chemischen Stoßwellenrohr – einer Messapparatur der thermischen Plasmachemie – sind z.B. Alfvén-Wellen und Kompressionswellen mit endlicher Amplitude bedeutsam.
- ◆ elektromagnetische Wellen im Plasma, wie z.B. die Zyklotronschwingungen, die durch das Einwirken zusätzlicher äußerer magnetischer Felder auf die Entladung entstehen.

2.5.3 Erzeugung von kalten Plasmen

2.5.3.1 Glimmentladung

Die Glimmentladung stellt den Prototyp einer Entladungsform zur Anwendung in der nicht-thermischen Plasmachemie dar. Dieser Entladungstyp ist leicht zu realisieren, indem an eine Gasstrecke (Gasdruck $p = 1 - 100$ Pa) eine Spannung von mehreren 100 V anlegt wird, so dass Entladungsströme von einigen mA bis A fließen.^[70] Plasmen dieser Art sind hinsichtlich ihres Ionisierungsgrades $\alpha \approx 10^{-6}$ schwach ionisierte kalte Plasmen, d.h. die Temperatur der

Gasmoleküle liegt im Bereich der Raumtemperatur. Die Elektronen hingegen können durch Energieaufnahme aus dem elektrischen Feld kinetische Temperaturen von bis zu 30.000 K annehmen.

2.5.3.2 Hochfrequenz (HF) – Plasmen

Verwendet man als Spannungsquelle einen Hochfrequenzgenerator, so lässt sich ebenfalls eine plasmachemisch nutzbare Entladung, die HF-Entladung, betreiben. Die dabei verwendete Frequenz muss hinreichend groß sein, da sonst die gebildete Raumladung bei der Feldumkehr zerfällt bevor eine neue Entladung mit umgekehrter Polarität aufgebaut wird. Diese sogenannte Grenzfrequenz f_G ist in Gl. 2-5 wiedergegeben.

$$f_G = \frac{\bar{v}_e}{2d} \quad \text{Gl. 2-5}$$

\bar{v}_e : durchschnittliche Geschwindigkeit der Elektronen

d : Abstand der Elektroden

Für die Aufrechterhaltung einer HF-Entladung spielen bei Vorhandensein von Elektroden die von ihren Oberflächen ausgelösten Sekundärelektronen keine Rolle.^[71] Die Ladungsträgererzeugung in einer HF-Entladung erfolgt ausschließlich durch die sogenannten Volumen-Elektronen. Es zeigt sich jedoch, dass die Energie, die die Elektronen aus dem HF-Feld aufnehmen können, nicht zur Erzeugung neuer Ladungsträger ausreicht. Die restliche zur Ionisation erforderliche Energie empfangen die Elektronen aus Stoßprozessen mit den anderen Plasmabestandteilen, d.h. aus der inzwischen thermalisierten Energie des HF-Feldes. Die im Mittel von einem Elektron absorbierte Energie ist daher abhängig von der elektrischen Feldstärke, der Stoßfrequenz der Elektronen mit den Gasatomen und der Frequenz des angelegten HF-Feldes. Dem entsprechend ist die Zündung einer HF-Entladung abhängig vom elektrischen HF-Feld, dem Neutralgasdruck, den Dimensionen des Reaktionsgefäßes sowie der Feldfrequenz und der Stoßfrequenz der Elektronen. Dabei werden zwei Bereiche unterschieden, je nachdem, ob die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ größer oder kleiner als die Gefäßdimensionen bzw. der Elektrodenabstand d ist. Für $\lambda > d$ (bei niedrigen Drücken von ca. 10 Pa) überwiegt der Anteil der durch die Elektronen ausgelösten Grenzflächenprozesse den der Volumenprozesse. In diesem Fall ist die Zündung vor allem von der Art der Grenzflächen und nicht von der Gasart abhängig. Für die Aufrechterhaltung der Entladung erweisen sich die Oberflächenprozesse dennoch als weitgehend bedeutungslos.

Bei höheren Drücken ($\lambda < d$) sind die Volumenprozesse gegenüber den Grenzflächenprozessen bevorzugt. Die Zündung einer Entladung ist von der maximalen

Strecke x , die die Elektronen unter dem Einfluss des HF-Feldes zurücklegen, abhängig. Ist $x < d$, so ist die Ionisation auf das Volumen beschränkt und der Verlust an Ladungsträgern im wesentlichen durch Diffusionsprozesse bestimmt. Die Zündung des Plasmas erfolgt bereits, wenn während einer Halbperiode ein Ladungsträgerpaar pro Elektron erzeugt wird. Ist $x > d$ nehmen die Grenzflächenprozesse wieder zu, da die Grenzflächen während jeder HF-Schwingung zwei mal von der durch die Schwingung transportierten Elektronenwolke getroffen werden. Die Zündung ist in diesem Fall wieder vom Grenzflächenmaterial abhängig.

Die HF-Energie kann dem Entladungsgas in unterschiedlicher Weise zugeführt werden. Eine Möglichkeit ist die Energieübertragung mittels zweier Elektroden, die sich entweder innerhalb oder außerhalb des Entladungsgefäßes befinden. Weiterhin kann die Energieübertragung auch durch induktive Kopplung erfolgen.

2.5.3.3 Mikrowellen-Plasmen

Die Mikrowellen-Entladung ist ein Spezialfall der HF-Entladung. Wie bei der allgemeinen HF-Entladung ist die Erzeugung und die Aufrechterhaltung des Plasmazustandes abhängig von der Stoßfrequenz f_{st} der Elektronen. Für f_{st} ist das Verhältnis von elektrischer Feldstärke E zum Gasdruck p maßgeblich^[71].

Im allgemeinen führen die Elektronen im Plasma zwei Bewegungen aus, eine der elektrischen Feldstärke folgende Driftbewegung und eine ungerichtete (thermische) Bewegung. Dies gilt auch bei Verwendung eines Mikrowellengenerators als Energiequelle, solange die Frequenz des angelegten Feldes im Vergleich zur Stoßfrequenz klein ist. Ändert sich jedoch das Verhältnis dieser Frequenzen bzw. ist der Gasdruck in der Entladungszone sehr niedrig, dann kommen die Driftbewegungen der Elektronen und das elektrische Wechselfeld außer Phase, was die Energieübertragung auf das Plasma drastisch verringert. Die Grenzfrequenz, bei der noch eine effektive Energieübertragung auf die Plasmabestandteile gewährleistet ist, ist also festgelegt durch die Stoßfrequenz f_{st} der Elektronen. Für f_{st} gilt Gl. 2-6:

$$f_{st} = 3,69 \cdot 10^7 \cdot p \cdot s^{-1} \quad \text{Gl. 2-6}$$

p : Entladungsgasdruck in Pa

Bei einem Druck von 500 Pa ergäbe sich nach Gl. 2-6 eine Stoßfrequenz von $f_{st} = 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Ein Mikrowellengenerator, der eine Frequenz von 2,45 GHz erzeugt, würde somit die oben genannten Voraussetzungen zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Gasentladung erfüllen. Allgemein kann eine Mikrowellenentladung gemäß Gl. 2-6 mit einem entsprechenden HF-Generator bei Drücken von 10^2 bis 10^5 Pa betrieben werden. Wie bei der

Glimmentladung handelt es sich bei einem Mikrowellenplasma um ein nicht-thermisches Plasma, da den Elektronen stets eine höhere Energie und damit eine höhere effektive Temperatur als den Neutralteilchen vermittelt wird. Anders als bei der Glimmentladung können jedoch in einem Mikrowellenplasma die Neutralteilchen Temperaturen von einigen 1000 K erreichen, wobei die Temperatur der Elektronen diesen Wert immer noch um eine Größenordnung übersteigt.

Als Spannungsquelle zur Erzeugung von Mikrowellen können z.B. Magnetrons oder Gyrotrons verwendet werden. Die erzeugten Schwingungen werden über Metallröhren oder Hohlleiter dem Entladungsrohr zugeführt. Das Entladungsrohr wird elektrodenlos betrieben und ist häufig ein Glas- oder Quarzrohr.

Plasmachemisch eignen sich Mikrowellenentladungen vor allem zur Charakterisierung von Elektronenanlagerungen sowie zur Erzeugung von Radikalen.^[70, 71] Wird z.B. N₂ bei Drücken von 10 - 200 Pa einer Mikrowellenentladung unterworfen, so entsteht sehr reaktiver atomarer Stickstoff, wobei ein orange-gelbes Leuchten auftritt. Die Stickstoffatome besitzen im Grundzustand eine relativ lange Lebensdauer, da die Rekombination eine Dreizentrenkollision an der Reaktionsgefäßwand oder eine intermolekulare homogene Assoziationsreaktion erfordert.^[72]



2.5.4 Plasmachemisch aktivierte Stoffumwandlungen

In Kap. 2.5.3 sind bei der Beschreibung einiger anisothermer Gasentladungsarten die physikalischen Bedingungen, wie z.B. hohe kinetische Temperatur der Elektronen oder niedrige Neutralgastemperatur, erwähnt worden. Diese bestimmen letztlich die Möglichkeiten aber auch die Grenzen der nicht-thermischen Plasmachemie. Die sich daraus ergebenden Vor- und Nachteile sind hier kurz zusammengefasst.

2.5.4.1 Vorteile

Die hohe kinetische Temperatur der Elektronen ermöglicht die Bildung von reaktiven Intermediaten sowie eine große chemische Variationsbreite dieser Spezies. Wegen des geringen Gasdrucks können viele Reaktionsprodukte an der Wand stabilisiert werden (Wand = 3. Stoßpartner). Daraus ergibt sich ein breites Spektrum an Produkten, was allerdings, je nach Zielsetzung auch ein Nachteil sein kann. Aufgrund der niedrigen Neutralgastemperatur ist kein Quenchen der Reaktionsprodukte erforderlich.

2.5.4.2 Nachteile

Die geringe Leistungsaufnahme von Niederdruckplasmen bewirkt, dass nur mit geringen Stoffdurchsätzen gearbeitet werden kann und damit auch nur geringe Ausbeuten möglich sind. Die Vielfalt von möglichen Intermediaten bzw. aktivierten Spezies sowie die komplizierten Überlagerungen von Volumen- und Wandprozessen erschweren die Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Die bereits angesprochene Produktvielfalt bringt eine geringe Produktselektivität mit sich, was den Einsatz einer Niederdruckentladung für eine gezielte Synthese sehr schwierig macht.

2.5.5 Apparative Möglichkeiten und verwendeter Aufbau

Zur Erzeugung eines Mikrowellenplasmas im Labormaßstab stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. So kann z.B. ein Haushaltsmikrowellenherd als Mikrowellengenerator benutzt werden.^[15] Dabei treten jedoch Probleme hinsichtlich der Aufrechterhaltung einer Gasentladung auf, was auf den Verlauf der Feldlinien des HF-Feldes und die damit verbundene geringe Leistungsübertragung zurückzuführen ist. Durch eine geeignete Geometrie des Entladungsgefäßes sowie Aluminiumreflektoren kann die Aufrechterhaltung eines Plasmas bewerkstelligt werden, wobei die Energieübertragung auf das Plasma dennoch gering bleibt.

In dieser Arbeit wird eine Spannungsquelle benutzt, die bereits erfolgreich zur Darstellung molekularer Hauptgruppenhalogenide eingesetzt worden ist.^[73] Die Abb. 2-7 zeigt eine schematische Darstellung der hier verwendeten Apparatur. Es wird ein Magnetron als Mikrowellengenerator (Electromedical Supplies, Mikrotron 100, Mark 3, 2450 MHz) eingesetzt. Die Mikrowellen werden über einen Hohlleiter und die sogenannte Cavity dem Reaktionsrohr zugeführt. Das Reaktionsrohr besteht aus Quarzglas ($\varnothing = 20$ mm), da Quarz eine geringere Absorption im Mikrowellenbereich sowie eine größere thermische Belastbarkeit als Duran-Glas aufweist. Die Cavity und die Entladungszone des Reaktionsrohrs kann gegebenenfalls mit Luft gekühlt werden. Die einzelnen Komponenten der Apparatur sind durch Schliffverbindungen miteinander verbunden. Der Entladungsgasdruck kann mit dem Feinstdosierventil in einem Bereich von 10 – 500 Pa eingestellt werden. Zur Einstellung des Eduktgasdruck wird ein Young-Feinventil eingesetzt. Für die Druckmessung wird ein Pirani-Manometer (Edwards APG-M-NW16) verwendet. Flüchtige Produkte können in der U-Rohrkühlfalle auskondensiert werden. Die zweite

Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff eingekühlt um überschüssiges Edukt bzw. leicht flüchtige Nebenprodukte wie z.B. Chlor auszukondensieren.

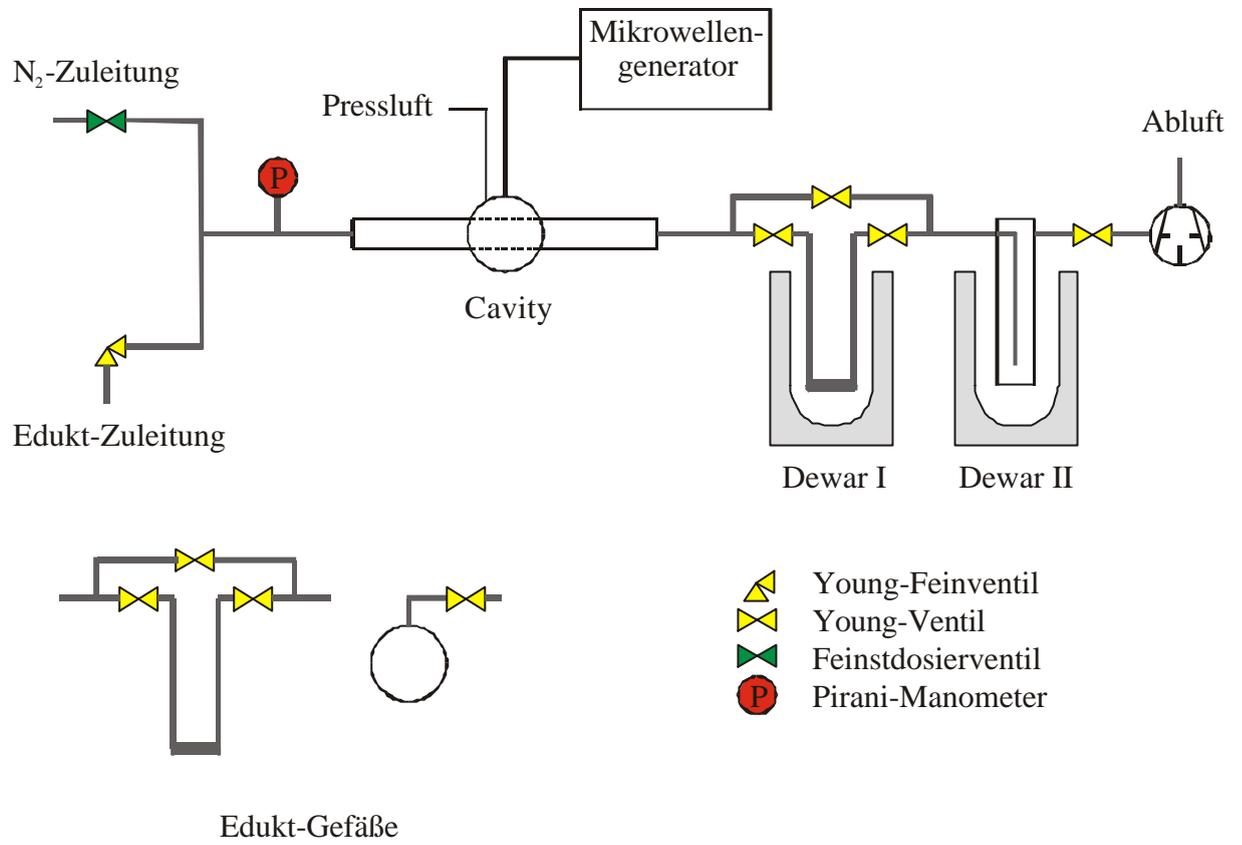


Abb. 2-7: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für plasmachemische Umsetzungen

3 Aspekte der Analytik

Bei thermisch aktivierten Gasphasenreaktionen oder plasmachemischen Umsetzungen können sehr komplexe Substanzgemische entstehen. Weiterhin sind bei niedrigen Eduktkonzentrationen in der Gasphase oder bei Verwendung einer Niederdruckentladung die erzielten Stoffdurchsätze und damit die erhaltenen Produktmengen gering. Die Isolierung einzelner Substanzen durch Destillation oder fraktionierte Kondensation im Vakuum ist daher auf die Hauptprodukte beschränkt, sofern diese einen hinreichend hohen Dampfdruck besitzen und thermisch stabil sind. Damit sind auch gängige Verfahren zur Charakterisierung (Elementaranalyse, Beugungsmethoden und Kernresonanzspektroskopie) auf diese Substanzen beschränkt, da solche Verfahren häufig Reinsubstanzen erfordern. In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten diskutiert, solche Substanzgemische weitgehend zu trennen und zu analysieren. Weiterhin wird auf die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der Massenspektrometrie sowie der IR-Spektroskopie eingegangen.

3.1 Chromatographische Verfahren

Die Auftrennung kleiner Mengen von Substanzgemischen kann durch chromatographische Verfahren erzielt werden. Besitzen die zu untersuchenden Substanzen einen genügend hohen Dampfdruck, so stellt die Kapillarsäulen-Gaschromatographie ein geeignetes Verfahren zur Probenseparierung dar. Entscheidend für die Einsatzmöglichkeit der Gaschromatographie ist zudem die Verwendung eines geeigneten Detektors. Dieser sollte eine hohe Empfindlichkeit gegenüber den nachzuweisenden Substanzen bzw. Elementen aufweisen, eine eindeutige Zuordnung der eluierten Substanzen zulassen und einen hinreichenden Linearitätsbereich für die Analyten besitzen. Durch Kopplungstechniken wie die GC-MS oder die GC-IR können diese Anforderungen erfüllt werden. Wird die IR-Spektroskopie zur Detektion verwendet, so kann die eindeutige Identifizierung der Substanzen allerdings problematisch sein, wenn die erhaltenen Spektren aufgrund der sich gleichenden Strukturelemente einander sehr ähnlich sind. Ein weiteres Problem ist die Störanfälligkeit der GC-IR, da kleinste Quellen eindringenden Lichts in den Detektorraum die Analytik stark beeinflussen. Zudem sind aufgrund der geringen Empfindlichkeit große Schichtdicken für die Absorptionsmessungen notwendig.^[74, 75] Von der GC-MS-Kopplung kann eine hohe Aussagekraft erwartet werden, da Informationen sowohl bezüglich der Retentionszeit als auch über die Molmasse erhältlich sind.

3.2 GC-MS

Die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion hebt sich gegenüber anderen Detektorsystemen dadurch hervor, dass zu jeder eluierten Substanz die Information des Massenspektrums geliefert wird. Nachteilig ist der im Vergleich zu anderen Detektorsystemen große Kosten- und Pflegeaufwand, der die Einsatzmöglichkeiten einschränkt.

Weiterhin ist eine spezielle Ausstattung des Gaschromatographen erforderlich, wenn stark hydrolyseempfindliche Substanzen untersucht werden sollen. Das in dieser Arbeit verwendete GC-MS wurde von QUELLHORST und WILKENING für die Messung von Perchlorsiloxanen optimiert. Der Einfluss verschiedener Geräteparameter und der Probenvorbereitungen ist in den Arbeiten von QUELLHORST und WILKENING detailliert aufgeführt.^[28, 76] Der wichtigste Aspekt ist der Ausschluss von Wasser in den einzelnen Gerätebereichen, z.B. im Injektorbereich, sowie bei der Probenvorbereitung (z.B. gründliches Spülen und Trocknen der verwendeten Mikroliterspritzen).

3.3 Massenspektrometrie

Die Substanzanalyse mit Hilfe der Massenspektrometrie lässt häufig die Bestimmung der Molmasse und der Summenformel einer Verbindung zu. Für die massenspektrometrische Untersuchung einer Probe ist es erforderlich, diese zu verdampfen, sofern es sich nicht eine gasförmige Substanz handelt. In dieser Arbeit kamen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Bei der bereits erwähnten GC-MS-Kopplung wird eine Probe gaschromatographisch getrennt und direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Bei schwerer flüchtigen Verbindungen besteht außerdem die Möglichkeit, diese in einem kleinen Tiegel direkt vor der Ionenquelle zu verdampfen. Weiterhin wurden zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen spezielle Versuchsanordnungen im Hochvakuumteil eines Massenspektrometers platziert. Die Einzelheiten zu dem jeweils gewählten Verfahren sind im Anhang A aufgeführt.

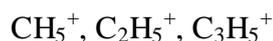
3.3.1 Elektronenstoßionisation (EI)

Die Art der Ionisation bei massenspektrometrischen Untersuchungen übt einen starken Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten der untersuchten Proben aus. Unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation ist das Muttermolekül-Kation (M^+) häufig nicht zu

beobachten, da es einer starken Fragmentierung unterliegt. Der um die Masse eines Chloratoms verminderte (M^+-Cl)-Peak tritt dagegen bei den meisten Massenspektren anorganischer Chlor-Verbindungen auf. Die Analyse der einzelnen Fragmente kann bei der Auswertung der Massenspektren sehr hilfreich sein, da bei einigen Substanzklassen charakteristische Fragmente bzw. Fragmentierungsmuster vorhanden sind (siehe Kap. 3.3.3).

3.3.2 Chemische Ionisation (CI)

Die Massenspektren, die unter EI-Bedingungen aufgenommen werden, lassen aufgrund der Fragmentierung nicht immer eine eindeutige Bestimmung der Summenformel einer Substanz zu. Um weitere Informationen zu erhalten, können Massenspektren unter Anwendung der Chemischen Ionisation aufgenommen werden. Dabei dient Methan als Reaktantgas, das durch Elektronenstoßionisation zu Primärreaktionen angeregt wird. Daraus resultieren folgende Ionen, die für Wechselwirkungen mit den Probenmolekülen zur Verfügung stehen:



In der Regel erfolgt eine Protonenübertragung auf das Probenmolekül, wodurch deutlich weniger Energie übertragen wird als bei der Elektronenstoßionisation. Die im ionisierten Probenmolekül verbleibende Überschussenergie ist also geringer, so dass die Molekülionen nicht so ausgeprägt fragmentieren. In CI-Massenspektren ist daher oft der (M^+)- bzw. ein ($M+H^+$)-Peak zu beobachten.

3.3.3 Isotopenanalyse und Fragmentierungsmuster

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen enthielten stets Elemente, die in der Natur nicht in isotopenreiner Form vorkommen. Die Massenspektren dieser Verbindungen weisen für die jeweiligen Fragmente oder Molekülionen keine Einzelpeaks sondern Peakgruppen auf. Diese entstehen durch die Kombination der Element-Isotopenhäufigkeiten, die sogenannten Isotopenmuster, und sind charakteristisch für das entsprechende Fragment. Durch einen Vergleich der massenspektrometrisch gemessenen Isotopenmuster mit berechneten Isotopenmustern ist daher oftmals eine eindeutige Zuordnung der Fragmente möglich. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass es sich um Massenspektren reiner Verbindungen handelt, da es sonst zu Überlagerungen der Isotopenmuster kommen kann, was die Zuordnung erschwert. Die Abb. 3-1 zeigt als Beispiel die (M^+-Cl)-Peakgruppe sowie ein Fragment aus dem EI-Massenspektrum des NSl_3Cl_9 und das berechnete Isotopenmuster für ein $NSl_3Cl_8^+$ - bzw. ein

$\text{NSi}_2\text{Cl}_4^+$ -Fragment. Die Intensität des berechneten NSi_2Cl_4 -Isotopenmusters ist dem experimentellen Spektrum angepasst.

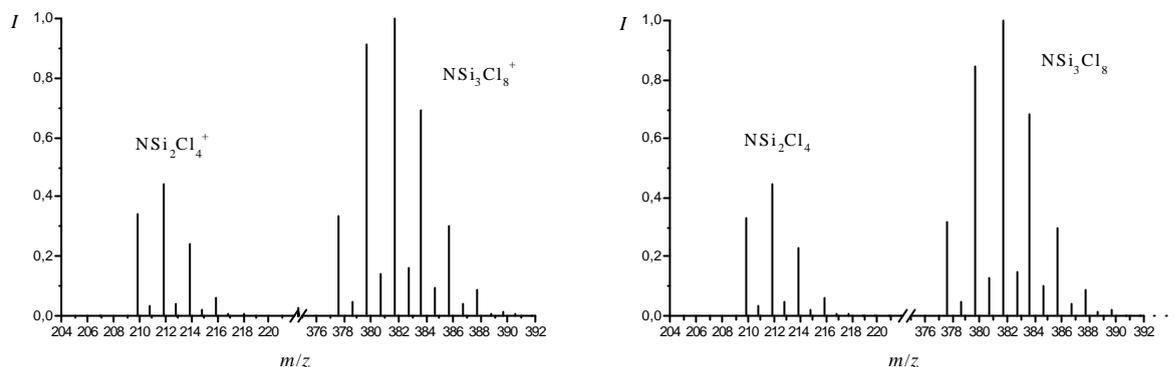


Abb. 3-1: Ausschnitt aus dem EI-MS von NSi_3Cl_9 (links) und berechnete Isotopenmuster für NSi_2Cl_4 und NSi_3Cl_8 (rechts)

Die Auswertung der Massenspektren von Silazanen kann aufgrund des Si-N-Massenverhältnisses allerdings schwierig sein. Die extrem kleine Änderung der Lage des m/z -Signals, die durch den Austausch von zwei Stickstoffatomen durch ein Siliciumatom (oder umgekehrt) hervorgerufen wird, ist mit dem hier verwendeten Massenspektrometer nicht nachweisbar. Die Isotopenverteilung des Stickstoffs (^{14}N : 99,63 %; ^{15}N : 0,37 %)^[77] trägt im Vergleich zu der des Siliciums (^{28}Si : 92,23 %; ^{29}Si : 4,67 %; ^{30}Si : 3,10 %)^[77] nur wenig zum Isotopenmuster der Verbindung bei. Die Änderung, die eine solche Substitution im Isotopenmuster hervorruft, ist dennoch sehr gering und liegt außerhalb der Messgenauigkeit des Massenspektrometers. Die Abb. 3-2 verdeutlicht das Problem am Beispiel des $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ im Vergleich zum $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$. Beide Isotopenmuster wurden berechnet.

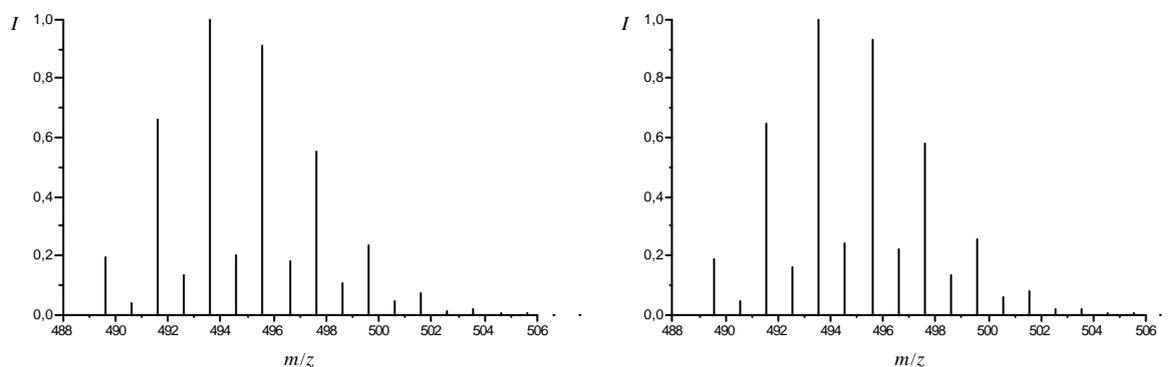


Abb. 3-2: Vergleich der Isotopenmuster von $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ (links) und $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ (rechts)

In einem solchen Fall kann durch Betrachtung der Fragmentierungsmuster geklärt werden, ob es sich bei der Probe um ein Silazan oder ein Chlorsilan handelt. In den bekannten EI-Massenspektren der Chlorsilazane NSi_3Cl_9 und $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ tritt als charakteristisches Fragment ein $\text{NSi}_2\text{Cl}_4^+$ -Ion auf.^[15] Die Masse dieses Fragmentes lässt sich nicht durch Kombination der Elemente Silicium und Chlor erreichen. Tritt diese charakteristische Peakgruppe auf, so kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Substanz um ein Silazan handelt. Ist der (M^+) -Peak und damit die Molmasse bekannt, so kann durch Abgleich mit den möglichen Summenformeln der Silazane die Zusammensetzung der Verbindung eindeutig bestimmt werden.

Die Chlorsilazane besitzen die allgemeine Summenformel $\text{N}_n\text{Si}_m\text{Cl}_{4m-3n}$. In Analogie zu den Chlorsiloxanen sind mehrere homologe Reihen denkbar, die sich anhand charakteristischer Strukturmerkmale unterscheiden:

$m > 2n + 1$	$\text{N}_n\text{Si}_{2n+1+x}\text{Cl}_{5n+4+2x}$	Chlorsilazane mit Si-Si-Bindung, wobei die Anzahl der Si-Si-Bindungen durch x gegeben ist
$m = 2n + 1$	$\text{N}_n\text{Si}_{2n+1}\text{Cl}_{5n+4}$	kettenförmige unverzweigte und verzweigte Chlorsilazane
$m = 2n$	$\text{N}_n\text{Si}_{2n}\text{Cl}_{5n}$	monocyclische Chlorsilazane, ggf. mit Seitenketten
$m \leq 2n - 1$	$\text{N}_n\text{Si}_{2n-1-x}\text{Cl}_{5n-4-4x}$	oligocyclische Chlorsilazane, wobei die Zahl der Cyclen durch $(2+x)$ gegeben ist

Die GC-MS-Analyse der in dieser Arbeit erhaltenen Chlorsilazane lieferte Massenspektren der reinen Komponenten. Die unter EI-Bedingungen erhaltenen Massenspektren wurden zur Beschreibung des Fragmentierungsverhaltens der Silazane detailliert ausgewertet. Die Gesamtintensität eines Ions ergibt sich dabei aus der Summe der Intensitäten aller Isotopenpeaks. Die so erhaltenen Werte werden dann auf die absolute Intensität des Basispeaks bezogen.

Von QUELLHORST und WILKENING wurden Untersuchung komplexer Perchlorsiloxan-Gemische mit Hilfe der GC-MS-Analytik durchgeführt.^[28, 76] In diesen Arbeiten werden die Auswertung von Siloxan-Massenspektren sowie deren Fragmentierungsverhalten unter EI-Bedingungen ausführlich diskutiert. Daher wird auf die Auswertung der Massenspektren von Perchlorsiloxanen an dieser Stelle nicht näher eingegangen.

3.4 IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektroskopie ist heute eine Standardanalysemethode, die sich durch relativ leichte Durchführung der Messungen sowie einen geringen Wartungsaufwand auszeichnet. Die Methode steht für feste, flüssige und gasförmige Substanzen zur Verfügung. Dabei ist besonders die Messung von gasförmigen Substanzen mit Hilfe von Gasmesszellen für diese Arbeit von Interesse. Die Abb. 3-3 zeigt das Bild einer Gasmesszelle mit Siliciumfenstern. Die Zugabe der Probe, die gegebenenfalls in dem Kühlfinger kondensiert werden kann, erfolgt über das Young-Ventil. Mit Hilfe einer geeigneten Vakuumpumpe können empfindliche Substanzen ohne größeren Aufwand unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in die Messzelle eingebracht werden.



Abb. 3-3: Gasmesszelle mit Siliciumfenstern

Neben den experimentellen Vorzügen ist die IR-Spektroskopie sehr gut geeignet, neue und unerwartete Spezies zu identifizieren, da der Informationsgehalt von Schwingungsspektren für Struktur und dynamisches Verhalten sehr groß ist. Mit Hilfe mathematischer Verfahren lassen sich bei kleinen Molekülen aus der Zahl der beobachteten Frequenzen, deren Energiewerten und relativen Intensitäten, Strukturdaten berechnen. Dabei kann die Messung der Spektren isotopomerer Moleküle die Fehlergrenze für die zu bestimmenden

Strukturparameter entscheidend verringern. Weiterhin können heute die Ergebnisse solcher experimenteller Untersuchungen durch quantenchemische Rechnungen ergänzt werden.^[78]

Eine spezielle Anwendung der IR-Spektroskopie ist die Aufnahme von Spektren mit Hilfe der Matrix-Isolations-Technik. Bei diesem Verfahren wird die gasförmige Probe im Verhältnis 1:100 bis 1:1000 mit einem Edelgas (meistens Argon) gemischt und auf einer Kaltfläche ($T = 4 - 20 \text{ K}$) kondensiert. Von der auf diese Weise in eine Edelgasmatrix eingebetteten Probe wird dann ein IR-Spektrum aufgenommen.

Die Methode ist mit einem nicht unerheblichem experimentellen Aufwand verbunden, hat aber gegenüber den Gasspektren einige Vorteile. Da die Moleküle bis auf wenige Ausnahmen in der Matrix bei den tiefen Temperaturen nicht mehr rotieren können, zeigen die Schwingungsspektren von matrixisolierten Spezies keine Rotationsstruktur. Durch Beobachtung der reinen Schwingungsübergänge werden die Spektren vereinfacht. Weiterhin werden Empfindlichkeit und Selektivität des Nachweises stark erhöht, da aufgrund der sehr geringen Wechselwirkungen der Moleküle die Halbwertsbreiten der Signale sehr klein ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) sind.^[78]

4 Umsetzung von SiCl₄ mit H₂O

Die Umsetzung von SiCl₄ mit H₂O wird mit der in Kap. 2.2.1 (Abb. 2-2) beschriebenen Strömungsrohrapparatur durchgeführt. Dabei wird das Endstück mit Kühler verwendet. Die Apparatur wird 20 min mit Argon (Linde 4.6) gespült. Dann werden das Siliciumtetrachlorid (Riedel 99 %) und entmineralisiertes Wasser im Argongegenstrom in die entsprechenden Waschflaschen gefüllt. Das Strömungsrohr wird im Argonstrom auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Der Argon-Trägergasstrom wird für das jeweilige Edukt entsprechend des gewünschten Massenstromes eingeregelt. Danach wird der Trägergasstrom durch Öffnen der Eingangs- bzw. Ausgangs-Youngventile und Schließen des Umwegventils durch die Waschflaschen geleitet. Die Aufarbeitung bzw. Aufbewahrung der erhaltenen Produkte erfolgt in Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre. Die Versuchsparameter für die durchgeführten Umsetzungen mit $J_{\text{Ofen}} = 600 \text{ °C}$ sind in Tab. 4-1 aufgeführt.

Tab. 4-1: Umsetzungen von SiCl₄ mit H₂O im Strömungsrohr bei $J_{\text{Ofen}} = 600 \text{ °C}$

J_{Ofen} / °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/SiCl}_4)$ / L · h ⁻¹	$\dot{n}(\text{H}_2\text{O})$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/H}_2\text{O})$ / L · h ⁻¹	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{H}_2\text{O})$	t_{Reaktion} / h	$J_{\text{Kühlmittel}}$ / °C
600	0,05	4,9	0,01	10,3	5	1	0
600	0,05	4,9	0,005	5,1	10	1	0
600	0,05	4,9	0,001	1,0	50	1	0

Bei den Umsetzungen mit den Stoffmengenverhältnissen $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 5$ und 10 tritt als einziges Produkt ein weißer Feststoff auf, der innerhalb des Reaktionsrohres gebildet wird. Durch Verringerung des Wasser/Argon-Stromes wird die H₂O-Konzentration gesenkt und gleichzeitig die SiCl₄-Konzentration erhöht. Daraufhin kondensiert eine farblose Flüssigkeit im Kühler bzw. im Produktkolben.

In Tab. 4-2 sind die Versuchsparameter für die Umsetzungen bei $J_{\text{Ofen}} = 650 - 800 \text{ °C}$ dargestellt. In der Literatur wird über den Nachweis von Trichlorsilanol als Zwischenprodukt der Reaktion von SiCl₄ und H₂O bei 785 °C berichtet.^[21] Daher wird bei $J_{\text{Ofen}} = 750 \text{ °C}$ das Stoffmengenverhältnis variiert, um dessen Einfluss auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen. Bei allen Reaktionen kondensiert eine farblose Flüssigkeit im Kühler bzw.

Produktkolben. Die Reaktionszeit wird auf zwei Stunden verlängert, da im Temperaturbereich von 600 bis 750 °C die Menge an flüchtigen Produkten abnimmt, während die Menge an weißem Feststoff im Reaktionsrohr zunimmt.

Tab. 4-2: Umsetzungen von SiCl₄ mit H₂O im Strömungsrohr bei $J_{\text{Ofen}} = 650 - 800$ °C

J_{Ofen} / °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/SiCl}_4)$ / L · h ⁻¹	$\dot{n}(\text{H}_2\text{O})$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/H}_2\text{O})$ / L · h ⁻¹	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{H}_2\text{O})$	t_{Reaktion} / h	$J_{\text{Kühlmittel}}$ / °C
650	0,05	4,9	0,001	1,0	50	1	0
700	0,05	4,9	0,001	1,0	50	1	0
750	0,05	4,9	0,001	1,0	50	1	0
750	0,05	4,9	0,001	1,0	50	2	0
750	0,05	4,9	0,002	2,1	25	2	0
800	0,05	4,9	0,002	2,1	25	2	0

Die Umsetzung wird weiterhin bei $J_{\text{Ofen}} = 850$ bis 1000 °C durchgeführt (Tab. 4-3). Bei Reaktionstemperaturen $J_{\text{Ofen}} > 800$ °C bilden die flüchtigen Reaktionsprodukte beim Verlassen des Strömungsrohres weiße Nebel. Dies führt zu Schwierigkeiten beim Auskondensieren der Produkte. Der Kühler wird daher mit Quarzwolle, die vorher im Vakuum ausgeheizt worden ist, gefüllt, um die Kondensationsfläche zu erhöhen. Weiterhin wird die Kühlmitteltemperatur verringert. Trotz dieser Maßnahmen wird ein Teil der gebildeten Nebel durch den Trägergasstrom mitgerissen.

Tab. 4-3: Umsetzungen von SiCl₄ mit H₂O im Strömungsrohr bei $J_{\text{Ofen}} = 850 - 1000$ °C

J_{Ofen} / °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/SiCl}_4)$ / L · h ⁻¹	$\dot{n}(\text{H}_2\text{O})$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/H}_2\text{O})$ / L · h ⁻¹	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{H}_2\text{O})$	t_{Reaktion} / h	$J_{\text{Kühlmittel}}$ / °C
850	0,05	4,9	0,002	2,1	25	2	-10
850	0,05	4,9	0,004	4,1	12,5	2	-10
900	0,05	4,9	0,004	4,1	12,5	2	-10
1000	0,05	4,9	0,004	4,1	12,5	2	-10

Bei der Reaktionstemperatur $J_{\text{Ofen}} = 1000$ °C werden nur noch wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die flüssigen Produkte aller Umsetzungen werden mittels GC-MS-Analyse (GC 2, Anhang A) untersucht.

4.1 Ergebnisse

Die Reaktion von SiCl_4 mit H_2O wurde in einem Strömungsrohr im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C untersucht. Die flüssigen Produkte wurden mittels GC-MS analysiert. Auf die Zuordnung der dabei erhaltenen Massenspektren zu den entsprechenden Verbindungen wird hier nicht näher eingegangen. Die Identifizierung der Komponenten erfolgte durch die Isotopenanalyse und den Vergleich mit den bekannten Fragmentierungsmustern der Perchlorsiloxane.^[28, 76]

In den Produkten der Reaktionen bei $J_{\text{Ofen}} = 600$ bis 800 °C konnte neben SiCl_4 nur Hexachlordisiloxan Si_2OCl_6 nachgewiesen werden. Die Umsetzung bei 850 °C und $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 25$ lieferte ein Produkt in dem ebenfalls nur SiCl_4 und Si_2OCl_6 detektiert werden konnte. Die Reaktion wurde außerdem bei $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 12,5$ durchgeführt. Das Gaschromatogramm des erhaltenen Produktes ist in Abb. 4-1 gezeigt, wobei der SiCl_4 -Anteil nicht berücksichtigt ist.

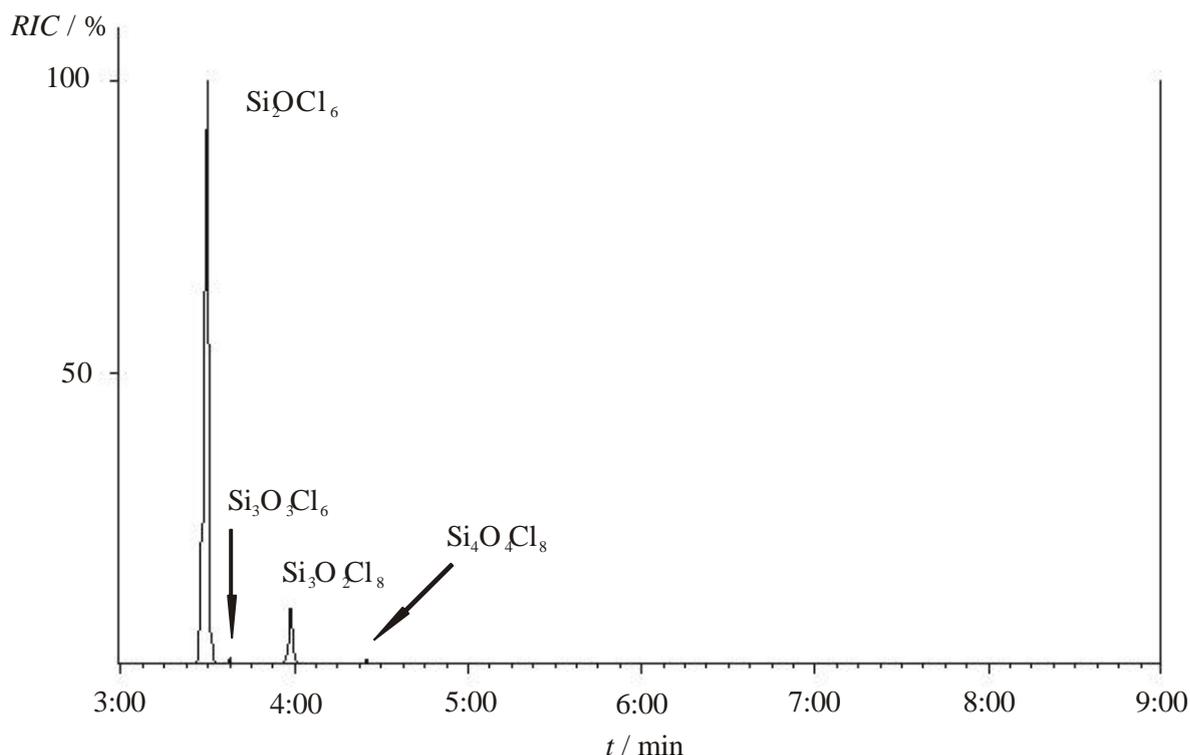


Abb. 4-1: Chromatogramm des flüssigen Produktes aus der Umsetzung von SiCl_4 mit H_2O bei $J_{\text{Ofen}} = 850$ °C und $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 12,5$

Bei den detektierten Verbindungen handelt es sich um die beiden kettenförmigen Siloxane Si_2OCl_6 und $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ sowie die monocyclischen Siloxane $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$.

Die Reaktion von SiCl_4 mit H_2O mit $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 12,5$ wurde auch bei 900 und 1000 °C durchgeführt. Die Produkte aus diesen Umsetzungen enthielten ebenfalls die

Perchlorsiloxane Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$. Die Chromatogramme sind in Abb. 4-2 dargestellt.

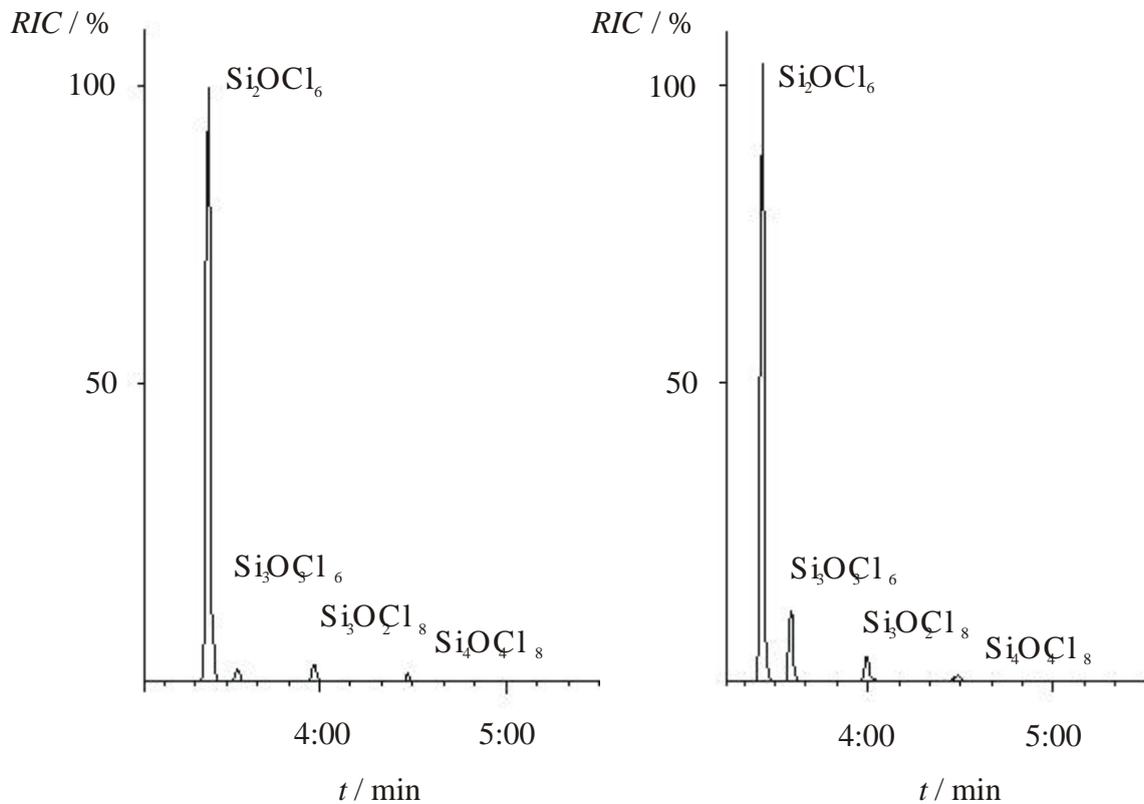


Abb. 4-2: Chromatogramm des flüssigen Produktes aus der Umsetzung von SiCl_4 mit H_2O ($n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 12,5$) bei $J_{\text{Ofen}} = 900\text{ °C}$ (links) und $J_{\text{Ofen}} = 1000\text{ °C}$ (rechts)

Weitere Siloxane konnten nicht nachgewiesen werden. Die relative Konzentration der einzelnen Perchlorsiloxane ändert sich jedoch mit zunehmender Reaktionstemperatur. Durch Integration der Peakflächen wurde die Konzentration der Komponenten relativ zum Hexachlordisiloxan bestimmt. Abb. 4-3 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen Temperaturen.

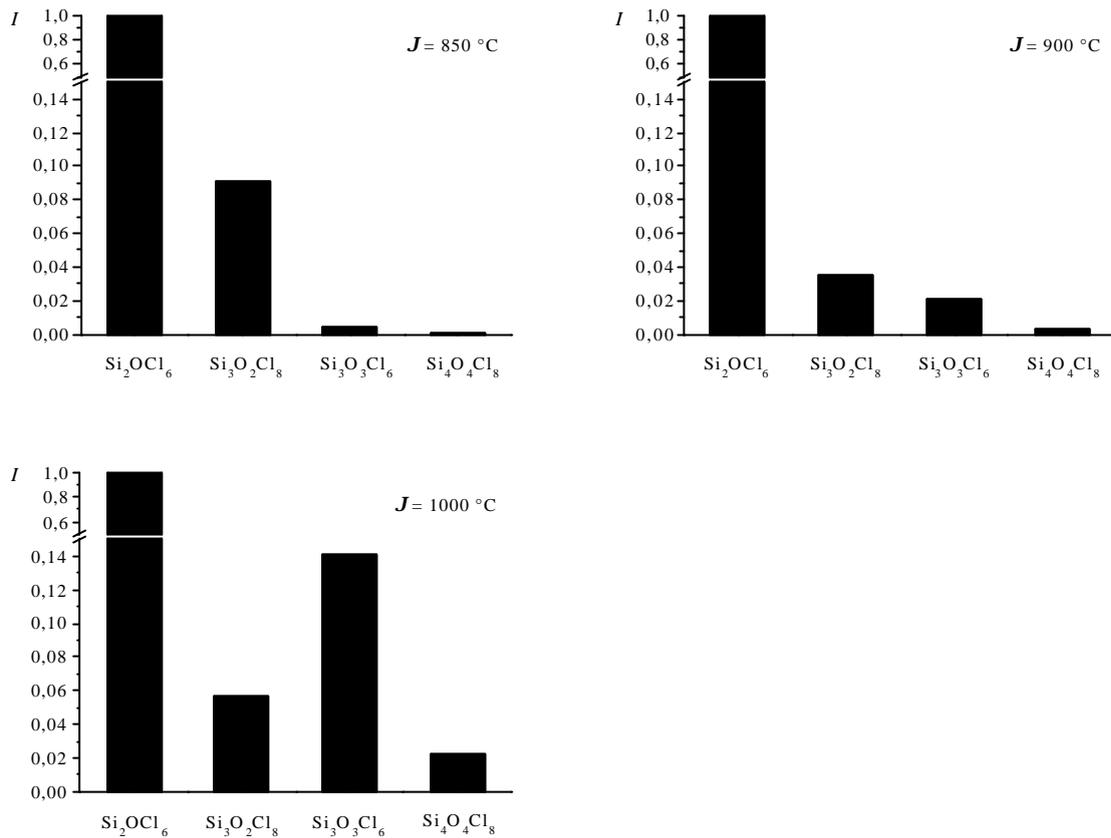


Abb. 4-3: Relative Konzentrationen Siloxane bezogen auf Si_2OCl_6 aus den Umsetzungen bei $J_{\text{Ofen}} = 850, 900$ und 1000 °C

4.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzung von SiCl_4 mit H_2O in einem Strömungsrohr bei $J_{\text{Ofen}} = 600 - 1000$ °C lieferte flüssige Produkte, die mittels GC-MS analysiert wurden. Bei den Reaktionen im Temperaturbereich 600 bis 800 °C wurde als einziges Produkt das Hexachlordisiloxan detektiert. Die Umsetzung bei 850 °C und $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 12,5$ ergab ein Produktgemisch, das die kettenförmigen Perchlorsiloxane Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ und die monocyclischen Perchlorsiloxane $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ und $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ enthielt. Diese Verbindungen wurden auch bei höheren Reaktionstemperaturen ($J_{\text{Ofen}} = 900$ und 1000 °C) erhalten, wobei der Anteil cyclischer Verbindungen am Produktgemisch zunahm.

Als primäres Produkt der Reaktion von SiCl_4 mit H_2O konnten BINNEWIES und KORNICK das Trichlorsilanol SiCl_3OH massenspektrometrisch nachweisen.^[21] Der Reaktionsmechanismus für die Bildung des Si_2OCl_6 kann daher wie in Abb. 4-4 dargestellt formuliert werden. Die Bildung höhermolekularer Siloxane verläuft dann über die Kondensation eines bereits

vorhanden Siloxans mit SiCl_3OH oder über die Kondensation eines Siloxanols mit SiCl_4 . Auf diese Weise können aber nur kettenförmige Siloxane entstehen. Die cyclischen Verbindungen können durch die Kondensation zweier Siloxanole oder durch eine intramolekulare Kondensation entstehen (Abb. 4-5). Bei geringen Konzentrationen der Siloxane im Lösungsmittel oder in der Gasphase sollte die intramolekulare Kondensation bevorzugt ablaufen.

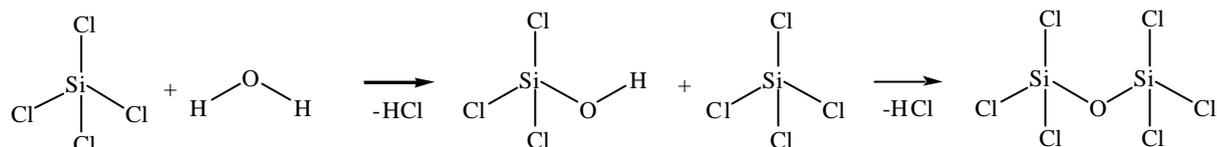


Abb. 4-4: Mechanismus der Reaktion von SiCl_4 mit H_2O

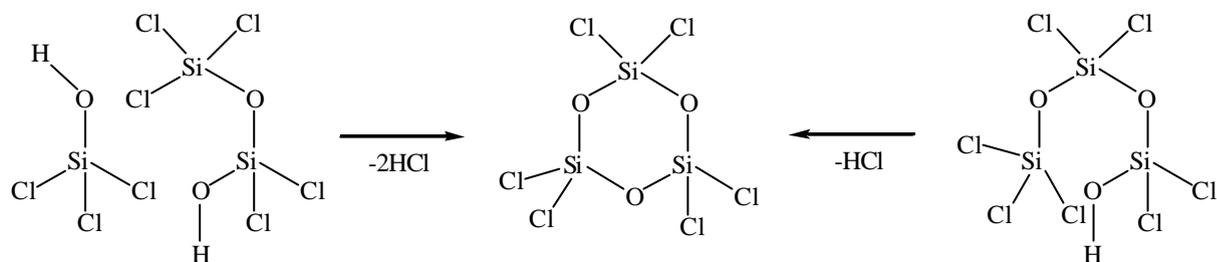


Abb. 4-5: Bildung cyclischer Perchlorsiloxane

Untersuchungen von GOUBEAU und WARNCKE zur Hydrolyse von SiCl_4 bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ führten ausschließlich zur Bildung kettenförmiger Produkte. In einer neueren Arbeit konnte QUELLHORST nach der partiellen Hydrolyse von Perchlorsiloxanen mono- und bicyclische Verbindungen nachweisen.^[28] Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bestätigen, dass auch die partielle Hydrolyse von SiCl_4 zu cyclischen Verbindungen führt. Der vergleichsweise hohe und bei steigender Temperatur zunehmende Anteil der cyclischen Siloxane am Produktgemisch deutet darauf hin, dass bei den hier angewandten Versuchsbedingungen die intramolekulare Kondensation gegenüber einer Kettenverlängerungsreaktion bevorzugt abläuft. Dies ist aus thermodynamischer Sicht verständlich, da die intramolekulare Kondensation mit einem Entropiegewinn verbunden ist, während bei der Kettenverlängerungsreaktion die Reaktionsentropie nahe bei Null liegen sollte. Die Reaktionsenthalpie beider Reaktionen sollte in der gleichen Größenordnung liegen, da in beiden Fällen eine Si-Cl -Bindung gespalten und je eine Si-O- und H-Cl -Bindung gebildet wird.^[22]

5 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃

5.1 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ im Strömungsrohr

Die Hochtemperaturreaktion von SiCl₄ mit NH₃ wird mit der in Kap. 7 (Abb. 2-1) beschriebenen Strömungsrohrapparatur durchgeführt. Es wird das Endstück mit Schieber eingesetzt, da im Laufe der Reaktion größere Mengen Ammoniumchlorid entstehen. Für die Zugabe des Ammoniaks (Linde 3.8) wird das Verzweigungsstück verwendet. Die Apparatur wird 20 min mit Argon (Linde 4.6) gespült. Das Siliciumtetrachlorid (Riedel 99 %) wird im Argongegenstrom in die Waschflasche gefüllt und das Strömungsrohr wird auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Der Trägergasstrom wird eingestellt und durch Öffnen bzw. Schließen der entsprechenden Youngventile durch die Waschflasche geleitet. Am Verzweigungsstück wird zunächst der Argonstrom und dann der NH₃-Strom eingestellt. Die Tab. 5-1 zeigt die Versuchsparameter.

Tab. 5-1: Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ bei $J = 800$ °C

J_{Ofen} / °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/SiCl}_4)$ / L · h ⁻¹	$\dot{n}(\text{NH}_3)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{NH}_3)$ / L · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/NH}_3)$ / L · h ⁻¹	$n(\text{SiCl}_4) : n(\text{NH}_3)$	t_{Reaktion} / h
800	0,05	4,9	0,05	1,2	2,5	1	1

Sofort nach Versuchsbeginn bildet sich ein weißer Feststoff. Dieser wird nach jeweils 10 min mit dem Schieber in den Produktkolben befördert. Der Feststoff wird mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie untersucht. Weiterhin wird ein Teil des Feststoffes unter Argonatmosphäre mit Pentan extrahiert und das Extrakt durch GC-MS-Analyse (GC 1, Anhang A) untersucht.

5.2 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ im Massenspektrometer

In Anlehnung an Experimente von KORNICK^[79] wird Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak umgesetzt, wobei die Reaktionsprodukte *in-situ* durch Massenspektrometrie untersucht werden. Das Siliciumtetrachlorid (Riedel 99 %) wird durch fraktionierte Kondensation im Vakuum gereinigt. Das Ammoniak (Linde 3.8) wird zur Trocknung auf Natrium aufkondensiert und anschließend darüber aufbewahrt. Es wird die im Anhang A beschriebene Messanordnung M 2 verwendet. Der SiCl₄- und der NH₃-Druck wird im dynamischen Vakuum des Rezipienten auf 1 Pa eingeregelt. Die Durchführung der Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur.

Die Umsetzung wird weiterhin bei 300 °C untersucht. Dabei wird die Messanordnung M 3 verwendet. Als Ammoniakquelle dient getrocknetes NaNH₂ (Fluka ≥ 97 %), das sich in der Messzelle (s. M 3, Anhang A) befindet. Das SiCl₄ wird durch die Messzelle geleitet ($p = 1$ Pa, im dynamischen Vakuum).

5.3 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ im Reaktionskolben

Siliciumtetrachlorid und Ammoniak werden wie in Kap. 5.2 beschrieben gereinigt bzw. getrocknet. Die Vakuumapparatur (Abb. 2-4) wird mindestens 24 h evakuiert, um Restwasser weitestgehend zu entfernen. Das verwendete Reaktionsgefäß wird im Trockenschrank bei 110 °C aufbewahrt und vor Versuchsbeginn 2 h evakuiert. Mit Hilfe der Vakuumapparatur werden die jeweiligen Gasmengen in je eine Kammer des Reaktionsgefäßes gegeben.

5.3.1 Umsetzung von SiCl₄ mit ¹⁴NH₃ bei Raumtemperatur

Das Mischen der Gase erfolgt zunächst bei Raumtemperatur. Dazu wird das Youngventil, das die beiden Kammern des Reaktionsgefäßes voneinander trennt, geöffnet. Sofort nach dem Öffnen des Ventils bildet sich ein weißer Film im oberen Teil der Ammoniakammer. In Tab. 5-2 sind die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse, die Stoffmengen sowie die zugehörigen Drücke angegeben. Die Analyse der Produkte erfolgt durch IR-Spektroskopie.

Tab. 5-2: Umsetzungen von SiCl₄ mit NH₃ bei Raumtemperatur

$n(^{14}\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4)$	$n(\text{NH}_3)$ / mmol	$p(\text{NH}_3)$ / Pa	$n(\text{SiCl}_4)$ / mmol	$p(\text{SiCl}_4)$ / Pa
1	0,18	5200 ^{a)}	0,19	4900 ^{a)}
1	0,3	8500 ^{a)}	0,3	7800 ^{a)}
0,9	0,37	6500 ^{b)}	0,41	6500 ^{b)}
1,9	0,38	11000 ^{a)}	0,2	5200 ^{a)}
2,1	0,54	9500 ^{b)}	0,25	4000 ^{b)}
1,9	0,63	11200 ^{b)}	0,33	5300 ^{b)}

a) Reaktionsgefäß I, $V_{\text{NH}_3} = 8,531 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{SiCl}_4} = 9,357 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

b) Reaktionsgefäß II, $V_{\text{NH}_3} = 13,749 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{SiCl}_4} = 15,351 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

5.3.2 Umsetzung von SiCl₄ mit ¹⁴NH₃ bei – 100 bis – 50 °C

Ammoniak wird in der entsprechenden Kammer des Reaktionsgefäßes mit N₂(fl.) einkondensiert. Dann wird SiCl₄ auf festes NH₃ aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird zunächst auf -100 °C und dann kontinuierlich innerhalb von 3 h auf –50 °C erwärmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein weißer Film auf der Gefäßwand zurück bleibt. Die Produkte werden durch IR-Spektroskopie untersucht. In Tab. 5-3 sind die Stoffmengenverhältnisse, die Stoffmengen und die zugehörigen Drücke angegeben. Die Gas-IR-Spektren werden bei den angegebenen Drücken aufgenommen.

Tab. 5-3: Umsetzungen von SiCl₄ mit ¹⁴NH₃ bei $J = -100 - -50$ °C

$n(^{14}\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4)$	$n(\text{NH}_3)$ / mmol	$p(\text{NH}_3)$ / Pa	$n(\text{SiCl}_4)$ / mmol	$p(\text{SiCl}_4)$ / Pa	$p(\text{Messzelle})$ / Pa
1	0,32	5600 ^{a)}	0,32	5000 ^{a)}	800 ^{c)}
2	0,4	7100 ^{a)}	0,2	3200 ^{a)}	1000
3	0,45	8000 ^{a)}	0,15	2400 ^{a)}	500
0,5	0,2	5800 ^{b)}	0,39	10100 ^{b)}	800
0,3	0,15	4400 ^{b)}	0,46	12000 ^{b)}	800

a) Reaktionsgefäß II, $V_{\text{NH}_3} = 13,749 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{SiCl}_4} = 15,351 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

b) Reaktionsgefäß I, $V_{\text{NH}_3} = 8,531 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{SiCl}_4} = 9,357 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

c) zusätzlich durch Matrix-Isolations-IR-Spektroskopie analysiert

Das Experiment mit dem NH₃/SiCl₄-Stoffmengenverhältnis 1 wird zehn mal durchgeführt und die erhaltenen gasförmigen Produkte werden in einem Schlenkgefäß gesammelt. Um zu überprüfen, ob sich einzelne Komponenten durch eine fraktionierte Kondensation anreichern lassen, wird eine IR-Gasmesszelle mit den gasförmigen Produkten befüllt ($p = 10000$ Pa). Mit einer Ethanol/N₂(fl.)-Kältemischung wird der Kühlfinger der Messzelle auf -70 °C gekühlt und ein IR-Spektrum aufgenommen. Dann wird je ein Spektrum bei $J_{\text{Kühlfinger}} = -65, -60, -55, -50, -45, -40, -35$ °C aufgezeichnet.

5.3.3 Umsetzung von SiCl₄ mit ¹⁴ND₃ und mit ¹⁵NH₃ bei -100 bis -50 °C

Die Experimente werden analog den Umsetzungen in Kap. 5.3.2 durchgeführt. Anstatt ¹⁴NH₃ werden ¹⁴ND₃ (MSD Isotopes, 99,3%) und ¹⁵NH₃ (Sigma-Aldrich, wasserfrei, >98%) verwendet. Die gasförmigen Produkte werden IR-spektroskopisch (mit $p = 3000$ Pa) und mittels Matrixisolutions-IR-Spektroskopie charakterisiert. In Tab. 5-4 sind die Stoffmengen und die zugehörigen Drücke angegeben. Bei beiden Experimenten ist das Stoffmengenverhältnis der Edukte 1:1.

Tab. 5-4: Umsetzungen von SiCl₄ mit ¹⁴ND₃ und ¹⁵NH₃ bei $J = -100 - -50$ °C

n (¹⁴ ND ₃)	p (¹⁴ ND ₃)	n (¹⁵ NH ₃)	p (¹⁵ NH ₃)	n (SiCl ₄)	p (SiCl ₄)
/ mmol	/ Pa	/ mmol	/ Pa	/ mmol	/ Pa
1,0	18100 ^{a)}	---	---	1,0	16000 ^{a)}
---	---	1,0	18000 ^{a)}	1,0	16000 ^{a)}

a) Reaktionsgefäß II, $V_{\text{NH}_3} = 13,749 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{SiCl}_4} = 15,351 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ im Strömungsrohr

Die Reaktion von SiCl₄ mit NH₃ bei 800 °C lieferte einen weißen pulverförmigen Feststoff. Dieser wurde mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie untersucht. Weiterhin wurde ein Teil des Feststoffes mit Pentan extrahiert und das Extrakt durch GC-MS-Analyse untersucht.

Das IR-Spektrum des Feststoffes ist in Abb. 5-1 gezeigt. Die bei 1400 cm^{-1} auftretende Absorptionsbande ist auf einen hohen Anteil an NH_4Cl zurückzuführen. Die bei 1160 cm^{-1} und 950 cm^{-1} auftretenden Schultern sowie die Banden bei 780 cm^{-1} und 450 cm^{-1} weisen auf die Bildung von Siliciumdiimid hin.^[35]

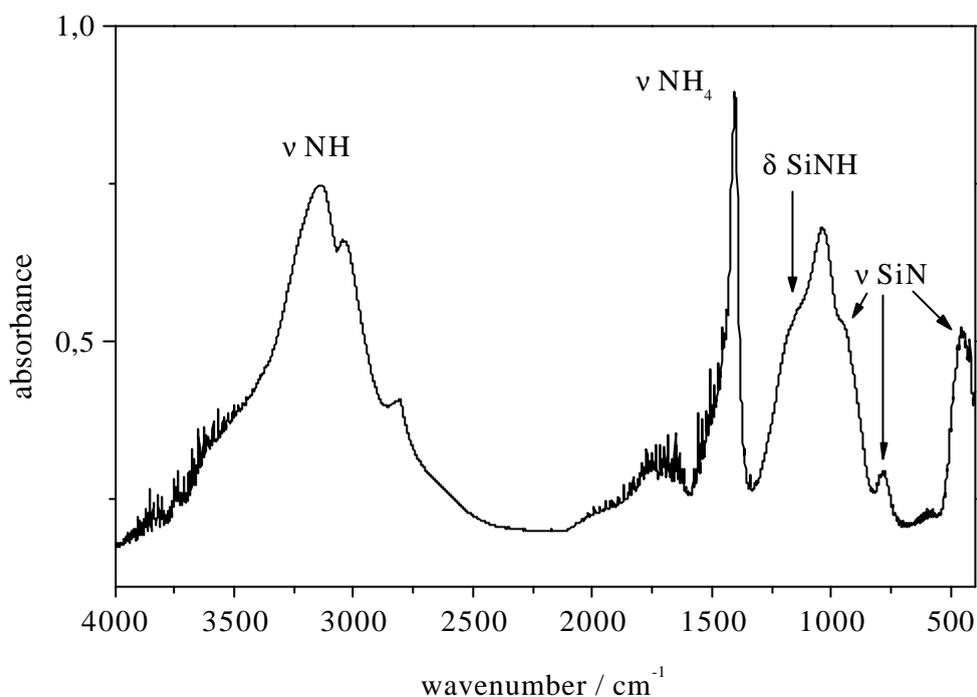


Abb. 5-1: IR-Spektrum des Feststoffes aus der Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 bei $J= 800\text{ °C}$

Das von dem Feststoff aufgenommene Pulverdiffraktogramm enthielt Reflexe die Ammoniumchlorid zugeordnet werden konnten. Es gab keine Hinweise auf weitere kristalline Verbindungen. Die GC-MS-Analyse ergab, dass durch die Extraktion mit Pentan keine Verbindungen erhalten werden konnten.

5.4.2 Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 im Massenspektrometer

Die Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 wurde massenspektrometrisch bei 20 °C und 300 °C untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren unterschieden sich bezüglich der detektierten Reaktionsprodukte nicht. Auch die Intensität der nachgewiesenen Fragmentionen lag jeweils in der gleichen Größenordnung. In beiden Fällen wurde eine Peakgruppe detektiert, die anhand der Masse (m/z) sowie durch Isotopenanalyse dem $\text{M}^+\text{-Cl}$ -Peak des Moleküls Aminotrichlorsilan (SiCl_3NH_2) zugeordnet werden kann. Die Intensität des M^+ -Peaks war

allerdings so gering, dass weder eine aussagekräftige Isotopenanalyse noch Auftrittsenergiemessungen möglich waren. Dieses Fragmentierungsverhalten ist aus den EI-Massenspektren zahlreicher Metallchloride sowie den EI-Massenspektren der Chlorsilazane NHSi₂Cl₆ und NSi₃Cl₉ bekannt.^[15] Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem nachgewiesenen Ion nicht um ein Fragment eines höhermolekularen Aminochlorsilans handelt. Die Tab. 5-5 enthält die gemessenen und berechnete Intensitäten des SiCl₂NH₂⁺-Ions.

Tab. 5-5: Isotopenmuster des SiCl₂NH₂⁺-Ions

<i>m/z</i>	<i>rel. Int. (exp.)</i>	<i>rel. Int. (ber.)</i>
114	100	100
115	7	5,5
116	70	67,3
117	5	3,5
118	15	12,4

Die Massenspektren enthielten keine Hinweise auf weitere Verbindungen wie die oben erwähnten Chlorsilazane NHSi₂Cl₆ und NSi₃Cl₉ oder das denkbare Produkt SiCl₂(NH₂)₂.

5.4.3 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ im Reaktionskolben

5.4.3.1 Umsetzung von SiCl₄ mit NH₃ bei Raumtemperatur

Die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak bei Raumtemperatur ergab feste und gasförmige Produkte, die IR-spektroskopisch untersucht wurden. Die IR-Spektren der einzelnen Feststoffe wiesen trotz unterschiedlicher Stoffmengenverhältnisse der Edukte keine Unterschiede auf. Ein typisches IR-Spektrum ist in Abb. 5-2 dargestellt.

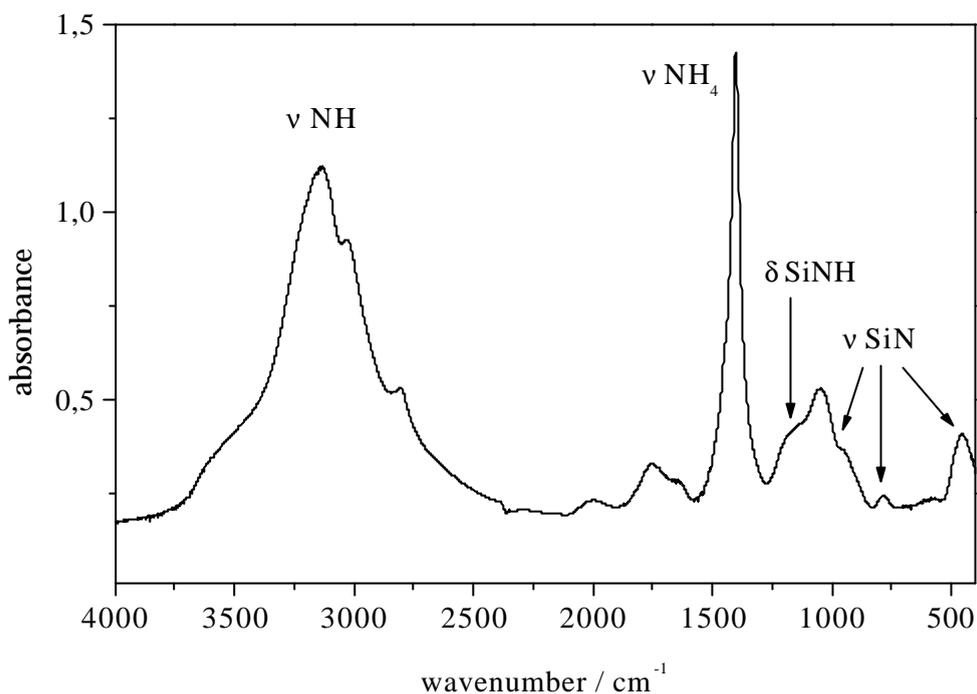


Abb. 5-2: IR-Spektrum eines festen Produktes aus der Reaktion von SiCl_4 und NH_3 bei Raumtemperatur

In diesem Spektrum treten die gleichen Absorptionsbanden wie im Spektrum des weißen Feststoffs aus der Hochtemperaturammonolyse bei 800 °C (s. Abb. 5-1) auf. Die höhere Intensität der Banden bei 1400 cm^{-1} und 3140 cm^{-1} deutet auf einen höheren Anteil an Ammoniumchlorid in diesen Proben hin.

Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen der gasförmigen Produkte waren unterschiedlich und schlecht reproduzierbar. Eine Abhängigkeit der Ergebnisse von den Versuchparametern war nicht erkennbar. In allen IR-Spektren waren Banden vorhanden, die sich dem Siliciumtetrachlorid zuordnen ließen. Hinweise auf Spuren von Ammoniak fanden sich in keinem Spektrum. In den IR-Spektren einiger Produkte tauchte zusätzlich zu den SiCl_4 -Absorptionsbanden eine Gruppe neuer Absorptionsbanden auf. Durch das Absenken der Reaktionstemperatur auf -100 bis -50 °C wurde die Reproduzierbarkeit dieser neuen Banden erzielt. Die Beschreibung der erhaltenen Spektren erfolgt daher in Kap. 5.4.3.2.

5.4.3.2 Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 bei -100 bis -50 °C

Die IR-Spektren der Feststoffe, die aus der Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 bei -100 bis -50 °C erhalten wurden, waren identisch mit dem in Abb. 5-2 gezeigten Spektrum. In den Spektren der gasförmigen Produkte war die bereits in Kap. 5.4.3.1 erwähnte Gruppe neuer

Absorptionsbanden vorhanden, die sich weder SiCl_4 noch NH_3 zuordnen ließ. Abb. 5-3 zeigt das IR-Spektrum eines gasförmigen Produktes, das aus der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak im Stoffmengenverhältnis 1:1 erhalten wurde. Die fünf neuen Banden bei 3440 , 1540 , 920 , 830 und 470 cm^{-1} sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

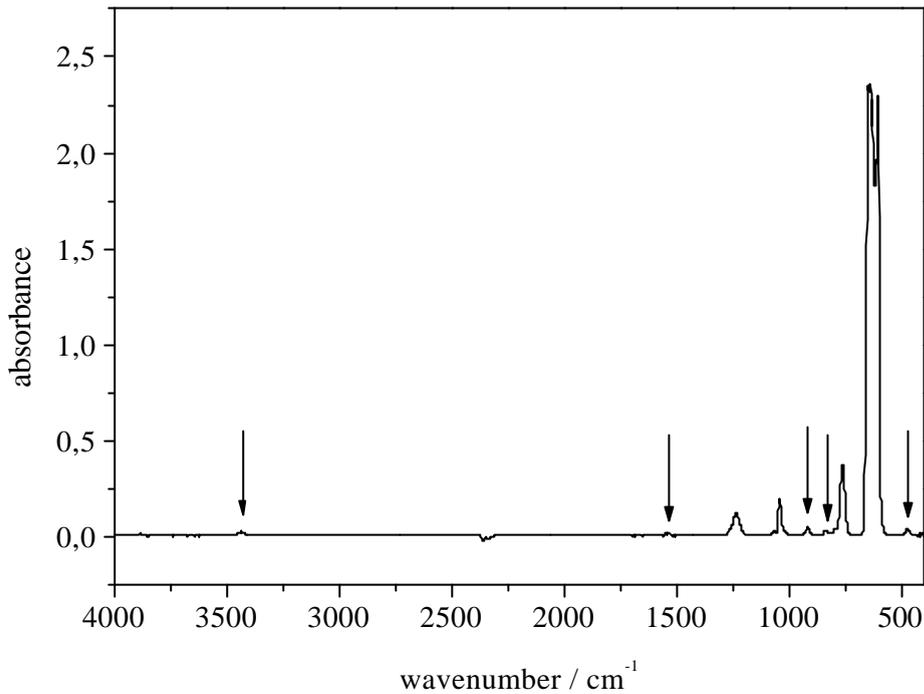


Abb. 5-3: IR-Spektrum des gasförmigen Produktes aus der Reaktion von SiCl_4 mit NH_3
($n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4) = 1$) bei -100 bis $-50 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 ist bei den Stoffmengenverhältnissen $n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4) = 1, 2, 3, 0,5$ und $0,3$ durchgeführt worden. Der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses auf die Intensitäten der neuen Absorptionsbanden wird beispielhaft für die Bande bei 920 cm^{-1} dargestellt. In Abb. 5-4 ist ein Ausschnitt aus den Gasphasen-IR-Spektren der entsprechenden Produkte gezeigt.

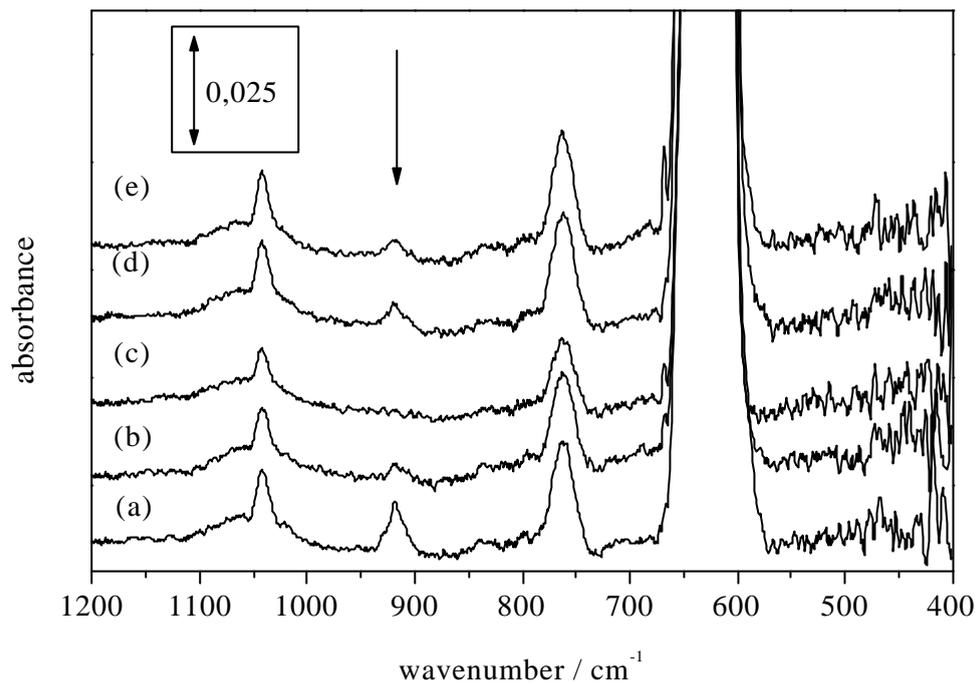


Abb. 5-4: Gasphasen-IR-Spektren der Produkte aus Reaktionen mit einem Stoffmengenverhältnis $n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4)$ von 1(a), 2 (b), 3 (c), 0,5 (d) und 0,3 (e)

Die Abb. 5-4 zeigt deutlich, dass die Intensität des Signals bei 920 cm^{-1} bei einem Stoffmengenverhältnis von 1 (Spektrum a) am stärksten ist. Bei der Erhöhung der eingesetzten Ammoniakmenge nimmt die Intensität der Bande stark ab (Spektren b und c). Die Änderung des Stoffmengenverhältnisses zu größeren SiCl_4 -Anteilen führt zu einer leichten Verringerung der Intensität dieser Bande (Spektren d und e).

Weiterhin wurde eine Gasmesszelle mit $p = 10000 \text{ Pa}$ eines gasförmigen Produktes ($n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4) = 1$) befüllt und es wurde je ein IR-Spektrum bei $J_{\text{Kühlfinger}} = -70, -65, -60, -55, -50, -45, -40, -35 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Abb. 5-5 zeigt jeweils einen Ausschnitt der aufgezeichneten Spektren.

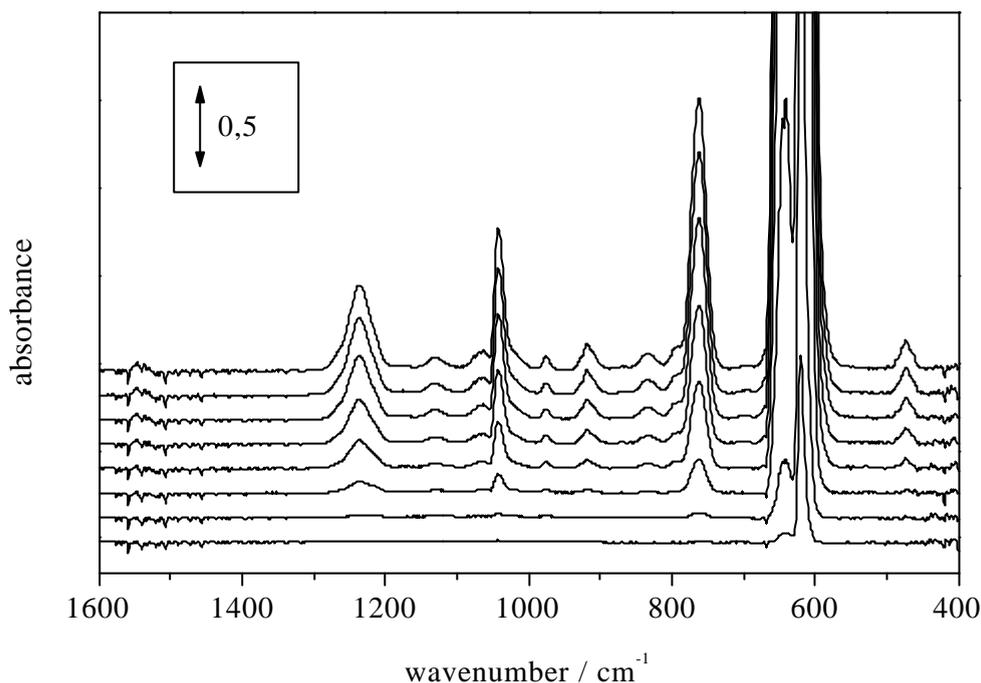


Abb. 5-5: IR-Spektren eines gasförmigen Produktes ($n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4) = 1$) bei $J_{\text{Kühlfinger}} = -70, -65, -60, -55, -50, -45, -40$ und -35 °C (von unten)

Bei $J_{\text{Kühlfinger}} = -70$ und -65 °C ist nur die Absorptionsbande der SiCl-Streckschwingung bei 615 cm^{-1} detektierbar. Die Signale, die auf Kombinations- bzw. Oberschwingungen des Siliciumtetrachlorids zurückzuführen sind, treten zusammen mit den neuen Banden bei $J_{\text{Kühlfinger}} = -60$ und -55 °C auf. Daher ist davon auszugehen, dass die Dampfdrücke der gasförmigen Komponenten in der gleichen Größenordnung liegen und eine Substanztrennung durch fraktionierte Kondensation nicht möglich ist.

Um detailliertere Informationen über die Absorptionsbanden zu erhalten, wurde ein IR-Spektrum mit Hilfe der Matix-Isolations-Technik aufgenommen. Dafür wurde das gasförmige Produkt aus der Reaktion mit $n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4) = 1$ verwendet. Das IR-Spektrum dieses Produktes in einer Argon-Matrix ist in Abb. 5-6 gezeigt.

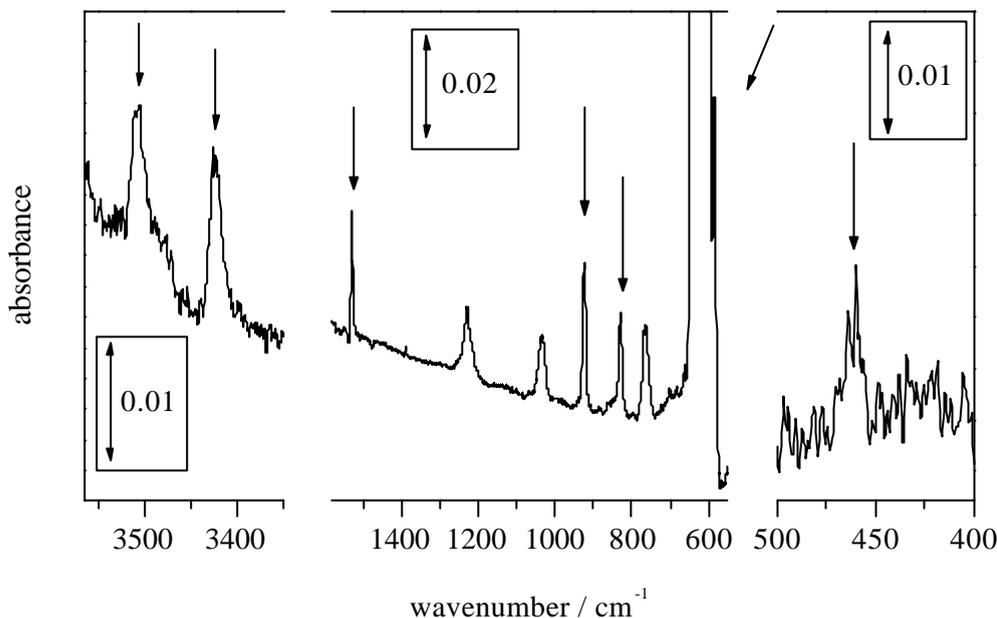


Abb. 5-6: IR-Spektrum des gasförmigen Produktes aus der Reaktion von SiCl₄ mit NH₃ ($n(\text{NH}_3) : n(\text{SiCl}_4) = 1$) bei -100 bis -50 °C in einer Argon-Matrix

Die breite und intensive Bande bei 615 cm^{-1} wird der SiCl-Streckschwingung $\nu_3(\text{F}_2)$ zugeordnet. Bei gasförmigem Siliciumtetrachlorid tritt diese bei $616,5\text{ cm}^{-1}$ auf.^[80, 81] Die schwächeren Absorptionsbanden bei $1229,2\text{ cm}^{-1}$, $1034,2\text{ cm}^{-1}$ und $763,8\text{ cm}^{-1}$ lassen sich ebenfalls auf SiCl₄ zurückführen. Bei $1229,2\text{ cm}^{-1}$ tritt der Oberton $2\nu_3(\text{F}_2)$ auf. Die Banden bei $763,8\text{ cm}^{-1}$ und $1034,2\text{ cm}^{-1}$ entstehen durch Kombinationsschwingungen ($\nu_3(\text{F}_2) + \nu_2(\text{E})$ bzw. $\nu_3(\text{F}_2) + \nu_1(\text{A}_1)$).^[80, 81] Die Abb. 5-7 zeigt zum Vergleich das IR-Spektrum von reinem SiCl₄ in einer Argon-Matrix. Auch das Matrix-IR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt keine Absorptionsbanden, die auf die Anwesenheit von Ammoniak hindeuten.

Die im Gasphasen-IR-Spektrum vorhandene Bande bei 3440 cm^{-1} ist in dem Matrix-Spektrum in zwei Absorptionsbanden bei $3508,9\text{ cm}^{-1}$ und $3423,6\text{ cm}^{-1}$ aufgelöst. In diesem Wellenzahlenbereich werden N-H-Streckschwingungen angeregt. Die Bande bei $1529,5\text{ cm}^{-1}$ liegt in einem Bereich, in dem die Deformationsschwingungen von NH₂-Gruppen ($\delta\text{ NH}_2$) auftreten. Die Tab. 5-6 zeigt zum Vergleich einige Moleküle und die Wellenzahlen, bei denen NH₂-Deformationsschwingungen angeregt werden.

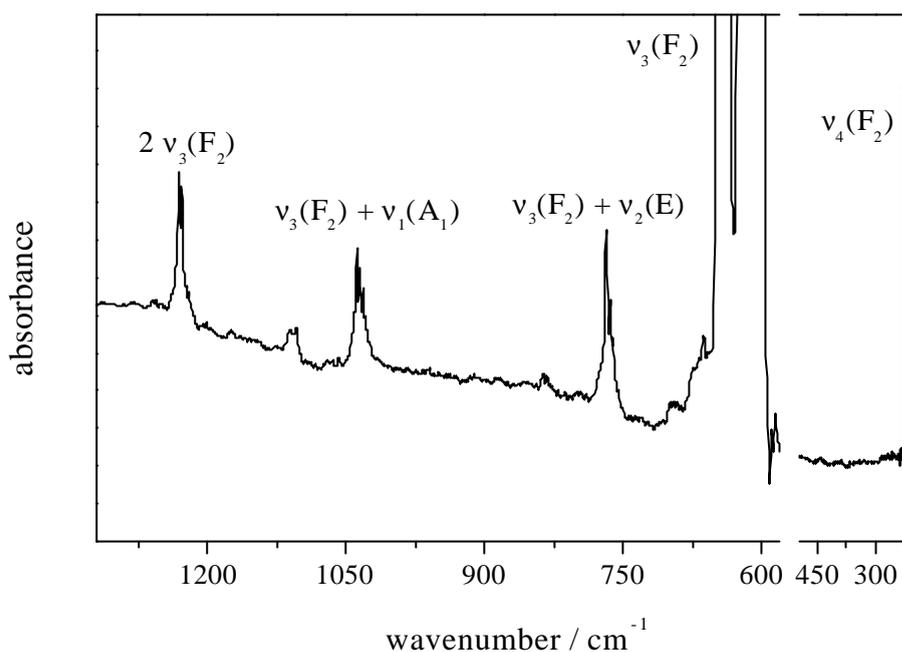


Abb. 5-7: IR-Spektrum von reinem SiCl₄ in einer Argon-Matrix

Tab. 5-6: Wellenzahlen von NH₂-Deformationsschwingungen

	FNH ₂ ^[82]	ClNH ₂ ^[83]	H ₂ GaNH ₂ ^[84]	HGaNH ₂ ^[84]	GaNH ₂ ^[84]
δ NH ₂ / cm ⁻¹	1564	1534	1530,4	1528,7	1505,9

Das Signal bei 585 cm⁻¹ weist auf die Anwesenheit einer endständigen Si-Cl-Bindung hin. Die Bande tritt nahe der SiCl-Streckschwingung des Siliciumtetrachlorids auf. Dies deutet darauf hin, dass die Bande auf eine SiCl₃-Gruppe zurückzuführen ist. Wird beim SiCl₄ ein Chloratom durch eine andere Gruppe substituiert, so ändert sich die Wellenzahl bei der die SiCl-Schwingung angeregt wird. Der Austausch gegen eine Gruppe mit höherer Elektronegativität bewirkt eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (z.B. 640 cm⁻¹ bei FSiCl₃^[85]). Substituenten mit geringerer Elektronegativität bewirken die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (z.B. 610 cm⁻¹ bei BrSiCl₃^[86]).

5.4.3.3 Umsetzung von SiCl_4 mit $^{14}\text{ND}_3$ und mit $^{15}\text{NH}_3$ bei 170 – 220 K

Die Isotopenexperimente mit $^{14}\text{ND}_3$ und $^{15}\text{NH}_3$ wurden durchgeführt, um weitere Informationen über das Produkt aus der Reaktion von Siliciumchlorid mit Ammoniak zu erhalten. Die IR-Spektren der erhaltenen gasförmigen Produkte sind in Abb. 5-8 gezeigt. In der Abbildung ist zusätzlich das Spektrum aus Abb. 5-3 (Reaktion von SiCl_4 mit $^{14}\text{NH}_3$) dargestellt.

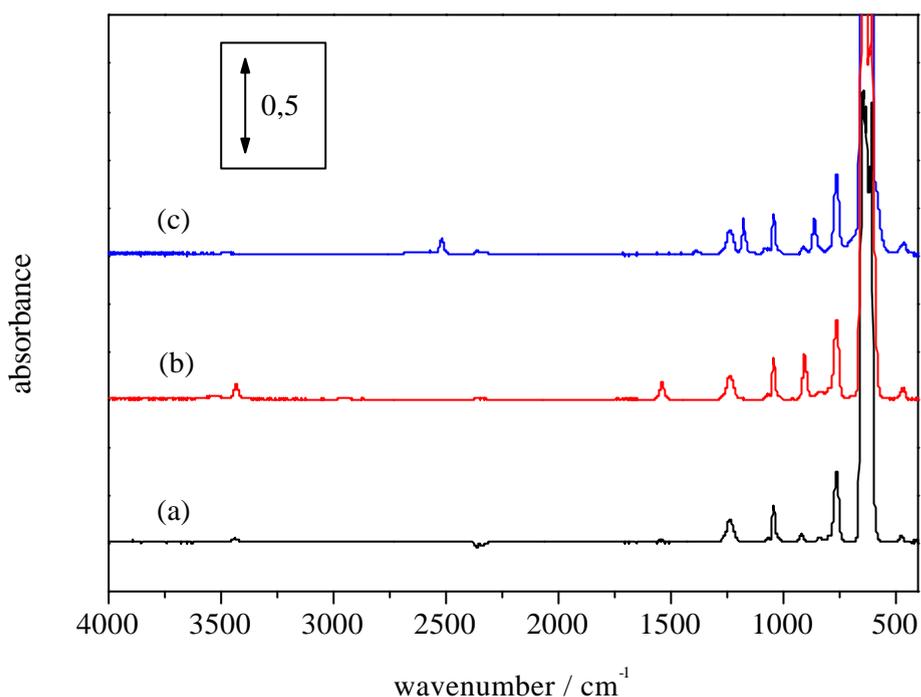


Abb. 5-8: IR-Spektren der gasförmigen Produkte aus Umsetzungen von SiCl_4 mit $^{14}\text{NH}_3$ (a), $^{15}\text{NH}_3$ (b) und $^{14}\text{ND}_3$ (c)

Von den gasförmigen Produkten aus den Isotopenexperimenten wurden ebenfalls IR-Spektren unter Anwendung der Matrix-Isolations-Technik aufgenommen. Die Abb. 5-9 enthält diese Spektren. Weiterhin wurden Matrix-Spektren im F-IR-Bereich aufgenommen, die in Abb. 5-10 gezeigt sind.

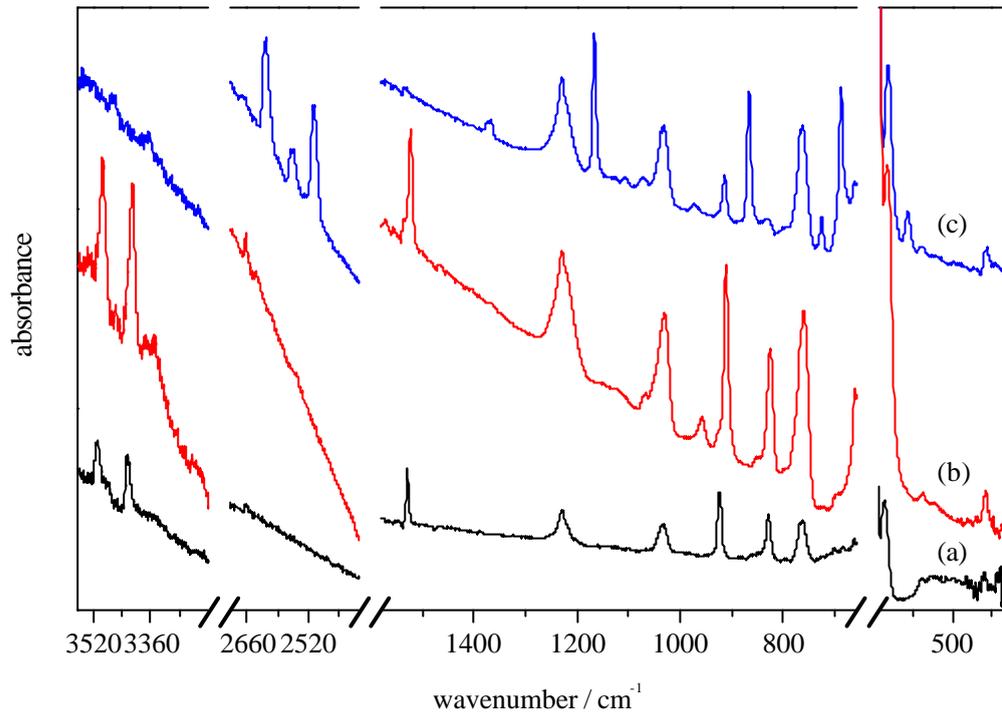


Abb. 5-9: IR-Spektren der gasförmigen Produkte aus Umsetzungen von SiCl_4 mit $^{14}\text{NH}_3$ (a), $^{15}\text{NH}_3$ (b) und $^{14}\text{ND}_3$ (c) in einer Argon-Matrix

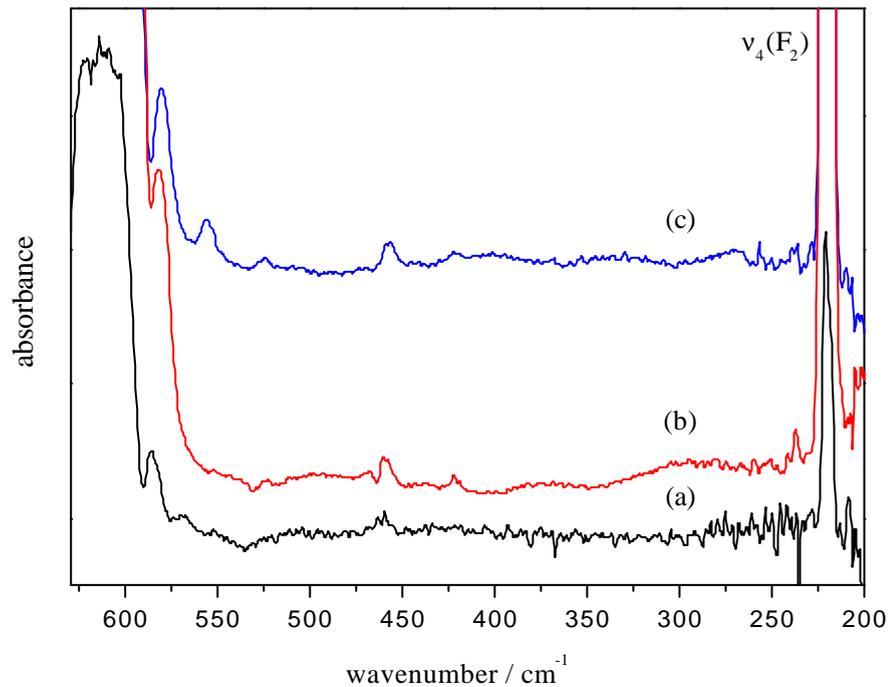


Abb. 5-10: F-IR-Spektren der gasförmigen Produkte aus Umsetzungen von SiCl_4 mit $^{14}\text{NH}_3$ (a), $^{15}\text{NH}_3$ (b) und $^{14}\text{ND}_3$ (c) in einer Argon-Matrix

Der Vergleich der Spektren aus den ¹⁴NH₃- und ¹⁴ND₃-Experimenten zeigt, dass bei letzterem jede der neuen Absorptionsbanden zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ist. Die größte Verschiebung ist bei den Banden bei 3508,9 cm⁻¹ und 3423,6 cm⁻¹ zu beobachten. Diese liegen im ¹⁴ND₃-Experiment bei 2617,3 cm⁻¹ und 2506,8 cm⁻¹, was einem $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$ -Verhältnis von 1,3407 bzw. 1,3657 entspricht. Das Signal bei 1529,5 cm⁻¹ (¹⁴NH₃-Exp.) ist zu 1166,8 cm⁻¹ verschoben ($\nu(\text{H})/\nu(\text{D}) = 1,3109$). Die Absorptionsbande bei 829,4 cm⁻¹ ist im ¹⁴ND₃-Experiment bei 688,0 cm⁻¹ zu beobachten ($\nu(\text{H})/\nu(\text{D}) = 1,2055$). Die weiteren Banden bei 924,1 cm⁻¹, 585,2 cm⁻¹ und 461,4 cm⁻¹ (¹⁴NH₃-Exp.) sind nur leicht verschoben. Sie treten bei 867,0 cm⁻¹, 580,6 cm⁻¹ und 457,9 cm⁻¹ auf, was $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$ -Verhältnissen von 1,0659, 1,0079 und 1,0076 entspricht. Weiterhin treten im Spektrum aus dem ¹⁴ND₃-Experiment schwache Banden bei 3349,1 cm⁻¹, 2556,2 cm⁻¹, 1370,7 cm⁻¹, 914,2 cm⁻¹ und 725,3 cm⁻¹ auf.

Das Matrix-IR-Spektrum des ¹⁵NH₃-Experimentes zeigt ebenfalls die Gruppe neuer Banden. Diese sind im Vergleich zum ¹⁴NH₃-Experiment nur leicht verschoben. Die Banden bei 3508,9 cm⁻¹ und 3423,6 cm⁻¹ (¹⁴NH₃-Exp.) liegen hier bei 3492,6 cm⁻¹ und 3412,1 cm⁻¹, was einem $\nu(^{14}\text{N})/\nu(^{15}\text{N})$ -Verhältnis von 1,0047 bzw. 1,0034 entspricht. Die Absorptionsbande bei 1529,5 cm⁻¹ ist zu 1522,9 cm⁻¹ verschoben ($\nu(^{14}\text{N})/\nu(^{15}\text{N}) = 1,0043$). Die stärkste Verschiebung zeigt das Signal bei 924,1 cm⁻¹ (¹⁴NH₃-Exp.). Es tritt, einem $\nu(^{14}\text{N})/\nu(^{15}\text{N})$ -Verhältnis von 1,0143 entsprechend, im ¹⁴NH₃-Experiment bei 911,1 cm⁻¹ auf. Die Banden bei 829,4 cm⁻¹ und 461,4 cm⁻¹ sind zu 825,6 cm⁻¹ und 459,4 cm⁻¹ verschoben ($\nu(^{14}\text{N})/\nu(^{15}\text{N}) = 1,0046$ bzw. 1,0044).

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

In einem Strömungsrohr wurde SiCl_4 mit NH_3 bei 800 °C umgesetzt. Als einziges Produkt wurde dabei ein weißer pulverförmiger Feststoff erhalten. Die IR-spektroskopische und röntgenographische Analyse zeigte, dass dieser, wie erwartet, größere Mengen Ammoniumchlorid enthielt. Aus den aufgenommenen IR-Spektren ging außerdem hervor, dass der Feststoff polymeres Siliciumdiimid oder eine polymere Vorstufe desselben enthielt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der Literatur.^[6, 35 - 39] Hinweise auf molekulare Verbindungen, über die in ^[15, 41] berichtet worden ist, gab es nicht. Dies steht im Einklang mit neueren Untersuchungen von ZIEGENBALG, der bei der Hochtemperaturammonolyse von SiCl_4 keine molekularen Verbindungen isolieren konnte.^[42]

Die Reaktion von Siliciumchlorid mit Ammoniak in einem Strömungsrohr wurde außerdem *in-situ* massenspektrometrisch untersucht. Dabei ergaben sich Hinweise auf ein molekulares Produkt der Reaktion. Die Auswertung der Massenspektren zeigte, dass es sich um SiCl_3NH_2 handelt. Um weitere Beweise für die Existenz dieses Reaktionsprodukt zu sammeln, wurde die Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die Gasphasen- sowie die Matrix-IR-Spektren der gasförmigen Produkte dieser Reaktion zeigten neben den Signalen des SiCl_4 weitere Banden, die keinem der beiden Edukte zugeordnet werden konnten. Die Lage der Absorptionsbanden deutete auf die Anwesenheit einer NH_2 - und einer SiCl_3 -Gruppe hin. Diese Befunde sprechen dafür, dass es sich bei dem beobachteten Reaktionsprodukt um das Aminotrichlorsilan SiCl_3NH_2 handelt.

Um Vergleichsdaten für die experimentellen Ergebnisse zu erhalten, wurden von HIMMEL quantenchemische Rechnungen zum SiCl_3NH_2 durchgeführt. Aus diesen gehen sowohl strukturelle Daten als auch die Wellenzahlen, bei denen das Aminotrichlorsilan zu Schwingungen angeregt wird, hervor. Die theoretischen Rechnungen wurden von HIMMEL auch für die entsprechenden Produkte der Isotopenexperimente (SiCl_3ND_2 und $\text{SiCl}_3^{15}\text{NH}_2$) durchgeführt.^[87] Die Tab. 5-7 zeigt einen Vergleich der berechneten Wellenzahlen mit den experimentell bestimmten Daten.

Tab. 5-7: Experimentelle und berechnete Wellenzahlen (IR-Intensitäten in Klammern / km · mol⁻¹) für SiCl₃¹⁴NH₂, SiCl₃¹⁵NH₂ und SiCl₃¹⁴ND₂

SiCl ₃ ¹⁴ NH ₂		SiCl ₃ ¹⁵ NH ₂		SiCl ₃ ¹⁴ ND ₂		Zuordnung
exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	
3423,6	3598,2 (59)	3412,1	3593,3 (57)	2506,8	2601,1 (50)	v ₁ (a')
1529,5	1573,7 (76)	1522,9	1568,3 (72)	1166,8	1187,0 (97)	v ₂ (a')
924,1	916,1 (147)	911,1	900,8 (147)	867,0	862,2 (107)	v ₃ (a')
585,2	573,9 (263)	582,6	573,7 (261)	580,6	573,0 (243)	v ₄ (a')
461,4	447,7 (21)	459,4	445,7 (20)	457,9	443,7 (19)	v ₅ (a')
a	332,6 (150)	a	330,0 (149)	a	285,0 (71)	v ₆ (a')
b	261,5 (1)	b	258,7 (2)	b	236,0 (7)	v ₇ (a')
b	234,5 (14)	b	233,4 (14)	b	225,5 (27)	v ₈ (a')
c	147,2 (3)	c	146,4 (3)	c	143,2 (5)	v ₉ (a')
3508,9	3693,1 (53)	3492,6	3682,3 (52)	2617,3	2726,5 (38)	v ₁₀ (a'')
829,4	848,1 (114)	825,6	843,1 (113)	688,0	692,5 (178)	v ₁₁ (a'')
d	575,2 (149)	d	575,0 (148)	556,4	546,5 (71)	v ₁₂ (a'')
b	281,0 (9)	b	278,1 (9)	b	242,7 (6)	v ₁₃ (a'')
b	208,2 (0,2)	b	208,2 (0,2)	c	191,6 (0,3)	v ₁₄ (a'')
c	89,3 (5)	c	88,9 (5)	c	72,1 (3)	v ₁₅ (a'')

a) siehe Text

b) aufgrund der geringen Intensität nicht detektiert

c) außerhalb des Messbereichs

d) durch die starke SiCl₄ Absorption verdeckt

Die experimentellen Daten zeigen insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Die Absorptionsbanden bei 3508,9 und 3423,6 cm⁻¹, die der antisymmetrischen und der symmetrischen N-H-Streckschwingung zugeordnet werden können, treten gemäß den quantenchemischen Rechnungen bei 3693,1 (v₁₀(a'')) und 3598,2 cm⁻¹ (v₁(a')) auf. Die berechneten und experimentellen v(H)/v(D)-Verhältnisse dieser Banden stimmen gut überein (ber.: 1,3545 und 1,3833; exp.: 1,3407 und 1,3657). Das Signal bei 1529,5 cm⁻¹ ist auf die symmetrische NH₂-Deformationsschwingung zurückzuführen. Der berechnete Wert für diese Absorptionsbande liegt bei 1573,7 cm⁻¹ (v₂(a')). Für diese Schwingung ergeben die Berechnungen v(H)/v(D)- und v(¹⁴N)/v(¹⁵N)-Verhältnisse von

1,3259 und 1,0034. Die experimentellen Werte liegen bei 1,3109 und 1,0043. Die Absorption bei $924,1 \text{ cm}^{-1}$ wird durch die SiN-Streckschwingung $\nu_3(a')$ verursacht. Der theoretische Wert für diese Bande liegt bei $916,1 \text{ cm}^{-1}$. In Übereinstimmung mit der Berechnung zeigt diese Schwingung im experimentellen Spektrum das größte $\nu(^{14}\text{N})/\nu(^{15}\text{N})$ -Verhältnis (ber.: 1,0170; exp.: 1,0143). Die Absorptionsbande bei $829,4 \text{ cm}^{-1}$ ist auf die antisymmetrische NH_2 -Deformationsschwingung zurückzuführen. Der berechnete Wert für dieses Signal ist $848,1 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{11}(a'')$). Die experimentellen $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$ - bzw. $\nu(^{14}\text{N})/\nu(^{15}\text{N})$ -Verhältnisse (1,2055 bzw. 1,0034) passen gut zu den theoretischen Werten (1,2247 bzw. 1,0059). Die intensive Bande bei $585,2 \text{ cm}^{-1}$ kann der Schwingungsmode $\nu_4(a')$ (ber. Wert: $573,9 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden. Diese ist in erster Linie auf die Schwingung des Siliciumatoms zurückzuführen, die mit der NH_2 -rocking Schwingung $\nu_6(a')$ gekoppelt ist. Die gemessenen Isotopenverschiebungen dieses Signals sind etwas größer als die berechneten. Experiment und Rechnung stimmen jedoch darin überein, dass der H/D- bzw. $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austausch keine große Verschiebung bewirkt. Die schwache Absorptionsbande bei $461,4 \text{ cm}^{-1}$ wird durch die symmetrische SiCl-Streckschwingung $\nu_5(a')$ hervorgerufen (ber. Wert: $447,7 \text{ cm}^{-1}$). Die experimentell ermittelten Isotopenverschiebungen sind fast identisch mit den berechneten.

Die quantenchemische Berechnung des SiCl_3NH_2 hat weiterhin ergeben, dass eine intensitätsstarke Absorptionsbande bei $332,6 \text{ cm}^{-1}$ auftreten sollte. Dieses Signal, das der NH_2 -rocking Schwingung $\nu_6(a')$ zugewiesen wird, konnte auch mit Messungen im F-IR-Bereich nicht detektiert werden. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass in diesem Wellenzahlenbereich die Berechnung der Intensität fehlerhaft sein kann.^[87]

Das IR-Spektrum, das nach der Umsetzung von SiCl_4 mit ND_3 aufgenommen wurde, enthielt eine weitere Gruppe schwacher Banden. Ein Vergleich mit berechneten Daten für SiCl_3NDH (Anhang B) zeigt, dass die Signale auf diese Spezies zurückzuführen sind.

In einem von HIMMEL berechneten IR-Spektrum des Siliciumtetrachlorids tritt die SiCl-Streckschwingung $\nu_3(F_2)$ bei $599,0 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Intensität von $600 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf.^[87] Die SiN-Streckschwingung $\nu_3(a')$ des berechneten SiCl_3NH_2 -Spektrums tritt bei $916,1 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Intensität von $147 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Durch den Vergleich des Verhältnisses der berechneten Intensitäten mit dem Intensitätsverhältnis der gemessenen SiCl-Streckschwingung des SiCl_4 und der SiN-Streckschwingung des SiCl_3NH_2 , lässt sich das Stoffmengenverhältnis der beiden Substanzen abschätzen. Demnach ergibt sich ein $\text{SiCl}_4 : \text{SiCl}_3\text{NH}_2$ -Verhältnis von 30 : 1.

Die Versuche zur Trennung des $\text{SiCl}_4/\text{SiCl}_3\text{NH}_2$ -Gemisches ergaben, dass dies durch eine fraktionierte Kondensation nicht möglich ist. Weiterhin konnte durch die Experimente mit

unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen n (NH₃): n (SiCl₄) gezeigt werden, dass das Aminotrichlorsilan bevorzugt bei Einsatz äquivalenter oder überschüssiger Mengen SiCl₄ gebildet wird. In Gegenwart von SiCl₄ lässt sich das gasförmige Produkt über Wochen unzersetzt bei Raumtemperatur lagern. Es ist dennoch fraglich, ob das SiCl₃NH₂ in reiner Form erhalten werden kann.

Die aus den quantenchemischen Rechnungen hervorgegangenen Strukturdaten sind Tab. 5-8 zusammengefasst. Die Abb. 5-11 zeigt die berechnete Struktur des Aminotrichlorsilans.

Tab. 5-8: Berechnete Bindungslängen und –winkel des SiCl₃NH₂ (C_s-Symmetrie)

Bindungslänge / pm		Bindungswinkel / °	
Si-N	169,03	Cl-Si-Cl	106,8
Si-Cl	205,26 – 206,37	Si-N-H	122,3
N-H	100,82	H-N-H	113,3

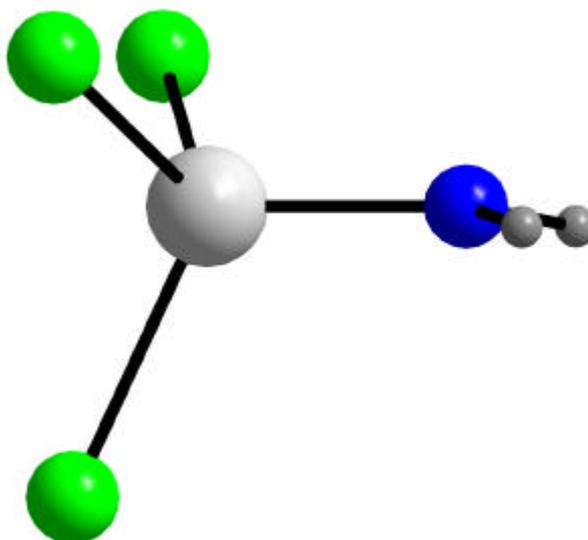


Abb. 5-11: Berechnete Struktur des SiCl₃NH₂; grün: Cl, hellgrau: Si, blau: N, dunkelgrau: H

Die Struktur des Aminotrichlorsilans ist erwartungsgemäß vergleichbar mit der Struktur des SiCl₃N(CH₃)₂.^[88] Die berechnete Si-N-Bindungslänge ist mit 169,03 pm kürzer als die Summe der Kovalenzradien, was auf die Beteiligung von π -Orbitalen an der Bindung zurückzuführen ist. Aufgrund der höheren Elektronendichte am N-Atom ist die Si-N-Bindung im SiCl₃N(CH₃)₂ mit 165,7 pm etwas kürzer als im SiCl₃NH₂. In beiden Verbindungen ist der Stickstoff fast planar umgeben (Winkelsumme am Stickstoff: 357,9° beim SiCl₃NH₂ und 359,3° beim SiCl₃N(CH₃)₂).

6 Reaktionen mit GeCl₄ und PH₃

6.1 Umsetzung von GeCl₄ mit NH₃

Bei der Reaktion von GeCl₄ mit NH₃ in einem Strömungsrohr wurden von KORNICK Hinweise auf die Verbindung GeCl₃NH₂ gefunden.^[79] Die Reaktion wird hier im geschlossenen Reaktionsgefäß nachvollzogen. Die Versuche werden analog den Umsetzungen von SiCl₄ mit NH₃ durchgeführt. Die Tab. 6-1 zeigt die eingesetzten Stoffmengen sowie die zugehörigen Drücke und enthält die Verweise auf die Versuchsdurchführungen. Die Edukte werden im Stoffmengenverhältnis 1:1 eingesetzt. Die gasförmigen Produkte werden IR-spektroskopisch untersucht.

Tab. 6-1: Umsetzungen von GeCl₄ mit NH₃

n (NH ₃) / mmol	p (NH ₃) / Pa	n (GeCl ₄) / mmol	p (GeCl ₄) / Pa	p (Messzelle) / Pa	Versuchs- durchführung
0,35	10000 ^{a)}	0,34	8800 ^{a)}	1200	Kap. 5.3.1
0,47	8400 ^{b)}	0,53	8400 ^{b)}	1200	Kap. 5.3.2

a) Reaktionsgefäß I, $V_{\text{NH}_3} = 8,531 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{GeCl}_4} = 9,357 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

b) Reaktionsgefäß II, $V_{\text{NH}_3} = 13,749 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{GeCl}_4} = 15,351 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

6.2 Umsetzung von SiCl₄ mit PH₃

Die Reaktion von SiCl₄ mit PH₃ wird bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wird mit Hilfe der Vakuumapparatur je eine Kammer des Reaktionsgefäßes mit SiCl₄ und mit PH₃ (Linde 5.0) befüllt. Die Gase werden durch Öffnen des Young-Ventils gemischt, wobei keine sichtbare Reaktion stattfindet. In Tab. 6-2 sind die eingesetzten Stoffmengen und die zugehörigen Drücke angegeben. Das Stoffmengenverhältnis der Edukte beträgt 1:1. Die Gasmischung wird IR-spektroskopisch analysiert.

Tab. 6-2: Reaktion von SiCl_4 mit PH_3

n (PH_3)	p (PH_3)	n (SiCl_4)	p (SiCl_4)	p (Messzelle)
/ mmol	/ Pa	/ mmol	/ Pa	/ Pa
0,4	7100 ^{a)}	0,4	6400 ^{a)}	3000

a) Reaktionsgefäß II, $V_{\text{PH}_3} = 13,749 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $V_{\text{SiCl}_4} = 15,351 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

Weiterhin soll die Reaktion thermisch und photochemisch angeregt werden. Zusätzlich soll das Gleichgewicht einer möglichen Reaktion beeinflusst werden, indem der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff chemisch gebunden wird. Dazu wird eine Kammer des Reaktionsgefäßes mit einem Natriumspiegel überzogen.

Bei der thermischen Anregung der Reaktion wird zunächst die Kammer des Reaktionsgefäßes, die mit Na beschichtet ist, mit 0,4 mmol PH_3 und die andere Kammer mit 0,4 mmol SiCl_4 befüllt. Die Gase werden durch Öffnen des Youngventils durchmischt. Dann wird die Kammer ohne Natriumspiegel in einem Ofen platziert und auf 300 °C aufgeheizt. Nach jeweils 12 h, 24 h, 48 h und 72 h wird das Gasgemisch mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Die molare Bindungsenergie einer SiCl -Einfachbindung beträgt 398 kJ.^[77] Daraus ergibt sich mit $E = h \cdot \nu$, dass die Spaltung der SiCl -Bindung mit Licht der Wellenlänge 300 nm erzielt werden kann. Das Reaktionsgefäß wird wie oben beschrieben mit den Edukten befüllt und 24 h mit einer UV/Vis-Lampe ($\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$, Heraeus) bestrahlt. Anschließend wird das Gasgemisch IR-spektroskopisch analysiert.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Umsetzung von GeCl_4 mit NH_3

Die Reaktion von GeCl_4 mit NH_3 wurde analog der Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 bei -100 bis -50 °C durchgeführt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der gasförmigen Produkte ergab, dass es sich um reines Germaniumchlorid handelte. Es konnten keine weiteren Absorptionsbanden beobachtet werden. In Abb. 6-1 ist ein IR-Spektrum der gasförmigen Produkte und von reinem Germaniumtetrachlorid gezeigt.

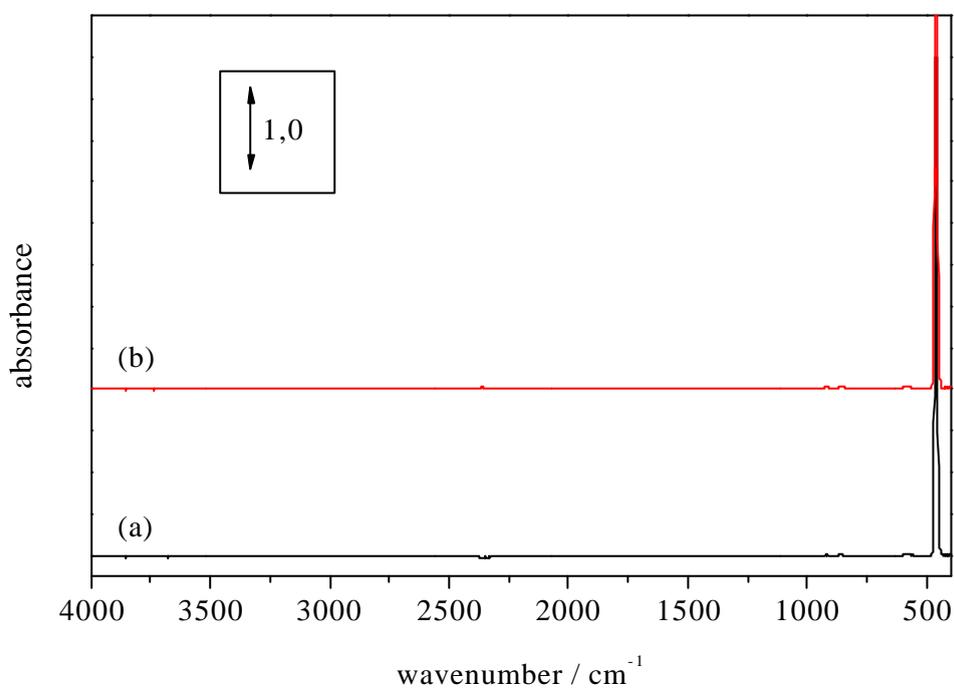


Abb. 6-1: IR-Spektrum des gasförmigen Produktes aus der Umsetzung von GeCl_4 mit NH_3 (a) und von reinem GeCl_4 (b)

6.3.2 Umsetzung von SiCl_4 mit PH_3

Das Gasmischung aus SiCl_4 und PH_3 wurde direkt nach dem Mischen der Gase, nach thermischer und nach photochemischer Anregung IR-spektroskopisch untersucht. Bei keiner der durchgeführten Experimente konnte eine Reaktion bzw. ein Reaktionsprodukt beobachtet werden. Ein typisches IR-Spektrum der Gasmischung nach thermischer oder photochemischer Anregung ist in Abb. 6-2 zu sehen. In der Abbildung sind zusätzlich die IR-Spektren der reinen Komponenten SiCl_4 und PH_3 dargestellt.

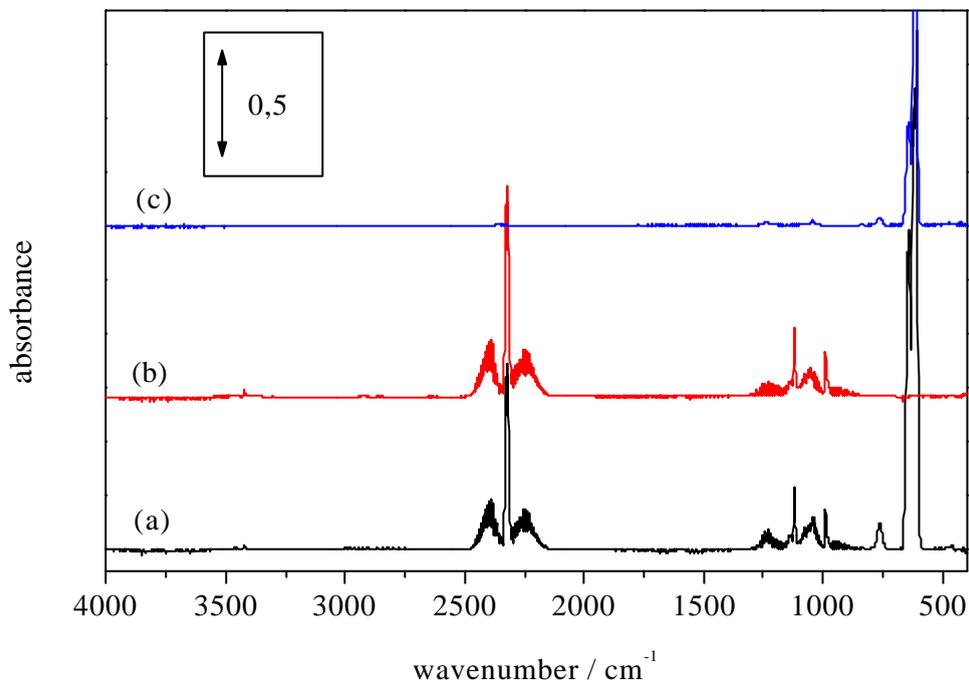


Abb. 6-2: IR-Spektren eines $\text{SiCl}_4/\text{PH}_3$ -Gasmisches (a) und von reinem PH_3 (b) bzw. SiCl_4 (c)

6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzung von GeCl_4 mit NH_3 wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, bei denen im System $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ das Aminotrichlorsilan erhalten wurde. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben jedoch keine Hinweise auf molekulare Reaktionsprodukte. Das von KORNICK massenspektrometrisch nachgewiesene GeCl_3NH_2 konnte nicht detektiert werden. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Stabilität eines GeCl_3NH_2 zurückzuführen, da die Ausbildung einer Ge-N-Bindung unter Beteiligung von π -Orbitalen im Vergleich zur einer Si-N-Bindung erschwert ist.

Durch thermische bzw. photochemische Anregung wurde versucht, eine Reaktion zwischen SiCl_4 und PH_3 zu induzieren. In beiden Fällen konnten keine Anzeichen für das Stattfinden einer Reaktion beobachtet werden. Ein Grund für die unterschiedliche Reaktivität der homologen Verbindungen NH_3 und PH_3 gegenüber dem Siliciumtetrachlorid ist sicherlich die geringere Lewis-Basizität des PH_3 . Quantenchemische Berechnungen zum Mechanismus der Bildung von SiCl_3NH_2 weisen darauf hin, dass zunächst ein 1:2-Addukt aus einem SiCl_4 -Molekül und zwei NH_3 -Molekülen gebildet wird.^[87] Aufgrund der geringeren Lewis-Basizität des PH_3 sollte die Stabilität eines vergleichbaren $\text{SiCl}_4/\text{PH}_3$ -Adduktes geringer sein. Berechnungen von HIMMEL zu einem denkbaren SiCl_3PH_2 haben weiterhin gezeigt, dass dieses wesentlich instabiler als das analoge SiCl_3NH_2 sein sollte.

7 Umsetzung von SiCl₄ mit CH₄

Die Umsetzung von SiCl₄ mit CH₄ wird mit der in Kap. 2.2.1 (Abb. 2-2) beschriebenen Strömungsrohrapparatur durchgeführt. Dabei wird das Endstück mit Schieber verwendet und der Produktkolben mit Eis gekühlt. Für die Zugabe des Methans (Linde 4.5) wird das Verzweigungsstück verwendet. Die Apparatur wird 20 min mit Argon (Linde 4.6) gespült. Dann wird das Siliciumtetrachlorid (Riedel 99 %) im Argongegenstrom in die Waschflasche gefüllt. Das Strömungsrohr wird im Argonstrom auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Der Trägergasstrom wird eingestellt und durch Öffnen bzw. Schließen der entsprechenden Youngventile durch die Waschflaschen geleitet. Danach wird der Methanvolumenstrom eingestellt, wobei das Methan unverdünnt eingesetzt wird. Die Aufarbeitung bzw. Aufbewahrung der erhaltenen Produkte erfolgt in Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre.

Es wird zunächst ein Versuch bei $J_{\text{Ofen}} = 800 \text{ °C}$ durchgeführt. Dazu werden die in Tab. 7-1 aufgeführten Versuchparameter eingestellt. Dabei trat keine sichtbare Reaktion ein. Im gekühlten Produktkolben kondensierte eine klare Flüssigkeit, die mittels GC-MS (GC 1, Anhang A) untersucht wurde.

Tab. 7-1: Umsetzungen von SiCl₄ mit CH₄ im Strömungsrohr

J_{Ofen} / °C	$\dot{n}(\text{SiCl}_4)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{Ar/SiCl}_4)$ / L · h ⁻¹	$\dot{n}(\text{CH}_4)$ / mol · h ⁻¹	$\dot{V}(\text{CH}_4)$ / L · h ⁻¹	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{CH}_4)$	t_{Reaktion} / h
800	0,05	4,9	0,05	1,2	1	1
940	0,05	4,9	0,05	1,2	1	4
1050	0,05	4,9	0,05	1,2	1	1

Der Versuch wird bei den gleichen Volumenströmen wiederholt. Dabei wird die Ofentemperatur zunächst auf 850 °C und dann in 30 °C-Schritten innerhalb von 3 h auf 940 °C hochgeregelt. Bei 940 °C beginnt im Strömungsrohr die Abscheidung eines schwarzen Feststoffes und im Produktkolben kondensiert eine braune zähflüssige Masse. Nach einer weiteren Stunde wird der Versuch beendet. Der schwarze Feststoff wird röntgenographisch und massenspektrometrisch (M 1, Anhang A) untersucht. Das braune Produkt ist in Pentan

teilweise löslich. Die Lösung wird mittels GC-MS analysiert und von dem Rohprodukt wird ein Massenspektrum (M 4, Anhang A) aufgenommen.

Ein weiteres Experiment wird bei 1050 °C durchgeführt (Tab. 7-1), wobei sich nur noch der schwarze Feststoff im Reaktionsrohr sowie im Produktkolben abscheidet. Der Feststoff wird mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

7.1 Ergebnisse

Bei der Umsetzung von SiCl_4 mit CH_4 bei 800 °C trat keine sichtbare Reaktion ein. Die GC-MS-Analyse der klaren Flüssigkeit aus dem Produktkolben ergab, dass es sich um reines SiCl_4 handelt. Die Reaktion bei 940 °C ergab einen schwarzen Feststoff und ein zähflüssiges braunes Produkt. Die röntgenographische Untersuchung des schwarzen Feststoffes zeigte, dass dieser keine kristallinen Komponenten enthielt. Mit der massenspektrometrischen Analyse konnten keine flüchtigen Bestandteile nachgewiesen werden. In der Abb. 7-1 sind zwei REM-Aufnahmen des Feststoffes dargestellt, die zeigen, dass dieser aus sphärischen, miteinander verwachsenen Partikeln (\varnothing ca. 0,5 μm) besteht.

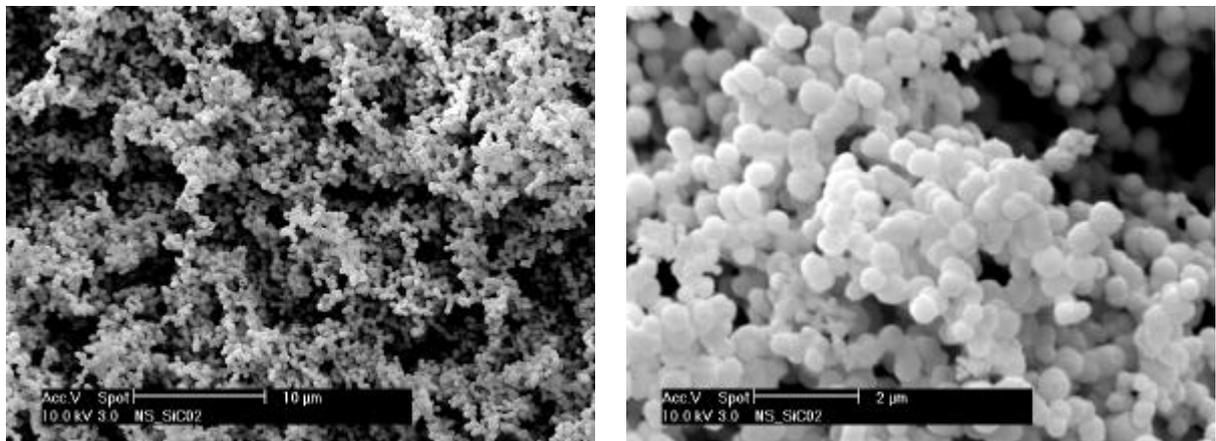


Abb. 7-1: REM-Aufnahmen des schwarzen Feststoffes aus der Umsetzung von SiCl_4 mit CH_4 bei 940 °C

Der in Pentan lösliche Teil des braunen Produktes wurde mittels GC-MS analysiert. Das Chromatogramm und die erhaltenen Massenspektren sind in Abb. 7-2 dargestellt.

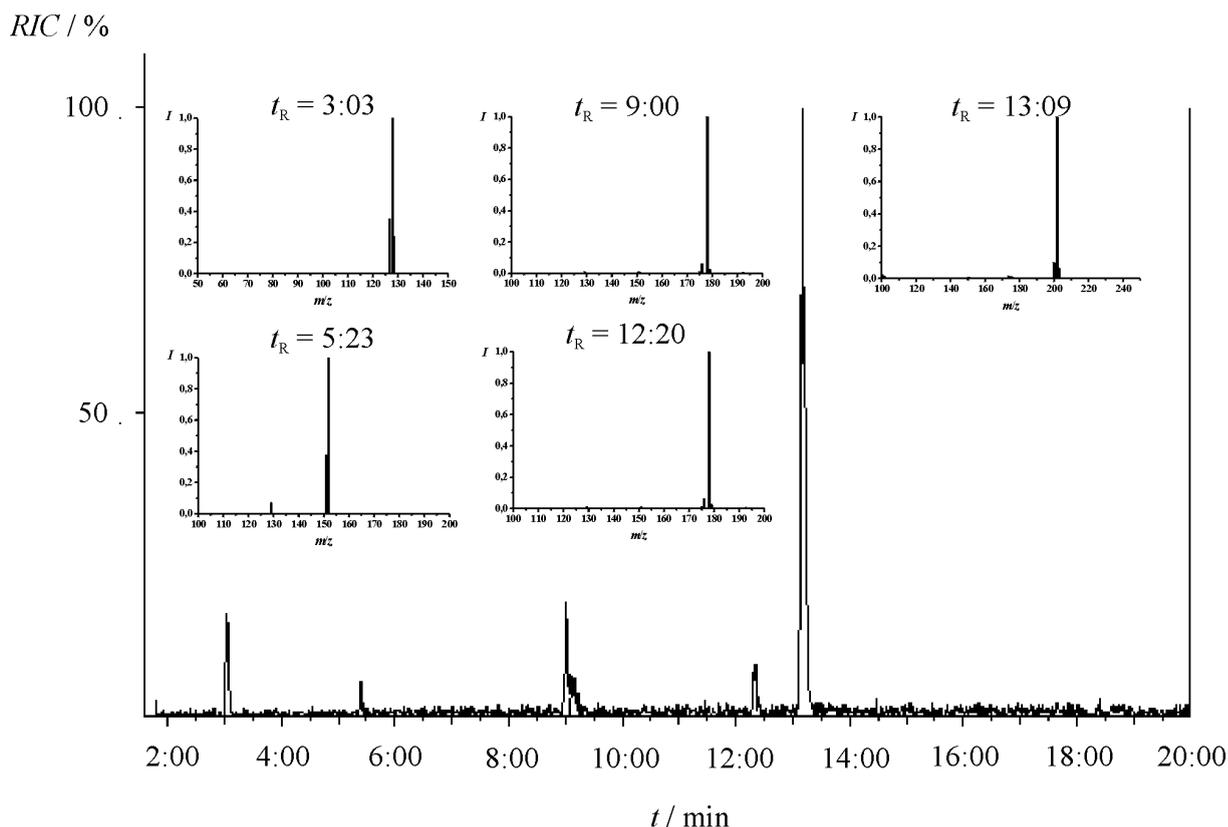


Abb. 7-2: Chromatogramm der in Pentan löslichen Produkte aus der Umsetzung von SiCl₄ mit CH₄ bei 940 °C

Die eluierten Substanzen fragmentieren unter EI-Bedingungen kaum. Weiterhin treten in den Massenspektren keine Isotopenmuster auf, die auf die Anwesenheit von Cl- oder Si-Atome hindeuten. Es muss sich daher um organische Verbindungen handeln. Aufgrund des Fragmentierungsverhaltens können die Substanzen als aromatische Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. Die Zuordnung zu den einzelnen Verbindungen (Tab. 7-2) erfolgt anhand des M⁺-Peaks. ^[89]

Tab. 7-2: GC-MS-Analyse der in Pentan löslichen Produkte

t_R / min	M ⁺ / m/z	Summenformel	Verbindung
3:03	128	C ₁₀ H ₈	Naphthalin
5:23	152	C ₁₂ H ₈	Biphenylen
9:00	178	C ₁₄ H ₁₀	Anthracen
12:20			
13:09	202	C ₁₆ H ₁₀	Fluoranthen, Pyren ^{a)}

a) Massenspektren konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

Das braune Produkt wurde außerdem durch Verdampfung im Massenspektrometer untersucht. Bei dieser Methode überlagern sich die Spektren der einzelnen Komponenten, wodurch die Zuordnung der einzelnen Peakgruppen zu bestimmten Substanzen erschwert wird. Bei Kohlenwasserstoffgemischen ist dann eine Unterscheidung zwischen Moleküllionen und Fragmentationen oft nicht mehr möglich. Die Abb. 7-3 zeigt die Massenspektren, die bei $J=100, 200$ und 300 °C aufgenommen wurden.

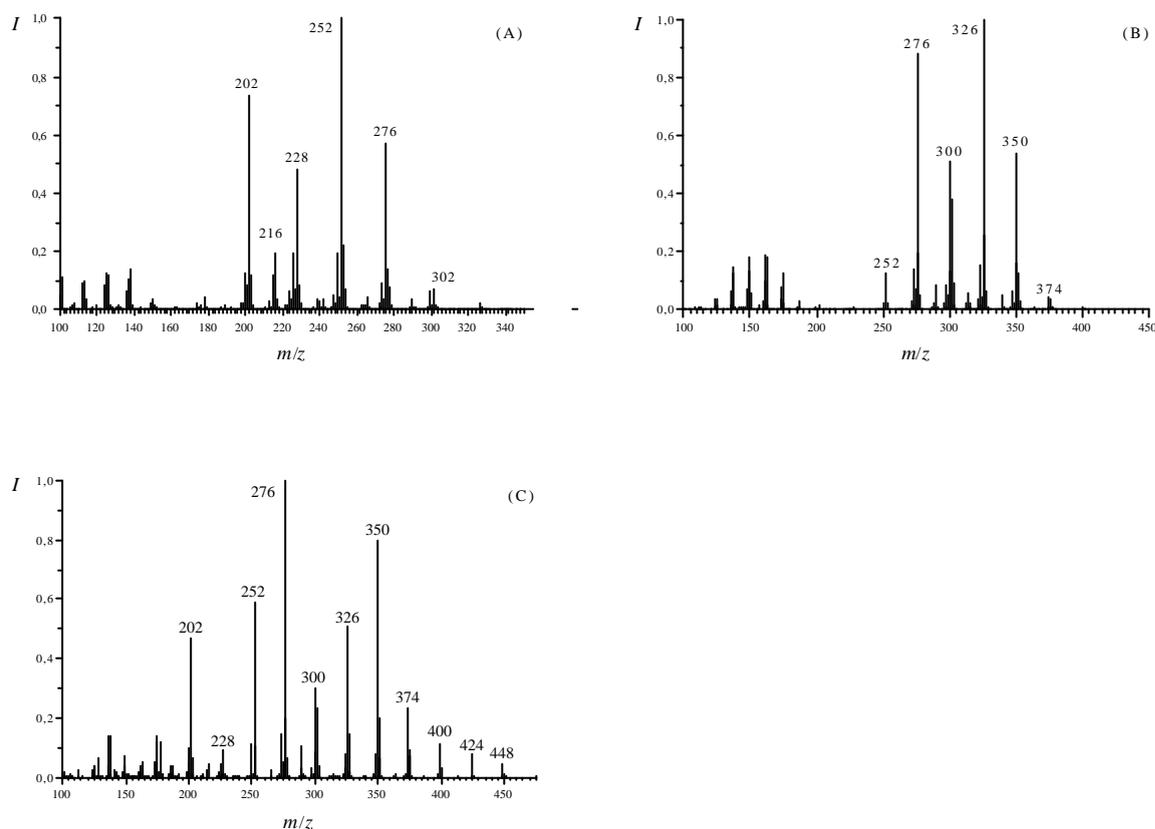


Abb. 7-3: Massenspektren des braunen Produktes bei $J=100\text{ °C}$ (A), $J=200\text{ °C}$ (B) und $J=300\text{ °C}$ (C)

Die Isotopenanalyse der einzelnen Peakgruppen in den drei Spektren ergab, dass keine chlorhaltigen Spezies auftreten. Zwischen den Peaks mit der größten Intensität treten auch keine m/z -Abstände von 28 auf, die auf Si-haltige Moleküle hindeuten würden. Die Abstände zwischen den einzelnen Peakgruppen betragen in allen Spektren $m/z = 24$ oder $m/z = 26$. Diese Abstände können durch eine Fragmentierung einfacher aliphatischer oder olefinischer Kohlenwasserstoffe nicht erklärt werden, da in deren Massenspektren selten C_2 - bzw. C_2H_2 -Fragmente auftreten. Durch die Überlagerung von Massenspektren höherer aromatischer Verbindungen können die Abstände hingegen erklärt werden. Da auch hochmolekulare

aromatische Systeme wie z.B. Dibenzo[a,j]coronen (C₃₂H₁₆)^[89] kaum fragmentieren, können jeweils die intensivsten Peaks dem Molekulation eines Aromaten zugeordnet werden. Diese Deutung der Massenspektren steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der GC-MS-Analyse der löslichen Komponenten des braunen Produktes. In der Tab. 7-3 sind die Summenformeln für die entsprechenden M⁺-Peaks aufgeführt.

Tab. 7-3: Massenspektren des braunen Produkts

m/z	Verbindung	m/z	Verbindung
228	C ₁₈ H ₁₂	350	C ₂₈ H ₁₄
252	C ₂₀ H ₁₂	374	C ₃₀ H ₁₄
276	C ₂₂ H ₁₂	400	C ₃₂ H ₁₆
300	C ₂₄ H ₁₂	424	C ₃₄ H ₁₆
326	C ₂₆ H ₁₄	448	C ₃₆ H ₁₆

Die Umsetzung von SiCl₄ mit CH₄ bei $J_{\text{Ofen}} = 1050$ °C lieferte keine molekularen Produkte. Der erhaltene schwarze Feststoff erwies sich als röntgenamorph und wurde nicht weiter untersucht.

7.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die Reaktion SiCl₄ mit CH₄ bei 940 und 1050 °C wurde in einem Strömungsrohr durchgeführt. Dabei wurde ein schwarzer Feststoff und eine braune zähflüssige Masse bzw. nur ein schwarzer Feststoff erhalten. Der Feststoff konnte mit den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden nicht charakterisiert werden. Die Untersuchung des braunen Produktes zeigte, dass es sich um ein Gemisch aus aromatischen Verbindungen handelt. Es konnten aromatische Systeme bis zu einer Molmasse von 448 D nachgewiesen werden. Hinweise auf C- und Si-haltige Verbindungen oder Zersetzungsprodukte des SiCl₄ wurden nicht gefunden. Die detektierten aromatischen Verbindungen stellen molekulare Vorstufen zur thermodynamisch stabilen Form des Kohlenstoffs, dem Graphit, dar. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei dem erhaltenen schwarzen Feststoff um Graphit, bzw. elementaren Kohlenstoff handelt. Die Bildung von Siliciumcarbid bei höheren Temperaturen verläuft demzufolge über die Reaktion einer Si-Spezies mit den abgeschiedenen Kohlenstoffpartikeln und nicht über molekulare Precursor, die Si- und C-Atome enthalten. Diese Deutung stimmt mit dem in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus der SiC-

Bildung überein. Dabei wird zunächst Si und C in elementarer Form aus der Gasphase abgeschieden, die dann in einer Festkörperreaktion zu SiC reagieren.^[9, 44, 45]

8 Umsetzung im N₂-Plasma

8.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

Das Siliciumtetrachlorid (Riedel 99 %) wird durch fraktionierte Kondensation im Vakuum gereinigt. Die Apparatur wird vor Versuchsbeginn zwölf Stunden lang evakuiert (Endvakuum: $p = 2$ Pa), um Wasserreste weitgehend zu entfernen. Der Betrieb der Apparatur erfolgt kontinuierlich, d.h. im dynamischen Vakuum werden das Entladungsgas und das gasförmige Edukt über die entsprechenden Ventile zudosiert. Als Entladungsgas wird hier ausschließlich N₂ (Linde 4.0) verwendet. Um die Gasentladung zu zünden, wird der N₂-Druck zunächst auf 40 – 60 Pa eingeregelt und die Leistung des Mikrowellengenerators auf 25 W eingestellt. Als Zündhilfe wird ein Hochfrequenz-Vakuum-Prüfer eingesetzt. Nach dem Zünden des Plasmas wird die Leistung des Mikrowellengenerators auf 70 W erhöht, der jeweilige N₂-Betriebsdruck eingestellt und die Pressluftkühlung eingeschaltet.

Die Aufarbeitung der erhaltenen Produkte erfolgt in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon (Linde 4.6).

8.2 Einfache Reaktionsführung mit SiCl₄

Die U-Rohr-Kühlfalle wird mit einer Ethanol/N₂(fl)-Kühlmischung auf –20 °C eingekühlt. Bei einem N₂-Druck von 100 Pa wird soviel SiCl₄ zudosiert, bis der Gesamtdruck in der Anlage bei 200 Pa liegt. Dabei ändert sich die Farbe des Plasmas von rosarot nach blauviolett. Nach 20 min ist die Bildung einer farblosen Flüssigkeit in der Entladungszone sowie das Abscheiden weißer Kristalle in der U-Rohrkühlfalle zu beobachten. Die Temperatur im Bereich der Entladungszone ist dabei trotz Luftkühlung auf 100 °C angestiegen. Nach 4 h beträgt der SiCl₄(fl) - Durchsatz 50 mL und der Versuch wird beendet. Die farblose Flüssigkeit im Entladungsrohr erstarrt nach kurzer Zeit und die weißen Kristalle in der U-Rohr-Kühlfalle schmelzen nach Entfernen der Kühlung. Der Feststoff wird mittels MS (M 1, Anhang A) und IR-Spektroskopie untersucht. Die Flüssigkeit aus der U-Rohrkühlfalle wird mittels GC-MS untersucht (GC 1, Anhang A).

Aufgrund der geringen Menge des flüssigen Produktes (ca. 0,2 mL) wird der Versuch bei gleichen Bedingungen erneut durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h und einem SiCl₄(fl) – Durchsatz von 200 mL lässt sich 1 mL des flüssigen Produktes erhalten.

Da aus der Literatur^[15] bekannt ist, dass sich NSi₃Cl₉ und N₂Si₄Cl₁₀ im Vakuum umsublimieren lassen, werden etwa 90% des flüssigen Rohprodukts im Vakuum entfernt, um weitere Bestandteile aufzukonzentrieren. Der Rückstand wird durch GC-MS (GC1, Anhang A) analysiert.

8.3 Einfluss des SiCl₄-Partialdrucks

Die Umsetzung von SiCl₄ im N₂-Plasma wird bei verschiedenen SiCl₄-Drücken durchgeführt. Es wird bei einem N₂-Druck von 100 Pa gearbeitet und jeweils soviel SiCl₄ zudosiert, bis der jeweilige Gesamtdruck 180, 160, 140 und 120 Pa beträgt. Die Plasmareaktion wird pro Versuch für 4 h aufrechterhalten. Erwartungsgemäß verringert sich der SiCl₄(fl)-Durchsatz dabei von 40 auf 10 mL. Die Menge der flüssigen Produkte in der Kühlfalle verringert sich hingegen nicht in gleichem Maße. So lassen sich auch bei einem Gesamtdruck von 120 Pa noch etwa 0,1 mL flüssige Produkte (0,2 mL bei 200 Pa Gesamtdruck) in der U-Rohrkühlfalle erhalten. Die einzelnen Produkte werden mittels GC-MS (GC 1, Anhang A) untersucht.

8.4 Cyclische Reaktionsführung mit SiCl₄

Die SiCl₄-Umsätze sind auch bei niedrigen SiCl₄-Drücken sehr gering. Daher muss die plasmachemische Reaktion für längere Zeit aufrechterhalten werden, um eine größere Produktmenge zu erhalten. Zur Verringerung des SiCl₄-Verbrauchs soll das Siliciumtetrachlorid dabei mehrmals durch die Entladungszone geleitet werden.

Die U-Rohrkühlfalle wird mit einer Ethanol/N₂(fl)-Kühlmischung auf –100 °C eingekühlt. Bei einem N₂-Druck von 100 Pa und einem Gesamtdruck von 120 Pa werden innerhalb von 4 h 10 mL SiCl₄ durch die Entladungszone geleitet und in der U-Rohrkühlfalle auskondensiert. Die Reaktion wird abgebrochen, die Youngventile der U-Rohrkühlfalle werden verschlossen und die Apparatur wird mit Argon geflutet. Dann wird die U-Rohrkühlfalle abgenommen und sofort durch eine neue ersetzt. Die Kühlfalle, in der sich die Produkte sowie das SiCl₄ befinden, wird an die Edukt-Zuleitung (Abb. 2-7) angeschlossen. Nach dem Evakuieren der Anlage wird die Plasmareaktion unter den oben angegebenen Bedingungen erneut gestartet. Auf diese Weise wird das SiCl₄ erneut durch das Plasma

geleitet. Da der Dampfdruck der Chlorsilazane wesentlich geringer als der des SiCl₄ ist, kann davon ausgegangen werden, dass in der Eduktkühlfalle fast ausschließlich SiCl₄ verdampft und die Chlorsilazane zurückbleiben. Die Plasmareaktion wird solange aufrechterhalten bis das SiCl₄ aus der Eduktkühlfalle verdampft ist, was sich durch ein Abfallen des Drucks in der Apparatur sowie die Änderung der Farbe des Plasmas nach rosarot bemerkbar macht. Nach Reaktionsabbruch wird die Anlage mit Argon geflutet und die beiden U-Rohrkühlfallen werden ausgetauscht. Danach wird evakuiert und die Plasmareaktion unter den gleichen Bedingungen erneut gestartet.

Der beschriebene Reaktionscyclus wird zwanzig mal durchgeführt. Dabei verringert sich die Reaktionszeit auf eine Stunde, da das SiCl₄ abreagiert und auch ein geringer Teil bei jedem Cyclus in die Pumpenkühlfalle gerät. Daher werden 10 mL frisches SiCl₄ in die Eduktkühlfalle kondensiert und der Reaktionscyclus wird weitere zwanzig mal durchgeführt. Auf diese Weise lassen sich etwa 5 mL des flüssigen farblosen Produktes erhalten. Außerdem bilden sich im Reaktionsrohr 3 g eines leicht gelblichen Feststoffes.

Durch fraktionierte Kondensation im Vakuum werden zunächst die flüchtigsten Komponenten des flüssigen Produktes abgetrennt. Dazu werden an die Kühlfalle mit dem Produkt drei weitere angeschlossen, die auf +20, -30 und -60 °C temperiert werden. Das Rohprodukt wird dann für 3 h auf 100 °C erwärmt. Es bleiben 0,5 mL eines bräunlichen zähflüssigen Öls zurück. Das Öl und die abgetrennten Fraktionen werden mittels GC-MS (GC 1, Anhang A) untersucht.

Der Feststoff wird in eine Quarz-Ampulle (Abb. 8-1) überführt, um weitere schwer flüchtige Produkte abzutrennen. Die Ampulle wird unter Vakuum zugeschmolzen. Der Teil der Ampulle in dem sich der Feststoff befindet wird innerhalb von 2 h auf 600 °C erwärmt. Dabei wird der Mittelteil der Ampulle mit Pressluft gekühlt und der abgewinkelte Teil auf -20 °C temperiert. Nach 6 h befinden sich im mittleren Teil der Ampulle einige Tropfen eines zähflüssigen klaren Öls und im rechten Teil etwa 0,5 mL einer klaren Flüssigkeit. Die einzelnen Segmente der Ampulle werden abgeschmolzen und die flüssigen Substanzen mittels GC-MS (GC 1, Anhang A) untersucht. Der Feststoff, der beim Erhitzen rot-braun geworden ist, wird einer EDX-Analyse unterzogen.

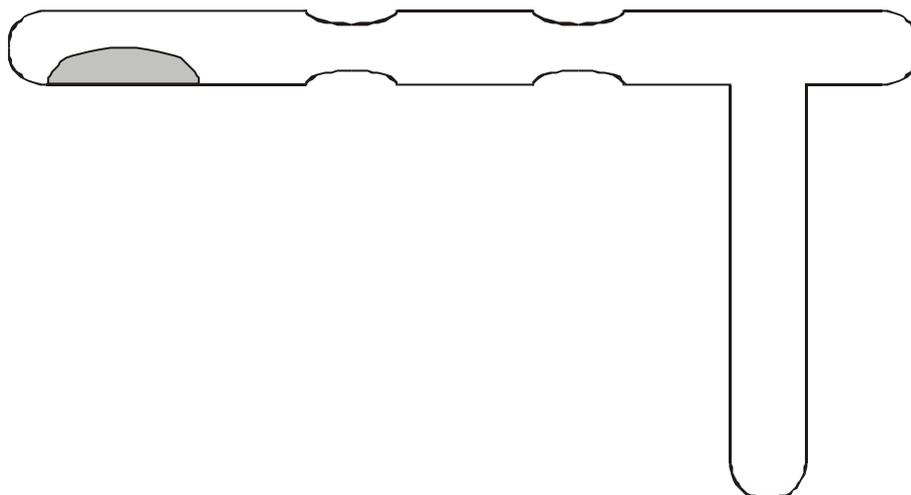


Abb. 8-1: Quarzampulle zur Abtrennung schwer flüchtiger Produkte aus dem Feststoff

8.5 Umsetzung von SiBr₄ und GeCl₄ im N₂-Plasma

8.5.1 Darstellung von SiBr₄

Die Darstellung des Siliciumtetrabromid erfolgt mit der in Kap. 2.2.1 (Abb. 2-1) beschriebenen Apparatur. Dazu wird das Vorlagegefäß mit Br₂ (Merck >99 %) befüllt. In das Quarzrohr wird ein Quarzschiffchen mit 10 g Silicium (Fluka 99 %) eingebracht. Die Reaktion wird bei 800 °C durchgeführt. Der Argonstrom wird dabei so eingeregelt, dass am Ende des Reaktionsrohres kein gasförmiges Brom austritt. Nach 8 h wird die Reaktion abgebrochen. Die Reinigung des Siliciumtetrabromid erfolgt durch zweimalige fraktionierte Kondensation im Vakuum. Danach ist das Produkt massenspektrometrisch rein.

8.5.2 Umsetzung von SiBr₄

Die plasmachemische Umsetzung wird wie unter Kap. 8.1 beschrieben vorbereitet. Die Kühlfalle wird auf -20 °C eingekühlt und der N₂-Druck auf 50 Pa eingeregelt. Danach wird soviel SiBr₄ zudosiert, bis der Gesamtdruck in der Anlage 100 Pa beträgt. In der Kühlfalle scheiden sich bereits nach wenigen Minuten eine braune Flüssigkeit und ein weißer Feststoff ab. Im Reaktionsrohr bildet sich ein gelber Feststoff. Die Reaktion wird nach zwei Stunden abgebrochen. Um überschüssiges SiBr₄ und das als Nebenprodukt gebildete Brom zu entfernen wird die Kühlfalle bei -20 °C eine weitere Stunde evakuiert. Zurück bleibt ein

weißer Feststoff, der sich mit einem Heißluftfön leicht umsublimieren lässt. Die Feststoffe werden massenspektrometrisch (M 4, Anhang A) untersucht.

8.5.3 Umsetzung von GeCl₄

Das Germaniumtetrachlorid (Merck >99 %) wird durch fraktionierte Kondensation im Vakuum gereinigt. Die Plasmareaktion wird analog Kap. 8.5.2 durchgeführt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein brauner Film und ein gelber Feststoff in dem Reaktionsrohr. In der Kühlfalle scheidet sich ein weißer Feststoff und eine farblose Flüssigkeit ab. Die Plasmareaktion wird für zwei Stunden aufrechterhalten. Nach Reaktionsabbruch wird die Kühlfalle noch eine Stunde lang bei -20 °C evakuiert, um überschüssiges GeCl₄ zu entfernen. Danach befindet sich nur noch der weiße Feststoff in der Kühlfalle. Dieser wird sofort massenspektrometrisch (M 4, Anhang A) untersucht, da bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Stunden die Zersetzung eintritt, die sich durch die Gelbfärbung und das Zerfließen der Probe bemerkbar machte.

8.6 Ergebnisse Plasmachemie

8.6.1 Einfache Reaktionsführung mit SiCl₄

Die Reaktion von SiCl₄ im N₂-Plasma lieferte feste und flüssige Produkte. Der Feststoff wurde IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Während der Probenvorbereitung und der Aufnahme des IR-Spektrums begann die Hydrolyse des Feststoffes, was durch eine leichte Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar war. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abb. 8-2 dargestellt. Die Banden bei 930 cm⁻¹ und 440 cm⁻¹ können Si-N-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Bande bei 600 cm⁻¹ ist auf Si-Cl-Valenzschwingungen zurück zu führen. Die weiteren in dem Spektrum auftretenden Banden (Tab. 8-1) lassen sich durch die Hydrolyseprodukte erklären. Tab. 8-1 zeigt einen Vergleich der gemessenen Banden mit den Literaturdaten eines Feststoffes, der durch Reaktion von SiCl₄ mit NH₃ bei Raumtemperatur erhalten wurde.^[42] Die Schwingungsspektren unterscheiden sich nur durch die Intensitäten der einzelnen Banden sowie das Auftreten der Si-Cl-Schwingung. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem Feststoff um ein hochmolekulares bzw. polymeres Silazan handelt.

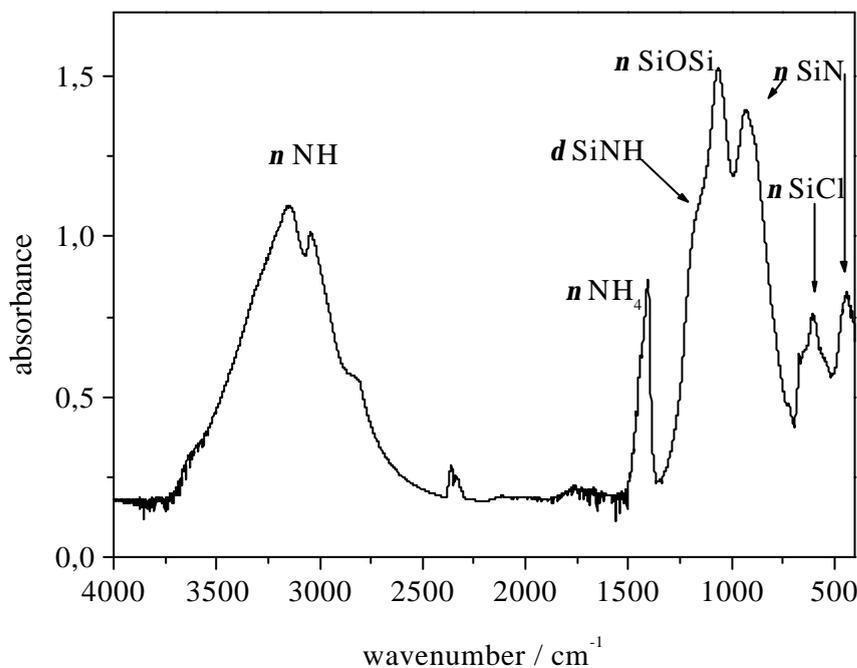


Abb. 8-2: IR-Spektrum des Feststoffes aus dem SiCl₄-Plasma

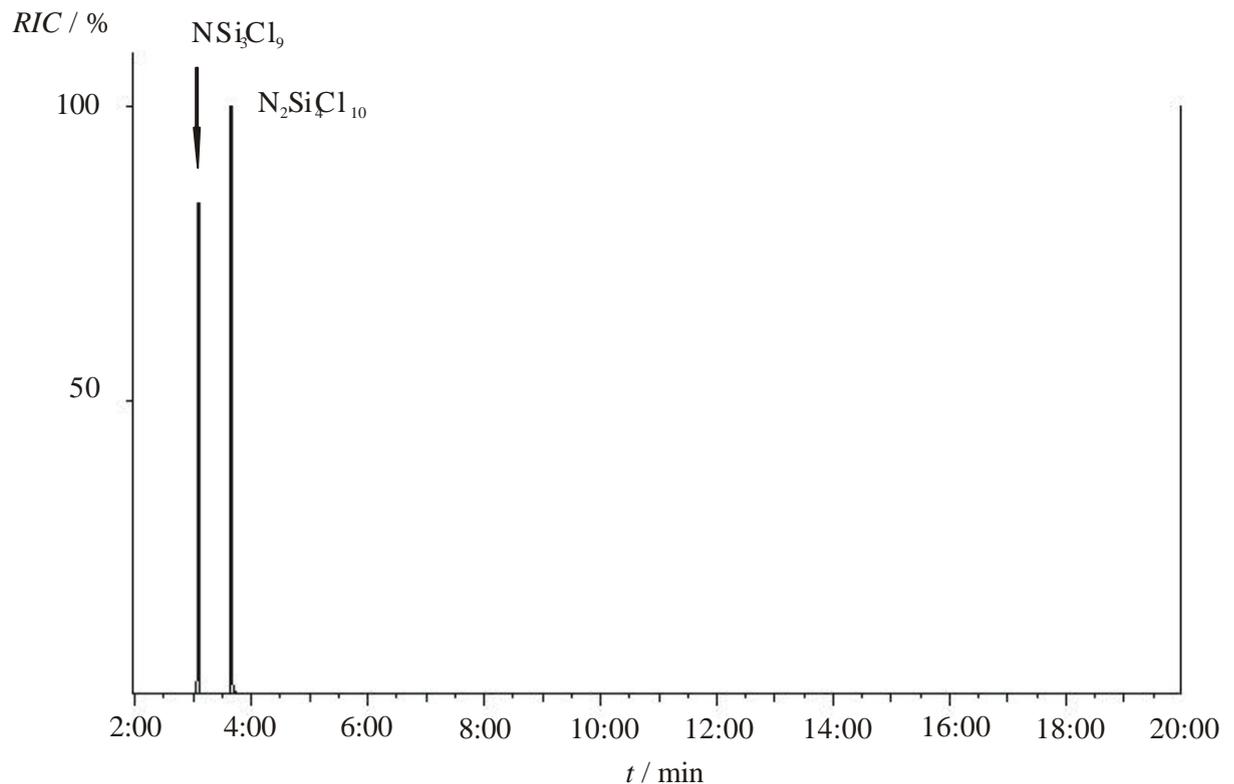
Tab. 8-1: Wellenzahlen des erhaltenen Feststoffs aus dem SiCl₄-Plasma und eines Ammonolyseproduktes^[42]

Schwingung Gruppe	ν NH	ν NH	δ NH ₄	δ SiNH	ν SiOSi	ν SiN	ν SiCl _x ^(b)	ν SiN
n/cm^{-1} (exp.)	3140 (s)	3040 (s)	1400 (m)	1150 ^(a) (s)	1065 (vs)	925 (vs)	600 (m)	440 (m)
n/cm^{-1} [42]	3150 (vs)	3050 (vs)	1400 (vs)	1200 ^(a) (m)	1050 (m)	950 (w)	---	450 (w)

a) Schulter

b) Aufgrund der Breite der Bande, sowie den beiden Schultern kann $x = 1 - 3$ sein

Die massenspektrometrische Untersuchung ergab, dass der Feststoff beim Erhitzen oberhalb einer Temperatur von 300 °C SiCl₄ abgibt. Weitere Silazane konnten nicht absublimiert werden. Zurück blieb ein brauner amorpher Feststoff.

**Abb. 8-3:** Chromatogramm der flüssigen Produkte aus einem einfachen SiCl₄-Plasmaversuch

Das Chromatogramm der flüssigen Produkte ist in Abb. 8-3 gezeigt. Es treten zwei Peaks auf, die den Verbindungen NSi₃Cl₉ und N₂Si₄Cl₁₀ zugeordnet werden können. Die zugehörigen

Massenspektren sind in Abb. 8-4 dargestellt. Die Fragmentierungsmuster und deren Vergleich mit Literaturdaten sowie die Retentionszeiten sind im Anhang B aufgeführt.

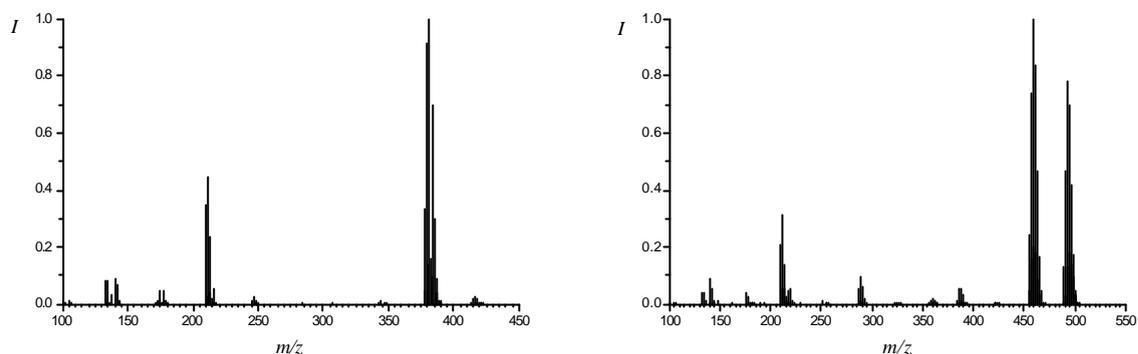


Abb. 8-4: Massenspektren (EI) der bestimmten Spezies: links NSi₃Cl₉ und rechts N₂Si₄Cl₁₀

Durch Entfernen eines Teils der flüchtigeren Produkte sollten weitere Bestandteile im flüssigen Rohprodukt aufkonzentriert werden. Das Chromatogramm (Abb. 8-5) des Rückstands weist einen neuen kleinen Peak auf. Die GC-MS-Analyse wurde zwei mal durchgeführt, wobei die Massenspektren bei EI und CI aufgenommen wurden. Die Massenspektren sind in Abb. 8-6 dargestellt.

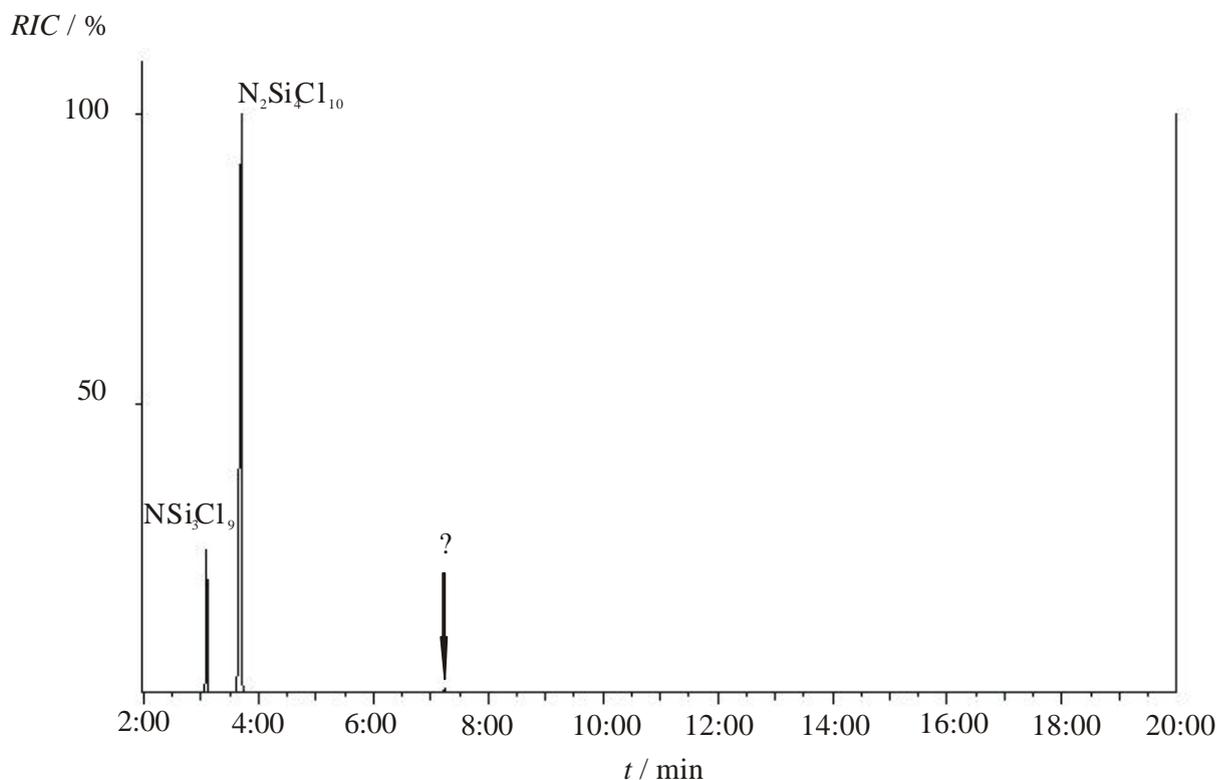


Abb. 8-5: Chromatogramm nach Abkondensieren der flüchtigeren Bestandteile (SiCl₄/N₂-Plasma)

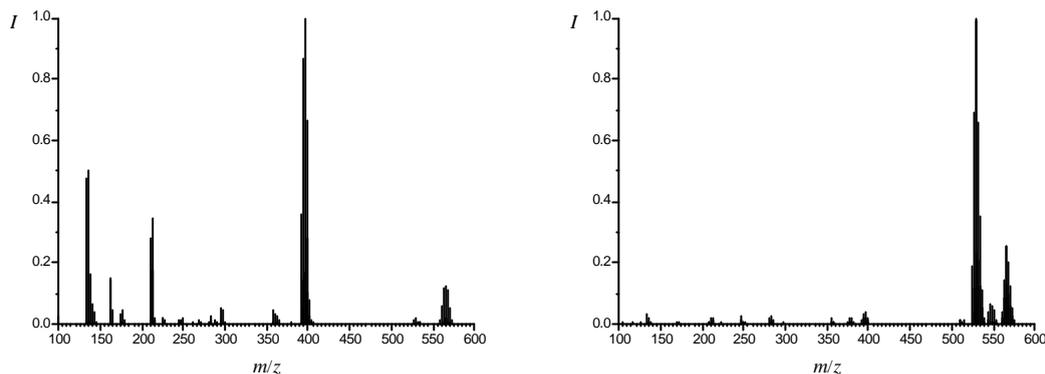


Abb. 8-6: Massenspektren des neuen GC-Peaks: links EI, rechts CI

Die Auswertung der Massenspektren ergibt, dass es sich bei der neuen Verbindung um N₂Si₄Cl₁₂ oder um Si₅Cl₁₂ handeln muss. Da sich die Isotopenmuster dieser Verbindungen kaum unterscheiden, ist eine Zuordnung durch die Isotopenanalyse allein nicht möglich. Im EI-Spektrum taucht die für Silazane typische Peak-Gruppe bei $m/z = 211$ (siehe Kap. 3.3.3) auf. Diese Masse kann durch Kombination der Elemente Silicium und Chlor nicht erhalten werden. Es muss sich also um N₂Si₄Cl₁₂ handeln.

8.6.2 Einfluss des SiCl₄-Partialdrucks

Die Reaktion von SiCl₄ im N₂-Plasma wurde bei verschiedenen SiCl₄-Drücken untersucht. Die GC-MS-Analyse der erhaltenen flüssigen Produkte zeigt, dass die Zusammensetzung nicht variiert. Weitere Verbindungen konnten nicht detektiert werden. Dementsprechend gleichen die einzelnen Chromatogramme dem aus Abb. 8-3. Die Produktverteilung ist daher im untersuchten Druckbereich vom SiCl₄-Partialdruck unabhängig. Der SiCl₄-Umsatz hingegen nimmt bei sinkenden SiCl₄-Partialdrücken zu.

8.6.3 Cyclische Reaktionsführung mit SiCl₄

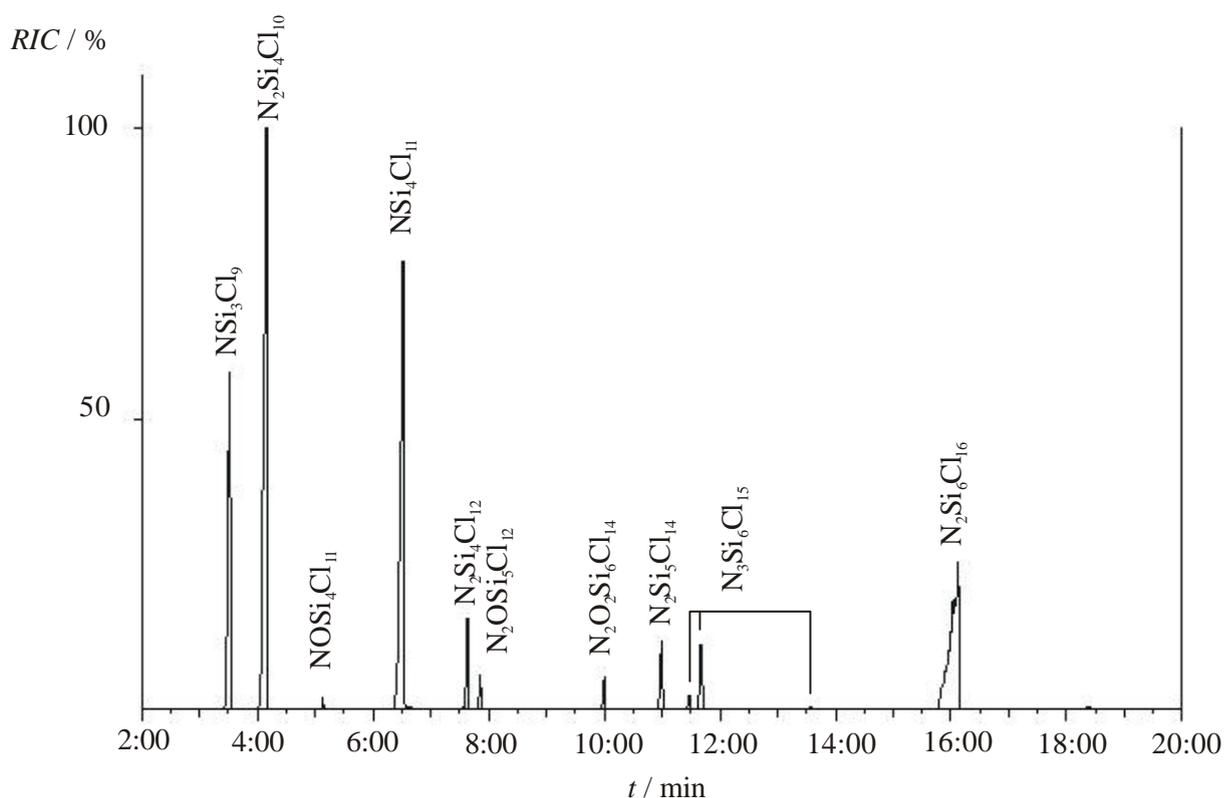
Die flüssigen Produkte der cyclischen Reaktionsführung wurden durch fraktionierte Kondensation im Vakuum in vier Fraktionen aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden durch GC-MS-Messungen untersucht. In Tab. 8-2 ist eine Übersicht der Ergebnisse aufgeführt.

Tab. 8-2: Flüssige Fraktionen nach cyclischer Reaktionsführung (SiCl₄/N₂-Plasma)

Fraktion	$J_{\text{Kühlfalle}} / ^\circ\text{C}$	V / mL	Komponenten
I	-60	0,5	SiCl ₄ , NHSi ₂ Cl ₆
II	-30	2	NSi ₃ Cl ₆ , N ₂ Si ₄ Cl ₁₀
III	20	2	N ₂ Si ₄ Cl ₁₀
IV ^{a)}	100 ^{a)}	0,5	12 Komponenten detektierbar

a) Rückstand, der bei 100 °C im Vorlagegefäß zurückbleibt

In der Fraktion IV konnten 12 Komponenten nachgewiesen werden. Das Chromatogramm ist in Abb. 8-7 gezeigt. Durch die Auswertung der Isotopenmuster sowie der Fragmentierungsmuster konnten die einzelnen Komponenten identifiziert werden. Die Massenspektren (EI und CI) der einzelnen Komponenten sind in Abb. 8-8 bis Abb. 8-17 dargestellt. Die Retentionszeiten, Fragmentierungsmuster und die Isotopenanalyse sind im Anhang B zusammengefasst.

**Abb. 8-7:** Chromatogramm der Fraktion IV aus cyclischer Reaktionsführung (SiCl₄/N₂-Plasma)

Bei den identifizierten Verbindungen handelt es sich um Chlorsilazane und Chlorsilazoxane, d.h. Verbindungen aus dem System Si/O/N/Cl. Letztere sind durch Spuren von Wasser, das während der cyclischen Reaktionsführung in das System gelangt ist, entstanden. Auffällig an

diesen sauerstoffhaltigen Chlorsilazanen ist die verkürzte Retentionszeit. Reine Chlorsilazane mit vergleichbarer oder etwas geringerer Molmasse besitzen eine deutlich größere Retentionszeit als die entsprechenden Chlorsilazoxane. Untersuchungen an organosubstituierten Cyclosilazanen und Cyclosilazoxanen haben gezeigt, dass dieser Trend unabhängig von der verwendeten stationären Phase ist.^[90]

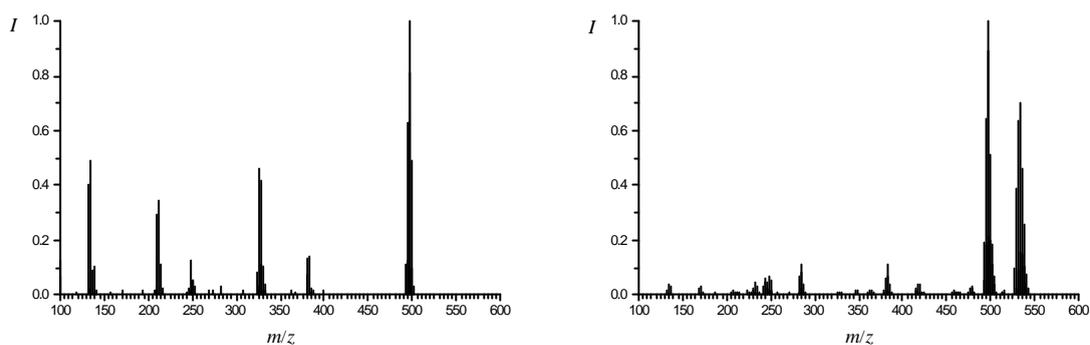


Abb. 8-8: Massenspektren von $\text{NOSi}_4\text{Cl}_{11}$, links EI, rechts CI

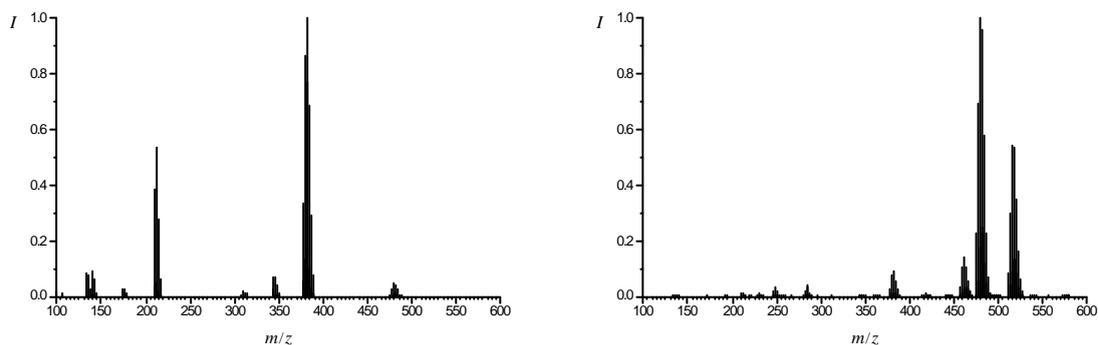


Abb. 8-9: Massenspektren von $\text{NSi}_4\text{Cl}_{11}$, links EI, rechts CI

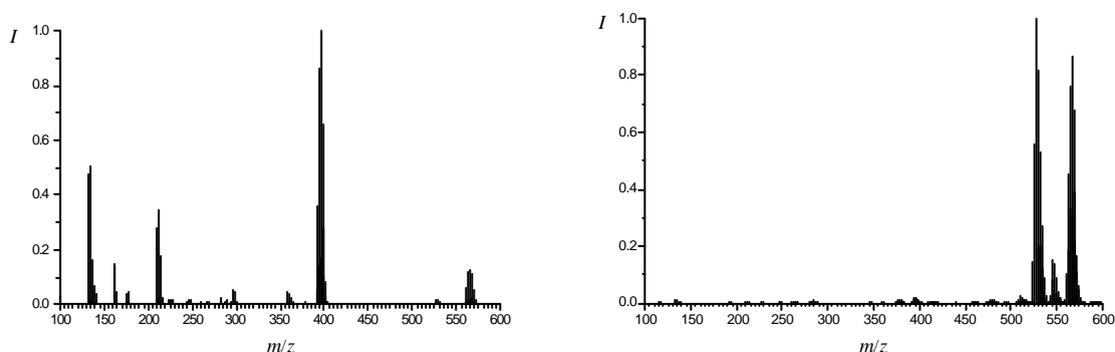


Abb. 8-10: Massenspektren von $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{12}$, links EI, rechts CI

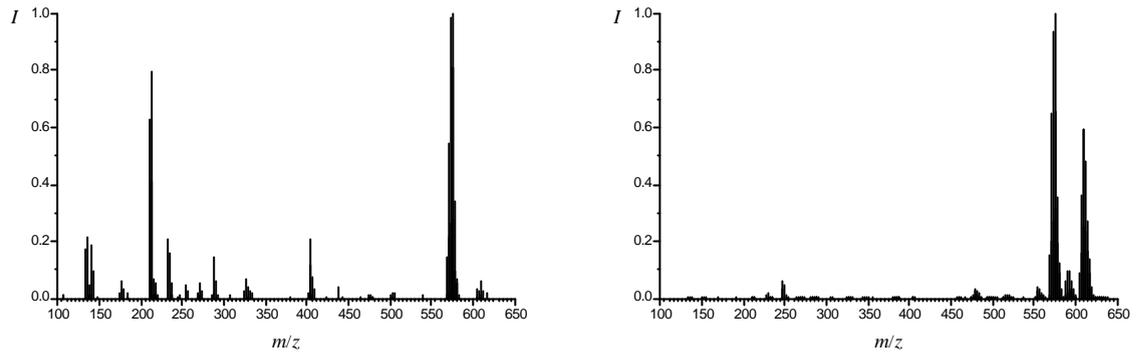


Abb. 8-11: Massenspektren von N₂OSi₅Cl₁₂, links EI, rechts CI

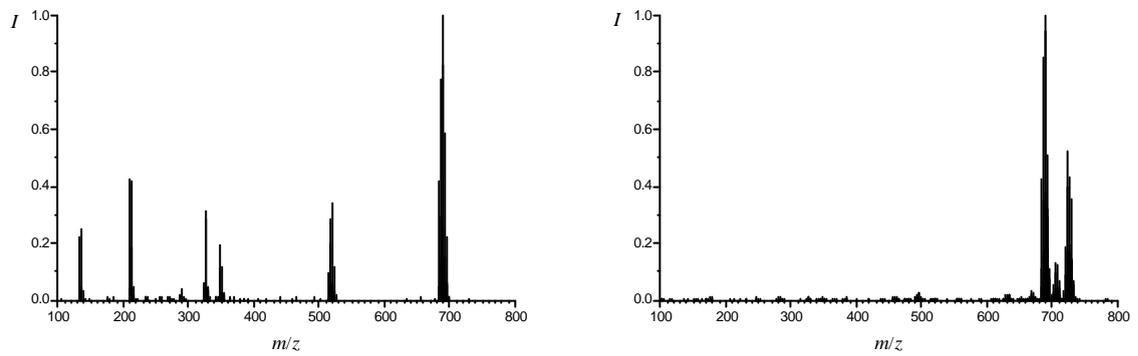


Abb. 8-12: Massenspektren von N₂O₂Si₆Cl₁₄, links EI, rechts CI

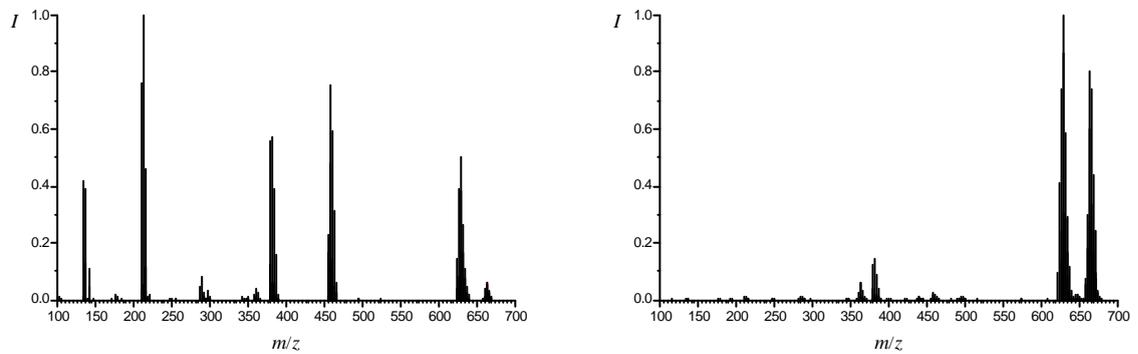


Abb. 8-13: Massenspektren von N₂Si₅Cl₁₄, links EI, rechts CI

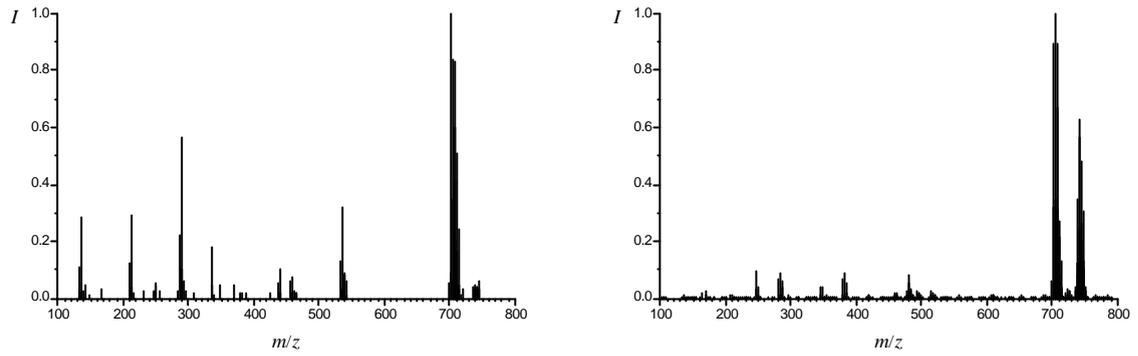


Abb. 8-14: Massenspektren eines Isomeren von N₃Si₆Cl₁₅, links EI, rechts CI

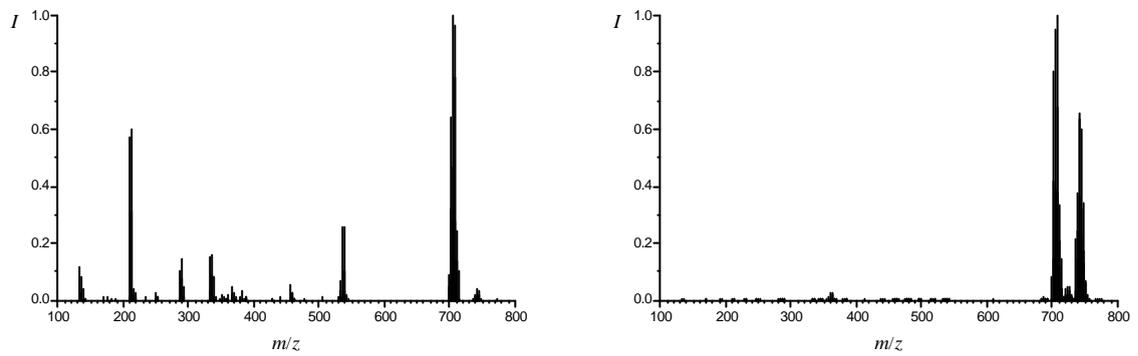


Abb. 8-15: Massenspektren eines Isomeren von N₃Si₆Cl₁₅, links EI, rechts CI

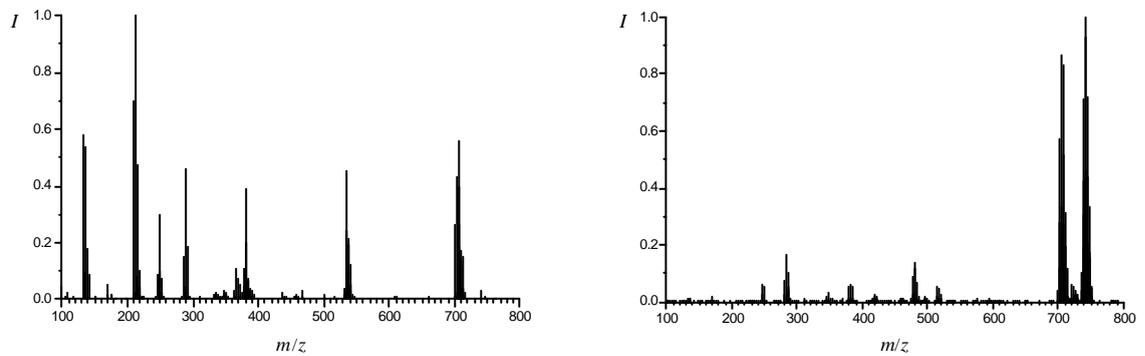


Abb. 8-16: Massenspektren eines Isomeren von N₃Si₆Cl₁₅, links EI, rechts CI

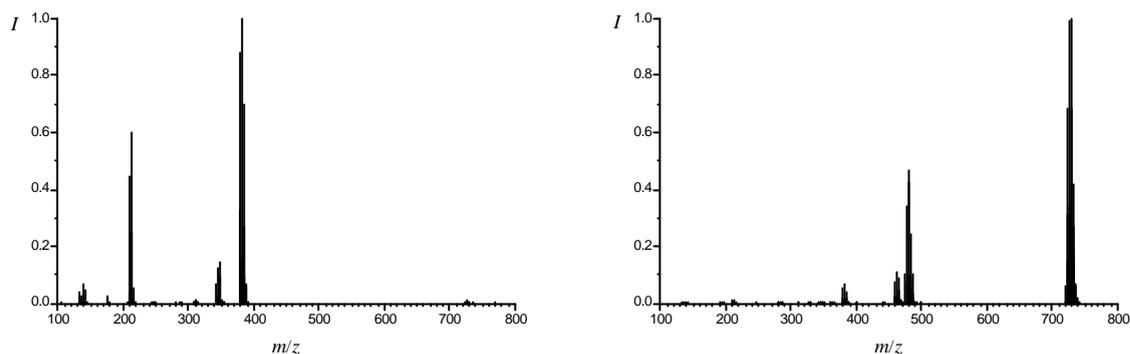


Abb. 8-17: Massenspektren von N₂Si₆Cl₁₆, links EI, rechts CI

Die relative Konzentration der einzelnen Chlorsilazane in der Fraktion IV lässt sich durch Integration der Peakflächen des Chromatogramms ermitteln. Dabei werden die Konzentrationen von NSi₃Cl₉ und N₂Si₄Cl₁₀ nicht berücksichtigt, da die Hauptmenge dieser Komponenten vorher absublimiert worden ist. Es wird auf den Peak mit der größten Fläche (NSi₄Cl₁₁) bezogen. Abb. 8-18 zeigt die relativen Konzentrationen der Silazane, welche nach Strukturmerkmalen und Stickstoffgehalt zusammengefasst sind.

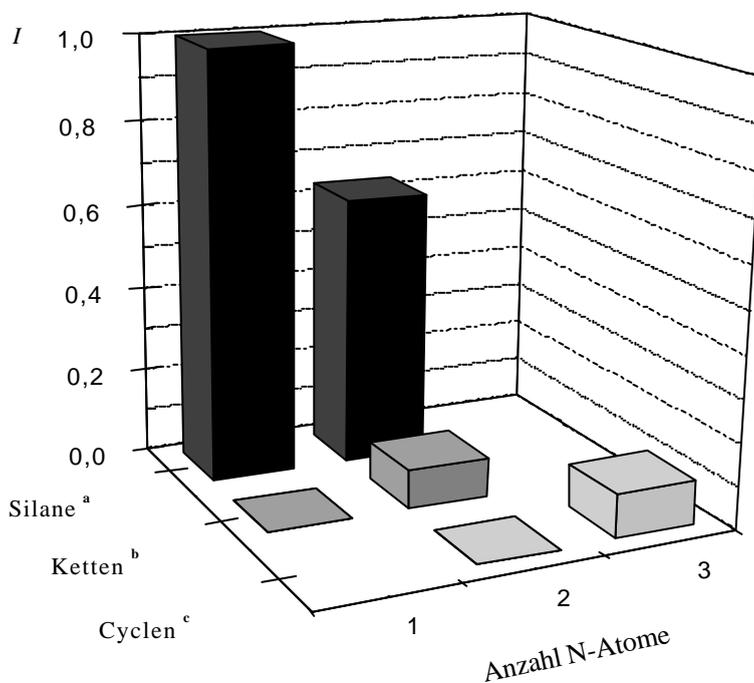


Abb. 8-18: Relative Konzentrationen der Silazane bezogen auf NSi₄Cl₁₁; a: Silazane mit Si-Si-Bindung, b: NSi₃Cl₉ nicht berücksichtigt, c: N₂Si₄Cl₁₀ nicht berücksichtigt

Aus dem festen Reaktionsprodukt der cyclischen Reaktionsführung konnten durch Erhitzen im Vakuum eine farblose Flüssigkeit und einige Tropfen eines farblosen Öls abgetrennt werden. Die GC-MS-Analyse ergab, dass es sich bei der Flüssigkeit um SiCl₄ handelte. Das Chromatogramm des Öls ist in Abb. 8-19 gezeigt. Das Öl enthält außer N₂Si₄Cl₁₀ ein weiteres Chlorsilazan. Diesem kann durch Analyse des Isotopenmusters sowie der auftretenden Fragmente die Summenformel N₄Si₇Cl₁₆ zugeordnet werden.

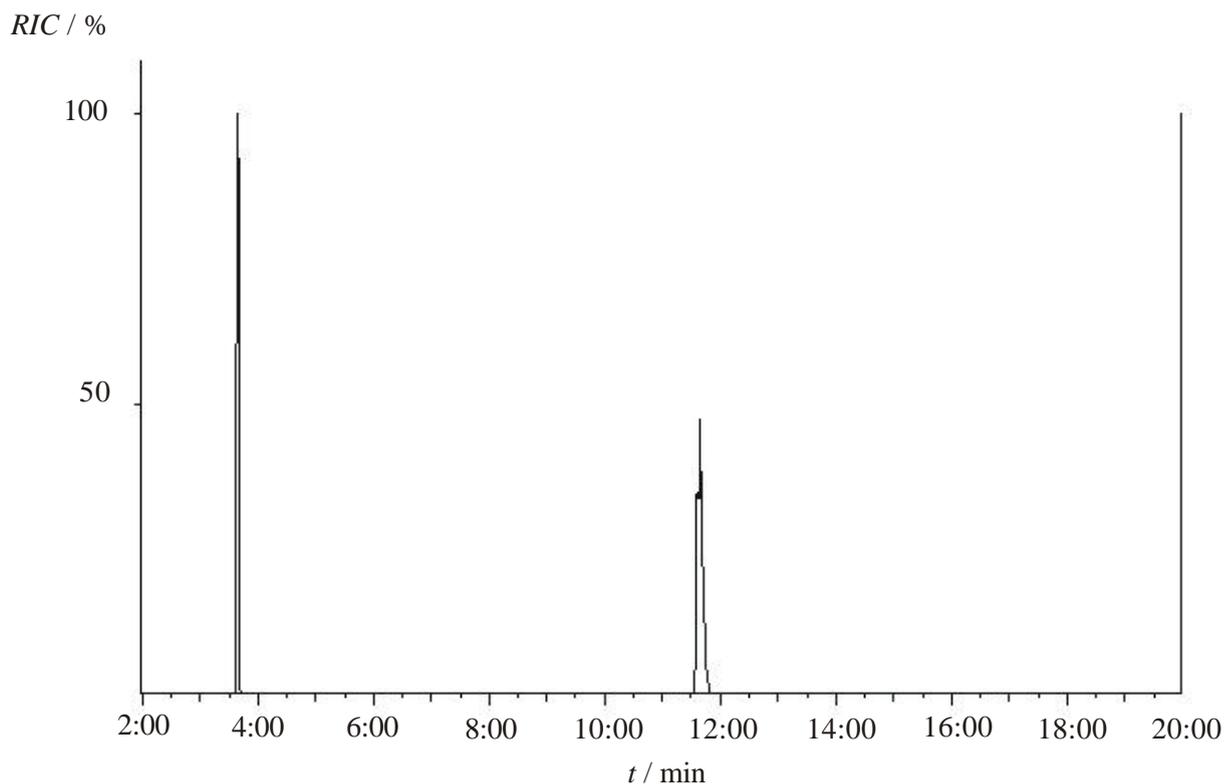


Abb. 8-19: Chromatogramm des farblosen Öls aus festem Reaktionsprodukt (SiCl₄/N₂-Plasma)

Das Massenspektrum von N₄Si₇Cl₁₆ ist in Abb. 8-20 gezeigt. Abb. 8-21 zeigt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und einem berechneten Isotopenmuster für die beiden Hauptpeakgruppen (M⁺ und M⁺-Cl). Die Intensitäten der berechneten Isotopenmuster sind dem experimentellen Spektrum angepasst.

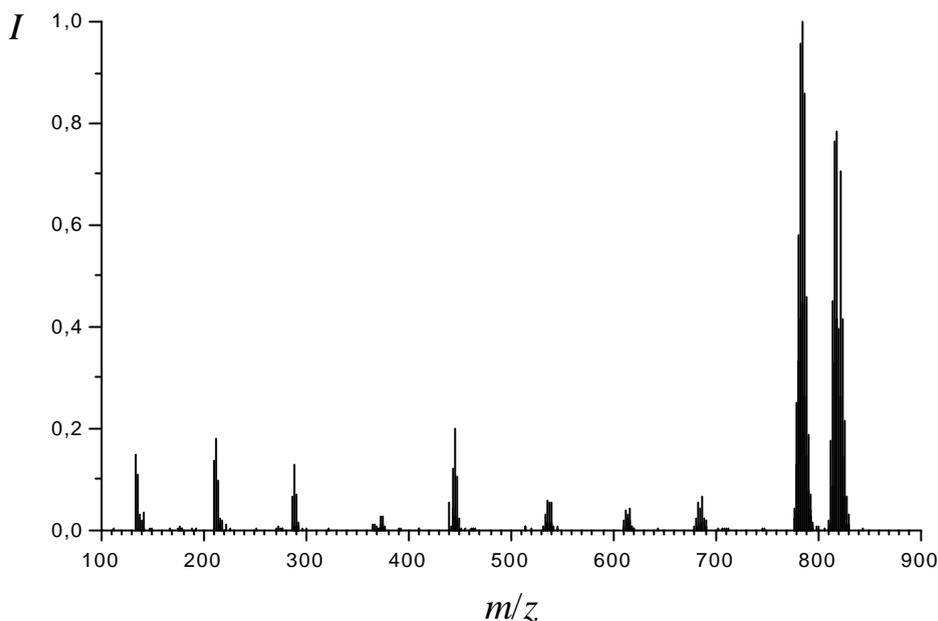


Abb. 8-20: Massenspektrum (EI) von N₄Si₇Cl₁₆

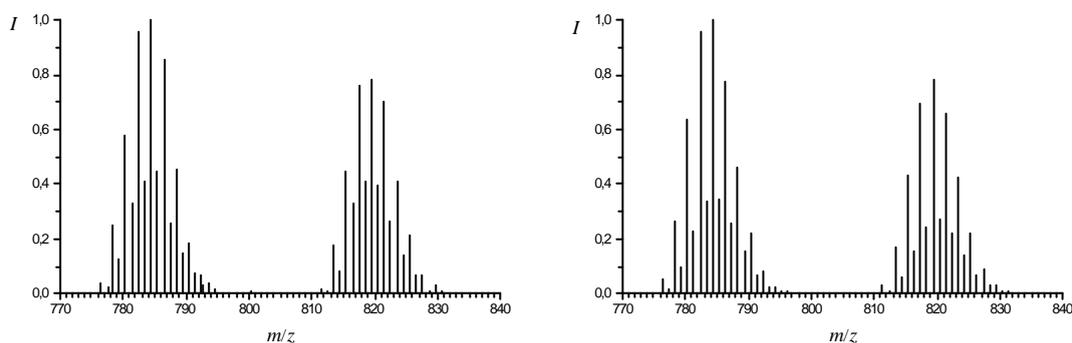


Abb. 8-21: Isotopenmuster von N₄Si₇Cl₁₆, links gemessen, rechts berechnet

Nach der Abtrennung der flüchtigen Komponenten aus dem festen Reaktionsprodukt blieb ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wurde einer EDX-Analyse unterzogen, die infolge sehr starker Hydrolyse aber keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte. Der Feststoff erwies sich außerdem als röntgenamorph.

Insgesamt konnten acht bisher unbekannte Chlorsilazane nachgewiesen werden. Tab. 8-3 zeigt eine Übersicht über die Verbindungen. Es handelt sich dabei um kettenförmige und cyclische Chlorsilazane. Außerdem konnten Silazane identifiziert werden, deren Aufbau nur durch Si-Si-Bindung bzw. N-N-Bindung erklärt werden kann.

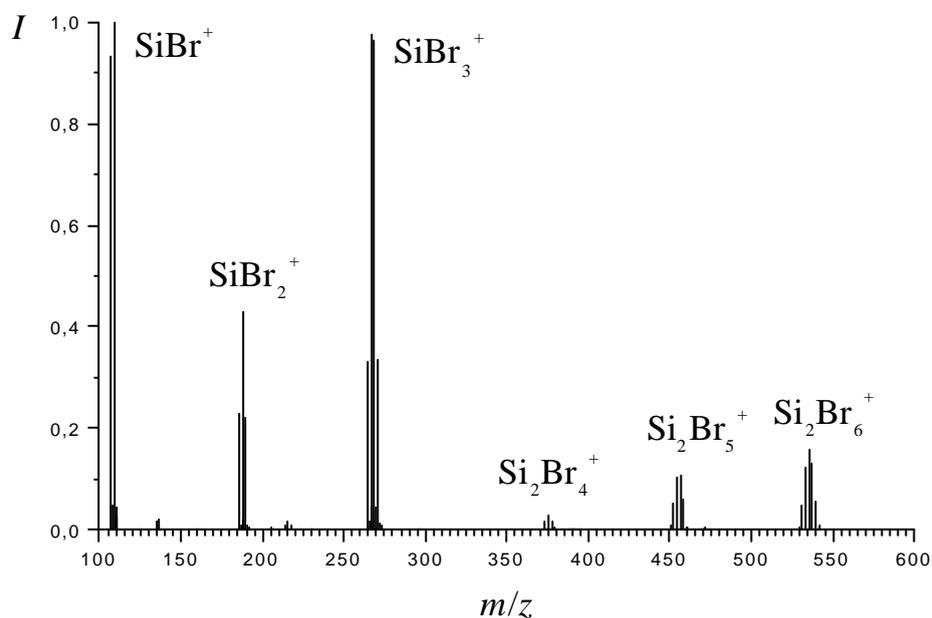
Tab. 8-3: Nachgewiesene Chlorsilazane

kettenförmige Moleküle	monocyclische Moleküle	oligocyclische Moleküle	Moleküle mit Si-Si-Bindung	Moleküle mit N-N-Bindung
$N_nSi_{2n+1}Cl_{5n+4}$	$N_nSi_{2n}Cl_{5n}$	$N_nSi_{2n-1-x}Cl_{5n-4-4x}$	$N_nSi_{2n+1+x}Cl_{5n+4+2x}$	
$N_2Si_5Cl_{14}$	$N_3Si_6Cl_{15}$ ^{a)}	$N_4Si_7Cl_{16}$	NSi_4Cl_{11} $N_2Si_6Cl_{16}$	$N_2Si_4Cl_{12}$

a) tritt in drei Isomeren auf

8.6.4 Umsetzung von SiBr₄

In der Literatur ist bislang nichts über molekular Verbindungen aus dem System Si/N/Br bekannt. Daher wurde hier Siliciumtetrabromid in einer N₂-Gasentladung umgesetzt. Das leicht sublimierbare Produkt wurde massenspektrometrisch (Methode M 4, Anhang A) untersucht. Es handelte sich dabei um massenspektrometrisch reines Si₂Br₆. Abb. 8-22 zeigt das erhaltene Massenspektrum.

**Abb. 8-22:** Massenspektrum von Si₂Br₄ aus SiBr₄/N₂-Plasma

Auch in dem gelben Feststoff aus dem Reaktionsrohr ließen sich keine Bromsilazane nachweisen.

8.6.5 Umsetzung von GeCl₄

In Anlehnung an Untersuchungen von ERNST wurde GeCl₄ im N₂-Plasma umgesetzt. Mit Hilfe der GC-MS- bzw. der MS-Analyse sollte überprüft werden, ob auch im System Ge/N/Cl weitere Verbindungen auf diesem Wege darstellbar sind. Als einziges Produkt der N₂-Glimmentladung mit GeCl₄ gibt ERNST NGe₃Cl₉ an, welches als weißes kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 73 °C erhalten wurde.^[16]

Auch bei den hier durchgeführten Versuchen wurden Feststoffe erhalten, die sich als extrem hydrolyseempfindlich erwiesen. Bei dem gelben Feststoff im Reaktionsrohr handelt es sich wahrscheinlich um Germanium(II)chlorid. Die Reaktionsprodukte aus der Kühlfalle waren in Pentan teilweise und in Benzol gut löslich. Durch GC-MS-Analyse ließen sich allerdings nur Spuren von GeCl₄ nachweisen, was auf die Zersetzung der Produkte in der Kapillarsäule zurückzuführen ist. Dieses Problem ist bereits aus Untersuchungen an Germanium(IV)oxidchloriden (Perchlorgermoxane) bekannt, da diese eine wesentlich geringere Stabilität als die entsprechenden Perchlorsiloxane aufweisen.^[91]

Daher wurde die Probe direkt verdampft (M 4, Anhang A) und massenspektrometrisch untersucht. Bei dieser Methode überlagern sich die Massenspektren der verschiedenen Komponenten und eventueller Zersetzungsprodukte. Dennoch ist eine Abhängigkeit des Auftretens bestimmter Peakgruppen von der Temperatur zu beobachten. Abb. 8-23 zeigt die Auftragung des relativen Gesamtionenstroms gegen die Temperatur.

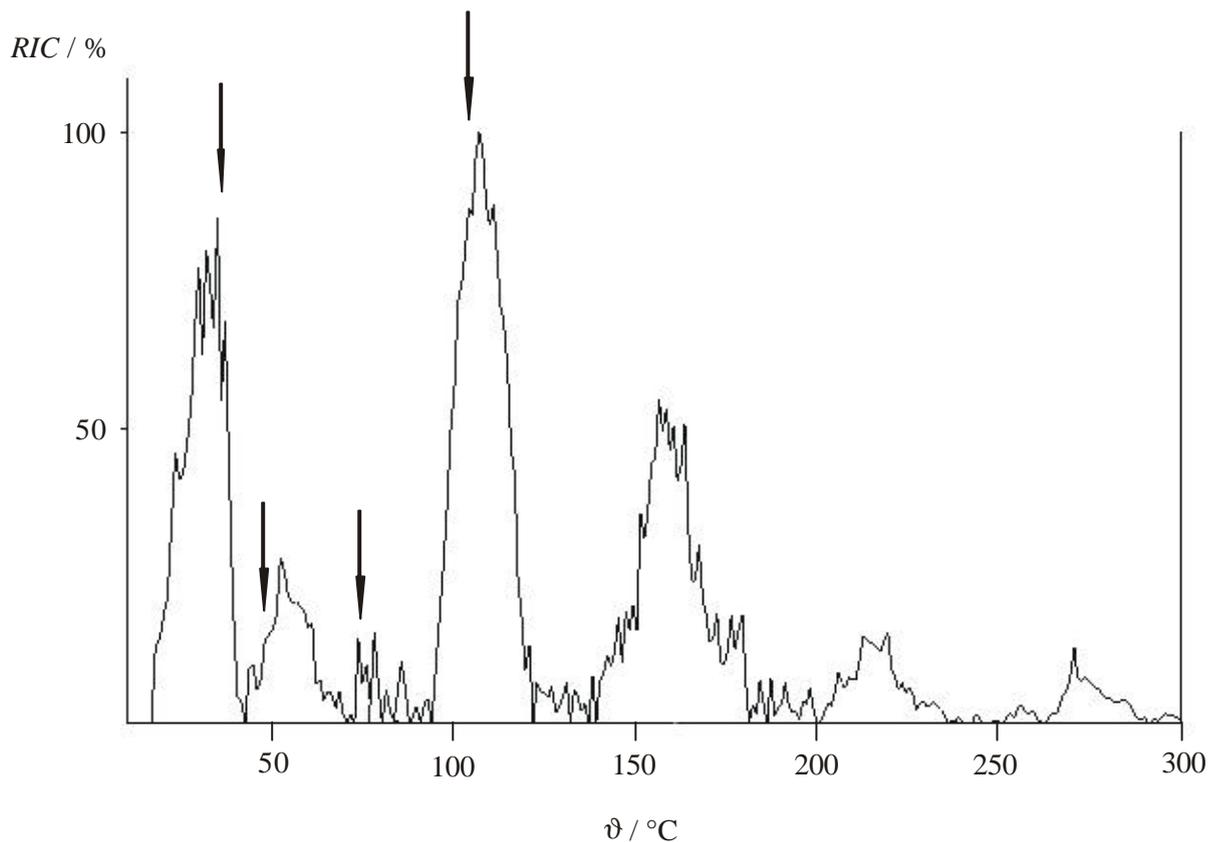


Abb. 8-23: MS-Untersuchung der GeCl₄/N₂-Plasmaprodukte: I_{ges} (J)-Diagramm

Die folgenden Abbildungen zeigen die EI-Massenspektren, die bei den in Abb. 8-23 gekennzeichneten Temperaturen aufgenommen wurden. Die Identifizierung der Peakgruppen erfolgt durch die Isotopenanalyse (siehe Anhan B). Eine detaillierte Analyse der Fragmentierungsmuster ist bei den erhaltenen Massenspektren wenig sinnvoll, da es sich nicht um Spektren der reinen Komponenten handelt.

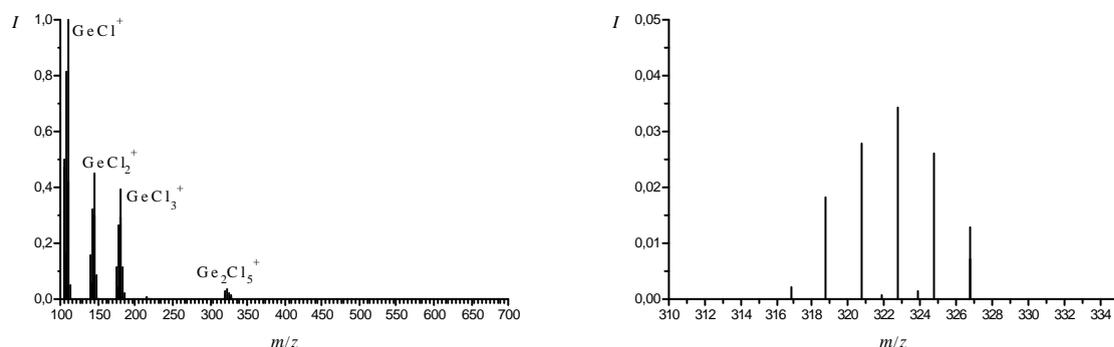


Abb. 8-24: links: EI-MS bei $J = 33$ °C mit Ge₂Cl₆ als Bestandteil; rechts: Vergrößerung des (M⁺-Cl)Peaks

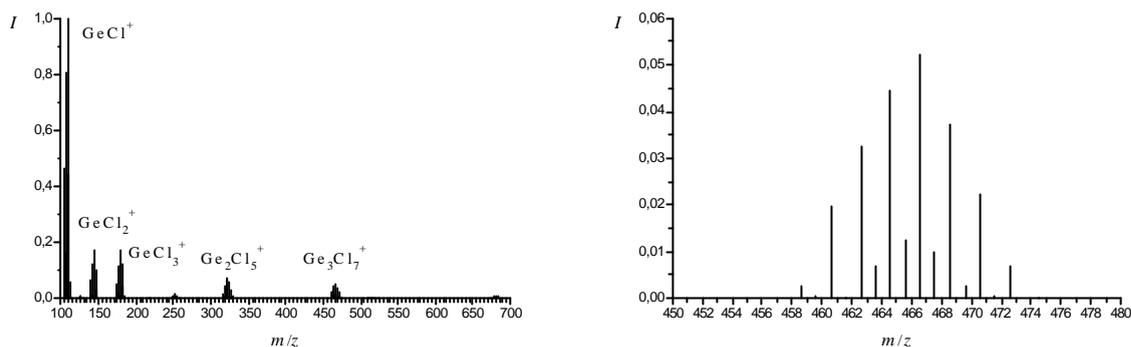


Abb. 8-25: links: EI-MS bei $J = 47$ °C mit Ge₃Cl₈ als Bestandteil; rechts: Vergrößerung des (M⁺-Cl)-Peaks

Die in Abb. 8-24 und Abb. 8-25 dargestellten Massenspektren zeigen, dass das erhaltene Produkt die Chlorgermane Ge₂Cl₆ und Ge₃Cl₈ enthält. Über die Synthese, unter anderem auch durch eine Mikrowellenentladung, und Charakterisierung von Ge₂Cl₆ ist mehrfach berichtet worden.^[92 - 95] MOCHIDA et al. beschreiben die Synthese von Ge₂Cl₆ und Ge₃Cl₈ und deren Identifizierung durch GC-MS-Analyse.^[94] Die Zuordnung der Verbindungen erfolgt dabei in erster Linie anhand der Retentionszeiten. Die Auswertung der Massenspektren, insbesondere von Ge₃Cl₈, ist nicht eindeutig nachvollziehbar. Die Autoren geben für das Massenspektrum des Oktachlortrigerman kein Fragment an, das drei Germaniumatome enthält. Das in Abb. 8-25 gezeigte EI-Massenspektrum enthält hingegen eine Peakgruppe, die anhand des m/z -Verhältnisses und des Isotopenmusters eindeutig dem Ge₃Cl₇⁺-Fragment zugeordnet werden kann.

Bei geringfügig höheren Temperaturen verdampfen aus dem Reaktionsprodukt weitere Komponenten. Diese können durch die in Abb. 8-26 und Abb. 8-27 gezeigten Massenspektren als die Germanium(IV)nitrid-chloride (Chlorgermazane) NGe₃Cl₉ und N₂Ge₄Cl₁₀ identifiziert werden.

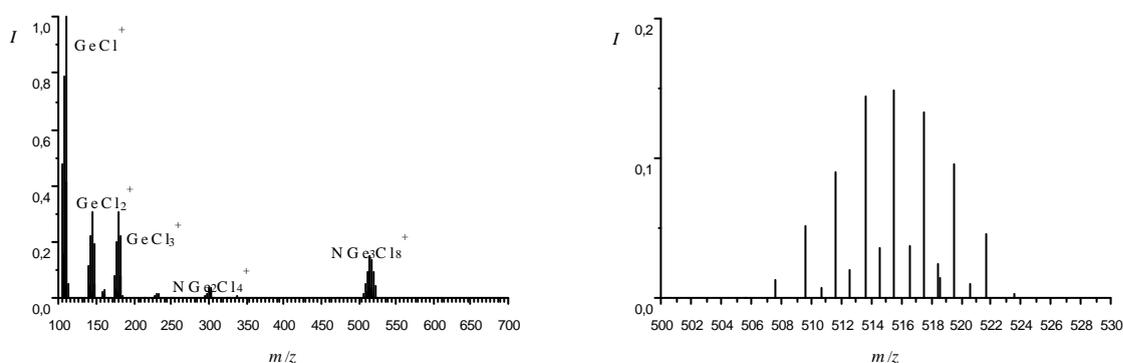


Abb. 8-26: links: EI-MS bei $J = 75$ °C mit NGe₃Cl₉ als Bestandteil; rechts: Vergrößerung des (M⁺-Cl)-Peaks

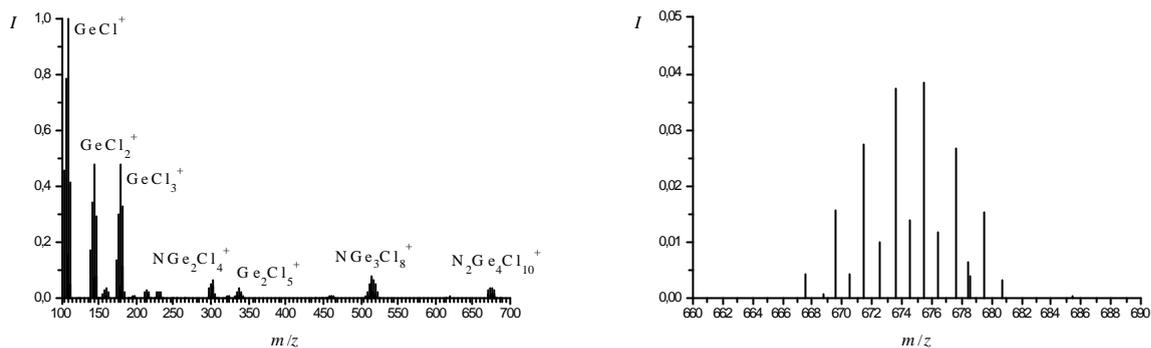


Abb. 8-27: links: EI-MS bei $J = 103$ °C mit N₂Ge₄Cl₁₀ als Bestandteil; rechts: Vergrößerung des (M⁺)-Peaks

In Analogie zu den Massenspektren der Chlorsilazane tritt in den Spektren der Chlorgermazane als charakteristisches Fragment das NGe₂Cl₄⁺-Ion auf. In allen Massenspektren sind Peakgruppen hoher Intensität bei $m/z = 109$, $m/z = 144$ und $m/z = 179$ zu beobachten. Diese sind auf die Fragmente GeCl⁺, GeCl₂⁺ und GeCl₃⁺ zurückzuführen. Die Fragmente wurden über den gesamten Temperaturbereich detektiert. Sie können dem Muttermolekül GeCl₄ zugeordnet werden, welches durch die Zersetzung der Probe beim Erwärmen entstanden ist.

Es wurden mehrfach Versuche unternommen, die Probe durch Sublimation im Vakuum in die Einzelkomponenten aufzutrennen. Lediglich das Ge₂Cl₆ ließ sich unzersetzt umsublimieren, wobei farblose Kristalle erhalten wurden. Die weiteren Komponenten zersetzen sich beim Erwärmen über 30 °C innerhalb weniger Minuten unter Gelbfärbung. Das Rohprodukt lässt sich unzersetzt bei -196°C mehrere Wochen lagern. Wird das Rohprodukt bei Raumtemperatur unter Argon gelagert, so lassen sich bereits nach 48 h keine Verbindungen außer Ge₂Cl₆ massenspektrometrisch nachweisen.

8.7 Zusammenfassung und Diskussion

In einer Niederdruckgasentladung wurde SiCl₄ mit N₂ umgesetzt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch GC-MS-Analyse. Als Hauptprodukte wurden die in der Literatur bekannten Chlorsilazane NS₃Cl₉ und N₂Si₄Cl₁₀ erhalten. Weiterhin konnten acht Chlorsilazane massenspektrometrisch nachgewiesen werden, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden, oder deren Nachweis nicht eindeutig war.

Die kettenförmige Verbindung N₂Si₅Cl₁₄ wurde beispielsweise von PFLUGMACHER und DAHMEN als Produkt einer Glimmentladungsreaktion vorgeschlagen. Die Bestimmung der

Molmasse erfolgte dabei nach der kryoskopischen Methode und zeigt nur mäßige Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Das von ERNST gefundene kettenförmige N₃Si₇Cl₁₉ konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Die drei Isomere der Verbindung N₃Si₆Cl₁₅ konnten in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen werden. Aufgrund der Summenformel muss es sich dabei um monocyclische Silazane handeln. Da die Verbindungen nicht in präparativem Maßstab isoliert werden konnten, wurden keine Strukturanalysen durchgeführt. Für eine Verbindung dieser Zusammensetzung ergeben sich allerdings nur drei mögliche Strukturen. Diese sind in Abb. 8-28 dargestellt.

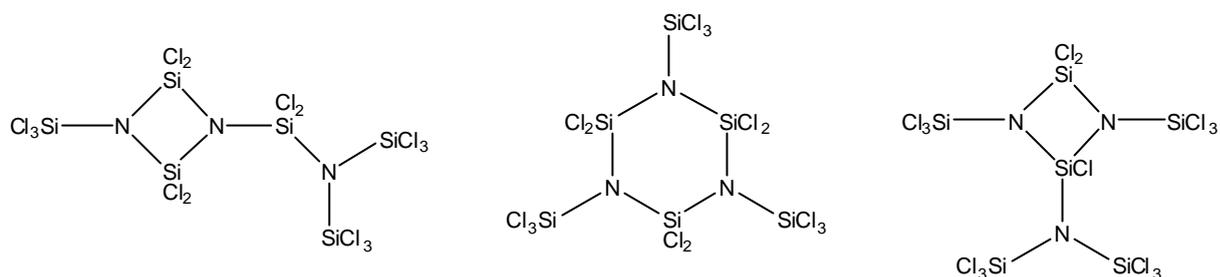


Abb. 8-28: Mögliche Strukturen von N₃Si₆Cl₁₅

Es wurde weiterhin ein neues Chlorsilazan mit der Summenformel N₄Si₇Cl₁₆ nachgewiesen. Auch für diese Verbindung sind mehrere isomere Strukturen möglich, wobei bicyclische Verbindungen (a, b und c in Abb. 8-29) und Verbindungen mit zwei verknüpften Monocyclen (d, e und f in Abb. 8-30) denkbar sind. Der stark verbreiterte Peak im Chromatogramm (Abb. 8-19) deutet darauf hin, dass die Verbindung auch in mehreren Isomeren auftritt. Die gaschromatographische Trennung der Isomere gelang jedoch nicht.

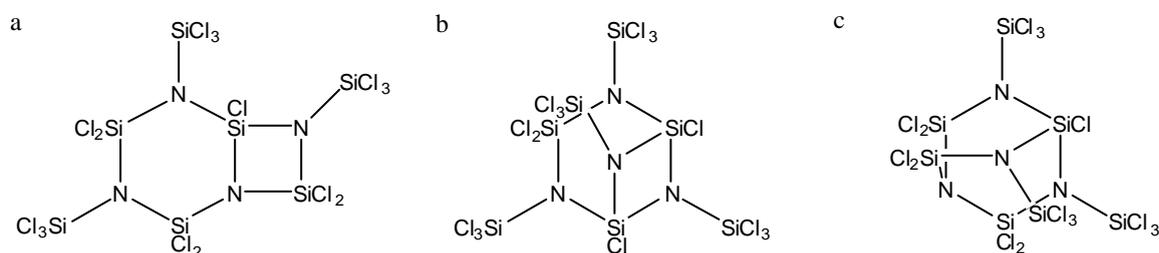


Abb. 8-29: Mögliche bicyclische Strukturen von N₄Si₇Cl₁₆

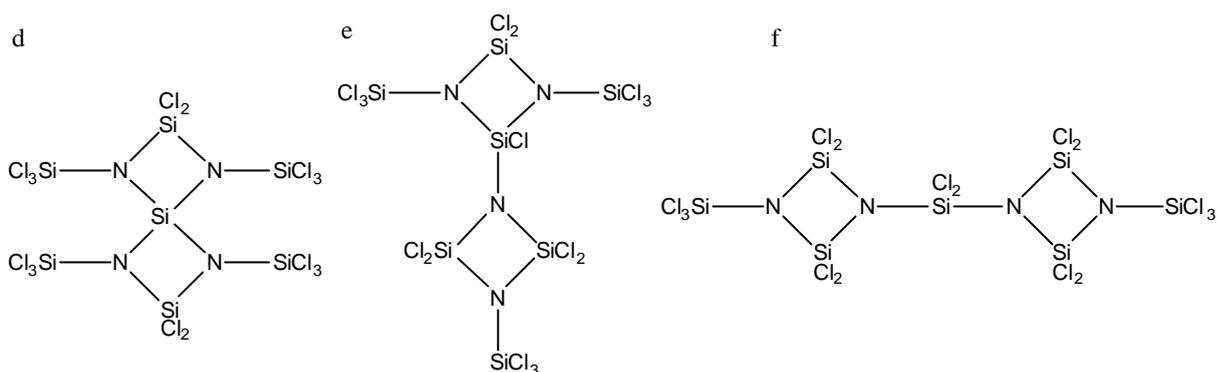


Abb. 8-30: Mögliche Strukturen von N₄Si₇Cl₁₆ mit verknüpften Monocyclen

Neben den Chlorsilazanen mit alternierenden Si-N-Bindungen wurden in dieser Arbeit zwei Silazane erhalten, die aufgrund ihrer Summenformel Si-Si-Bindungen enthalten müssen. Diese Substanzklasse stellt ein Bindeglied zwischen den reinen Chlorsilazanen und den Perchlorsilanen dar. In einer analogen Plasmareaktion von SiCl₄ und O₂ erhielten BINNEWIES und KORNICK keine vergleichbaren Verbindungen.^[21] Bei der plasmachemischen Zersetzung von Si₂OCl₆ hingegen konnten sie auch Siloxane mit Si-Si-Bindungen nachweisen.^[96] Über die Entstehung derartiger Verbindungen in Plasmareaktionen von N₂ mit SiCl₄ war bisher nichts bekannt.

Als ein weiteres Produkt der Plasmareaktion wurde die Verbindung N₂Si₄Cl₁₂ identifiziert. Die Zusammensetzung dieser Verbindung lässt sich nur durch eine N-N-Bindung und damit einen dem Hydrazin analogen Aufbau erklären. Da die Existenz dieser Verbindung auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheint, soll hier nochmals auf die Auswertung der Massenspektren hingewiesen werden. In Kap. 3.3.3 wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass es sich bei der Verbindung auch um Si₅Cl₁₂ handeln könnte. Dagegen spricht einerseits das Fragmentierungsmuster der Substanz unter EI-Bedingungen. Andererseits konnten in dem Produktgemisch keine weiteren Perchlorsilane nachgewiesen werden. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass bei der durchgeführten Plasmareaktion das Si₅Cl₁₂ als einziges Perchlorsilan entstanden ist.

Interessanterweise ließ sich das N₂Si₄Cl₁₂ schon nach der einfachen Reaktionsführung detektieren, während alle weiteren aufgeführten Verbindungen erst nach der cyclischen Reaktionsführung nachweisbar waren. Die relative Konzentration des N₂Si₄Cl₁₂ sollte demnach im aufkonzentrierten Produkt der cyclischen Reaktionsführung wesentlich größer sein. Aufgrund der geringen Bindungsenergie der N-N-Einfachbindung (159 kJ · mol⁻¹)^[77] ist

jedoch eine Zerfallsreaktion oder eine Reaktion mit den anderen Komponenten des Produktgemisches wahrscheinlich.

In dem bei der einfachen Plasmareaktion erhaltenen Feststoff konnten bei der massenspektrometrischen Untersuchung (Methode M 4, Anhang A) keine molekularen Silazane nachgewiesen werden. Beim Erhitzen der Probe wird lediglich SiCl₄ detektiert. Da bei der Untersuchung des festen Reaktionsprodukts aus der cyclischen Plasmareaktion nur sehr geringe Mengen N₂Si₄Cl₁₀ bzw. N₄Si₇Cl₁₆ und eine sehr viel größere Menge SiCl₄ erhalten wurde, stellt dies keinen Widerspruch zu den oben aufgeführten Ergebnissen dar.

Der IR-Spektroskopischen Untersuchung kann trotz der starken Hydrolyse des Produktes entnommen werden, dass in dem Feststoff Si-N- und Si-Cl-Bindungen vorhanden sind. Es muss sich daher bei dem Feststoff um hochmolekulare oder polymere Silazane handeln. Diese sind als Vorstufen zum Siliciumnitrid anzusehen. Durch die SiCl₄-Abgabe bei höheren Temperaturen werden die hochmolekularen oder polymeren Silazane stickstoffreicher und nähern sich damit der Grenzzusammensetzung Si₃N₄.

Die plasmachemische Umsetzung von SiBr₄ und N₂ führte nicht zu molekularen Bromsilazanen. Statt dessen ließ sich als einziges flüchtiges Produkt Hexabromdisilan isolieren. Betrachtet man wiederum die Reaktion von SiBr₄ mit O₂ in einer Gasentladung, so zeigt sich, dass dort neben Perbromsiloxanen auch Perbromsilane gebildet werden. Die Bildung der Silane erfolgt dabei über SiBr₂, das in der Plasmareaktion gebildet wird.^[21] In Analogie zu den Siloxanen sollte auch bei den Silazanen die Stabilität der Bromsilazane geringer sein, als die der Chlorsilazane. Es ist daher denkbar, dass aufgrund der geringen Stabilität der Bromsilazane die Bildung des Si₂Br₆ in der Gasentladung bevorzugt abläuft.

Die unterschiedlichen Ergebnisse, die beim Einsatz von SiCl₄ und SiBr₄ erzielt wurden, zeigen, dass die im Plasma ablaufenden Reaktionsmechanismen schwierig vorherzusagen bzw. zu erklären sind. Dieses Problem wurde bereits im Kapitel 2.5 angesprochen. Daher werden an dieser Stelle nur einige denkbare Reaktionswege diskutiert, wobei bewusst nicht auf die reaktiven Spezies eingegangen wird.

Bei der einfachen Reaktionsführung konnte neben NSi₃Cl₉ und N₂Si₄Cl₁₀ nur das N₂Si₄Cl₁₂ nachgewiesen werden. Für die Bildung dieses Silazans stehen in der Plasmareaktion nur die Edukte SiCl₄ und N₂ zur Verfügung. Es muss sich daher um ein primäres Produkt der Gasentladung handeln. Bei der cyclischen Reaktionsführung müssen hingegen auch weitere

Edukte berücksichtigt werden. Der Dampfdruck der Chlorsilazane ist im Vergleich zum SiCl₄ zwar sehr klein aber ein geringer Anteil des NSi₃Cl₉ bzw. des N₂Si₄Cl₁₀ wird sicherlich bei jedem Cyclus durch die Plasmazone gelangt sein. Das N₂Si₄Cl₁₀ kann aufgrund des noch kleineren Dampfdrucks sowie der wahrscheinlich geringen Stabilität als Edukt ausgeschlossen werden. Auffällig an den Produkten der cyclischen Reaktionsführung ist der relativ hohe Anteil an Silazanen mit Si-Si-Bindung. Diese sind möglicherweise durch die Reaktion von NSi₃Cl₉ mit SiCl₄ entstanden. Weiterhin ist denkbar, dass die Verbindung N₂Si₅Cl₁₄ und N₃Si₆Cl₁₅ aus dem N₂Si₄Cl₁₀ hervorgegangen sind. Gegen letzteres spricht allerdings, dass keine monocyclischen Silazane mit Si-Si-Bindung nachgewiesen worden sind.

Die hier angedeuteten Fragen können nur durch eine eingehende Untersuchung der im Plasma ablaufenden Prozesse sowie der intermediär auftretenden Spezies beantwortet werden. Dabei wird sicherlich die Aufklärung der Mechanismen, die zu höhermolekularen Verbindungen führen, zunehmend schwieriger.

Die Kenntnis weiterer Verbindungen aus diesem System ist notwendig, um Vorhersagen über Aufbau und Zusammensetzung hochmolekularer oder polymerer Chlorsilazane machen zu können. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Plasmachemie in Verbindung mit der GC-MS-Analyse einen Zugang zu solchen Verbindungen bietet.

Bei der Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit N₂ wurde ein Produkt erhalten, das sowohl Chlorgermane als auch Chlorgermazane enthielt. Die hier erhaltenen Chlorgermane Ge₂Cl₆ und Ge₃Cl₈ sind aus der Literatur bekannt, wobei bis heute nur das Ge₂Cl₆ eindeutig charakterisiert ist. Weiterhin konnten die Chlorgermazane NGe₃Cl₉ und N₂Ge₄Cl₁₀ nachgewiesen werden. Die Verbindung NGe₃Cl₉ wurde von ERNST als kristalline weiße Verbindung beschrieben, die aus einer Glimmentladungsreaktion von GeCl₄ und N₂ erhalten wurde. Es bestehen allerdings einige Unklarheiten bezüglich dieses Ergebnisses, da die Substanz einerseits durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde, sich auf der anderen Seite aber, aufgrund der geringen Stabilität, nicht umsublimieren ließ. Die Identifizierung erfolgte daher nur durch Elementaranalyse.^[16]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Isolierung der Germazane scheiterten ebenfalls an der extrem geringen thermischen Stabilität der Substanzen. Die Zersetzung der Substanzen setzt bereits bei Raumtemperatur ein und verläuft unter Gelbfärbung und Bildung von GeCl₄. Die Gelbfärbung ist dabei auf die Bildung von Germanium(II)chlorid zurückzuführen. Die Zersetzung verläuft daher über eine Disproportionierung, die durch die erhöhte Stabilität der Oxidationsstufe II beim Germanium begünstigt wird.

Der Nachweis der Verbindungen NGe₃Cl₉ und N₂Ge₄Cl₁₀ zeigt dennoch, dass es durch eine plasmachemisch aktivierte Reaktion möglich ist, molekulare Produkte im System N/Ge/Cl zu erhalten. Weiterhin deuten die identifizierten Substanzen darauf hin, dass die Chlorgermazane in ihrem Aufbau den Chlorsilazanen gleichen. In beiden Systemen treten Verbindungen des Typs NM₃Cl₉ und N₂M₄Cl₁₀ (M = Si, Ge) auf.

9 Literaturverzeichnis

- [1] N. Ichinose, *Introduction to Fine Ceramics*, Wiley, Chichester, **1987**
- [2] D. Farrusseng, K. Schlichte, B. Spliethoff, A. Wingen, S. Kaskel, J.S. Bradley, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4204-4207
- [3] S. Kaskel, K. Schlichte, B. Zibrowius, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 1675-1681
- [4] S. Kaskel, D. Farrusseng, K. Schlichte, *Chem. Comm.*, **2000**, 2481-2482
- [5] A. Ishitani, S. Koseki, *NEC Res. & Dev.*, **1992**, *33* (1), 1-6
- [6] G. Boden, S. Klemm, K. Quaritsch, *Silikattechnik*, **1987**, *38* (5), 161-164
- [7] S. Reinhardt, M. Gastreich, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 955-963
- [8] S. Reinhardt, M. Gastreich, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4205-4216
- [9] Y. Okabe, J. Hojo, A. Kato, *J. Less-Comm. Met.*, **1979**, *68*, 29-41
- [10] G. D. Papasouliotis, S. V. Sotirchos, *Chem. Vap. Deposition*, **1998**, *4* (6), 235-246
- [11] S. R. Blackburn, R. A. Egerton, A. G. Jones, *British Ceramic Proceedings 47 "Fine Ceramic Powders"*, University of Warwick, **1990**, 87-93
- [12] P. D. Harmsworth, A. G. Jones, R. A. Egerton, S. T. Blackburn, *4th intern. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines*, **1991** (publ. 1992), 641
- [13] O. Schulz, H. Hausner, *Elektrowärme, Int. Ed.*, **1987**, *45* (B3/4), 174-182
- [14] H. Brachhold, R. Müller, G. Pross, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 20*, 427-437
- [15] R. Flindt, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **1985**
- [16] H. Ernst, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, **1959**
- [17] U. Wannagat, P. Schmidt, M. Schulze, *Angew. Chem.*, **1967**, *79* (9), 409
- [18] U. Wannagat, P. Schmidt, M. Schulze, *Angew. Chem.*, **1967**, *79* (9), 410
- [19] U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, M. Schulze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, *381*, 288-311
- [20] M. Junker, A. Wilkening, M. Binnewies, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1529-1533

- [21] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 587, 157-166
- [22] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1127-1138
- [23] A. Wilkening, M. Binnewies, *Z. Naturforsch.*, **2000**, 55 b, 21-25
- [24] Jerzembeck, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, **1993**
- [25] H. C. Marsmann, E. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 548, 193
- [26] W. C. Schumb, D. F. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 68, 726
- [27] J. Goubeau, R. Warnecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1949**, 259, 109
- [28] H. Quellhorst, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, **1998**
- [29] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2002**
- [30] T. Yamada in: *Silicon-based structural ceramics*, edited by B. W. Sheldon, S. C. Danforth, Ceramic Transactions, Vol. 42, 15
- [31] I. Ohdamari, Y. Yamakoshi, T. Kameyama, H. Akatsu, *J. Non-Crystalline Solids*, **1987**, 89, 303-310
- [32] R. Riedel, M. Seher, *J. Eur. Cer. Soc.*, **1991**, 7, 21-25
- [33] T. Yamada, T. Kawahito, T. Iwai, *J. Mat. Sci. Let.*, **1983**, 2, 275-278
- [34] R. Felten, *Sprechsaal*, **1974**, 107, 92-110
- [35] T. Yamada, *Am. Cer. Soc. Bul.*, **1993**, 72, 99-119
- [36] K. Quaritsch, *cfi/Ber. DKG 69*, **1992**, No. 10, 370-375
- [37] R. W. Chorley, P. W. Lednor, *Adv. Mater.*, **1991**, 3 (10), 474-485
- [38] S. Sahu, S. Kavecký, J. Szépvölgyi, *J. Eur. Cer. Soc.*, **1995**, 15, 1071-1077
- [39] K. Sl. Mazdizyasni, C. M. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1973**, 56, 628-633
- [40] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1606-1625
- [41] W. C. Schumb, H. L. Towle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 6085-6086
- [42] G. Ziegenbalg, *Habilitation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg **1999**
- [43] J. E. Doherty, *J. Metals*, **1976**, 28 (6), 6-10
- [44] J. E. Spruiell, *Chem. Vap. Deposition*, 2nd Int. Conf., Los Angeles, New York, **1970**, 279-295
- [45] M. L. Pearce, R. W. Marek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1968**, 51 (2), 84-87
- [46] T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, *Adv. Mater.*, **2000**, 12 (4), 279-282
- [47] G. Fritz, N. Götz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 375, 171-196
- [48] G. Fritz, H. Köhler, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 373, 54-62
- [49] G. Fritz, G. Marquart, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 404, 1-37

- [50] G. Fritz, D. Ksinsik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, 322, 46-57
- [51] G. Fritz, W. König, H. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 377, 240-255
- [52] G. Fritz, H. J. Buhl, D. Kummer, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **1964**, 327, 165-190
- [53] A. Pflugmacher, H. Dahmen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1957**, 290, 184-190
- [54] U. Wannagat, R. Flindt, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 572, 33-46
- [55] J. Goubeau, J. Jiménez-Barberá, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1960**, 303, 217-226
- [56] U. Wannagat, G. Bogedain, H. Hajibegli, H.-H. Moretto, *Monatsh. Chem.*, **1990**, 121, 865-874
- [57] L. M. Atagi, D. M. Hoffman, D. C. Smith, *Inorg. Chem.*, 32, **1993**, 5084-5087
- [58] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.*, **1979**, 110, 1077-1088
- [59] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.*, **1979**, 110, 1089-1097
- [60] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.*, **1959**, 71, 574
- [61] U. Wannagat, M. Schlingmann, R. Schlächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 445, 102-106
- [62] U. Wannagat, M. Schlingmann, R. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 440, 105-110
- [63] U. Wannagat, M. Schlingmann, R. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 439, 83-89
- [64] U. Wannagat, B. Böttcher, P. Schmidt, G. Eisele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 549, 149-159
- [65] U. Wannagat, G. Eisele, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 429, 83-87
- [66] U. Klingebiel, J. Neemann, A. Meiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 429, 63-68
- [67] U. Wannagat, T. Blumenthal, D. J. Brauer, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 249, 33-46
- [68] U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 385, 164-176
- [69] H. Bürger, M. Schulze, U. Wannagat, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1967**, 3, 43-46
- [70] W. Stiller, *Nicht-thermisch aktivierte Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1987**
- [71] H. Drost, *Plasmachemie*, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**
- [72] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1st Edition, Pergamon Press, Oxford, **1989**
- [73] S. Lieke, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, **1997**
- [74] G. Schomburg, *Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*, 2. Aufl., VCH Stuttgart, **1987**
- [75] W. Gottwald, *GC für Anwender*, VCH Weinheim, **1995**

- [76] A. Wilkening, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, **1998**
- [77] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl.*, W. de Gruyter, Berlin **1985**
- [78] Hansgeorg Schnöckel, Stephan Schunk, *Chem. in uns Zeit*, **1987**, 21, 73-81
- [79] A. Kornick, *Dissertation*, Universität Hannover, Hannover, **1993**
- [80] R. J. H. Clark, D. M. Rippon, *Chem. Commun.*, **1971**, 1295
- [81] R. J. H. Clark, P. D. Mitchell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1975**, 71, 515
- [82] R. Minkwitz, V. Wölfel, R. Nass, H. Härtner, W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 570, 127
- [83] L. Andrews, R. Lascola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6243
- [84] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Chem. Commun.*, **2000**, 871; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9793
- [85] J. Goubeau, F. Haenschke, A. Ruoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 366, 113
- [86] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, National Bureau of Standards, **1972**
- [87] H.-J. Himmel, N. Schiefenhövel, M. Binnewies
Chem. Eur. J., **2003**, 9 (6), 1387-1393
- [88] W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, **1971**, 8, 423-433
- [89] Datenbank: *NIST Mass Spectrometry Data Center*, Collection © **2002** by U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America
- [90] T. I. Rybkina, B. A. Markov, E. A. Kirichenko, V. M. Kopylov, V. A. Kochetov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1982**, 56, 739-740
- [91] S. Lieke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 1705-1707
- [92] D. Shriver, W. L. Jolly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 6692-6693
- [93] W. L. Jolly, C. D. Lindahl, R. W. Kopp, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 958-960
- [94] K. Moghida, Y. Nakai, S. Shiota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 3002-3004
- [95] I. Beattie, P.J. Jones, G. Reid, M. Webster, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6032-6043
- [96] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 587, 167-173

10 Anhang

Anhang A

Benutzte Geräte

IR-Spektrometer

Bruker, IFS 25; Bereich: 4000 - 400 cm^{-1} ; Detektor: MIR-DTGS; spektrale Auflösung 2 cm^{-1} ; Probenhalter: Feststoffe: KBr-Presslinge, Gase: Gasmesszelle aus Duranglass mit Silicium-Fenstern (Dicke: 0,5 mm, Stiftung der Wacker-Chemie)

Matrix-IR-Spektren (Universität Karlsruhe): Bruker, 113v; Bereich: 4000 - 400 cm^{-1} , Detektor: MTC; Bereich: 700 - 200 cm^{-1} , Detektor: DTGS; die gasförmige Probe wird über ein Quarzrohr mit Young-Feinventil auf einen polierten Kupferblock ($T = 12 \text{ K}$, Kryostat: Leybold LB 510) aufgebracht, gleichzeitig wird ein Überschuss (20:1) Argon auf den Kupferblock aufgebracht

Massenspektrometrie

Varian MAT, CH 7; Ionisation: EI (70 eV); Massentrennung: magnetisches Sektorfeld; Detektion: Sekundärelektronenvervielfacher; Probenverdampfung: thermisch (Methoden M 1 bis M 3)

Finnigan MAT, SSQ 7000; Ionisation: EI (70 eV), CI : Reagensgas Methan 8000 mTorr, Ionisation des Reagensgases mit EI (70eV); Massentrennung: Quadrupol; Detektion: Sekundärelektronenvervielfacher; Probenverdampfung: thermisch mit Schubstange und über GC (Methoden M 4 und M 5 bzw. GC 1 und GC 2)

Gaschromatograph (GC-MS)

Gerät:	Gaschromatograph Varian Star 3400 CX
Säule	HT8 (Hochtemperatursäule, Polycarboran-Siloxan, äquiv. zu 8 % Phenyl) der Firma SGE GmbH, Länge 25 m, ID 0.22 mm, Schichtdicke 0.25 µm
Trägergas	He (4.6) (Linde), 10 psi Vordruck
Split	ca. 30 mL·min ⁻¹
Datenverarbeitung	icis
Temperaturprogramm	siehe GC-Methoden
Injektor	Varian 1078, Temperatur 250 °C
Transferline	280 °C
Detektor	Massenspektrometer Fa. Finnigan MAT, Typ SSQ 7000
Ionenquelle	220 °C
Ionisierung	(siehe Massenspektrometrie)
Gasreinigung	Trocknung: Megasorb [®] (Messer-Griesheim), O ₂ -Filter: Economy Oxygen Trap (CRS, Inc.)
Liner	Silylierte, mit deaktivierter Glaswolle gefüllte Liner der Fa. SGE GmbH

Messverfahren

Massenspektrometrie:

Die Aufnahme der Massenspektren bei den Methoden M 1 bis M 3 erfolgte mit dem Massenspektrometer Varian MAT CH 7. An dem Massenspektrometer befand sich ein evakuierbarer Rezipient, der es ermöglichte verschiedene Messanordnungen innerhalb des Hochvakuumsystems zu realisieren. Die unterschiedlichen Messzellen sind bei den jeweiligen Methoden abgebildet. Die Messzellen wurden innerhalb eines Ofens befestigt, der die Verdampfung bzw. das Aufheizen der Probe auf bis zu 800 °C ermöglichte.

Bei den Methoden M 4 und M 5 wurde das Massenspektrometer Varian MAT SSQ 7000 eingesetzt.

M 1:

Die Proben wurden in einer Knudsenzelle aus Quarzglas verdampft bzw. erhitzt. Die Messzelle ist in Abb. 10-1 gezeigt. Die Messtemperatur wurde manuell von Raumtemperatur auf 800 °C geregelt. Nach jeder Temperaturerhöhung um 10 °C wurde der Massenbereich von 50 bis 500 D untersucht. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit Hilfe eines Schreibers.

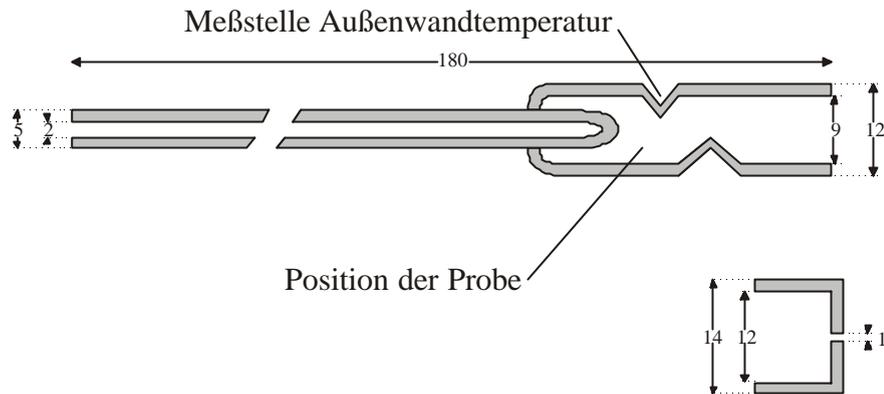


Abb. 10-1: Knudsenmesszelle aus Quarzglas

M 2:

Die in Abb. 10-2 gezeigte Messzelle aus Quarzglas ermöglichte die Untersuchung von Gasphasenreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Gase wurden dabei von außen in den Rezipienten bzw. die Messzelle eingeleitet. Die entsprechenden Gase wurden in Glasvorratsgefäßen mit Youngventil aufbewahrt. Die Regulierung der Gasströme erfolgte durch Youngfeinventile. Die jeweiligen Messbedingungen sind bei den einzelnen Messungen angegeben.

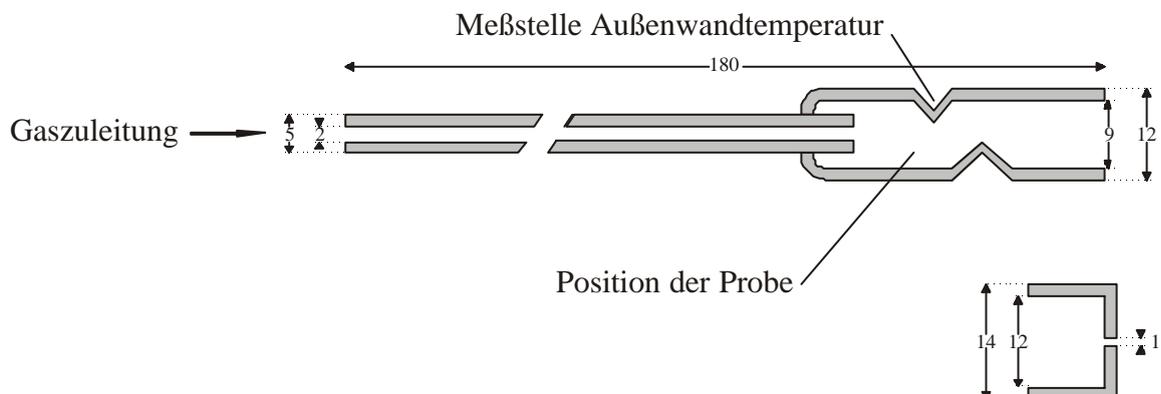


Abb. 10-2: Quarzmesszelle zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen

M 3:

Mit der in Abb. 10-3 dargestellten Quarzmesszelle konnte ein Gas über ein feste Probe geleitet und die Reaktionsprodukte erfasst werden. Das Gas wird wie bei **M 2** zudosiert.

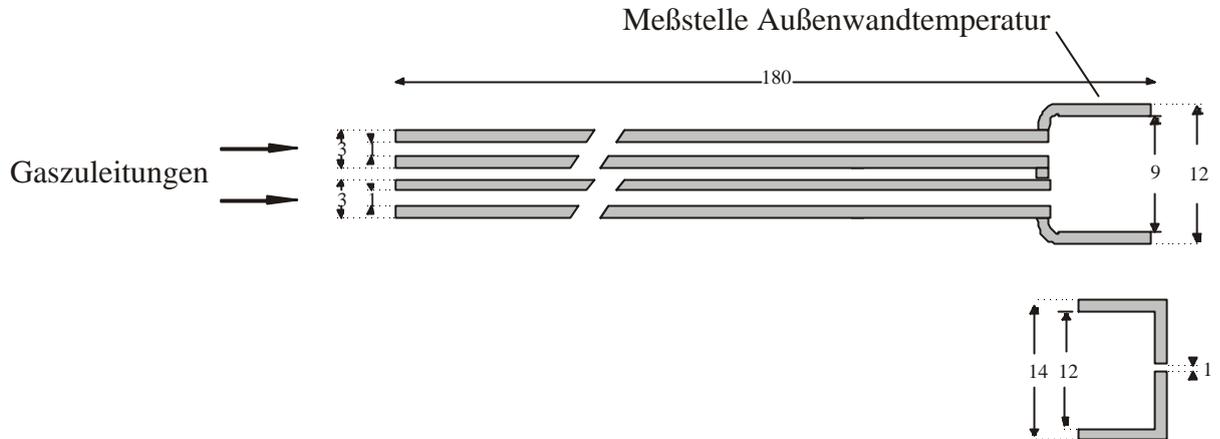


Abb. 10-3: Quarzmesszelle zur Untersuchung von Gas-Feststoff-Reaktionen

M 4:

Die Proben wurden in ein Aluminiumtiegelchen ($\varnothing = 1$ mm) gefüllt und dieses mit einem Deckelchen mit Bohrung ($\varnothing = 0,1$ mm) verschlossen. Das Tiegelchen wurde mit einer beheizbaren Schubstange am Eingang der Ionenquelle platziert. Die Probe wurde dann mit einer Heizrate von $2\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt.

M 5:

Die Proben wurden in ein Quarztiegelchen ($\varnothing = 1$ mm) gefüllt. Das Tiegelchen wurde mit einer beheizbaren Hochtemperaturschubstange am Eingang der Ionenquelle platziert. Die Temperatur konnte auf bis zu $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ hochgeregelt werden. Die jeweiligen Temperaturen bzw. Temperaturprogramme sind bei den einzelnen Messungen angegeben.

GC-MS (Temperaturprogramme)

Die Proben wurden in Verdünnungen von 1,5:100 bis zu 2,5:100 gemessen. Die verwendeten Lösungsmittel (n-Pentan, Benzol) wurden zur Trocknung über Na/K-Legierung unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt und vor der Verwendung destilliert.

GC 1:

Die Säule wird mit 11 °C min^{-1} von 140 °C auf 250 °C aufgeheizt. Die Endtemperatur wird dann für 10 min aufrecht erhalten.

GC 2:

Die Säule wird mit 12 °C min^{-1} von 70 °C auf 250 °C aufgeheizt. Die Endtemperatur wird dann für 5 min aufrecht erhalten.

Anhang B

IR-Spektren

In der folgenden Tabelle sind die von HIMMEL berechneten Wellenzahlen, bei denen das SiCl_3NDH (C_1 -Symmetrie) im IR-Bereich absorbiert.^[87]

Tab. 10-1: Berechnete Wellenzahlen (IR-Intensitäten in Klammern / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) für $\text{SiCl}_3^{14}\text{NDH}$

$\boldsymbol{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (<i>Int.</i> / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Zuordnung	$\boldsymbol{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (<i>Int.</i> / $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Zuordnung
2650,1 (41)	ν_1 (a')	3640,1 (55)	ν_{10} (a'')
1398,6 (74)	ν_2 (a')	727,5 (143)	ν_{11} (a'')
894,0 (143)	ν_3 (a')	561,0 (106)	ν_{12} (a'')
573,3 (251)	ν_4 (a')	262,9 (8)	ν_{13} (a'')
443,6 (18)	ν_5 (a')	196,1 (1)	ν_{14} (a'')
307,7 (111)	ν_6 (a')	79,1 (4)	ν_{15} (a'')
243,4 (5)	ν_7 (a')		
230,9 (16)	ν_8 (a')		
144,9 (3)	ν_9 (a')		

Massenspektren

Fragmentierung der Chlorsilazane

Die Fragmentierungsmuster sind aus Massenspektren (EI, 70 eV) gaschromatographisch getrennter Chlorsilazane über Normierung auf die gesamte Signalgruppe berechnet worden. In den folgenden Tabellen werden die Signale mit $m/z > 100$ berücksichtigt.

NSi₃Cl₉	
Ion	<i>I</i> / %
NSi ₃ Cl ₉ ⁺	3
NSi ₃ Cl ₈ ⁺	100
NSi ₂ Cl ₅ ⁺	2
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	32
SiCl ₃ ⁺	5

N₂Si₄Cl₁₀	
Ion	<i>I</i> / %
N ₂ Si ₄ Cl ₁₀ ⁺	80
N ₂ Si ₄ Cl ₉ ⁺	100
N ₂ Si ₄ Cl ₇ ⁺	5
N ₂ Si ₃ Cl ₇ ⁺	1
N ₂ Si ₃ Cl ₅ ⁺	6
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	19
SiCl ₃ ⁺	2

NSi₄Cl₁₁	
Ion	<i>I</i> / %
NSi ₄ Cl ₁₁ ⁺	6
NSi ₃ Cl ₈ ⁺	100
NSi ₃ Cl ₇ ⁺	6
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	36
SiCl ₃ ⁺	5

N₂Si₄Cl₁₂	
Ion	<i>I</i> / %
N ₂ Si ₄ Cl ₁₂ ⁺	15
N ₂ Si ₃ Cl ₈ ⁺	100
N ₂ Si ₃ Cl ₇ ⁺	4
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	20
SiCl ₃ ⁺	30

N₂Si₅Cl₁₄	
Ion	<i>I</i> / %
N ₂ Si ₅ Cl ₁₄ ⁺	10
N ₂ Si ₅ Cl ₁₃ ⁺	80
N ₂ Si ₃ Cl ₇ ⁺	100
NSi ₃ Cl ₈ ⁺	70
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	80
SiCl ₃ ⁺	30

N₃Si₆Cl₁₅ (Isomer 3)	
Ion	<i>I</i> / %
N ₃ Si ₆ Cl ₁₄ ⁺	100
N ₃ Si ₅ Cl ₁₀ ⁺	55
NSi ₃ Cl ₈ ⁺	30
N ₂ Si ₃ Cl ₅ ⁺	30
NSi ₂ Cl ₅ ⁺	15
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	80
SiCl ₃ ⁺	40

N₃Si₆Cl₁₅ (Isomer 1)	
Ion	<i>I</i> / %
N ₃ Si ₆ Cl ₁₅ ⁺	5
N ₃ Si ₆ Cl ₁₄ ⁺	100
N ₃ Si ₅ Cl ₁₀ ⁺	15
N ₂ Si ₃ Cl ₅ ⁺	25
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	10
SiCl ₃ ⁺	10

N₂Si₆Cl₁₆	
Ion	<i>I</i> / %
N ₂ Si ₆ Cl ₁₅ ⁺	0,5
NSi ₃ Cl ₈ ⁺	100
NSi ₃ Cl ₇ ⁺	15
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	35
SiCl ₃ ⁺	2

N₃Si₆Cl₁₅ (Isomer 2)	
Ion	<i>I</i> / %
N ₃ Si ₆ Cl ₁₅ ⁺	5
N ₃ Si ₆ Cl ₁₄ ⁺	100
N ₃ Si ₅ Cl ₁₀ ⁺	15
N ₂ Si ₃ Cl ₅ ⁺	8
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	30
SiCl ₃ ⁺	4

N₄Si₇Cl₁₆	
Ion	<i>I</i> / %
N ₄ Si ₇ Cl ₁₆ ⁺	80
N ₄ Si ₇ Cl ₁₅ ⁺	100
N ₄ Si ₆ Cl ₁₃ ⁺	4
N ₄ Si ₆ Cl ₁₁ ⁺	3
N ₄ Si ₅ Cl ₁₀ ⁺	4
N ₄ Si ₅ Cl ₇ ⁺	10
N ₃ Si ₄ Cl ₆ ⁺	1
N ₂ Si ₃ Cl ₅ ⁺	5
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	8
SiCl ₃ ⁺	5

Vergleich mit Literaturdaten

Tab. 10-2: Vergleich des Massenspektrums von NSi_3Cl_9 mit Literaturdaten

m/z	$I(\text{exp.}) / \%$	$I(\text{Lit.}^{[15]}) / \%$	Fragment
417	2,7	3,3	$\text{NSi}_3\text{Cl}_9^+$
382	100	100	$\text{NSi}_3\text{Cl}_8^+$
247	2,7	3,0	$\text{NSi}_2\text{Cl}_5^+$
212	44,4	40,0	$\text{NSi}_2\text{Cl}_4^+$
135	8,3	15,5	SiCl_3^+

Tab. 10-3: Vergleich des Massenspektrums von $\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ mit Literaturdaten

m/z	$I(\text{exp.}) / \%$	$I(\text{Lit.}^{[15]}) / \%$	Fragment
494	78,5	5	$\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_{10}^+$
459	100	10	$\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_9^+$
389	5,3	---	$\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_7^+$
359	1,4	18	$\text{N}_2\text{Si}_3\text{Cl}_7^+$
289	9,6	30	$\text{N}_2\text{Si}_3\text{Cl}_5^+$
212	31,6	100	$\text{NSi}_2\text{Cl}_4^+$
135	4,3	88	SiCl_3^+

Fragmentierung der Chlorsilazoxane

$\text{NOSi}_4\text{Cl}_{11}$

Ion	$I / \%$
$\text{NOSi}_4\text{Cl}_{10}^+$	100
$\text{NOSi}_3\text{Cl}_6^+$	30
$\text{NSi}_2\text{Cl}_4^+$	25
SiCl_3^+	30

N₂O₂Si₆Cl₁₄

Ion	<i>I</i> / %
N ₂ O ₂ Si ₆ Cl ₁₃ ⁺	100
N ₂ O ₂ Si ₅ Cl ₉ ⁺	25
N ₂ O ₂ Si ₄ Cl ₅ ⁺	8
NOSi ₃ Cl ₆ ⁺	20
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	20
SiCl ₃ ⁺	10

N₂OSi₅Cl₁₂

Ion	<i>I</i> / %
N ₂ OSi ₅ Cl ₁₁ ⁺	100
N ₂ OSi ₄ Cl ₇ ⁺	10
Si ₂ Cl ₅ ⁺ a)	10
NSi ₂ Cl ₄ ⁺	40
NSi ₂ Cl ₂ ⁺	8
SiCl ₃ ⁺	5

a) kann nur durch intramolekulare Umlagerung entstehen

Isotopenmuster der Chlorsilazane

Die folgenden Abbildungen zeigen die experimentell erhaltenen Isotopenmuster der ($M^+ + H$)-Peaks aus den CI-Massenspektren der gaschromatographisch getrennten Chlorsilazoxane sowie die entsprechenden berechneten Isotopenmuster.

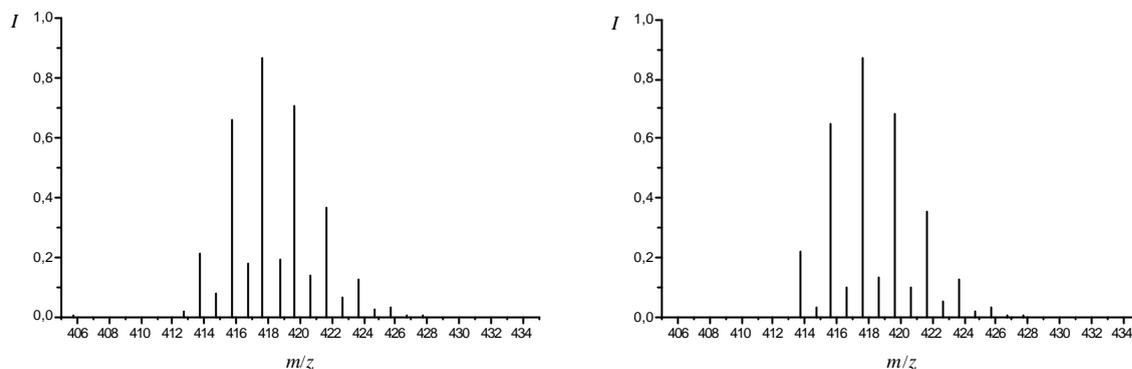


Abb. 10-4: ($M^+ + H$)-Peakgruppe (CI-MS) von NSi_3Cl_9 (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

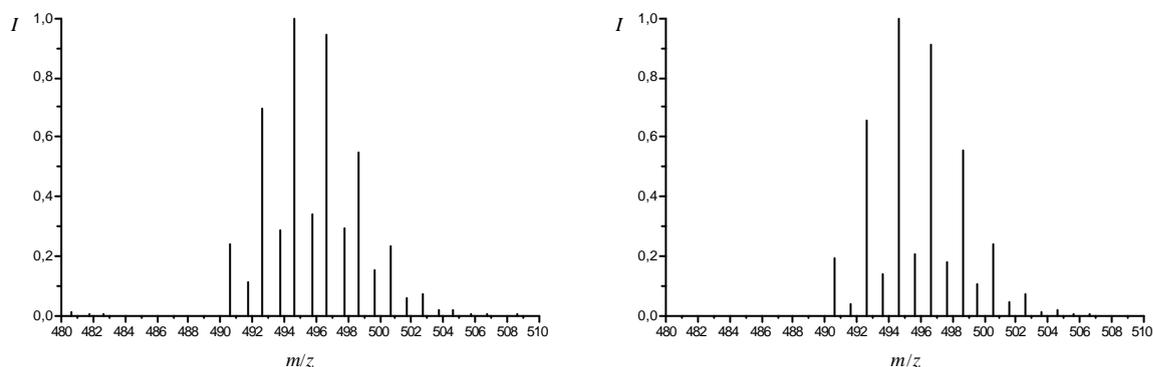


Abb. 10-5: ($M^+ + H$)-Peakgruppe (CI-MS) von $N_2Si_4Cl_{12}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

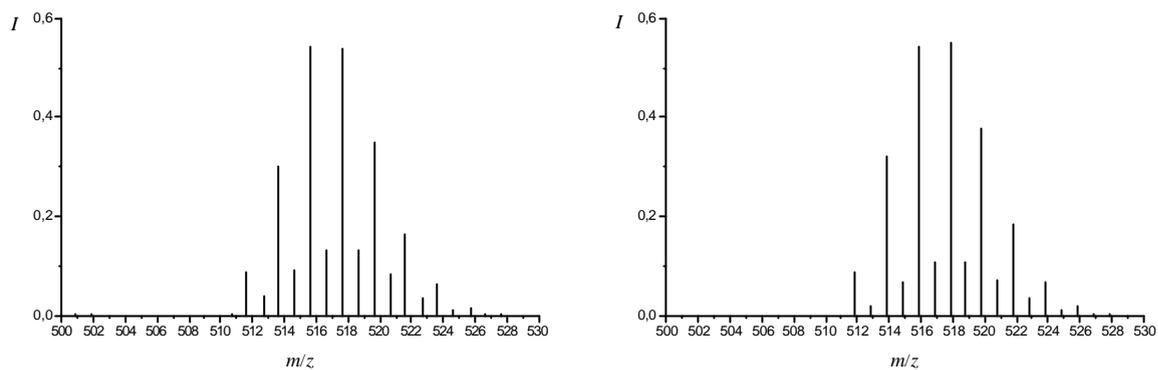


Abb. 10-6: ($M^+ + H$)-Peakgruppe (CI-MS) von NSi_4Cl_{11} (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

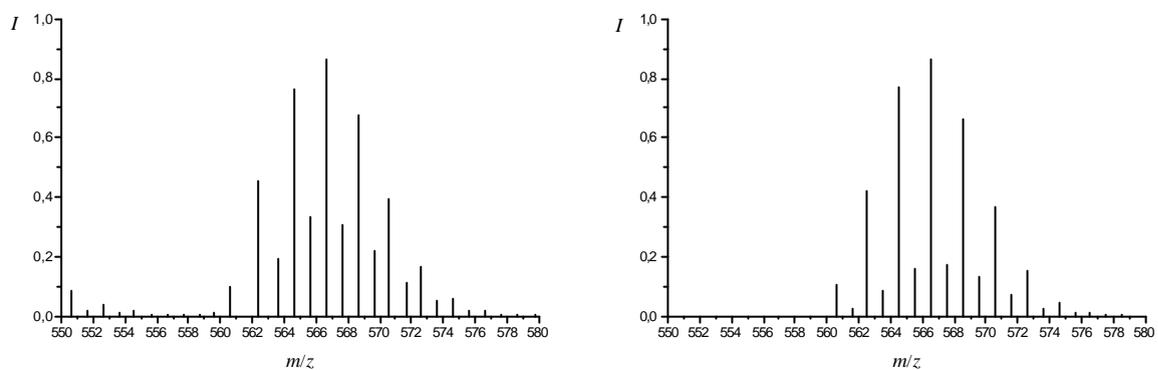


Abb. 10-7: ($M^+ + H$)-Peakgruppe (CI-MS) von $N_2Si_4Cl_{12}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

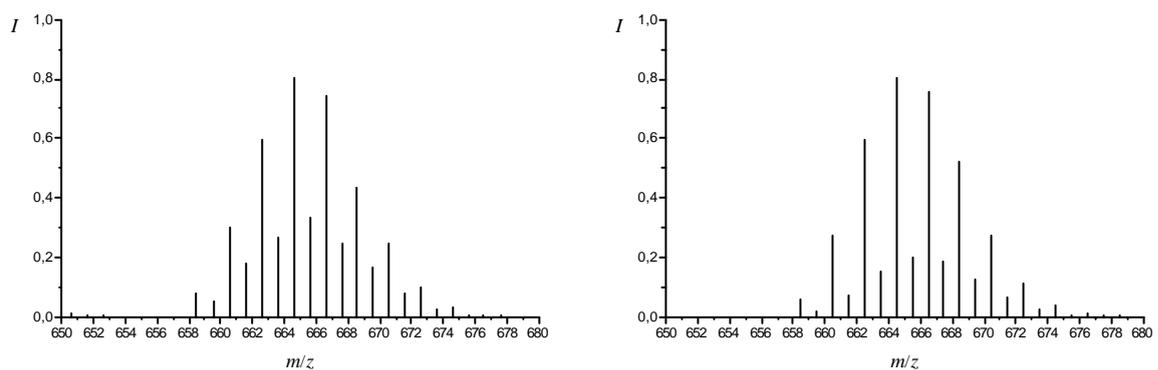


Abb. 10-8: ($M^+ + H$)-Peakgruppe (CI-MS) von $N_2Si_5Cl_{14}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

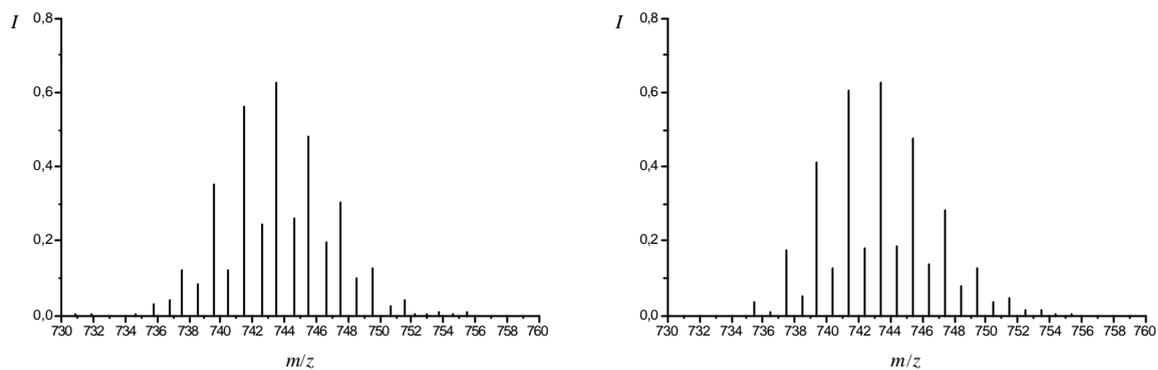


Abb. 10-9: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) eines Isomeren von $N_3Si_6Cl_{15}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

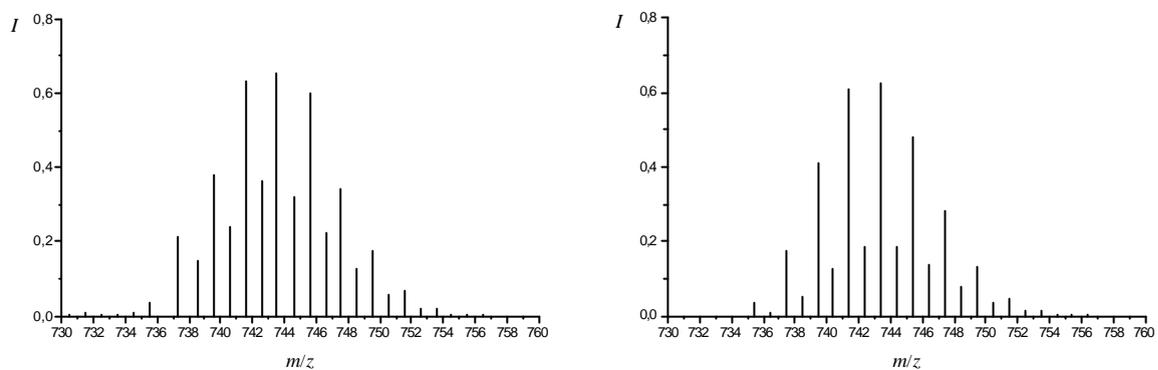


Abb. 10-10: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) eines Isomeren von $N_3Si_6Cl_{15}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

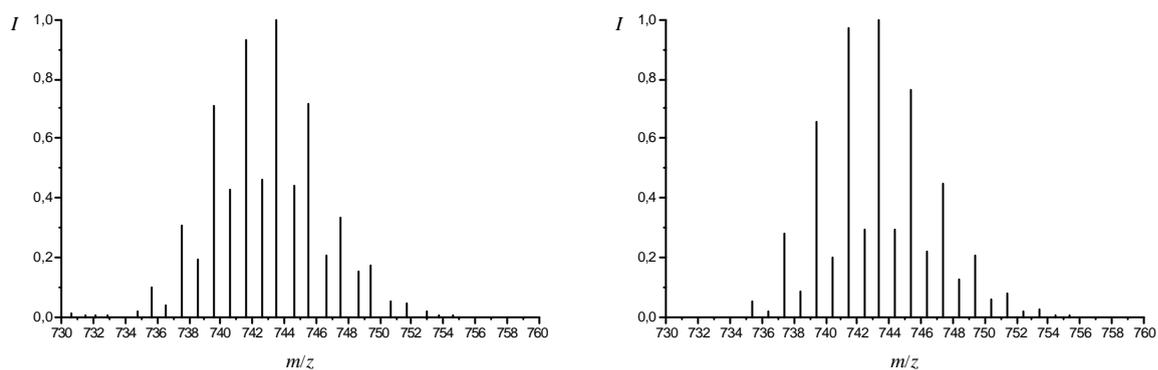


Abb. 10-11: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) eines Isomeren von $N_3Si_6Cl_{15}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

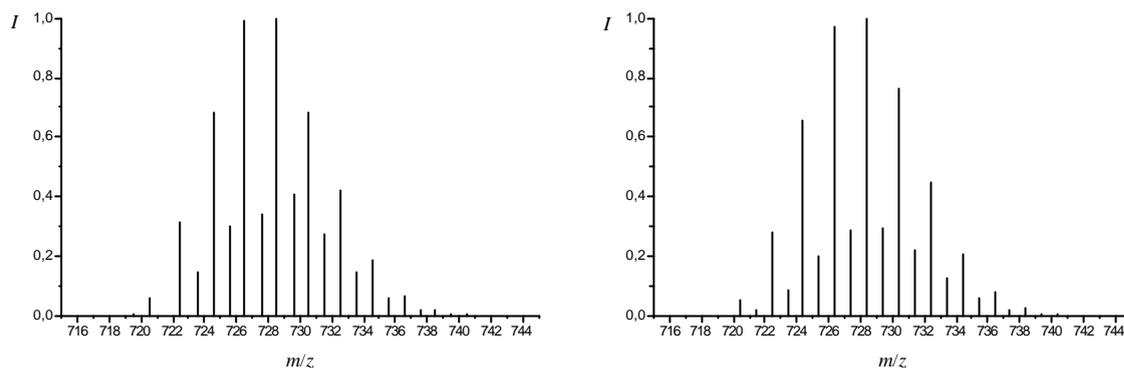


Abb. 10-12: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) von $N_2Si_6Cl_{16}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

Isotopenmuster der Chlorsilazoxane

Die folgenden Abbildungen zeigen die experimentell erhaltenen Isotopenmuster der (M^+H)-Peaks aus den CI-Massenspektren der gaschromatographisch getrennten Chlorsilazoxane sowie die entsprechenden berechneten Isotopenmuster.

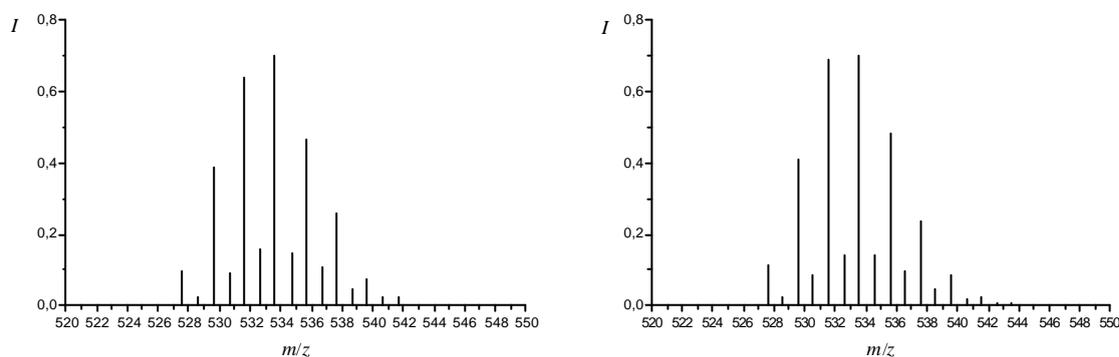


Abb. 10-13: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) von $NOSi_4Cl_{11}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

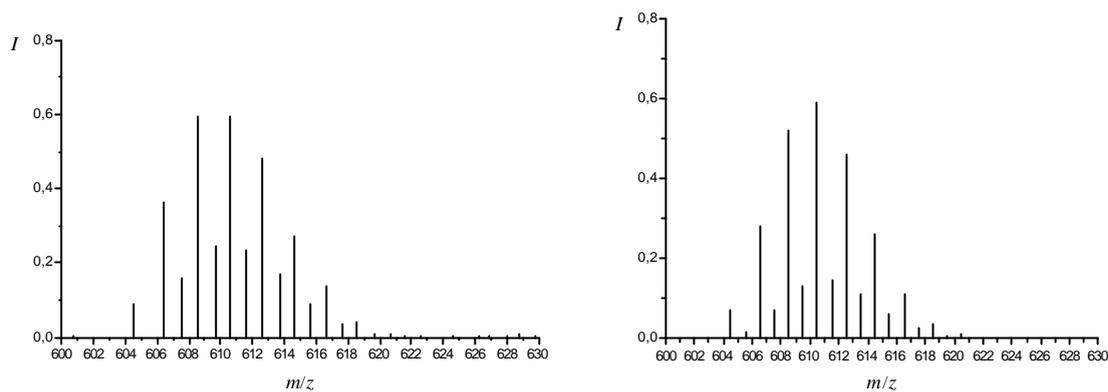


Abb. 10-14: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) von $N_2OSi_5Cl_{12}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

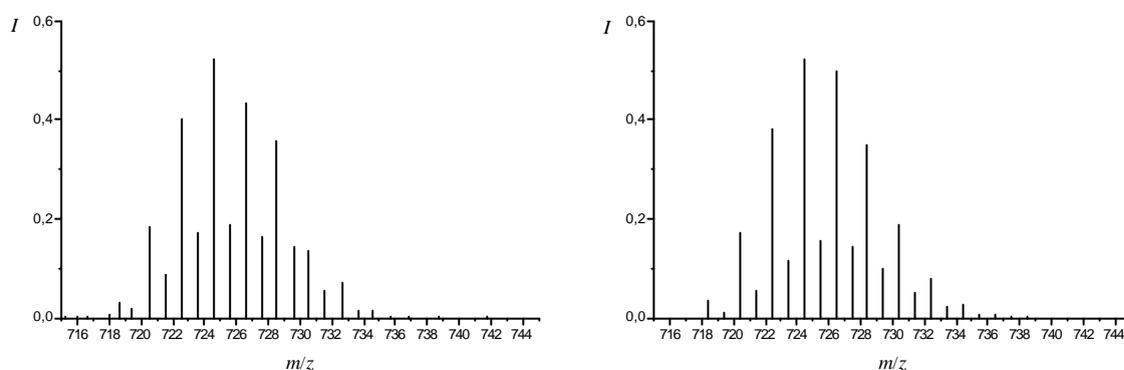


Abb. 10-15: (M^+H)-Peakgruppe (CI-MS) von $N_2O_2Si_6Cl_{14}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

Isotopenmuster der Germaniumverbindungen

Die folgenden Abbildungen zeigen die experimentell erhaltenen Isotopenmuster der (M^+)- bzw. (M^+Cl)-Peaks aus den EI-Massenspektren der untersuchten Germaniumverbindungen sowie die entsprechenden berechneten Isotopenmuster.

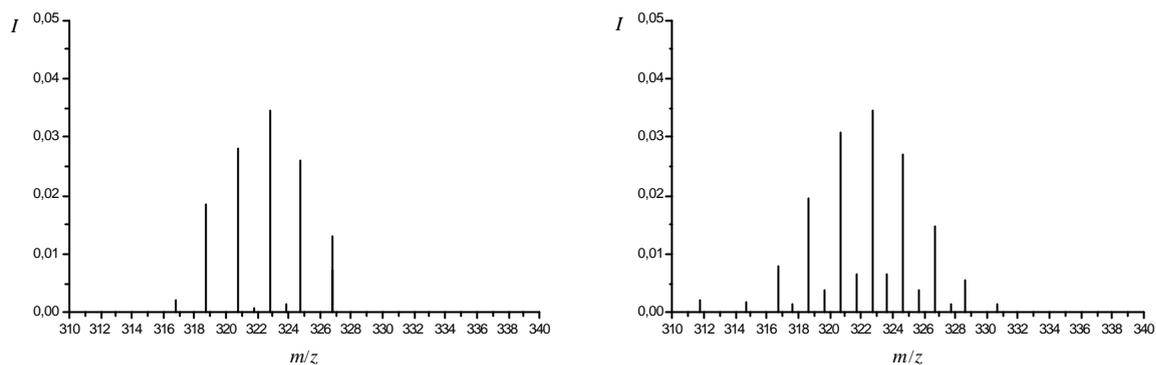


Abb. 10-16: (M^+ -Cl)-Peakgruppe (EI-MS) von Ge_2Cl_6 (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

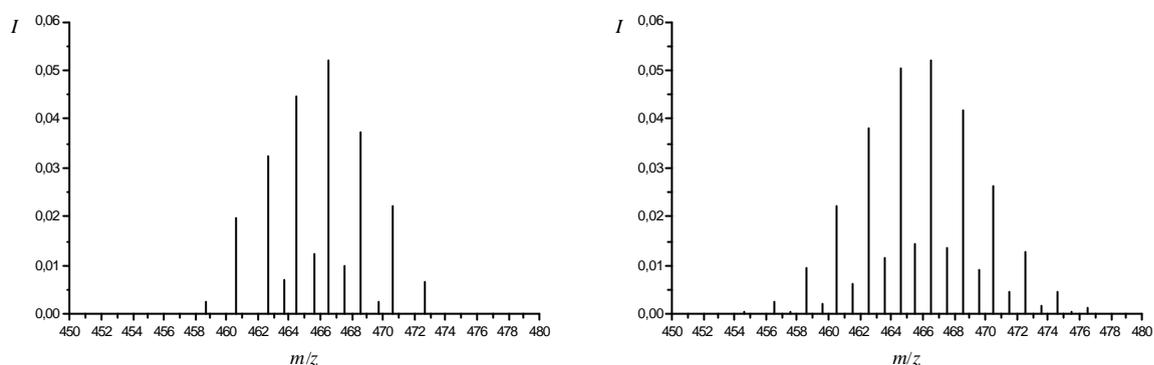


Abb. 10-17: (M^+ -Cl)-Peakgruppe (EI-MS) von Ge_3Cl_8 (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

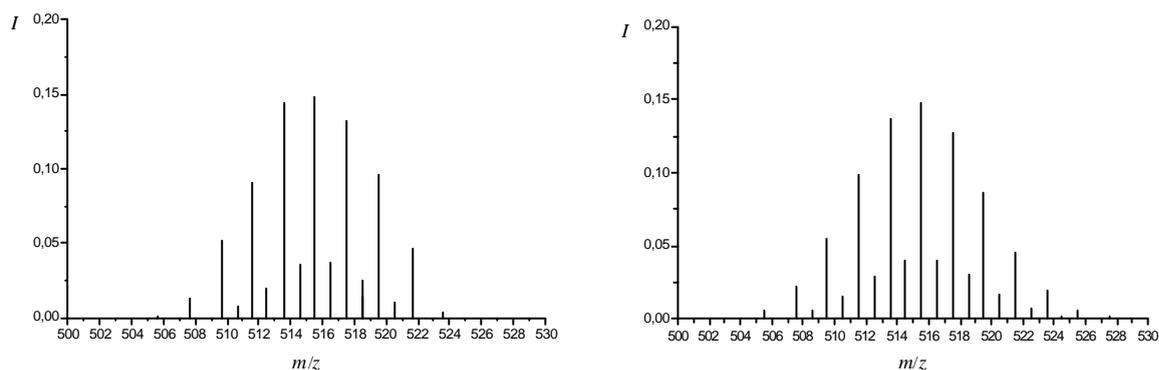


Abb. 10-18: (M^+ -Cl)-Peakgruppe (EI-MS) von NGe_3Cl_9 (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

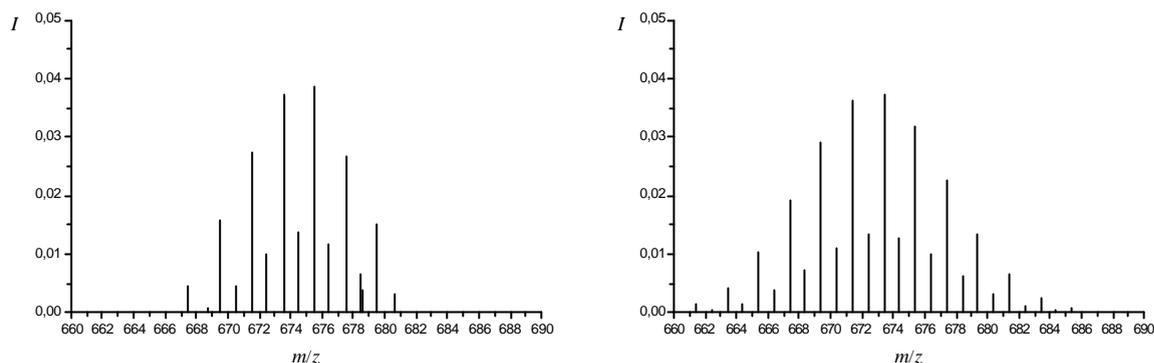


Abb. 10-19: (M^+)-Peakgruppe (EI-MS) von $N_2Ge_4Cl_{10}$ (links) und berechnetes Isotopenmuster (rechts)

GC-MS-Analyse der Plasmaprodukte

Tab. 10-4: Retentionszeiten der Chlorsilazane

Verbindung	t_R / min
NSi_3Cl_9	3:30
$N_2Si_4Cl_{10}$	4:08
NSi_4Cl_{11}	6:30
$N_2Si_4Cl_{12}$	7:36
$N_2Si_5Cl_{14}$	10:57
$N_3Si_5Cl_{15}$ (Isomer 1)	11:27
$N_3Si_5Cl_{15}$ (Isomer 2)	11:39
$N_3Si_5Cl_{15}$ (Isomer 3)	13:33
$N_2Si_6Cl_{15}$	15:45-16:05

Tab. 10-5: Retentionszeiten der Chlorsilazoxane

Verbindung	t_R / min
$NOSi_4Cl_{11}$	5:06
$N_2OSi_5Cl_{12}$	7:49
$N_2O_2Si_6Cl_{14}$	9:58

Anhang C

Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
<i>bp</i>	Siedepunkt (boiling point)
CI	Chemische Ionisation
CVD	Chemical Vapor Deposition
D	Dalton
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EI	Elektronenstoßionisation
exp.	experimentell
F-IR	fernes Infrarot (700 bis 200 cm ⁻¹)
GC-IR	Gaschromatographie mit gekoppelter Infrarotspektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
<i>I</i>	Intensität
IR	Infrarot
<i>m</i>	Masse
m	IR-Absorptionsbanden: mittel
M+	Molekülkation
<i>mp</i>	Schmelzpunkt (melting point)
MS	Massenspektrum bzw. Massenspektrometer
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>ṅ</i>	Stoffmengenstrom
<i>n</i>	Wellenzahl
<i>p</i>	Druck
PVD	Physical Vapor Deposition
<i>rel. Int.</i>	relative Intensität
REM	Raster Elektronenmikroskop
RIC	relativer Gesamtionenstrom (relative ion current)
s	IR-Absorptionsbanden: stark
<i>q</i>	Temperatur in °C
<i>T</i>	Temperatur in Kelvin

t_R	Retentionszeit
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
vs	IR-Absorptionsbanden: sehr stark
w	IR-Absorptionsbanden: schwach
z	Ladung

Lebenslauf

Name: Schiefenhövel
Vorname: Nils
Geburtsdatum: 06.04.1973
Geburtsort: Haselünne
Eltern: Winfried Schiefenhövel und Cornelia Schiefenhövel, geb. Schulte

schulische Ausbildung:

1979 – 1983 Marienschule, Meppen
1983 – 1989 Gymnasium Marianum, Meppen
1989 – 1990 Auslandsaufenthalt in den USA im Rahmen eines Austauschprogramms von Rotary International
1990 - 1992 Gymnasium Marianum, Meppen
1992 Abitur

Zivildienst:

1992 – 1993 Zivildienstleistender beim DRK Kreisverband Meppen / Behindertenfahrdienst

Hochschule:

Okt. 1993 Aufnahme des Studienganges Chemie-Diplom an der Universität Hannover
Sep. 1995 Vordiplom im Studiengang Chemie
April 1999 Ablegen der Diplomprüfung im Studiengang Chemie
Mai 1999 – Okt. 1999 Diplomarbeit
Institut für Anorganische Chemie; Thema: „Massenspektrometrische Untersuchungen zur Oligomerisierung von Übergangsmetallhalogeniden“
Nov. 1999 – Aug. 2000 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
seit Sep. 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Publikationen:

- N. Schiefenhövel, M. Binnewies, F. Janetzko, K. Jug, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1513-1517
- H.-J. Himmel, N. Schiefenhövel, M. Binnewies, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9 (6), 1387-1393

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

Hannover,

Nils Schiefenhövel