

# Massenspektrometrische Bestimmung von Bindungsenergien in siliciumorganischen Verbindungen

P. Potzinger, A. Ritter und J. Krause

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

(Z. Naturforsch. **30 a**, 347–355 [1975]; eingegangen am 6. Februar 1975)

*Mass-spectrometric Determination of Bond Dissoziation Energies in Organosilicon Compounds*

The appearance potentials for a large number of organosilicon ions have been measured. Combination of these values with thermochemical heats of combustion allow the determination of bond energy terms which may be used to calculate heats of formation for all silicon compounds containing hydrogen, alkyl and chlorine ligands. The bond dissoziation energies  $D(Si-H) = 89 \pm 4$ ,  $D(Si-C) = 85 \pm 4$  and  $D(Si-Si) = 75 \pm 8$  kcal/Mol were found to be independent of the number of methylgroups attached to silicon. In addition the Si–Cl bond energy was found to be 116 and 104 kcal/Mol in  $(CH_3)_3SiCl$  and  $Cl_3SiCl$  respectively.

## Einleitung

Es ist schon 13 Jahre her, daß erstmals die Energie (D) einer Bindung gemessen wurde, an der ein Siliziumatom beteiligt ist. Steele, Nichols und Stone<sup>1</sup> haben mit Hilfe der massenspektrometrischen Methode der Auftrittspotentialbestimmung erstmals Werte für die Si–H-, Si–C- und Si–Si-Bindungsenergie erhalten. Vorher waren nur mittlere Bindungsenergien (B) bekannt, die aus Atomisierungsenergien berechnet werden können. Die hierfür benötigten Bildungsenthalpien von Silanen und Organosilanen, die durch die klassische Verbrennungskalorimetrie gewonnen wurden, sind auf Grund unvollständiger Verbrennung der Substanzen mit sehr großen Fehlern behaftet<sup>2</sup>. So wurde von vielen Autoren auf die inkonsistenten Bildungsenthalpiewerte für Alkylsilane hingewiesen<sup>3, 4</sup>. Feher et al.<sup>5</sup> erhielten für Mono-, Di- und Trisilan negative Bildungsenthalpien und nach ihrer Messung sollte die Stabilität der Silane gegen Zerfall in die Elemente mit steigender Kettenlänge zunehmen. Heute wissen wir, daß die Bildungsenthalpiepositive Vorzeichen haben, und die Stabilität der Silane vom Silan zum Trisilan abnimmt<sup>6, 7</sup>. Cox und Pilcher<sup>8</sup> haben in einer kritischen Sichtung der vorliegenden Daten alle Bildungsenthalpiewerte, die nach der klassischen Verbrennungskalorimetrie gewonnen werden, verworfen.

Ein Fehlen von Bildungsenthalpiewerten für die Ausgangssubstanz macht natürlich auch eine massenspektrometrische Bestimmung von Bindungsenergien

unmöglich, und so kann in der Arbeit von Steele et al.<sup>1</sup> allein unter diesem Aspekt eigentlich nur die Si–H-Bindungsenergie im  $SiH_4^-$  und die Si–Si-Bindungsenergie im Disilan akzeptiert werden, da von allen untersuchten Substanzen nur die Bildungsenthalpiewerte von  $SiH_4$  und  $Si_2H_6$  als gesichert angesehen werden können.

Potzinger und Lampe<sup>9</sup> haben daher versucht, auf rein massenspektrometrischer Basis mit Hilfe der bekannten Bildungsenthalpie von  $SiH_4$  und Auftrittspotentialwerten von Methylsilanen mittlere Bindungsenergiwerte und Wechselwirkungsparameter für Alkylsilane zu bestimmen und mit den von Allen<sup>10</sup> angegebenen Additivitätsregeln die Bildungsenthalpien von Alkylsilanen zu berechnen.

Sie erhielten einen konsistenten Satz von Bildungsenthalpiewerten für Alkylsilane, aber ihre Daten<sup>11</sup> erlaubten auch nur – übrigens in guter Übereinstimmung mit dem Wert von Steele et al.<sup>1</sup> – die Si–H- und Si–Si-Bindungsenergie in Silan bzw. Disilan zu berechnen. Für die Berechnung der Si–H-Bindungsenergie im Trimethylsilan lagen zwar die notwendigen Auftrittspotentialdaten des Trimethylsilylions aus Trimethylsilan und Hexamethyldisilan vor, aber die Bildungsenthalpie des Hexamethyldisilans konnte wegen des Fehlens des  $\Gamma(CSiSi)$ -Wechselwirkungsparameters nicht berechnet werden.

Davidson und Stephenson<sup>12</sup> umgingen diese Schwierigkeit, indem sie die Aktivierungsenergie für den thermischen Zerfall von Hexamethyldisilan bestimmten und den Wert für die Aktivierungsenergie mit der Si–Si-Bindungsenergie in diesem Molekül gleichsetzten. Kombiniert mit den Auftrittspotential-

Sonderdruckanforderungen an P. Potzinger, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34–36.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

messungen ergab sich eine Si – H-Bindungsenergie im Trimethylsilan zu 81 kcal/Mol. Dieser Wert war sehr viel kleiner als im Silan, wo ein Wert von 95 kcal/Mol bestimmt wurde<sup>1, 11</sup>. Man mußte aus diesen Ergebnissen schließen, daß die Si – H- wie auch die Si – Si-Bindungsenergie sehr stark vom Methylierungsgrad abhängt.

Davidson<sup>13</sup> hat diese sehr starke Abhängigkeit kritisiert und unter der Annahme, daß die von ihm bestimmte Si – Si-Bindungsenergie richtig ist, unsere Auftrittspotentialmessungen ganz allgemein, und damit auch die daraus berechneten Bildungsenthalpien angezweifelt. Quane<sup>14</sup> hat allerdings gezeigt, und dies wiederum unter Zuhilfenahme der Allen'schen Additivitätsregeln, daß die massenspektrometrisch bestimmten Bildungsenthalpiewerte konsistent sind mit inzwischen bekanntgewordenen Bildungenthalpiewerten von Chloralkylsilanen, die nach einer modifizierten verbrennungskalorimetrischen Methode erhalten wurden<sup>15, 16</sup>.

Kinetische Messungen deuten allerdings auch darauf hin, daß die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Methylierungsgrad nicht so groß sein kann, wie oben angegeben. So wurden von mehreren Arbeitsgruppen<sup>17</sup> die Arrhenius-Parameter für die Wasserstoffabstraktion von Silan und Trimethylsilan durch Methylradikale bestimmt. Die experimentellen Aktivierungsenergien für diese beiden Reaktionen sind innerhalb der Fehlern Grenzen identisch; dasselbe gilt für die Abstraktionsreaktion durch Wasserstoff<sup>18, 19</sup>.

Wegen der hier aufgezeigten Widersprüche wurden in dieser Arbeit die früher<sup>9</sup> gemessenen Auftrittspotentiale an Silan, Disilan und Methylsilanen wiederholt und durch Messungen an Äthylsilanen, Chlorsilanen, Chloralkylsilanen und vor allem an methylierten Disilanen das Datenmaterial so erweitert, daß eine Bestimmung von Si – H-, Si – Si- und Si – C-Bindungsenergien ohne Zuhilfenahme kinetischer Daten allein nur auf massenspektrometrischen Ergebnissen beruhend, möglich gemacht wird.

## Experimentelles

Die Auftrittspotentialbestimmungen wurden an einem MAT CH 4 Massenspektrometer mit Foxionenquelle durchgeführt. Einzelheiten des experimentellen Aufbaus wurden in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben<sup>20</sup>.

Ionisationspotentiale wurden mit Hilfe eines Perkin Elmer PS 18 Photoelektronenspektrometers gemessen.

Die für die Gaschromatographie verwendeten Geräte sind bei der Beschreibung der gaschromatographischen Trennungen vermerkt.

Herkunft der vermessenen Substanzen: Die im Handel bezogenen Produkte sind nach Firmen geordnet zusammengefaßt. Pierce Chemical Company, Rockford, Ill. (USA): Dimethylsilan, Trimethylsilan, Diäthylsilan, Triäthylsilan und Tetraäthylsilan. Die Reinheit dieser Verbindungen betrug mindestens 98%. PCR Incorporated, Gainesville, Florida (USA): Methylsilan und Hexamethyldisilan. Fluka, Buchs (Schweiz): Tetrachlorsilan (puriss.) und Tetramethylsilan (99%). Bayer, Leverkusen: Trichlorsilan und Trimethylchlorsilan. Matheson, East Rutherford, N.J. (USA): Silan. Produkte mit unbekannter Reinheit wurden feindestilliert. Sämtliche Substanzen unterwarf man kurz vor Gebrauch einer HV-Destillation.

Die übrigen Verbindungen synthetisierte man – soweit bekannt – nach Literaturvorschriften, die in einigen Fällen modifiziert wurden, worauf im einzelnen hingewiesen wird:

**Disilan:** Durch Reduktion von Hexachlordisilan nach Literatur<sup>21</sup>.

**Trimethyläthylsilan**<sup>22</sup>: Auf die in der Vorschrift angegebene Entfernung von Silicium-Sauerstoffverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem Rohprodukt wurde verzichtet. Die Reindarstellung erfolgte durch präparative Gaschromatographie des ätherhaltigen Rohdestillates. **Pentamethyldisilan**<sup>23</sup>: Die Reinigung des Rohproduktes geschah in Abänderung der Vorschrift anstatt durch Destillation mittels mikropräparativer Gaschromatographie.

**1.1.2.2-Tetramethyldisilan**: Durch Reduktion von 1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-dichlordisilan<sup>24</sup> mit Li[AlH<sub>4</sub>] unter Standardbedingungen. Die Li[AlH<sub>4</sub>]-Lösung des Rohproduktes wurde durch fraktionierende Hochvakuum-Destillation aufgearbeitet und das Disilan ohne zwischenzeitliche Isolierung direkt massenspektroskopisch untersucht. **1.2-Dimethyldisilan** und **1.1.2-Trimethyldisilan**: Durch Reduktion eines Gemisches von 1.2-Dimethyl-1.1.2.2-tetrachlordinan und 1.1.2-Trimethyl-1.2.2-trichlordinan mit Li[AlH<sub>4</sub>] nach den Angaben von Kumada et al.<sup>25</sup> für die Darstellung von 1.2-Dimethyldisilan. Das Gemisch der Chlordinane fiel beim Versuch der Reindarstellung von 1.2-Dimethyl-1.1.2.2-tetrachlordinan nach Hengge et al.<sup>25</sup> an und konnte selbst durch Feindestillation an der Drehbandkolonne nicht zufriedenstellend getrennt werden. Die Reindarstellung der Disilane gelang durch mikropräparative Gaschromatographie. **1.1.1-Tri-**

*methylsilan*: 4,1 g (0,012 Mol) 1.1.1-Trimethyl-2.2.2-tribromdisilan<sup>26</sup>, gelöst in 35 ml absolutem Di-n-butyläther, versetzte man unter Röhren mit einer Lösung von 381 mg (0,01 Mol) Li[AlH<sub>4</sub>] in 50 ml absoluten Di-n-butyläther. Nach 4-stündigem Röhren bei Raumtemperatur erfolgte die Reinigung durch fraktionierende Hochvakuum-Destillation, der sich unmittelbar die massenspektroskopische Untersuchung anschloß<sup>27</sup>.

Präparative gaschromatographische Reinigung von Trimethyläthylsilan: Säule: Squalan (20% auf Chromosorb P), 60–80 mesh, Länge 4 m (V4a-Stahl), innerer Ø 20 mm; Temperaturen: Säule 70 °C, Injektor 100 °C, Auslaßteil 130 °C; Detektor: 130 °C (FID); Strömung: 460 ml N<sub>2</sub>/min, 1,6 atü; Probenaufgabe: 1, 5 ml/Zyklus; Laufzeit/Zyklus: 1 h; Produktreinheit: 99,95%. Gerät: Hupe & Busch APG 402.

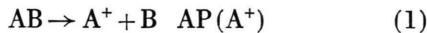
Mikropräparative gaschromatographische Reinigung von Pentamethylsilan: Bei Probenaufgabemengen von 20 µl/Zyklus genügten 26 Zyklen für die Gewinnung ausreichender Substanzmengen. Säule: SE 52 (8% auf Chromosorb G), Länge 2 m (Glas), innerer Ø 1/4 Zoll; Temperaturen: Säule 65 °C, Injektor 200 °C, Detektor (WLD, Brückenstrom 160 mA) 270 °C; Strömung: 29 ml He/min. Gerät: Hewlett-Packart 700.

Mikropräparative gaschromatographische Trennung von 1.2-Dimethyldisilan und 1.1.2-Trimethyl-disilan: 30 Zyklen mit 25–30 µl/Zyklus genügten für die Substanzgewinnung. Säule: SE 52 (8% auf Chromosorb G), Länge 3 m (Stahl), innerer Ø 1/8 Zoll; Temperaturen: Säule 20 °C, Injektor 160 °C, Detektor (WLD, Brückenstrom 160 mA) 200 °C; Strömung: 30 ml He/min. Produktreinheiten: 1.2-Dimethyldisilan (99,01%), 1.1.2-Trimethyldisilan 98,09%). Gerät: Varian 1400.

## Ergebnisse und Diskussion

### A) Bestimmung von Bildungsenthalpienwerten

Die Bestimmung eines Auftrittspotentialwertes eines Ions A aus einer Verbindung AB ermöglicht die Berechnung der Bildungsenthalpie einer der 3 in Gl. (1)



auftretenden Spezies, wenn man die Werte für die anderen beiden kennt. Sind in einer neuen Verbindungsklasse keine Bildungsenthalpien für die Ausgangssubstanzen AB bekannt, so ist es in einem solchen Fall nicht möglich, aus massenspektrometrischen Messungen allein absolute Bildungsenthalpienwerte

zu bestimmen. Man benötigt zumindest einen nach einem anderen Verfahren bestimmten Wert, um die relativen massenspektrometrischen Werte auf eine absolute Basis zu stellen. Da es immer nur verhältnismäßig wenige Prozesse gibt, die es einem erlauben, die Bildungsenthalpie einer Substanz relativ zu einer anderen zu bestimmen, ist dieses Verfahren sehr ungenau, da sich die Fehler additiv durch die ganze Reihe fortpflanzen. Nimmt man aber an, daß Additivitätsregeln Bildungsenthalpien mit genügend Genauigkeit berechnen lassen, und darüber besteht heute wohl kein Zweifel<sup>28</sup>, dann erhält man bei geeigneter Auswahl der Prozesse sehr schnell ein überbestimmtes Gleichungssystem, das eine Auswertung nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate ermöglicht. Die Anwendung von Additivitätsregeln ermöglicht überdies das Erkennen fehlerhafter Messungen.

Wir haben für die Auswertung unserer Ergebnisse das bei metallorganischen Verbindungen meist benützte Allensche Verfahren, wie schon in einer vorangegangenen Arbeit<sup>9</sup>, in einer leicht modifizierten Form angewendet.

Als Meßwerte fanden massenspektrometrische Auftrittspotentialbestimmungen sowie relevante Literaturwerte von Bildungsenthalpien Verwendung, die entweder nach einem speziell für siliciumorganische Verbindungen abgewandelten Verfahren der Verbrennungskalorimetrie<sup>15, 29, 30</sup> oder durch kalorimetrische Bestimmung von Reaktionsenthalpien<sup>31</sup> erhalten wurden. Die Auftrittspotentialwerte für die Reaktionen 12 bis 24 und Reaktion 44 wurden wiederholt und sind mit 2 Ausnahmen identisch mit den von Potzinger und Lampe<sup>9</sup> angegebenen Werten. Alle Werte, mit Ausnahme von Reaktion 17 und Reaktion 44 konnten innerhalb der Fehlergrenzen von 0,1 eV reproduziert werden. Für Reaktion 17 erhielten wir konstant einen Wert, der um 0,2 bis 0,3 eV höher lag als in (9) angegeben. Nun wird üblicherweise der numerisch kleinere Wert bevorzugt, aber die Augleichsrechnung zeigt, daß gerade Reaktion 17 in Verbindung mit Reaktion 15 einen sehr großen Fehler aufweist und die Übereinstimmung beträchtlich verbessert wird, wenn man den von uns gefundenen höheren Wert einsetzt. Für Reaktion 44 wurde ein um 0,2 eV niedrigeres Auftrittspotential gemessen. Zur Reaktion 25 und 26 wurden bereits Werte von Steele et al.<sup>1</sup> angegeben, die in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten stehen.

Tab. 1.

Substanz bzw. Reaktion	$\Delta H_f^f$ (kcal/Mol)	AP (eV)	$\Delta H_f^f$ (Ion) <sup>a</sup> (kcal/Mol)	Lit.
1. SiH <sub>4</sub>	8,2			39
2. Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	17,1			7
3. SiCl <sub>4</sub>	-158,3			14
4. SiHCl <sub>3</sub>	-122,6			39
5. CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	-134,6			14
6. CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	-93,8			14
7. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	-105,7			14
8. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiHCl	-67,8			14
9. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	-79,4			14
10. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si	-56,9			30
11. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-87,3			30
12. SiH <sub>4</sub> → SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	11,9		281,3	
13. Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + SiH <sub>4</sub>	11,95		283,7	
14. CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub>	11,5		278,1	
15. CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> SiH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	11,4		257,9	
16. CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H	11,8		215,0	
17. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> SiH <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub>	11,1		256,4	
18. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	11,5		213,9	
19. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	10,7		229,5	
20. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sup>+</sup> + H	11,1		186,9	
21. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub>	10,5		229,8	
22. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	10,9		187,3	
23. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + H	10,5		160,3	
24. (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	10,25		159,3	
25. SiCl <sub>4</sub> → SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> + Cl	12,6		101,8	
26. SiHCl <sub>3</sub> → SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H	11,9		100,1	
27. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + Cl	11,6		160,5	
28. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,0		158,3	
29. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si → (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,0		147,4	
30. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH → (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + H	10,4		147,6	
31. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH → (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9,75		205,0	
32. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> → (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	10,0		206,6	
33. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiSiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + SiH <sub>3</sub>	9,8			
34. CH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SiSiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sup>+</sup> + SiH <sub>3</sub>	10,3			
35. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSiH <sub>3</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + SiH <sub>3</sub>	9,7			
36. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiSiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub>	10,1			
37. CH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SiSiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub>	11,4			
38. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H → (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	10,2			
39. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiSiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sup>+</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH	10,8			
40. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiSiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	10,75			
41. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiSiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	10,7			
42. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiSiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub>	10,75			
43. SiH <sub>4</sub> → SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H	12,3		238,9	
44. Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + SiH <sub>3</sub>	11,75			
45. Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> + H	11,4		227,2	
46. Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> → SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> + SiCl <sub>3</sub>	11,4			
47. tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SiCl <sub>3</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> + SiCl <sub>3</sub>	10,7			1

<sup>a</sup> Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe wurden mit Hilfe der in Tab. 2 angegebenen Inkrementen berechnet.

Reaktion 27 untersuchten mehrere Arbeitsgruppen <sup>4, 32, 33</sup>, allerdings weichen die Werte sehr stark voneinander ab. Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz wurde bereits von Potzinger und Lampe <sup>9</sup> diskutiert. Der hier gefundene Wert stimmt mit den von Connor et al. <sup>32</sup> angegebenen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Mit den in Tab. 1 angegebenen experimentellen Ergebnissen ist man in der Lage, dreißig Gleichun-

gen für neun Unbekannte aufzustellen. Die Ergebnisse der Rechnung findet man in Tab. 2, Spalte 3. In Spalten 1 und 2 wurden die Ergebnisse von Potzinger und Lampe <sup>9</sup> und von Quane <sup>14</sup> zum Vergleich mit aufgeführt. Auffallend ist der sehr viel höhere Wert für die B(Si – C)-Energie und die negativen Werte für die Wechselwirkungsenergien mit Ausnahme von  $I(CSiSi)$ . Die möglichen Ursachen für das negative Vorzeichen von  $I(ClSiCl)$

wurden bereits von Quane<sup>14</sup> diskutiert, aber es erscheint sehr schwierig, plausible Erklärungen für das negative Vorzeichen der anderen Wechselwirkungsterme zu finden. Eine Analyse der Ausgleichsrechnung zeigt, daß sowohl für den sehr hohen B(Si – C)-Wert wie auch für die negativen Vorzeichen der Wechselwirkungsenergien, mit Ausnahme des  $\Gamma(\text{ClSiCl})$ -Terms, der verwendete Wert für die Bildungsenthalpie des Hexamethyldisilans<sup>30</sup> verantwortlich ist. Läßt man diesen Wert unberücksichtigt, so sinkt nicht nur der B(Si – C)-Wert ganz beträchtlich, sondern auch die negativen Vorzeichen der Wechselwirkungsterme verschwinden. Vor allem aber wird die Fehlerquadratsumme um mehr als einen Faktor 4 kleiner. Wir haben daraus den Schluß gezogen, daß der gemessene Bildungsenthalpiewert für Hexamethyldisilan anzuzweifeln ist. In Spalte 4 von Tab. 2 sind die Zahlenwerte für B und  $\Gamma$  ohne Berücksichtigung von  $\Delta H^f[\text{Si}(\text{CH}_3)_6]$  angegeben. Diese Inkrementa wurden in allen Fällen für die Berechnung von Bildungsenthalpiewerten verwendet.

Tab. 2.

	Ref. <sup>9</sup> (kcal/ Mol)	Ref. <sup>14</sup> (kcal/ Mol)	diese Arbeit (kcal/Mol)	(kcal/Mol) <sup>a</sup>
B(Si – H)	76,8	77,9	77,6 ± 0,4	77,3 ± 0,2
B(Si – C)	60,3	64,9	70,5 ± 1,1	67,4 ± 0,8
B(Si – Cl)	—	102,0	99,5 ± 2,1	100,4 ± 1,1
B(Si – Si)	46,2	—	50,2 ± 2,0	50,9 ± 1,1
(CSiC)	2,5	1,5	–0,07 ± 0,86	0,15 ± 0,47
(CSiCl)		0,8	–0,76 ± 0,95	0,51 ± 0,55
(ClSiCl)		–4,2	–2,23 ± 1,45	–2,92 ± 0,79
(CSiSi)			0,79 ± 0,56	0,78 ± 0,33
(CCSi)			–1,38 ± 0,98	1,38 ± 0,67

<sup>a</sup> ohne Berücksichtigung von  $\Delta H^f[(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2]$ .

Unsere B(Si – Si)- und B(Si – C)-Terme sind deutlich höher als die bisher in der Literatur erschienenen Werte. Offensichtlich handelt es sich bei dem von Potzinger und Lampe<sup>9</sup> angegebenen B(Si – Si)-Wert um einen Rechenfehler. Mit ihren Daten errechnet man ebenfalls einen Wert von 50 kcal/Mol. Der höhere Wert für die B(Si – C)-Energie wird im wesentlichen durch die thermodynamischen Daten erzwungen, aber etwas kompensiert durch den kleineren Wert für den Wechselwirkungsterm  $\Gamma(\text{CSiC})$ . Was den negativen Wert von  $\Gamma(\text{ClSiCl})$  betrifft, so wollte Quane<sup>14</sup> in seiner Arbeit nicht ausschließen, daß es sich um ein Artefakt handle, da der stark negative Wert erst bei

Hinzuziehung der massenspektrometrischen Daten auftritt, obwohl in diesen Ergebnissen keine für das Problem relevanten Daten enthalten waren. Diese Bedenken scheinen durch die jetzigen Untersuchungen ausgeräumt zu sein. Der Vollständigkeit halber sei noch bemerkt, daß mit der Bestimmung der Bildungsenthalpie von Trisilan durch Gunn und Green<sup>7</sup> auch der Wechselwirkungsterm  $\Gamma(\text{SiSiSi}) = 1,2 \text{ kcal/Mol}$  und damit auch die Bildungsenthalpien der höheren Siliciumwasserstoffe berechnet werden können.

### B) Ionisierungsenergien und ionische Dissoziationsenergien

Für die Dissoziationsenergien des Prozesses 2 benötigt man



nach Gl. (3) das Auftrittspotential (AP(A<sup>+</sup>) und

$$\text{D}(\text{A}^+ - \text{B}) = \text{AP}(\text{A}^+) - \text{IP}(\text{AB}) \quad (3)$$

das Ionisierungspotential der Ausgangsverbindung IP(AB).

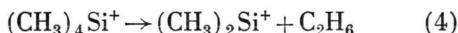
Beim Silan selbst und den einfachen Methylsilanen, die noch eine Si – H-Bindung aufweisen, wird massenspektrometrisch kein Mutterion beobachtet. Es ist daher nicht möglich, ein Ionisierungspotential und damit ionische Dissoziationsenergien zu messen. Zwei Gründe können für das Fehlen des Mutterions namhaft gemacht werden: 1. beim ionischen Grundzustand handelt es sich um einen dissoziativen Zustand, oder 2. die Gleichgewichtsgeometrie des Ions ist so verschieden, daß das vertikale Ionisierungspotential bereits über dem niedrigsten Zerfallskanal liegt. Würde der erste Grund zutreffen, käme es bei der Ionisation zu einer spontanen Dissoziation, während wir es im zweiten Fall mit einer Prädissoziation durch Schwingung zu tun haben. Die Photoelektronenspektroskopie mit ihrer sehr viel höheren Zeitauflösung sollte eine Entscheidung zwischen den beiden Fällen ermöglichen.

Im Falle des Silans findet man photoelektronenspektroskopisch eine breite aufgespaltene Bande mit Schwingungsfeinstruktur<sup>34</sup>. Der Grund für die Aufspaltung ist der Jahn-Teller-Effekt, und damit wird auch das Nichtauftreten eines Mutterions erklärliech. Der niedrigste Dissoziationskanal (Reaktion 12 in Tab. 1) liegt nur 0,25 eV über dem niedrigsten meßbaren Ionisierungspotential, aber deutlich niedriger als das vertikale Ionisierungspotential von 12,3 eV (Tabelle 3).

Tab. 3.

Substanz	IP <sub>ad</sub> (eV)	IP <sub>vert</sub> (eV)	ΔH <sup>f</sup> (Neutral- molekül) (kcal/ Mol)	ΔH <sup>f</sup> (Ion) (kcal/ Mol)
SiH <sub>4</sub>	11,7	12,3	8,2	277,3
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	10,7	11,5	— 4,3	241,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	10,3	10,9	— 16,8	220,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	9,9	10,4	— 29,6	198,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	9,6	10,2	— 42,4	178,4
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	9,8	10,4	— 23,5	201,9
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH	9,5	10,2	— 39,5	179,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si	8,9	9,8	— 56,6	148,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,6	10,5	— 45,7	175,1
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,0	10,6	— 17,1	247,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>	8,0	8,7	— 60,1	123,9
SiCl <sub>4</sub>	11,8	12,2	— 158,3	113,1
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	10,4	10,7		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> SiCl	10,0	10,8	— 79,4	150,6

Derselbe Tatbestand trifft auch auf Methyl-, Dimethyl- und Trimethylsilan zu. Mit steigendem Methylierungsgrad wird jedoch die Stabilität der trivalenten Ionen, verglichen mit den bivalenten, immer größer und im Falle des Tetramethylsilans wäre der Prozeß (4), der praktisch nicht abläuft,



schnell um etwa 1,4 eV ungünstiger als die Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Ion. Das Auftrittspotential des Trimethylsilylions fällt ungefähr mit dem vertikalen Ionisierungspotential zusammen, und daher beobachtet man hier schon, mit geringer Intensität zwar, das Auftreten eines Mutterions. Im Falle von Di- und Triäthylsilan reicht die innere Energie des Ions bei vertikaler Anregung ebenfalls für einen Zerfall aus. Trotzdem beobachtet man in beiden Fällen ein Mutterion. Hier scheint durch die größere Zahl der inneren Freiheitsgrade die Lebensdauer des Ions so erhöht zu werden, daß es auch im Massenspektrometer beobachtbar wird.

Die Si – H-Bindungsenergie im Ion geht in der Reihe Silan – Trimethylsilan beim Methylsilan durch ein Maximum (Tabelle 4). Hier liegt der Verdacht nahe, daß die kleine Bindungsenergie im Silan entweder durch einen zu kleinen Auftrittspotentialwert oder einen zu hohen Ionisierungspotentialwert nur vorgetäuscht wird. Letztere Möglichkeit ist die sehr viel plausiblere. Auf Grund des Jahn-Teller-Effekts kann es zu einer so starken Verzerrung der tetraedrischen Geometrie des Silans kommen, daß die Gleichgewichtskonfiguration des niedersymmetri-

Tab. 4.

Substanz	D(RSi <sup>+</sup> – H) (kcal/Mol)	D(RSi <sup>+</sup> – CR') (kcal/Mol)	D(RSi <sup>+</sup> – SiR') (kcal/Mol)	D(RSi <sup>+</sup> – Cl) (kcal/Mol)
SiH <sub>4</sub>	13,8			
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	25,3	31		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	19	27,6		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	13,8	23		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si		15		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		9,2		
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32,2	37		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>		43,7		
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>		23,0		
SiCl <sub>4</sub>			18,4	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> SiCl			36,8	

schen Silanions außerhalb des Franck-Condon-Bereiches liegt.

Aus Tab. 4 würde man eine D(H<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> – H)  $\approx$  30 kcal/Mol abschätzen und damit würde sich auch das Ionisierungspotential auf ungefähr 11,0 eV erniedrigen.

Der Fall würde hier also sehr ähnlich wie bei Methan<sup>35</sup> liegen, wo mit steigender Empfindlichkeit der Meßanordnungen das Ionisierungspotential auf immer kleinere Werte gedrückt wird. Erstaunlich ist die starke Substituenten-Abhängigkeit der Bindungsenergien im Ion, wofür wir derzeit keine Erklärung haben.

### C) Si – H-, Si – C-, Si – Cl- und Si – Si-Bindungsenergien in Silanen

Die massenspektrometrische Methode erlaubt nicht, wie z. B. kinetische Methoden oder Gleichgewichtsbestimmungen, die Dissoziationsenergie des Neutralmoleküls direkt zu bestimmen. Diese kann vielmehr aus der Bestimmung des Auftrittspotentials AP(A<sup>+</sup>) für die Reaktion (1) und dem Ionisierungspotential von A, IP(A) abgeleitet werden.

$$D(A - B) = AP(A^+) - IP(A) \quad (5)$$

Da es sich bei A normalerweise um ein Radikal handelt, ist die Bestimmung des Ionisierungspotentials schwierig, und im Falle von Silyradikalen ist unseres Wissens kein Ionisierungspotential direkt gemessen worden. Man umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß man Prozesse sucht, die A als Neutralbruchstück liefern und bei denen die Bildungsenthalpie von Ion und Ausgangsverbindung bekannt ist. Bei der Auswahl der Prozesse ist die Stevenson'sche Regel zu beachten.

Tab. 5.

Prozeß	AP (eV)	$\Delta H^\ddagger$ (Neutral- molekül) (kcal/Mol)	$\Delta H^\ddagger$ (Ion) (kcal/Mol)	$\Delta H^\ddagger$ (Neutral- bruchstück) (kcal/Mol)	$\Delta H^\ddagger$ (Neutral- bruchstück) berechnet (kcal/Mol)
1. $\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{SiH}_3$	11,75	17,1	239	48,4	
2. $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + \text{SiH}_3$	9,8	-21,8	160	43,6	45,6
3. $\text{CH}_3\text{H}_2\text{SiSiH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiH}^+ + \text{SiH}_3$	10,3	-9,3	187	40,6	
4. $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + \text{SiH}_3$	9,7	-22,2	160	40,9	
5. $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + \text{H}_2\text{SiCH}_3$	10,1	-34,8	160	37,5	
6. $\text{CH}_3\text{H}_2\text{SiSiH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2^+ + \text{H}_2\text{SiCH}_3$	11,4	-9,3	215	37,9	33
7. $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiH}^+ + \text{H}_2\text{SiCH}_3$	10,75	-21,8	187	38,2	
8. $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiH}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	10,8	-34,8	187	25,9	
9. $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	10,0	-47,3	160	27,3	21
10. $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{Si}$	9,9	-60,1	160	7,6	

Im Falle von Siliciumverbindungen wurde diese indirekte Methode bisher nur auf die Bestimmung der Si – H- und Si – Si-Bindungsenergie in Silan bzw. Disilan angewandt. Eine Erweiterung auf andere Siliciumverbindungen scheiterte am Fehlen von Bildungsenthalpiewerten. Mit Hilfe der in Tab. 2 und Tab. 1 angegebenen Größen lassen sich Bildungsenthalpiewerte sowohl von ionischen wie auch von Neutralbruchstücken berechnen.

In Tab. 5 sind die Prozesse, die die Bildungsenthalpieberechnung eines Silylradikals erlauben, aufgeführt. Für die Berechnung von  $\Delta H^\ddagger$  des  $\text{SiH}_3$ -Radikals kommen zu den bereits bekannten Reaktionen (Tab. 5, 1) aus Disilan noch drei weitere hinzu (Tab. 5, 2–4). Bildungsenthalpien für das Methyl- und Dimethylsilylradikal wurden bisher nicht berichtet.

Mit dem Bildungsenthalpiewert von 7,6 kcal/Mol für das Trimethylsilylradikal und einer Bildungsenthalpie von -29,6 kcal/Mol für das Trimethylsilan, ermittelt aus den Inkrementen in Tab. 2, berechnet man für die Dissoziationsenergie  $D$  [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{H}$ ], 89 kcal/Mol. Davidson und Howard<sup>36</sup> haben kürzlich ihren aus der Thermolyse von Hexamethyldisilan gewonnenen Wert für die Si – Si-Bindungsenergie von 67,3 kcal/Mol berichtet. Sie geben jetzt einen Wert von 80,5 kcal/Mol an. Mit der aus den Inkrementen berechneten Bildungsenthalpie für Hexamethyldisilan von -60,1 kcal/Mol erhält man eine Bildungsenthalpie von 10 kcal/Mol für das Trimethylsilylradikal. Diese Übereinstimmung muß als gut bewertet werden, da die hier abgeleiteten Werte mit einem größeren Fehler als sonst üblich behaftet sind. In unserem Fall weisen ja auch die Bildungsenthalpiewerte der Ausgangsverbindungen einen relativ großen Fehler auf.

So errechnet sich mit den in Tab. 2 angegebenen Standardabweichungen für die Inkremente ein Fehler von 6 kcal/Mol für die Bildungsenthalpie des Hexamethyldisilans. Für  $\Delta H^\ddagger(\text{SiH}_3)$  erhält man als Mittelwert 43,5 kcal/Mol und damit für  $D(\text{H}_3\text{Si} - \text{H}) = 87,5$  kcal/Mol. Kinetische Untersuchungen am System  $\text{H}_2\text{S} - \text{SiH}_4$  weisen ebenfalls darauf hin, daß  $D(\text{H}_3\text{Si} - \text{H}) \leq D(\text{HS} - \text{H}) = 91$  kcal/Mol ist. Dies wird durch die Fähigkeit des HS-Radikals zur Wasserstoffabstraktion von Silan belegt<sup>37</sup>. Die Bildungsenthalpiewerte für das Methyl- und Dimethylsilylradikal scheinen etwas zu hoch zu liegen, ergäbe sich doch ein unverständliches Maximum in den Bindungsenergien in der Reihe Silan – Trimethylsilan. Auf Grund der Meßfehler kann nur die Aussage gemacht werden, daß die Si – H-Bindungsenergie vom Methylierungsgrad unabhängig ist. Als wahrscheinlichster Wert für die Si – H-Bindungsenergie in der Reihe Silan – Trimethylsilan ergibt sich  $89 \pm 4$  kcal/Mol.

Wendet man das Allensche Verfahren auch auf die Silylradikale an – und es besteht nach Benson<sup>38</sup> kein Grund, warum Additivitätsregeln für Radikale nicht gelten sollten – so erhält man für das Trimethylsilylradikal unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen der C – Si-Bindung und der Radikalstelle die Beziehung

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger [(\text{CH}_3)_3\text{Si}] &= 8 = 198,1 \\ &- 3B(\text{C} - \text{Si}) - 3\Gamma(\text{CSiC}) - \Gamma(\text{R}),\end{aligned}\quad (6)$$

wobei  $\Gamma(\text{R})$  berücksichtigt, daß hier ein Radikal vorliegt. Aus dieser Gleichung erhält man  $\Gamma(\text{R}) = -12 \pm 4$  und ist nun in der Lage, Bildungsenthalpiewerte für die übrigen Silylradikale zu berechnen (Tabelle 5). Die oben gemachte Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen der Radikalstelle und

der an Silicium gebundenen Gruppen impliziert eine Unabhängigkeit der Si – H-Bindungsenergie in der Reihe Silan – Trimethylsilan

$$D(Si - H) = B(Si - H) - \Gamma(R). \quad (7)$$

Für die C – Si-Bindungsenergie in den Methylsilanen resultiert der folgende Ausdruck, wobei  $n$  die Zahl der an Silicium gebundenen Methylgruppen angibt

$$D(Si - C) = B(Si - C) - \Gamma(R) + (n-1) \Gamma(CSiC) + 4,3. \quad (8)$$

Wegen des kleinen Zahlenwertes von  $\Gamma(CSiC)$  sollte sich auch die C – Si-Bindungsenergie in den Methylsilanen nur wenig unterscheiden. Man errechnet einen Wert von

$$D(C - Si) = 85 \pm 4 \text{ kcal/Mol}.$$

Die Si – Si-Bindungsenergie in Disilan bzw. den methylierten Disilanen ist durch den Ausdruck gegeben

$$D(Si - Si) = B(Si - Si) - 2 \Gamma(R) + n \Gamma(CSiSi), \quad (9)$$

woraus ein Wert von  $75 \pm 8$  kcal/Mol zustande kommt.

Im Trimethylchlorsilan erhält man für die Si – Cl-Bindungsenergie einen Wert von 116 kcal/Mol. Aus

- <sup>1</sup> W. C. Steele, L. D. Nichols u. F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4441 [1962]. — W. C. Steele u. F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3599 [1962].
- <sup>2</sup> S. Tannenbaum, S. Kaye u. G. F. Lewenz, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3753 [1953]. — S. Tannenbaum, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1027 [1954].
- <sup>3</sup> H. E. O'Neal u. M. A. Ring, Inorg. Chem. **5**, 435 [1966].
- <sup>4</sup> S. J. Band, I. M. T. Davidson u. C. A. Lambert, J. Chem. Soc. London **1968**, A, 2068.
- <sup>5</sup> F. Feher u. H. Rohmer, Angew. Chem. **75**, 859 [1963].
- <sup>6</sup> E. O. Brimm u. H. M. Humphreys, J. physic. Chem. **61**, 829 [1957].
- <sup>7</sup> S. R. Gunn u. L. G. Green, J. physic. Chem. **65**, 779 [1961]. — S. R. Gunn u. L. G. Green, J. physic. Chem. **68**, 947 [1964].
- <sup>8</sup> J. D. Cox u. G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1969.
- <sup>9</sup> P. Potzinger u. F. W. Lampe, J. physic. Chem. **74**, 719 [1970].
- <sup>10</sup> T. L. Allen, J. chem. Physics **31**, 1039 [1959].
- <sup>11</sup> P. Potzinger u. F. W. Lampe, J. physic. Chem. **73**, 3912 [1969].
- <sup>12</sup> I. M. T. Davidson u. I. L. Stephenson, J. chem. Soc. London **1968**, A, 282.
- <sup>13</sup> I. M. T. Davidson, Quart. Rev. **25**, 111 [1971].
- <sup>14</sup> D. Quane, J. physic. Chem. **75**, 2480 [1971].
- <sup>15</sup> S. N. Hajiev u. M. J. Agarmov, J. Organometal. Chem. **22**, 305 [1970].

unseren Messungen lässt sich auch ein Wert für  $D(Cl_3Si - Cl)$  abschätzen, wenn wir den unbekannten Wechselwirkungsterm  $\Gamma(ClSiSi)$  als klein ansehen und vernachlässigen, was auf Grund des von Steele et al.<sup>1</sup> bestimmten Auftrittspotentials für Reaktion 47 und unter Heranziehung von Reaktion 46 und 25 (alle Tab. 1) als zulässig erscheint. Man berechnet dann für die Bildungsenthalpie von Hexachlorsilan einen Wert von  $-243,5$  kcal/Mol. Für das  $SiCl_3$ -Radikal erhält man  $\Delta H^f(SiCl_3) = -83$  kcal/Mol, und für  $D(Cl_3Si - Cl) = 104$  kcal/Mol. Mit der Kenntnis von  $\Delta H^f(SiCl_3)$  wird noch die Berechnung folgender Bindungsenergiewerte möglich:  $D(Cl_3Si - H) = 91,7$ ,  $D(Cl_3Si - CH_3) = 85,6$  und  $D(Cl_3Si - SiCl_3) = 77$  kcal/Mol; alle drei Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den oben angegebenen Werten überein.

Frau M. Topp danken wir sehr für die massenspektrometrischen Messungen und Herrn W. Sonntag für die Aufnahme der Photoelektronenspektren. Die präparativen Arbeiten verdanken wir Frl. R. Schumacher und Herrn E. Eulenbergh, die gaschromatographischen Trennungen den Herren H. Behlau und H. Kötter. — Dank gebührt ferner Herrn Dipl.-Ing. G. Bauer, TH Graz, für die Überlassung von 1.1.1-Trimethyl-2.2.2-tribromdisilan, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für einige Chlorosilane.

- <sup>16</sup> P. Gross, C. Hayman u. S. Mwroka, Trans. Faraday Soc. **65**, 2856 [1969].
- <sup>17</sup> E. Whittle, Chemical Kinetics, ed. by J. C. Polanyi, Butterworths, London 1972, S. 77 ff. (M. T. P. International Review of Science, Physical Chemistry Ser. 1, Vol. 9).
- <sup>18</sup> M. A. Contineanu, D. Mihelcic, R. N. Schindler u. P. Potzinger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 426 [1971].
- <sup>19</sup> D. Mihelcic, P. Potzinger u. R. N. Schindler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78**, 82 [1974].
- <sup>20</sup> P. Potzinger, K.-U. Stracke, W. Küpper u. K. Gollnick, Z. Naturforsch. **30 a**, 340 [1975].
- <sup>21</sup> W. L. Jolly, Inorg. Synth. **11**, 170 [1968].
- <sup>22</sup> F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, R. E. van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrusza u. G. T. Kerr, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 475 [1946].
- <sup>23</sup> M. Kumada, M. Ishikawa u. S. Maeda, J. Organometal. Chem. **2**, 478 [1964].
- <sup>24</sup> M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J.-I. Nakajima u. K. Shiina, J. org. Chem. **21**, 1264 [1956].
- <sup>25</sup> E. Hengge, H. D. Pletka u. F. Höfler, Monatsh. Chem. **101**, 325 [1970].
- <sup>26</sup> E. Hengge, G. Bauer u. G. Kollmann, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>27</sup> 1.1.1-Trimethyldisilan ist auf verschiedenen unabhängigen Wegen bereits dargestellt worden: E. Amberger u. E. Mühlhofer, J. Organometal. Chem. **12**, 55 [1968]; M. Bowrey u. J. H. Purnell, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2594 [1970]; E. Hengge, G. Bauer u. H. Marketz, J. anorg. allg. Chem. **394**, 93 [1972].

- <sup>28</sup> S. W. Benson u. I. H. Buss, J. chem. Phys. **29**, 546 [1958].  
<sup>29</sup> W. D. Good, J. L. Lacina, B. L. DePrater u. J. P. McCullough, J. physic. Chem. **68**, 579 [1964].  
<sup>30</sup> B. S. Iséard, J. B. Pedley u. J. A. Trevorton, J. Chem. Soc. London **1971**, A, 3095.  
<sup>31</sup> M. A. Ring, H. E. O'Neal, A. H. Kadhim u. F. Jappe, J. Organometal. Chem. **5**, 124 [1966].  
<sup>32</sup> J. A. Conner, G. Finney, G. J. Leigh, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, R. D. Sedgwick u. R. F. Simmons, Chem. Commun. **1966**, 178.  
<sup>33</sup> G. G. Hess, F. W. Lampe u. L. H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5327 [1965].  
<sup>34</sup> B. P. Pullen, Th. A. Carlson, W. E. Moddeman, G. U. Schweitzer, W. E. Bull u. F. A. Grimm, J. Chem. Physics **53**, 768 [1970].  
<sup>35</sup> B. Brehm, Z. Naturforsch. **21a**, 196 [1966].  
<sup>36</sup> I. M. T. Davidson u. A. B. Howard, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1973**, 323.  
<sup>37</sup> B. Reimann u. P. Potzinger, Publikation in Vorbereitung.  
<sup>38</sup> S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, J. Wiley, New York 1968.  
<sup>39</sup> Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note 270-3 (1968).