

Plasmachemisch aktivierte Reaktionen ausgewählter Elementhalogenide

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Chem. Jörn Mühlendorf
geboren am 21.08.1977 in Nienburg (Weser)

2008

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens
Tag der Promotion: 26.02.2008

Inhaltsübersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionen ausgewählter flüchtiger Elementhalogenide in Gasentladungen untersucht. Im Fokus der Untersuchungen stand dabei die Entstehung molekularer Produkte durch Reaktionen mit plasmachemisch angeregtem Stickstoff. Die Entladungen wurden durch den Eintrag von Mikrowellen einer Frequenz von 2,45 GHz erzeugt. Die erhaltenen Produkte wurden massenspektrometrisch, gegebenenfalls nach vorheriger gaschromatografischer Trennung, analysiert.

Die Reaktion zwischen Hexachlordisiloxan und plasmachemisch angeregtem Stickstoff führte zur Bildung von bereits aus früheren Arbeiten bekannten Perchlorsiloxanen. Daneben gelang die Identifikation von bisher unbekanntem, mono- und bicyclischen Perchlorsilazaoxanen. Sie wurden anhand quantenchemischer *ab-initio*-Berechnungen mithilfe des Programms TURBOMOLE thermochemisch und strukturell charakterisiert.

Als Produkte der Umsetzung von Dischwefeldichlorid konnten das Thiazylchlorid $S_3N_3Cl_3$ und das endotherme Schwefelnitrid S_4N_4 massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Bei den Reaktionen von Selentetrachlorid sowie Titan-tetrachlorid wurden die Nitride Se_4N_4 bzw. TiN erhalten. Nitridhalogenide, die als Zwischenstufen bei der Entstehung der Nitride aufgefasst werden können, konnten hierbei jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Verbindungen SF_6 , $TeCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$ und $SbCl_5$ bildeten keine stickstoffhaltigen Produkte, sondern blieben unverändert erhalten oder zersetzten sich.

Reaktionen von Benzol, 1,3,5-Trichlorbenzol und Hexachlorbenzol unter Ausschluss von Stickstoff führten zur Bildung von substituierten Benzol- und Biphenylderivaten, teilweise entstanden auch kettenförmige Produkte. Bei den entsprechenden Umsetzungen unter Anwesenheit aktivierten Stickstoffs entstanden zudem Nitrile.

Schlagwörter: Plasmachemie

PE-CVD

Chlorsilazaoxane

Abstract

Within the scope of this thesis, reactions of selected volatile element halogenides in gas discharges were studied. The focus was set on the formation of molecular products by means of reactions with plasmachemically activated nitrogen. The plasma was generated using microwave radiation at a frequency of 2.45 GHz. Products were analyzed via mass spectrometry or GC/MS.

The reaction of hexachlorodisiloxane with activated nitrogen resulted in formation of chlorosiloxanes known before. Furthermore, mono- and bicyclic chlorosilazaoxanes were identified which were hitherto unknown. They were characterized thermochemically and structurally by means of quantum chemical calculations using the program TURBOMOLE.

By means of mass spectrometrical analysis, $S_3N_3Cl_3$ and S_4N_4 , which is endothermic, were detected as products of the reaction of disulfur dichloride with activated nitrogen. Reactions of $SeCl_4$ and $TiCl_4$ resulted in the formation of nitrides Se_4N_4 and TiN , respectively. Nitride halogenides that can be considered as intermediates in the formation of nitrides were not detected in this case. The compounds SF_6 , $TeCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, and $SbCl_5$ did not form any products containing nitrogen in the course of plasma reactions, but were conserved or pyrolyzed.

Reactions of benzene, 1,3,5-trichlorobenzene, and hexachlorobenzene in the absence of nitrogen resulted in formation of substituted benzene and biphenyl derivatives, or open-chained products. In the course of analogous reactions in the presence of nitrogen, nitriles were formed in addition to the products mentioned before.

Keywords: Plasma Chemistry
PE-CVD
Chlorosilazaoxanes

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2004 bis Januar 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung und die freundliche Unterstützung.

Für die Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei Prof. Dr. Peter Behrens.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Binnewies möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Hendrik Roth und Daniela John für die vielen interessanten Diskussionen. Weiterhin sei Herrn Dr. Ralf Köppe (Universität Karlsruhe) für die Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen sowie Herrn Dr. E. Milke für die durchgeführten Analysen gedankt. Für die dauernde Unterstützung bedanke ich mich zudem bei Christophe Nigon.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern bedanken, deren Unterstützung in den letzten Jahren mir das Anfertigen dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

KAPITEL 1: EINLEITUNG	5
KAPITEL 2: EINFÜHRUNG IN DIE GRUNDLAGEN DER PLASMACHEMIE	6
2.1 Grundlegende Eigenschaften von Plasmen	6
2.2 Plasmaparameter	8
2.3 Plasmamodelle	9
2.3.1 Stoßmodell	10
2.3.2 Flüssigkeitsmodell	11
2.4 Gleichgewichtsbedingungen und Energieverteilung	12
2.5 Isotherme Plasmen	14
2.5.1 Bogenentladung	14
2.6 Anisotherme Plasmen	15
2.6.1 Glimmentladung	16
2.6.2 Hochfrequenz-Entladung (HF-Entladung)	17
2.6.3 Mikrowellen-Entladung (MW-Entladung)	18
2.7 Mechanismen der Anregung, der Ionisation und der Bildung reaktiver Spezies	19
2.7.1 Elementarprozesse der Anregung und Ionisation durch Elektronenstoß	20
2.7.2 Austausch innerer Energie durch Stöße der Moleküle und Ionen untereinander	22
2.8 Dissoziation und Rekombination in einem Stickstoffplasma	22
2.8.1 Bildung von Stickstoffatomen	23
2.8.2 Entstehung des charakteristischen Nachleuchtens	23
2.9 Aspekte der Analytik	24
2.9.1 Gaschromatografie	26
2.9.2 Massenspektrometrie	27

KAPITEL 3: ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	29
3.1 Apparativer Aufbau	30
3.2 Versuchsdurchführung	32
3.3 Aufarbeitung und Analytik	34
3.3.1 DIP-Messungen	34
3.3.2 GC/MS-Messungen	35
3.3.3 Anschluss an den Gaseinlass eines Massenspektrometers	35
KAPITEL 4: PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF	36
4.1 Experimentelle Durchführung	36
4.2 Ergebnis der Analysen	37
4.2.1 Feststoff aus dem Reaktionsrohr	37
4.2.2 Produkte aus der Kühlfalle	38
4.3 Quantenchemische Berechnungen	44
4.3.1 Vorgehensweise bei den Berechnungen	44
4.3.2 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$	46
4.3.3 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$	48
4.3.4 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$	49
4.3.5 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$	50
4.3.6 Ergebnis der Berechnungen für $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$	51
4.3.7 Ergebnis der Berechnungen für $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$	52
4.3.8 Ergebnis der Berechnungen für $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$	53
4.3.9 Ergebnis der Berechnungen für $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$	54
KAPITEL 5: PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON CHALKOGENHALOGENIDEN UND STICKSTOFF	55
5.1 Plasmachemische Umsetzung von Dischwefeldichlorid und Stickstoff	55
5.1.1 Experimentelle Durchführung	55
5.1.2 Ergebnis der Analysen	56
5.2 Plasmachemische Umsetzung von Schwefelhexafluorid und Stickstoff	59
5.2.1 Experimentelle Durchführung	59
5.2.2 Ergebnis der Analysen	60
5.3 Plasmachemische Umsetzung von Selentetrachlorid und Stickstoff	60
5.3.1 Experimentelle Durchführung	60
5.3.2 Ergebnis der Analysen	61
5.4 Plasmachemische Umsetzung von Tellurtetrachlorid	62
5.4.1 Experimentelle Durchführung	62
5.4.2 Ergebnis der Analysen	63

<u>KAPITEL 6: PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON BENZOL, 1,3,5-TRICHLORBENZOL UND</u>		
	<u>HEXACHLORBENZOL</u>	64
<hr/>		
6.1	Plasmachemische Umsetzung von Benzolderivaten unter Ausschluss von Stickstoff	64
6.1.1	Umsetzung von Benzol	64
6.1.2	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol	68
6.1.3	Umsetzung von Hexachlorbenzol	69
6.2	Plasmachemische Umsetzung von Benzolderivaten und Stickstoff	71
6.2.1	Umsetzung von Benzol und Stickstoff	71
6.2.2	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol und Stickstoff	72
6.2.3	Umsetzung von Hexachlorbenzol und Stickstoff	73
<u>KAPITEL 7: PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG WEITERER ELEMENTHALOGENIDE UND STICKSTOFF</u>		74
<hr/>		
7.1	Plasmachemische Umsetzung von Titanetrachlorid und Stickstoff	75
7.2	Plasmachemische Umsetzung von Aluminiumtrichlorid	76
7.3	Plasmachemische Umsetzung von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid	76
7.4	Plasmachemische Umsetzung von Antimonpentachlorid	77
<u>KAPITEL 8: DISKUSSION DER ERGEBNISSE</u>		78
<hr/>		
8.1	Plasmachemische Umsetzung von Hexachlordisiloxan und Stickstoff	78
8.1.1	$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$	80
8.1.2	$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$	82
8.1.3	$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$ und $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$	84
8.1.4	$\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$	86
8.1.5	$\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$	88
8.1.6	Fazit	91
8.2	Plasmachemische Umsetzung von Chalkogenhalogeniden und Stickstoff	92
8.2.1	Dischwefeldichlorid	92
8.2.2	Schwefelhexafluorid	94
8.2.3	Selentetrachlorid	95
8.2.4	Tellurtetrachlorid	96
8.2.5	Fazit	96
8.3	Plasmachemische Umsetzungen von Benzol, 1,3,5-Trichlorbenzol und Hexachlorbenzol unter Ausschluss von Stickstoff	98
8.3.1	Benzol	98
8.3.2	Trichlorbenzol	98
8.3.3	Hexachlorbenzol	99
8.3.4	Fazit	99

8.4 Plasmachemische Umsetzung von Benzolderivaten und Stickstoff	100
8.4.1 Benzol	100
8.4.2 Trichlorbenzol	100
8.4.3 Hexachlorbenzol	101
8.4.4 Fazit	101
8.5 Plasmachemische Umsetzungen weiterer Elementhalogenide und Stickstoff	102
8.5.1 Fazit	103
KAPITEL 9: ZUSAMMENFASSUNG	104
ANHANG A: MASSENSPEKTREN UND STRUKTURDATEN	106
A.1 Umsetzung von Si₂OCl₆ und Stickstoff	106
A.1.1 Massenspektren der erhaltenen Siloxane	106
A.1.2 Ausgewählte berechnete Strukturdaten der stabilsten Isomere der Silazaoxane	107
A.2 Umsetzung von Benzolderivaten	116
A.2.1 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C ₆ H ₆ unter Ausschluss von Stickstoff	116
A.2.2 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C ₆ H ₃ Cl ₃ unter Ausschluss von Stickstoff	117
A.2.3 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C ₆ Cl ₆ unter Ausschluss von Stickstoff	118
A.2.4 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C ₆ H ₆ und Stickstoff	119
A.2.5 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C ₆ H ₃ Cl ₃ und Stickstoff	119
A.2.6 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C ₆ Cl ₆ und Stickstoff	119
A.3 Plasmachemische Umsetzung weiterer Elementhalogenide	120
ANHANG B: VERWENDETE GERÄTE	122
B.1. Mikrowellenapparatur	122
B.2. Gaschromatograf	122
B.3. Massenspektrometer	123
LEBENS LAUF	125
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	126
LITERATURVERZEICHNIS	129

Kapitel 1:

Einleitung

Die Möglichkeit, chemische Reaktionen durch eine Aktivierung in ionisierten Gasen zu initiieren, ist seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt. Verfahren, die sich solche Prozesse zunutze machen, kommen seit einigen Jahrzehnten verstärkt zum Einsatz in industriellen Anwendungen. Die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PE-CVD, *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) oder das Plasmaätzen zur Herstellung integrierter Schaltungen haben sich inzwischen zu etablierten Verfahren entwickelt. Trotz der wachsenden Bedeutung solcher Anwendungen sind die Mechanismen, die den einzelnen Reaktionen zugrunde liegen, in vielen Fällen noch ungeklärt. In Hinblick auf die Steuerung und Modellierung der Prozesse ist die Kenntnis dieser Mechanismen und dabei auftretender reaktiver Spezies von grundlegendem Interesse.

Ein seit langem bekanntes Phänomen stellt die Steigerung der Reaktivität des unter klassischen Bedingungen weitgehend inerten Stickstoffs unter den Bedingungen einer Entladung dar, die auf der Entstehung atomaren Stickstoffs beruht. Diese Reaktivität soll zur Umsetzung des Stickstoffs mit ausgewählten Elementhalogeniden ausgenutzt werden. Im Fokus der Untersuchungen stehen dabei molekulare Produkte. Die Versuche laufen unter vermindertem Druck in einem durch Mikrowellen erzeugten Plasma ab. Unter diesen Bedingungen ist mit geringen Produktmengen zu rechnen, zudem ist zu erwarten, dass mögliche Produkte hydrolyseempfindlich sind. Hierbei bieten sich massenspektrometrische Verfahren zur Charakterisierung an, da sie sich durch hohe Empfindlichkeit auszeichnen und bei geeigneter Vorgehensweise Luftkontakt weitgehend vermieden werden kann. Gegebenenfalls erfolgt eine vorherige gaschromatografische Trennung der Komponenten von Substanzgemischen. Eine zusätzliche thermochemische und strukturelle Beschreibung neuartiger Substanzen wird durch quantenchemische *ab-initio*-Berechnungen ermöglicht.

Kapitel 2:

Einführung in die Grundlagen der Plasmachemie

Damit eine chemische Reaktion ablaufen kann, ist eine bestimmte Mindestenergie, die Aktivierungsenergie, notwendig. In der klassischen Chemie wird zu deren Aufbringung gewöhnlich Wärme zugeführt. Daneben gibt es jedoch auch die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie durch andere Formen der Energiezufuhr aufzubringen. Verfahren, die solch eine andere Form der Anregung nutzen, beschreiben den Bereich der nichtthermisch aktivierten Chemie, zu dem beispielsweise die Photochemie und die Elektrochemie gehören. Auch die Plasmachemie ist diesem Bereich zuzuordnen.

2.1 Grundlegende Eigenschaften von Plasmen

Der Begriff Plasma bezeichnet ein Gas, das teilweise oder vollständig ionisiert ist. Es enthält neben den neutralen Gasteilchen noch eine Vielzahl reaktiver Spezies wie Elektronen, Ionen und Radikale. Diese hochenergetischen Teilchen ermöglichen es, chemische Reaktionen zu initiieren. Das Vorhandensein freier Ladungsträger in der Gasphase hat zur Folge, dass sich die physikalischen Eigenschaften eines Plasmas deutlich von denen des neutralen Gases unterscheiden. Eines der augenfälligsten Merkmale ist eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Obwohl das Plasma auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird, gibt es keinen definierten Punkt, an dem eine Phasenumwandlung vom ladungsträgerfreien in den Plasmazustand stattfindet. Stattdessen ist der Übergang fließend und auch nicht durch eine spezielle Übergangswärme gekennzeichnet.

Da Plasmen im Labormaßstab eine relativ geringe Ausdehnung haben, verlieren sie kontinuierlich Ladungsträger an die Umgebung. Damit die Entladung aufrechterhalten werden kann, müssen diese Ladungsträgerverluste kompensiert werden, so dass sich ein stationärer Zustand ausbildet. Werden die Ladungsträger durch die Entladung selbst generiert, so spricht man von einer selbstständigen Entladung. Sie können jedoch auch auf anderem Wege entstehen, beispielsweise durch radioaktive Strahlung. In diesem Fall handelt es sich um eine unselbstständige Entladung.

Plasmen zeichnen sich allgemein durch einen erhöhten Energie- und Enthalpiegehalt aus. Aus diesem Grund können sie zur Aktivierung von chemischen Reaktionen eingesetzt werden. Die geringe Ausdehnung von Laborplasmen bewirkt, dass sie Energie in Form von Wärme und Licht an die Umgebung abgeben, daher muss zur Aufrechterhaltung der Entladung ständig Energie zugeführt werden. Dies ist einerseits durch Wärmezufuhr möglich, wodurch dieser Teil der Plasmachemie einen Übergang zur klassischen Chemie darstellt. Eine merkliche thermische Ionisation, die zur Aufrechterhaltung einer selbstständigen Entladung unter diesen Bedingungen notwendig ist, tritt jedoch gewöhnlich erst bei sehr hohen Temperaturen auf. Im Falle des Stickstoffs, der in dieser Arbeit vorwiegend von Interesse ist, sind dazu Temperaturen von ca. 2500 °C notwendig [1]. Eine andere, in der Plasmachemie weiter verbreitete Möglichkeit der Energiezufuhr ergibt sich durch die Anwendung elektrischer Felder, durch die die im Plasma vorhandenen Elektronen und Ionen beschleunigt werden. Man spricht in diesem Fall von plasmalelektrischer Aktivierung. Dabei können Gleichstrom oder Wechselstrom unterschiedlichster Frequenzen angewandt werden. Auch die Einkopplung elektromagnetischer Strahlung ist möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Energiezufuhr elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich eingesetzt.

Prinzipiell können Plasmen in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. **Anisotherme Plasmen** sind nur schwach ionisiert. Sie befinden sich außerhalb des thermischen Gleichgewichts und können nicht durch eine einheitliche Temperatur beschrieben werden. So liegt die Temperatur des Neutralsgases bei wenigen 100 Kelvin, wohingegen die Temperatur der Elektronen um bis zu drei Potenzen höher liegen kann. Anisotherme Plasmen werden daher auch als kalte Plasmen bezeichnet.
2. **Isotherme Plasmen** sind stärker bis vollständig ionisiert. Sie befinden sich zumindest in einem lokalen thermischen Gleichgewicht. Daher haben alle Plasmabestandteile die gleiche Temperatur, die bei wenigstens einigen 1000 Kelvin liegt.

2.2 Plasmaparameter

Entladungen können eine Vielzahl unterschiedlicher Erscheinungen annehmen. Für eine Systematik ist es daher hilfreich, die einzelnen Entladungsformen nach charakteristischen Merkmalen zu untersuchen. Zur quantitativen Beschreibung dienen dabei unter anderem folgende Parameter:

- Der Neutralgasdruck p .
- Die Teilchenzahldichte des Neutralgases n_N , der Ionen n_I und der Elektronen n_e .
- Der Ionisierungsgrad $\alpha_I = \frac{n_e}{n_N + n_e}$. (2.1)
- Die Neutralgastemperatur T .
- Die kinetische Temperatur der Ionen T_I und der Elektronen T_e .

Wird ein Plasma bei vermindertem Druck betrieben, so spricht man von einer Niederdruckentladung. Dabei liegt der Neutralgasdruck unter 100 mbar (10^4 Pa). Hochdruckentladungen werden hingegen bei Atmosphärendruck (≈ 1000 mbar, 10^5 Pa) oder darüber betrieben. Die Elektronendichte n_e liegt für Niederdruckentladungen typischerweise bei 10^{10} cm $^{-3}$, für Hochdruckentladungen bei 10^{15} cm $^{-3}$.

Der Anteil freier Ladungsträger in einem Plasma kann äußerst gering sein, es gibt jedoch auch Plasmen, die nahezu vollständig ionisiert sind. Als Maß für die Stärke der Ionisierung dient der Ionisierungsgrad α_I . Plasmen werden für Ionisierungsgrade unterhalb $\alpha_I = 10^{-4}$ als schwach ionisiert, darüber als stark ionisiert und für $\alpha_I \approx 1$ als vollständig ionisiert bezeichnet.

Bei der Ionisierung werden gleich viele positive und negative Ladungsträger gebildet, so dass gilt:

$$n_e + \sum z_i^- n_i^- - \sum z_i^+ n_i^+ = 0 \quad (2.2)$$

z_i^+ und z_i^- Ladungszahl der positiven und negativen Spezies
 n_i^+ und n_i^- Teilchenzahldichte der positiven und negativen Spezies.

Aus makroskopischer Sicht erscheint ein Plasma daher als elektrisch neutral. Diese Eigenschaft wird als Quasineutralität bezeichnet. Dennoch kann es, insbesondere an Grenzflächen, zu lokalen Unterschieden in der Ladungsverteilung kommen, die als Raumladungen in Erscheinung treten. Gemessen an der Gesamtzahl der Ladungsträger sind solche lokalen Ladungsüberschüsse hingegen nur gering. Eine Bedingung für die Quasineutralität

liegt in der Ausdehnung des Plasmas, die größer als die *Debye*-Länge λ_D sein muss. Diese ist definiert nach:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad (2.3)$$

ϵ_0 = elektrische Feldkonstante

k = Boltzmann-Konstante

e = Elementarladung.

Die *Debye*-Länge beschreibt die Distanz, über die die Ladung eines Teilchens durch ein Gegenion in seiner Umgebung abgeschirmt wird. Sie liegt für Plasmen typischerweise im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} m und ist damit im Allgemeinen geringer als die Ausdehnung der Entladung. Die Bedingung der Quasineutralität ist somit gewöhnlich erfüllt.

Liegt ein Plasma im (lokalen) thermischen Gleichgewicht vor, so haben alle Plasmabestandteile die gleiche Temperatur und es handelt sich um ein isothermes Plasma. Im Gegensatz hierzu sind die Temperaturen der Komponenten in anisothermen Plasmen teilweise entkoppelt. Während die Temperatur der Ionen T_i gewöhnlich der des Neutralgases T entspricht, kann die Elektronentemperatur T_e deutlich höhere Werte annehmen. Innerhalb der Elektronen bildet sich jedoch eine *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilung mit der quadratisch gemittelten Elektronengeschwindigkeit \bar{v} aus. Daraus lassen sich die mittlere kinetische Energie der Elektronen \bar{E} und ihre kinetische Temperatur T_e bestimmen:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m_e \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T_e \quad (2.4)$$

\bar{E} mittlere kinetische Energie

m_e Elektronenmasse

\bar{v} quadratisch gemittelte Elektronengeschwindigkeit

k *Boltzmann*-Konstante.

2.3 Plasmamodelle

Aus mikroskopischer Sicht kann ein Plasma als System von individuellen Spezies betrachtet werden, die durch Kollisionen wechselwirken. Diese Herangehensweise führt zum Stoßmodell. Andererseits kann ein Plasma aus makroskopischer Sicht auch als „Flüssigkeit“ aus mehreren Bestandteilen beschrieben werden, woraus sich das Flüssigkeitsmodell ableitet.

2.3.1 Stoßmodell

Das Stoßmodell beschreibt Plasmen unter dem Gesichtspunkt mikroskopischer Prozesse. In anisothermen Plasmen, die hier im Vordergrund der Betrachtung stehen, werden die Ladungsträger durch äußere elektrische oder elektromagnetische Felder beschleunigt. Dies betrifft insbesondere die Elektronen, die aufgrund ihrer sehr geringen Masse sehr viel stärker beschleunigt werden als die viel schwereren Ionen und dadurch Temperaturen von einigen 10^4 K erreichen können. Da der Ionisierungsgrad von anisothermen Plasmen unter 10^{-4} liegt, stellen Neutralteilchen die vorherrschende Spezies dar. Elektronenstöße finden daher vornehmlich mit diesen Neutralteilchen statt. Dabei muss zwischen elastischen und unelastischen Stößen unterschieden werden [1].

Bei elastischen Stößen bleibt die Summe der kinetischen Energien der Stoßpartner vor und nach der Kollision unverändert. Die mittlere Energieübertragung des Elektrons auf die Neutralteilchen je Stoß ist proportional zum Verhältnis der Massen m_e/m_N . Aufgrund der sehr geringen Masse des Elektrons ist daher die Energieübertragung sehr klein. Somit kann man die Komponenten als energetisch entkoppelt betrachten. Diese Darstellung entspricht dem *Lorentz*-Modell, das unter Berücksichtigung unelastischer Stöße schrittweise erweitert werden kann [1]. Die energetische Entkopplung ist der Grund, aus dem die Elektronentemperatur in anisothermen Plasmen die Gastemperatur übersteigt. Das bedeutet gleichzeitig, dass sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Innerhalb der Gesamtheit der Elektronen bildet sich jedoch ein Gleichgewicht aus, das durch eine *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung der Translationsenergien beschrieben werden kann.

Unelastische Stöße zeichnen sich dadurch aus, dass nicht nur kinetische Energie zwischen den Stoßpartnern ausgetauscht wird, sondern auch eine Veränderung der inneren Energie stattfindet. Da Elektronen keine interne Struktur besitzen, ist die Gesamtenergie in der Translationsenergie enthalten. Atome, Moleküle und andere im Plasma enthaltene Schwerteilchen haben hingegen eine innere Struktur, so dass sich die Energie neben der Translation auf weitere Freiheitsgrade verteilt, nämlich auf elektronisch angeregte Zustände sowie für den Fall eines mehratomigen Teilchens auf Rotation und Vibration. Die innere Energie entspricht dabei der Differenz aus Gesamtenergie und Translationsenergie.

Unelastische Stöße werden in Stöße erster und zweiter Art unterschieden. Bei Stößen erster Art wird die kinetische Gesamtenergie der Stoßpartner verringert. Die Energiedifferenz wird in innere Energie der Stoßpartner umgewandelt. Da die Energie, die dem Plasma zugeführt wird, im Wesentlichen von den Elektronen aufgenommen wird, ist dies

ein essentieller Mechanismus zur Übertragung der Energie auf die übrigen Plasmabestandteile. Bei unelastischen Stößen zweiter Art wird ein Teil der inneren Energie in kinetische Energie der Stoßpartner umgewandelt, die somit ansteigt. Auf diese Weise wird die zugeführte Energie schließlich in thermische Energie umgewandelt, so dass sich die Temperatur des Plasmas erhöht.

2.3.2 Flüssigkeitsmodell

Das Flüssigkeitsmodell beschreibt ein Plasma als makroskopisches Kontinuum, das aus mehreren Komponenten (Neutralteilchen, Ionen, Elektronen) besteht, die unter dem Einfluss eines äußeren elektromagnetischen Feldes stehen. Mit diesem Modell können die vielfältigen Schwingungen in Gasentladungen und deren Ausbreitung erklärt werden. Dazu gehören die Plasma- oder *Langmuir*-Schwingungen, die durch geringe, zufällige Ladungsverschiebungen entstehen. Erhöht sich an einem bestimmten Punkt die Elektrodichte zufällig, so entstehen sofort starke *Coulomb*-Kräfte, die wie die rückstellende Kraft eines Pendels wirken und die Elektronen zurückschieben. Aufgrund ihrer Trägheit überschreiten die Elektronen die Gleichgewichtslage, und es baut sich wiederum ein Gegenfeld auf. Dadurch beginnen die Elektronen mit einer charakteristischen Frequenz um die Gleichgewichtslage zu oszillieren, und es entstehen longitudinale Wellen. Ihre Winkelfrequenz ω_p und Frequenz f_p werden folgendermaßen berechnet [2]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}, \quad (2.5)$$

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \sqrt{\frac{n e^2}{\pi m}} \quad (2.6)$$

n	Teilchendichte
e	Elementarladung
m	Masse

Diese Plasmaschwingungen werden in Ionenschwingungen und Elektronenschwingungen unterteilt. Aufgrund der geringen Masse des Elektrons haben die Elektronenschwingungen eine sehr hohe Frequenz, die für ein typisches anisothermes Plasma bei ca. 1 GHz, also im Mikrowellenbereich liegt. Neben den Plasmaschwingungen treten in Gasentladungen auch Alfvén-Wellen, die sich transversal längs eines Magnetfeldes ausbreiten, und elektromagnetische Wellen auf [1].

2.4 Gleichgewichtsbedingungen und Energieverteilung

Plasmen werden durch die diversen Plasmaparameter wie den Ionisierungsgrad α_i und die Temperatur T charakterisiert. Zu ihrer Beschreibung dienen thermodynamische Gleichungen, die jedoch voraussetzen, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Daher müssen Plasmen daraufhin untersucht werden, inwiefern die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist und ob daher diese Gleichungen angewandt werden können.

Für die Atomzustandsverteilung sind vier Gleichungen relevant [2]:

1. Die **Maxwell-Gleichung** beschreibt den Austausch von kinetischer Energie zwischen den Plasmabestandteilen.
2. Die **Boltzmann-Gleichung** charakterisiert das Gleichgewicht zwischen Anregung und Relaxation, also die Verteilung der Energiezustände auf die Bestandteile des Systems.
3. Die **Saha-Gleichung** bestimmt das Gleichgewicht aus Ionisation und Rekombination und damit den durch thermische Ionisation verursachten Ionisationsgrad α_i :

$$\frac{\alpha_i^2}{1-\alpha_i^2} p = \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right) \quad (2.7)$$

- p Neutralgasdruck
 m_e Elektronenmasse
 h Planck-Konstante
 k Boltzmann-Konstante
 I Ionisierungsenergie der Teilchen

4. Das **Planck-Strahlungsgesetz** beschreibt die Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung, also das Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption.

Bei Plasmen im **vollständigen thermischen Gleichgewicht** werden all diese Verteilungen durch eine einheitliche Temperatur T beschrieben. Die Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht ist, dass der Energieaustausch zwischen den Plasmabestandteilen über Prozesse überwiegt, bei denen Energie mit der Umgebung ausgetauscht wird. Dies gilt in der Realität für Fixsterne, die man als ausgedehnte heiße Gasmassen beschreiben kann. Auch in Fusionsreaktoren liegt ein nahezu vollständiges thermisches Gleichgewicht vor.

In Plasmen, die unter Laborbedingungen erzeugt werden, ist ein vollständiges thermisches Gleichgewicht nicht zu realisieren, da aufgrund der geringen Ausdehnung ein bedeutender Teil der Energie an die Umgebung abgegeben wird. Dieser Energieverlust muss durch ständige Energiezufuhr ausgeglichen werden. Einer der Prozesse, durch den Energie an die Umgebung abgegeben wird, ist die Abgabe von Strahlung aus der Entladung, so dass die Spektralverteilung nicht mehr dem *Planck*-Strahlungsgesetz gehorcht. Des Weiteren sind Energiezustände geringerer Energie stärker besetzt, als es nach der *Boltzmann*-Verteilung zu erwarten wäre. Die Verteilungsgesetze können jedoch in abgewandelter Form weiterhin verwendet werden, wenn der Verlust an Strahlungsenergie gering ist im Verhältnis zum Energieaustausch zwischen den Plasmakomponenten. Dies ist gewährleistet, wenn die Elektronendichte einen kritischen Wert n_e^* überschreitet, so dass Elektronenstoßprozesse den Energieaustausch überwiegen. Nach *Griem* lässt sich diese kritische Elektronendichte folgendermaßen berechnen [3]:

$$n_e^* = 9 \cdot 10^{11} (E_2 - E_1)^3 T_e \cdot \text{cm}^{-3} \quad (2.8)$$

Darin entspricht $E_2 - E_1$ der Energiedifferenz in eV zwischen dem ersten Anregungszustand und dem Grundzustand.

Alle Plasmabestandteile haben weiterhin die gleiche Temperatur, die durch die Elektronentemperatur T_e ausgedrückt wird. Unter diesen Bedingungen können *Maxwell*-, *Boltzmann*- und *Saha*-Gleichung mit T_e als Plasmatemperatur weiterhin angewandt werden. Man spricht hierbei von einem Plasma im **lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE, local thermal equilibrium)** oder auch von einem **isothermen Plasma**.

Sinkt die Elektronendichte unter den kritischen Wert n_e^* , dann befindet sich das Plasma **außerhalb des thermischen Gleichgewichts**. Die Elektronen sind dann nicht mehr in der Lage, die Energie effektiv auf die anderen Plasmabestandteile zu übertragen, so dass Strahlungsprozesse über den Energieaustausch dominieren. Daher ergeben sich für Neutralteilchen, Ionen und Elektronen unterschiedliche Temperaturen, weshalb man sie auch als **anisotherme Plasmen** bezeichnet. Dies ist typisch für Entladungen bei niedrigen Neutralgasdrücken. Für Plasmen außerhalb des thermischen Gleichgewichts können die obigen Verteilungsfunktionen nicht mehr angewandt werden. Daher rücken die Betrachtung von Elementarprozessen und deren Geschwindigkeitskonstanten in den Vordergrund, es folgt also ein Wechsel zu einer eher kinetischen Sichtweise [4].

2.5 Isotherme Plasmen

Isotherme Plasmen werden durch eine einheitliche Temperatur T charakterisiert, alle Plasmabestandteile haben also die gleiche Temperatur. Ein solches System befindet sich folglich im lokalen thermischen Gleichgewicht, so dass die oben erwähnten Verteilungsfunktionen angewandt werden können. Dies gilt insbesondere für den Ionisationsgrad α , der dem Wert entspricht, der für die thermische Ionisation aus der *Saha*-Gleichung hervorgeht. Er liegt bei isothermen Plasmen gewöhnlich über 10^{-4} , es handelt sich also definitionsgemäß um stark ionisierte Plasmen.

Typisch für isotherme Plasmen ist ein hoher Neutralgasdruck im Bereich des Atmosphärendruckes oder darüber. Aufgrund des hohen Druckes und des relativ hohen Ionisationsgrades ist die Elektronendichte hoch genug, um eine effektive Übertragung der von den Elektronen aufgenommenen Energie auf die übrigen Plasmabestandteile zu gewährleisten. Daher zeichnen sie sich durch hohe Neutralgastemperaturen über 1000 K sowie einen durch die Energiezufuhr bedingten erhöhten Energiegehalt aus. Die hohen Temperaturen bewirken, dass Stoffwandlungen in isothermen Plasmen Hochtemperaturpyrolysereaktionen der klassischen Chemie ähneln, weshalb auch häufig von Plasmapyrolyse gesprochen wird. Der hohe Enthalpiegehalt macht vor allem hoch endotherme Reaktionsprodukte zugänglich. Thermisch instabile Produkte werden unter den Reaktionsbedingungen hingegen sofort wieder zersetzt. Ein Vorteil isothermer Plasmen ist die mit ihnen mögliche hohe Leistungsaufnahme und damit eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute, was sie für industrielle Anwendungen prinzipiell interessant macht. Die Zersetzung thermisch instabiler Produkte schränkt ihre Einsatzmöglichkeiten in der präparativen Plasmachemie jedoch deutlich ein. Daher ist die einzige Synthese von industrieller Bedeutung bis heute die Acetylen-Synthese, die schon zu Beginn der Plasmaforschung entstanden ist und seither weiterentwickelt wurde. Isotherme Plasmen werden hingegen in anderen Bereichen genutzt, in denen die hohen Temperaturen kein Problem darstellen, sondern sogar gewünscht sind. Eine wichtige Anwendung ist beispielsweise das Plasmaschweißen.

2.5.1 Bogenentladung

Der Prototyp eines isothermen Plasmas ist die Bogenentladung. Dabei wird an eine Gasstrecke mit einem Druck im Atmosphärenbereich über Elektroden eine Spannung angelegt. Der durch das Plasma fließende Strom ist mit $10 - 10^4$ A relativ hoch. Typisch ist eine fallende Strom-Spannungs-Charakteristik: Bei einer Erhöhung des Entladestroms heizt sich die Kathode auf und emittiert thermische Elektronen. Daher sinkt die Brennspannung, so dass die Entladung noch mit einigen 10 V aufrechterhalten werden kann. Auf-

grund des relativ hohen Druckes bestimmen Elektronenstöße das Geschehen im Plasma, so dass die Elektronentemperatur der des Neutralgases entspricht. Die Elektronendichte liegt typischerweise im Bereich von $n_e = 10^{15}$, Bogenentladungen sind damit stark ionisiert [1].

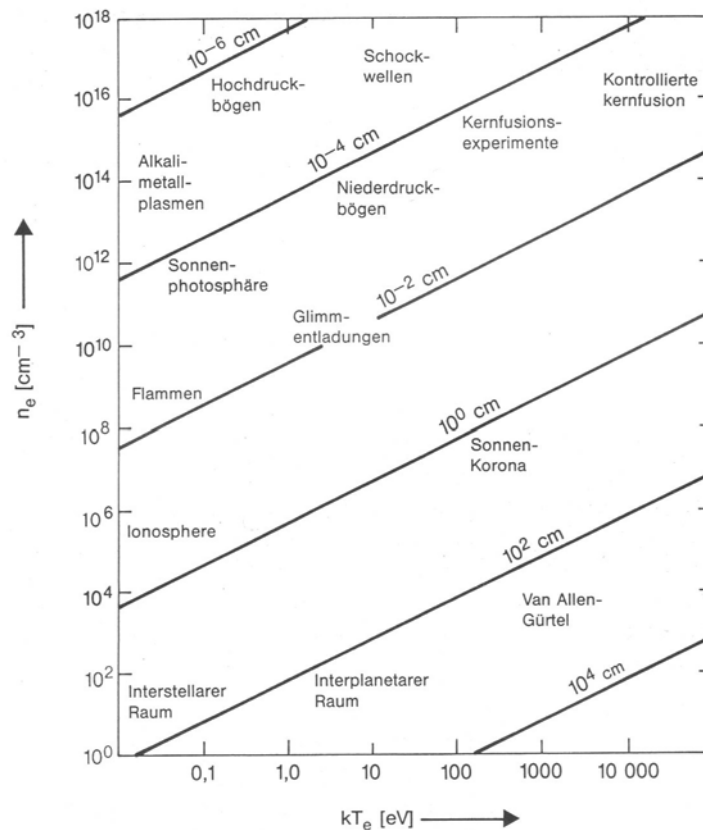


Abbildung 2.1: Elektronendichte einiger Plasmaformen in Abhängigkeit der Elektronenenergie kT_e . Zusätzlich sind die *Debye*-Längen eingezeichnet. 1 eV entspricht einer Temperatur von 11600 K [4].

2.6 Anisotherme Plasmen

Anisotherme Plasmen werden zumeist bei vermindertem Druck betrieben, man spricht in diesem Fall daher auch von Niederdruckplasmen. Sie sind mit Ionisierungsgraden unter 10^{-4} schwach ionisiert. Dies und der geringe Druck haben eine geringe Elektronendichte zur Folge, die unterhalb der von *Griem* formulierten kritischen Elektronendichte n_e^* liegt. Es handelt sich dementsprechend um Plasmen außerhalb des thermischen Gleichgewichtes. Der Ionisationsgrad liegt über dem Wert, der durch die *Saha*-Gleichung bestimmt wird, da die Ionisation nicht nur thermisch erfolgt, sondern durch das äußere elektrische Feld verstärkt wird. Die Elektronen sind nicht in der Lage, die aufgenommene Energie effektiv auf die anderen Plasmabestandteile zu übertragen, und haben daher eine wesent-

lich höhere Temperatur, die einige 10^4 K betragen kann, während die Temperatur des Neutralgases und der Ionen mit einigen 100 K relativ niedrig bleibt. Es gilt folglich:

$$T_e \gg T_I \approx T_N. \quad (2.9)$$

Zur thermischen Aktivierung einer Reaktion in der klassischen Chemie ist es notwendig, dass die thermische Energie kT die Aktivierungsenergie E_A übersteigt. Bei der plasmaelektrischen Aktivierung in einem anisothermen Plasma ist die Energie auf die Elektronen und die von ihnen angeregten Teilchen konzentriert, während das Gesamtsystem relativ kalt bleibt. Ein Maß für die Aktivierung eines Plasmas ist der Townsend-Koeffizient α_T , der proportional ist zum Quotienten aus elektrischer Feldstärke und Gasdruck E/p [5]. Je stärker das elektrische Feld, desto mehr Energie nehmen die Elektronen auf, und je geringer der Druck, desto weniger Energie verlieren sie durch Stöße mit Neutralteilchen. Aufgrund des kinetischen Charakters plasmaelektrischer Reaktionen ist nicht die Temperatur, sondern die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion maßgeblich für die Stoffwandlung. Da unterschiedliche reaktive Spezies in hoher Konzentration vorliegen, können Reaktionen vielfältige Wege einschlagen, wodurch eine Vielzahl von Reaktionsprodukten zugänglich ist. Die relativ niedrige Temperatur ermöglicht die Synthese höhermolekularer und thermisch empfindlicher Verbindungen, während in isothermen Plasmen vorzugsweise niedermolekulare Verbindungen entstehen, die bei der höheren Temperatur einen höheren Beitrag zur Entropie leisten. Die starke Aktivierung führt allerdings zu einer geringen Produktselektivität, was die Nützlichkeit plasmaelektrischer Verfahren stark einschränkt. Ein weiterer Nachteil besteht in der geringen Raum-Zeit-Ausbeute, da die Leistungsaufnahme niedrig ist und unter vermindertem Druck gearbeitet wird. Ein Beispiel für die kommerzielle Anwendung anisothermer Plasmen ist die Ozon-Synthese aus Sauerstoff im *Siemens*-Ozonisator.

In plasmachemischen Anwendungen kommen verschiedene Formen anisothermer Entladungen zum Einsatz. Die wichtigsten Vertreter sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.6.1 Glimmentladung

Der Prototyp eines anisothermen Plasmas ist die Glimmentladung. Dabei wird an ein Gas zwischen zwei Elektroden, das unter vermindertem Druck steht, eine Spannung von einigen 100 Volt angelegt. Dabei fließt ein Entladungsstrom von typischerweise einigen 100 mA. Die Ladungsträger werden durch das elektrische Feld beschleunigt. Im Volumen

entstehen durch Elektronenstoß Kationen und Primärelektronen, die ebenfalls beschleunigt werden. Kationen, deren kinetische Energie groß genug ist, können beim Auftreffen auf die Kathode Sekundärelektronen aus dieser herauslösen. Typisch für Glimmentladungen ist ein Bereich in der Nähe der Kathode, in dem die Potentialdifferenz einige 100 Volt beträgt, der sogenannte Kathodenfall. Die Ladungsträgerdichte liegt im Bereich von 10^{10} cm^{-3} bei einem Ionisierungsgrad von $\alpha_I \approx 10^{-6}$, es handelt sich also um ein schwach ionisiertes Plasma. Die Glimmentladung begegnet uns im täglichen Leben in Form der Leuchtstoffröhre [1].

Glimmentladungen behalten ihren anisothermen Charakter bis ungefähr 100 mbar (10^4 Pa). Mit steigendem Druck nehmen die Elektronendichte und damit Stoßprozesse im Plasma zu, so dass sich die Temperatur der Elektronen und der übrigen Plasmakomponenten einander annähern. Diesen Sachverhalt veranschaulicht Abbildung 2.2. Bei einer weiteren Druckerhöhung geht die anisotherme Glimmentladung in die isotherme Bogenentladung über.

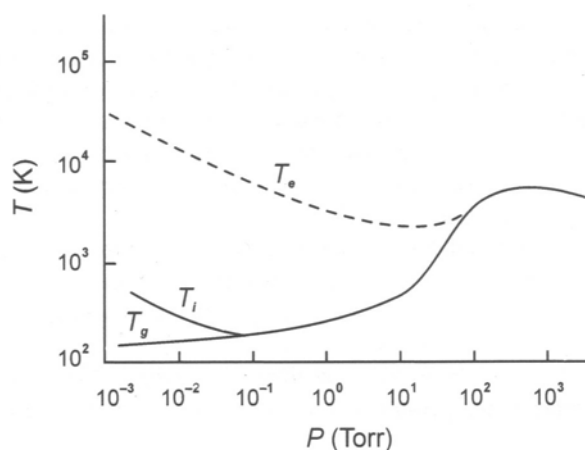


Abbildung 2.2: Temperatur des Gases T_g , der Ionen T_i und der Elektronen T_e in Abhängigkeit des Druckes p [2].

2.6.2 Hochfrequenz-Entladung (HF-Entladung)

Auch in einem Wechselfeld ist eine selbstständige Entladung möglich. Man spricht hierbei von einer Hochfrequenz- oder Radiofrequenz-Entladung. Beim Einsatz von internen Elektroden ist die Verwendung von Wechselfeldern über die gesamte Bandbreite der Frequenzen möglich. In einer Hochfrequenz-Entladung spielen Sekundärelektronen, die aus der Kathode herausgelöst werden, keine Rolle bei der Ladungsträgerbildung zur Aufrechterhaltung der Entladung, sondern nur die im Volumen gebildeten Primärelekt-

ronen. Daher besteht auch die Möglichkeit, das Feld über äußere Elektroden einzukoppeln, wobei man auch von einer elektrodenlosen Entladung spricht. Ein großer Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass Verunreinigungen durch das Elektrodenmaterial ausgeschlossen werden. Dabei muss die Frequenz des Wechselfeldes jedoch so hoch sein, dass die Feldumkehr erfolgt, bevor die bereits gebildeten Ladungsträger aus der Entladungszone abwandern. Dies ist ab einer Frequenz von ungefähr 300 kHz gewährleistet [2]. Die Elektronen und Ionen oszillieren dann im Gasvolumen. Wird die Frequenz weiter erhöht, können die Ionen dem Wechselfeld nicht mehr effektiv folgen, daher erfolgt ab einer Frequenz von 10 MHz die Energieeinkopplung ausschließlich über die Elektronen. Meist wird ein Wechselfeld von 13,56 MHz benutzt, da diese Frequenz für industrielle und wissenschaftliche Verwendung freigegeben ist. Seit kurzem werden jedoch auch vermehrt sehr hohe Frequenzen (VHF, *very high frequencies*) von 50 – 100 MHz verwendet. Dies eröffnet beispielsweise die Möglichkeit, in einem plasmagestützten CVD-Prozess (chemische Gasphasenabscheidung, *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) amorphes oder mikrokristallines Silicium für die Herstellung von Solarzellen oder Flachbildschirmen zu erhalten.

Bei einer Hochfrequenzentladung ist die Energie, die die Elektronen in einer Halbfrequenz aus dem Wechselfeld aufnehmen können, kleiner als die Ionisierungsenergie und reicht daher nicht zur Ladungsträgererzeugung aus. Die noch fehlende Energie stammt aus Stoßprozessen mit den übrigen Plasmabestandteilen, also aus der bereits von den Elektronen auf die übrigen Plasmabestandteile übertragenen Energie [4].

2.6.3 Mikrowellen-Entladung (MW-Entladung)

Ein Spezialfall der Hochfrequenz-Entladung ist die Mikrowellen-Entladung. Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz von 10^9 bis 10^{12} s^{-1} . Die Elektronen führen in ihrem Wechselfeld zweierlei Bewegungen aus: Eine gerichtete Driftbewegung, die dem Feld folgt, und eine ungerichtete thermische Bewegung. Damit Mikrowellen zur Plasmaerzeugung verwendet werden können, muss die Stoßfrequenz der Elektronen groß sein im Verhältnis zur Frequenz der Mikrowellen. Ist dies nicht der Fall, also bei geringem Druck oder einer sehr hohen Frequenz des Wechselfeldes, dann wird die Energieübertragung verringert. Die Stoßfrequenz f_{st} der Elektronen errechnet sich aus:

$$f_{st} = 3,64 \cdot 10^7 \cdot p \cdot s^{-1} \quad (2.10)$$

Der Druck ist dabei in Pa einzusetzen [4]. Die Frequenz des Wechselfeldes muss unterhalb dieser Grenzfrequenz bleiben. Der in dieser Arbeit verwendete Mikrowellengenera-

tor hat eine Frequenz von 2,45 GHz. In Gleichung (2.10) eingesetzt ergibt sich ein Mindestdruck von 67 Pa, ab dem eine Mikrowellen-Entladung möglich ist. Er kann bis in den Bereich des Atmosphärendrucks gesteigert werden.

Zur Erzeugung der Mikrowellen werden Magnetronen und Klystronen eingesetzt. Die Entladung wird gewöhnlich in Quarzrohren durchgeführt, da Quarzglas Mikrowellen nur in geringem Maße absorbiert. Mikrowellen-Entladungen werden elektrodenlos geführt. Eine einfache Möglichkeit zur Einkopplung der Mikrowellen in die Entladung besteht darin, das Reaktionsrohr parallel zum elektrischen Feld durch einen Hohlleiter zu führen.

Die Elektronenvervielfachung ist wie bei der Hochfrequenz-Entladung auf das Volumen beschränkt. Aufgrund der elektrodenlosen Anordnung kann ein sehr hoher Leistungseintrag erfolgen, wodurch hohe Elektronendichten von $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden können. Eine Besonderheit der Mikrowellen-Entladungen besteht darin, dass sie unabhängig vom Leistungseintrag und vom Gasdruck, der bis in den Atmosphärenbereich gesteigert werden kann, über einen weiten Bereich ihren anisothermen Charakter behalten. Daher ist es im Gegensatz zur Glimmentladung nicht notwendig, dass die Plasmatemperatur niedrig bleibt. Auch bei Gastemperaturen von einigen 1000 K, die unter diesen Umständen erreicht werden können, liegt T_e um mindestens eine Größenordnung höher. Hohe Elektronentemperaturen begünstigen die Radikalbildung, deshalb ist in Mikrowellenplasmen vor allem mit Radikalreaktionen zu rechnen. In der vorliegenden Arbeit wird hauptsächlich Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Unter den Bedingungen des Plasmas liegen als reaktive Spezies vor allem Stickstoff-Atome vor [6, 7]. Das Vorliegen reaktiver Stickstoff-Atome macht Reaktionen im Stickstoff-Plasma besonders interessant, da Stickstoff unter normalen chemischen Bedingungen eigentlich für seine Reaktionsträgheit bekannt ist.

2.7 Mechanismen der Anregung, der Ionisation und der Bildung reaktiver Spezies

Zur Aufrechterhaltung einer selbstständigen Entladung ist ein ständiger Energieeintrag notwendig, mithilfe dessen der Verlust an Ladungsträgern durch die Bildung neuer kompensiert wird, so dass sich ein stationärer Zustand ausbilden kann. Bei der Behandlung anisothermer Plasmen in Abschnitt 2.6 wurde festgestellt, dass im Falle von Hochfrequenzentladungen und im Speziellen von Mikrowellenentladungen die zugeführte Energie ausschließlich von den Elektronen aufgenommen wird. Der folgende Abschnitt

beschäftigt sich mit den Mechanismen, durch die diese Energie auf die Plasmakomponenten und unter diesen übertragen wird, und wie der Energieaustausch zur Ausbildung der typischen Eigenschaften von Plasmen führt.

Durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und den übrigen Plasmabestandteilen, die im Wesentlichen durch Stöße stattfindet, wird einerseits kinetische Energie übertragen (elastische Stöße), andererseits kann die innere Energie erhöht werden (unelastische Stöße), wodurch das Teilchen angeregt wird. Dabei können elektronische und im Fall von Molekülen auch vibratorische und rotatorische Zustände angeregt werden. Diese Erhöhung der inneren Energie ist für die Eigenschaften von Plasmen besonders wichtig, da durch die Anregung zum einen die Teilchen ionisiert werden können, wodurch die Entladung aufrechterhalten wird, und zum anderen reaktive Spezies entstehen, die für die chemische Reaktivität in Plasmen verantwortlich sind. Im Allgemeinen relaxieren Teilchen in angeregten Zuständen nach nur 10^{-8} s unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung, deren Frequenz der Energiedifferenz aus angeregtem und Grundzustand entspricht. Der Übergang zwischen manchen Energieniveaus ist jedoch aufgrund quantenmechanischer Auswahlregeln verboten oder sehr unwahrscheinlich. Die Relaxation ist dann meist erst nach einem weiteren Stoßprozess möglich, so dass sich die betroffenen Teilchen in einem metastabilen Zustand befinden, dessen Lebensdauer 10^{-3} s oder mehr betragen kann. Solche Teilchen in metastabilen Zuständen können leicht Reaktionen mit anderen Plasmakomponenten eingehen oder auch in reaktive Radikale dissoziieren. Dies ist ein wichtiger Mechanismus der Aktivierung von Stickstoff in einer Entladung, da dabei hochreaktive Stickstoffradikale entstehen, die eine Lebensdauer von mehreren Sekunden und darüber haben können [2].

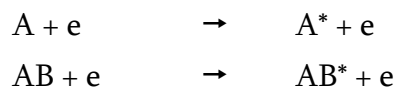
Für die Anregung und Ionisation eines Teilchens sind vier Prozesse verantwortlich:

1. **Anregung und Ionisation durch Elektronenstoß,**
2. **Anregung und Ionisation durch Stoß mit einem Ion,**
3. **Anregung und Ionisation durch Stoß mit einem neutralen Teilchen,**
4. **Anregung und Ionisation durch Strahlung.**

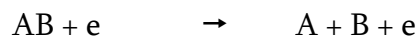
2.7.1 Elementarprozesse der Anregung und Ionisation durch Elektronenstoß

Da die Energieaufnahme im Plasma über die Elektronen erfolgt, stellt der Elektronenstoß den für eine Entladung wichtigsten Prozess dar. Im Folgenden wird eine Übersicht über die dabei ablaufenden Elementarprozesse gegeben [2]:

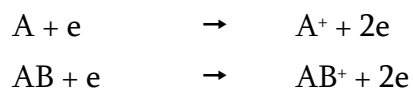
1. Anregung



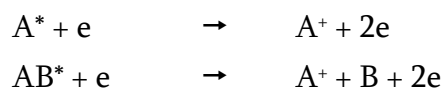
2. Dissoziation



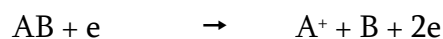
3. Direkte Ionisation



4. Ionisation aus bereits angeregtem Zustand



5. Dissoziative Ionisation



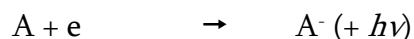
e Elektron
A, B Atom A oder B
AB Molekül
A*, AB* angeregtes Atom oder Molekül
A⁺, AB⁺ ionisiertes Atom oder Molekül

Zu jedem dieser Elementarprozesse kann ein inverser Gegenprozess formuliert werden, beispielsweise kann durch Elektronenstoß auch die Relaxation eines Teilchens im angeregten Zustand oder die Anlagerung an ein Ion erfolgen:



$h\nu$ elektromagnetische Strahlung

Es ist ebenso möglich, dass sich ein Elektron in einem exothermen Prozess an ein neutrales Teilchen mit positiver Elektronenaffinität anlagert:

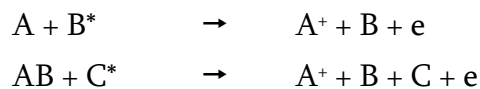


Dieser Prozess der Elektronenassoziation bewirkt eine Verringerung der Elektronendichte im Plasma und kann daher die Aufrechterhaltung der Entladung erschweren. Dies trifft insbesondere für Halogenverbindungen zu, die in dieser Arbeit als Reaktanten verwendet wurden.

2.7.2 Austausch innerer Energie durch Stöße der Moleküle und Ionen untereinander

Im vorherigen Abschnitt wurde beschrieben, wie Teilchen in einem Plasma durch Elektronenstoß angeregt oder ionisiert werden. Die dabei entstehenden Partikel können wiederum miteinander oder mit Teilchen im Grundzustand wechselwirken, wobei sich die Anregungszustände der beteiligten Stoßpartner ändern. Dabei laufen unter anderem folgende Elementarprozesse ab [2, 4]:

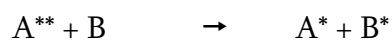
1. Penning-Ionisation



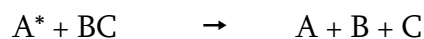
2. Ionisation durch Stoß zweier angeregter Partikel



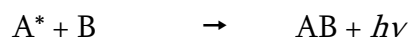
3. Übertragung von Anregungsenergie



4. Moleküldissoziation



5. Assoziation



2.8 Dissoziation und Rekombination in einem Stickstoffplasma

Stickstoffplasmen zeichnen sich zum einen durch einen hohen Anteil an reaktiven Stickstoffatomen aus, zum anderen durch ein charakteristisches Nachleuchten. Dieser Abschnitt behandelt die Frage, welche Prozesse im Plasma für diese Eigenschaften verantwortlich sind.

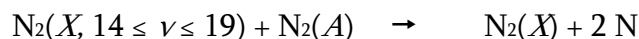
2.8.1 Bildung von Stickstoffatomen

Es ist schon länger bekannt, dass die hohe Konzentration an Stickstoffatomen, deren Teilchenzahldichte in Entladungen bei 10^{14} bis 10^{15} cm^{-3} liegt, nicht hinreichend durch Elektronenstoßdissoziation erklärt werden kann. Welche Mechanismen dafür aber tatsächlich verantwortlich sind, war lange Zeit umstritten. Laut einiger relativ neuer Veröffentlichungen von *V. Guerra et al.* konnten die diesem Phänomen zugrundeliegenden Prozesse nun weitestgehend aufgeklärt werden. Langlebige Stickstoffatome entstehen demnach im Wesentlichen auf zwei Wegen [8, 9]:

1. Bei einem geringen Ionisationsgrad der Entladung wird die Dissoziation hauptsächlich durch die Reaktion zweier vibratorisch angeregter Stickstoffmoleküle hervorgerufen.



2. In Entladungen mit einem hohen Ionisationsgrad findet die Bildung von Stickstoffatomen in erster Linie durch die Reaktion zwischen einem vibratorisch und einem elektronisch angeregten Stickstoffmolekül statt.



ν vibratorischer Anregungszustand

Diese beiden Reaktionen können dem vierten Elementarprozess (Moleküldissoziation) aus dem vorhergehenden Abschnitt 2.7.2 zugeordnet werden.

2.8.2 Entstehung des charakteristischen Nachleuchtens

Die für Stickstoffentladungen typischen Lichtemissionen beruhen auf der Relaxation von Molekülen in vibratorisch oder elektronisch angeregten Zuständen sowie auf der Rekombination von Stickstoffatomen. Dabei werden zwei Arten des Nachleuchtens unterschieden [10, 11]:

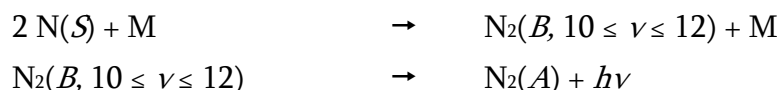
1. Violettes Nachleuchten

Das violette Stickstoffleuchten entsteht durch die Wechselwirkung eines vibratorisch stark angeregten Stickstoffmoleküls mit einem Stickstoffmolekül-Ion, die sich beide im elektronischen Grundzustand befinden. Dabei fällt das Molekül in einen tieferliegenden Schwingungszustand zurück, während das Ion elektronisch angeregt wird. Dieser elektronische angeregte Zustand ist kurzlebig, so dass das Ion in den elektronischen Grundzustand zurückfällt. Dabei wird Licht mit einer Wellenlänge von ca. 460 nm abgestrahlt, was im violetten/ blauen Bereich liegt.



2. *Lewis-Rayleigh*-Leuchten

Das *Lewis-Rayleigh*-Leuchten beruht auf der Rekombination von Stickstoffatomen im elektronischen Grundzustand. Bei dieser Reaktion ist die Anwesenheit eines dritten Stoßpartners M notwendig, was ein Grund für die Langlebigkeit der Stickstoffatome ist. In einem ersten Schritt entsteht ein elektronisch und vibratorisch angeregtes Molekül, das anschließend in einen tieferliegenden Schwingungszustand relaxiert, während es elektronisch angeregt bleibt. Bei diesem Prozess wird Licht mit einer Wellenlänge von 520-600 nm freigesetzt, was im gelben Bereich liegt.



2.9 Aspekte der Analytik

Der folgende Abschnitt stellt die analytischen Methoden vor, anhand derer die in den Versuchen erhaltenen Substanzen untersucht wurden. Die Eigenschaften der entstandenen oder zu erwartenden Produkte stellten spezielle Anforderungen an die Verfahren der Analytik, so dass nur eine stark limitierte Auswahl aus den gängigen Verfahren die Möglichkeit zu ihrer Identifizierung bot.

Die Versuche zur plasmachemischen Umsetzung von Elementhalogeniden wurden unter vermindertem Druck durchgeführt. Der Durchsatz der Edukte war dabei sehr gering, so dass auch nur geringe Mengen an Produkten im Bereich von wenigen 100 mg erhalten werden konnten. Aufgrund der Vielzahl möglicher Reaktionskanäle unter den Bedingungen der plasmachemischen Aktivierung und der damit einhergehenden großen Produktvielfalt entstanden zudem Produktgemische. Schließlich war bei einem Großteil der Produkte zu erwarten, dass sie luft- und hydrolyseempfindlich sind. Viele gängige Verfahren der Analytik wie die Kernresonanzspektroskopie (NMR), Infrarotspektroskopie (IR) oder Röntgenbeugungsverfahren (XRD) setzen üblicherweise eine Isolierung von Reinstoffen in hinreichender Menge voraus, was unter den gegebenen Bedingungen nicht oder nur für wenige Hauptprodukte möglich war. Zudem werden die zu analysierenden Substanzen bei vielen dieser Verfahren dem Kontakt mit Luft ausgesetzt, was bei emp-

findlichen Produkten zur Hydrolyse führen kann, so dass sie nicht nachgewiesen werden können.

Ein Verfahren, das den oben angesprochenen speziellen Anforderungen genügt, stellt die massenspektrometrische Untersuchung dar, die gegebenenfalls an eine gaschromatografische Trennung gekoppelt werden kann. Einer der großen Vorteile der Massenspektrometrie gegenüber anderen Verfahren liegt in ihrer hohen Empfindlichkeit, die es erlaubt, molekulare Verbindungen selbst in Spuren nachzuweisen. Zudem ist es bei geeigneter Vorgehensweise möglich, den Kontakt der Proben mit Luft und Feuchtigkeit weitestgehend zu vermeiden, so dass auch hydrolyseempfindliche Substanzen untersucht werden können. Bei der alleinigen Verwendung eines Massenspektrometers werden Gemische aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit ihrer Komponenten getrennt. Diese Trennung gelingt jedoch häufig nur unvollständig, insbesondere wenn sich die Dampfdrücke der einzelnen Bestandteile nicht deutlich unterscheiden. In diesem Fall kann die Kombination mit einem Gaschromatografen (GC/MS-Methode) die Aussagekraft der Analysen oft deutlich steigern. Dabei wird das Substanzgemisch zuerst durch den Gaschromatografen getrennt und dann im Massenspektrometer analysiert. Auf diese Weise ist es häufig möglich, selbst komplexe Gemische vollständig zu charakterisieren. Da mit der massenspektrometrischen Analyse ein Verfahren zur Verfügung steht, das alle hier benötigten Eigenschaften aufweist, bildet diese Methode die Basis der Analytik in der vorliegenden Arbeit. Dort, wo es möglich war, wurde sie mit der gaschromatografischen Trennung gekoppelt. Die wichtigste Bedingung für die Charakterisierung einer Substanz mit der (GC/)MS-Methode besteht darin, dass es sich um eine molekulare Verbindung mit genügend hohem Dampfdruck handeln muss. Diese Bedingung ist insbesondere für Festkörper nicht erfüllt. Daher wurden in dieser Arbeit noch einige weitere Verfahren zur Untersuchung von Produkten verwendet, die massenspektrometrisch nicht charakterisiert werden konnten.

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung *kristalliner* Feststoffe besteht in der Anwendung röntgendiffraktometrischer Verfahren (XRD, *X-ray diffraction*), insbesondere der Pulverdiffraktometrie. Einige der in den Versuchen erhaltenen Substanzen wurde auf diese Weise untersucht. Da jedoch Feststoffe, die unter plasmachemischen Bedingungen abgeschieden werden, fast ausschließlich nicht kristallin, sondern amorph sind, führte die Röntgenbeugung in den seltensten Fällen zu einem verwertbaren Ergebnis. Ein Verfahren, zu dessen Anwendung kein kristalliner Feststoff notwendig ist, besteht in der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie). Bei Feststoff-IR-Messungen sind die Absorptionsbanden zwar im Allgemeinen relativ breit, doch können viele Substanzen durch Ver-

gleich mit Referenzspektren identifiziert werden. Schließlich wurden in Einzelfällen Proben anhand energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Diese Methode liefert jedoch nur Informationen über die Zusammensetzung an der Oberfläche einer Probe. Zudem kann aufgrund der geringen Auflösung von mehreren Atomprozent die Elementzusammensetzung nur näherungsweise bestimmt werden. Daher kann das Ergebnis einer Elementanalyse nur einen Hinweis auf die Zusammensetzung einer Probe liefern.

Da diese weiteren analytischen Verfahren nur eine marginale Rolle bei der Charakterisierung der erhaltenen Produkte spielten, soll auf eine ausführlichere Beschreibung ihrer Funktionsweise verzichtet werden. Es sei hier auf die gängige Literatur verwiesen. Im Folgenden sollen jedoch einige grundlegende Aspekte der Massenspektrometrie und der Gaschromatografie behandelt werden.

2.9.1 Gaschromatografie

Damit ein Gemisch molekularer Verbindungen getrennt werden kann, ist es zunächst notwendig, dass die Substanzen bei der Arbeitstemperatur verflüchtigt werden können, ihr Dampfdruck muss also hinreichend hoch sein. Des Weiteren dürfen sie sich weder beim Verdampfen noch bei der anschließenden Trennung in der Kapillarsäule zersetzen. Zur Vorbereitung wurde das zu untersuchende Gemisch in einem Lösungsmittel, in dieser Arbeit vorwiegend in Pentan, gelöst. Dabei mussten höchste Ansprüche an die Trockenheit des Lösungsmittels gestellt werden, da selbst geringste Feuchtigkeitsspuren zur Hydrolyse empfindlicher Verbindungen führen könnten. Um dies zu gewährleisten, wurde das Pentan über einer Natrium-Kalium-Legierung aufbewahrt, die bei Raumtemperatur flüssig ist, so dass die Trockenwirkung nicht durch eine passivierende Oxidschicht an der Oberfläche eingeschränkt werden konnte. Vor der Verwendung wurde das Lösungsmittel einige Zeit unter Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert.

Die Probelösung wurde direkt in das Injektorsystem des Gaschromatografen gespritzt, dort verdampft und durch den Fluss von Helium, das als mobile Phase diente, über eine beheizbare Kapillarsäule als stationärer Phase geleitet. Die Trennungswirkung wird dabei durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen der einzelnen Verbindungen mit der Oberfläche der Säule erzielt. Für Alkane ist bekannt, dass ihre Retentionszeit linear mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome zunimmt [12]. In weiteren Arbeiten konnte festgestellt werden, dass Perchlorsiloxane, Methylchlorsiloxane und Perchlorsilazane nach steigender Masse getrennt werden [13-15]. Dies deutet auf einen generellen Zusammenhang zwischen Molekülmasse und Retentionszeit hin, der also auch für andere Ver-

bindungsgruppen angenommen werden kann. Die in der Kapillarsäule getrennten Substanzen wurden direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet und dort analysiert. Natürlich musste auch bei der gaschromatografischen Trennung auf den größtmöglichen Ausschluss von Feuchtigkeit geachtet werden. Das Injektorsystem und die Säule wurden daher vor den Analysen mehrere Stunden bei 300 °C ausgeheizt.

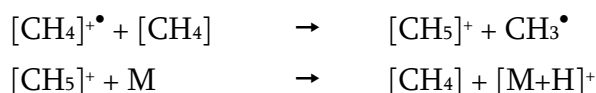
2.9.2 Massenspektrometrie

Das Prinzip eines Massenspektrometers beruht auf der Ionisation der verdampften Probenmoleküle, die daraufhin in charakteristische Bruchstücke fragmentieren, und der anschließenden Trennung der Fragmente nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung m/z . Die Ionisation kann direkt durch Elektronenstoß (EI) oder durch chemische Ionisation (CI) erfolgen. Um zu verhindern, dass die Ionen während der Trennung durch Stöße untereinander abgelenkt werden, muss im Massenspektrometer Hochvakuum herrschen.

Ein Massenspektrometer lässt sich in vier Funktionsabschnitte unterteilen [16]:

1. **Probeneinlass:** Eine Möglichkeit der Probenzuführung besteht darin, die im Gaschromatografen getrennten Substanzen durch das Ende der Kapillarsäule in die Ionenquelle zu leiten (GC/MS). Des Weiteren kann die Probe in einem Aluminium- oder Quarztiegel an der Spitze einer beheizbaren Probenhalterung in der Ionenquelle verdampft werden (DIP, *direct insertion probe*). Schließlich bietet sich auch die Möglichkeit, leicht flüchtige Proben direkt durch den Gaseinlass eines Massenspektrometers zuzuführen.
2. **Ionenquelle:** Aus einer Glühkathode werden Elektronen emittiert und in Richtung der Anode beschleunigt. Sie ionisieren entweder die Probenmoleküle direkt (EI) oder aber ein Trägergas, das dann die Ladung überträgt (CI).
3. **Massentrennung:** In dem in dieser Arbeit benutzten Massenspektrometer werden die Ionen in einem Quadrupolfeld getrennt. Dieses wird zwischen vier parallel angeordneten Stäben aufgebaut, an die sowohl Gleichspannung (DC) als auch Wechselspannung (AC) angelegt werden. In diesem Feld können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung m/z eine stabile Flugbahn beschreiben. Die übrigen Ionen werden abgelenkt und an den Stäben des Quadrupols neutralisiert.
4. **Ionennachweis:** Die Ionen treffen auf einen Sekundärelektronenvervielfacher, aus dessen Oberfläche Elektronen herausgelöst werden. Dadurch entsteht ein elektrischer Strom, der verstärkt und als Signal erfasst wird.

Die chemische Ionisation ist eine Methode, bei der die Ionisation sanfter geschieht als durch direkten Elektronenstoß, d. h. sie ist mit einer geringeren Energieübertragung verbunden. Dadurch kann die Fragmentierung der Probenmoleküle stark eingeschränkt werden. Bei dieser Methode erfolgt die Ionisation durch ein intermediär ionisiertes Trägergas, in dieser Arbeit Methan. Dieses wird durch Elektronenstoß ionisiert. Anschließend wird Wasserstoff von anderen Methanmolekülen darauf übertragen. Schließlich werden Probenmoleküle M durch die Übertragung von Protonen ionisiert.



Die so entstandenen Ionen fragmentieren nur zum Teil, so dass das Muttermolekül als Signal mit einer um eins erhöhten Molekülmasse im Spektrum erscheint. Dies ist für diese Arbeit von besonderem Interesse, da durch den Vergleich mit den Ergebnissen aus EI-Messungen Muttermoleküle eindeutig identifiziert werden können.

Als Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse erhält man die relative Intensität von Signalen in Bezug auf das Masse/Ladungsverhältnis. Da fast ausschließlich einfach geladene Ionen gebildet werden ($z = 1$), sind auf diese Weise direkt die molekularen Massen der Verbindungen oder Fragmente zugänglich. Aufgrund der Tatsache, dass viele Elemente aus mehreren Isotopen bestehen, erhält man für ein einzelnes Ion oder Fragment jedoch im Allgemeinen nicht nur ein Signal, sondern eine Signalgruppe mit charakteristischer Intensitätsverteilung. Das erhaltene Muster liefert dabei wichtige Informationen über die atomare Zusammensetzung, also über die Art und Anzahl der in einem Fragment enthaltenen Atome. Der Vergleich des erhaltenen Musters mit einem berechneten Isotopenmuster unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit ermöglicht daher häufig die eindeutige Bestimmung der Summenformeln von Fragmenten und Verbindungen.

Kapitel 3:

Allgemeine experimentelle Durchführung

Die Besonderheiten plasmachemischer Umsetzungen stellen spezielle Anforderungen an den Versuchsaufbau, die experimentelle Durchführung und die anschließende Analyse der entstandenen Produkte.

Ein anisothermes Plasma bietet die Möglichkeit, thermisch instabile Substanzen darzustellen. In einem isothermen Plasma werden solche Verbindungen aufgrund der hohen Temperatur nicht gebildet. Daher ist es nötig sicherzustellen, dass der anisotherme Charakter der Entladung erhalten bleibt. Gleichstromgasentladungen gehen ab einem Druck von ca. 100 mbar in isotherme Entladungen über. Hochfrequenzentladungen behalten ihren anisothermen Charakter noch bei höheren Drücken. Um jedoch unter diesen Umständen eine stabile Entladung aufrechtzuerhalten, ist ein höherer Leistungseintrag notwendig, wodurch die Entladung wiederum verstärkt isothermen Charakter erhält. Um also eine Zerstörung thermisch instabiler Verbindungen zu verhindern, wurden die Versuche bei einem Druck von ungefähr 5 mbar durchgeführt.

Die in den Versuchen eingesetzten Metall- oder Nichtmetallhalogenide sind zum Teil äußerst hydrolyseempfindlich. Gleiches ist auch für daraus entstandene Produkte zu erwarten. Daher war ein größtmöglicher Luft- und Feuchtigkeitsausschluss sowohl bei der Versuchsdurchführung als auch bei der Durchführung der Analysen unerlässlich. Um dies zu gewährleisten, wurden die Glasgeräte bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Des Weiteren wurde die Apparatur vor dem Versuchsbeginn einige Stunden evakuiert. Die Probenvorbereitung für DIP-Messungen erfolgte in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre. Für GC/MS-Messungen wurden die Produkte in frisch absolutiertem und destilliertem Pentan gelöst und unter Argon-Gegenstrom in die Probengläschen übergeführt.

3.1 Apparativer Aufbau

Alle Versuche wurden in einer Vakuumanlage durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Die Anlage wurde während der gesamten Versuchszeit mithilfe einer Drehschieberpumpe evakuiert, also unter den Bedingungen eines dynamischen Vakuums betrieben. Der Ausgangsdruck wurde anhand eines Pirani-Manometers überprüft. Über ein Feinventil wurde das Trägergas, im Allgemeinen Stickstoff, eingeleitet. In diesem Messbereich diente ein Kapazitätsmanometer der Druckmessung. Vom Einlass strömte das Trägergas durch das Reaktionsrohr, das einen Innendurchmesser von 24 mm hatte. Als Material für das Reaktionsrohr wurde Quarzglas gewählt, das Strahlung im Mikrowellenbereich nur in geringem Maße absorbiert und zudem thermisch sehr beständig ist. Das Reaktionsrohr führte durch den Hohlleiter, durch den die Mikrowellenstrahlung eingekoppelt wurde. In diesem Bereich fand die Entladung statt. Um eine Überhitzung zu vermeiden, wurden der Hohlleiter mit Wasser und das Reaktionsrohr mit Pressluft gekühlt. Die Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 2,45 GHz wurde in einem Magnetron der Firma Muegge generiert. Die Stromversorgung erfolgte durch einen Spannungsregler, ebenfalls der Firma Muegge, dessen Leistung bis 1200 W regelbar ist. Über einen Young-Hahn konnten Edukte mit genügend hohem Dampfdruck zugeleitet werden. Dabei gab es die Möglichkeit, das Edukt vor der Entladungszone durch die Zuleitung 1 oder dahinter durch die Zuleitung 2 in die Anlage zu leiten. An das Reaktionsrohr schloss sich eine Produktkühlfalle an, in der Reaktionsprodukte und nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen aufgefangen wurden. Sie bestand aus einem U-Rohr, das mit drei Young-Hähnen ausgestattet war (siehe Abbildung 3.1). Vor der Vakuumpumpe befand sich noch eine weitere Kühlfalle, in der leicht flüchtige Verbindungen aufgefangen wurden, um die Vakuumpumpe zu schützen.



Abbildung 3.1: Kühlfalle zum Auffangen der Reaktionsprodukte.

3. ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

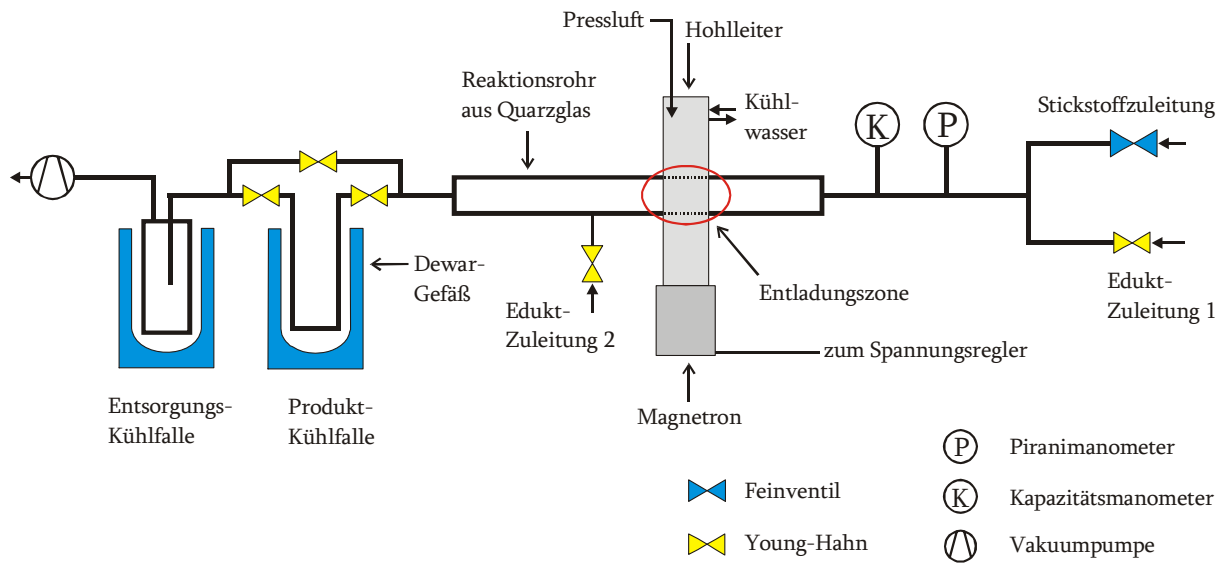


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.



Abbildung 3.3 Die verwendete Apparatur im Betrieb.

3.2 Versuchsdurchführung

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit eines Teils der eingesetzten Edukte musste bei den Versuchen auf größtmöglichen Luft- und Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden. Die Glasgeräte wurden vor den Versuchen im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt. Beim Zusammenfügen wurden die Schlißverbindungen mit Hochvakuumfett (Lithelen) gefettet. Nach dem Aufbau der Apparatur wurde sie einige Stunden lang evakuiert, um Feuchtigkeitsreste zu entfernen. Mithilfe des Pirani-Manometers wurde überprüft, ob möglicherweise Lecks vorhanden waren, die gefunden und abgedichtet werden mussten. Bei einer dichten Apparatur stellte sich ein Druck von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar (2 Pa) ein. Unter dynamischem Vakuum wurde das Trägergas, im Allgemeinen Stickstoff, durch das Feinventil in die Apparatur geleitet, dessen Partialdruck auf 5 mbar (500 Pa) geregelt wurde. Zur Druckmessung diente in diesem Fall das Kapazitätsmanometer, das für diesen Druckbereich geeigneter als das Pirani-Manometer ist und sich außerdem durch seine chemische Resistenz auszeichnet, wodurch es auch während der Versuche benutzt werden konnte. Die Leistung des Magnetrons wurde mit dem Spannungsregler eingestellt. Sie betrug üblicherweise 120 – 360 W. Höhere Leistungen hätten zu stärkerer Wärmeentwicklung und damit zu einem möglichen Verlust des anisothermen Charakters der Entladung geführt. Die Zündung der Entladung erfolgte entweder spontan oder wurde durch einen Hochfrequenzvakuumprüfer initiiert. Wurde Stickstoff als Trägergas benutzt, so strahlte das Plasma im Bereich des Hohlleiters rötlich, im Falle von Argon als Trägergas war die Strahlung violett.

Der eigentliche Versuch wurde durch die Einleitung des Eduktes begonnen. Für Edukte, die aufgrund eines bei Raumtemperatur genügend hohen Dampfdruckes gasförmig in die Apparatur strömen konnten, gab es dabei zwei Möglichkeiten der Versuchsanordnung:

1. **Einleitung vor der Entladungszone:** Das Edukt, das sich in einem Rundkolben befand, wurde durch die Zuleitung 1 in die Apparatur geleitet und durchlief die Entladungszone. In diesem Fall wurden sowohl der Stickstoff als auch das Edukt in der Entladungszone angeregt.
2. **Einleitung hinter der Entladungszone:** Die Zuleitung des Eduktgases erfolgte durch die Zuleitung 2. Hierbei durchlief nur der Stickstoff die Entladungszone und wurde angeregt, das Edukt blieb unaktiviert.

In beiden Fällen konnte der Edukt-Partialdruck auf den gewünschten Wert eingestellt werden, gewöhnlich auf 0,1 mbar (10 Pa).

Für Edukte, deren Dampfdruck nicht ausreichte, um bei Raumtemperatur als Gas in die Apparatur zu strömen, musste eine dritte Versuchsvariante angewandt werden:

- 3. Direkte Einführung in die Apparatur:** Das in diesem Fall gewöhnlich feste Edukt wurde in ein Korundschiffchen gefüllt, das im Reaktionsrohr kurz vor der Entladungszone platziert wurde. Durch die Wärmeabstrahlung des Plasmas konnte das Edukt verdampfen. Bei dieser Variante war die Regelung des Partialdrucks schwierig, da die Verdampfungsgeschwindigkeit von der eingestellten Mikrowellenleistung, dem Abstand des Schiffchens zur Entladungszone, der Kühlung und weiteren Faktoren abhing. Deshalb wurde die Leistung Schritt für Schritt erhöht, bis der gewünschte Partialdruck erreicht war.

Da in der ersten und dritten Versuchsanordnung die Eduktgase durch die Entladungszone strömten, konnte beobachtet werden, wie sich dies auf das Plasma auswirkt. In den meisten Fällen verringerte sich die Ausdehnung des Plasmas, und seine Farbe änderte sich.

Schwerflüchtige Produkte, die bei der Reaktion zwischen Edukt und Stickstoff entstanden oder sich durch Zersetzung des Eduktes bildeten, lagerten sich an der Innenwand des Reaktionsrohres im Bereich der Entladungszone oder kurz dahinter ab. Produkte, die leichter flüchtig waren, wurden in Kühlfalle 1 aufgefangen, die sich an das Reaktionsrohr anschloss. Sie wurde gewöhnlich mit Ethanol, das mit flüssigem Stickstoff auf ca. -80 °C heruntergekühlt worden war, eingekühlt. In einigen Fällen wurde auch direkt flüssiger Stickstoff als Kühlmittel verwendet. Die zweite Kühlfalle diente dem Abfangen restlicher Substanzen, z. B. Chlor, die die Vakuumpumpe hätten schädigen können. Diese Kühlfalle wurde mit flüssigem Stickstoff eingekühlt.

Die Versuche wurden bei den Versuchsvarianten 1 und 2 gewöhnlich nach drei bis sechs Stunden durch Schließen der Young-Feinventile beendet. Im Falle der Versuchsvariante 3 wurde gewartet, bis das Edukt aus dem Schiffchen vollständig verdampft war, wobei die Bedingungen so gewählt wurden, dass dies mehrere Stunden dauerte.

Im Anschluss daran wurde die Entladung durch Herunterregeln der Versorgungsspannung beendet, und die Young-Hähne an Kühlfalle 1 wurden geschlossen. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült, Kühlfalle 1 abgenommen und das Reaktionsrohr sofort mit Glasstopfen verschlossen, um darin eventuell abgeschiedene Produkte vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen.

3.3 Aufarbeitung und Analytik

Aufgrund der Unterschiedlichkeit der Produkte wurde die Aufarbeitung und Analytik dem jeweiligen Versuchsergebnis angepasst. Wegen der erwähnten Hydrolyseempfindlichkeit vieler Produkte musste auch bei den Analysen auf den größtmöglichen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit geachtet werden. Alle Produkte wurden massenspektrometrisch analysiert. Hierbei gab es drei Varianten, die je nach Versuch in unterschiedlicher Kombination durchgeführt wurden.

3.3.1 DIP-Messungen

Produkte, die sich im Reaktionsrohr abgeschieden hatten, wurden unter Argon-Gegenstrom entnommen und kleine Proben davon in Aluminiumtiegel gegeben, die mit einem Deckel mit Bohrung (Durchmesser 0,1 mm) verschlossen und in Rundkolben unter Argon aufbewahrt wurden.

Die evakuierte Kühlfalle 1 wurde in eine Handschuhbox, die unter Argonatmosphäre stand, eingeschleust. Dort konnte die Kühlfalle geöffnet werden, um geringe Mengen des Produktgemisches in Aluminiumtiegel zu geben. Auch diese wurden in Rundkolben aufbewahrt und zusammen mit der wieder verschlossenen Kühlfalle aus der Handschuhbox ausgeschleust.

Die unter Argon aufbewahrten Proben Tiegel wurden an der Spitze einer beheizbaren Probenhalterung (DIP, *direct insertion probe*) befestigt und direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt. Die Probenhalterung wurde einem Temperaturprogramm folgend erhitzt, um die Probe zu verdampfen. Gewöhnlich wurde die Probe in 30 min von 30 °C auf 300 °C mit einer Heizrate von 9 °C/min erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur noch 10 min bei 300 °C gehalten. Bei dieser Vorgehensweise verdampfen anfangs leichter flüchtige Bestandteile und mit steigender Temperatur die schwerer flüchtigen Komponenten. Dies ermöglichte eine partielle Trennung der Bestandteile der Probe. Die Trennung war jedoch in den meisten Fällen nicht vollständig, so dass sich häufig die Massenspektren mehrerer Substanzen überlagerten, was zuweilen die Identifikation des Moleküls erschwerte oder gar unmöglich machte.

Hochtemperatur-DIP-Messungen

Substanzen, die so schwerflüchtig waren, dass die Temperatur von 300 °C nicht zur Verdampfung ausreichte, konnten mithilfe einer Probenhalterung verdampft werden, die bis 800 °C beheizt werden konnte. Die Probe wurde dabei in Tiegel aus Quarzglas gege-

ben. Die Temperatur wurde gewöhnlich mit einer Heizrate von 12 °C/min von 50 °C auf 800 °C erhöht und 10 min bei 800 °C gehalten. Im Folgenden wird in Bezug auf diese Methode die Abkürzung HT-DIP-Messung verwendet.

3.3.2 GC/MS-Messungen

Zur Vorbereitung von GC/MS-Messungen wurde die Produktkühlfalle an eine Vakuumlinie angeschlossen. Das Produktgemisch wurde, soweit die Flüchtigkeit der einzelnen Bestandteile dies zuließ, in einen Kolben mit Young-Hahn kondensiert. Für die GC/MS-Messung musste die Probe in einem Lösungsmittel gelöst werden. Dazu wurde im Allgemeinen Pentan verwendet. Unter Argon-Gegenstrom wurden 2 mL des frisch absolutierten Lösungsmittels in ein Probengläschen gegeben, das mit einem Deckel mit Septum verschlossen wurde. Mit einer Eppendorfpipette wurden 50 µL des umkondensierten Produktes, ebenfalls unter Argon-Gegenstrom, aus dem Kolben entnommen und zum Pentan im Probengläschen gegeben. Die GC/MS-Analysen wurden unverzüglich durchgeführt. Vor der Analyse wurde noch die Kapillarsäule des Gaschromatografen für mehrere Stunden bei einer Temperatur von 300 °C ausgeheizt, um auch sie von Wasserspuren zu befreien. Mittels einer Mikroliterspritze wurde nun 1 µL der Lösung aus dem Septumgläschen in den Injektionsraum des Gaschromatografen gespritzt. Die Kapillarsäule wurde einem Temperaturprogramm folgend erhitzt. Gewöhnlich lag die Anfangstemperatur bei 130 °C, dann wurde in 10 min mit einer Heizrate von 15 °C/min auf 280 °C erwärmt und schließlich diese Temperatur 10 min gehalten.

3.3.3 Anschluss an den Gaseinlass eines Massenspektrometers

Bei einigen Versuchen, in denen die Analysen durch DIP- und GC/MS-Messungen keine eindeutigen Ergebnisse lieferten, wurde die noch eingekühlte Produktkühlfalle direkt an den Gaseinlass eines Massenspektrometers angeschlossen. Hierdurch war es möglich, leicht flüchtige oder gasförmige Substanzen nachzuweisen, die sich bei der Aufarbeitung für die anderen Analysemethoden verflüchtigen oder beim Erhitzen während der Analysen zersetzen könnten. Indem das Kühlbad schrittweise entfernt wurde, ließen sich die Produkte in der Kühlfalle verdampfen. Sie strömten am Gaseinlass des Massenspektrometers vorbei, wobei ein geringer Teil in das Spektrometer geleitet und dort analysiert wurde. Der Hauptteil des Gases wurde in einen angeschlossenen Kolben kondensiert und stand damit weiteren Analysen zur Verfügung.

Kapitel 4:

Plasmachemische Umsetzung von Hexachlordisiloxan und Stickstoff

4.1 Experimentelle Durchführung

In diesem Versuch wurde Hexachlordisiloxan Si_2OCl_6 durch das Feinventil 1 in die Versuchsanlage geleitet und somit gemeinsam mit dem Stickstoff in der Entladungszone angeregt. Die Leistung des Mikrowellengenerators betrug hierbei 240 W. Der Partialdruck des Stickstoffs wurde im dynamischen Vakuum auf 5 mbar (500 Pa) eingestellt, der des Hexachlordisiloxans auf 0,1 mbar (10 Pa). Durch die Zugabe des Hexachlordisiloxans änderte sich die Farbe der vom Plasma emittierten Strahlung von rötlich zu violett. Die Reaktion wurde 150 min lang aufrechterhalten. Nach Beendigung des Versuchs befand sich ein farbloser Feststoff im Reaktionsrohr. In der mit Ethanol auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Produktkühlfalle wurden ein farbloser Feststoff sowie einige Tropfen einer farblosen, öligen Flüssigkeit aufgefangen.

Der Feststoff aus dem Reaktionsrohr wurde massenspektrometrisch (DIP-Messungen) analysiert. Des Weiteren wurden Feststoff-IR-Messungen und eine Elementanalyse (EDX) durchgeführt, wobei während der Probenvorbereitung eine leichte Chlorwasserstoffentwicklung aufgrund einsetzender Hydrolyse zu bemerken war. Die ölige Substanz aus der Kühlfalle wurde in einen Kolben kondensiert, in frisch absolutiertem Pentan gelöst und mittels GC/MS-Analyse untersucht. Der in der Kühlfalle zurückgebliebene Feststoff wurde zunächst durch DIP-Messungen analysiert. Im Anschluss daran wurde Pentan unter Argon-Gegenstrom in die Kühlfalle gegeben, wobei mithilfe von Ultraschall versucht wurde, den Feststoff zu lösen. Die Lösung wurde mittels GC/MS-Messungen unter EI- und CI-Bedingungen analysiert.

4.2 Ergebnis der Analysen

4.2.1 Feststoff aus dem Reaktionsrohr

Die DIP-Analyse des Feststoffs, der sich im Reaktionsrohr abgeschieden hatte, lieferte nur ein sehr schwaches Signal, das dem Edukt Si_2OCl_6 zugeordnet werden konnte. Durch die EDX-Analyse konnten an der Oberfläche Stickstoff, Silicium, Sauerstoff und Chlor nachgewiesen werden. Der atomare Anteil der jeweiligen Elemente schwankte ortsabhängig jedoch stark. Das erhaltene Feststoff-IR-Spektrum ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Absorptionsbanden bei 1041 und 884 cm^{-1} können Si-O- sowie Si-N-Schwingungen zugeordnet werden, die Bande bei 602 cm^{-1} ist auf eine Si-Cl-Valenzschwingung zurückzuführen [17, 18]. Die übrigen Banden beruhen auf N-H-Schwingungen. Das Auftreten dieser Banden deutet darauf hin, dass es sich bei dem Feststoff um ein hochmolekulares Silazaoxan handelt.

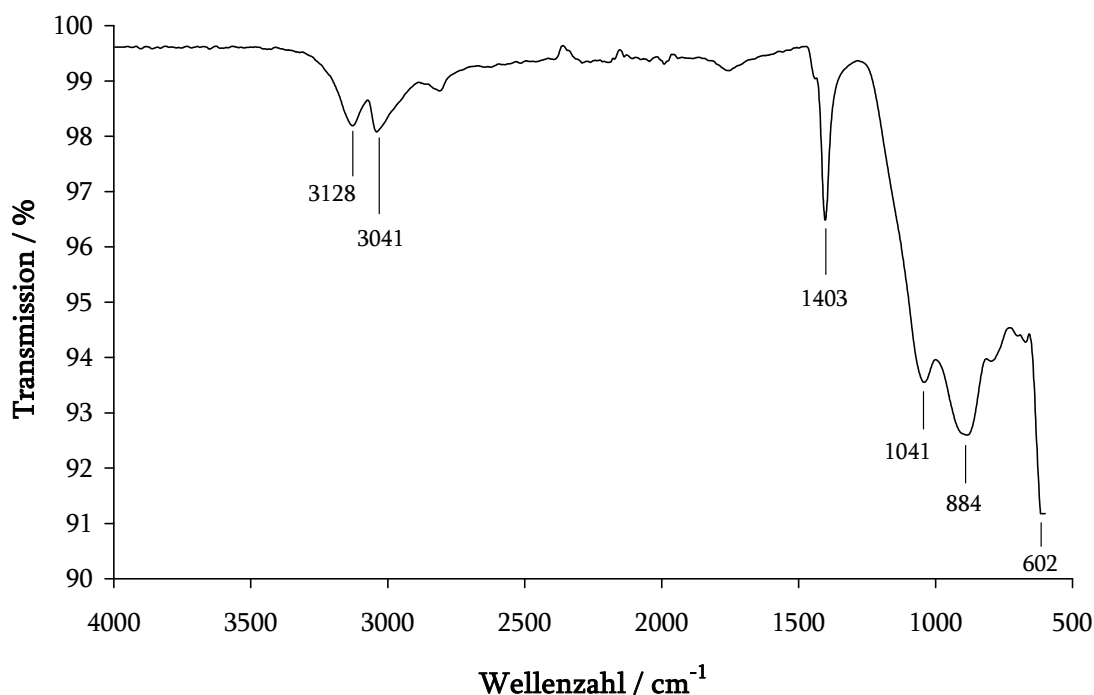


Abbildung 4.1: Feststoff-IR-Spektrum des farblosen Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.

4.2.2 Produkte aus der Kühlfalle

Das in den Kolben kondensierte Öl bestand im Wesentlichen aus nicht umgesetztem Si_2OCl_6 , seinem höheren Homologen $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ sowie dem cyclischen Perchlorsiloxan $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$. Daneben konnte auch ein schwaches Signal von Siliciumtetrachlorid identifiziert werden.

Diese Perchlorsiloxane, im Folgenden verkürzt Siloxane genannt, sowie ihre höheren Homologen konnten auch in den Analysen des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs nachgewiesen werden. In den GC/MS-Messungen erschienen daneben jedoch zwei weitere Signale, die Perchlorsilazaoxanen zugeordnet werden konnten, also Verbindungen aus dem System Silicium/Sauerstoff/Stickstoff/Chlor. Sie werden im Folgenden kurz als Silazaoxane bezeichnet. Es handelt sich dabei um die monocyclische Verbindung $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ und die bicyclische Verbindung $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

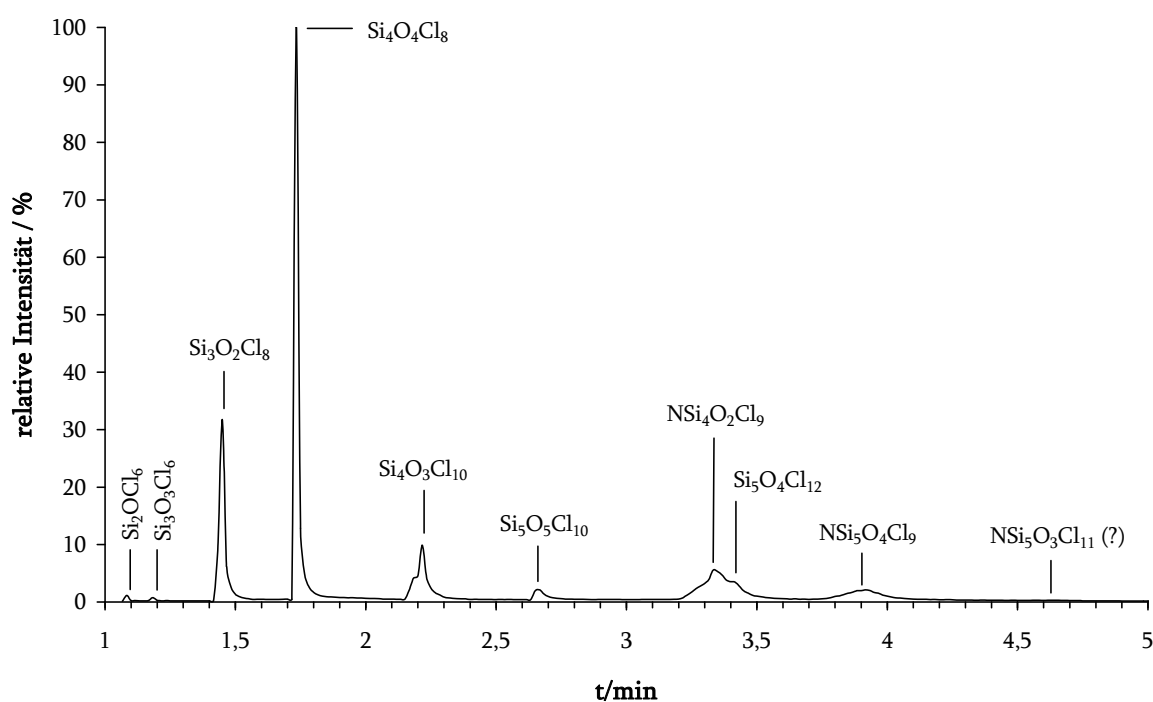


Abbildung 4.2: Chromatogramm des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs

Obwohl die Trennung der Substanzen größtenteils gelang, überlagerten sich die Spektren von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ und $\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$, deren Retentionszeiten dicht beieinander liegen. Neben den beiden genannten Silazaoxanen erschien noch ein weiteres, sehr schwaches Signal, dessen Massenspektrum aufgrund der geringen Intensität stark verrauscht war. Es handelt sich dabei vermutlich um $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$, das höhere Homologe von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$. Die zugehörigen Massenspektren, aufgenommen unter den Bedingungen der chemischen Ionisation mit

4. PLASMA-CHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF

dem Trägergas Methan, sind in den Abbildungen 4.3 – 4.5 dargestellt. Die entsprechenden Spektren der nachgewiesenen Siloxane befinden sich im Anhang A. Keines der genannten Silazaoxane wurde bisher in der Literatur beschrieben.

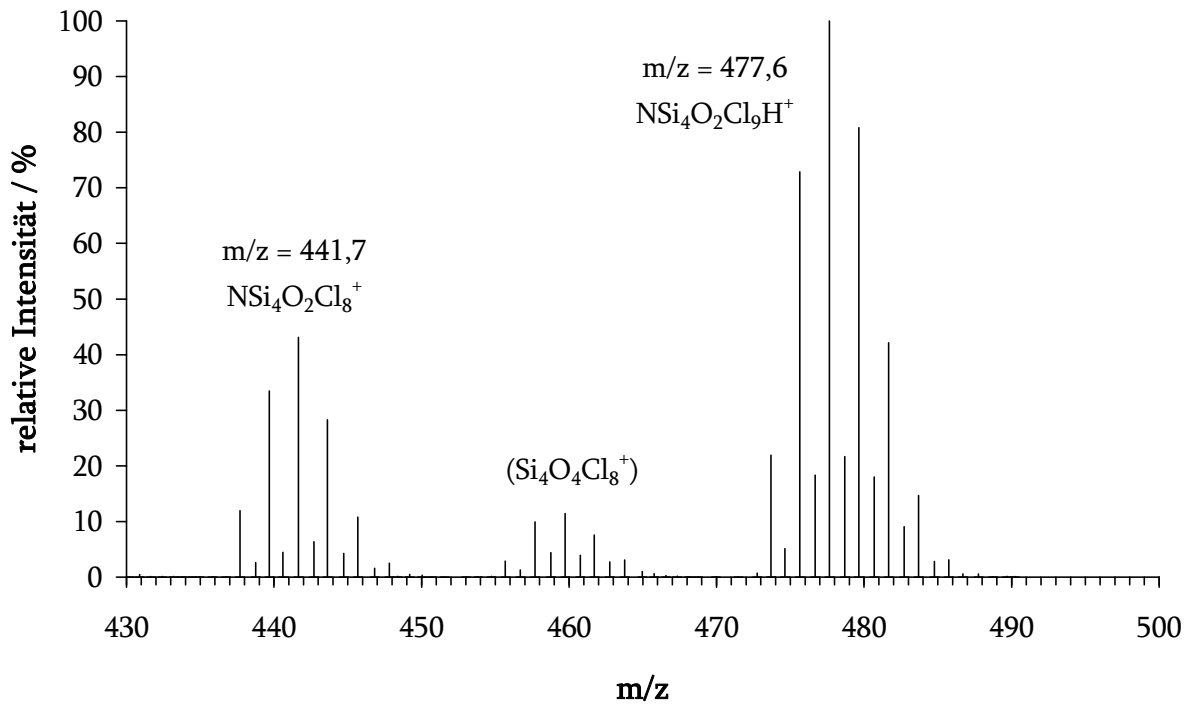


Abbildung 4.3: Massenspektrum (CI) von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$. Die Signalgruppe bei einer Masse von ca. 460 ist ein Fragment, das aus $\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$ entsteht, das gaschromatografisch nicht vollständig von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ getrennt wurde.

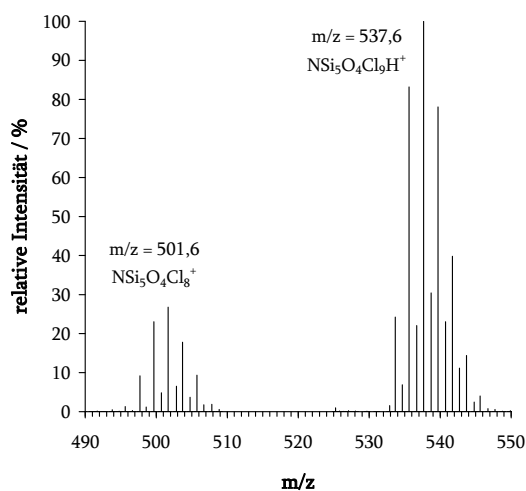


Abbildung 4.4: Massenspektrum (CI) von $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$.

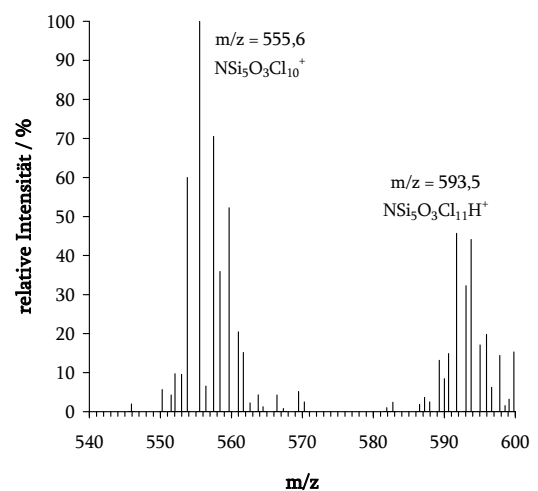


Abbildung 4.5: Massenspektrum (CI) von $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (?). Wegen der geringen Intensität ist das Spektrum stark verrauscht.

Die DIP-Messungen des Feststoffs aus der Kühlfalle lieferten den Nachweis einer Vielzahl molekularer Verbindungen. Da bei dieser Analysemethode die Trennung der Substanzen nur aufgrund unterschiedlicher Flüchtigkeit erfolgt, gelingt eine saubere Trennung der einzelnen Bestandteile von Substanzgemischen im Gegensatz zu einer gaschromatografischen Trennung oft nicht. In den hier durchgeführten Analysen erschienen die Signale verschiedener Substanzen in einem mehr oder weniger breiten Temperaturbereich und überlagerten einander, so dass Spektren von Reinsubstanzen nicht erhalten werden konnten.

Anhand eines Vergleichs mit den Ergebnissen der GC/MS-Messungen gelang es jedoch, einige Signalgruppen eindeutig den entsprechenden Verbindungen und deren Fragmenten aus den GC/MS-Messungen zuzuordnen. Des Weiteren wurden DIP-Messungen unter den Bedingungen der chemischen Ionisation durchgeführt, bei der die Fragmentierung der ionisierten Moleküle weitestgehend unterdrückt wird. Dies vereinfacht die Spektren deutlich. Bei Perchlorsiloxanen erscheinen hierbei gewöhnlich nur zwei Signalgruppen je Verbindung [14, 19]. Das ist zum einen das Muttermolekül selbst, an das sich ein Proton angelagert hat, zum anderen ein Fragment, bei dem ein Chloratom vom Molekül abgespalten wurde. Ein solches Verhalten ist auch für Perchlorsilazaoxane zu erwarten. Der Vergleich mit Spektren, die unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation aufgenommen wurden, ermöglicht damit die eindeutige Identifizierung der Molekülpeaks. Auf diese Weise ist es gelungen, insgesamt acht Silazaoxane zu identifizieren:

- Die monocyclischen Silazaoxane $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ und $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$.
- Die bicyclischen Silazaoxane $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$ und $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$.
- Die monocyclischen Silazaoxane $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$.
- Die bicyclischen Silazaoxane $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$.

Ausschnitte aus den Massenspektren dieser Silazaoxane, die in den DIP-Messungen unter CI-Bedingungen erhalten wurden, sind in den Abbildungen 4.6 bis 4.13 dargestellt.

4. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF

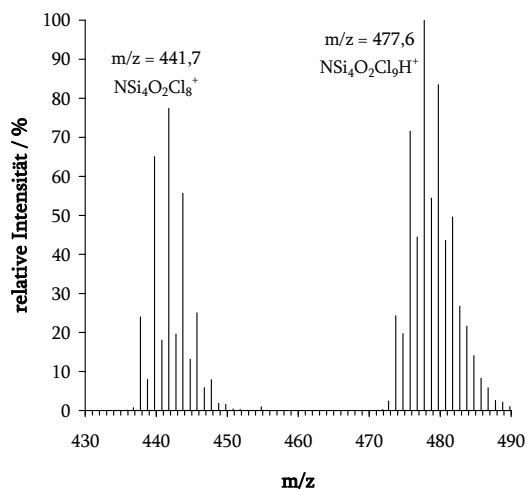


Abbildung 4.6: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazoxans $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$.

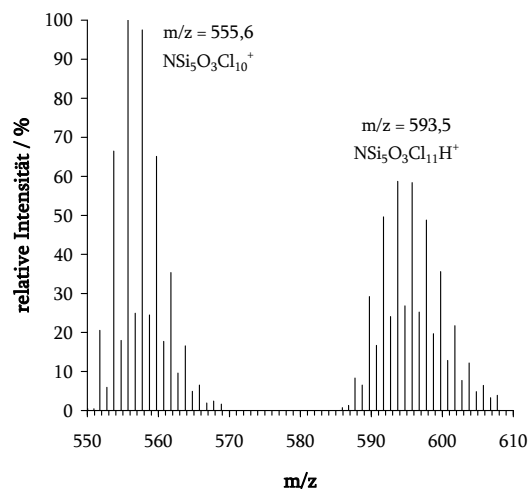


Abbildung 4.7: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazoxans $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$.

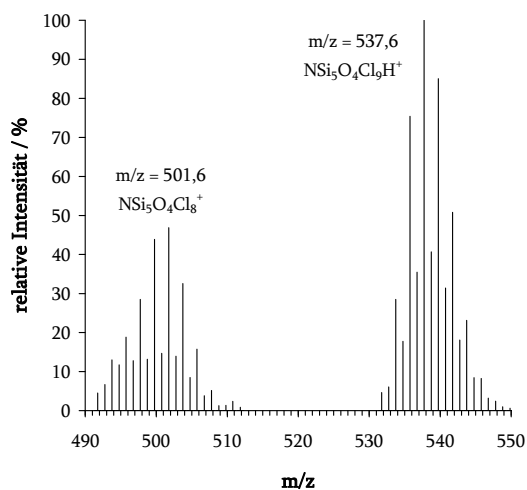


Abbildung 4.8: Massenspektrum (CI) des bicyclischen Silazoxans $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$.

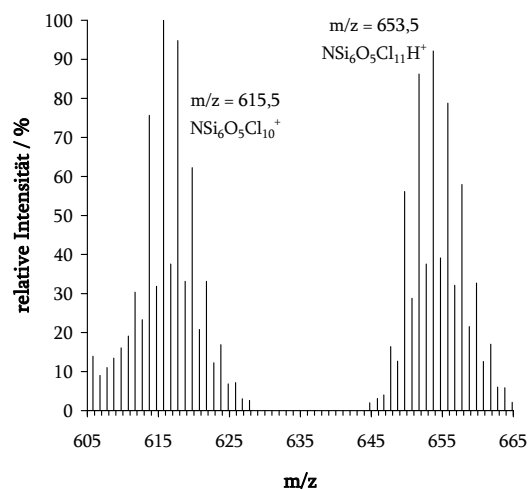


Abbildung 4.9: Massenspektrum (CI) des bicyclischen Silazoxans $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$.

4. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF

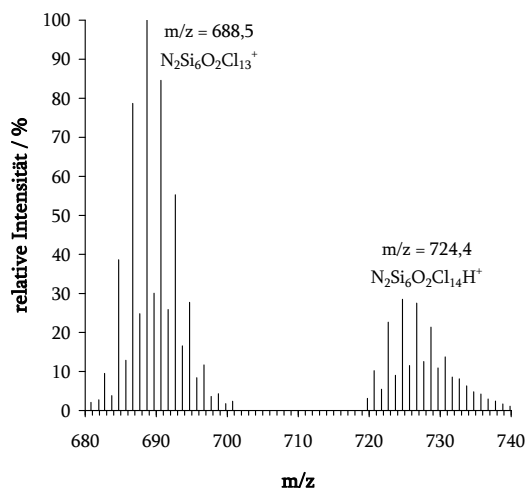


Abbildung 4.10: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazoxans $N_2Si_6O_2Cl_{14}$.

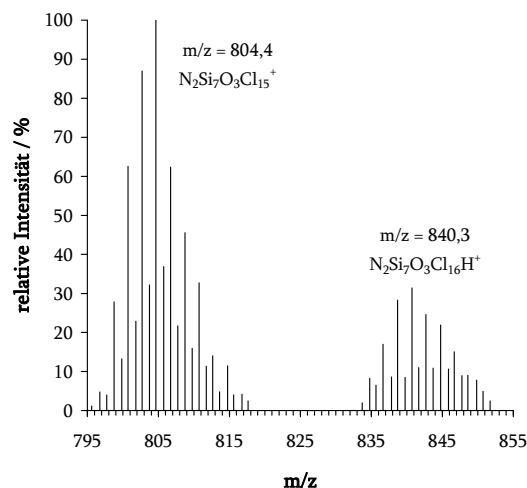


Abbildung 4.11: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazoxans $N_2Si_7O_3Cl_{16}$.

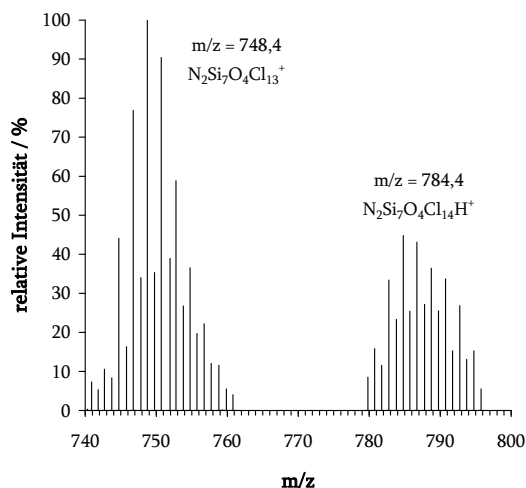


Abbildung 4.12: Massenspektrum des bicyclischen Silazoxans $N_2Si_7O_4Cl_{14}$.

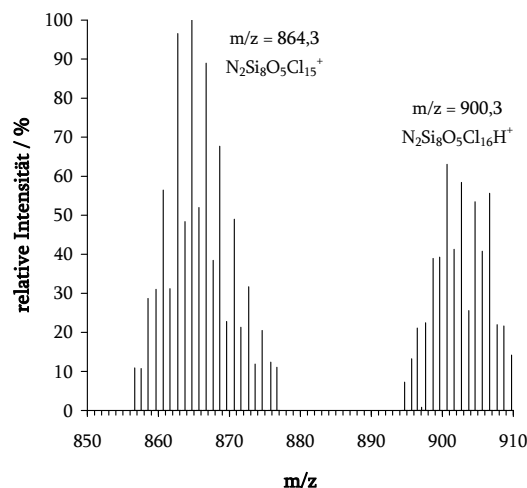


Abbildung 4.13: Massenspektrum des bicyclischen Silazoxans $N_2Si_8O_5Cl_{16}$.

Neben der Bestätigung der Identität der in den GC/MS-Analysen erschienenen Verbindungen konnten somit fünf weitere Silazoxane charakterisiert werden. Mit Ausnahme von $N_2Si_6O_2Cl_{14}$, das bereits von N. Schiefenhövel [13] erwähnt wurde, ist keine dieser Verbindungen bisher in der Literatur beschrieben worden. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über alle in den DIP-Messungen identifizierten Substanzen und ihr Fragmentierungsverhalten unter den Bedingungen der chemischen Ionisation.

4. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF

Tabelle 4.1: Übersicht über die in den DIP-Analysen nachgewiesenen Substanzen. Die Angaben beruhen auf Messungen, die unter den Bedingungen der chemischen Ionisation durchgeführt wurden. Die Masse der Fragmente bezieht sich auf das Signal mit der höchsten relativen Intensität einer Signalgruppe.

Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	Zuordnung des Fragments	<i>m/z</i> des intensivitätsstärksten Signals
Kettenförmige Siloxane			
Si ₃ O ₂ Cl ₈	Si ₃ O ₂ Cl ₈ H ⁺	M ⁺ + H	400,8
	Si ₃ O ₂ Cl ₇ ⁺	M ⁺ - Cl	364,8
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	Si ₄ O ₃ Cl ₁₀ H ⁺	M ⁺ + H	514,8
	Si ₄ O ₃ Cl ₉ ⁺	M ⁺ - Cl	478,7
Cyclische Siloxane			
Si ₃ O ₃ Cl ₆	Si ₃ O ₃ Cl ₆ H ⁺	M ⁺ + H	344,8
	Si ₃ O ₃ Cl ₅ ⁺	M ⁺ - Cl	308,8
Si ₄ O ₄ Cl ₈	Si ₄ O ₄ Cl ₈ H ⁺	M ⁺ + H	460,8
	Si ₄ O ₄ Cl ₇ ⁺	M ⁺ - Cl	424,8
Si ₅ O ₅ Cl ₁₀	Si ₅ O ₅ Cl ₁₀ H ⁺	M ⁺ + H	574,7
	Si ₅ O ₅ Cl ₉ ⁺	M ⁺ - Cl	538,7
Monocyclische Silazaoxane mit einem Stickstoffatom			
NSi ₄ O ₂ Cl ₉	NSi ₄ O ₂ Cl ₉ H ⁺	M ⁺ + H	477,7
	NSi ₄ O ₂ Cl ₈ ⁺	M ⁺ - Cl	441,8
NSi ₅ O ₃ Cl ₁₁	NSi ₅ O ₃ Cl ₁₁ H ⁺	M ⁺ + H	593,7
	NSi ₅ O ₃ Cl ₁₀ ⁺	M ⁺ - Cl	555,7
Monocyclische Silazaoxane mit zwei Stickstoffatomen			
N ₂ Si ₆ O ₂ Cl ₁₄	N ₂ Si ₆ O ₂ Cl ₁₄ ⁺	M ⁺ + H	724,7
	N ₂ Si ₆ O ₂ Cl ₁₃ ⁺	M ⁺ - Cl	688,7
N ₂ Si ₇ O ₃ Cl ₁₆	N ₂ Si ₇ O ₃ Cl ₁₆ H ⁺	M ⁺ + H	840,7
	N ₂ Si ₇ O ₃ Cl ₁₅ ⁺	M ⁺ - Cl	804,7
Bicyclische Silazaoxane mit einem Stickstoffatom			
NSi ₅ O ₄ Cl ₉	NSi ₅ O ₄ Cl ₉ H ⁺	M ⁺ + H	537,7
	NSi ₅ O ₄ Cl ₈ ⁺	M ⁺ - Cl	501,8
NSi ₆ O ₅ Cl ₁₁	NSi ₆ O ₅ Cl ₁₁ H ⁺	M ⁺ + H	653,7
	NSi ₆ O ₅ Cl ₁₀ ⁺	M ⁺ - Cl	615,7
Bicyclische Silazaoxane mit zwei Stickstoffatomen			
N ₂ Si ₇ O ₄ Cl ₁₄	N ₂ Si ₇ O ₄ Cl ₁₄ H ⁺	M ⁺ + H	(784,7)
	N ₂ Si ₇ O ₄ Cl ₁₃ ⁺	M ⁺ - Cl	748,5
N ₂ Si ₈ O ₅ Cl ₁₆	N ₂ Si ₈ O ₅ Cl ₁₆ H ⁺	M ⁺ + H	(900,7)
	N ₂ Si ₈ O ₅ Cl ₁₅ ⁺	M ⁺ - Cl	864,7

4.3 Quantenchemische Berechnungen

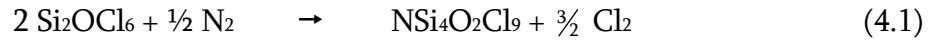
4.3.1 Vorgehensweise bei den Berechnungen

Anhand massenspektrometrischer Analysen ist es möglich, die Summenformeln der untersuchten Substanzen zu ermitteln. Das Fragmentierungsverhalten kann unter Umständen auch Aussagen über einzelne Strukturmerkmale, beispielsweise Trichlorsilylgruppen, zulassen, aber eine vollständige Beschreibung der Struktur eines Moleküls ist hiermit nicht möglich. Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen, der geringen Mengen und der Tatsache, dass Gemische vorliegen, stehen andere analytische Methoden zur vollständigen Charakterisierung nicht zur Verfügung. Um dennoch eine Aussage über die Konstitution der bisher unbekannt Perchlorsilazaoxane zu erhalten, wurden quantenchemische *ab-initio*-Rechnungen mithilfe des Programms TURBOMOLE durchgeführt. Für verschiedene Konstitutionsisomere der einzelnen Verbindungen wurden Gesamtenergien und Bildungsenthalpien berechnet. Dies ermöglicht eine quantitative Beschreibung der relativen energetischen Stabilität und damit eine Abschätzung, welche Isomere vermutlich entstehen.

Die Turbomole-Rechnungen liefern zunächst die Gesamtenergie (SCF-Energie, *self-consistent field*) und Nullpunktsschwingungsenergie eines Konstitutionsisomers. Die Berechnungen beruhen dabei auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie wurden anhand der RI-Methode (*resolution of identity*) vereinfacht und mit TZVPP-Basissätzen durchgeführt. Mithilfe des Turbomole-Moduls FREEH sind neben den Gesamtenergien auch die Entropien und Wärmekapazitäten zugänglich. Schließlich lassen sich auch die Standardbildungsenthalpien und die freien Standardbildungsenthalpien berechnen, die anschaulicher als die Gesamtenergien sind. Mit ihrer Hilfe können die erhaltenen Energiewerte nicht nur miteinander, sondern auch mit Energien verglichen werden, die für ähnliche Verbindungen in der Literatur zu finden sind.

4. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF

Die Ermittlung der Bildungsenthalpien soll im Folgenden am Beispiel der Bildung von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ verdeutlicht werden. In diesem Fall wurde folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:



Die berechneten Gesamtenergien entsprechen der Energie, die frei würde, wenn sich Elektronen und Atomkerne bei einer Temperatur von 0 K aus unendlicher Entfernung bis zum Gleichgewichtsabstand einander annäherten. Dabei wird angenommen, dass es sich bei den betrachteten Substanzen um ideale Gase handelt. Zunächst wird für jede der in der Reaktionsgleichung erscheinenden Substanzen die Summe E_{tot} aus Gesamtenergie E_{0K} und Nullpunktsschwingungsenergie ZPE (*zero point energy*) gebildet:

$$E_{tot} = E_{0K} + ZPE \quad (4.2)$$

Anschließend kann die Energiedifferenz ΔE_{tot} für die oben aufgestellte Reaktionsgleichung ermittelt werden.

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}(\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9) + 1,5 \cdot E_{tot}(\text{Cl}_2) - 2 \cdot E_{tot}(\text{Si}_2\text{OCl}_6) - 0,5 \cdot E_{tot}(\text{N}_2) \quad (4.3)$$

Diese Energiedifferenz ΔE_{tot} wird mit der Reaktionsenergie $\Delta_R U_0^0$ bei 0 K gleichgesetzt. Zur Ermittlung der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_0^0$ muss noch die Volumenarbeit ΔnRT hinzugerechnet werden, die wegen $T = 0$ K jedoch Null ist. Somit erhält man:

$$\Delta E_{tot} = \Delta_R U_0^0 \quad (4.4)$$

$$\text{und } \Delta_R H_0^0 = \Delta_R U_0^0 + \Delta nRT \quad (4.5)$$

Die Reaktionsenthalpie errechnet sich entsprechend der Reaktionsgleichung (4.1) nach

$$\Delta_R H_0^0 = \Delta_f H_0^0(\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9) + 1,5 \cdot \Delta_f H_0^0(\text{Cl}_2) - 2 \cdot \Delta_f H_0^0(\text{Si}_2\text{OCl}_6) - 0,5 \cdot \Delta_f H_0^0(\text{N}_2). \quad (4.6)$$

Die Standardbildungsenthalpie von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ bei 0 K ist nun zugänglich, indem diese Gleichung nach $\Delta_f H_0^0(\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9)$ aufgelöst wird und thermochemische Daten für die übrigen Substanzen eingesetzt werden.

$$\Delta_f H_0^0(\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9) = \Delta_R H_0^0 + 2 \cdot \Delta_f H_0^0(\text{Si}_2\text{OCl}_6) \quad (4.7)$$

Für einen Vergleich mit Literaturdaten ist die Standardbildungsenthalpie bei 298,15 K geeigneter. Um sie zu erhalten, werden zu jeder SCF-Energie noch der Energieunterschied zwischen 0 K und 298,15 K inklusive der Nullpunktsschwingungsenergie sowie die Volumenarbeit RT hinzugezogen. Daraus wird wiederum die Reaktionsenthalpie sowie durch Einsetzen thermochemischer Daten bei 298,15 K die Standardbildungsenthalpie von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ berechnet. Anhand der mit dem Modul FREEH berechneten Entropien ist schließlich auch die freie Standardbildungsenthalpie erhältlich.

Die für die Berechnungen benötigten Standardbildungsenthalpien wurden der Literatur entnommen [20, 21]. Da es in der Literatur keine entsprechenden Angaben für Hexachlordisiloxan gibt, wurden diese von *Jug* quantenchemisch berechnet [22]. Die hier verwendeten Werte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Für die quantenchemischen Berechnungen verwendete Standardbildungsenthalpien [20-22].

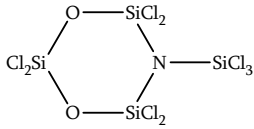
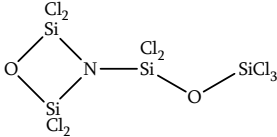
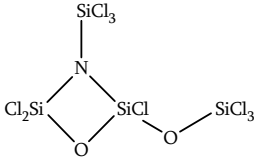
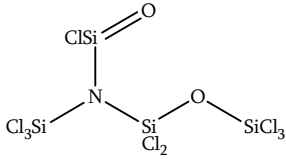
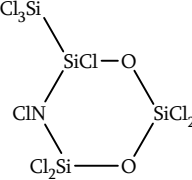
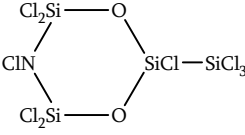
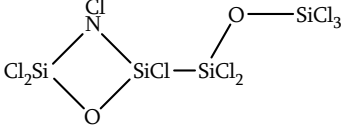
Verbindung	$\Delta_f H_0^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Si_2OCl_6	-1439,6	-1443,2
SiCl_4	-660,57	-662,75
N_2	0	0
Cl_2	0	0
O_2	0	0

4.3.2 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$

Um einen Anhaltspunkt für die mögliche Konstitution dieser Verbindung zu erhalten, wurden die Standardbildungsenthalpien und freien Standardbildungsenthalpien verschiedener Konstitutionsisomere berechnet. Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

4. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON HEXACHLORDISILOXAN UND STICKSTOFF

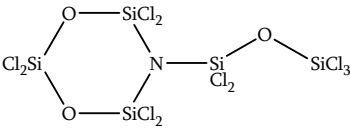
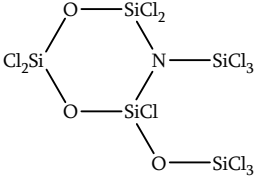
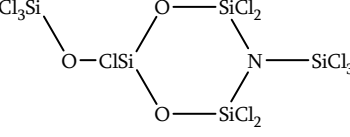
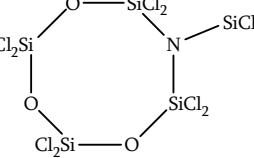
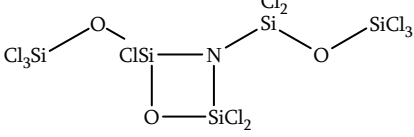
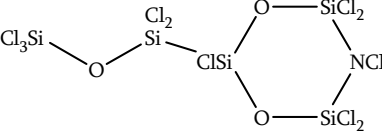
Tabelle 4.3: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (1)		-2561	-2571	-2775
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (2)		-2515	-2524	-2743
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (3)		-2516	-2524	-2743
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (4)		-2318	-2324	-2550
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (5)		-2261	-2269	-2484
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (6)		-2227	-2235	-2450
$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ (7)		-2182	-2189	-2413

4.3.3 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$

Für das Silazaoxan $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ wurden die Bildungsenthalpien von sechs Isomeren berechnet. Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle 4.4: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (1)		-3346	-3358	-3606
$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (2)		-3347	-3358	-3608
$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (3)		-3345	-3356	-3607
$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (4)		-3340	-3352	-3594
$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (5)		-3296	-3306	-3571
$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (6)		-3037	-3047	-3308

4.3.4 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$

Für das Silazaosan $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$ wurden die Standardbildungsenthalpien von vier Isomeren berechnet. Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle 4.5: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9(1)$		-3446	-3480	-3703
$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9(2)$		-3414	-3428	-3662
$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9(3)$		-3396	-3410	-3644
$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9(4)$		-3352	-3367	-3587

4.3.5 Ergebnis der Berechnungen für $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$

Für das Silazaoxan $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$ wurden die Bildungsenthalpien von vier Isomeren berechnet. Tabelle 4.6 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

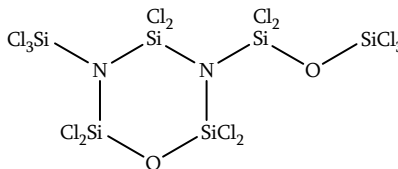
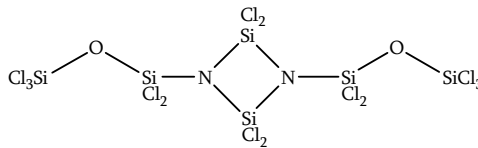
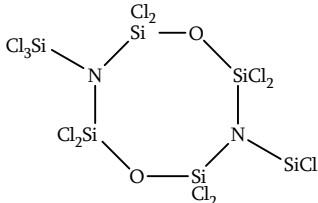
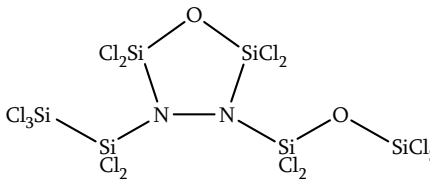
Tabelle 4.6: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_{298}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$ (1)		-4249	-4265	-4533
$\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$ (2)		-4248	-4265	-4532
$\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$ (3)		-4179	-4194	-4476
$\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$ (4)		-4140	-4156	-4425

4.3.6 Ergebnis der Berechnungen für $N_2Si_6O_2Cl_{14}$

Für das Silazaoxan $N_2Si_6O_2Cl_{14}$ wurden die Bildungsenthalpien von vier Isomeren berechnet. Tabelle 4.7 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle 4.7: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $N_2Si_6O_2Cl_{14}$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹
$N_2Si_6O_2Cl_{14}$ (1)		-3624	-3637	-3921
$N_2Si_6O_2Cl_{14}$ (2)		-3629	-3639	-3948
$N_2Si_6O_2Cl_{14}$ (3)		-3609	-3621	-3901
$N_2Si_6O_2Cl_{14}$ (4)		-3305	-3316	-3607

4.3.7 Ergebnis der Berechnungen für $N_2Si_7O_3Cl_{16}$

Für das Silazaosan $N_2Si_7O_3Cl_{16}$ wurden die Bildungsenthalpien von drei Isomeren berechnet. Tabelle 4.8 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

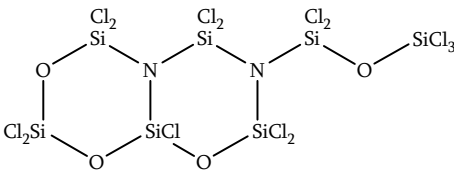
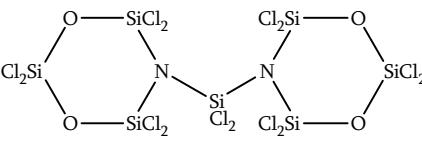
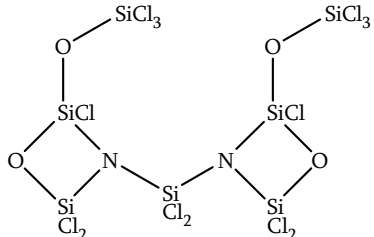
Tabelle 4.8: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $N_2Si_7O_3Cl_{16}$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹
$N_2Si_7O_3Cl_{16}$ (1)		-4381	-4395	-4725
$N_2Si_7O_3Cl_{16}$ (2)		-4382	-4393	-4748
$N_2Si_7O_3Cl_{16}$ (3)		-4369	-4384	-4707

4.3.8 Ergebnis der Berechnungen für $N_2Si_7O_4Cl_{14}$

Für das Silazaosan $N_2Si_7O_4Cl_{14}$ wurden die Bildungsenthalpien von drei Isomeren berechnet. Tabelle 4.9 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

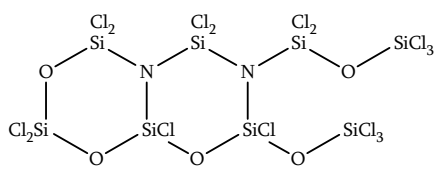
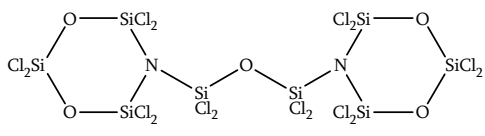
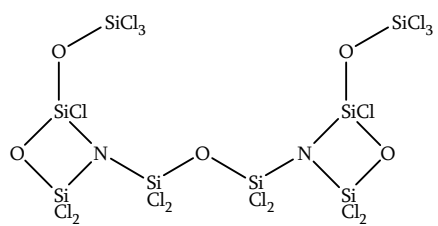
Tabelle 4.9: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $N_2Si_7O_4Cl_{14}$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹
$N_2Si_7O_4Cl_{14}$ (1)		-4476	-4493	-4796
$N_2Si_7O_4Cl_{14}$ (2)		-4441	-4459	-4753
$N_2Si_7O_4Cl_{14}$ (3)		-4366	-4381	-4706

4.3.9 Ergebnis der Berechnungen für $N_2Si_8O_5Cl_{16}$

Für das Silazaoxan $N_2Si_8O_5Cl_{16}$ wurden die Bildungsenthalpien von drei Isomeren berechnet. Tabelle 4.10 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle 4.10: Berechnete Bildungsenthalpien für verschiedene Konstitutionsisomere von $N_2Si_8O_5Cl_{16}$.

Verbindung	Berechnetes Konstitutionsisomer	$\Delta_f H_0^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0 /$ kJ·mol ⁻¹
$N_2Si_8O_5Cl_{16}$ (1)		-5259	-5278	-5626
$N_2Si_8O_5Cl_{16}$ (2)		-5242	-5261	-5606
$N_2Si_8O_5Cl_{16}$ (3)		-5149	-5165	-5540

Kapitel 5:

Plasmachemische Umsetzung von Chalkogenhalogeniden und Stickstoff

5.1 Plasmachemische Umsetzung von Dischwefeldichlorid und Stickstoff

5.1.1 Experimentelle Durchführung

Die Umsetzung von Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 erfolgte in zwei unterschiedlichen Versuchsanordnungen. Zum einen wurde das Dischwefeldichlorid durch die Zuleitung 1 zugegeben, so dass sowohl der Stickstoff als auch das Edukt in der Entladungszone angeregt wurden. In einem alternativen Versuch erfolgte die Zugabe des Eduktes durch die Zuleitung 2, so dass die Anregung auf den Stickstoff beschränkt wurde. Die Produktkühlfalle wurde mit Ethanol auf -80 °C temperiert. Die Leistung des Mikrowellengenerators betrug in beiden Varianten 240 W. Der Partialdruck des Stickstoffs wurde im dynamischen Vakuum auf 5 mbar, der des Dischwefeldichlorids auf 0,1 mbar eingestellt. Die Versuchsdurchführung betrug je 90 min.

Wurde das Dischwefeldichlorid durch die Entladungszone geleitet, so schied sich ein brauner Feststoff im Reaktionsrohr ab. Bei einer Zugabe des Eduktes hinter der Entladungszone wurde eine solche Feststoffablagerung im Reaktionsrohr nicht beobachtet. In beiden Versuchsanordnungen wurden ein roter Feststoff und eine gelbe Flüssigkeit in der Produktkühlfalle aufgefangen. Zur Vorbereitung der Analysen wurden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum in einen Kolben kondensiert, in frisch destilliertem Pentan gelöst und mittels GC/MS-Messung untersucht. Die Analysen des zurückgebliebenen Feststoffs sowie des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr erfolgten durch DIP-Messungen.

5.1.2 Ergebnis der Analysen

Die DIP-Messung des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr zeigte, dass dieser im Wesentlichen aus elementarem Schwefel besteht. Das in einem Temperaturbereich von 100 - 150 °C erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

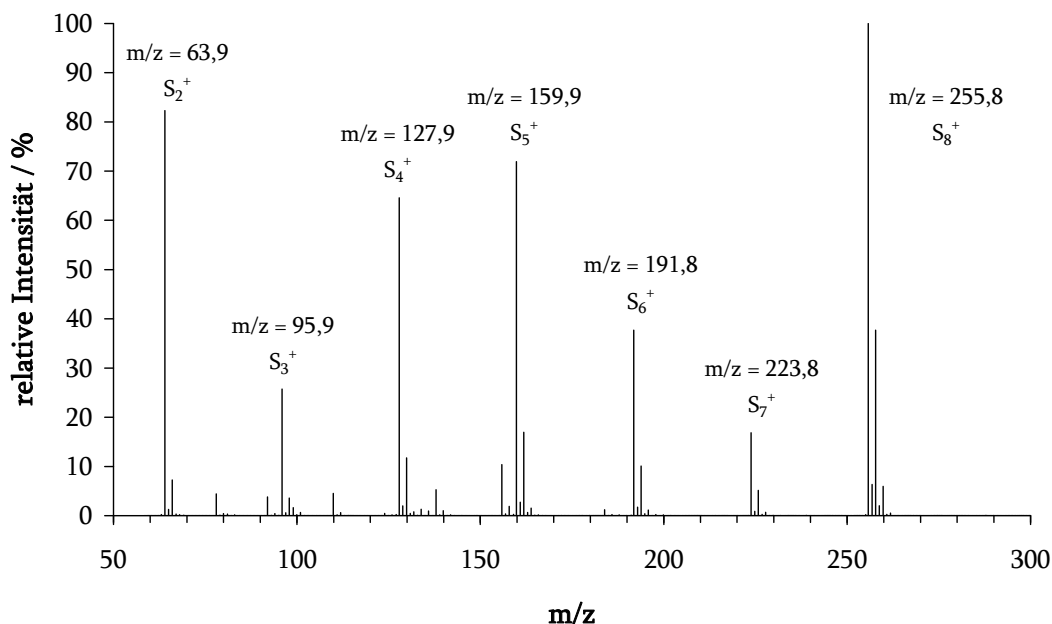


Abbildung 5.1: Massenspektrum (EI) des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.

Die in den Kolben kondensierte Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus Schwefeldichlorid SCl₂. In geringen Mengen konnten daneben das Edukt S₂Cl₂ sowie Schwefelnitrid nachgewiesen werden. Das zugehörige Chromatogramm und die erhaltenen Massenspektren sind in den Abbildungen 5.2 - 5.5 dargestellt.

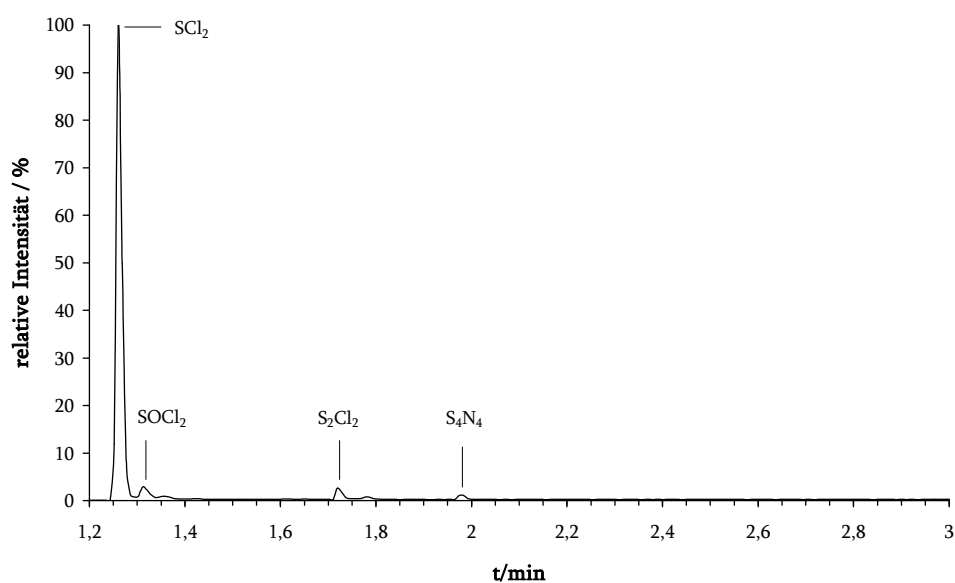


Abbildung 5.2: Chromatogramm des umkondensierten Produktes aus der Kühlfalle.

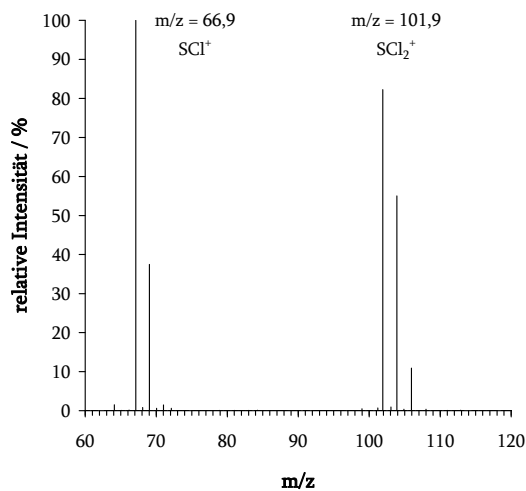


Abbildung 5.3: Massenspektrum (EI) von SCl_2 , RT = 1,26 min.

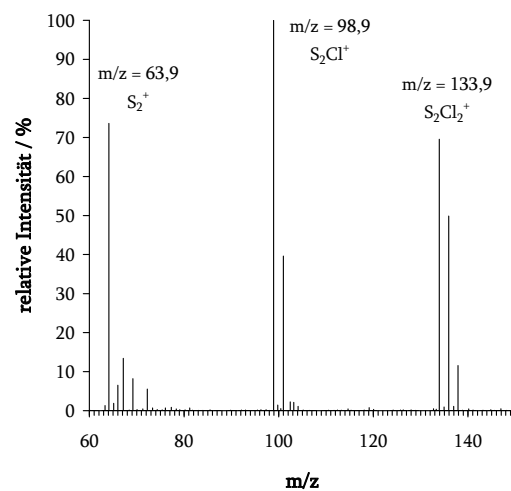


Abbildung 5.4: Massenspektrum (EI) von S_2Cl_2 , RT = 1,72 min.

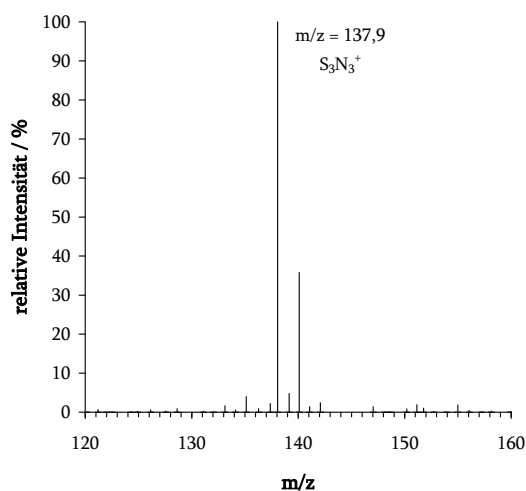


Abbildung 5.5: Massenspektrum (EI) von S_4N_4 , RT = 1,98 min. Es erscheint nur das Ion S_3N_3^+ , vermutlich aufgrund der Umwandlung im Gaschromatografen von S_4N_4 in S_3N_3 -Moleküle, die nur in der Gasphase stabil sind.

Bei den DIP-Messungen des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs gelang eine Trennung der enthaltenen Substanzen nicht, stattdessen wurde in einem Temperaturbereich von 50 - 100 °C ein überlagertes Spektrum erhalten. Zur Identifizierung der Verbindungen wurden daher sowohl Messungen unter EI- als auch unter CI-Bedingungen durchgeführt. Das unter EI-Bedingungen erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Tabelle 5.1 enthält eine Zuordnung der darin erscheinenden Fragmente zu den entsprechenden Muttermolekülen.

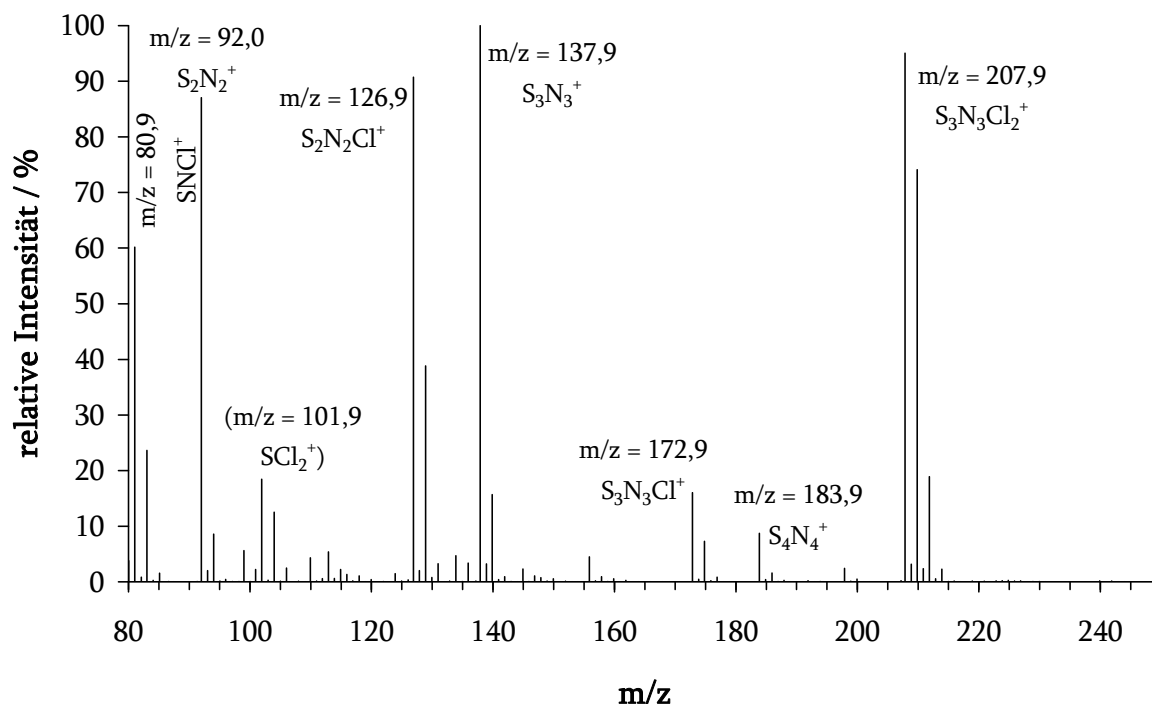


Abbildung 5.6: Massenspektrum (EI) des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs in einem Temperaturbereich von 50 - 100 °C. Der Molekülpeak von S_4N_4 ist schwach, der von $S_3N_3Cl_3$ nicht sichtbar.

Tabelle 5.1: Zuordnung der Fragmente, die in den DIP-Analysen des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs nachgewiesen wurden.

Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des intensivitätsstärksten Signals
$S_3N_3Cl_3$	$S_3N_3Cl_2^+$	207,9
	$S_3N_3Cl^+$	172,9
	$S_2N_2Cl^+$	126,9
	$SNCl^+$	80,9
S_4N_4/ S_2N_2	$S_4N_4^+$	183,9
	$S_3N_3^+$	137,9
	$S_2N_2^+$	92,0
	SN	46,0

Die massenspektrometrisch identifizierten Fragmente konnten zwei Verbindungen zugeordnet werden: Zum einen wurde Schwefelnitrid erhalten, das bereits in den GC/MS-Messungen nachgewiesen wurde, zum anderen das Thiazylchlorid $S_3N_3Cl_3$.

5.2 Plasmachemische Umsetzung von Schwefelhexafluorid und Stickstoff

5.2.1 Experimentelle Durchführung

In diesem Versuch mussten die in den übrigen Versuchen angewandten Parameter abgewandelt werden, da ansonsten bei der Zugabe des Schwefelhexafluorids SF₆ die Entladung erlosch. Daher wurde der Leistungseintrag der Mikrowellen auf 480 W verdoppelt und der Partialdruck des Stickstoffs auf 3,5 mbar eingestellt. Das gasförmige Schwefelhexafluorid wurde aus der Stahlflasche durch ein Druckminderventil und das Young-Feinventil 1 in die Apparatur geleitet, so dass es zusammen mit dem Stickstoff durch die Entladungszone strömte. Sein Partialdruck betrug 0,2 mbar. Durch die Zugabe änderte sich die Farbe des vom Plasma abgestrahlten Lichts zu violett. Die Produktkühlfalle wurde mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt.

Nach Beendigung des Versuchs befand sich ein Feststoff in der Produktkühlfalle, der teils rot, teils grünlich schimmerte. Bei Raumtemperatur war nur noch ein braunes Gas sichtbar. In einem ersten Versuch wurde die Kühlfalle mit frisch destilliertem Pentan ausgeschwenkt und eine GC/MS-Messung der Lösung durchgeführt. Da auf diese Weise keinerlei Produkte detektiert werden konnten, wurde in einem zweiten Versuch die noch eingekühlte Produktkühlfalle an den Gaseinlass eines Massenspektrometers angeschlossen und in mehreren Schritten bis zum Erreichen der Raumtemperatur erwärmt.

5.2.2 Ergebnis der Analysen

Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die in den massenspektrometrischen Analysen des Gases aus der Produktkühlfalle erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 5.2: Zuordnung der Fragmente, die in den massenspektrometrischen Analysen des Gases aus der Produktkühlfalle nachgewiesen wurden.

Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	<i>m/z</i> des intensivsten Signals
SiF ₄	SiF ₄ ⁺	104
	SiF ₃ ⁺	85
NO/NO ₂	NO ₂ ⁺	46
	NO	30
SO ₂	SO ₂ ⁺	64
	SO ⁺	48
SO ₂ F ₂	SO ₂ F ₂ ⁺	102
	SO ₂ F ⁺	83
	SOF ⁺	67

Anhand dieser Analysen konnten das Siliciumfluorid SiF₄, die Stickoxide NO und NO₂, Schwefeldioxid SO₂ und Sulfurylfluorid SO₂F₂ nachgewiesen werden. Die Messungen gaben keinen Hinweis auf die Entstehung von Schwefelnitriden oder Thiazylfluoriden.

5.3 Plasmachemische Umsetzung von Selentetrachlorid und Stickstoff

5.3.1 Experimentelle Durchführung

Aufgrund des geringen Dampfdruckes von Selentetrachlorid SeCl₄ erfolgte dessen Zugabe nicht durch eines der Feinventile. Stattdessen wurde ein Korundschiffchen mit ca. 1 g des pulverförmigen Feststoffs befüllt und direkt im Reaktionsrohr kurz vor der Entladungszone positioniert. Anschließend wurde die Apparatur eine Stunde evakuiert. Der Stickstoffdruck während des Versuchs lag bei 5 mbar. Die Leistung des Mikrowellengenerators wurde in mehreren Schritten vorsichtig erhöht, bis eine langsame und gleichmäßige Verdampfung des Eduktes einsetzte. Nach 200 min war die Substanz vollständig verdampft und der Versuch wurde beendet.

Im Reaktionsrohr schied sich ein teils grauer, teils rötlicher Feststoff ab, mit dem DIP-Messungen durchgeführt wurden. In der Produktkühlfalle befand sich eine geringe Menge eines gelben bis roten Feststoffs, der mittels DIP- und GC/MS-Messungen analysiert wurde.

5.3.2 Ergebnis der Analysen

Durch die DIP-Analyse des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr konnten ab einer Temperatur von 50 °C Seleninylchlorid SeOCl_2 und in einem Bereich von 170 - 200 °C Selendioxid SeO_2 nachgewiesen werden. In Abbildung 5.7 ist ein Massenspektrum abgebildet, das bei höherer Temperatur (230 - 250 °C) erhalten wurde. In Tabelle 5.3 erfolgt die Zuordnung der dort detektierten Fragmente zu den Muttermolekülen. Es handelt sich dabei um elementares Selen und Selenitrid, deren Spektren sich überlagern. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die relative wie totale Intensität der Selenionen-Peaks. Elementares Selen bildet den Hauptbestandteil des untersuchten Feststoffs.

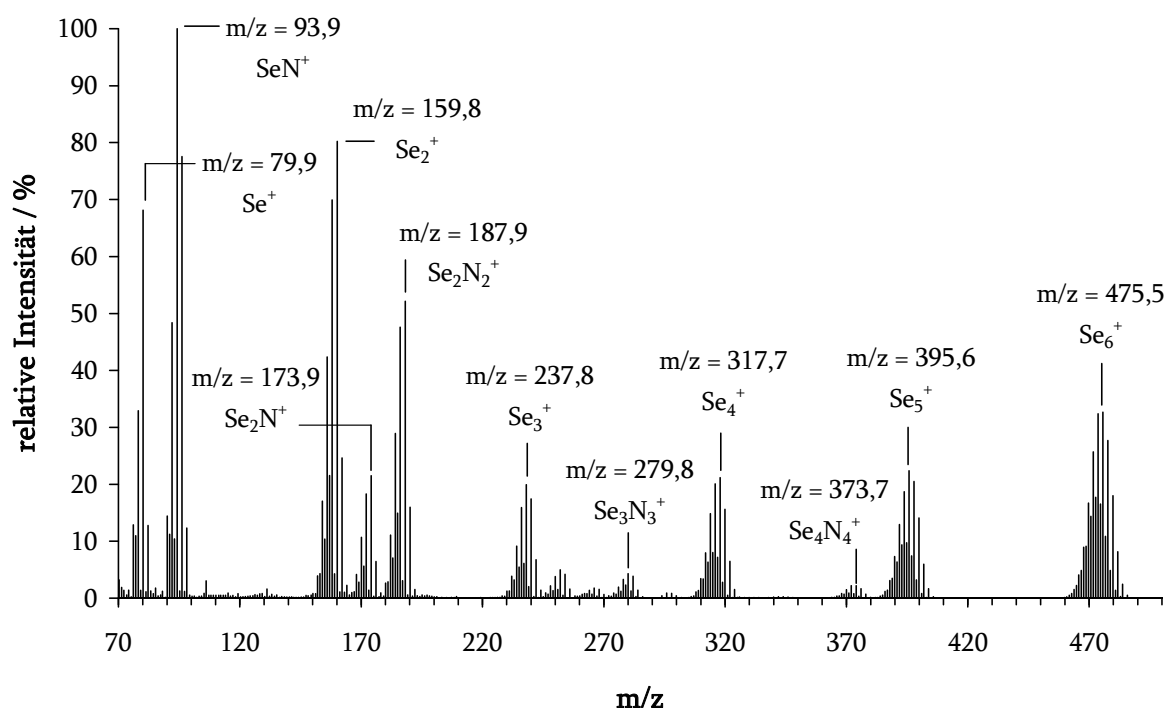


Abbildung 5.7: DIP-Massenspektrum (EI) des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr in einem Temperaturbereich von 230 - 250 °C.

Tabelle 5.3: Ergebnis der DIP-Analyse des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr ab einer Temperatur von 230 °C.

Temperaturbereich / °C	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	<i>m/z</i> des intensivsten Signals
230-250	Se ₄ N ₄ / Se ₂ N ₂	Se ₄ N ₄ ⁺	373,7
		Se ₃ N ₃ ⁺	279,8
		Se ₃ N ⁺	251,8
		Se ₂ N ₂ ⁺	187,9
		Se ₂ N ⁺	173,9
		SeN ⁺	93,9
230-300	Se ₈	Se ₈ ⁺	633,4
		Se ₇ ⁺	553,5
		Se ₆ ⁺	475,5
		Se ₅ ⁺	395,6
		Se ₄ ⁺	317,7
		Se ₃ ⁺	237,8
		Se ₂ ⁺	159,8
		Se ⁺	79,9

Die Untersuchungen des Feststoffs aus der Kühlfalle ergaben, dass darin neben den schon erwähnten Verbindungen SeOCl₂ und SeO₂ nur noch das Edukt SeCl₄ enthalten ist. Selenitrid oder eine mögliche Verbindung aus dem System Selen-Stickstoff-Chlor konnten hier nicht nachgewiesen werden.

5.4 Plasmachemische Umsetzung von Tellurtetrachlorid

5.4.1 Experimentelle Durchführung

Die Versuchsvorbereitungen entsprachen denen, die bei der Umsetzung von SeCl₄ angewandt wurden. Auch in diesem Fall wurde der Versuch bei einem Stickstoffdruck von 5 mbar und einer Leistung des Mikrowellengenerators von 360 W durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 150 min.

Im Reaktionsrohr befanden sich nach Beendigung des Versuchs ein brauner sowie ein farbloser Feststoff. In der Produktkühlfalle wurde ein farbloser Feststoff aufgefangen. Die erhaltenen Substanzen wurden DIP-Messungen bis zu einer Temperatur von 800 °C unterzogen.

5.4.2 Ergebnis der Analysen

Die massenspektrometrischen Analysen ergaben, dass es sich bei der in der Kühlfalle aufgefangenen Substanz um nicht umgesetztes Tellurtetrachlorid handelt. Auch bei den Analysen des im Reaktionsrohr abgeschiedenen Feststoffs wurde in einem Temperaturbereich von 110 - 170 °C Tellurtetrachlorid detektiert. Ab einer Temperatur von 700 °C konnte zudem elementares Tellur in Form von Te_2 nachgewiesen werden, das den Hauptbestandteil des Feststoffs darstellt. Tabelle 5.4 enthält eine Liste der erhaltenen Fragmente.

Tabelle 5.4: Ergebnis der DIP-Analyse des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.

Temperaturbereich / °C	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des intensivsten Signals
110-170	TeCl_4	TeCl_3^+	234,8
		TeCl_2^+	199,8
		TeCl^+	164,9
		Te^+	129,9
700-800	Te_2	Te_2^+	255,8
		Te^+	129,9

Kapitel 6:

Plasmachemische Umsetzung von Benzol, 1,3,5-Trichlorbenzol und Hexachlorbenzol

6.1 Plasmachemische Umsetzung von Benzolderivaten unter Ausschluss von Stickstoff

Die folgenden Versuche wurden in einem Plasma durchgeführt, in denen nicht Stickstoff, sondern Argon bzw. Benzol als Trägergas diente, das die Entladung aufrechterhält. Das hierbei verfolgte Ziel bestand darin zu untersuchen, inwiefern sich ein Gasentladungsplasma eignet, um Graphen herzustellen. Dabei handelt es sich um monoatomare Graphitschichten, in denen der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert vorliegt. Graphen steht im Fokus der Forschung neuer Materialien für Halbleiter. Es könnte als Basis neuer nanotechnologischer Transistoren dienen und damit in Zukunft Silicium als Halbleiter ablösen [23, 24]. Benzol enthält den Grundbaustein dieses Stoffes, einen C_6 -Ring sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Eine plasmachemische Umsetzung könnte zur Bildung polycyclischer Kohlenwasserstoffe führen, deren Grenzstruktur das Graphen darstellt.

6.1.1 Umsetzung von Benzol

In diesem Versuch diente das Benzol selbst als Trägergas der Entladung. Dazu wurde in der evakuierten Apparatur ein Benzoldruck von 1 mbar eingestellt. Die Leistung des Mikrowellengenerators betrug 240 W, die Versuchsdauer 30 min. Nach Beendigung des Versuchs befand sich ein dunkelbrauner Feststoff im Reaktionsrohr, in der Kühlfalle wurde eine gelbe Flüssigkeit aufgefangen. Sie wurde mittels GC/MS-Messungen untersucht. Ein Ausschnitt aus dem dabei erhaltenen Chromatogramm ist in Abbildung 6.1

dargestellt, Tabelle 6.1 enthält eine Übersicht über die detektierten Substanzen. Darstellungen der zugehörigen Massenspektren befinden sich im Anhang A. Mit dem Feststoff aus dem Reaktionsrohr wurden DIP-Messungen durchgeführt.

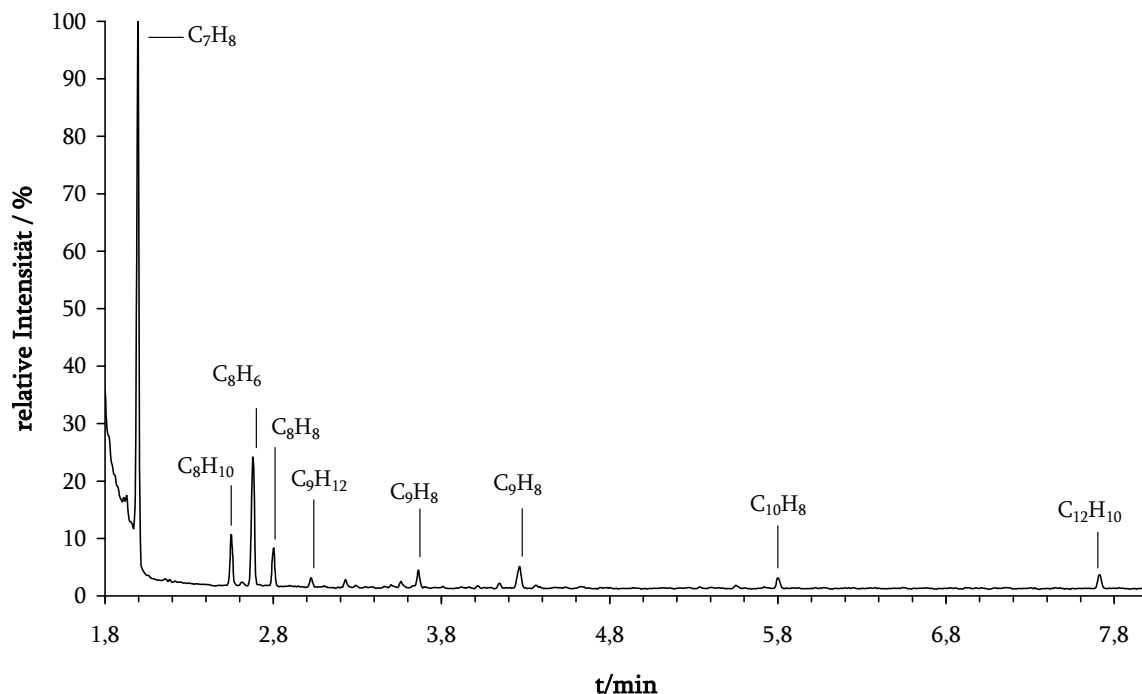
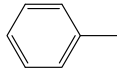
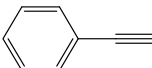
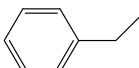
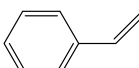
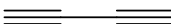
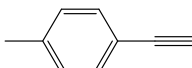
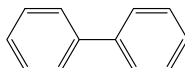
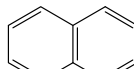
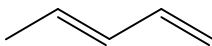
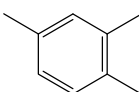
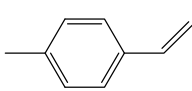
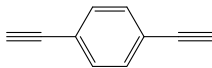


Abbildung 6.1: Gaschromatogramm der Flüssigkeit aus der Kühlfalle.

Da Benzol nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besteht, bei denen das Hauptisotop deutlich dominiert, ist hier im Gegensatz zu den ansonsten untersuchten, chlorhaltigen Substanzen eine Isotopenmusteranalyse neben der Auswertung des Masse/Ladungsverhältnisses zur Identifizierung nicht möglich. Stattdessen stehen jedoch in der Literatur Massenspektren von Kohlenwasserstoffen in großer Fülle zur Verfügung, so dass zusätzlich ein Vergleich mit Literaturspektren erfolgen kann. Tabelle 6.1 enthält für jede Verbindung beispielhaft je eine Strukturformel zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse. In vielen Fällen sind dabei mehrere Isomere denkbar, von denen einige sogar durch die gaschromatografische Trennung von einander isoliert werden konnten (C₉H₈, C₉H₁₀). Auch wenn eine Zuordnung zu einem bestimmten Isomer dabei nicht möglich ist, so können aus der Summenformel und dem daraus hervorgehenden Doppelbindungsäquivalent in der Regel grundlegende Strukturmerkmale wie das Vorhandensein von Phenylringen abgeleitet werden.

6. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON BENZOLDERIVATEN

Tabelle 6.1: Ergebnis der GC/MS-Analyse der Flüssigkeit aus der Kühlfalle. Die Verbindungen sind absteigend nach ihrer Intensität im Chromatogramm sortiert, Benzol wurde dabei nicht berücksichtigt.

Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massenspektrum / %	mögliche Strukturformel
C ₇ H ₈ RT = 2,00 min	C ₇ H ₈ ⁺ C ₇ H ₇ ⁺ C ₆ H ₆ ⁺	92,3 91,2 78,3	63 100 27	
C ₈ H ₆ RT = 2,68 min	C ₈ H ₆ ⁺ C ₆ H ₄ ⁺ C ₄ H ₂ ⁺	102,2 76,3 50,3	100 19 9	
C ₈ H ₁₀ RT = 2,55 min	C ₈ H ₁₀ ⁺ C ₇ H ₇ ⁺ C ₆ H ₆ ⁺	106,3 91,3 78,3	33 100 20	
C ₈ H ₈ RT = 2,80 min	C ₈ H ₈ ⁺ C ₈ H ₇ ⁺ C ₆ H ₆ ⁺	104,3 103,2 78,3	100 42 47	
C ₄ H ₂ RT = 1,23 min	C ₄ H ₂ ⁺ C ₄ H ⁺	50,4 49,3	100 41	
C ₉ H ₈ RT = 3,66 min, 4,27 min	C ₉ H ₈ ⁺ C ₉ H ₇ ⁺ C ₇ H ₅ ⁺	116,2 115,2 89,3	97 100 8	
C ₁₂ H ₁₀ RT = 7,72 min	C ₁₂ H ₁₀ ⁺ C ₁₂ H ₉ ⁺ C ₁₂ H ₈ ⁺ C ₆ H ₄ ⁺	154,3 153,2 152,2 76,3	100 35 26 10	
C ₁₀ H ₈ RT = 5,80 min	C ₁₀ H ₈ ⁺ C ₁₀ H ₇ ⁺ C ₈ H ₆ ⁺	128,3 127,2 102,3	100 11 6	
C ₅ H ₈ RT = 1,31 min	C ₅ H ₇ ⁺ C ₅ H ₆ ⁺ C ₄ H ₂ ⁺ C ₃ H ₃ ⁺	67,3 66,3 50,4 39,4	52 100 17 53	
C ₉ H ₁₂ RT = 3,03 min	C ₉ H ₁₂ ⁺ C ₈ H ₉ ⁺ C ₆ H ₆ ⁺	120,4 105,3 78,4	36 100 25	
C ₉ H ₁₀ RT = 3,23 min, 3,56 min, 4,15 min	C ₉ H ₁₀ ⁺ C ₉ H ₉ ⁺ C ₉ H ₇ ⁺ C ₇ H ₇ ⁺ C ₆ H ₆ ⁺	118,3 117,2 115,3 91,2 78,4	70 100 44 34 32	
C ₁₀ H ₆ RT = 5,55 min	C ₁₀ H ₆ ⁺	126,3	100	

6. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON BENZOLDERIVATEN

Bei den in der Kühlfalle aufgefangenen Produkten handelt es sich größtenteils um Benzolderivate, in denen Wasserstoffatome durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylresten substituiert sind. Neben den kettenförmigen, mehrfach ungesättigten Verbindungen C_4H_2 und C_5H_8 wurden mit Biphenyl und Naphthalin auch zwei Verbindungen erhalten, die aus mehr als einem aromatischen Ring bestehen.

In den Massenspektren, die durch die DIP-Messungen des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr erhalten wurden, überlagerten sich die Fragmente einer Vielzahl von Verbindungen. Die Summenformeln der intensivitätsstärksten Ionen wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Hauptfragmente, die durch die DIP-Messungen des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr detektiert wurden.




Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks einer Peakgruppe	rel. Intensität im Massenspektrum / %
$C_7H_7^+$	91,2	100
$C_8H_9^+$	105,2	20
$C_9H_7^+$	115,2	31
$C_{10}H_8^+$	128,2	18
$C_{11}H_9^+$	141,1	13
$C_{12}H_8^+$	152,1	16
$C_{13}H_9^+$	165,1	27
$C_{14}H_{10}^+$	178,1	16
$C_{15}H_{11}^+$	191,2	9
$C_{16}H_{10}^+$	202,2	12
$C_{17}H_{11}^+$	215,2	10
$C_{18}H_{14}^+$	230,2	13

Eine Zuordnung zu Muttermolekülen ist hier nicht immer möglich, jedoch können diese Fragmente auf charakteristische Strukturmerkmale der Moleküle hinweisen. Mit $C_7H_7^+$ wurde ein Fragment erhalten, das typisch für Verbindungen ist, die einen Benzylrest enthalten. Das Ion $C_{10}H_8^+$ stimmt in der Summenformel mit Naphthalin überein, $C_{14}H_{10}^+$ mit Anthracen oder Phenanthren und $C_{16}H_{10}^+$ mit Pyren, die der Gruppe der polycyclischen Aromaten angehören. Bei $C_{18}H_{14}^+$ könnte es sich um Terphenyl handeln. Das Erscheinen dieser Fragmente kann jedoch nur als Hinweis auf das Vorhandensein entsprechender Moleküle gewertet werden.

6.1.2 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol

Das Edukt wurde in einem Korundschißchen im Reaktionsrohr positioniert. Als Trägergas der Entladung diente Argon. Die Mikrowellenleistung wurde auf 80 W eingestellt, um eine gleichmäßige Verdampfung des Eduktes zu gewährleisten. Nach Beendigung des Versuchs befand sich ein weißer Feststoff in der Kühlfalle, im Reaktionsrohr hatten sich ein gelblicher und ein dunkelbrauner Feststoff abgelagert. Die Ergebnisse der GC/MS-Analyse des Feststoffs aus der Produktkühlfalle sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst, Darstellungen der Massenspektren sind in Anhang A abgebildet. Die Substanz besteht nahezu ausschließlich aus nicht umgesetztem $C_6H_3Cl_3$, daneben wurden geringe Mengen Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$ und Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$ nachgewiesen.

Tabelle 6.3: Ergebnis der GC/MS-Analyse des Feststoffs aus der Kühlfalle. Die Verbindungen sind absteigend nach ihrer Intensität im Chromatogramm sortiert.

Retentionszeit / min	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massenspektrum / %	mögliche Strukturformel
4,65	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_3Cl_3^+$	180,0	100	
		$C_6H_3Cl_2^+$	145,0	30	
		$C_6H_2Cl^+$	109,1	21	
6,42	$C_6H_2Cl_4$	$C_6H_2Cl_4^+$	216,1	100	
		$C_6H_2Cl_3^+$	179,0	20	
		$C_6HCl_2^+$	143,0	11	
3,50	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Cl_2^+$	146,1	100	
		$C_6H_4Cl^+$	111,1	41	

Der Feststoff aus dem Reaktionsrohr wurde mittels DIP-Messungen untersucht. Eine Trennung der darin enthaltenen Verbindungen gelang nicht, dennoch konnten die Fragmente entsprechenden Muttermolekülen zugeordnet werden. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst, Abbildungen der Massenspektren sind im Anhang A dargestellt. Es konnten chloresubstituierte Biphenyllderivate $C_{12}H_xCl_y$ ($x + y = 10$) mit $y = 2-5$ nachgewiesen werden. Bei Temperaturen ab 250 °C erscheinen in den Spektren weitere Peakgruppen, die Terphenylderivaten $C_{18}H_xCl_y$ ($x + y = 14$) mit $y = 4-8$ zugeordnet werden können.

Tabelle 6.4: Ergebnis der DIP-Analyse des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.

Retenti- onszeit / min	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massen- spektrum	mögliche Strukturformel
0-25 (30-250 °C)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₅ Cl ₅ ⁺	326,1	26	
		C ₁₂ H ₅ Cl ₃ ⁺	254,1	16	
	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ ⁺	292,1	100	
		C ₁₂ H ₆ Cl ₂ ⁺	220,2	46	
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ ⁺	256,2	67		
	C ₁₂ H ₇ Cl ⁺	186,2	34		
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ ⁺	222,2	52		
	C ₁₂ H ₈ ⁺	152,2	18		
25-30 (250- 300 °C)	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₄	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₄ ⁺	368,1	35	
	C ₁₈ H ₉ Cl ₅	C ₁₈ H ₉ Cl ₅ ⁺	402,1	46	
	C ₁₈ H ₈ Cl ₆	C ₁₈ H ₈ Cl ₆ ⁺	436,1	43	
	C ₁₈ H ₇ Cl ₇	C ₁₈ H ₇ Cl ₇ ⁺	470,1	23	
	C ₁₈ H ₆ Cl ₈	C ₁₈ H ₆ Cl ₈ ⁺	506,1	9	

6.1.3 Umsetzung von Hexachlorbenzol

Auch in diesem Versuch wurde Argon als Trägergas eingesetzt und ein Korundschißchen mit dem Edukt im Reaktionsrohr vor der Entladungszone platziert. Die Leistung des Mikrowellengenerators betrug 240 W. Im Reaktionsrohr befand sich ein gelblich-brauner, in der Kühlfalle ein weißer Feststoff in geringer Menge, die mittels GC/MS- und DIP-Messungen untersucht wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 dargestellt, Abbildungen der entsprechenden Massenspektren befinden sich im Anhang A. In der Substanz aus dem Reaktionsrohr konnte nur Decachlorbiphenyl nachgewiesen werden. Der Feststoff aus der Kühlfalle besteht zum größten Teil aus Hexachlorethan C₂Cl₆, daneben sind C₅Cl₈ und nicht umgesetztes C₆Cl₆ enthalten. C₅Cl₈ stellt eine zweifach ungesättigte Verbindung dar, es könnte sich also um das Perchlorderivat von Cyclopenten oder von Pentadien handeln.

6. PLASMACHEMISCHE UMSETZUNG VON BENZOLDERIVATEN

Tabelle 6.5: Ergebnis der GC/MS-Analysen der erhaltenen Feststoffe, absteigend nach der Intensität im Chromatogramm sortiert.

Intensität im Chromatogramm / %	Retentionszeit / min	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massenspektrum
Feststoff aus dem Reaktionsrohr					
100	12,86	C ₁₂ Cl ₁₀	C ₁₂ Cl ₁₀ ⁺	498,0	100
			C ₁₂ Cl ₆ ⁺	356,0	30
			C ₆ Cl ₅ ⁺	249,0	30
			C ₆ Cl ₄ ⁺	214,0	39
Feststoff aus der Kühlfalle					
100	4,00	C ₂ Cl ₆	C ₂ Cl ₅ ⁺	201,0	88
			C ₂ Cl ₄ ⁺	166,0	34
			C ₂ Cl ₃ ⁺	129,0	9
			CCl ₃ ⁺	117,1	100
44	9,19	C ₅ Cl ₈	C ₅ Cl ₈ ⁺	343,9	7
			C ₅ Cl ₇ ⁺	306,9	100
			C ₅ Cl ₆ ⁺	272,0	36
			C ₅ Cl ₅ ⁺	237,0	33
			C ₃ Cl ₃ ⁺	143,0	14
29	9,71	C ₆ Cl ₆	C ₆ Cl ₆ ⁺	284,0	100
			C ₆ Cl ₅ ⁺	249,0	29
			C ₆ Cl ₄ ⁺	214,0	14
			C ₆ Cl ₂ ⁺	142,0	29

6.2 Plasmachemische Umsetzung von Benzolderivaten und Stickstoff

6.2.1 Umsetzung von Benzol und Stickstoff

In diesem Versuch wurde der Partialdruck des Stickstoffs auf 5 mbar und der des Benzols auf 0,1 mbar eingestellt. Die Mikrowellenleistung betrug 100 W. Die Farbe des vom Plasma abgestrahlten Lichts veränderte sich durch die Benzolzugabe von rötlich zu violett. In der Kühlfalle wurde ein dunkelbrauner, im Quarzrohr ein rotbrauner Feststoff abgeschieden. Diese Feststoffe wurden mittels GC/MS- und DIP-Messungen untersucht.

Die Ergebnisse der GC/MS-Messungen der Substanz aus der Kühlfalle sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Toluol C_7H_8 stellt das Hauptprodukt der Umsetzung dar. Daneben konnten Benzonitril C_7H_5N , Benzodinitril $C_8H_4N_2$ sowie eine Verbindung der Formel C_9H_5N nachgewiesen werden, vermutlich Phenylpropionitril. Die erhaltenen Massenspektren sind im Anhang A dargestellt. Die Analysen des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr lieferten ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 6.6: Ergebnis der GC/MS-Messungen des Feststoffs aus der Kühlfalle, absteigend nach der Intensität im Chromatogramm sortiert.


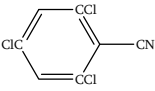


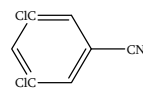

Intensität im Chromatogramm / %	Retentionszeit / min	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massenspektrum
100	1,55	C_7H_8	$C_7H_8^+$	92,2	65
			$C_7H_7^+$	91,1	100
74	2,45	C_7H_5N	$C_7H_5N^+$	103,1	100
			$C_4H_4^+$	76,2	33
25	4,77	$C_8H_4N_2$	$C_8H_4N_2^+$	128,1	100
			$C_7H_3N^+$	101,0	20
22	3,95	C_9H_5N	$C_9H_5N^+$	127,1	100

6.2.2 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol und Stickstoff

Das Edukt wurde in einem Korundschiffchen direkt im Reaktionsrohr platziert. Der Stickstoffdruck betrug 5 mbar, die Leistung des Mikrowellengenerators wurde auf 240 W eingestellt. Nach Beendigung des Versuchs befanden sich ein bräunlich-weißer Feststoff in der Produktkühlfalle und eine dunkelbraune Substanz im Reaktionsrohr.

Das Ergebnis der GC/MS-Analyse des Feststoffs aus der Kühlfalle ist in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Nicht umgesetztes $C_6H_3Cl_3$ bildet den größten Anteil an der Substanz. Weiterhin konnten Di-, Tetra- und Pentachlorbenzol nachgewiesen werden. Mit $C_7H_2Cl_3N$ und $C_7H_3Cl_2N$ wurden zwei Benzonitrilderivate erhalten, deren Massenspektren im Anhang A dargestellt sind. In der DIP-Messung konnte neben den hier aufgeführten Verbindungen noch das Biphenylderivat $C_{12}H_6Cl_4$ nachgewiesen werden. Im DIP-Spektrum des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr überlagerten sich einige Peakgruppen, deren Intensität insgesamt schwach war. Die Substanz besteht vermutlich aus einem Gemisch schwerflüchtiger Verbindungen.

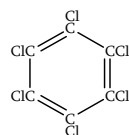
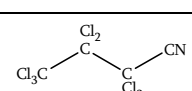
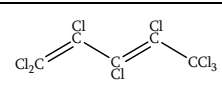
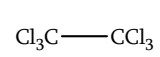
Tabelle 6.7: Ergebnis der GC/MS-Messungen des Feststoffs aus der Kühlfalle, absteigend nach der Intensität im Chromatogramm sortiert.

Intensität im Chromatogramm / %	Retentionszeit / min	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massenspektrum	mögliche Strukturformel
100	4,58	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_3Cl_3^+$ $C_6H_3Cl_2^+$ $C_6H_2Cl^+$	180,0 145,0 109,1	100 27 20	
2	7,30	$C_7H_2Cl_3N$	$C_7H_2Cl_3N^+$ $C_7H_2Cl_2N^+$ C_7HCIN^+	205,0 170,1 134,1	100 14 18	
1,3	6,31 (+6,82)	$C_6H_2Cl_4$	$C_6H_2Cl_4^+$ $C_6H_2Cl_3^+$ $C_6HCl_2^+$	216,0 179,0 143,0	100 24 14	
0,9	3,42	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Cl_2^+$ $C_6H_4Cl^+$	146,1 111,1	100 27	
0,7	6,07 (+5,45)	$C_7H_3Cl_2N$	$C_7H_3Cl_2N^+$ $C_7H_3ClN^+$ $C_7H_2N^+$	171,1 136,1 100,3	100 17 13	
0,2	8,11	C_6HCl_5	$C_6HCl_5^+$ $C_6HCl_4^+$	250,0 215,1	100 18	

6.2.3 Umsetzung von Hexachlorbenzol und Stickstoff

Ein Korundschißchen mit dem Edukt wurde im Reaktionsrohr kurz vor der Entladungszone platziert. Der Stickstoffdruck wurde auf 1,5 mbar, die Mikrowellenleistung auf 240 W eingestellt. Nach Beendigung des Versuchs befanden sich ein weißer Feststoff in der Kühlfalle und eine schwarze Substanz im Reaktionsrohr. Tabelle 6.8 enthält eine Übersicht über das Ergebnis der GC/MS-Analyse des Feststoffs aus der Kühlfalle, die entsprechenden Massenspektren sind im Anhang A dargestellt. Neben Hexachlorbenzol, C_5Cl_8 und C_2Cl_6 wurde mit Heptachlorbutannitril C_4Cl_7N eine stickstoffhaltige Verbindung nachgewiesen. Das DIP-Massenspektrum des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr enthielt nur sehr schwache Signale, die keinen Verbindungen zugeordnet werden konnten. Er besteht vermutlich aus teerartigen, schwerflüchtigen Verbindungen.

Tabelle 6.8: Ergebnis der GC/MS-Messungen des Feststoffs aus der Kühlfalle, absteigend nach der Intensität im Chromatogramm sortiert.

Intensität im Chromatogramm / %	Retentionszeit / min	Summenformel des Muttermoleküls	Summenformel des Fragments	m/z des Hauptpeaks	rel. Intensität im Massenspektrum	mögliche Strukturformel
100	9,74	C_6Cl_6	$C_6Cl_6^+$ $C_6Cl_5^+$ $C_6Cl_4^+$ $C_6Cl_2^+$	283,9 249,0 214,0 142,0	100 20 9 19	
2	7,80	C_4Cl_7N	$C_4Cl_6N^+$ CCl_3^+	274,0 117,2	100 22	
1,5	9,20	C_5Cl_8	$C_5Cl_7^+$ $C_5Cl_5^+$	306,9 237,0	100 51	
1,5	3,96	C_2Cl_6	$C_2Cl_5^+$ $C_2Cl_4^+$ CCl_3^+	201,0 166,0 117,1	57 23 100	

Kapitel 7:

Plasmachemische Umsetzung weiterer Elementhalogenide und Stickstoff

Die Herstellung von Nitriden durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PE-CVD, *plasma-enhanced chemical vapour deposition*) ist ein geläufiges Verfahren, durch das beispielsweise harte und chemisch resistente Nitridschichten auf Oberflächen abgeschieden werden können [25-27]. Trotz der Verbreitung dieser Verfahren sind die Vorgänge, die dabei in der Entladung ablaufen, noch nicht umfassend aufgeklärt. In einigen früheren Arbeiten ist es gelungen, Element-Nitridhalogenide, die bei der Umsetzung von flüchtigen Elementhalogeniden mit Stickstoff in einer Entladung entstanden sind, abzufangen und zu charakterisieren [13, 27]. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die erhaltenen Nitridhalogenide Zwischenprodukte bei der Bildung der betrachteten Nitride aus den entsprechenden Halogeniden darstellen. Die Reaktion verlief dementsprechend nicht in einem Schritt, sondern über Zwischenstufen. Im Einzelnen gelang die Charakterisierung von Nitridhalogeniden des Siliciums, des Bors und des Phosphors. Ermutigt von diesen Ergebnissen wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob ähnliche Zwischenstufen auch in anderen Systemen erhalten werden können.

7.1 Plasmachemische Umsetzung von Titan-tetrachlorid und Stickstoff

In diesem Versuch wurde der Druck des Stickstoffs auf 5 mbar und die Leistung des Mikrowellengenerators auf 240 W eingestellt. Titan-tetrachlorid TiCl_4 wurde mit einem Partialdruck von 0,1 mbar durch die Zuleitung 1 in die Apparatur geleitet. Durch die Zugabe des Edukts strahlte die Entladung blaues Licht ab. Die Reaktion wurde nach insgesamt elf Stunden beendet. Im Bereich der Entladungszone befanden sich ein schwarzer und ein gelber Feststoff, dahinter war die Wand des Reaktionsrohres mit einer transparenten, goldglänzenden Schicht bedeckt, die sich bis in die Kühlfalle fortsetzte. In dieser wurde eine gelbe Flüssigkeit aufgefangen.

Durch eine GC/MS-Analyse wurde die Flüssigkeit als nicht umgesetztes TiCl_4 identifiziert, dessen Massenspektrum im Anhang A dargestellt ist. In den Massenspektren, die durch die DIP-Messungen des schwarzen und gelben Feststoffs aus dem Reaktionsrohr erhalten wurden, erschienen keine verwertbaren Signale. Er wurde daher anhand von Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Die Reflexe im Diffraktogramm, das in Abbildung 7.1 dargestellt ist, konnten zum einen Titan-trichlorid TiCl_3 , zum anderen Titan-nitrid zugeordnet werden.

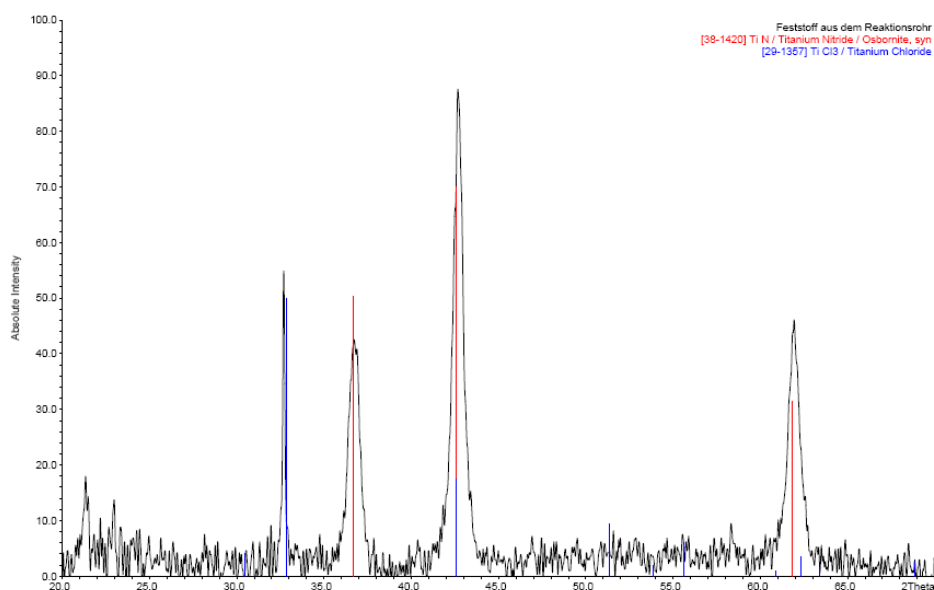


Abbildung 7.1: Pulverdiffraktogramm des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.

7.2 Plasmachemische Umsetzung von Aluminiumtrichlorid

Aluminiumtrichlorid AlCl_3 wurde in einem Korundschieffchen im Reaktionsrohr platziert. Der Stickstoffdruck wurde auf 5 mbar, die Leistung des Mikrowellengenerators auf 360 W eingestellt. Nach drei Stunden war die Substanz vollständig verdampft und der Versuch wurde beendet. In der Produktkühlfalle wurde ein weißer Feststoff aufgefangen, der massenspektrometrisch und röntgendiffraktometrisch untersucht wurde. Das Diffraktogramm enthielt keine Reflexe, der Feststoff war amorph. Die Signale, die in den DIP-Messungen erschienen (siehe Anhang A), konnten den Ionen AlCl_2^+ und Al_2Cl_5^+ zugeordnet werden. Bei dem Feststoff handelt es sich folglich um nicht umgesetztes AlCl_3 .

7.3 Plasmachemische Umsetzung von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid

In diesen Versuchen herrschten die gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von Titan-tetrachlorid. Die Versuchsdauer betrug jeweils fünf Stunden.

Bei der Umsetzung von Zinntetrachlorid SnCl_4 schied ein weißer Feststoff im Reaktionsrohr ab, in der Kühlfalle wurde eine farblose Flüssigkeit aufgefangen. Die GC/MS-Messung ergab, dass es sich bei der Flüssigkeit um nicht umgesetztes SnCl_4 handelt. Im Massenspektrum der DIP-Messung erschienen bei 100 - 200 °C drei Signalgruppen, die Zinndichlorid SnCl_2 zugeordnet werden konnten. Die entsprechenden Massenspektren sind im Anhang A dargestellt.

Bei der Umsetzung von Zinntetrabromid SnBr_4 wurde ein weißer Feststoff in der Kühlfalle aufgefangen, im Reaktionsrohr wurde keine Ablagerung bemerkt. Die GC/MS-Messung ergab, dass der aufgefangene Feststoff aus nicht umgesetztem SnBr_4 besteht.

7.4 Plasmachemische Umsetzung von Antimonpentachlorid

Auch in diesem Versuch wurden die bei TiCl_4 beschriebenen Versuchsbedingungen angewandt. Die Versuchsdauer betrug fünf Stunden. In der Kühlfalle wurden eine gelbe Flüssigkeit und ein gelblicher Feststoff aufgefangen. Die massenspektrometrischen Analysen ergaben, dass es sich dabei um nicht umgesetztes SbCl_5 sowie um SbCl_3 handelt. Das erhaltene Massenspektrum ist im Anhang A dargestellt.

Kapitel 8:

Diskussion der Ergebnisse

8.1 Plasmachemische Umsetzung von Hexachlordisiloxan und Stickstoff

Bei der Umsetzung von Hexachlordisiloxan in einem Stickstoffplasma entstand ein farbloser Feststoff im Bereich der Entladungszone. Massenspektrometrische DIP-Messungen bis zu einer Temperatur von 800 °C lieferten keinen Anhaltspunkt über die Beschaffenheit dieser Substanz. IR-spektroskopische Analysen deuten darauf hin, dass es sich um hochmolekulare Silazaoxane handelt. Aufgrund einsetzender Hydrolyse des Feststoffs an der Luft konnte jedoch keine eindeutige Charakterisierung erfolgen.

In der auf -80 °C temperierten Produktkühlfalle wurde ein farbloser Feststoff sowie eine farblose, ölige Flüssigkeit aufgefangen. Die leichter flüchtigen Bestandteile wurden abgetrennt und mittels GC/MS-Analysen als niedermolekulare, ketten- oder ringförmige Siloxane identifiziert, darunter auch nicht umgesetztes Si_2OCl_6 . In der Kühlfalle blieben schwerer flüchtige Produkte zurück, die durch GC/MS- und DIP-Analysen massenspektrometrisch untersucht wurden. Dabei konnte eine Vielzahl molekularer Verbindungen nachgewiesen werden, die zum einen der Gruppe der Siloxane und zum anderen den Silazaoxanen zugehören.

In früheren Arbeiten von Kornick, Binnewies et al. [19, 29-32] wurde bereits die plasmachemisch induzierte Zersetzung von Hexachlordisiloxan untersucht. Dabei wurden kettenförmige, mono- und oligocyclische Siloxane erhalten, die als metastabile Zwischenprodukte bei der Bildung von SiO_2 gedeutet wurden. In der vorliegenden Arbeit konnten die gleichen Siloxane, die bei Kornick als Hauptprodukte erhalten wurden, nachgewiesen

werden. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die kettenförmigen Siloxane $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ und $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ sowie die Monocyclen $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ und $\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$. Da diese Ergebnisse in den zitierten Arbeiten schon umfassend erläutert wurden, soll hier auf eine weitere Diskussion verzichtet werden.

Aufgrund der Anwesenheit aktivierten Stickstoffs bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen konnten neben den oben beschriebenen Siloxanen acht Silazaoxane nachgewiesen werden, von denen sieben bisher nicht in der Literatur erwähnt wurden. Es handelt sich dabei um folgende Verbindungen:

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der erhaltenen Silazaoxane.

	Monocyclen	Bicyclen
mit einem Stickstoffatom	$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$	$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$
	$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$	$\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$
mit zwei Stickstoffatomen	$\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$	$\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$
	$\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$	$\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$

Die zum Nachweis dieser Verbindungen durchgeführten massenspektrometrischen Analysen geben nur sehr beschränkt Auskunft über die Bindungsverhältnisse in den betrachteten Molekülen. Um dennoch einen Anhaltspunkt für deren wahrscheinliche Konstitution zu erhalten, wurden quantenchemische *ab-initio*-Berechnungen der Energien möglicher Konstitutionsisomere jeder Verbindung durchgeführt. Aus den dabei erhaltenen SCF-Energien und weiteren Größen wurden Standardbildungsenthalpien berechnet, die als Vergleichskriterium zur quantitativen Bewertung der relativen energetischen Stabilität dienen. Die Ergebnisse sollen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

8.1.1 $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$

Die für verschiedene Isomere berechneten Standardbildungsenthalpien der Verbindung $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ sind in einem Energiediagramm (Abbildung 8.1) anschaulich dargestellt. Bei den Isomeren 1 bis 3 sind das Stickstoffatom sowie die Sauerstoff- und Chloratome ausschließlich an Siliciumatome gebunden. Sie unterscheiden sich in der Ringgröße bzw. der Lage der Substituenten. Die Energieberechnung ergab, dass der dargestellte Sechsring (1) das energetisch stabilste Isomer darstellt. Der Unterschied zu den Vierringen (2, 3) ist mit weniger als 50 kJ/mol jedoch relativ gering. Frühere Berechnungen von Siloxanen ergaben für entsprechende Si-O-Ringe eine um 300 kJ/mol und damit deutlich höhere Stabilität sechsgliedriger gegenüber viergliedrigen Ringen [57]. Die Bildungsenthalpien der beiden Vierring-Verbindungen unterscheiden sich nicht von einander, in diesem Fall hat folglich die unterschiedliche Lage der Substituenten keinen Einfluss auf die energetische Stabilität.

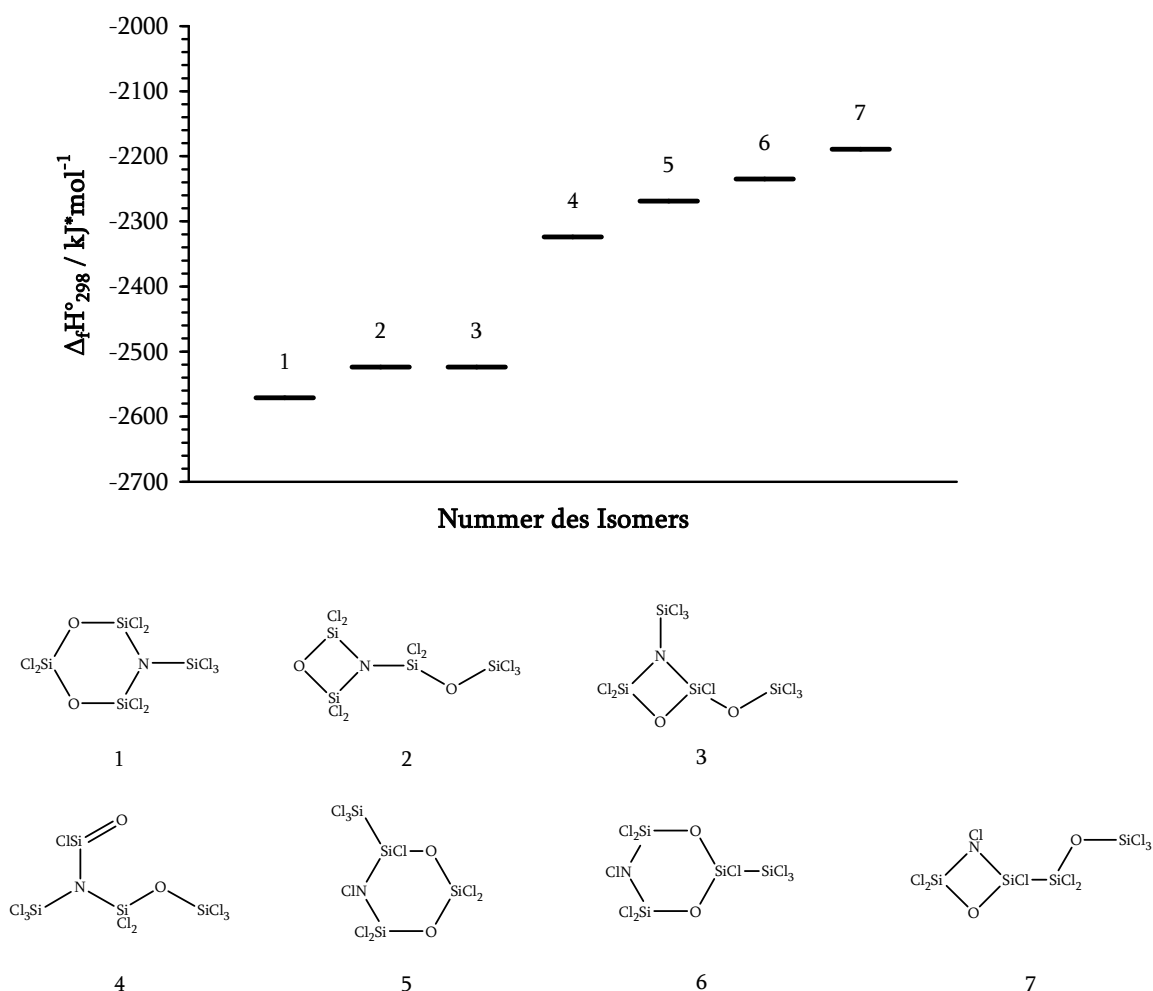


Abbildung 8.1: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

Das Isomer 4 stellt eine offenkettige Struktur dar, bei der für die Berechnung eine Doppelbindung zwischen einem Silicium- und einem Sauerstoffatom anstelle des Ringschlusses gewählt wurde. Die berechnete Bildungsenthalpie liegt ca. 250 kJ/mol über der des Isomers 1. Dies lässt sich durch die geringe Bindungsenergie von Doppelbindungen, an denen Siliciumatome beteiligt sind, erklären. Die Isomere 5 bis 7 gehen aus den Isomeren 1 und 2 hervor, indem eine N-Si- gegen eine N-Cl-Bindung sowie eine Si-Cl- durch eine Si-Si-Bindung ausgetauscht wurde. Dieser Austausch führt zu einer Erhöhung der Bildungsenthalpien von 300 - 335 kJ/mol gegenüber den entsprechenden Ausgangsverbindungen. Dies ist auf unterschiedliche Bindungsenergien zurückzuführen. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 8.2 typische Bindungsenthalpien zwischen den beteiligten Elementen aufgeführt. Aus den angegebenen Inkrementen lässt sich ein Energieunterschied von 338 kJ/mol, der durch den Austausch der besagten Bindungen hervorgerufen wird, abschätzen. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Differenz der quantenchemisch berechneten Bildungsenthalpien der betrachteten Isomere.

Tabelle 8.2: Mittlere Bindungsenthalpien [33].

Bindung	mittlere Bindungsenthalpie / kJ·mol ⁻¹
N—Si	335
N—Cl	193
Si—Cl	398
Si—O	444
Si—Si	202
N—N	159

Der Vergleich der Bildungsenthalpien führt zu dem Schluss, dass die energetische Stabilität der betrachteten Isomere in erster Linie von der Art der beteiligten Bindungen abhängt. Eine Doppelbindung zwischen Silicium und Sauerstoff oder eine Bindung zwischen Stickstoff und Chlor auf Kosten einer N-Si-Bindung erhöht den Energiegehalt um 250 bzw. 300 - 335 kJ/mol. Die Ringgröße übt einen geringeren Einfluss aus, und auch die Lage der Substituenten ist für die Stabilität in diesem Fall nicht entscheidend.

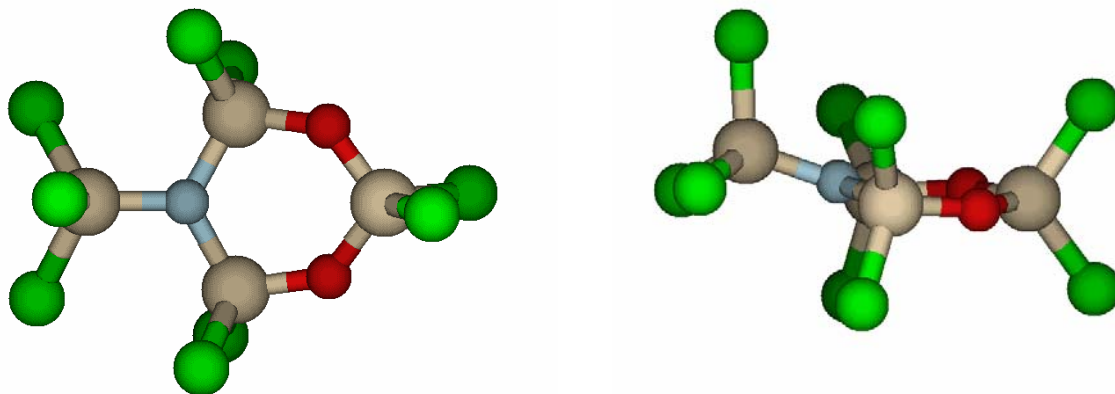


Abbildung 8.2: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

8.1.2 $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$

Bei der Verbindung $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ handelt es sich um ein höheres Homologes von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$. Die Energieberechnungen wurden für Isomere durchgeführt, die einen Vier-, Sechs- oder Achtring enthalten. Das in Abbildung 8.3 dargestellte Energiediagramm veranschaulicht die erhaltenen Bildungsenthalpien. Die Isomere 1-3 stellen Sechsringe dar, die sich nur durch die Lage der Substituenten unterscheiden. Ihre berechneten Bildungsenthalpien sind nahezu gleich, die jeweilige Lage der Substituenten ist also nicht entscheidend für ihre Stabilität. Auch das Isomer 4 liegt auf einem ähnlichen Energieniveau, der betrachtete Achtring ist also ähnlich stabil wie ein Sechsring. Wie bei $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ liegt die Energie des Vierrings (Isomer 5) um ca. 50 kJ/mol höher, diese Konstitution ist also etwas ungünstiger. Deutlich ist hingegen der Unterschied zu Isomer 6, das eine N-Cl- und eine Si-Si-Bindung enthält. Seine Energie liegt um 300 kJ/mol höher als bei den entsprechenden Isomeren, die keine solchen Bindungen enthalten. Die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen also mit denen überein, die für $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ erhalten wurden.

8. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

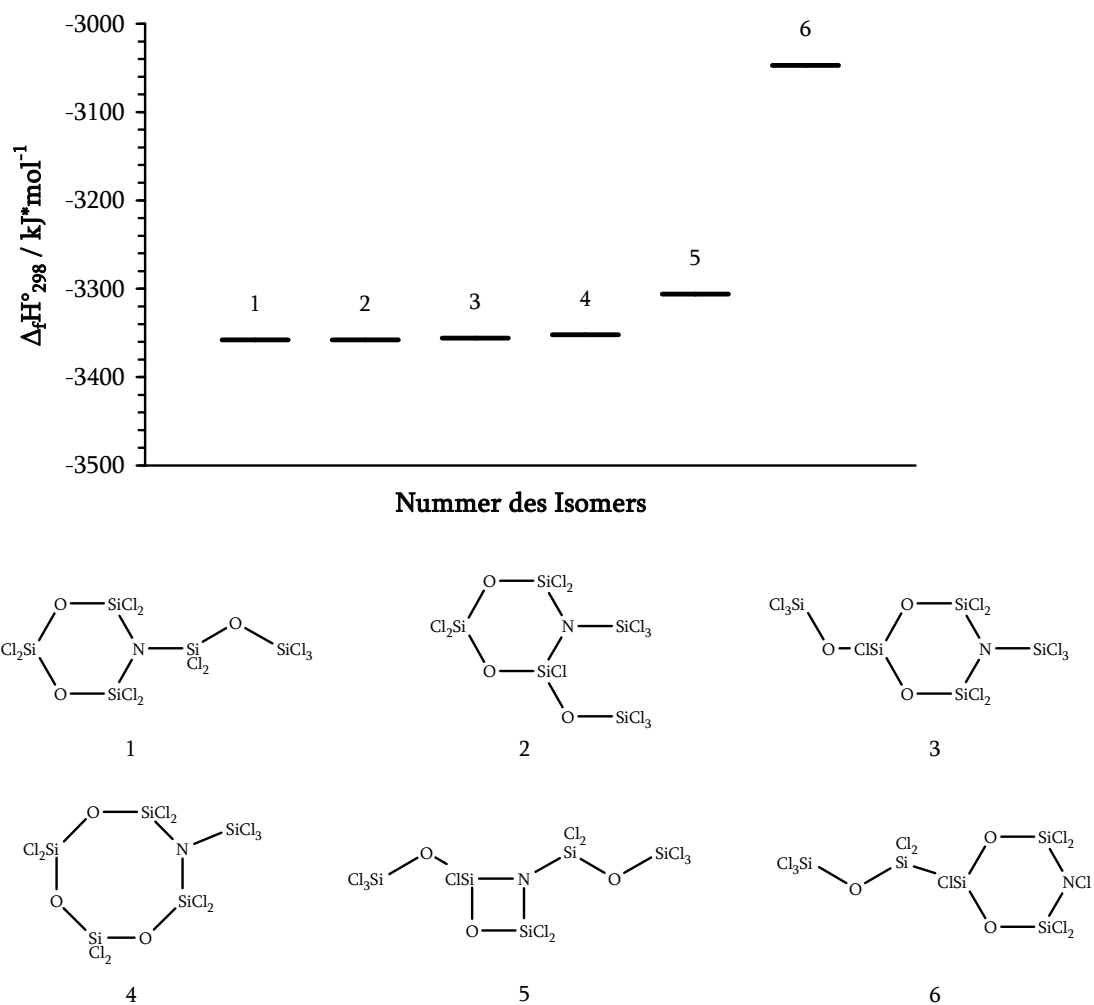


Abbildung 8.3: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

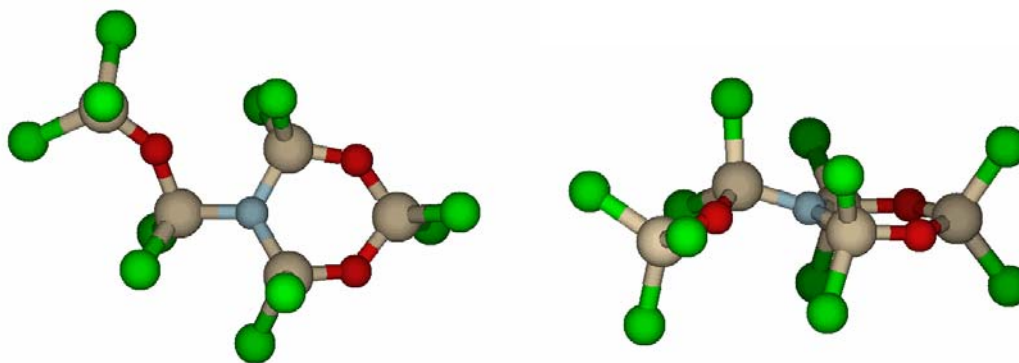


Abbildung 8.4: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

8.1.3 $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$ und $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$

Die Abbildungen 8.5 und 8.7 veranschaulichen die berechneten Bildungsenthalpien dieser homologen bicyclischen Verbindungen. Da in den vorhergehenden Beispielen bereits gezeigt wurde, dass Isomere, die N-Cl-Bindungen enthalten, energetisch deutlich ungünstiger sind als solche, in denen Stickstoff nur an Silicium gebunden ist, wurde auf die Berechnung weiterer Isomere dieser Art verzichtet.

Die Ergebnisse für $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$ zeigen, dass eine Konstitution mit zwei anellierten Sechsringen (Isomer 1) das energetisch stabilste Isomer für dieses Molekül darstellt. Die Bildungsenthalpien der Isomere 2 und 3, die aus einem anellierten Acht- und Vierring bzw. Sechs- und Vierring bestehen, liegen um 50 respektive 70 kJ/mol höher als bei Isomer 1. Die Erhöhung der Enthalpie liegt vermutlich in der zusätzlichen Ringspannung begründet, die durch den anellierten Vierring ausgeübt wird [57]. Mit Isomer 4 wurde auch eine überbrückte Konstitution in Betracht gezogen. Ihre Bildungsenthalpie liegt jedoch um ca. 110 kJ/mol höher als die des Isomers 1, was vermutlich ebenso auf eine erhöhte Ringspannung zurückzuführen ist.

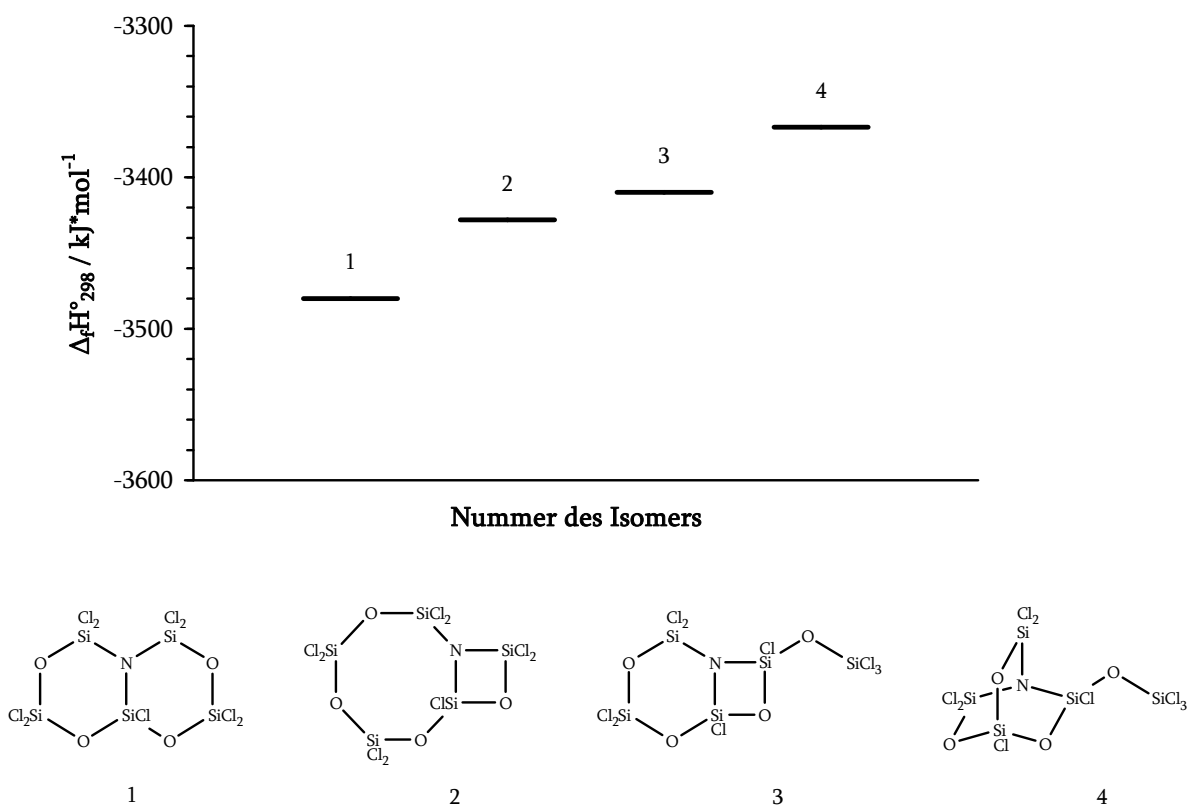


Abbildung 8.5: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

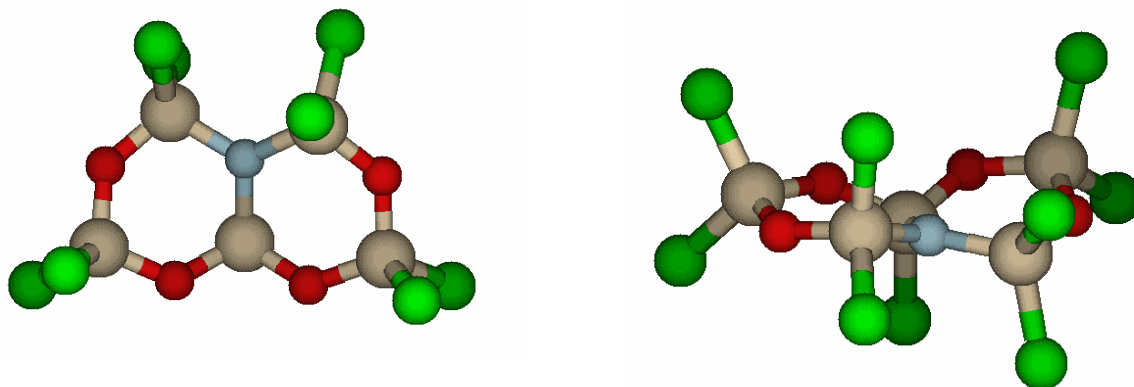


Abbildung 8.6: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

Die Ergebnisse für $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$ stimmen mit denen von $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$ überein. Auch hier sind zwei anellierte Sechsringe (Isomere 1 und 2) energetisch am stabilsten, wobei die unterschiedliche Lage der Substituenten keinen Einfluss auf die Bildungsenthalpie ausübt. Die Energie eines Konstitutionsisomers, das einen anellierten Sechs- und Vierring (Isomer 3) enthält, liegt um 70 kJ/mol höher, die des überbrückten Isomers 4 um 110 kJ/mol.

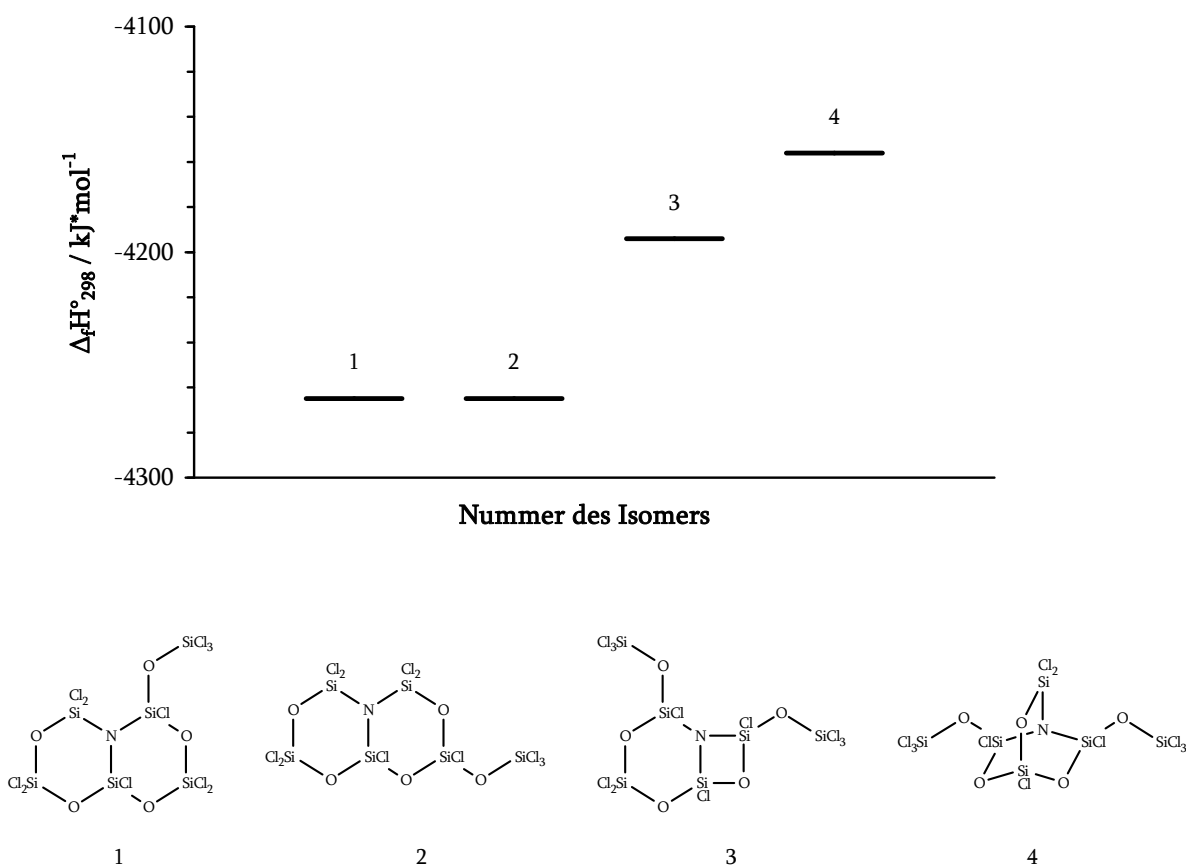


Abbildung 8.7: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

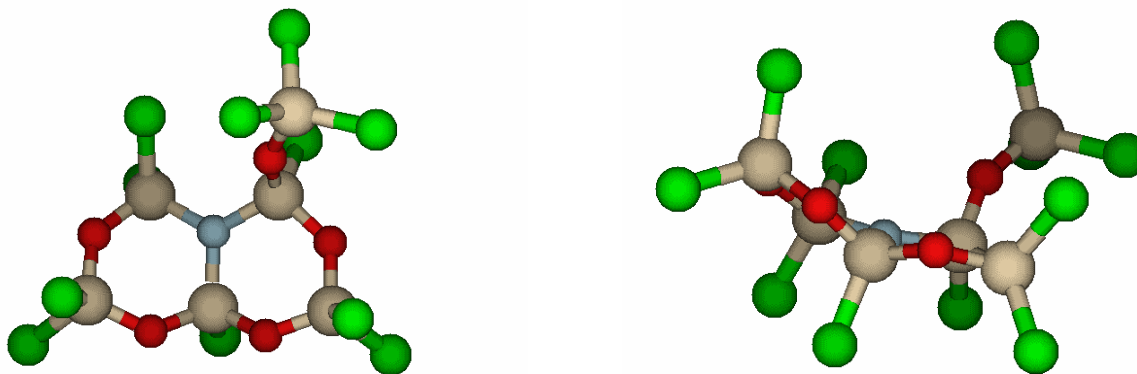


Abbildung 8.8: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

8.1.4 $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$

Bei den Silazaoxanen $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$ handelt es sich um monocyclische Verbindungen, für deren Konstitutionsbestimmung die Bildungsenthalpien von Isomeren mit einem Vier-, Sechs- und Achtring (Isomere 1 - 3) berechnet wurden (siehe Abbildungen 8.9 und 8.11). Im Gegensatz zu den Silazaoxanen, die nur ein Stickstoffatom enthalten, ergeben die quantenchemischen Berechnungen für diese Verbindungen, dass die Isomere 2, die einen Vierring beinhalten, energetisch genau so stabil wie die mit einem Sechsring (1) sind. Die Berechnungen zeigen dabei, dass die im Vierring gegenüberliegenden Siliciumatome einen Abstand von nur 2,51 Å haben (*van-der-Waals*-Radius 2,10 Å) und miteinander wechselwirken. Dabei entsteht ein zusätzlicher Bindungsanteil, der die höhere Ringspannung offenbar ausgleicht und für die Absenkung der Energie des Moleküls verantwortlich zu sein scheint. Die Bildungsenthalpien der Isomere 3, die einen Achtring enthalten, liegen um 10 - 15 kJ/mol über dem Wert für die stabileren Isomere 1 und 2 und damit in einer ähnlichen Größenordnung. Da die hier betrachteten Moleküle zwei Stickstoffatome enthalten, wurde auch eine Konstitution berechnet, in der eine N-N-Bindung in einem Fünfring sowie eine Si-Si-Bindung besteht (Isomer 4). Die erhaltene Bildungsenthalpie liegt jedoch um 320 kJ/mol höher als die der Isomere 1 und 2. Im Vergleich zu Isomer 1 ist die Anzahl der N-Si-Bindungen um zwei verringert, an ihre Stelle treten eine zusätzliche N-N- sowie eine Si-Si-Bindung. Aus den Bindungsinkrementen in Tabelle 8.2 lässt sich ein durch diesen Austausch hervorgerufener Energieunterschied von 309 kJ/mol abschätzen, was mit dem Unterschied der berechneten Bildungsenthalpien gut übereinstimmt. Die geringere energetische Stabilität von Isomer 4 lässt sich somit auf die deutlich stärkere Bindung zwischen Stickstoff und Silicium als zwischen den jeweiligen Elementen zurückführen.

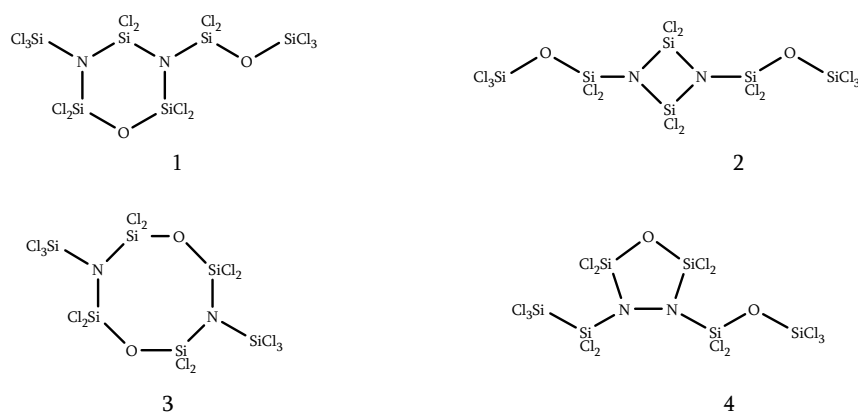
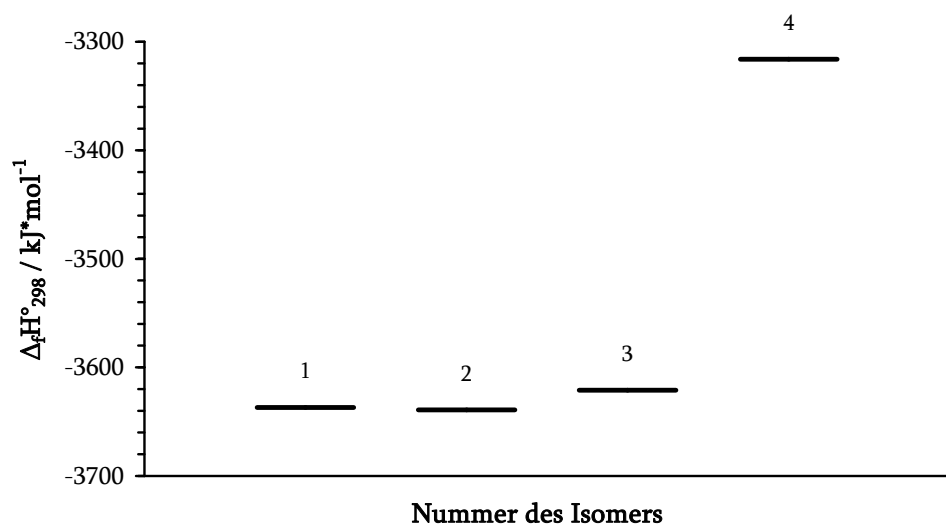


Abbildung 8.9: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $N_2Si_6O_2Cl_{14}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

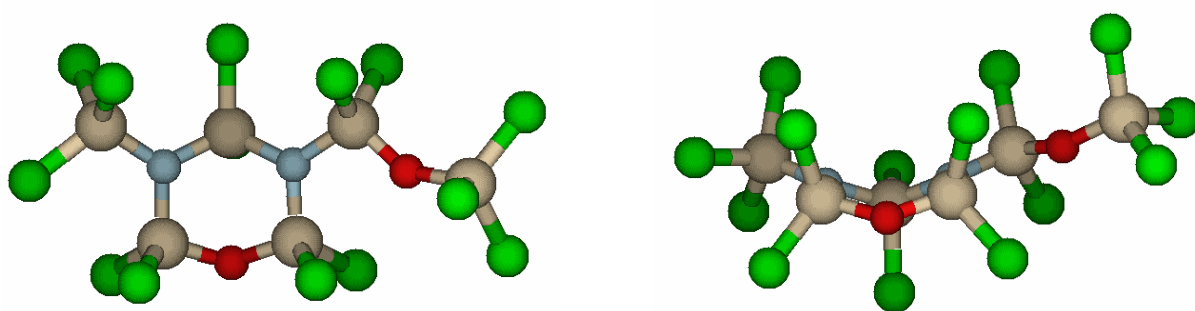


Abbildung 8.10: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $N_2Si_6O_2Cl_{14}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

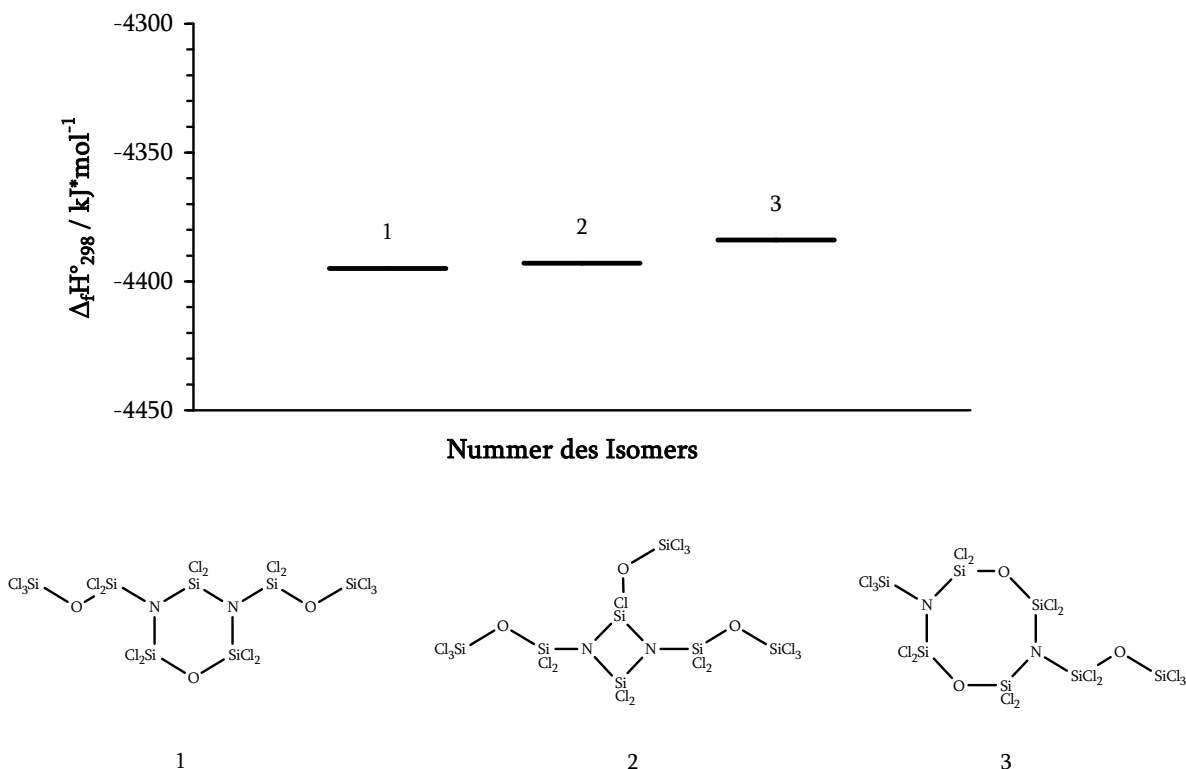


Abbildung 8.11: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

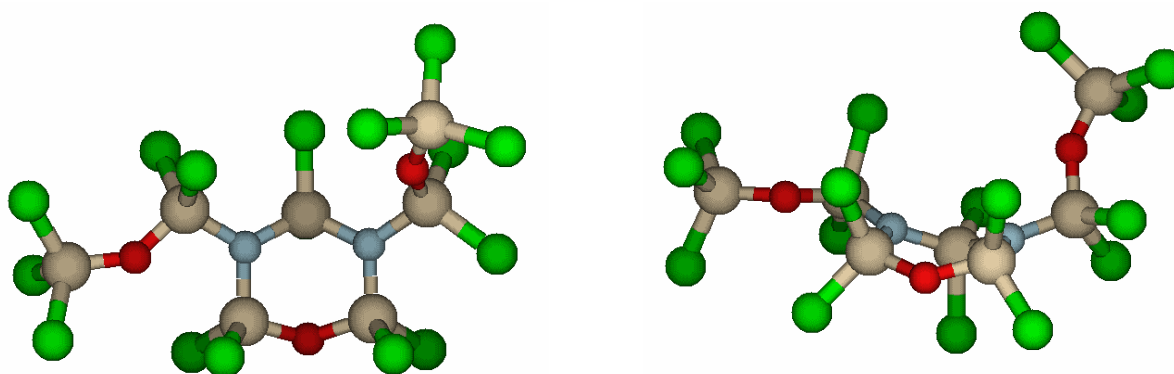


Abbildung 8.12: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

8.1.5 $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$

Die Energiediagramme in den Abbildungen 8.13 und 8.14 veranschaulichen die durch die Berechnungen erhaltenen Bildungsenthalpien einiger Isomere der bicyclischen Silazoxane $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$ und $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$. Hierbei wurden anellierte (1) und isolierte Ringe (2

8. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

und 3) untersucht. Die Isomere 1 stellen mit ihren anellierten Sechsringen die stabilste Konstitution dar. Die Bildungsenthalpien der Isomere mit isolierten Sechsringen (2) liegen um 35 kJ/mol ($\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$) respektive 15 kJ/mol ($\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$) leicht darüber. Die Tatsache, dass der Energieunterschied im Vergleich zum jeweils stabilsten Isomer in den beiden Verbindungen um 20 kJ/mol divergiert, überrascht ein wenig, da die sich entsprechenden Isomere jeweils sehr ähnliche Konstitutionen aufweisen. Möglicherweise spielen hier sterische Faktoren eine Rolle, da der wesentliche Unterschied zwischen den betrachteten Isomeren im Abstand der isolierten Sechsringe besteht. Mit den Isomeren 3 wurden auch für diese Verbindungen Konstitutionen betrachtet, die Vierringe enthalten, im Gegensatz zum vorhergehenden Abschnitt enthalten diese jedoch nur ein Stickstoffatom je Ring und entsprechen damit den Vierringen, die bei den Silazaoxanen mit nur einem Stickstoffatom untersucht wurden. Die Bildungsenthalpien der Isomere 3 liegen um ca. 115 kJ/mol über denen des jeweils stabilsten Isomers. Vergleicht man die Isomere 2 und 3 der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$, so beträgt der Energieunterschied ca. 100 kJ/mol, der Unterschied je Ring ergibt sich damit zu 50 kJ/mol. In den obigen Beispielen ergab sich der gleiche Wert, und auch in diesem Fall dürfte die stärkere Ringspannung für die höhere Energie verantwortlich sein.

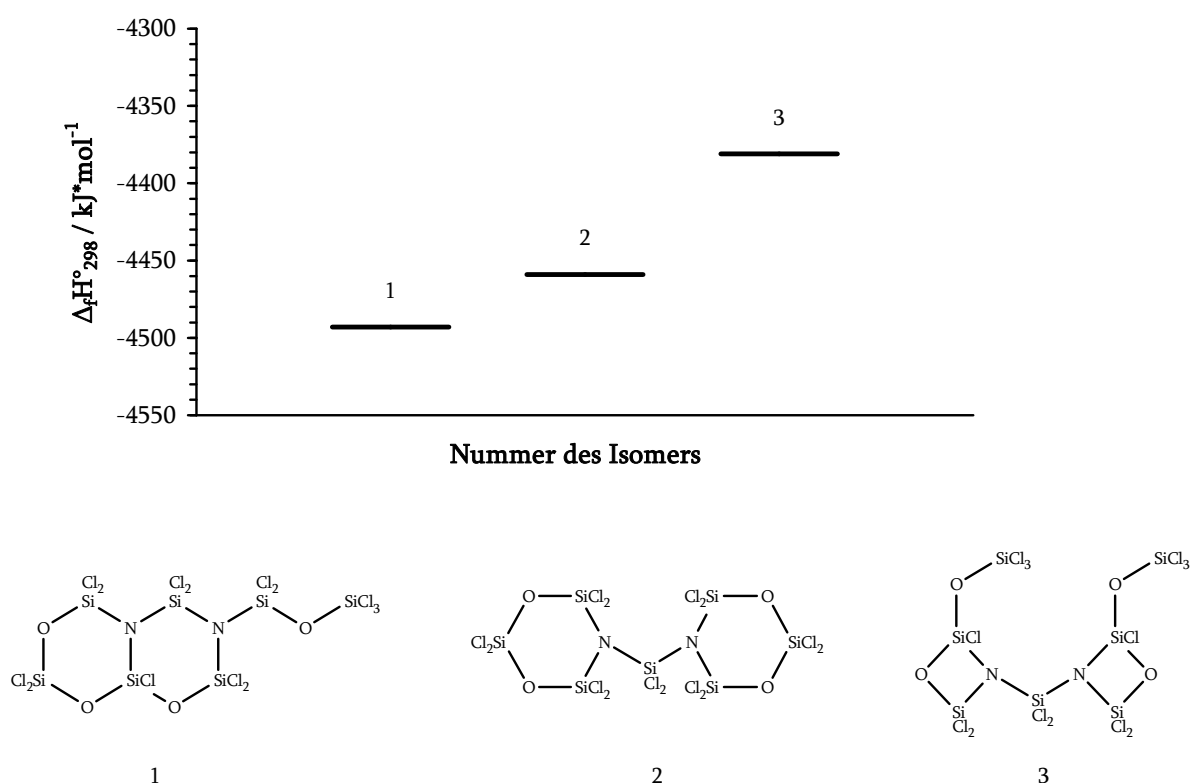


Abbildung 8.13: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

8. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

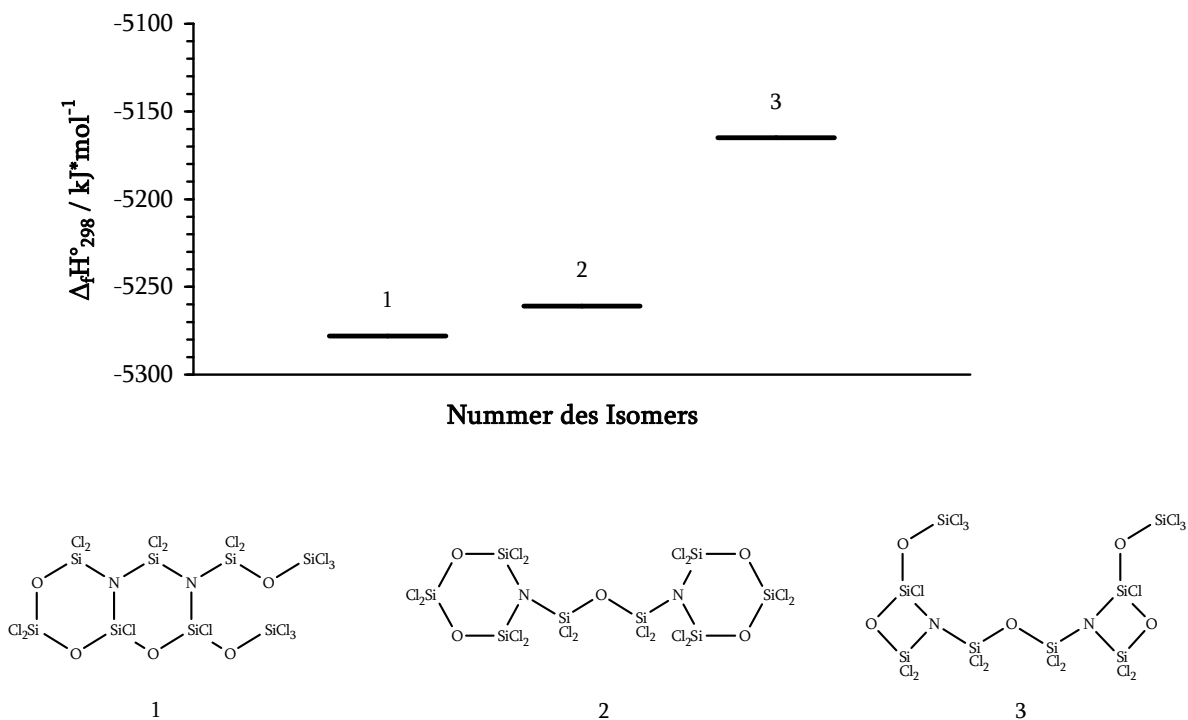


Abbildung 8.14: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.

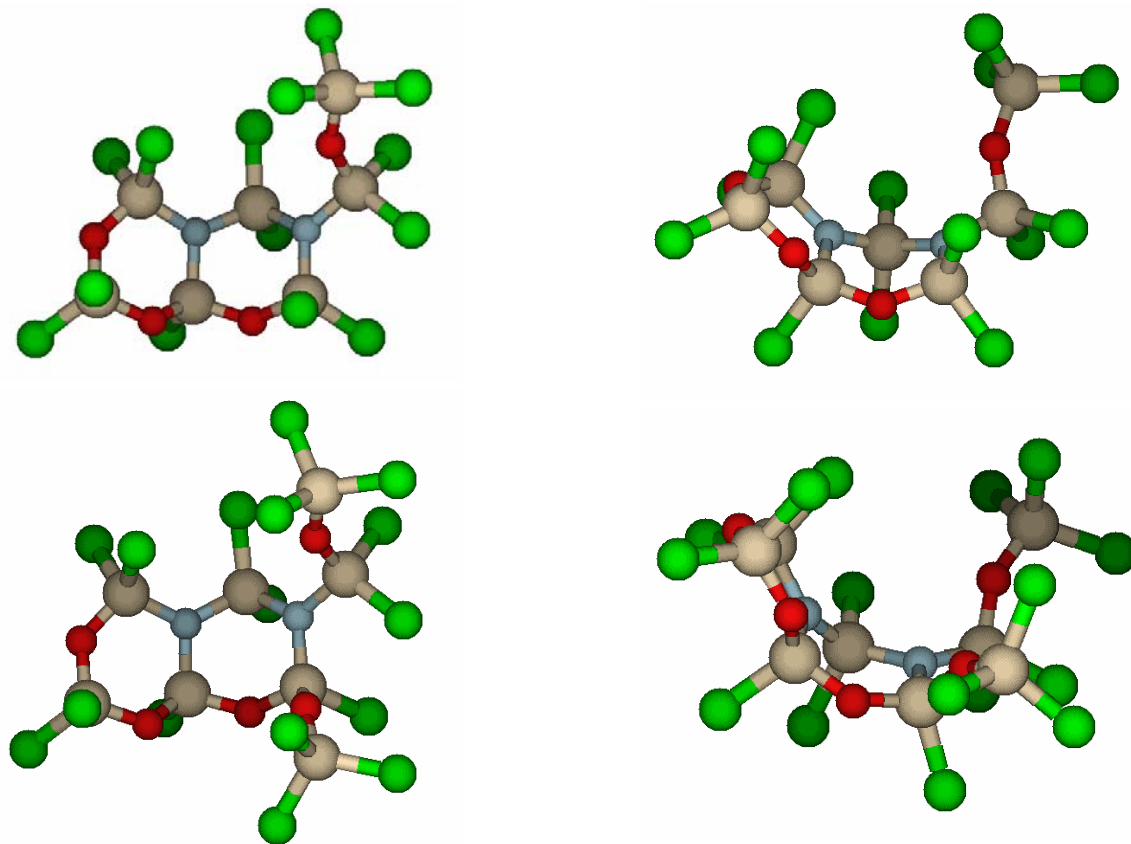


Abbildung 8.15: Quantenchemisch berechnete Strukturen der energetisch stabilsten Isomere der Verbindungen $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$ (oben) und $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$ (unten). Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.

8.1.6 Fazit

Die plasmachemisch aktivierte Reaktion von Hexachlordisiloxan und Stickstoff führte zur Bildung von Siloxanen und Silazaoxanen. Die Entstehung von Siloxanen aus Siliciumtetrachlorid oder Hexachlordisiloxan in einer Entladung unter Anwesenheit von Sauerstoff wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet [29, 30]. Die Anwesenheit von aktiviertem Stickstoff in den Versuchen der vorliegenden Arbeit ermöglichte die Bildung von Silazaoxanen. In diesem System konnten acht Verbindungen nachgewiesen werden, die bisher in der Literatur noch nicht charakterisiert wurden. Es handelt sich dabei um mono- und bicyclische Verbindungen, die ein oder zwei Stickstoffatome je Molekül enthalten. Aus den Summenformeln der nachgewiesenen Verbindungen ergab sich, dass ausschließlich cyclische Moleküle erhalten wurden. Ein kettenförmiges Silazaoxan, beispielsweise das naheliegende Produkt $\text{NSi}_6\text{O}_3\text{Cl}_{15} = \text{N}(\text{SiCl}_2\text{-O-SiCl}_3)_3$, wurde bei keiner der Analysen entdeckt. Dies könnte daran liegen, dass ein solches Molekül unter den speziellen Bedingungen im Plasma leicht unter Ringschluss und Abgabe von SiCl_4 zu $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ reagieren könnte, welches tatsächlich eines der erhaltenen Produkte darstellt.

Quantenchemische Berechnungen ergaben, dass für monocyclische Silazaoxane eine Konstitution mit einem Sechsring energetisch am günstigsten ist. Vierringe, die ein Sauerstoffatom enthalten, sind energetisch etwas ungünstiger. Für Silazaoxane mit zwei Stickstoffatomen ist eine Struktur mit einem Si_2N_2 -Ring ähnlich stabil wie ein $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ -Sechsring. Die stabilste Konstitution der bicyclischen Silazaoxane ist mit einer Struktur gegeben, in der zwei anellierte Sechsringe auftreten. In allen Fällen sind in den stabilsten Konstitutionen Stickstoff-, Sauerstoff- und Chloratome nur an Siliciumatome gebunden, das Auftreten von N-Cl- oder Element-Element-Bindungen führt zu einer deutlichen Erhöhung der Energie der betrachteten Verbindung. Dies liegt an der geringeren Bindungsenergie von N-Cl-, Si-Si- und N-N-Bindungen im Vergleich zu N-Si- und Si-Cl-Bindungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass das entscheidende Kriterium für die energetische Stabilität der betrachteten Konstitutionen in der Art und Anzahl der beteiligten Bindungen liegt.

8.2 Plasmachemische Umsetzung von Chalkogenhalogeniden und Stickstoff

8.2.1 Dischwefeldichlorid

Bei der plasmachemischen Umsetzung von Schwefeldichlorid S_2Cl_2 in einem Stickstoffplasma schied sich ein brauner Feststoff an der Wand des Reaktionsrohres im Bereich der Entladungszone ab. Massenspektrometrische DIP-Analysen zeigten, dass es sich bei dieser Substanz um elementaren Schwefel handelt. Bei der Zugabe des Eduktes hinter der Entladungszone blieb die Bildung von Schwefel aus. Dies führt zu dem Schluss, dass sich das Dischwefeldichlorid unter den in der Entladung herrschenden Bedingungen teilweise zersetzt. In beiden Versuchsanordnungen wurden ein roter Feststoff sowie eine gelbe Flüssigkeit in der Produktkühlfalle aufgefangen. Leichter flüchtige Bestandteile wurden abgetrennt und mittels GC/MS-Messungen analysiert. In dieser Fraktion wurde Schwefeldichlorid S_2Cl_2 als Hauptbestandteil nachgewiesen, daneben wurden das Edukt S_2Cl_2 sowie Schwefelnitrid S_4N_4 als Nebenbestandteile detektiert. Die DIP-Messungen (EI und CI) des zurückgebliebenen Feststoffs zeigten, dass dieser aus Schwefelnitrid und dem Thiazylchlorid $S_3N_3Cl_3$ besteht.

In den Analysen erschien das Edukt S_2Cl_2 nur noch in geringen Mengen, es wird folglich während der Reaktion nahezu vollständig umgesetzt. Neben der Zersetzung, bei der elementarer Schwefel abgeschieden wird, und der Umwandlung zu S_2Cl_2 reagiert es jedoch auch mit dem plasmachemisch aktivierten Stickstoff, so dass das Thiazylchlorid $S_3N_3Cl_3$ und Schwefelnitrid entstehen. Die gleichen Ergebnisse wurden bei Zugabe des Dischwefeldichlorids hinter der Entladungszone erhalten, nur dass hierbei die Zersetzung zu Schwefel ausblieb. Die plasmachemische Aktivierung des Stickstoffs genügt also, um Dischwefeldichlorid umzusetzen.

Bei den erhaltenen stickstoffhaltigen Substanzen handelt es sich um bereits bekannte Verbindungen. $S_3N_3Cl_3$ bildet einen planaren Sechsring mit einheitlichen Bindungslängen, in dem Schwefel- und Stickstoffatome alternieren (siehe Abbildung 8.16). Die Chloratome sind an die Schwefelatome gebunden und stehen alle auf der gleichen Seite der Ringebene. Die Verbindung bildet gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt $162,5\text{ °C}$ [33]. Das Molekül kann als Zwischenstufe bei der Reaktion von Schwefeltetrachlorid zu Schwefelnitrid aufgefasst werden.

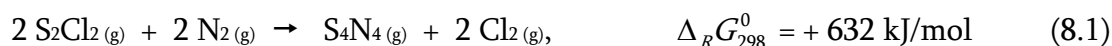
Schwefelnitrid kommt in verschiedenen Zusammensetzungen vor, darunter insbesondere S_4N_4 und S_2N_2 sowie den nur in der Gasphase stabilen Moleküle S_3N_3 und SN . In den Analysen wurden Ionen jeder dieser Zusammensetzungen nachgewiesen. Gasförmiges S_4N_4 kann bei erhöhter Temperatur und unter vermindertem Druck, also unter den im Massenspektrometer herrschenden Bedingungen, zu den übrigen Schwefelnitriden depolymerisieren [34-37]. Da zumindest in den DIP-Messungen das Ion $S_4N_4^+$ nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, dass das Molekül S_4N_4 auch in der untersuchten Substanz vorhanden ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass daneben auch S_2N_2 vorliegt.

Mit dem Schwefelnitrid S_4N_4 wurde eine endotherme ($\Delta_f H_{298,g}^0 = +523 \text{ kJ/mol}$), explosive Verbindung erhalten, die bei Reibung oder Stoß in die Elemente zerfällt. Das Molekül bildet eine Käfigstruktur aus, in der eine schwache Einfachbindung zwischen gegenüberliegenden Schwefelatomen besteht (siehe Abbildung 8.16). Die S-N-Bindungsabstände sind dabei von einheitlicher Länge. Die Verbindung bildet gelbe bis rote Kristalle vom Schmelzpunkt $178,2 \text{ °C}$ [33, 41].



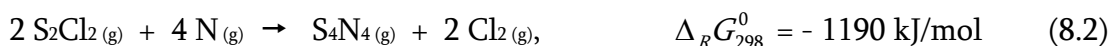
Abbildung 8.16: Räumliche Darstellungen der Verbindungen S_4N_4 (links) und $S_3N_3Cl_3$ (rechts)

Die in diesem Versuch gelungene Darstellung von Schwefelnitrid aus Dischwefeldichlorid und elementarem Stickstoff verdeutlicht eine Besonderheit der plasmachemischen Aktivierung. Betrachtet man folgende Bildungsreaktion von S_4N_4 , so stellt man fest, dass deren freie Enthalpie positiv ist [38-41] und die Reaktion somit nicht freiwillig abläuft:



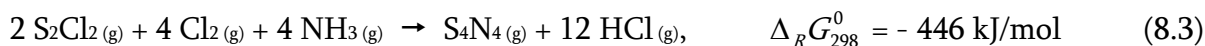
Dies liegt insbesondere an der Stärke der Dreifachbindung im Stickstoffmolekül, da die für einen Bruch dieser Bindung benötigte Energie durch die neu entstehenden Bindungen nur schwer kompensiert werden kann. Auch eine Temperaturerhöhung ändert diese Situation nicht grundlegend, da die in Produktrichtung abnehmende Anzahl gasförmiger Moleküle zu einem Entropieverlust und damit bei steigender Temperatur zu einer weiteren Erhöhung der freien Reaktionsenthalpie führen sollte. Zudem handelt es sich bei

Stickstoffnitrid um eine metastabile Verbindung hinsichtlich der Dissoziation in die Elemente, so dass sich die Substanz bei erhöhter Temperatur zersetzt. Im Gegensatz zur oben aufgestellten Reaktionsgleichung liegen unter plasmachemischen Bedingungen jedoch vor allem reaktive Stickstoff-*Atome* anstelle der Stickstoff-Moleküle vor, so dass die Energie für den Bruch der Stickstoff-Dreifachbindung schon zuvor bereitgestellt wurde. Gleichung (5.1) verändert sich daher folgendermaßen:



Die freie Reaktionsenthalpie ist nunmehr stark negativ, und die Reaktion läuft freiwillig ab. Die plasmachemische Aktivierung ermöglicht es somit, Reaktionen mit elementarem Stickstoff durchzuführen, die unter den Bedingungen der thermischen Aktivierung nicht ablaufen.

Da elementarer Stickstoff für eine *klassische* Synthese von S_4N_4 nicht geeignet ist, erfolgt diese auf einem Umweg, beispielsweise durch die Umsetzung von S_2Cl_2 mit Chlor und Ammoniak [33]:



8.2.2 Schwefelhexafluorid

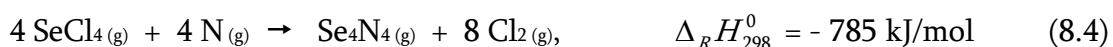
Bei der Umsetzung von Schwefelhexafluorid SF_6 wurden gasförmige Stoffe in der Produktkühlfalle aufgefangen. Die massenspektrometrische Analyse dieses Gases ergab, dass es aus Siliciumfluorid SiF_4 , den Stickoxiden NO und NO_2 , Schwefeldioxid SO_2 und Sulfurylfluorid SO_2F_2 besteht. Im Gegensatz zur Umsetzung von Schwefeldichlorid konnten keine Thiazylhalogenide und kein Schwefelnitrid nachgewiesen werden. Die Entstehung von Siliciumtetrafluorid in diesem Versuch deutet darauf hin, dass unter den Bedingungen der Entladung das Quarzglas, aus dem das Reaktionsrohr besteht, von fluorhaltigen Spezies oder Fluoratomen angegriffen wird. Dabei wird neben SiF_4 auch Sauerstoff freigesetzt, der mit den weiteren Plasmabestandteilen zu den beobachteten Verbindungen reagieren kann. Diese Nebenreaktionen scheinen das Geschehen in der Entladung zu dominieren. Unter den gegebenen Bedingungen ist daher eine Synthese von Thiazylfluoriden oder Schwefelnitrid aus Schwefelhexafluorid nicht zu erreichen.

8.2.3 Selentetrachlorid

Bei der Umsetzung von Selentetrachlorid schied sich ein teils grauer, teils rötlicher Feststoff im Bereich der Entladungszone ab. Die massenspektrometrischen Analysen ergaben, dass es sich dabei um ein Gemisch handelt, das SeOCl_2 , SeO_2 , Selennitrid sowie elementares Selen enthält, wobei das Selen den Hauptbestandteil darstellt. In dem Feststoff, der sich in der Produktkühlfalle abgeschieden hatte, konnte neben SeOCl_2 und SeO_2 nur noch das Edukt SeCl_4 nachgewiesen werden.

Das Erscheinen sauerstoffhaltiger Verbindungen in den Analysen ist dadurch zu erklären, dass das Selentetrachlorid vor der Versuchsdurchführung Luftkontakt ausgesetzt ist. Da es wegen seines geringen Dampfdrucks nicht in die Apparatur geleitet werden kann, indem ein verschließbarer Kolben, der die Substanz enthält, daran angeschlossen wird, musste es an der Luft in ein Korundschiffchen gegeben und in der Apparatur platziert werden.

Unter den Bedingungen im Plasma dominiert die Zersetzung von SeCl_4 , wobei elementares Selen abgeschieden wird. Daneben reagiert das Edukt jedoch auch mit dem aktivierten Stickstoff, so dass Selennitrid gebildet wird. Das Erscheinen des Se_4N_4^+ -Ions in den massenspektrometrischen Analysen deutet darauf hin, dass es sich dabei auch um das Molekül der Summenformel Se_4N_4 handelt. Dessen Aufbau entspricht dem des entsprechenden Schwefelnitrids (siehe Abbildung 8.16), und auch in seinen sonstigen Eigenschaften ähnelt es diesem. Wie dieses ist es explosiv und zerfällt bei Stoß oder Erhöhung der Temperatur in die Elemente. Seine Standardbildungsenthalpie ist mit +766 kJ/mol noch positiver als die des Schwefelnitrids (523 kJ/mol) [38-40]. Die hier ablaufende Reaktion kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



Die entsprechende Reaktion unter klassischen Bedingungen, bei denen N_2 -Moleküle statt der Stickstoffatome vorliegen, hat hingegen eine stark positive Reaktionsenthalpie von +1106 kJ/mol. Aufgrund fehlender thermochemischer Daten wurden hierbei nur die Reaktionsenthalpien, nicht die freien Reaktionsenthalpien berechnet. Der Unterschied zwischen den beiden Reaktionen wird anhand dieser Werte jedoch ebenso deutlich. Auch hier ermöglichen also die speziellen Bedingungen in der Entladung Reaktionen, die unter klassischen Bedingungen nicht freiwillig ablaufen.

Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Se}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ oder andere Selennitridchloride, die eine Zwischenstufe bei der Reaktion vom Selenchlorid zum Nitrid darstellen würden, konnte in den Analysen nicht nachgewiesen werden. Im Allgemeinen zeichnen sich Selennitridchloride durch geringe Stabilität aus [42-45], daher können unter den Bedingungen der plasmachemischen Umsetzung offenbar keine stabilen Zwischenstufen dieser Art isoliert werden.

8.2.4 Tellurtetrachlorid

In den massenspektrometrischen Analysen der bei der Umsetzung von TeCl_4 erhaltenen Produkte konnte neben nicht umgesetztem Edukt lediglich elementares Tellur nachgewiesen werden. Dieses verdampft in Form von Te_2 -Molekülen, die in ionisierter Form in den Massenspektren erschienen. Die Bedingungen im Plasma führen offenbar ausschließlich zur Zersetzung des Eduktes. Es konnten keinerlei Tellurnitride oder Tellurnitridhalogenide nachgewiesen werden, eine Reaktion mit dem aktivierten Stickstoff wie bei den entsprechenden Schwefel- oder Selenchloriden läuft nicht ab. Dies liegt vermutlich an der noch geringeren Stabilität solcher Tellurverbindungen im Vergleich zu seinen Homologen. Die Existenz von Te_4N_4 konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Lediglich die Synthese einiger ligandenstabilisierter Tellurnitride bzw. -Nitridchloride wird in der Literatur beschrieben [42-46]. Die Bedingungen im Plasma erlauben eine entsprechende Bildung offenbar nicht.

8.2.5 Fazit

Die Chalkogenhalogenide S_2Cl_2 , SF_6 , SeCl_4 und TeCl_4 wurden in einem Stickstoffplasma umgesetzt. Die Reaktion von S_2Cl_2 mit Stickstoff lieferte neben elementarem Schwefel das Thiazylchlorid $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und das Schwefelnitrid S_4N_4 . Entsprechende Produkte entstanden bei der Umsetzung von SF_6 nicht, da Nebenreaktionen dominierten, bei denen das Quarzglas des Reaktionsrohres angegriffen wurde.

Bei der Umsetzung von SeCl_4 entstand analog zur Umsetzung von S_2Cl_2 das Selennitrid Se_4N_4 . Schwefel- und Selennitrid sind bekannte, endotherme Verbindungen, die bei erhöhter Temperatur oder durch Stoß explosionsartig in die Elemente zerfallen. Ihre Entstehung aus Chalkogenhalogeniden und elementarem Stickstoff ist auf klassischem Wege durch thermische Aktivierung nicht zu erreichen. Die Tatsache, dass sie in den hier durchgeführten Versuchen dennoch entstehen, ist auf die Anwesenheit von Stickstoff-

atomen unter den Bedingungen einer Gasentladung zurückzuführen. Die Bildung eines Tellurnitrids aus der Umsetzung von TeCl_4 blieb im Gegensatz zu den Homologen des Tellurs aus. Dies ist auf die geringe Stabilität möglicher Tellurnitride zurückzuführen, von denen bisher noch keines als Reinsubstanz synthetisiert werden konnte.

Das bei der Umsetzung von Dischwefeldichlorid neben dem Nitrid entstandene Thiazylchlorid $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ stellt eine Zwischenstufe bei der Bildung des Nitrides dar. Ähnliche Zwischenstufen wurden weder in den Versuchen mit Selen- noch mit Tellurchlorid beobachtet. Dies ist auf die geringe Stabilität von Selen- und Tellurnitridchloriden zurückzuführen. Die Abscheidung elementaren Schwefels, Selens und Tellurs in den jeweiligen Versuchen ist auf die Zersetzung der entsprechenden Chloride unter den Bedingungen der Entladung zurückzuführen.

8.3 Plasmachemische Umsetzungen von Benzol, 1,3,5-Trichlorbenzol und Hexachlorbenzol unter Ausschluss von Stickstoff

Im Fokus der hierbei untersuchten Reaktionen stand die Frage, ob eine plasmachemisch aktivierte Umsetzung der verwendeten Benzolderivate eine realistische Möglichkeit bietet, Graphen zu erhalten. Da ein Nachweis dieses Stoffes massenspektrometrisch nicht erfolgen kann, dient die Entstehung polycyclischer Aromaten, die als Zwischenprodukte auf dem Weg vom Benzol zum Graphen angesehen werden können, als Kriterium zur Beurteilung der Erfolgsaussichten einer solchen Herangehensweise.

8.3.1 Benzol

Bei der Umsetzung von Benzol in einer Entladung, in der das Benzol selbst als Trägergas fungierte, wurden in der Produktkühlfalle im Wesentlichen alkyl-, alkenyl- und alkinyl-substituierte Benzolderivate aufgefangen. Daneben wurden in dem Gemisch auch kettenförmige Kohlenwasserstoffe sowie Biphenyl und Naphthalin nachgewiesen. Die Bestandteile eines Feststoffs, der sich im Reaktionsrohr abgeschieden hatte, konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Die Ergebnisse der Analysen deuten jedoch darauf hin, dass darin unter Anderem polycyclische Aromaten enthalten sind. Unter den Bedingungen der Entladung scheinen die Benzolmoleküle zum Teil zerstört zu werden, wodurch Bruchstücke entstehen, die Substitutionsreaktionen an weiteren Benzolmolekülen eingehen können. Mit Naphthalin ist ein zweikerniger Aromat entstanden, und der Feststoff aus dem Reaktionsrohr enthielt vermutlich mehrkernige Aromaten. Deren Entstehung stellt jedoch anscheinend nur eine Nebenreaktion dar, unter den Reaktionsbedingungen bilden sich in erster Linie substituierte Benzolderivate. Daher erscheint der Versuch einer Synthese von Graphen durch plasmachemische Zersetzung von Benzol nicht erfolgversprechend.

8.3.2 Trichlorbenzol

Bei der plasmachemischen Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol in einem Argonplasma wurden geringe Mengen Di- und Tetrachlorbenzol neben der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung in der Produktkühlfalle aufgefangen. Ein Feststoff, der sich im Reaktionsrohr abgelagert hatte, bestand aus Biphenyl- und Terphenylderivaten mit unterschiedlicher Anzahl von Chlorsubstituenten. Die Bedingungen in der Entladung führen in erster Linie zu einem Austausch von Chlor- und Wasserstoffatomen zwischen den Molekülen. Weiterhin können auch die aromatischen Ringe miteinander reagieren und kombinieren,

was zur Bildung von verketteten Phenylringen führt. Die Ergebnisse der Analysen lieferten kein Anzeichen für die Bildung von kondensierten Ringen. Eine Synthese von Graphen erscheint mit 1,3,5-Trichlorbenzol wohl aussichtslos.

8.3.3 Hexachlorbenzol

Bei der plasmachemischen Umsetzung von Hexachlorbenzol C_6Cl_6 in einem Argonplasma wurden geringe Mengen eines farblosen Feststoffs in der Produktkühlfalle aufgefangen. Die massenspektrometrische Analyse ergab, dass dieser aus Hexachlorethan C_2Cl_6 , der Verbindung C_5Cl_8 und nicht umgesetztem C_6Cl_6 besteht. In einem bräunlichen Feststoff, der sich im Reaktionsrohr befand, konnte nur Decachlorbiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ nachgewiesen werden. Die Entstehung von C_2Cl_6 und C_5Cl_8 deutet auf die Zerstörung eines Teils der Phenylringe hin, so dass kleine Fragmente entstehen, die untereinander rekombinieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Aromaten miteinander reagieren und dadurch verkettete Phenylringe entstehen. Kondensierte Ringe konnten wie bei 1,3,5-Trichlorbenzol nicht nachgewiesen werden.

8.3.4 Fazit

Bei der plasmachemischen Zersetzung von Benzol wurde eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen erhalten. Eine Entstehung von kondensierten Aromaten wie die von Naphthalin ist dabei zwar möglich, jedoch überwiegen andere Reaktionen, die zu substituierten Benzolderivaten, Biphenyl oder kettenförmigen Kohlenwasserstoffen führen. Im Gegensatz hierzu konnten bei der Umsetzung von Trichlorbenzol keine kettenförmigen Substituenten oder Produkte nachgewiesen werden. Dies könnte an mildereren Reaktionsbedingungen liegen, da der Leistungseintrag der Mikrowellen in diesem Fall bei nur 80 W im Vergleich zu 240 W bei Benzol lag. Hierbei kann hingegen ein anderes Phänomen beobachtet werden, nämlich der Austausch von Wasserstoff- und Chloratomen, der an dem Auftreten von Di-, Tri- und Tetrachlorbenzol deutlich wird. Dies deutet auf radikalische Mechanismen hin, wie sie charakteristisch für Reaktionen in Entladungen sind. Ähnliche Reaktionen dürften auch bei den anderen Derivaten ablaufen. Einen Hinweis auf radikalische Mechanismen gibt ebenso die Entstehung von verketteten Aromaten, die in all diesen Versuchen, aber insbesondere bei Tri- und Hexachlorbenzol auftraten. Für die Entstehung von polycyclischen Aromaten sind diese Bedingungen offenbar weniger geeignet, denn Naphthalin konnte als einziges Produkt dieser Gruppe und nur in geringen Mengen bei der Umsetzung von Benzol zweifelsfrei nachgewiesen werden. Da Reaktionen, die zur Bildung von Polycyclen führen, bei den hier untersuchten Reaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen, erscheint diese Herangehensweise nicht als eine realistische alternative zur Darstellung von Graphen.

8.4 Plasmachemische Umsetzung von Benzolderivaten und Stickstoff

8.4.1 Benzol

Bei der Reaktion von Benzol und Stickstoff in einer Entladung entstanden Toluol C_7H_8 sowie die Verbindungen Benzonitril C_7H_5N , Benzodinitril $C_8H_4N_2$ und C_9H_5N , bei dem es sich vermutlich um Phenylpropionitril handelt. In den Analysen konnte Benzol nur noch in Spuren nachgewiesen werden, es setzt sich unter den Bedingungen des Plasmas nahezu vollständig um. Toluol bildete auch bei der entsprechenden Reaktion von Benzol ohne die Anwesenheit von Stickstoff eines der Hauptprodukte, es stellt ein typisches Zersetzungsprodukt von Benzol in einer Gasentladung dar. Die Entstehung von Nitrilen bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in einer Stickstoffentladung wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet [7, 47-49]. Dies ist auf eine Reaktion der im Plasma vorhandenen Stickstoffatome mit Fragmenten, die bei der Zersetzung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe entstehen, zurückzuführen. Ein Rückschluss darauf, welche Fragmente im Plasma vorliegen, ist durch eine Betrachtung der entstandenen Produkte nur sehr eingeschränkt möglich. Dennoch deuten die in einigen Produkten enthaltenen Alkyl- bzw. CN-Substituenten darauf hin, dass im Plasma Kohlenstoffspezies vorliegen, die nur ein Kohlenstoffatom enthalten. Dabei könnte es sich um das Methylradikal CH_3^\bullet , Methylen CH_2 oder das Radikal CH^\bullet handeln. Aufschluss über die Identität der vorhandenen Spezies könnten *in-situ*-Messungen geben, die mit den vorhandenen apparativen Möglichkeiten jedoch nicht durchgeführt werden konnten.

8.4.2 Trichlorbenzol

Die plasmachemische aktivierte Reaktion von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Stickstoff führte wie die entsprechende Reaktion in einem Argonplasma zur Bildung von Di-, Tetra- und Pentachlorbenzol neben nicht umgesetztem $C_6H_3Cl_3$. Dies ist auf radikalische Austauschmechanismen zurückzuführen. Weiterhin entstanden Di- und Trichlorbenzonitril, also Chlorderivate des bei der Umsetzung von Benzol und Stickstoff erhaltenen Benzonitrils. Diese Übereinstimmung deutet darauf hin, dass in beiden Fällen ähnliche Mechanismen wirksam sind. Während Benzol jedoch nahezu vollständig umgesetzt wird, bleibt im Falle des Trichlorbenzols ein Teil der Ausgangsverbindung erhalten. Dies deutet auf eine geringere Reaktivität unter den gegebenen Bedingungen hin.

8.4.3 Hexachlorbenzol

Bei der Umsetzung von Hexachlorbenzol in einer Stickstoffentladung entstanden Heptachlorbutannitril C_4Cl_7N , C_5Cl_8 und C_2Cl_6 . Die Ausgangsverbindung setzte sich nur partiell um. Die Bildung eines Benzonnitrils blieb im Gegensatz zu den Umsetzungen von C_6H_6 und $C_6H_3Cl_3$ aus. Welcher Umstand für diese unterschiedlichen Ergebnisse verantwortlich ist, bleibt unklar. Es ist jedoch bekannt, dass Reaktionen in Entladungen äußerst empfindlich auf geringe Änderungen der Bedingungen reagieren [1]. Da in den hier durchgeführten Versuchen die Reaktionsbedingungen den jeweiligen Substanzen angepasst werden mussten, zum einen um eine stabile Entladung aufrechtzuerhalten und zum anderen um eine gleichmäßige Zufuhr der Ausgangsverbindungen zu gewährleisten, könnte hierin der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse liegen. Die Entstehung von C_5Cl_8 und C_2Cl_6 wurde auch bei der entsprechenden Umsetzung in einem Argonplasma beobachtet, in diesem Fall scheinen ähnliche Mechanismen zu wirken.

8.4.4 Fazit

Bei der Umsetzung von Benzol, 1,3,5-Trichlorbenzol sowie Hexachlorbenzol in Stickstoffentladungen entstanden einerseits (Chlor-) Kohlenwasserstoffe, die auch bei entsprechenden Umsetzungen der Substanzen in einem Argonplasma gebildet wurden. Andererseits wurden Nitrile erhalten. Während im Fall von Benzol und Trichlorbenzol vor allem Benzonnitril entstand, wurde im Fall von Hexachlorbenzol Heptachlorbutannitril gebildet. Dieser Unterschied ist vermutlich auf leicht unterschiedliche Reaktionsbedingungen zurückzuführen, auf deren Veränderung Reaktionen in Entladungen äußerst empfindlich reagieren. Die in den beschriebenen Versuchen entstandenen Verbindungen deuten darauf hin, dass in den Entladungen Spezies auftreten, die nur ein Kohlenstoffatom enthalten. Eine Aufklärung, um welche Spezies es sich dabei im Einzelnen handelt, könnten höchstwahrscheinlich *in-situ*-Messungen bringen.

8.5 Plasmachemische Umsetzungen weiterer Elementhalogenide und Stickstoff

Die flüchtigen Halogenide TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , SnBr_4 und SbCl_5 wurden Stickstoffentladungen ausgesetzt und die dabei erhaltenen Produkte massenspektrometrisch, einige feste Produkte auch diffraktometrisch untersucht. In allen Systemen stellte die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung den größten Teil der aufgefangenen Substanzen dar, im Fall von AlCl_3 und SnBr_4 fand überhaupt keine Umsetzung statt. Bei der Reaktion von SnCl_4 entstand ein weißer Feststoff, der massenspektrometrisch als SnCl_2 identifiziert werden konnte. Die Analyse eines gelblichen Feststoffs, der bei der Reaktion von SbCl_5 erhalten wurde, ergab, dass es sich dabei um SbCl_3 handelt. Bei der Umsetzung von TiCl_4 schieden sich ein schwarzer und ein gelber Feststoff im Reaktionsrohr ab, etwas weiter von der Entladungszone entfernt war die Innenwand von einer transparenten, goldglänzenden Schicht bedeckt. Die Feststoffe konnten anhand einer diffraktometrischen Analyse als TiCl_3 und Titannitrid identifiziert werden. Dies stellt die einzige diffraktometrische Analyse dieser gesamten Arbeit dar, in der sich die untersuchte Substanz nicht als amorph herausstellte.

Die in diesen Versuchen eingesetzten Halogenide setzten sich unter den Versuchsbedingungen nur in geringem Maße um. Im Falle von TiCl_4 , SnCl_4 und SbCl_5 wurden neben der jeweiligen Ausgangsverbindung niederwertige Chloride erhalten. Sie entstehen durch eine partielle Zersetzung der ursprünglichen Chloride, bei der Chloratome bzw. -moleküle abgespalten werden. Eine Reaktion mit dem in der Entladung vorhandenen reaktiven Stickstoff wurde nur im Fall von TiCl_4 beobachtet, wobei Titannitrid entsteht. Es konnte jedoch kein Titannitridchlorid wie beispielsweise die bereits bekannte Verbindung TiNCl nachgewiesen werden [50, 51], die als Zwischenprodukt bei der Bildung des Nitrids aus dem Halogenid aufgefasst werden könnte.

Der Grund für die geringe Tendenz der untersuchten Halogenide zur Bildung von Nitridhalogeniden oder Nitriden könnte darin liegen, dass die Verweilzeit in der Entladung sehr kurz ist, da die Versuche im dynamischen Vakuum durchgeführt werden und die Substanzen die Entladungszone nur kurz durchströmen. Zudem tritt die Zersetzung zu niederwertigen Halogeniden als Nebenreaktion auf. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Stabilität denkbarer Nitridhalogenide gering ist, so dass sie unter den gegebenen Bedingungen wieder zerstört werden oder gar nicht erst entstehen [52-56]. Da im Falle von TiCl_4 das Nitrid, aber kein Nitridhalogenid nachgewiesen werden konnte, verläuft dessen Bildung möglicherweise nicht über entsprechende Zwischenstufen. Schließlich muss auch

in Betracht gezogen werden, dass die angewandten analytischen Verfahren nicht geeignet sind, um die gesuchten Substanzen nachzuweisen. Eine massenspektrometrische Identifikation setzt voraus, dass sich der Analyt unzersetzt im Massenspektrometer verdampfen lässt. Anhand diffraktometrischer Verfahren können nur kristalline Stoffe bestimmt werden. Feststoffe, die unter plasmachemischen Bedingungen gebildet werden, sind jedoch meist amorph.

8.5.1 Fazit

Im Gegensatz zu Umsetzungen von Silicium- und Borhalogeniden in Stickstoffentladungen, bei denen in früheren Arbeiten Nitridhalogenide erhalten wurden, konnten entsprechende Verbindungen durch die Umsetzungen von TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , SnBr_4 und SbCl_5 unter ähnlichen Versuchsbedingungen in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden. Es gelang hingegen, Titanitrid als ein Produkt der Umsetzung von TiCl_4 zu identifizieren. Das Prinzip der Bildung von Nitriden und Nitridhalogeniden unter plasmachemischen Bedingungen, wie dies in den Systemen des Siliciums und des Bors beobachtet wurde, ist offenbar nicht direkt auf andere Systeme übertragbar.

Kapitel 9:

Zusammenfassung

Bei der plasmachemisch aktivierten Reaktion von Hexachlordisiloxan Si_2OCl_6 und Stickstoff wurden ein farbloser Feststoff und eine ölige Flüssigkeit aufgefangen, die massenspektrometrisch analysiert wurden. Die dabei nachgewiesenen molekularen Verbindungen können zwei Gruppen zugeordnet werden. Zum einen entstanden kettenförmige oder monocyclische Perchlorsiloxane, die bereits in früheren Arbeiten durch eine plasmachemisch induzierte Zersetzung von Hexachlordisiloxan erhalten und charakterisiert wurden. Zum anderen konnten acht Verbindungen aus der Gruppe der Perchlorsilaza-oxane nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um mono- und bicyclische Verbindungen, die ein oder zwei Stickstoffatome je Molekül enthalten. In Tabelle 9.1 sind die erhaltenen Verbindungen zusammengestellt:

Tabelle 9.1

	Monocyclen	Bicyclen
mit einem Stickstoffatom	$\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$	$\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$
	$\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$	$\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$
mit zwei Stickstoffatomen	$\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$	$\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$
	$\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$	$\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$

Mit Ausnahme von $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$ wurde eine Synthese dieser Verbindungen bisher nicht beschrieben. Um Informationen über die molekulare Konstitution zu erhalten, wurden thermochemische und strukturelle Daten einer Auswahl möglicher Isomere dieser Verbindungen durch quantenchemische *ab-initio*-Rechnungen mithilfe des Programms TURBOMOLE berechnet. Die energetische Stabilität der Silaza-oxane hängt demnach in erster Linie von der Art und Anzahl der Bindungen ab. Isomere, in denen Stickstoff-, Sauerstoff- und Chloratome ausschließlich an Siliciumatome gebunden sind, stellen die günstigsten Konstitutionen dar. Der Einfluss der Ringgröße ist geringer, wobei im Allgemeinen Sechsringe bevorzugt sind.

Durch die plasmachemische Umsetzung von Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 und Stickstoff gelangen die Synthese und der Nachweis des Thiazylchlorids $S_3N_3Cl_3$ sowie des Schwefelnitrids S_4N_4 . Das Thiazylchlorid kann dabei als Zwischenstufe der Reaktion vom Chlorid zum Nitrid aufgefasst werden. Mit dem Schwefelnitrid wurde eine endotherme Verbindung erhalten, die durch eine thermische Aktivierung nicht aus elementarem Stickstoff erhalten werden kann. Hierbei wird deutlich, dass die spezielle Form der Anregung und insbesondere das Vorhandensein reaktiver Stickstoffatome in einem Entladungsplasma Reaktionen ermöglichen können, die unter klassischen Bedingungen nicht ablaufen. Auch durch eine Umsetzung von Selen-tetrachlorid $SeCl_4$ entstand das homologe Nitrid Se_4N_4 , ein chlorhaltiges Intermediat wurde in diesem Fall jedoch nicht beobachtet. Im Falle der Umsetzung von Tellur-tetrachlorid $TeCl_4$ wurde nur eine Zersetzung der Verbindung beobachtet, die zur Abscheidung elementaren Tellurs führte.

Die plasmachemisch induzierte Umsetzung von Benzol unter Ausschluss von Stickstoff führte in erster Linie zur Bildung von alkyl-, alkenyl- und alkinylsubstituierten Benzolderivaten. Bei einer entsprechenden Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol trat neben einem Austausch von Chlor- und Wasserstoffatomen die Bildung von Biphenylderivaten auf. Auch im Falle der Umsetzung von Hexachlorbenzol wurde Biphenyl erhalten, daneben entstanden kettenförmige Kohlenwasserstoffe. Die Bildung von Polycyclen stellte in den durchgeführten Versuchen nur eine Nebenreaktion dar oder fand nicht statt. Eine Synthese von Graphen unter diesen Bedingungen erscheint daher nicht realistisch. Durch analoge Umsetzungen der genannten Ausgangsverbindungen in Stickstoffentladungen wurden neben den bereits genannten Produkten Nitrile erhalten, insbesondere Benzonitril-derivate.

Die Umsetzungen von $TiCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$ und $SbCl_5$ in Stickstoffentladungen führten lediglich im Fall von $TiCl_4$ zur Bildung eines Nitrids. Nitridhalogenide, die in früheren Arbeiten durch Umsetzungen von Siliciumtetrachlorid bzw. Bortrichlorid unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden, konnten in den hier durchgeführten Analysen nicht nachgewiesen werden. $AlCl_3$ und $SnBr_4$ setzten sich überhaupt nicht um, in den Analysen wurden lediglich die unveränderten Ausgangsverbindungen nachgewiesen. Bei den Umsetzungen von $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SbCl_5$ wurde die Entstehung der niederwertigen Chloride $TiCl_3$, $SnCl_2$ und $SbCl_3$ beobachtet. Dies ist auf eine Abspaltung von Chloratomen in der Entladung zurückzuführen.

Anhang A:

Massenspektren und Strukturdaten

A.1 Umsetzung von Si_2OCl_6 und Stickstoff

A.1.1 Massenspektren der erhaltenen Siloxane

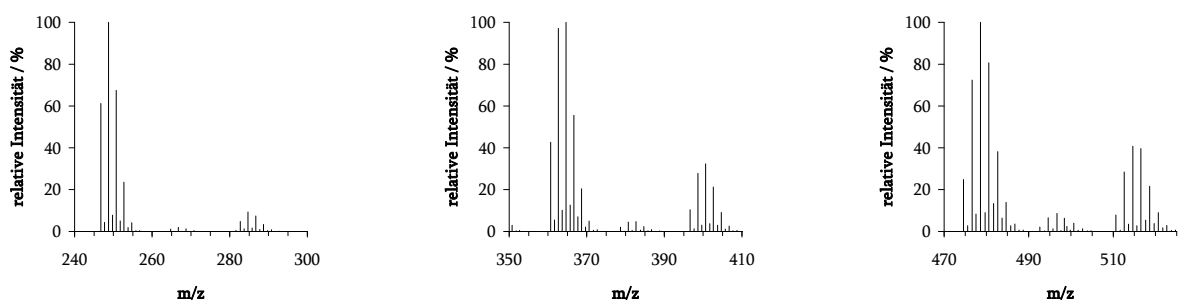


Abbildung A.1: Massenspektren (CI) von Si_2OCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ und $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ (von links).

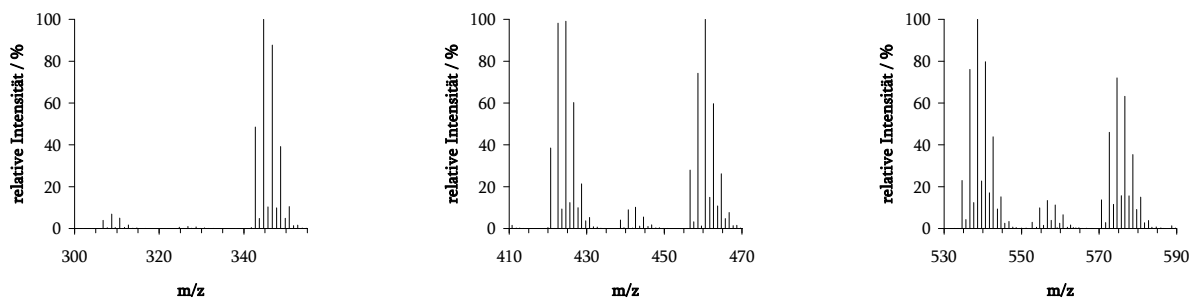


Abbildung A.2: Massenspektren (CI) von $\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ und $\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$ (von links).

A.1.2 Ausgewählte berechnete Strukturdaten der stabilsten Isomere der Silazaoxane

- Strukturdaten von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$

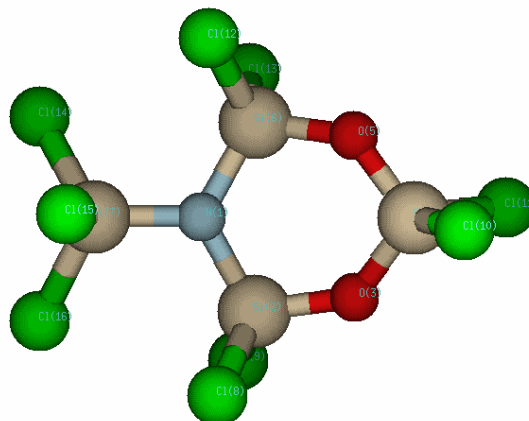
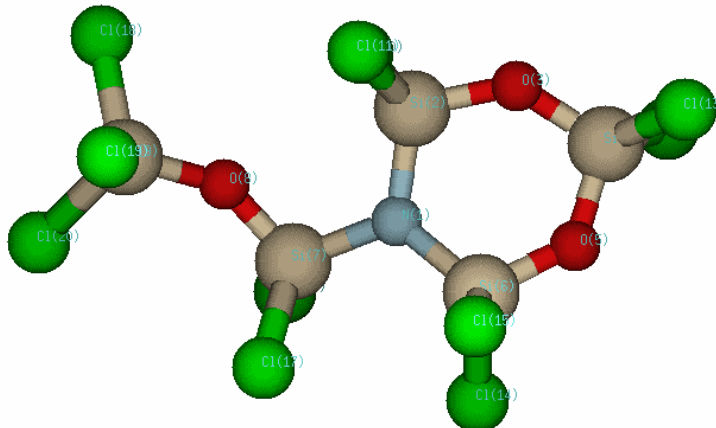


Tabelle A.1: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
N1-Si2	1,77	Si2-N1-Si6	120,4
N1-Si6	1,77	Si2-N1-Si7	120,0
N1-Si7	1,76	N1-Si2-O3	110,1
Si2-O3	1,65	Si2-O3-Si4	135,0
Si4-O3	1,64	O3-Si4-O5	106,2
Si4-O5	1,65	Si4-O5-Cl6	133,3
Si6-O5	1,65	O5-Si6-N1	110,4
Si2-Cl8	2,05	N1-Si2-Cl8	110,6
Si4-Cl10	2,04	O3-Si4-Cl10	110,5
Si6-Cl12	2,05	O5-Si6-Cl12	106,5
Si7-Cl14	2,05	N1-Si7-Cl14	110,7

• Strukturdaten von $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$

Tabelle A.2: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
N1-Si2	1,76	Si2-N1-Si6	120,9
N1-Si6	1,76	Si2-N1-Si7	118,5
N1-Si7	1,76	N1-Si2-O3	110,1
Si2-O3	1,65	Si2-O3-Si4	134,7
Si4-O3	1,65	O3-Si4-O5	106,4
Si4-O5	1,65	Si4-O5-Cl6	133,1
Si6-O5	1,65	O5-Si6-N1	110,2
Si7-O8	1,64	N1-Si7-O8	107,1
Si9-O8	1,64	Si7-O8-Si9	147,8
Si2-Cl10	2,05	N1-Si2-Cl10	110,5
Si4-Cl12	2,04	O3-Si4-Cl12	110,5
Si6-Cl14	2,05	O5-Si6-Cl14	107,1
Si7-Cl16	2,05	N1-Si7-Cl16	111,6
Si9-Cl18	2,04	O8-Si9-Cl18	107,9

- Strukturdaten von $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$

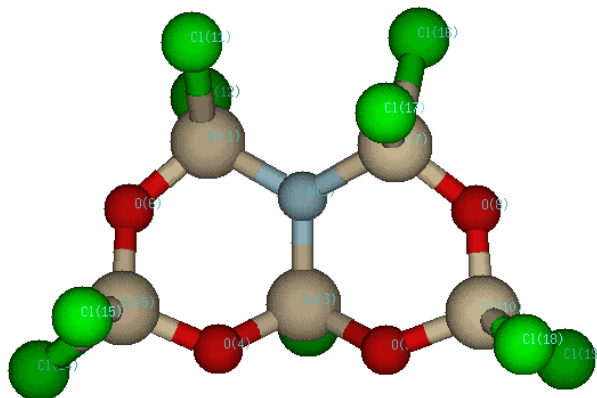
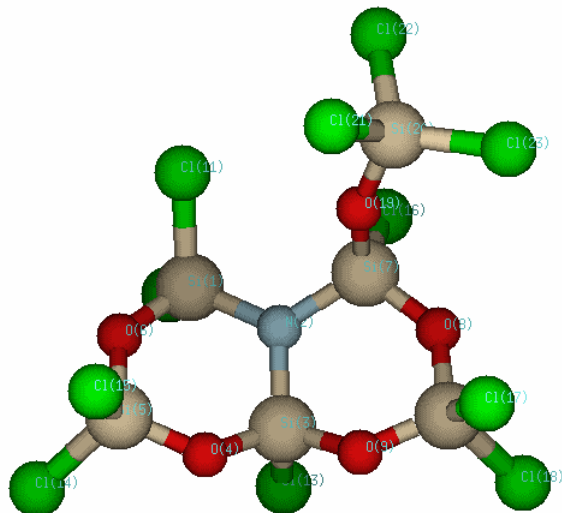
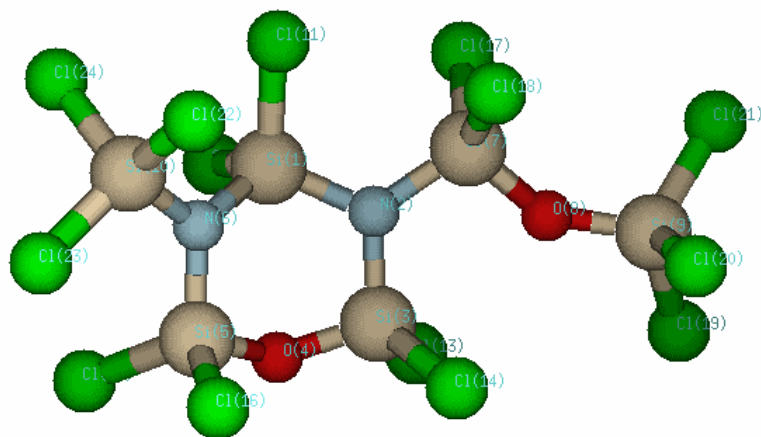


Tabelle A.3: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
N2-Si1	1,76	Si1-N2-Si3	117,0
N2-Si3	1,76	Si1-N2-Si7	122,8
N2-Si7	1,76	N2-Si1-O6	108,1
Si1-O6	1,65	Si1-O6-Si5	134,4
Si5-O6	1,65	O6-Si5-O4	107,1
Si5-O4	1,65	Si5-O4-Si3	128,4
Si3-O4	1,65	O4-Si3-N2	109,5
Si1-Cl11	2,05	O4-Si3-O9	108,3
Si5-Cl15	2,04	N2-Si1-Cl11	111,4
Si3-Cl13	2,06	O6-Si5-Cl15	110,6
		O4-Si3-Cl13	108,6
		N2-Si3-Cl13	110,8

• Strukturdaten von $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$

Tabelle A.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
N2-Si1	1,76	Si1-N2-Si3	117,1
N2-Si3	1,76	Si1-N2-Si7	122,2
N2-Si7	1,75	N2-Si1-O6	108,5
Si1-O6	1,65	Si1-O6-Si5	133,8
Si5-O6	1,65	O6-Si5-O4	107,3
Si5-O4	1,65	Si5-O4-Si3	130,6
Si3-O4	1,65	O4-Si3-N2	109,3
Si1-Cl11	2,05	O4-Si3-O9	108,2
Si5-Cl15	2,04	N2-Si1-Cl11	111,4
Si3-Cl13	2,05	O6-Si5-Cl15	110,4
Si7-O19	1,64	O4-Si3-Cl13	108,6
O19-Si20	1,64	N2-Si3-Cl13	111,3
Si20-Cl21	2,05	N2-Si7-O19	109,7
		Si7-O19-Si20	151,7
		O19-Si20-Cl21	107,6

• Strukturdaten von $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$, Isomer 1

Tabelle A.5: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$, Isomer 1.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Si1-N2	1,76	N2-Si1-N6	112,7
Si1-N6	1,77	Si1-N6-Si5	115,2
N6-Si5	1,76	Si1-N6-Si10	122,2
Si5-O4	1,65	N6-Si5-O4	105,1
O4-Si3	1,65	Si5-O4-Si3	135,7
Si3-N2	1,76	O4-Si3-N2	104,8
N6-Si10	1,76	Si1-N2-Si3	115,6
N2-Si7	1,75	Si1-N2-Si7	123,3
Si7-O8	1,65	N2-Si7-O8	105,8
O8-Si9	1,64	Si7-O8-Si9	145,7
Si1-Cl11	2,05	N2-Si1-Cl11	108,6
Si3-Cl14	2,05	N6-Si10-Cl22	111,5
Si5-Cl16	2,05	N6-Si5-Cl16	112,3
Si10-Cl22	2,05	N2-Si3-Cl14	112,2
Si7-Cl18	2,05	N2-Si7-Cl18	112,4
Si9-Cl20	2,05	O8-Si9-Cl20	110,0

- Strukturdaten von $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$, Isomer 2

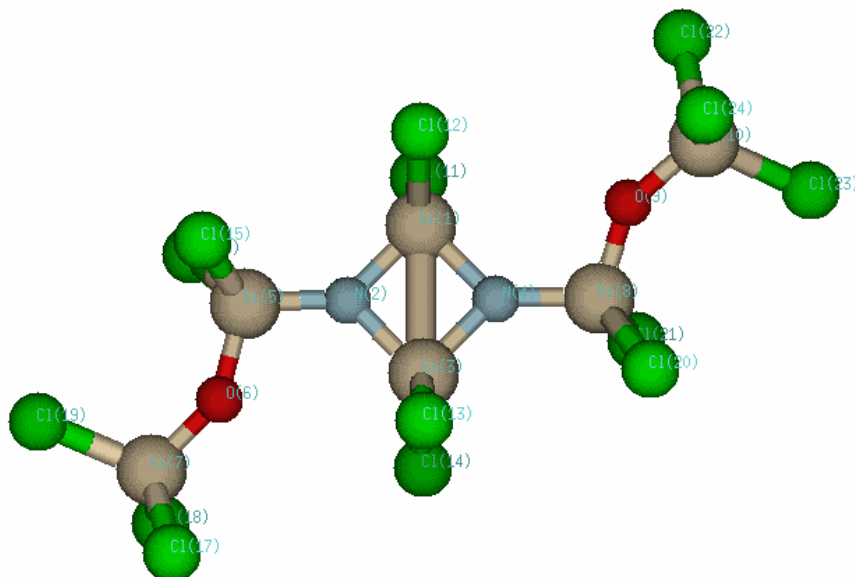
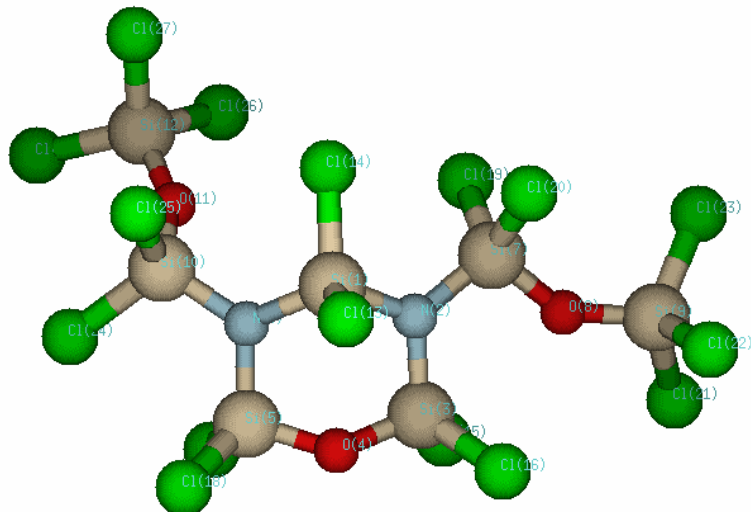
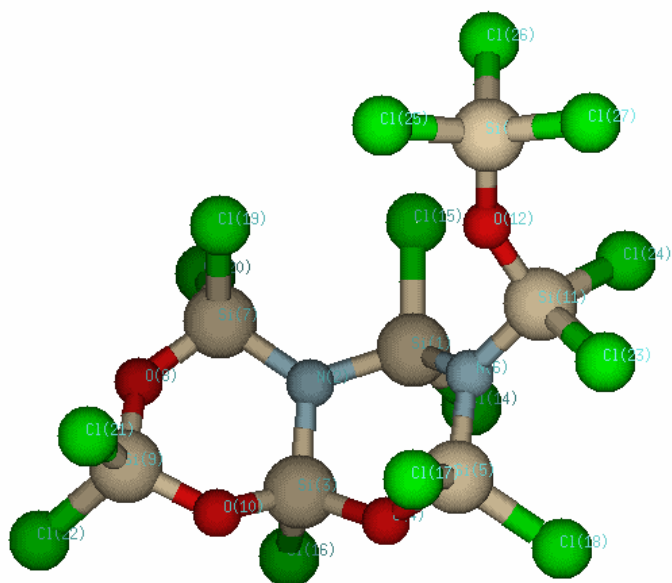


Tabelle A.6: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$, Isomer 2.

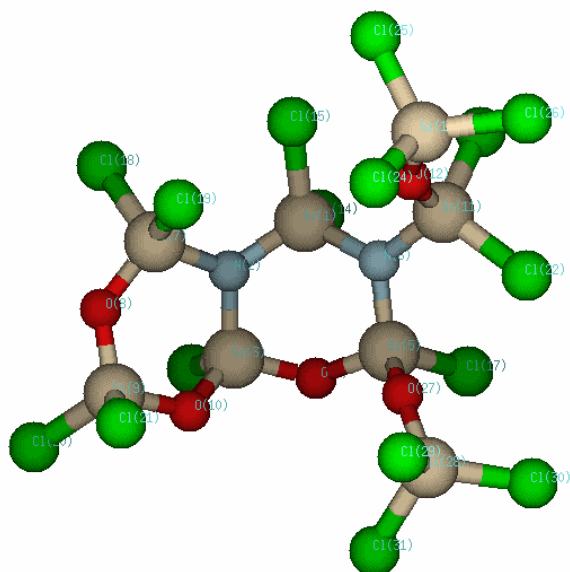
Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Si1-N2	1,76	N2-Si1-N4	88,8
Si1-N4	1,76	N2-Si3-N4	88,8
Si3-N2	1,76	Si1-N2-Si3	91,2
Si3-N4	1,76	Si1-N4-Si3	91,2
Si1-Si3	2,51	N2-Si1-Si3	44,4
N2-Si5	1,72	Si1-N2-Si5	136,2
Si5-O6	1,65	N2-Si5-O6	106,2
O6-Si7	1,64	Si5-O6-Si7	148,1
Si1-Cl12	2,05	N2-Si1-Cl12	114,8
Si5-Cl15	2,06	N2-Si5-Cl15	111,6
Si7-Cl17	2,05	O6-Si7-Cl17	107,7

• Strukturdaten von $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$

Tabelle A.7: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Si1-N2	1,76	N2-Si1-N6	113,2
Si1-N6	1,77	Si1-N6-Si5	115,7
N6-Si5	1,76	Si1-N6-Si10	121,6
Si5-O4	1,65	N6-Si5-O4	104,9
O4-Si3	1,65	Si5-O4-Si3	135,8
Si3-N2	1,76	O4-Si3-N2	104,7
N2-Si7	1,75	Si1-N2-Si3	116,0
Si7-O8	1,65	Si1-N2-Si7	123,4
O8-Si9	1,64	N2-Si7-O8	105,8
Si1-Cl13	2,06	Si7-O8-Si9	144,9
Si1-Cl14	2,06	N2-Si1-Cl13	109,0
Si3-Cl16	2,05	N6-Si5-Cl18	113,8
Si5-Cl18	2,05	N2-Si3-Cl16	113,7
Si7-Cl20	2,06	N2-Si7-Cl20	112,2
Si9-Cl22	2,05	O8-Si9-Cl22	109,6

• Strukturdaten von $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$

Tabelle A.8: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Si1-N2	1,76	N2-Si1-N6	110,8
Si1-N6	1,77	Si1-N2-Si3	114,3
N6-Si5	1,76	Si1-N2-Si7	126,2
Si5-O4	1,65	Si1-N6-Si5	115,7
O4-Si3	1,64	Si1-N6-Si11	121,6
Si3-N2	1,76	N6-Si5-O4	106,8
N2-Si7	1,75	Si5-O4-Si3	135,8
Si7-O8	1,65	O4-Si3-N2	105,3
O8-Si9	1,65	O4-Si3-O10	111,0
Si9-O10	1,65	N2-Si7-O8	107,6
O10-Si3	1,65	Si7-O8-Si9	133,3
N6-Si11	1,75	O8-Si9-O10	106,1
Si11-O12	1,64	Si9-O10-Si3	126,8
O12-Si13	1,64	N2-Si1-Cl15	109,5
Si1-Cl15	2,05	N6-Si1-Cl15	110,8
Si3-Cl16	2,05	N6-Si5-Cl18	113,5
Si5-Cl18	2,05	O4-Si3-Cl16	108,6
Si7-Cl19	2,05	O10-Si9-Cl21	109,3
Si9-Cl21	2,04	N2-Si7-Cl19	112,1
Si11-Cl23	2,05	N6-Si11-Cl23	110,2
Si13-Cl25	2,05	O12-Si13-Cl25	107,8

• Strukturdaten von $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$

 Tabelle A.9: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Si1-N2	1,76	N2-Si1-N6	110,6
Si1-N6	1,77	Si1-N2-Si3	114,3
N6-Si5	1,76	Si1-N2-Si7	126,0
Si5-O4	1,65	Si1-N6-Si5	115,6
O4-Si3	1,64	Si1-N6-Si11	121,8
Si3-N2	1,76	N6-Si5-O4	107,1
N2-Si7	1,75	Si5-O4-Si3	137,5
Si7-O8	1,65	O4-Si3-N2	105,9
O8-Si9	1,65	O4-Si3-O10	110,7
Si9-O10	1,65	N2-Si7-O8	107,7
O10-Si3	1,65	Si7-O8-Si9	132,9
N6-Si11	1,75	O8-Si9-O10	106,1
Si11-O12	1,64	Si9-O10-Si3	126,7
O12-Si13	1,64	N6-Si5-O27	109,9
Si5-O27	1,64	N2-Si1-Cl15	109,9
Si1-Cl15	2,05	N6-Si1-Cl15	110,7
Si3-Cl16	2,05	N6-Si5-Cl17	113,4
Si5-Cl17	2,05	O4-Si3-Cl16	108,7
Si7-Cl19	2,05	O10-Si9-Cl21	109,2
Si9-Cl21	2,04	N2-Si7-Cl19	111,8
Si11-Cl23	2,06	N6-Si11-Cl23	111,6
Si13-Cl25	2,05	O12-Si13-Cl25	109,4

A.2 Umsetzung von Benzolderivaten

A.2.1 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C_6H_6 unter Ausschluss von Stickstoff

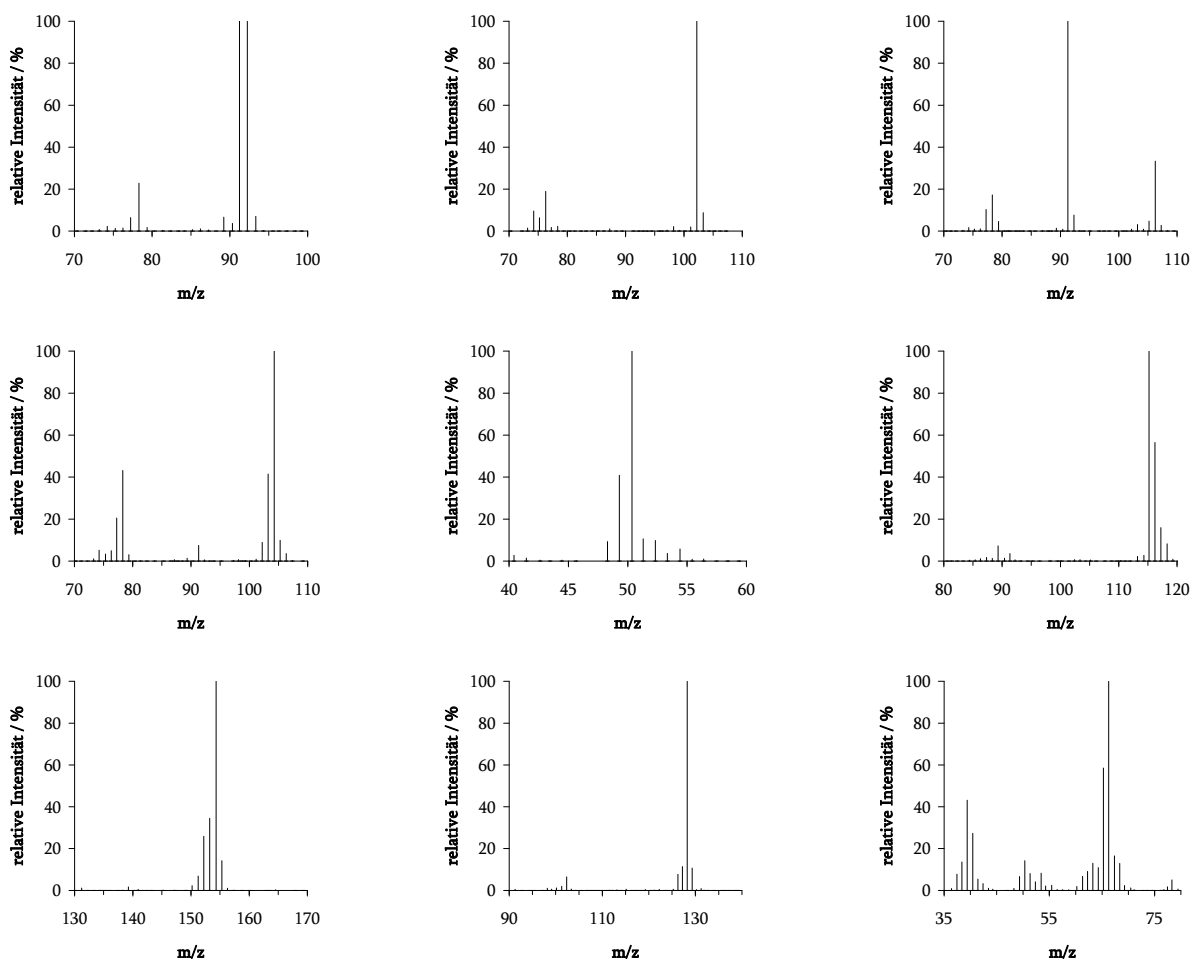


Abbildung A.3: Massenspektren (GC/MS, EI) von C_7H_8 , C_8H_6 , C_8H_{10} (obere Reihe), C_8H_8 , C_4H_2 und C_9H_8 (mittlere Reihe) sowie von $C_{12}H_{10}$, $C_{10}H_8$ und C_5H_8 (untere Reihe, jeweils von links).

A.2.2 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von $C_6H_3Cl_3$ unter Ausschluss von Stickstoff

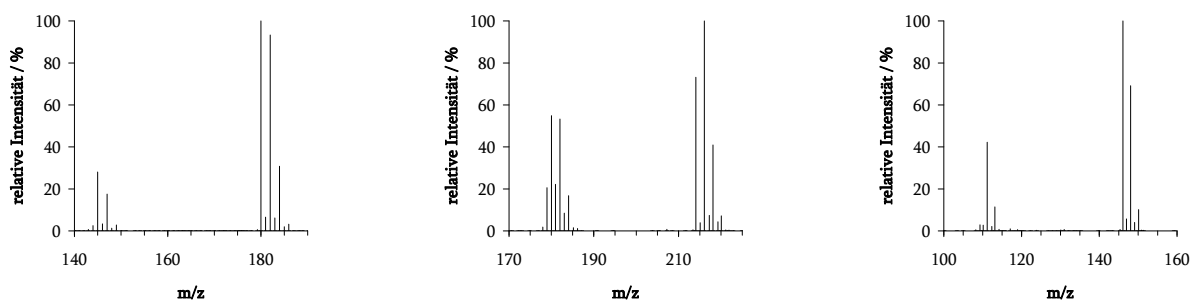


Abbildung A.4: Massenspektren (GC/MS, EI) von $C_6H_3Cl_3$, $C_6H_2Cl_4$ und $C_6H_4Cl_2$ (von links).

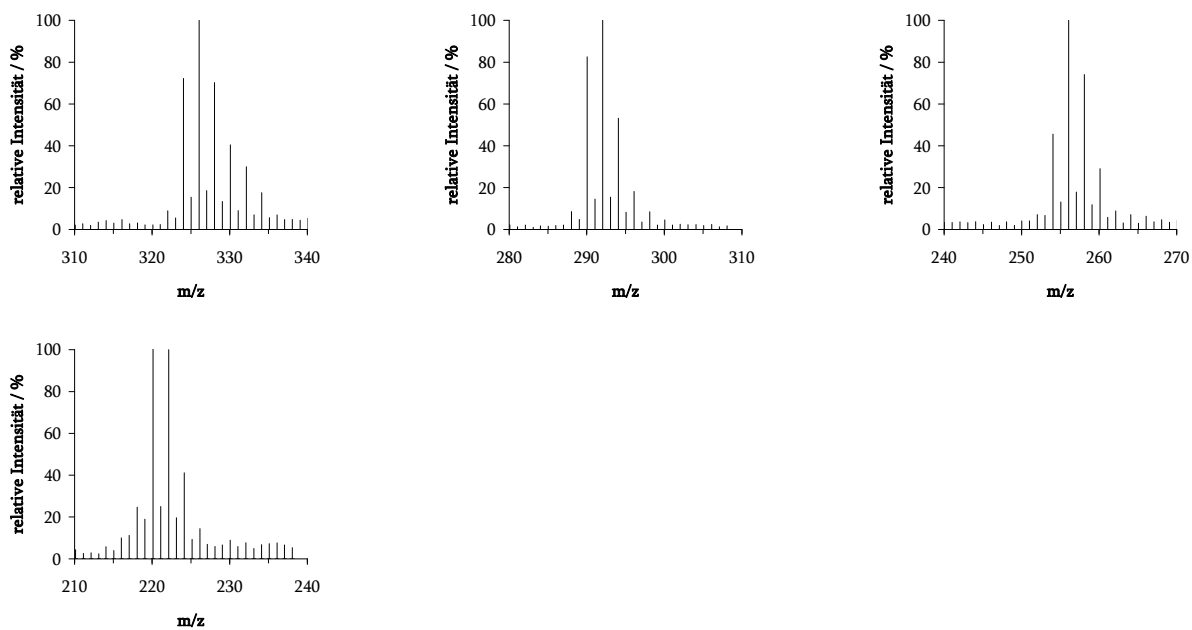


Abbildung A.5: Massenspektren (DIP, 30-250 °C, EI) von $C_{12}H_5Cl_5$, $C_{12}H_6Cl_4$, $C_{12}H_7Cl_3$ und $C_{12}H_8Cl_2$ (von links oben).

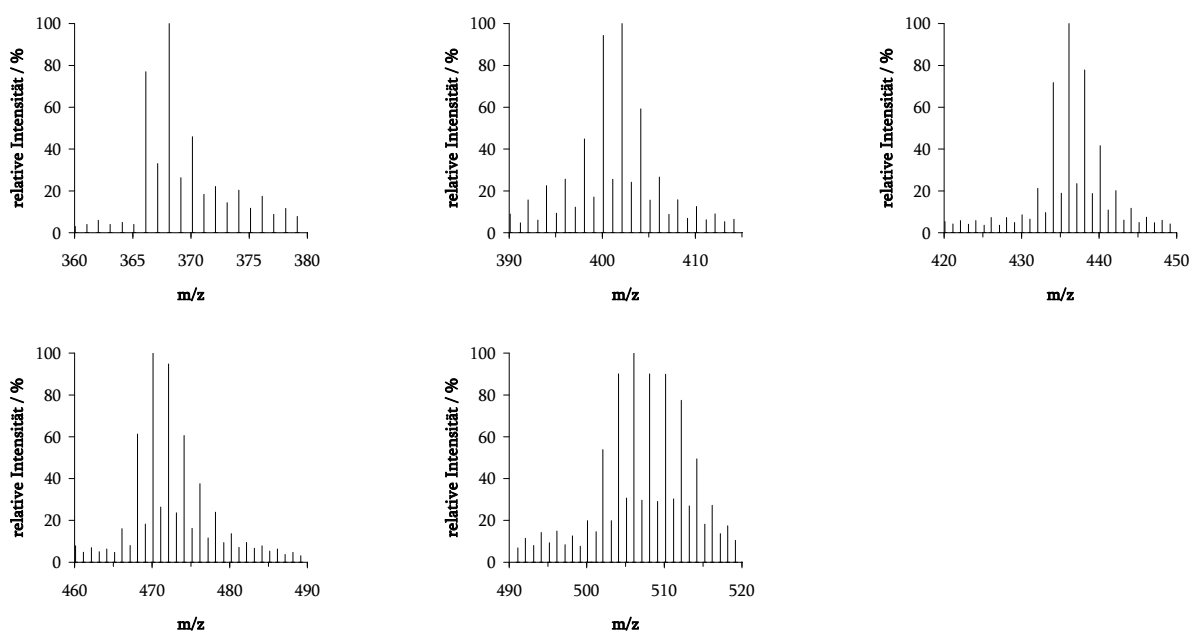


Abbildung A.6: Massenspektren (DIP, 250-300 °C, EI) von $C_{18}H_{10}Cl_4$, $C_{18}H_9Cl_5$, $C_{18}H_8Cl_6$, $C_{18}H_7Cl_7$ und $C_{18}H_6Cl_8$ (von links oben).

A.2.3 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C_6Cl_6 unter Ausschluss von Stickstoff

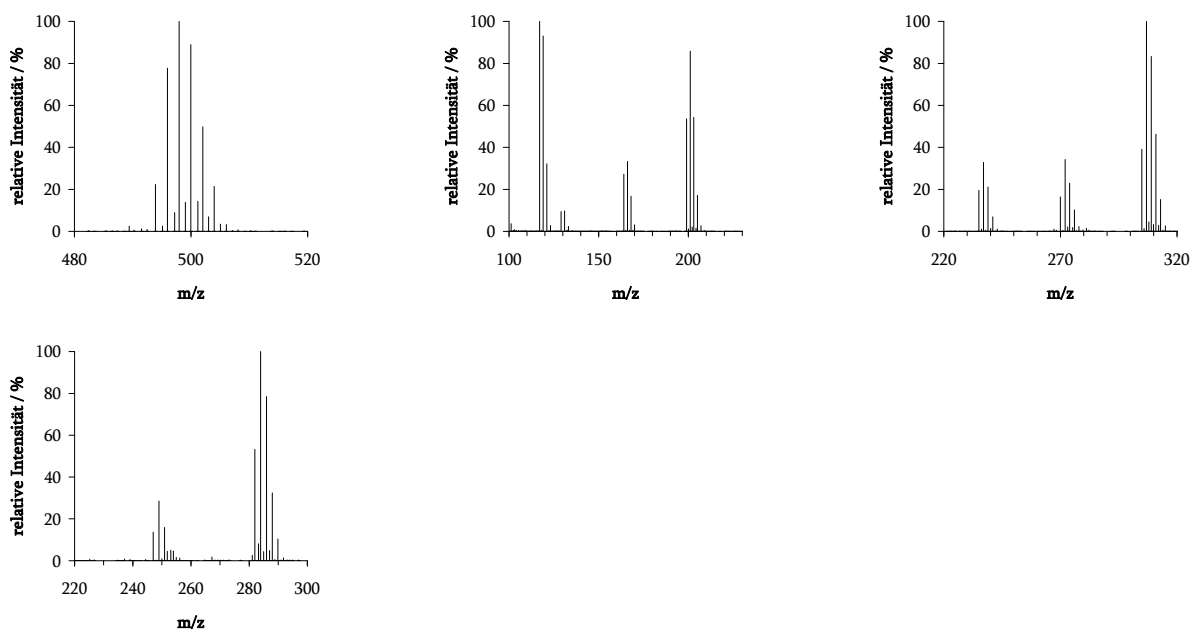


Abbildung A.7: Massenspektren (GC/MS, EI) von $C_{12}Cl_{10}$, C_2Cl_6 , C_5Cl_8 und C_6Cl_6 (von links oben).

A.2.4 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C_6H_6 und Stickstoff

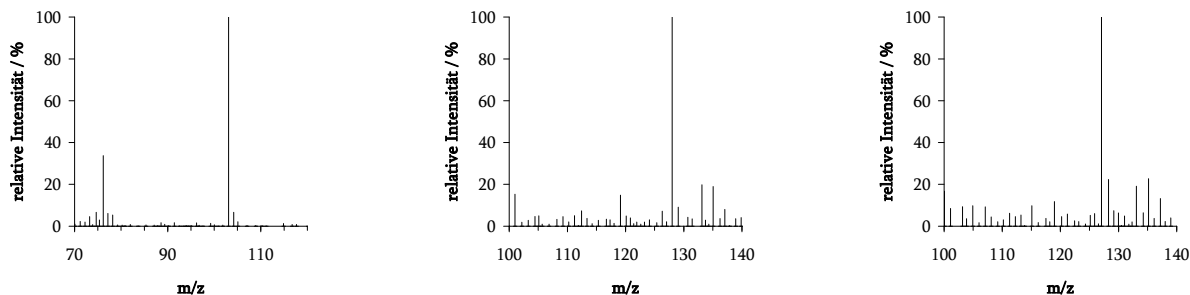


Abbildung A.8: Massenspektren (GC/MS, EI) von C_7H_5N , $C_8H_4N_2$ und C_9H_5N (von links).

A.2.5 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von $C_6H_3Cl_3$ und Stickstoff

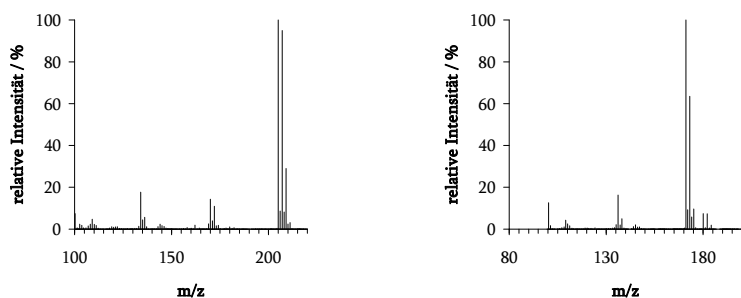


Abbildung A.9: Massenspektrum (GC/MS, EI) von $C_7H_2Cl_3N$ und $C_7H_3Cl_2N$.

A.2.6 Massenspektren der Produkte der Umsetzung von C_6Cl_6 und Stickstoff

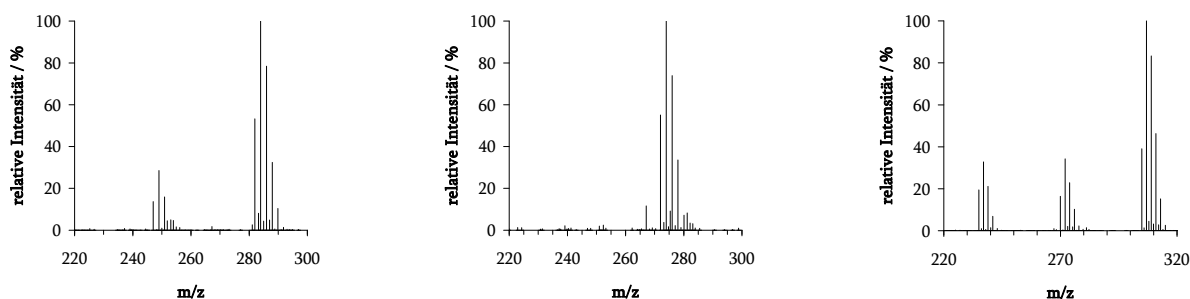


Abbildung A.10: Massenspektrum (GC/MS, EI) von C_6Cl_6 , C_4Cl_7N und C_5Cl_8 (von links).

A.3 Plasmachemische Umsetzung weiterer Elementhalogenide

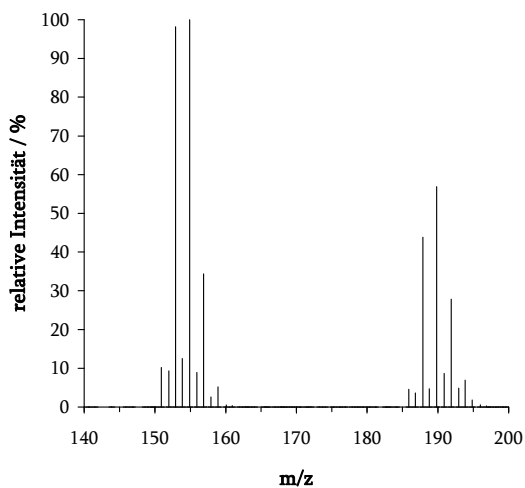


Abbildung A.11: Massenspektrum (GC/MS, EI) des nicht umgesetzten TiCl_4 .

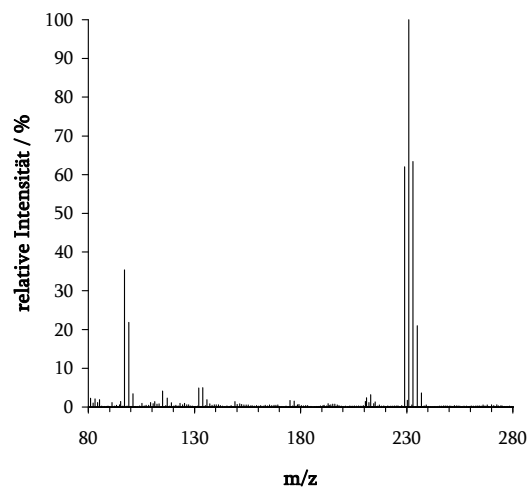


Abbildung A.12: Massenspektrum (DIP) von AlCl_3 . Das Signal bei $m/z = 231$ wird durch das dimere Ion Al_2Cl_5^+ hervorgerufen.

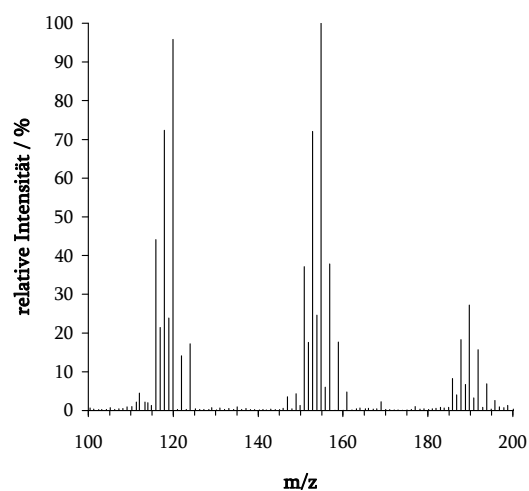
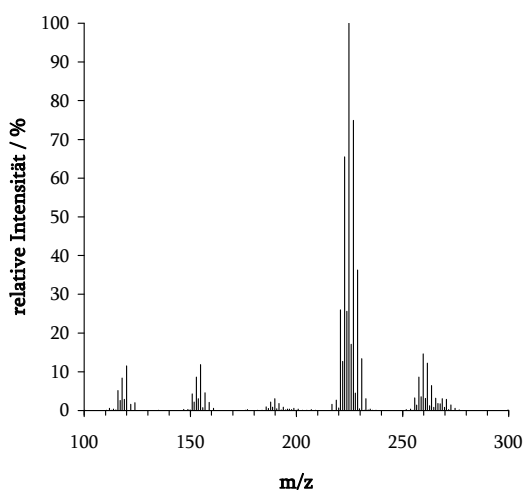


Abbildung A.13: Massenspektren (EI) von SnCl_4 (GC/MS) und SnCl_2 (DIP, 100 - 200 °C).

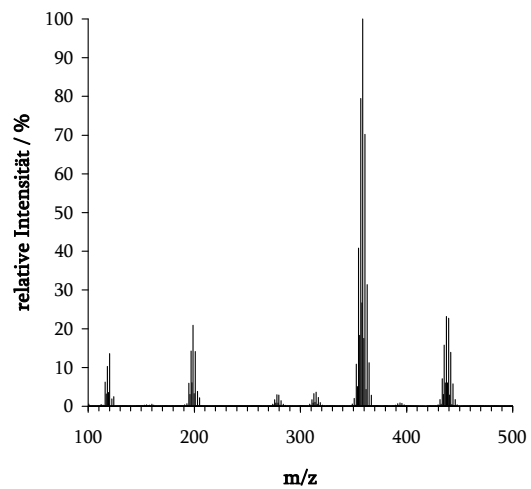


Abbildung A.14: Massenspektrum (GC/MS, EI) von SnBr₄.

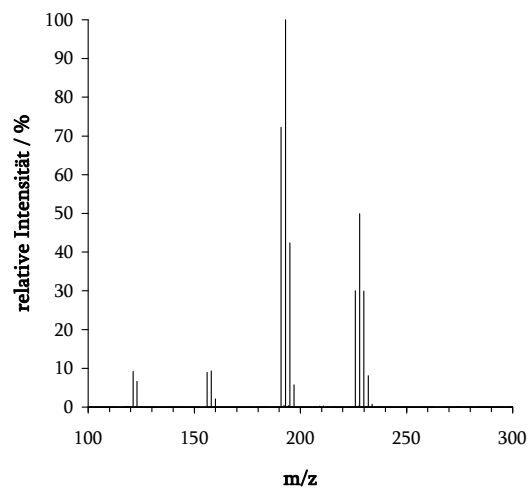


Abbildung A.15: Massenspektrum (DIP) von SbCl₃.

Anhang B:

Verwendete Geräte

B.1. Mikrowellenapparatur

Stromversorgung	Muegge, MW-GIRYJ1540-1K2-026
Frequenz	2,45 GHz
Leistung	regelbar bis 1200 W
Magnetron	Muegge MW-46029-002-025
Hohlleiter	Muegge MW-7614-0060

B.2. Gaschromatograf

Gaschromatograf	Varian 3400 CX
Kapillarsäule	Typ BPX5 der Firma SGE, Länge 25 m, Innendurchmesser 0,22 mm, Schichtdicke 0,25 μm
Trärgas	Helium (4.6), Linde, 10 psi Vordruck
Split	ca. 30 mL \cdot min ⁻¹
Injektor	Varian 1078

GC-Temperaturprogramm: Injektor 280 °C, Kapillarsäule von 130 °C bis 280 °C mit einer Heizrate von 15 °C/min, Transferlinie 280 °C.

B.3. Massenspektrometer

Massenspektrometer	Finnigan MAT, Typ SSQ 7000
Ionenquelle	150°C
Ionisierung	Elektronenionisation, Chemische Ionisation
Gasreinigung	Trocknung: Megasorb (Messer-Griesheim), O ₂ -Filter: Economy Oxygen Trap (CRS, Inc.)
Datenverarbeitung	XCalibur

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation

**Plasmachemisch aktivierte
Reaktionen
ausgewählter Elementhalogenide**

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 12.03.2008

Jörn Mühlendorf

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Jörn Mühlenfeld
Anschrift: Fridastr. 4
30161 Hannover
Telefon: 0511 3745128
Staatsangehörigkeit: deutsch
Geburtsdatum: 21. August 1977
Geburtsort: Nienburg (Weser)
Eltern: Hans-Georg Mühlenfeld
Hannelore Mühlenfeld

Schulbildung:

1984 bis 1988 Laurentius-Grundschule Liebenau
1988 bis 1992 Orientierungsstufe Marklohe
1992 bis 1997 Albert-Schweitzer-Schule Nienburg
Juni 1997 Abitur

Zivildienst:

August 1997 bis August 1998 Deutsches Rotes Kreuz, Betreutes Wohnen, Nienburg

Hochschulausbildung:

Oktober 1998 bis November 2004 Studium der Chemie an der Universität Hannover
Juni 2000 Vordiplom
April 2004 Mündliche Diplomprüfung
Mai bis November 2004 Diplomarbeit an der Universität Hannover: „Beiträge zur Plasmachemie von Hauptgruppenelementen“
seit Dezember 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Elektronendichte einiger Plasmaformen in Abhängigkeit der Elektronenenergie kT_e . Zusätzlich sind die <i>Debye</i> -Längen eingezeichnet. 1 eV entspricht einer Temperatur von 11600 K [4].	15
Abbildung 2.2: Temperatur des Gases T_g , der Ionen T_i und der Elektronen T_e in Abhängigkeit des Druckes p [2].	17
Abbildung 3.1: Kühlfalle zum Auffangen der Reaktionsprodukte	30
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	31
Abbildung 3.3 Die verwendete Apparatur im Betrieb	31
Abbildung 4.1: Feststoff-IR-Spektrum des farblosen Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.	37
Abbildung 4.2: Chromatogramm des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs	38
Abbildung 4.3: Massenspektrum (CI) von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$. Die Signalgruppe bei einer Masse von ca. 460 ist ein Fragment, das aus $\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$ entsteht, das gaschromatografisch nicht vollständig von $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ getrennt wurde.	39
Abbildung 4.4: Massenspektrum (CI) von $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$.	39
Abbildung 4.5: Massenspektrum (CI) von $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$ (?). Wegen der geringen Intensität ist das Spektrum stark verrauscht.	39
Abbildung 4.6: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazaoxans $\text{NSi}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$.	41
Abbildung 4.7: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazaoxans $\text{NSi}_5\text{O}_3\text{Cl}_{11}$.	41
Abbildung 4.8: Massenspektrum (CI) des bicyclischen Silazaoxans $\text{NSi}_5\text{O}_4\text{Cl}_9$.	41
Abbildung 4.9: Massenspektrum (CI) des bicyclischen Silazaoxans $\text{NSi}_6\text{O}_5\text{Cl}_{11}$.	41
Abbildung 4.10: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazaoxans $\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$.	42
Abbildung 4.11: Massenspektrum (CI) des monocyclischen Silazaoxans $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_3\text{Cl}_{16}$.	42
Abbildung 4.12: Massenspektrum des bicyclischen Silazaoxans $\text{N}_2\text{Si}_7\text{O}_4\text{Cl}_{14}$.	42
Abbildung 4.13: Massenspektrum des bicyclischen Silazaoxans $\text{N}_2\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{16}$.	42
Abbildung 5.1: Massenspektrum (EI) des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.	56
Abbildung 5.2: Chromatogramm des umkondensierten Produktes aus der Kühlfalle.	56
Abbildung 5.3: Massenspektrum (EI) von SCl_2 , RT = 1,26 min.	57
Abbildung 5.4: Massenspektrum (EI) von S_2Cl_2 , RT = 1,72 min.	57

Abbildung 5.5: Massenspektrum (EI) von S_4N_4 , RT = 1,98 min. Es erscheint nur das Ion $S_3N_3^+$, vermutlich aufgrund der Umwandlung im Gaschromatografen von S_4N_4 in S_3N_3 -Moleküle, die nur in der Gasphase stabil sind.	57
Abbildung 5.6: Massenspektrum (EI) des in der Kühlfalle zurückgebliebenen Feststoffs in einem Temperaturbereich von 50 - 100 °C. Der Molekülpeak von S_4N_4 ist schwach, der von $S_3N_3Cl_3$ nicht sichtbar.	58
Abbildung 5.7: DIP-Massenspektrum (EI) des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr in einem Temperaturbereich von 230 - 250 °C.	61
Abbildung 6.1: Gaschromatogramm der Flüssigkeit aus der Kühlfalle.	65
Abbildung 7.1: Pulverdiffraktogramm des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr.	75
Abbildung 8.1: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $NSi_4O_2Cl_9$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.	80
Abbildung 8.2: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $NSi_4O_2Cl_9$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.	82
Abbildung 8.3: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $NSi_5O_3Cl_{11}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.	83
Abbildung 8.4: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $NSi_5O_3Cl_{11}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.	83
Abbildung 8.5: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $NSi_5O_4Cl_9$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.	84
Abbildung 8.6: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $NSi_5O_4Cl_9$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.	85
Abbildung 8.7: : Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $NSi_6O_5Cl_{11}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.	85
Abbildung 8.8: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $NSi_6O_5Cl_{11}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.	86
Abbildung 8.9: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $N_2Si_6O_2Cl_{14}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.	87
Abbildung 8.10: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $N_2Si_6O_2Cl_{14}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt.	87
Abbildung 8.11: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $N_2Si_7O_3Cl_{16}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln.	88

Abbildung 8.12: Quantenchemisch berechnete Struktur des energetisch stabilsten Isomers der Verbindung $N_2Si_7O_3Cl_{16}$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt. _____	88
Abbildung 8.13: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $N_2Si_7O_4Cl_{14}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln. _____	89
Abbildung 8.14: Vergleich der berechneten Standardbildungsenthalpien der betrachteten Isomere von $N_2Si_8O_5Cl_{16}$; darunter die zugehörigen Lewis-Formeln. _____	90
Abbildung 8.15: Quantenchemisch berechnete Strukturen der energetisch stabilsten Isomere der Verbindungen $N_2Si_7O_4Cl_{14}$ (oben) und $N_2Si_8O_5Cl_{16}$ (unten). Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A aufgeführt. _____	90
Abbildung 8.16: Räumliche Darstellungen der Verbindungen S_4N_4 (links) und $S_3N_3Cl_3$ (rechts) _____	93
Abbildung A.1: Massenspektren (CI) von Si_2OCl_6 , $Si_3O_2Cl_8$ und $Si_4O_3Cl_{10}$ (von links). _____	106
Abbildung A.2: Massenspektren (CI) von $Si_3O_3Cl_6$, $Si_4O_4Cl_8$ und $Si_5O_5Cl_{10}$ (von links). _____	106
Abbildung A.3: Massenspektren (GC/MS, EI) von C_7H_8 , C_8H_6 , C_8H_{10} (obere Reihe), C_8H_8 , C_4H_2 und C_9H_8 (mittlere Reihe) sowie von $C_{12}H_{10}$, $C_{10}H_8$ und C_5H_8 (untere Reihe, jeweils von links). _____	116
Abbildung A.4: Massenspektren (GC/MS, EI) von $C_6H_3Cl_3$, $C_6H_2Cl_4$ und $C_6H_4Cl_2$ (von links). _____	117
Abbildung A.5: Massenspektren (DIP, 30-250 °C, EI) von $C_{12}H_5Cl_5$, $C_{12}H_6Cl_4$, $C_{12}H_7Cl_3$ und $C_{12}H_8Cl_2$ (von links oben). _____	117
Abbildung A.6: Massenspektren (DIP, 250-300 °C, EI) von $C_{18}H_{10}Cl_4$, $C_{18}H_9Cl_5$, $C_{18}H_8Cl_6$, $C_{18}H_7Cl_7$ und $C_{18}H_6Cl_8$ (von links oben). _____	118
Abbildung A.7: Massenspektren (GC/MS, EI) von $C_{12}Cl_{10}$, C_2Cl_6 , C_5Cl_8 und C_6Cl_6 (von links oben). _____	118
Abbildung A.8: Massenspektren (GC/MS, EI) von C_7H_5N , $C_8H_4N_2$ und C_9H_5N (von links). _____	119
Abbildung A.9: Massenspektrum (GC/MS, EI) von $C_7H_2Cl_3N$ und $C_7H_3Cl_2N$. _____	119
Abbildung A.10: Massenspektrum (GC/MS, EI) von C_6Cl_6 , C_4Cl_7N und C_5Cl_8 (von links). _____	119
Abbildung A.11: Massenspektrum (GC/MS, EI) des nicht umgesetzten $TiCl_4$. _____	120
Abbildung A.12: Massenspektrum (DIP) von $AlCl_3$. Das Signal bei $m/z = 231$ wird durch das dimere Ion $Al_2Cl_5^+$ hervorgerufen. _____	120
Abbildung A.13: Massenspektren (EI) von $SnCl_4$ (GC/MS) und $SnCl_2$ (DIP, 100-200 °C). _____	120
Abbildung A.14: Massenspektrum (GC/MS, EI) von $SnBr_4$. _____	121
Abbildung A.15: Massenspektrum (DIP) von $SbCl_3$. _____	121

Literaturverzeichnis

- [1] W. STILLER: *Nichtthermisch aktivierte Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel 1987.
- [2] M. KONUMA: *Plasma Techniques for Film Deposition*. Alpha Science, Harrow 2005.
- [3] H. R. GRIEM: *Plasma Spectroscopy*. McGraw Hill, New York 1964.
- [4] H. DROST: *Plasmachemie*. Akademie-Verlag, Berlin 1978.
- [5] G. FRANZ: *Kalte Plasmen*. Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [6] G. MANNELLA, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 678.
- [7] R. BROWN, C. A. WINKLER, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 181-254.
- [8] V. GUERRA, E. GALIASKAROV, J. LOUREIRO, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 576-581.
- [9] V. GUERRA, P. A. SÁ, J. LOUREIRO, *Eur. Phys. J. App. Phys.* **2004**, *28*, 125-152.
- [10] J. LOUREIRO, P. A. SÁ, V. GUERRA, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, *34*, 1769-1778.
- [11] Y. TANAKA ET AL., *Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 4, 1183-1198.
- [12] H. PAUSCHMANN: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1997.
- [13] N. SCHIEFENHÖVEL: *Beiträge zur Untersuchung der Reaktion von SiCl₄ und GeCl₄ mit N₂, NH₃, PH₃, H₂O und CH₄*. Dissertation, Universität Hannover 2003.
- [14] H. QUELLHORST: *Chlorsiloxane: Hydrolytische Bildung, chromatographische Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung*. Dissertation, Universität Hannover 1998.
- [15] H. QUELLHORST, A. WILKENING, M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1871-1874.
- [16] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 2002.
- [17] J. WEIDLEIN ET AL.: *Schwingungsfrequenzen I*. Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- [18] J. WEIDLEIN ET AL.: *Schwingungsfrequenzen II*. Thieme Verlag, Stuttgart 1986.
- [19] A. WILKENING: *Schrittweiser Aufbau von Si-O-Gerüsten*. Dissertation, Universität Hannover 1998.

- [20] M. W. CHASE, JR.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Part I, Al-Co*. 4th Ed., American Institute of Physics, Woodbury 1998.
- [21] M. W. CHASE, JR.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Part II, Cr-Zr*. 4th Ed., American Institute of Physics, Woodbury 1998.
- [22] K. JUG, Persönliche Mitteilung, Leibniz Universität Hannover 2007.
- [23] A. H. CASTRO NETO ET AL., *Cond. Mat.* **2007**, 1-52.
- [24] M. HALUSKA, *Physica Status Solidi (B)* **2007**, 11, 4143-4146.
- [25] A. GANIN, G. VAJENINE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1705.
- [26] A. GANIN, L. KIENLE, G. VAJENINE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1724.
- [27] A. GANIN ET AL., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3233-3239.
- [28] K. KÖHLER: *Ausgewählte chemische Reaktionen mit plasmachemisch angeregtem Stickstoff*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover 2007.
- [29] A. KORNICK, M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 157-166.
- [30] A. KORNICK, M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 167-173.
- [31] M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 571, 7-20.
- [32] U. WANNAGAT ET AL., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 33-46.
- [33] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1995.
- [34] R. SMITH, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 55, 3, 590-592.
- [35] E. BESENYEI, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 24, 4404-4408.
- [36] H. ROESKY, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 112-118.
- [37] K. DEHNICKE, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 5, 577-578.
- [38] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances I*. Springer-Verlag, Berlin 1991.
- [39] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances II*. Springer-Verlag, Berlin 1991.
- [40] G. CHUNG, D. LEE, *Theochem* **2002**, 582, 85-90.
- [41] M. BINNEWIES, E. MILKE: *Thermochemical data of elements and compounds*. 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [42] R. LAITINEN, *Phosphorus, sulphur, and silicon* **1998**, 136-138, 397-412.
- [43] W. MASSER, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 20, 2840-2842.
- [44] C. LAU, B. NEUMÜLLER, K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 4, 739-744.
- [45] H. ROESKY, J. MÜNZENBERG, M. NOLTEMEYER, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 73-74.
- [46] H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. Chim. Fran.* **1973**, 4, 1210-1215.
- [47] P. FRANCESCHI, G. GUELLA ET AL., *Plasma Processes and Polymers* **2007**, 4 (5), 548-555.
- [48] M. Z. TOUHAMI, A. KHETTACHE ET AL., *Annales de Chimie* **2002**, 27(4), 39-51.

- [49] J. MÜHLENFELD: *Beiträge zur Plasmachemie von Hauptgruppenelementen*. Diplomarbeit, Universität Hannover 2004.
- [50] R. JUZA, J. HENERS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *332*, 159-172.
- [51] H. HOPPE: *Anwendung von Titanitridchlorid als Kathode in einer Lithium-Metall-Batterie und Synthese neuer TiCl₄-Additionsverbindungen*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 2002.
- [52] M. MANRIQUE ET AL., *Rev. Fac. Ing. Ven.* **2006**, *21*, 75-83.
- [53] T. ZIJLSTRA ET AL., *App. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 23.
- [54] Z. PAJKIC, M. WILLERT-PORADA, *AIChE Ann. Meet., Conf. Proc.* **2006**.
- [55] D. HOFFMAN ET AL., *J. Vac. Sci. Tech.* **1995**, *A 13*, 820-825.
- [56] T. SHIRAISHI ET AL., *J. Non-Cryst. Sol.* **1985**, *77-78*, 1313-1316.
- [57] K. JUG, D. WICHMANN, *J. Mol. Struct.* **1994**, *313*, 155-164.