

Arrhenius-Parameter und kinetischer Isotopeneffekt für die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Silan*

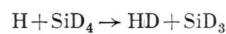
Peter Potzinger, Louis C. Glasgow und Bruno Reimann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim (Ruhr)

(Z. Naturforsch. **29 a**, 493–496 [1974]; eingegangen am 12. Dezember 1973)

The Reaction of Hydrogen Atoms with Silane; Arrhenius Parameters and Kinetic Isotope Effect

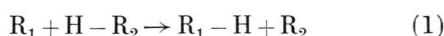
Relative rate constants were measured for the systems $H + C_2H_4/SiD_4$ and $D + C_2D_4/SiH_4$ over a wide temperature range. From the known arrheniusparameter for the reaction $H + C_2H_4$ the activation energy E_A and the preexponential factor A of the abstraction reaction



may be calculated. Values of $E_A = 3.2$ kcal/Mol and $A = 4.92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ were obtained. Upper limits for the kinetic isotope effects are given in the paper.

Einleitung

Die Abstraktion von H-Atomen aus Substraten:



gilt in der Gaskinetik als eine der am besten untersuchten und verstandenen Elementarreaktionen^{1, 2}. Ihre Aktivierungsenergie lässt sich mit beachtlicher Genauigkeit aus Bindungsenergiedaten abschätzen, wenn man von der einfachen Annahme ausgeht, daß in jedem Zwischenzustand $R_1 \dots H \dots R_2$ entlang der Reaktionskoordinate die Summe der Bindungsordnungen von $R_1 \dots H$ und $H \dots R_2$ gleich eins ist (Bindungsenergie-Bindungsordnung-(BEBO-)Methode)³. Da für die Si – H-Bindungenergie in Silanen ein geringerer Wert gefunden wird als für die C – H-Bindungsenergie entsprechender Kohlenwasserstoffe, liefert auch das BEBO-Modell infolgedessen eine geringere Aktivierungsenergie und damit auch eine höhere Geschwindigkeitskonstante. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden qualitativ überein, jedoch spiegeln die experimentell gefundenen Aktivierungsenergien für die Reaktionen von Methyl- und Trifluormethylradikalen mit SiH_4 und $(CH_3)_3SiH$ ^{4–6} die unterschiedlichen massenspektroskopisch bestimmten Si – H-Bindungsenergien nicht wider⁷.

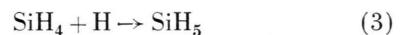
Dies scheint in noch stärkerem Maße für die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Silanen zu gelten. Für die Reaktion



wurde mit einem Strömungsverfahren für die Aktivierungsenergie ein Wert von 2,3 kcal/Mol bestimmt⁸

* Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck zum 60. Geburtstag gewidmet.

und ein Wert von 3,3 kcal/Mol berechnet, für SiH_4 errechnet man einen Wert von 5,8 kcal/Mol, während experimentell ein Wert von 0,5 kcal/Mol angegeben wird⁹. Dies führt einerseits zu dem Schluß, daß sich der experimentelle Wert auf die Addition

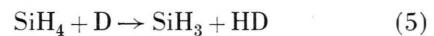


bezieht¹⁰; andererseits ergab sich die Notwendigkeit, diesen Zahlenwert, der aus Fängerexperimenten bei der quecksilbersensibilisierten SiH_4 -Photolyse lediglich abgeschätzt worden war⁹, noch einmal zu überprüfen.

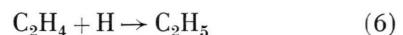
In der vorliegenden Arbeit berichten wir daher über die Bestimmung der Arrheniusparameter der Reaktionen



und



die wir auf die bekannte Aktivierungsenergie der Reaktion



bezogen haben. Ähnliche Systeme sind kürzlich auch von Obi et al. untersucht worden¹¹, die jedoch nur relative Geschwindigkeitskonstanten und keine Aktivierungsenergien bestimmten.

Experimentelles

Die eingesetzten Substanzen C_2H_4 und SiH_4 waren Matheson Research Grade, C_2D_4 stammte von Merck Sharp & Dohme (99 Atom-% Isotopenreinheit).

Sonderdruckanforderungen an Dr. Peter Potzinger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, D-4330 Mülheim an der Ruhr, Stiftstraße 34–36.



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

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

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

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

SiD_4 wurde durch Reduktion von SiCl_4 mit LiAlD_4 erhalten. Alle Substanzen wurden vor dem Gebrauch an einer Hochvakuumapparatur destilliert.

Gemische von Äthylen und Silan wurden in einer von einem Dewargefäß umgebenen Quarzküvette von 12 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser belichtet. Bei allen Belichtungen betrug der Äthylendruck konstant 50 Torr, während der Silandruck zwischen 23 Torr und 96 Torr variiert wurde. Die Belichtungszeit betrug 10 Minuten, entsprechend einem Umsatz von etwa 0,3%, bezogen auf Äthylen.

Die verschiedenen Temperaturen ($-129,7^\circ\text{C}$, $-97,8^\circ\text{C}$ und $-43,8^\circ\text{C}$, entsprechend den Schmelzpunkten von n-Pentan, Methanol und Tetrachloräthan) wurden mit Hilfe von Kältemischungen eingestellt.

Als Lichtquelle diente eine mikrowellenbetriebene Jodlampe. Das photochemisch wirksame Emissionspektrum der Lampe, auf der kurzweligen Seite durch die Transmission des Quarzfensters ($\sim 1700\text{\AA}$), auf der langwelligen Seite durch die Absorption des Äthylens eingegrenzt, ist in Abb. 1 dargestellt.

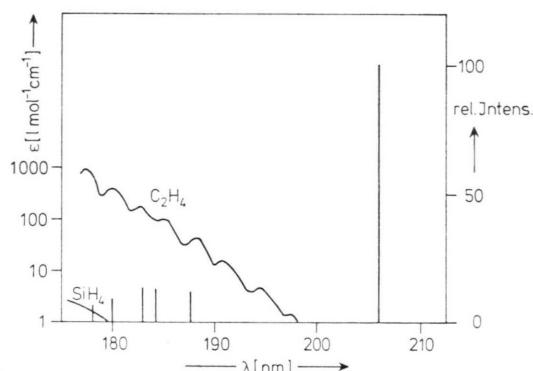


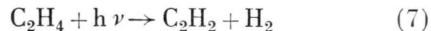
Abb. 1. Relative Intensitäten der Emissionslinien der Jodlampe und die Absorptionsspektren von Äthylen und Silan im Wellenlängenbereich 170 nm bis 210 nm.

Nach der Belichtung wurden alle bei -196°C kondensierbaren Gase ausgefroren und die Wasserstoffisotopen H_2 , HD und D_2 massenspektrometrisch bestimmt. Die massenspektrometrische Empfindlichkeit für H_2 , HD und D_2 wurde mit einer Eichmischung zu Beginn und nach Beendigung jeder Versuchsserie gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Wie in einer vorangegangenen Arbeit gezeigt wurde, bietet sich die Photolyse des Äthylen als Quelle thermischer Wasserstoffatome an¹². Äthylen zerfällt

im ersten Absorptionsbereich nach den folgenden Primärprozessen



wobei Schritt (9) nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für das Verhältnis $v = \Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{H}) = \Phi(7)/[2\Phi(8) + \Phi(9)]$ ergab sich bei 185 nm und Zimmertemperatur ein Wert von 0,92; dieses Verhältnis ist innerhalb unserer Fehlergrenzen temperaturunabhängig. Die entstehenden H-Atome reagieren mit C_2H_4 unter Bildung von Äthylradikalen



und bei Zugabe von SiD_4 auch unter D Abstraktion



Für das Verhältnis von H_2/HD ergibt sich in der üblichen steady state Näherung

$$\frac{R(\text{H}_2)}{R(\text{HD})} = v \left\{ \frac{k_6(\text{C}_2\text{H}_4)}{k_4(\text{SiD}_4)} + 1 \right\}. \quad (10)$$

Bestimmung von H_2 und HD bei verschiedenen Verhältnissen von $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiD}_4$ ergibt sowohl v als auch die relative Geschwindigkeitskonstante k_6/k_4 unter der Voraussetzung, daß keine anderen Prozesse als (6) und (4) zum Verschwinden der H-Atome beitragen.

Wie aber aus Abb. 2 ersichtlich, wächst der Ordinatenabschnitt mit fallender Temperatur, und da das Verhältnis v temperaturunabhängig ist, müssen bei tieferen Temperaturen weitere Prozesse ins Spiel kommen. Experimentell findet man bei den Tief-

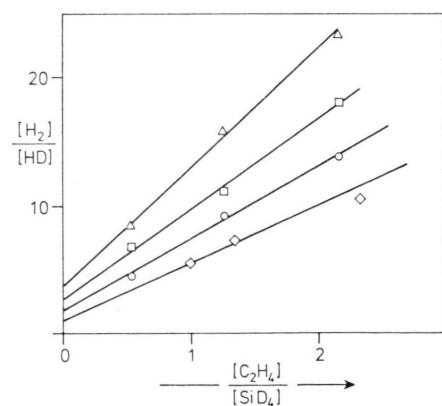


Abb. 2. Abhängigkeit von $\text{[H}_2]/[\text{HD}]$ vom Äthylen-Silan-Verhältnis bei 4 verschiedenen Temperaturen. $\Delta +25^\circ\text{C}$, $\circ -43,8^\circ\text{C}$, $\square -97,8^\circ\text{C}$, $\triangle -129,7^\circ\text{C}$.

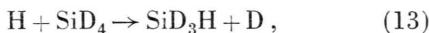
temperaturversuchen D₂-Bildung; es liegt daher nahe anzunehmen, daß die zu (4) analoge Reaktion



bei tiefen Temperaturen mit (4) konkurrieren kann. Berücksichtigt man Reaktion (11), so erhält man

$$\frac{R(\text{H}_2)}{R(\text{HD})} = v \left\{ \frac{k_6(\text{C}_2\text{H}_4)}{k_4(\text{SiD}_4)} + \frac{k_4 + k_{11}}{k_4} \right\} \quad (12)$$

an Stelle von Gleichung (10). Die aus Abb. 2 zu entnehmende Temperaturabhängigkeit des Ordinatenabschnitts entspräche dann dem Fall, daß die Aktivierungsenergie von Reaktion (11) kleiner als die der analogen Reaktion (4) ist. Andererseits würde man jedoch den gleichen kinetischen Ausdruck (12) auch für jede andere mit (4) konkurrierende und nicht zu HD führende Reaktion von H mit SiD₄ erhalten. In Frage käme z. B. auch die Reaktionsfolge



Zwar ließ sich die Austauschreaktion (13) im Strömungsversuch bei Zimmertemperatur nicht nachweisen¹³, doch besteht die Möglichkeit, daß sie durch Temperaturniedrigung gegenüber (4) begünstigt wird.

Unabhängig von der zunächst noch offenen Frage der relativen Bedeutung der Reaktionen (4), (11) und (13) kann man jedoch unter Zugrundelegung von Gl. (12) die in Tab. 1 zusammengestellten Zah-

Tab. 1. Relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Photolyse der Systeme C₂H₄/SiD₄ bzw. C₂D₄/SiH₄.

Temperatur [°C]	$\frac{k(\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4)}{k(\text{H} + \text{SiD}_4)}$	$\frac{k(\text{D} + \text{C}_2\text{D}_4)}{k(\text{D} + \text{SiH}_4)}$	$\frac{k(4)_{\text{H}}}{k(4)_{\text{D}}}^*$
	$\frac{k(\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4)}{k(\text{H} + \text{SiD}_4)}$	$\frac{k(\text{D} + \text{C}_2\text{D}_4)}{k(\text{D} + \text{SiH}_4)}$	$\frac{k(4)_{\text{H}}}{k(4)_{\text{D}}}$
+ 25	4,40 ± 0,3	2,27 ± 0,3	1,95
- 43,8	5,80 ± 0,3	2,42 ± 0,3	2,39
- 97,8	7,40 ± 0,3	2,50 ± 0,3	2,95
- 129,7	9,50 ± 0,3	2,32 ± 0,3	4,10

* oberer Grenzwert, s. Text.

lenwerte für das Verhältnis k_6/k_4 bei verschiedenen Temperaturen erhalten.

Für die Geschwindigkeitskonstante des Additionschrittes (6) wird in der Literatur¹⁴ für Zimmertemperatur und für den Grenzfall hoher Drucke ein Wert von $k(6) = 9,65 \pm 1,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{Mol sec}$ angegeben. Damit erhält man für $k(4) = 2,17 \pm 0,42 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{Mol sec}$. Trägt man die erhaltenen relativen

Geschwindigkeitskonstanten nach einer Arrheniusbeziehung auf, so erhält man für die Differenz der Aktivierungsenergien der Prozesse (6) und (4)

$$\Delta E_A = E_A(6) - E_A(4) = -0,4 \text{ kcal}$$

und für das Verhältnis der A-Faktoren

$$A(6)/A(4) = 2,3.$$

Für die Aktivierungsenergie der Reaktion (6) wird ein Bestwert von $E_A(6) = 2,8 \text{ kcal/Mol}$ angegeben¹⁵, somit erhält man für $E_A(4) = 3,2 \text{ kcal/Mol}$.

Eine analoge Untersuchung wurde auch mit einer Mischung aus C₂D₄ und SiH₄ durchgeführt, vgl. Tabelle 1. Man erhält hier $\Delta E_A = 0,0 \text{ kcal}$ und für das Verhältnis der A-Faktoren einen Wert von 2,3.

Für den kinetischen Isotopeneffekt, d. h. die Größe

$$\frac{k(4)_{\text{H}}}{k(4)_{\text{D}}} = \frac{k_{\text{D} + \text{SiH}_4}}{k_{\text{H} + \text{SiD}_4}}$$

kann nur ein oberer Wert angegeben werden, da gelten sollte

$$\frac{k_{\text{D} + \text{C}_2\text{D}_4}}{k_{\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4}} \leq 1.$$

Zahlenwerte für $k(4)_{\text{H}}/k(4)_{\text{D}}$ sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten.

Die hier erhaltenen Ergebnisse entsprechen denen, die beim System CH₃ bzw. CF₃ plus Silan erhalten wurden; die beträchtlich höhere Geschwindigkeitskonstante gegenüber analogen Kohlenstoffverbindungen röhrt im wesentlichen von einer geringeren Aktivierungsenergie her (vgl. 4-6). Auch im Falle der H-Abstraktion durch Wasserstoffatome ist der Unterschied in den Aktivierungsenergien für (CH₃)₃SiH und SiH₄ geringer als man aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien erwarten würde. Da alle Bindungsenergiawerte für die Si – H-Bindung in Silanen aus massenspektrometrischen Auftrittspotentialmessungen erhalten wurden, wobei auch mit Überschußenergien zu rechnen ist, kann es sein, daß die wahren Bindungsenergien niedriger liegen. Ein möglicher Grund für das Auftreten einer besonders hohen Überschußenergie bei der Bestimmung des Auftrittspotentials von SiH₃⁺ aus SiH₄, die nicht durch eine entsprechende Überschußenergie beim Auftrittspotential von SiH₃⁺ aus Si₂H₆ kompensiert wird, könnte der Jahn Teller Effekt sein. Der Jahn Teller Effekt führt zu einer solch starken Verschiebung der Gleichgewichtskonfiguration bei der Ionisierung von SiH₄, daß das Molekülion massenspektroskopisch

nicht beobachtet wird, es prädissoziert in einer Zeit, die kleiner ist als die Verweilzeit in der Ionenquelle.

Gegen diese Deutung der Diskrepanz zwischen experimentell bestimmter und (nach der BEBO-Methode) berechneter Aktivierungsenergie sprechen jedoch die Untersuchungen von O'Neil et al.¹⁶. Es erscheint daher auch aufgrund von neueren CNDO-Rechnungen¹⁰ plausibler anzunehmen, daß im Fall der H-Abstraktion aus Silan zunächst SiH₅ inter-

mediär gebildet wird, das dann anschließend wieder zerfällt. Die Voraussetzung der BEBO-Rechnung, nämlich das Durchlaufen von nur einem Sattelpunkt in der Reaktionskoordinate, wäre in diesem Fall nicht gegeben und die BEBO-Methode dann auch nicht anwendbar.

Wir danken G. von Bünau für wertvolle Diskussionen.

- ¹ P. Gray, A. A. Herod u. A. Jones, Chem. Rev. **71**, 247 [1971].
- ² A. F. Trotman-Dickenson u. G. S. Milne, Tables of Bimolecular Gas Reactions NSRDS-NBS 9 [1967].
- ³ H. S. Johnston, Gas Phase Reaction Rate Theory, Ronald Press, New York 1966.
- ⁴ E. R. Morris u. J. C. J. Thynne, J. Phys. Chem. **73**, 3294 [1969].
- ⁵ E. R. Morris u. J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc. **66**, 183 [1970].
- ⁶ O. P. Strausz, E. Jakubowsky, H. S. Sandhu u. H. E. Gunning, J. Chem. Phys. **51**, 552 [1969].
- ⁷ P. Potzinger u. F. W. Lampe, J. Phys. Chem. **73**, 3912 [1969]; J. Phys. Chem. **74**, 719 [1970].
- ⁸ M. A. Contineanu, D. Mihelcic, R. N. Schindler u. P. Potzinger, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **75**, 426 [1971].
- ⁹ H. Niki u. G. J. Mains, J. Phys. Chem. **68**, 304 [1964].
- ¹⁰ L. C. Glasgow, G. Olbrich u. P. Potzinger, Chem. Phys. Letters **14**, 466 [1972].
- ¹¹ K. Obi, H. S. Sandhu, H. E. Gunning u. O. P. Strausz, J. Phys. Chem. **76**, 3911 [1972].
- ¹² P. Potzinger, L. C. Glasgow u. G. von Bünau, Z. Naturforsch. **27 a**, 628 [1972].
- ¹³ D. Mihelcic, P. Potzinger u. R. N. Schindler, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **78**, 82 [1974].
- ¹⁴ J. V. Michael, D. T. Osborne u. G. N. Suess, J. Chem. Phys. **58**, 2800 [1973].
- ¹⁵ J. A. Kerr u. M. J. Parsonage, Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions, Butterworth, London 1972.
- ¹⁶ H. E. O'Neal, S. Pavlov, T. Lubin, M. A. Ring u. L. Batt, J. Phys. Chem. **75**, 3945 [1971].