

**Synthese, Charakterisierung
und Reaktivität
von amorphem, schwarzem Silicium**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang von Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von Diplom-Chemikerin
Natalie Spomer
aus Alma-Ata / Kasachstan

Frankfurt am Main, 2007

Meinem Sohn

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2002 bis Dezember 2005 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang von Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Norbert Georg Auner angefertigt.

An der Stelle danke ich ganz herzlich Herrn Prof. Dr. Norbert Georg Auner für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für das interessante Thema mit einer faszinierenden Geschichte, für die große Freiheit beim Erstellen dieser Arbeit, für die exzellenten experimentellen Bedingungen, wissenschaftliche Unterstützung und für sein Verständnis, seine Geduld und Toleranz, die er meiner Person gegenüber gezeigt hat.

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit danke ich ganz herzlich Herrn Dr. Solouki.

Besonderes möchte ich mich bei Herrn Dr. Holl für die Diskussionsbereitschaft und für die nützlichen Hinweise bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Bauch für die Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren.

Für die Anfertigung zahlreicher GC/MS-Chromatogramme danke ich Herrn Dr. Bleuel, Herrn Hess und Herrn Nordschild.

Meinen besonderen Dank richte ich an Frau Brill aus der Serviceabteilung des Instituts für Organische Chemie für die Aufnahme von MALDI-TOF-MS-Spektren.

Für die Anfertigung spezieller Glasapparaturen möchte ich dem Glasbläsermeister Herrn Balzer ganz herzlich danken.

Für die großartige, moralische Unterstützung während der Ausfertigung dieser Arbeit bedanke ich mich besonders bei meiner Mutter, meiner Stiefmutter, meinem Schwager, meinem Neffen und meinem Sohn Alexander.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Vom Fachbereich

Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang von Goethe-Universität

Als Dissertation angenommen

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

Gutachter: Prof. Dr. N. Auner

Prof. Dr. B. Kolbesen

Datum der Disputation:

Inhalt

Kapitel	Seite
1. Überblick	4
2. Technische Relevanz	6
3. Problemstellung	9
4. Das Silicium	11
4.1 Historische Übersicht – das amorphe Silicium	11
4.2 Das kristalline Silicium	17
5. Reaktivität von amorphem Silicium	19
5.1 Chemische Reaktivität von amorphem Silicium	19
5.1.1 Chemische Reaktivität gegenüber Nichtmetallen	19
5.1.2 Reaktivität gegenüber Nichtmetallverbindungen	23
5.1.3 Chemische Reaktivität gegenüber Metallen	27
5.1.4 Reaktivität gegenüber festen Metallverbindungen	27
5.2 Die Knüpfung von Silizium-Kohlenstoff-Bindungen	29
5.2.1 Oxidative Additionsreaktionen	29
5.2.2 Metathesereaktionen	34
5.2.3 Hydrosilylierungsreaktionen	40
5.2.4 Disproportionierungsreaktionen	43
5.2.5 Komproportionierungsreaktionen	45
5.3 Alkoxy-, Alkylalkoxy- und Acyloxysilane	48
5.3.1 Tetraalkoxysilane	48
5.3.2 Trialkoxysilane	50
5.3.3 Acyloxysilane	54

Kapitel	Seite
6. Das schwarze, amorphe Silicium	57
6.1 Herstellung des amorphen, schwarzen Siliciums (Si_{am})	57
6.2 Reaktivität des amorphen, schwarzen Siliciums gegenüber Wasser und Luftsauerstoff	59
6.3 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Methanol bei Raumtemperatur	60
6.4 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium Si_{am} gegenüber Ethanol, Essigsäure und Phenol	61
6.5 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Reaktand-Gasen: Chlor, Chlorwasserstoff und Methylchlorid	64
6.6 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Methanol bei hohen Temperaturen	68
6.6.1 Reaktionen von Si_{am} und Methanol in einem „slurry phase“-Reaktor	69
6.6.2 Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ mit Methanol in den abgeschmolzenen Reaktionsampullen	73
6.6.3 Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Ethanol, Essigsäure und Phenol in den abgeschmolzenen Ampullen	77
6.6.4 Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ mit Methanol in einem konventionellen Ofen	79
6.7 Disproportionierungs- und Komproportionierungsreaktionen von Methoxysilanen	87
6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse	91

Kapitel	Seite
7. Experimenteller Teil	96
7.1 Abkürzungen	96
7.2 Vorbereitung und Trocknen der Lösungsmittel	97
7.3 Allgemeine Messmethoden	98
7.4 Korrektur der GC/MS-Messergebnisse	99
7.5 Darstellung von schwarzem, amorphem Silicium	100
7.5.1 Vorbereitung des Natriums	100
7.5.2 Reduktion von Siliciumtetrachlorid mit Natrium	101
7.6 Herstellung von Katalysatoren	102
7.6.1 Herstellung von Cu(I)Cl und von Cu(I)O	102
7.6.2 Imprägnieren von Kohle mit verschiedenen Salzen	103
7.7 Reaktionen des amorphen, schwarzen Siliciums bei Raumtemperatur	103
7.8 Reaktionen des amorphen, schwarzen Siliciums mit Gasen	104
7.9 Reaktionen in einem offenen System	105
7.9.1 Reaktionen des Si _{am,schw} in einem konventionellen Ofen	105
7.9.2 Durchführung der Reaktionen von Si _{am,schw} mit Methanol in einem einfachen „slurry phase“-Reaktor	106
7.9.3 Ein alternativer Aufbau des „slurry phase“-Reaktors	106
7.10 Reaktionen in einem geschlossenen System (abgeschmolzene Glas-Ampullen)	107
7.11 Bestimmung des Silicium-Restgehaltes	108
8. Zusammenfassung	109
9. Literatur / Links	110
10. Anhang	126

1. Überblick

In unserer automatisierten und computerisierten Zeit, in der die meisten technischen Vorgänge unter standardisierten Bedingungen ablaufen, ist ein Leben ohne Silicium und seine Verbindungen unvorstellbar. Das Spektrum seiner Verwendungen beinhaltet neben einem Einsatz in der Halbleitertechnik in Form von Computermikrochips^[1], Transistoren^[2] und Solarzellen^[3], auch Materialien für die Bau-, Auto-, Textil-, Lack-, Kautschuk-, Kunststoff- und Papierindustrie^[4-6]. Dort werden siliciumenthaltende Verbindungen als glas- und keramikbildende Komponenten, als Füll- und Schmierstoffe, als Additive und Adhäsive, für den Korrosionsschutz und als Absorptions-, Trocknungs-, Schleif-, Polier-, Beschichtungs-, Isolations- und Imprägnierungsmittel eingesetzt. Zur Herstellung kosmetischer Produkte, wie Cremes, Lippenstiften, Make-ups und Ähnlichem^[7], von optisch aktiven Materialien, medizinischen Geräteteilen, künstlichen Herzklappen, Kathetern und Implantaten verschiedenster Formen, sind Silicone unerlässlich^[8]. In einer weiteren wichtigen Funktion könnte Silicium als leicht zugängliches Transportmittel gespeicherter Energie und als sichere Quelle für Wasserstoff dienen^[9].

Im Pflanzenreich sind Formen von Siliciumdioxid im Gewebe vieler Pflanzen zur Verstärkung bestimmter Bauteile vorhanden. Gräser^[10], Halme und Bambusstangen^[11] verdanken ihre Schärfe, die das Stumpfwerden von Sensen und Sicheln verursacht und zu Hautverletzungen führen kann, sehr harten SiO₂-Kriställchen. Hochfasrige Getreide und diverse Haferarten sind siliciumreich und bilden die Hauptquelle für die Kieselsäureaufnahme in Lebewesen. Kräuter, wie Brennnessel (*Urtica dioica*) und Schachtelhalm (*Equisetum arvense*), gelten unter anderem als Mittel zum Verstärken der Venenwände und wirken so der Bildung von Krampfadern (Varicose) entgegen^[12].

Im Tierreich ist Silicium essentiell für einige wichtige Mikroorganismen, für Radiolarien, Infusorien, Diatomeen, Kieselalgen und Schwämme, da es als Baustein an deren Skelettaufbau beteiligt ist. Aus Ablagerungen solcher niederen Lebewesen entstehen Kieselgur und Diatomeenerde. Silicium-Mangel führt bei Säugetieren zu Wachstumsstörungen^[13].

Das Silicium in silikatischer Form unterstützt im menschlichen Körper die Fähigkeit der Haut, Feuchtigkeit zu binden und beeinflusst den Hautstoffwechsel positiv. Zugleich sorgt es für den Aufbau des Bindegewebes und für gesundes Wachstum von kräftigem Haar und festen Fingernägeln^[14]. Da der Organismus Silikate für viele Aufgaben benötigt, diese aber selbst nicht herstellen kann, muss das Spurenelement mit der Nahrung immer wieder zugeführt werden^[15]. Somit ist „Silicea“ (von lat. Silex – der Kiesel) als Homöopathikum ein unschätzbare Konstitutionsmittel, das immer mehr in Produkten in Form von „Sila-Pharmaka“ und „Sila-Kosmetika“ an Bedeutung gewinnt^[16].

Aufgrund dieser Vielseitigkeit ist die Chemie des Siliciums heutzutage ein sehr breit angelegtes Forschungsgebiet.

2. Technische Relevanz - Silicone und ihre Rolle in der chemischen Industrie

Die Weltwirtschaft ist in den letzten 50 Jahren kräftig gewachsen und mit ihr auch die chemische Industrie. In Deutschland ist sie die viertgrößte Industriebranche. Ihr Anteil am Umsatz des verarbeitenden Gewerbes beträgt 10%, neben dem Maschinenbau (12%), der Elektronik (13%) und Kraftfahrzeugbau (19%). Ermöglicht wird dieser Zustand nicht nur durch die extensive Nutzung von natürlichen Rohstoffen und Energieträgern, sondern auch durch eine sehr große und ständig weiter wachsende Vielfalt in Verfahrens- und Prozesstechnologien. Die Hersteller chemischer Grundstoffe, zu denen neben den Petrochemikalien und organischen Polymeren auch solche anorganische Vorprodukte, die in anderen industriellen Erzeugnissen Verwendung finden, steigern die Produktion immer weiter. Die chemische Industrie produziert u.a. aber auch Pharmazeutika, Wasch- und Körperpflegemittel, die dem Konsumenten direkt zur Verfügung stehen.

Die Entwicklung der Siliconchemie ist in Deutschland untrennbar mit dem Namen der „Wacker-Chemie“ verbunden. Heute gehört die Wacker-Chemie zu den acht weltweit führenden Unternehmen in der Siliconbranche (Dow Corning (USA), General Electric (USA), Shin-Etsu (Japan), Rhône-Poulenc (Frankreich), OSi Specialties (USA), Bayer (Deutschland, jetzt mit General Electric fusioniert) und Hüls (Deutschland)) und zählt mit jährlichen Aufwendungen für Forschung und Entwicklung in Höhe von rund sechs Prozent des Umsatzes zu den forschungsintensivsten Chemieunternehmen weltweit^[17]. Ein wichtiger Grund für ihren Erfolg ist die Tatsache, dass Silicone eine Reihe von hochinteressanten Gebrauchseigenschaften aufweisen. Hierzu gehören die besondere Thermo- und Witterungsstabilität, sowie ihre biologische Indifferenz und Transparenz. Auch der Erstarrungspunkt von Siliconen liegt ungewöhnlich tief. Siliconkautschuke bleiben bis hin zu sehr niedrigen Temperaturen elastisch. Silicone, besonders Methylsilicone, besitzen eine niedrige Oberflächenspannung, darauf beruht ihre Wasser abstoßende Wirkung. Die niedrige Oberflächenspannung ist ein Spiegelbild der geringen zwischenmolekularen Wechselwirkungen von Siliconölen. Das ist eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz

der Silicone als Trenn- und Gleitmittel^[18,19]. Woraus bestehen Silicone chemisch betrachtet? Silicone nehmen hinsichtlich ihrer chemischen Struktur eine Zwischenstellung zwischen typisch organischen und typisch anorganischen Verbindungen ein. Im Wesentlichen entspricht ihr Aufbau einem organisch modifizierten Quarz, bei dem an jedem Silicium-Atom zwei Sauerstoffatome durch organische Reste (z. B. Methylreste) substituiert sind. Dadurch wird das dreidimensionale Quarzgerüst zu linearen Polymermolekülen (Makromolekülen) abgebaut. Dabei sind die organischen Reste um die Si-O-Si-Kette frei drehbar. Die linearen Siliconpolymere können unterschiedlich stark vernetzt werden. Dadurch erhalten sie unterschiedliche Eigenschaften.

Die Hauptquelle zur Erzeugung von elementarem Silicium stellt Quarzsand dar. Dieser wird durch einen reduktiven Aufschluss in einem elektrischen Lichtbogenofen bei 2000°C mit Kohle zu Silizium umgesetzt. Daraus werden in einem zweiten Verfahrensschritt Organochlorsilane durch den Rochow-Müller-Prozess (Direkt-Synthese) gewonnen, die die Bausteine für die Herstellung von Siliconen liefern. Das aus Methanol und Chlorwasserstoff hergestellte Chlormethan reagiert hier mit Silicium zu Methylchlorsilanen. Die Trennung der Methylchlorsilane erfolgt durch fraktionierte Destillation. Das Hauptprodukt, Dimetyldichlorsilan, wird mit Wasser zu Siliconen hydrolisiert. Bei der Hydrolyse anfallender Chlorwasserstoff wird in die Reaktion zurückgeführt.

Durch Hydrochlorierung von Silicium gewonnenes Trichlorsilan und Tetrachlorsilan werden über die Einführung verschiedener funktioneller Gruppen zu Silicium-haltigen Ausgangsverbindungen verarbeitet, die sich leicht und in nahezu quantitativen Ausbeuten veresternd, umesternd oder hydrosilylierend zu funktionellen Polysiloxanen umsetzen lassen. Diese besondere Reaktivität spielt bei den so genannten polymeranalogen Umsetzungen eine Schlüsselrolle zur Synthese von modifizierten Siloxanen und der Synthese von Copolymeren. Ein wichtiges Beispiel für die hohe Reaktivität von polaren Si-Funktionen ist die Reaktion von polymergebundenen SiOH-Gruppen mit tri- oder tetrafunktionellen Silanen, die u.a. zur Raumtemperaturvernetzung (RTV) von Siliconkautschuken genutzt wird^[20].

Eine Sonderrolle in der technischen Silicon-Chemie kommt der Äquilibrierungsreaktion zu. Durch diese Reaktion werden die Siloxanbindungen eines meist linearen oder schwach verzweigten Siloxans laufend gespalten und wieder verknüpft, so dass letzten Endes eine dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Polymerverteilung resultiert. Diese Äquilibrierbarkeit ist eine herausragende Besonderheit unter Nutzung der Silicon-Chemie. Sie wird durch starke Basen oder Säuren katalysiert. Hier zeigt die SiOSi-Bindung ihre Doppelnatur. So lassen sich α , ω -Bis(trimethylsilyloxy)polydimethylsiloxane entsprechender Kettenlänge bzw. Viskosität durch Äquilibrierung herstellen. Die Äquilibrierung regelt nicht nur sehr präzise die Kettenlänge, sie ist gleichzeitig auch das chemische Instrument der Wahl für die Einführung reaktiver Funktionen ins Polymergerüst ^[20,21].

3. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des aus Siliciumtetrachlorid hergestellten amorphen, schwarzen Siliciums Si_{am} , welches durch eine Reduktionsreaktion mit metallischem Natrium gewonnen wird. Die Reduktionsreaktion wird in einem vorzugsweise hoch siedenden, unpolaren Lösungsmittel durchgeführt.

Je nach Vorbehandlung des Natriums werden dabei zwei Arten von Silicium erhalten: amorphes, schwarzes, oxid-haltiges, basisches Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ und amorphes, schwarzes, oxid-freies, nicht basisches Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$. Während der Reduktion bildet sich daneben Natriumchlorid, NaCl , das etwa 90 Gew. % des Produkt-Pulvers ausmacht. In allen Reaktionen wird dieses Produktgemisch zur Untersuchung der Reaktivität von amorphem Silicium eingesetzt.

Die Reaktionsfähigkeit des so erhaltenen amorphen Silicium-Pulvers bezüglich der Knüpfung von Silicium-Element-Bindungen (Element = Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Halogen) wird unter verschiedenen Bedingungen überprüft:

- in einem offenen System, das entweder aus einem thermostatisierten Festbett-Reaktor, oder einem gerührten Festbett-Reaktor, bzw. einem „slurry phase“-Reaktor besteht;
- in einem geschlossenen System, d.h. in angepassten Glas-Ampullen.

Die chemische Reaktivität des amorphen Siliciums wird geprüft gegenüber:

- verschiedenen Gasen: Chlorgas Cl_2 , Chlorwasserstoff HCl , Methylchlorid CH_3Cl
 - aliphatischen und aromatischen Alkoholen: Methanol CH_3OH , Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 - einer organischen Säure: Essigsäure CH_3COOH
-

Da difunktionelle Diorganosilane R_2SiX_2 (insbesondere Me_2SiX_2 und Ph_2SiX_2 ($X =$ Halogen, Alkoxygruppe)) zur Herstellung von Siliconen unterschiedlicher Polymerisationsgrade, d.h. also von Silikonölen, Siliconkautschuken und Siliconharzen eine Hauptrolle spielen, werden zur effizienten Silicium-Element-Bindungsknüpfung zusätzlich Reaktionen unter Katalysebedingungen erforscht. Dazu werden Kupfer(I)Chlorid und Kupfer(I)Oxid (hergestellt durch den „wet process“) und Ammoniumhydrogendifluorid verwendet.

Als halogen-freie Ausgangssubstanzen zur besseren Kontrolle des Kondensationsverhaltens von di- und trifunktionellen Organoderivaten finden in der Technik besonders Dimethyldiacetoxy- und Methyltriacetoxysilan praktische Anwendung, um unter Abspaltung der im Vergleich zum Chlorwasserstoff weniger aggressiven Essigsäure, CH_3COOH , eine Wasser abstoßende Oberfläche (Film) insbesondere auf Textilien aufzubauen. Deswegen werden Reaktionen zwischen amorphem Silicium Si_{am} und Essigsäure in offenen und geschlossenen Systemen in die Untersuchungen mit einbezogen.

Um organodifunktionelle Silane $R_2Si(OR)_2$ aufzubauen, werden außerdem Disproportionierungsreaktionen von Tetra- und Trialkoxysilanen studiert. Als Katalysatoren werden dabei Alkalimetalle, wie metallisches Natrium, verschiedene salzartige Verbindungen, wie Calciumhydroxid, der Kohle, imprägniert mit Magnesium-, Natrium- oder Ammoniumsulfat, und Lewis-Säuren, wie Aluminiumtrichlorid, eingesetzt. Darüber hinaus werden auch Comproportionierungsreaktionen zwischen einem $(n+1)$ -funktionellen und einem $(n-1)$ -funktionellen zu einem n -funktionellen Alkylalkoxysilan durchgeführt.

Durch die synthetisch orientierten grundlegenden Arbeiten sollte eine Palette organoalkoxyfunktionalisierter Silane zugänglich werden, die den Einstieg in eine chlorfreie Synthese von Siliconen ermöglichen könnte. Dies ist eine schon lange Jahre gelegte Zielsetzung in der Siliconindustrie. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten deshalb Anregungen für eine neue, zukunftsorientierte Prozesstechnologie liefern – so verwundert nicht, dass die experimentellen Arbeiten durch die Firmen Dow Corning (USA) und Wacker-Chemie GmbH (Deutschland) in einem Kooperationsprojekt unterstützt und gefördert wurden. Ich danke beiden Firmen an dieser Stelle ausdrücklich für eine Förderung der vorliegenden Arbeit.

4. Das Silicium

4.1 Historische Übersicht – das amorphe Silicium

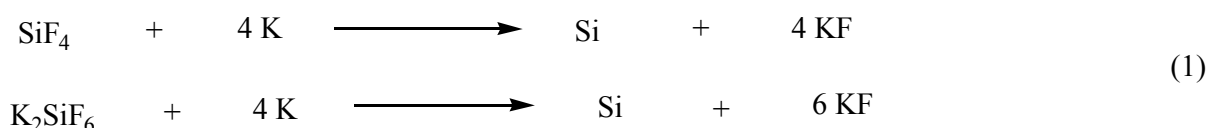
Das Silicium gehört unstrittig zu den merkwürdigsten Elementen unseres Planeten, da es eines der Hauptmaterialien ist, welches an seinem Aufbau beteiligt ist. Bezeichnet als „Träger des anorganischen Lebens“^[22], ist das Silicium nach dem Sauerstoff das meist verbreitete Element in der Erdkruste und kommt wegen seiner großen Sauerstoffaffinität nicht elementar vor. Zu seinen wichtigsten natürlichen Erscheinungsformen zählen das Siliciumdioxid und eine enorme Vielfalt an Silikatmineralien. Das Siliciumdioxid beispielsweise, in dem die Silicium-Atome von vier Sauerstoff-Atomen tetraedrisch koordiniert sind, tritt je nach Reinheit und Kristallhabitus in Form von Seesand, Quarz, Bergkristall, Kiesel- und Feuerstein sowie in Form der Halbedelsteine Achat, Jaspis, Opal bzw. als Edelsteine Beryll, Dioptas und Turmaline, auf. Dabei kommen sowohl isolierte SiO_4 -Tetraeder als auch zu Ketten, Bändern, Ringen und Schichten verknüpfte oder auch dreidimensional vernetzte SiO_4 – Einheiten vor.

Seinen Namen hatte das Silicium schon erhalten, bevor es in seiner elementaren Form isoliert worden war. Die Geschichte des Elements erstreckt sich über mehrere Jahrhunderte, deren Anfang im Jahr 1808 begann^[23].

Neben Louis Jacques Thenard und Louis Joseph Gay-Lussac in Paris hatte Sir Humphry Davy zu gleicher Zeit in London die Bildung von amorphem Silicium beobachtet. Die französischen Forscher schrieben über ihre ersten Untersuchungen in ihrem Buch „Recherché Physico-Chimiques“^[24]: „on 2nd May 1808 we made the report to the Institut de France, and we published in the Moniteur[universel], for Friday, the 27th of May, and then in the Nouveau Bulletin de la Societal Philomathique de Paris in June 1808 on page 156, that potassium, when heated, burns vigorously in the completely dry “gaz fluorique” (SiF_4) and that it probably decomposes this, since it completely absorbs it; and that the product thus formed, which was brown, contained potassium fluoride but no more potassium”.

Und acht Wochen später, am 30. Juni 1808, berichtete die „Royal Society“^[25] in London, dass Sir Humphry Davy in seinen Experimenten mit natürlicher Kieselerde das braune, amorphe Silicium gewonnen hatte. “I heated potassium in contact with dry pure lime, barites, strontites and magnesia, in tubes of plate glass; but as I was obliged to use very small quantities, and as I could not raise the heat to ignition without fusing the glass, I obtained in this way no good results. The potassium appeared to act on the glass, and dark brown substances were obtained, which evolved gas from water; but no distinct metallic globules could be procured...”

Und erst 16 Jahre später, im Jahr 1824, stellte J. J. Berzelius das Silicium in isolierter Form durch Zersetzung von „Fluorkieselgas“ oder „Fluorkieselkalium“ dar (Gl.1):



Er erhielt Silicium aber nur in amorpher Form, in Gestalt eines braunen, glanzlosen Pulvers^[26]: “In einer Glasfritte wurde ein kleines Gefäß von echtem Porzellan gebracht, auf welchem ein Stück Kalium von der Größe einer großen Haselnuss lag; die Retorte wurde schnell luftleer gemacht; als dann wurde kieselhaltiges flussspatsaures Gas, aus einem mit Quecksilberüberdruckventil versehenen Reservoir, hineingelassen. Die Stelle der Retorte, über welcher sich das Gefäß mit Kalium befand, wurde mit einer Spirituslampe erhitzt. Das Kalium färbte sich anfänglich weiß, dann mehr und mehr dunkel und endlich so schwarz wie Kohle. Es entzündete sich kurz darauf, und verbrannte mit einer großen, dunkelroten, aber nicht intensiven Flamme. Das Produkt der Verbrennung war eine harte, zusammen gebackene, poröse Masse von dunkelbrauner Farbe“.

Nach der Bearbeitung mit Wasser wurde so das amorphe Silicium in isolierter Form dargestellt.

Im Jahr 1833 schlug J. J. Berzelius eine weitere Methode zur Darstellung von amorphem Silicium vor, indem er das Siliciumtetrafluorid gegen Siliciumtetrachlorid (Chlorkiesel)

ersetzte^[27]. Im Jahr 1855 verwendete H. Saint-Claire Deville Natrium anstelle von Kalium zur Reduktion^[28]. W. Hempel v. Haasy fand, dass, wenn anstatt Siliciumtetrachlorid Siliciumtetrafluorid benutzt wurde, auch diese Methode für die Herstellung von größeren Portionen amorphen Siliciums verwendet werden konnte^[29].

H. Buff und F. Wöhler versuchten im Jahre 1857 die Darstellung des amorphen Siliciums aus dem doppelten Salz der Fluorkieselsäure, Natriumchlorid und klein geschnittenem metallischem Natrium in einem rot geglühten Tontiegel zu verbessern^[30]. Nach der Reaktion wurde die entstandene Masse abgekühlt, ausgewaschen und mit einer Säure gereinigt. Laut W. Hempel v. Haasy hatte diese Reaktion den Nachteil, dass sich das Natrium nicht genügend gut mit der Salzmischung vermischte, und ein beträchtlicher Teil des Siliciums brannte, wenn die Reaktion abgeschlossen wurde^[29].

Frühere Versuche, Alkalimetalle durch metallisches Magnesium zu ersetzen und gleichzeitig andere Precursoren als gasförmige Siliciumhalogenide zu verwenden, waren im Jahr 1864 von T. L. Phipson gemacht worden^[31]. Er berichtete, dass Quarzsand während der Reduktionsreaktion mit Magnesium, durchgeführt in einem offenen Tiegel, gleichzeitig zur Bildung von zwei Elementen führte. Erst später wurde die Bildung von Magnesiumsilicid nachgewiesen. Nach drei Jahren erhielt J. Parkinson Magnesiumsilikat als einziges Reaktionsprodukt^[32].

Im Jahre 1889 berichteten L. Gattermann^[33] und kurz danach C. A. Winkler^[34], die beide versucht hatten, gut definiertes Magnesiumsilicid aus Quarzsand und Magnesium herzustellen, dass unter günstigen Bedingungen das Schmelzen von amorphem Silicium beobachtet werden konnte. Und im Jahre 1895 gelang es E. Vigouroux^[35] diese Reaktion so durchzuführen, dass nur das amorphe Silicium entstand. Er mischte noch Magnesiumoxid zu dem metallischen Magnesiumstaub und dem Quarzstaub bei. Nach dem Auslösen des Magnesiumoxids in der Salz- oder Schwefelsäure, wurde das braune amorphe Silicium zurück gewonnen.

Reduktionsexperimente von Siliciumtetrafluorid mit metallischem Magnesium mit dem Ziel, Magnesiumsilicid und nicht das Element Silicium zu synthetisieren, waren von H. N. Warren^[36] durchgeführt und 1888 veröffentlicht worden. Aber laut W. Hempel v. Haasy^[29] war diese Methode so gewählt, dass sie nur das Element Silicium lieferte.

Später ersetzte E. Vigouroux^[37] das Magnesium als Reduktionsmittel durch Aluminium und erhitzte die Mischung von Quarz und Aluminiumstaub auf 800°C. Er erhielt nach einer lebhaften Reaktion, die von hellem Brennen begleitet war, ein kastanienbraunes Pulver. Nach der Behandlung der Reaktionsprodukte mit Säuren wurde braunes amorphes Silicium erhalten.

Frühere Experimente von H. C. Oersted eröffneten im Jahr 1825 die Möglichkeit, amorphes Silicium durch Reduktionsreaktion von Siliciumchloriden mit Aluminium zu erhalten. Er verfolgte darüber hinaus das Ziel, Silicium aus seinem Chlorid mit Alkalimetallamalgamen darzustellen, was ihm für viele andere Metalle gelungen war^[38]. Er schrieb: “Die Flüchtigkeit desselben [des Siliciumchlorids] scheint seine Zersetzung durch Kaliumamalgam zu verhindern, aber wenn sie gelingen sollte, darf man auch hoffen, den brennbaren Grundstoff des Kiesels, der bereits von Berzelius als ein Pulver hergestellt ist, in zusammenhängender, vielleicht sogar metallglänzender Gestalt erzeugt zu sehen“.

Als C. A. Winkler^[39] im Jahr 1864 berichtete, dass Silicium und Quecksilber zusammen keine Legierung bilden, wiederholten A. Stock und F. Zeider 1923^[40] Oersted’s Experiment, d. h. die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Natriumamalgam. Nach 40-stündigen Schwänken des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur bildete sich auf der Amalgamoberfläche das kupfer-goldene, amorphe Silicium.

Die reaktivste Form des amorphen Siliciums wurde 1926 von F. Roll^[41] ausgehend von Siliciumdioxid erhalten.

1952 waren R. Schwarz und A. Köster^[42] erfolgreich, amorphes Silicium durch thermische Zersetzung von Siliciumchloriden zu gewinnen. Bei 60-facher Vergrößerung der Probe wurden halbrunde Partikeln nachgewiesen, die in einem Mörser zu einem braunen Pulver zermahlen wurden. Dieses Material löste sich sehr langsam in heißer Ätzlauge und in Flusssäure, entzündete sich an der Luft aber nicht. Erst nach vier Tagen bei 800°C fingen die Si-Atome an, sich zu ordnen, und Interferenzlinien des kristallinen Siliciums wurden, wenn auch sehr undeutlich, beobachtet.

Die Untersuchungen von Wilhelm Manchot^[43] führten zu dem Ergebnis, dass Silicium in zwei Formen auftritt, die sich in ihren chemischen Reaktionen und in ihrem Aussehen von

einander sehr unterscheiden. Die eine Form ist die bekannte kristalline Modifikation, die andere ist für das bloße Auge wie auch unter ca. 1000facher Vergrößerung amorph^[44].

Es war nun die Frage zu beantworten, ob das sehr unterschiedliche chemische Verhalten der beiden Siliciumformen zwei allotropen Modifikationen zu zuordnen war, oder, ob zwischen beiden Formen nur eine „graduelle Verschiedenheit“ besteht. Das amorphe Silicium lässt sich durch Umkristallisieren in den kristallinen Zustand zurück verwandeln. W. Manchot fasste damals seine Ergebnisse in folgender Weise zusammen: „Die Gesamtheit dieser Tatsachen spricht zurzeit wohl dafür, dass es sich bei dem amorphen Silicium um ein kristallisiertes von äußerst feiner Verteilung handelt, welches eben durch diese Verteilung eine so viel größere Reaktionsfähigkeit erhält, als sie das kristallisierte besitzt“.

P. Debye und H. Frauen-Felder untersuchten zwei amorphe Siliciumarten aus abgeschreckter Aluminium- und Silberschmelze mit Röntgenstrahlen, wobei festgestellt wurde, dass beide die bekannte diamantähnliche Struktur aufweisen, die nach Debye auch kristallinem Silicium zukommt^[45].

Hiermit war die vorlaufend gestellte Frage entschieden. Auch in seiner feinsten und reaktionsfähigsten Form ist das scheinbar amorphe Silicium identisch mit kristallinem und unterscheidet sich von diesem nur durch eine sehr feine Verteilung.

Im Laboratorium wird zur Herstellung von amorphem Silicium heutzutage zweckmäßigerweise Magnesium oder Aluminium als Reduktionsmittel (Metallothermie^[46]) verwendet (Gl. 2 und 3):



Anstelle von Siliciumdioxid lässt sich auch Siliciumtetrafluorid als Edukt in Form des Salzes $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{KF} = \text{K}_2[\text{SiF}_6]$ oder Siliciumtetrachlorid einsetzen.

In besonders einfacher und betriebssicherer Weise lässt sich das amorphe Silicium unter

Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel aus gasförmigem Siliciumtetrafluorid herstellen^[47]. Der Aufschluss der Reaktionsprodukte erfolgt in verdünnter Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,0 - 1,7 g/cm³, die außer Silicium sämtliche Reaktionsprodukte auflöst, so dass das gebildete amorphe Silicium abfiltriert und rein gewonnen werden kann. Als Reduktionsmittel findet auch Zinkdampf Verwendung.

Hochreaktives amorphes Silicium (amorph: *griech.* ohne Gestalt) wird auch durch Umsetzung von CaSi₂ mit HCl, Cl₂, SbCl₃ oder SnCl₄ oder von SiF₄ oder SiCl₄ mit Natrium in geeigneten aromatischen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten. Die Reduktion des Siliciums mit suspendiertem Natrium in einem thermostabilen, sehr reinen Paraffinöl verläuft bei 300°C in einem Autoklaven. Das Siliciumtetrafluorid wird dazu aus einem Gasreservoir mit einer Geschwindigkeit von 2,0 g/min eingeleitet^[48].

Eine andere Variante zur Herstellung des amorphen Siliciums bietet das direkte Eintropfen von flüssigem Natrium in den auf 140-200°C erhitzten Reaktor mit einem konstanten SiF₄-Gasdruck. Dabei werden das braune amorphe Silicium und Natriumfluorid nach Gl. 4 gebildet:



Die Trennung der beiden Produkte erfolgt durch Ausschmelzen des Natriumfluorids^[49-52].

Hochreines Silicium wird für eine Verwendung in der Halbleiterindustrie hingegen durch technische Reduktion von reinstem Silicochloroform, HSiCl₃, mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb 1000°C (Gl. 5) oder durch Pyrolyse von reinstem Silan, SiH₄, bei T>500°C (Gl. 6) hergestellt:



Die Reaktion nach Gleichung (5) wird als thermischer Prozess (Siemens-Prozess ^[53]) oder auch in einem Mikrowellenplasma^[54] (Gl. 6) dazu genutzt, Schichten von amorphem Silicium (“ α -Si”) auf nicht leitenden Oberflächen abzuscheiden, z.B. für Solarzellen und LCDs (Liquid Cystal Displays). Das entstandene α -Si enthält noch einen gewissen Anteil an Wasserstoff (“ α -Si:H”), der erwünscht ist, um die freien Valenzen des Siliciums (“dangling bonds”) abzusättigen. Dieses Verfahren der Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapour Deposition) gewinnt für die verschiedensten Elemente bzw. Verbindungen zunehmend an Bedeutung. Dabei wird allgemein ein strömendes, reaktives Gas - verdünnt durch ein inertes Trägergas - durch einen Reaktor über das erwärmte Substrat geleitet, auf das sich ein Substanz-Film (in diesem Fall – das Silicium) abscheidet^[55].

4.2 Das kristalline Silicium

Kristallines Silicium lässt sich technisch in reiner Form durch Reduktion von Quarz mit Kohle bei 2000°C im elektrischen Lichtbogenofen gewinnen (Gl. 7):

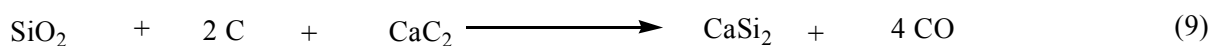
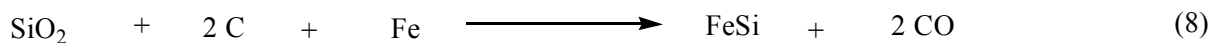


Das dabei gebildete flüssige Silicium sammelt sich am Boden des Ofens an und wird jede ein bis zwei Stunden abgestochen. Mit Hilfe des Czochralski-Verfahrens (CZ) wird eingeschmolzenes Silicium zu einem stabförmigen Einkristall gezogen^[56].

Elementares Silicium kristallisiert in verschiedenen Modifikationen, wobei die kubische Modifikation, das „ α -Silicium“, „Silicium-I“, unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabilste und am vollständigsten charakterisierte Form ist.

Die undurchsichtigen, dunkelgrauen, stark glänzenden, harten, spröden Oktaeder der Dichte 2.328 g/cm^3 schmelzen bei 1410°C unter Volumenminderung und siedend bei 2477°C . Die Struktur ist die gleiche wie die des kubischen Diamanten (SiSi-Abstand: 2.352 \AA ; ber. für Si-Si-Einfachbindung 2.34 \AA)^[57]. Darüber hinaus existieren noch tetragonale Hochdruckmodifikationen des „ β -Siliciums“, sowie metastabile Formen des kubisch-innenzentrierten „ γ -Siliciums“ und des hexagonalen „ δ -Siliciums“ (Lonsdaleit, isotyp zum hexagonalen Diamant)^[58]. Eine „Graphit-“ bzw. „Fullerenform“ des Siliciums ist bis heute nicht gefunden worden.

Zur Herstellung von Ferrosilicium in der Zusammensetzung von FeSi90, FeSi75 bzw. FeSi45 (Legierung aus ca. 90, 75 bzw. 45% Si und 10, 25 bzw. 55% Fe) (Gl. 8) und von Calciumsilicid CaSi_2 (ca. 60% Si und 40% Ca) (Gl. 9) wird Siliciumdioxid in Anwesenheit von Eisenspänen bzw. Calciumcarbid reduziert:



Zur Herstellung des polykristallinen Siliciums dient das Blockgieß-Verfahren. Dabei wird geschmolzenes Silicium in einen viereckigen Graphittiegel eingebracht, wobei die Einkristallbildung unterbunden wird. Polykristallines Silicium besitzt eine unregelmäßige Oberfläche und besteht aus Kristallen mit einem Durchmesser von einigen Millimetern bis Zentimetern^[59].

5. Reaktivität von amorphem Silicium

5.1 Chemische Reaktivität von amorphem Silicium

Zur Erklärung des unterschiedlichen chemischen Verhaltens von kristallinem und amorphem Silicium werden zweckmäßig nicht verschiedene Modifikationen, sondern nur verschieden feine Verteilungen zugrunde gelegt. Vom „amorphen“ Silicium werden je nach Darstellungsbedingungen verschiedene Arten erhalten, deren Reaktionsfähigkeit vom Verteilungsgrad abhängig ist^[60,61].

5.1.1 Chemische Reaktivität gegenüber Nichtmetallen

Wasserstoff: Amorphes Silicium reagiert mit dem durch die thermische Zersetzung von Natriumformiat gebildeten naszierenden Wasserstoff nicht^[62], bildet aber mit H₂ im elektrischen Lichtbogen bei hohen Temperaturen Siliciumtetrawasserstoff (Silan) (Gl. 10):



Sauerstoff: Die Oxidierbarkeit von Metallen ist im hohen Grad von der Struktur der bei der Oxidation entstehenden Oxidschicht abhängig. Sie ist umso stärker, je poröser die gebildete Oxidschicht ist; dies ist der Fall, wenn die Dichte des Oxids kleiner als die Dichte des Metalls ist. Ist die Oxidschicht dagegen kompakt, so entsteht eine homogene Schicht, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützt. Das Silicium gehört zu den Elementen, in

denen das Verhältnis $Wd:wD > 1$ ist. Durch die Oxidschicht ist also ein geringer Schutz des Si schon aus räumlichen Gründen vor weiterer Oxidation gegeben (W = Molgewicht des Oxids; w = Atomgewicht des metallischen Elements; D = Dichte des Oxids; d = Dichte des metallischen Elements) ^[63,64].

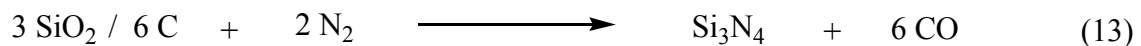
Die Oxidierbarkeit des Siliciums ist im starken Maße von seinem Verteilungsgrad abhängig. Sie ist umso größer, je feiner es verteilt ist ^[65,66] (Gl. 11)



Amorphes Silicium, hergestellt durch die Reduktion von SiF_4 mit Kalium, verbrennt vollständig an der Luft. In O_2 -Atmosphäre wird die Verbrennung noch lebhafter ^[67]. Das durch Elektrolyse aus einer K_2SiF_6 -KF-Schmelze erhaltene Silicium wird nur schwierig und auch nur teilweise oxidiert ^[68]. Das braune Silicium verglimmt, und das aus Metallschmelzen erhaltene und mit HF behandelte Silicium verbrennt ^[69,70]. Das durch Abschrecken von Al-Si-Legierung und anschließendes Herauslösen des Aluminiums mit HCl gewonnene Silicium entzündet sich beim Einwerfen in vorgewärmte Reagenzgläser erst bei 500°C , nach Behandlung mit HF bei $\sim 350^\circ\text{C}$ ^[71]. Silicium-Pulver von einer Korngröße unterhalb von 0.07 mm kann zu Staubexplosionen führen. Die heftige Reaktion kann durch Erniedrigung des O_2 -Druckes (Zumischen von CO_2 oder N_2) vermindert werden ^[72].

Stickstoff: Erst beim Erhitzen von Silicium in einer Stickstoff-Atmosphäre auf hohe Temperaturen (ca. 1400 - 1600°C) bildet sich das Siliciumnitrid. Die technische Darstellung von Trisiliciumtetranitrid Si_3N_4 erfolgt nach dem *Nitridierungs*-Verfahren bei 1100 - 1400°C , unterstützt durch die katalytische Wirkung von Eisen, sowie mittels *Carbothermischen Reduktions*-Verfahren aus Siliciumdioxid/Kohlenstoff-Pulvergemischen

oder aber durch die Reduktionsreaktion von Siliciumverbindungen, hier vorzugsweise SiCl_4 , mit Ammoniak (*Diimid-Verfahren*) (Gl. 12, 13 und 14) ^[73,74]:



Halogene: Das amorphe Silicium bildet mit allen Halogenen Siliciumhalogenide (Gl. 15):



Mit Fluor, F_2 , reagiert das Silicium schon bei Raumtemperatur unter Flammerscheinung, Funkenwerfen und großer Wärmeentwicklung, durch die das unverbrannte Silicium schmilzt. Es bildet sich Siliciumtetrafluorid SiF_4 ^[75,76].

Silicium ist bei Raumtemperatur gegen Chlor, Cl_2 , beständig. Als Entzündungstemperatur werden angegeben: $\sim 280^\circ\text{C}$ für das amorphe Silicium, das aus Al-Si-Schmelze mit HCl isoliert und mit HF behandelt wurde; $340\text{-}350^\circ\text{C}$ für kristallines Silicium aus Al-Si-Schmelze; 450°C für Si, das aus SiO_2 und Mg hergestellt wurde ^[77,78]. Das mit HF reaktionsfähig gemachte amorphe Silicium reagiert mit Cl_2 bereits bei Raumtemperatur unter Feuererscheinung ^[79].

In Bromdampf, Br_2 , entzündet sich das aus SiO_2 und Mg gewonnene Silicium erst bei $\sim 500^\circ\text{C}$ unter Bildung von Siliciumtetrabromid. Das aus abgeschreckter Al-Si-Schmelze gewonnene und durch Behandlung mit HF reaktionsfähig gemachte Silicium reagiert mit Brom schon bei Raumtemperatur unter Feuererscheinung ^[79].

In Ioddampf tritt weder Entflammung noch ein sichtbarer Angriff auf das Silicium ein. Bei hohen Temperaturen (800°C) bildet sich jedoch das Siliciumtetraiodid SiI_4 ^[80,81].

Schwefel: Das aus SiF_4 und Kalium hergestellte Silicium entzündet sich beim Glühen im Schwefel-Dampf und brennt etwas weniger lebhaft als im O_2 -Strom unter Bildung einer schlackigen dunkelbraunen Masse. Die Entflammung des aus SiO_2 mit Mg reduzierten Siliciums erfolgt bei $\sim 600^\circ\text{C}$ ^[82]. Amorphes Silicium, reduziert aus Natriumhexafluorosilikat mit metallischem Natrium und Aluminium, reagiert beim Erhitzen mit Schwefel heftig unter Explosion und Bildung von Siliciumdisulfid SiS_2 (Gl. 16):

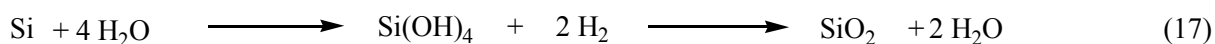


Das farblose Siliciumdisulfid hat eine *Faserstruktur* mit verzerrt-tetraedrisch koordinierten Siliciumatomen ($d_{\text{SiSi}} = 2.14 \text{ \AA}$; ber. für Einfachbindung 2.21 \AA). Die Koordinationszahl des Siliciums wird in der SiS_2 -Kette dadurch erreicht, dass jedes Siliciumatom mit zwei benachbarten Siliciumatomen je zwei Schwefelatome gemeinsam hat ^[83].

Bor und Phosphor: Silicium reagiert mit Bor erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens unter Bildung von Borosiliciden ^[84]. Glühendes Silicium reagiert mit Phosphor nicht. Die Reaktion tritt erst ein, wenn der mit Si beschickte Teil des Quarzrohres auf $\sim 1000^\circ\text{C}$, der Phosphor enthaltende Teil auf $\sim 400^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Es bildet sich gelbrotes SiP ^[85,86].

5.1.2 Reaktivität gegenüber Nichtmetallverbindungen

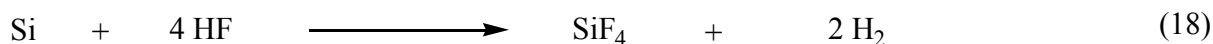
Wasser: Schlämmen von amorphem Silicium mit Wasser führt teilweise zur Bildung von Siliciumdioxid SiO_2 ^[87] (Gl. 17):



Aus der Tatsache, dass Silicium in Gefäßen aus Platin und Quarz mit Wasser nicht reagiert, wird geschlossen, dass die Reaktion von der Gegenwart einer Spur Alkali abhängig ist, welche das Wasser aus dem Glas löst ^[88]. Beim Kochen von amorphem Silicium mit Wasser am Rückflußkühler im CO_2 -Strom findet eine weitgehende Oxidation des Siliciums unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Siliciumdioxid statt ^[89].

Salpetersäure: Amorphes Silicium, hergestellt aus Siliciumtetrafluorid und Kalium, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen ^[90]. Die Korrosionsfestigkeit des Siliciums gegen Salpetersäure beruht auf der Bildung einer Schutzschicht von Siliciumdioxid ^[91]. Mit konzentrierter Salpetersäure tritt dagegen eine heftige Reaktion unter Feuererscheinung und Entwicklung von braunen Dämpfen ein. Die Reaktion beruht offensichtlich auf einem geringen H_2 -Gehalt des Siliciums denn, durch Erhitzen im luftfreien CO_2 -, H_2 -, Ar-Strom oder im Vakuum büßt dieses Silicium sein Reaktionsvermögen gegen konzentrierte Salpetersäure (HNO_3) ein ^[92,93].

Fluorwasserstoffsäure: Beim Lösen des Siliciums in Fluorwasserstoff muss zwischen einer echten, mit Wasserstoff-Entwicklung begleiteten Auflösung (Gl. 18), und einer Auflösung des oxidierten Siliciums ohne Wasserstoffentwicklung unterschieden werden.



Aufgrund des Gewichtsverlustes wird leicht eine zu hohe Löslichkeit vorgetäuscht. Zur Untersuchung wurden verschiedene Proben aus den Schmelzen des Siliciums mit Al, Ag, Zn und Pb durch Lösen in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure hergestellt. Auffallend ist, dass das Silicium aus abgeschreckten Schmelzen mit Fluorwasserstoff ungleich mehr Wasserstoff entwickelt als solches aus langsam abgekühlten Proben^[94]. Unter der Annahme, dass das Silicium durch Abschrecken in einer extrem feinen Verteilung erhalten bleibt und eine Kristallbildung verhindert wird, wurde geschlossen, dass die Reaktionsfähigkeit des Siliciums gegenüber Fluorwasserstoff nur eine Funktion seines Verteilungsgrades ist^[95].

Die Löslichkeit des Siliciums scheint auch von der Konzentration des Fluorwasserstoffs abhängig zu sein. Das aus der Aluminium-Silicium-Schmelze isolierte Silicium besitzt in 14%iger Flusssäure ein Löslichkeitsmaximum, und in 40%iger Flusssäure ein Löslichkeitsminimum^[96]. Zusätze von Salpetersäure und anderen Oxidationsmitteln, wie z.B. Kaliumpermanganat, Chrom(VI)Oxid, Eisen(III)Chlorid und Wasserstoffperoxid erhöhen die Löslichkeit stark, bei gleichzeitigem Erwärmen tritt die Löslichkeit fast augenblicklich ein. Dagegen ändern Temperungsversuche des Siliciums bei 300° oder 550°C, wodurch eine Umwandlung in eine andere Modifikation erwartet wird, die Löslichkeit nicht^[97].

Chlorwasserstoffsäure. Königswasser: Aus einer Literaturübersicht geht hervor, dass HCl auf Silicium-Gußstücke eine schwach lösende Wirkung ausübt^[98]. Beim Lösen von Silicium-Aluminium-Legierungen in Chlorwasserstoffsäure entsteht wenig Monosilan^[99]. Königswasser greift Silicium erst bei 100°C langsam an^[100].

Jodsäure: Amorphes Silicium wird von Jodsäure HJO_3 langsam angegriffen, bei 250°C geht es unter J_2 -Ausscheidung in Siliciumdioxid über^[101].

Schwefelsäure: Silicium ist gegenüber Schwefelsäure sehr beständig, wird aber von rauchender Schwefelsäure oxidiert ^[102]. Amorphes, braunes Silicium reduziert konzentrierte Schwefelsäure bis zum Schwefel^[103].

Stickstoffoxide: Amorphes Silicium reagiert mit Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid bei ~ 800°C langsam und unter gleichzeitiger Bindung von Stickstoff und Sauerstoff, bei raschem Erhitzen tritt eine Entflammung ein^[104].

Halogenverbindungen: Amorphes Silicium reagiert mit Fluormonoxid bereits bei Raumtemperatur unter Erglühen und Bildung von Siliciumdioxid (ein weißer Rückstand). Mit Stickstofffluormonoxid erfolgt schon in der Kälte eine heftige Reaktion unter Feuererscheinung. Es verbrennt in Stickstofffluordioxid bei Raumtemperatur, jedoch verläuft die Reaktion nur oberflächlich und kommt bald zum Stillstand ^[105-107].

Mit Schwefelhexafluorid und Dischwefeldifluorid reagiert Silicium selbst bei Rotglut nicht^[108,109] und mit Schwefeldifluordioxid, Selentetrafluorid und Selendifluoroxid erfolgt Fluorierung unter Bildung von Siliciumtetrafluorid. Beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Siliciums bilden sich im SiF₄-Strom ^[110] metastabile Subfluoride.

Mit trockenem HCl-Gas reagiert amorphes Silicium bereits bei relativ niedriger Temperatur unter Bildung von Chlorsilan und Dichlorsilan. Unter Einwirkung von Se₂Cl₂ wird Silicium langsam unter Bildung von Siliciumtetrachlorid angegriffen, wobei elementares Selen entsteht^[111,112]. Wird Silicium im SiCl₄-Strom geschmolzen (Smp. = 1410°C), bildet sich das zersetzliche Hexachlorodisilicid ^[113].

Die Reaktion zwischen amorphem Silicium und trockenem Bromwasserstoff-Gas führt bei Temperaturen zwischen 340° und 360°C zur Bildung von Siliciumtetrabromid und Tribromsilan ^[114]. Mit Diiodpentoxyd reagiert amorphes Silicium bei ~ 250°C unter Bildung von Iod und Siliciumdioxid ^[115]. Amorphes sowie kristallines Silicium reagieren mit flüssigem Iodchlorid nicht, jedoch erfolgt eine heftige Reaktion durch Kondensation von

Iodchlorid auf erhitztes kristallines Silicium unter Bildung von Si-Cl-J-, bzw. Si-Cl- und Si-J-Verbindungen ^[116,117].

Kohlenstoffverbindungen: Kohlenmonoxid reagiert mit dem Silicium bis 1200°C nicht. Die Reaktion beginnt ab dieser Temperatur und wird bei 1300°C lebhaft ^[118]. Kohlenstoffdisulfid greift Silicium bei höherer Temperatur unter Bildung von SiS₂ an ^[119]. Mit Methanol-Dampf reagiert Silicium bei 250°C in Gegenwart von Kupfer unter Bildung von Methylmetoxysilanen. Mit Arylhalogeniden setzt es sich nur träge und unvollständig um, erst in Gegenwart von Cu oder Cu-Verbindungen als Katalysatoren werden diese Reaktionen zur Synthese von chlorierten Methylsilanen herangezogen ^[120].

Silicium wirkt in Gegenwart von Laugen als schwaches, langsam wirkendes Reduktionsmittel für organische Verbindungen, das in normalen Fällen Nitrogruppen nicht angreift, dagegen Azofarbstoffe und leicht reagierende Küpenfarbstoffe reduziert ^[121].

Phosphorverbindungen: Amorphes Silicium reagiert auf gleiche Weise wie kristallines Silicium mit Diphosphorpentoxid bei Rotglut unter Entflammung. In einer Reaktion mit Phosphortrifluorid und unter Erhitzen auf dunkle Rotglut, setzt sich Silicium nach ca. 30 Min. vollständig zu Siliciumtetrafluorid und elementarem Phosphor um ^[122,123]. Eine Mischung aus Silicium und Phosphorpentachlorid brennt nach Zündung mit einer „Zündkerze“ unter Bildung von Siliciumtetrachlorid und Phosphortrichlorid ab ^[124].

5.1.3 Chemische Reaktivität gegenüber Metallen

Mit einer Reihe von Metallen bildet Silicium Legierungen oder Silicide. Zum Unterschied von Kohlenstoff sind keine Verbindungen mit kationischem Silicium bekannt. Andererseits existiert eine Reihe von Metallsiliciden M_mSi_n (M – Alkali- und Erdalkalimetalle) mit „anionischem“ Silicium. Diese so genannten „salzartigen“ Silicide sind hydrolyseempfindlich. „Kovalente“ Silicide bildet das Silicium mit Nichtmetallen wie z. B. Bor, $B_{12}Si_n$ (n=1-4). Das Silicium bildet mit fast allen Übergangsmetallen hydrolysebeständige, den elektrischen Strom mehr oder weniger leitende, hoch schmelzende, spröde „metallartige“ Silicide der allgemeinen Zusammensetzung M_nSi oder MSi_n (n=1-6)^[125].

5.1.4 Reaktivität gegenüber festen Metallverbindungen

Hydride: Durch Erhitzen von Silicium mit Calciumhydrid auf $\sim 1000^\circ\text{C}$ entsteht Calciumdisilicid und in einer gepressten Mischung mit gepulvertem Titanhydrid bildet sich im Vakuum das Titansilicid^[126].

Oxide: Silicium kann als Reduktionsmittel für verschiedene Metalloxide dienen. Hierzu wird beispielsweise ein Gemisch von Kalk und Tonerde im elektrischen Ofen geschmolzen und das zu reduzierende Oxid-Gemisch mit der berechneten Menge Silicium eingetragen. Das entstehende SiO_2 wird von der Schmelze aufgenommen und gebunden. Das Metall sinkt zu Boden. Auf diese oder ähnliche Weise werden verschiedene Metalle, wie z.B. Ca, Mg, W, Mo, gewonnen^[127].

Antimontrioxid wird von amorphem Silicium noch vor Erreichen von Rotglut unter Aufglühen und Bildung von SiO_2 reduziert^[128]. Mit Berylliumoxid reagiert Silicium bei der Temperatur des elektrischen Ofens unter Bildung des Silicids. Die Reduktion von Magnesiumoxid, die bei Normal-Druck erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet, erfolgt bei einem Druck von 1,013 mbar (0.001 Torr) schon bei $\sim 1100^\circ\text{C}$ ^[129,130].

Mit geschmolzenem Calciumoxid reagiert Silicium unter Bildung von Ca-Silikaten. Eine gepresste Mischung von Silicium und Bariumoxid reagiert beim Erhitzen im Vakuum auf $\sim 1200^\circ\text{C}$ unter Bildung von Barium. Gemische von Silicium und BaO_2 reagieren nach Initialzündung äußerst heftig. Bei überschüssigem Silicium entsteht Bariumsilicid, bei überschüssigem BaO_2 , Bariumsilicat. Ein Zusatz von Natriumperoxid lässt die Schlacke leichter schmelzen. Amorphes Silicium reagiert beim Erhitzen mit BaO_2 heftig^[131-133].

5.2 Die Knüpfung von Silicium – Kohlenstoff – Bindungen

Die fünf meist verbreiteten Mechanismen zur Knüpfung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen sind die oxidative Additionsreaktion von Organylhalogeniden oder Ethern an elementares Silicium, katalysiert durch Kupfer (Rochow/Müller-Direktverfahren), die nucleophile Substitutionsreaktion an halogenhaltigen Si-Verbindungen (Metathesereaktion), die Insertionsreaktion von Olefinen in die Si-H-Bindung (Hydrosilylierung), die Disproportionierungsreaktion von Alkoxysilanen und die Komproportionierung aus einem (n+1)- und einem (n-1)-funktionellen zu einem n-funktionellen Organosilan.

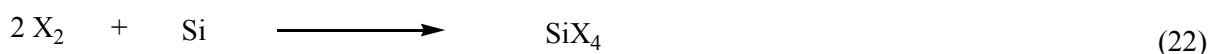
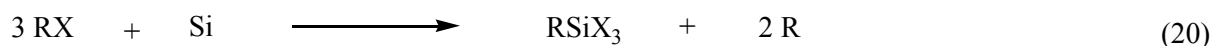
5.2.1 Oxidative Additionsreaktion

Wird Silicium mit aus Methanol und Chlorwasserstoff gebildetem Chlormethan umgesetzt, so werden die Ausgangsverbindungen (Precursors) für über 5.000 verschiedene Siliconprodukte erhalten ^[134,135]. Dabei handelt es sich um die großtechnische Synthese von Methylchlorsilanen nach dem Müller/Rochow-Direktverfahren ^[136].

Die auf einen ersten Blick einfache Reaktion lässt sich durch Gleichung (19) darstellen, in der R eine Methyl- oder Phenyl-Gruppe und X ein Halogen symbolisieren:



Dies stellt natürlich den Idealfall der Direktsynthese dar. Bei einem hundertprozentigen Ablauf müssten so die eingesetzten Komponenten vollständig umgesetzt werden. Praktisch verläuft die Reaktion aber nicht im idealen Sinne; neben der Umsetzung (19) spielen sich vielmehr weitere Nebenreaktionen (Gl. 20, 21 und 22) ab. In der Hauptsache sind dies:



Während der Reaktion entstehen freie organische Radikale (Gl. 20), die teils als solche weiter abreagieren, teils aber auch zerfallen. Darauf wird die Bildung wasserstoffhaltiger Organohalogensilane wie RSiHX_2 und R_2SiHX als Nebenprodukte zurückgeführt, ebenso wie die oft lästige und reaktionshemmende Abscheidung fein verteilten Kohlenstoffs. Das nach Gleichung (21) gebildete Chlor greift ebenfalls weiter in die Reaktion ein und bewirkt u.a. die Bildung von Siliciumtetrachlorid (Gl. 22)^[137].

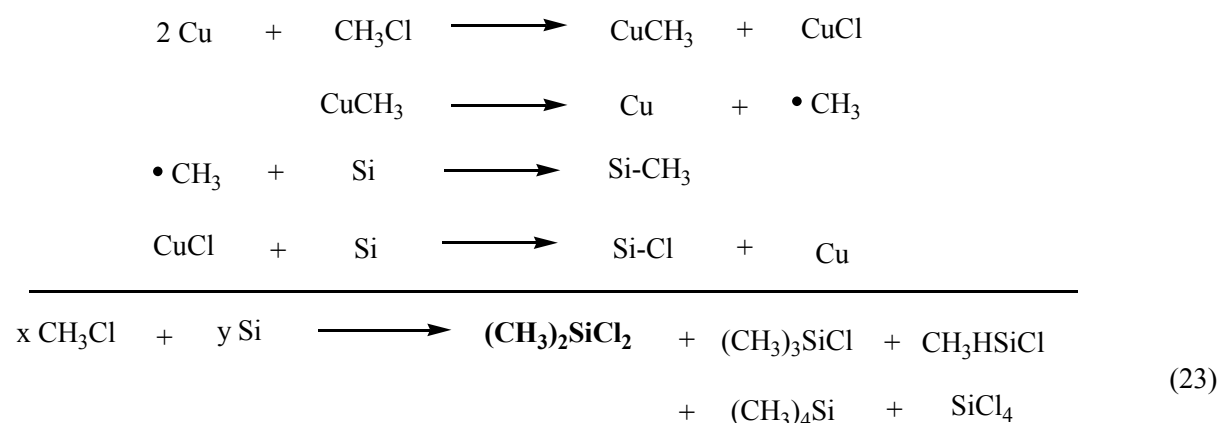
Insgesamt ist das Reaktionsgeschehen recht kompliziert und liefert demzufolge ein Gemisch verschiedener Organohalogensilane, zusammen mit Tetraalkylsilanen, wasserstoffhaltigen Organohalogensilanen, Siliciumtetrachlorid sowie auch kleinen Anteilen an Kohlenwasserstoffen, die sich durch Rekombination der Organoradikale bilden.

So einfach das Prinzip der Direkten Synthese erscheint, so schwierig gestaltet sich die Ausführung. Im Allgemeinen sind handelsübliche Siliciumsorten nur schwer mit Organohalogeniden zur Reaktion zu bringen. Sowohl die Siliciumqualität, als auch die eingesetzte Korngröße spielen eine Rolle. Die Reinheit des Siliciums sollte dabei $> 97\%$ betragen und die Korngröße zwischen $45 - 500 \mu\text{m}$ liegen^[138]. Hochreines Silicium würde zu geringeren Umsetzungsraten führen, während bei einer Reinheit $< 95\%$ das Produktgemisch eine ungünstige Zusammensetzung aufweist.

Ohne Hinzunahme eines Katalysators lässt sich die Direkte Synthese praktisch nicht mit hoher Selektivität an Diorganodichlorsilan durchführen. Der Katalysator erleichtert das Anspringen der Reaktion, verbessert die Ausbeute erheblich und erhöht diejenige an organogruppenreichen Silanen, besonders von R_2SiCl_2 . Als Katalysatoren werden Übergangsmetalle verwendet. Der Typ richtet sich im Einzelnen nach dem System: so wird

in der Reaktion von Alkylhalogeniden bevorzugt Kupfer, in der Umsetzung von Arylhalogeniden mit Silicium bevorzugt Silber verwendet. Außerdem sind in der Patentliteratur viele andere Metalle, z.B. Ni und Pt als Katalysatoren beschrieben, die allerdings weniger praktische Bedeutung gefunden haben^[139].

Die Wirkungsweise der Katalysatoren ist verschiedentlich untersucht worden, besonders eingehend am System Si/Cu/CH₃Cl, der heute technisch bedeutsamsten Synthese. Danach dürfte folgender Reaktionsweg als wahrscheinlich anzusehen sein (Gl. 23) (nicht stöchiometrisch):



Das Kupfermethyl ist bei der Reaktionstemperatur instabil. Es zerfällt bei 250°C in etwa $3 \cdot 10^{-3}$ sec in metallisches Kupfer und ein Methylradikal. Die freien Methylradikale wirken auf metallisches Silicium methylierend. Darüber hinaus wird Cu(I)Cl bei Temperaturen oberhalb 250°C durch elementares Silicium reduziert. Das für diesen Schritt notwendige Temperaturoptimum liegt zwischen 250-320°C: Unterhalb 250°C verläuft die Reduktion zu langsam und erlischt. Oberhalb von 320°C nehmen unerwünschte Nebenreaktionen überhand und die Selektivität der Produktbildung sinkt durch Crackprozesse. Die Reaktion läuft unter Bildung von (CH₃)₂SiCl₂ als Hauptprodukt unter erhöhtem Druck (meist 1-1,5 bar) mit wesentlich höherer Raumzeitausbeute ab. Höherer Druck begünstigt allerdings auch Nebenreaktionen und kann wegen der größeren „Reaktionsdichte“ zu Problemen bei der

Obwohl die Lebensdauer der Methylradikale durch Bildung von Kupfermethyl verlängert wird, bedingt die Kurzlebigkeit des Kupfermethyls besondere Maßnahmen. Damit das Methylradikal zu einem Siliciumatom transportiert wird und damit es eine Bindung eingehen kann, muss die Transportdauer kleiner als die Lebensdauer des Kupfermethyls sein. Eine erste Voraussetzung ist deshalb, dass Kupfer und Silicium sehr innig miteinander vermischt und homogenisiert werden müssen. Dies wird entweder durch Verwendung sehr feinteiliger Kupferpulver und Mischen mit ebenfalls fein gemahlenem Silicium oder durch Verschmelzung (Sinterung) des Silicium-Kupfer-Gemisches bei etwa 1000°C in H₂-Atmosphäre erreicht. Dadurch wird an der Oberfläche der Sintermischung eine Cu-Si-Legierung erzeugt. Zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Kontaktmasse werden gegebenenfalls weitere Gase wie HCl und N₂ beigemischt. Dadurch wird die Selektivität in Richtung zu halogenreicheren oder halogenärmeren Silanen verschoben ^[142].

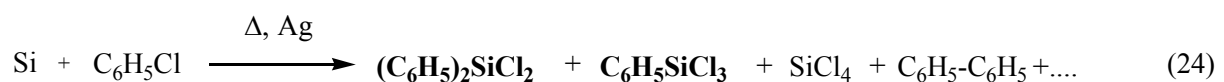
Insgesamt ist die Müller/Rochow-Synthese sehr sensibel in Bezug auf Fremdmetallionen. Metalle, wie z.B. Fe, Pb, Ca, Mg, Ti, Cr beeinflussen schon in geringen Spuren die Reaktion negativ, was zu unerwünschten Nebenprodukten führt. Durch Zugabe von Zink oder Zinn-Verbindungen (-Carbonat, -Sulfat, -Chlorid, -Oxid) als Promotoren in Mengen bis zu 0,5 Gew. % und Zinn, Aluminium, Arsen, Antimon und Bismut als Co-Promotoren wird versucht, diesem Trend entgegen zu wirken ^[143].

Die heterogene Gas-Feststoff-Reaktion zwischen Silicium und Methylchlorid kann in Festbett- oder in Wirbelschicht-Reaktoren durchgeführt werden ^[144]. Die Reaktion ist stark exotherm ($\Delta H = -725 \text{ kcal/kg}$ (ca. 3000 kJ)), weshalb die Wärmeabfuhrung durch die Innen- und Außenkühlung eines der Hauptkonstruktionsprobleme darstellt. Als Wärme abführende Medien werden spezielle Mineralöle eingesetzt. Das aus dem Reaktor abgeführte Reaktionsgas kann einer Totalkondensation unterworfen werden, um daran anschließend das gelöste überschüssige Methylchlorid durch Destillation aus dem rohen Chlorsilangemisch zu entfernen. Andere Verfahren arbeiten mit einer Teilkondensation oder einem Auswaschen des Silans und führen den vorwiegend CH₃Cl-enthaltenden Gasstrom wieder in die Wirbelschicht zurück, nachdem er mit frischem Methylchlorid angereichert wurde.

Das in der Direktsynthese erhaltene Roh-Silan-Gemisch wird anschließend durch fraktionierende Destillation in mehreren hintereinander geschalteten Kolonnen in seine Einzelkomponenten zerlegt. Wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte und der geforderten hohen Reinheit der Produkte werden Kolonnen mit Bodenzahlen bis 200 und einem Rücklaufverhältnis bis 150:1 benötigt. Die einzelnen Destillationsschritte werden bei Normaldruck oder unter geringem Überdruck durchgeführt. Komplizierend wirkt noch die Bildung eines azeotropen Gemisches aus Trimethylchlorsilan und Siliciumtetrachlorid.

Analog zur Verwendung von Kupfer dürfte die Rolle des Silbers in der direkten Synthese von Phenylchlorsilanen aus Chlorbenzol und Silicium zu deuten sein. Die Reaktion nach (Gl. 24; nicht stöchiometrisch) verläuft im Unterschied zur Methylsilansynthese bei etwa 500°C und benötigt eine starke Aktivierung. Von Vorteil ist, dass die Qualität des eingesetzten Siliciums wesentlich weniger Einfluss als im Fall der Methylsilan-Synthese auf die Reaktion hat und daher können sogar nicht völlig abreagierte Kontaktmassen aus der Methylsilan-Synthese verwendet werden ^[145].

Zu den Produkten der Reaktion von Chlorbenzol mit Silicium zählen außer den Phenylchlorsilanen und Siliciumtetrachlorid noch etwa 10% hoch siedende, siliciumfreie Verbindungen, wie z.B. Diphenyl, 1,3-Diphenylbenzol, 1,4-Diphenylbenzol, Monochlordiphenylen und Dichlorodiphenylen.



Die Siedepunkte von Biphenyl und Chlordiphenylen liegen mit 165°, 182° und 196°C/40mm Hg und sehr nah an den Siedepunkten von Phenyltrichlorsilan (105,8°C/40mm Hg) und Diphenyldichlorsilan (207,5°C/40mm Hg), was die Trennung sehr erschwert. Daher werden Biphenyl und die Chlordiphenyle nicht durch die fraktionierte Destillation getrennt, sondern

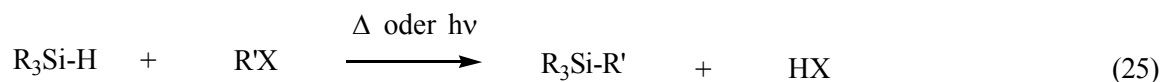
aus dem Produkt-Gemisch auskristallisiert (Smp. 69,5°, 34°, 75,5°C) [146].

Für Si-C-Bindungsknüpfungen werden anstatt von Kohlenwasserstoffhalogeniden auch verschiedene Ether der allgemeinen Formel R^1-O-R^2 eingesetzt, wobei die organischen Reste R gleich oder verschieden sein können. Dabei entstehen unterschiedlich substituierte Organylorganooxysilane $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$. Für die technische Herstellung werden Alkyl-Arylether, wie z.B. Methylphenyl- und Ethylphenylether, symmetrische Alkylether, wie z. B. Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Di-iso-Propyl-, Di-n-Butyl-, Di-iso-Butyl- und Divinyl-Ether eingesetzt [147]. Die Organylorganooxysilane werden durch „state-of-the-art“-Technologie hergestellt. Je nach Art des eingesetzten Ethers wird ein breiterer Temperaturbereich zwischen 200° und 650°C gewählt [148].

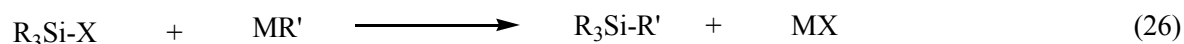
5.2.2 Metathesereaktionen

Durch nucleophile Substitutionen können Chlor-, Alkoxy- und Wasserstoffsubstituenten am Silicium gegen organische Substituenten unter Aufbau von Si-C-Bindungen ausgetauscht werden. Synthetisch werden dazu prinzipiell drei unterschiedliche Reaktionswege gewählt:

- Die Reaktion zwischen einem Triorganyl- oder Trichlorsilan und einem Organylhalogenid :



- Die Reaktion zwischen Halogen- oder Alkoxysilanen mit Zn-Organyle, Grignard-Reagenzien oder Alkalimetallorganyle:

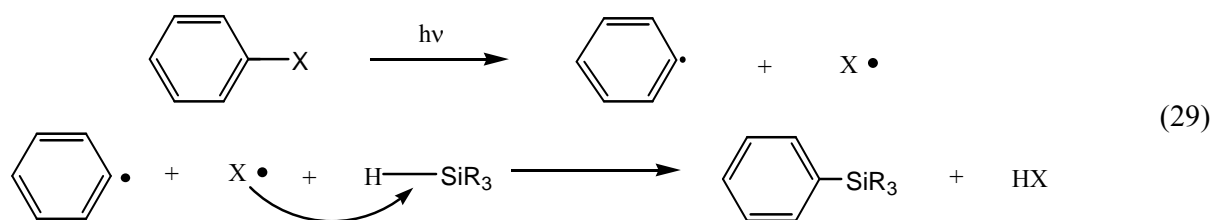


- Die Wurtz-Fittig-Kupplung, katalysiert durch Alkalimetalle:



Reaktionen nach Gl. (25) verlaufen ohne Katalysator und unter Normaldruck oder unter schwach erhöhtem Druck in einem Hochtemperatur-Reaktor ^[149,150]. Durch geeignete Reaktionsführung wird der gebildete Halogenwasserstoff rasch aus dem System entfernt, da er sonst mitunter Si-C-spaltend und disproportionierend wirkt. Ein weiterer Vorteil liegt im Fall einer Si-Phenylverknüpfung (R'=Ph) im Vergleich zur Direktsynthese aus Chlorbenzol und Silicium darin, dass keine polychlorierten Biphenyle entstehen, die wegen der vergleichbaren Siedepunkte nur schwer von den Phenylchlorsilanen abzutrennen sind.

Frühere Untersuchungen zeigen, dass es sich bei Reaktionen nach Gl. 25 um eine radikalische Substitutionsreaktion (S_N1) handelt ^[151], die oft auch durch eine photolytische Spaltung des Halogens gestartet wird (Gl. 29):



Reaktionskinetische Untersuchungen weisen die Reaktion als unimolekular (S_N1) aus. Die Produktbildungsgeschwindigkeit hängt vom ersten Reaktionsschritt ab, der im vorliegenden Fall im homolytischen Zerfall des Arylierungsmittels liegt. Für diesen Schritt ist die Aktivierungsenergie am höchsten; und er ist damit geschwindigkeitsbestimmend.

Für den Ablauf einer Reaktion nach Gl. 29 spielt auch die Elektronegativität des Halogensubstituenten am Benzol eine Rolle. Elektronenziehende Substituenten bewirken die Verringerung der Elektronendichte am potentiellen Radikalzentrum. Da die Halogenatome

(X= Cl, Br) sehr reaktiv sind, wird für die Wasserstoffabspaltung am Silicium

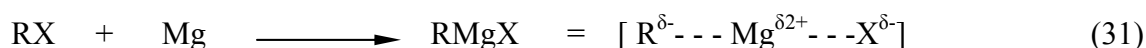
ein sehr früher Übergangszustand (exergonischer Reaktionsverlauf) erwartet. Dadurch dominiert die kinetische Kontrolle der Reaktion ^[152].

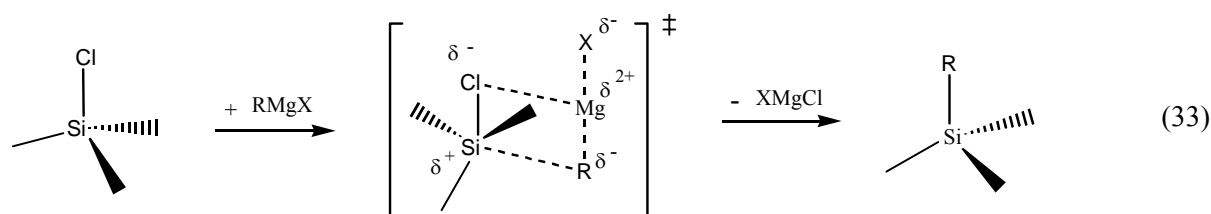
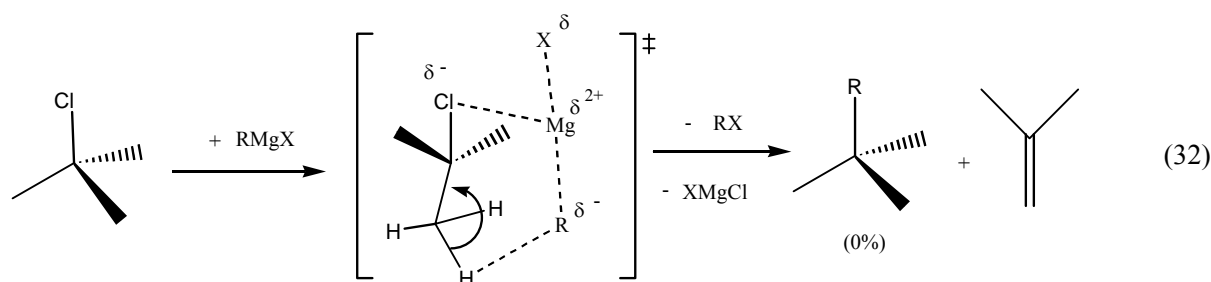
Radikalische Substitutionen durch Iod haben keine praktische Bedeutung, da die Bildung stabiler I-Radikale stark endotherm ist. Genau gegenteilig sind Substitutionsreaktionen mit Hilfe von Fluorradikalen. Die Reaktion ist so exotherm, dass sie äußerst heftig verläuft, wenn sie nicht unter sorgfältiger Reaktionskontrolle durchgeführt wird.

Die Synthesen von Organosilanen nach den Gleichungen (26) und (27) untersuchten Friedel und Crafts in der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts. Sie studierten als erste, auf welche Weise Siliciumtetrachlorid mit Diethylzink zum Tetraethylsilan, dem ersten Organosilan, in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 140-160°C, abreagiert (Gl. 30):



Einen Durchbruch in der Knüpfung von Si-C-Bindungen bewirkte Kipping, der mit „neuer“ Grignard-Chemie (Gl. 31) ungeahnte synthetische Möglichkeiten zur Einführung organischer Substituenten am Silicium-Zentrum eröffnete^[153]. Die nucleophile Substitutionsreaktion (S_N2) verläuft am Silicium-Atom schneller als am Kohlenstoff: die Bindungsenergie einer Si-C-Bindung beträgt 69 kcal/Mol, während diejenige einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit 83 kcal/Mol deutlich höher liegt (Gl. 32 und 33):





Die klassische Methode zur Synthese von Grignard-Reagenzien (Gl. 31) besteht in der Umsetzung von metallischem Magnesium mit einem Alkyl- oder Aryl-Halogenid in Diethylether. Die Magnesium-Kohlenstoff-Bindung ist so polarisiert, dass sich eine hohe Elektronendichte am Kohlenstoff ausbildet. Sie ist für eine höhere Nucleophilie und eine zunehmende Basizität verantwortlich, welche diese Verbindungen charakterisieren.

Die Reaktion zwischen der auf diese einfache Weise hergestellten Organomagnesium-Verbindung und schrittweise dazu gegebenem Halogensilan in Ether oder THF kann schon bei niedriger Temperatur ablaufen, mit weiterer Steigerung bis zum Refluxieren, um höhere Ausbeuten zu erreichen. Die flüssige Phase kann von dem entstandenen Mg-Halogenid einfach abfiltriert werden ^[154-156].

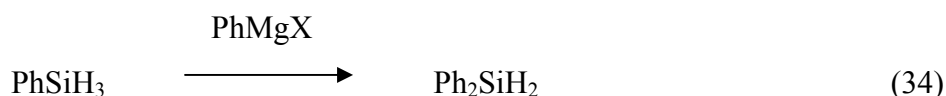
Die Grignard-Synthese von Organosilanen hat neben den bisher geschilderten Herstellungsverfahren auch kommerzielle Bedeutung erlangt. Das Verfahren kann als ein „one-step“-Prozess mit vorheriger Herstellung der Grignard-Reagentien betrachtet werden.

Für die Reaktion wird üblicherweise Diethylether als Lösungsmittel verwendet. Generell wird das Grignard-Reagenz, gelöst in Diethylether, nach vorausgehender Kühlung in eine

Reaktionskammer gesprüht. Auf gleiche Weise wird auch das Chlorsilan, gelöst in

Diethylether, gleichzeitig zur Reaktion gebracht, und der Prozess wird kontinuierlich durchgeführt. Entstandene Produkte werden zusammen mit nicht abreagiertem Chlorsilan und dem Lösungsmittel verdampft und aus auf 170-190°C erhitzter Reaktionskammer sofort abgeführt. Eine weitere Rektifikation liefert sehr reine Organosilane^[157].

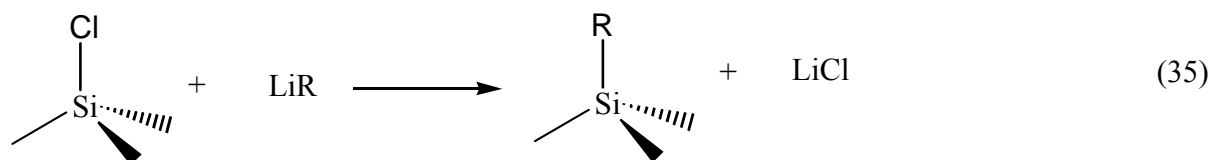
Durch Grignard-Umsetzungen können verschiedene Substituenten am Silicium gegen eines oder mehrere Kohlenstoff-Nucleophile ausgetauscht werden. In der Reihe Si-CN > Si-F > Si-Cl > Si-Br > Si-I > Si-OR > Si-OSi > Si-H sind geeignete Abgangsgruppen vorgestellt. Reaktionen mit wasserstoffsubstituierten Silanen sind nur zur Synthese von Arylsilanen geeignet (Gl.34)^[158]:



Ähnlich zu Grignard-Reagentien reagieren Organoalkalimetall-Verbindungen prompt mit Silicium-halogeniden, -alkoxiden, und -hydriden zu Organosilanen. Im Gegensatz zur Synthese von Grignard-Reagentien sind Alkalimetallorganyle aufwendiger zu synthetisieren^[159]. Sie tragen einen stärker ausgeprägten nucleophilen Charakter als vergleichbare Mg-Organyle. Da Li-C-Bindungen einen beträchtlichen kovalenten Anteil aufweisen, sind Li-organische Verbindungen im Gegensatz zu den salzartigen Na- oder K-Organyle in vielen organischen Lösungsmitteln wie Ethern oder Kohlenwasserstoffen löslich. Dagegen nimmt die Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung in Na- und K-Organyle stark zu, so dass es sich um extrem reaktive Verbindungen handelt, die sogar Ether und Kohlenwasserstoffe metallieren. Aus diesen Gründen spielen die metallorganischen Verbindungen der höheren Alkalimetalle technisch eine geringe Rolle; eine Ausnahme stellt Na-Cyclopentadienid dar, ein wichtiges Reagenz in der metallorganischen Chemie^[160].

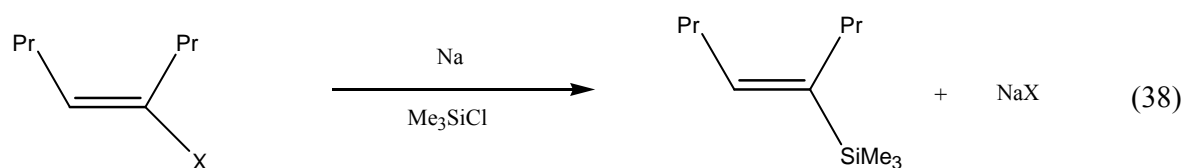
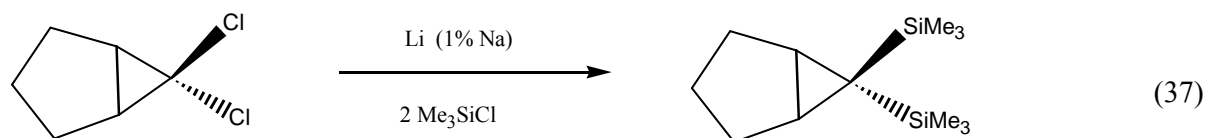
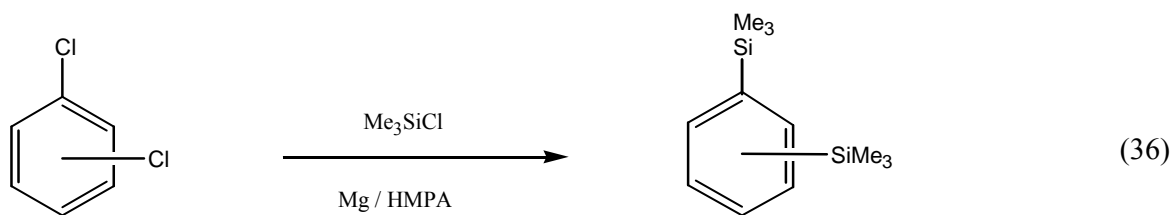
Reaktionen zwischen Alkylolithium und Halogensilanen verlaufen üblicherweise bei niedriger

Temperatur zwischen -78 und 0°C (Gl. 35) ^[161] ab:



Eine besonders nützliche Reaktion zur Synthese von Alkyl- und Aryl-Silanen, die zuerst Calas und Dunoguès studiert haben, stellt die Wurtz-Fittig-Kupplung dar. Die Metallierung der Mischung eines Halogensilanes und Alkyl- oder Aryl-Silanes mit einem Alkalimetall erfolgt radikalisch eher am Kohlenstoff als am Silicium ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion). Die dafür geeigneten Lösungsmittel müssen unpolar-aprotische oder polar-aprotische Eigenschaften haben ^[162,163]. Wird das Natrium in Spuren (als Aktivator) dazu gegeben (Gl. 36, 37 und 38), werden höhere Ausbeuten an Produkten als durch eine ausschließliche Lithiierung erhalten.

Im Falle des Olefins verläuft die Wurtz-Fittig-Kupplung unter Erhaltung der Stereokonfiguration des Edukts (Gl. 38).

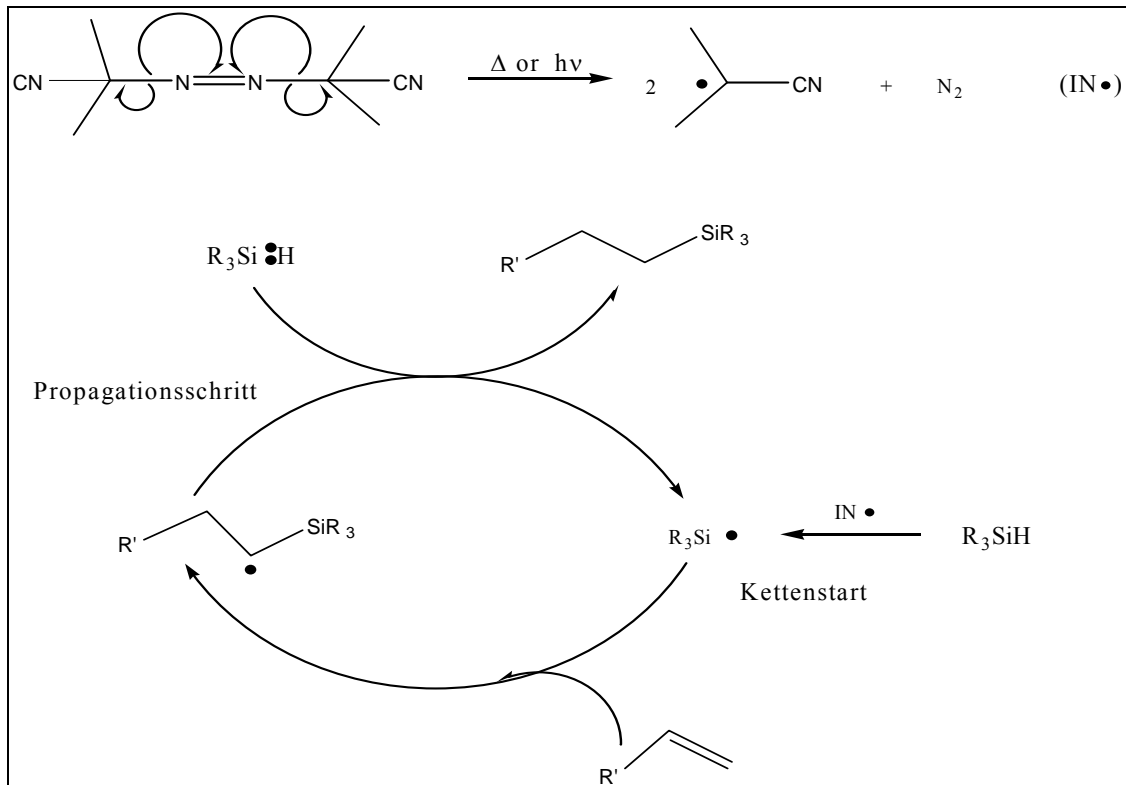


5.2.3 Hydrosilylierungsreaktionen

Ein außerordentlich umfangreiches Arsenal von Ausgangsverbindungen für die Siliconchemie eröffnet die Hydrosilylierung von Olefinen. Durch diese Additionsreaktion wird praktisch jede wichtige Organofunktion zugänglich. Daher ist die Hydrosilylierungsreaktion in ganz besonderem Maße für die industriell verwirklichte Produktvielfalt der Silicone, z.B. für die Synthese von Siliconkautschuken, verantwortlich^[164].

Die Hydrosilylierung einer C-C-Mehrfachbindung kann auf zwei Wegen erfolgen: radikalisch oder katalytisch^[165]. Das Silyl-Radikal entsteht entweder durch Bestrahlung der Probe mit UV- oder γ -Strahlen, oder durch einen Radikalstarter. Als Radikalstarter dienen thermolabile Verbindungen, die schon bei geringem Erhitzen in Radikale zerfallen. Diese starten dann über die Bildung des Zündradikals (das Silyl-Radikal) die eigentliche Radikalkette (Schema 1). Die am häufigsten verwendeten Radikalstarter sind Azo-Verbindungen (AIBN) oder Peroxyde^[166].

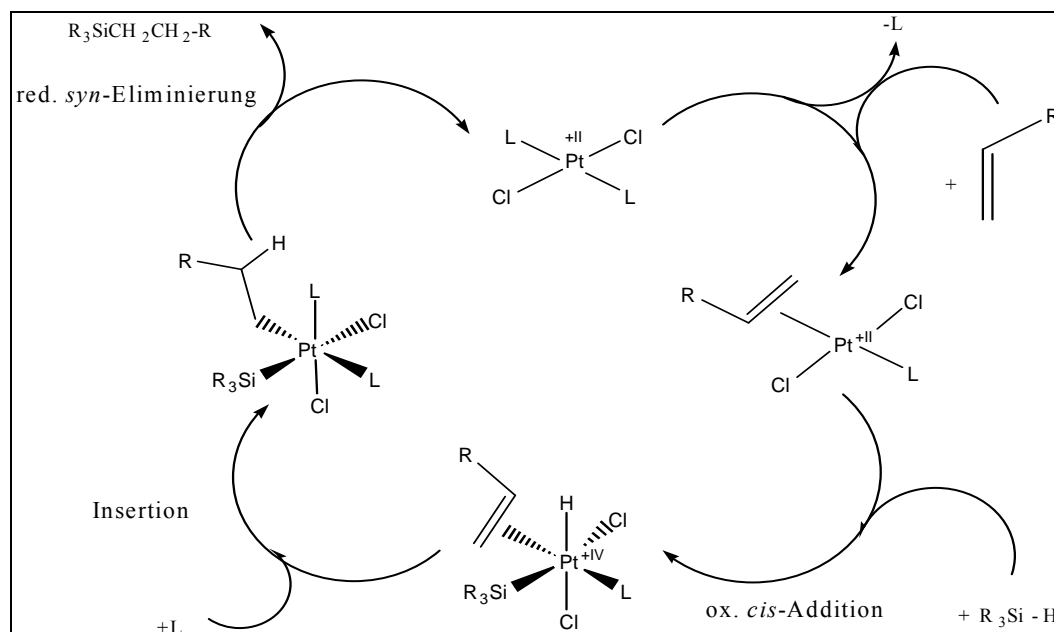
Die Abspaltung eines H-Radikals aus Triorganosilan R_3SiH ist eine endotherme Reaktion und benötigt eine Aktivierungsenergie von 84 kJ mol^{-1} (20 kcal mol^{-1}). Würden die Radikal-Zwischenstufen der Propagationsschritte ausschließlich immer wieder in den nächsten Propagationsschritt der Kette eintreten, könnte bereits ein einziges Zündradikal eine vollständige Umwandlung Edukt \rightarrow Produkt initiieren. Tatsächlich reagieren die Radikal-Zwischenstufen in geringem Umfang auch mit ihresgleichen oder mit anderen Radikalen. Dadurch kommt die Kettenreaktion zum Stillstand. Es entstehen ungewünschte Nebenprodukte: Olefinpolymere, Aromaten und verschiedene Polysilane. Derartige Reaktionen stellen daher Terminationsschritte der Kette dar.



Schema 1: Der Mechanismus der radikalischen Hydrosilylierung von Olefinen.

Eine Fortsetzung der Umwandlung Edukt→Produkt ist danach erst wieder möglich, wenn der Startreaktion ein neues Zündradikal vorausgeht ^[167,168].

Die Hydrosilylierung von C-C-Mehrfachbindungen auf katalytischem Weg findet technische Anwendung unter Einsatz eines Edelmetalls bzw. einer Edelmetallverbindung als Katalysator. Als heterogene Katalysatoren kommen Pt^0 -, Re^0 - oder Rh^0 -Katalysatoren auf Aktivkohle (catalyst-on-carbon) als Träger in Frage. Die Hydrosilylierung wird auch in homogener Reaktion durch Pt-, Pd-, Rh-, Ru-, Re-, Os- oder Ir-Verbindungen, bevorzugt H_2PtCl_6 (Hexachloroplatinsäure), katalysiert (Schema 2) ^[169-171].



Schema 2: Der Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung von C-C-Mehrfachbindungen mit Hilfe von Pt(II)-Katalysatoren

Die Hydrosilylierung auf katalytischem Wege erfolgt über mehrere Schritte. Zunächst wird Pt(IV) in iso-Propanol zum Pt(II) reduziert. Danach bildet sich ein Pt(II)- π -Komplex aus, indem sich das Olefin „side-on“ am Platin anstelle eines Ligands anlagert. Im zweiten Schritt erfolgt eine oxidative *cis*-Addition des Silans. Dabei wird der *quadratisch-planare* Pt(II)-Komplex in den *oktaedrischen* Pt(IV)-Komplex überführt. Während der Insertionsstufe wird auf der einen Seite des silylierten Pt- π -Komplexes ein Ligand aufgenommen, auf der anderen Seite wird das Proton auf die Mehrfachbindung des Olefins übertragen und der π -Komplex somit in einen σ -Komplex überführt. Eine reduktive *syn*-Eliminierung des C-C-gesättigten Organosilans schließt den Zyklus ab ^[172,173].

Die Additionsreaktionen führen nach radikalischen oder katalytischen Mechanismen zu Anti-Markovnikov-Additionsprodukten, in denen die H-Atome des Silans auf die H-ärmeren C-Atome der unsymmetrisch substituierten C-C-Mehrfachbindungen übertragen werden ^[174].

5.2.4 Disproportionierungsreaktionen

Die vierte Möglichkeit zur Ausbildung mindestens einer Si-C-Bindung beschreibt die Disproportionierungsreaktion von Alkoxysilanen.

Tetraalkoxysilane der allgemeinen Formel $\text{Si}(\text{OR})_4$ (Q), in denen R eine Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Bicycloalkyl-Gruppe repräsentieren kann, lassen sich bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit eines Katalysators umformen. Dadurch entstehen verschiedene Organylorganooxysilane mit unterschiedlichem Alkylierungs- bzw. Arylierungsgrad (Gl. 39):



Katalysatoren, die sich zur Durchführung von Reaktionen nach Gleichung (39) eignen, sind Alkalimetalle, anorganische Salze, wie Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetall-Fluoride, -Chloride, -Hydride, -Hydroxide, -Borhydride, -Alkoxide, -Amide, oder organische Amine wie z.B. 4-(Dimethylamino)-Pyridin, Pyridin-N-oxid ^[175-177].

Die Reaktionen können unter „batch mode“- , „continuous mode“- oder „semi-continuous mode“-Bedingungen in einem „fixed bed“- , „stirred bed“- oder „fluidized“-Reaktor bei

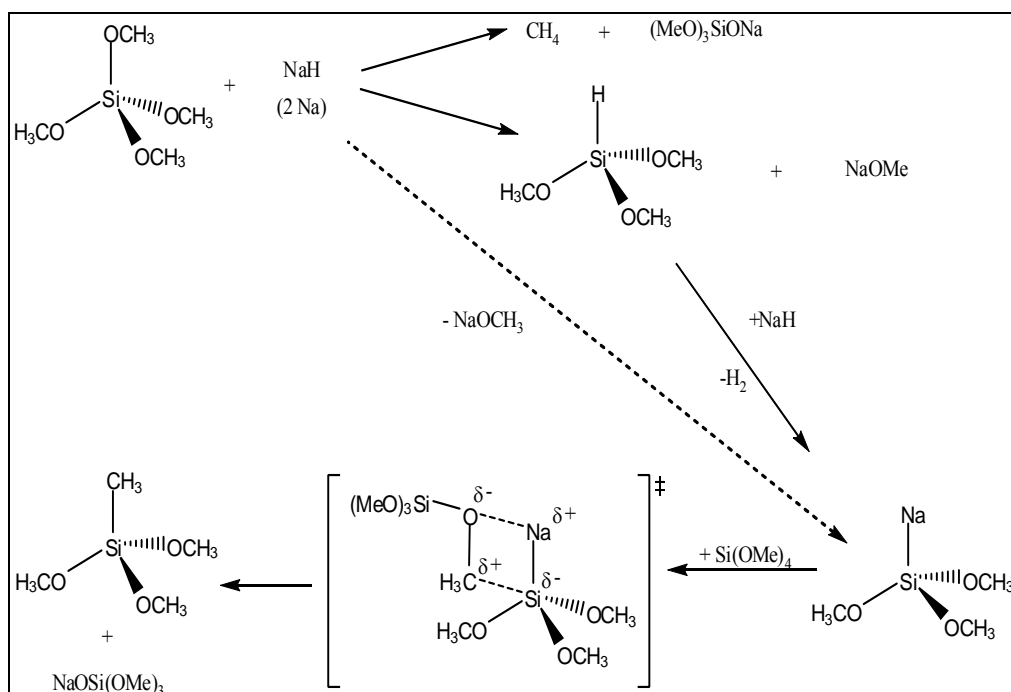
Temperaturen zwischen 150-600°C durchgeführt werden. Unter einer „batch mode“-Methode wird ein Verfahren verstanden, in dem alle Komponenten zusammen in vorgegebener

stöchiometrischer Menge zur Reaktion gebracht werden. Nach dem Abreagieren der Edukte wird der Prozess gestoppt, eine neue Portion wird hinzugefügt und die Reaktion wird wieder angeworfen. Reaktionen nach dem „batch mode“-Verfahren können wahlweise in „fixed bed“- und „stirred bed“-Reaktoren ablaufen. In einem „fluidized“-Reaktor wird das Verfahren unter einer „continuous mode“-Methode kontinuierlich verwirklicht ^[178]. Im Falle der Katalyse mit einem Alkalimetall wird die Disproportionierungsreaktion von Tetraalkoxysilanen in einem Autoklaven bei gegebener Temperatur durchgeführt.

Dazu wird Tetraalkoxysilan unter Inertgasatmosphäre durch einen Katalysator^[191] (Schema 3) geleitet, der in der Mitte eines vertikal aufgebauten und auf Reaktionstemperatur thermostatisierten Rohres befestigt wird.

Wird die Disproportionierungsreaktion durch eine Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindung katalysiert, führt dies zunächst zur Metallierung des Tetraalkoxysilans. Dabei bildet sich eine solvolyseempfindliche „salzartige“ Silicium-Metall-Bindung. Im Falle der Katalyse mit Übergangsmetall-Verbindungen entsteht eine „metallartige“ Bindung zwischen einem Übergangsmetall und dem Si-Atom ^[179].

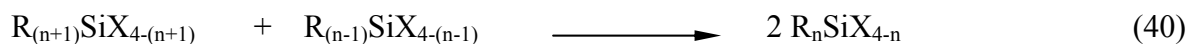
Die entstandenen Produkte lassen sich abkondensieren und durch Rektifikation weiter aufreinigen ^[180-183].



Schema 3: Disproportionierung von Tetramethoxysilan mit Hilfe von NaH oder Na_{met}^[191].

5.2.5 Komproportionierungsreaktionen

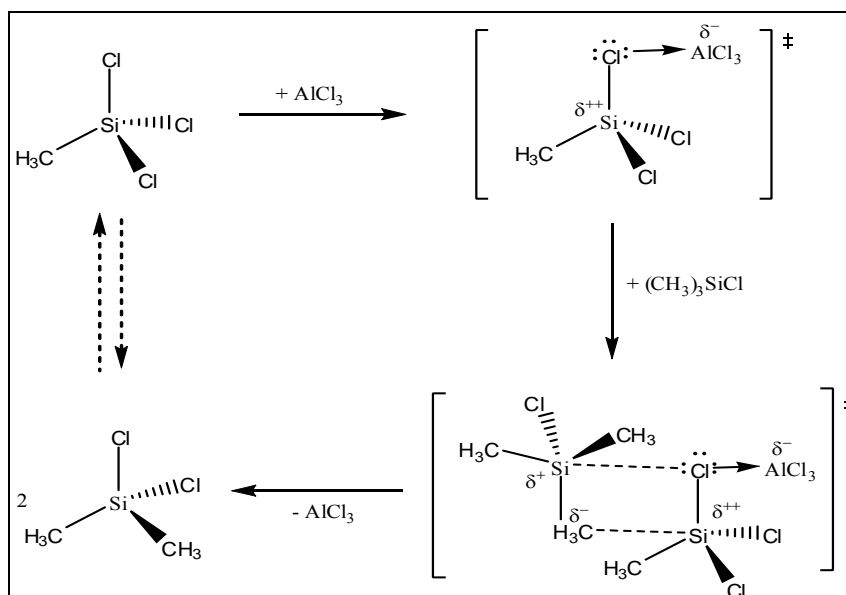
Durch eine Komproportionierungsreaktion ergibt sich die Möglichkeit, aus einem (n+1)- und einem (n-1)- ein n-funktionelles Organosilan zu bilden (Gl. 40):



5. Reaktivität von amorphem Silicium

Dabei kann R eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder eine Aryl-Gruppe und X ein Hydrid, ein Halogenid oder eine Alkoxy-Gruppe sein. Die Reaktion verläuft in Gegenwart eines Katalysators - einer Lewis-Säure.

Lewis-Säuren sind als Verbindungen definiert, die als Elektronenpaar-Acceptoren wirken. Die wichtigsten von ihnen sind Metall-Ionen, darunter die einfach geladenen Alkalimetall-, die zweifach geladenen Erdalkalimetall- und viele Übergangsmetall-Ionen oder kovalent gebundene Metalle. Diese wirken katalytisch, da zwischen dem Kation und einem Substituenten des Organosilans ein Donor-Acceptor-Komplex entsteht: die Halogen-Substituenten am Organosilan verhalten sich als Donoren gegenüber sehr starken Lewis-Säuren (Schema 4).



Schema 4: Komproportionierung zwischen Methyltrichlorsilan und Trimethylchlorsilan, katalysiert durch eine Lewis-Säure, hier AlCl_3 ^[185]

Entsteht ein Donor-Acceptor-Komplex, wird formal Elektronendichte vom Donoratom auf das Metall-Zentrum übertragen. Dadurch steigt die Elektronegativität des Donoratoms an, und das Silyl-Kation wird gegenüber nucleophilen Angriffen reaktiver. Im Falle einer Katalyse durch Übergangsmetallverbindungen können sowohl Komplexe gebildet werden, die denen von Metall-Ionen ähneln, als auch solche, die denen der Lewis-Säuren entsprechen ^[184].

Die vorstehend beschriebenen Komproportionierungsreaktionen erfolgen in „state-of-the-art“-Apparaturen bei Temperaturen zwischen 50-300°C unter kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Bedingungen ^[185-187].

5.3 Alkoxy-, Alkylalkoxy- und Acyloxysilane

5.3.1 Tetraalkoxysilane

Tetraalkoxysilane finden als Orthokieselsäuretetraalkylester sehr breite praktische Verwendung nicht nur in der Silicon-Industrie, sondern auch zur Herstellung von Imprägnierungsmitteln, in der Gerbereitechnik, als Klebemittel- und Schweißmittel-Zusätze, als Farbenbindemittel, als Zusätze zu warm härtbaren Kunstharzen aus Kondensations- oder Polymerisationsprodukten zwecks Bildung von nicht ablaufenden Klebstoffen ^[188].

Die Si-OR-Bindung ist in gleicher Weise siliciumfunktionell wie eine Si-X-Bindung (X = Halogen). Sie lässt sich hydrolytisch spalten. Entsprechend dem stärkeren kovalenten Charakter der Si-O-Bindung, verglichen mit derjenigen einer Si-X-Bindung, ist die Hydrolyseempfindlichkeit allerdings bedeutend geringer; sie ist zudem in starkem Maße von der Art des Restes R in der Organooxygruppe abhängig: in der Reihe der Alkoxygruppen fällt die Hydrolyseempfindlichkeit mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome ab; Aryloxygruppen lassen sich weniger leicht hydrolytisch abspalten als niedere Alkoxygruppen. Halogensubstitution in der Organo-Gruppe vergrößert die Hydrolyseempfindlichkeit der Si-OR-Bindung. Daher stehen Tetramethoxy- und Tetraethoxysilan, also Silane mit den reaktionsfähigsten Alkoxygruppen, im Brennpunkt des öffentlichen Interesses ^[189].

Eine Alternative zu der direkten Reaktion zwischen Silicium-Kupfer-Legierungen und einem niederem Alkohol zu einem Tetraalkoxysilan bei Temperaturen zwischen 200 und 500°C bietet die Reaktion zwischen Silicium und einem Organocarbonat, ausgehend aus natürlichen und synthetischen Silikaten ^[190,191].

Dazu wird Siliciumdioxid in Form von Opal, Kieselgur, Diatomeenerde oder synthetischen Li-, Ca- und Co-Silikaten zermahlen, gesiebt, mit in Wasser gelöstem Base-Katalysator

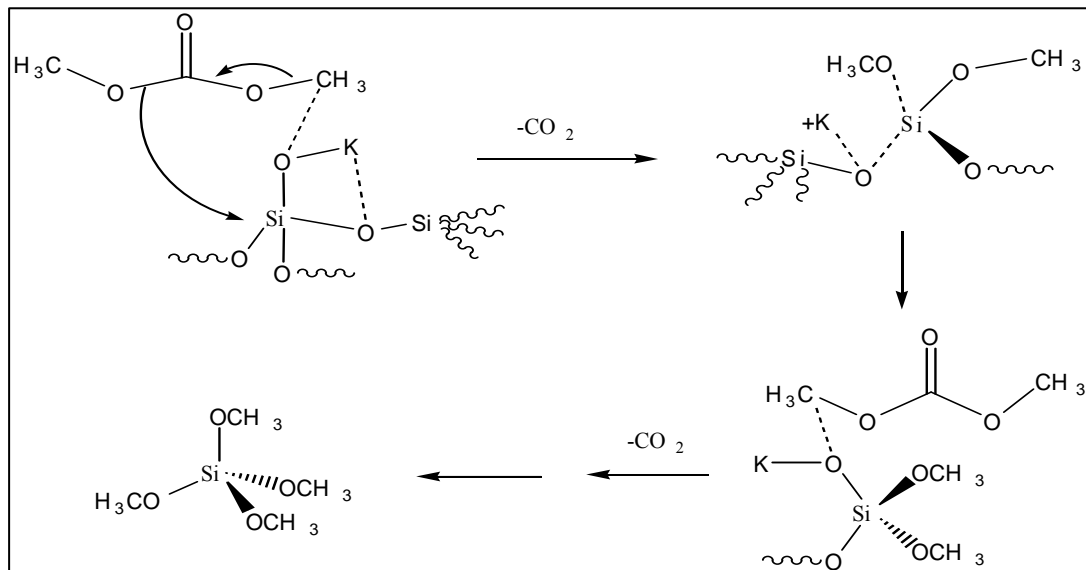
vermischt, getrocknet und zur Reaktion gebracht. Als geeignete Katalysatoren haben sich Alkalimetallhydroxide und – halogenide erwiesen.

5. Reaktivität von amorphem Silicium

Zur Durchführung werden Organocarbonate der allgemeinen Formel R_2CO_3 , wobei R sowohl eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe, als auch deren Gemisch $R^1R^2CO_3$ sein kann, einem Trägergas beigemischt, z.B. Argon. Diese werden durch auf vorstehend beschriebene Weise vorbereitetes Siliciumdioxid geleitet. Die Reaktion nach Gl. 41 verläuft in einem „fixed bed“- oder „stirred bed“- „downstream“-Reaktor bei Temperaturen zwischen 280 und 625°C. Das entstehende Produkt, im vorliegenden Fall das Tetramethoxysilan, wird sofort aus der Reaktion abgeführt (Schema 5) ^[192]:



Mehr als 200 verschiedene Silikate wurden nach Gleichung (41) eingesetzt. Die höchste Umsatzrate an Silicium erreichte eine Umsetzung mit Opal mit über 80%, dies dürfte zugleich jedoch eine äußerst teure Produktbildung sein.



Schema 5: Plausibler Reaktionsweg zur Synthese von Tetramethoxysilan aus Siliciumdioxid und Dimethylcarbonat^[187].

Eine hohe technische und wirtschaftliche Bedeutung hat die Umsetzungen von Chlorsilanen mit Alkoholen. Die hierbei entstehenden Alkoxysilane werden durch Umsetzung in der Gasphase nach verschiedenen Methoden hergestellt: im Gleichstrom oder Gegenstrom, im Gegenstrom in der flüssigen Phase bei Siedetemperatur oder in einer so genannten „one-pot“-Reaktion in Anwesenheit von metallischem Magnesium^[193-195].

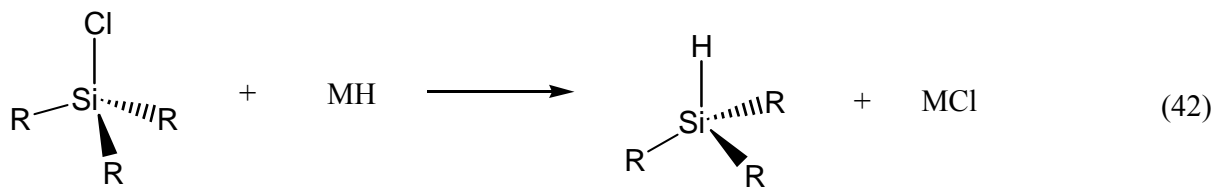
5.3.2 Trialkoxysilane

Als dritte Gruppe neben Organohalogen- und Organo-organooxysilanen haben Organosilane mit Si-H-Bindungen eine zentrale Bedeutung in der Siliconchemie.

Unter diesen Verbindungen befinden sich zunächst solche Silane, die nur Organogruppen und Wasserstoff am Silicium enthalten und die somit der allgemeinen Formel R_nSiH_{4-n} entsprechen, wobei $n = 1-3$ sein kann^[196].

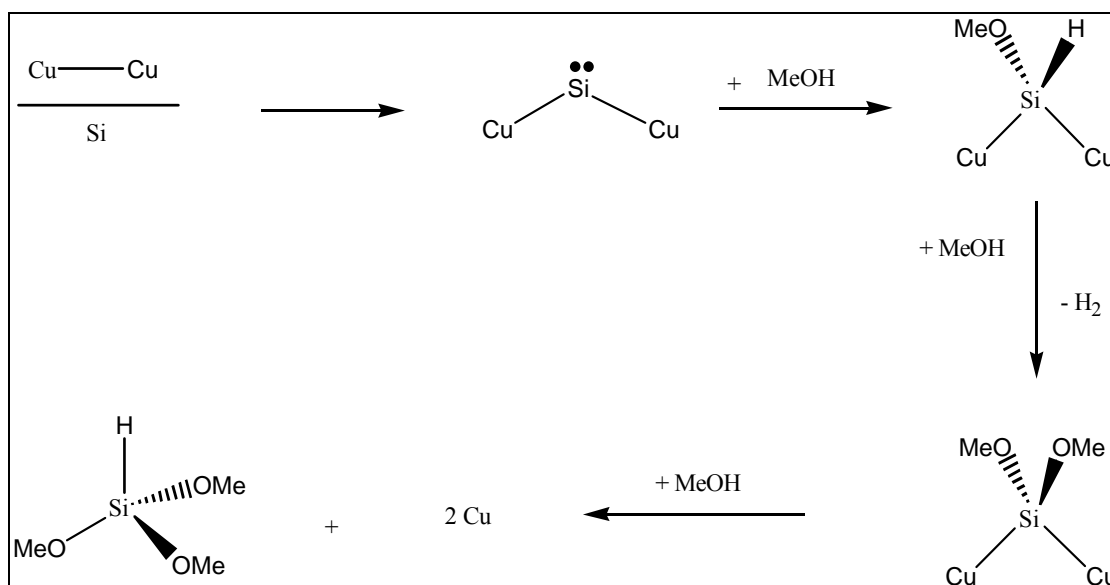
Ferner gehören zu dieser Gruppe auch solche Silane, die neben Organogruppen und Wasserstoff- auch Halogenatome oder Alkoxygruppen am Silicium gebunden haben.

An Silanen mit Si-H-Bindung sind heute technisch das Trichlorsilan, $HSiCl_3$, und das Methylchlorosilan, CH_3SiHCl_2 , von Bedeutung. Beide Verbindungen fallen als Nebenprodukte der Direktsynthese an; Trichlorsilan wird außerdem durch Umsetzung von Silicium, Ferrosilicium oder Calciumsilicid mit Chlorwasserstoff gewonnen. Durch Substitutionsreaktion kann das Halogen oder eine Alkoxygruppe gegen Wasserstoff zur Si-H-Bindung substituiert werden. An erster Stelle sind hierfür Umsetzungen mit Metallhydriden geeignet, wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder mit dem sehr reaktionsfähigen Aluminiumborhydrid $Al(BH_4)_3$, wobei prinzipiell stets eine Reaktion nach Gleichung (42) abläuft^[197]:



Dagegen ist eine Si-F-Bindung mit Natriumhydrid nur bei erhöhter Temperatur in die Si-H-Bindung überführbar.

Aus der breiten Palette von Möglichkeiten zur Herstellung von Si-H-funktionellen Silanen hat die „one-step“-, Kupfer-katalysierte, „slurry phase“- direkte Reaktion des Siliciums mit Methanol zum Trimethoxysilan grundlegende Bedeutung. Dabei wird eine Suspension von Cu-haltigem Silicium in einem hoch siedenden, thermostabilen, chemisch inerten, organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 150° und 500°C mit dem Alkohol umgesetzt. Der Katalysator wird in fein zermahlener Form mit Korngrößen 1-10µm zu metallischem Silicium zugemischt und bei Temperaturen zwischen 200° und 400°C aktiviert. Auch können Kupfer-Silicium-Legierungen direkt eingesetzt werden (Schema 6) ^[198,199].



Schema 6: Plausibler Reaktionsweg zur Synthese von Trimethoxysilan aus Kupfer-Silicium-Legierung und Methanol^[198].

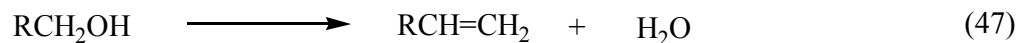
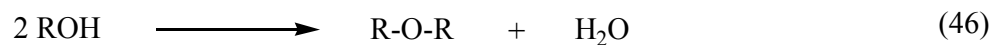
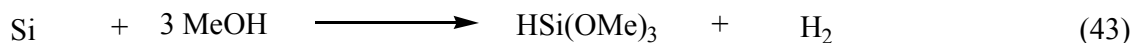
Als organische Lösungsmittel bzw. Reaktionsmedien fungieren alkylierte Benzole mit einer Alkylkette aus 10-14 C-Atomen, Cycloparaffine und polyaromatische Verbindungen, wie z.B. Diphenylether, Biphenyl, Terphenyl, Therminol[®]59, Therminol[®]60, Therminol[®]66, Dowtherm[®] HAT, Marlotherm[®]S, Marlotherm[®] L, Nalkylene 550 BL.

Marlotherm[®] L ist ein Produkt der Firma „Degussa Hüls AG“ und stellt eine Mischung von Benzotolyenisomeren dar. Therminol[®] 59 ist ein Produkt der „Monsanto Company“ und enthält eine Mischung aus Diphenylethan, Ethyldiphenylethan und Diethyldiphenylethan.

Der Prozess kann ansatzweise oder kontinuierlich ablaufen. Methanol wird als Dampf oder in flüssiger Form in die Reaktion eingebracht. Die Induktionsperiode dauert ca. 2 Stunden,

deswegen sind „batch mode“-Bedingungen bevorzugt ^[200].

Außer der Hauptreaktion nach Gl. 43 laufen noch mehrere Nebenreaktionen (Gl. 44-49) ab:



Dabei spielt die Reinheit des eingesetzten Siliciums eine entscheidende Rolle. Andere Metalle, insbesondere Eisen und Aluminium, unterstützen die Nebenreaktionen. Aus diesen Gründen muss die Reinheit des Siliciums über 98,5 Gew. % betragen ^[201,202].

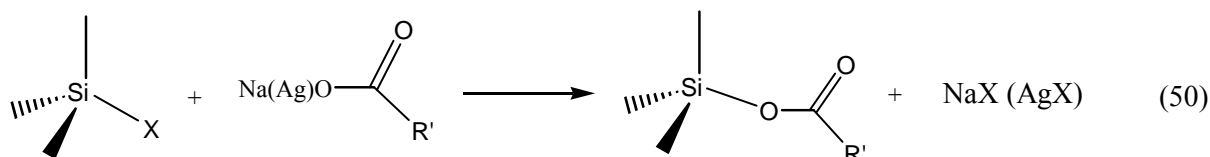
Die Abtrennung des Trimethoxysilans von Methanol stellt ein weiteres Problem dar, da Methanol und Trimethoxysilan ein azeotropes Gemisch bilden. Um dies zu vermeiden, kann dem Gemisch Hexan zugegeben werden, damit zunächst das Methanol/Hexan-Azeotrop bei 50-51°C und danach das Hexan/Trimethoxysilan-Azeotrop bei 68°C abdestilliert.

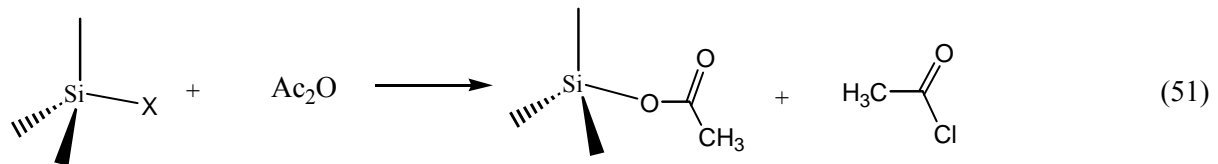
Durch destillative Extraktion lässt sich das Produkt Trimethoxysilan ebenfalls gewinnen: Das hoch siedende Lösungsmittel zeigt eine höhere Affinität zum Trimethoxysilan als zu Methanol. In der ersten Rektifikationskolonne wird deshalb zuerst das Methanol vom Trimethoxysilan/Lösungsmittel abgetrennt. Danach wird das Trimethoxysilan in einer separaten Kolonne gewonnen ^[203,204].

5.3.3 Acyloxysilane

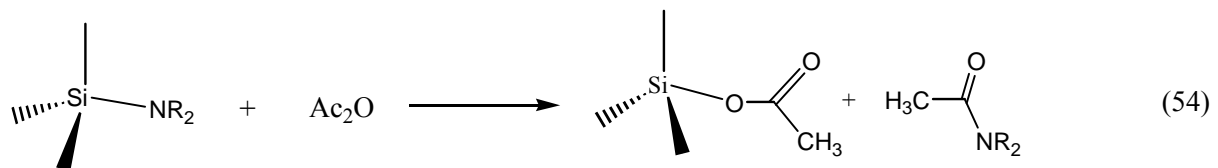
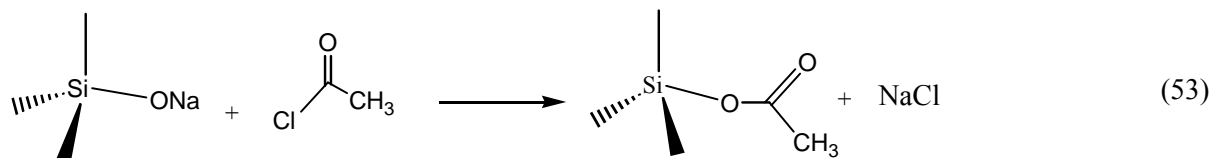
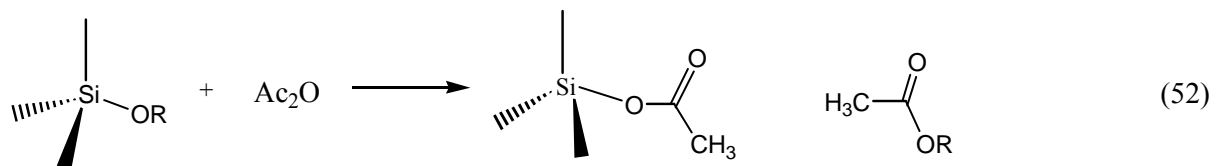
Aus dieser Verbindungsklasse, deren Glieder der allgemeinen Zusammensetzung $R_nSi(OC(O)R')_{4-n}$ folgen, haben die Organoacetoxyasilane besonderes Interesse gefunden. Sie dienen zur Herstellung von hydraulischen Flüssigkeiten, von Schmier-, Polier-, Antischaum- und Bindemitteln, Wachsen, Zusätzen zu Farben und Lacken, die den Glanz verbessern und das Ausschwemmen der Pigmente verhindern, sowie als Weichmacher für organische Harze. Als Wasser-Abstoßende Siliconfilme auf Textilien werden Acetoxyasilan-Verbindungen eingesetzt. Sie fungieren darüber hinaus als Kettenverlängerer und Vernetzter, die durch Reaktionen mit Oligopolysiloxanen bzw. durch Hydrolyse Essigsäure abspalten und so die Ausbildung eines makromolekularen Netzwerkes einleiten. Nach erfolgter Aushärtung zeichnen sich solche Massen durch gute Eigenhaftung auf unterschiedlichen Oberflächen und durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Temperatur-, Licht-, Feuchtigkeits- sowie Chemikalieneinwirkung aus und sind im Kontakt mit biologischen Membranen chemisch inert^[205-207].

Organoacetoxyasilane lassen sich durch Umsetzung von entsprechenden Halogensilanen, Alkoxyasilanen, Silanolen, Na-Silanolaten und Aminosilanen mit Natrium- oder Silber-Salzen der organischen Säuren, Säureanhydriden oder Säurechloriden herstellen (Gl. 50-54)^[208,209]:

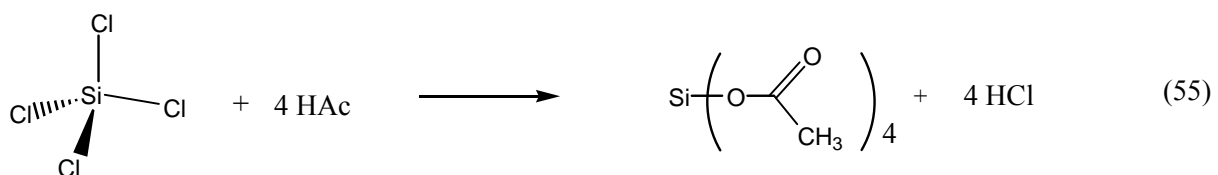




5. Reaktivität von amorphem Silicium



Tetraacetoxyasilan entsteht als Substitutionsprodukt aus Siliciumtetrachlorid, SiCl_4 , und Essigsäure in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel, z.B. in Ether, Pentan, Benzol oder Tetrachlormethan (Gl. 55) ^[210] :



Dazu wird einer der Reaktionspartner, normalerweise die Säure oder das Säureanhydrid, im Lösungsmittel gelöst. Der Reaktionspartner wird innerhalb einer Zeitperiode von 0.5 bis 10 h sukzessiv dazu gegeben. Danach wird die Mischung bis zu 2 h bei geeigneter Reaktionstemperatur gehalten. Diese liegt üblicherweise zwischen 25° und 150°C . Das

Lösungsmittel wird bei Temperaturen zwischen 50 bis 150°C abgezogen, die resultierenden Acyloxysilane werden vom Säure-Überschuss durch fraktionierte Destillation getrennt und gereinigt. Durch Zusatz von 0,1 bis 5 Gew. % FeCl₃ als Komplexbildner vergrößert sich die Ausbeute an Acyloxysilanen beträchtlich ^[211].

Die Synthese der Acyloxysilane erfolgt auch ausgehend von Si-H-Bindungen mit einer Carbonsäure oder deren Quecksilbersalzen (Gl. 56):



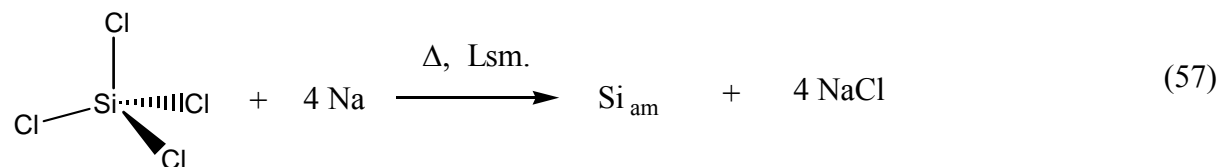
Dabei werden hohe Ausbeuten an Trialkylacetoxysilan von bis zu 90 % dann erreicht, wenn starke Mineralsäuren oder Jod als Katalysatoren verwendet werden ^[211].

Die Umsetzung von Chlorsilanen mit aliphatischen Carbonsäuren erfolgt bei erhöhter Temperatur in einem „falling-film“- oder einem „wiped-film“-Reaktor. Der „falling-film“-Reaktor besteht aus einem Rohr oder einer Kolonne, die auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert wird. Die Edukte werden nach dem Gegenstrom- oder Gleichstromprinzip miteinander zur Reaktion gebracht. Dazu wird das Chlorsilan gewöhnlich dem Träger-Gas beigemischt. Die Reaktionen können auch unter vermindertem Druck ablaufen. Wird die Reaktion katalysiert, wird der Katalysator zusammen mit der entsprechenden Säure in die Kolonne eingeführt. Die Produkte fließen dann aus eigener Schwerkraft nach unten, werden dort gesammelt und danach durch Rektifikation getrennt und aufgereinigt. Im Falle des „wiped-film“-Reaktors wird in der Mitte des Rohrs noch ein Teflon-Propeller zum Rühren eingebaut. Diese Reaktoren können auch als „multiple pass“-Reaktoren verwendet werden ^[212-215], in denen nicht abreagierte Edukte und leicht flüchtige Produkte mehrmals in die Reaktionskolonne eingeführt werden.

6. Das schwarze, amorphe Silicium

6.1 Herstellung des amorphen, schwarzen Siliciums

Das schwarze, amorphe Silicium (Si_{am}) wird durch Reduktion von Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) mit geschmolzenem, metallischem Natrium in einem siedenden, inerten, aprotischen, nicht polaren Medium, gemäß Gleichung (57) hergestellt:



Dabei entsteht Natriumchlorid, das ca. 90 Gew. % des hergestellten Pulvers ausmacht. Zur weiteren Untersuchung der chemischen Reaktivität des Siliciums wird das Produkt-Gemisch $\text{Si}_{\text{am}}/4\text{NaCl}$ (Si_{am}) eingesetzt.

Röntgen-Pulver-Diffraktometrie an nach Absublimation von NaCl gewonnenem, schwarzem Silicium liefert keine für mikrokristallines Silicium charakteristischen Signale^[216].

Je nach Vorbehandlung des zur Reduktion eingesetzten Natriums entsteht amorphes Silicium unterschiedlicher Reaktivität. Wird die bei Lagerung von Natrium durch Luftoxidation entstandene Oxidschicht entfernt und das Natrium dann nach Abwiegen ohne weitere

Reinigung zur Reaktion eingesetzt, so enthält das feste Produktgemisch geringe Spuren basischer Natriumverbindungen (NaOH, Na₂O₂), welche an der feuchten Luft in kürzester Zeit auf der Oberfläche des Natriums entstehen^[217]. Diese basischen Bestandteile wirken in vielen Reaktionen katalytisch und beeinflussen die chemische Reaktivität des Siliciums. Derartige Proben werden in der vorliegenden Arbeit als oxidhaltiges, schwarzes, amorphes Silicium **Si**_{am,schw,ox} bezeichnet^[218].

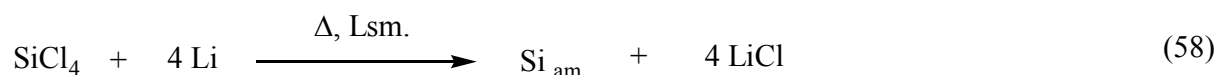
6. Das schwarze, amorphe Silicium

Die sorgfältige Oberflächenreinigung des zur Reduktion von Siliciumtetrachlorid, SiCl₄, eingesetzten Natriums (Entfernen des Na-Hydroxides und Na-Peroxides durch Behandlung mit iso-Propanol, zweimaliges Auswaschen unter Schutzgas-Atmosphäre (N₂, Ar) in wasserfreiem THF, um das anhaftende Alkoholat zu entfernen, und Trocknen im Vakuum) führt zu einem Produkt ohne basische Verunreinigung – also zu nicht basischem, schwarzem, amorphem Silicium **Si**_{am,schw}.

Die Reduktion von Siliciumtetrachlorid mit Natrium lässt sich auch im Ultraschallbad durchführen. Die Reaktion verläuft langsam, da eine Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 70-80°C nicht ausreicht, um das Natrium zu schmelzen. Die Reduktion verläuft also heterogen. Das an der Na-Oberfläche entstehende Silicium wird durch die Einwirkung des Ultraschalls von der Na-Oberfläche befreit, und somit stellt sich wieder eine neue Na-Oberfläche in Reduktion zur Verfügung.

Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion noch langsamer und bedarf des starken Rührens.

Als alternativer Syntheseweg zur Herstellung des schwarzen, amorphen Siliciums **Si**_{am} wird auch die Reduktion von SiCl₄ mit metallischem Lithium geprüft (Gl. 58):

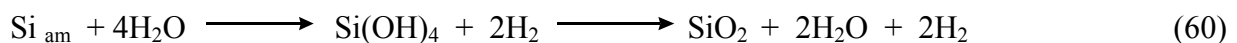


Von Vorteil ist dabei die leichte Trennung des Lithiumchlorids vom entstandenen Silicium. LiCl lässt sich mit organischen Donormedien, z.B. Tetrahydrofuran (THF), mithilfe einer

Soxhlet-Apparatur extrahieren und somit vom Silicium trennen ^[219,220].

6.2 Reaktivität des amorphen, schwarzen Siliciums gegenüber Wasser und Luftsauerstoff

Die chemische Reaktivität^[221] des amorphen, schwarzen Siliciums wird gegenüber Luftsauerstoff und Wasser geprüft (Gl. 59 und 60):



Durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf das amorphe Silicium Si_{am} (Gl. 59) ist schon nach kurzer Zeit eine Farbänderung des Siliciums zu beobachten. Diese ändert sich von schwarz nach braun und bei längerem Stehen nach gelb. Weißes Siliciumdioxid entsteht nicht, da sich an der Oberfläche des Siliciums eine SiO_2 -Schicht bildet, die das Silicium vor weiterer Oxidation schützt und wodurch die Reaktion zum Stillstand kommt (Passivierung der Oberfläche). Im Falle des basischen Siliciums entsteht an der Oberfläche neben Siliciumdioxid auch Natriumsilikat. Auch hier wird eine vollständige Reaktion durch Passivierung verhindert.

Das durch die Reduktionsreaktion mit Lithium gewonnene amorphe Silicium Si_{am} , das durch Extraktion des Lithiumsalzes durch THF rein dargestellt wird, brennt beim ersten Kontakt mit Luftsauerstoff bereits bei Raumtemperatur. Erwartungsgemäß ist die Reaktivität von reinem

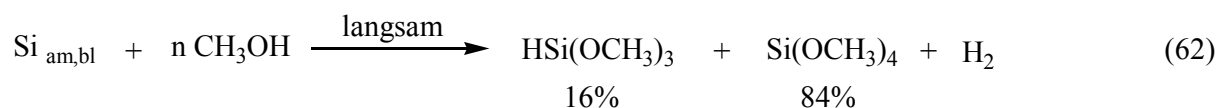
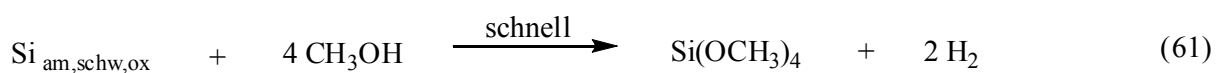
amorphem Silicium höher. Die Gegenwart von Alkalihalogenid wirkt offensichtlich als „Verdünnungseffekt“.

In der Reaktion mit Wasser (Gl. 60) besteht die Gefahr der Knallgasentwicklung, weshalb besondere Vorsicht geboten ist. In dieser Reaktion reagiert das Silicium zunächst zur ortho-Kieselsäure ab, die unter Polykondensationsreaktion in Kieselgel übergeht.

Aufgrund der Löslichkeit von Gasen in Wasser wird auch im vorliegenden Fall SiO₂ durch eine Reaktion des Siliciums mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff gebildet, das die Siliciumoberfläche so belegt, dass weitere Folgereaktionen verhindert werden. Dadurch erklärt sich auch die Belegung des Siliciums mit einer gelbbraunen Oberfläche.

6.3 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Methanol bei Raumtemperatur

Das basische (**Si_{am,schw,ox}**) Silicium zeigt im Unterschied zum nicht basischen (**Si_{am,schw}**) eine bei Raumtemperatur unterschiedliche Reaktivität gegenüber Methanol (Gl. 61 und 62):



Die mit einer Base katalysierte Reaktion verläuft unter starker Wasserstoffentwicklung, ist exotherm und nach ca. 30 Minuten unter Bildung eines einzigen Produktes, des Tetramethoxysilans vollständig abgeschlossen. Die schwarze Farbe der Suspension ändert sich schnell von schwarz über braun nach weiß-grau (¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren s. Anhang

1, 2). Das Silicium reagiert dabei vollständig (100%) zu Tetramethoxysilan, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, ab. Um die Reaktionsgeschwindigkeit besser kontrollieren zu können, wird die Reaktion in einem unpolaren, aprotischen Lösungsmittel (Hexan) durchgeführt. Dafür wird das Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ in Hexan unter starkem Rühren suspendiert und Methanol langsam zugetropft. Die Reaktion verläuft vollständig, das Silicium reagiert komplett ab (die zurück bleibende

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Farbe des NaCl ist grau-weiß). Nach dem Abdestillieren des Hexans verbleibt das Tetramethoxysilan als Rückstand (^1H -NMR-Spektrum s. Anhang 3) (^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): δ 3,55 ppm (s, 3H, OCH_3); ^{29}Si -NMR (49,66 MHz, CDCl_3): δ -79,91 ppm (s, 1Si)).

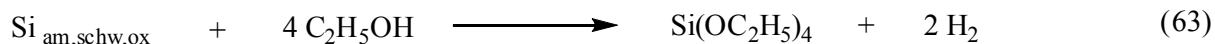
Das Basen-freie Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ zeigt mit wasserfreiem Methanol eine bei Raumtemperatur erheblich langsamere Reaktion. Die Wasserstoffentwicklung ist deutlich langsamer, das Silicium quillt auf, die Reaktionstemperatur ändert sich nur mäßig, die Farbe des Siliciums wandelt sich von schwarz nach braun um, und selbst nach einigen Tagen ist die Suspension immer noch braun gefärbt. Eine Analyse der flüssigen Phase zeigt eine Produktzusammensetzung von etwa 16 % $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ und etwa 84 % $\text{Si}(\text{OMe})_4$ (GC/MS-Analyse siehe Anhang 4). Die Konversion des Siliciums liegt bei 25%.

Erst nach der Zugabe einer katalytischen Menge von Natriummethanolat läuft die Reaktion mit rascher Farbänderung von braun nach weiß (NaCl) und starker Wasserstoffentwicklung bis zu Ende ab, was die katalytische Wirkung der Base bestätigt.

6.4 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Ethanol, Essigsäure und Phenol

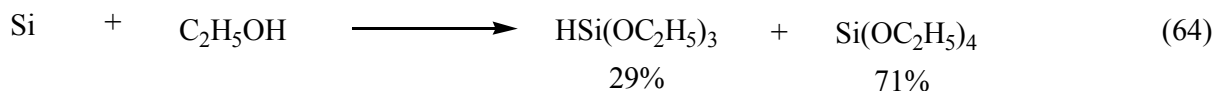
Unter vergleichbaren Bedingungen wie in den Umsetzungen mit Methanol, verlaufen die Reaktionen mit Ethanol ^[222]. $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ reagiert mit Ethanol bei Raumtemperatur etwas langsamer als mit Methanol. Die Reaktion ist unter Entwicklung von Wasserstoff erst nach

2-3 Stunden abgeschlossen. Einziges Produkt der Umsetzung ist Tetraethoxysilan, Si(OEt)₄ (s. Anhang 5; ²⁹Si-NMR-Spektrum (49,66 MHz, CDCl₃): δ - 82,243 ppm (s, 1Si)) (Gl. 63):

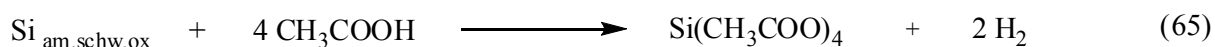


6. Das schwarze, amorphe Silicium

Die Reaktion des nicht basischen Siliciums **Si**_{am,schw} verläuft mit Ethanol ebenfalls langsamer als die vergleichbare Methanol-Reaktion (nachgewiesen anhand sehr langsamer Farbänderung des Siliciums und praktisch kaum sichtbarer Wasserstoffentwicklung). Die Analyse der flüssigen Phase nach 2 Wochen Reaktionszeit (s. Anhang 6) zeigt eine Produktzusammensetzung von etwa 29% Triethoxysilan, HSi(OEt)₃, und 71% Tetraethoxysilan, Si(OEt)₄ (Gl. 64; nicht stöchiometrisch) (GC/MS s. Anhang 5, 6 und 7). Der Umsatz an Silicium beträgt etwa 20%.



Durch Reaktion von **Si**_{am,schw,ox} mit Essigsäure entsteht als einziges Produkt der Reaktion sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze Siliciumtetraacetat, Si(OC(O)CH₃)₄ (Gl. 65). Die Reaktion verläuft unter Wasserstoff-Entwicklung und bleibt unvollständig. Nach dem Abfiltrieren der flüssigen Phase und Abdestillieren der überschüssigen Essigsäure verbleibt im Kolben eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen auskristallisiert. (Smp. 110-111°C (¹H-NMR (250MHz, MeOH d⁴): δ 1.94 ppm (s, 3H, CH₃)) (s. Anhang 8).



Eine vergleichbare Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und HAc liefert selbst in der Siedehitze kein Tetraacetoxyasilan. Nach dem Abfiltrieren der flüssigen Phase und Abdestillieren überschüssiger Essigsäure bleibt ein leicht gelber Feststoff zurück, der keinen eindeutigen Schmelzpunkt hat. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Vorhandensein von Acetoxygruppen, Methylgruppen und eventuell Si-H-Gruppierungen. Das MALDI-TOF-MS-Spektrum

6. Das schwarze, amorphe Silicium

zeigt mehrere Signalgruppen, die verschiedenen Acetoxypolysilanen mit einem Polymerisationsgrad von $n = 2, 3$ (s. Anhang 9) zugeordnet werden können. Das Silicium reagiert zu ca. 25% ab.

Die Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ und Phenol wird bei Temperaturen zwischen 70°C und 220°C durchgeführt. Allerdings bleiben die Resultate unbefriedigend. Unter diesen Bedingungen entsteht das Tetraphenoxysilan nicht. Um die Reaktionsbedingungen zu verschärfen, wird diese Reaktion in einem vertikal (senkrecht) aufgebauten Ofen bei 420°C durchgeführt^[223] (Gl. 66) ($^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum s. Anhang 10):



Zum amorphen Silicium, das sich in der heißesten Zone des Ofens befindet, wird Phenol, erwärmt auf 60°C , aus einem Tropftrichter zugetropft und mit Ar-Gas verdünnt. Gebildetes Produkt sammelt sich unten in einem mit Eis gekühlten Kolben. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei $230\text{-}235^\circ\text{C}$ ließ sich das gewünschte Produkt ($\text{Si}(\text{OPh})_4$) gewinnen (Smp. = $52\text{-}53^\circ\text{C}$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (49,66MHz, CDCl_3): δ -101,85 ppm (s, 1Si); (MALDI-TOF-MS: Matrix: nH(168,2) 423,14 ([M] + Na)) (s. Anhang 11).

Zum Vergleich wird das Tetraphenoxysilan auf indirektem, literaturbekanntem Weg aus Tetraethoxysilan und Phenol, katalysiert durch Alkaliethanolat, synthetisiert (Umesterungsreaktion)^[223]. Die erhaltenen spektroskopischen Datensätze belegen eine entsprechende Produktbildung aus amorphem Silicium.

Während der Durchführung einer vergleichbaren Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Phenol im Ofen bleibt die Farbe des Siliciums dunkel braun. Dies bedeutet, dass die Umsatzrate des

Siliciums kleiner ist, als im Falle des $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$. Eine hoch siedende (225-230°C im Vakuum) Fraktion des Reaktionsgemisches besteht hauptsächlich aus polymeren organischen Verbindungen, das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt keine Si-Signale. Allerdings bilden sich nach der wässrigen Bearbeitung einer in Diethylether gelösten Probe Spuren von Kieselgel an den Wänden des Scheidetrichters.

6.5 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Reaktandgasen: Chlor, Chlorwasserstoff und Methylchlorid

Zu Beginn der sechziger Jahre ergab sich infolge ständiger Ausweitung der Aerosil-Produktion ein zusätzlicher Bedarf an Siliciumtetrachlorid. Während der Umsetzung von Ferrosilicium mit elementarem Chlor erfolgte aufgrund der starken Exothermie des Prozesses ein Zusammenschmelzen der Reaktorfüllung^[224]. Alternativ zur direkten Siliciumchlorierung wurde auch die reduktive Chlorierung von Quarz im 100kW-Lichtbogen-Wirbelbettöfen im halbtechnischen Maßstab untersucht^[224]. Dieses elektrochemische Verfahren wurde allerdings wegen ungelöster technischer Probleme und aufgrund hoher Energie- und Elektrodenkosten, die einen wesentlichen Teil der Rohstoffkosteneinsparungen wieder aufzehrten, aus der weiteren Betrachtung ausgenommen. Zu Beginn des Jahres 1962 wurden erste Versuche zur Hydrochlorierung von metallischem Silicium bzw. Ferrosilicium mit

trockenem Chlorwasserstoff-Gas durchgeführt, allerdings in der Absicht, die Bildung von Trichlorsilan zu studieren. Die Beobachtung, dass diese Reaktion bereits bei 300°C lebhaft unter Entstehung eines Gemisches aus Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilan und Wasserstoff abläuft, führte alsbald zu der Erkenntnis, dass sich dieses Verfahren in einen Kreisprozess zur Aerosil-Herstellung unter nutzbringender Einbeziehung des schwerverkäuflichen Chlorwasserstoffs und des bei der Hydrochlorierung anfallenden Wasserstoffs integrieren lässt. Zur Herstellung hydrolysestabiler, hydrophober Produkte des Siliciums sind

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Reaktionen erforderlich, in denen Si-C-Bindungen geknüpft werden. Für ein wirtschaftliches Verfahren kommen in erster Linie Methylhalogenide in Betracht. Günstigste Voraussetzungen für eine optimale Abdeckung der Hydrophilen Kieselsäureoberflächen bietet der Einsatz von Trimethyl- und Dimethylhalogensilanen ^[224].

Um Reaktionen zwischen amorphem, basischem Silicium und Reaktantgasen zu studieren, wird der vertikale (senkrechte) Aufbau des Ofens gewählt, damit das Reaktandgas durch die Silicium-Schicht, die sich in der heißen Zone des Ofens befindet, strömt, und nicht nur oberflächlich mit diesem abreagiert ^[225,226].

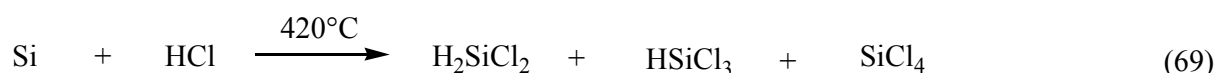
Eine Reaktion mit Chlor-Gas verläuft im Temperaturbereich zwischen 240-250°C. In allen Umsätzen wird das Produkt Tetrachlorsilan, SiCl₄, (Gl. 67) mithilfe der GC/MS-Analyse (siehe Anhang 12) nachgewiesen:



Der Beginn der Reaktion lässt sich durch Bildung eines weißen Nebels in der zwischen Rohofen und Kühlfalle aufgebauten Mausfalle erkennen.

Eine Reaktion mit Chlorwasserstoff-Gas verläuft im Temperaturbereich zwischen 350-420°C. Bei 360-370°C werden zwei Produkte, 15% Dichlorsilan und 85% Trichlorsilan, mithilfe von GC/MS-Studien (siehe Anhang 13) (Gl. 68) nachgewiesen. Dagegen entstehen im

Temperaturbereich zwischen 370-420°C drei Produkte: 36,4% Dichlorsilan, 58,5% Trichlorsilan und 5,1% Tetrachlorsilan (Gl. 69) (GC/MS siehe Anhang 14). Dieser Befund lässt sich gut mit der Theorie des kinetischen Verlaufs der Hydrochlorierungsreaktionen erklären. Zu Reaktionsbeginn erfolgt die Adsorption von Chlorwasserstoff an der Oberfläche des Siliciums, die von der Dissoziation des Chlorwasserstoffs in Wasserstoff-Atome und Chlor-Atome begleitet wird. Dabei entstehen nicht stabile Silylenderivate (SiCl_2 , HSiCl), die weiter unter Additionsreaktion von Chlorwasserstoff in die Reaktionsprodukte abreagieren. Bei höherer Temperatur reagiert Trichlorsilan weiter mit dem Chlorwasserstoff unter Bildung von Wasserstoff und Tetrachlorsilan ^[227]:



Die Gleichungen (68) und (69) geben nur die „over-all“ Stöchiometrien an, beschreiben aber nicht die komplexen Produktbildungswege und spiegeln auch nicht die prozentualen Anteile der Komponenten am Gemisch wider.

Zur Versuchsdurchführung wird basisches Silicium zunächst ab 300°C langsam in Chlorwasserstoffgas-Atmosphäre erhitzt. Springt die Reaktion an, bildet sich ein weißer Nebel in der Destillationsbrücke. Nach ca. 15-20 Minuten ist die Produktbildung

abgeschlossen.

Molekular aufgebaute Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung R_xSiX_{4-x} gelten als eine Art Bindeglied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen. Sie enthalten mindestens eine über ein C-Atom an ein vierbindiges Si-Atom gebundene funktionelle Gruppe R, andererseits mindestens einen hydrolysierbaren, d.h. durch Wasser abspaltbaren Rest X. Genau genommen sind Verbindungen dieses Typs hydrolysierbare organofunktionelle Silane. Mit den Gruppen R und X verfügen sie über zwei Zentren unterschiedlicher Reaktivität und sind damit in der Lage, sich sowohl auf organischen als auch auf

6. Das schwarze, amorphe Silicium

anorganischen Feststoffoberflächen zu verankern. Industrielle Anwendung finden bifunktionelle Silane in allen Gebieten der Oberflächenmodifizierung anorganischer Trägermaterialien und als Haftvermittler zwischen anorganischen und organischen Polymersystemen. Erstmals dargestellt wurden Vertreter dieser Verbindungsklassen Anfang der vierziger Jahre des letzten Jahrhunderts als Folge der Entdeckung der Müller/Rochow-Synthese^[227] (s. oben).

In der Reaktion zwischen überschüssigem Methylchlorid und amorphem Silicium entstehen zwei Produkte: 82% Methyltrichlorsilan und 18% Dimetyldichlorsilan (nachgewiesen ¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃, $\delta_1 = 1,022$ ppm (s, 3H) $\delta_2 = 0,688$ ppm (s, 6H)) (Gl. 70) (¹H-NMR-Spektrum s. Anhang 15):



Sorgfältige Reaktionskontrolle bei verschiedenen Temperaturen besagt, dass die Methylierungsreaktion erst bei 560°C startet, angezeigt durch einen weißen Nebel, der sich in der Zwischenfalle niederschlägt. Bei Wiederholung der Reaktion bei 600°C bildet sich ein „brauner Nebel“ und nach Reaktionsende verbleibt im Reaktionsrohr ein schwarzes Pulver, das auf ein Zersetzungsprodukt von Methylchlorid schließen lässt. Es handelt sich dabei um

elementaren Kohlenstoff aus Pyrolyseprozessen.

Der Reaktionsaufbau zur Erzeugung der Methylchlorsilane entsprach dabei wie auf S. 70 beschrieben: Zu einem vertikal aufgebauten Ofen wird amorphes Silicium eingefüllt und von unten von Methylchlorid durchströmt. Die Reaktionsprodukte werden in einer angeschlossenen Kühlfalle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196°C) gesammelt und eingefroren. Nach dem Auftauen auf die Raumtemperatur wird die gesamte Probe der NMR-spektroskopischen Analyse zugeführt. Die Umsatzrate des Siliciums beträgt etwa 25%.

6.6 Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium gegenüber Methanol bei hohen Reaktionstemperaturen

Nicht einschränkende Beispiele für Durchflusssysteme sind Festbettreaktoren, durch Rühren oder Vibration bewegte Festbett-Reaktoren, Wirbelschichtreaktoren oder „slurry phase“-Reaktoren, in denen das feste Silicium, sowie gegebenenfalls Katalysator, in einer inerten, aprotischen, hoch siedenden Flüssigkeit in suspendierter Form vorliegt. Zwei Katalysatoren, Kupfer(I)Chlorid und Kupfer(I)Oxid, wurden, basierend auf einer Literaturstudie, aus der breiten Palette potentieller Katalysatoren zu Darstellung von Methoxysilanen aus Silicium und Methanol ausgewählt und durch den so genannten „wet process“ hergestellt ^[228]. Münzmetalle, zu denen Kupfer gehört, erstreben in ihrem einwertigen Zustand eine beständige Achtzehnerschale, indem nur ein Elektron der äußersten Schale bindungsrelevant zur Verfügung gestellt wird. Da die Außenelektronen der Münzmetalle aufgrund der Kernladungszahl und die durch die Existenz von d- bzw. f-Elektronen bewirkte geringere Elektronenabschirmung fester gebunden sind, weisen Kupfer, Silber und Gold neben höheren ersten Ionisierungsenergien und positiven Normalpotentialen auch kleinere Metallatom- sowie Ionenradien, stärkere, auf s^1s^1 -Wechselwirkungen zurückgehende Metallbindungen, größere Pauling-Elektronegativitäten und höhere Kovalenzanteile der Bindungen auf^[229]. Dies erklärt die Stabilität von Kupferatomen. Als Katalysator verwendetes Kupfer(I)Chlorid besitzt in kristallinem Zustand eine Diamant-analoge Zinkblende-Struktur (ZnS), indem jedes Cu-

Atom tetraedrisch von 4 Cl- und jedes Cl-Atom von 4 Cu-Atomen in einem Abstand von 2.27 Å (berechnet für eine kovalente Cu-Cl-Einfachbindung) umgeben ist.

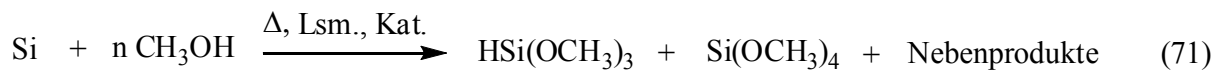
Die Struktur von kristallisiertem Kupfer(I)Oxid baut sich aus zwei durchdringenden, mit einander nicht verknüpften Systemen auf. Jedem System liegt die kubische, sehr offene Anticristobalit-Struktur, SiO₂, zugrunde (SiOSi durch OCuO ersetzt), in welcher jedes O-Atom tetraedrisch von 4 Cu- und jedes Cu-Atom linear von 2 O-Atomen umgeben ist ^[230].

6.6.1 Reaktionen von Si_{am} mit Methanol in einem „slurry phase“-Reaktor

Aus der Basis des Standes der Technik ist bekannt, dass Trialkoxysilan durch direkte Reaktion von metallischem Silicium (Korngröße: 25-500µm) mit Alkohol in Anwesenheit von Cu-haltigen Katalysatoren in einem inerten Medium im Temperaturbereich zwischen 150° und 450°C hergestellt wird. Dabei kommen aprotische Lösungsmittel und deren Gemische, so wie Diphenylether, Biphenylether, Terphenyl, alkyliertes Benzol mit 10 bis 14 C-Atomen in der Alkylkette (Terminol®, Nialkylene® 550BL) und Isoparaffin mit einem Siedepunkt > 260°C zum Einsatz ^[231]. Als zur Reaktionsdurchführung best geeignete Katalysatoren haben sich Kupfer(I)Chlorid, Kupfer(I)Oxid, Kupfer(II)Hydroxid und Kupfer(II)Oxid erwiesen. Die Menge an eingesetztem Katalysator bewegt sich zwischen 0,5 und 50 Gew. %. Die höchsten Ausbeuten an Trialkoxysilan werden mit 5-30 Gew. % an Katalysator erzielt. Um die Oberfläche des Siliciums noch zusätzlich zu aktivieren wird ein Aktivator, beispielsweise Ammoniumhydrogendifluorid, eingesetzt. Die technische Durchführung der Reaktionen ist in Ansätzen mit Silicium von 0,1g bis 30 kg ausgeführt worden ^[232,233].

In Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Wiederholung der literaturbekannten Reaktionen mit amorphem Silicium Si_{am} in einem „slurry phase“-Reaktor in Isoparaffinöl und in Dodecylbenzol (1-Phenyldodecan) als Lösungsmittel bei 230°C und in Gegenwart von 5 Gew. % Kupfer(I)Chlorid oder Kupfer(I)Oxid als Katalysator durchgeführt. Die

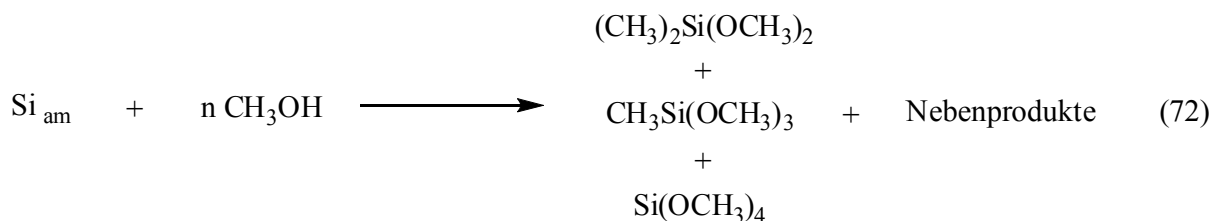
Aktivierungszeit des Katalysators beträgt 30 Minuten bei Reaktionstemperatur (Gl. 71; nicht stöchiometrisch):



6. Das schwarze, amorphe Silicium

Die Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ und Methanol verläuft in Paraffinöl bei 230°C vergleichbar zur Reaktion in Hexan unter vollständiger Umsetzung des Siliciums zum Tetramethoxysilan. In einer 5-stündigen Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Methanol entstehen in Paraffinöl dagegen zwei Produkte: 66% Trimethoxysilan und 34% Tetramethoxysilan. Eine 8-stündige Reaktion zwischen nicht basischem Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Methanol in Paraffinöl in Gegenwart von Kupfer(I)Chlorid liefert bei 230°C auch zwei Produkte: Tetramethoxysilan (53%) und Trimethoxysilan (47%). Dagegen liefert eine mit Kupfer(I)Oxid katalysierte Reaktion in Paraffinöl (ein aliphatisches Lösungsmittel) 42% Trimethoxysilan und 58% Tetramethoxysilan, in Dodecylbenzol (ein aromatisches Lösungsmittel) steigt der Anteil an Trimethoxysilan auf 60,5% (GC/MS-Analyse siehe Anhang 16 und 17).

In einer alternativen Ausführung des „slurry phase“-Reaktors werden die Methanol-Reaktionen in trockenem Paraffinöl bei 200 und 300°C mit 5 Gew. % Cu(I)Cl Katalysator sowie bei 300°C ohne Katalysator durchgeführt (Gl. 72; nicht stöchiometrisch):



Dazu wird Methanol-Dampf aus einem Verdampfungskolben mit Hilfe eines Trägases (N₂) durch eine Leitungskapillare in den Reaktor eingeleitet. Entstehende Produkte werden zusammen mit nicht abreagiertem Methanol sofort abdestilliert. Die Zusammensetzung der Mischung wird mithilfe der GC/MS-Analyse bestimmt. In einer Umsetzung ohne Katalysator bei 300°C liegt jetzt überraschenderweise der Produktanteil an jetzt methylierten Methoxysilanen, dem Dimethyldimethoxysilan bei etwa 3%, der an Methyltrimethoxysilan bei etwa 37%, Tetramethoxysilan bildet sich zu etwa 60%. Eine mit 5 Gew. % Cu(I)Cl

6. Das schwarze, amorphe Silicium

katalysierte Reaktion liefert bei 300°C etwa 10% (CH₃)₂Si(OCH₃)₂, 32% CH₃Si(OCH₃)₃, 45% Si(OCH₃)₄ und 13% an Nebenprodukten, wie z. B. Methoxysilane, Methylmethoxysilane und Methoxysiloxane.

Die oben beschriebenen Reaktionen unter Si-H- und Si-Methylbildung zeigen, dass nicht nur das Lösungsmittel, in dem die Reaktionen ablaufen, und der Katalysator die Umsetzungen des Siliciums beeinflussen, sondern auch die Temperatur des Methanol-Dampfes, der zur Reaktion benötigt wird. Methanol wird in einem, auf 260°C vorgeheizten, separaten Dreihalskolben, der mit dem Reaktor über eine Glasbrücke verbunden ist, auf ca. 200°C vorgewärmt. Die Leitungsbrücke zwischen Verdampfungskolben und Reaktionskolben wird mithilfe eines Heißluftgebläses beheizt. Auf diese Weise passieren innerhalb von 4,5 Stunden ca. 200 ml Methanol den Reaktor. Die Produktzusammensetzung setzt sich nach Reaktionsende aus 2,3% Dimethyldimethoxysilan, 51,3% Methyltrimethoxysilan und 46,4% Tetramethoxysilan zusammen. Die Konversion des Siliciums beträgt in diesem Fall 49%.

Tab. 1: Umsetzungen von amorphem Silicium mit Methanol in hoch siedenden Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Si _{am} und Reaktions-Bedingungen	HSi(OCH ₃) ₃	(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	Si(OCH ₃) ₄
Isoparaffinöl	Si _{am,schw,ox} , 230°C	-	-	-	100
Isoparaffinöl	Si _{am,schw} , 230°C, 5h reflux	66,3	Spuren	Spuren	33,7
Isoparaffinöl	Si _{am,schw} , 230°C, 8h, CuCl, reflux	46,9	Spuren	Spuren	53,1
Isoparaffinöl	Si _{am,schw} , 230°C, 8h, Cu ₂ O, reflux	41,9	Spuren	Spuren	58,3
Dodecylbenzol	Si _{am,schw} , 230°C, 8h, Cu ₂ O, reflux	60,5	Spuren	Spuren	39,5
Isoparaffinöl	Si _{am,schw} , 300°C, „slurry phase“-Reaktor	-	3,0	37,2	59,8

Isoparaffinöl	Si _{am, schw} , 300°C, 3h, T _{MeOH} = 150 – 200°C, „slurry phase“- Reaktor*	-	2,3	51,3	46,4
Isoparaffinöl	Si _{am, schw} , 300°C, CuCl, „slurry phase“-Reaktor	-	10,1	31,8	45,1

* Umsatzrate des Siliciums beträgt 49%.

6. Das schwarze, amorphe Silicium

In seinen Umsetzungen mit Methanol reagiert das nicht basische, amorphe Silicium bei 230°C zu Tri- und Tetramethoxysilanen, d. h. offensichtlich unter Insertion in die O-H-Bindung. Methylierte Produkte bilden sich nur in Spuren. Durch den Einsatz von Kupfer-Katalysator in einem aliphatischen Lösungsmittel erniedrigt sich die Ausbeute von Trialkoxysilan. Wird anstelle des Isoparaffinöls ein aromatisches Lösungsmittel (Dodecylbenzol) verwendet, steigt die Ausbeute an Trialkoxysilan wieder an. Dagegen reagiert schwarzes, amorphes, nicht basisches Silicium bei 300°C in einem „slurry phase“-Reaktor zu methylierten Alkoxysilanen $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n = 0-2$), d.h. jetzt erfolgt offensichtlich eine Insertion des Siliciums in die $\text{CH}_3\text{-OH}$ -Bindung. Trialkoxysilan entsteht in diesem Fall nicht. Der Einsatz von Katalysatoren beeinflusst die Bildung von Dimethyldimethoxysilan positiv. Erhöhte Temperatur des Methanoldampfes erhöht den Umsatz des Siliciums.

6.6.2 Reaktionen von amorphem Silicium mit Methanol in den abgeschmolzenen Reaktionsampullen

In Reaktionen zwischen Si_{am} und Methanol unter Ausbildung von Si-OR-Gruppen entsteht Wasserstoff als weiteres Reaktionsprodukt. Damit dieser in der Reaktionsatmosphäre verbleibt, wurden die Umsetzungen in die Ansatzgröße angepasst, aus Duran-Glas hergestellten, abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt.

In Vorversuchen ließen sich die optimalen Reaktionszeiten zur Darstellung möglichst großer Mengen an Trimethoxysilan mit 5 Stunden und die geeignete Katalysatormenge mit 5 Gew. % ermitteln: selbst eine doppelte Menge an Katalysator und eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 7 Stunden die beeinflussten Ausbeute an gebildetem Trimethoxysilan $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ nicht mehr.

Da basisches Silicium mit Methanol bereits bei Raumtemperatur zu Tetramethoxysilan abreagiert (s. Kapitel 5.3), wurden die Umsetzungen mit Methanol in Abwesenheit eines Katalysators nur mit nicht basischem Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen wurden von 150° bis 350°C variiert, und die molaren Verhältnisse Silicium / Methanol lagen von 1:1 bis 1:8. Die erzielten Resultate einer Reihe von Umsetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die mit den Katalysatoren Kupfer(I)Chlorid und Kupfer(I)Oxid und dem Aktivator

Ammoniumhydrogendifluorid (NH_4HF_2) katalysierten Reaktionen wurden sowohl mit nicht basischem $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ als auch mit basischem $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ untersucht. Die molaren Verhältnisse $\text{Si}_{\text{am}}/\text{MeOH}$ wurden dabei zwischen 1:3 und 1:4 variiert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Tab. 2 : Reaktionen von amorphem, schwarzem, nicht basischem Silicium, $\text{Si}_{\text{am, schw}}$, mit Methanol in Ampullen*

T, °C	n (Si/MeOH)	H-Si(OCH ₃) ₃ , %	(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂ , %	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ , %	Si(OCH ₃) ₄ , %
150	1:1	37,66	1,18	1,5	59,66
	1:2	46,56	1,11	1,74	50,59
	1:3	48,59	15,98	0,31	35,26
	1:4	64,55	2,15	0,58	32,72
200	1:1	25,08	0,39	0,40	74,12
	1:2	63,95	3,01	Spuren	33,04
	1:3	67,66	2,68	1,09	28,57
	1:4	58,16	1,68	0,30	39,86
	1:8	69,47	1,05	0,99	28,49
250	1:1	30,20	0,13	0,34	69,33
	1:2	62,28	0,32	Spuren	37,40
	1:3	1,96	0,36	0,57	97,11
	1:4	4,26	0,53	0,19	95,02
300	1:1	21,11	0,16	1,01	77,73
	1:2	23,27	0,15	0,35	76,28
	1:3	9,59	0,69	0,46	89,25
	1:4	Spuren	0,68	0,32	98,99
	1:8	-	0,79	0,20	99,01

350	1:1	12,61	0,52	6,26	80,61
	1:2	26,26	0,40	0,71	72,64
	1:3	9,25	0,54	0,91	89,30
	1:4	-	0,36	0,60	99,04

*) Die prozentualen Zusammensetzungen der flüssigen Produktgemische wurde durch GC/MS-Analyse ermittelt

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Tab. 3: Katalysierte / nicht katalysierte Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}} / \text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ (Si^*) mit CH_3OH in Ampullen *).

Reaktionsbedingungen	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ %	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ %	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ %	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ %	Nebenprodukte %
150°C, Si^* , 3 CH_3OH	10,14 —	— 0,03	45,72 —	43,80 ca.100	Silicium
150°C, Si^* , 4 CH_3OH	2,09 0,04	0,32 0,15	63,85 —	32,36 ca. 100	1,38 Spuren
150°C, Si^* , NH_4HF_2 , 3 CH_3OH	0,77 —	3,88 —	82,75 —	12,12 ca. 100	0,48 Spuren
150°C, Si^* , NH_4HF_2 , 4 CH_3OH	0,62 —	0,91 —	25,05 —	71,42 ca.100	2,00 Spuren
150°C, Si^* , CuCl , 3 CH_3OH	0,93 0,87	0,12 0,14	84,71 82,12	13,45 16,64	0,79 0,23
150°C, Si^* , Cu_2O , 3 CH_3OH	0,82 —	0,18 —	64,34 —	31,32 92,46	3,34 7,54
150°C, Si^* , CuCl , 4 CH_3OH	1,13 2,03	0,08 0,48	63,24 70,23	33,60 27,17	1,95 0,10
150°C, Si^* , Cu_2O , 4 CH_3OH	1,78 —	0,08 —	58,60 —	38,80 95,47	0,74 4,53
150°C, Si^* , CuCl , NH_4HF_2 , 3 CH_3OH	0,14 —	0,04 0,36	58,59 —	37,42 95,74	3,81 3,90
150°C, Si^* , Cu_2O , NH_4HF_2 , 3 CH_3OH	0,05	0,05 0,02	79,73 —	14,91 98,33	5,31 1,60
150°C, Si^* , CuCl , NH_4HF_2 , 4 CH_3OH	— —	— —	53,29 —	43,37 90,23	3,34 9,77
150°C, Si^* , Cu_2O , NH_4HF_2 , 4 CH_3OH	0,33	—	43,59	54,56	1,52

220°C, Si*, 3 CH ₃ OH			14,03	73,96	12,01
220°C; Si*, CuCl, 3 CH ₃ OH			47,15	52,23	0,62
220°C, Si*, Cu ₂ O, 3 CH ₃ OH			42,16	56,66	3,18

*) Die prozentualen Zusammensetzungen der flüssigen Produktzusammensetzungen wurde durch GC/MS-Analyse ermittelt

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 2 lässt sich folgen, dass das Verhältnis der Produktzusammensetzungen zwischen Trimethoxysilan und Tetramethoxysilan in Reaktionen des nicht basischen, amorphen, schwarzen Siliciums, **Si_{am,schw}**, mit Methanol nur durch die Reaktionstemperatur beeinflusst wird. So bildet sich in einem Temperaturbereich zwischen 150-200°C das Trimethoxysilan HSi(OCH₃)₃ in einem abgeschmolzenen Reaktionsgefäß als Hauptprodukt. Ein überstöchiometrischer Überschuss an Methanol führt nicht zu bevorzugter Bildung des Tetramethoxysilans. Dessen Anteil steigt erst ab 200°C bei gleichzeitiger Verringerung der Menge an Trimethoxysilan an. Ab Temperaturen oberhalb von 200°C führt auch ein Überschuss an Methanol zur bevorzugten Bildung von Tetramethoxysilan.

Die kinetische Kontrolle der Reaktion bei konstanter Temperatur besagt, dass es für die Bildung einer relativ größeren Menge an Dimethyldimethoxysilan nur ein Optimum gibt. Dieses liegt für nicht basisches Silicium zwischen 10 und 15% bei einer Reaktionstemperatur von 150°C und einem Molverhältnis Silicium / Methanol von 1:3 in geschlossener Reaktionsampulle (Tabellen 2 und 3).

Der Reaktionsverlauf lässt sich erwartungsgemäß durch einen Katalysator beeinflussen (s. Tabelle 3). Kupfer(I)Chlorid katalysierte Reaktionen liefern vergleichsweise höhere Ausbeuten an Trimethoxysilan als solche die durch Kupfer(I)Oxid katalysiert werden. Allerdings spielt in diesen Untersuchungen auch die stöchiometrisch eingesetzte Menge an Methanol eine wichtige Rolle: überschüssiges Methanol führt zu einer verstärkten Bildung

von Tetramethoxysilan. Dieser Befund wird auch durch die Reaktion unterstützt, die durch 5 Gew. % NH_4HF_2 katalysiert wird. Wird Methanol in stöchiometrischem Verhältnis 3:1 zu Silicium eingesetzt, entstehen 83% Trimethoxysilan. Dagegen entstehen nur 25% $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 4:1 (Methanol: Silicium). Zusatz von NH_4HF_2 als Aktivator zu mit Kupfer(I)Chlorid katalysierten Reaktionen verschiebt die Produktzusammensetzung in Richtung des Tetramethoxysilans. Der Zusatz von NH_4HF_2 zu einer durch Kupfer(I)Oxid katalysierten Reaktion und im Mol-Verhältnis Methanol: Silicium von 3:1 bewirkt eine deutliche Produktverschiebung in Richtung Trimethoxysilan, das in 80%-iger Ausbeute entsteht.

Eine mögliche Erklärung des Befundes basiert auf der Reaktion zwischen $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ und NH_4HF_2 auf der Bildung des Komplexes $\text{H}[\text{CuClF}]$. Somit wird die Wirkung des Katalysators und des Aktivators unterdrückt.

Insgesamt beeinflusst das Vorhandensein des Katalysators die Trimethoxysilan-Ausbeute (Tabelle 3) im Vergleich zu einer nicht katalysierten Reaktion (Tabelle 2) positiv. Kupfer(I)Chlorid bewies sich hier als der aktivere Katalysator.

Basisches, schwarzes, amorphes Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ reagiert in Reaktionsampullen in allen nicht katalysierten und auch allen katalysierten Methanol-Reaktionen fast ausschließlich zu Tetramethoxysilan, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (Tabelle 3). Nur in den durch $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ katalysierten Reaktionen und im Mol-Verhältnis Silicium: Methanol 1:3 und 1:4 entsteht Trimethoxysilan als Hauptprodukt der Reaktion (82% und 70%). Der Reaktionsweg lässt sich hier auch aufgrund der Reaktion zwischen $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ und der im Silicium vorhandenen Base (NaOH , Na_2O_2) als reziprokes Salzpaar verstehen. Die Erträge an Trimethoxysilan aus oxid-haltigem und oxid-freiem Silicium liegen hier vergleichbar nah beieinander.

6.6.3 Reaktionen zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Ethanol, Essigsäure und Phenol in abgeschmolzenen Reaktionsampullen

Unter vergleichbaren Bedingungen, unter denen die Umsetzungen von amorphem Silicium mit Methanol durchgeführt wurden, werden auch Reaktionen zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Ethanol, Essigsäure und Phenol im abgeschlossenen System untersucht.

Zum Vergleich werden die Reaktionen mit Ethanol wahlweise bei Temperaturen von 150°, 250° und 300°C jeweils in der stöchiometrischen Zusammensetzung der Edukte Silicium: Ethanol 1:3 und bei 200°C Si: EtOH im Verhältnis 1:8 über einen Zeitraum von fünf Stunden durchgeführt. In allen Umsetzungen reagiert

6. Das schwarze, amorphe Silicium

das Silicium nicht vollständig ab. Die Farbe des NaCl-Rückstandes variiert dabei von leicht gelb bis leicht braun. Die Produktzusammensetzungen der flüssigen Anteile sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die gemischten Ethylethoxysilane treten nur in Spuren auf. Als Nebenprodukte von Kondensationsreaktionen bilden sich 1,3,5-Triethoxycyclotrisiloxan, Hexaethoxydisiloxan und verschiedene organische Zersetzungsprodukte, die auf komplizierte Reaktionswege hinweisen.

Tab. 4: Reaktionen zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Ethanol in Ampullen

Temperatur °C	n	HSi(OEt)_3 %	Si(OEt)_4 %	Nebenprodukte %
150	1:3	78,17	6,64	15,19
250	1:3	63,74	2,20	33,05*
300	1:3	65,38	33,49	1,12
200	1:8	70,49	15,68	13,83

* im wesentlichen 1,3,5-Triethoxycyclotrisiloxan

Die Anteile an Triethoxysilan liegen in den Reaktionen bei 150°, 250° und 300°C sehr nah bei einander, was auf eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität dieser Verbindung hindeutet. Bemerkenswert ist, dass bei 300°C deutlich mehr Tetraethoxysilan als bei 150 und 250°C und der Anteil an Nebenprodukten ist geringer. Eine mögliche Erklärung dazu liegt in einer Thermolysereaktion des Nebenproduktes 1,3,5-Triethoxycyclotrisiloxan, das sich als

„Hauptnebenprodukt“ bei einer Reaktionstemperatur von 250°C bildet.

Wesentlich komplexer verlaufen Reaktionen des Siliciums mit Essigsäure bei 150°C und 250°C in einer stöchiometrischen Zusammensetzung Si: CH₃COOH von jeweils 1:3 und bei 300°C im Verhältnis 1:8. Es bilden sich außer Tetraacetoxysilan auch verschiedene Acetoxypolysilane. Das ¹H-NMR-Spektrum der Produktmischung zeigt das Vorhandensein mehreren Acetoxygruppen im Bereich δ 1,8–2,5 ppm von Methyl-Substituenten bei δ 0,5-1,5 ppm. Das MALDI-TOF-MS-Spektrum einer unaufgearbeiteten Probe liefert mehrere Molpeaks mit Molekulargewicht bis M = 900 Dalton. Aufgrund literaturbekannter Beispiele

lässt sich dieses Phänomen erklären: Acetoxysilane neigen zu thermisch initiierten Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung von Siliconen.

Während der Umsetzungen von Silicium mit Phenol bei 150 und 300°C bleibt die Farbe des Rückstandes dunkel braun. Das deutet zum einen darauf hin, dass sich das vorgelegte Silicium auf der Oberfläche nicht belegt, und zum anderen, dass sich dennoch nur sehr wenig Silicium umsetzt. Der Nachweis der extrahierten Produkte über MALDI-TOF-MS liefert keinen eindeutigen Beweis für eine Produktbildung. Auch die ²⁹Si-NMR-Untersuchung einer Probe gibt keinen Hinweis auf das Vorhandensein von siliciumhaltigen Verbindungen.

6.6.4 Reaktionen von Si_{am,schw} und von Si_{am,schw,ox} mit Methanol in einem konventionellen Röhrenofen

In Anlehnung an Reaktionen von Quarz, SiO₂, und Dimethylcarbonat, (CH₃)₂CO₃ ^[193], wurden Umsetzungen zwischen amorphem Silicium und Methanol in einem konventionellen Festbett-Röhrenofen studiert. Alle Reaktionen zwischen nicht basischem amorphem Silicium Si_{am,schw} und Methanol wurden ohne Katalysator, die zwischen basischem amorphem Silicium Si_{am,schw,ox} und Methanol mit und ohne Katalysator Cu(I)Cl (20 und 40wt%) durchgeführt.

Das schwarze, amorphe Silicium wurde in der heißesten Zone des Ofens platziert und auf die gewünschte Temperatur thermostatisiert. Zur Durchführung der katalysierten Reaktionen wurde eine Aktivierungszeit der Einsatzmischung von 30 Minuten bei Reaktionstemperatur gewählt (Tempern). Der Methanol-Dampf, verdünnt mit dem Trägergas Argon, wurde durch die Siliciumschüttung geleitet und zusammen mit den flüchtigen Reaktionsprodukten in einer angeschlossenen Tieftemperaturkühlfalle gesammelt und ausgefroren. Die eingestellten Reaktionstemperaturen wurden dabei zwischen 150° und 350°C variiert, wobei die Reaktionstemperaturen in Intervallen von 20-40°C angehoben wurden. Die Produkte und ihre Zusammensetzungen wurden durch GC/MS-Analyse bestimmt. Die Resultate sind in Tabellen 5, 6 und 7 zusammengefasst.

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Tab. 5: Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ mit Methanol /Ar in einem offenen System (Ofen) *

T, °C	H-Si(OCH ₃) ₃ , %	(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂ , %	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ , %	Si(OCH ₃) ₄ , %
150	5,21	2,59	12,59	79,62
200	7,3	2,6	17,45	72,65
240	2,67	1,34	19,08	76,91
260	1,91	5,09	27,36	65,64
300	0,13	7,22	36,95	55,70
350	0,22	12,72	36,87	50,19

Tab. 6: Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ mit Methanol/Ar und 20/40 Gew. % Cu(I)Cl im Ofen *

	H-Si(OCH ₃) ₃ , %	(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂ , %	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ , %	Si(OCH ₃) ₄ , %	Nebenprodukte, %
220°C	0,028	0,03	9,37	88,17	2,39
	0,86	0,47	7,87	90,41	0,4
280°C	0,07	0,05	11,09	88,59	0,18
	2,48	1,85	5,57	89,41	0,68
320°C	0,17	0,89	30,08	68,35	0,5
	1,86	1,6	15,38	80,02	1,14
350°C			27,37	59,81	12,82
	2,27	1,40	18,94	74,85	2,54

Tab. 7: Reaktion von $\text{Si}_{\text{am,schw,ox}}$ mit Methanol/Ar ohne Katalysator im Ofen *

	H-Si(OCH ₃) ₃ , %	(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂ , %	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ , %	Si(OCH ₃) ₄ , %	Nebenprodukte %
132°C				ca. 100	Spuren
170°C		0,18	1,83	97,74	0,26
220°C		0,15	4,70	94,51	0,64
260°C		0,19	7,78	91,94	
280°C			17,75	77,97	4,28
320°C			21,99	78,01	
350°C			26,29	73,71	

* Die Produktzusammensetzungen wurden GC/MS-analytisch bestimmt

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Das basische, schwarze, amorphe Silicium $\text{Si}_{\text{am,schw,ox}}$ reagiert mit Methanol bei Temperaturen unterhalb 150°C zu einem einzigen Produkt – dem Tetramethoxysilan (Tab.7). In nicht katalysierten Reaktionen sinkt der Produktanteil an Si(OCH₃)₄ mit steigender Temperatur in einem offenen System, während die Bildung von Methyltrimethoxysilan CH₃Si(OCH₃)₃, zunimmt. Dieser Trend gilt für beide Siliciumsarten in den nicht katalysierten Reaktionen (Tab. 5 und 7)(vgl. auch Kap. 6.6.1). Die Insertionsreaktionen des Siliciums in die Einfachbindungen O-H bzw. O-C-Bindungen des Methanols erfolgen hier vermutlich auf zwei Wegen: Die Insertion in die CH₃O – H-Bindung (Bindungsenergie (O-H) 465 kJ/mol; Bindungspolarität und Sauerstoffaffinität des Siliciums spielen hier eine Rolle) erfolgt bei tieferen Temperaturen; höhere Reaktionstemperaturen favorisieren die Insertion des Siliciums in die CH₃ – OH-Bindung (Bindungsenergie (C-O) 360 kJ/mol; thermische, homolytische Spaltung der Bindung, Bildung von Methyl- und Hydroxyl-Radikalen) ^[234]. Im Falle des basischen Siliciums $\text{Si}_{\text{am,schw,ox}}$ katalysiert die im Silicium vorhandene Base die Reaktion zu Tetramethoxysilan über die intermediäre Bildung von Natriummethanolat ^[192]. Das Dimethyldimethoxysilan, (CH₃)₂Si(OCH₃)₂, bildet sich nur in Spuren, Trimethoxysilan, HSi(OCH₃)₃, entsteht nicht. Gleichzeitig erhöht sich die Ausbeute an Nebenprodukten, wie etwa Hexamethoxydisiloxan durch Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung (Si-OH + HO-Si → Si-O-Si + H₂O; dabei initiieren Spuren von Feuchtigkeit, vor allen unter Basen- oder Säurenkatalyse, die Hydrolyse von Alkoxysilanen zu Silanolen). Dieses „Produktwasser“ führt bei größeren Reaktionsansätzen zum Verkleben des Si-Pulvers. Die in Tabellen 5-7

aufgelisteten Umsetzungen erfolgten in so massenmäßig kleinen Ansätzen, dass die Siloxanbildung nicht zu gleichzeitiger Verklumpung der Si-Probe führte.

Verlaufen dagegen die Umsetzungen des basischen, amorphen Siliciums unter katalytischen Bedingungen, erfolgt während der Aktivierungszeit des Katalysators offensichtlich eine Reaktion zwischen der Base Na_2O_2 bzw. NaOH und Kupfer(I)Chlorid als reziprokes Salzpaar und es entsteht eine weniger starke Base - ein Komplex $[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}]^-$. Dieser beeinflusst die Reaktivität des Siliciums offenbar wesentlich. Es bildet sich in den Umsetzungen mit Methanol nicht nur

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Tetramethoxy- und Methyltrimethoxysilan, sondern auch Dimethyldimethoxysilan, und selbst Trimethoxysilan lässt sich in Spuren nachweisen. Der Anteil an Methyltrimethoxysilan beträgt bei 320°C , katalysiert durch 20 Gew. % $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ (Tab. 6), etwa 30%. Bei Temperaturen oberhalb 350°C sind Zersetzungsprodukte des Methanols in der Schüttung nachweisbar. Deshalb wurden Reaktionen bei höheren Temperaturen nicht untersucht.

Schwarzes, amorphes, nicht basisches Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ reagiert mit Methanol in nicht katalysierten Reaktionen schon bei relativ niedrigen Temperaturen unter Bildung aller vier erwarteten Methoxysilane - Trimethoxysilan $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$, Dimethyldimethoxysilan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, Methyltrimethoxysilan $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ und Tetramethoxysilan $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Der Anteil an Dimethyldimethoxysilan nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu und beträgt bei 350°C 12,7% (Tab. 5).

In diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die gewählten Ansatzgrößen und damit besonders die Menge des eingesetzten amorphen Siliciums $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ eine große Rolle spielt. Sie beeinflusst die Ausbeuten an Reaktionsprodukten und auch deren anteilmäßige Zusammensetzung wesentlich.

Um destillierbare Produktmengen zu erhalten, wurden auch Umsetzungen mit größeren Edukt-Mengen, besonders mit größeren Mengen an Silicium, durchgeführt (Tabelle 8). Da aufgrund der Voruntersuchungen die höchste Ausbeute an Dimethyldimethoxysilan erst bei 350°C erhalten wurde, wurden diese Reaktionen bei 300° und 350°C durchgeführt. Dazu wurde die Bildung der Methoxysilane über 3 Stunden Reaktionszeit mit Hilfe der GC/MS-

Analyse sorgfältig überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass die Hauptmenge (etwa 26%) an Dimethyldimethoxysilan, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, während der ersten 20-40 Minuten Reaktionszeit entsteht; mit zunehmender Reaktionsdauer sinkt der prozentuale Anteil an Dimethyldimethoxysilan im Vergleich zu den Anteilen an Methyltrimethoxy- und Tetramethoxysilan. Während der Anteil an Dimethyldimethoxysilan, wie vorlaufend gesagt, absinkt, steigt der Anteil an Tetramethoxysilan kontinuierlich an.

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Die Menge an Methyltrimethoxysilan bleibt während der gesamten Reaktionszeit (3 Stunden) nahezu konstant und liegt zwischen 30 und 50% (s. Tabelle 8). Die Konversion des Siliciums zu flüchtigen Reaktionsprodukten beträgt ca. 22%. Höhere Umsatzraten konnten nicht erzielt werden, da sich durch die vorlaufend beschriebenen Kondensationsreaktionen ($\text{Si-OMe} \rightarrow \text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$) Reaktionswasser abscheidet und zur Bildung von weißen SiO_2 -Brocken führt, die als „hartes“ Produkt die Siliciumoberfläche belegen und eine Weiterreaktion blockieren. Dieser Vorgang wird nachstehend noch einmal detailliert beschrieben.

Oberhalb einer Temperatur von 250°C entstehen durch homolytische Spaltung der $\text{CH}_3\text{-OH}$ -Bindung Hydroxyl- und Methylradikale und als Folgeprodukte Silanole, die unter Wasserabspaltung zu Siloxanen polykondensieren. Derart gebildetes Wasser wird teilweise mit dem Trägergas aus dem Reaktionsraum ausgetragen, teilweise führt es zu weiteren Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen. Unabhängige Vorversuche zeigen, dass Alkoxysilane in neutralem Wasser ($\text{pH} = 7$) und bei niedrigen Temperaturen hydrolysestabil sind, Alkalikatalyse oder hohe Reaktionstemperaturen initiieren jedoch die Kondensation.

Nach der Extraktion der „weißen Brocken“ mit THF und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine weiße, trübe, viskose Masse zurück, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwar das Vorhandensein von Methyl-Gruppen (δ 0.8-1.2 ppm), jedoch keine Methoxy-Gruppen anzeigt. Das MALDI-TOF-MS-Spektrum bestätigt die Bildung von verschiedenen, linearen Dimethylpolysiloxanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ mit $n = 1-9$ (siehe Anhang

18 und 19).

Um eine effiziente Durchdringung des Methanol-Gasstroms durch das Silicium zu gewährleisten und um eine „Verklumpung“ der Reaktionsmischung zu minimieren oder gänzlich zu vermeiden, wurden weitere Reaktionen des amorphen Siliciums in einer gerührten Schüttung durchgeführt (Bild 1). Dafür wird ein Propeller-Rührer in die Mitte des Rohrs eingeführt. Die Geschwindigkeit des Rührens wird den Ansatzmengen des Siliciums und der Gasströmungsgeschwindigkeit angepasst. Nach einer dreistündigen Reaktion zwischen Silicium und Methanol bei 300°C besteht die Produktmischung laut GC/MS-

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Analyse aus $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (4%), $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (30%) und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (63%) zusammen. Zumischung von 20 Gew. % $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ zum Silicium als Katalysator führt unter vergleichbaren Bedingungen zu deutlich höheren Methylierungsgraden. Die Produktzusammensetzung zeigt eine Zusammensetzung von 27% Dimethyldimethoxysilan, 54% Methyltrimethoxysilan und 19% Tetramethoxysilan. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Zum Vergleich dazu zeigt eine durch $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ katalysierte Reaktion (20wt%) in einem nicht rührenden Festbett-Reaktionsröhrenofen nach drei Stunden Reaktionszeit bei 300°C den vergleichsweise höchsten Anteil an Dimethyldimethoxysilan (etwa 25-30%) in der Produktmischung (s. Tabelle 8). Allerdings wird auch unter derartigen Reaktionsbedingungen eine vollständige Umsetzung des Siliciums nicht erreicht. Tatsächlich enthält der feste Reaktionsrückstand einschließlich der nicht flüchtigen Siloxanoligomeren noch rund 80% der ursprünglich eingesetzten Siliciummenge.

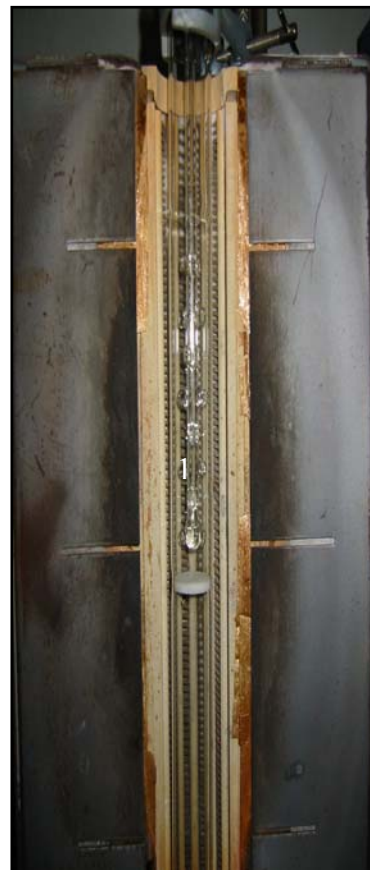


Bild 1: Ofen mit einem Rührer und einem Motor

1. Propeller-Rührer

2. Motor

- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| 3. Gassrönmungsmesser | 6. Destillationsbrücke |
| 4. Verdampfungskolben
mit Alkohol | 7. Probensammler |
| 5. Aufklappbarer Ofen | |

6. Das schwarze amorphe Silicium

Tab. 8: Silicium-Methanol-Reaktionen ohne/mit 20 Gew.% Cu(I)Cl im Ofen (Si-Gehalt: 19-58mmol)

Temperatur, °C	Reaktionsdauer, Bedingungen	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, %	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, %	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, %
300	20' nicht gerührt	25,99	45,14	23,90
300	30' nicht gerührt	15,66	48,09	36,25
300	45' nicht gerührt	6,87	49,52	43,61
300	60' nicht gerührt	10,34	39,71	49,95
300	75' nicht gerührt	4,23	34,66	61,10
300	90' nicht gerührt	2,31	32,73	64,96
350	45' nicht gerührt	11,38	40,62	47,99
350	45-90' nicht gerührt	5,99	34,87	59,14
350	90-135' nicht gerührt	4,15	31,85	64,00
350	135-180' nicht gerührt	0,95	29,02	70,03
350	3h nicht gerührt, gesamt	10,37	34,63	55,00
200	3h, 20Gew.%CuCl, nicht gerührt	8,26	12,04	79,70
300	3h, 20Gew.%CuCl, unbewegt	25,62	40,60	33,78
300	3h, 20Gew.%CuCl, nicht gerührt	30,40	23,13	46,46
300	3h, gerührt	2,83	38,01	59,16
350	3h, 20Gew.%CuCl, gerührt	23,58	53,33	23,09
350	45' gerührt	11,38	40,62	47,99

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführte Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ mit Ethanol (gleicher Aufbau des Röhrenofens) belegen nach 3-stündiger Reaktionszeit laut GC/MS-

Analyse der flüchtigen Produkte die Bildung von 23% Triethoxysilan HSi(OEt)_3 und von 72% Tetraethoxysilan Si(OEt)_4 . Eine Verklumpung der Schüttung tritt in diesen Fällen nicht auf. Ethylethoxysilane entstehen unter diesen Bedingungen nicht.

6.7 Disproportionierungs- und Komproportionierungsreaktionen von Methoxysilanen

Disproportionierungsreaktionen (vgl. Kap. 5.2.4) von Trimethoxy-, Methyltrimethoxy- und Tetramethoxysilan werden bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht, um sie gezielt in das Dimethylderivat zu überführen.

Dazu wird amorphes Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ in einem „slurry phase“-Reaktor in Paraffinöl suspendiert und auf 300°C thermostatisiert. Ein Methoxysilan der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n=0-3$) wird über einen Tropftrichter in einen separaten auf 260°C erhitzten, Dreihalskolben eingetropft. Der resultierende Methoxysilan-Dampf wird mit Ar-Trärgas verdünnt und über eine Einleitungskapillare über das heiße Silicium geleitet. Die entstandenen Produkte werden zusammen mit nicht abreagiertem Methoxysilan sofort aus der Reaktionsatmosphäre abdestilliert und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung überprüft.

Als Ergebnis dieser Untersuchung wird festgestellt, dass keines der eingesetzten Methylmethoxysilane unter derartigen Bedingungen disproportioniert. Die Farbe des eingesetzten, amorphen Siliciums ($\text{Si}_{\text{am, schw}}$) bleibt unter den Reaktionsbedingungen unverändert schwarz, es beteiligt sich somit an diesen Reaktionen nicht.

Wird den Edukten weiteres Methanol zugesetzt, erfolgt eine Reaktion zwischen Methanol und dem $\text{Si}_{\text{am, schw}}$. Eine Disproportionierungsreaktion unter Bildung von Si-C-Bindungen erfolgt nicht. Jedoch bildet sich in der Umsetzung von Trimethoxysilan und Methanol

schon beim Mischen der Edukte bei Raumtemperatur Tetramethoxysilan. Im Falle der Umsetzung von Methyltrimethoxysilan bilden sich im Verdampfungskolben weiße,

wachsartige Polymerisationsprodukte. Dies zeigt, dass bereits unter diesen Bedingungen Polykondensationsreaktionen unter Siloxanbildung (Heißtemperaturvernetzung) ablaufen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Disproportionierungsreaktionen von funktionellen Silanen nicht nur auf thermischem, sondern auch auf katalytischem Wege erfolgen können. Als zur Durchführung geeignete Katalysatoren sind salzartige Verbindungen der Erdalkali- und Übergangsmetalle oder Lewis-Säuren getestet worden^[235-237].

Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Durchführung der Disproportionierungsreaktionen folgende Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt^[238,239]: AlCl_3 , Ca(OH)_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{C}$, MgSO_4/C und $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{C}$. Alle Disproportionierungsreaktionen erfolgen im geschlossenen System (in einer Glas-Ampulle) mit 5 Gew. % Katalysator bei 300°C . Nach jeweils 5-stündiger Reaktionszeit und anschließender Kälte-Destillation der flüssigen Phase zeigt die gaschromatographische Untersuchung der Produkte, dass in allen fünf Fällen Disproportionierungsreaktionen nur zu einem sehr geringen Ausmaß erfolgen. Dagegen bilden sich höher siedende Produkte, offensichtlich Siloxane, durch Polykondensationsreaktion. Diese Produkte wurden jedoch nicht weiter charakterisiert.

Dagegen lassen sich durch eine Disproportionierungsreaktion von Methyltrimethoxy- und Tetramethoxysilan über metallischem Natrium (Tabelle 8) im Mol-Verhältnis 1:1 (Ampullenversuch, 20h Reaktionszeit, 250°C) in der flüssigen Phase insgesamt vier Hauptprodukte $(\text{CH}_3)_n\text{Si(OCH}_3)_{4-n}$ ($n=0-3$) nachweisen: Trimethylmethoxy-, Dimethyldimethoxy- Methyltrimethoxy- und Tetramethoxysilan (GC/MS s. Anhang 20).

Methyltrimethoxysilan, $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_3)_3$, disproportioniert unter oben genannten Bedingungen zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (0,6%), $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OCH}_3)_2$ (11,7%), $\text{Si(OCH}_3)_4$ (0,4%) und polymeren Verbindungen (3,3%). Etwa 84% des eingesetzten $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_3)_3$ bleiben in der flüssigen Phase jedoch erhalten.

Tetramethoxysilan $\text{Si(OCH}_3)_4$ disproportioniert in $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (11%), $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OCH}_3)_2$ (27%) und $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_3)_3$ (36,7%). Nur 25,3% des eingesetzten Silanes verbleiben

6. Das schwarze, amorphe Silicium

in der Mischung. In der Reaktionsampulle vorgegebenes, überschüssiges Natrium belegt sich mit weißen, wachsartigen, spiralförmigen, polymeren Siloxanen.

Nach einer 5-stündigen Reaktion in einer geschlossenen Ampulle und im molaren Verhältnis Methoxysilan / Natrium 3:1 entstehen im Falle des Tetramethoxysilans 10,9% $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 3,2% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ und 2,2% $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$. 83,6% Tetramethoxysilan bleiben unumgesetzt. Im Falle des Methyltrimethoxysilans entstehen Disproportionierungsprodukte nur in Spuren. Eine 20-stündige Reaktion im molarem Ansatz Methyltrimethoxysilan:Natrium 3:1 führt zu 21,87% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ und 0,42% $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$. 77,71% $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ bleiben in der Produktmischung unumgesetzt.

Nach 48-stündigen Reaktionen von Methyltrimethoxy-/Tetramethoxysilan: Natrium im Mol-Verhältnis 10:1 entstehen Disproportionierungsprodukte nur in Spuren.

Das MALDI-TOF-MS-Spektrum vom festen, weißen Rückstand aus den beiden Reaktionen belegt die Bildung von linearen Methylmethoxypolysiloxanen der allgemeiner Formel $(\text{CH}_3)_n(\text{OCH}_3)_m\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_k(\text{OCH}_3)_l]_x\text{OSi}(\text{OCH}_3)_m(\text{CH}_3)_n$ ($n=0 - 3$; $m=3 - n$; $k=0 - 2$; $l=2 - k$; $x = 0 - 9$) mit Molekulargewichten bis zu $M = 1150$ Dalton.

Eine Disproportionierungsreaktion von reinem $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ erfolgt weder beim Refluxieren noch im Ultraschallbad. Es lässt sich nur eine Polymerisation als Folge einer Polykondensationsreaktion nachweisen. Der gebildete weiße Feststoff besteht aus linearen Methoxypolysiloxanen mit Molekulargewichten bis zu $M = 1200$ Dalton ($x = 0-10$).

Versuche zur Komproportionierung von Trimethylmethoxysilan und Methyltrimethoxysilan unter Bildung von Dimethyldimethoxysilan wurden unter Rühren bei Raumtemperatur über eine Reaktionszeit von 20 Stunden, unter Reflux-Bedingungen über 6 Stunden und in einer verschlossenen Ampulle bei 260°C über 5 Stunden, durchgeführt. Neben beiden Edukten lässt sich gaschromatographisch nur Hexamethyldisiloxan als Produkt einer Kondensationsreaktion nachweisen. Dimethyldimethoxysilan als „Wunschprodukt“ bildet sich unter diesen Bedingungen nicht.

Tab. 8 : Disproportionierungsreaktionen von Methyltrimethoxysilan und Tetramethoxysilan über metallischem Natrium bei 250°C während 20 Stunden in einer Ampulle.

Methoxysilan / Natrium	Methoxysilan	(CH ₃) ₃ SiOCH ₃	(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	Si(OCH ₃) ₄
1:1	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	0,6	11,7	84,0	0,4
1:1	Si(OCH ₃) ₄	11,0	27,0	36,7	25,3
3:1	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	0,42	21,87	77,71	-
3:1	Si(OCH ₃) ₄	2,2	3,2	10,9	83,6
10:1	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	Spuren	Spuren	ca. 100	-
10:1	Si(OCH ₃) ₄	Spuren	Spuren	Spuren	ca. 100

Die Ausbildung von Si-C-Bindungen aus Alkoxysilanen lässt sich, in Anlehnung an Schema 3 (Kap. 5.2.4), wie folgt erklären: Bei Einsatz von Na-Hydrid erfolgt der nucleophile Angriff eines Hydridions (H⁻) am Tetramethoxysilan und führt zu Trimethoxysilan Natriummethanolat. Weitere Reaktion mit NaH führt unter Abspaltung von Wasserstoff und in Gegenwart der Methanolats zum Natriumtrialkoxysilan, das bei Verwendung von metallischem Natrium anstelle seines Hydrids aus Tetramethoxysilan direkt entsteht.

Nucleophiler Angriff der Silylgruppe im Na^{δ+} Si(OCH₃)₃^{δ-} an weiteren Si(OCH₃)₄ führt letztendlich zur Si-C-Bindung unter Entstehung von Methyltrimethoxysilan, CH₃Si(OCH₃)₃.

Eine vergleichbare Reaktionssequenz mit Methyltrialkoxysilan anstelle des Tetraalkoxysilans als Edukt führt dann zu Produkten mit höherem Methylierungsgrad (CH₃)_nSi(OCH₃)_{4-n} (n=2,3).

6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in Untersuchung der chemischen Reaktivität von amorphem Silicium Si_{am} , synthetisiert durch Na-Reduktion von Siliciumtetrachlorid, gegenüber verschiedenen Gasen, wie z. B. Chlorgas, Chlorwasserstoff und Methylchlorid, gegenüber Alkoholen, wie z. B. Methanol, Ethanol und Phenol und gegenüber Essigsäure unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Anhang 23).

Die Reaktion zwischen amorphem Silicium Si_{am} und Cl_2 -Gas führt bei 240-250°C zu Tetrachlorsilan SiCl_4 als einziges Produkt.

Die Reaktion mit HCl-Gas liefert im Temperaturbereich zwischen 360-370°C zwei Produkte: 15% Dichlorsilan, H_2SiCl_2 und 85% Trichlorsilan, HSiCl_3 . Im Temperaturbereich zwischen 370-420°C entstehen drei Produkte: 36,4% Dichlorsilan H_2SiCl_2 , 58,5% Trichlorsilan HSiCl_3 und 5,1% Tetrachlorsilan SiCl_4 . Über eine Temperaturführung kann die Produktbildung wesentlich beeinflusst und damit auch gesteuert werden.

Durch eine Reaktion mit Methylchlorid bei 560°C entstehen zwei Produkte: 79% Methyltrichlorsilan CH_3SiCl_3 und 21% Dimetyldichlorsilan $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

Basisches Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ liefert in den Reaktionen mit Alkoholen und Essigsäure unter Rückfluss-Bedingungen (Temperaturen zwischen 20 und 420°C; offene Reaktionssysteme) jeweils ein einziges Produkt und führt mit den korrespondierenden Partnern selektiv zu Tetramethoxy-, Tetraethoxy-, Tetraphenoxy- und Tetraacetoxysilan. Diese Reaktionen werden durch die im eingesetzten $\text{Si}_{\text{am}}/\text{NaCl}$ -Gemisch vorhandene Base (NaOH , Na_2O_x ; $x = 1, 2$) katalysiert. Gemischte Alkylalkoxysilane oder Siloxane entstehen unter den vorgegebenen Bedingungen nicht. Silicium setzt sich dabei in den Reaktionen mit Methanol und Ethanol vollständig um. Werden die Bedingungen modifiziert und die Reaktionen in geschlossenen Systemen (Reaktionsampullen) bei 150°C, katalysiert durch 5 Gew. % Cu(I)Cl im Mol-Verhältnis $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:3 und 1:4 durchgeführt, wird Trimethoxysilan in 91% und 84% Ausbeute gewonnen. Der Produktbildungsweg führt offensichtlich über die

Katalyse eines Komplexes $\text{Na}^+[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}]^-$, der in situ aus Cu(I)Cl und NaOH gebildet wird. Nicht basisches Silicium, $\text{Si}_{\text{am, schw}}$, reagiert mit Methanol bei Raumtemperatur zu

Trimethoxysilan $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ (16-18%) und zu Tetramethoxysilan $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (84-82%). Die Produktbildung kann durch Änderungen Reaktionsbedingungen in Richtung von Trimethoxysilan verschoben werden. So entsteht Trimethoxysilan in einer geschlossenen Ampulle zu 95% als Hauptprodukt der Reaktion zwischen amorphem Silicium und Methanol im Mol-Verhältnis 1:3 in Anwesenheit von NH_4HF_2 als Aktivator. 84,5% Trimethoxysilan entstehen in einer Ampulle bei 200°C nach 5 Stunden Reaktionszeit, dann wenn Methanol im stöchiometrischen Verhältnis 8:1 eingesetzt wird. Der Umsatz an Silicium ist praktisch vollständig (100%).

Wird die Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Methanol in einem „slurry phase“-Reaktor durchgeführt, resultiert eine Abhängigkeit der Produktausbeute vor allem vom Lösungsmittel, dann aber auch von den weiteren Bedingungen. In Dodecylbenzol entsteht das Trimethoxysilan bei 230°C und mit $\text{Cu}(\text{I})\text{O}$ als Katalysator zu 72% in einer 8-stündigen Reaktion. Unter vergleichbaren Bedingungen, aber in Isoparaffinöl bildet sich Trimethoxysilan zu 61%. In einem modifizierten „slurry phase“-Reaktor, in dem die Produkte mit überschüssigem Methanol sofort aus der Reaktion abgeführt werden, entsteht das Trimethoxysilan nicht. Allerdings bilden sich in diesem Fall methylierte Methoxysilane.

Der Umsatz an Silicium hängt auch von der Temperatur des Methanol-Dampfes ab. Wird die Temperatur zwischen $150\text{-}200^\circ\text{C}$ gehalten, werden 49% des Siliciums umgesetzt. Ansonsten beträgt die Umsatzrate des Siliciums 20-25%.

Amorphes, schwarzes, basenfreies Silicium, $\text{Si}_{\text{am, schw}}$, reagiert bei 150°C mit Ethanol im Mol-Verhältnis 1:3 zu 91% und bei 200°C (Mol-Verhältnis $\text{Si} : \text{EtOH}$ 1:8) zu 86% Triethoxysilan, $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.

Die Reaktion zwischen nicht basischem Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Essigsäure liefert in der Siedehitze kein Tetraacethoxysilan, sondern nur Polyacethoxysilane mit einem Polymerisationsgrad von $n = 2, 3$, in einer Ampulle bildet sich jedoch ein Gemisch aus Tetraacethoxysilan und verschiedenen Acethoxypolysilanen. Die Polysilanbildung verstärkt sich mit zunehmender Reaktionstemperatur und -dauer.

6. Das schwarze, amorphe Silicium

Die Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Essigsäure in einem offenen System (Ofen) liefert bei 300°C außer Tetraacethoxysilan ein Gemisch von Acethoxypolysilanen mit $n=2\text{-}6$.

Versuche zur Bildung von Phenoxsilanen aus $\text{Si}_{\text{am, schw.}}$ und Phenol schlugen bei Temperaturen zwischen 150-300°C fehl. Das MALDI-TOF-MS-Spektrum einer bei 225-230°C im Vakuum siedenden Fraktion, die aus Reaktion von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ mit Phenol bei 420°C im Ofen entstanden ist, zeigt Spuren von Tetraphenoxysilan und organische Polymere mit dem Molekulargewicht bis zu 960 Dalton.

Während Umsetzungen von amorphem Silicium mit Methanol in geschlossenen Reaktionsampullen Trimethoxysilan und Tetramethoxysilan als Hauptprodukte liefern, bilden sich in einem offenen System methylierte Methoxysilane $\text{Me}_n\text{Si}(\text{OMe})_{4-n}$ ($n=1, 2$) in unterschiedlichen Ausbeuten. Dimethyldimethoxysilan entsteht aus basischem Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ nicht; selbst durch Katalysatorzusatz entsteht das gewünschte Produkt nur in Spuren. Die Monomethylierung verläuft dagegen erfolgreicher. Die höchste Ausbeute an Methyltrimethoxysilan (33,7%) wird bei 320°C mit 20 Gew. % $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ als Katalysator erzielt.

Völlig anders verhält sich nicht basisches Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$, denn es reagiert mit Methanol in einem offenen System bei 350°C zu 13% Dimethyldimethoxysilan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, und 37% Methyltrimethoxysilan $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

In Reaktionen mit größeren Silicium-Mengen (Si-Gehalt: 39-60 mmol) entstehen in einem nicht gerührten Reaktionsreaktor nach 20' Minuten Reaktionszeit bei 300°C 26% Dimethyldimethoxysilan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ und nach 45' Minuten Reaktionszeit 49,5% Methyltrimethoxysilan $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

In einem nicht gerührten Reaktionsrohr entstehen nach 3 Stunden Reaktionszeit 25-30% Dimethyldimethoxysilan bei 300°C und mit 20 Gew. % Kupfer(I)Chlorid als Katalysator. In einem gerührten Reaktionsrohr bilden sich bei 350°C und mit 20 Gew. % $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ nach 3-stündiger Reaktion 23,5% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ und 53,3% $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Das Vorhandensein des Katalysators erhöht die Ausbeute an methylierten Methoxysilanen in den Reaktionen zwischen nicht basischem Silicium und Methanol.

Aus dem Verlauf der Reaktion im Ofen lässt sich schließen, dass die größte Menge des Dimethyldimethoxysilans, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, während der ersten 20-40 Minuten entsteht.

Danach sinkt der Anteil mit zunehmender Reaktionszeit, es bilden sich verstärkt die festen Dimethyloligosiloxane. Die Ausbeute an Tetramethoxysilan, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, wächst mit der Reaktionszeit kontinuierlich. Dagegen bleibt die Ausbeute an Methyltrimethoxysilan, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, während 3-stündiger Reaktion relativ konstant. Die Bildung aller drei Produkte wurde zwischen 300° und 350°C detailliert verfolgt. Nur ca. 20% des Siliciums setzen sich zu den flüchtigen Produkten um, rund 80% Silicium bleiben in fester Form als nicht abreagiertes Silicium und als feste Oligodimethylsiloxane erhalten.

Eine nicht katalysierte Reaktion zwischen $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Ethanol liefert nach 3h Reaktionszeit in einem nicht rührenden Reaktor etwa 23% $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ und etwa 72% $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Etylenethoxysilane oder -siloxane bilden sich nicht.

Zum Weiteren ist es gelungen, Dimethyldimethoxysilan durch Disproportionierungsreaktion aus Methyltrimethoxysilan und Tetramethoxysilan über metallischem Natrium im Mol-Verhältnis 1:1 in einer Ampulle bei 250°C herzustellen. Aus Disproportionierung von Methyltrimethoxysilan sind 12% Dimethyldimethoxysilan zu erhalten. Die Disproportionierung von Tetramethoxysilan führt zu 27% Dimethyldimethoxysilan, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, 34% Methyltrimethoxysilan, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, und 11% Trimethylmethoxysilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$. Die Menge des eingesetzten Natriums muss in weiteren Arbeiten noch optimiert werden.

Eine Komproportionierungsreaktion zwischen Trimethylmethoxysilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, und Methyltrimethoxysilan, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, zu Dimethyldimethoxysilan, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, fand unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen nicht statt.

Diese Ergebnisse sind ein im Labormaßstab chlorfreies Verfahren zur Herstellung von methylierten Methoxysilanen. Unter der Voranstellung der Aufskalierbarkeit wird damit eine neue Route eines möglicherweise technischen Prozesses (das Q-Verfahren) zu Darstellung von Siliconen zugänglich; diese führt wie folgt aus: Siliciumtetrachlorid \rightarrow amorphes Silicium \rightarrow Tetramethoxysilan/Tetraethoxysilan \rightarrow Methylmethoxysilane \rightarrow Silicone.

Es gilt nun, die Synthesebedingungen nach erfolgreicher Optimierung in den Pilotmaßstab zu überführen. Die Synthese von Trimethoxysilan, $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$, erscheint bereits jetzt schon den

Bedingungen des technisch durchführenden Cromptonprozesses überlegt zu sein. Diese bietet jedoch den Vorteil, von technisch verfügbarem Silicium anzugehen. Eine exakte und vergleichende Prozess-Analyse wird darüber Aufschluss geben, ob die in dieser Arbeit erworbenen Ergebnisse zu einer technischen Umsetzung führen.

7. Experimenteller Teil

7.1 Abkürzungen

Ac	Acetyl
Ar	Argon
ATT	Aza-Thymin
DHB	Dihydroxybenzoesäure
Esc.	Esculetin
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
GC	Gas Chromatographie
HAc	Essigsäure
nH	nor-Harman
HTV	Hochtemperaturvernetzung
Kat	Katalysator
Lsm.	Lösungsmittel
M	Metall
MALDI-TOF-MS	matrix assisted laser adsorption/ionisation time-of -flight mass spectroscopy
MHz	Mega Hertz
Me	Methyl
M _r	Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
N ₂	Stickstoff
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
O ₂	Luftsauerstoff
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
R•	Radikal
RT	Retention Time
RTV	Raumtemperaturvernetzung
Smp.	Schmelzpunkt
Sp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran

7.2 Vorbereitung und Trocknen der Lösungsmittel

- n-Nonan:** n-Nonan wird unter Refluxieren über metallischem Natrium über einen Zeitraum von mindestens 5 Stunden getrocknet. Nach dem Abdestillieren unter Schutz-Gas-Atmosphäre wird das n-Nonan direkt in Reaktionen eingesetzt.
- o-Xylol:** o-Xylol wird über metallischem Natrium getrocknet. Als Indikator zum Nachweis von Trockenheit wird Benzophenon zugesetzt.
- Pentan:** Pentan wird unter mehrstündigem Refluxieren über Kalium-Natrium-Legierung getrocknet. Benzophenon kann als Indikator verwendet werden (s. o.).
- Paraffinöl:** Paraffinöl wird durch Refluxieren über Calciumhydrid, CaH_2 , über einen Zeitraum von mindestens 5h getrocknet. Nach dem Abfiltrieren der festen Rückstände ($\text{CaH}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$) und Abdestillieren der unterhalb von 350°C siedenden Phase wird Paraffinöl für die vorgesehenen Untersuchungen eingesetzt.
- THF:** Tetrahydrofuran wird durch Refluxieren über metallischem Natrium getrocknet. Dazu wird Benzophenon als Indikator eingesetzt (s. o.).
- Methanol:** Methanol wird in Gegenwart von metallischem Magnesium über einen Zeitraum von ca. 8 Stunden refluxiert. Nach der Destillation wird das Methanol für die vorgesehenen Reaktionen verwendet.

- Ethanol:** Ethanol wird getrocknet, indem metallisches Natrium (3 g pro 1 l EtOH) dazugegeben wird und die Lösung mindestens 3h zum Rückfluss erwärmt

wird. Anschließende Destillation unter N₂-Atmosphäre liefert trockenes Ethanol.

Essigsäure: Eisessigsäure wird unter Rühren über P₄O₁₀ über einen Zeitraum von 24 h getrocknet. Nach dem Abdestillieren unter N₂-Atmosphäre kann die Eisessigsäure für Reaktionen eingesetzt werden.

Phenol: Phenol wird durch Erhitzen auf 120°C in Gegenwart von unter Vakuum aktiviertem Molekularsieb über einen Zeitraum von 8-10 Stunden getrocknet.

7.3 Allgemeine Meßmethoden

Gas-Chromatogramme wurden an einem VARIAN Star 3400 C_X auf einer RTX[®]-200 Säule ID 0.32mm und L 60m aufgenommen.

GC/MS-Spektren wurden an einem von der Firma Thermo Quest Finnigen Qadruopol-Massenspektrometer Trace MS, kombiniert mit einem Trace GC 200series auf einer RTX[®] 200 Säule L 30m ID 0.32mm aufgenommen und nach der Korrektur der besten Ergebnisse übernommen.

¹H- und ²⁹Si- NMR-Spektren wurden auf einem BRUKER DPX 250 (250 MHz) und einem BRUKER DPX 250 (49,66 MHz) in der NMR-Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main aufgenommen.

MALDI-TOF-MS wurden an einem Massenspektrometer von der Firma FISIONS-Instruments VG ToF Spee aufgenommen. Hierfür benutzte Matrices sind: nH (Mr= 168,2), DHB

(Mr=154,12), ATT (Mr=144,2) und Esc (Mr=178,15).

Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch von Wagner & Munz unter einem Mikroskop bestimmt und unkorrigiert übernommen.

7.4 Korrektur der GC/MS-Messergebnisse

Die GC/MS Messungen wurden an einem von der Firma Thermo- Quest Finnigen Qadropol-Massenspektrometer Trace MS, kombiniert mit einem Trace GC 200series, auf einer RTX[®] 200 L 30m ID 0.32mm Säule, aufgenommen.

Da unterschiedliche Substanzen von dem Säulenmaterial unterschiedlich stark absorbiert werden, bedarf es zur Quantifizierung der exakten Produktanteile einer Korrektur der Messergebnisse.

Dafür wird eine Standardprobe vorbereitet, in der die vier Methoxysilane $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n=0-4$) im **Mol-Verhältnis 1:1:1:1** vorliegen. Von dieser Standardprobe und von 4 weiteren verdünnten Proben werden GC/MS-Messungen aufgenommen. Aus den Integralflächen der Peaks werden für jede Messung Korrekturfaktoren (Respons Factors) berechnet. Dafür werden alle (i) Integrale zusammen addiert und das Gesamtintegral (I_i) wird als 100% (Gesamtprobe) festgelegt. Da die Integralflächen (Fl_i) 1:1:1:1 stehen müssen, ergibt sich:

$$Fl_1 \cdot a = \Sigma I_i / i$$

$$Fl_2 \cdot b = \Sigma I_i / i$$

$$Fl_3 \cdot c = \Sigma I_i / i$$

$$Fl_4 \cdot d = \Sigma I_i / i$$

Tab. 9 : Korrekturfaktoren zur GC/MS-analytischen Bestimmung von Methylmethoxysilanen und von Trimethoxysilan

Probe	$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ a	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ b	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ c	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ d
Standard	1.6777	1.0664	0.9001	0.7379
1. Verdünnung	1.7604	1.0621	0.8624	0.7514
2. Verdünnung	2.1072	1.0438	0.8233	0.7393
3. Verdünnung	2.6223	1.0160	0.7999	0.7224
4. Verdünnung	11.8841	0.9096	0.7288	0.6923

Daraus können Korrekturfaktoren a, b, c und d (Response Factors) berechnet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9 aufgelistet (siehe auch Anhang 21 und 22).

Die besten prozentuellen Ausbeuten der Produkte werden mit entsprechenden Korrekturfaktoren, abhängig von der Konzentration der eingespritzten Probe, korrigiert.

7.5 Darstellung von amorphem, schwarzem Silicium

7.5.1 Vorbereitung des Natriums

Metallisches Natrium unter Kerosin wird von der Firma „Fluka“ käuflich erworben.

Wird die bei Lagerung von Natrium an Luft entstandene Oxidschicht mit einem Messer entfernt und das Natrium anschließend nach dem Abwiegen ohne weitere Reinigung zur Reaktion eingesetzt, enthält das feste Produkt geringe Mengen basischer Natriumverbindungen (NaOH , Na_2O_2), die an der reaktiven Oberfläche anhaften. Diese basischen Belegungen wirken in vielen Reaktionen katalytisch und beeinflussen somit die chemische Reaktivität des daraus erzeugten Siliciums. Derartige Proben werden deshalb als oxidhaltiges, schwarzes, amorphes Silicium ($\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$) bezeichnet.

Wird das eingesetzte Natrium dagegen durch Abreagieren der Oxid/Hydroxid-Oberfläche in

iso-Propanol gereinigt und durch zweimaliges Waschen unter Schutz-Gas-Atmosphäre (N_2 , Ar) in wasserfreiem THF von anhaftendem Alkoholat befreit und unter Vakuum getrocknet, so führt die Reduktion von $SiCl_4$ mit diesem Natrium jetzt zu einem Produkt ohne basische Verunreinigungen – zu nicht basischem, schwarzem, amorphem Silicium ($Si_{am,schw}$).

Die chemische Reaktivität beider Arten des Siliciums wird eingehend untersucht und miteinander verglichen.

7.5.2 Durchführung der Reduktion von Siliciumtetrachlorid mit Natrium

In einen im Vakuum ausgeheizten Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetührfisch, wird eine definierte Menge Natrium (10-20 g) unter Schutzgasatmosphäre (Ar, N_2) in siedendem Nonan geschmolzen. Dazu wird eine berechnete Menge an frisch destilliertem Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$, portionsweise zugegeben. Die Siedetemperatur des aus $SiCl_4$ und Nonan resultierenden Azeotrops wird mit Hilfe des Innenthermometers kontrolliert, um das Natrium im geschmolzenen Zustand zu halten (Smp. = $98^\circ C$). Nachdem das Siliciumtetrachlorid vollständig abreagiert ist, steigt die Temperatur an. Dann wird eine neue Portion Siliciumtetrachlorid zugegeben. Die Prozedur wiederholt sich bis zum Abschluss der Reaktion. Danach wird das entstandene schwarze Pulver unter N_2 -Atmosphäre vom Nonan abfiltriert, zweimal mit trockenem Pentan gewaschen, um das restliche Nonan zu entfernen, im Vakuum getrocknet und unter Schutzgas (N_2 , Ar) aufbewahrt.

Die Reduktion des Siliciumtetrachlorids mit Natrium lässt sich auch im Ultraschallbad durchführen. Dafür wird die eingewogene Menge Natrium (3-5 g) in einem 100-ml Schlenk-Kolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, unter Ar-

Schutzgas mit 50ml $SiCl_4$ versetzt und im Ultraschallbad befestigt. Die Reduktion verläuft

dabei langsam, da das Natrium in festem Zustand vorliegt (das Ultraschallbad erwärmt sich zwar auf 70-80°C, aber diese Temperatur reicht nicht aus, um Natrium zu schmelzen). Das an der Na-Oberfläche entstandene Silicium wird durch Ultraschall von der Na-Oberfläche befreit, und somit stellt sich wieder eine reaktive Oberfläche für eine weitere Reduktion zur Verfügung. Nach Reaktionsende erfolgt die Aufarbeitung der Si/NaCl-Mischung wie vorlaufend beschrieben.

7.6 Herstellung der verschiedenen Katalysatoren

7.6.1 Herstellung von Cu(I)Cl und von Cu(I)O

Die beiden Katalysatoren werden in wässriger Lösung durch den so genannten „wet process“ hergestellt.

Ein Cu(II)-Salz oder ein mit Cu(II)-Salz verunreinigtes Cu(I)-Salz wird bei 70°C in einer möglichst kleinen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst. Zu der heißen Lösung wird ein Reduktionsmittel gegeben (NaHSO₃, Na₂S₂O₃, Na₂S₂O₅), welches Cu(II) zu Cu(I) reduziert. In konzentrierter salzsaurer Lösung bildet sich dabei ein Komplex aus Cu(I)Cl und HCl (Gl. 73):



Beim Verdünnen der resultierenden Lösung auf pH 1-2 zerfällt diese unbeständige Säure unter Abspaltung von Salzsäure und der Bildung eines weißen, schwer löslichen Niederschlags von Kupfer(I)Chlorid ($L_{\text{CuCl}} = 1.0 \times 10^{-6}$).

Gelbes Cu(I)O lässt sich gewinnen, indem die Cu(I)-Salzlösung mit Alkalilauge neutralisiert

wird, bis ein pH-Wert von 6,5-7 erreicht ist. Bei höherem pH-Wert fällt das schwarze Cu(II)O aus.

Die Niederschläge werden abzentrifugiert, einmal mit Ethanol und zweimal mit Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

7.6.2 Imprägnieren von Kohle mit verschiedenen Salzen

2 g Kohle wird in einen Schlenk-Kolben gegeben. 200 mg (10 Gew. %) des zu verwendeten Salzes (Na_2SO_4 , MgSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) wird in wenig Wasser gelöst, etwas erwärmt, um die Löslichkeit zu erhöhen, und der Kohle zugegeben. Unter starkem Rühren wird das Wasser verdampft. Danach wird die derart imprägnierte Kohle zuerst im Trockenschrank bei 90-95°C, dann im Exikator im Vakuum getrocknet (Trocknungsmittel – di-Phosphorpentoxid (P_4O_{10})) und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

7.7 Reaktionen von amorphem, schwarzem Silicium Si_{am} bei Raumtemperatur

Das schwarze, amorphe Silicium, Si_{am} , synthetisiert aus Siliciumtetrachlorid durch Reduktionsreaktion mit metallischem Natrium in einem hoch siedenden, unpolaren Lösungsmittel (n-Nonan, o-Xylol), wird in allen Reaktionen als Mischung $\text{Si}_{\text{am}}/4\text{NaCl}$ eingesetzt. Das Salz im Silicium wirkt als Verdünnungsmittel. Dadurch wird die Reaktionsfähigkeit von Silicium deutlich herabgesetzt, da salzfreies, amorphes Silicium, hergestellt aus Siliciumtetrachlorid durch Reduktion mit Lithium mit nachfolgender Extraktion des Lithiumsalzes, sehr reaktionsfähig ist und beim ersten Kontakt mit Luftsauerstoff brennt.

In einen im Vakuum aufgeheizten Schlenk-Kolben, ausgestattet mit einem Rührfisch und

einem Überdruckventil, wird eine ausgewogene Portion (3-5g Si_{am} ; Si-Gehalt: 11,7-19,6 mmol) Silicium unter N_2 -Atmosphäre gegeben. Es werden 50 ml des entsprechenden Alkohols oder an Essigsäure dazu gegeben, so dass das Silicium vom Reaktionspartner komplett bedeckt wird. Nach Abreagieren verbleibt festes Natriumchlorid (grau-weiß) im Kolben als Reaktionsrückstand.

Die flüssige Phase wird unter Ar-Schutzgasatmosphäre durch eine im Vakuum ausgeheizte Schlenk-Fritte abfiltriert und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Reaktionspartners analysiert.

7.8 Reaktionen von amorphem, schwarzem Silicium mit Gasen

Der Apparaturaufbau besteht aus einem Reaktionsglasrohr mit einer senkrecht eingearbeiteten Fritte in der Rohrmitte (anstelle einer Fritte kann wahlweise auch ein Stück Quarzwolle in der Mitte des Rohres befestigt werden), einem Gas-Einlass, einer Mausfalle und einer Kühlfalle, die mit einem Ethanol-Kältebad (-116°C) gekühlt wird.

Die Durchströmungsgeschwindigkeit des Reaktand-Gases wird zu 20-30 l/h gewählt, die Ansatzgrößen des eingesetzten, schwarzen, amorphen Siliciums Si_{am} lagen zwischen 3–5g (Siliciumgehalt: 12-20 mmol). Das Reaktandgas passiert die Si-Probe von unten und bei Raumtemperatur wird in der Kühlfalle zusammen mit den entstandenen Produkten aufgefangen. Der Reaktionsbeginn lässt sich generell durch die Bildung weißen Nebels in der Mausfalle feststellen. Mit Hilfe einer GC-Spritze wird dann eine Gas-Probe für die GC/MS-Analyse entnommen. Alle entstehenden Produkte werden in der Kühlfalle gesammelt. Danach wird jeweils eine Probe aus dem Gas-Raum der Kühlfalle und eine von der gebildeten Flüssig-Phase für die GC/MS-Analyse entnommen.

7.9 Reaktionen in einem offenen System

7.9.1 Reaktionen des Si_{am} in einem konventionellen Ofen

Der Apparaturaufbau besteht aus einem aufklappbaren Ofen, einem senkrecht aufgebauten Reaktionsrohr mit einer Fritte in der Rohrmitte, einer Destillationsbrücke mit einer daran angeschlossenen Kühlfalle, gekühlt mit einem Ethanol-Kältebad (-116°C), einem T-förmigen Gas-Einlass für das Ar-Trägergas und einem Verdampfungskolben für den Alkohol (s. Bild 1, S. 88)

In einem derart vertikal aufgebauten Ofen mit Quarzrohr werden die Reaktionen von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ ohne Katalysator und von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ wahlweise ohne und mit Katalysator Cu(I)Cl (20 und 40 Gew. %) und Methanol durchgeführt. 2-4g Si_{am} (8– 16 mmol Si-Gehalt) werden in der heißesten Zone des Ofens platziert und auf die gewünschte Temperatur thermostatisiert. In Reaktionen mit Katalysator wird eine Aktivierungszeit von 30 Minuten bei Reaktionstemperatur eingehalten. Der Methanoldampf wird mit Ar-Gas (Gasgeschwindigkeit - 10-12 l/h) verdünnt und von der unteren Seite des Quarzrohres durch die Si-Schicht geleitet. Die entstandenen Reaktionsprodukte werden in einer Kühlfalle, gekühlt mit einem Ethanol-Kältebad, gesammelt. Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise 20-30 Minuten, jeweils abhängig von den Si-Ansatzgrößen. Die Reaktion wird dann abgebrochen, nachdem das Silicium vollständig abreagiert hat oder nachdem sich die Farbe des Siliciums nach weiteren 10 Minuten Gasdurchfluss nicht mehr verändert. Werden die Reaktionen mit bewegter Schüttung durchgeführt, wird ein dem Reaktionsrohr angepasster Propeller-Rührer in die Mitte des Reaktionsrohrs eingeführt.

Zur Durchführung der Reaktionen von Si_{am} mit Essigsäure oder Phenol wird das Gegenstromprinzip gewählt. Das flüssige Edukt wird von oben, verdünnt mit dem Trägergas, aus einem Schlenk-Tropftrichter mit einem 15-17 cm langen Auslauf in das Reaktionsrohr eingetropft. Die entstandenen Reaktionsprodukte fließen aufgrund der Schwerkraft nach unten und werden dort gesammelt. Nach Abdestillation des überschüssigen Eduktes werden die reinen Produktgemische erhalten, nach Möglichkeit weiter aufgereinigt und der Analyse bzw. Spektroskopie zugeführt.

7.9.2 Reaktionen von Si_{am} mit Methanol in einem einfachen

„slurry phase“-Reaktor

In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter, einem Innenthermometer und einem Rührfisch, wird das amorphe Silicium Si_{am} (3-5 g, Silicium-Gehalt: 12-20 mmol) mit dem Katalysator (5 Gew.%) in einem hoch siedenden Lösungsmittel (ca.70-90 ml Paraffinöl oder Dodecylbenzol) suspendiert und auf Reaktionstemperatur thermostatisiert. Nach der Aktivierungszeit des Katalysators (30 Minuten bei Reaktionstemperatur) wird das Methanol langsam zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird für weitere 8 Stunden bei 230°C zum Refluxieren gebracht. Danach werden die leichtflüchtigen Bestandteile aus der Reaktionsmischung abdestilliert und analysiert.

7.9.3 Ein alternativer Aufbau des „slurry phase“-Reaktors

Der Reaktor (250ml Dreihalskolben), versehen mit einem Innenthermometer, einem Rührfisch, einem Liebig-Kühler mit einer kleinen Vigreux-Kolonnen und einer Gaseinleitungs-Kapillare mit Fritte, wird im Vakuum zunächst ausgeheizt. Das Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ (10-15g, Siliciumgehalt: 39-59 mmol), der Katalysator (5 Gew. %) und das Paraffinöl (125ml) werden vorgelegt und unter ausreichend starkem Rühren auf Reaktionstemperatur thermostatisiert. Die Aktivierungszeit des Katalysators beträgt bei Reaktionstemperatur 30 Minuten. Der Methanoldampf, verdünnt mit Ar-Gas (Durchflussgeschwindigkeit 8-10 l/h) wird durch die in das Paraffinöl eingetauchte Kapillare geleitet, und die entstandenen flüchtigen Produkte werden zusammen mit überschüssigem Methanol sofort abdestilliert. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird die Produktzusammensetzung mittels GC/MS analysiert.

Um den Methanol-Dampf auf 150-200°C aufzuheizen, wird ein separater Dreihalskolben, der mit der Versuchsanordnung über eine Glasbrücke verbunden ist, auf 260°C erwärmt. Das

Methanol wird aus einem Tropftrichter langsam in den thermostatisierten Vorratskolben

eingetrofft. Danach wird gewartet, bis das Methanol im Kolben komplett verdampft, bevor eine neue Portion zugegeben wird. Die Glasbrücke zwischen Verdampfungskolben und Reaktionskolben wird mithilfe eines Heißluftföns heiß gehalten. Derart passieren 200ml Methanol innerhalb von 4,5 Stunden den Reaktor.

7.10 Reaktionen von amorphem Silicium in einem geschlossenen System (abgeschmolzene Glas-Ampullen)

Die Menge des eingesetzten Siliciums Si_{am} beträgt in diesen Umsetzungen zwischen 1,0 und 1,5g (Silicium-Gehalt: 4 - 6 mmol).

Die Ampulle wird zur Reaktion vorbereitet, indem sie im Vakuum ausgeheizt und unter Ar-Schutzgas abgekühlt wird. Die ausgewogene Menge an Silicium, der Katalysator (5Gew.%) und falls erforderlich der Aktivator (5 Gew. %), werden unter Schutzgas-Atmosphäre in die Ampulle gebracht und ca. 5 Minuten unter Schütteln vermischt. Danach wird die Ampulle in einem Ethanol-Kältebad auf $-116^{\circ}C$ abgekühlt. Nach Zugabe der berechneten Menge Alkohol wird das Reaktionsgemisch die Ampulle in flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und im Vakuum abgeschmolzen. Nach der Erwärmung der Ampulle auf Raumtemperatur wird sie in den auf Reaktionstemperatur thermostatisierten Ofen eingebracht und der Reaktionszeit entsprechend erwärmt.

Nach Reaktionsende wird die Ampulle über Ar-Schutzgasatmosphäre geöffnet, die entstandenen Reaktionsprodukte werden einer Kälte-Destillation im Vakuum unterworfen und danach analysiert.

7.11 Bestimmung des Silicium-Restgehaltes nach Umsetzungen

Zur Bestimmung des Silicium-Restgehaltes nach einer Umsetzung wird der Reaktionsrückstand mit verdünnter KOH versetzt. Das ausgefällte Kieselgel wird mit verdünnter Säure (HCl) und Wasser ausgewaschen, um enthaltenen Natriumchlorid herauszulösen. Alternativ dazu kann das NaCl auch mit reinem Wasser aus dem Reaktionsrückstand ausgewaschen werden. Danach wird die Filtermasse (Kieselgel) zunächst bei 115°C getrocknet und dann bei 900°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus der Menge des eingesetzten Siliciums und der Menge des erhaltenen Siliciumdioxids wird der Silicium-Restgehalt bestimmt.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit fasst folgende experimentellen Arbeiten zusammen:

- Synthese von amorphem, schwarzem, basischem Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ und amorphem, schwarzem, nicht basischem Silicium $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ durch Reduktionsreaktion von Siliciumtetrachlorid mit Natrium.
- Reaktivität des amorphen Siliciums Si_{am} gegenüber verschiedenen Gasen: Cl_2 , HCl , CH_3Cl
- Reaktivität von Si_{am} gegenüber Alkoholen bei Raumtemperatur.
- Reaktivität von Si_{am} gegenüber Alkoholen und Essigsäure in einem geschlossenen System, nicht katalysiert/katalysiert durch Cu(I)Cl und Cu(I)O .
- Reaktivität von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ und $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ gegenüber Alkoholen und Essigsäure in einem offenen System (Ofen, „slurry phase“-Reaktor), nicht katalysiert/katalysiert durch Cu(I)Cl und Cu(I)O .
- Thermische und katalytische Disproportionierungsreaktionen von Methylmethoxysilanen, katalysiert durch Alkalimetalle (Na), salzartige Verbindungen (Ca(OH)_2 , MgSO_4/C , $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{C}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{C}$) und Lewis-Säuren (AlCl_3).
- Komproportionierung zwischen Trimethylmethoxysilan und Methyltrimethoxysilan

9. *Literatur / Links:*

- [1] A. Reller, M. Braungart, J. Soth und Ole von Uexküll „Silicone – eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n)“ GAIA 9/1 (2000) 13-24
www.epea.com/pdf_files/silicon_Gaia%209-2000.pdf
- [2] „Kleinster arbeitsfähiger Silicium-Transistor präsentiert“
www.innovations-report.de/html/berichte/informationstechnologie/bericht-15105.html
- [3] „Solarstrom und Solarzellen in Theorie und Praxis: Photovoltaik“
www.solarserver.de/wissen/photovoltaik.html
- [4] „Silicone historisch betrachtet“
www.theochem.uni-duisburg.de/DC/material/silicon/struktur/histori.htm
- [5] „Polysiloxane, Silicone“
www.chem.tu-freiberg.de/~boehme/lerc/polymere/silicone.htm
- [6] Degussa AG
www.portal-schule-wirtschaft.de/material/umaterial/KIS/degussa-marquart.pdf
www.portal-schule-wirtschaft.de/material/umaterial/KIS/rp-silicon.pdf
- [7] „Sanft zur Haut hart zu Bakterien“
www.schoft.com/magazine/german/info104/si104_03_bioaktive.html
- [8] „Silicon – Infos und Erklärungen auf Wertermittlung. wisoToday.de“
<http://wertermittlung.wisotoday.de/Silikon>
- [9] N. Auner, J. Weis „Introduction: Organosilicon Chemistry – Facts and Perspectives“
“Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials” (2003) WILEY-VCH
Edited by N. Auner and J. Weis
- [10] Beschreibung der Elemente
<http://chemryb.at/ckurs/periodensystem/unter4.htm>
- [11] “Charakterisierung und Deposition von Silicea-Polymeren in ausgewählten monocyledonen und dicotyledonen Holzgewächsen”
<http://www.bfafh.de/ind/projekte/4-2003/4-4.pdf>

- [12] „Aspekte der Zuständigkeit: Heilkunde. Silicium aus Schachtelhalmen festigt

Gewebe und Knochen“

<http://texttelier.com/index.php?id=58&typ=58&>

- [13] „Rutherford Online 2005: Silicium“
www.uniterra.de/rutherford/ele014.htm
- [14] „Silicium – Bahnbrecher im Gesundheitswesen“
www.webmed.ch/docs/Silicium/Silicium.htm
- [15] „Reformhaus Garerer: Essen Sie sich schön“
www.bio-reform.at/interessant_tips_001.htm
- [16] „Natur und Medizin – Arzneimittelbild Silicea“
www.naturundmedizin.de/rubriken/arsneimittelbild2.php
- [17] „Umwelt-Stoffwechsel von Siliconprodukten“ GAIA 9 (2000) Nr.1 S. 13-25
- [18] „Silicone: Chemie und Technologie“ Symposium am 28 April 1989 Vulkan-Verlag, Essen, S. 1-7
- [19] „Herstellungsschema der Wacker-Silicone“
www.theochem.uni-duisburg.de/DC/material/silica/folie/silico.htm
- [20] „Silicone: Chemie und Technologie“ Symposium am 28 April 1989 Vulkan-Verlag, Essen, S. 81
- [21] „Silicone: Chemie und Technologie“ Symposium am 28 April 1989 Vulkan-Verlag, Essen, S. 128
- [22] Holleman – Wiberg „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 101. Auflage, 1995, S. 876
- [23] Gmelin-Handbuch Silicon A1 S. 2-40
- [24] L. J. Gay-Lussac, L. J. Thenard (*Rech. Phys. Chem.* [Paris] **1**[1811] 240, 313/4; **2** [1811] §265, § 323, 1/73, 65/73)
- [25] H. Davy (*Phil. Trans. Roy. Soc.* [London] **98** [1808] 333/70, 353 in: J. Davy, The Collected Works of Sir Humphry Davy, Vol. 5, London 1840, pp. 102/39, 122)
- [26] J. J. Berzelius (*Ann. Physik Chem.* [2] **1** [1824] 169, 251, 204/5)

- [27] J. J. Berzelius „Lehrbuch der Chemie“ German translation by F. Wöhler, 3 Ed, Vol.

- I, Dresden – Leipzig 1833, pp. 327/8
- [28] H. Sainte-Claire Deville (*Comp. Rend.* **40** [1855] 1034/6)
- [29] W. Hempel, v. Haasy (*Z. Anorg. Allgem. Chem.* **23** [1900] 32/42)
- [30] H. Buff, F. Wöhler (*Liebigs Ann. Chem.* **104** [1857] 94/109, 107 footnote)
- [31] T. L. Phipson (*Proc. Roy. Soc.* [London] **13** [1864] 217/8)
- [32] J. Parkinson (*J. Chem. Soc.* **20** [1867] 117/31, 129)
- [33] L. Gattermann (*Ber. Deut. Chem. Ges.*) **22** [1889] 186/97, 186/7)
C. A. Winkler (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **23** [1890] 2642/68, 2652/7)
- [34] E. Vigouroux (*Comp. Rend.* **120** [1895] 94/6)
- [35] H. N. Warren (*Chem. News* **58** [1888] 215/6)
- [36] E. Vigouroux (*Comp. Rend.* **120** [1895] 1161/4)
- [37] H. C. Oersted (*Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Oversigt* **1824/25** 13/6 from K. Meyer, Scientific Papers, Vol. 2, Copenhagen 1920, pp. 464/6)
- [38] C. A. Winkler (*J. Prakt. Chem.* **91** [1864] 193/208, 202/8)
- [39] A. Stock, F. Zeidler (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **56** [1923] 986/97, 989)
- [40] F. Roll (*Z. Anorg. Allgem. Chem.* **158** [1926] 343/8, 344)
- [41] R. Schwarz, A. Köster (*Z. Anorg. Chem.* **270** [1952] 2/15, 14)
- [42] W. Manchot (*Z. Anorg. Alldem. Chem.* **124** [1922] 333/4)
- [43] W. Manchot (*Z. Anorg. Allg. Chem* **124** [1922] 333/5)
- [44] W. Manchot (*Physical. Z.* **17** [1916] 277)
- [45] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting „Nichtmetallchemie“ 1994, S.232
- [46] J. H. Gerdemann “Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium“ Deutsches Patentamt 20-04-1953 Patent No.: 874137
- [47] A. Häyhä „Method of preparing silicon” 12-06-1988 US Patent No.: 4,756,896
- [48] K. M. Sancier “Process and apparatus for obtaining silicon from fluorosilicic acid” 1985-07-16 US Patent No.: 4529576
- [49] K. M. Sancier “Process and apparatus for obtaining silicon from fluorosilicic acid” 1985-07-16 US Patent No.: 4529576

- [50] A. Sanjurjo, S. Jose “Apparatus for obtaining silicon from fluorosilicic acid” 20-05-

1986 US Patent No.: 4,590,043

- [51] A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Sancier, R. Bartlett and V. Kapur "Silicon by Sodium Reduction of Silicon Tetra fluoride" *J. Electrochem. Soc.:* Solid-State Science and Technology January 1981, Vol. 128, No.1, p. 179-183
- [52] A. Sanjurjo "Process and Apparatus for obtaining Silicon from fluorosilicic acid" 21-07-1983 US Patent No.: WO8302443
- [53] Feature-Dienst, Nr. 2, März 2004 „Der richtige Stoff für die Sonne – Siliciumkörnchen für die Solarindustrie“ Pressemitteilung von Wacker-Chemie GmbH vom 02.03.04
- [54] T. Gerdes, R. Tap „Mikrowellenbeheizung von Wirbelschichten, Innovative Energieträger in der Verfahrenstechnik“ Hrsg. Bathen, Schmidt-Traub, Shaker Verlag 2000, S. 103-113
- [55] R. Stendel „Chemie der Nichtmetalle“ 2.Auflage, 1998, S. 496
- [56] A. Goetzbergen, B. Voß, J. Knobloch „Sonnenenergie: Photovoltaik“ B. G. Teubner Stuttgart 1997, S. 152-154
- [57] Holleman-Wiberg „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 101. Auflage, 1995, S. 878
- [58] RÖMPP Lexikon „Chemie“, 10., völlig überarbeitete Auflage, 1998, Band 5, S. 4103
- [59] A. Goetzbergen, B. Voß, J. Knobloch „Sonnenenergie: Photovoltaik“ B. G. Teubner Stuttgart 1997, S. 151
- [60] E. Wilke-Dörfurt (*Festschr. O. Wallach, Göttingen* 1909, S. 671/84)
- [61] W. Bernthaus (*Diss. Göttingen* 1910, S. 1/74, 46)
- [62] A. C. Vournasos (*C. r.* **150** [1910] 464/5)
- [63] N. B. Pilling, R. E. Bedworth (*J. Inst. Met.* **29** [1923] 529/91, 535)
- [64] N.B.Pilling, R. E. Bedworth (*Met. Ind. London* **22** [1923] 560/2, 586/8, 619/22, 521)
- [65] A. Sanfourche (*C. r.* **188** [1929] 1672/5, **189** [1929] 533/5)

- [66] A. Sanfourche (*C. r.* **199** [1934] 726/9)

- [67] J. J. Berzelius (*Pogg. Ann.* **1** [1824] 169/230, 210)
- [68] F. Ullik (*Ber. Wien. Akkad.* **52** II [1865] 115/7)
- [69] W. Bernthaus (*Diss. Göttingen* 1910, S. 1/74, 51)
- [70] W. Manchot, H. Funk (*Z. Anorg. Chem.* **120** [1922] 277/99, 283)
- [71] W. Manchot, H. Funk (*Ber.* **63** [1930] 1441/6)
- [72] I. Hartmann, H. P. Greenwald (*Min. Met.* **26** [1945] 331/5)
- [73] Holleman-Wieberg „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 101.Auflage, 1995, S. 917
- [74] E. Vigouroux (*C. r.* **120** [1895] 367/70)
- [75] H. Moissan (*Ann. Chem. Phys.* [6] **24** [1891] 224/82, 244)
- [76] E. Vigouroux (*C. r.* **120** [1895] 367/70)
- [77] W. Hempel, v. Haasy (*Z. Anorg. Chem.* **23** [1900] 32/42)
- [78] E. Vigouroux (*Ann. Chem. Phys.* [7] **12** [1897] 5/74, 40)
- [79] W. Manchot, K. Heinrich, H. Funk (*Ber.* **54** [1921] 3107/11)
- [80] C. Friedel (*C. r.* **67** [1868] 98/101)
- [81] R. Schwarz, A. Pflugmacher (*Ber.* **75** [1942] 1062/71)
- [82] J. J. Berzelius (*Pogg. Ann.* **1** [1824] 169/230, 216)
- [83] Holleman-Wieberg „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 101.Auflage, 1995, S. 916-917
- [84] H. Moissan, A. Stock (*Ber.* **33** [1900] 2125/31)
- [85] J. J. Berzelius (*Pogg. Ann.* **1** [1824] 169/230, 218)
- [86] W. Blitz (*Ber. Berl. Akkad.* 1938 99/110)
- [87] H. Küstner, H. Remy (*Phys. Z.* **24** [1923] 25/29)
- [88] H. Moissan, F. Siemens (*Ber.* **37** [1904] 2395/7)
- [89] E. Wilke-Dörfurt (*Festschr. O. Wallach, Göttingen* 1909, S. 671/84)
- [90] J. J. Berzelius (*Pogg. Ann.* [1824] 169/230, 219)

- [91] Y. Yamamoto (*Abstr. Rikwagaku-kenkyū-jo Ihō* [Japan.] **13** [1940] 15/17 nach C.

1941 I 954)

- [92] W. Manchot, K. Heinrich, H. Funk (*Ber.* **54** [1921] 3107/11)
- [93] W. Manchot, H. Funk (*Z. anorg. Ch.* **120** [1922] 277/99, 283)
- [94] W. Manchot (*Z. anorg. Ch.* **120** [1922] 277/99, **124** [1922] 333/4)
- [95] W. Manchot, H. Funk (*Ber.* **63** [1930] 1441/6)
- [96] C. Bedel (*C. r.* **188** [1929] 1255/7; **189** [1929] 180/2, 643/4)
- [97] C. Bedel (*Ann. Chem.* [10] **20** [1933] 439/519,490)
- [98] Anonyme Veröff. (*Met. Chem. Eng.* **11** [1913] 102/3)
- [99] P. Urech (*Z. anorg. Ch.* **214** [1933] 111/2)
- [100] E. Vigouroux (*Ann. Chem. Phys.* [7] **12** [1897] 5/74, 47)
- [101] A. Ditte (*Bl. Soc. Chem.* [2] **13** [1870] 318/22)
- [102] T. F. Banigan (*J. ind. Engg. Chem.* **14** [1922] 323)
- [103] W. Bernthaus (*Diss. Göttingen* 1910, S. 1/74, 50)
- [104] E. Vigouroux (*Ann. Chem. Phys.* [7] **12** [1897] 5/74, 46)
- [105] O. Ruff, W. Menzel (*Z. anorg. Chem.* **217** [1934] 85/92)
- [106] O. Ruff, K. Stäuber (*Z. anorg. Chem.* **47** [1905] 190/202, 197)
- [107] H. Moissan, P. Lebeau (*C. r.* **140** [1905] 1621/6, 1624)
- [108] H. Moissan, P. Lebeau (*Bl. Soc. Chem.* [3] **27** [1902] 230/6, 235)
- [109] L. M. Dubnikov, N. I. Zorin (*Žurnal obščej Chim.* [Russ.] **17** [1947] 185/92, C₁
1948 II 811)
- [110] E. B. R. Prideaux, C. B. Cox (*J. chem. Soc.* **1928** 1603/7, 739/45)
- [111] A. Besson, L. Fournier (*C. r.* **148** [1909] 555/7)
- [112] V. Lenher, C. H. Kao (*J. Am. Soc.* **48** [1926] 1550/6)
- [113] C. Friedel (*C. r.* **73** [1871] 497/9)
- [114] W. C. Schumb, R. C. Young (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 1464/9)
- [115] A. Ditte (*Ann. Chem. Phys.* [4] **21** [1870] 5/64, 25)
- [116] J. B. Hannay (*J. Chem. Soc.* [2] **11** [1873] 815/23)

- [117] A. Besson (*C. r.* **112** [1891] 1314/6)

- [118] N. Parravano, C. R. DEL Turco (*Atti. Linc.* [5] **32** II [1923] 373/6)
- [119] P. Sabatier (*Ann. Chem. Phys.* [5] **22** [1881] 1508/11)
- [120] E. G. Rochow (*J. Am. Soc.* **67** [1945] 963/5)
- [121] A. Rollet, H. Gantz (*Monatsh.* **72** [1938] 63/64)
- [122] E. Vigouroux (*Ann. Chem. Phys.* [7] **12** [1897] 5/74, 46)
- [123] H. Moissan (*Ann. Chem. Phys.* [6] **6** [1885] 433/67, 456)
- [124] E. Berger (*C. r.* **171** [1920] 29/32)
- [125] Holleman-Wiberg „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 101. Auflage, 1995, S. 889-890
- [126] P. P. Alexander (*Metalls Alloys* **9** [1938] 179/81)
- [127] B. Neumann (*Z. Elektroch.* **14** [1908] 169/72; *Stahl Eisen* **28** [1908] 356/60)
- [128] E. Vigouroux (*Ann. Chem. Phys.* [7] **12** [1897] 5/74, 46)
- [129] P. Lebeau (*C. r.* **123** [1896] 818/21; *Ann. Chem. Phys.* [7] **16** [1899] 457/503, 475)
- [130] C. W. Dannatt (*Met. Ind. London* **72** [1948] 25/27)
- [131] H. Moissan (*C. r.* **134** [1902] 136/42, 139)
- [132] P. Askenasy, C. Ponnaz (*Z. Elektroch.* **14** [1908] 810/1)
- [133] W. Bernthaus (*Diss. Göttingen* 1910, S. 1/74,51)
- [134] N. Auner, G. Fearon, J. Weis „Silicon based material“, „Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials“ WILEY-VCH Edited by N. Auner and J. Weis
- [135] N. Auner, J. Weis “Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials” WILEY-VCH Edited by N. Auner and J. Weis, 2003
- [136] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting “Nichtmetallchemie” 1994, S. 249
- [137] W. Noll “Chemie und Technologie der Silicone” Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 20-33
- [138] K. M. Lewis, C.-L. O’Young, A. T. Mereigh, S. R. Cromer, R. N. Eng and J. S. Ritscher “Direct reaction of silicon with nanosized copper and copper compounds as catalyst precursors” “*Silicon for Chemical Industry VI*”, Loen, Norway, June 17-21, 2002

- [139] B. Pachaly, J. Weis “The Direct Process of Methylchlorosilanes: Reactions on

- Chemistry and Process Technology” “Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials” WILEY-VCH Edited by N. Auner and J. Weis
- [140] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting “Nichtmetallchemie” 1994, S. 249
- [141] K. M. Lewis, Y. Hua “Activation of copper-silicon slurries for the direct synthesis of trialkoxysilanes” 1998-04-05 Patent No.: US 3072700
- [142] G. J. Andersen, J.-O. Hoel, H. A. Øye „Reactor studies of the trichlorosilane process“, „*Silicon for the Chemical Industry V*“, Torsø, Norway, May 29-June 2, 2000
- [143] H. Ehrich, D. Born, J. Richter, Mendan, H. Lieske „On the Nature of the Active Copper State and on Promoter Action in Rochow Contact Masses“, „Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials“ WILEY-VCH Edited by N. Auner and J. Weis
- [144] “Silicone: Chemie und Technologie” Symposium am 28.04.1089 Vulkan-Verlag 1989
- [145] Winnacker, Küchler „Chemische Technologie“ 1982, Band 6, S. 816-829
- [146] Y. Takami, T. Araki „Process for the production of phenylchlorosilanes“ 1095-09-08 Patent No.: US 2,903,473
- [147] K. M. Lewis, B. Konner “Direct process for preparing siloxanes” 1986-06-03 Patent No.: US 4,593,114
- [148] Winnacker, Küchler „Chemische Technologie“ 1982, Band 6, S. 827
- [149] K. Komuro, K. Ishizaki, H. Suzuki „Preparation of phenylsilanes from arylchlorides and hydrosilanes” Japan. Kokai Tokyo Coho (2003) Patent No.: JP 2003212884
- [150] F. A. Carey, R. J. Sundberg “Organische Chemie” VCH-Verlag, 1995, S. 665
- [151] Winnacker, Küchler „Chemische Technologie“ 1982, Band 6, S. 829
- [152] R. Brückner „Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden“ Spektrum, Akkad. Verlag, 1996, S. 11

- [153] M. A. Brook „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry“ A

Wiley-Interscience Publication, 1999, p. 381-386

- [154] A. E. Meadowcroft, C. Shaw, W. E. Smith "Manufacture of organosilicon compounds by the Grignard reaction" 1959-09-05 Patent No.: US 2,521,390
- [155] J. L. Speier "Grignard reagents of organoalkoxysilanes" 2003-05-26 Patent No.: US 2,640,067
- [156] R. L. McKellar "Preparation of organosilicon intermediate and their derivatives in a novel Grignard process" 2003-12-24 Patent No.: WO 03/106465 A1
- [157] P. O. Stelling, G. L. Flemmert "Method for conducting the Grignard reaction to produce organosilicon compounds" Patent No.: US 2,654,771
- [158] C. Eaborn "Organosilicon Compounds" Butterworth's Scientific Publication-London, 1960, p. 10
- [159] C.W.Kamenski, J. A. Schwindeman, B. T. Dover, R. Morrison "Organolithium Process" 1996-06-04 Patent No.: US 96/09200
- [160] RÖMPP Lexikon „Chemie“, 10., völlig überarbeitete Auflage, 1998, Band 5
- [161] M. A. Brook „Silicon in Organic, M. A. Brook „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry“ John Wiley & Sons, Inc., 1999, p. 385
- [162] Organometallic and Polymer Chemistry“ John Wiley & Sons, Inc., 1999, p. 388
- [163] C. Eaborn "Organosilicon Compounds" Butterworth's Scientific Publication-London, 1960, p. 26.31
- [164] "Silicone: Chemie und Technologie" Symposium am 28.04.1989 Vulkan-Verlag Essen, 1989, S. 1
- [165] J. Schuler „Verfahren zur Herstellung von Alkylchlorosilanen durch Hydrosilylierung“ 2000-03-01 Patent No: EP 0714901 B1
- [166] H. Dindi, B. Gregorovich, I. Hazan, S. Milligan „Hydrosilylation of unsaturated compounds“ 1996-06-18 Patent No.: US 5,527,936
- [167] R. Brückner "Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden" Spektrum, Akkad. Verlag, 1996, S. 13-15

- [168] C. Eaborn „Organosilicon Compounds“ Butterworth's Scientific Publication-

London, 1960, p. 45-50

- [169] J. Dauth, B. Deubzer, H. Bindl, U. Peetz "Homogeneous hydrosilylation catalysts" 1996-10-01 Patent No.: US 5,561,231
- [170] K. Kobayashi, Y. Morita "Hydrosilylation catalyst and hydrosilylation method" 1999-06-01 Patent No.: US 5,908,951
- [171] L. N. Lewis "Platinum hydrosilylation catalyst and method for making" 2000-02-29 Patent No.: 6,030,919
- [172] M. A. Brook "Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry" John Wiley & Sons, Inc., 1999, p. 404, 410
- [173] Holleman-Wieberg "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 101.Auflage, 1995, S. 1683-1685
- [174] R. Brückner „Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden“ Spektrum, Akkad. Verlag, 1996, S. 91
- [175] F. J. Schattenmann „Method and apparatus for forming a carbon-silicon bond in a silane” 2001-02-26 Patent No.: EP 1 236 731 A1
- [176] J. W. Ryan "Redistribution and Reduction Reactions of Alkoxysilanes" J. of the American Chemical Society, 1962, 84, 4730-4
- [177] F. J. Schattenmann "Method for making organooxysilanes" 2001-10-18 IPN WO 01/77120 A1
- [178] F. J. Schatenmann "Method for making organooxysilanes" 2001-05-01 Patent No.: WO 02/14327 A1
- [179] Holleman-Wieberg "Lehrbuch der anorganischen Chemie" 101.Auflage., 1995 S. 889-890
- [180] L. N. Lewis, F. J. Schattenmann, T. M. Jorden, K. Abbato, J. C. Carnahan, W. "Silicone: Chemie und Technologie" Symposium am 28.04.1089 Vulkan-Verlag 1989

- [181] P. Flanagan, R. J. Wroczynski, J. P. Lemman, J. N. Anosario, M. A. Othan, W. V.

- Ligon, P. Donahue, H. Grade, J. P. Ray, K. P. Davis, D. Rohr, Jr. And S. Buddl
 „Direct production of silicones from sand“ „*Silicon for the Chemical Industry VI*“
 Loen, Norway, June 17-21, 2002, p. 108-111
- [182] F. J. Schattenmann “Method for making organooxysilanes” 2001-07-10 Patent No.:
 US 6,258,971 B1
- [183] F. J. Schattenmann “Method for making organylorganooxysilanes” 2002-05-07
 Patent No.: US 6,384,258 B1
- [184] F. A. Carey, R. J. Sundberg “Organische Chemie“ VCH-Verlag, 1995. S.221-223
- [185] E. P. Belov, N. K. Efimov, E. N. Lebedev, E. A. Ryabenko, P. A. Storozhenko
 “Method of production of high-purity monosilane by catalytic reaction of silicon
 with methanol with Methoxysilane disproportionation” Russ. (2003) Appl.: RU
 2002-119212 20020719
- [186] G. Geisberger “Process for preparation alkyl or aryl dichlorosilanes” 1997-04-01
 Patent No.: US 5,616,761
- [187] M. Trolleit “Method for obtaining organosilanes using a redistribution reaction”
 1998-03-26 Patent No.: WO 98/43985
- [188] F. Kropfgans, A. Frings, M. Horn, P. Jenker, H.-J. Koetzsch, J. Monkiewicz, C.-D.
 Seiler, H. G. Strebny, B. Standke “Process for preparing
 alkylhydrogenchlorosilanes “ 1997-08-05 Patent No.: US 5,654,459
- [189] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie „Silicium. Teil C“ 8.Auflage, 1958,
 S.329-332
- [190] W. Noll „Chemie und Technologie der Silicone“ Verlag Chemie , Weinheim,
 2.Auflage, 1968, S.60-63
- [191] L. N. Lewis, F. J. Schattenmann, T. M. Jorden, K. Abbato, J. C. Carnahan, W. P.
 Flanagan, R. J. Wroczynski, J. P. Lemman, J. N. Anosario, M. A. Othan, W. V.
 Ligon, P. Donahue, H. Grade, J. P. Ray, K. P. Davis, D. Rohr, Ir. and S. Buddle
 „Direkt production of silicones from sand” „*Silicon for the Chemical Industry VI*“
 Loen, Norway, June 17-21, 2002, p.105-108

- [192] F. J. Schattenmann, L. N. Lewis „Method for making tetraorganooxysilanes” 2001-

02-28 Patent No.: EP 1 078 930 A2

- [193] L. N. Lewis, F. J. Schattenmann, T. M. Jordan, J. C. Carnachen, W. P. Flenagan, J. Wronczynski, J. P. Lemmon, J. P. Anostario, M. A. Othan "Reaction of Silicate Minerals to Form Tetramethoxysilane" *J. of Inorg. Chem.*, 2002,41, 2608-2615
- [194] Winnacker, K uchler „Chemische Technologie“ Band 6, 4.Auflage, 1982, S.833
- [195] Honda Shuichi, Inaba Shinichi, Koga Kohji "Process for production a tetraalkoxysilane" 21.06.1988 Patent No.: US 4752647
- [196] P. L wenberg, T. Schlosser, M. Horn, R. Laven, J. Monkiewicz "Process for the preparation of alkoxysilanes" 2001-11-27 Patent No.: US 6,323,356 B1
- [197] W. Noll "Chemie und Technologie der Silicone" Verlag Chemie, Weinheim, 2.Auflage, 1968, S. 64-65
- [198] F. J. Schattenmann „Method for making triorganooxysilanes" 2002-07-16 Patent No.: US 6,420,585 B1
- [199] A. Brand "Freshly precipitated CuO as catalyst for the trialkoxysilan synthesis" 2002-01-24 Patent No.: US 6380414
- [200] H. Wada, Y. Kasori, S. Sasaki, K. Sakamoto "Copper compounds-catalyzed preparation of alkoxysilanes from silicon and alcohol" Patent No.: JP 6286992 A2 19871212
- [201] K. M. Lewis, R. N. Eng, S. R. Cromer, D. L. Bailey, F. D. Mendicino, T. E. Childres, J. S. Ritscher, R. L. Ocheitree "Solvent remediation and reuse in the direct synthesis of trimethoxysilane" *Silicon for the Chemical Industry V*, Troms , Norway, May 29-June 2, 2000, p. 151-167
- [202] K. M. Lewis, H. Yu, R. N. Eng, T. E. Childress, F. D. Mendicino, T. A. Reed "Solvent effects in the direct synthesis of trimethoxysilane" "*Silicon for the Chemical Industry IV*", Geirauder, Norway, June 3-5, 1998

- [203] K. M. Lewis, H. Yu "Process for the direct synthesis of trialkoxysilanes comprising

activation of copper-silicon slurries with reducing agent” Patent No.: US 5728858 A 19980317

- [204] F.D.Mendicino, H.E.Batrug, D.J.Boley, P. J. Burns, T.E.Childress, P.J.Collens, N. G.Delong, H.D.Furbee, J.E.Goldschmith, K.W.Hartman, M.A.Hershman, M.C.Houston, T.G.Hurley, C.S.Knoop, J.P.Kuch, S.Margi, E.E.Malson, W.D.Mercer, S.Miller, L.G.Moody, J.L.Mcintyre, J.W.Nichols, R.L.Ocheltree, P.H.Pauch, R.L.Pitrolo, M.R.Powell, T.A.Reed, J.S.Ritscher, C.L.Schilling, J.W.Smith, B.A.Snider, D.M.Wilcox, J.T.Williams “Trimethoxysilane process development from the laboratory scale through full production” *“Silicon for the Chemical Industry IV”* Geiranger, Norway, June 3-5, 1998
- [205] W. Luft, M. Futscher “Beschleunigte acetathärtende Silikonmassen “ 2000-02-03 Deutsches Patent- und Markenamt Patent No.: DE 19832687 A1
- [206] F.-J. Briquet, G. Lord “Biocompatible coatings” 2002-06-18 Patent No.: US 6,406,792 B1
- [207] W. Luft, M. Futscher “High-resistant condensation cross-linking silicon” 2003-01-14 Patent No.: US 6,506,279 B1
- [208] Masahiro Yuyama; Masahiko Maritani; Miriko Futagami “Coating composition” 1990-12-18 Patent No.: US 4,978,702
- [209] T. G. Selin “Acyloxy compounds and use thereof” 1966-10-04 Patent No.: US 3,277,047
- [210] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie „Silicium. Teil C“ 8.Auflage, 1958, S. 185, 190
- [211] W. Noll “Chemie und Technologie der Silicone“ Verlag Chemie, Weinheim, 2.Auflage, 1968, S. 78, 79
- [212] M. Horn, A.-J. Frings, P. Jenker, J. Monkiewicz, B. Standke, B. Trautvetter „Process for preparing acetoxysilanes“ 2000-07-04 Patent No.: US 6,084,116

- [213] B. A. Ashby „Process for producing methyltriacetoxysilane“ 1976-08-10 Patent

No.: US 3,974,178

- [214] E. T. Rasmussen, B. A. Schroeder, M. A. Walker „Process for preparing acyloxysilanes“ 1995-02-07 Patent No.: 5,387,706
- [215] P. John, W. Feichtner, W. Graf, V. Frey „Verfahren zum Herstellen Acyloxysilanen und gegebenenfalls Acyloxysiloxanes“ 1979-07-19 Offenlegungsschrift 2810780
- [216] N. Auner, S. Holl “Silicon as energy carrier – facts and perspectives” *Proceedings of ECOS 2003*, Copenhagen Denmark, June 30-July 2, 2003
- [217] Holleman-Wiberg “Lehrbuch der Anorganischen Chemie” 101. Auflage, 1995, S. 1164
- [218] Inaba Shinichi, Honda Shnichi, Koga Kohji (Chisso Corp., Japan) “Process for production a tetraalkoxysilane” Eur. Pat. Appl. (1987) Priority: 85-260368
- [219] Holleman-Wiberg “Lehrbuch der anorganischen Chemie” 101.Auflage, 1995 S. 1152
- [220] L. A. Tolentino „Process for preparing acyloxysilanes“ 1982-06-01 Patent No.: US 4,332,956
- [221] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glattenhaar and L. Rösch “Investigations of the Reactivity of Atomic Silicon “*Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, June 17-21, 2002. p.285-297
- [222] Frank D. Mendicino, Marietta Ohio “Process for Research Correspondence trialkoxysilane/tetraalkoxysilane mixtures from silicon metal and alcohol” 1988-08-09 Patent No.: US 4,762,939
- [223] J. Kuis, H. I. Waterman “Preparation of Tetraphenoxysilane from a Sintered Silicon-Copper Mixture and Phenol” (1955) 8 (No.1), S2
- [224] „Stets geforscht...“ Chemieforschung in Degussa-Forschungszentrum Wolfgang, Band 2, 1988, S. 89-91

- [225] „Organicum“ VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972, 11. Auflage

- [226] G. J. Andersen, Jan-Otto Hoel and Herald Aoye “Reactor studies of the trichlorosilane process” *Silicon for the Chemical Industry V*, Tromso, Norway, May 29- June 2, 2000, p.193-202
- [227] „Stets geforscht...“ Chemieforschung in Degussa-Forschungszentrum Wolfgang, Band 2, 1988, S. 92-115
- [228] I.-B. Jeong, Y.-S. Kim, B.-Y. Lee, Y.-H. Kim, B.-S. Jeong M. S. Lee “Method for manufacturing nano-skaled copper powder by wet reduction process” 2004-11-11 Patent No.: US 2004/0221685 A1
- [229] Holleman-Wieberg “Lehrbuch der anorganischen Chemie” 101.Auflage., 1995 S. 1328
- [230] Holleman-Wieberg “Lehrbuch der anorganischen Chemie” 101.Auflage., 1995 S. 1330
- [231] K. M. Lewis, R. N. Eng, H. Yu, S. R. Cromer, D. L. Bailey, F. D. Mendicino, T. E. Childress, J. S. Ritscher and R. L. Ocheltree “Solvent remediation of trimetoxysilane “, *Silicon for the Chemical Industry V*, Tromso, Norway, May 29 – June 2, 2000
- [232] Nguyen Thanh Binh, Speier John Leopold (Dow Corning Corp., USA) “Preparation of alkoxyxilenes from silicon and alcohols in the presence of hydrogen fluoride (salts)”, Eur. Pat. Appl. (1992) Priority: US 91-709056
- [233] Binh T. Nguyen, John L. Speier, both of Midland, Mitch. “Preparation of alkoxyxilanes by contacting a solution of Hydrogen fluoride in an alcohol with silicon”, US Patent 5,177,234 Jan. 5, 1993
- [234] ChemStarterForum
www.forum.chemie.de/HyperNews/get/forums/chemstarter.html?inline=1&admin&nogifs

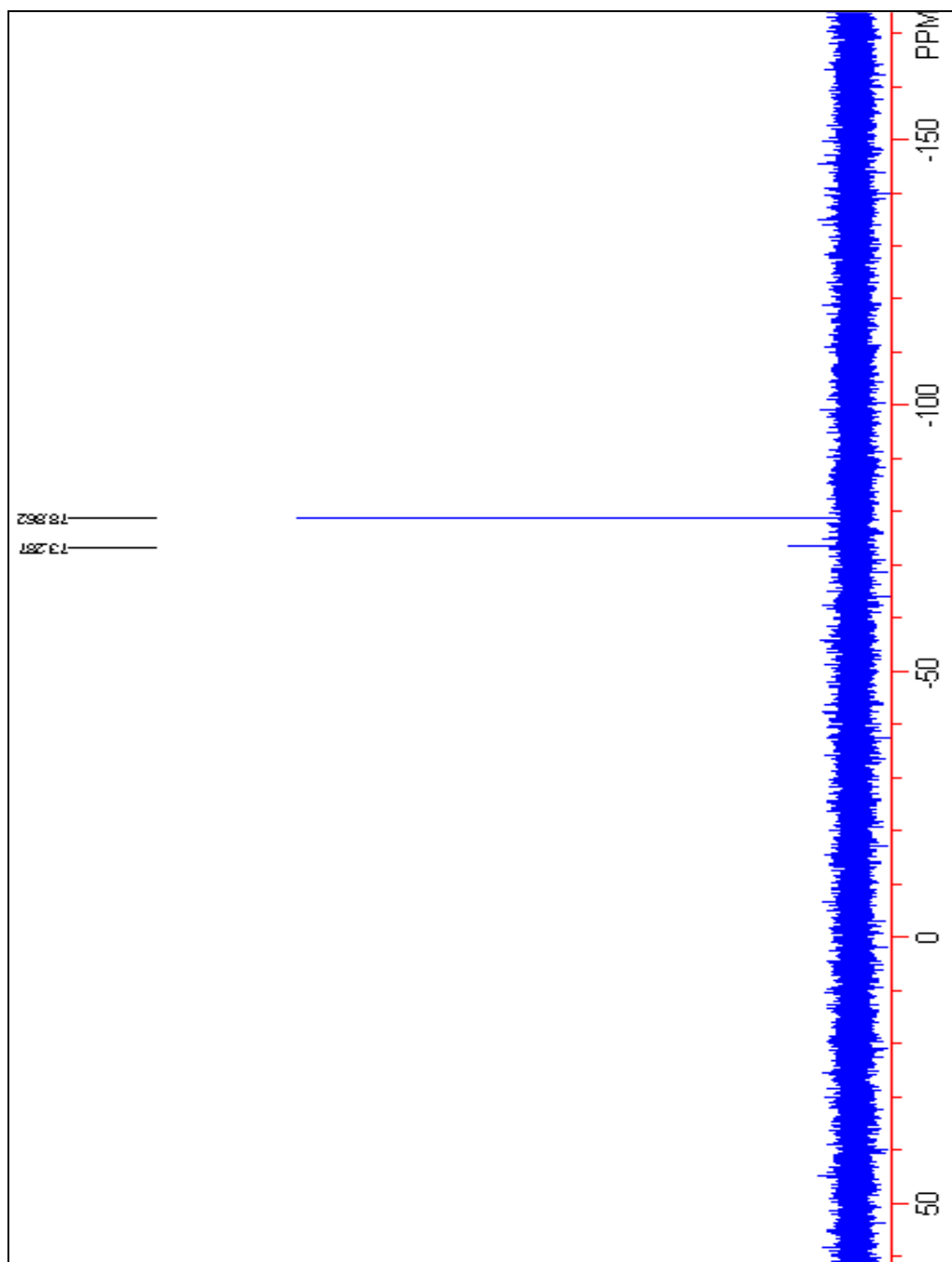
- [235] M. Iton, K.Inoue, J.-i. Ishikawa, K. Iwata “Disproportionate reaction of

- organohydrosilanes in the presence of base catalysts” *J. of Organomet. Chem.* (2001), 629 (1-2), 1-6
- [236] M. Kameda, K. Sakata “Products of catalytic disproportionation of chlorinated silane compounds” (2001) Apple: JP 99-305487 19991027
- [237] E. Suzuki, Y. Nomoto, M. Okamoto, Y. Ono “Diethoxysilane formation by the disproportionation of triethoxysilane over heat-treated calcium hydroxide” *Catalysis Letter* (1997), 48 (1,2), 75-78
- [238] K. Inoue, H. Miyagawa, M. Ito, T. Abe, K. Koizumi, N. Yanagawa “Disproportionation of silane compounds” (1987), Patent No.: JP 62046914 A2 19870228
- [239] K. Inoue, H. Miyagawa, M. Ito, T. Abe, K. Koizumi, N. Yanagawa “Disproportionation of silane compounds” (1987), Patent No.: JP 62046913 A2 19870228
-

Anhang

Anhang

Anhang 1: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ aus $\text{Si}_{\text{am,schw,ox}}$ und Methanol bei RT

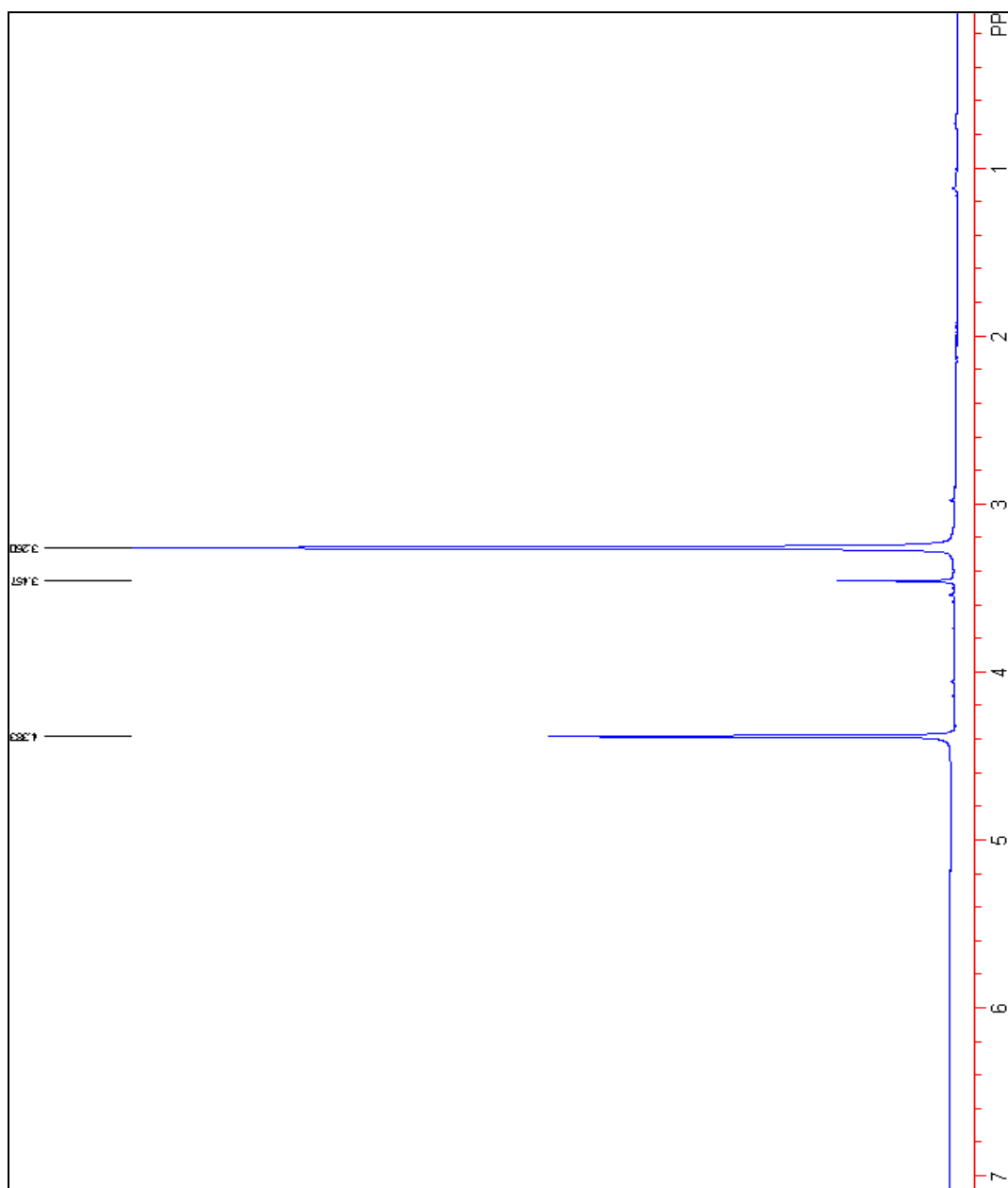


$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$: ^{29}Si -NMR (49.66 MHz) δ -78,852 ppm

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$: ^{29}Si -NMR (49.66 MHz) δ -73.387 ppm

Anhang

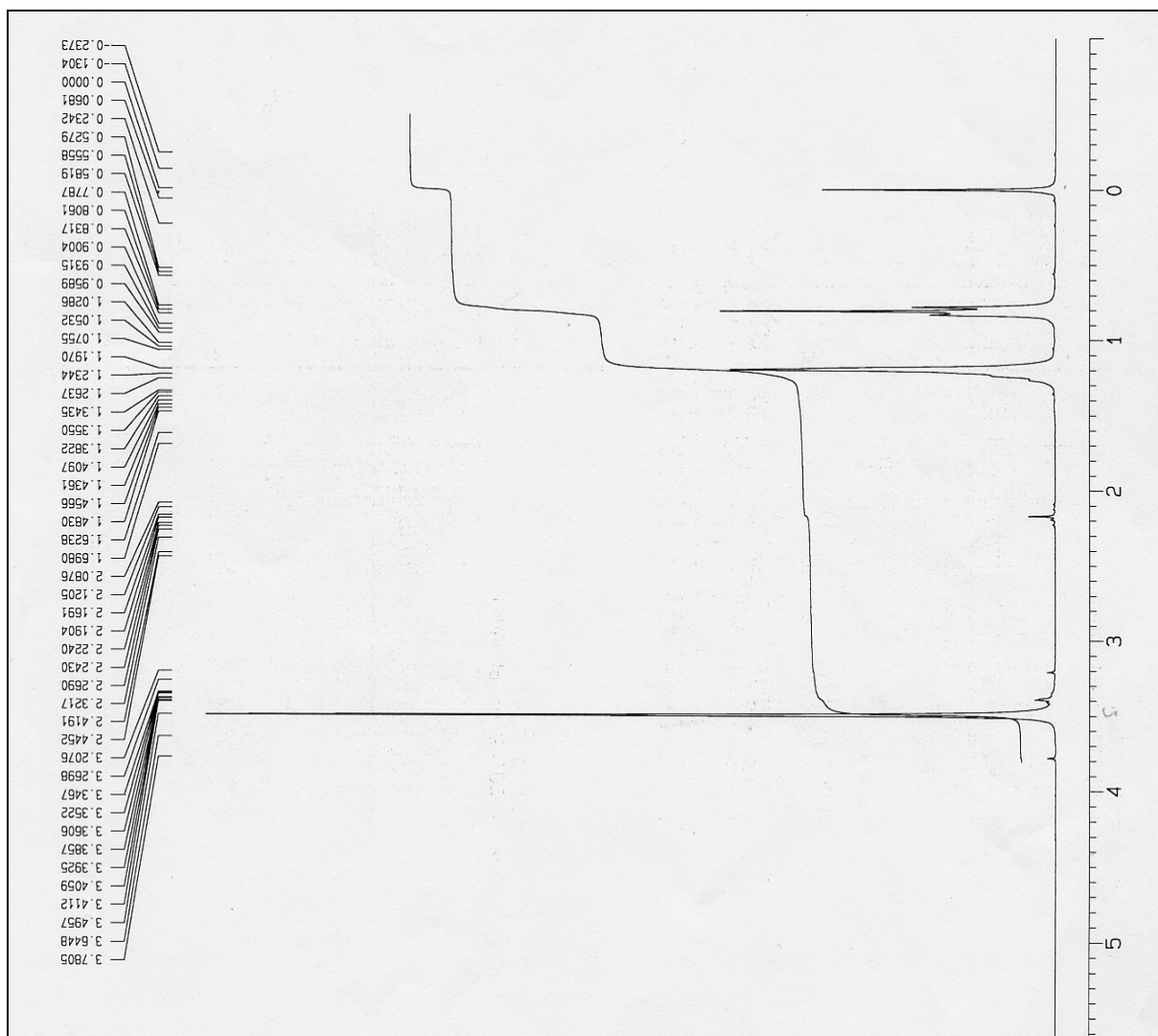
Anhang 2: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ aus der Reaktion aus $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ bei RT in $\text{MeOH } d_4$



$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): δ 3.260 ppm (s, 3H, OCH_3), δ 3.457 ppm (s, 3H, CH_3), δ 4.363 ppm (s, 1H, OH)

Anhang

Anhang 3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in Hexan

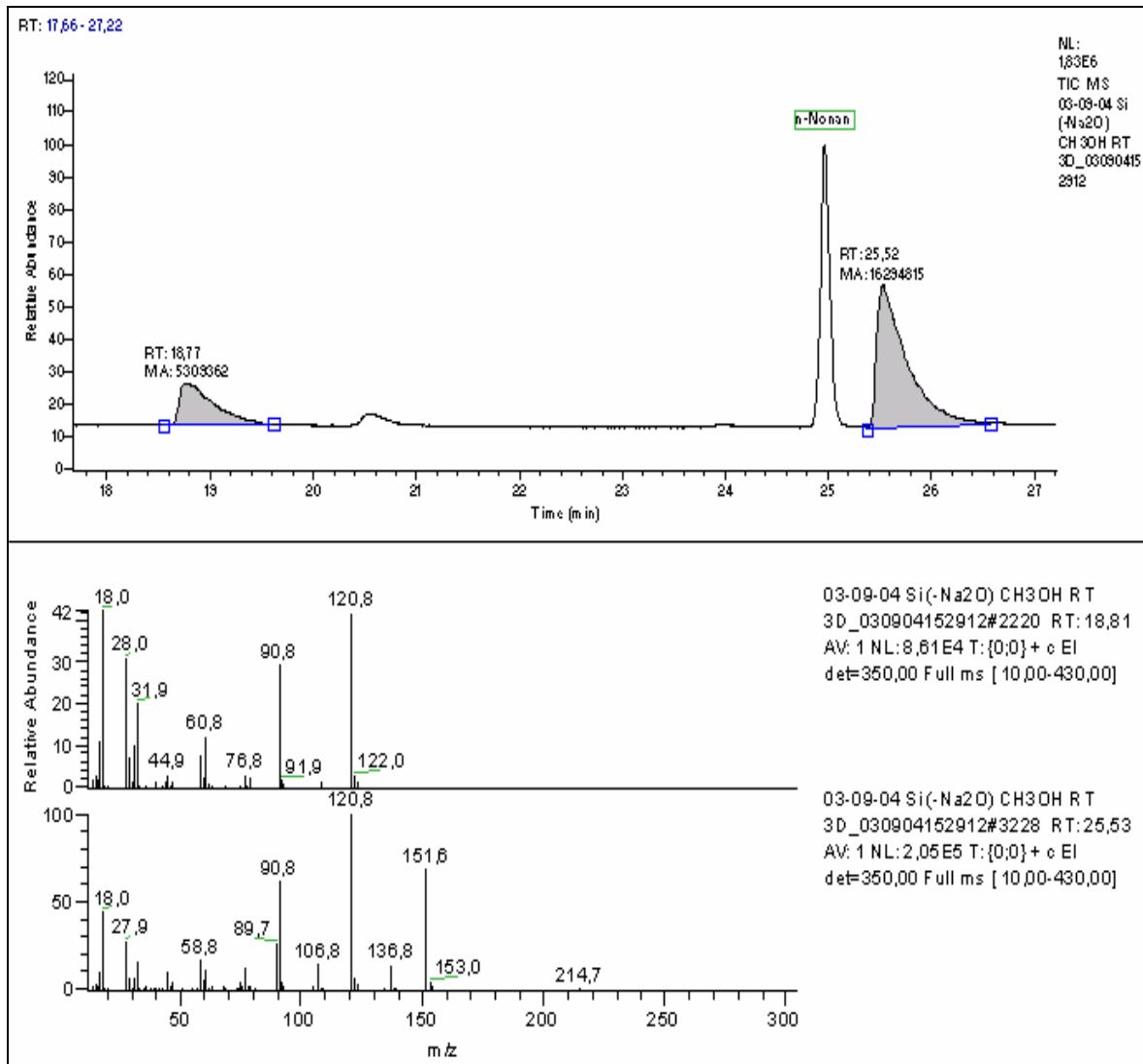


¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ 0.2373 ppm (s, 3H, CH₃) δ 0.8061 ppm (t, 3H, CH₃, ³J(H,H) = 4.4 Hz) δ 1.2344 ppm (dd, 4H, 2CH₂) δ 3.2698 ppm (s, 3H, OCH₃)

Anhang

Anhang 4: GC/MS-Chromatogramm der Umsetzung von Si_{am,schw} mit Methanol (Reaktionsdauer: 3

Tage)



HSi(OCH₃)₃ : GC : RT 18,77'

MS : m/z (%) (70 eV): 122 [M] (3) 120,8 [M]⁺ (42) 108,8 (2) 90,8 (34)
76,8 (3) 60,8 (14) 31,9 (21) 28,0 (32) 18,0 (42)

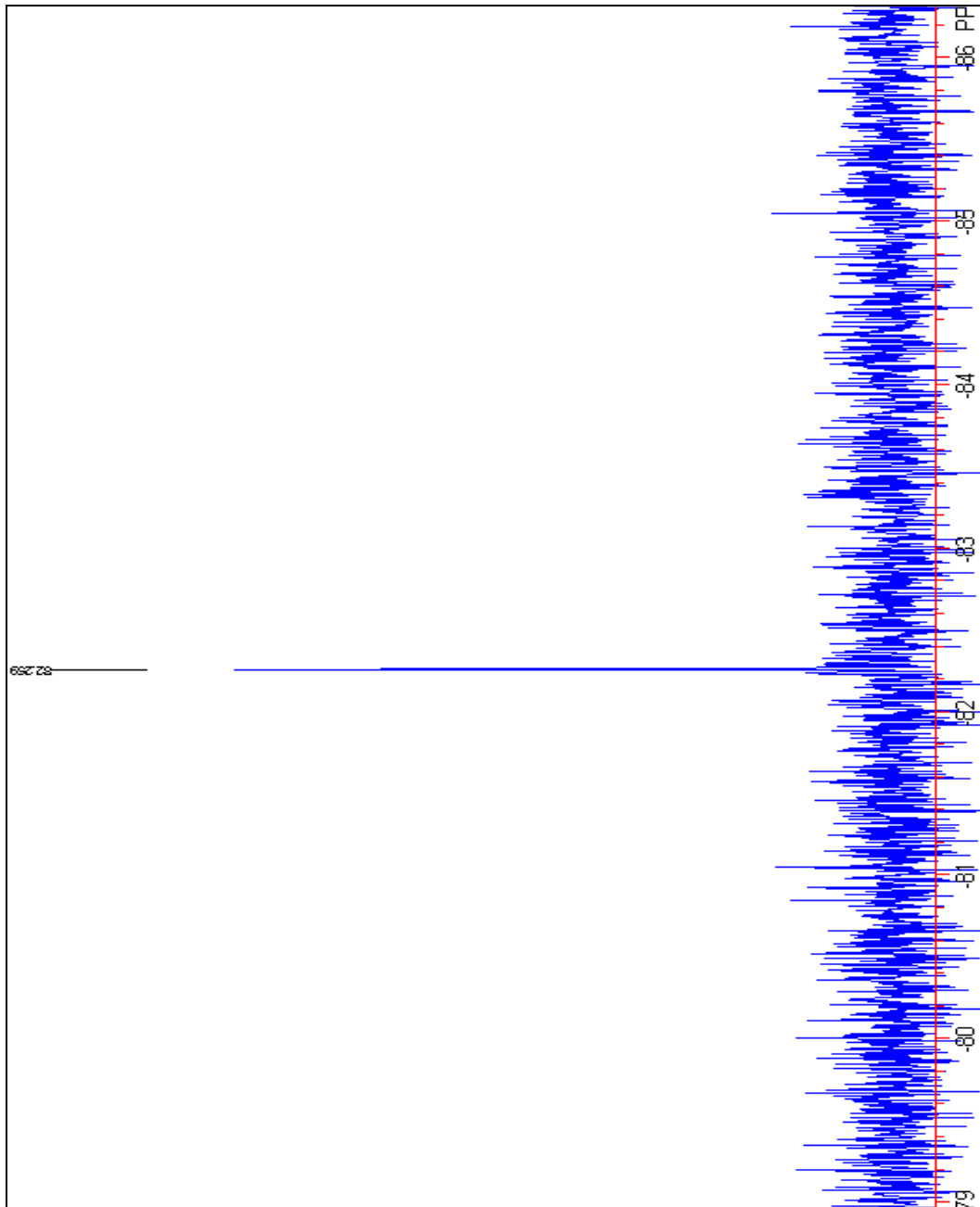
Si(OCH₃)₄ : GC : RT 25,53'

MS : m/z (%) (70 eV): 151,7 [M]⁺ (80) 136,8 (20) 120,8 (89) 106,8 (20)
90,8 (70) 76,8 (3) 60,8 (12) 44,9 (4) 31,9 (20)
28,0 (30) 18,0 (45)

Anhang

Anhang 5: ²⁹Si-NMR-Spektrum von Si(OEt)₄ aus der Umsetzung von Si_{am,schw,ox} und Ethanol bei

Raumtemperatur

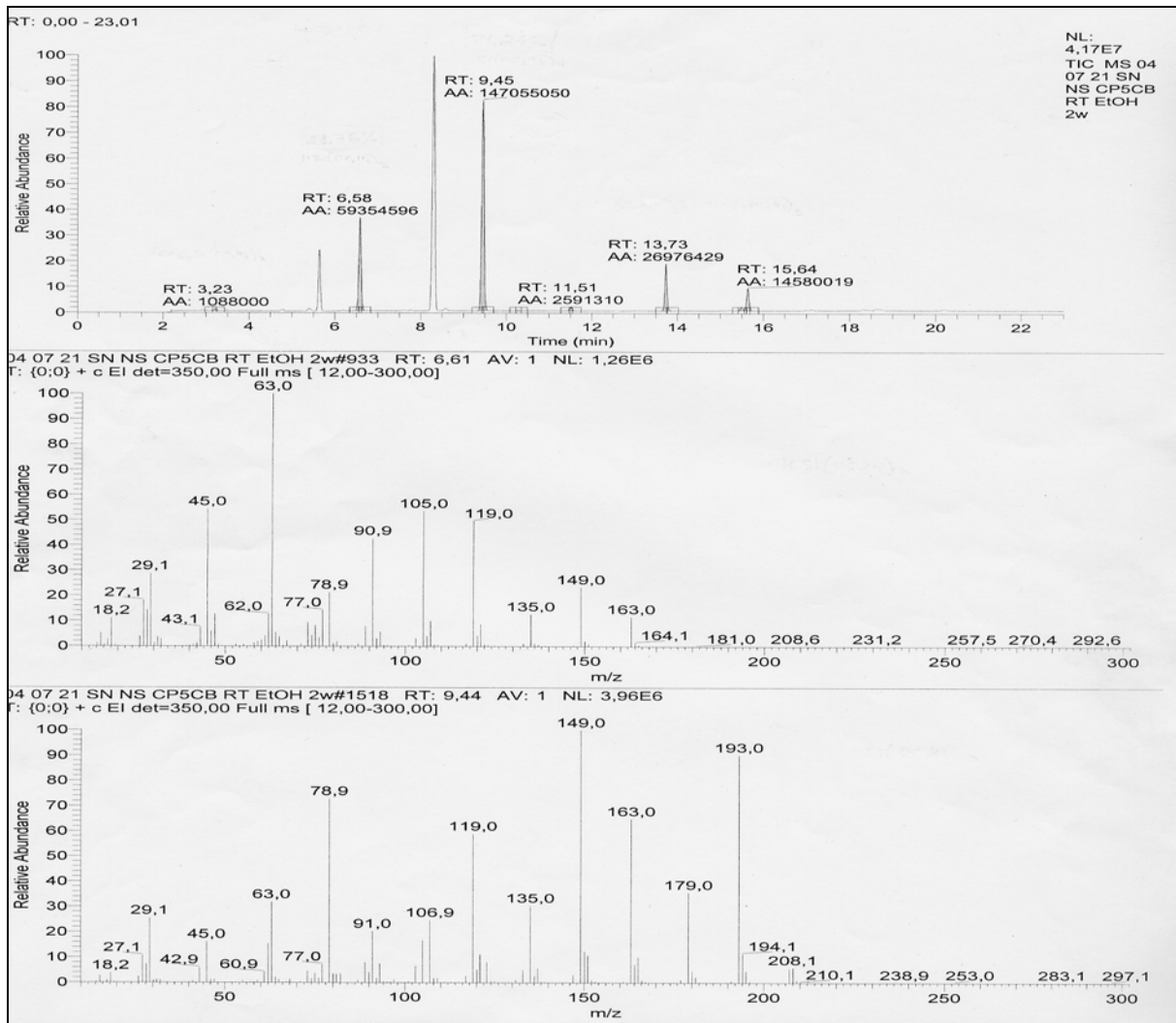


Si(OEt)_4 : ^{29}Si -NMR (49,66MHz) δ -82.259 ppm

Anhang

Anhang 6: GC/MS-Chromatogramm der Umsetzung von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ und Ethanol bei Raumtemperatur

nach 2 Wochen Reaktionszeit



RT: 6,58' HSi(OC₂H₅)₃

RT: 9,45' Si(OC₂H₅)₄

RT: 13,73' 1,3,5- Triethoxycyclotrisiloxan H₃Si₃O₃(C₂H₅O)₃

RT: 15,64' (C₂H₅O)₃SiOSi(OC₂H₅)₃

Anhang 7 : GC/MS Daten

HSi(OC₂H₅)₃ : GC : RT 6,61

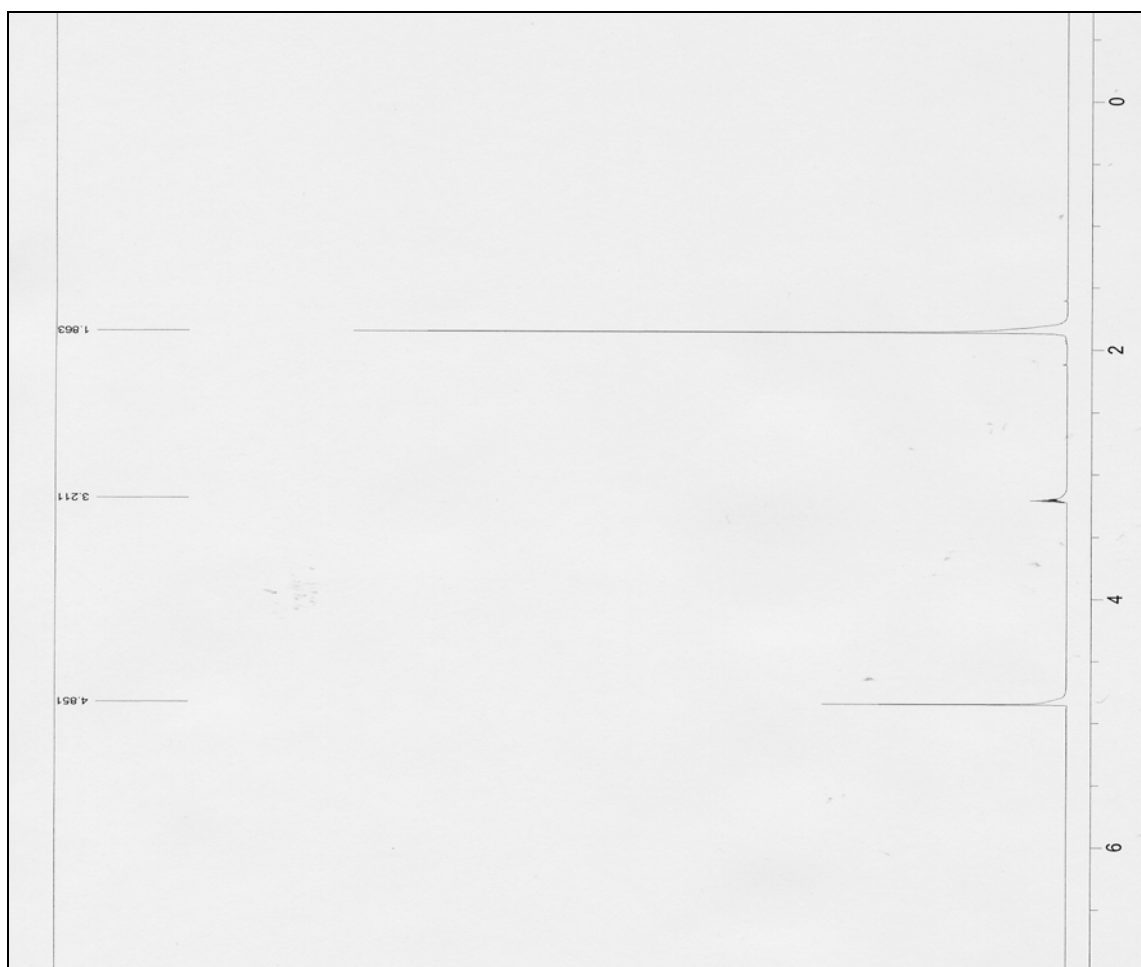
MS : m/z (%) (70 eV): 163,0 (25) [M-1H]⁺ 149,0 (40) 135,0 (15) 119,0 (50) 105,0 (55) 90,9 (45) 78,9 (20) 77,0 (15) 63,0 (100) 45,0 (58) 43,1 (10) 29,1 (30) 27,1 (20) 18,2 (12)

Si(OC₂H₅)₄ : GC : RT 9,44

MS : m/z (%) (70 eV): 208,1 (8) [M]⁺ 194 (15) 193 (90) 179,0 (35) 163,0 (70) 149,0 (100) 135,0 (30) 119,0 (60) 106,9 (25) 91,0 (20) 78,9 (75) 77,0 (8) 63,0 (33) 60,9 (5) 45,0 (20) 42,9 (7) 29,1 (28) 27,1 (12) 18,2 (4)

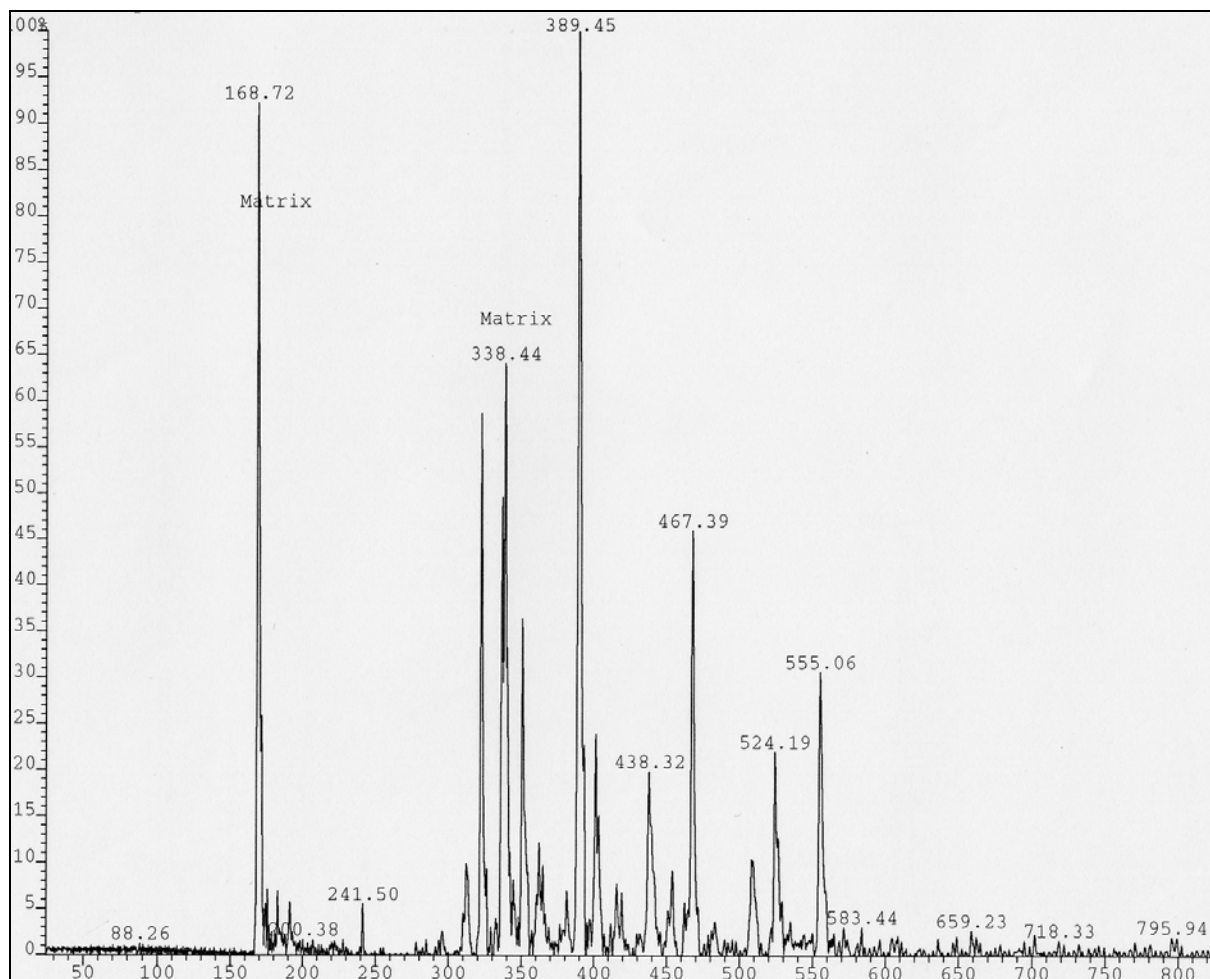
Anhang

Anhang 8: ¹H-NMR-Spektrum von Tetraacetoxyasilan in CH₃OH d⁴.



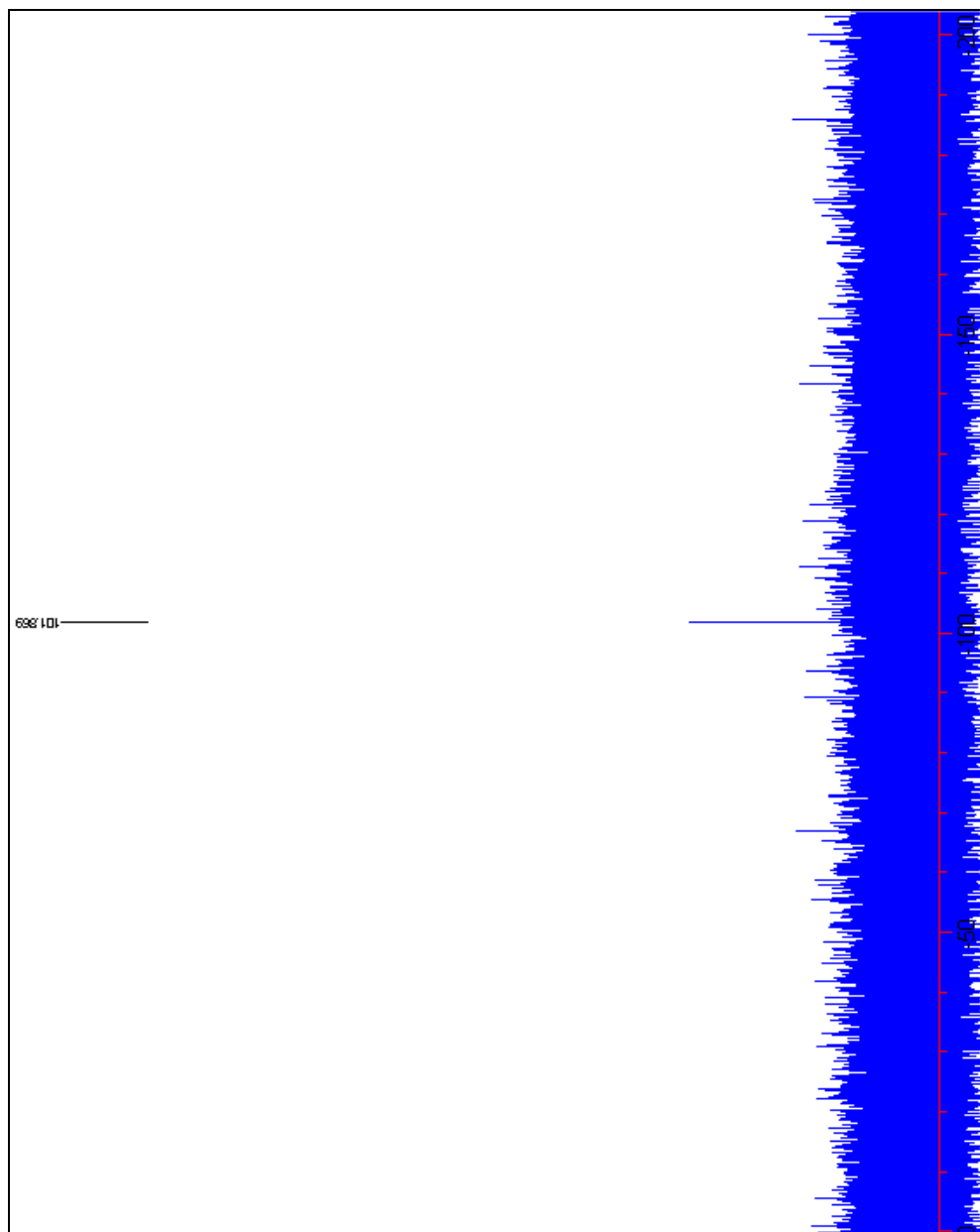
Si(CH₃COO)₄ : δ 1.863 ppm (s, 3H , CH₃)

Anhang 9: Versuch der Zuordnung des MALDI-TOF-MS-Spektrums der Produkte aus der Reaktion von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ mit HAC (Rückflußtemperatur)

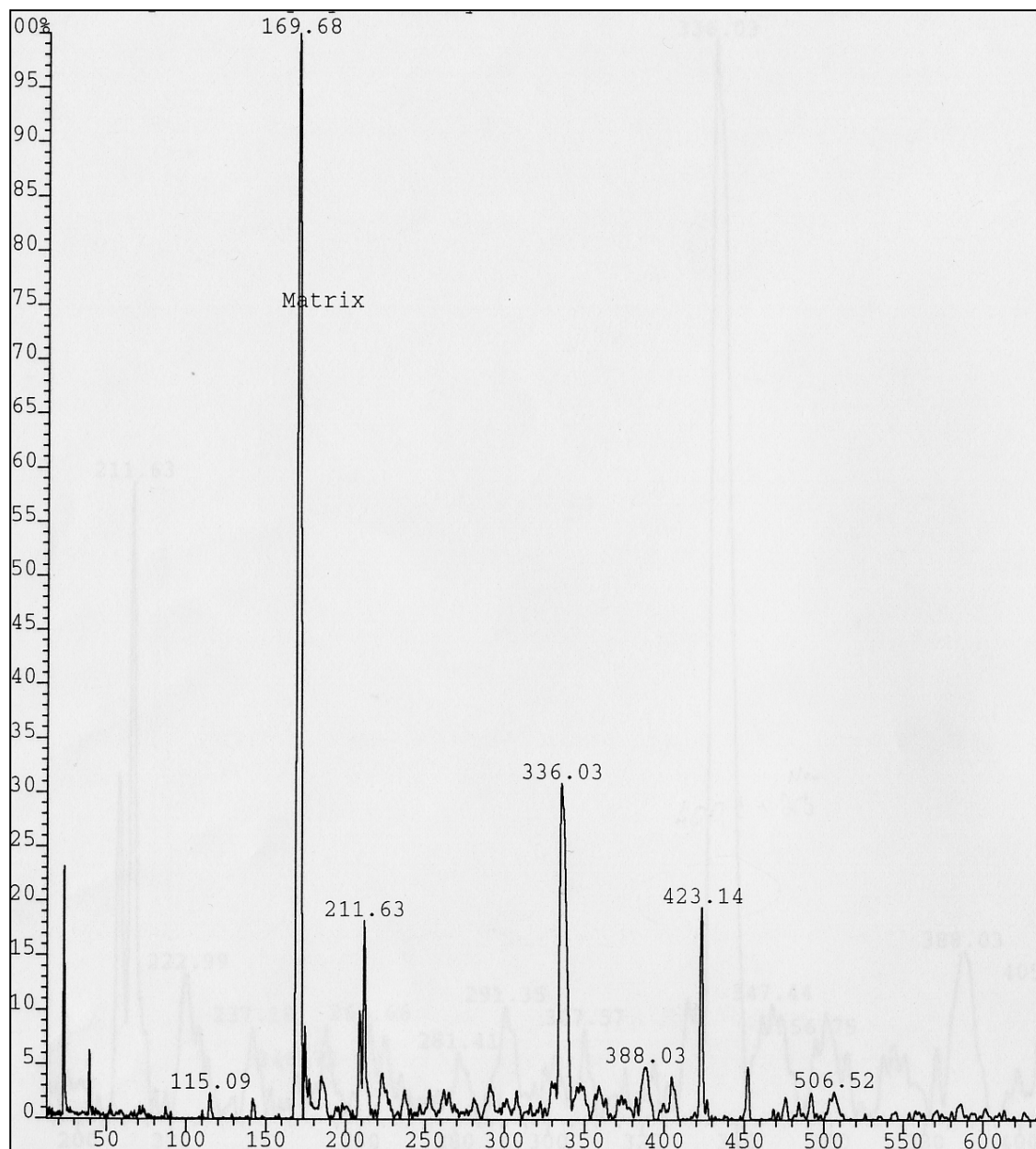


- MS:** 168.72 (nH M⁺ [168.2])
322.27 (CH₃COO)₄Si₂(CH₃)₂ M⁺ [332.2]
350.66 (CH₃COO)₅Si₂H M⁺ [352.2 – 1]
389.45 (CH₃COO)₅Si₂ONa M⁺ [390.2 – 1]
467.39 (CH₃COO)₆Si₃(CH₃)₂ M⁺ [468.3 – 1]
555.06 (CH₃COO)₈Si₃ M⁺ [556.3 – 1]

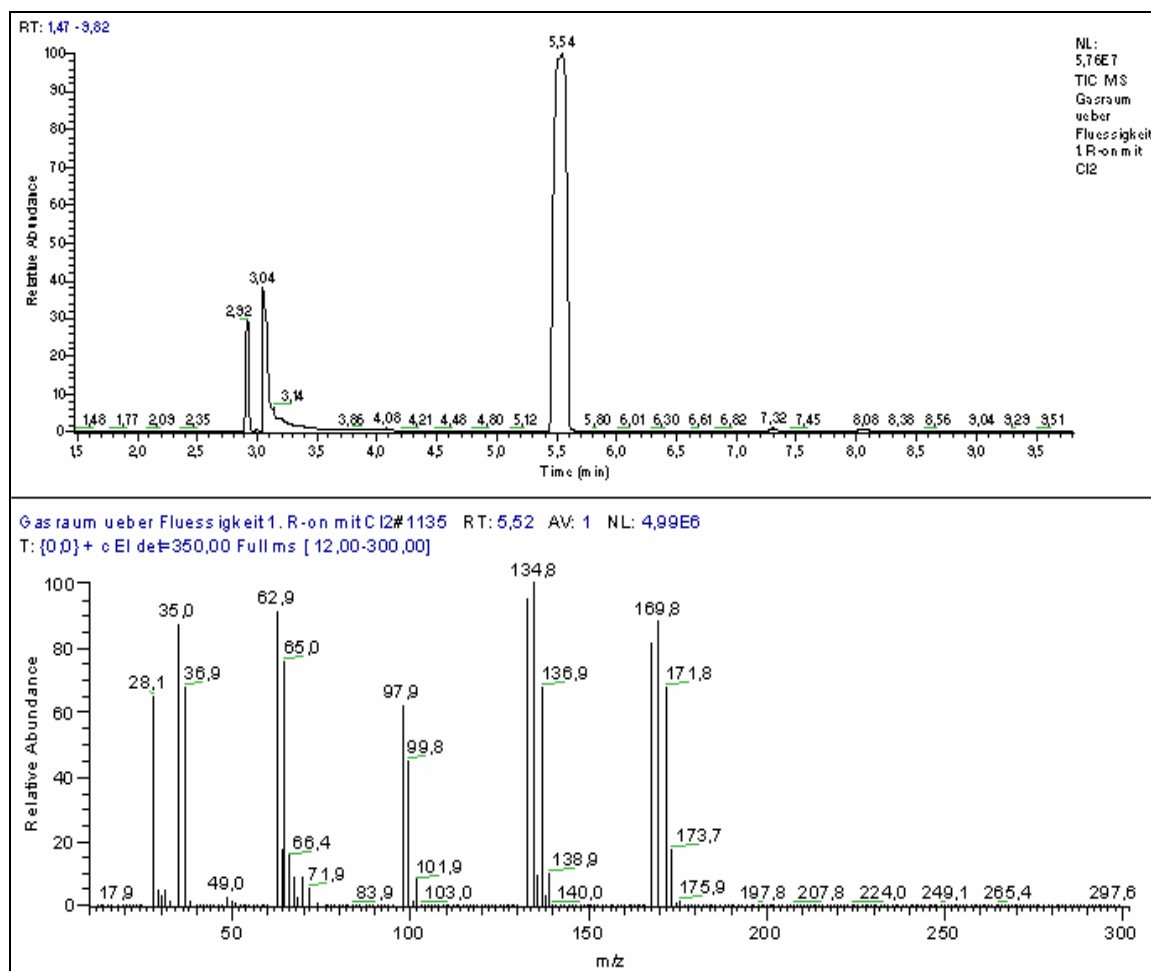
Anhang 10: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{OPh})_4$ aus der Reaktion von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ mit PhOH im Ofen bei 420°C



$\text{Si}(\text{OPh})_4$: ^{29}Si -NMR (49.66 MHz, CDCl_3) δ -101,869 ppm

Anhang 11: MALDI-TOF-MS-Spektrum von $\text{Si}(\text{OPh})_4$ 

MS : 423,14 [M + Na⁺]

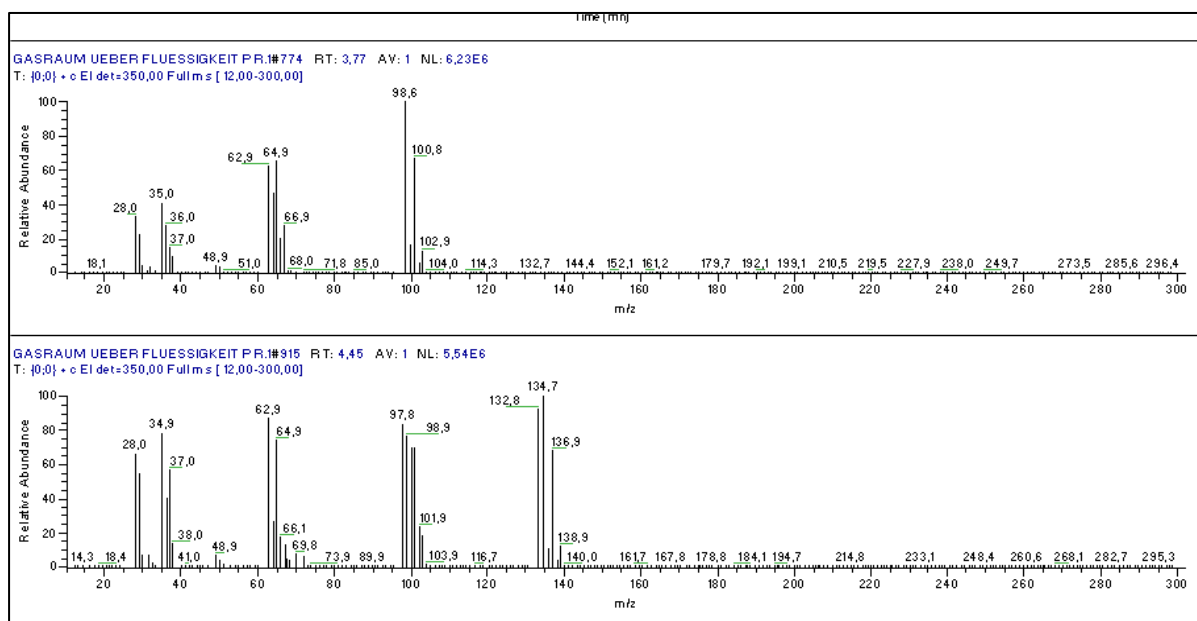
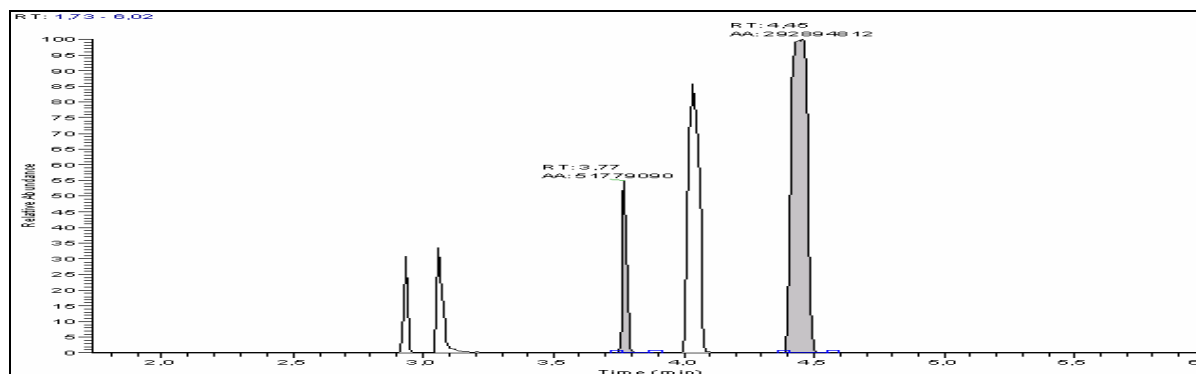
Anhang 12: GC/MS-Chromatogramm der Reaktion von $\text{Si}_{\text{am, schw, ox}}$ mit Cl_2 -Gas bei 240°C 

RT 2,92: N_2 , O_2 , Ar

RT 3,08: H_2O , HCl

SiCl_4 : GC : RT 5,54'

MS : m/z (%) (70 eV): 173,7 (20) $[\text{M}]^+$ 171,8 (70) $[\text{M}]^+$ 169,8 (95) $[\text{M}]^+$ 138,9 (10)
136,9 (70) 134,8 (100) 101,9 (10) 99,8 (45) 97,8 (40) 71,9 (8) 66,4 (15) 62,9
(90) 49,0 (3) 36,9 (70) 35,0 (85) 28,0 (50) 17,9 (1)

Anhang 13: GC/MS-Chromatogramm der Reaktion: $\text{Si}_{\text{am,schw,ox}}$ mit HCl , $T = 360\text{-}370^\circ\text{C}$ 

RT 2,94': N_2 , O_2 , Ar

RT 3,05': H_2O , HCl

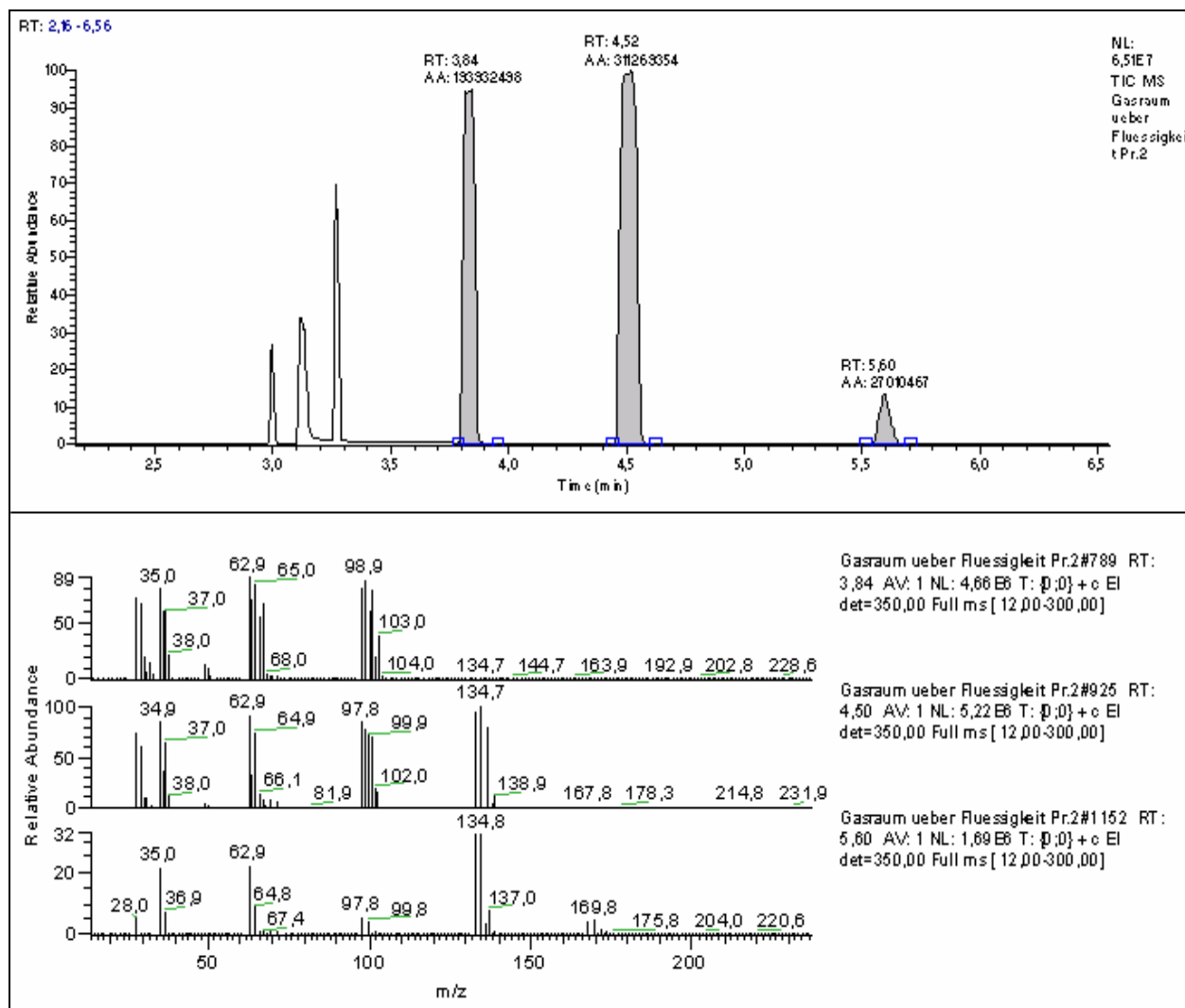
RT 4,05' : Pentan C_5H_{12}

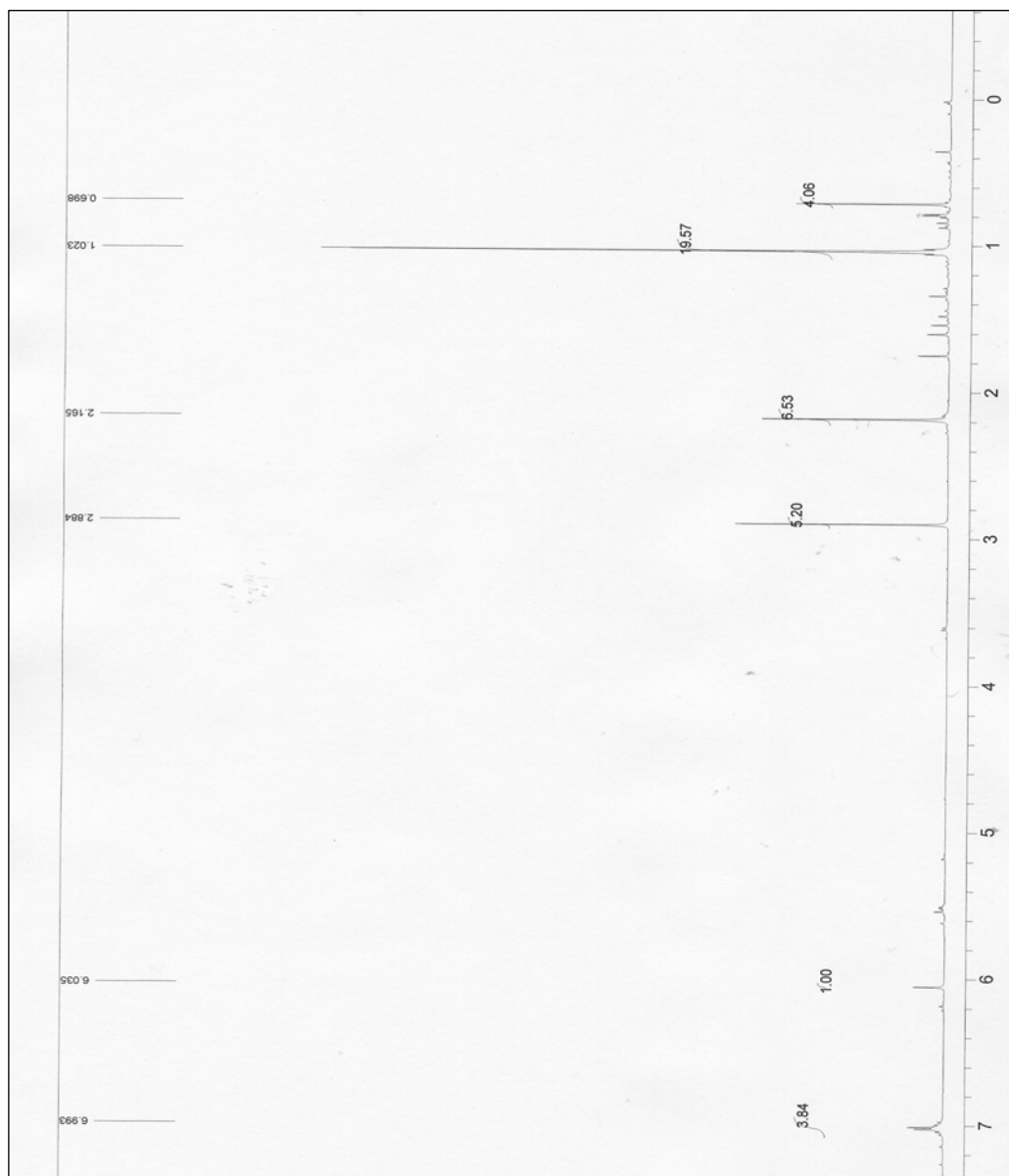
H_2SiCl_2 : GC : RT 3,77'

MS : m/z (%) (70 eV): 102,3 (15) $[\text{M}]^+$ 100,9 (70) $[\text{M}]^+$ 98,6 (100) $[\text{M}]^+$ 66,9 (30)
64,3 (70) 62,9 (65) 48,9 (5) 37,0 (20) 36,0 (30) 35,0 (42) 28,0 (35) 18,1 (2)

HSiCl_3 : GC : RT 4,45'

MS : m/z (%) (70 eV): 138,9 (15) $[\text{M}]^+$ 136,9 (70) $[\text{M}]^+$ 134,7 (100) $[\text{M}]^+$ 132,8
(95) 101,3 (25) 98,9 (80) 97,8 (85) 69,0 (10) 66,1 (18) 64,9 (75) 62,9 (90)

Anhang 14: GC/MS-Chromatogramm der Reaktion: Si_{am,schw,ox} mit HCl bei 370-420°CRT 3,00' : N₂, O₂, ArRT 3,14' : HCl, H₂ORT 3,28' : C₂H₅Cl36,44% H₂SiCl₂ : GC : RT 3,84'58,48% HSiCl₃ : GC : RT 4,52'5,08 % SiCl₄ : GC : RT 5,60'

Anhang 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches der Reaktion von Si_{am} mit CH_3Cl bei 560°C 

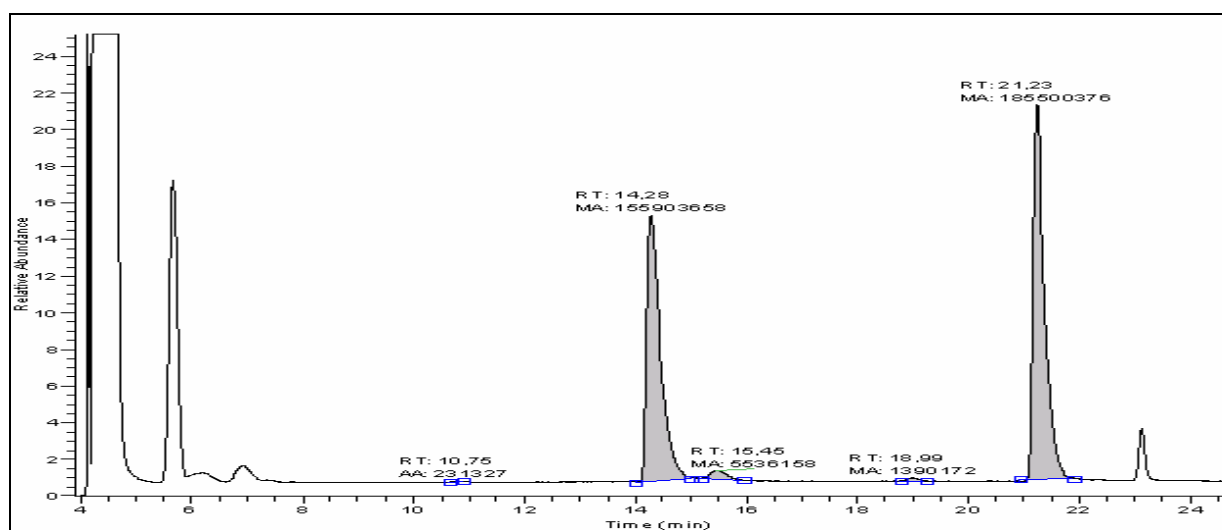
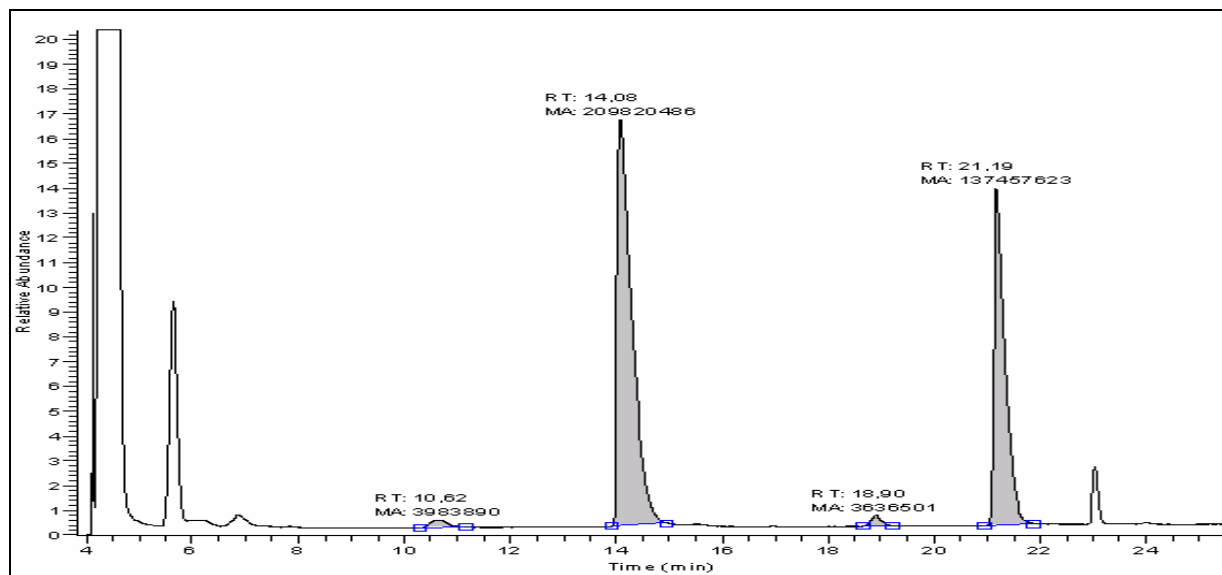
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3) δ 0.693 ppm

CH_3SiCl_3 : $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3) δ 1.023 ppm

m-Xylol : $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3) δ 2.165 ppm (s, 6H, CH_3) δ 6.035 ppm (s, 1H, H) δ 6.993 (m, 3H, C_6H_3) $^3\text{J} = 3.1$ Hz $^4\text{J} = 1.1$ Hz

CH_3Cl : $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz) δ 2.884 ppm

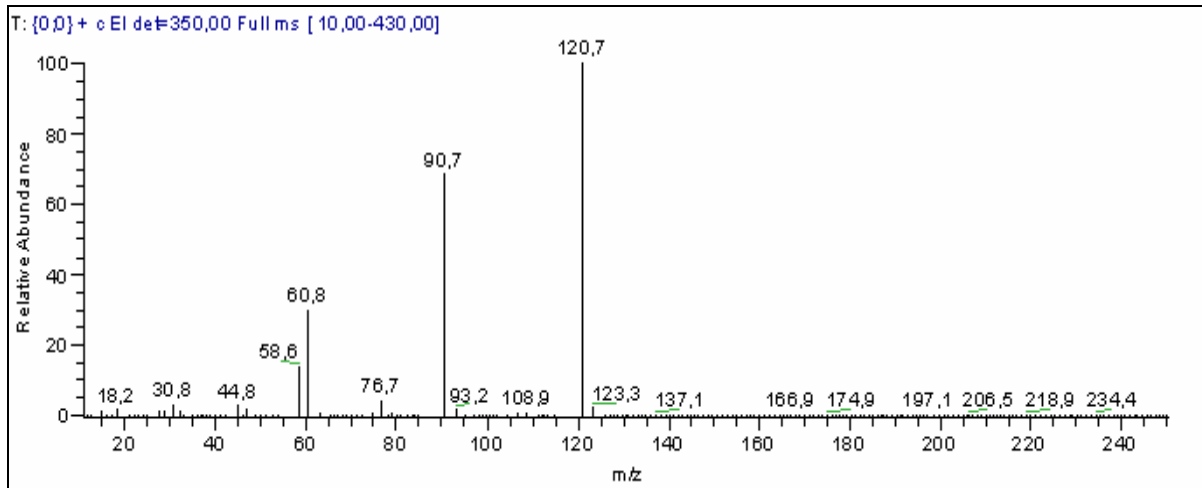
Anhang 16: GC - Chromatogramme der Produkte aus einer Umsetzung von $\text{Si}_{\text{am, schw}}$ mit Methanol in Dodecylbenzol und in Paraffinöl, katalysiert durch $\text{Cu}(\text{I})\text{O}$



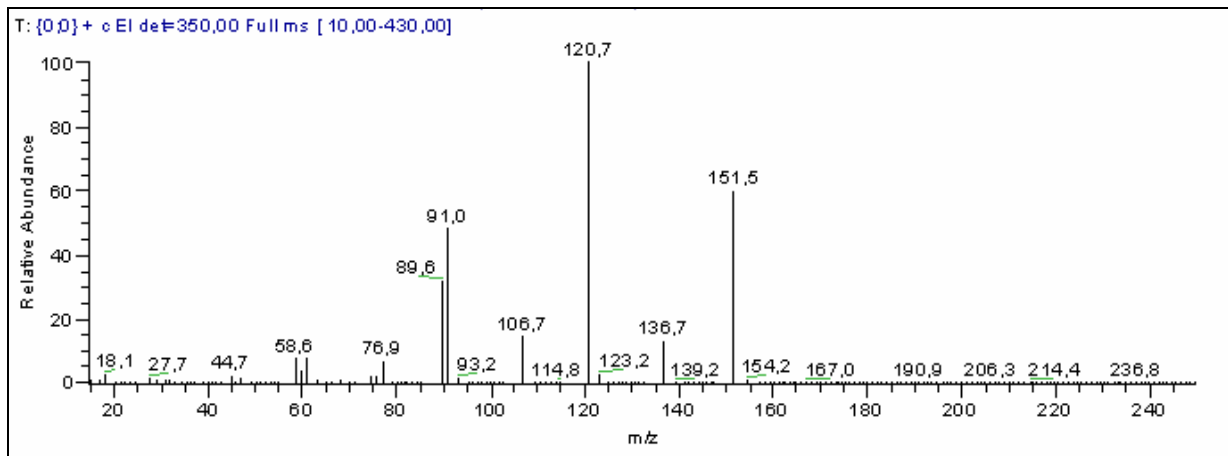
RT: 14.28' $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$

RT: 21.23' $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Anhang 17: MS-Spektren von Trimethoxy- und Tetramethoxysilan

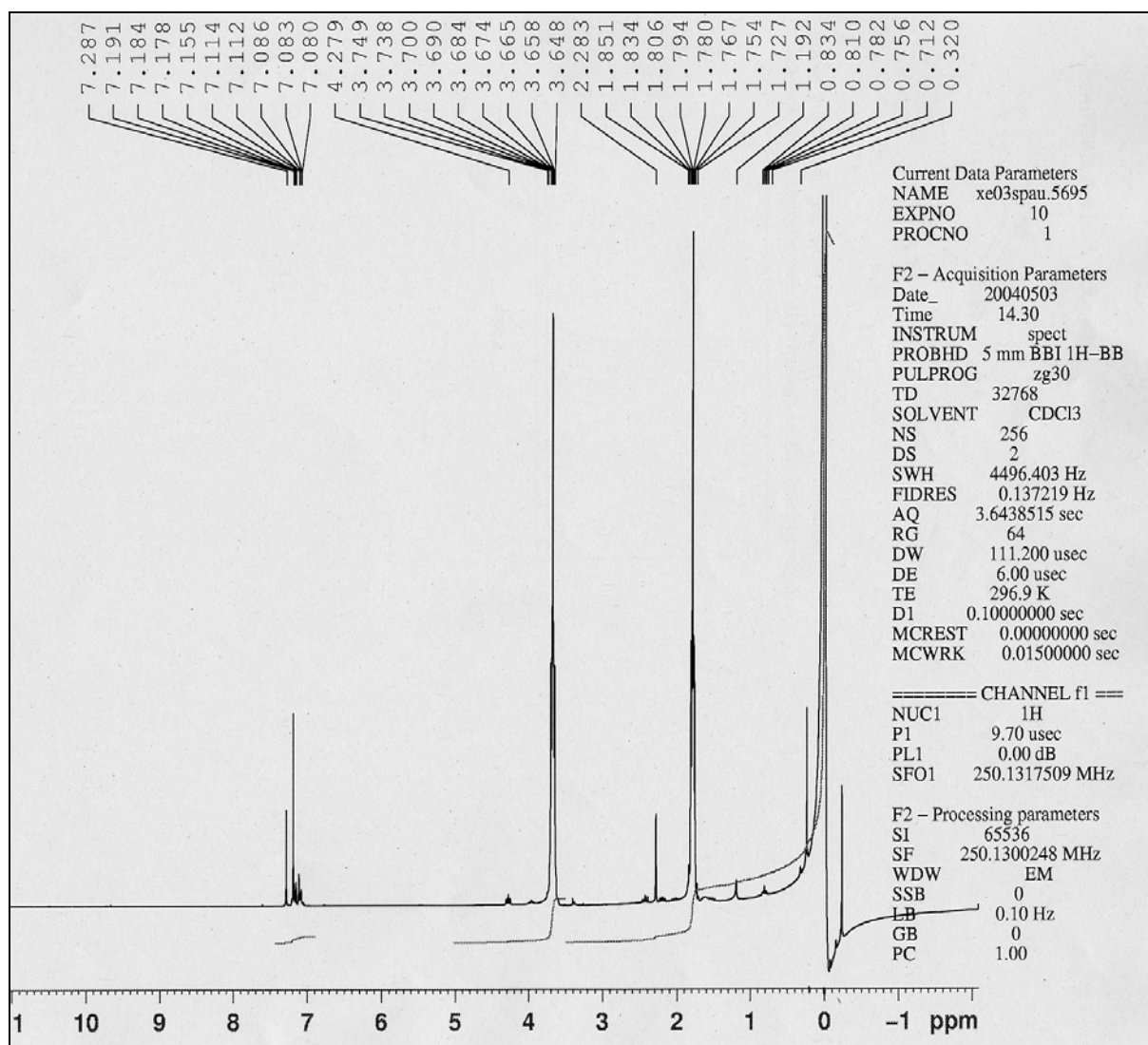


HSi(OCH₃)₃ : MS : m/z (%) (70eV) : 120,7 (100) [M]⁺ 93,2 (3) 90,7 (70) 76,7 (5) 60,8 (30) 58,6 (15) 44,8 (5) 30,8 (6) 18,2 (2)



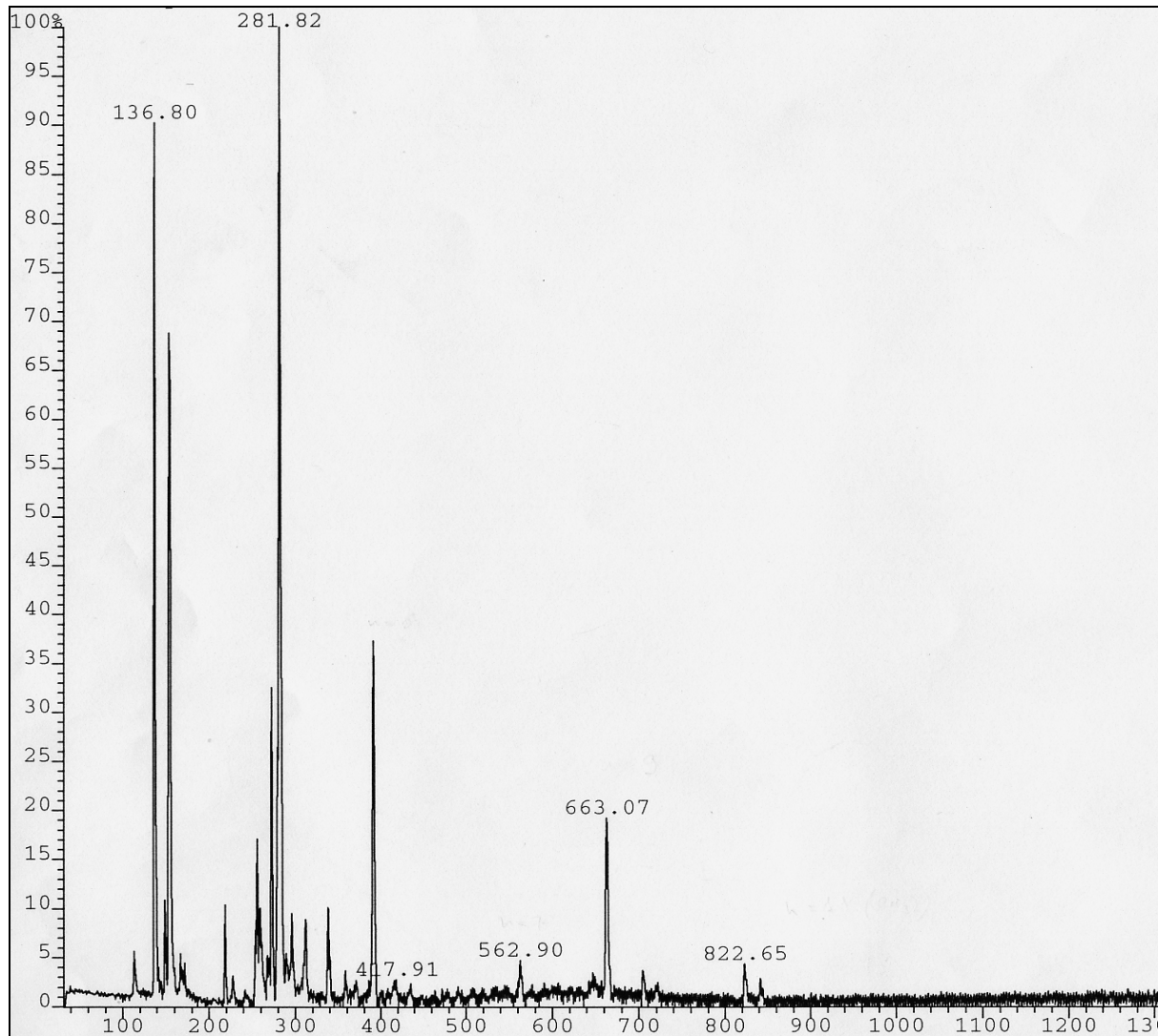
Si(OCH₃)₄ : MS : m/z (%) (70eV) : 151,5 (60) [M]⁺ 136,7 (12) 120,7 (100) 106,7 (17) 91,0 (50) 89,6 (35) 76,9 (7) 58,6 (10) 44,7 (3) 27,7 (2) 18,1 (3)

Anhang 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Produkten durch Auslaugen des durch Hydrolyse gebildeten SiO_2 -Feststoffes mit THF.



CH_3 -Gruppen : $^1\text{H-NMR}$ δ 0,9 – 1,1 ppm (s, 1H, CH_3) δ 1.179 ppm (m, 2H, CH_2) δ 3,648 ppm (t, 2H CH_2)

Anhang 19: Versuch der Zuordnung des MALDI-TOF-MS-Spektrums des mit THF ausgewaschenen SiO₂-Rückstandes der Umsetzung von Si_{am, schw} mit Methanol bei 300°C



MS: 255.81 ^{Me}MDM + H₂O

281.82 ^{Me}MDM + 2 Na⁺

295.77 ^{Me}D₄

311.76 ^{Me}MD₂M

337.84 ^{Me}D₄ + Na⁺ + H₂O

390.98 ^{Me}MD₂M + 2 Na⁺ + 2 H₂O

562.90 ^{Me}MD₄M + CH₃OH + C₄H₈O

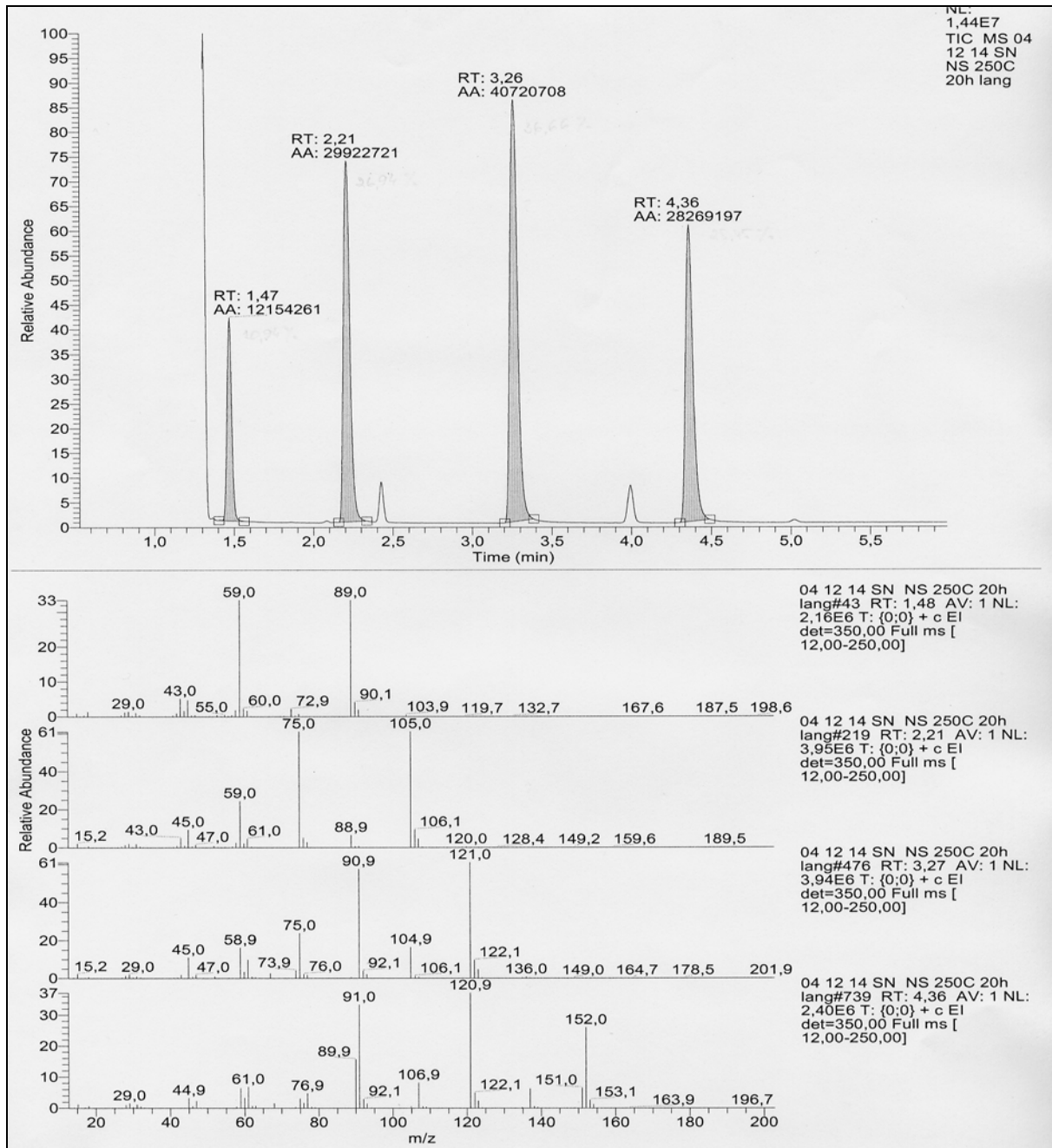
^{Me}MD₅M + CH₃

663.07 ^{Me}MD₆M + 3 H₂O

704.57 ^{Me}MD₇M + Na⁺

822.65 ^{Me}MD₈M + 2 H₂O + CH₃OH

844.16 ^{Me}MD₉M

Anhang 20: Analyse der Produkte einer Disproportionierung von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ über Na_{met} .

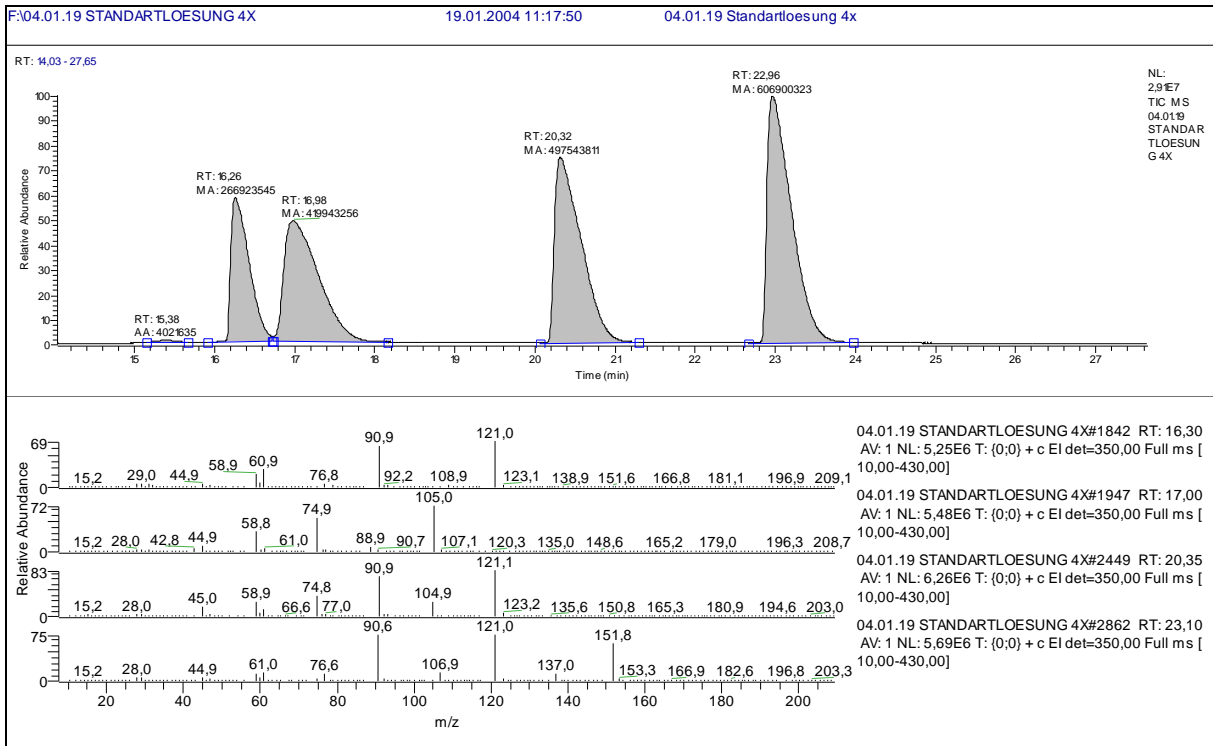
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$: GC : RT: 1.48'

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$: GC : RT: 2.21'

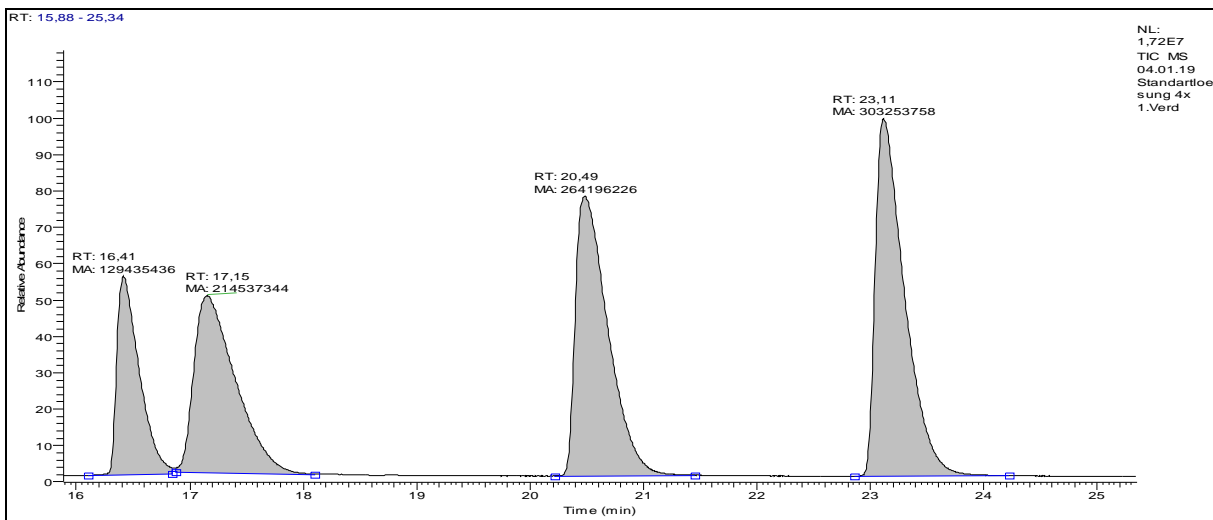
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$: GC : RT: 3.27'

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$: GC : RT: 4.36'

Anhang 21: Standardlösung und Verdünnungsproben für die Bestimmung der „Response Faktoren“

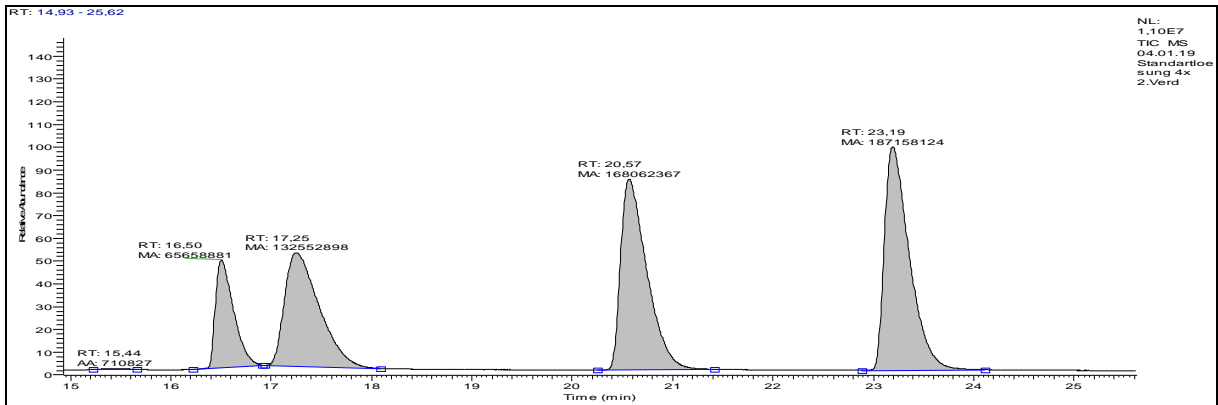


1. Verdünnung

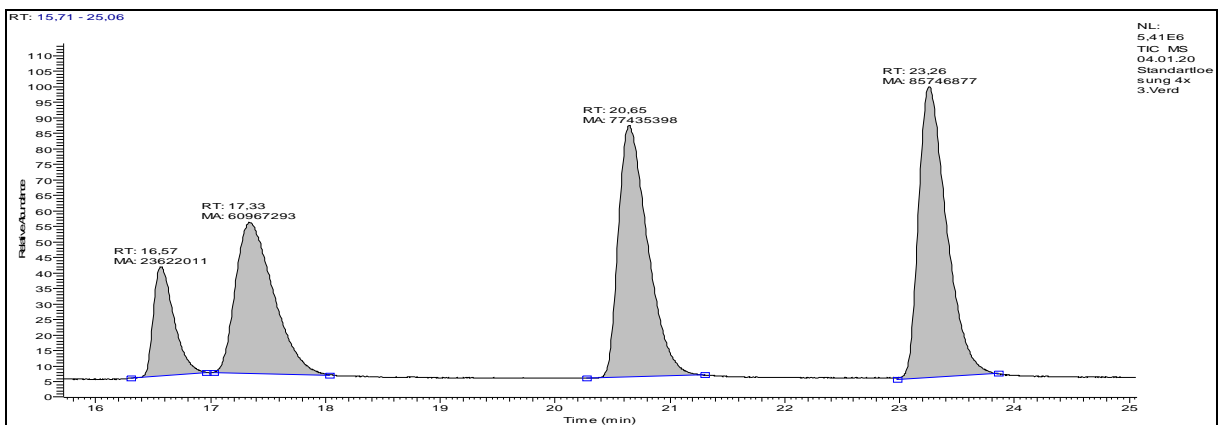


Anhang 22: Verdünnungsproben zur Ermittlung der Response Faktors

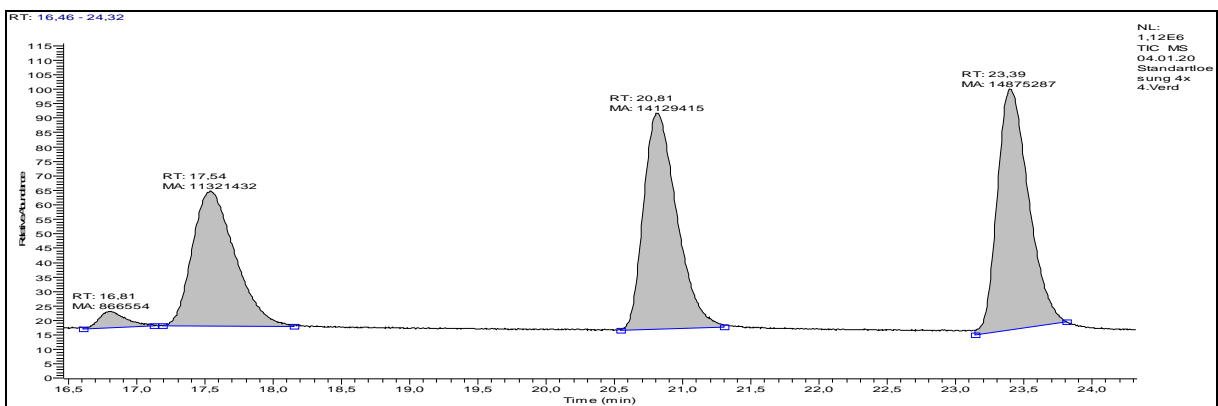
2. Verdünnung



3. Verdünnung



4. Verdünnung



Anhang 23: Zusammenstellung der optimal verlaufenen Reaktionen von Methanol mit amorphem Silicium.



HSi(OCH₃)₃*	95% Si _{am,schw} , 150°C, 5h, 1:3, 5wt% NH ₄ HF ₂
	91% Si _{am,schw} , 150°C, 5h, 1:3, 5wt% Cu(I)Cl
	84,5% Si _{amschw} , 200°C, 5h, 1:8
(CH₃)₂Si(OCH₃)₂**	36,5% Si _{am,schw} , 300°C, 20'
	25% Si _{am,schw} , 300°C, 20wt%Cu(I)Cl, 1 h
	22% CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ / Na _{met} (1:3), 250°C, 20 h
CH₃Si(OCH₃)₃**	43% Si _{am,schw} , 300°C, 20'
	41% Si _{am,schw} , 20wt% Cu(I)Cl, 1 h
	54% Si _{am,schw} , 350°C, 20wt%Cu(I)Cl, 3 h, rührend
Si(OCH₃)₄*	ca. 100% Si _{am,schw,ox} , RT
	ca. 100% Si _{am,schw} , 300°C, 5h, 1:8
* Konversion des Siliciums ca. 100%	
** Konversion des Siliciums ca. 20%	

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Spomer
Vorname: Natalie
Geburtsname: Chartschenko
Geburtsdatum: 22.11.1970
Geburtsort: Alma-Ata / Kasachstan
Familienstand: geschieden
Kinder: 1 Kind, geb. am 07.04.1992
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1977 – 1987 Mittelschule Nr. 27 in Alma-Ata/Kasachstan

Hochschulausbildung:

1987 – 1993 Kasachische Staatlich-Nationale Universität
namens „Al-Farabi“
Fachrichtung : Chemie

Abschluss:

Chemie-Diplom

Weiterbildung:

WS 1998- SS 2002 Johann Wolfgang Goethe-Universität in
Frankfurt am Main
Hauptstudium: Chemie-Diplom

Promotionsstudium:

SS 2002 – 30.11.05 J. W. Goethe-Universität / Frankfurt am Main
im Institut für Anorganische und Analytische
Chemie, Fachbereich Biochemie, Chemie und
Pharmazie

Berufliche Beschäftigung:

1987 – 1988 Institut für organische Katalyse und Elektro-
chemie der Akademie der Wissenschaften der
Republik Kasachstan
angestellt als Laborantin im Labor für
organische Katalyse

1988 – 1995	Institut für Chemie der Akademie der Wissenschaften der Republik Kasachstan angestellt als Laborantin im Labor für die Chemie der natürlichen Verbindungen
1991	Befördert zur dienstältesten Laborantin im selben Labor
05.09.1995	Aussiedlung in die BRD
25.09.95-22.03.96	Sprachkurs „Deutsch für Aussiedler aus Osteuropa“ bei „BIKOM“ vom Arbeitsamt-Kassel
22.10.1996	Anerkennung des kasachischen Diploms vom Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst als Diplom-Chemieingenieurin
01.02.97-31.07.97	Sprachkurs „Deutsch als Fremdsprache“ von Otto Beneke Stiftung bei Carl Duisberg Center in Mannheim
01.04.99-30.06.2000	Institut für Organische Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main Wissenschaftliche Hilfskraft
01.07.01-30.09.01	Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main Wissenschaftliche Hilfskraft
01.10.01-31.05.02	Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main Wissenschaftliche Hilfskraft
01.06.02-30.11.05	Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, Fachbereich Chemie und Pharmazeutische Wissenschaft, in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. N. Auner Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Seit 01.02.2006	Selbständig

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Zuhilfenahme zulässiger bzw. angegebener Quellen verfasst habe.

Frankfurt am Main, den _____

Natalie Spomer