

**Amorphe B/Si/C/N-Hochleistungskeramiken  
aus Einkomponentenvorläufern**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Matthias Kroschel**

Bonn 2001

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Geräte und Methoden</b>	<b>3</b>
2.1	Arbeiten unter Inertgasbedingungen	3
2.2	Massenspektrometrie (MS)	3
2.3	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	5
2.3.1	Übersicht der NMR-aktiven Isotope	5
2.3.2	Lösungs-NMR	6
2.3.3	Festkörper-NMR	6
2.4	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FT-IR)	6
2.5	Röntgendiffraktometrie	7
2.5.1	an Pulvern	7
2.5.2	an Einkristallen	7
2.6	Thermische Analyse: Thermogravimetrie (TG), Differential-Thermo-Analyse (DTA)	8
2.7	Elektronenmikroskopie	8
2.7.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	8
2.7.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	8
2.8	Röntgenabsorptionsspektroskopie der kantennahen Feinstruktur (XANES)	10
2.9	Quantitative Analysen	10
2.9.1	Heißgasextraktionsanalysatoren	10
2.9.2	Optische Emissionspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	12
2.10	Computer und Programme	12
2.11	Herkunft, Vorbereitung und physikalische Daten der Edukte	12
2.12	Nomenklatur	14
<b>3</b>	<b>Synthesekonzepte, Literaturübersicht und Zielsetzung</b>	<b>19</b>
3.1	Synthesekonzepte	19
3.1.1	Nichtoxidische Keramiken	19
3.1.2	Multinäre Nichtoxidische Keramiken	19
3.1.3	Polymerroute	20
3.1.4	Amorphe Keramiken	21
3.1.5	Einkomponentenvorläufer (single-source precursor)	22
3.2	Reaktionen zum Bindungsaufbau im System B/Si/C/N	24
3.2.1	Knüpfung von Silicium-Stickstoff- und Bor-Stickstoff-Bindungen	24
3.2.2	Knüpfung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen	27
3.2.3	Knüpfung von Bor-Kohlenstoff-Bindungen	28
3.2.4	Knüpfung von Silicium-Bor-Bindungen	30

3.2.5	Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen	31
3.2.6	Erzeugung von Silicium- oder Bor-Chlor-Bindungen	31
3.2.7	Austausch von Chlor gegen Wasserstoff	32
3.3	Synthese von B/Si/(C)/(N)-Keramiken über die Polymerroute	33
3.3.1	Polymermischung	33
3.3.2	Polymermodifikation	33
3.3.3	Kopolymerisation und Kokondensation	35
3.3.4	Einkomponentenvorläufer (single-source precursor)	38
3.4	Zielsetzung und potentielle Einkomponentenvorläufer in der Literatur	41
<b>4</b>	<b>Molekulare Einkomponentenvorläufer für B/Si/C/N-Keramiken</b>	<b>46</b>
4.1	<i>Si,Si,Si</i> ,1,1,3,3-Heptakis(dimethylamino)-2-silyl-diborazan	46
4.1.1	Dichlorboryl-trichlorsilyl-amin (TADB) <b>(1)</b>	46
4.1.2	Bis(dimethylamino)boryl-tris(dimethylamino)silyl-amin (TABB) <b>(2)</b>	48
4.1.3	Tris(dimethylamino)boran <b>(3)</b>	53
4.1.4	Chlor-bis(dimethylamino)boran <b>(4)</b>	55
4.1.5	<i>Si,Si,Si</i> ,1,1,3,3-Heptakis(dimethylamino)-2-silyl-diborazan <b>(5)</b>	57
4.2	<i>Si,Si,Si</i> ,1,1,3,3-Heptachlor-2-silyl-diborazan	60
4.2.1	Diethyl-trimethylstannyl-amin, Diethylamino-trimethylstannan <b>(6)</b>	60
4.2.2	Tris(trimethylstannyl)amin <b>(7)</b>	61
4.2.3	1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-trichlorsilyl-distannazan <b>(8)</b>	67
4.2.4	<i>Si,Si,Si</i> ,1,1,3,3-Heptachlor-2-silyl-diborazan <b>(9)</b>	72
4.3	2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-cyclodisilazan <b>(10)</b>	74
4.3.1	Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung	78
4.4	2-Boryl- <i>B,B</i> ,1,1,1,3,3,3-Octachlor-disilazan	85
4.4.1	Calciumchlorid–Ammoniak (1/ <i>n</i> )	86
4.4.2	1,1,1,3,3,3-Hexachlordisilazan (HCDS) <b>(11)</b>	86
4.4.3	2-Boryl- <i>B,B</i> ,1,1,1,3,3,3-octachlor-disilazan <b>(12)</b>	89
4.5	1-(Dichlorboryl)-1-(trichlorsilyl)ethan (TSDE) <b>(13)</b>	92
4.6	Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA)	96
4.6.1	Methyl-trichlorsilyl-amin, Trichlor(methylamino)silan <b>(14)</b>	97
4.6.2	Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin <b>(15)</b>	102
4.6.3	Kontinuierliche Synthese von Methyl-trichlorsilyl-amin	109
4.6.4	Selbstkondensation von Methyl-trichlorsilyl-amin	111
4.7	Dichlorboryl-dichlor(methyl)silyl-methyl-amin <b>(16)</b>	113
4.8	2,4-Diboryl- <i>B,B,B',B'</i> ,1,1,1,5,5,5-decakis(dimethylamino)-trisilazan <b>(17)</b>	118
4.9	4,4,7,7-Tetrachlor-2,2,9,9-tetramethyl-3,8-diaza-2,4,7,9-tetrasiladecan <b>(18)</b>	120
4.10	Vergleich der Einkomponentenvorläufer TADB, TSDE und DMTA	124

<b>5</b>	<b>Präkeramische Polymere aus Einkomponentenvorläufern</b>	<b>127</b>
5.1	Darstellung von Polymeren durch Dehydrochlorierung mit Methylamin	127
5.2	Darstellung von Polymeren durch Dehydrochlorierung mit Ammoniak	129
5.3	Darstellung von Polymeren durch Transaminierung mit Ammoniak	130
5.4	Thermoanalytische Charakterisierung der Polymere	131
5.5	Spektroskopische Charakterisierung der Polymere	134
<b>6</b>	<b>Keramische B/Si/C/N- und B/Si/N-Festkörper</b>	<b>138</b>
6.1	Darstellung von B/Si/C/N-Keramiken aus präkeramischen Polymeren	138
6.2	Darstellung kohlenstofffreier B/Si/N-Keramiken aus präkeramischen Polymeren	141
6.3	Elementaranalysen	143
6.3.1	Die quaternäre Keramik „SiBN <sub>3</sub> C“	143
6.3.2	Die ternäre Keramik B <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>7</sub>	147
6.3.3	In dieser Arbeit neu dargestellte Keramiken	148
6.4	Thermoanalytische Charakterisierung	149
6.4.1	Im Sauerstoffstrom	149
6.4.2	Hochtemperaturmessungen bis 2000 °C	151
6.5	Spektroskopische Charakterisierung	153
6.5.1	Infrarotspektroskopie	153
6.5.2	<sup>11</sup> B-NMR-Spektroskopie	155
6.5.3	<sup>29</sup> Si-NMR-Spektroskopie	159
6.5.4	XANES-Spektroskopie	160
6.6	Charakterisierung durch Röntgenbeugung	162
6.7	Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop	164
6.8	Bestimmung der Paarverteilungsfunktion (PDF) durch Elektronenbeugung	166
6.9	Elektronenspektroskopische Abbildung (ESI)	168
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>171</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>174</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>200</b>
9.1	Abkürzungen und physikalische Größen	200
9.2	Liste der Strukturfaktoren	201
9.3	Umrechnung von Siedepunkten	207
<b>10</b>	<b>Dank</b>	<b>208</b>
<b>11</b>	<b>Übersicht der Moleküle und Molekülnummern</b>	<b>209</b>

---

# Amorphe B/Si/C/N-Hochleistungskeramiken aus Einkomponentenvorläufern

## 1 Einleitung

Keramiken sind die ersten künstlich von Menschenhand hergestellten Werkstoffe. Diese aus natürlichen Rohstoffen wie Ton gewonnenen Materialien werden heute eher als Steinzeug bezeichnet <sup>[1]</sup> und haben mit den Keramiken, von denen in dieser Arbeit die Rede sein wird, außer der hohen thermischen Belastbarkeit nicht mehr viel gemeinsam.

Der Einsatz von Keramiken im Apparate- und Maschinenbau wurde erst im 20. Jahrhundert denkbar, als diese aus reinen und definierten Pulvern hergestellt werden konnten. Diese künstlich hergestellten Werkstoffe werden auf Grund ihrer Eigenschaften auch als Hochleistungskeramiken bezeichnet. Darunter fallen Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  und  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Nitride wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN und AlN sowie Carbide wie SiC und  $\text{B}_4\text{C}$ . <sup>[2-4]</sup> Während die meisten Oxide auch natürlich vorkommen (z. B. Korund, Rubin, Saphir, Zirkonerde, Zirkon), sind die Nitride und Carbide - abgesehen von Funden in Meteoriten - durchweg künstliche Verbindungen. Nachdem im 19. Jahrhundert Siliciumnitrid von *Wöhler* <sup>[5]</sup>, unreines Siliciumcarbid von *Berzelius* <sup>[6, 7]</sup> und Bornitrid von *Bolmain* <sup>[8]</sup> erstmals hergestellt wurden, dauerte es lange bis diese Materialien ihre heutige Bedeutung erlangten. Die in jüngster Zeit veröffentlichte Synthese von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in der Spinell-Struktur belegt die andauernde Aktualität dieses Forschungsgebietes. <sup>[9]</sup>

Wichtige Eigenschaften, durch die sich Hochleistungskeramiken auszeichnen können, sind Hochtemperaturbeständigkeit und -festigkeit, Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit, geringe Dichte, thermische und elektrische Isolation oder Leitfähigkeit sowie magnetische und dielektrische Eigenschaften. Selten ist nur eine dieser Eigenschaften ein ausreichendes Argument für den Einsatz. Es sind vielmehr die Kombinationen mehrerer dieser Eigenschaften, die in vielen Fällen Keramiken im Vergleich mit Metallen überlegen machen.

Die oxidischen Keramiken weisen zwar bessere Sintereigenschaften als die nichtoxidischen Keramiken auf, damit einher geht jedoch eine geringere thermische Belastbarkeit. Für Anwendungen bei höchsten Temperaturen kommen daher - neben teuren und schweren Metallen wie Wolfram - vor allem nichtoxidische Keramiken in Betracht.

Eine Verbesserung in vielerlei Hinsicht konnte erzielt werden seit nichtoxidische Keramiken Anfang der siebziger Jahre statt pulvermetallurgisch erstmals durch Pyrolyse siliciumorganischer Polymere hergestellt wurden. <sup>[10, 11]</sup> Durch das Spinnen der präkeramischen Polymere konnten auch erstmals nichtoxidische Keramikfasern hergestellt werden, was ausgehend von keramischen Pulvern nicht möglich ist.

Eine neue Epoche begann in den achtziger Jahren als erste Versuche unternommen wurden, auf diesem Wege Keramiken, die gleichzeitig Silicium und Bor enthalten, herzustellen (siehe Kapitel 3.3, ab Seite 33).

Der bisherige Höhepunkt in dieser Entwicklung wurde Anfang der neunziger Jahre erreicht, als von *Jansen*, *Wagner* und *Baldus* erstmals Keramiken vorgestellt wurden, die nach Pyrolyse bei 1600 °C keine Phasenseparation in binäre Komponenten zeigten.<sup>[12]</sup> Erreicht wurde dies durch die Synthese der Keramik aus einem Einkomponentenvorläufer, also einem vernetzbaren Molekül, in dem Silicium und Bor enthalten und über ein Stickstoff-Atom kovalent miteinander verbunden sind. Es hat sich gezeigt, dass dieser Ansatz allen anderen Synthesemöglichkeiten für nichtoxidische Bor-Silicium-Keramiken überlegen ist.<sup>[13]</sup> Dabei wurde auch erstmals das Konzept aufgestellt, das Sprödbruchverhalten der Keramik zu vermindern, indem Keramiken ohne Korngrenzen und Netzebenen - also amorphe Keramiken - verwendet werden.

Einen weiteren Ansatz, um das Totalversagen eines keramischen Bauteils durch Bruch zu vermeiden, bieten faserverstärkte Keramiken (CMC = Ceramic Matrix Composite).<sup>[14]</sup> Ein Riss in der Matrix oder in einzelnen Fasern führt noch nicht zum Bruch des gesamten Bauteils, da Risse an den Faseroberflächen abgelenkt oder gestoppt werden. Großes Augenmerk wird daher schon lange auf die hierfür notwendigen keramischen Fasern gerichtet.

Ziel dieser Arbeit ist es - den genannten Konzepten folgend - Fortschritte bei der Synthese von Einkomponentenvorläufern für amorphe nichtoxidische Bor-Silicium-Keramiken zu erzielen. Die in dieser Arbeit entwickelten Keramiken sollen in Form keramischer Fasern geeignet zur Anwendung in CMC-Werkstoffen sein. Da auch heute noch nicht alle genannten Konzepte, die die Grundlage dieser Arbeit bilden, zur Selbstverständlichkeit geworden sind, werden diese in der notwendigen Ausführlichkeit in Kapitel 3.1 ab Seite 19 diskutiert.

## 2 Geräte und Methoden

Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte und Anlagen stehen am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn oder am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart zur Verfügung.

### 2.1 Arbeiten unter Inertgasbedingungen

Praktisch alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten molekularen und polymeren Verbindungen und die meisten Edukte sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff. Daher werden die Reaktionen in Schutzgas durchgeführt. Argon (Reinheitsstufe 4.6, Fa. Air Products, Köln) oder Stickstoff (Reinheitsstufe 4.8, Fa. Air Products) wird hierzu vor der Verwendung zur Trocknung durch aufeinander folgende Glasrohre geleitet, die mit folgenden Trockenmitteln gefüllt sind: Blaugel, Kaliumhydroxid-Schuppen, Molekularsieb (Porengröße 300 pm) und Phosphor(v)-oxid auf Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck, Darmstadt). Um Spuren von Sauerstoff zu entfernen, strömt Argon zusätzlich durch ein Quarzrohr, das mit Titanschwamm (Fa. Degussa, Hanau) gefüllt ist und in einem Röhrenofen auf 800 °C temperiert wird. Stickstoff strömt stattdessen durch ein mit BTS-Katalysator (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) gefülltes Glasrohr.

Alle Glasapparaturen werden vor ihrer Verwendung mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Vakuubrand RD4, Fa. R. Brand, Wertheim; Saugvermögen  $4.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , Enddruck 0.2 Pa) evakuiert, mit einem Bunsenbrenner erhitzt und anschließend mit Argon geflutet.

Arbeitsschritte, die nicht in Glasapparaturen durchführbar sind, werden in einem Handschuhkasten (M-50, Fa. M. Braun, Garching) in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Pyrolysen von präkeramischen Polymeren bis 1000 °C werden in einem Röhrenofen (Fa. Heraeus, Hanau, Typ ROK/A 4/30) mit Quarzglasinnenrohr im Argon-, Stickstoff- oder Ammoniakstrom durchgeführt. Das Calcinieren bis zu 1500 °C erfolgt im Stickstoffstrom in einem Röhrenofen mit Siliciumcarbid-Heizstäben (Typ STF 15/50, Fa. Carbolite Furnaces, Sheffield, Großbritannien) und einem Innenrohr aus Korund. Die Tiegel in Schiffchenform bestehen aus hexagonalem Bornitrid.

### 2.2 Massenspektrometrie (MS)

Keines der zur Verfügung stehenden Massenspektrometer ist geeignet um alle Substanzen zu vermessen, insgesamt erfolgen die Messungen daher an vier verschiedenen Geräten. Allen gemeinsam ist die Ionisation durch Stoß mit Elektronen der Energie 70 eV (EI = Electron Impact).

- A:** Quadrupolmassenspektrometer Automass System 2 (Fa. Unicam, Cambridge, Großbritannien). Der Probeneinlass kann hierbei entweder durch ein direktes Einlasssystem oder durch einen Gaschromatographen (615 GC, Fa. Unicam) erfolgen. Für luftempfindliche flüchtige Verbindungen wird jedoch ein selbst entwickeltes zusätzliches Einlasssystem verwendet. Bei diesem ist ein Vorkammerkolben jeweils über Hähne mit dem Substanzkolben, einer Drehschieberölpumpe (Vakuubrand RD4), einer Argonzufuhr, einem Manometer und einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0.25 \text{ mm}$ ,  $l = 1 \text{ m}$ ), die direkt ins Massenspektrometer führt, verbunden. Die beiden Kolben können bei Bedarf mit einem Heißluftgebläse erwärmt werden. Die Substanzmenge kann - vor allem durch Wahl der Druckverhältnisse - gesteuert werden.
- B:** Massenspektrometer VG Masslab 12-250
- C:** Doppel-Quadrupolmassenspektrometer Finnigan TSQ 700 (Fa. ThermoQuest, Kleinostheim). Auch dieses Gerät verfügt über ein direktes Einlasssystem und einen Gaschromatographen. Für schwerflüchtige Substanzen wird das direkte Einlasssystem, für leichtflüchtige eine stark vereinfachte Variante des unter A beschriebenen Einlasssystems verwendet. Hierbei wird die Glaskapillare durch ein Septum direkt in den Substanzkolben geführt.
- D:** Magnetsektorenspektrometer MS 50 (Fa. Kratos, Manchester, Großbritannien) mit direktem und Chargen-Einlasssystem.

Viele der in den analysierten Verbindungen vorkommenden Elemente (B, Cl, Si und Sn) sind aus zwei oder mehr Isotopen mit großer natürlicher Häufigkeit zusammengesetzt. Anders als bei Verbindungen, die nur aus Elementen wie H, C, N und O bestehen, sind daher die Isotopenmuster in den Massenspektren besonders informativ. Eine Übersicht der Isotopenmuster von allen relevanten Elementen ist in Abbildung 1 zusammengestellt.

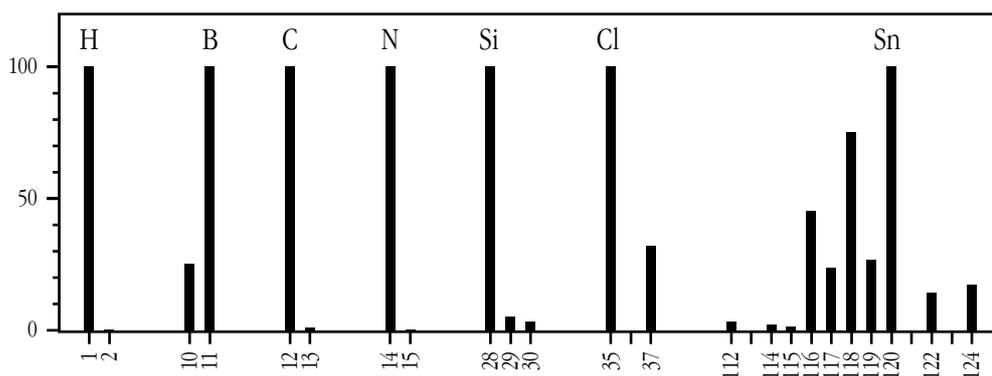


Abb. 1: Isotopenmuster der in den untersuchten Verbindungen enthaltenen Elemente.

In den registrierten Massenspektren werden die Peaks jeweils mit der Massenzahl bezeichnet, die die größte Intensität aufweist. Wie in der Fachliteratur üblich<sup>[15]</sup> wird bei der Angabe der Massenzahl, bzw. dem Verhältnis aus Masse ( $m$ ) und Ladung ( $z$ ), auf die Angabe von Einheiten wie

AMU (Atomic Mass Units = atomare Masseneinheiten) verzichtet. Da keine hoch aufgelösten Massenspektren vorliegen, werden jeweils ganzzahlige Angaben gemacht.

## 2.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

### 2.3.1 Übersicht der NMR-aktiven Isotope

Zur Interpretation der Spektren - insbesondere der Kopplungen bei Zinn-Verbindungen - sind in Tabelle 1 die relevanten Daten der NMR-aktiven Isotope aller auftretenden Elemente zusammengestellt.

Tab. 1: Daten aller NMR-aktiven Isotope ausgewählter Elemente. Die Resonanzfrequenzen sind auf die tatsächlichen Werte des verwendeten Spektrometers umgerechnet. Die relative Empfindlichkeit berücksichtigt die natürliche Häufigkeit und ist auf  $^{13}\text{C}$  normiert.

Isotop	Spin	nat. Häufigkeit [%]	rel. Empf. ( $^{13}\text{C} = 1$ )	Resonanzfrequenz [MHz]
$^1\text{H}$	$1/2$	99.985	5680	300.14
$^2\text{H}$	1	0.015	0.0082	46.07
$^3\text{H}$	$1/2$	-	-	320.13
$^{10}\text{B}$	3	19.58	22.1	32.25
$^{11}\text{B}$	$3/2$	80.42	754	96.31
$^{13}\text{C}$	$1/2$	1.108	1	75.47
$^{14}\text{N}$	1	99.63	5.69	21.68
$^{15}\text{N}$	$1/2$	0.37	0.0219	30.41
$^{29}\text{Si}$	$1/2$	4.7	2.09	59.62
$^{35}\text{Cl}$	$3/2$	75.53	20.2	29.44
$^{37}\text{Cl}$	$3/2$	24.47	3.8	24.51
$^{115}\text{Sn}$	$1/2$	0.35	0.693	98.14
$^{117}\text{Sn}$	$1/2$	7.61	19.54	106.92
$^{119}\text{Sn}$	$1/2$	8.58	25.2	111.87

### 2.3.2 Lösungs-NMR

Die Aufnahme von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren muss in deuterierten Lösungsmitteln erfolgen. Um die Kosten gering zu halten wird möglichst ( $^2\text{H}$ )Chloroform verwendet. Bei reaktiveren Verbindungen wird, je nach Anforderung an den Schmelzpunkt des Lösungsmittels, ( $^2\text{H}_6$ )Benzol oder ( $^2\text{H}_8$ )Toluol verwendet. Alle Lösungsmittel werden über Molekularsieb (300 pm) getrocknet. Kalibriert wird jeweils intern auf ein Restprotonen-Signal des Lösungsmittels. Die Verschiebungsskala ist jeweils bezogen auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$  ppm). Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren werden  $^1\text{H}$ -Breitband entkoppelt aufgenommen.

$^{11}\text{B}$ -Spektren können in beliebigen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Kalibriert wird extern auf  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ . Auch die Verschiebungsskala ist auf Diethylether–Trifluorboran (1/1) als Nullpunkt bezogen.

Alle Messungen erfolgen mit einem AMX 300-Spektrometer (Fa. Bruker, Karlsruhe). Die Resonanzfrequenzen für dieses Gerät können Tabelle 1 entnommen werden.

Die Messungen werden mit dem Programm „WINNMR“ ausgewertet. <sup>[16]</sup>

### 2.3.3 Festkörper-NMR

Die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spektren werden auf einem Unity 400 Spektrometer (Fa. Varian, Darmstadt) bei 127.9 bzw. 79.2 MHz aufgenommen ( $B_0 = 9.4$  T). Zur Verbesserung der Auflösung wird die MAS-Technik (magic angle spinning) verwendet. Die Messungen erfolgen in einem 5 mm-Probenkopf (Fa. Doty Scientific, Columbia, South Carolina, USA), die Probenrotation erfolgt mit 12 bzw. 8 kHz. Kalibriert wird extern mit Diethylether–Trifluorboran (1/1) bzw. Tetramethylsilan. Auf diese Substanzen wird auch jeweils die Verschiebungsskala bezogen.

## 2.4 Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarotspektren werden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 113v (Fa. Bruker, Karlsruhe) erstellt. Bei festen Proben werden jeweils 1 mg Substanz mit 500 mg getrocknetem Kaliumbromid im Achatmörser verrieben und zu Tabletten gepresst. Dazu wird das Presswerkzeug ( $\varnothing = 13$  mm) evakuiert und für 10 min mit 10 t belastet ( $p = 0.74$  GPa). Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben werden im Handschuhkasten präpariert. Die Spektren von flüssigen Proben werden in Küvetten mit Fenstern aus Kaliumbromid gemessen (Probe: 20  $\mu\text{m}$ , Fenster: 3 mm Schichtdicke).

## 2.5 Röntgendiffraktometrie

### 2.5.1 an Pulvern

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wird ein Zweikreis-Pulver-Diffraktometer STADI P (Fa. STOE & Cie, Darmstadt) mit Debye-Scherrer-Geometrie verwendet. Die Röntgenstrahlung aus einer Feinfokusröhre mit Kupfer-Anode wird an einem gebogenen Germanium-Einkristall [111] zu einem monochromatischen Strahlenbündel ( $\lambda = 154.056 \text{ pm}$ ) monochromatisiert, welches auf den Goniometerkreis fokussiert ist. Die Proben werden in geschlossenen Glaskapillaren ( $\varnothing = 0.1\text{--}0.3 \text{ mm}$ ) oder bei luftunempfindlichen Proben auch als Flächenpräparate vermessen. Hierfür wird zunächst auf einer Myllar-Folie ein dünner Fettfilm (Baysilon, Fa. Bayer, Leverkusen) aufgebracht, die Probe wird aufgestäubt und mit einer zweiten Folie abgedeckt.

Als Detektor dient ein gebogener ortsempfindlicher Proportionalzähler (PSD = Position Sensitive Detector) mit einem Winkelbereich von ca.  $45^\circ$  und einer Winkelauflösung von  $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$ . Die Steuerung des Pulverdiffraktometers und die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt computerunterstützt mit der Software Visual XPow.<sup>[17]</sup> Die Messzeit beträgt in der Regel 2 h, in einzelnen Fällen auch mehr. Die Identifizierung kristalliner Substanzen erfolgt durch Vergleich mit bekannten Substanzen deren kristallographische Daten in Datenbanken (z. B. JCPDS<sup>[18]</sup>, ICSD<sup>[19]</sup>) niedergelegt sind.

### 2.5.2 an Einkristallen

Für die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen steht ein Vierkreisdiffraktometer mit  $\kappa$ -Geometrie (Typ CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande) zur Verfügung. Die Röntgenstrahlung für dieses Gerät kommt aus einer Feinfokusröntgenröhre mit Molybdän-Anode und wird an einem Graphitkristall monochromatisiert (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ). Die Diffraktometersteuerung sowie die Speicherung und Verarbeitung der Messdaten erfolgt computergestützt.

Zur Auswertung der Daten wird das Programmpaket WINGX<sup>[20]</sup> mit integriertem SHELXS-93<sup>[21]</sup> verwendet. Zur Datenreduktion dient das Programm CADSHEL.<sup>[22]</sup> Auf systematische Auslöschungen werden die Daten mit Hilfe der grep-Funktion des Programms BBedit Lite<sup>[23]</sup> untersucht. Die Strukturlösung mit direkten Methoden ist mit dem Programm SHELXS-86<sup>[24]</sup> durchführbar. Zur Verfeinerung des gefundenen Strukturmodells wird das Programm SHELXL-97<sup>[25]</sup> eingesetzt. Die Abbildungen von Kristallstrukturen werden mit dem Programm Diamond<sup>[26]</sup> gezeichnet.

## 2.6 Thermische Analyse: Thermogravimetrie (TG), Differential-Thermo-Analyse (DTA)

Das thermische Verhalten von Festkörpern bis ca. 1400 °C wird in Korundtieglern mit einem Simultan-Thermo-Analysengerät STA 429 (Fa. Netzsch, Selb) untersucht. Außer der simultanen Erfassung von Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) ist durch das über eine heizbare Stahlkapillare angeschlossene Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 421, Fa. Balzer, Hudson, NH, USA) die Detektion flüchtiger Zersetzungsprodukte möglich.

Untersuchungen des thermischen Verhaltens bis ca. 2000 °C erfolgen in einem Hochtemperatur-Simultan-Thermo-Analysengerät STA 409 (Fa. Netzsch, Selb) in Graphittiegeln.

## 2.7 Elektronenmikroskopie

### 2.7.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wird ein DSM 940 (Fa. Zeiss, Oberkochen) eingesetzt. Es arbeitet bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und ist mit einer energiedispersiven Einheit zur Mikroanalyse ausgestattet (PV 9800, Fa. EDAX, Taunusstein).

### 2.7.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wird ein CM 30-ST (Fa. Philips) mit LaB<sub>6</sub>-Kathode und ein CM 300 UT-FEG (Fa. Philips) mit Ultra-Twinlinse und Feldemissionsquelle (FEG = Field Emission Gun) verwendet. Beide Geräte arbeiten mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und sind mit einem Energiefilter (GIF = Gatan Imaging Filter) und einem Parallelen EEL-Spektrometer<sup>1</sup> (Gatan Puls 666) bzw. einem EDX-Analysator mit Germanium Halbleiterkristall (Fa. Noran Instruments) ausgestattet. Die Spektren und Abbildungen werden mit einem Dioden-Array bzw. einer CCD-Kamera (Charge-Coupled Device) mit einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixel und einem Dynamikbereich von 14 Bit aufgenommen.

Neben Standardmethoden der TEM werden vor allem elektronenspektroskopische Abbildungen (ESI = Electron Spectroscopic Imaging) angefertigt und Paarverteilungsfunktionen (PDF = Pair Distribution Function) bestimmt. Diese modernen Anwendungen sind erst möglich, seit effektive Energiefilter zur Verfügung stehen (EFTEM = Energy Filtering TEM).

**ESI:** <sup>[27]</sup>

Bei der ESI-Technik werden ausschließlich inelastisch gestreute Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust zur Abbildung genutzt. Im EEL-Spektrum kann man auf dem zu hohen Energiever-

<sup>1</sup> EEL = Electron Energy Loss

lusten ( $\Delta E$ ) etwa exponentiell abfallenden Untergrund Ionisationskanten beobachten (Abb. 2). Mit der Drei-Fenster-Methode kann eine Abbildung mit genau den Elektronen erzeugt werden, die an einem bestimmten Element inelastisch gebeugt wurden. Dabei werden zunächst zwei Aufnahmen mit Elektronen im Energieverlustbereich vor der Ionisationskante aufgenommen. Aus diesen wird pixelweise der Untergrund für die dritte Aufnahme extrapoliert. Die dritte Aufnahme wird im Energieverlustbereich hinter der Ionisationskante aufgenommen und gibt nach pixelweisem Abzug des Untergrundes die Verteilung des jeweiligen Elements im Bildausschnitt wieder. Die Energiefenster der drei Aufnahmen für die einzelnen Elemente und die jeweiligen Messzeiten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: Parameter zur Aufnahme der ESI-Bilder. (Alle Energien in eV)

Element	Kante	$\Delta E$	1. Fenster	2. Fenster	3. Fenster	Messzeit
Silicium	L <sub>2,3</sub>	99	79 ± 5	88 ± 5	107 ± 5	1 s
Bor	K	188	160 ± 5	176 ± 5	198 ± 5	2 s
Kohlenstoff	K	284	242 ± 10	269 ± 10	304 ± 10	5 s
Stickstoff	K	401	356 ± 10	381 ± 10	413 ± 10	10 s

Die Bilder werden mit einer Auflösung von 0.06 nm auf dem CCD-Chip registriert, wodurch letztlich eine Auflösung von etwa 0.7 nm erreicht werden kann. An diesem Gerät konnten vor kurzem von *Freitag* und *Mader* Barium-Schichten im Abstand von 0.42 und 0.76 nm in NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> aufgelöst werden.<sup>[28]</sup>

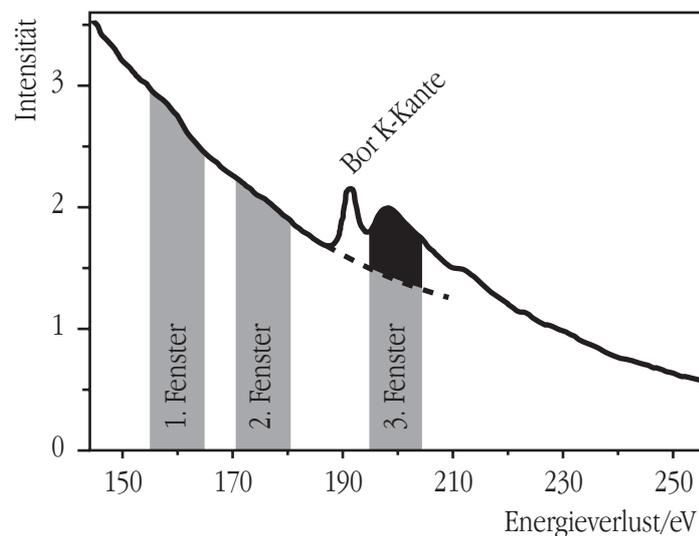


Abb. 2: Ausschnitt eines EEL-Spektrums im Bereich der Bor K-Kante. Elektronen aus dem schwarz gezeichneten Bereich werden effektiv zur Abbildung genutzt.

Zur Probenvorbereitung werden die Keramiken im Achat-Mörser zerrieben und auf einen Kohlenstofflochfilm gebracht, der von einem Kupfernetz getragen wird.

### **PDF:**

Ein wesentlicher Vorteil die PDF mittels Elektronenbeugung zu bestimmen liegt darin, dass kleinste und damit sehr definierte Proben verwendet werden. Durch die Begutachtung der Proben im Abbildungsmodus ist der Einfluss von Fremdstoffen praktisch ausgeschlossen. Anders als bei ESI sind inelastisch gestreute Elektronen hier störend und müssen herausgefiltert werden. Mit dem verwendeten Gerät sind große Streulängen erreichbar ( $Q_{max} = 300 \text{ nm}^{-1}$ ). Die Auflösung von Atompaarabständen beträgt damit etwa 0.02 nm.

## **2.8 Röntgenabsorptionsspektroskopie der kantennahen Feinstruktur (XANES)**

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge die Intensitätsabnahme der Strahlung beim Durchgang durch die Probe gemessen. Bei hinreichend hoher Auflösung der Messapparatur ist eine Feinstruktur der Absorptionskanten zu beobachten. Lage und Form der Absorptionskante ist abhängig vom Bindungszustand des betreffenden Atoms. Durch Vergleich mit Referenzsubstanzen werden Rückschlüsse auf unbekannte Proben gezogen.

Die verwendete Strahlung wird vom Synchrotron ELSA (Elektron Stretcher and Accelerator; Physikalisches Institut der Universität Bonn) erzeugt. Für die Messung der K-Kanten von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff wird die Strahlung am Messplatz BN0 mit einem Hochenergie-Toroidgitter (HE-TGM, 2400 Linien pro mm) monochromatisiert. Die Monochromatisierung für die Messung an der K-Kante von Silicium erfolgt am Messplatz BN3 mit einem Doppelkristallmonochromator (InSb(111)-Kristalle). Die Energieauflösung an dieser Kante beträgt etwa 0.8 eV.

## **2.9 Quantitative Analysen**

### *2.9.1 Heißgasextraktionsanalytoren*

Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt keramischer Proben wird mit einem Heißgasextraktionsanalytator TC 436 (Fa. Leco, St. Joseph, MI, USA) bestimmt (Abb. 3). Im Heliumstrom fällt dabei die in eine Zinnhülle eingewogene Probe zusammen mit Metallzuschlägen (0.9 g Nickel-Späne, 0.3 g Zinn-Tablette) in den auf ca. 2500 K aufgeheizten Graphittiegel. Primär entstandenes CO wird zu CO<sub>2</sub> oxidiert und mittels Infrarotabsorption gemessen. Nach Absorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erfolgt die Bestimmung von Stickstoff als N<sub>2</sub> in einer Wärmeleitfähigkeitszelle. Kalibriert wird mit zertifizierten Stahlstandards, die Probeneinwaage beträgt ca. 10 mg.

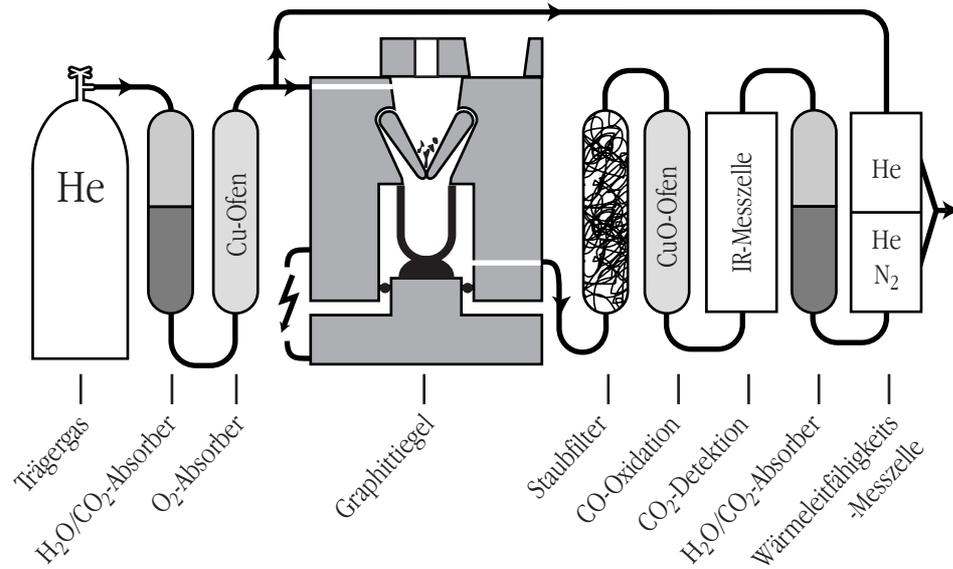


Abb. 3: Prinzipskizze eines Heißextraktionsanalysators zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in keramischen Proben nach reduzierendem, thermischen Aufschluss.

Der Kohlenstoffgehalt wird mit einem Heißextraktionsanalysator C-200 (Fa. Leco, Abb. 4) bestimmt. In einem Mullitiegel werden die Probe und Metallzuschläge (0,8 g Eisengranulat, 1,0 g Kupfergranulat) im Sauerstoffstrom induktiv aufgeschmolzen. Die Bestimmung von Kohlenstoff erfolgt durch Infrarotabsorption von CO<sub>2</sub>. Kalibriert wird mit Wolframcarbid oder zertifizierten Stahlstandards.

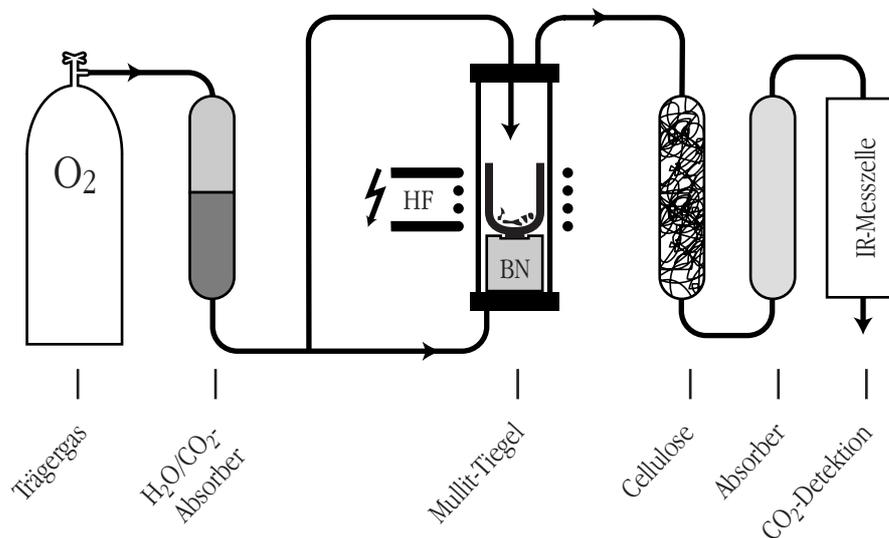


Abb. 4: Prinzipskizze eines Heißextraktionsanalysators zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff in keramischen Proben nach oxidierendem, thermischen Aufschluss.

### 2.9.2 Optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

(ICP-OES = Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer)

Die Bestimmung von Silicium- und Bor-Gehalten erfolgt mit einem Optischen IRIS Advantage-Emissionsspektrometer (Fa. Thermo Jarrell Ash Corporation) mit Echelle-Optik und CID-Halbleiterdetektor. Die Proben werden mikrowellenunterstützt in einem Druckgefäß mit 3 ml HF, 2 ml HNO<sub>3</sub> und 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> innerhalb von 20 min aufgeschlossen. Von jeder Probe erfolgen drei unabhängige Aufschlüsse, die jeweils dreimal gemessen werden. Die Messung von Silicium und Bor erfolgt simultan im Argonplasma bei 1.15 kW. Zur Korrektur von Instabilitäten in Zerstäuber und Plasma wird zusätzlich Germanium als interner Standard zugesetzt.

## 2.10 Computer und Programme

Der wesentliche Teil dieser Arbeit wird auf einem Power Mac G4 (Fa. Apple, Cupertino, CA, USA) unter dem Betriebssystem MacOS<sup>[29]</sup> mit dem Programm RagTime<sup>[30]</sup> angefertigt. Vektorgraphiken werden mit dem Programm Illustrator<sup>[31]</sup> erstellt bzw. bearbeitet, Pixelgraphiken mit dem Programm Photoshop.<sup>[32]</sup> Chemische Formeln werden mit Chemdraw<sup>[33]</sup> und mathematische Formeln mit MathMagic<sup>[34]</sup> gesetzt. Daten aus den Massenspektren, die nur in gedruckter Form vorliegen, werden mit dem Programm dataThief<sup>[35]</sup> erfasst. Die Simulation von Isotopenmustern für die Auswertung der Massenspektren erfolgt teils mit dem Programm Isotope<sup>[36]</sup> und teils mit selbst entworfenen Rechenroutinen. Die elektronische Version dieser Arbeit wird direkt mit RagTime unter Mitwirkung des Acrobat-Programmpakets<sup>[37]</sup> erstellt.

Spezielle Programme zur Auswertung von Messdaten sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

## 2.11 Herkunft, Vorbereitung und physikalische Daten der Edukte

Die Bezugsquellen, die Vorbereitung und physikalische Daten von Edukten und Lösungsmitteln sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zusätzlich sind die physikalischen Daten des Nebenproduktes Chlortrimethylsilan aufgeführt.

Tab. 3: Bezugsquellen und Vorbereitung von Edukten, sowie physikalische Daten von Edukten und Nebenprodukten. (Dest. = Destillation)

Substanz	CAS-Nr.	Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Dichte [g·mol <sup>-1</sup> ] / °C	Bezugsquelle	Trocknung	Lösungs-
								mittel ...
<i>n</i> -Hexan	[110-54-3]		-95	69	0,659	Riedel-deHaën	LiAlH <sub>4</sub> + Dest.	
<i>n</i> -Pentan	[10-66-0]		-129	35	0,626	Merck	LiAlH <sub>4</sub> + Dest.	
Diethylether	[60-29-7]		-116	35	0,71	Merck	LiAlH <sub>4</sub> + Dest.	
<i>n</i> -BuLi/Hexan		(1,6 mol·l <sup>-1</sup> )			0,68	Acros	-	
H <sub>2</sub> N	[7664-41-7]	17,03	-78	-33	0,6826 / -34	Air Products	Natrium + Dest.	
H <sub>2</sub> NMe	[7489-5]	31,06	-92	-8	0,7691 / -78	Gerling Holz+Co	KOH/Molsieb	
HNMe <sub>2</sub>	[124-40-3]	45,09	-96	8	0,687 / -6	Air Products	KOH/Molsieb	
HNEt <sub>2</sub>	[109-89-7]	73,14	-39	55	0,704	Riedel-deHaën	Molsieb + Dest.	
BCl <sub>3</sub>	[10294-34-5]	117,17	-107	13	1,4339 / 0	Air Products	„Destillation“	
SiCl <sub>4</sub>	[10026-04-7]	169,9	-69	57	1,483	Riedel-deHaën	Destillation	
HMDS	[999-97-3]	161,4	-82	126	0,774	Bayer AG	Molsieb + Dest.	
<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> SiH	[998-41-4]	200,44		225	0,779	Aldrich	Destillation	
Me <sub>3</sub> SiCl	[75-77-4]	108,64	-58	57	0,859	(entfällt, da Nebenprodukt)		
Cl <sub>3</sub> SiCH=CH <sub>2</sub>	[75-94-5]	161,49		90	1,27	ABCR	Destillation	
Me <sub>3</sub> SnCl	[1066-45-1]	199,25	38	180		Acros	-	
CaCl <sub>2</sub>	[10043-52-4]	110,99				Merck	175 °C / 40 Pa	

### 2.12 Nomenklatur

Für die Namensgebung praktisch aller chemischen Substanzen wurden von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Regeln und Empfehlungen erarbeitet, deren Anwendung international und interdisziplinär sicherstellt, dass immer eindeutig ist, was für eine Substanz jeweils gemeint ist. Die aktuellsten IUPAC-Empfehlungen für die Nomenklatur in der anorganischen und organischen Chemie stammen aus den Jahren 1990 bzw. 1993. Beide Werke wurden in die deutsche Sprache übersetzt und dabei an diese angepasst.<sup>[38, 39]</sup> Die Regeln kennen dabei viele unterschiedliche Nomenklatorsysteme, von denen einige nur bei organischen und andere eher bei anorganischen Verbindungen sinnvoll sind. Es gibt Binär-, Koordinations-, Substitutions-, Hantzsch-Widman-, Funktionsklassen-, Austausch-, Konjunktions-, Additions-, Subtraktions-, Multiplikations- und Annelierungsnomenklatur sowie spezielle Nomenklaturen z. B. für Oxosäuren oder Borane und darüber hinaus sind in vielen Fällen Trivialnamen oder Halbtrivialnamen erlaubt.

#### *Nomenklatur molekularer Verbindungen*

Für die anorganische Chemie sind drei Nomenklatorsysteme gleichwertig empfohlen: Binär-, Koordinations- und Substitutionsnomenklatur. So ist für  $\text{SiCl}_4$  keine der Bezeichnungen Siliciumtetrachlorid, Tetrachlorosilicium und Tetrachlorsilan durch das Regelwerk eindeutig bevorzugt. Bei molekularen Verbindungen ist die Substitutionsnomenklatur am universellsten anwendbar und wird deswegen in dieser Arbeit für diese Verbindungen konsequent eingesetzt. Die nach den beiden anderen Systemen gebildeten Namen können leicht den unzutreffenden Eindruck von Salzen bzw. Komplexen erwecken. Für die Bildung des Stammnamens von heterocyclischen Verbindungen kann auf das Hantzsch-Widman-System zurück gegriffen werden. In einzelnen Fällen wird der Name deutlich vereinfacht, wenn der Stammname mit der Austauschnomenklatur gebildet wird (z. B. in Kapitel 4.9, Seite 120).

Auch im Rahmen der Substitutionsnomenklatur sind für Moleküle, die keine homoatomaren Bindungen enthalten, mehrere regelkonforme Namen möglich. Dies soll am Beispiel von TADB diskutiert werden. Nach Abschnitt I-2.15.4 (b)<sup>[38]</sup> müsste zwar als Stammverbindung „Boran“ gewählt werden, weil Bor im Periodensystem der Elemente weiter links als Silicium und Stickstoff steht, aber für einkernige Verbindungen wird der Name nach Abschnitt I-7.2.3.2<sup>[38]</sup> auf das einkernige Stammhydrid des jeweils „zweckmäßigen“ Skelettelements bezogen. Diese Regel enthält nicht die eigentlich sinnvolle Eindeutigkeit, erlaubt aber damit grundsätzlich Bor, Silicium oder Stickstoff als Stamm zu wählen. Streng geregelt ist dagegen in jedem Fall die Reihenfolge der Substituenten im Namen (R-0.1.8.3<sup>[39]</sup>). Außer dem möglichen systematischen Stammnamen Azan ist auch der üblichere Name Amin erlaubt. TADB kann damit Dichlor(trichlorsilylamino)boran, Dichlorboryltrichlorsilylamin und Trichlor(dichlorborylamino)silan genannt werden. Versucht man nun festzulegen, welcher Name der „zweckmäßigste“ ist, so kommt man bei Wahl des zentral gelegenen Atoms als Stamm eigentlich immer zum insgesamt einfachsten und damit verständlichsten Namen. In dieser

Arbeit wird daher konsequent der Stammname mit dem Zentralatom gebildet, wenn es keine anderen übergeordneten Nomenklaturregeln gibt. Selbst mit dieser Vorgabe sind in Einzelfällen mehrere richtige Namen möglich, die dann meist alle genannt werden. Ketten mit Repetiereinheiten können nach Abschnitt I-7.2.3.5<sup>[38]</sup> entsprechend benannt werden. Da der Name dadurch meist vereinfacht wird, wird von dieser Nomenklaturregel Gebrauch gemacht. Bei den Verbindungen dieser Arbeit lautet der Stammname somit oft „Disilazan“.

Die in der bisherigen Literatur verwendeten Abkürzungen (TADB<sup>[40]</sup>, TABB<sup>[40]</sup>, TSAB<sup>[41]</sup>, TSDE<sup>[42]</sup>, DSDE<sup>[42]</sup>, CSDE<sup>[42]</sup>, DADB<sup>[43]</sup>, MADB<sup>[43]</sup>) werden jeweils genannt und teilweise auch verwendet, obwohl nur die Abkürzungen CSDE von einem IUPAC-Namen abgeleitet wurde.

Ein IUPAC-Name legt immer eindeutig und unverwechselbar eine Verbindung fest. Besonders in Datenbanken sollte aber auch umgekehrt jede Struktur nur einen eindeutigen Namen haben. Diese Eindeutigkeit geht allerdings immer zu Lasten der Verständlichkeit von Namen. Vom Chemical Abstracts Service (CAS) werden z. B. die Verbindungen TADB und TABB unter den folgenden Bezeichnungen geführt:

Boranamine, 1,1-dichloro-*N*-(trichlorosilyl)-

bzw.

Silanetetramine, *N*<sup>'''</sup>-[bis(dimethylamino)boryl]-*N,N,N',N',N'',N'''*-hexamethyl-

Die beiden Verbindungen mit sehr ähnlicher Struktur haben also unterschiedliche Stammnamen und die chemisch ähnlichen NMe<sub>2</sub>-Gruppen an Silicium und Bor erscheinen in diesem Namen so unterschiedlich, dass diese Ähnlichkeit völlig verschleiert wird. Es handelt sich hierbei auch nicht um IUPAC-Namen. Für Datenbanken ist die Eindeutigkeit in beiden Richtungen notwendig und rechtfertigt auch komplizierte Namen, für den täglichen Gebrauch ist es aber wesentlich vorteilhafter unter mehreren richtigen IUPAC-Namen den aussagekräftigsten auszuwählen.

### *Summenformel molekularer Verbindungen*

Es werden - vor allem bei kleinen Molekülen - die IUPAC-Regeln für das Aufstellen der Summenformeln befolgt. Bei größeren Molekülen werden stattdessen bevorzugt linearisierte Strukturformeln verwendet, da diese wesentlich aussagekräftiger als Summenformeln sind.

### *Summenformel von Keramiken aus Silicium, Bor, Stickstoff und Kohlenstoff*

Bisher ist in der Fachliteratur keine einheitliche Wahl der Reihenfolge bei der Nennung der Elementsymbole zu beobachten. Meist findet man SiBNC<sup>[12]</sup> oder SiBCN<sup>[44]</sup>, aber auch BSiCN<sup>[45]</sup>, SiCNB<sup>[46]</sup>, SiNBC<sup>[47]</sup> und SiNCB<sup>[48, 49]</sup>.

Nach den IUPAC-Regeln (I-4.6.1.2<sup>[38]</sup>) werden erst in alphabetischer Reihenfolge die elektropositiveren Elemente, dann in gleicher Weise die elektronegativeren genannt. Die Einordnung muss dabei

individuell nach relativer Elektronegativität vorgenommen werden. Dies ist nicht immer eindeutig, was man schon daran erkennt, dass nach dem allgemeinen Vorschlag des Regelwerkes alle vier Elemente als elektronegativ gelten. Während in diesem System Silicium und Bor wohl eindeutig als elektropositiv gelten dürfen und Stickstoff ohne Zweifel elektronegativ ist, ist die Einordnung von Kohlenstoff schwieriger. Da in den sicher bekannten binären Verbindungen dieser Elemente Kohlenstoff eher als Carbid vorliegt, ist es sinnvoller ihn - auch bei den Keramiken, bei denen seine Rolle nicht eindeutig geklärt ist - entsprechend einzuordnen. Eine mittlere, also „elektroneutrale“ Einordnung ist in der IUPAC-Regel nicht vorgesehen. Es ergibt sich für diese Keramiken somit BSiCN als Reihenfolge, oder BCSiN, wenn Kohlenstoff elektropositiv eingeordnet wird. Wählte man (entgegen den IUPAC-Regeln) allein die Elektronegativität als Kriterium, ergäbe sich die Reihenfolge SiBCN. Auch bei den Summenformeln weicht die vom CAS verwendete Sortierung von den IUPAC-Empfehlungen ab. Das dort verwendete Hill-System ist zwar weniger aussagekräftig, aber immer eindeutig und daher für Datenbanken wesentlich besser geeignet.

Hat man die Frage der Elementreihenfolge geklärt, steht man vor dem eigentlichen Problem, das darin besteht, dass es sich hier meist um nichtstöchiometrische Verbindungen handelt. Während es für kristalline nichtstöchiometrische Verbindungen zahlreiche IUPAC-Regeln und Vorschläge gibt, sind amorphe nichtstöchiometrische Verbindungen noch „Niemandland“.

Die einzige Information über die Zusammensetzung der Verbindungen resultiert aus quantitativen Analysen, die in diesem stofflichen System eine recht begrenzte Genauigkeit haben (vgl. Kapitel 6.3, Seite 143).

Um eine Summenformel für diese Verbindungen aufzustellen, sind zunächst aus den analytischen Daten stöchiometrische Indizes zu errechnen. Für die Darstellung dieser Indizes gibt es mehrere Möglichkeiten. Besonders bei der Benennung von Legierungen verbreitet ist eine Umrechnung, nach der die Summe der Indizes eins ergibt. Damit sind direkt aus der Summenformel Atomprozent ablesbar. Bei Keramiken ist es eher üblich, einen Index auf eins zu normieren. Dies kann der kleinste, der erstgenannte oder der größte sein. Häufig wird auch versucht, die Indizes durch Multiplikation mit einem gemeinsamen Faktor und/oder durch Runden auf ganze Zahlen zu bringen. Abgesehen von Rundungsfehlern führt dies zu einer schlechteren Vergleichbarkeit der Keramiken untereinander. Da der Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoff in der Regel eher veränderlich ist als die Anteile an Silicium und Bor, sollten diese Elemente bei der Wahl der Indizes zunächst nicht berücksichtigt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Keramiken untereinander sollte immer ein Index auf eins normiert werden, womit noch vier Möglichkeiten verbleiben. Auf eins gesetzt wird immer Silicium, immer Bor, immer der kleinere oder immer der größere Index. Letzterem ist der Vorzug zu geben, da bei sehr unterschiedlich großen Gehalten an Silicium und Bor die ersten drei Möglichkeiten zu sehr großen Indizes bei den anderen Elementen führen können.

Eine weitere Problematik, die besonders bei diesen nichtstöchiometrischen Verbindungen auftritt, soll am Beispiel von „SiBN<sub>3</sub>C“ diskutiert werden. Die Summenformel dieses Prototyps amorpher BSiCN-Keramiken wurde - wie oben beschrieben - nach den ersten vorliegenden Analysen aufgestellt.<sup>[50]</sup> Unter dieser Formel (bzw. als CBN<sub>3</sub>Si) wurde der Verbindung die CAS-Nummer [159659-85-5] zugeteilt. Später konnte durch genauere Analysen (siehe Kapitel 6.3, Seite 143) die

Zusammensetzung auf eher  $\text{SiBN}_{2,35}\text{C}_{0,78}$  eingegrenzt werden. Wenn man diese Werte auf ganze Zahlen rundet, erhält man eher die Formel  $\text{SiBN}_2\text{C}$  als  $\text{SiBN}_3\text{C}$ , aber innerhalb der analytischen Standardabweichungen liegt keine dieser Formeln. Verwendet man fortan die präzisere und damit eine andere Summenformel als bisher, führt dies zum Problem, dass die Identität der Keramik nicht mehr erkennbar ist. Außerdem ist diese Formel wiederum nur so lange „richtig“, bis noch genauere Analysen vorliegen. Die weitere Verwendung einer „falschen“ Formel ist allerdings auch nicht ratsam. Die Summenformel ist folglich eine wenig geeignete Weise um die Identität von B-Si-C-N-Keramiken festzulegen. Dies ist auch schon deshalb der Fall, weil man unterschiedliche Keramiken mit - im Rahmen der analytischen Fehlergrenzen - gleicher Zusammensetzung auf unterschiedliche Weise erhalten kann. So sind in <sup>[42]</sup> zwei unterschiedliche Keramiken mit der Zusammensetzung  $\text{SiBN}_{2,5}\text{C}_2$  beschrieben. Die sehr unterschiedlichen physikalischen und thermischen Eigenschaften belegen klar, dass man hier trotz gleicher Summenformel von zwei unterschiedlichen Verbindungen sprechen muss. Das zweitrangige Problem der Verwechslung wurde dabei „gelöst“, indem die eine Formel formal verdoppelt und die zweite Keramik als  $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$  bezeichnet wurde.

Zur Festlegung der Identität einer Keramik sind also Syntheseweg und -bedingungen noch mehr ausschlaggebend als ihre Zusammensetzung. Zur eindeutigen Identifikation der Keramiken ist eine von der Summenformel unabhängige Bezeichnung notwendig. Gut dazu geeignet ist die CAS-Nummer. Wenn diese zur Identifikation immer im Zusammenhang mit der Keramik genannt wird, ist es letztlich unerheblich ob die ursprüngliche oder eine genauere Summenformel verwendet wird. Damit dies in der Praxis funktioniert, sollte jeder Keramik eine CAS-Nummer zugewiesen werden und seitens des CAS wäre eine flexible Handhabung wünschenswert, damit die entsprechenden Nummern bereits in der Erstveröffentlichung genannt werden können.

Ein untergeordnetes Problem besteht darin, dass die Zusammensetzung einer Keramik oft stark variiert werden kann. So ist der Kohlenstoffgehalt von „ $\text{SiBN}_3\text{C}$ “ durch veränderte Pyrolysebedingungen stufenlos bis auf Null zu senken. Dabei treten mit sinkendem Kohlenstoffgehalt keine sprunghaften Eigenschaftsänderungen auf die eine scharfe Abgrenzung in mehrere Keramiken rechtfertigen würden. Große Unterschiede zwischen „ $\text{SiBN}_3\text{C}$ “ und der kohlenstofffreien Keramik lassen es aber auch nicht zu, beide als eine Keramik anzusehen.

Zusammenfassend bedeutet das, die Summenformel von B-Si-C-N-Keramiken, sollte die von der IUPAC vorgeschlagene Elementreihenfolge (BSiCN) enthalten. Bei nichtstöchiometrischen Verbindungen sollte der jeweils größere stöchiometrische Index von Silicium bzw. Bor auf eins normiert werden. Die anderen Indizes sollten nur so weit gerundet werden, dass die Genauigkeit der quantitativen Analysen wiedergegeben wird. Sinnvoll - wenn auch bisher nicht praktiziert - ist die zusätzliche Angabe der Standardabweichung der letzten Indexstelle in Klammern. Grundsätzlich sollte in jeder Publikation der genaue Syntheseweg und/oder die CAS-Nummer angegeben werden.

Gibt man die Summenformel von „ $\text{SiBN}_3\text{C}$ “ entsprechend diesen Vorschlägen an, so lautet die Formel  $\text{B}_{1,00(4)}\text{Si}_{0,98(6)}\text{C}_{0,77(3)}\text{N}_{2,31(6)}\text{O}_{0,033(2)}$ . (vergleiche Kapitel 6.3, Seite 143)

### *Name von Keramiken aus Silicium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff*

Wie das Aufstellen der Summenformeln ist auch die Benennung der Keramiken mit Schwierigkeiten verbunden. Da nicht die Koordinationen aller Elemente bekannt sind, können nur einfache Namen, die sich an der Binärenomenklatur orientieren, gebildet werden. Hierbei wird Bor auf jeden Fall wieder vor Silicium genannt und der elektronegative Stickstoff steht als Nitrid am Ende des Namens. Von der Einordnung des Kohlenstoffs hängt es nun wiederum ab, ob er als Carbid oder in anderer Weise aufgeführt wird. Borsiliciumcarbidnitrid wäre damit eine Möglichkeit, Borkohlenstoff-siliciumnitrid eine andere. Die oftmals verwendete Bezeichnung Siliciumborcarbonitrid ist sicher die aussagekräftigste Bezeichnung und kann mangels eindeutiger IUPAC-Regeln für diese Substanzklasse auch beibehalten werden oder besser zum Borsiliciumcarbonitrid umgestellt werden.

In dieser Arbeit werden die von der IUPAC empfohlenen Nomenklaturregeln in der geschilderten Weise angewendet. In Fällen, für die keine eindeutigen IUPAC-Regeln existieren, orientiert sich die Nomenklatur an den eigenen, in diesem Kapitel aufgestellten, Empfehlungen.

## 3 Synthesekonzepte, Literaturübersicht und Zielsetzung

### 3.1 Synthesekonzepte

Die fünf wesentlichen - in der Einleitung bereits erwähnten - Konzepte, die die Grundlage dieser Arbeit bilden, sollen hier einzeln diskutiert werden. Freilich sind diese Aspekte keineswegs unabhängig voneinander, sondern eng miteinander verwoben.

#### 3.1.1 Nichtoxidische Keramiken

Binäre Nitride und Carbide von Silicium und Bor, wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}(c)$ ,  $\text{BN}(b)$  und  $\text{B}_4\text{C}$  sind wertvolle Werkstoffe, die mit steigendem Erfolg Anwendungen finden. Auch dem bisher nicht darstellbaren  $\text{C}_3\text{N}_4$  werden außergewöhnliche Materialeigenschaften wie extreme Härte zugeschrieben.<sup>[51]</sup> Eigenschaften wie Härte oder Leitfähigkeit können sich dabei extrem unterscheiden. So ist hexagonales Bornitrid entlang der kristallographischen c-Achse ein äußerst schlechter Wärmeleiter, Siliciumnitrid und besonders Siliciumcarbid besitzen hingegen eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Mit kubischem Bornitrid und Borcarbid hat man zwei der härtesten Stoffe überhaupt vorliegen, während hexagonales Bornitrid am anderen Ende der Härteskala zu finden ist und - wie Graphit - als Schmiermittel eingesetzt werden kann.<sup>[52]</sup> Allen Materialien gemeinsam ist jedoch eine große Temperaturbeständigkeit. Für Hochtemperaturanwendungen ist von Bedeutung, dass die Festigkeit - anders als bei vergleichbaren Oxiden - auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt. Die Bedeutung z. B. von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  ist daran zu ermesen, dass sieben Bände des Gmelin-Handbuchs<sup>[53]</sup> ausschließlich diese Verbindungen abhandeln. Borsilicide sind den Borcarbiden ähnlich, im System B/Si/C/N ist die Ausbildung von B-Si-Bindungen in Konkurrenz zu B-N- und Si-N-Bindungen jedoch unwahrscheinlich. Mit Wahl dieser Elementkombination hat man aber in jedem Fall beste Voraussetzungen um zu leichten und hochtemperaturstabilen Werkstoffen zu gelangen. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich daher auf Substanzen, in denen Silicium und Bor sowie Stickstoff und/oder Kohlenstoff als Hauptbestandteile enthalten sind. Also auf das quaternäre System B/Si/C/N mit den ternären Untersystemen B/Si/N und B/Si/C.

#### 3.1.2 Multinäre Nichtoxidische Keramiken<sup>2</sup>

Es ist trivial, dass mit multinären Verbindungen ein größeres Eigenschaftsspektrum abgedeckt werden kann als mit binären Verbindungen. An einem Komposit von Siliciumnitrid und Bornitrid wurde von *Mazdiyasi* und *Rub* gezeigt, dass bereits eine heterogene Mischung dieser Komponenten zur Verbesserung von Werkstoffeigenschaften führt.<sup>[54]</sup> Die Thermoschockbeständigkeit eines solchen Komposits ist besser als von reinem Siliciumnitrid, die mechanischen Kenndaten sind besser als bei hexagonalem Bornitrid.

Auf dem Gebiet der oxidischen Werkstoffe ist es seit langem üblich und möglich, durch Synthese multinärer Verbindungen bestimmte Eigenschaften gezielt zu optimieren. Als einfaches Beispiel sei Glas genannt. Durch Beimischung verschiedener Oxide können Eigenschaften wie Lichtbrechung, Härte, Schmelzverhalten, Farbe, Absorption elektromagnetischer Strahlung und vieles andere variiert werden.

Auch bei Nitriden und Carbiden ist es anzustreben, durch Änderung der Zusammensetzung ein gezieltes Eigenschaftstuning zu erreichen. Die klassischen bei Oxiden gängigen Synthesewege scheitern hierbei jedoch, da sich die binären Nitride und Carbide von Bor und Silicium nicht zersetzungsfrei aufschmelzen lassen und auch keine Festkörperreaktionen zwischen ihnen ablaufen. Letzteres liegt zum einen an den äußerst niedrigen Diffusionskoeffizienten<sup>[55,56]</sup> und zum anderen scheinen in diesem System die binären Edukte thermodynamisch stabiler als mögliche multinäre Verbindungen zu sein.<sup>[57]</sup>

Auf pulvermetallurgischem Weg kann man nur die binären Edukte möglichst fein mahlen und innig mischen, aber es bleiben auch nach beliebigen Reaktionsbedingungen immer Komposite dieser Edukte. Multinäre Verbindungen sind auf diese Weise nicht erhältlich.

#### 3.1.3 Polymerroute

Als alternativer und zugleich milderer Weg hat sich zusätzlich zu den klassischem Synthesewegen für multinäre Oxide die Sol-Gel-Technik entwickelt. Hierbei werden verschiedene metallorganische Verbindungen gemeinsam hydrolysiert und mit einem Gel als Zwischenstufe zum multinären Oxid umgewandelt.<sup>[58-60]</sup> Da diese Entwicklung noch lange nicht am Ende angekommen ist, zeigen Beispiele jüngerer Datums wie die nicht-hydrolytische Gelbildung.<sup>[61]</sup>

Eine direkte Übertragung der Sol-Gel-Technik von Sauerstoff auf Stickstoff gelang *Löffelholz* und *Jansen*.<sup>[62,63]</sup> Die Grundidee der Synthese nichtoxidischer Keramiken aus molekularen oder polymeren Vorläuferverbindungen wurde jedoch bereits wesentlich früher verwirklicht. Bei den

<sup>2</sup> Multinär in diesem Sinne sind Verbindungen, wenn sie mehr als zwei Elemente als Hauptbestandteile enthalten. In anderen Fachbereichen wird z. B. Mullit (Aluminiumsiliciumoxid) als binär angesehen, weil es formal aus den Oxiden von Aluminium und Silicium besteht. Hier werden grundsätzlich alle als Hauptbestandteil enthaltenen Elemente gezählt, es sind aber insbesondere Verbindungen mit mindestens zwei elektropositiven (Silicium und Bor) Elementen gemeint.

Synthesen von SiCN-Materialien durch *Winter*, *Verbeek* und *Mansmann*,<sup>[10]</sup> SiC durch *Yajima*,<sup>[64–68]</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> durch *Seyferth*<sup>[69–73]</sup> und später von BN(*b*) durch *Paine*<sup>[74, 75]</sup> konnten erstmals Fasern aus diesen Materialien gewonnen werden, indem eine polymere Vorstufe versponnen und anschließend pyrolysiert wurde.

Über die Polymerroute konnten von *Flindt* und *Wannagat* sowie von *Wagner* und *Jansen* mit B<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub><sup>[76]</sup> bzw. B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub><sup>[12, 40]</sup> die ersten homogenen stöchiometrischen Borsiliciumnitride synthetisiert werden.

Durch diesen Syntheseweg für nichtoxidische Keramiken können demnach zwei Probleme gelöst werden, die mit klassischen Pulvermethoden grundsätzlich nicht überwindbar sind. Dies ist zum einen die Synthese echter multinärer Materialien in diesem System mit homogener Elementverteilung<sup>3</sup> und zum anderen die Herstellung sauerstofffreier keramischer Fasern.

Über die borfreien Untersysteme gibt es eine kaum zu überblickende Fülle von Arbeiten, die in Übersichtsartikeln von *Biro*<sup>[77]</sup>, *Corriu*<sup>[78]</sup> und *Kroke*<sup>[79]</sup> besonders gut zusammengefasst sind. Älteren Datums sind die Übersichten von *Wynne* und *Rice*<sup>[80]</sup> sowie von *Laine* und *Babonneau*.<sup>[81]</sup> Zum siliciumfreien Untersystem B/C/N gibt es z. B. Arbeiten von *Riedel*,<sup>[82–84]</sup> deren Erkenntnisse von *Andreev* et al. aber in wesentlichen Punkten widerlegt wurden.<sup>[85, 86]</sup> Mit der Synthese von reinem Bornitrid befassen sich die Übersichtsartikel von *Paine*.<sup>[75, 87]</sup>

### 3.1.4 Amorphe Keramiken

Risse breiten sich in Keramiken bevorzugt entlang von Korngrenzen und niedrig indizierten Netzebenen aus. Man kann daraus folgern, dass beim Fehlen derart ausgezeichneter Richtungen die Ausbreitung von Rissen erschwert ist. Dass diese erschwerte Rissausbreitung in amorphen Keramiken sich in besseren mechanischen Eigenschaften gegenüber ein- und polykristallinen Keramiken auswirkt, ist bereits jetzt zweifelsfrei an Fasern belegbar. Diese sind gut zugänglich, was bei großen homogenen Werkstücken derzeit noch nicht gegeben ist. Die mechanischen Kenndaten der amorphen Siboramic-Fasern (Fa. Bayer, Leverkusen)<sup>[89]</sup> im Vergleich zu den besten vergleichbaren kristallinen Fasern (Hi-Nicalon, Fa. Nippon Carbon, Japan) sind in jeder Hinsicht überzeugend.<sup>[14]</sup>

Neben der Rissausbreitung ist auch die Diffusion entlang von Korngrenzen immer erleichtert. Darum schreitet die Oxidation hier bei Nitriden und Carbiden, die thermodynamisch bedingt immer anfällig gegen Oxidation sind, in der Regel schneller und leichter voran. Ein weiterer Vorteil amorpher Materialien liegt somit in einer - durch das Fehlen von Korngrenzen bedingten - besseren Oxidationsbeständigkeit. Auch diese Annahme wird von der amorphen Siboramic bestätigt, die die oxidationsstabilste Nichtoxid-Keramik darstellt.

Eine amorphe Keramik kann dabei thermodynamisch nie stabil sein, da ein Übergang in kristalline Phasen immer einen Energiegewinn mit sich bringt. Bei Keramiken aus den gegebenen Elementen

<sup>3</sup> Gemeint sind Elementverteilungen, die homogener sind, als es durch Mahlen und Mischen erreichbar ist.

entstanden bisher ausschließlich kristalline binäre Verbindungen. Für die ternäre Verbindung  $B_3Si_3N_7$  gibt es verschiedene berechnete Strukturen,<sup>[90,91]</sup> die jedoch noch nicht synthetisiert werden konnten.<sup>[92]</sup> Zum Phasendiagramm im System B/Si/C/N gibt es verschiedene Berechnungen.<sup>[57]</sup> Alle auf Phasendiagramme gestützten Erkenntnisse treffen jedoch nur für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu. Dieser wird bei einer Keramik die amorph bleibt aber offensichtlich nicht erreicht.

Amorph im hier gemeinten Sinne bedeutet, es fehlt jede langreichweitige Ordnung, so dass die Beugung von Röntgenstrahlung oder Elektronen nicht zu scharfen Maxima führt. Anders als in Kristallen gibt es keine ausgezeichneten Richtungen und alle physikalischen Eigenschaften sind isotrop. Letzteres kann besonders bei gezogenen Fasern natürlich nur eingeschränkt zutreffen.

Vor dem Hintergrund der Metastabilität ist es eigentlich ein gewagter Ansatz, amorphe Keramiken ausgerechnet für den Hochtemperatureinsatz vorzusehen. Man muss hierbei auf Elemente bzw. Elementkombinationen zurückgreifen, bei denen der größte Teil der Gitterenergie in kovalenten Bindungen lokalisiert ist. Diese Bedingung ist bei den Elementen B/Si/C/N optimal erfüllt. Durch die große Zahl von Bindungen pro Atom kommt es so zu einer außergewöhnlichen kinetischen Hemmung, die es auch bei extremen Temperaturen verhindert, dass sich der amorphe Zustand ausordnet.

Bor wird in diesem System häufig als das Element benannt, das für diese Kristallisationshemmung verantwortlich ist.<sup>[13, 44, 38]</sup> Dies geschieht jedoch vor allem aus der Sichtweise von Chemikern, die sich vorher mit Synthesen im System Si/C/N befasst haben. Chemiker, die sich mehr mit der Synthese von BN(*b*) befasst haben, berichten umgekehrt, dass die Einführung von Silicium die Kristallisation erschwert.<sup>[93]</sup>

Die Tatsache, dass über die Polymerroute hergestellte B/Si/C/N-Keramiken eine nirgend sonst beobachtete Kristallisationsresistenz zeigen können, kann nicht einfach einem der enthaltenen Elemente zugeschrieben werden. Außer auf die starken kovalenten Bindungen - die in den leichter kristallisierenden Systemen natürlich in gleicher Weise vorhanden sind - kommt es vielmehr auf das gleichzeitige Vorhandensein von Bor und Silicium und die unterschiedlichen bevorzugten Koordinationsgeometrien dieser Elemente an.<sup>[13]</sup> Dies wird schon dadurch deutlich, dass man Siliciumnitrid (4:3-bindig) in amorpher Form, Bornitrid (bevorzugt 3:3-bindig) oder Siliciumcarbid (4:4-bindig) hingegen zwar in schlecht kristallisierten Formen, aber nicht wirklich amorph erhalten kann. Es ist daher vielleicht auch kein Zufall, dass bisher die am stärksten ausgeprägte Kristallisationshemmung gerade bei den Keramiken gefunden wurde, in denen Silicium und Bor äquimolar enthalten sind.

### 3.1.5 Einkomponentenvorläufer (*single-source precursor*)

Ein Polymer zur Herstellung einer B/Si/C/N-Keramik über die Polymerroute kann prinzipiell auf vier Wegen erhalten werden:

- Ein Silicium-Polymer und ein Bor-Polymer werden gemischt.
- Ein Polymer, das die Silicium-Komponente enthält (z. B. ein Polysilazan oder Polycarbosilan), wird mit einer niedermolekularen Bor-Verbindung modifiziert. (eventuell auch umgekehrt)
- Molekulare Silicium- und Bor-Komponenten werden kopolymerisiert oder kokondensiert.
- Ein Einkomponentenvorläufer, der Silicium und Bor enthält, wird zum Polymer vernetzt. (Durch Selbstkondensation oder durch Kondensation mit einem zweiten Reagens.)

Im Bereich der CVD und besonders der MOCVD (Metall-Organic Chemical Vapor Deposition) ist der Begriff „single-source precursor“ am häufigsten anzutreffen. So sind z. B. Edukte für  $\text{SiGe}_x\text{C}_y$ <sup>[94]</sup>, Siliciumnitrid<sup>[95]</sup>, multinäre Oxide wie  $\text{WCoO}_4$ <sup>[96]</sup>, Legierungen wie Nickel-Zinn<sup>[97]</sup>, oxidische Keramik-Komposite<sup>[98]</sup> und für viele binäre Halbleiter wie GaAs<sup>[99]</sup> und GaS<sup>[100]</sup> beschrieben.

Bei Einkomponentenvorläufern für CVD müssen ausnahmslos alle Elemente - also auch die elektronegativen - im Vorläufermolekül enthalten sein, da anders als bei keramischen Vorläufern kein Vernetzungsreagenz mehr hinzu kommt. Auch im System B/Si/C/N wurde mit  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si-NH-B}(\text{NMe}_2)_2$  bereits ein CVD-Einkomponentenvorläufer eingesetzt.<sup>[101]</sup>

Auch für die Erzeugung unterschiedlichster Nano-Teilchen (z. B. aus  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[102]</sup>,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ <sup>[103]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{P}$ <sup>[104]</sup>,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ <sup>[105]</sup> und  $\text{Co}_3\text{C}$ <sup>[106]</sup>) sind Einkomponentenvorläufer beschrieben.

Bei der Synthese multinärer nichtoxidischer Keramiken wird der Begriff Einkomponentenvorläufer (*single-source precursor*) etwas uneinheitlich verwendet. So sprechen *Hapke* und *Ziegler* bei einem niedermolekularen Polytitanosilazan für CVD von einem Einkomponentenvorläufer.<sup>[107]</sup> Zwar stammen Silicium und Titan hierbei aus einer Komponente, diese ist jedoch in ihrer Zusammensetzung nicht definiert. Selbst in einer neuen Übersichtsarbeit von *Kroke* et al. wird der Begriff hauptsächlich für Polymere genutzt.<sup>[79]</sup>

Sinnvollerweise sollten nur diskrete Moleküle, die direkt oder nach Vernetzung in die Zielverbindung umgewandelt werden können, und nicht für Gemische und Polymere als Einkomponentenvorläufer bezeichnet werden.

### 3.2 Reaktionen zum Bindungsaufbau im System B/Si/C/N

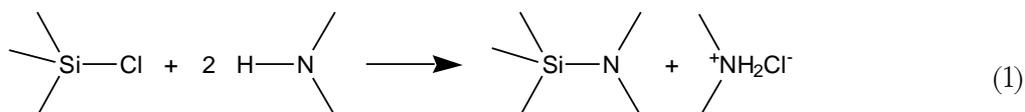
Für die Syntheseplanung von Einkomponentenvorläufermolekülen mit Silicium und Bor sowie Stickstoff und/oder Kohlenstoff sollen zunächst alle Möglichkeiten zum Aufbau der notwendigen Bindungen zusammengestellt und diskutiert werden. Entscheidender Syntheseschritt ist jeweils die Vereinigung von Silicium- und Bor-Komponenten in einer niedermolekularen Verbindung. Prinzipiell kann dies durch Aufbau jeder beliebigen Bindung zwischen diesen Elementen erfolgen.

#### 3.2.1 Knüpfung von Silicium-Stickstoff- und Bor-Stickstoff-Bindungen

Die Knüpfung von Si–N und B–N ist meist in ähnlicher Weise möglich, so dass diese Möglichkeiten gemeinsam besprochen werden können. Um Übersichtlichkeit zu bewahren, werden alle Gleichungen allgemein und nur für Silicium formuliert.

Weitere Beispiele zu den genannten Si–N-Knüpfungen findet man z. B. in <sup>[108]</sup> und für Ringsynthesen in <sup>[109–111]</sup>.

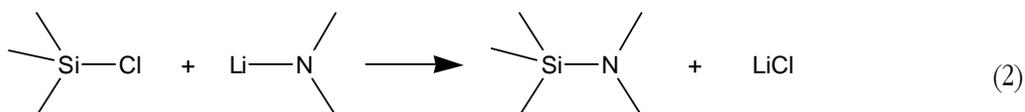
#### Dehydrohalogenierung



Es geht bei dieser Reaktion zwar eine äquimolare Menge des Amins als Hydrochlorid verloren, die Synthese ist aber trotzdem in der Regel nicht unwirtschaftlich, da das Amin oft die billigste Komponente ist. Besonders bei wertvolleren Aminen kann es sich lohnen, diesen Verlust zu vermeiden und abgespaltenes HCl mit einer Hilfsbase (z. B. tertiären Aminen) aufzufangen. <sup>[112]</sup> Bei unempfindlicheren Verbindungen ist es auch möglich den Verlust zu vermeiden indem HCl durch höhere Temperaturen ausgetrieben wird. <sup>[113]</sup>

Die erstmalige Darstellung von Siliciumnitrid („Stickstoffsilicium“) durch *Wöhler* erfolgte durch Dehydrohalogenierung von „Siliciumchlorür“ mit Ammoniak. <sup>[5]</sup> Die Identifikation des Eduktes als Trichlorsilan (Silicochloroform) gelang *Friedel* und *Ladenburg* zehn Jahre später. <sup>[114]</sup>

#### Eliminierung von Metallhalogeniden



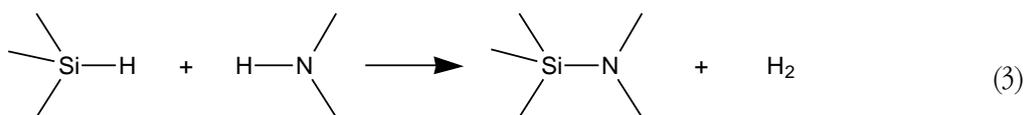
Diese Reaktion stellt im Prinzip eine aktivierte Variante der Dehydrohalogenierung dar, die immer dann sinnvoll ist, wenn jene nicht alleine abläuft oder ein Verlust von Anteilen der Aminkomponente nicht zu akzeptieren ist. Beim Aufbau von Ringen wie 1,3,2,4-Diazaborsiletidinen <sup>[115]</sup> oder

1,3,2,4,5-Diazabordisilolidinen<sup>[116]</sup> führt nur dieser Weg zum Ziel. Interessanterweise kann bei letzteren der Ringschluss in gleicher Weise durch Knüpfung der Si–N- oder der B–N-Bindungen erfolgen.

Auch Hydrazide lassen sich auf diese Weise an Silicium oder Bor binden,<sup>[117, 118]</sup> aber die thermisch labile N–N-Bindung erscheint in keramischen Vorläufern eher von Nachteil, auch weil der ohnehin meist vorhandene Stickstoffüberschuss zusätzlich erhöht wird.

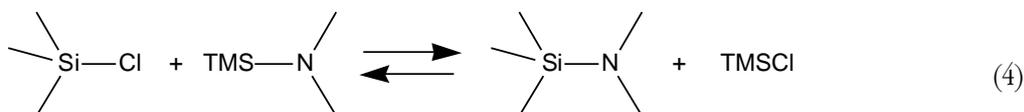
Mehrere Bindungen gleichzeitig lassen sich bei Umsetzungen mit Li<sub>3</sub>N knüpfen.<sup>[119]</sup>

### Eliminierung von Wasserstoff



Positiv polarisierte Wasserstoff-Atome in Aminen und negativ polarisierte in Silanen oder Boranen können unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff Si–N- bzw. B–N-Bindungen knüpfen.<sup>[120]</sup> Durch Einsatz von Katalysatoren wie Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> erfolgt die Abspaltung unter milderen Bedingungen.<sup>[121]</sup>

### Silazanspaltung



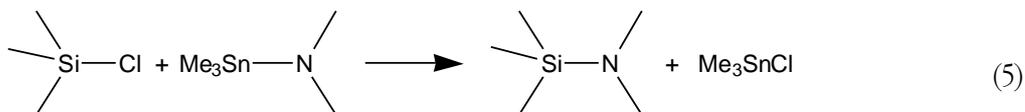
Die Silazanspaltung ist im Prinzip eine Ummetallierung. Es wird eine M–N-Bindung aufgebaut und gleichzeitig eine Si–N-Bindung gespalten. Geeignete Metalle in der Halogenverbindung sind dabei vor allem Silicium<sup>[122–124]</sup> und Bor<sup>[125–128]</sup> neben Aluminium<sup>[129]</sup>, Titan<sup>[130]</sup> und weiteren Hauptgruppenelementen<sup>[131]</sup>.

Bei Anwesenheit einer Base wie Triethylamin im Überschuss kann eine konkurrierende Dehydrohalogenierung gegenüber der Silazanspaltung bevorzugt sein.<sup>[132, 133]</sup>

Wird Hexamethyldisilazan als Edukt verwendet, kann das Nebenprodukt Chlortrimethylsilan potentiell wieder zur Synthese von Hexamethyldisilazan verwendet werden. Dadurch kann die Synthese trotz des hohen Preises von Hexamethyldisilazan wirtschaftlich sein.

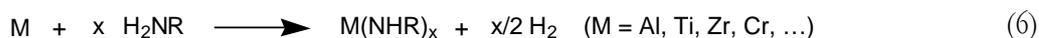
Die Silazanspaltung ist eine Gleichgewichtsreaktion und erfordert mitunter erhöhte Temperaturen und lange Reaktionszeiten.

### Stannazanspaltung



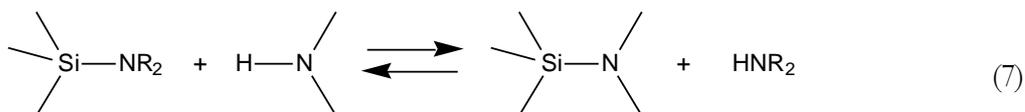
Die Reaktion verläuft ähnlich wie die Silazanspaltung, erfolgt aber bei mildereren Bedingungen und ist daher selektiver. Anders als bei der Silazanspaltung ist hier auch die dreifache Substitution am Stickstoff möglich. <sup>[134, 135]</sup>

### Anodische Oxidation



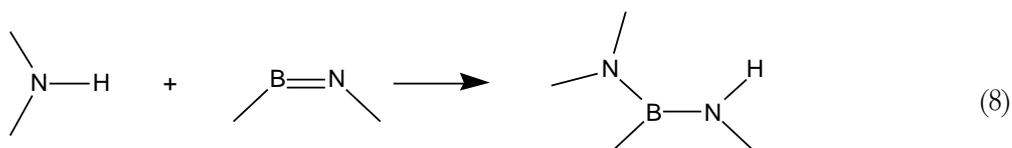
Auch wenn anders als z. B. für Titan <sup>[136]</sup> und Aluminium <sup>[137, 138]</sup> für Silicium und Bor bisher keine elektrochemischen Methoden zur Knüpfung von Stickstoff Bindungen beschrieben sind, könnte diese Methode trotz der geringeren Leitfähigkeit dieser Elemente auch auf sie übertragbar sein.

### Transaminierung



Wie bei der Silazanspaltung wird auch hier gleichzeitig mit der Knüpfung eine andere Si-N Bindung gelöst und es liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor. Die Steuerung in die gewünschte Richtung erfolgt durch Entzug der flüchtigsten Komponente oder durch großen Überschuss des Amins.

### Addition und Cycloaddition an Amino-imino-boranen



Diese Möglichkeit zur Knüpfung von B-N oder B-C Bindungen ist bislang im Rahmen der Zielsetzung nicht sinnvoll einzusetzen, soll aber aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt werden. <sup>[139-141]</sup>

### Nitrogenierung bei Pyrolyse

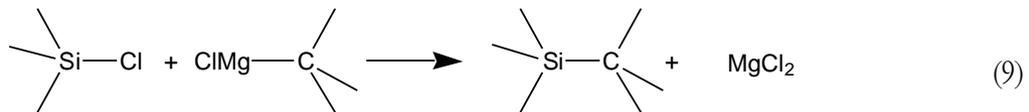
Nicht zur Synthese von Vorläufermolekülen geeignet aber bedeutsam ist die Nitrogenierung mit Ammoniak bei der Polymerpyrolyse. <sup>[142, 143]</sup> Dabei werden Si-C Bindungen gespalten und Si-N Bindungen gebildet. Ausgehend von einem präkeramischen Polymer können so Keramiken mit

unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt bzw. C/N-Verhältnis hergestellt werden.<sup>[144]</sup> Auch B–O- und Si–O-Bindungen können bei der Pyrolyse in Ammoniak in B–N- bzw. Si–N-Bindungen umgewandelt werden.<sup>[145]</sup> Sauerstofffreie Keramiken sind auf diesem Weg jedoch nicht erhältlich.

### 3.2.2 Knüpfung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen

Da die Si–C-Bindung wesentlich stabiler als die B–C-Bindung ist, ist es sinnvoller den Zusammenschluss zur Si–C–B-Brücke durch Knüpfung der B–C-Bindung durchzuführen. Für die Knüpfung von Si–C-Bindungen stehen prinzipiell alle Bereiche der Silicium-organischen Chemie zur Verfügung.<sup>[146]</sup>

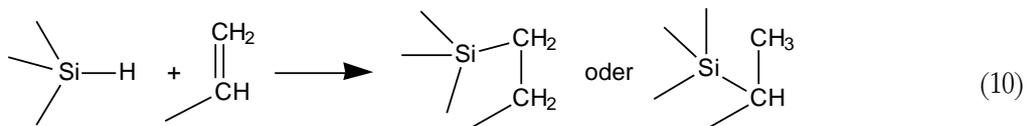
#### Eliminierung von Metallhalogeniden (z. B. Grignard-Reaktion)



Die Umsetzung mit Grignard-Reagenzien unter Si–C-Knüpfung kann mit Si–Cl- und Si–H-Gruppen erfolgen. Die Reaktion mit Si–H-Gruppen erfolgt dabei leichter als ein Angriff auf C–Cl-Gruppen.<sup>[147, 148]</sup> Aus einer C–Cl-Bindung kann auch in Anwesenheit von Si–Cl-Bindungen eine Grignard-Verbindung gebildet werden. So wurde aus  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{MgCl}$  ein hochvernetztes Polymer gewonnen.<sup>[149]</sup>

Auch mit vielen anderen metallorganischen Verbindungen elektropositiver Elemente (Li, Na, K, Zn . . .) ist die analoge Umsetzung der Si–Cl-Gruppe möglich.

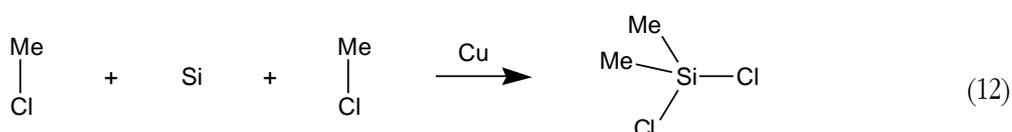
#### Hydrosilylierung



Die Addition von Silanen an C–C-Doppelbindungen hat ein ähnliches Potential wie die Hydroborierung. Durch die Addition von Trichlorsilan an Trichlor(vinyl)silan ist je nach Katalysator  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  selektiv 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethan oder 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan erhältlich.<sup>[150]</sup> Die entsprechende Hydroborierung läuft zwar ohne Katalysator ab, aber dafür ist die Regioselektivität weniger steuerbar.

**Kumada-Umlagerung**

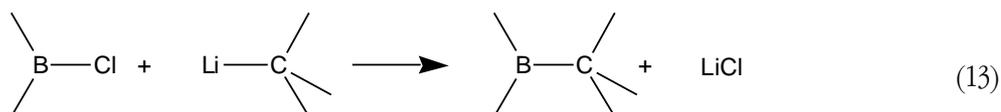
Eine zumindest bei Polymeren bedeutende „intramolekulare“ Si–C-Knüpfung findet bei der Kumada-Umlagerung statt.<sup>[151, 152]</sup> Für die Synthese definierter niedermolekularer Verbindungen sind die Reaktionsbedingungen aber zu drastisch und die Reaktionen zu wenig selektiv.

**Müller-Rochow-Synthese**

Die Kupfer-katalysierte oxidative Addition von Chloralkanen an elementares Silicium erfolgt bei erhöhter Temperatur (z. B. 280 °C).<sup>[153, 154]</sup> Da immer ein Produktgemisch entsteht, ist diese Synthese vor allem zur Gewinnung verschiedener Edukte gut geeignet.

**3.2.3 Knüpfung von Bor-Kohlenstoff-Bindungen**

Zwei Übersichtsartikel, die bereits viele Reaktionstypen abdecken findet man unter<sup>[155, 156]</sup>.

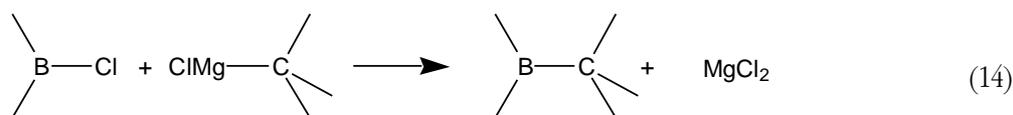
**Reaktion mit Lithium-organischen Verbindungen**

Mit Alkyl-Lithium-Verbindungen sind z.B. B–Cl-, B–Br- und B–OMe-Gruppen umsetzbar.<sup>[157, 158]</sup>

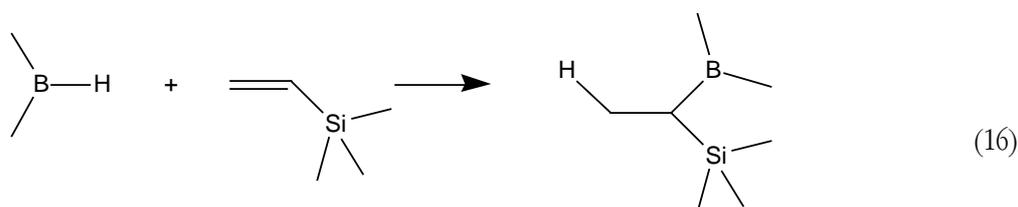
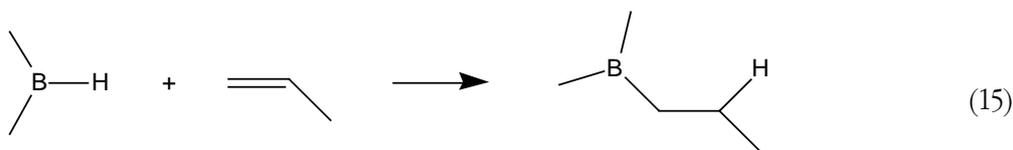
Reaktionen in ähnlicher Weise sind auch mit metallorganischen Verbindungen von Aluminium,<sup>[159]</sup> Quecksilber,<sup>[160]</sup> und Zinn<sup>[161]</sup> beschrieben. Die Reaktivität gegenüber *B*-Halogen-Gruppen ist dabei größer als gegenüber *B*-Methoxy-Gruppen.<sup>[162]</sup>

Interessant wären Synthesen mit Dilithiummethan (Li<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),<sup>[163]</sup> aber wenn an Bor die notwendigen vernetzbaren Gruppen vorhanden sind, erfolgt immer Bildung von C<sub>3</sub>B<sub>3</sub>-Ringen und man erhält somit höchstens interessante Edukte wie 1,3,5-Trichlor-1,3,5-triborinan.<sup>[157]</sup>

Ein direkter Austausch von Halogen-Atomen durch Methyl-Gruppen ist auch mit Alkylsilanen<sup>[164]</sup> wie Tris(trimethylsilyl)amin<sup>[165, 166]</sup> möglich.

**Reaktion mit Magnesium-organischen Verbindungen (Grignard)**

Umsetzungen mit Diethylether–Trifluorboran (1/1) <sup>[167–170]</sup> und Borsäureestern <sup>[171]</sup> sind beschrieben. Umsetzungen mit Trichlorboran scheitern daran, dass die Reaktion nur in Ethern abläuft, diese jedoch mit Trichlorboran reagieren. <sup>[172]</sup> Bisher wurde erst eine solche Synthese beschrieben, <sup>[173]</sup> die dort angegebenen analytischen Daten belegen die Bildung des Produktes jedoch nicht. Mit weniger Lewis-aciden Verbindungen wie *B*-Trichlor-*N*-trimethyl-cyclotriborazan sind Umsetzungen mit Grignard-Reagenzien problemlos möglich. <sup>[174]</sup> Aber auch mit verschiedenen Dichlor(diorganylamino)boranen RR'NBCl<sub>2</sub> lassen sich Grignard-Reaktion mit hohen Ausbeuten durchführen. <sup>[175, 176]</sup>

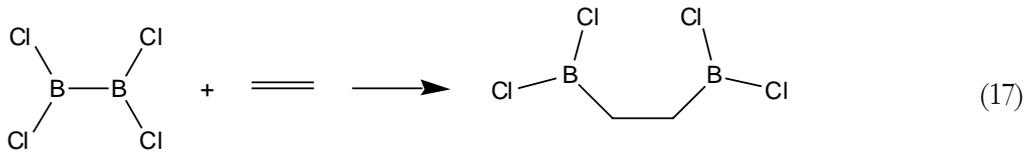
**Hydroborierung von C–C-Doppel- und -Dreifachbindungen <sup>[177]</sup>**

Mit Diboran oder Boran-Addukten wie H<sub>3</sub>B·SMe<sub>2</sub> erfolgt in der Regel dreifache Umsetzung zum Triorganylboran. Außer an C–C-Mehrfachbindungen können auch an C–N-Mehrfachbindungen, wie z. B. an Carbodiimiden Hydroborierungen durchgeführt werden. <sup>[178, 179]</sup>

Auch Cyclotriborazan (Borazin) kann unter katalytischer Wirkung von [(RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)] selektiv addiert werden. <sup>[180]</sup>

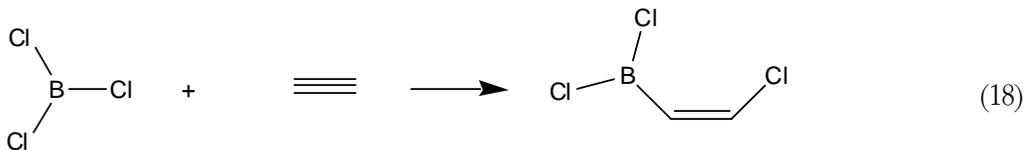
Die Regioselektivität von Additionen an unsymmetrischen C–C-Doppelbindungen wird dadurch gesteuert, an welchem der beiden Kohlenstoff-Atome die zwischenzeitlich auftretende positive Ladung besser stabilisiert wird. Durch die Richtung der Polarität der B–H-Bindung folgt bei der Hydroborierung von Alkenen daraus ein Produkt mit Anti-Markovnikov-Orientierung (15). Bei Vinylsilanen ist durch die Überlappung des leeren p-Orbitals am β-Kohlenstoff-Atom mit dem besetzten σ-Orbital der Si–C-Bindung die positive Ladung in β-Stellung besser stabilisiert (β-Effekt). <sup>[181]</sup> Die Orientierung wird dadurch nochmals umgekehrt und man erhält Produkte mit Markovnikov-Orientierung (16). Man könnte zutreffender auch von Anti-Anti-Markovnikov-Orientierung sprechen.

### Addition von $B_2Cl_4$ an C–C-Doppelbindungen (Diborierung)



Sehr interessant ist die gleichzeitige Addition von zwei  $BCl_2$ -Gruppen an Doppelbindungen,<sup>[182]</sup> da im Produkt zwangsläufig viele vernetzbare Gruppen enthalten sind. Die Synthese von  $B_2Cl_4$  ist allerdings aufwendig.<sup>[183]</sup>

### Haloborierung

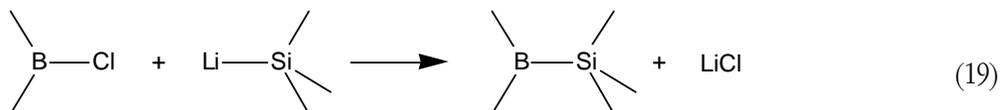


Nachteil dieser Reaktion ist die gleichzeitige Knüpfung einer unerwünschten C–Cl-Bindung.<sup>[184]</sup>

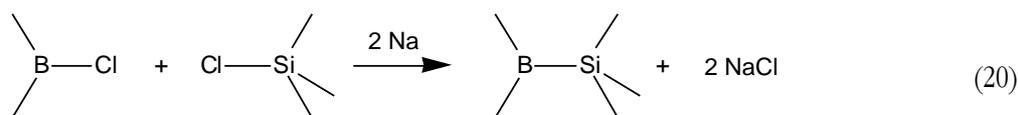
#### 3.2.4 Knüpfung von Silicium-Bor-Bindungen

Si–B-Bindungen sind im System B/Si/C/N zweifellos die exotischsten Bindungen, sollten aber keinesfalls außer Betracht gelassen werden. Die interessanten Eigenschaften der Borsilicide sind dabei weniger entscheidend, da nicht zu erwarten ist, dass Si–B-Bindungen aus Vorläufermolekülen die Pyrolysebedingungen überstehen. Ein Aufbrechen der Si–B-Bindungen bei der Pyrolyse hätte sogar den Vorteil, dass ein Teil des überschüssigen Stickstoffs eingebaut werden könnte und damit die keramische Ausbeute steigt. In diesem Pyrolysestadium wird eine mögliche Phasenseparation durch die niedrigen Diffusionskoeffizienten verhindert. Die Si–B-Bindung muss als Voraussetzung lediglich die Phase bis zur vollständigen Beendigung der Vernetzung überstehen. Da B–N-Bindungen von  $H_3N$  und  $H_2O$  schneller als Si–B-Bindungen angegriffen werden, ist diese Voraussetzung erfüllt.<sup>[185]</sup>

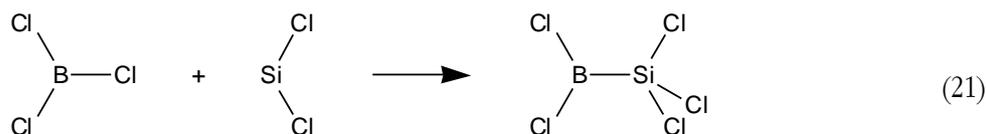
### Eliminierung von Metallhalogeniden



Si–B-Bindungen lassen sich aus lithiierten Silanen knüpfen.<sup>[185]</sup> Zur Synthese von Molekülen, die noch weitere vernetzbare Chlor-Funktionen enthalten ist diese Knüpfung jedoch ungeeignet.

**Wurtz-analoge Kupplung**

Wie die Knüpfung von Si-Si-Bindungen ist auch die Knüpfung von Si-B-Bindungen durch Kupplung der Halogenverbindungen mit Natrium möglich. <sup>[186]</sup>

**Insertion von SiCl<sub>2</sub> in B-Cl-Bindungen**

Silicium-Bor-Bindungen können auch durch Carben-analoge Insertion von SiCl<sub>2</sub> in B-Cl-Bindungen aufgebaut werden. <sup>[187]</sup> Die auf diesem Wege darstellbare Verbindung Dichlortrichlorsilylboran (Cl<sub>3</sub>Si-BCl<sub>2</sub>) wird in Kapitel 3.4 (Seite 41) eingehender diskutiert.

Siliciumdichlorid ist bei 1350 °C unter geringem Druck aus SiCl<sub>4</sub> und Silicium darstellbar. Die Verbindung ist nur bei -196 °C als Monomer fassbar. <sup>[187, 188]</sup>

*3.2.5 Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen*

Bei der Synthese von Einkomponentenvorläufern muss eine C-N-Bindung in der Regel nicht geknüpft werden, da die Bindung in einer Fülle von potentiellen Edukten bereits enthalten ist. So ist bisher auch kein Fall beschrieben in dem eine Si-C-N-B- oder Si-N-C-B-Abfolge durch Knüpfung einer C-N-Bindung erzeugt wurde. Nicht zuletzt, weil die Fülle der Synthesemöglichkeiten den Rahmen dieses Kapitels sprengen würden, wird auf eine Darstellung verzichtet und auf Lehrbücher der organischen Chemie verwiesen.

*3.2.6 Erzeugung von Silicium- oder Bor-Chlor-Bindungen*

Einige der bisher beschriebenen Synthesewege zu den angestrebten Si-N-B- und Si-C-B-Gerüsten sind nicht mit den anschließend notwendigen vernetzbaren Gruppen kompatibel. Manche dieser Synthesewege werden aber dennoch nutzbar, wenn die reaktiven Gruppen erst nachträglich eingeführt werden.

Eine äußerst elegante - aber kostenintensive - Methode ist es, mit Trifluormethansulfonsäure Gruppen wie Allyl, Phenyl oder Diethylamino am Silicium durch Triflat-Gruppen (**Trifluormethansulfonat**, -O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, -OTf) zu ersetzen (Abb. 5). <sup>[189]</sup> Ebenfalls am Silicium vorhandene Chlor- und Wasserstoff-Atome sowie Methyl- und Vinyl-Gruppen werden dabei verschont. Die Triflat-Gruppen können wiederum z. B. durch Chlor, Wasserstoff und Dimethylamino-, Vinyl- oder Ethinyl-Gruppen ersetzt werden.

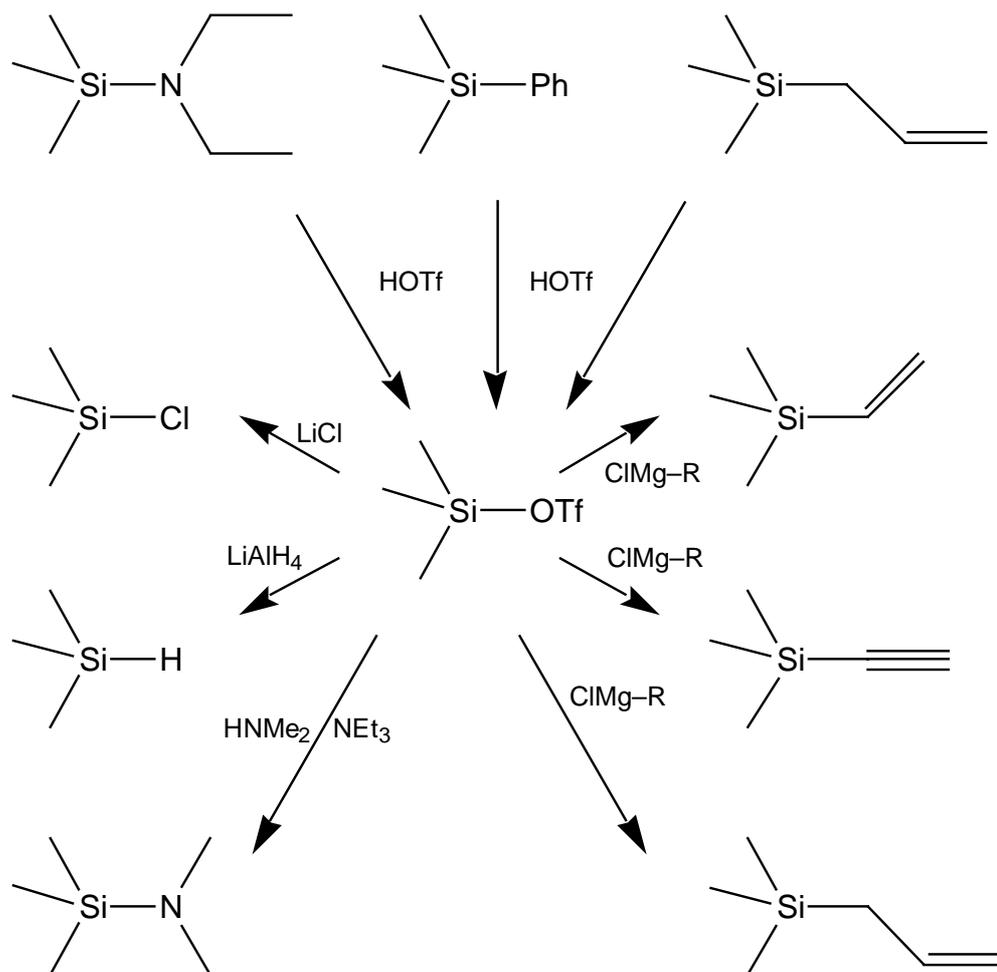
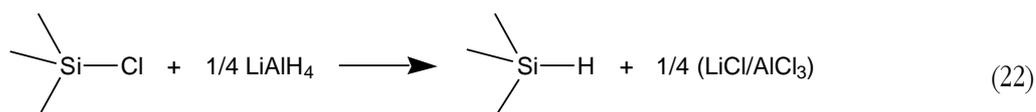


Abb. 5: Schema für die Möglichkeiten zur Erzeugung und Umwandlung von Si-OTf-Gruppen.

Man hat somit auch eine Schutzgruppentechnik für Si-Cl-Bindungen zur Verfügung. Diese können mit PhMgBr oder Et<sub>2</sub>NH als Si-Ph bzw. Si-NEt<sub>2</sub> geschützt und mit Si-OTf als Zwischenstufe wieder zu Si-Cl zurückgebildet werden.

Kostengünstiger, aber weniger flexibel und selektiv ist der Austausch von Si-Ph<sup>[190]</sup> oder Si-Me<sup>[191]</sup> (AlCl<sub>3</sub>-katalysiert) durch Si-Cl jeweils mit HCl.

### 3.2.7 Austausch von Chlor gegen Wasserstoff

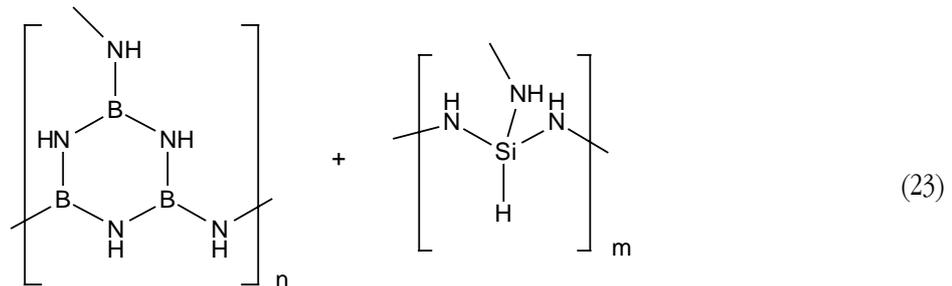


Eine weitere Umwandlung funktioneller Gruppen, die neue präparative Möglichkeiten eröffnet, ist der Austausch von Chlor an Bor<sup>[192]</sup> und Silicium<sup>[193]</sup> durch Wasserstoff mit Reduktionsmitteln wie Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH<sub>4</sub>).

### 3.3 Synthese von B/Si/(C)/(N)-Keramiken über die Polymerroute

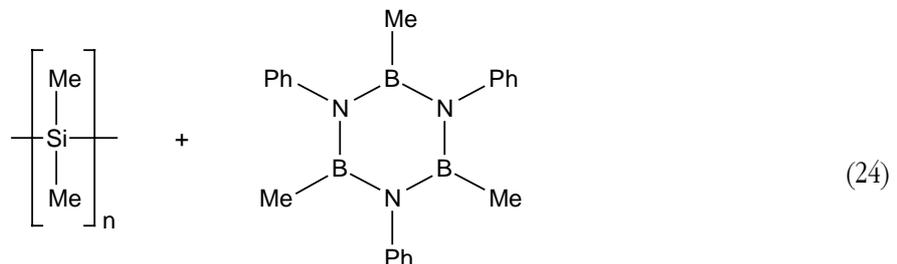
#### 3.3.1 Polymermischung

Dieser Weg wurde bisher sehr selten eingeschlagen, da die Vorteile der Polymerroute hier kaum zum Tragen kommen. Ein beschriebenes Beispiel ist die Mischung eines Silazan-Polymers mit einem Cyclotriborazan-Polymer (23).<sup>[45]</sup> Das Bor-Polymer wird durch Silanzerspaltung aus *B*-Trichlorcyclotriborazan und Hexamethyldisilazan synthetisiert. Es wurde erstmals von *Paine* et al. beschrieben<sup>[194]</sup> und kann thermisch zu Bornitrid zersetzt werden.<sup>[195]</sup>



#### 3.3.2 Polymermodifikation

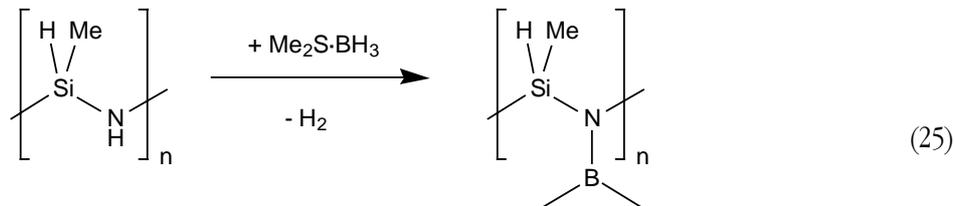
Die ersten Versuche Silicium und Bor über die Polymerroute in einer Keramik zu vereinen wurden von *Takamizawa* et al. 1983 zur Patentierung eingereicht. Sie setzten Polydimethylsilan bei 250 bis 500 °C mit *B*-Trimethyl-*N*-triphenyl-cyclotriborazan um (24).<sup>[196, 197]</sup> Die dabei ablaufenden Reaktionen sind nicht geklärt. Es wurde dabei ein Polymer erhalten, das im Schmelzspinnverfahren zu keramischen Fasern mit der Zusammensetzung  $\text{B}_{0,04}\text{SiC}_{1,34}\text{N}_{0,04}\text{O}_{0,08}$  verarbeitet werden konnte. Da die Keramik deutlich mehr Sauerstoff als Bor und Stickstoff enthält, kann man jedoch kaum von einer B/Si/C/N-Keramik sprechen.



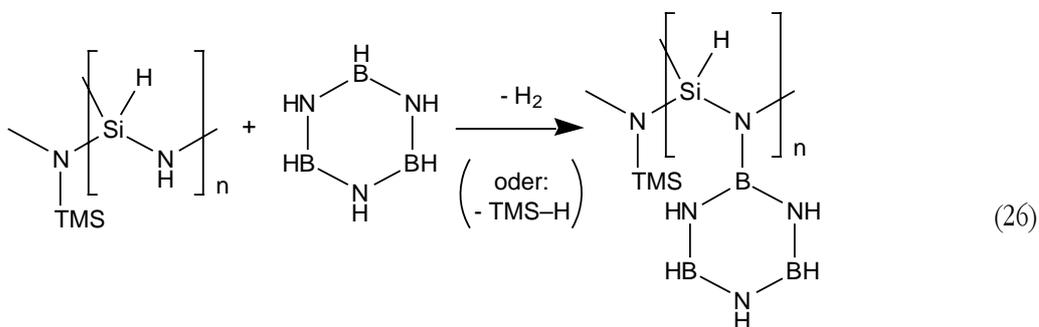
Über eine Polymermodifikation unter Wasserstoffabspaltung berichteten *Seyferth* und *Plenio* 1990.<sup>[198–200]</sup> Sie gewannen aus Dichlor(methyl)silan und Ammoniak ein Polymethylsilazan, das sie mit Dimethylsulfan–Boran (1/1) modifizierten (25). Aus diesem Polymer ließen sich auch Fasern

ziehen. Nach Pyrolyse bis 1000 °C im Argon-Strom wurde eine (sicherlich nicht wasserstofffreie) schwarze Keramik mit der Zusammensetzung  $B_{0.57}SiC_{0.85}N_{1.26}$  erhalten. Pyrolyse im Ammoniak-Strom ergab eine kohlenstofffreie weiße Keramik, deren Zusammensetzung als  $BN + 0.54 Si_3N_4$  angegeben wurde (entsprechend  $B_{0.38}SiN_{3.16}$ ).

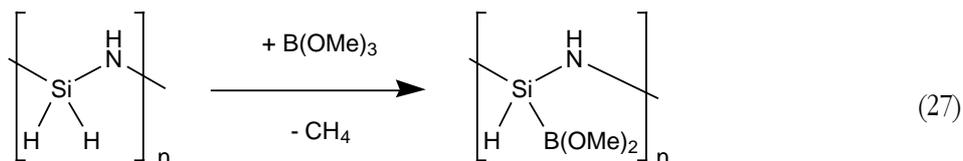
Genau die gleiche Methode mit höher vernetzten Polymeren wurde kurz darauf von *Zank* patentiert.<sup>[201]</sup>



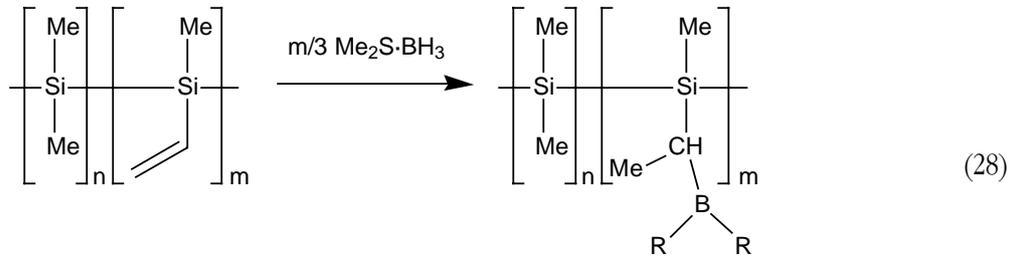
*Su*, *Remsen*, *Zank* und *Sneddon* modifizierten 1993 ein Hydridopolysilazan mit Cyclotriborazan unter Abspaltung von Wasserstoff und/oder Trimethylsilan (26).<sup>[48]</sup> Nach Pyrolyse bei 1400 °C wurden Zusammensetzungen von  $B_{0.09}SiC_{0.44}N_{1.08}$ ,  $B_{0.22}SiC_{0.43}N_{1.25}$  und  $BSi_{0.75}C_{0.39}N_{1.86}$  erhalten. Die letztgenannte Keramik stellt den seltenen Fall dar, bei dem durch Modifikation eines Silicium-Polymers eine Keramik erhalten wurde, die mehr Bor als Silicium enthält. Auf ähnliche Weise wurden später Keramiken mit geringeren Bor-Gehalten hergestellt, bei denen Verbindungen wie 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-bora-cyclopentan statt Cyclotriborazan eingesetzt wurden.<sup>[202]</sup>



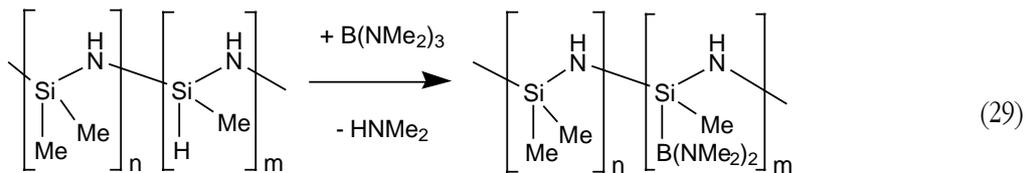
Ebenfalls 1993 modifizierten *Funayama* et al. ein Perhydridopolysilazan mit Trimethoxyboran (27). Das Polymer und die bis 1700 °C in Stickstoff ausgelagerte Keramik haben einen Sauerstoff-Gehalt von ca. 10 %. Nach Auslagerung in Stickstoff bis 1800 °C soll dieser auf 0.3 % gesunken sein ( $B_{0.34}SiC_{1.31}N_{0.01}O_{0.01}$ ).<sup>[47, 203]</sup>



1993 wurde die von *Jones* <sup>[204]</sup> und *Riccitiello* <sup>[205]</sup> beschriebene Hydroborierung von Vinylsilanen von *Riedel et al.* mit Reagenzien wie Dimethylsulfan–Boran (1/1) an Polymethylvinylsilan durchgeführt (28). <sup>[44, 178, 206, 207]</sup> Auf diesem Weg werden stickstofffreie B/Si/C-Keramiken erhalten. Die Kettenenden des Polymers sind jeweils durch Trimethylsilyl-Gruppen abgesättigt. Nach Pyrolyse bei 1000 °C hat die Keramik die Zusammensetzung  $B_{0,36}SiC_{1,85}O_{0,09}$ .



Aus dem Jahr 1995 stammen weitere Arbeiten von *Riedel et al.* bei denen Polyhydridomethylsilazan in einer Transaminierung mit Tris(dimethylamino)boran modifiziert wurde (29). Auf diesem Weg lies sich nur ein sehr geringer Bor-Gehalt in der Keramik realisieren ( $B_{0,054}SiC_{0,65}N_{1,06}$ ). <sup>[178]</sup>



1997 berichteten *Pemawansa et al.* über die Modifikation von Polymethylvinylsilyl-ethylendiamin mit Dimethylsulfan–Boran (1/1). <sup>[208]</sup>

*Sacks et al.* patentierten 1996 die Behandlung von Polyvinylsilazan mit Decaboran (als „solid boron hydride“ bezeichnet) um verbesserte SiC-Fasern zu erhalten. <sup>[209]</sup>

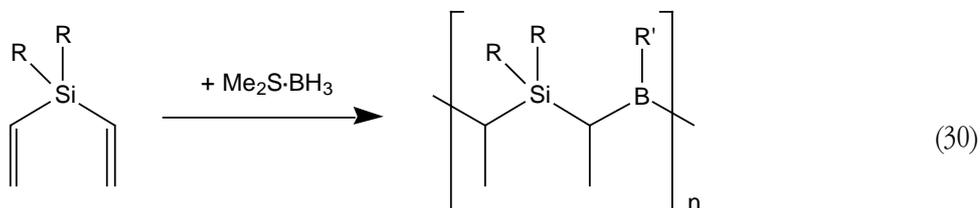
Eine ungewöhnliche Variante der Polymermodifikation wurde 1990 patentiert. <sup>[210]</sup> Ein Polycarbosilan wird dabei zur Faser versponnen und erst mit NO, dann mit  $BCl_3$  (jeweils mit Argon verdünnt) behandelt. Die Fasern werden dadurch vor allem an der Oberfläche boriiert.

Für die Modifikation eines Bor-Polymers mit einer molekularen Silicium-Komponenten ist bislang kein Beispiel bekannt.

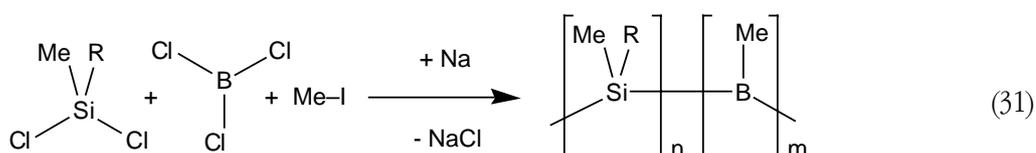
### 3.3.3 Kopolymerisation und Kokondensation

Der „Prototyp“ der amorphen Bor-Silicium-Stickstoff-Keramik wurde 1969 von *Dietz* patentiert. <sup>[211]</sup> Durch gemeinsame Ammonolyse von Trichlorboran und Tetrachlorsilan wurden ternäre Nitride mit unterschiedlichen B:Si-Verhältnissen erhalten.

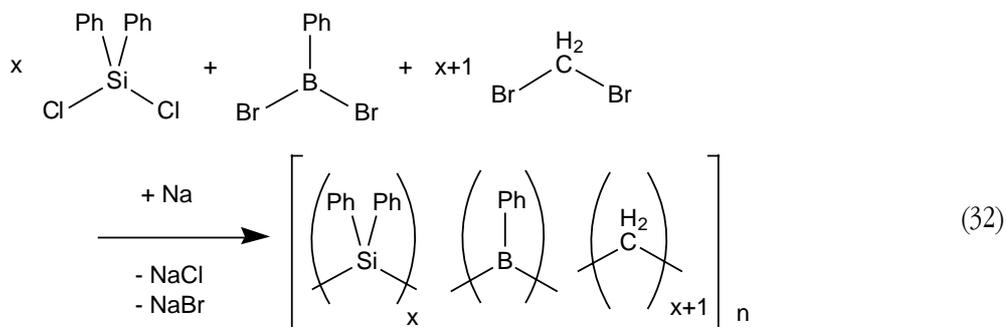
1989 patentierten *Riccitiello, Hsu* und *Chen* eine auf der Hydroborierung basierende Kopolymerisation.<sup>[205, 212, 213]</sup> Aus Silanen mit mindestens zwei Vinyl Gruppen sind mit Boran Addukten Polymere erhältlich (30), die zu BSiC Keramiken pyrolysiert werden können.



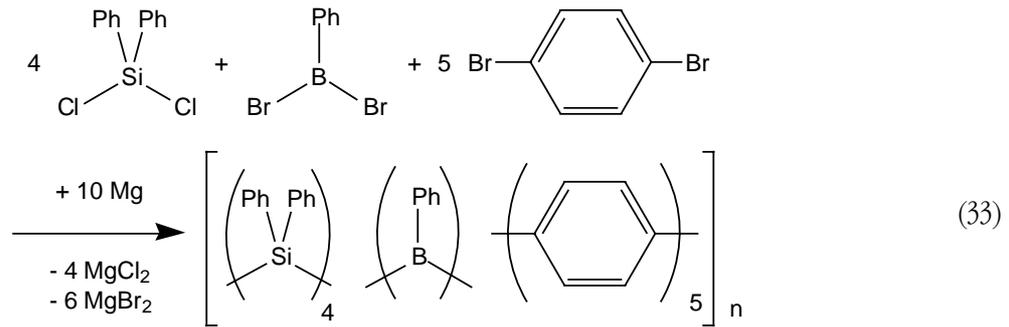
Die gleichen Autoren beschrieben auch eine Wurtz analoge Kupplung von chlorierten Silanen und Boranen (31).<sup>[186, 214]</sup> Zur Steuerung der Vernetzung wurde Iodmethan zugesetzt.



In ähnlicher Weise wurden von *Sartori* et al. Polyborocarbosilane erhalten.<sup>[215]</sup> Durch das zusätzliche Edukt Dibrommethan wird die Bildung von Si–B Bindungen nicht beobachtet (32). Es wurden unterschiedlich zusammengesetzte Polymere synthetisiert, wobei man nie genau das durch die Edukte vorgegebene B:Si Verhältnis (1:1 bis 1:20) findet. Quantitative Analysen der Keramiken wurden nicht durchgeführt.

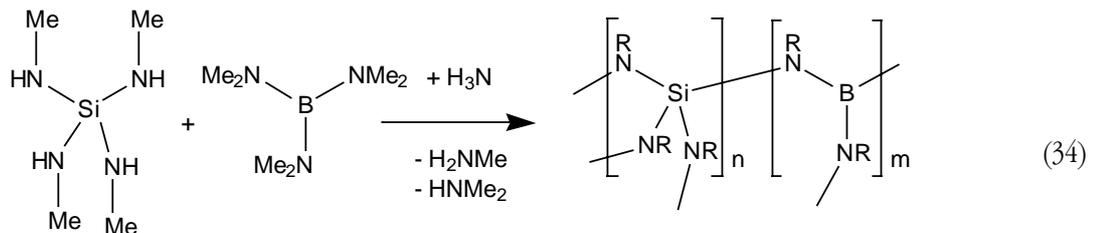


Eine Weiterentwicklung dieser Synthese unter milderen Bedingungen erfolgt mit Magnesium statt Natrium unter Anwendung der Grignard Reaktion (33).<sup>[216]</sup> Es wurden unterschiedliche Eduktmischungen eingesetzt. Das B:Si Verhältnis in den Polymeren war jeweils 1:4. Die Zusammensetzung der Keramiken wurde wiederum nicht bestimmt.

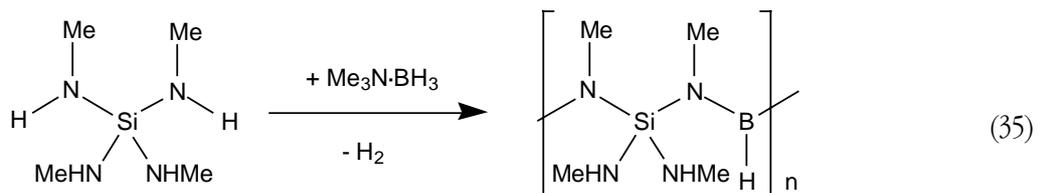


1994 entwickelten *Löffelholz* und *Jansen* zwei neue Synthesewege bei denen Transaminierung bzw. Wasserstoffabspaltung zur Knüpfung genutzt werden. Bei der „Koammonolyse“ (34) handelt es sich um eine auf Ammoniak übertragene Sol-Gel-Technik. <sup>[62, 63, 217]</sup> Analog zum wässrigen System müssen Edukte gewählt werden, die mit vergleichbarer Geschwindigkeit ammonolysiert werden, um ein homogenes Polymer zu erhalten.

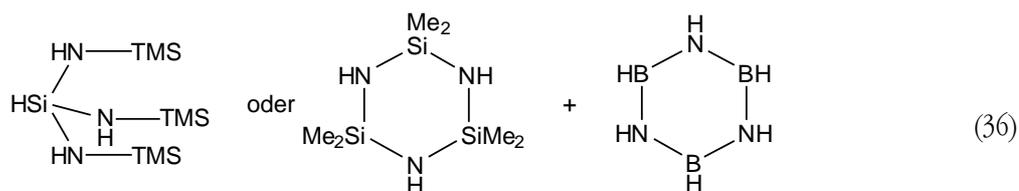
Eine Keramik, bei der die doppelte Stoffmenge Silan eingesetzt wurde, hatte nach Pyrolyse bei 1500 °C die Zusammensetzung  $\text{B}_{0,57}\text{SiN}_{1,75}$ .



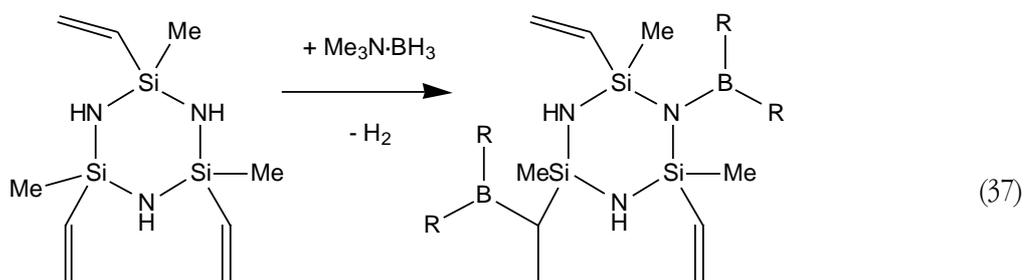
Bei der „Hydridroute“ (35) werden - in ähnlicher Weise wie bei der Polymermodifikation von *Seyferth* - unterschiedlich polarisierte Wasserstoff-Atome als elementarer Wasserstoff abgespalten. <sup>[218, 219]</sup> Die Pyrolyse im Ammoniak-Strom lieferte eine Keramik der Zusammensetzung  $\text{BSi}_{0,99}\text{N}_{2,31}$  ( $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$ ).



Eine Variante der bereits auf Seite 34 beschriebenen Polymermodifikation mit Cyclotriborazan wurde unter Mitwirkung von *Wideman* beschrieben. <sup>[220, 221]</sup> Hierbei werden molekulare Edukte (36) für mehrere Tage in einem Druck-Kessel umgesetzt. Es wurden unterschiedliche Zusammensetzungen mit B:Si-Verhältnissen größer eins erhalten. Dabei gibt es keine deutliche Korrelation zwischen Eduktverhältnis und Zusammensetzung der Keramik. Die Analyseergebnisse dürfen jedoch nicht zu hoch bewertet werden, da es bei einigen Keramiken Fehlbeträge bis 30 Massen-% gibt. <sup>[220]</sup>



Hydroborierung und Wasserstoffabspaltung konkurrieren bei der von *Schmidt* et al. beschriebenen Umsetzung von *Si*-Vinyl-cyclotrisilazanen mit Boran-Addukten (37). Nach Pyrolyse bei 1000 °C in Argon wurden die Zusammensetzungen  $B_{0,10}SiC_{1,39}N_{0,71}$ ,  $B_{0,27}SiC_{1,68}N_{0,86}$  und  $B_{0,64}SiC_{1,94}N_{0,80}$  erhalten.<sup>[49]</sup>



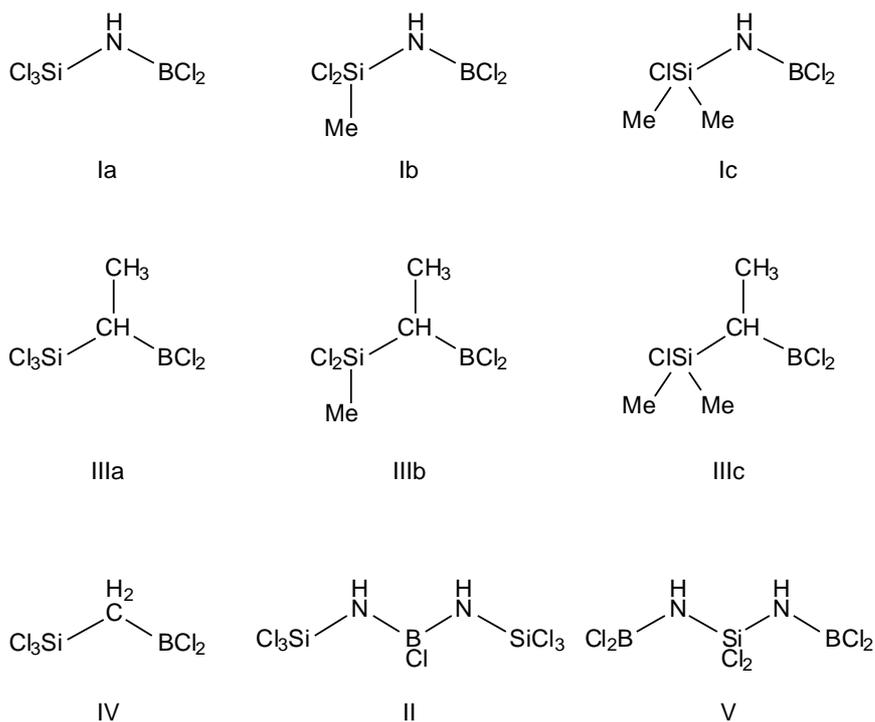
### 3.3.4 Einkomponentenvorläufer (single-source precursor)

Die ersten Einkomponentenvorläufer für BSiCN-Keramiken wurden von *Wagner*, *Baldus* und *Jansen* beschrieben.<sup>[12, 40, 222–223]</sup> Durch ein- bzw. zweifache Silazanspaltung mit Trichlorboran an 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyl-disilazan wurden Dichlorboryl-trichlorsilyl-amin (Ia, TADB) und Chlorbis(trichlorsilylamino)boran (II) erhalten. Auf gleichem Wege wurden Dichlorboryl-dichlor(methyl)silyl-amin (Ib) und Dichlorboryl-chlordimethylsilyl-amin (Ic) von *Müller* und *Jansen* synthetisiert.<sup>[43, 224]</sup>

Von *Jünger*mann und *Jansen* wurden erstmals durch Hydroborierung verschiedener Chlorvinylsilane mit Dichlorboran 1-Dichlorboryl-1-trichlorsilyl-ethan (IIIa, TSDE), 1-Dichlorboryl-1-dichlor(methyl)silyl-ethan<sup>4</sup> (IIIb) und 1-Chlordimethylsilyl-1-dichlorboryl-ethan (IIIc) dargestellt.<sup>[226, 227]</sup>

Das gleiche Gerüst mit einer Methylen-Brücke statt der 1,1-Ethylen-Brücke wurde von *Jäschke* und *Jansen* durch Grignard-Reaktion aufgebaut. So wurde z. B. Dichlorboryl-trichlorsilyl-methan (IV) synthetisiert.<sup>[228]</sup>

<sup>4</sup> Vom Dimethylsulfan-Addukt dieses Einkomponentenvorläufers wurde inzwischen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt.<sup>[225]</sup>

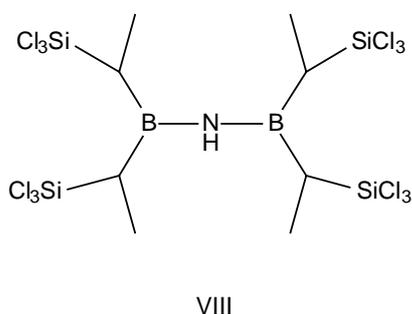
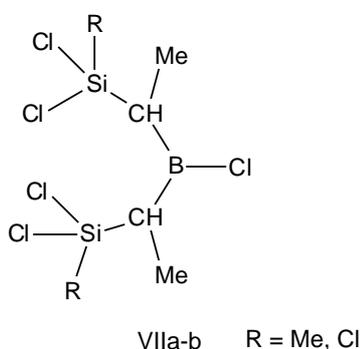
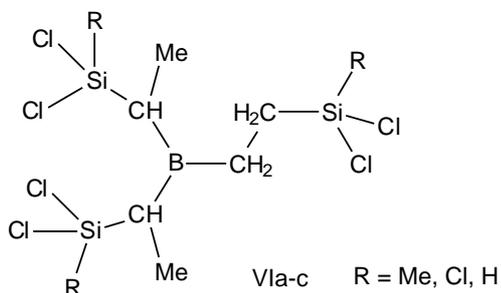


Alle bisher genannten Einkomponentenvorläufer sind ohne Zersetzung durch Destillation zu reinigen. Sie lassen sich mit Methylamin zu löslichen und schmelzbaren Polymeren vernetzen. Die Abtrennung des dabei ausfallenden Hydrochlorides ist durch Filtration problemlos möglich. Durch Pyrolyse im Inertgas-Strom erhält man schwarze BSiCN-Keramiken. In der Regel ist das B:Si-Verhältnis der Keramik identisch mit dem des Einkomponentenvorläufers. Bei Einkomponentenvorläufern mit Chlordimethyl-Gruppe muss die Vernetzung mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden,<sup>[229]</sup> da es sonst zu einem Silicium-Austrag während der Pyrolyse kommt.<sup>[43]</sup> Es sollten somit besser mindestens zwei vernetzbare Chlor-Funktionen am Silicium vorhanden sein, um dies sicher zu verhindern.

Weitere Silicium-Bor-Moleküle, die darüber hinaus als Einkomponentenvorläufer für die Synthese von BSi-Keramiken eingesetzt wurden, sind von *Riedel* et al. ebenfalls durch Hydroborierung von Vinylsilanen erhalten worden. Als Edukt eingesetzt wurden Dimethylsulfan-Addukte von Boran, Chlorboran und Dichlorboran. Hydroborierungen mit Dimethylsulfan-Chlorboran (1/1) und Dimethylsulfan-Dichlorboran (1/1) - auch von Vinylsilanen - beschrieben *Brown* und *Ravindran* erstmals in den siebziger Jahren.<sup>[230-232]</sup> Das 3:1-Additionsprodukt (VIa) wurde bereits um 1970 von *Jones* et al.<sup>[204]</sup> erhalten.

Über die Reaktion mit dem Boran-Addukt (VIa) wurde in der Vergangenheit ausgiebig berichtet,<sup>[44, 179, 207, 233-240]</sup> die Konstitution des Produktes konnte jedoch erst in jüngster Zeit geklärt werden.<sup>[241]</sup> Die  $\alpha,\alpha,\beta$ -Addition bei der Hydroborierung wurde auch schon früher bei anderen Vinylsilanen gefunden.<sup>[242]</sup> Die  $\beta$ -Addition beim dritten Additionsschritt wird dabei sterisch begründet. Folgerichtig wird bei zweifacher Hydroborierung  $\alpha,\alpha$ -Addition beobachtet (VIIa-b).<sup>[88]</sup>

Die B–Cl-Funktion von VIIb kann an Hexamethyldisilazan Silanzerspaltungen an beiden Seiten durchführen, wobei VIII entsteht.



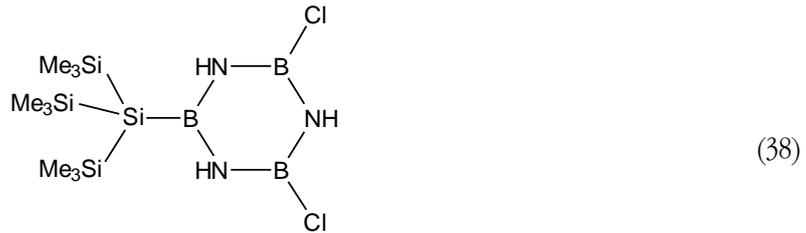
Diese Einkomponentenvorläufer wurden bisher auf zwei unterschiedliche Weisen vernetzt. Mit Ammoniak entstehen unlösliche Polymere, die schlecht vom Hydrochlorid abgetrennt werden können. Eleganter, aber wesentlich teurer, ist die Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (TMS–N=C=N–TMS).<sup>[44, 236]</sup> Chlortrimethylsilan, das flüchtige Nebenprodukt der Silanzerspaltung kann einfach abdestilliert werden.<sup>5</sup>

Die Moleküle VI bis VIII konnten in keinem Fall durch Destillation gereinigt werden,<sup>[241]</sup> trotzdem wird in der Regel in der Keramik das gleiche B:Si-Verhältnis wie im Einkomponentenvorläufer gefunden. Im fehlenden Reinigungsschritt, in der zusätzlichen C–C-Bindung und in der problematischen Salzabtrennung nach der Vernetzung sind die Gründe zu suchen, warum die Keramiken aus diesen Molekülen nicht das Eigenschaftsprofil der Keramik aus TADB erreichen.

Verschiedene über Boryl-Gruppen verbrückte Cyclosilazane<sup>[243, 244]</sup> könnte man auch zu den Einkomponentenvorläufern rechnen, da das B:Si-Verhältnis der Moleküle sich in keiner Weise in der Keramik wiederfindet, sollen diese Verbindungen hier jedoch nicht berücksichtigt werden.

Ähnliches gilt für das von *Paine* et al. beschriebene *B*-Silyl-cyclotriborazan (38).<sup>[93, 245]</sup>

<sup>5</sup> Ungeachtet der geringen Parallelen zur Sol-Gel-Technik wurde dieses Verfahren als nichtoxidischer Sol-Gel Prozess bezeichnet.<sup>[236]</sup>



Dieser Einkomponentenvorläufer wurde mit Hexamethyldisilazan zu einem löslichen Polymer vernetzt und bei 1400 °C zu einer Keramik der Zusammensetzung  $B_{1.0}Si_{0.29}C_{0.12}N_{1.28}$  pyrolysiert. Da nur die Bor-Seite des Einkomponentenvorläufers vernetzt wird und die Silicium-Seite in Form unreaktiver Gruppen vorliegt, gehen bei der Pyrolyse mehr als 75 % des Siliciums verloren. Die Keramik ist bereits teilweise zu  $BN(b)$  kristallisiert.

Die letzten Beispiele zeigen, dass nicht jeder beliebige Einkomponentenvorläufer zu guten Keramiken führt. Es kommt entscheidend darauf an, dass Silicium und Bor nicht schon in ungleichmäßiger Anordnung vorgegeben werden und über reaktive Vernetzungsstellen verfügen.

### 3.4 Zielsetzung und potentielle Einkomponentenvorläufer in der Literatur

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die vier unterschiedlichen Wege, über die Polymerroute zu nichtoxidischen Bor-Silicium-Keramiken zu kommen, kaum. Man geht jeweils von - zwangsläufig amorphen - Polymeren aus, die durch Pyrolyse über ebenfalls amorphe Zwischenstufen in ein keramisches Material überführt werden. Bei hinreichend hoher Temperatur erfolgt letztlich aus thermodynamischen Gründen immer eine Kristallisation. In allen bisher beschriebenen Fällen bilden sich dabei - meist unter teilweiser Zersetzung - binäre Komponenten wie SiC,  $Si_3N_4$ , BN.

Auf den zweiten Blick sind die Unterschiede jedoch gravierend, da die Temperaturen, bei denen diese Umwandlungen stattfinden, um weit über 500 K streuen. Bei den meisten Materialien erfolgt die Kristallisation bereits bevor man eine Keramik mit minimalem Restwasserstoffgehalt vorliegen hat oder zumindest unterhalb der Temperatur, die für Anwendungen angestrebt wird. Natürlich sind ein- und polykristalline keramische Materialien keinesfalls als Werkstoff uninteressant. Für den interessanten Effekt der Superplastizität<sup>[246]</sup> zum Beispiel sind die Korngrenzen sogar unverzichtbar. Will man aber die in Kapitel 3.1.3 (Seite 21) genannten Vorteile amorpher Materialien nutzen, muss der nicht-kristalline Zustand auch bei der geplanten Anwendungstemperatur dauerhaft erhalten bleiben, denn Phasenumwandlungen jeglicher Art in belasteten Bauteilen zerstört ihre mechanische Stabilität. Nur bei wenigen amorphen Materialien ist diese Voraussetzung erfüllt. Diesen allen ist gemeinsam, dass sie aus Einkomponentenvorläufern hergestellt wurden. Die homogene Verteilung von Bor und Silicium auf atomarer Ebene im präkeramischen Polymer ist offensichtlich eine Voraussetzung für eine weitestgehend homogene Elementverteilung im keramischen Endprodukt. Derartige Polymere

scheinen nur durch Vernetzung von Einkomponentenvorläufern mit einer günstigen Konstitution zugänglich.

Grundsätzlich ist die Synthese nahezu beliebiger Moleküle mit unterschiedlichen B:Si Verhältnissen kein Problem. So sind z. B. in <sup>[247]</sup> zwei Moleküle mit B:Si Verhältnissen von 3:5 bzw. 4:9 beschrieben (Abb. 6). Diese Moleküle enthalten jedoch keinerlei reaktive Endgruppen mit denen eine Vernetzung möglich wäre. Silicium ist hier nur in Trimethylsilyl Gruppen enthalten, die bei einer Pyrolyse meist abgespalten werden und somit verloren gehen.

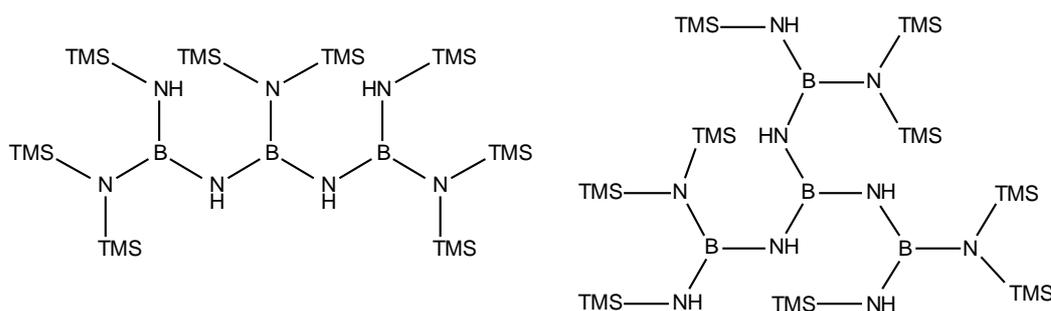


Abb. 6:  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}[\text{NHB}(\text{NHSiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und  $\text{B}[\text{NHB}(\text{NHSiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ .  
TMS = Trimethylsilyl =  $\text{SiMe}_3$

Für die Synthese keramischer Schichten im CVD Verfahren <sup>[248]</sup> allerdings könnten derart unreaktive Moleküle wenn sie unzersetzt verdampft werden können als Einkomponentenvorläufer geeignet sein.

Für die Synthese von Keramiken über die Polymerroute sollten alle Bor und Silicium Atome vernetzbare Gruppen zum Beispiel Chlor Funktionen tragen. Auch derartige chlorierte Verbindungen mit unterschiedlichen B:Si Verhältnissen (1:3, 1:4 und 1:5; Abb. 7) sind beschrieben. <sup>[249, 255]</sup> Sie wurden als Thermolyseprodukte einfacherer Verbindungen erhalten. Eine gezielte Synthese dieser Verbindungen ist jedoch nicht möglich.

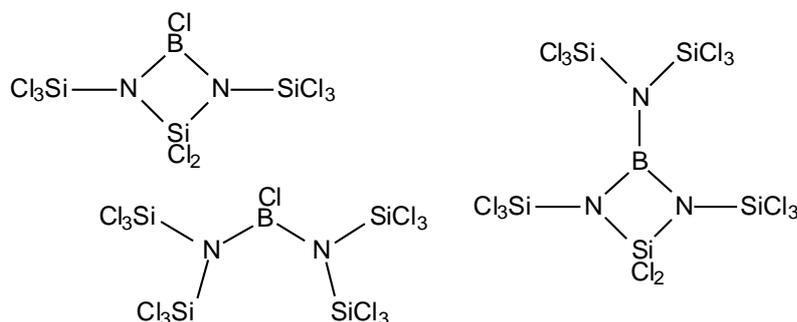


Abb. 7: 2,4,4 Trichlor 1,3 bis(trichlorsilyl) 1,3,2,4 dizaborasiletidin,  
Chlor di [bis(trichlorsilylamino)] boran und  
2 Bis(trichlorsilyl)amino 4,4 dichloro 1,3 bis(trichlorsilyl) 1,3,2,4 dizaborasiletidin

Der in eigenen Vorarbeiten dargestellter Einkomponentenvorläufer Dichlor-bis(dichlorboryl-amino)silan<sup>[144]</sup> mit einem B:Si-Verhältnis von 2:1 (Molekül V, Seite 39) zeigte bei der Destillation starke Zersetzungserscheinungen unter Abspaltung von Trichlorboran. Die letztlich daraus hergestellte Keramik hatte ein stark abweichendes B:Si-Verhältnis (1.26:1).<sup>[92]</sup> Es ist zu erwarten, dass sich aus kinetischen Gründen Einkomponentenvorläufer mit drei Silicium- und/oder Bor-Substituenten an einem zentralen Stickstoff-Atom günstiger verhalten.

### Dreifache Funktionalisierung mit Bor und Silicium am Stickstoff

Durch Dehydrohalogenierung ist die dreifache Substitution von Ammoniak mit Silyl-Gruppen nur mit Monoalkylchlorsilanen ( $\text{RH}_2\text{SiCl}$ ) möglich.<sup>[250]</sup> Mit Chlorsilan ( $\text{R} = \text{H}$ ) erfolgt dies so leicht, dass das Zwischenprodukt Disilazan nicht fassbar ist.<sup>[251]</sup> Das nicht weiter substituierte Trisilylamin  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  war auch für mehr als 30 Jahre die einzige bekannte Verbindung dieser Klasse, bis *Pflugmacher* und *Dahmen* in geringen Mengen Tris(trichlorsilyl)amin  $\text{N}(\text{SiCl}_3)_3$  durch Glimmentladung aus Tetrachlorsilan und Stickstoff erhielten.<sup>[252]</sup> Wenig später entwickelten *Wannagat* und *Niederprüm* mit der *N*-Metallierung von Disilazanen den ersten universellen Syntheseweg für Trisilylamine.<sup>[253]</sup> Eine vollständige Übersicht über derartige Verbindungen stammt ebenfalls von *Wannagat*.<sup>[250]</sup>

Die Silazanspaltung von Trisilylaminen ist nicht analog zur Umsetzung von Disilazanen einsetzbar. Bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)amin  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  mit Trichlorboran entsteht  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  neben einer Reihe von *B*-methylierten und *Si*-chlorierten Nebenprodukten nur in schlechter Ausbeute.<sup>[165]</sup> Dieser Syntheseweg bietet ohnehin keine Vorteile, da zur Darstellung des Eduktes ein Disilazan metalliert werden muss. Durch Umsetzung dieser metallierten Zwischenstufe mit einem Chlorboran kann das entsprechende Produkt - in wesentlich besserer Ausbeute - auch direkt erhalten werden.<sup>[249, 254]</sup> Dabei können auch hinreichend chlorierte Verbindungen erhalten werden,<sup>[255]</sup> die als Einkomponentenvorläufer geeignet sein könnten.

Aus unsubstituiertem Trisilylamin hingegen konnten durch Silazanspaltung bereits 1950  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  und  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBH}_2$  erhalten werden.<sup>[256]</sup> Diese interessanten Verbindungen spalten jedoch bei 60 °C Silane ab. Eine Vernetzung ohne Verlust von Silicium würde daher wohl nicht gelingen.

Im Gegensatz zur Silazanspaltung ist die Stannazanspaltung - ausgehend von  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  - sehr gut geeignet um Stickstoff in unterschiedlicher Weise dreifach mit Bor und Silicium zu substituieren.<sup>[134, 135]</sup> So ist es möglich, mit  $\text{SiCl}_4$  selektiv eine Spaltung durchzuführen<sup>[257]</sup> und mit  $\text{BCl}_3$  die beiden anderen.<sup>[258]</sup> Das dabei gebildete chlorierte Diboryl-silyl-amin kann direkt als Einkomponentenvorläufer eingesetzt werden.

Von allen bisher beschriebenen Synthesen für Diboryl-silyl-amine und Boryl-disilyl-amine sind praktisch nur die *N*-Metallierung von Disilazanen und die Stannazanspaltung an  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  für die Darstellung von potentiellen Einkomponentenvorläufern geeignet.

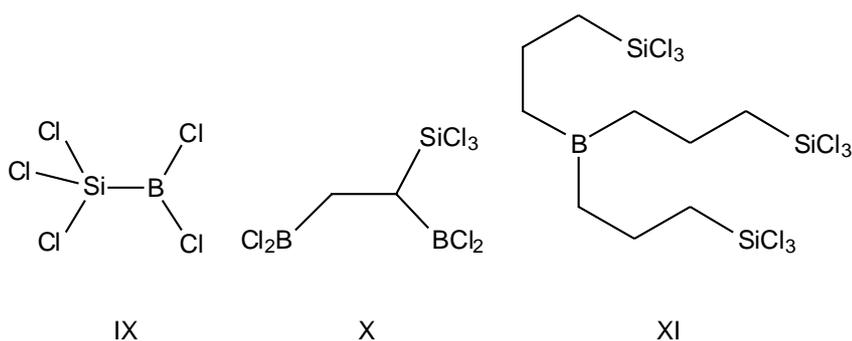
In dieser Arbeit sollen Einkomponentenvorläufer mit unterschiedlichen B:Si-Verhältnissen dargestellt werden, die - im Gegensatz zu den bisher bekannten - einfach (destillativ) gereinigt werden

können. Insbesondere sollen hierzu auf die diskutierte Weise Verbindungen mit  $\text{NB}_2\text{Si}$ - und  $\text{NBSi}_2$ -Gruppierungen synthetisiert werden.

### Potentiell als Einkomponentenvorläufer geeignete bereits bekannte Verbindungen

Außer den bereits genannten und verwendeten Einkomponentenvorläufern, gibt es einige bereits beschriebene Verbindungen, die hierfür geeignet wären, aber noch nie im Zusammenhang mit keramischen Vorstufen genannt wurden.

Dichlor-trichlorsilyl-boran (IX) schmilzt bei  $-72\text{ °C}$  und ist bei Raumtemperatur stabil.<sup>[187]</sup> Es wurde erstmals von *Massey* und *Urch* in geringer Menge bei Entladungen in einer Mischung aus Trichlorboran und Tetrachlorsilan erhalten.<sup>[259]</sup> In etwas größerer Menge wurde es von *Timms* durch Reaktion von Siliciumdichlorid mit Trichlorboran erhalten.<sup>[187,260]</sup> Die Verbindung entsteht auch, wenn bei  $1400\text{--}1700\text{ °C}$  Trichlorboran über Silicium oder Tetrachlorsilan über Bor geleitet wird.<sup>[187]</sup> Bei einer Synthese durch elektrische Pulsentladungen wurden 12 mg Substanz in der Stunde erhalten.<sup>[261]</sup> Als Hauptprodukt entsteht (IX) bei keiner der beschriebenen Synthesen, stets werden nur Ausbeuten im Milligramm-Bereich erhalten. Zum jetzigen Zeitpunkt ist die Verwendung des interessanten Moleküls als keramischer Einkomponentenvorläufer daher nicht möglich.



Ende der sechziger Jahre wurde von *Coyle* und *Ritter* 1,2-Bis-(dichloroboryl)-1-trichlorsilyl-ethan (X) durch Addition von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  an Trichlorvinylsilan synthetisiert.<sup>[262]</sup> Die bisher bekannten Möglichkeiten für die Synthese von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  sind jedoch aufwendig und kaum für Synthesen in größerem Umfang geeignet.<sup>[183]</sup>

Durch Hydroborierung von Allyltrichlorsilan wurde Tris(3-trichlorsilylpropyl)-boran (XI) erhalten.<sup>[263]</sup> Die langen Kohlenstoffketten lassen dieses Molekül allerdings ungünstig erscheinen. Von einer Synthese auch dieser Verbindung wird daher abgesehen.

### **Freie Variation des B:Si-Verhältnisses**

Während die Verwendung von molekularen Einkomponentenvorläufern zu den Keramiken mit den besten Eigenschaften führt, hat dieser Weg gegenüber der Mischung oder Modifikation von Polymeren und gegenüber Kopolymerisationen den Nachteil, dass im Einkomponentenvorläufer das B:Si-Verhältnis festgelegt ist. Außer den Fällen, in denen sich bei der Pyrolyse unkontrolliert und damit unerwünscht der Bor- oder Silicium-Gehalt verringert, sind nur ganzzahlige B:Si-Verhältnisse einstellbar (1:1, 1:2, ...). Es wurde versucht z. B. durch Mischen und gemeinsame Vernetzung von TADB mit Chlorsilanen das Verhältnis zu variieren.<sup>[264]</sup> Da die beiden Edukte eine sehr unterschiedliche Reaktivität haben, sind die Bedingungen hierbei genauso ungünstig wie bei Kopolymerisationen ohne gezielten Bindungsaufbau<sup>6</sup> (Transaminierung, Wurtz, Grignard). Nach einem in eigenen Vorarbeiten<sup>[144]</sup> entwickelten Konzept, ist dieses Problem überwindbar, wenn Einkomponentenvorläufer mit unterschiedlicher Zusammensetzung, aber gleicher Reaktivität, gemischt und vernetzt werden. Die praktische Durchführbarkeit soll in einem unabhängigen Schritt nach Synthese geeigneter Einkomponentenvorläufer verifiziert werden.

Eine weitere Zielsetzung der Arbeit besteht darin, einen verbesserten Zugang zu Einkomponentenvorläufern für BSiCN-Keramiken zu entwickeln, der möglichst die Synthese in technischem Maßstab ermöglicht. Die Eigenschaften von Einkomponentenvorläufer, Polymer und Keramik sollten sich dabei mindestens an den für TADB entsprechenden messen lassen.

Schließlich sollen Beiträge zur Strukturaufklärung der amorphen Keramiken geleistet werden.

<sup>6</sup> Kopolymerisationen mit gezieltem Bindungsaufbau nutzen zum Beispiel die Hydroborierung oder die Wasserstoffabspaltung zur Bindungsknüpfung.

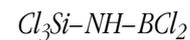
## 4 Molekulare Einkomponentenvorläufer für B/Si/C/N-Keramiken

### 4.1 Si,Si,Si,1,1,3,3-Heptakis(dimethylamino)-2-silyl-diborazan



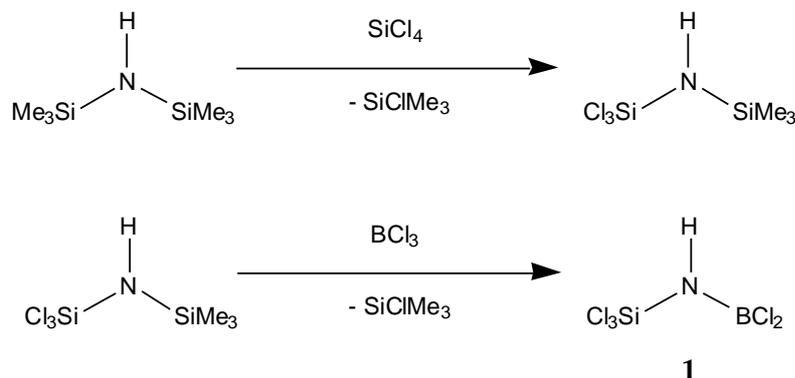
Eine Methode zur Knüpfung der dritten Bindung am Stickstoff wurde am Beispiel von *B,B,Si,Si,Si,Ti,Ti,Ti*-Oktakis(dimethylamino)-borylsilyltitanylamin beschrieben. Dabei wird Bis(dimethylamino)boryl-tris(dimethylamino)silyl-amin (**2**), am zentralen Stickstoff lithiiert und mit Chlor-tris(dimethylamino)titan umgesetzt.<sup>[41, 265]</sup> Bei dieser Reaktion wurden geringste Ausbeuten erhalten, die nur zur spektroskopischen Charakterisierung des Produktes ausreichen, es ist jedoch bereits aus sterischen Gründen eine glattere Umsetzung mit einer entsprechenden Bor-Verbindung zu erwarten. Da **2** in guten Ausbeuten zugänglich ist, soll dieser Weg hier beschritten werden.

#### 4.1.1 Dichlorboryl-trichlorsilyl-amin (TADB)



Die zweistufige Silazanspaltung zum Aufbau einer Si–N–B-Brücke<sup>[266]</sup> und die Zwischenstufe 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyl-disilazan<sup>[124]</sup> wurden erstmals von *Nöth* et al. beschrieben. Die Synthese von Dichlorboryl-trichlorsilyl-amin (**1**) folgt - mit einigen Vereinfachungen - der Originalsynthese von *Wagner* und *Jansen*.<sup>[14, 40]</sup><sup>7</sup> Erstmals wurde **1** von *Wannagat* et al. erwähnt, das erhoffte Produkt wurde bei der Umsetzung von 1,1,1,3,3,3-Hexachlordisilazan mit Trichlorboran jedoch nicht erhalten.<sup>[267]</sup>

#### Reaktionsgleichung:



<sup>7</sup> Im späteren Verlauf der Arbeiten wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „Langzeitbeständige faserverstärkte Keramiken“ bei der Fa. Bayer in Leverkusen eine Pilotanlage zur Synthese von **1** in Betrieb genommen. Die selbst synthetisierten Mengen an **1** konnten aus dieser Anlage ergänzt werden.

*1. Stufe: 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyl-disilazan***Ansatz:**

100 ml 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS)	= 0.480 mol
80 ml Tetrachlorsilan	= 0.698 mol

**Versuchsaufbau:**

250 ml-Seithahnkolben, Magnetrührer, Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne

**Versuchsdurchführung:**

1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und Tetrachlorsilan werden bei Raumtemperatur gemischt und für mindestens 24 h gerührt. Nach destillativem Entfernen des Nebenproduktes Chlortrimethylsilan und des überschüssigen Tetrachlorsilan wird das Zwischenprodukt destillativ gereinigt.

**Ausbeute:** 92.1 g = 0.414 mol = 86 % der Theorie (Literatur: 85 %) <sup>[40]</sup>

**Aussehen:** farblose, klare Flüssigkeit

**Siedepunkt:** gemessen: 48 °C / 14 mbar = 48 °C / 1.4 kPa  
Literatur: 42 °C / 10 mbar <sup>[40]</sup> → 48 °C / 1.4 kPa<sup>8</sup>

*2. Stufe: Dichlorboryl-trichlorsilyl-amin***Ansatz:**

51.2 g	1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyl-disilazan	= 0.230 mol
35.9 g	Trichlorboran	= 0.306 mol

**Versuchsaufbau:**

250 ml-Dreihalskolben, 100 ml-Tropftrichter, Quecksilber-Überdruckventil, Kühlbad (0 °C), Magnetrührer, Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne

<sup>8</sup> Zur Umrechnung von Siedepunkten auf andere Drücke siehe Anhang (Kapitel 9.3, Seite 207).

**Versuchsdurchführung:**

Trichlorboran wird bei 0 °C vorgelegt und innerhalb einer Stunde wird 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyl-disilazan zugetropft. Es wird für eine weitere Stunde gerührt und auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Anschließend wird fraktioniert destilliert.

**Ausbeute:** 44.3 g = 0.192 mol = 83 % der Theorie (Literatur: 86 %) <sup>[40]</sup>

**Aussehen:** farblose, klare Flüssigkeit, an Luft rauchend, Geruch nach HCl

**Siedepunkt:** gemessen: 40 °C / 13 mbar = 40 °C / 1.3 kPa  
Literatur: 34 °C / 10 mbar <sup>[40]</sup> → 39 °C / 1.3 kPa

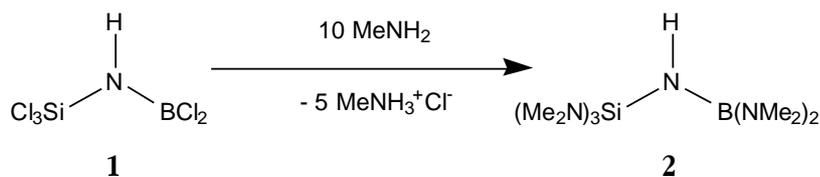
**NMR:**

Die spektroskopischen Daten (Tab. 4) sind in guter Übereinstimmung mit den in der Originalliteratur gegebenen Werten.

Tab. 4: NMR-spektroskopische Daten von **1** in (<sup>2</sup>H)Chloroform.

Kern	Verschiebung	Zuordnung
<sup>1</sup> H	5.10 ppm	Cl <sub>3</sub> Si– <b>NH</b> –BCl <sub>2</sub>
<sup>11</sup> B	36.2 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH– <b>B</b> Cl <sub>2</sub>
Literatur: <sup>[40]</sup>		
<sup>1</sup> H	5.15 ppm	Cl <sub>3</sub> Si– <b>NH</b> –BCl <sub>2</sub>
<sup>11</sup> B	36.0 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH– <b>B</b> Cl <sub>2</sub>
<sup>29</sup> Si	–23.0 ppm	Cl <sub>3</sub> <b>Si</b> –NH–BCl <sub>2</sub>

#### 4.1.2 Bis(dimethylamino)boryl-tris(dimethylamino)silyl-amin (TABB)

**Reaktionsgleichung:**

Die Synthese von **2** erfolgt aus **1** durch fünffache Dehydrochlorierung mit Dimethylamin nach der Vorschrift von *Wagner* und *Jansen*.<sup>[40, 41]</sup> Bedingt durch die große erforderliche Lösungsmittelmenge sind in normalen Laborgeräten pro Ansatz nur Produktmengen bis 25 g erhältlich. Die Reaktion wurde daher auf einen 6 l-Rührkesselreaktor (Abb. 8) übertragen. Dieser Reaktortyp wurde bisher nur mit dem wesentlich unreaktiveren Tetrachlorsilan zur Synthese von Tetrakis(methylamino)silan betrieben.<sup>[62]</sup> Bei der Umsetzung von **1** sind die Anforderungen an die Schutzgasbedingungen dagegen wesentlich höher.

#### Ansatz:

313	g	Dichlorboryl-trichlorsilyl-amin ( <b>1</b> )	= 1.354 mol
1.3	l	Dimethylamin (−10 °C)	> 20 mol
6	l	<i>n</i> -Hexan	

#### Versuchsaufbau:

6 l-Reaktionsgefäß aus Borosilicatglas (Fa. HWS, Mainz) mit Kühlmantel, Planschliff, 4 Normschlifföffnungen; Rührer mit PTFE-Gleitdichtung; Kryostat (−30 °C); PTFE-Minidosierer (BF 411, Fa. Telab, Duisburg); PTFE-Schläuche; 4 l-Seithahnkolben; Quecksilber-Überdruckventil; Destillationsapparatur

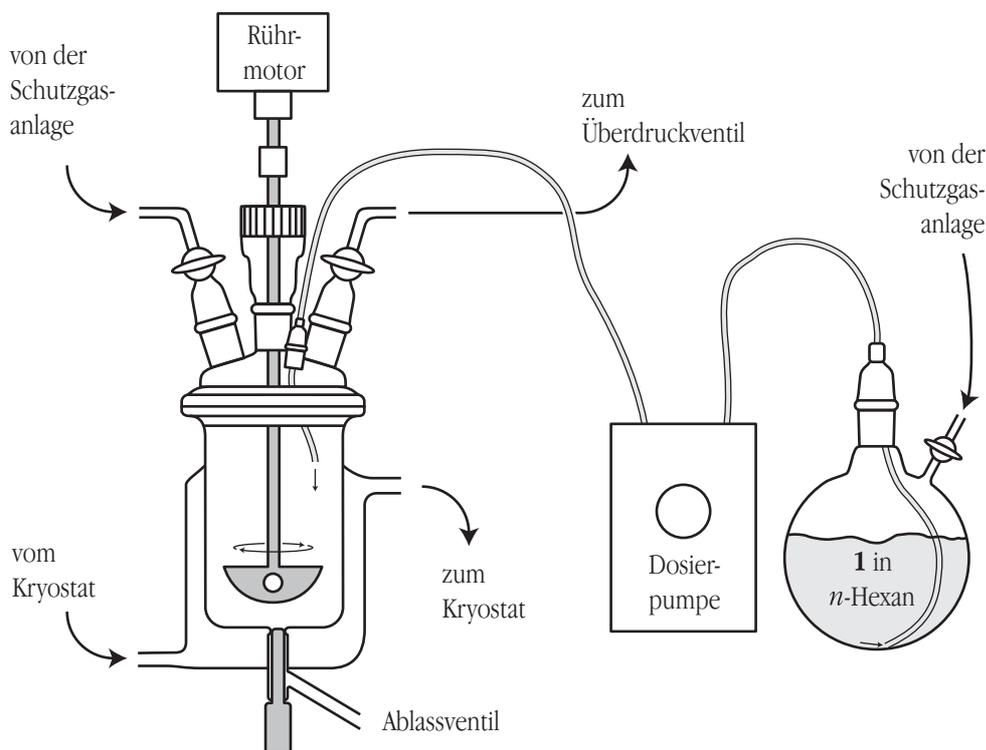


Abb. 8: 6 l-Rührkesselreaktor mit Dosierpumpe zur Synthese von **2**.

**Versuchsdurchführung:**

Umsetzung: Das Reaktionsgefäß wird an den Kryostaten angeschlossen und auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dimethylamin wird einkondensiert und die Temperatur auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gesenkt. **1** wird in etwa 4 l *n*-Hexan gelöst und mit einer Geschwindigkeit von ca.  $500\text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$  in das Reaktionsgefäß gepumpt. Die Reaktionsmischung wird kontinuierlich gerührt und in beiden Gefäßen wird immer ein geringer Argon-Überdruck aufrecht erhalten. Anschließend wird für einen Tag bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dann für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Nachdem sich der Dimethylammoniumchlorid-Niederschlag abgesetzt hat, wird die klare Lösung mit Argon-Überdruck durch einen PTFE-Schlauch portionsweise abgepumpt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand im Reaktionsgefäß wird zweimal mit je 1 l *n*-Hexan versetzt, für 1 h gerührt und die Lösung wiederum abgepumpt. Die vereinigten eingeeengten Lösungen werden schließlich fraktioniert destilliert.

**Ausbeute:**  $213\text{ g} = 0.777\text{ mol} = 57\%$  der Theorie  
(Literatur:  $39\%$  <sup>[40]</sup>;  $59\%$  <sup>[42]</sup>)

**Aussehen:** wasserklare Flüssigkeit

**Siedepunkt:** gemessen:  $79\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{ca. } 0.4\text{ mbar}$   
Literatur:  $72\text{ }^{\circ}\text{C} / 0.4\text{ mbar}$  <sup>[40]</sup>

**Ergebnis:**

Die Durchführung der Reaktion im Rührkesselreaktor ist erfolgreich. Die Ausbeute liegt erwartungsgemäß nicht so hoch wie bei Ansätzen in kleineren Kolben unter besseren Schutzgasbedingungen, ist aber trotzdem so hoch bzw. höher als in der bisherigen Literatur beschrieben. Es wurden weiterhin ca. 60 ml flüssiger Destillationsrückstand erhalten. Ein Teil dieses Rückstandes wurde erfolgreich einer Kugelrohrdestillation (mit Typ GKR-50, Fa. Büchi, Flawil, Schweiz) unterzogen. Die NMR-spektroskopisch untersuchten Fraktionen erwiesen sich jedoch als Substanzgemische.

Von dieser Charge werden in Chemnitz in Zusammenarbeit mit *G. Marx* Beschichtungen keramischer Fasern im CVD-Verfahren durchgeführt. Ergebnisse hierzu liegen noch nicht vor. (Vergleiche hierzu <sup>[101]</sup>.)

**MS:**(Gerät A)

Wie bei Aminien häufig zu beobachten ist, stimmen die Isotopenmuster im EI-Massenspektrum (Abb. 9) schlecht mit den Erwartungen überein. Dies liegt

an der Überlagerung mit Peaks, die zusätzlich ein Hydron aufgenommen oder abgespalten haben. Der Molekülpeak ist schwach zu erkennen. Die Fragmentierung (Tab. 5) bestätigt die Konstitution und befindet sich in Übereinstimmung mit den Literaturdaten.<sup>[40]</sup>

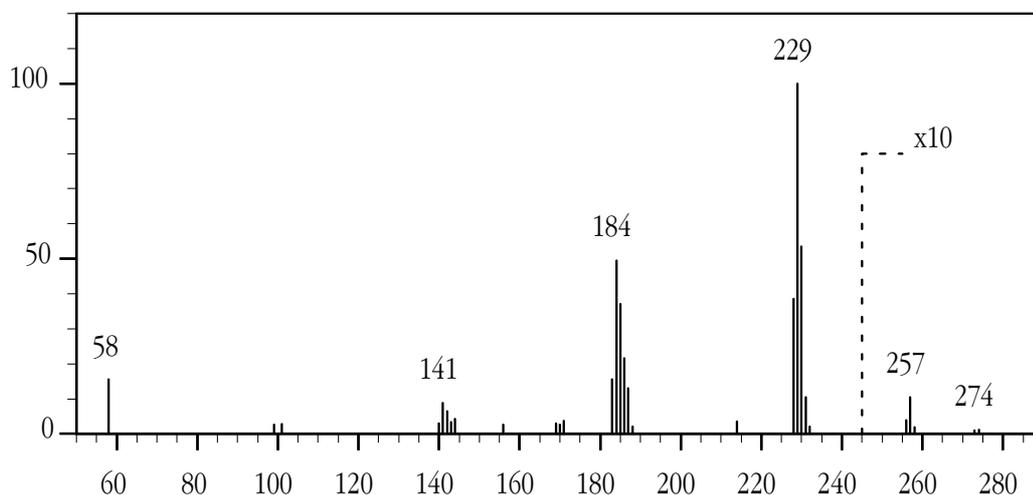


Abb. 9: Massenspektrum von **2**. (zehnfach vergrößert ab  $m/z = 245$ )

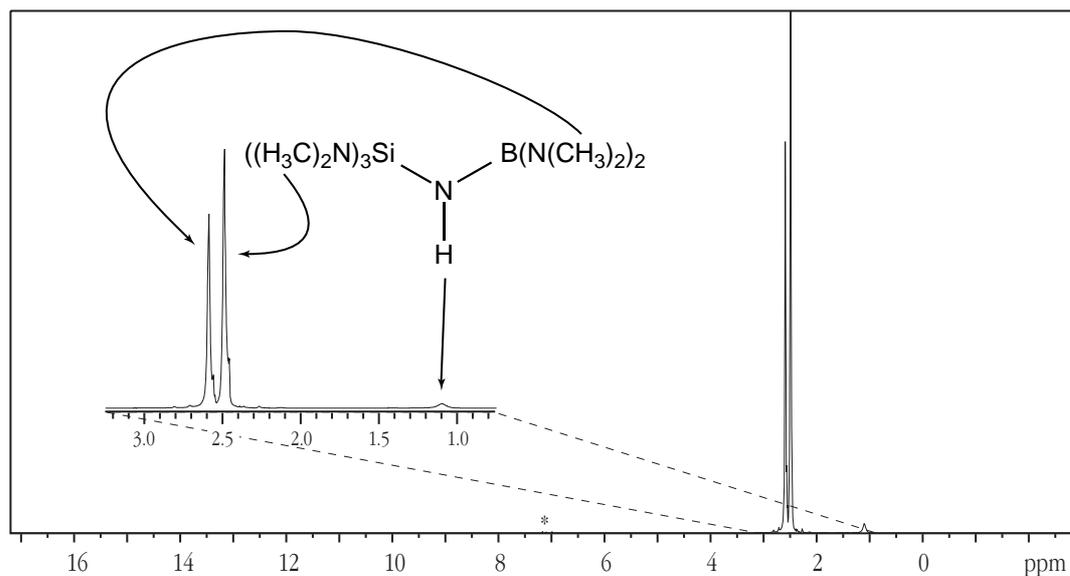
Tab. 5: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **2**.

<b>m/z</b>	<b>rel. Intensität</b>	<b>Zuordnung</b>
274	<1 %	$M^+$
257	2 %	$BSiHN_6Me_9^+$
229	100 %	$BSiN_5Me_8^+$
184	50 %	$BSiN_4Me_6^+$
141	9 %	$BSiN_3Me_4^+$
58	19 %	$SiHNMe^+$

### NMR:

Die in ( $^2H$ )Chloroform<sup>9</sup> bestimmten  $^1H$ -Verschiebungswerte und Signalintensitäten von **2** stimmen mit den Literaturdaten und den Erwartungen überein (Tab. 6). Die protonenentkoppelten  $^{13}C$ -Spektren sind nicht integrierbar, so dass ein völlig zutreffendes Intensitätsverhältnis nicht erwartet werden kann. Abbildung 10 zeigt ein in ( $^2H_8$ )Toluol gemessenes  $^1H$ -NMR-Spektrum.

<sup>9</sup> In den mit ( $^2H$ )Chloroform gefüllten und mit Parafilm (Typ M, Fa. American National Can) abgedichteten NMR-Messröhrchen bilden sich reproduzierbar nach einigen Tagen farblose stark verwachsene Kristalle. Sie sind nicht vakuumstabil, was dafür spricht, dass es sich um Solvatkristalle handelt. Die Präparation von Einkristallen gelang bisher nicht.

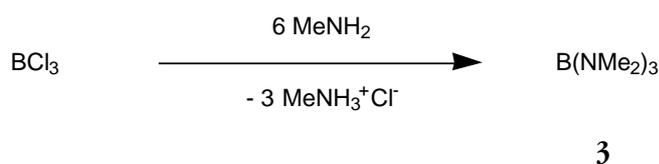
Abb. 10:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignal)Tab. 6: NMR-spektroskopische Daten von **2**.

Kern	Verschiebung	rel. Intensität	Zuordnung
in ( $^2\text{H}$ )Chloroform:			
$^1\text{H}$	2.56 ppm	2	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$
	2.44 ppm	3	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$
$^{13}\text{C}$	39.6 ppm	2	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$
	38.2 ppm	2.7	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$
in ( $^2\text{H}_8$ )Toluol:			
$^1\text{H}$	2.65 ppm	12	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$
	2.55 ppm	18	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$
	1.2 ppm	1	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$
Literatur in ( $^2\text{H}$ )Chloroform: <sup>[40]</sup>			
$^1\text{H}$	2.6 ppm	12	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$
	2.5 ppm	18	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$
	1.2 ppm	1	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$
$^{13}\text{C}$	39.9 ppm	2	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$
	38.5 ppm	3	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_3\text{SiNHB}(\text{NMe}_2)_2$

## 4.1.3 Tris(dimethylamino)boran

 $B(NMe_2)_3$ 

Tris(dimethylamino)boran kann in guter Ausbeute aus Trichlorboran mit einem Überschuss an Methylamin erhalten werden.<sup>[268]</sup> Alternative Synthesewege, wie die Umsetzung von Diethylether-Trifluorboran (1/1) mit Metallamiden<sup>[269]</sup> sind unnötig kostenintensiv und werden daher nicht in Betracht gezogen.

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

50	ml	Trichlorboran (0 °C)	= 0.612 mol
240	ml	Dimethylamin (-78 °C)	> 3,7 mol
400	ml	<i>n</i> -Hexan	

**Versuchsaufbau:**

1000 ml-Dreihalskolben, 100 ml-Messfinger, Kühlbad (-78 °C), Kühlbad (0 °C), Magnetrührer, Quecksilber-Überdruckventil, Umkehrfritte, Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne

**Versuchsdurchführung:**

Dimethylamin wird bei -78 °C in den evakuierten Dreihalskolben einkondensiert und mit 300 ml *n*-Hexan verdünnt. Trichlorboran wird zur Dosierung bei 0 °C in den Messfinger kondensiert und anschließend in den Dreihalskolben umkondensiert. Der Kolben wird unter Rühren langsam aufwärmen gelassen. Der voluminöse Niederschlag von Methylammoniumchlorid wird abfiltriert und der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan nachgewaschen. Es wird fraktioniert destilliert.

**Ausbeute:** 68.3 g = 0.477 mol = 78 % der Theorie

Literatur: 70 %<sup>[270]</sup>; 41 %<sup>[271]</sup>

**Aussehen:** wasserklare Flüssigkeit

<b>Siedepunkt:</b>	gemessen:	35 °C / 13 mbar	=	35 °C / 1.3 kPa
		52 °C / 30 mbar	→	35 °C / 1.3 kPa
Literatur:		60–62 °C / 45 mm Hg <sup>[271]</sup>	→	29–31 °C / 1.3 kPa
		43 °C / 12 mm Hg <sup>[272]</sup>	→	39 °C / 1.3 kPa

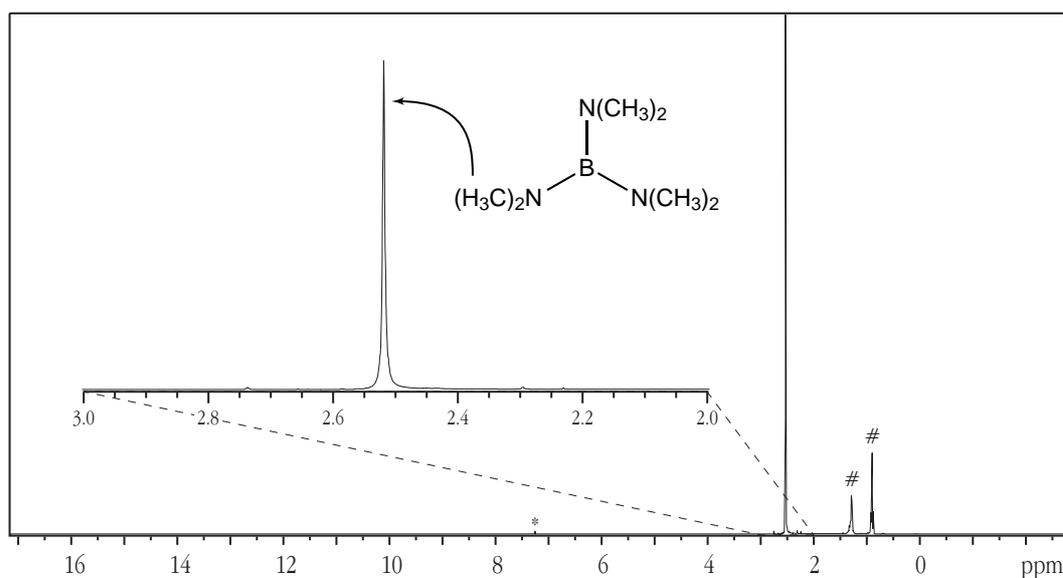
**NMR:**

Abb. 11: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** mit Ausschnittsvergrößerung.  
(\* = Lösungsmittelsignal, # = Spuren von *n*-Hexan)

Tab. 7: NMR-spektroskopische Daten von **3**.

Kern	Verschiebung	Lösungsmittel	Zuordnung
<sup>1</sup> H	2.52 ppm	( <sup>2</sup> H)Chloroform	B(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Literatur:			
<sup>1</sup> H	2.51 ppm <sup>[271]</sup>	CCl <sub>4</sub>	B(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
	2.26 ppm <sup>[273]</sup>	ungenannt	B(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
<sup>13</sup> C	39.40 ppm <sup>[274]</sup>	ungenannt	B(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
<sup>11</sup> B	27.3 ppm <sup>[274]</sup>	ungenannt	<b>B</b> (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>

Die gefundene und erwartete chemische Verschiebung (Tab. 7) stimmen überein. Die Lösungsmittelspuren, die im Spektrum (Abb. 11) zu erkennen sind, stören bei der weiteren Umsetzung nicht. Im Spektrum des Folgeproduktes (Abb. 12, Seite 56) sind die Signale nicht enthalten.

## 4.1.4 Chlor-bis(dimethylamino)boran

ClB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Chlor-bis(dimethylamino)boran ist direkt aus BCl<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>NMe synthetisierbar,<sup>[268]</sup> es werden jedoch sehr schlechte Ausbeuten erhalten, da ein großer Teil des Produktes als Hydrochlorid anfällt. Durch Einsatz von Triethylamin zur Abspaltung von HCl lassen sich in mehrschrittigen Reaktionen mit verschiedenen Addukten als Zwischenstufen bessere Ausbeuten erzielen (z. B. 63 %).<sup>[275, 276]</sup>

Die besten Ausbeuten erhält man jedoch, wenn man in einer Art „Synproportionierung“ BCl<sub>3</sub> und B(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> im Verhältnis 1:2 umsetzt.<sup>[277–279]</sup> Es wurde berechnet, dass ClB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> um 12.1 kcal·mol<sup>-1</sup> (50.7 kJ·mol<sup>-1</sup>) stabiler ist, als es sich aus einem Drittel BCl<sub>3</sub> und zwei Dritteln B(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> errechnen würde.<sup>[275]</sup> Bei diesem Syntheseweg kann ein Ausbeuteverlust durch ungewollte Adduktbildung völlig vermieden werden, da beim einzigen Dehydrohalogenierungsschritt durch den Überschuss an Methylamin ausschließlich Methylammoniumchlorid als Feststoff anfällt (Kapitel 4.1.3, Seite 53)

Die ursprüngliche Synthesevorschrift wurde dahingehend verbessert, dass die Reaktion ohne ein zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt wird.

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

9.2 ml	Trichlorboran (0 °C)	= 0.113 mol
32.3 g	Tris(dimethylamino)boran ( <b>3</b> )	= 0.226 mol

**Versuchsaufbau:**

250 ml-Dreihalskolben, 100 ml-Tropftrichter, 10 ml-Messfinger, Kühlbad (0 °C), Kühlbad (-20 °C), Magnetriührer, Quecksilber-Überdruckventil, Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen

**Versuchsdurchführung:**

Trichlorboran wird zur Abmessung bei 0 °C in den Messfinger einkondensiert und bei -20 °C in den Dreihalskolben überkondensiert. **3** wird innerhalb einer Stunde bei der gleichen Temperatur unter Rühren zugetropft. Der Kolben wird auf 0 °C erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird der Kolbeninhalt destilliert.

**Ausbeute:**

38.6 g = 0.287 mol = 85 % der Theorie

Literatur: 66 %<sup>[271]</sup>; 77 %<sup>[277]</sup>

**Aussehen:** wasserklare Flüssigkeit

**Siedepunkt:** gemessen: 45 °C / 20 mbar = 45 °C / 2.0 kPa  
 Literatur: 66 °C / 40 Torr <sup>[270]</sup> → 45 °C / 2.0 kPa  
 65–67 °C / 42 mm Hg <sup>[271]</sup> → 43–45 °C / 2.0 kPa  
 50–52 °C / 25 mm Hg <sup>[277]</sup> → 40–42 °C / 2.0 kPa  
 52–54 °C / 30 Torr <sup>[276]</sup> → 38–40 °C / 2.0 kPa

**NMR:**

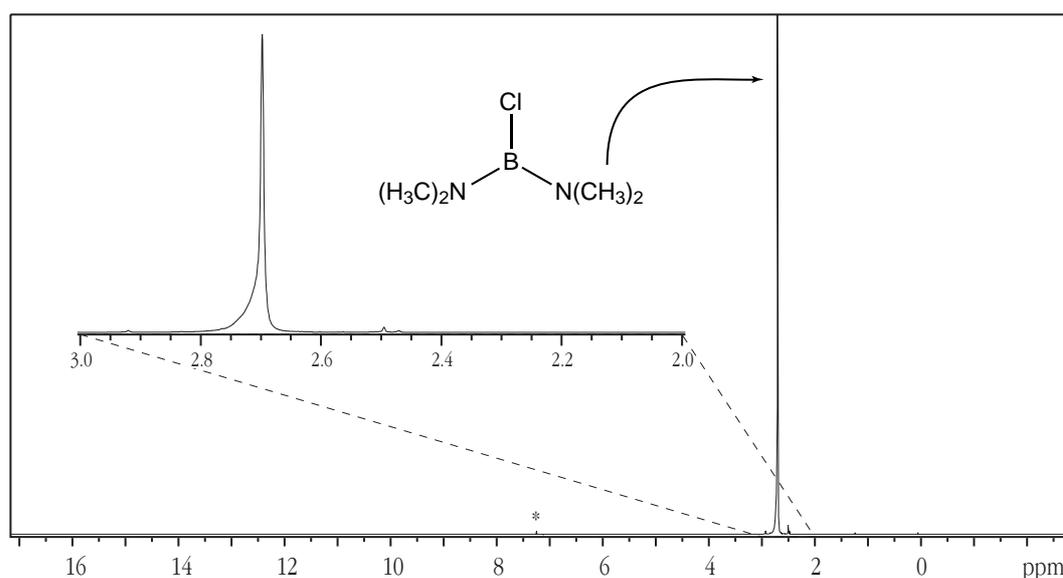


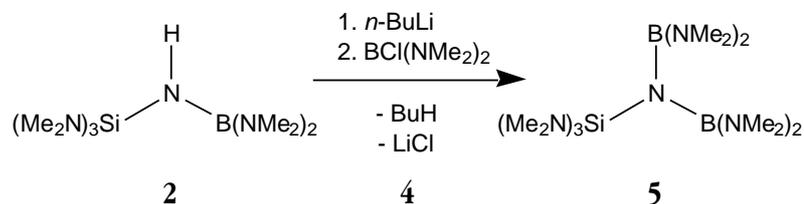
Abb. 12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignal)

Tab. 8: NMR-spektroskopische Daten von **4**.

Kern	Verschiebung	Lösungsmittel	Zuordnung
<sup>1</sup> H	2.70 ppm	CDCl <sub>3</sub>	Cl-B(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Literatur: <sup>[271]</sup>			
<sup>1</sup> H	2.73 ppm	CCl <sub>4</sub>	Cl-B(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

Wie zu erwarten ist, führt der Austausch einer Dimethylamino-Gruppe durch das elektroneγαivere Chlor-Atom zu einem leichten Tieffeldschieft des <sup>1</sup>H-Signals von **4** (Tab. 8) relativ zu dem von **3** (Tab. 7, Seite 54).

## 4.1.5 Si,Si,Si,1,1,3,3-Heptakis(dimethylamino)-2-silyl-diborazan

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

9.2 g	Bis(dimethylamino)boryl-tris(dimethylamino)silyl-amin ( <b>2</b> )	= 33 mmol
4.4 g	Chlor-bis(dimethylamino)boran ( <b>4</b> )	= 33 mmol
20.5 ml	<i>n</i> -Butyllithium ( $1.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in <i>n</i> -Hexan)	= 33 mmol
40 ml	<i>n</i> -Hexan	

**Versuchsaufbau:**

100 ml-Dreihalskolben, 100 ml-Tropftrichter, Kühlbad ( $-78^\circ\text{C}$ ), Kühlbad ( $-20^\circ\text{C}$ ), Siliconseptum, Magnetrührer, Quecksilber-Überdruckventil, Umkehrfritte, Kühlfalle

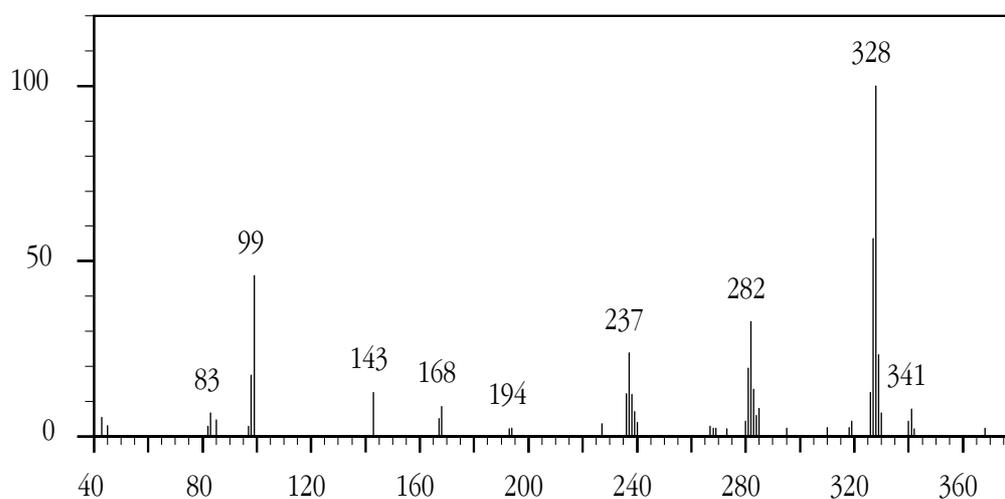
**Versuchsdurchführung:**

**1** wird vorgelegt und mit 20 ml *n*-Hexan verdünnt. Der Kolben wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und gerührt. Durch ein Septum wird *n*-Butyllithium-Lösung langsam mit einer Spritze zugegeben. Bei  $-20^\circ\text{C}$  werden innerhalb einer halben Stunde 20 ml einer Lösung von **4** in *n*-Hexan zugetropft. Die Lösung bleibt dabei klar. Nach 7 Tagen hat sich ein feinkörniger Niederschlag von Lithiumchlorid abgesetzt. Dieser wird abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur in eine Kühlfalle destilliert. Das Produkt selbst lässt sich nur unter Zersetzung destillieren.

**Aussehen:** farblose Flüssigkeit

**Ausbeute:** 12.2 g

MS:(Gerät B)

Abb. 13: Massenspektrum von **5**.Tab. 9: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **5**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
341	8 %	M–Me <sub>2</sub> <sup>+</sup>
328	100 %	M–NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
282	33 %	[328]–NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
237	24 %	[282]–NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
194	2 %	[237]–NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
168	9 %	B <sub>2</sub> N(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
143	13 %	B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
99	46 %	B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
83	7 %	BNSiNMe <sup>+</sup>

Wie bei den meisten Dimethylamino-Verbindungen sind im Spektrum von **5** (Abb. 13) einige Peaks durch Hydronenabspaltung verschoben und die Isotopenmuster dadurch überlagert. Die Übereinstimmung der Isotopenmuster des M–NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>-Peaks (Abb. 14) ist außergewöhnlich gut. Die schrittweise Abspaltung von Dimethylamino-Gruppen (Tab. 9) bestätigt die Konstitution der Verbindung.

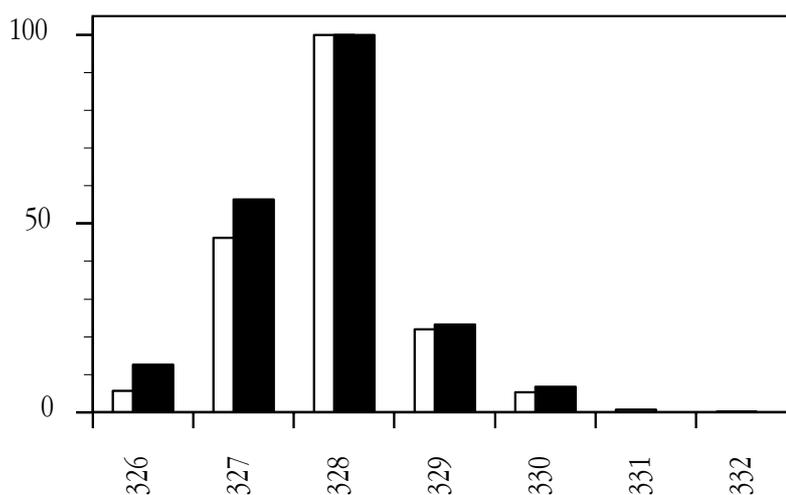


Abb. 14: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des M-NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>-Peaks im Massenspektrum von **5**.

### Ergebnis:

Die Synthese von **5** ist gelungen. Es ist für den Erfolg eines Einkomponentenvorläufers jedoch ein wichtiges Kriterium, ihn auf einfachem Wege reinigen zu können. Bereits aus Kostengründen ist eine destillative Reinigung einer chromatographischen vorzuziehen.

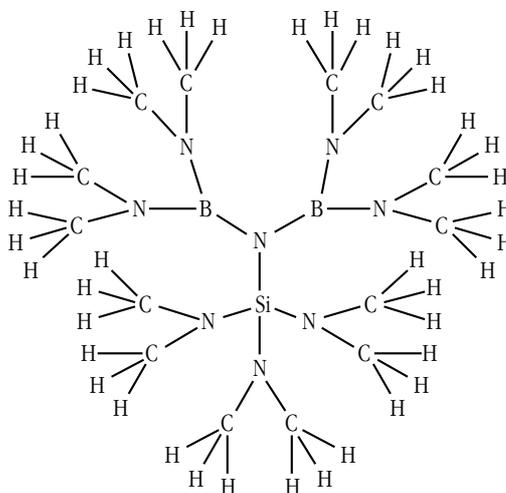


Abb. 15: Zweidimensionale Strukturformel von **5**.

Die zweidimensionale Darstellung der Molekülstruktur (Abb. 15) zeigt, wie die Zahl der koordinierten Atome mit der Zahl der Koordinationssphären um das zentrale Stickstoff-Atom stark ansteigt ([Si/B]<sub>3</sub> - N<sub>7</sub> - C<sub>14</sub> - H<sub>42</sub>). Das Molekül erinnert in dieser Hinsicht an die Struktur von Dendrimeren. Es ist anzunehmen, dass sterische Spannungen in den äußeren Koordinationssphären des Moleküls zu einer Schwächung von Bindungen und damit zur geringen thermischen Belastbarkeit führen.

Unter Beibehaltung des B<sub>2</sub>NSi-Gerüsts von **5** lassen sich die sterischen Gegebenheiten deutlich verbessern, wenn das Gerüst statt Dimethylamino-Gruppen Chlor-Atome als Substituenten trägt. Statt vorher vier hätte das zentrale Stickstoff-Atom im Molekül dann nur noch zwei Koordinationsphären. (Siehe Kapitel 4.2, folgende Seite.)

## 4.2 Si,Si,Si,1,1,3,3-Heptachlor-2-silyl-diborazan

### Bis(dichlorboryl)-trichlorsilyl-amin



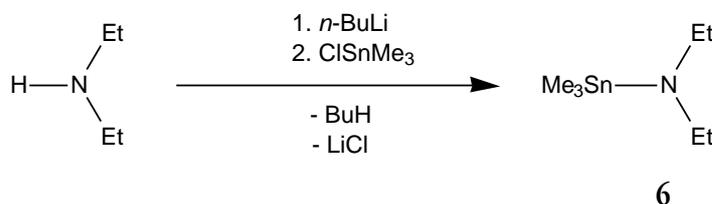
Anders als bei der Synthese von **1** (Kapitel 4.1.1, Seite 46) führt die Silazanspaltung hier nicht zum Erfolg. Die Umsetzung von N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit BCl<sub>3</sub> oder BBr<sub>3</sub> führt nicht zur Silazanspaltung, sondern zur Methylierung des Halogenborans.<sup>[165, 166]</sup> An der analogen Zinn-Verbindung N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erfolgt hingegen bevorzugt Stannazanspaltung. Während mit SiCl<sub>4</sub> maximal eine Spaltung erfolgt,<sup>[257]</sup> kann mit BCl<sub>3</sub> durch dreifache Spaltung N(BCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> synthetisiert werden.<sup>[280]</sup> Durch Kombination beider Synthesen ergibt sich nun die Möglichkeit Stickstoff mit einer SiCl<sub>3</sub>- und zwei BCl<sub>2</sub>-Gruppen zu substituieren.<sup>[258]</sup>

### 4.2.1 Diethyl-trimethylstannyl-amin, Diethylamino-trimethylstannan



Die Synthese von Diethyl-trimethylstannyl-amin (**6**) aus Chlortrimethylstannan und lithiiertem Diethylamin wurde in Diethylether<sup>[281, 282]</sup>, Petrolether<sup>[283]</sup> und einer Mischung aus Diethylether und Hexan<sup>[284]</sup> beschrieben. Die einzige beschriebene Synthese von **6**, die nicht direkt durch Umsetzung mit dem lithiierten erfolgt, ist die Transaminierung von Dimethyl-trimethylstannyl-amin.<sup>[282]</sup> Da sich für die Synthese dieses Eduktes nur die gleichen Möglichkeiten wie bei der direkten Synthese von **6** ergeben, ist die Transmetallierung bei der Syntheseplanung nicht zu vermeiden.

#### Reaktionsgleichung:



#### Ansatz:

41.7	g	Diethylamin	= 0.570 mol
113.1	g	Chlortrimethylstannan	= 0.568 mol
362	ml	<i>n</i> -Butyllithium (1.6 mol·l <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Hexan)	= 0.579 mol
300	ml	Diethylether	

**Versuchsaufbau:**

1000 ml-Dreihalskolben, 500 ml-Tropftrichter, Kühlbad (0 °C), Magnetrührer, Quecksilber-Überdruckventil

**Versuchsdurchführung:**

Diethylamin wird im Dreihalskolben vorgelegt. Bei 0 °C wird die *n*-Butyllithium-Lösung zügig zugetropft. Der Tropftrichter wird mit etwas Diethylether gespült und mit einer Lösung von Chlortrimethylstannan in Diethylether gefüllt. Innerhalb von 3 h wird diese Lösung bei ebenfalls 0 °C eingetropft. Der Kolben wird für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und fraktioniert destilliert.

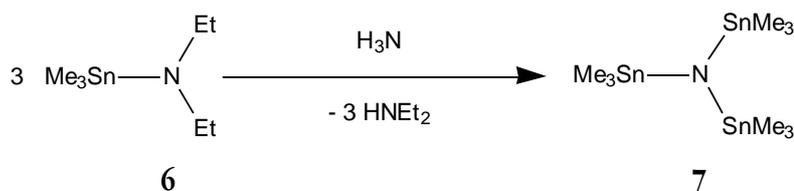
**Ausbeute:** 101.9 g = 0.432 mmol = 76 % der Theorie (Literatur: 53 %) <sup>[284]</sup>

**Aussehen:** farblose, klare Flüssigkeit

<b>Siedepunkt:</b>	gemessen:	50 °C / 15 mbar	=	50 °C / 1.5 kPa
	Literatur:	36 °C / 6 Torr <sup>[284]</sup>	→	48 °C / 1.5 kPa
		43 °C / 8 Torr <sup>[282]</sup>	→	50 °C / 1.5 kPa
		140 °C / 720 Torr <sup>[283]</sup>	→	34 °C / 1.5 kPa
		156–162 °C / 760 Torr <sup>[285]</sup>	→	46–51 °C / 1.5 kPa

4.2.2 *Tris(trimethylstannyl)amin*

Anfang der sechziger Jahre wurden in kurzer Folge mehrere Synthesewege für Tris(trimethylstannyl)amin (**7**) beschrieben. *Jones* und *Lappert* setzten als erste  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$  mit  $\text{H}_3\text{N}$  um. <sup>[286]</sup> Alternative Synthesen sind die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  mit  $\text{NaNH}_2$  oder  $\text{LiNH}_2$  in  $\text{H}_3\text{N}$ , <sup>[285]</sup> die Reaktion von  $\text{Li}_3\text{N}$  mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  <sup>[287]</sup> und die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{SnMe}_3$  oder  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{OPh}$  mit  $\text{NaNH}_2$ . <sup>[288]</sup> Die angegebenen Ausbeuten liegen alle zwischen 50 und 80 % und kein Syntheseweg scheint den anderen klar überlegen zu sein. Letztlich wurde in leichter Abwandlung der erstgenannten Synthese,  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$  mit  $\text{H}_3\text{N}$  umgesetzt. <sup>[289]</sup>

**Reaktionsgleichung:**

**Ansatz:**

101.5 g	Diethyl(trimethylstannyl)amin ( <b>6</b> )	= 0.430 mol
> 4 ml	Ammoniak	> 0.2 mol
50 ml	Diethylether	

**Versuchsaufbau:**

250 ml-Dreihalskolben, Kühlbad ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Magnetrührer, Quecksilber-Überdruckventil, Destillationsapparat mit Vigreuxkolonne und optionalem Warmwasseranschluss

**Versuchsdurchführung:**

Zu einer Lösung von Diethyl(trimethylstannyl)amin in Diethylether wird ein Überschuss Ammoniak kondensiert. Der Kolben wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und fraktioniert destilliert. Das Produkt kristallisiert dabei im Kühler aus und wird - nach dem Fluten der Apparatur mit Argon - aufgeschmolzen indem warmes Wasser durch den Kühler geleitet wird.

**Ausbeute:** 69.1 g = 0.137 mol = 95 % der Theorie (Literatur: >65 %) <sup>[286]</sup>

**Aussehen:** farblose Kristalle

**Schmelzpunkt:** 27 °C (Literatur: 22–24 °C <sup>[285]</sup>, 26–28 °C <sup>[288]</sup>)

<b>Siedepunkt:</b>	gemessen:	74 °C / 0.4 mbar	=	74 °C / 40 Pa
	Literatur:	70 °C / 0.2 Torr <sup>[286]</sup>	→	76 °C / 40 Pa
		84 °C / 0.4 Torr <sup>[287]</sup>	→	79 °C / 40 Pa
		69–70 °C / 0.6 Torr <sup>[290]</sup>	→	58–59 °C / 40 Pa
		133–134 °C / 20 Torr <sup>[285]</sup>	→	53–54 °C / 40 Pa

Zwei der publizierten Siedepunkte stimmen mit dem gefundenen in akzeptabler Weise überein, zwei Siedepunkte weichen jedoch deutlich davon ab.

**MS:**(Gerät D)

Der Molekülpeak ( $m/z = 505$ ) ist im Massenspektrum von **7** (Abb. 16) gut zu erkennen. Das Isotopenmuster des stärkeren  $M-\text{Me}^+$ -Peaks stimmt sehr gut mit dem berechneten Muster überein (Abb. 17). Das Massenspektrum belegt insgesamt zweifelsfrei die Identität der Substanz, auch wenn der Peak bei  $m/z = 229$  noch nicht zugeordnet werden konnte (Tab. 10). Die Analyse des Isotopenmuster zeigt, dass es sich um die Überlagerung zweier Fragmente (229 und 231) handelt, die jeweils genau ein Zinn-Atom enthalten. Bei zwei Peaks, die sich um zwei Massenzahlen unterscheidenden, kann es sich auch um ein Fragment das Chlor enthält handeln. Der Vergleich mit

einem solchen Isotopenmuster schließt dies jedoch sicher aus. Durch Überlagerung dieser Peaks ist die Intensität der Masse 229 insgesamt 100 %. Ein Literaturvergleich hilft bei der Zuordnung nicht weiter, da bisher keine massenspektrometrischen Daten von **7** publiziert wurden.

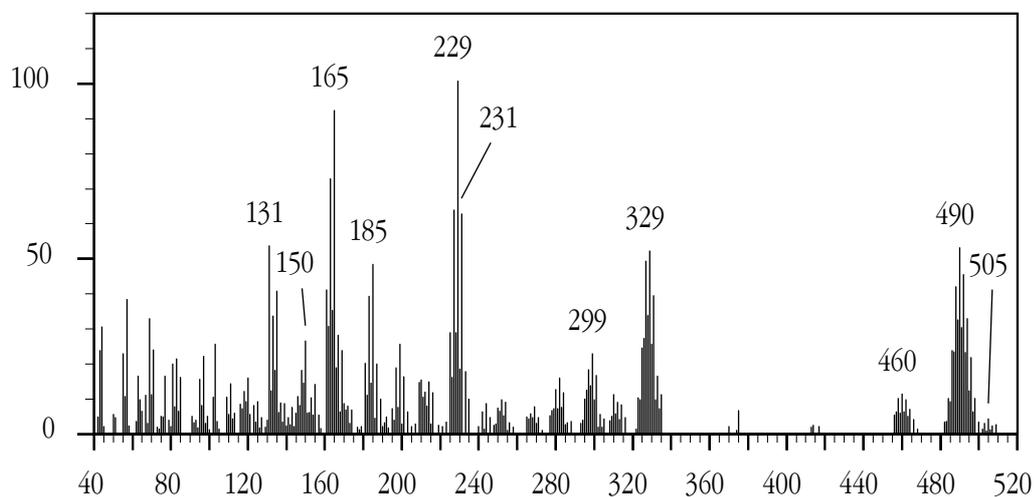


Abb. 16: Massenspektrum von **7**.

Tab. 10: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **7**. (M = gesamtes Molekül)

<b>m/z</b>	<b>rel. Intensität</b>	<b>Zuordnung</b>
505	4 %	$M^+$
490	53 %	$Sn_3NMe_8^+$
460	11 %	$Sn_3NMe_6^+$
329	52 %	$Sn_2H_2NMe_5^+$
299	22 %	$Sn_2H_2NMe_3^+$
282	16 %	$Sn_2NMe_2^+$
231	60 %	
229	54 %	
165	92 %	$SnMe_3^+$
150	26 %	$SnMe_2^+$
135	41 %	$SnMe^+$

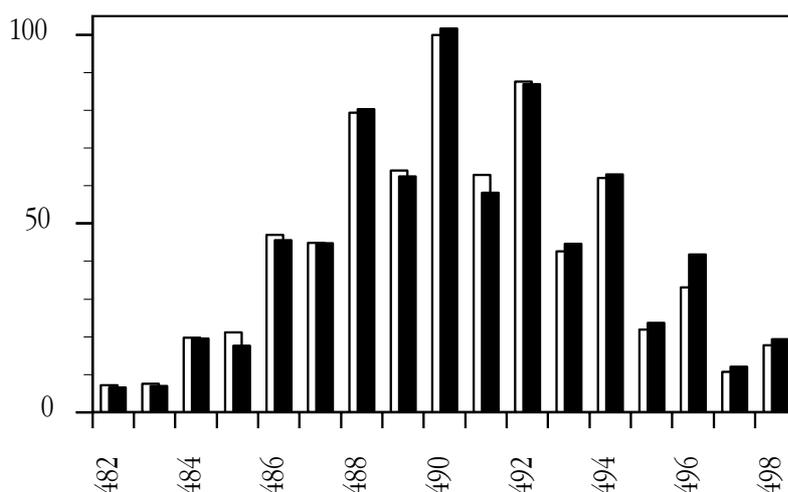


Abb. 17: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des M-Me<sup>+</sup>-Peaks im Massenspektrum von **7**.

**NMR:**

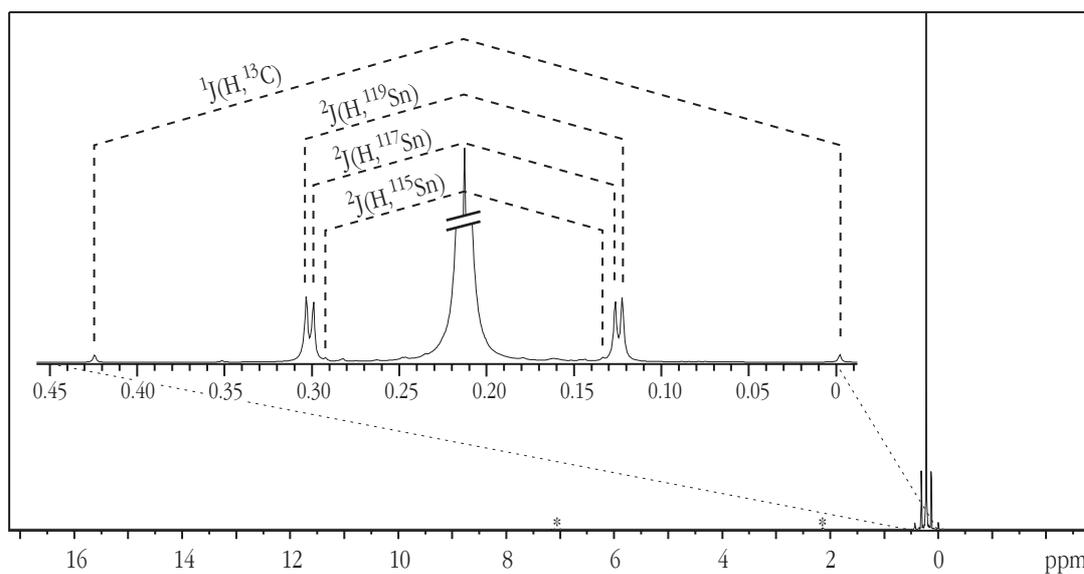
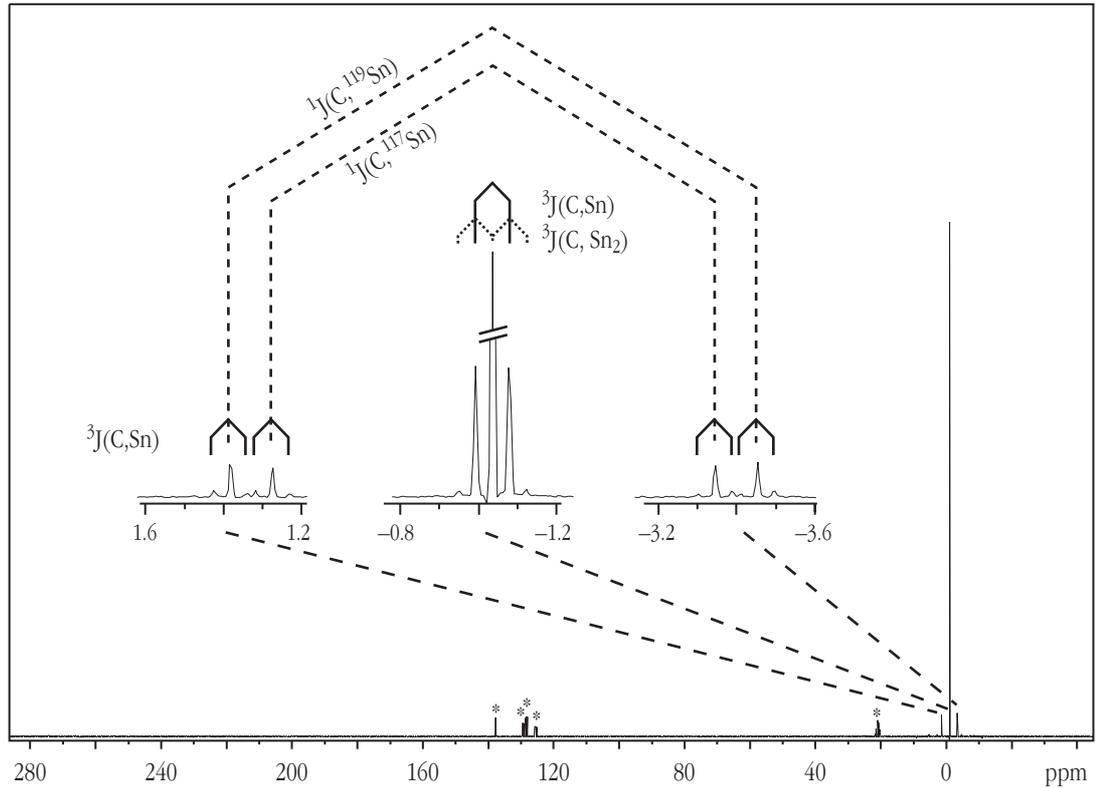
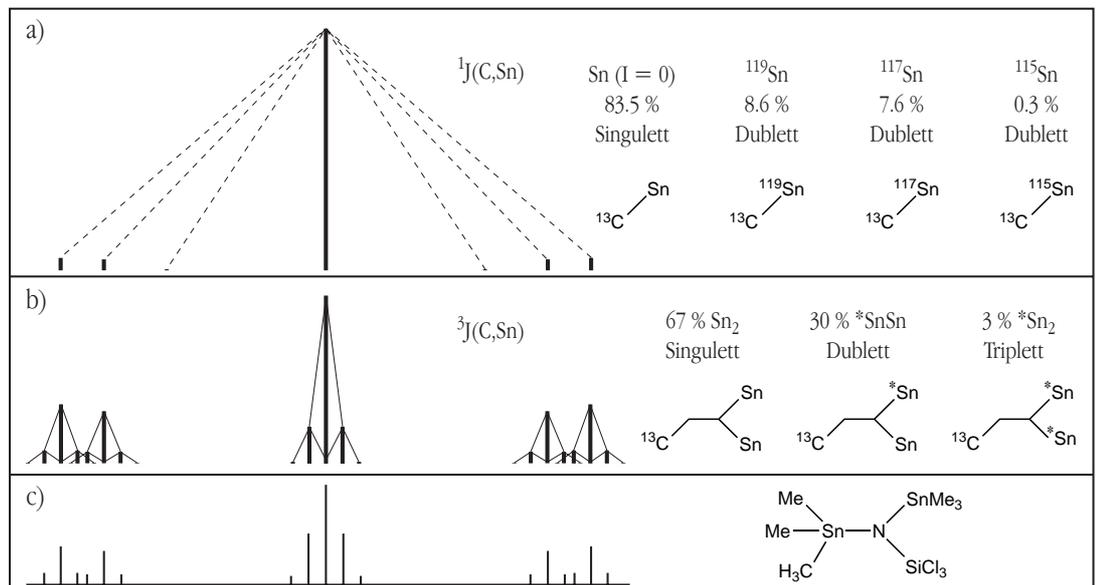


Abb. 18: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7** und Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignale)

Da im besonders empfindlichen <sup>1</sup>H-Experiment (Abb. 18) nicht einmal Spuren von Fremdstoffen zu erkennen sind, kann man davon ausgehen, dass auch die nicht zugeordneten Peaks im Massenspektrum durch Fragmentierung von **7** entstehen.


 Abb. 19:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7** und gleich skalierte Ausschnittsvergrößerungen. (\* = Lösungsmittelsignale)

 Abb. 20: Zuordnung der  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplungen (a) und der  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplungen (b) im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7**. Die Intensitäten innerhalb der Multiplättbäume sind maßstabsgetreu, die Kopplungskonstanten und das unten abgebildete schematische Spektrum (c) nur teilweise. ( $I$  = Spin;  $^*\text{Sn}$  =  $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  oder  $^{119}\text{Sn}$ )

Tab. 11:  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten von **7** in ( $^2\text{H}_8$ )Toluol.  
(d = Dublett, I = relative Intensität in %)

Kern/Kopplung	Messwert	$I_{\text{gef.}}$	$I_{\text{ber.}}$	Zuordnung
$^1\text{H}$	0.21 ppm	84.7	83.3	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
$^2\text{J}(\text{H}, ^{119}\text{Sn})$	54.2 Hz (d)	7.9	8.6	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
$^2\text{J}(\text{H}, ^{117}\text{Sn})$	51.8 Hz (d)	7.1	7.7	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
$^2\text{J}(\text{H}, ^{115}\text{Sn})$	47.6 Hz (d)	< 1	0.4	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
$^1\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C})$	128.1 Hz (d)			$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$

Literatur: in Dichlormethan

$^1\text{H}$	0.16 ppm <sup>[291]</sup>			$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
--------------	---------------------------	--	--	--

Tab. 12:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von **7** in ( $^2\text{H}_8$ )Toluol.  
(d = Dublett, t = Triplet, I = relative Intensität in %)

Kern/Kopplung	Messwert	$I_{\text{gef.}}$	$I_{\text{ber.}}$	Zuordnung
$^{13}\text{C}$	-1.04 ppm	59.1	59.1	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
$^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$	6.49 Hz (d)	23.4	23.1	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$
$^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$	6.49 Hz (t)	$\approx 1$	1.2	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$
$^1\text{J}(\text{C}, ^{119}\text{Sn})$	365.1 Hz (d)	5.8	6.0	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$
$^1\text{J}(\text{C}, ^{117}\text{Sn})$	348.7 Hz (d)	5.1	5.3	$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$

Die relativen Intensitäten in den Tabellen 11 und 12 sind so normiert, dass die Intensität eines Signals mit allen Zinn-Satellitensignalen 100 % beträgt. Der Fehlbetrag beim Aufsummieren des  $^{13}\text{C}$ -Signals kommt durch Satelliten zustande, die - bedingt durch ihre geringe Intensität - nicht integriert werden konnten und somit unberücksichtigt bleiben müssen.

Die Kopplungen zu den drei NMR-aktiven Zinn-Isotopen sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr gut zu erkennen (Abb. 18). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 19) ist die  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplung für  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  nicht mehr auflösbar und man beobachtet eine mittlere Kopplungskonstante von 6.49 Hz. Beim intensiven Hauptsignal wird außer dem Dublett (ein  $^{117/119}\text{Sn}$ ) auch das Triplet (zwei  $^{117/119}\text{Sn}$ ) beobachtet. Bei den schwächeren  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Satelliten ist nur das zusätzliche Dublett durch die  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplung gut zu erkennen. Das Triplet verschwindet im Untergrundrauschen, da die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei Zinn-Atome  $^{117}\text{Sn}$  oder  $^{119}\text{Sn}$  sind nur bei 4 % liegt. Die Intensi-

tätsverhältnisse der Zinn-Satelliten des  $^{13}\text{C}$ -Signals sind in Abbildung 20 verdeutlicht. (Zu den relativen Häufigkeiten siehe auch Tabelle 1 auf Seite 5.)

In der Literatur sind bisher nur die Verschiebung des  $^{14}\text{N}$ -Signals ( $-381$  ppm relativ zu wässriger  $\text{NaNO}_3$ -Lösung) <sup>[292]</sup> und die  $^1\text{H}$ -Verschiebung, aber keine Kopplungen genannt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren von **7** konnten demnach erstmals in dieser Vollständigkeit ausgewertet werden.

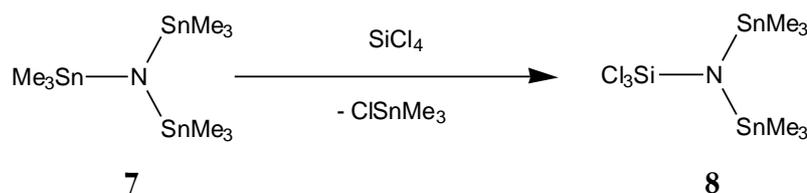
#### 4.2.3 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-trichlorsilyl-distannazan

*Trichlorsilyl-bis(trimethylstannyl)amin*

$\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$

Die Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-trichlorsilyl-distannazan (**8**) erfolgt nach der bisher einzigen publizierten Vorschrift von *Roesky* und *Wiezer*. <sup>[257]</sup> Dabei erfolgt selektiv nur die Stannanzerspaltung an einer der drei Trimethylstannyl-Gruppen von **7**. Das Nebenprodukt Chlortrimethylstannan kann wieder zur Synthese der Vorstufe **6** eingesetzt werden (Kapitel 4.2.1, Seite 60).

#### Reaktionsgleichung:



#### Ansatz:

36	g	Tris(trimethylstannyl)amin ( <b>7</b> )	= 71 mmol
13.3	g	Tetrachlorsilan	= 79 mmol
30	ml	Diethylether	

#### Versuchsaufbau:

100 ml-Dreihalskolben, 50 ml-Tropftrichter, Rückflusskühler, Magnetrührer, Öl-Überdruckventil, Destillationsbrücke mit optionalem Warmwasseranschluss, Feststoffdestillationsbrücke

#### Versuchsdurchführung:

Tris(trimethylstannyl)amin wird in Diethylether gelöst und langsam zum vorgelegten Tetrachlorsilan getropft. Nachdem für 1–2 h unter Rückfluss sieden gelassen wurde, wird zunächst das Lösungsmittel und dann bei 13 mbar und bis zu 80 °C das Nebenprodukt Chlortrimethylstannan in Form von farblosen Kristallen abdestilliert. Schließlich wird das Produkt über eine kurze Feststoffdestillationsbrücke destilliert.

**Ausbeute:** 31.4 g = 66 mmol = 93 % der Theorie (Literatur: 86 %) <sup>[257]</sup>

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Siedepunkt:** < 125 °C / 0.4 mbar (Literatur: 84 °C / 0.4 Torr) <sup>[257]</sup>

(Die Feststoffdestillationsbrücke hat keinen Anschluss für ein Thermometer, daher konnte der Siedepunkt nicht genau bestimmt werden.)

**Schmelzpunkt:** 46 °C (Literatur: 46–48 °C) <sup>[257]</sup>

**MS:**(Gerät D)

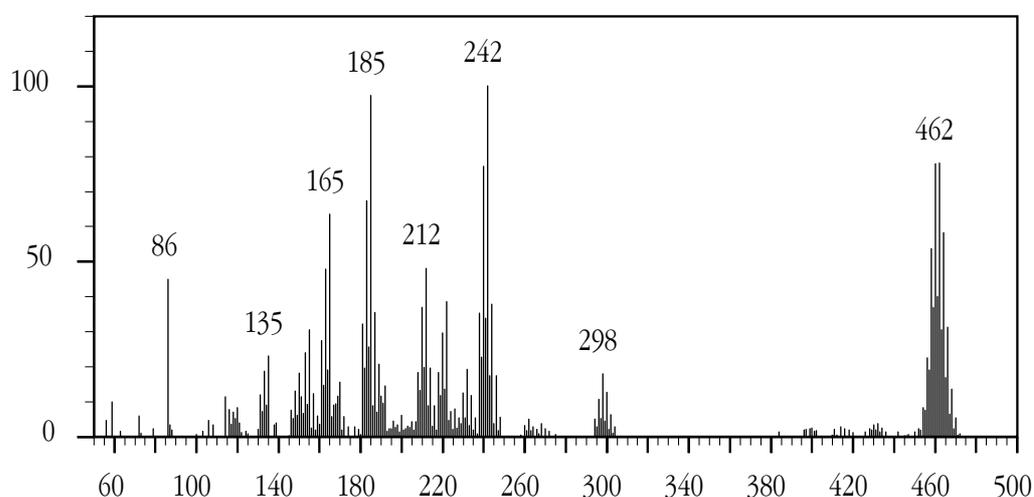


Abb. 21: Massenspektrum von **8**.

Tab. 13: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **8**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
462	78 %	M–Me <sup>+</sup>
298	18 %	Cl <sub>3</sub> SiNHSnMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
242	100 %	ClSiNSnMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>
212	48 %	ClSiNSnMe <sup>+</sup>
185	97 %	ClSnMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
165	63 %	SnMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>
135	23 %	SnMe <sup>+</sup>

Die perfekte Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Isotopenmuster des intensiven  $M-Me^+$ -Peaks (Abb. 22) im Massenspektrum von **8** (Abb. 21), sowie die beobachtete Fragmentierung (Tab. 13) belegt die Identität der Verbindung. Es wurden bisher keine massenspektrometrischen Daten von **8** publiziert, die einen Vergleich ermöglichen.

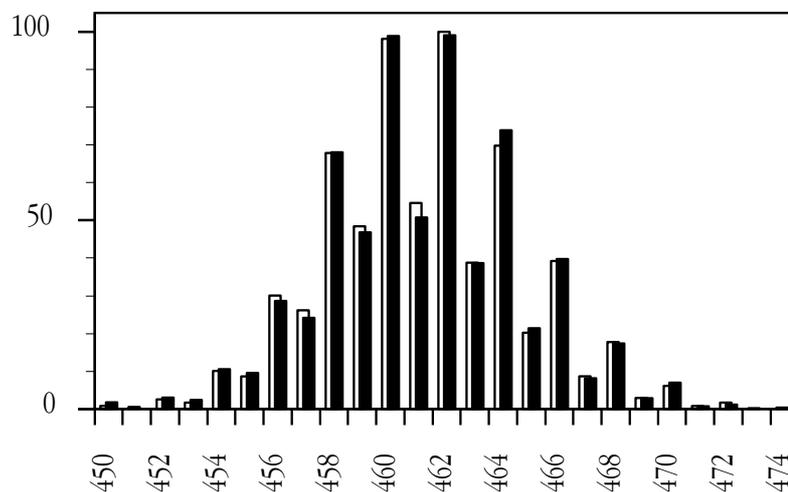


Abb. 22: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des  $M-Me^+$ -Peaks im Massenspektrum von **8**.

### NMR:

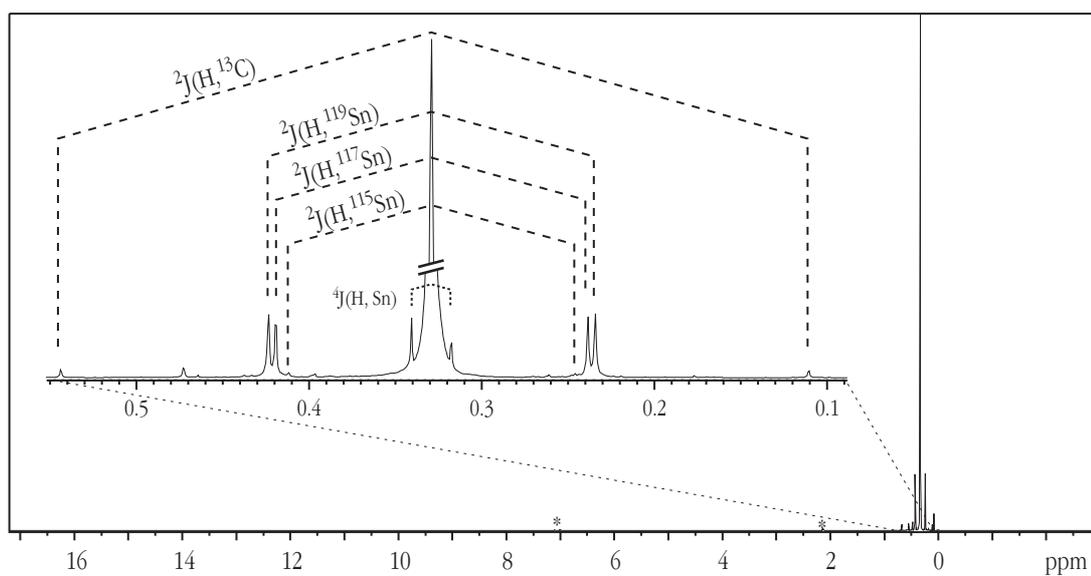


Abb. 23:  $^1H$ -NMR-Spektrum von **8** und Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignale)

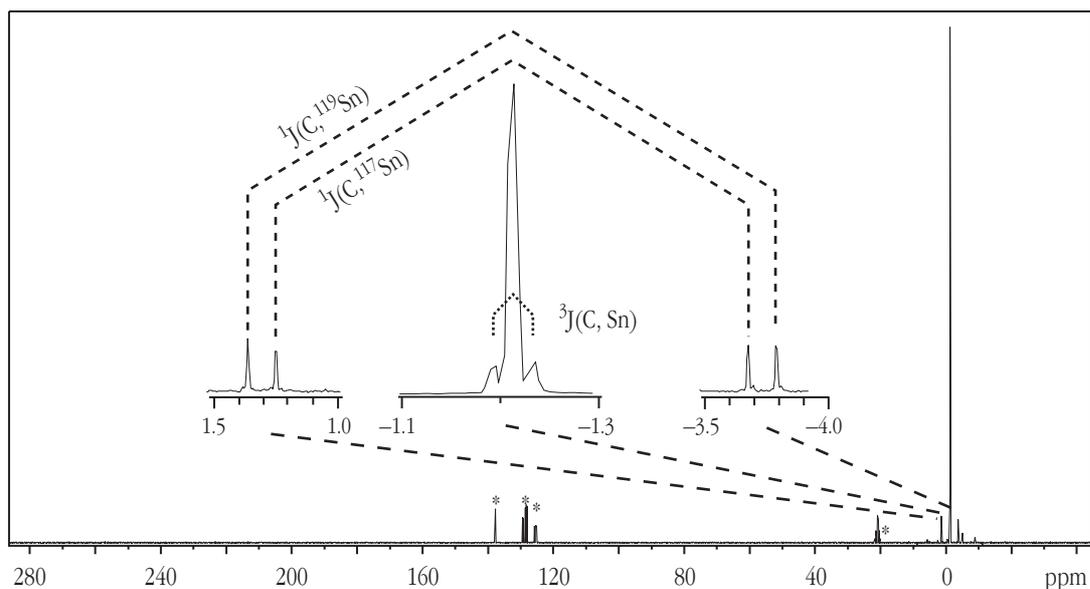


Abb. 24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8** und unterschiedlich skalierte Ausschnittsvergrößerungen. (\* = Lösungsmittelsignale)

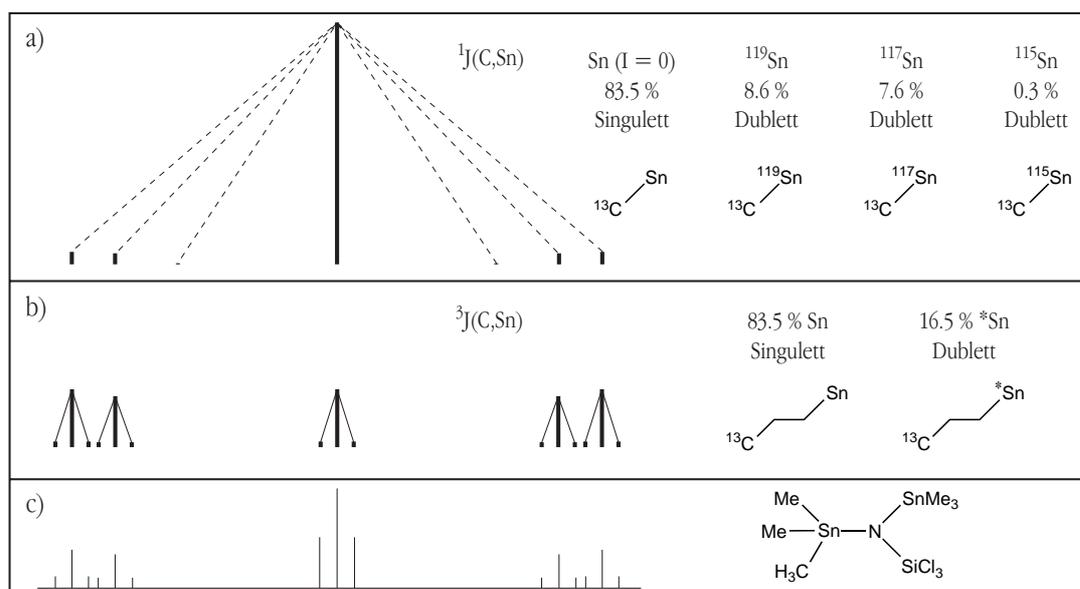


Abb. 25: Zuordnung der  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplungen (a) und der  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplungen (b) im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8**. Die Intensitäten innerhalb der Multipllettbäume sind maßstabsgetreu, die Kopplungskonstanten und das unten abgebildete schematische Spektrum (c) nur teilweise. ( $I$  = Spin; \*Sn =  $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  oder  $^{119}\text{Sn}$ )

Tab. 14: NMR-spektroskopische Daten von **8** in ( $^2\text{H}_8$ )Toluol.  
(d = Dublett, I = rel. Intensität in %)

Kern/Kopplung	Messwert	I <sub>gef.</sub>	I <sub>ber.</sub>	Zuordnung
$^1\text{H}$	0.33 ppm	} 84.4	83.3	–SnCH <sub>3</sub>
$^4\text{J}(\text{H}, \text{Sn})$	7.0 Hz (d)			Me <sub>3</sub> Sn–N–SnCH <sub>3</sub>
$^2\text{J}(\text{H}, ^{115}\text{Sn})$	49.8 Hz (d)	<1	0.4	–SnCH <sub>3</sub>
$^2\text{J}(\text{H}, ^{117}\text{Sn})$	54.4 Hz (d)	7.2	7.7	–SnCH <sub>3</sub>
$^2\text{J}(\text{H}, ^{119}\text{Sn})$	56.8 Hz (d)	8.0	8.6	–SnCH <sub>3</sub>
$^1\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C})$	130.0 Hz (d)			–SnCH <sub>3</sub>
$^{13}\text{C}$	–1.21 ppm	67.3	69.5	–SnCH <sub>3</sub>
$^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$	3.1 Hz (d)	15.4	13.9	Me <sub>3</sub> Sn–N–SnCH <sub>3</sub>
$^1\text{J}(\text{C}, ^{119}\text{Sn})$	387.9 Hz (d)	7.4	7.2	–SnCH <sub>3</sub>
$^1\text{J}(\text{C}, ^{117}\text{Sn})$	371.6 Hz (d)	6.8	6.4	–SnCH <sub>3</sub>
Literatur: in Dichlormethan <sup>[257]</sup>				
$^1\text{H}$	0.43 ppm *			–SnCH <sub>3</sub>
$^2\text{J}(\text{H}, ^{119}\text{Sn})$	57.4 Hz (d)			–SnCH <sub>3</sub>
$^2\text{J}(\text{H}, ^{117}\text{Sn})$	55.4 Hz (d)			–SnCH <sub>3</sub>

\* Durch andere Vorzeichenkonvention als –0.43 ppm angegeben.

Sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 23), als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 24) zeigen jeweils ein Signal mit mehreren Satelittendubletts. Die Intensitätsverhältnisse der Zinn-Satelliten des  $^{13}\text{C}$ -Signals sind in Abbildung 25 verdeutlicht. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten stimmen mit denen von *Roesky* ermittelten im Rahmen der Messgenauigkeit überein (Tab. 14).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten wurden bisher nicht veröffentlicht. Die  $^1\text{J}(\text{H}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante sowie die  $^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn})$ - und die  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplungskonstanten sind im Vergleich zu den Werten von **7** (Tab. 11, Seite 66) vergrößert, wie es durch die Einführung der elektronenziehenden Trichlorsilyl-Gruppe zu erwarten ist. Die  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn})$ -Kopplungskonstante ist dagegen nur noch halb so groß. Durch die Substitution wenig beeinflusst werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen.

4.2.4 *Si, Si, Si, 1, 1, 3, 3-Heptachlor-2-silyl-diborazan**Bis(dichlorboryl)-trichlorsilyl-amin*

Im Gegensatz zur Reaktion mit Tetrachlorsilan (siehe vorheriges Kapitel) führt die Umsetzung mit der stärkeren Lewis-Säure Trichlorboran zur Stannanzerspaltung an allen verbliebenen Trimethylstannyl-Gruppen. Somit kann man den angestrebten Einkomponentenvorläufer *Si, Si, Si, 1, 1, 3, 3-Heptachlor-2-silyl-diborazan* (**9**) erhalten. (Vergleiche hierzu Anfang Kapitel 4.2, Seite 60.)

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

23.7 g	Trichlorsilyl-bis(trimethylstannyl)amin ( <b>8</b> )	= 0.050 mol
11 ml	Trichlorboran (0 °C)	= 0.135 mol
150 ml	<i>n</i> -Pentan	

**Versuchsaufbau:**

100 ml-Dreihalskolben, Rückflusskühler, Magnetrührer, Öl-Überdruckventil, Kühlbad (0 °C), Kühlbad (-196 °C), Kryostat (-20 °C)

**Versuchsdurchführung:**

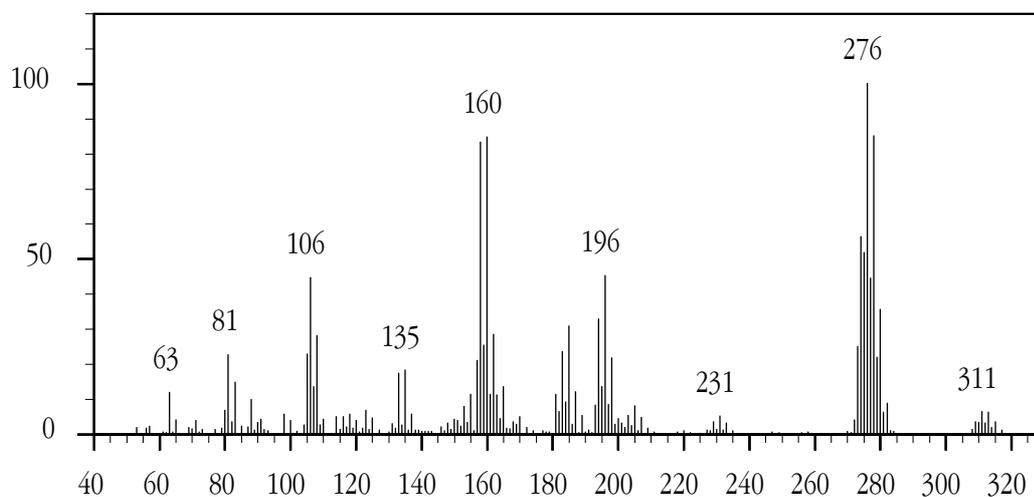
Eine Lösung von **8** in *n*-Pentan wird im Dreihalskolben vorgelegt und auf -196 °C gekühlt. Trichlorboran wird im Überschuss bei 0 °C in den Messfinger kondensiert und dann auf die gefrorene Lösung kondensiert. Der Kolben wird langsam auftauen gelassen und - sobald es möglich ist - gerührt. Für mehrere Stunden wird refluxiert (Ölbad: 45 °C; Kühlung: -20 °C), wobei Chlortrimethylstannan als Nebenprodukt auskristallisiert. Überschüssiges Trichlorboran und Pentan werden abdestilliert und durch frisches *n*-Pentan ersetzt. Der Reaktionskolben wird für mehrere Tage bei -20 °C gelagert. Das Produkt bleibt dabei gelöst und es kristallisiert weiteres Chlortrimethylstannan aus. Der kalte Kolben wird dekantiert und die Lösung anschließend fraktioniert destilliert.

**Ausbeute:** 9.3 g = 0.030 mol = 60 % der Theorie

**Aussehen:** klare Flüssigkeit

**Siedepunkt:** 25 °C / 0.4 mbar

MS:(Gerät D)

Abb. 26: Massenspektrum von **9**.Tab. 15: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **9**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
311	6 %	M <sup>+</sup>
276	100 %	B <sub>2</sub> NSiCl <sub>6</sub> <sup>+</sup>
231	5 %	BNHSiCl <sub>5</sub> <sup>+</sup>
196	45 %	BNHSiCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>
160	85 %	BNSiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
135	18 %	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
106	45 %	B <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
81	23 %	BCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
63	12 %	SiCl <sup>+</sup>

Da die Verbindung keinen Wasserstoff enthält, kann es im Massenspektrum von **9** (Abb. 26) nicht zu Hydronenverschiebung kommen und die Isotopenmuster des M-Cl<sup>+</sup>-Peaks (Abb. 27) sowie aller anderen Peaks (Tab. 15) stimmen sehr gut mit den berechneten Mustern überein.

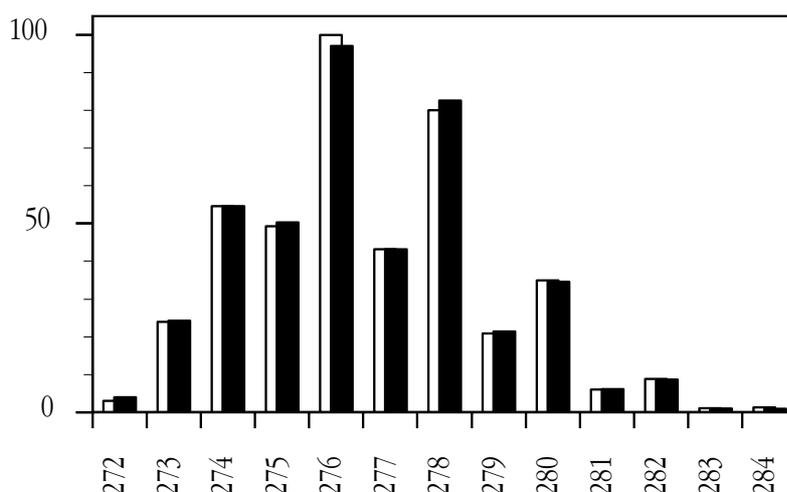


Abb. 27: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des M-Cl<sup>+</sup>-Peaks im Massenspektrum von **9**.

### Ergebnis:

Wie schon bei der Synthese von **8** (Kapitel 4.2.3, Seite 67) entsteht auch bei dessen Umsetzung zu **9** das Nebenprodukt Chlortrimethylstannan. Dieses kann somit prinzipiell vollständig zurückgewonnen und wieder zur Synthese der Vorstufe **6** eingesetzt werden. Auch das Edukt Diethylamin wird als Nebenprodukt wieder frei und die Bruttogleichung der gesamten Synthese von **9** vereinfacht sich damit zu:



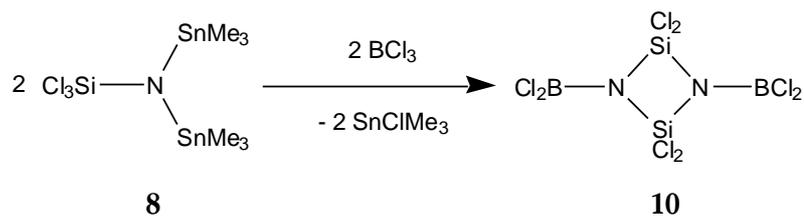
Mit **9** steht jetzt ein chlorierter Einkomponentenvorläufer zur Verfügung, der genau wie **5** ein Bor-Silicium-Verhältnis von 2:1 aufweist. Die Verbindung ist hinreichend thermisch belastbar um ohne Zersetzung destillativ gereinigt zu werden.

### 4.3 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-cyclodisilazan<sup>10</sup>



Wie bei der zuvor in Kapitel 4.2.4 (ab Seite 72) beschriebenen Synthese von **9** werden hier **8** und Trichlorboran umgesetzt. Im Gegensatz zum Überschuss an BCl<sub>3</sub> bei jener Synthese werden hier beide Edukte im äquimolaren Verhältnis umgesetzt. Das nicht isolierbare Zwischenprodukt Dichlorboryl-trichlorsilyl-trimethylstannyl-amin zyklisiert dabei zum 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-cyclodisilazan (**10**).

<sup>10</sup> Alternativ kann die Verbindung auch nach dem Hantzsch-Widman-System zur Benennung heterocyclischer Verbindungen als 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-1,3,2,4-diazadisiletidin bezeichnet werden.

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

4.0 g	Trichlorsilyl-bis(trimethylstannyl)amin ( <b>8</b> )	= 8.4 mmol
0.7 ml	Trichlorboran	= 8.6 mmol
20 ml	Dichlormethan	

**Versuchsaufbau:**

100 ml-Seithahnkolben, 10 ml-Messfinger, Magnetrührer, Kühlbäder (0 °C; -78 °C; -196 °C), Kühlfalle (-196 °C), Wasserbad (30 °C), Destillationsbrücke mit optionalem Warmwasseranschluss

**Versuchsdurchführung:**

**8** wird in Dichlormethan gelöst, vorgelegt und auf -196 °C gekühlt. Trichlorboran wird bei 0 °C im Messfinger dosiert und auf die gefrorene Lösung kondensiert. Der Reaktionskolben wird auf -78 °C erwärmt und für 12 h gerührt. Der Kolbeninhalt schmilzt dabei auf. Bei unveränderter Temperatur wird das Lösungsmittel in eine Kühlfalle destilliert.

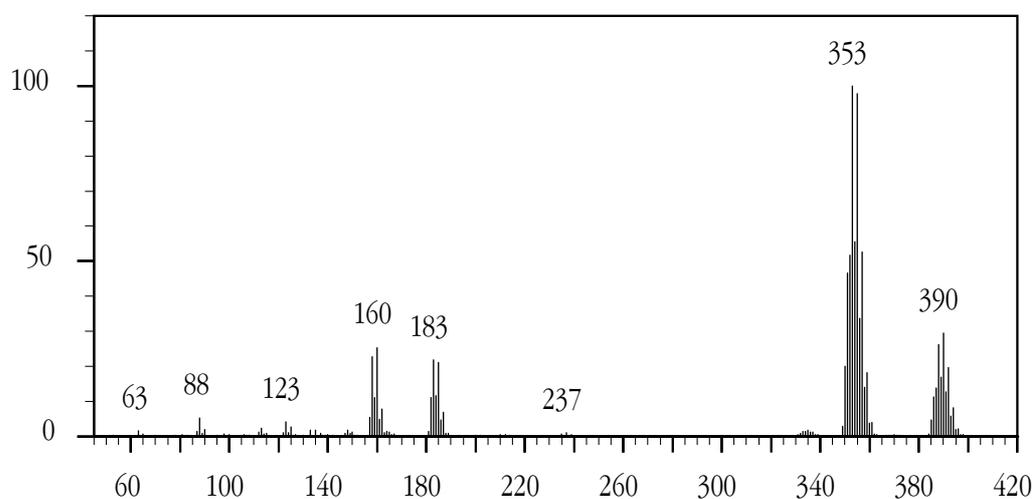
Der Kolbeninhalt wird auf 30 °C erwärmt und das Nebenprodukt Chlor-trimethylstannan wird bei ca. 0.4 mbar in die wassergekühlte Destillationsbrücke sublimiert. Im Kolben zurück bleiben Kristalle von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-cyclodisilazan. Nach dem Fluten der Apparatur mit Argon wird statt Kühlwasser warmes Wasser ( $\geq 60$  °C) durch die Destillationsbrücke geleitet. Chlor-trimethylstannan schmilzt dabei, wird im Vorlagekolben gesammelt und kann direkt wieder verwendet werden.

**Ausbeute:** ca. 1 g = 30 % der Theorie

**Aussehen:** farblose Kristalle

**Schmelzpunkt:** 108–112 °C

MS:(Gerät C)

Abb. 28: Massenspektrum von **10**.

Das Massenspektrum von **10** (Abb. 28, Tab. 16) wird stark bestimmt vom Molekülpeak und vom  $M-Cl^+$ -Peak. Fragmentierung unter Ringöffnung spielt nur eine untergeordnete Rolle. Wie schon im Spektrum von **9** (Seite 73) ist keine Hydronenverschiebung möglich und die gemessenen Isotopenmuster stimmen besonders gut mit den berechneten überein (Abb. 29).

Tab. 16: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **10**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
390	29 %	$M^+$
353	100 %	$B_2Cl_7N_2Si_2^+$
237	1 %	$BCl_4N_2Si_2^+$
183	22 %	$B_2Cl_3N_2Si^+$
160	25 %	$BCl_3NSi^+$
123	4 %	$BCl_2NSi^+$
88	5 %	$BClNSi^+$
63	2 %	$SiCl^+$

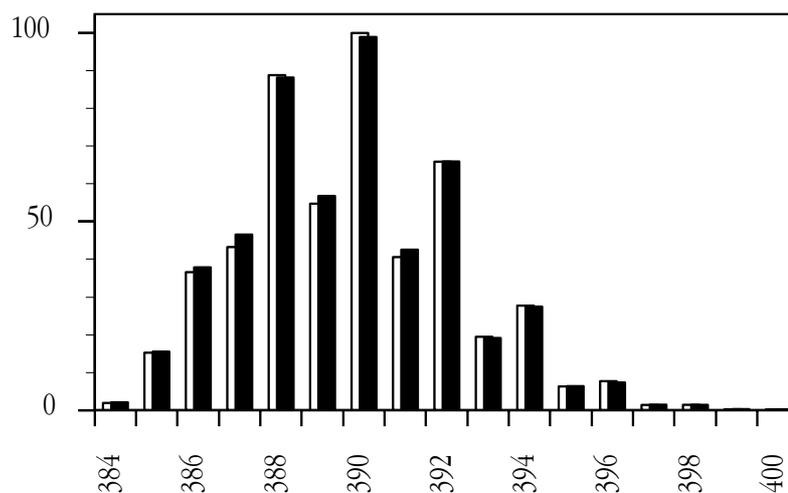


Abb. 29: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des  $M^+$ -Peaks im Massenspektrum von **10**.

$^{11}\text{B-NMR}$ : in *n*-Hexan

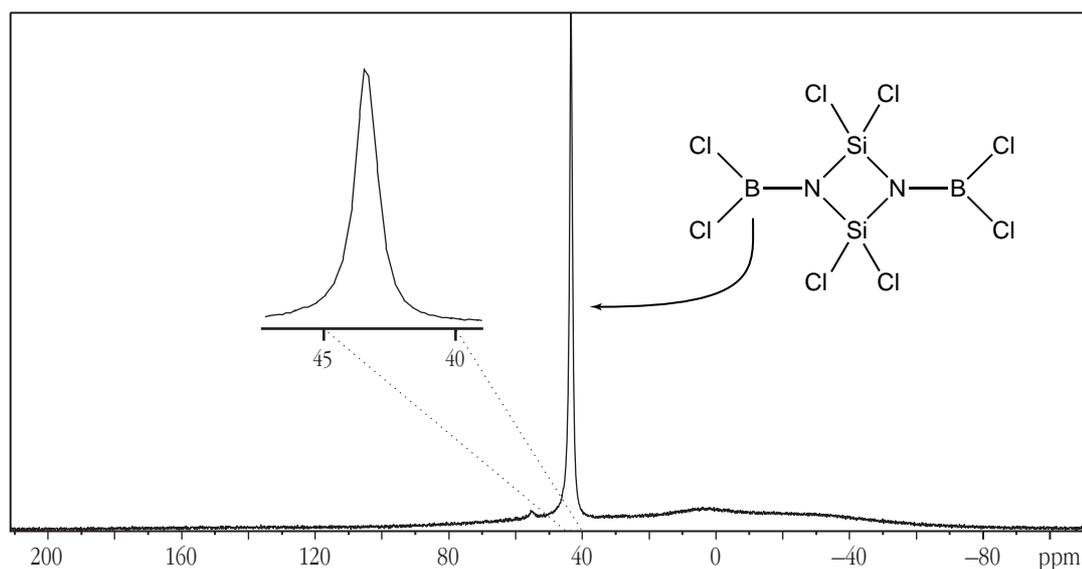


Abb. 30:  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **10** mit Ausschnittsvergrößerung.

Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **10** (Abb. 30) zeigt wie erwartet nur ein Signal. Im Vergleich zu **1** führt die zusätzliche Nachbarschaft elektronegativer Chlor-Atome zu einem Tieffeldschieft um etwa 7 ppm auf 43.3 ppm.

### Kristallpräparation

Unter Standardbedingungen im geschlossenen Glaskolben bilden sich durch Sublimation langsam Einkristalle von **10** mit einer Kantenlänge von durchschnittlich 1 mm. Die Kristalle sind sehr hydrolyseempfindlich und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden. Einige der isometrischen Kristalle wurden mit einem Skalpell in kleinere Stücke gespalten und in Glasmärkröhrchen mit 0.3 mm Durchmesser und 0.01 mm Wandstärke platziert. Das Ende der Märkröhrchen wurde zugeschmolzen. Mit dem Stereomikroskop wurde unter gekreuzten Polarisatoren ein kleiner, nahezu würfelförmiger Kristall ausgewählt, der einheitliche Auslöschung zeigte.

### Datensammlung und Datenreduktion

Die Überprüfung der Kristallqualität erfolgte mit Hilfe einer Polaroidaufnahme (Abb. 31). Aus dieser ergab sich kein Hinweis auf einen Mehrlingskristall oder eine schlechte Qualität des Kristalls. Der Kristall zeigt ein gutes Streuvermögen.

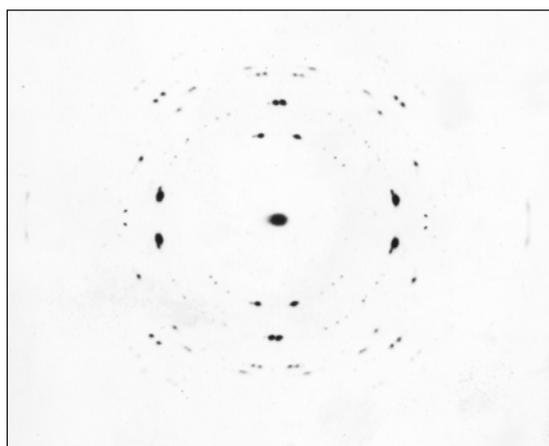


Abb. 31: Nicht justierte Drehkristallaufnahme des Kristalls von **10**.  
(Polaroidaufnahme, Abbildung invertiert)

Zu Beginn der Datensammlung wurden anhand von 25 ausgewählten Reflexen die Orientierungsmatrix und die Gitterkonstanten (Tab. 19) bestimmt. Der Kristall gehört zum monoklinen Kristallsystem. Bei der anschließenden Datensammlung werden insgesamt 7306 Reflexe (davon 3358 unabhängige) bis zu einem maximalen Beugungswinkel von  $2\theta = 55.9^\circ$  gemessen. Der interne R-Wert des erhaltenen Datensatzes beträgt 4.14 %. Der Datensatz wurde auf systematische Auslöschungen geprüft (Tab. 17) und mit Hilfe von Tabellenwerken<sup>[293]</sup> konnte  $P 2_1/n$  eindeutig als die zutreffende Raumgruppe bestimmt werden.

Tab. 17: Indizes systematisch ausgelöschter und nicht ausgelöschter Reflexe. (u = ungerade)

h00	mit	$h = u$	ausgelöscht	
0k0	mit	$k = u$	ausgelöscht	
00l	mit	$l = u$	ausgelöscht	
h0l	mit	$h+l = u$	ausgelöscht	
0kl	mit	$k+l = u$	nicht ausgelöscht	z. B. 014
hk0	mit	$h+k = u$	nicht ausgelöscht	z. B. 430
hkl	mit	$h+k+l = u$	nicht ausgelöscht	z. B. 014

Die Standardaufstellung  $P 2_1/c$  wird nicht gewählt, da sich dann statt  $91^\circ$  ein sehr ungünstiger monokliner Winkel von über  $152^\circ$  ergibt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden mit dem Programm SHELXS.<sup>[24]</sup> Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Da die Verbindung keine Wasserstoff-Atome enthält, konnten alle Atomlagen (Tab. 18) und Auslenkungsparameter (Tab. 20) anisotrop verfeinert werden.

Tab. 18: Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \cdot \text{pm}^2$ ] für ein Molekül **10**.  
 $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ 

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Si (1)	4e	0.1892(2)	0.7735(1)	0.14272(8)	0.0492(4)
Si (2)	4e	0.2582(2)	0.7463(1)	-0.02301(8)	0.0497(5)
N (1)	4e	0.3597(4)	0.8072(3)	0.0711(2)	0.0440(9)
N (2)	4e	0.0884(4)	0.7128(3)	0.0494(2)	0.0468(9)
B (1)	4e	-0.0676(7)	0.6564(4)	0.0376(3)	0.047(1)
B (2)	4e	0.5142(7)	0.8631(4)	0.0852(3)	0.049(1)
Cl (1)	4e	-0.2105(2)	0.6371(1)	0.12883(8)	0.0694(5)
Cl (2)	4e	-0.1260(2)	0.6029(1)	-0.07014(8)	0.0655(5)
Cl (3)	4e	0.6615(2)	0.8850(1)	-0.00509(9)	0.0665(4)
Cl (4)	4e	0.5681(2)	0.9143(1)	0.19329(8)	0.0728(5)
Cl (5)	4e	0.0605(2)	0.8978(1)	0.19346(9)	0.0850(5)
Cl (6)	4e	0.2537(2)	0.6746(1)	0.24470(9)	0.0910(6)
Cl (7)	4e	0.3902(2)	0.6234(1)	-0.0732(1)	0.0873(5)
Cl (8)	4e	0.1886(2)	0.8441(1)	-0.12452(9)	0.0912(6)

Tab. 19: Kristallographische Daten von **10** und Angaben zur Strukturbestimmung.

Kristallsystem		monoklin			
Raumgruppe (Nummer)		$P 1 2_1/n 1$	(14)		
Gitterkonstanten [pm]	$a / b / c$	760.9(2)	/	1259.9(5)	/ 1457.8(5)
Gitterwinkel [°]	$\alpha / \beta / \gamma$	90	/	90.89(0)	/ 90
Zellvolumen [ $10^6 \cdot \text{pm}^3$ ]		1397.4(8)			
Anzahl der Formeleinheiten		4			
Berechnete Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]		1.851			
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]		1.745			
Kristallabmessungen [mm]		0.2	x	0.2	x 0.2
Messbereich ( $2\theta$ ) [°]		5	bis	55.9	
Messbereich (Indizes)		-10	≤	$h$	≤ 10
		0	≤	$k$	≤ 16
		-19	≤	$l$	≤ 19
Verwendete Strahlung		Mo $K_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 71.073$ pm)			
Gemessene Reflexe		7306			
Symmetrieunabhängige Reflexe		3358			
Messtemperatur [K]		293 (2)			
Varierte Parameter		128			
F(000)		752			
Gütefaktor (Goodness-of-fit)		1.007			
Interner Residualwert		4.14 %			
$R_1 / wR_2$	( $I > 2\sigma_I$ )	3.17 %	/	8.77 %	
$R_1 / wR_2$	(alle Reflexe)	4.36 %	/	9.47 %	
Extinktionskoeffizient		0.010(1)			
Max. / min. Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]		0.214	/	-0.320	

Tab. 20: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \cdot \text{pm}^2$ ] von **10**.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si (1)	0.0525(9)	0.0601(9)	0.0349(8)	0.0003(6)	-0.0004(6)	-0.0070(7)
Si (2)	0.0531(9)	0.0591(9)	0.0369(8)	-0.0021(6)	0.0023(6)	-0.0113(7)
B (1)	0.050(3)	0.048(3)	0.043(3)	0.002(3)	-0.002(3)	0.007(3)
B (2)	0.057(4)	0.042(3)	0.048(3)	0.003(3)	0.001(3)	0.000(3)
N (1)	0.047(2)	0.050(2)	0.035(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.007(2)
N (2)	0.048(2)	0.053(2)	0.039(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.010(2)
Cl(1)	0.0706(9)	0.0799(9)	0.0583(8)	-0.0009(7)	0.0180(7)	-0.0160(7)
Cl(2)	0.0634(9)	0.0812(9)	0.0517(8)	-0.0101(6)	-0.0092(6)	-0.0094(7)
Cl(3)	0.0603(8)	0.0774(9)	0.0622(8)	0.0026(7)	0.0134(6)	-0.0094(7)
Cl(4)	0.0735(9)	0.092(1)	0.0530(8)	-0.0147(7)	-0.0041(7)	-0.0235(8)
Cl(5)	0.077(1)	0.093(1)	0.086(1)	-0.0355(8)	0.0147(8)	0.0019(8)
Cl(6)	0.109(1)	0.107(1)	0.0562(8)	0.0309(8)	-0.0211(8)	-0.0219(9)
Cl(7)	0.076(1)	0.093(1)	0.094(1)	-0.0411(8)	0.0224(8)	-0.0079(8)
Cl(8)	0.113(1)	0.105(1)	0.0546(9)	0.0304(8)	-0.0205(8)	-0.034(1)

Tab. 21: Atomabstände [pm] in **10**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Si (1) – N (1)	173.0(3)	Si (2) – N (1)	174.2(3)
Si (1) – N (2)	173.0(3)	Si (2) – N (2)	173.3(3)
Si (1) – Cl (5)	199.5(2)	Si (2) – Cl (7)	199.1(2)
Si (1) – Cl (6)	199.6(2)	Si (2) – Cl (8)	199.1(2)
B (1) – N (2)	139.2(6)	B (2) – N (1)	138.4(6)
B (1) – Cl (1)	174.9(5)	B (2) – Cl (3)	176.3(5)
B (1) – Cl (2)	175.9(5)	B (2) – Cl (4)	174.5(5)

Das wesentliche Strukturmerkmal von **10** ist ein planarer Si–N–Si–N-Vierring. Die Dichlorboryl-Gruppen sind nahezu coplanar mit diesem Ring (Abb. 32). Die vier an Silicium gebundenen Chlor-Atome spannen eine zweite Ebene auf, die im Rahmen der Fehlergrenzen senkrecht auf dem Vierring steht (Abb. 33).

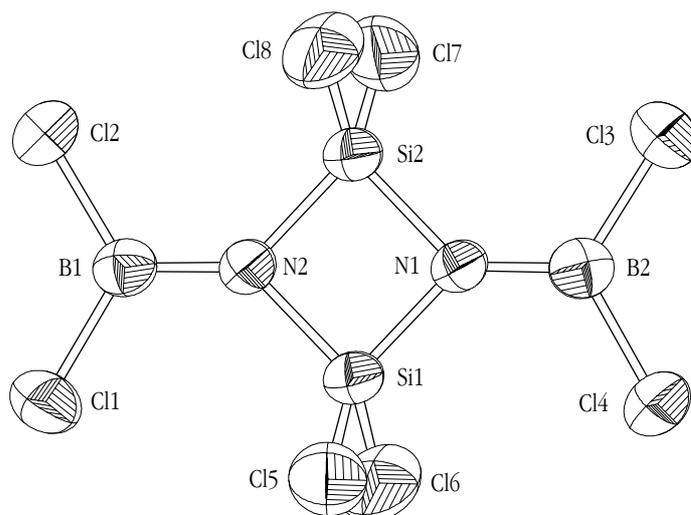


Abb. 32: Ansicht von **10** senkrecht zur Molekülebene mit Schwingungsellipsoiden (50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

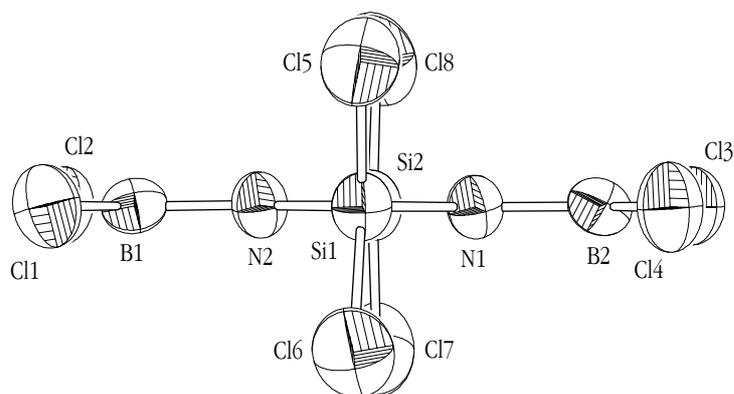


Abb. 33: Ansicht von **10** parallel zur Molekülebene mit Schwingungsellipsoiden (50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

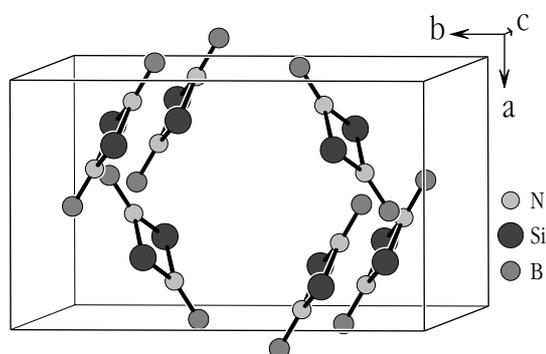


Abb. 34: Anordnung der Moleküle von **10** in der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht wurden die Chlor-Atome weggelassen.

Die maximale Punktsymmetrie des freien Moleküls ist  $D_{2h}$ , im Kristall hat es jedoch nur die Lagesymmetrie  $C_1$ . Trotzdem betragen die Winkelsummen im Vierring und an beiden Stickstoff- und Bor-Atomen genau  $360^\circ$  (Standardabweichungen 0.06 bis 0.09). Kein Bindungswinkel (Tab. 22) und kein Diederwinkel weist gegenüber der Situation bei Punktsymmetrie  $D_{2h}$  mehr als  $1.5^\circ$  Abweichung auf. In der Regel ist die Abweichung sogar weit unter  $1^\circ$ . Die größten Abweichungen und die größte Streuung der Bindungslängen (Tab. 21) ist in der Umgebung des Atoms B(2) zu finden.

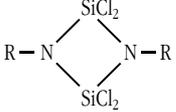
Tab. 22: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **10**.

Atomgruppe	Winkel	Atomgruppe	Winkel
Si(1)–N(2)–Si(2)	92.6(2)	Si(1)–N(1)–Si(2)	92.3(2)
B(1)–N(2)–Si(1)	133.6(3)	B(2)–N(1)–Si(2)	135.0(3)
B(1)–N(2)–Si(2)	133.7(3)	B(2)–N(1)–Si(1)	132.7(3)
N(2)–B(1)–Cl(1)	121.1(4)	N(1)–B(2)–Cl(3)	121.1(4)
N(2)–B(1)–Cl(2)	120.6(3)	N(1)–B(2)–Cl(4)	120.6(4)
Cl(1)–B(1)–Cl(2)	118.3(3)	Cl(3)–B(2)–Cl(4)	118.3(3)
N(1)–Si(1)–N(2)	87.8(2)	N(1)–Si(2)–N(2)	87.3(2)
Cl(5)–Si(1)–Cl(6)	109.30(8)	Cl(7)–Si(2)–Cl(8)	109.75(9)
N(2)–Si(1)–Cl(5)	115.1(1)	N(1)–Si(2)–Cl(7)	114.3(1)
N(1)–Si(1)–Cl(5)	114.1(1)	N(2)–Si(2)–Cl(7)	114.8(1)
N(2)–Si(1)–Cl(6)	114.3(1)	N(1)–Si(2)–Cl(8)	115.0(1)
N(1)–Si(1)–Cl(6)	115.1(1)	N(2)–Si(2)–Cl(8)	114.3(1)

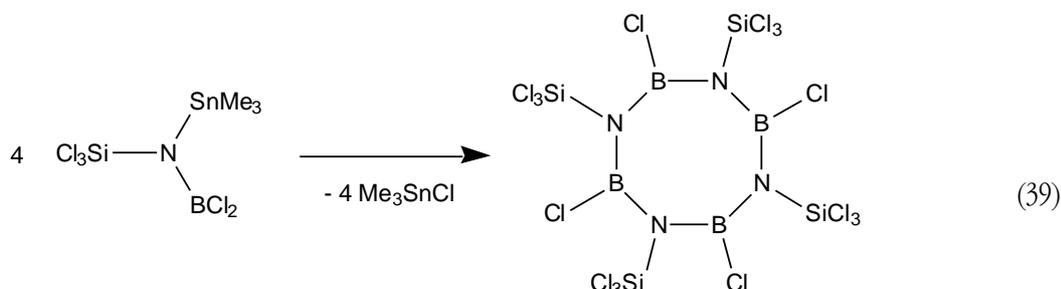
Interessant ist der Vergleich zu ähnlichen Verbindungen, die am Stickstoff anders substituiert sind. Die Packung der Moleküle im Kristall (Abb. 34) ist sehr unterschiedlich, so dass nur die einzelnen Moleküle verglichen werden. Das Trichlorsilyl-substituierte<sup>[294, 295]</sup> und das *t*-Butyl-substituierte<sup>[296]</sup> Molekül haben als höchstmögliche Punktsymmetrie  $C_{2v}$ . Dies ist auch die Lagesymmetrie der *t*-Butyl-Verbindung im Kristall. Die Trichlorsilyl-Verbindung kristallisiert zwar in der gleichen Raumgruppe wie **10**, es sind aber nur zwei Moleküle in der Zelle enthalten und die Lagesymmetrie ist  $C_i$ . Das Molekül mit der höchsten Symmetrie (**10**) hat im Kristall also die niedrigste Symmetrie. Bei den Vergleichssubstanzen ist die Planarität des Vierrings eine Forderung der vorhandenen Symmetrie. Vergleicht man Winkel und Abstände zwischen den drei Verbindungen (Tab. 23), so findet man sehr ähnliche Werte. Der größte Unterschied tritt bei den Si–N- und den Si–Cl-Bindungslängen auf. Je größer die Wechselwirkung des Stickstoffs mit dem exozyklischen Substituenten ist ( $B > Si > C$ ) umso mehr wird die Si–N-Bindung geschwächt und verlängert. Schon aus geometrischen Gründen vergrößert sich damit auch der Si–Si-Abstand durch den Ring. In einem Gegentrend werden folgerichtig die Si–Cl-Bindungen gestärkt und verkürzt und dadurch der Cl–Si–Cl-Winkel etwas

vergrößert. Durch die gleichen Überlegungen ist auch zu begründen, dass die an der Winkelsumme erkennbare Planarität der Stickstoff-Umgebung bei **10** am stärksten ausgeprägt ist.

Tab. 23: Vergleich von Strukturdaten von **10** mit anderen *Si, Si', Si'', Si'''*-Tetrachlordisilazanen.

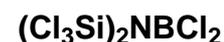
		<b>R = BCl<sub>2</sub></b>	<b>R = SiCl<sub>3</sub></b> <sup>[294]</sup>	<b>R = <i>t</i> Bu</b> <sup>[296]</sup>
Raumgruppe		P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n	Cmca
Max. Molekülsymmetrie		D <sub>2h</sub> – 2/m 2/m 2/m	C <sub>2h</sub> – 2/m	C <sub>2h</sub> – 2/m
Lagesymmetrie d. Moleküls		C <sub>1</sub> – 1	C <sub>i</sub> – $\bar{1}$	C <sub>2h</sub> – 2/m
Moleküle in der Zelle		4	2	4
Moleküle in asym. Einh.		1	1/2	1/4
N–Si–N-Winkel im Ring	[°]	87.3(2) 87.8(2)	89.2(2)	88.6(1)
Si–N–Si-Winkel im Ring	[°]	92.3(2) 92.6(2)	90.8(2)	91.5(1)
Winkelsumme im Ring	[°]	360.0(6)	360.0(8)	360.2(4)
Si–N-Abstand im Ring	[pm]	173.0(3) 173.0(3) 173.3(3) 174.2(3)	172.9(3) 173.3(3)	171.1(1)
Si–Si-Abstand im Ring	[pm]	250.4(2)	246.3(2)	245.0(2)
R–N–Si-Winkel	[°]	133.6(3) 135.0(3)	133.6(2)	133.7(1)
R–N–Si'-Winkel	[°]	132.7(3) 133.7(3)	134.9(2)	
Winkelsumme am N	[°]	360.0(8)	359.3(6)	358.8(3)
Si–Cl-Abstand	[pm]	199.1(2) 199.1(2) 199.5(2) 199.6(2)	200.1(2) 200.2(2)	203.2(1)
Cl–Si–Cl-Winkel	[°]	109.30(8) 109.75(9)	107.69(7)	

Unter der CAS-Nummer [122566-93-2] ist eine Verbindung registriert, die die doppelte Summenformel von **10** aufweist. Die einzige Publikation in der diese Verbindung genannt ist, stammt von *Gasparis-Ebeling* und *Nöth*.<sup>[258]</sup> Danach handelt es sich bei der beschriebenen Verbindung um ein Cyclotetaborazan bzw. nach der Hantzsch-Widman-Nomenklatur um ein 1,3,5,7,2,4,6,8-Tetrazatetra-borocin.



Die Verbindung soll sich gemäß Gleichung (39) durch Stannazanspaltung bilden. Edukte und Reaktionsbedingungen gleichen dabei denen bei der Synthese von **10**. In weiterer Analogie ist von „würfelähnlichen Kristallen“ die Rede. Außer der Elementaranalyse, die zur Unterscheidung der beiden Verbindungen natürlich ungeeignet ist, sind keine analytischen, physikalischen oder spektroskopischen Daten der Verbindung angegeben. Es ist demnach nicht auszuschließen, dass die Autoren Analogieschlüsse zu früheren Arbeiten gezogen haben, wo aus ähnlichen Edukten in der Tat Tetrazatetraborocine entstanden sind,<sup>[297]</sup> aber in diesem Fall die Verbindung identisch mit **10** ist.

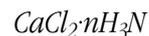
#### 4.4 2-Boryl-*B,B,1,1,1,3,3,3*-Octachlor-disilazan Dichlorboryl-bis(trichlorsilyl)amin



Nachdem sich mit **9** ein Einkomponentenvorläufer synthetisieren lässt, der eine  $\text{SiNB}_2$ -Gruppierung enthält, ist es nahe liegend, auch die entsprechende Verbindung mit  $\text{Si}_2\text{NB}$ -Gerüst zu synthetisieren. Wie bereits in Kapitel 4.2 (Seite 60) erwähnt wurde, gelingt es nicht, mit  $\text{SiCl}_4$  eine zweifache Stannazanspaltung an **7** durchzuführen. Damit ist der gesamte Syntheseweg für **9** nicht auf diesen Fall übertragbar.

Es kann auf die bei der Synthese von **5** angewandte Transmetallierung zurückgegriffen werden, da 1,1,1,3,3,3-Hexachlordisilazan am Stickstoff lithiiert werden kann.<sup>[298]</sup> Dieses kann zwar mit Tetrachlorsilan nicht zum  $\text{N}(\text{SiCl}_3)_3$  umgesetzt werden,<sup>[299]</sup> eine Umsetzung mit Trichlorboran zum Zielmolekül  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  ist jedoch möglich.<sup>[255]</sup>

## 4.4.1 Calciumchlorid–Ammoniak (1/n)



Die Verbindung wurde erstmals 1820 von *Faraday* beschrieben.<sup>[300]</sup> Systematische Untersuchungen folgten über 100 Jahre später von *Hüttig*.<sup>[301]</sup> Demnach gibt es vier stabile Zusammensetzungen mit  $n = 8, 4, 2$  und  $1$ . Bei einem Druck von  $p = 100 \text{ mm Hg} = 13.3 \text{ kPa}$  betragen ihre Zersetzungstemperaturen  $-2, 7, 126$  und  $172 \text{ °C}$ . Die Verbindung Calciumchlorid–Ammoniak (1/8) gibt also die ersten sechs Moleküle Ammoniak wesentlich leichter ab als die letzten beiden.

**Versuchsdurchführung:**

Calciumchlorid wird bei bis zu  $175 \text{ °C}$  im Feinvakuum entwässert. Auf wasserfreies Calciumchlorid wird unter Kühlung mit Ethanol/Trockeneis etwa die zehnfache Stoffmenge Ammoniak aufkondensiert. Ammoniak wird unter starker Volumenzunahme ( $\Delta V > 4V$ ) aufgenommen. Der Überschuss wird abdampfen gelassen. Da die Substanz bei Raumtemperatur Ammoniak abspaltet, wird sie unterhalb von  $-20 \text{ °C}$  gelagert.

**Ansatz:**

	74.8 g	Calciumchlorid	= 0.674 mol
+	63.4 g	Ammoniak	= 3.722 mol
<hr/>			
	138.2 g	Calciumchlorid–Ammoniak (1/n)	$n = 5.52^{11}$

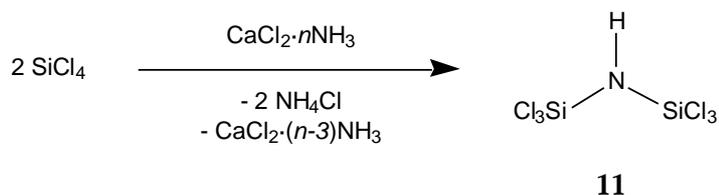
## 4.4.2 1,1,1,3,3,3-Hexachlordisilazan (HCDS)



1,1,1,3,3,3-Hexachlordisilazan (**11**) wurde erstmals von *Schumb* und *Towle* beschrieben und gezielt synthetisiert. Nachdem die Umsetzung von  $SiCl_4$  mit  $H_3N$  in Lösung nur zu hochmolekularen Verbindungen führte, erhielten sie nach Umsetzung bei  $825 \text{ °C}$  und Verdünnung mit Stickstoff neben polymerem Material auch **11**.<sup>[302]</sup> *Wannagat* et al. erhielten in Diethylether bei  $-78 \text{ °C}$  erstmals größere Mengen von **11**.<sup>[303]</sup> Sie konnten jedoch auch zeigen, dass **11** schneller als  $SiCl_4$  mit Ammoniak reagiert.<sup>[267]</sup> Es lassen sich daher auf diesem Wege keine Ausbeuten über 40 % erzielen. Auch die Synthese durch Silazanspaltung von 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyl-disilazan mit Tetrachlorsilan bei  $170 \text{ °C}$  im geschlossenen Metallrohr stellt keine Verbesserung dar.<sup>[304]</sup> Ein Syntheseweg neueren Datums ist die Umsetzung von Tetrachlorsilan<sup>12</sup> mit Metallsalz–Ammoniak-Addukten.<sup>[305]</sup> Die Reaktion mit dem gebundenen Ammoniak verläuft langsamer und kontrollierter.

<sup>11</sup> Da nur vier Zusammensetzungen stabil sind, kann man davon ausgehen, dass eine Mischung aus  $CaCl_2 \cdot 8H_3N$  und  $CaCl_2 \cdot 4H_3N$  vorliegt.  $n$  ist praktisch ein variabler Mittelwert, bei einem anderen Ansatz wurde z. B.  $n = 6.7$  erhalten. Der Maximalwert  $n = 8$  wird nur nach mehrtägiger Reaktion erreicht.<sup>[301]</sup> Für den Einsatz in der nachfolgenden Synthese ist die Zusammensetzung unerheblich.

<sup>12</sup> Die Synthese wurde bisher nur für Trichlorsilan veröffentlicht, ist jedoch auf Tetrachlorsilan übertragbar.

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

75.4 g	Calciumchlorid–Ammoniak (1/5.52)	= 2.0 mol Ammoniak
850 ml	Tetrachlorsilan	= 7.4 mol
400 ml	<i>n</i> -Pentan	

**Versuchsaufbau:**

2 l-Seithahnkolben, Magnetrührer, 2 Kühlbäder (–78 °C), Umkehrfritte, Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen

**Versuchsdurchführung:**

Tetrachlorsilan und 300 ml *n*-Pentan werden vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Der Vorratskolben mit dem Ammoniakat wird ebenfalls auf –78 °C gekühlt. Beide Kolben sind mit einem Schutzgassack verbunden der durch Argonströme aus beiden Kolben unter einem geringen Überdruck gehalten wird. Der Kunststoff sack hat eine enge Durchführung für den Stiel eines Löffel spatels. Unter Rühren der Lösung wird Calciumchlorid–Ammoniak (1/*n*) in kleinen Portionen innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Es bildet sich eine milchige Suspension, die für 10 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert wird. Der Rückstand wird dreimal mit ca. 40 ml *n*-Pentan gewaschen und das Filtrat wird fraktioniert destilliert. Tetrachlorsilan und *n*-Pentan werden dabei gemeinsam abdestilliert. Diese Mischung wird in späteren Ansätzen wieder verwendet.

**Ausbeute:** 19.0 g = 0.067 mol = 10 % der Theorie (Literatur: 8.5 %) <sup>[76]</sup>

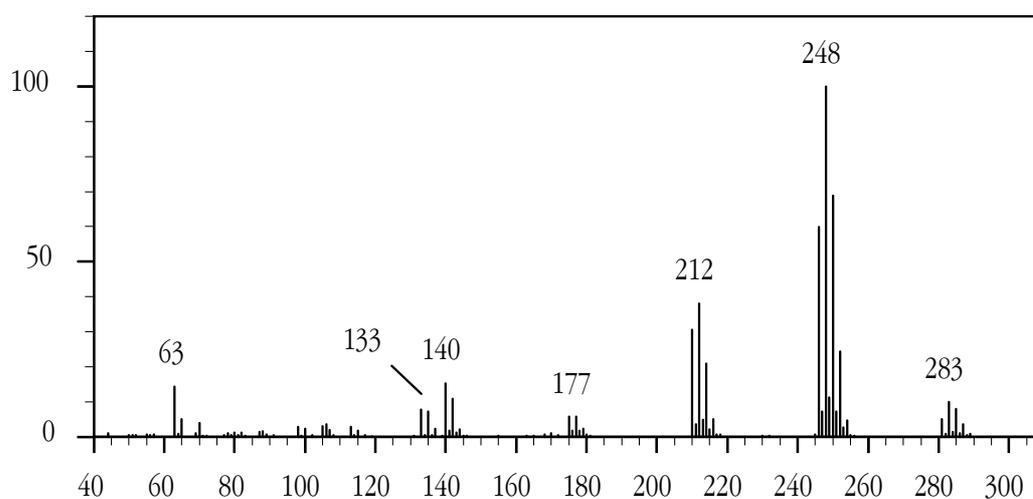
Diese Ausbeute ist wie die Literaturangabe bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Ammoniaks. Pro Formeleinheit werden jedoch mindestens zwei Moleküle Ammoniak nicht umgesetzt. <sup>[305]</sup> Außerdem dampft ein Teil des Ammoniaks bei der Zugabe ab. Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit der Synthese ist nicht, wie viel Ammoniak, sondern wie viel Tetrachlorsilan „verloren“ geht. Bezieht man die Ausbeute auf tatsächlich umgesetztes SiCl<sub>4</sub>, ist die Ausbeute wesentlich höher.

**Aussehen:** klare Flüssigkeit

<b>Siedepunkt:</b>	gemessen:	58 °C / 12 mbar	=	58 °C / 1.2 kPa
	Literatur:	34 °C / 2 mm Hg <sup>[302]</sup>	→	61 °C / 1.2 kPa
		174 °C / 760 Torr <sup>[267]</sup>	→	56 °C / 1.2 kPa

**MS:**(Gerät D)

Die Fragmentierung (Tab. 24) von **11** im Massenspektrum (Abb. 35) ist sehr übersichtlich. Der Molekülpeak wird mit mittlerer Intensität beobachtet und die Isotopenmuster (z. B. vom M–Cl<sup>+</sup>-Peak, Abb. 36) stimmen gut mit den Berechnungen überein.

Abb. 35: Massenspektrum von **11**.Tab. 24: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **11**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
283	10 %	M <sup>+</sup>
248	100 %	HNSi <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>+</sup>
212	38 %	NSi <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>+</sup>
177	6 %	NSi <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
140	15 %	NSi <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
133	8 %	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
63	14 %	SiCl <sup>+</sup>

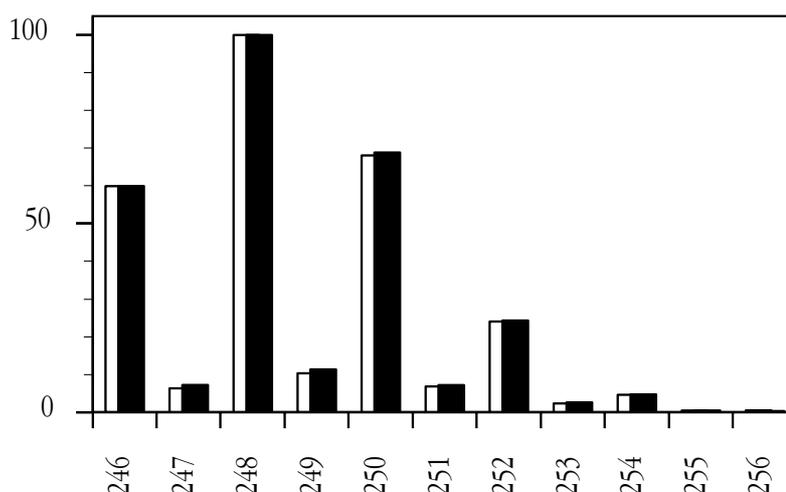


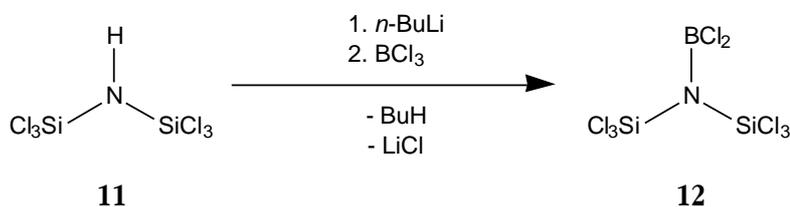
Abb. 36: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des M-Cl<sup>+</sup>-Peaks im Massenspektrum von **11**.

#### 4.4.3 2-Boryl-B,B,1,1,1,3,3,3-octachlor-disilazan

Dichlorboryl-bis(trichlorsilyl)amin

(Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub>

#### Reaktionsgleichung:



#### Ansatz:

29.1 g	1,1,1,3,3,3-Hexachlordisilazan ( <b>11</b> )	= 0.102 mol
8.8 ml	Trichlorboran	= 0.108 mol
67 ml	<i>n</i> -Butyllithium (1.6 mol·l <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Hexan)	= 0.107 mol
500 ml	<i>n</i> -Hexan	

#### Versuchsaufbau:

1. Stufe: 500 ml-Seithahnkolben, 100 ml-Tropftrichter, Magnetrührer, Kühlbad (-78 °C)
2. Stufe: 1000 ml-Dreihalskolben, 10 ml-Messfinger, 2 Siliconsepten, Hohlnadel mit zwei Spitzen (flexibel, *l* = 60 cm), Kühlbäder (0 °C; -20 °C; -78 °C), 2 Magnetrührer, Trockeneis, Umkehrfritte (POR 3)

Destillation: 50 ml-Kolben, NS 14.5-Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen

**Versuchsdurchführung:**

1. Stufe: Hexachlordisilazan wird vorgelegt und mit 300 ml Hexan verdünnt. Die Lösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und gerührt. Es wird innerhalb von 1,5 h die äquimolare Menge einer 1,6 molaren Lösung von BuLi in Hexan eintropfen gelassen, wobei eine milchige Suspension entsteht. Diese wird bis zur weiteren Umsetzung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert
2. Stufe: Trichlorboran wird bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  in den Messfinger einkondensiert und in den Dreihalskolben umkondensiert. Nach Abkühlen auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden 200 ml *n*-Hexan zugegeben. Die auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Suspension (1. Stufe) wird mit einem geringen Argon-Überdruck innerhalb von 2–3 h durch die Hohnadel in die weiterhin auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperierte Trichlorboran-Lösung gefördert. Die Hohnadel wird dabei mit einer Packung aus zerstoßenem Trockeneis gekühlt und beide Kolben werden gerührt. Es bildet sich ein feiner Niederschlag von Lithiumchlorid, aber die Lösung bleibt gut rührbar. Nach Beendigung der Zugabe wird das Kühlbad nicht mehr erneuert und langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert und Hexan wird bei ca. 300 mbar und  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgezogen. Es verbleiben ca. 20 ml Rückstand, die fraktioniert destilliert werden.

Der abfiltrierte Niederschlag entsprach bezüglich der Masse der erwarteten Menge an LiCl. Rote Flammenfärbung und vollständige Löslichkeit in Wasser belegen die Identität.

**Ausbeute:** 21,6 g = 0,059 mol = 58 % der Theorie

**Aussehen:** wasserklare Flüssigkeit

**Siedepunkt:**  $30\text{ }^{\circ}\text{C} / 0,4\text{ mbar}$

**MS:**(Gerät D)

Das Massenspektrum von **12** (Abb. 37) zeigt ein übersichtliches Fragmentierungsschema (Tab. 25). Die große Abweichung im Isotopenmuster des Molekülpeaks bei den Massen ab 366 (Abb. 38 b) kann in Anbetracht der geringen Intensität und der guten Übereinstimmung bei den anderen Peaks (z. B. Abb. 38 a) apparativen Problemen zugeschrieben werden. Bei einer Messung der gleichen Probe mit dem Gerät C konnte der Molekülpeak gar nicht detektiert werden.

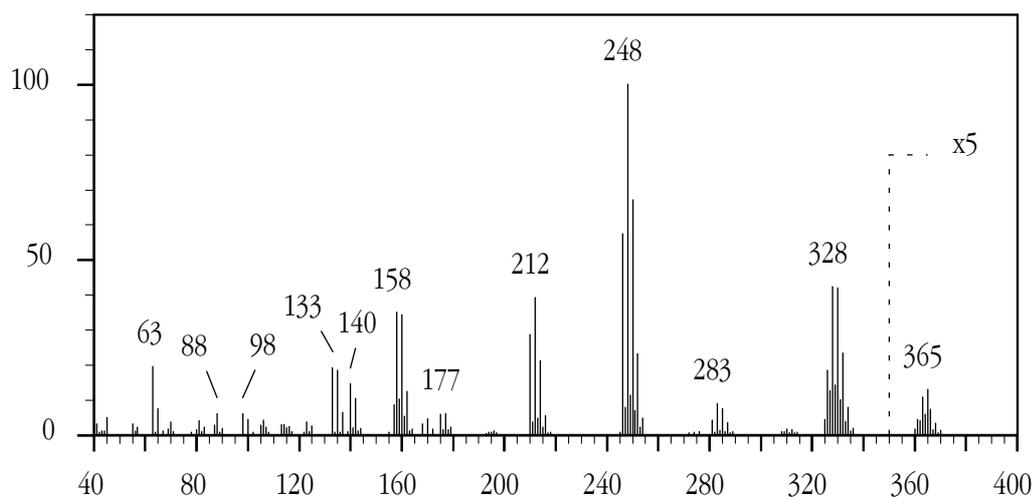


Abb. 37: Massenspektrum von **12**. (fünffach vergrößert ab  $m/z = 350$ )

Tab. 25: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **12**. (M = gesamtes Molekül)

<b>m/z</b>	<b>rel. Intensität</b>	<b>Zuordnung</b>
365	2 %	$M^+$
328	42 %	$BSi_2Cl_7N^+$
283	9 %	$Si_2Cl_6HN^+$
248	100 %	$Si_2Cl_5HN^+$
212	39 %	$Si_2Cl_4N^+$
177	6 %	$Si_2Cl_3N^+$
158	35 %	$BSiCl_3N^+$
140	15 %	$Si_2Cl_2N^+$
133	19 %	$SiCl_3^+$
98	6 %	$SiCl_2^+$
88	6 %	$BSiClN^+$
63	20 %	$SiCl^+$

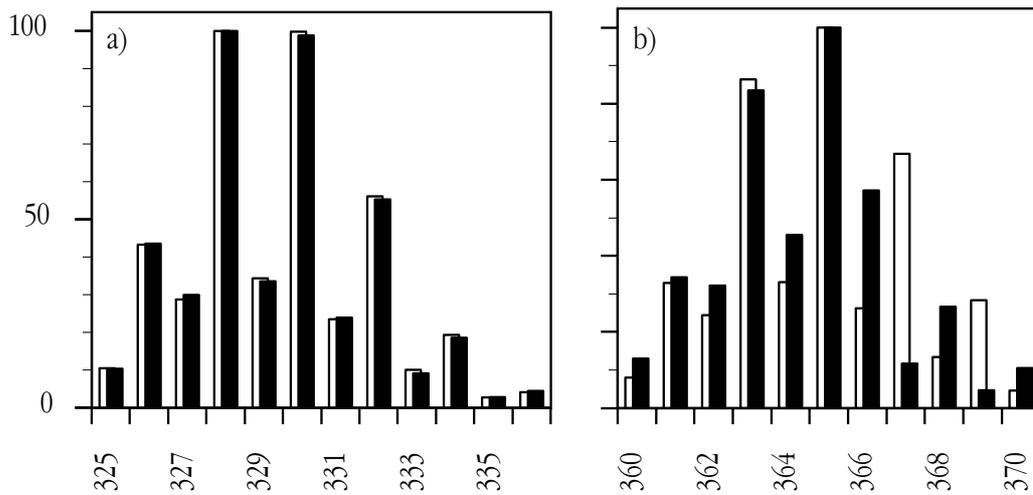


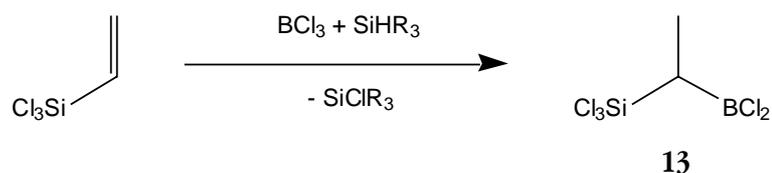
Abb. 38: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des  $M-Cl^+$ -Peaks (a) und des  $M^+$ -Peaks (b) im Massenspektrum von **12**.

#### 4.5 1-(Dichlorboryl)-1-(trichlorsilyl)ethan (TSDE)



Die wohl am besten untersuchte Methode zur Knüpfung von B–C-Bindungen ist die Hydroborierung.<sup>[177]</sup> Hierbei wird eine Boran-Verbindung an eine Mehrfachbindung addiert. Verwendet man Dichlorboran, kann man chlorierte und damit vernetzbare Vorläuferverbindungen erhalten. Die Hydroborierung von Vinylverbindungen mit Dichlorboran wurde 1959 erstmals von *Stern* und *Lynds* beschrieben<sup>[306]</sup> und patentiert.<sup>[307]</sup> Ende der Siebziger Jahre berichtete *Neilson* über die Bildung von Dichlorboran aus Trichlorboran und Verbindungen mit Si–H-Gruppen.<sup>[308]</sup> Anfang der Neunziger Jahre entwickelten *Soundararajan* und *Metteson* eine elegante Eintopfsynthese, wobei sich Dichlorboran in situ aus Trichlorboran und einem Trialkylsilan bildet und sofort an die mit vorgelegte Vinylverbindung addiert wird.<sup>[309, 310]</sup> Ende der Neunziger Jahre wurde diese Reaktion von *Jüngermann* und *Jansen* eingesetzt, um aus Chlor(vinyl)silanen keramische Vorläuferverbindungen zu synthetisieren.<sup>[226, 227]</sup> Diese Arbeiten wurden kurz darauf von *Riedel* et al. aufgegriffen und geringfügig ergänzt.<sup>[241, 311]</sup>

Da die Keramiken aus diesen Vorläufern bisher noch nicht vollständig untersucht worden sind, wurden der Einkomponentenvorläufer 1-(Dichlorboryl)-1-(trichlorsilyl)ethan (**13**) und die daraus erhältliche Keramik nach Originalvorschrift synthetisiert.<sup>[42]</sup>

**Reaktionsgleichung:****Ansatz:**

37.4 g	Tri- <i>n</i> -butylsilan	= 0.187 mol
22 g	Trichlorboran	= 0.187 mol
30.2 g	Trichlor(vinyl)silan	= 0.187 mol

**Versuchsaufbau:**

500 ml-Dreihalskolben, 100 ml-Tropftrichter, Quecksilber-Überdruckventil, 20 ml-Messfinger, Kühlbad (0 °C), Magnetrührer, Kühlbad (-78 °C), Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne

**Versuchsdurchführung:**

15.3 ml Trichlorboran werden bei 0 °C in den Messfinger einkondensiert, in den Dreihalskolben umkondensiert und auf -78 °C gekühlt. Tributylsilan und Trichlor(vinyl)silan werden gemischt und unter Rühren innerhalb von 1 h zugetropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und destilliert fraktioniert.

**Ausbeute:** 32.7 g = 0.134 mol = 72 % der Theorie (Literatur: 64 %) <sup>[42]</sup>

**Aussehen:** wasserklare Flüssigkeit

**Siedepunkt:** gemessen: 60 °C / 22 mbar = 60 °C / 2.2 kPa  
 Literatur: 35–40 °C / 12 mbar <sup>[42]</sup> → 47–52 °C / 2.2 kPa

**NMR:**

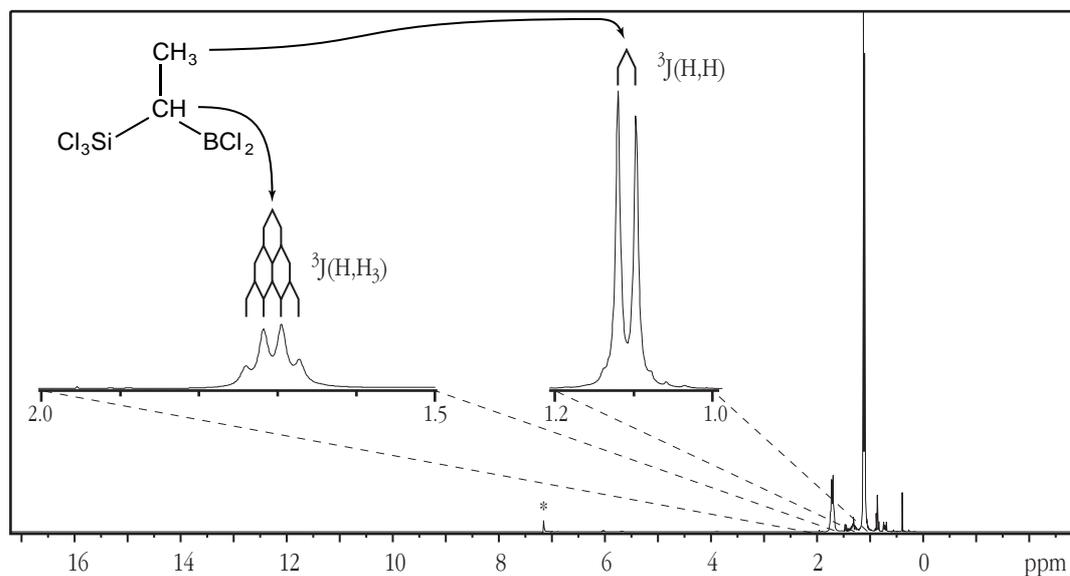


Abb. 39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** mit gleich skalierten Ausschnittsvergrößerungen. (\* = Lösungsmittelsignal)

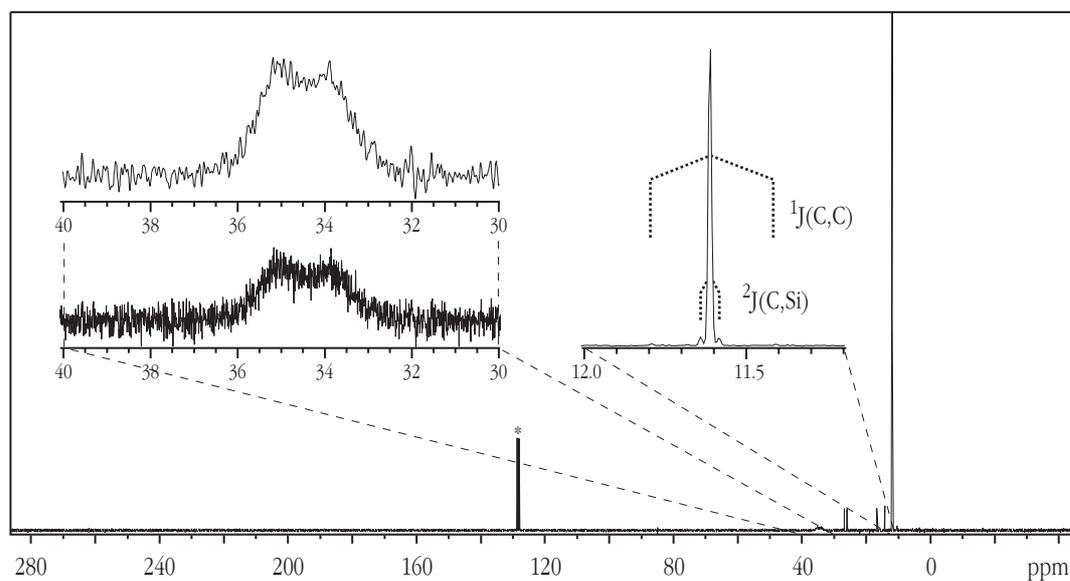


Abb. 40:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **13** mit unterschiedlich skalierten Ausschnittsvergrößerungen der beiden Signale. Das Signal der Methin-Gruppe (links) ist zur Verdeutlichung des Signalprofils zusätzlich geglättet abgebildet. (\* = Lösungsmittelsignal)

Tab. 26: NMR-spektroskopische Daten von **13** in ( $^2\text{H}_6$ )Benzol. (d = Dublett, q = Quartett)

Kern/Kopplung	Verschiebung	rel. Intensität	Zuordnung
$^1\text{H}$	1.11 ppm (d)	3	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	2.68 ppm (q)	1	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ 6.8 Hz		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
$^{13}\text{C}$	34.5 ppm		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	11.8 ppm	94 %	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	$^1\text{J}(\text{C}, \text{C})$ 29.0 Hz (d)	1 %	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	$^3\text{J}(\text{C}, \text{Si})$ 4.2 Hz (d)	5 %	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
in ( $^2\text{H}$ )Chloroform			
$^1\text{H}$	1.48 ppm (d)	3	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	2.21 ppm (q)	1	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
Literatur: in ( $^2\text{H}$ )Chloroform <sup>[42]</sup>			
$^1\text{H}$	1.48 ppm (d)		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	2.22 ppm (q)		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
$^{13}\text{C}$	34.6 ppm		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	11.9 ppm		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
$^{11}\text{B}$	67.2 ppm		$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$

Die Polarität des verwendeten Lösungsmittels hat einen deutlichen Einfluss auf die Signallagen in  $^1\text{H}$ -Spektrum (Abb. 39), aber nur einen geringen Einfluss im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abb. 40). So stimmen die in ( $^2\text{H}_8$ )Toluol gefundenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen mit den in ( $^2\text{H}$ )Chloroform bestimmten Literaturdaten überein, während die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen um 0.4-0.5 ppm abweichen (Tab. 26). Ein zur Kontrolle ebenfalls in ( $^2\text{H}$ )Chloroform aufgenommenes  $^1\text{H}$ -Spektrum liefert hingegen übereinstimmende Werte. Am  $^{13}\text{C}$ -Signal der Methyl-Gruppe konnten zwei Kopplungen zugeordnet werden, die in der Originalliteratur nicht beobachtet wurden. Das  $^{13}\text{C}$ -Signal der Methin-Gruppe ist bedingt durch die Quadrupolmomente der benachbarten Borisotope stark verbreitert. Die Kopplung zu  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ) führt zu einem Quartett (Intensitätsverhältnis: 1:1:1:1) und die Kopplung zu  $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ ) zu einem Heptett (1:1:1:1:1:1:1). Unterschiedliche Kopplungskonstanten in der Größenordnung der Halbwertsbreiten führen dazu, dass die zu erwartenden Multipletts nicht aufgelöst

werden können und nur die Einhüllende beobachtet wird. Trotzdem lässt sich aus dem Signal die Größenordnung der  $^1J(\text{C,B})$ -Kopplungen abschätzen. Die Kopplungskonstante zu  $^{11}\text{B}$  beträgt ca. 50–100 Hz und die zu  $^{10}\text{B}$  etwas mehr als ein Drittel davon. Das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums ist zu schlecht um das Signal zu fitten, aber Abbildung 41 zeigt, dass ein Signalprofil wie das beobachtete durch die beschriebenen Multipletts entstehen kann.

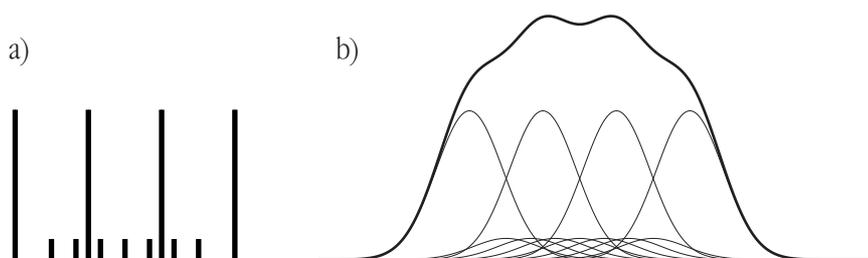


Abb. 41: Schema des berechneten Multiplett-musters des Methin-Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **13** a) ohne Berücksichtigung von Halbwertsbreiten b) als Gauss-Kurven mit willkürlicher, aber konstanter Halbwertsbreite.

#### 4.6 Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA) $\text{Cl}_3\text{Si-NMe-BCl}_2$

Will man die Dehydrohalogenierung zum Aufbau einer Si–N–B-Brücke nutzen, kann dies durch die Reaktionen  $\text{Si-N-H} + \text{Cl-B}$  oder  $\text{Si-Cl} + \text{H-N-B}$  erfolgen. An Silicium und Bor sollen weitere Chlor-Atome gebunden sein, damit über die im Zielmolekül verbleibenden Chlor-Atome eine Vernetzung zum präkeramischen Polymer erfolgen kann. Es scheint dabei unvorteilhaft zu sein, wenn letztlich nur eine vernetzbare Chlor-Funktion übrig bleibt. So kann bei der Pyrolyse präkeramischer Polymere aus dem Vorläufer  $\text{Me}_2\text{ClSi-NH-BCl}_2$  Silicium verloren gehen.<sup>[43]</sup> Folglich sollte, in einem der Edukte als Atomfolge entweder  $\text{Cl}_2\text{Si-N-H}$  oder  $\text{Cl}_2\text{B-N-H}$  vorliegen. Obwohl solche Verbindungen prinzipiell mit sich selbst Dehydrohalogenierungsreaktionen eingehen können, sind einige entsprechende Verbindungen beschrieben.

Die meisten Bor-Verbindungen ( $\text{Cl}_2\text{B-NH-R}$ ) tragen sterisch anspruchsvolle Reste wie Aryl-Reste<sup>[312]</sup> oder einen tertiären Butyl-Rest<sup>[313,314]</sup>, die sich negativ auf die keramischen Ausbeuten auswirken würden. Von der Verbindung mit Ethyl-Rest gibt es nur den Bericht über einen erfolglosen Syntheseversuch<sup>[315]</sup> und mit Methyl-Rest ist die Verbindung als nicht isolierbare Zwischenstufe formuliert.<sup>[316]</sup> *Wiberg* zieht hier bezüglich des Polymerisationsbestrebens Vergleiche zu analog konstituierten Vinylchloriden.

Auch das unsubstituierte Aminodichlorboran ( $\text{Cl}_2\text{B-NH}_2$ ) wurde beschrieben, die „Synthese“ erfolgte jedoch quasi in situ im Photoelektronen-Spektrometer.<sup>[317]</sup> Monomer und in Substanz ist diese Verbindung nicht fassbar.

Bei den Silicium-Verbindungen beschrieb *Wannagat* zunächst verschiedene Organylamino-dimethylchlorsilane  $\text{Me}_2\text{SiClNHR}$ ,<sup>[318]</sup> der Rest R war jeweils ein sterisch anspruchsvoller Alkyl- oder Arylrest. Etwas später wurden auch eine Verbindungen mit Methyl-Gruppe beschrieben, die nun jedoch am Silicium zwei sterisch anspruchsvolle Phenyl-Gruppen enthielten.<sup>[319]</sup> Bei allen Verbindungen wurde Selbstzersetzung beobachtet. Bei größeren Substituenten erfolgt diese jedoch erst bei leichtem Erwärmen.<sup>[320]</sup> Verbindungen mit zwei oder drei Chlor-Atomen am Silicium sind vor allem in Form von Disilazanen beschrieben. Bei einer Umsetzung mit Halogenboranen erfolgt jedoch bevorzugt Silazanspaltung und keine Dehydrohalogenierung (vergleiche Kapitel 4.1.1, Seite 46). Die Verbindung  $\text{Cl}_3\text{Si-NH-}t\text{-Bu}$ <sup>[321]</sup> ist wie die anderen Verbindungen mit großen organischen Resten im Rahmen der Zielsetzung ungeeignet, weil diese Reste letztlich zu geringen keramischen Ausbeuten führen und die Ausscheidung von Kohlenstoff begünstigen. Ideale Reste am Stickstoff wären eine Methyl-Gruppe oder ein zweites Wasserstoff-Atom. Auch am Silicium wären neben den Chlor-Funktionen Methyl-Gruppen und Wasserstoff-Atome bevorzugt.

Die angestrebten Aminochlorsilane sind prinzipiell direkt durch Umsetzung entsprechender Chlor-silane mit Ammoniak oder Methylamin erhältlich. Sind mehrere Chlor-Atome am Silicium vorhanden, ist die Reaktion in kondensierter Phase jedoch nicht nach einfacher Umsetzung zu stoppen. In Lösung bilden sich Verbindungen wie Tetrakis(methylamino)silan<sup>[322]</sup> oder verschiedene Cyclotrimere<sup>[323, 324]</sup>.

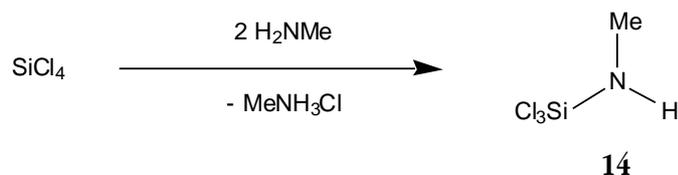
Die Schwierigkeit, selbst völlig stabile Verbindungen wie **11** durch die direkte Reaktion von Tetrachlorsilan und Ammoniak zu synthetisieren (Kapitel 4.4.2, ab Seite 86), zeigt, dass hier ein anderer Weg gegangen werden muss. Richtungsweisend hierfür ist die erstmalige Synthese von **11**.<sup>[302]</sup> Die dort gewählten Reaktionsbedingungen ergaben nur geringe Ausbeuten, belegten jedoch die Eignung von Gasphasenreaktionen.

Zur Synthese selbstkondensierbarer Verbindungen ist es sinnvoll, in Anwendung des Verdünnungsprinzips die Reaktion bei vermindertem Druck durchzuführen. In den siebziger Jahren wurde auf diese Weise von *Drake* und *Westwood* unter anderem  $\text{Cl}_3\text{Si-NH-Me}$  mit Ausbeuten in analytischer Menge erhalten.<sup>[325]</sup> Diese Verbindung ist bei tiefer Temperatur monomer fassbar und bietet damit die Chance - wie oben beschrieben - mit einem Chlorboran durch Dehydrohalogenierung verknüpft zu werden.

#### 4.6.1 Methyl-trichlorsilyl-amin, Trichlor(methylamino)silan



#### Reaktionsgleichung:



**Ansatz:**

5.1 l Methylamin ( $p = 1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) = 211 mmol  
 43 ml Tetrachlorsilan = 375 mmol  
 Nach der realen Gasgleichung (40) sind bei Normaldruck in einem Liter  
 41.3 mmol Methylamin enthalten.

$$p + \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{n^2 b}{V} = n \frac{R T}{V} \quad (40)$$

Gaskonstante:

$$R = 0.082057 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.3144 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Van der Waals-Konstanten für Methylamin <sup>[326]</sup>

$$a = 7.130 \text{ l}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2} = 0.7223 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.05992 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.992 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Versuchsaufbau und durchführung:**

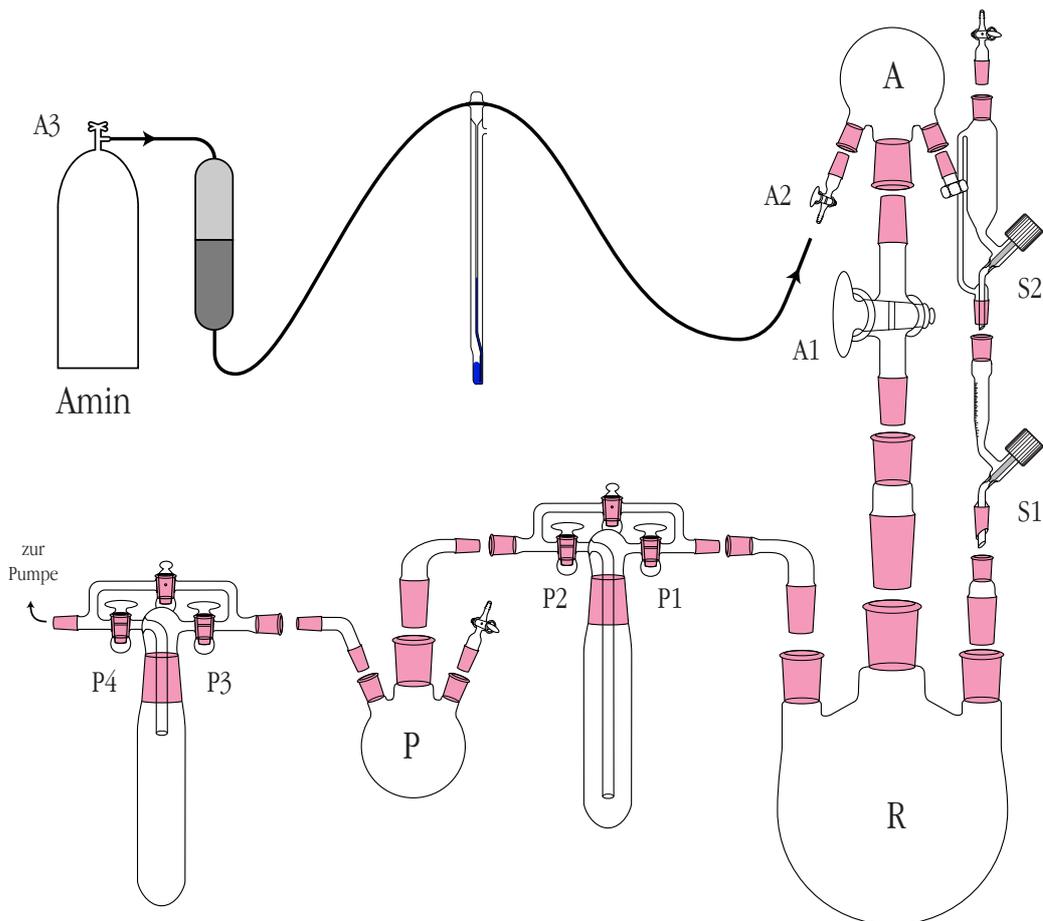


Abb. 42 Versuchsaufbau zur Synthese von **14** in einer Gasphasenreaktion.

- Aufbau:** Ein größerer (100 ml) und ein kleinerer (10 ml) Tropftrichter werden direkt aufeinander montiert. Dadurch kann die Apparatur mit einer hinreichend großen und zugleich gut dosierten Menge Silan beschickt werden. Vor der Endmontage wird der Apparaturteil zwischen A1 und A2 (Bezeichnung gemäß Abbildung 42) vollständig mit Wasser gefüllt und gravimetrisch das Volumen bestimmt. In diesem Fall beträgt das Volumen 340 ml. Die Nennvolumina von A und R sind 250 ml und 4 l. P ist ein 250 oder 500 ml-Kolben.
- Vorbereitung:** Der Anlagenteil zwischen A2 und A3 wird evakuiert und mit Amin geflutet. Die restliche Anlage wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon geflutet. Im Argon-gegenstrom (S1 auf, S2 zu) wird der obere Tropftrichter mit Silan gefüllt. S1 wird geschlossen, die gesamte Apparatur erneut evakuiert und A1 geschlossen. Damit sind alle A- und S-Hähne geschlossen und alle P-Hähne geöffnet.
- Reaktion:** Der untere Tropftrichter wird bei Bedarf mit Silan aufgefüllt. P1 und P4 werden geschlossen. Durch S1 werden 3 ml Silan in R gegeben. A3 und A2 werden geöffnet und wieder geschlossen sobald A mit 1 atm (101.3 kPa) Amin gefüllt ist. Wenn das Silan in R vollständig verdampft ist, wird A1 für wenige Sekunden geöffnet. Dabei bilden sich intensive weiße Nebel im Kolben R. Nach etwa 10–30 s wird P1 geöffnet und nach weiteren 30 s auch P4. Sobald die Apparatur vollständig evakuiert ist, kann die Reaktion wiederholt werden.
- Reaktionsende:** In Abhängigkeit von der Bauweise der Apparatur wird nach 10–20 Reaktionszyklen durch Ablagerungen des Nebenproduktes Methylammoniumchlorid die Gängigkeit einzelner Hähne beeinträchtigt. Die Reaktion muss dann beendet werden.
- Aufarbeitung:** Eine Aufarbeitung des Produktes erfolgt nicht. Der größte Teil des überschüssigen Silans sammelt sich in der Kühlfalle. Eine vollständige Abtrennung des Silans ist kaum möglich und auch nicht nötig, da es bei der weiteren Umsetzung nicht stört. Vom Endprodukt ist der Silan-Überschuss ungleich einfacher abzutrennen. Bis zur weiteren Verwendung wird der Kolben bei einer Temperatur von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder darunter gelagert.

**NMR:**

Bis zur Messung wird die Probe bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, die Messung selbst erfolgt bei Normaltemperatur.

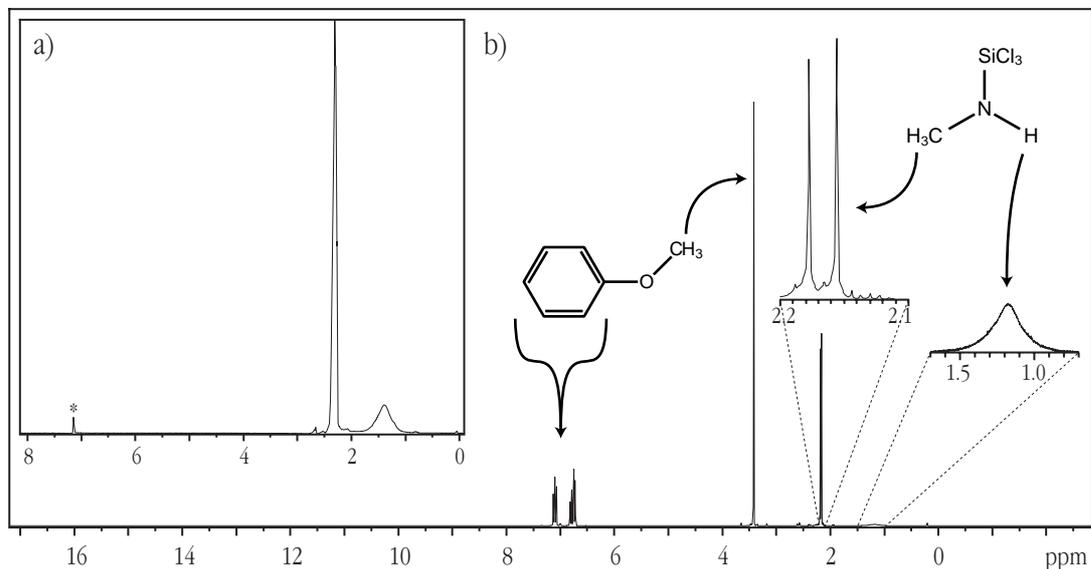


Abb. 43: a) Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14**. (\* = Lösungsmittelsignal)  
 b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** zur Quantifizierung mit Anisol gemischt.  
 (Übersicht und Ausschnittsvergrößerung)

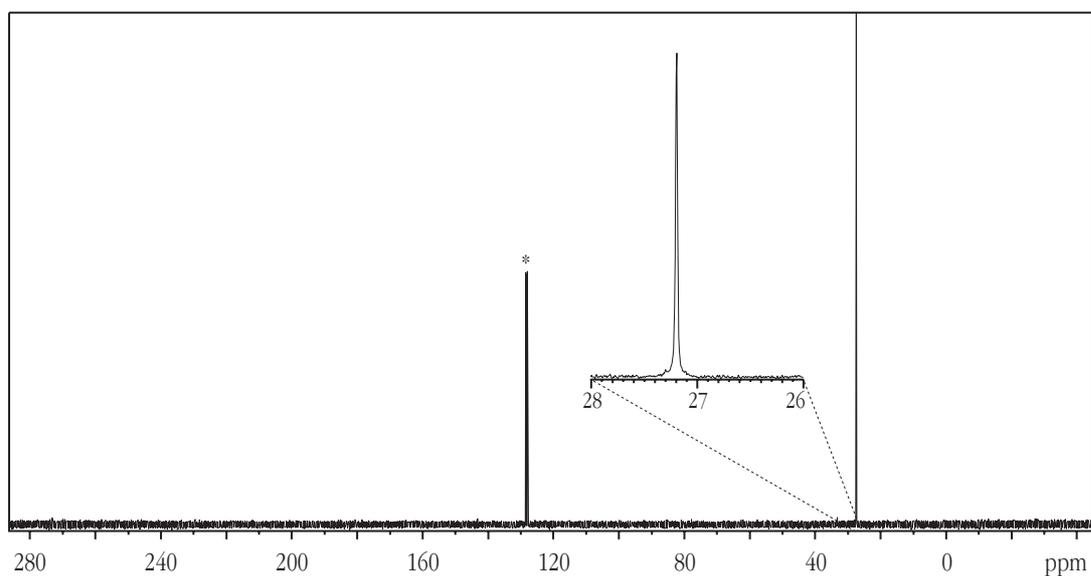


Abb. 44:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **14** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignal)

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 43 a) zeigt ein Dublett bei 2.30 ppm und ein breites N–H-Signal bei 1.4 ppm. Die Kopplungskonstante des Dubletts von 6.4 Hz ist typisch für  $^3\text{J}(\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H})$  bei freier Drehbarkeit der Bindung.<sup>[15]</sup> Diese Kopplung ist nur dann zu beobachten, wenn der Protonen-

transfer besonders langsam erfolgt. Tetrakis(methylamino)silan (TMAS) beispielsweise enthält Methyl-Gruppen in der gleichen Bindungssituation und im Spektrum findet man kein Dublett sondern ein Singulett für dieses Protonensignal.<sup>[327]</sup> Das Auftreten der Kopplung ist bei **14** also nicht unbedingt zu erwarten. Die nahe liegende Schluss, es lägen zwei Substanzen in gleichen Anteilen vor, kann jedoch widerlegt werden. Zum einen zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abb. 44) nur ein Signal. Zum anderen wurde von *Drake* und *Westwood* mit einem 60 MHz-Spektrometer die gleiche Kopplungskonstante beobachtet (Tab. 27). Dies belegt zweifelsfrei, dass es sich um eine Kopplung und nicht um zwei Signale handelt.

Bemerkenswert, aber nicht ungewöhnlich, ist die scharfe Kopplung zu einem Proton, das selbst eine sehr breite Absorption zeigt. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **13** (Abb. 40) tritt das Entsprechende auf. Das N–H-Signal ist nicht durch eine einzelne Gauss-Kurve beschreibbar. Die Form und Breite des Signals hat vielfältige Gründe. Durch die <sup>1</sup>J(H,<sup>14</sup>N)-Kopplung liegt ein Triplet (Intensitätsverhältnis: 1:1:1) vor, das durch die <sup>3</sup>J(H,H)-Kopplung mit 6.4 Hz weiter in Quartetts (1:3:3:1) aufgespalten ist. Der Anteil der Quadrupol-Relaxation durch <sup>14</sup>N ist auf jeden Fall so groß, dass dieses Kopplungsmuster nicht auflösbar ist. Wie die Beobachtung der Kopplung am Signal der Methyl-Gruppe zeigt, spielt der Austausch von Protonen in diesem Fall für die Signalverbreiterung eine untergeordnete Rolle.

Tab. 27: NMR-spektroskopische Daten von **14** in (<sup>2</sup>H<sub>8</sub>)Toluol/Tetrachlorsilan.

Kern	Verschiebung	Zuordnung
<sup>1</sup> H	2.30 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )
	1.4 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C	27.2 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )
<sup>3</sup> J(H,H)	6.4 Hz	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )
Literatur: (Lösungsmittel nicht angegeben) <sup>[325]</sup>		
<sup>1</sup> H	2.52 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )
	1.7 ppm	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )
<sup>3</sup> J(H,H)	6.4 Hz	Cl <sub>3</sub> Si–NH(CH <sub>3</sub> )

### Ergebnis:

Die von *Drake* erhaltenen Substanzmengen (unter 80 mg) waren nur für spektroskopische Nachweise geeignet, während in dieser Arbeit Trichlorsilyl(methyl)amin erstmals in präparativen Mengen dargestellt wurde. Bei den Untersuchungen von *Drake* strömte das Silan in das Amin, es erfolgte also eine umgekehrte Reaktionsführung. Diese Strömungsrichtung ist weniger sinnvoll, da der notwendige Überschuss an Silan zum Zeitpunkt des Einströmens nicht gegeben ist. Um Ausbeuverluste zu vermeiden, muss - wie hier beschrieben - das Amin in das vorgelegte Silan strömen.

**14** kann aufgrund der Selbstersetzung, die bereits weit unterhalb von Raumtemperatur einsetzt, nicht vollständig destillativ vom Tetrachlorsilan-Überschuss getrennt werden. Um trotzdem die entstandene Stoffmenge zu bestimmen, wurde ein quantitatives NMR-Experiment durchgeführt. Mit einer Genauigkeit von ca. 0.5 mg wurden das Produkt, Anisol als Referenzsubstanz und ( $^2\text{H}_8$ )Toluol in das NMR-Messrohr eingewogen. Anisol wurde gewählt, da es ein scharfes Singulett für die Methyl-Gruppe liefert und die Signallagen nicht mit denen von **14** überlappen. Der Nachteil ist, dass die Kalibrierung auf den internen Standard Toluol gestört wird. Die ppm-Skala in Abbildung 43 b ist daher verschoben. Die Verschiebungswerte in Tabelle 27 wurden daher einem Spektrum ohne diese Beimischung entnommen (Abb. 43 a). Durch Integration der Signale von **14** und Anisol kann nun die gesamte Stoffmenge von **14** errechnet werden.

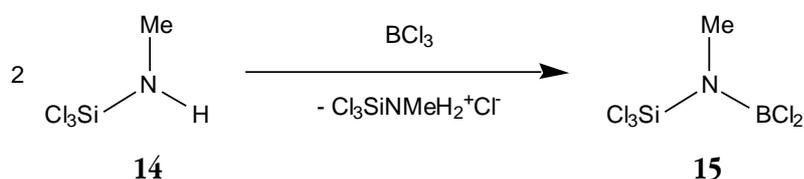
#### 4.6.2 Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA)



Barlos und Nöth beschrieben bereits Ende der siebziger Jahre Experimente zur Synthese von Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin.<sup>[266]</sup> Ausgehend von 1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyldisilazan wurden nacheinander Silazanspaltungen mit Tetrachlorsilan und Trichlorboran durchgeführt. Zwar entstand bei dieser Reaktion **15** als Hauptprodukt, es entstanden jedoch immer auch mehr als 10 % Dichlorboryl-methyl-trimethylsilyl-amin als Nebenprodukt. Eine Trennung in die beiden Komponenten gelang nicht. Dieses Resultat wurde in jüngster Zeit durch Arbeiten von U. Müller bestätigt.<sup>[328]</sup> Mit der Dehydrohalogenierung von **14** mit Trichlorboran wird ein völlig anderer Syntheseweg eingeschlagen, bei dem dieses Nebenprodukt prinzipiell nicht entstehen kann. Die Abspaltung von HCl aus dem primär gebildeten Addukt aus Trichlorboran und **14** kann prinzipiell durch Einsatz eines ternären Amins<sup>[112]</sup> oder durch Temperaturerhöhung<sup>[113]</sup> erfolgen.

Die aufwendige, im vorherigen Kapitel durchgeführte, quantitative NMR-Messung ist für die weitere Umsetzung von **14** zwar nützlich, aber keinesfalls notwendig. Um sicherzustellen, dass Trichlorboran im Überschuss zugegeben wird, ist die Kenntnis ausreichend, welche Stoffmenge des Amins bei der Synthese von **14** eingesetzt wurde.

#### Reaktionsgleichung:



#### Ansatz:

		Methyl-trichlorsilyl-amin ( <b>14</b> ) aus Kapitel 4.6.1	≤ 105 mmol
25	ml	Trichlorboran	= 306 mmol
250	ml	<i>n</i> -Hexan	

**Versuchsaufbau:**

500 ml-Dreihalskolben mit **14**, 100 ml-Messfinger, Quecksilber-Überdruckventil, Kühlbäder (0 °C, -78 °C, -196 °C), Magnetrührer, Rückflusskühler, Übergangsstück mit Hahn, Kühlfalle, Umkehrfritte, Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne

**Versuchsdurchführung:**

Dem auf -78 °C gekühlten Dreihalskolben wird langsam *n*-Hexan zugeführt. Im Argongegenstrom werden der über einen Hahn abtrennbare Messfinger und der Rückflusskühler mit dem aufgesetzten Übergangsstück angebracht. Trichlorboran wird zunächst bei 0 °C in den Messfinger und dann in den weiterhin auf -78 °C gekühlten Kolben kondensiert. Es bildet sich zunächst ein Addukt aus **14** und Trichlorboran, das als flockiger, weißer Niederschlag ausfällt. Das Übergangsstück am Ausgang des Rückflusskühlers wird an eine Kühlfalle angeschlossen und geöffnet. Der Kolben wird erwärmt und kurzzeitig zum Sieden gebracht. Dabei wird die Lösung wieder klar und es fällt stattdessen als körniger salzartiger Niederschlag das Nebenprodukt Methyl(trichlorsilyl)ammoniumchlorid aus. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert.

**Ausbeute:**

12.6 g = 51.4 mmol = 97 % der Theorie

Die Berechnung der Ausbeute erfolgte nicht auf Grundlage der im vorherigen Kapitel erläuterten quantitativen NMR-Messung, sondern es wurde stattdessen die Gesamtausbeute für die Synthese von **15** aus Methylamin, Trichlorboran und Tetrachlorsilan mit **14** als Zwischenstufe bestimmt. Die beiden letztgenannten Edukte werden jeweils im Überschuss eingesetzt und aus 4 mol Methylamin kann theoretisch 1 mol **15** entstehen. Selbst wenn man für die Bestimmung der Methylamin-Stoffmenge einen unrealistisch großen Fehler von 10 % ansetzt, erreicht die Ausbeute immer noch 89 % der Theorie.

**Aussehen:**

wasserklare Flüssigkeit bzw. farblose Kristalle

**Siedepunkt:**

gemessen:	58 °C / 11 mbar	=	58 °C / 1.1 kPa
Literatur:	26–28 °C / 2 Torr <sup>[266]</sup>	→	51–53 °C / 1.1 kPa

Der in der Literatur angegebene Siedepunkt ist nur sehr eingeschränkt vergleichbar, weil er für ein Gemisch bzw. Azeotrop gilt.

**Schmelzpunkt:** 6–8 °C

Zum Schmelzpunkt gibt es keine Literaturangaben, da die Substanz hier erstmals in reiner Form dargestellt werden konnte.

**MS:**(Gerät D)

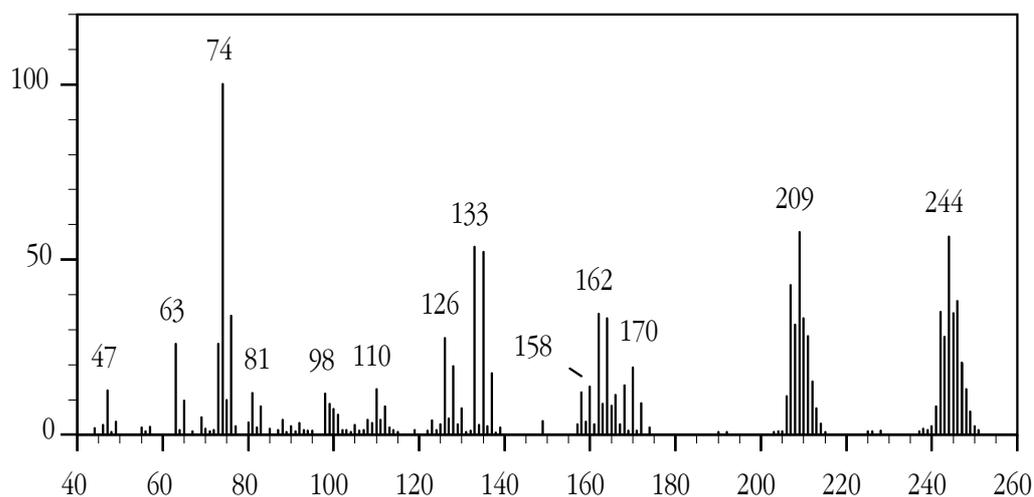


Abb. 45: Massenspektrum von **15**.

Tab. 28: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **15**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
244	57 %	M <sup>+</sup>
209	58 %	BNMeSiCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>
170	19 %	SiCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>
162	35 %	Cl <sub>3</sub> SiNMe <sup>+</sup>
158	12 %	BNSiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
133	54 %	SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
126	28 %	Si <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
110	35 %	Cl <sub>2</sub> BNMe <sup>+</sup>
98	12 %	SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
81	12 %	BCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
74	100 %	BClSi <sup>+</sup>
63	26 %	SiCl <sup>+</sup>
47	13 %	BClH <sup>+</sup>

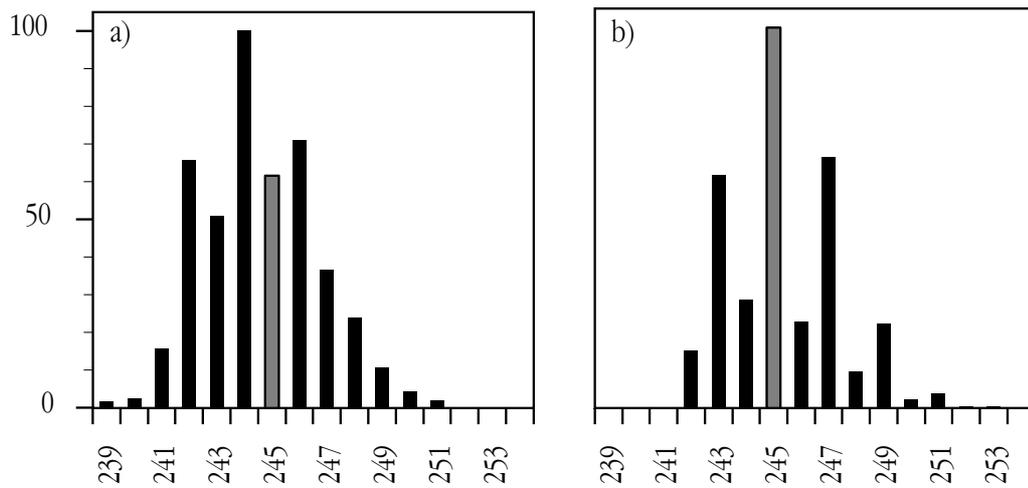


Abb. 46: Gegenüberstellung von gemessenem (a) und berechnetem (b) Isotopenmuster des  $M^+$ -Peaks im Massenspektrum von **15**. (Balken für  $m/z = 245$  grau)

Alle Fragmente im Massenspektrum (Abb. 45) von **15** lassen sich zuordnen (Tab. 28). Die große Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Isotopenmuster (Abb. 46) war bei dieser Verbindung - anders als bei Dimethylamino-Verbindungen wie **2** und **5** - nicht unbedingt zu erwarten. Um trotzdem die Identität der Verbindung zweifelsfrei zu belegen, wurde eine Messreihe mit variiertener Ionisierungsenergie angefertigt. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Isotopenmuster in allen Fällen perfekt durch die Überlagerung von Molekülpeak und Molekülpeak mit einem abgespaltenen Hydron simulieren lässt (Abb. 47).

Eine geringere Ionisierungsenergie senkt die Intensität aller Peaks im Massenspektrum. Die Intensität von Fragmentpeaks sinkt aber stärker als die des Molekülpeaks. Die Intensität des  $M-H^+$ -Peaks sinkt somit in der Spektrenreihe in Abbildung 47 relativ zur Intensität des  $M^+$ -Peaks. Haben die Elektronen eine Energie unterhalb der Ionisierungsenergie des Moleküls, kann kein Spektrum mehr registriert werden.

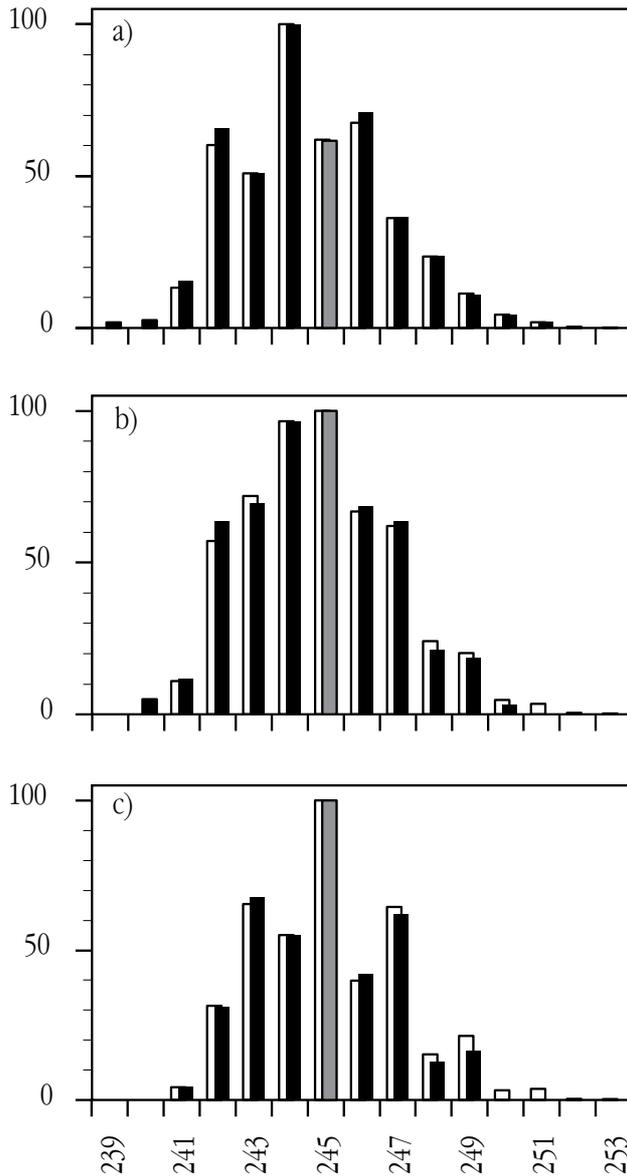


Abb. 47:

Vergleich von gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des überlagerten  $M^+/M-H^+$ -Peaks im Spektrum von **15** bei unterschiedlichen Ionisierungsenergien.

Die Simulation erfolgte jeweils mit Unterschiedlichen Anteilen der beiden Peaks:

- a) 32 %  $M^+$  und 68 %  $M-H^+$   
(normale Ionisierungsenergie)
- b) 53 %  $M^+$  und 47 %  $M-H^+$   
(geringere Ionisierungsenergie)
- c) 77 %  $M^+$  und 23 %  $M-H^+$   
(minimale Ionisierungsenergie)

Zur besseren Übersicht ist der Balken für  $m/z = 245$  grau dargestellt.

**NMR:**

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **15** zeigen in Übereinstimmung mit der Erwartung jeweils genau ein Singulett (Abb. 48–50, Tab. 29).

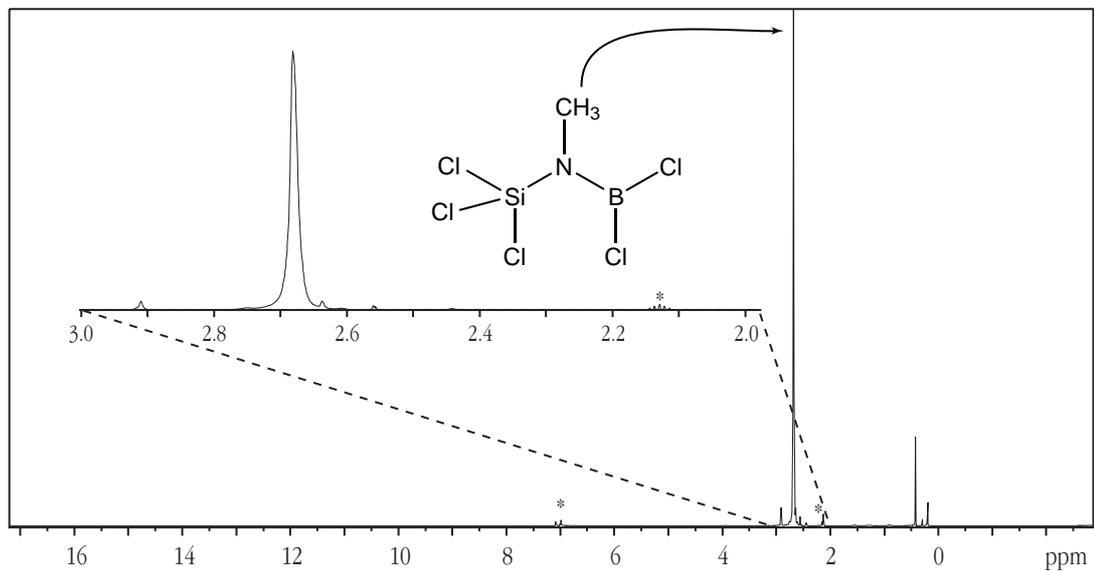


Abb. 48:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignale)

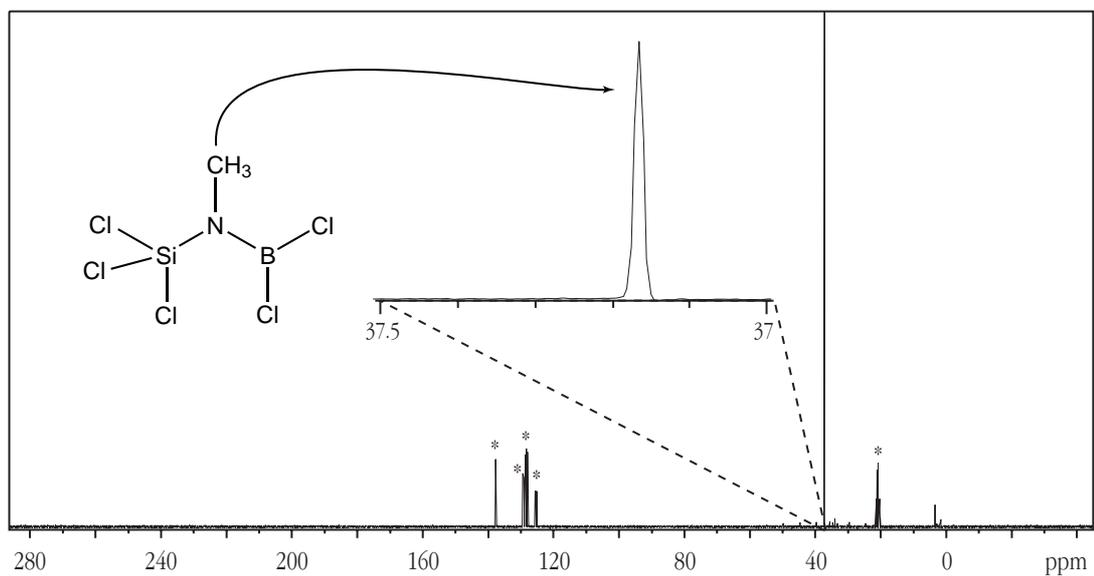
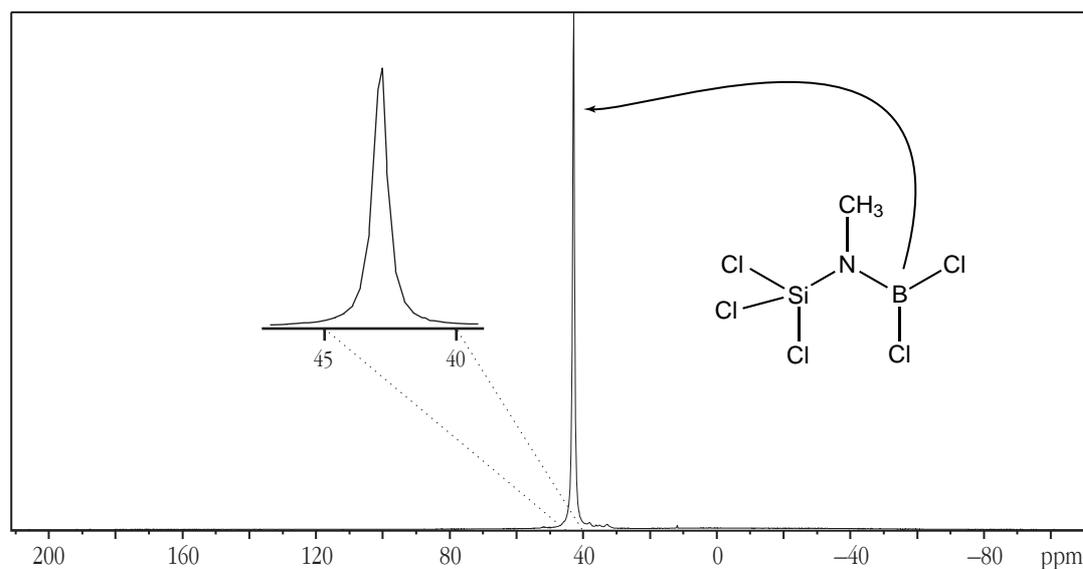


Abb. 49:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **15** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignale)

Abb. 50:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **15** mit Ausschnittsvergrößerung.Tab. 29: NMR-spektroskopische Daten von **15** in ( $^2\text{H}_8$ )Toluol.

Kern	Verschiebung	Zuordnung
$^1\text{H}$	2.68 ppm	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
$^{13}\text{C}$	37.2 ppm	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
$^{11}\text{B}$	42.8 ppm	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
Literatur: (als Gemisch mit Nebenprodukt $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NMe}-\text{BCl}_2$ gemessen) <sup>[266]</sup>		
$^1\text{H}$	3.16 ppm	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	2.76 ppm	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
$^{11}\text{B}$	37.2 ppm	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$
	34.1 ppm	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}_2$

**Ergebnis:**

Alle eingangs konzipierten Syntheseschritte lassen sich unkompliziert durchführen. Zehn Jahre nachdem mit **1** ein herausragender Einkomponentenvorläufer entwickelt wurde ist damit erstmals ein neuer Zugang zu einem alternativen Einkomponentenvorläufer entwickelt worden, der nicht nur konkurrenzfähig, sondern überlegen ist. Ein Vergleich mit anderen Einkomponentenvorläufern, auch bezüglich der Herstellungskosten, folgt in Kapitel 4.10 (Seite 124). Hervorzuheben ist, dass **15** direkt aus den einfachsten denkbaren Edukten synthetisiert wird.

### 4.6.3 Kontinuierliche Synthese von Methyl-trichlorsilyl-amin

Für die Übertragung der in den vorherigen Kapiteln beschriebene Synthese von **15** in einem technischen oder industriellen Maßstab, ist es sinnvoller den Prozess nicht zyklisch sondern kontinuierlich zu führen. Als ersten Schritt in diese Richtung soll die Synthese der Zwischenstufe in einem einfachen Versuchsaufbau kontinuierlich betrieben werden.

#### Ansatz:

10.7	g	Methylamin <sup>13</sup>	= 0.344 mol
67	ml	Tetrachlorsilan	= 0.585 mol

#### Versuchsaufbau und durchführung:

Im Gegensatz zum Aufbau für zyklische Umsetzung (Abb. 42) ist es hier nicht nötig, den Reaktionskolben möglichst groß zu wählen (Abb. 51). Von großer Bedeutung ist die Kontrolle der Druckverhältnisse und die Möglichkeit diese zu korrigieren. Die Saugleistung der Pumpe muss abschnittsweise gedrosselt werden. Die Reaktion könnte unvollständig bleiben, wenn die Reaktionszeit zu kurz oder der Druck zu niedrig ist. Gelangt nicht umgesetztes Amin in den Produktkolben, finden spätestens beim nächsten Reaktionsschritt unerwünschte Nebenreaktionen statt. Zur Steuerung der Gasströme sind die entscheidenden Verbindungshähne jeweils doppelt ausgelegt. Die Hähne mit dem Index 2 werden jeweils in eine nur minimal geöffnete Stellung gebracht um eine Drosselfunktion wahrzunehmen. Die Hähne mit dem Index 1 werden jeweils benutzt, um die Verbindung vollständig abzusperren. Dass das Silan im Überschuss vorliegt, wird durch die - in einem Vorversuch mit Argon optimierte - Stellung der Drosselhähne sichergestellt. Dabei wird einmal nur durch A Argon geleitet und einmal nur durch S. Die Stellung der Hähne wird dabei so justiert, dass durch S2 mehr Argon strömt als durch A2. Der Druck in jedem Kolben kann mit einem Quecksilbermanometer bestimmt werden. Sind A1 und S1 geöffnet, liegt der Gesamtdruck im Kolben R noch unterhalb von 0.5 bar (50 kPa).

Sind die Drosselhähne einjustiert, wird die Apparatur wie bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung vorbereitet. Dann wird S1 und zuletzt A1 geöffnet. Der Kolben A und besonders der große Kolben S dienen als Zwischenpuffer für die Edukte. Kolben S wird im Wasserbad auf ca. 50 °C temperiert um die Verdampfungswärme des Silans aufzubringen. Im Kolben R findet die Reaktion statt und im Kolben P wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff das Produkt mit dem überschüssigen Silan aufgefangen.

<sup>13</sup> Die Stoffmenge des eingesetzten Amins wurde durch Differenzwägung bestimmt, da sie bei der kontinuierlichen Umsetzung nicht durch das Volumen bestimmt werden kann.

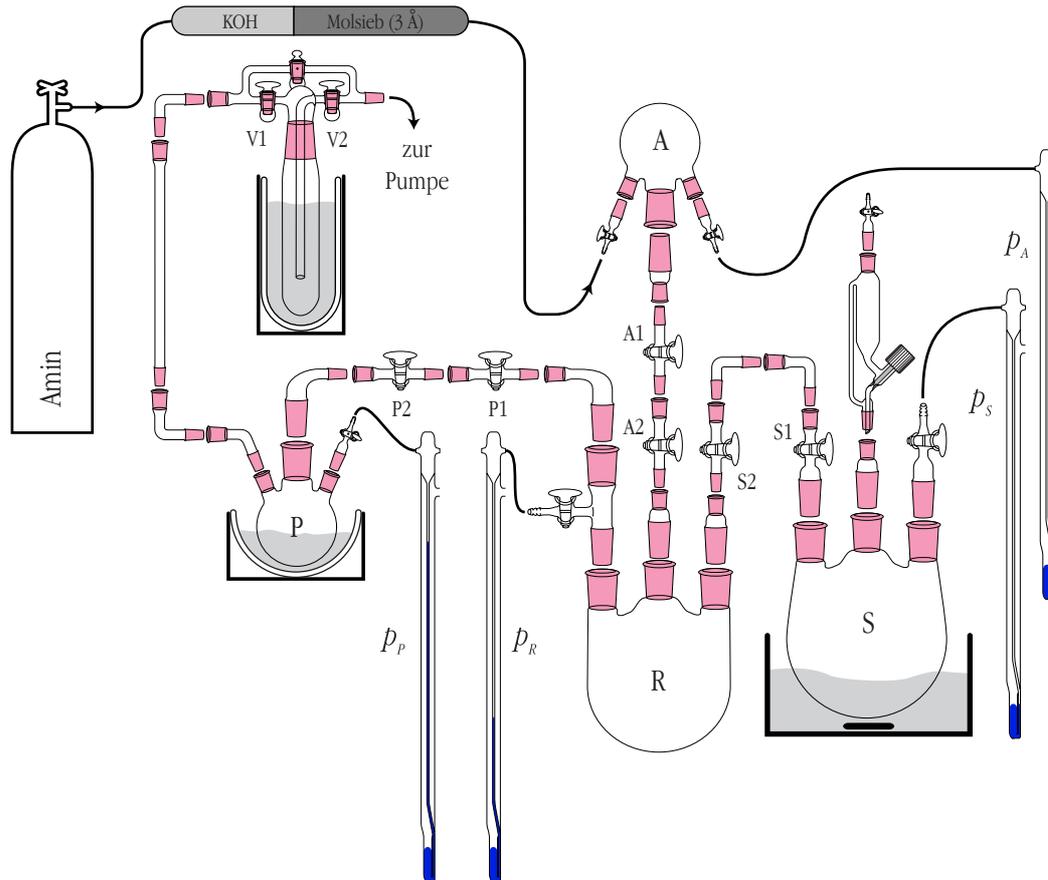


Abb. 51: Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Synthese von **14** in einer Gasphasenreaktion.

### Ergebnis:

Es konnte gezeigt werden, dass **14** bereits mit einfacher Laborausstattung in einem kontinuierlichen Prozess synthetisiert werden kann. Innerhalb von 20 Minuten konnte eine größere Stoffmenge umgesetzt werden, als in den maximal erreichten 20 Reaktionszyklen beim diskontinuierlichen Verfahren. Der beschriebene Versuch bietet dabei noch erheblichen Spielraum für Optimierungen. Besonders der Einsatz von ausgereifter Mess- und Regeltechnik an Stelle der Drosselhähne ist erstrebenswert.

### Ausblick:

Im Idealfall lassen sich alle Reaktionschritte in der Gasphase durchführen und in einer Prozesskette mit schrittweise fallendem Druck miteinander verbinden. Eine Wärmezufuhr ist dabei zur Verdampfung von  $\text{SiCl}_4$ , und zur Zersetzung des primär gebildeten Adduktes aus **14** und  $\text{BCl}_3$  notwendig. Kühlung ist nötig um **15** zu kondensieren und die im Überschuss zugeführten Komponenten  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{BCl}_3$  zurück zu gewinnen. Abbildung 52 zeigt schematisch die Abfolge der notwendigen Schritte. An den eingezeichneten Verengungen muss eine Drossel mit einem Druckgefälle vorhanden sein, um zum Beispiel die Interdiffusion von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{NMe}$  zu verhindern.

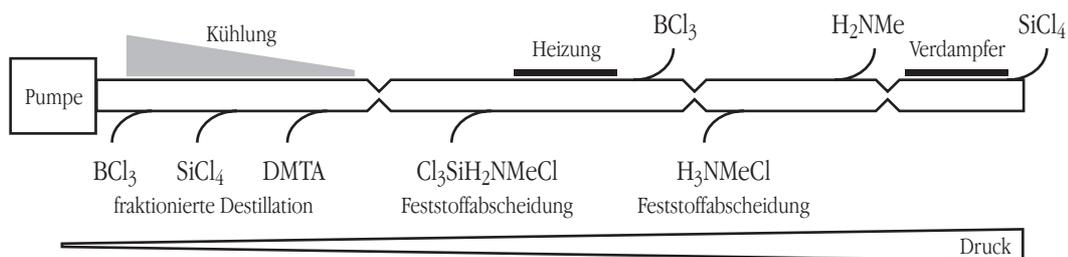


Abb. 52 Schema einer kontinuierlichen Synthese von **15** in der Gasphase.

#### 4.6.4 Selbstkondensation von Methyl-trichlorsilyl-amin

Die Selbstkondensation von **14** wurde an einer auf Raumtemperatur erwärmten Probe mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nach unterschiedlichen Wartezeiten (30 min, 3 h, 8 h, 3 d) verfolgt. In allen vier Spektren erkennt man Methyl-Gruppen-Signale zwischen 2.2 und 2.4 ppm und breite NH-Signale bei 1.2–1.3 ppm. Restprotonensignale des Lösungsmittels ( $^2\text{H}_8$ )Toluol werden vom Phenyl-Ring bei etwa 7 ppm und von der  $\text{C}^1\text{H}^2\text{H}_2$ -Gruppe als 1:2:3:2:1-Pentett bei 2.13 ppm registriert. In der Übersicht sehen alle Spektren wie das in Abbildung 43 (Seite 100) aus. Die deutlichste Veränderung in der Spektrenreihe ist bei den Methyl-Signalen (Abb. 53 a) zu beobachten. Während im ersten Spektrum das Dublett des Signals von **14** noch gut zu erkennen ist, ist das Signal im zweiten Spektrum schlecht strukturiert. Im dritten Spektrum erwächst diesem Signal wieder ein scharfes Dublett, das deutlich gegenüber dem Dublett im ersten Spektrum verschoben ist und im letzten Spektrum sehr schön ausgebildet ist.

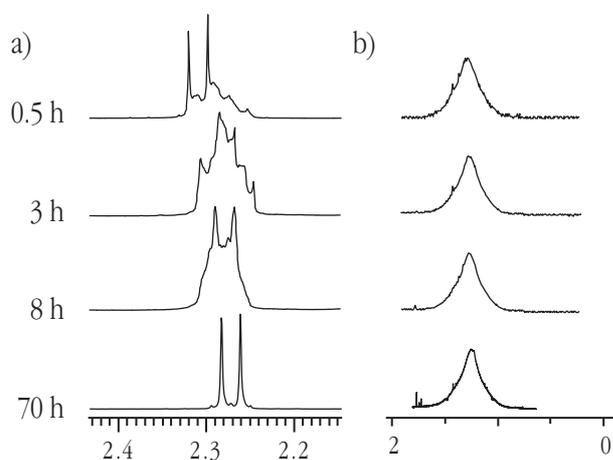
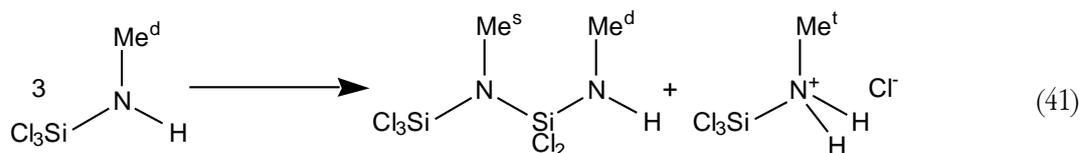


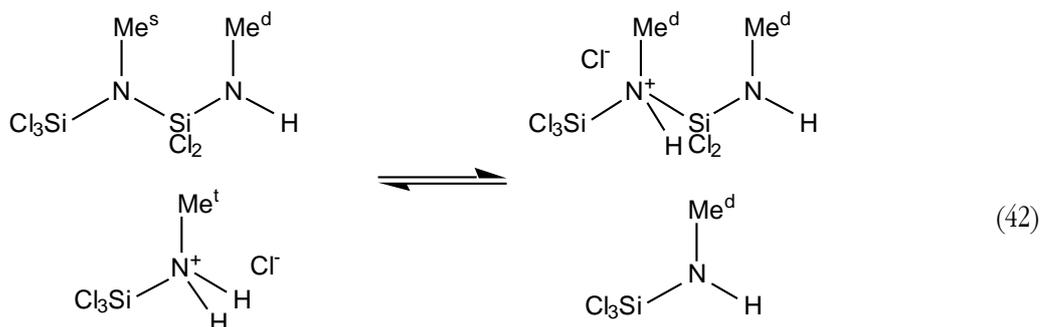
Abb. 53: a) Methyl-Signale und b) NH-Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **14** nach Lagerung bei Raumtemperatur für unterschiedliche Zeitspannen.

Diese NMR-spektroskopischen Beobachtungen lassen sich wie folgt interpretieren: Zwei Moleküle von **14** gehen eine Dehydrohalogenierungsreaktion ein und es entsteht primär ein Disilazan. Im unpolaren Lösungsmittel bildet sich aus abgespaltenem HCl und einem weiteren Molekül des Amins

ein Ammoniumsalz (41). Die  $^3\text{J}(\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H})$ -Kopplungskonstante ist für Amine und die entsprechenden Ammoniumsalze praktisch gleich groß,<sup>[15]</sup> also in diesem Fall etwa 6.4 Hz.



Im gleichen Maße, wie das Dublett-Signal<sup>14</sup> verschwindet, würden ein neues Singulett- und ein neues Triplettsignal entstehen. Über ein Amin-Ammonium-Gleichgewicht (42) könnte die Kondensation nach (41) weiter fortschreiten und so letztlich Singulett und Tripletts wieder verschwinden.



Der Endzustand bestünde aus Polysilazanhydrochloriden (43), deren Methyl-Signal, wie das von **14**, durch die  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung zum NH-Proton aus einem scharfes Dublett besteht.



Die Dublettstrukturen in der Spektrenreihe sind mit diesen Überlegungen vollständig erklärt, und den schlechter strukturierten Anteil der Signale kann man als ein Tripletts ansehen, das von den anderen Signalen (den beiden Dubletts und dem Singulett) überlagert ist. Das Tripletts tritt nie scharf hervor, weil als Zwischenstufen unterschiedliche Ammonium-Verbindungen möglich sind, deren Signale eine geringfügig unterschiedliche Verschiebung aufweisen.

Es überrascht, dass sich das NH-Signal (Abb. 53 b), in allen vier Spektren nicht deutlich hinsichtlich Form, Lage und Intensität unterscheidet. Die Verschiebung von Protonen in organischen Ammoniumsalzen wird relativ zur Verschiebung in den entsprechenden Aminen bei deutlich tieferem Feld erwartet.<sup>[15]</sup> Hierbei scheinen jedoch beide Signale in einen - relativ zur Signallbreite - ähnlichen Verschiebungsbereich zu fallen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Ammoniumsalzes, das bei der Synthese von **15** als Nebenprodukt anfällt ( $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{NMeH}_2^+\text{Cl}^-$ ), erscheint in der Tat ein breites NH-Signal in diesem Bereich, was diese Annahme bestätigt.

<sup>14</sup> In den Gleichungen (41) bis (43) ist an allen Methylgruppen als Index das Multipllett angegeben, das auf Grund dieser Kopplung zu erwarten ist (s = Singulett, d = Dublett, t = Tripletts).

Diese Interpretationen müssten mit Hilfe weiterer Sonden untermauert werden. Unabhängig von jeder Spektreninterpretation liefert die Messreihe die Erkenntnis, dass bereits nach 30 Minuten bei Raumtemperatur ein großer Teil von **14** unter Selbstkondensation abreagiert ist.

#### 4.7 Dichlorboryl-dichlor(methyl)silyl-methyl-amin



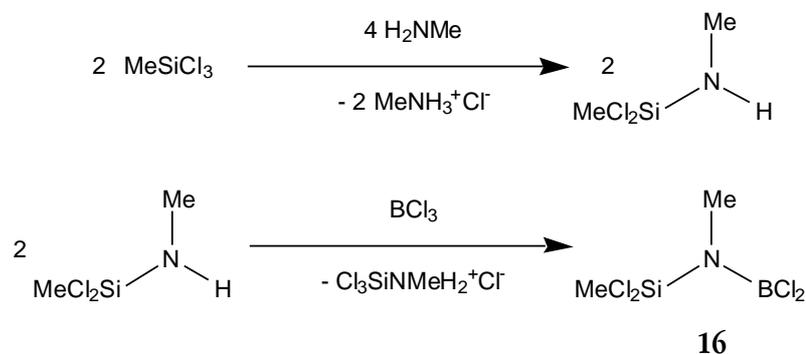
Der in Kapitel 4.6 entwickelte Syntheseweg für **15** mit **14** als Zwischenstufe kann hinsichtlich der Edukte vielfältig abgewandelt werden. Statt Methylamin können auch andere primäre Amine eingesetzt werden. Bei einer Vergrößerung des Alkyl-Restes am Stickstoff sind jedoch auf Anhub eher Nachteile als Vorteile ersichtlich. So führen große organische Reste in präkeramischen Polymeren naturgemäß zu niedrigeren keramischen Ausbeuten und fördern zudem die inhomogene Ausscheidungen von Kohlenstoff bei der Pyrolyse. Geht man den umgekehrten Weg und verkleinert formal den Alkyl-Rest indem man Ammoniak einsetzt, erhält man **1** als Produkt. Im Bedarfsfall kann somit für diesen Einkomponentenvorläufer eine Synthesealternative entwickelt werden.

Die möglicherweise interessanteste Variante ist jedoch die Einführung von Methyl-Gruppen am Silicium, wobei hierin eher die Blockierung einer Chlor-Funktion zu sehen ist. *Müller* und *Jansen* haben gezeigt, dass  $\text{MeCl}_2\text{Si-NH-BCl}_2$  im Vergleich zu **1** zu präkeramischen Polymeren führt, die auf Grund des geringeren Vernetzungsgrades besser zu Fasern spinnbar sind.<sup>[43]</sup> Auch von **15** ist in dieser Hinsicht eine Verbesserung im Vergleich zu **1** zu erwarten, die Einführung einer weiteren Methyl-Gruppe - diesmal am Silicium - könnte nochmals zu einer Verbesserung führen.

Die Verbindung Dichlorboryl-dichlor(methyl)silyl-methyl-amin (**16**) soll folglich in analoger Weise zur Synthese von **15** durch Verwendung von Trichlor(methyl)silan als Edukt dargestellt werden.

Anders als in der bisher beschriebenen Synthese wird zur Vereinfachung das Zwischenprodukt nicht gesondert abgefangen sondern sofort mit Trichlorboran zusammengebracht.

#### Reaktionsgleichung:



**Ansatz:**

7.8 l	Methylamin ( $p = 1 \text{ atm}$ )	= 0.323 mol
47 ml	Trichlor(methyl)silan	= 0.400 mol
14.5 ml	Trichlorboran ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ )	= 0.177 mol

**Versuchsaufbau:**

Wie zur Synthese von **14** (Seite 98).

**Versuchsdurchführung:**

Auch die Durchführung erfolgt in der bereits bei der Synthese von **14** beschriebenen Weise. Als wesentlicher Unterschied wird jedoch Trichlorboran bereits vor der Reaktion im Produktkolben bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgefroren.

**Ausbeute:** 13 g = 58 mmol = 72 % der Theorie

**Aussehen:** farblose Flüssigkeit

**Schmelzpunkt:**  $-38 \text{ }^\circ\text{C}$

**Siedepunkt:**  $50 \text{ }^\circ\text{C} / 8 \text{ mbar}$  =  $50 \text{ }^\circ\text{C} / 0.8 \text{ kPa}$

**MS:**(Gerät D)

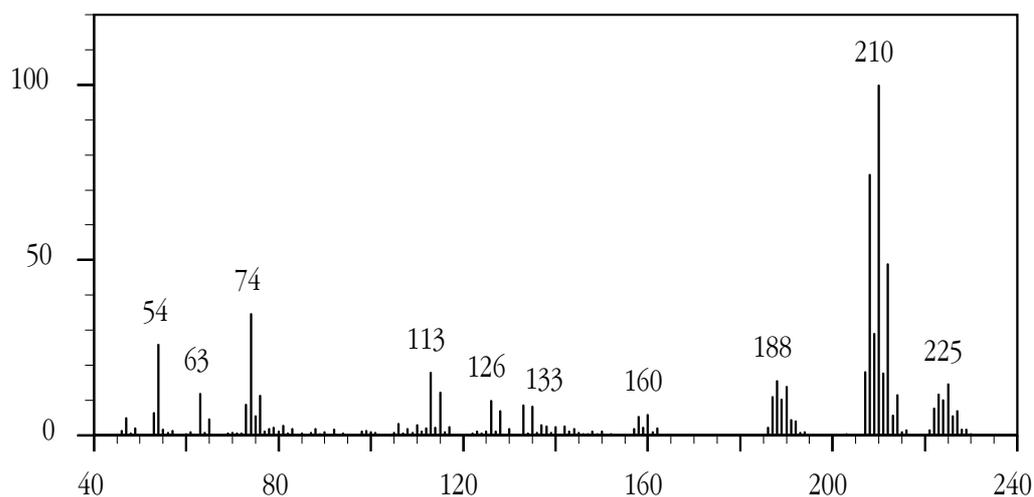


Abb. 54: Massenspektrum von **16**.

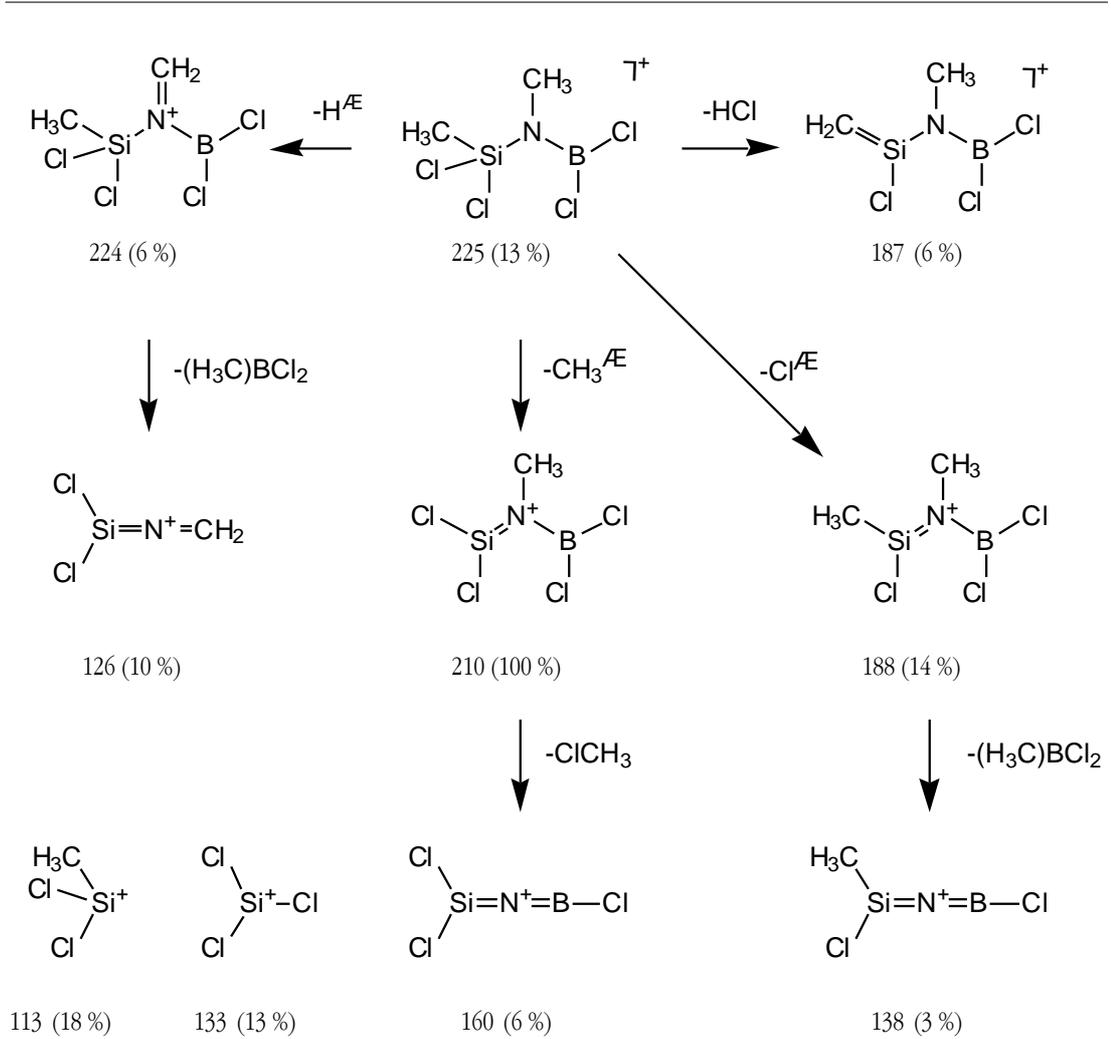


Abb. 55: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **16** und Vorschläge für die Fragmentierung. Angegeben sind die Massenzahlen und die relativen Intensitäten.

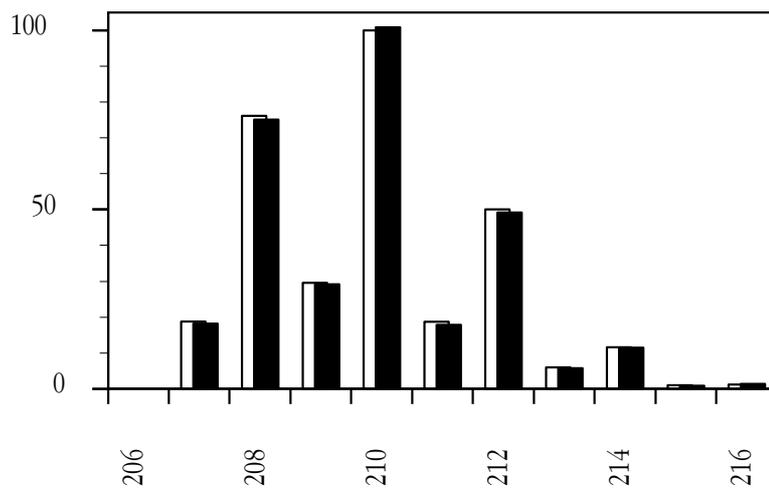


Abb. 56: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des M-Me<sup>+</sup>-Peaks im Massenspektrum von **16**.

Alle Fragmente im Massenspektrum (Abb. 54) von **16** lassen sich zuordnen (Abb. 55). Wie schon im Massenspektrum von **15** ist der Molekülpeak vom M–H-Peak überlagert. Beim M–Me-Peak kann es zu keiner Überlagerung kommen, dementsprechend stimmen für diesen Peak gemessenes und berechnetes Isotopenmuster (Abb. 56) sehr gut überein.

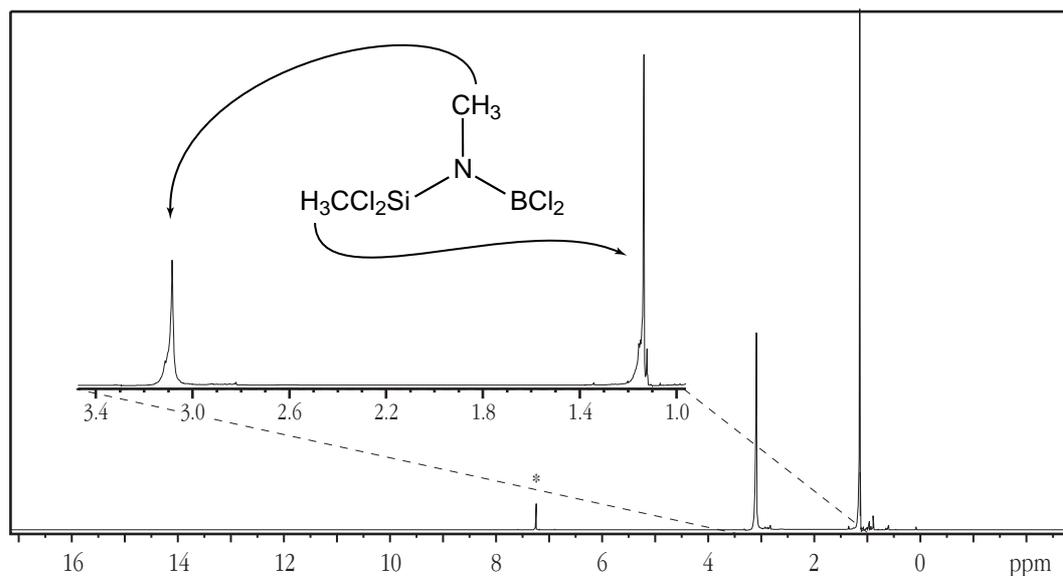
**NMR:**

Abb. 57:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignale)

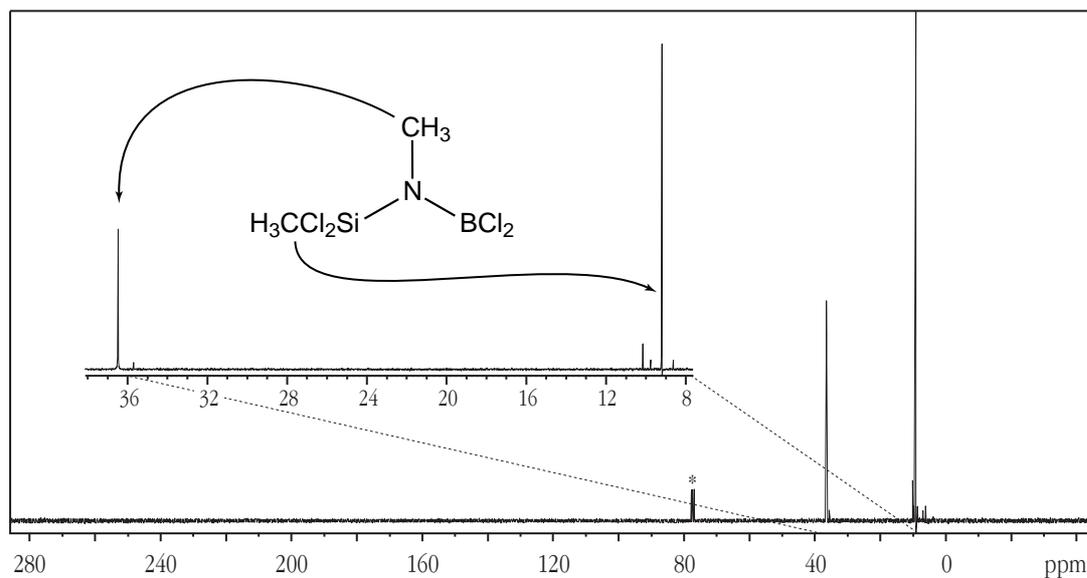


Abb. 58:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16** mit Ausschnittsvergrößerung. (\* = Lösungsmittelsignale)

Tab. 30: NMR-spektroskopische Daten von **16** in (<sup>2</sup>H)Chloroform.

Kern	Verschiebung	rel. Intensität	Zuordnung
<sup>1</sup> H	3.08 ppm	1	(H <sub>3</sub> C)Cl <sub>2</sub> Si–N( <b>CH</b> <sub>3</sub> )–BCl <sub>2</sub>
	1.13 ppm	1	( <b>H</b> <sub>3</sub> C)Cl <sub>2</sub> Si–N(CH <sub>3</sub> )–BCl <sub>2</sub>
<sup>13</sup> C	36.5 ppm		(H <sub>3</sub> C)Cl <sub>2</sub> Si–N(CH <sub>3</sub> )–BCl <sub>2</sub>
	9.2 ppm		(H <sub>3</sub> <b>C</b> )Cl <sub>2</sub> Si–N(CH <sub>3</sub> )–BCl <sub>2</sub>
Daten von Vergleichssubstanzen:			
<sup>1</sup> H	2.68 ppm	( <sup>2</sup> H <sub>8</sub> )Toluol	Cl <sub>3</sub> Si–N( <b>CH</b> <sub>3</sub> )–BCl <sub>2</sub>
	0.47 ppm <sup>[43]</sup>	( <sup>2</sup> H <sub>6</sub> )Benzol	( <b>H</b> <sub>3</sub> C)Cl <sub>2</sub> Si–NH–BCl <sub>2</sub>
<sup>13</sup> C	37.2 ppm	( <sup>2</sup> H <sub>8</sub> )Toluol	Cl <sub>3</sub> Si–N(CH <sub>3</sub> )–BCl <sub>2</sub>
	6.3 ppm <sup>[43]</sup>	( <sup>2</sup> H <sub>6</sub> )Benzol	(H <sub>3</sub> <b>C</b> )Cl <sub>2</sub> Si–NH–BCl <sub>2</sub>

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **16** ist die Halbwertsbreite des Singulets der *N*-Methyl-Gruppe mit 3.4 Hz mehr als doppelt so breit wie das der *Si*-Methyl-Gruppe. Die Höhe der beiden Signale ist dabei trotz gleicher Integrale sehr unterschiedlich (Abb. 57). Die Signalintensitäten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abb. 58) sind aufgrund der Protonenbreitbandentkopplung nicht integrierbar.

Alle Verschiebungswerte liegen im gleichen Bereich wie bei vergleichbaren Substanzen, die Methyl-Gruppen in ähnlicher Konstitution enthalten (Tab. 30).

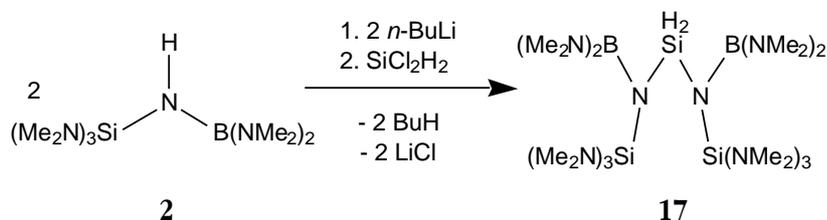
### Ergebnis:

Die Zwischenstufe Dichlor(methyl)silyl-methyl-amin und der Einkomponentenvorläufer **16** konnten erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. Damit wurde zugleich gezeigt, dass die neu entwickelte Syntheseroute einfach auf andere Verbindungen übertragbar ist. In gleicher Weise sind bei Verwendung anderer Alkylchorsilane weitere und/oder anderen Alkyl-Gruppen am Silicium einführbar. Setzt man Chlorsilane wie Trichlorsilan ein, kann stattdessen auch Wasserstoff am Silicium eingeführt werden, wodurch potentiell präkeramische Polymere mit höheren keramischen Ausbeuten erhältlich sind.

In analoger Weise sollten auch auf der Bor-Seite des Si–N–B-Gerüsts der Einbau von Alkyl-Gruppen oder Wasserstoff möglich sein, wenn als Edukt statt Trichlorboran beispielsweise Dichlor(methyl)boran eingesetzt wird. Allein durch Permutation von Chlor, Wasserstoff und Methyl an Silicium und Bor sowie Wasserstoff und Methyl am Stickstoff ergeben sich 120 Moleküle mit Si–N–B-Gerüst und unterschiedlicher Konstitution. Durch die prinzipielle Möglichkeit gezielt zweifache Umsetzungen durchzuführen wodurch B–N–Si–N–B- oder Si–N–B–N–Si-Ketten aufgebaut werden können, ergeben sich weitere Ausbaumöglichkeiten der Syntheseroute.

4.8 2,4-Diboryl-*B,B',B',1,1,1,5,5,5*-decakis(dimethylamino)-trisilazan

## Reaktionsgleichung:



## Ansatz:

9.7 g	Bis(dimethylamino)boryl-tris(dimethylamino)silyl-amin ( <b>1</b> )	= 35.4 mmol
1.6 ml	Dichlorsilan (0 °C)	= 17.7 mmol
22.1 ml	<i>n</i> -Butyllithium (1.6 mol·l <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Hexan)	= 35.4 mmol
20 ml	<i>n</i> -Hexan	

## Versuchsaufbau:

100 ml-Dreihalskolben, 100 ml-Tropftrichter, 10 ml-Messfinger, Kühlbäder (−78 °C; 0 °C), Siliconseptum, Magnetrührer, Quecksilber-Überdruckventil, Umkehrfritte (POR 4), Kühlfalle (−196 °C)

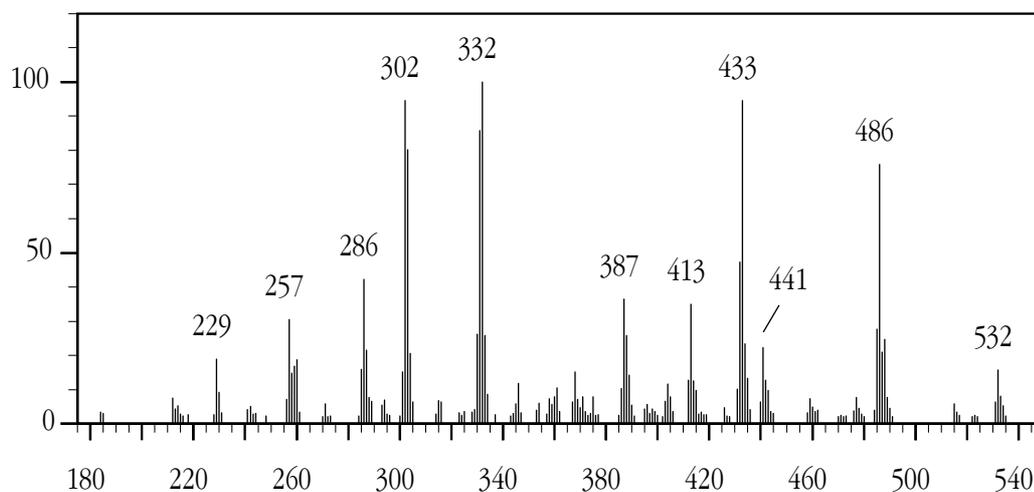
## Versuchsdurchführung:

**1** wird vorgelegt und mit 20 ml *n*-Hexan verdünnt. Der Kolben wird auf 0 °C gekühlt und gerührt. *n*-Butyllithium-Lösung wird langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf −78 °C gekühlt. Dichlorsilan wird zur Dosierung bei 0 °C in den Messfinger kondensiert und langsam in die Reaktionslösung kondensiert. Die Lösung wird langsam auf 0 °C und innerhalb mehrerer Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Insgesamt wird die Lösung dabei für 12 h gerührt. Der feine Niederschlag von Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur in eine Kühlfalle destilliert. Das Produkt selbst lässt sich nicht unzersetzt destillieren.

**Ausbeute:** ca. 2 g = 20 % der Theorie

**Aussehen:** farblose Flüssigkeit

MS:(Gerät B)

Abb. 59: Massenspektrum von **17**.

Wie schon bei den anderen Dimethylamino-Verbindungen sind auch im Massenspektrum von **17** (Abb. 59) fast alle Peaks von den entsprechenden  $\pm H$ -Peaks überlagert. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Fragmente (Tab. 31) wäre nur mit einem hoch aufgelösten Massenspektrum möglich. Die Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Isotopenmuster beim Peak mit der höchsten Masse (Abb. 60) ist trotz allem noch als gut zu bezeichnen. Der Molekülpeak ( $m/z = 576$ ) wurde auf Grund seiner geringen Intensität nicht detektiert.

Tab. 31: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **17**.

<b>m/z</b>	<b>rel. Intensität</b>	<b>Zuordnung</b>
576	0 %	$B_2Si_3H_2N_{12}Me_{20}^+$
532	16 %	$B_2Si_3H_2N_{11}Me_{18}^+$
486	76 %	$B_2Si_3N_{10}Me_{16}^+$
441	22 %	$B_2Si_3N_{10}Me_{13}^+$
433	95 %	$BSi_3H_2N_9Me_{14}^+$
413	35 %	$B_2Si_3HN_9Me_{12}^+$
387	37 %	$BSi_3N_8Me_{12}^+$
332	100 %	$BSi_2H_2N_7Me_{11}^+$
302	95 %	$BSi_2HN_6Me_{10}^+$
286	42 %	$BSi_2N_6Me_9^+$
257	30 %	$BSi_2N_5Me_8^+$
229	19 %	$BSiN_5Me_8^+$

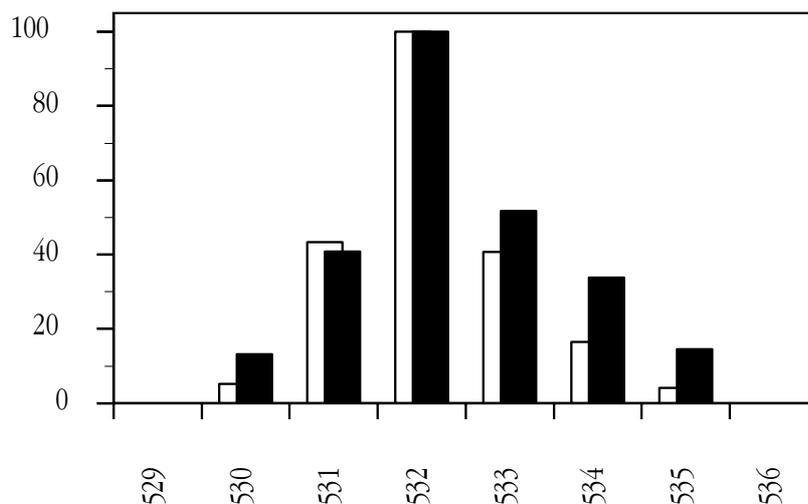
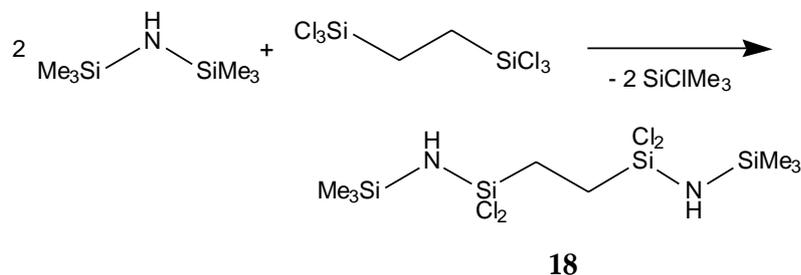


Abb. 60: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des  $M-NMe_2^+$ -Peaks im Massenspektrum von **17**.

#### 4.9 4,4,7,7-Tetrachlor-2,2,9,9-tetramethyl-3,8-diaza-2,4,7,9-tetrasiladecan TMS-NH-SiCl<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>2</sub>-NH-TMS

##### Reaktionsgleichung:



##### Ansatz:

4.9 g	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS)	= 30.4 mmol
4.5 g	1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan	= 15.2 mmol

##### Versuchsaufbau:

50 ml-Seithahnkolben, Magnetrührer, Mikrodestillationsapparat

##### Versuchsdurchführung:

Die beiden Edukte werden bei Raumtemperatur gemischt und für mindestens 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird fraktioniert destilliert.

- Ausbeute:** 2.4 g = 6.0 mmol = 40 % der Theorie  
Die Silazanspaltung ist eine typische Gleichgewichtsreaktion. Dem Massenwirkungsgesetz folgend ist durch Anwendung eines Überschusses an HMDS die Ausbeute, wie bei der Synthese von **1**, steigerbar.
- Aussehen:** farbloser Feststoff
- Schmelzpunkt:** 30–40 °C
- Siedepunkt:** ca. 100 °C / 0.4 mbar

**MS:** (Gerät B)

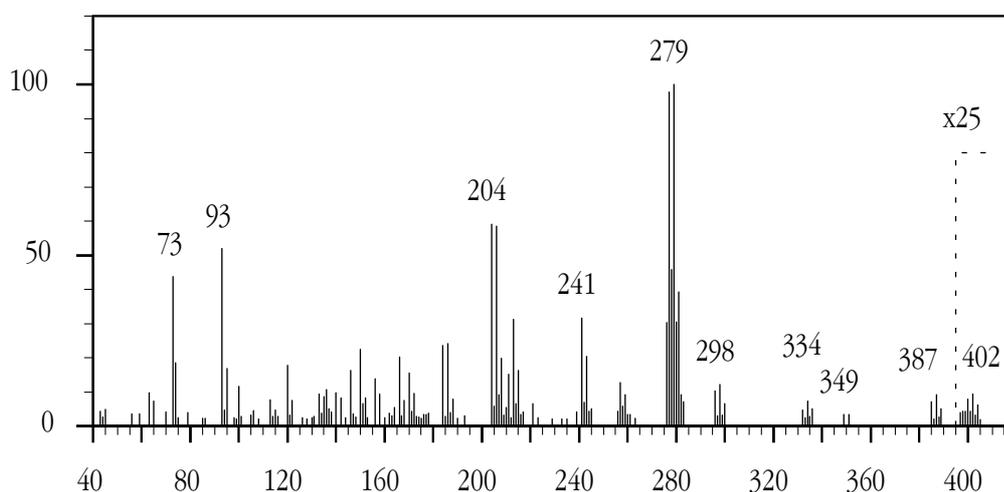


Abb. 61: Massenspektrum von **18**. (25fach vergrößert ab  $m/z = 395$ )

Im Massenspektrum von **18** (Abb. 61) ist der Molekülpeak äußerst schwach zu erkennen. Bei Massen unterhalb von 200 gibt es offensichtlich eine große Anzahl von sich überlappenden Fragmenten. Eine sichere Zuordnung ist dadurch meist nicht möglich. Oberhalb von Masse 200 ist die Fragmentierung übersichtlicher und die Zuordnung sicher möglich (Tab. 32). Bei dieser Substanzklasse können die Isotopenmuster durch Hydronenverschiebung verfälscht werden, trotzdem stimmt zum Beispiel das Isotopenmuster des  $M-\text{Me}^+$ -Peaks im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem berechneten überein (Abb. 62).

Tab. 32: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von **18**. (M = gesamtes Molekül)

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
402	<1 %	M <sup>+</sup>
387	9 %	M–Me <sup>+</sup>
349	7 %	[387]–HCl <sup>+</sup>
334	3 %	[349]–Me <sup>+</sup>
298	12 %	[387]–SiMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>
279	100 %	[387]–SiMe <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>
241	32 %	[298]–SiMeN <sup>+</sup>
204	59 %	[279]–SiMe <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>
93	52 %	SiMe <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>
73	44 %	SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>

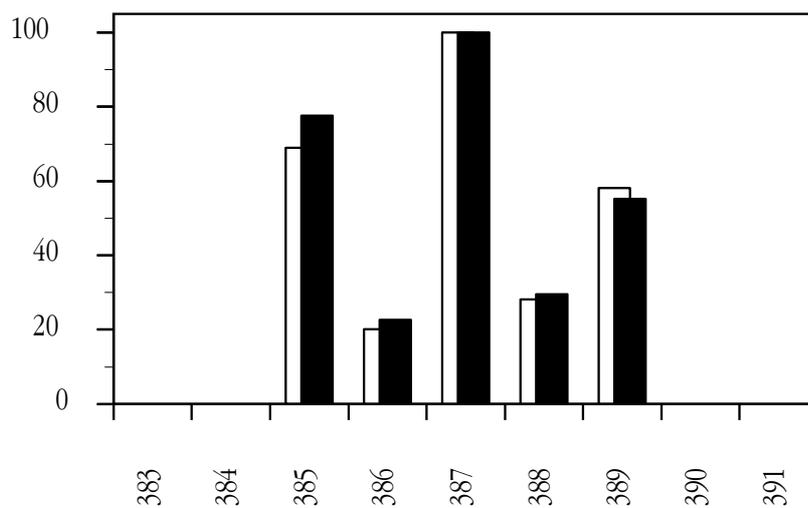


Abb. 62: Vergleich zwischen gemessenem (■) und berechnetem (□) Isotopenmuster des M–Me<sup>+</sup>-Peaks im Massenspektrum von **18**.

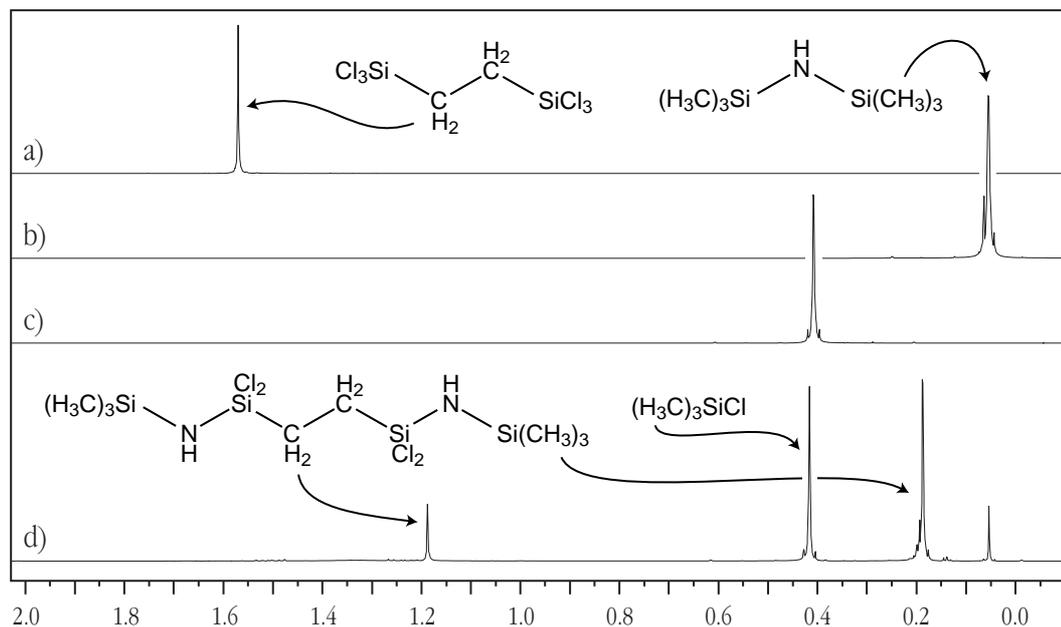
**$^1\text{H-NMR}$ :**

Abb. 63:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Edukte 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan (a), HMDS (b), des Nebenproduktes Chlortrimethylsilan (c) sowie der Reaktionsmischung zur Synthese von **18** (d).

Tab. 33: NMR-spektroskopische Daten von **18** in ( $^2\text{H}$ )Chloroform.

Kern	Verschiebung	rel. Intensität	Zuordnung
$^1\text{H}$	0.18 ppm	18	$((\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NH-SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-})_2$
	1.18 ppm	4	$(\text{Me}_3\text{Si-NH-SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-})_2$
	1.3 ppm	2	$(\text{Me}_3\text{Si-NH-SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-})_2$

Die Verschiebungen der Trimethylsilyl-Gruppe und der N-H-Gruppe sind ähnlich denen in 1,1,1-Trichlor-3,3,3-Trimethylidisilazan (0.3 ppm, bzw. 1.9 ppm).<sup>[40]</sup> Durch den Austausch eines Chlor-Atoms durch die Amino-Gruppe ist die Methylene-Gruppe im Vergleich zum Edukt 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan ( $\delta = 1.57$  ppm) weniger stark entschirmt und damit zu hohem Feld verschoben. Abbildung 63 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Edukte, des Nebenproduktes und der Reaktionsmischung. Wie zu sehen ist, ist das Signal des 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan im Spektrum der Reaktionsmischung völlig verschwunden, während das im Überschuss zugesetzte 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan noch in geringem Anteil vorhanden ist. Die in Tabelle 33 aufgeführten Daten stammen nicht aus dem abgebildeten Gemisch, sondern aus dem Spektrum einer destillierten Probe.

#### 4.10 Vergleich der Einkomponentenvorläufer TADB, TSDE und DMTA

Die drei Einkomponentenvorläufer TADB (**1**), TSDE (**13**) und DMTA (**15**) lassen sich gut miteinander vergleichen, da sie jeweils fünf vernetzbare Chlor-Funktionen enthalten und alle unter sehr ähnlichen Bedingungen in BSiCN-Keramiken mit herausragenden Hochtemperatur-Eigenschaften umgewandelt werden können.

Im Vergleich der drei Einkomponentenvorläufer einzigartig sind die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften von DMTA. Durch den hohen Schmelzpunkt ist dieser Einkomponentenvorläufer bereits in einem herkömmlichen Kühlschrank praktisch unbegrenzt lagerfähig. Dies wirkt sich auch günstig auf Transport und Handhabung aus.

Auch wenn die Möglichkeiten zur Optimierung der DMTA-Synthese noch nicht ausgeschöpft sind, kann man bereits eine erste vergleichende Kostenanalyse anstellen.

Da Prozesskosten sich nicht ohne weiteres abschätzen lassen, soll zunächst nur ein Vergleich der Rohstoffpreise für die einzelnen Moleküle gezogen werden. Dabei werden die Preise für Edukte im Tonnen-Maßstab (Tab. 34) und im Labormaßstab (Tab. 35) zugrunde gelegt.

Tab. 34: Preise verschiedener Edukte im Frühjahr 2000 bei Abnahme im Tonnen-Maßstab. <sup>[329]</sup>

Substanz		HMDS	SiCl <sub>4</sub>	BCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NMe
Molmasse	[g/mol]	161,40	169,90	117,17	31,06
Stoffmenge	[mol/kg]	6,20	5,89	8,53	32,20
Preis	[DM/kg]	15,00	2,70	35,00	1,50
Preis	[DM/mol]	2,42	0,46	4,10	0,05
Preis	[€/mol]	1,24	0,23	2,10	0,02

In Tabelle 36 sind die Preise der zur Synthese von einem Mol Produkt theoretisch notwendigen Edukte aufsummiert. Sowohl im Labor- als auch im Tonnen-Maßstab sind die Edukte für TADB danach um ein Drittel teurer als für DMTA. Für die Synthese von TSDE liegen keine Preise im Tonnen-Maßstab vor. Bei Mengen die über den normalen Chemikalieneinzelhandel beziehbar sind liegen die Eduktpreise um den Faktor 22 höher. Bei der in der Originalliteratur vorgeschlagenen Variante mit dem preisgünstigeren Triethylsilan <sup>[42]</sup> liegt der Preis immer noch um den Faktor 7 höher. Bei dieser Variante gibt es jedoch Probleme mit der destillativen Abtrennung des Nebenproduktes. <sup>[42]</sup>

Es ist zu beachten, dass die Rechnungen noch zwei Näherungen enthalten. Sowohl die Reinheit aller Edukte als auch die Ausbeuten aller Synthesen wurden mit 100 % angenommen. Bei Berücksichtigung der tatsächlichen Werte fällt die Bilanz für DMTA jeweils noch günstiger aus.

Tab. 35: Katalog-Preise verschiedener Edukte nach Markterhebung im Frühjahr 2000. Es wurden jeweils die größten und damit preisgünstigsten erhältlichen Gebinde berücksichtigt.

Substanz	HMDS	SiCl <sub>4</sub>	BCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NMe	Cl <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Bu <sub>3</sub> SiH	Et <sub>3</sub> SiH
CAS-Nummer	[999-97-3]	[10026-04-7]	[10294-34-5]	[74-89-5]	[75-94-5]	[998-41-4]	[617-86-7]
Hersteller	Fluka	Fluka	Air Products	Fluka	Fluka	Aldrich	Aldrich
Qualität	≥ 98 %	≥ 99 %	99,9 %	99,0 %	≥ 97,0 %	99,0 %	97,0 %
Abgabemenge	6 000 ml	6 000 ml	11,9 kg	15 kg	500 ml	50 g	100 ml
Dichte [g/ml]	0,774	1,483	-	-	1,27	0,779	0,728
Masse [g]	4 644	8 898	11 900	15 000	635	50	72,8
Molmasse [g/mol]	161,4	169,9	117,17	31,06	161,49	200,44	116,28
Stoffmenge [mol]	28,77	52,37	101,56	482,94	3,93	0,25	0,63
Preis [DM]	930,00	339,00	2654,00	1068,90	93,40	254,60	184,00
Preis [€]	475,50	173,33	1356,97	546,52	47,75	130,17	94,08
Preis [DM/mol]	32,32	6,47	26,13	2,21	23,75	1020,64	293,89
Preis [€/mol]	16,53	3,31	13,36	1,13	12,14	521,85	150,27

Tab. 36: Preise der Edukte für die Synthese von je einem Mol TADB, TSDE und DMTA.

Substanz	Stoffmenge	Edukt	Preis [€]	Preis [€]	
			(Labor-Maßstab)	(Tonnen-Maßstab)	
DMTA	4 mol	H <sub>2</sub> NMe	4,53	0,10	
	2 mol	SiCl <sub>4</sub>	6,62	0,47	
	1 mol	BCl <sub>3</sub>	13,36	2,10	
	<b>1 mol</b>	<b>DMTA</b>	<b>24,51</b>	<b>2,66</b>	
Nebenprodukte	2 mol	H <sub>3</sub> NMeCl			
	1 mol	H <sub>2</sub> N(SiCl <sub>3</sub> )MeCl			
TADB	1 mol	HMDS	16,53	1,24	
	1 mol	SiCl <sub>4</sub>	3,31	0,23	
	1 mol	BCl <sub>3</sub>	13,36	2,10	
	<b>1 mol</b>	<b>TADB</b>	<b>33,20</b>	<b>3,57</b>	
Nebenprodukt	2 mol	TMS-Cl			
TSDE	1 mol	Cl <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	12,14		
	1 mol	Bu <sub>3</sub> SiH	521,85		
	1 mol	BCl <sub>3</sub>	13,36		
	<b>1 mol</b>	<b>TSDE</b>	<b>547,35</b>		
		1 mol	Cl <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	12,14	
		1 mol	Et <sub>3</sub> SiH	150,27	
		1 mol	BCl <sub>3</sub>	13,36	
		<b>1 mol</b>	<b>TSDE</b>	<b>175,77</b>	
Nebenprodukt	1 mol	R <sub>3</sub> SiCl	R = Bu, Et		

Die Kostenbilanz für DMTA lässt sich weiter verbessern, wenn die zweite Dehydrohalogenierung mit Hilfsbasen wie Trialkylaminen unterstützt wird. Dadurch lassen sich jeweils 1 mol H<sub>2</sub>NMe und SiCl<sub>4</sub> einsparen und das reaktive Nebenprodukt Methyl(trichlorsilyl)ammoniumchlorid wird vermieden. Es entsteht damit als Nebenprodukt nur 1 mol Methylammoniumchlorid. Hiervon entstehen bei allen drei Vorläufern 5 mol bei der Vernetzung zum Polymer. Die verwendete Hilfsbase ist prinzipiell mit dem preiswertesten Basen (auch wässrigen) regenerierbar, die zusätzlichen Kosten hierdurch sind demnach gering.

Die Kostenbilanz für TADB wird verbessert, wenn das Nebenprodukt TMS-Cl mit Ammoniak zum Edukt HMDS umgesetzt wird.

Bei großtechnischer Synthese von TADB oder DMTA ist Trichlorboran das teuerste Edukt. Der hohe Preis ist vor allem im geringen Umsatz begründet. Sobald für B/Si/C/N-Keramiken ein größerer Markt entsteht, kann - wie bei SiCl<sub>4</sub> durch die Siliconproduktion<sup>[330]</sup> - der Preis deutlich fallen. Absolut wirkt sich eine Preissenkung auf alle drei Vorläufer gleich aus - relativ auf DMTA am stärksten.

## 5 Präkeramische Polymere aus Einkomponentenvorläufern

Die Vorschriften für die Synthese der präkeramischen Polymere aus den in Kapitel 4 dargestellten Einkomponentenvorläufern gleichen sich weitgehend. Deshalb werden die Synthesevorschriften hier in allgemein gültiger Form beschrieben.

### 5.1 Darstellung von Polymeren durch Dehydrochlorierung mit Methylamin

Das Stoffmengenverhältnis aus chlorhaltigem Einkomponentenvorläufer und Methylamin ergibt sich aus der Anzahl der Chlor-Funktionen am Molekül. Es wurden Einkomponentenvorläufer mit fünf (**1**, **13**, **15**), sieben (**9**) und acht (**12**) Chlorfunktionen vernetzt. Pro Chlor-Funktion sind zwei Moleküle Methylamin erforderlich. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen und um die Reaktionszeit gering zu halten, sollte Methylamin jedoch in deutlichem Überschuss (bis zu vier Moleküle pro Chlor-Funktion) eingesetzt werden.

#### Ansatz:

0.25 mol	Chlor-Atome am Einkomponentenvorläufer
	(z. B. 12.3 g <b>15</b> oder 11.4 g <b>12</b> )
1 mol	Dimethylamin
700 ml	<i>n</i> -Hexan

#### Versuchsaufbau:

1 l-Dreihalskolben, großer Magnetrührstab, Magnetrührer, 500 ml-Tropftrichter, Kühlbad ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Quecksilber-Überdruckventil, Umkehrfritte

#### Versuchsdurchführung:

Methylamin wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in den Reaktionskolben einkondensiert und mit 250 ml *n*-Hexan gemischt. Der Einkomponentenvorläufer wird in 450 ml *n*-Hexan gelöst und langsam (innerhalb mehrerer Stunden) unter starkem Rühren in den Kolben getropft. Dabei fällt eine große Menge Methylammoniumchlorid als Niederschlag aus. Anschließend wird unter weiterem Rühren langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen.

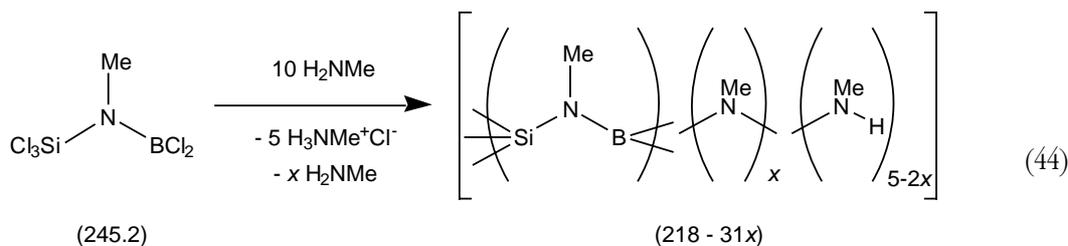
Nachdem sich der Überschuss an Methylamin verflüchtigt hat, wird der Methylammoniumchlorid-Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Zurück bleibt eine mittelviskose farblose Flüssigkeit. Durch Temperaturerhöhung kann diese durch Kondensation unter Abspaltung von Methylamin stärker vernetzt werden. Unter Reaktionsbedingungen, die für jedes Polymer neu zu bestimmen sind, wird das Polymer in einen bei Raumtemperatur spröden - aber noch schmelzbaren - Zustand überführt. Ein homogener erscheinendes Polymer erhält man, wenn die thermische Vorvernetzung im Vakuum durchgeführt wird. Wegen der dabei teilweise abdestillierenden Oligomere<sup>15</sup> ist dies jedoch mit Ausbeuteverlusten verbunden.

**Aussehen:** farbloser oder gelblicher, glasartiger Feststoff

Außer den einzelnen Vorläufermolekülen wurde von den möglichen Kombinationen exemplarisch eine Mischung aus **12** und **16** vernetzt. (1.6 g **12** und 4.5 g **16**; B:Si-Verhältnis = 0.890:1)

Am Beispiel von **15** soll die Massenänderung durch die Vernetzung betrachtet werden. Die Vernetzung erfolgt dabei nach Gleichung (44).

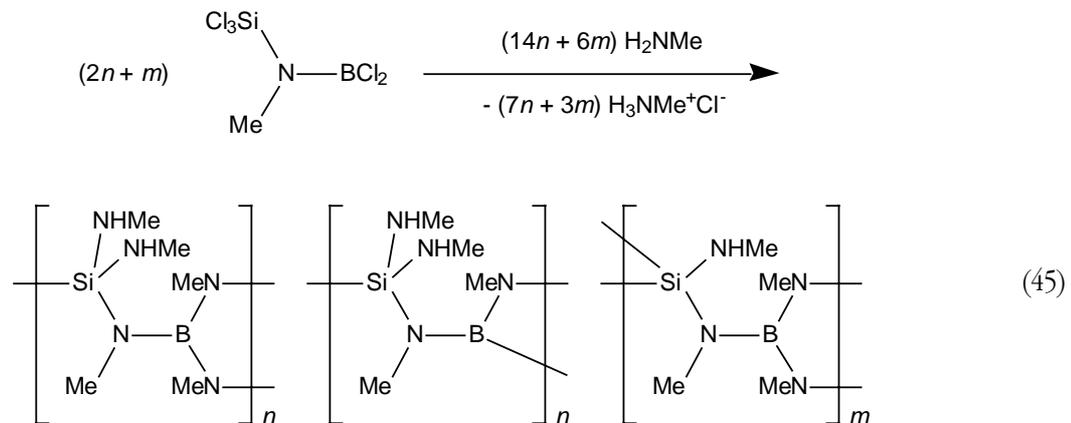


Die Si–N(Me)–B-Einheit bildet dabei fünf ( $2x + 5 - 2x = 5$ ) Bindungen zu Stickstoff aus. Homoatomare Bindungen und Si–B-Bindungen sind auszuschließen. IUPAC-Nomenklaturregeln für derartige Polymere sind noch nicht festgelegt. Würden die Polymere statt Bor nur Silicium enthalten, wären sie als Polysilazane zu bezeichnen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Verbindungen daher als Poly(borsil)azane bezeichnet. Die Variable  $x$  in Gleichung 44 kann Werte von  $x = 0$ , für eine monomere SiNB-Einheit ( $M = 218 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), bis  $x = 2.5$ , für ein maximal vernetztes Polymer ohne Methylamino-Endgruppen, annehmen. Ein Polymer im eigentlichen Sinne liegt nur bei  $x \geq 1$  vor. In eigenen Vorarbeiten wurde für eine Polymercharge des Polymers aus **1** und Methylamin aus der Elementaranalyse  $x = 1.7$  bestimmt.<sup>[144, 331]</sup> Es liegen dort also endständige Methylamino- und verbrückende Methylimino-Gruppen in etwa gleicher Anzahl vor. Beim Polymer aus **15** ist nach gleicher Behandlung - bedingt durch die zusätzlichen *N*-Methyl-Gruppen - eine etwas geringere Quervernetzung zu erwarten.<sup>16</sup> Im weiteren wird daher mit  $x = 1.5$  gerechnet. Aus einem mol **15** (245.2 g) können mit  $(10 - x)$  mol Methylamin demnach etwa 171 g Polymer gewonnen werden. Da man voraussetzen kann, dass bei der Pyrolyse Bor und Silicium nicht ausgetragen werden, sind daraus wiederum etwas über 80 g Keramik zu erwarten.

<sup>15</sup> Derartige Oligomere wurden erfolgreich im CVD-Verfahren zur Herstellung von B/Si/C/N-Filmen verwendet.<sup>[332]</sup>

<sup>16</sup> Bei jedem Polymer kann durch thermische Behandlung die Vernetzung und damit  $x$  erhöht werden. Damit ist z. B. die für das Verspinnen notwendige Viskosität einstellbar.

Gleichbedeutend, aber konkreter im Hinblick auf tatsächlich zu erwartende Strukturmerkmale ist Gleichung (45). Für  $x = 1.5$  ist z. B.  $n = 1$  und  $m = 0$ .



## 5.2 Darstellung von Polymeren durch Dehydrochlorierung mit Ammoniak

Die Vernetzung mit Ammoniak weist im Vergleich zur Vernetzung mit Methylamin zunächst nur Nachteile auf. Die entstehenden Polymere sind in der Regel unlöslich und unschmelzbar. Die Abtrennung des Ammoniumchlorids ist daher problematisch.<sup>17</sup> Die einzige Möglichkeit zur vollständigen Abtrennung besteht in der mehrtägigen Extraktion des Polymers mit flüssigem Ammoniak im Soxhlet-Extraktor. Der Eigenschaftsvergleich von Keramiken, die aus TADB und Ammoniak bzw. Methylamin hergestellt wurden,<sup>[12, 50, 222]</sup> spricht auch eindeutig für die Vernetzung mit Methylamin.

Trotz der beschriebenen Nachteile wurde der Einkomponentenvorläufer **9** außer mit Methylamin auch mit Ammoniak vernetzt, da auf diese Weise ein neues ternäres Borsiliciumnitrid zugänglich ist.

Die Durchführung der Vernetzung verläuft analog zur Umsetzung mit Methylamin.

<sup>17</sup> Aus Vorläufermolekülen mit höchstens drei Chlor-Funktionen sind auch lösliche Polymere erhältlich.<sup>[43, 69]</sup> Für diese Verbindungen stellt die Vernetzung mit Ammoniak eine interessante Alternative dar.

### 5.3 Darstellung von Polymeren durch Transaminierung mit Ammoniak

Der dimethylaminierte Einkomponentenvorläufer **5** wurde mit Ammoniak zum Polymer vernetzt, obwohl die angestrebte destillative Reinigung nicht gelingt (vgl. Kapitel 4.1.5, Seite 57).

#### Ansatz:

8	g	<i>Si, Si, Si, 1, 1, 3, 3</i> -Heptakis(dimethylamino)-2-silyl-diborazan ( <b>5</b> )
		Ammoniak
100	ml	<i>n</i> -Hexan

#### Versuchsaufbau:

250 ml-Dreihalskolben, Magnetührstab, Magnetührer, Kühlbad (−78 °C), Quecksilber-Überdruckventil

#### Versuchsdurchführung:

**5** wird in *n*-Hexan gelöst und auf −78 °C gekühlt. In den Reaktionskolben wird im Überschuss Ammoniak einkondensiert. Es wird mehrere Stunden gerührt und langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Nachdem der Ammoniak-Überschuss und abgespaltenes Dimethylamin abgedampft sind, wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein trübes Polymer, das durch verbliebene flüssige Anteile uneinheitlich erscheint.

Da diese Vernetzung nicht zu einem Polymer der gewünschten Qualität führte, wurden weitere Vernetzungsversuche mit dem in größeren Mengen verfügbaren Einkomponentenvorläufer **2** durchgeführt.

Zunächst wurden in Anlehnung an die oben genannte Vorschrift 10 ml **2** mit 15 ml Ammoniak (bei −78 °C) in 20 ml *n*-Hexan umgesetzt. Die niedrige Viskosität des erhaltenen Polymers lies auf eine unzureichende Quervernetzung schließen.

In einem weiteren Versuch wurden 8 ml **2** ohne Lösungsmittelzugabe bei 70 °C gerührt wobei Ammoniak aufgeleitet wurde. Die Lösung wurde dabei zunehmend trüb und viskoser. Dies erfolgt jedoch nicht gleichmäßig, sondern verstärkt an der Oberfläche. Letztlich wurde ein festes Polymer erhalten, dass in Ampullen abgefüllt werden konnte.

Die wahrscheinlich wichtigste künftige Anwendung der präkeramischen Polymere, liegt im Verspinnen und der anschließenden Pyrolyse zu keramischen Fasern<sup>[333]</sup>. Im Vergleich der unterschiedlichen Polymere erscheinen nur die aus chlorierten Einkomponentenvorläufern hergestellten und mit Methylamin vernetzten Polymere hierfür geeignet.

## 5.4 Thermoanalytische Charakterisierung der Polymere

Das thermische Abbauverhalten von Poly(borsil)azanan wurde in eigenen Vorarbeiten am Beispiel des Polymers aus **1** und Methylamin sehr umfassend untersucht.<sup>[144, 331]</sup> Der Abbau gliedert sich dabei in drei Bereiche, die - wenn auch etwas weniger deutlich ausgeprägt - bei den hier untersuchten Polymeren wiedergefunden werden (Abb. 65 bis 67). Bei Steigerung der Temperatur erfolgt zunächst ein Fortschreiten der Polykondensation. Unter Abspaltung von Methylamin aus zwei Methylamino-Gruppen wird eine Methylimino-Brücke geknüpft. Durch die zunehmende Quervernetzung wird die mittlere Molmasse erhöht, wodurch schmelzbare Polymere schließlich erstarren. Diese Reaktion läuft verstärkt im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C ab und führt zu einem Massenverlust von bis zu 15 %. Im Massenspektrometer werden simultan dazu die Massen 30 und 31 registriert, die Methylamin zuzuordnen sind (Abb. 64).

Der Hauptpyrolyseschritt erfolgt jeweils um 600 °C mit einem Massenverlust von 20 % und mehr. In der DTA-Kurve wird ein exothermes Signal registriert. Die Farbe des Polymers ändert sich von farblos über gelb, orange und braun zu schwarz.

Der Massenverlust erfolgt vor allem durch Abspaltung von Methan (Massen 16 und 15). Weiterhin werden HCN (Masse 27), Wasserstoff (Masse 2) sowie Methylnitril und/oder Isocyanomethan (Masse 41) detektiert.

Die dritte Pyrolysestufe liegt zwischen 1100 und 1300 °C. Hierbei erfolgte ein Massenverlust von etwa 4 % wobei die Abspaltung von Wasserstoff und Stickstoff registriert wurde.

Der Gesamtmassenverlust beträgt jeweils zwischen 35 und 45 %, und die keramische Ausbeute damit 55 bis 65 %.

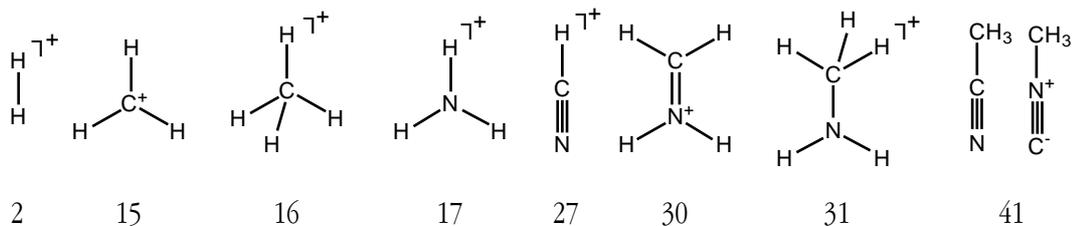


Abb. 64: Zuordnung der Massenzahlen, die simultan mit der DTA/TG detektiert wurden.

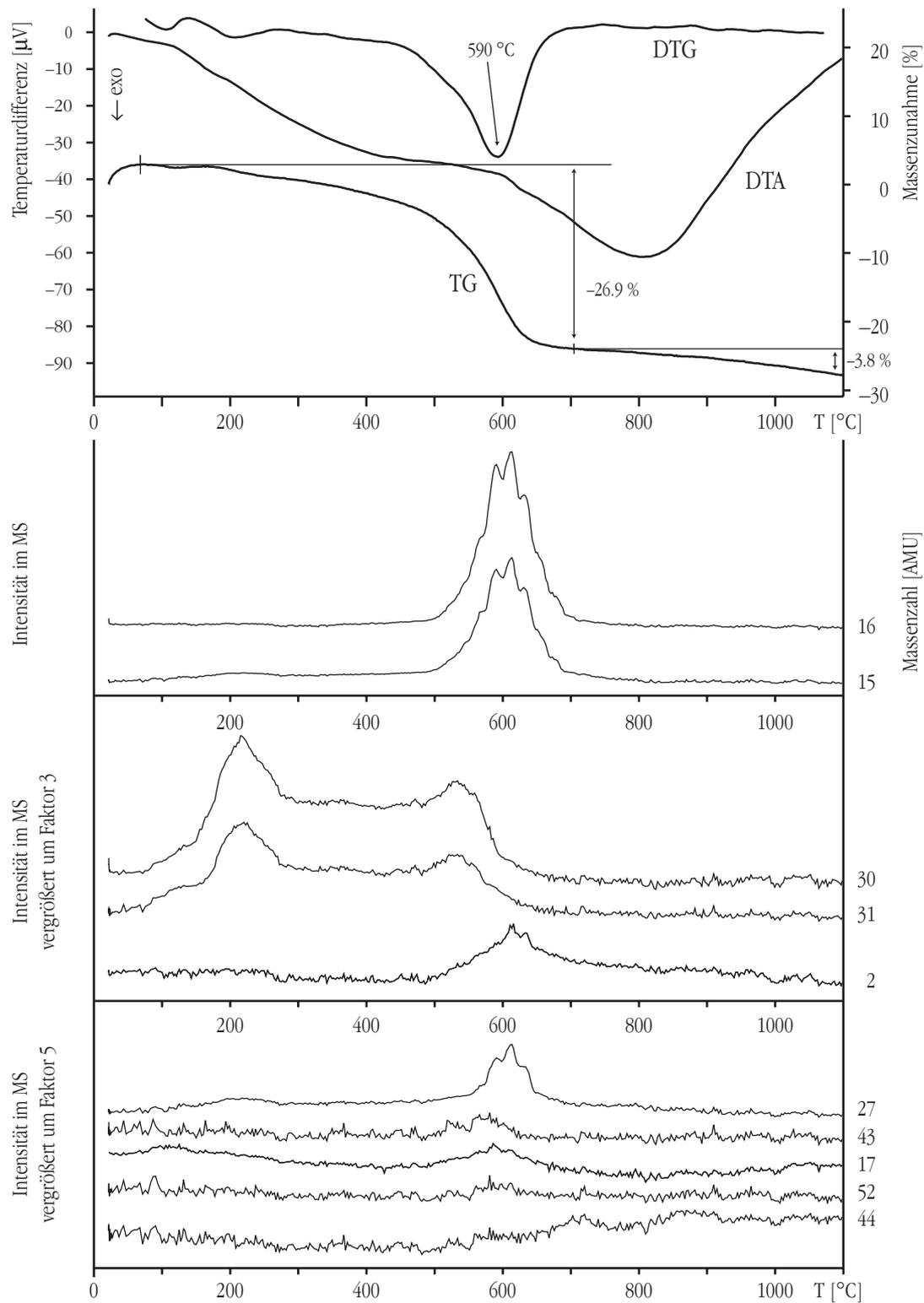


Abb. 65: DTA/TG/MS des Polymers aus **9** und Methylamin (B:Si = 2:1).

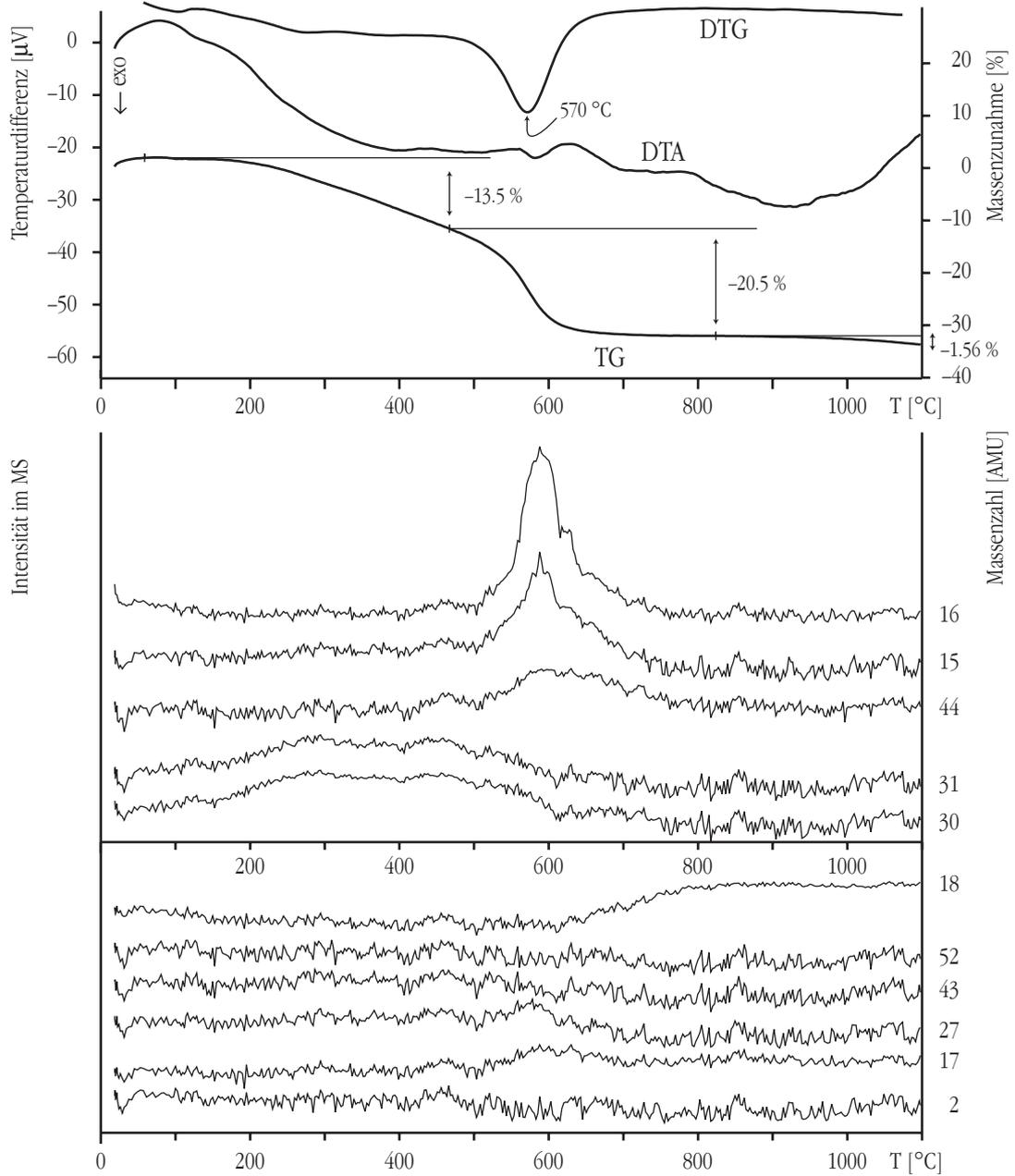


Abb. 66: DTA/TG/MS des Polymers aus **12** und Methylamin (B:Si = 1:2).

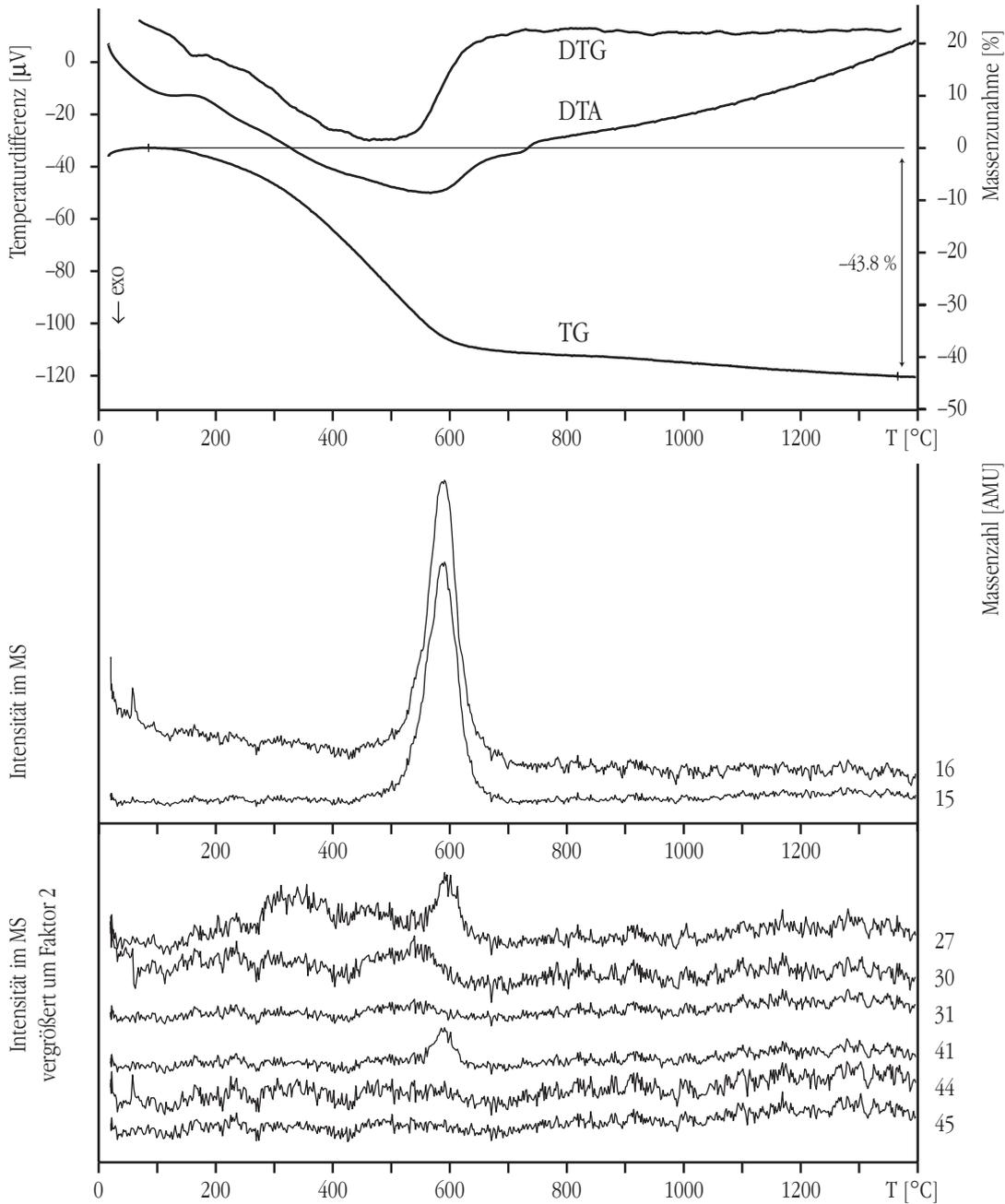


Abb. 67: DTA/TG/MS des Polymers aus **15** und Methylamin (B:Si = 1:1).

### 5.5 Spektroskopische Charakterisierung der Polymere

Die Infrarotspektren der mit Methylamin vernetzten Polymere aus **9** (Abb. 68), **12** (Abb. 69) und **15** (Abb. 70) gleichen sich sehr, da sie aus genau den gleichen Atomgruppierungen aufgebaut sind. Die zusätzliche Si-CH<sub>3</sub> Gruppe im Polymer, das aus einer Mischung von **12** und **16** erhalten wurde, wirkt sich im IR Spektrum (Abb. 71) in der etwas stärkeren Si-C Valenzschwingung bei 799 cm<sup>-1</sup> aus. Dieses Spektrum enthält zusätzlich bei 3526 und 1605 cm<sup>-1</sup> zwei schwache Banden, die am ehesten der Valenz- und Deformationsschwingung einer NH<sub>2</sub> Gruppe zugeordnet werden können. Es ist aber

auch möglich, dass es sich bei der Bande bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  um den Oberton der Si–C-Valenzschwingung und bei der anderen Bande um eine Kombinationsschwingung handelt. In Tabelle 37 sind die wichtigsten Banden und Vergleichsdaten vom Polymer aus **1** und Methylamin zusammengestellt.

Die von Wasserstoff-Streckschwingungen oberhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  hervorgerufenen Absorptionen aller Spektren sind fast deckungsgleich. Durch die Überlagerung von  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen und B–N-Streckschwingungen sind die Banden in den Spektren im Bereich zwischen  $1300$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  unterschiedlich strukturiert. Unterhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der Si–N-Streckschwingung und der Gerüstdeformationsschwingungen in ihrer Lage nahezu konstant. Eine Zuordnung im einzelnen ist hier kaum möglich, die stärkste Bande bei  $930\text{ cm}^{-1}$  wird jedoch durch die Si–N-Streckschwingung bestimmt. Unterschiedlich erhöhte Anteile von  $\text{B}_2\text{NSi}$ - (aus **9**) oder  $\text{BNSi}_2$ -Gruppen (aus **12**) wirken sich offensichtlich nicht deutlich auf die Struktur des Polymers aus. Dies ist eine der Grundvoraussetzungen für den Erfolg des Konzeptes, unterschiedliche Einkomponentenvorläufer als Gemisch zu vernetzen.

Tab. 37: Lage und Zuordnung der Banden in den Infrarotspektren der Polymere aus Methylamin mit **1**, **9**, **12**, **15** sowie mit **12** und **16**. (I = Intensität, w = weak, m = medium, s = strong, as = antisymmetrisch, s = symmetrisch)

I	Zuordnung	<b>1</b> <sup>[144]</sup>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>12+16</b>
m	v(N–H)	3414	3422	3414	3430	3413
m	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	2933	2932	2930	2926	2955
s	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	2886	2888	2884	2886	2891
s	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	2808	2811	2806	2807	2807
s	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	1496	1498	1480/1434	1499	1479/1443
s	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )/v(B–N)	1357	1353/1299	1359/1307	1327/1264	1370/1328
m		1196	1195	1196	1199	1188
m		1080	1082	1097	1078	1102
m		1050	1052	1050	1053	1075
s	v(Si–N)	929	925	925	933	929
w		768	800	791	789	799
w		695	698	694	685	

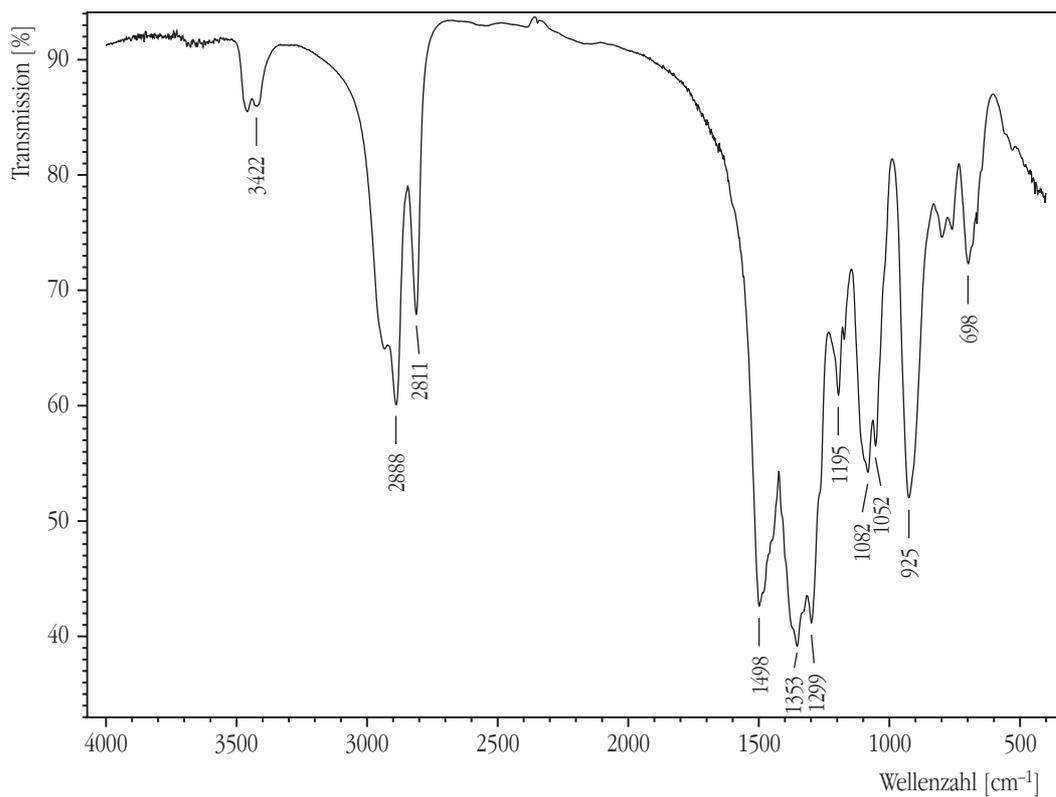


Abb. 68: Infrarotspektrum des Polymers aus **9** und Methylamin.

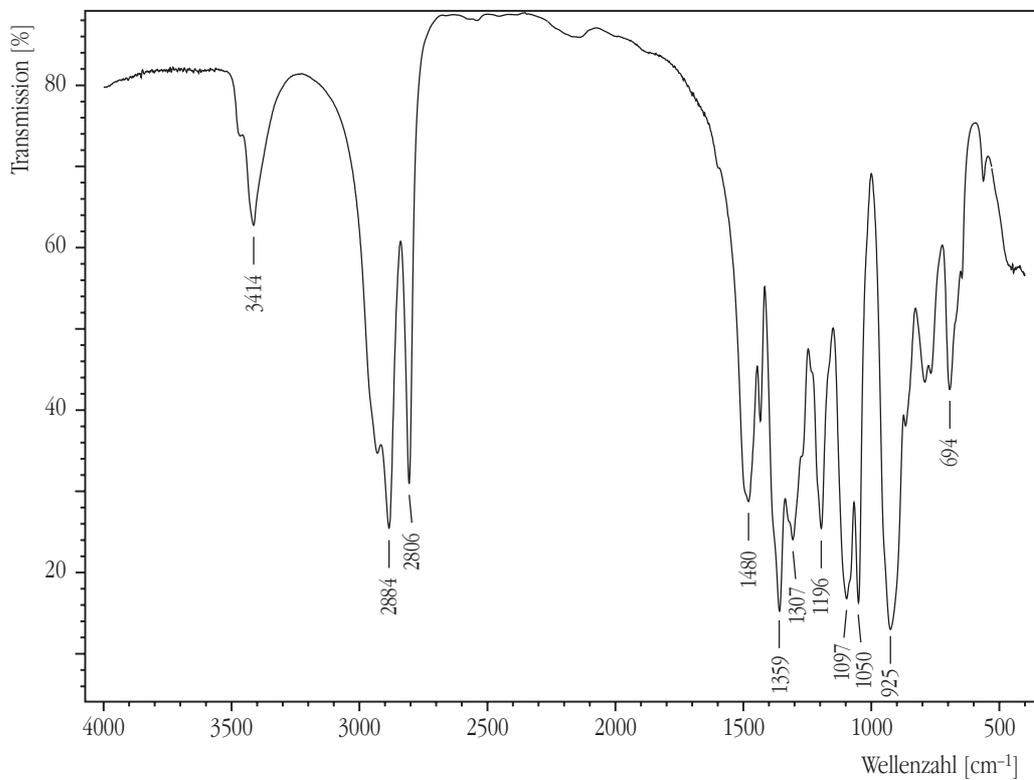


Abb. 69: Infrarotspektrum des Polymers aus **12** und Methylamin.

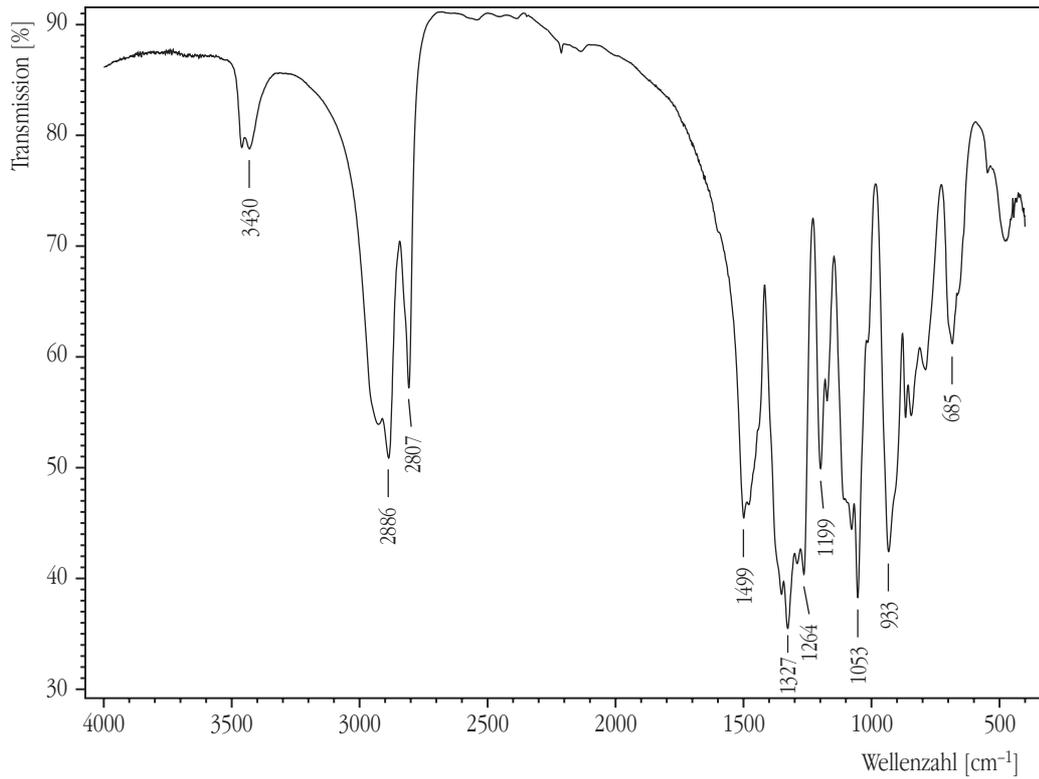


Abb. 70: Infrarotspektrum des Polymers aus **15** und Methylamin.

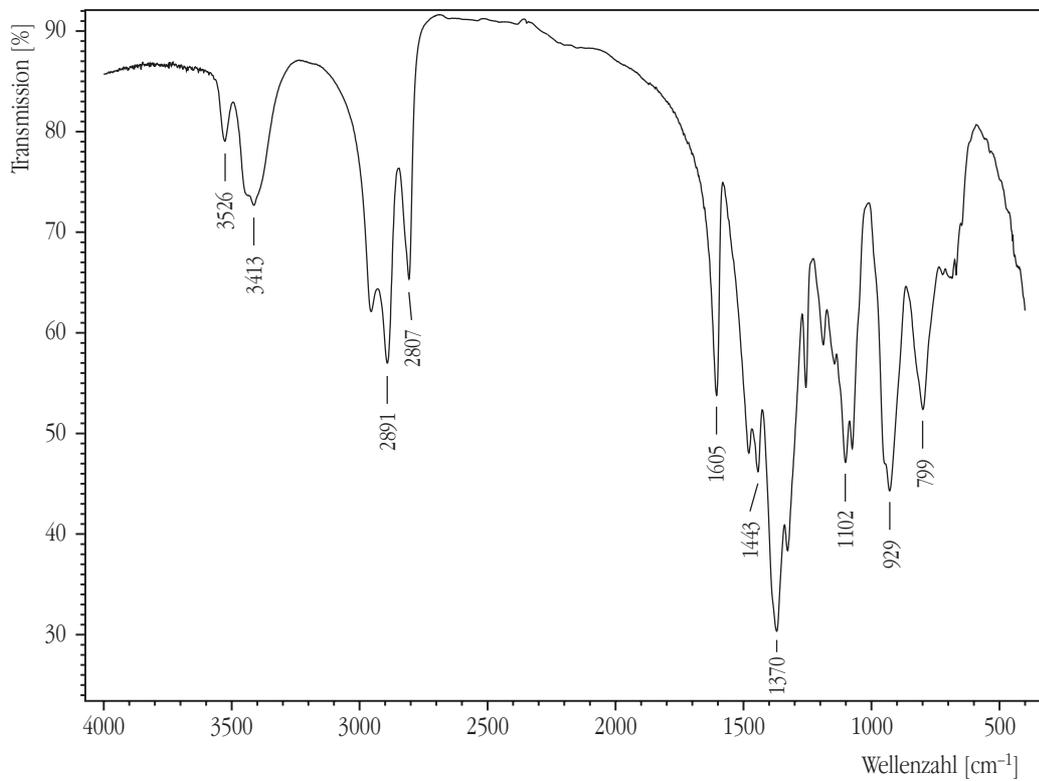


Abb. 71: Infrarotspektrum des Polymers aus **12** und **16** mit Methylamin.

## 6 Keramische B/Si/C/N- und B/Si/N-Festkörper

### 6.1 Darstellung von B/Si/C/N-Keramiken aus präkeramischen Polymeren

Zur Überführung der präkeramischen Polymere in Keramiken, müssen diese unter Schutzgas auf mindestens 1300 °C erhitzt werden. Die chemischen Vorgänge bei der Pyrolyse wurden bereits in Kapitel 5.4 (Seite 131) diskutiert. Das mikroskopische und makroskopische Erscheinungsbild der verschiedenen B/Si/C/N-Keramiken aus Methylamin-vernetzten Polymeren unterscheidet sich nicht mehr als bei verschiedenen Chargen der gleichen Keramik. Ein Einfluss des Temperaturprogramms auf die atomare Struktur der Keramiken konnte bisher nicht festgestellt werden, in der Morphologie können jedoch deutliche Unterschiede auftreten. Entscheidend dabei ist die thermische Vorbehandlung des Polymers und die Heizrate im Bereich unterhalb von 300 °C.

Wenn die Temperatur sehr langsam ansteigt ( $\leq 20 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ ) schmilzt das Polymer bei der Pyrolyse nicht auf, da es durch zunehmende Quervernetzung zuvor unschmelzbar geworden ist. Die Form der Polymerteilchen bleibt dann zunächst weitgehend erhalten. Im Temperaturbereich um 600 °C erfolgt bei allen Polymeren ein hoher Massenverlust in Verbindung mit der Freisetzung großer Gasmengen. Besonders größere Stücke zerplatzen dabei durch inneren Gasdruck oder bekommen durch Volumenschrumpfung Risse. Beim Zerplatzen können Bruchstücke aus dem Tiegel geschleudert werden. Die entstandene Morphologie bleibt bis zur Endtemperatur von z. B. 1400 °C unverändert (Abb. 72). Die erhaltenen keramischen Pulverteilchen sind in der Regel scharfkantig, unregelmäßig geformt und weisen häufig eine inhomogene Größenverteilung auf (Abb. 73).

Bei einem raschen Temperaturanstieg (z. B.  $200 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ ) schmilzt das Polymer bei der Pyrolyse auf und es werden durch freiwerdendes Methylamin relativ große Gasblasen gebildet. Diese werden im erstarrenden Polymer eingeschlossen. Wiederum kann es durch Gasdruck und Schrumpfung im weiteren Pyrolyseverlauf zur Pulverisierung kommen. Es ist alternativ jedoch auch möglich, dass der erstarrte Schaum hinreichend dünnwandig und offenporig ist, und diese Struktur ohne Bildung von Rissen in der Keramik erhalten bleibt (Abb. 74). Über die mechanischen Eigenschaften derartiger keramischer Schäume gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen.<sup>[334–336]</sup> Versuche durch unterschiedliche Heizraten Schäume mit kleineren Poren herzustellen schlugen fehl. Auch die Pyrolyse im Stahlautoklaven<sup>[337]</sup> mit Argon-Gegendruck führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

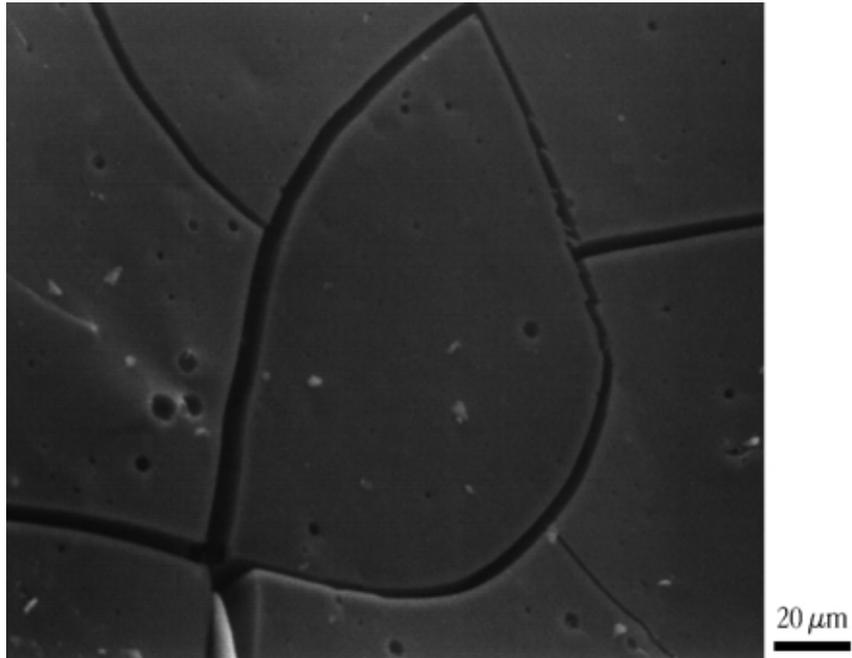


Abb. 72: REM-Aufnahme einer B/Si/C/N-Keramik. (500fache Vergrößerung)

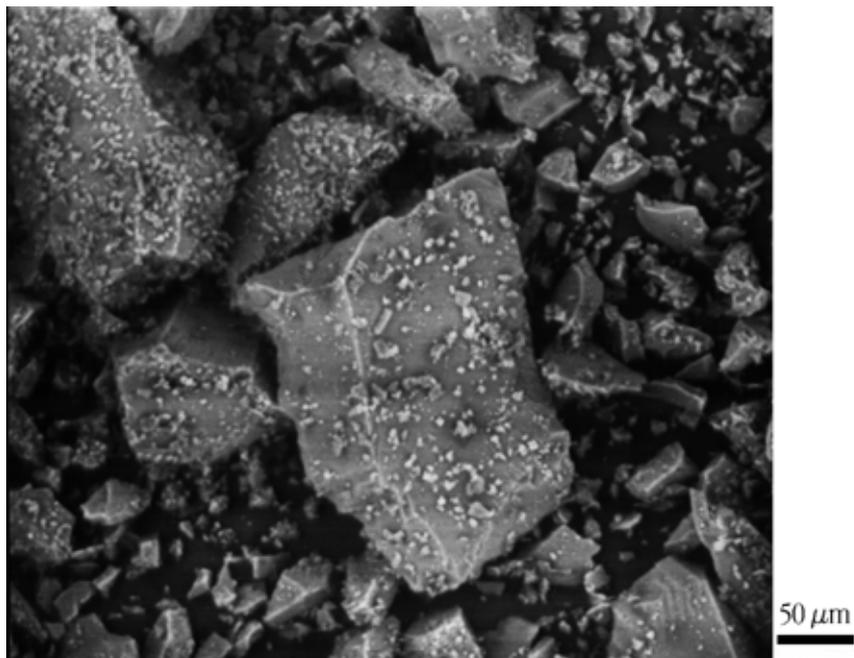


Abb. 73: REM-Aufnahme einer B/Si/C/N-Keramik. (200fache Vergrößerung)

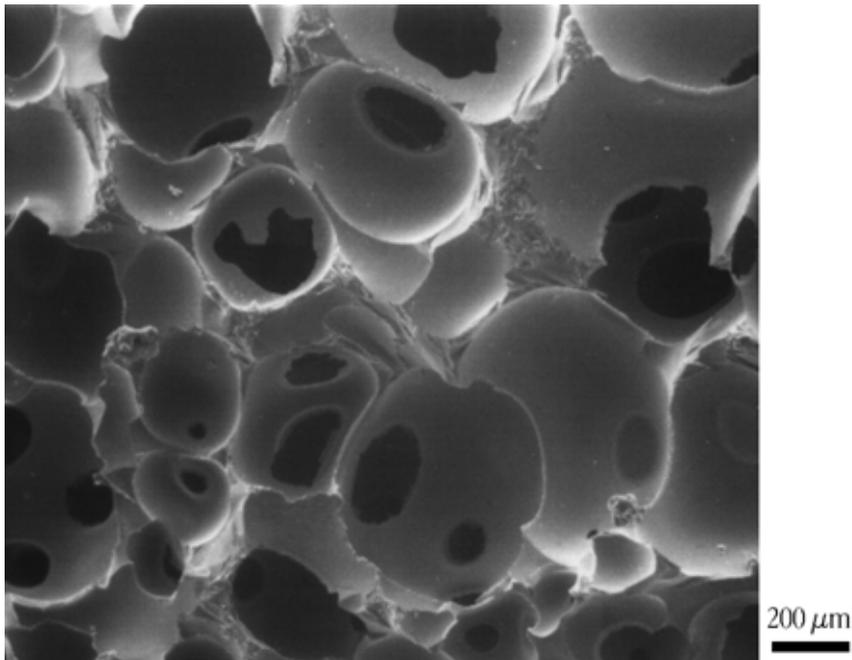


Abb. 74: REM-Aufnahme einer großporigen Keramik aus **1** und Methylamin.  
(50fache Vergrößerung)

### Allgemeine Pyrolysevorschrift

Ein Tiegel aus BN(*b*) in Schiffchenform wird in einem Quarzglasrohr im Feinvakuum mit einem Röhrenofen auf 300 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel im Argon-Gegenstrom mit dem präkeramischen Polymer befüllt. Im Schutzgas-Strom (Argon oder Stickstoff) wird der Tiegel auf 1000 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel im Schutzgas-Gegenstrom in einen Ofen mit Korundrohr überführt. Im Stickstoff-Strom wird der Tiegel schließlich bis auf 1400 °C erhitzt. Die Temperaturprogramme können Tabelle 38 entnommen werden. Nach dem erneuten Abkühlen wurden die Keramiken in der Regel an Luft gehandhabt.

Tab. 38: Temperaturprogramme zur Synthese von B/Si/C/N-Keramiken.

	für Pulver	für Schäume	Endpyrolyse
Starttemperatur [°C]	25	25	25
Temperaturanstieg [K·h <sup>-1</sup> ]	20	200	300
Endtemperatur [°C]	300	300	1400
Temperaturanstieg [K·h <sup>-1</sup> ]	200	20	-
Endtemperatur [°C]	1000	1000	-
Haltezeit [h]	1	1	2
Temperaturanstieg [K·h <sup>-1</sup> ]	-200	-200	-300
Endtemperatur [°C]	30	30	50

Die Polymere aus aminierten Vorläufern und Ammoniak wurden mit  $300 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  auf  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und wie in Tabelle 38 beschrieben endpyrolysiert.

Auch die mit Ammoniak vernetzten Polymere aus den aminierten Vorläufermolekülen (**2** und **5**) wurden im Inertgasstrom zu kohlenstoffhaltigen Keramiken pyrolysiert. Bei der Keramik aus **2** trat dabei eine Besonderheit auf. Es entstanden teilweise Hohlkugeln mit einem hohen inneren Gasdruck. Beim Zerreiben zerplatzten diese mit einem Knall. Abbildung 75 zeigt eine geöffnete Hohlkugel.

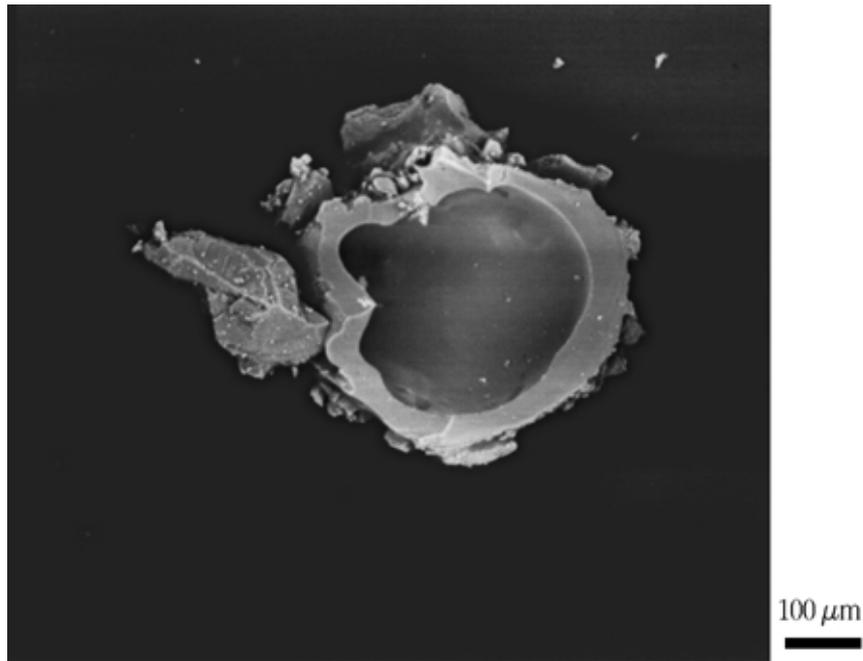


Abb. 75: REM-Aufnahme der Keramik aus **2** und Ammoniak. (100fache Vergrößerung)

## 6.2 Darstellung kohlenstofffreier B/Si/N-Keramiken aus präkeramischen Polymeren

Das mit Ammoniak vernetzte Polymer aus **9** wurde mit einem Temperaturanstieg von  $120 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  bis auf  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und dann - wie im vorherigen Kapitel beschrieben - auf  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Das im Polymer enthaltene Ammoniumchlorid sublimiert dabei ab und schlägt sich hinter dem Ofen nieder. Das farblose  $\text{B}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}$  erweist sich bei Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop gegenüber den kohlenstoffhaltigen Keramiken als feinerpulveriger und scharfkantiger (Abb. 76).

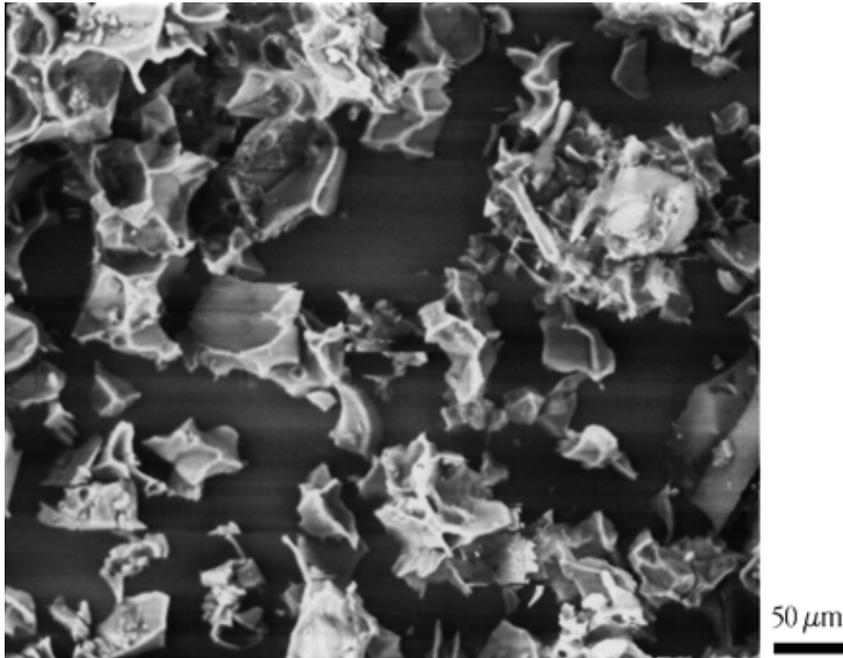


Abb. 76: REM-Aufnahme von B<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>10</sub>. (200fache Vergrößerung)

Mit höherem Aufwand, dafür in wesentlich größerer Reinheit, sind kohlenstofffreie Keramiken erhältlich, indem Methylamin-vernetzte Polymere im Ammoniak-Strom pyrolysiert werden.

Für eine größere Charge Poly(borsil)azan aus **1** und Methylamin wurde ein optimiertes Pyrolyseprogramm entwickelt, mit dem in möglichst kurzer Zeit vollständig farbloses B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub> synthetisiert werden konnte. Vor diesen Arbeiten wurden auf diesem Weg vor allem graue Pulver mit einem Restkohlenstoffgehalt bis 2 % erhalten.

### Synthesevorschrift

Ein Tiegel aus BN(*b*) in Schiffchenform und das Quarzglasofenrohr werden im Feinvakuum bei 300 °C ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel im Argon-Gegenstrom mit dem gemörsterten präkeramischen Polymer befüllt. In einer großen Kühlfalle werden bei –78 °C etwa 500 ml Ammoniak auf etwa 20 g Natrium kondensiert. Durch Entfernen der Kühlung wird Ammoniak verdampft und durch das Ofenrohr geleitet. Überschüssiger Ammoniak wird zur Entsorgung vom Auslass des Pyrolyseofens unter Rühren in halbkonzentrierte Schwefelsäure geleitet.

Im Ammoniak-Strom wird der Tiegel auf 1000 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel im Schutzgas-Gegenstrom in einen Ofen mit Korundrohr überführt. Im Stickstoff-Strom wird der Tiegel schließlich bis auf 1400 °C erhitzt. Die Temperaturprogramme können Tabelle 39 entnommen werden.

Tab. 39: Temperaturprogramme zur Synthese von  $B_3Si_3N_7$ .

	Pyrolyse	Endpyrolyse
Pyrolysegas	$H_3N$	$N_2$
Starttemperatur [ $^{\circ}C$ ]	25	25
Temperaturanstieg [ $K \cdot h^{-1}$ ]	40	300
Endtemperatur [ $^{\circ}C$ ]	300	1400
Haltezeit [h]	-	2
Temperaturanstieg [ $K \cdot h^{-1}$ ]	100	-300
Endtemperatur [ $^{\circ}C$ ]	1000	50
Haltezeit [h]	3	
Temperaturanstieg [ $K \cdot h^{-1}$ ]	-250	
Endtemperatur [ $^{\circ}C$ ]	30	

Der Syntheserfolg hängt stark von der Vorbehandlung des Polymers ab. Mit einer anderen Polymercharge wurden bei Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen keine vollständig farblosen Keramiken erhalten.

## 6.3 Elementaranalysen

### 6.3.1 Die quaternäre Keramik „ $SiBN_3C$ “

Die große Schwierigkeit die genaue Zusammensetzung der B/Si/C/N-Keramiken zu bestimmen, wurde bereits im Zusammenhang mit der Angabe von Summenformeln angesprochen (Kapitel 2.12, ab Seite 14). Die extreme thermische und chemische Resistenz der Keramiken, die für die Anwendung gewünscht ist, erschwert den Aufschluss, der für die meisten Analysemethoden notwendig ist. Mit physikalischen Methoden sind oftmals auch zerstörungsfreie Analysen ohne Aufschluss möglich. Die Ergebnisse sind jedoch stark matrixabhängig, für die Richtigkeit der Ergebnisse ist daher die Verfügbarkeit geeigneter Referenzen von großer Bedeutung. Wenn diese - wie beim untersuchten System - nicht zur Verfügung stehen, sind systematische Fehler die Folge. Weitere Schwierigkeiten - besonders bei B/Si/C/N-Keramiken - können sich ergeben, wenn die untersuchten Elemente, die im Periodensystem aufeinander folgen (B, C, N, O) die Bestimmung z. B. von der Atommasse abhängt. Viele Methoden sind zudem oberflächensensitiv. Dies führt zu verfälschten Ergebnissen, da nitridische Keramiken an Luft immer oberflächlich oxidiert sind. Trotzdem bleiben physikalische Methoden hier nicht unberücksichtigt.

Um zu testen, mit welcher Methode die zuverlässigsten Ergebnisse erhalten werden, wurden alle zur Verfügung stehenden Methoden auf eine Charge der Keramik aus **1** und Methylamin („ $SiBN_3C$ “) angewendet. Keine Analysenmethode gestattet nach einem Aufschluss alle Elemente (B/Si/C/N/O)

zu bestimmen. So ist nach einem wässrigen Aufschluss Sauerstoff nicht mehr quantitativ bestimmbar. Neben den Standardabweichungen kann die Summe der Ergebnisse für die einzelnen Elemente ein Gütekriterium für die gesamte Analyse sein. Diese sollte zumindest im Rahmen der Fehlergrenzen 100 % betragen.<sup>18</sup>

Tabelle 40 fasst die Analyseergebnisse für alle Methoden zusammen. Standardabweichungen aus Mehrfachbestimmungen sind für die letzte signifikante Stelle in Klammern angegeben. Diese Werte berücksichtigen natürlich nur statistische Fehler. Systematische Messfehler können allein aus den Messdaten nicht erkannt werden. Bei den meisten Methoden wird jeweils nur ein Element erfasst. Ausnahmen mit der simultanen Bestimmung mehrerer Elemente sind ICP-OES (B und Si), die Heißextraktionsanalysatoren (N und O) sowie die physikalischen Methoden RBS und WDX.

Tab. 40: Analyseergebnisse für „SiBN<sub>3</sub>C“. (alle Angaben in Massenprozent)

Art oder Ort	B	Si	C	N	O
Auftragsanalyse <sup>a</sup>	<b>12.65(5)<sup>b</sup></b>	35.75(5) <sup>c</sup>	<b>10.55(5)<sup>d</sup></b>	<b>38.5(2)<sup>e</sup></b>	<b>0.665(5)<sup>f</sup></b>
ICP-OES <sup>g</sup>	<b>13.6(3)</b>	31.3(8)			
ICP-OES <sup>h</sup>	<b>12.7(3)</b>	<b>32 (1)</b>			
ICP-OES <sup>i</sup>	<b>13.1(2)</b>	<b>33.4(6)</b>			
ICP-OES <sup>j</sup>	<b>13.4(3)</b>	<b>33 (2)</b>			
Uni Bonn	<b>12.5(2)<sup>k</sup></b>	<b>33.2(3)<sup>k</sup></b>	<b>11.1(3)<sup>l</sup></b>	<b>39 (1)<sup>m</sup></b>	<b>0.59(3)<sup>m</sup></b>
Krupp	<b>12.77<sup>n</sup></b>	<b>33.23<sup>o</sup></b>			
MPIe Stuttgart	17.7(3) <sup>p</sup>	<b>34.4(4)<sup>p</sup></b>	<b>11.53(9)<sup>q</sup></b>	<b>39.7<sup>r</sup></b>	<b>0.67<sup>r</sup></b>
Elementar <sup>s</sup>			<b>11.57</b>	<b>38.09</b>	
RBS 1 <sup>t</sup>	19.8	28.7	14.1	35.5	1.9
RBS 2 <sup>u</sup>	11 (4)	32 (1)	11 (4)	38 (4)	9 (1)
WDX <sup>v</sup>	5.6	27.9	6.3	48.17	2.3
gew. Mittelwert <sup>w</sup>	12.9(5)	33 (2)	11.2(4)	39 (1)	0.62(4)

- a) Auftragsanalysen durchgeführt bei Fa. Pascher (Remagen), Doppelbestimmung.  
 b) ICP-OES nach Druckaufschluss mit HNO<sub>3</sub>/HF.  
 c) ICP-OES nach Schmelzaufschluss mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.  
 d) Bestimmung nach DIN 51 075:  
     Konduktometrisch nach Verbrennung im Sauerstoffstrom.

<sup>18</sup> Bei physikalischen Methoden ergibt sich durch die notwendige Normierung praktisch immer exakt 100 % als Summe. Dies stellt dann natürlich kein Gütekriterium dar.

- e) Bestimmung nach DIN 51 089: (vgl. <sup>[338]</sup>)  
 Teil 1: Heißextraktion und Wärmeleitfähigkeitsdetektion  
 Teil 2: Umsetzung mit LiOH und Titration des entstandenen Ammoniaks.
- f) Vakuumheißextraktion und Detektion als CO<sub>2</sub> durch IR-Absorption.
- g-j) Durchgeführt am Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund. <sup>[339]</sup>
- g) Druckaufschluss mit HF/HNO<sub>3</sub>/HCl-Gemisch im Druckaufschlusssystem DAB III (Fa. Berghof) - Messung mit ICP-OES.
- h) Druckaufschluss mit HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch im Mikrowellenunterstützten Druckaufschlusssystem PMD (Fa. Anton Paar) - Messung mit ICP-OES.
- i) Druckaufschluss mit HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch im Mikrowellenunterstützten Druckaufschlusssystem Multiwave (Fa. Perkin Elmer) - Messung mit ICP-OES.
- j) Schmelzaufschluss mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Messung mit ICP-OES.
- k) Druckaufschluss mit HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisch - Messung mit ICP-OES.  
 (siehe Kapitel 2.9.2, Seite 12)
- l) Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom im Hochfrequenzofen, Detektion von CO<sub>2</sub> über Infrarotabsorption. (siehe Kapitel 2.9.1, Seite 10)
- m) Reduktion im Graphittiegel oberhalb von 2000°C, Detektion von CO<sub>2</sub> über Infrarotabsorption und Stickstoff mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektion.  
 (siehe Kapitel 2.9.1, Seite 10)
- n) Schmelzaufschluss mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub>, Titration der entstehenden Borsäure mit NaOH (Mannit-Verfahren) bei Fa. Krupp Hoesch Stahl AG. <sup>[339]</sup>
- o) Schmelzaufschluss mit Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, gravimetrisch als SiO<sub>2</sub>. <sup>[339]</sup>
- p) IR-Spektroskopisch nach Umsetzung mit Fluor am MPI für Metallforschung
- q) wie l), aber am MPI für Festkörperforschung.
- r) wie m), aber am MPI für Festkörperforschung.
- s) Verbrennung bei 1150°C.
- t) Rutherford-Backscattering-Analysis mit α-Teilchen, durchgeführt am Institut für Stahlen- und Kern-Physik der Universität Bonn. <sup>[340]</sup>
- u) wie t), neuere Messung <sup>[340]</sup>
- v) Wellenlängendispersive Mikroanalyse am Microspec System WDX-3PC.
- w) Für den „gewichteten“ Mittelwert wurden zunächst alle Werte gemittelt, wobei RBS und WDX wegen zu großer Fehler unberücksichtigt blieben. Eine Bor-Bestimmung (Index p) und zwei Silicium-Bestimmungen (Indices c und g) lagen deutlich außerhalb der Standardabweichung dieser Mittelung und wurden daher als Ausreißer angesehen. In den erneut gebildeten Mittelwert gingen die eigenen C-, N- und O-Bestimmungen (Indices l und m) doppelt ein, da durch zahlreiche Wiederholungsmessungen für diese Werte eine höhere Zuverlässigkeit angenommen werden kann. Es wurden sowohl die Standardabweichungen der Mittelwertbildung, als auch die der einzelnen Messungen berücksichtigt. Die letztlich im Mittelwert berücksichtigten Messergebnisse sind in der Tabelle fett gedruckt.

Die gesamten Ergebnisse und ihre Standardabweichungen sind in Abbildung 77 visualisiert.

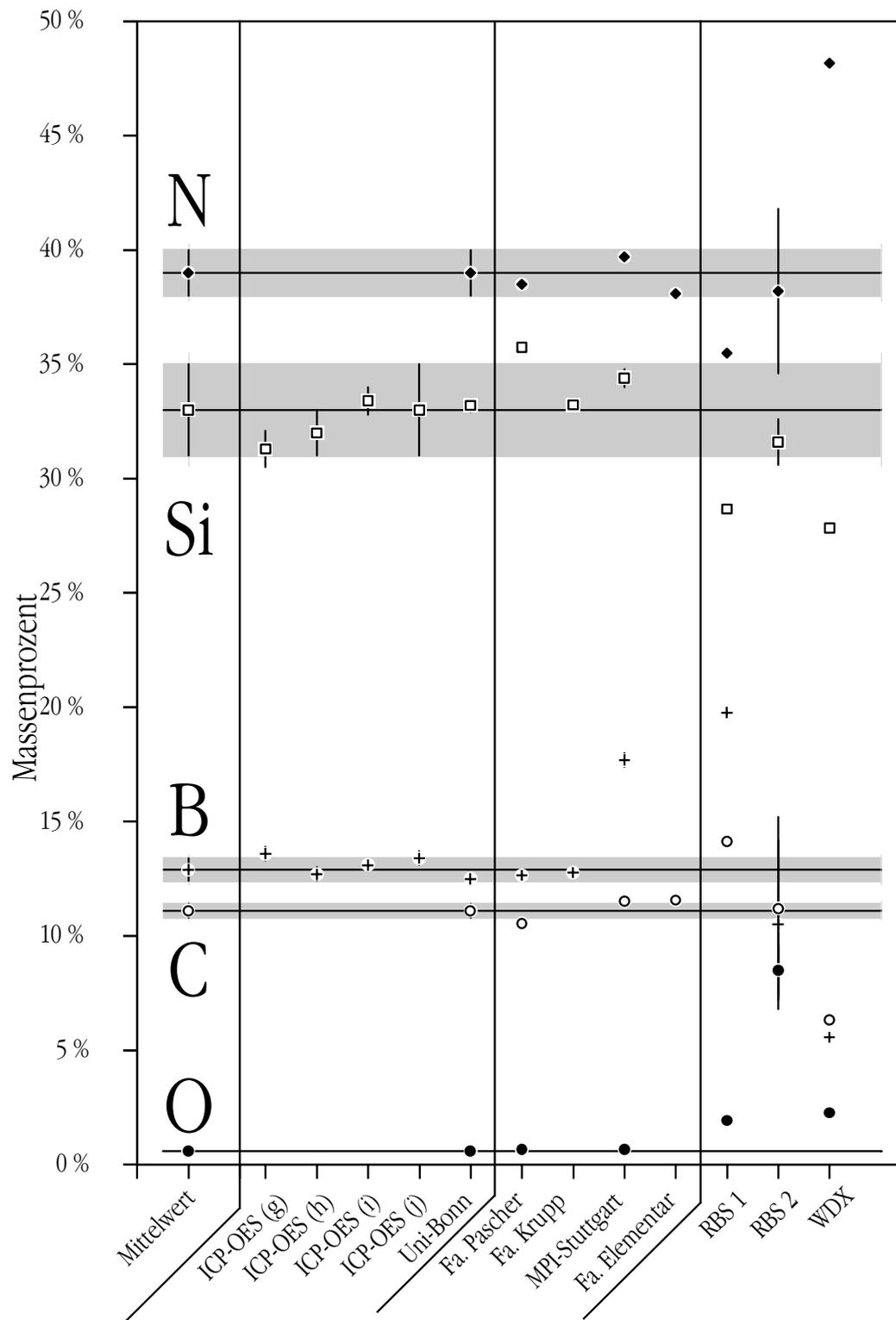


Abb. 77: Übersicht der Analysendaten von „SiBN<sub>3</sub>C“.

Die gewichtet gemittelten Analysendaten stellen das Maximum der bisher erreichten Genauigkeit dar. Die Summe der Einzelbestimmungen beträgt etwa 97 %. Die eigentlich erwartete Summe von

100 % liegt gerade noch innerhalb der - recht großen - Standardabweichung. Insgesamt kann dieses Ergebnis den analytischen Chemiker nicht zufrieden stellen. Die Situation entspannt sich etwas dadurch, dass die Bestimmung von Unterschieden zwischen verschiedenen Keramiken in der Regel wichtiger ist, als die Ermittlung absoluter Analyseergebnisse. Die anscheinend besten Ergebnisse werden für Bor und Silicium mit ICP-OES erzielt und für die anderen Elemente mit den Heißgasextraktionsanalysatoren. Diese Analysen sind auch mit vertretbarem Aufwand durchführbar und sollen daher bevorzugt für die Analyse von allen anderen Keramiken eingesetzt werden. Die Genauigkeit der physikalischen Methoden (RBS und WDX) ist - zumindest bei diesen Proben - deutlich schlechter als die mit chemischem Aufschluss. Die Verwendung dieser Methoden nur für einzelne Elemente ist nicht möglich, da durch die Normierung die Ergebnisse aller Elemente stark voneinander abhängen.

Die vollständige Summenformel für „SiBN<sub>3</sub>C“ mit Standardabweichungen lautet B<sub>1.00(4)</sub>Si<sub>0.98(6)</sub>C<sub>0.77(3)</sub>N<sub>2.31(6)</sub>O<sub>0.033(2)</sub>. Bezeichnet wird die Keramik im folgenden mit der gerundeten Formel BSiC<sub>0,8</sub>N<sub>2,3</sub>.

### 6.3.2 Die ternäre Keramik B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub>

Bei dieser Keramik handelt es sich um eine stöchiometrische Verbindung, die Analysenergebnisse können daher einfacher auf Plausibilität geprüft werden.

Tab 41: Analysendaten verschiedener Chargen von B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub>. (alle Fa. Pascher)

Nr.	B	Si	C	N	O	Σ
1	14.3	36.6	2.91	45.5	1.19	100.5
2	14.8(1)	38.5(2)	0.04(1)	41.9(2)	2.88(2)	98.1
3	14.8(1)	38.2(1)	0.11(3)	44.9(3)	1.05(3)	99.1

Die Analysenreihe in Tabelle 41 zeigt dass frühere Chargen (Nr. 1) nicht kohlenstofffrei waren. Nach dem optimierten Syntheseverfahren (siehe Kapitel 6.2, Seite 141) wurden schließlich Chargen (Nr. 2 + Nr. 3) erhalten, die im Rahmen der Fehlergrenzen die stöchiometrische Formel B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub> aufweisen. Die exakte Zusammensetzung ist B<sub>3,02(1)</sub>Si<sub>3,00(1)</sub>C<sub>0.02(1)</sub>N<sub>7,06(4)</sub>O<sub>0,14(1)</sub>. Zur Vereinfachung wird die Substanz auch weiterhin mit der zutreffenden Formel B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub> bezeichnet.

6.3.3 In dieser Arbeit neu dargestellte Keramiken

Alle weiteren Keramiken wurden auf die in Kapitel 2.9 (Seite 10) beschriebene Weise mit ICP-OES und Heißgasextraktion analysiert.

Tab. 42: Analysendaten der Keramiken mit neuer Zusammensetzung.

Vorläufermolekül	B	Si	C	N	O	Σ	Bezeichnung
<b>9</b>	17.6(1)	25.4(2)	15.8(7)	34 (1)	5 (1)	98 (3)	BSi <sub>0,5</sub> C <sub>0,8</sub> N <sub>1,5</sub>
<b>9 + H<sub>3</sub>N</b>	20.8(1)	26.7(2)	0.38(2)	41.2	3 (1)	92 (3) <sup>a</sup>	B <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>10</sub>
<b>12 (1. Charge)</b>	7.3(1)	36.3(4)	14.0(5)	19 (3)	2 (1)	79 (5) <sup>b</sup>	} B <sub>0,5</sub> SiCN <sub>1,5</sub>
<b>12 (2. Charge)</b>	7.4(1)	35.9(4)	14.6(1)	26 (1)	2 (1)	86 (3) <sup>b</sup>	
<b>13</b>	12.2(1)	31.4(4)	12.6(1)	28.4	2 (1)	87 (4) <sup>b</sup>	BSiCN <sub>1,8</sub> <sup>c</sup>
<b>15</b>	12.0(1)	28.5(3)	22.7(1)	35.5(6)	2 (1)	101 (2)	BSiC <sub>1,7</sub> N <sub>2,3</sub>
<b>12 + 16</b>	10.9(1)	31.7(1)					B <sub>0,9</sub> SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>

Die empirischen Formeln mit Standardabweichung der Keramiken sind:

**9** B<sub>1,000(3)</sub>Si<sub>0,555(4)</sub>C<sub>0,81(3)</sub>N<sub>1,47(6)</sub>O<sub>0,19(4)</sub>

**9 + H<sub>3</sub>N** B<sub>6,07(2)</sub>Si<sub>3,00(2)</sub>C<sub>0,100(4)</sub>N<sub>9,3</sub>O<sub>0,6(2)</sub>

**12 (1.)** B<sub>0,52(1)</sub>Si<sub>1,00(1)</sub>C<sub>0,90(3)</sub>N<sub>1,1(1)</sub>O<sub>0,10(5)</sub>

**12 (2.)** B<sub>0,54(1)</sub>Si<sub>1,00(1)</sub>C<sub>0,95(1)</sub>N<sub>1,44(7)</sub>O<sub>0,10(5)</sub>

**13** B<sub>0,99(1)</sub>Si<sub>1,00(1)</sub>C<sub>0,93(1)</sub>N<sub>1,79(1)</sub>O<sub>0,11(6)</sub>

**15** B<sub>1,00(1)</sub>Si<sub>0,91(1)</sub>C<sub>1,70(1)</sub>N<sub>2,28(4)</sub>O<sub>0,11(6)</sub>

**12 + 16** B<sub>0,894(8)</sub>Si<sub>1,000(4)</sub>C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

<sup>a</sup> Ein Teil des analytischen Fehlbetrages ist auf Chlor zurückzuführen. Durch EDX wurde ein Si:Cl-Verhältnis von 10:1 bestimmt, damit sind 3,4 % Chlor in der Keramik enthalten.

<sup>b</sup> Der hohe Fehlbetrag ist vor allem auf Probleme bei der Stickstoff-Bestimmung am MPF-Stuttgart zurückzuführen. So ergaben drei Einzelmessungen stark gestreute Messwerte von 22, 19,5 und 16 %. Für weitere Wiederholungsmessungen reichten die Probenmengen nicht aus. Durch systematische Fehler bei den Sauerstoff-Bestimmungen können diese Werte (durch Vergleich mit einer Kontrollmessung) nur abgeschätzt werden.

<sup>c</sup> Die in der Originalliteratur wurde die Keramik als Si<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>5</sub>C<sub>4</sub> bezeichnet. <sup>[42]</sup> Die genaue Formel nach den angegebenen Analysendaten ist B<sub>1,00</sub>Si<sub>0,98</sub>C<sub>1,96</sub>N<sub>2,42</sub>O<sub>0,07</sub>.

<sup>d</sup> Der Grund für den zu niedrigen Silicium-Gehalt ist nicht in einem Austrag von Silicium zu suchen, sondern in einem Anhaften von Resten des BN(*β*)-Tiegels. Die Keramik war stark mit dem Tiegel verbacken und lies sich nur schlecht ablösen.

Tabelle 42 gibt die Analyseergebnisse (soweit bekannt mit Standardabweichung), die vollständige Summenformel und die gerundete Formel mit der die Keramik im weiteren bezeichnet wird. Für die empirischen Summenformeln der nicht-stöchiometrischen Keramiken wurde von Bor bzw. Silicium der jeweils größere Index auf eins normiert (Vergleiche Kapitel 2.12, ab Seite 14).

Außerdem wurden die B:Si-Verhältnisse der Keramiken aus aminierten Vorläufermolekülen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 43 zusammengestellt. Das gefundene Verhältnis stimmt bei der Keramik aus **2** und Ammoniak gut mit dem erwarteten Wert von 1:1 überein. Die vom erwarteten Verhältnis 1:0.5 abweichenden Werte der beiden Keramiken aus **5** bestätigen deutlich, wie wichtig ein zersetzungsfreier Reinigungsschritt der molekularen Vorstufe ist. Diese Reinigung gelingt bei **5** nicht (vergleiche Kapitel 4.1.5, Seite 57).

Tab. 43: Bor-Silicium-Verhältnisse der Keramiken aus aminierten Einkomponentenvorläufern.

EduktePyrolysegas			B (Massen-%)	Si (Massen-%)	Verhältnis
<b>2</b>	H <sub>3</sub> N	N <sub>2</sub>	14.2(2)	36.0(3)	BSi <sub>0,98</sub>
<b>5</b>	H <sub>3</sub> N	H <sub>3</sub> N	20.7(8)	15.6(1)	BSi <sub>0,29</sub>
<b>5</b>	H <sub>3</sub> N	N <sub>2</sub>	20.5(1)	20.6(1)	BSi <sub>0,39</sub>

## 6.4 Thermoanalytische Charakterisierung

### 6.4.1 Im Sauerstoffstrom

Das Oxidationsverhalten der Keramiken aus **9**, **12** und **15**, mit Methylamin aminolysiert und polykondensiert, wurde durch DTA/TG-Messungen in trockener Sauerstoff-Atmosphäre untersucht. Die DTA-Kurven aller drei Proben (Abb. 78) zeigen einen unauffälligen Verlauf ohne scharfe Signale mit einem breiten Minimum im exothermen Bereich zwischen 700 und 900 °C. Die Oxidationsvorgänge finden also bei keiner definierten Temperatur statt und sind - wie für eine nitridische Keramik zu erwarten - exotherm.

Die TG-Kurven (Abb. 79) verlaufen ebenfalls sehr ähnlich. Bis etwa 600 °C erfolgt zunächst eine geringe Massenzunahme, dann erfolgt bis etwa 800 °C ein Massenverlust und anschließend wieder eine Massenzunahme (Tab. 44).

Gewichtszunahmen sind durch Oxidation erklärbar. Bei der Oxidation von Nitriden werden zwei Stickstoff-Atome ( $28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) durch drei Sauerstoff-Atome ( $48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) substituiert. Vollständige Oxidation von Borsiliciumnitrid, B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub>, führt zum Beispiel zu einer Gewichtszunahme von 33 %. Eine Gewichtsabnahme ist durch Bildung flüchtiger Oxidationsprodukte (z. B. CO<sub>2</sub>) erklärbar. Bei SiBC<sub>0,8</sub>N<sub>2,3</sub> wurde durch Sekundärionen-Massenspektrometrie gezeigt, dass nach Oxidation bei 1500 °C die äußerste Schicht der Keramik überwiegend SiO<sub>2</sub> und kaum noch Bor enthält. <sup>[13, 341, 342]</sup> Eine darunter liegende zweite Schicht ist hingegen an Silicium verarmt und etwas reicher an Bor.

Beide Schichten sind fest mit der darunter liegenden Keramik verbunden und bilden eine passivierende Schutzschicht gegen weitere Oxidation. Die vorgefundenen Konzentrationsverhältnisse sind nur schlüssig zu erklären, wenn angenommen wird, dass das Oxidationsprodukt  $B_2O_3$  von der Oberfläche abdampft. Die Ähnlichkeit von  $SiBC_{0,8}N_{2,3}$  mit den drei hier untersuchten Proben ist so groß, dass man ein vergleichbares Oxidationsverhalten annehmen kann. Demnach entsteht zunächst unter Gewichtszunahme an der Oberfläche  $B_2O_3$ , das bei  $800\text{ °C}$  abdampft. Im weiteren Verlauf wird unter erneuter Gewichtszunahme eine  $SiO_2$ -Schicht gebildet. Die Tatsache, dass in den DTA-Kurven die Temperaturdifferenz bei  $1300\text{ °C}$  wieder auf Null sinkt, kann bedeuten, dass die Oxidation zum Stillstand gekommen ist.

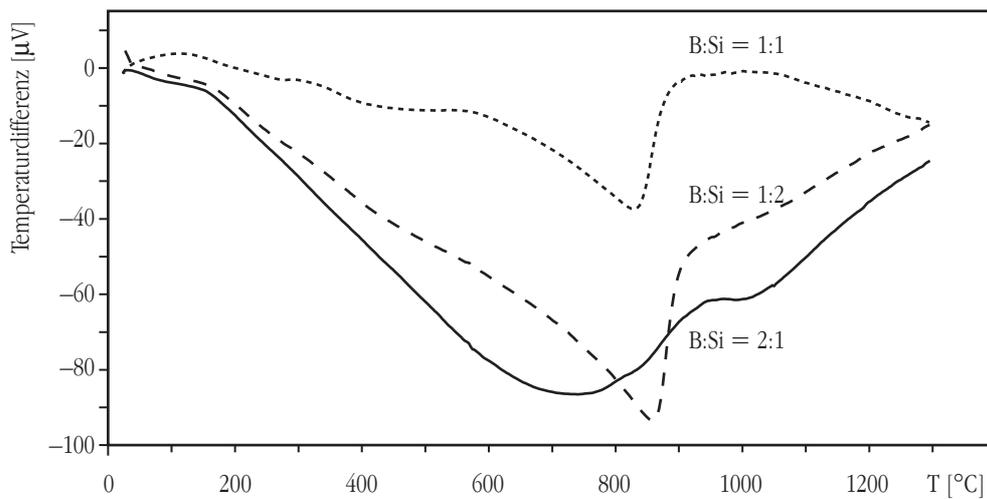


Abb. 78: DTA der Keramiken aus **9** ( $BSi_{0,5}C_{0,8}N_{1,5}$ ), **12** ( $B_{0,5}SiCN_{1,5}$ ) und **15** ( $BSiC_{1,7}N_{2,3}$ ) in Sauerstoff.

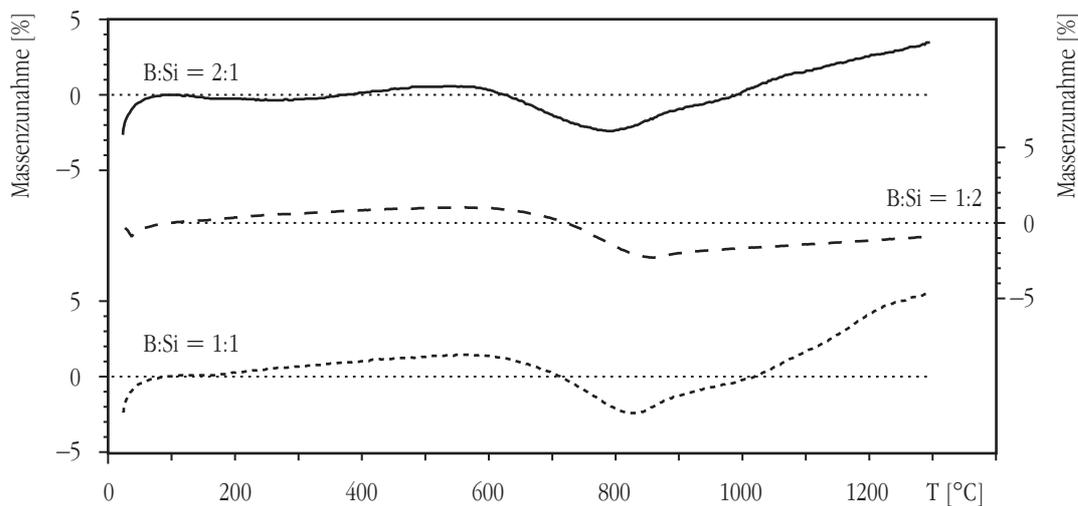


Abb. 79: TG der Keramiken aus **9** ( $BSi_{0,5}C_{0,8}N_{1,5}$ ), **12** ( $B_{0,5}SiCN_{1,5}$ ) und **15** ( $BSiC_{1,7}N_{2,3}$ ) in Sauerstoff.

Die hier untersuchten Proben wurden vor der Messung fein gemörsert. Durch die größere Oberfläche sind die Effekte besser erkennbar. Die Messungen sind mit denen anderer Keramiken

nur vergleichbar, wenn die Proben auf gleiche Weise vorbereitet wurden. Leider werden derartige Angaben in der Regel nicht gemacht. Insgesamt ist die Oxidationsbeständigkeit der drei Keramiken nicht geringer als die vergleichbarer B/Si/C/N–Keramiken aus Einkomponentenvorläufern<sup>[13, 43]</sup> und - verglichen mit den binären Verbindungen oder mit SiCN-Keramiken - außergewöhnlich hoch.<sup>[14, 222]</sup>

Tab. 44: Massenänderung beim Erhitzen feiner Pulver der Keramiken aus **9**, **12** und **15** in Sauerstoff.

Massenänderung	<b>9</b> ( <b>B</b> Si <sub>0.5</sub> C <sub>0.8</sub> N <sub>1.5</sub> )	<b>12</b> ( <b>B</b> <sub>0.5</sub> SiCN <sub>1.5</sub> )	<b>15</b> ( <b>B</b> SiC <sub>1.7</sub> N <sub>2.3</sub> )
bis zum Maximum	+0.6 %	+1.0 %	+1.4 %
von Maximum bis Minimum	-3.0 %	-3.3 %	-3.9 %
von Minimum bis 1300 °C	+5.9 %	+1.4 %	+7.9 %
Gesamtänderung bis 1300 °C	+3.5 %	-0.9 %	+5.5 %

#### 6.4.2 Hochtemperaturmessungen bis 2000 °C

Die thermische Belastbarkeit der Keramiken in Schutzgasatmosphäre (Helium) wurde jeweils bis 2000 °C untersucht. Die DTA-Kurven der mit Methylamin vernetzten Keramiken zeigen keine starken Signale und unterscheiden sich kaum, obwohl die Röntgenbeugungsuntersuchungen in Kapitel 6.6 (Seite 162) zeigen, dass in allen Fällen Kristallisation auftritt. Abbildung 80 zeigt beispielhaft die DTA-Kurve der am stärksten kristallisierten Keramik aus **12** (B<sub>0.5</sub>SiCN<sub>1.5</sub>). Die Kristallisation setzt offensichtlich erst mit der Zersetzung ein (schwaches DTA-Signal oberhalb von 1800 °C).

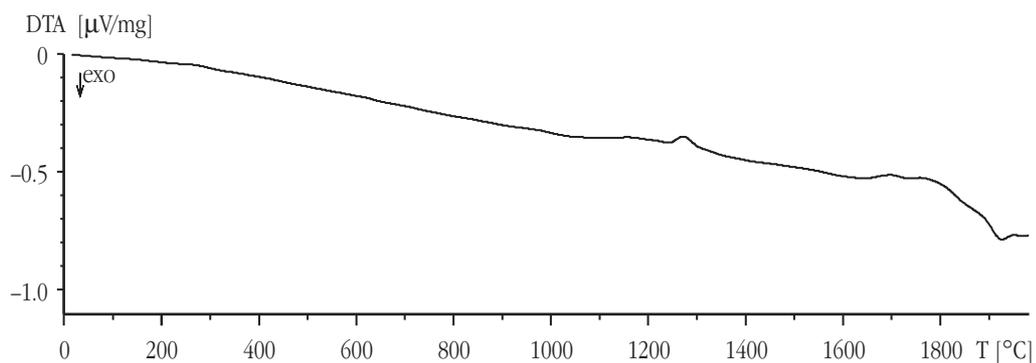


Abb. 80: Hochtemperatur-DTA der Keramik aus **12** (B<sub>0.5</sub>SiCN<sub>1.5</sub>).

Die TG-Kurven der Keramiken weisen dagegen deutliche Unterschiede auf (Abb. 81). Bis 1700 °C zeigt keine der Keramiken einen merklichen Massenverlust. Während die Massenabnahme bei den

Keramiken aus **9** und **13** bei 1800 °C bereits sehr deutlich ist, erreicht sie bei den Keramiken aus **15** und **12** erst bei etwa 1900 °C das gleiche Ausmaß. Der Massenverlust bei 2000 °C ist dementsprechend bei diesen Keramiken mit etwa 15 % am geringsten. Die Keramik aus **13** verliert über 20 % ihrer Masse, und bei der Keramik aus **9** sind es fast 40 %.

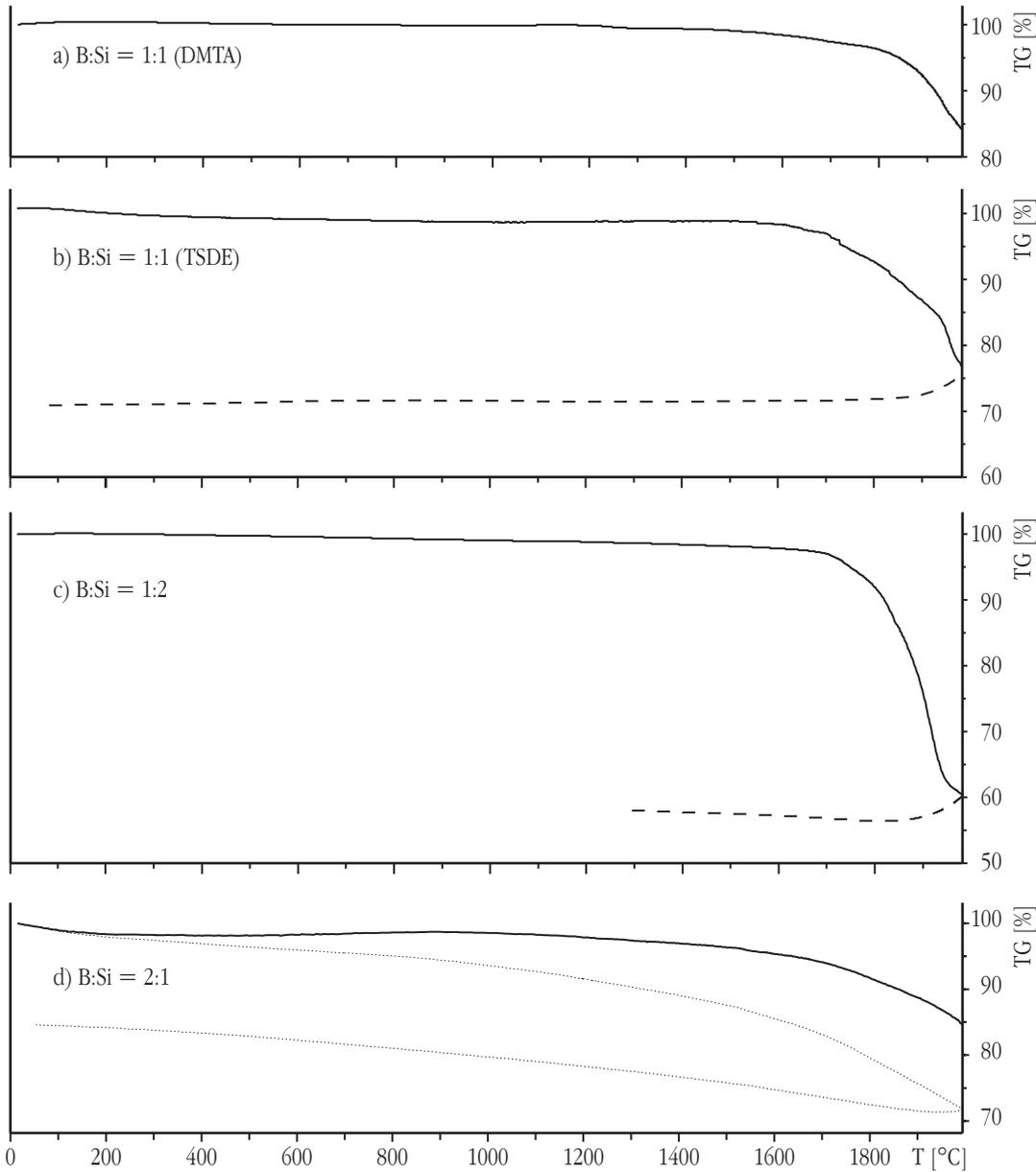


Abb. 81: Hochtemperatur-TG der Keramiken<sup>19</sup>  
 a) aus **15** und Methylamin ( $\text{BSiC}_{1.7}\text{N}_{2.3}$ )  
 b) aus **13** und Methylamin ( $\text{BSiCN}_{1.8}$ )  
 c) aus **12** und Methylamin ( $\text{B}_{0.5}\text{SiCN}_{1.5}$ ),  
 d) aus **9** und Methylamin ( $\text{BSi}_{0.5}\text{C}_{0.8}\text{N}_{1.5}$ ).  
 (gestrichelt: Abkühlkurve)

<sup>19</sup> Die Kurven a bis c wurden mit einer Leermessung korrigiert. Für die Kurve d wurde die unkorrigierte Abkühlkurve von der unkorrigierten Aufheizkurve abgezogen. Diese beiden Kurven sind zusätzlich gepunktet abgebildet.

Weiterhin wurde eine Hochtemperatur-Thermoanalyse der Keramik aus **2** und Ammoniak angefertigt (Abb. 82). Die registrierte TG-Kurve (durchgezogen) weist zwei senkrechte Sprünge auf, die vermutlich darauf zurückzuführen sind, dass geschlossene Poren, die in dieser Keramik festgestellt werden konnten, geplatzt sind, und Bruchstücke aus dem Tiegel geschleudert wurden (vergleiche Seite 141). Diese Artefakte wurden in der korrigierten Messkurve (gestrichelt) herausgenommen. Auch wenn der Gesamtmassenverlust dadurch etwas zu niedrig registriert wird, erkennt man, dass er bei deutlich über 30 % liegt.

Ein großer Massenverlust tritt bei dieser Keramik bereits unterhalb von 1800 °C ein, was in diesem Fall zu einem deutlichen DTA-Signal führt. Im Vergleich mit den Keramiken, die durch Dehydrochlorierung mit Methylamin hergestellt wurden, zeigt sich hier deutlich, dass die Vernetzung von Einkomponentenvorläufern durch Transaminierung die schlechtere Alternative ist. Von allen bekannten B/Si/C/N-Keramiken aus Einkomponentenvorläufern mit einem B:Si-Verhältnis von 1:1 hat die Keramik aus **2** und Ammoniak die geringste Temperaturbeständigkeit.

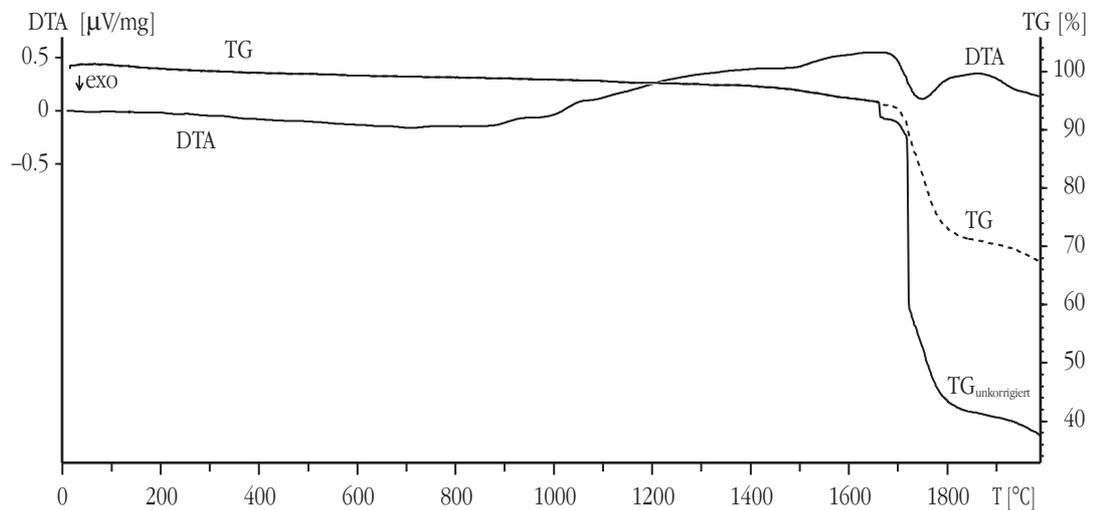


Abb. 82: Hochtemperatur-DTA/TG der Keramik aus **2** und Ammoniak.

## 6.5 Spektroskopische Charakterisierung

### 6.5.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren der Keramiken sind in Abbildung 83 zusammengestellt. Sie zeigen jeweils zwei sehr breite Banden, die am stärksten von B–N-Valenzschwingungen ( $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) und von Si–N-Valenzschwingungen ( $700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt werden. Einzelne Schwingungen sind nicht auflösbar. Diese Beobachtung befindet sich in Übereinstimmung mit vielen bereits früher untersuchten B/Si/C/N-Keramiken, und ist auf die amorphe Natur dieser Feststoffe zurückzuführen.<sup>[43, 144]</sup>

Am Beispiel der Synthese von  $\text{SiBC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$  durch Pyrolyse des Polymers aus **1** und Methylamin wurden die einzelnen Vorgänge bei der Umwandlung präkeramischer Polymere zu B/Si/C/N-Keramiken bereits detailliert untersucht.<sup>[144, 331]</sup> Als Besonderheit wurde dabei beobachtet, dass nach Pyrolyse im Temperaturbereich von etwa 600 bis 1100 °C Si–H-Bindungen entstanden sind, die im Ausgangspolymer nicht vorhanden waren. In den Infrarotspektren zweier im Rahmen dieser Arbeit bis 1000 °C pyrolysierter Proben finden sich bei  $2144\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls starke Absorptionen, die Si–H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind (Abb. 84). Die zwischenzeitliche Bildung von Si–H-Bindungen tritt offensichtlich generell bei der Pyrolyse von Poly(borsil)azanen auf. Dies ist insofern bemerkenswert als sowohl im Polymer als auch in der Keramik Silicium ausschließlich an Stickstoff gebunden vorliegt. Der Anteil an Si–H-Bindungen ist zu gering, als dass sie im  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum erfasst werden könnten. Durch eine Reihe von Cross-Polarisations-Experimenten ( $^1\text{H}$  auf  $^{29}\text{Si}$ ) mit variiertem Kontaktzeit konnten die Bindungen in einer bis 1000 °C pyrolysierten Probe direkt nachgewiesen werden.<sup>[343]</sup>

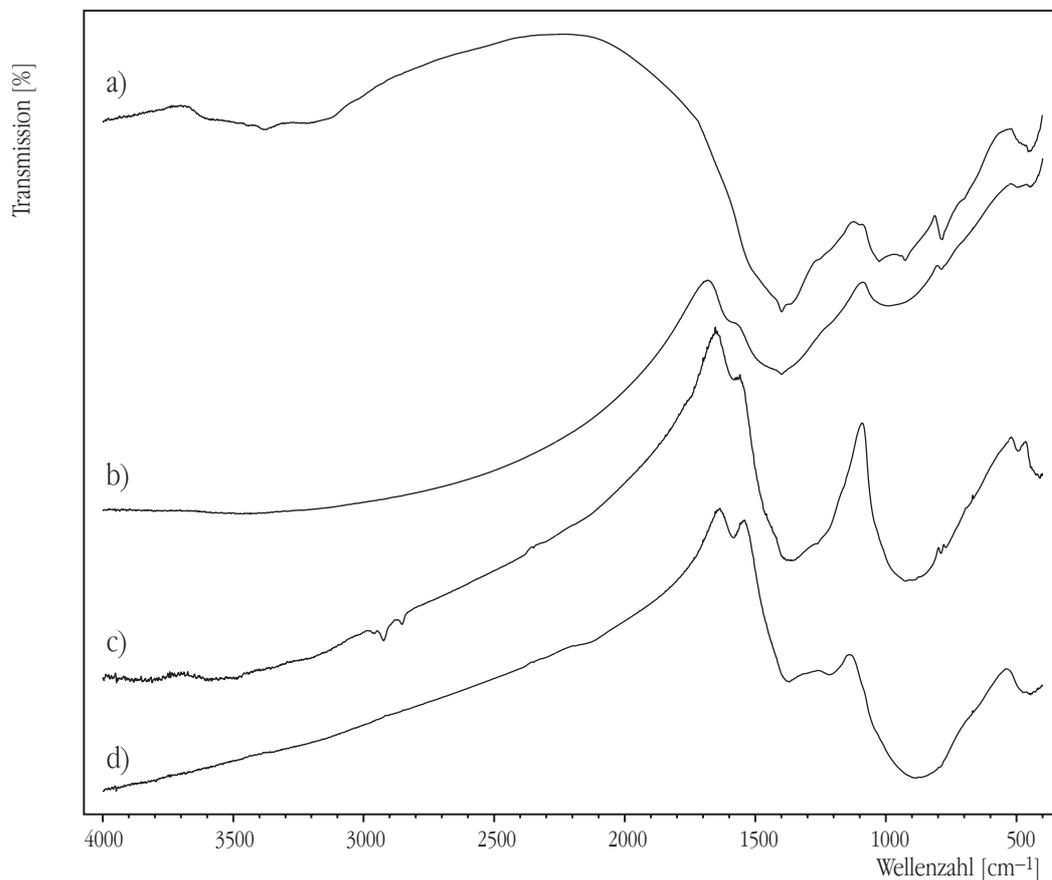


Abb. 83: Infrarotspektren der Keramiken nach Pyrolyse bis 1400 °C  
 a) aus **9** und Ammoniak ( $\text{B}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}$ ),                      b) aus **9** und Methylamin ( $\text{BSi}_{0,5}\text{C}_{0,8}\text{N}_{1,5}$ ),  
 c) aus **15** und Methylamin ( $\text{BSi}_{1,7}\text{N}_{2,3}$ ),                      d) aus **12** und Methylamin ( $\text{B}_{0,5}\text{SiCN}_{1,5}$ ).

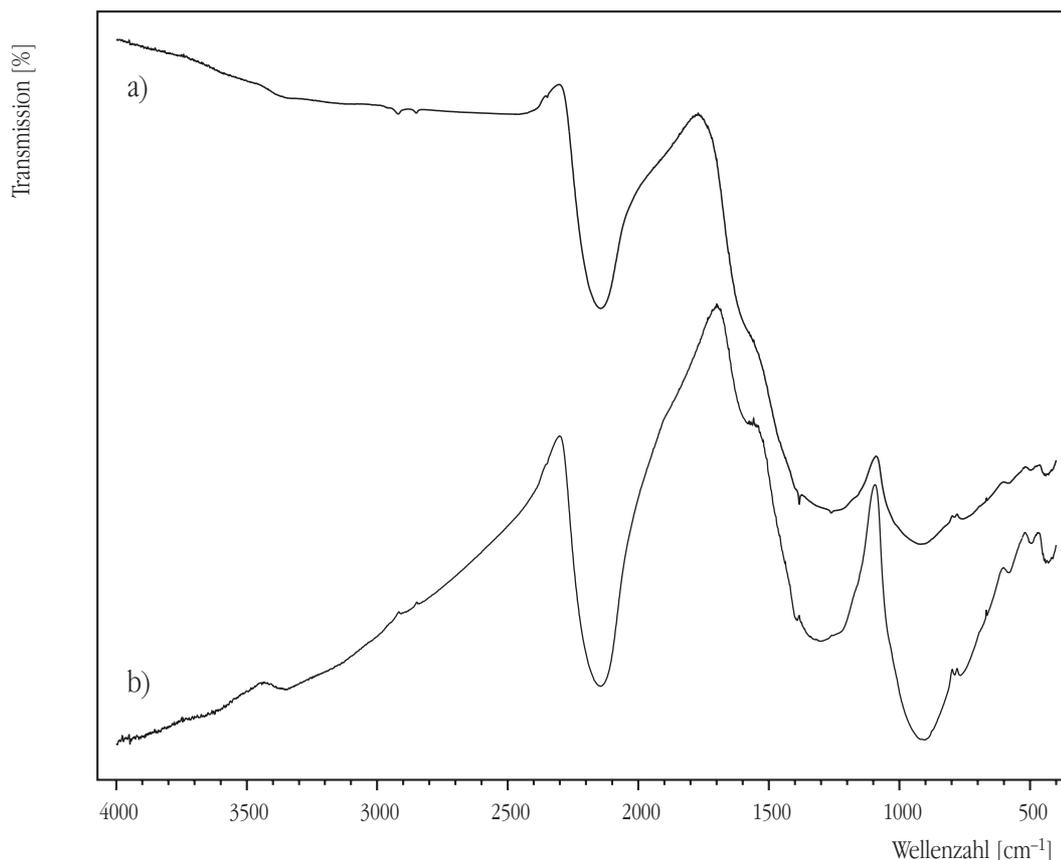


Abb. 84: Infrarotspektren der Keramiken nach Pyrolyse bis 1000 °C  
 a) aus **12** mit **16** und Methylamin ( $B_{0,9}SiC_xN_y$ ), b) aus **12** und Methylamin ( $B_{0,5}SiCN_{1,5}$ ).

### 6.5.2 $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie

$^{11}B$  ist zwar ein Quadrupol-Kern ( $I = 3/2$ ), aber gut für NMR-Experimente geeignet. Die natürliche Häufigkeit (80,4 %) und das gyromagnetische Verhältnis sind relativ hoch und die Spin-Gitter-Relaxation ist um ein vielfaches schneller als bei einigen anderen Kernen in den Keramiken ( $^{15}N$ ,  $^{29}Si$ ).  $^{10}B$  ist - genau wie  $^{14}N$  - sehr schlecht geeignet für NMR-Experimente, da Quadrupol-Kerne mit ganzzahligem Kernspin (vergleiche Tabelle 1, Seite 5) zu stark verbreiterten Signalen führen.

Die MAS-Spektren der Keramiken  $B_3Si_3N_7$  und  $SiBC_{0,8}N_{2,3}$  und von  $BN(b)$  sind kaum voneinander zu unterscheiden.<sup>[13,343]</sup> Verschiebung und Signalform zeigen, dass Bor praktisch ausschließlich trigonal planar von drei Stickstoff-Atomen umgeben ist. Bei DOR-NMR-Experimenten (DOR = Double Rotation) ist im Vergleich zur MAS-Technik eine bessere Auflösung erreichbar. Außer um den magischen Winkel ( $54,7^\circ$ ) rotiert die Probe zusätzlich in einem Winkel von  $30,6^\circ$  um diesen. Durch diese Rotation werden auch die Tensorkomponenten zweiter und vierter Ordnung der quadrupolaren Wechselwirkung ausgemittelt.<sup>[343]</sup> Aber auch die DOR-Spektren der beiden Keramiken zeigen weder untereinander noch gegenüber der Referenz  $BN(b)$  signifikante Unterschiede (Abb. 85). Die isotropen Verschiebungen liegen alle innerhalb der anzunehmenden Fehler-

breite von  $\pm 0.5$  ppm (Tab. 45). Unterschiede in den Seitenbandenintensitäten sind auf geringfügig unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Die Halbwertsbreite der drei Signale (etwa 600 Hz) beruhen auf der dipolaren Kopplung zwischen Bor-Atomen, die im DOR-Experiment durch die geringere Rotationsgeschwindigkeit des äußeren MAS-Rotors (1.1 kHz) nicht vollständig ausgemittelt werden kann. <sup>[344]</sup>

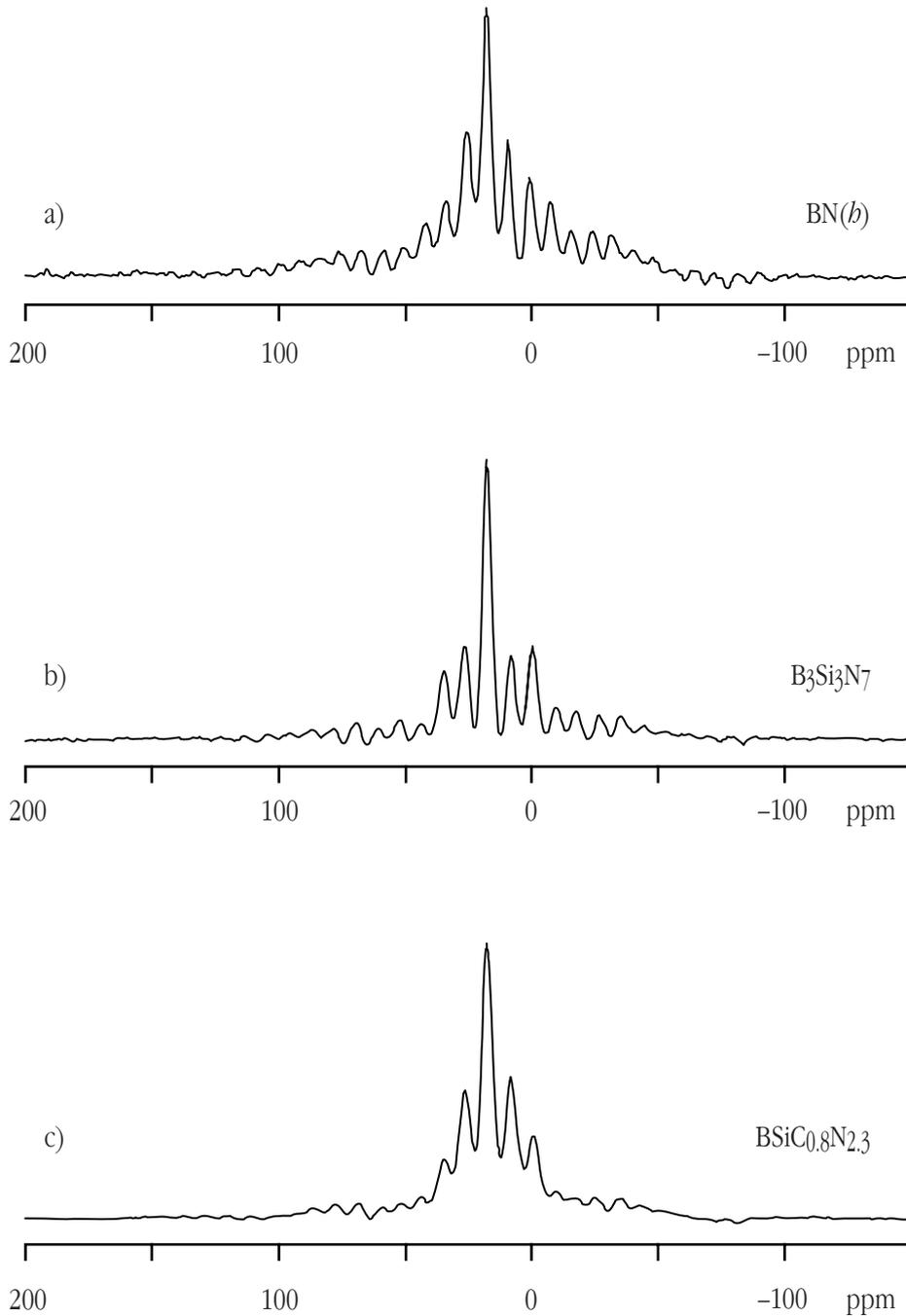


Abb. 85: DOR-NMR-Spektren von a)  $\text{BN}(b)$ , b)  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  c)  $\text{BSiC}_{0.8}\text{N}_{2.3}$ .

Empfindlicher als die chemische Verschiebung reagiert die Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_Q$  auf die lokale Symmetrie der Bor-Umgebung. So kann  $\nu_Q$  Werte von Null in BN(c) bis 3 MHz annehmen. Die Bestimmung von  $\nu_Q$  gelingt durch Beobachtung der  $^{11}\text{B}$ -Satellitenübergänge unter statischen Bedingungen.<sup>[343]</sup> Abbildung 86 zeigt Ausschnitte der Breitlinienspektren von BN(b),  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  und  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$ . Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis bei  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  ist letztlich in der langsameren Spin-Gitter-Relaxation begründet.

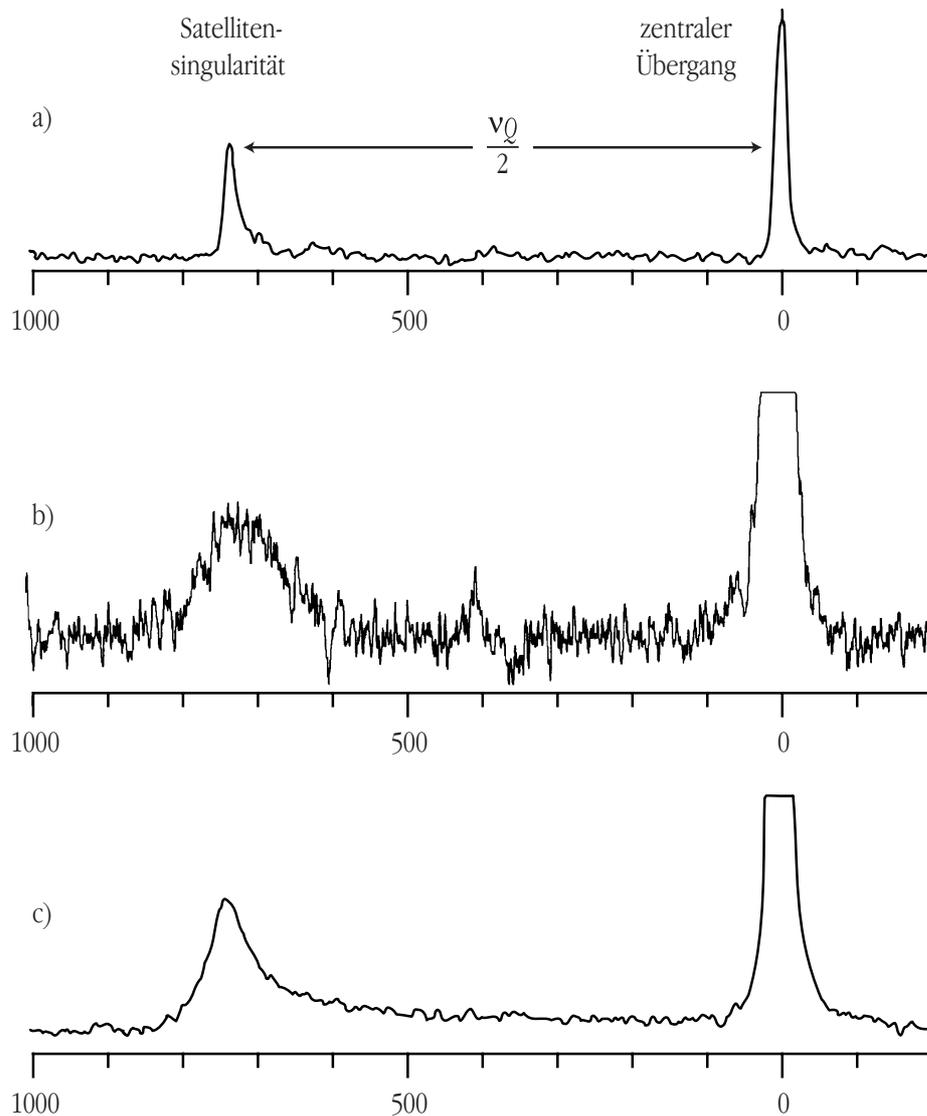


Abb. 86: Statische Satellitensingularitäts-Spektren von a) BN(b), b)  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$ , c)  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$ .

Die Gleichheit von  $\nu_Q$  zeigt einmal mehr die große Ähnlichkeit der Bor-Umgebungen in BN(b) und den amorphen Keramiken. Aus der Verbreiterung der Singularitäten bei den amorphen Keramiken kann man die Streuung von  $\nu_Q$  abschätzen (Tab. 45). In dieser Verbreiterung ist erstmals in einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Experiment ein merklicher Unterschied zwischen BN(b) und den Keramiken erkennbar. Ein Unterschied zwischen  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  und  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$  zeigt sich aber auch hier nicht.

Tab. 45:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Parameter von  $\text{BN}(b)$ ,  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  und  $\text{BSiC}_{0.8}\text{N}_{2.3}$ .

Substanz	$\delta_{\text{iso}} (^{11}\text{B})$ [ppm]	$\nu_Q(^{11}\text{B})$ [MHz]
$\text{BN}(b)$	$30.4 \pm 0.5$	$1.47 \pm 0.01$
$\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$	$29.8 \pm 0.5$	1.4 bis 1.55
$\text{BSiC}_{0.8}\text{N}_{2.3}$	$30.2 \pm 0.5$	1.4 bis 1.55

Die  $^{11}\text{B}$ -MAS-Spektren von  $\text{B}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}$  und den B/Si/C/N-Keramiken aus **9**, **12** und **15** (Abb. 87) zeigen jeweils deutlich ausgeprägt das typische Signalprofil des zentralen Übergangs wie in  $\text{BN}(b)$ . Auch in diesen Keramiken weichen also die Bindungslängen und -winkel in der ersten Koordinationssphäre von Bor nur wenig von der trigonal planaren Umgebung ab, wie sie in  $\text{BN}(b)$  zu finden ist.

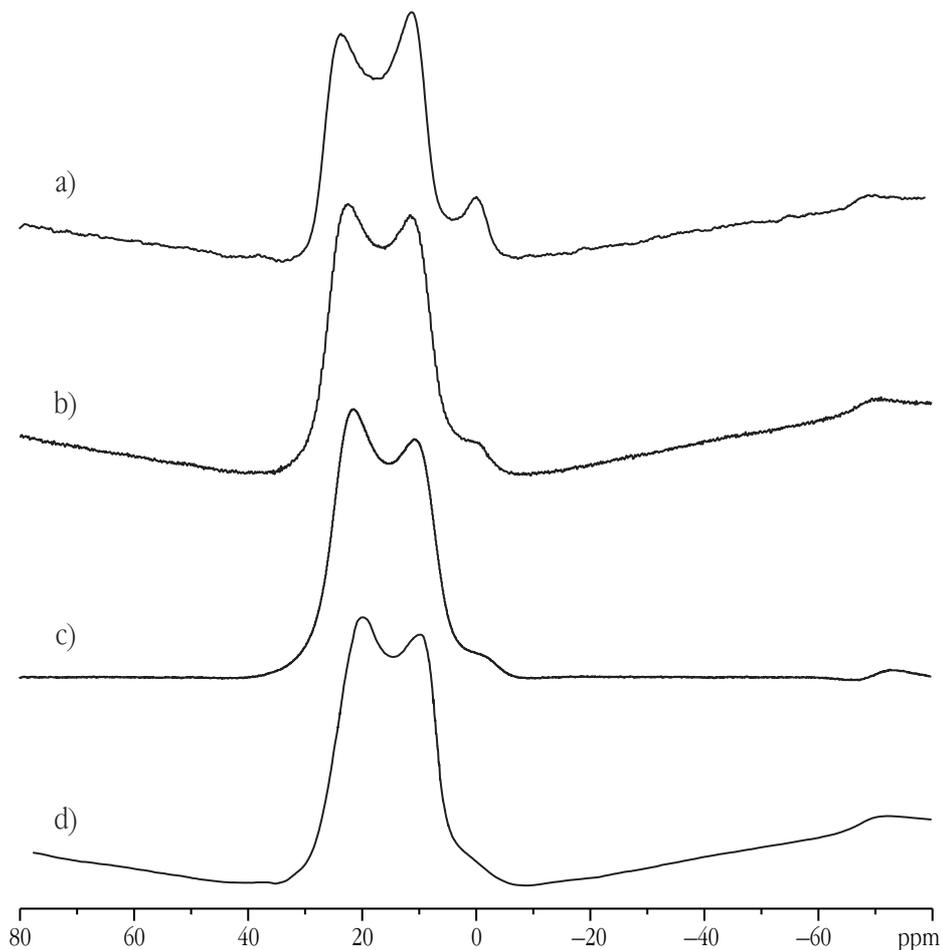


Abb. 87:  $^{11}\text{B}$ -MAS-Festkörper-Kernresonanzspektren der Keramiken  
 a) aus **9** und Ammoniak ( $\text{B}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}$ ),                      b) aus **9** und Methylamin ( $\text{BSi}_{0.5}\text{C}_{0.8}\text{N}_{1.5}$ ),  
 c) aus **15** und Methylamin ( $\text{BSiC}_{1.7}\text{N}_{2.3}$ ),                      d) aus **12** und Methylamin ( $\text{B}_{0.5}\text{SiCN}_{1.5}$ ).

6.5.3  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

Bei  $^{29}\text{Si}$  entfallen im Vergleich zu  $^{11}\text{B}$  die störenden Effekte, die durch das Quadrupolmoment verursacht werden. Jedoch ist die Empfindlichkeit bei natürlicher Isotopenverteilung um fast zwei Größenordnungen geringer bei  $^{11}\text{B}$ . Spin-Gitter-Relaxationszeiten in der Größenordnung von einer Stunde für die B/Si/C/N-Keramiken führen dazu, dass man Spektren mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis erhält.

Wie bei  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  und  $\text{SiBC}_{0.8}\text{N}_{2.3}$  erhält man bei allen vier neuen Keramiken ein Signal im gleichen Bereich wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einer großen Halbwertsbreite (größer als in amorphem Siliciumnitrid <sup>[345]</sup>) (Abb. 88). Silicium liegt demnach in allen Keramiken in mehr oder weniger stark verzerrten  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern vor.

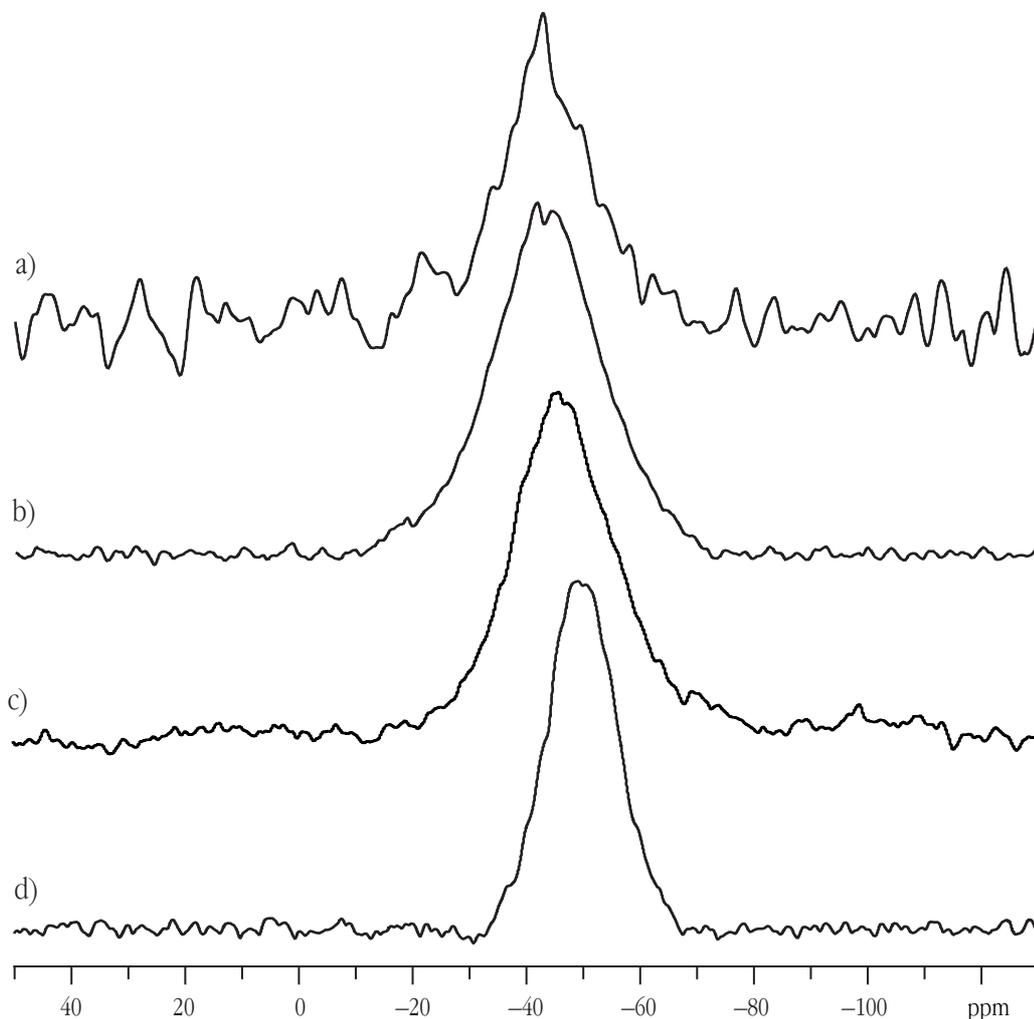


Abb. 88:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-Festkörper-Kernresonanzspektren der Keramiken  
 a) aus **9** und Ammoniak ( $\text{B}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}$ ),                      b) aus **9** und Methylamin ( $\text{BSi}_{0.5}\text{C}_{0.8}\text{N}_{1.5}$ ),  
 c) aus **15** und Methylamin ( $\text{BSiC}_{1.7}\text{N}_{2.3}$ ),                      d) aus **12** und Methylamin ( $\text{B}_{0.5}\text{SiCN}_{1.5}$ ).

6.5.4 XANES-Spektroskopie <sup>[346]</sup>

Die Lage des Absorptionsanstiegs und des ersten Maximums in den Bor K-XANES-Spektren hängt deutlich von der Elektronegativität des Bindungspartners ab (Abb. 89 a). Auch die Koordinationsgeometrie hat einen großen Einfluss auf das Spektrum, wie der Unterschied zwischen BN(*c*) und BN(*b*) zeigt. Die scharfe  $1s \rightarrow 2p (\pi^*)$  Resonanz fehlt im Spektrum des BN(*c*). Der Vergleich mit den Spektren der Keramiken zeigt, dass Bor wie in BN(*b*), also in Form trigonal planarer  $\text{BN}_3$ -Einheiten vorliegt. Die Keramiken wurden auch nach der Synthese und bei der Messung durchgehend unter Schutzgas gehandhabt. Bei allen Proben, die Luft ausgesetzt wurden, enthielt das Spektrum ein weiteres Maximum bei 193.8 eV, das die Anwesenheit von  $\text{BO}_3$ -Einheiten anzeigt. Dieses Maximum wurde sowohl bei Proben mit relativ hohem <sup>[42]</sup>, als auch bei Proben mit relativ geringem <sup>[347]</sup> Sauerstoffgehalt beobachtet. In den hier untersuchten, strikt unter Inertgas gehandhabten, Keramiken ist bei der entsprechenden Energie keine erhöhte Intensität feststellbar.

Die Untersuchungen an der Absorptionskante von Kohlenstoff sind besonders interessant, da andere Sonden wie NMR-Spektroskopie die Einbindung dieses Elements bisher nicht vollständig klären konnten. Kohlenstoff ist jedoch auch in der XANES-Spektroskopie ein problematisches Element, da die optischen Komponenten des Spektrometers immer mit organischen Verbindungen kontaminiert sind. Diese Kontamination liefert ein Signal um 288.5 eV. Dementsprechend kann auch von der fast kohlenstofffreien Keramik  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  ein Kohlenstoff K-XANES-Spektrum aufgenommen werden (Abb. 89 b). Über die Koordination des Restkohlenstoffes in dieser Probe ist keine verlässliche Aussage möglich, da das Maximum dieses Spektrums in dem Bereich liegt, der für die Kontamination erwartet wird. Das Spektrum von  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$  unterscheidet sich sehr deutlich davon. Das Maximum bei 286 eV kann demnach nicht durch Kontamination hervorgerufen sein. Form und Lage dieses Maximums ist am ehesten mit dem im Spektrum von Graphit zu vergleichen. Im Bereich zwischen 290 und 295 eV besteht zwischen den Spektren von Graphit und  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$  jedoch keine Ähnlichkeit. Die Art der Einbindung von Kohlenstoff kann somit auch durch XANES-Spektroskopie nicht abschließend geklärt werden. Eindeutig kann allerdings festgestellt werden, dass keine Graphit-artigen Ausscheidungen vorliegen. Der Kohlenstoff liegt offenbar nicht wie in einer der Referenzverbindungen vor. Für Kohlenstoff in Stickstoff-Umgebung stehen nur Referenzmaterialien wie Carbodiimide zur Verfügung, interessant wäre aber besonders ein Vergleich mit dem noch nicht herstellbaren Kohlenstoffnitrid ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ). Es ist anzunehmen, dass vor allem C–C- und C–N-Bindungen auftreten und Kohlenstoff in unterschiedlichen Koordinationen zu finden ist.

Die Lage der Absorptionskante in den Stickstoff K-XANES-Spektren (Abb. 89 c) der Keramiken deutet an, dass sie auf jeden Fall  $\text{NB}_3$ -Einheiten wie in BN(*b*) enthalten. Die gesamte Linienform ist rekonstruierbar durch die Überlagerung der Linienformen von BN(*b*) und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ob tatsächlich - wie zu erwarten - gemischte  $\text{NBSi}_2$ - und  $\text{NB}_2\text{Si}$ -Einheiten vorliegen oder eine Mischung aus  $\text{NB}_3$ - und  $\text{NSi}_3$ -Einheiten ist allein mit dieser Sonde nicht zu beantworten. Die etwas unterschiedliche

Linienform von  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$  im Vergleich zu  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  kann als Hinweis auf N–C-Bindungen aufgefasst werden.

Die Silicium K-XANES-Spektren der Referenzverbindungen (Abb. 89 d) zeigen, dass wie bei Bor die Resonanz deutlich von der Elektronegativität des Bindungspartners abhängt. Charakteristisch für  $\text{SiC}_4$ -Baueinheiten wie in Siliciumcarbid ist dabei weniger die Lage des Maximums, als der frühe Intensitätsanstieg bei etwa 1840 eV. Die Spektren der beiden Keramiken stimmen in Linienform und energetischer Lage gut mit dem Spektrum für amorphes Siliciumnitrid ( $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ) überein. In den Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist das Maximum dabei deutlich schmäler und stärker als in den amorphen Proben.<sup>[348]</sup> Dieser Effekt lässt sich vor allem auf stärker verzerrte  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder zurückführen. Silicium liegt somit in beiden Keramiken in Form verzerrter  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder vor.

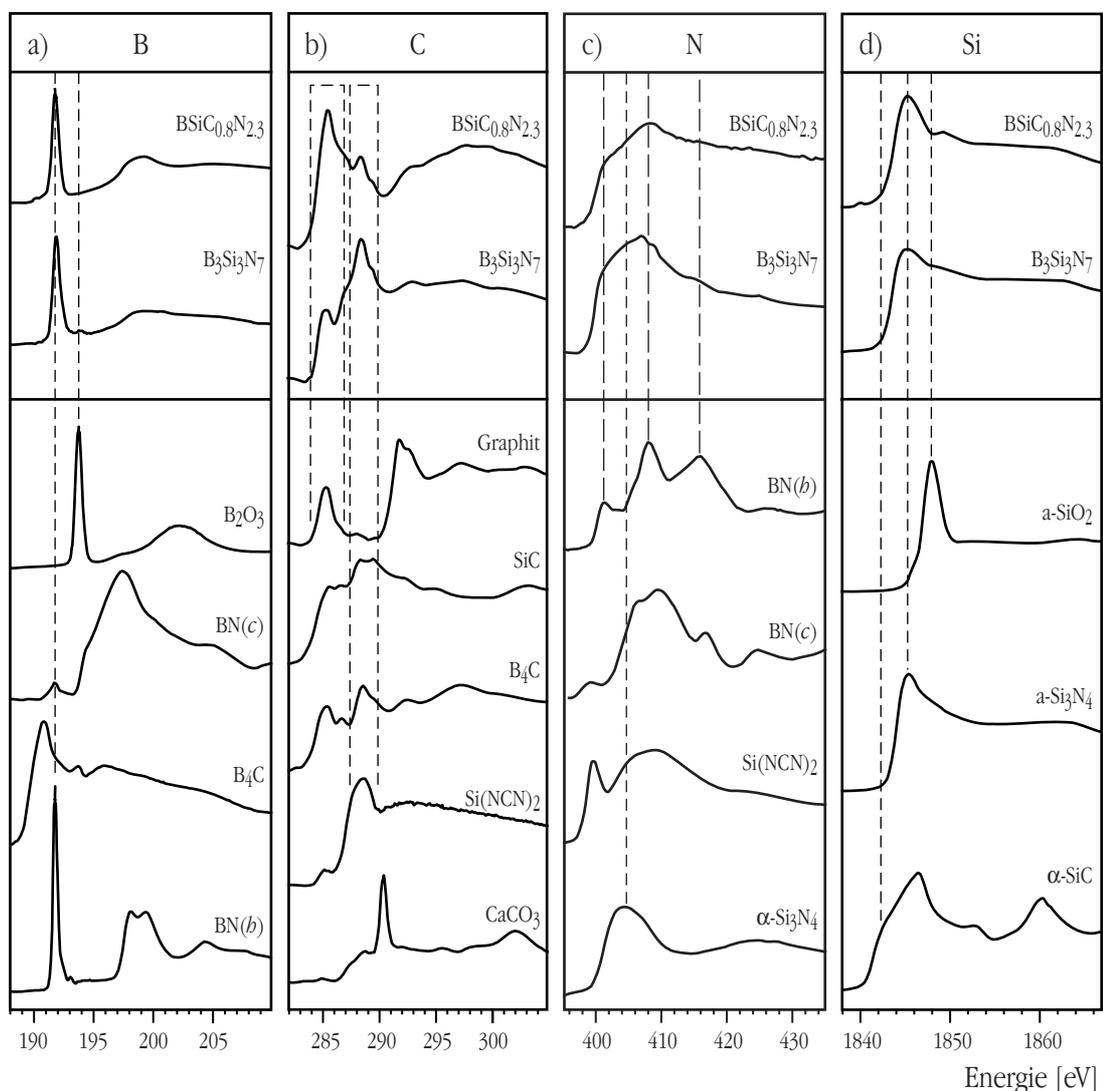


Abb. 89: XANES-Spektren von  $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$ ,  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  (oben) und Referenzverbindungen (unten) an den K-Kanten von a) Bor, b) Kohlenstoff, c) Stickstoff und d) Silicium (a- = amorph). Aufgetragen ist jeweils die Absorption in willkürlichen Einheiten.

## 6.6 Charakterisierung durch Röntgenbeugung

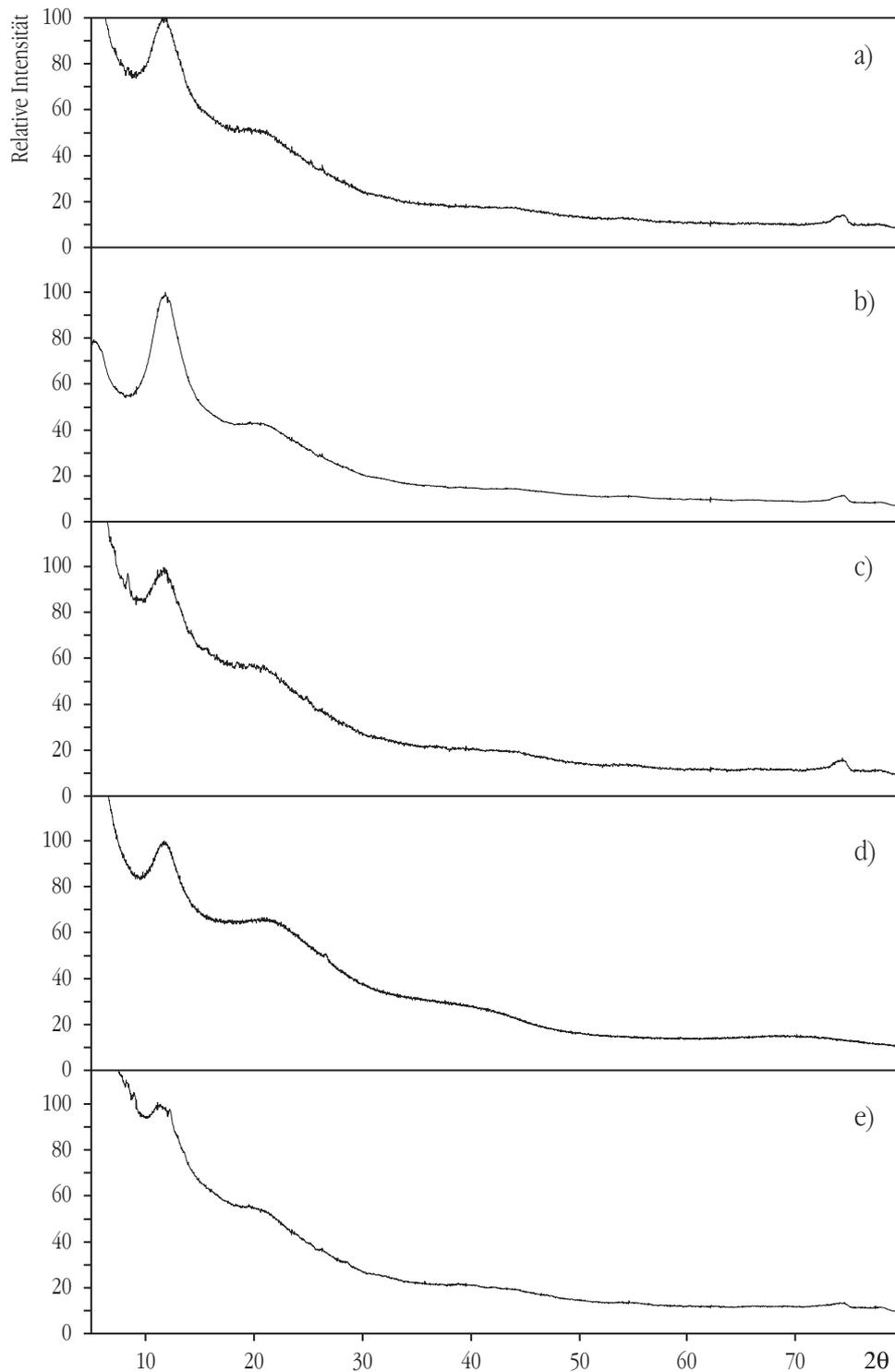


Abb. 90: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei 1400 °C ausgelagerten Keramiken.  
 a) aus **9** und Ammoniak ( $B_3Si_3N_{10}$ ),                      b) aus **9** und Methylamin ( $BSi_{0,5}C_{0,8}N_{1,5}$ ),  
 c) aus **15** und Methylamin ( $BSiC_{1,7}N_{2,3}$ ),                      d) aus **12** und Methylamin ( $B_{0,5}SiCN_{1,5}$ ),  
 e) aus **12** gemischt mit **16** und Methylamin ( $B_{0,9}SiC_xN_y$ ).

Zur Überprüfung der Kristallinität wurden von allen Keramiken, nach ihrer Synthese bei 1400 °C, Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abb. 90). Alle Keramiken erwiesen sich dabei als vollständig röntgenamorph.

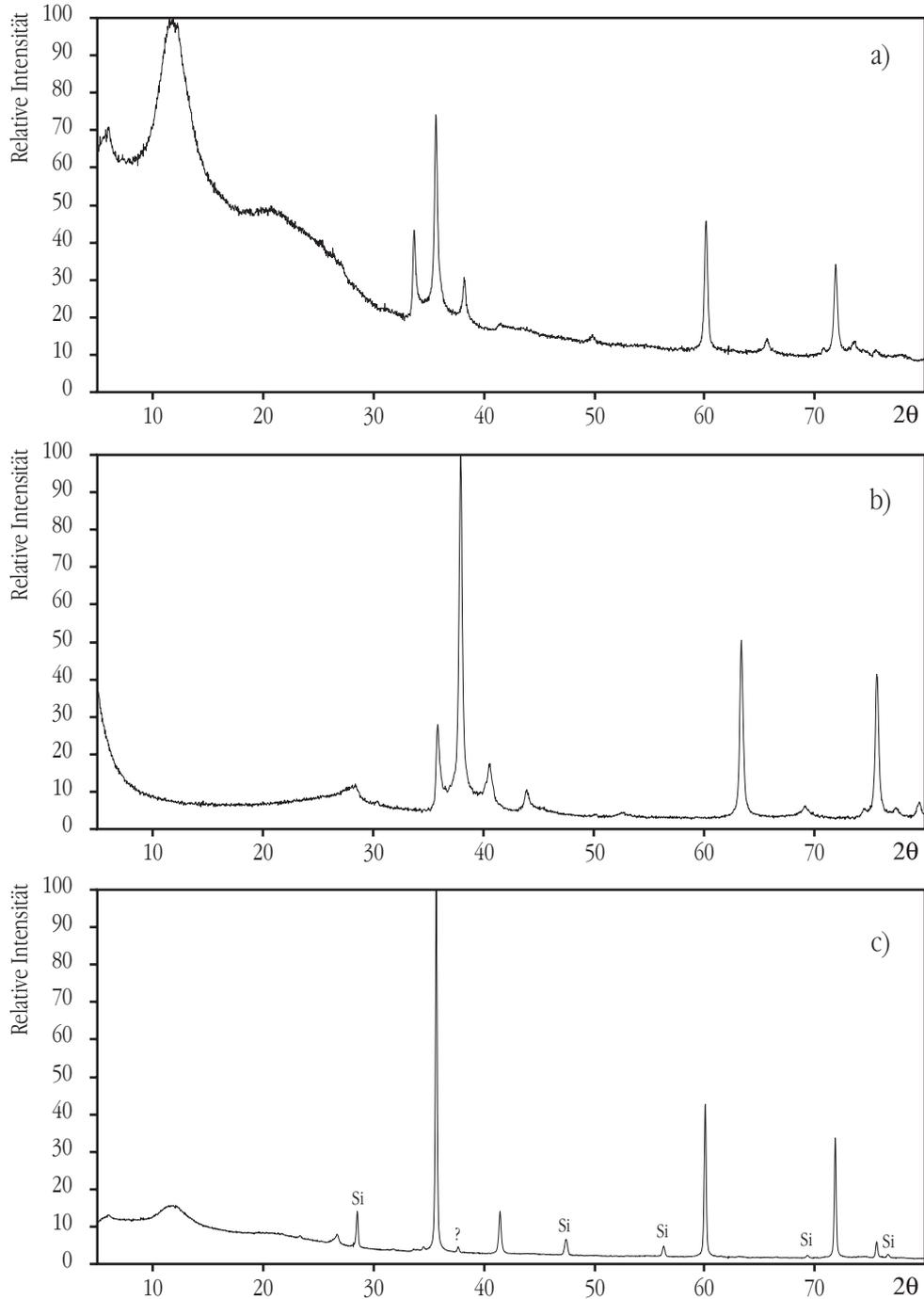


Abb. 91: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der in der Hochtemperatur-DTA bei 2000 °C ausgelagerten Keramiken.  
 a) aus **15** und Methylamin ( $\text{BSiC}_{1.7}\text{N}_{2.3}$ ),  
 b) aus **13** und Methylamin ( $\text{BSiCN}_{1.8}$ ),  
 c) aus **12** und Methylamin ( $\text{B}_{0.5}\text{SiCN}_{1.5}$ ).  
 (alle nicht anders gekennzeichneten Reflexe lassen sich SiC-Modifikationen zuordnen)

Weitere Pulverdiffraktogramme wurden von den Proben aufgenommen, die bei der Hochtemperatur-DTA auf 2000 °C erhitzt worden sind. Es ist bisher kein Material bekannt, das nach Auslagerung bei dieser Temperatur vollständig röntgenamorph bleibt. So sind auch hier in allen Diffraktogrammen Beugungsreflexe zu erkennen (Abb. 91). In allen Fällen ist dabei die Kristallisation von Siliciumcarbid zu beobachten. Das Diffraktogramm der Keramik aus **12** ( $B_{0.5}SiCN_{1.5}$ , Abb. 91 c) zeigt zusätzlich die Kristallisation von elementarem Silicium. Eine vergleichbare Beobachtung an anderen B/Si/C/N-Keramiken ist bisher nicht bekannt. Kristalline Nitride wie Siliciumnitrid oder Bornitrid bilden sich nicht. Im Vergleich der Diffraktogramme zeigt sich, dass bei der Keramik aus **15** und Methylamin der kristalline Anteil am geringsten ist.

### 6.7 Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop

Die Abbildung typischer Ansichten der Keramiken ist bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Synthese erfolgt (Kapitel 6.1 bis 6.2, ab Seite 138). Auch nach Auslagerung bei 2000 °C in der Hochtemperatur-DTA zeigten die meisten Keramiken im Rasterelektronenmikroskop kein verändertes Erscheinungsbild.

Eine Ausnahme macht die Keramik aus **12** ( $B_{0.5}SiCN_{1.5}$ ). Diese ist nach der Auslagerung wesentlich stärker kristallisiert als die anderen Keramiken (siehe Abb. 91). Bereits im Lichtmikroskop sind bei dieser Probe dunkle glänzende Ausscheidungen in hellerer Matrix zu erkennen (Abb. 92). Im Rasterelektronenmikroskop treten die Ausscheidungen als verwachsene Kristallagglomerate hervor (Abb. 93). In einem anderen Bereich der Probe (Abb. 94) liegen teilweise auch einkristalline Ausscheidungen vor. Aufgrund der Farbe (Abb. 92) ist anzunehmen, dass es sich bei den Ausscheidungen um das im Pulverdiffraktogramm identifizierte elementare Silicium handelt.

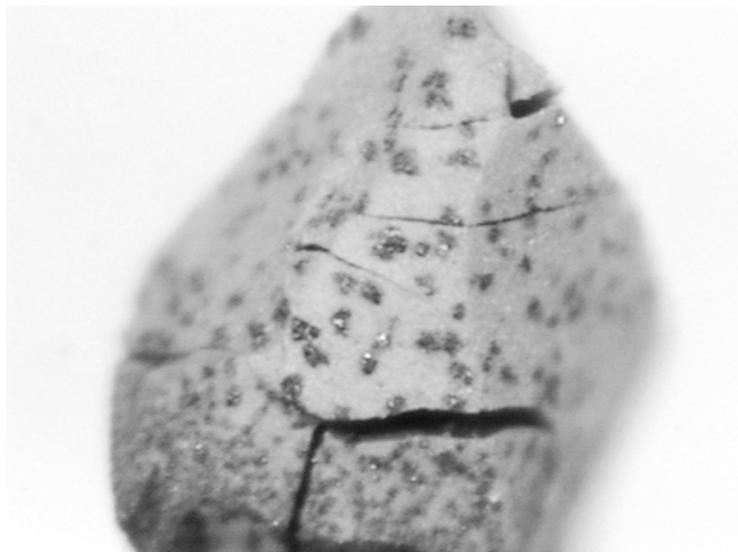


Abb. 92: Lichtmikroskopische Aufnahme der Keramik aus **12** und Methylamin ( $B_{0.5}SiCN_{1.5}$ ) nach Auslagerung bei 2000 °C. (110fache Vergrößerung)

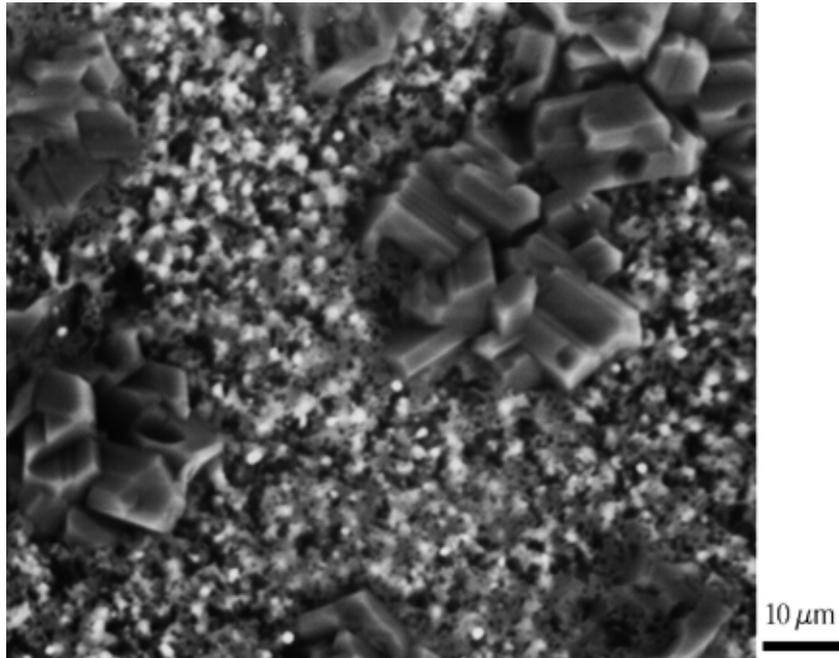


Abb. 93: REM-Aufnahme der Keramik aus **12** und Methylamin ( $B_{0,5}SiCN_{1,5}$ ) nach Auslagerung bei 2000 °C. (1000fache Vergrößerung)

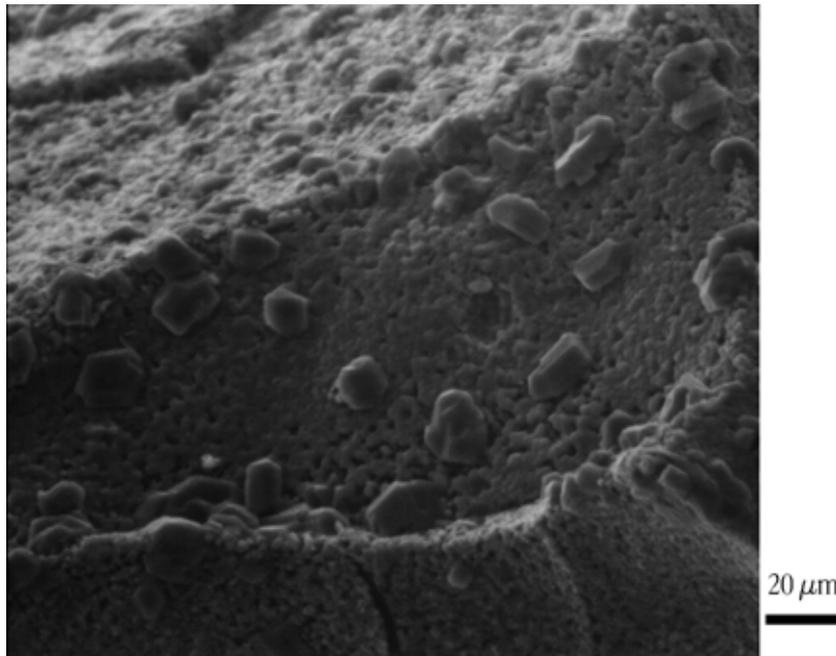


Abb. 94: REM-Aufnahme der Keramik aus **12** und Methylamin ( $B_{0,5}SiCN_{1,5}$ ) nach Auslagerung bei 2000 °C. (500fache Vergrößerung)

## 6.8 Bestimmung der Paarverteilungsfunktion (PDF) durch Elektronenbeugung <sup>[349]</sup>

Vor der Aufnahme wurde jeweils untersucht, ob die Probe vollständig amorph ist. Dies gilt als erfüllt, wenn im Elektronenstreubild auch bei Verkippung keinerlei Beugungsreflexe auftreten. Durch Elektronenbeugung lassen sich kristalline Bereiche aufspüren, die um mehr als eine Größenordnung kleiner sind, als die durch Röntgenbeugung detektierbaren.

Für die Elektronenstreuexperimente wurde der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen herausgefiltert (vergleiche Kapitel 2.7.2, Seite 8). Die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen wurde bis zu einem Streuvektor  $Q = 2\pi \cdot \sin\theta/\lambda$  von  $350 \text{ nm}^{-1}$  detektiert. Aus der integrierten Streuintensität wurde die reduzierte Interferenzfunktion  $i(Q)$  ermittelt und durch Fouriertransformation die PDF erhalten. <sup>[350, 351]</sup>

Die Paarverteilungsfunktion  $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$  beschreibt die Differenz aus der makroskopischen Teilchendichte ( $\rho_0$ ) und der, über alle Atome gemittelten lokalen Dichte ( $\rho$ ) in Abhängigkeit vom Abstand  $r$ . Die Maxima dieser Funktion entsprechen damit bevorzugten Atomabständen.

Bei einer totalen PDF können Maxima durch Überlagerung verschiedener gleich großer Atompaarabstände gebildet werden. Eine elementspezifische Unterscheidung von B-B- und N-N-Abständen wie in BN(*b*) oder von B-N wie in BN(*b*) und C-C wie in Graphit ist daher nicht möglich.

Untersucht wurden die kohlenstofffreie Keramik aus **1** ( $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$ , Abb. 95) sowie die kohlenstoffhaltigen Keramiken aus **1** und **13** ( $\text{BSiC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$ , Abb. 96;  $\text{BSiCN}_{1,8}$ , Abb. 97). Die Maxima der drei Paarverteilungsfunktionen liegen bei Werten, die unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens als gleich angesehen werden können. Die Zuordnung der Maxima zu Atompaarabständen ist in Tabelle 46 zusammengestellt. Die erste Koordinationssphäre von Bor und Silicium besteht demnach in allen drei Keramiken aus Stickstoff. Das scharfe Maximum des Si–N-Abstandes bei 172 pm zeigt zudem, dass die in den NMR-Experimenten festgestellte Verzerrung der  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder kaum auf die Streuung von Bindungslängen zurückzuführen ist. Die Unregelmäßigkeit des amorphen Netzwerkes muss sich demnach ganz besonders in einer breiten Streuung der N–Si–N-Bindungswinkel auswirken.

Deutliche Unterschiede gibt es bei den Intensitäten der einzelnen Maxima. Im Vergleich der drei Proben - die sich im wesentlichen durch ihren Kohlenstoffgehalt unterscheiden - kann damit auf Abstände geschlossen werden, die mit dem Einbau von Kohlenstoff zusammenhängen. In der kohlenstoffreichen Keramik zusätzlich auftretende Abstände sind vor allem um 147 pm sowie um 252 pm und 390 pm zu finden. Kohlenstoff kann demnach in C–C- oder C–N-Bindungen vorliegen. Si–C-Bindungen sind - in Übereinstimmung mit den NMR-Ergebnissen - unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse für  $\text{B}_3\text{Si}_3\text{N}_7$  korrelieren mit den Ergebnissen aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an isotopensubstituierten Proben. <sup>[352, 353]</sup>

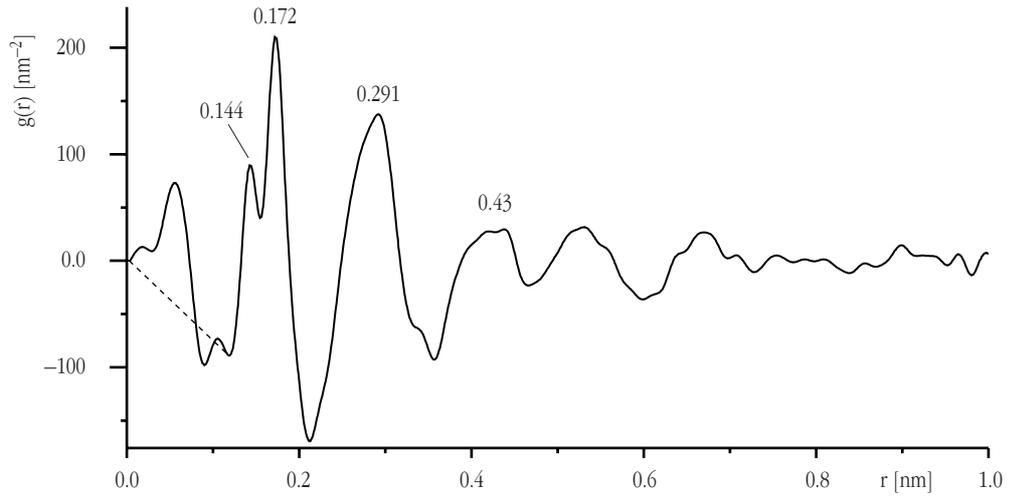


Abb. 95: PDF von  $B_3Si_3N_7$ .

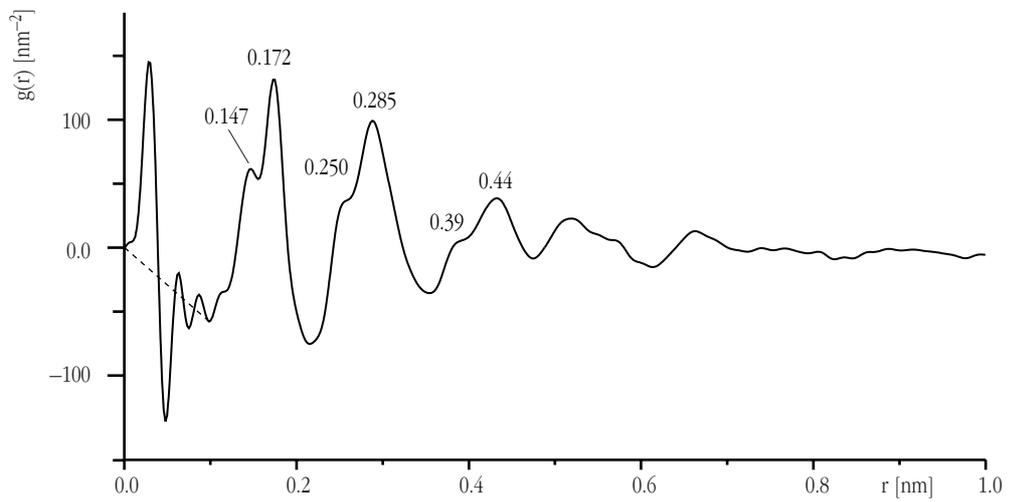


Abb. 96: PDF von  $BSiC_{0.8}N_{2.3}$ .

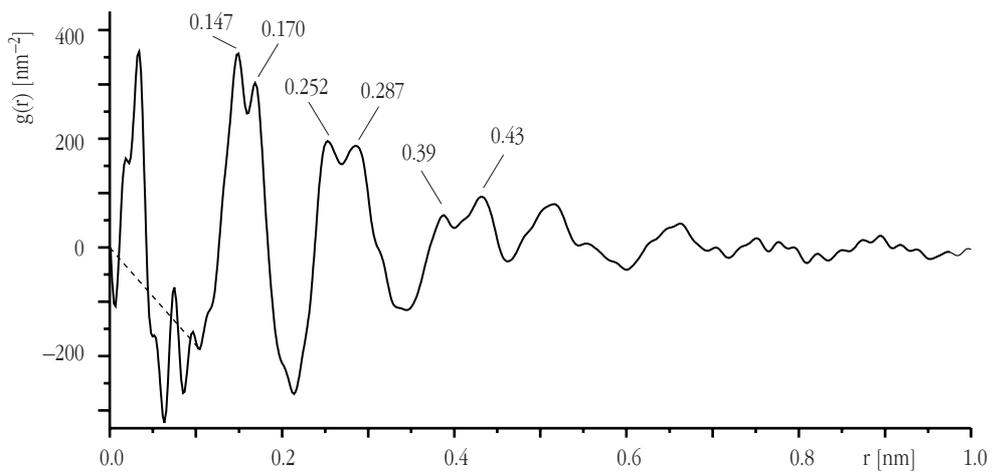


Abb. 97: PDF der Keramik aus **13** ( $BSiCN_{1.8}$ ).

Tab. 46: Zuordnung der Atompaarabstände und Vergleich zu kristallinen Referenzen.

Abstand [pm]	Zuordnung	Referenz
1.45 {	B–N C–N C–C	BN( <i>b</i> ) Summe der Kovalenzradien Graphit
1.72	Si–N	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
2.52	B–B, N–N	BN( <i>b</i> )
2.85 {	B–N Si–Si, N–N	BN( <i>b</i> ) Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

## 6.9 Elektronenspektroskopische Abbildung (ESI) <sup>[349]</sup>

Um auf Inhomogenitäten in der Elementverteilung mit größtmöglicher lateraler Auflösung zu prüfen wurden von B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub> und SiBC<sub>0,8</sub>N<sub>2,3</sub> Elementverteilungsbilder aller Hauptbestandteile angefertigt. Die Abbildungen 98 und 99 zeigen jeweils ein Hellfeldbild elastisch gestreuter Elektronen (a) und Elementverteilungskarten desselben Probenbereichs (b bis d bzw. e). Geringfügig unterschiedliche Positionen des abgebildeten Bereichs sind durch Probenbewegungen zwischen den einzelnen Aufnahmen hervorgerufen. Die Hellfeldaufnahmen sind im Unterfokus aufgenommen und zeigen den typischen „körnigen“ Kontrast amorpher Substanzen im Bereich unterhalb von 0.3 nm. Ein solcher Kontrast wird durch elastische Streuprozesse hervorgerufen. Darum sollten Details unter etwa 0.7 nm nicht interpretiert werden, auch wenn die Abbildungen mit höherer Auflösung aufgenommen wurden. Bis zu dieser Auflösung sind in beiden Keramiken alle Elemente homogen verteilt. Es kommt zu keiner Entmischung, Ausscheidung oder Cluster-Bildung. In den Randbereichen der Proben konnte die Probendicke aus dem Intensitätsverhältnis aus elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen auf < 5 nm abgeschätzt werden. Auch in diesem Bereich sind keinerlei Inhomogenitäten zu erkennen. Scheinbare Intensitätsunterschiede sind auf die keilförmig anwachsende Probendicke (besonders in Abb. 99 e) oder die fokussierte Ausleuchtung (besonders in Abb. 99 b) zurückzuführen.

An geeigneten kristallinen Proben konnte belegt werden, dass mit dem verwendeten TEM Abstände unterhalb von 0.5 nm aufgelöst werden können. <sup>[26]</sup> Phasenseparationen wie sie bei borfreien Keramiken <sup>[354]</sup> oder anderen B/Si/C/N-Keramiken <sup>[355]</sup> gefunden wurden, können demnach bei den untersuchten Keramiken sicher ausgeschlossen werden.

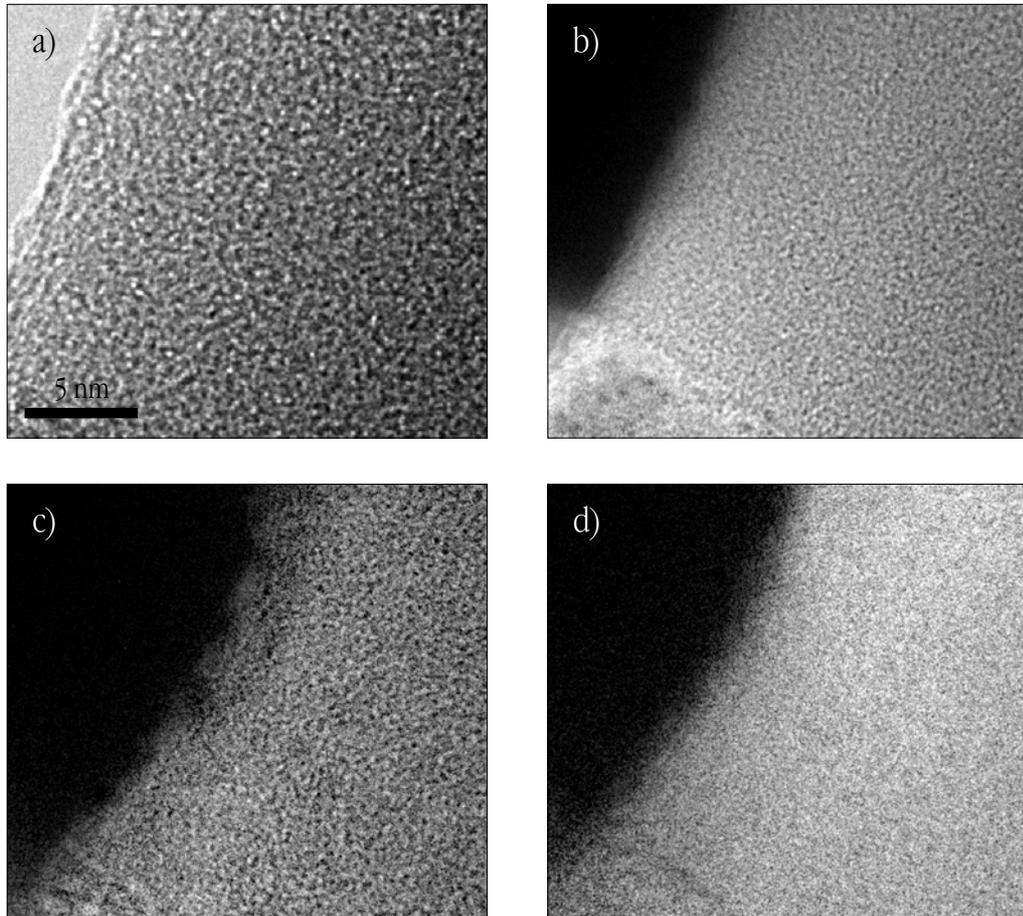


Abb. 98: a) Hellfeldabbildung von  $B_3Si_3N_7$ . Elektronenspektroskopische Abbildungen des gleichen Bereiches mit den Elementen b) Silicium, c) Bor und d) Stickstoff.

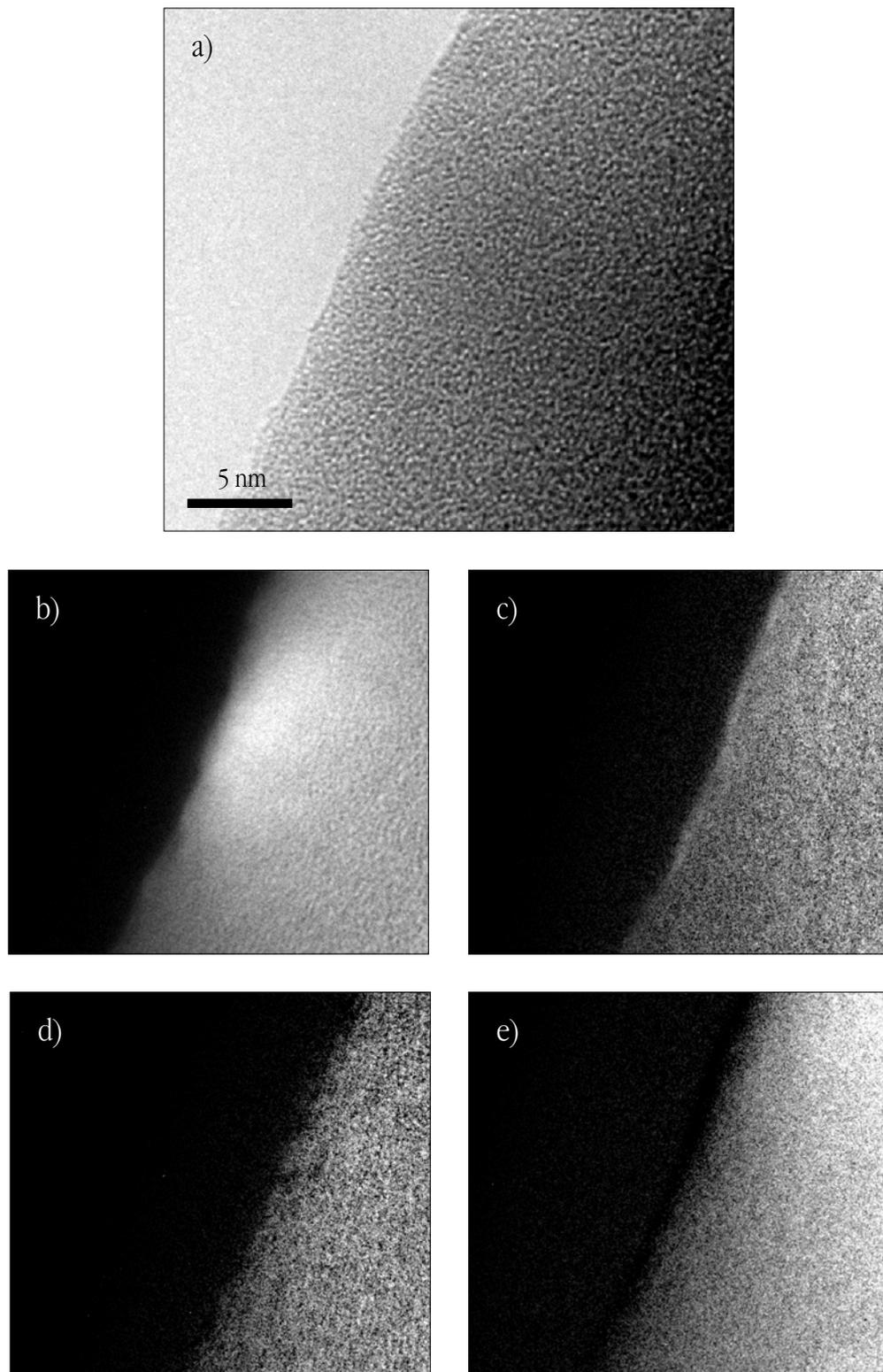


Abb. 99: a) Hellfeldabbildung von  $\text{SiBC}_{0,8}\text{N}_{2,3}$ . Elektronenspektroskopische Abbildungen des gleichen Bereiches mit den Elementen b) Silicium, c) Bor, d) Stickstoff und e) Kohlenstoff.

## 7 Zusammenfassung und Diskussion

### *Synthese neuer Einkomponentenvorläufer*

Si–N–B-Brücken in Einkomponentenvorläufern wurden bisher nur durch Silazanspaltung, Stannanzspaltung oder Transmetallierung geknüpft. Auf die einfachste und eigentlich auch universellste Knüpfungsmethode - die Dehydrohalogenierung - wurde bisher nie zurückgegriffen, da diese Knüpfung nicht mit den für die Vernetzung notwendigen reaktiven Endgruppen kompatibel zu sein schien. Durch einen vollkommen neuen Syntheseweg konnte jetzt gezeigt werden, dass durch schrittweise Dehydrohalogenierung selektiv Si–N–B-Brücken aufgebaut werden können. Die Reaktion muss - um steuerbar zu sein - in der Gasphase durchgeführt werden. Auf diese Weise erfolgte erstmals die Reindarstellung von Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA). Weiterhin konnte durch die erstmalige Synthese der entsprechenden *Si*-Methyl-Verbindung Dichlorboryldichlor(methyl)silyl-methyl-amin gezeigt werden, dass die Reaktion, problemloser als die Silazanspaltung, auf unterschiedlich substituierte Edukte übertragbar ist.

Die anfangs zyklisch durchgeführte Synthese ist auch mit kontinuierlicher Prozessführung durchführbar. Für den ersten der zwei Reaktionsschritte wurde dies bereits überzeugend belegt. Entscheidend von Vorteil für die neue lösungsmittelfreie Gasphasensynthese ist, dass bereits mit einem kleinen Reaktor ein relativ großer Durchsatz erzielt werden kann. Nach Entwicklung eines optimierten Prototyps kann man durch Einsatz mehrerer parallel geschalteter Reaktoren zu größeren Produktmengen gelangen. Ein „scaling up“ durch die Anzahl statt durch die Größe der Reaktoren, ein wesentliches Element einer unter dem Begriff „Mikroreaktionstechnik“ eingeführten Variante der chemischen Verfahrenstechnik, bietet vielfältige Vorteile.

- Die Prozessgrößen skalieren linear mit dem Produktionsvolumen, sie müssen also nicht nachoptimiert werden.
- Die Sicherheit der Anlage wird durch kleinere Gefäße erhöht.
- Die Reaktionen sind selektiver und die Reaktionszeiten kürzer.
- Ein Totalausfall der gesamten Produktion ist unwahrscheinlich.
- Der aktuelle Ausstoß kann jederzeit dem Bedarf angepasst werden.
- Ein schnellerer Transfer von Forschungsergebnissen in die Produktion ist möglich.

Aus diesen Gründen werden für Reaktionen dieser Art bereits Apparaturgrößen im sub-Millimeter-Bereich (Mikroreaktoren) diskutiert oder verwendet. <sup>[356]</sup>

Die Edukte zur Synthese von DMTA sind kostengünstiger als bei allen alternativen Einkomponentenvorläufern. Dies überrascht nicht, da es sich bei der Synthese um die direkte Reaktion der einfachsten möglichen Edukte handelt. Ein weiterer Vorteil - speziell von DMTA - ist der hohe Schmelzpunkt von etwa 8 °C. Bereits bei leichter Kühlung fällt die Verbindung kristallin an. Lagerung, Handhabung und Transport werden dadurch wesentlich vereinfacht.

Mit 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-cyclodisilazan konnte ein noch höher schmelzender Einkomponentenvorläufer erstmals synthetisiert werden. Die Kristallstruktur wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse am Einkristall aufgeklärt.

Es wurden verschiedene Einkomponentenvorläufer mit unterschiedlichen B:Si-Verhältnissen synthetisiert. Besonders die Hochtemperatur-Thermoanalysen zeigen jedoch, dass die besten Eigenschaften bei Keramiken mit einem äquimolaren B:Si-Verhältnis - wie in der neuen Keramik aus DMTA - erreicht werden. Eine Keramik mit doppeltem Bor-Anteil scheint nicht schlechter, aber auch nicht besser zu sein, ist allerdings zwangsläufig teurer.

### *Synthese von präkeramischen Polymeren und Keramiken*

Es wurden unterschiedliche Möglichkeiten getestet, Si–N–B-Einkomponentenvorläufer zu vernetzen. Die Dehydrochlorierung mit Methylamin hat sich dabei eindeutig als die beste erwiesen. Weder die Polymere, noch die Keramiken, die durch Dehydrohalogenierung oder Transaminierung mit Ammoniak hergestellt wurden, können vergleichbare Eigenschaften aufweisen.

Die Polymere aus den neuen chlorierten Einkomponentenvorläufern sind schmelzbar und löslich. Sie lassen sich für Infiltrationen, Beschichtungen und zur Herstellung von keramischen Fasern verwenden.

Das aufgestellte Konzept für die Synthese von Keramiken mit durchstimmbarem B:Si-Verhältnis konnte an einem Beispiel bestätigt werden. Hierbei werden Einkomponentenvorläufer mit unterschiedlichem B:Si-Verhältnis, aber identischen reaktiven Endgruppen als Mischung vernetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Keramik vollständig amorph bleibt und genau das durch die Mischung der molekularen Vorläufer vorgegebene B:Si-Verhältnis hat. Zu einer Phasenseparation kommt es nicht.

Der Schwerpunkt der Arbeiten lag zwar auf der Seite der kohlenstoffhaltigen Keramiken, da diese die besseren Eigenschaften aufweisen, aber auch bei der Synthese kohlenstofffreier Keramiken konnten Fortschritte erzielt werden.

Die Reihe der bekannten stöchiometrischen ternären Nitride ( $B_3Si_6N_{11}$ <sup>[76]</sup> und  $B_3Si_3N_7$ <sup>[12]</sup>) wurde durch die neue Verbindung  $B_6Si_3N_{10}$  ergänzt. Weiterhin konnte  $B_3Si_3N_7$  durch ein optimiertes Syntheseverfahren in vormals nicht erreichter Reinheit und Qualität dargestellt werden.

### *Charakterisierung der Keramiken*

Neue Erkenntnisse konnten über die atomare Struktur von  $B_3Si_3N_7$  und  $B_6Si_3N_{10}$  gewonnen werden. Bereits bei ihrer ersten Erwähnung wurde durch Festkörper-NMR-Untersuchungen

festgestellt, dass Bor von drei und Silicium von vier Stickstoff-Atomen umgeben ist.<sup>[12]</sup> Durch DOR-NMR-Experimente<sup>[343]</sup>, XANES-Spektroskopie<sup>[346]</sup> und Bestimmung der Paarverteilungsfunktion durch Elektronenbeugung<sup>[349]</sup> konnte jetzt übereinstimmend die Geometrie dieser Koordinationen bestimmt werden. Die Umgebung von Bor ist nahezu perfekt trigonal planar. Ein Unterschied zur Referenzsubstanz BN(*b*) konnte nur in einer geringen Streuung der Quadrupolkopplungskonstante um etwa 5 % festgestellt werden. In dieser Streuung spiegeln sich vor allem Unterschiede in der übernächsten Koordinationssphäre wieder. Anders sieht es in der Umgebung der Silicium-Atome aus. Hier ist bereits in der ersten Koordinationssphäre eine größere Streuung von Bindungswinkeln zu finden, als in amorphen und allen kristallinen Modifikationen von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ohne dass dabei die Si–N-Bindungslängen wesentlich stärker variieren. Durch weitere Sonden wurde damit die zuvor<sup>[144, 331]</sup> gewonnene Erkenntnis untermauert, dass Bor in den amorphen Netzwerken seinen Koordinationsanspruch auf Kosten von Silicium durchsetzt.

Es ist auffällig, dass durch keine spektroskopische Sonde B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>7</sub> und BSiC<sub>0,8</sub>N<sub>2,3</sub> deutlich unterschieden werden können. Nach den Ergebnissen der quantitativen Analyse sind zudem beide Keramiken durch die Summenformel B<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>*x*</sub>N<sub>7</sub> beschreibbar.<sup>20</sup> Die B/Si/N-Gerüste beider Keramiken dürften nahezu identisch sein. Kohlenstoff scheint nur mit sich selbst und wahrscheinlich mit Stickstoff verknüpft. Da größere Ausscheidungen von Kohlenstoff auszuschließen sind, ist anzunehmen, dass sich Kohlenstoff(/Stickstoff)-Bänder durch das Borsiliciumnitrid-Netzwerk winden.

<sup>20</sup> Die allgemeine Formel trifft auch auf die neue Keramik aus DMTA zu und kann auch auf andere B/Si/C/N-Keramiken übertragen werden.<sup>[42]</sup>

## 8 Literatur

Vollständige Titel aller abgekürzten Zeitschriften (nach Abkürzung alphabetisch sortiert)

Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica
Acta Crystallogr. Sect. C	Acta Crystallographica, Section C
Adv. Inorg. Chem. Radiochem.	Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry
Adv. Mater.	Advanced Materials
Adv. Organomet. Chem.	Advances in Organometallic Chemistry
Adv. Perform. Mater.	Advanced Performance Materials
Angew. Chem.	Angewandte Chemie
Ann. Phys.	Annalen der Physik (und Chemie)
Ann. Rev. Mater. Sci.	Annual Review of Materials Science
Appl. Organomet. Chem.	Applied Organometallic Chemistry
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.	Berichte der Bunsen-Gesellschaft (für Physikalische Chemie)
Ber. Dtsch. Chem. Ges.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Ber. Dtsch. Keram. Ges.	Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft
Bull. of the Acad. Sci. USSR	Bulletin of the Academy of Science of the USSR
Ceram. Eng. Sci. Proc.	Ceramic Engineering & Science Proceedings
Ceram. Forum Int.	Ceramic Forum International (CFI)
Ceram. Int.	Ceramics International
Chem. Ber.	Chemische Berichte
Chem. Commun.	Chemical Communications
Chem. Eur. J.	Chemistry - A European Journal
Chem. Lett.	Chemistry Letters
Chem. Mater.	Chemistry of Materials
Chem. Rev.	Chemical Reviews
Chem. Unserer Zeit	Chemie in unserer Zeit
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung
Chem.-Ing.-Tech.	Chemie - Ingenieur - Technik
Composites A	Composites Part A: Applied Science and M xx
Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.	Current Opinion in Solid State & Materials Science
Eur. J. Inorg. Chem.	European Journal of Inorganic Chemistry
Eur. J. Solid State Inorg. Chem.	European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry
Fres. J. Anal. Chem.	Fresenius' Journal of Analytical Chemistry
Fresenius' Z. Anal. Chem.	Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie
Inorg. Chem.	Inorganic Chemistry
Inorg. Nucl. Chem. Lett.	Inorganic and Nuclear Chemistry Letters

---

Inorg. Syn.	Inorganic Synthesis
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk	Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R., Otdelenija Khimii Nauk
J. Alloys Compds	Journal of Alloys and Compounds
J. Am. Ceram. Soc.	Journal of the American Ceramical Society
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
J. Anal. Atom. Spectrom.	Journal of Analytical Atomic Spectrometry
J. Appl. Phys.	Journal of Applied Physics
J. Appl. Polym. Sci.	Journal of Applied Polymer Science
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society
J. Chem. Soc. A	Journal of the Chemical Society A
J. Chem. Soc. Dalton Trans.	Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.	Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena
J. Eur. Ceram. Soc.	Journal of the European Ceramic Society
J. Inorg. Nucl. Chem.	Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
J. Magn. Reson.	Journal of Magnetic Resonance
J. Mater. Chem.	Journal of Materials Chemistry
J. Mater. Res.	Journal of Materials Research
J. Mater. Sci.	Journal of Materials Science
J. Mater. Sci. Lett.	Journal of Materials Science Letters
J. Microsc.	Journal of Microscopy
J. Non-Cryst. Solids	Journal of Non-Crystalline Solids
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. Organomet. Chem.	Journal of Organometallic Chemistry
J. Phys.: Condens. Matter	Journal of Physics / Condensed Matter
J. Prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. Prakt. Chem. - Chem. Ztg	Journal für praktische Chemie - Chemiker Zeitung
J. Science	The Journal of science and the arts
J. Sol-Gel Sci. Tech.	Journal of Sol-Gel Science and Technology
Key. Eng. Mater.	Key Engineering Materials
Liebigs Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie
Mat. Res. Innovat.	Materials Research Innovations
Mat. Res. Soc. Symp. Proc.	Materials Research Society Symposium Proceedings
Mater. Sci. Eng.	Materials Science and Engineering
Metall. Trans. A	Metallurgical Transactions / A
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nachr. Chem. Tech. Lab.	Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium
Nature	Nature (London)
Naturwissenschaften	Naturwissenschaften
Organomet. Chem. Rev. Sect. A	Organometallic Chemistry Reviews / A

Organometallics	Organometallics
Phys. Bl.	Physikalische Blätter
Polyhedron	Polyhedron
Polym. Prepr.	Polymer Preprints
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society
Pure Appl. Chem.	Pure and Applied Chemistry
Science	Science
Solid State Ionics	Solid State Ionics
Solid State Nucl. Magn. Reson.	Solid State Nuclear Magnetic Resonance
Spektr. der Wissensch.	Spektrum der Wissenschaft
Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.	Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry
Trans. Br. Ceram. Soc.	Transactions of the Britain Ceramic Society
Ultramicroscopy	Ultramicroscopy
Ultrastruc. Process. Ceram.	Proceedings of the International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites
Z. Anorg. Allg. Chem	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie
Z. Naturforsch. A	Zeitschrift für Naturforschung, A: Physical Sciences
Z. Naturforsch. B	Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences

Bei allen Patenten wird das aussagekräftigere Prioritätsdatum und nicht das Datum der Erteilung in einem der Anmeldestaaten genannt. Soweit vorhanden wird das Deutsche oder das US Patent zitiert.

- 1 E. Gugel, G. Leimer, *Chem.-Ing.-Tech.* 69 (1997) 55–62.  
„Ingenieurkeramik in der Verfahrenstechnik Alternativen für konventionelle Werkstoffe“
- 2 F. Aldinger, H. J. Kalz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 381–91.  
„Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken“
- 3 W. D. G. Böcker, R. Hamminger, J. Heinrich, J. Huber, A. Roosen, *Adv. Mater.* 4 (1992) 169–78.  
„Covalent High Performance Ceramics“
- 4 W. I. Ratzel, *Chem.-Ing.-Tech.* 62 (1990) 86–91.  
„Keramische Werkstoffe“
- 5 F. Wöhler, *Ann. Phys.* 102 (1857) 317–8.  
„Ueber Stickstoffsilicium und Stickstoffbor“
- 6 J. Berzelius, *Ann. Phys.* 36 (1810) 89–102.  
„Zerlegung der Kieselsäure durch gewöhnliche chemische Mittel“
- 7 C. Lea, *Trans. Br. Ceram. Soc.* 40 (1941) 93–118.  
„Silicon Carbide and its Use as a Refractory Material“

- 8 W. H. Balmain, *J. Prakt. Chem.* 27 (1842) 422–30.  
„Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen“
- 9 M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.* 12 (2000) 883–7.  
„Spinel-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement“
- 10 G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann (Bayer AG, Leverkusen); DE 22 43 527; US 3,892,583; (DE: 5.09.1972); [C. A. 81:126134].  
„Production of Shaped Articles of Silicon Carbide and Nitride“
- 11 W. Verbeek (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 22 18 960; US 3,853,567; (DE: 19.04.1972); [C. A. 80:98019].  
„Production of Shaped Articles of Homogenous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride“
- 12 H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) 821–6.  
„Synthesis of Advanced Ceramics in the Systems Si-B-N and Si-B-N-C Employing Novel Precursor Compounds“
- 13 H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* 109 (1997) 338–54.  
„Moderne Hochleistungskeramiken - amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern“
- 14 P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science* 285 (1999) 699–703.  
„Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications“
- 15 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage (1987).
- 16 WINNMR, *Bruker-Franzen Analytik* (1997) Version 6.0.
- 17 XPOW, *STOE & Cie, Darmstadt* (1999) Version 1.05.
- 18 JCPDS, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.
- 19 ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*.
- 20 WINGX, L. J. Farrugia, University of Glasgow, Großbritannien (1999) Version 1.62.
- 21 SHELXS-93, *G. M. Sheldrick, Universität Göttingen* (1993).
- 22 CADSHL, *J. Kopf, Universität Hamburg*, Version 3.10.
- 23 BBEEdit Lite, *Bare Bones Software, Bedford, MA, USA* (1999) Version 4.6.
- 24 SHELXS-86, *G. M. Sheldrick, Universität Göttingen* (1986).
- 25 SHELXL-97, *G. M. Sheldrick, Universität Göttingen* (1997).
- 26 Diamond, *Crystal Impact, Bonn* (1999) Version 2.1.a.
- 27 F. Hofer, P. Warbichler, W. Grogger, *Spektr. der Wissensch.* (1998) 48–54.  
„Nano-Analyse im Elektronenmikroskop“
- 28 B. Freitag, W. Mader, *J. Microsc.* 194 (1999) 42–57.  
„Element specific imaging with high lateral resolution: an experimental study on layer structures“

- 
- 29 MacOS, *Apple Computer Inc., Cupertino, CA, USA* (1999) Version D1-9.0.4.
- 30 RagTime, *B & E Software GmbH, Hilden* (2000) Version 5.5.1.
- 31 Illustrator, *Adobe Systems Inc.* (1997) Version 7.0.1.
- 32 Photoshop, *Adobe Systems Inc.* (1997) Version 4.0.1.
- 33 CS Chemdraw Pro, *CambridgeSoft Corporation, Cambridge, MA, USA* (1997) Version 4.0.1.
- 34 MathMagic, *InfoLogic Inc., Seoul, Südkorea* (2000) Version v1.1.
- 35 dataThief, *K. Huyser & J. v. d. Laan, National Institute for Nuclear Physics and High Energy Physics, Amsterdam, Niederlande* (1994) Version 2.0.β.
- 36 Isotope, *L. Arnold, University of Waikato, Chemistry Department, Hamilton, Neuseeland* (1996) Version 1.6.6x.
- 37 Acrobat, *Adobe Systems Inc.* (1999) Version 4.0.
- 38 *Nomenklatur der anorganischen Chemie / International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, Dt. Fassung, (Red. Bearb.: W. Liebscher), Gesellschaft Deutscher Chemiker, VCH, Weinheim (1994).
- 39 *Nomenklatur der organischen Chemie / International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, Dt. Fassung, (Hrsg.: G. Kruse), Gesellschaft Deutscher Chemiker, VCH, Weinheim (1997).
- 40 O. Wagner, *Diplomarbeit, Universität Bonn* (1991) Betreuer: M. Jansen.  
„Molekulare Precursoren für Bor-Siliciumnitrid-Mischkeramiken“
- 41 O. Wagner, *Dissertation, Universität Bonn* (1993) Betreuer: M. Jansen.  
„Molekulare single-source Precursoren für ternäre und quaternäre Mischkeramiken“
- 42 H. Jüngermann, *Dissertation, Universität Bonn* (1997) Betreuer: M. Jansen.  
„Molekulare und polymere Vorläufer für quaternäre Keramiken im System Si/B/N/C“
- 43 U. Müller, *Dissertation, Universität Bonn* (2000) Betreuer: M. Jansen.  
„Amorphe Keramiken im System Si/B/N/(C) - Synthese neuer Einkomponentenvorläufer und Keramiken - Aufklärung neuer Strukturcharakteristika durch isotope Substitution“
- 44 F. Aldinger, M. Weinmann, J. Bill, *Pure Appl. Chem.* 70 (1998) 439–48.  
„Precursor-derived Si-B-C-N ceramics“
- 45 R. Schmidt, D. Sporn, U. Schubert, *Ceram. Forum Int.* 73 (1996) 182–4.  
„Synthese von nanostrukturierten Kompositmaterialien im System B-Si-N“
- 46 X. L. Fan, C. X. Feng, Y. C. Song, X. D. Li, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 629–30.  
„Preparation of Si-C-O-N-B ceramic fibers from polycarbosilane“
- 47 O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro, T. Isoda, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 717–23.  
„Synthesis of a Polyborosilazane and Its Conversion into Inorganic Compounds“

- 
- 48 K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* 5 (1993) 547–56.  
„Synthesis, Characterization and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-Modified Hydridopolysilazanes: New Polymeric Precursors to SiNCB Ceramic Composites“
- 49 W. R. Schmidt, D. M. Narsavage-Heald, D. M. Jones, P. S. Marchetti, D. Raker, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1455–64.  
„Poly(Borosilazane) precursors to ceramic nanocomposites“
- 50 H.-P. Baldus, M. Jansen, O. Wagner, *Key. Eng. Mater.* 89–91 (1994) 75–80.  
„New Materials in the System Si–(N,C)–B and their Characterization“
- 51 R. Riedel, *Adv. Mater.* 4 (1992) 759–61.  
„Materials Harder Than Diamond?“
- 52 R. Riedel, *Adv. Mater.* 6 (1994) 549–60.  
„Novel Ultrahard Materials“
- 53 *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin.
- 54 K. S. Mazdiyasi, R. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 415–9.  
„High/low modulus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composite for improved electrical and thermal shock behavior“
- 55 Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1997).  
„Diffusion in carbides, nitrides, hydrides and borides“
- 56 H. Schmidt, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, H. Baumann, A. Müller, J. Bill, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1827–30.  
„Self-diffusion studies of <sup>15</sup>N in amorphous Si<sub>3</sub>BC<sub>4.3</sub>N<sub>2</sub> ceramics with ion implantation and secondary ion mass spectrometry“
- 57 H. J. Seifert, H. L. Lukas, F. Aldinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102 (1998) 1309–13.  
„Development of Si-B-C-N Ceramics Supported by Phase Diagrams and Thermochemistry“
- 58 H. Dislich, *Angew. Chem.* 83 (1971) 428–35.  
„Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern“
- 59 R. Roy, *Science* 238 (1987) 1664–9.  
„Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route“
- 60 L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72.  
„The Sol-Gel Process“
- 61 R. J. P. Corriú, D. Leclercq, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1524–40.  
„Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse“
- 62 J. Löffelholz, *Dissertation, Universität Bonn* (1994) Betreuer: M. Jansen.  
„Neue präparative Zugänge zu nitridischen Mischkeramiken“
- 63 J. Löffelholz, J. Engering, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 963–8.  
„Sol-gel-process in the ammono-system - a novel access to silicon based nitrides“

- 64 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals of the Tohoku University, Sendai, Japan); US 4,052,430; (JP: **26.04.1975**); [C. A. 86:30940].  
„Method for Producing Organosilicon High Molecular Weight Compounds Having Silicon and Carbon as Main Skeleton Components and Said Organosilicon High Molecular Weight Compounds“
- 65 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals of the Tohoku University, Sendai, Japan); US 4,100,233; (JP: **25.04.1975**); [C. A. 86:45291].  
„Silicon Carbide Fibers Having a High Strength and a Method for Producing said Fibers“
- 66 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* (1975) 931–4.  
„Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength“
- 67 S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1975) 324–7.  
„Synthesis of Continuous SiC Fibers with High Tensile Strength“
- 68 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature* 261 (1976) 683–5.  
„Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength“
- 69 D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) C13–4.  
„A Liquid Silazane Precursor to Silicon Nitride“
- 70 D. Seyferth, G. H. Wiseman (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA); US 4,482,669; (US: **19.01.1984**); [C. A. 102:63025].  
„Preceramic Organosilazane Polymers“
- 71 D. Seyferth, G. H. Wiseman, *Polym. Prepr.* 25 (1984) 10–2.  
„Polysilazane Routes to Silicon Nitride“
- 72 D. Seyferth, G. H. Wiseman, *Ultrastruc. Process. Ceram.* (1984) 265–71.  
„Silazane Precursors to Silicon Nitride“
- 73 D. Seyferth, C. Strohmann, H. J. Tracy, J. L. Robinson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 249 (1992) 3–14.  
„Synthesis and Useful Reactions of Organosilicon Polymeric Precursors for Ceramics“
- 74 D. A. Lindquist, J. F. Janik, A. K. Datye, R. T. Paine, *Chem. Mater.* 4 (1992) 17–9.  
„Boron Nitride Fibers Processed from Poly(borazinylamine) Solutions“
- 75 R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* 90 (1990) 73–91.  
„Synthetic Routes to Boron Nitride“
- 76 R. Flindt, *Dissertation, Technische Universität Braunschweig* (1988) Betreuer: U. Wannagat.  
„Neue Verbindungen und Reaktionswege im System Si/N/Cl“
- 77 M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1443–77.  
„Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics“
- 78 R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* 112 (2000) 1432–55.  
„Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen“

- 79 E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng.* 26 (2000) 97–199.  
„Silazane derived ceramics and related materials“
- 80 K. J. Wynne, R. W. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 14 (1984) 297–334.  
„Ceramics via Polymer Pyrolysis“
- 81 R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* 5 (1993) 260–79.  
„Preceramic Polymer Routes to Silicon Carbide“
- 82 J. Bill, M. Frieß, R. Riedel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992) 195–212.  
„Conversion of Amine-Boranes to Boron Carbide Nitride“
- 83 J. Bill, R. Riedel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) 840–4.  
„Boron Carbide Nitride Derived from Amine-Boranes“
- 84 J. Bill, R. Riedel, G. Passing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 610 (1992) 83–90.  
„Amin-Borane als Precursoren für Borcarbidnitrid“
- 85 Y. G. Andreev, T. Lundstrom, R. K. Harris, S. W. Oh, D. C. Apperley, D. P. Thompson, *J. Alloys Compds* 227 (1995) 102–8.  
„On the nature of boron-carbon-nitrogen compounds synthesised from organic precursors“
- 86 Y. G. Andreev, T. Lundström, *J. Alloys Compds* 210 (1994) 311–7.  
„High-temperature synthesis and investigation of hexagonal boron carbonitride“
- 87 R. T. Paine, L. G. Sneddon, in *Inorganic and Organometallic Polymers II: Advanced Materials and Intermediates*, ACS Symposium Series 572 (Hrsg.: P. Wisian-Neilson, H. R. Allcock, K. J. Wynne), The American Ceramic Society, Washington, DC (1994) 358–74.  
„Recent developments in Borazine-Based Polymers“
- 88 R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. N. An, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3341–4.  
„Amorphous Silicoboron Carbonitride Ceramic with Very High Viscosity at Temperatures above 1500 °C“
- 89 H.-P. Baldus, N. Perchenek, A. Thierauf, R. Herborn, D. Sporn (Bayer AG, Leverkusen); DE 195 30 404; US 5,834,388; US 5,885,519; US 5,968,859; EP 759 414; (DE: **18.08.1995**); [C. A. 126:241602].  
„Neue keramische Fasern im System Silicium-Bor-Stickstoff-Kohlenstoff“
- 90 J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1358–77.  
„Auf dem Weg zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie: Vorhersage existenzfähiger Strukturkandidaten mit Verfahren zur globalen Strukturoptimierung“
- 91 P. Kroll, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 110 (1998) 2616–20.  
„Silicium-Bor-Nitride: hypothetische Polymorphe von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ “
- 92 M. Kroschel, M. Jansen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 93 D. Srivastava, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 855–9.  
„Synthesis of Silylborazines and Their Utilization as Precursors to Silicon-Containing Boron Nitride“

- 94 H.-T. Chiu, C.-S. Shie, S.-H. Chuang, *J. Mater. Res.* 10 (1996) 2257–9.  
„Growth of ternary  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  thin films from a single-source precursor,  $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_4$ “
- 95 H. Schuh, T. Schlosser, P. Bissinger, H. Schmidtbaur,  
*Z. Anorg. Allg. Chem* 619 (1993) 1347–52.  
„Disilanyl-amines - Compounds Comprising the Structural Unit Si–Si–N, as Single Source Precursors for Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PE-CVD) of Silicon Nitride“
- 96 S.-G. Shyu, J.-S. Wu, S.-H. Chuang, K.-M. Chi, Y.S. Sung, *Chem. Commun.* (1996) 2239–40.  
„Mixed-metal oxide films *via* a heterobimetallic complex as an MOCVD single-source precursor“
- 97 M. Veith, N. Lecerf, S. Mathur, H. Shen, S. Hüfner, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3103–12.  
„Incorporation of a Binary Alloy in an Oxide Matrix via Single Source Precursor CVD Process“
- 98 M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz, V. Huch, *Chem. Mater.* 12 (2000) 271–4.  
„Synthesis of a  $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramic-Ceramic Composite by Single-Source Precursor CVD“
- 99 K. T. Higa, C. George, *Organometallics* 9 (1990) 275–7.  
„ $(t\text{-Bu})_2\text{GaAs}(t\text{-Bu})_2$ : A Volatile Monomeric Arsinogallane“
- 100 A. N. MacInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.* 4 (1992) 11–4.  
„Chemical Vapor Deposition of Cubic Gallium Sulfide Thin Films: A New Metastable Phase“
- 101 M. Haltrich, H. Benien, R. Meistring (Daimler-Benz AG, Stuttgart; Daimler-Benz Aerospace AG, München); DE 196 35 848; WO 98/10118; (DE: 4.09.1996); [C. A. 126:349934].  
„Verfahren zur Beschichtung von Substraten“
- 102 M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn,  
*J. Sol-Gel Sci. Tech.* 15 (2000) 145–58.  
„Sol-Gel Synthesis of Nano-Scaled  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  Oxides via Single-Source Alkoxide Precursors and Semi-Alkoxide Routes“
- 103 J. Yang, J.-h. Zeng, S.-H. Yu, L. Yang, Y.-H. Zhang, Y.-T. Qian, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2924–9.  
„Pressure-Controlled Fabrication of Stibnite Nanorods by the Solvothermal Decomposition of a Simple Single-Source Precursor“
- 104 C. M. Lukehart, S. B. Milne, S. R. Stock, R. D. Shull, J. E. Wittig,  
*Mater. Sci. Eng.* A204 (1995) 176–80.  
„Nanocomposites containing nanoclusters of  $\text{Fe}_2\text{P}$  or  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ “
- 105 M. Green, P. O'Brien, *Adv. Mater.* 10 (1998) 527–8.  
„A Novel Synthesis of Cadmium Phosphide Nanoparticles Using the Single-Source Precursor  $[\text{MeCdP}^t\text{Bu}_2]_3$ “
- 106 J. P. Carenter C. M. Lukehart, S. R. Stock, J. E. Wittig, *Chem. Mater.* 7 (1995) 201–5.  
„Formation of a Nanocomposite Containing Particles of  $\text{Co}_3\text{C}$  from a Single-Source Precursor Bound to a Silica Xerogel Host Matrix“
- 107 J. Hapke, G. Ziegler, *Adv. Mater.* 7 (1995) 380–4.  
„Synthesis and pyrolysis of liquid organometallic precursors for advanced Si-Ti-C-N composites“

- 
- 108 U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 6 (1964) 225–78.  
„The Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds“
- 109 W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803–19.  
„Silicium-Stickstoff-Heterocyclen“
- 110 U. Wannagat, *Chem. Ztg.* 97 (1973) 105–10.  
„Neue silicium- und stickstoffhaltige anorganische Ringsysteme“
- 111 U. Klingebiel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1042–6.  
„Cyclosilazane“
- 112 J. F. Brown Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1219–21.  
„Dimethylaminoboron Dichloride and Difluoride“
- 113 H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289 (1957) 262–78.  
„Darstellung und Schwingungsspektren einiger Borazene mit zur B–N-Bindung konjugierter aromatischer CC-Bindung“
- 114 C. Friedel, A. Ladenburg, *Liebigs Ann. Chem.* 143 (1867) 118–28.  
„Ueber das Siliciumchloroform und dessen Derivate“
- 115 M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1600–15.  
„Stickstoffverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe mit intra- und intermolekularen Donor-Akzeptor-Bindungen. I. Synthesen“
- 116 U. Wannagat, G. Eisele, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 83–7.  
„Das anorganische Fünfringsystem des Cyclobordisiladiazans“
- 117 K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 500–5.  
„Kristallstruktur des Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazids] und Reaktionen mit Fluorboranen, -silanen und -phosphanen“
- 118 J. L. He, M. Scarlete, J. F. Harrod, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3009–17.  
„Silicon nitride and silicon carbonitride by the pyrolysis of poly(methylsiladiazane)“
- 119 J. E. Bender IV, W. Chin, M. M. B. Holl, *Chem. Mater.* 11 (1999) 154–7.  
„Synthesis and Characterization of a Soluble, Highly Branched Organo-Silicon–Nitride Polymer“
- 120 M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* 2 (1990) 398–404.  
„Ceramics from Organometallic Polymers“
- 121 Y. Blum, R. M. Laine, *Organometallics* 5 (1986) 2081–6.  
„Catalytic Methods for the Synthesis of Oligosilazanes“
- 122 J. Silbiger, J. Fuchs, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1371–2.  
„The Preparation of Chlorodisilazanes and some of Their Derivatives“
- 123 U. Wannagat, J. Herzig, P. Schmidt, M. Schulze, *Mb. Chem.* 102 (1971) 1817–24.  
„Si-methyl- und -chlorsubstituierte Disilazane“
- 124 J. P. Mooser, H. Nöth, W. Tinhof, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 166–73.  
„Über Umsilylierungen an Disilazanen“

- 125 H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 16 (1961) 618–20.  
„Zur Spaltung der Si–N-Bindung durch lewis-acide Bor-Verbindungen“
- 126 M. Becke-Goehring, H. Krill, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1059–63.  
„Über die Reaktionen von Silazanen mit Trihalogeniden der 3. und 5. Gruppe“
- 127 H. Jenne, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 68–70.  
„Reaction of Some Silicon-Nitrogen Compounds with Boron Derivatives“
- 128 H. Nöth, M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 11–22.  
„Contribution to the Chemistry of Boron II. (Silylamino)boranes by Cleavage of Boron-Halogen Bonds with Heptamethyldisilazane“
- 129 K. A. Andrianov, V. V. Astakhin, D. A. Kochkin, *Bull. of the Acad. Sci. USSR* (1962) 1757–8.  
„The Reaktion of Hexaalkyldisilazanes with Aluminium and Boron Halides“
- 130 C. K. Narula, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) 881–6.  
„New Routes To Group IVa Metal-Nitrides“
- 131 O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* 3 (1968) 281–309.  
„Spaltung Silizium-, Germanium- und Zinnorganischer Stickstoffverbindungen durch Hauptgruppen-Elementhalogenide“
- 132 R. E. Wells, A. L. Collins, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1327–8.  
„Dehydrohalogenation and Cleavage Reactions in Silicon-Nitrogen-Boron Systems“
- 133 G. Elter, O. Glemser, W. Herzog, *J. Organomet. Chem.* 36 (1972) 257–65.  
„Dehydrofluorierung und Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung in Bortrifluorid/Silylamin-Systemen“
- 134 H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2517–30.  
„Zur Synthese Bor-funktionaler Diborylamine über (Stannylamino)borane“
- 135 S. Diemer, H. Nöth, W. Storch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1765–79.  
„Synthesis of Boron-Halogenated Diborylamines and Diborylhydrazines by Cleavage of Stannazanes“
- 136 C. Rüssel, *Chem. Mater.* 2 (1990) 241–4.  
„Preparation and Pyrolysis of a Polymeric Precursor for the Formation of TiN-TiC Solid Solutions“
- 137 R. Zahneisen, C. Rüssel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) 869–74.  
„Electrochemically Prepared Polymeric Precursors for the Formation of Non-Oxide Ceramics and Coatings“
- 138 T. Wade, J. Park, G. Garza, C. B. Ross, D. M. Smith, R. M. Crooks, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) 857–68.  
„Electrochemical Synthesis of Aluminium Nitride in Liquid Ammonia Electrolyte Solutions“
- 139 H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1664–84.  
„Die Chemie von Amino-imino-borane“
- 140 P. Paetzold, C. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1089–102.  
„Darstellung, Reaktionen und Struktur von tert-Butyl(tert-butylimino)boran“

- 141 P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3205–16.  
„(tert-Butylimino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran, ein Aminoiminoboran, und seine Reaktionen“
- 142 M. Scarlete, I. S. Butler, J. F. Harrod, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1214–20.  
„Nitrogenation of silicon carbide layers deposited on silicon single-crystal wafers via pyrolysis of poly(methylsilane)“
- 143 G. T. Burns, G. Chandra, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 333–7.  
„Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers in Ammonia: Preparation of Silicon Nitride Powders“
- 144 M. Kroschel, *Diplomarbeit, Universität Bonn* (1995) Betreuer: M. Jansen.  
„Amorphe Netzwerke Si/B/N/C über die Polymerroute - Systematische Untersuchung der Pyrolyse von Polyborosilazan“
- 145 L. Bois, P. Lharidon, Y. Laurent, X. Gouin, P. Grange, J. F. Letard, M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunogues, *J. Alloys Compds* 232 (1996) 244–53.  
„Characterization of a boro-silicon oxynitride prepared by thermal nitridation of a polyborosiloxane“
- 146 C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*,  
3. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1990).  
„Siliciumorganyle“
- 147 G. Fritz, *Chem. Ztg.* 97 (1973) 111–5.  
„Zur Chemie der Carbosilane“
- 148 G. Fritz, K. H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem* 441 (1978) 125–64.  
„Formation of organosilicon compounds. 72. The reactivity of carbosilanes and their C-chlorinated derivatives in reactions with methylmagnesium chloride and methyllithium“
- 149 C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, *Organometallics* 10 (1991) 1336–44.  
„Synthesis and Structure of a Highly Branched Polycarbosilane Derived from (Chloromethyl)trichlorosilane“
- 150 B. Marciniak, J. Gulinski, W. Urbaniak,  
*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 12 (1982) 139–47.  
„Catalysis of hydrosilylation. IV. Synthesis of bis(trichlorosilyl)ethanes via hydrosilylation“
- 151 K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.* 23 (1958) S. 139.  
„Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane“
- 152 F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, R. Richter, G. Roewer, D. Bahloul,  
*Chem. Mater.* 8 (1996) 1415–28.  
„<sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C NMR Investigation of the Polysilane-to-Poly(carbosilane) Conversion of Poly(methylchlorosilanes) Using Cross-Polarization and Inversion Recovery Cross-Polarization Techniques“
- 153 E. G. Rochow (General Electric Co.); US 2,380,995; (US: 7.08.1945); [C. A. 39:4889].  
„Organosilicon halides“
- 154 G. Fritz, H. Thielking, *Z. Anorg. Allg. Chem* 306 (1960) 39–47.  
„Zur Bildung von Siliciummethylen-Verbindungen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Silicium“

- 155 M. F. Lappert, *Chem. Rev.* 56 (1956) 959–1056.  
„Organic Compounds of Boron“
- 156 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457–83.  
„Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds“
- 157 P. Krohmer, J. Goubeau, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1347–61.  
„Reaktionen von Methylen-dilithium mit Borverbindungen“
- 158 H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 297–309.  
„Zur Kenntnis von Alkyl-bis(dimethylamino)-boranen“
- 159 R. Köster, *Angew. Chem.* 68 (1956) S. 383.  
„Neue präparative Möglichkeiten in der Bor- und Silicium-Chemie“
- 160 A. Michaelis, P. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13 (1880) 58–61.  
„Ueber Monophenylborchlorid und die Valenz des Bors“
- 161 K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4223–8.  
„Boron-Nitrogen Compounds. III. Aminoboranes, Part 2: The B–N Bond Character in Substituted Aminoboranes“
- 162 M. F. Lappert, M. K. Majumdar, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 316–22.  
„Preparation of Organoboranes. Relative Reactivities of Competing =B–Y Sites Towards Organolithium and -magnesium compounds“
- 163 K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheigner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 345–51.  
„Lithium- und Magnesium-Methylen“
- 164 W. Einholz, W. Gollinger, W. Haubold, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 25–30.  
„Ligandenaustauschreaktionen zwischen Halogenboranen und Alkylsilanen“
- 165 W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 421 (1976) 105–10.  
„Reaktionen von Bortrihalogeniden mit Tris-(trimethylsilyl)-amin“
- 166 K. Barlos, H. Nöth, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3460–1.  
„Eine einfache Methode zur Darstellung von Methylbordibromid“
- 167 E. Krause, R. Nitsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54 (1921) 2784–91.  
„Darstellung von organischen Bor-Verbindungen mit Hilfe von Borfluorid, I.: Boralkyle und Alkyl-borsäuren“
- 168 W. Gerrard, E. F. Lappert, R. Shafferman, *J. Chem. Soc.* (1957) 3828–33.  
„The Preparation and Properties of Di-*n*-butylboronous Anhydride“
- 169 H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 374–8.  
„Studies in Stereochemistry. V. The Effect of F-Strain on the Relative Base Strength of Ammonia and Trimethylamine“
- 170 D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1844–7.  
„Preparation of Organosilicon- and Organotin-substituted Boranes and their Oxidation to Organosilicon- and Organotin-substituted Alcohols“
- 171 E. Khotinsky, M. Melamed, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42 (1909) 3090–6.  
„Die Wirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf die Borsäureester“

- 172 W. Gerrard, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* 58 (1958) 1081–111.  
„Reactions of Boron Trichloride with Organic Compounds“
- 173 H. Jüngermann, *Diplomarbeit, Universität Bonn* (1994) Betreuer: M. Jansen.  
„Synthese und Charakterisierung von bisilylierten Carbodiimiden als Vorläufer für carbonitridische Keramiken“
- 174 G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris, H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4515–7.  
„The Chemistry of Borazene. I. The Reaction of *B*-Trichloro-*N*-trimethylborazene with Grignard Reagents“
- 175 K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Chem. Soc.* (1959) 5553–5.  
„Boron-Nitrogen Compounds. II. Aminoboranes, Part 1: The Preparation of Organic Substituted Aminoboranes through a Grignard Reaction“
- 176 K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 738–42.  
„Boron-Nitrogen Compounds. VI. Amino-phenylboranes“
- 177 H. C. Brown, *Angew. Chem.* 92 (1980) 675–83.  
„Aus kleinen Eicheln wachsen große Eichen - von den Boranen zu den Organoboranen (Nobelvortrag)“
- 178 R. Riedel, J. Bill, A. Kienzle, *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996) 241–56.  
„Boron-modified Inorganic Polymers-Precursors for the Synthesis of Multicomponent Ceramics“
- 179 J. Bill, F. Aldinger, A. Kienzle, R. Riedel  
(Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., München);  
DE 44 30 820; WO 96/06813; (DE: 30.08.1994); [C. A. 124:350612].  
„Herstellung keramischer Materialien über die Hydroborierung von Silylcarbodiimiden“
- 180 P. J. Fazen, L. G. Sneddon, *Organometallics* 13 (1994) 2867–77.  
„A New Synthetic Route to *B*-Substituted Mono-, Di-, and Trialkylborazines, *B*-Vinyl-*B*,*B*-dialkylborazines, and *B*-Alkylpolyborazylenes via Rhodium-Catalyzed Borazine/Olefin Hydroboration Reactions“
- 181 H.-U. Reißig, *Chem. Unserer Zeit* 18 (1984) 46–53.  
„Siliciumverbindungen in der organischen Synthese“
- 182 H. Vahrenkamp, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 269–80.  
„NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Alkyl-Verbindungen III. Zur Frage von  $p\pi-d\pi$ -Bindungen in Methylderivaten der Alane, Silane und Phosphine“
- 183 P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 830–2.  
„The Chemistry of Transition-metal Vapours. Part II. The Preparation of Diboron Tetrachloride from Copper Vapour and Boron Trichloride“
- 184 C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*,  
3. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1990).  
„Organoborverbindungen“
- 185 H. Nöth, G. Höllerer, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2197–205.  
„Organysilyl-borane“
- 186 M.-T. S. Hsu, T. S. Chen, S. R. Riccitiello, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 851–61.  
„Pre-ceramic Organoboron-Silicon Polymers“

- 187 P. L. Timms, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 387–9.  
„Reactions of silicon dichloride“
- 188 R. Teichmann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347 (1966) 145–55.  
„Experimentelle Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes  $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{f}) = 2 \text{SiCl}_2(\text{g})$   
nach der Strömungsmethode“
- 189 W. Uhlig, *Chem. Ber.* 129 (1996) 733–9.  
„Silyl Triflates - Valuable Synthetic Materials in Organosilicon Chemistry“
- 190 K. Hassler, M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.* 385 (1990) 201–6.  
„Synthese einiger Phenylbrom- und Phenyljod-disilane und trisilane“
- 191 M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 63–9.  
„Preparation of some Polysilicon Halides by Aluminium Halide Catalyzed Interchange of Methyl and Halogen on Silicon“
- 192 T. Wideman, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 1002–3.  
„Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine“
- 193 U. Wannagat, K. Behmel, H. Bürger, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2029–36.  
„Dreifach silylsubstituierte Amine mit Trihalogensilyl-Gruppen“
- 194 R. T. Paine, C. K. Narula, R. Schaeffer, A. K. Datye, *Chem. Mater.* 1 (1989) 486–9.  
„Formation of Boron Nitride Coatings on Metal Oxides“
- 195 C. K. Narula, D. A. Lindquist, M.-M. Fan, T. T. Borek, E. N. Duesler, A. K. Datye, R. Schaeffer, R. T. Paine, *Chem. Mater.* 2 (1990) 377–84.  
„Models and Polyborazine Precursors for Boron Nitride Ceramics“
- 196 M. Takamizawa, T. Kobayashi, A. Hayashida, Y. Takeda (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan); US 4,604,367; (JP: **27.12.1983**); [C. A. 103:200008].  
„Method for the Preparation of an Inorganic Fiber Containing Silicon, Carbon, Boron and Nitrogen“
- 197 M. Takamizawa, T. Kobayashi, A. Hayashida, Y. Takeda (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan); US 4,550,151; (JP: **5.12.1983**); [C. A. 103:124131].  
„Organoborosilicon Polymer and a Method for the Preparation Thereof“
- 198 D. Seyferth, H. Plenio, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2131–3.  
„Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride“
- 199 D. Seyferth, H. Plenio, W. S. J. Rees, K. Büchner, in *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, (Hrsg.: A.R. Basindale, P.P. Gasper), The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991) 15–27.  
„Silicon Ceramics with a Dash of Boron“
- 200 D. Seyferth, H. Plenio (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA); US 5,171,736; EP 424 082; (US: **16.10.1989**); [C. A. 115:14091].  
„Pre-ceramic Organosilicon - Boron Polymers“

- 201 G. A. Zank (Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA); US 5,169,908; (US: **20.12.1991**); [C. A. 118:103020].  
„Curable Boron Modified Hydropolysilazane Polymers“
- 202 T. Wideman, E. Cortez, E. E. Remsen, G. A. Zank, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2218–30.  
„Reactions of Monofunctional Borane with Hydridopolysilazane: Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of New Processible Precursors to SiNCB Ceramic Materials“
- 203 M. Arai, O. Funayama, Y. Tashiro, T. Isoda (Tao Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokyo, Japan); US 4,886,860; (US: **17.03.1989**); [C. A. 112:180161].  
„Polymetalosilazane and Process for Preparing Same“
- 204 P. R. Jones, J. K. Myers, *J. Organomet. Chem.* 34 (1972) C9–11.  
„The hydroboration of methylchlorosilylalkenes“
- 205 S. R. Riccitiello, M.-T. S. Hsu, T. S. Chen (United States National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC, USA); US 4,987,201; (US: **5.06.1989**); [C. A. 114:212704].  
„Boron-Carbon-Silicon Polymers and the Ceramic Thereof“
- 206 R. Riedel, A. Kienzle, V. Szabó, J. Mayer, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 3931–8.  
„Hydroboration of polymethylvinylsilane - a novel route to silicon boron carbide ceramics“
- 207 R. Riedel, *Naturwissenschaften* 82 (1995) 12–20.  
„From Molecules to Materials - A Novel Route for the Synthesis of Advanced Ceramics“
- 208 K. P. W. Pemawansa, K. Feng, Y. H. Mariam, *Polym. Prepr.* 38 (1997) 235–6.  
„A silicoboron carbonitride precursor prepared by chemical modification of poly(methylvinyl)silyl ethylenediamine“
- 209 M. D. Sacks, W. Toreki, C. D. Batich, G. J. Choi (University of Florida, Gainesville, FL, USA); US 5,851,942; (US: **17.05.1996**).  
„Preparation of Boron-Doped Silicon Carbide Fibers“
- 210 D. C. Deleeuw, J. Lipowitz, P. P. Y. Lu (Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA); US 4,719,97; EP 438 117; (US: **16.01.1990**); [C. A. 115:138149].  
„Preparation of substantially crystalline heat-stable silicon carbide fibers from polycarbosilane“
- 211 J. W. Dietz (E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE, USA); US 3,676,343; (US: **10.03.1969**); [C. A. 1972:503763].  
„Amorphous Boron-Silicon-Nitride Materials“
- 212 S. R. Riccitiello, M.-T. S. Hsu, T. S. Chen (United States National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC, USA); US 5,130,278; (US: **18.01.1991**); [C. A. 114:212704].  
„Boron-Carbon-Silicon Polymers and Ceramic and a Process for the Production Thereof“
- 213 S. R. Riccitiello, M.-T. S. Hsu, T. S. Chen (United States National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC, USA); US 5,223,461; (US: **11.05.1992**); [C. A. 114:212704].  
„Ceramic Silicon-Boron-Carbon Fibers From Organic Silicon-Boron-Polymers“

- 214 S. R. Riccitiello, M.-T. S. Hsu, T. S. Chen (United States National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC, USA); US 4,767,728; US 4,851,491; (US: **30.07.1986**); [C. A. 106:181494].  
„Boron-Containing Organosilane Polymers and Ceramic Materials Thereof“
- 215 P. Gutenberger, W. Habel, C. Nover, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* 453 (1993) 1–5.  
„Synthese und Charakterisierung sauerstofffreier Poly(borodiphenylcarbosilane)“
- 216 P. Gutenberger, W. Habel, P. Sartori, *J. Prakt. Chem. - Chem. Ztg* 337 (1995) 468–71.  
„Grignard-synthesis of oxygen-free poly(borocarbosilanes)“
- 217 N. Perchenek, H.-P. Baldus, J. Löffelholz, M. Jansen (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 43 14 497; US 5,567,832; (DE: **3.05.1993**); [C. A. 122:315441].  
„Polymeric Multinary Azanes, Method for Their Preparation and Their Use“
- 218 J. Löffelholz, M. Jansen, *Adv. Mater.* 7 (1995) 289–92.  
„Novel Access to Polyboro- and Polyaluminosilazanes Suitable as Precursors for Ternary Nitride Ceramics“
- 219 J. Löffelholz, M. Jansen (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 42 41 288; US 5,405,982; (DE: **8.12.1992**); [C. A. 123:15509].  
„Polymere Borosilazane und Alumosilazane, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Vorläuferverbindungen für keramische Hochleistungswerkstoffe.“
- 220 T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2203–12.  
„Synthesis, characterization, and ceramic conversion reactions of borazine/silazane copolymers: New polymeric precursors to SiNCB ceramics“
- 221 T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon,  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 410 (1996) 185–90.  
„New Polymer Precursors to SiNCB Materials“
- 222 H.-P. Baldus, G. Passing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346 (1994) 617–22.  
„Studies on SiBN(C)-Ceramics: Oxidation and Crystallisation Behavior Lead the Way to Applications“
- 223 M. Jansen, H.-P. Baldus, O. Wagner (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 41 07 108; EP 0 502 399; US 5,312,942; US 5,233,066; (DE: **6.03.1991**); [C. A. 117:256745].  
„Siliciumbornitridkeramik und Vorläuferverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung“
- 224 U. Müller, M. Jansen (Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., München); (eingereicht); (DE: **14.09.2000**).  
„Siliciumcarbonitrid-Keramiken und Vorläuferverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung“
- 225 L. Ruwisch, R. Riedel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch. B* 54 (1999) 624–6.  
„Synthese und Molekülstruktur des [ $\alpha$ -(Dichlormethylsilyl)ethyl]-dichlorboran-dimethylsulfid“
- 226 H. Jüngermann, M. Jansen, *Mat. Res. Innovat.* 2 (1999) 200–6.  
„Synthesis of an extremely stable ceramic in the system Si/B/C/N using 1-(Trichlorosilyl)-1-(Dichloroboryl)ethane as a single-source precursor“

- 227 M. Jansen, H. Jüngermann (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 197 13 766; WO 98/45302; US 6,093,840; (DE: **3.04.1997**); [C. A. 129:305480].  
„Silylalkylborane, Oligo- oder Polyborocarbosilazane und Siliciumcarbonitridkeramiken“
- 228 T. Jäschke, M. Jansen (Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., München); (eingereicht); (DE: **2000**).  
„Kohlenstoffreiche Siliciumborcarbidnitridkeramiken und Vorläuferverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung“
- 229 J. Clade (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg), *persönliche Mitteilung* (**2000**).
- 230 H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Org. Chem.* 42 (**1977**) 2533–4.  
„Monochloroborane–Methyl Sulfide,  $H_2BCl\cdot S(CH_3)_2$ , and Dichloroborane–Methyl Sulfide,  $HBCl_2\cdot S(CH_3)_2$ , as New Stable Hydroborating Agents with High Regiospecificity“
- 231 H. C. Brown, N. Ravindran, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* 44 (**1979**) 2417–22.  
„Monohaloborane–Methyl Sulfide Adducts as New Reagents for Hydroboration of Alkenes. A Convenient Synthesis of Dialkylhaloboranes and Their Derivatives for Organic Synthesis“
- 232 H. C. Brown, N. Ravindran, S. U. Kulkarni, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (**1977**) 7097–8.  
„Direct Reaction of Dibromoborane–Methyl Sulfide,  $HBBr_2\cdot S(CH_3)_2$ , with Alkenes. The Remarkable Reactivity of  $HBBr_2\cdot S(CH_3)_2$  as a Hydroborating Agent as Compared with Related Dichloroborane Derivatives“
- 233 J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.* 7 (**1995**) 775–87.  
„Precursor-Derived Covalent Ceramics“
- 234 R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* 382 (**1996**) 796–8.  
„A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000 °C“
- 235 R. Riedel, W. Dressler, *Ceram. Int.* 22 (**1996**) 233–9.  
„Chemical Formation of Ceramics“
- 236 B. Baufeld, H. Gu, J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (**1999**) 2797–814.  
„High temperature deformation of precursor-derived amorphous Si-B-C-N ceramics“
- 237 R. Riedel, R. Kienzle, G. Petzow, M. Brück, T. Vaahs (Hoechst AG, Frankfurt); DE 43 20 783; (DE: **2.07.1992**); [C. A. 121:115981].  
„Borhaltige Polysilazane, Verfahren zu ihrer Herstellung, aus ihnen herstellbare Bor und Silicium enthaltende keramische Materialien, sowie deren Herstellung“
- 238 R. Riedel, R. Kienzle, G. Petzow, M. Brück, T. Vaahs (Hoechst AG, Frankfurt); DE 43 20 784; (DE: **2.07.1992**); [C. A. 121:115980].  
„Copolymere Borsilazane, Verfahren zu ihrer Herstellung, aus ihnen herstellbare Bor und Silicium enthaltende keramische Materialien, sowie deren Herstellung“
- 239 R. Riedel, R. Kienzle, G. Petzow, M. Brück, T. Vaahs (Hoechst AG, Frankfurt); DE 43 20 785; (DE: **2.07.1992**); [C. A. 121:115979].  
„Copolymere Borsilane, Verfahren zu ihrer Herstellung, aus ihnen herstellbare Bor und Silicium enthaltende keramische Materialien, sowie deren Herstellung“

- 240 R. Riedel, R. Kienzle, G. Petzow, M. Brück, T. Vaahs (Hoechst AG, Frankfurt); DE 43 20 786; (DE: **2.07.1992**); [C. A. 121:115978].  
„Borhaltige Polysilane, Verfahren zu ihrer Herstellung, aus ihnen herstellbare Bor und Silicium enthaltende keramische Materialien, sowie deren Herstellung“
- 241 L. M. Ruwisch, P. Dürichen, R. Riedel, *Polyhedron* 19 (**2000**) 323–30.  
„Synthesis of silyl substituted organoboranes by hydroboration of vinylsilanes“
- 242 J. A. Sonderquist, I. Rivera, A. Negron, *J. Org. Chem.* 54 (**1989**) 4051–5.  
„1- and 2-(Trialkylsilyl)ethanols: New Silyl Reagents from Tin, Lithium, and Boron Chemistry“
- 243 S. Scheible, R. Riedel, R. Boese, E. Werner, U. Klingebiel, *Appl. Organomet. Chem.* 8 (**1994**) 491–8.  
„From Crystalline Boryl-substituted and Boryl-coupled 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazane to B-SiC and BN“
- 244 E. Werner, U. Klingebiel, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (**1994**) 1093–8.  
„Synthese von borylgekoppelten Cyclotri- und -tetrasilazanen und viergliedrigen Cycloborasilazanen - Thermischer Abbau zu SiC und BN“
- 245 R. T. Paine, J. F. Janik, M. Fan, *Polyhedron* 13 (**1994**) 1225–32.  
„Some Recent Developments in Precursor Routes to Ceramic Nanocomposites“
- 246 F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Iazaki, K. Niihara, *Nature* 344 (**1990**) 421–3.  
„A superplastic covalent crystal composite“
- 247 K. J. L. Paciorek, S. R. Masuda, L. A. Hoferkamp, Nakahara, R. H. Kratzer, *Inorg. Chem.* 30 (**1991**) 577–9.  
„Novel Trimethylsilyl-Substituted Aminoboranes“
- 248 E. Unger, *Chem. Unserer Zeit* 25 (**1991**) 148–58.  
„Die Erzeugung dünner Schichten“
- 249 U. Wannagat, B. Böttcher, P. Schmidt, G. Eisele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 549 (**1987**) 149–59.  
„Untersuchungen über einige Verbindungen mit BNSi-Struktureinheiten“
- 250 U. Wannagat, *Fortsch. d. chem. Forsch.* 9 (**1967**) 102–44.  
„Dreifach Silyl-substituierte Amine“
- 251 A. Stock, K. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* LIV (**1921**) 740–59.  
„Siliciumwasserstoffe, X: Stickstoffhaltige Verbindungen“
- 252 A. Pflugmacher, H. Dahmen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 290 (**1957**) 184–90.  
„Das Tris-trichlorsilylamin (SiCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N“
- 253 U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.* 71 (**1959**) S. 574.  
„Darstellung mehrfach silylsubstituierter Stickstoffverbindungen mit Hilfe von Lithiumphenyl“
- 254 P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* 76 (**1964**) 499–500.  
„Bis-(trimethylsilyl)-amino-halogenborane“

- 255 U. Wannagat, P. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4 (1968) 355–9.  
„Umsetzungen von Lithium-bis(trichlorsilyl)amid mit Bortrichlorid“
- 256 A. B. Burg, E. S. Kuljian, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 3103–7.  
„Silyl-Amino Boron Compounds“
- 257 H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3186–90.  
„Substitutionsreaktionen an zinn- und siliciumhaltigen Verbindungen“
- 258 T. Gasparis-Ebeling, H. Nöth, *Chem. Ber.* 123 (1990) 261–9.  
„Zur Kenntnis *B*-funktionaler Diboryl-silyl- und Boryl-silyl-stannyl-amine“
- 259 A. G. Massey, D. S. Urch, *Proc. Chem. Soc.* (1964) S. 284.  
„A Novel Silicoboron Halide, SiBCl<sub>5</sub>“
- 260 R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 1392–6.  
„Perhalogenated polyboron and silicon-boron analogs of borane“
- 261 M. Zeldin, D. Solan, B. Dickman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 25–8.  
„Pentachloroborosilane. Synthesis by electric discharge and reaction with cyclopropane“
- 262 T. D. Coyle, J. J. Ritter, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 269–80.  
„Reactions of diborontetrahalides with some unsaturated organometallic compounds“
- 263 B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva,  
*Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* (1959) 546–7.  
„Synthesis of boron alkyls with functional substituents“
- 264 H.-P. Baldus (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 43 44 191; US 5,543,485; (DE: **23.12.1993**); [C. A. 123:287330].  
„Process for the Production of Preceramic Polyborosilazanes and Ceramic Material Derived Therefrom“
- 265 O. Wagner, M. Jansen, H.-P. Baldus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 366–70.  
„N(B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), [N(Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und N(SiMe<sub>3</sub>)(Si(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) –  
Synthese und Charakterisierung neuer molekularer Einkomponentenvorläufer  
für nitridische und carbonitridische Keramiken“
- 266 K. Barlos, H. Nöth, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2790–801.  
„*B*,*Si*-Funktionelle (Silylamin)borane: Ein Beitrag zur Si–N-Spaltung durch Borhalogenide“
- 267 U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, M. Schulze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 381 (1971) 288–311.  
„Die partielle Ammonolyse des Siliciumtetrachlorids Hexachlordisilazan. Hexachlorcyclotrisilazan“
- 268 E. Wiberg, K. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 213 (1933) 77–88.  
„Zur Kenntnis der Verbindungsreihe BCl<sub>3-n</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>“
- 269 A. Dornow, H. H. Gehrt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 294 (1958) 81–91.  
„Eine einfache Darstellung von Borsäure-trisamiden aus Bortrifluorid-ätherat“
- 270 H. Nöth, S. Lukas, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1505–12.  
„Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Tris(dialkylamino)boranen. Das Salz [Cl<sub>2</sub>B(NHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl“

- 271 K. G. Hancock, A. K. Uriarte, D. A. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6980–6.  
„Photochemistry of Tetrakis(dimethylamino)diborane(4)“
- 272 H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* (1953) 4025–8.  
„Trisdimethylaminoborine, B(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. The Strength of the Boron-Nitrogen Link“
- 273 H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 401–10.  
„Über die Einwirkung von Borhalogeniden auf Dibortetrakis(dimethylamid)“
- 274 H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1150–6.  
„<sup>13</sup>C-NMR-Studien an Monoaminoborane und Borazinen“
- 275 H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* (1954) 2324–9.  
„Thermochemistry of Organo-boron Compounds. Part IV. Dimethylaminochloroborines“
- 276 H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelgänsberger, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1089–96.  
„Zur Reaktion von Bortrichlorid-Dimethylamin mit Aminen“
- 277 R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6242–5.  
„Tetra-(amino)-diborons“
- 278 H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* 94 (1961) 509–14.  
„Über Subverbindungen des Bors. Hypoborsäure-tetrakis-dialkylamide und Hypoborsäure-ester“
- 279 E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 352 (1967) 67–76.  
„Darstellung einiger Cyan-Borverbindungen“
- 280 T. Gasparis, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* 91 (1979) 357–8.  
„Bis(diboryl)silylamine und Tris(dichlorboryl)amin“
- 281 E. Wiberg, R. Rieger; DE 11 21 050; (DE: 9.12.1960); [C. A. 56:14328b].  
„N-Substituted tin amides and organotin amides“
- 282 K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* (1965) 1944–51.  
„Preparation of Aminostannanes, Stannylamines, and Stannazanes“
- 283 M.-R. Kula, C. G. Kreiter, J. Lorberth, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1294–7.  
„PMR-Spektren von Organozinn-diäthylamiden“
- 284 C. M. Wright, E. L. Muetterties, *Inorg. Syn.* 10 (1967) 137–9.  
„(Diethylamino)trimethylstannan“
- 285 K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 907–9.  
„Formation of an Organotin-Nitrogen Bond. II. Syntheses of Tris(trialkyltin)amines“
- 286 K. Jones, M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.* (1962) 358–9.  
„Aminostannanes, stannylamines, and stannazanes“
- 287 W. L. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) S. 305.  
„Preparation of Tris(trimethylsilyl)- and Tris(trimethylstannyl)amines“

- 288 O. J. Scherer, J. F. Schmidt, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) S. 447.  
„Zur präparativen Darstellung von Tris-Organometall-Aminen“
- 289 C. Leben (Universität Bonn), *persönliche Mitteilung* (1997).
- 290 H.-J. Götze, W. Garbe, *Z. Anorg. Allg. Chem* 454 (1979) 99–106.  
„Zur Synthese von Organometallaminen der IV. Hauptgruppe“
- 291 W. Storch, H. Nöth, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1636–42.  
„Tris(diorganylboryl)amine“
- 292 K. Barlos, G. Hübler, H. Nöth, P. Wanninger, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* 31 (1978) 363–76.  
„<sup>14</sup>N NMR Studies on Some Trimethylsilylamine Derivatives“
- 293 *International Tables for Crystallography*, Vol. C, (Herausg.: C. Wilson), Kluwer Academic, Dordrecht (1992).
- 294 U. Wannagat, R. Flindt, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem* 572 (1989) 33–46.  
„On the Crystalline Products from the Reaction of Silicon Tetrachloride with Nitrogen in a Glow Discharge. Single Crystal X-Ray Structure Determination of N(SiCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Cl<sub>3</sub>SiN(SiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NSiCl<sub>3</sub>“
- 295 H.-H. Moretto, P. Schmidt, U. Wannagat, *Z. Anorg. Allg. Chem* 385 (1971) 164–76.  
„Dekachlor-*N,N'*-bis(silyl)cyclodisilazan“
- 296 C. Brönneke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, M. Schäfer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* 130 (1997) 835–7.  
„1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4,4-tetrahalocyclodisilazanes – Synthesis, X-ray Crystal and Gas-Phase Structures“
- 297 T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* 119 (1986) 900–16.  
„Zur Synthese von Diazadiboretidinen, Borazinen und Octahydrotetrazatetraborocinen durch Stannazan-Spaltung“
- 298 U. Wannagat, P. Schmidt, M. Schulze, *Angew. Chem.* 79 (1967) 409–10.  
„Reaktionen des Hexachlordisilazans“
- 299 U. Wannagat, M. Schulze, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem* 375 (1970) 157–65.  
„Reaktionen des Lithium-bis(trichlorsilyl)amids mit rein anorganischen Halogensilanen“
- 300 M. Faraday, *J. Science* 5 (1818).  
„On some combinations of ammonia with chlorides“
- 301 G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem* 123 (1922) 31–42.  
„Über die Ammoniakate der Calciumhalogenide“
- 302 W. C. Schumb, L. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 6085–6.  
„The Partial Ammonolysis of Silicontetrachloride“
- 303 U. Wannagat, P. Schmidt, M. Schulze, *Angew. Chem.* 79 (1967) S. 409.  
„Synthese neuer Silazane durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak“

- 304 N. Wiberg, F. Raschig, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 15–27.  
„Zur Darstellung von *N*-Halogen-Silylaminen“
- 305 H. Fleischer, K. Hensen, D. Burgdorf, E. Flindt, U. Wannagat, H. Bürger, G. Pawelke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 239–48.  
„1,1,3,3-Tetrachlordisilazan“
- 306 D. R. Stern, L. Lynds, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) S. 5006.  
„New Synthesis of Alkyldichloroboranes“
- 307 D. R. Stern, L. Lynds (American Potash & Chemical Corp.);  
UK 853,379 ; (UK: 9.11.1960); [C. A.: 1961:18553b].  
„Organic Dihaloborines“
- 308 R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 755–8.  
„Reactions of BCl<sub>3</sub> with Silylamines Containing Si–H Bonds“
- 309 R. Soundararajan, D. S. Metteson, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2274–5.  
„Hydroboration with Boron Halides and Trialkylsilanes“
- 310 R. Soundararajan, D. S. Metteson, *Organometallics* 14 (1995) 4157–66.  
„Hydroboration with Haloborane/Trialkylsilane Mixtures“
- 311 A. Eiling, R. Riedel, L. Ruwisch (Bayer AG, Leverkusen);  
DE 197 13 767; WO 98/45303; (DE: 3.04.1997); [C. A. 129:305481].  
„Boron-Containing Carbosilanes, Boron-Containing Carbosilanes, and Boron Silicon Carbide Nitride Ceramics, Their Manufacture, and Use of the Boron-Containing Carbosilazanes“
- 312 W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* (1960) 4028–36.  
„Chemistry Related to Borazole. Part I. The Boron Trichloride and Boron Trifluoride Complexes of Primary Aromatic Amines“
- 313 I. M. Butcher, W. Gerrard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 823–9.  
„Factors Relating to the Formation of *N*-Alkyl-*B*-halogenoborazines“
- 314 H. S. Turner, R. J. Warne, *J. Chem. Soc.* (1965) 6421–50.  
„The Reaction of Primary Amines with Boron Halides. Part I. Alkylamines: The Preparation of Borazoles and Borazocines“
- 315 E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, G. R. Willey, *J. Chem. Soc.* (1965) 62–4.  
„Reactions of Boron Halides, Phenylboron Dichlorides, and *B*-Trichloroborazole with Some Organosilicon Amines“
- 316 E. Wiberg, K. Hertwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 255 (1948) 141–84.  
„Darstellung und Eigenschaften des Hexamethyl-borazols („anorganisches Mellithol““)
- 317 C. A. Kingsmill, N. H. Werstiuk, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2870–5.  
„He I Photoelectron Spectra of the Unstable Substituted Aminoboranes, Aminodifluoro-, Aminodichloro-, and Aminodibromoborane. An Experimental and Theoretical Study“

- 318 U. Wannagat, G. Schreiner, *Mb. Chem.* 96 (1965) 1889–94.  
„Aminochlorsilane und ihre Umsetzung mit Ammoniak und Methylamin“
- 319 U. Wannagat, S. Klemke, *Mb. Chem.* 110 (1979) 1077–88.  
„Zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Bis(organyl-amino)silane“
- 320 U. Wannagat, G. Schreiner, *Mb. Chem.* 96 (1965) 1895–901.  
„Die Selbstkondensation der Alkylaminodimethylchlorsilane“
- 321 S. Bartholmei, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, D. Stalke,  
*Z. Anorg. Allg. Chem* 556 (1988) 129–40.  
„Zwei Wege zu Si-funktionellen Cyclosilazanen – Kristallstruktur des  
1,3,6,8,10,12-Hexa-aza-2,4,5,7,9,11-hexa-sila-dispiro[4.1.4.1]dodecan“
- 322 H. Andersch, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 1985–6.  
„Structure of Tetrakis(methylamino)silan“
- 323 H. Andersch, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 1180–1.  
„Structure of 1,3,5-Trimethyl-2,2,4,4,6,6-hexakis(methylamino)cyclotrisilazane“
- 324 P. Jutzi, F. W. Schröder, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) S. 649.  
„Zur Darstellung einiger neuer funktioneller *N*-Methylcyclotrisilazane“
- 325 J. E. Drake, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. A* (1971) 3617–20.  
„Chlorosilylamines“
- 326 D. R. Lide *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press Inc.,  
Boca Raton (1993).
- 327 H. Andersch, *Dissertation, Universität Bonn* (1991) Betreuer: M. Jansen.  
„Silazane und Alumosilazane als Bausteine für zeolithische Strukturen“
- 328 U. Müller (Universität Bonn), *persönliche Mitteilung* (2000).
- 329 H. Jüngermann (Fa. Bayer, Leverkusen), *persönliche Mitteilung* (2000).
- 330 C. Ziegler, *Dissertation, Universität Würzburg* (1996).  
„Silicon-Brustimplantate“
- 331 M. Jansen, M. Kroschel, *Z. Anorg. Allg. Chem* 626 (2000) 1634–8.  
„Die Umwandlung von *N*-Methylpolyborosilazan in amorphes Siliciumborcarbonitrid“
- 332 M. A. Rooke, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* 9 (1997) 285–96.  
„Surface Studies of Potentially Oxidation Protective Si–B–N–C Films for Carbon Fibers“
- 333 H.-P. Baldus, G. Passing, H. Scholz, D. Sporn, M. Jansen, J. Göring,  
*Key. Eng. Mater.* 127–131 (1997) 177–84.  
„Properties of Amorphous SiBNC-Ceramic Fibres“
- 334 M. F. Ashby, R. F. M. Medalist, *Metall. Trans. A* 14 (1983) 1755–69.  
„The Mechanical Properties of Cellular Solids“

- 335 S. B. Bhaduri, *Adv. Perform. Mater.* 1 (1994) 205–20.  
„Science and Technologie of Ceramic Foams“
- 336 M. R. Nangrejo, X. Bao, M. J. Edirisinghe, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 787–9.  
„The structure of ceramic foams produced using polymeric precursors“
- 337 C. Figulla-Kroschel, *Dissertation, Universität Bonn* (2000) Betreuer: M. Jansen.  
„Festkörperchemie unter hohem Sauerstoffdruck“
- 338 H. Puxbaum, A. Vendl, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 287 (1977) 134–7.  
„Zur relativkonduktometrischen Bestimmung von Stickstoff in einigen siliciumnitridhaltigen Werkstoffen“
- 339 S. Mann, D. Geilenberg, J. A. C. Broekaert, M. Jansen,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.* 12 (1997) 975–9.  
„Digestion Methods for Advanced Ceramic Materials and Subsequent Determination of Silicon and Boron by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry“
- 340 A. C. Dürr, *Diplomarbeit, Universität Bonn* (1998) Betreuer: R. Vianden.  
„Tiefenabhängige Stöchiometriebestimmung mit RBS an modernen Hochleistungskeramiken“
- 341 M. Jansen, H. Jüngermann, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 150–7.  
„A new class of promising ceramics based on amorphous inorganic networks“
- 342 M. Jansen, *Solid State Ionics* 101–103 (1997) 1–7.  
„Highly stable ceramics through single source precursors“
- 343 G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* 260 (1999) 216–27.  
„A magnetic resonance study on the structure of amorphous networks in the Si-B-N(C) system“
- 344 G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 12 (1998) 1–7.  
„A comprehensive NMR study of cubic and hexagonal boron nitride“
- 345 E. A. Leone, S. Curran, M. E. Kotun, G. Carraquillo, R. v. Weeren, S. C. Danforth,  
*J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 513–7.  
„Solid-State <sup>29</sup>Si NMR Analysis of Amorphous Silicon Nitride Powder“
- 346 R. Franke, S. Bender, H. Jüngermann, M. Kroschel, M. Jansen,  
*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 101–103 (1999) 641–5.  
„The determination of structural units in amorphous Si-B-N-C ceramics by means of Si, B, N and C K-XANES spectroscopy“
- 347 R. Franke, S. Bender, I. Arzberger, J. Hormes, M. Jansen, H. Jüngermann, J. Löffelholz,  
*Fres. J. Anal. Chem.* 354 (1996) 874–8.  
„The determination of local structural units in amorphous SiBN<sub>3</sub>C by means of X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy“
- 348 S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender,  
*J. Non-Cryst. Solids* 224 (1998) 232–43.  
„Evidence for the formation of SiON glasses“

- 
- 349 D. Heinemann, W. Assenmacher, W. Mader, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3746–53.  
„Structural characterization of amorphous ceramics in the system Si-B-N-(C) by means of transmission electron microscopy methods“
- 350 J. Zweck, M. Tewes, H. Hoffmann, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1994) 649–63.  
„Discrimination between rough and smooth interfaces of multilayers inside a multilayer stack using high-energy electron scattering“
- 351 D. Heinemann, W. Mader, *Ultramicroscopy* 74 (1998) 113–22.  
„Electron scattering experiments using a post-column imaging electron energy filter“
- 352 R. M. Hagenmayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neufeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2865–70.  
„Structural studies on amorphous silicon boron nitride  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ : neutron contrast technique on nitrogen and high energy X-ray diffraction“
- 353 R. M. Hagenmayer, U. Müller, M. Jansen, *Physica B* 276 (2000) 423–4.  
„Neutron contrast technique on nitrogen in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ “
- 354 J. Mayer, D. V. Szabó, M. Rühle, M. Seher, R. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 717–27.  
„Polymer-Derived Si-Based Bulk Ceramics, Part 2: Microstructural Characterisation by Electron Spectroscopic Imaging“
- 355 A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, J. Mayer, *Composites A* 27 (1996) 717–21.  
„Interface characterization of nanosized B-doped  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  ceramics“
- 356 W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe *Microreactors*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).

## 9 Anhang

### 9.1 Abkürzungen und physikalische Größen

Bu	Butyl	BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
Et	Ethyl	HPLC	High-Performance Liquid Chromatographie
Me	Methyl	NS	Normschliff
Ph	Phenyl	PTFE	Polytetrafluorethen (Teflon <sup>®</sup> )

bzw. beziehungsweise

ca. circa

z. B. zum Beispiel

Symbol	physikalische Größe	Basiseinheit	weitere Einheiten		
$p$	Druck	Pa	mbar	Torr	mm Hg
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>	l		
$T$	Temperatur	K	°C		
$\delta$	chem. Verschiebung	„ppm“			
$\nu$	Frequenz	Hz			
$l$	Länge	m	Å		
$m$	Masse	kg			
$n$	Stoffmenge	mol			
$E$	Energie	J	cal	eV	
$t$	Zeit	s	min	h	d
$B$	Magnetfeld	T			
$\theta$	Beugungswinkel	°			
$\lambda$	Wellenlänge	m			
$U$	Spannung	V			
$P$	Leistung	W			

Besonders bei Zeit-, Volumen- und Temperaturangaben wurde meist auf die Umrechnung in die unhandlicheren SI-Einheiten verzichtet. Für diese Umrechnung gelten folgende Gleichungen:

$$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$$

$$1 \text{ h} = 3.6 \text{ ks}$$

$$1 \text{ d} = 86.4 \text{ ks}$$

$$T [^{\circ}\text{C}] = T [\text{K}] - 273.16$$

$$1 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

### 9.2 Liste der Strukturfaktoren

Liste der beobachteten ( $F^2_m$ ) und berechneten ( $F^2_c$ ) Strukturfaktoren mit Standardabweichungen ( $\sigma F$ ) für 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(dichlorboryl)-cyclodisilazan.

h	k	l	$F^2_c$	$F^2_m$	$\sigma F$																		
2	0	0	14028	12144	160	5	7	0	1187	1124	27	0	2	1	1809	1777	48	-4	6	1	49	54	14
4	0	0	497	556	42	0	8	0	4989	4583	67	1	2	1	525	501	11	-3	6	1	47	49	10
6	0	0	484	506	20	1	8	0	22	23	6	2	2	1	100319	98811	5074	-2	6	1	2382	2418	113
1	1	0	2605	2357	38	2	8	0	625	616	18	3	2	1	14	13	7	-1	6	1	194	218	11
2	1	0	897	780	18	3	8	0	0	-6	8	4	2	1	5873	5260	210	0	6	1	57	67	6
3	1	0	1109	1000	20	4	8	0	45	18	19	5	2	1	40	35	12	1	6	1	89	84	24
4	1	0	8	-1	7	5	8	0	72	63	10	6	2	1	58	80	14	2	6	1	15436	14428	419
5	1	0	8	1	6	1	9	0	1	5	10	7	2	1	204	168	19	3	6	1	0	2	10
6	1	0	774	736	21	2	9	0	140	130	12	-7	3	1	0	5	13	4	6	1	166	144	15
7	1	0	47	51	7	3	9	0	354	354	22	-6	3	1	2115	2135	62	5	6	1	14	12	14
0	2	0	20583	17633	129	4	9	0	196	226	22	-5	3	1	111	108	21	6	6	1	951	865	70
1	2	0	1021	978	29	0	10	0	55	64	8	-4	3	1	16	26	5	-5	7	1	444	448	27
2	2	0	16092	13975	235	1	10	0	71	60	20	-3	3	1	27	22	6	-4	7	1	26	22	14
3	2	0	393	347	18	2	10	0	882	900	23	-2	3	1	879	910	16	-3	7	1	66	79	20
4	2	0	1778	1547	38	3	10	0	203	242	22	-1	3	1	13401	13359	1513	-2	7	1	207	205	14
5	2	0	11	31	6	4	10	0	1150	1206	44	0	3	1	1	2	3	-1	7	1	653	613	17
6	2	0	46	32	7	1	11	0	92	107	14	1	3	1	23198	22072	346	0	7	1	353	357	12
7	2	0	88	94	13	2	11	0	1	-8	12	2	3	1	54	58	8	1	7	1	8	12	5
1	3	0	248	258	8	3	11	0	288	319	23	3	3	1	1693	1433	28	2	7	1	774	718	21
2	3	0	58	57	7	0	12	0	1	8	17	4	3	1	11	6	10	3	7	1	711	686	23
3	3	0	29	43	10	1	12	0	161	188	33	5	3	1	1	12	7	4	7	1	29	26	7
4	3	0	1693	1563	29	-7	0	1	276	249	18	6	3	1	90	110	16	5	7	1	2397	2276	154
5	3	0	5	9	8	-5	0	1	176	167	13	7	3	1	7	13	9	-5	8	1	46	48	11
6	3	0	297	306	16	-3	0	1	562	469	20	-6	4	1	15	26	10	-4	8	1	36	40	20
7	3	0	36	44	8	-1	0	1	551	535	20	-5	4	1	336	337	18	-3	8	1	233	236	33
0	4	0	46721	39534	341	1	0	1	117	130	6	-4	4	1	85	66	11	-2	8	1	1201	1192	29
1	4	0	593	563	11	3	0	1	31	32	6	-3	4	1	279	254	12	-1	8	1	782	751	21
2	4	0	625	647	16	5	0	1	296	290	16	-2	4	1	1980	2059	149	0	8	1	6361	6060	39
3	4	0	10	17	8	7	0	1	350	361	22	-1	4	1	5425	5261	223	1	8	1	159	137	14
4	4	0	3245	2948	103	-7	1	1	0	-0	13	0	4	1	13862	12854	292	2	8	1	26	22	8
5	4	0	149	144	12	-6	1	1	2579	2540	53	1	4	1	844	761	16	3	8	1	218	225	17
6	4	0	46	50	8	-5	1	1	38	43	15	2	4	1	917	883	54	4	8	1	4	3	14
1	5	0	180	159	9	-4	1	1	2516	2304	43	3	4	1	41	35	7	5	8	1	4	8	25
2	5	0	1296	1354	27	-3	1	1	36	19	16	4	4	1	2228	2129	70	-4	9	1	1	-20	27
3	5	0	2942	2665	28	-2	1	1	701	646	24	5	4	1	7	5	8	-3	9	1	15	-3	13
4	5	0	85	73	10	-1	1	1	2757	2727	113	6	4	1	2028	2045	41	-2	9	1	47	22	8
5	5	0	798	701	20	0	1	1	0	6	2	-6	5	1	286	298	43	-1	9	1	1	11	6
6	5	0	62	68	14	1	1	1	6773	7330	181	-5	5	1	16	3	12	0	9	1	24	24	5
0	6	0	2722	2387	24	2	1	1	414	358	11	-4	5	1	2552	2350	36	1	9	1	555	493	24
1	6	0	8	9	5	3	1	1	869	810	22	-3	5	1	400	392	15	2	9	1	193	196	17
2	6	0	1283	1275	46	4	1	1	294	250	29	-2	5	1	2041	2186	105	3	9	1	142	152	16
3	6	0	91	91	15	5	1	1	1123	1025	25	-1	5	1	3296	3190	156	4	9	1	173	232	28
4	6	0	376	390	15	6	1	1	103	116	20	0	5	1	387	365	9	-4	10	1	602	622	27
5	6	0	817	708	40	7	1	1	588	584	26	1	5	1	1765	1634	23	-3	10	1	128	112	16
6	6	0	153	133	14	-7	2	1	5	-7	9	2	5	1	4	-1	8	-2	10	1	1551	1552	34
1	7	0	374	338	12	-6	2	1	157	163	16	3	5	1	3549	3257	119	-1	10	1	339	327	29
2	7	0	140	126	15	-5	2	1	112	92	16	4	5	1	209	207	18	0	10	1	236	187	16
3	7	0	69	70	20	-4	2	1	537	520	25	5	5	1	1125	1068	29	1	10	1	332	343	48
4	7	0	103	90	12	-3	2	1	309	267	11	6	5	1	326	303	34	2	10	1	80	66	12
						-2	2	1	1578	1468	23	-6	6	1	3	2	15	3	10	1	78	121	41
						-1	2	1	4274	4139	217	-5	6	1	479	487	22	4	10	1	301	302	33

9 Anhang

-3	11	1	327	403	23	3	3	2	214	217	12	-5	8	2	568	601	24	6	1	3	16	20	8
-2	11	1	1	-5	15	4	3	2	405	405	17	-4	8	2	179	171	17	7	1	3	2051	2237	47
-1	11	1	768	764	27	5	3	2	86	112	29	-3	8	2	1198	1214	47	-7	2	3	321	351	21
0	11	1	34	19	6	6	3	2	185	207	19	-2	8	2	235	208	16	-6	2	3	1226	1252	45
1	11	1	73	82	14	7	3	2	12	2	14	-1	8	2	1905	1844	105	-5	2	3	2262	2119	81
2	11	1	2	-16	15	-6	4	2	9	18	16	0	8	2	3176	3243	101	-4	2	3	172	152	13
3	11	1	328	291	23	-5	4	2	1	-7	11	1	8	2	19	15	12	-3	2	3	4293	4408	63
0	12	1	45	45	8	-4	4	2	223	235	15	2	8	2	2117	1871	83	-2	2	3	638	615	25
-6	0	2	2	5	13	-3	4	2	2355	2432	54	3	8	2	468	436	21	-1	2	3	2814	2963	71
-4	0	2	164	156	12	-2	4	2	281	280	14	4	8	2	52	46	8	0	2	3	1424	1532	23
-2	0	2	2518	2466	23	-1	4	2	3428	3694	242	5	8	2	132	156	17	1	2	3	650	644	15
0	0	2	6353	7028	48	0	4	2	26	28	4	-4	9	2	132	134	26	2	2	3	2011	2171	25
2	0	2	12881	12914	151	1	4	2	2	-4	8	-3	9	2	0	-0	8	3	2	3	0	5	5
4	0	2	15687	15622	82	2	4	2	111	108	13	-2	9	2	689	728	60	4	2	3	2291	2061	73
6	0	2	759	720	29	3	4	2	70	47	9	-1	9	2	59	51	12	5	2	3	21	11	13
-7	1	2	75	133	20	4	4	2	14891	14924	310	0	9	2	121	120	10	6	2	3	891	927	29
-6	1	2	48	48	12	5	4	2	50	61	14	1	9	2	1477	1422	33	7	2	3	0	-22	16
-5	1	2	0	19	9	6	4	2	4456	4305	192	2	9	2	0	-8	12	-6	3	3	799	817	29
-4	1	2	2933	2633	46	-6	5	2	476	459	23	3	9	2	403	363	21	-5	3	3	3	0	7
-3	1	2	502	483	14	-5	5	2	23	27	25	4	9	2	305	365	21	-4	3	3	3	7	16
-2	1	2	3263	3254	65	-4	5	2	2630	2623	48	-4	10	2	323	369	22	-3	3	3	37	44	9
-1	1	2	877	926	21	-3	5	2	151	136	11	-3	10	2	0	-12	13	-2	3	3	8223	8975	387
0	1	2	3769	3981	54	-2	5	2	94	74	15	-2	10	2	470	485	36	-1	3	3	278	268	11
1	1	2	2521	2887	92	-1	5	2	284	271	11	-1	10	2	914	872	27	0	3	3	434	459	14
2	1	2	1490	1487	32	0	5	2	1241	1253	25	0	10	2	52	39	8	1	3	3	2135	2317	32
3	1	2	2106	2022	26	1	5	2	36	42	8	1	10	2	915	925	38	2	3	3	2248	2391	60
4	1	2	8	6	9	2	5	2	1	1	10	2	10	2	464	450	23	3	3	3	109	108	17
5	1	2	210	224	15	3	5	2	559	507	23	3	10	2	85	86	20	4	3	3	60	61	7
6	1	2	0	5	6	4	5	2	78	65	13	-2	11	2	41	56	12	5	3	3	12	7	8
7	1	2	137	100	19	5	5	2	869	864	27	-1	11	2	515	531	31	6	3	3	143	129	18
-7	2	2	661	743	28	6	5	2	5	0	10	0	11	2	2	4	7	-6	4	3	46	56	7
-6	2	2	179	197	17	-6	6	2	116	139	16	1	11	2	492	476	45	-5	4	3	216	177	16
-5	2	2	1283	1220	27	-5	6	2	753	758	25	2	11	2	37	58	13	-4	4	3	981	955	23
-4	2	2	144	119	11	-4	6	2	60	68	13	0	12	2	98	119	12	-3	4	3	338	300	13
-3	2	2	3953	4008	51	-3	6	2	1286	1182	41	-7	0	3	161	174	22	-2	4	3	17	15	5
-2	2	2	38	41	14	-2	6	2	0	-16	11	-5	0	3	10719	10655	187	-1	4	3	7847	8503	563
-1	2	2	3178	3235	153	-1	6	2	199	212	12	-3	0	3	28482	28336	585	0	4	3	682	696	16
0	2	2	2093	2195	37	0	6	2	946	916	23	-1	0	3	20670	22587	177	1	4	3	589	643	16
1	2	2	2746	2783	53	1	6	2	1370	1285	79	1	0	3	2003	2126	20	2	4	3	807	947	20
2	2	2	1441	1518	21	2	6	2	18116	17650	91	3	0	3	499	514	15	3	4	3	497	522	32
3	2	2	116	129	10	3	6	2	502	515	23	5	0	3	170	172	19	4	4	3	4586	4643	119
4	2	2	1007	892	22	4	6	2	557	548	22	7	0	3	1	5	17	5	4	3	5	6	8
5	2	2	6	9	11	5	6	2	335	323	21	-7	1	3	87	82	18	6	4	3	31	29	9
6	2	2	633	630	42	6	6	2	414	375	24	-6	1	3	1950	2026	97	-6	5	3	1235	1309	81
7	2	2	0	1	17	-5	7	2	6	1	13	-5	1	3	1335	1334	32	-5	5	3	3	-3	12
-7	3	2	7	13	14	-4	7	2	1944	1956	76	-4	1	3	335	304	14	-4	5	3	230	202	30
-6	3	2	581	612	24	-3	7	2	68	63	13	-3	1	3	158	170	18	-3	5	3	0	3	9
-5	3	2	1	2	11	-2	7	2	308	298	27	-2	1	3	30541	31275	1514	-2	5	3	13647	13477	1069
-4	3	2	15528	14749	80	-1	7	2	17	3	9	-1	1	3	984	1028	15	-1	5	3	403	423	16
-3	3	2	397	403	13	0	7	2	20	29	4	0	1	3	4211	4511	24	0	5	3	17	8	4
-2	3	2	5951	5931	417	1	7	2	9	23	18	1	1	3	379	401	11	1	5	3	1458	1490	38
-1	3	2	398	414	12	2	7	2	441	428	43	2	1	3	932	941	20	2	5	3	186	215	14
0	3	2	354	333	12	3	7	2	521	527	30	3	1	3	350	360	43	3	5	3	25	30	24
1	3	2	5958	6143	89	4	7	2	8	3	14	4	1	3	647	587	19	4	5	3	477	454	32
2	3	2	282	264	12	5	7	2	630	603	63	5	1	3	1403	1408	30	5	5	3	740	674	25

6	5	3	212	232	19	1	11	3	220	219	20	0	4	4	642	652	14	-3	9	4	42	37	15
-6	6	3	20	17	27	2	11	3	2	17	14	1	4	4	14654	16059	180	-2	9	4	763	789	65
-5	6	3	3	7	9	-6	0	4	3224	3339	106	2	4	4	51	58	17	-1	9	4	380	357	33
-4	6	3	85	87	14	-4	0	4	132	134	12	3	4	4	4781	4897	52	0	9	4	1	5	9
-3	6	3	1	-16	14	-2	0	4	186	214	20	4	4	4	31	30	28	1	9	4	126	108	14
-2	6	3	160	141	16	0	0	4	82	80	6	5	4	4	0	-6	13	2	9	4	762	748	30
-1	6	3	2583	2556	104	2	0	4	28	30	8	6	4	4	1331	1270	78	3	9	4	397	372	22
0	6	3	112	108	9	4	0	4	1791	1749	30	-6	5	4	149	161	24	4	9	4	9	24	10
1	6	3	3206	3235	37	6	0	4	40	4	14	-5	5	4	237	227	17	-3	10	4	15	27	29
2	6	3	3232	3361	41	-7	1	4	178	204	20	-4	5	4	2178	2215	61	-2	10	4	10	14	13
3	6	3	42	45	12	-6	1	4	821	804	50	-3	5	4	6	1	10	-1	10	4	7	-1	19
4	6	3	1199	1160	30	-5	1	4	57	64	13	-2	5	4	665	714	58	0	10	4	254	247	20
5	6	3	73	77	15	-4	1	4	56	50	11	-1	5	4	28	34	8	1	10	4	1118	1175	33
6	6	3	145	164	18	-3	1	4	1076	967	26	0	5	4	221	198	8	2	10	4	5	15	13
-5	7	3	207	192	35	-2	1	4	1	-8	7	1	5	4	74	89	18	3	10	4	5	-5	14
-4	7	3	470	458	21	-1	1	4	431	467	36	2	5	4	504	509	17	-2	11	4	721	664	27
-3	7	3	74	63	22	0	1	4	13394	14570	54	3	5	4	3	-9	17	-1	11	4	21	18	20
-2	7	3	272	284	17	1	1	4	661	701	15	4	5	4	11	7	14	0	11	4	29	31	8
-1	7	3	17	20	7	2	1	4	812	926	18	5	5	4	0	1	13	1	11	4	0	23	13
0	7	3	3800	3701	85	3	1	4	474	494	16	6	5	4	14	29	10	2	11	4	97	141	26
1	7	3	13	24	8	4	1	4	700	683	20	-6	6	4	423	479	27	-5	0	5	1779	1748	43
2	7	3	152	160	15	5	1	4	68	76	13	-5	6	4	123	119	14	-3	0	5	4149	4218	39
3	7	3	1102	1050	27	6	1	4	21	7	9	-4	6	4	143	136	15	-1	0	5	2323	2845	58
4	7	3	123	117	16	-6	2	4	249	274	27	-3	6	4	1229	1193	93	1	0	5	10845	12269	110
5	7	3	841	774	40	-5	2	4	103	113	13	-2	6	4	444	469	17	3	0	5	7298	7250	55
-5	8	3	240	272	20	-4	2	4	2897	2870	61	-1	6	4	121	131	12	5	0	5	269	267	28
-4	8	3	245	235	18	-3	2	4	5057	4949	41	0	6	4	1037	977	16	-6	1	5	4	-9	14
-3	8	3	15	16	8	-2	2	4	31	28	6	1	6	4	526	501	18	-5	1	5	4424	4298	81
-2	8	3	158	153	14	-1	2	4	16265	17467	748	2	6	4	107	116	14	-4	1	5	927	930	22
-1	8	3	1780	1788	49	0	2	4	9	11	4	3	6	4	528	534	64	-3	1	5	4011	4032	77
0	8	3	268	295	12	1	2	4	37478	41361	488	4	6	4	345	345	38	-2	1	5	1411	1601	22
1	8	3	117	115	14	2	2	4	75	61	9	5	6	4	225	284	34	-1	1	5	227	251	16
2	8	3	886	834	60	3	2	4	1932	2096	29	-5	7	4	80	89	27	0	1	5	15063	16223	46
3	8	3	1209	1218	58	4	2	4	3	-11	19	-4	7	4	770	779	25	1	1	5	80	80	9
4	8	3	1175	1186	33	5	2	4	63	67	10	-3	7	4	30	29	6	2	1	5	7612	8530	54
5	8	3	87	88	16	6	2	4	1391	1306	35	-2	7	4	916	900	81	3	1	5	37	28	13
-4	9	3	494	483	36	-6	3	4	23	26	9	-1	7	4	285	280	15	4	1	5	642	651	21
-3	9	3	5	20	26	-5	3	4	20	-4	12	0	7	4	9090	9217	218	5	1	5	90	63	10
-2	9	3	646	634	28	-4	3	4	9439	9534	67	1	7	4	112	124	13	6	1	5	385	465	22
-1	9	3	21	23	13	-3	3	4	1192	1179	22	2	7	4	490	494	20	-6	2	5	24	25	15
0	9	3	177	178	11	-2	3	4	16692	17072	968	3	7	4	25	48	10	-5	2	5	188	174	15
1	9	3	251	223	18	-1	3	4	171	152	12	4	7	4	330	298	29	-4	2	5	4084	4083	64
2	9	3	344	326	20	0	3	4	19927	21866	221	5	7	4	328	350	21	-3	2	5	406	430	15
3	9	3	1500	1373	35	1	3	4	1240	1381	21	-5	8	4	320	370	23	-2	2	5	904	969	30
4	9	3	331	316	23	2	3	4	103	140	10	-4	8	4	3	-2	20	-1	2	5	98	156	11
-3	10	3	17	32	17	3	3	4	983	1096	22	-3	8	4	424	458	34	0	2	5	2985	3082	34
-2	10	3	40	65	10	4	3	4	444	456	24	-2	8	4	543	596	21	1	2	5	458	444	14
-1	10	3	561	527	22	5	3	4	8	16	12	-1	8	4	28	23	16	2	2	5	0	-7	10
0	10	3	23	23	7	6	3	4	797	762	29	0	8	4	28	24	11	3	2	5	11	29	15
1	10	3	1152	1186	68	-6	4	4	3	24	33	1	8	4	29	43	12	4	2	5	15	10	9
2	10	3	142	162	17	-5	4	4	400	382	23	2	8	4	286	281	33	5	2	5	363	338	20
3	10	3	98	52	13	-4	4	4	3046	3044	40	3	8	4	446	478	22	6	2	5	474	473	24
-2	11	3	263	303	20	-3	4	4	799	764	54	4	8	4	26	-1	21	-6	3	5	0	-10	13
-1	11	3	59	51	13	-2	4	4	2159	2190	28	5	8	4	1	-3	8	-5	3	5	10	5	6
0	11	3	51	73	10	-1	4	4	491	453	28	-4	9	4	3	-13	14	-4	3	5	24	14	7

## 9 Anhang

-3	3	5	271	285	21	3	7	5	9	8	6	-2	2	6	2234	2200	32	4	6	6	297	251	35
-2	3	5	1368	1479	23	4	7	5	34	37	17	-1	2	6	191	205	11	5	6	6	927	1007	33
-1	3	5	810	757	16	5	7	5	26	26	9	0	2	6	50	77	7	-5	7	6	36	50	13
0	3	5	737	717	11	-4	8	5	177	212	17	1	2	6	56	45	6	-4	7	6	21	39	8
1	3	5	1041	1087	39	-3	8	5	1547	1454	33	2	2	6	11	23	6	-3	7	6	3147	3139	109
2	3	5	1630	1983	28	-2	8	5	231	201	15	3	2	6	4070	4202	45	-2	7	6	5	-4	12
3	3	5	17	18	12	-1	8	5	481	502	24	4	2	6	74	91	14	-1	7	6	55	34	7
4	3	5	825	864	25	0	8	5	267	279	16	5	2	6	3604	3731	52	0	7	6	1608	1700	23
5	3	5	6	16	7	1	8	5	893	908	47	6	2	6	28	32	18	1	7	6	836	865	25
6	3	5	139	129	17	2	8	5	1190	1121	39	-6	3	6	0	-21	14	2	7	6	6377	6574	65
-6	4	5	370	356	22	3	8	5	436	517	22	-5	3	6	8	-6	13	3	7	6	24	14	12
-5	4	5	216	254	16	4	8	5	4	4	10	-4	3	6	51	44	9	4	7	6	6	16	21
-4	4	5	231	221	42	-4	9	5	8	28	24	-3	3	6	1250	1306	25	5	7	6	0	-10	15
-3	4	5	42	39	10	-3	9	5	165	227	17	-2	3	6	4399	4436	63	-4	8	6	110	122	16
-2	4	5	1835	1958	104	-2	9	5	1416	1494	34	-1	3	6	24	20	9	-3	8	6	687	720	25
-1	4	5	6033	6233	187	-1	9	5	13	11	14	0	3	6	2024	1906	22	-2	8	6	465	487	31
0	4	5	769	768	21	0	9	5	1582	1473	36	1	3	6	39	60	9	-1	8	6	11	22	25
1	4	5	8645	8816	57	1	9	5	289	314	20	2	3	6	4012	4093	42	0	8	6	190	203	12
2	4	5	160	166	12	2	9	5	1363	1428	35	3	3	6	78	94	12	1	8	6	863	857	27
3	4	5	10679	11194	261	3	9	5	199	235	29	4	3	6	2425	2517	40	2	8	6	2096	2185	41
4	4	5	95	101	13	4	9	5	709	767	31	5	3	6	34	51	16	3	8	6	257	255	24
5	4	5	12	0	14	-3	10	5	29	22	10	6	3	6	490	563	26	4	8	6	284	309	22
6	4	5	59	59	14	-2	10	5	154	133	17	-6	4	6	755	817	29	-3	9	6	59	78	16
-6	5	5	23	11	15	-1	10	5	22	28	13	-5	4	6	20	20	19	-2	9	6	401	407	31
-5	5	5	240	236	18	0	10	5	73	85	10	-4	4	6	308	341	19	-1	9	6	77	84	21
-4	5	5	1512	1432	31	1	10	5	182	151	18	-3	4	6	164	156	13	0	9	6	772	763	18
-3	5	5	278	291	16	2	10	5	31	62	23	-2	4	6	6747	6938	228	1	9	6	325	321	21
-2	5	5	270	299	15	3	10	5	14	-12	14	-1	4	6	2673	2839	107	2	9	6	2	8	13
-1	5	5	1524	1531	62	-1	11	5	67	89	16	0	4	6	1987	1874	27	3	9	6	3	-15	16
0	5	5	14781	15283	186	0	11	5	127	156	13	1	4	6	1797	1816	49	-2	10	6	492	477	24
1	5	5	196	197	13	1	11	5	140	182	19	2	4	6	1431	1426	30	-1	10	6	65	63	23
2	5	5	849	884	22	-6	0	6	622	631	45	3	4	6	29	77	53	0	10	6	32	38	7
3	5	5	64	72	13	-4	0	6	2448	2341	58	4	4	6	101	92	26	1	10	6	2	-4	23
4	5	5	248	243	17	-2	0	6	5087	5299	42	5	4	6	211	205	18	2	10	6	0	7	9
5	5	5	81	83	15	0	0	6	35	55	6	6	4	6	7	6	11	-5	0	7	0	18	15
6	5	5	197	215	20	2	0	6	7182	7582	134	-5	5	6	50	60	10	-3	0	7	29	35	6
-5	6	5	33	23	8	4	0	6	3	4	12	-4	5	6	199	212	16	-1	0	7	115	152	10
-4	6	5	174	159	16	6	0	6	9	-1	15	-3	5	6	2141	2119	34	1	0	7	658	592	40
-3	6	5	3061	3072	116	-6	1	6	22	34	22	-2	5	6	1607	1674	39	3	0	7	2163	2258	35
-2	6	5	137	158	17	-5	1	6	18	128	107	-1	5	6	440	453	21	5	0	7	3965	4166	56
-1	6	5	6950	7009	256	-4	1	6	85	70	13	0	5	6	1287	1320	18	-6	1	7	312	299	20
0	6	5	5430	5463	104	-3	1	6	1073	1084	26	1	5	6	159	165	24	-5	1	7	41	32	10
1	6	5	1539	1511	28	-2	1	6	231	256	12	2	5	6	377	395	19	-4	1	7	109	84	15
2	6	5	679	684	30	-1	1	6	408	444	24	3	5	6	541	556	21	-3	1	7	517	560	18
3	6	5	2135	2229	38	0	1	6	5	5	4	4	5	6	2	-15	14	-2	1	7	3	-6	15
4	6	5	1	8	10	1	1	6	38	49	12	5	5	6	69	72	13	-1	1	7	276	302	14
5	6	5	710	775	91	2	1	6	20131	21106	132	-5	6	6	32	28	10	0	1	7	1391	1426	17
-5	7	5	832	899	29	3	1	6	64	66	11	-4	6	6	3472	3658	140	1	1	7	1126	1108	22
-4	7	5	22	10	13	4	1	6	948	989	32	-3	6	6	1996	1965	44	2	1	7	2537	2743	36
-3	7	5	306	312	25	5	1	6	5	-1	15	-2	6	6	3	0	11	3	1	7	866	876	27
-2	7	5	17	13	10	6	1	6	271	269	19	-1	6	6	3245	3269	50	4	1	7	3374	3362	46
-1	7	5	352	410	35	-6	2	6	3	4	12	0	6	6	3775	3806	48	5	1	7	71	85	16
0	7	5	4	18	7	-5	2	6	25	20	7	1	6	6	45	40	8	6	1	7	13	32	16
1	7	5	7	-1	12	-4	2	6	42	51	12	2	6	6	1590	1631	33	-6	2	7	1013	1115	53
2	7	5	2685	2783	42	-3	2	6	359	337	15	3	6	6	282	328	19	-5	2	7	3	11	8

-4	2	7	7884	7897	66	4	6	7	421	451	23	1	2	8	54	44	10	4	7	8	508	531	40
-3	2	7	16	-8	21	5	6	7	13	21	11	2	2	8	2914	3017	51	-3	8	8	46	42	12
-2	2	7	177	198	12	-4	7	7	234	261	18	3	2	8	67	88	12	-2	8	8	682	583	28
-1	2	7	86	84	9	-3	7	7	157	149	21	4	2	8	1225	1191	31	-1	8	8	197	188	17
0	2	7	7397	7570	43	-2	7	7	118	115	14	5	2	8	274	254	25	0	8	8	184	189	12
1	2	7	1960	2048	38	-1	7	7	1	3	7	-5	3	8	3	-5	18	1	8	8	133	127	16
2	2	7	1837	1818	32	0	7	7	3	1	6	-4	3	8	482	452	21	2	8	8	9	19	11
3	2	7	5715	5995	75	1	7	7	136	110	15	-3	3	8	389	366	17	3	8	8	10	8	16
4	2	7	1843	1949	40	2	7	7	2	-1	9	-2	3	8	886	850	62	-2	9	8	2	-0	17
5	2	7	955	986	30	3	7	7	3	-12	13	-1	3	8	392	411	16	-1	9	8	1	-7	15
6	2	7	36	43	14	4	7	7	2	18	9	0	3	8	2	-1	7	0	9	8	3	10	8
-6	3	7	11	-1	14	-4	8	7	46	33	11	1	3	8	95	115	17	1	9	8	388	465	24
-5	3	7	0	10	8	-3	8	7	60	60	12	2	3	8	72	62	12	2	9	8	144	141	20
-4	3	7	287	291	18	-2	8	7	1126	1230	87	3	3	8	2	-16	16	-5	0	9	82	123	30
-3	3	7	1003	1051	24	-1	8	7	19	-1	13	4	3	8	79	81	15	-3	0	9	712	714	22
-2	3	7	118	116	12	0	8	7	58	61	9	5	3	8	0	2	21	-1	0	9	834	864	31
-1	3	7	2787	2920	37	1	8	7	177	156	31	-5	4	8	152	168	17	1	0	9	8	12	6
0	3	7	1622	1678	19	2	8	7	300	314	26	-4	4	8	214	262	54	3	0	9	12	9	7
1	3	7	2847	2989	37	3	8	7	0	-12	14	-3	4	8	132	137	15	5	0	9	38	44	10
2	3	7	938	975	23	4	8	7	416	466	25	-2	4	8	7672	7790	175	-5	1	9	118	135	17
3	3	7	1736	1828	33	-3	9	7	38	38	11	-1	4	8	154	146	13	-4	1	9	2585	2457	50
4	3	7	425	444	21	-2	9	7	217	240	22	0	4	8	265	306	11	-3	1	9	340	340	32
5	3	7	0	30	38	-1	9	7	126	125	25	1	4	8	88	101	26	-2	1	9	4	2	12
6	3	7	74	121	17	0	9	7	429	447	16	2	4	8	31	24	17	-1	1	9	1020	964	24
-5	4	7	5	-3	12	1	9	7	1	11	14	3	4	8	36	33	7	0	1	9	1180	1194	18
-4	4	7	678	657	23	2	9	7	2	-1	15	4	4	8	130	152	16	1	1	9	486	599	61
-3	4	7	51	65	25	3	9	7	81	93	18	5	4	8	196	201	19	2	1	9	1	1	11
-2	4	7	10692	11106	278	-2	10	7	72	68	16	-5	5	8	245	246	19	3	1	9	1273	1285	60
-1	4	7	1512	1509	31	-1	10	7	109	82	16	-4	5	8	84	66	14	4	1	9	10	5	13
0	4	7	63	61	7	0	10	7	219	189	13	-3	5	8	1263	1243	30	5	1	9	276	263	21
1	4	7	2389	2356	35	1	10	7	157	155	19	-2	5	8	910	907	64	-5	2	9	175	189	17
2	4	7	74	79	12	-6	0	8	1293	1365	48	-1	5	8	262	278	16	-4	2	9	1706	1570	60
3	4	7	2173	2162	44	-4	0	8	774	799	24	0	5	8	48	57	7	-3	2	9	4	21	12
4	4	7	240	239	39	-2	0	8	22744	24086	104	1	5	8	560	582	25	-2	2	9	163	174	18
5	4	7	17	31	9	0	0	8	339	342	10	2	5	8	183	148	16	-1	2	9	6	26	21
-5	5	7	51	52	12	2	0	8	13722	14260	115	3	5	8	63	75	14	0	2	9	18878	19414	102
-4	5	7	125	130	15	4	0	8	7107	7025	69	4	5	8	76	76	15	1	2	9	0	8	11
-3	5	7	133	126	25	-6	1	8	938	1023	38	5	5	8	128	153	18	2	2	9	339	315	17
-2	5	7	110	123	17	-5	1	8	91	96	15	-4	6	8	58	56	13	3	2	9	49	50	8
-1	5	7	4778	4967	122	-4	1	8	51	44	26	-3	6	8	360	378	23	4	2	9	373	368	21
0	5	7	54	55	8	-3	1	8	21	25	7	-2	6	8	5	-12	29	5	2	9	172	145	18
1	5	7	1528	1566	37	-2	1	8	754	742	21	-1	6	8	14	26	7	-5	3	9	46	52	10
2	5	7	496	504	39	-1	1	8	531	554	17	0	6	8	3131	3176	66	-4	3	9	718	633	24
3	5	7	216	194	17	0	1	8	3	0	6	1	6	8	32	18	29	-3	3	9	3	7	8
4	5	7	3143	3143	112	1	1	8	75	75	11	2	6	8	54	66	11	-2	3	9	879	853	23
5	5	7	34	57	18	2	1	8	2475	2507	37	3	6	8	64	77	15	-1	3	9	79	105	18
-5	6	7	15	9	14	3	1	8	0	0	12	4	6	8	53	60	16	0	3	9	547	561	14
-4	6	7	319	308	56	4	1	8	4373	4418	96	-4	7	8	1	-4	22	1	3	9	10	3	12
-3	6	7	828	822	49	5	1	8	86	107	17	-3	7	8	144	183	17	2	3	9	50	43	9
-2	6	7	1004	1008	31	-5	2	8	164	165	22	-2	7	8	214	174	17	3	3	9	421	402	21
-1	6	7	962	930	27	-4	2	8	31	0	21	-1	7	8	514	553	22	4	3	9	95	97	15
0	6	7	134	136	10	-3	2	8	18	22	11	0	7	8	50	60	8	5	3	9	347	341	30
1	6	7	6	-0	11	-2	2	8	105	132	13	1	7	8	293	265	19	-5	4	9	112	110	17
2	6	7	1179	1115	28	-1	2	8	6	-2	9	2	7	8	75	119	16	-4	4	9	236	287	18
3	6	7	166	180	17	0	2	8	4575	4743	32	3	7	8	167	119	17	-3	4	9	0	18	10

9 Anhang

-2	4	9	53	58	14	5	1	10	2	-11	15	1	0	11	1319	1201	34	-2	1	12	3402	3294	50
-1	4	9	115	127	14	-5	2	10	1046	1078	32	3	0	11	112	99	15	-1	1	12	11	2	26
0	4	9	6	-1	6	-4	2	10	10	32	23	-4	1	11	411	424	22	0	1	12	733	739	18
1	4	9	99	90	14	-3	2	10	563	532	25	-3	1	11	24	22	23	1	1	12	89	79	20
2	4	9	3101	2961	44	-2	2	10	861	815	25	-2	1	11	1044	1049	28	2	1	12	525	460	24
3	4	9	39	38	7	-1	2	10	158	170	16	-1	1	11	1100	1135	29	3	1	12	200	199	19
4	4	9	176	158	18	0	2	10	2360	2357	41	0	1	11	1482	1318	22	-3	2	12	249	249	20
-4	5	9	1254	1293	34	1	2	10	383	363	20	1	1	11	769	760	25	-2	2	12	18	26	20
-3	5	9	36	51	11	2	2	10	11	-10	14	2	1	11	421	404	22	-1	2	12	1651	1683	149
-2	5	9	346	303	19	3	2	10	19	12	14	3	1	11	10	15	7	0	2	12	70	71	10
-1	5	9	196	170	22	4	2	10	31	34	8	4	1	11	242	228	20	1	2	12	2362	2265	44
0	5	9	1185	1139	20	-4	3	10	3	-12	20	-4	2	11	3	1	14	2	2	12	84	90	15
1	5	9	90	90	14	-3	3	10	13	12	12	-3	2	11	1793	1866	37	3	2	12	694	650	28
2	5	9	5	7	12	-2	3	10	7694	7568	68	-2	2	11	3	-3	13	-3	3	12	49	66	15
3	5	9	230	245	18	-1	3	10	1	3	11	-1	2	11	2828	2832	43	-2	3	12	12	8	7
4	5	9	49	60	20	0	3	10	911	961	21	0	2	11	888	782	18	-1	3	12	32	37	10
-4	6	9	769	752	28	1	3	10	112	105	15	1	2	11	791	826	43	0	3	12	3888	3647	42
-3	6	9	663	665	25	2	3	10	867	818	53	2	2	11	634	608	25	1	3	12	46	39	12
-2	6	9	0	-15	13	3	3	10	79	71	14	3	2	11	165	203	18	2	3	12	12	20	7
-1	6	9	241	235	17	4	3	10	0	-5	13	4	2	11	2301	2115	46	3	3	12	133	113	18
0	6	9	2966	2841	40	-4	4	10	83	70	11	-4	3	11	382	356	24	-3	4	12	59	76	22
1	6	9	76	95	14	-3	4	10	9	22	12	-3	3	11	0	-7	23	-2	4	12	0	12	13
2	6	9	102	124	16	-2	4	10	2700	2652	43	-2	3	11	121	156	21	-1	4	12	883	858	49
3	6	9	4	7	8	-1	4	10	12	35	19	-1	3	11	24	20	10	0	4	12	16	7	10
4	6	9	22	47	9	0	4	10	1837	1800	42	0	3	11	130	117	11	1	4	12	291	336	21
-3	7	9	376	400	33	1	4	10	203	170	16	1	3	11	152	157	17	2	4	12	9	-6	15
-2	7	9	154	153	16	2	4	10	3560	3396	50	2	3	11	96	101	14	-2	5	12	92	106	15
-1	7	9	252	219	18	3	4	10	1	-12	13	3	3	11	424	404	22	-1	5	12	4	13	9
0	7	9	78	82	10	4	4	10	638	610	27	4	3	11	61	49	17	0	5	12	60	53	10
1	7	9	6	11	6	-4	5	10	797	826	28	-3	4	11	60	77	20	1	5	12	193	195	25
2	7	9	23	13	10	-3	5	10	4	15	9	-2	4	11	130	102	20	2	5	12	325	346	22
3	7	9	382	381	23	-2	5	10	851	811	54	-1	4	11	12	11	9	-1	6	12	466	443	24
-2	8	9	408	396	21	-1	5	10	37	46	11	0	4	11	7	-15	10	0	6	12	1	6	9
-1	8	9	223	245	39	0	5	10	960	928	19	1	4	11	146	154	17	1	6	12	128	103	29
0	8	9	85	71	9	1	5	10	611	577	23	2	4	11	1086	1090	40	-1	0	13	114	107	15
1	8	9	255	278	39	2	5	10	12	9	10	3	4	11	259	266	20	1	0	13	92	73	12
2	8	9	1588	1728	41	3	5	10	97	110	22	-3	5	11	0	3	13	-2	1	13	100	110	16
-1	9	9	114	118	20	4	5	10	1	-3	15	-2	5	11	254	209	18	-1	1	13	22	17	11
0	9	9	462	464	18	-3	6	10	228	172	17	-1	5	11	2	-15	13	0	1	13	521	493	18
1	9	9	3	16	14	-2	6	10	6	-3	17	0	5	11	1498	1449	25	1	1	13	0	11	13
-4	0	10	110	114	15	-1	6	10	0	-12	12	1	5	11	133	123	32	2	1	13	171	106	17
-2	0	10	279	242	16	0	6	10	493	558	23	2	5	11	1108	1121	34	-2	2	13	62	96	20
0	0	10	46	38	5	1	6	10	112	111	22	3	5	11	110	110	19	-1	2	13	501	469	39
2	0	10	9802	9735	79	2	6	10	33	15	32	-2	6	11	0	10	13	0	2	13	56	45	8
4	0	10	85	117	16	3	6	10	180	172	24	-1	6	11	0	-8	12	1	2	13	19	14	15
-5	1	10	22	6	11	-2	7	10	390	387	44	0	6	11	546	531	18	2	2	13	2	9	14
-4	1	10	933	993	28	-1	7	10	5	-17	13	1	6	11	29	45	18	-2	3	13	10	-12	15
-3	1	10	42	45	30	0	7	10	81	107	15	2	6	11	579	588	27	-1	3	13	297	296	22
-2	1	10	86	64	17	1	7	10	332	377	23	-1	7	11	50	59	13	0	3	13	3	-1	8
-1	1	10	2	-9	17	2	7	10	634	642	28	0	7	11	28	38	18	1	3	13	12	3	12
0	1	10	16	6	10	-1	8	10	171	152	18	1	7	11	3	11	15	-1	4	13	508	521	24
1	1	10	241	249	16	0	8	10	418	385	16	-2	0	12	104	130	17	0	4	13	3	5	7
2	1	10	432	394	23	1	8	10	232	247	33	0	0	12	44	53	9	1	4	13	2068	1945	60
3	1	10	16	23	19	-3	0	11	5385	5339	61	2	0	12	179	141	24	0	0	14	549	623	19
4	1	10	0	5	8	-1	0	11	12444	12295	293	-3	1	12	67	62	13						

### 9.3 Berechnung von Siedepunkten

Nach der Augustschen Dampfdruckformel ist  $\ln p$  eine lineare Funktion von  $T^{-1}$ . Für die meisten Substanzen (außer z. B. Wasser) treffen sich diese Geraden bei etwa 1300 K und  $3.42 \cdot 10^8$  Pa. Mit einer Geraden durch diesem Punkt und den in der Literatur gegebenen Siedepunkt wurden die Siedepunkte auf den Druck umgerechnet, bei dem der Siedepunkt selbst gemessen wurde. Der Fehler durch diese starke Vereinfachung der Dampfdruckgleichung ist geringer als die Ungenauigkeit bei der Bestimmung bzw. Abschätzung des Druckes in der Apparatur. Die Bestimmung des „Schnittpunktes“ erfolgte empirisch aus dem  $\ln p / T^{-1}$ -Diagramm im „Organikum“.

## 10 Dank

Herrn Prof. Dr. Martin Jansen danke ich für die interessante Themenstellung und für die besonders guten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Werner Mader danke ich für die Übernahme des Korreferates und für die gute Zusammenarbeit mit seinem Arbeitskreis bei den transmissionselektronenmikroskopischen Arbeiten.

Herrn Prof. Dr. Johannes Beck danke ich für das großzügige Gewähren von Gastrechten in seiner Abteilung.

Weiterhin danke ich folgenden Freunden und Kollegen  
(die meisten mit akademischem Grad und Titel).

- Michael Becker, Thomas Jäschke und Klaus Armbruster für die Anfertigung thermischer Analysen
- Klaus Armbruster, Katja Hürland, Hartmut Volmer und Stefan Türk für die nette Zusammenarbeit und die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten
- Karin Prochnicki und allen anderen „Piloten“ für die Aufnahme von Lösungs-NMR-Spektren
- den „Piloten“ der Geräte B bis D für die Aufnahme von Massenspektren
- Michael Koch für das Messen der IR-Spektren
- Wilfried Hoffbauer, Gunnar Jeschke und Leo van Wüllen für die Aufnahme (und z. T. Auswertung) der Festkörper-NMR-Spektren
- Rainer Franke und Stefan Bender für die Zusammenarbeit bei den XANES-Untersuchungen
- Bärbel Knopp und Sabine Mann für ICP-OES-Aufschlüsse und Messungen, ganz besonders aber Sabine Rings für die Messungen „in letzter Minute“
- Stefan Bzik und Jörg Daniels für die Unterstützung beim Röntgen des Einkristalls
- meinen AC-F-Praktikanten (besonders Alke Meents) sowie Adelheid Niesert und den männlichen Strucki-Assis für die nette Zusammenarbeit im Praktikum
- Wilfried Assenmacher, Klaus Schulmeister und auch Dirk Heinemann für die Zusammenarbeit am TEM
- Michael Becker für die schöne gemeinsame Zeit in 2.017 und zusammen mit Ulrich Keßler für die mittäglichen Extra-Touren
- Ralf Weisbarth für seine stete Hilfsbereitschaft (auch wenn er die falschen Computer pflegt)

Ganz besonders danken möchte ich meiner Frau Claudia für das wunderbare Leben, dass ich zusammen mit ihr führen darf.

